

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**D.A. MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN
KARBÜR İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren BEGÜM

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**D.A. MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN
KARBÜR İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ceren BEGÜM
(506101430)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101430 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ceren BEGÜM**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**D.A. MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN KARBÜR İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ŞAHİN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **6 Haziran 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen, engin bilgi birikimi ve tecrübesiyle benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren, bilgisi ve öğretisiyle çalışmalarına destek olan, sabrını ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Tolga Tavşanoğlu'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım için laboratuvarlarını kullanma imkânı sağlayan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Mustafa Ürgen ve Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu'na teşekkür ederim.

İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki hocalarım Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin, Doç. Dr. Bora Derin, Yrd. Doç. Dr. Şeref Sönmez, Tekniker Hasan Dinçer, Araştırma Görevlisi Murat Alkan, Araştırma Görevlisi Ahmet Turan ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan başta Fizik Mühendisi Okan Ağırseven olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Aslı Burcu Üstünova ve İdil Bilen'e, gösterdiği sabır ve destek için çok sevgili arkadaşım Metalurji ve Malzeme Mühendisi Berk Aygün'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana destek olan, beni bugünlere getiren sevgili ailem; annem Seher Begüm ve babam Metin Begüm'e, canım kardeşim Egemen Begüm'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012

Ceren BEGÜM
(Metalurji ve Malzeme
Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TUNGSTEN KARBÜR	3
2.1. Semente Karbürler.....	5
2.1.1. Sinterlenmiş tungsten karbür (WC-Co).....	5
2.1.2. Uygulama alanları.....	7
2.1.3. Tungsten karbür ince filmler.....	8
3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ	11
3.1. Buhar Fazdan Yapılan Kaplamalar.....	13
3.1.1. Fiziksel buhar biriktirme.....	13
3.1.1.1. Plazma destekli FBB.....	16
3.1.1.2. Sıçratma prosesi.....	17
3.1.1.3. Manyetik alanda sıçratma.....	18
3.1.1.4. Bias sıçratma.....	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
4.1. Kaplama Cihazı.....	21
4.2. Numune Hazırlama.....	24
4.3. Vakum ve Dağlama.....	24
4.4. Kaplama Aşaması.....	25
4.5. Karakterizasyon.....	27
4.5.1. Mikroyapısal analiz çalışmaları.....	27
4.5.2. Kimyasal analiz çalışmaları.....	27
4.5.3. Faz analizi çalışmaları.....	28
4.5.4. Mekanik ve tribolojik çalışmalar.....	28
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	29
5.1. Harici Isıtıcı Kullanılmadan Biriktirilen Filmler.....	29
5.1.1. Mikroyapısal Analiz Çalışmaları.....	29
5.1.2. Kimyasal Analiz Çalışmaları.....	31
5.1.3. Faz Analizi Çalışmaları.....	33
5.1.4. Mekanik ve Tribolojik Çalışmalar.....	34
5.2. Harici Isıtıcı Kullanılarak Biriktirilen Filmler.....	39
5.2.1. Mikroyapısal analiz çalışmaları.....	39
5.2.2. Kimyasal Analiz Çalışmaları.....	42
5.2.3. Faz Analizi Çalışmaları.....	43
5.2.4. Mekanik ve Tribolojik Çalışmalar.....	44

6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	49
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

D.A.	: Doğru Akım
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD-Physical Vapor Deposition)
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD-Chemical Vapor Deposition)
DC	: Direct Current (DA-Doğru Akım)
RF	: Radio Frequency (Radyo Frekansı)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EPMA	: Electron Probe Micro-Analysis
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)
WDS	: Wavelength-dispersive spectrometer

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Tungsten karbüre ait bazı özellikler..... 3
Çizelge 2.2	Farklı miktarlarda bağlayıcı içeren tungsten karbür özellikleri... 6
Çizelge 4.1	AISI M2 yüksek hız çeliği kimyasal kompozisyonu..... 24
Çizelge 4.2	Harici ısıtıcı kullanılmadan hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri..... 26
Çizelge 4.3	Harici ısıtıcı kullanılarak hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri..... 26
Çizelge 5.1	SEM ile ölçülen film kalınlıkları..... 31
Çizelge 5.2	Kaplama yapısında bulunan W, C ve Co elementlerinin EPMA-WDS analizi ile elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri..... 32
Çizelge 5.3	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri..... 35
Çizelge 5.4	Aşınma testi uygulanmış filmlerden profilometre ile ölçülen aşınma izi uzunlukları ve aşınma izi derinlikleri..... 37
Çizelge 5.5	Filmlerin aşınma hızları..... 38
Çizelge 5.6	SEM ile ölçülen film kalınlıkları..... 41
Çizelge 5.7	Kaplama yapısında bulunan W, C ve Co elementlerinin EPMA-WDS analizi ile elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri..... 42
Çizelge 5.8	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri..... 44
Çizelge 5.9	Aşınma testi uygulanmış numunelere ait aşınma izi genişlikleri ve aşınma izi derinlikleri..... 46
Çizelge 5.10	Filmlerin aşınma hızları..... 47

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Tungsten-Karbon ikili faz diyagramı..... 4
Şekil 2.2	Tungsten karbür fazlarına ait kristal yapılar. (a) WC_{1-x} (γ), (b) WC (δ) ve (c) W_2C (β)..... 4
Şekil 3.1	Yüzey kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması..... 12
Şekil 3.2	Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri..... 14
Şekil 4.1	TSD350 PECVD model kaplama cihazının önden şematik görünümü..... 22
Şekil 4.2	TSD-350 PECVD model kaplama cihazına ait kaplama odasının üstten şematik gösterimi..... 23
Şekil 5.1	a, b, c, d sırasıyla WC-1, WC-2, WC-3, WC-4 numunelerinin kesit alanlarına dik SEM görüntüleri. e, f, g, h sırasıyla WC-1, WC-2, WC-3, WC-4 numunelerinin açılı yüzey görüntüleri..... 30
Şekil 5.2	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı kalınlık değişimleri..... 31
Şekil 5.3	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde bulunan W, C, Co elementlerinin uygulanan bias voltajına bağlı ağırlıkça yüzde değişimleri..... 32
Şekil 5.4	Elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığını gösteren elementel haritalama görüntüleri..... 33
Şekil 5.5	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait XRD grafikleri.. 34
Şekil 5.6	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı sertlik ve elastik modülü değişimleri..... 35
Şekil 5.7	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimleri..... 36
Şekil 5.8	WC-1 numunesine ait profilometre ölçüm sonuçları..... 37
Şekil 5.9	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin bias voltajına bağlı aşınma hızı değişimleri..... 38
Şekil 5.10	Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait aşınma izi görüntüleri: (a) WC-1, (b) WC-2, (c) WC-3, (d) WC-4..... 39
Şekil 5.11	a, b, c, d sırasıyla WC-5, WC-6, WC-7, WC-8 numunelerinin kesit alanlarına dik SEM görüntüleri. e, f, g, h sırasıyla WC-5, WC-6, WC-7, WC-8 numunelerinin açılı yüzey görüntüleri..... 40
Şekil 5.12	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı kalınlık değişimleri..... 41
Şekil 5.13	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerde bulunan W, C, Co elementlerinin uygulanan bias voltajına bağlı ağırlıkça yüzde değişimleri..... 42
Şekil 5.14	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait XRD grafikleri..... 43
Şekil 5.15	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı sertlik ve elastik modülü değişimleri..... 45

Şekil 5.16	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimleri.....	46
Şekil 5.17	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin bias voltajına bağlı aşınma hızı değişimleri.....	47
Şekil 5.18	Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait aşınma izi görüntüleri: (a) WC-5, (b) WC-6, (c) WC-7, (d) WC-8.....	48

D.A. MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN KARBÜR İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Tungsten Karbür ince filmlerin sahip olduğu yüksek sertik, aşınmaya, oksidasyona ve korozyona karşı yüksek direnç, iyi elektrik iletkenliği, kimyasal inertlik ve düşük sürtünme katsayısı gibi üstün özellikler; tungsten karbür ince filmlerin aşınma uygulamalarında, kesici aletlerde ve kalıplarda, metal işleme aletlerinde, madencilik araçlarında, pervaneler ve yüksek basınçlı kompresörler gibi jet motor parçalarında etkin şekilde kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu filmlerin gösterdiği mekanik ve tribolojik davranışlar, üretim yöntemleri ve parametrelerine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Bu projede doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi ile WC-Co hedef malzeme kullanarak, homojen ve taban malzemelere iyi yapışan tungsten karbür ince filmler elde etmek ve biriktirme parametrelerinin üretilen tungsten karbür ince filmlerin kimyasal, mikroyapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerine etkilerini incelemek amaçlanmıştır.

Bu çalışmada ağırlıkça %7 oranında bağlayıcı metal olarak kobalt içeren sinterlenmiş tungsten karbür hedef malzeme kullanılarak, argon gazı ortamında, silisyum plaka ve yüksek hız çeliği üzerine 450-1060nm arası kalınlıklarda tungsten karbür ince filmler biriktirilmiştir. Kaplama işlemleri 0,3Pa çalışma basıncı altında, 200W hedef gücü, 40cm³/dk argon gaz akışı, 0-200V bias voltajı kullanılarak, oda sıcaklığında ve 250°C'de, 120'ser dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Filmler aynı sürelerde farklı bias voltajı değerlerinde ve farklı sıcaklıklarda biriktirilmiştir. Böylelikle bias voltajı ve sıcaklık gibi parametrelerin film özelliklerine etkisi gözlenmiştir.

Biriktirilen filmlerin kalınlık ölçümü ve mikro yapı incelemeleri numunelerin kesitlerinden tramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kaplama kalınlıklarının uygulanan bias voltajı değerinin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Yüksek bias voltajı kullanılarak biriktirilen filmlerin kalınlıklarının düşük bias voltajında biriktirilen filmlerin kalınlıklarından daha düşük olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri sonunda harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin artan bias voltajı ile kolonsaldan kolonsuz yoğun bir yapıya geçtiği gözlenirken harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin ise kolonsal bir yapıda olduğu ve artan bias voltajı değeriyle yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir.

Kaplama yapısındaki tungsten, karbon ve kobalt elementlerinin oranları elektron prob mikroanaliz cihazı ile incelenmiştir. Harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak biriktirilen filmlerde uygulanan bias voltajı değeri arttıkça yapıdaki tungsten oranının arttığı, kobaltın azaldığı, karbonun ise yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı cihaz ile yapılan elementel haritalama sonucunda W, C ve Co elementlerinin kaplama yapısında homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir.

X-ışını difraktometresi ile yapılan faz analizleri sonucunda uygulanan bias voltajının artmasıyla kaplama yapısında kubik tungsten fazından kubik tungsten karbür (WC_{1-x}) fazına geçiş görülmüştür. Düşük bias voltajı değerlerinde biriktirilen filmlerin yarı

kristalin (amorf ve nanokristal karışık yapıda) özellik gösterdiği, uygulanan bias voltajı değeri arttıkça kristalin bir yapıya geçtiği, 200V gibi daha yüksek bias voltajı değerlerinde ise yapının amorfleştiği gözlenmiştir.

Nanosertlik cihazı kullanılarak biriktirilen filmlerin sertlik ve elastik modülü değerleri ölçülmüştür. Kaplamalarda ~1500-2500Hv arasında değişen sertlik değerleri ve 240-350GPa arasında değişen elastik modülü değerleri elde edilmiştir. En yüksek sertlik ve elastik modülü değerlerinin sırasıyla ~2410Hv ve ~350GPa olarak ölçülen, harici ısıtıcı kullanılarak 250°C'de ve 100V bias voltajı uygulanarak biriktirilen filme ait olduğu görülmüştür.

Aşınma testi cihazı kullanılarak filmlerin sürtünme katsayıları belirlenmiş ve aşınan yüzeylerden yapılan profilometre ölçümleri sonucunda elde edilen verilerden filmlerin aşınma hızları hesaplanmıştır. Artan sıcaklık ve bias etkisiyle filmlerin sürtünme katsayılarında önemli oranda azalma gözlenmiştir. Yüksek bias voltajı uygulanarak biriktirilen filmlerin aşınma hızlarının diğer filmlere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN CARBIDE THIN FILMS BY DC MAGNETRON SPUTTERING

SUMMARY

Transition metal carbides such as tungsten carbide present high interest because of their specific physical and mechanical properties. Tungsten carbide has high melting point that is 2870°C for WC phase. It exhibits extreme hardness, low friction coefficient, chemical inertness, oxidation resistance and good electrical conductivity. These specific properties make this material an ideal candidate for industrial applications like wear-resistant coatings, cutting and drilling tools. Tungsten carbide coatings are deposited via various deposition processes such as plasma spraying, physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD). Sputtering deposition which is used to deposit thin films in this study is a low temperature process in contrast with the CVD processes which is increasingly used for industrial hard coating.

In this study, tungsten carbide thin films were deposited on high speed steel (AISI-M2) and Si wafer substrates by DC magnetron sputtering of tungsten carbide target. The microstructural, chemical, mechanical and tribological properties of the coatings have been modified by the change in the bias voltage from grounded to 200V and by the deposition temperature from room temperature to 250°C. External heater was used to deposit films at 250°C. The microstructure and thickness of the films were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The chemical compositions of the film were analyzed by electron probe microanalyse (EPMA) device. XRD was used for phase analyses. Nanoindentation tests and wear tests were conducted to determine the hardness, elastic modulus and wear resistance of the films. The results of the analyses provided key information about the relationship between the deposition parameters and the microstructural and mechanical properties of WC films.

The sputtering target material was a 150mm diameter 7mm thick sintered tungsten carbide target which contains 7% cobalt (Co) as binder material. Substrates were previously cleaned in ethanol in an ultrasonic bath for 15 minutes. Before each deposition the sputtering chamber was evacuated to approximately 10^{-5} Pa by a combination of rotary and turbomolecular pump system. Sputtering process was carried out by using pure argon as sputtering gas. All coating processes were carried out under an operating pressure of 0.3Pa. The target was pre-sputtered and substrates were bias etched in Ar plasma during 10 minutes by increasing the bias voltage from 50V to 250V. Various thin films were deposited on substrates by changing the bias voltage from 0V to 200V and by changing the substrate temperature from room temperature to 250°C. For both substrate temperatures four samples were prepared with 0V, 50V, 100V, and 200V bias voltages. Coating process lasted for 120 minutes in all experiments to reach the desired coating thickness. In all the runs, the sputtering DC power was fixed at 200W. External power supply was operated during the all experiments.

The thicknesses of the coatings were determined from the cross-sectional SEM images of the Si samples. The film thickness were differed from 450nm to 1060nm. It is observed that coating thicknesses were decreasing with increasing bias voltages and films, which were deposited with higher bias voltages, were thinner than the other films. The decrease in the film thicknesses were explained by the resputtering effect with the increase in bias voltages. The morphology of the films was also determined from the cross-sectional SEM images of the Si samples. Well-adherent, homogeneous and dense film were obtained according to SEM analyses. It was observed that films deposited at room temperature had columnar structures and a transformation from columnar to non-columnar, featureless morphologies occurs with the increase in bias voltages. Films deposited at 250°C were also exhibited columnar structure and it is seen that the surface roughness were increased with increasing bias voltage. It is also observed that films deposited at room temperature have less surface roughness than the films deposited at 250°C.

The chemical composition of the films was analyzed by EPMA for the films deposited on steel substrates. The concentration of tungsten, carbon and cobalt in the films were investigated. It was observed that the carbon content in the films is quite constant between ~7-8% by weight. The weight difference of carbon in the films is negligible when it is compared with other elements; tungsten and cobalt. Tungsten content in the films increased from 86% to 91% by weight while the cobalt content decreased from 7% to 0.5% with the increase in bias voltages.

Phase analyses of samples were carried out by X-Ray Diffraction analysis for the films deposited on steel substrates. XRD analysis was carried out with a glancing angle attachment using Cu-K α radiation over the range of 10-90°. The θ scan mode with a fixed incidence angle of 1° was used. It is observed that films deposited at room temperature with 0V (WC-1) and 50V (WC-2) bias consist of a nanocrystalline or amorphus+nanocrystalline mixed metallic tungsten phase. While the bias voltage increases, it transforms to a nonstoichiometric WC_{1-x} phase. It is determined that films deposited at room temperature with 100V (WC-3) and 200V (WC-4) bias exhibit WC_{1-x} phase. It is observed that film deposited at 250°C without applying any bias voltage (WC-5) consists of a cubic tungsten phase and the films deposited at 250°C with 50V (WC-6), 100V (WC-7) and 200V (WC-8) bias voltages exhibit WC_{1-x} phase. Higher bias voltage causes a phase formation in the tungsten carbide films. The XRD peaks that obtained from the samples WC-1, WC-2 and WC-5 exhibit amorphous-like structure. With the increase in bias voltage, a phase transformation was observed for WC-3, WC-6 and WC-7. These peaks exhibit nano crystalline structure. Further increase in bias voltage led an amorphization(WC-4, WC-8).

Nanoindentation tests were carried out to determine the hardness and elastic modulus of the films. Hardness and elastic modulus of the films were determined by the CMS Instruments Nano-Hardness Tester for the films deposited on steel substrates with a load of 20mN. Five measurements were carried out for each sample. The results of these analyses provided information about the relationship between the various parameters and the microstructural and mechanical behavior of the films. Film hardnesses and elastic modulus values were differed from 1500-2500Hv and 240-350GPa, respectively. Hardness test results showed that sample WC-3 and WC-7, which were deposited with 100V bias at room temperature and 250°C respectively, exhibit the highest hardness and elastic modulus values which can be explained by the phase transformation from W to WC_{1-x}.

Wear tests of the films were carried out by Tribo Technic Oscillating Tribo Tester for the films deposited on steel substrates. Friction coefficients and wear rates of the films were determined. Friction coefficients of the films were between 0.15 to 0.50. The friction coefficients of the films decreased with increasing bias voltage and substrate temperature. Wear depths and widths of the samples were measured with profilometer and by using these data the wear rates of the films were calculated. Wear rates of the films were between $1,8 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-7}$ mm³/Nm. It is found that films deposited with higher bias voltages, have lower wear rates. The sample WC-6, which was deposited with 50V bias at 250°C, exhibits the highest wear resistance.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknoloji ve mühendislik uygulamaları geliştikçe malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirme ve değiştirme çalışmaları her geçen gün artmakta ve malzemeleri hacimsel olarak geliştirmek yerine yüzey özellikleri açısından geliştirmek önem taşımaktadır. Malzemelere yeni özellikler kazandırmak ve malzeme ömrünü uzatmak açısından yüzey teknolojilerinin ve ince film kaplama uygulamalarının önemi giderek artmaktadır. Malzemede istenen özelliklerin sağlanması için malzemenin tümünün modifiye edilmesi yerine sadece yüzey özelliklerinin geliştirilmesi hem daha pratik hem daha az maliyetlidir.

Yüzey özelliklerini geliştirme yöntemlerinden bazıları iyon katkılama, alaşımlama, boyama ve kaplama olarak sıralanabilir. Kaplama adı altında toplanan yöntemler arasında özellikle ince film biriktirme yöntemleri son yıllarda yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan en önemli uygulamalardandır. Yüksek verimin sağlandığı bu uygulamalarda kullanılan tekniğe göre istenilen yüzey özellikleri elde edilebilmekte ve nano seviyede kaplamaların üretimi mümkün olabilmektedir. İnce film biriktirme yöntemleri içerisinde ele alınan fiziksel buhar biriktirme yöntemi düşük biriktirme sıcaklığı ve nitrür, karbür, alaşım gibi geniş kaplama seçenekleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemle elde edilen sert seramik ince filmler, taban malzemeye kazandırdıkları üstün mekanik ve tribolojik özellikler ile bu alanda büyük bir kullanım alanına sahiptir. Günümüzde seramik kaplamaların büyük bir çoğunluğu, altlık metale iyi yapışan kaplamalar elde edilen fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilmektedir.

Bu çalışmada amaç, taban malzemeye iyi yapışan ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip tungsten karbür ince filmlerin AISI M2 yüksek hız çeliği ve Si (100) plaka üzerine bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemiyle ile biriktirilmesi ve biriktirme sırasında kullanılan bias voltajı, biriktirme sıcaklığı gibi parametrelerin biriktirilen filmlerin kompozisyonlarına ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesidir.

2. TUNGSTEN KARBÜR

Tungsten karbür, bazen sadece “karbür” olarak, bazen de “sert metal” olarak ifade edilen, tungsten ve karbon elementlerinden oluşan kimyasal bir bileşiktir. Basit olarak ince taneli gri bir toz şeklinde bulunur ve genellikle preslenip şekle sokularak endüstriyel makineler, aletler ve aşındırıcılarda kullanılmaktadırlar [1].

Tungsten karbüre ait bazı özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Tungsten karbüre ait bazı özellikler [2,6].

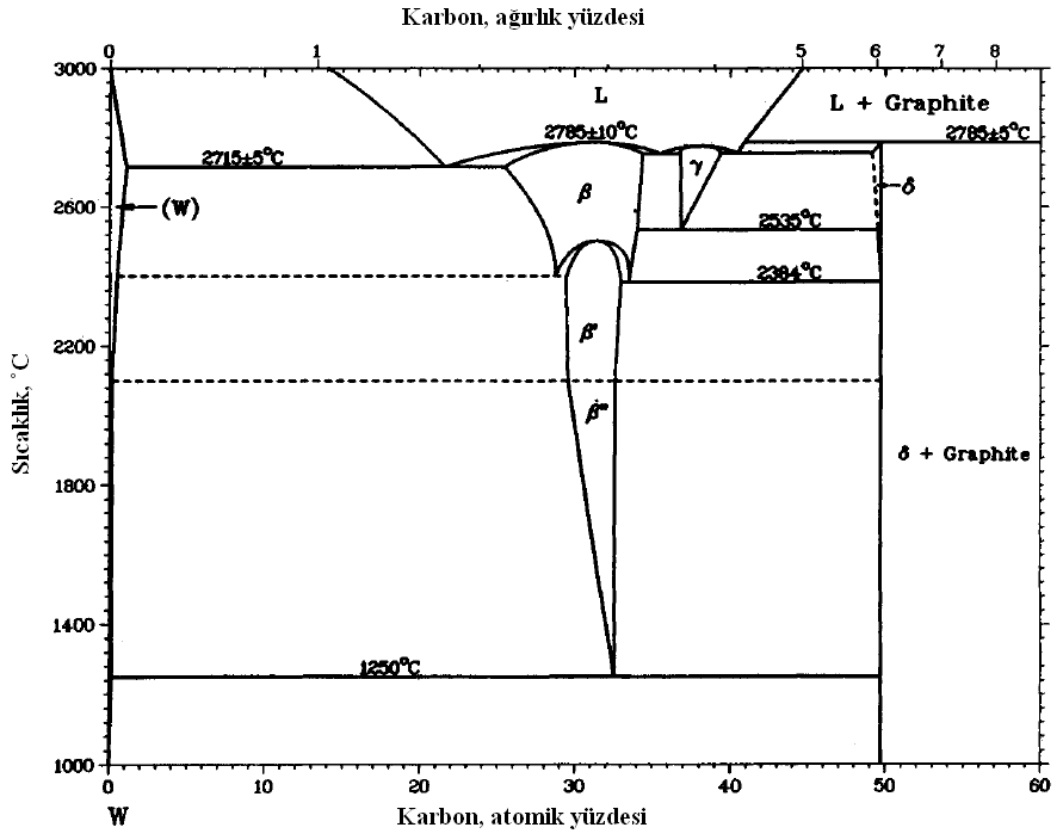
Malzeme	Sertlik HV (50 kg)	Kristal yapı	Ergime sıcaklığı (°C)	Teorik yoğunluk (g/cm ³)
WC	2200	Hekzagonal	2870	15,63
W ₂ C	3000	Hekzagonal	2730	17,3

Şekil 2.1 W-C ikili faz diyagramının tungsten bakımından zengin kısmını göstermektedir. W-C ikili faz diyagramında birçok kararlı tungsten karbür fazı bulunmaktadır. Bunlar sıkı paket hekzagonal W₂C (β), yüzey merkezli kubik WC_{1-x} (γ) ve basit hekzagonal WC (δ) fazlarını içermektedir. Bunların içinde bir tek δ fazı stokiyometrik bir bileşiktir. Bütün bu fazların sert ve dayanıklı oldukları rapor edilmiştir. W₂C stokiyometrisine sahip fazlar WC üretiminde ara ürün olarak elde edilmektedirler. 2535°C’de, β ve δ fazlarının ötektoid reaksiyonu sonucu γ fazı oluşmaktadır ve bu faz yaklaşık olarak 2785°C’de ergimektedir. Plazma sprey ile kaplanmış yüzeylerde olduğu gibi çok hızlı soğutmayla oda sıcaklığında γ fazı elde edilebilmektedir [2,3].

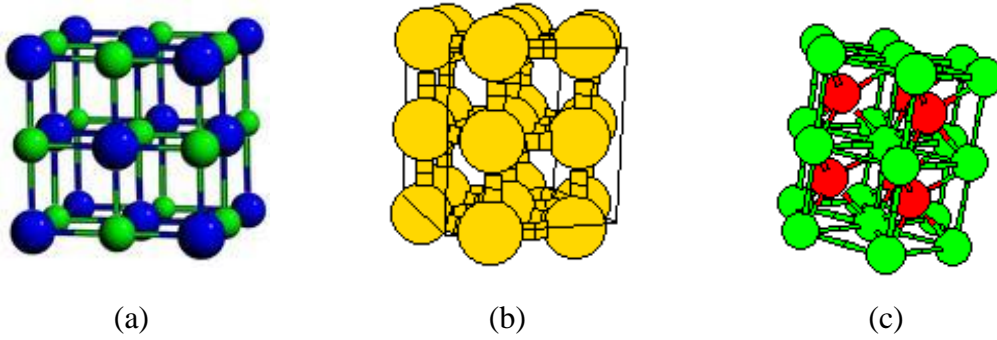
Şekil 2.2’de W₂C (β), WC_{1-x} (γ) ve WC (δ) fazlarının kristal yapıları şematik olarak gösterilmiştir.

Tungsten karbür, sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve yüksek termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında sıkça kullanılan bir malzemedir. Bu uygulamalara bir örnek olarak; lineer rulman üzerine

başarılı bir şekilde uygulanan tungsten karbür ince film kaplamanın malzeme ömrünü önemli ölçüde uzattığı verilebilir [3].



Şekil 2.1 : Tungsten-Karbon ikili faz diyagramı [4].



Şekil 2.2 : Tungsten karbür fazlarına ait kristal yapılar. (a) WC_{1-x} (γ), (b) WC (δ) ve (c) W_2C (β) [5].

Tungsten karbür, yüksek sertliğe sahip bir malzeme olduğundan, tokluğunu arttırmak ve gevrek kırılmalardan kaçınmak için genellikle kobalt gibi sünek bir metal ilavesiyle sinterlenerek kullanılmaktadır. Bu çeşit karbürler sementte karbür olarak adlandırılmaktadır ve aşağıda detaylarıyla irdelenmiştir.

2.1 Semente Karbürler

Semente karbürler şimdiye kadar üretilmiş en başarılı kompozit mühendislik malzemelerinden biridir. Mukavemet, sertlik ve tokluk gibi özelliklerin eşsiz kombinasyonu bu malzemelerin en zorlu koşullar karşısında bile dayanıklı kalmasını sağlamaktadır. Semente karbürler, WC, TiC, TaC gibi refrakter özellik gösteren metal karbürlerin Co, Ni, Fe gibi metalik bağlayıcı ilavesiyle oluşturduğu malzeme grubudur. Semente karbürlerin bileşiminde değişiklik yapılarak istenen fiziksel ve kimyasal özellikler elde edilebilmektedir. Örneğin; aşınmaya, deformasyona, kırılmaya, korozyona ve oksidasyona karşı dirençli malzemeler elde edilebilmektedir. Modern toz metalurjisi yöntemi ile bu malzemelerin istenilen şekil ve büyüklükte üretilmeleri, mühendislik alanında karşılaşılan aşınma gibi sorunlara uygun maliyetli çözümler sunmaktadır [7].

Karbür ve metal tozlarının yaklaşık 1400°C civarında sinterlenmesiyle sert ve yoğun bir malzeme olarak imal edilen semente karbürler, sahip oldukları yüksek sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı takım çeliği endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Semente karbürler yüksek basma dayanımı, darbe direnci, yüksek sıcaklıkta sertlik korunumu gibi özelliklerin yanında özellikle metal kesme uygulamalarında kullanışlı olan fiziksel özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle aşınma dayanımı gerektiren uygulamalarda diğer birçok malzemedan uzun ömür sağlamaktadır [8,9].

Bu tez çalışmasında kullanılan hedef malzeme bağlayıcı metal olarak ağırlıkça %7 oranında kobalt içeren sinterlenmiş tungsten karbür olduğundan bu malzeme aşağıda detaylarıyla irdelenecektir.

2.1.1 Sinterlenmiş tungsten karbür (WC-Co)

Semente karbür olarak adlandırılan tungsten karbür (WC), toz metalurjisi yöntemiyle üretilen kompozit bir malzemedir. Genellikle, ağırlıkça 70%-97% oranında tungsten karbür tozu, kobalt ya da nikel gibi metalik bir bağlayıcıyla karıştırılarak bir kalıp içerisinde sıkıştırılmakta ve daha sonra fırına koyularak sinterlenerek semente tungsten karbür üretilmektedir [9].

Karbürler, çatlak başlamasından önce çok az plastik deformasyon gösterdiğinden ya da hiç plastik deformasyon göstermediğinden teknik olarak gevrek malzeme olarak

sınıflandırılmaktadırlar. Metalik bağlayıcı fazı olmadan tungsten karbür; silisyum karbür ya da alüminyum oksit gibi seramik malzeme olarak kabul edilebilir. Seramik malzeme bir metalin bir ametal ile bileşik yapması olarak tanımlanabilmektedir. Buna örnek olarak silisyum (metal) karbür (karbon-ametal), alüminyum (metal) oksit (oksijen-ametal) ve silisyum (metal) nitrür (azot-ametal) verilebilir. Sermetler, seramik (ser) ve metalik (met) malzemelerden oluşan kompozit bir malzemedir. Sement karbürler, içeriğinde kobalt ya da nikel gibi metalik bağlayıcı bulunduklarından sermet olarak da adlandırılabilirler. Hem sement karbür hem sermet olarak adlandırılan WC-Co içeriğindeki metalik bağlayıcıdan dolayı tamamen gevrek olarak sınıflandırılan seramik ailesinden ayrılmaktadır [9].

Sement karbür içindeki kobalt metalinin rolü; tungsten karbür parçacıkları için sünek bir bağ yapısı oluşturmaktır. Sıvı faz sinterlemesi sırasında kobaltın ıslatma etkisi yüksek yoğunlukta bir yapının elde edilmesini sağlamaktadır. Aşınma deneyleri, sement karbürler için yüksek aşınma direnci sağlanmasında kobalt içeriğinin çok önemli olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.2 farklı miktarlarda kobalt içeren tungsten karbürün birkaç özelliğini göstermektedir [2].

Çizelge 2.2 : Farklı miktarlarda bağlayıcı içeren tungsten karbür özellikleri [2].

Sement karbür*	Oda sıcaklığında sertlik (Hv)	Termal iletkenlik (W/m•K)	Yoğunluk (g/cm ³)
WC - %20 Co	1050	100	13,55
WC - %10 Co	1625	110	14,50
WC - %3 Co	1900	110	15,25

*kobaltın ağırlıkça yüzde oranı verilmiştir.

Tungsten karbür (WC) yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi istisnai özellikleriyle çok iyi tanınan bir malzemedir. Kobalt gibi sünek bir metal ilavesi bu malzemenin tokluğu artırılarak gevrek kırılmalardan kaçınılmasını sağlamaktadır. Sement karbürler, ticari olarak en eski ve en başarılı toz metalurjisi ürünlerinden biridir. Bu malzemelerin özellikleri, bileşenleri olan sert ve gevrek yapıdaki karbürle daha yumuşak ve sünek yapıdaki bağlayıcı malzemenin türevi şeklindedir. Mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin eşsiz kombinasyonu bu malzemelerin kesici takımlarda ve aşınma uygulamalarında kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. Kesici aletlerin, yüksek sıcaklığa, ani sıcaklık değişimlerine, termal şoka, yorulmaya ve

aşınmaya dayanıklı olmaları gerekmektedir. Bu sebeple kesici aletlerde; aşınmayı önlemek için yüksek sertlik, yüksek sıcaklığa dayanımı için yüksek mukavemet, işlem sırasındaki titreşimlere dayanımı için yeterli tokluk gibi özelliklere sahip olan sement karbürler kullanılmaktadır. Titanyum karbür (TiC) gibi diğer metal karbürlerin de kesici aletlerde kullanılmasına rağmen, sement karbürlerden üretilen kesici aletlerin %95'i tungsten karbür tabanlıdır [2].

2.1.2 Uygulama alanları

Yüksek aşınma direnci ile tanınan sement karbürler, diğer toz metalurjisi ürünlerinin uygulama alanlarıyla kıyaslandığında daha geniş ve çeşitli endüstriyel uygulama alanlarına sahiptirler. Genel olarak kullanım alanları; metal işleme aletleri, madencilik araçları ve aşınmaya dayanıklı parçaları içermektedir. Bütün bu uygulamalarda gerekli olan tek ortak fiziksel özellik yüksek aşınma dayanımıdır. Kesici alet olarak kullanılan sement karbür performansı, aynı amaçla kullanılan takım çelikleri ve sermetlerin arasında yer almaktadır. Takım çelikleri ile karşılaştırıldığında sement karbürler daha sert ve aşınma direnci daha yüksektir. Ayrıca takım çeliğinden daha düşük kırılma direnci ve termal iletkenlik sergilemektedir. Sermetler ise sement karbürlerden daha yüksek aşınma direncine sahiptirler fakat toklukları daha düşüktür [2].

Sement karbürler genellikle ametal kesme uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Sahip oldukları yüksek aşınma direnci, mekanik darbe dayanımı, basma dayanımı, yüksek elastik modülü, termal şok direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı bu malzemeler için sürekli olarak yeni uygulama alanları bulunmaktadır [2].

WC-Co, fanlar ve yüksek basınçlı kompresörler gibi jet motor parçalarında kaplama olarak da kullanılmaktadır. Bu motor parçaları genellikle aşınma dayanımı düşük olan titanyum alaşımlarından üretilmektedir. Bu parçaların aşınmasını önlemek için yüzeyleri genellikle termal püskürtme ile WC-Co kaplanmaktadır [2].

Kesici aletlerde tungsten karbür kaplama kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Günümüzde, tungsten karbür kaplama işlemi kesici aletlerin birçok çeşidinde çalışma performansını geliştirmek için kullanılmaktadır [1].

2.1.3 Tungsten karbür ince filmler

Tungsten karbürün sahip olduğu yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal kararlılık ve oksidasyon direnci gibi özellikleri bu malzemeyi aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamaları için ideal bir aday haline getirmiştir [10].

Tungsten karbür kaplamaların biriktirilmesinde; plazma sprej, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme prosesleri genel olarak 500°C üzerinde gerçekleştirildiğinden sertleştirilmiş çeliklerin mekanik özelliklerine zarar vermeden üzerlerine kaplama yapılmasına olanak tanımamaktadır. Bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan sıçratma biriktirme, düşük sıcaklıkta gerçekleşen ve çevreyi kirletmeyen bir proses olduğu için endüstriyel sert kaplamaların biriktirilmesinde kullanımı giderek artmaktadır [11].

Tungsten-karbon ikili faz diyagramına göre WC oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı tek fazdır. Ancak, ince filmlerde genellikle WC_{1-x} ve W_2C fazları görülürken WC en az rastlanan fazdır [10].

Tungsten karbür ince filmlere dair literatürde yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

Gubisch ve arkadaşları, 2005 yılında yayımlanan çalışmalarında, sinterlenmiş WC hedef malzeme kullanarak manyetik alanda sıçratma yöntemiyle W, WC_{1-x} , W_2C ve WC fazları içeren filmler hazırlamışlardır. 700nm kalınlığında ve farklı fazlara sahip filmler sıçratma modu (DC ya da RF), bias voltajı, basınç ve ortam gazı gibi parametrelerin farklı kombinasyonlarıyla SiO_2 ve Si_3N_4 kaplanmış silisyum plakalar üzerine biriktirilmiştir. En düşük sertlik ve elastik modülü değerleri sırasıyla ~11GPa ve ~260GPa olmak üzere sadece W fazı içeren filmlerden elde edilmiştir. WC ve WC_{1-x} fazları içeren filmlerden elde edilen sertlik ve elastik modülü değerleri ise sırasıyla ~19GPa ve ~600GPa'dır. W_2C fazına ait sertlik ve elastik modülü değerleri ise sırasıyla ~12GPa ve ~290GPa olarak ölçülerek beklenenden daha az bir değere sahip olduğu rapor edilmiştir [3].

Esteve, Martinez ve arkadaşları, 1999 yılında yayımlanan çalışmalarında, saf tungsten hedef malzeme kullanarak reaktif R.F manyetik alanda sıçratma yöntemiyle çelik altlık malzeme üzerine tungsten karbür kaplama biriktirmişlerdir. Çelik üzerine

daha iyi yapışma sağlayabilmek adına iki tabaka halinde kaplama yapılmıştır. İlk tabakayı tungsten metali ikinci tabakayı ise argon(Ar) ve metan(CH₄) ortamında reaktif olarak biriktirilen tungsten karbür oluşturmaktadır. %7, %17, %24 ve %31 gibi farklı konsantrasyonlarda metan gazı kullanılarak reaktif olarak biriktirilen tungsten karbür filmlerde en yüksek sertlik gösteren filmler %17 ve %24 CH₄ konsantrasyonu ile üretilen filmler olmuştur ve sertlik değerleri sırasıyla 24GPa ve 26GPa olarak ölçülmüştür [11].

Abdelouahdi ve arkadaşlarının 2005 yılında yayımlanan çalışmalarında tungsten hedef malzeme kullanılarak reaktif RF sızratma yöntemiyle (100) yönelimli silisyum tek kristal plakalar üzerine Ar ve CH₄ gazı ortamında tungsten karbür ince filmler biriktirilmiştir. Biriktirme işleminde altlık malzeme 150°C'ye kadar ısıtılmıştır. %1,%2, %3, %4 ve %5 olmak üzere çeşitli metan kısmi basınçlarında biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Biriktirilen filmlerin kalınlıkları 360nm ve 100nm'dir. %1 metan ile üretilen filmlerde nanokristal yapıda WC_{1-x} ve W₂C fazları gözlemlenmiştir. En yüksek sertlik değeri 22GPa olarak %2 metan ile biriktirilen filmlerden elde edilmiştir. Ayrıca bu filmlerin en düşük sürtünme katsayısına (0.1) sahip oldukları belirtilmiştir. %3 ve üstü metan kısmi basıncında üretilen filmlerde amorflaşma görülmüştür. %5 metan ile üretilen filmlerin sertliği minimum değere ulaşarak 13GPa' a kadar düştüğü gözlenmiştir [10].

Krzanowski ve Endrino 2004 yılında yayımlanan çalışmalarında WC hedef malzeme kullanarak RF manyetik alanda sızratma yöntemiyle (111) yönelimli silisyum plakalar üzerine tungsten karbür filmler biriktirmişlerdir. Filmler 275°C'de 0'dan -150V'a kadar değişen bias voltajı değerlerinde ve oda sıcaklığında -160V bias voltajında biriktirilmiştir. Düşük bias değerlerinde film esas olarak WC_{1-x} ve W₂(C,O) fazlarından oluşurken, artan bias voltajı değeriyle filmde W₂C fazı oranının arttığı görülmüştür. Ancak oda sıcaklığında ve -160V bias voltajıyla biriktirilen filmlerde W₂C fazı oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum ile W₂C fazı oluşumu için termal aktivasyon gerekliliği vurgulanmıştır. Artan bias voltajı değerlerinin, filmlerde sertlik ve elastik modülü gibi değerlerin artmasını sağladığı belirtilmiştir [12].

3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İleri teknoloji uygulamalarında kullanılan malzemelerin çoğu yüzey özellikleri kitlesel özelliklerinden farklılık gösteren malzemelerdir. Bunun sebebi, istenilen malzemenin çeşitli özellikleri hatta bazen birbirine zıt sayılabilecek özellikleri bir arada bulundurması gerekliliğidir. Örneğin; belirli bir mühendislik parçasının yüksek sertliğe ve yüksek tokluğa sahip olması gerekebilir. Bu birbiriyle uyuşmayan özelliklerin bir parçada bir arada bulunması yüzeyi yüksek sertliğe ve iç kısmı yüksek tokluğa sahip bir malzemeyle sağlanabilir [13].

Malzemelerin çevreyle olan tüm etkileşimleri yüzeyleri üzerinden olmaktadır ve genellikle bu etkileşimlerde malzemenin tümüne mal olan özellikleri büyük ölçüde yüzeyleri tarafından belirlenmektedir [14].

Malzemelerin yüzeyleri tarafından belirlenen bazı özellikler şöyle sıralanabilir [14]:

- Sürtünme ve aşınma özellikleri,
- Korozyon davranışları,
- Yüzeye bağlı mekanik özellikleri,
- Dış görünüm ve renkleri,
- Optik özellikleri,
- Fotoelektrik özellikleri,
- Komşu maddeye difüzyon özellikleri,
- Yapışma özellikleri,
- Elektrik kontak özellikleri,
- Isıl elektron emisyon özellikleri.

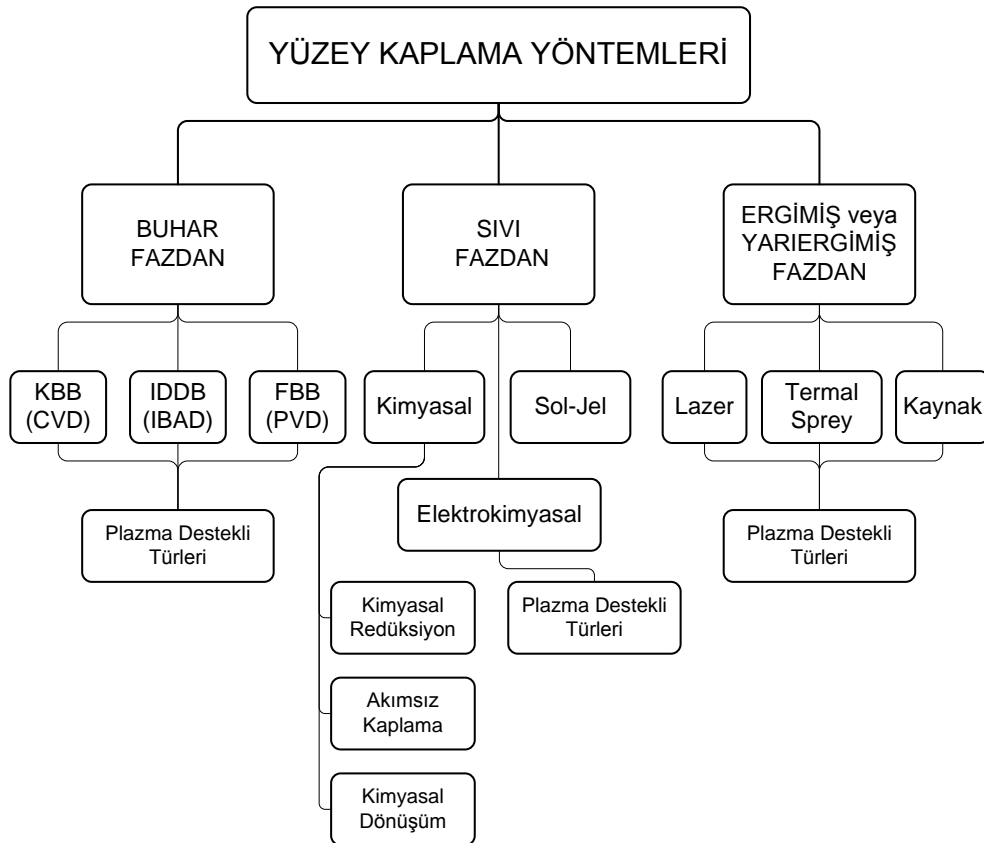
Bu özellikler açısından bir malzemenin davranışı yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Genellikle bu tür özelliklerin gerekli olduğu malzemelerde, malzemenin tümünü iyileştirmek yerine sadece yüzeyini iyileştirmek yeterli olabilmektedir [14]. Yüzey özelliklerinin kitlesel özelliklerden ayrılmasıyla elde edilen ekonomik, malzeme korunumu, özgün nitelikler veya mühendislik ve tasarım esnekliği gibi birçok faydadan dolayı kaplamalar tercih edilmektedir. Bu kaplamalar; fiziksel buhar

biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, elektro kaplama ve termal püskürtme gibi yöntemlerle malzeme yüzeyine bir başka malzemenin biriktirilmesiyle, ya da difüzyon, iyon katkılama gibi işlemlerle malzeme yüzeyinin değiştirilmesiyle üretilmektedir [13].

Rickerby ve Matthews, yüzey kaplama yöntemlerini genel olarak aşağıda belirtildiği gibi dört ayrı grupta toplamıştır (1991):

- Buhar fazdan yapılan kaplamalar,
- Sıvı fazdan yapılan kaplamalar,
- Ergimiş veya yarı ergimiş fazdan yapılan kaplamalar,
- Katı fazdan yapılan kaplamalar [15].

Katı fazdan yapılan kaplamalar daha kalın kaplama tabakaları oluşturduklarından Şekil 3.1’de belirtilen sınıflandırmaya katılmamıştır. Şekil 3.1’de kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre yüzey kaplama yöntemleri sınıflandırılmıştır.



Şekil 3.1 : Yüzey kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması [15].

3.1 Buhar Fazdan Yapılan Kaplamalar

Buhar fazdan yapılan kaplamalar, kaplama malzemesinin yüzeye biriktirilmeden önce gaz veya buhar fazından geçtiği yüzey kaplama tekniklerini kapsar. Buhar fazdan yapılan kaplamalar Şekil 3.1’de de belirtildiği gibi üç grupta toplanmıştır. Bunlar;

- Kimyasal Buhar Biriktirme – KBB (Chemical Vapor Deposition – CVD)
- İyon Demeti Destekli Biriktirme – İDDB (Ion Beam Assisted Deposition – IBAD)
- Fiziksel Buhar Biriktirme – FBB (Physical Vapor Deposition – PVD)

Bunlardan en önemlileri kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemleridir. KBB yönteminde kaplama malzemesi kaynağı olarak gaz halindeki reaktifler kullanılırken FBB yönteminde ise kaplama malzemelerinden en az biri katı bir kaynaktan buharlaştırılır veya atomize edilir [15].

Bu tez çalışmasında kullanılan temel biriktirme yöntemi olan FBB detaylarıyla irdelenecektir.

3.1.1 Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme işlemleri ince film biriktirme işlemleri olarak da bilinirler. Atomik mertebede bir biriktirme işlemi olan fiziksel buhar biriktirme, malzemenin katı bir hedef malzemedan buharlaştırılarak atom veya molekül formunda vakum ya da plazma ortamında taban malzemeye taşınması ve bu malzeme üzerinde yoğunlaşarak birikmesi işlemidir. FBB işlemleri genellikle kalınlığı birkaç nanometre ile birkaç bin nanometre arasında olan filmleri biriktirmek için kullanılır. Bu işlemde kullanılacak taban malzemenin büyüklüğü ve şekli sınırlayıcı değildir. Çok küçük veya çok büyük, düz ya da karmaşık geometrili taban malzemeler bu yöntemde kullanılabilir [16].

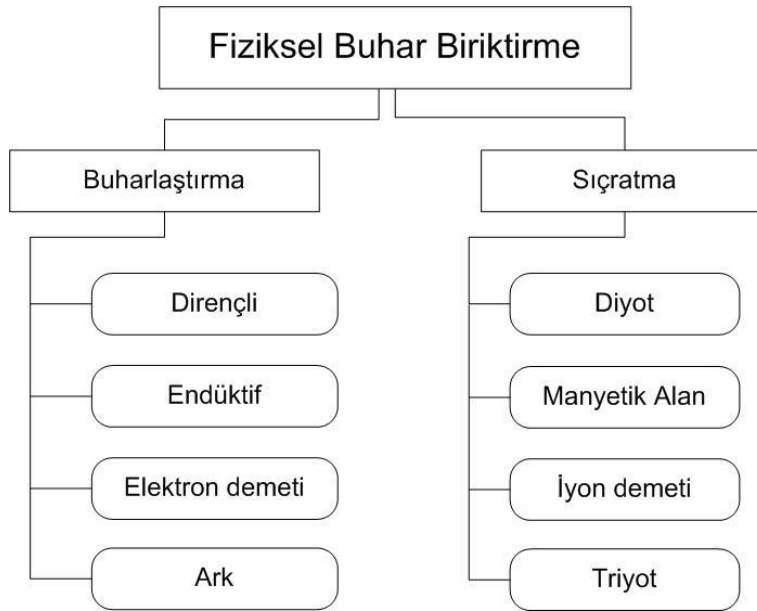
Fiziksel buhar biriktirme prosesi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir [13]:

- i. Buhar fazının oluşturulması: Kaplama malzemesini buhar fazına dönüştürmenin iki yolu vardır; buharlaştırma ve sıçratma.
- ii. Kaplanacak malzemenin hedeften altlığa taşınması: Buhar fazdaki malzemenin hedef malzemedan kaplanacak malzemeye doğru taşınması doğrusal bir yol

izleyerek (line-of-sight) veya moleküler akış koşulları sayesinde (atomlar ve moleküller arasında çarpışma olmadan) gerçekleşmektedir. Buhar halindeki hedef malzemenin ve kaplama haznesinde bulunan diğer gazların kısmi buhar basınçlarının yeterince yüksek olması, ayrıca gazların iyonize olarak plazma oluşturmaları sebebiyle kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye taşınması sırasında gaz fazda birçok çarpışma olmaktadır.

- iii. Kaplanacak yüzey üzerinde film büyümesi: Altlık malzeme üzerinde film birikmesi, çekirdeklenme ve büyüme prosesleri sonucunda gerçekleşmektedir. Filmin mikroyapısı ve bileşimi, büyüyen filmin iyonlarla bombardıman edilmesiyle modifiye edilebilmektedir.

Şekil 3.2’de fiziksel buhar biriktirme yöntemleri şematik olarak belirtilmiştir.



Şekil 3.2 : Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri [15].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden olan buharlaştırma ve sıçratma, ince film biriktirme yöntemlerinin en önemlilerindedir. Bu yöntemlerde amaç, atomların hedef malzemeden taban malzemeye kontrollü olarak taşınmasıdır. Hedef malzemeden taşınan bu atomlar taban malzeme üzerinde atomik mertebede film oluşumunu ve büyümesini sağlarlar [17].

Buharlaştırma yönteminde, atomlar hedef malzemeden termal olarak ayrılırlar. Sıçratma yönteminde ise gaz halindeki iyonların katı bir hedefe çarpması sonucu atomlar yerlerinden sökülür [17].

Sıçratma ve buharlaştırma yöntemleri yaklaşık olarak aynı zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır. İlk sıçratma deneyleri Grove tarafından 1852’de rapor edilmiştir. Buharlaştırma yöntemi ise ilk olarak Faraday tarafından 1857’de rapor edilmiştir [15].

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi kaplama malzemesini buharlaştırmanın temel teknikleri: dirençli ısıtma kaynağı, elektron demeti tabancası, endüksiyon/endüktif ısıtıcı kaynağı, ark kaynağı ve sıçratma kaynağı kullanılmaktadır. Bu tekniklerin temel özellikleri aşağıda sırayla belirtilmiştir [15].

- I. Dirençli ısıtma: Buharlaştırılacak olan hedef malzeme, tungsten, molibden gibi refrakter malzemelerden veya titanyum diborür, bor nitrür gibi intermetalik bileşiklerden yapılan filament ya da kayıkçık adı verilen kaplarda tutulur. Bu kap içinden akım geçirmek suretiyle ısıtılır. Bu yöntem, alüminyum, bakır, gümüş ve kurşun gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılır.
- II. Elektron demeti: TiN gibi ince seramik kaplamalarda ve gaz türbini bileşenleri için termal bariyer oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Buharlaştırılacak malzemenin ergime sıcaklığıyla ilgili herhangi bir sınırlama yoktur. Diğer FBB proseslerine göre biriktirme hızı daha yüksektir. Hızlandırılmış elektron demeti tabancası sisteminde elektron demeti kaplama odasına gönderilir ve böylelikle altlık malzeme üzerine biriktirilecek olan hedef malzemenin iyonlaşmasını artırır.
- III. Endüktif ısıtma: Bu yöntemde de elektron demetinde olduğu gibi ısı bir kayıkçık ya da pota yerine direkt olarak buharlaştırılacak malzemeye yönlendirilmektedir. Bu da buharlaştırılacak malzeme ile pota arasındaki reaksiyonların azalmasını sağlar ve özellikle titanyum, alüminyum gibi malzemelerin buharlaştırılması için cazip bir yöntemdir.
- IV. Ark buharlaştırma: Uzun yıllar boyu basit olarak iki karbon elektrotu arasında ark oluşturularak karbonu buharlaştırmak için kullanılmıştır. Daha sonra ise bu yöntemin çeşitli metallerin buharlaştırılmasında kullanılabileceği düşünülmüştür. Hedef malzemenin iyonlaşmasında artış sağlayan bir tekniktir. Bu tekniğin bir avantajı, bir eriyik havuzu oluşmadığı için buharlaştırıcılar herhangi bir yönde yerleştirilebilir. Dezavantajı ise kaplama üzerinde makro-partikül oluşumunu gözlenebilmektedir.

- V. Sıçratma: Hızlandırılmış iyonlarla (genellikle argon) hedef malzeme bombardıman edilerek altlık malzeme üzerinde atomik mertebede kaplama üretilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı, alaşımların kompozisyonları korunarak altlık malzeme üzerine biriktirilebilmesine olanak sağlamasıdır. Daha sonradan geliştirilen magnetronlar bu sisteme eklenerek hedef malzeme yakınında güçlü bir manyetik alan oluşumu sağlayarak iyonlaşmayı arttırmıştır.

Çoğu ince film biriktirme yöntemlerinin yanı sıra filmleri karakterize etmek ve özelliklerini incelemek için de kullanılan teknikler bir vakum veya düşük basınç ortamı gerektirir. Uygun vakum ortamının elde edilmesi, filmlerin biriktirilmesi ve karakterizasyonu için buldukları ortamın yapılacak işleme etki edebilecek gaz moleküllerinden arındırılması açısından önemlidir. Vakum teknolojisindeki gelişmeler fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin kullanılabilirliğini arttırmıştır [17].

FBB yöntemi başlangıçta elemental metalik filmleri biriktirmek için kullanılırken giderek alaşım ve seramik filmleri biriktirmek için de kullanılmaktadır. Seramik film biriktirme iki yol ile gerçekleştirilebilir. Bunlardan ilki seramik hedef malzeme kullanmak, diğeri ise oksijen, nitrojen, metan gibi reaktif gaz ortamında oksit, nitrür ve karbür oluşturmak için metal hedef malzeme kullanmaktır [15].

3.1.1.1 Plazma destekli FBB

Temel FBB prosesleri 150 yıldır plazma destekli FBB prosesi ise 70 yıldır (Berghaus, 1938) bilinmektedir. Buna rağmen plazma destekli FBB işlemi son 20 yılda tribolojik kaplama metodu olarak dikkat çekmektedir. Bunun sebebi; bu işlemin temel düzeyde tam olarak anlaşılmasının ve faydasının artırılması için gerekli modifikasyonların yapılmasının yakın geçmişe dayanmasıdır [15].

Plazma destekli FBB işleminin temeli düşük basınç ve argon ışımali deşarj ortamında kaplanacak malzemenin negatif elektrot olarak kaplama işlemine tabi tutulmasına dayanmaktadır. Bu işlem kaplanacak yüzeyin argon iyonlarıyla bombardıman edilerek temizlenmesine de yol açmaktadır. Hızlandırılmış iyonlarla yüzeyin bombardıman edilmesini içeren mekanizmalardan en önemlisi sıçratma mekanizmasıdır. Bu mekanizmanın genel olarak hedef malzeme yüzeyine çarpan atomların buradan atomlar kopmasını içeren momentum transfer prosesi olduğu söylenebilir. Bu işlem, aşağıda sıralanan 3 temel sebepten dolayı önem taşır.

- Kaplama işleminden önce yüzeyde istenmeyen kirliliğin temizlenmesine olanak sağlar,
- Altlık malzeme ve kaplama arasında sahte bir difüzyon tabakası oluşmasına olanak sağlar,
- Sıçratma mekanizması film büyümesi sırasında kaplama atomlarının sürekli olarak yeniden dağıtılmasını sağlar. Bu da film yoğunlaşması gibi sonuçlara sebep olabilir [15].

Bu tez çalışmasında kullanılan temel biriktirme yöntemi manyetik alanda sıçratma biriktirme yöntemi olduğundan hem sıçratma biriktirme yöntemi hem de manyetik alanda sıçratma biriktirme yöntemi detaylarıyla irdelenecektir.

3.1.1.2 Sıçratma prosesi

Sıçratma biriktirme yöntemi bilinen en eski ince film biriktirme yöntemidir. Günümüzde, endüstriyel ve akademik alanda çok çeşitli amaçlar için en yaygın şekilde kullanılan biriktirme tekniğidir [18].

Sıçratma biriktirme yöntemi birçok uygulama alanına sahiptir. Periyodik tabloda bulunan elementlerin neredeyse tamamı bu yöntemle bir altlık malzeme üzerine biriktirilebilmektedir. Alaşımlar ve bileşikler de sıçratma biriktirme işlemine tabi tutularak kompozisyonları korunacak şekilde film oluşturabilmektedirler. Kompozisyonun kontrol edilebilirliği bu yöntemin kullanım alanlarını oldukça arttırmıştır. Yüksek performanslı optik bileşenlerin biriktirilmesinde sıçratma biriktirme yöntemi buharlaştırma yönteminin yerini almıştır. Manyetik kayıt cihazlarında kullanılan tercihi yönlenebilir manyetik alaşımların biriktirilmesinde de genel olarak sıçratma biriktirme yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem kesici takımlar ve makine parçalarında aşınma dayanımı yüksek kaplamalar biriktirmek için de kullanılmaktadır [13].

Sıçratma biriktirme yönteminde, hedef malzemenin atomları iyonize olmuş gaz atomları tarafından malzeme yüzeyinden koparılmakta ve bu kopan atomlar ince bir tabaka halinde taban malzeme üzerine birikmektedir. Sıçratma biriktirme yöntemi ısısal olmayan bir buharlaşma prosesidir. Bir iyon, katoda (hedef malzeme) çarptığı zaman yüzeyinde birçok etkileşim oluşmaktadır. Bu etkileşimler nötr atomların ve iyonize olmuş atomların özgürleştirilmesi, hedef malzeme yüzeyinden gaz atomlarının salınımı gibi durumları içermektedir. Sıçratma prosesinde, hedef

malzeme yüzey atomları bir plazma ya da iyon tabancasından çıkan enerji yüklü parçacıklar (hız kazandırılmış iyon, atom, elektron vb. parçacıklar) kullanılarak momentum transferi ile fiziksel olarak koparılmaktadır. Hızlandırılmış tanecik katı hedef malzemeye yüzeyine yeterli enerji ile çarptığında buradaki bağları kırmakta ve atomların yerinden kopmasına yol açmaktadır. Bu katı yüzeyden ayrılan atom sıçratılan atom olarak tabir edilmektedir. Koparılan bu atomların kaplanacak yüzey üzerine (taban/altlık malzeme) tutunmasıyla kaplama işlemi gerçekleşmektedir [18,19].

Sıçratma biriktirme yönteminin en önemli avantajı, biriktirilen filmlerin hedef malzeme ile aynı kompozisyona sahip olma eğilimi göstermesidir. Bu durumu sağlayacak koşullar aşağıdaki gibi sıralanabilir [13]:

- Hedef malzemenin difüzyondan kaçınmak için yeterince soğuk tutulması,
- Hedef malzemenin bileşenlerine ayrılmaması,
- Reaktif kirletici maddelerin ortamda bulunmaması,
- Hedef malzeme bileşenlerinin, gaz fazında transferinin aynı şekilde olması,
- Hedef malzeme bileşenlerinin altlık malzeme yüzeyine yapışma katsayılarının aynı olması.

Sıçratma biriktirme işlemi dört farklı kategoride incelenebilir. Bunlar; (1) D.A. (doğru akım), (2) RF (radyo frekansı), (3) Magnetron (manyetik alan), (4) Reaktif olarak sıralanabilir. Her birinin farklı varyasyonları olduğu gibi (örnek: D.A. bias) birkaçının bir arada kullanıldığı hibrit (örnek: reaktif RF) yöntemleri de mevcuttur [17].

Bu tez çalışmasında kullanılan yüzey kaplama yöntemi doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi olduğundan aşağıda manyetik alanda sıçratma yöntemine değinilecektir.

3.1.1.3 Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alan tasarımı ilk olarak 1936 yılında Penning tarafından ortaya atılmıştır. Penning sıçratma işleminde plazmayı geliştirmek için “çapraz alan” (elektrik ve manyetik) elektron tuzağı ve içi boş bir silindirik manyetik alan kaynağı kullanmıştır. Yüksek performanslı manyetik sıçratma kaynaklarının geliştirilmesi, sıçratma işleminin manyetik olmayan doğru akım sıçratma işlemine göre daha yüksek birikme

hızına, daha geniş biriktirme alanına, daha düşük gerilimlere ve daha düşük altlık malzeme sıcaklığı sahip olmasına olanak tanımıştır. Böylelikle, Grove tarafından keşfedildikten neredeyse bir asır sonra sıçratma işlemi ince filmlerin endüstriyel uygulamaları için uygun bir teknik haline gelmiştir [18].

Çeşitli bias uygulamaları genellikle manyetik alanda sıçratma yönteminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde hedef malzemeye yakın bir yerde oluşturulan manyetik alanda elektronlar hapsedilerek manyetik alan çizgileri doğrultusunda spiral bir yol izlemeleri sağlanır. Elektronların bu bölgede yoğunlaşmasıyla çarpışma olasılıkları artacağından iyonlaşma hızı artmaktadır. Böylelikle altlık malzeme üzerine birikme hızı artmaktadır. Elektronlar, manyetik alan çizgilerine hapsediği için altlık malzemeye temas edememekte ve bu sebeple altlık malzemenin sıcaklığının yükselmesine sebep olamamaktadırlar. Ayrıca oluşabilecek radyasyon hasarı da böylelikle engellenmiş olur. Bu da plastik gibi sıcaklık değişimine duyarlı ya da yüzeyce hassas altlık malzemelerin bu yöntemde kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Fiziksel buhar biriktirme ile üretilen kaplamaların tribolojik anlamda en büyük araştırma ve geliştirme faaliyetleri manyetik alanda sıçratma işlemi etrafında gerçekleştirilmektedir. Manyetik alanda sıçratma yöntemi biriktirme hızı diğer metotlara göre yüksek olması sebebiyle ekonomik bir biriktirme yöntemidir ve endüstriyel olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Silindirik, konik ve düzlemsel olmak üzere üç adet manyetik alan kaynağı bulunmaktadır ve her birinin belirli uygulamalar için avantajları ve dezavantajları vardır [15,20].

Bu tez çalışmasında farklı bias voltajları uygulanarak çeşitli filmler elde edildiği için aşağıda bu konuya değinilecektir.

3.1.1.4 Bias sıçratma

Bias sıçratma işlemi diyot sıçratma işlemlerinin bir varyasyonudur. Bu işlemde altlık malzeme hem film biriktirme işlemi sırasında hem de öncesinde temizlemek amaçlı iyon bombardımanına tutulmaktadır. Film biriktirme işlemi sırasında altlık malzemenin iyonlarla bombardıman edilmesi birkaç istenen etkiye sebep olmaktadır. Bunlardan birkaçı; zayıf bağlanmış filmin altlık malzeme üzerinden sökülmesi, düşük enerjili iyon implantasyonunun sağlanabilmesi ve çok sayıda film özelliğinin geliştirilebilmesi olarak sıralanabilir [20].

Bias sıçratma işleminde altlık malzeme ve biriktirilen film enerji yüklü parçacıklar tarafından bombardıman edilmekte ve bu durum film oluşma prosesini ve biriktirilen filmin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Klasik sıçratma biriktirme ve manyetik alanda sıçratma biriktirme yöntemlerinde plazma katot malzeme yakınında tutulmaktadır. Etkili bir bias sıçratma prosesi için ise oluşan plazmanın altlık malzemeye yakın tutulması gerekmektedir. Böylelikle plazma içerisinde bulunan altlık malzemelere negatif bias uygulanarak plazma içerisinde bulunan pozitif iyonlar tarafından bombardımana tutulmaktadır [18].

Bias sıçratma yönteminin avantajları aşağıdaki gibi listelenebilir [18]:

- Altlık malzeme yüzeyi kaplama odası içerisinde temizlenmekte (bias dağlama), böylelikle film biriktirme işlemi öncesinde altlık malzeme yüzeyi herhangi bir kirlilikten atomik mertebede arındırılmış olmaktadır. Ayrıca altlık malzeme yüzeyi bu işlem ile aktive edilmiş olmaktadır.
- Film oluşumu sırasında altlık malzeme yüzeyinin bombardıman edilmesi çekirdeklenme hızını arttırabilmektedir.
- Ara yüzey oluşumu sırasında altlık malzeme yüzeyinin bombardıman edilmesi yüzeye termal enerji vermekte ve yüzey bölgesinde, difüzyon ve reaksiyon oluşumuna yardımcı olacak kafes hatalarının oluşmasını sağlamaktadır.
- Film büyümesi sırasında altlık malzeme yüzeyinin bombardıman edilmesi film yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kaplama Cihazı

Tungsten karbür ince filmlerin taban malzemeler üzerine biriktirilmesinde TSD-350 PECVD (HEF-Fransa) model kaplama cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.1’de önden şematik görünümü verilen kaplama cihazının temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür [21];

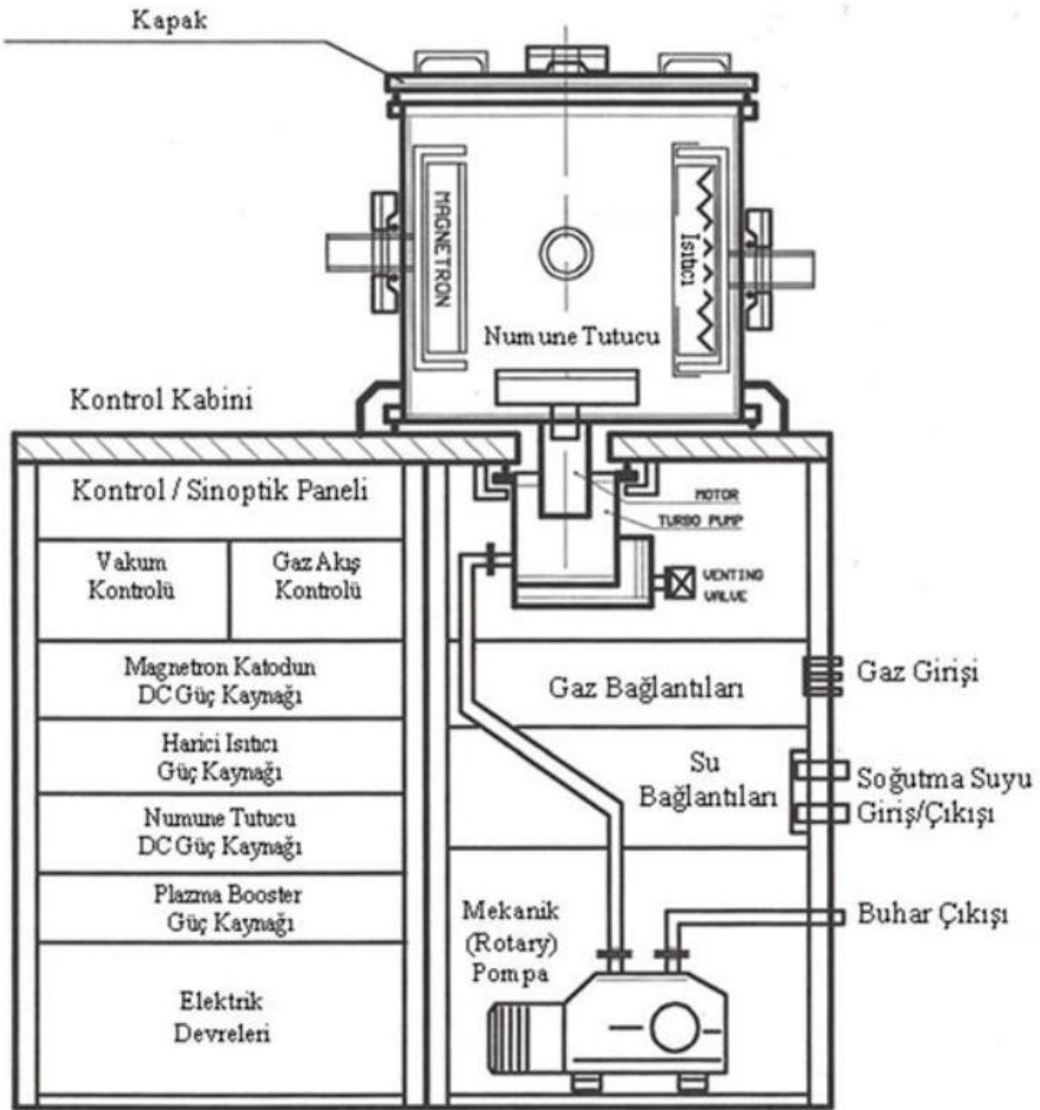
- i. FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme) ve PDKBB (Plazma Destekli Kimyasal buhar Biriktirme) modlarında çalışabilme,
- ii. Üretim parametrelerinin kontrollü olması sebebiyle tekrarlanabilen kaplamalar üretebilme,
- iii. Damlacıksız ve yoğun kaplamalar üretebilme,
- iv. Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme,
- v. Kolaylıkla modifiye edilebilme.

Cihazın temel bileşenlerini de şu şekilde sıralayabiliriz [21];

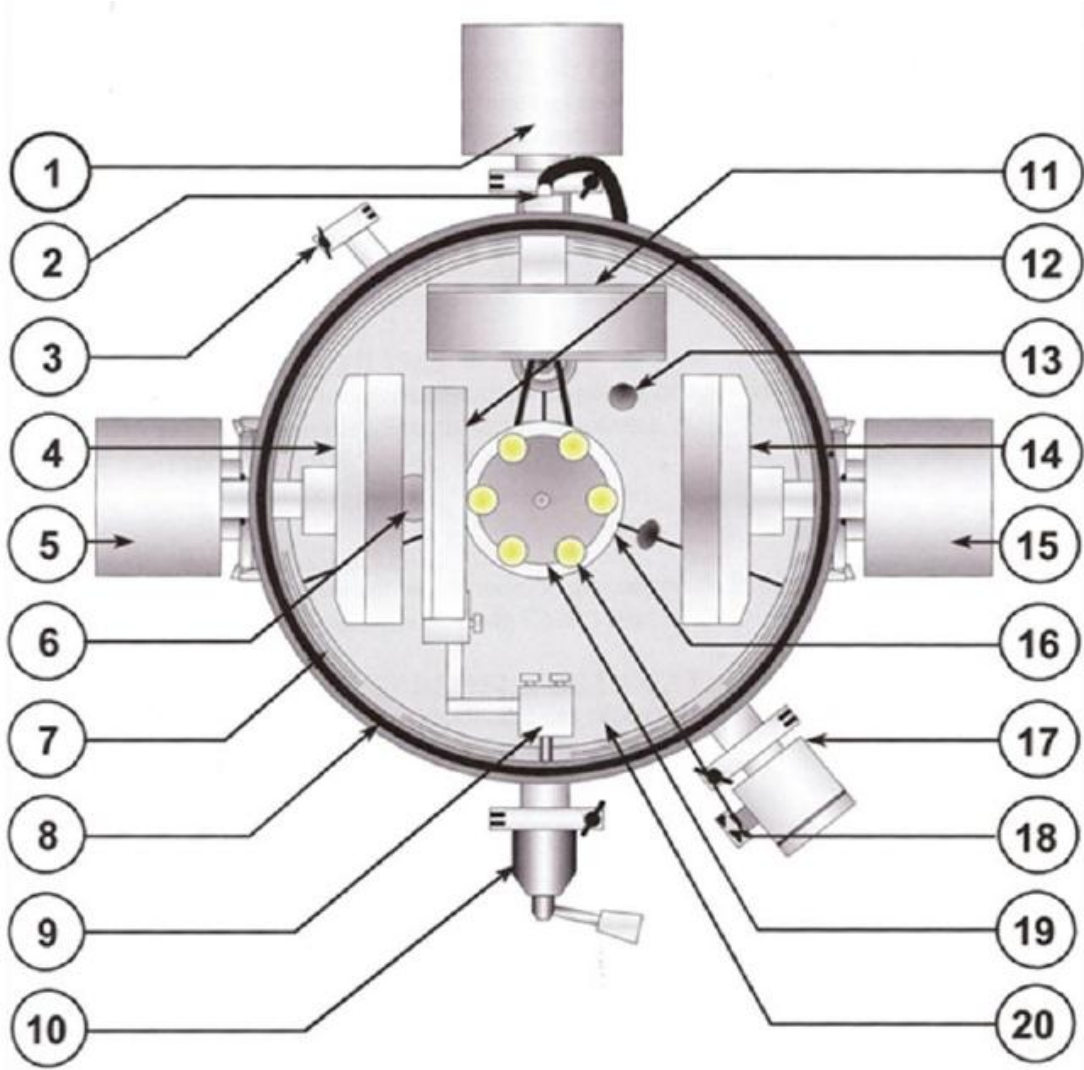
1. 350 mm çapında ve 300 mm derinliğinde paslanmaz çelik vakum hücresi,
2. Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfa sahip duvarlar,
3. Saatte 4 m³ vakum kapasiteli ROTARY (döner) pompa,
4. Termokupl vakum ölçer PIRANI (1000 mbar’dan 10⁻³ mbar’a kadar),
5. Soğuk katot vakum ölçer PENNING (10⁻³ mbar’dan 10⁻⁹ mbar’ a kadar hassas vakum kontrolü),
6. 125 L/sn vakuma alma kapasiteli Varian Turbomoleküler pompa,
7. Plazma booster(yükseltici) ve 2500 W DC güç kaynağı ile manyetik alanda sıçratma,
8. Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı ile bias uygulanabilen numune tutucu,
9. 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü Radyan ısıtıcı,
10. Termokupl ile sıcaklık kontrolü,
11. 3 kanallı gaz akış kontrolü,

12. Swagelok marka paslanmaz çelik valflar ve tüp bağlantıları,
13. Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem,
14. 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu,
15. Açılıp kapanabilen kaplama odası gözetleme sistemi,
16. Sinoptik panelli kontrol kabini,
17. Otomatik vakuma alma sistemi.

Cihaza ait kaplama odasının üstten şematik görünümü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : TSD350 PECVD model kaplama cihazının önden şematik görünümü[21].



Şekil 4.2 : TSD-350 PECVD model kaplama cihazına ait kaplama odasının üstten şematik gösterimi [21].

Şekil 4.2’de numaralandırılmış parçaların açıklamaları aşağıda listelenmiştir.

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu
2. Su girişi
3. Opsiyonel ölçüm girişleri
4. CMP-150 magnetron katot
5. Katot bağlantıları kutusu
6. Optik regülasyon penceresi
7. Vakum odası yanal koruma kalkanı
8. Conta
9. Katot kalkanı bağlantısı
10. Katot kalkanı kolu
11. Isıtıcı

12. Katot kalkanı
13. Termokupl koruyucusu
14. Plazma jeneratörü
15. Plazma jeneratörü bağlantıları kutusu
16. Numune taşıyıcı
17. Gözlem penceresi
18. Numuneler
19. Numune taşıyıcı sistemi
20. Vakum odası taban koruma kalkanı

4.2 Numune Hazırlama

İnce film kaplama çalışmaları için iki tip taban malzeme kullanılmıştır. Bunlar; 20 mm çapında, 2 mm kalınlığında olan yüksek hız çeliği ve tek yüzeyi parlatılmış (100) doğrultusunda Si plakasıdır. AISI standartlarındaki karşılığı M2 olan yüksek hız çeliğinin kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : AISI M2 yüksek hız çeliği kimyasal kompozisyonu.

%C	%Cr	%Mo	%V	%W	%Fe
0,90	4,10	5,00	1,90	6,40	Balans

Kaplama kalınlıklarının ölçülmesinde, kırılması ve dolayısıyla kesit alanına bakılması kolay olduğundan Si plakalar tercih edilmiştir. Mekanik ve kimyasal kompozisyon analizleri için çelik numuneler kullanılmıştır.

Her deney seti için; iki yüksek hız çeliği, iki silisyum plaka olmak üzere dört adet numune hazırlanmıştır. Numuneler kaplama odasına konulmadan önce standart prosedür olarak etanol içerisinde, ultrasonik banyoda 15 dakika süreyle temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonik banyodan çıkan numuneler kurutulduktan sonra kaplama odasına konulmak üzere tutucuya dikkatlice yerleştirilmiştir.

4.3 Vakum ve Dağlama

İki aşamada yapılan vakuma alma işleminde ilk olarak döner pompa daha sonra ise turbomoleküler pompa devreye girmektedir. Oda sıcaklığında yapılan her deney öncesinde, bu ikili pompa sistemiyle kaplama odasındaki basınç 10^{-5} Pa’dan daha az

bir seviyeye indirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta (250°C) yapılan her kaplama deneyi öncesinde ise kaplama odasındaki basınç yaklaşık 10^{-3} Pa olarak ölçülmüştür. Plazma oluşturmak için %99,999 saflıkta argon gazı akış hızı $40\text{cm}^3/\text{dak}$ olmak üzere kaplama odasına gönderilmiştir. Bias dağlama işlemi sırasında taban malzemelerin çevresinde plazma yoğunluğunu arttırmak için plazma yükseltici kullanılmıştır. Bias dağlama işlemi, bias voltajın her iki dakikada 50V arttırılması suretiyle, 50V değerinden 250V değerine çıkarılmasıyla toplam 10 dakikada tamamlanmıştır.

Bias dağlama işlemi sırasında aktif olarak katot yüzeyinden sıçratma yapılmaktadır. Ancak numuneler katot kalkanı ile korunduğu için yüzeylerinde film birikmemektedir.

4.4 Kaplama Aşaması

Kaplama için hedef malzeme olarak 150mm çapında ve 7mm kalınlığında sinterlenmiş tungsten karbür (WC) kullanılmıştır. Bu hedef malzeme ağırlıkça %7 oranında, bağlayıcı olarak kullanılan kobalt içermektedir.

Bias dağlama işleminden sonra, kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle kaplama odası içerisinde gerekli şartların sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla seçilen kaplama parametreleri bias dağlama işleminde olduğu gibidir. Katoda uygulanan güç değeri, yapılan ön çalışmalardan edinilen tecrübe ve literatürde yer alan çalışmalar doğrultusunda 200W olarak belirlenmiştir [3,10,12]. Plazma yükseltici kaplama sırasında da açık bırakılıp voltaj ve akım değerleri sırasıyla 30V ve 0,7A civarında tutulmuştur. Tüm kaplama işlemleri boyunca, bias dağlama işleminde olduğu gibi, argon akış hızı $40\text{cm}^3/\text{dak}$ mertebesinde tutulmuştur. Deneylerde değişken parametre olarak bias voltajı değeri ve kaplama sıcaklığı seçilmiştir. Kaplama deneyleri harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak 250°C'de olmak üzere iki farklı grup halinde yapılmıştır. Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerde sıçratma ve bias etkisiyle kaplama odasındaki sıcaklık yükselmektedir. Harici ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ise kaplama odasındaki sıcaklık 250°C'de sabit tutulmuştur. Her iki grupta da bias voltajı değeri 0V, 50V, 100V ve 200V olacak şekilde dört numune hazırlanmıştır. Harici ısıtıcı kullanılmadan hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri Çizelge 4.2'de, harici ısıtıcı

kullanılarak hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri ise Çizelge 4.3'te listelenmiştir.

Çizelge 4.2 : Harici ısıtıcı kullanılmadan hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri.

	WC-1	WC-2	WC-3	WC-4
Başlangıç basınç değeri (Pa)	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
İşlem basıncı (Pa)	0,3	0,3	0,3	0,3
Ar gaz akışı (cm^3/dak)	40	40	40	40
Biriktirme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	45 ± 10	45 ± 10	45 ± 10	45 ± 10
Hedef gücü (W)	200	200	200	200
Bias voltajı (V)	0	50	100	200
Kaplama süresi (dak)	120	120	120	120

Çizelge 4.3 : Harici ısıtıcı kullanılarak hazırlanan numunelere ait kaplama işlemi parametreleri.

	WC-5	WC-6	WC-7	WC-8
Başlangıç basınç değeri (Pa)	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
İşlem basıncı (Pa)	0,3	0,3	0,3	0,3
Ar gaz akışı (cm^3/dak)	40	40	40	40
Biriktirme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	250	250	250	250
Hedef gücü (W)	200	200	200	200
Bias voltajı (V)	0	50	100	200
Kaplama süresi (dak)	120	120	120	120

Kaplama işlemine geçiş sırasında ilk önce bias voltajı istenilen değere getirilmiş ve numuneleri koruyan katot kalkanı manuel olarak kaldırılarak kaplama işlemi başlatılmıştır. Hedef malzeme olarak sinterlenmiş tungsten karbür kullanıldığından

kaplama işlemi için reaktif gaz kullanılmamıştır. Argon gazı ise daha önce belirtildiği gibi ortamda plazma oluşumunu sağlamakta, asal gaz olması nedeniyle reaksiyona girmemektedir. Kaplama işlemi sonucunda beklenen, altlık numuneler üzerinde tungsten ve karbon atomlarının ince film tabakası oluşturmasıdır. Bu süre boyunca her 15 dakikada bir sistemin durumu kaydedilip plazmada oluşan değişimler gözlenmiştir.

120 dakikalık sürecin sonunda katot kalkanı kapatılarak kaplama işlemine son verilmiştir. Kalkanın kapatılmasının hemen ardından öncelikle DC jeneratör kapatılmıştır. Harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylerde bu aşamada ısıtıcı kapatılmıştır. Daha sonra ise sırasıyla bias güç kaynağı ve harici plazma güç kaynağı kapatılmış, sistem içerisine gaz girişi kesilmiştir.

Harici ısıtıcı kullanılarak 250°C'de yapılan deneylerde vakumu sağlayan pompaların devreden çıkarılması için cihazın sıcaklığının 70°C altına düşmesi beklenmiştir. Su soğutma sistemi kapatıldıktan ve vakum pompaları devreden çıkarıldıktan sonra basınç eşitlenmesi sağlandığında cihazın kapağı açılarak numune tutucu kaplama odasının dışına çıkarılmıştır. Tutucudan nazikçe alınan numuneler gözle inceleme yapıldıktan sonra etiketlenip paketlenmiştir.

4.5 Karakterizasyon

Doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak biriktirilen tungsten karbür kaplamaların mikroyapısal, kimyasal ve faz analizleri gerçekleştirilmiş, kalınlıkları ölçülmüş, ayrıca mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir.

4.5.1 Mikroyapısal analiz çalışmaları

Kaplama mikroyapıları ve kalınlıkları üzerlerinde ince film biriktirilmiş silisyum plaka numunelerin kesitlerinden JEOL JSM 7000F model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve ölçülmüştür.

4.5.2 Kimyasal analiz çalışmaları

Kaplamaların kimyasal bileşimleri kaplanmış çelik numunelerin yüzeyinden CAMECA SX-100 model electron prob mikroanaliz cihazı ile incelenmiştir. EPMA-WDS analizi ile kaplama yapısındaki tungsten (W), karbon (C), ve kobalt (Co) bileşenlerine bakılmıştır.

4.5.3 Faz analizi çalışmaları

Biriktirilen filmlerin faz analizi çelik numuneler üzerinden Philips PW1140 model X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Cu-K α (1,54Å) ışınlarının kullanıldığı deneylerde ince film ataçmanı kullanılarak X-ışınları malzeme yüzeyine 1° açıyla gönderilerek 10°-90° tarama açısında analizler yapılmıştır. Analizler 33 dakika tarama süresinde gerçekleştirilmiştir.

4.5.4 Mekanik ve tribolojik çalışmalar

Sertlik ölçümü için CSM model Derinlik Hassasiyeti Nanosertlik ve Çizik Testi Cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların nano sertlik değerleri, elastik modülü değerleri ve batma derinlikleri biriktirme işlemi gören çelik numuneler üzerine 20 mN yük uygulanarak ölçülmüştür. Her numune için 5 farklı noktadan ölçüm yapılmıştır. Biriktirilen filmlerin aşınma testleri çelik numuneler üzerinden Tribo Technic Oscillating Tribo Tester aşınma cihazı ile yapılmıştır. Kaplamaların sürtünme katsayılarının belirlendiği aşınma testinde parametreler 1 N yük, 5 mm izi mesafesi ve 80 m toplam aşınma mesafesi (8000çevrim) olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak biriktirilen tungsten karbür kaplamalar mikroyapısal ve kimyasal olarak analiz edilmiştir. Kaplamaların kalınlıkları ölçülmüş, faz analizleri gerçekleştirilmiştir, ayrıca mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir.

5.1 Harici Isıtıcı Kullanılmadan Biriktirilen Filmler

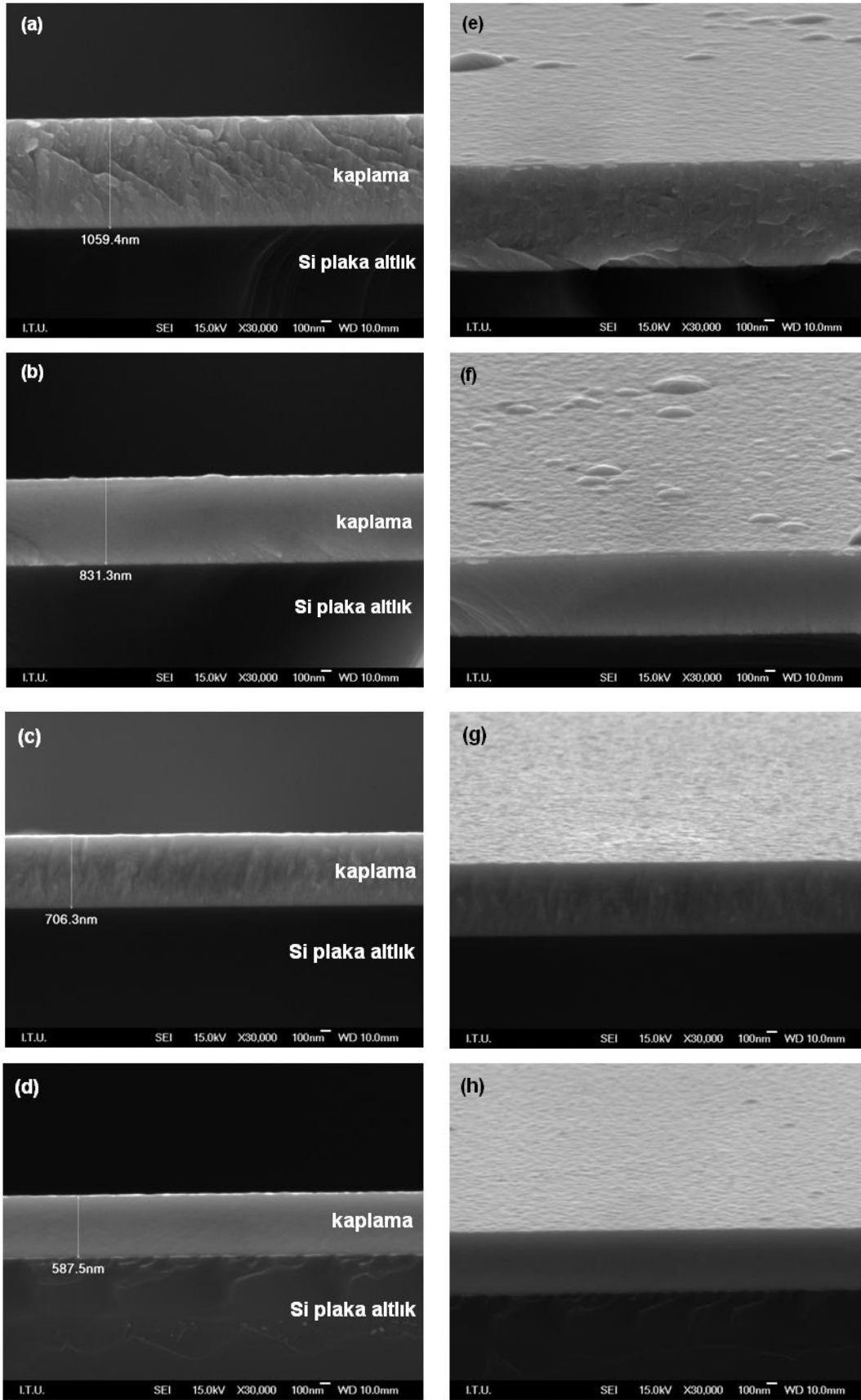
5.1.1 Mikroyapısal analiz çalışmaları

Mikroyapı incelemeleri için üzerlerinde ince film biriktirilmiş silisyum plaka numunelerin kesit alanından alınan SEM görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Hem kesit alanına dik hem de yüzeye 20°’lik açıyla alınan görüntülerde filmlerin kesit ve yüzey alanları görülebilmektedir.

SEM ile gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri sonucunda harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin artan bias voltajı ile kolonsaldan kolonsuz yoğun bir yapıya geçtiği gözlenmiştir.

Şekil 5.1’de de gösterilen film kalınlıkları Çizelge 5.1’de listelenmiştir. Ölçülen değerler sonucunda kaplama kalınlıklarının artan bias voltajı değeriyle azaldığı görülmüştür. Yüksek bias voltajı kullanılarak biriktirilen filmin kalınlığı düşük bias voltajında ya da bias voltajı kullanılmadan biriktirilen filmin kalınlığından daha düşüktür. Harici ısıtıcı kullanılmadan 200V bias ile biriktirilen WC-4 numunesinin film kalınlığının, bias voltajı kullanılmadan üretilen WC-1 numunesinin film kalınlığının neredeyse yarısı kadar olduğu gözlenmiştir.

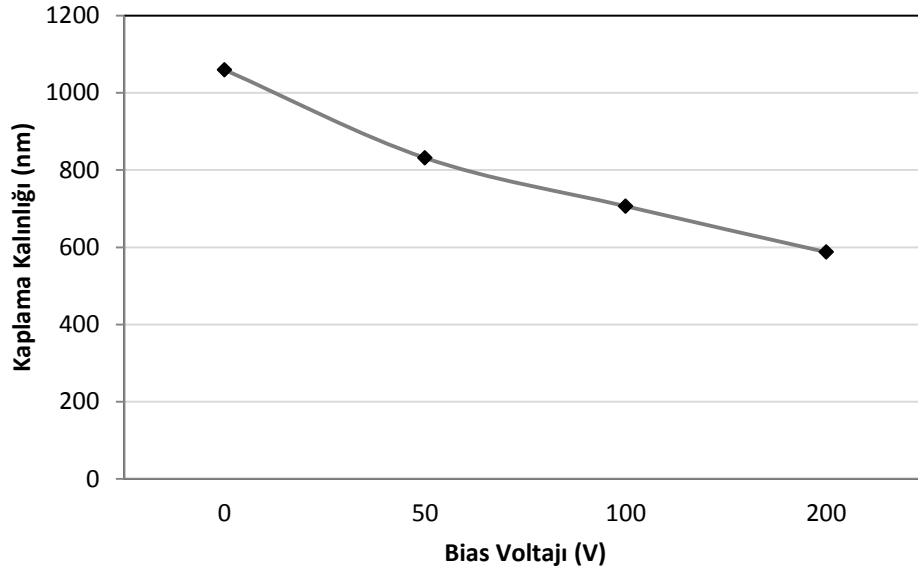
Film kalınlıklarının artan bias voltajı ile azalması, Şekil 5.2’de verilen grafik ile gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : a, b, c, d sırasıyla WC-1, WC-2, WC-3, WC-4 numunelerinin kesit alanlarına dik SEM görüntüleri. e, f, g, h sırasıyla WC-1, WC-2, WC-3, WC-4 numunelerinin açılı yüzey görüntüleri.

Çizelge 5.1 : SEM ile ölçülen film kalınlıkları.

Numune	Sıcaklık (°C)	Bias (V)	Kalınlık (nm)
WC-1		0	1059,4
WC-2	45±10	50	831,3
WC-3		100	706,3
WC-4		200	587,5



Şekil 5.2 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı kalınlık değişimleri.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi artan bias voltajına bağlı olan kalınlık azalması neredeyse lineerdir. Bu durum uygulanan bias voltajlarının artırılmasıyla literatürden bilinen re-sputtering (geri-sıçratma) olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Oluşumu sırasında film yüzeyini bombardıman eden argon iyonlarının enerjisi arttıkça oluşan filmin bir kısmı geri sıçramaktadır dolayısıyla kaplama kalınlıkları azalmaktadır.

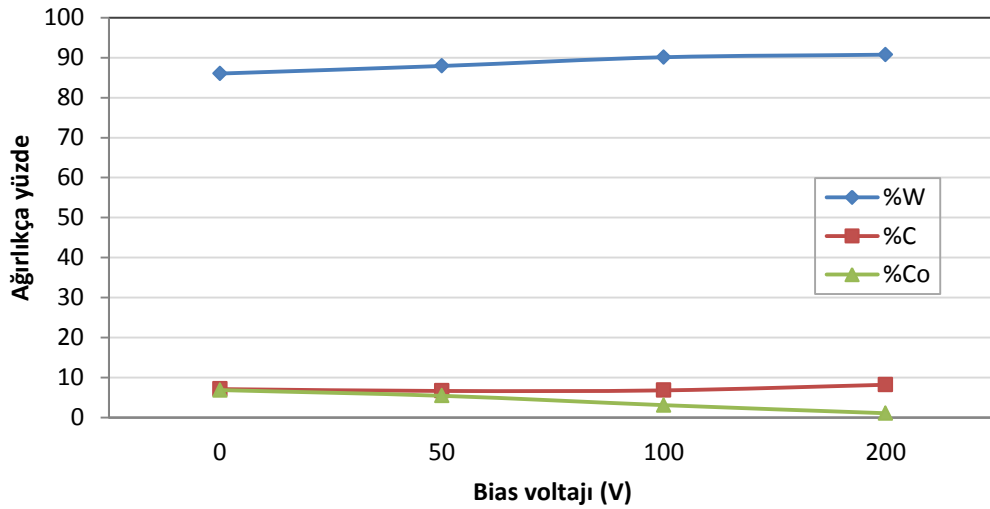
5.1.2 Kimyasal analiz çalışmaları

Elde edilen kaplamaların kimyasal bileşim analizleri kaplanmış çelik numunelerin yüzeyinden incelenmiştir. EPMA-WDS analizi ile kaplama yapısındaki tungsten (W), karbon (C), ve kobalt (Co) bileşenlerine bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : Kaplama yapısında bulunan W, C ve Co elementlerinin EPMA-WDS analizi ile elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri.

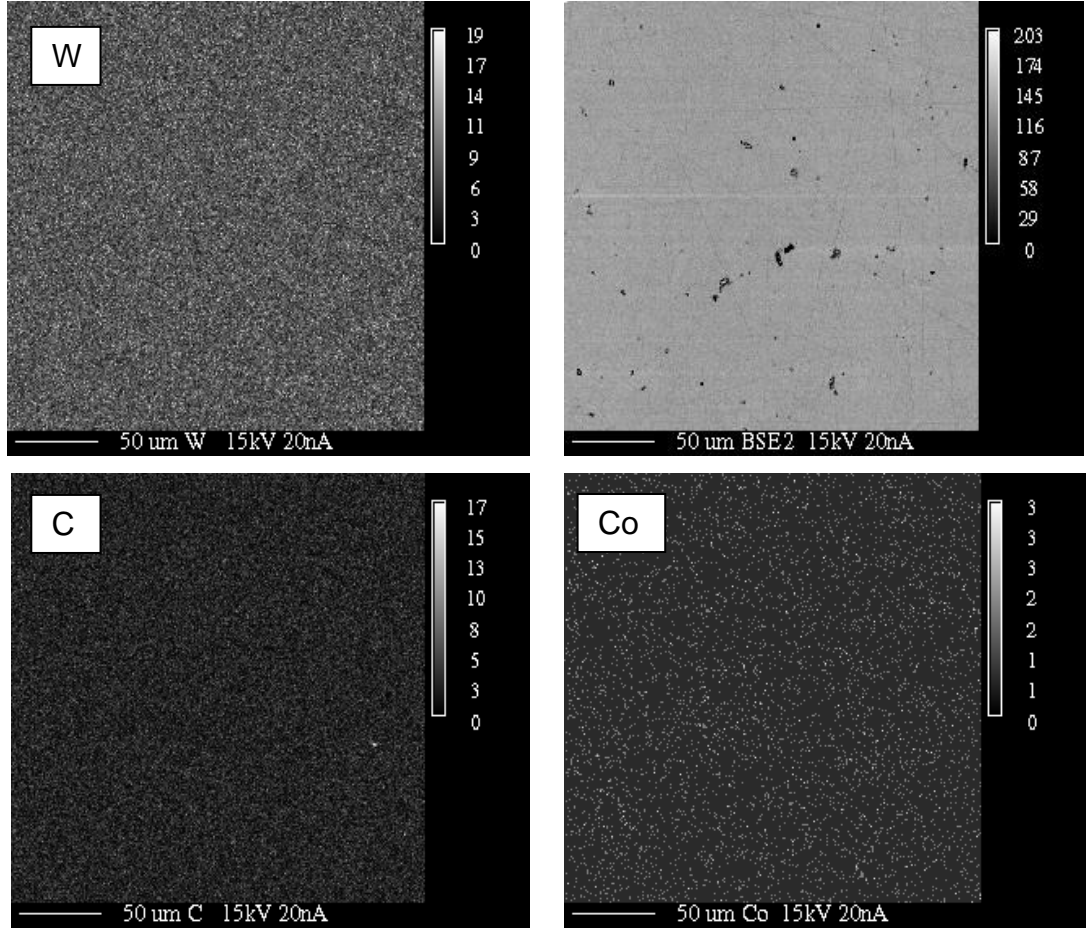
Numuneler	%W	%C	%Co
WC-1	86.04	7.1	6.85
WC-2	87.94	6.63	5.42
WC-3	90.13	6.78	3.08
WC-4	90.76	8.18	1.06

Çizelge 5.2’de de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde uygulanan bias voltajı değeri arttırıldıkça ağırlıkça tungsten oranı yaklaşık olarak %86’den %91’e yükselirken, karbon oranının yaklaşık olarak %7-8’de sabit kaldığı, kobalt oranının ise yaklaşık olarak %7’den %1’e düşerek empürite seviyesine geldiği gözlenmiştir. Kaplama yapısında bulunan kobalt miktarının azalmasına bir açıklama olarak, kobalt elementinin tungsten karbür içerisinde çözünürlüğünün olmaması verilebilir. Kobaltın tungsten karbür içerisinde çözünürlüğü olmaması sebebiyle film oluşumu sırasında kobalt film yüzeyine itilmekte ve burada kobalt açısından zengin bir bölge oluşmaktadır. Bias voltajının etkisi olan re-sputtering (geri sıçratma) olayı ile kobalt film yüzeyinden sökülme ve böylelikle kobalt oranı düşük filmler oluşmaktadır [22]. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde bulunan W, C ve Co elementlerinin ağırlık oranlarının uygulanan bias voltajı ile değişimleri Şekil 5.3’te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde bulunan W, C, Co elementlerinin uygulanan bias voltajına bağlı ağırlıkça yüzde değişimleri.

WC-4 numunesi üzerinden EPMA ile yapılan elementel haritalama sonucunda W, C ve Co elementlerinin kaplama yapısında homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Elementel haritalama sonucu elde edilen görüntüler Şekil 5.4'te gösterilmektedir.

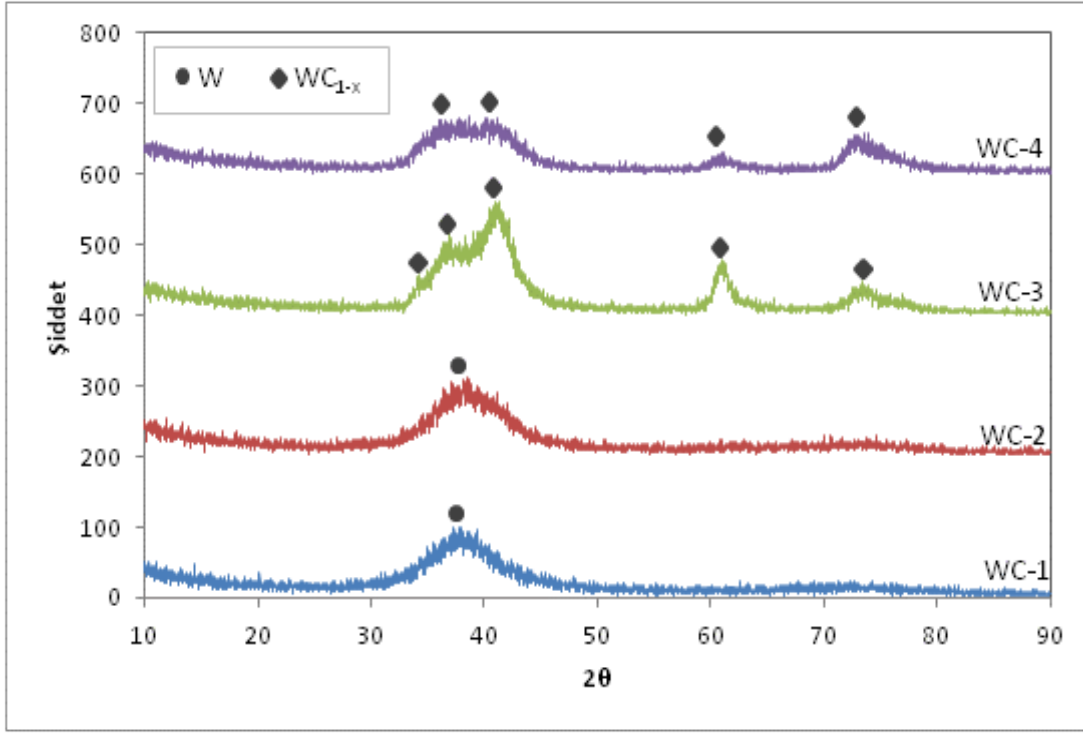


Şekil 5.4 : Elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığını gösteren elementel haritalama görüntüleri.

5.1.3 Faz analizi çalışmaları

Biriktirilen filmlerin faz analizleri çelik numuneler üzerinden düşük açılı ince film X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. 10°-90° tarama açısında gerçekleştirilen analizlerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

XRD analizleri sonucunda harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde, bias voltajı kullanılmadan biriktirilen WC-1 numunesinden ve 50V bias ile biriktirilen WC-2 numunesinden elde edilen piklerin kubik tungsten (W) fazına ait olduğu belirlenmiştir. 100V bias ile biriktirilen WC-3 numunesinden ve 200V bias ile biriktirilen WC-4 numunesinden elde edilen piklerin ise kubik tungsten karbür fazına (WC_{1-x}) ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait XRD grafikleri.

Yapılan XRD analizleri neticesinde bias voltajı değeri arttırıldıkça biriktirilen filmlerde yapının kubik tungsten fazından kubik tungsten karbür fazına dönüştüğü gözlenmiştir. WC-1 ve WC-2 numunelerinden elde edilen pikler yarı kristalin özellik gösterirken bias voltajının arttırılmasıyla WC-3 numunesinde faz değişmekte ve elde edilen pikler kristale daha yakın bir yapı göstermektedir. WC-4 numunesinde ise uygulanan bias voltajı fazla geldiğinden bu kez faz değişimi olmadan yapı tekrar amorflaşmaktadır. Bu faz değişimleri ve yapının amorf veya kristalin oluşumu kaplanmış çelik numuneler üzerinden ölçülen sertlik değerlerini doğrular niteliktedir.

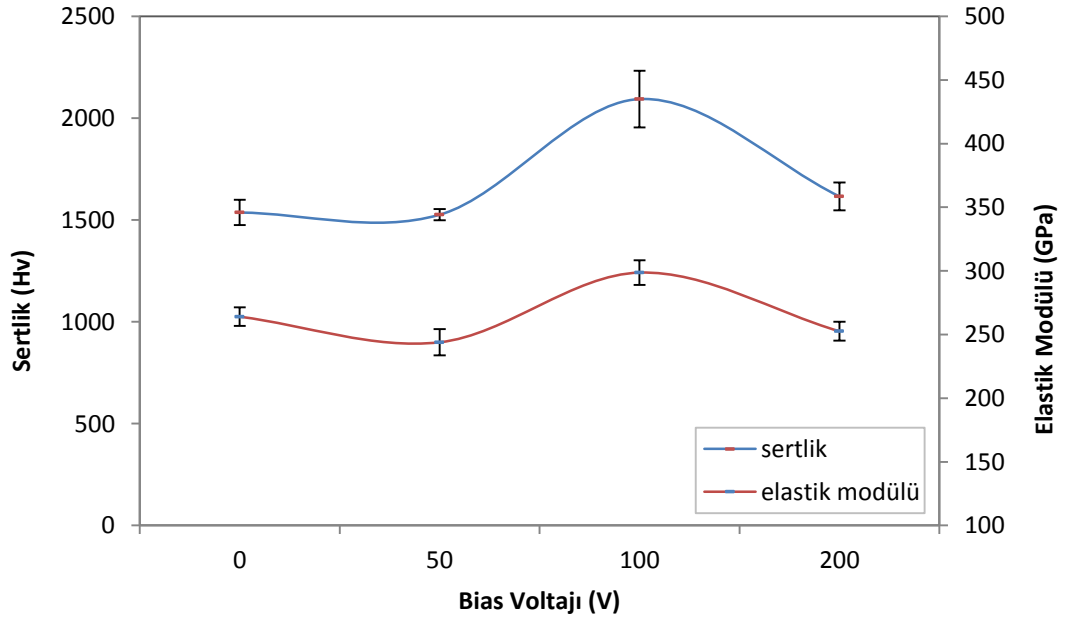
5.1.4 Mekanik ve tribolojik çalışmalar

Elde edilen kaplamaların nanosertlik değerleri, elastik modülü değerleri ve batma derinlikleri biriktirme işlemi gören çelik numuneler üzerine 20mN yük uygulanarak ölçülmüştür. Her bir numune için 5 farklı noktadan ölçüm yapılarak değerlerin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri Çizelge 5.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri.

Numuneler	Sertlik (Hv)	Elastik Modülü (GPa)	Batma Derinliği (nm)
WC-1	1536,9 ± 61,8	264,03 ± 7,3	247,79 ± 3,60
WC-2	1526,1 ± 27,6	243,94 ± 10,3	253,15 ± 1,88
WC-3	2094 ± 139,1	298,7 ± 9,8	220,12 ± 3,27
WC-4	1615,9 ± 68,7	252,57 ± 7,4	245,62 ± 5,03

Çizelge 5.3'te de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen kaplamalarda ~1500-2100Hv arasında değişen sertlik değerleri elde edilmiştir. Buna bağlı olarak batma derinlikleri de ~240±15nm olarak ölçülmüştür. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde 100V bias ile biriktirilen filmin bu grupta en yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait sertlik ve elastik modülü grafikleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

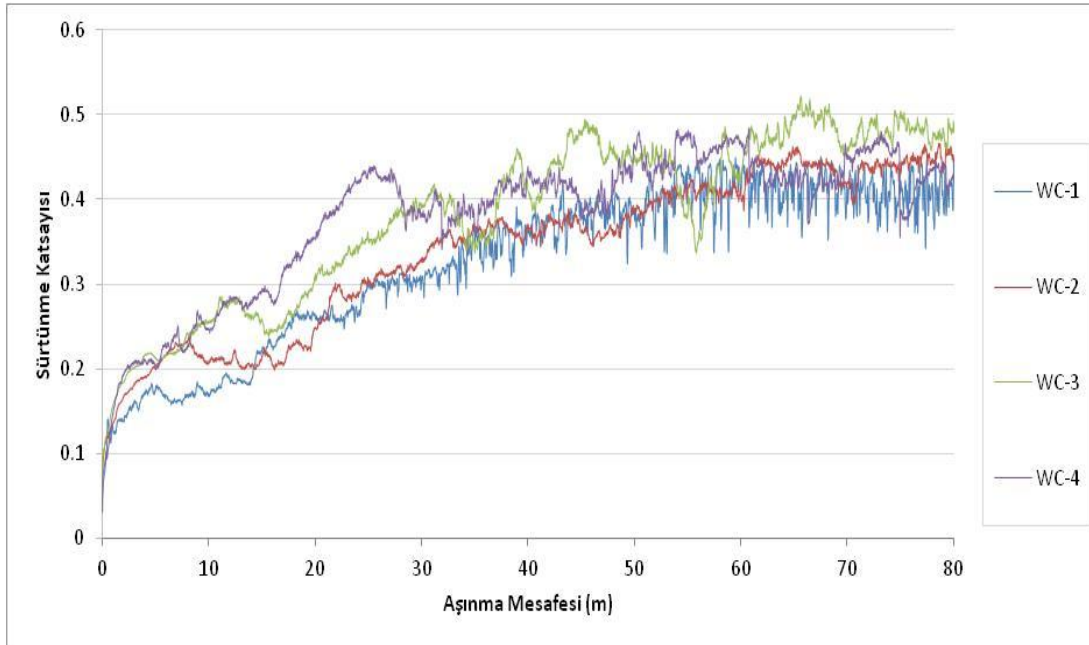


Şekil 5.6 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı sertlik ve elastik modülü değişimleri.

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi, harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerde en yüksek sertlik değeri 100V bias uygulanarak biriktirilen WC-3 numunesine aittir. Şekil 5.5'te verilen XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi WC-3 numunesinde yapının kristalin tungsten karbür fazı olduğu belirlenmiştir ve bu durum bu numunenin en yüksek sertlik değerine sahip olmasını doğrular niteliktedir.

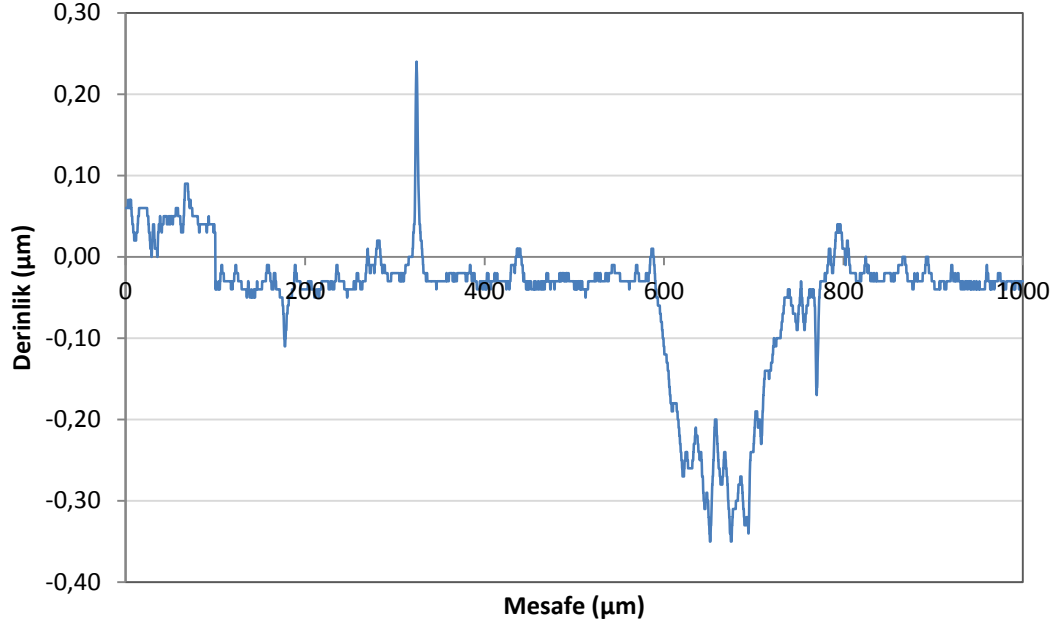
Çizelge 5.3'te de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen kaplamalardan elde edilen elastik modülü değerleri ~240-300GPa arasında değişmektedir. 100V bias ile biriktirilen filmin harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmler arasında en yüksek elastik modülü değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sertlik ve elastik modül değerleri uygulanan bias voltajları ile yapının metalik tungstenden, tungsten karbüre dönüşmesiyle artmakta, 200V bias voltajı değerinde XRD datalarında görüldüğü üzere belirgin bir amorflaşma sonucu azalmaktadır.

Aşınma testi için üzerlerinde ince film biriktirilmiş çelik numuneler kullanılmıştır. Aşınma testi sonucunda kaplamaların sürtünme katsayıları ve aşınma hızları belirlenmiştir. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimleri.

Aşınma testi uygulanan her numunenin yüzeyinden profilometre ile ölçüm yapılarak aşınma izi derinliği ve genişliği ölçülmüştür. WC-1 numunesinden alınan profilometre ölçüm sonuçları örnek olarak Şekil 5.8'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu ölçüm her numune için üç kez yapılmış ve ölçülen değerlerin ortalamaları hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama aşınma izi derinliği ve genişliği verileri yardımıyla filmlerin aşınma hızları hesaplanmıştır.



Şekil 5.8 : WC-1 numunesine ait profilometre ölçüm sonuçları.

Aşınma testi uygulanmış numunelerden profilometre ile ölçülen aşınma izi genişlikleri ve aşınma izi derinlikleri Çizelge 5.4'te gösterilmektedir. Bu veriler kullanılarak aşınma testi sırasında numune üzerinden aşınan hacim hesaplanmıştır (5.1). Daha sonra bu elde edilen hacim kaybı kullanılarak numunelerin aşınma hızları (k) hesaplanmıştır (5.2). Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin hesaplanan aşınma hızları Çizelge 5.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 5.4 : Aşınma testi uygulanmış filmlerden profilometre ile ölçülen aşınma izi uzunlukları ve aşınma izi derinlikleri.

	WC-1	WC-2	WC-3	WC-4
Aşınma izi genişliği (µm)	150	154	139	118
	154	147	142	119
	155	162	151	130
Aşınma izi derinliği (µm)	0,250	0,228	0,029	0,060
	0,250	0,249	0,120	0,080
	0,230	0,273	0,140	0,050

$$A = \frac{\Pi \cdot E \cdot C}{4} = V/d \quad (5.1)$$

$$k = \frac{V}{N \cdot l} \quad (5.2)$$

k = Aşınma hızı (mm^3/Nm)

V = Hacim kaybı (mm^3)

l = Aşınma mesafesi (m)

N = Uygulanan yük (N)

E = Aşınma izi genişliği (mm)

C = Aşınma izi derinliği (mm)

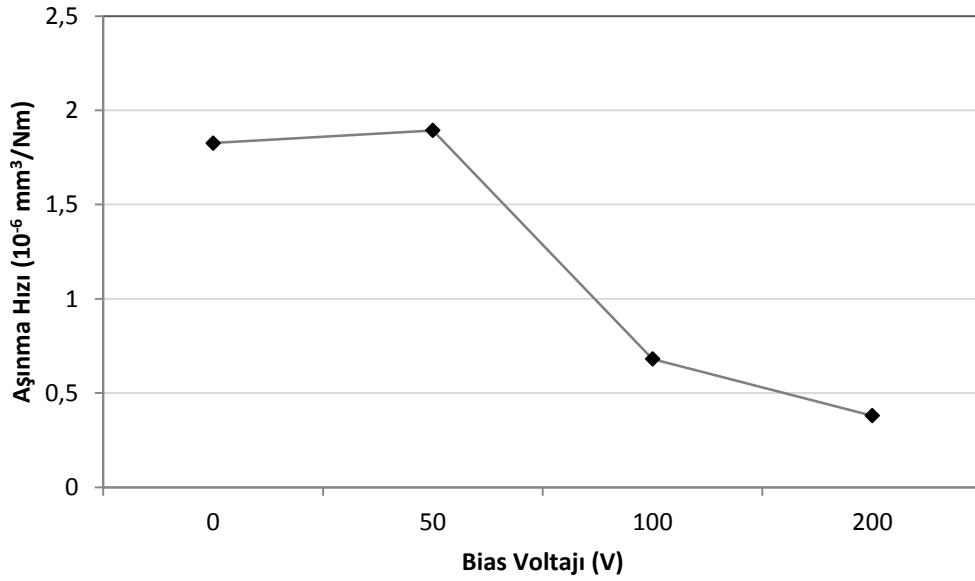
A = Aşınma alanı (mm^2)

d = Aşınma izi uzunluğu (mm)

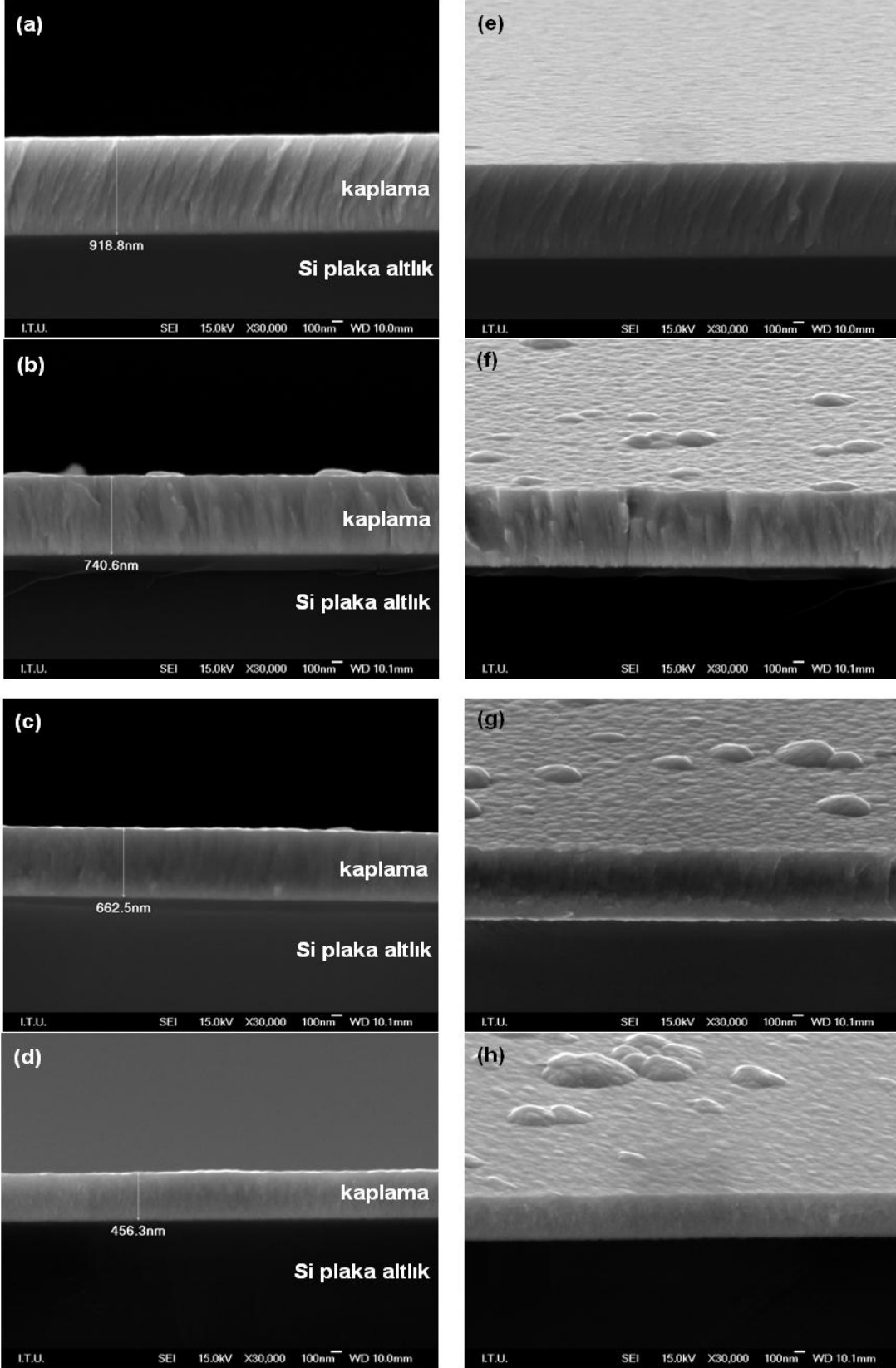
Çizelge 5.5 : Filmlerin aşınma hızları.

Numuneler	Aşınma Hızları (mm^3/Nm)
WC-1	$1,83 \times 10^{-6}$
WC-2	$1,89 \times 10^{-6}$
WC-3	$6,81 \times 10^{-7}$
WC-4	$3,80 \times 10^{-7}$

Aşınma testleri sonucunda, yüksek bias voltajı uygulanarak biriktirilen filmlerin aşınma hızlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum yukarıda açıklandığı üzere artan bias voltajları neticesinde gerçekleşen faz dönüşümüne bağlanmaktadır. Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlere ait bias voltajına bağlı aşınma hızları değişimi Şekil 5.9'da grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : Harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen filmlerin bias voltajına bağlı aşınma hızı değişimleri.



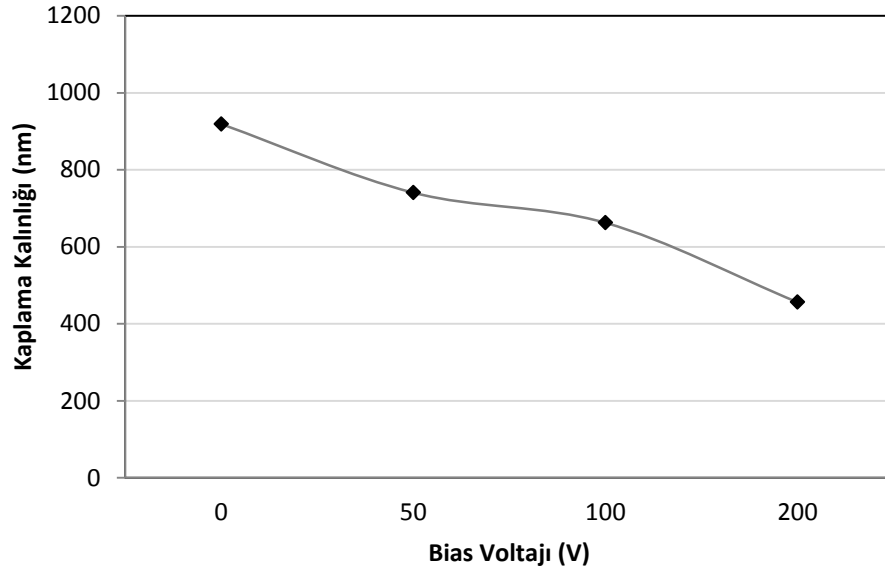
Şekil 5.11 : a, b, c, d sırasıyla WC-5, WC-6, WC-7, WC-8 numunelerinin kesit alanlarına dik SEM görüntüleri. e, f, g, h sırasıyla WC-5, WC-6, WC-7, WC-8 numunelerinin açılı yüzey görüntüleri.

Şekil 5.11’de de gösterilen film kalınlıkları Çizelge 5.6’da listelenmiştir. Ölçülen değerler sonucunda kaplama kalınlıklarının artan bias voltajı değeriyle azaldığı görülmüştür. Yüksek bias voltajı kullanılarak biriktirilen filmin kalınlığı düşük bias voltajında ya da bias voltajı kullanılmadan biriktirilen filmin kalınlığından daha düşüktür. Harici ısıtıcı kullanılarak 250°C’de ve 200V bias ile biriktirilen WC-8 numunesinin film kalınlığının, bias voltajı kullanılmadan üretilen WC-5 numunesinin film kalınlığının neredeyse yarısı kadar olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.6 : SEM ile ölçülen film kalınlıkları.

Numune	Sıcaklık (°C)	Bias (V)	Kalınlık (nm)
WC-5		0	918,8
WC-6	250	50	740,6
WC-7		100	662,5
WC-8		200	456,3

Film kalınlıklarının artan bias voltajı ile azalması, Şekil 5.12’de verilen grafik ile gösterilmiştir.



Şekil 5.12 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı kalınlık değişimleri.

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi artan bias voltajına bağlı olan kalınlık azalması neredeyse lineerdir. Bu durum harici ısıtıcı kullanılmadan elde edilen filmlerde olduğu gibi geri-sıçratma olayından kaynaklanmaktadır.

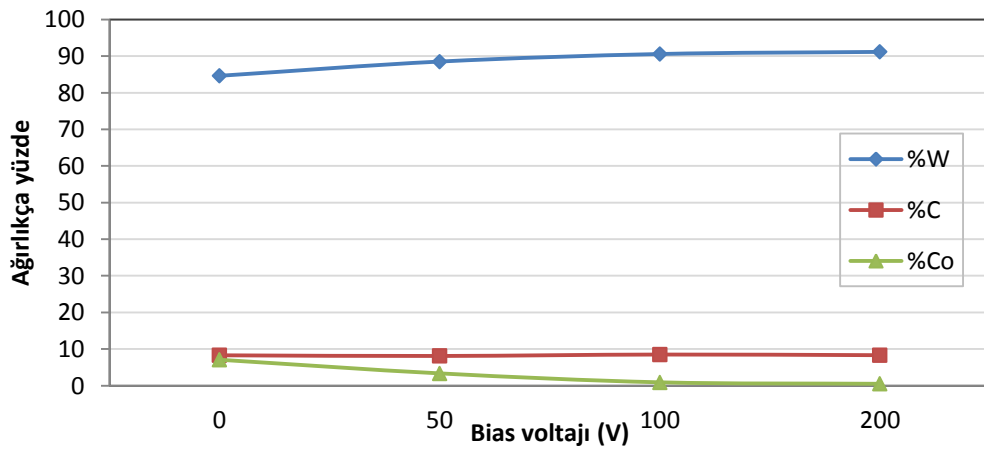
5.2.2 Kimyasal analiz çalışmaları

Elde edilen kaplamaların kimyasal bileşim analizleri kaplanmış çelik numunelerin yüzeyinden incelenmiştir. EPMA-WDS analizi ile kaplama yapısındaki tungsten(W), karbon(C), ve kobalt(Co) bileşenlerine bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7 : Kaplama yapısında bulunan W, C ve Co elementlerinin EPMA-WDS analizi ile elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri.

Numuneler	%W	%C	%Co
WC-5	84,63	8,29	7,08
WC-6	88,52	8,11	3,35
WC-7	90,58	8,5	0,91
WC-8	91,16	8,32	0,51

Çizelge 5.7’de de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılarak (250°C) biriktirilen filmlerde uygulanan bias voltajı değeri arttırıldıkça ağırlıkça tungsten oranı yaklaşık olarak %85’ten %91’e yükselirken, karbon oranının yaklaşık olarak %8’de sabit kaldığı, kobalt oranının ise yaklaşık olarak %7’den %0,5’e düşerek empürite seviyesine geldiği gözlenmiştir. Kobalt oranının azalması harici ısıtıcı kullanılmadan elde edilen filmlerde olduğu gibi kobaltın tungsten karbür içerisinde çözünmemesiyle açıklanabilir [22]. Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerde bulunan W, C ve Co elementlerinin ağırlık oranlarının uygulanan bias voltajı ile değişimleri Şekil 5.13’te grafiksel olarak gösterilmiştir.

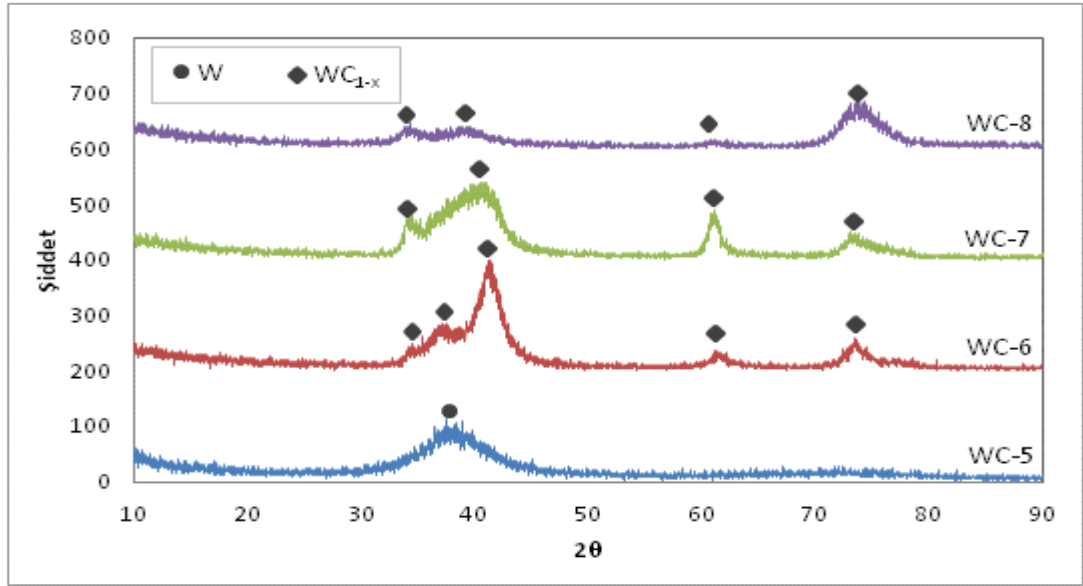


Şekil 5.13 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerde bulunan W, C, Co elementlerinin uygulanan bias voltajına bağlı ağırlıkça yüzde değişimleri.

5.2.3 Faz analizi çalışmaları

Biriktirilen filmlerin faz analizleri çelik numuneler üzerinden düşük açılı ince film X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. 10° - 90° tarama açısında gerçekleştirilen analizlerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 5.14'te verilmiştir.

XRD analizleri sonucunda harici ısıtıcı kullanılarak 250°C 'de biriktirilen filmlerde bias voltajı kullanılmadan biriktirilen WC-5 numunesinden elde edilen piklerin kubik tungsten (W) fazına ait olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla 50V, 100V ve 200V bias değerlerinde biriktirilen WC-6, WC-7 ve WC-8 numunelerinden elde edilen piklerin ise kubik tungsten karbür (WC_{1-x}) fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.14 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait XRD grafikleri.

Yapılan XRD analizleri neticesinde bias voltajı değeri arttırıldıkça biriktirilen filmlerde yapının kubik tungsten fazından kubik tungsten karbür fazına dönüştüğü gözlenmiştir. Harici ısıtıcı kullanılmadan 50V bias voltajı uygulanarak biriktirilen filmlerde tungsten karbür fazı oluşmazken harici ısıtıcı kullanılarak (250°C) aynı bias voltajı değerinde biriktirilen filmlerde bu fazın oluştuğu gözlenmiştir. Sonuç olarak bias voltajı değerinin ve biriktirme sıcaklığının arttırılmasının yapının tungsten karbürü geçmesinde etkili olduğu görülmüştür. WC-5 numunesinden elde edilen piklerin yarı kristalin özellik gösterdiği görülmektedir. Burada artan bias voltajı ve uygulanan sıcaklığın etkisiyle tungsten karbür fazına geçiş 50V bias ile üretilen WC-6 numunesinde görülmektedir. WC-6 ve WC-7 numunelerinden elde edilen pikler birbirlerine yakın özellikler göstermekte ve kristalin bir yapı

sergilemektedirler. WC-8 numunesinde ise yine uygulanan bias voltajı fazla geldiğinden faz değişimi olmadan yapı tekrar amorflaşmaktadır. Bu faz değişimleri ve yapının amorf veya kristalin oluşumu kaplanmış çelik numuneler üzerinden ölçülen sertlik değerlerini doğrular niteliktedir.

5.2.4 Mekanik ve tribolojik çalışmalar

Elde edilen kaplamaların nanosertlik değerleri, elastik modülü değerleri ve batma derinlikleri biriktirme işlemi gören çelik numuneler üzerine 20mN yük uygulanarak ölçülmüştür. Her bir numune için 5 farklı noktadan ölçüm yapılarak elde edilen verilerin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Harici ısıtıcı kullanılarak 250°C’de biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri Çizelge 5.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.8 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait sertlik, elastik modülü ve batma derinliği değerleri.

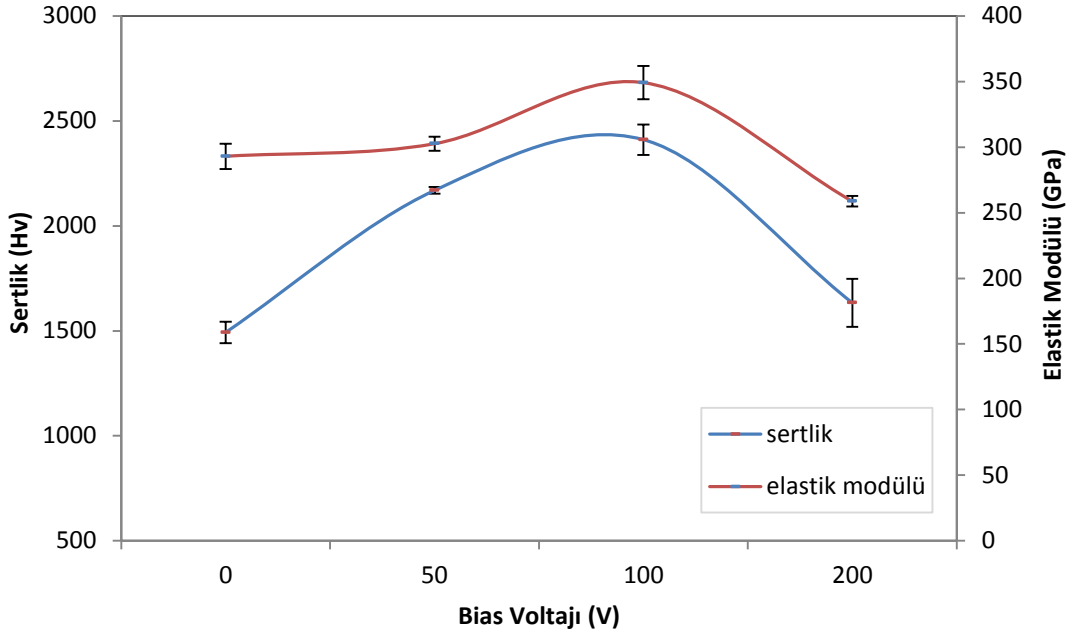
Numuneler	Sertlik (Hv)	Elastik Modülü (GPa)	Batma Derinliği (nm)
WC-5	1492,8 ± 50,8	293,06 ± 9,6	251,92 ± 9,17
WC-6	1928,1 ± 16,3	302,6 ± 5,4	217,65 ± 1,20
WC-7	2410,5 ± 73,0	349,15 ± 12,8	211,16 ± 8,71
WC-8	1633,6 ± 114,2	258,71 ± 4,0	244,66 ± 11,74

Çizelge 5.8’de de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen kaplamalarda ~1500-2500Hv arasında değişen sertlik değerleri elde edilmiştir. Buna bağlı olarak batma derinlikleri de ~230±20nm olarak ölçülmüştür. Harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak biriktirilen filmlerde 100V bias ile biriktirilen filmlerin kendi gruplarında en yüksek sertlik değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Sekiz numune içerisinde en yüksek sertlik değeri ~2410Hv olarak ölçülen, harici ısıtıcı kullanılarak 250°C ‘de ve 100V bias ile biriktirilen WC-7 numunesine aittir. Bu duruma uygulanan bias voltajı ve sıcaklığın kombine etkisinin neden olduğu düşünülmektedir.

Harici ısıtıcı kullanılarak 250°C’de biriktirilen filmlerin bias voltajına bağlı sertlik ve elastik modülü grafikleri Şekil 5.15’te gösterilmiştir.

Şekil 5.15’te görüldüğü gibi, harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerde sırasıyla 50V ve 100V bias uygulanarak biriktirilen WC-6 ve WC-7 numuneleri birbirlerine

yakın ve yüksek sertlik değerine sahiptir. Şekil 5.14'te gösterilen XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi WC-6 ve WC-7 numunelerinde yapının kristalin tungsten karbür fazı olduğu belirlenmiştir ve bu durum bu numunelerin yüksek sertlik değerlerine sahip olmalarını doğrular niteliktedir.

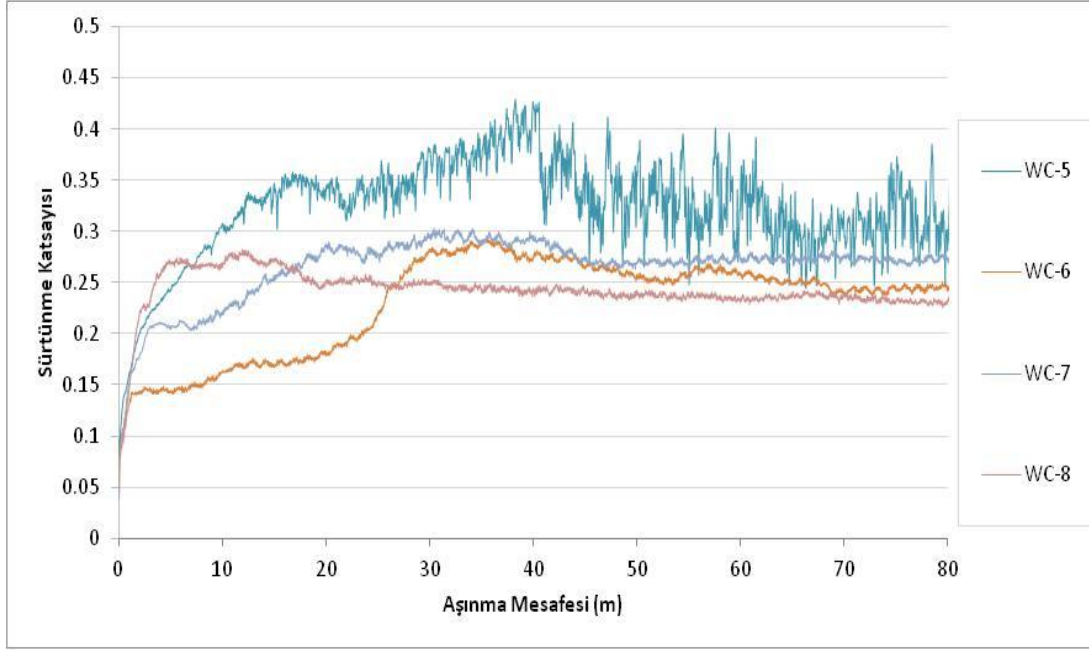


Şekil 5.15 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı sertlik ve elastik modülü değişimleri.

Çizelge 5.8'de ve Şekil 5.15'te de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen kaplamalardan elde edilen elastik modülü değerleri 260-350GPa arasında değişmektedir. Harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak biriktirilen filmlerde 100V bias ile biriktirilen filmlerin iki grupta da en yüksek elastik modülü değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. En yüksek elastik modülü değeri ~350GPa olarak ölçülen harici ısıtıcı kullanılarak 250⁰C'de ve 100V bias ile biriktirilen WC-7 numunesine aittir.

Aşınma testi için üzerlerinde ince film biriktirilmiş çelik numuneler kullanılmıştır. Test sonucunda kaplamaların sürtünme katsayıları ve aşınma hızları belirlenmiştir.

Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 5.16'da gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere kaplama sıcaklığının artması, harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylere mukayese ile sürtünme katsayılarında belirgin bir düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 5.16 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimleri.

Numunelerin aşınan yüzeylerinden profilometre ile ölçülen aşınma izi uzunlukları ve aşınma izi derinlikleri Çizelge 5.9’da gösterilmektedir. Aşınma testi sonucunda, WC-6 numunesinde ölçülecek kadar iz mesafesi ve iz derinliği oluşmamıştır. Çizelge 5.9’da gösterilen veriler kullanılarak aşınma testi sırasında numune üzerinden aşınan hacim hesaplanmıştır (5.1). Daha sonra hesaplanan hacim kaybı kullanılarak numunelerin aşınma hızları (k) hesaplanmıştır (5.2). Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin hesaplanan aşınma hızları Çizelge 5.10’da gösterilmektedir.

Çizelge 5.9 : Aşınma testi uygulanmış numunelere ait aşınma izi genişlikleri ve aşınma izi derinlikleri.

	WC-5	WC-6	WC-7	WC-8
Aşınma izi genişliği (µm)	155	-	100	75
	163	-	61	82
	159	-	63	74
Aşınma izi derinliği (µm)	0,300	-	0,110	0,054
	0,350	-	0,071	0,032
	0,347	-	0,055	0,034

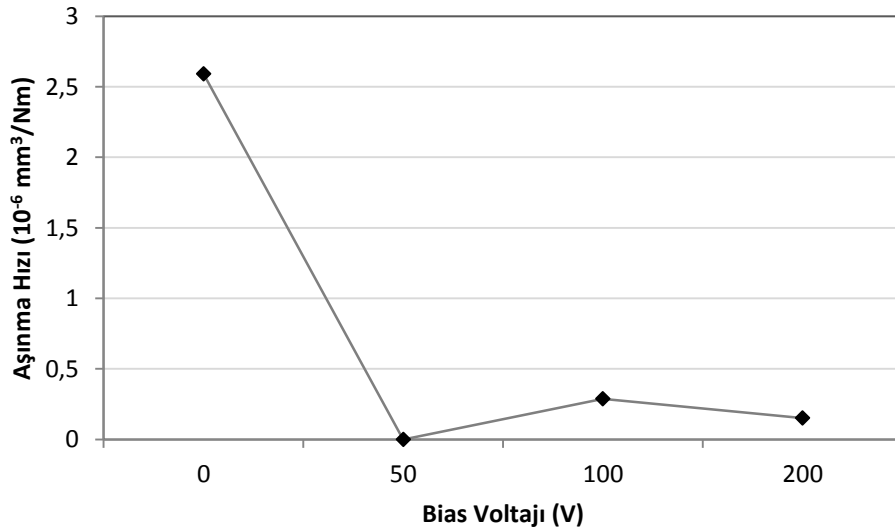
Aynı şartlar kullanılarak gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda WC-6 numunesinde ölçülebilir bir aşınma gerçekleşmemiştir. Aşınma izi genişlikleri ve

aşınma izi derinlikleri ölçülemediğinden WC-6 numunesine ait aşınma hızı hesaplanamamıştır.

Çizelge 5.10 : Filmlerin aşınma hızları.

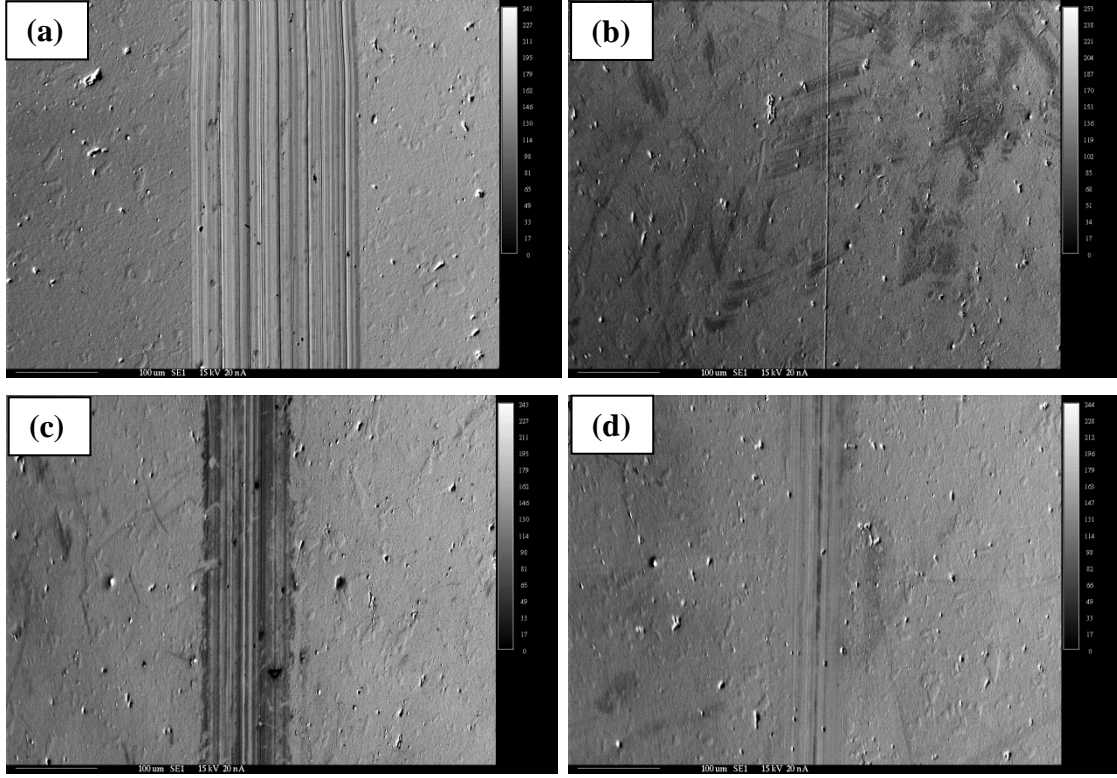
Numuneler	Aşınma Hızları (mm^3/Nm)
WC-5	$2,59 \times 10^{-6}$
WC-6	-
WC-7	$2,88 \times 10^{-7}$
WC-8	$1,51 \times 10^{-7}$

Aşınma testleri sonucunda, harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak yapılan iki deney grubunda da yüksek bias voltajı uygulanarak biriktirilen filmlerin aşınma hızlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca harici ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kaplamaların aşınma hızı değerleri, harici ısıtıcı kullanılmadan biriktirilen kaplamalara kıyasla belirgin oranda daha düşüktür. Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait bias voltajına bağlı aşınma hızları değişimi Şekil 5.17’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.17 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin bias voltajına bağlı aşınma hızı değişimleri.

Aşınma deneyine tabi tutulan numunelerin yüzeylerinde oluşan aşınma izleri EPMA ile incelenmiştir. Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlerin aşınan yüzeylerinden alınan yüzey görüntüleri Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18 : Harici ısıtıcı kullanılarak biriktirilen filmlere ait aşınma izi görüntüleri:
(a) WC-5, (b) WC-6, (c) WC-7, (d) WC-8.

6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Biriktirme işlemi sırasında, biriktirme sıcaklığı ve altlık malzemeye uygulanan bias voltajı gibi parametreler değiştirilerek tungsten karbür kaplamaların mikroyapılarının, sertlik ve aşınma direnci gibi değerlerinin istenilen doğrultuda değiştirilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca, elde edilen filmlerin faz yapıları da bu parametreler kullanılarak değiştirilebilmektedir. Bu parametreler kontrol edilerek, kaplamaların kullanılmaları amaçlanan mühendislik uygulamalarına yönelik, istenilen özelliklere sahip tungsten karbür filmler biriktirilebilmektedir.

Biriktirilen filmlerden elde edilen sertlik değerleri, bu alanda literatürde yer alan çalışmaların kimilerinden[3] yüksek değerler sergilerken kimilerine[10,11] yakın değerler göstermektedir.

Literatürde yer alan çalışmalarda da altlık malzemeye uygulanan bias voltajı ve sıcaklık gibi parametrelerin filmlerde faz dönüşümüne sebep olabildiği görülmüştür[12].

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi ile taban malzemeye iyi yapışan, homojen ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip 450-1060nm kalınlığında tungsten karbür kaplamalar başarılı şekilde biriktirilmiştir.
- Mikroyapı incelemeleri sonucunda kaplama kalınlıklarının artan bias voltajı değeri ile azaldığı gözlenmiştir.
- EPMA ile gerçekleştirilen kimyasal analizler neticesinde, artan bias voltajları ile film yapısında W miktarının arttığı, C miktarının sabit kalırken, Co miktarının empürite seviyesine düştüğü belirlenmiştir.
- EPMA ile yapılan elementel haritalama sonucunda elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir.
- XRD analizleri sonucunda düşük bias voltajı ile biriktirilen filmlerde kubik tungsten (W) fazı tespit edilmiştir. Bias voltajı değeri arttırıldıkça, harici ısıtıcı kullanılmadan ve kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda yapının kubik tungsten karbür (WC_{1-x}) fazına dönüştüğü gözlenmiştir.
- Kaplamalarda 1500-2500Hv arasında değişen sertlik değerleri elde edilmiştir. Hem harici ısıtıcı kullanılarak hem de kullanılmadan kaplama işlemi gerçekleştirilen gruplarda 100V bias ile biriktirilen filmlerin sertlikleri en yüksek değere sahiptir (~2410Hv-WC-7).
- Kaplamalarda 240-350GPa arasında değişen elastik modülü değerleri elde edilmiştir. Hem harici ısıtıcı kullanılarak hem de kullanılmadan kaplama işlemi gerçekleştirilen gruplarda 100V bias ile biriktirilen filmlerin elastik modülleri en yüksek değere sahiptir (~350GPa- WC-7).
- Kaplamalarda 0,15-0,50 değerleri arasında sürtünme katsayıları ve $1,8 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-7}$ değerleri arasında değişen aşınma hızları elde edilmiştir. Artan sıcaklık ve biasla filmlerin sürtünme katsayıları ve aşınma hızları önemli oranda azalmıştır.

- Artan bias ve sıcaklık ile birlikte kaplamalarda metalik tungsten – tungsten karbür faz dönüşümü gerçekleşmiş ve mekanik ve tribolojik özellikleri önemli oranda iyileştirilmiştir.
- Ara sıcaklık ve bias değerleri kullanılarak gerçekleştirilecek ileriki çalışmaların özellikle filmlerdeki faz dönüşümüne ışık tutabileceği düşünülmektedir.
- Elde edilen filmlerin üzerinde ileride yapılacak olan TEM çalışmaları filmlerin kristal yapıları ve mekanik/tribolojik özellikleri arasındaki ilişkileri daha detaylı şekilde ortaya koyabileceği düşünülmektedir.
- İleriki çalışmalarda tungsten karbür filmlerin aşınma mekanizmalarının daha detaylı incelenebilmesi için kademeli aşınma testleri ve her kademedede aşınma yüzeylerinin yapısal ve kimyasal analizlerinin gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Url-1 <<http://www.tungsten-carbide.com.cn/>>, alındığı tarih: 24.04.2012
- [2] **Stiglich J. J., Sudarshan, T.S., Yao, Z.** *Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)*, Materials Modification, Inc.
- [3] **Ecke , G., Gubisch, M., Knedlik, C., Krischok, S., Liu, Y., Schaefer, J.A., Spiess, L.** (2005). Tribological characteristics of WC_{1-x}, W₂C and WC tungsten carbide films, *Life Cycle Tribology*.
- [4] **Lassner, E., Schubert, W.-D.** (1999). *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Kluwer Academic / Plenum Publishers. New York, USA.
- [5] Url-2 <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>>, alındığı tarih:23.04.2012
- [6] **Pierson, H. O.** (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*, Noyes Publications. New Jersey, USA.
- [7] Url-3 <<http://www.allaboutcementedcarbide.com/>>, alındığı tarih: 24.04.2012
- [8] **Johansson, S.A.E., Wahnström, G.** (2011). A computational study of thin cubic carbide films in WC/Co interfaces, *Acta Materialia* 59, 171–181.
- [9] **Shearer, T. R.** (2008). *The Designer's Guide to Tungsten Carbide*, General Carbide. Greensburg, PA.
- [10] **Abdelouahdi, K., Aubert, P., Houdy, Ph., Legrand-Buscema, C., Perrière, J., Renou, G., Sant, C** (2006). Microstructural and mechanical investigations of tungsten carbide films deposited by reactive RF sputtering, *Surface & Coatings Technology* 200, 6469–6473.
- [11] **Esteve, J., Galindo, H., Martinez, E., Prieto, P., Rincon, C., Zambrano, G.** (1999). Mechanical and tribological properties of tungsten carbide sputtered coatings, *Superficies y Vacío* 9, 276-279.
- [12] **Endrino, J.L., Krzanowski, J. E.** (2004). The effects of substrate bias on phase stability and properties of sputter-deposited tungsten carbide, *Materials Letters* 58, 3437– 3440.
- [13] **Bunshah, R.F.**, (1994). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Technology and Applications*, Noyes Publications. New Jersey, USA.
- [14] **Keleşoğlu, E.** (2011). *Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri*. İstanbul.
- [15] **Holmberg, K., Matthews, A.** (1994). *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Tribology Series: 56, Elsevier Science and Technology Books, Oxford, UK.

- [16] **Mattox, D.M.** (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publication. New Jersey, USA.
- [17] **Ohring, M.**, (1992). *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press. San Diego, USA.
- [18] **Tavşanoğlu, T.** (2009). Deposition and Characterization of Single and Multilayered Boron Carbide and Boron Carbonitride Thin Films by Different Sputtering Configurations, Ph.D. Thesis, ITU Institute of Science and Technology, Istanbul.
- [19] **Başkurt, E.** (2010). Silisyum Karbür İnce Filmlerin Reaktif Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Seshan, K.** (2002). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications*, Noyes Publication/William Andrew Publishing. New York, USA.
- [21] **Ağırseven, O.** (2011). Silisyum Karbonitrür İnce Filmlerin Reaktif Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Eser, E., Ogilvie, R. E., Taylor, K.A.** (1978). Structural and compositional characterization of sputter-deposited WC+Co films, *Journal of Vacuum Science & Technology*.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ceren BEGÜM

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 19 Şubat 1988

E-Posta: begum_ceren@hotmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi - Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Yücel, O., Tavşanoğlu, T., Begüm, C., 2012: Microstructural And Mechanical Properties of Tungsten Carbide Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. 16th International Metallurgy & Materials Congress, 13-15 September 2012, Istanbul, Turkey.