

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARK PVD YÖNTEMİYLE BİRİKTİRİLEN
NbN KAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ**

Metalurji Müh. İdil Ayşe AVUNDUK

**F.B.E. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

154336

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Nurhan CANSEVER

Doç. Dr. Nurhan Cansever

Prof. Dr. Ahmet TOPUZ

Prof. Dr. Ayşegül AYOĞAN

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ	1
2 SERT SERAMİK KAPLAMALAR.....	3
2.1 NbN İnce Filmin İçerisindeki Nb Elementinin Özellikleri.....	4
2.2 NbN İnce Filmlerin Özellikleri.....	5
3. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİNİN TANIMI	8
3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Tarihçesi.....	8
3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Oluşum Mekanizması	10
3.3 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	11
3.3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Avantajları	11
3.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Dezavantajları	11
3.4 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Uygulamaları	12
4. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİNİN SINIFLANDIRILMASI.....	13
4.1 Buharlaştırma Yöntemi.....	14
4.1.1 Direnç ile Buharlaştırma	15
4.1.2 İndüksiyon ile Buharlaştırma	15
4.1.3 Elektron Bombardımanı İle Buharlaştırma.....	16
4.1.4 Katodik Ark Yöntemi İle Buharlaştırma.....	16
4.2 Sıçratma Yöntemi	20
4.2.1 Diyet sıçratma.....	22
4.2.2 Triyod sıçratma	23
4.2.3 Manyetik Alanda Sıçratma.....	24
4.2.3.1 Silindirik Manyetik Alan	25
4.2.3.2 Düzlemsel Manyetik Alan	26
4.2.3.3 S-Gun Manyetik Alan	26
4.2.3.4 Dengesiz Manyetik Alan.....	26
4.2.4 Diğer sıçratma yöntemleri.....	26
4.3 İyon Kaplama.....	27
5. KAPLAMANIN OLUŞUMU SIRASINDA MEYDANA GELEN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME MEKANİZMALAR	29
6. PVD KAPLAMALARIN YAPISAL BÖLGE MODELLERİ	34
7. İNCE FİLMLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE BU ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİNDE KULLANILAN BAŞLICA DENEY YÖNTEMLERİ.....	37

7.1	Kalınlık.....	38
7.2	Kimyasal Bileşim	39
7.3	Yüzey Pürüzlülüğü	40
7.4	Film Yapısı, Tekstür (Yönlenme) ve İç Gerilim	42
7.5	Sertlik	43
7.6	Yapışma.....	45
7.7	Korozyon Dayanımı.....	47
7.8	Sürtünme ve Aşınma Dayanımı	48
8.	NbN KAPLAMA İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	52
8.1	Bendavid ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma.....	52
8.2	Zhirtomirsky ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma.....	53
8.3	Rutherford ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma	53
8.4	Wong ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma	54
8.5	Fenker ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma.....	55
9.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
9.1	Numunelerin Hazırlanması	57
9.2	Kaplama İşlemi	58
9.3	Karakterizasyon İşlemleri	60
9.3.1	Kalınlık Ölçümü.....	60
9.3.2	Sertlik Ölçümü	61
9.3.3	Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü	62
9.3.4	X Işını Difraksiyon Analizi	64
9.3.5	SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) İncelemesi	65
9.3.6	Optik Mikroskop İncelemesi	66
9.4	Deney Sonuçları ve İrdelenmesi.....	66
10.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	74
	KAYNAKLAR.....	76
	EKLER.....	78
	Ek1 14-547 NbN	79
	ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık birimi
K	Sıcaklık birimi
Torr	Basınç birimi
T_c	Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı
GPa	Basıç birimi
eV	Enerji birimi
E_a	Adsorbsiyon enerjisi
D	Yüzey difüzyon katsayısı
N_0	Çekirdeklenme bölgelerinin sayısı
D	Yüzey difüzyon katsayısı
T_m	Malzemenin ergime sıcaklığı
T	Altmetal sıcaklığı
h_{pl}	Plastik derinlik
h_{el}	Elastik derinlik
L_c	Çizik testi kritik yükü



KISALTMA LİSTESİ

PVD	Physical Vapour Deposition
CVD	Chemical Vapour Deposition
DC	Direct Current
RF	Radio Frequency
LVEB	Low Voltage Electron Beam
STM	Scanning Tunnel Microscope
AFM	Atomic Force Microscope
SIMS	Secondary Ion Mass Spektroskopi
XPS	X Ray Photoelectron Diffraction
XRD	X Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
V_{bias}	Substrate Bias Voltage



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	PVD yöntemi ile üretilen sert seramik kaplamalarda meydana gelen atomik bağ türleri.....	3
Şekil 2.2	İşlenmemiş Nb metali.....	4
Şekil 2.3	NbN denge faz diyagramı.....	6
Şekil 3.1	Fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik görüntüsü.....	8
Şekil 3.2	PVD yöntemi kullanılarak üretilen kaplamaların, oluşum mekanizması.....	10
Şekil 4.1	PVD yöntemlerinin sınıflandırılması.....	14
Şekil 4.2	Farklı ısıtma yöntemlerinden yararlanarak yapılan buharlaştırma işlemleri.....	15
Şekil 4.3	Katot spotu bölgesi.....	17
Şekil 4.4	Katodik Ark PVD yöntemi.....	18
Şekil 4.5	Gaz iyonları ve hedef arasındaki momentum (hız) transferi ile atomların, hedeften dışarıya sıçratılması.....	21
Şekil 4.6	Sıçratma prosesinin şematik görüntüsü.....	21
Şekil 4.7	Manyetik alanda sıçratma için kullanılan bazı kaynaklar.....	25
Şekil 5.1	Çekirdeklenme türleri.....	30
Şekil 5.2	Film büyüme modelleri.....	31
Şekil 5.3	Filmlerin yapısal gelişimleri.....	32
Şekil 6.1	PVD yöntemiyle biriktirilen kaplamaların teknolojik koşullara bağlı olarak elde edilen metalografik yapılarının modelleri.....	34
Şekil 7.1	Kalotest kaplama kalınlık ölçüm cihazı temel prensipleri.....	38
Şekil 7.2	Profilometrenin çalışma mekanizması.....	41
Şekil 7.3	Yüzey profilometresi cihazının bileşenleri.....	41
Şekil 7.4	Yapı ve yönlemenin radyografik incelenmesi.....	42
Şekil 7.5	Ultramikrosertlik deneyi.....	44
Şekil 7.6	Rockwell C testine göre filmin yapışma mukavemetinin sınıflandırılması.....	46
Şekil 7.7	Yapışma mukavemetinin belirlenmesinde kullanılan çizik testi.....	47
Şekil 7.8	Disk üzerinde pim deneyi.....	49
Şekil 7.9	Taber abrazyon deneyi	50
Şekil 7.10	Katı tanecikli erozyon deneyi.....	51
Şekil 9.1	Kaplamanın yapıldığı Novatech marka Ark PVD cihazını oluşturan çeşitli ünitelerin görünümü.....	59
Şekil 9.2	Novatech marka Ark PVD cihazındaki vakum odası.....	60
Şekil 9.3	Eifeler Nord Coating marka kalınlık ölçüm cihazı.....	61
Şekil 9.4	Eifeler Nord Coating marka kalınlık ölçüm cihazında kullanılan, bilya ile iz oluşturma mekanizması.....	61
Şekil 9.5	Fischer Hp 100 X-Y Probe ve Classen Mfk görüntüleme ve ölçülendirme sistemi.....	62
Şekil 9.6	Mahr Perten S8P marka profilometre ve Focody marka optik prob'un görünümü.....	63
Şekil 9.7	Focody marka optik prob.....	63
Şekil 9.8	Philips PW 3710 X Işınları Difraktometresi ve ICDD Veri Tabanı.....	64
Şekil 9.9	Philips PW 3710 marka X Işınları Difraktometresi ile numune incelenmesi.....	65
Şekil 9.10	SEM (Tarama Elektron Mikroskobu).....	66
Şekil 9.11	Bir numaralı (Vbias = -150V) kaplamanın XRD analizi sonuçları.....	68
Şekil 9.12	İki numaralı (Vbias = -200V) kaplamanın XRD analizi sonuçları.....	69
Şekil 9.13	Üç numaralı (Vbias = -250V) kaplamanın XRD analizi sonuçları.....	69
Şekil 9.14	Bir numaralı (Vbias = -150V) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x).....	70

Şekil 9.15 İki numaralı ($V_{bias} = -200V$) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x).....	70
Şekil 9.16 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x).....	71
Şekil 9.17 Bir numaralı ($V_{bias} = -150V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü.....	71
Şekil 9.18 İki numaralı ($V_{bias} = -200V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü.....	72
Şekil 9.19 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü.....	72
Şekil 9.20 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü.....	73



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Niobyumun özellikleri.....	5
Çizelge 2.2	NbN ün Özellikleri.....	7
Çizelge 3.1	Kaplamaların vakumla biriktirilmesindeki gelişmelerin kronolojik olarak sıralanması.....	9
Çizelge 4.1	Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin karakteristikleri.....	13
Çizelge 4.2	İyon kaplama tekniklerinin karakteristikleri.....	28
Çizelge 7.1	Biriktirilen filmlerin özellikleri ve bu özelliklerin ölçüm yöntemleri.....	37
Çizelge 7.2	Kimyasal analiz yöntemlerinin çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılması.....	39
Çizelge 8.1	Altmetal öngerilim voltajının –150V’da sabit tutulup, azot basıncının 0,2 ile 0,8Pa arasında değişmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve basınç gerilmesi değerleri.....	52
Çizelge 8.2	Azot basıncının 0,65Pa’da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının 0 ile 200V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve basma gerilmesi değerleri.....	52
Çizelge 8.3	Altmetal öngerilim voltajının –40V’da sabit tutulup, azot basıncının 0,13 ile 2Pa arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sahip olduğu özellikler	53
Çizelge 8.4	Azot basıncının 0,2 Pa’da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının - 35 ile –150V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve aşınma dayanımı değerleri.....	54
Çizelge 8.5	Azot basıncının 0,2 ve 0,3mTorr ‘da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının 50 ile 200V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların özellikleri.....	54
Çizelge 8.6	Azot basıncının 0 ile 0,8mTorr arasında değiştirilmesi ile elde edilen yapılar ve bu yapıların özellikleri.....	55
Çizelge 8.7	Azot basıncının 1×10^{-2} ile 4×10^{-1} Pa arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların özellikleri.....	56
Çizelge 9.1	Kullanılan HSS alt malzemenin analizi.....	58
Çizelge 9.2	Kaplama koşulları.....	59
Çizelge 9.3	HSS üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın kalınlık değerleri.....	66
Çizelge 9.4	HSS alt malzeme üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın sertlik ve elastiklik modülü değerleri.....	67
Çizelge 9.5	HSS Alt malzeme üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın ortalama pürüzlülük değerleri.....	67

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında, çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarıyla bana destek olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nurhan Cansever'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin kaplanması ve karakterizasyon deneylerinin yapılması sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Mustafa Ürgen , Ar. Gör. Yük. Müh. Ahmet Öztürk ve Ar. Gör. Murat Telli'ye çok teşekkür ederim. Değerli görüşleriyle tez çalışmama katkıda bulunan hocalarım, Sayın Prof. Dr. Müzeyyen Marşoğlu ve Sayın Prof. Dr. Ahmet Topuz'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca numune hazırlanmasında bana yardımcı olan, Gelişim Valf Sanayi Firmasından, Metalurji Yük.Müh. Ekin Danışman ile Mak. Müh. Sayın Muzaffer Danışman'a ve okuldaki laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Teknisyen Şevki Şahin'e, Uzman Polat Topuz'a ve Uzman Mustafa İlhan'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve tez çalışmam sırasında bana destek olan anneme, ağabeyime, ablama ve enişteme de teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

HSS (yüksek hız çeliği) esaslı kesici takımlar üzerine kaplanan ince seramik filmler, sahip oldukları üstün mekanik ve kimyasal özellikleri (yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek oksidasyon dayanımı) nedeniyle kesici takımların ömürlerinde ve performanslarında büyük artış sağlamaktadırlar.

Bu kaplamaları elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan Ark PVD (fiziksel buhar biriktirme) yöntemi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması, iyonizasyon miktarının yüksek olması, düşük altmetal sıcaklıklarında iyi yapışma sağlanması, istenilen bileşimde alaşımların üretilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada, Ark PVD yöntemi kullanılarak, HSS ve silisyum pul alt malzemeler üzerine, V_{bias} voltajı dışında tüm parametreler sabit tutularak, üç değişik NbN kaplama yapılmıştır. Daha sonra numunelerin, mikro sertlik, yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı değerleri ölçülmüş, SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve ışık mikroskobunda yapıları incelenmiş, X ışını analizleri yapılmıştır. Bu deneyler aracılığıyla NbN kaplamaların özellikleri ve altmetal öngerilim voltajının (V_{bias}) değişiminin bu özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: NbN kaplamalar, Ark PVD yöntemi, Altmetal öngerilim voltajı (V_{bias}), İnce seramik filmler, Mekanik özellikler

ABSTRACT

Thin ceramic films, coated on HSS (High speed steel) cutting tools promises superior mechanical and chemical properties like higher hardness values, higher wear resistance values, lower friction coefficient values, higher corrosion resistance values. In return extending the life and increase the performance of cutting tools.

The Arc PVD (Physical vapour deposition) method, one of several methods of ceramic coating , has many advantages like higher coating deposition speed, higher ionization quantity, good adhesion qualification at the low substrate temperatures, and production of compounds at desired composition.

In this research, we have coated HSS and silisium wafer substrates with NbN. Ark PVD technique used for coating operation. Experiment has been repeated 3 times and all parameters, except V_{bias} voltage, remained unchanged. After coating operation we have measured following properties of coated samples respectively; micro hardness, surface roughness, coating thickness. SEM, X-ray and optic microscopes analyzes are also carried to identify surface structures of coated samples. In this work we have explored the properties of NbN coatings and the effect of variable “ V_{bias} voltage” on coating operation.

Keywords: NbN coatings, Arc PVD method, Substrate bias voltage (V_{bias}), Thin ceramic films, mechanical properties

1. GİRİŞ

Yüzey işlem teknolojileri, özellikle 90'lı yıllardan sonra önem kazanmış olup, hem klasik hem de modern teknolojilere dayanan yüzey işlemleri, çok fazla kullanılmaya başlamıştır. Yüzey işlemleri, malzemeye istenen özellikleri kazandırmak için malzemenin tümünü modifiye etmektense sadece yüzey özelliklerinin geliştirilmesini sağlayan hem pratik hem de az maliyetli işlemlerdir.

Yüzey işlemleri içerisinde en çok kullanılan yöntemler yüzey kaplama yöntemleridir. Bu yöntemler sayesinde bir malzemenin yüzeyinin başka bir malzeme ile kaplanması sonucunda, malzemenin çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır.

Buhar fazından yapılan kaplamalar çok hızlı teknolojik ve bilimsel gelişmelerin sağlandığı kaplama tekniklerinin başında gelmektedir. Özellikle Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi ile yapılan kaplamalar, kaplamanın geniş sıcaklık aralıklarında yapılabilmesi, kaplama malzemesi olarak metal, seramik, alaşım ve polimer malzemelerin kullanılabilmesi, elde edilen kaplamanın alt malzemeye mükemmel yapışması, karmaşık şekillerin üniform olarak kaplanabilmesi gibi avantajlarından dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

PVD yöntemi kullanılarak geçiş elementlerinden üretilen metal nitürler, yüksek sertlikleri ve yüksek aşınma dayanımları nedeniyle çok fazla kullanılmaktadırlar. Bu kaplamalar arasında NbN kaplamalar hem süperiletkenlik hem de aşınma özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadırlar.

Çalışmamızda kullandığımız ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması, iyonizasyon miktarının yüksek olması, düşük altmetal sıcaklıklarında iyi yapışma sağlanması, istenilen bileşimde alaşımların üretilmesi, yüksek yoğunluklu sert filmlerin elde edilebilmesi gibi özellikleriyle diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden ayrılmaktadır.

Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak HSS (yüksek hız çeliği) üzerine biriktirdiğimiz NbN sert seramik ince filmler ile ilgili çok az çalışma bulunmaktadır. Yaptığımız literatür çalışmasında bu kaplamanın yapılması esnasında kullanılan proses parametrelerinin kaplamanın özelliklerinde büyük ölçüde değişimler meydana getirdiği görülmüştür.

Yaptığımız tüm kaplama işlemleri sırasında V_{bias} öngerilim voltajı dışındaki tüm parametreler sabit tutulmuştur. Kplama işlemlerinin ilkinde -150V, ikincisinde -200V, üçüncüsünde -250V V_{bias} öngerilim voltajı kullanılmıştır, ve bu parametrenin kaplama yapı ve özelliklerinde ne gibi değişimlere yol açtığı çeşitli karakterizasyon işlemleri vasıtasıyla incelenmiştir.

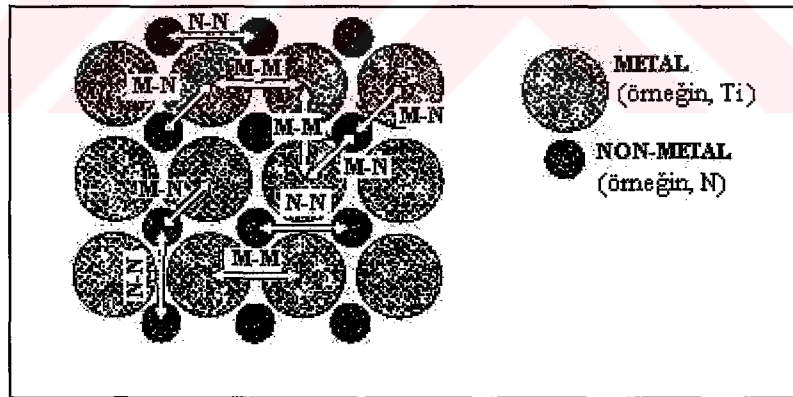


2. SERT SERAMİK KAPLAMALAR

Sert seramik kaplamalar olarak bilinen kaplamalar, Ti, Cr, Hf, Zr, Nb, Mo gibi çeşitli geçiş elementlerinin karbür, borür ve nitrürlerinin kaplamalarından oluşmaktadır. Sert seramik kaplamalar öylesine ilgi çekici özelliklere (yüksek sertlik, kimyasal kararlılık, süperiletkenlik v.b) sahiptirler ki bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmakta ve her geçen gün yeni bir kaplama türü ortaya çıkmaktadır.

Sert seramik kaplamalar çeşitli ‘Buhar Fazından Biriktirme’ yöntemleriyle hazırlanabilmektedirler. Bu yöntemler ‘Fiziksel Buhar Biriktirme’(PVD) ve ‘Kimyasal Buhar Biriktirme’(CVD) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Her iki tekniğinde birçok farklı çeşidi bulunmaktadır. (Burakowski ve Wierzchon, 1999)

Özellikle PVD yöntemi ile elde edilen sert seramik film kaplamalar dünyada 2000’li yılların bacasız sanayi olarak değerlendirilmektedir. Bu kaplamaların geçmişi yalnızca 20-25 yıl öncesine dayanmaktadır. Ülkemizdeki ilk PVD sert seramik kaplama uygulamalarına 1990 yılında başlamıştır. Halen endüstriyel amaçla kaplama yapan tesisler mevcuttur. Bu birimler ile kaplamacıların birlikte yaptıkları çalışmalar neticesinde, son yıllarda Türkiye’de bu alanda yapılan çalışmalar ve yayınların sayısı hızla artmaktadır. (Tokmakoğlu, 2002)



Şekil 2.1 PVD yöntemi ile üretilen sert seramik kaplamalarda meydana gelen atomik bağ türleri (Burakowski ve Wierzchon, 1999)

PVD yönteminde; kaplanacak parça vakum ortamındadır ve kaplama malzemesi buharlaştırılarak, malzeme yüzeyine birikmesi sağlanır. C, B, N gibi kaplamaya seramik özelliğini veren bileşenler ise ortama gaz halinde verilirler.

Çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak üretilen birçok kaplama türü vardır. Bunlar TiN, TiC, CrN, (Ti,Al)N, Ti(C,N), HfN, ZrN, NbN, MoN gibi kaplamalardır.

Bu kaplamalardan dört tanesinin (TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N), CrN) yaygın olarak üretimi yapılmaktadır. Ticari olarak üretilen bu kaplamaların yaklaşık %75'i talaşlı imalatla kullanılan çeşitli kesme takımlarını kaplamak için kullanılır. Metal kesme takımlarının, sert seramik kaplama pazarının çok büyük bir bölümünü oluşturması, bu kaplamaların takımlara sağladığı yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal kararlılık, oksidasyon direnci, ince olmaları sebebiyle toleransı etkilememeleri gibi metal kesme işlemlerinde çok önemli olan özellikleri sağlamasıyla açıklanabilir. Bu özellikler üretim sürecinde kullanıcıya daha uzun takım ömrü, daha uzun işlem süreleri, daha az soğutma sıvısı gibi çeşitli ekonomik getiriler sağlar. (Burakowski ve Wierzchon, 1999)

2.1 NbN İnce Filmin İçerisindeki Nb Elementinin Özellikleri



Şekil 2.2 İşlenmemiş Nb metali [4]

Atom numarası 41 olan bu elemente verilen ‘Niobyum’ ismi, yunan mitolojisinde sözü edilen ‘Tantalusun kızı Niobe’den gelmektedir ve bu isim 1950 yılında IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından resmi olarak kabul etmiştir. [1]

Niobyum, gri metalik renkli parlak görünümlü bir metaldir. Yüksek ergime noktasına, düşük “gevrek-sünek geçiş sıcaklığı”na ve kübik hacim merkezli (khm) kafes yapısına sahiptir, yumuşak ve şekillenebilir olduğu için soğuk şekillendirme yapılarak %90 civarında inceltilebilir. (Chawla ve Gupta, 1993)

Çizelge 2.1 Niobyumun özellikleri

Atom Numarası	41
Atom Ağırlığı	92.906
Ergime Noktası	2741.15 °K (2468 °C)
Elastiklik modülü	98,600 MPa
Çekme mukavemeti	206MPa
Akma Dayancı	138 MPa
% Uzama Miktarı	%25
Sertlik	25 Rockwell B
Gevreklige Geçiş Sıcaklığı	123.15 °K (-150 °C)
Kaynama noktası	5200.15°K (4927 °C)
Yoğunluk	8570 kg/m ³
Young modülü	104.9 Gpa
Termal İletkenlik	53.7 W/m/K
Isı Kapasitesi	36.4 J/K/mol

Niobyum ve tantalyum elementleri mineral halinde birlikte bulunmaktadır. Aynı zamanda kimyasal yapıları da birbirlerine çok benzediğinden, niobyumun saf hale getirilmesi karmaşık prosesler sonunda mümkün olmaktadır. Bu nedenle Nb pahalı bir metaldir.[2]

Niobyum çok değişik alanlarda kullanılmaktadır; örneğin iyi korozyon dayanımı ve radyasyon zararına karşı dayanım özelliklerine sahip olması nedeniyle nükleer endüstrisinde kullanılırken, düşük ağırlığı ve yüksek ısı dayanımı nedeniyle de yaygın olarak uçak endüstrisinde ve roket , füze uygulamalarında kullanılmaktadır. (Chawla ve Gupta, 1993)

Diğer refrakter metaller gibi niobyum da , katı çözelti içerisine ikinci faz partikülleri olarak ve büyük hacimli parçalara güçlendirici fiber olarak ilave edilmektedir. Örneğin, düşük alaşımlı çeliklere ilave edilen Nb, tane incelterek dayanımı arttırmada kullanılmaktadır.(Brick vd, 1977)

Niobyum ile eşit miktarda titanyum kullanılarak yapılan alaşım veya niobyum ile kalay alaşımı 18.45 °K 'da süper iletken malzeme olarak kullanılmaktadır. (Chawla ve Gupta, 1993)

2.2 NbN İnce Filmlerin Özellikleri

Nb'un azot ile birlikte oluşturduğu NbN bileşiği; yüksek sertliği, aşınma direnci, ergime noktası, sıcaklık stabilitesi ve süperiletkenlik özellikleri açısından çok ilginç bir malzemedir. NbN bileşiği; sahip olduğu özelliklerden faydalanılması amacıyla, kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Şekil 2.3 NbN denge faz diyagramı (Zhitomirsky vd., 1998)

Şekil 2.3’de NbN filme ait faz diyagramından görüldüğü gibi, sıcaklığın ve kullanılan azot miktarının etkisi ile farklı yapılar ortaya çıkmaktadır.

Kaplama parametrelerinin değişimiyle, biriktirilen kaplamanın yapısı ve faz kompozisyonu değişebilir. Bununla birlikte, vakum ark biriktirme yöntemi kullanılarak elde edilen NbN kaplamaların özellikleri ve faz oluşumları hakkında yayınlanmış kaynaklar bulunmamaktadır.

Bu gibi filmlere olan ilgi çoğunlukla bunların sahip olduğu oldukça yüksek süperiletken geçiş sıcaklığı nedeniyle. NbN kaplamaların aşınma dayanımı, kırılma dayanımı, mikrosertlik gibi mekanik özellikleri üzerine çok az bilgi bulunmaktadır. (Zhitomirsky vd., 1998)

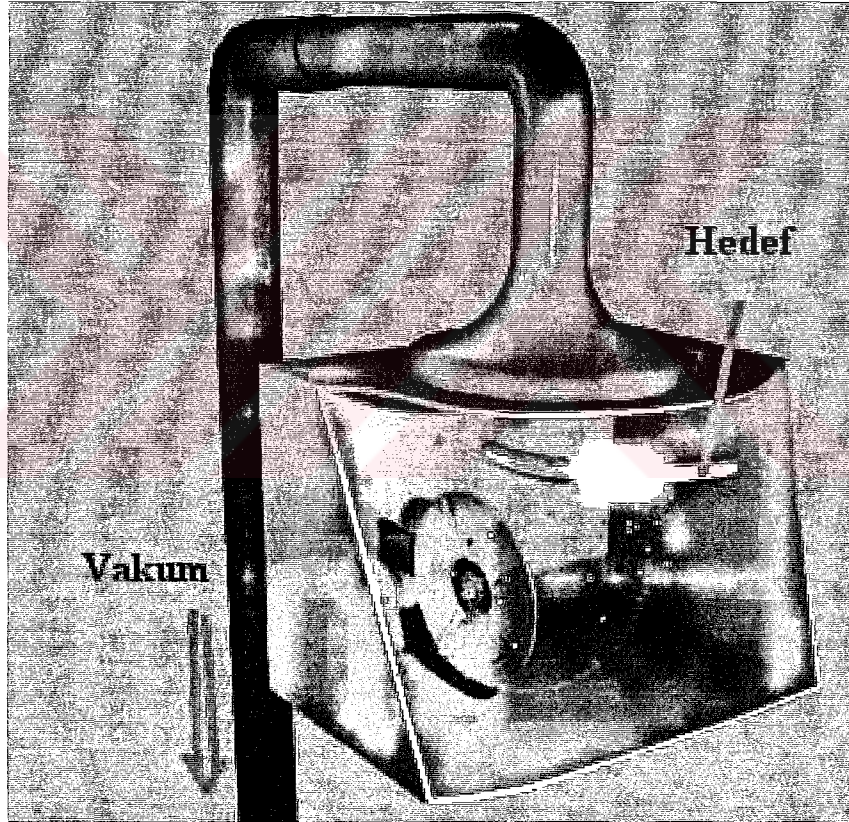
Çizelge 2.2 NbN ün Özellikleri (Subramanian vd., 1996)

NbN’un formül ağırlığı	106.913
Yoğunluk	8470 kg/m ³
Oksidasyon Sayısı	5.3
Süperiletken geçiş sıcaklığı	16K
Isıl iletkenliği	4.18(W/mK)
Erime noktası	2846.15 ⁰ K (2573 ⁰ C)
Termal genleşme katsayısı	10.1 (10 ⁻⁶ / ⁰ C)
Sertlik	1400(kg/mm ²)

NbN yüksek kritik akım yoğunluğu, iyi mekanik özellikleri ve 16-17 ⁰K’lik geçiş sıcaklığına sahip olması sebebiyle, birçok süperiletken mikroelettronik uygulamalarında başarıyla kullanılabilmektedir. NbN ile yapılan kaplamalar, alışlagelmişin dışındaki ortamlarda çalışan taşıyıcı elemanların korunması için de çok uygundur (örneğin türbin motorlarında ve uzay araçlarında). Ayrıca korozyona karşı dayanımı da iyidir. Saf niobyumun NbN’e göre daha az soy olduğu söylenebilir çünkü saf Nb’nin NbN’e göre daha düşük bir korozyon potansiyeli vardır. Sertliği ve aşınma direnci de yüksek olan bir malzemedir. Bu nedenle kesme ve şekillendirme takımlarının çalışma ömrünü ve verimliliğini arttırmak için kullanılır. (Havey vd., 1997)

3. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİNİN TANIMI

Buhar fazından yapılan kaplamalardaki en önemli teknolojilerden biri Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) dir. PVD yöntemi, vakum altında fiziksel olarak buharlaştırılan bir metalin, kaplanacak parça (altmalzeme, taban malzeme) üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Kaplama malzemesinin (hedef) buharlaştırılması; ısı enerjisi veya iyon bombardımanı ile gerçekleştirilir. Kaplama sırasında sisteme oksijen, azot veya metan gibi reaktif gazların verilmesi ile seramik ince film kaplamaların yapılması da mümkün olmaktadır. Günümüzde bu teknolojinin gelişmesiyle inorganik malzemelerin büyük bir kısmı, metaller, alaşımlar ve karışımların yanında bazı organik malzemeler dahil biriktirilmektedir. En basit PVD cihazı; kaplanacak malzemeyi buharlaştıran kaynak, kaplanacak parçayı ve kaynağı içine alan vakum odasından oluşmaktadır. (Burakowski vd., 1999)



Şekil 3.1 Fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik görüntüsü [7]

3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Tarihçesi

Fiziksel buhar biriktirme yönteminin başlangıcı elektron ışını ve iyon katkılama yöntemlerinde olduğu gibi Toricelli'nin ters çevrilmiş cam test tüpünü civa ile doldurarak yaptığı ünlü deneyine dayanmaktadır. Toricelli bu şekilde vakum'un oluşumunu sağlamıştır.

Daha sonra vakum elde etmek için ilk teknik ekipman olan vakum pompası Van Guericke tarafından icad edilmiştir (Çizelge 3.1). Vakum pompası ve dolayısıyla vakum teknolojisinin geliştirilmesi, modern yüzey mühendisliğinde önemli yeniliklere neden olmuştur.

Çizelge 3.1 Kaplamaların vakumla biriktirilmesindeki gelişmelerin kronolojik olarak sıralanması

Yıl	Buluşun sahibi	Buluş (icad)
1643	E. Toricelli	Vakum
1650	O. von Guericke	Vakum Pompası
1834	M. Faraday	İyonlar
1852	W.R.Groove	Dişli sıçratma
1857	M.Faraday	Termal buhar biriktirme
1887	R.Narwold	Termal buhar vakum biriktirme
1896	J.J.Thomson	Elektronlar
1898	W.Crookes	İyonizasyon
1907	F.Soddy	Reaktif buhar biriktirme
1909	M.Knudsen	Buhar biriktirilen malzemenin yayılım biçimi
1909	J.Stark	Sıçratma teorisi
1910	A.Hull	Sıçratma eşik enerjisi
1928	I. Langmuir	Plazma
1928	A.I. Shalnikov, N.N. Syemyonov	Moleküler hüzmelerden biriktirme
1932	J.K.Roberton, C.W.Chapp	Yüksek frekanslı plazmadan biriktirme
1934	F.M. Penning	Manyetik alan
1937	B.Berghaus	Altmetal polarizasyonu ile vakumda buhar biriktirme
1950	M.von Ardenne	İyon hüzmesi ile biriktirme
1951	L. Holland	İyon hüzmesiyle buharlaştırma
1958	W.Wroe	Elektrik arkıyla buharlaştırma
1964	D.M. Mattox	İyon hüzmesi ile yapılan kaplama
1968	J.R. Morley	Oyuk katot buharlaştırma yöntemi
1972	T.Takagi, I.Yamada	İyonize olmuş hüzmelerden biriktirme
1977	E. Moll	Termo-iyonik ark ile buharlaştırma
1977	M. ve A. Sokolowski	Darbeli-plazma biriktirme

Araştırmalardaki en önemli gelişmeler 19.yy'da yer almıştır. Faraday buhar fazından termal biriktirme yöntemini, Grove da iyon sıçratma yöntemini bulmuştur. Elektrik alanında iyonların hızlandırılması yardımıyla malzeme sıçratma olayı, Grove tarafından 1852'de incelendi ve bundan sadece 25 yıl sonra, aynaların yansıtıcı tabakalarının imalinde kullanıldı.

Metal kablunun nötral atmosferde dirençle ısıtılması yardımıyla oluşan metal buharının , cam altlık malzeme üzerinde biriktirilmesi Faraday tarafından 1857'de incelenmiştir, bu olay vakum ortamda termal buhar biriktirme yönteminin gelişimine yol göstermiştir. Bu yöntem basit ve ekonomik olduğundan Grove'un geliştirdiği ayna üretim yönteminin yerini almıştır.

Vakumda buhar biriktirme klasik biçimde yapılırken aletle işleme kabiliyeti ve bileşenlerin ömrünü uzatma açısından uygun olmadığı kanıtlanmıştır. Fakat yine de bu yöntem PVD

olarak adlandırılan yöntemin gelişmesinde temel oluşturmıştır. (Burakowski ve Wierzchon, 1999)

3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Oluşum Mekanizması

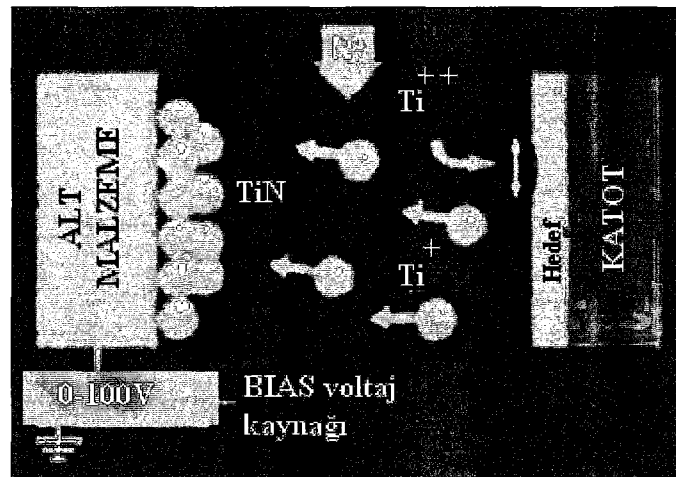
Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, vakum altında bulundurulan malzemelerin atomlarının, buharlaştırılarak veya sıçratılarak yüzeyden kopartılması ve kaplanacak taban malzeme yüzeyine biriktirilmesi esasına dayanır. Bu yöntem 4 adım içermektedir. Bunlar, buharlaştırma, taşınma, reaksiyon ve biriktirme adımlarıdır.

Buharlaştırma; Bu aşamada, kaplama için kullanılacak hedef metal, elektron veya iyon hüzmesi gibi yüksek enerji kaynağı ile buhar haline getirilir ve yüzeyden atomların ayrılması sağlanır .Hedef yüzeyinden çıkan bu atomlar, “atom buhar bulutu” oluştururlar.

Taşınma; Taşınma işlemi, buharlaşan atomların, hedeften altmetal yüzeyine doğru hareketini içermektedir. Kaplama oluşumu bu hareket sonrasında meydana gelir.

Reaksiyon; Buhar halindeki hedef metal atomları, ya taşınma esnasında veya altmetal yüzeyinde, uygun bir reaktif gaz(oksijen, azot veya metan gibi) ile reaksiyona girerek kaplama malzemesini oluştururlar.

Biriktirme; Bu aşama alt malzeme yüzeyinde meydana gelmektedir. Kullanılan yöntemle bağlı olarak, buharlaştırılan atomlar ile reaktif gaz arasındaki bazı reaksiyonlar, alt malzeme yüzeyinde birikme ile eşzamanlı olarak meydana gelebilir. Buhar halindeki kaplama malzemesi, alt malzeme üzerinde istenilen kalınlıkta bir örtü meydana getirdiğinde biriktirme işlemi sona erer. [3]



Şekil 3.2 PVD yöntemi kullanılarak üretilen kaplamaların, oluşum mekanizması [5]

3.3 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

3.3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Avantajları

- Kaplama, alt malzemenin özelliklerini geliştirici yönde etki gösterir.
- Elektrokaplama gibi yöntemlere göre çevreyle daha uyumlu bir yöntemdir, kirliliğe yol açmaz.
- Düşük sıcaklıklarda çalışma dolayısıyla, taban metalinin fazla ısınma tehlikesi olmamaktadır.
- İstenmeyen yönlü biriktirme olmamaktadır, kaplama kalınlığı homojen olmaktadır.
- En yaygın ve gelişmeye açık yöntemdir.(Tokmakoglu, 2002)
- Kaplamalar mükemmel yapışma özelliğine sahiptirler
- Biriktirme hızı aralığı oldukça geniştir; bu nedenle yüksek hızda üretim yapılabilir.
- Bu yöntem kullanılarak tüm metal, alaşım, seramik ve polimer kaplamaları elde etmek mümkündür. Yani hemen hemen her kaplama, her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.
- Bu yöntemle kaplamaların yanısıra; sac, folyo, boru gibi parçalar da biriktirilebilir. (Türküz, 1997)

3.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Dezavantajları

- Düzgün olmayan yüzeylerin kaplanması ve tüm yüzeyde benzer özelliklerin elde edilmesi son derece zordur.
- Pahalı bir yöntemdir.
- Bazı yöntemler, yüksek vakumda ve sıcaklıklarda gerçekleşmektedir , bu nedenle çok kalifiye operatörlerin kullanımı gerekmektedir.
- Yöntem, buharlaştırma işlemi için büyük miktarlarda ısı gerektirdiğinden buna uygun olan bir soğutma sistemi kullanılmalıdır.
- Bazı PVD sistemlerinde kaplama biriktirme hızı oldukça yavaştır. [3]

3.4 Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin Uygulamaları

PVD kaplamalar, sertlik ve aşınma dayanımını arttırmak, sürtünmeyi azaltmak, oksidasyon dayanımını arttırmak, verimi ve parça ömrünü uzatmak gibi pek çok amaç için kullanılmaktadırlar. Bu nedenle PVD yöntemi ile yapılan kaplamaların kullanım alanları oldukça geniştir.

- Kesici takımlardaki uygulamaları

Kesici takımların kaplanması sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Talaşlı imalat sırasında kesici takım ile iş parçası arasında meydana gelen tribolojik, mekanik ve ısı etkileşim neticesinde kesici takım aşınarak, kırılarak veya plastik deformasyona uğrayarak kullanılamaz hale gelir. HSS ve karbür esaslı kesici takımlar üzerine kaplanan seramik filmler, alt malzemelere oranla sahip oldukları üstün mekanik ve kimyasal özellikleri (yüksek sertlik, düşük çözünürlük ve sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal kararlılık, ısı yalıtkanlık etkisi ve yüksek yük taşıma kapasiteleri ve oksidasyon dirençleri) nedeniyle kesici takımların ömürlerinde ve performanslarında büyük artış sağlarlar. (Meneve vd., 1997)

- Optik ve elektrik sanayii uygulamaları

PVD yöntemi ile elde edilen kaplamalar, yansıtma, yansımayı önleme ve ışın dağıtma gibi özellikleri sayesinde; lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları vb. gibi optik cihazlarda kullanılırlar. Elektrik sanayiinde de yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süperiletkenler, güneş pilleri vb. malzemelerde kullanılmaktadırlar. (Türküz, 1997)

- Cerrahi, medikal uygulamaları

PVD kaplamalar, medikal uygulamalarda da (cerrahi takımlar vb.) kullanılmaktadırlar. Kaplama yapıldığı zaman, fizyolojik çözeltideki takımlarda anodik eriyik akımlarında %99.7 azalma görülmüştür. Bu da mükemmel derecede korozyon dayanımını göstermektedir. PVD ile kaplanmış bazı malzemeler mükemmel biyolojik uyum ve iyi aşınma ömrü özelliklerine sahiptirler. Örneğin PVD ile üretilen titanyum alaşımlı kalça protezleri, sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. (Matthews, 1988)

- Otomotiv ,uçak ve uzay sanayii uygulamaları

PVD kaplamalar, kapsamlı olarak yarış otomobillerinde kullanılırlar. Parçalar, ömrü uzatmak için normalin altında ağırlığı olan titanyum bileşikleriyle kaplanmaktadır. Bu sayede sürtünme azaltılır, verim artırılır ve parçalar hızlı bir şekilde monte edilebilir. (Matthews, 1988) Ayrıca PVD kaplamalar; uçak ve füze parçalarında sıcak korozyon dirençli kaplamalar olarak kullanılırlar.[3]

4. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİNİN SINIFLANDIRILMASI

Günümüzde PVD yönteminin çeşitli versiyonları bulunmaktadır, bunların hepsi farklı fiziksel olaylardan faydalanılarak geliştirilmiş yöntemlerdir. Buhar bulutunun eldesi, sıçratma, buharlaştırma gibi iki değişik yöntemlerle yapılabilmektedir. PVD'nin temelini oluşturan buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri Şekil 4.1'de görüldüğü gibi kendi içlerinde de işlemlerin yapıldığı şekline göre alt gruplara ayrılırlar. Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin dışında melez PVD yöntemleri de vardır. Bunlardan en önemlisi iyon kaplama yöntemidir. İyon kaplama yönteminde, atomlar iyonize edilmekte ve kaplanan kütleye negatif potansiyel (bias) uygulanmaktadır. (Burakowski ve Wierzchon, 1999)

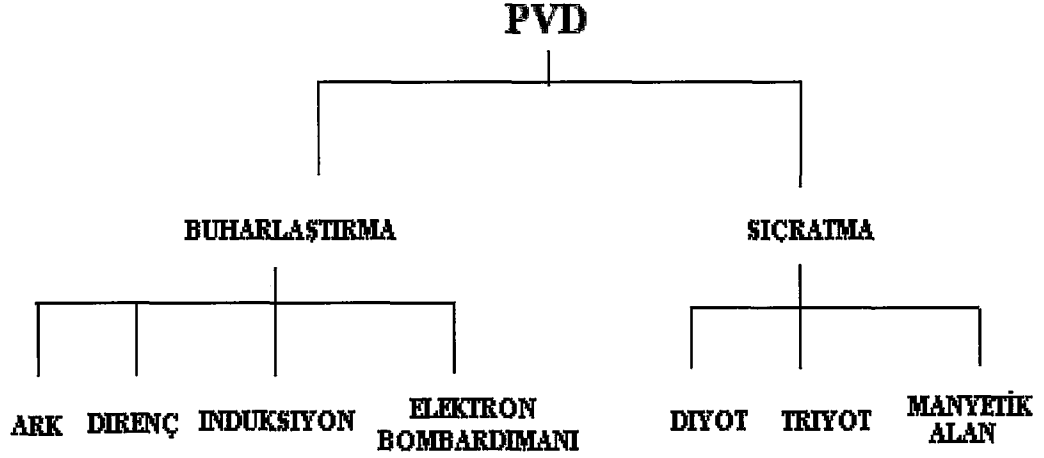
Az önce de değinildiği gibi PVD yöntemlerinin bir kısmı buharlaştırma bir kısmı da sıçratma mekanizmaları kullanılarak yapılmaktadırlar. Sıçratma ve buharlaştırma yöntemlerinin her ikisinde de, sistemde reaktif gazın bulunmaması durumunda yöntem isminin başına 'direk', bulunması durumunda ise "reaktif" tanımlaması getirilir.

Direk kaplama: Kaplanacak malzeme vakum ortamda herhangi bir yöntem ile buharlaştırılır. Buharlaştıran malzeme atomlarının veya moleküllerinin kaplanacak malzeme yüzeyinde birikmesi sonucu kaplama elde edilir. Bu yöntem ile sert seramik filmlerden ziyade metal kaplama yapılır. (ASM, 1992)

Reaktif kaplama yöntemi: Reaktif olmayan kaplama yöntemine ek olarak metal buharlaştırma sırasında ortama reaktif gazların verilmesi ile sağlanan bir yöntemdir. Bu durumda buharlaştırılan malzemenin ki bu genellikle bir metaldir (Ti, Cr, Mo, Nb vb.) kaplanacak malzeme yüzeyinde sisteme dahil edilen bir gaz ile (azot, karbon, oksijen vb.) bileşik oluşturması sağlanır. Yöntem sert seramik ve bileşik malzemeleri üretmek için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. (Tokmakoğlu, 2002) Çizelge 4.1'de direk ve reaktif yöntemlerin uygulamadaki farklılıkları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin karakteristikleri

Yöntem	Direk Buharlaştırma	Reaktif Buharlaştırma	Direk Sıçratma	Reaktif Sıçratma
Operasyon basıncı, Torr	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-3}$
Altmetal sıcaklığı $^{\circ}\text{C}$	500-1000	500-1000	200-500	200-500
Kaynak-altmetal mesafesi (cm)	25	25	5-10	5-10
Birikme hızı $\text{\AA}^{\circ}/\text{dakika}$	<300	200	500	1000



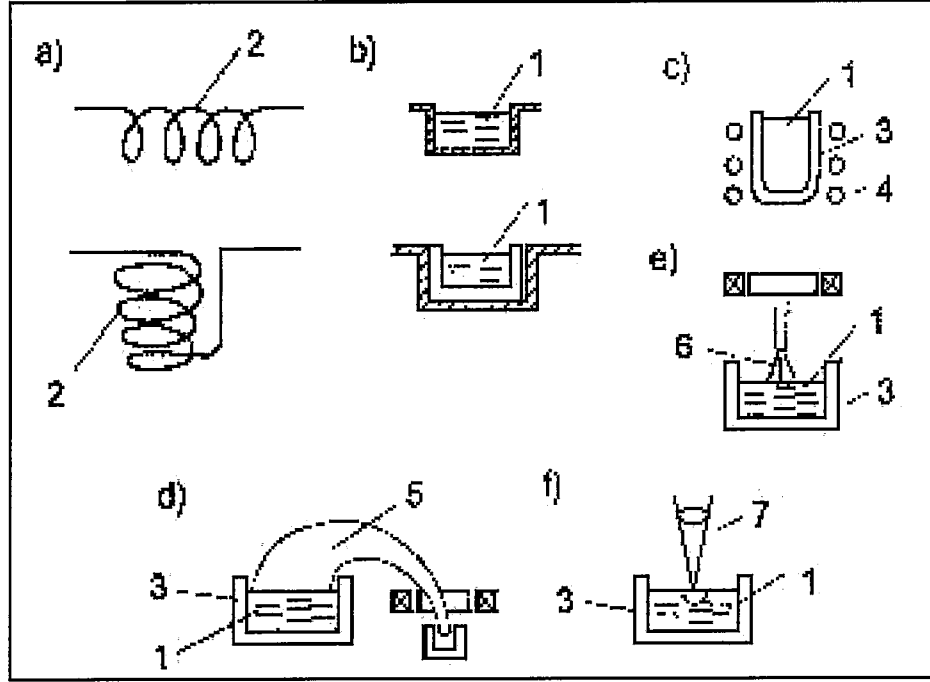
Şekil 4.1 PVD yöntemlerinin sınıflandırılması

4.1 Buharlaştırma Yöntemi

Buharlaştırma yönteminde; kaplama malzemesi çeşitli şekillerde ısıtılarak buharlaştırılır ve altmalzeme yüzeyine birikmesi sağlanır. Sistem vakum altında olduğundan buharlaşan atomlar altmalzemeye doğru enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilirler ve burada önce çekirdek oluşumu daha sonra çekirdeğin gelişimi şeklinde birikirler.

Buharlaşan malzemenin buhar fazındaki atomlarının enerjileri 0.2-0.6 eV civarındadır. Bu nedenle kaplama yoğunluğu ve kaplamanın altmalzemeye yapışması zayıftır. Buharlaştırma yöntemi, yapışma ve mikroyapı özelliklerinin kritik olmadığı dekoratif ve optik uygulamalarında oldukça başarılıdır. Reaktif gaz veya gazların kullanımı ile çok daha kompleks kaplama yapıları elde etmek mümkündür. Yöntem genellikle 10^{-2} - 10^{-3} Pa vakum seviyelerindeki basınçlarda çalışır. Fakat ortama verilen gazlar nedeniyle, kaplama sırasındaki basınç 10^{-1} Pa (10^{-3} Torr) 'a kadar çıkabilmektedir.

Hedefin sıvı veya katı fazdan buhar fazına geçmesi için gerekli olan ısıtma işlemini yapan kaynaklara, buharlaştırma kaynakları adı verilmektedir. Buharlaştırma kaynakları olarak geleneksel katı ve sıvı yakıtların kullanılması teknik olarak mümkün değildir. Bu donanımlarda genellikle elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Isıtma işlemi; direnç, indüksiyon, elektron bombardımanı ve ark ile sağlanabilir.(ASM, 1987)



Şekil 4.2 Farklı ısıtma yöntemlerinden yararlanarak yapılan buharlaştırma işlemleri
a) teller kullanılarak yapılan direk dirençle ısıtma, b) şerit kullanılarak yapılan direk
direnç ısıtması c) indüksiyonla ısıtma d) elektronlarla ısıtma e) ark ile ısıtma,
f) lazer ile ısıtma (1-ergimiş buharlaşma malzemesi, 2- tel biçimindeki buharlaştırıcı
malzeme, 3- metal veya seramik pota, 4-indüksiyon bobini, 5-elektron demeti, 6- ark,
7-lazer demeti)

(Burakowski ve Wierzchon, 1999)

4.1.1 Direnç ile Buharlaştırma

Malzemenin, yüksek sıcaklıklara dayanıklı potalara sarılmış direnç telleri yardımıyla ısıtılarak buharlaştırılması ile gerçekleşen bir yöntemdir. Direnç ile buharlaştırma; alüminyum, bakır, gümüş ve kurşun gibi düşük ergime sıcaklıklarına sahip malzemeler için uygun bir yöntemdir.

4.1.2 İndüksiyon ile Buharlaştırma

İndüksiyonla yapılan ısıtmalarda ise buharlaştırma, pota etrafına su soğutmalı olarak sarılmış bakır tellere uygulanan radyo frekansı akımı sonucunda üretilen ısı neticesinde meydana gelir. Ergime sıcaklığı 2100°C 'e kadar olan tüm malzemelere uygulanabilir. Yüksek maliyeti en önemli dezavantajıdır.

4.1.3 Elektron Bombardmanı ile Buharlaştırma

Malzemenin , bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlarla bombardımana tutularak buharlaştırılması esasına dayanır. Yüksek ergime sıcaklıklarına sahip ($>4000^{\circ}\text{C}$) malzemeler bu yöntemle buharlaştırılabilir. Elektronların yönlendirilebilmesinin getirdiği avantajla düzenli buharlaşma oluşturan bir bombardıman yapılabilir. Elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot kullanılarak üretilirler.

a)Elektron tabancası: Elektron tabancası ile elektronların üretimi, bir flamanın akım geçirilmesi neticesinde flamanın ısınarak elektron yayması prensibine dayanmaktadır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımı ile hızlandırılır ve yönlendirilir. Bu sayede yüzey taranarak buharlaştırma yapılır ve farklı kalınlıkta kaplama oluşumu engellenmiş olur. Elektron tabancasının kullanımının en büyük sınırlaması tabancaların ancak yüksek vakum değerlerinde çalışabilmesidir.

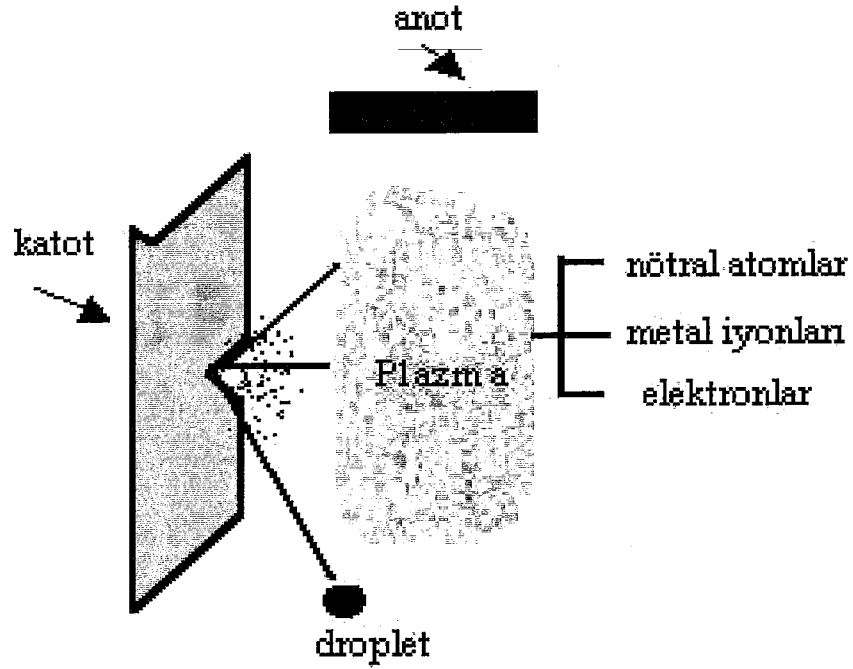
b) Oyuk katot: Oyuk katot kullanımı ile elektron üretimi ise oyuk bir silindir içerisinde soy gazların kullanılması ile oluşturulan plazma sayesinde gerçekleştirilir.(Burakowski ve Wierzchon, 1999)

4.1.4 Katodik Ark Yöntemi ile Buharlaştırma

Katodik ark yönteminde; katot olarak sisteme bağlanmış olan hedef malzemesine; iyonizasyon potansiyeline yakın bir voltaj uygulanır ve yüzeyinde noktasal bir ark deşarjı oluşturularak buharlaşma ve iyonizasyon sağlanır.

Buharlaştırma işlemi, katotun yakınına yerleştirilmiş elektroda yüksek voltaj uygulanmasıyla başlatılır. Katot yüzeyinde yüksek hızlarda rastgele hareket eden katodik ark spotlarının sonucu olarak buharlaşma oluşur. Bir ark spotu tipik olarak 1 ila $3\mu\text{m}$ çapındadır ve yaklaşık $10\text{A}/\mu\text{m}^2$ akım yoğunluğu taşır. Bu yüksek akım yoğunluğu katodun ani buharlaşmasına neden olur. Tipik ark akımı 30 ila 400 A arasındadır. Katodik malzeme metal, yarıiletken veya yalıtkan olabilir. Ark buharlaştırma sonucu üretilen plazma; elektronları, iyonları, nötral buhar atomlarını ve dropletleri içerir.

Katot spotu bölgesinde malzeme %100 iyonize olabilir. İyonlar katot yüzeyinden dik olarak fırlarlar. Buna karşın dropletlerin katot yüzeyinden yaklaşık 30° açı ile fırladıkları öne sürülmektedir. Dropletler ile iyonların farklı açılarda katotdan ayrılmaları, dropletlerin uygun sınırlayıcılar ile plazmadan ayrılacakları fikrini geliştirmiştir.



Şekil 4.3 Katot spotu bölgesi

Buharlaşılan malzeme negatif olarak bias voltajı uygulanan altmetal yüzeyine doğru harekete geçer ve altmetal üzerinde yoğunlaşır. Plazma içinde hareket eden iyonların kinetik enerjileri 40 ila 100 eV arasındadır. Bunun sonucunda çok yüksek biriktirme hızlarına ulaşılmaktadır. Katodik ark yöntemi ile yüksek iyonizasyon miktarı, yüksek biriktirme hızı ve düşük altmetal sıcaklıklarında, iyi yapışma ve yüksek yoğunluğa sahip sert kaplamalar üretebilmektedir.

Katodik ark yönteminin karakteristik özellikleri şöyledir;

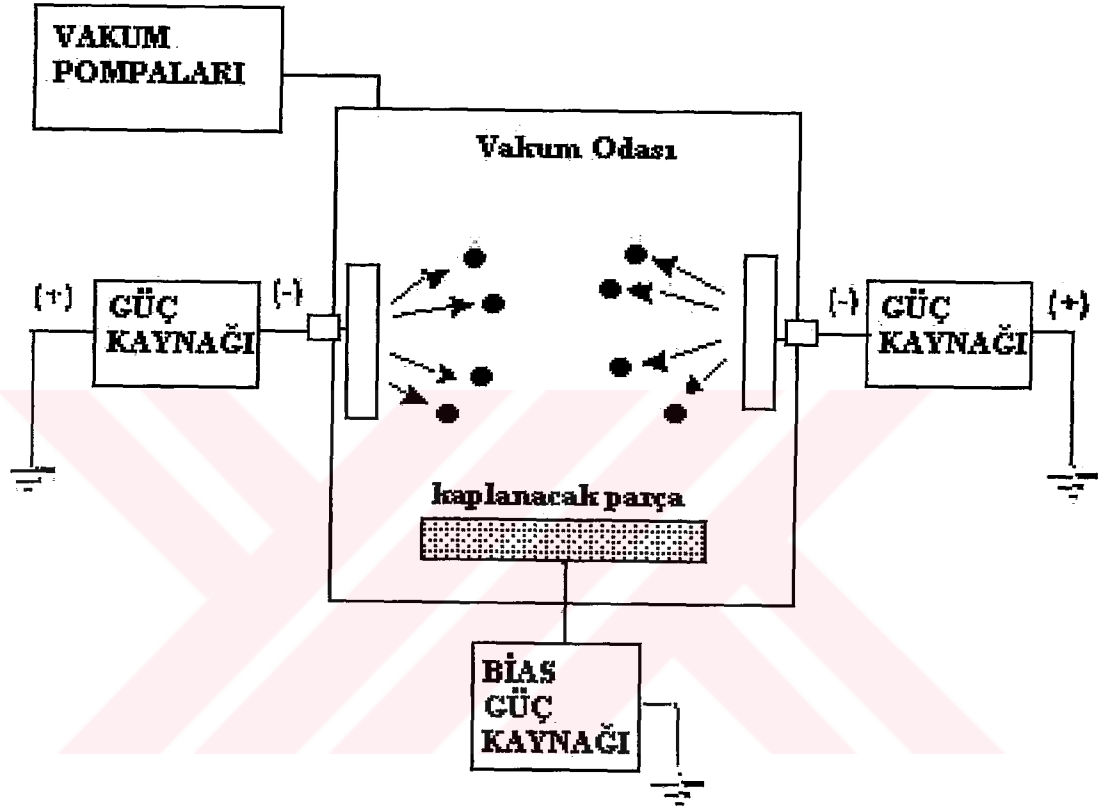
- Plazma bir ark spotu ile oluşur
- Katot yüzeyinden buharlaşan malzemenin %30 ila %80 i iyonize olur.
- Plazmada farklı yüklerde iyonlar mevcuttur, (Ti^+ , Ti^{+2} , Ti^{+3}).
- İyonlar 40-100eV arası kinetik enerjiye sahiptirler.
- Çok sayıda droplet içerir.

Katodik ark kaplama yönteminin diğer PVD yöntemlerine göre üstünlükleri kısaca şunlardır;

- Metaller, alaşımlar ve bileşikler, yüksek kaplama hızlarında biriktirilebilir.
- Altmetalın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması zorunlu değildir.
- Arzu edilen bileşimde alaşımlar biriktirilebilir.
- Bileşik filmler kolaylıkla üretilir, $TiAlN$ gibi.

- Geniş kaplama parametrelerinde iyi kalitede filmler elde edilebilir.
- Karmaşık şekilli parçaların üniform kaplanması mümkündür.

Temel bir katodik ark sistemi; vakum odası, kaynak olarak kullanılacak katot malzemesi, bir güç kaynağı, altmetale uygulanacak bias güç kaynağı ve bir anod içermektedir.



Şekil 4.4 Katodik Ark PVD yöntemi

Katodik ark PVD yönteminde, biriktirme başlamadan önce kaplanacak parçalar, kaplama kalitesini olumsuz etkileyecek kirleri gidermek amacıyla temizleme işlemine tabi tutulurlar. Temizleme işlemi sonrasında numuneler vakum odasına yerleştirilir ve vakuma alma işlemi ile kaplama başlatılır. Katodik ark kaplama yönteminde vakum odasının basıncı 10^{-5} mbar seviyelerine kadar düşürülmektedir. Vakum kalitesi, üstün performansta ark kaplamaların eldesinde en önemli koşullardan birisidir. Kötü kalitede bir vakumda birçok problemler ile karşılaşılır. Artık gazlar iyonlarla reaksiyona girerek yüzeyi oksidasyona uğratırlar. Bu oksidasyon tabakası zayıf yapışmaya ve filmlerin düşük yoğunlukta olmasına neden olacaktır.

Isıtma işlemi; altmetal sıcaklığını belirli bir değere yükseltmek, kaplanacak yüzey üzerindeki organik maddeleri ve oksit tabakalarını uzaklaştırmak amacıyla uygulanmaktadır. Altmetal sıcaklığı, gelişecek filmin mikroyapısını etkileyen başlıca parametredir. Isıtma radyasyon, altmetal tutucudan ısı iletimi veya hızlandırılmış parçacıkların (elektronlar veya metal iyonları) yardımıyla gerçekleştirilmektedir.

Kaplama işlemi öncesinde katot iyonlarıyla yapılan yüzey temizleme işlemi, katodik ark prosesinin önemli bir avantajıdır. Diğer proseslerde, argon gibi ek bir iyon ihtiyacı vardır. Oysa katodik ark prosesinde yaklaşık 1000V'luk bias voltajıyla hızlandırılan metal iyonları, ya yüzeyi temizleyerek geri saçılır ya da yüzeye gömülür. Bu gömülmeden ötürü, taban malzemesinde 200-300Å seviyesinde karışık bir bölge olduğundan, kaplamanın taban malzemesine yapışması kolaylaşır. Bu nedenle katodik ark prosesinde diğer yöntemlere nazaran, kaplamaların taban malzemesine daha iyi yapışma özelliği vardır. Bu özelliğinden dolayı, katodik ark yöntemi tribolojik amaçlara yönelik çalışmalarda kullanılmaktadır.

Katodik ark yönteminin karakteristik özelliklerinden biri de üretilen kaplamaların çok sayıda droplet içermeleridir. Ark buharlaştırma sırasında ark spotunun kaynak malzemesini ani olarak ısıtması sonucunda katottan elektronlar, metal iyonları ve nötral buhar atomlarının yanısıra sıvı halde metal damlacıkları (dropletler) da saçılarak plazmayı oluşturmaktadır. Dropletler kaplama sırasında perdeleme etkisi yaparak altlarında, kaplanmamış bölgelerin oluşmasına neden olurlar. Bu sıvı damlacıklar kaplama kalitesini birçok açıdan olumsuz etkilemektedirler. Dropletler, kaplamalara, dekoratif uygulamalar için istenmeyen mat bir görünüm vermektedirler.

Daha az sayıda droplet içeren yönlendirilmiş ark tekniği ile üretilen kaplamalarda yapışma ve aşınma özelliklerinde gelişmelerin gözlenmesi de dropletlerin olumsuz yanlarını ortaya koymaktadır. Optik ve mikroelettronik uygulamalarda da dropletlerin olumsuz etkileri görülmektedir. Optik kaplamalarda dropletler saçılma merkezleri olarak davranmakta ve optik kaybı artırırken, kontrastı azaltmaktadırlar.

Kaplamaların droplet içeriğini azaltmada iki yaklaşım vardır. Bunlar droplet üretimini azaltma ve plazmadan dropletleri ayırma yöntemleridir. Katot sıcaklığını azaltma, arkın reaktif gaz ortamında çalıştırılması ve yönlendirilmiş ark tekniğinin kullanılması katot erozyon hızını ve droplet saçılma hızını büyük oranlarda azaltmaktadır. Droplet kontrolünde diğer bir yaklaşım plazmadan dropletleri ayırmadır. Dropletler katot çevresine konulmuş droplet toplayıcıları ile en aza indirilmektedir.

Altmetale uygulanan negatif bias makropartikül sayısında büyük oranda azalmalara neden olmaktadır. Manyetik filtreleme sistemlerinde plazma demetini sınırlama veya yönlendirmek için manyetik alan kullanılır. Bu sayede dropletler etkisiz hale getirilebilir.

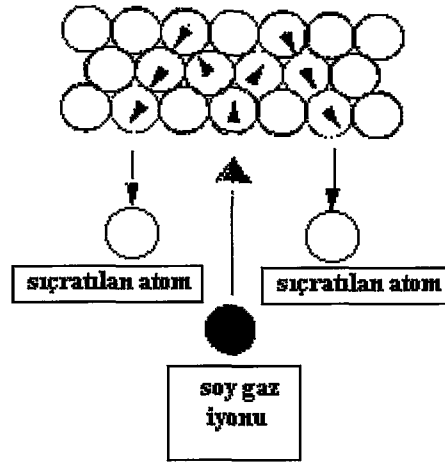
Katodik ark ile buharlaştırmada, iyon bombardımanı ısıtması düşük ısı kapasiteli bir altmetal ile çalışıldığında yüzey sıcaklığının kolayca artması nedeniyle yeterli olmaktadır. Ancak yüksek ısı kapasiteli bir metal iyon bombardımanına tabi tutulduğunda yüzey sıcaklığı hemen artmayacaktır. Isıtma başladığında, iyonlar ve dropletler soğuk altmetal yüzeyine harekete geçerler. İyonlar soğuk yüzeye çarptıklarında yoğunlaşarak tane haline geçerler ve daha fazla hareket edemezler. Tane halindeki bu tabaka düşük yapışmaya ve kubbe şeklinde kaba taneli bir mikroyapıya sahip olacaktır. Bu tür mikroyapı malzemenin özellikle korozyon direncinin düşük olmasına neden olur.

Altmetal sıcaklığı yüksek olduğu durumda, yapışma çok iyi olacak ve dropletler dökülmeyecektir. İlave radyan ısıtıcı ünitelerinin kullanılması sonucu üretilen kaplamaların yüzeyinde droplette rastlanmadığı ve daha pürüzsüz olduğu saptanmıştır.

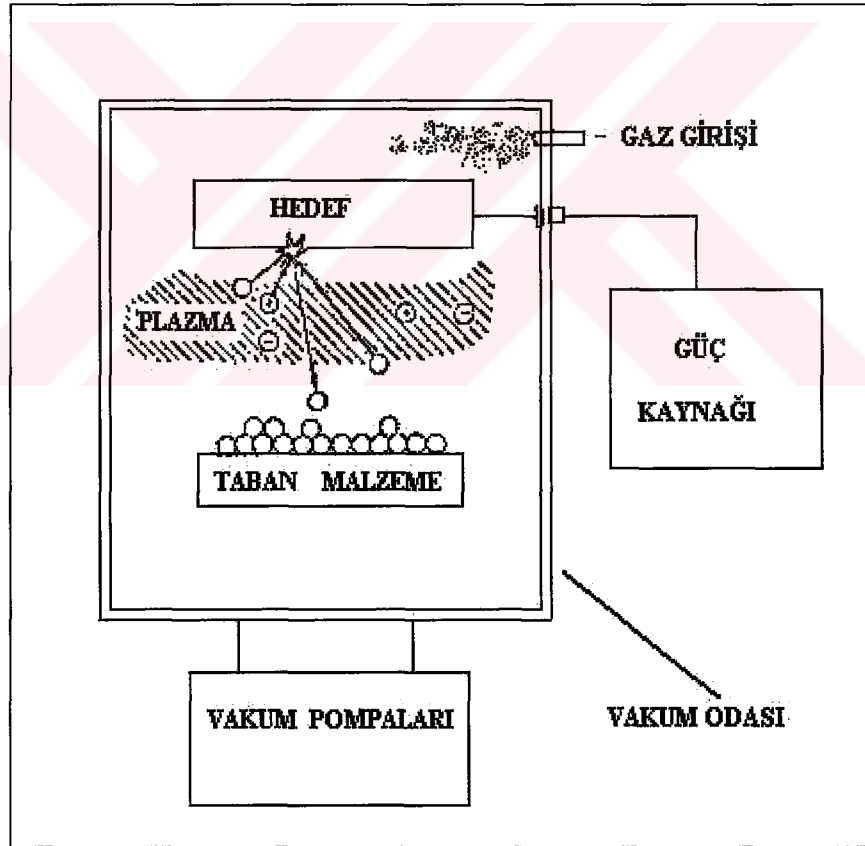
Sonuç olarak yüksek ısı kapasiteli metaller için sadece iyon bombardımanı ısıtması kullanılması uygun değildir. Bu tip metaller ile çalışıldığında ilave ısıtma birimleri kullanılarak yapışma, porozite ve yüzey pürüzlülüğü özelliklerini geliştirecek yüksek altmetal sıcaklığı elde edilmelidir. Isıtma kademesinde film bileşenlerinden olan reaktif gazların ilave edilmesi, droplet oluşumunu ve ark kaplamaların pürüzlülüğünün azalmasını sağlayan geliştirilmiş bir prosestir. (Candemir,1995)

4.2 Sıçratma Yöntemi

Vakum ortamında hedef malzeme yüzeyinin enerjili iyonlarla bombardıman edilerek malzemenin buharlaştırıldığı sıçratma yöntemi, ince film kaplamaların biriktirilmesinde kullanılan önemli proseslerden biridir. Sıçratma yönteminde kullanılan soy gaz iyonları, hedef malzeme yüzeyine çarparak sahip oldukları enerjiyi malzemeye verirler ve böylece malzeme yüzeyinden atomları sıçratırlar. Yöntem düşük basınçlarda (0.13-13 Pa) soy gaz ortamında gerçekleştirilir. Soy gaz olarak çoğunlukla argon gazı kullanılmaktadır, çünkü argon diğer soy gazlardan (örneğin: neon veya helyum), daha ağırdır ve de iyonize olması daha kolaydır. Ağırlığın yüksek oluşu sıçratma oranının artmasına yol açmaktadır. Sıçratıcı gaz olarak oksijen veya azot gibi gazlarda kullanılabilir fakat bunlar hedef metalle reaksiyona girmektedirler. (ASM, 1987)



Şekil 4.5 Gaz iyonları ve hedef arasındaki momentum (hız) transferi ile atomların, hedeften dışarıya sıçratılması.



Şekil 4.6 Sıçratma prosesinin şematik görüntüsü (ASM, 1987)

Sıçratma yönteminin uygulanma mekanizması şu şekilde özetlenebilir; hedef ve altmetal vakum odasına yerleştirilir ve basınç $13-0.013 \text{ mPa}$ ($0,1$ den 10^{-4} mtorr) aralığına düşürülür.

Burada hedef (katot), negatif voltaj kaynağı ile bağlantılıdır ve altmetal genellikle hedefin karşısındadır. İşlem elektrik deşarjı(boşalımı), meydana getirildiğinde ve argon iyonize olurken başlar. Düşük basınç elektrik deşarjı; parıltılı boşalım olarak bilinir ve iyonize olmuş gaz da plazma olarak adlandırılır, negatif kutuplu hedef, parıltılı boşalma içerisinde hızlandırılmış pozitif yüklü argon iyonlarını kendisine doğru çeker bunun neticesinde de argon iyonları katı hedefe çarparlar . İyonların hedefe doğru bu çekimi (bombardıman), hedefi sıçratmaya neden olur. Bu da anlatmaktadır ki, momentum enerji değişimi nedeniyle, hedef yüzeyi üzerinden malzeme atomları kopmaya zorlanmaktadır. Hedefi bombardıman eden iyonların daha yüksek enerjili olmaları, atom kopmasının daha yüksek oranlarda olmasına neden olur. (ASM, 1992)

Sıçratma yönteminin en önemli avantajı; farklı buhar basınçlarında, dolayısıyla farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirilebilmesidir. Ayrıca bu yöntemde film yapısına makropartiküllerin girme olasılığı çok düşüktür, elde edilen kaplamaların, altmetale yapışması oldukça iyidir ve alt metalin sıçratma ile temizlenmesiyle daha iyi hale getirilebilir. Sonuç olarak sıçratma ile elde edilen filmin; kalitesi , yapısı ve üniformluğu mükemmeldir. Yöntemin dezavantajı ise, limitli kalınlık ve yüksek fiyattır. (ASM, 1987)

Sıçratma yönteminde, enerji tüketimi buharlaştırma yönteminden 3 ile 10 kat arasında daha fazladır. Sıçratma yönteminde, buharlaştırma yöntemine göre basınç yüksek olmasına rağmen çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi hemen hemen aynıdır.

Sıçratma teknikleri ise şöyle sıralanabilir; Düzlemsel diyot sıçratma, Triyod sıçratma, Manyetik alanda sıçratma, Radyo frekansı sıçratma, İyon demeti ile sıçratma.

4.2.1 Diyot Sıçratma Yöntemi

Düzlemsel diyot sıçratmada kullanılan hedef düz yüzeylidir ve hedef ile vakum odası arasına 1-5kV'luk bir potansiyel uygulanmaktadır. Kaplama hızı diğer yöntemlere göre düşüktür. İnce kompleks kaplamalar ve küçük boyutlu laboratuvar tipi uygulamalar için uygundur. Çok basit bir sistem olması en büyük avantajıdır. (Candemir, 1995)

Bu yöntemde anot ile katot karşılıklı yerleştirilmiştir. Genellikle su soğutmalı olan hedefin iki önemli görevi vardır. Bunların biri kaplama malzemesinin kaynağı olması, diğeri de ısıtılı boşalımı destekleyici elektrod olmasıdır. Katot ile anot arasındaki mesafe yaklaşık 50-100 mm kadardır. Uygulanan voltaj ile deşarj akımı artırılır, böylece sıçratma oranı artar.

Eğer uygulanan voltajda, çalışma gaz basıncı, (katot tarafından iyon toplanmasındaki yükselişe bağlı olarak), atarsa, sıçratma oranı da artabilir. Fakat, biriktirme oranı, yüksek gaz basıncında sıçratılan atomlarda meydana gelen gaz saptırmasına bağlı olarak, azalma gösterir.

Biriktirme oranı, hedef yüzeyindeki güç yoğunluğu, aşınma bölgesinin boyutları, kaynak-altmetal mesafesi, kaynak malzemesi ve çalışma basıncı ile belirlenmektedir.

Bu etkenlerden bazıları, örneğin basınç ve güç yoğunluğu, birbirleriyle bağıntılıdır.

Bu yüzden kırılmaya, süblimleşmeye veya erimeye sebep olmaksızın hedefe uygulanabilen maksimum güç akışının elde edilmesi için, parametrelerin kontrolü yoluyla optimum çalışma koşulları elde edilebilmiştir.

Düzlemsel diyet ısıtılı boşalımla sıçratma yöntemi, kolaylığı nedeniyle yaygın şekilde kullanılmasına rağmen birçok dezavantaja sahiptir. Dezavantajlardan birkaçı, düşük biriktirme oranı, yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına bağlı olarak altmetalın ısınması ve oldukça küçük biriktirme yüzeyi alanıdır. (ASM, 1992)

4.2.2 Triyod Sıçratma Yöntemi

Triyod sıçratma sisteminde düzlemsel diyet sistemine göre ilave olarak ısıtıcı filaman ve (+) potansiyelli bir elektrot vardır. Isıtıcı ve elektrot, gaz iyonizasyon derecesini arttırarak sıçratma verimini yükseltmektedirler. (Candemir, 1995)

Katodun karşısına yerleştirilen primer anot, plazmanın oluşmasını sağlayan gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu şartlar altında, daha düşük basınç değerlerinde dahi, (10^{-3} Torr gibi) homojen bir plazma elde etmek mümkün olmaktadır. Eğer anot negatif potansiyele kaydırılırsa (polarize sıçratma), anot tarafından taşınan altmalzeme, plazmanın iyonları tarafından bombardıman edilir. Bu teknik, plazmanın oluşmasında kullanılan gazın cinsine göre, oluşturulan ince tabakalara değişik özellikler kazandırabilmektedir.

Triyod sıçratmada vakum pompa sistemi, kirlenme problemlerini minimize etmek için en az 10^{-7} torr'luk bir nihai basınç sağlayabilmektedir. İyi bir vakum sağlandıktan sonra deşarj gazı (genellikle argon) difüzyon pompasına zarar vermeyecek bir miktarda sisteme gönderilir. Hücreye kabul edilebilir bir miktarda pompalanan argonla denge durumuna kolayca ulaşılır.

İstenilen vakum ortamı elde ettikten sonra deşarj gazı ile istenilen çalışma basıncı ayarlanır ve katot; elektronları emerek deşarjı destekleyeceği bir sıcaklığa kadar elektriksel olarak ısıtılır.

Anoda güç uygulandığı zaman; elektronlar anoda doğru hızlanır, argon atomları elektron çarpışmaları ile uyarılır veya iyonize edilir ve böylece tüm hücre plazma ile doldurulmuş olur.

Triyod sıçratmanın temel mahsuru, sıcak filamanın kullanım süresinin kısa olması nedeniyle reaktif gazlarla çalışılmasının zorluğudur. Bu teknik basit bir teknoloji ile düşük basınçlarda, hızlı ve iyi kalitede biriktirme yapılmasını sağlar. (Fontana ve Muzart, 1999)

4.2.3 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Manyetik alanda sıçratma, ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle kaplanmasında çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin ilk kullanılmaya başlandığı yıllarda, elde edilen kaplamaların özellikleri istenildiği gibi olmasa da, bugüne kadar yapılmış olan çeşitli değişiklikler sayesinde istenilen özellikte metal, alaşım, seramik, yalıtkan malzemelerden tek ve çok katlı kaplamalar yapmak ve büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında üniform bir kaplama kalınlığı elde etmek mümkün hale gelmiştir. (Cansever , 2001)

Manyetik alanda sıçratma yönteminde; vakum ortamında hızlandırılan gaz iyonlarının manyetik alan içinde bulunan hedefe çarpmasıyla buhar elde edilir. Buhar elde edildikten sonra yüksek gerilim altında ve manyetik alanda iyonize edilerek kaplanacak malzeme üzerinde istenilen tipte kaplama üretilir. Avrupa'da oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ark metodu ile kıyaslandığında , bu yöntem ile elde edilen kaplamanın yüzey kalitesinin daha yüksek fakat kaplanan malzemenin taban metale yapışmasının ise daha zayıf olduğu görülmektedir.

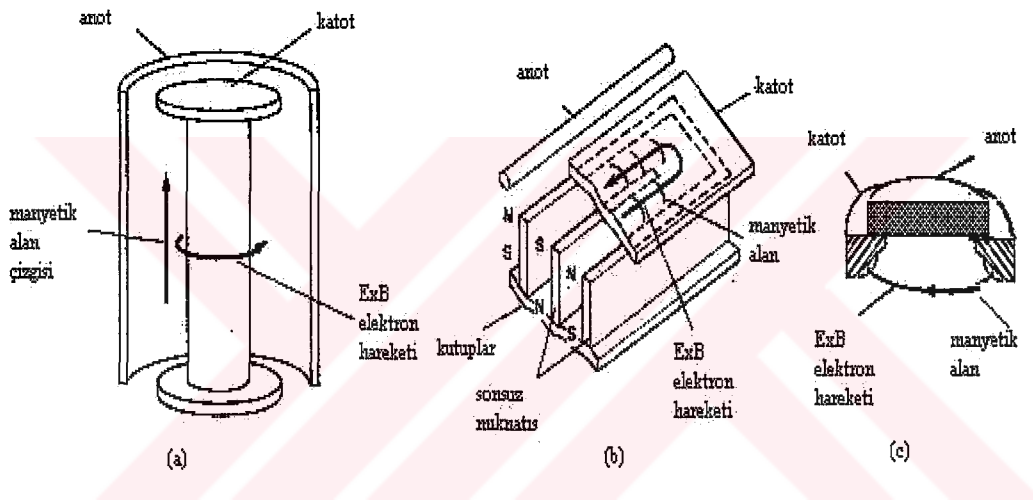
Manyetik alanda sıçratma yönteminde, katot yüzeyine paralel uygulanan manyetik alan, elektron tuzağını oluşturur ve böylece katotun etrafına doğru birincil elektronların hareketinin sınırlarını oluşturur. Magnetik alan şiddeti birkaç yüz gauss aralığındadır. Bu yüzden plazma elektronları etkilenebilir fakat iyonlar etkilenmez.

Verilen alan çizgisi üzerinde tuzağa düşen elektronlar, genellikle gaz atomları ile çarpışma olması durumunda, anoda veya duvara doğru hareket edebilirler. Bu nedenle ,elektronların çarpışma olmaksızın duvara veya anoda doğru kaçmaları oldukça düşük bir ihtimaldir.

Bu iyonizasyon mekanizması, çok yüksek verimi nedeniyle, düşük voltajda yüksek akım yoğunluğu ile 130 mPa (~1 mtorr) basınçta uygulanabilmektedir. Böylece yüksek sıçratma oranı sağlanmaktadır.

Manyetik alanda sıçratma yöntemi, yüksek sıçratma oranları ve enerjili taneciklerle altmetal üzerine düşük bombardıman avantajlarına sahip olmasına rağmen, bu yöntemin kullanılması, hedefin üretimindeki zorluklar ve hedef malzemesinin seçimindeki sınırlamalar nedeniyle zor olmaktadır. Örneğin hedef olarak ferromanyetik malzeme kullanılacaksa, hedef malzemenin manyetik alana tamamen doycak kadar ince olması gerekir. Çünkü manyetik alanda sıçratma yönteminde belirli bir bölgede yüksek güç vardır, bölgesel erime ve sıçramaları engellemek için hedefler, boşluksuz veya kabarcıksız hazırlanmalıdır.

Manyetik alanda sıçratma ile biriktirme yönteminin birçok şekli bulunmaktadır. Şekil 4.7' da silindirik magnetron, düzlemsel magnetron, S-gun magnetron ve dengesiz magnetron yöntemlerinin önemli unsurları görülmektedir. (ASM, 1992)



Şekil 4.7 Manyetik alanda sıçratma için kullanılan bazı kaynaklar (a) Silindirik manyetik alan (b) Düzlemsel manyetik alan (c) S-Gun manyetik alan. (ASM, 1992)

4.2.3.1 Silindirik Manyetik Alan

Silindirik manyetik alan yöntemi, büyük boyutlardaki alanların üniform şekilde kaplanması için çok elverişli bir yöntemdir. Çünkü bu yöntemde uzun katotlar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra silindirik-oyuk manyetik alan yöntemi karmaşık şekilde parçaların kaplanması için etkili bir yöntemdir.

Silindirik post-manyetik alan altmetalın enerjik partiküller ile bombardımanını önlemek için kullanılabilir. Böylece altmetalın ısınması önlenmiş olur.

4.2.3.2 Düzlemsel Manyetik Alan

Metalik ve dielektrik filmler, düzlemsel manyetik alanda sıçratma yönteminin kullanımıyla yüksek biriktirme oranları ile biriktirilebilirler.

4.2.3.3 S-Gun Manyetik Alan

Sıcaklığa duyarlı altmetallerin üzerindeki filmlerin biriktirilmesi için S-Gun Manyetik alan kullanılır. Çünkü bu yöntem altmetal, ısıtılı boşaltım plazmasından izolasyonuna izin verir.

4.2.3.4 Dengesiz Manyetik Alan

En son geliştirilen yöntem dengesiz manyetik alandır, bu yöntemde gaz atomlarının hedefe çarpması neticesinde elektronlar hedeften ayrılır ve iyonların altmetale doğru çekilmesi nedeniyle plazma meydana gelir ve bunlar altmetali bombardımana uğratarak altmetal üzerinde film meydana getirirler. Bu kaplanan film kaplanan malzemeye yeni özellikler katar. (ASM, 1992)

4.2.4 Diğer Sıçratma Yöntemleri

Bütün bu sıçratma yöntemlerinden başka; Radyo frekansı (RF), İyon demeti ve Reaktif Sıçratma olarak bilinen sıçratma metotları mevcuttur.

Radyo frekansı sıçratmada yalıtkan malzemelerin kaplanması ile mümkün olmaktadır. Bu yöntemde uygulanan akım DC değil RF'dir. Bu sayede yalıtkan olan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturulur ve Ar⁺ iyonlarının yüzeye çarpması sağlanır. (Candemir, 1995)

Düzlemsel DC deşarj ile karşılaştıracak olursak RF sıçratmada (genellikle 0,7-2Pa veya 5-15 mTorr) biriktirme işlemi oldukça düşük basınçlarda yapılabilmektedir.

Radyo frekansı ile biriktirme RF güç kaynağının karmaşıklığına rağmen çeşitli malzemelerin biriktirilmesinde (örneğin iletken, yarıiletken, yalıtkan kaplamalar) yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, manyetik alanda sıçratma kaynağı olarak da kullanılmaktadır.

İyon demeti ile sıçratma metodu ile yüksek basınçlarda çalışmak mümkün olup hedef dolaylı olarak bağımlı bir iyon kaynağı tarafından bombardımana tutulur ve sıçratma işlemi gerçekleştirilir. Kaplamadan önce kaplanacak parça yüzeyi iyon bombardımanı ile temizlenir. (ASM, 1992)

4.3 İyon Kaplama

Kaplanacak malzeme herhangi bir yöntemle buharlaştırılır ve plazma kullanılarak buhar fazındaki atomların enerjileri yükseltilir ve iyonizasyon sağlanır. Kaplanacak parçaya uygulanan negatif potansiyel (bias) sayesinde ortamdaki iyonlar parçaya doğru yönlendirilir ve hızlandırılırlar. Kaplama öncesi uygulanan yüksek bias voltajı ile hem kaplanacak parçanın yüzeyi temizlenir hem de parça ısıtılır. Isıtma özellikle kaplamanın altmetal yüzeyine yapışma özelliğini geliştirir. İyon kaplama yöntemi PVD teknikleri arasında en yüksek enerjili parçacıkların kaplama işleminde kullanıldıkları (70-80 eV), en hızlı ve en yoğun kaplama tabakası elde edilebilen yöntemdir.

İyon kaplamada atomların enerjilerinin yüksek olması sayesinde iyi bir yapışma elde edilebilmesinin yanısıra kaplama yapısı da değişmektedir.

İyon kaplamanın avantajları;

- Düşük sıcaklıklarda iyi yapışma
- Karmaşık şekilli parçaların üniform bir kalınlıkta kaplanabilmesi
- Parçanın ilave bir ısıtıcı kaynak ile bütün olarak ısıtılmasına ihtiyaç duyulmaması
- Yüksek enerjili atomlar sayesinde daha yoğun kaplama yapısı sağlanması ve perdeleme etkisinin kısmen önlenmesi.

İyon kaplamanın dezavantajları;

- Yüksek gaz basınçlarında çalışmak gerekir.
- Maskelemek zordur
- Biriktirme enerjileri çok geniş bir aralıkta değişmektedir ve kontrolü zordur.
- Tüp içlerini kaplamak zordur. (Candemir, 1995)

İyon kaplama yöntemleri, kaplama malzemesinin buharlaştırılma yöntemine bağlı olarak sınıflandırılırlar;

a) Ergimiş metalin buharlaştırılması: Düşük voltaj elektron demeti yöntemi(LVEB) olarak da bilinmektedir. Bu yöntemde kaplama malzemesi ısıtılabilir veya elektron demeti ile ergitilir ve vakum altında buharlaşan malzeme ısıtılı boşalım ile iyonize edilir ve kaplanacak malzemeye uygulanan negatif potansiyel (bias) etkisi ile hızlandırılır. Bu yöntemde buharlaştırma yönteminden farklı olarak karşılıklı yerleştirilmiş iki elektrot arasında sağlanan elektron akışı ve ortamdaki atomlar plazma alanını oluşturmaktadır. Bu sayede buharlaştırma yönteminde ulaşılabilenden çok daha fazla iyonizasyon sağlanmaktadır.

b) Sıçratma ile buhar fazının oluşturulması: Metalin buhar fazına geçişi hedefin yüksek enerjili gaz iyonları ile bombardımanı sonucu gerçekleştirilir. Atomik halde gaz fazında bulunan metal parlamalı boşalım ile iyonize edilir ve kaplanacak malzemeye doğru bias voltajı ile hızlandırılır. Sıçratma ile iyon kaplama yöntemindeki bu parlamalı boşalımın etkisi ile sıçratma yöntemine nazaran iyonizasyon yüzdesi, arttırılmaktadır.

c) Katodik ark ile buhar fazının oluşturulması: Bu yöntemde metal ark etkisi ile buharlaştırılır. Buharlaştırma sırasında ark etkisi altında kalan bölgede iyonize olan atomlar diğer yöntemlerde olduğu gibi bias voltajı etkisi ile hızlandırılırlar.

Çizelge 4.2 İyon kaplama tekniklerinin karakteristikleri

Kaplama parametreleri	Kaynak tipi		
	Anodik	Katodik	
	LVEB kaynak	Manyetik alan kaynak	Ark Kaynak
Kaynak malzemesinin tipi	Metaller	Metaller, alaşımlar, bileşikler, (yalıtkanlar)	Metaller, alaşımlar (bileşikler)
Çalışılan gazın basıncı (mbar)	—	$7-50 \times 10^{-3}$ (Ar)	—
Reaktif gazın basıncı (mbar)	5×10^{-3} (N ₂)	$2-50 \times 10^{-4}$ (N ₂)	$5-500 \times 10^{-4}$ (N ₂)
Kaynak voltajı (V)	70-100	300-800	10-40
Kaynak akımı (A)	140	<10	40-400
Ortalama parçacık enerjisi (eV)	<50	10-40	5-150
İyonizasyon derecesi (%)	10-50	<10	50-80
Altmetal voltajı (V)	100	100-2000	50-1000
Altmetal akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	<5	2-5	<7.5

(Candemir, 1995)

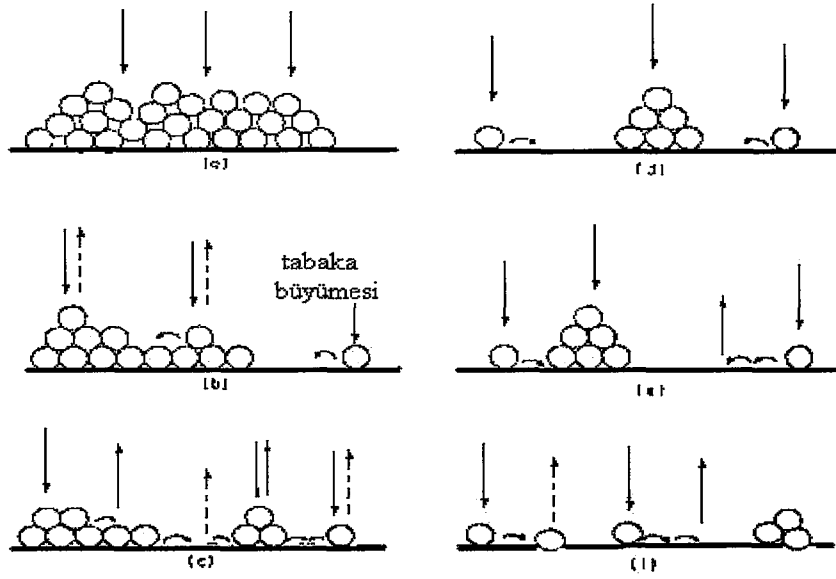
5. KAPLAMANIN OLUŞUMU SIRASINDA MEYDANA GELEN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME MEKANİZMALARI

Buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen bütün filmlerin yapıları, temel olarak çekirdeklenme prosesleriyle kontrol edilir. Gaz fazındaki atomlar yüzeye belli bir hızla çarptıktan sonra ya yüzeye adsorbe olmakta ya da yüzeyden yansımaktadırlar. Yüzeye adsorbe olan atomlar yüzeyde belli bir mesafeye kadar yayınabilir veya yeniden buharlaşabilir. Adsorbsiyon süresi ve yayınma mesafesi, yayınma ve yüzeyden ayrılma (desorbsiyon) aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Çok düşük yüzeye çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu meydana gelmez. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom demetleri oluşabilir ve bu demetler yayınan atomların bağlanması sonucunda büyüyebilirler. Yüksek çarpma hızlarında oluşan kritik çekirdek çok küçüktür; sadece 2-3 atomdan meydana gelir.

Çekirdeklenme hızı terimi, kararlı çekirdeğin oluşma hızı olarak tanımlanır. Çekirdeğin büyümesi; çekirdekçiklerin karşılıklı teması, kaynaşması ve kompakt bir film oluşturmaları sonucu meydana gelir. Çekirdeklenmenin atomik teorisinde, yayınma aktivasyon enerjileri ile film-film ve film-taban malzeme atomları arasındaki bağlanma enerjileri büyük öneme sahiptir. Yüzeye biriktirilen atomlar için üç tip bağ enerjisi gözönüne alınmaktadır; taban malzemeye adsorbsiyon enerjisi (E_a), biriktirilen atomların üst katmanındaki adsorbsiyon enerjisi (E_a^1), adsorbe olan iki atom arasındaki bağ enerjisi (E_2).

Bu model yardımıyla, farklı biriktirme koşulları için çekirdeklenme ve büyüme modları elde edilebilir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek çarpma hızları ($R/N_0^2 \cdot D \geq 1$) için, çarpan atomlar yoğunlaşma bölgesine bağlanır ve bunun sonucunda oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelir. Bu durum Şekil 5.1(a)'da gösterilmiştir. Burada R çarpma hızı, N_0 alt malzeme yüzeyindeki muhtemel çekirdeklenme bölgelerinin sayısı, D ise yüzey difüzyon katsayısıdır.

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında ($R/N_0^2 \cdot D < 1$) ve taban malzeme üzerinde yüksek bir adsorbsiyon enerjisi mevcut olması durumunda ($E_a > E_a^1$) atomik katmanlar oluşur. İkinci katmandaki atomlar, yüzeyden ayrılma eğilimindedir. [Şekil 5.1(b)]. Ayrıca tabaka sayısı arttıkça E_a^1 azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank-van der Merwe modeli olarak isimlendirilir.

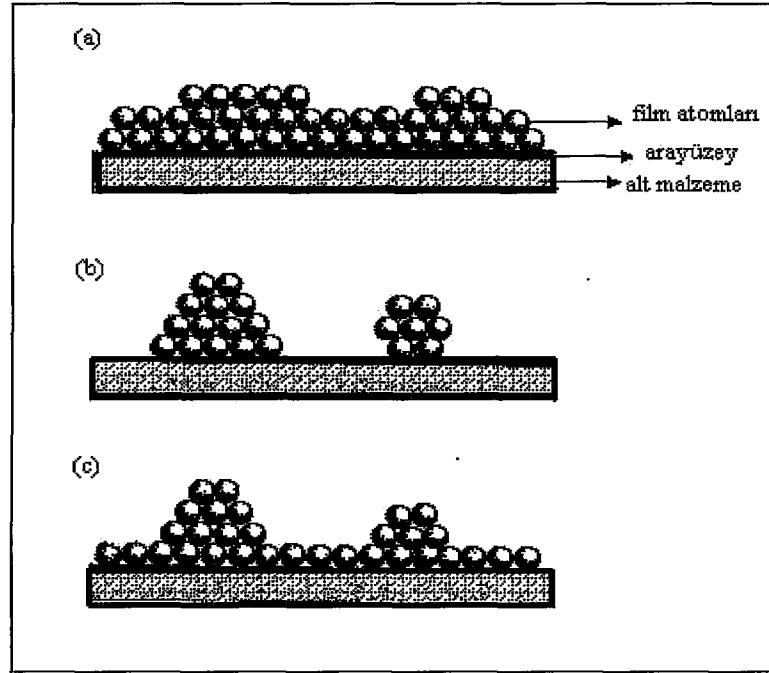


Şekil 5.1 Çekirdeklenme türleri

Atomların bağ enerjilerinin, adsorbsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda ($E_2 > E_a^1$), ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar hızla yüzeyin üst katmanlarından ayrılırlar ve böylece film kalınlığı çok düşük seviyede kalır; bir kristal kütlesi oluşmaz. Bu filmler kararlı bir mikroyapıya sahip değildir. Bu durum Stranski-Krastanow modeli olarak adlandırılır Şekil 5.1(c)

Atomlar arasındaki bağ enerjisi, adsorbsiyon enerjisinden daha yüksek ise ($E_2 > E_a$), başlangıç itibarıyla üç boyutlu çekirdek oluşur. Film oluşumu, adacığın bütünüyle büyümesi şeklinde gerçekleşir. Bu durum genel olarak, yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Film yüzeyinden atomların ayrılıp ayrılmamasına bağlı olarak, tam ya da kısmi yoğunlaşma meydana gelir Şekil 5.1(d) ve Şekil 5.1(e). Çekirdeğin kritik boyutu, E_2 bağ enerjisiyle ilişkilidir. E_2 değeri yükseldikçe kritik boyut azalır. Çok yüksek E_2 değerlerinde, kritik boyut tek atom bile olabilir. (Volmer-Weber modeli)

E_a ve E_2 değerlerinin çok düşük olması durumunda adsorbsiyon meydana gelmez ve bunun sonucunda çok düzgün bir yüzeyde, çekirdeklenme de oluşmaz. Yüzeyde hatalı bölgeler mevcutsa, bu bölgeler daha yüksek adsorbsiyon enerjisine sahip oldukları için çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar [Şekil 5.1(f)]. [6]

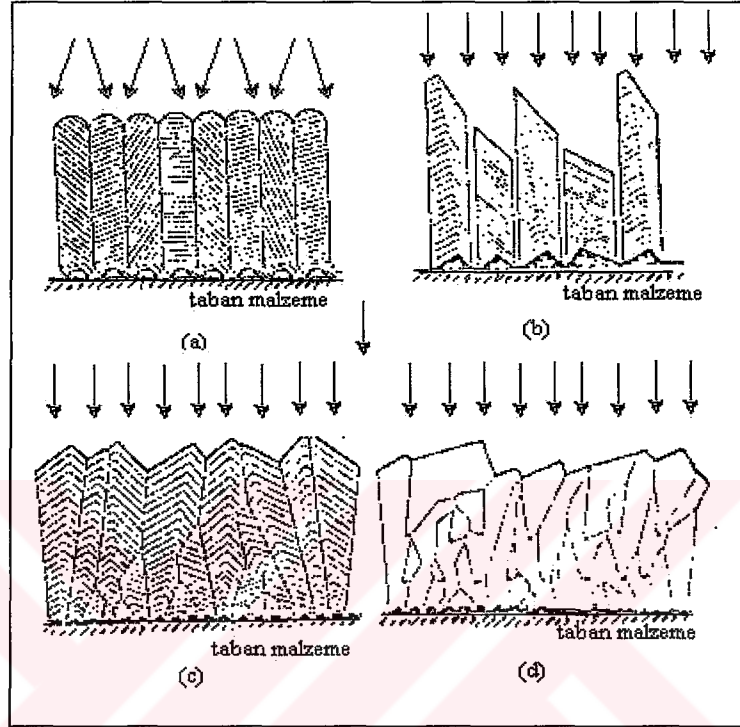


Şekil 5.2 Film büyüme modelleri (a) Frank-Van der Merve (katman), b) Volmer-Weber (ada) ve c) Stranski-Krastanov (karişik) [6]

PVD yöntemiyle üretilen filmlerin büyümesiyle ilgili üç model mevcuttur. Bunlar difüzyon modeli, yapışma modeli ve göç modelidir. Difüzyon modeline göre , taban malzeme yüzeyinde gelişigüzel oluşan kararlı çekirdekler, atomların bu çekirdeklere difüzyonuyla büyürler. Özellikle yüzeye çarpan atomların tamamen yoğunlaşması, yani yüzeyden desorbe olmaması durumunda bu modeller geçerlidir. Yapışma modeline göre, oluşan çekirdekler üzerine çarpan atomların yapışmasıyla büyüme gerçekleşir. Bu model, kısmi yoğunlaşma durumunda etkin hale gelir. Göç modeline göre ise atomlar küçük çekirdeklerden, büyük çekirdeklere difüze olur. Bu durumda, kararlı çekirdeklerin komple göçü gözlenir.

Çekirdek büyümesi sırasında, çekirdeklerin sayısında azalma ve çekirdeklerin boyutunda artış meydana gelir. Şimdiye dek, çekirdek oluşumu ve büyümesiyle ilgili açıklanan modeller, buharlaştırmayla yapılan PVD yöntemleri için geçerlidir. Sıçratmayla yapılan PVD yöntemlerinde ve iyon kaplamada, partiküller buharlaştırmaya göre daha yüksek enerjiye sahip oldukları için, taban malzeme yüzeyine adsorbsiyon olasılığı artar ve yüzeyde tek atomlu kararlı çekirdekler meydana getiren hatalı bölgeler oluşabilir. Bu nedenle, çekirdeklenme hızı ve çekirdek yoğunluğu artar. Çekirdeklerin büyümesi ise, buharlaştırma yöntemleriyle aynı mekanizmalara sahiptir.

Film büyümesi için, çekirdek oluşumunda olduğu gibi yoğunlaşma, yüzey difüzyonu ve desorpsiyon adımları büyük önem taşır. Yüksek sıcaklıklarda, hacim difüzyonu da ilave rol oynar. Bu nedenle kaplama yapısı, biriktirme hızı ve taban malzeme sıcaklığıyla belirlenir. Şekil 5.3’da, PVD yöntemleriyle üretilen filmlerin yapısal gelişimleri gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Filmlerin yapısal gelişimleri

Genel olarak film büyümesi her bir çekirdek üzerinde bağımsız olarak başlar. Difüzyonun meydana gelmediği düşük taban malzeme sıcaklıkları için, bağımsız kristalitler oluşur. Yüksek yoğunlaşma olasılıklarına sahip kristal düzlemleri tercihli olarak büyür. Kaplama, gözenekli bir yapıya ve kaba bir yüzey topoğrafyasına sahiptir. (Şekil 5.3b).

Biraz daha yüksek taban malzeme sıcaklıklarında, yüzeye çarpan atomların daha değişken yönde olması ve tamamen yoğunlaşması durumunda, ilk olarak küresel çekirdekler büyür sonra kaynaşır ve oldukça düzgün yüzey topoğrafyasına sahip, yoğun bir kolonsal yapı oluşur. Kristalitlerin oryantasyonu, oluşan ilk çekirdeklerin oryantasyonuyla ilişkilidir. (Şekil 5.3a)

Daha yüksek taban malzeme sıcaklıklarında, yoğunlaşma katsayılarındaki farklılıklar dengelenir ve tüm kristal düzlemleri aynı oranda büyür. Böylece oyuklu yüzeye sahip, yoğun yapılar oluşur (Şekil 5.3c). Tekrarlı çekirdeklenme meydana gelirse, Şekil 5.3 d’deki yapı gözlenir.

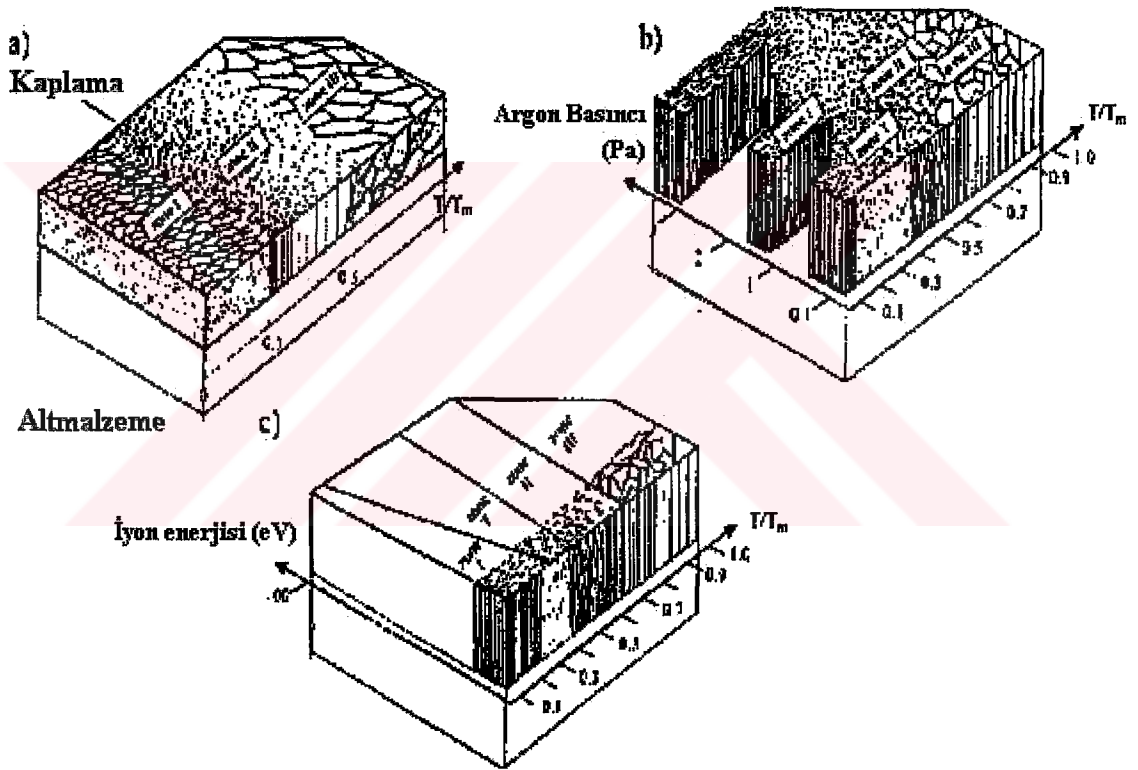
Düşük taban malzemesi sıcaklıklarında, yani yüzey difüzyonunun oluşmadığı durumlarda (Şekil 5.3a), gözenekli kaplama yapısının oluşmasına sebep olan ‘gölgeleme’ etkileri meydana gelir. Gölgeleme, yoğunlaşmanın çekirdekler ve yüzey pürüzleri üzerinde gerçekleşmesi sonucu oluşur. (Türküz, 1997)



6. PVD KAPLAMALARIN YAPISAL BÖLGE MODELLERİ

Kaplama oluşumunun ilk aşamasında yüksek akış yoğunluğu içerisindeki atomlar, altmetale doğru hareket ederler ve bu hareketli atomlar altmetal yüzeyinde birbirleriyle karşılaştıkları zaman iki veya üç boyutlu çekirdekleri oluştururlar, daha sonra bu çekirdekler büyümeye başlarlar ve büyüdükçe de birbirleriyle birleşerek kaplamayı meydana getirirler.

Kaplamanın büyüme şekli; malzemeye, altmetal geometrisine, atomların tipine, biriktirme sıcaklığına, atomların veya iyonların enerjisine, diğer malzemelere ve teknolojik parametrelere göre değişir.



Şekil 6.1 PVD yöntemiyle biriktirilen kaplamaların teknolojik koşullara bağlı olarak elde edilen metalografik yapılarının modelleri.

a) Movhan-Demchishin Modeli (Vakum buhar biriktirilmiş kaplamalar için)

b) Thornton Modeli (katot ve magnetron sıçratma için)

c) Messier modeli (iyon demeti ışını biriktirme yöntemi için)

Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz, ince filmlerin büyüme morfolojileri (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstürleri (tercihli kristal yönlenmeleri), kaplama parametrelerinden etkilenmektedir.

Bilim adamları bunu incelemek amacıyla, kaplamanın yapısını değiştiren çeşitli parametreleri kullanarak, farklı yapılarıdaki bölgelere(zon) ulaşmışlardır. Biriken filmin morfolojisini ilk defa tanımlayan Movchan ve Demchishin (1969) olmuştur.

Daha sonra Thornton (1974) ve Messier (1984), bu modeli, gaz basıncı ve bias potansiyelini de kullanarak modifiye etmişlerdir (Şekil 6.1). Her iki modelde de, biriktirilen malzemenin ergime sıcaklığı $T_m[K]$ ve altmetal sıcaklığı $T[K]$ esas alınarak, bu iki sıcaklığın birbirine oranı olan T/T_m , en önemli biriktirme faktörü olarak kullanılmıştır.

Biriktirme sonucu elde edilen kaplamalarda farklı koşullarda farklı yapılarda bölgeler elde edilmiştir. Bu bölgeler Z1, Z2, Z3, ZT olarak adlandırılmışlardır.

Zon 1 (Z1); Z1 yapısı, düşük altmetal sıcaklıklarında, yüksek çekirdeklenme yoğunluğu sebebiyle ortaya çıkan ince kolonlu bir yapıdır. Düşük altmetal sıcaklıklarında yüzey difüzyonu çok azdır bu nedenle yapıda; birkaç nm'lik boşluklarla birbirlerinden ayrılan, 10-100nm çapında, yuvarlak başlı (kubbe gibi) ve gittikçe incelen kolonsal kristaller oluşur. Kristaller arasındaki bu boşluklar porozite miktarının fazla olmasına ve yoğunluğun düşük olmasına neden olur. Kaplanan film kalınlaştıkça yüzey difüzyonu az olduğundan hatalar büyümekte ve kalıcı hale gelmektedir.

Zon T (ZT); Altmetal sıcaklığının artması ile yüzey difüzyonu artar, bu da Thornton modelindeki IV. tip geçiş yapısı olan ZonT'nin (ince taneli yoğun fiber kristalitli) oluşumuna neden olur. Film, altmetal yüzey düzlemine dik büyüyen kristallerin oluşturduğu lifli bir yapıdadır. Kristaller, birbirlerine yakın olduğu için, bu yapıdaki filmin yoğunluğu, hemen hemen bulk malzemeye eşittir.(Konuma, 1992)

Bu yapı yükselen sıcaklıkla birlikte sütunsal yapıya doğru değişim gösterir. ZT'de elde edilen kolonlar arasında, Z1'deki gibi boşluklar bulunmamaktadır. Elde edilen bu geçiş zonunun özellikleri yüksek dayanım ve sertlik , düşük şekillendirme kabiliyeti, yüksek yüzey pürüzlülüğü ve yüksek basınç gerilmesidir.

Zon2 (Z2); Z2'nin oluştuğu sıcaklık, yüzey difüzyonu mekanizmasını önemli miktarda etkileyebilecek kadar yüksektir. Başlangıçta oluşan ince taneler, tane sınırı taşınımı nedeniyle gittikçe büyüyerek birleşirler ve böylece tane büyümesi meydana gelir. Tane sınırı taşınımına neden olan itici güç, komşu kristal yüzeylerinin yönelme ilişkilerine bağlı olarak gelişen yüzey enerjileri ve tane sınırı enerjilerindeki farklılıktır. Z2, birbirleriyle sıkı sıkıya yapılmış tane sınırları olan kolonlara sahiptir. Kolon çapları Z1'e göre büyüktür ve çap, T/T_m oranı arttıkça büyümektedir. Z2, Z1 ve ZT'e göre daha az hatalı kristal yapısına ve daha düzgün yüzey morfolojisine sahiptir. Yüzey düz ve mat görünür.

Zon 3 (Z3); Z3'ün yapısı ve özellikleri, tavllanmış bir metalinkine benzer olup, parlak yüzeyli kaba eşeksenli tanelerden meydana gelir. Alt metal sıcaklığının yüksek olması nedeniyle, böyle bir yapının oluşmasında kütle yayılımı ve yeniden kristalleşme etkili olmaktadır. (Burakowski ve Wierzchon, 1999)



7. İNCE FİLMLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE BU ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİNDE KULLANILAN BAŞLICA DENEY YÖNTEMLERİ

İnce filmlerin temel özelliklerini, film kalınlığı, kimyasal bileşim, yüzey pürüzlülüğü, film yapısı, tekstür (yönlenme), filmin iç gerilmesi, sertliği, yüzeye yapışması, korozyon direnci, aşınma direnci olarak sınıflandırabiliriz.

İnce filmlerin bu temel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan deneyler, kaplama proses parametrelerinde yapılan çeşitli değişikliklerle ve alt malzemenin kaplama öncesi özelliklerine bağlı olarak, kaplamaların gösterdiği yüzeysel, metalurjik, mekaniksel ve performansla ilgili özelliklerini belirlemek amacı ile yapılırlar.

Örneğin mikrosertlik, çizik ve yapışma deneyleri, yüzeylerin mekaniksel özelliklerini tanımlama, kontrol etme ve değerlendirmede kullanılmaktadır. Kaplama sertliğini ölçmek için ultramikrosertlik, yapışmayı belirlemek için çizik deneyi, kaplama kalınlığını ölçmek için top aşındırma yöntemi, aşınma ve sürtünme katsayısını belirlemek için pin-on-disk deneyleri, kaplamaların mekaniksel ve tribolojiksel özellikleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılırlar.

Çizelge 7.1 Biriktirilen filmlerin özellikleri ve bu özelliklerin ölçüm yöntemleri

FİLM ÖZELLİĞİ	İNCELEME YÖNTEMİ
Kalınlık *	Top aşındırma kalotest
Kimyasal bileşim	XPS v.s
Yüzey pürüzlülüğü *	Mekanik ve optik profilometre
Film yapısı, tekstür(yönlenme), iç gerilim *	Radyografik tane yapısı analizi, SEM
Sertlik *	İndentasyon, ultramikrosertlik
Yapışma	Rockwell C indentasyon, çizik testi
Korozyon direnci	Nem odası testi, tuz sprey odası testi, elektrokimyasal yöntemler
Sürtünme ve aşınma	Kayma deneyleri, abrazyon deneyleri, katı partikül erozyon deneyleri

* Bu tez çalışmasında incelenen özellikler işaretlenmiştir ve detayları deneysel kısımda da açıklanacaktır.

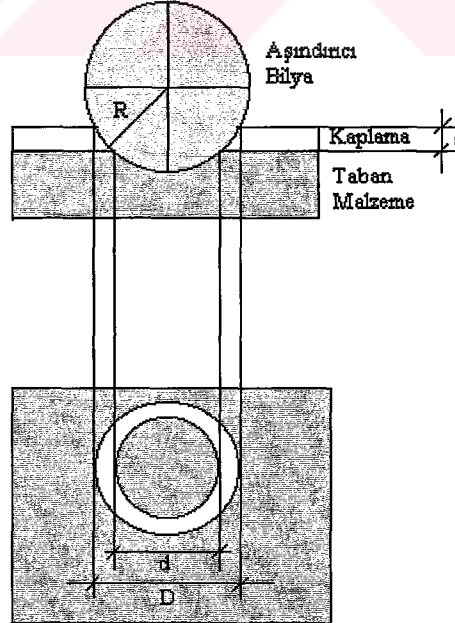
7.1 Kalınlık

Kaplama kalınlığı; kaplamaların sürtünme, korozyon, gözeneklilik ve diğer mekanik özelliklerini tanımlamada etkilidir. Doğru kaplama kalınlığı seçiminde kaplama içindeki iç gerilmeler, kaplamanın sertliği ve kaplama ile alt malzeme arasındaki yapışma gözönüne alınmalıdır.

İnce, sert karbür ve nitrür kaplamalarda kaplama kalınlığının artması, tüm bu faktörleri olumsuz yönde etkiler. Yani kaplama kalınlığının artması ile iç gerilme miktarı artar, kaplama sertliği ve yapışma ise azalır. Eğer kaplama, alt malzemenin elastikliğini etkileyecek kadar kalınsa, kaplama kırılması ve soyulması meydana gelebilir.

Kaplama kalınlığı ölçümü için; optik, mekanik, elektriksel, manyetik, elektromanyetik, radyasyon ve kombine teknikler kullanılabilir. Kolay, ekonomik, yüksek doğrulukta sonuç alınabilen ve en yaygın olarak kullanılan yöntem, mekanik yöntemlerden biri olan ‘Kalotest’ yani bilya ile krater açmadır. Bu teknikte kaplanmış numune yüzeyinde bir bilya ve aşındırıcı elmas süspansiyonu ile abrazif aşınma meydana getirilerek iz oluşturulur. (Datta ve Gray, 1997)

Şekil 7.1’de görüldüğü gibi çapı bilinen bilya ile kaplamanın tamamı ve taban malzemesinin bir kısmı aşındırılarak oluşturulan dairesel oyukun çapları mikroskop altında ölçülmekte ve sonra da denklemden yararlanarak kaplama kalınlığı hesaplanmaktadır.



Şekil 7.1 Kalotest kaplama kalınlık ölçüm cihazı temel prensipleri
Uygulanan formül: $s = 1/2 [\sqrt{(4R^2 - d^2)} - \sqrt{(4R^2 - D^2)}]$

7.2 Kimyasal Bileşim

Kimyasal bileşim analizi önemlidir, fakat bu işlem için gereken test ekipmanı ve işçilik çok pahalıdır. Bu yüzden çoğunlukla stoklama ve dağıtım aşamalarında film bileşiminin rutin kontrol testleri yapılmaz. Filmin içerdiği elementlerin tanımlanması için saflık analizinden başka, film oluşum bilgileri, atomların bağ karakteri ve elementlerin yüzey alanına dağılımı önem taşımaktadır. Özellikle sert malzeme tabakalarında metal ya da metaldışı elementlerin bulunup bulunmadığı veya bu elementlerin tabaka içerisinde ne şekilde bulunduklarının anlaşılması son derece önemlidir. Bu bilgiler film karakterinin önemli ayrıntılarını bulmamıza olanak sağlamaktadır.

Çizelge 7.2’de sıkça kullanılan bazı yüzey analiz yöntemlerinin özellikleri görülmektedir. Bu yöntemler gerekli karakteristik bilgiler temel alınarak tarif edilmişlerdir. (Datta ve Gray, 1997)

Çizelge 7.2 Kimyasal analiz yöntemlerinin çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılması

	XPS	SIMS	RBS
İncelenebilen derinlik (nm)	0,5-10	0,3-100	3-10
Atomların yatay dizilimi (μm de)		1-0,001	
Element tanımlama	tümü	tümü (+ izotopları)	tümü (+ izotopları)
Bileşiklerin tanımlanması	evet	özel durumlarda	hayır
Element bileşimi görüntüsü	evet	evet:IMMA	hayır
İzolasyon analizi	evet	kısmen	evet
Nicel analiz	+		+++
Ölçüm zamanı	yüksek	yüksek	yüksek
Fiyatı	yüksek	yüksek	yüksek
Endüstriyel kullanımı	++	+	+
Derinlik profili	evet	evet	evet

Kimyasal analiz yöntemleri , belli kütle, enerji ve yoğunluğa sahip iyonlarla yüzeyin uyarılması ve bu uyarılmanın sonuçlarının değerlendirilmesi ilkesine dayanmaktadır.

Örneğin SIMS (ikincil iyon kütle spektrometresi) cihazında numune üzerine iyon ışıını gönderilerek bir dizi çarpışma ile iyonların enerjileri katı yüzeyine aktarılır. Gerçekleşen bu çarpışmalar sonucunda, katının enerjisindeki artış yardımıyla yüzey ve yüzeye yakın bölgelerdeki atomlar katıdan sıçarlar.

Böylelikle ikincil parçacıklar olarak yüzeyden ayrılan iyonlar hızlandırılarak kütle spektrometresine gönderilir ve analiz edilir.

7.3 Yüzey Pürüzlülüğü

Karşılıklı temas eden yüzeylerin pürüzlülükleri yüzeylerin sürtünme ve aşınma davranışını etkiler . Bu nedenle kaplama işlemi sonrasında, yüzeyin pürüzlülüğünü bilmek gereklidir. Pürüzlülük değeri, kaplama sonucu çoğunlukla artar. Kaplama yüzeyinin yüksek pürüzlülüğe sahip olması, kaplama yapısında makropartikül sayısının fazla olduğu anlamına gelir. Makropartiküller de kaplamanın kalitesini kötü yönde etkiler.

Gerek alt malzemenin, gerekse kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün düşük olması istenir. Alt malzemenin yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması, kaplama yapısında iç gerilme miktarının fazla olmasına neden olur. Bu ise kaplamanın taban malzemesine yapışmasını olumsuz yönde etkiler.

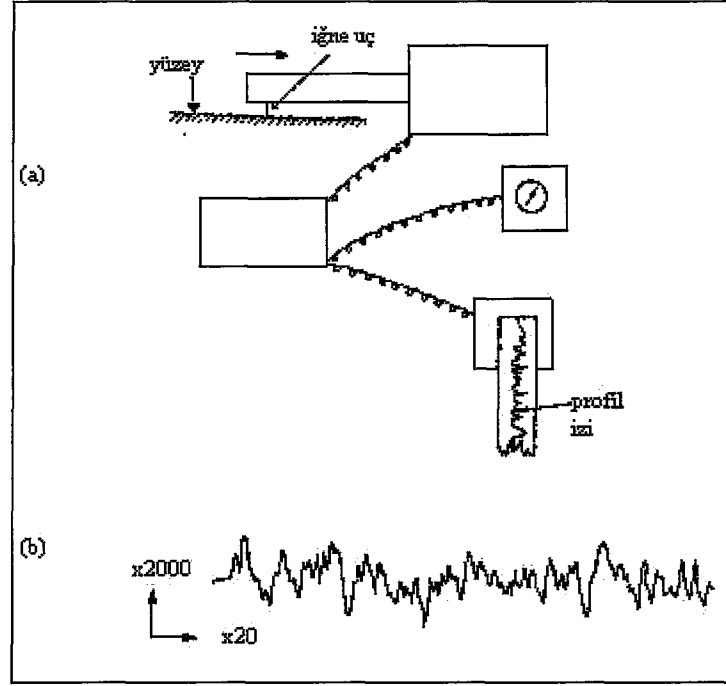
Yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için çeşitli cihazlar mevcuttur. Bu cihazlar, ölçülen yüzeye temas eden mekanik profilometre ve ölçülen yüzeye temas etmeyen optik profilometre olarak ikiye ayrılabilir.

Mekanik profilometreler, elmas sivri bir ucun malzeme yüzeyinde gezdirilmesi sırasında sivri ucun malzeme yüzeyindeki girinti ve çıkıntılardan geçirilerek malzemenin yüzey profilinin çıkartılması prensibine dayalı olarak çalışır.

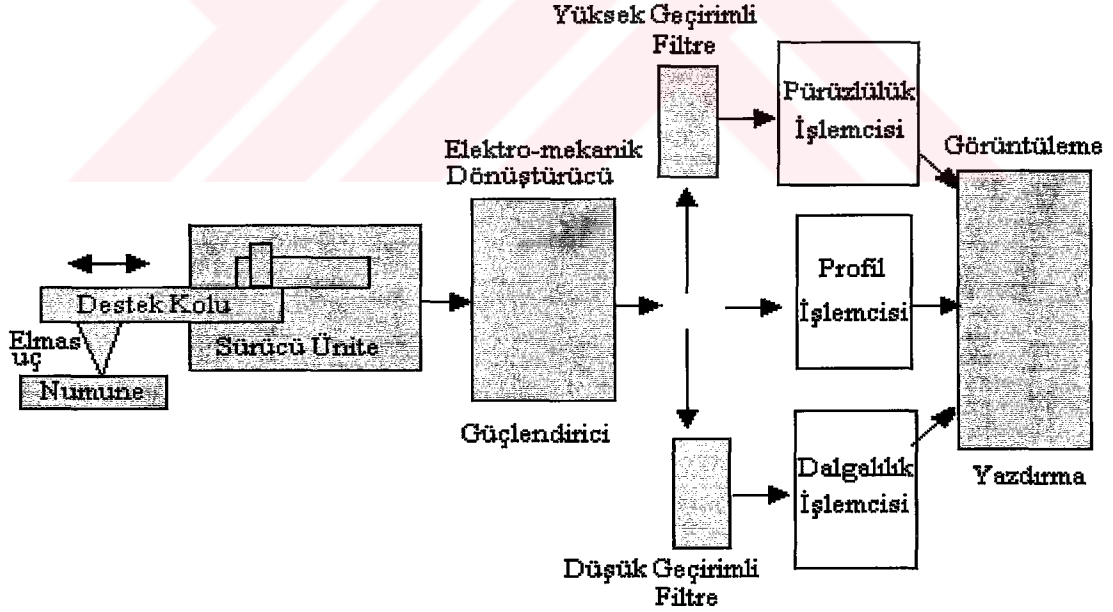
Optik profilometrelerde ise, bir lazer diyot tarafından üretilen kızıl ötesi ışın, malzeme yüzeyinde 2µm çapında bir alana odaklanır. Yüzeye çarpan ışın aynı yolu izleyerek geri döner ve cihazın içinde özel sinyallere dönüştürülerek yüzeyin pürüzlülük profili elde edilir.

Optik esasa dayalı profil değerlendirme yöntemleri arasında SEM de sayılabilir. Üç boyutlu yüzey görüntüsü bu cihazla çıkarılır. Bu yöntem yüzey profilinin çok hassas olarak karakterize edilmesini sağlar.

Diğer profil değerlendirme yöntemleri olarak ise, STM (taramalı tünel mikroskobu) ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) gösterilebilir. (Datta ve Gray, 1997)



Şekil 7.2 Profilometrenin çalışma mekanizması
(a) Profilometrenin şematik görünüşü, (b) Tipik yüzey profili



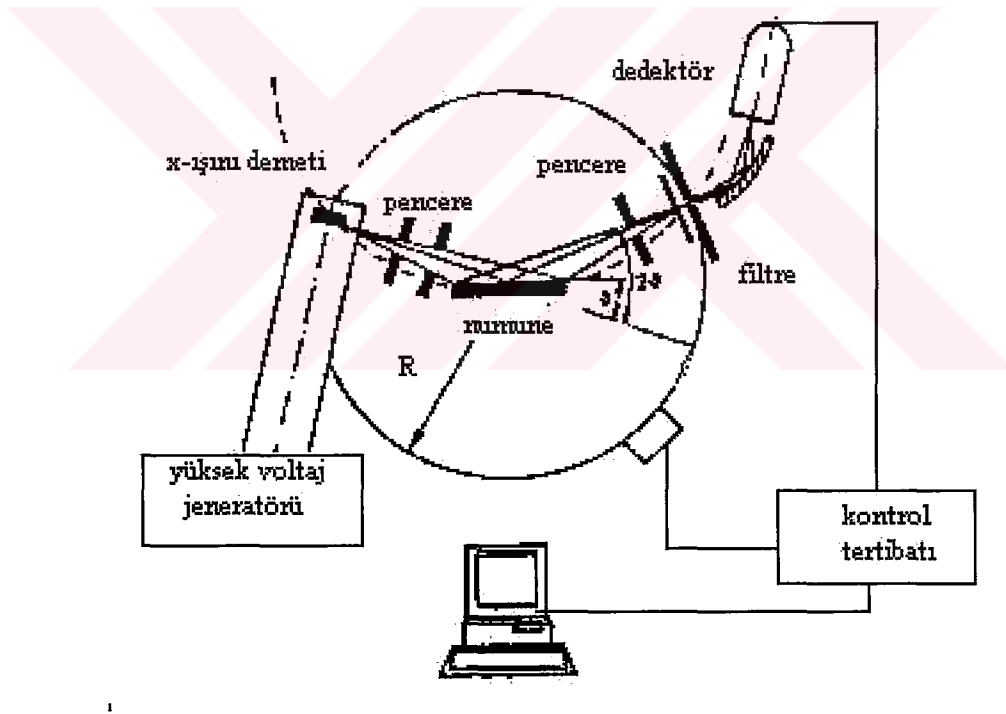
Şekil 7.3 Yüzey profilometresi cihazının bileşenleri

7.4 Film Yapısı, Tekstür (Yönlenme) ve İç Gerilim

Atomların kaplama içerisindeki yerleşimi, yapı ve yönlenme ile tanımlanır. Genellikle film yapısı ve yönlenme, filmin mekanik özelliklerini doğrudan etkiler.

Radyografik tane yapısı analizi vasıtasıyla, ince filmlerin yönlenmeleri ve yapıları hakkında bilgi elde edilebilir. Şekil 7.4’de görüldüğü gibi, numune X- ışınına maruz bırakılır ve bu X- ışınları numuneden geri yansır. Bu sayede kristal yapıya ve atomların kafes parametrelerine bağlı olarak değişen yansıma verileri de dedektörde değerlendirilir. Şekil 7.4’de yansıtıcı diyagram, filmin oryantasyonu ve faz bileşimi hakkında bilgi verilmektedir. Bu yöntem, iki yüzey filmi arasındaki önemsiz farklılıkları dahi meydana çıkarmaktadır, bu nedenle filmlerin gelişimi için önemli bir katkı sağlamaktadır.

Kaplama oluşurken meydana gelen iç gerilmeler, bir yandan kaplamanın dayanıklılığını azaltırken diğer yandan daha az yapışmaya neden olur.



Şekil 7.4 Yapı ve yönlemenin radyografik incelenmesi

İç gerilme miktarı; alt malzemenin yüzey pürüzlülüğünün, kaplama kalınlığının, bias voltajının ve biriktirme sıcaklığının artmasıyla, birlikte artar. Ayrıca biriktirme sıcaklığı çok düşük olduğu ve taban malzemesi ile kaplama malzemesinin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark yüksek olduğu durumlarda da iç gerilme miktarı artar.

Kaplama yapılarında iki tür iç gerilme meydana gelir. Bunlardan biri filmin büyümesi sırasında oluşan gerilmelerdir ve büyüme gerilmeleri olarak isimlendirilir. Diğer ise alt malzeme ve kaplamanın ısı genleşme katsayılarındaki uyumsuzluğa bağlı olarak gelişen ısı gerilmeleridir.

Büyüme gerilmelerinin miktarını etkileyen faktörler , kaplama kalınlığı ve bias voltajıdır. Kaplama kalınlığı arttıkça, yapıdaki tane sınırlarının sayısı da artar. Tane sınırları hatalı bölgelerdir ve iç gerilme merkezleri olarak davranırlar. Bias voltajının artmasıyla, iyonların enerjisi ve taban malzemesi yüzeyindeki hareketlilikleri de artar; bu ise, büyüme gerilmelerinin artmasına neden olur.

İç gerilmelerin diğer bir çeşidi olan ısı gerilmelere, kaplama ve taban malzemesinin ısı genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluk neden olur. Değişken sıcaklıklarda kaplamaların çatlamaya duyarlılığı, kaplamaların performansı açısından büyük bir öneme sahiptir. Yüksek bir sıcaklıkta bulunan kaplamanın yapısında ani bir soğuma meydana geldiğinde, kaplama soğuyarak büzülecek, taban malzemesi ise hala sıcak olduğundan bu büzölmeye karşı direnç gösterecektir. Bunun sonucunda kaplama, taban malzemesine basma gerilmesi uygulayacaktır; kaplamanın kendisi ise çekme gerilmesiyle karşı karşıya kalacaktır.

Literatürde artık gerilmeyi belirlemek için X-ışınları difraksiyonundan yararlanılır. Kaplama artık gerilimi, biriktirme işleminden önce ve sonra yapılan X-ışını analizinde meydana gelen sapmalardan hesaplanır. (Datta ve Gray, 1997)

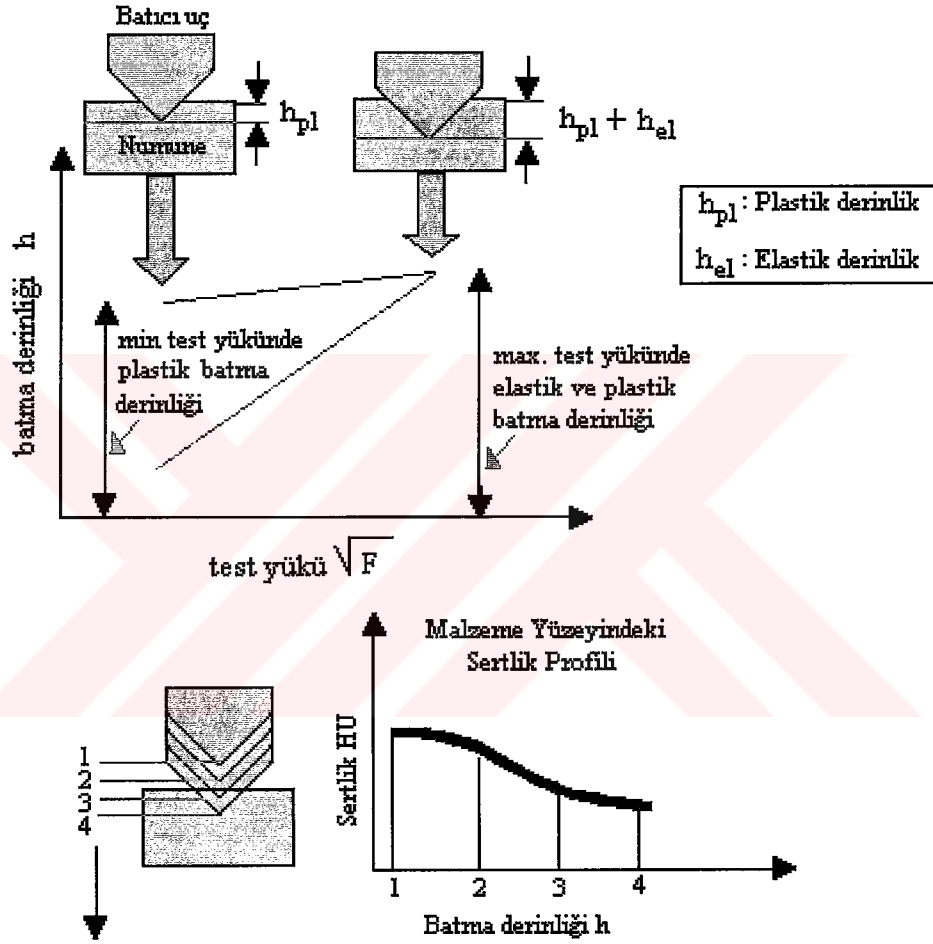
7.5 Sertlik

Bir malzemenin sertliği o malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Yalnızca malzemenin iç özelliklerine değil, deformasyon sertleşmesi, akma dayanımı ve elastisite modülü gibi diğer malzeme özelliklerine de bağlıdır.

Sertlik ölçümü indentasyon (batma) deneyleri ile yapılabilmektedir. İndentasyon deneyleri, yalnızca batıcı ucun şekli (küre, konik veya piramit şekilli olması) ile değil, kullanılan yük aralığı bakımından da birbirinden ayrılır. Büyük yükler malzemenin kütleli sertliğini ölçmek için kullanılırken, düşük yükler yüzeyin, kaplamanın veya mikroyapıda bulunan bir fazın sertliğini ölçmede kullanılır.

İnce sert filmlerin mikrosertlik deneylerinde, bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Kaplamalar çok incedir ve sertlik ölçümü sırasında kaplamanın sertliğinin alt malzemenin sertliğinden etkilenmemesi gerekir. Bundan kaçınmak için de ucun batma derinliğinin, kaplama kalınlığının ancak %10'u kadar olması gereklidir.

Sertlik ölçümü yapılan malzemenin akma mukavemeti ve elastisite modülüne bağlı olarak, yük kaldırıldıktan sonra izde bir miktar elastik toparlanma meydana gelmektedir. Geleneksel mikrosertlik deneylerinde, yük kalktıktan sonra kalan iz üzerinde ölçüm yapılmaktadır; yani, sadece plastik deformasyona uğramış iz gözönüne alınıp değerlendirilmekte ve elastik bileşenler gözardı edilmektedir. Bundan dolayı da, ölçülen sertlik değeri kaplamanın gerçek sertliğinin yansıtmamaktadır.



Şekil 7.5 Ultramikrosertlik deneyi

Ultramikrosertlik deneyinde ise, sertlik ölçümü yük altında yapıldığı için izin hem elastik, hem de plastik bileşenleri beraberce değerlendirilmekte ve ölçümdeki hata payı en aza indirgenerek gerçek sertlik değeri ölçümü yapılmaktadır.

Ultramikrosertlik deneyinde bilgisayara bağlı bir sertlik ölçüm cihazı kullanılır. Bu cihaz, deney yükü altında batma derinliğini ölçer. Deney , kullanıcı uzmanlığına bağlı değildir ve sonuçlar hızlı bir şekilde alınabilir.

Deney yükü kademeli olarak maksimum yüke kadar arttırılarak, tek bir ölçüm yerine çok noktalı bir ölçüm elde edilir. Yani, yükün arttığı her zaman dilimi için bir sertlik değeri elde edilir. Böylece tek bir sertlik değeri yerine numune yüzeyine dik bir sertlik profili elde edilir. (Şekil 7.5)

Bu yöntem sayesinde, deney yapılan bölgenin sertliğini değiştiren bilinmeyen etkiler ya da numune hazırlamadan kaynaklanan çeşitli etkiler ortaya çıkartılabilir. Bu sayede, homojen olmayan yüzey sertliği profiline ve yüzey kaplamalarına sahip numuneler ultramikrosertlik deneyi ile çok kolay bir şekilde test edilebilir.

7.6 Yapışma

ASTM standartlarına göre yapışma, ‘Valans kuvvetleri, karşılıklı bağ kuvvetleri veya her ikisinden oluşan arayüzey kuvvetleri yardımıyla iki yüzeyin birbirine tutturulması’ olarak tanımlanabilir. Bu bağ kuvvetleri Van der Waals, elektrostatik veya kimyasal bağ kuvvetleri olabilir. Kovalent veya iyonik bağlanma, elektrostatik veya mekanik bağlanmadan daha büyük yapışma seviyesi sağlar; çünkü, bağ başına enerjileri daha fazladır.

PVD ile üretilen sert seramik kaplamaların korozyona, aşınmaya veya termal çözünmeye dirençli olabilmesi için birinci kriter, kaplama ve taban malzemesinin birbirine iyi ve kuvvetli bir şekilde yapışmasıdır.

İnce filmlerin alt malzemeye yapışma özelliği, yapışma mukavemeti ile tariflenir. Modern kaplama yöntemleri ile üretilen filmlerin yapışması genellikle çok iyi olmasına rağmen, filmler kalktığı zaman önemli bir tahribat meydana gelebilir.

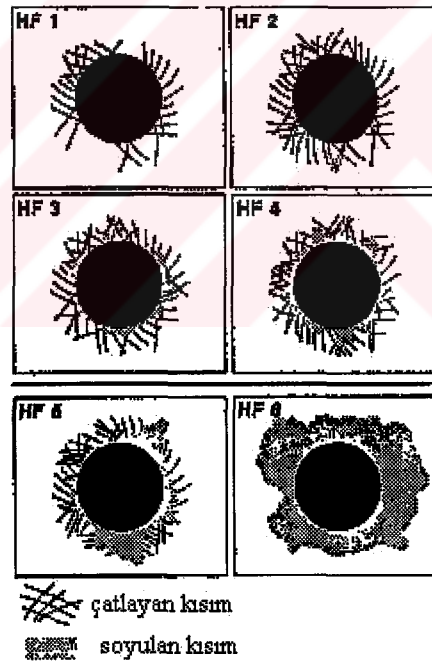
Kaplama ve alt malzeme arasındaki yapışma mukavemeti, çeşitli parametreler tarafından etkilenir. Bunlar, alt malzemenin yüzey pürüzlülüğü, alt malzemenin sertliği, kaplama sertliği, kaplama kalınlığı, kaplama ve alt malzemenin türü, biriktirme işlemi sırasında alt malzemenin sıcaklığı, uygulanan bias voltajı, biriktirme işlemi öncesi alt malzemenin yüzey temizliği ve kaplamadaki iç gerilme miktarı olarak sıralanabilir

Kaplama bünyesindeki iç gerilme miktarının artması, yapışmayı olumsuz yönde etkiler. Dolayısıyla iç gerilme miktarında artışa sebep olan parametreler, yapışmayı da azaltır. Alt malzemenin sertliğinin artmasıyla da yapışma artmaktadır. Bunun sebebi ise , alt malzemenin sertliğinin artmasıyla plastik deformasyon direncinin yükselmesidir. Kaplama işlemi sırasında alt malzemenin sıcaklığının artması, belli bir seviyeye kadar yapışmayı arttırır. Bunun sebebi, orta seviyedeki sıcaklıklarda kaplama yapısındaki boşluk, porozite ve diğer yüzey hatalarının kaybolması, artan difüzyon sonucu da uygun arayüzey bağlarının oluşmasıdır.

Daha yüksek biriktirme sıcaklıklarında ise alt malzeme yumuşayacağı için yapışma azalır. Ayrıca alt malzeme yüzeyi, ortamda bulunabilen hidrokarbon ve su gibi faktörler tarafından kirletilebileceği için, yüzeyin temizlenmesi ile bu zayıf bağlı hidrokarbon ve su filmleri uzaklaştırılır ve kaplamanın yapışması da artmış olur.

Yapışma mukavemetini elde etmek için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri Rockwell C indentasyon testidir.

Rockwell C İndentasyon testi: Rockwell C yönteminde, konvansiyonel uç malzeme yüzeyine batırılır ve izin kenarları incelenerek kaplamanın kalkıp kalkmadığı belirlenir. Şekil 7.6'da iz kenarlarındaki deformasyona bağlı olarak yapışma mukavemeti sınıflandırmaları verilmiştir. Kaplanmış parçanın yapışma mukavemeti için kabul edilebilir değer aralıkları, alt malzemenin sertliği ve film kalınlığı değerlerine bağlı olarak oluşturulmuştur. Örneğin 54 HRC altmetal sertliği ve maksimum 4mm film kalınlığı için kabul edilebilir adımlar HF1 ile HF4 arasındadır.



Şekil 7.6 Rockwell C testine göre filmin yapışma mukavemetinin sınıflandırılması

Çizik testi: Yapışma mukavemetinin belirlenmesinde çizik testi de kullanılmaktadır. Çizik testinin amacı, kaplamanın kalkmasına neden olacak kritik yükü (L_c) belirlemektir. Bu yük, yapışmanın ölçüsü olarak kullanılabilir, örneğin daha iyi yapışma için, kritik yükün daha yüksek olması istenir.

Kaplanmış bir parçanın verimini ya da potansiyel kullanım alanlarını belirlemek için bu parçanın korozyon davranışını incelemek gereklidir. PVD teknikleri ile üretilen seramik esaslı ince filmlerin (nitürler, karbürler vs) birçok ortamda bileşik olarak gösterdikleri üstün kararlılıkları gözönüne alınarak, kaplandıkları malzemenin korozyon direncini artırabilecekleri düşünülmektedir. Bu düşüncenin gerçekleşmesi, ancak, kaplamanın malzeme ile ortamın ilişkisini tamamen kesebilecek nitelikte olmasına bağlıdır. Kaplamanın gözenekli olması halinde, korozyon gözeneklerde başlar, daha sonra kaplama-alt malzeme arayüzeyinde gelişir ve zamanla kaplamanın dökülmesine neden olur. Dolayısıyla ince film kaplı malzemelerde korozyon olayını etkileyen en önemli parametre, film yüzeyinden alt malzemeye kadar uzanan hatalı bölgelerdir.

İnce film içerisinde makro tanecikler mevcut olduğunda çok ciddi problemlerle karşı karşıya kalınmaktadır. Bu makro tanecikler kaplamanın korozyon direncinin yanı sıra sürtünme, aşınma dirençlerini de olumsuz yönde etkilemektedirler.

Aşınma dayanımı ölçümünde olduğu gibi korozyon dayanımı ölçümünde de kullanılabilecek birçok test yöntemi bulunmaktadır. Bunun nedenle kaplanmış malzemenin çalışma koşullarını yansıtan testin seçilmesi çok önemlidir aksi takdirde yararsız bir test yapmış oluruz.

Nem odaları testi : Nem odaları içerisindeki nem; kaplanmış malzeme için uygun olarak seçilmiş değerlere kadar yükseltilir. Numunenin değişken nemli hava ve yoğunlaşmaya karşı korunmasız kalması amacıyla, sıcaklık çevrim halindedir. Cihazlar ortam koşullarını oluşumunu otomatik olarak sağlarlar. Bu yöntemde odaya kükürdioksit gibi saldırgan malzemeler verilebilir.

Tuz püskürtme odaları: Tuz püskürtme odalarında numuneler tavsiye edilen konsantrasyon ve sıcaklıktaki sodyum klorür çözeltisi içeren buhara maruz bırakılırlar. Bu olay sodyum klorürün malzemeye direk olarak ulaşmasını önlediği için önemlidir. Tuz çözeltisine etanik asit, bakır klorür gibi ilaveler katılır ve bu da numunenin korozyonunu arttırabilir. Tipik testler ASTM B3680-68 ve BS1224 olarak tanımlanmıştır.

Elektrokimyasal yöntem: Birçok korozyon testi elektriksel yöntemleri temel almıştır. Bunların hepsi korozyon akımı değerini içerirler. Bu da numuneden ayrılan malzeme oranının ölçüsünü verir. Bu yöntem polarizasyonun fonksiyonu olarak elektrokimyasal hücrede akımı ölçer

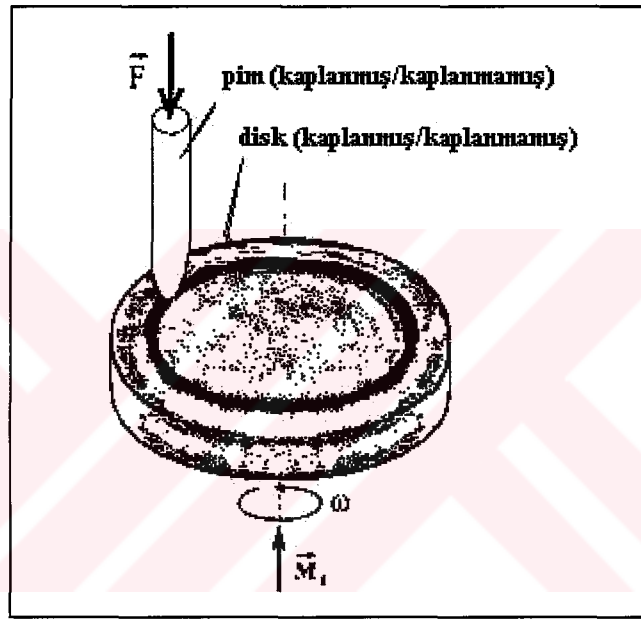
Anodik polarizasyon eğrisi potansiyostatik veya potansiyodinamik yöntemi kullanarak elde edilebilir. (Grainger ve Blunt, 1992)

7.8 Sürtünme ve Aşınma Dayanımı

Malzemelere sürtünme ve aşınma deneyleri uygulanarak yapılan değerlendirmeler, gerçek uygulama koşullarında yapılan verim deneylerinden daha hızlı ve daha ucuz olmaktadır. Bu şekilde, benzer özelliklere sahip kaplamaların, aşınma miktarının ve aşınma davranışlarının karşılaştırılması mümkündür.

Disk üzerinde pim deneyi (Pin on disk): Numune geometrisi, uygulanan yük, kayma hızı, ortam sıcaklığı ve nemlilik gibi faktörlerin kontrolüne imkan tanıyan birçok hızlandırılmış ticari deney cihazları bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılanı, disk üzerinde pim (pin on disk) cihazıdır.

Bu deney için iki malzeme gereklidir, aşındırıcı olmayan koşullar altında bir malzeme diğerine karşı aşındırıcı olarak davranır. Disk üzerinde pim deney cihazında, (Şekil 7.8) , pim sabittir, disk ise döner. Pim, dönmeyen bir bilya, yarıküresel bir uç, düz uçlu bir silindir veya dikdörtgenler prizması şeklinde bir uç olabilir. Pim, dönen disk üzerine belli bir kuvvet uygulanarak bastırılır. Pim yüzeyde dairesel bir yol izler. Disk üzerinde pim deneyi, malzeme karşılaştırma ve aşınma mekanizmalarının analizi amacıyla kullanılan bir deneydir. Bu sistemde nem ve sıcaklık kontrol ünitesi mevcuttur ve temas sırasında oluşan sürtünme katsayısı otomatik olarak ölçülmektedir.

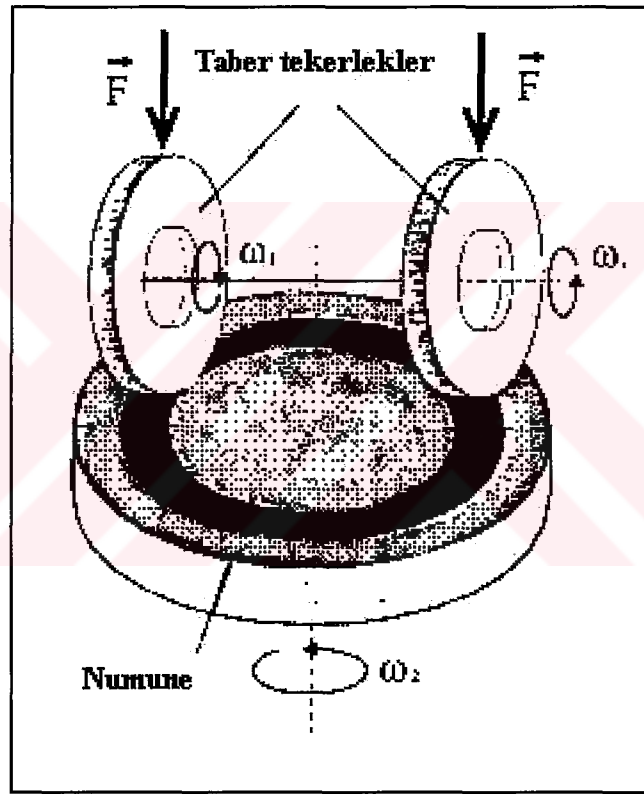


Şekil 7.8 Disk üzerinde pim deneyi

Bu cihazın dışında da kayma mekanizmasını kullanarak sürtünme katsayısını ölçebilen çeşitli deney cihazları mevcuttur. (Örneğin Levha üzerinde pim deneyi; burada levha hareketli pim sabittir, Çapraz silindir deneyi; burada cihaz, biri sabit diğeri dönen iki silindirden ibarettir. Silindirler birbirlerine göre 90^0 açı ile yerleştirilmişlerdir.)

Taber Abrasyon Deneyi: Abrasyon deneyleri iki ya da üç elemanlı olabilir. İki elemanlı abrazyon deneyinde hareket eden parçalardan biri aşındırıcıdır. İki elemanlı bir abrazyon cihazı olan, taber deney cihazı, çeşitli malzeme ve kaplamaların abrazyon direncini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik olarak 110mm çapa sahip deney numuneleri, döner tezgaha yerleştirilir ve bir çift döner aşındırıcı tekerlek ile aşındırılır (Şekil 7.9). Sonuçlar ağırlık kaybı, hacim kaybı veya aşınma derinliği ölçümleriyle değerlendirilir. Yükler ise, 250, 500 veya 1000g mertebesinde olabilir.

Taber abrazyon deneyinden başka, yine iki elemanlı olan Abrazif Bant Deneyi de kullanılmaktadır, bu deneyde düz uçlu bir silindirik numune, abrazif bir banda karşı kaydırılarak aşınma gerçekleşir. Üç elemanlı abrazyon deneylerinde ise, arayüzeyde aşındırıcı tanecikler bulunur. Yaygın olarak kullanılan deneyler şunlardır; Kuru Kum Abrazyon Deneyinde; numune, döner disk tekerlek ile temas haline getirildikten sonra temas bölgesine aşındırıcı malzeme (silika kumu) beslenir. Islak Kum Abrazyon Deneyinde, numune ile lastik tekerlek temas haline getirilir. Çelik tekerleğin dışı sentetik kauçuk ile kaplıdır ve bu tekerlek, silika kumu çamuru (su ve silika kumu karışımı) içinde döner.

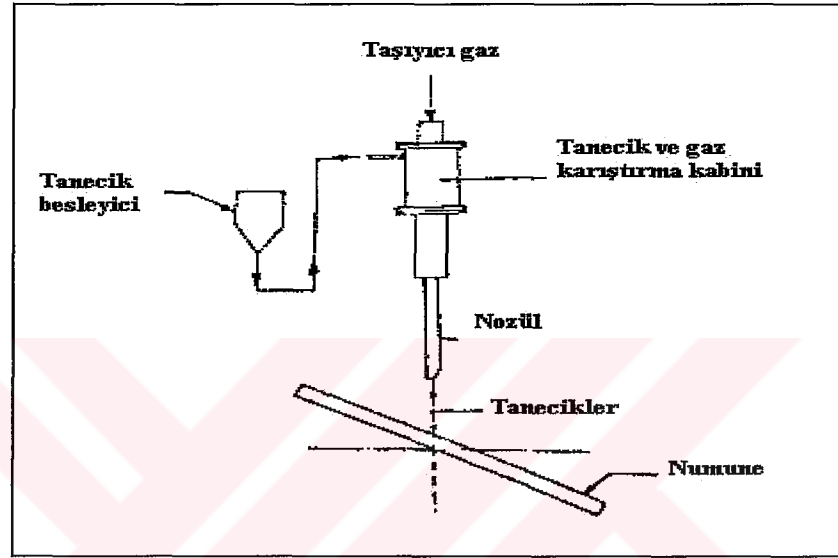


Şekil 7.9 Taber abrazyon deneyi

Katı Tanecikli Erozyon Deneyi: Bu deneyde, katı taneciklerin kaplanmış yüzeye çarpması ile yüzey deformasyona uğrar ve/veya çatlaklar (Şekil 7.10) . Çatlak sistemlerinin birbiri ile kesişmesi veya malzemenin yüzeye yakın kısmının bozulması ile malzeme yüzeyden ayrılır. Erozyon verimini değerlendirmek için araştırmalar iki gruba ayrılır:

1. Tek çarpışma deneyleri: Tek çarpışma deneyleri, genellikle bir gaz silahı kullanarak yapılabilir, gaz silahında birkaç tanecik, huni içine yüklenebilir ve basınçlı bir gaz ile yüzeye doğru hızlandırılır, izole olmuş taneciklerle neden olunan hasarın büyüklüğü ve hasar mekanizmaları, tanecik çarpma açısı ve hızının fonksiyonu olarak değerlendirilebilir.

2. Çoklu çarpışma deneyleri: Bu durumda , uygun miktardaki aşındırıcı, akışkan içinde hızlandırılır ve yüzeye çarptırılır. Erozyon hızı, erozyona uğratan maddenin kütlesi başına uzaklaşan numunenin kütlesi ile ifade edilir. Deney, tanecik hızı ve çarpma açısının etkilerinin üzerinde çalışmak için kullanılabilir, aynı yüzey alanına çoklu olarak çarpan taneciklerin ara etkiye mekanizması da bu deneyde incelenebilir. Çok tanecikli erozyon deneyleri için, tanecikler, genellikle huniden hareketli akışkan içine kontrollü olarak beslenir.



Şekil 7.10 Katı tanecikli erozyon deneyi
(Datta ve Gray, 1997)

8. NbN KAPLAMA İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar NbN kaplamaların biriktirilmesi ve incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalardan bir kısmı şöyle özetlenebilir;

8.1 Bendavid ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma

Bendavid vd. (2003) filtreli vakum ark biriktirme yöntemini kullanarak NbN ve NbC biriktirmişlerdir. Bu çalışmada; 2×10^{-4} Pa sistem basıncı, 0,13 ile 0,8Pa arasında değişen N_2 ve CH_4 basıncı, 0 ile -200V arasında değişen altmetal öngerilim voltajı ve 3A Nb iyon hüzmeye akımı kullanmışlardır. Biriktirme oranı; ortam basıncı, altmetal öngerilim voltajı ve biriktirme zamanına bağlı olarak değişmektedir. Kaplama kalınlığını tüm bu parametreler ayarlanarak 500-600 nm olarak ayarlamışlardır. Altmetal sıcaklığını 350-400 °C arasında tutmuşlardır.

Çizelge 8.1 Altmetal öngerilim voltajının -150V’da sabit tutulup, azot basıncının 0,2 ile 0,8Pa arasında değişmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve basma gerilmesi değerleri.

Vbias (V)	Azot basıncı (Pa)	Faz yapısı	Basma gerilmesi (GPa)	Sertlik (GPa)
-150	0,2	C(111) α , H(103) δ ve Nb’ca zengin faz	9,4	48,4
	0,4	C(111) α , H(103) δ	8,5	47,9
	0,65	C(111) α , H(103) δ	7,8	46
	0,8	C(111) α , H(103) δ	8	45,2

Bu sonuçlar incelendiğinde, uygulanan azot basıncının artmasıyla kaplamanın sertliğinin ve basma gerilmesinin az miktarda düştüğü anlaşılmaktadır. (Çizelge 8.1)

Çizelge 8.2 Azot basıncının 0,65Pa’da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının 0 ile 200V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve basma gerilmesi değerleri.

Azot basıncı(Pa)	V _{bias} (V)	Faz yapısı	Basma gerilmesi (GPa)	Sertlik (GPa)
0,65	0	C(111) α , H(101) δ C(200)	3,2	27
	-50	C(111) α , H(101) δ H(103)	~4	~37
	-100	C(111) α , H(101) δ H(103)	~8,2	45
	-150	C(111) α , H(101) δ H(103)	~8,4	~43
	-200	C(111) α , H(101) δ H(103)	~7,5	~46

Bu sonuçlar incelendiğinde V_{bias} arttıkça, gerilim ve sertlik değerlerinde artış meydana geldiği anlaşılmaktadır. (Çizelge 8.2) (Bendavid vd., 2003)

8.2 Zhirtomirsky ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma

Zhirtomirsky vd.(1998) vakum ark biriktirme yöntemini kullanarak biriktirdikleri NbN kaplamaların yapı ve özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada; 1,3mPa(1×10^{-5} Torr) sistem basıncı, 0,13 ile 2Pa (1-15mTorr) azot basıncı, -40V altmetal öngerilim voltajı, 400 °C altmetal sıcaklığı kullanarak, 2-3µm kalınlıkta NbN film biriktirmişlerdir. Altmalzeme olarak 180K-25 sementit karbür (%90 WC, %8Co, %18 TaC ve % 0,2 NbC) kullanmışlardır.

Çizelge 8.3 Altmetal öngerilim voltajının -40V’da sabit tutulup, azot basıncının 0,13 ile 2Pa arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sahip olduğu özellikler

Vbias	Azot basıncı (Pa)	Faz yapısı	Tekstür	Sertlik (GPa)	Çizik testi kritik yük (L_{cr}) ^s	Mikroindentasyon testi kritik yük (L_{cr}) ⁱ	Nb/N	SEM sonuçları
-40 V	0,13	H β-NbN	gözlenmedi	~28	10N	2	*	*
	0,4	H β-NbN C δ-NbN	Thkl:2,7 δ-NbN altmetale paralel (311)	42	50	3	0,83	İki farklı parlaklıkta yüzey var
	0,67	C δ-NbN	gözlenmedi	~39	*	10	1,18	Yarı eşeksenli taneler var
	0,93	C δ-NbN	gözlenmedi	~38	95	10	~1,18	*
	1,33	C δ-NbN	gözlenmedi	~35	80	10	~1,18	*
	2	C δ-NbN	gözlenmedi	~27	20	5	~1,18	Çok fazla makropartikül var

Bu sonuçlar incelendiğinde 0,4 Pa’dan sonra, azot basıncının artışıyla sertlikte bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır. (Çizelge 8.3) (Zhirtomirsky vd., 1998)

8.3 Rutherford ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma

Rutherford vd. (1996) TiN/NbN çok katlı kaplamaların abrasif aşınma dayanımını incelemişlerdir. Bu çalışmada; 1,2,3Pa oda basıncı, -35,-70,-120,-150V altmetal öngerilim voltajı kullanılmıştır. Altmetal olarak ASP23 (yüksek hız çeliği) ve AISI (östenitik paslanmaz çelik) kullanılmıştır. Direk (altmetal kaynağa göre düşey konumda), indirek (altmetal kaynağa paralel konumda) biriktirmeler gerçekleştirilmiştir. Biriktirilen NbN filmin kalınlığı 7,2µm’dir.

Çizelge 8.4 Azot basıncının 0,2 Pa'da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının -35 ile -150V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların sertlik ve aşınma dayanımı değerleri

Azot basıncı(Pa)	V _{bias} (V)	Yönlenme	Aşınma dayanımı (x10 ¹² Nm ⁻²)	Sertlik (HV)	Artık gerilim(GPa)
0,2	-35	C(311)	~0,9	3687	6
	-70 (direk)	C(111)	~1,2	4341	*
	-120	H(101), C(111), H(008)	*	*	*
	-150	H(004)	~1	4362	3

Bu sonuçlar incelendiğinde -35V'da en düşük aşınma dayanımı değerleri elde edildiği, ayrıca yükselen V_{bias} ile aşınma dayanımı ve sertliğin arttığı görülmektedir. Bu çalışmadan çıkan bir diğer sonuç ise direk biriktirmede indirek biriktirmeye nazaran daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı değerleri elde edildiğidir. (Çizelge 8.4) (Rutherford vd., 1996)

8.4 Wong ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma

Wong vd. (1993) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile NbN film biriktirmişlerdir. Bu çalışmada , 8 mTorr sistem basıncı, 1,5 ile 10kW arasında değişen hedef gücü, 0 ile 0,8 mTorr arasında değişen argon basıncı, -75'den -200V'a kadar değişen altmetal öngerilim voltajı, 300 °C altmetal sıcaklığı kullanmışlardır. Altmetal olarak da M2 takım çeliği kullanmışlardır ve üzerine 5µm kalınlıkta NbN film biriktirmişlerdir.

Çizelge 8.5 Azot basıncının 0,2 ve 0,3mTorr 'da sabit tutulup, altmetal öngerilim voltajının 50 ile 200V arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların özellikleri

Azot Basıncı (mTorr)	V _{bias} (V)	A _{bias} (A)	Faz Yapısı	Yönlenme	Sertlik HV(25gf) (kgf/mm ²)
0,2		0	*		2100
	50	0,35	*		3100
	75	0,36	δ-NbN	(200) (111)	3200
	100	0,37			3600
	125	0,38			3700
	150	0,38			3100
	200	0,45			3100
0,3		0	δ-NbN		1700
	50	0,30	δ-NbN δ'-NbN		2800
	75	0,33	δ'-NbN	(103)	2900
	100	0,40			3600
	125	0,42			3850
	150	0,40			3950
	200	0,38			4100

Çizelge 8.6 Azot basıncının 0 ile 0,8mTorr arasında değiştirilmesi ile elde edilen yapılar ve bu yapıların özellikleri

V _{bias} (V)	Hedef Güçü (kW)	Azot basıncı (mTorr)	Faz yapısı	Yönlendirme	Sertlik HV(25gf) (kg/mm ²)	Biriktirme oranı (ımm/min)	Kritik yük (kgf)	N/Nb Oranı	Bias Akımı (A)	Hedef voltajı/akım (V/A)
-100	5	0	Nb	Nb C(110)	350	0,32	1,5	0	0,52	310/16,2
		0,05	*	*	2350	0,27	2,5	...	0,48	315/16
		0,1	Nb, δ'-NbN		2950	0,26	3,0	0,65	0,46	340/14,8
		0,2	δ'-NbN	δ C(200)	3050	0,22	3,5	0,90	0,42	350/14,2
		0,3	δ'-NbN, δ'-NbN		3850	0,19	4,5	0,98	0,37	370/13,6
		0,4	δ'-NbN	δ' H(100) δ' H(103)	3250	0,18	3,5	1,02	0,34	380/13,2
		0,5	δ'-NbN	δ' H(102) δ' H(103)	3100	0,17	4,5	1,02	0,33	400/12,5
		0,6	δ'-NbN		3250	0,15	4,5	1,0	0,35	400/12,5
		0,7	δ'-NbN		3200	0,14	4,0	1,0	0,30	410/12,2
		0,8	δ'-NbN		3400	0,13	3,0	...	0,31	420/12,0

Bu sonuçlar incelendiğinde azot basıncı arttıkça sertlik değerlerinin yükseldiği anlaşılmaktadır. (Çizelge 8.6) (Wong vd.,1993)

8.5 Fenker ve Arkadaşlarının Yaptıkları Çalışma

Fenker vd. (2003) reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemini kullanarak yüksek hız çeliği altmetal üzerine biriktirdikleri NbN'ün korozyona karşı dayanımını incelemişlerdir.

Bu çalışmada; 1×10^{-2} ile 4×10^{-1} Pa arasında değişen azot basıncı, $5,2 \times 10^{-1}$ Pa argon basıncı, 300°C altmetal sıcaklığı, -50V altmetal öngerilim voltajı, 2x250W hedef gücü, $12,7\text{W}/\text{cm}^2$ hedef güç yoğunluğu kullanmışlardır. Bu parametreleri kullanarak yaptıkları kaplama sonucunda 2,3-3,5 μm kalınlıklarda NbN ince film elde etmişlerdir. (Fenker vd., 2003)

Çizelge 8.7 Azot basıncının 1×10^{-2} ile 4×10^{-1} Pa arasında değiştirilmesi ile oluşan yapılar ve bu yapıların özellikleri. (Fenker vd., 2003)

	V_{bias} (V)	Azot Basıncı (Pa)	Faz	Yön- lenme	Gerilim (GPa)	Film Kalınlığı (μm)	Büyüme Oranı ($\mu\text{m/h}$)	Gözeneklilik (pores/ μm^2)	E_{corr} (mV)	L_{cr} (N)	Sertlik (N/mm ²)
Nb11	-50	1×10^{-2}	$\beta\text{-NbN}$	(101)	-	3,1	4,0	0,58	-177	~42	~49000
Nb12		2×10^{-2}	$\delta\text{-NbN}$	(200)	-5,4	3,3	3,3	0,17	-194	~30	~53000
Nb16		$3,5 \times 10^{-2}$	$\delta\text{-NbN}$	(200)	-3,3	3,0	3,0	0,16	-184	~74	~43000
Nb8		5×10^{-2}	$\delta\text{-NbN}$	(111)	-9,5	3,5	2,6	0,28	-48	*	~51000
Nb15		$7,5 \times 10^{-2}$	$\delta\text{-NbN}$	(111)	-8,7	2,7	2,1	0,25	-188	~62	~37000
Nb7		1×10^{-1}	$\delta\text{-NbN}$	(111)	-12,4	2,9	1,7	0,39	-103	*	~39000
Nb14		$1,5 \times 10^{-1}$	$\delta\text{-NbN}$	(200)	-	2,3	1,5	0,38	-455	~57	~34000
Nb13		2×10^{-1}	$\delta\text{-NbN}$	(200)	-3,2	3,1	1,6	0,31	-398	~60	~38000
Nb10		4×10^{-1}	$\delta'\text{-NbN}$	(103), (110)	-	2,9	1,3	0,48	-86	~60	~38000

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Ark PVD yöntemi kullanılarak NbN kaplama yapılması ve elde edilen bu kaplamanın çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplama işleminde taban malzeme olarak HSS (yüksek hız çeliği) ve silisyum wafer (pul), kaplama malzemesi olarak da Nb (rod) kullanılmıştır.

Kaplama işlemleri, İTÜ Yüzey İşlemleri Laboratuvarı'nda, kaplanan numunelerin pürüzlülük, sertlik, kalınlık gibi özelliklerinin tayini ve de X ışını ile yüzey analizleri, İTÜ Karakterizasyon Laboratuvarı'nda, SEM ve Işık mikroskobu analizleri de Yıldız Teknik Üniversitesi Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemleri ile, elde edilen kaplamaların yapı ve özellikleri, bunun yanı sıra temel değişken olan V_{bias} öngerilim voltajının bu özellikler üzerinde yaptığı değişimler incelenmiştir.

9.1 Numunelerin Hazırlanması

Kaplama için HSS (yüksek hız çeliği) ve silisyum wafer (pul), taban malzemeler kullanılmıştır. Kaplanacak alt malzeme olarak, Makine Takım Endüstrisine ait MTE 25x6x200 HSS-E kodlu, 68 HRC sertlikteki HSS (yüksek hız çeliği) kullanılmıştır. HSS malzeme kesilerek 2,5x3 cm'lik 6 adet taban malzeme elde edilmiştir ve bunlar 60,80,100,120,240,320,400,600,800,100,1200,1400 no'lu zımparalar ile kabadan inceye doğru zımparalama işlemine tabi tutulduktan sonra sırayla alümina, kromoksit ve 0,6 mikronluk elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Silisyum wafer numuneler ise kaplama için hazır bir şekilde tedarik edilmiştir, herhangi bir yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmamışlardır.

Hedef malzeme olarak seçilen 80mm çapında, 50mm yüksekliğinde, % 99.9 saflıkta, 10 HRC sertlikte rod halindeki Nb metali, Gelişim Valf Sanayii'nde bulunan takım tezgahlarında alt kısmına vida dişi açılarak ve üst kısmı konikleştirilerek kaplama cihazında yerleştirileceği yere uygun hale getirilmiştir.

Çizelge 9.1 Kullanılan HSS alt malzemenin analizi

Fe1	Fe2	C	Si	Mn1	P
68.87	68.85	1.17	.311	.353	.038
S	Cr2	Mo	Ni3	Al	Co1
.009	4.34	2.87	.297	.000	10.83
Cu1	Nb	Ti	V1	W	
.116	.029	.010	2.10	8.47	

9.2 Kaplama İşlemi

Kaplama işlemi için Novatech (NVT-12) marka Arc PVD kaplama makinası kullanılmıştır. Kaplanacak parçalar, kaplama işleminden hemen önce kaplama kalitesini olumsuz etkileyecek kirlerin giderilmesi amacıyla temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Önce aseton ile dolu bir behere yerleştirilip 10 dakika süresince Bersonic marka ultrasonik temizleyici içerisinde bekletilerek temizlenmişlerdir, bu işlemin ardından da üzerlerine alkol dökülerek kurutulmuşlardır.

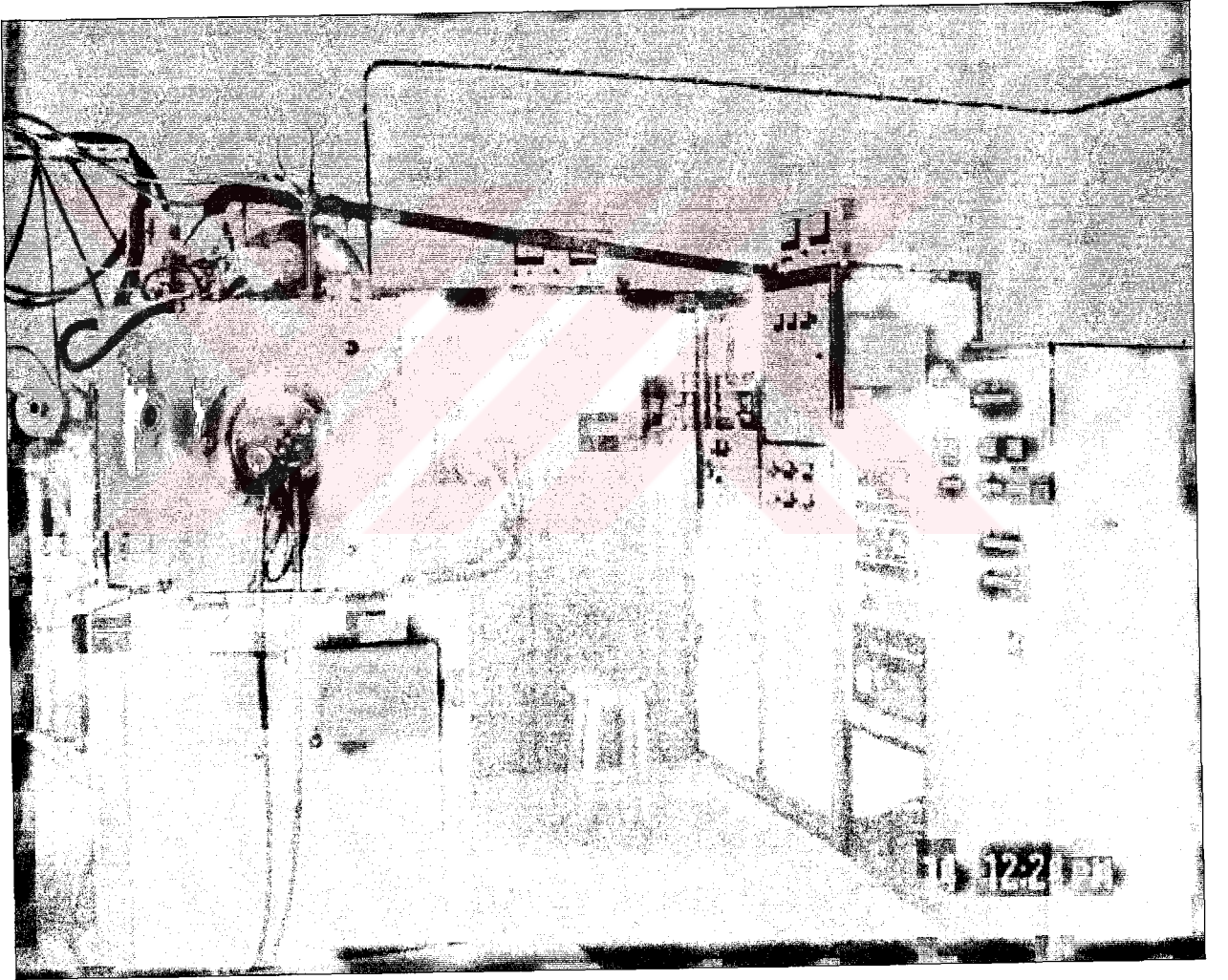
İlk önce hedef malzeme olarak kullanacak olan Nb vakum odasına yerleştirilmiştir, daha sonra kaplanacak numuneler, tutucu plaka üzerinde hedefin karşısına paralel bir şekilde yerleştirilmişlerdir. Bu hazırlık aşamasının ardından vakuma alma işlemi ile kaplama başlatılmıştır.

Kaplamalar üç farklı koşulda yapılmıştır. Her kaplama öncesinde vakum odasındaki tutucu üzerine 2 adet HSS, 1 adet silisyum wafer (pul), 2 adet düşük karbonlu çelik (bu çalışma içerisinde kullanılmamıştır, başka incelemelerde kullanılmak üzere hazırlanmışlardır) olmak üzere 5 adet alt malzeme yerleştirilmiştir.

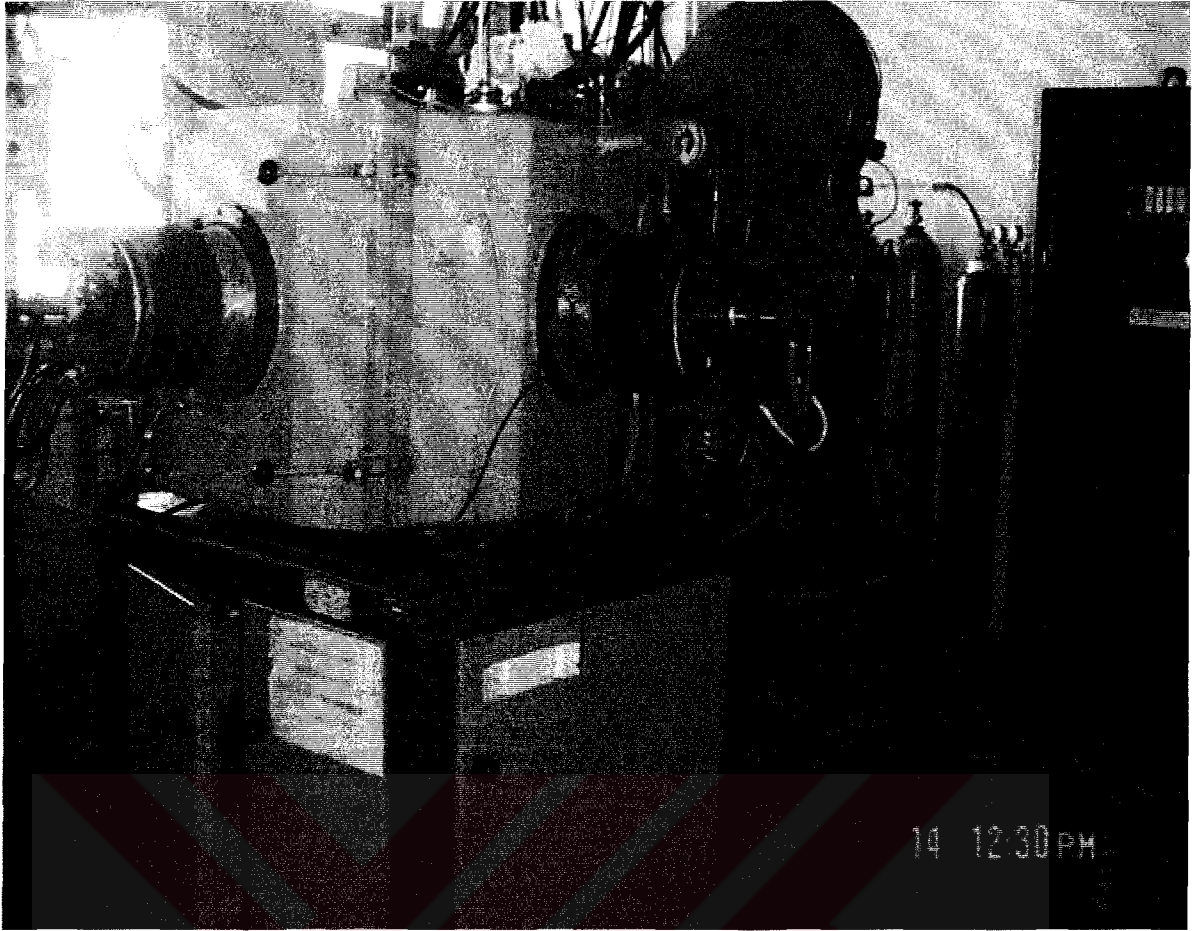
Her 3 kaplama için basınç 7,5mTorr, ark akımı 65A, kaplama süresi 25 dakika olarak seçilmiştir. Bu değerler sabit tutulmuştur ve V_{bias} öngerilim voltajı -150, -200, -250 olarak artırılmıştır. Kaplamaların tümünde %100 azot atmosferi kullanılmıştır. Ayrıca alt malzemeye, kaplama işleminden önce herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge 9.2 Kaplama koşulları

Numune No	Vbias	Kaplama basıncı	Kaplama süresi	Kaplama atmosferi	Buharlaştırma akımı
1	-150V	7,5 mTorr	25 dak	%100 azot	65A
2	-200V	7,5 mTorr	25 dak	%100 azot	65A
3	-250V	7,5 mTorr	25 dak	%100 azot	65A



Şekil 9.1 Kaplamanın yapıldığı Novatech marka Ark PVD cihazını oluşturan çeşitli ünitelerin görünümü



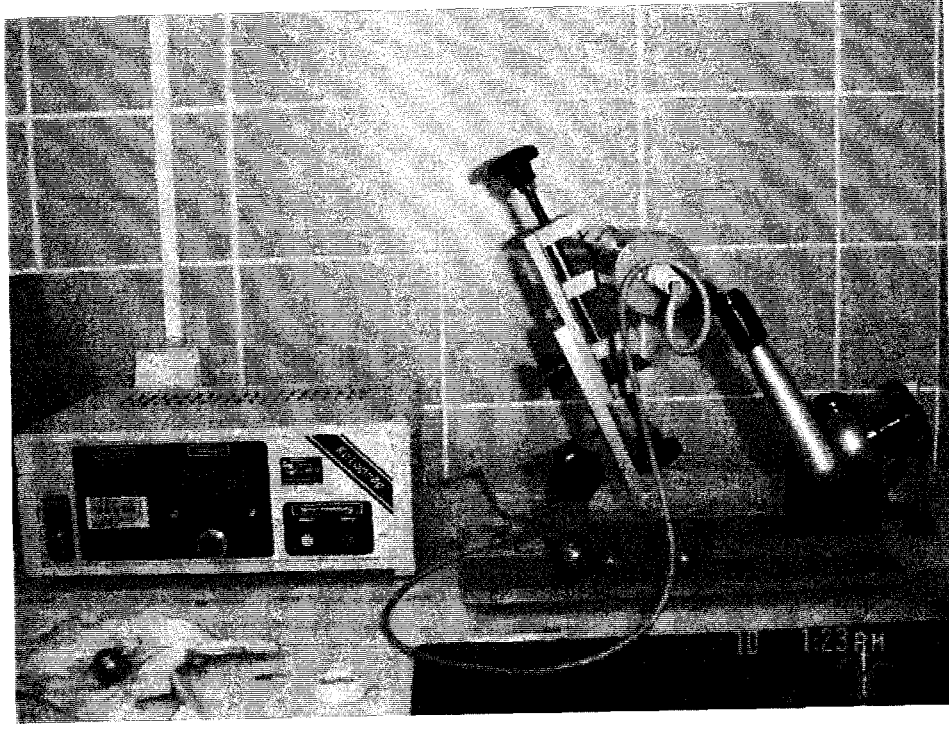
Şekil 9.2 Novatech marka Ark PVD cihazındaki vakum odası.

9.3 Karakterizasyon İşlemleri

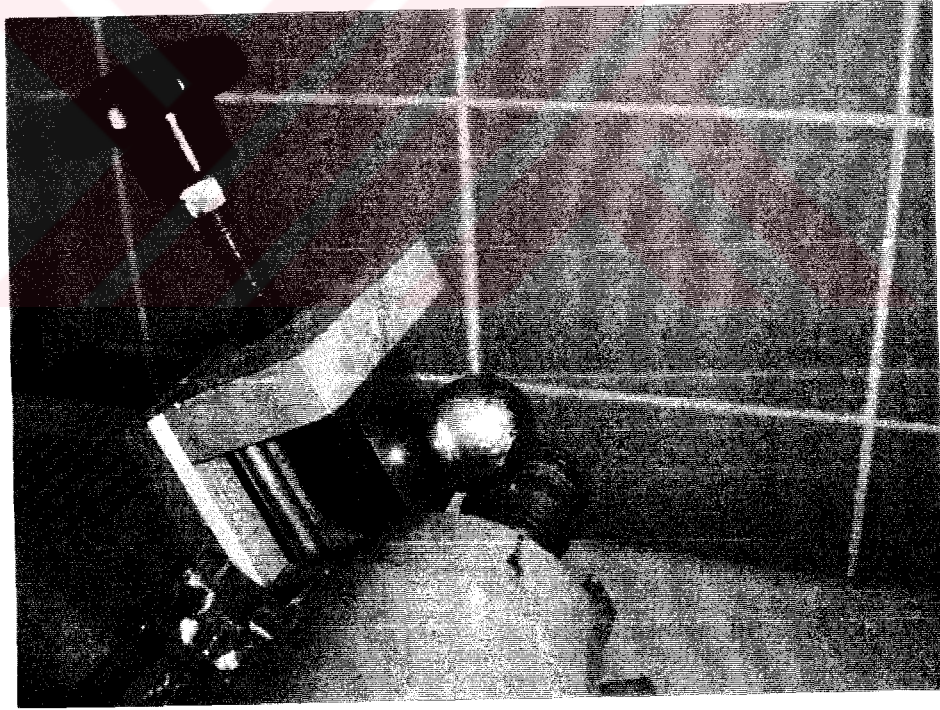
Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, karakterizasyon laboratuvarında bulunan cihazların yardımıyla, kaplamaların çeşitli özellikleri araştırılmıştır.

9.3.1 Kalınlık Ölçümü

Kaplama Kalınlıklarının ölçülmesi için Eifeler Nord Coating Marka Kalınlık Ölçüm Cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda, kullanılan bilyanın çapı, hız ve aşındırma süresi kontrol edilebilmektedir. NbN kaplamanın üzerinde döndürülen 10mm çaplı bilyanın kaplamayı aşındırması sonucunda oluşan dairesel iz Classen Mfk Görüntüleme ve Ölçülendirme Sistemi yardımıyla görüntülenmiştir ve bu iz üzerinden geometrik hesapla kalınlık tayini yapılmıştır. Bilya yüzeyle 20 saniye süreyle temas ettirilmiştir ve kaplamayı aşındırabilmesi için üzerine 1µ'luk elmas pasta damlatılmıştır.



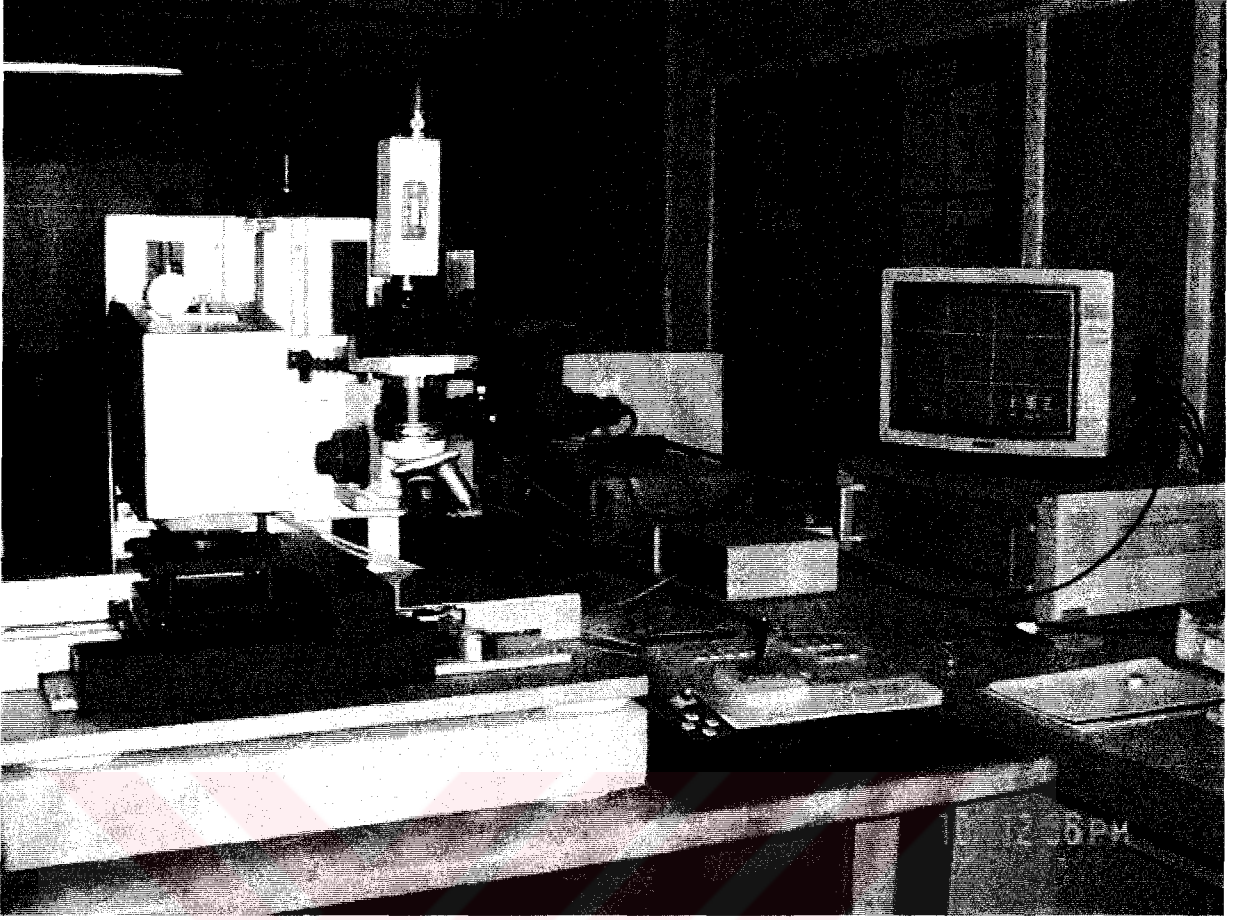
Şekil 9.3 Eifeler Nord Coating marka kalınlık ölçüm cihazı.



Şekil 9.4 Eifeler Nord Coating marka kalınlık ölçüm cihazında kullanılan, bilya ile iz oluşturma mekanizması.

9.3.2 Sertlik Ölçümü

Kaplama Sertliklerinin ölçümü Fischer Hp 100 X-Y Probe ve Classen Mfk Görüntüleme ve Ölçülendirme Sistemi ile yapılmıştır. Kaplama sertliklerinin ölçümü sırasında Vickers batıcı uç kullanılmıştır. İşlem sırasında yükleme, 0,1 saniye arayla 50 kademededir.



Şekil 9.5 Fischer Hp 100 X-Y Probe ve Classen Mfk görüntüleme ve ölçülendirme sistemi

9.3.3 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Kaplama Yüzey Pürüzlülüklerinin Ölçümü, Mahr Perten S8P Perthometer Profilometre ve Focody Optik Prob cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz ile dokunmalı (mekanik) ve dokunmasız (optik) problar kullanılarak bilgisayar kontrollü iki ve üç boyutlu yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmaktadır.

NbN kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğü, bu cihazda optik prob kullanılarak ölçülmüştür. Tüm numunelerin yüzeylerinde, birçok kez ölçüm yapılarak elde edilen pürüzlülük değerlerinin ortalamaları alınmıştır.



Şekil 9.6 Mahr Perten S8P marka profilometre ve Focody marka optik prob'un görünümü



Şekil 9.7 Focody marka optik prob

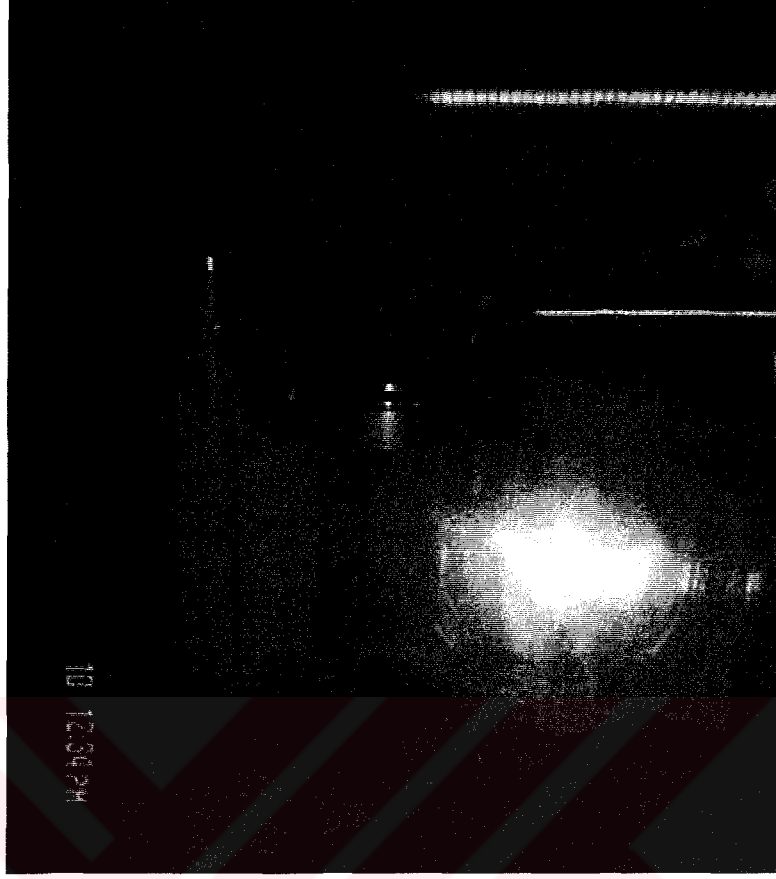
9.3.4 X Işını Difraksiyon Analizi

Kaplanmış numunelerin XRD analizi, Philips PW 3710 X Işınları Difraktometresi Ve Icdde Veri Tabanı kullanılarak elde edilmiştir. Philips PW 3710 X Işınları Difraktometresi Ve Icdde Veri Tabanı ile Q-2Q açılarının ayrı ayrı kontrol edilebilmesi sayesinde ince filmlerin difraktometrik analiz, reflektans ölçümleri ile ince film kalınlık tayini ve iç gerilim analizi yapılabilmektedir.

NbN kaplamanın yüzeyine belli açılarla gönderilen X ışınlarının, farklı kristalografik düzlemlerden saçılması sonucunda elde edilen bilgiler ile kaplamanın yapısı analiz edilmiştir.



Şekil 9.8 Philips PW 3710 X Işınları Difraktometresi ve ICDD Veri Tabanı



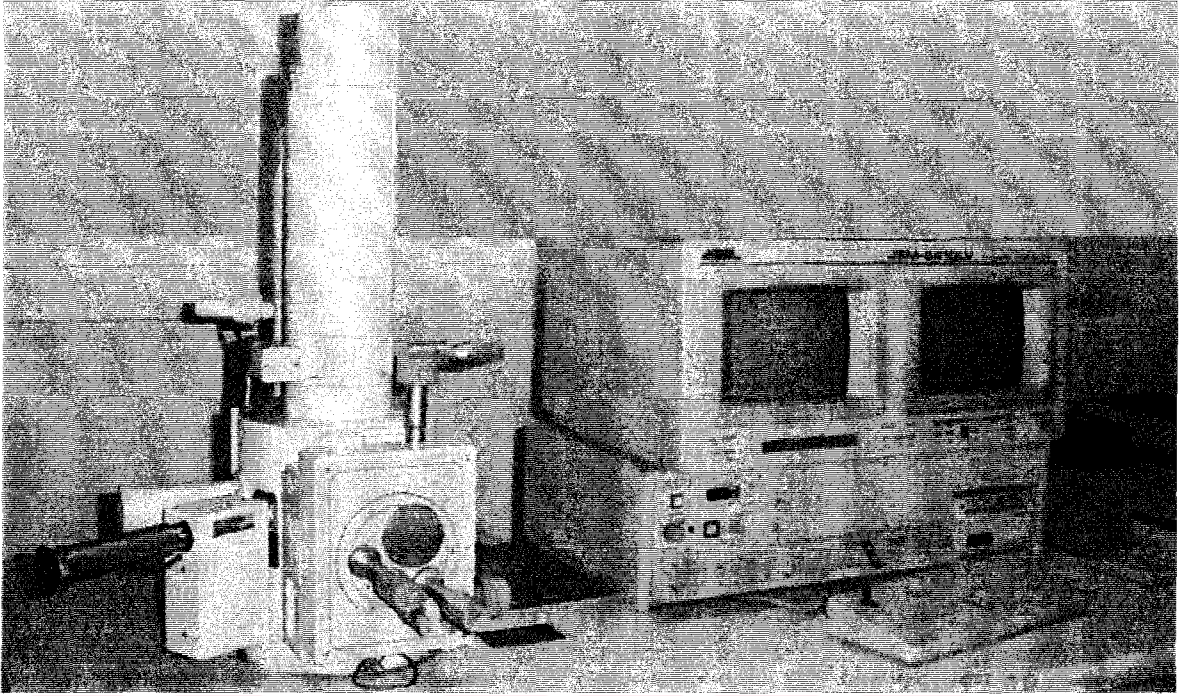
Şekil 9.9 Philips PW 3710 marka X Işınları Difraktometresi ile numune incelenmesi

9.3.5 SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) İncelemesi

Kolay kırılmaları nedeniyle kaplama sırasında 3 adet Si pul kullanılmıştır. Bunlar NbN ile kaplandıktan sonra kırılarak, yanal kesit incelemeleri SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) kullanılarak yapılmıştır.

Si wafer (pul) üzerine NbN kaplanmış numunelerin kırık yüzey analizi JEOL-JSM-5410LV markalı SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) ile yapılmıştır.

Kırık yüzey incelemesinden önce NbN kaplamanın üzeri, JEOL-JEE-4B markalı vakum buharlaştırıcı kullanılarak altın kaplanmıştır, böylece kaplamanın yüzey iletkenliği artırılmıştır ve görüntü alınması daha kolay hale gelmiştir.



Şekil 9.10 SEM (Tarama Elektron Mikroskobu)

9.3.6 Optik Mikroskop İncelemesi

Leica marka optik mikroskop ile HSS taban malzeme üzerine NbN kaplanmış numunelerin mikroyapıları, 100x büyütme ile incelenmiştir.

9.4 Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

Kaplama kalınlığı ölçümü sonuçları:

NbN kaplanmış numunelerin kaplama kalınlıkları Çizelge 9.3’de verilmiştir. 1no’lu numune en fazla kalınlığa sahip numunedir. NbN kaplama proses parametrelerinden biri olan öngerilim voltajının, kaplama karakterizasyon özelliklerinin değerlerine etkisi çok fazladır.

Çizelge 9.3 HSS üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın kalınlık değerleri

Numune	Kalınlık
1 ($V_{bias} = -150V$)	1,8 μm
2 ($V_{bias} = -200V$)	1,26 μm
3 ($V_{bias} = -250V$)	1,05 μm

Üç değişik koşulda elde edilen 1,2 ve 3 no'lu numunelerin kalınlıkları karşılaştırıldığında, V_{bias} voltajının eksi olarak artışı ile kaplama kalınlığının azaldığı görülmektedir. Öngerilim voltajına bağlı olarak kaplama kalınlığının azalması, kaplamanın yoğunluğunun giderek yükselmesine bağlı olabilir.

Kaplama sertliği ölçümü sonuçları:

NbN kaplanmış HSS numunelerin sertlik ölçümü sonuçları değerlendirildiğinde sertlik değerlerinin 4933 ile 5788HV arasında olduğu görülmektedir (Çizelge 9.4). Ölçüm sonuçlarına göre, V_{bias} öngerilim voltajı $-150V$ 'dan $-200V$ 'a yükseltildiğinde kaplama sertliği düşmüştür, fakat $-250V$ 'a geldiğinde en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. En sert kaplamanın 3 numaralı kaplama olduğu göz önüne alınarak, en yüksek sertliğin elde edildiği $-250V$ 'luk öngerilim voltajı, optimum V_{bias} değeri olarak kabul edebilir. Alt malzemeye uygulanan V_{bias} öngerilim voltajının artışı ile kaplamanın yoğunluğu artmaktadır, yoğunluğun artışı da sertliğin artmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 9.4 HSS alt malzeme üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın sertlik ve elastiklik modülü değerleri

	Sertlik (HV)	Elastiklik modülü(GPa)
1 ($V_{bias}=-150V$)	5308±4	414±4
2 ($V_{bias}=-200V$)	4933±9	373±4
3 ($V_{bias}=-250V$)	5788±2	405±8

Yüzey pürüzlülüğü ölçümü sonuçları:

NbN kaplanmış HSS numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerini ifade eden R_a değerleri Çizelge 9.5'de verilmiştir. Pürüzlülük değerleri V_{bias} arttıkça artış göstermiştir ve en yüksek pürüzlülük değeri $V_{bias}=-250V$ 'da yapılan 3numaralı kaplamada elde edilmiştir.

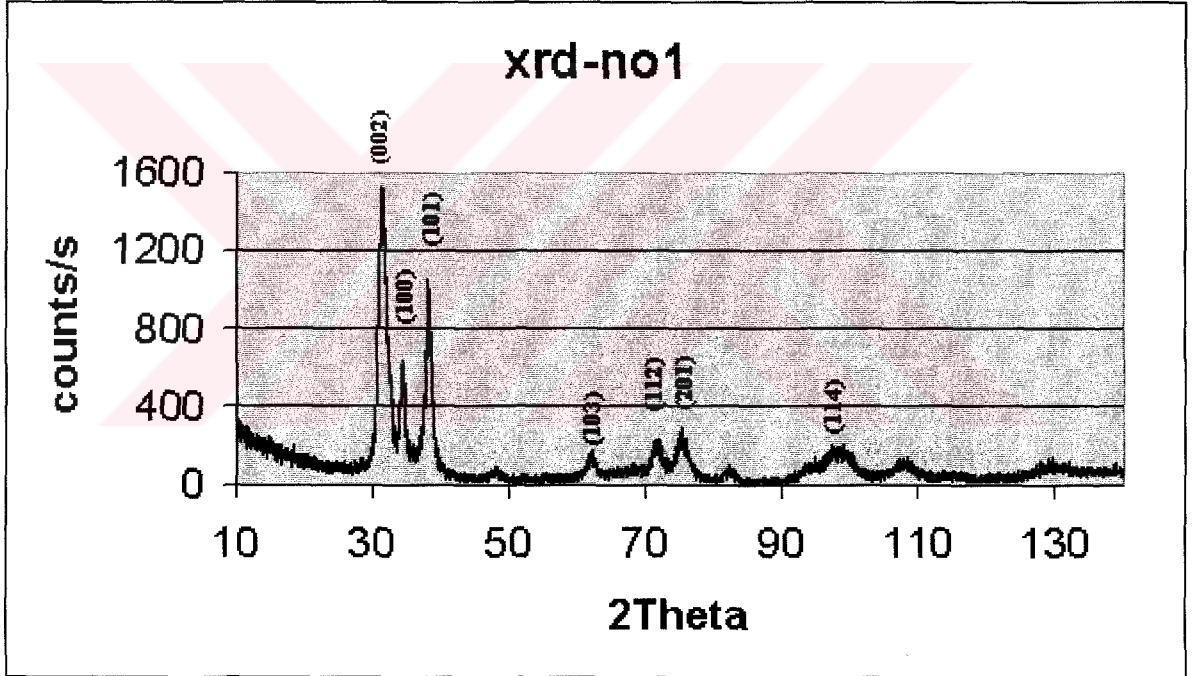
Çizelge 9.5 HSS Alt malzeme üzerine kaplanan NbN sert seramik ince kaplamanın ortalama pürüzlülük değerleri

Numuneler	Pürüzlülük,(R_a)
1 ($V_{bias}=-150V$)	0,255 μm
2 ($V_{bias}=-200V$)	0,48 μm
3 ($V_{bias}=-250V$)	0,85 μm

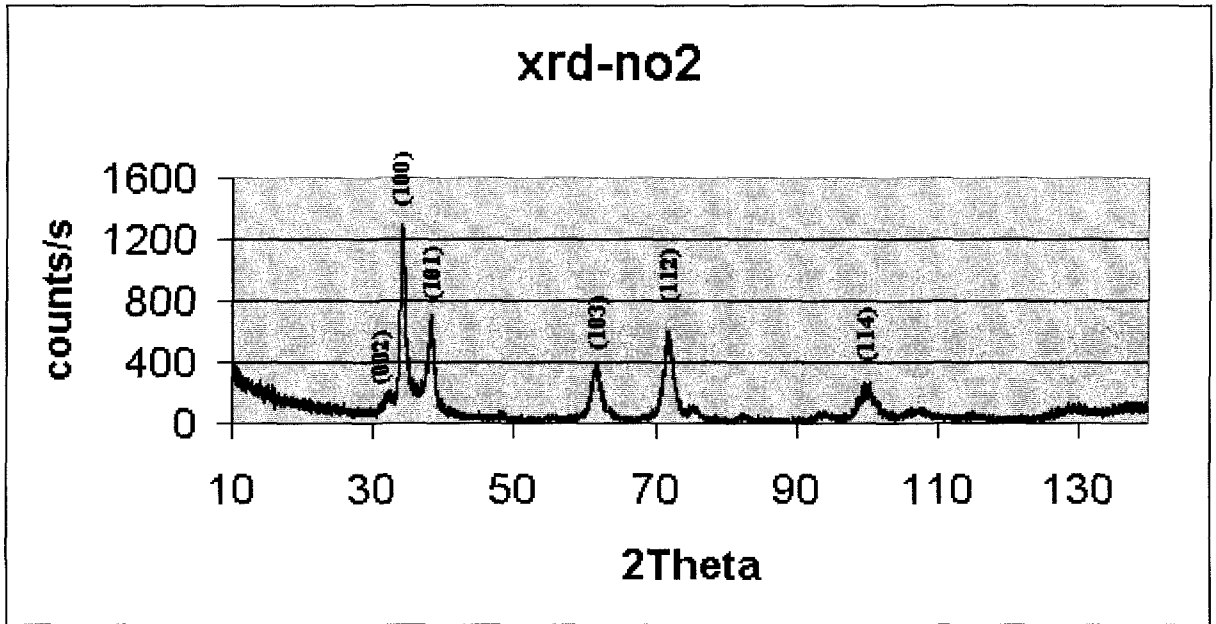
XRD Analizi Sonuçları

XRD analizleri sonucunda, farklı V_{bias} voltajları kullanılarak HSS alt malzeme üzerine biriktirilen NbN kaplamaların tümünün hekzagonal δ' -NbN fazına sahip oldukları anlaşılmıştır. Bu yapının içerdiği yönelmeler, XRD analizinde elde edilen pikler doğrultusunda, ICDD veri tabanı yardımıyla saptanmıştır. Şekil 9.11 'de 1 no'lu kaplamanın XRD analizinde, (002) yönelmesinin çok baskın olduğu görülmektedir, elde edilen sonuçlar hekzagonal δ' -NbN fazına çok uygun gelmektedir.

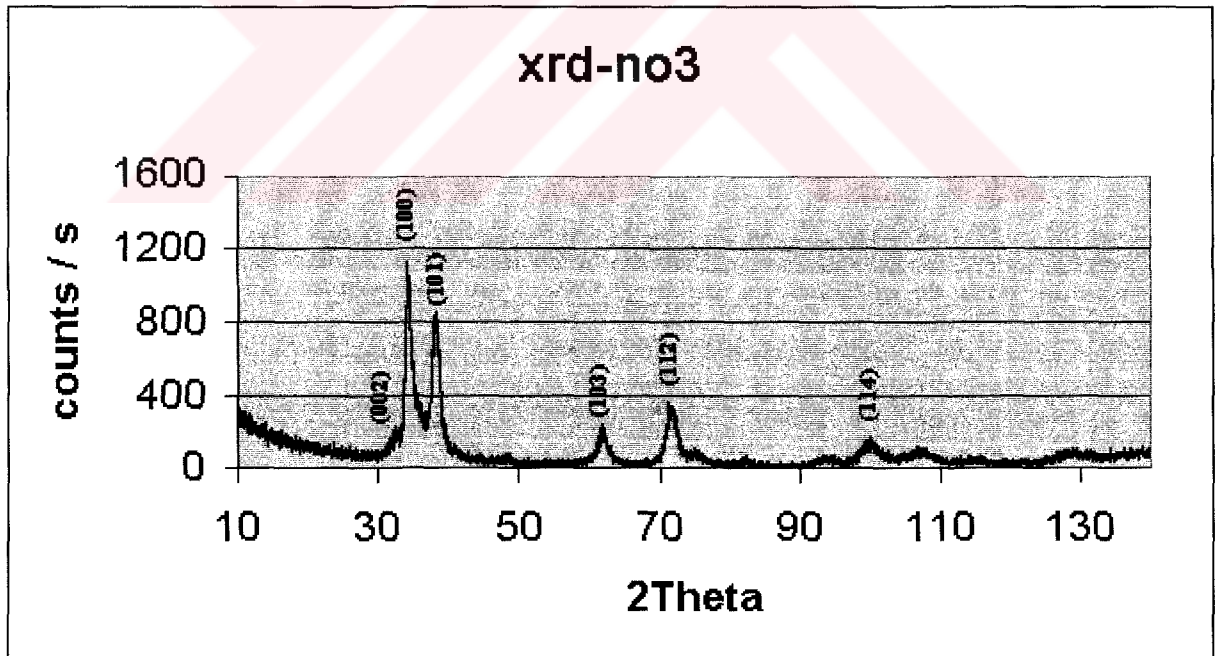
XRD analizleri karşılaştırıldığında, 2 ve 3 numaralı kaplamaların analiz sonuçlarının birbirleriyle daha çok örtüştükleri anlaşılmaktadır. (002) yönelmesi 1 numaralı numunenin aksine, sönümlenmiş durumdadır. (Şekil 9.12, Şekil 9.13)



Şekil 9.11 Bir numaralı ($V_{bias} = -150V$) kaplamanın XRD analizi sonuçları



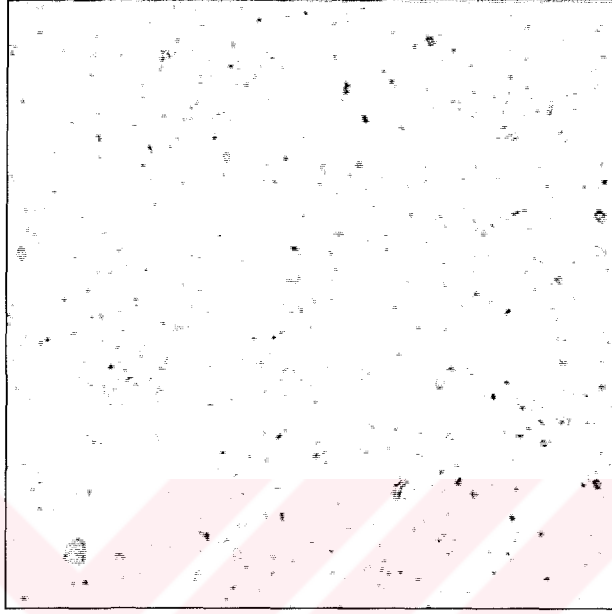
Şekil 9.12 İki numaralı ($V_{\text{bias}} = -200\text{V}$) kaplamanın XRD analizi sonuçları



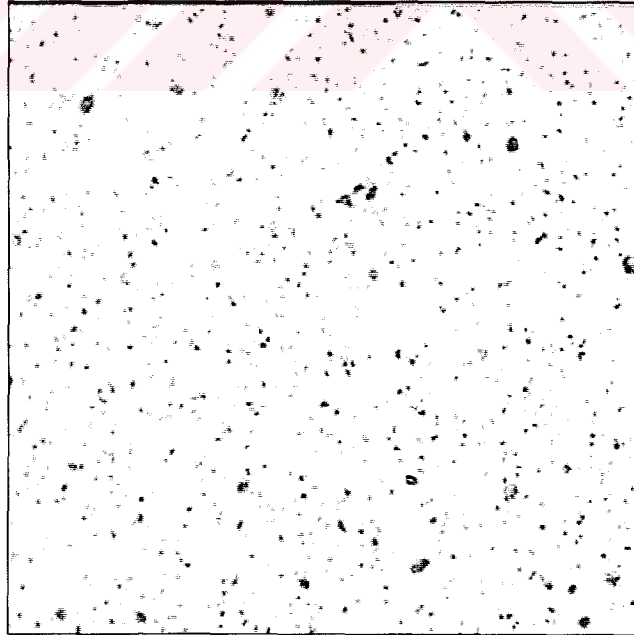
Şekil 9.13 Üç numaralı ($V_{\text{bias}} = -250\text{V}$) kaplamanın XRD analizi sonuçları

Optik Mikroskop İncelemesi Sonuçları:

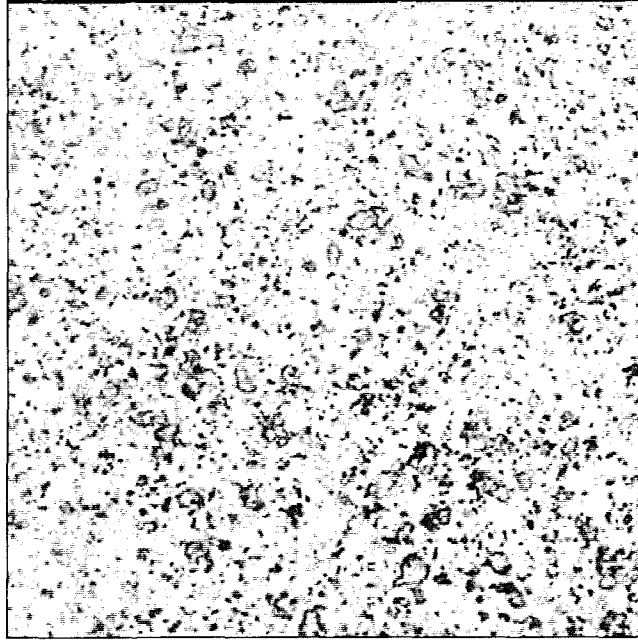
1, 2 ve 3 numaralı numunelerin kaplanmış yüzeyleri optik mikrop ile incelendiğinde elde edilen görüntüler sırasıyla verilmiştir. Bu mikroyapı resimlerinde, alt malzemeye uygulanan öngerilim voltajının artışıyla birlikte, kaplama yüzeyinde meydana gelen farklılıklar görülmektedir.



Şekil 9.14 Bir numaralı ($V_{bias} = -150V$) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x)



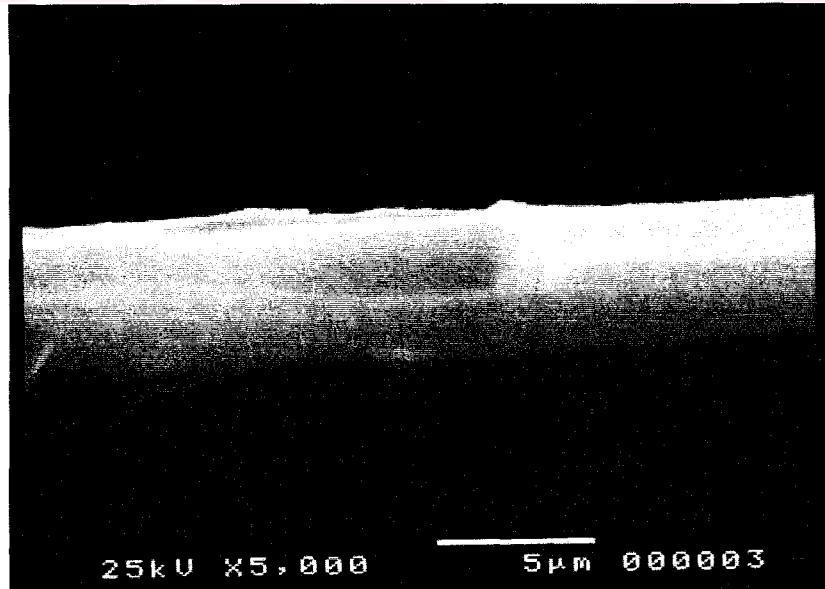
Şekil 9.15 İki numaralı ($V_{bias} = -200V$) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x)



Şekil 9.16 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın optik mikroskop ile elde edilen yüzey görüntüsü (100x)

SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) İncelemesi Sonuçları:

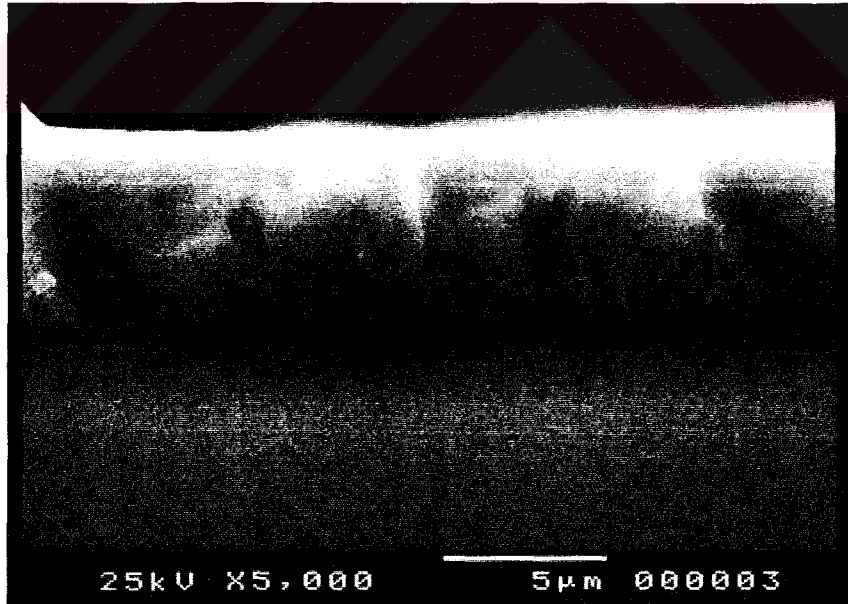
NbN kaplanmış Si wafer (pul) alt malzemelerin üzerleri, iletkenliği artırıp, daha iyi görüntü alınabilmesi amacıyla altın ile kapandıktan sonra kırılarak, kırık yüzeylerinin incelenmesi SEM analizi ile yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 9.17, Şekil 9.18, Şekil 9.19 Şekil 9.20’de verilmiştir.



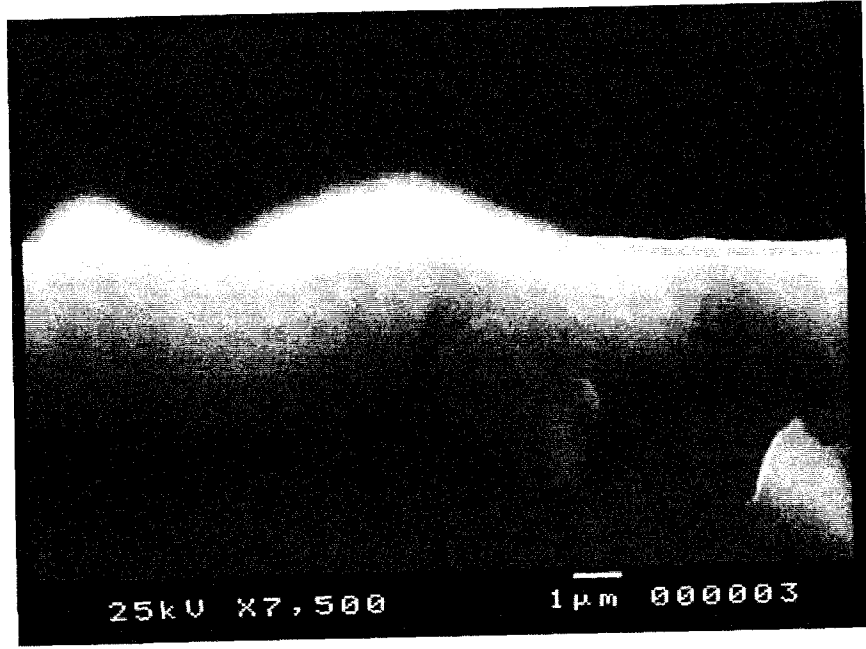
Şekil 9.17 Bir numaralı ($V_{bias} = -150V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü



Şekil 9.18 İki numaralı ($V_{bias} = -200V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü



Şekil 9.19 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü



Şekil 9.20 Üç numaralı ($V_{bias} = -250V$) kaplamanın SEM ile elde edilen kırık yüzey görüntüsü



10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Katodik Ark PVD yöntemi kullanılarak HSS ve Si wafer (pul) alt malzeme üzerine yapılan kaplama işlemleri için; basınç 7,5mTorr, ark akımı 65A, süre 25 dakika olarak seçilmiş ve bu değerler 3 ayrı kaplama işlemi için sabit tutulmuştur, yalnızca V_{bias} öngerilim voltajı -150V, -200V, -250V olarak artırılmıştır. Kaplamaların tümünde %100 azot atmosferi kullanılmıştır. Ayrıca alt malzemeye, kaplama işleminden önce herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

Farklı V_{bias} öngerilim voltajı değerlerinde elde edilen 1, 2 ve 3 numaralı numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında üç numunede de hekzagonal (δ' -NbN) fazı elde edildiği, aralarında yapı farklılığı olmadığı, sadece yönlenme farklılıkları bulunduğu anlaşılmaktadır.

Wong vd. (1993), manyetik alanda sıçratma yöntemi ile NbN kaplama yaptıkları çalışma sonucunda, hekzagonal (δ' -NbN) fazını elde etmişlerdir. Kaplama sırasında -100 V öngerilim voltajı, 0,4-0,5 mTorr azot basıncı kullanmışlardır ve (100), (103), (102) yönlenmeli hekzagonal (δ' -NbN) fazını elde etmişlerdir, bu kaplamanın sertliği 3250-3400 HV değerlerindedir. Ayrıca Fenker vd. (2003) reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemini kullanarak 4×10^{-1} Pa (3×10^{-6} mTorr) azot basıncı, -50V öngerilim voltajında, HSS alt malzeme üzerine NbN biriktirdikleri çalışmalarında (103), (110) yönlenmeli hekzagonal (δ' -NbN) fazını elde etmişlerdir, kaplamanın serliği de 38000 N/mm^2 (3874 HV) değerindedir. Yaptığımız çalışmada, elde ettiğimiz sertlik değeri (5788 HV) daha önce yapılan bu iki çalışma sonucunda elde edilen sertlik değerlerinden daha yüksektir. Ayrıca yaptığımız çalışmada diğer iki çalışma ile benzer olarak (100) ve (103) yönlenmeleri gözlenmiştir. Elde ettiğimiz hekzagonal (δ' -NbN) fazında (002), (100), (101), (103), (112), (114) yönlenmeleri gözlenmiştir. 1 numaralı numunede (002) yönlenmesi bulunmasına rağmen diğer numunelerde çok belirgin halde değildir.

Taban malzemeye uygulanan V_{bias} öngerilim voltajının artmasıyla, NbN kaplamanın kalınlığının azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, V_{bias} öngerilim voltajının artmasının sonucunda kaplamanın daha yoğun bir hale gelmesidir. Kaplamaların sertlik değerleri incelendiğinde, en yüksek sertliğin $V_{bias} = -250\text{V}$ iken elde edilen 3 numaralı numuneye ait olduğunu görüyoruz, bu da kaplama yoğunluğundaki artışa bağlı olarak ortaya çıkan bir sonuçtur.

SEM incelemeleri sonucunda, kaplamaların büyüme şekilleri incelenmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde kaplamanın yoğun bir yapısı olduğu anlaşılmaktadır.

Kalotest yöntemi ile kaplama kalınlığı değerleri 1 numaralı numune için 1,8 μm , 2 numaralı numune için 1,26 μm , 3 numaralı numune için 1,05 μm olarak bulunmuş olup SEM fotoğraflarındaki kalınlık değerlerine uymadıkları belirlenmiştir.

Bunun nedeni kalotest deneyinin HSS üzerindeki NbN kaplamada, SEM incelemesinin ise Si wafer (pul) üzerindeki NbN kaplamada yapılmış olması olabilir. Kaplama kalınlığı değerleri, kullanılan alt malzemelerin cinsine ve bu alt malzemelerin kaynağa göre yerleştirildiği pozisyona göre değişim göstermiş olabilir.



KAYNAKLAR

ASM Handbook 13, (1987), 'Corrosion'.

ASM Handbook 18, (1992), 'Friction, Lubrication and Wear Technology'.

Bendavid, A., Martin, P.J., Kinder, T.J., Preston, E.W., (2003), 'The Deposition of NbN and NbC Thin Films by Filtered Vacuum Cathodic Arc Deposition' 163-164:347-352

Brick, R.M., Pense, A.W., Gordon, R.B., (1977), Structure and Properties of Engineering Materials, McGraw-Hill Ltd.

Burakowski, T., Wierzchon, T., (1999), Surface Engineering of Metals, CRC Press Boca Raton, London.

Candemir, L., (1995), Katodik Ark PVD Yöntemi İle Üretilmiş TiAlN ve TiN Kaplamaların Korozyon Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Cansever, N., (2001), "Manyetik Alanda Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler", Mühendis ve Makina Dergisi, 496.

Chawla, S.L., Gupta, R.K., (1993), Materials Selection for Corrosion Control, ASM International.

Datta, P.K., Burnell Gray, J.S., (1997), Advances in Surface Engineering, Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Fenker, M., Balzer, M., Büchi, R.V., Jehn, H.A., Kappl, H., Lee, J.J., (2003), 'Deposition of NbN Thin Films onto High-Speed Steel Using Reactive Magnetron Sputtering for Corrosion Protective Applications', Surface and Coatings Technology, 163-164:169-175

Fontana, L.C., Muzart, J.L.R., (1999), Triode Magnetron Sputtering Thin Film Deposition, Elsevier Science, Brasil.

Grainger, S., Blunt, J., (1992), Engineering Coatings (Design and Application), Woodhead Publishing Limited.

Havey, K.S., Zabinski, J.S., Walck, S.D., (1997), 'The Chemistry, Structure and Resulting Wear Properties of Magnetron Sputtered NbN Thin Films', Thin Solid Films, 303:238-245

Konuma, M., (1992), Film Deposition by Plasma Techniques, Springer Verlag, Berlin.

Matthews, A., (1988) Industrial Processes and Applications of Physical Vapour Deposition, Surface Modification Technologies T.S. sudarshan and D.G Bhat The Metalurgical Society.

Meneve, J., Vercammen, K., Dekempencer, E., Smeets, J., (1997), 'Thin Tribological Coatings: Magic or Design', Surface and Coatings Technology, 94-95:476-482.

Rutherford, K.L., Hatto, P.W., Davies, C., Hutchings, I.M., (1996), 'Abrasive Wear Resistance of TiN/NbN Multi-Layers: Measurement and Neural Network Modelling', Surface and Coatings Technology, 86-87: 472-479

Subramanian, C., Strafford, K.N., Wilks, T.P., Ward, L.P., (1996), 'On The Design of Coating Systems: Metallurgical and Other Considerations', Journal of Coating Systems: Metallurgical and Other Considerations, 56:385-397

Tokmakoğlu, K., (2002), 'Ark Tekniği ile Seramik Kaplamalar ve Uygulamaları', Yüzey İşlemleri Dergisi, 28: 26-30.

Türküz, C., (1997), 'Ark PVD Yöntemiyle TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Wong, M.S., Sproul, W.D., Chu, X., Barnett, S.A., (1993), 'Reactive Magnetron Sputter Deposition of Niobium Nitride Films' Journal Vacuum Science Technology, 11(4):1528-1533

Zhirtomirsky, V.N., Grimberg, I., Rapoport, L., Travitzky, N.A., Boxman, R.L., Goldsmith, S., Raihel, A., Lapsker, I., Weiss, B.Z., (1998), 'Structure and Mechanical Properties of Vacuum Arc-Deposited NbN Coatings', Thin Solid Films, 326:134-142.

İnternet Kaynakları

[1] <http://www.tanb.org/history.html>

[2] <http://www.webelements.com/webelements/elements/Nb/key.html>

[3] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1558>

[4] <http://www.lipmann.co.uk/index.htm?Profile.htm~main>

[5] <http://www.novelengineers.com/body-dc-arc-pvd.html>.

[6] http://www.chem.qmul.ac.uk/research/kolasinski/Fig6_03pdf

[7] <http://www.designinsite.dk/htmsider/p1143.htm>



EKLER

Ek 1 14-547 NbN JCPDS-ICDD



Ek 1 14-547 NbN JCPDS-ICDD**Sys: Hexagonal a:2.942 c:55.548**

2-theta	Int	hkl
32.655	80	002
35.165	60	100
39.011	100	101
48.596	80	102
62.399	75	103
62.013	75	110
68.198	25	
72.805	65	112
74.405	15	200
76.590	60	201
79.001	20	
83.395	35	202
94.618	40	203
99.669	75	114
105.767	15	210
108.024	65	
104.413	15	204
115.264	40	212
125.619	20	
129.980	80b	300
133.943	40	205
141.068	65	
151.932	35	
159.333	75	116

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.05.1979

Doğum yeri Derik

Lise 1993-1996 Özel Bilfen Lisesi

Lisans 1996-2000 Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak.
Metalurji Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2000-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji Müh. Anabilim Dalı Malzeme Programı

