

**T.C**  
**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VAKUM ORTAMINDA PLAZMA KAPLAMA VE PLAZMA**  
**PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

**Erdoğan TEKE**

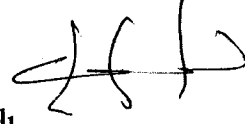
**Danışman: Doç. Dr. Lütfi ÖKSÜZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**ISPARTA – 2012**

## TEZ ONAYI

Erdoğan TEKE tarafından hazırlanan “**Vakum Ortamında Plazma Kaplama ve Plazma Parametrelerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Lütfi ÖKSÜZ  
Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :  
Prof. Dr. Ayşegül UYGUN  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Prof. Dr. Nazım UÇAR  
Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



**Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN**  
**Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>i</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Plazmanın Tanımı ve Özellikleri .....	3
2.2. Plazmanın Sınıflandırılması .....	5
2.3. Plazma Türleri .....	8
2.4. Düşük Basınç Kapasitif Radyo Frekans Plazmalar .....	10
2.5. Plazma Yüzey Etkileşimi .....	13
2.6. Plazma Polimerizasyonu .....	14
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>19</b>
3.1. Materyal .....	19
3.2. Yöntem .....	20
3.2.1. Deney numunelerinin hazırlanması.....	20
3.2.2. Kaplama malzemesinin temini .....	21
3.2.3. Kaplama işleminin yapılması .....	22
3.2.3.1. PTFE ile kaplama .....	25
3.2.3.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ile kaplama .....	28
3.2.4. Kaplama yüzeylerinin incelenmesi .....	29
3.2.4.1. Optik mikroskop incelemeleri .....	29
3.2.4.2. Aşınma deneyleri .....	30
3.2.4.3. SEM ve EDS incelemeleri .....	31
3.2.4.4. AFM incelemeleri .....	31
3.2.4.5. IR (infrared) spektrum incelemeleri .....	32
<b>4. DENEYSEL BULGULAR</b> .....	<b>33</b>
4.1. SEM Bulguları .....	33
4.1.1. PTFE kaplama SEM bulguları .....	33

4.1.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama SEM bulguları .....	35
4.2. EDS Bulguları .....	36
4.2.1. PTFE kaplama EDS bulguları .....	36
4.2.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama EDS bulguları.....	39
4.3. AFM Bulguları .....	42
4.3.1. PTFE kaplama AFM bulguları.....	42
4.3.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama AFM bulguları .....	43
4.4. Infrared (IR) Spektrum Bulguları .....	44
4.4.1. PTFE infrared (IR) spektrum bulguları.....	44
4.4.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> infrared (IR) spektrum bulguları .....	46
4.5. Optik Görüntüler .....	47
4.5.1. PTFE kaplama optik görüntü bulguları.....	47
4.5.2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama optik görüntü bulguları.....	49
4.6. Aşınma Deney Bulguları.....	51
4.6.1. Sürtünme katsayıları.....	51
4.6.2. Aşınma sonrası yüzeylerin aşınma izlerinin optik mikroskopta incelenmesi ..	52
4.7. Düşük Basınç Rf Deşarjın Akım-Voltaj (I-V) Karakteristiği .....	57
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>65</b>

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **VAKUM ORTAMINDA PLAZMA KAPLAMA VE PLAZMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

**Erdoğan TEKE**

**Süleyman Demirel Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Lütfi ÖKSÜZ**

Son yıllarda yüzey modifikasyonu işlemlerinde plazma teknolojisi önemli bir alternatif haline gelmektedir. Sürtünmenin söz konusu olduğu metalik malzemelerde ortaya çıkan aşınma problemi ile meydana gelen ekonomik kayıpların en aza indirgenmesi doğrultusunda malzemelere çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemlerden biri de düşük basınç plazma yöntemidir.

Bu çalışmada ısıtma işlemi görmüş AISI 1050 paslanmaz çelik üzerine radyo frekans (13,56 MHz) kapasitif vakum plazma sisteminde farklı plazma parametrelerinde (farklı işlem süresi, güç, basınç) yüzey modifikasyon işlemi yapıldı. İlk olarak Vakum ortamında 13,56 MHz frekansta Argon plazması ile farklı deşarj gücünde (100 W, 180 W), farklı sürelerde (7,5 dk, 15 dk) ve farklı basınçlarda (50 mtorr, 100 mtorr) çelik yüzeyler üzerine Politetrafluoroetilen (PTFE) uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. Hegzafloropropen ( $C_3F_6$ ) monomeri ile yapılan diğer işlemde 50-100 W deşarj gücü, 15-30 dk işlem süresi ve 100-300 mtorr basınç parametreleri kullanılmıştır. İşlem sonrası çelik numune yüzey morfolojisindeki değişimler taramalı elektron mikroskopu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi (EDS), atomik güç mikroskopu (AFM) kullanılarak analiz edildi. Numuneler aşınma testinden geçirildi. Aşındırma analizi sonuçlarına göre PTFE kaplanan yüzeylerin  $C_3F_6$  kaplanan yüzeylerden dayanıklı olduğu belirlendi. Plazma işlemi sonucu kaplama malzemesi yapısındaki değişiklikler İnfrared spektrumu (IR) ile plazma karakteristiği ise akım-voltaj (I-V) ölçümleriyle belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Vakum plazma, radyo frekans, PTFE,  $C_3F_6$ , kapasitif, infrared, kaplama

**2012, 75 sayfa.**

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **PLASMA COATING UNDER VACUUM AND INVESTIGATION OF PLASMA PARAMETERS**

**Erdoğan TEKE**

**Suleyman Demirel University**

**Graduate School of Applied and Natural Sciences**

**Department of Physics**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ**

In recent years, plasma technology becomes an important alternative on surface modifications. Surface modifications can provide enhanced wear resistance of metallic materials used under frictional conditions, and also prevent economic loses because of the abrasion. Low pressure plasma treatment is one of the surface modification processes on this area.

In this study, the surface of heat-treated stainless steel (AISI 1050) was modified using vacuum capacitively coupled RF (13,56 MHz) plasma under different parameters (different treatment time, RF power, pressure in the chamber) by two methods: First, Polytetrafluoroethylene (PTFE) prepolymer was sprayed on surfaces of different stainless steels and cross-linked by 13,56 MHz RF Ar-plasma under various discharge powers (100W, 180W) and various pressures (50 mtorr, 100 mtorr); Another process was using direct deposition of Teflon-like layers from Hexafluoropropene ( $C_3F_6$ ) plasma under 50-100W discharge power and 100-300 mtorr pressure for 15-30min. Differences on surface morphologies of stainless steel specimens were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive x-ray microanalyze spectroscopy (EDS) and Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental friction wear results show that the PTFE cross-linked coated surfaces exhibited significantly more wear resistance than  $C_3F_6$  on stainless steel samples. Chemical structures of deposited layers have been investigated by Infrared Spectroscopy (IR). Plasma characteristics were determined by Current-Voltage measurements.

**Key Words:** Vacuum plasma, radio frequency, PTFE,  $C_3F_6$ , capacitively, infrared, coating

**2012, 75 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren, fikirleriyle beni aydınlatan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, teşekkürlerin yetmeyeceği çok değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Lütfi ÖKSÜZ'e minnetlerimi sunarım.

Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Hocam Prof. Dr. Ayşegül UYGUN'a ortak çalışmalardaki yardım ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Alt malzeme temininde, optik mikroskop incelemeleri ve yüzey aşınma analizlerinde büyük katkıları olan Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Öğr. Gör. Hatice VAROL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini paylaşan Wisconsin-Madison Üniversitesi'ndeki çok değerli bilim insanı Sorin MANOLACHE'ye öğrettiği herşey için çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım ve yazım aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli Hocam Arş. Gör. Dr. Ali GÜLEÇ'e, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Ferhat BOZDUMAN, Kadir ÖZALTIN ve Taner AKTAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

2772-YL-11 numaralı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında yanımda olan, ilgi ve desteklerini eksik etmeyen, bu günüme değer katan anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

**Erdoğan TEKE**

**ISPARTA, 2012**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Maddenin hallerine göre parçacık enerjisi ve sıcaklığı.....	3
Şekil 2.2. Elektron yoğunluğuna ve sıcaklığına göre doğal ve yapay plazmalar (Lieberman, 2004) .....	6
Şekil 2.3. Atmosferik basınç plazma kalemi.....	9
Şekil 2.4. L tipi uyumlama devresi bağlanmış, paralel dairesel elektrotlu, kapasitif uyarılan rf plazma devresi (Güleç, 2011). .....	11
Şekil 2.5. Elektron ve gaz sıcaklığının basınç ile değişimi (Baddour ve Timmins, 1967).....	12
Şekil 2.6. Elektrotlar arası mesafe 2 cm olan 10 Torr basınçta hava ortamında 13.56 MHz’de gerçekleşen deşarjda, deşarjın alfa ve gama modlarında ışık şiddeti dağılımı (Raizer,1991).....	12
Şekil 2.7. Plazma içerisindeki parçacık etkileşimleri (Güleç, 2011). .....	13
Şekil 2.8. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı.....	15
Şekil 2.9. İşlem süresinin kaplama kalınlığına etkisi (Sandrin vd., 2000).....	17
Şekil 2.9. Uygulanan güç ile F/C değişimi(Garrison vd., 1998).....	17
Şekil 2.10. Süre artışı ile F/C değişimi (Garrison vd.,1999).....	18
Şekil 3.1. PTFE ve C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> molekül yapıları.....	19
Şekil 3.2. Deneysel çalışmada iş akış şeması.....	20
Şekil 3.3. Deney numune boyutları.....	21
Şekil 3.4. Hekzafloropropen ve PTFE kaplama malzemesi.....	22
Şekil 3.5. Rf plazma deney düzeneği .....	23
Şekil 3.6. II tipi rf uyumlama devresi .....	24
Şekil 3.7. Radyo frekans güç ünitesi.....	24
Şekil 3.8. Tektronix TDS 7104 model dijital fosfor osiloskop ve Tektronix P6015 model yüksek voltaj probu.....	25
Şekil 3.9. Pearson elektronik marka geniş band akım transformeri.....	26
Şekil 3.10. Düşük basınç rf parlak deşarj.....	27
Şekil 3.11. Clemex marka Nikon Eclipse LV150 (Japan) tip optik mikroskop.....	30
Şekil 3.12. Tribotechnic marka Oscillating Tribotest cihazı .....	30
Şekil 3.13. Tescan marka Vega- II model taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
Şekil 3.14. Nanosurf EasyScan 2 tip atomik güç mikroskobu (AFM).....	32
Şekil 4.1. Plazma işlemi öncesi AISI 1050 paslanmaz çelik numune SEM görüntüsü .....	33



Şekil 4.2. PTFE kaplanan numunelerin SEM analizi; (a)180W-7,5dk-100mtorr, (b)180W-7,5dk-50mtorr, (c)100W-7,5dk-100mtorr, (d)100W-15dk-100mtorr.....	34
Şekil 4.3. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunelerin SEM analizi; (a)50W-15dk-300mtorr,.....	36
Şekil 4.4. (a)180W-7,5dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	37
Şekil 4.5. (b)180W-7,5dk-50mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	37
Şekil 4.6. (c) 100W-7,5dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	38
Şekil 4.7. (d) 100W-15dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	38
Şekil 4.8. (a)50W-15dk-300mtorr parametrelerinde C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numuneye ait EDSanalizi .....	40
Şekil 4.9. (b)100W-15dk-300mtorr parametrelerinde C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	40
Şekil 4.10. (c)50W-15dk-100mtorr parametrelerinde C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	40
Şekil 4.11. (d)100W-30dk-100mtorr parametrelerinde C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numuneye ait EDS analizi .....	41
Şekil 4.12. PTFE kaplanan numunelere ait AFM görüntüleri .....	43
Şekil 4.13. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunelere ait AFM görüntüleri .....	44
Şekil 4.14. Plazma işlemi sonrası PTFE ır spektrumu .....	45
Şekil 4.15. Plazma işlemi sonrası C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ır spektrumu.....	46
Şekil 4.16. PTFE kaplanan numunelere ait optik görüntüler .....	48
Şekil 4.17. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunelere ait optik görüntüler.....	50
Şekil 4.18. PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (a).....	53
Şekil 4.19. PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (b).....	53
Şekil 4.20. PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (c).....	54
Şekil 4.21. PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (d).....	54
Şekil 4.22. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunenin aşınma izi (a).....	55
Şekil 4.23. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunenin aşınma izi (b) .....	56
Şekil 4.24. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunenin aşınma izi (c).....	56
Şekil 4.25. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunenin aşınma izi (d) .....	57
Şekil 4.26. 13.56 MHz frekansta VPP=133,8 ve IPP=3,38 A için akım ve gerilim değerlerinin zamana göre grafiği .....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3. 1. Yüzey aktivasyon işlem parametreleri.....	27
Çizelge 3. 2. PTFE kaplama işlem parametreleri.....	28
Çizelge 3. 3. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama işlem parametreleri .....	29
Çizelge 3. 4. Aşınma deney parametreleri .....	31
Çizelge 4. 1. Düşük basınç rf plazma ile PTFE kaplama işlemi sonrası F/C değişimi.....	39
Çizelge 4. 2. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama işlemi sonrası F/C değişimi.....	41
Çizelge 4. 3. PTFE kaplanan numunelerin modifikasyon tabakası kalınlık değerleri .....	47
Çizelge 4. 4. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunelerin modifikasyon tabakası kalınlık değerleri.	49
Çizelge 4. 5. PTFE kaplanan numunelerin yüzey sürtünme katsayıları .....	51
Çizelge 4. 6. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplanan numunelerin yüzey sürtünme katsayıları .....	52
Çizelge 4. 7. PTFE kaplama işlemi sırasında alınan akım-gerilim değerleri.....	57
Çizelge 4. 8. C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> kaplama işlemi sırasında alınan akım-gerilim değerleri.....	58

## SİMGELER DİZİNİ

E	Elektrik alan
p	Basınç
Rf	Radyo frekansı
DC	Doğru akım
AC	Alternatif akım
V <sub>pp</sub>	Gerilim değeri (tepeden tepeye)
I <sub>pp</sub>	Akım değeri (tepeden tepeye)
K	Kelvin
eV	Elektronvolt
T <sub>g</sub>	Gaz sıcaklığı
T <sub>i</sub>	İyon sıcaklığı
T <sub>e</sub>	Elektron sıcaklığı
n <sub>e</sub>	Elektron yoğunluğu
C	Karbon
F	Flor

## 1. GİRİŞ

Plazma; elektriksel olarak nötr olan ve rastgele doğrultularda hareket eden yüklü parçacıklar topluluğudur. Sabit basınç altında gaz halindeki bir maddenin sıcaklığı oldukça fazla artırılırsa, gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve gaz atomları serbestçe hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrılarak maddenin dördüncü hali olan plazmayı meydana getirmektedir. Plazma ortamında iyonlar, elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, nötr atom bulunabilmektedir.

Plazmalar temelde doğal ve yapay plazmalar olarak sınıflandırılabilir. Güneş gibi doğal plazmalar sıcak ve toplam termodinamik açıdan dengede olan plazmalardır (TTD Plazmaları). TTD plazmalarda elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları birbirine eşittir. Laboratuvar koşullarında oluşturulan plazmalar genellikle soğuk plazmalar olup lokal termodinamik dengede olmayan plazmalardır (Non-LTD Plazmalar). Soğuk plazmalar düşük basınç plazmaları olarak da adlandırılmakta ve elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları eşit olmayıp, elektronların sıcaklıkları oldukça yüksek, iyon ve gaz sıcaklıkları düşüktür. Soğuk plazmalarda elektron sıcaklığı  $10^4$ - $10^5$  K civarındayken gaz sıcaklığı oda sıcaklığına kadar düşebilmektedir (Lieberman ve Lichtenberg, 2005).

$$T_g = T_i = T_e \Rightarrow \text{TTD Plazmalar}$$

$$T_e \gg T_i > T_g \Rightarrow \text{Non-LTD Plazmalar}$$

Plazmalar üretildikleri basınca göre, vakum ve atmosferik plazmalar olarak adlandırılmaktadır. Vakum plazmalar, alçak basınçlarda ve oda sıcaklığında oluşturulmaktadır. Vakum plazmalarında işlem, kontrollü ve kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. Atmosferik plazma, atmosferik koşullar altında meydana gelen bir plazma çeşididir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmamasıdır. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir (Dai ve Kviz, 2001; Kang ve Sarmadi, 2004; Verschuren vd., 2005).

Plazmalar düşük ve atmosferik basınçta inert ya da reaktif bir gazla bir sistemde bir çift veya seri elektroda dc (doğru akım), ac (alternatif akım), mw (mikro dalga), rf (radyo frekansı) gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilebilmektedir.

Radyo frekans deşarjlarda genellikle 13,56 MHz frekansı kullanılmaktadır. Lokal termodinamik dengede olmayan (soğuk plazma) düşük basınç kapasitif rf plazmalar reaktör içerisinde paralel iki elektrot arasında elektrik alan etkisiyle uyarılmaktadır. Gaz sıcaklığı oda sıcaklığı düzeylerinde olduğundan teknolojik uygulamalarda özellikle uygulanır. Plazma yüzey modifikasyonu, materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Ortamda oluşan reaktif parçacıklar yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma gibi çeşitli modifikasyonları gerçekleştirmektedir.

Günümüzde plazma teknolojisi materyal aşındırma veya sertleştirme uygulamalarında, uzay sanayisinde, yarı iletken teknolojisinde, elektronik cip yapımında, iletişim teknolojisinde, elmas yapımında, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve arıtma sistemlerinde, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve tekstil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

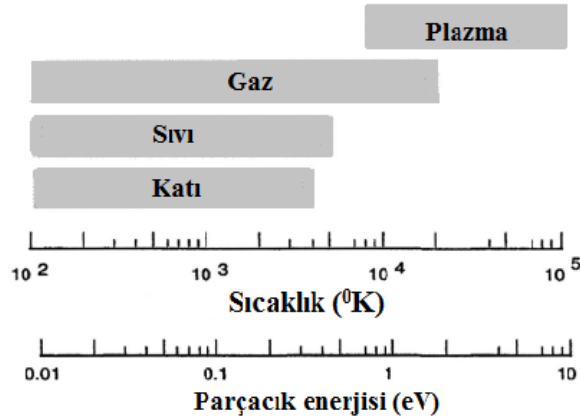
Süleyman Demirel Üniversitesi Plazma Araştırma Laboratuvarında yapılan bu çalışmada düşük basınçta (vakum ortamında) radyo frekans (13,56 MHz) plazma ile AISI 1050 paslanmaz çelik malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri olan polimerik yapıda kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminde oluşturulan plazmanın özelliklerini tanımla yöntemi olarak akım-voltaj ölçümleri kullanılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Plazmanın Tanımı ve Özellikleri

Plazma en genel tanımıyla iyonize olmuş gaz anlamına gelmektedir. Plazma terimi ilk kez 1929'da Irving Langmuir tarafından kullanılmıştır (Goldstone ve Rutherford, 1995). Maddenin katı sıvı gaz ve plazma olmak üzere 4 hali vardır. Bunlar arasındaki en belirgin fark sahip oldukları enerjidir. Şekil 2.1'de maddenin hallerine göre parçacık enerjisi ve sıcaklığı verilmiştir. Maddeye enerji verilerek sırasıyla katı sıvı gaz ve plazma hali elde edilebilir ya da tersi yapılarak plazma halinden gaz sıvı ve katı hale geçiş yapılabilir. Enerji kaynağı elektrik olabileceği gibi, ısıl veya ışın kökenli de olabilir (Kutlu vd., 2003; Wintenberg vd.,2006).

Plazma içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötr atom veya molekül içeren bir karışımdır.



Şekil 2.1. Maddenin hallerine göre parçacık enerjisi ve sıcaklığı

Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit basınçta sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık artırılmaya devam ederse, sıvı gaz haline geçmektedir. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrılmaktadır (Thompson, 1962). Enerjinin devamlı verilmesi maddeyi oluşturan atomlar veya moleküller arasındaki uzaklığı artırır ve maddedeki atom veya moleküllerden elektronların serbest kalmasını sağlar (Wintenberg vd., 2006). İyonizasyon olarak adlandırılan bu

proses sonucu bir elektron çekirdek çekiminden kurtulur ve atomun bir elektronu eksik olacağından atom net bir pozitif yüke sahip olur. Yeterince enerji verilmiş gaz içinde iyonlaşma defalarca tekrarlanır ve serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya baslar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Sonuçta pozitif yüklü parçacıklar yani elektronlarını kaybetmiş atomlar (iyonlar), negatif yüklü parçacıklar (elektron) ve yüksüz parçacıklar oluşur. Bu parçacıklar arasında kimyasal olarak çok aktif olan yüksek konsantrasyonda serbest radikaller, atomik veya moleküler parçacıklar bulunabilir (Kong ve Laroussi, 2003; Laroussi vd, 2003). Serbest elektrik yükü sayesinde plazma yüksek bir elektrik iletkenliğine kavuşur ve elektromanyetik alanlardan kolaylıkla etkilenir (Kutlu vd., 2003).

Elektronlar ve iyonlar çiftler halinde üretildiğinden ve zıt yüklere sahip olduğundan plazma elektriksel olarak yüksüzdür. Gazı iyonlaştırmak için üç yol vardır; nötr atom içindeki elektronlara çok yüksek elektrik alan uygulandığında atom dağılır yani iyonize olur, çarpışmalar elektronları atomlardan ayrılana dek gazın sıcaklığı artırılır ve termal iyonizasyon gerçekleşir veya gaz yüksek enerjili radyasyonla bombardıman edilir (Brown, 1978).

Plazma iyonize olmuş bir gazdır. Ancak, her iyonize gaz plazma olarak sınıflandırılmaz, çünkü her gaz içerisinde küçük derecelerde iyonlaşmalar vardır (Chen, 1983).

Her yüklü parçacığın bulunduğu iyonize olmuş sistemlere plazma denilmez. Plazmanın en önemli özelliklerinden biri; sanki yüksüz olmasıdır. Yani, artı ve eksi elektrik yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistemin bütünüyle sanki yüksüz olmasıdır. Bunun yanı sıra, bir sistemin plazma olabilmesi için birim hacim içinde yeteri kadar plazma yoğunluğu bulunması gerekir. Sistem yüksüzlükten uzaklaştıkça plazma tanımından da uzaklaşır (Öksüz, 2001).

Güneş sisteminin dışında, evrenin bilinen kısmının % 99'u plazma olarak değerlendirilmektedir. Evrenin yaklaşık % 99'unu kapladığını düşünülen doğal plazmaların dünya yüzeyinde oluşması pek mümkün olmamaktadır. Atmosferin katmanlarından iyonosfer, güneş (hidrojen plazma), şimşek ve yıldırım doğal

plazmalara örnek verilebilir (Gril, 1993; Nehra vd., 2005; Verschuren ve Kiekens, 2005).

Yapay plazmalar ise laboratuvar koşullarında ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi ile üretilebilir. Bunlardan pratikte en çok kullanılan ve en önemli olan elektrik boşalmasıyla plazma elde etmektir. Plazma halinin sürdürülebilmesi için sağlanan enerjinin kesintisiz olması gerekmektedir. Plazma oluşturmak için doğru akım (dc), alternatif akım (ac), düşük frekans, radyo frekansı (rf) veya mikrodalga frekansı (mw) kullanılabilir (Denes, 1997).

Maddenin plazma hali, çok yüksek sıcaklıklarda veya güçlü elektrik ve/veya manyetik alanlarla oluşturulabilir. 10.000 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm molekül ve atomlar iyon haline geçmektedir (Thompson, 1962).

Plazma, maddenin gaz haline yakın görünmekle birlikte, iki hal arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır:

- Gazlar nötr parçacıklardan meydana geldiği için elektriği iletmezken, iyonize olmuş gazdan meydana gelen plazmalar iyi bir elektriksel iletkenidir.
- Gazlar yayılma eğilimi gösterirken, plazmalarda toplanma eğilimi vardır.
- Gazlarda moleküller ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken, plazmalarda yüklü parçacıklar arasında coulomb çekim kuvvetleri oldukça etkilidir (Thompson, 1962; Terlingen, 1993).

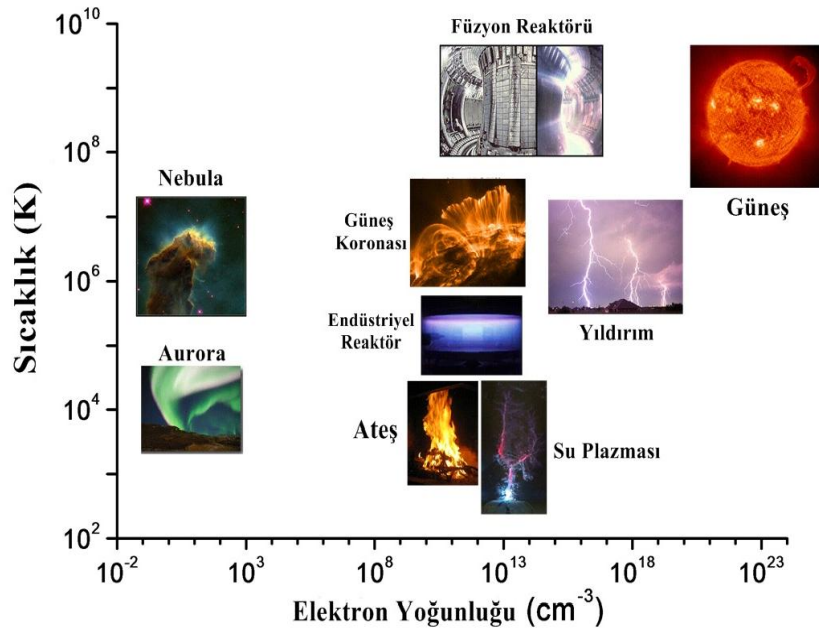
## **2.2. Plazmanın Sınıflandırılması**

Plazmalar, üretim şekline, yoğunluğuna, basıncına, sıcaklığına ve kullanılan gazın cinsine göre adlandırılabilir.

Plazmalar genellikle plazma türlerinin (elektron, iyon, nötr atom) sıcaklığına bağlı olarak sıcaklıkları  $10^6$  -  $10^8$  K'e ulaşan 'yüksek sıcaklık plazmaları' ve sıcaklıkları  $10^6$  K'nin çok altında olan 'düşük sıcaklık plazmaları' olarak ikiye ayrılır. Düşük sıcaklık plazmaları da sıcak ve soğuk plazma olarak ayrılmaktadır (Akan, 2006).



Yüksek sıcaklık plazmaları toplam termodinamik dengede olan plazmalardır (TTD Plazmaları). Diğer bir deyişle plazma içinde bulunan elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları birbirine eşittir. Güneş ve yıldızlarda oluşan ve doğal plazma olarak adlandırılan plazmalar buna örnek olarak verilebilir (Akan, 2006). Doğal ve yapay plazmaların elektron yoğunluğu ve sıcaklığı Şekil 2.2.'de verildiği gibidir.



Şekil 2.2. Elektron yoğunluğuna ve sıcaklığına göre doğal ve yapay plazmalar (Lieberman, 2004)

Sıcak plazmada, foton haricinde diğer türlerin sıcaklıkları aynıdır. Lokal termodinamik dengede (LTD Plazmaları) olan bu plazmalar atmosfer basıncında laboratuvar koşullarında oluşturulabilmektedir ve termal plazmalar olarak adlandırılırlar.

Soğuk plazmalar, düşük sıcaklıklarda üretilen lokal termodinamik dengede olmayan plazmalardır (Non-LTD Plazmalar). Düşük basınç plazmaları olarak adlandırılmaktadır. Elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları eşit olmayıp, elektronların sıcaklıkları oldukça yüksek nötr atomların sıcaklıkları düşüktür. Elektronların kütlesi plazma içindeki diğer türlerden çok daha küçüktür. Bu nedenle elektronlar, plazmanın oluşması için dışarıdan verilen elektrik alanı ya da enerjiyi

diğer türlerden çok daha fazla absorbe ederler. Plazması elde edilen gazın basıncı düşük olduğu için elektronlar, diğer türlerle çok sayıda çarpışma yapamaz ve böylece diğer türlere enerjisini aktaramaz. Bu nedenle düşük basınç plazmalarında elektronların sıcaklıkları, diğer türlerden her zaman çok daha büyük olur (Grill, 1993; d'Agostino, 1990; Yasuda, 1985).

Lokal termodinamik dengede olan plazmalarda (LTD plazmaları) foton sıcaklığı hariç diğer türlerin sıcaklıkları birbirine eşittir ( $T_g=T_i=T_e\neq T_f$ ). LTD plazmalar genellikle termal plazma ve yüksek basınç plazmaları olarak adlandırılmaktadır (Kral, 1973; Gril, 1993; Nehra vd., 2005; Verschuren ve Kiekens, 2005).

Güneşin içindeki sıcaklık milyon K ile ifade edilirken, endüstriyel uygulamalarda plazma sıcaklıkları oda sıcaklığına kadar düşebilir. Genelde plazma sıcaklıkları eV (elektron-Volt) cinsinden ifade edilir. 1 eV yaklaşık olarak 11600 K'e karşılık gelmektedir (Öksüz, 2001).

Plazma işlemleri basınca göre düşük basınç (vakum) ve atmosferik basınçta yapılmaktadır. Vakum plazmalar genel olarak 10 mtorr ve 1 torr altındaki basınçlarda meydana gelir. Vakum 760 torr olarak kabul edilen açık hava basıncının pompa yardımıyla düşürülmesidir.

Değerlerine göre vakum sınıflandırılması;

- Düşük vakum 750 torr- 1 torr
- Orta vakum 1 torr-  $10^{-3}$  torr
- Yüksek vakum  $10^{-3}$  torr- $10^{-6}$  torr
- Çok yüksek vakum  $10^{-6}$  torr- $10^{-9}$  torr
- İleri yüksek vakum  $10^{-9}$  torr  $10^{-12}$  torr
- Çok ileri yüksek vakum  $10^{-12}$  torr- $10^{-16}$  torr

Vakum plazmada işlem kapalı ve kontrollü bir sistemde gerçekleşmektedir. Genellikle 40-120 C gibi düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için materyal üzerinde termal bir zarar oluşmamaktadır. Gazın sıcaklığı düşük olmasına rağmen, elektronların sıcaklığı oldukça yüksektir (20-50000 K) (Canup, 2000).

Düşük basınç, plazma içerisindeki elektron ve iyonların serbest yol uzunluğunu artırmaktadır. Elektron dışındaki parçacıkların sıcaklıkları az olduğu için uzun serbest yol uzunluğu nedeniyle diğer türlerle çarpışmaları çok az olmakta ve reaksiyon düşük sıcaklıkta kalmaktadır. Yani ortamda bulunan gaz molekülü, atomu veya uyarılmış tür sayısı az olduğu için meydana gelen çarpışma sayısı da azalmakta; diğer türlerin yüzeye etkileşim olasılığı artmaktadır. Bunların yanında vakum plazmalarda, elektron, iyon, V-UV (vakum-ultraviyole) ve UV (ultraviyole) ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemekte ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır. Enerjisi yüksek elektronların plazma ortamındaki hareketi, yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olur (Cireli vd., 2006).

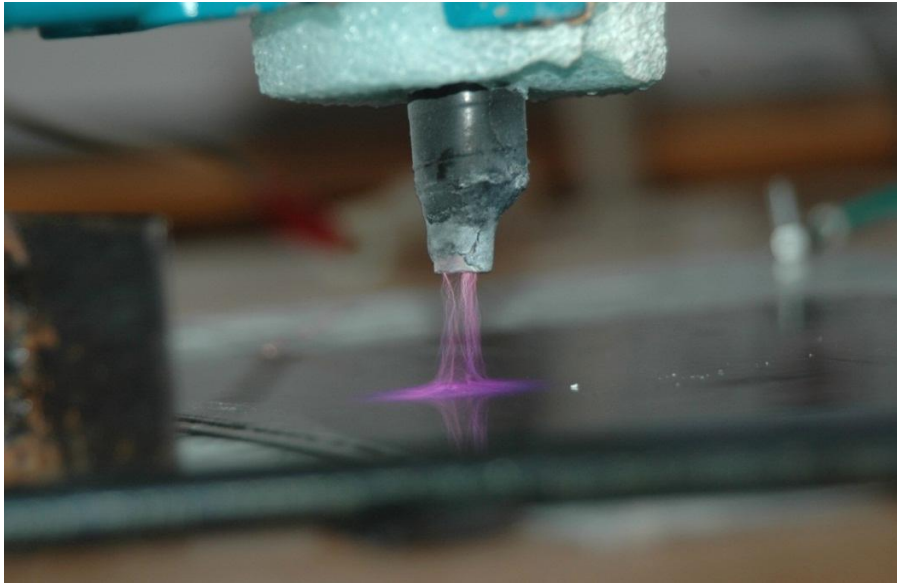
Atmosferik plazmalar, açık hava basıncında meydana gelen plazmalardır. En önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmamasıdır. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Atmosferik basınç dengede olmayan plazmalar yüzey değişimi, çevresel ve biyomedikal işlemler gibi alanlarda uygulamalar için çok çekicidir (Aktan, 2011). Bu plazmaların avantajı herhangi bir vakum donanım gereksinimleri olmadan diğerlerine nazaran düşük enerji tüketimde kimyasal etkin türlerin yüksek yoğunluklarının üretimidir. Atmosferik plazmalar içi boş katot ve kılcal plazma elektrot boşalımı olmak üzere elektriksel boşalımların çeşitli türleri ile üretilebilir. Kılcal mikro plazmalar seramik köpükler içinde üretilen kısa canlı kıvılcımlardır. Uygulanan voltajın düşük genliklerinde seramikte geliştirilen yüzey engel deşarjından meydana getirilmektedir. Genlik belirli değerleri geçerse, yüzey yükleri onların içinden seramiğin mikro gözenekleri ve kılcal mikro deşarjlar biçiminde girer (Hensel vd., 2009).

### **2.3. Plazma Türleri**

Plazma üretimi sırasında kullanılan donanım ve oluşan plazmanın özelliklerine bağlı olarak parlak dielektrik bariyer deşarj, parlak (glow) deşarj, korona deşarj olarak sınıflandırma yapılabilir.

Dielektrik bariyer deşarjında (DBD), elektrotlardan bir veya ikisinde yalıtkan kullanılır. Yalıtkan engel, elektrotların yüzeyinde olacağı gibi elektrotlar arasında da

yer alabilir. Elektrotlardan birine düşük frekans, radyo frekansı (rf) ya da alternatif akım (ac) uygulanırken diğeri topraklanır. Dielektrik bariyer cam, kuvars, seramik veya düşük dielektrik kaybı ve yüksek güç bozulması olan diğeri malzemelerden yapılabilir. Yalıtkan kullanmanın amacı; elektrotlar arası bölgede oluşan deşarjın ark'a dönüşümünü önlemek için mikro deşarjları hızla sınırlandırmaktır (Kogelschatz, 2003). Dielektrik bariyer deşarjının avantajı: atmosferik basınçta bile termal olmayan plazma koşullarını taşımasıdır. Dielektrik bariyer deşarj; atomları, radikalleri, uyarılmış parçacıkları ve iyonları oluşturan yüksek enerjili elektronları içinde barındırır. Şekil 2.3'de atmosferik basınç plazma kaleminde dielektrik bariyer kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Atmosferik basınç plazma kalemi

Parlak (glow) deşarj düşük ve atmosferik basınçta inert ya da reaktif bir gazla üretilebilmektedir. Kapalı bir sistemde bir çift veya seri elektroda dc, ac, rf, mw gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilebilmektedir. Atmosferik basınçta oluşan parlak deşarj, üniform ve stabil olması yönünden avantaj yaratmaktadır. Gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasındaki bir elektrik boşalması olur ve bu iki iletken plaka arasında elektrik akımı akar. Potansiyel farka bağlı olarak, katottan sürekli yayılan kozmik radyasyondan etkilenen elektronlar, katottan uzaklaştıkça, hızlanmakta; gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaya sebep olmaktadır. Bu durumda uyarılma, iyonizasyon ve

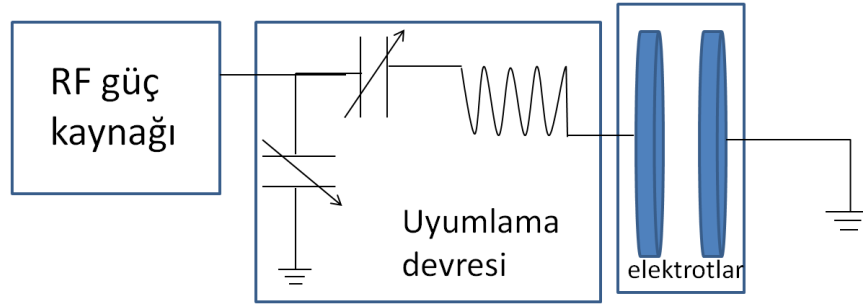
parçalanma meydana gelebilmektedir. Bu iyonizasyon çarpışmaları sonunda iyon-elektron çiftleri oluşmakta; iyonlar, katoda doğru hızlanmakta ve ortada ikincil elektronlarını serbest bırakmaktadır. Bu elektronlar, katottan uzaklaştıkça hızlanmakta ve daha fazla iyonize çarpışmaya neden olmaktadır. Bu uyarılmış türler, ortama ışık yaymakta ve uyarılmış halden eski hallerine dönmektedir (Verschuren, vd., 2005; Dai ve Kviz, 2001).

Korona deşarj atmosferik basınç altında, düşük frekansta veya puls seklindeki yüksek voltlarda bir çift elektrot arasında meydana gelmektedir. Sivri uçlu, yüksek voltajlı elektrottan materyale doğru yönlendirilmiş parlak filamanlarla karakterize edilmektedir. Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girip, yüzey radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller daha sonra yüzeyde etkili bir fizikokimyasal modifikasyonun meydana gelmesini sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak üzere yeniden düzenlenmektedir. Üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması bu işlemin dezavantajları arasında sayılabilmektedir. Üniform etkiler elde edilmemesinin temel sebepleri, iyon ve elektron enerjilerindeki değişimler ve her birinin rastgele bir halde bulunmasıdır. Oluşan küçük arklar (korona darbeleri), yüzeyde bölgesel ısınmaya ve dolayısı ile yüzeyde oyukların oluşmasına sebep olmaktadır (Verschuren ve Kiekens, 2005; Canup, 2000; Dai ve Kviz, 2001).

#### **2.4. Düşük Basınç Kapasitif Radyo Frekans Plazmalar**

Kapasitif rf plazmalar aşındırma, sterilizasyon ve ince film kaplamada oldukça yaygındır. Radyo frekans deşarjları, bir vakum bölme içine yerleştirilen iki düzlemsel elektrottan oluşur. Frekans yeterince yüksek olmalıdır. Elektrik alan etkisiyle deşarj uyarılmakta ve genellikle 13,56 MHz frekansı kullanılmaktadır. Radyo frekans güç kaynakları genellikle 50 ya da 75 ohm yük direncine sahiptirler. Radyo frekans gücünün aktarılması empedans uyumlama ünitesi (impedance matching) ile yapılmaktadır. Uyumlama devresinin bant aralığı, ayarlama kolaylığı

ve tasarım kolaylığı önemli bir noktadır. L tipi, II tipi ve T tipi uyumlama sıklıkla kullanılmaktadır. Bu devrelerde bobinler ve ayarlanabilir kondansatörler yer almaktadır. Şekil 2.4’de kapasitif uyarılan L tipi bir uyumlama devresi görülmektedir (Güleç, 2011).

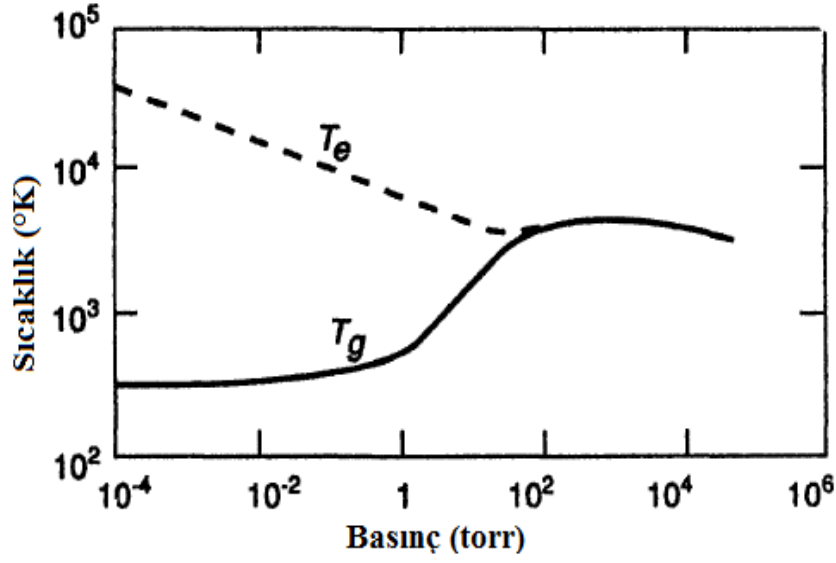


Şekil 2.4. L tipi uyumlama devresi bağlanmış, paralel dairesel elektrotlu, kapasitif uyarılan rf plazma devresi (Güleç, 2011).

Düşük basınç rf plazmalar plazma reaktörü duvarlarıyla etkileşim halinde olan gazın soğumasından ve elektron-nötr parçacık çarpışma frekansının düşük olması nedeniyle termal dengede değildir ve soğuk plazma olarak tanımlanırlar. Gaz sıcaklığı ( $T_g$ ) oda sıcaklığı seviyelerindedir (300 K). Soğuk plazmalar polimer yüzey modifikasyonlarında oldukça fazla tercih edilmektedir (Güleç, 2011).

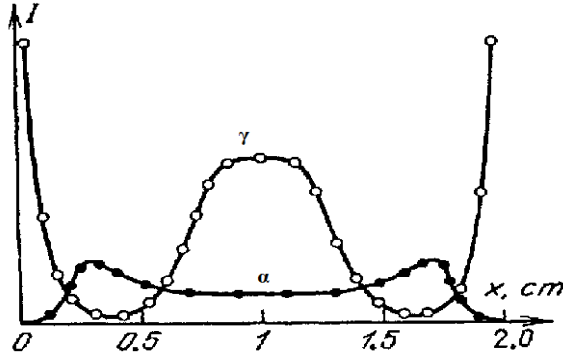
Tipik rf frekanslarında elektronların ve iyonların davranışları farklıdır, bu durum kütleleri arasındaki farktan meydana gelir (Bogaerts vd., 2001). Elektronlar kütleleri ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg) iyon veya nötr parçacık kütlelerinden daha küçük olan negatif yüklü parçacıklardır ve bu nedenle elektrik alandan ilk olarak etkilenecek parçacıklardır (Güleç, 2011).

Düşük basınç kapasitif rf plazmalarda elektron sıcaklığı ( $T_e$ ) gaz sıcaklığından oldukça büyüktür. Elektron ve gaz sıcaklığının basınç ile değişimini gösteren grafik Şekil 2.5’te verilmiştir. Basınç yükseldiğinde moleküllerin çarpışma yapmadan hareket edecekleri ortalama serbest yol azalacaktır. Elektronların diğer türlerle etkileşimi artacağından enerjilerini kaybederler. Bu şekilde elektron sıcaklığı azalırken gaz sıcaklığı yükselmektedir (Baddour ve Timmins, 1967).



Şekil 2.5. Elektron ve gaz sıcaklığının basınç ile değişimi (Baddour ve Timmins, 1967)

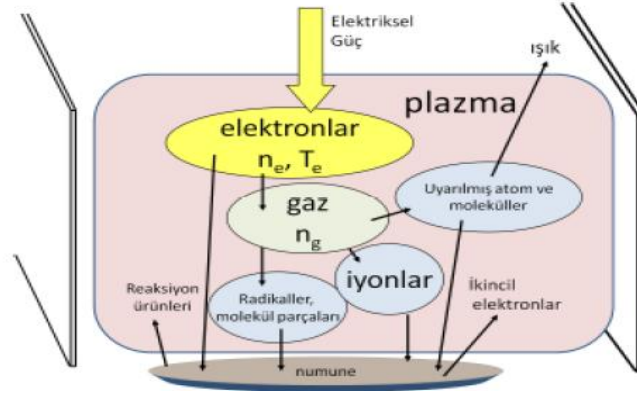
1-100 Torr basınç aralığında gerçekleşen kapasitif rf plazmalar  $\alpha$  ve  $\gamma$  modunda gerçekleşirler (Raizer, 1991).  $\alpha$  deşarjı plazma hacmi içerisinde düşük fakat elektrot yakınlarında daha yüksek ısıtılı bölgeler şeklinde gözlenir ve düşük akımla karakterize edilirler.  $\gamma$  deşarjında elektrotlara çok yakın ince parlak bölgelerle, plazma hacmi içerisinde karanlık bölgeler arasında kalan parlak bir bölge şeklinde gözlenir.  $\gamma$  deşarjı yüksek akım yoğunluğuyla karakterize edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Elektrotlar arası mesafe 2 cm olan 10 Torr basınçta hava ortamında 13.56 MHz'de gerçekleşen deşarjda, deşarjın alfa ve gama modlarında ışık şiddeti dağılımı (Raizer,1991)

## 2.5. Plazma Yüzey Etkileşimi

Plazma uygulanan bir yüzey elektronlar, nötr atomlar, radikaller ve UV ışınları tarafından bombardımana uğramaktadır. Bunun sonucunda materyale enerji verilerek yüzeyden bağlar kopmakta, radikaller oluşmakta ve böylece modifikasyonlar meydana gelmektedir. Yüzey aktivasyonu, aşındırma, çapraz bağlanma, zincir kopması, sterilizasyon, aşılama gibi modifikasyonlar yapılabilmektedir. Materyalin temel özellikleri değişmeyip sadece yüzey ve yüzeye yakın bölgenin yapısal özellikleri değişmektedir. Parçacıklar arası temel etkileşimler Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Kimyasal bağların bağlanma enerjisi genellikle 3-5 eV civarındadır ve elektronlar, iyonlar ve V-UV ışınları ile parçalanabilirler.



Şekil 2.7. Plazma içerisindeki parçacık etkileşimleri (Güleç, 2011).

İyonlar yüzey ile çarpıştıklarında, yüzeyde aşınma olmakta, bağlar kopmakta ve serbest radikaller oluşmaktadır. İyon bombardımanı ile yüzey pürüzlülüğü fark edilir düzeyde değişmektedir. İşlem süresinin ve kopan zincir sayısının artması polimerin zarar görüp, parçalanmasına sebep olmaktadır (Venkatesan vd.,1983).

Plazma reaksiyonlarında elektronların rolü fazladır; bu yüzden elektron yoğunluğunun ( $n_e$ ), elektron enerjisi dağılımının ve elektron sıcaklığının ( $T_e$ ) belirlenmesi önemlidir. Elektriksel olarak izole edilmiş materyal plazma içine yerleştirildiğinde, muhtemelen negatif yükü yükleneyecektir. Çünkü plazma içinde elektronlar iyonlara kıyasla daha hareketlidir. Yüzeyin negatif yüklenmesi pozitif iyonların yüzeye doğru hızlanmasına sebep olacaktır. Yani elektronlar hem yüzeyin



diğer türler ile etkileşime geçmesini sağlamakta hem de yüksek enerjileri ile yüzeydeki bazı bağların kopmasını sağlamaktadır.

Nötr türlerin bombardımanı büyük oranda bu türlerin kimyasal reaktivitesiyle ilgilidir. Örneğin, doymamış türler radikal içeren yüzeyde polimerize olabilirken, argon atomu gibi soygazlar reaksiyona girmemektedir.

## **2.6. Plazma Polimerizasyonu**

Son yıllarda plazma teknolojisi yüzey modifikasyonu işlemlerinde önem kazanmaktadır. Kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya olanak vermesi, polimerlerin yapısını etkilemeden sadece yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmesi nedeniyle düşük basınç plazması büyük avantaj yaratmaktadır. Düşük basınç ve düşük sıcaklık plazmasında parlak (glow) deşarj yoluyla organik gaz ya da buhar ile yapılır (Gaur ve Vergason, 2000).

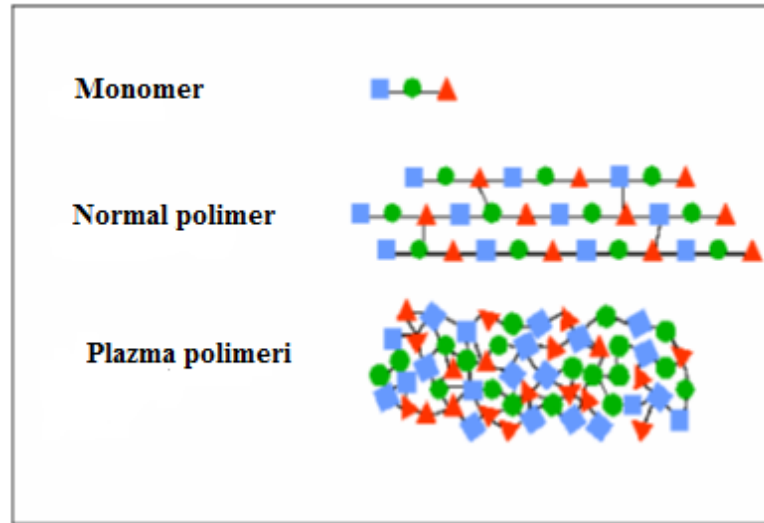
Monomer küçük mol kütleli kimyasal maddelere verilen isimdir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar. Orta büyüklükte oluşan moleküllere oligomer adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro-moleküllere ise polimer adı verilir. Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir.

Organik gaz monomerlerin plazma içerisinde geçirilmesiyle seçilmiş olan malzemenin üzerine yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşması plazma polimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Polimer depolanmasını, plazma ortamındaki organik moleküllerin polimerleşme reaksiyonuna uğraması olarak da ifade etmek mümkündür. Bu polimerleşmeyi tanımlamak için Yasuda'nın önerdiği bir model mekanizma vardır. Bu modelde önerilen mekanizma türü birçok radikalik basamakları içeren türdedir. Genellikle, polimer zincirlerinin ortasında veya sonunda radikal noktaların oluşmasıyla polimerleşmenin olduğu düşünülmektedir. Bu radikaller, polimer zincirinden H ayrılması ve C-C bağının kopmasıyla oluşabilmektedir. Plazma fazında oluşan radikaller birbirleriyle birleşebilir (Grill, 1993).

Radyo frekans yük boşalımı polimerizasyon tekniği ile dayanıklılık, aşınma direnci gibi özellikleri değiştirilebilir. Düşük basınç plazma tekniği yüzeyde homojen ve ince bir kaplama meydana getirmesi açısından oldukça önemlidir (Yasuda, 1984).

$\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  ve  $\text{C}_3\text{F}_6$  gibi organik bir monomerin polimerizasyonu ile numune yüzeyinde ince bir film oluşumu plazma polimerleşme işlemini oluşturmaktadır. Plazma polimerizasyonu, gaz fazındaki türler arasında meydana gelen reaksiyonları, bu türler ile yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları içerir. Ortamda bulunan reaktif gruplar (iyonlar, serbest radikaller) rf plazma reaktöründe monomerin polimerizasyonuna katkıda bulunur.

Plazma polimerizasyonu ile birkaç Angstrom'dan birkaç bin Angstrom kalınlıkta filmler elde edilmektedir ve kaplanan filmler geleneksel metotlar (kimyasal, elektrokimyasal vb.) ile oluşturulan polimerlerden genellikle çok daha farklı olmaktadır. Birçok durumda, oluşan polimerler çok dallı ve yüksek derecede çapraz bağlıdır ve geleneksel polimerler gibi tekrarlayan yapılardan oluşmazlar (Bogaerts vd., 2002).



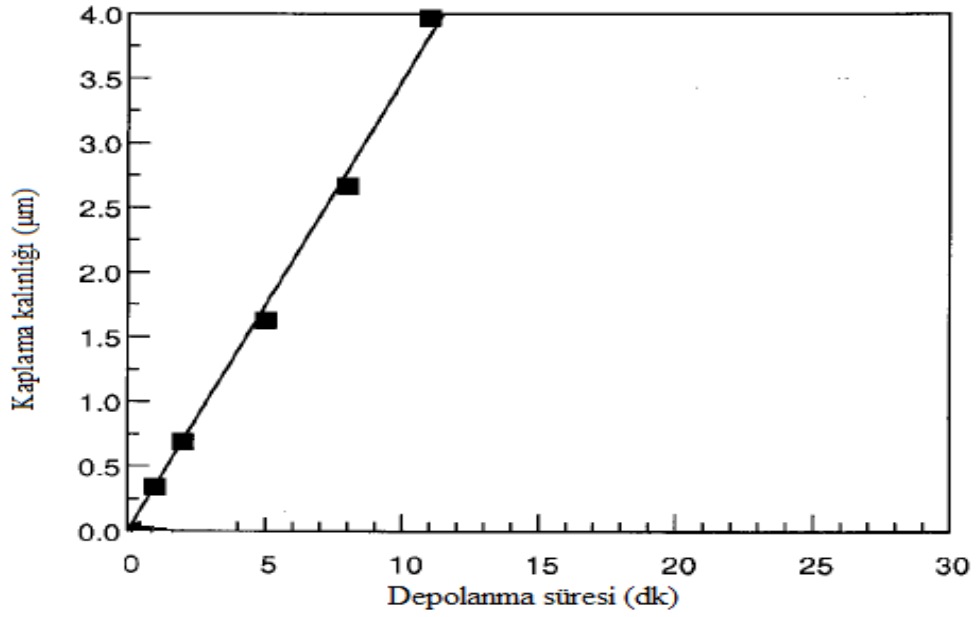
Şekil 2.8. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı.

Oluşan plazma polimerin özellikleri daha çok plazma parametreleri tarafından belirlenir (Bogaerts vd., 2002).

Kullanılan gaz ve monomer özellikleri, uygulanan güç, basınç, materyal cinsi, işlem süresi, elektrot yapısı ve mesafesi, gaz akış debisi plazma yoğunluğunu dolayısıyla elde edilen yüzey modifikasyonunu etkilemektedir (Kaminska vd., 2002).

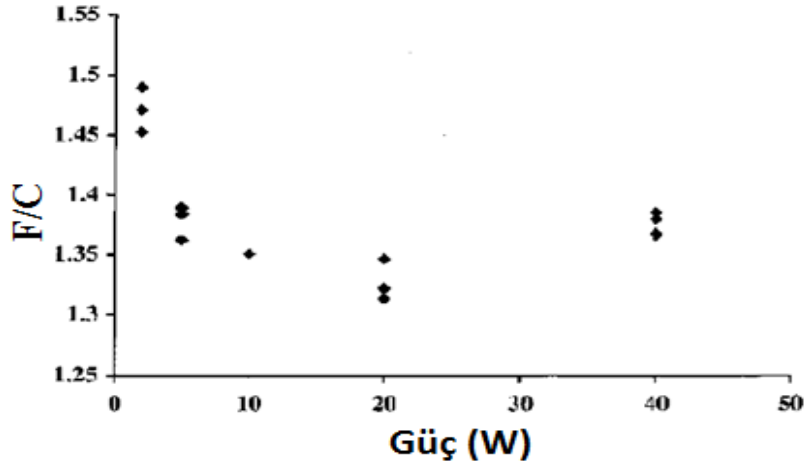
Thyen ve arkadaşlarının atmosferik basınç dielektrik bariyer deşarjında yaptıkları teflon kaplama işleminde Ar ve N<sub>2</sub> gazları kullanılmış ve F/C oranı 1,6 olmuştur (Thyen vd., 1997). Yokoyama ve arkadaşları atmosferik basınç parlak deşarjında He kullanmışlar ve elde edilen F/C oranı 1,4-1,7 arasındadır (Yokoyama vd., 1990).

Sandrin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise düşük basınçta radyo frekans (13,56 MHz) plazma ile cam üzerine C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. 750 mtorr basınçta 200 W deşarj uygulanarak 5 dk boyunca Ar gazı ile yüzey aktifleştirme yapılmış ardından farklı sürelerde 100 W deşarj gücü ile 1402 mtorr basınç altında depolama işlemi tamamlanmıştır. Verilen işlem süresi ile kaplama kalınlığı değişimini gösteren grafikte süre artışı ile kaplama kalınlığının arttığı gösterilmiştir (Şekil 2.9). Yüksek depolanma oranının olması yüksek plazma gücünün yüksek derecede çapraz bağlanma olduğunu anlatmaktadır. Yüksek reaktör basıncı reaktif türlerin konsantrasyonunu dolayısıyla C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> içerisinde ikili bağları arttırmaktadır. Elde edilen filmler sarı, şeffaf, homojen ve pürüzsüzdür. Plazma floropolimer yüzey üzerinde küresel partiküller şeklinde depolanmakta ve yüzeye güçlü bir şekilde yapışmaktadır. Küresel partiküllerin çapı 200-500 nm arasındadır fakat bir kısmı 1 µm çapındadır. Plazma uygulandıktan sonra F/C oranı 1,50 olmaktadır (Sandrin vd., 2001).

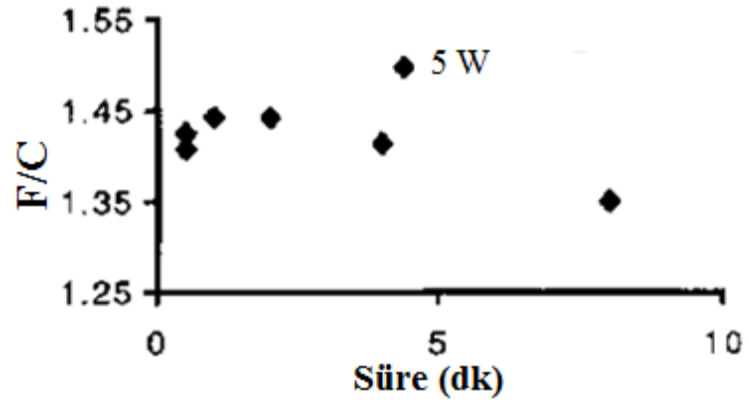


Şekil 2.9. İşlem süresinin kaplama kalınlığına etkisi (Sandrin vd., 2000)

Diğer bir çalışmada Garrison ve arkadaşları rf parlak deşarj ile 150 mtorr basınçta yaptıkları  $C_3F_6$  depolama işleminde ince, homojen, pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir. Süre sabit tutulup deşarj gücü arttırıldığında F/C oranı değişimi Şekil 2.10'da verilmiştir. 5 W deşarj gücünde farklı sürelerde yapılan polimerizasyon işleminde süre uzadıkça F/C oranının düştüğü gözlenmektedir (Şekil 2.11). Düşük F/C oranı yüksek derecede çapraz bağlanma olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 2.9. Uygulanan güç ile F/C değişimi (Garrison vd., 1998)



Şekil 2.10. Süre artışı ile F/C değişimi (Garrison vd.,1999)

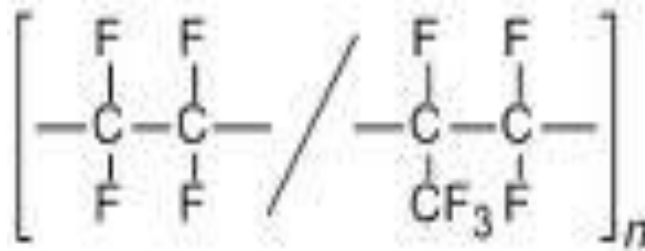
8 dk-40 W parametrelerinde yapılan kaplama 30 dk-40 W parametrelerinde yapılan kaplamaya göre oldukça dayanıklıdır (Garrison vd., 1999).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada alt malzeme olarak AISI 1050 çelik malzemesi seçilmiştir. AISI 1050 malzemesinin kimyasal kompozisyonu %0,52 C, %0,75 Mn, %0,04 P, %0,05 S ve kalanı Fe şeklindedir.

AISI 1050 malzemesi soğuk çekilmiş halde piyasadan temin edilmiştir. Daha sonra malzemeler CNC freze tezgâhında talaşlı işleme tabi tutularak aşınma deney numunesi haline getirilmiştir. Kaplama malzemesi olarak politetrafloroetilen (PTFE) ve Hekzafloropropen ( $C_3F_6$ ) kullanılmıştır. PTFE'nin kimyasal, ısı ve elektriksel özellikleri, birçok plastikten daha üstündür. Tetrafloroetilenin ( $CF_2=CF_2$ ) polimerleştirilmesiyle elde edilen politetrafloroetilen (PTFE)  $-CF-$  gruplarının bağlanmasından oluşmuş zincirler içerir, ısıya dayanıklılık ile düşük yüzey sürtünmesinin önemli olduğu yerlerde kullanılır. Dolayısıyla bu ürün, modern üretimin çok önemli birçok gereksinmesini karşılar. Statik ve dinamik sürtünme katsayıları, katı cisimler arasında en düşük orandadır ve ancak ıslak buzun gene ıslak bir buza sürtünme katsayısı ile karşılaştırılabilir. Yağsız tavalar gibi mutfak eşyaları da, genellikle PTFE ile kaplanır. PTFE molekülünü kovalent bağlarla bağlanmış flor ve karbon atomları oluşturur. Karbon ile flor arasındaki bağ, bilinen en güçlü bağlardandır (110 K kal/mol dolaylarında). Polimerin üstün kimyasal ve ısıl direncini, bu gücü sağlar.

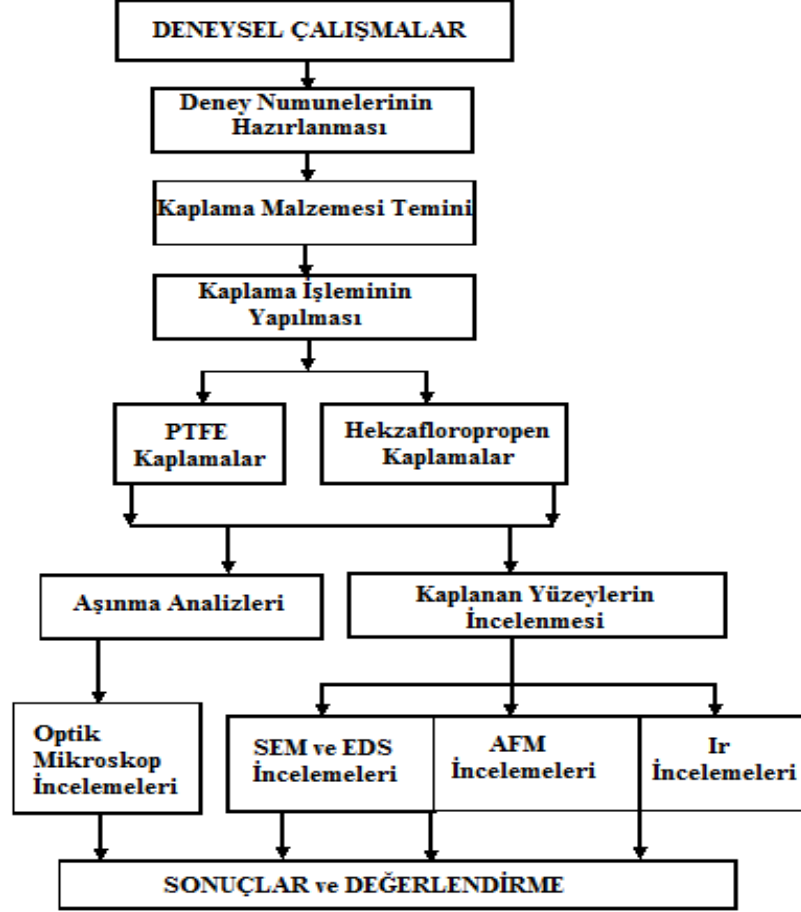


Şekil 3.1. PTFE ve  $C_3F_6$  molekül yapıları

Flor içerikli polimerler düşük yüzey enerjisine sahip yüzey oluşturmakta ve metal yüzeylere kolayca tutunabilme özelliğine sahiptir.

### 3.2. Yöntem

Deneysel çalışmaların yapılma sırası ve iş akış şeması Şekil 3.2’de verildiği gibidir.

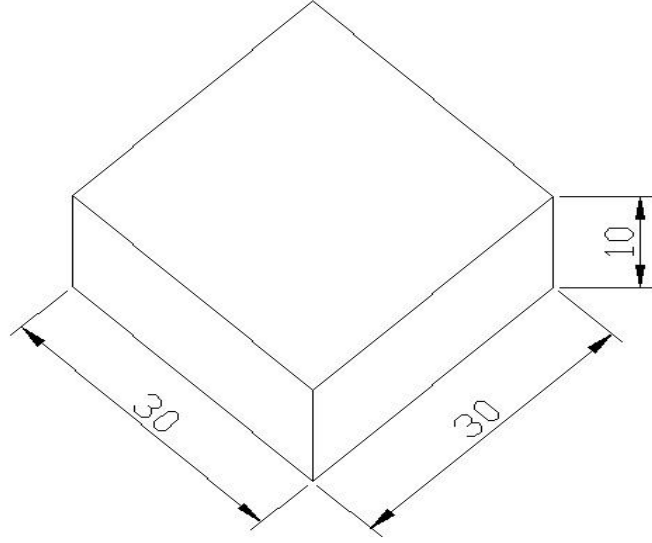


Şekil 3.2. Deneysel çalışmada iş akış şeması

#### 3.2.1. Deney numunelerinin hazırlanması

Çalışmada kaplama yapılan malzemeler daha sonra aşınma deneyine tabi tutulacağı için deney numune boyutları aşınma cihazı numune boyutlarında üretilmiştir. Numune boyutları 30x30x10 mm’dir.

Numuneler Hyundai Kia CNC freze tezgâhında boyutlandırılmıştır. İşleme esnasında kesme sıvısı kullanılmış ve işlem parametreleri numune üzerinde olumsuz etki çıkmayacak şekilde seçilmiştir.



Şekil 3.3. Deney numune boyutları

Hazırlanan numunelere değişik yüzey işlemleri uygulanmıştır. Yüzey işlemi uygulanmasındaki esas amaç alt malzemenin kaplama kalitesine olan etkisinin belirlenmesidir.

### **3.2.2. Kaplama malzemesinin temini**

Kaplama malzemesi olarak seçilen Şekil 3.4’de gösterilen politetrafloroetilen (PTFE) ve Hekzafloropropen ( $C_3F_6$ ) Aldrich firmasından satın alınmıştır. Malzemeler firmadan gaz halinde temin edilmiştir.



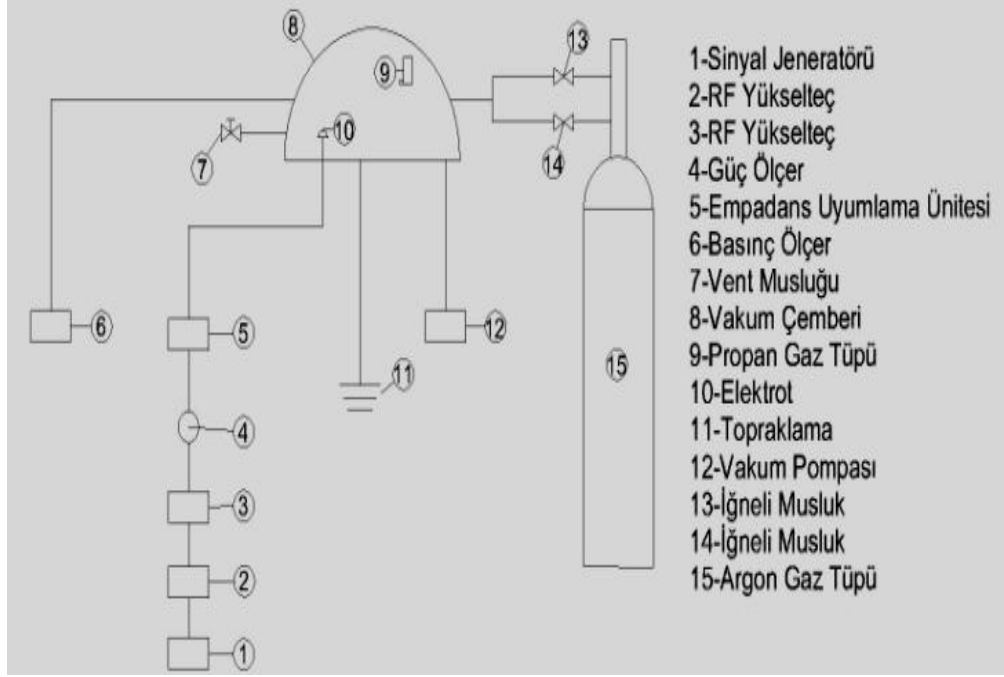


Şekil 3.4.  $C_3F_6$  ve PTFE kaplama malzemesi

### 3.2.3. Kaplama işleminin yapılması

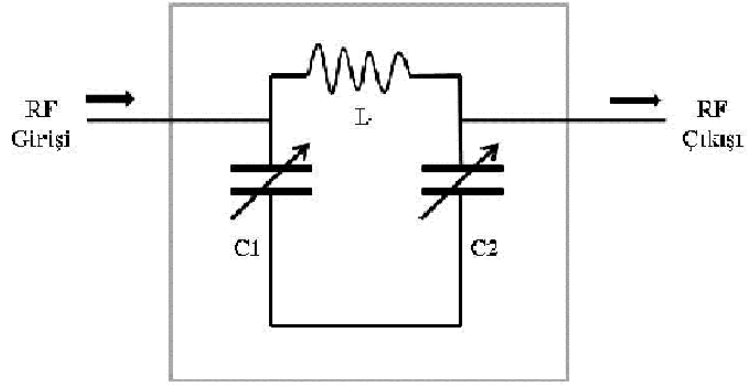
Çalışmada vakum ortamda rf plazma tekniği kullanılmıştır. Frekans 13.56 MHz seçildi. Farklı parametrelerde (deşarj gücü, basınç, işlem süresi) AISI 1050 paslanmaz çelik malzeme yüzey üzerine PTFE ve  $C_3F_6$  monomeri olmak üzere 2 farklı kaplama malzemesi kullanıldı.

Bu çalışma imkânlar doğrultusunda Süleyman Demirel Üniversitesi Plazma Araştırma Laboratuvarında (PAL) yapılmıştır. Bizim tarafımızdan dizayn edilen RF vakum plazma deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir. Deney düzeneği vakum reaktörü, mekanik pompa, basınç ölçer, rf ünitesi, basıncı ayarlamakta kullanılan iğne vana, vent musluğu ve gaz giriş musluğundan oluşmaktadır.



Şekil 3.5. rf plazma deney düzeneği

Vakum reaktörü metalden imal edilmiştir ve iç çapı 45 cm, yüksekliği ise 50 cm'dir. Reaktörün bir hattı vakum pompasına bağlanırken diğer hattı monomer tankına bağlanmıştır. Basınç ölçer, Ar gaz girişi yine reaktöre bağlanmıştır. Şekil 3.7'de verilen rf güç ünitesi Agilent ESG vektör sinyal jeneratörü, Henry Radio 8K Ultra Linear rf yükselteci, bird thruline marka güç ölçer ve empedans uyumlama ünitesinden oluşmaktadır. Uyumlama devreleri rf (13.56 MHz) dalgalarının maksimum güçte aktarılması için kullanılır. Şekil 3.6'da verilen uyumlama ünitesi II tipidir ve manuel olarak kontrol edilmektedir. Agilent ESG vektör sinyal jeneratörüne rf yükselteci bağlanarak üretilen sinüzoidal sinyallerin güçlendirilmesi sağlanmıştır. Radyo frekans yükselteci empedans uyumlama ünitesi üzerinden reaktör içerisindeki elektroda bağlanmıştır. Rf yükselteci ile empedans uyumlama ünitesi arasına güç ölçer bağlanarak sisteme yüklenen güç değeri okunmuştur.



Şekil 3.6. II tipi rf uyumlama devresi

Agilent ESG vektör sinyal jeneratörünün frekans değeri 250 kHz ile 4 GHz aralığındadır. Yüzey modifikasyon işlemlerinde 13,56 MHz frekans değeri seçilmiştir.



Şekil 3.7. Radyo frekans güç ünitesi

### 3.2.3.1. PTFE ile kaplama

PTFE ile kaplama işleminde 0,8 mm kalınlıkta, 180 mm çapında elektrot kullanılmıştır. Elektrot malzeme yüzeyine paralel yerleştirilmiştir ve reaktör topraklanmıştır. Yüzey aktivasyonu ve kaplama işlemi için yüksek saflıkta (%99,999) Ar gazı kullanılmıştır. Agilent ESG vektör marka sinyal jeneratöründen üretilen sinüzoidal sinyallerin Henry Radio 8K Ultra Linear marka rf yükselteci ile güçlendirilmesi sağlanmıştır. Uygulanan rf deşarj gücü rf yükselteci ile empedans uyumlama ünitesi arasına bağlanan güç ölçer ile okunmuştur. Tektronix P6015 model yüksek voltaj probu (x1000) ve Pearson elektronik marka geniş band akım transformeri (0.1 V/amper) tektronix TDS 7104 model dijital fosfor osiloskobun sırasıyla 1.ve 2. kanalına bağlanarak düşük basınç rf plazma ile kaplama işlemi sırasında akım-voltaj değerleri alınmıştır. Şekil 3.8'de Tektronix TDS 7104 model dijital fosfor osiloskop ve Tektronix P6015 model yüksek voltaj probu, şekil 3.9'da Pearson elektronik marka geniş band akım transformeri (0,1 V/Amper) görülmektedir.



Şekil 3.8. Tektronix TDS 7104 model dijital fosfor osiloskop ve Tektronix P6015 model yüksek voltaj probu



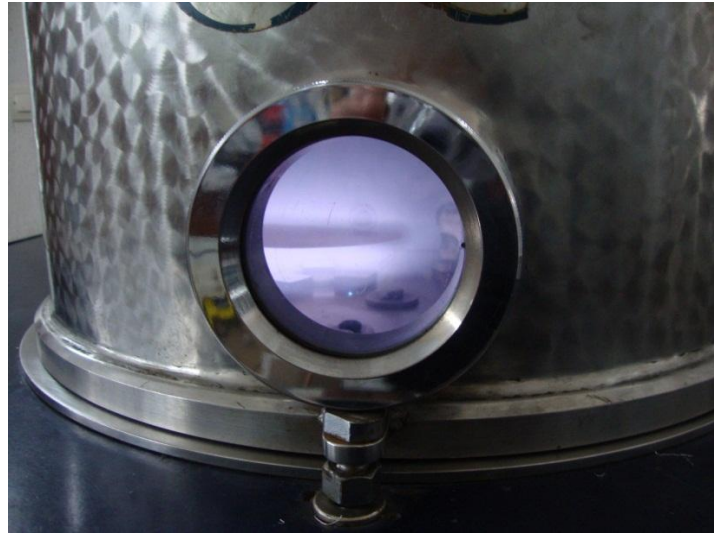
Şekil 3.9. Pearson elektronik marka geniş band akım transformeri

İşlem öncesinde vakum reaktörü ve AISI 1050 paslanmaz çelik malzemeler yağ, kir ve diğer katı atıklardan arındırmak için etil alkol ile temizlendi. Bir süre kurumaya bırakılan malzemeler daha sonra vakum reaktöründe elektrotun tam altına gelecek şekilde yerleştirildi. Elektrot ile numune yüzeyi arasındaki mesafe 20 mm olarak ayarlandı. Reaktör sızdırmaz bir şekilde kapatılarak vakum pompası ile sistem basıncı  $1 \times 10^{-3}$  torr'a düşürülerek 60 dk çalıştırılmıştır. Bu şekilde ortamın inert olması amaçlanmıştır. PTFE uygulanmadan önce malzeme yüzeyleri aktivasyon işlemine tabi tutuldu. Plazma ile yüzey aktivasyonu yüzeyin aktif hale gelerek kaplamanın yüzeye yapışma mukavemetini artırması yönünden önemlidir. Yüzey aktivasyon işleminde Argon gazı kullanılmıştır. Reaktöre Ar gazı verilerek iğne vana yardımıyla aktivasyon işlemi için basınç 10 mtorr'a ayarlanmıştır. Sistem işlem yapılacak basınca ulaşıncaya 30 dakika boyunca reaktörden Ar gazı geçirilerek ortamda reaksiyona girebilecek oksijen ve azot uzaklaştırılır. Yüzey aktivasyon işlemi için uygulanan parametreler tüm numuneler için Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Yüzey aktivasyon işlem parametreleri

Süre (dakika)	Basınç (mTorr)	Gaz cinsi	Frekans (MHz)	Güç (Watt)
10	10	Argon	13.56	180

Radyo frekans güç ünitesi çalıştırılarak seçilen parametrelerde yüzey aktivasyonu yapıldıktan sonra vakum pompası kapatıldı ve reaktöre bir süre daha argon gazı verilerek basınç atmosfer düzeyine getirildi. Böylece yüzeydeki radikallerin oksijensiz ortamda sönümü sağlandı. Reaktör kapağı açılarak numune yüzeyine argon gazı ortamında PTFE malzeme elle püskürtüldü. Püskürtme işleminin argon gazı ortamında yapılmasının en önemli nedeni yüzeyi aktif hale gelen numunenin havayla temasa geçmesinin engellenmesidir. PTFE malzeme yüzeye uygulandıktan sonra numuneler elektrotun tam altına gelecek şekilde tekrar reaktöre yerleştirilerek reaktör kapağı kapatıldı. Vakum pompası yeniden çalıştırılarak basınç  $1 \times 10^{-3}$  torr'a düşürüldü. Ortamın inert olması için bu basınç altında pompa 30 dk çalıştırıldı. Ortama argon gazı verilerek iğne vana ile çalışılmak istenen basınç ayarlandı. İşlem yapılacak basınçta kullanılacak plazma gazı reaktörden 5 dk boyunca geçirildi. Böylece yüzeyler rf deşarj (13.56 MHz) uygulamasına hazır hale getirildi.



Şekil 3.10. Düşük basınç rf parlak deşarj

PTFE kaplama işlemi için önceden değişik yüzey sertleştirme işlemine tabi tutulan alt malzemeler üzerine vakum ortamda plazma işlem süresi, deşarj gücü, basınç ve gaz cinsi parametrelerinde değişiklik yapılarak rf plazma uygulandı. Her bir alt malzeme tipi için farklı plazma parametreler seçilmiştir.

Çizelge 3. 2. PTFE kaplama işlem parametreleri

Numune no	Güç (W)	Süre (dakika)	Basınç (mtorr)	Gaz cinsi
(a)	180	7,5	100	Argon
(b)	180	7,5	50	Argon
(c)	100	7,5	100	Argon
(d)	100	15	100	Argon

### 3.2.3.2. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> ile kaplama

C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> ile yüzey modifikasyon işleminde kalınlık 2 mm çapı 100 mm ve kalınlık 0,8 mm çapı 180 mm olan 2 farklı çelik elektrot kullanılmıştır. Elektrotun yapısı (çapı, kalınlığı, elektriksel iletkenliği) deşarj karakteristiğini, plazma yoğunluğunu etkileyen parametrelerden birisidir. a, b ve c işleminde 2 mm kalınlığında 100 mm çapında elektrot kullanıldı. Aynı elektrot d parametresinde kullanılmış ancak işlem süresinin uzun olması nedeniyle çok ısındığı fark edilerek kaplamaya zarar verdiği ve kaplamanın yapışma mukavemetine negatif yönde etki yaptığı görüldü. Bu nedenle d parametresinde kalınlığı 0,8 mm çapı 180 mm olan elektrot kullanılarak deşarj yoğunluğu azaltılmıştır. Numuneler elektrotun tam altına gelecek şekilde reaktöre yerleştirildi. Her iki elektrotun da numune yüzeyine olan mesafesi 20 mm olarak ayarlandı. Gaz halinde bulunan C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> reaktöre sabitlenmiştir. Öncelikle sistemde bir önceki modifikasyon işleminden kalmış olan kalıntılar ve AISI 1050 paslanmaz çelik numune yüzeyleri etil alkol ile temizlendi. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanacak numunelerin yüzey aktivasyonu işleminde PTFE uygulanan numunelerde yapılan yüzey aktivasyon ile aynı sıra izlendi ve aynı parametrelerde yüzey aktivasyonu işlemi gerçekleştirildi.

Yüzey aktivasyonu yapıldıktan sonra Ar gazı moleküllerinin ortamdan uzaklaştırılması için sistem basıncı  $1 \times 10^{-3}$  torr'a düşürülerek 30 dk boyunca bu

basınç altında çalıştırıldı.  $C_3F_6$  kaplama işlemi sırasında gaz olarak sadece  $C_3F_6$  kullanıldı. Ortama  $C_3F_6$  monomeri verilerek çalışma basıncı iğne vana ile ayarlandı. 5 dk boyunca reaktöre gaz verilmeye devam edildi. Buradaki amaç ortamın inertliğinin sağlanmasıdır. Her bir alt malzeme tipi için farklı plazma parametreleri seçilmiştir. Rf deşarj uygulama süresi, deşarj gücü, basınç ve elektrot yapısı parametrelerinde değişiklik yapılarak rf plazma işlemi uygulandı. Bu parametrelerin kaplama kalitesine olan etkisi incelenmiştir. Tektronix P6015 model yüksek voltaj probu ve Pearson elektronik marka geniş band akım transformeri tektronix TDS 7104 model dijital fosfor osiloskoba bağlanarak düşük basınç rf deşarjı ile kaplama işlemi sırasında akım-voltaj değerleri alındı. Vakum ortamında rf plazma ile  $C_3F_6$  kaplama işlemi için belirlenen parametreler Çizelge 3.3.'de verilmektedir.

Çizelge 3. 3.  $C_3F_6$  kaplama işlem parametreleri

Numune no	Güç (Watt)	Süre (Dakika)	Basınç (mtorr)	Gaz cinsi
(a)	50	15	300	$C_3F_6$
(b)	100	15	300	$C_3F_6$
(c)	50	15	100	$C_3F_6$
(d)	100	30	100	$C_3F_6$

### 3.2.4. Kaplama yüzeylerinin incelenmesi

#### 3.2.4.1. Optik mikroskop incelemeleri

Rf vakum plazma ile güç, süre, basınç parametreleri değiştirilerek yüzeyleri PTFE ve  $C_3F_6$  kaplanan AISI 1050 paslanmaz çelik numuneler daha sonra aşınma deneyine tabi tutuldular. Aşınma iz genişliğinin ve iz tipinin belirlenebilmesi için Akdeniz Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Malzeme Laboratuvarında bulunan Clemex marka Nikon Eclipse LV150 (Japan) tip optik mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 3.11).





Şekil 3.11. Clemex marka Nikon Eclipse LV150 (Japan) tip optik mikroskop

#### 3.2.4.2. Aşınma deneyleri

Düşük basınç rf plazma kaplama yöntemiyle PTFE ve  $C_3F_6$  kaplanmış numunelere aşınma deneyi uygulandı. Aşınma deneyleri Akdeniz Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Malzeme Laboratuvarında yapılmıştır. Aşınma deneyleri Tribotechnic marka Oscillating Tribotest cihazında yapılmıştır. Deneylerde kullanılan cihaz Şekil 3.12 'de verildiği gibidir.



Şekil 3.12. Tribotechnic marka Oscillating Tribotest cihazı

Kaplanmış malzemelere aşınma deneyleri uygulanmadan önce numunenin ve bilyenin yüzeyi alkol ile temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra numune cihaza bağlanarak deney yapılmıştır. Vakum plazma kaplama işlemi uygulanmış numuneler için seçilen aşınma deney parametreleri Çizelge 3.4 'de verilmektedir.

Çizelge 3. 4. Aşınma deney parametreleri

Kaplama türü	Kayma hızı (mm/s)	Normal yük (N)	Kayma Mesafesi (m)
RF vakum plazma kaplama	8	1	3

### 3.2.4.3. SEM ve EDS incelemeleri

Süleyman Demirel Üniversitesi Plazma Araştırma Laboratuvarında (PAL) bulunan Tescan marka Vega-II model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve buna bağlı olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-Işınları Mikroanaliz Spektrometresi (EDS) ile kaplama işlemi öncesi ve sonrasında mikro boyutlarda morfolojik ve elementel analiz yapılarak AISI 1050 paslanmaz çelik numune yüzeylerinde gözeneklerin incelenmesi, elementlerin tanımlanması ve bu elementlerin yüzey üzerindeki dağılımlarının saptanması sağlanmıştır. Böylece uygulanan parametrelerin yüzey özelliklerini ne şekilde değiştirdiği gözlenmiştir.



Şekil 3.13. Tescan marka Vega- II model taramalı elektron mikroskobu (SEM)

### 3.2.4.4. AFM incelemeleri

Düşük basınç rf plazma yöntemi kullanılarak kaplanmış deney numunelerinin 3 boyutlu yüzey topografisini belirlemek amacıyla Süleyman Demirel Üniversitesi

Plazma Araştırma Laboratuvarında (PAL) bulunan Nanosurf EasyScan 2 tip atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılmıştır.



şekil 3.14. Nanosurf EasyScan 2 tip atomik güç mikroskobu (AFM)

#### **3.2.4.5. IR (infrared) spektrum incelemeleri**

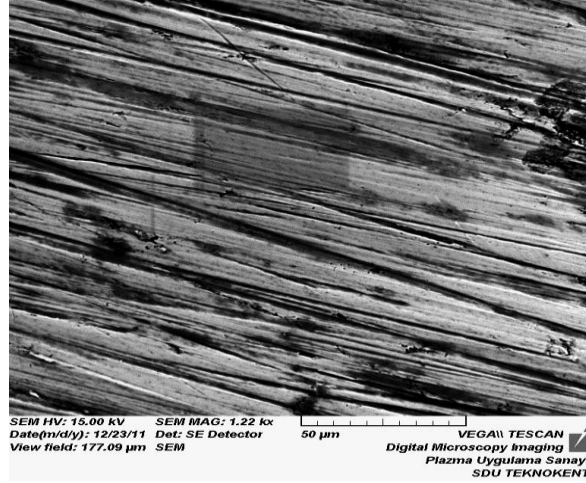
IR (kızıl ötesi) bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındır. IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğın yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğın alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerlerine dair bir bilgi edinebiliriz. Değişik parametrelerde yapılan işlemler sonucu oluşan kaplama tabakası pelet haline getirilerek Süleyman Demirel Üniversitesi deneysel ve gözlemsel öğrenci araştırma ve uygulama merkezinde IR spektrumu alınmıştır.

## 4. DENEYSEL BULGULAR

Çalışma kapsamında analiz sonucunda elde edilen bulgular karşılaştırıldı. AISI 1050 paslanmaz çelik malzemelerin yüzey özellikleri kapasitif radyo frekans (rf) plazma ile PTFE ve  $C_3F_6$  kullanılarak değiştirilmiştir. Numune yüzeyinde ince ve koruyucu değeri yüksek tabaka oluşturulmuştur. İşlem sonrası SEM, EDS, IR, AFM, optik mikroskop ve aşınma analizleri yapılarak materyal yüzeyinde meydana gelen değişiklikler incelendi.

### 4.1. SEM Bulguları

İşlem görmemiş materyal yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



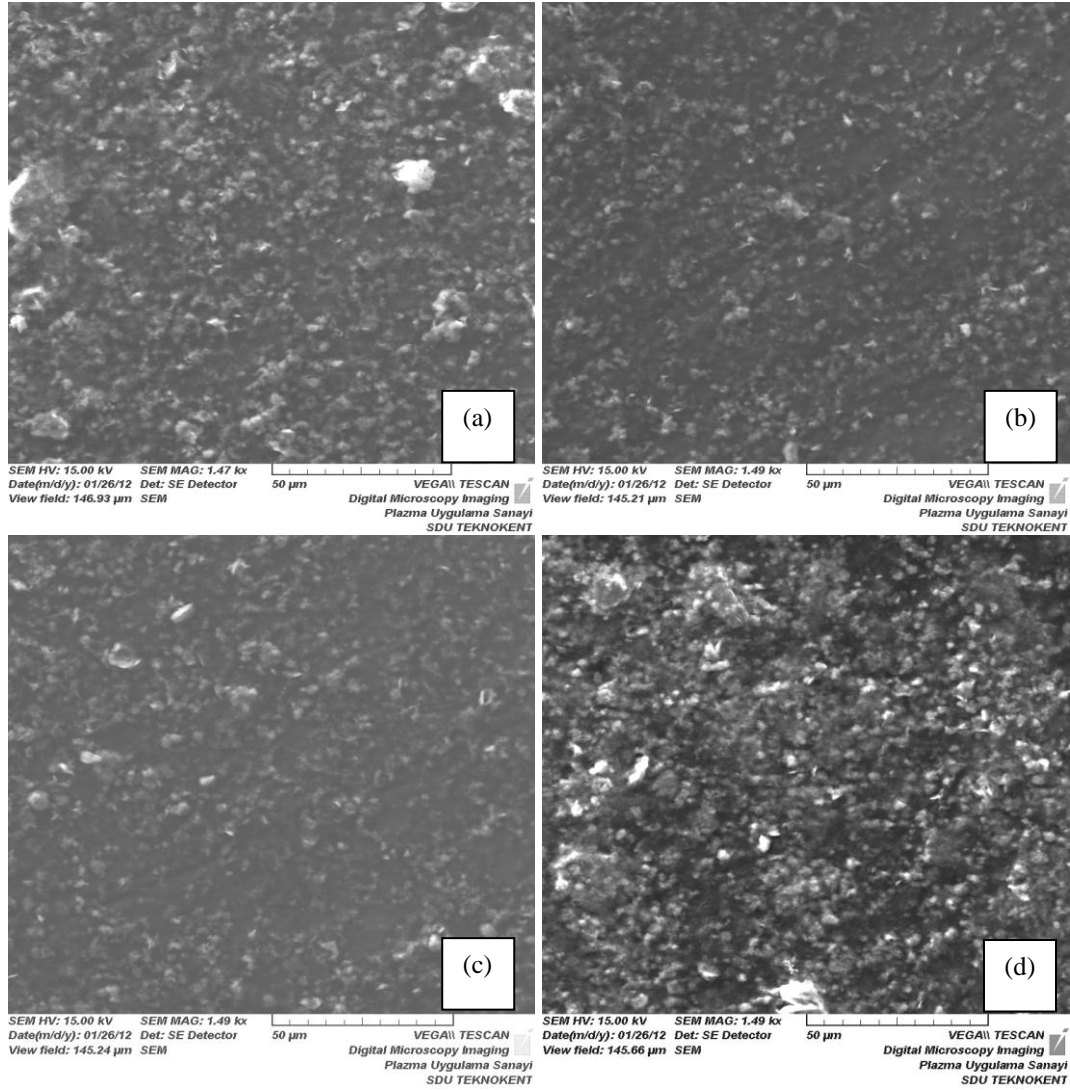
Şekil 4.1. Plazma işlemi öncesi AISI 1050 paslanmaz çelik numune SEM görüntüsü

#### 4.1.1. PTFE kaplama SEM bulguları

Vakum ortamında rf plazma ile yapılan PTFE kaplama işleminden sonra yüzeyde meydana gelen modifikasyonlar SEM ile incelendi. Vakum ortamında kapasitif rf deşarj Ar gazı ile farklı parametrelerde PTFE kaplanmış numunelere ait SEM analizi Şekil 4.2’de verilmiştir. Plazma işlemi sonunda numune yüzeylerinde tanecikli yapının olduğu görülmektedir.

Uygulanan sürenin artması kaplama kalınlığının artmasını sağladığı bilinmektedir. Aynı güç ve süre parametrelerinde 100 mtorr basınç altında yapılan işlemde yüzeyde

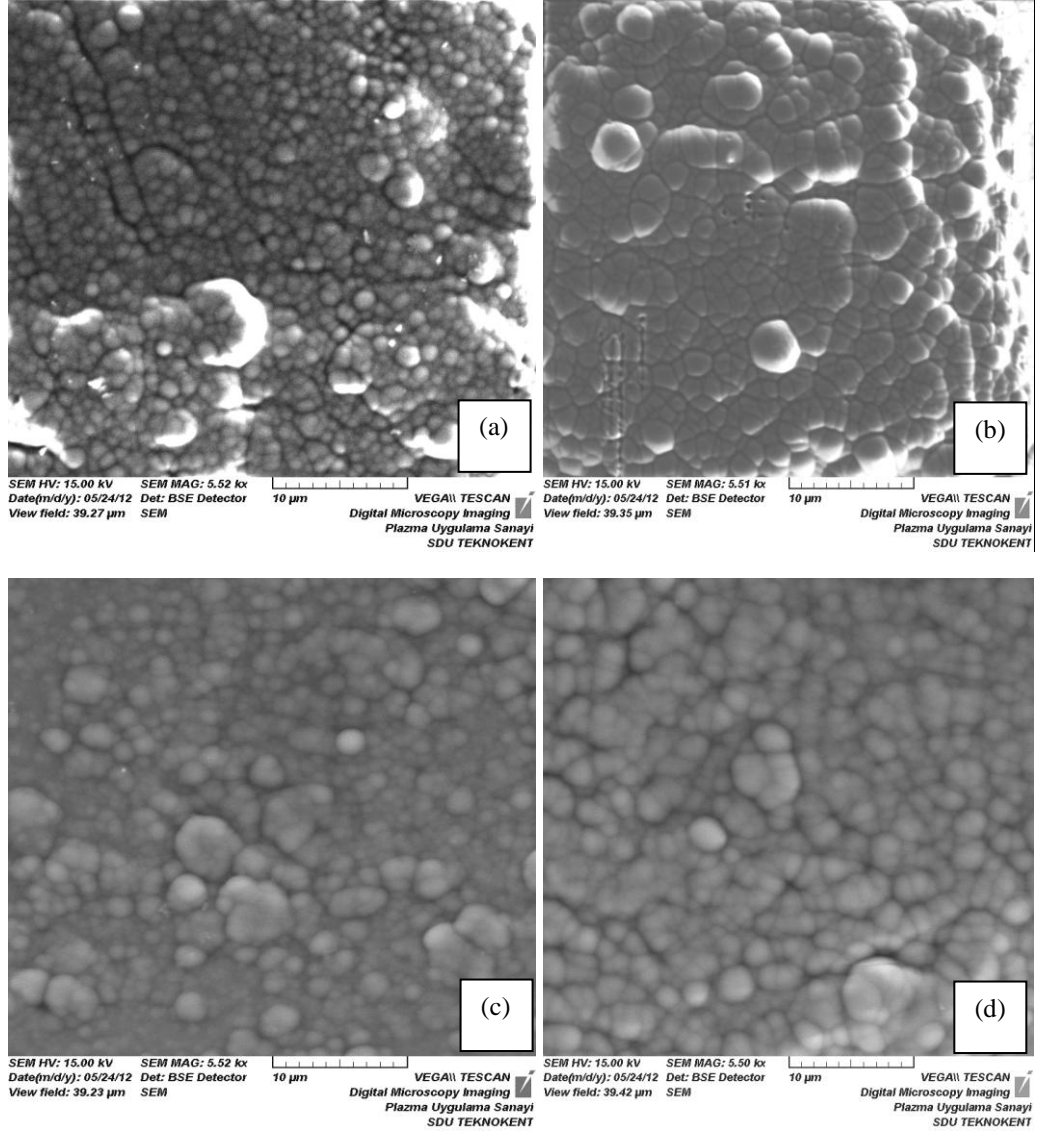
oluşan yapının 50 mtorr basınçta yapılan işleme göre daha yoğun olduğu görülmektedir (a ve b yüzeyleri). Yine aynı süre ve basınç parametrelerinde yapılan işlemde yüksek güç değeri kullanılması yüzeyde yoğunluğu artırmaktadır. Basınç ve güç parametrelerinin artırılması ile tanecikler arası mesafenin azaldığı ve daha yoğun bir kaplamanın olduğu görülmektedir. Sürenin artmasıyla yüzeydeki tanecik sayısının arttığı ve daha sıkı dağıldığı görülmektedir. PTFE'nin numune yüzeylerine el ile uygulanması kaplama kalitesine etki ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. PTFE kaplanan numunelerin SEM analizi; (a)180W-7,5dk-100mtorr, (b)180W-7,5dk-50mtorr, (c)100W-7,5dk-100mtorr, (d)100W-15dk-100mtorr

#### 4.1.2. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama SEM bulguları

Rf vakum plazma ile C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanan malzeme yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. SEM görüntüleri yüzeydeki kaplamanın morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Plazma işlemi sonunda yüzey morfolojisinde önemli farklılıklar meydana gelmiştir. Plazma ile kaplama işleminde sisteme yüklenen güç değerinin çok önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Güç değerinin arttıkça numune yüzeyinde biriken C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>'nın tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. 50 W deşarj gücünde ve 100 mtorr basınçta yapılan işlemde tanecikli yapının düzensiz bir hal alarak sayılarının azaldığı gözlenmiştir. Basıncın düşük olması reaktör içerisinde plazma ile etkileşen C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> miktarının az olması anlamına gelmektedir. Basıncın yüksek olması ortamda daha fazla C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> bulunacağından iyonlaşma miktarını artırmakta dolayısıyla plazmanın etkinliği artmaktadır. Burada deşarj gücünün yüzey morfolojisi üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Basınç ve deşarj gücü plazmanın yoğunluğunu etkilemektedir.



Şekil 4.3.  $C_3F_6$  kaplanan numunelerin SEM analizi; (a)50 W-15 dk-300 mtorr, (b)100 W-15 dk-300 mtorr, (c)50 W-15 dk-100 mtorr, (d)100 W-30 dk-100 mtorr

## 4.2. EDS Bulguları

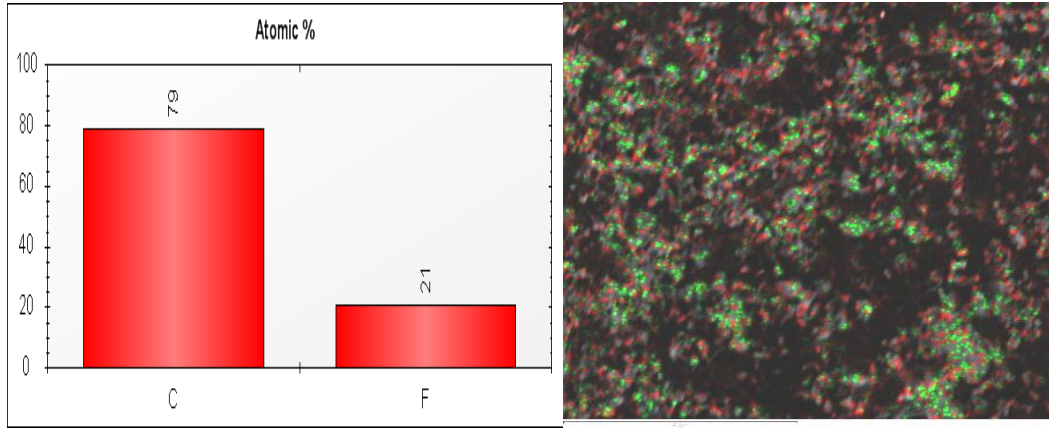
### 4.2.1. PTFE kaplama EDS bulguları

Politetrafloroetilen (PTFE)'nin genel formülü  $[-CF_2 -CF_2-]_n$  şeklindedir. Plazma uygulanmadan önce molekülün atomik ağırlığının %33,33'ü Karbon (C) iken %66,66'sı Flordur (F).

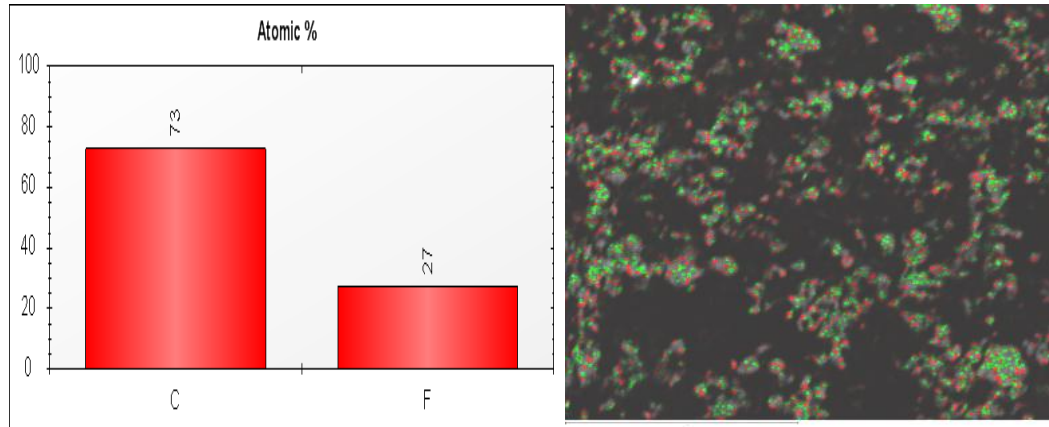
Plazma işlemi sırasında Ar atomları  $CF_2$  ile etkileşime geçerek C - F arasındaki bandı kırmakta F atomlarının yüzeyden uzaklaşmasına sebep olmaktadır. Bu şekilde

serbest radikaller oluşur. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan enerjisi düşük diğer radikaller ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma oluştururlar ve polimer zincirinin büyümesine neden olurlar. Ortamdaki radikaller yeni bağ oluşturarak veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek sönmülenir ve işlem tamamlanır.

Çalışmada AISI 1050 paslanmaz çelik alt malzemelerin vakum ortamında rf plazma ile (a), (b), (c) ve (d) parametrelerinde PTFE kaplama işlemi sonrası EDS analizleri Şekil 4.4-4.7’de verilmektedir. Plazma işlemi sonrası atomların numune yüzeyindeki dağılımında yeşil renk F, kırmızı renk C ve mavi renk Nitrojen (N) atomlarını temsil etmektedir.

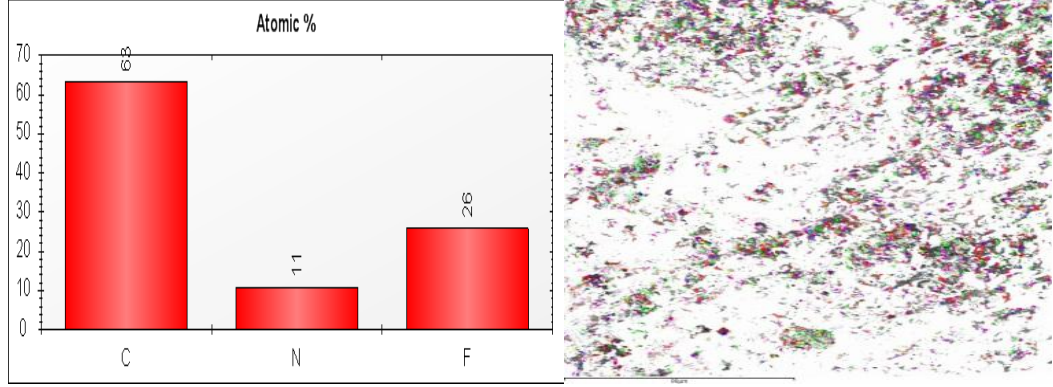


Şekil 4.4. (a)180W-7,5dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi

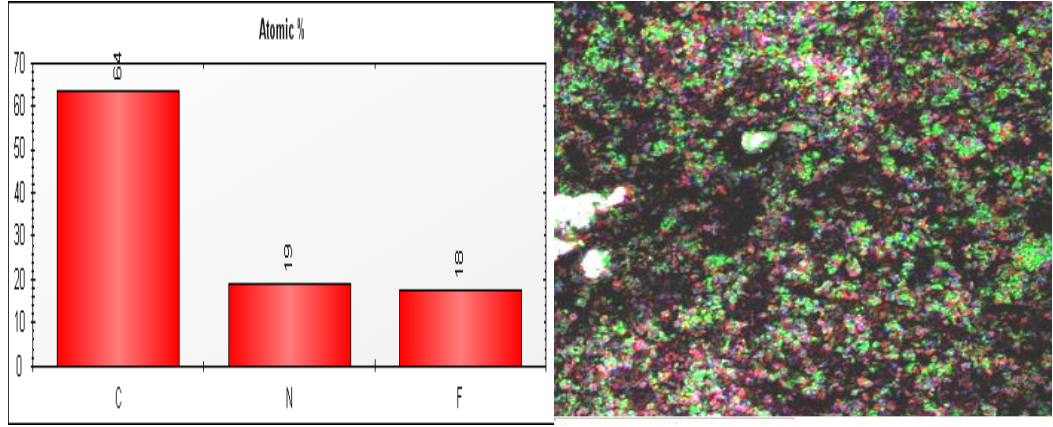


Şekil 4.5. (b)180W-7,5dk-50mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi





Şekil 4.6. (c) 100W-7,5dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi



Şekil 4.7. (d) 100W-15dk-100mtorr parametrelerinde PTFE kaplanan numuneye ait EDS analizi

Uygulanan deşarj gücün artırılması iyonize olan gaz miktarını arttırdığından plazma yoğunluğu artmakta ve işlem etkinliğini belirlemektedir. Aynı işlem süresi ve basınç parametrelerinde 180 W deşarj gücüyle yapılan işlemde F/C oranının 100 W deşarj gücü ile yapılan işleme göre daha düşük olduğu görülmektedir. İşlem süresinin artırılması ile plazmanın yüzeyle olan etkileşmesini artıracığından modifikasyon yoğunluğu artmaktadır. (a) ve (b) parametrelerinde yapılan işlemler karşılaştırıldığında basınç parametresinin yüksek olması F/C oranının azalmasını sağlamıştır. İşlem basıncı plazmanın enerji yoğunluğunu ve çapraz bağlanma seviyesini değiştirmektedir. Çizelge 4.1'de rf plazma işlemi sonrası F/C oranının değişimi gösterilmektedir.

Çizelge 4. 1. Düşük basınç rf plazma ile PTFE kaplama işlemi sonrası F/C değişimi

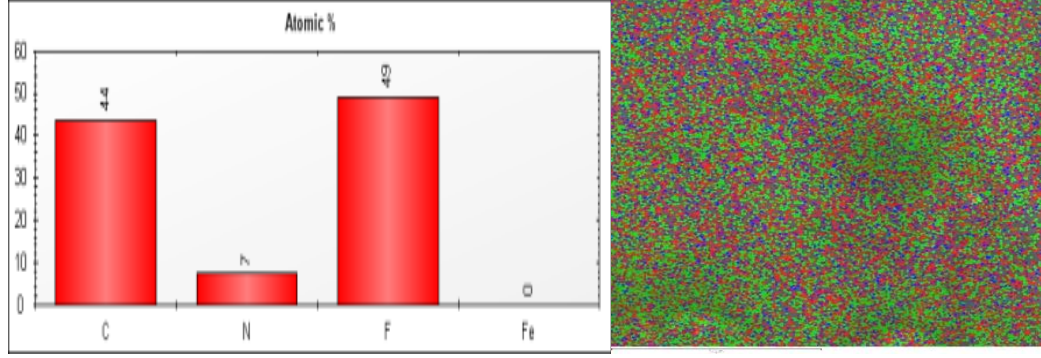
Deşarj gücü-süre- basınç	Atomik ağırlık (%)			F/C Oranı
	C	F	N	
(a)180W-7,5dk- 100mtorr	79.181	20.819	0	0.26
(b)180W-7,5dk-50mtorr	72.820	27.180	0	0.37
(c)100W-7,5dk- 100mtorr	63.264	25.811	10.925	0.40
(d)100W-15dk-100mtorr	64	18	19	0.28

(c) ve (d) parametrelerinde plazma işlemi sonrası PTFE kaplanan yüzeylerin EDS analizine göre C atomlarında artış görülmesinin yanı sıra nitrojen piki olduğu da görülmektedir. Bunun nedeni reaktör içerisinde hava moleküllerinin bulunması ve plazma işleminden sonra reaktöre gaz verilmesine devam edilerek serbest radikallerin sönmelenmesini sağlamaya çalışılmasına rağmen çok reaktif olan serbest radikallerin reaktör açıldıktan sonra havadaki oksijenle etkileşmesi olabilir (Biederman, 2004). Yine yüzeyde dağılmış olan C ve F atomlarının düzenli bir yapı göstermemesi ve yer yer boşluk olması PTFE'nin yüzeye el ile uygulanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

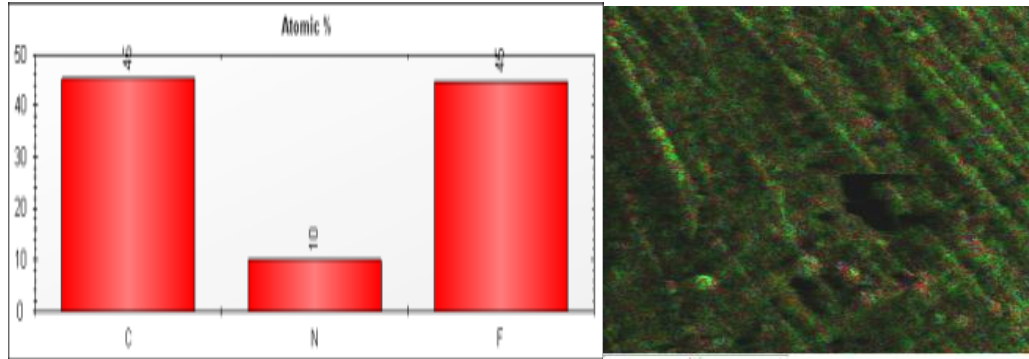
#### 4.2.2. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama EDS bulguları

Hekzafloropropenin kimyasal formülü C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> şeklindedir. Vakum ortamda kapasitif rf deşarj ile başlama aşamasında oluşan serbest radikaller C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> monomerinde çift bağa atak yaparak polimerizasyon reaksiyonunu başlatmış olur. Oluşan serbest radikaller düşük enerjili diğer radikallerle bağ yaparak büyük moleküller oluştururlar. Bu şekilde yüzeyde çapraz bağlı tabaka oluşmaktadır. Alt malzemelerin vakum ortamında kapasitif rf plazma ile C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama işlemi sonrası EDS analizleri yapıldı.

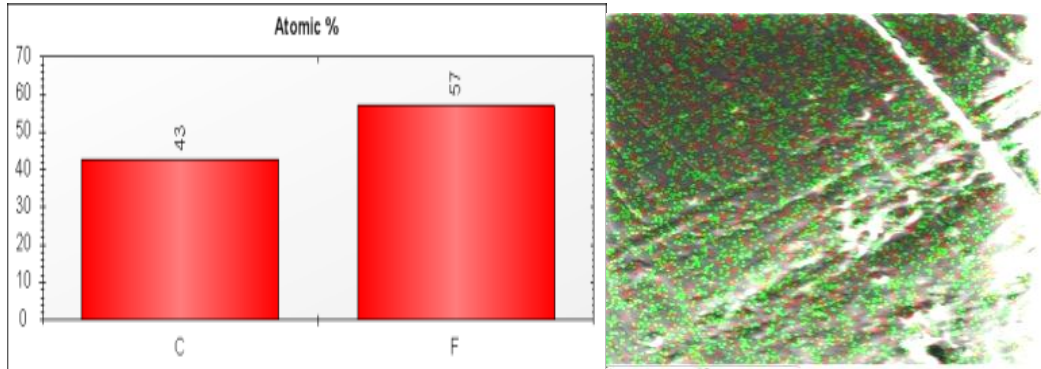
Vakum ortamında farklı güç (W), süre (dk) ve basınç (mtorr) parametrelerinde kapasitif rf deşarj ile C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanan AISI 1050 paslanmaz çelik numunesine ait EDS analizi Şekil 4.8-4.11'de verilmektedir. Plazma işlemi sonrası atomların numune yüzeyindeki dağılımında yeşil renk F, kırmızı renk C ve mavi renk N atomlarını temsil etmektedir.



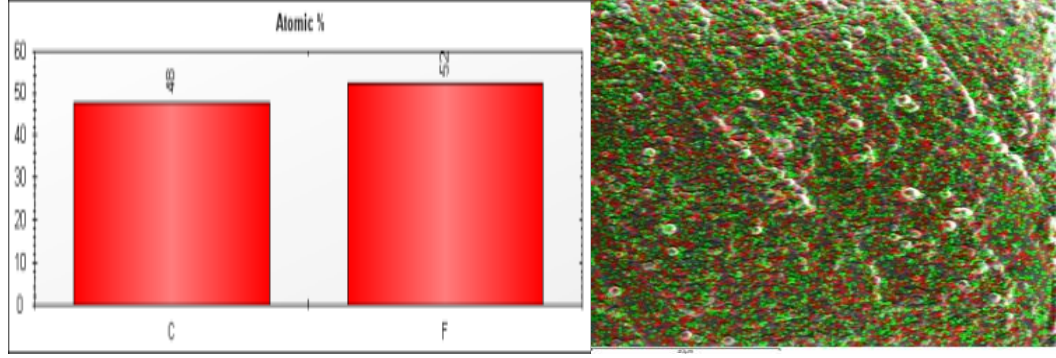
Şekil 4.8. (a)50W-15dk-300mtorr parametrelerinde  $C_3F_6$  kaplanan numuneye ait EDS analizi



Şekil 4.9. (b)100W-15dk-300mtorr parametrelerinde  $C_3F_6$  kaplanan numuneye ait EDS analizi



Şekil 4.10. (c)50W-15dk-100mtorr parametrelerinde  $C_3F_6$  kaplanan numuneye ait EDS analizi



Şekil 4.11. (d)100W-30dk-100mtorr parametrelerinde  $C_3F_6$  kaplanan numuneye ait EDS analizi

İşlem süresi ve gücün artmasıyla çapraz bağlanmanın artarak F/C değerinin azaldığı görülmektedir. Yüksek deşarj gücü (W) ve basınçta (mtorr) çapraz bağlanma artarak C oranının F oranına yaklaştığı ve F/C oranının azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2’de düşük basınç kapasitif rf plazma ile  $C_3F_6$  kaplama işlemi sonrası F/C değişimi verilmiştir. Ayrıca yüzey üzerinde C ve F atomlarının düzenli bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Numunenin reaktör içerisindeki konumu yüzeyde oluşan kaplamanın homojenliğini etkileyen bir parametredir.

Çizelge 4. 2.  $C_3F_6$  kaplama işlemi sonrası F/C değişimi

Deşarj gücü-süre- basınç	Atomik ağırlık (%)			F/C Oranı
	C	F	N	
(a)50W-15dk-300mtorr	44	49	7	1,11
(b)100W-15dk-300mtorr	45	45	10	1
(c)50W-15dk-100mtorr	43	57	0	1,32
(d)100W-30dk-100mtorr	49	52	0	1,06

EDS analizi plazma polimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca uygulanan parametrelerin numune yüzeyinde önemli değişiklikler meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.8 ve 4.9’da verilen EDS analizlerine göre aynı süre ve basınç altında sisteme verilen güç değerinin artırılması C oranının artmasına sebep olmuştur. Aynı basınç altında güç değerinin ve işlem süresi değiştirilerek yapılan

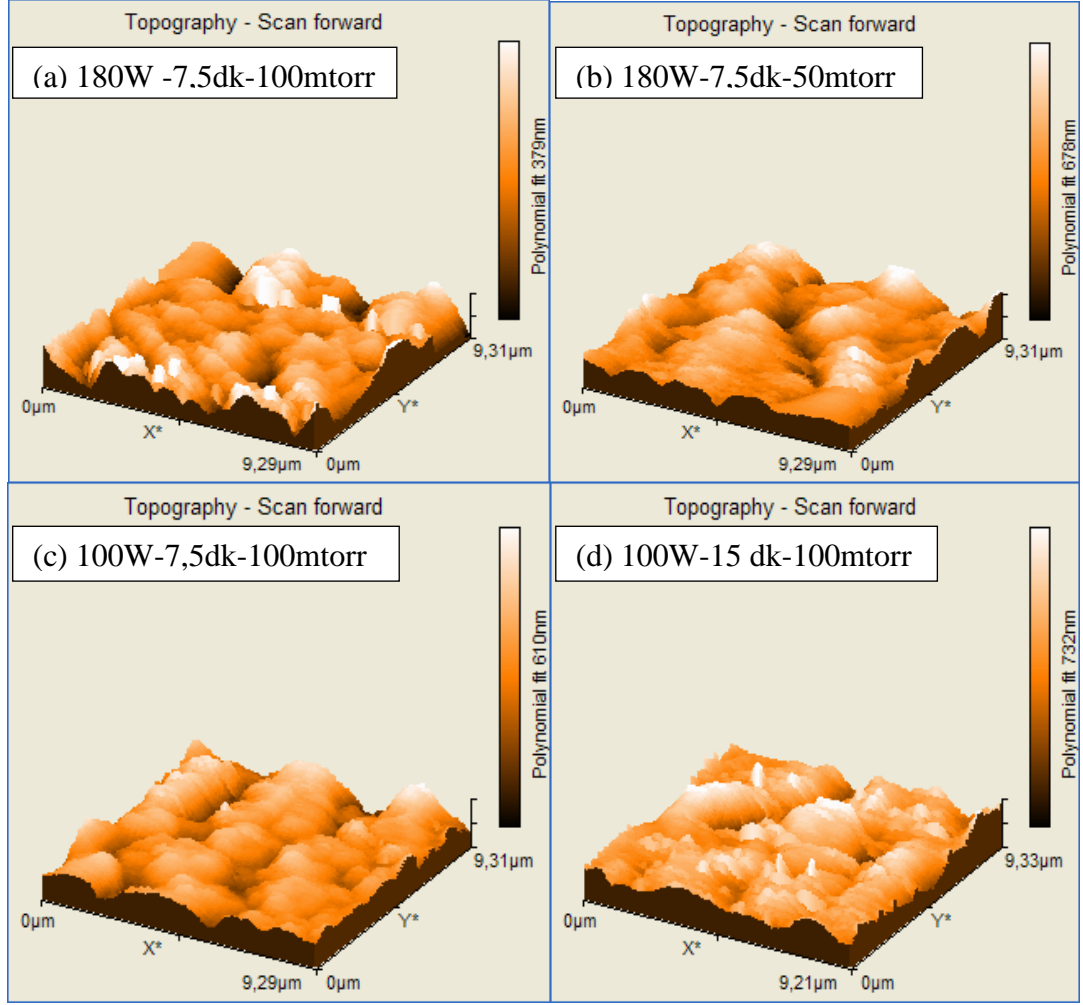
plazma ile kaplama işlemine ait Şekil 4.10 ve 4.11’de verilen EDS analizi işlem süresinin uzaması ile yüzeyde biriken  $C_3F_6$  miktarının arttığı dolayısıyla oluşan tabaka kalınlığını arttırdığı literatürde yer almaktadır. C pikinde belirgin bir artış gözlenmekle birlikte C ve F atomlarının yüzeyde düzenli bir şekilde biriktikleri görülmektedir. Plazma işlemi sonucunda C ve F atomları dışında N atomunun olmasının sebebi işlem sırasında reaktörde hava bulunması ya da numuneler reaktörden çıkarıldıktan sonra sönmülmemiş radikallerin O ile etkileşmesi olabilir.

### **4.3. AFM Bulguları**

#### **4.3.1. PTFE kaplama AFM bulguları**

Düşük basınç rf plazması ile farklı deşarj gücü (100 W-180 W), farklı süre (7,5-15 dk) ve farklı basınçta (50 mtorr-100 mtorr) PTFE kaplanmış paslanmaz çelik numunelerin yüzeyleri Şekil 4.12’de verilmiş olan AFM resimlerinde görülmektedir.

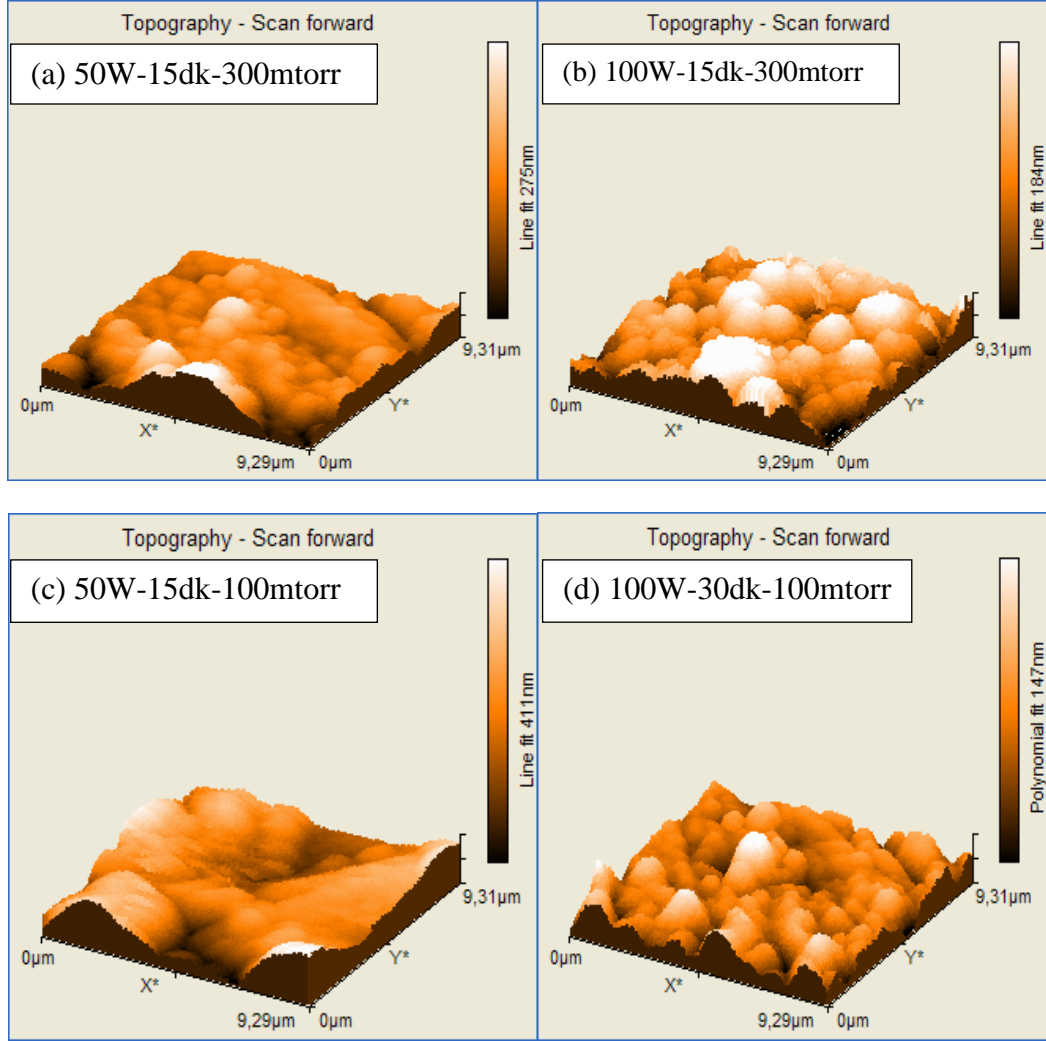
Basınç ve deşarj gücü plazmanın yoğunluğunu etkilemektedir. Aynı süre ve güç değerlerinde 100 mtorr basınçta işlem gören (a) yüzeyinin 50 mtorr basınçta işlem gören (c) yüzeyine göre daha düzensiz olduğu görülmektedir. Basıncın yüksek olması ortamda daha fazla Ar gazı bulunacağından iyonlaşma miktarını artırmakta dolayısıyla plazmanın etkinliği artmaktadır. Burada deşarj gücünün yüzey morfolojisi üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. 100 W deşarj gücü uygulanan (c) ve (d) yüzeylerinin 180 W deşarj gücü uygulanan (a) ve (b) yüzeylerine göre daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. PTFE kaplanan numunelere ait AFM görüntüleri

#### 4.3.2. $C_3F_6$ kaplama AFM bulguları

Vakum ortamında kapasitif rf plazma ile farklı süre, deşarj gücü ve basınçta paslanmaz çelik numune yüzeylerine  $C_3F_6$  depolama işleminin AFM resimleri Şekil 4.13’de verilmektedir. Yüzeyde depolanan  $C_3F_6$  miktarı basınç, güç ve süre ile doğru orantılıdır. Yüzeyde depolanma küresel partiküller şeklinde olmakta, (b) yüzeyinde depolanan partiküllerin çapları uygulanan güç ve basınç etkisiyle daha büyük olmaktadır (Şekil 4.13).

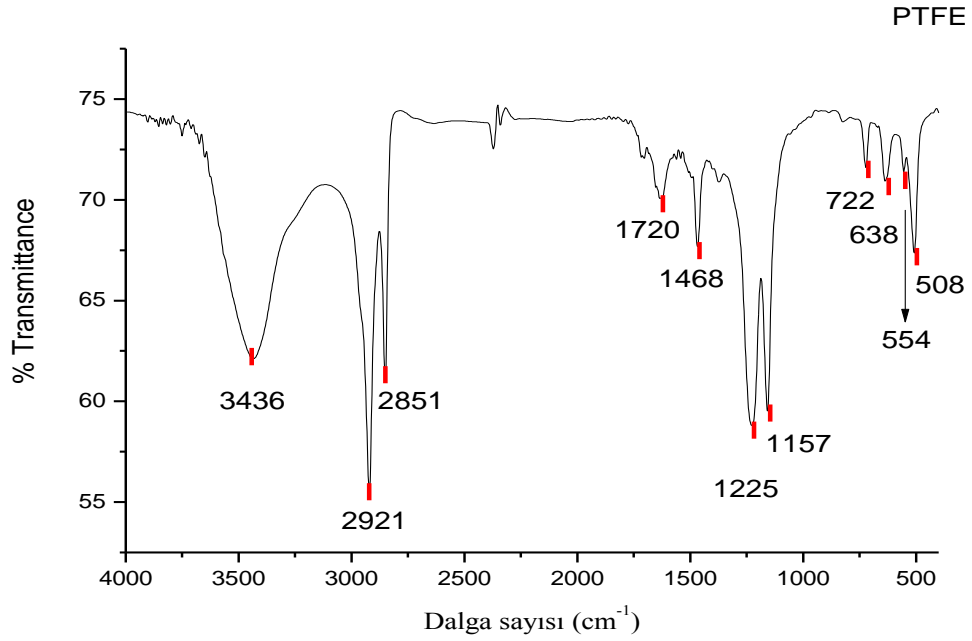


Şekil 4.13.  $C_3F_6$  kaplanan numunelere ait AFM görüntüleri

#### 4.4. Infrared (IR) Spektrum Bulguları

##### 4.4.1. PTFE infrared (IR) spektrum bulguları

Şekil 4.14'de paslanmaz çelik numune yüzeyinden alınan PTFE tabakasının infrared (IR) spektrum analizi gösterilmiştir.



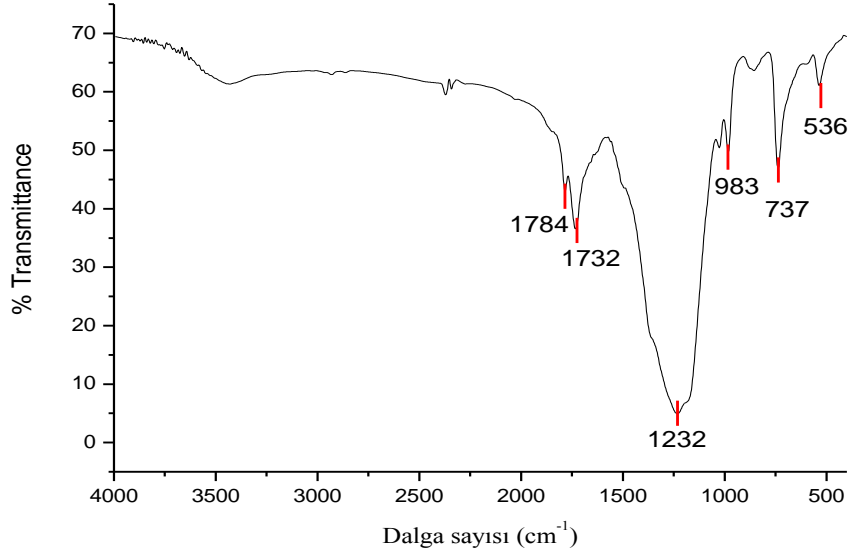
Şekil 4.14. Plazma işlemi sonrası PTFE IR spektrumu

Plazma işlemi sonrası PTFE'nin karakteristik pikleri 2921, 2851, 2372, 1720, 1623, 1468, 1225, 1157, 722, 638, 554 ve 508  $\text{cm}^{-1}$  'de belirgin olarak görülmektedir. 1225, 1157, 722, 638, 508  $\text{cm}^{-1}$  'de bulunan pikler CF ve  $\text{CF}_2$  gruplarına aittir. Asetilen ( $-\text{C}\equiv\text{C}$ ) ve etilenin ( $-\text{C}=\text{C}$ ) karbonları arasındaki üçlü ve ikili bağlar sırası ile 2372, 2342  $\text{cm}^{-1}$  'de ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  gerilme modeli) ve 1720, 1623  $\text{cm}^{-1}$  'de zayıf pik vermiştir. Bununla birlikte  $\text{CF}_2$ 'de ki gerilme 1225-1157  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin görülürken 554  $\text{cm}^{-1}$ 'de ki  $\text{CF}_2$  eğilme piki zayıftır. 1157  $\text{cm}^{-1}$  C-F asimetric titreşim, 1225  $\text{cm}^{-1}$  C-F simetric titreşim pikleridir. 2921 ve 2851  $\text{cm}^{-1}$  'de pikleri  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ 'e ait kuvvetli piklerdir.  $-\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  fonksiyonel gruba ait C-H düzlemiçi asimetric eğilme piki 1468  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 3430- 3752  $\text{cm}^{-1}$  pikleri H bağı yapmış OH grubu gerilme titreşimi pikidir (Chen vd, 1995). Kaplama için başka bir madde kullanılmadığı halde oksijen içermesinin nedeni plazma işlemi süresince filmlerde tuzaklanan uzun ömürlü radikallerin numunelerin reaktörden çıkarıldıktan sonra havadaki oksijenle etkileşmesi olabilir (Biederman, 2004).



#### 4.4.2. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> infrared (IR) spektrum bulguları

IR spektroskopisi, bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için veya yapısındaki değişikliklerin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Plazma uygulandıktan sonra numune yüzeyinde birikmiş hekzafloropropenin (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) IR spektrum analizi Şekil 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.15. Plazma işlemi sonrası C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> ır spektrumu

İşlem sonrası C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>'ya ait 1784 cm<sup>-1</sup>, 1732 cm<sup>-1</sup>, 1232 cm<sup>-1</sup>, 983 cm<sup>-1</sup>, 737 cm<sup>-1</sup>, 536 cm<sup>-1</sup> karakteristik pikleri belirgin olarak görülmektedir. Sırasıyla CF=CF<sub>2</sub> ile CF=CF yapılarına ait 1784 cm<sup>-1</sup> ve 1732 cm<sup>-1</sup> pikleri ikili bağ varlığını ve çapraz bağlanma derecesiyle düşük dallanma olduğunu belirtir (Sandrin vd., 2001). 1232 cm<sup>-1</sup> piki CF<sub>2</sub> asimetrik gerilme titreşimini göstermektedir ve spektrumdaki en şiddetli pik olarak gözlemlenmektedir. 983 cm<sup>-1</sup> piki CF<sub>3</sub> grubuna ait gerilme titreşim pikidir. CF grubuna ait eğilme piki 737 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlenmektedir (Garrison vd., 1999).

## 4.5. Optik Görüntüler

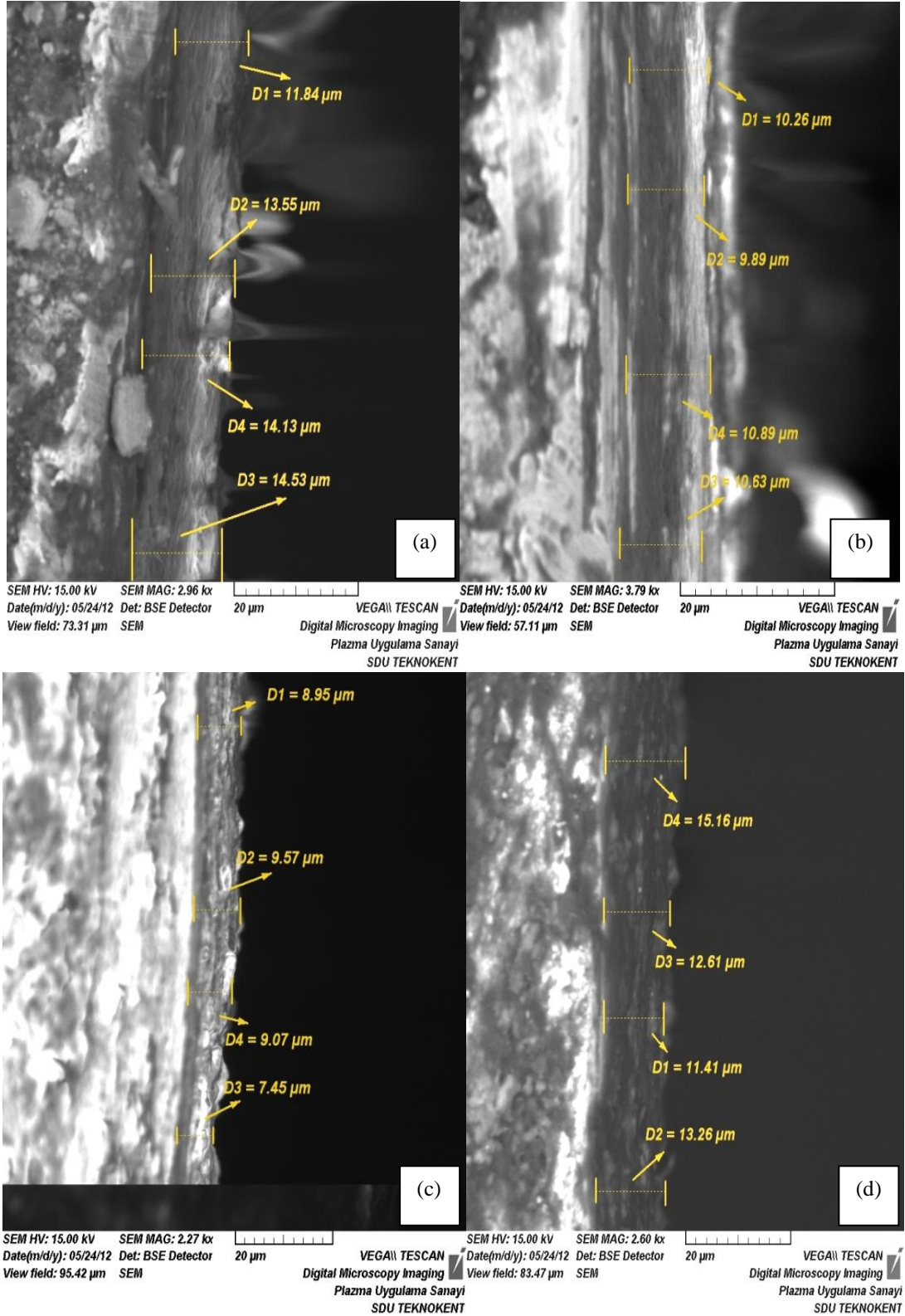
### 4.5.1. PTFE kaplama optik görüntü bulguları

Çizelge 4.3’de vakum ortamında kapasitif rf plazma ile PTFE kaplanmış numunelere ait modifikasyon tabaka kalınlıkları verilmiştir. Çizelgede verilen kalınlık değerlerinden en büyük değerler ele alınmıştır.

Çizelge 4. 3. PTFE kaplanan numunelerin modifikasyon tabakası kalınlık değerleri

Numune No	Güç (W)	Basınç (mtorr)	Süre (dk)	Kaplama kalınlığı (µm)
a	180	100	7,5	14,53
b	180	50	7,5	10,89
c	100	100	7,5	9,57
d	100	100	15	15,16

Şekil 4.16’da vakum ortamında rf plazma ile PTFE kaplanmış numunelere ait optik görüntüler verilmektedir. Optik görüntülerde alt malzeme ile kaplama kalınlığı arasındaki fark renk kontrastı ile anlaşılmaktadır. Optik görüntüler incelenirse kaplama işlem parametrelerinden olan basıncın artmasıyla kaplama kalınlığı artmaktadır. İşlem parametrelerinden gücün azaltılmasıyla kaplama kalınlığında azalma meydana gelmektedir. Bunun yanında işlem süresinin artırılması kaplama kalınlığında artışa neden olmaktadır.



Şekil 4.16. PTFE kaplanan numunelere ait optik görüntüler

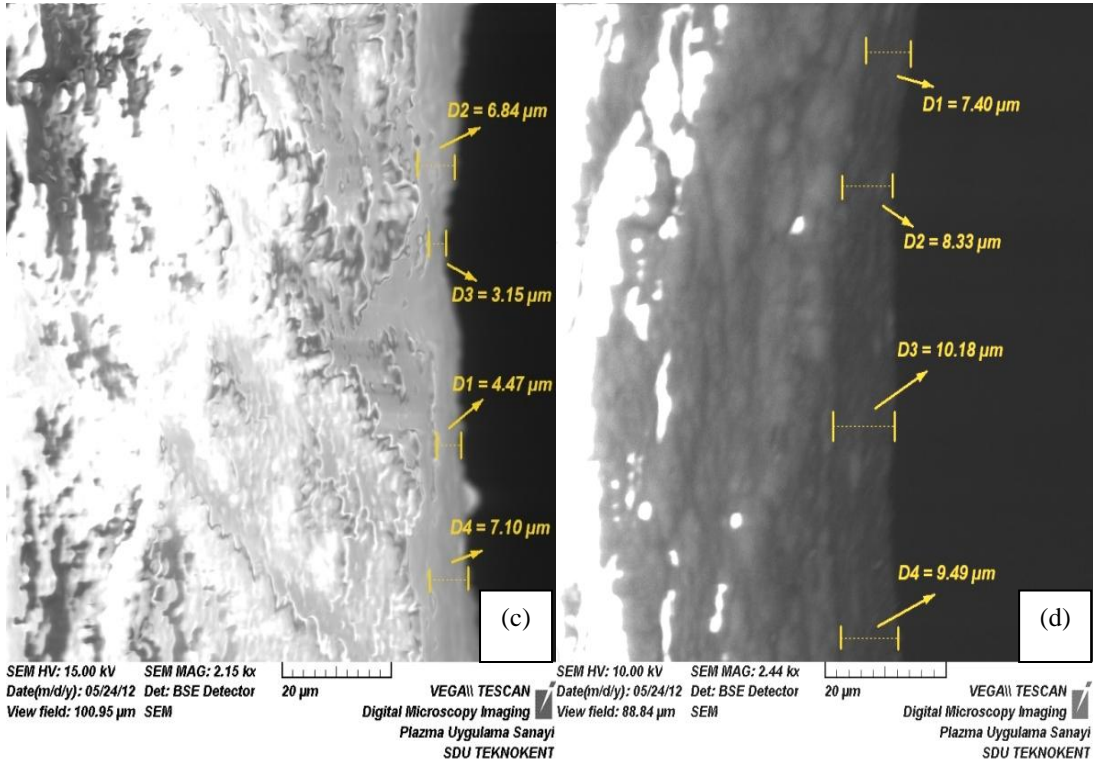
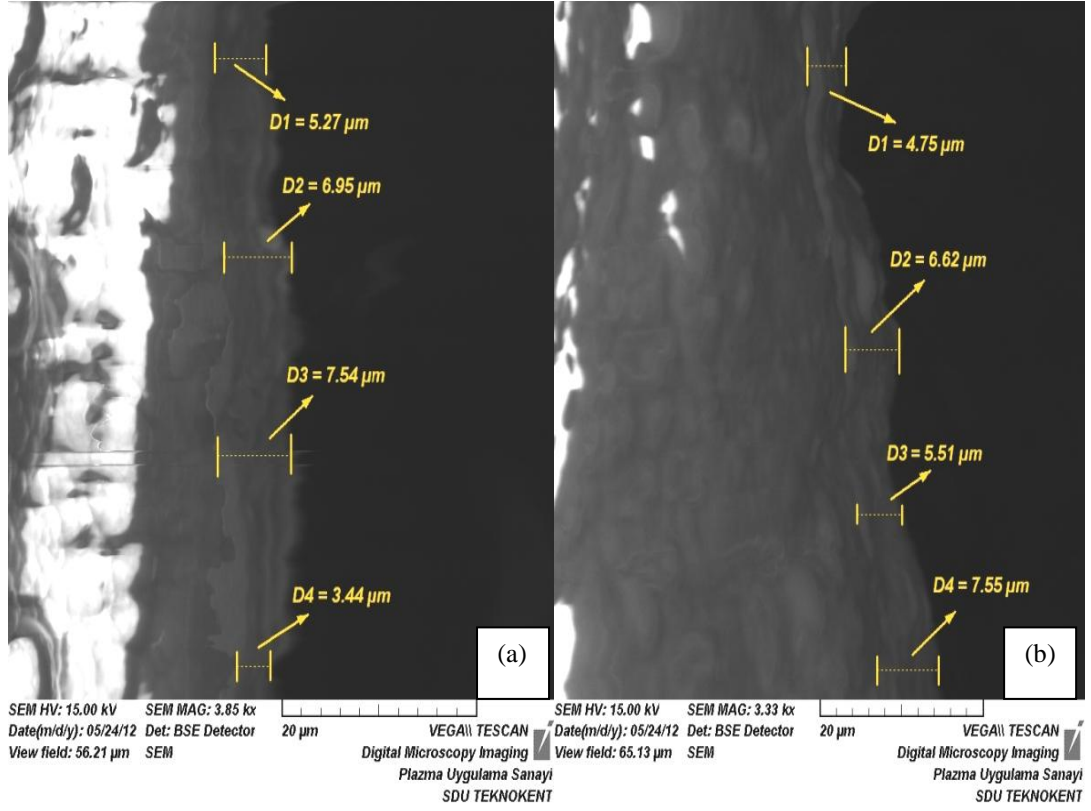
#### 4.5.2. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama optik görüntü bulguları

Çizelge 4.4’de vakum ortamında rf plazma ile C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanmış numunelere ait modifikasyon tabaka kalınlıkları verilmiştir. Çizelgede verilen kalınlık değerlerinden en büyük değerler ele alınmıştır

Çizelge 4. 4. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanan numunelerin modifikasyon tabakası kalınlık değerleri

Numune No	Güç (W)	Basınç (mtorr)	Süre (dk)	Kaplama kalınlığı (µm)
a	50	300	15	7,54
b	100	300	15	7,55
c	50	100	15	7,10
d	100	100	30	10,18

Şekil 4.17’de ise vakum ortamında kapasitif rf plazma ile C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> (Hekzafloropropen) kaplanmış numunelere ait optik görüntüler verilmektedir. Vakum ortamında C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama işleminde değiştirilen parametreler güç, süre ve basınçtır. Bu parametrelerin kaplama kalınlığına etkisi şu şekildedir; işlem süresinin artmasıyla kaplama kalınlığı önemli ölçüde artmaktadır. Ancak gücün ve basıncın artması kaplama kalınlığını önemli ölçüde etkilememektedir.



Şekil 4.17.  $\text{C}_3\text{F}_6$  kaplanan numunelere ait optik görüntüler

#### 4.6. Aşınma Deney Bulguları

Vakum şartlarında plazma kaplama işlemiyle kaplanan numunelere tribotester lineer aşınma cihazı ile aşınma deneyleri uygulanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve %60-70 nem oranında yapılmıştır.

Aşınma deneyi uygulanmadan önce deney için uygun parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla vakum ortamında rf plazma ile kaplanmış numuneler farklı yük, kayma hızı ve kayma mesafesinde deneye tabi tutulmuşlardır. Yük değeri ve kayma hızı yüksek seçildiğinde aşınma hızla gerçekleşerek metale temas süresi kısalmıştır. Bunun yanında yatakların çalışma prensipleri göz önüne alınarak vakum ortamında rf plazma ile kaplanmış numunelere ise 8mm/s kayma hızı ve 1N yükte ve 3 m kayma mesafesinde aşınma deneyi uygulanmıştır.

##### 4.6.1. Sürtünme katsayıları

Çalışmada numunelere vakum şartlarında PTFE ve  $C_3F_6$  kaplama işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.5'te vakum şartlarında PTFE kaplanmış numunelere ait sürtünme katsayısı değerleri verilmektedir. Çizelge 4.5'te ki numune numarasına ait plazma parametreleri Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 4. 5. PTFE kaplanan numunelerin yüzey sürtünme katsayıları

Numune	Hız (m/s)	Yol (m)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı		
				Minimum	Maksimum	Ortalama
(a)	8	3	1	0.099	0.145	0.108
(b)	8	3	1	0.090	0.112	0.098
(c)	8	3	1	0.091	0.118	0.106
(d)	8	3	1	0.088	0.123	0.104

Çizelge 4.6'da ise vakum ortamında rf plazma deşarj ile  $C_3F_6$  kaplanmış numunelere ait sürtünme katsayısı değerleri verilmektedir. Çizelge 4.6'da ki numuneye ait plazma işlem parametreleri Çizelge 3.3'de verilmektedir.

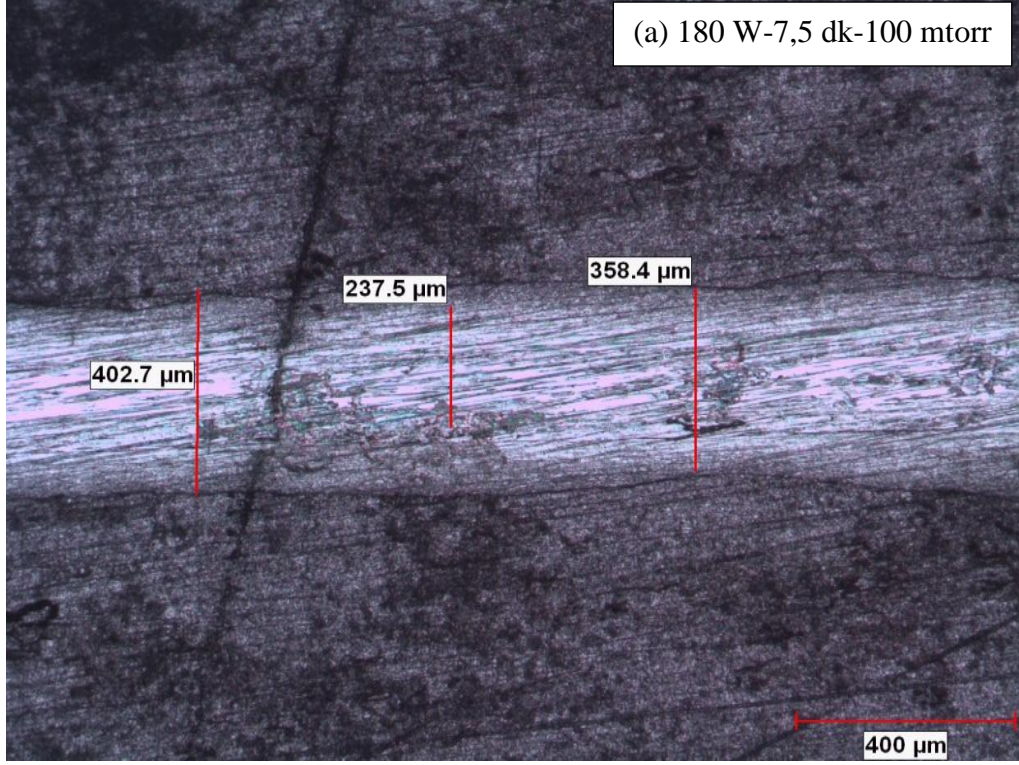
Çizelge 4. 6. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplanan numunelerin yüzey sürtünme katsayıları

Numune No	Hız (m/s)	Yol (m)	Yük (N)	Sürtünme katsayısı		
				Minimum	Maksimum	Ortalama
(a)	8	3	1	0.319	0.566	0.355
(b)	8	3	1	0.347	0.580	0.385
(c)	8	3	1	0.237	0.578	0.294
(d)	8	3	1	0.270	0.623	0.334

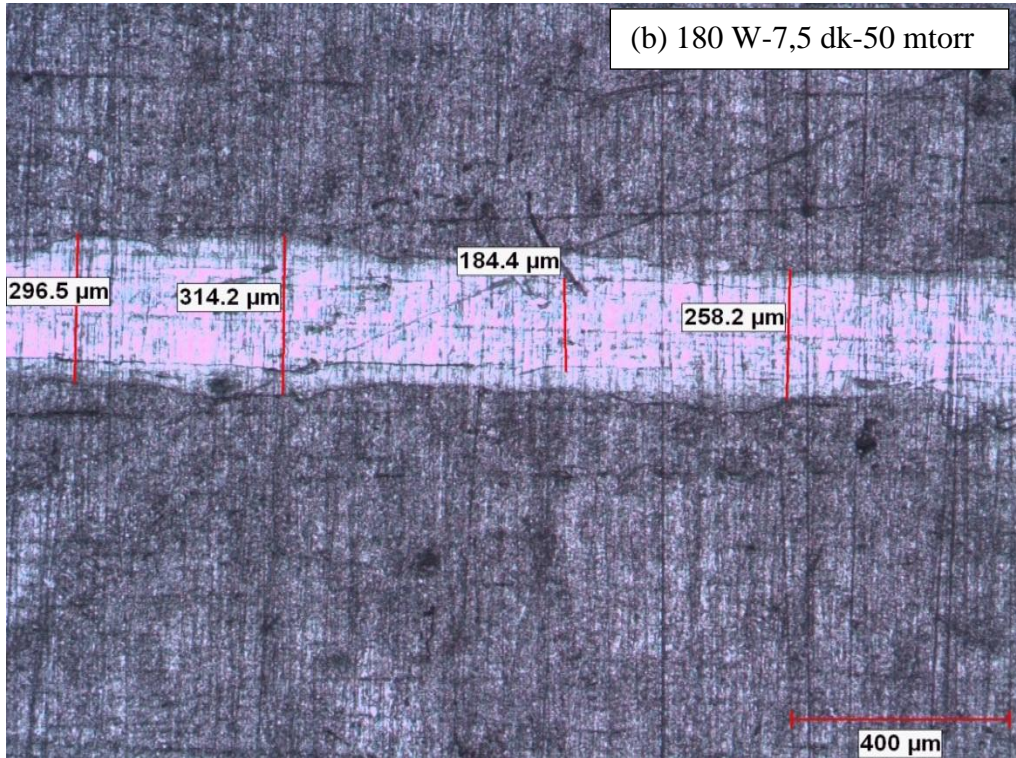
#### 4.6.2. Aşınma sonrası yüzeylerin aşınma izlerinin optik mikroskopta incelenmesi

Lineer aşınma cihazında aşınma deneyine tabi tutulan numunelerin aşınma izleri optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Yapılan incelemelerde aşınma izleri sağ uçtan, sol uçtan ve ortadan alınmış ve aşınma iz genişlikleri yaklaşık olarak ölçülmüştür.

AISI 1050 alt malzeme üzerine vakum ortamında rf plazma ile PTFE malzemesi kaplanan numunelere ait aşınma izleri ise Şekil 4.18-4.21’de verilmektedir.

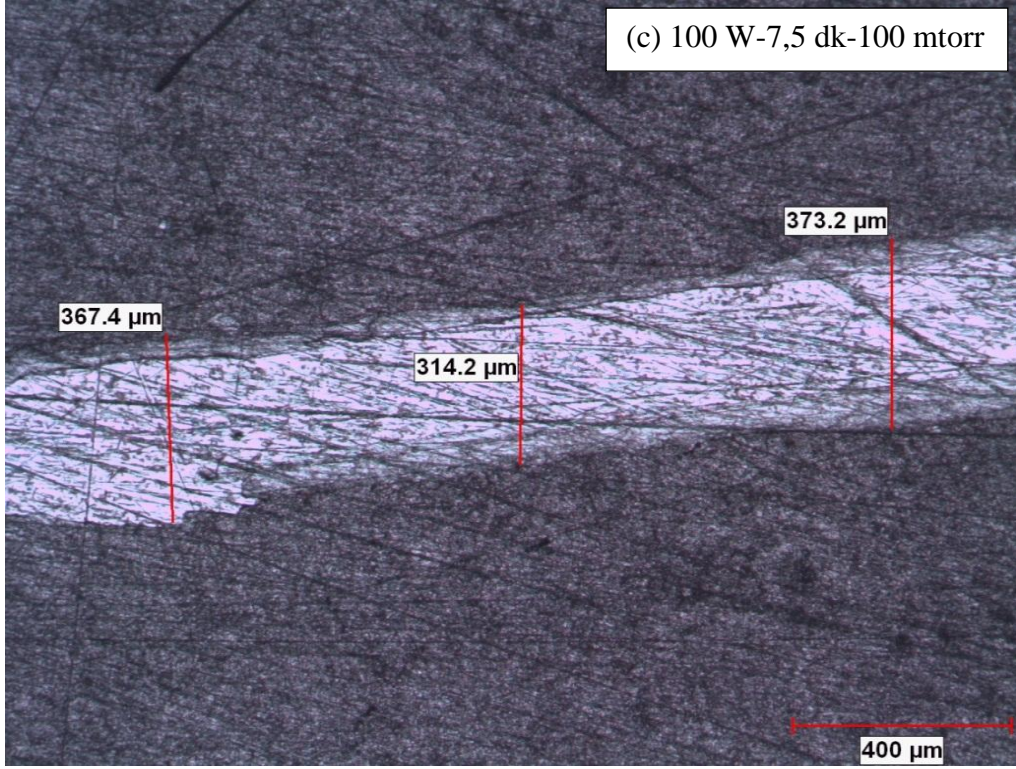


Şekil 4.18.PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (a)

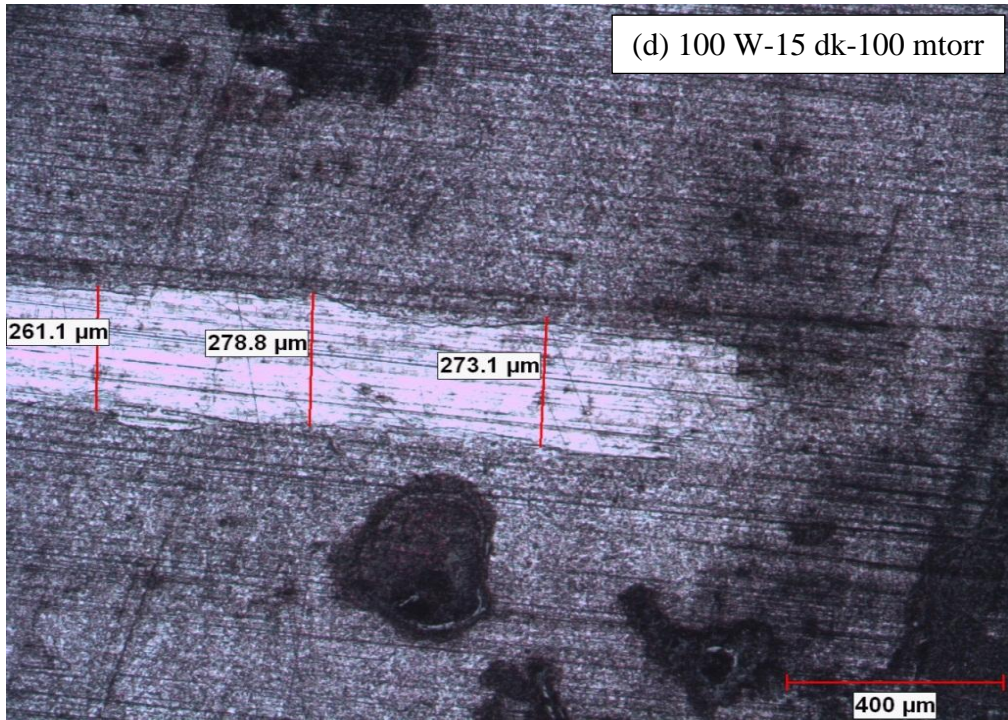


Şekil 4.19.PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (b)





Şekil 4.20.PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (c)

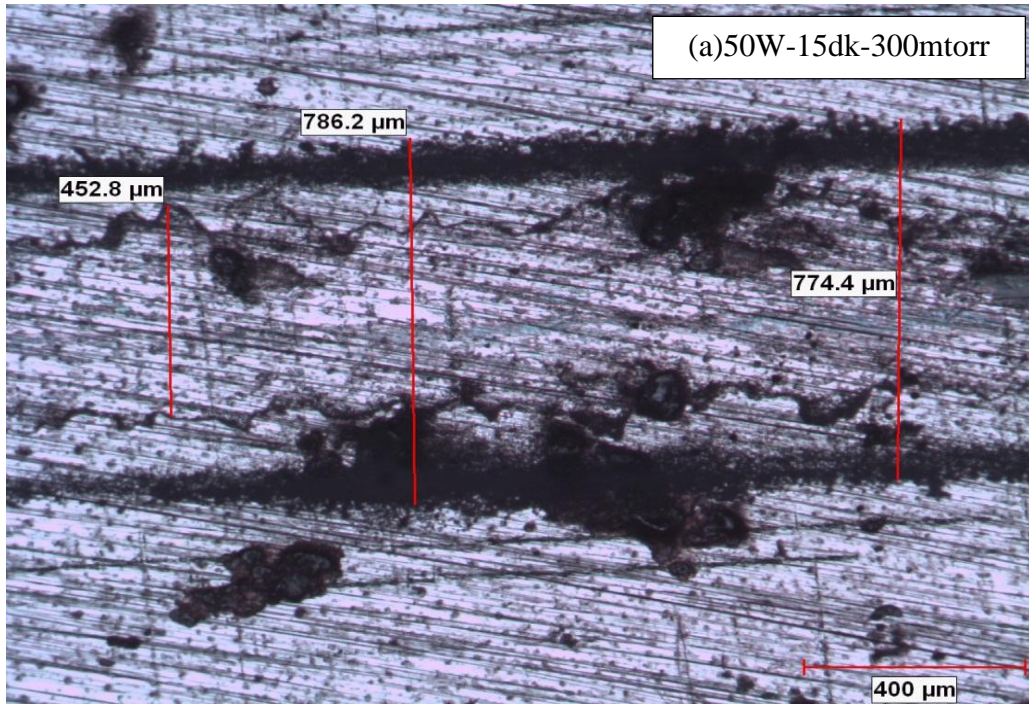


Şekil 4.21.PTFE kaplanan numunenin aşınma izi (d)

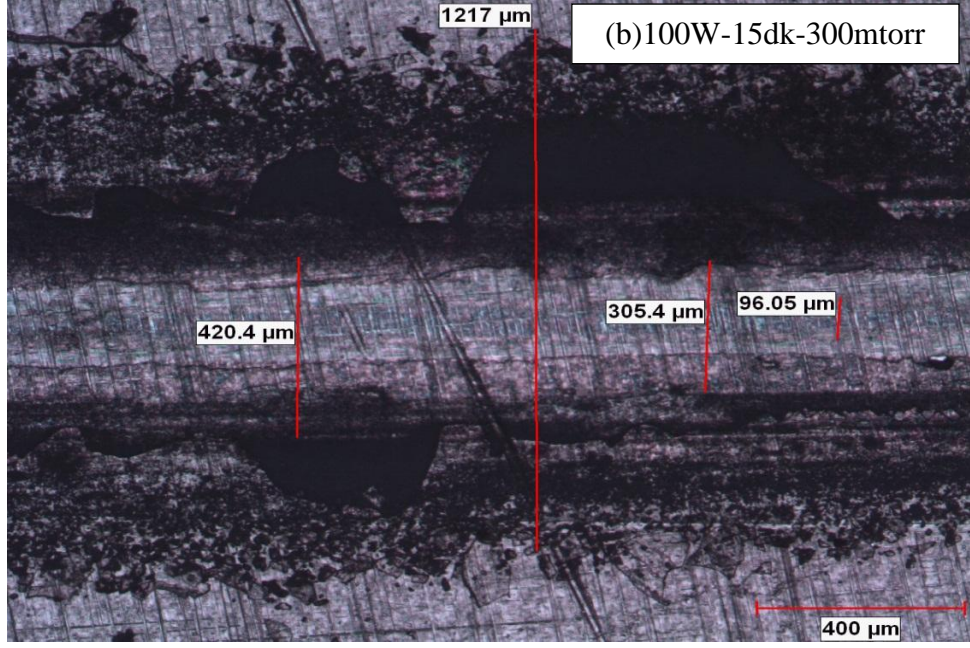
Şekillerdeki aşınma izlerinde gözlenen parlak kısımlar metale ulaşılan bölgelerdir. Aşınma deneyi sonrasında kaplama tabakası tamamen kalkmış ve metale ulaşılmıştır. Alt malzeme üzerine yapılan kaplamayla aşınma geciktirebilmiştir.

AISI 1050 malzeme üzerine vakum ortamında rf plazma ile  $C_3F_6$  malzemesi kaplanmış numunelere ait aşınma izleri ise Şekil 4.22- 4.25’de verilmektedir.

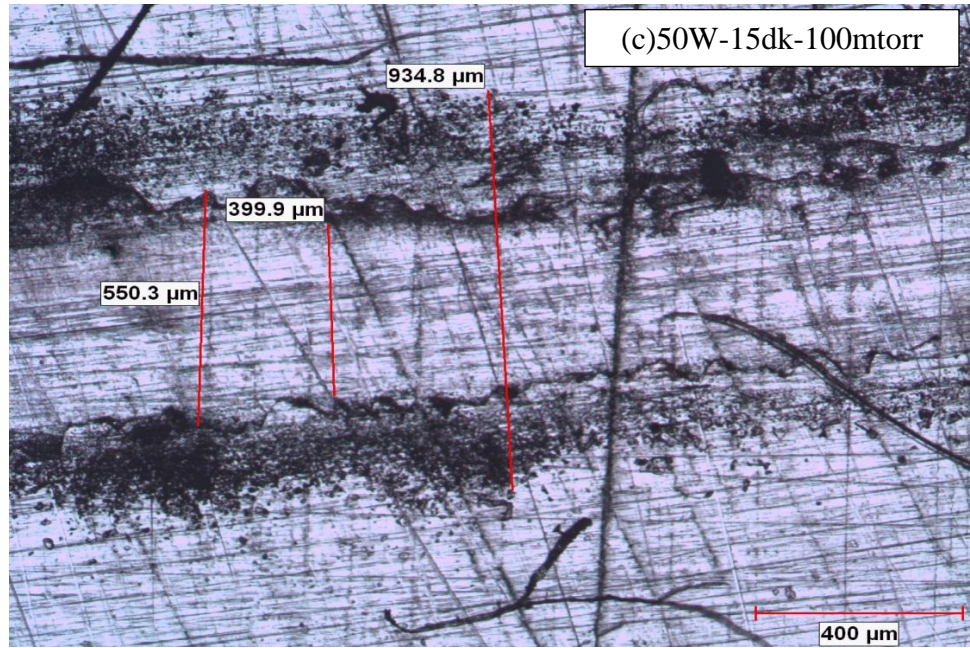
Şekiller incelendiğinde kaplama malzemesi kalktıktan sonra kenarda birikerek alt malzeme ile bilye ucu arasında yağlayıcı görevi görerek metalin aşınmasını geciktirdiği anlaşılmaktadır.



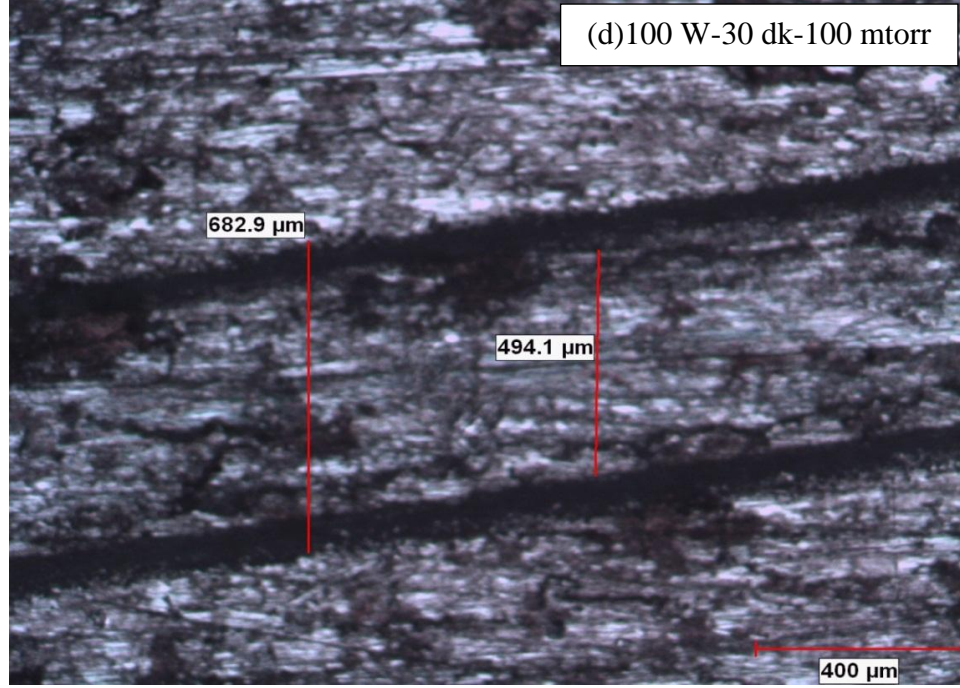
Şekil 4.22.  $C_3F_6$  kaplanan numunenin aşınma izi (a)



Şekil 4.23.  $C_3F_6$  kaplanan numunenin aşınma izi (b)



Şekil 4.24.  $C_3F_6$  kaplanan numunenin aşınma izi (c)



Şekil 4.25.  $C_3F_6$  kaplanan numunenin aşınma izi (d)

#### 4.7. Düşük Basınç Rf Deşarjın Akım-Voltaj (I-V) Karakteristiği

Farklı basınç ve güçte yapılan PTFE kaplama işlemi sırasında rf plazmanın akım-voltaj grafikleri alınmıştır.

PTFE kaplama işlemi için uygulanan 13.56 MHz sinüzoidal frekansın akım ve gerilim değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4. 7. PTFE kaplama işlemi sırasında alınan akım-gerilim değerleri

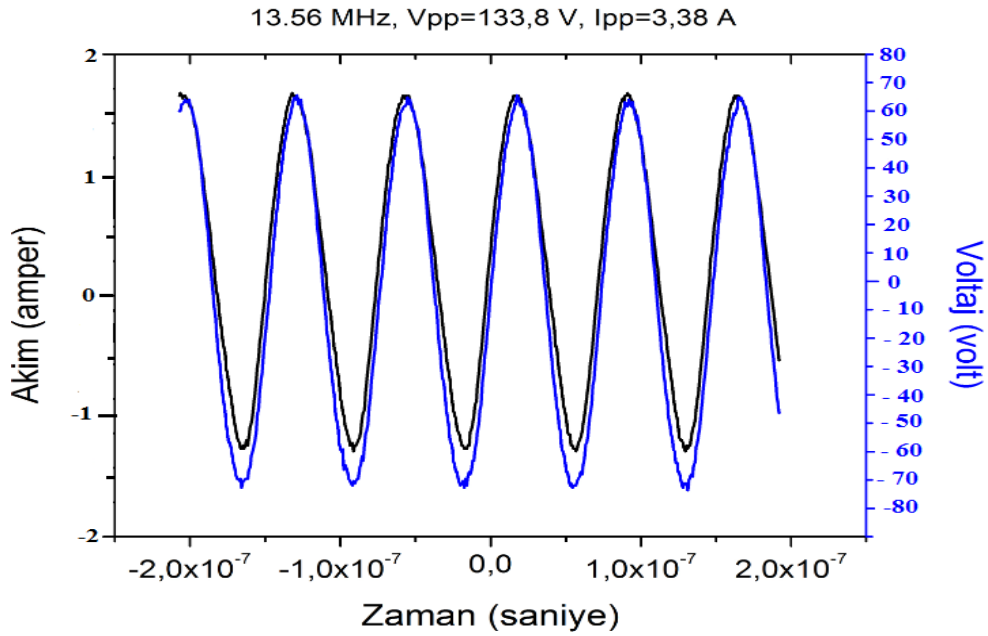
PTFE	$V_{RMS}$ (V)	$I_{RMS}$ (A)	$P_{ort}$ (W)
180W-100mtorr	44,13	2,040	90,02
180W-50mtorr	44,98	2,067	92,97
100W-100mtorr	44,95	2,224	99,96

$C_3F_6$  kaplama işlemi için uygulanan 13.56 MHz sinüzoidal frekansın akım ve gerilim değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4. 8. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> kaplama işlemi sırasında alınan akım-gerilim değerleri

C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	V <sub>RMS</sub> (V)	I <sub>RMS</sub> (A)	P <sub>ort</sub> (W)
50W-300mtorr	47,7	1,149	54,8
100W-300mtorr	47,33	1,69	79,98
50W-100mtorr	45,58	1,32	60,16
100W-100mtorr	46,53	2,006	93,33

100 W-300 mtorr C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> işlemi sırasında akım ve gerilim değerlerinin zamana göre grafiği Şekil 4.26'da verilmektedir.



Şekil 4.26.13.56 MHz frekansta V<sub>PP</sub>=133,8 ve I<sub>PP</sub>=3,38 A için akım ve gerilim değerlerinin zamana göre grafiği

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada vakum ortamında rf deşarjı ile AISI 1050 paslanmaz çelik üzerine PTFE ve  $C_3F_6$  kaplama işlemi gerçekleştirildi. PTFE kaplanan yüzeylerin SEM görüntülerinde yapı düzensiz ve boşlukludur (Şekil 4.2.). Bu duruma el ile uygulanan PTFE'nin yüzeylere eşit miktarda dağılmaması neden olabilir.  $C_3F_6$  kaplanan yüzeylerin SEM görüntülerinde oluşan yapının tanecikli, boşluksuz ve düzenli olduğu gözlemlendi. Çıplak gözle  $C_3F_6$  kaplamaların homojen, sarı şeffaf olduğu görülmektedir. Aynı süre ve basınçta güç artışıyla tanecik boyutu artmaktadır. Basınç ve güç parametrelerinin düşük olması yüzeyde depolanma miktarını azaltmaktadır (Şekil 4.3.).

EDS analizleri SEM görüntülerini desteklemektedir. Yüzeyde dağılan C ve F atomlarının dizilişine göre PTFE kaplanan yüzeylerin düzensiz ve boşluklu  $C_3F_6$  kaplanan yüzeylerin ise düzenli ve boşluksuz olduğu görülmektedir (Şekil 4.4.-4.11.). PTFE aşılama işleminde C pikinde önemli bir artış olmakta ve plazma işlemi öncesi 2 olan F/C oranı azalmıştır (Çizelge 4.1.). Çizelge 4.1'de (a) ve (b) parametrelerinde yapılan işlemler karşılaştırıldığında aynı süre ve güçte 100 mtorr ve 50 mtorr'da yapılan işlemde F/C oranı sırasıyla 0,26 ve 0,37 olmuştur. İşlem basıncı plazmanın enerji yoğunluğunu ve çapraz bağlanma seviyesini değiştirmektedir. (a) ve (c) parametrelerinde aynı süre ve basınçta 180 W ve 100 W uygulanan işlemde F/C oranı sırasıyla 0,26 ve 0,40 olmuştur. Aynı güç ve basınçta 7,5 dk işlem süresinde F/C oranı 0,40, 15 dk işlem süresinde ise 0,28 olmuştur. İşlem süresinin artırılması ile plazmanın yüzeye olan etkileşmesini artıracığından modifikasyon yoğunluğu artmaktadır. Çizelge 4.2'de  $C_3F_6$  kaplama işleminden sonra F/C değişimi gösterilmiştir. İşlem süresi ve gücün artmasıyla çapraz bağlanmanın artarak F/C değerinin azaldığı görülmektedir. Yüksek deşarj gücü (W) ve basınçta (mtorr) çapraz bağlanma artarak C oranının F oranına yaklaştığı ve F/C oranının azaldığı görülmektedir. Basıncın yüksek olması ortamda daha fazla  $C_3F_6$  bulunduracağından iyonlaşma miktarı artmaktadır. Düşük F/C oranı yüksek derecede çapraz bağlanma olarak yorumlanabilir. C oranının artması kaplamanın yüzeye tutunmasını artırırken F oranının azalması yüzeyin hidrofobik özelliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Plazma işlemi sonucunda C ve F pikleri dışında N pikinin olmasının sebebi işlem sırasında reaktörde hava bulunması ya da numuneler reaktörden çıkarıldıktan sonra

sönümlenmemiş radikallerin hava ile etkileşmesi olabilir. Literatürde F/C oranının 1,3-1,5 en iyi oran olduğu belirtilmekte ve bu oranlar arası yüzeye tutunmanın ve hidrofobik özelliğin dengeli olduğu düşünülmektedir. PTFE aşılama işleminde bu oranın çok çok düşük olması güç parametresinin yüksek tutulması ve işlem süresinin uzun olması şeklinde yorumlanabilir.

PTFE ve  $C_3F_6$  IR spektrum analizlerinde  $CF_3$  ve  $CF_2$  gruplarının varlığı çapraz bağlanmanın düşük derecede olduğu anlamına gelmektedir (Garrison vd.,1999). CH gerilme titreşiminin olması filmde monomer yapısının korunduğunu gösterir. IR spektrum analizleri sonucu çapraz bağlanmanın meydana geldiği ve monomerin parçalandığı kanıtlanmaktadır (Groenewoud vd., 2000).

Çizelge 4.3'te PTFE kaplanmış yüzeylerin uygulanan parametrelere göre kaplama kalınlığı verilmiştir. Kaplama kalınlığı analizi renk kontrastı ile belirlenmiş ve en yüksek değerler alınmıştır. Buna göre aynı güç (180 W) ve sürelerde (7,5 dk) 100 mtorr ve 50 mtorr Ar gaz basıncında kaplama kalınlığı sırasıyla 14,53  $\mu m$  ve 10,89  $\mu m$  olarak gözlemlendi. (c) ve (d) parametreleri karşılaştırıldığında 7,5 dk işlem süresinde kaplama kalınlığı 9,57  $\mu m$  iken 15 dk sonunda 15,16  $\mu m$  kalınlığa ulaşmaktadır.  $C_3F_6$  kaplanmış yüzeylerin kaplama kalınlığı çizelge 4.4'te verilmiştir. İşlem süresinin 15 dk'dan 30 dk'ya çıkmasıyla kaplama kalınlığında belirgin bir artış gözlemlendi. Aynı güç ve süre parametrelerinde 300 mtorr ve 100 mtorr basınçta elde edilen kalınlık değerleri sırasıyla 7,54  $\mu m$  ve 7,10  $\mu m$ 'dur. Basınç değeri yüzeyde biriken  $C_3F_6$  miktarını ve plazmanın yoğunluğunu etkilemektedir. Basıncın düşük olması reaktör içerisinde plazma ile etkileşime giren monomer miktarının az olması anlamına gelmektedir. Basınç ve işlem süresi sabit tutulup güç arttırıldığında kalınlık boyutunda belirgin bir fark görülmemiştir. Elde edilen kaplama kalınlıkları oldukça yüksek çıkmıştır. Deşarj gücünün ve işlem süresinin yüksek olmasının bunda etkili olduğu düşünülmektedir. Yine elektrot boyutu ve numunenin reaktör içerisindeki konumu kaplamanın kalınlığını değiştirmektedir.

PTFE ve  $C_3F_6$  ile yapılan yüzey işleminde düşük sürtünme katsayısına sahip yüzeyler elde edildi. Aşınma deneylerinde kaplama malzemesi yüzeyden ayrıldıktan sonra kenarda birikerek alt malzeme ile bilye ucu arasında yağlayıcı görevi görerek metalin aşınmasını geciktirmiştir.

Düşük basınçta radyo frekans ile yapılan yüzey işlemi için uygulanan 13.56 MHz sinüzoidal frekans değerindeki akım ve gerilim değerlerinin zamana göre alınan grafikler plazmanın kapasitif olduğunu göstermektedir. Grafiklerde akımın gerilimden önde olduğu gözlemlendi.  $V_{RMS}$  (V) ve  $I_{RMS}$  (A) değerleri osiloskoptan okunarak ortalama güç hesaplandı. Buna göre uygulanan ve hesaplanan güç arasındaki fark reaktörün kapasitans etkisi göstermesinden, yansıyan güçten ve bağlantı kablolarının neden olduğu kayıplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek basınçlarda ortalama serbest yol azalacağından plazma içerisindeki türlerin çarpışması artmakta ve enerjilerini kaybetmektedirler. Bu nedenle basınç artışı ile akım değerinde azalma meydana gelmektedir. Literatürde söz konusu parametrelerde Ar gazı ile yapılan rf parlak deşarjında gaz sıcaklığının oda sıcaklığı seviyesinde olduğu, elektron sıcaklığının ise 1-2 eV arasında olduğu belirtilmektedir.  $C_3F_6$  plazmasının gaz sıcaklığı oda koşullarında olup elektron sıcaklığı belirtilmemektedir.

Düşük basınçta radyo frekans parlak deşarj ile yapılan yüzey işlemlerinde güç, süre ve basınç parametrelerinin etkisinin anlaşılması düşük sürtünme ve yüzey gerilimi, pürüzsüz yüzeyler oluşturma konusunda bilgi sahibi olunmasını sağlayacaktır. Plazma teknolojisi aşınma ve korozyondan dolayı meydana gelen enerji, ekonomik ve çevresel kayıpların en aza indirilmesi konusunda yarar sağlayacaktır.



## 6. KAYNAKLAR

- Akan, T., 2006. Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri. Elektronik Çağdas Fizik Dergisi, 4, 1-3.
- Aktan, T., 2011. Atmosferik basınç soğuk plazma ile yüzey sterilizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi. Yüksek lisans tezi, 43, Isparta.
- Baddour,R.F.,Timmins,R.S., 1967. The Application of Plasma to Chemical Processing. Cambridge, Pergamon Press, ISBN 978-0080036168, 206. United Kingdom.
- Biederman, H., 2004. Plasma polymer Films. Imperial College Press,ISBN 978-1-86094-467-3, 392. London.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Mullen, J., 2001. Gas discharge plasmas andtheir applications. Journal of Physics D: Applied Physics, B-2610, 27-33.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Van der Mullen, J., 2002. Gas Discharge Plasmas And Their Aplication. *Spectrochimica Acta Part B*,57, 609-658.
- Brown, S.C., 1978. A short history of gaseous electronics. Eds Academics, 1-18.
- Canup, L.K., 2000. Non Aqueous Treatment Of Fabrics Utilizing Plasmas.North Carolina State University, master tezi, 118, Raleigh, USA.
- Chen, F.F., 1983. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Electrical Engineering Department School of Engineering and Applied Science University of California, Plenum publishing, 1, 421. Los Angeles.
- Chen, R., Gorelik, V., Silverstein, M.S., 1995. Plasma polymerization of hexafluoropropylene: Film deposition and structure. Journal of Applied Polymer Science, 56, 615-623.
- Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., 2006. Tekstilde İleri Teknolojiler. Tekstil ve Mühendis, 13, 61, 7-20.
- d'Agostino, R., 1990. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. Boston, Academic Press, ISBN-10: 0122004302,528. USA.
- Dai, X.J., Kviz L., 2001. Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibres. Presented at “An Odyssey in Fibres and Space” Textile Institute 81st World Conference Australia, 1-10.
- Denes, F.,1997. Synthesis and Surface Modification by Macromolecular Plasma Chemistry. TRIP 5, 1, 23-31.
- Garrison, M.D.,Luginbühl, R.,Overne, R.M.,Ratner, B.D., 1999. Glow discharge plasma deposited hexafluoropropylene films: surface chemistry and interfacial materials properties. Thin Solid Films, 352, 13-21.
- Gaur, S., ve Vergason, G., 15-20 Nisan 2000. Plasma Polymerization: Theory and Practice.2000 Society of Vacuum Coaters (43rd Annual Technical Conference Proceedings), 505/856–7188 ISSN 0737–5921,Denver.

- Goldstone, R.J., Rutherford, P.H., 1995. Introduction to Plasma Physics. IOP Publishing Ltd. Bristol, 10.
- GRILL, A., 1993. Cold Plasma In Materials Fabrication. New York, IEEE press, ISBN-10: 0780347145, 257. USA.
- Groenewoud, L.M.H., Enbergs, G.H.M., Terlingen, J.G.A., Wormeester, H., Feijen, J., 2000. Pulsed Plasma Polymerization of Thiophene, *Langmuir*, 16, 6278–6286.
- Güleç, A., 2011. Yüksek frekans atmosferik basınç plazma sisteminin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi. Doktora tezi, 87, Isparta.
- Hensel, K., Machala, Z., Tardiveau, P., 2009. Capillary microplasmas for ozone generation. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47, 22813.
- Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., 2002. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38, 1915-1919.
- Kang, J.Y., Sarmadi, M., 2004. Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles. *AATCC Review*, 4 (11), 29-33.
- Kogelschatz, U., 2003. Dielectric-barrier discharge: their history discharge physics and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23,1, 650-685.
- Kong, M., Laroussi, M., 2003. About plasmas; Destroying biological hazards. [http://www.plasmacoalition.org/plasma\\_writeups/destroying-biohazards.pdf](http://www.plasmacoalition.org/plasma_writeups/destroying-biohazards.pdf). Erişim Tarihi: 16.12.2011
- Kral, N.A., Trivelpiece, A.W., 1973. Principles of plasma physics. McGraw - Hill book company, San Francisco Press, ISBN: 0911302581,674. New York.
- Kutlu, A.E., Mono, M., Bini, R., 2003. Plazma ile kesme metoduna genel bir bakış. *Mühendis ve Makine*, 46(541), 21-29.
- Laroussi, M., Mendis, D.A., Rosenberg, M., 2003. Plasma interaction with microbes. *New Journal of physics*, 5,41.1-41.10.
- Lieberman, M.A., 2004. *A Mini Course On The Principles Plasma Discharge*. <http://www.eecs.berkeley.edu/~lieber/bochumcourse4May05.pdf> Erişim Tarihi: 20.02.2012.
- Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., 2005. Principles of Plasma Discharges and Material Processing. John Wiley & Sons, ISBN 0-471-72001-1,757. USA.
- Nehra, S., Bhaumik, C.L., Mittal, M.L., Gulrajani, H.K., Dwivedi, K., 2005. Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Source and Its Application in Textile Processing. *Melli and International*, 11, 60–61.
- Öksüz, L., 2001. Plazma Gerçeği, *Bilim ve Teknik Dergisi*.
- Raizer, Y.P., 1991. Gas Discharge Physics. Springer-Verlag, ISBN 0-387-19462-2,449. USA.
- Sandrin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E., 2001. Fluorine incorporation in plasma-polymerized octofluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene. *Polymer*, 42, 3761-3769.

- Terlingen, J.G.A., 1993. Introduction of functional groups at polymer surfaces by Glow discharge techniques. University of Twente, ISBN 90-9005620-3, 159. Holland.
- Thompson, W.B., 1962. An Introduction to Plasma Physics. California University, Pergamon press, QC718 .T5 1962, 256. USA.
- Thyen, R., Weber, A., Klages, C.P., 1997. Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 97, 426-434.
- Venkatesan, T., Brown, W.L., Murray, C.A., Marcantonio, K.J., Wilkens, B.J., 1983. Dynamics of Ion Beam Modification of Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, 23, 17, 931-938.
- Verschuren, J., Herzele, P.V., Clerck, K.D., Kiekens, P., 2005. Influence of Fiber Surface Purity on Wicking Properties of Needle-Punched Nonwoven After Oxygen Plasma Treatment. *Textile Research Journal*, 75 (11), 437-441.
- Verschuren, J., Kiekens, P., 2005. Gas Flow Around and Through Textile Structures During Plasma Treatment. *Autex Research Journal*, 5, 3, 154-161.
- Wintenberg, K., Gilbert, C., South, S., Wintenberg, A., 2006. Q-415 treatment of bulbs with atmospheric plasma. Poster presentation at the 106th general meeting of the American Society for microbiology in Orlando, Florida.
- Yasuda, H., 1984. Plasma polymerization for protective coatings and composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 18, 273-284.
- Yasuda, H., 1985. Plasma Polymerization. Michigan Üniversitesi, Academic Press, ISBN 0127687602, 9780127687605 432. USA.
- Yokoyama, T., Kogoma, M., Kanazawa, S., Moriwaki, T., and Okazaki, S., 1990. The improvement of the atmospheric-pressure glow plasma method and the deposition of organic films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23, 3, 374-398.

## ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Erdoğan TEKE

Doğum Yeri ve Yılı : Muş – 1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Teğmen Ali Rıza Akıncı Lisesi(Y.D.A), 1999 - 2003

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Bölümü, 2005 – 2009

### Çalıştığı Kurumlar

PLUS Plazma Uygulama Sanayi, 2011 – devam ediyor

### Yayımlar

Uluslararası toplantıda poster, sözlü sunum ve gösterim

1. Teke, E., Aktan, T., Oksuz, L., 2011. Plasma Deposition for Lubrication, ICOPS, Chicago.
2. Teke, E., Varol, H., Bozduman, F., Gulec, A., Oksuz, L., Manolache, S., Camurlu, E., Kurbanoglu, C., 2012. PTFE and C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> Deposition on the AISI 1050 Stainless Steel for Lubrication by RF Plasma, ICOPS, Edinburgh.
3. Bozduman, F., Teke, E., Gulec, A., Oksuz, L., 2012. 2.45 GHz Atmospheric Pressure Waveguide Based Plasma Designs, ICOPS, Edinburgh.