

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

METAL ALAŞIMI SERAMİK FİMLERDE MİKROYAPI VE
YAPISAL DEĞİŞİMLERİN ISIL İŞLEMLE OLAN
İLİŞKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Yaşar TOTİK

Yönetici: Doç.Dr. İhsan EFEOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Son yıllarda fiziksel buhar kaplama (PVD) ve kimyasal buhar kaplama (CVD) teknikleri ile üretilen seramik filmler, tribolojik ve mekanik uygulamalar için geliştirilmiştir. Bu filmlerin sertlikleri, aşınma dirençleri, yorulma ve korozyon dayanımları normal malzemelere göre birkaç kat daha fazla olduğu için kullanma alanları gittikçe artmaktadır.

PVD kaplama tekniklerinden unbalans magnetron püskürtme tekniği kullanılarak (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplanmış yüksek hız çeliğinde (HSS-M2), ısıtım işlem yapılarak filmin mikroyapısındaki değişimler ve meydana gelebilecek yapısal değişim ile taban malzeme arasındaki difüzyona ne yönde etki ettiği araştırılmıştır.

Çalışma konusu için seçilen (TiAl)N ve (TiAlV)N seramik filmler, ilk olarak 700, 800 ve 900 °C'de 3 saat süre ile Argon gazı atmosferinde ısıtım tabii tutuldu. Isıtım işleminden önce ve sonra seramik filmlerin yüzey topografyası, kalitatif ve kantitatif elementel analizi, mikrosertlik ve yapıdaki kristolografik-faz analizi yapıldı. Seramik filmlerin yüzey topografyası Taramalı Elektron Mikroskopta (SEM), Seramik filmlerin elementel analizleri SEM'e EPMA özelliği veren Enerji Dispersif Dedektörü (EDS) ile yapıldı. Sertlik ve faz analizi ise, sırasıyla mikrosertlik test cihazı ve X Ray Difraktometre kullanılarak yapıldı.

Isıtım işlem sonunda sıcaklık artışı ile seramik filmlerin sertliğinde ve düzlemler arası mesafede azalma, tane boyutunda da büyüme belirlenmiştir. Filmlerin elementel analizi sonucunda, yapı içinde bulunan elementlerin ısıtım işlem ile taban malzemesine doğru difüzyonu gözlenmiştir. XRD analizi sonunda ısıtım işlem ile kristolografik yapıda faz değişiklikleri tespit edilmiştir. Bu faz değişikliklerinin filmlerin sertliğini, iç gerilmeleri ve düzlemler arası mesafeyi azalttığı görülmüştür. Isıtım işleminin, taban malzemesi ile kaplama arasında ki adhezyonu artırdığı deneyler sonunda rapor edilmiştir.

SUMMARY

In recent years ceramic films that produced with PVD (Physical Vapour Deposition) and CVD (Chemical Vapour Deposition) techniques were improved for tribology and mechanical applications. Because the hardness, fatigue strength, wear resistance and corrosion resistance of these films are more over than the normal materials, utilisation of this method gradually increases .

The selected M2 from high speed steels was used as substrate and (TiAl)N, (TiAlV)N prepared by unbalance magnetron sputtering technique is also used as ceramic films. It is investigated that the changes in crystallographic and structural changes into the films as function of the heat treatment and how to influence diffusion interfaces between the substrate and films.

The selected ceramic films for this study firstly were subjected to heat treatment at 700, 800 and 900 °C under Argon atmosphere for three hours. Before and after the heat treatment of the films, surface topography, qualitative and quantitative elemental analysis, microhardness and phase analyse the ceramic films are pointed out by SEM-EPMA, Knoop Mikrohardness tester, XRD respectively.

It is seen that the microhardness and the distance between the plain decreases while increasing in the grain size with increasing temperature. From the results of the elemental analysis of the films it was noted that the diffusion of the elements within the structure across to the substrate are observed by heat treatment. Phase and crystallographic structure changes of the films were determined by using XRD analysis. It is seen that the reason for the decreases in the films hardness, internal stresses and distance between the plains is the new phase orientations. And also reported from the experimental observation that one of the critical point is adhesion improvement between the film and the substrate because of the heat treatment.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında yakın alaka ve desteğini gördüğüm kıymetli hocam Doç.Dr. İhsan EFEOĞLU'na en içten saygı ve Őükranlarımı sunarım. Numunelerimizin ısııl işleme tutulmasında yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr.Hasan EFEOĞLU'na ve numunelerin kesilmesi ile XRD çalıőmalarında yardımcı olan Karadeniz Teknik Üniversitesi elemanlarına teşekkür ederim. Ayrıca çalıőmalarımızda yardımlarını gördüğüm bölüm elemanlarına da teşekkür ederim.

ERZURUM, 1997

Yaşar TOTİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
1. GİRİŞ.....	1
2. YÜZEY MÜHENDİSLİĞİNDE TRİBOLOJİ	5
2.1. Yüzey Modifikasyon (Modification)	6
2.1.1. Transformasyon Sertleştirme.....	6
2.1.2. Yüzey Eritme(Yüzey Füzyon).....	7
2.1.3. Termokimyasal Prosesler	7
2.2. Yüzey Kaplamalar (Surface Coatings).....	9
2.2.1 Kaplama ve Anotlama Prosesleri.....	9
2.2.2. Füzyon Prosesleri	10
3. BUHAR (VAPOUR) FAZ PROSESLERİ.....	13
3.1. Kimyasal Buhar Kaplamalar (CVD).....	16

3.1.1. CVD İle Yapılan Kaplama Malzemeleri.....	19
3.1.2. CVD Kaplamaların Mikroyapısı.....	19
3.2. Fiziksel Buhar Kaplamalar (PVD).....	20
3.2.1. Buharlaşma (Evaporation)	22
3.2.2. Vakum Buharlaştırma Teorisi	24
3.2.3. Buharlaşma Proseslerinin Detayları	25
3.2.4. Buharlaştırma İle Yapılan Kaplama Malzemeler.....	27
3.3. İyon Kaplama (Ion Plating).....	28
3.3.1. Glow-Discharge İyon Kaplama.....	31
3.3.2. İyon Demeti-İyon Kaplama Prosesleri.....	32
3.3.3. İyon Kaplama İle yapılan Kaplama Malzemeleri.....	34
3.4. Püskürtme (sputtering).....	34
3.4.1. Glow Discharge Püskürtme (Sputtering).....	36
3.4.2. İyon Demeti Püskürtme.....	44
3.4.3 Püskürtme İle Yapılan Kaplama Malzemeleri.....	46
3.4.4 Glow Discharge Püskürtme Kaplamaların Mikroyapısı.....	46
4.TABAN MALZEMESİ VE SERAMİK KAPLAMALARIN SEÇİMİ.....	49
4.1. Taban Malzemesinin Seçimi.....	49
4.2 .Seramik Kaplamaların Seçimi.....	52
5. MATERYAL VE METOD.....	58
5.1. Seramik Kaplamaların Mikrosertlik Değerlerinin Ölçülmesi.....	58
5.1.1. Sertlik Ölçüm Teknikleri.....	58
5.1.2 .Mikrosertlik Ölçüm Teknikleri.....	60
5.2. Seramik Filmlerin XRD' de İncelenmesi	63
5.3. Seramik Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi.....	64

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	65
6.1. Seramik Filmlerin Isıl İşleme Tabi Tutulması	65
6.2. Seramik Filmlerin Isıl İşlem Öncesi Sertliklerinin Ölçülmesi	66
6.3. Isıl İşleme Tabi Tutulmuş Seramik Filmlerin Mikrosertliklerinin Ölçülmesi....	66
6.4. Seramik Filmlerin Isıl İşlem Öncesi XRD ile İncelenmesi	69
6.5. Isıl İşleme Tabi Tutulmuş Seramik Filmlerin XRD ile İncelenmesi.....	70
6.6. Seramik Filmlerin Isıl İşlem Öncesi Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi.....	72
6.7. Isıl İşlem Görmüş Seramik Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi.....	73
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	76
8. SONUÇ.....	89
9. KAYNAKLAR.....	91

1-GİRİŞ

Yüzey mühendisliği, aşınma problemlerine çözümler üretmek için endüstriyel ve teknolojik alanda uygulanma bulmuştur. Genelde, tribolojik uygulamalar için yüzey mühendisliği; yüzey modifikasyonu veya yüzey kaplama tekniklerinden meydana gelmektedir. Yüzey modifikasyonu ve yüzey kaplama sadece metallere değil, aynı zamanda polimerlere, kompozitlere ve seramiklere de uygulanabilir. Yüzey işlemlerinin iki önemli türü vardır. Bunlar; Yüzey modifikasyonu ve yüzey kaplamadır. Her iki teknik ile, korozyon, adhezyon, aşınma, mekanik ve tribolojik özellikler yüzeyin verimini optimize edecek şekilde düzenlenir. Kaplamalar ve yüzey işlemleri uzay, otomotiv, nükleer ve genel mühendislik problemlerine uygulanabilirler.

İmalatta yüzey mühendisliği teknikleri kullanılarak, korozyon ve aşınma önemli derecede azaltılmıştır. Korozyon ve aşınma gibi özellikler malzeme seçiminde ve dizaynında değerlendirilmesi gerekir. Yüzey mühendisliği; bu yüzyılın ilk başlangıcında sert kaynak, alevle sertleştirme, gaz karbürleme ve nitrürleme ile oldukça geliştirildi ve son yıllarda fiziksel buhar kaplama (PVD), kimyasal buhar kaplama (CVD) teknikleri ve iyon implantasyon ile büyük gelişmeler kaydedildi. Yüzey kaplamalarının kullanımı, korozyon direncini artırmak, mekanik veya elektriksel özellikleri geliştirmek veya dekoratif amaçlar için hızlı bir şekilde endüstriyel alanda kullanım alanı buldu. Kaplanmış herhangi bir yüzeyin mekanik ve tribolojik performansı çevre şartlarına, taban malzemesinin ve kaplamanın mekanik özelliklerine (adhezyon, sertlik), filmin mikroyapısına, yoğunluğuna, bileşimine, iç gerilmelerine, yapısal kusurlarına bağlıdır. Diğer taraftan iç ve dış etkilerin değişik boyut ve miktarları, kaplama proseslerinin türüne ve proses parametrelerine yakından bağlıdır.

Bugün seramik filmlerle (TiAl)N, (TiAlV)N, TiN, TiC vb.) kaplanmış kesici takımların ömürleri, kaplanmamış takım ömürlerinden 5-20 kat daha yüksek olduğu değişik çalışmalar ile gösterilmiştir [1],[2],[3]. Günümüzde, mühendislik malzemeleri çok değişik türlerde tribolojik ve mekanik uygulamalar için üretilebilir. Özellikle tribolojik problemlere çözüm getirmek için, aşınmaya karşı yüzey işlemleri(sementasyon,

nitrürasyon, borlama) uygulanırken, günümüzde yukarıdaki klasik tekniklere ek olarak, değişik kaplama teknikleri ile üretilen seramik filmler, yüzey problemlerine alternatif çözümler getirmektedir. Bu çerçevede birçok mühendislik malzemesinin yorulmaya, aşınmaya ve korozyona karşı dayanımlarını artırmak için malzemelerin üzerine kaplama yapılır. Son yıllarda bu özelliklerin artırılması amacı ile TiN, TiC, (TiZr)N (TiNb)C, (TiAl)N, (TiAlV)N, TiCN, DLC vb. seramik filmler kullanılmaktadır. Seramik film ile kaplanan malzemelerin sertliği, aşınma dayanımı, yorulma dayanımı, korozyon dayanımı ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme özelliği normal malzemelere göre bir kaç kat kadar daha fazladır. Seramik filmin kullanıldığı bir uygulama alanı olarak kesici takımların ömrünü artırması ve maliyetini düşürmesi yönünde büyük avantajlar sağladığı bilinmektedir. Seramik filmlerin getirdiği bu avantajlar, uygulama alanının yaygınlaşması çalışmalarını artırmaktadır. Bu amaçla seramik filmlerin taban malzeme ile adhezyonun çok iyi derecede olması istenir. Çünkü kaplanmış makine elemanının verimli olması, film ile taban malzemesinin ara yüzeyindeki difüzyon derecesine bağlıdır. İyi bir difüzyonun olmadığı durumlarda filmin taban malzemesinden ayrılma durumu söz konusudur. Bu amaçla seramik filmlerin ısı işleme tabi tutularak meydana getirilen değişiklikler, literatürde aşağıdaki gibi incelemişlerdir.

Valvoda ve arkadaşları; magnetron püskürtme tekniği ile yüksek hız takım çeliği üzerine 150 °C (423 °K) sıcaklıkta TiN kaplama yaparak, 500-900 °C (773-1173 °K) sıcaklık aralıklarında 3 saat boyunca ısı işleme tabi tutmuşlar. Daha sonra bu kaplamaları elektron prop mikroanaliz (EPMA) ve X-Ray difraktometre ile incelemişler. Kaplama yapılmış filmlerin yüksek sertlik değerlerinin, tavlama sonrası azaldığını tespit etmişlerdir. Sertlik değerlerindeki bu azalmanın sebebi, kafes parametrelerinin değişmesi ve Azot ve Titanyum atomlarının α - Fe kafesi içinde çözünerek kalıntı gerilmelerin azalması olarak bulmuşlardır. Sertlikteki bu düşmenin, filmin taban malzemesine difüzyonunun iyi yönde arttığına bir işareti olarak görmüşlerdir [4].

Vancolle ve arkadaşları; ark iyon kaplama tekniği kullanılarak üretilen TiN, (TiAl)N, (TiNb)N ve TiCN kaplamaları, inertgaz atmosferinde 24 saat boyunca 300, 500, 700 ve 900 °C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutmuşlar. Isı işleminden sonra kaplamaların, sertliğini,

elastisite modülünü ve plastisitesini ölçmüşler. Isıl işlem ile kaplamalar da, sertliğin azaldığını ve plastisitenin arttığını rapor ettiler. Isıl işlemden sonra X-Ray difraktometre ile yapılan incelemede iç gerilmelerin azaldığını ve kafes parametrelerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir (TiAl)N kaplamaların 2400 HV olan sertliğinin, 900°C de ısıl işlemden sonra 783 HV' ye düştüğünü tespit etmişler. Diğer taraftan 300°C deki ısıl işlemde ise sertlikte bir artış olduğunu görmüşler ve sertlikteki bu artışın sebebini tam olarak açıklayamamışlar. Fakat, bunun faz dengesizliğinden meydana gelebileceğini ileri sürmüşlerdir. Benzer olarak (TiAlV)N kaplamalar 1000°C 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutmuşlar kaplamanın sertliği 2200 HV iken, ısıl işlem ile 1000 HV ye düştüğünü tespit etmişlerdir [5].

Qiaquin ve arkadaşları; TiBN kaplamaların çok ince lifli ve kristaliz bir yapıya sahip olduğunu ve mekanik özelliklerinin, TiN kaplamalardan çok daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. TiBN kaplamaları, 1 saat boyunca 500, 600, 700 ve 800°C' de ayrı ayrı ısıl işleme tabi tutarak morfoloji ve mikroyapıyı, SEM ve TEM' de incelemişler. 600°C' den daha düşük sıcaklıkta tane boyutunda hiçbir değişikliğin meydana gelmediğini görmüşler. 700 veya 800°C' de tanelerin büyüdüğünü ve tane boyutunun ısıl işlemden önceki kaplamanın tane boyutundan 10 kat daha fazla olduğunu gözlemlediklerini, bu sonuçlara göre sıcaklığın yükselmesi ile tane boyutunun büyümesi arasında doğru bir orantının olacağını ifade etmişlerdir [6].

Knotek ve arkadaşları; sementit karbür üzerine magnetron püskürtme-iyon kaplama prosesi kullanılarak (MSIP) yapılan (TiAl)N ve TiCN' ün sürtünme, aşınma davranışını incelemek için değişik şartlarda ürettikleri, kaplamaları 600-1000 °C arasında değişik kademelerde ısıl işleme tabi tutmuşlar. Daha sonra oda sıcaklığında pin-on-disk tribometrede numunelerin aşınma özelliklerini çalışmışlar. Tane boyutu, mikrosertlik, aşınma direnci, sürtünme katsayısı ve kaplama bileşimi gibi özellikler, ısıl işlem tarafından etkilendiğini rapor ettiler. Bu işlemde, aşınma direnci ve yüzey pürüzlülüğünün küçük bir şekilde arttığını ve mikrosertliğin azalmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir [7].

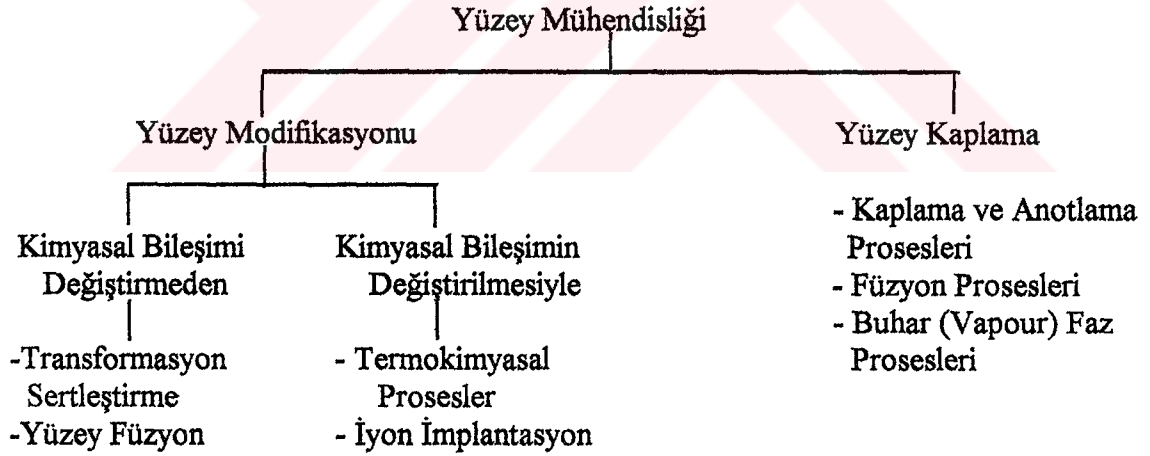
Quinto ve arkadaşları; CVD ile hazırlanmış TiN ve HfN, kaplamalar ile magnetron püskürtme tekniği ile kaplanmış TiN, HfN, ve (TiAl)N kaplamaların mikrosertliğini oda sıcaklığında ve 1000 °C' de ölçmüşler. Magnetron püskürtme tekniği ile üretilen kaplamaların oda sıcaklığındaki mikrosertliklerinin, CVD kaplamaların mikrosertliğinden daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. X-Ray difraksiyon ölçümleri ile yapılan incelemede, magnetron püskürtme tekniği ile yapılan kaplamaların çok ince tane boyutu ve kafes distorsiyonuna sebep olan yüksek kalıntı gerilmeler içerdiğini görmüşlerdir. magnetron püskürtme tekniği ile üretilen kaplamaların, sıcaklık artışı ile mikrosertliklerinde hızlı bir azalmanın meydana geldiğini rapor etmişlerdir [8].

Kaplanmış malzemelerin verimli çalışması, film ile taban malzemesi arasındaki yüzeyin difüzyon derecesine bağlıdır. İyi adhezyonun olmadığı durumlarda filmin taban malzemesinden ayrılma durumu söz konusudur. Bu amaçla film ile taban malzemesi arasındaki arayüzeyin difüzyonunun ısı işlem ile iyileştirilip iyileştirilemeyeceğini araştırmak için seramik filmler, Bölüm 6.1'de görüleceği gibi ısı işleme tabi tutuldu. Daha sonra seramik filmlerin ısı işlem öncesi ve sonrası mikrosertlik ölçümleri Bölüm 6.2. ve 6.3.'te, X-Ray Difraktometre ile faz analizi Bölüm 6.4. ve 6.5.'te ve Taramalı Elektron Mikroskopta (SEM) yüzey topografyası, EDS ile elemental analizi, Bölüm 6.6. ve 6.7.'de yapıldı.

2- YÜZEY MÜHENDİSLİĞİNDE TRIBOLOJİ

Temasta olan ve birbirine göre izafi harekette bulunan iki elamanın temas yüzeyleri arasında sürtünme, aşınma, ve sıcaklık yükselişi ile enerji kaybı meydana gelir. Buna bağlı olarak sürtünme, aşınma ve yağlama konularını çalışın bilim dalı tribolojidir[9].

Tribolojik uygulamalar için yüzey mühendisliğin kullanımında yaygın iki amaç vardır. Bunlar; malzeme yüzeyinin aşınma direncini artırmak ve sürtünme davranışını azaltmaktır. Günümüzde bu amaçları karşılamak için değişik metotlar geliştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu ve yüzey kaplama, yüzey mühendisliğinde kullanılan metotların başında gelir. Yüzey mühendisliği metotları metallere, polimerlere ve seramiklere uygulanabilir [10]. Şekil 2.1.'de yüzey mühendisliğinin ana hatları ele alınmıştır. Bu metotların çoğu sadece metallere ve birkaç çeliğe uygulanabilir. Diğerleri polimerlere ve seramiklere uygulanabilir.



Şekil 2.1. Yüzey Mühendisliği İçin Mevcut Metotların Özeti.

2.1 Yüzey Modifikasyon (Modification)

2.1.1 Transformasyon Sertleştirme

Karbonlu çeliklerin yüzeyinde sert bir bölge elde etmenin en basit metodu transformasyon sertleştirmesidir. Burada, malzeme yüzeyinde belli bir tabakanın ısıtılmasıyla hızlı bir şekilde ostenite dönüştürülmesi ve daha sonra su verilerek martenzitik yapı elde edilmesi olarak tanımlanır. Bu işlemden sonra malzeme ihtiyaç duyulursa temperlenir. Bu metot, esas olarak uygun bir faz dönüşümü gösteren malzemeler ile sınırlandırılmıştır. Pratikte yalnızca demir esaslı alaşımlara uygulanır.

Transformasyon sertleştirme ile erişilebilen maksimum sertlik, karbon oranına bağlı olarak değişir. Bu metot, hızlı ve basittir. Transformasyon sertleştirme dişli çark, kam mili, krank milleri, kesici ağızlar ve değişik yatak yüzeyleri gibi tribolojik uygulamalarda geniş olarak kullanılır. Transformasyon sertleştirmesinde kullanılan ısı kaynağı, sertleştirilmiş tabakanın özellikleri ve etkilenmiş malzemenin derinliği ile tespit edilir. Yaygın olarak oksii-asetilen veya oksii-propan alevi (alevle sertleştirme) veya yüksek frekans elektrik indüksiyon ısıtma (indüksiyonla sertleştirme) gibi metotlar kullanılır. Son zamanlarda lazer veya elektron ışınları kullanımı yüzey sertleştirme metotları arasına girmiştir. Alev ve indüksiyon ile sertleştirmenin her ikisinde su verme ortamı, ostenit dönüşüm işleminden sonra işlenecek parçayı soğutmak için kullanılır. Yaygın soğutma metotları olarak, su jeti veya su banyosu kullanılır. Sert tabakanın derinliği, ısıtma metoduna bağlıdır. Her iki metotta da erişilebilecek derinlik 0,25-6 mm arasında değişir. Derinliğin en iyi kontrolü indüksiyon ısıtma sayesinde sağlanır.

Transformasyon sertleştirme tekniğinde kullanılan diğer bir ısı kaynağı elektron ışını (Beam) ile ısıtmadır. Enerji girişi, yaklaşık 3 mm çapında odaklanmış bir elektron ışını ile sağlanır. Elektron ışını, elektro manyetik sapma ile yüzey üzerinde hareket eder ve iş parçasında istenilen bölgeyi ısıtmak için vakum ortamında hareket ettirilir. Bu ısıtma işleminden sonra havada soğutularak sertleştirme işlemi gerçekleştirilir [11].

2.1.2 Yüzey Eritme (Yüzey Füzyon)

Kimyasal bileşimi değiştirmeden yüzey özelliklerini düzenleyen daha ileri bir metot olarak, katı-sıvı faz dönüşümü kullanılır. Yüzey eritme prosesi, bölgesel olarak malzeme erimesi ve yeniden katılaşmaya müsaade eder. Katılaşma hızlıysa yüzey eritme prosesi, mikroyapının incelmesine ve homojen olmasına neden olur. Düşük karbonlu çelikler ($< \% 0,25 C$) yüzey erime işlemi için uygun değildir. Çünkü bu çeliklerde, yüzey erime işleminden sonra meydana getirilen yüzeyde yumuşak δ - ferrit meydana gelir.

Yüzey eritmede kullanılan lazer ve elektron ışını için gerekli olan güç, transformasyon sertleştirmesinde kullanılan güçten daha yüksektir. Güç ve poroses zamanının ayarı kontrol edilebilir. Basit eritmede kimyasal bileşim hiç bir değişme olmamasına rağmen mikroyapının ince taneli olmasına hızlı katılaşma sebep olur. Bu metot demir esaslı ve demir olmayan malzemelere uygulanabilir [12].

2.1.3. Termokimyasal Prosesler

Bu metotla, yüzeyin bileşimi bölgesel olarak değiştirilir. Taban malzemesinden tamamen farklı olan mikroyapı ve mekanik özellikler elde edilebilir. Kimyasal bileşimin değiştirilmesi için gerekli olan çoğu prosesler katı durumdaki malzemelere uygulanır. Katı durumdaki prosesler ile termal olarak difüzyonun artırılması sağlanarak oluşan atomik taşıma yüzey modifikasyonuna neden olur. Bu prosesler, termokimyasal prosesler olarak adlandırılır. Termokimyasal proseslerin iki türü vardır. Termokimyasal proseslerin ilk türünde, yüzey içerisine küçük atomların difüzyonu, taban malzemesinde interstitial katı çözeltilisinin oluşumuna neden olur. Bazen de yüzeydeki yapı içinde çok ince parçacıklar gibi bileşimlerin oluşumuna neden olur. Termokimyasal proseslerin ilk türüne örnek olarak; karbonlama (Carburizing) ve karbon nitrüleme (Carbonitriding) verilebilir. Termokimyasal proseslerin ikinci türünde ise taban malzeme (substrate) bileşenleri ve difüzyon atomları arasında kimyasal reaksiyon oluşur ve malzeme yüzeyinde yeni farklı bir bölge meydana gelir. Termokimyasal proseslerin ikinci türüne örnek olarak; nitrüleme, nitrokarbürleme, borlama ve kromlama verilebilir [10].

Çeliklerin yüzey sertleştirilmesi için kullanılan en yaygın termokimyasal proses karbonlamadır (Carburizing). Karbonlama; yüzeyden çelik içerisine karbon atomlarının difüze olmasını içerir. Bu işlem karbon konsantrasyonunun artırılmasına sebep olur. Bu proses; karbonlu, düşük alaşımlı ve düşük karbonlu çeliklere uygulanır. Karbonlama ostenit faz bölgesinde gerçekleştirilir. Sıcaklık 900 °C civarında veya daha yüksektir ve bu sıcaklıkta ostenit fazındaki karbonun difüzyonu hızlıdır. Yüzey tabakasında karbon konsantrasyonu, karbonlama ile % 0,7-0,9'a artırılabilir. Karbon Nitrüleme (Carbonitriding); karbonlama ya çok benzer bir prostedir. Düşük karbonlu çeliklerde (< % 0,25 C) ostenit içinde karbon ve azotun aynı anda difüze olması gerekir ve bu proses 800-900 °C arasında meydana gelir. Karbon nitrüleme 0,05 mm den 0,7 mm' ye kadar bir derinlikte, meydana getirilebilir. Sert tabakada son azot konsantrasyonu % 0,5-0,8 arasındadır. Azotun etkisi, yüzey tabakasının sertleşebilirliğini artırır. Karbon nitrüleme için yaygın olarak kullanılan iki metot vardır. Bunlar, gaz karbon nitrüleme ve erimiş tuz banyosunda karbon nitrüleme dir [10].

Nitrüleme, Nitrürkarbürleme ve Metalleme (Metallizing); termokimyasal proseslerin ikinci gurubuna girer. Termokimyasal proseslerde taban malzemesinin (Substrate) dışında mevcut olan kimyasal parçacıklar ve taban malzemesi bileşenleri arasında bir reaksiyon meydana gelir. Proses sırasında çökelme reaksiyonu sayesinde taban malzemesinin (substrate) sertleşmesi veya yüzeyde reaksiyon sayesinde sert bir tabakanın elde edilmesi sağlanır. Nitrüleme de nitrür bileşenleri yüzeyde ince parçacıklar olarak meydana getirilir. Nitrürkarbürleme de, ise demir karbon nitrür tabakası oluşur. Borlamada demir bor tabakası oluşurken, kromlamada kromkarbür tabakası oluşur. Bu yüzey işlemleri için tipik sertlik değerleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

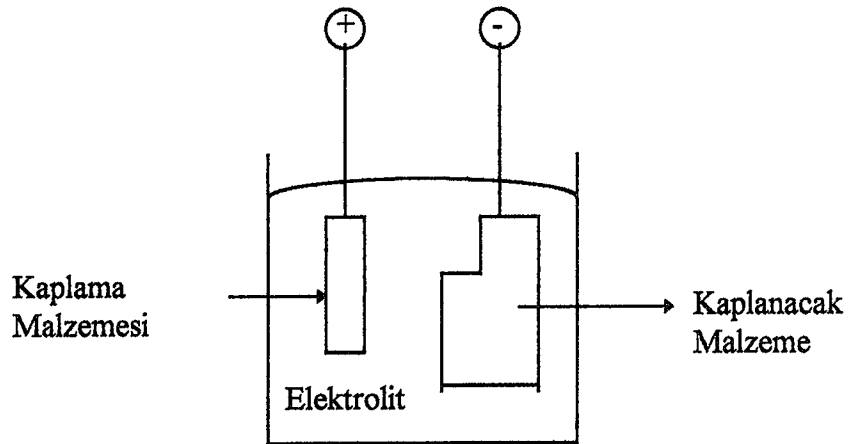
Tablo 2.1. Termal ve Termokimyasal Metotlarla Elde Edilen Sertlik Değerleri [11].

Proses	Sertlik (HV)
Termal Sertleştirme (% 0,5 C Çelik)	700
Karbonlama ve Karbon nitrürleme	850-900
Nitrürleme	650
Cr-Mo Çelik	900
Cr-Mo-V Çelik	1100
Cr-Mo-Al Çelik	
Nitrürkarbürleme	500-650
Borlama (FeB)	1500
Kromlama (Fe_2Cr_3)	1500

2.2. Yüzey Kaplamalar (Surface Coatings)

2.2.1 Kaplama ve Anotlama Prosesleri:

Yüzeyin başka bir metal ile kaplanması için geliştirilen ilk proseslerden biri, elektro-kaplama (Electroplating) ve bu metot yaygın bir şekilde mühendislik ve dekoratif amaçlar için kullanılmaktadır. Elektro-kaplama (electrodeposition), taban malzemesinin yüzeyinde metal yığınlarının çökmesiyle meydana gelir ve taban malzemesi (substrate) katot olarak kullanılır. Sistem şematik olarak Şekil.2.2. ' de gösterilmektedir.



Şekil - 2.2. Elektro-Kaplama Elde Etmek İçin Kullanılan Elektrolit Hücresinin Şeması.

Çoğu farklı metaller ve alaşımlar sulu çözelti de elektrolitik kaplama yapılmasına rağmen, bazı seramik malzemeler erimiş tuz banyosunda elektro-kaplama yapılabilirler. Bu proses ile başlıca tribolojik uygulamalar, krom ve nikel kaplamalardır. Bu kaplamalar sert krom ve sert nikel olarak adlandırılır. Çünkü krom ve nikel, düşük sıcaklıklarda (70°C' nin altında) sulu çözeltide kaplama yapılabilirler. Böylece çeliğin özellikleri termal olarak etkilenmez. Tribolojik uygulamalar için elektro-kaplama yapılan kromun sertliği 850-1250 HV ve düşük bir sürtünme katsayısına ($\mu= 0,15-0,2$) sahiptir. Kaplamanın kalınlığı, genellikle 10-500 μm arasında değişir. Elektro-kaplama yapılmış sert kromun mikroyapısı son derece ince tanelidir ve dekoratif amaçlarla da kullanılmaktadır.

Nikel; genellikle asit çözeltisinde elektrolitik olarak kaplanır ve 400 HV lik bir sertliğe sahiptir. Kaplamanın kalınlığı bir kaç milimetreye ulaşabilir. Alüminyum üzerine sert bir kaplama meydana getirebilmek için kullanılan elektro-kimyasal proses, anotlama (anodizing) dir. Sülfürik asit çözeltisinde anodik reaksiyon ile, taban malzemesi üzerinde alüminyum hidrür tabakası meydana gelir. Tribolojik uygulamalar için bilinen en uygun kaplamalardan biride, sert anotlama prosesi dir. Kalınlık 25 ile 150 μm ve sertlik 350 ile 600 HV arasındadır. Tüm alüminyum alaşımlar sert kaplamalar için uygun değildir. Çünkü; alaşımlar % 10'dan daha fazla silikon veya % 5'den daha fazla bakır içerir [13].

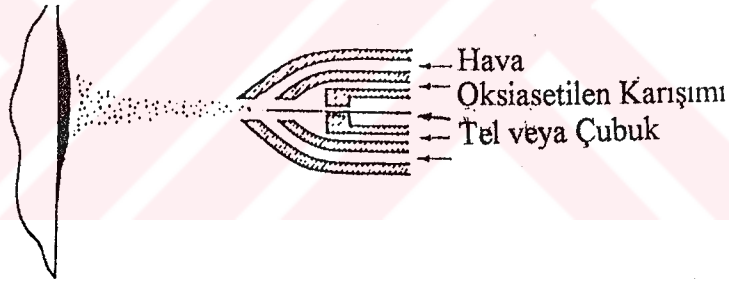
2.2.2 Füzyon Prosesleri .

Füzyon kaplama proseslerinin iki türü vardır. Her iki türde de kaplama malzemesi erimiş durumdadır. Füzyon prosesleri; kaynak (Welding) ve termal spreysidir. Kaynak prosesinde; kaplama malzemesi, taban malzemesi (substrate) ile temas halinde erimiş durumdadır. Taban malzemesi yüzeyi proses esnasında ısıtılır. Kaynak metodu sert yüzey (hardfacing) prosesi olarak bilinir. Kaplama kalınlığı 1-50 mm arasındadır ve metalik malzemelere uygulanabilir. Termal spreysinde ise kaplama malzemesi, taban malzemesinden biraz uzak mesafede eritilir ve çok ince partiküller halinde püskürtülür. Taban malzemesi bir dereceye kadar soğur ve kaplama, yüzeye vuran tanelerin katılaşmasıyla oluşur

Termal sprey proseslerinde; kaplama malzemesinin erimiş parçacıklarının sıcaklıkları, taban malzemesinin sıcaklığından çok daha yüksektir. Parçacıklar yüzeye çarptığı zaman hızlı olarak katılaştığı için, taban malzemesi sıcaklığı genellikle 200 °C' nin altında kalır. Termal spreyde kullanılan ısı kaynağı iki çeşittir. Bunlar;

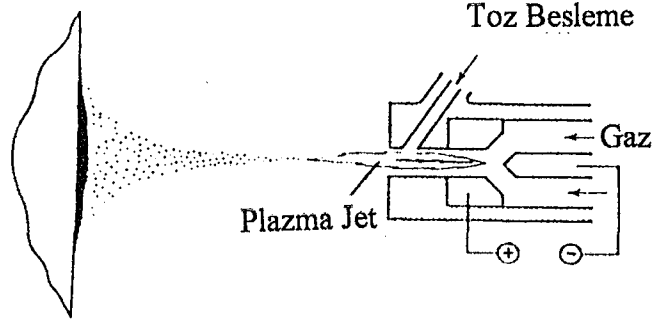
- a) Gaz yakıtın yanması: (alev sprey veya detanasyon - tabancası prosesi).
- b) Elektrik discharge: (elektrik ark sprey prosesi veya plazma spreyi prosesi).

Alev sprey prosesinde kaplama malzemesi, alev içine çok ince toz veya tel olarak beslenir. Yakıt olarak oksii-asetilen, oksii-propan veya oksii-hidrojen kullanılır. Şekil 2.3., Tel beslemeli sprey prosesinin prensibini göstermektedir. Burada ivmelendirmeyi artırmak için hava kullanılır. Alev sıcaklığı 3000°C civarındadır. Parçacıklar 2000°C üzerinde ısıtılır ve yaklaşık olarak 100 m/s' lik bir hızla taban malzemesine (substrate) çarptırılır.



Şekil 2.3. Tel Beslemeli Sprey Prosesinin Şeması.

Füzyon proseslerinde, plazma sprey metotları yaygın olarak kullanılır. Tipik bir plazma sprey tabancası Şekil 2.4. 'de gösterilmektedir. Plazma, yüksek elektrik ark enerjisi (40 kw) ile inert gaz içerisinde (genellikle argon) meydana gelir. Kaplama malzemesi, erimiş durumda ince partiküller halinde plazma içerisine beslenir. Sıcak gazın hızlı genişlemesi, erimiş parçacıkları hızlandırır (250-550 m/s). Plazma sprey prosesi ile meydana getirilen yapı, alev sprey prosesi ile meydana getirilen yapı ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük bir gözenekliliğe (porosity) sahip olduğu görülür. Son zamanlarda vakum plazma spreyinin gelişmesiyle gözeneklilik miktarı azaltılmaktadır.



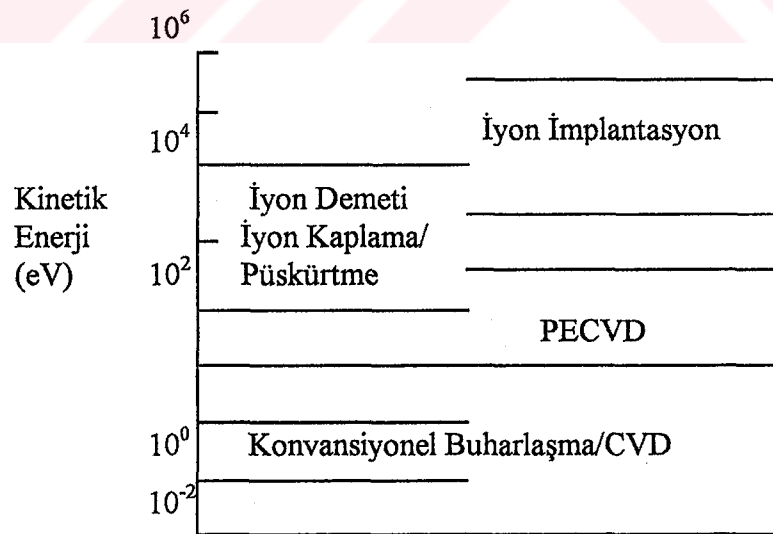
Şekil 2.4 Bir Plazma Sprey Tabancasının Şeması.

Termal sprej prosesleri; çok çeşitli malzemelere, sermetlere, refraktör, seramik malzemelere uygulamak için kullanılabilir. Bu süreçte kaplamanın mukavemeti ve adhezyonu iyidir [14].

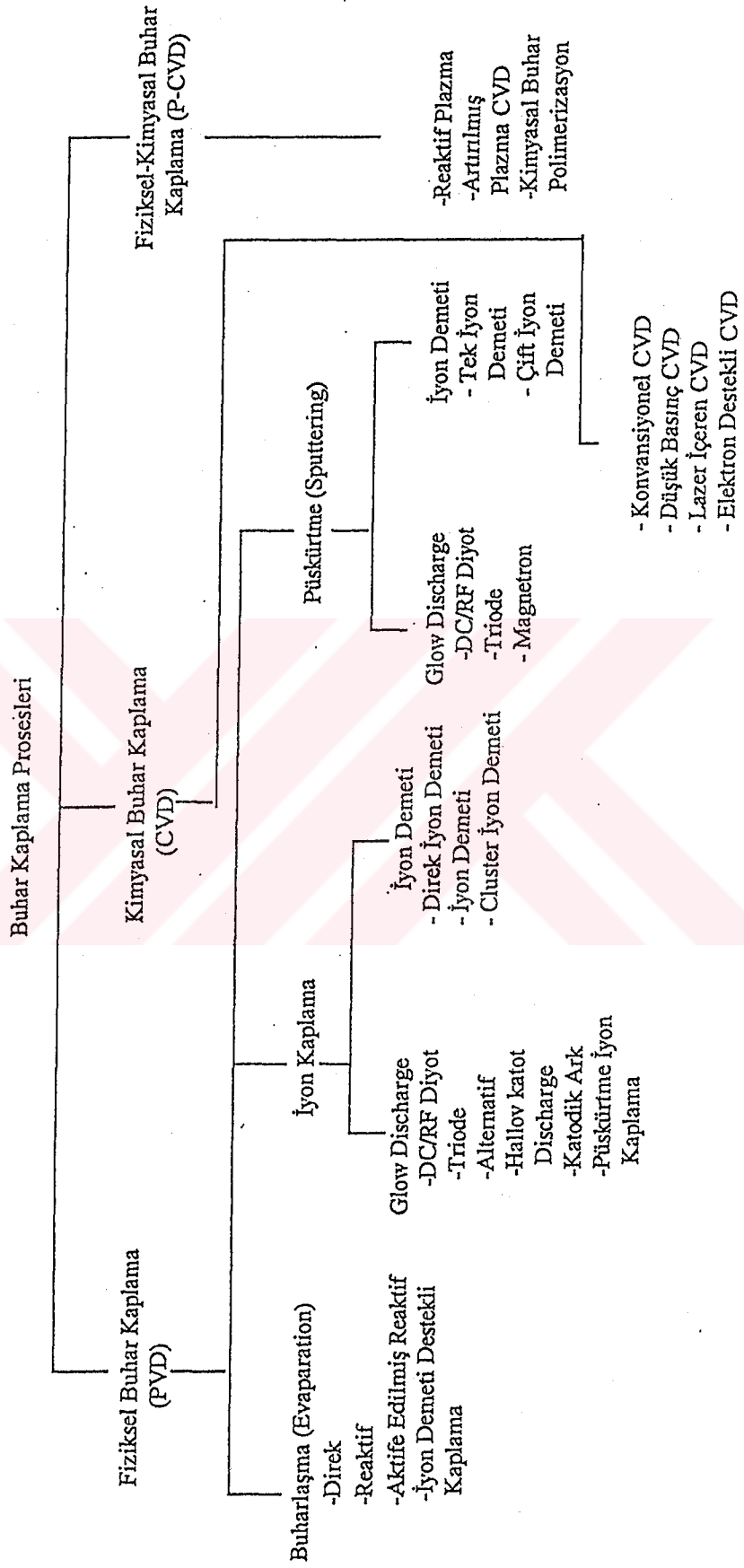
3. BUHAR (VAPOUR) FAZ PROSESLERİ

Buhar fazının kullanıldığı kaplama metotları iki guruba ayrılır; bunlar fiziksel buhar kaplama (PVD) ve kimyasal buhar kaplama (CVD)'dir. Bunlara ilave olarak fiziksel kimyasal buhar kaplama da (P-CVD) eklenebilir. Her bir tekniğin; tercih edilen uygulamalarda avantaj ve dezavantajları vardır. Buhar esaslı kaplama tekniklerinin çeşitleri detaylı olarak Şekil 3.2. 'de gösterilmektedir [15].

Buhar faz proseslerinde, buharın kinetik enerjisinden faydalanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilir. Buharın kinetik enerjisi, birim olarak elektron volt (eV) olarak ele alınır. Buhar taneciklerinin kinetik enerjisi kaplamanın morfoloji, adhezyon ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Diğer taraftan kaplama malzemesinin türü, taban malzemesi (substrate), buharın kinetik enerjisi, kaplama sıcaklığı, kaplama basıncı, kaplama kalınlığı ve kaplama hızı buhar faz proseslerinde önemlidir. Bu özellikler birbiriyle yakından ilişkilidir. Şekil 3.1. 'de değişik buhar kaplama proseslerinin kinetik enerji değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Değişik Buhar Kaplama Proseslerinin Tipik Kinetik Enerjileri [15]



Şekil 3.2. Buhar Faz Prosesleri

Buhar esaslı kaplama tekniklerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Değişik Buhar Kaplama Tekniklerinin Avantaj ve Dezavantajları

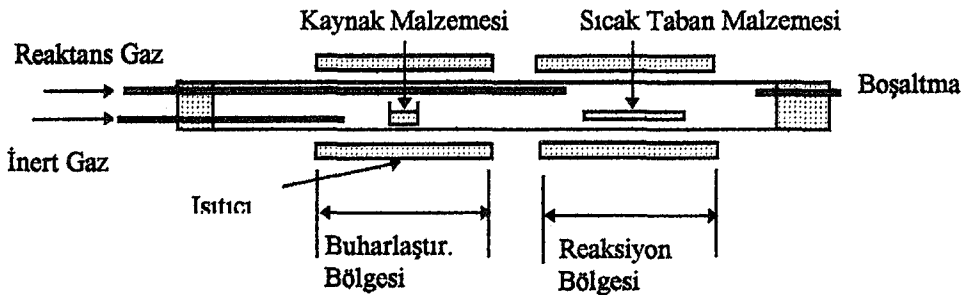
Kaplama Tekniği	Avantajlar	Dezavantajlar
Direkt/Reaktif Buharlaşma	Basit, ucuz, son derece yüksek kaplama hızı, düşük basınç ve gazsız bir saçılma vardır.	Düşük kinetik enerji, yetersiz adhezyon, kaplamalar için yüksek taban malzemesi sıcaklığı, bileşik kaplamaların stokiometrisinin kontrolü belirsizdir. Uniform kaplamalar için taban malzemesinin genellikle hareket ettirilmesi gerekir.
Aktif Reaktif Buharlaştırma (ARE)	Son derece yüksek kaplama hızı kaplama bileşiminin değiştirilmesi, stokiometrisinin kontrolü bellidir. İyi adhezyon, daha yoğun mikroyapı.	Yüksek taban malzemesi sıcaklığı, ekstra elektrot sistemi komplike yapar. Uniform kaplamalar için taban malzemesinin döndürülmesi gerekir.
Glow-Discharge İyon Kaplama Plating	Basit, mükemmel adhezyon, uniform arayüzey, ortalama kaplama hızı, kompleks parçaların kaplanması iyidir.	Püskürtme ve ARE ile karşılaştırıldığında taban malzemesi uygulanan ön geriliminden dolayı kaplama komplike dir.
İyon Demeti İle Kaplama	İyonların kinetik enerjilerinin çok yüksek olmasından dolayı mükemmel adhezyon, kinetik enerjinin iyi kontrol edilebilmesi, iyonların istenilen açıda gönderile imkanının olması, düşük basınç ve gaz atomlarının birleşmesi yoktur.	İyon kaynağının ayrılması gerekir, sistemin verimi düşüktür. Düşük kaplama hızı ve endüstriyel üretim için uygun değildir.
Glow-Discharge Püskürtme	Basittir, kaplama malzemesinin seçimi geniştir, parametrelerin optimizasyonu sayesinde stokiometrik kaplamalar kolayca elde edilir, taban malzemesi sıcaklığı düşüktür, geniş ve kompleks parçaların uniformluğu mükemmeldir.	Kısmen düşük kinetik enerjinin olması.
İyon Demeti - Püskürtme	İyonların akımı ve kinetik enerjisinin kontrolü bağımsızdır, iyon demetleri direkt olarak kontrol edilebilir, iyon demetinin çok yüksek kinetik enerjisi mükemmel adhezyona ve yüksek yoğunluğa kılavuzluk eder. Düşük kaplama basıncı, yüksek kaplama hızı taban malzemesinin ısınması azdır ve kaplama özellikleri eksiksizdir.	İyon kaynağının ayrılması gerekir. İyon demetinin boyutu çok küçük olduğu için çok geniş taban malzemeleri kullanılmaz.
Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)	Kaplama malzemelerinin seçimi geniştir. Yüksek kaplama hızı, tane boyutu kontrol edilebilir, mükemmel adhezyon, kompleks parçaların ve geniş bölgelerin uniform olarak kaplanması yapılabilir.	Taban malzemesi sıcaklığı yüksektir, düşük kinetik enerji ve başlangıç malzemesinin maliyetinin yüksek olması.

Buhar esaslı kaplama tekniklerinin proses parametreleri aşağıdaki gibi özetlenir.

- a- Kaplama malzemesinin tipi
- b- Kaplama malzemesinin kaynağı (katı)
- c- Taban malzemesi (substrate) tipi
- d- Kaplama malzemesinin atomlarının kinetik enerji (eV)
- e- Kaplama basıncı (Pa, torr)
- f- Kaplama sıcaklığı (°C)
- g- Kaplama kalınlığı (μm)
- h- Kaplama hızı ($\mu/\text{dk.}$)

3.1. Kimyasal Buhar Kaplamalar (CVD)

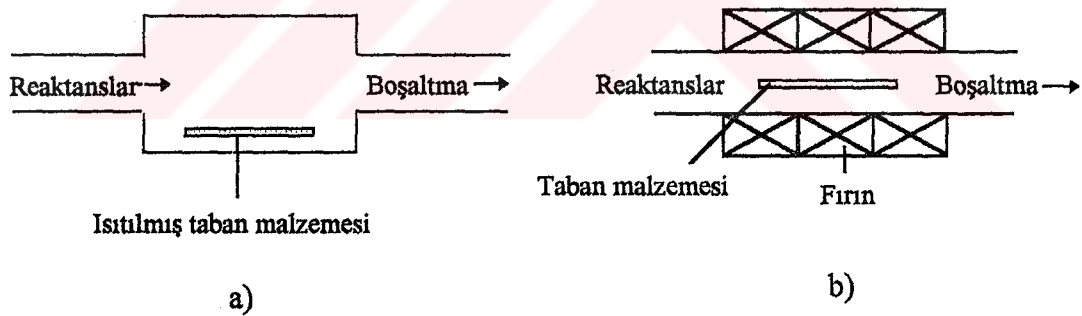
Kimyasal buhar kaplama (CVD), termal CVD olarak da adlandırılır ve kaplama tekniğinde yaygın olarak kullanılır. Bu teknikte kaplama malzemesinin uçucu bileşeni, termal olarak ayrıştırılır veya diğer gazlar ile kimyasal olarak etkilenecek sıcak taban malzemesi yüzeyi üzerine atomik bir kaplama elde etmek için buharlaştırılır (Şekil 3.3). CVD prosesinde; hiçbir elektrik akımı ve alanına gerek yoktur. Bu prosesler genellikle, reaktansların 0,1 MPa veya 760 torr atmosferik basınçta ve 60 Pa (0,5 torr) basınçta 150-2200 °C arasında değişen bir sıcaklıkta meydana gelir. Pratikte bir öncü malzeme olarak, her hangi bir gaz veya buhar kullanılır. Difüzyon bölgesinin durumu yeterince yüksek sıcaklıklarda incelenebilir ve mükemmel bir adhezyonla kaplamalar meydana getirilebilir. Kaplama kaynağı malzemesi; katı, sıvı ve buhar biçiminde olabilir. Kaplamanın kalitesi; taban malzemesi temizliğine, kaplama ve taban malzemesinin birbirine uygunluğuna ve reaksiyonun termodinamiği ile kinetiğine bağlıdır. Kaynak malzemesinin (kaplama malzemesinin) gaz fazı, metal hidrürlerin, metal karbonların, organik metal bileşiklerin ve hidrokarbonların bileşimine bağlıdır [16].



Şekil 3.3. Kimyasal Buhar Kaplama (CVD) Prosesinin Şematik Gösterimi

CVD sistemi temel olarak; buhar kaynağı, kaplama odası ve bir vakum pompası veya bir aspiratörden meydana gelir. Tahliye sisteminin olmadığı yerde kaplama, atmosferik basınç altında meydana gelir. Reaktansların kısmi basıncı, inertgaz (argon, helyum) ile seyreltilir veya uygun basınç altında korunur. Hidrojen, iyi bir taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Çünkü çoğu reaksiyonlar için uygun bir indirgeyicidir.

Reaktörün dizayn analizi, taban malzemesi sıcaklığına göre yapılır. Sıcak duvar reaksiyon odalarında, taban malzemesi ve duvar sıcaklıkları birbirine eşit iken, soğuk duvarlı reaksiyon odalarında, duvar sıcaklığı epey derecede düşüktür. Fakat çevre sıcaklığından düşük değildir. Soğuk duvar reaktörlerde, (Şekil 3.4.a) taban malzemesi direk elektrik dirençleri ile veya indüksiyon ile ısıtılır. Soğuk duvar dizaynının en önemli dezavantajı, bileşenlerin her birinin ayrı ayrı oluşturduğu gaz fazında tozun oluşumunun azalma ihtimalinin bulunmasıdır. Çünkü buhar sıcaklığı genellikle, taban malzemesi sıcaklığından daha düşüktür. Buna rağmen soğuk duvar ısıtma metodu; taban malzemesinin bileşimi, biçimi ve boyutundan dolayı tüm sistemlere uygulanamaz.



Şekil 3.4. a) Soğuk Duvar Reaksiyon Odası

b) Sıcak Duvar Reaksiyon Odası

Şekil 3.4.b 'de gösterilen sıcak duvar odası, ısı yayan ısıtma ile taban malzemesini ısıtan tüp fırınlar tarafından etrafı çevirmiştir. Bu ısıtma metodu ile, odanın duvarları da ısıtılır. Sıcak duvar reaktörler, boru biçimindedir. Isıtma reaktör tüpünü çevreleyen rezistans ile sağlanır. Sıcak duvar odalarının bir avantajı, sıcaklık kontrolü kolaydır. Duvarlarda meydana gelebilecek istenmeyen kaplama ekonomik olmaz ve buhar ile oda arasında kirlilik riskini artırır.

Çoğu CVD prosesleri, düşük basınçta meydana getirilir. Bu düşük basınç ($10 \cdot 10^{-3}$ Pa (0,1 - 10 torr)) termodinamik olarak daha çok istenir ve reaktans konsantrasyonunun seyreltilmesini sağlar. Burada kaplamanın süper kalitede olmasını ve geniş bölgeler üzerinde uniform bir kaplama yapılması sağlar. Isıtma lazer ile yapılırsa, taban malzemesinin istenilen küçük kısmı ısıtılarak büyük bir avantaj sağlanmış olur. CVD reaksiyonları öncü gazların aktivasyonu ile meydana gelen elektron bombardımanı sayesinde oluşur. Taban malzemesi yüzeyi, kirliliklerden temizlenmesi gerekir. Kaplama reaksiyonuna göre taban malzemesi yüzeyinin, kimyasal bileşimine dikkat etmek yarar sağlar. Yüzey hazırlığı ara tabakanın adhezyonunu önemli derecede etkiler. Taban malzemesi yüzey hazırlığı, mekanik ve kimyasal olarak temizlenerek yapılır.

Kimyasal reaksiyon çok değişik şekilde elde edilebildiği için, taban malzemesi üzerinde metalik ve metalik olmayan kaplamaların üretilmesinde kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Taban malzemesinin biçimi ve boyutu ısıtma imkanları ile sınırlandırılmıştır. Kaplamalar; kompleks parçaların üzerine kolayca yapılır. Refraktor malzemeler, sinterlenme veya erime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda kaplanabilirler. Kaplama hızı çok yüksektir ve prosesin maliyeti kısmen düşüktür. CVD kaplamalar, bazı PVD prosesleri (Buharlaştırma) ile karşılaştırıldığında; yoğunluk, tane boyutu kontrol edilebilir ve mükemmel bir adhezyon sağlanabilir. Fakat; yüksek taban malzemesi sıcaklığının olması taban malzeme türünü sınırlar. Başlangıç malzemelerinin maliyeti, proses maliyetine göre yüksek olabilir.

Başarılı bir kaplama yapmak için CVD reaksiyonlarının sadece termodinamik olarak meydana gelmesi istenmez, aynı zamanda kinetik olarak da reaksiyonların meydana gelmesi istenir. Deneysel olarak kontrol edilebilen parametreler; taban malzemesi sıcaklığı, toplam basınç ve buhar fazında kimyasal elementlerin oranlarıdır. Bu sistemde kaplama hızı, yüzey reaksiyon kinetiği ve kütle transferi ile kontrol edilir. CVD' de aşağıdaki reaksiyonlar elde edilir.

- a) Gaz fazının oluşumu
- b) Taban malzemesine gaz transferi
- c) Yüzeye tutunma
- d) Ayrışan bileşenlerin yüzeyden salınması ve metalin kaplanması

3.1.1 CVD İle Yapılan Kaplama Malzemeleri

CVD, değişik malzemelerin kaplanması için uygulanan çok yönlü tekniklerden biridir. CVD kaplamalar, yaygın olarak yarı iletken, yapısal ve tribolojik uygulamalar için kullanılır. Aşınmayı azaltmak, atmosferik ve yüksek sıcaklıklardaki korozyonu önlemek için CVD kaplamalar kullanılır. Bu kaplamalara örnek olarak; Titanyum ve alüminyum Nitrür kaplamalar, matkap takımları veya değişik kesme takımları üzerine kaplanarak, aşınma direncinin yükselmesi sağlanır. Titanyum karbür kaplamalar yuvarlanan elemanlarda yataklarda kullanılırlar. Tungsten karbür kaplamalar, aşınma direncinin artırmak için ekstruzyon matrislerde, ve mil yataklarında kullanılır.

3.1.2 CVD Kaplamaların Mikro Yapısı

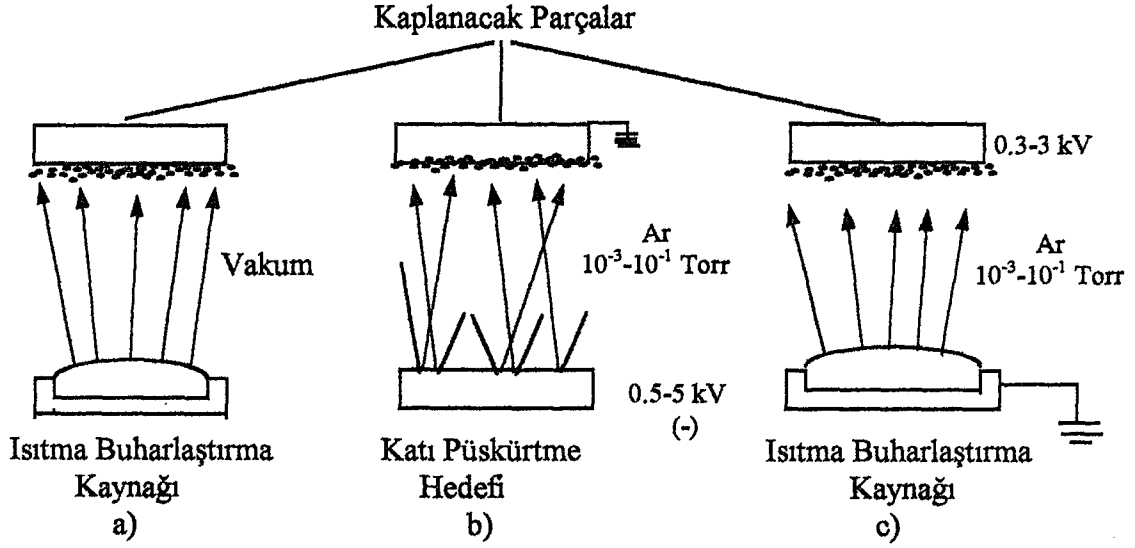
CVD ile yapılan kaplamaların mikro yapısı, taban malzemesi sıcaklığına ve aşırı doymaya bağlıdır. Çünkü reaksiyon termal olarak harekete geçirilir. Yüksek aşırı doyma etkisi ve düşük sıcaklıkta uygulanan CVD kaplamalar, amorf veya daha ince taneli olmaya meyillidirler. Oysa düşük aşırı doyma ve yüksek sıcaklıkta difüzyon önemlidir. Bu yüksek sıcaklıklarda eş eksenli taneler elde edilir. Kolonlu yapı yüzeyin düzensiz olmasını sağlar ve dikey yönde zayıf bir büyümeye neden olur. Bu yüzden kaplama reaksiyonunun seçimi istenilen düşük sıcaklıkta ve yüksek aşırı doyma ile geliştirilmiştir. Taban malzemesinin kimyasal bileşimi ve sıcaklığı, kaplamanın yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

CVD kaplamalarının özellikleri, geniş olarak malzemeye ve proses şartlarına bağlıdır. Gözenekli veya tercihli yönlendirilmiş kaplamalar ile, diğer metotlarla üretilen malzemelerin özelliklerine erişilebilir. Gaz buharındaki partikül kirlilikler, kaplama içinde mikro hava boşluklarına ve diğer yapısal kusurlara sebep olurlar. Reaktans da kontrollü olarak birleşen katıklar, bazen daha düşük kalıntı gerilmelere neden olur. Kaplama taban malzemesi ara yüzeyinde kırılğan intermetalik bileşenlerin oluşumu, zayıf kaplama adhezyonuna neden olur [15].

3.2 Fiziksel Buhar Kaplamalar (PVD)

PVD tekniğinde kaplama malzemesi atomik, moleküler veya iyonik biçimde kaplanacak yüzeye taşınır. Katı (püskürtme), sıvı (buharlaştırma) veya gaz kaynağından kimyasal manadan çok fiziksel olarak ortaya çıkar. Bunun yanında taban malzemesinin yüzeyinde kimyasal reaksiyonlarda oluşabilir. Fakat bu reaksiyonların meydana gelmemesi için kaplamadan önce iyon temizleme yapılmalıdır. PVD kaplamalar, CVD kaplamalardan daha düşük sıcaklıkta (50-500 °C) meydana gelir. PVD prosesleri, düşük sıcaklıkta meydana geldiği için altta bulunan taban malzemesinin mekanik özellikleri ve mikroyapısı etkilenmezler.

PVD tekniğinde, taban malzemesi yüzeyine, yüksek 10^{-8} - 10^{-1} torr (10^{-6} - 10 pa) vakumda buharın yoğunlaştırılması ile kaplamalar meydana getirilir [17]. Bu süreçte malzeme, iyonların bombardımanı veya ısıtma (buharlaştırma) ile yüksek bir vakum odasında (Chamber) buharlaştırılır. PVD prosesleri levha ve yaprak gibi kendi kendini taşıyan parçalar üzerine kaplama yapmak için kullanılır. PVD ile, çok yönlü ve geniş amaçlı kaplamalar meydana getirilebilir. Temel PVD prosesleri, buharlaştırma (evaporation), iyon kaplama (Glow discharge, iyon demedi) ve püskürtme (Glow discharge, iyon demedi)'dir. Kaplama sıcaklığı 500 °C nin altındadır. Kaplama malzemesi atomlarının kinetik enerjisi ve taban malzemesinin temizliği, kaplamanın adhezyonu üzerinde etkilidir. Buharlaştırma ve glow discharge proseslerinde, taban malzemesi ve kaplamanın bileşimi çok yönlüdür. PVD kaplamalarının temel prensipleri Şekil.3.5. 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Fiziksel Buhar Kaplamalarının Şematik Gösterimi a) Buharlaştırma (Evaporation) b)Püskürtme (sputtering) c) İyon Kaplama.

Buharlaştırma prosesi basit ve ucuzdur. Bu kaplama 10 mm^2 ye kadar kalınlıklar üretmek için kullanılabilir. Taban malzemeleri genellikle çevrildiği için uniform bir kaplama meydana getirilebilir. Mekanik, tribolojik, elektronik ve dekoratif uygulamalar için kullanılır (Şekil 3.5.a).

Püskürtme ile, daha kuvvetli difüzyon meydana getirilmiş kaplamalar üretilir. Birçok buharlaştırma ile üretilmiş kaplamalar gibi aynı uygulamalarda kullanılır ve esas olarak yavaş bir procestir. Fakat magnetron ve rf püskürtme tekniklerinin gelişimi, üretim hızının artırılmasına sebep olmuştur. Püskürtme tekniğinde, taban malzemesine kaynaktan malzeme taşınması için gerekli olan enerji, güçlü gaz iyonları ile sağlanır (Şekil 3.5.b). Pozitif iyonlar, düşük bir gaz basıncında ($0,1 - 10 \text{ Pa}$ veya $10^{-3}-10^{-1}$ torr) bir glow discharge içerisinde meydana gelir ve negatif gerilimli bir hedefe çarparlar. Bu iyon bombardımanı, hedeften atomların püskürtülmesine (sökülmesi) sebep olurlar. Daha yüksek püskürtme hızları iyonizasyonun etkisinin artırılmasıyla kazanılır. Bu amaçlar için magnetron kaynakları sıkça kullanılır. Püskürtme çok yönlü bir tekniktir ve çok çeşitli malzemeleri kaplamak için kullanılır. Bu proses oksitler, nitrürler ve karbürleri kaplamak için uygulanabilir. Hedeften (kaynak) püskürtülen atomlar, termal buharlaştırılmış atomlardan daha yüksek enerjiye sahip olduğu için, taban malzemesinin içine doğru yüzey

atomları arasına daha iyi difüze olur ve daha fazla karışır. Püskürtme ile elde edilen kaplamanın adhezyonu, buharlaştırma yapılmış kaplamalardan daha iyidir.

Üçüncü önemli PVD prosesi iyon kaplamadır. Burada kaplama malzemesinin atomları veya molekülleri, taban malzemesi etrafında meydana getirilen glow discharge içerisine bir kaynak yardımıyla buharlaştırılır. Genellikle 0,1-10 Pa arasında bir argon basıncında yapılır (Şekil.3.5.c). Buhar kaynağı, rezistansla veya bir elektron demeti ile ısıtılır. Plazma içinde pozitif olarak iyonize olan kaplama malzemesinin buhar atomları, taban malzemesine doğru ivmelendirilirler. Taban malzemesi ise bu durumda 2-5 kV' luk bir negatif gerilime tabi tutulmuştur. Taban malzemesi yüzeyinde yüksek enerjili atomların, argon iyonları ile çarpışmaları sonunda meydana gelen saçılma ile ara yüzeyde iyi bir karışım ve uniform kaplama sağlar. Kompleks şekilli parçalar üzerinde uniform bir kaplama sağlanır. Kaplamalar, başlangıçta yüksek mukavemetli çelikleri korozyona karşı korumak ve kırılma riskini azaltmak için geliştirilmiştir. Son zamanlarda reaktif iyon kaplama ile aşınma direncini artırmak için, yüksek hız takım çelikleri titanyum nitrid ile kaplanmaktadır. Bu işlemde sıcaklık 400°C civarındadır. Bu yüzden bu proses, takım çeliklerine ve diğer sert taban malzemelerine uygulanabilir. Çünkü bu sıcaklıkta taban malzemesi mikroyapısı kararlı durumdadır. Tüm PVD proseslerinde kullanılan ekipmanlar, pahalıdır ve yüksek enerji gerektirir. Buna karşın hiç bir çevre problemi göstermezler [10].

3.2.1 Buharlaşma (Evaporation) :

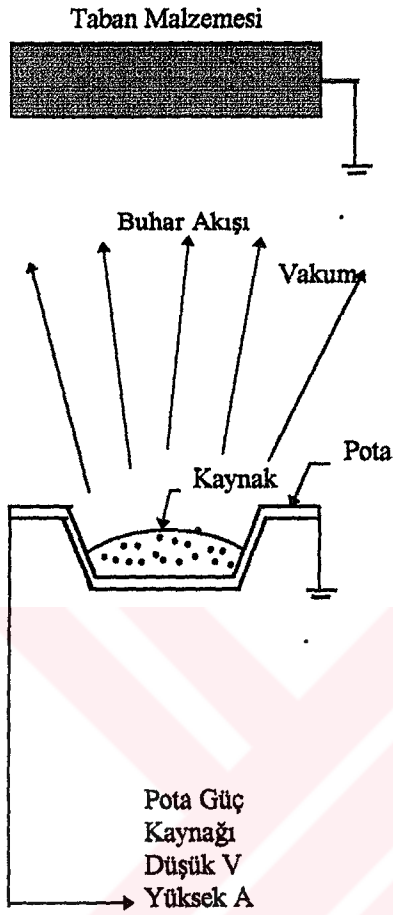
Termal buharlaşma, kullanılan vakum kaplama proseslerinin en yaygını ve en eskisidir. Buharlaşma prosesinde kaplama malzemesi, 10^{-6} - 1 Pa veya 10^{-8} - 10^{-2} torr vakumda genellikle 1000 - 2000 °C bir sıcaklıkta kaplama malzemesinin ısıtılmasıyla buhar fazına getirilerek yapılır. Buhar bulutu, buharın moleküllerini veya atomlarını içerir ve yüzey üzerinde film olarak yoğunlaştırılır. Kaplama malzemesi, nötr durumdadır ve genellikle 0,1 - 0,3 eV arasındaki termal enerjili kaynağın yüzeyinden çıkarılır. Taban malzemesi ile kaplama malzemesi arasındaki mesafe 150 - 450 mm arasında değişir. Termal buharlaştırma vakum odasında (chamber) meydana getirilir [15].

Buharlaştırma kaplamalarının adhezyon mekanizması, genellikle elektro- kaplamadakine benzerdir. Kaplama, atomik olarak temiz bir yüzeye uygulanırsa, kaplama atomları ve taban malzemesi yüzeyindeki atomlar veya moleküller arasında net bir etkileşim meydana gelir. Bu bilinen Van der Waals bağıdır. Difüzyonu artırmak için taban malzemesi ısıtılabilir. Metal olmayan malzeme üzerine metallerin buharlaştırma ile kaplanmasında Van der Waals bağ veya metalik bağ söz konusudur.

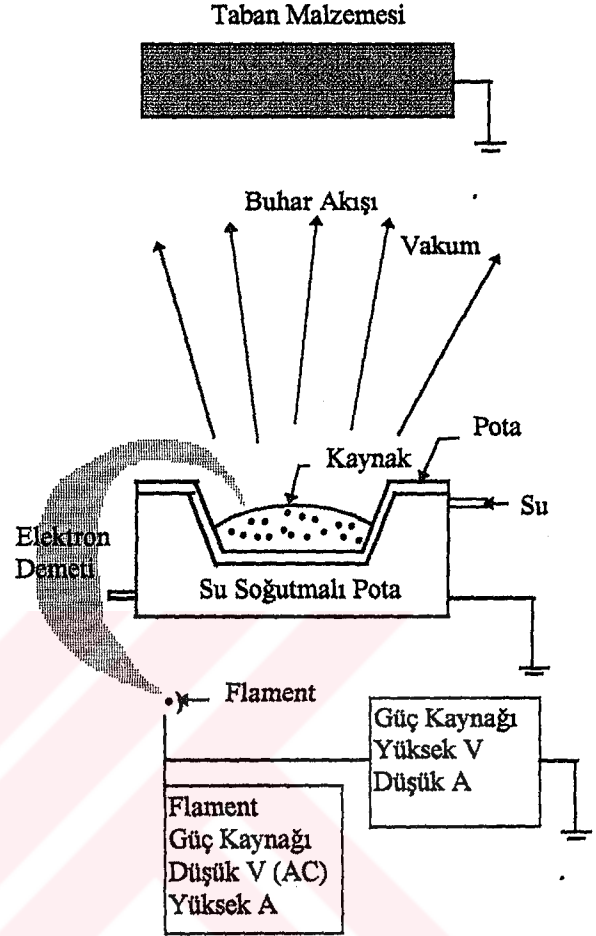
Termal buharlaştırma kaplamalarının morfolojisi; buharlaşmanın özelliğine, taban malzemesinin özelliğine ve taban malzemesinin sıcaklığına bağlıdır. Kaplama, kaplama malzemesi atomlarının çekirdeklenmesi ile başlar, kolonlu bir tane yapısı taban malzemesi yüzeyine dik olarak meydana gelir. Çoğu metal kaplamalar kristalli ve çok ince taneli bir yapıya sahiptir [18].

Kaynak malzemesi toz veya çubuk biçimindedir. Kaynak malzemesi kondüksiyon, dirençli, radyasyon, radyo frekansı (rf) indüksiyonu, elektrik ark, elektron demetleri veya lazer kaynakları ile ısıtılır. Şekil 3.6. 'de gösterildiği gibi buharlaşma için gerekli olan sıcaklığa, en basit olarak rezistanslı ısıtma ile erişilebilir. Bu 1600 °C' nin altında buharlaşan malzemeler için uygundur. Elektron demetleri ile ısıtma, karmaşık ve maliyetinin pahalı olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektron demetleri ile ısıtma Şekil 3.7. 'de şematik olarak gösterilmiştir.

Buharlaştırmanın en büyük avantajı, diğer vakum prosesleri ile karşılaştırıldıklarında daha ucuz, basit ve yüksek kaplama hızına sahip olmasıdır. Buharlaşma prosesindeki buhar partikülleri, düşük enerjiye sahip oldukları için düşük kaplama adhezyonu meydana getirir. Böylece buharlaştırma prosesleri tribolojik uygulamalar için diğer vakum kaplama proseslerine göre daha az uygulanır. Buna rağmen buharlaştırma prosesinin düşük maliyeti ve yüksek kaplama hızı, çoğu uygulamalar için cazibeli haline gelmiştir. Taban malzemesinin yüksek sıcaklığı, ince taban malzemelerini distorsiyona uğratabilir ve metalik taban malzemelerinin ısı işlemlerini modifiye edebilir [15].



Şekil 3.6. Rezistanslı Isıtma [19]



Şekil 3.7. Elektron Demetleri İle Isıtma [19]

3.2.2 Vakum Buharlaştırma Teorisi

Buharlaştırıcı (evaporant) elektriksel olarak yüksüz durumdadır ve 0,1-0,3 eV arasındaki bir termal enerjide kaplama malzemesi yüzeyinden çıkarılır. Kaplama malzemesi yüzeyinden buharlaştırılan atomlar, taban malzemesi atomları üzerine yoğuşmadan önce yüksek vakumda çarpışmalara maruz kalır. Çarpışmalar atomların yönlerini değiştirir ve kinetik enerjilerini azaltır. Çevredeki gaz atomları ile buharlaşan malzeme atomlarının çarpışmalarını minimize etmek için, taban malzemesi ile kaplama malzemesi arasındaki mesafe, gaz atomlarının serbest yörüngelerinden az olmalıdır. Sırası ile, 10^{-2} - 10^{-4} Pa (10^{-4} - 10^{-6} torr) basınçta 250 °C' de gaz atomlarının serbest yörüngesi 0,45-4,5 m arasındadır. Böylece, vakum buharlaştırmada taban malzemesi ile kaplama malzemesi arasındaki yaklaşık 450 mm mesafede çıkarılan buhar atomlarının çoğu, bir yörünge temin etmek

için gerekli olan basınç 10^{-4} torr' dan az olmalıdır. Vakumda temiz bir yüzeydeki bölgeden buhar atomlarının serbest buharlaşma oranı (hızı) m_e , Longmuir's eşitliği ile verilir [20].

$$m_e = 5,85 \times 10^{-2} \cdot P (M/T)^{1/2} \quad (\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (3.1)$$

Burada : P = T sıcaklığında doymuş buhar şartlarında buhar basıncı (torr)

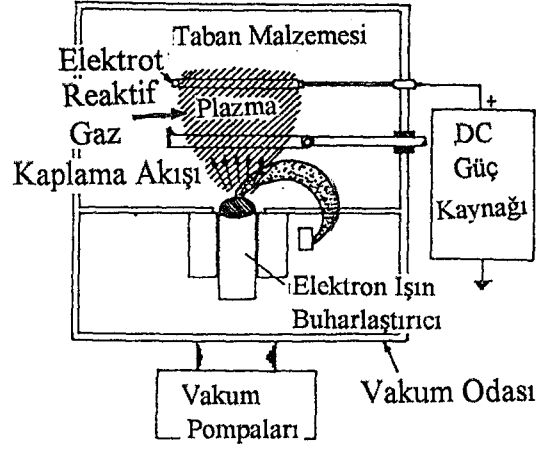
M= Buharlaşma malzemesinin moleküler ağırlığı (g)

T = Sıcaklık (°K)

3.2.3 Buharlaşma Proseslerinin Detayları

Buharlaştırma prosesleri; direk buharlaşma, iyon demeti destekli buharlaşma, aktifleştirilmiş reaktif buharlaşma (ARE) dir. Direk buharlaşma prosesinde; metaller, alaşımlar ve refraktor bileşenler buharlaştırılır ve meydana getirilen plazma içinde kaplama yapılır. Proses $0,1 \text{ Pa}$ (10^{-3} torr)' vakumda meydana getirilir ve genellikle vakum miktarı 10^{-2} - 10^{-4} Pa (10^{-4} - 10^{-6} torr)'dur. Taban malzemesi sabit veya hareketli olduğu gibi, elektriksel olarak ta bir gerilime tabi tutulmuştur. Taban malzemesi, yaklaşık olarak 200 - 1600 °C arasındadır [21].

Reaktif buharlaştırma da ise metal atomları oda (Chamber) içinde bulunan bir reaktif gazın kısmi basıncı ile buharlaştırma kaynağından buharlaştırılır. Metal atomları ve gaz atomları reaksiyonu, buhar fazında taban malzemesi üzerinde meydana getirilir. Reaksiyonlar, bir reaktif gaz miktarına ve taban malzemesi sıcaklığına bağlıdır. Aktifleştirilmiş reaktif buharlaştırmada ise, bir metalin buharlaşması reaktif gaz sayesinde oluşur ve adhezyon ile kaplama hızını artırmak için, plazma meydana getirilir. Plazma, buhar fazında kaplama malzemesi ve gaz atomlarının iyonizasyonuna sebep olan reaktanslar arasında reaksiyonu artırmak için kullanılır. Tek elektron demeti buharlaştırma kaynağı kullanıldığı zaman plazma, aralıklı pozitif yüklü bir elektrotla meydana getirilir. Şekil. 3.8' da gösterildiği gibi 5 - 10 kV arasında yüklü elektron demeti ile malzeme ısıtılır [15].

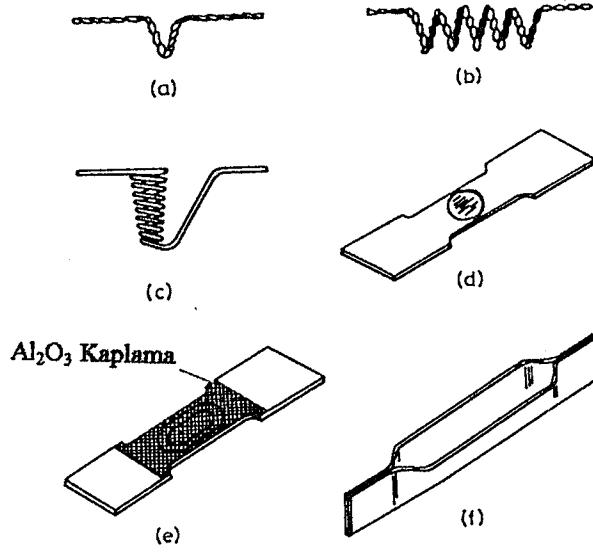


Şekil 3.8. Elektron Demeti Buharlaştırma Kaynağı Kullanılarak Yapılan ARE Prosesinin Şematik Gösterimi [15].

İyon demeti destekli buharlaştırma prosesinde, dirençli ısıtma veya elektron demeti buharlaştırma ile iyon bombardımanının avantajlarının birleştirilmesinden elde edilen prosestir. İnert veya reaktif gazın iyon demetleri ile elektronların tesadüfi çarpışmalarının birleşmesi, buharlaştırılmış kaplamaların mekanik özelliklerini ve adhezyonunu geliştirir [22],[23].

Bir vakum sistemi içinde malzemelerin buharlaştırılması için, buharlaştırmayı destekleyen bir kap veya bir buhar kaynağı gerekir. Kaplamanın kirlenmesini önlemek için, destek malzemesi buharının ihmal edilmesi gerekir ve kullanma sıcaklığındaki basınçta ayrılması gerekir. Destek malzemesinin seçimi istenen biçimde (çubuk, levha ve pota biçiminde) olmalıdır ve ısıtma türlerine göre farklı olmalıdır [24].

Şekil 3.9. 'da değişik metal yaprak ve rezistans ısıtmalı çubuklardan oluşan en basit buhar kaynakları gösterilmektedir. Bunların maliyetinin düşük olması, değişik biçim ve ebatta olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar düşük buhar basıncına ve yüksek erime noktasına sahip olan refraktör metallere (W, Mo, Ta ve Nb) yapılır.



Şekil 3.9. Buharlaştırmayı Destekleyen Rezistanslı Yaprak ve Çubukların Şematik Resimleri. a-Hairpin Çubuğu, b-Helisel Çubuk, c-Tel Sepet, d- Çukurlaştırılmış Metal Yaprak, e-alüminyum Kaplanmış Metal Yaprak, f- Kano (bot) Metal Yaprak

3.2.4 Buharlaştırma İle Yapılan Kaplama Malzemeler

Metallerin büyük bir bölümü, intermetalik bileşimler ve bunların karışımları buharlaştırma ile meydana getirilebilir [25]. Bu kaplamalar dekoratif olarak; otomotiv sektöründe, ev aletlerinde, madeni eşyalarda ve kuyumculukta geniş olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar fonksiyonel olarak; yatak ve kesme takımları için aşınma dayanımlı yerlerde, gaz türbinlerinin kanatları için oksidasyona dirençli yerlerde, hava taşıtları ve füze parçaları üzerindeki sıcak korozyon dirençli kaplamalarda, elektrik bileşenler üzerinde yarı iletken ve akım taşıyan kaplamalarda ve optik aletlerde kullanılmaktadır. Tribolojik uygulamalara uygun kaplamaları aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

Metaller : Al, Cd, Cu, Ag, Au, Ni, Cr, W, Mo, Ti, Be, Fe

Alaşımalar : Ag-Cu, Pb-Sn, Al-Zn, Ni, Ti-Al-V

Refraktor

Bileşimler : Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, WC,, W₂C, WC-CO, TiC, ZrC, NbC, VC, TiC-CO, TiC-Ni, TiN, Ti₂N, ZrN, NfN, MoN, TiB₂

Tek metal bileşenlerin kaplanması genellikle dirençli ısıtma veya elektron demeti ısıtma ile yapılır. Refraktor metaller ve bileşenleri genellikle elektron demedi ısıtma ile meydana

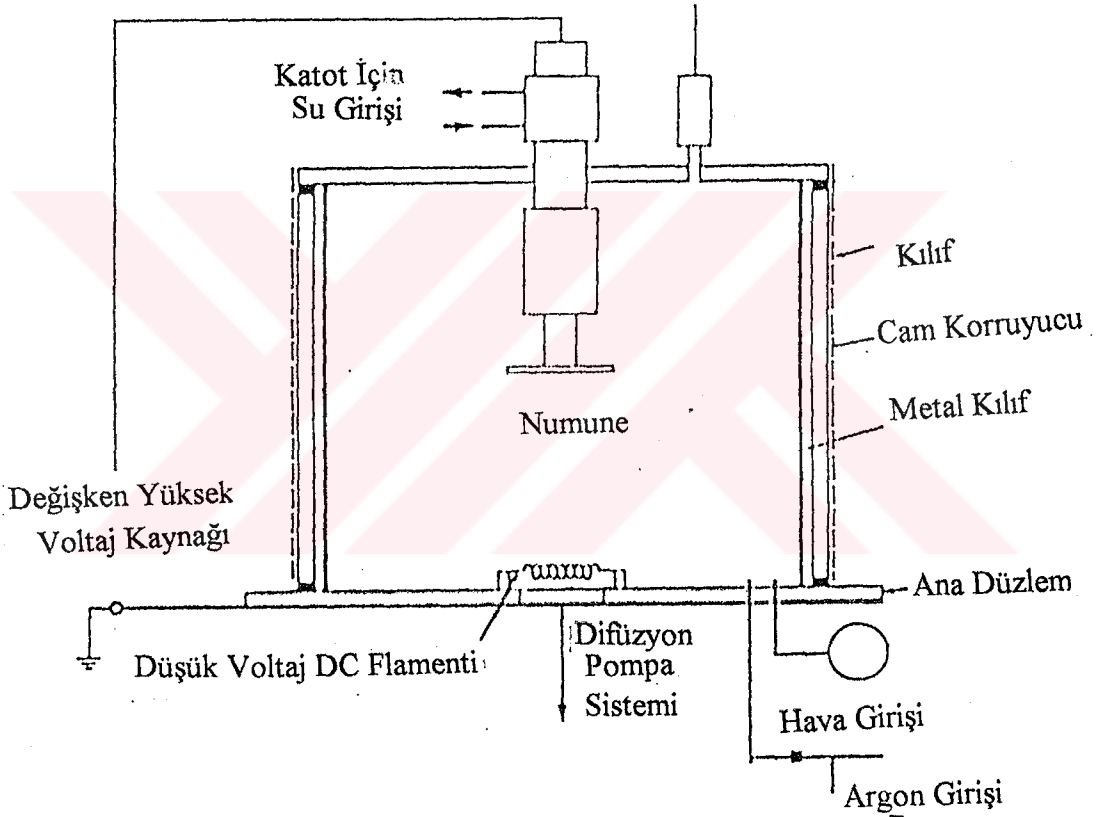
getirilir. Alaşım, reaktif buharlaştırma veya aktifleştirilmiş buharlaştırma kullanılarak kaplanır. Kaplama kalınlığı amaca göre 0,01-10 µm arasında değişebilir.

Buharlaştırma ile yapılan kaplamaların mikroyapısı, kaplamanın ilk safhasındaki çekirdekleşmeyle oluşur. İnce filmlerin büyümesi, çekirdekleşmesi ve yoğunlaşma teorileri bir çok kişi tarafından tartışılmıştır. Bu çekirdekleşme, kolonlu bir yapı meydana getirmek için devam eder ve taban malzemesi yüzeyinde bir büyüme elde edilir. Öte yandan kaplamaların yapısı; taban malzemesi yüzeyinin pürüzlülüğü, kaplama sırasında taban malzemesinin sıcaklığı, gaz basıncı, buhar bulutunun geliş açısı ve çarpma açısı gibi değişik parametreler ile etkilenir. Taban Malzemesi üzerinde yüzey pürüzlülükleri veya mikro çıkıntılar, hızlı bir büyümeye sebep olur. Bu durum zayıf bağlı bir kaplamaya sebep olur ve kolonlu bir hatayı destekler. Taban malzemesi yüzeyine buhar bulutu düşük bir açıda eriştiği zaman, kusurlar daha fazla göze çarpar. Kaplamanın adhezyonu, yoğunlaşma sırasında buhar atomlarının hareketinin artırılmasıyla önemli derecede geliştirilebilir. Buharlaştırılmış kaplamaların yapısı, kaplama (deposition) sıcaklığına bağlıdır. Çoğu kalın kaplamalar, düşük kaplama sıcaklıklarında güçlü bir tercihi yöne meyleder. Metal ve seramik kaplamaların eş eksenli tane morfolojisi için taban malzemesi, yaklaşık olarak kaplama malzemesinin erime noktasının yarısına kadar ön ısıtmaya tabi tutulur. Örneğin; Al_2O_3 erime noktası 2300 °C olduğu için taban malzemesi, iyi adhezyon ve yoğun yapı için 1170 °C' ye kadar ısıtılır.

3.3 İyon Kaplama (Ion Plating)

İyon kaplama prosesi bir vakum prosesi dir. Burada kaplama parçacıkları, iyon biçiminde taban malzemesi yüzeyine çarpar. Basit olarak bu proses termal buharlaşma ve püskürtme prosesinin karışımıyla elde edilen bir proses tir. Taban malzemesi taşıyıcısı katottur. Anot, bir filament yada rezistans ısıtmalı bir buharlaştırma kaynağıdır (Bot). Taban malzemesine 2-5 kV arasında değişen bir negatif gerilim uygulanır ve böylece filament ile taban malzemesi arasında bir glow discharge oluşturulur. 10^{-2} torr basınçta reaksiyon odası (Chamber) içine iyonizasyonun başlaması ve oluşan iyonizasyonun devam etmesi için, argon veya diğer gazlar gönderilir [26]. İyon bombardımanının ilk aşamasında yüzey temizlenir. Kaplama malzemesi devamlı olarak plazma içerisine

buharlaştırılırken, taban malzemesi üzerine kaplamanın yapılması devam eder. Bu devamlı bombardıman, difüzyonun artırılmasıyla adhezyonu artırır ve çekirdekleşmeyi yükseltir. Kaplamanın uniform olması için gazın dağılımı önemli bir faktördür. Buharlaştırılan atomların çoğu iyonize olur ve maksimum bir enerji ile taban malzemesine doğru gönderilir [19]. Şekil 3.10. 'da basit dc iyon kaplama prosesinde kullanılan ekipmanın taslak olarak resmi gösterilmektedir. Isıtma bu sistemde dirençle yapılmaktadır.



Şekil 3.10. İyon Kaplama Aparatı [19].

İyon kaplamadan önce taban malzemesi püskürtme kaplamasındaki gibi kaplamadan önce püskürtme temizleme ile yüzey kirliliklerini ve kaplamaya engel olan tabakaları yüzeyden uzaklaştırmak için yeterli bir zaman inert gaz iyon bombardımanına maruz kalır. Kaplamanın meydana getirilmesi için, kaplama hızı püskürtme hızını aşması gerekir. Adhezyon açısından, iyon kaplama prosesi aşağıdaki faydaları sağlar.

- 1- Kaplama başlayana kadar yüzey püskürtme ile temizler ve yüzey korunur.
- 2- Verilen yüksek bir yüzey sıcaklığı, taban malzemesi yüzeyine yüksek bir enerji akışı ile difüzyonun artırılmasını sağlar.
- 3- Taban malzemesi yüzeyini ve ara yüzeyin oluşumunu düzenlemek için büyüyen kaplamanın iyon bombardımanı, kaplanmış malzemenin morfolojisinin modifikasyonuna sebep olur ve kaplamanın iç gerilmelerini değiştirir.

İyon demeti iyon kaplama ile yapılan kaplamaların adhezyonu, düşük taban malzemesi sıcaklıklarında bile mükemmel olarak bulunur. Çünkü kaplanacak olan iyonlar, yüksek enerjiye sahiptir. İyon kaplamanın başka bir avantajı bazı durumlarda yüksek fırlatma gücüne ve uniform bir kaplamaya erişilebilmesidir. Bu yüksek fırlatma gücü gaz saçılmalarından elde edilir.

İyon kaplama prosesleri iki kategoride sınıflandırılır. Bunlardan biri; Glow discharge (plazma) iyon plating, düşük vakumda (5×10^{-1} - 10 Pa veya 5×10^{-3} - 10^{-1} torr) gerçekleştirilir. Diğeri; iyon demeti iyon kaplama, yüksek vakumda (10^{-2} - 10^{-5} Pa veya 10^{-4} - 10^{-7} torr) gerçekleştirilir.

Glow discharge iyon kaplama prosesinde; kaplanan malzeme, buharlaştırmaya benzer bir şekilde buharlaştırılır (10^{-1} -10 Pa veya 10^{-3} - 10^1 torr ' luk vakumda). Fakat taban malzemesi üzerine argon gazı ile oluşturulan glow discharge sayesinde gönderilir. Böylece buharlaştırılmış atomlar plazma içinde iyonize olur. Buharın yoğunlaşması, negatif bir gerilime sahip taban malzemesi üzerine buhar kendi kendine veya taşıyıcı gaz ile iyon etkisi altında meydana gelir [19].

İyon - demeti iyon kaplama prosesi ise, 10^{-2} - 10^{-5} Pa (10^{-4} - 10^{-7} torr) 'lık yüksek bir vakum ortamında meydana gelir. Burada iyon bombardıman kaynağı, dış harici bir iyonizasyon tabancası (Gun) kaynağı tarafından sağlanır ve tek veya küme iyon demetlerinden yararlanır. İyon demetleri, kaplama malzemesinin iyonize edilmiş parçacıkları veya gaz iyonları olabilir. Taban malzemesi, iyon bombardımanı ile ısınmaya maruz kalır. Çoğu metaller, alaşımlar ve bileşimler iyon kaplama yapılabilir. İyon kaynağının tipine bağlı olarak iyon kaplama geliştirilir. İyon-demeti kaplama sisteminde

geniş buharlaştırma kaynakları kullanılır. Bunlar; elektrik dirençli ısıtma, rf indüksiyon ile ısıtma, elektron demeti ile ısıtma, hallow katot ile ısıtma ve katodik ark ile ısıtma kaynaklarıdır. Dirençle ısıtma filamentleri, 1500°C' den az bir erime sıcaklığına sahip kaplama malzemeleri için buhar kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Elektron demeti buharlaştırma, 3500°C 'ye kadar erime sıcaklığına sahip olan metalleri veya refrakter malzemeleri kaplamak için kullanılır.

3.3.1 Glow-Discharge İyon Kaplama

Glow-discharge iyon kaplamada, kaplanacak malzeme alışımluş buharlaşmaya benzer olarak buharlaştırılır ve taban malzemesi üzerine bir glow discharge' den geçerek gider. Böylece plazma içerisinde buharlaştırılan atomlar iyonize olur. Buharın yoğunlaşması, bir taşıma gazından meydana getirilen iyonların sayesinde meydana gelir. Taban malzemesi üzerine iyonların çarpması, momentum ve enerjinin transferi ile birleştirilir. Glow-discharge, reaksiyon odası içerisinde $10^{-1} - 10$ Pa' lık ($10^{-3} - 10^{-1}$ torr) basınçta, bir inert gaz (argon) ve yüksek bir negatif gerilimli (2-5 kV) taban malzemesi ön gerilimi ile meydana getirilir [27]. Discharge gerilimi, mümkün olduğu kadar yüksek tutulur ve bu yüzden iyonize olmuş atomlar taban malzemesine ivmelendirilirler. Taban malzemesi gerilimi, dc ve rf olabilir. Normal olarak dc gerilim iletken yüzeyler için kullanılır ve rf gerilimi de iletken yüzeylerde kullanılabildiği gibi, yalıtkan yüzeylerde zorunlu olarak kullanılır.

İyon kaplama sisteminde değişik reaktif gazlar kullanılmasıyla, alaşımlar veya bileşimler meydana getirilebilir ve bu sistem reaktif iyon kaplama olarak bilinir. Reaktif gaz, plazma içerisine sokulduğu zaman reaktif gaz atomlarının iyonizasyonuna maruz kalırlar. Çoklu kaynaklardan yapılan püskürtme ve buharlaşma, alaşım ve bileşimlerin elde edilmesi için kullanılır. Glow-discharge iyon kaplamada taban malzemesi, yüksek enerjili gaz iyonları tarafından bombardıman edilir. Tablo 3.2. 'de değişik glow-discharge iyon kaplama proseslerinin bazı önemli karakteristikleri gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Glow Discharge İyon Kaplama Proseslerinin Bazı Önemli Karakteristikleri.

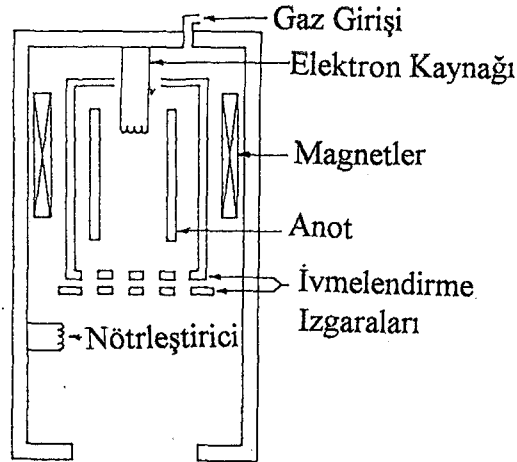
Kaplama Tekniği	Buhar Kaynakları	Kaplama Basıncı Pa (Torr)	Açıklamalar
DC/RF Diyot	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demeti ısıtma	$5 \cdot 10^{-1} - 10$ ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$)	Basittir, geniş bir bölgede uniform bir kalınlık elde edilir ve yüksek kaplama basıncına sahiptir.
Alternatif	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demeti ısıtma	$5 \cdot 10^{-1} - 10$ ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$)	Buhar Kaynağı ve iyonizasyon düzeni ayrı bir şekilde optimize edilebilir. Fakat uniform bir kaplama için taban malzemesinin dönmeye ihtiyacı vardır.
Triode	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demeti ısıtma	$10^{-3} - 10^{-1}$ ($10^{-5} - 10^{-3}$)	Düşük kaplama hızına sahiptir. Fakat sistem daha komplekstir ve geniş yüzeyler üzerine uniform bir kaplama yapılamaz.
Hallow-Katod Discharge	Hallow Katod demeti ile ısıtma	$10^{-2} - 10^{-1}$ ($10^{-4} - 10^{-3}$)	Düşük kaplama basıncı ve yüksek kaplama hızına sahiptir. Fakat sistem daha komplekstir.
Katodik Ark	Katodik Ark ile ısıtma	$10^{-3} - 10^{-1}$ ($10^{-5} - 10^{-3}$)	Düşük kaplama basıncı ve yüksek plazma yoğunluğuna sahiptir. Çok yüksek kaplama hızına ($25 \mu\text{m s}^{-1}$) erişilebilir. Fakat sistem daha komplekstir.

3.3.2 İyon Demeti-İyon Kaplama Prosesleri

İyon demeti iyon kaplama proseslerinde iyon bombardıman kaynağı olarak, dıştan bir iyonizasyon kaynağı (tabancası) kullanılır. Bu iyonizasyon tabancalarında, değişik tek veya grup iyon demetlerinden yararlanır. İyon demetleri, inertgaz iyonları veya kaplama malzemesinin iyonize olmuş parçacıklarıdır. Tipik kaplama malzemesi buhar kaynakları;

buharlaştırma, iyonize edilmiş kaplama malzemesi demetleri ve püskürtmeyi içerir. İyonize edilmiş parçacıkların kullanılması ile alaşımlar veya bileşimler, bilinen reaktif iyon kaplama gibi elde edilebilir. İyon demeti kaplama yüksek vakumda (10^{-5} - 10^{-2} Pa veya 10^{-7} - 10^{-4} torr) gerçekleştirilir. Bu yüzden bu proses bazen, vakum iyon kaplama olarak ta bilinir. Yalıtkan yüzeyleri kaplamak için, nötrleştirilmiş filamentli bir iyon tabancası sistemi kullanılır. İyon enerjisi artırıldığı zaman, (10^3 - 10^4 eV) iyonlar taban malzemesine (substrate) bir kaç atomik tabaka seviyesinde difüze olur.

Değişik iyon kaynak tipleri içinde en yaygın olarak kullanılan, Kaufman kaynağıdır. Kaufman kaynağı; geniş demetli kaynaktır ve ısıtılmış filamentten çıkan elektronlar anoda ivmelendirilir ve argon gibi inertgaz iyonize olur. Tabancanın yanındaki manyetik alan, iyonizasyon ve çarpışmaları artırmak için dairesel yörüngede elektronları saptırır (Şekil 3.11.). İyon demeti, yalıtkan hedefe gönderildiği zaman bu iyon demetinin pozitif yükünü nötr bir element kendi üzerine alarak, yalıtkan malzeme üzerine gönderilir. Çoğu gazların iyon demetleri; Ar, Kr ve Xe gibi inert gazlardan meydana getirir. Reaktif gazlar O_2 , N_2 ve H_2 'dir. Kompleks gazlar; CH_4 , CF_4 ve $B_3N_3H_6$ 'dir. İyonların enerjisi anoda uygulanan voltaj ile elde edilir. İyon demetlerinin yoğunluğu yani iyon akışı, sıcak katotun ısıtma akımınının ayarlanması ile bağımsız bir şekilde kontrol edilir [28].



Şekil 3.11. Düşük Voltaj Kaufman Tip İyon Tabancasının Şeması [28].

İyon demeti iyon- kaplama prosesleri tek veya küme (molekül) iyon demetlerinin kullanılmasına ve kaplama malzemesinin kaynağına göre sınıflandırılırlar. Tek (single) iyon demeti proseslerinde, kaplama malzemesi tek bir iyon demeti ile meydana getirilir ve kaplama için kullanılır (direk iyon kaplama). Küme (molekül) iyon demeti kaplama, kaplama malzemesinin multiatomik moleküllerini içerir.

3.3.3 İyon Kaplama İle yapılan Kaplama Malzemeleri

İyon kaplama prosesleri ile, metalik ve metalik olmayan (polimer içeren) taban malzemeleri (substrate) üzerine, metalik ve metalik olmayan malzemeler kaplanabilir. Aşağıdaki gibi Tribolojik uygulamalar da bu proses yaygın olarak kullanılmaktadır[15].

Metaller : Ag, Au, Pb,, Sn, Sn, Al, CU, Ni, Cr, Co, Ti

Alaşımalar : Cu-Pb, Cu-Ag, Pb-Sn, Al-Zn, Cu-Al-Fe, Co-Cr

Metal Olmayanlar : Grafit, Sert karbon

Oksitler : Al₂, Cr₂O₃, SiO₃, ZrO₂, TiO₂, TaO₂

Karbürler : WC, TiC, Cr-C, SiC, TiCN, VC, NbC

Nitrürler : AlN, Cr-N, TiN, HfN, ZrN, NbN, ToN, WN, (Ti-Zr)N, (Ti, Al)N

Bu kaplamalar, taban malzemesi gerilimi, buharlaştırma kaynağının türü ve iyonizasyon derecesi gibi değişik şartlar altında değişik iyon-kaplama prosesleri ile uygulanır. İyon kaplama, mükemmel uniform kalınlığa ve mükemmel adhezyona sahip olduğu için diğer kaplama tekniklerinden daha çok tercih edilir. İyon kaplama ile yapılan kaplamalar, optik, uzay, elektronik endüstrisinde ve süper aşınma direnci gösterdiği için kesici takımlarda bu yöntem kullanılır.

3.4 Püskürtme (sputtering)

Püskürtme (sputtering), enerjili partiküller ile yüzeyin bombardıman edilmesiyle momentumun değişiminin birleştirilmesinden dolayı, kaplama malzemesini katı yüzeyinden püskürten veya çıkartan bir proses tir. Yüksek enerjili partiküller, yoğun inert gaz veya reaktif gaz yada kaplama malzemesinin parçacıklarının pozitif iyonlarıdır. Bu işlem de inert gaz olarak genellikle argon kullanılır. Püskürtülen malzeme, kaplama

malzeme kaynağından atomik biçimde püskürtülür ve hedef olarak tanımlanır. Taban malzemesi, püskürtülen atomlara engel olacak biçimde hedefin önüne yerleştirilir. Püskürtmede momentumun değişimi, yüzeyin altında yaklaşık 1 nm uzanan bir bölge içerisinde oluşur. Püskürtme prosesleri yüksek enerjili iyonların üretilmesine göre, esas olarak sınıflandırılırlar. Püskürtme sistemi dış bir iyon kaynağından elde edilen iyon demeti ve glow discharge olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Glow-discharge püskürtme prosesinde hedef olarak kaplama malzemesi, 10^{-5} - 10^{-3} Pa (10^{-7} - 10^{-5} torr)'da bir vakum odası içerisine yerleştirilir ve daha sonra bir plazma discharge oluşturmak için inert gaz, vakum altındaki odaya (chamber) gönderilir. Daha sonra, hedefe negatif bir gerilim (0.5-5kV) uygulanır. Bu yüzden hedef, plazmadan gelen pozitif iyonlarla bombardıman edilir. Hedefe bu voltaj ile çarpan iyonlar, ivmelendirilir ve hedef malzemesinden püskürtme ile enjekte olmasına neden olur.

İyon demeti püskürtme prosesinde (ikincil iyon demeti kaplama prosesi), iyon bombardıman kaynağında 10^{-5} - 10^{-2} Pa basınçta hedeften kaplama malzemesini püskürtmek için dış (harici) bir iyonizasyon kaynağı kullanılır.

Glow discharge püskürtmede, bombardıman iyon enerjileri 100-1000 eV arasında değişir ve dıştan gelen iyon demetleri 100 eV-10 keV arasındadır. Bir katının yüzeyindeki atomlar, 2-10 eV arasındaki enerji ile bağlanmışlardır. Püskürtme atomların ortalama enerjileri 10-40 eV arasında değişir. Bazı durumlarda magnetron proseslerinde 100 eV kadar yükseltilebilir. Buharlaştırma proseslerinde, buharlaştırma enerjileri, 0,1-0,3 eV arasındadır. Bu yüzden püskürtme prosesleri, buharlaştırma ve diğer kaplama proseslerine göre yüksek enerji prosesidir. Bazı püskürtme proseslerinde yüksek akım yoğunluğunda hedefin soğutulması önemlidir. Kaplamanın bileşimi, tam olarak kontrol edilebilir. Kaplama malzemesi, kimyasal veya termal proseslerden ziyade, momentumun değişimi ile buhar fazına geçtiği için her hangi bir malzeme kaplama için kullanılabilir. Kaplama hedefi, metallerin vakumda dökülmesiyle ve tozların sıcak preslenmesiyle elde edilebilir. Glow discharge püskürtme teknolojisi, hedef akım yoğunluğu voltajı ve değişen çalışma gaz basıncının dışında bağımsız olarak kontrol edilemez. Bu durum glow discharge püskürtme teknolojisini sınırlar. İyon demeti püskürtmede ise bombardıman

edilen iyonların akımı, yoğunluğu ve kinetik enerjileri bağımsız olarak kontrol edilebilir. İyon demeti kaplamada iyonlar, kaplama odasından (chamber) ayrılabilen dış bir kaynaktan meydana getirilirler. Böylece kaplama prosesi sırasında düşük bir çalışma basıncına (10^{-5} - 10^{-2} Pa) maruz kalır. Kaplama sırasında yüksek vakum; gaz bileşimi ve gaz çarpışma kayıplarının daha küçük olmasından dolayı kaplama malzemesine çarpan püskürtülmüş atomların enerjilerinin daha yüksek olmasını sağlar. Burada kaplama malzemesinin ısınmasını minimize etmek gerekir.

3.4.1. Glow Discharge Püskürtme (Sputtering)

Günümüzde değişik Glow Discharge püskürtme teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler; dc/rf diyot, triode ve magnetron püskürtmedir. Bu proseslerin önemli karakteristikleri Tablo 3.3. 'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Glow Discharge Püskürtme Tekniklerin Önemli karakteristikleri

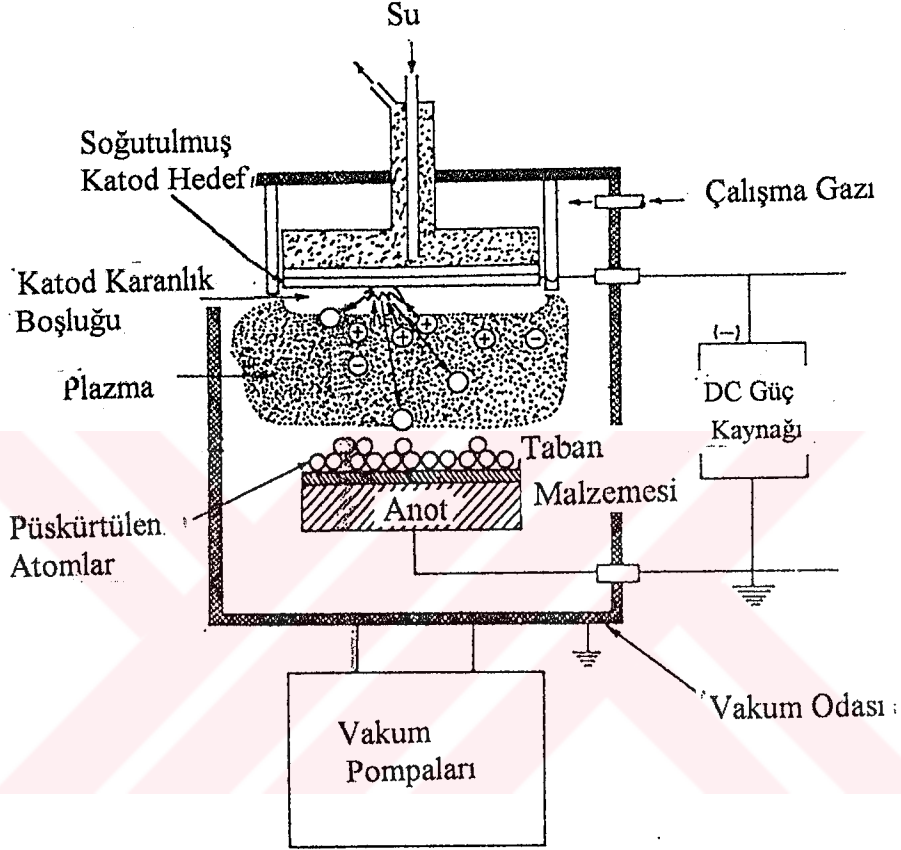
Kaplama Tekniği	Kaplama Basıncı Pa (Torr)	Kaplama Hızı ($\mu\text{m}/\text{dk}$)	Kaplama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Açıklamalar
DC/RF diyot	$5 \cdot 10^{-1} - 10$ ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$)	0,02 - 0,2	100-300	Basit, fabrikasyonu kolay, kalınlık geniş bölgelerde de uniform fakat yüksek kaplama basıncı ve yüksek taban malzemesi sıcaklığı.
Triode	$10^{-3} - 10^{-1}$ ($10^{-5} - 10^{-3}$)	0,05 - 0,5	100 - 150	Düşük kaplama basıncı, yüksek kaplama hızı ve düşük taban sıcaklığına rağmen geniş bölgelerde uniform kaplama meydana getirilemez. Flamentin ömrü kısadır.
Magnetron	$10^{-3} - 10^{-1}$ ($10^{-5} - 10^{-3}$)	0,2 - 2	100 - 150	Düşük kaplama basıncı, çok yüksek kaplama hızı, düşük taban malzemesi sıcaklığı, endüstriyel uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen düzlemsel diyot sistemlerinden daha komplekstir.

Diyot Püskürtme Sistemi

Glow discharge püskürtme proseslerinin en basiti, düzlemsel (planar) diyot sistemidir. Bu sistem Şekil 3.12. 'de gösterildiği gibi 5-10 cm' lik bir boşlukta yerleştirilen 2-30 cm çapında iki düzlemsel elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlardan biri, hedeften (kaplama malzemesi) oluşmaktadır ve genellikle su ile soğutulmaktadır. Diğer elektrot üzerine taban malzemesi yerleştirilmiştir. Monte edilen hedef elektroda (kaplama malzemesi), bir dc güç uygulandığı zaman katot durumunda olur. Katot ve hedef arasına uygulanan gerilim 500 V - 5 kV arasındadır. Hedefe rf güç kaynağı bağlandığı zaman kapasitor kullanılır. Düzlemsel diyot elektrot geometrisinde, yoğun bir plazma discharge elde etmek zordur. Hedef, negatif bir voltajla veya uygun bir rf gücüne bağlanmıştır. Gaz, bir glow discharge oluşumuna sebep olur ve bu glow-discharge' yi devam ettiren bir plazma elde etmek için kullanılır. Reaktif püskürtmede, reaktif gaz bileşik kaplamalar üretmek için gereklidir. Glow discharge başladığı zaman, plazmadaki pozitif iyonlar momentumun transferi ile atomları yerinden çıkarmak için yeterli bir enerji ile hedefe çarparlar. Gaz atomları taban malzemesine gelmeden önce iyonize olur ve hedef (kaplama malzemesi) üzerinden atomları püskürtür. Daha sonra bu püskürtülmüş atomlar, taban malzemesi üzerine kaplama malzemesinin kaplanması biçiminde yoğunlaşırlar. Püskürtme kaplamada glow discharge bölgesi, katotun tamamını örtecek biçimde meydana geliyorsa bu glow discharge' ye abnormal glow discharge adı verilir ve taban malzemesinin daha uniform olarak örtülmesi sağlanır. Katot-taban malzemesi mesafesi, katot karanlık boşluğunun yaklaşık iki katı kadardır.

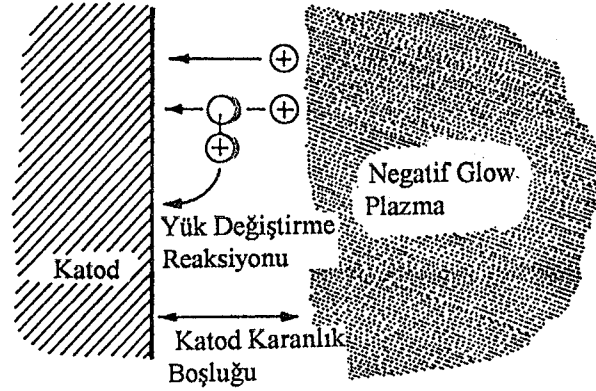
Taban malzemesi ırmal olarak duyarlı ise, genellikle su ile soğutulur. Kaplamadan önce taban malzemesine bir elektrot gibi negatif gerilim (100 - 1000 V) uygulanması ile, iletken kirlilik püskürtme ile ortadan kaldırılır. Böylece çekirdekleşme yerleri yüzeyde meydana getirilir ve ara yüzeyde oluşacak boşluklar minimize edilir. Bu temizlik, iyi bir adhezyon sağlamak için gereklidir. Tipik olarak püskürtme temizleme 5 ile 20 dakikada yapılır. Böylece taban malzemesinden püskürtülen pislikler hedefe geçmez. Püskürtme için gerekli iyonların yoğunluğu, basıncın düşmesiyle hızlı bir şekilde düştüğü için,

konvansiyonel glow discharge diyot tip püskürtme 0,5 - 10 Pa basınçta uygun püskürtme hızları elde edilir [29].



Şekil 3.12 Glow Discharge Düzlemsel Diyot Püskürtmenin Şeması [15].

Anormal glow discharge olarak bilinen düşük basınçlı bir glow discharge, katot ve komşu anot arasında meydana gelir. Tipik düzlemsel diyot kullanma basıncında katod karanlık boşluğunu karşıya geçen iyonların hareketi, gaz atomları ile meydana gelen çarpışmalar ile dağıtılır. Bu tür çarpışmalarda, charge değişimi ihtimali vardır. Çünkü burada inertgaz iyonları atomik gaz içinden geçerler. Hızlı bir iyon, yavaş bir gaz atomundan bir elektron çıkarır. Bu durum şematik olarak Şekil 3.13. 'de gösterilmiştir. Kaplama hızı düzlemsel diyot ta, püskürtülmüş atomların gaz saçılmaları ile azaltılır.



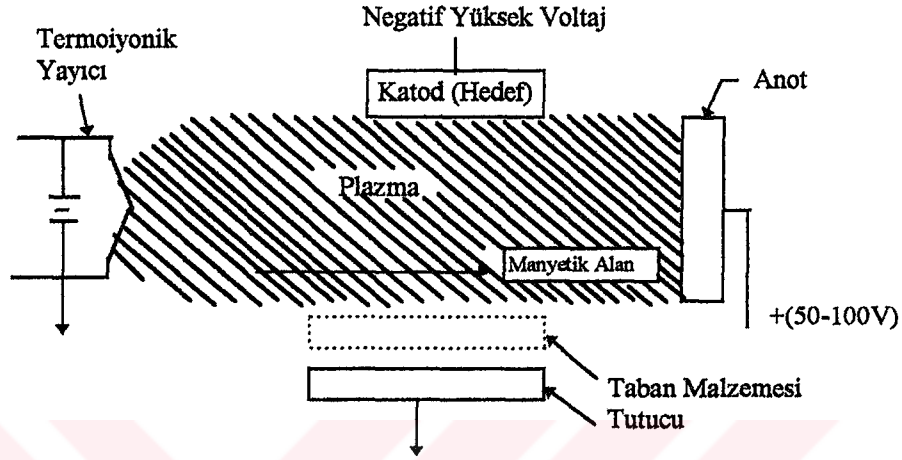
Şekil 3.13. Yük Değişirme Prosesinin Gösterimi

Düzlemsel diyot, düşük kaplama hızı taban malzemesinin ısınması ve küçük kaplama yüzey bölgesi olmasına rağmen, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi kolay olması ve hedeflerin çok değişik malzemelerden üretilebilmesidir. Düzlemsel diyot püskürtmede, geniş bölgeli elektrotlar ile uniform kalınlıklar elde etmek mümkündür.

Triode Püskürtme:

Triode sisteminin kaplama hızı, düzlemsel diyot sistemlerinden daha yüksektir. Diyot püskürtme prosesi ile yapılmış kaplamalar, düşük vakuma sahip olduğu için başlıca bir takım kirlilikler meydana gelebilir. Bu vakum yükseltilemediği için 10^{-2} Pa (10^{-4} torr) basınçta bile, discharge den elde edilen ikincil elektronların miktarı, büyük miktarda azalır ve glow discharge ortadan kaybolur. İyonların ikincil yayılması sayesinde ki yayılmadan başka, diğer elektron kaynaklarının yardımıyla düşük basınçta glow discharge' yi kullanmak mümkündür. Bu duruma, termoiyonik elektron içeren bir yayıcı ile termoiyonik olarak destekli (sıcak katot) glow discharge triode metodu ile erişilebilir. Yani; sıcak filament (sıcak katot) ve Şekil 3.14. 'de gösterildiği gibi dc diyot ta sıcak flamente göre yaklaşık 50-100 V' ta tabi tutulan bir anot vardır. Elektronlar, iyon bombardımanından çok, termoiyonik yayılma ile sıcak filament kaynaktan yayılırlar. Sonuç olarak sıcak katot triodler, 10^{-3} - 10^{-1} Pa veya 10^{-5} - 10^{-3} torr düşük basınçta kullanılabilir. İyon akımları bir kaç amperde olabilir. Plazma içinde iyonların yoğunluğu, elektronları hızlandırmak için kullanılan elektron yayılma akımı veya voltajının değiştirilmesiyle

kontrol edilebilirken, bombardıman edilen iyonların enerjileride, hedefe uygulanan voltaja bağlıdır.



Şekil 3.14. Termoiyonik Destekli Glow Discharge Triode Düzeninin Şeması

Triode püskürtmenin bir dezavantajı, geniş boyuttaki düz hedeflerde uniform kaplama üretilemez. Çünkü iyon yoğunluğu, elektron demeti eksenini boyunca ve sıcak filamentin en yakın uçta en yoğun durumdur. Triodler, düşük basınçlarda bile yüksek kaplama hızlarına ($0,5 \mu\text{m}/\text{dk}$) erişilebilmesine müsaade eder. Triodların kullanımı, kompleks oluşları, ölçüm zorlukları, filament ömrünün kısa olması ve reaktif püskürtme gazının termoiyonik yayılmasının kolayca bozulması ile sınırlanır. Sonuç olarak; Magnetron kaynaklar, yüksek hız püskürtme proseslerinde önemli bir yer tutar [30].

Magnetron Püskürtme

İyonizasyonu başarılı bir şekilde artırmanın bir diğer yolu magnetron dur. Magnetron da, elektronlar elektrik ve manyetik alan ile yakalanır ve devamlı olarak iyonizasyona neden olan son derece uzun bir yörünge boyunca meydana gelirler. İyonizasyonun şiddeti ile, hızlı püskürtme hızı arasında doğrusal bir bağlantı vardır ve kaplama hızı düzlemsel diyotlardan daha geniş bir düzene sahip olduklarından daha yüksektir. Bazı magnetronlar, çok geniş bölgeler üzerinde uniform kaplama sağlamak için geniş bir boyutta hazırlanır. İlave olarak, iyi dizayn edilmiş magnetronlar, elektron ve plazma bombardımanından dolayı taban malzemesinin ısınmasını elimine eder. Böylece magnetronlar bazı döküm

malzemeler veya plastikler gibi ısıya duyarlı taban malzemelerinin kaplanmasında meydana gelen ısı 50-200°C arasındadır. Triode ve magnetron proseslerinde çalışma basıncı yeterli derecede düşüktür. Burada basınç $10^{-3} - 10^{-1}$ Pa ($10^{-5} - 10^{-3}$ torr)' dur. Bu proseslerde püskürtülen atomlar, taban malzemesine geçişte başlangıçtaki kinetik enerjilerinin çoğunu muhafaza ederler. Manyetik olarak desteklenmiş (Magnetron) discharge püskürtme prosesi, diğer metotlara göre daha fazla iyonizasyon sağlar ve böylece kaplama hızının artırılması sağlanmış olur [29].

Magnetron püskürtmede manyetik alanın etkisi, manyetik kuvvet çizgileri etrafında helisel çizilen yörüngeye paralel olarak hareket etmeyen elektronlara sebep olurlar. Helisin yarı çapı, manyetik ağın artması ile azalır. Böylece elektronlar katottan verilen bir mesafede ilerlemek için daha fazla ve devamlı bir iyonizasyona sebep olan daha uzun bir yörüngede hareket ederler. Bu yolla manyetik alan, gaz basıncını artırıyormuş gibi bir etki yapar. Manyetik alanın diğer bir etkisi, glow' un dışında elektronların radyal difüzyonunu engeller. Bu yüzden, iyonizasyon için gerekli olan elektronların kaybı azalır. İyonizasyon yoğunluğu hızlı püskürtme için gereklidir ve 2 µm/dk ya kadar kaplama hızı elde etmek mümkündür.

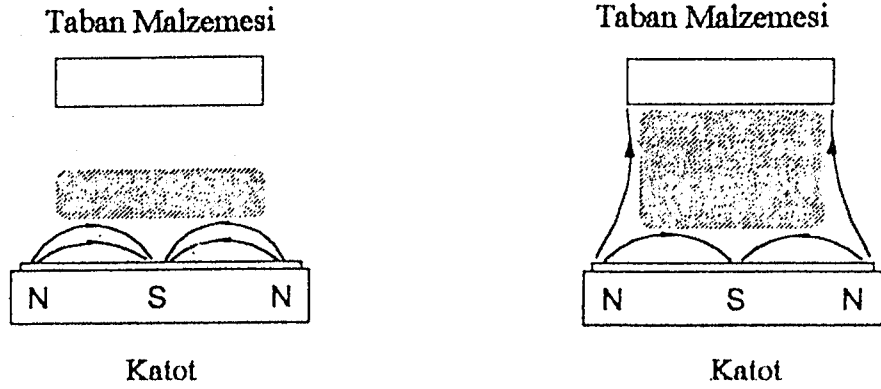
Magnetronlar dc ve rf püskürtme içinde kullanılabilirler. Yüksek kaplama hızlarında (2 µm/dk) ve yüksek akım yoğunluklarında ($10 \mu\text{Acm}^{-2}$) kullanılabilen magnetronlar, düzlem diyotlar ile elde edilenden daha geniş bir büyüklüktedirler. Düzlemsel ve silindirik magnetronlar çok geniş bölgeler üzerinde uniform kaplama elde etmek için üretilebilir. Kullanma basıncı genellikle yeterince düşüktür. Buda püskürtülen atomların, çok az bir kinetik enerji kaybı ile taban malzemesine geçmesini sağlarlar [31].

En yaygın olarak kullanılan magnetron, düzlemsel magnetron dur. Çünkü hedef konstrüksiyonu oldukça basittir. Katot yüzeyine paralel bir manyetik alan, primer elektron hareketini ve o civarda iyonizasyon etkisinin yükselmesini sınırlayabilir. Düzlemsel magnetron sistemi, düzlemsel bir katot ve onun karanlık bir boşluk alanı (dark space) çevresinden oluşan klasik dc veya rf diyot püskürtme düzenidir. Magnetron düzenleri değiştirilebilir. Manyetik alan çizgilerinin, katot yüzeyine paralel olduğu yerdeki bir kapalı yörünge ve bölge ortaktır. Mesela, yörüngeler tek veya çoklu dairesel yada

oval olabilirler. Sürekli magnetler, elektro magnetler veya her ikisinin bileşimi kullanılabilir. Altın ve bakır için 2 μ /dk kadar yüksek bir kaplama hızına, düzlemsel magnetron püskürtme ile erişilebilir. Düzlemsel magnetron un dezavantajı, sadece enine manyetik alan bölgesinde hedefi aşındırır ve V biçiminde erozyon profiline sebep olur. Bu da hedefin ömrünü azaltır. Bu durumların üstesinden gelmek için; hedefin kalınlığının artırılması, salınımlı manyetik alan ve magnetler in mekanik olarak hareketleriyle giderilir.

Düzlemsel magnetronlar da; E (elektrik akış yoğunluğu) ve B (manyetik yoğunluk) hareketi çarpımı ile plazmada oluşan distorsiyon, silindirik katotların kullanılması ile giderilebilir. Elektronlar silindirik katot çevresinde bir plazma örtüsü içerisinde tekrar yakalanır ve katot düzgün olarak aşınır. Silindirik sütun magnetron ve silindirik oyuk magnetron olarak iki tipi vardır. Bunların verimleri kayıplardan dolayı sınırlıdır. Bu kayıplar, katot üzerinde uniform bir plazma yoğunluğu oluşumu ile elde edilen uygun elektron yansıtan yüzeyler kullanılarak veya manyetik alanın tam olarak şekillendirilmesi ile giderilebilir. Düzlem ve silindirik magnetronlar, geniş boyutlarda ölçümlendirilebilir. Silindirik magnetron, çoğu taban malzemelerinin toplu işlemi için uygun bir geometri sağlar. Uzun düzlem magnetronlar, düz geniş taban malzemelerinin kaplanması için kullanılır.

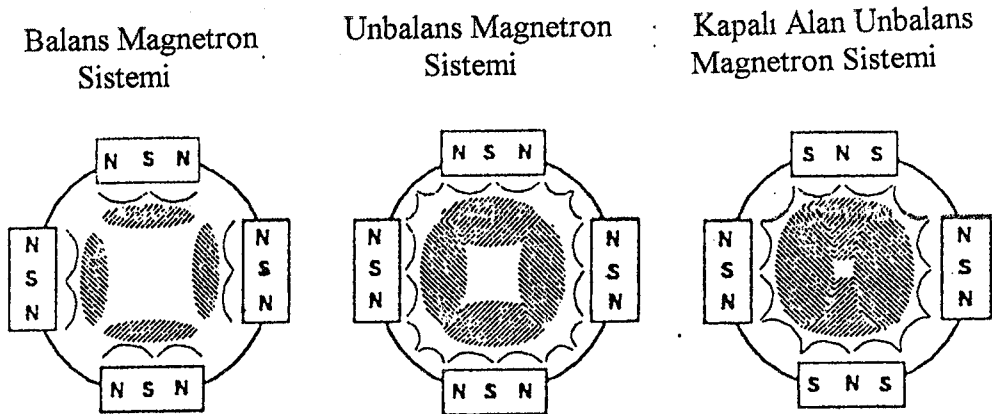
Magnetron püskürtme, diğer püskürtme proseslerinden farklıdır. Çünkü; plazmanın çoğu, güçlü manyetik alanlar kullanılarak hedef yüzeyine yakın bir yere yerleştirilir. Konvansiyonel esaslı magnetron püskürtme proseslerinin başlıca problemi, taban malzemesi üzerine gelen iyon akımının yoğunluğunun düşük olmasıdır. Yüksek kalitede uygun kaplamalar elde etmek için iyon akımlarının artırılması gerekir. Bu problemin üstesinden gelmek için, unbalans manyetik alanlı magnetronlar kullanılır. Böylece hedef ve taban malzemesi arasındaki plazmanın taban malzemesine doğru akmasına müsaade eder. Şekil 3.15.a-b 'de konvansiyonel magnetron ve unbalans magnetron püskürtme sistemlerinin şematik resimleri gösterilmektedir [32].



Şekil 3.15. a) Konvansiyonel Magnetron

b) Unbalans Magnetron [32].

Konvansiyonel magnetron püskürtme sisteminde; discharge nin çoğu katot (hedef) yüzeyine hapsedilir. Unbalans magnetron püskürtme sistemi; hedeften taban malzemesine doğru manyetik alan çizgilerinin bir sonucu olarak, püskürtme ile meydana getirilen ikincil elektronların bir kısmının gitmesine müsaade eder. Plazmanın devam etmesi için bu elektronlar, iyonlar ile beraber hareket eder. Unbalans magnetron sistemi düzenlenen yeni teknikler ile geliştirilmiştir. Şekil 3.16. 'de görüldüğü gibi bir birine komşu magnetronlar arasında kaplama odası içerisinde kapalı bir manyetik trap elde etmek için, magnetronların manyetik düzeni değiştirilmiştir. Bu işlem magnetronlar arasında kutupların değiştirilmesiyle sağlanır. Böylece magnetronlar arasında manyetik alan birleştirilmiş olur[33].



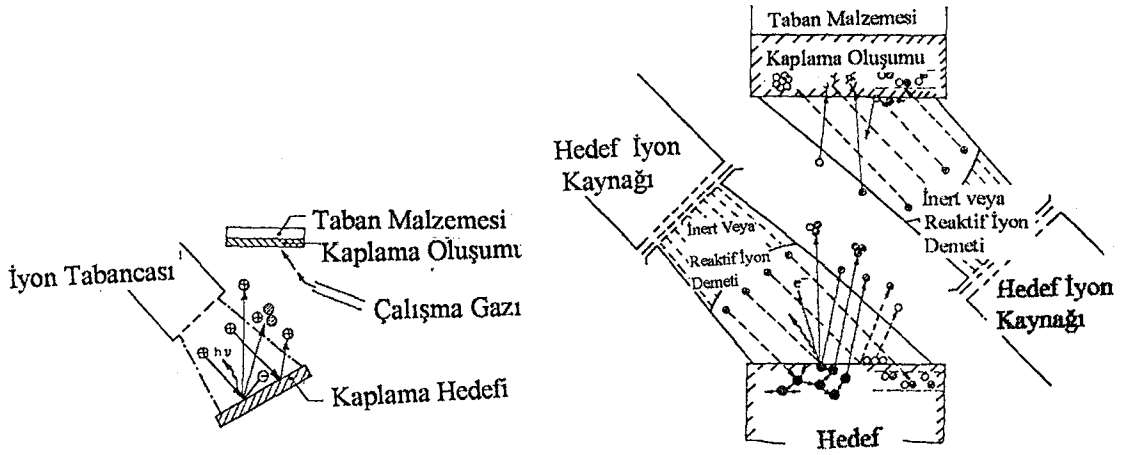
Şekil 3.16. Değişik Magnetron Sistemleri [33]

Kapalı alan anbalans magnetron sisteminde (CFUBMS); taban malzemesinin dönmesi ve magnetron hedefler ile numunenin etrafında uniform bir kaplama sağlar. Anbalans magnetronların kullanımı geniş ve kompleks numunelerin kaplanması, yoğun kaliteli kaplamaların yapılmasını, uniform kalınlık ve iyi adhezyonun elde edilmesini sağlar. Bu sistem ile metal ve alaşım nitritler, karbürler ve oksitlerin kaplanmasını kolayca sağlar. Anbalans magnetron püskürtmede çoklu kaynak kullanılarak çok katlı kaplamalar elde etmek mümkündür [33].

3.4.2 İyon Demeti Püskürtme

İyon demeti püskürtme (ikincil iyon demeti kaplama olarak adlandırılan) prosesinde, iyon bombardıman kaynağı bir hedeften kaplama malzemesini püskürtmek için, bir dış iyonizasyon kaynağı (tabancası) kullanılır. İyon üretmek için kullanılan iyon kaynakları, Kaufman ve Duaplasmatron tipleridir. İyon demetleri, inert gaz iyonları veya kaplama malzemesinin iyonize olmuş türleri olabilir. İyon demetlerinin enerjisi, 100 eV ile 10 keV arasında değişir. İyon demeti püskürtme prosesleri; tek demet veya çift demetten yararlanılarak sınıflandırılırlar. Elde edilen kaplamalar çok sert ve mükemmel bir adhezyona sahiptir. Düşük basınçta (10^{-5} - 10^{-2} Pa) uygulanan iyon demeti püskürtme kaplamalar çok saftır [34].

Tek iyon demeti püskürtmede, reaktif gazın veya inert gazın iyon demeti kaplama malzemesini püskürtmek için kullanılır. 100 eV ve 10 keV arasında değişen enerjilerde tek iyon demeti kullanılır.(Şekil 3.17.a) Kaplama hızı iyon enerjileri ile kontrol edilir. Reaktif iyon demeti kaplama, reaktif bileşenleri kaplamak için kullanılır [35].



Şekil 3.17. a) Tek İyon Demeti

b) Çift İyon Demeti Püskürtme [34].

Çift iyon demeti püskürtmede, taban malzemesi yüzeyi ikincil elektronlar ile bombardımanı sonucunda oluşan veya enerjili iyonlar ile büyüyen tabakadan oluşan, bir iyon demeti püskürtme prosesidir (Şekil 3.17.b). Çift iyon demeti püskürtme, iyon demeti püskürtmenin bir varyasyonudur. Çift iyon demet kaplamada, iki iyon kaynağı kullanılır. Birinci kaynak (tabanca) hedefe direkt olarak yönlendirilir burada püskürtülmüş parçacıkların akışı meydana getirilir ve taban malzemesi (substrate) üzerine yönlendirilir. İkinci kaynak (tabanca), enerjili iyonlar ile taban malzemesini bombalayan bir iyon meydana getirir. İnerz gaz iyonları (Ar veya Kr) kullanılırsa, çarpan parçacıklar enerji ve momentumun transferi ile bölgesel aktivasyona sebep olacaktır. Taban malzemesinin direkt iyon bombardımanı ile, iyi mekanik özelliklere ve iyon demeti iyon kaplama proseslerine benzer adhezyona erişilir. Çift iyon demeti metodu kullanılarak metaller, alaşımlar, polimerler, oksitler ve nitrürler kaplanabilir.

3.4.3 Püskürtme İle Yapılan Kaplama Malzemeleri

Püskürtme; metaller, alaşımlar, metal olmayan bileşikler, intermetalik bileşikler, refraktor bileşikler ve bunların bileşiklerini kaplamak için uygulanan çok yönlü tekniklerden biridir [15]. Tribolojik uygulamalarla ilgili olan tipik uygulamalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir

Metaller = Al, Cu, Zn, Au, Ni, Cr, W, Mo, Ti, ostenit çelik

Alaşımlar = Ag-Cu, Pb-Sn, Al-Zn, Cr-Ni

Metal Olmayanlar = Grafit, MoS₂, WS₂, PTFE, Polymide

Refraktor Oksitler = Al₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅,
PbO, ZnO, SnO₂

Refraktor Karbürler = TiC, ZrC, HfC, NbC, Ta₂C, VC, Mo₂C, B₄C, SiC, WC,
W₂C, Cr₃C₂, TiC-Ni, TiC-ZrC, ZrC-HfC

Refraktor Nitrürler = TiN, Ti₂N, ZrN, HfN, MoN, Si₃N₄, Cr-N, AlN, TiN-ZrN,
TiN-AlN, TiN-AlN-ZrN

Refraktor Borlar = TiB₂, ZrB₂, HfB₂, CrB₂, Mo₂B₅

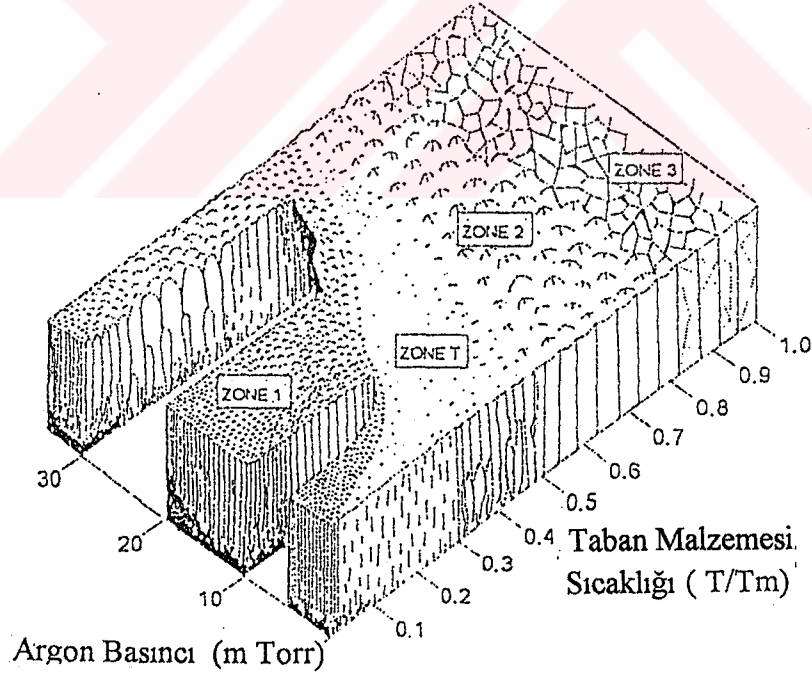
Refraktor Silisyumlar = MoSi₂, WSi₂, Cr₃Si₂

Sözü edilen kaplamalar değişik püskürtme teknikleri ile meydana getirilir ve refraktor bileşiklerin çoğu reaktif püskürtme ile meydana getirilir. Püskürtme teknikleri; elektronik endüstrisinde, ayrıca sertlik ve korozyona karşı dirençli kaplamaların üretiminde, dekoratif ve tribolojik uygulamalar için kullanılır. TiN, TiAlN ve TiAlVN vb. kaplamalar yüksek hız takım çelikleri üzerine kaplanarak korozyon ve aşınmaya karşı koruma amaçlı olarak kullanılırlar.

3.4.4 Glow Discharge Püskürtme Kaplamaların Mikro Yapısı

Püskürtme prosesi ile, kaplama sırasında bir atom üç işleme maruz kalır. Birincisi; gelen atomlar kinetik enerjileriyle taban malzemesine transfer olur ve serbest olarak bağlanmış atomlar (adatomlar) meydana gelir. İkincisinde; serbest olarak bağlanmış atomlar yüzey üzerine difüze olur ve geri püskürtme veya buharlaştırma ile yüzeyden püskürtülen atomlar düşük enerji durumlarında yakalanana kadar yüzeyde kafes ve diğer atomlar ile etkileşir. Son olarak birleşmiş atomlar, difüzyon prosesleri ile kafes içinde yeniden

düzenlenir. Belli bir durumda büyüyen kaplamanın mikroyapısı, yakalanma durumuna erişmeden önce yüzey üzerinde adatomların hareketi ile kinetik enerjileri tarafından elde edilir. Şekil 3.18. , magnetron püskürtme ile yapılmış kaplamanın yapısının, T/T_m ve argon gaz basıncına göre değişimini göstermektedir. Bu yapıda oluşan birinci bölge, adatom difizyonunun yetersiz olduğu zaman ortaya çıkar ve konik kristaller meydana gelir. Yükseltilmiş gaz basıncı, tane sınırlarının daha boşluklu olmasına neden olur. Tane boyutu, T/T_m oranı ile artar. İkinci bölgede yapı, yoğun kolon şeklindeki tanelerden meydana gelir. Dislokasyonlar tane sınırlarındadır ve tane boyutu T/T_m oranı ile artar. Üçüncü bölgede ise, T/T_m oranı 0.5 ' den büyük olması durumunda eş eksenli, kolonlu ve yeniden kristalize olmuş tanelerin meydana geldiği görülmüştür. T bölgesi ise birinci ve ikinci bölge arasındaki geçiş bölgesidir. Püskürtme tekniği ile genellikle kolonlu bir tane yapısı elde edilir [15],[36].



Şekil 3.18 Magnetron püskürtme ile yapılan kaplamaların mikroyapısının, T/T_m oranı ve argon gaz basıncına göre değişiminin şematik gösterimi. (T =Taban malzemesi sıcaklığı, T_m =Kaplama malzemesinin erime sıcaklığı) [36].

Yapılan kaplamalar, kalıntı gerilmeler içerir. Taban malzemesi ve kaplama malzemesinin ısı genleşme katsayısının farkından dolayı termal gerilmeler oluşmakta ve ayrıca yüksek enerjili atomlar ile iyonların çarpışması sonucunda, atomik olarak çekirdeklenmesi ile yapısal hasara sebep olan iç gerilmeler meydana gelmektedir. Kaplama içindeki toplam gerilme, bu termal ve iç gerilmelerden oluşmaktadır. Düşük erime noktasına sahip malzemeler için, T/T_m ' in yeterince yüksek değeri istenir. Bu yüzden bu malzemelerde termal gerilme büyük önem taşır. Yüksek erime noktasına sahip malzemeler, T/T_m yeterince düşük ($< 0,25$) değerlerinde kaplama yapılır. Burada iç gerilmeler termal gerilmeleri önler [37].

Çoğu kaplama malzemelerin basma dayanımı çekme dayanımından daha yüksek olduğu için bası durumundaki bir gerilme istenir. Kaplamanın kalınlığının artması ile iç gerilmelerin dağılımı arttığı için istenmeyen erken kırılmalara sebep olur. Diğer yandan püskürtme ile yapılmış metal filimlerde, bası gerilmeleri meydana gelir [38].

Püskürtülmüş kaplamaların özellikleri, kaplama malzemeleri, proses parametreleri, dc veya rf diyot, triode, magnetron veya iyon demeti gibi püskürtme çeşitleri ile epey derecede etkilenir. Püskürtme parametreleri, uygun bağ ve istenilen mekanik özellikler ile düz ve yoğun bir kaplama elde etmek için, her bir kaplama işlemi için optimize edilir. Proses parametrelerini internal ve external parametreler olarak özetleyebiliriz. Internal parametreler; taban malzemesi sıcaklığı, kaplama basıncı, hedefe ve taban malzemesine uygulanan güç miktarıdır. External parametreler ise; kullanılan reaktif gazın saflığı, hedef-taban malzemesi mesafesi, , taban malzemesi iç gerilimi, taban malzemesi biçimi ve topografyası, taban malzemesi sertliği ve kaplama kalınlığıdır [39].

4.TABAN MALZEMESİ VE SERAMİK KAPLAMALARIN SEÇİMİ

Mühendislik malzemelerinin seçiminde genel prensip olarak, bütün kullanma şartları göz önüne alınarak yapılır. Çoğu malzemeler, tribolojik ve mekanik özellikler için kullanılabilir. Malzemeler, talaşsız veya talaşlı üretim yöntemleri ile üretilbilirler. Ancak bu üretim metotlarında mekanik ve tribolojik özellikler istenilen seviyede çok iyi olmayabilir. Alternatif bir yol olarak çoğu malzemelere, gerekli tribolojik ve mekanik özellikler kazandırmak için kaplama veya yüzey işlemleri uygulanır. Malzemelere kaplama işlemi yapılarak kazandırılması gereken özellikleri, kaplama malzemesi, taban malzemesi ve kaplama prosesi büyük oranda etkiler.

4.1 Taban Malzemesinin Seçimi

Bir malzemenin çalışma ortamına bağlı olarak, korozyon davranışı, çevre sıcaklığı ve aşınması o malzemenin ömrünü ve verimini önemli derecede etkiler. Bu nedenle kullanma karakteristiklerini geliştirmek için, değişik yüzey kaplama prosesleriyle uygun malzemeler üzerine kaplama işlemi yapılır. Kaplamalar ve yüzey işlemleri, tribolojik bileşenlerin ömrünü ve verimini artırmak için kullanılır. Kaplama işlemlerinde taban malzemesi olarak kullanma amacına bağlı olarak takım çelikleri seçilebilir. Bu çelikler aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- a) Tokluk
- b) Yüksek sıcaklıklarda sertliğini koruyabilmesi
- c) Yüksek kesme hızlarında özelliklerini kaybetmemesi
- d) İnce kesme ucu sağlaması
- e) Pürüzlü yüzey şartları altında kullanılabilmesi

Takım çelikleri bu özelliklerinden dolayı takımlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Takım çelikleri karbonlu ve birçok alaşımlı çeliklerden farklıdır [40]. AISI' ye göre takım çeliklerinin bir sınıflandırılması Tablo 4.1. 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. AISI Takım Çeliklerinin Çeşitleri [26].

Türü	Sembolü	Açıklamalar
Suda Sertleşen Takım Çelikleri	W	Karbon önemli alaşım elementidir
Soğuk İş Takım Çelikleri	O	Yağda sertleşir
	A	Orta alaşım, suda sertleşir
	D	Yüksek karbon, yüksek krom içerir
Şok Dirençli Takım Çeliği	S	Orta karbon, yüksek tokluk
	P	Düşük karbon, iyi fabrikasyon
Sıcak İş Takım Çelikleri	H1-H19	Krom tip
	H20-H39	Tungsten tip
	H40-H59	Molibden tip
Yüksek Hız Takım Çelikleri	M	Molibden tip
	T	Tungsten tip
	L	Düşük alaşım tip

Takım çeliklerinden W serisi, Suda Sertleşen (W) karbonlu çeliklerdir. Bu tip takım çeliklerin hepsinin sertleşebilirliği düşüktür ve sert bir yapıya erişmek için suda sertleştirilmesi gerekir. Bu takım çelikleri ucuz olup, ağır araba gövde panel kalıplarında sıkça kullanılırlar. Bu çelikler yüzeysel sertleşirler. Soğuk iş takım çelikleri ise orta alaşım (A) havada sertleşen çelikler, yüksek karbon ve yüksek kromlu (D) çelikler ve yağda sertleşen (O) çeliklerdir. İsimleri yukarıdaki gibi O, D ve A şeklinde ifade edilirler. Bu çelikler oda sıcaklıklarında veya 370 °C' den daha düşük sıcaklıklarda, malzemeleri biçimlendirmek için iş takımlarında kullanılırlar. Şok dirençli takım çelikleri (S), % 0,5 karbon içerir. Bu çelikler, keski ve perçin çekici gibi takımlar için geliştirilmiştir. Önemli şok dirençli takım çeliği silikonlu S2' dir. Tungsten, aşınma direncini artırmak için S1 takım çeliklerine ilave edilir. Kalıp takım çelikler (P), plastik enjeksiyon kalıp boşlukları ve kalıp yapımında kullanmak için geliştirilmiştir. Bu çelikler P harfi yanında bir rakam ile gösterilir. Çok büyük rakamlar, düşük karbon içerir ve direk olarak sertleştirilemezler. Düşük karbon miktarlarına sahip bu tür çelikler genellikle karburize edilir. Bu çeliklerin değişik karbon miktarlarındaki sertleşebilirliği ve özellikleri farklıdır. Sıcak iş takım çelikleri(H), ekstrüzyon zımbası ve soğuk şekil değiştirme ile üretimde bulunan takımlar için geliştirilmiştir. Şok dirençli takım çelikleri gibi bu çelikler, orta karbon içerir ve

önemli alaşım elementi olarak krom kullanılır. Bu çeliklerden H11 ve H13 tipleri yaygın olarak kullanılırlar.

Yüksek hız çeliklerinin çeşitleri Tablo 4.2 'de listelenmiştir. Bu çelikler, yaklaşık %0,75-1,5 karbon içerir. Bu çeliklerin T ve M serisi olarak iki çeşidi vardır. T serisinin önemli alaşım elementi Tungstendir. M serisinde alaşım elementi olarak, Molibden kullanılır. Bu çelikler, kesme takımları için kullanıldıklarında 540 °C' ye kadar yumuşamaya karşı dirençlerini korurlar ve çok iyi aşınma direncine sahiptirler. Çalışma sertliği 63-67 HRC' dir. Diğer takım çeliklerinden daha serttir.

Tablo 4.2. Yüksek Hız Takım Çeliklerinin Bileşimi

Tip	Nominal Bileşim (% T)					
	C	W	Mo	Cr	V	Co
M1	0,85	1,50	8,50	4,00	1,00	---
M2	1,00	6,00	5,00	4,00	2,00	---
M3-1	1,05	6,00	5,00	4,00	2,40	---
M3-2	1,20	6,00	5,00	4,00	3,00	---
M4	1,30	5,50	4,50	4,00	4,00	---
M7	1,00	1,75	8,75	4,00	2,00	---
M42	1,10	1,50	9,50	3,75	1,15	8,00
T1	0,75	18,00	---	4,00	1,00	---
T15	1,50	12,00	---	4,00	5,00	5,00

. M gurubu takım çeliğinin ve T gurubu takım çeliğinin mekanik özellikleri benzer olarak kabul edilir. Fakat M serisi çeliklerin tokluğu, T serisinden daha büyüktür. M gurubu, kaplamalarda mühendislik uygulamaları için yaygın olarak kullanılırlar. Yüksek hız çeliğinin önemli alaşım elementleri ; Ni, Mo, Co, W, V, Cr ve C' den oluşmaktadır ve bu elementler kaplama proseslerinde önemli rol oynarlar. Taban malzemesinin alaşım elementlerinin miktarı ile kaplamanın mekanik-tribolojik davranışı arasında direk bir ilişki vardır. Bu alaşım elementleri, taban malzemesi ve kaplama malzemesi arasında adhezyonun elde edilmesinde son derece önemlidir. Çünkü bu elementler yapı içinde karbonla birleşerek karbür oluşturur. Oluşan bu karbürlerde adhezyonu artırır. Genellikle

yüksek hız çeliklerinin su verilerek sertleştirilmiş yapısında, % 60-75 tetragonal martenzit, % 20-30 kalıntı ostenit ve % 5-15 çözülmemiş karbürler vardır. Yüksek hız çelikleri, ısıtılardan sonra bir kaç karbür içerir. Bu karbürler, vanadyum karbür (VC) ve molibden karbür (MC)'dir [15].

M gurubunun , M2 tipi, 700 °C' nin üzerinde ısıtıldığı zaman yumuşama meyli gösterirler. Bu sıcaklık üzerinde bileşenlerin distorsiyona uğraması söz konusudur. PVD ve CVD tekniği ile M2 çeliği kaplandığı zaman, çelik ısıtılma maruz kalır. M2 çeliği 1190 - 1230 °C' de ostenit dönüşümü tamamlar [32]. PVD ile kaplama sırasında erişilebilen sıcaklık 500°C iken, CVD prosesinde bu sıcaklık daha yüksek olabilmektedir. Bu nedenle CVD prosesi, yüksek hız çeliklerini kaplamak için daha az bir cazibeye sahiptir. PVD prosesinin ortaya çıkışı, taban malzemesinin CVD' ye göre daha az bir sıcaklığa (<500°C) sahip olmasından dolayı, taban malzemesinin yumuşaması ve distorsiyona uğraması söz konusu olmayacağından yüksek hız çeliklerine kaplama imkanı verir. PVD proses sıcaklıklarında Öte yandan M2 çelikler içinde karbürlerin bulunması seramik filmlerin ilk çekirdeklenmesinde önemli rol oynar. Çünkü karbürler ve seramik filmlerin kafes parametreleri birbirlerine çok benzediğinden, karbürler üzerinde seramik filmlerin büyümesine neden olur. M2 çelikleri içindeki karbür miktarı kaplama ve taban malzemesi arasındaki adhezyonu iyi yönde etkilemesi, bu çeliklerin tokluklarının yüksek olması, Titanyumun geçiş elementleri ile iyi afiniteye sahip olması nedeniyle bu çelikler, seramik film kaplamalar için önemli bir uygulama alanına sahiptir. Bu yüzden bu çalışmada taban malzemesi (substrate) olarak M2 çeliği seçildi [33].

4.2 Seramik Kaplamaların Seçimi

Seramik kaplamalar, düşük aşınma, ağır yük ve yüksek hız verimlerinde herhangi bir azalma olmaksızın yüksek sıcaklık periyotlarında kullanılabilirler. Seramik kaplamalar; korozyon ve aşınma direncine karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Seramikleri metalik, metalik olmayan(iyonik) ve metalik olmayan(kovalent) oksit bulunmayan seramikler olmak üzere üçe ayırabiliriz. Metalik olanlar; karbürler, nitrürler, borürler, silikatlar ve katı çözeltilerdir. Metalik olmayan (iyonik) oksitler; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 ,

SiO_2 , BeO , MgO , vb. dir. Metalik olmayan (kovalent) oksit bulunmayan seramikler ise B_4C , SiC , BN , Si_3N_4 , AlN , elmas, vb. dir.

Karbürler, nitrürler, oksitler ve borürler gibi seramik malzemeler, birbirine göre izafi hareket eden yüzeyleri adhezyon, abrazyon aşınmaya ve korozyona karşı korumak için geliştirilmiştir. Tipik sert kaplamalar; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiC , WC , Cr_3C_2 , HfC , SiC , TiN , HfN , CBN , TiB_2 , MoSi_2 ' dir. Bazı nitrür kaplamalara örnek olarak; TiN , HfN , ZrN verilebilir. Bunlara ilave olarak günümüzde yaygın olarak kullanılan polinitrür kaplamalar, çoğu mühendislik uygulamaları için kullanılmaktadır. Belli başlı polinitrür kaplamalar; $(\text{TiAl})\text{N}$, $(\text{TiAlV})\text{N}$, $(\text{TiCr})\text{N}$, $(\text{TiZr})\text{N}$, $(\text{TiW})\text{N}$, $(\text{CrZr})\text{N}$ ' dir. Nitrür kaplamalar, Azot miktarına ve proses parametrelerine bağlı olarak altın renginde üretilir ve aşınma direncine karşı kullanılmasına ilave olarak dekoratif amaçlar içinde kullanılmaktadırlar. Bu seramik kaplamaların özellikleri; bileşim, alaşım elementi ve kaplama şartları ile değişir. Sertlik, süneklik, elastik modülü, gözeneklilik ve taban malzemesi ve kaplamanın ara adhezyonu gibi kaplamanın özellikleri, düşük sürtünme ve aşınma verimi için önemlidir.

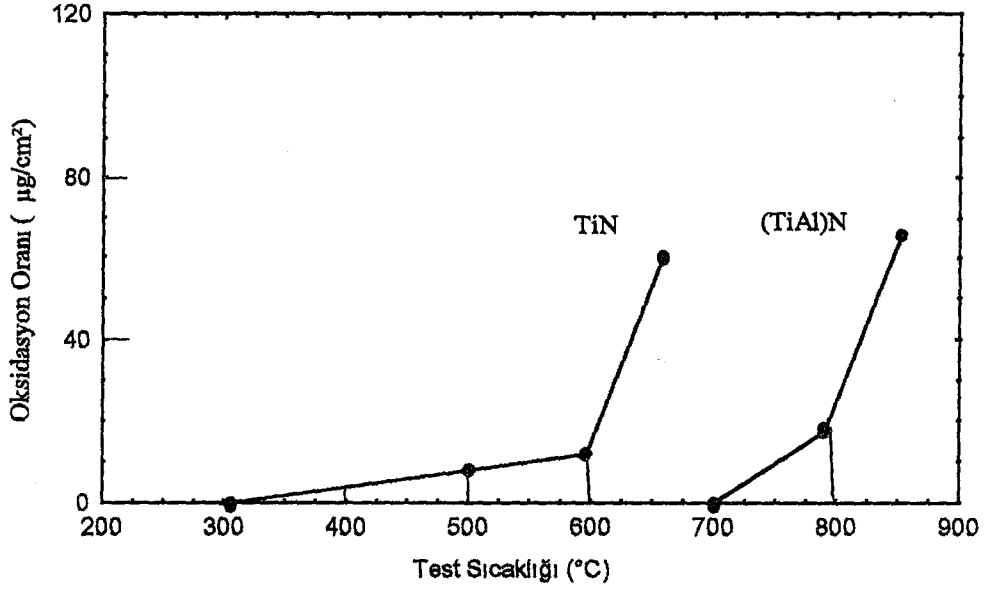
Oksit kaplamalar, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 gibi birkaç seramik kaplama, yüksek sertlik (750-2100 HV), yüksek erime noktası, korozyon ve aşınma dirençli uygulamalar için uygun olan kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptirler. Bu kaplamalar; metaller, seramikler ve cermetler (WC-Co) gibi taban malzemelerine uygulanır [15].

Karbür kaplamalar; genellikle bilinen en sert kaplamalardan biri olan B_4C çok yüksek sertliğe sahiptirler. B_4C , SiC , TiC , ZrC , HfC , Cr_3C_2 , WC , VC , NbC ve TaC gibi birkaç karbür, demir dışı metaller ve sementit karbürler üzerine ömürlerini artırmak için kaplanır. Karbür kaplamalar plazma, sprey detanasyon tabancası, aktifleştirilmiş reaktif buharlaşma iyon kaplama, püskürtme ve CVD ile meydana getirilebilirler.

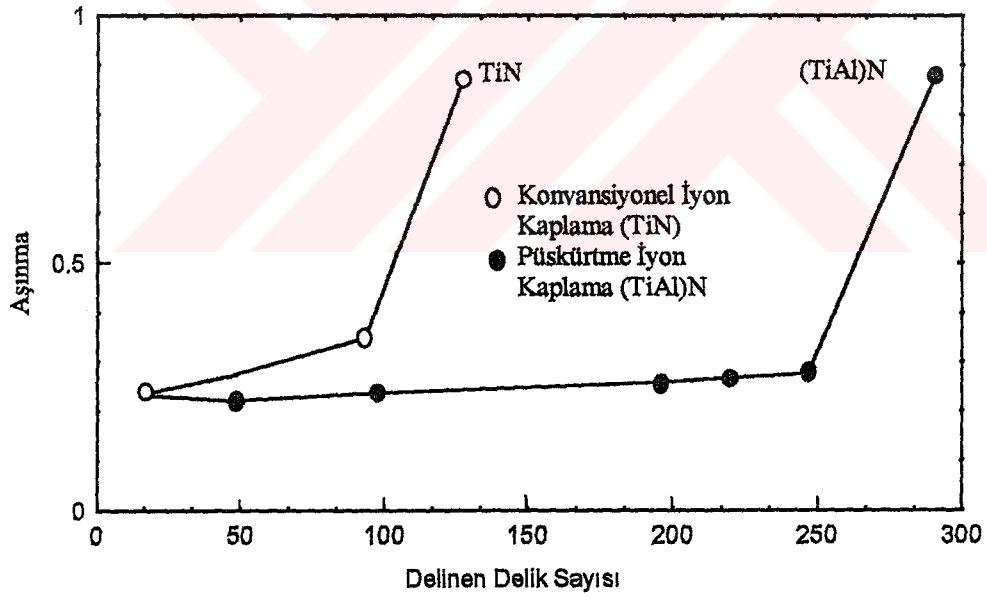
Nitrür kaplamalar, aşınmaya karşı yüksek direnç gösterdiği, takım ömrünü iyileştirdiği ve yüksek sıcaklıklarda özelliklerini koruyabildiği için tercih edilirler. Kübik bor nitrür (c-BN), Si_3N_4 , TiN , ZrN ve HfN gibi geçiş element nitrürlerinin artırılmış sertliği, aşınma dirençli kaplamaları daha popüler yapmıştır. Bu kaplamalar; kararlı, sert ve yüksek erime

noktasına sahiptirler. TiN ve onun alaşımı seramikler (TiN, TiCN, (TiZr)N, (TiAlV)N, (TiCr)N vb.) yüzey mühendisliği uygulamalarında büyük önem taşırlar. Yükselen sıcaklıklarda HfN sertliği, TiC veya TiN' in sertliğinden daha yüksek olduğu için bu kaplama çok yüksek hızlarda kullanmak için, dizayn edilen kesme takımlarında kullanılarak, yüksek çalışma sıcaklıklarında çalışması sağlanır. Kübik bor nitrür (c-BN), elmastan sonra en sert malzeme olarak bilinir. Bor, alüminyum ve silikon nitrürler in teorik yoğunlukları en düşüktür. Geçiş elementli nitrürlerin termal iletkenliği, sıcaklık ile artar. Tantalum ve hafniyum nitrürler in, teorik yoğunlukları en yüksektir. Ti, Zr, Hf ve Ta nitrürler in oksidasyon direnci ortalama aynı seviyededir. Cr, V ve Nb nitrürler in oksidasyon direnci kısmen düşüktür [1]. HfN kaplamaların sertlik, adhezyon ve diğer benzeri özellikler azot miktarı ile etkilenir. ZrN kaplamalarda sert kaplamalardır ve ZrN kaplamaların sertliği, TiN kaplamaların sertliğinden daha yüksektir. Fakat HfN' den düşüktür. ZrN kaplamalarda, altın parlaklığındadır. Titanyum nitrür kaplamalar, sert kaplama sınıfındadır. TiN kimyasal olarak kararlıdır, güçlü asitler ile korozyona karşı yüksek direnç gösterir ve düşük sürtünme, düşük aşınma gösterir. Bu yüzden TiN kaplamalar, kesme takımlarında, değişik yataklarda ve diğer kaymalı yataklarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Ti, Zr, V ve Al elementleri ile ikili, üçlü, dörtlü olarak nitrürler meydana getirilerek elde edilen kaplamalar polinitrür kaplamalardır. Reaktif püskürtme, püskürtme iyon kaplama ve katodik ark buharlaşma ve ayrıca yeni gelişmiş unbalans magnetron püskürtme gibi PVD prosesleri; (TiAl)N, (TiZr)N, (TiHf)N, (TiAlV)N ve (TiAlZr)N gibi polinitrür kaplamaların üretilmesinde kullanılır. TiN'e alüminyumun ilave edilmesiyle, TiN kaplamaların aşınma karakteristikleri ve oksidasyon karakteristikleri önemli derecede iyileştirilir. Şekil 4.1' de TiN ile (TiAl)N'ün oksidasyon oranı ve sıcaklığın değişimi ile delinen delik sayısı ve aşınmanın değişimi gösterilmiştir[15]. Polinitrür kaplamaların ve değişik kaplamaların sertlik değerleri Tablo 4.3.'de özetlenmiştir. Polinitrür kaplamaların renkleri, içerdiği Azot miktarına bağlı olarak farklı tonlarda olur. Genellikle 10- 24 ayar altın renklerindedir



(a)



(b)

Şekil 4.1. Yüksek Hız Çelik Takımlar Üzerine İyon Kaplama İle Kaplanmış (TiAl)N ve TiN kaplamaların: a) Oksidasyon Hızı, b) Aşınma Davranışının gösterilmesi [15].

Tablo 4.3. Polinitrür ve değişik Kaplamaların Mikrosertlik Değerleri[41],[42],[43],[44],[45].

Kaplama Bileşimi	Uygulanan Proses	Mikrosertlik (HV, HK*)
(TiAl)N (% 50 Ti, % 50 Al)N	Katodik ark iyon kaplama	2450 ± 200
(TiAl)N (% 75 Ti, % 25 Al)N	"	2650 ± 200
(Ti ₆ Al ₄ V)N	"	2800 ± 200
(TiZr)N (% 50 Ti, % 50 Zr)N	"	3000 ± 200
(TiZr)N (% 25 Ti, % 75 Zr)N	"	3350 ± 200
TiN	"	2500 ± 200
ZrN	"	3200 ± 200
(TiAl)N	Püskürtme iyon kaplama	2200 - 2400
(TiAlV)N	"	2700
(TiAlZr)N	"	3500
(HfTi)N (% 50 Hf, % 50 Ti)N	Reaktif Püskürtme (Çift katot düzeni)	3760
Cr ₂ O ₃	Plazma Sprey	9000-1100
WC	"	1230
Al ₂ O ₃	"	940
TiO ₂	"	910
HfN	CVD	1700-2000*
TiN	"	2000-2100*
TiC	"	2500-2800*
Al ₂ O ₃	"	2000-2100*
ZrN	Ark İyon Kaplama	3400-4400*
TiN	"	3000-4000*

(TiAl)N ve (TiAlV)N gibi filmler son birkaç yıldan beri araştırılmaktadırlar. Bu filmler, mükemmel oksidasyon direnci ve mekanik özelliklere sahiptir. Unbalans Magnetron sisteminin gelişmesiyle bu filmler daha iyi bir şekilde üretilmeye başlandı [46]. (TiAl)N kaplamalar 800 °C deki sıcak hava ile etkilenmesi ile son derece yüksek sıcaklık oksidasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Yapılan bir çalışmada 3 µm kalınlığındaki bir TiN kaplamanın sertliği 2000 kg./mm² olarak verilmiştir [47]. TiN

kaplamalar ise, 550 °C' de oksitlenmeye başlar. (TiAl)N kaplanmış matkaplar, TiN ile kaplanmış matkaplar ile karşılaştırıldıklarında aşınma, oksidasyon ve yüksek sıcaklıklarda çalışma özellikleri çok daha iyi olduğu bulunmuştur [48]. (TiAl)N kaplamalar, diğer kaplamalara göre abrasiv malzemelerin işlenmesinde süper kolaylık sağlar. (TiAl)N kaplanmış yüksek hız çelikleri, çok daha yüksek kesme hızlarında kullanılabilirler [49]. Maksimum aşınma direnci, zengin Al ve V'lu (TiAlV)N kaplamalarda elde edilebilir. (TiAl)N, (TiAlV)N kaplamalar TiN kaplamalarla karşılaştırıldığında sertlik, aşınma direnci ve oksidasyon direnci daha iyi olduğu gözlenmiştir [50],[51].

(TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların aşınma direnci, oksidasyon direncinin ve sertliğinin yüksek olması ve bu kaplamaların yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliklerini koruyabilmeleri bu kaplamaların kullanım alanını artırmıştır. (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamalar, triboljik amaçlar ve kesme takımları üzerine uygulanarak kullanım ömürlerinde artışa neden olmuştur. Bu çalışmada; yüksek hız takım çeliği (M2) üzerine unbalans magnetron püskürtme tekniği ile kaplanmış, Ra=0,24 t=3 µm kalınlıkta (TiAl)N ve Ra=0,24 t=2,2 µm kalınlığında (TiAlV)N polinitrür kaplamalar seçilmiştir.

5. MATERYAL VE METOD

Bir önceki bölümde anlatılan sebeplerden dolayı seçilen taban malzemesi (M2) üzerine unbalans magnetron püskürtme tekniği ile üretilmiş (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların, ısıtılma işleminden önce ve ısıtılma işleminden sonra sertlik, yüzey topografyası, elemental analiz ve faz analizi yapılacaktır. Isıtılma işleminden önce ve sonra bu çalışmaların yapılabilmesi için mikrosertlik, taramalı elektron mikroskop (SEM) ve X-ray difraktometre kullanılmıştır.

5.1 Seramik Kaplamaların Mikrosertlik Değerlerinin Ölçülmesi

Bir yüzeyin sertliği, genellikle plastik deformasyona karşı göstermiş olduğu dirençtir. Bir katının sertliği, çizilmeye karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir. Çoğu sertlik testleri, sert bir elmas ucun yüzeye batmasıyla meydana gelen izin diyagonal uzunlukları ölçülerek sertlik değerleri hakkında bilgi elde edilir. Sertlik testi, kaplamanın mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir metottur. Sertlik, mekanik uygulamalar için seçilen kaplamalarda önemli bir özelliktir. Çünkü sertlik, aşınma direncini etkileyen bir faktördür ve temasta olan yüzeylerin sürtünmesinde ve yağlanmasında önemli bir rol oynar. Seramik kaplamaların sertlik ölçümünde Knoop ve Vickers mikrosertlik testi kullanılır.

5.1.1 Sertlik Ölçüm Teknikleri

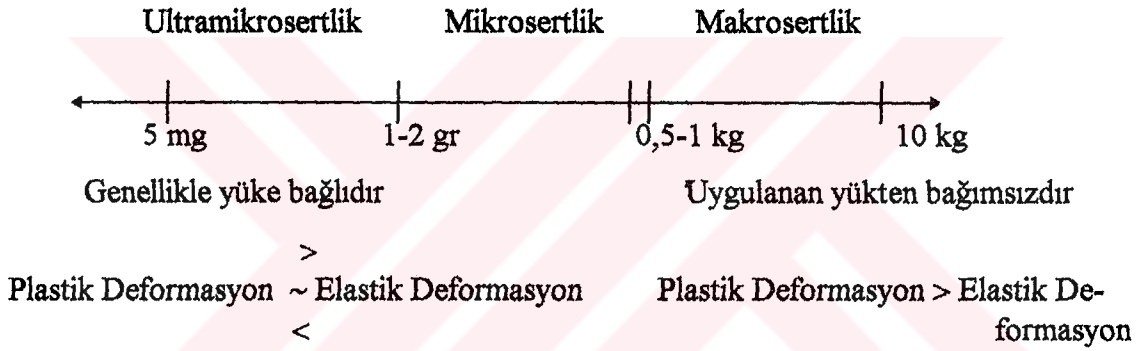
Sertlik ölçümleri genellikle üç ana kategoride incelenir. Bunlar; statik sertlik ölçme, dinamik sertlik ölçme ve çizme testidir. Statik sertlik ölçmede; küre, koni veya bir piramit elmas uç test edilecek malzemeye belli bir zaman ve yük altında batırılır. Uygulanan toplam yükün, yüzey üzerinde oluşturduğu alan, izin köşegenleri veya izin derinliği sertliğin ölçülmesinde kullanılır. Statik sertlik testleri, malzemenin sertliğinin tespit edilmesinde yaygın olarak kullanılır. Dinamik veya hareketli sertlik ölçmede, standart boyuttaki bir cismin malzeme test yüzeyinden sıçraması ile sertlik değeri ölçülür. Sıçramanın yüksekliği, bize sertlik hakkında bilgi verir. Dinamik sertlik ölçme metodları, statik sertlik ölçme metodları gibi yaygın değildir.

Statik sertlik ölçüm teknikleri, polimerlerin dışında malzemelerin sertliğinin ölçülmesinde en yaygın olarak kullanılan metotlardır. Bu metotlar, test edilen malzemenin yüzeyi

üzerinde ucun oluşturduğu plastik deformasyon sonrası meydana gelen izi inceler. Sertlik değeri kgf/mm^2 veya GPa olarak elde edilir. Statik sertlik ölçme metotları arasındaki farklar;

- Batıcı ucun geometrisi (Koni, küre veya piramit).
- Sertliği ölçülecek yüzeye uygulanan yükteki farklılık.
- Uygulanan metodun seçiminde malzeme türünün etkisi

Sertlik ölçme metotlarında kullanılan yüklerin değişimini şematik olarak Şekil 5.1' de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Statik Sertlik Ölçme Metotlarında Kullanılan Yüklerin Gösterimi

Makrosertlikte yüklerin kullanılmasında oldukça geniş ve derin bir iz yüzey üzerinde meydana gelir. Büyük yükler, metallerin bulk sertliğinin ölçülmesinde kullanılır. Oysa küçük yükler (mikrosertlik testlerinde kullanılan) bir alaşım, ince sert tabakalar veya malzemenin yüzeyindeki fazların, kalıntıların sertliklerinin araştırılması için kullanılır. Çok daha düşük ve ultra mikrosertlik yükleri son derece ince filmlerin elastik modüllerinin ölçülmesinde ve buna bağlı olarak sertliklerin hesaplanmasında kullanılır. İnce kaplamaların gerçek sertliği, taban malzemesinin etkisi ortadan kaldırılırsa doğru bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden izin derinliği, kaplamanın kalınlığının % 10 - 20'sini aşmaması gerekir. Bu zorluğu yenmenin bir yolu ölçüm sırasında normal yükü azaltmaktır [15].

5.1.2 Mikrosertlik Ölçüm Teknikleri

Mekanik özellikler, mikroyapı, kimyasal bileşim ve sertlik arasındaki ilişkiyi tanımlamak için başvurulan tekniklerden biride mikrosertlik ölçümüdür. Mikrosertlik ölçümleri, kaplamalara uygulanan güvenli bir metottur. Mikrosertlik, film yüzeyine bir batıcı uçun uygulanması ve batıcı ucun temas yüzeyinden kaldırıldıktan sonra yüzeyde oluşan izin diyagonal uzunluğunun bir mikroskop yardımıyla ölçülmesiyle elde edilir. Mikrosertlik ölçümleri; kaplamalar, ince malzemeler veya kırılğan malzemelerin sertliğinin ölçülmesinde kullanılır. Mikrosertlik testleri, Knoop ve Vickers mikrosertliktir. Bu iki metot ile kaplamanın sertliğinin ölçümünde karşılaşılan problem, yükün seçimi ve izin derinliğidir. Mikrosertliğin ölçülmesinde; ucun biçimi, izin derinliği, kaplamanın kalınlığı, yüzeyin topografyası, uygulanan yükün miktarı ve uygulama zamanı etkilidir. Mikrosertlik ölçüm metotları aşağıdaki gibidir.

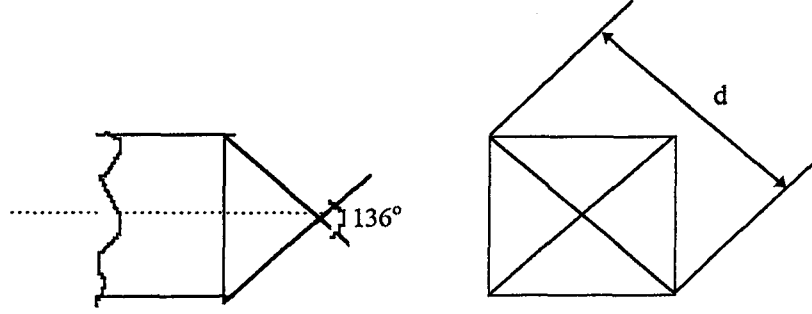
Vickers Mikrosertliği:

Vickers ucu, son derece iyi parlatılmış uç açısı 136° olan tabanı kare piramit biçiminde olan bir elmadır (Şekil 5.2). Vickers mikrosertliğin de, 2-2000 gf arasında değişen küçük yükler kullanılır. Bu sertlik ölçüm metodunda Vickers ucu malzeme yüzeyinde, kare biçiminde bir iz meydana getirir. Yük kaldırıldıktan sonra izin diyagonal uzunlukları bir mikroskop yardımıyla ölçülür ve ortalama alınır. Bulunan bu diyagonal uzunluk (d), 5.1.'de yerine konularak seçilen yük için HV değeri bulunmuş olur [15].

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (5.1)$$

F = Uygulanan yük (kgf)

d = diyagonal uzunlukların ortalaması (mm)



Şekil 5.2. Vickers Ucu

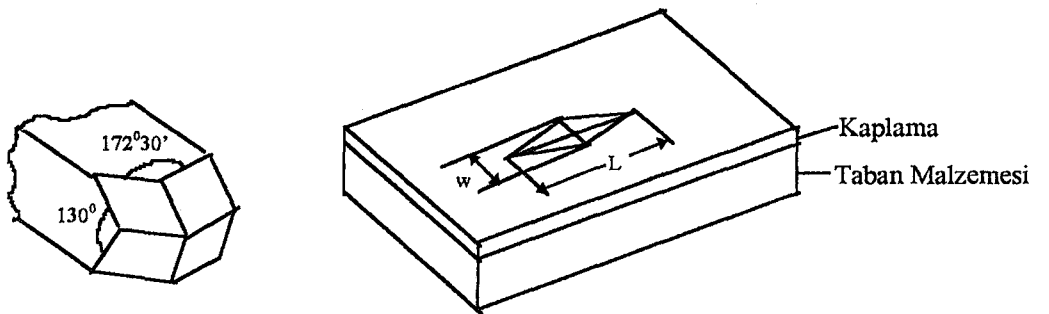
Knoop Mikrosertliği:

Knoop mikrosertliğinin de kullanılan uç son derece iyi parlatılmış elmas rhombic tabanlı uzun kenarın uç açısı $172^{\circ},30'$ ve diğer kenarın uç açısı 130° olan elmadır (Şekil 5.3). Knoop mikrosertliğinin de genellikle 1-1000 gf arasında değişen yükler kullanılır. Knoop sertliğinde, uzun diyagonal uzunluk dikkate alınır [15].

$$HK = \frac{14,229 \cdot F}{L^2} \quad (5.2)$$

F = Uygulanan yük (kgf)

L = İzin uzun diyagonalı (mm)



Şekil 5.3. Knoop Ucu

Vickers sertlik ölçümünde elde edilen izde diyagonal uzunluk, derinliğin yaklaşık yedi katıdır ve Knoop ucunun kullanımında uzun diyagonal uzunluk, iz derinliğinin yaklaşık 30,5 katıdır. Knoop ucunda elde edilen izin derinliği az, fakat izin diyagonal uzunluğu fazla olduğu için, malzemede daha az bir plastik deformasyona sebep olurken, taban malzemesinin sertliğe etkisi azaltılmış olur. Bu durum Knoop ucunun, Vickers ucu üzerinde bir avantaj sağlar. Böylece Knoop ucu ince malzemelerin, ince kaplamalar ve sert/ yumuşak tabakaların ölçülmesinde tercih edilir. Kaplamalar için en doğru mikrosertlik değerini elde etmek için, kaplama kalınlığı ile uygun maksimum kuvvetin uygulanması istenir. Kaplama kalınlığı ve yük arasında bir ilişki vardır. Kaplama sertliğinin tam güvenilir ölçülmesi için, iz derinliği kaplama kalınlığından az olmalıdır. Bunlardan başka, sertliğin doğru ölçülmesi için yüzeyin pürüzlülüğü, yüzeyin tabana paralellığı, izin yeri ve izin sırası gibi önemli nedenlerde vardır [8]. İzin derinliğinin, film kalınlığına oranı (d/t) kritik bir değeri aştığı zaman, ölçülen sertlik değeri taban malzemesi ile etkilenir. Bu durumda ölçülen sertlik kaplamayı karakterize etmez. Kritik d/t oranı yaklaşık 0,7 - 0,2 arasında değişir. (d =İzin Derinliği, t =Kaplama Kalınlığı). İyi bir sertlik ölçmek için, filmin kalınlığı ve taban malzemesi sertliğinin tam bilinmesi gerekir [52],

Bu çalışmamızda (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların sertliğini ölçmek için 10, 25, 50 gf'lik yükler uygulanarak Knoop sertliği ile ölçüldü. Sertlik ölçümü için Buehler-Omnimet marka mikrosertlik test cihazı kullanılmıştır. Deney sırasında kullandığımız sertlik cihazı, pc kontrollü ve manuel olarak kullanılabilir. Bu cihazda otomatik olarak sertlik ölçümü, ökülerin üzerinde bulunan bir video-kamera ile oluşan izin görüntü analizi bilgisayar tarafından yapılarak tanımlanır. Manuel olarak sertlik ölçümü ise, ökülerin yanında bulunan mikrometre vasıtasıyla oluşan izin diyagonal uzunluğu/ uzunlukları ölçülmek suretiyle hesaplanabilmektedir. Bu çalışmamızda kaplamaların mikrosertliğini ölçmek için Knoop mikrosertliği kullandık ve manuel olarak mikrometre kullanarak izin uzun diyagonal uzunluğu ölçülerek yapıldı. Sertliği ölçülecek kaplamalar, sertlik ölçme cihazının tablasına yerleştirilir daha sonra uygun büyütme oranına sahip lens (X15, X40) ile malzeme yüzeyinde sertlik ölçümü yapılacak yer ve uygun bir yük ve zaman seçilir. Daha sonra yük kaplama üzerine uygulanarak, kaplama üzerinde iz elde edilir. Elde

edilen bu izin diyagonal uzunluğu okülerin yanında bulunan mikrometre yardımı ile ölçülerek sertlik 5.2 formülü ile hesaplanır.

5.2 Seramik Filmlerin XRD' de İncelenmesi

Seramik filmlerin kaplamasının yapıldığı PVD kaplama tekniklerinden püskürtme prosesinde, kaplamanın sertliğini, kimyasal bileşimini ve yapısını direk olarak etkileyen proses parametreleri vardır. Bunlar; taban malzemesi gerilimi, inertgaz çalışma basıncı, taban malzemesi sıcaklığı, magnetronların akımıdır. XRD ile seramik filmlerde ısı işlem öncesi ve sonrası fazlarda meydana gelen değişiklikler incelendi.

Malzemelerin ve kaplamaların tribolojik performansı; kimyasal bileşim, mikroyapı, yüzey morfolojisi, sertlik ve süneklilik ile güçlü bir şekilde etkilenir. Kaplama-taban malzemesi arasındaki adhezyon; proses parametreleri, kaplamanın kalınlığı, gözeneklilik, yoğunluk, kalıntı gerilmeler ile etkilenir. X - Ray difraksiyon metodu ile, kristal kafes sisteminde düzlemler arasındaki boşluklar ölçülür ve bundan dolayı kafes yapısı içerisindeki gerilmeler tespit edilebilir. X-Ray difraksiyon, atomik düzende düzlemler arasında boşluk olduğundan bir difraksiyon pik ile yansıyarak yapısal bilgi sağlar. Bu durumda; Bragg eşitliği

$$n\lambda = 2d.\sin 2\theta \quad (5.3)$$

kullanılır. Burada n= tam sayı, λ =radyasyon kaynağının dalga boyu ve θ =gelen ışının sapma açısıdır. Tüm kristalli elementler ve bileşenler, katı durumda düzlemler arası boşluk (d) ile atomik düzenden meydana gelir. Düzlemler arası boşlukların her biri λ ve θ 'nın bir fonksiyonu olarak, bir yansıma piki verir. Bu difraksiyon pikleri, düzlemlerin , yönleri hakkında da bilgi verir. Bu parametreler kaplamaların Tribolojik ve mekanik davranışı için önemli parametrelerdir. Bu amaçla (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların X-Ray difraksiyon ölçümleri Rigaku marka x-ray cihazında $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapıldı.

5.3 Seramik Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi

Araştırmalarda en çok kullanılan alet, taramalı elektron mikroskoptur (SEM). Bunun en büyük nedeni numune hazırlama işleminin kolay olması ve hatta bazı durumlarda numune hazırlama işleminin gerekmeııdır. Tarayıcı elektron mikroskoplarında (SEM) boyutları bir kaç cm' ye ulaşan numuneler rahatlıkla incelenebilir. Ayrıca SEM hem parlatılmış, hem de pürüzlü yüzeylerden net görüntü verebilir. SEM ile birlikte bir enerji dispersif spektrometresi (EDS) kullanmak suretiyle numune üzerindeki çok küçük boyutlu fazların kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir. Ayrıca kaplamalar içerisinde bulunan elementlerin dalga boylarına göre kantitatif analizleri WDS detektörü kullanılmak suretiyle yapılabilir[53].

Bu çalışmamızda (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların, yüzey topografyası ve elemental analizini yapmak için Jeol 6400 taramalı elektron mikroskop SEM-EPMA kullanıldı.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Seramik Filmlerin ((TiAl)N ve (TiAlV)N) Isıl İşleme Tabi Tutulması

Isıl işlem, metal ve alaşımların özelliklerini değiştirmek için katı halde iken uygulanan kontrollü ısıtma ve soğutma işlemleridir. Isıl işlemleri şu amaçlar için genellikle metal ve alaşımlara uygulanır. Sıcak ve soğuk biçimlendirme gerilmelerini gidermek, talaş kaldırma işlemlerini kolaylaştırmak, sertlik ve dayanım kazandırmak, darbelere karşı direncini artırmak, elektrik ve magnetik özelliklerini artırmak, kristal yapısını değiştirmek, ısı ve korozyon direncini yükseltmek, kimyasal bileşimi değiştirerek özellik kazandırmak, metal ve alaşımların gazlarını uzaklaştırmak.

Sert metal ve seramik filmlerin, aşınmaya karşı oldukça dirençleri yüksektir. Fakat bunların toklukları oldukça düşük olduğundan kırılmaya karşı dirençleri yoktur. Kaplanmış bir makine elamanının verimli çalışması, film ile kaplama malzemesi arasındaki yüzeyin difzyon derecesine bağlıdır. İyi adhezeyonun olmadığı durumlarda filmin malzemeden ayrılması söz konusudur. Bu arayüzeyin özellikleri prosesin türüne ve parametrelere bağlı olarak değişim gösterirken, difzyonun iyileştirilmesi için ısıl işlemin etkisinin olup olmadığını araştırmak için seramik filmler ısıl işleme tabi tutuldu.

Bu amaçla (Ti Al)N ve (TiAlV)N seramik filmler, quartz tüp içinde Tablo 6.1.'de verilen şartlarda argon gaz atmosferi altında ısıl işleme tabi tutuldu ve argon gazı atmosferinde fırında soğumaya bırakıldı.

Tablo 6.1. Seramik Filmlerin Isıl İşlem Sıcaklıkları ve Zamanları

Numune	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)
(TiAl)N	700	3
	800	
	900	
(TiAlV)N	700	3
	800	
	900	

6.2 Seramik Filmlerin Isıl İşlem Öncesi Sertliklerinin Ölçülmesi

PVD tekniklerinden Closed Field Unbalans Magnetron Püskürtme tekniği ile üretilmiş olan (TiAl)N ve (TiAlV)N kaplamaların ısı işleme tabi tutulmadan önce sertlik değerinin ölçülmesi işlemi bu bölümde yapıldı. Isıl işlem görmemiş numunelerin sertliği Knoop mikrosertlik sistemiinde 10, 25, 50 gf lik yükler seçilerek ölçüldü. Burada her bir yük için beş farklı noktada ölçüm yapılarak aşağıdaki Tablo 6.2 'deki değerler bulundu.

Tablo 6.2. Isıl İşleme Tabi Tutulmamış Numunelerin Mikrosertlik Değerleri

(TiAlV)N İşlemsiz	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (μm)	5,75	9,80	13,10
L ₂ (μm)	5,80	9,30	13,20
L ₃ (μm)	5,70	9,50	12,90
L ₄ (μm)	5,75	9,10	13,20
L ₅ (μm)	5,85	9,20	13,10
Lort	5,77	9,22	13,10
HK	4273	4184	4145

(TiAl)N İşlemsiz	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (μm)	6,80	11,00	15,60
L ₂ (μm)	6,90	10,90	16,40
L ₃ (μm)	6,80	10,90	15,80
L ₄ (μm)	6,70	11,10	15,60
L ₅ (μm)	6,90	11,20	15,80
Lort	6,82	11,02	15,76
HK	3059	2929	2864

6.3. Isıl İşleme Tabi Tutulmuş Seramik Filmlerin Mikrosertliklerinin Ölçülmesi

700, 800 ve 900 °C' de ısı işleme tabi tutulmuş (TiAl)N ve (TiAlV)N numunelerinin mikrosertlikleri, 10, 25 ve 50 gf.'lık yükler altında 5 noktada ölçülerek aşağıdaki gibi tablolar oluşturulmuştur.

Tablo 6.3. (TiAlV)N' nin 700°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAlV)N 700°C-3h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	7,00	11,20	15,90
L ₂ (µm)	6,90	11,30	16,00
L ₃ (µm)	6,80	11,50	15,95
L ₄ (µm)	7,10	11,00	15,85
L ₅ (µm)	7,00	11,10	16,20
Lort	6,96	11,22	15,98
HK	2937	2825	2786

Tablo 6.4. (TiAlV)N' nin 800°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAlV)N 800 °C-3 h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	7,60	12,20	17,50
L ₂ (µm)	7,500	12,40	17,60
L ₃ (µm)	7,70	12,30	17,40
L ₄ (µm)	7,40	12,00	17,60
L ₅ (µm)	7,70	12,10	17,70
Lort	7,58	12,20	17,56
HK	2476	2390	2307

Tablo 6.5 (TiAlV)N' nin 900°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAlV)N 900 °C-3 h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	8,40	13,50	19,40
L ₂ (µm)	8,50	13,60	19,50
L ₃ (µm)	8,60	13,40	19,30
L ₄ (µm)	8,20	13,40	19,20
L ₅ (µm)	8,30	13,60	19,30
Lort	8,40	13,50	19,34
HK	2016	1951	1902

Tablo 6.6 (TiAl)N' nin 700°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAl)N 700°C-3 h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	8,00	13,60	18,80
L ₂ (µm)	8,10	13,40	18,80
L ₃ (µm)	8,30	12,60	18,40
L ₄ (µm)	8,20	13,10	18,60
L ₅ (µm)	8,40	13,00	18,90
Lort	8,20	13,14	18,70
HK	2116	2060	2034

Tablo 6.7 (TiAl)N' nin 800°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAl)N 800°C-3 h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	10,10	16,50	23,80
L ₂ (µm)	10,20	16,50	23,40
L ₃ (µm)	10,00	16,20	23,20
L ₄ (µm)	10,10	16,70	23,60
L ₅ (µm)	10,30	16,00	23,50
Lort	10,14	16,38	23,50
HK	1383	1325	1288

Tablo 6.8 (TiAl)N' nin 900°C 3 h' lık Sertlik Ölçümleri

(TiAl)N 900°C-3 h	10 gf	25 gf	50 gf
L ₁ (µm)	12,00	18,70	26,20
L ₂ (µm)	10,90	18,90	26,80
L ₃ (µm)	10,80	18,60	26,80
L ₄ (µm)	12,10	18,80	26,70
L ₅ (µm)	12,10	18,60	26,90
Lort	11,58	18,72	26,68
HK	1061	1015	999

6.4 Seramik Filmlerin Isıl İşlem Öncesi XRD İle İncelenmesi

Isıl işlem görmemiş seramik filmler ((TiAl)N, (TiAlV)N), Rigaku X-Ray difraktometrede incelenerek filmlerin kristalografik yapısındaki düzlemlerden, yansıma açısı ve yoğunluğu elde edildi. Bu iki değerden ve Bragg eşitliği kullanılarak düzlemler arası mesafe d (Å) hesap edildi. Düzlemler arasındaki mesafe ve yoğunluktan faydalanılarak ASM XRD Standartları yardımıyla yansıma düzlemleri ve fazlar tanımlandı. Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi tablolarda gösterildi.

Tablo 6.9. (TiAl)N' nin Isıl İşlem Görmemiş XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å)	Düzlem (hkl)	Faz
100	36.80	2.440	(111)	TiN
50.50	42.40	2.129	(200)	TiN
40.65	51.10	1.785	(102)	AlN
40.50	58.00	1.588	(110)	AlN
51.64	61.50	1.506	(220)	TiN
37.36	64.80	1.437	(103)	AlN
32.96	68.00	1.377	(301)	Ti ₂ N
39.56	74.80	1.268	(311)	TiN
36.26	81.78	1.176	(222)	TiN

Tablo 6.10 (TiAlV)N' nin Isıl İşlem Görmemiş XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å)	Düzlem (hkl)	Faz
70.31	36.80	2.440	(111)	TiN
51.56	42.90	2.106	(200)	TiN
42.18	51.10	1.785	(102)	AlN
100	61.80	1.499	(220)	TiN
66.40	64.50	1.443	(103)	AlN
40.62	68.98	1.360	(301)	Ti ₂ N
37.50	73.70	1.284	(311)	TiN
53.12	78.10	1.222	(222)	TiN
51.25	82.00	1.174	(004)	TiAlV

6.5 Isıl İşleme Tabi Tutulmuş Seramik Filmlerin XRD İle İncelenmesi

(TiAl)N ve (TiAlV)N seramik filmleri, 700, 800 ve 900 °C' de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra düzlemler ve düzlemler arası mesafe ile fazların tanımlanmasında 6.4' te bahsedilen metod kullanıldı.

Tablo 6.11. 700 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAl)N' nin XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansımaya Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å ^o)	Düzlem (hkl)	Faz
100	37.10	2.421	(111)	TiN
77.77	42.60	2.120	(200)	TiN
88.89	49.00	1.857	(102)	AlN
58.33	57.10	1.611	(112)	AlTi
51.42	61.10	1.513	(220)	TiN
55.56	64.98	1.433	(103)	AlN
66.72	85.50	1.134	(104)	AlN

Tablo 6.12. 800 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAl)N' nin XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansımaya Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å ^o)	Düzlem (hkl)	Faz
100	37.00	2.427	(111)	TiN
97.95	42.90	2.106	(200)	TiN
63.26	45.90	1.975	(200)	AlTi
53.06	53.05	1.724	(102)	AlN
61.22	61.80	1.499	(220)	TiN
61.38	66.10	1.412	(103)	AlN
67.34	79.00	1.210	(222)	TiN
63.70	87.60	1.112	(104)	AlN

Tablo 6.13. 900 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAl)N' nin XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å ⁰)	Düzlem (hkl)	Faz
93.58	36.80	2.440	(111)	TiN
100	42.70	2.115	(200)	TiN
48.71	47.00	1.931	(200)	AlTi
46.15	55.60	1.651	(112)	AlTi
47.43	61.10	1.515	(220)	TiN
46.20	66.05	1.413	(103)	AlN
46.10	69.80	1.346	(104)	AlN
57.69	77.80	1.226	(222)	TiN
47.03	89.00	1.098	(014)	Ti

Tablo 6.14. 700 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAlV)N' nin XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å ⁰)	Düzlem (hkl)	Faz
93.58	37.00	2.440	(111)	TiN
100	42.90	2.115	(200)	TiN
48.71	51.70	1.931	(200)	AlTi
46.15	61.90	1.651	(112)	AlTi
47.43	65.00	1.515	(220)	TiN
46.20	74.10	1.413	(103)	AlN
46.10	78.90	1.346	(104)	AlN
57.69	82.10	1.226	(222)	TiN

Tablo 6.15. 800 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAlV)N' nin XRD Sonuçları

Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d Å ⁰)	Düzlem (hkl)	Faz
95.34	36.80	2.440	(111)	TiN
58.13	42.80	2.110	(200)	TiN
44.18	46.90	1.935	(200)	AlTi
100	62.10	1.493	(220)	TiN
41.86	65.00	1.433	(103)	AlN
37.20	79.80	1.200	(131)	AlTi
69.76	82.10	1.172	(004)	TiAlV

Tablo 6.16. 900 °C' de 3 h' ta Isıl işlem görmüş (TiAlV)N' nin XRD Sonuçları

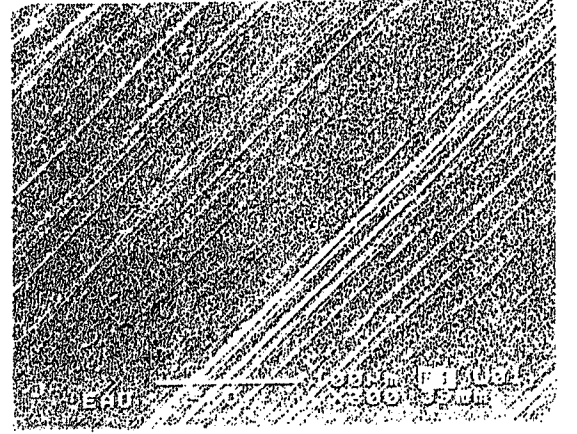
Yoğunluk (I)	Yansıma Açısı (2 θ)	Düzlemler Arası Mesafe (d A ^o)	Düzlem (hkl)	Faz
80.76	37.10	2.421	(111)	TiN
71.15	40.20	2.241	(011)	Ti
86.53	42.70	2.115	(200)	TiN
48.07	51.55	1.771	(102)	AlN
100	62.00	1.495	(220)	TiN
46.15	65.30	1.427	(202)	AlTi
57.69	69.90	1.344	(103)	Ti
61.53	79.00	1.210	(131)	AlTi
73.07	82.20	1.171	(004)	TiAlV

6.6 Seramik Filmlerin Isıl işlem öncesi Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi

Bu bölümde ısıl işleme tabi tutulmamış (TiAl)N ve (TiAlV)N' nin Jeol-6400 marka SEM' de yüzey topografyası ve EDS ile elemental analizi yapılarak aşağıdaki bilgiler ısıl işlem sonrası alınacak sonuçlarla karşılaştırılmak üzere alınmıştır.



a)



b)

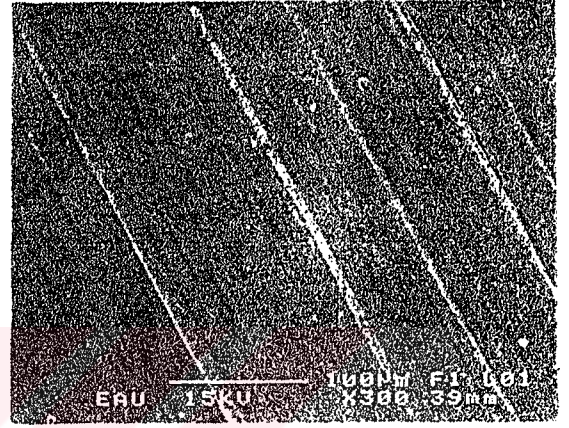
Şekil 6.1. Isıl işlem öncesi Seramik Filmlerin Yüzey Topografyası a) (TiAl)N
b)(TiAlV)N

6.7 Isıl İşlem Görmüş Seramik Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)'ta İncelenmesi

(TiAl)N ve (TiAlV)N seramik filmler Jeol 6400 Taramalı Elektron Mikroskopta incelenerek aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

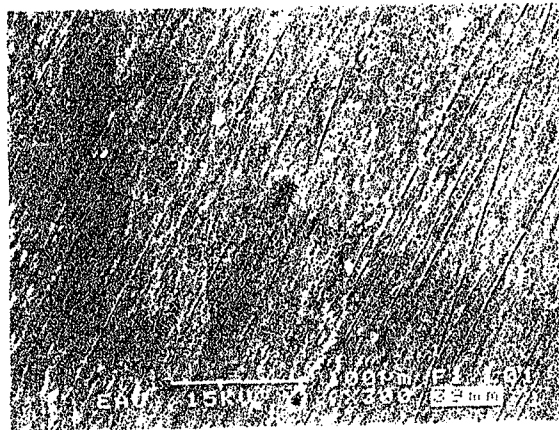


a)

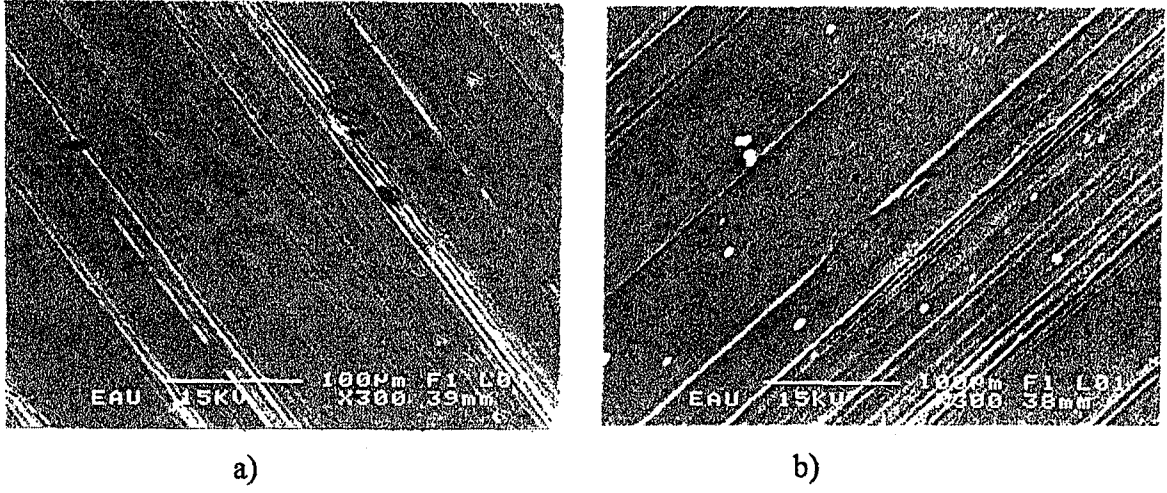


b)

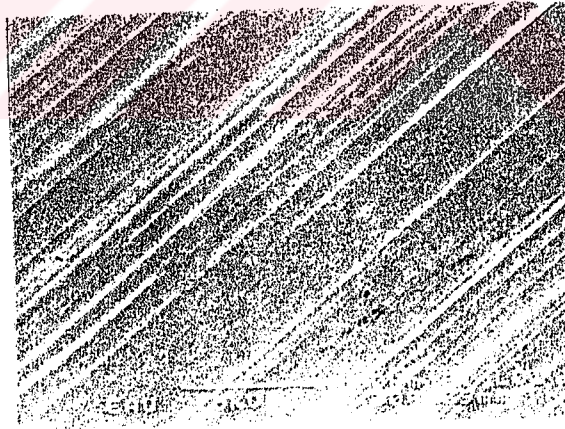
Şekil 6.2. Isıl İşleme Tabi Tutulmuş (TiAl)N' nin Yüzey Topografyası a) 700 °C
b) 800°C



Şekil 6.3 900 °C' de Isıl İşleme Tabi Tutulmuş (TiAl)N' nin Yüzey Topografyası



Şekil 6.4. Isıl İşleme Tabi Tutulmuş (TiAlV)N' nin Yüzey Topografyası a) 700 °C
b) 800 °C



Şekil 6.5. 900 °C' de Isıl İşleme Tabi Tutulmuş (TiAlV)N' nin Yüzey Topografyası

Tablo 6.17. Isıl işlem Öncesi ve Sonrası Seramik Filmlerin EDS Elemental Analiz Sonuçları

(TiAl)N	% At	% Wt	(TiAlV)N	% At	% Wt
Azot (N)	51,96	26,01	Azot (N)	54,41	26,61
Alüminyum (Al)	11,06	10,67	Alüminyum (Al)	4,15	3,91
Titanyum (Ti)	36,98	63,32	Titanyum (Ti)	39,92	66,77
Toplam	100	100	Vanadyum (V)	1,53	2,71
(TiAl)N-700°C	% At	% Wt	Toplam	100	100
Azot (N)	48,72	23,71	(TiAlV)N-700°C	% At	% Wt
Alüminyum (Al)	12,53	11,75	Azot (N)	49,86	223,16
Titanyum (Ti)	38,51	64,10	Alüminyum (Al)	4,27	3,82
Toplam	100	100	Titanyum (Ti)	44,21	70,23
(TiAl)N-800°C	% At	% Wt	Vanadyum (V)	1,65	2,79
Azot (N)	48,02	23,11	Toplam	100	100
Alüminyum (Al)	12,06	11,18	(TiAlV)N-800°C	% At	% Wt
Titanyum (Ti)	39,87	65,61	Azot (N)	51,95	24,68
Toplam	100	100	Alüminyum (Al)	4,11	3,76
(TiAl)N-900°C	% At	% Wt	Titanyum (Ti)	42,27	68,67
Azot (N)	42,94	19,56	Vanadyum (V)	1,67	2,89
Alüminyum (Al)	13,06	11,46	Toplam	100	100
Titanyum(Ti)	42,19	65,72	(TiAlV)N-900°C	% At	% Wt
Azot (N)	53,07	25,52	Azot (N)	53,07	25,52
Toplam	100	100	Alüminyum (Al)	4,00	3,70
			Titanyum (Ti)	41,15	67,67
			Vanadyum (V)	1,78	3,11
			Toplam	100	100

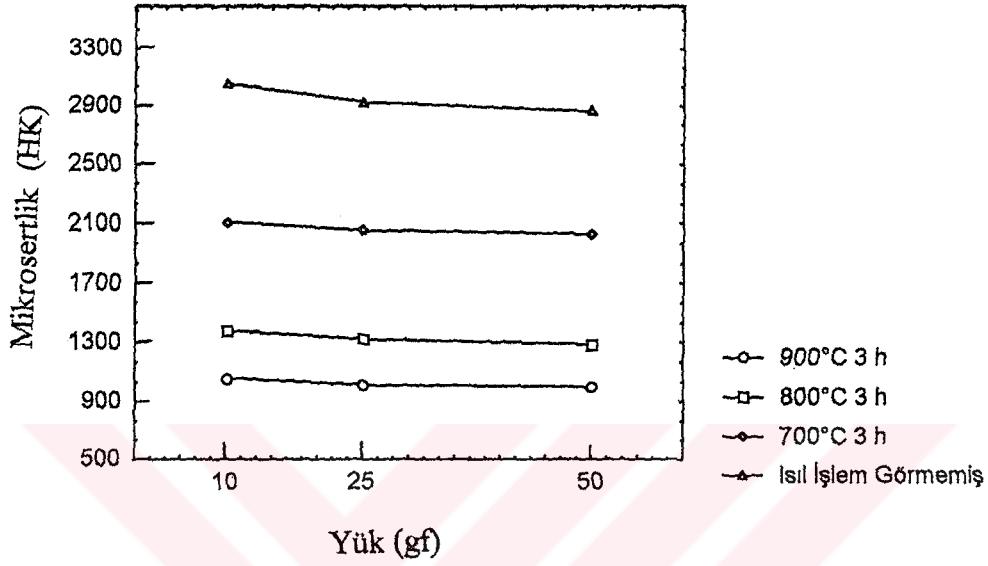
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Herhangi kaplanmış bir yüzeyin mekanik ve tribolojik verimi, kaplama ve taban malzemesinin, çevre şartlarına, mikroyapısına, yoğunluğuna, bileşimine, iç gerilmelere, yapı içindeki kusurlara, sertliğe ve adhezyonuna bağlıdır. Bu faktörler kaplama proseslerinde önemlidir. Filmlerin ısıl işlemi, filmin mikroyapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılması için önemli bir araçtır. Çünkü yüksek sıcaklıkta kaplamanın mekanik ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir.

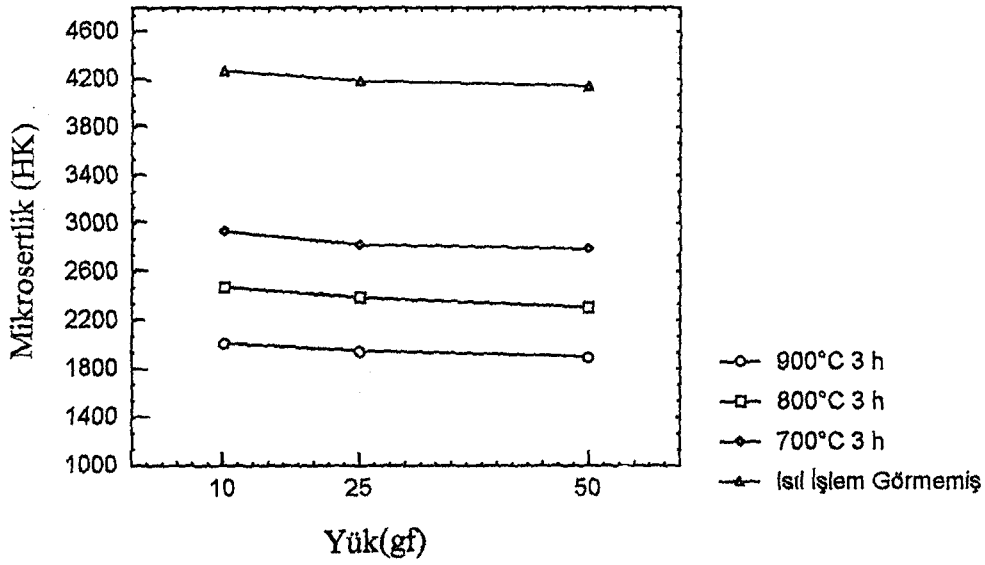
Taban malzemesi ile kaplama arasında iyi bir adhezyonun olması istenir. Aksi takdirde kaplamanın taban malzemesinden fonksiyonunu yerine getirmeden ayrılması durumu söz konusudur. Bu amaçla kaplama ile taban malzemesi arasında difüzyonu artırmak için kaplamalar ısıl işleme tabii tutuldu. (TiAl)N ve (TiAlV)N seramik filmlerin yapısal ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu için kullanılan deneysel çalışmaları bir önceki bölümde detayları ile birlikte verilmişti. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve birbirleriyle olan ilişkileri, bu ilişkilerin mekanik-tribolojik özelliklere olan etkisi bu bölümde tartışılacaktır.

Seramik filmlerin ısıl işlem öncesi ve sonrası yapılan sertlik ölçümlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 7.1. ve Şekil 7.2.'de gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi filmlerin mikrosertliği uygulanan yüke bağlı olarak literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak mikrosertlikte bir azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Yük arttıkça mikrosertlikteki azalmanın sebebi, yüzeyde oluşan plastik deformasyonun artmasıdır. Diğer taraftan Şekil 7.3. ve Şekil 7.4.'te seramik filmlerin sıcaklıkla mikrosertliğinin değişimi görülmektedir. Burada görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça seramik filmlerin mikrosertlik değerlerinde azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda ısıl işlemden önce filmlerin ölçülen mikrosertlik değerleri, ısıl işlem ile azaldığı görülmüştür. Bunlara bağlı olarak mikroyapıda bir iyileşme gözlenmiştir. Bu iyileşme iç gerilmelerin azalması, tane boyutunun büyümesi ve kafes parametrelerinin azalması olarak rapor edilmiştir [4],[6],[10]. Literatürde yapılan çalışmalara paralel olarak yaptığımız çalışmada ise ısıl işlemden önce (TiAlV)N (4200 HK_{0.010}) ve (TiAl)N (2950 HK_{0.010}) mikrosertlik değerleri, ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Isıl işlem sonunda

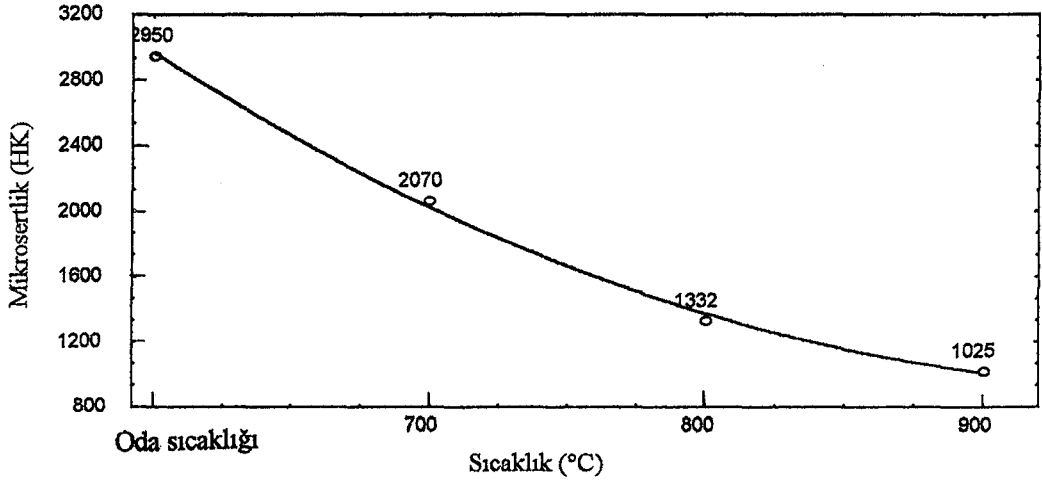
(900 °C) bu sertlik değerleri, (TiAlV)N 1956 HK_{0.010}'a ve (TiAl)N 1025 HK_{0.010}'a düşmüştür.



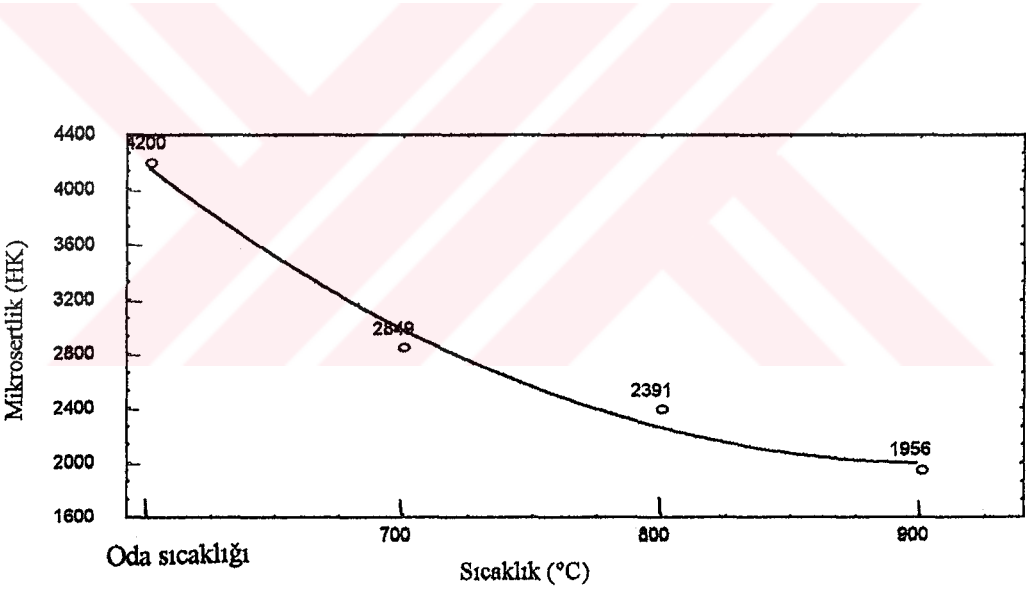
Şekil 7.1. (TiAl)N Seramik Filminde Yük ile Mikrosertlik Değişimi



Şekil 7.2. (TiAlV)N Seramik Filminde Yük ile Mikrosertlik Değişimi



Şekil 7.3. (TiAl)N Seramik Filminin Sıcaklık İle Mikrosertliğinin Değişimi

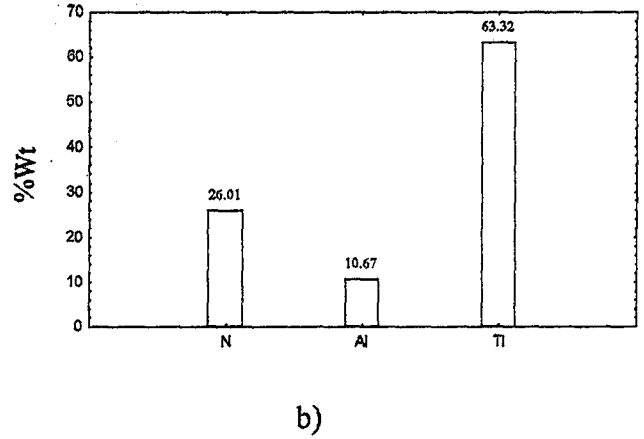
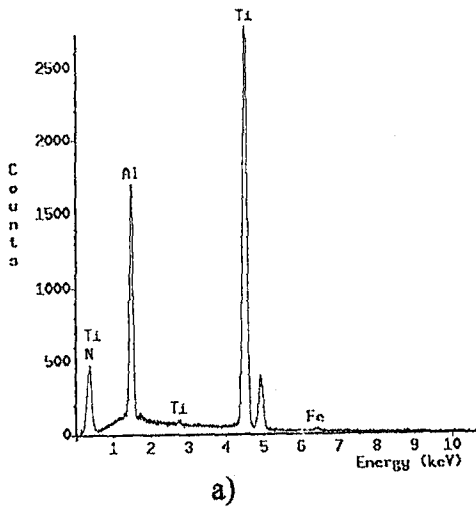


Şekil 7.4. (TiAlV)N Seramik Filminin Sıcaklık İle Mikrosertliğinin Değişimi

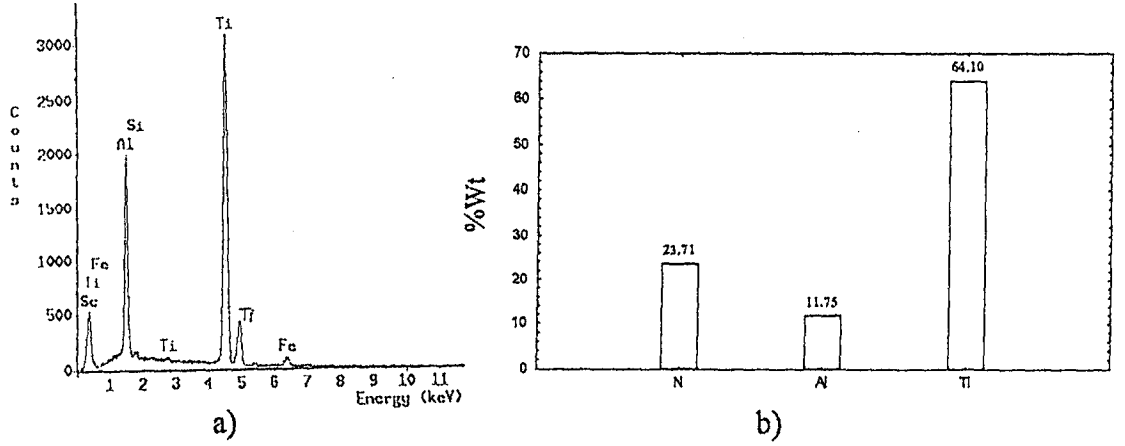
(TiAlV)N filminin sertliği 10 gf 'lik yüklemde ısı işleminden önce 4200 HK olarak elde edilmiştir. (TiAl)N filminin sertliği 10 gf 'lik yüklemde ısı işleminden önce 2950 HK olarak elde edilmiştir. Her iki filmin aynı şartlardaki ısı işlem sonucunda sertlikleri sırasıyla 2849 HK ve 2070 HK değerlerini vermiştir. 700 °C 'de yapılan ısı işlemlerde sertlikteki ani düşüş ısı işlem görmemiş filmlerin yapısında mevcut olan Ti_2N ve Vanadyumun meydana getirdiği sert fazların 700 °C'de yapı içinde çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

Isıl işlem öncesi ve sonrası seramik filmlerin yüzey topografyası ve SEM’de incelenmiştir. Başlangıçtaki seramik filmlerin yüzey topografyaları ile ısıtılma sonrası yüzey işlem topografyaları karşılaştırıldığında yüzeyde bir değişimin olmadığı görülmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada ısıtılma ile yüzey topografyasının çok az değiştiği gözlenmiştir[7]. Bu değişikliğin sebebinin Ra pürüzlülük değerinin farklı olması, kullanılan kaplama yöntemi ve proste kullanılan parametrelerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Öte yandan uygulanan ısıtılma süresinin, bizim yaptığımız çalışmadan daha fazla olması da yüzey topografyasındaki değişimin bir diğer sebebidir.

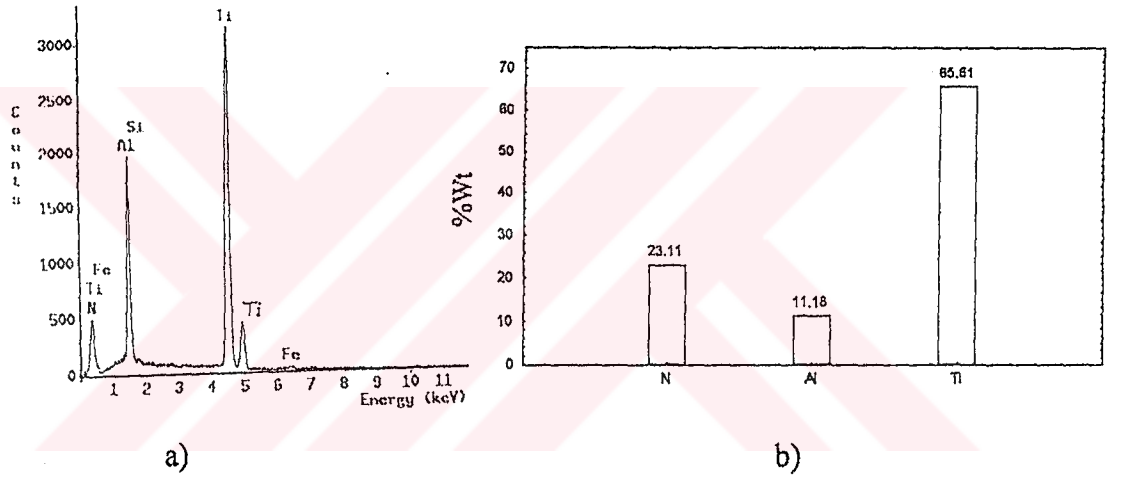
Seramik filmlerin EDS analizi sonunda, ısıtılma öncesi (TiAl)N’nin Şekil 7.5.a’da görüldüğü gibi yapı içinde bulunan elementlerin enerji seviyelerine değişimi gösterilmektedir. Bu elementler yapı içinde Şekil 7.6.a ve Şekil 7.7.a’da görüldüğü gibi 700-800 °C’ de elementlerin yoğunluklarında bir artış olmasına rağmen 900 °C’ de elementlerin yoğunluklarında kalitatif olarak azalmanın olduğu gözlenmiştir. Tablo 6.17 de kantitatif element analizlerinde (TiAl)N seramik filminin % ağırlıkça ve % atomik olarak yapı içindeki miktarları, ısıtılma ile değiştiği gözlenmiştir. Bu değişiklik % Ağırlık olarak, 7.5.b’de görüldüğü gibi 900 °C ısıtılma sonunda Al ve Ti oranlarında % 1 ile % 2.5 oranında bir artış gözlenmiştir. Azot miktarında ise yaklaşık % 6.5’ luk bir azalma görülmüştür.



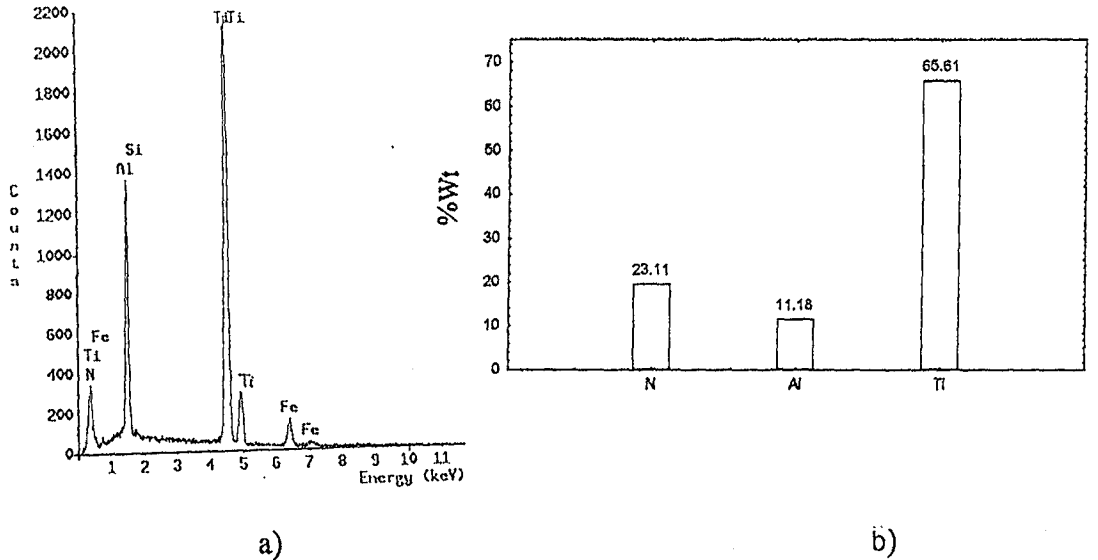
Şekil 7.5. Isıl İşlem Öncesi (TiAl)N Seramik Filminin EDS Sonuçları



Şekil 7.6. 700°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin EDS Sonuçları

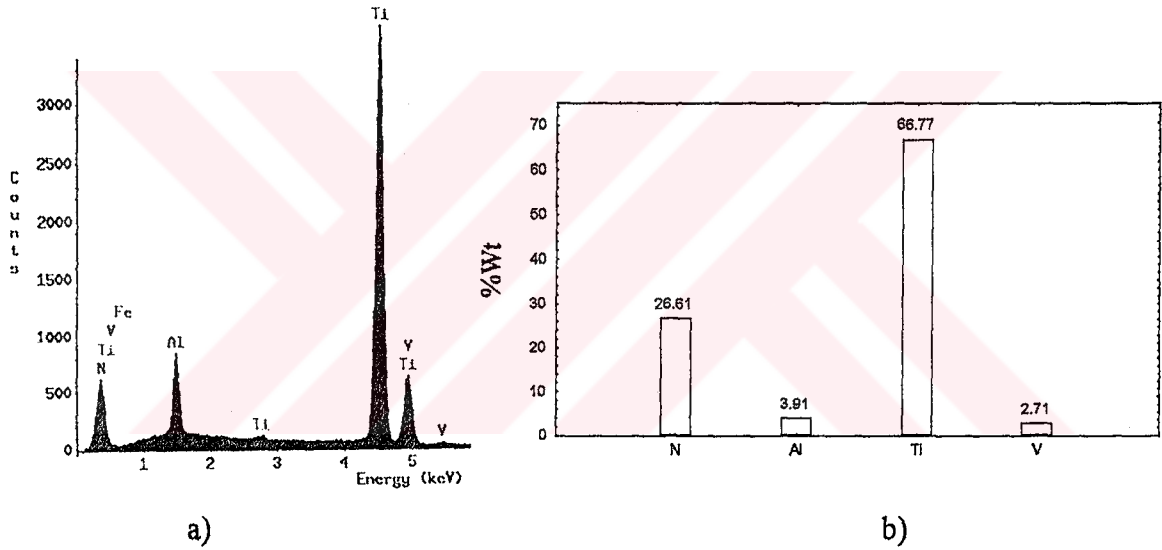


Şekil 7.7. 800°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin EDS Sonuçları

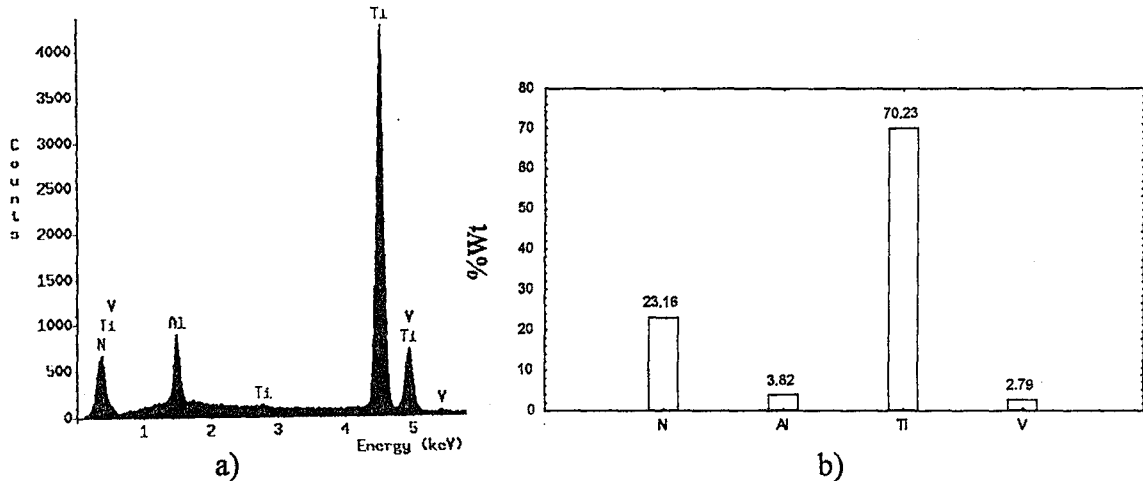


Şekil 7.8. 900°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin EDS Sonuçları

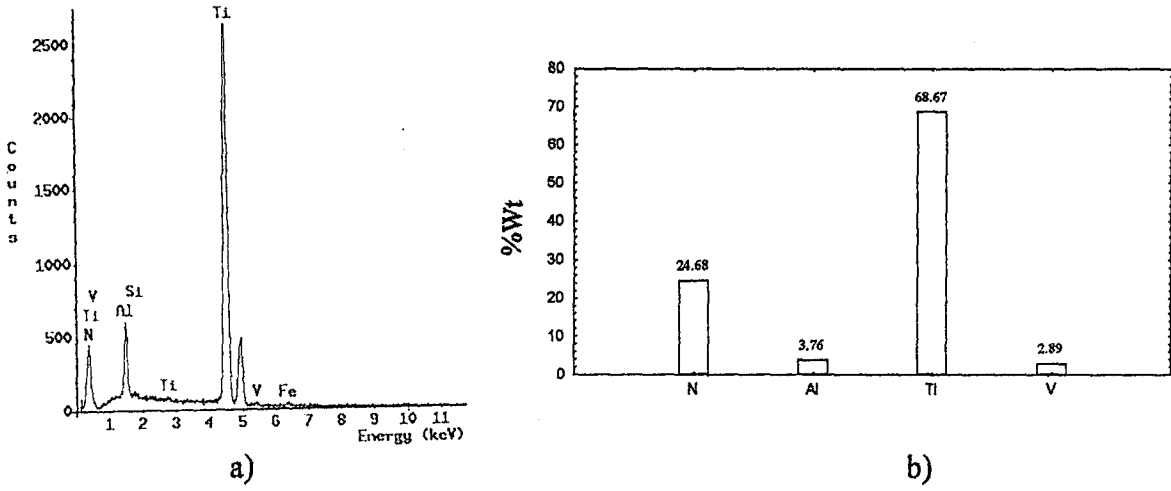
(TiAlV)N filminin EDS analizi sonunda, başlangıçta Şekil 7.9.a'da görüldüğü gibi yapı içinde bulunan elementlerin enerji seviyelerine göre değişimi gösterilmektedir. Bu elementler yapı içinde Şekil 7.10.a'da görüldüğü gibi 700°C' de elementlerin yoğunluklarında bir artış olmasına rağmen, 800 ve 900°C' de ısıl işlem sonunda elementlerin yoğunluklarında kalitatif olarak azalma olduğu gözlenmiştir. Tablo 6.17'de (TiAlV)N seramik filminin % ağırlıkça ve % atom olarak yapı içindeki miktarı ısıl işlem ile kantitatif olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu değişiklik % Ağırlık olarak Şekil 7.12.c'de görüldüğü gibi 900 °C 'de Ti ve V % 1 ile % 0.5 oranında bir artış olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum ve Azot miktarında ise yaklaşık % 0.21 ile % 0.10 bir azalma görülmüştür.



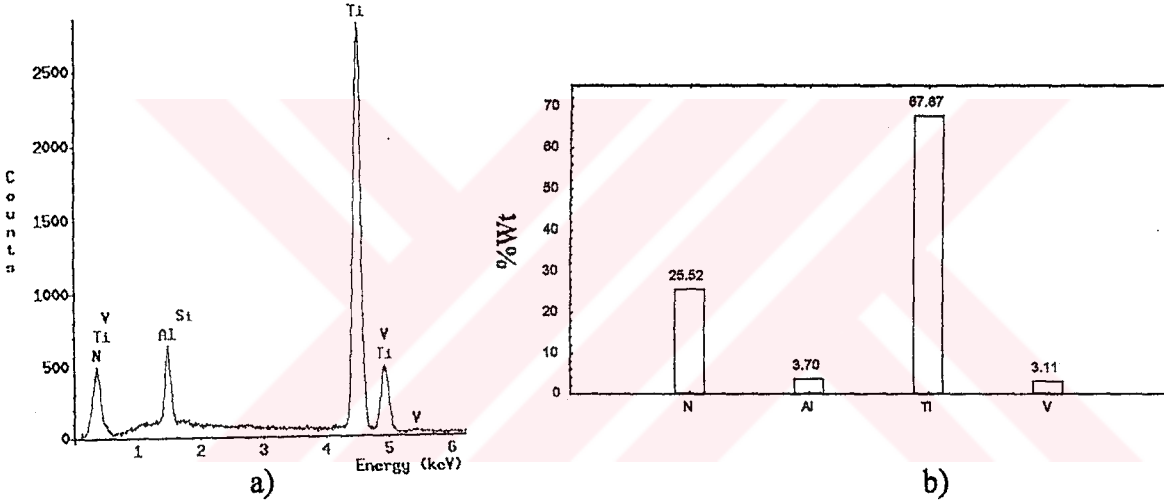
Şekil 7.9. Isıl İşlem Görmemiş (TiAlV)N Seramik Filminin EDS Sonuçları



Şekil 7.10. 700°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Seramik Filminin EDS Sonuçları



Şekil 7.11. 800°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Seramik Filminin EDS Sonuçları

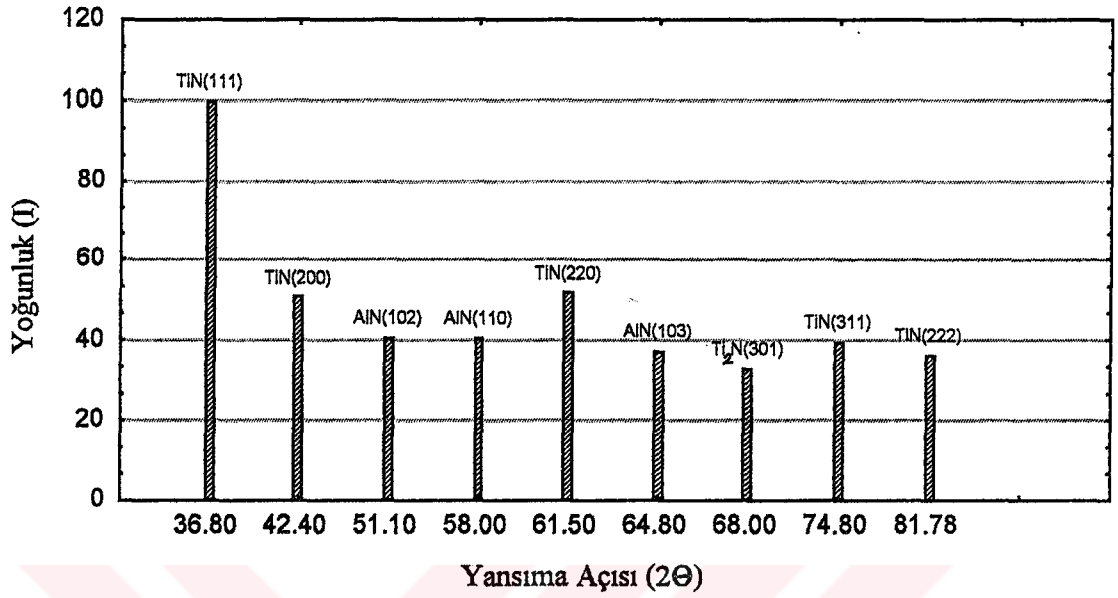


Şekil 7.12. 900°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Seramik Filminin EDS Sonuçları

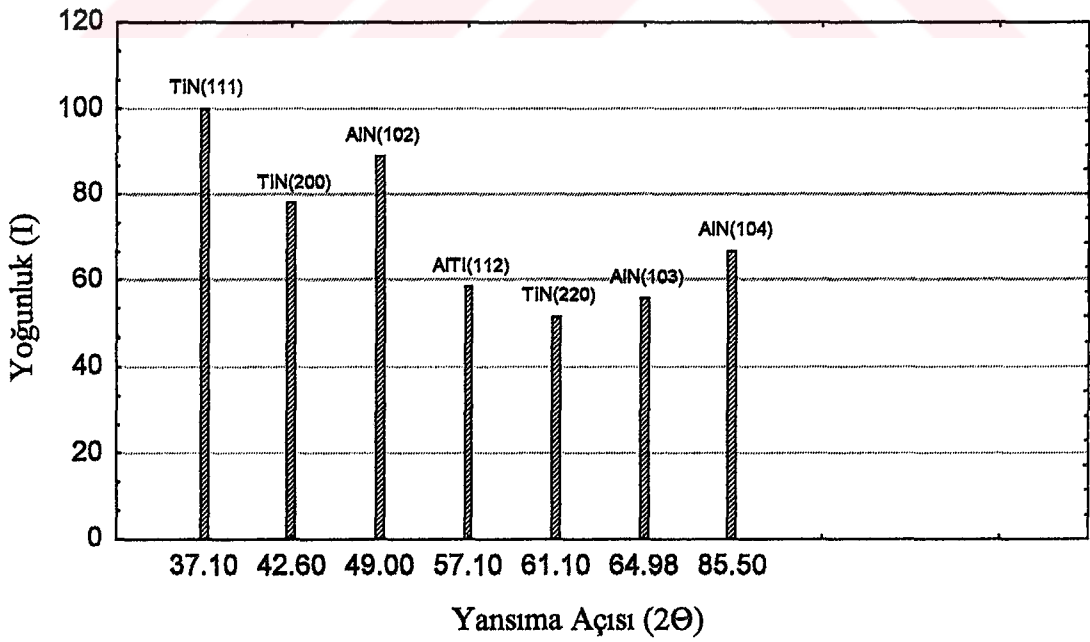
(TiAl)N ve (TiAlV)N seramik filmlerin yapılan elementel analizleri sonucunda önemli bir değişimin meydana gelmediği gözlenmiştir. (TiAl)N filminin içinde bulunan elementler, % ağırlık olarak %1-6,5 arasında değişmesine rağmen, (TiAlV)N filmde bu değişiklik %0.10-1 arasındadır. Filmlerin değerlerindeki bu fark (TiAl)N'e Vanadyum ilave edilmesiyle kimyasal bileşimin daha karalı olduğu görülmüştür. Aynı yöntemle üretilen seramik filmlerin sertliğinde vanadyumun ilave edilmesiyle önemli bir artış gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da seramik filmlerin ısıtılma işlemi ile kimyasal bileşiminde küçük değişikliklerin meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu değişikliğin sebebinin, yüzeye dik yöndeki filmin konsantrasyonundaki (yoğunluk) değişim ile açıklanmıştır ve ısıtılma

işlemin, filmin konsantrasyonunda değişikliğe sebep olduğu bulunmuştur [4]. Bizim yaptığımız çalışmada da literatürdekine benzer şekilde filmlerin kimyasal bileşiminde az bir değişimin olduğu gözlemlendi. Çalışma yaptığımız seramik filmlerin yapısı kolonlu bir yapıya sahip olduğu için, kolonlu yapının yoğun olmadığı yerde taban malzemesine doğru bir difüzyon meydana gelmiştir. Isıl işlem ile taban malzemesine dik yönde bu elementlerin yoğunluklarının değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca ısıl işlem ile yüzeyde renk değişimi meydana gelmiştir. Diğer taraftan seramik filmler ısıl işlemden önce altın renginde iken, ısıl işlem sonunda seramik filmlerin renklerinde hafif kahverengiye doğru dönüşen bir renk ortaya çıkmış, bu renk değişimi yüksek sıcaklıklarda daha da belirgin hale gelmiştir. Bu renk değişiminin sebebi filmin yüzeyindeki azot konsantrasyonundaki azalmadır. Kalitetaif analiz sonuçlarından görüleceği üzere EDS analizlerinde beklenmeyen element tanımları yapılmıştır. Bu elementlerin ortaya çıkmasının sebebinin, yüzey pürüzlülüğünü bozmayacak şekilde 0,05 μ alümina ile yapılan parlatma işleminden sonra, temizleme (ultrasonik) işleminin iyi yapılmamasından ileri gelmektedir.

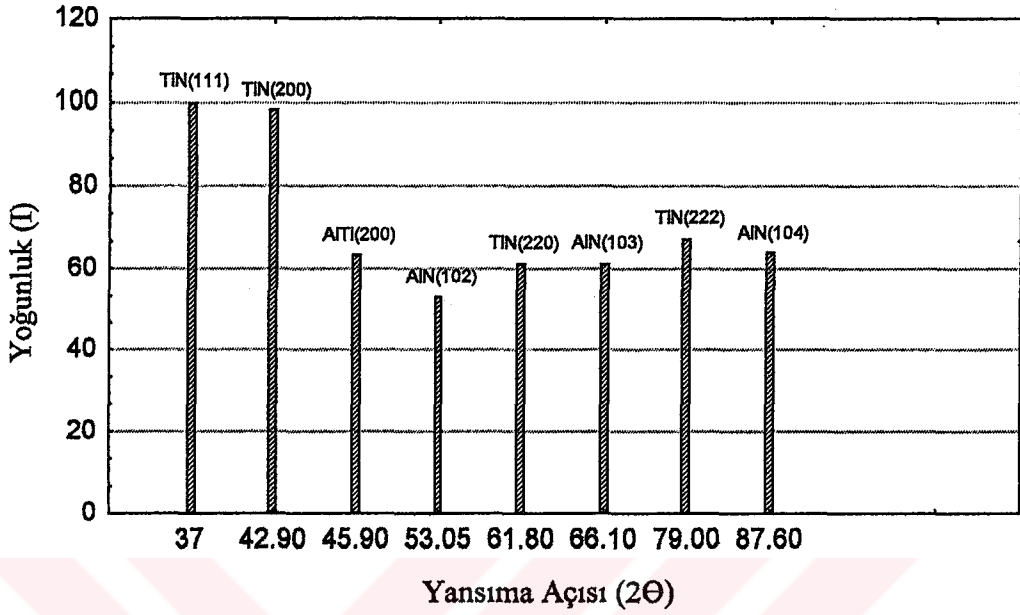
(TiAl)N seramik filminin ısıl işlem öncesi ve sonrası yapılan XRD ile elde edilen sonuçlar Şekil 7.13., Şekil 7.14., Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da gösterilmiştir. Isıl işlemden önce TiN(111), TiN(200), AlN(102), AlN(110), TiN (220), Ti₂N, AlN(103), TiN(311), TiN(222) fazları bulunmuştur. TiN(111), TiN(200), TiN(220), AlN(103), TiN(222) fazları, ısıl işlemden sonrada değişmeyip kararlı olarak yapı içinde bulundu. Bu fazların sadece ısıl işlem ile yoğunluklarının değiştiği görülmüştür. Isıl işlemden önce Şekil 7.13.'te görüldüğü gibi yapı içinde bulunan Ti₂N sert fazı, ısıl işlem ile dağılarak yapı içinde çözülmüştür. Ayrıca yapı içinde bulunan nitrür fazlarının bir kısmı çözünerek AlTi ve Ti fazları ısıl işlem sonunda meydana gelmiştir. Diğer taraftan literatüre [5] paralel olarak ısıl işlem ile piklerin yansıma açılarında artış, piklerin genişliklerinde daralma ve bunlara bağlı olarak düzlemler arası mesafelerde de azalma gözlemlenmiştir.



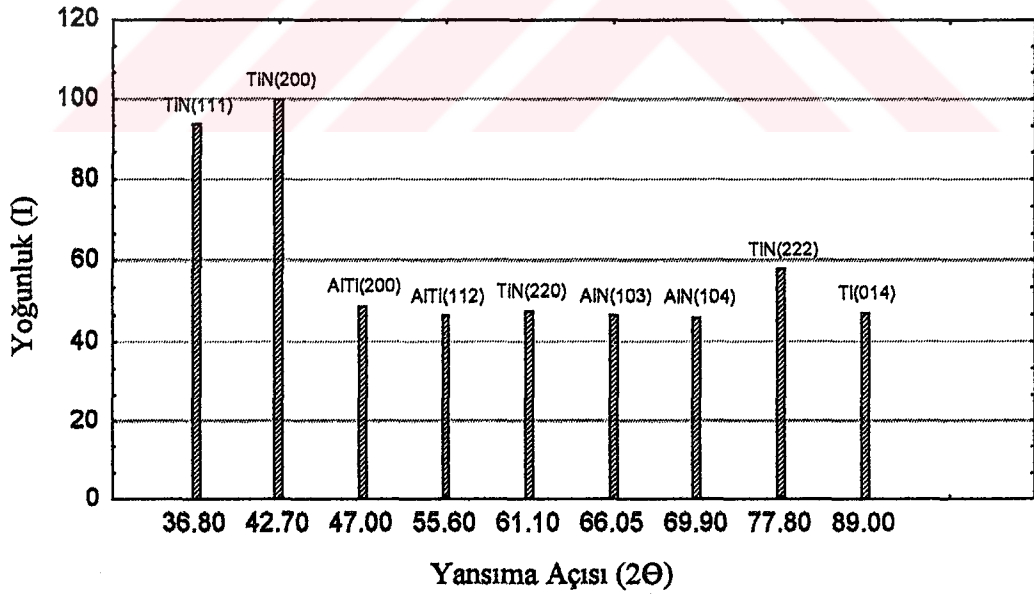
Şekil 7.13. Isıl İşlem Görmemiş (TiAl)N Seramik Filminin XRD sonuçları



Şekil 7.14 700°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin XRD Sonuçları



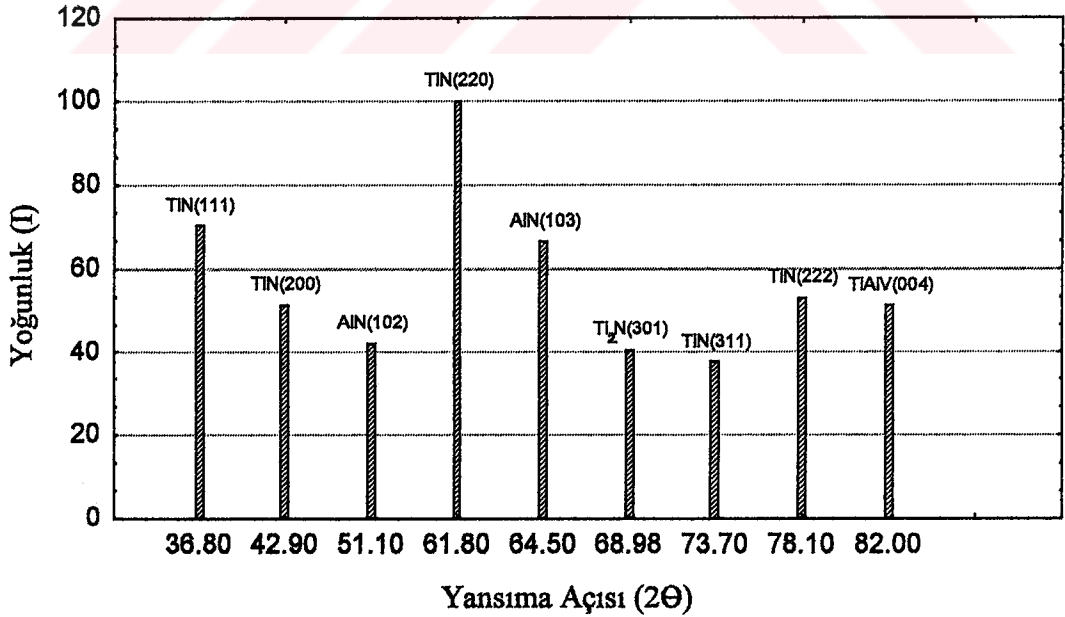
Şekil 7.15 800⁰C'de Isıl işlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin XRD Sonuçları



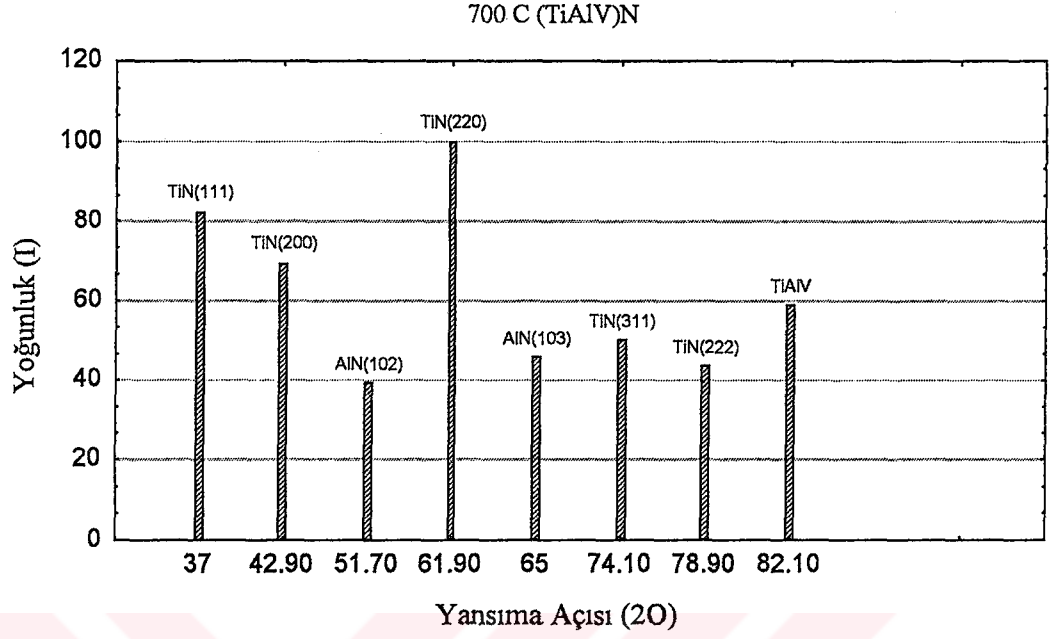
Şekil 7.16 900⁰C'de Isıl işlem Görmüş (TiAl)N Seramik Filminin XRD Sonuçları

(TiAlV)N seramik filminin ısıl işlem öncesi ve sonrası yapılan XRD ile elde edilen sonuçlar, Şekil 7.17., Şekil 7.18., Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de gösterilmiştir. Isıl işlem

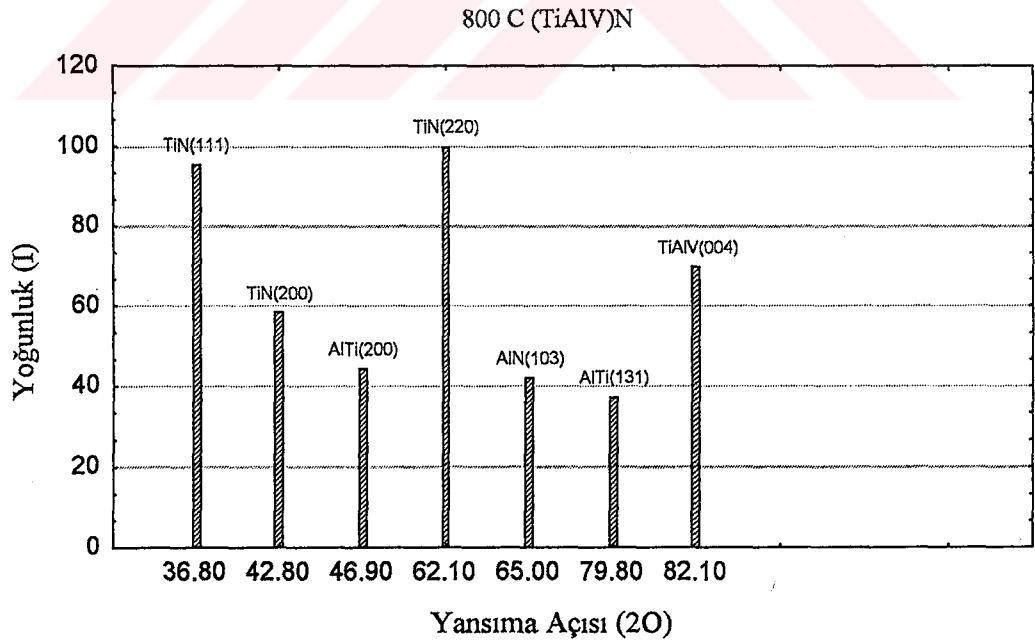
önce TiN(111), TiN(200), AlN(102), AlN(103), TiN(301), TiN(220), TiN(311), TiN(222), TiAlV(004) fazları bulundu. TiN (111), TiN(200), TiN (220),TiAlV(004) fazları, ısıl işlemden sonrada değişmeyip kararlı olarak yapı içinde bulundu. Bu fazların sadece ısıl işlem ile yoğunluklarının değiştiği görülmüştür. Isıl işlemden önce Şekil 7.17.'te görüldüğü gibi yapı içinde bulunan Ti₂N sert fazı, ısıl işlem ile dağılarak yapı içinde çözülmüştür. Isıl işlemden önce ve 700°C ile 800°C'de (103) düzleminde bulunan AlN fazı, yerini 900°C'de yerini Ti(103) fazına bırakmıştır. Ayrıca yapı içinde bulunan nitrür fazlarının bir kısmı çözünerek AlTi ve Ti fazları ısıl işlem sonunda meydana gelmiştir. Diğer taraftan literatüre paralel olarak ısıl işlem ile piklerin yansıma açılarında artış, piklerin genişliklerinde daralma ve bunlara bağlı olarak düzlemler arası mesafelerde de azalma gözlenmiştir[4]. Ayrıca XRD analizi sonucunda α-Fe fazının yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Bu artışın XRD analizi sırasında ince film ataçmenti bulunmadığından dolayı X ışınları filmi geçerek taban malzemesine geçtiği için bu faz deneyler sırasında ortaya çıkmıştır.



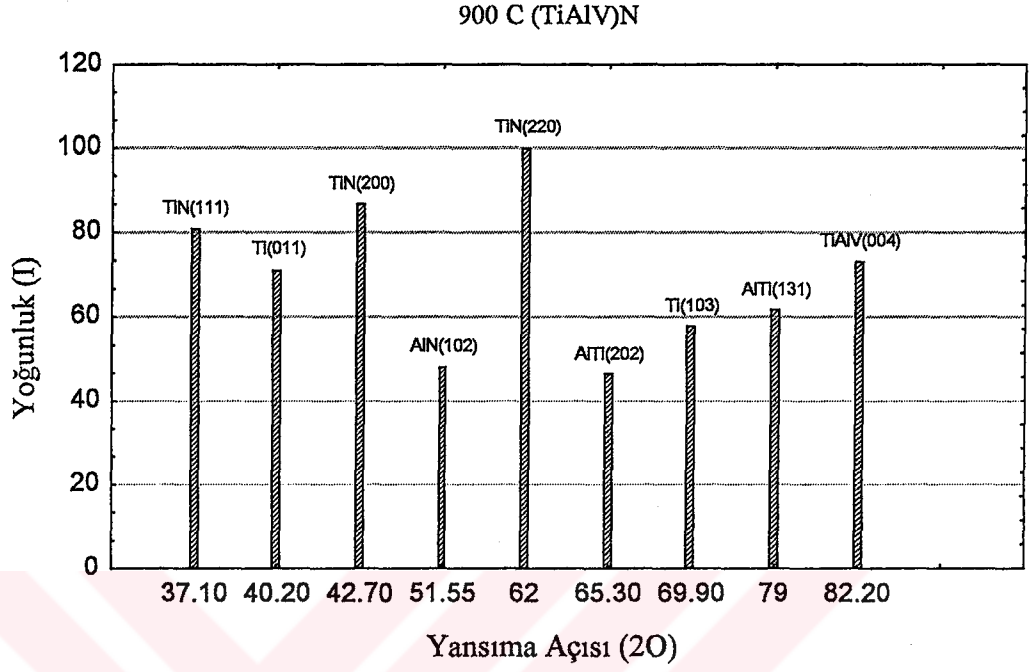
Şekil 7.17. Isıl İşlemsiz (TiAlV)N Seramik Filminin XRD Sonuçları



Şekil 7.18 700⁰C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Filminin XRD Sonuçları



Şekil 7.19. 800⁰C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Filminin XRD Sonuçları



Şekil 7.20. 900°C'de Isıl İşlem Görmüş (TiAlV)N Filminin XRD Sonuçları

XRD sonuçları ile (TiAl)N ve (TiAlV)N filmlerinin sertliğindeki ısıl işleme azalması arasında direk bir ilişki söylenebilir. Isıl işlemde önce yapı içinde bulunan oldukça diğer fazlara göre sert olan Ti_2N fazı ısıl işlem sonunda dağılarak yeni fazlar meydana gelmiştir. Ayrıca yapı içinde bulunan nitrür fazlarının kararsız olanları çözünerek yeni fazlar meydana gelmiştir. Bu durum seramik filmin sertliğinin azalmasına sebep olmuştur. Isıl işlem ile düzlemler arasındaki mesafenin değişmesi de sertliği azaltan diğer bir sebeptir. XRD sonuçları ile EDS sonuçları arasında da bir ilişki vardır. EDS analizi sonucunda yapı içindeki bulunan elementlerin yoğunluklarının değişimi, XRD sonuçlarından da görüleceği gibi bu elementlerin yapı içinde çözünmesinden dolayı meydana gelmektedir.

8. SONUÇ

Yaptığımız bu çalışmanın sonunda ısıl işlemden önce yüksek olan sertliğin, ısıl işlemden sonra sıcaklığa bağlı olarak azaldığı tespit edildi. Sertlikteki bu azalmanın sebebi, yapı içindeki iç gerilmelerin azalması, tane boyutunun büyümesi ve kafes parametrelerinin azalmasıdır. Bu parametrelerdeki değişim XRD analizleri sonucunda da tespit edilmiştir. XRD analizlerine göre; ısıl işlem ile yansıma açıları artmış ve yansıma pikleri daralmıştır. XRD sonuçlarında (ısıl işlem sıcaklıklarına bağlı olarak) ilgili faz düzlemlerinin yansıma açıları ASM'nin standart "XRD file" ile karşılaştırıldığı zaman, 2θ değerleri orjinal yansıma piklerine doğru bir eğilim gösterir. Buda yapıdaki gerilmelerin azaldığı ve sonuçta sertliğin değiştiğinin bir ifadesi olarak söylenebilir. Sertliğin azalmasının bir diğer sebebi, başlangıçta yapı içinde bulunan sert Ti_2N fazının ısıl işlem ile ortadan kalkarak yeni daha yumuşak fazların ortaya çıkmasıdır.

Isıl işlem ile seramik filmlerin kimyasal bileşimde küçük değişikliklerin meydana geldiği görüldü. Bu değişikliklerin sebebinin, yapı içinde bulunan elementlerin ısıl işlem ile α -Fe içinde çözünmesi ve kolonsal bir yapıya sahip olan filmlerde ısıl işlem ile kolonsal yapının yoğunluğunun azalması, taban malzemesine doğru elementlerin difüzyonunun artmasıdır. Isıl işlem ile elementlerin yapı içinde çözünmesi ve fazların değişmesi, kaplama ile taban malzemesi arasındaki difüzyonu artırdığı söylenebilir. Difüzyondaki bu artış, kaplama ile taban malzemesi arasındaki adhezyonu artırır.

Seramik filmlerin yapılarında bulunan fazlardan kararsız durumda olanları, ısıl işlem ile dağıldığı tespit edildi. Kararsız durumda olan bu fazlar, ısıl işlem ile çözünerek yeni fazların ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Seramik filmlerin yapısal mekanik-tribolojik özelliklerinin değiştirilmesinde HSS takım çelikleri üzerine kaplanan seramik filmlerin mikrosertliklerinde ihmal edilecek sertlik düşüşü vardır. Film ile taban malzemesi arasındaki adhezyonun iyileştirilmesi amacıyla yapılan ısıl işlemlerde literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında $<500^{\circ}C$ ısıl işlem sıcaklıklarında sertlikte bir değişimin olmasına rağmen, adhezyonda bir iyileşmenin

olacağı açıktır. Bu noktadan hareketle özellikle kesici takımlarda 500-600 °C'lik çalışma ortamlarında sertlikte meydana gelen düşüşün, adhezyondaki artış ile karşılaştırıldığı zaman adhezyondaki artışın takım ömrüne olan etkisinin daha büyük olacağı söylenebilir. Öte yandan kesici takımlarda (TiAlV)N 'ün takım ömrüne olan etkisi, (TiAl)N 'den daha fazla olacaktır. Çünkü 700 °C'de (TiAlV)N'ün sertliği (TiAl)N'den daha yüksektir.

Referans [4] verilen filmlerdeki renk değişimin sebeplerinden biri, kuvvetli ihtimalle yüzeyde meydana gelen oksit tabakasıdır. Bizim çalışmamızda ısıl işlemin tüm aşamalarında, koruyucu Ar gazı atmosferi kullanıldığı için bu yönde bir oluşum meydana gelmemiştir. Filmin yapısının kolonsal bir yapıda olması ve Azot konsantrasyonu yüzeyden taban malzemesine doğru önemli ölçüde artmasından dolayı altın renginden kahverengimsi bir tona doğru kaydığı gözlenmiştir.

Gözlenen sonuçlar itibari ile adhezyondaki meydana gelen iyileşme derecesinin belirlenmesi için, seramik filmlerin adhezyonunun tayininde kullanılan "Scratch Tester" in kullanılması tavsiye edilir. Ayrıca eğme testi filmlere uygulanabilir. Film taban malzemesi cross-section metalografik yöntemlerle hazırlanarak, optik mikroskop/SEM'de incelenebilir. SEM-EPMA'da noktasal elemental analiz çalışması yapılarak adhezyon hakkında yorum yapılabilir.

KAYNAKLAR

- 1 Knotek, O., Münz, W.D, and Legendecker, T., 1987, Industriyel Deposition of Binary, Ternary, and Quaternary Nitride of Ti, Zr, and Al, J.Vac.Sci.Technol, A5, 2173-2179.
- 2 Knotek,O., Atzor, M., Junblut, F., and Prengel, H.G., 1989, Wear Resistance of Arc-Evaporated and Magnetron Sputtered Coatings on Cemented, Surface and Coatings Technology, 34/40, 445-453.
- 3 Monaghan, D.P., Teer, D.G., Efeoğlu, I., and R.D, Arnell., 1993, Deposition of Grated Alloys Nitride Film by CFUBMS, Surface and Coatings Technology, 59, 21-25.
- 4 Volvoda, V., Cerny, R., Kuzel, R., and Dobiasova, L.,1988, X-Ray Analysis of Heat Treated TiN Films, Thin Solid Films, 156, 53-58.
- 5 Vancoille, E., Celis, J.P., and Roos, J.R., 1993, Mechanical Properties of Heat Treated and Worn PVD TiN, (TiAl)N, (TiNb)N and TiCN Coatings as Measured by Nanoindentation , Thin Solid Films, 43, 168-179.
- 6 Qiaoquin, Y., Lihua, Z., and Haiqilvg, D.U., 1996, The Microstructure of The Ti-BN Coating After Heat Treatment , Journal of Materials Science Letters, 11-15.
- 7 Knotek, O., Löffler, F., and Wolff, C., 1993, The Wear Behaviour of Heat Treated PVD Coatings, Surface and Coating Technology, 55, 101-111.
- 8 Quinto, D., Walfe, G.J., and Jindal, P.C., 1987, High Temperature Microhardness of Hard Coating Produced by PVD and CVD, Thin Solid Films., 19-36.
- 9 Akkurt, M., 1994, Makine Elamanları , Birsen Yayınevi, İstanbul, 1, s263-264.

- 10 Hutchings, I.M., 1992, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Metallurgy and Materials Science Series, Cambridge, p213-240.
- 11 Child, H.C., 1990, Surface Hardening of Steel Engineering Design Guide, No:37, Oxford University Press, p178-251.
- 12 Basch, G.J.P. and Farges, G., 1987, Advances in Surface Treatment, Pergamon Press, p409-423.
- 13 Petersan, M.B., and Remalingam, S., 1981, Coatings for Tribological Applications, Fundamentals of Friction and Wear of Materials, ASM, Metals Park, p331-372.
- 14 Remalingam, S., 1980, New Coating Technologies for Tribological Applications Control Handbook, ASME, Newyork, p385-411.
- 15 Bhushan, B., and Gupta, B.K., 1991, Handbook of Tribology, McGraw-Hill Publishing, New York, p9-14.
- 16 Hocking, M.G., and Sidky, P.S., 1989, Metallic and Ceramic Coatings Production, High Temperature Properties, and Applications, Longman, London, p323-328.
- 17 Bhushan, B., 1980, High Temperature Self Lubricating Coatings and Treatments Review, Metal Finish, 78, May, p83-88.
- 18 Bushah, R.F., 1982, Deposition Technologies for Films and Coatings, Park Ridge, Noyes Publications, p252-256.
- 19 International Research and Development Co.Ltd., 1985, Wear Resistant Surface in Engineering , p111-112.
- 20 Longmuir, J., 1987, The Vapour Pressure of Metallic Tungsten , Phys. Rev., 2, 329-342

- 21 Bunshah, R.F., Sahabik, A.H, and Covey, j., 1977 Machining Studies on Coated High Speed Tools, *Thin Solid Films*, 45, 453-462.
- 22 Dudonis, J., and Pranevicius, L., 1976, Influence of Ion Bombardment on The Properties of Vacuum Evaporated Thin Films, *Thin Solid Films*, 36, 17-120
- 23 Cuomo, J.J., Harper, J.M.E., and Hammond, R.H., 1982, Modification of Niobium Film Stress by Low Energy Ion Bombardment During Deposition, *J.Vac.Sci. Technol.*, 20, 349-354.
- 24 Rigney, D.V., 1982, Vacuum Coatings in Metals Handbook , Surface Cleaning Finishing and Coating, ASM, 9 th ed., 5, p387-411.
- 25 Bunshah, R.F., 1983, Process of Activated Reactive Evaporation Process: Developments and Applications, *Thin Solid Films*, 107, 21-38.
- 26 Keneth, G., Budinski, 1988, Surface Engineering for Wear Resistance, Prentice-Hall, New Jersey, p123-160
- 27 Murayama, A., 1975, Thin Film of TiN and TaN by RF Reactive Ion Plating, *Journal of Vacuum Science Technology*, 12, 818-820.
- 28 Kaufman, H.R., 1978, Technology of Ion Beam Sources Used in Sputtering, *J.Vac.Sci.Tec.*, 15, 272-276.
- 29 Thornton, J.A., 1982, Coatings Deposition by Sputtering in Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, p170-243.
- 30 Tisone, T.C., and Cruzan, P.D., 1985, Low Voltage Triode Sputtering With A Confined Plasma Part and Application to Backsputter Definition, *J.Vac.Sci.Technol.*, 12, 677-688.

- 31 Münz, W.D., Hofmann, D., and Hartig, K., 1982, A High Rate Sputtering Process for The Formation of Hard Friction Reducing TiN Coatings on Tools, *Thin Solid Films*, 96, 79-86.
- 32 Musil, J., Kadlec, S., Vyskaul, J., and Paulek, V., 1989, Reactive Deposition of Hard Coating, *Surface and Coating Technology*, 39/40, 302-314.
- 33 Efeoğlu, İ., The Mechanical and Tribological Properties of Ceramic Sputter IonPlataed, A Thesis Presented for Degree of Doctor of Fhliosopy, University of Salford, Unpublished, p19-38.
- 34 Weismantel, C., 1981, Ion Beam Deposition of Special Film Structure, *J.Vac.Sci.Technol.*, 18, 179-185.
- 35 Kaplan, S., and Jansen, F., and Machankin, M., 1985, Characterisation of Amorphous Carbon-Hydrogen Films by Solid State Nuclearmagnetic Resonans, *Apply.Phys.Lett.*, 47, 750-753.
- 36 Thornton, J.A., 1974, İnfuluence of Aparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, *J.Vac.Sci.Tecchnol.*, 11, 666-670.
- 37 Pan, A., and Greene, J.E., 1981, Residual Compressive Stress in Sputter Deposited TiC Films on Steel Substrates, *Thin Solid Films*, 78, 25-34.
- 38 Eizenberg, M., and Murarku, S.P., 1983, Reactively Sputtered Titanium Carbide Thin Films: Preparation and Properties, *Journal Apply. Phys.*, 54, 3190-3194.
- 39 Sundgren, J., 1985, Structure and Properties of TiN Coatings, *Thin Solid Films*, 128, 21-44.
- 40 William, F., Smith, 1993, Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw-Hill, New York, p386-400.

- 41 Randhawa, H., Johnson, P.C., and Cuningham, R., 1988, Deposition and Characterisation of Ternary Nitrides, *J.Vac.Sci.Technol.*, A6, 2136-2139.
- 42 Chuanxion, D., Zatorski,R.A., Hermen, H., and Ott, D., 1984, Oxide Powders for Plasma Spraying-The Relationship Between Powder Characteristics and Coating Properties, *Thin Solid Films*, 118, 467-473.
- 43 Li, C.C., and Lai, G.Y., 1979, Sliding Wear Studies of Sprayed Chromium Carbide Nichrome Coatings for Gas-Cooled Reactor Applications, *Pro. Int. Conf. On Wear of Material*, ASM, Newyork, p427-436.
- 44 Oakes, J.J., 1983, A Comparative Evaluation of HfN, Al₂O₃, TiC, and TiN Coatings on Cemented Carbide Tools, *Thin Solid Films*, 107, 159-165.
- 45 Johansen, O.A., Dontje, J.H., and Zenner, R.L..D., 1987, Reactive Arc Vapour Ion Deposition of TiN, ZrN, and HfN, *Thin Solid Films*, 153, 75-82.
- 46 Münz, W.D., Hurkmans, G., Keiren, and Trinh, T., 1993, Comparison of (TiAl)N Coatings Grown by Unbalanced Magnetron and Arc Bond Sputtering Techniques, *J.Vac.Sci.Technol.*, A8, 2583-2589.
- 47 Pentinnen, I.M., Korhanen, A.S., Forsen, O., and Ristolainen, E.O., 1992, Composition of The Corrosion Resistance of TiN and (TiAl)N Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 50, 161-162.
- 48 Münz, W.D., 1986, Titanium Aluminium Nitride Films: A New Alternative to TiN Coatings, *J.Vac.Sci.Tech.*, 7, 2717-2720.
- 49 Lyendecker, T., Lemmer, O., Esser, S., and Ebbæk, J., 1991, The Development of The PVD Coatings (TiAl)N as Commercial Coating for Cutting Tools, *Surface and Coating Technology*, 48, 175-183.
- 50 Hermann, A Jehn., and Siegfried Hofmann., 1987, Surface and Interface Characterisation of Heat-Treated (TiAl)N Coatings on High Speed

Steel Substrates , International Conference on Metallurgical Coatings,
San Diego Ca, U.S.A, March 23-24.

51 Kwang Ho Kim, Seang Ho Lee, 1996, Comparative Studies of TiN and (TiAl)N
by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition Using A
TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar Gas Mixture , Thin Solid Films, 165-170.

52 Jonsson and Hagmark, S., 1984, Hardness Measurements of Thin Films ,
Metallurgical and Protective Coating, 257-269.

53 Savaşkan, T.,1986, Elektron Mikroskopların Endüstriyel Problemlere
Uygulanması, KTÜ Yayınları, Trabzon, s17-18.

