İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ İLE DEKORATİF AMAÇLI Cr-O-N KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Semih ÖNCEL
(506991136)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR
Prof.Dr. Fatma TEPEHAN

HAZİRAN 2002

ÖNSÖZ

Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri ile üretilen kaplamalar gerek mekanik özellikleri ve aşınım dayanımları gerekse prosesin çevre dostu olması nedeniyle endüstrinin har alanında gittikçe yaygınlaşan bir kullanım alanı bulmaktadır.

Teknoloji ile üretilen kaplamaların mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanısıra değişik renk alternatifleri sunması bu kaplamaların dekoratif alanda da kullanımına olanak sağlamıştır. Ancak elde edilen renkler genelde kaplamanın kitlesel rengine bağlı olduğundan sınırlıdır.

Kitlesel renkler yerine saydam ve yarısaydam özellikteki bileşimler taban malzeme üzerine ince olarak biriktirilerek ışık interferansı ile değişik renkler elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada katodik ark FBB Yöntemi ile interferans prensiple renklenme sağlayan Cr-O-N kaplamalar üretilmiştir.

Bu tez çalışmamın hazırlanmasında destek ve yardımlarını esirgemeyen başta danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a, kaplamaların optik özelliklerinin yorumlanması konusunda yardımlarından ötürü sayın Prof.Dr. Fatma TEPEHAN'a, yönlendirici fikir ve yardımları için sayın Dr. Müh. Levent ERYILMAZ'a, Fizik Yük. Müh. Kemal TOKMANOĞLU'na, XRD ve X-Işınları reflektometre çalışmalarında yardımını esirgemeyen sayın Met. Yük. Müh. Uğur DEMİRLER'e, kaplama aşamasında yardımlarını gördüğüm Met. Müh. Ahmet ÖZTÜRK'e, yine kaplamaların optik özelliklerinin yorumlanması ve çalışmanın şekillenmesinde büyük destek olan Met. Yük. Müh Ebru Devrim ŞAM'a, değerli arkadaşım Met. Müh. Kaan TANRIÖVER'e ve son olarak maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2002 **Semih ÖNCEL**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
TABLO LİSTESİ ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vi**
ÖZET ..... **vii**
SUMMARY ..... **viii**

1 GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2 VAKUM KAPLAMALAR VE KULLANIM ALANLARI **3**

2.1 Elektrik İletkenliğine Sahip Filmler 4
2.2 Saydam Elektriksel İletken Filmler 5
2.3 Elektriksel Yalıtkan Filmler 5
2.4 Optik İnce Filmler 5
2.5 Termal Kontrol Amaçlı Kaplamalar 6
2.6 Yansıtıcı Kaplamalar 6
2.7 Paketleme- Ambalaj Endüstrisinde Vakum Kaplamalar 7
2.8 Sert ve Aşınmaya Dayanıklı Kaplamalar 8
2.9 Dekoratif ve Aşınmaya Dayanıklı Dekoratif Kaplamalar 9
2.10 Elektriksel Olarak Aktif Filmler 9
2.11 Magnetik Kayıt Ortamları 10
2.12 Korozyondan Koruma Amaçlı Kaplamalar 10
2.13 Tıbbi Amaçlı Kaplamalar 11
2.14 Düşük Sürtünme Katsayısına Sahip Kaplamalar, Katı Yağlayıcılar 11
2.15 Taban Malzemeden Kaldırılarak Kullanılan Filmler 12
2.16 Elektrokimyasal Kaplama Altına Taban Kaplama Uygulamaları 12
2.17 Polimer Filmler 12

3 FBB TEKNİKLERİ **13**

3.1 Rezistansla Buharlaştırma Yöntemi 14
3.2 Elektron Demeti FBB Yöntemi 16
3.3 Sıçratma FBB Yöntemi 18
3.4 Katodik Ark FBB Yöntemi 21

4 DEKORATİF FBB KAPLAMA UYGULAMALARI **26**

4.1 Dekoratif Kaplamalardan İstenen Özellikler 26
4.2 FBB Kaplamaların Dekoratif Uygulamalarda Avantajları 27
4.3 FBB-Çevre Dostu Uygulama 28
4.4 Işık - Renk Tanımlamaları 28
4.4.1 Işık ve Renk 28
4.4.2 Işık ve Madde Etkileşimi – Renk Oluşumu 31
4.4.2.1 Geçirim 31
4.4.2.2 Yansıtma 33

4.4.2.3 Soğurma 34
4.4.2.4 Spektral Yansıtma-Geçirgenlik Eğrisi 35
4.4.3 İnterferans Etkiler – İnterferans Renklenme 36
4.5 FBB Teknolojilerinin Dekoratif Uygulamaları 39
4.5.1 Dekoratif FBB Uygulamalarında Renk Eldesi 41
4.5.1.1 Kitlesel Renk Uygulamaları 41
4.5.1.2 İnterferans Renk Uygulamaları 43
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 45
5.1 Amaç ve Çalışma Planı 45
5.2 Literatür Çalışması 46
5.3 Ön Çalışma Kaplamaları 47
5.4 Nihai Kaplamalar 48
5.4.1 Numunelerin Hazırlanması 49
5.4.2 Kaplama Sistemi 49
5.4.3 Kaplama Parametreleri 49
5.5 Renk Ölçümleri 51
5.6 Spektral Yansıtma Değerlerinin Ölçümü 51
5.7 Kalınlık Ölçümleri 52
5.8 Faz Analizleri 54
5.9 Sertlik Ölçümü 54
6 DENEY SONUÇLARI 55
6.1 Renk Ölçüm Sonuçları 55
6.2 Kalınlık Ölçüm Sonuçları 55
6.3 Spektral Yansıtma Ölçüm Sonuçları 57
6.4 Faz Analizi Sonuçları 60
6.5 Sertlik Ölçümleri 62
7 SONUÇ ve İRDELEMELER 64
KAYNAKLAR 65
ÖZGEÇMİŞ 68

TABLO LİSTESİ

Tablo 4-1 Görünebilir Işınım; Morötesi ve Kızılötesi Işınımlar 30
Tablo 4-2 Sert Dekoratif FBB Kaplamalar 41
Tablo 5-1 Kaplama Parametreleri 50
Tablo 5-2 Deneysel çalışmalar için yapılan kaplama operasyonları, kaplama süreleri ve bu operasyonlarda kaplanan numuneler 50
Tablo 6-1 Kaplamaların CIE L*a*b değerleri 55
Tablo 6-2 X Işınları Reflektometre Tekniği ile ölçülen cam numuneler üzerindeki Cr-O-N Kaplama Kalınlıkları 56
Tablo 6-3 Cr-O-N kaplı numunelerin 400-700 nm arası görünür dalgaboylarında % yansıtma değerleri 57
Tablo 6-4 Farklı sürelerde kaplanan CrON kaplamaların minimum yansıtma gösterdikleri dalgaboyları ve bu dalgaboylarındaki % yansıtma Oranları 58
Tablo 6-5 Kaplama kalınlığı-Minimum Yansıtma Dalgaboyu eşitliğinden hesaplanan kaplama kırılma indisi değerleri 59

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3-1 Rezistansla Buharlaştırma FBB Yönteminin Şematik Gösterimi 14
Şekil 3-2 Optik Amaçlı Üretimde Kullanılan Elektron Demeti FBB Cihazı..... 17
Şekil 3-3 Düzlemsel ve Unbalanced Magnetron Sıçratma Kaynakları 19
Şekil 3-4 İki Buharlaştırıcılı Katodik Ark FBB Sisteminin Şematik Görünümü 22
Şekil 3-5 Magnetik Odaklamalalı Katodik Ark FBB Buharlaştırıcısı..... 23
Şekil 3-6 Magnetik Odaklamalı K.A.FBB sisteminde ark spotu ve odaklanmış iyon demetinin fotoğrafı..... 23
Şekil 4-1 Işık Dalga Modeli..... 29
Şekil 4-2 Elektromanyetik Spektrum..... 30
Şekil 4-3 Görünür Renk Spektrumu 30
Şekil 4-4 Geçirgen Maddelerde Işığın Geçişi..... 31
Şekil 4-5 Geçirgen Malzemede Kırılma ve Yansıma 32
Şekil 4-6 Yarı Geçirgen (yarısaydam) madde 33
Şekil 4-7 Düz Yüzeyden Yansıma..... 33
Şekil 4-8 Saçınma 34
Şekil 4-9 Ortalama Yüzey kalitesinde Yansıyan ve Saçınan Işınımlar 34
Şekil 4-10 Soğrulma 35
Şekil 4-11 Sarı,Mavi,Kırmızı ve Mor renkler için spektral yansıtma diyagramları (400-700 nm arası)..... 36
Şekil 4-12 Optik Antireflekte Kaplamada İnterferans Dalga Sönümü 39
Şekil 5-1 CIE L*a*b* Renk Modeli [14]..... 51
Şekil 5-2 Kaplama süresi 69 sn olan Cr-O-N-03-cam numunesi için X-ışını reflektometre diyagramı..... 53
Şekil 6-1 Cr-O-N Kaplamaların kaplama süresine bağlı olarak kalınlık değişimi 56
Şekil 6-2 Kaplamaların 400-700 nm Dalgaboyları Arasında Spektral Yansıtma Grafiği 58
Şekil 6-3 Cr-O-N-07 -PÇ kodlu paslanmaz çelik numune üzerine Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı=200 C) 60
Şekil 6-4 Cr-O-N-07 -Si kodlu silikon numune üzerine Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (Kaplama sıcaklığı<180 C)..... 61
Şekil 6-5 304 Paslanmaz çelik numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı=200 C)..... 62
Şekil 6-6 Cam numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı< 180 C).....63

KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ İLE DEKORATİF AMAÇLI Cr-O-N KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ

ÖZET

Malzemeleri vakum altında fiziksel yöntemlerle buharlaştırmak, daha sonra bu buharı bir taban malzeme üzerinde biriktirmek esasına dayanan Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri ve bu yöntemle yapılan kaplamalar gün geçtikçe endüstride daha geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Özellikle imalat sektöründe kesici ve şekillendirici takımlarda aşınma dayanımını arttıran sert seramik FBB kaplamalar mekanik özelliklerinin yanında sunduğu renk alternatifleri ile dekoratif amaçlı olarak da yaygın kullanım alanı bulmaktadır.

Ne var ki bu tür sert seramik kaplamalarda elde edilen renk kaplama bileşiminin kendi rengine bağlıdır. Reaktif gaz oranlarını değiştirerek değişik tonlar elde edilse de farklı renkler için farklı bileşimde hedef malzeme ya da katod kullanılması gerekmekte, bu da dekoratif amaçlı kaplamalarda maliyeti arttırmaktadır.

Dekoratif amaçlı FBB kaplamalarda değişik renk eldesinin bir yolu da optikteki interferans prensibinin kullanılmasıdır. Nitekim Ti-O-N bileşimindeki kaplamalar interferans renklenme prensibi ile kalınlığa bağlı olarak değişik mavi ve yeşil tonlarını elde etmek amaçlı kullanılmaktadır. Cr-O-N gibi diğer oksinitrür kaplamalar aynı amaçla uygulanabilir.

Bu çalışmada interferans renklenme prensibi kullanılarak Katodik Ark FBB Yöntemi ile dekoratif amaçlı Cr-O-N kaplamalar üretilmiştir. Öncelikle homojen renk dağılımı elde etmek için gerekli kaplama parametreleri belirlenmiş, ardından kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlıklarının değiştirilmesi ile görünür spektrumun hemen her rengi elde edilmiştir.

Kaplama kalınlıkları X-ışınları reflektometre tekniği ile ölçülmüş, kaplamaların renk özellikleri L*a*b* skalasına göre tesbit edilmiştir. Ayrıca yapılan kaplamaların görünür dalgaboylarındaki yüzde yansıtma özellikleri tesbit edilmiştir. Son olarak XRD ile kaplamaların faz yapıları tayin edilmiştir.

PRODUCTION OF Cr-O-N COATINGS BY CATHODIC ARC PVD, FOR DECORATIVE PURPOSES

SUMMARY

Physical Vapour Deposition Technologies (PVD) -which is based on evaporating materials by physical techniques and depositing the Vapour on a substrate- and coatings that are produced by PVD techniques are having wide application area in industry.

Especially ceramic thin films which are improving wear resistance on cutting and forming tools have been applied for decorative purposes also; not only having good mechanical properties, but also with wide color variety.

Unfortunately colors obtained by these kind of ceramic thin films are depending on the bulk color of the ceramic compound. Even it is possible to have different shades of same colors by changing the reactive gas ratios and flows, to obtain different colors different cathode or target materials should be used and this directly increases the cost for decorative purposes.

Another way of obtaining different colors from PVD coatings is to use the interference principles of optics. Ti-O-N coatings are being applied for this purpose to obtain different blue and green shades, where the color is depending on the thickness of the coating through interference principles. Other oxynitrides of metals such as Cr-O-N can be used for similar purposes.

In this work Cr-O-N coatings has been deposited on different substrates; where different colors has been obtained according to the thickness of the coatings based on light interference. Initially coating parameters has been determined in which homogeneity of colors were satisfying. Then by changing the coating thickness according to deposition time, almost all colors of visible spectrum were obtained.

Thickness of the coatings were measured by X-ray reflection technique. Also the colors were determined according to L*a*b* color model. On the other hand spectral reflectivity measurements according to visible wavelengths have been completed. Finally phase structure of the coatings on different substrates were determined by XRD.

1 GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanoğlu için birlikte olduğu insanlar kadar çevresinin ve kullandığı, gördüğü nesnelerin görsel estetiği, vazgeçilmez bir unsurdur. Bir ürünün görsel açıdan cazip olması ve bu özelliğini uzun süre ve her koşulda koruması o ürünü istenir hale getiren özellikler arasında önemli yer tutar.

Malzemelerin yüzeyini farklı yöntemlerle başka bir malzeme ile kaplayarak yüzeyin fiziksel, kimyasal özelliklerini değiştirmek mümkündür. Gerek organik gerekse inorganik malzemeler kullanılarak yüzeye istenilen özellikler kazandırılabilir.

Kaplama yöntemleri arasında özellikle FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemleri son yıllarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Yöntem temel olarak bir malzemeye fiziksel enerji vererek vakum ortamında gaz fazına geçirmek ve bu malzemeyi taban malzeme üzerine biriktirmek esasına dayanır.**[1-4]**

Farklı FBB yöntemleriyle elementer malzemeler, alaşımlar veya bileşimler gaz fazına geçirilerek taban malzeme üzerine kaplanabildiği gibi ortama kontrollü olarak reaktif gazlar verilerek TiN, TiCN gibi çeşitli bileşik kaplamalar elde etmek mümkündür.

FBB kaplamalar gerek geniş renk seçeneği sunması ve elde edilen estetik yüzeyin kaplamaların üstün özellikleri neticesinde uzun ömürlü ve ortam koşullarına dayanıklı olması nedeniyle dekoratif alanda da geniş kullanım alanı bulmaktadır. FBB yöntemlerinin tamamiyle çevre dostu olması ise bu teknolojinin gelecekte daha geniş kullanım alanı bulacağının bir göstergesidir.

FBB kaplamaların dekoratif alanda kullanımını kısıtlayan en büyük faktör kusursuz ürün başına yatırım ve kaplama maliyetinin yüksek olmasıdr. Daha büyük kaplama kabinlerinin geliştirilmesi ve optimizasyonu; birleşik vakum odalı; yarı kontinü sistemlerin geliştirilmesi proses hızını arttırmakta ve maliyeti düşürnmektedir.

FBB kaplamalarda renk elde edilmesi iki prensibe dayanmaktadır. Birincisi kaplama malzemesinin kendi rengidir. Titanyum; Zirkonyum;Alüminyum gibi metallerinin gerek kendi renkleri; gerekse nitrür; karbür ve nitrokarbür bileşenleri değişik altın

tonları; gri; mor ve siyah tonlarının elde eilmesine olanak vermektedir. Ancak renklenme temel olarak yüksek safiyetteki kaplama malzemesinin bileşimi ve biriktirme sırasında vakum odasına verilen reaktif gazların oranına bağlıdır. Farklı renk seçenekleri elde etmek için değişik bileşimlerde kaplama hedef malzeme yatırımı gerekmektedir.

Dekoratif alanda daha az kullanım alanı bulmakla birlikte renklenmeyi sağlayan ikinci prensip ise özellikle optik alanında kullanılan geçirgen ve yarı geçirgen ince filmlerin interferans özellikleridir. Optik özelliklerine bağlı olarak kaplamanın kalınlığının ve bileşiminin değiştirilmesi; değişik dalgaboylarında gelen ışınımların interferans etkisi ile yansımasının önlenmesine; böylece kaplamanın yansıyan dalgaboylarının rengini almasına yol açar. Konuyla ilgili detaylı bilgi sonraki bölümlerde verilecektir.

Interferans özelliklerin dekoratif kaplama alnında kullanımı kısmen TiN üzerine Ti-O-N uygulamaları ile yapılmatadır. **[5]**

TiN + Ti-O-N uygulamasında olduğu gibi diğer malzemelerin oksinitrürleri de interferans etkisine bağlı olarak değişik renkler verebilirler. Bunların içerisinde CrN üzerine Cr-O-N uygulaması dekoratif uygulama açısından alternatif olabilir.

Cr-O-N kaplamaların dekoratif uygulaması ve interferans etki ile değişik renkler elde edilmesi üzerine literatürde harhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak Bu kaplamaların mekanik ve korozyon özelliklerinin incelendiği çalışmalara literatürde rastlanmıştır.**[6,7]**

Bu çalışmada Magnetik Odaklamalı Katodik Ark FBB yöntemi ile dekoratif amaçlı Cr-O-N kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

İstenilen renk özelliklerinin elde edilebildiği proses parametrelerinde yapılan kaplamaların kalınlık ve yüzey kaliteleri incelenmiş; faz yapıları çıkarılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde Cr-O-N kaplamaların endüstriyel olarak katodik ark FBB yöntemi ile dekoratif amaçlı uygulaması sağlanabilecektir.

2 VAKUM KAPLAMALAR VE KULLANIM ALANLARI

Vakum ortamı; gaz basıncının normal çevre koşullarından düşük olduğu ortam olarak nitelendirilebilir. Plazma ise yeterkli miktarda iyon ve elektron içererek kayda değer elektrik iletkenliğe sahip olan gaz ortamıdır. Vakum kaplama ise vakum (veya düşük basınçta plazma) ortamında film veya kaplama biriktirme yapılan prosestir. Vakum kaplama terimi, FBB (Fizksel Buhar Biriktirme), Düşük Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB), veya Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemlerini (PD-KBB) içerir.**[1-4]**

FBB yöntemleri temelde bir katı veya sıvının vakum ortamında buhar fazına geçirilerek taban malzeme üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Vakum metalizasyon yöntemi en yaygın bilinen FBB prosesidir. KBB yöntemlerinde ise işlem kimyasal bir gaz bileşiminin indirgenmesi veya –çoğu zaman sıcak yüzeyde- termal dekompozisyonu neticesinde taban üzerinde biriktirilmesidir**. [1-4]**

Bazı durumlarda biriktirilen metal ya da alaşımlar ortama verilen reaktif gazlarla birleştirilerek oksit; nitrür; karbür veya karbonitrür bileşimde kaplamalar biriktirilebilir. Bu yöntemlere reaktif kaplama adı verilir.

KBB yöntemlerde Plazma desteği ile taşıyıcı bileşim gazın düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu ya da redüksiyonu gerçekleştirilebilmekte, böylece düşük sıcaklıkta kaplama yapabilme imkanı sağlamaktadır.

Ayrıca FBB yöntemleri ile Düşük Basınçta Plama Destekli KBB uygulamalarının beraber kullanımıyla alaşım; komposit veya bileşikler biriktirilebilmektedir. Buna örnek olarak metalin fisiksel yöntemlerle buharlaştırıldığı;azotun kontrollü olarak ortama verildiği; karbonun ise metan ya da asetilen gibi taşıyıcı gazdan plazma sayesinde elde edildiği Me-C-N kaplamalar gösterilebilir.

Şimdi vakum kaplamaların endüstriyel uygulama örneklerine bakalım:

2.1 Elektrik İletkenliğine Sahip Filmler

Metal filmler en yaygın elektriksel iletken filmlerdir. Metal filmler vakum metalizayonla tüm yüzeye örtücü kaplam olarak uygulanabildiği gibi, biriktirme öncesinde maskeleme veya biriktirme sonrasında kimyasal yöntemlerle fotolitografik dağlama ile iletken çizgi devre şeklinde uygulanmaktadır. İletken çizgi yöntemi mikrodevre uygulamaları ile yarıiletken teknolojisinde uygulanmaktadır. Genel her katın farklı fonksiyonlara sahip olduğu çok katmanlı uygulamalar şeklindedir.

Örnek olarak cam-Ti-Pd-Cu-Au uygulamasında Ti yapışmayı, Pd korozyon direncini, Cu elektrik iletimini; Au ise korozyondan korumayı sağlar. Yarıiletken teknolojisinde ara katmanlardaki metal iletkenler farklı görevlere sahip katmanlar arasında elektrik iletimi sağlar. Yüzeyin tamamıyle metal örtü kaplanması ile elektronik cihazlardan elektromagnetik veya radyofrekans dalgaların yayılması önlenebilmektedir ya da interferans etki ile yüzeyden yansıması önlenebilmektedir. Bu yönteme örnek olarak yeni nesil cep telefonlarının plastik kasalarındaki kaplamalar; ya da radardan gizlenebilen yüzeyler gösterilebilir.

Çoğı metal nitrür ; karbür ve silikat filmler elektriksel olarak iletkendir. (Si_3N_4 ve AlN önemli istisnalardandır) Bazı uygulamalarda bu seramik bileşimler iletken difüzyon bariyerleri olarak kullanılmaktadır. Örneğin yarıiletken metalizasyonda Al veya Au elektrod malzemesi yüksek sıcaklık prosesinde silikon içine yayınabilmektedir. Silikon üzerine uygulanan ince iletken TiN film bunu önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Kararlı; elektriksel iletken, akım karakterlerini değiştirmeyen metal- metalsilikat temasları sağlamak yarıiletken cihaz üretiminde çok önemli rol oynar. TantalNitrür (TaN) gibi düşük iletkenliğe sahip metal nitrürler ince film direnç olarak biriktirilirler. Ayrıca PbO ; RuO gibi metaloksit filmler yüksek sıcaklıktaki oksitleyici atmosferlerde elektrot olarak kullanılmaktadır.

Süperiletken malzemeler Tc Kritik sıcaklığının altında sıfıra yakın elektriksel direnç gösteren malzemelerdir. Düşük sıcaklık süperiletkenleri ($Tc<263°$ C) genellikle metallerdir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerine tipik bir örnek olarak Yitriyum-bizmut-bakır oksit (YBCO) gösterilebilir. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri genel olarak lazer ile buharlaştırma tekniğine dayalı FBB ile üretilmektedir.**[4]**

2.2 Saydam Elektriksel İletken Filmler

İndiyum trioksit (In_2O_3) Kalay dioksit(SnO_2), çinko oksit (ZnO) ve ITO olarak bilinen indiyumoksit-kalayoksit alaşımı gibi saydam elektriksel iletken oksit filmler cam üzerinde buz-buğu önleme amaçlı, ekranlarda antistatik amaçlı, likitkristal ekran ya da değişken renkli cam uygulamalarında iletken olarak; kapasitif ve rezistif dokunmatik ekranlarda ise yine elektrod amaçlı olarak kullanılmaktadır. Farklı saydam iletken oksit uygulamaları ile ışığı istenilen düzeyde geçiren ve elektriksel iletkenliği 10-1000 Ohm/m^2 olan filmler yapılabilmektedir.**[4]**

2.3 Elektriksel Yalıtkan Filmler

Yalıtkan filmler yarıiletken cihazlarda yalıtım amacıyla; kapasitörlerde ise dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Yaygın yalıtkan film malzemelerinne silisyum dioksit(SiO_2), aluminyum trioksit(Al_2O_3), tantalyum pentoksit(Ta_2O_5), silisyum nitrür (Si_3N_4), ve alüminyum nitrür (AlN) filmler örnek gösterilebilir.

Bir metal ve yarıiletken film arasına yalıtkan bir oksit film kaplanarak elektronik teknolojisinde çok önemli yeri olan metal-oksit-yarıiletken (MOS) sistemler üretilmektedir.

Düşük genleşme katsayısına sahip SiO_2 Radyo frekansıyla sıçratma yöntemiyle kalın olarak uygulanmaktadır. Plazma destekli KBB prosesi ile SiO_2, silisyum nitrür (Si3N4) ve cam bileşimleri yarıiletken endüstrisinde gerek yalıtkan ara filmler olarak; gerekse koruma amaçlı biriktirilmektedirler.

2.4 Optik İnce Filmler

Optik filmler; genellikle çok katmanlı uygulamalar yüzeylerin optik geçirgenlik ve yansıtma özelliklerini etkilerler. Yüksek kırılma indisine sahip olan (Germanyum[Ge], Si, TiO_2, Zirkonyum Dioksit[ZrO_2], SiO, Seryum Dioksit[CeO_2]) filmler ile düşük kırılma indisine sahip (magnezyum Florür [MgF_2], SiO_2) katmanlar birbirinin üzerine çok katlı uygulanarak farklı optik özellikler elde edilir. Örnek uygulama olarak mercekler üzerine yapılan yansıtmasız (Antireflekte) kaplamalar gösterilebilir. Farklı katmanların değişik kalınlık ve sıralamalar ile biriktirilmesi ile optik filtreler elde edilir. Doğal yoğunlukta veya gri filtreler ışığın tüm dalgaboyları için geçirgenliği düşürür. Geniş bant filtre uygulamaları adı üstünde geniş bir

spektrumu geçirirken dar bant yada monokromatik filtreler dar bir dalgaboyu aralığının geçmesine müsade ederler. Genişbant filtrelerine örnek olarak Civa Buhar lambalarından morötesi ışınımların yayılmasını engelleyen kaplama gösterilebilir. Dar bant filtrelerine örnek ise fotoğrafçılıkta kullanılan renkli filtreler ya da renkli spot uygulamalarıdır.

Bazı çok katlı uygulamalar gözlem açısına bağlı olarak değişik dalgaboylarını yansıtırlar; farklı açıdan bakıldığında farklı renklerde görünen bu filmler sayesinde holografik görünüme benzer görünümler elde edilebilmektedir. Bu yöntem sahte ürünleri önlemek açısından güvenlik amacıyla kullanılmaktadır. İnterferans prensiple renklenme sağlayan bu uygulama dekoratif alanda da yaygın kullanım alanı vaadetmektedir.**[4,8,9]**

2.5 Termal Kontrol Amaçlı Kaplamalar

Yapı camları üzerine termal kontrol amacı ile yapılan kaplamalarda istenilen sonuca göre kaplama kompozisyonu ve kalınlıkları belirlenir. Eğer amaç güneş ışınımının camdan geçişini azaltmaksa cam-TiO_2-Cr-TiO_2 çokkatlı sistemi uygulanabilir (Güneş Kontrol Kaplaması). Amaç oda içerisindeki ısıyı korumaksa ince bir gümüş film infrared ışınımın % 85-95 inin oda içerisine geri yansımasını sağlayabilir. Ayrıca yansımanın önlenmesi gibi özel amaçlar doğrultusunda hem ısı kontrollü hem yansıtmasız ya da yarı yansıtmalı kaplama uygulamaları yapılabilir.

Termal kontrol amaçlı vakum kaplamalara diğer örnekler olarak güneş ışınımının soğurulması; seçici soğurarak kızılötesi yayınımın önlenmesi , ya da infrared dalgaboylarının tam olarak yansıtılmasını-yayılmasını sağlayarak yayınımla soğuma uygulamaları gösterilebilir.

Ayrıca çok sıcak ortamda çalışan cihazlar üzerine termal bariyer amaçlı vakum kaplama uygulamaları yapılmaktadır. Örnek olarak elektron demeti FBB yöntemi ile jet motorları yada enerji sektöründeki buhar türbin kanatçıkları üzerine CaO, MgO ya da Y2O3 ile stabilize edilmiş ZrO2 uygulaması verilebilir.**[4]**

2.6 Yansıtıcı Kaplamalar

Metal filmler yansıtıcı yüzey eldesi için yaygın kullanım alanına sahiptir. Korozyon problemi yaşanmayan ortamlar için gümüş ince filmler uygulanabilmektedir. Altın

incefilmler de özel uygulamalarda kullanım alanı bulurlar. Alüminyum filmler yüksek yansıtma özelliği düşük maliyeti nedeniyle en yaygın kullanım alanı bulan filmlerdir. Gerek ön yüze; gerekse arka yüze kaplanabilmesine rağmen mekanik olarak dayanımının düşük olması nedeniyle genelde yine vakumda yapılan SiO ya da ayrıca uygulanan polimer film veya lak üst tabaka ile korunurlar. Çok yüksek yansıtmanın gerekli olmadığı durumlarda Cr kaplama da kullanılnmaktadır.(Örnek olarak otomotiv dikiz aynaları verilebilir.)

Vakum ortamında yapılan yansıtıcı kaplamalar ayna imalatından aydınlatma amaçlı yansıtıcılara, lazer cihazlarından optik bilgi ve ses kaydına imkan tanıyan CD ve DVD lere değin çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Özel amaçlı uygulamalarda optik filmler kısmında bahsedilen çok katlı seçici yansıtıcı kaplamalar kullanılır. Örnek olarak "soğuk aynalar" görünebilir spektrumu tam yansıtırken kızılötesini yansıtmaz; "sıcak aynalar" ise kızılötesini tam yansıtırken görünebilir spektrumu yansıtmaz. Sıcak aynalar genelde halojen lambaların iç sıcaklığını arttırmada kullanılır. Soğuk ayna uygulamaları ise özellikle sinema-televizyon ve sahne sanatlarında kullanılan soğuk aydınlatma spotlarında kullanılarak ışık kaynağından çıkan sıcaklığın oyuncuları rahatsız etmesini önler.**[4,8,9]**

2.7 Paketleme- Ambalaj Endüstrisinde Vakum Kaplamalar

Özellikle gıda paketleme amaçlı olarak vakum kaplamalar son yıllarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Esneyebilir polimer film ve kağıttan mamul ambalaj malzemelerinde bariyer kaplamalar ambalaj malzemesinden su buharı ve/veya oksijen geçişini engeller; böylece ambalaj içindeki bozunum süresi uzar. Bu amaçla en yaygın kullanılan kaplama polimer filmlerin üzerine kaplanan alüminyumdur ancak bilndiği gibi geçirgen değildir. Bazı yöntemlerde kaplama başka bir yüzeyden ambalaj malzemesine transfer edilir.

Optik olarak geçirgen kaplamalar ambalaj sektöründe ürünün görülmesi açısından istenmektedir. Bunun için reaktif FBB ve Plazma destekli KBB yöntemleriyle SiO_2-X çok katlı uygulamaları yapılmaktadır. Elektron demeti FBB yöntemi ile %70SiO_2:%30 Al_2O_3 kompozit uygulaması hem daha yoğun hem de SiO_2 ya da Al_2O_3 filmlere göre daha esnek yapısıyla geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Alüminyum vakum film uygulamalarına başka bir örnek ise Helyum dolu balonlarda helyum kaçağını azaltmak amacıyla uygulanmasıdır.

Önceki başlıklarda bahsedilen optik özelliklerin de kullanılmasıyla ambalaj malzemelerine kızılötesi dalgaboyunu geçirmeyecek şekilde yapılan kaplamalar özellikle donmuş gıdaların taşınması sırasında ısınmayı önlemektedir. Maliyetlerin düşmesine bağlı olarak ince filmlerin ambalaj sektöründe kullanılması daha da yaygınlaşacaktır. **[4]**

2.8 Sert ve Aşınmaya Dayanıklı Kaplamalar

Sert vakum kaplamalar metalurjik kaplamalar olarak bilinirler ve triboloji bilimi tarafından incelenirler. Bu kaplamaların en yaygın kullanım alanı imalat sektöründe kullanılan kesici ve şekillendirici takımlarda verimliliği ve ömrü arttırmaktır. Yüksek sertlikleri sayesinde kesme ve şekillendirme işlemlerinde aşınmayı önlerler. Sertlik yanında kaplamalar kaplı olduğu malzemeyi kesme ve şekillendirme sırasında ortaya çıkan ısıdan korurlar. Düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları nedeniyle işlemi kolaylaştırırlar. Ayrıca stabiliteleri nedeniyle mikrokaynak oluşumunu önleyerek soğuk şekillendirme kalıplarında işlem kolaylığı sağlarlar.

Aşınmaya dayanıklı sert vakum kaplamalar pek çok sınıfa ayrılabilir. Kimyasal sınıflandırılacak olursa : İyonik Bağlı metal oksitler (Al_2O_3, ZrO_2, and TiO_2), kovalent bağlı malzemeler(SiC, Bor Karbür [B_4C], elmas,elmas benzeri karbon [EBK], TiC, AlN, CrC, TiN, CrN, çeşitli karbür; nitrür , karbonitrür alaşım ve bileşimleri(TiAlN,TiBN, TiCN) ve Kübik Bor Nitrür) ve bazı metal alaşımları (CoCrAlY, NiAl, NİCrBSi).

Değişik özellikler sağlamak amacıyla tek katlı, çok katlı, değişken bileşimli katmanlı (Gradyan), süperlatis ve nanokristalin özellikteki kaplamalara rastlanmaktadır.

Sert kaplamalar yorulmalı aşınmayı önlemek amacı ile de uygulanabilir. Makine parçaları; rulman yatakları örnek olarak gösterilebilir. Aşınmaya dayanıklı kaplamaların diğer bir uygulama alanı ise hafif ancak periyodik yüklerin olduğu yerlerdir. Plastik parçalar üzerine aşınma dayanımı amasıyla kaplanırlar. Örnek olarak plastik lensler ya da plastik uçak kanopileri verilebilir. Literatürde sert ve aşınmaya dayanıklı vakum kaplamalar ile ilgili pek çok araştırma sonuçları bulunmaktadır. **[1-4]**

2.9 Dekoratif ve Aşınmaya Dayanıklı Dekoratif Kaplamalar

Yansıtıcı kaplamalar bahsinde söz edilen vakum metalizasyon prosesi endüstride dekoratif amaçlı olarak da yaygın kullanım alanına sahiptir. Uygulamalar polimer malzemelerden cam , metal gibi her türlü taban malzeme üzerine yapılabilmektedir. Örnek olarak oyuncak parçaları, plastik ve zamaktan yapılmış amblemler, otomotiv ve dekorasyon sektöründeki aksesuarlara; parfüm şişelerine kadar geniş bir kullanım alanı gösterilebilir. Vakum metalizasyonla yapılan en yaygın dekoratif amaçlı kaplamala yüksek parlaklığa sahip Alüminyumdur. Alüminyumu aşınma ve korozyona karşı korumak, kimi zaman da değişik tonlar elde etmek amacıyla üstüne organik lak uygulaması yapılır.

Bir önceki başlıkta anlatılan sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar da son yıllarda dekoratif amaçlı olarak uygulanmaya başlanmıştır. Değişik bileşimdeki kaplamalarla farklı renklerde, aşınma dayanımı olan estetik ve fonksiyonel yüzeyler elde etmek mümkündür. Ayrıca optik veyansıtıcı kaplamalar başlıklarında bahsedilen interferans etkisi ile çok değişik renk özellikleri sağlanabilmektedir. **[1-5,10-15]**

2.10 Elektriksel Olarak Aktif Filmler

Bu sınıfa giren filmlere elektrik uygulandığında değişik optik ve mekanik özellikler gösteren filmlerle ışık altında değişik elektriksel ve magnetik özellikler dahil edilmektedir.

Örneğin güneş pillerinde kullanılan amorf silikon filmler Plazma Destekli KBB uygulamalarıyla gerek esnek polimer yapılara; gerekse sert filmlere uygulanmaktadır. Benzer uygulamalarda ve yarı iletken üretiminde kullanılan daha hassas metal doplu silikon filmler de Moleküler Beam Epitaxy FBB ya da Buhar Fazı Epitaksi denilen bir KBB tekniği ile üretilirler.

Elektrokromik filmler bir elektrik uygulandığında optik geçirgenliği ve yansıtıcılığı değişebilen filmlerdir. Genelde filme uygulanan gerilime bağlı olarak içeriğindeki hareketli partiküllerin difüsyonu sayesinde optik özelliklerini değiştirirler.

Gelen ışığa bağlı olarak elektrik enerjisi üretebilen filmler haricinde Selenyum gibi malzemeler içeren bazı filmler de ışığa maruz kaldıklarında elekriksel olarak yüklenirler. Örnek olarak bu özellikteki filmler fotokopi makinelerinde kopyalanan

melzemeden yansıtılan ışığa bağlı olarak basma tamburu üzerinde toneri tutmak amaçlı uygulanmaktadır.**[4]**

2.11 Magnetik Kayıt Ortamları

Vakum teknikleriyle biriktirilen magnetik özellikteki ince filmler gerek ses- görüntü gerekse bilgi depolama teknolojisinde çok yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu tür magnetik malzemeler magnetize ve demagnetize edilebilmenin zorluğuna ve magnetik alanı değiştirebilme özelliklerine göre sert ya da yumuçak magnetik malzemeler olarak adlandırılırlar. Demir-nikel alaşımları ya da $Y_2Fe_5O_{12}$ gibi yumuşak magnetik filmler verilerin sık değiştirildiği uygulamalarda tercih edilirken Fe_3O_4, Co:Ni:W, Co:rhenium [Re], gadolinyum [Gd]:Co ve Gd:terbium [Tb]:Fe gibi sert magnetik filmler müzik endüstrisinde fazla silme kaydetme işlemi yapılmayan ses bantlarında kullanılmaktadır.**[4]**

2.12 Korozyondan Koruma Amaçlı Kaplamalar

Kimyasal açıdan saldırgan ortamlarda malzeme korozyonunu önlemenin değişik yolları vardır. Yüzey ortamda aktif olmayan bir malzeme ile kaplanarak ortam-malzeme teması kesilebilir, kendiliğinden koruyucu tabaka oluşturabilen (pasifleşen) bir kaplama ile korunabilir ya da ortamda kendini feda edecek daha aktif bir malzeme ile kaplanarak koruma sağlanabilir.

Bu tür kaplamalar diğer kaplama yöntemleri ile yapılabildiği gibi ince ve çok hassas uygulamalarda özel teknolojilerle vakum kaplamalar da uygulanabilmeltedir. Örneğin uzay endüstrisinde galvanik bileşik oluşturabilecek metal çiftler Iyon Destekli FBB yöntemiyle porozitesiz olarak Alüminyum kaplanmaktadır.

Cr, Al, Si ve MCrAlY (M= Ni,Co,Fe...) gibi bileşimler oksijenle birleştiklerinde yüzeyde koruyucu pasif bir tabaka oluştururlar. Aynı zamanda refrakter özellik te gösterebilirler. McrAlY alaşım kaplamaları uçak motorlarındaki türbin kanatçıklarında hem termal hem de korozyon koruması sağlarlar. Kadmiyum; Alüminyum ve Al:Zn benzeri alaşımlar çelik üzerinde kendini feda ederek korozyon koruması sağlayan kaplamalardır. Son yıllarda yaygınlaşan Vac-Cad (Vakum Kadmiyum) kaplamalar elektrolitik kadmiyum kaplamalara göre birşok avantaj

içermektedirler. Kaplama vakumda yapıldığı için kaplama içine Hidrojen girmez ve bu uygulamada kesinlikle hidrojen gevrekliği problemi görülmez.**[4]**

2.13 Tıbbi Amaçlı Kaplamalar

Gerek kimyasal ortamda kararlılıkları, gerek sertlik ve aşınma davranışları gerekse biyolojik uyumlulukları tıbbi sektörde de özellikle FBB vakum kaplamaların yaygın kullanım alanı bulmasına yol açmıştır. Co-Cr-Mo,Ti6Al4V ve paslanmaz çelik vücut içi implantlarda ilk olarak uygulanmış vakum kaplama sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar başlığında bahsedilen TiN kaplamadır. ZrN, TiAlN gibi diğer nitrür kaplamaların da biyolojik uyumluluğu uluslararası tıp otoritelerince tescil edilmiştir. Vücut içinde yaygın kullanım alanı bulamaya başlayan diğer kaplamalar ise Me-CH, Amorf Karbon ve diğer elmas benzeri karbon kaplamalardır. Değişik oksit ve oksinitrür bileşikleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Özellikle vücut içi kemik protezlerinde bu kaplamalar mekanik etkilerle taban malzeme üzerinde oluşan pasif filmin ortadan kalkmasını; dolayısıyla korozyonu önlerler. Kimyasal açıdan inert olduklarından reaksiyona girerek bozunmazlar.

Bu kaplamalar vücut içi kemik protezleri uygulamalarının dışında kan uyumlulukları nedeniyle kalp kapakçıklarında da kullanılmaktadır. Vucut içi implant uygulamalarının dışında cerrahi ve diş hekimliği aletlerinin üzerine de bu kaplamalar uygulanmaktadır. Kimyasal ve aşınma özelliklerinin dışında örneğin cerrahi aletler üzerien uygulanan siyah renkteki AlTiN kaplama kuvvetli ameliyathane projektörlerindn gelen ışığın aletten yansımasını önlemek amacıyla yapılmaktadır.**[4]**

2.14 Düşük Sürtünme Katsayısına Sahip Kaplamalar, Katı Yağlayıcılar

Özellikle uzay teknolojisindeki araştırmalar bu özellikte vakum kaplamaların gelişmesine öncelik etmiştir. Kitlesel malzeme olarak gümüş, kurşun ve grafit gibi bazı malzemeler katı yağlayıcı özellik gösterirler. Ancak bunlar kitlesel olarak kullanılabilmeltedir.

Yüzey pürüzlülüğü istenilen ölçülerde olan bir taban malzeme üzerine çok ince katmanlar halinde atılan katı yağlayıcılar özellikle hassas hareketli parçalarda sürtünmeyi azaltıcı etkiye sahiptir. Sıçratma FBB tekniği ile yapılan MoS_2 kaplamanın bu amaçla yaygın kullanım alanı vardır.

Ayrıca yine vakum teknolojikleri ile biriktirilen EBK; Me:CH ve amorf karbon kaplamalar benzer özelliklere sahiptir. Konuyla ilgili çalışmalar hızlanarak sürdürülmektedir.**[4]**

2.15 Taban Malzemeden Kaldırılarak Kullanılan Filmler

Bir taşıyıcı taban malzeme üzerine önce biriktirilen film; daha sonra taban malzemeden ayrılarak kullanılabilir. Taşıyıcı malzeme mekanik olarak ayrılabildiği kimyasal ortamda çözündürme suretiyle filmden ayrılabilir. Bu teknik ile çok ince kompleks şekiller; ya da mekanik olarak eldesi zor folyo ya da tabakalar üretilebilmektedir. Örnek olarak X-Işığını geçiriminde kullanılan Berilyum camları, yüksek frekans hoperlorlerindeki bor alaşımlı koniler ve Ti-V-Al metal folyoları gösterilebilir. Daha yeni bir uygulama alanı ise mikroelektromekanik sistem imalatında çok küçük parçaların üretilmesidir.**[4]**

2.16 Elektrokimyasal Kaplama Altına Taban Kaplama Uygulamaları

Yüzeyinde oksit oluşumu nedeniyle elektrolitik olarak kaplanmasında problem çekilen bazı metallere elektrolitik kaplama öncesinde bir alt tabaka kaplaması FBB yöntemleriyle yapılmaktadır. Özellikle yüksek teknoloji uygulamalarında Titanyum; Uranyum ve Zirkonyum gibi taban metallere elektrokimyasal kaplama öncesinde FBB ile nikel veya bakır kaplanması örnek olarak gösterilebilir.

Benzer uygulama iletken olmayan malzemeler için de elektrolitik kaplama uygulaması öncesi iletken kaplama biriktirilmesi için kullanılabilmektedir. **[4]**

2.17 Polimer Filmler

Metal alaşım ve bileşikler haricinde organik ve inorganik polimer filmlerin vakum ortamında biriktirilmesi ile ilgili çalışmalar hızlanarak devam etmektedir. Monomerleri elektron demeti ya da UV ışınımlarla polimerize etme ya da plazma polimerizasyon denilen yöntemlerle film biriktirilmesi sağlanmaktadır. Monomer öncü maddeden hareketle hidrojen, klor ya da flor içeren karbon,silikon ya da bor içeren polimerler elde edilebilmektedir. Örneğin flor içeren polimer filmler hidrofobik özellikteki yüzeylerin elde edilmesini sağlamaktadırlar.**[4]**

3 FBB TEKNİKLERİ

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere Fizksel Buhar Biriktirme yöntemi vakum ortamında kaplama malzemesinin fiziksel enerji ile buhar fazına geçirilerek bir taban malzeme üzerinde yoğunlaştırılması esasına dayanır.

Vakum ortamı kaplama malzemesinden yayılan atom ve iyonlarının taban malzemeye kayıpsız iletilmesini sağladığı gibi kaplama yapısına girebilecek istenmeyen reaktif gaz bileşimlerinin uzaklaştırılmasını sağlar.

Bir taban malzeme üzerinde dekoratif amaçla yapılan kaplamanın renk özellikleri kaplama malzemesinin optik özellikleri ile yakından ilgilidir. Optik ve dekoartif amaçlarla yapılan kaplamalar ve kaplama tekniklerini karşılaştırmak seçilecek yöntem açısından belirleyici olacaktır.

Bu bölümde özellikle optik ve dekoratif amaçlar için yaygın olarak kullanılan FBB teknikleri konusunda genel bilgi verilmeke ve birbirlerine göre avantajları-dezavantajları değerlendirilecektir.

Optik ve dekoratif sektörde temel olarak 4 FBB yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar:

- Termal Buharlaştırma FBB(Rezistans ya da indüksiyonla buharlaştırma)
- Elektron demeti FBB
- Magnetik alanda sıçratma FBB
- Katodik Ark FBB yöntemleri olarak adlandırılırlar.

Bu yöntemler tek olarak kullanılabildikleri gibi bütünleşik olarak da kullanılabilmektedirler.

Ayrıca buharlaştırılan partikülün iyonize halde olması ve taban malzemeye bu iyonları yönlendirecek hızlandırma voltajı uygulanması durumunda yöntemler iyon kaplama adını alırlar Özellikle sıçratma ve ark FBB tekniklerinde bu uygulama yaygın olarak kullanılır.

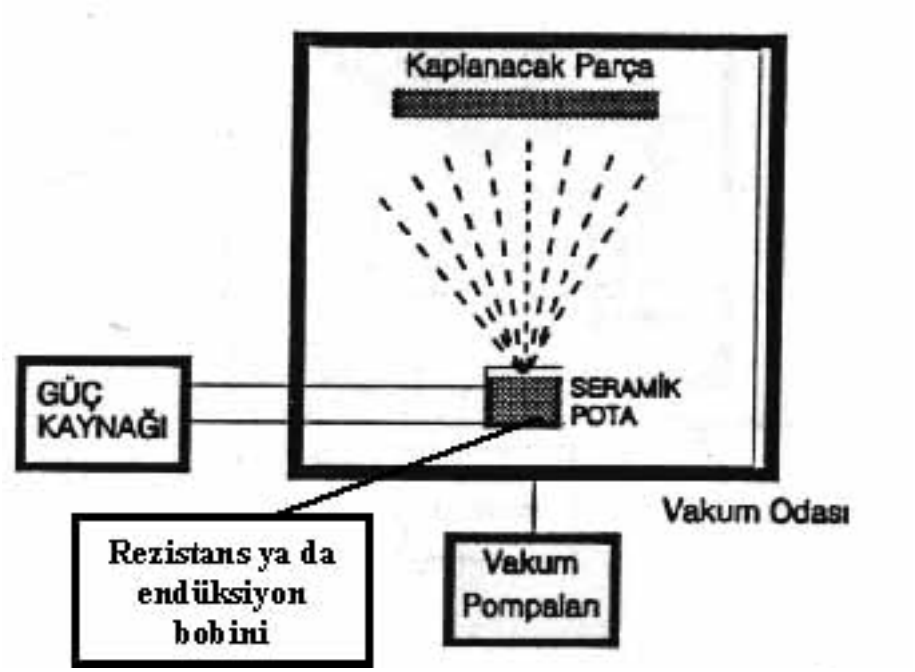
Şimdi bu yöntemleri detaylı olarak inceleyelim:

3.1 Rezistansla Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde genelde düşük buharlaşma sıcaklığına sahip Al gibi metaller buharlaştırılmaktadır. Rezistanslı buharlaştırma tekniğinde ısı kaynağı üzerinden elektrik akımı geçirilen W, Mo, Ta gibi yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip metallerden yapılmış tel ,levha ya da potalardır. Buharlaştırılmak istenen malzeme toz, granül, folyo ya da daha büyük tanecikler olabilir. Buharlaşma önce sıvı faza geçiş, ardından buharlaşma şeklindedir. **[1-3,11]**

Buharlaştırılacak malzeme değişik şekillerdeki potalara yerleştirilebilir .

Şekil 3-1 de tipik bir rezistansla buharlaştırma sistemi görülmektedir.



Şekil 3-1 Rezistansla Buharlaştırma FBB Yönteminin Şematik Gösterimi

Yöntem ile hemen her türlü malzeme üzerine düşük ergime sıcaklığına (T_{Erg}<1500^{o}C) sahip metaller biriktirilebilmektedir.

Bu yöntem optik ve dekoratif amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hemen her türlü taban malzeme üzerine kaplama yapılabilir. Sistemler içerisinde kaplanacak malzeme genelde döner taşıyıcılar üzerine yerlerştirilerek homojen kaplama yapılması sağlanır.

Rezistansla buharlaştırma yönteminde buharlaşan malzeme iyonize değildir. Taban malzemeye herhangi bir hızlandırma voltajı uygulanmaz.

Rezistansla Buharlaştırma yönteminin avantajları:

- Düşük buharlaşma sıcaklığına sahip metaller istenilen safiyette kaplanabilir.
- 10^{-5} ten 10^{-9} Torr basınç aralığında homojen biriktirilme yapılabilmektedir.
- Hemen her türlü taban malzemeye kaplama uygulaması yapılabilir. Kaplama sırasında taban malzeme ısınmaz
- Düşük buharlaşma hızı nedeniyle kaplamaoluşumu yavaştır. Bu nedenle kaplama kalınlığını kontrol etmek kolaydır. Bu özellik optik uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmıştır.
- Buharlaştırılacak malzeme toz; granül, folyo ya da herhangi bir şekilde kullanılabilir. Belirli şekil zorunluluğu yoktur.
- En düşük yatırım ve işletim maliyeti olan FBB prosesidir.

Rezistansla Buharlaştırma Yönteminin Dezavantajları ise:

- Ancak düşük buharlaşma sıcaklığına sahip metal ve alaşımlar biriktirilebilmektedir.
- Geometrik faktörler nedeniyle büyük çaplı üretimler mümkün olmamaktadır.
- Kimi zaman Buharlaştırılacak malzemenin yerleştirildiği pota da buharlaşarak film safiyeti bozulabilir.
- Bileşik buharlaştırmada buharlaşma basıncı daha yüksek olan bileşim önce buharlaşmakta, bu da kaplama malzemesi ile film bileşiklerinde farklılaşmalara, yapı homojenliğinin bozulmasına neden olur.
- Kalın kaplama gereksinimlerinde buharlaşma seviyesi yetersiz kalmaktadır.
- Çok büyük vakum sistemlerine uygulanması zordur. Çünkü kaynaktan taban malmeye ulaşmadan yoğunlaşma gerçekleşebilmektedir.
- Biriktirilen filmler mekanik ve yapışma özellikleri açısından zayıftır.

Rezistansla buharlaştırma yöntemi dekoratif ve optik sektörde özellikle plastik ve cam malzemelerin üzerine Alüminyum kaplanması amacıyla uygulanmaktadır. Ne var ki Alüminyumun mekanik özellikleri yetersiz kaldığından üzerine hem mekanik hem de korozif dayanım sağlamak; kimi zamand da değişik renk tonları elde edilmesi amacıyla organik lak uygulaması yapılır.**[3]**

Çeşitli oyuncak parçaları, hediyelik eşyalar, dekoratif plastik ve cam aksesuarlar, ışık-spot reflektörleri, çeşitli yansıtıcı ve aynalar (otomotiv dikiz aynası) uygulamaları yöntem kullanımına örnek olarak gösterilebilir.

3.2 Elektron Demeti FBB Yöntemi

Elektron Demeti ile buharlaştırma yöntemi özellikle optik amaçlı kaplamalar alanında en yaygın kullanılan yöntemdir. Yöntem kaplama malzemesi üzerine bir elektron tabancasından çıkan yoğunlaştırılmış yüksek enerjili elektronların bombardımanı ile açığa çıkan enerjinin malzemeyi buharlaştırması esasına dayanır.

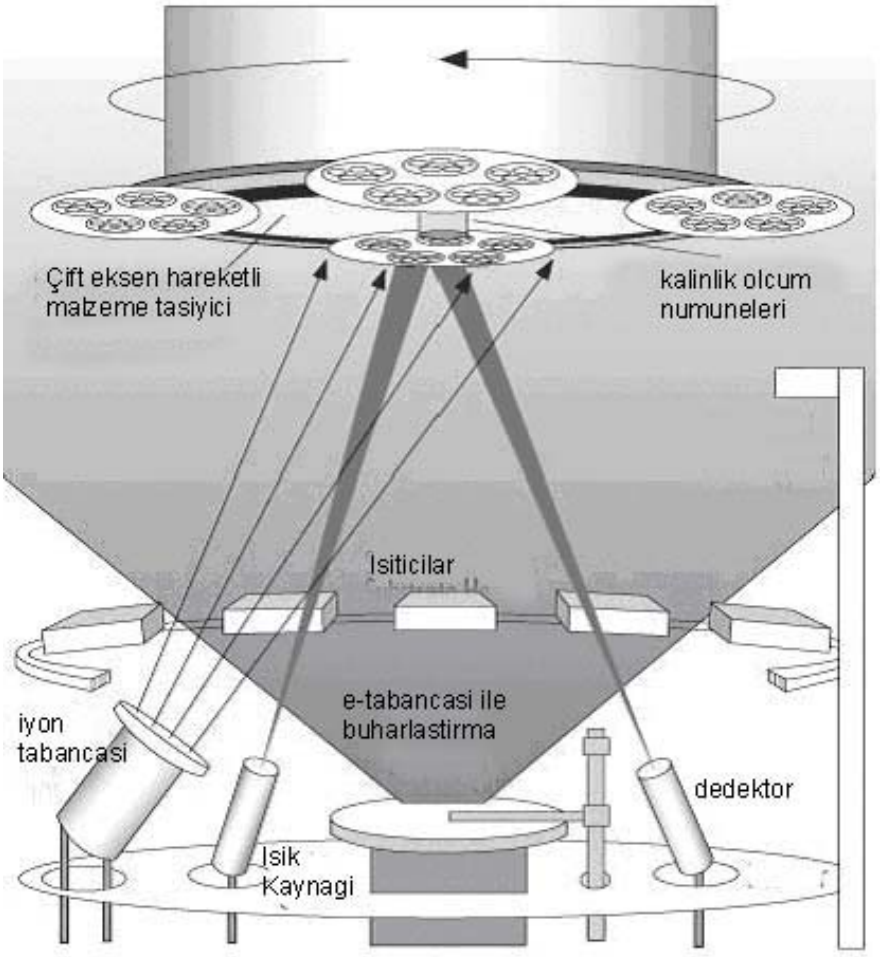
Kullanılan elektron tabancasının gücüne göre buharlaştırma hızı çok geniş bir aralıkta olabilmektedir.

Özellikle florid ve oksit bazlı ergime sıcaklığı yüksek malzemeler bu yöntemle homojen bir şekilde buharlaştırılabilmekte ve taban malzeme üzerinde kontrollü birikme sağlanabilmektedir.

Ayrıca yüksek güçlü elektron tabancaları kullanarak buharlaşma sıcaklığı çok yüksek olan malzemelerle termal bariyer amaçlı kaplamalar yapılabilmektedir. Buna verilebilecek en güzel örnek uçak motor tirbünlerinde ya da enerji üretim tirbünlerinde kullanılan kanatçıkların kaplanmasıdır.

Optik amaçlı kaplamalar interferans etki ile istenilen dalgaboylarının geçirilmesi ya da yansıtılması prensibi ile çalışırlar. Böylece istenilen dalgaboylarının geçirilmesi-yansıtılması sağlanarak çeşitli optik filtreler, seçici geçirgen sistemler ya da aynalar yaratılabilir. Bu kaplamaların dekoratif amaçla kullanımı da mümkündür.**[3]**

Optik amaçla kullanılan bir elektron demeti FBB sistemi Şekil 3.2 de görülmektedir.**[9]**



Şekil 3-2 Optik Amaçlı Üretimde Kullanılan Elektron Demeti FBB Cihazı

Şekilde görülen sistemde elektron kaynağı ve taban malzemeler haricinde taban malzeme olan camların ön temizliğinde kullanılan bir iyon tabancası, infrared ısıtıcılar ve kaplama sırasında kalınlığı kontrol etmek için kullanılan bir optik kalınlık ölçme sistemi görünmektedir.

Optik kaplama sistemlerinde elektron demeti FBB sistemi rezistansla buharlaştırma sistemleri ile bütünleşik yapılırlar ve sistem içinde birden fazla rezasitansla ve elektron demeti ile buharlaştırma cihazları bulunur. Böylece bir operasyonda farklı malzemelerle çok katlı kaplama uygulamaları yapılmaktadır.

Elektron Demeti FBB sisteminin avantajlarına bakacak olursak

- Elektron tabancasının gücüne göre her türlü metal, nitrür, florid, oksit , refrakter malzeme buharlaştırılabilir.

- Yüksek saflıkta malzeme kaplama imkanı vermektedir.
- Elektron tabancasının gücü ayarlanarak buharlaştırma hızı kontrol edilebilir. Kontrollü buharlaşma sayesinde çok ince ve homojen kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır.
- Özel sistemlerle kaplama kalınlığı kaplama sırasında ölçülebilir.
- Kaplama malzemesi toz, granül ya da herhangi bir şekilde kullanılabilir.

Yöntemin dezavantajları ise şöyle özetlenebilir.

- Geometrik faktörler nedeniyle büyük çaplı üretimler mümkün olmamaktadır.
- Büyük vakum kabinlerinde uygulanması zordur. Çünkü kaynaktan taban malmeye ulaşmadan yoğunlaşma gerçekleşebilmektedir.
- Kaplamaların mekanik özelliklerini kontrol edebilme şansı az olduğundan mekanik amaçlı kaplama geliştirilmesi zordur.

E demeti FBB yöntemi yukarıda belirttiğimiz gibi optik amaçlı kaplamalarda yaygın olarak kullanılır. Kırılma indisi yüksek ve düşük malzemeler çok katlı uygulanarak her amaçta optik kaplama yapılabilir. Ayrıca yansıtıcılar, aynalar, küçük dekoratif uygulamalar, esnek ambalaş malzemelerinde geçirgenlik kontrolü sağlayan kaplamalar,elektriksel iletkenliğe sahip ince filmler, termal bariyer amaçlı filmler ve korozyondan korunma amaçlı kaplamalar yapımında kullnılmaktadır. **[3]**

3.3 Sıçratma FBB Yöntemi

Bu yöntem hedef malzeme olarak adlandırılan kaplama malzemesinin yüzeyinden atom ya da moleküllerin fiziksel olarak sıçratılarak buhar fazına geçtiği bir prosestir.

Fiziksel sıçratma yönteminde daha önce bahsettiğimiz yöntemlerin aksine sıcaklık uygulanması sözkonusu değildir.Temeli bir iyon tabancasından çıkan ya da magnetik alanda hızlandırılan gaz atomlarının hedef malzeme yüzeyine çarparak momentum transferi sağlaması; bunun sonucunda yüzeyden atom ve moleküllerin koparak gaz fazına dönüşmesine dayanır.**[3,4,11]**

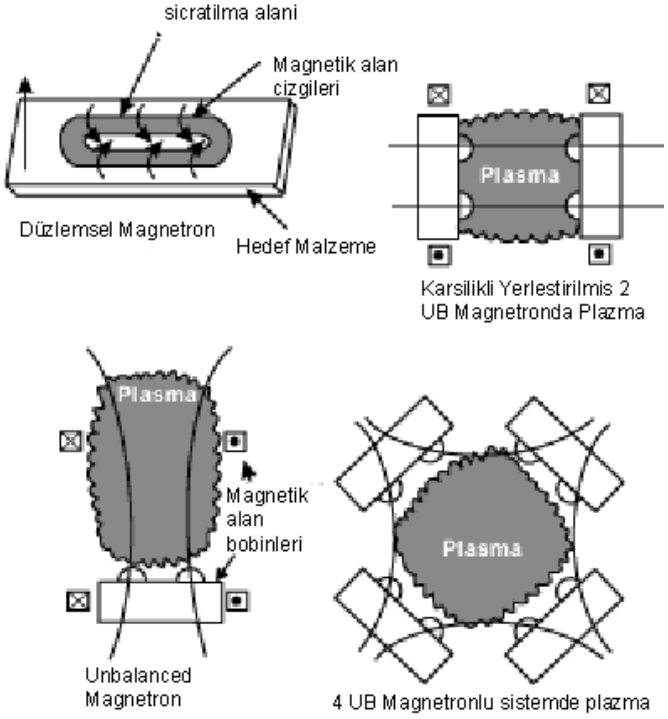
Düşük basınçlarda soygaz atmosferinde sıçratma yapılarak hedef malzemenin herhangi bir gazla etkileşime girmeden taban malzeme üzerine kaplanmasında kullanılabildiği gibi daha yüksek basınçlarda ortama reaktif gazlar verilerek değişik

bileşimler biriktirmek te mümkündür. Sıçratılan atomlar hedef mazleme üzerinde oluşturulan plazma içinde iyonize olabilirler. Bu sayede kaplama kompozisyonunun yanında morfolojisini kontrol etmek mümkün olabilmektedir.

Endüstride magnetron sıçratma yöntemi olarak bilinen yöntem en yaygın kullanılan sıçratma teknolojisidir. Düzlemsel magnetron kaynaklarda kalıcı mıknatıslar ve elektrik enerjisi ile hedef malzeme önünde plazma oluşturulur. Plazma içinde yüklenen ve hızlandırılan iyonlar hedef malzeme yüzeyinden atom ve moleküllerin sıçratılmasına yol açar. Ayrıca yüzeyden sıçratılan bu partiküller de plazma içinde iyonize olabilmektedir. Kaplanacak taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanarak iyonlaşan kaplama malzemesi atomları yönlendirilebilir.

Unbalanced magnetron denilen teknik ise magnetik alanlar mıknatıs ya da elektromıknatıslarla değiştirilerek plazmanın hedef malzemenin daha da uzağında oluşturulmasını sağlarlar. Birden fazla unbalanced magnetron kaynağı kullanılarak vakum odasının hemen her noktasında üniform plazma sağlanabilmekte ve kaplama prosesi deha verimli hale getirilebilmektedir.

Şekil 3.3 te düzlemsel ve unbalanced magnetron kaynaklarının şematik görünümü verilmiştir. Ayrıca karşılıklı kullanılan UB magnetron konfigürasyonunda plazmanın durumu görülmektedir.**[3]**



Şekil 3-3 Düzlemsel ve Unbalanced Magnetron Sıçratma Kaynakları

Sıçratma tekniklerinde yaygın olarak yaşanan problemlerden biri metalik hedef malzeme üzerinde gerek reaktif gazların etkisiyle seramik tabakalar oluşabilmekte ve bu da verimliliği azaltmakta ya da tamamıyle engelleyebilmektedir. Katod zehirlenmesi olarak adlandırılan bu olay darbeli; asimetrik darbeli ya da radyo frekansı ile hızlandırma gerilimi uygulamasıyla önlenebilir. Ayrıca Radyo frekansı ya da darbeli akım kullanılarak hızlandırılma yapıldığında iletken olmayan malzemelerin de sıçratılması mümkündür.

Sıçratma yöntemlerinin avantajları

- Element alaşım ya da bileşikler sıçratılarak taban malzeme üzerine kaplanabilir
- Sisteme sıçratma amacıyla verilen soygazlar haricinde raktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar oluşturmak mümkündür.
- Dielektrik malzemeler RF; Darbeli ya da asimetrik darbeli hızlandırma gerilimi uygulanarak sıçratılabilir.
- Hedef malzemeyle aynı özellikte filmler elde edilebilir.
- Sıçratma kaynaklarına uygulanan güçler kontrol edilerek sıçratma verimi; hızı ve film kalınlık kontrolü yapılabilir.
- Çok düşük sıcaklıklarda kaplama yapmak mümkündür.
- Sıçratma kaynaklarının gerek sayısı gerekse büyüklükleri değiştirilerek , vakum odası içinde magnetik alanlar kontrol edilerek çok küçükten çok büyük hacimlere kadar uygulama yapılabilir
- Biriktirilen filmlerde ark sisteminde olduğu gibi makropartiküller oluşmaz, bu yüzden özellikle fonksiyonel ve dekoratif amaçlı (göreceli olarak kalın) filmlerde iyi yüzey kalitesi elde edilebilir

Yöntemin dezavantajları ise şöyle özetlenebilir.

- Sabit taban malzeme uygulamalarında film uniform olarak birikmez; bu yüzden taban malzemelerin hareket ettirilmesi gerekebilir. Aksi takdirde büyük veya çok sayıda sıçratma kaynağı kullanılmalıdır.
- Hedef malzeme kitlesel halde ve özel şekillerde olmalıdır. Bu yüzden hedef malzeme maliyeti oldukça yüksektir.

- Diğer yöntemlere göre hedef malzemenin kullanım verimliliği düşüktür. Sıçratmayı sağlamak için hedef malzeme üzerinde oluşan magnetik alanlar nedeniyle üniform sıçratma yapmak mümkün değildir. Fazla sıçratılan noktalar belirli inceliğin altına geldikten sonra hedef malzeme kullanılamaz. Metalik özelliktekiler yeniden değerlendirilebilir, seramik özellikte olanlar genelde atıl olarak kalırlar.
- Malzeme sıçratılması sırasında enerjinin büyük bir kısmı hedef malzeme üzerinde ısıya dönüşür; bunu uzaklaştırmak için iyi soğutma sistemleri dizayn edilmelidir.
- Reaktif gaz kontrolü hedef malzeme üzerinde zehirlenme oluşumunu önleyecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu konuda kısıtlamalar yaşanabilir.
- Sıçratma kaynaklarında kullanılan hızlandırma gerilimi ni üreten güç kaynakları ark kontrollü olup oldukça yüksek yatırım maliyeti getirirler. Ayrıca kullanılan mıknatıslar da kuvvetli ve özel mıknatıslardır. Bu nedenle gerek güç kaynağı gerek se sıçratma kaynakları sistem maliyetini arttırmaktadırlar.

Sıçartma yöntemleri yarı iletken teknolojisinde, yapı camları üzerine ısı ve ışık kontrol uygulamalarında, polimer ve metaldışı malzemeler üzerine yansıtıcı kaplama uygulamalarında, manyetik ve optik kayıt ortamlarının üretiminde, cam ve esnek saydam polimerler üzerine saydam elektrik iletken film üretiminde, katı yağlayıcı film uygulamalarında, kesici takım, kalıp, makine parçalarında aşınmayı önleyici olarak, ayrıca dekoratif uygulamalarda kullanılmaktadır.**[3]**

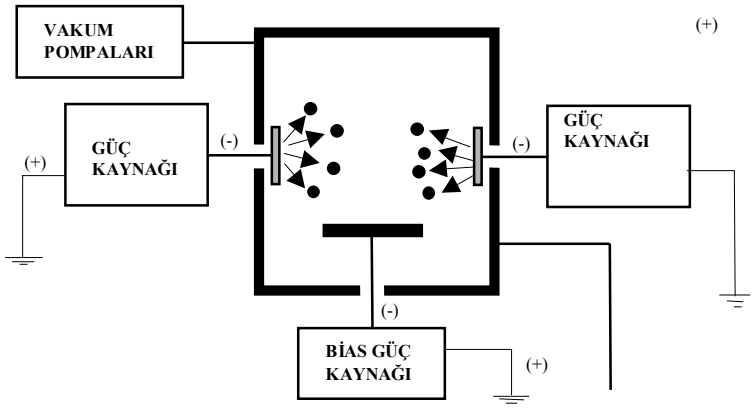
3.4 Katodik Ark FBB Yöntemi

Ark, yüksek akımlı elektriksel yük boşalmaları - atlamalar olarak tanımlanır. Yüksek akımın verimli bir şekilde ısıya dönüşmesi arkı iyi bir buharlaştırma kaynağı haline getirir.

Katodik ark FBB tekniğinde vakum odası anot, kaplama malzemesi ise katod olarak düşük gerilim,yüksek akım sağlayan (20-50 V, 20-200 A)bir DC güç kaynağına bağlanırlar. katod üstüne gönderilen elektrik arkı küçük bir noktaya odaklanarak bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve aynı anda iyonize edilir. Taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda taban üzerinde üniform kaplama

yapmak mümkündür. Ayrıca sisteme raktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar yapılabilir. İletken olmak şartıyla alaşım katod malzemeleri kullanılarak çok bileşenli kaplamalar yapılabilir.

Tipik bir katodik ark FBB sisteminin şematik görünümü Şekil 3.4 te verilmiştir.



Şekil 3-4 İki Buharlaştırıcılı Katodik Ark FBB Sisteminin Şematik Görünümü

Katı fazdan buhar fazına direkt olarak geçebilme, buharlaşma anında elektron akımı ile yüksek iyonizasyon sağlama, reaktif gazın iyonizasyon enerjisinin yüksek olması düşük sıcaklıklarda mekanik özellikleri iyi kaplama üretimine olanak tanıması gibi avantajlara sahiptir.

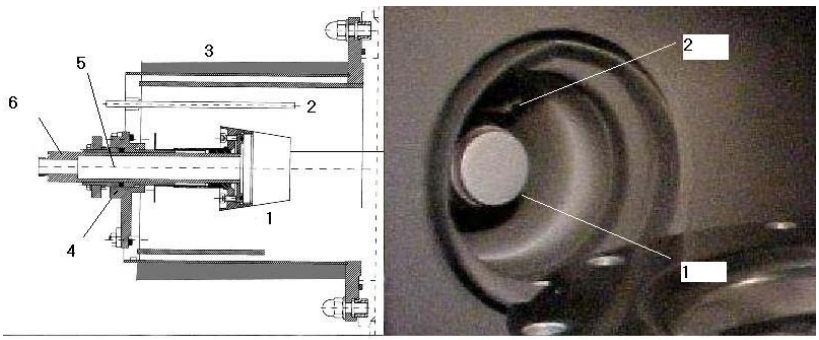
Katodik ark yönteminde en büyük sorun ise buharlaştırma sırasında bir kısım katod malzemenin sıvı faza geçmesi ve taban malzeme üzerine taşınarak yüzey kalitesini bozmasıdır. Bu makropartiküller droplet olarak tanımlanırlar. Katodik ark yönteminde en büyük sorun olarak karşımıza çıkan makropartikül sorununu önlemek için çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Makropartikülleri önlemek amacı ile çeşitli magnetik filtre ve perde uygulamaları yapılmakta ancak bu yöntemler film birikme hızını belirgin oranda düşürmektedir.

Buharlaştırma ve ark oluşumunu kontrol ederek makropartikül oluşumunu düşürmek mümkündür. Arkın oluştuğu spot tabir edilen noktanın kontrollü hareketini sağlayarak katod malzemede hem homojen buharlaşma sağlamak, hem se soğutma verimliliğini arttırmak kontrollü ark tekniğiyle mümkün olmaktadır. Katod malzemenin arkasında hareket ettirilen mıknatıslar yardımı ile spot kontrollü olarak

hareket ettirilebilmektedir. Ancak yöntemin etkin kullanılabilmesi için katod malzemenin yüzey alanı büyük olmalıdır.

Diğer bir yaklaşım ise spotun mümkün olduğunca küşük bir noktada oluşturulması, ve yüzey üzerinde yüksek hızla kareket edebilmesidir. Bizim de deneylerimizde kullandığımız magnetik odaklamalı katodik ark FBB sisteminde katod çevresinde bobinler yardımıyla oluşturulan magnetik alan ark spotunu yoğunlaştırmakta, bir bakıma da katodun en uç noktasına doğru yönlendirmektedir. Ark spotu bir noktada buharlaşmayı sağlar sağlamaz magnetik alan tarafından daha öndeki noktalara hareketi zorlanır. Böylece katod yüzeyinde homojen buharlaşma sağlanır. Ayrıca uygulanan magnetik alan buharın iyonizasyonunu arttırmakta ve özellikle iyon kaplama yönteminde kaplama morfolojisini pozitif olarak etkilemektedir.

Şekil 3.5 te magnetik odaklamalı katodik ark buharlaştırıcısının şematik görünümü ve fotoğrafı; Şekil 3-6 da ise Azot plazmasındaki ark spotunun fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3-5 Magnetik Odaklamalalı Katodik Ark FBB Buharlaştırıcısı

1-Buharlaştırılacak malzeme **2**-Tetikleme **3**-Magnetik Alan Bobinleri **4**-Katod-Anot Elektrik İzolasyonu **5**-Katod soğutma suyu kanalı **6**- Katodik elektrik bağlantı noktası



Şekil 3-6 Magnetik Odaklamalı K.A.FBB sisteminde ark spotu ve odaklanmış iyon demetinin fotoğrafı

Katodik Ark FBB yöntemlerinin avantajları şöyle özetlenebilir:

- İletken malzemeler yüksek verimle buharlaştırılabilir
- Biriktirme hızı sıçratma yöntemine göre daha yüksektir.
- Ark FBB plazmasında gerek buharlaştırılan metal gerekse reaktif gazlar yüksek iyonizasyon mertebelerine ulaşabilmektedir.
- İyonize edilmiş metal buharı ve raktif gazlar taban malzeme üzerine uygulanan hızlandırma voltajı ile yönlendirilerek verimli kaplama imkanı sağlar.
- Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda sıçratma yöntemine göre daha düşük taban malzeme sıcaklıklarında daha iyi mekanik özellikte kaplamalar birktirilebilir.
- Sıçratma yönteminde olduğu gibi katod zehirlenme yaşansa da bu problem sıçratma yöntemlerine göre daha az sorun teşkil eder.
- Özellikle Yönlendirilmiş Ark ve Magnetik Odaklamalı Ark Tekniklerinde katod kullanım verimi sıçratma tekniğine göre çok daha yüksektir. Katod malzemesi yüksek oranlarda kullanılır, atıl oranı düşüktür.
- Büyük kaplama hacimlerinde uygulama şansı yüksektir.
- Yatırım maliyeti özellikle sıçratma tekniklerine göre çok daha düşüktür.

Ark FBB yönteminin dezavantajları ise:

- Yalnızca iletken malzemeler buharlaştırılabilir.
- Kuşkusuz buharlaşma sırasında katottan ayrılan makropartiküllerin taban malzeme üzerine transferidir. Bu makropartiküller kaplamada süreksizlikler oluşturduğu gibi yüzey kalitesini de bozarlar.
- Kaplama hızı yüksek olduğundan optik amaçlı uygulamalarda kalınlık kontrolü zordur, ayrıca yapıdaki süreksizlikler film optik özelliklerini olumsuz etkiler.

Katodik Ark yönteminin en yaygın kullanım alanı aşınmaya dayanıklı ve yüksek sertlikte nitrür, karbür, karbonitrür vb. kaplamalar üretimidir. Bu kaplamalar özellikle kesici ve şekillendirici takımlara; aşınma dayanımı istenen makine

komponentlerine, biyomedikal implantlara uygulanmaktadır. Ayrıca dekoratif uygulamalarda gittikçe yaygınlaşan kullanım alanı bulmaktadır.**[3-11]**

4 DEKORATİF FBB KAPLAMA UYGULAMALARI

4.1 Dekoratif Kaplamalardan İstenen Özellikler

Dekoratif yüzeyler için endüstride yaygın olarak yöntemler bilindiği gibi elektrolitik veya akımsız olarak değerli ve/veya güzel görünümlü-parlak metalleri kaplamak, alüminyum üzerine renkli eloksal uygulamaları, ve boyalardır. Bir yüzeyin dekoratif amaçla kaplanması durumunda kaplamadan istenilen özellikler şu şekilde sıralanabilir.**[11]**

1. Renk (Çeşitlilik, parlaklık ve homojenlik) ve renk stabilitesi
2. Yüzey Kalitesi (Pürüzsüzlük ya da satin görünüm)
3. Kullanıldığı ortamda korozyon dayanımı
4. Kullanıldığı ortamda taban malzemeyi korozyondan koruması
5. Makro düzeyde hatasız olmaları (Çatlak, boşluk içermemesi)
6. Mikro ve makro düzeyde hatasızlık ve süreklilik (Taban malzemeyi korozyondan koruma açısından
7. Kimi uygulamalarda kalınlığın fazla olmaması
8. Aşınma dayanımı
9. Taban malzemeye yapışmasının iyi olması
10. Darbe dayanımı
11. Düşük maliyet

Yukarıda sıralanan isteklere göre değişik yöntemlerle tek veya çok katlı olarak çeşitli dekoratif yüzeyler elde etmek mümkündür. Ancak klasik kaplama yöntemleri bu istemlerden bir kısmını karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Örneğin yaygın olarak kullanılan altın kaplama aşınma dayanımının yetersiz olması nedeniyle uzun ömürlü değildir.

Endüstride aşınmaya dayanıklı özellikleriyle uzun yıllardır kullanılan ince film kaplamalar mekanik özelliklerinin yanında güzel renk ve yüzey özellikleri ile dekoratif sektörde de kullanılmaya başlanmıştır.

4.2 FBB Kaplamaların Dekoratif Uygulamalarda Avantajları

Özellikle reaktif FBB yöntemleri ile üretilen sert seramik ince film kaplamalar daha önce belirttiğimiz dekoratif amaçlı kaplamalardaki beklentileri büyük ölçüde karşılamaktadır.**[11]**

1. FBB sert seramik kaplamaların sunduğu renk çeşitliliği oldukça şaşırtıcıdır. Kaplama malzemesi ve reaktif gazların kontrolü ile sarı, siyah, gri, metaik tonların pek çoğu elde edilebilmektedir. Üstelik kaplamaların renkleri çalışma koşullarında uzunyıllar bozulmadan kalmaktadır. Bu konuda imalatçı firmalar ömür boyu renk garantisi vermektedirler. Renk değişiminin kaplama parametrelerine ve özellikle gaz akışına çok bağımlı olması gelişmiş kontrol ve ölçüm sistemlerinin kullanımını gerektirmektedir.
2. Genelde seramik özellikte olan FBB sert kaplamalar kararlı olup normal çevre ve kullanım koşullarında fevkalade korozyon dayanımı gösterirler
3. Ancak bu kaplamaların dezavantajları yapılarının maalesef mikro ve makro düzeyde hatalar içermesidir. Kendileri korozyona dayanıklı olsa da taban malzemeyi ortamdan tam olarak izole edemediklerinden etkin korozyon koruması sağlamazlar. Bu yüzden korozyondan koruma amaçlı alt kaplama uygulamaları yapılır.
4. Kalınlıklar diğer kaplama töntemlerine göre çok düşük mertebededirler (0,1-10 μm) Bu nedenle taban malzeme topografisini yüzeye aynen yansıtırlar. Yüzey kalitesi iyi olmayan taban malzemelerde alt kaplama atılmasının bir amacı da yüzey kalitesini arttırmaktır.
5. Nitrür, karbür, oksit, borür ve bunların birarada bulunduğu sitemlerin sertlikleri ve aşınma özellikleri de fevkalade iyidir. Bu yüzden konvansiyonel metalik kaplamalara göre avantajlıdırlar.
6. Taban malzeme ile kurdukları iyonik ve kovalent bağlar kaplamanın yüzeyde çok iyi tutunmasını sağlamaktadırlar.

Bu özellikleri ile sert seramik FBB kaplamalar dekoratif alanda hızla yaygınlaşmaktadırlar.

4.3 FBB-Çevre Dostu Uygulama

Günümüzde çevre duyarlılığının artması ve temiz teknoloji arayışlarının hızlanması endüstriyel üretimin her noktasında kendini göstermiştir. Mühendislik proseslerinde çevreye en fazla zarar veren teknolojilerden biri ise akımlı ve akımsız fonksiyonel/dekoratif kaplama uygulamalarıdır. Özellikle gelişmiş ülkelerde bu uygulamalar için gerek pek çok kısıtlama getirilmiştir. Bu nedenle çevredostu tabir edilen yöntemler geliştirme ve bulma arayışı daha da hızlanmıştır.

FBB kaplamaların gittikçe yaygınlaşmasının en önemli nedenlerinden biri kuşkusuz çevre dost oluşudur. FBB prosesleri tamamiyle kuru proseslerdir. Pek çok uygulamada atıklar sadece azot; oksijen gibi atmosferde zaten bulunan gazlardır.

Bu proseslerde kimyasalların kullanıldığı tek aşama temizlik aşamasıdır. Temizlik aşaması için çevre dostu deterjan ve solventler geliştirilmesiyle birlikte plazma fazında temizleme olanakları FBB teknolojilerini çevre açısından daha da tercih edilir prosesler haline getirmektedir. **[16]**

Çevreye zararlı prosesler olarak bilinen yaş yöntemlere alternatif FBB kaplamaları geliştirmek için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

4.4 Işık - Renk Tanımlamaları

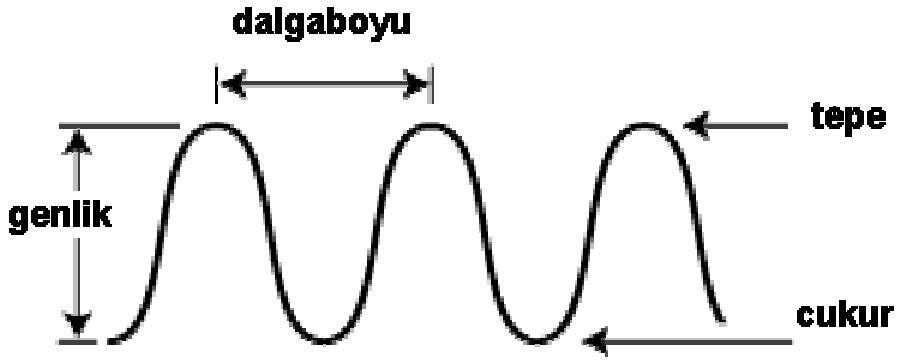
Dekoratif yüzeylerden beklentiler kısmında renk çeşitliliği ve stabilitesi konusundan bahsetmiştik. FBB kaplamalarda renk iki prensibe dayanarak sağlanabilir. Bunlardan birincisi göreceli olarak kalın kaplamaların kitlesel renkleri, ikincisi ise saydam ya da yarı saydam özellikteki kaplamaların kalınlık değişimi ile ortaya çıkan, optik interferans renklenmesidir.

Çalışmada bu konulara değinmeden evvel renk ve ışık konularında temel bilgiler vermek yerinde olacaktır.

4.4.1 Işık ve renk

Işık en temel anlatımla bir elektromagnetik radyasyondur. Basit bir anlatımla ışık bir enerji biçimidir, renk ise madde ile ışığın etkileşimi ile ortaya çıkar.

Işık dalga ve partikül özelliklerini birarada taşımaktadır. Işık kaynağından çıkan foton adı verilen tanecikler bir dalga formu şeklinde boşlukta yaklaşık 300.000 km/sn hızla hareket ederler. Su üstünde oluşan dalgalar gibi ışık dalgalarının da tepe ve çukur noktaları vardır.(Bkz: Şekil 4-1)



Şekil 4-1 Işık Dalga Modeli

Işık dalgaları iki tepe veya çıkur noktasının arasındaki mesafe ile karakterize edilirler ve buna dalgaboyu denir. Dalgaboyu λ ile gösterilir ve görünür dalgaboylarında birim olarak nanometre (nm) kullanılır. **[17,18]**

EM radyasyon aslında dalga halinde taşınan tüm enerji için ifade edilebilir. Gama ışınları, x-ışınları , radyo dalgaları, morötesi ve kızılötesi ışınımlar da farklı dalgaboylarındaki elektromagnetik radyasyondur. Görünür ışınım ile birlikte elektromagnetik radyasyonun tüm dalgaboyları elektromagnetik spektrumu oluşturur (Şekil 4.2) Bu spektrumda dalgaboyu en yüksek olanlar (1mm den birkaç kilometreye kadar) radyo dalgaları; en düşük olanlar ise gama ışınımlarıdır.

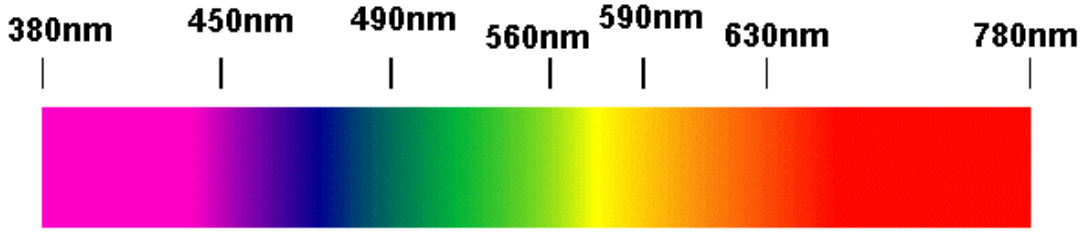
İnsan gözü EM spektrumun yaklaşık 380 ila 780 nanometre dalgaboyu arasına duyarlıdır. Şekil 4.3 de görülen bu bölge görünebilir spektrum ya da görünebilir ışınım olarak adlandırılır. Günlük hayatta ışık olarak anlattığımız terim aslında görünebilir spektrumdan başka birşey değildir. Kızılötesi ışınımlar kızıldan sonraki, morötesi ışınımlar ise mordan önceki dalgaboylarında yeralmaktadır. İnsan ve pek çok canlı bunları algılayamaz. Ancak bazı sürüngenler kızılötesini, bazı böcekler ise morötesini algılayabilmektedirler.**[18]**

Şekil 4.3 de görülen renk spektrumundaki temel renk ve dalgaboyları ile kızılötesi ve morötesi ışınımlar Tablo 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4-2 Elektromanyetik Spektrum

Görülebilir spektrum aslında pek çok rengi içerir, dalgaboyu ve genlikle tanımlanırlar. Dalgaboyu rengi, genlik ise parlaklığı belirler. Sağlıklı bir insan gözü aslında bu aralıktaki renklerden 10.000 kadarını karıştırmadan algılayabilmektedir. Ne var ki görünebilir ışık genelde gün ışığı tayfından ya da gökkuşağı renklerinden baskın olan 7 tanesiyle ifade edilmektedir. 1666 yılında sir Isaac Newton tarafından bu renkler kırmızı turuncu, sarı, yeşil, mavi, lacivert ve mor olarak adlandırılmıştır. Ancak pratikte lacivert mavinin bir tonu sayılmaktadır.



Şekil 4-3 Görünür Renk Spektrumu

Tablo 4-1 Görünebilir Işınım; Morötesi ve Kızılötesi Işınımlar

Renk	Dalgaboyu (nm)
Morötesi	<390 nm
Mor	390-455 nm
Mavi	455-492 nm
Yeşil	492-577 nm
Sarı	577-597 nm
Turuncu	597-622 nm
Kırmızı	622-770 nm
Kızılötesi	>700 nm

Görünebilir ışınımın tamamının birarada bulunması durumunda beyaz ışığı oluştururlar ki bu gün ışığı; güneş ışığı olarak da adlandırılır. Bazı durumlarda beyaz ışığın içindeki değişik dalgaboyları kırılarak tüm bu ayrı dalgaboyundaki renkler görünebilir. Gökkuşağı oluşumu bunun doğal bir örneğidir.**[17]**

4.4.2 Işık ve madde etkileşimi – Renk oluşumu

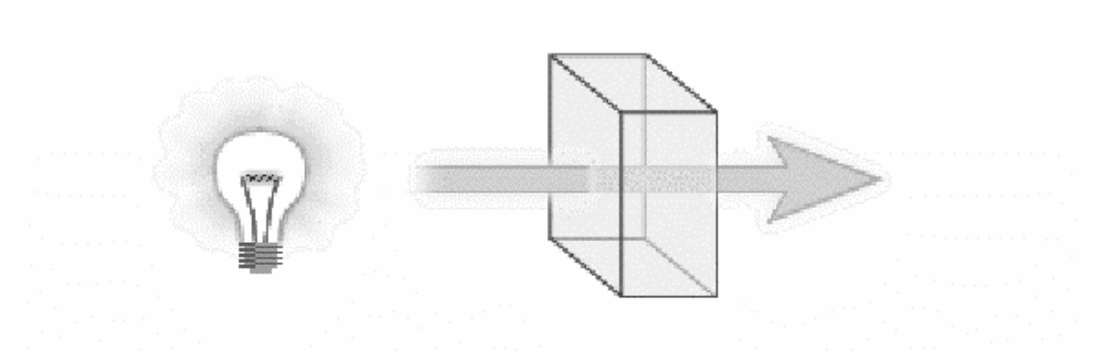
Renk tanımlanmasında ışığın renginin içerdiği spektruma bağlı olduğunu bir önceki başlıkta söylemiştik. Bir maddeyi görebilmemiz ve rengini algılayabilmemiz için ışınımların maddeyle etkileşime girmesi, yansıması ve yansıyan ışınımın gözümüze ulaşması gerekir. Bir ışık kaynağından madde üzerine düşen ve yansıyarak gözümüze gelen ışınımların bütünü maddenin rengini belirler. Bir maddenin mavi görünmesi o maddeden mavi rengi oluşturan dalgaboylarının yansıyarak gözümüze ulaşması anlamındadır.

Işık bir maddenin üzerine düştüğünde etkileşim gösterir. Maddenin geçirgen, yarıgeçirgen, geçirimsiz olması ve/veya düz, pürüzlü ya da parlak yüzeye sahip olmasına baglı olarak ışık madde etkileşimi şu şekilde olabilir**[18]**:

- Işık maddeden kısmen ya da tamamen geçebilir.
- Işık maddeden kısmen ya da tamamen yansıyabilir.
- Işık madde tarafından kısmen ya da tamamen soğurulabilir.

4.4.2.1 Geçirim

Işık bir maddeden geçerken değişime uğramıyorsa bu durumda malzemeye geçirgen ya da saydam denir. Işığın maddenden geçişi ise geçirgenlik olarak tanımlanır.(Şekil 4.4)



Şekil 4-4 Geçirgen Maddelerde Işığın Geçişi

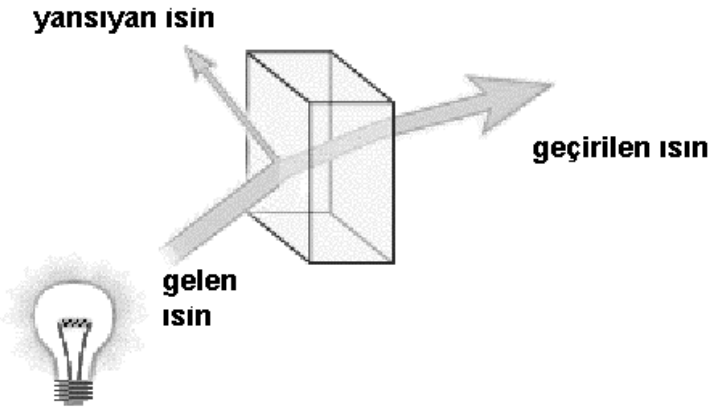
Ne var ki ışığın her madde içindeki iletimi boşlukla aynı değildir. Geçirgen maddelerde de ışık madde ile ortamın kırılma indisine bağlı olarak değişime uğramaktadır. Bir ortamın kırılma indisi (n) ışığın vakumdaki hızının o madedeki hızına oranıdır.

$$n_{ortam} = \frac{v_{vakum}}{v_{Ortam}} = \frac{C}{v} \tag{4.1}$$

Havanın kırılma indisi n_{hava}= 1.0003 olmakla birlikte genelde optik olaylar hava ortamında gerçekleştirildiğinden n_{hava}= 1.0 olarak kabul edilir.

Birbirinden farklı kırılma indisine sahip iki geçirgen maddenin birleştiği yüzeye sınır yüzeyi denir. Bu yüzeye gelin ışık malzemelerin kırılma indisine ve ışığın yüzeye geldiği açıya bağlı olarak kırınıma uğrar.

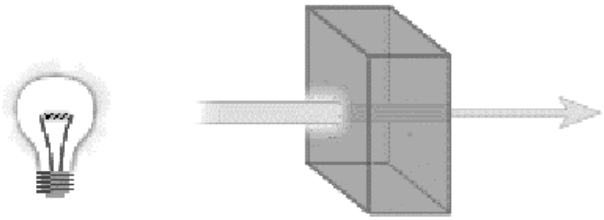
Geçirgen malzemenin yüzeyine dik olarak gelen ışık ise herhangi bir kırılmaya uğramadan geçerek yoluna devam eder. Ancak bir açıyla gelmesi durumunda (Şekil 4.5) ikinci ortama kırılarak girdiği gibi bir kısmı da yansıyabilir.



Şekil 4-5 Geçirgen Malzemede Kırılma ve Yansıma

Malzemenin kırılma indisi aslında her dalgaboyu için farklılık göstermekedir. Geçirgen bir malzemenin kırılma indisi kısa dalgaboyundaki ışınımlar için daha yüksek; uzun dalgabuyundaki ışınımlar içinse daha düşüktür. Yüksek dalga bıyuna sahip kırmızı ışık mor ışığa göre daha az kırılırBu da gökkuşağı ve prizma örneğinde olduğu gibi beyaz ışığın tayflarına ayrılmasına yol açar.

Eğer ışık bir malzemeden kısmen geçiyorsa bu malzemeye yarı geçirgen ya da yarısaydam denir. (Şekil 4.6)



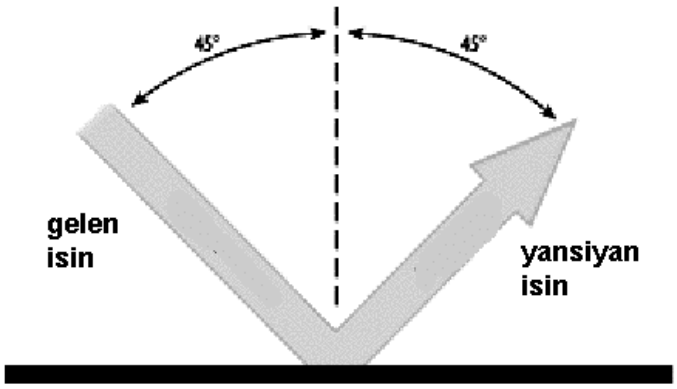
Şekil 4-6 Yarı Geçirgen (yarısaydam) madde

Bunun tek nedeni ışığın bir kısmının malzeme içinde soğurulmasıdır. Yarıgeçirgen sistemlerde kırılma ve yansıma olayları aynen görünür.

4.4.2.2 Yansıtma

Bir önceki başlıkta belirttiğimiz üzere geçirgen bir malzemeye gelen ışınımlar bir kısmı yansır; bir kısmı da malzemenin içinden geçer. Geçirgen olmayan (mat) malzemelerde yüzeye gelen ışınım ise yüzeyden yansır, saçılır veya bu iki olay birlikte gerçekleşir.

Homojen bileşimde parlak yüzeye sahip geçirgen olmayan bir maddeye gelen ışın, geliş açısıyla aynı açıda yansır.(Şekil 4.7)



Şekil 4-7 Düz Yüzeyden Yansıma

Şaçınım ya da dağılım yansımada görülen diğer bir durumdur. Yüzeyin her noktasının aynı kırılma indisine sahip olmaması durumunda farklı dalgaboyları farklı açılarda yansıyabilir. Bu duruma saçınma denir. (Şekil 4.8)

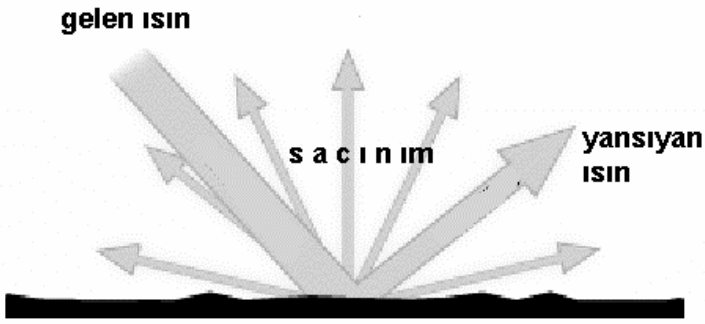
Malzeme karakteristiğine bağlı olarak saçınma ortamda baskın renklerin oluşmasına neden olabilir.



Şekil 4-8 Saçınma

Saçınmaya verilebilecek en güzel örnek atmosferin gün boyunca mavi görünmesidir. Mavi ve mor dalgaboylarındaki ışınımlar gün boyunca atmosferdeki partiküller tarafından saçınarak gökyüzünün mavi görünmesini sağlarlar. Gün batımı sırasında atmosfere ışık düşük açılarla girdiğinde ise kısa mavi-mor dalgaboyları yokolur; ve gökyüzü kırmızı –kızıl renk alır.

Malzeme yüzeyinin çok pürüzlü ya da çok parlak olmaması durumunda geçirgen olmayan bir malzemeye gelen ışınım özet olarak hem yansıtılır; hem de saçınır.(Şekil 4.9)



Şekil 4-9 Ortalama Yüzey kalitesinde Yansıyan ve Saçınan Işınımlar

4.4.2.3 Soğurma

Işık-Madde etkileşiminde son durum ise malzemenin bileşimindeki maddelerin özelliklerine bağlı olarak ışığın soğurulmasıdır.Bazı malzemeler ışığın belirli dalga boylarını yansıtır, belirli dalgaboylarını ise soğururlar. Bu şekilde bir yüzeyde yansıtılan dalgaboyları göz tarafından algılanır ve maddenin rengini yansıtılan dalgaboyları belirler. (Şekil 4-10)



Şekil 4-10 Soğrulma

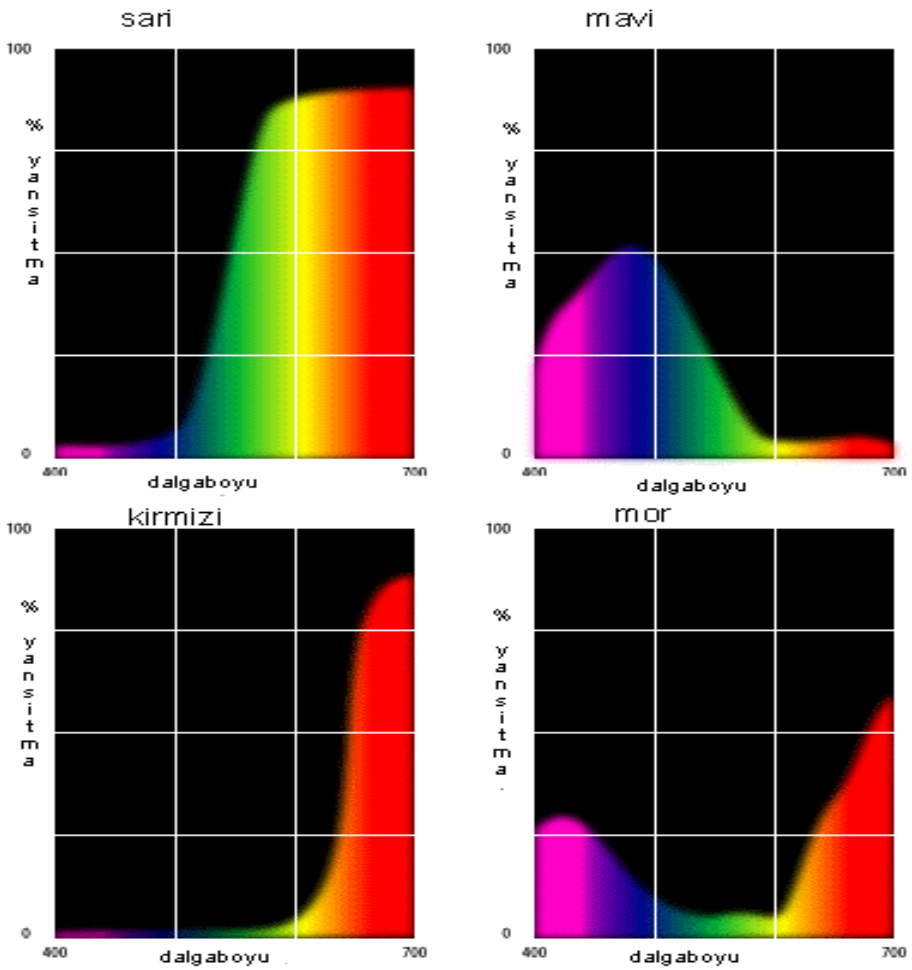
İnsan gözü kırmızı, mavi ve yeşil renge duyarlıdır ve yüzeyden yansıtılan bu renklerin karışımına göre maddenin rengi algılanır.

4.4.2.4 Spektral Yansıtma-Geçirgenlik Eğrisi

Daha önce behsettiğimiz gibi gün ışığı belirli dalga boyları arasındaki ışınımı içerir. Pratikte geçirgen ya da geçirgen olmayan bir malzemenin rengi bu dalgaboylarının yansıtma veya geçirme yüzdelerini gösteren spektral yansıtma-geçirme diyagramlarıyla tanımlanabilirler. Spektral yansıtma yöntemi göreceli bir yöntemdir. Saf beyaz bir ışınımın yüzeyden tam yansıması içerdiği tüm dalgaboylarının yüzeyden % 100 yansıtıldığı durumdur. Tamamıyla geçirilmesi ise ortamdan tüm dalgaboylarının % 100 geçirilmesini ifade eder.

Bu durumda spektral yansıtma diyagramları dalgaboyları için yüzeyden % yansıma değerlerini; spektral geçirgenlik diyagramları ise saydam bir maddeden geçen dalgaboylarının % geçirgenliğini gösterir.

Pratikte dekoratif kaplamalar için % yansıtma eğrileri kullanılır. Şekil 4-11 de kırmaızı, sarı, mavi ve mor renkler için örnek spektral yansıtma diyagramları verilmiştir.**[18]**



Şekil 4-11 Sarı,Mavi,Kırmızı ve Mor renkler için spektral yansıtma diyagramları (400-700 nm arası)

4.4.3 İnterferans Etkiler – İnterferans Renklenme

Özellikle FBB kaplamaların optik uygulamaları bahsinde filtreleme ve antireflekte amaçla kullanılan kaplamaların interferans prensibi ile çalıştığını söylemiştik. Şimdi interferans olayını yakından inceleyelim

Bir önceki başlıkta yansıma, geçirme, kırılım ve soğrulma gibi olaylarda özellikle ışığı bir çizgi şeklinde göstererek ifade etmiştik. Ancak ışık tanımlamasında ışığın dalga özellikleri gösterdiğini de vurgulamıştık.

İnterferans etkiler ortamın ya da kaplamanın genelde ışığın dalgaboyuyla kıyaslanabilir kalınlıkları olması durumunda göründüğünden burada ışığı çizgi şeklinde ifade etmek ve geometrik prensipler ile tanımlanamaz. Interferans olayı ışığın dalga olma özellikleri kullanılarak açıklanır ve kontrol edilir.

Şekil 4.1 e tekrar bakacak olursak bir dalganın tepe ve çukur noktaları olduğunu görürüz. Birden fazla dalga çakıştığında ya da beraber yol aldığında tepe ve çukur

noktalarının karşılaşması sonucu dalganın genliği değişebilir. Temel anlamda bu olaya dalga interferansı denir. **[17]**

Çok ince filmlerde (sabun köpüğü gibi) yüzeyin değişik renklerde görünmesi; ince filmin üst ve alt yüzeyinden yansıyan ışık dalgalarının interferans etkiyle birbirini söndürmesi-güçlendirmesi esasına dayanır. Bu olaya optikte ince film interferansı denir. **[17]**

Homojen renge sahip bir yansıma elde edebilmek temelde ince filmin kalınlığının güçlendirilmesi ya da söndürülmesi istenen ışınımların dalgaboylarıyla belirli oranlar içinde olmasına bağlıdır.**[8,17]**

Bu konuda ilk bahsedilmesi gereken husus bir ortamda hareket eden ışık dalgasının kırılma indisi daha yüksek bir ortam yüzeyinden yansıması durumunda π (ya da180°) mertebesinde faz değiştirmesidir. Bir tam dalgaboyunun 2 π periyodla tekrarlandığı hatırlanırsa bu durumda yansıma öncesinde ışık dalgasında tepe olan noktalar çukur; çukur olan noktalar ise tepe olacaktır. Optikte bu faz değişimi her dalgaboyu için π ye tekabül edecek şekilde yarım dalgaboyu faz değişimi olarak ifade edilir.**[17]**

Hareket ettiği ortamdan daha düşük kırılma indisine sahip bir yüzeyden yansıyan ışık dalgasında ise bir faz değişimi gerçekleşmez.

İki dalganın çakışması durumunda tepe-tepe ya da çukur-çukur noktalarının karşılıklı çakışması yapıcı ya da güçlendirici çakışma, tepe-çukur noktalarının çakışması ise birbirlerini söndüreceklerinden söndürücü ya da yıkıcı çakışma olarak adlandırılabilir.

Bir ince film uygulamasında istenen özellikleri sağlayabilmek için şu aşamalar izlenmelidir.**[17]**

1. Öncelikle boşlukta λ dalgaboyuna sahip bir ışınımın film içindeki dalgaboyu

$$\lambda_{film} = \frac{\lambda_{vakum}}{n_{film}} \tag{4.2}$$

2. Film yüzeyinden yansıyan ışık dalgası için faz değişimi Δ_a olarak alınır.

   $n_0 > n_{film}$ ise $\Delta_a = 0$; $n_{film} > n_0$ ise $\Delta_a = \lambda/2$

3. Film yüzeyinden yansıyan dalga için faz değişimi Δ_b olarak alınır.

   Burada göze alınacak husus ise filmin kalınlığıdır. t kalınlığında bir film için ışığın film tabanından yansıyıp yüzeye dönesiye kadar katettiği yol 2t dir. Taban malzeme ile filmin kırılma indisleri arasındaki ilişki film yüzeyinde olduğu gibi tabandan yansımadan kaynaklanacak faz değişimini belirler. Bu durumda faz değişimi

   $n_{film}>n_{taban}$ ise $\Delta_b=2t$; $n_{taban}>n_{film}$ ise $\Delta_a= 2t +\lambda/2$

4. Relatif faz değişimi

   $\Delta = \Delta_b-\Delta_a$ olarak hesaplanır

5. Güçlendirici va söndürücü interferans prensiplerine göre film kırılma indisi (n_{film}) ve kalınlığına(t_{film}) bağlı olarak yansıtılacak ya da yansıtılmayacak dalgaboyları belirlenebilir.

   Güçlendirici interferans için $\Delta=m\lambda_{film}$ (m bir tamsayı)

   Söndürücü interferans için $\Delta=(m+1/2)\lambda_{film}$

Deneylerimizde yaptığımız kaplamaların yansıtma spektrumlarında belirli dalgaboylarında antireflekte özellik tesbit edilmiştir. Antireflekte kaplamalar söndürücü interferans prensibine dayanmaktadır. Kaplama sistemimizde $n_{hava}<n_{film}<n_{taban}$ olduğundan:

$\Delta_a= \lambda/2$ ve $\Delta_b= 2t +\lambda/2$ olup $\Delta=\Delta_b - \Delta_a =2 t$ değeri verir.

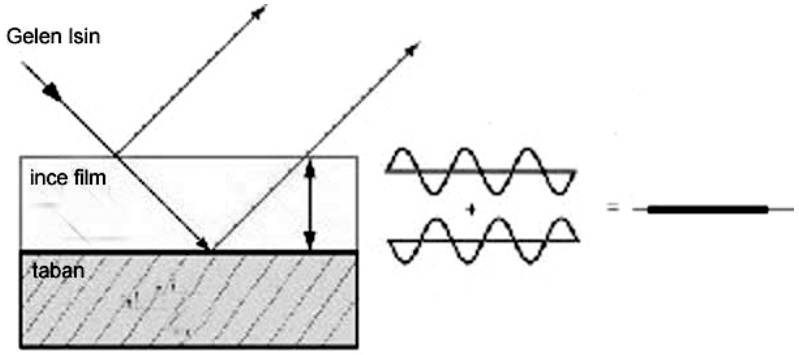
Söndürücü interferans prensibini hatırladığımızda $\Delta=(m+1/2)\lambda_{film}$ olduğuna göre $2t=(m+1/2)\lambda$ dan

$$t = (\frac{m}{2} + \frac{1}{4})\lambda_{film} \qquad (4.3)$$

eşitliği ortaya çıkar m bir tamsayı olmak üzere belirli bir dalgaboyu için minimum yansıma film kalınlığının λ_{film} in 1 / 4, 3 / 4, 5 / 4 ..... katlarında sağlanabilmektedir.

$\lambda_{film}=\lambda_{vakum} / n_{film}$ eşitliği hatırlanacak olursa kırılma indisi bilinen bir ince filmin kalınlığı değiştirilerek istenilen dalgaboylarında yansıtmasız kaplamalar yapmak mümkündür.

Şekil 4.12 de antireflekte özellikteki optik kaplamanın işleyiş prensibi şematik olarak görülmektedir.**[9]**



Şekil 4-12 Optik Antireflekte Kaplamada İnterferans Dalga Sönümü

Interferans teknik kullanılarak dekoratif amaçlı kaplamalar da üretilebilir. Örneğin dekoratif yeşili yansıtmayan bir kaplama yapıldığında yüzey kırmızı olarak görünecektir. Aynı şekilde moru yansıtmayan bir kaplama ise sarı görünüm alır.

4.5 FBB Teknolojilerinin Dekoratif Uygulamaları

Aslında FBB teknolojileri dekoratif uygulamalarda eskiden beri kullanılmaktadır. Endüstride vakum metalizasyon prosesi olarak bilinen uygulama rezistansla buharlaştırmaya da sıçratma FBB yöntemine dayanır. Rezistans buharlaştırmalı vakum metalizasyon prosesleriyle plastik,metal ve cam parçalar üzerine uzun yıllardır Al gibi düşük buharlaşma sıcaklığına sahip metaller kaplanmaktadır. Özellikle oyuncak parçaları; otomotiv aksesuar ve dikiz aynaları; çeşitli marka ve amblemler vakum metalizasyon prosesleri ile Al kaplanmakta; bu kaplamanın üzerine organik lak uygulamalarıyla hem değişik renk tonları verilmekte; hem de aşınma ve korozyona karşı kısmi koruma sağlanmaktadır.**[4]**

FBB yöntemleri ile seramik bazlı aşınmaya dayanıklı dekoratif amaçlı kaplamaların yapılması ise 1970 lerin ikinci yarısında başlamıştır. İlk kullanım alanı özellikle değerli kol saati ve takılardır. 70 lerin sonları ile 80 lerin başında altın fiyatlarındaki artış; kol saati üreticileri ile FBB teknolojisinde uzmanlaşmış veren firmaları altın kaplamanın yerini alacak aşınmaya dayanıklı FBB kaplamaların geliştirilmesi

konusuna itmiştir. O yıllarda sertlik ve aşınma dayanımıyla özellikle kesici takımlarda kullanılan TiN ; altın rengi nedeniylle ilk çözüm olarak düşünülmüştür.**[5]**

Ne var ki TiN kaplamaların renklerinin tüm altın renk standartlarını karşılamaması; ZrN; HfN gibi diğer metal nitrür bileşiklerinin; hatta alaşımlı hedef malzemeler kullanılarak (TiZrN) değişk altın renk tonlarının (1N, 2N...) elde edilmesine yol açmıştır. Tam istenen altın rengini ve yansıtma değerini tuuturmak için pratikte ortalama1 μm FBB kaplama üzerine 0,2 μm altın kaplama uygulanmaktadır. Normalde uygulamada 5-10 μm elektrolitik altın kaplama yapılırken; Saat ve takı endüstrisinde FBB+ elektrolitik altın kaplamada kaplama maliyeti 1/3 ler mertebesine inebilmektedir. Ayrıca Yüzeyde aşınmaya dayanıklı sert tabaka oluşması ürün ömrünü arttırmaktadır.**[5,12]**

Saat ve imitasyon takı uygulamasında FBB kaplamaların kullanılması; benzer ürünlerde de aynı beklentiyte yolaçmıştır. Değerli kalem ve yazı eşyaları; gözlük çerçeveleri FBB kaplamaların yaygın olarak kullanıldığı diğer alanlardır. Bir diğer kullanım alanı ise çözellikle son yıllarda oldukça gelişme kaydedilen mutfak ve banyo muslukları bataryaları, armatürleri ve aksesuarlarıdır. Değişik renk seçenekleri istenilen ürünlerde elektrolitik kaplamalar uzun süreli kullanıma dayanmamakta; özellikle krom dışı istenilen renklerde is elektrolitik ve diğer yöntemlerle yapılan kaplamalar zamanla özelliğini kaybetmekte ve deforme olmaktadır.

Kimyasal olarak yüksek stabiliteye ve korozyon dayanımına sahip sert seramik FBB kaplamaların bu alanda uygulanması hızla yaygınlaşmaktadır. Ne var ki bu uygulamalarda FBB tek başına çözüm oluşturmamaktadır. Mutfak ve Banyo Armatürleri ve aksesuarları genellikle pirinç alaşımlarından sıcak dövme ve şekillendirme ile elde edilmekte ve yüzey kaliteleri kötü olmaktadırlar. Gerek korozyon dayanımı; gerek parlak ya da istenilen özellikte yüzey elde edilmesi için elektrolitik nikel ve krom kaplama yapıldıktan sonra son kat olarak FBB kaplama uygulanmaktadır.

Özellikle vakum teknolojisinin gelişmesi ve ucuzlaması ile kaplama parametreleri tam olarak kontrol edilebilen yeni nesil büyük hacimli kaplama sistemlerinin geliştirilmesi parça başına kaplama maliyetini düşürerek mekanik ve korozif açıdan üstün özellikli ve estetik görünümlü FBB sert seramik kaplamaların daha da yaygınlaşmasına yol açacaktır.**[5,10-12]**

4.5.1 Dekoratif FBB Uygulamalarında Renk Eldesi

Dekoratif FBB uygulamalarında renk eldesi iki prensibe dayandırılabilir

- Kitlesel Renk
- İnterferans Renk

Kitlesel renk uygulamaları ışık ve madde etkileşimi başlığında belirtilen temellere dayanarak kaplamanın kalınlığına değil bileşimine bağlı olarak belirli dalgaboylarını yansıtması ya da soğurması esasına dayanır.

4.5.1.1 Kitlesel renk uygulamaları

Daha önce belirttiğimiz gibi Vakum Metalizasyon olarak adlandırılan FBB yöntemleri ile çeşitli metal ve alaşımların dekoratif amaçlı kaplanması eskiden beri uygulanmaktadır. Bu yöntemde ancak metal renkleri elde edilebildiği gibi kaplamanın mekanik özellikleri zayıftır. **[4]**

Tablo 4-2 Sert Dekoratif FBB Kaplamalar

FBB Kaplama	Elde Edilen Renk
TiN	Altın Sarısı (Koyu)
ZrN	Parlak Pirinç- Yeşil Altın
HfN	Yeşil Altın
CrN	Paslanmaz Çelik
TiC	Paslanmaz çelik
TiCO	Siyah
TiZrN	Altın
TiCN	Gri-Mor-Siyah
ZrCN	Metalik krom, parlak gri, parlak
TiAlN	Bronz,Bakır
ALTiN	Mor-Siyah
TiAlCN	Parlak siyah, Koyu gri
TiN + Flaş Altın	Altın üst katman
ZrN+Altın	Altın üst katman
EBK	Siyah

Tablo 4.2 de dekoratif sektörde yaygın olarak kullanılan sert FBB kaplamalar ve renkleri görülmektedir. **[5,10-15]**

Aynı addaki kaplamalar için birden fazla renk eldesi katod bileşimine ve/veya reaktif gaz oranlarına bağlıdır. Kitlesel renk uygulamaları dekoratif amaçlı olarak sıçratma ya da katodik ark yöntemi ile; kimi zaman da bütünleşik sistemlerde yapılırlar.

Kitlesel Renk Kullanımının avantajları şu şekilde özetlenebilir.

- Homojen kalınlık ve renkte kaplamalar yapmak mümkündür.
- Çok sert bileşik kaplamalar yapılabilir. Pratikte uygulamalar 0,5-3 μm arasındadır ancak daha kalın kaplamalar yapılabilir.
- Çok katlı uygulamalar yapılabilir.
- Kaplama malzemesi bileşimi ve/veya reaktif gazların oranları değiştirilerek renk spektrumu elde edilebilir.
- Kaplamalar fevkalade aşınma dayanımına sahiptir.

Kitlesel renk uygulamalarının dezavantajları ise şu şekilde özetlenebilir.

- Belirli bileşimde katod malzeme kullanılarak reaktif gazlarla değişik renkler elde edilse de renk spektrumu kısıtlıdır. Örneğin kırmızı ya da yeşil tonlar elde etmek zordur.Genelde farklı renkler için değişik bileşimde katod ya da hedef malzeme kullanılmalıdır.
- Özel alaşımlı hedef malzemelerin maliyeti oldukça yüksektir.
- Reaktif gazların kontrolü için gelişmiş sistemlere ihtiyaç vardır.
- Sarf malzeme maliyeti yüksektir.
- Yatırım maliyeti yüksektir.

Bu nedenlerden ötürü parça başına kaplama maliyeti yükselmektedir.

Kitlesel renk uygulamaları dekoratif sektörde

- Saat Endüstrisi
- Mutfak- Banyo Armatürleri- Aksesuarları
- Gözlük Çerçeveleri

- Aksesuarlar
- Takılar
- Silahlar
- Mutfak Eşyaları nın dekoratif amaçlı kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.5.1.2 İnterferans renk uygulamaları

Optik uygulamalarda seçici geçirme yansıtma amacıyla kullanılan interferans prensibi kitlesel renk uygulaması kadar yaygın olmasa da dekoratif sektörde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle değişik mavi ve yeşil tonlar elde etmek için Ti-O-N ve TiO kaplamalar TiN taban kaplama üzerine çok ince uygulanmaktadır.**[5]**

Ne var ki kaplama kalınlıklarının çok düşük olması ve zor koşullarda çabuk aşınmasıyla birlikte TiN kaplamaların bazı kimyasal ortamlarda korozyon dayanımının yetersizliği interferans dekoratif kaplamaların çok geniş kullanım alanı bulmasını engellemektedir.

Kaplama renginin kalınlık değiştirilerek elde edilmesi elde edilen renk spektrumunun genişletilmesiyle birlikte özellikle sarf malzeme maliyetinin son derece düşmesini sağlar.

İnterferans renk eldesinin avantajları şu şekilde sıralanabilir.

- Tek hedef malzeme ile geniş renk spektrumu sağlanır.
- Yine tek hedef malzeme kullanılarak önce sert alt tabaka kaplanabilr; ardından reaktif gazlar değştirilerek interferans renk verecek katman atılabilir.
- Sarf malzeme maliyeti ile birlikte yatırım maliyeti de düşer.
- Taban malzme yüzeyi özel tekstüre edilerek farklı açılarda farklı renklenme sağlayan holografik görünümlü kaplamalar mümkün olmaktadır.

İnterferans renk eldesinin dezavantajları ise:

- Kaplama kalınlıklarının çok ince olması ağır kullanım koşullarında kaplama ömrünü azaltmaktadır.

- Zor ve kompleks şekilli parçalarda renk homojenliği saplamak zordur. Bunun için özel taşıyıcı dizaynı gerekebilir. Ayrıca sistemde plazma homojenitesini sağlamaya yönelik modifikasyonlar gerekebilir.
- Kaplama kalınlığının kontrol edilmesi gerekir. Sistem parametreleri etkin kontrol edilebilen sistemlerde renk-kalınlık ilişkisi optimize edilerek renkte süreklilik sağlamak gerekir.
- Çok ağır aşınma koşullarında kullanılmayacak malzemelerde interferans renklerin kullanımı kaplama maliyetinin düşüklüğü nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak konu ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır.
- Interferans özellikteki dekoratif kaplamaların geliştirilmesi için kaplamaların optik ve mekanik özelliklerinin daha detaylı incelenmesi gerekir.

Interferans renklerin dekoratif uygulamalarda en yaygın kullanımları ise:

- Gözlük çerçeveleri
- Cep telefonları
- Plastik ve cam süs eşyaları
- Takı ve aksesuarlar,
- Amblemler, rozetler
- Silahlar
- Dalgalı renk uygulamaları
- Açıya göre renk değiştirebilen holografik uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır.

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Amaç ve Çalışma Planı

Deneysel çalışmalarda amaç interferans renklenme ile dekoratif amaçlı kullanılacak Cr-O-N bileşimli filmleri Magnetik Alan Odaklamalı Katodik Ark FBB yöntemi ile biriktirmek ve kaplama parametreleri ile renk değişimini sağlamak, yöntemin endüstriyel uygulamalara adaptasyonu için ön verileri çıkarmaktır.

Dekoratif amaçla kullanılacak Cr-O-N filmler endüstriyel uygulamada göreceli olarak kalın CrN filmlerin üzerine biriktirilmesi düşünülmektedir. Endüstriyel olarak bahsedilen yöntemin uygulandığı duyulmakla beraber bununla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sistematik Çalışma Programı aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

- Literatür çalışması
- Kaplama parametrelerinin belirlenmesi için ön kaplama çalışmaları
- Yapılan ön karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre kaplama parametre aralığının belirlenmesi.
- Numune hazırlama
- Kaplamaların yapılması
- Karakterizasyon Çalışmaları
- Renk Ölçümleri
- Kalınlık Ölçümleri
- Faz yapılarının analizi
- Mekanik özelliklerin belirlenmesi

5.2 Literatür Çalışması

Interferans prensibine dayalı ince film kaplamalar optik endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir. Interferans etkiyle renk değişimi bu kaplamaların değişik renk eldesi amacıyla dekoratif olarak kullanımına da olanak vermektedir.

Dekoratif amaçlı olarak interferans renklenme özelliklerinin kullanıldığı en yaygın kaplama Ti-O-N ve Ti-O bileşimindeki kaplamalardır.Bu kaplamalar genel olarak kalın bir TiN alt kaplamanın üzerine uygulanırlar.**[5]**

Endüstride özellikle şekillendirme ve kesme takımlarıyla kimi makine parçalarına uygulanan FBB CrN kaplamalar hakkında literatürde pek çok araştırmaya rastlanmaktadır. CrN kaplamalar dekoratif alanda da paslanmaz çelik görünümünde kitlesel rengiyle kullanım alanı bulmuştur.

CrN nin korozif ortamlarda daha dayanıklı olması interferans uygulamalarda TiN+ Ti-O-N kaplamaya alternatif olarak CrN+Cr-O-N kaplamaların uygulanabileceği fikrini vermektedir. Literatürde Cr-O-N kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalar daha çok bu kaplamaların mekanik özelliklerini araştırma amaçlıdırlar.

C.Gautier ve J. Machet**[6]**'in çalışması katodik ark yöntemi ile yapılmış olup % 0 dan %100 O_2 raktif gaz akış oranları aralığında kaplamaların mekanik özellikleri ve faz yapıları incelenmiştir. Diğer reaktif gaz N_2 dir. Kaplamalar 12 mTorr Basınçta yapılmışlardır. Numunelere –150V ,20kHz pulse BIAS uygulanmıştır.Elde edilen sonuçlar

- ~% 29 O_2 gaz akış oranına kadar yapıda sadece CrN fazı görünmektedir. Herhangi bir oksit fazı XRD ile görülememiştir.
- % 24 O_2 akışına kadar mekanik özelliklerde fazla bir değişiklik tesbit edilememiş, ancak sadece N_2 akışında 27 GPa olan sertlik 22GPa ya düşmüştür. %0 O_2-%24 O_2 aralığında Lc kritik yükü 50-45 N mertebelerinde olup aşınma dayanımı da fazla değişmemiştir.
- O_2 akışı % 24 ila % 33 arasında sertlik hızla artmakta ve % 29 O_2 oranında 45 GPa ya ulaşmaktadır. Ancak sertlikle birlikte kırılganlıkta artma ve yapışmada azalma tesbit edilmiştir. Bu. yapıda oksit fazlarına işaret etmektedir.

- % 33,3 ün üstünde O_2 akış oranlarında kromnitrür fazları tesbit edilmemiş; ancak 2θ=38.5 ° de yeni bir faz görülmüştür. Bu faz karakterize edilememiştir.

St Collard ve arkadaşlarının**[7]** çalışmasında ise kaplamalar reaktif magnetron sıçratma tekniği ile üretilmiş ancak yalnızca faz incelemeleri yapılmıştır.

Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlardan deney koşullarının belirlenmesinde yararlanılmıştır.

5.3 Ön Çalışma Kaplamaları

Ön çalışmadaki amaç dekoratif özellikte homojen renk dağılımına sahip değişik renkte kaplamalar yapmak olduğundan 304 serisi Paslanmaz çelik üzerine çok sayıda ve değişik parametrelerde kaplama uygulamaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda özellikle 3 ayrı kaplama basıncında çalışılmış, farklı N_2 ve O_2 reaktif gaz akış oranlarında elde edilen renkler görsel olarak değerlendirilmiştir. Homojen renk dağılımının elde edildiği çalışma aralığı belirlenerek daha sonra bu alanda kalınlık-renk ilişkisi değerlendirilmiştir.

Ön çalışmalarda kaplama basıncı 2.5 mTorr, 5mTorr ve 7.5 mTorr olarak tutulmuştur.

Bu basınçlarda gaz akış oranlarına ve süreye bağımlı olarak değişik renklerde kaplamalar elde edilmiştir. Özellikle 2.5 ve 5 mTorr da yapılan kaplamalarda gerek elde edilen rengin numune üzerinde homojen elde edilememiştir. Operasyon sırasında 2.5 ve 5 mTorr kaplama basınçlarında basınç-akış kontrol sistemi gaz akışını stabil hale yaklaşık 30-50 sn sonrasında getirebilmiştir. Intererans renklenmenin sağlanabildiği kaplama kalınlığına 20 sn lerde başladığı düşünülürse basınç ve gaz akışında görülen salınım kaplama kalınlığını ve kompozisyonunu değiştireceği gözönünde bulundurulmuştur. Ayrıca bu nedenden ötürü aynı koşullarda ve aynı sürelerde yapılan kaplamalarda farklı renkler elde edilmiştir.

7.5 mTorr basınçta ise gaz akışı başlatıldıktan ortalama 5 sn süre içerisinde basınç ve akış stabilitesi sağlanmaktadır. Ayrıca yapılan kaplamalarda elde edilen renkler numune üzerinde homojen dağılım göstermektedir. Ayrıca aynı kaplama koşullarında ve aynı sürelerde yapılan kaplamalarda renk tonlarının fazla değişmemesi kaplamaların tekrarlanabilirliği açısından önemlidir.

Bu nedenle ön çalışmalar neticesinde 7.5 mTorr kaplama basıncına karar kılınmıştır.

Gaz akış oranları %20 O_2, % 80 N_2 ve %80 O_2, % 20 N_2 oranlarında seçilmiş; görsel renk incelemeleri sonucunda %80 O_2, % 20 N_2 oranlarına karar kılınmıştır. % 20 ve % 50 O_2 akışlarında yapılan kaplamalarda görsel olarak parlaklık istenilen seviyede değildir.

Ayrıca % 80 O_2 % 20 N_2 gaz akışında Interferans etkiye bağlı olarak kaplamalar yaklaşık olarak 3 renk değişim turu tamamladıktan sonra sabit renk almışlardır. Bu süreç ortalama 10-15 dk mertebesindedir.

% 20 ve % 50 O_2 akışlarında bu değişim 3 turu tamamlamamaktadır. Bu da renk kontrolünü zorlaştırmaktadır.

Katod akımı CrN kaplamalarda uygulandığı üzere 60 A olarak belirlenmiştir. Reaktif O_2 gaz girişi sonucunda katod zehirlenmesi sonucu ark kesmesi beklenmekle birlikte hiçbir gaz oranında ark kesmesi yaşanmamıştır. Ancak sisteme O_2 verildiğinde katod gerilimlerinin 2-3 Volt düştüğü gözlemlenmiştir. Bu ise katod yüzeyinde bir elektriksel direncin bir miktar arttığını, ancak bunun ark kesmesine yol açacak mertebede olmadığını göstermektedir.

C.Gautier ve J.Machet**[6]'**in yaptıkları araştırmalarda oksijen ve azot akış oranlarının $Q_{O2}/Q_{N2} > 0.5$ olduğu durumlarda kaplamanın elektriksel olarak yalıtkan özelliğe geçtiği belirtildiğinden bu çalışmada hızlandırma BIAS gerilimi olarak tüm kaplamalarda 30kHz Pulse gerilim uygulanmıştır. Numunelere ısıtma sırasında –400 ila –1000 V; kaplama sırasında ise –150 V hızlandırma voltajı uygulanmıştır

% 80 O_2 % 20 N_2 gaz akışında Interferans etkiye bağlı olarak kaplamalar yaklaşık olarak 3 renk değişim turu tamamladıktan sonra sabit renk almışlardır. Bu süreç ortalama 10-15 dk mertebesindedir.

5.4 Nihai Kaplamalar

Yapılan ön çalışma kaplamalarının görsel değerlendirilmesinin ardından kalınlık-renk spektrumu çalışması için parametreler belirlenmiştir. Ayrıca birden fazla çeşit taban malzeme üzerine kaplama yapılarak arasındaki farklılıklar incelenmiştir.

Süre hariç tüm kaplama parametreleri özdeş toplam 8 adet kaplama renk özelliklerini tesbit etmek üzere yapılmıştır. Ayrıca aynı koşullarda 1 adet 1 adet kalın kaplama yapılmıştır.

5.4.1 Numunelerin Hazırlanması

Karakterizasyon çalışmaları için her kaplama operasyonuna 3 adet numune konulmuştur. Her operasyonda 1 adet elektropolisajlı 304 paslanmaz çelik; 1 adet metalografik parlatılmış HSS Plaka ve 1 adet soda silikat camı kullanılmıştır. Ayrıca bir operasyonda diğer numunelerle birlikte faz analizi çalışmalarında kullanılmak üzere referans olarak silikon wafer kaplanmıştır.

Numuneler kaplamadan önce el değmeden izopropil alkol ile temizlenmiş ve vakum sistemine alınmıştır.

5.4.2 Kaplama Sistemi

Kaplamalarda Rus imalatı Novatec-12 Model Magnetik Alan Odaklamalı Katodik Ark FBB cihazı kullanılmıştır.

Sistem MKS 250 basınç kontrol cihazı, MKS 247 C akış kontrol ünitesi , 1 adet MKS 127 baratron basınç sensörü ve 3 adet MKS kütle akış kontrol cihazı ile donatılmıştır.

Hızlandırma voltajı Advanced Energy Pinnacle DC güç kaynağı ile beraber çalışan Advanced Energy Sparc Pulse jeneratörü ile uygulanmıştır.

Kaplama sıcaklıkları ise 180°-500° C ölçüm aralığında çalışan IRCON Mirage marka infrared pirometre ile ölçülmüştür.

Kaplamalarda 1 adet magnetik odaklamalı buharlaştırıcı kullanılmış ve % 99.5 saflıkta Cr katod buharlaştırılmıştır. Numuneler katoddan yakşalık 30cm uzaklıkta sabit olarak yerleştirilmiştir.

5.4.3 Kaplama Parametreleri

Deneylerde kullanılan kaplama parametreleri Tablo 5.1 de gösterilmiştir

Tablo 5-1 Kaplama Parametreleri

Kaplama Basıncı	7.5 mTorr
Gaz Geçiş Oranları	% 80 O_2, % 20 N_2
Katod Akımı	60A
Isıtma Şekli	İyon Bombardımanı
BIAS Voltajı Karakteristikleri (Isıtma)	-400 ila –1000 V 30 kHZ, % 50 Duty Cycle
Isıtma Süresi	2 dk
Kaplama sıcaklıkları	200 °C (304 PÇ), 90 °C (Cam), 250 °(HSS), 130°C(Si wafer)
BIAS Voltajı Karakteristikleri (Kaplama)	-150 V 30kHZ; % 50 Duty Cycle
Kaplama Süresi	30-360 sn (renk ölçümleri ve diğer karakterizasyon için) 30 dk (sertlik ölçümü için)

Yukarıdaki parametrelerde 8 operasyon kalınlık-renk ve faz çalışmaları için; 1 operasyon ise sertlik ölçümü için yapılmıştır. Tablo 5.2 de operasyon süreleri ve kaplanan numuneler verilmiş, numuneleri tanımlamak için operasyon kodu ve numune cinsi yazılmıştır (Örnek CrON 7-PÇ)

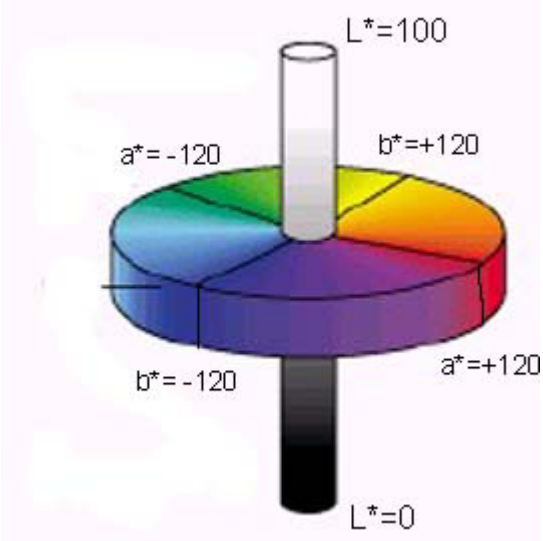
Tablo 5-2 Deneysel çalışmalar için yapılan kaplama operasyonları, kaplama süreleri ve bu operasyonlarda kaplanan numuneler

Operasyon Kodu	Kaplama Süresi	Kaplanan numuneler
CRON 01	30 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 02	60 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 03	69 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 04	77 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 05	135 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 06	210 sn	PÇ, HSS, Cam
CRON 07	255 sn	PÇ, HSS, Cam, Si Wafer
CrON 08	360 sn	PÇ, HSS, Cam
CrON 09	30 dk	PÇ, HSS, Cam

5.5 Renk Ölçümleri

Kaplamaların renkleri Minolta CM-500 serisi taşınabilir spektrofotometre ile CIE LAB renk modeline göre ölçülmüştür.

CIE L*A*B* Modeli renk tanımlanması için CIE uluslararsı aydınlatma konsorsiyumu tarafından geliştirilmiş ve bütün dünyada kabul edilmiş bir modeldir. Aygıt bağımsız bir model olarak tanımlandığı gibi görünebilir renkleri en geniş olarak ifade edebilmesi bakımından mühendislik ve optikte en yaygın kullanılan renk tanımlama modelidir.**[18]**



Şekil 5-1 CIE L*a*b* Renk Modeli

Şekil 5-1 de görülen modelde renk üç eksende tanımlanır. L* değeri parlaklık ya da aydınlığı tanımlar ve 0 dan 100 e kadar ölçümlendirilmiştir . L*=0 siyahı, L*=100 tam beyazı ifade eder.

a* skalasında –a yeşili ; + a kırmızıyı ifade eder

b* skalasında ise +b sarıyı; - b ise maviyi işaret eder. a* ve b* sklalaları -120,+120 aralığında tanımlanmıştır. Buna bağlı olarak L*, a* ve b* değerleri ile görünebilir renklerin büyük bir kısmı ifade edilebilmektedir.

5.6 Spektral Yansıtma Değerlerinin Ölçümü

Yapılan Kaplamaların Spektral Yansıtma Ölçümleri **Minolta CM-500** serisi taşınabilir spektrofotometre ile yapılmıştır. Görünebilir 400-700 nm arası dalgaboyları için spektral yansıtma değerleri belirlenmiştir.

5.7 Kalınlık Ölçümleri

İnterferans renklenmenin temeli kaplama kalınlığı ve kırılma indisine dayandığından kaplama kalınlıkları son derece önem taşımaktadır. Kaplama sürelerinin çok az olması, kaplama kalınlıklarının da klasik yöntemlerle ölçülemeyecek kadar ince olmasına yol açmaktadır. X ışınları reflektometre tekniği çok ince filmlerde kalınlık ölçümü için kullanılabilen bir tekniktir.

Bir malzeme yüzeyine çok düşük açılarda X ışınları gönderildiğinde, ışının malzeme yüzeyi ile yaptığı açı bir θ_C açısından küçükse tam yansıma gerçekleşir. Bu θ_C son derece küçük olup kritik açı olarak adlandırılır.Örneğin Cu Kα ışınımı kullanıldığında silikon için 0,22°, Nikel için 0,42°, altın içinse 0,57° dir. Bu kritik açı malzemenin elektronik yoğunluğuna bağlı olarak değişir.

Malzeme yüzeyi ile X ışınımının yaptığı açı arttıkça X ışınları malzeme içine nüfuz eder.

Eğer bir taban malzeme üzerine kaplanmış bir ince filme aynı şekilde çok düşük açılarda X ışınımları gelirse kaplama için kritik açının üzerine çıkıldığı andan itibaren kaplamanın üst yüzeyinden ve kaplama-taban malzeme arayüzeyinden yansıyan ışınımlar interferans etki ile birbirini güçlendirir ya da söndürebilirler.Buna bağlı olarak alınan yansıma paternlerinde yukarı aşağı periyodik olarak dalgalanmalar görülür

Bu periyodik dalgalanmadaminimum ya da maksimum sağlayan θ açılarından film kalınlığı tayin edilebilmektedir.**[19]**

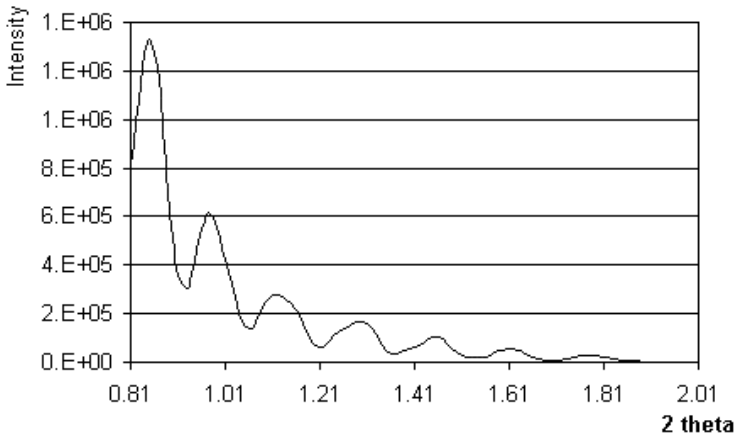
Reflektometre tekniği tamamıyle ince film veya kaplamanın elektron yoğunluğuna ve X-ışınımlarının soğurulmasına bağlı olduğundan malzemenin kristalografik yapısı tekniğin kullanılmasını engellemez. Bu sayede kristalin filmler haricinde amorf hatta sıvı ya da organik filmlerde bile X-ışınları reflektometre tekniği kullanılabilir**.[20]**

Ancak tekniğin tamamıyla elektron youğunluğu ve soğurulmasına bağlı olması ölçümlerde sınırlamaya neden olmaktadır. Belirli kalınlıkların üzerindeki filmlerde kalınlık alabilmek için cihazlara özel donanımlar eklenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada cam üzerine yapılan kaplamaların kalınlıkları X-Işınları reflektometre tekniği ile Philips PW 3710 XRD cihazında ölçülmüştür. Kalınlık ölçümlerinde numunelere 2theta =0.81-1.89° ler arasında Cu Kα (λ=1,54 A°) ışınımı gönderilerek refleksiyon ölçümleri alınmıştır.

Paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamalarda x-ışınları reflektometre diyagramı alınamamıştır. İletken malzeme üzerindeki kaplamaların elimizdeki sistemde reflektometre ile kalınlık ölçümleri ancak özel donanım ilaveleri ile bu mümkün olmaktadır. Cam numunelerdeki kalınlık ölçümlerinde ise kaplama süresi 135 sn ye kadar olan ilk 5 numune için ölçüm yapılabilmiştir. Bunun sebebi film kalınlığının artması nedeniyle soğurulmanın artması, böylece film tabanı ile üstü arasında interferans etki oluşamamasıdır.

Şekil 5.2 de CrON-03-cam numunesinden alınan x-ışınları yansıma eğrisi görülmektedir.



Şekil 5-2 Kaplama süresi 69 sn olan Cr-O-N-03-cam numunesi için X-ışını reflektometre diyagramı

Alınan diyagramlarda periyodik tepe noktalarına denk düşen 2θ açıları baz alınarak

$$K = \frac{\lambda}{(Sin\theta_2 - Sin\theta_1)} \tag{5.1}$$

ampirik formülü ile kaplama kalınlıkları hesaplanmıştır. Burada K kaplama kalınlığını, λ kullanılan X ışınımının dalgaboyunu göstermektedir.**[21]**

Çalışmamızda Cu Kα (λ=1,54 A°) ışınımı kullanılmış olup kalınlık hesaplamaları buna göre yapılmıştır.

5.8 Faz Analizleri

Faz analizleri Philips PW 3710 XRD cihazı ile 2 theta =25-135° ler arasında paslanmaz çelik, cam ve silikon üzerine aynı operasyonda Cr-O-N kaplanmış interferans renklenme görülen numunelerden alınmıştır. Ayrıca mekanik özelliklerin incelenmesi için 30 dk süre ile kaplama yapılan cam ve paslanmaz çelik numunelerde kalın biriktirilen kaplamaların faz yapısı tayin edilmiştir.

5.9 Sertlik Ölçümü

İnterferans renk veren kaplamaların sertlikleri çok ince olduğundan dinamik mikrovickers yöntemi ile alınamamıştır. Metalografik parlatılmış 1 adet HSS disk üzerine aynı diğer koşullar aynı olmak üzere 30dk süreyle biriktirilen kaplama üzerinde fikir vermesi açısından sertlik ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm Fischerskope HP 100 Dinamik Mikrovickers cihazı ile yapılmıştır.

6 DENEY SONUÇLARI

6.1 Renk Ölçüm Sonuçları

Numunelerin renk ölçümleri ölçümleri Tablo 5.2 de gösterilen her operasyondan kaplanan ayna parlaklığında 304 serisi paslanmaz çelik numuneler üzerinden Minolta CM-500 serisi taşınabilir spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Görsel olarak kaplanan tüm numunelerde (Paslanmaz Çelik, cam,silikon) aynı renk görülmektedir.

Spektrofotometre cihazı renk tanımlama modellerinin hepsi için renk ölçüm değerlerini vermekle birlikte deneysel çalışmalarda görülebilen renkleri en geniş tanımlayabilen CIE L*a*b* değerleri kriter alınmıştır. Interferans renklerin elde edildiği numuneler için ölçülen L*a*b değerleri Tablo 5.3 te verilmiştir::

Ayrıca tabloda verilen L*a*b* değerlerine göre Adobe Photoshop Resim editöründen elde edilen opak modellenmiş renkler görülmektedir

Tablo 6-1 Kaplamaların CIE L*a*b değerleri

Numune	**L***	**A***	**B***	**Foto editörü ile modellenmiş Renk**
CRON 01-PÇ	43.50	19.94	45.38	
CRON 02-PÇ	26.37	30.06	-36.38	
CRON 03-PÇ	45.35	-13.23	-26.17	
CRON 04-PÇ	57.49	-12.5	-15.67	
CRON 05-PÇ	72.26	3.23	36.21	
CRON 06-PÇ	44.31	10.45	-30.37	
CRON 07-PÇ	61.96	-35.73	5.91	
CRON 08-PÇ	58.07	34.33	-2.38	

6.2 Kalınlık Ölçüm Sonuçları

Interferans renklenme sağlayan kaplamaların kalınlık ölçümleri x ışınları reflektometre tekniği ile ölçülmüştür.

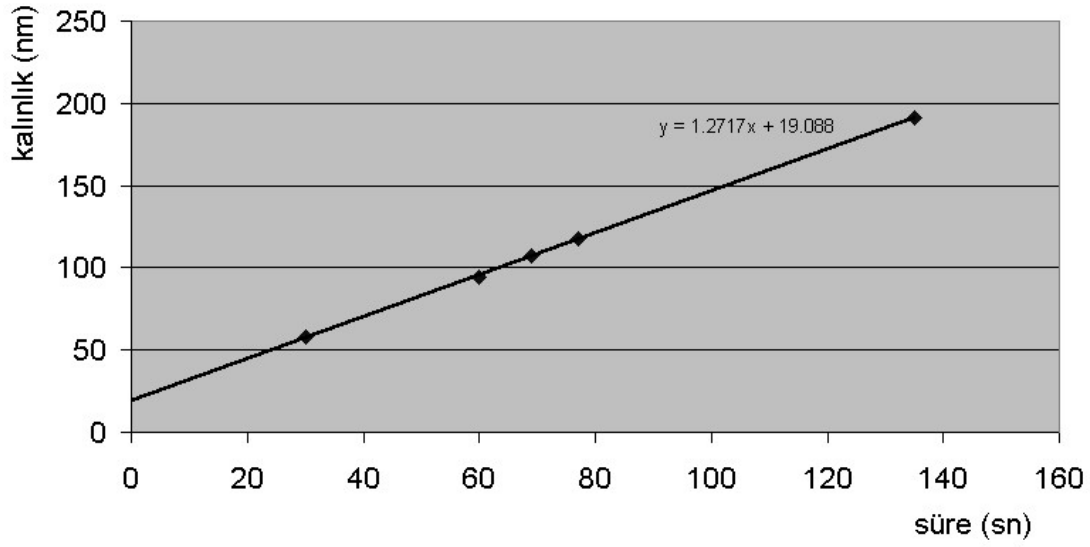
Kalınlık ölçümlerinde cam numuneler kullanılmış ve numunelere 2theta =0.81-1.89° ler arasında Cu $K\alpha_1$ ışınımı kullanılmıştır.

X-Işınları reflektometre tekniği ile ölçülen kalınlıklar Tablo 6.2 de görülmektedir.

Tablo 6-2 X Işınları reflektometre tekniği ile ölçülen cam numuneler üzerindeki Cr-O-N kaplama kalınlıkları

Numune	Kaplama Süresi	Toplam Kaplama Kalınlığı (nm)
CRON 01-cam	30sn	58 nm
CRON 02-cam	60sn	94 nm
CRON 03-cam	69 sn	110 nm
CRON 04-cam	77 sn	117 nm
CRON 05-cam	135 sn	191 nm
CRON 06-cam	210 sn	Ölçülemedi
CRON 07-cam	255 sn	Ölçülemedi
CRON 08-cam	360 sn	ölçülemedi

Diyagramdan elde edilen değerlere göre süre kalınlık ilişkisi çıkarılmıştır. **Şekil 6.1** de süre kalınlık diyagramı görülmektedir.



Şekil 6-1 Cr-O-N Kaplamaların kaplama süresine bağlı olarak kalınlık değişimi

Elde edilen değerlerden kaplama büyümesinin yaklaşık 1,27 nm/sn olduğu görülmektedir. Bu büyüme oranına göre diyagrama eklenen ortalama değer çizgisi t=0 noktasını 19.01 nm mertebesinde kesmektedir. Buna bağlı olarak kaplamanın ilk

birikme sırasında lineer bir büyüme göstermediği, ancak belirli bir kalınlığa erişildikten sonra büyümenin lineer olduğu söylenebilir.

6.3 Spektral Yansıtma Ölçüm Sonuçları

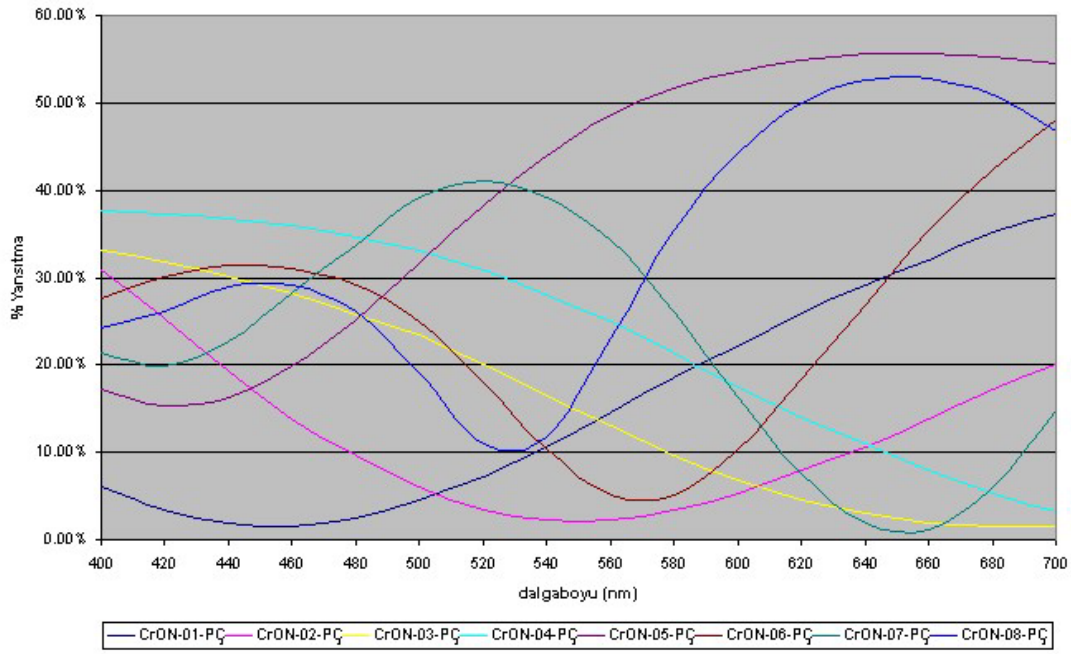
Spektral analiz ölçümleri **Tablo 5.2** de gösterilen her operasyondan kaplanan ayna parlaklığında 304 serisi paslanmaz çelik numuneler üzerinden **Minolta CM-500** serisi taşınabilir spektrofotometre cihazı ile görünür ışınımın 400 ila 700 nm dalgaboyları arasında yapılmıştır. Cihaz bu dalgaboyları arasında 20 nm aralıklarla % yansıtma değerini vermektedir.

Tablo 6-3 Cr-O-N kaplı numunelerin 400-700 nm arası görünür dalgaboylarında % yansıtma değerleri

Dalgaboyu	% yansıtma							
	CrON-01-PÇ	CrON-02-PÇ	CrON-03-PÇ	CrON-04-PÇ	CrON-05-PÇ	CrON-06-PÇ	CrON-07-PÇ	CrON-08-PÇ
400 nm	%6.03	%30.79	%33.09	%37.70	%17.15	%27.54	%21.33	%24.31
420 nm	%3.41	%25.35	%31.81	%37.27	%15.24	%30.03	%19.80	%26.13
440 nm	%1.97	%19.33	%30.09	%36.81	%16.32	%31.40	%22.68	%28.91
460 nm	%1.58	%13.84	%28.15	%36.02	%19.88	%31.08	%28.18	%29.12
480 nm	%2.53	%9.59	%25.79	%34.58	%25.11	%29.14	%33.78	%26.05
500 nm	%4.52	%6.12	%23.38	%33.13	%31.66	%25.03	%39.09	%19.12
520 nm	%7.24	%3.47	%20.12	%30.80	%38.21	%18.05	%41.04	%10.93
540 nm	%10.65	%2.22	%16.52	%27.95	%43.84	%10.41	%39.21	%11.68
560 nm	%14.65	%2.28	%13.02	%24.90	%48.67	%5.17	%34.24	%23.08
580 nm	%18.55	%3.43	%9.70	%21.32	%51.61	%5.13	%26.13	%35.40
600 nm	%22.16	%5.38	%6.73	%17.39	%53.52	%10.34	%16.26	%44.23
620 nm	%25.95	%7.93	%4.57	%13.99	%54.80	%18.34	%7.59	%49.91
640 nm	%29.12	%10.67	%3.01	%10.92	%55.63	%26.95	%1.94	%52.67
660 nm	%32.07	%13.81	%1.93	%7.91	%55.70	%35.48	%1.21	%52.90
680 nm	%35.20	%17.15	%1.43	%5.34	%55.26	%42.46	%6.12	%50.84
700 nm	%37.30	%20.05	%1.51	%3.26	%54.57	%48.17	%14.78	%46.71

Ölçülen değerlerin grafik olarak gösterimi **Şekil 6.2** de verilmiştir.

Spektral yüzde yansıtma grafiklerinde her kaplamanın belirli dalgaboylarında minimum yansıtma gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu durumda kaplamaların kalınlığa bağlı olarak belirli dalgaboylarında interferans etkiyle antireflekte özelliği gösterdiği söylenebilir.



Şekil 6-2 Kaplamaların 400-700 nm Dalgaboyları Arasında Spektral Yansıtma Grafiği

Tablo 6.4'te kaplamaların minimum yansıtma özelliği sergilediği dalgaboyları görülmektedir.

Tablo 6-4 Farklı sürelerde kaplanan CrON kaplamaların minimum yansıtma gösterdikleri dalgaboyları ve bu dalgaboylarındaki % yansıtma oranları

Numune	Kaplama Süresi	Cr-O-N kaplama kalınlığı (nm)	Minimum Yansıtma Ölçülen Dalgaboyu	Minimum Yansıtma Noktasında % Yansıtma
CRON 01-PÇ	30sn	58 nm	460 nm	% 1.8
CRON 02-PÇ	60sn	94 nm	540nm	%2.22
CRON 03-PÇ	69 sn	110 nm	680 nm	% 1.43
CRON 04-PÇ	77 sn	117 nm	Kızılötesi - ölçülemedi	-
CRON 05-PÇ	135 sn	191 nm	420 nm	% 15.24
CRON 06-PÇ	210 sn	Ölçülemedi	580 nm	% 5.13
CRON 07-PÇ	255 sn	Ölçülemedi	660 nm	% 1.21
CRON 08-PÇ	360 sn	Ölçülemedi	520 nm	% 10.83

Tablodan CrON 01-PÇ,CRON 02-PÇ, CRON 03-PÇ ve CRON 07-PÇ kodlu kaplamaların yansıtmayıcı (antireflekte) özellik gösterdiği söylenebilir.

4.Bölümde anlatılan Interferans etki ile antireflekte özellik oluşumu hatırlanacak olursa film kalınlığı için $t=[(m/2)+(1/4)]\lambda_{film}$ kuralı geçerlidir; m bir tamsayı olduğuna göre $t=k\ .\lambda_{film}$ eşitliğinde k değeri ¼, ¾, 5/4 durumlarında film minimum yansıma sağlamaktadır.

Bu durumda minimum yansıma sağlanan noktalar minimum yansımanın oluştuğu ışınımın film içindeki dalgaboyunun ¼,3/4,5/4 .. katı olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.4'e tekrar bakacak olursak CrON-01, CrON-02, CrON-03 kodlu kaplamalar yansıtmayıcı özellik gösterdiğinden, söndürücü interferans olayının meydana geldiği söylenebilir. Bu kaplamaların kalınlıkları yansıtmasız özellik gösterdiği dalgaboylarında $t=k\ .\lambda_{film}$ prensibine göre k=1/4 değerini verir. Bir başka deyişle filmlerin kalınlıkları yansıtmasız özellik gösterdikleri ışınımların film içindeki dalgaboylarının ¼ kalınlığındadır. CrON 04 nolu kaplamanın minimum yansıtması ölçülememiş olup kızılötesi spektrumda yer almaktadır.. CrON 05 no lu kaplamadaki % 15 minimum yansıtma değeri için yansıtmayıcı özellik gösterdiği söylenemez.

$\lambda_{film}=\lambda_{vakum}/n_{film}$ ve $t=(1/4,3/4,5/4)\ \lambda_{film}$ kuralları gözönünde bulundurularak yansıtmasız özellik gösteren kaplamalar için kırılma idisleri ($n_{kaplama}$) yaklaşık olarak hesaplanabilir. Deneylerimiz hava ortamında yapılmıştır ancak n_{hava}= 1.0003 olduğundan pratikte $\lambda_{hava}=\lambda_{vakum}$ olarak alınmaktadır.

Bu yaklaşımla hesaplanan kırılma indisleri Tablo 6.5 de görülmektedir.

Tablo 6-5 Kaplama kalınlığı-Minimum Yansıtma Dalgaboyu eşitliğinden hesaplanan kaplama kırılma indisi değerleri

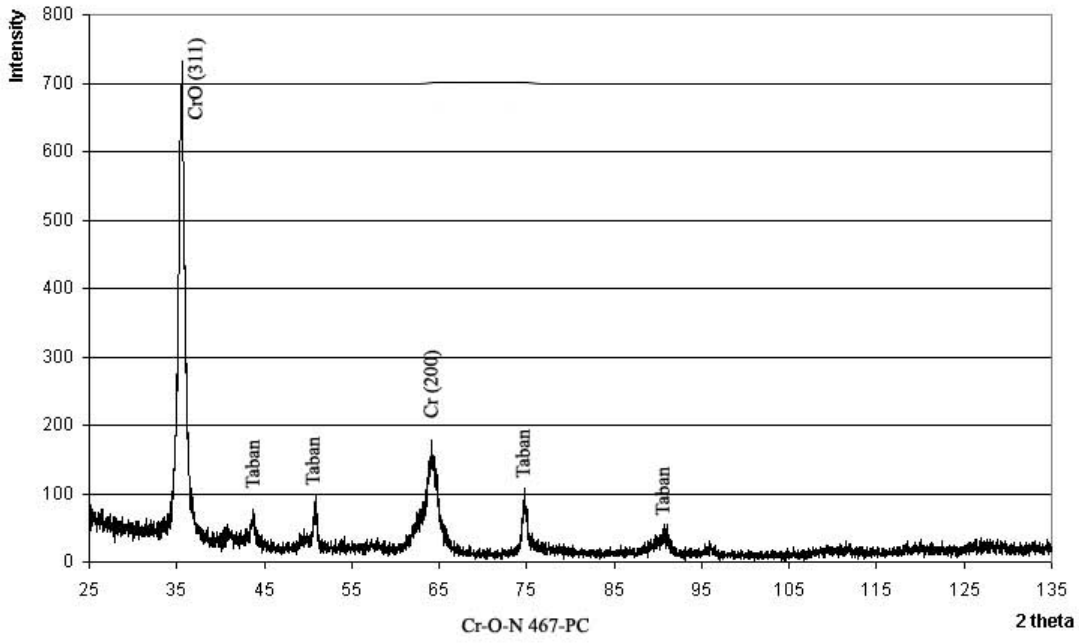
Kaplama	Kalınlık (nm)	Minimum Yansıtılan Dalgaboyu (Hava)	Hesaplanan Kırılma İndisi($n_{kaplama}$)
CRON 01	58 nm	460	1,98
CRON 02	94 nm	540	1,43
CRON 03	110 nm	680	1,54
CRON 04	117 nm	Kızılötesi – ölçülemedi	-

Tablodan da görüldüğü gibi kaplamaların kırılma indisi değerleri birbirinden oldukça farklı çıkmıştır. Bilindiği gibi kırılma indisi kalınlık ve dalgaboyuna da bağlıdır. Tabloda görülen kırılma indisleri için hem film kalınlığı hem de yansıtmasız özellik

görülen dalgaboyları değiştiğinden hesaplanan değerler arasında kıyaslama yapma olanağı yoktur.

6.4 Faz Analizi Sonuçları

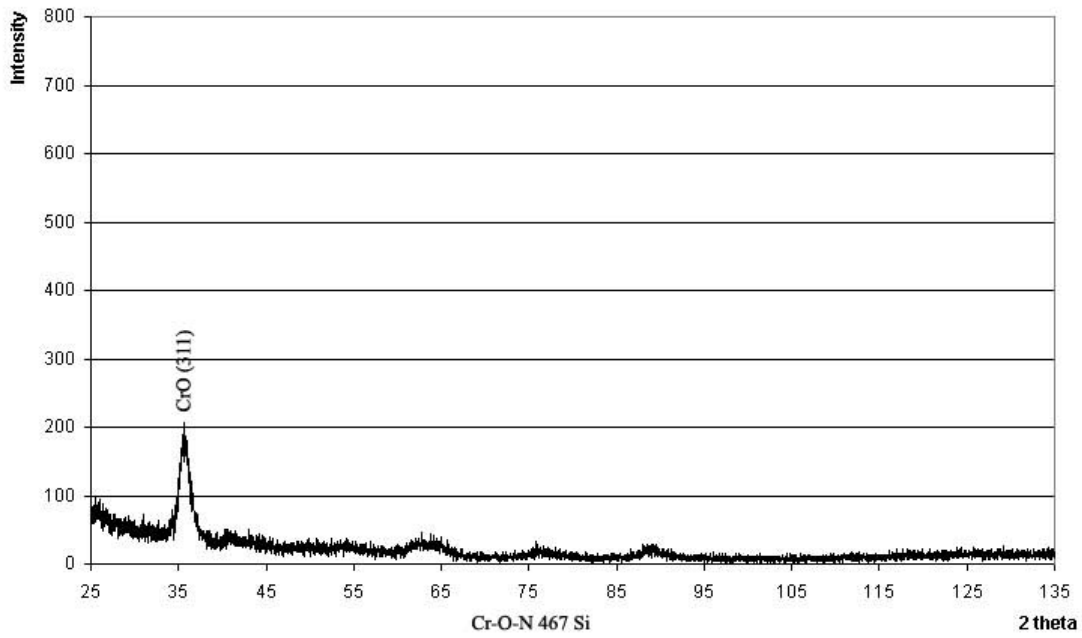
Faz Analizleri öncelikle CrON 07 nolu operasyonda kaplanan 304 Paslanmaz Çelik, Si Wafer ve cam numuneler üzerinden 2Theta= 25-135° açıları arasında alınmıştır. Operasyon sırasında optik pirometre ile numune sıcaklıkları kontrol edilmiştir. Buna göre kaplama sıcaklığı paslanmaz çelik numune için 200°C dir. Optik pirometre ölçüm alt sınırı 180°C olup Silikon numune ve cam için kaplama sıcaklıkları tesbit edilememiştir, ancak 180°C nin altında olduğu söylenebilir.



Şekil 6-3 Cr-O-N-07 -PÇ kodlu paslanmaz çelik numune üzerine Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı=200 C)

Şekil 6.3 deki XRD grafiğinden de görüldüğü gibi 304 paslanmaz çelik numunede taban malzemeler haricinde görünen karakteristik pikler 2θ=35.598° deki CrO (311) piki ve 2θ= 64.583 de görülen Cr (200) pikidir. Cr (200) piki biriktirme ya da ısıtma sırasında oksitlenmeden taban üzerine biriken kromdan kaynaklanmaktadır

Şekil 6.4 deki silikon numune üzerinden alınan XRD diyagramında ise 2θ=35.598° deki CrO (311) piki daha düşük şiddette görünmektedir.



Şekil 6-4 Cr-O-N-07 -Si kodlu silikon numune üzerine Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (Kaplama sıcaklığı<180 C)

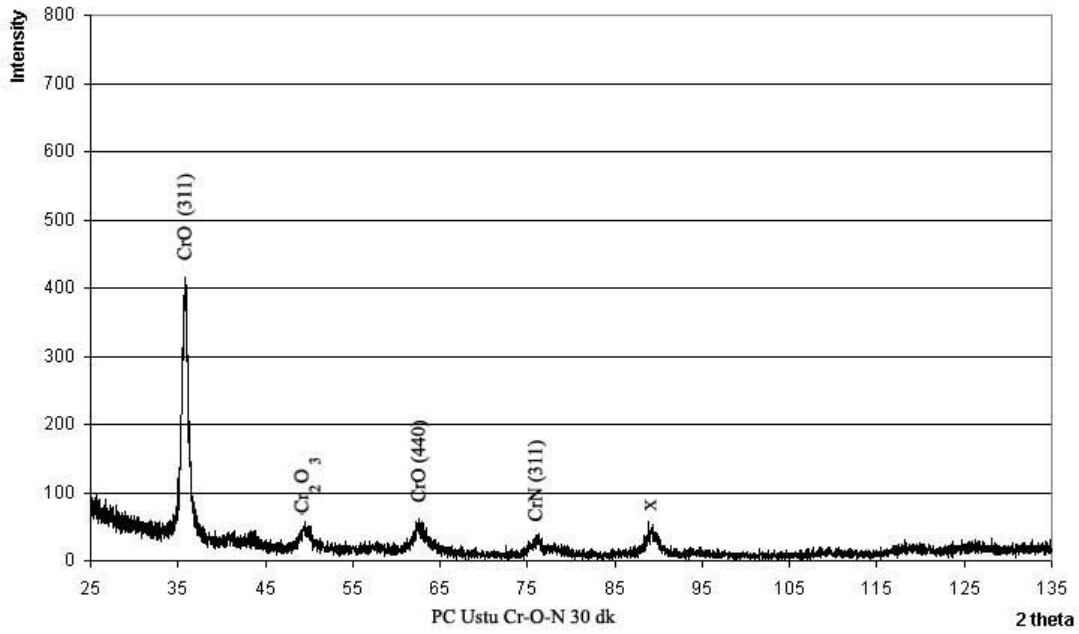
Cr-O-N 07 nolu operasyonda kaplanan cam numuneye yapılan XRD çalışmasında ise pik alınamamıştır. Bu da cam üzerinde biriktirilen kaplamanın amorf olarak büyüdüğünü göstermektedir.

Silikon umune üzerinde piklerin daha düşük şiddette görülmesi kaplama sıcaklığının kristalizasyonu arttırmasına bağlanabilir. Cam numunede ise hiç pik görülmemesi sıcaklıkla birlikte BIAS voltajının etkisinden kaynaklanabilir.

Bu çalışmaların ardından mekanik ölçümler için süre hariç aynı kaplama parametrelerinde 304 serisi paslanmaz çelik ve cam numuneler üzerine biriktirilen Cr-O-N filmlerin XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu kaplamalar 30dk süre ile biriktirilmiş olup kalınlıkları yaklaşık 1.3 μm mertebesindedir.

Şekil 6.5 te 304 paslanmaz çelik numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamadan alınan XRD diyagramı görülmektedir. Yaklaşık 1.3 μm kalınlığındaki kaplamadan alınan en belirgin pik yine 2θ=35.598° deki CrO (311) pikidir. 2θ=35.84° civarında görülen pik CrO (440) a ait olduğundan kaplamanın yapısı ağırlıklı olarak CrO yapısında denilebilir.

Ayrıca 2θ=50.22° de görülen pik Cr_2O_3'e denk gelmektedir. Buradan kaplama kalınlaştıkça yapıda Cr_2O_3 oluşumunun başladığı söylenebilir.



Şekil 6-5 304 Paslanmaz çelik numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı=200 C)

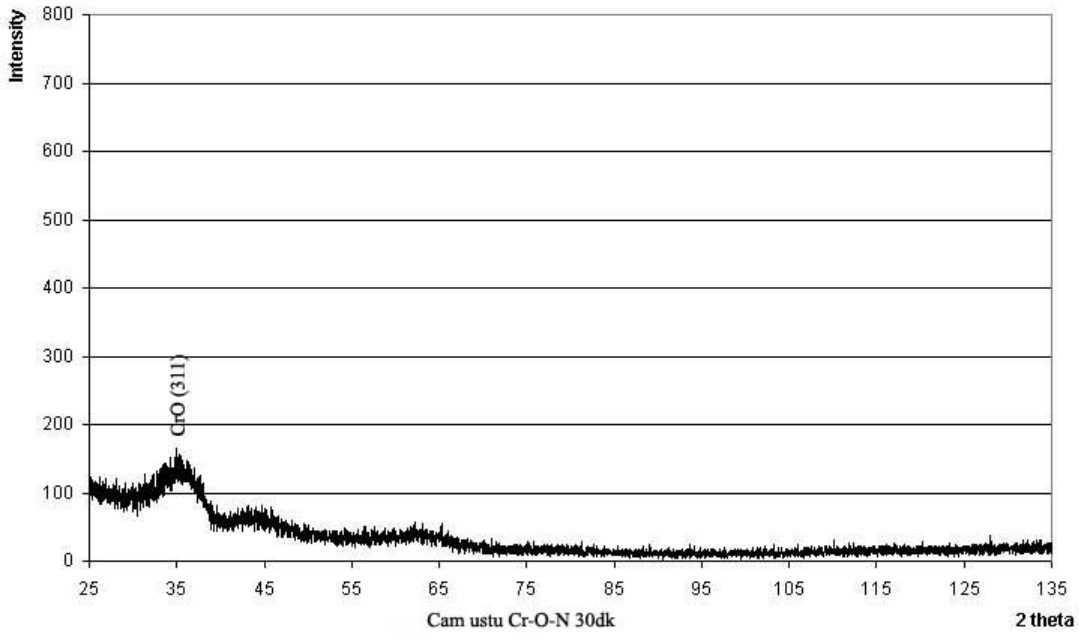
2θ=76.156° de görülen pik ise CrN (311) e aittir. Buradan yine kaplama kalınlaştıkça CrN fazlarının oluşmaya başladığını söylemek mümkündür.

2θ=89.92° civarında görülen X piki ise hem 2θ=90.144° CrO, hem de 2θ=90.202° Cr_2O_3 e çok yakın olduğundan bu X pikinin hangi fazdan kaynaklandığını söylemek mümkün olmamaktadır.

Şekil 6.6 da görülen X ışınları diyagramı ise cam numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamadan alınmıştır. Diyagramda görüldüğü üzere diğer numunelerde olduğu gibi 2θ=35.598° deki CrO (311) piki civarında geniş ancak şiddetli olmayan bir pik görülmektedir. Bu diyagramdan cam üzerine yapılan kaplamalarda kristalizasyonun tam olarak sağlanamadığını söylemek mümkündür.

6.5 Sertlik Ölçümleri

Kaplamaların kalınlıklarının nanometreler mertebesinde olması dinamik mikrosertlik yöntemi ile sertlik ölçülmesini imkansız kılmaktadır. Metalografik olarak parlatılmış bir adet HSS numune üzerine 30 dk süre diğer malzemelerle aynı koşullarda kaplanan 1.3 μm kalınlığında Cr-O-N kaplama için ölçülen sertlik değeri ise 2600HV mertebesindedir.



Şekil 6-6 Cam numune üzerine 30 dk süre ile biriktirilen Cr-O-N kaplamanın XRD diyagramı - (kaplama sıcaklığı< 180 C)

7 SONUÇ ve İRDELEMELER

1. Yapılan çalışma neticesinde amaca bağlı olarak interferans prensiple renklenme sağlanan dekoratif amaçlı Cr-O-N kaplamalar magnetik odaklamalı Katodik Ark FBB yönteminde değişik renklerde üretilmiştir

2. Çalışmada optimum homojen renk eldesi için gerekli kaplama parametreleri belirlenmiştir.

   - Ön çalışmalarda 2.5 mTorr, 5 mTorr ve 7,5 mTorr kaplama basıncı ve % 20 O_2 -% 80 N_2 , % 50 O_2 -% 50 N_2 ve % 80 O_2 -% 20 N_2 reaktif gaz akış oranlarında denemeler yapılmış; renk dağılımları ve süre renk ilişkileri görsel olarak değerlendirilmiştir.

   - 2,5 mTorr basınçta yapılan kaplamalarda reaktif gaz akışının stabil hale gelmesi yaklaşık 30-35 sn, 5 m Torr da yapılan kaplamalarda ise yaklaşık 25-30 sn almıştır. İnterferans renklenmenin çok düşük kaplama kalınlıklarında gerşekleştiği gözönünde bulundurulursa kaplamanın başından itibaren gaz akışı ve basıncın stabil kalması önem taşımaktadır. 7,5 mTorr basınçta ise basınç ve gaz akışı 5-10 sn civarında stabil hale gelmiş ve aynı koşullarda yapılan farklı operasyonlarda renk tekrarı sağlanabilmiştir.Bu yüzden 7.5 mTorr basınçta karar kılınmıştır.

   - Ayrıca % 80 O2 -% 20 N2 reaktif gaz akışında yapılan ön kaplamaların görsel açıdan daha parlak olması nedeniyle bu reaktif gaz akış oranında karar kılınmıştır.

3. Çalışmada kaplama tek katod ve sabit numune için kaplama süresi; kaplama kalınlığı ve renk ilişkisi çıkarılmıştır. Ayrıca kaplama büyüme hızı tesbit edilmiştir.

4. % yansıtma spektrumlarından da görüldüğü gibi kaplamalar belirli dalgaboylarında minimum yansıtma özelliği göstermektedir. Buna bağlı olarak kaplama kalınlığından kaplamanın kırılma indisi tesbit edilmeye çalışılmıştır. Ancak verilerin yetersizliği nedeniyle bu konuda net bir sonuca gidilememiştir.

5. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak yöntemin endüstriyel uygulaması, işlemin yapılacağı sistem için gerekli optimizasyonlar sağlanarak mümkün olacaktır. Endüstriyel uygulamada istenilen renklerin elde edilmesi sistemin karakteristik kaplama büyüme hızı tesbit edildikten sonra kaplama süresi ile ayarlanabilecektir.

6. Yapılan XRD çalışmaları neticesinde paslanmaz çelik ve silikon numune üzerinde fazlar tesbit edilebilmiş; ancak cam numune üzerinde pik alınamamıştır. Cam numune üzerindeki kaplama amorf yapıdadır

   - İnterferans renklenmenin görüldüğü ince kaplama uygulamalarında gerek paslanmaz çelik gerekse silikon numune üzerinde en belirgin pik $2\theta=35.598°$ deki CrO (311) dir. Paslanmaz çelik numunede pik şiddetinin daha yüksek olması kaplama sıcaklığından kaynaklanmaktadır. PÇ numunede kaplama sıcaklığı yaklaşık 200°C mertebesindedir. Ancak silikon ve cam numune sıcaklıkları optik pirometrenin 180°C olan sınırının altında kaldığından ölçüm yapılamamıştır.

   - Paslanmaz çelik numune üzerindeki interferans renklenmenin görüldüğü ince kaplamada $2\theta=35.598°$ deki CrO (311) piki haricinde tesbit edilen diğer pik ise $2\theta= 64.583°$ de görülen Cr (200) pikidir. Taban malzemeden kaynaklanmayan bu krom piki ısıtma sırasında Cr-O-N kaplamanın altına biriken Cr filmden ya da Cr-O-N kaplama sırasında oksitlenmeden metalik olarak biriken kromdan kaynaklanabilir.

   - Mekanik özelliklerin tesbit edilmesi için 30 dk süre ile 304 paslanmaz çelik numune üzerine biriktirilen Cr-O-N kaplamadan alınan en belirgin pik yine $2\theta=35.598°$ deki CrO (311) pikidir. Ayrıca $2\theta=35.84°$ civarında görülen pik CrO (440)'ya aittir. Ayrıca $2\theta=50.22°$ de görülen pik Cr_2O_3'e denk gelmektedir. $2\theta=76.156°$ de görülen pik ise CrN (311) e aittir.Buradan kaplama kalınlaştıkça yapıda Cr_2O_3 ve CrN fazlarının oluşmaya başladığını söylemek mümkündür. $2\theta=89.92°$ civarında görülen X piki ise hem $2\theta=90.144°$ CrO, hem de $2\theta=90.202°$ Cr_2O_3 e çok yakın olduğundan bu pikinin hangi fazdan kaynaklandığını söylemek mümkün olmamaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **ÜRGEN M**.,1997. Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler, 9.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1, 333-348

[2] **HOLMBERG K. ,MATTHEWS A.**, 1994. Coating Tribology, Ed: DOWSON D. , Tribology Series, 28, Elsevier- London,

[3] **MATTOX D.M.**,1999. Vacuum Deposition Processes, *Products Finishing Magazine* ,http://www.pfonline.com/articles/069901.html

[4] **MATTOX D. M.**, Applications of Vacuum Coating, Society of Vacuum Coaters, http://www.svc.org/appvaccoatings.html

[5] **CONSTANTIN R., MIREMAD B.**, 1999. Performance of Hard Coatings, Made by Balanced and Unbalanced Magnetron Sputtering, For Decorative Applications, *Surface&Coatings Technology*,120-121, 728-733,

[6] **GAUTIER C., MACHET J.**, 1997. Study and Elaboration of Ternary Chromium Based Compounds (Cr,O,N) Deposited by Vacuum Arc Evaporation, *Surface&Coatings Technology* ,94-95; 422-427,

[7] **COLLARD ST, KUPFER H., HECHT G., HOYER W., MOUSSAOI H.**, 1999. The Reactive Magnetron Deposition of CrN_xO_y Films: First Result of Property Investigations, *Surface&Coatings Technology,* 112; S: 181-184

[8] **SMITH W.J.**, 1991. Modern Optical Engineering, McGraw Hill-Singapore

[9] http://www.edmundoptics.com/TechSupport/

[10] **HURKMANS T., HAUZER F., BUIL B.,ENGEL K,TIETEMA R.**, 1996. A New Large Vvolume PVD Coatings System Using Advanced Controlled Arc And Combined Arc/Unbalanced Magnetron (ABS) Deposition Techniques; *Surface&Coatings Technology,* 92, 62-68.

[11] **ERYILMAZ O.L.**, 1997. ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ

[12] **SHIMPI K.C, RAVINDRANATH K., JANI A.K., KOTHARU D.C., HARINDRANATH C.S.**, 1997. Decorative Coatings Produced Using Combination Of Reactive Arc Evaporation And Magnetron Sputtering, *Surface&Coatings Technology*, 90, 115-122

[13] DecoBond® Decorative Coatings , http://www.ionbond.com

[14] Metaplas Ionion; http://www.thinfilms.de/ukseiten/ukhome.htm

[15] Hauzer Techno Coating, BV http://www.hauzertechnocoating.com

[16] **NAVINCEK B., PANJAN P., MILOCEV I.**, 1999. PVD Coatings as an Environmentally Clean Alternative to Electroplating and Electroless Processes, *Surface&Coatings Technology,* 116, 476-487.

[17] http://physics.bu.edu/py106/Notes.html

[18] http://www.adobe.com/support/techguides/

[19] Product Information, Grazing Incidence X-Ray Reflectometer, GXR2, The Rigaku Journal,Vol12 / Number 1,1995

[20] ARX003: X-ray Reflectometry (application notes), Thermo ARL (formerly Scintag) powder diffractometer , Thermo ARL Applied Research Laboratories S.A.

[21] Philips PW 3710 XRD Eğitim notları

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Eskişehir'de doğdu, Ortaokul ve Liseyi 1987-1994 yılları arasında Eskişehir Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1994 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Müh. Bölümü'nden 1999 yılında mezun olup aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Metalurji Ana Bilim Dalı, Üretim Programı yüksek lisansına başladı. Halen aynı programda tez aşamasında öğrenimini sürdürmektedir.