İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE POLİMER MALZEMELERİN SiC İLE KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Duygu BAYRAKTAROĞLU

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

EKİM 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE POLİMER MALZEMELERİN SiC İLE KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya. Müh. Duygu BAYRAKTAROĞLU

(521051004)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Eylül 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ekim 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüsnü ATAKÜL (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)

Doç.Dr. Levent TRABZON (İTÜ)

EKİM 2007

ÖNSÖZ

Polimer malzemelerin kaplanması, malzemelere farklı yüzey özellikleri kazandırması nedeniyle, ticari amaçlı pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmada, beyaz eşyalarda kullanılabilecek polimer malzemelere çizilme direnci arttırmak amacıyla SiC kaplama yapılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve özellikle bu tez çalışması süresince her zaman destek olan, yardımlarını esirgemeyen ve yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL'e ve değerli önerileri ile çalışmama katkıda bulunan ve bana destek olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, kaplamaların yapılmasında bilgi birikiminden ve yardımlarından yararlandığım Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi Optik Laboratuarı'ndan Sayın Dr. M. Engin SÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında, XPS analizi yapılmasında bilgi birikiminden ve yardımlarından yararlandığım Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'den Sayın Yar.Doç.Dr. Osman Öztürk'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına teknik destek sağlayan ARÇELİK A.Ş. Ar-Ge Direktörü Sayın Cemil İNAN, Ar-Ge Mekanik Teknolojiler-I Yöneticisi Sayın Fatih ÖZKADI'ya ve Ar-Ge Malzeme Bölümü Lideri Sayın Sibel ODABAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince maddi, manevi her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, değerli fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım Ar-Ge Uzmanı Sayın Müge AKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında aynı laboratuvarı paylaştığım ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Ar-Ge Malzeme Laboratuvarı teknisyeni Sayın Seyhan ÇAĞIL'a teşekkürü borç bilirim.

Son olarak tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tezinin hazırlanması sırasında yapılmış olan tüm deneyler ARÇELİK A.Ş. Araştırma Geliştirme laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olduğundan, elde edilen teknik bilgiler ARÇELİK A.Ş.'nin izni olmadan kullanılamaz.

Ekim, 2007 Duygu BAYRAKTAROĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	**ii**
İÇİNDEKİLER	**iii**
KISALTMALAR	**v**
TABLO LİSTESİ	**vi**
ŞEKİL LİSTESİ	**vii**
SEMBOL LİSTESİ	**ix**
ÖZET	**x**
SUMMARY	**xi**
1. GİRİŞ VE AMAÇ	**1**
2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME	**3**
2.1. Buharlaştırma	4
2.2. Sıçratma	5
2.2.1. DC parlama deşarjı	6
2.2.2. Çarpışma prosesleri	8
2.2.3. Sıçratma verimi	10
2.2.4. Sıçratma çeşitleri	11
2.2.4.1. Diyot sıçratma	11
2.2.4.2. Triyot sıçratma	12
2.2.4.3. Manyetik alanda sıçratma	13
2.2.4.4. İyon demeti ile sıçratma	15
3. POLİMER MALZEMELERİN KAPLANMASI	**17**
4.SiC KAPLAMA ÇALIŞMALARI	**24**
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	**29**
5.1. Malzemeler	29
5.2. Kaplama Düzeneği	30
5.3. Kaplama İşleminin Yapılması	31
5.4. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Karakterizasyonu	33
5.4.1. Fiziksel testler	34
5.4.2. Yaşlandırma testleri	37
5.4.3. Korozyon testleri	38
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	**41**
6.1. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Çizilme Direnci Optimizasyon Çalışmaları	41
6.2. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Tutunma Özellikleri	42
6.3. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Çizilme Özellikleri	43
6.4. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Geçirgenlik, Bulanıklık, Berraklık Özellikleri	44
6.5. Polimer Malzemeler Üzerine Biriktirilen Kaplamanın Yapısı	45

6.6. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Fiziksel Ortam Koşullarındaki Davranışı 56
6.6.1. Ultraviyole ışığın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 56
6.6.2. Sıcaklık değişiminin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 57
6.6.3. Sıcaklığın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 58
6.7. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Korozyon Direnci 58
6.7.1. Rutubetin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 58
6.7.2. Tuzlu su sisinin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 60
6.7.3. Deterjanın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 61
6.7.4. Deterjanla silmenin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi 62
6.7.5. SiC kaplanmış polimer malzemelerin leke tutma özellikleri 63

7. VARGILAR VE ÖNERİLER 66
7.1. Vargılar 66
7.2. Öneriler 67

KAYNAKLAR 68

ÖZGEÇMİŞ 71

KISALTMALAR

CIE	: Commission Internationale de l'Eclairage
DC	: Doğru Akım
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
GPPS	: Genel Amaçlı Polistiren
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
SAN	: Stiren Akrilonitril
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopi
XRD	: X-Işını Kırınımı

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1 : SiC kaplama malzemesinin fiziksel özellikleri [28] 30
Tablo 5.2 : SiC kaplanmış polimer numunelerin karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve cihazlar 34
Tablo 5.3 : Atomik duyarlılık faktörü [34] 37
Tablo 6.1 : Farklı kaplama basınçlarında kaplanan polimerlerin çizilme direnci ..42
Tablo 6.2 : SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların tutunma testi sonuçları 42
Tablo 6.3 : SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların çizilme testi sonuçları 43
Tablo 6.4 : SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların geçirgenlik, bulanıklık, berraklık değerleri 44
Tablo 6.5 : SiC kaplanmış malzemelerin ve SiC kaplanmış malzemelerin tutunma testi sonrası yüzeyinde bulunan atomların konsantrasyonları 55
Tablo 6.6 : Kaplanmış polimer plakaların XPS analizinde belirlenen kaplama kalınlıkları 55
Tablo 6.7 : Kaplanmış polimer plakaların SEM analizinde belirlenen kaplama kalınlıkları 55
Tablo 6.8 : Ultraviyole ışığın orijinal ve SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 57
Tablo 6.9 : Sıcaklık değişiminin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 58
Tablo 6.10 : Sıcaklığın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 58
Tablo 6.11 : Rutubetin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 59
Tablo 6.12 : Tuzlu su sisinin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 61
Tablo 6.13 : Deterjanın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 62
Tablo 6.14 : Deterjanla aşındırmanın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi 63
Tablo 6.15 : SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların leke direnci test sonuçları 64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Sıçratma mekanizması [8] 5
Şekil 2.2 : DC parlama deşarjı oluşumunun şematik gösterimi [2] 6
Şekil 2.3 : DC parlama deşarjının farklı rejimleri için akım-voltaj ilişkisi [10] 7
Şekil 2.4 : DC parlama deşarjı bölgeleri [10] 8
Şekil 2.5 : Diyot sıçratma sistemi (a) DC (b) RF [4] 12
Şekil 2.6 : Triyot sıçratma sistemi [5] 13
Şekil 2.7 : Manyetik sıçratma kaynağının kesit alanı görünüşü [10] 13
Şekil 2.8 : Manyetik sıçratma [12] 14
Şekil 2.9 : Manyetik sıçratma kaynakları (a) düzlemsel (b) silindirik [13] 14
Şekil 2.10 : Manyetik sıçratma (a) dengeli (b) dengesiz [11] 15
Şekil 2.11 : İyon demedi ile sıçratma [2] 15
Şekil 3.1 : Hekzametildisilan'ın yapısı [18] 18
Şekil 3.2 : Plazma KBB cihazı [18] 18
Şekil 3.3 : Si üzerine biriktirilen SiC filmin FT-IR spektrumları [18] 19
Şekil 3.4 : Plazma destekli KBB biriktirme sisteminin şematik resmi [21] 21
Şekil 3.5 : Plazma CVD reaktörün şematik resmi [14] 23
Şekil 4.1 : SiC ince filmin (a) XRD deseni (b) FTIR spektrumu [24] 24
Şekil 4.2 : SiC filmin XPS spektrumu [24] 25
Şekil 4.3 : SiC filmin XPS spektrumu [25] 26
Şekil 4.4 : SiC nanotelin XRD deseni [26] 26
Şekil 4.5 : SiC nanotelin XPS spektrumu [26] 27
Şekil 4.6 : XRD desenleri (a) SiC filmi (b) SiC nanotelin [27] 28
Şekil 4.7 : SiC nanotelin XPS spektrumu [27] 28
Şekil 5.1 : Polimer malzemelerinin kimyasal yapısı (a) SAN (b) GPPS [29] 30
Şekil 5.2 : Manyetik alanda sıçratma cihazı 31
Şekil 5.3 : Manyetik alanda sıçratma cihazı vakum sisteminin şematik resmi 31
Şekil 5.4 : Havanın oluşturduğu plazma ortamı 32
Şekil 5.5 : Ar gazının oluşturduğu plazma ortamı 33
Şekil 5.6 : CIELAB Renk Skalası 36
Şekil 6.1 : Kaplama basıncına karşılık SAN ve GPPS polimer malzemelerin çizilme direnci grafiği 41
Şekil 6.2 : Tutunma testi uygulanmış SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüleri (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş 43
Şekil 6.3 : Orijinal ve SiC kaplanmış polimer plakaların görüntüleri SiC (a) SAN (b) GPPS 45
Şekil 6.4 : SiC kaplanmış SAN plakanın XRD deseni 45
Şekil 6.5 : SiC kaplanmış GPPS plakanın XRD deseni 46
Şekil 6.6 : Orijinal SAN malzemenin genel XPS spektrumu 47
Şekil 6.7 : Orijinal GPPS malzemenin genel XPS spektrumu 47

Şekil 6.8 **:** Orijinal polimer malzemelerin yüksek çözünürlük spektrumları C1s (a) SAN (b) GPPS ……..... 47
Şekil 6.9 **:** SiC kaplanmış SAN malzemenin genel XPS spektrumu 48
Şekil 6.10 **:** SiC kaplanmış GPPS malzemenin genel XPS spektrumu.....49
Şekil 6.11 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin C1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS …….. 49
Şekil 6.12 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin Si2p yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS …….. 50
Şekil 6.13 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin O1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS …….. 50
Şekil 6.14 **:** SiC kaplanmış SAN polimer malzemenin tutunma testi sonrası genel XPS spektrumu …….. 51
Şekil 6.15 **:** SiC kaplanmış GPPS malzemenin tutunma testi sonrası genel XPS spektrumu …….. 52
Şekil 6.16 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası C1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b) GPPS…… 52
Şekil 6.17 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası Si2p yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b) GPPS …… 53
Şekil 6.18 **:** SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası O1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS…… 53
Şekil 6.19 **:** SiC kaplanmış SAN polimer malzemenin, tutunma testi öncesi ve sonrasındaki genel XPS spektrumu 54
Şekil 6.20 **:** SiC kaplanmış GPPS polimer malzemenin, tutunma testi öncesi ve sonrasındaki genel XPS spektrumu …….. 54
Şekil 6.21 **:** Polimer plakaların SEM görüntüsü (a) SAN (b) GPPS 56
Şekil 6.22 **:** Rutubet testi sonunda tutunma testi uygulanan SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüsü (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş 60
Şekil 6.23 **:** Tuzlu su sis testi sonunda tutunma testi uygulanan SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüsü (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş ...61
Şekil 6.24 **:** Deterjan testinden geçirilen SiC kaplanmış polimer plakaların görünüşleri (a) SAN (b) GPPS …….. 62
Şekil 6.25 **:** Leke testi sonrası SiC kaplanmış SAN ve GPPS polimer plakaların görünüşleri …….. 65

SEMBOL LİSTESİ

C	: Berraklık
H	: Bulanıklık
T	: Geçirgenlik
ΔC	: Berraklık değişimi
ΔE	: Renk değişimi
ΔH	: Bulanıklık değişimi
ΔT	: Geçirgenlik değişimi

MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE POLİMER MALZEMELERİN SiC İLE KAPLANMASI

ÖZET

Hafif olmaları, kolayca şekillenebilmeleri ve kırılgan olmamaları nedeniyle şeffaf polimer malzemeler endüstriyel uygulamalarda son yıllarda cam yerine kullanılmaya başlanmıştır. Buna karşın polimer malzemelerin cam malzemeye göre çizilme direnci düşüktür. Bu dezavantaj, polimer malzemelerin üzerine koruyucu kaplama yapılarak giderilmeye çalışılmaktadır. Optik endüstrisinde, gözlük camlarında ve lenslerde; otomotiv endüstrisinde, otomobil camlarında cam yerine koruyucu kaplamalı polimer malzemeler kullanılmaya başlanmıştır.

Polimerler üzerine koruyucu kaplamalar, laklama (vernikleme) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) olmak üzere, iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Laklama yönteminde, lak organik çözücü içerdiği için çevre ve insan sağlığı açısından zararlıdır. KBB prosesinde ise toksik, korozif, uçucu ve patlayıcı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle çevre ve güvenlik açısından zararlı bir prosestir. Ayrıca KBB karmaşık ve maliyeti yüksek bir yöntemdir.

Bu çalışmada; basit, ucuz ve temiz bir proses olan fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi ile stiren akrilonitril (SAN) ve genel amaçlı polistiren (GPPS) şeffaf polimer malzemelere SiC kaplama yapılarak polimer malzemelerin çizilme direncini geliştirmek, cam malzeme yerine kullanabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır. FBB teknolojisi kullanılarak, SAN ve GPPS üzerine yapılan SiC kaplamalara çeşitli testler uygulanarak özellikleri belirlenmiş ve performansları araştırılmıştır.

Çalışmalarda, SAN ve GPPS malzemelere yapılan SiC kaplama çalışmaları olumlu sonuçlanmıştır. SAN ve GPPS polimer malzemeleri üzerine biriktirilen SiC kaplamanın amorf yapıda olduğu görülmüştür. Polimer malzeme yüzeyleri üzerinde biriktirilen SiC kaplama tabakasında SiC dışında SiO_2 ve CO_2 gibi bileşiklerin bulunduğu da saptanmıştır. SiC kaplama tabakasının kalınlığı 50-150 nm'dir. SiC kaplama yapılarak SAN ve GPPS polimer malzemelerin çizilme direnci ve ultraviyole dayanımı arttırılmıştır. Kaplama koşulları, yüzeyde biriken kaplama tabakasının çizilme direncini etkileyebilmektedir. Kaplama basıncının artması (vakumun azalması) ile çizilme direnci artmakta ve $5x10^{-3}$ torr (0.67 Pa) basınç değerinde asimptotik bir değere ulaşmaktadır. SiC kaplama, sıcaklık, sıcaklık değişimlerinden, tuzlu su ve rutubetten etkilenmemektedir. Buna karşın, kaplama tabakası bazik ve asidik karakterdeki çözeltilerden olumsuz şekilde etkilenmektedir.

COATING OF POLYMER MATERIALS WITH SiC BY MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

SUMMARY

Recently, transparent polymer materials have being used in many industrial applications instead of glass, due to their favor properties such as low weight, being easily shaped and brittleness. However, polymer materials have less scratch resistance than glass. In order to compensate this disadvantage, the polymer materials are coated with protective transparent layers. The polymer materials with protective coating are being used in optical (eye glass lenses and ophthalmic lenses) and automotive (automobile glasses) industries.

Two major techniques, lacquering and chemical vapor deposition (CVD), are used for protective coating of polymer materials. Since lacquer involves chemical solvents, lacquering technique is hazardous for environmental and human health. In CVD process, on the other hand, corrosive, flammable and explosive precursors are used. Therefore, CVD process also causes many health and safety problems. Moreover, CVD is a sophisticated and expensive process.

The aim of this study is investigate the coating of styrene acrylonitrile (SAN) and general purpose polystyrene (GPPS) with SiC by using PVD, a simple, cheap and clean process, in order to improve their scratch resistance and possibility of using these coated polymers to replace glass. Characteristics of the SiC film coated on the polymers were determined by using various techniques.

In the study, SAN and GPPS were successfully coated with SiC. The SiC coatings on both polymers were determined to have amorphous structure. These SiC coatings contained some SiO_2 and CO_2 that formed as results of oxidation of Si and adsorption of C in the coating, respectively. The thickness of SiC coating is 50-150 nm. The SiC coating enhanced the scratch and ultraviolet resistances of SAN and GPPS polymers. The coating conditions may affect the scratch resistances of the SiC coating. The scratch resistance of the coating increased with increasing coating pressure (or decreasing vacuum) and retained a steady state asymptotic value after $5x10^{-3}$ torr (0.67 Pa). The SiC coating also did not affect the temperature, the temperature changes, the salt water and the humiditiy. However, the coating layer can be damaged by basic and acidic solutions.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polimer malzemeler; hafif, ucuz ve üretimlerinin kolay olmasından dolayı hayatımızın her alanında kullanılmaktadır. Hafif olmaları, kolay olarak şekillenebilmeleri ve kırılgan olmamaları nedeniyle şeffaf polimer malzemeler endüstriyel uygulamalarda son yıllarda cam yerine kullanılmaya başlanmıştır. Buna karşın polimer malzemelerin cam malzemeye göre çizilme direnci düşüktür. Polimer malzemelerin bu dezavantajı yüzey kaplama işlemleri ile giderilmeye çalışılmaktadır. Üzerilerine koruyucu kaplama yapılarak polimer malzemelerin çizilme direnci artırılmaktadır.

Geleneksel olarak, koruyucu kaplamalar atmosferik basınçta siloksan bazlı lakın (vernik) daldırma gibi yöntemlerle polimer malzemeler üzerine uygulanması ile oluşturulmaktadır. Lakın malzemeye yapışmasını sağlamak için, uygulandıktan sonra termal olarak yüksek sıcaklıkta kürlendirilmesi gerekmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen kürlendirme işlemi polimer malzemenin bozunmasına neden olabilmektedir. Ayrıca lak organik çözücü içerdiği için çevre ve insan sağlığı açısından zararlıdır.

Son yıllarda, polimer malzemeler üzerine koruyucu kaplamalar, kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile düşük sıcaklıkta ve vakum ortamında biriktirilmektedir. KBB yöntemi ile polimetil metakrilat (PMMA), polikarbonat (PC) gibi şeffaf polimer malzemeler üzerine koruma amacıyla yüksek yüzey performansına sahip SiO_2 veya SiC bazlı şeffaf kaplamalar yapılmaktadır. Optik endüstrisinde, gözlük camlarında ve lenslerde; otomotiv endüstrisinde, otomobil camlarında cam yerine polimer malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. KBB prosesinde toksik, korozif, uçucu ve patlayıcı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle çevre ve güvenlik açısından zararlı bir prosestir. Ayrıca KBB karmaşık ve maliyeti yüksek bir yöntemdir.

Bu çalışmada; basit, ucuz ve temiz bir proses olan fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi ile stiren akrilonitril (SAN) ve genel amaçlı polistiren (GPPS) şeffaf polimer malzemelere SiC kaplama yapılarak polimer malzemelerin çizilme direncini geliştirmek, cam malzeme yerine kullanabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır. FBB teknolojisi kullanılarak, SAN ve GPPS üzerine yapılan SiC kaplamanın tutunma,

çizilme direnci testleri, renk ve geçirgenlik/bulanıklık/berraklık ölçümleri gibi fiziksel testler; ultraviyole dayanımı, sıcaklık değişimine dayanım, ısı dayanım direnci gibi yaşlandırma testleri; tuzlu su sisi, rutubete dayanım, deterjana direnç, deterjanla aşındırma ve leke direnci gibi korozyon testleri uygulanarak özellikleri belirlemek ve performansları araştırılacaktır.

2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME

Fiziksel buhar biriktirme (FBB), katı haldeki bir kaynağın (kaplama malzemesi) vakum altında buharlaştırarak veya atomal hale dönüştürerek kaplanacak yüzey üzerine biriktirilmesi esasına dayanmaktadır [1].

Bu yöntemle kaplama prosesi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir:

1. Kaplama malzemesinin buhar fazda oluşturulması : Kaplama malzemesi buharlaştırma veya sıçratma ile buhar faza geçirilmektedir.
2. Kaplama malzemesinin kaynağından kaplanacak yüzeye taşınması : Buhar fazdaki malzemenin, buharlaşma kaynağından kaplanacak yüzeye doğru taşınması atomlar ve moleküller arasında çarpışma olmadan bunların doğrusal bir yol izleyip (line-of-sight) hedefe ulaşmasıyla gerçekleşebilir. Gaz fazdaki metal buharının ve proses haznesinde bulunan diğer gazların kısmi buhar basınçlarının yeterince yüksek olması veya bazı gazların iyonlaşarak plazma oluşturmaları durumunda kaplama malzemesinin hedef yüzeye taşınması sırasında gaz fazda birçok çarpışma olabilir.
3. Kaplanacak yüzey üzerinde film büyümesi : Film, kaplanacak yüzey üzerinde çekirdeklenme ve büyüme prosesleri sonucunda oluşmaktadır. Filmin bileşimi ve mikroyapısı, büyüyen filmin özellikleri, iyonlar yardımıyla bombardıman edilmesiyle değiştirilebilmektedir [2].

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri yüksek vakum altında gerçekleşmektedir. 1 cm^3 lük standart gaz hacminde $2.69x10^{19}$ molekül bulunmaktadır. Vakum arttıkça gaz hacminde bulunan molekül sayısı azalmaktadır. Orta vakumda ($1.3\text{-}1.3x10^{-2}$ Pa/10^{-2}-10^{-4} torr) 1 cm^3 standart gaz hacminde 10^{13} molekül bulunurken, yüksek vakumda ($1.3x10^{-2}$-$1.3x10^{-4}$ Pa/10^{-4}- 10^{-8} torr) 10^{10} molekül, ultra yüksek vakumda (>$1.3x10^{-7}$ Pa / 10^{-9} torr) 10^4 molekül bulunmaktadır [3].

Yüksek vakumlu ortam oluşturulmasının nedeni, buhar halindeki kaplama malzemesinin, buharlaştıktan sonra kaplanacağı yüzeye ulaşana kadar ortamda bulunan diğer moleküllerle çarpışma olasılığının en aza indirilmesini sağlamaktır. Yani, moleküllerin ortalama serbest yollarının uzatılması amaçlanmaktadır. Ayrıca,

prosesde bir vakum sisteminin bulunması oluşacak kirlilik kaynaklarının kontrolünü de sağlamaktadır [3].

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri, kaplama malzemesinin buharlaştırılma yöntemine göre iki farklı şekilde gerçekleşmektedir [4]:

- Buharlaştırma
- Sıçratma

2.1. Buharlaştırma

Buharlaştırma, atomların termal bir ısı kaynağı kullanılarak buhar haline getirilip kaplama malzemesinden koparıldığı FBB prosesidir [2]. 1857 yılında Faraday'ın vakum altında bir metal telini inert atmosferde buharlaştırarak yaptığı kaplama buharlaştırma ile biriktirmenin ilk uygulamasıdır [4].

Buharlaştırma vakum ortamda yapıldığında, buharlaştırma sıcaklığı önemli ölçüde düşmektedir. Ayrıca, kaplanan filmde oksitlerin oluşumu ve safsızlıkların filme olan etkisi azalmaktadır. Buharlaştırmada çalışma basıncı genellikle $1.3x10^{-3}$ Pa (10^{-5} torr) civarındadır. Bu şartlar, kaplanacak yüzey ile kaynak arasındaki mesafede buharlaşan atomların doğrusal bir yol izlemesini sağlamaktadır. Kaplanacak yüzey ile kaynak arasındaki mesafe yaklaşık 10-50 cm olmaktadır [5].

Bir yüzey üzerine yapılan kaplamanın hızı, kaynağın geometrisine ve kaynağın kaplanacak yüzeye göre konumuna bağlıdır [5].

Buharlaşan malzemelerin büyük çoğunluğu sıvı fazda olmasına rağmen, bazıları katı fazda buharlaşmaktadır. Alanı A_e olan bir yüzeyden, dt süresince buharlaşan maksimum molekül sayısı dN_e Knudsen eşitliği ile hesaplanmaktadır:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \left(2\pi mkT\right)^{-1/2} P_e \qquad \textbf{(2.1)}$$

Burada; P_e denge buhar basıncı, m molekülün kütlesi, k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Buharlaşan malzemenin, vakum ortamında, birim alandan serbest evaporasyon hızı Langmuir eşitliği ile verilmektedir:

$$m_e = 5.83x10^{-2} P_e \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \ \text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Bu eşitlikte; T sıcaklık, M buharlaşan malzemenin moleküler ağırlığıdır ve $P_e \approx 1.3$ Pa (10^{-2} torr) 'dur. Moleküler olarak evaporasyon hızı,

$$N_e = 3.513x10^{22} P_e \left(\frac{1}{MT}\right)^{1/2} \text{ mol cm}^{-2}\text{ s}^{-1} \quad \textbf{(2.3)}$$

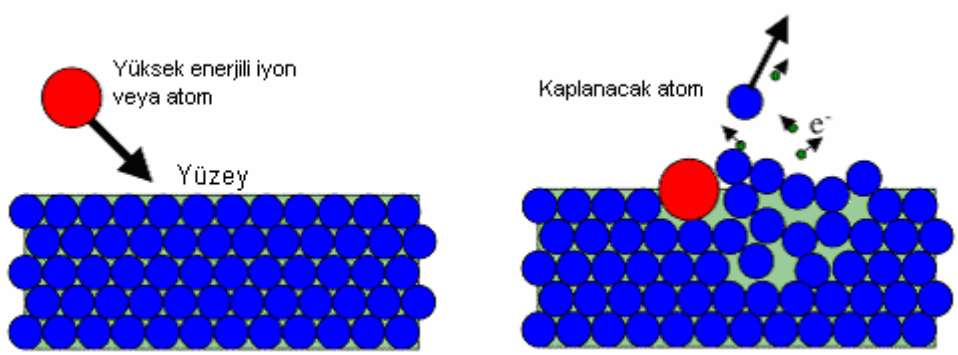
eşitiği ile de hesaplanmaktadır [5].

Buharlaştırma, kullanılan buharlaştırma kaynağına göre 5 farklı şekilde yapılmaktadır [6]:

- Dirençle
- Endüktif
- Elektron demedi tabancası
- Ark
- Lazer

2.2. Sıçratma

Sıçratma katı maddenin yüzeyinin yüksek enerjili iyonlarla veya nötr atomlarla bombardımanı sonucu meydana gelen momentum transferi aracılığı ile atomların yüzeyden sıçratılması işlemidir [7].



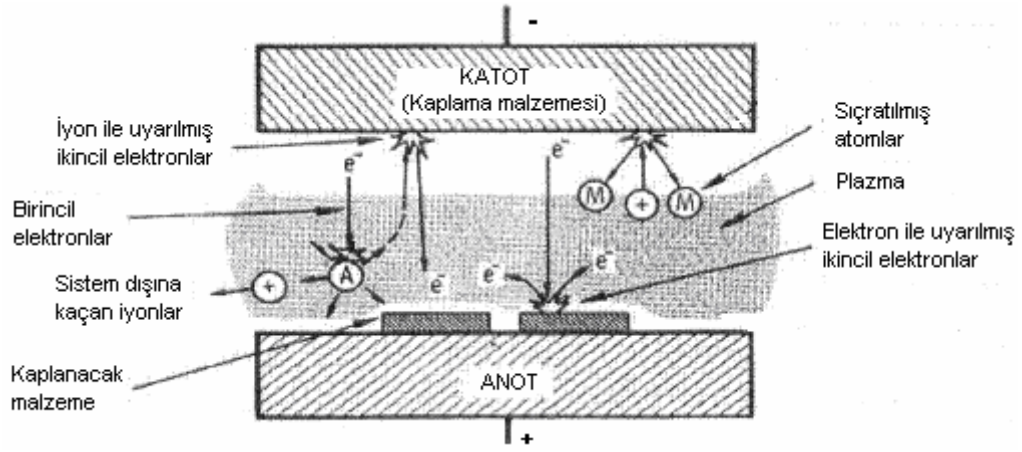
Şekil 2.1: Sıçratma mekanizması [8]

Sıçratma ile kaplama ilk kez 1852 yılında Grove tarafından DC (direct current) gaz parlama deşarj (glow discharge) tübünde gözlemlenmiştir. Gaz deşarjı içinde tübün katotundan yüksek enerjili iyonlar sıçratılması ile katot malzemesi tübün iç kısımlarına biriktirilmiştir. O zamanlarda sıçratma katodun bozunmasına neden olduğu için istenilmeyen bir durumdu. Fakat bugün sıçratma yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede ve yüzey analizinde kullanılmaktadır [9].

2.2.1. DC parlama deşarjı

Sıçratma ile biriktirme, ilk kez DC parlama deşarjı (DC Glow Discharge) sırasında keşfedildiğine değinilmişti. En basit sıçratma sistemi DC parlama deşarjı prosesidir. Bu nedenle sıçratma sistemini öğrenebilmek için DC parlama deşarjını anlamak gerekmektedir.

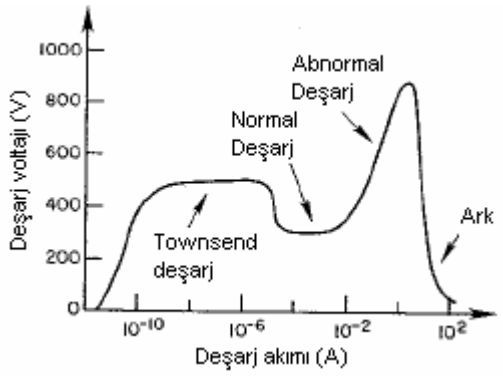
Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilen DC parlama deşarjı, anot ve katot olmak üzere iki elektrottan oluşan sistem vakum altına alındıktan sonra argon gibi inert bir gaz verilip elektrotlar arasına DC gerilim uygulandığı zaman oluşmaktadır. Parlama deşarjı ile plazma oluşmaktadır. Plazma pozitif, negatif iyonlardan, elektronlardan ve nötr atomlardan oluşan elektriksel olarak nötr olan iyonlaşmış gazdır. Plazmadaki pozitif iyonlar katot üzerine çarparak katot yüzeyinden momentum transferi ile nötr atomlar koparmaktadır. Bu atomlar plazma gölgesinden geçerek kaplanacak malzeme üzerine birikmektedir. Sıçratma sırasında katot yüzeyinden başka parçacıklar (ikincil eletronlar, negatif iyonlar) ve ışınlar (X-ışınları ve fotonlar) çıkmaktadır. İkincil elektronlar nötr haldeki inert gazın iyonlaşmasına neden olmaktadır [4,5].



Şekil 2.2: DC parlama deşarjı oluşumunun şematik gösterimi [2]

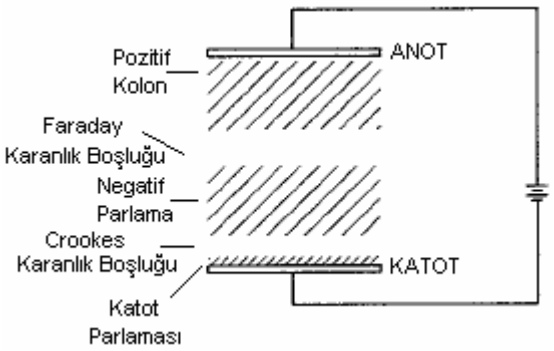
Şekil 2.3'de görüldüğü gibi elektrotlar arasında DC parlama deşarjı akım seviyesine bağlı olan birçok modu takip ederek gelişmektedir. Başlangıçta sistemde az sayıda şarj taşıyıcısı olmasından dolayı akım azdır. Voltaj yükseltilerek daha fazla sayıda şarj taşıyıcısı oluşturulmaktadır. Bu sırada katoda iyonlar çarpmakta ve ikincil elektronlar açığa çıkmaktadır. İkincil atomlar nötr gaz atomlarını iyonlaştırmaktadır. Şarjın artması ile akım çok hızlı artarken voltaj sabit kalır. Bu rejime "Townsend Deşarj" denir. Bu sırada çok sayıda elektron ve iyon oluşmaktadır. Sonuçta oluşturulan elektronlar nötr gaz atomları ile çarpışarak iyonları meydana getirmektedir. Böylece deşarj kendi kendini korumaktadır. Bu anda gaz parlamaya

başlamaktadır ve akımdaki artışla birlikte voltaj hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu rejime "Normal Deşarj" denir. Başlangıçta katodun bütün yüzeyinde iyon bombardımanı aynı değildir. Parlama katodun bütün yüzeyde görülmemektedir. Daha fazla güç uygulanarak daha yüksek voltaj ve akım seviyelerine çıkarılmaktadır. Bu rejime "Güçlendirilmiş (abnormal) Deşarj" denilmektedir. Parlama katodun bütün yüzeyinde aynı şekilde görülmektedir. Sıçratma ile biriktirme ve diğer deşarj proseslerinde (plazma ile ince film aşındırması) çalışılabilecek en uygun rejim Abnormal deşarjdır. Akım artırılmaya devam ederse voltaj düşerek ark oluşmaktadır [4,10].



Şekil 2.3: DC parlama deşarjının farklı rejimleri için akım-voltaj ilişkisi [10]

DC parlama deşarjı sırasında üç tane aydınlık (ışık yayan) ve iki karanlık bölge görülmektedir. Bu durum şematik olarak Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Katoda en yakın çok ince, aydınlık bölge "Katot parlaması (Cathode Glow)" bölgesi olarak bilinmektedir. Katot parlama bölgesinin yanında "Katot karanlık boşluğu (Cathode dark space)" bulunmaktadır. Bu bölgeye "Crookers karanlık boşluğu (Crookes dark space)" de denilmektedir. Bu bölgede elektronların bulunmamasından dolayı gaz atomları uyarılmamakta ve bu bölge karanlıktır. Bir sonraki bölge "Negatif parlama (Negative glow)" bölgesidir. Elektron ve iyon yoğunluğu neredeyse eşittir. Katottan çıkan yüksek enerjiye sahip ikincil elektronlar yüksek elektrik alanı ile katot karanlık boşluğunu geçerek negatif parlama bölgesine gelmektedir. Bu nedenle negatif glow bölgesinde büyük seviyede iyonlaşma ve uyarılma gerçekleşmektedir. Sonuçta aydınlık bölge oluşmaktadır. "Faraday karanlık boşluğu (Faraday Dark Space)" ve "Pozitif kolon (Pozitive column)" negatif parlamadan sonraki bölgelerdir. Katottan çıkan yüksek enerjiye sahip elektronlar negatif parlama bölgesinde çarpışmalar ile enerjilerinin büyük bir bölümünü kaybetmişlerdir. Faraday karanlık boşluğunda, elektronların gaz atomlarını uyarabilmek için enerjisi yeterli değildir. Pozitif kolonda, elektronlar elektrik alanı ile hızlanmaktadır [4,10].



Şekil 2.4: DC parlama deşarjı bölgeleri [10]

2.2.2. Çarpışma prosesleri

Plazmada bulunan elektron ve diğer tüm yüklü ve yüksüz türler arasında farklı çarpışma prosesleri meydana gelmektedir. Bu çarpışmalar çarpışan türlerin iç enerjilerinin (potansiyel enerji) korunup korunmamasına göre esnek (elastic) ve esnek olmayan (inelastic) çarpışmalar olarak sınıflandırılmaktadır. Potansiyel enerji iyonizasyon ve uyarılma prosesleri sonucunda değişmektedir. Esnek çarpışmada atomik uyarılma ve iyonizasyon meydana gelmediği için türlerin çarpışma sonrasında potansiyel enerjilerinde değişim meydana gelmemektedir. Bu nedenle hesaplamalarında sadece kinetik enerji düşünülmelidir. Elastik ikili çarpışmalar için momentum ve enerji korunumu yasasından denklem (2.4) elde edilmiştir:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\cos^2\theta \qquad \textbf{(2.4)}$$

Burada; 1 indisi çarpan parçacığı, 2 indisi hareketsiz parçacığı ifade etmektedir. M parçacığın kütlesi, E parçacığın enerjisi, θ parçacıkların merkezlerini birleştiren doğru ile gelen parçacığın çarpma doğrultusu arasındaki açıdır. $4M_1M_2 / (M_1+M_2)^2$ ifadesi çarpan parçacıktan hareketsiz parçacığa aktarılan enerji transfer fonksiyonunu ifade etmektedir. $M_1=M_2$ olması durumda bu değer 1'dir. Birinci atomun bütün enerjisi ikici atoma aktarılmaktadır. Hareket halindeki elektron (1) ile hareketsiz azot molekülünün (2) çarpışmasında $M_1 << M_2$ durumu geçerlidir. Bu durumda enerji transfer fonksiyonu ~ $4M_1 / M_2$ ifadesine eşittir. Bu değer ~ 10^{-4}'e eşittir. Esnek çarpışma sırasında hafif elektrondan ağır azot atomuna çok az miktarda kinetik enerji transfer edilmektedir.

Esnek olmayan çarpışmada hareketsiz parçacığın iç enerjisinde değişim, ΔU, meydana gelmektedir. Toplam enerji korunumu yasasında iç enerji değişimi hesaba katılmaktadır. Aktarılan kinetik enerjinin maksimum fraksiyonu,

$$\frac{\Delta U}{(1/2)M_1 v_1^{\,2}} = \frac{M_2}{M_1 + M_2}\cos^2\theta \qquad \textbf{(2.5)}$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada,v_1 birinci parçacığın hızını göstermektedir. Elektron ve azot atomu arasındaki esnek olmayan çarpışması için cos θ=1 iken ΔU/ (1/2)$M_1v_1^2$ ~1'dir. Sonuç olarak, esnek çarpışmanın tersine, esnek olmayan çarpışmada elektronun kinetik enerjisi daha ağır türlere transfer edilmektedir [4].

Plazma içinde çok sayıda esnek olmayan çarpışma prosesi meydana gelmektedir [4,10]:

1. İyonlaşma: Plazma için en önemli çarpışma prosesi elektron etkisi ile iyonlaşmadır. İyonlaşma reaksiyonu,

$A^0 + e^- \rightarrow B^+ + 2e^-$ **(2.6)**

Argon için, $Ar^0 + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$ **(2.7)**

şeklinde gerçekleşmektedir. Açığa çıkan iki elektron ile daha fazla Ar^0 atomu iyonlaşmaktadır. Bu mekanizmanın artması ile parlama deşarjı devam etmektedir. Plazma içinde bu reaksiyonun tersi de gerçekleşmektedir. Elektron ile pozitif iyon birleşerek nötr atom oluşturmaktadır. İyonlaşmanın tersi reaksiyona yeniden birleşim (recombination) denilmektedir.

2. Uyarılma: Bir atomun dış yörüngesindeki elektronların daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarılmasıdır:

$A^0 + e^- \rightarrow A^* + e^-$ **(2.8)**

Atom uyarılmış halde çok kısa kalmaktadır. Uyarılmış atom (yarı kararlı), uyarılmamış atomlarla çarpışarak bu atomun uyarılmasına veya iyonlaşmasına neden olmaktadır. Bu proseslere "Penning prosesleri" denilmektedir:

$A^* + B \rightarrow A + B^*$ (uyarılma), $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$ (iyonlaşma) **(2.9)**

3. Ayrılma: Molekülün daha küçük atomik veya moleküler parçalara parçalanmasıdır. Ürünler (radikaller) kimyasal olarak çok aktif olduklarından reaksiyonun hızlanmasına yardım etmektedir. Örneğin, CF_4 ayrılması plazma aşındırma veya film kaldırma proseslerinde kullanılmaktadır:

$e^- + CF_4 \rightarrow e^- + CF_3^* + F^*$ **(2.10)**

4. Ayrılma İyonlaşması: Ayrılma sırasında uyarılmış türlerin biri iyonlaşabilmektedir:

$$e^- + CF_4 \rightarrow 2e^- + CF_3^+ + F^* \quad \textbf{(2.11)}$$

5. Elektron Bağlanması: Nötr molekül elektron yakaladıktan sonra negatif iyon olmaktadır:

$$A^0 + e^- \rightarrow A^- \quad \textbf{(2.12)}$$

6. Ayrılma Bağlanması: Nötr molekül elektron yakaladıktan sonra daha küçük iyonik parçalara parçalanmasıdır.

$$X_2^0 + e^- \rightarrow X^+ + X^- + e^- \quad \textbf{(2.13)}$$

Elektron çarpışmaların yanında; iyon-nötr atom, uyarılmış (yarı kararlı)-uyarılmış atom, uyarılmış-nötr atom çarpışmaları da medana meydana gelmektedir:

7. Simetrik Yük Transferi: Aynı tür atomlar arasında meydana gelen yük değişimidir.

$$A + A^+ \rightarrow A^+ + A \quad \textbf{(2.14)}$$

8. Asimetrik Yük transferi: Farklı tür atomlar arasında meydana gelen yük değişimidir.

$$A + B^+ \rightarrow A^+ + B \quad \textbf{(2.15)}$$

9. Yarı kararlı-Nötr İyonlaşma: Uyarılmış atom, uyarılmamış atoma çarparak bu atomun iyonlaşmasına neden olmaktadır.

$$A^* + B \rightarrow B^+ + A + e^- \quad \textbf{(2.16)}$$

10. Yarı Karalı-Yarı Kararlı İyonlaşma: Uyarılmış iki atomun birbirine çarpmasıyla bir atomun iyonlaşmasıdır.

$$A^* + A^* \rightarrow A + A^+ + e^- \quad \textbf{(2.17)}$$

2.2.3. Sıçratma verimi

Sıçratma verimi (S), kaplama malzemesinin yüzeyinden çıkan atom veya molekül sayısının gelen iyon sayısına oranıdır. Sıçratma verimi sıçratmanın etkinliliğinin ölçüsüdür.

Sıçratma verimi aşağıdaki etkenlerden etkilenmektedir:

- Kaplama malzemesi
    - Bağ enerjisi
    - Atom kütlesi
    - Yüzeyin kristal yapısı
- Sıçratma gazı
    - Atom kütlesi
    - Gelen iyonun enerjisi
- Gelen iyonun açısı

Sıçratma verimi aşağıdaki yöntemlerle ölçülebilmektedir:

- Kaplama malzmesinin ağırlık kaybı
- Kaplama malzemesinin kalınlığının azalması
- Sıçratılan malzemelerin toplanması
- Sıçratılan parçacıkların belirlenmesi

Sıçratma verimi genelde kuvars kristal osilatör mikrobalans (QCOM) tekniği kullanılarak ağırlık kaybı deneyleri ile ölçülmektedir. QCOM en hassas yöntemdir. Sıçratma sırasında kaplama malzemesindeki kalınlık ve bileşim değişimi atomik boyutta Rutherford Back Scattering (RBS) spektroskopisi ile ölçülebilmektedir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak dakikada kaplama malzemesinin kalınlık değişimi ölçülmektedir [4,9].

2.2.4. Sıçratma çeşitleri

Temel olarak 4 farklı sıçratma (sputtering) prosesi vardır [6]:

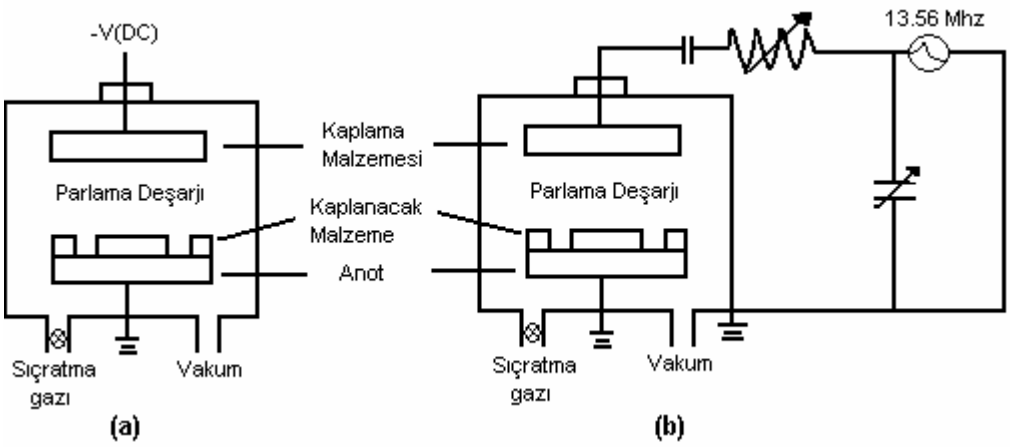
- Diyot Sıçratma (Diode Sputtering)
- Triyot Sıçratma (Triode Sputtering)
- Manyetik Alanda Sıçratma (Magnetron Sputtering)
- İyon Demedi ile Sıçratma (Ion Beam Sputtering)

2.2.4.1. Diyot sıçratma

Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilen diyot sıçratma en basit sıçratma sistemidir. Diyot sıçratma sistemi, biri anot diğeri katot olmak üzere, bir çift düzlemsel elektrottan oluşmaktadır. Katodun plazma ile temas halinde olan üst yüzeyinde kaplama malzemesi, katodun altında ise su soğutmalı hazne bulunmaktadır. Kaplanacak malzeme anoda yerleştirilmektedir. Sıçratma haznesi vakum altına alındıktan sonra basınç 13.3 Pa (10^{-1} torr) olacak şekilde argon gazı gibi inert bir gaz hazneye verilip, elektrotların arasına birkaç kV luk gerilim ve 1-10 kΩ luk direnç

uygulandığında, parlama deşarjı (glow discharge) oluşmaktadır. Parlama deşarjındaki pozitif iyonlar katot yüzeyine çarpmakta ve buradan kaplama malzemesini sıçratarak kaplanacak yüzey üzerinde ince bir film oluşturmaktadır [5,9].

Kaplama malzemesi iletken ise parlama deşarjı oluşturmak için doğru akım (DC, direkt current) uygulanmaktadır. Bu sisteme DC diyot sıçratma denilmektedir. DC diyot sistemi önceki bölümde anlatılan DC parlama deşarjı prosesinin aynısıdır. Kaplama malzemesi yalıtkan olması durumunda parlama deşarjını oluşturabilmek için doğru akımdaki voltaj yerine radyo frekans (RF, radio frequency) voltaj kullanılmaktadır. Bu sistem RF diyot sıçratma olarak isimlendirilmektedir [9].



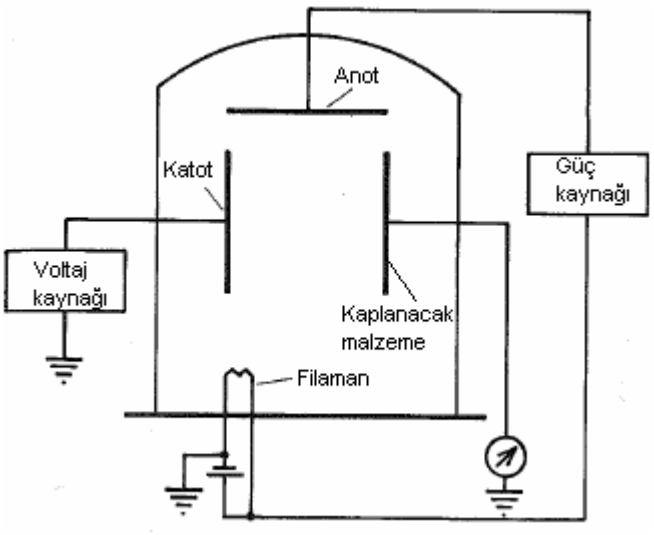
Şekil 2.5: Diyot sıçratma sistemi (a) DC (b) RF [4]

Diyot sıçratma yönteminin avantajı kaplama malzemesinin etkin olarak kullanılmasıdır. Çünkü diyot elektrotlar büyüktür ve elektrotlar arasındaki elektrik alanı her bölgede aynı şekildedir. Kaplama malzemesi üzerine gelen iyon akısı neredeyse sabittir. Diyot yönteminin en büyük dezavantajı ikincil elektronların etkin olarak kullanılmamasıdır. Diğer sıçratma yöntemlere kıyasla düşük çalışma basınçlarında (<0.67 Pa/5.10^{-3} torr) daha düşük biriktirme hızına sahiptir [10].

2.2.4.2. Triyot sıçratma

Triyot sıçratma sisteminde, diyot sıçratma sisteminden farklı olarak düşük basınçlarda iyonlaşmayı arttırmak ve parlama deşarjını sürdürmek için kaplama malzemesinden (kaynak) bağımsız, elektrot (termiiyonik katot) ilave edilmektedir. Termiiyonik katot olarak genellikle ısıtılmış tungsten filaman kullanılır. En çok kullanılan triyot sistemi Şekil 2.6'da görülen sıcak katot triyot (hot cathode triode) sistemdir. Sıcak katot termiiyonik emisyon süresince elektron yaymaktadır ve bu elektronlar parlama deşarjı sisteminin içine atılmaktadır. Bu durumda iyonizasyon etkinliği artmaktadır. Böylece parlama deşarjı daha düşük basınçlarda (6.6-0.13 Pa

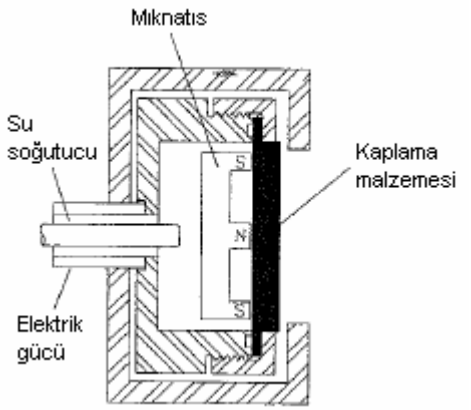
/5.10^{-2}-10^{-3} torr) ve daha düşük voltaj (50-100V) uygulanarak oluşmaktadır. Bu nedenle triyot sıçratma ile biriktirme hızı (bir kaç yüz nm/dak) diyot sıçratma ile biriktirme hızına göre daha yüksektir. Triyot sıçratma yöntemin temel dezavantajı reaktif gaz varlığında filamanların ömrünün kısalmasıdır [5,10].



Şekil 2.6: Triyot sıçratma sistemi [5]

2.2.4.3. Manyetik alanda sıçratma

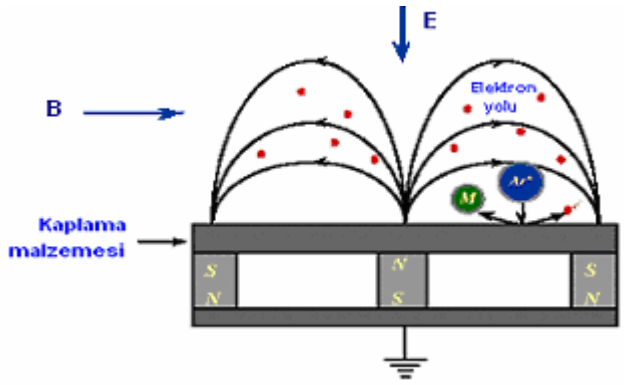
Manyetik sıçratma yönteminde, kaplama malzemesi, 50-500 gauss elektrik alana sahip su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Şekil 2.7'de manyetik sıçratma kaynağının şematik olarak kesit alanı görünüşü görülemktedir [10].



Şekil 2.7: Manyetik sıçratma kaynağının kesit alanı görünüşü [10]

Mıknatısın bir kutbu kaplama malzemesinin merkez eksenine, ikinci kutbu kaplama malzemesinin kenarlarına yerleştirilmiştir. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların kaplama malzemesinin üzerinde birbirine dik olmasını sağlamaktadır. Plazmadaki elektronlar ExB yönünde hareket ederler. Başka bir deyişle, elektronların hareketi hem elektrik alana (E) hemde manyetik alana (B) dik

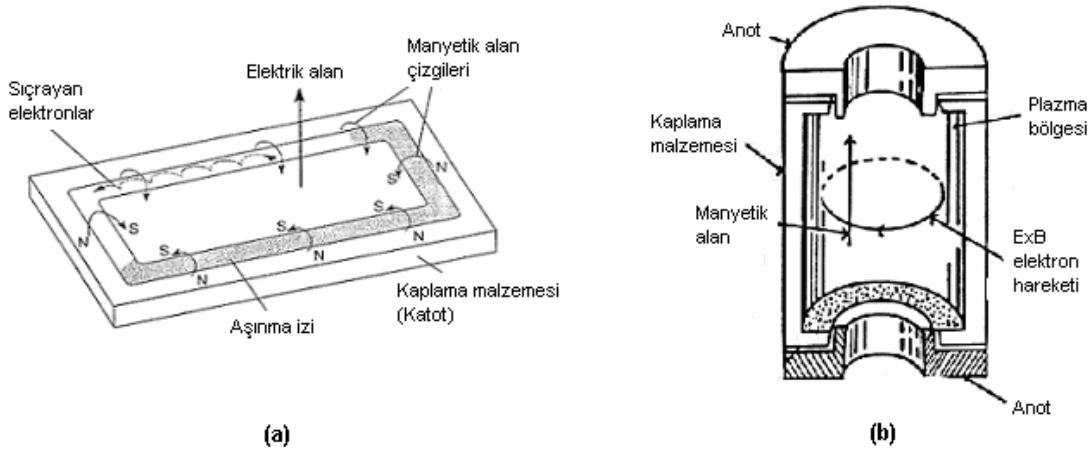
yöndedir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi elektronların ExB yönündeki hareket yolu, kaplama malzemesinin yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur [11].



Şekil 2.8: Manyetik sıçratma [12]

Kaplama malzemesinin yüzeyinde aşınma manyetik alan çizgileri boyunca meydana gelmektedir. Manyetik sıçratma yöntemi ile elektronlar yönlendirilerek çarpışmaların daha çok katot yüzeyine yakın yerlerde olması sağlanmaktadır. Bu bölgede iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olmaktadırlar. Sonuçta elektronların etkin kullanılması ile düşük basınçta (0.13-0.39 Pa/1x10^{-3}–3x10^{-3} torr) ve düşük voltajda (300-700V) kaplama yapılabilmektedir [10].

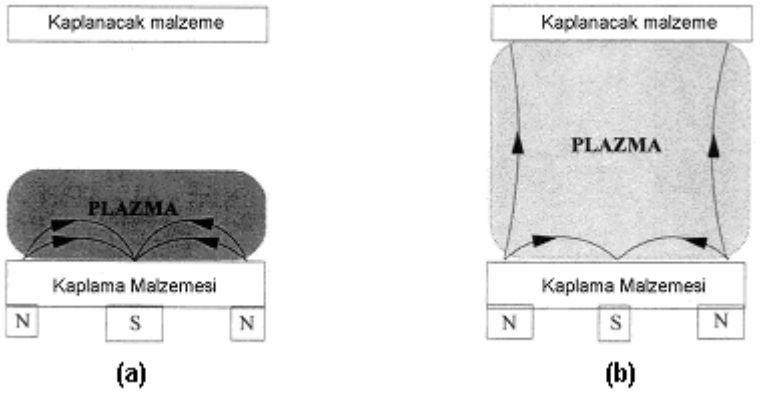
Sıçratma kaynakları genellikle düzlemsel ve silindirik mıknatıslardır. Şekil 2.9'da düzlemsel ve silindirik mıknatıslar şematik olarak görülmektedir. Silindirik mıknatıslar genellikle kompleks şekilli cisimleri kaplamak için kullanılır [13].



Şekil 2.9: Manyetik sıçratma kaynakları (a) düzlemsel (b) silindirik [13]

Mıknatısların düzenlenmesine göre manyetik sıçratma dengeli (konveksiyonel) ve dengesiz manyetik sıçratma olarak ikiye ayrılmaktadır. Dengeli manyetik alanda sıçratma yönteminde, kaplama malzemesinin ön kısmında yoğun plazmanın oluşmaktadır. Bu yöntemle kaplanacak malzeme fazla ısınmadığından plastikler gibi ısıya hassas malzemeler üzerine kaplama yapmak mümkündür. Dengesiz manyetik

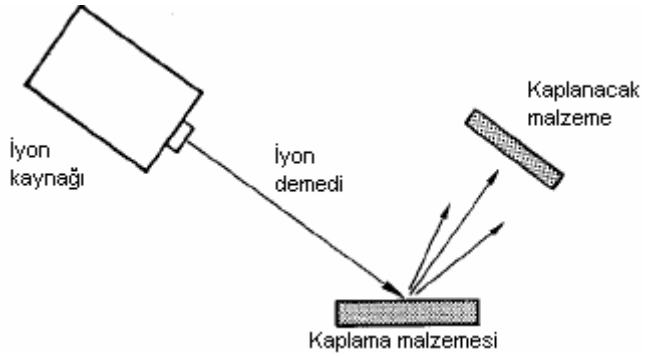
alan yönteminde, manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve kaplanacak malzemeye kadar yayılması sağlanabilmektedir. Dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma şematik olarak Şekil 2.10'de görülmektedir [11].



Şekil 2.10: Manyetik sıçratma (a) dengeli (b) dengesiz [11]

2.2.4.4. İyon demeti ile sıçratma

İyon demeti ile sıçratma yönteminde, ayrı bir iyon kaynağından elde edilen iyon demetinin kaplama malzemesine bombardımanı ile kaplama malzemesinin atomları yüzeyden sıçratılmakta ve kaplanacak malzeme üzerine biriktirilmektedir. Şekil 2.11'de iyon demeti ile sıçratma yöntemi şematik olarak görülmektedir [9].



Şekil 2.11: İyon demedi ile sıçratma [2]

En çok kullanılan iyon kaynakları "Kaufman kaynağı" ve "Duoplasmatron"'dır. Duoplasma kullanılan en eski iyon kaynağıdır. İyonlar ark deşarjı sağlanarak oluşturulmaktadır. Son yıllarda Kaufman iyon kaynağı kullanılmaktadır. Sıcak filaman katoda sahip Kaufman iyon kaynağında plazma oluşturularak iyonlar elde edilmektedir [9].

İyon demedi ile sıçratma yöntemin avantajları aşağıda verilmiştir:

- İyon kaynağı vakum haznesinde ayrı olarak bulunmasından dolayı iyon akım yoğunluğu ve iyon enerjisi sistemden bağımsız olarak kontrol edilmektedir.

- Kaplanacak malzeme iyon kaynağından ayrı olarak bulunduğu için kaplama malzemesi fazla ısınmamaktadır.
- İyon kaynağı çok düşük gaz basıncında (<1.3 Pa/10^{-2} torr) kaplama yapılmasına izin vermektedir [2,10].

İyon demeti ile sıçratma yöntemin dezavantajı iyon demetinin çapının (~1 cm) küçük olması ve bundan dolayı biriktirme hızının düşük olmasıdır. Ayrıca büyük yüzey alanına sahip malzemeler üzerine aynı kalınlıkta film oluşturulamamaktadır [5].

3. POLİMER MALZEMELERİN KAPLANMASI

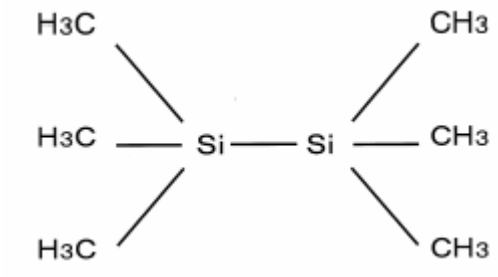
Son yıllarda optik ve otomotiv endüstrisinde cam yerine polimer malzeme kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü polimer malzemeler cam malzemeye göre daha hafif, daha kolay şekillenebilir ve kırılgan değildir. Fakat polimer malzemelerin çizilme direnci cam malzemeye göre daha düşüktür. Bu nedenle polimer malzemenin çizilme dayanımı iyileştirecek koruyucu bir kaplamaya ihtiyacı vardır. Polimerler üzerine koruyucu kaplamalar laklama (vernikleme) ve KBB (kimyasal buhar biriktirme) olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmaktadır [14].

Laklama eski bir yöntemdir. Polimer malzeme üzerine siloksan bazlı lak, daldırma gibi geleneksel yöntemlerle uygulanmaktadır. Lakın polimer malzeme üzerine yapışması için termal olarak yüksek sıcaklıkta veya UV ışığı altında malzemenin kürlendirilmesi gerekmektedir. Fakat yüksek sıcaklık ve UV ışığı polimer malzemeye zarar verebilmektedir. Ayrıca lak organik çözücü içerdiği için çevre ve insan sağlığı açısından zararlıdır. Laklama prosesinin bu dezavantajlarından dolayı son yıllarda polimer malzemeler üzerine koruyucu kaplama KBB yöntemi ile yapılmaktadır [14].

Nissan, Porsche marka otomobillerde cam yerine ticari ismi Exatec® olan kaplamalı PC (polycarbonate) malzeme kullanılmaktadır. Exatec® “Bayer Material Science” ve “GE Plastics” firmalarının ortak çalışmasında ürünüdür. PC malzeme üzerine UV ve hava koşullarına karşı dayanımı artırmak amacıyla plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile koruyucu kaplama yapılmıştır [15]

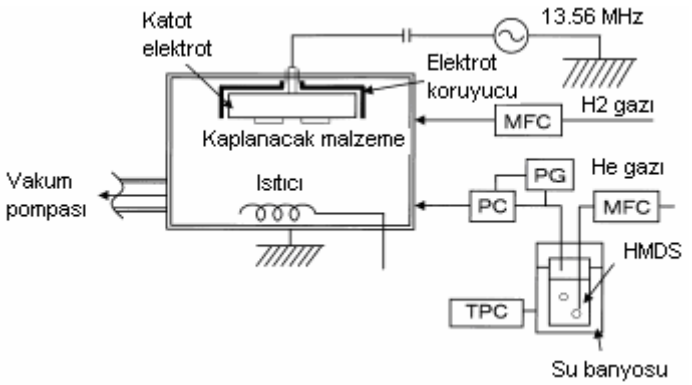
Shizuoka Üniversitesi ve Suzuki Motor Şirketi’nin ortak çalışmasında (Sano vd,1997), otomobil parçalarında kullanılmak üzere Elektron Siklotron Rezonans Plazma Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi ile hekzametildisilan (HMDS) ve H_2 kullanılarak polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP) üzerine SiC ince film biriktirilmiştir. Kaplama işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır. Filmin özellikleri XPS ve UV-spektroskopik ölçümlerle karakterize edilmiştir. Kaplanacak malzemenin yüzeyinin sertliği hesaplanmıştır. Polimer yüzeyin sertlik değerini SiC filmin oluşması ile arttığı görülmüştür. [16]. Kaplamalı plastik malzemelerin ksenon lambası kullanılarak UV ışığına dayanımı incelenmiştir. SiC film ile plastik yüzeyin UV ışığına dayanımının geliştiği görülmüştür [17].

Anma vd. (2000), otomobil parçalarında kullanılmak üzere PC termoplastik malzeme üzerine katot biriktirme radyo frekansı plazma destekli KBB (cathode deposition rf plasma CVD) yöntemi ile şeffaf SiC film biriktirmişlerdir. PC malzemenin UV ışığına ve aşınmaya karşı dayanımı artırmak amaçlanmıştır. PC yüzeye, hekzametildisilan (HMDS) kullanılarak SiC film biriktirilmiştir. HMDS'nın kimyasal yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1: Hekzametildisilan'ın yapısı [18]

Bu çalışmada şematik olarak Şekil 3.2'de görülen plazma CVD cihazı kullanılmıştır. PC malzeme katot üzerine yerleştirilmiştir. Katot vakum haznesinin üst kısmına bulunmaktadır. Oda sıcaklığında sıvı HMDS'nın, buhar basıncı çok düşük olduğu için su banyosunda sıcaklığı 313 K (40ºC) olana kadar ısıtılıp hazneye helyum (He) taşıyıcı gazı ile birlikte verilmiştir. Plazma oluşturmak için hidrojen gazı sisteme verilmiştir. 200W rf güç katot elektroda uygulanarak katot ve anot elektrotlar arasında parlama deşarjı oluşturulmuştur. HMDS molekülleri hidrojen plazması ile bileşenlerine ayrılmış ve gaz fazda öncü oluşturulmuştur. Sonuçta şeffaf SiC film polimer malzeme üzerine biriktirilmiştir.

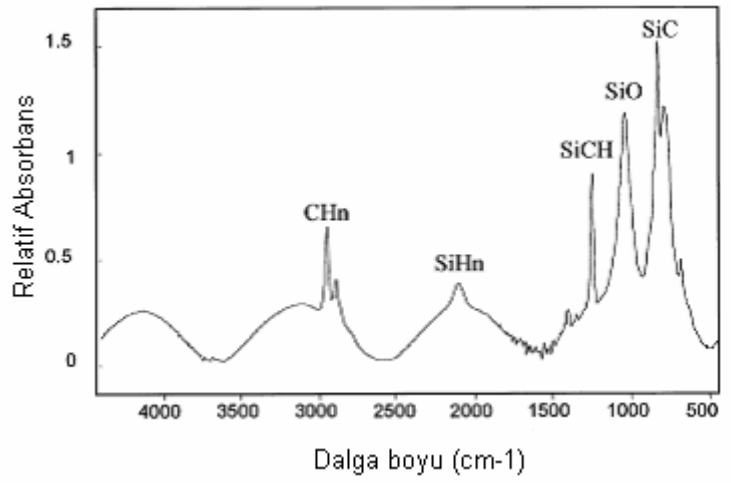


Şekil 3.2: Plazma KBB cihazı [18]

Negatif güç uygulanan katot, plazmadaki pozitif yüklü gaz öncüsünü ve hidrojen iyonlarını üzerine çekmiştir. Katot yüzeyinde iyon kılıfı oluşmuştur. İyon kılıfı katodun her bölgesinde aynı özellikte olduğundan polimer malzeme üzerinde aynı özellikte SiC film oluşturulmuştur. SiC film kalınlığı 1 μm'dur. Plazma destekli KBB yöntemi ile düşük basınçta (13 Pa/0.1 torr) ve düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında) kaplama

yapılmaktadır. Bu nedenle polimer malzeme yüksek sıcaklığa maruz kalmadığı için zarar görmemektedir.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizi ile Si üzerine biriktirilen filmin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. SiC filmin FT-IR spektrumları Şekil 3.3'te görülmektedir. Filmin yapısında 805 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorpsiyon piki SiC, 1263 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorpsiyon piki Si-CH_3, 2860-3000 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorpsiyon piki C-H_n, 2000-2160 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorpsiyon piki Si-H_n, 1060 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorpsiyon piki Si-O olduğunun göstermektedir. Absorpsiyon pikleri filmin SiC içerdiğini ve HMDS hidrokarbonlarının polimerize olduğunu göstermektedir. Ayrıca, biriktirilmiş film oksijen gibi hazne duvarından ve plastik yüzeyinden kaynaklanan kirlilikte içermektedir.



Şekil 3.3: Si üzerine biriktirilen SiC filmin FT-IR spektrumları [18]

Film kalınlığı, yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (the surface roughness meter) ile ölçülmüştür. Yapışma gücü (soyulma gücü), yüzey-arayüz fiziksel özellik analiz cihazı (surface-interface physical property analysis equipment) ile test edilmiştir. SiC kaplanmış PC malzemenin farklı bölgelerinin film kalınlığı ve yapışma gücü ölçülmüştür. Sonuçta PC malzemenin her gölgesinde yaklaşık olarak aynı kalınlıkta ve yapışma gücünde SiC filmin biriktirildiği görülmüştür [18].

Anma vd. (2001), önceki çalışmanın devamı olan başka bir çalışmasında kaplanacak malzemenin sıcaklığının ve rf gücünün SiC filmin özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. SiC filminin biriktirme hızı, rf gücünün artmasıyla ve kaplanacak malzemenin sıcaklığının azalmasıyla artmaktadır. 300W değerinden daha yüksek rf güçlerinde SiC film üzerinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. Çatlaklar, yüksek enerjili iyonların bombardımanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ksenon ark testinde 1000 saat tutulan kaplamasız PC ve SiC

kaplamalı PC malzemelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Kaplanmasız PC malzemenin fotoğraflarında UV bozunmadan kaynaklanan mikroskopik pürüzlükler görülmüştür. SiC kaplamalı PC fotoğraflarında çatlak olmayan düz bir yüzey görülmüştür. UV ışığına 1000 saat maruz bırakılan kaplamasız PC ve SiC kaplamalı PC malzemelerin belirli aralıklarla geçirgenlikleri ölçülmüştür. 1000 saat sonunda kaplamasız PC malzemenin geçirgenliği büyük miktarda düşerken, SiC kaplamalı PC malzemenin geçirgenliği oldukça yüksektir. Sonuç olarak, SiC film polimer malzemenin UV dayanımını geliştirmiştir [19].

Kuhr vd (2003), gözlük camı olarak kullanılmak amacıyla PC ve PMMA polimer malzemeler üzerine plazma darbeli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (plasma impulse chemical vapor deposition) ile yansıtmama ve çizilmeme özelliği olan kaplama oluşturmuşlardır. Plazma darbeli KBB yöntemi, plazma destekli KBB yönteminin özel bir türüdür. Plazma darbeli KBB yönteminde plazma darbeli mikrodalga ile oluşturulmuştur. Yansıtmama ve çizilmeme özelliği olan $SiO_xC_yH_z$ kaplama Hekzametildisiloksan (HMDSO) öncüden biriktirilmiştir.

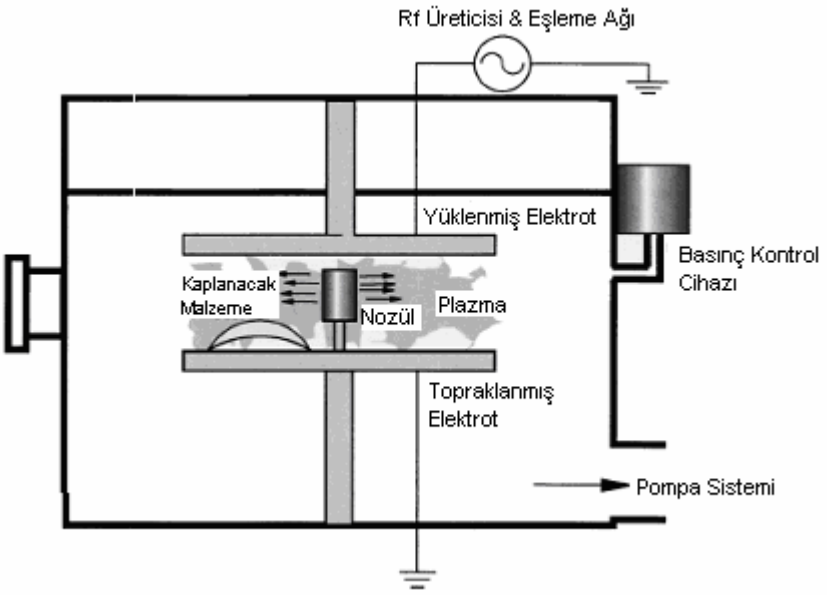
Kaplama yapılmadan önce polimer malzemeler bazik, asidik ve ultrasonik banyolardan geçirilerek organik ve inorganik kirlerden arındırılmıştır. AFM ölçümlerinde temizlenen yüzeyin pürüzlülük miktarı temizlenmemiş yüzeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Pürüzlülük miktarının artması yapışmayı olumlu etkilemektedir.

Polimerler farklı kimyasal yapıya sahip olmalarından dolayı kaplanabilme kabiliyetleri birbirinden çok farklı olabilmektedir. PC gibi benzen halkası içeren polimerler kolay kaplanırlar. PMMA, kimyasal yapısından dolayı inorganik kaplanabilme yeteneği düşüktür. PMMA malzemeye, O_2 ile plazma işlemi uygulanarak polar grupları arttırılarak ıslanabilirliliği artırılmıştır.

Yumuşak polimer üzerine öncelikle yapışmayı sağlayan karbon miktarı yüksek $SiO_xC_yH_z$ kaplama yapılmıştır. Ardından yüzeyin çizilmesini ve yansıtmasını engelleyen SiO_2 kaplama yapılmıştır. Malzeme gözlük camı olarak kullanılacak ise en üst kaplama olarak %100 HMDSO öncünden üretilmiş kolay temizlenebilmeme özelliği veren kaplama oluşturulur.

Erichsen çizilme cihazı ile kaplamalı numunelerin çizilme direnci 10N'nun üzerinde bulunmuştur. $SiO_xC_yH_z$ kaplanmalı polimer malzemeler optik, otomotiv, telekomünikasyon sanayinde kullanılabilir. Kullanım yerine göre optik ve mekanik özellikleri test edilmiştir [20].

Hidalgo vd. (2004), optik lens olarak kullanılmak üzere dietil glikol bisalilkarbonat alilik termoset isimli polimer malzeme üzerine rf plazma destekli KBB yöntemi ile SiO_xC_y:H kaplama biriktirmişlerdir. Plazma destekli KBB biriktirme sisteminin şematik resmi Şekil 3.4'te görülmektedir. Öncü olarak kullanılan HMDSO ve O_2 oluşan gaz karışımı difüzyon nozül ile haznenin ortasından beslenmektedir. Kaplanacak polimerik malzeme topraklanmış elektrot yüzeyine yerleştirilmiştir. Polimer malzemenin zarar görmemesi için sıcaklık 60ºC'nin altında tutulmuştur.



Şekil 3.4: Plazma destekli KBB biriktirme sisteminin şematik resmi [21]

Bu çalışmada, yapışmanın ve mekanik dayanımın iyi olmasını sağlamak için yumuşak polimer üzerine SiO_xC_y:H kaplamanın kimyasal bileşimi değiştirerek geçiş (tampon) tabakalarından oluşan kaplama yapılmıştır. Kaplama üç farklı fonksiyonel tabakadan oluşmaktadır:

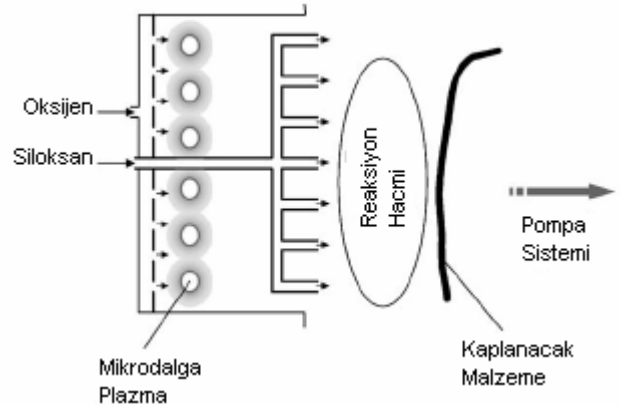
- Yapışma Tabakası: Kaplamanın polimere yapışmasını sağlar. Üç tabaka arasında karbon ve hidrojen miktarı en fazla olan tabakadır. En fazla polimerik özelliği olan tabakadır. Yapışmanın ve mekanik özelliğin iyi olmasını sağlamak için bu tabakanın kalınlığı 600 nm olmalıdır. Biriktirme hızı dinamik olarak 0,5'den 5 nm/s'e artırılarak değiştirilir.
- Esneklik Tabakası: Kaplamaya esneklik vermektedir. Kalınlığı 1 μm'dur. Biriktirme hızı (3-5nm/s) en hızlı olan tabakadır.
- Sertleştirici Tabaka: HMDSO ve O_2 sitokiyometrik olarak SiO_2 tabakası oluşacak şekilde sisteme verilir. Polimer malzemeyi aşınmalardan korumaktadır. Kalınlığı 150-200 nm'dir. Biriktirme hızı yaklaşık olarak 0,5 nm/s'dır.

Polimerik optik lensler üzerine yapılan SiO_xC_y:H koruyucu kaplamaların FTIR, XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopi) ve RBS ile kimyasal ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR analizinde 950-1350 cm^{-1} dalga boyu aralığına odaklanılmıştır. FTIR spektrumunda 1040-1070 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorbsiyon piki Si-O-Si bağlarının, 1275 cm^{-1} dalga boyunda görülen absorbsiyon piki Si-CH_3 bağlarının göstergesidir. XPS analizinde 284.6±0.2 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si-CH_3 bağlarının, 102.8 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si(-O_3) bağlarının, 103.4 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si(-O_4) bağlarının, 532.6 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si-O bağlarının göstergesidir. Bu çalışmada, polimer gibi yalıtkan bir malzemeye kaplama yapıldığı için şarj etkisinden dolayı bağlanma enerjisinde 2.4-2.9 eV'luk enerji kayması olmuştur.

Kimyasal ve yapısal analiz sonunda, yapışma tabakasından sertleştirici tabakaya doğru karbon miktarının azaldığı ve oksijen miktarının arttığı görülmüştür. Sertleştirici tabakada (karbon içeriği %1'den az) karbon oksijen atomlarına bağlanırken, yapışma ve esneklik tabakasında (karbon içeriği yüksek) karbon Si-CH_3 yapısında bulunmaktadır. Sertlik en iç tabakadan en dış tabakaya doğru kademeli olarak artırılmaktadır. Üç fonksiyonel tabakadan oluşan koruyucu kaplamanın kalınlığı yaklaşık olarak 2000 nm'dır [21].

Martin-Palma vd. (2006), Hidalgo vd. (2004) nın çalışmasının devamı olan çalışmalarında optik lens olarak kullanılmak amacıyla dietil glikol bisalilkarbonat alilik termoset isimli polimer malzeme üzerine üç tabakadan (yapışma, esneklik, sertleştirici) oluşan SiO_xC_y:H kaplama yapılmıştır. Yapışkan tabakada O_2/HMDSO oranı 0.5'ten 9'a kademeli olarak artmaktadır. Esneklik tabakasında O_2/HMDSO oranı en az 9'dur. Son tabaka olan sertleştirici tabakanın kimyasal bileşimi SiO_2'dir. Optik özellikleri, görünür dalga boyunda (400-800nm) JASCO V-560 two-beam spectrophotometer ile belirlenmiştir. Kaplamanın yansıması (R) %7,3 (%9'un altında), geçirgenliği (T) %91,3 (%90'nın üzerinde), absorbsiyonu (A) %1,4 (%3'ün altında) bulunmuştur. Görünür dalga boyunda kaplamanın absorbsiyonunun düşük olması polimer malzemeyi UV ışığına karşı korunduğunun göstergesidir. Sertleştirici tabakanın kırılma indeksi (n) 1,47-1,58 ve söndürme katsayısı (k) $2{,}6.10^{-3}$'ün altında bulunmuştur. RF gücünün ve basıncın esneklik tabakasının bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Esneklik tabakasının bileşimi ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) kullanılarak belirlenmiştir. Esneklik tabakasının kimyasal bileşiminin plazmadaki ana mekanizma olan HMDSO'nun ayrışması ile ilgili olduğu anlaşılmıştır [22].

Schmauder vd. (2006), otomotiv ve optik uygulamalarda kullanılmak üzere PC malzeme üzerine, siloksan ve oksijen öncüleri kullanılarak mikrodalga plazma destekli KBB yöntemi ile şeffaf sert kaplama biriktirmişlerdir. Kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Çalışma basıncı 0.5 mbar ve biriktirme hızı 1.5 µm'dur.



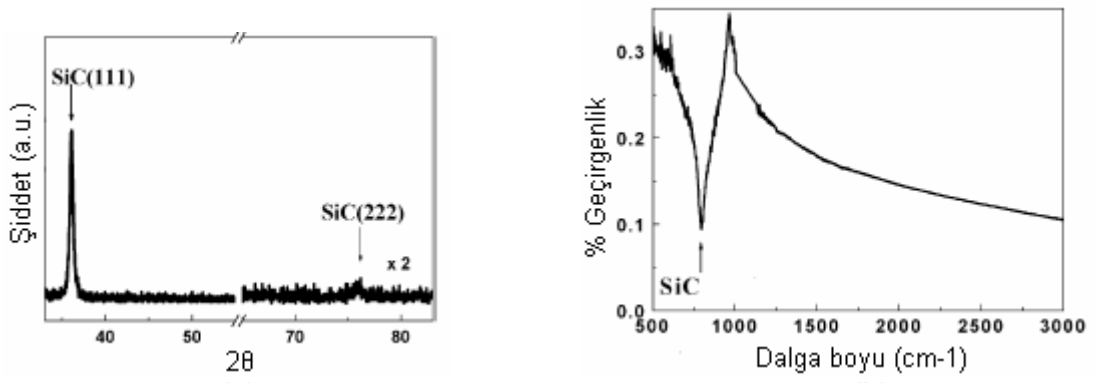
Şekil 3.5: Plazma CVD reaktörün şematik resmi [14]

Şeffaf sert kaplamanın, mekanik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Kaplamanın geçirgenliği %85'in üzerindedir. Bulanıklığı %1'in altındadır. Tesa 4124 bandı ile 2 kez çekilerek yapılan yapışma testi sonunda kaplamada kalkma görülmemiştir. 1000 çevrim Taber testinden sonra bulanıklık artışı %4'ten azdır. Film kalınlık dağılımı homojendir. Ayrıca şeffaf sert kaplamanın, kötü hava koşullarına ve UV dayanımı incelenmiştir. Kaplanmış PC numuneler, 70 gün 100 ºC'de ve 4 saat kaynamış suda bekletildikten sonra kaplamalarda tabaka ayrılması, bulanıklık, mikro çatlaklık ve yapışma problemleri görülmemiştir. 1000 saat WOM Florida testinde, kaplamasız PC numunede sararma şeffaf sert kaplamalı PC numuneye göre daha erken başlamıştır ve test sonunda sararma miktarı daha fazladır. Sonuçta, şeffaf sert kaplamalı PC numunenin UV dayanımı kaplanmamış PC numuneye göre geliştirilmiştir [14].

4.SiC KAPLAMA ÇALIŞMALARI

SiC yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek mukavamet ve yüksek kimyasal dayanım gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. SiC'ün bu özelliklerden dolayı elektronik endüstrüsinde kullanılmak üzere farklı malzemeler üzerine SiC kaplama yapılmaktadır [23].

George vd. (2002), elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere bias destekli düşük basınçta sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Si üzerine SiC kaplama yapmışlardır. Biriktirilen ince filmin, XRD (X-ışını kırınımı), FTIR, XPS ve AFM (Atomik kuvvet mikroskopu) ve Raman spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.1.a ve Şekil 4.1.b'de SiC ince filmin XRD paterni ve FTIR spektrumu görülmektedir. XRD deseninde 35.6º ve 76º'de görülen pikler, kübik SiC'ün (111) ve (222) düzlemlerini göstermektedir. FTIR spektrumunda 800 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik SiC'ü işaret etmektedir.

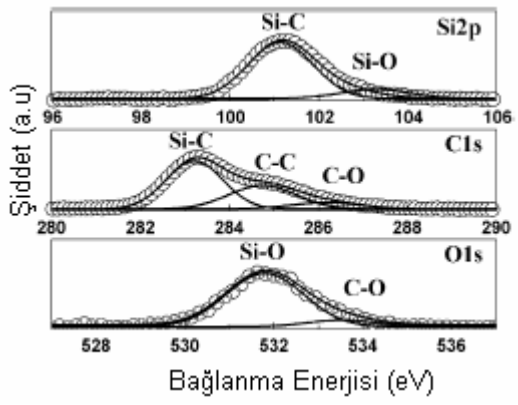


(a) **(b)**

Şekil 4.1: SiC ince filmin (a) XRD deseni (b) FTIR spektrumu [24]

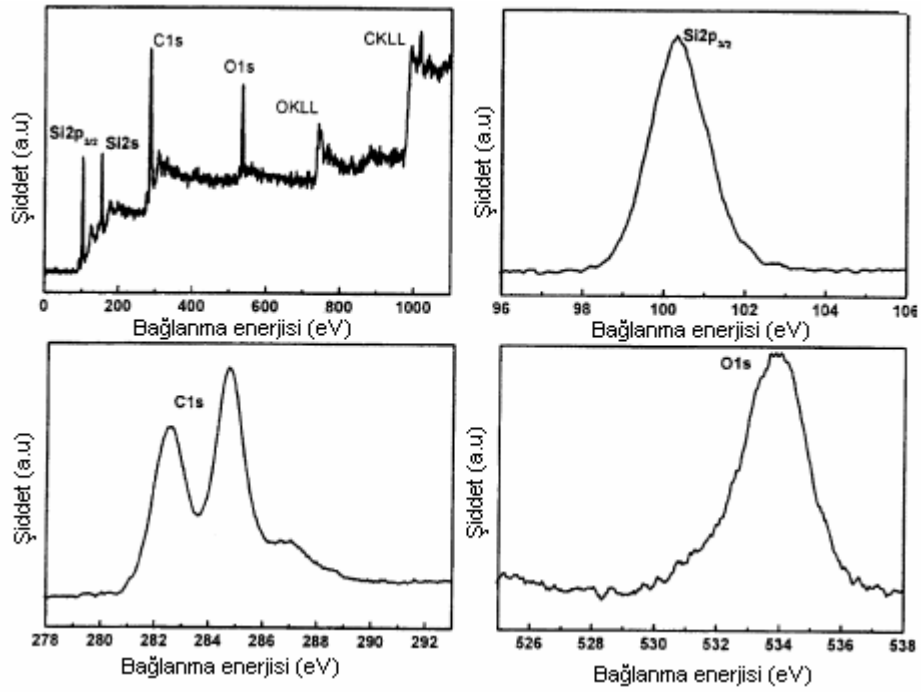
XPS analizi ile filmin yapısında bulunan kimyasal bağlar belirlenmiştir. Şekil 4.2'de SiC filmin XPS spektrumu görülmektedir. Si (2p) ait yüksek çözünürlük spektrumunda ~101.2 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si-C bağlarını, 102.5 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si-O bağlarını göstermektedir. C (1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda ~283.2 eV bağlanma enerjisinde görülen pik C-Si bağlarını, ~284.7 eV bağlanma enerjisinde görülen pik C-C bağlarını, ~286.4 eV bağlanma enerjisinde görülen pik C-O bağlarını göstermektedir. O (1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda ~532.6 eV bağlanma enerjisinde görülen pik O-Si

bağlarını, 533.8 eV bağlanma enerjisinde görülen pik O -C bağlarını göstermektedir [24].



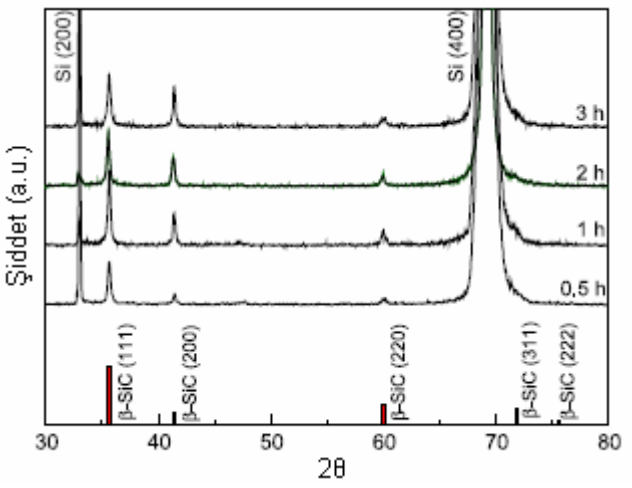
Şekil 4.2: SiC filmin XPS spektrumu [24]

Zheng vd. çalışmalarında, düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile safir üzerine SiC biriktirilmiştir. Filmin yapısındaki kimyasal bağlar ve filmin bileşimi XPS ile belirlenmiştir. Şekil 4.3'de SiC filmin genel XPS spektrumu; yüksek çözünürlük Si ($2p_{3/2}$), C (1s) ve O (1s) spektrumu görülmektedir. XPS analizinde filmin yapısında temel olarak Si, C, O elementleri bulunmaktadır. C(1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 282.6 eV bağlanma enerjisinde görülen pik C-Si bağlarını göstermektedir. C(1s) yüksek çözünürlük spektrumunda görülen diğer pikler karbon elementinin kirlendiğini göstermektedir. Si($2p_{3/2}$) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 100.3 eV bağlanma enerjisinde görülen pik Si-C bağlarını ifade etmektedir. O(1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 532.0 eV bağlanma enerjisinde görülen pik O-Si bağlarını ifade göstermektedir. Silisyum karbon oranı 1.1'dir [25].



Şekil 4.3: SiC filmin XPS spektrumu [25]

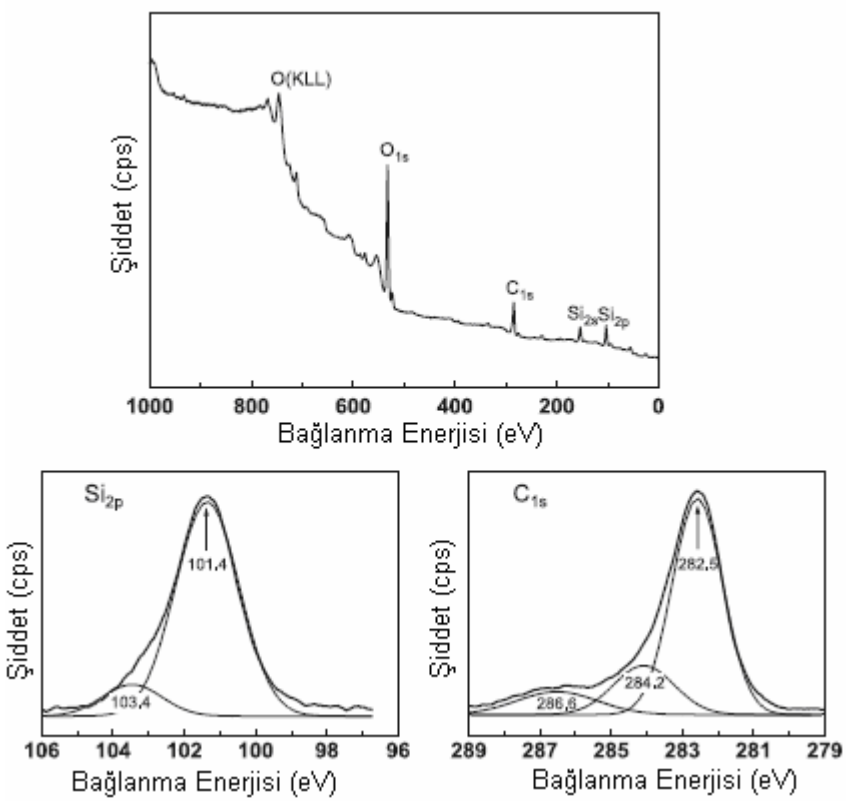
Kang vd. çalışmalarında, elektronik cihaz üretiminde kullanılmak üzerine metalorganik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Si üzerine SiC nanotel biriktirilmiştir. Filmin yapısal ve kimyasal karakterizasyonu XRD, XPS ve TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskopu) ile yapılmıştır. Şekil 4.4'de SiC nanotelin XRD paterni görülmektedir. Şekil 4.4'deki XRD deseninde 35.6º, 41.4 ve 60.0º görülen pikler, SiC'ün (111), (200) ve (220) düzlemlerini göstermektedir.



Şekil 4.4: SiC nanotelin XRD deseni [26]

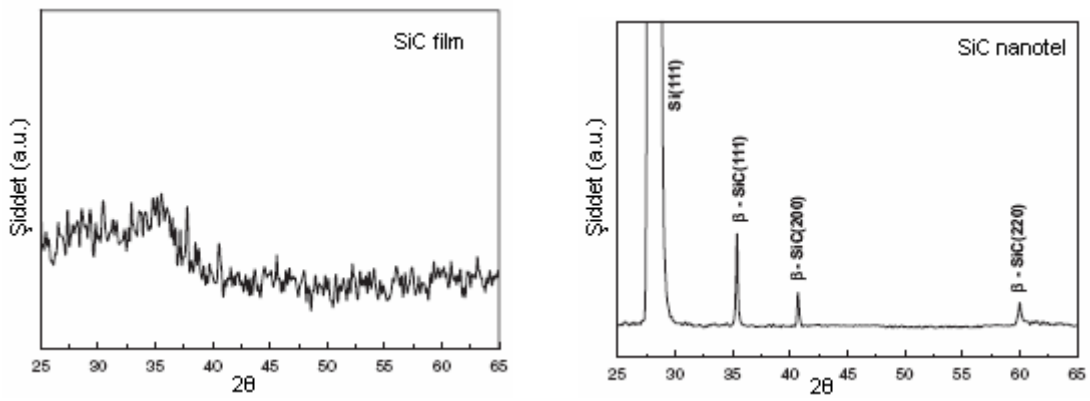
Şekil 4.5'de biriktirilen SiC nanotelin genel XPS spektrumu, yüksek çözünürlük Si (2p) ve C (1s) spektrumu görülmektedir. Genel XPS spektrumuna bakıldığında yüzeyde büyük ölçüde Si, C, O elementleri bulunduğu görülmektedir. 531 eV bağlanma enerjisinde görülen O piki, havadaki oksijenin silisyum ile oksidasyon

reaksiyonu sonucu oluşan SiO_2 ve karbon ile adsorsiyonu sonucu oluşan CO_2'ten kaynaklanmaktadır. Si(2p) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 101.4 eV ve 103.4 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler sırasıyla SiC ve SiO_2'yi ifade etmektedir. C(1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 282.5 eV bağlanma enerjisinde görülen pik SiC'ü göstermektedir. 284.2 eV ve 286.6 ev bağlanma enerjisinde görülen iki pik metalorganik öncüden kalan karbon atomlarını ve SiC nanotel yüzeyinde adsorblanmış CO_2' i göstemektedir. Silisyum karbon oranı 1.0:1.2'dir [26].



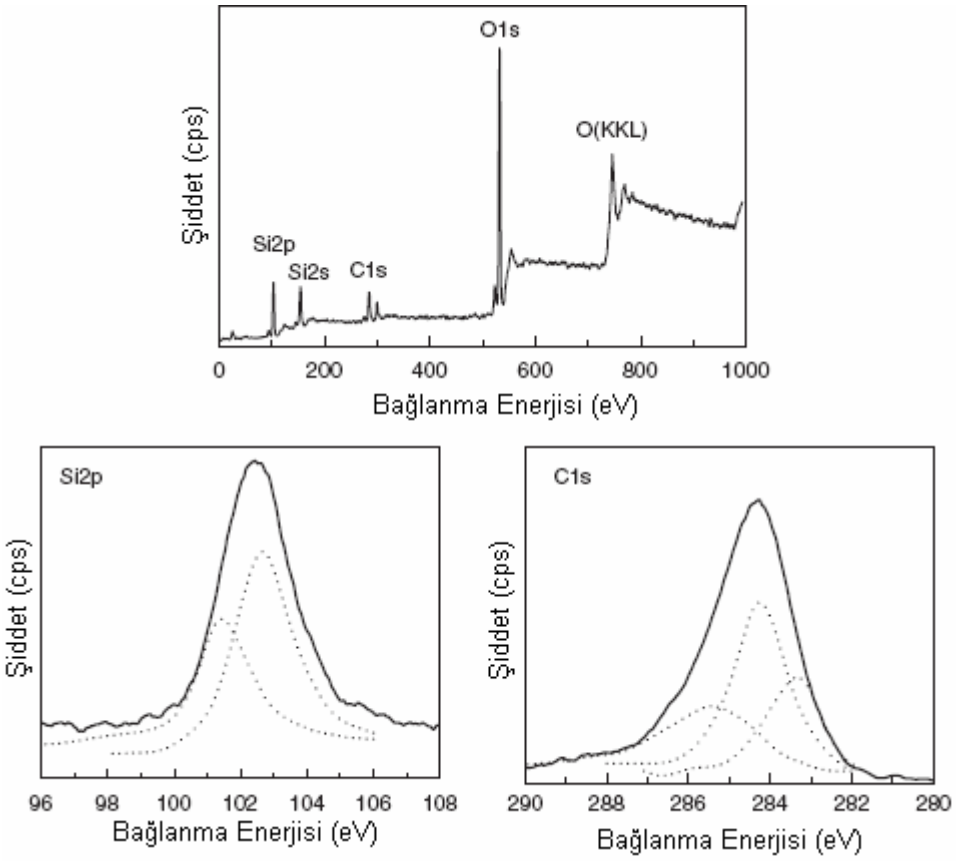
Şekil 4.5: SiC nanotelin XPS spektrumu [26]

Yang vd., H_2 atmosferinde SiC filmi tavlayarak SiC nanoteller oluşturmuşlardır. SiC film Si üzerine rf manyetik alanda sıçratma yöntemi ile oda sıcaklığında biriktirilmiştir. Bir boyutlu sentezlenmiş olan SiC nanotellerin yapısı, bileşimi ve yüzey morfolojisi XRD, SEM, XPS ve TEM ile tayin edilmiştir. Şekil 4.6.a'da görülen XRD deseninde Si üzerine biriktirilen SiC filmin amorf yapıda olduğu görülmektedir. H_2 atmosferinde SiC filmi tavlandıktan sonra oluşan SiC nanotellerin XRD deseni Şekil 4.6.b'de görülmektedir. XRD deseninde 35.6º, 41.4 ve 60.0º görülen pikler, SiC'ün (111), (200) ve (220) düzlemlerini göstermektedir. Ayrıca 28.6º görülen pik Si'u göstermektedir [27].



Şekil 4.6: XRD desenleri (a) SiC filmi (b) SiC nanotelin [27]

XPS analiz sonuçları SiC nanotelin oluştuğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.7'de tavlanmış SiC'ün genel XPS spektrumu, yüksek çözünürlük Si (2p) ve C (1s) spektrumu görülmektedir. Si(2p) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 101.4 eV ve 103.4 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler sırasıyla SiC ve SiO_2'yi ifade etmektedir. C(1s) ait yüksek çözünürlük spektrumunda 282.6 eV bağlanma enerjisinde görülen pik SiC'ü göstermektedir. 284.2 eV ve 285.7 eV bağlanma enerjisinde görülen iki pik tavlanan numuneden kalan küçük miktarda karbonu göstermektedir. Silisyum karbon oranı 1.0:1.2'dir.



Şekil 4.7: SiC nanotelin XPS spektrumu [27]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Polimer malzemeler; hafif, ucuz ve üretimlerinin kolay olmasından dolayı hayatımızın her alanında kullanılmaktadır. Hafif olmaları, kolay olarak şekillenebilmeleri ve kırılgan olmamaları nedeniyle şeffaf polimer malzemeler endüstriyel uygulamalarda son yıllarda cam yerine kullanılmaya başlanmıştır. Buna karşın polimer malzemelerin cam malzemeye göre çizilme direnci düşüktür. Polimer malzemelerin bu dezavantajı yüzey kaplama işlemleri ile giderilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada; basit, ucuz ve temiz bir proses olan fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi ile stiren akrilonitril (SAN) ve genel amaçlı polistiren (GPPS) şeffaf polimer malzemelere SiC kaplama yapılarak polimer malzemelerin çizilme direncini geliştirmek, cam malzeme yerine kullanabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır.

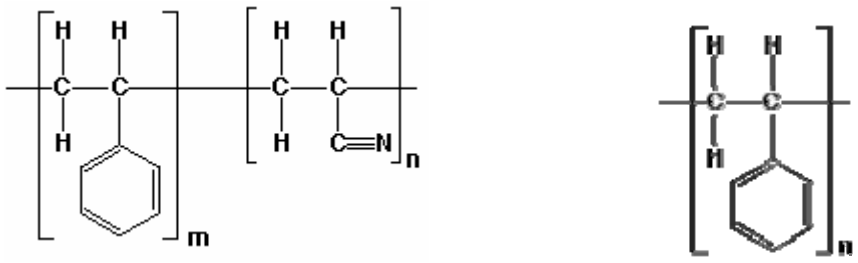
5.1. Malzemeler

Deneysel çalışmada, SAN ve GPPS şeffaf polimerleri kaplamak için SiC kullanılmıştır. SiC kaplama malzemesi Saint Gobain firmasıdan (A.B.D) temin edilmiştir. Bu malzeme, DC manyetik alanda sıçratma yönteminde kullanılmak üzere özel olarak üretilmiştir ve elektriksel olarak iletkendir. SiC ultra saflıkta çok küçük boyuttaki toz SiC parçacıklardan sinterlenerek üretilmiştir. SiC mükemmel sertliğe, korozyon direncine ve yüksek termal dayanımına sahiptir. SiC kaplama malzemesinin fiziksel özellikleri Tablo 5.1 verilmiştir [28].

Tablo 5.1: SiC kaplama malzemesinin fiziksel özellikleri [28]

Özellik	**Birim**	**Değer**
Bileşimi	-	SiC
Tanecik boyutu	µm	4-10
Yoğunluğu	g/cm^3	3
Sertlik (Knoop,100 g yükleme)	kg/mm^2	2800
Eğme dayanımı (4 noktada @ RT)	MPa	311
Young Modülü	GPa	376
Kayma Modülü	GPa	161
Poisson oranı	-	0.17
Kırılma tokluğu @ RT	MPa $m^{1/2}$	3.9
Isıl genleşme katsayısı (RT-700 ºC arası)	mm/mm K	$4.6\ 10^{-6}$
Ortalama spesifik ısısı @ RT	J/g K	0.65
Isıl iletkenliği @ RT @ 200 ºC @ 400 ºC	W/m K	118 92 70
Elektriksel özdirenci	Ω-cm	1
Serbest Karbon	%	5.65
Toplam Karbon	%	34.6

Kaplanacak malzemeler olan SAN BASH firmansından ve GPPS Dow Corning firmasından temin edilmiş ve Arçelik Ar-Ge Malzeme Teknolojileri laboratuvarında 8cmx8cm boyutlarında enjeksiyonla şekillendirilmiştir. SAN ve GPPS polimer malzemelerinin kimyasal yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir [29].



(a) **(b)**

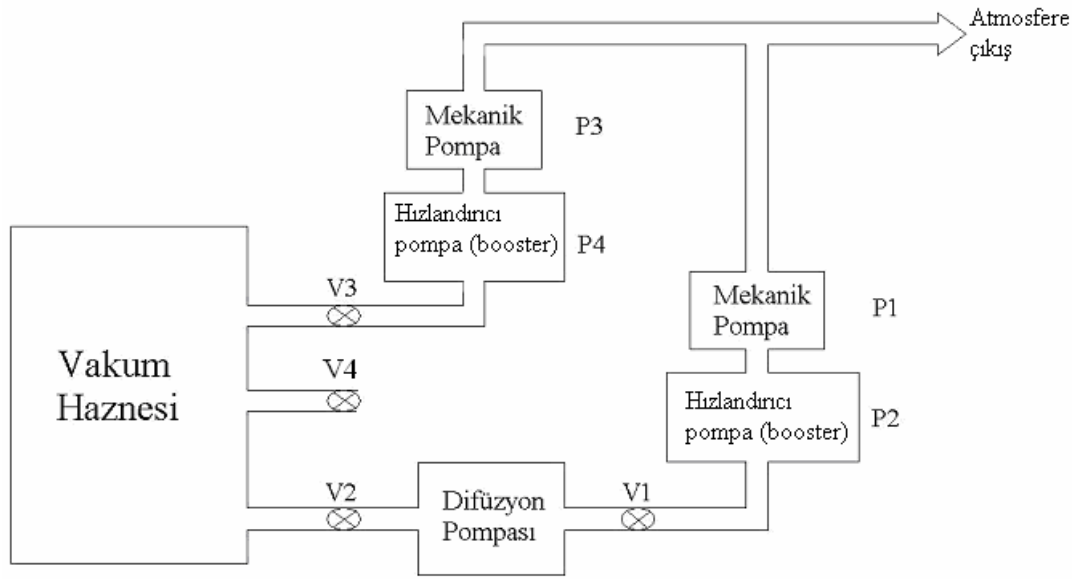
Şekil 5.1: Polimer malzemelerinin kimyasal yapısı (a) SAN (b) GPPS [29]

5.2. Kaplama Düzeneği

Kaplama işlemi, Süperkap Teknolojik Yüzey Kaplama Sis. San. Tic. A.Ş. firmasında bulunan Rusya'da satın alınan bir cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın resmi Şekil 5.2'de, cihaza ait vakum sisteminin şematik şekli Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Manyetik alanda sıçratma cihazı



Şekil 5.3: Manyetik alanda sıçratma cihazı vakum sisteminin şematik resmi

5.3. Kaplama İşleminin Yapılması

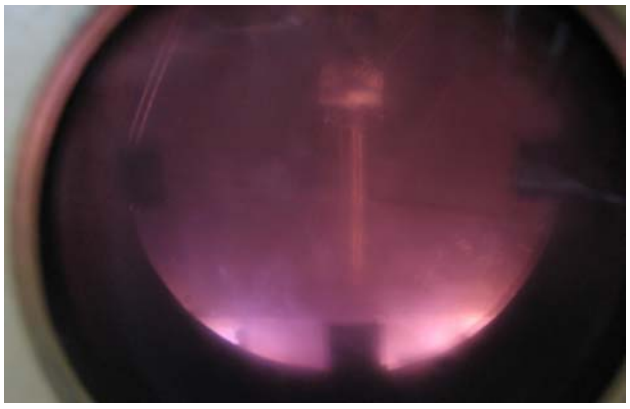
Polimer malzemelere SiC kaplama işlemi, aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır.

1. Numunelerin vakum haznesine yerleştirilmesi: Vakum haznesinin kirlenmemesi için kaplama işlemi tamamlandıktan sonra hazne vakum altında bırakılmıştır. Bu nedenle numuneleri hazne içine yerleştirmek için öncelikle atmosfere çıkış vanası V4 açılarak haznenin vakumu alınmıştır. Haznenin kapağı açılarak numuneler yerleştirilmiştir.
2. Alçak vakum yapılması: Vakum haznesinin kapağı kapatılmıştır. V4 vanası kapatılarak haznenin atmosferle bağlantısı kesilmiştir. Alçak vakum pompası P3 ve ardından alçak vakum valfi V3 açılmıştır. Bu sırada difüzyon pompasının içindeki yağın ısınması için difüzyon pompasının ısıtıcısı açılmıştır. Yağın içindeki O_2 gazının dışarı atılması için difüzyon pompasının mekanik pompası P1 ve valfi V1 açılmıştır. Vakum değeri 2.10^0 torr (~266 Pa) değerine gelince

hızlandırıcı pompalar (booster) P4 ve P2 açılmıştır. Vakum değeri 10^{-2} torr (1.3 Pa) değerine gelince alçak vakum sistemi kapatılıp yüksek vakum sisteminin açılması gerekmektedir. 10^{-2} torr vakuma gelinceye kadar, sistemin vakumunu "Pirani" vakum ölçüm cihazı ölçmektedir.

3. Yüksek vakum yapılması: Vakum 10^{-2} torr değerine gelince V3, P3 ve P4 kapatılarak alçak vakum sistemi kapatılmıştır. Yüksek vakuma geçmek için difüzyon pompasının hızlandırıcı pompası P2 ve valfi V2 açılarak difüzyon pompası devreye girer. 10^{-2} torr'dan sonra, sistemin vakumunu "Cold Cathode" vakum ölçüm cihazı ölçmektedir.

4. Parlama deşarjı ile polimer yüzeyin temizlenmesi ve aktivasyonu: Vakum değeri $1x10^{-4}$-$2x10^{-4}$ torr ($1.3x10^{-2}$–$2.6x10^{-2}$ Pa) değerine gelince polimer yüzeyin oksijen iyonu ile temizlenmesini ve aktivasyonunu sağlanmak amacıyla hazne içine hava beslenmiştir. Vakum $2x10^{-2}$–$3x10^{-2}$ torr (2.6–3.9 Pa) değerine gelince Al çubuklara 1500V (-) potansiyel uygulanarak plazma ortamı oluşturulmuştur. Havanın oluşturduğu plazma ortamının resmi Şekil 5.4'de görülmektedir. Polimer yüzeyine plazmadaki oksijen iyonların bombardımanı ile atomik boyuttaki kirlilikler yüzeyden uzaklaştırılır. Böylece temizleme işlemi gerçekleşmiştir. Aynı zamanda oksijen iyonu polimerin dolu olan valans bandından elektron koparark açık uç oluşturmaktadır. Bu sayede yüzeyin aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Parlama derşarjı ile temizleme ve aktivasyon işlemi 10 dakika sürmektedir.



Şekil 5.4: Havanın oluşturduğu plazma ortamı

5. Kaplama Yapılması: Parlama deşarjı işlemi sırasında vakum $2x10^{-2}$–$3x10^{-2}$ torr değerine düşmüştür. Vakum değeri $7x10^{-5}$–$8x10^{-5}$ torr ($9.3x10^{-3}$–$1x10^{-2}$ Pa) değerine gelince hazne içine Ar gazı beslenmiştir. Vakum 10^{-3}–10^{-4} torr değerine gelince SiC kaplama malzemesine 250V-300V (-) potansiyel, 15-20A akım uygulanarak plazma ortamı oluşturulmuştur. Argon gaznın oluşturduğu plazma ortamı Şekil 5.5'te görülmektedir. Plazmadaki (+) yüklü iyonlar, (-) yüklü SiC

kaplama malzemesine çarpmakta ve SiC atomlarını koparmaktadır. Yüksek kinetik enerjiye sahip SiC atomları polimer yüzeye çarpmakta ve yüzeyde birikmektedir.



Şekil 5.5: Ar gazının oluşturduğu plazma ortamı

6. Numunelerin vakum haznesinden alınması: Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra V4 vanası açılarak haznenin vakumu alınmıştır. SiC kaplanmış numuneler hazneden dışarı alınmıştır. Difüzyon pompasının yağının soğuması için ısıtıcı, V2, P2 kapatılmıştır. Difüzyon pompasının yağı soğuyuncaya kadar O_2 gazının dışarı atılması için V1,P1 açık bırakılmıştır. Numuneler dışarı alındıktan sonra haznenin kirlenmemesi için hazne 13.3 Pa (10^{-1} torr) değerine kadar vakum altına alınmıştır.

5.4. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Karakterizasyonu

Çalışma sırasında SiC kaplanan polimer numunelerin özelliklerini belirlemek amacıyla, çeşitli testlere tabi tutularak karakterize edilmiştir. Uygulanan testler, bu testlerde kullanılan cihazlar toplu olarak Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2: SiC kaplanmış polimer numunelerin karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve cihazlar

Karakterizasyon	Kullanılan Yöntemler/ Cihazlar	Açıklama
Tutunma Testi	ASTM D 3359-87 Tutunma Tarağı ve Bandı	Tutunma kaybının Olympus Zoom Stereo Mikroskop ile belirlenmesi
Çizilme Testi	ISO 4586-2 Erichsen Scratch Hardness Tester 413	0.1-10 N arası kuvvet uygulanması
Renk Ölçümü	Minolta Spcetrophotometer CM-3600d	CIELAB yöntemine göre renk değişiminin belirlenmesi
Geçirgenlik/ Bulanıklık/ Berraklık Ölçümü	ASTM D 1003- ASTM D 1004 BYK-Gardner Haze-Gard PLUS	Geçirgenlik, bulanıklık, berraklık % olarak ifade edilmesi
XRD Analizi	PANalytical X'pert PRO	CuKα radyasyonu (40kV , 40mA)
XPS Analizi	Specs	AlKα X-ışını kaynağı
SEM Analizi	JOEL JSM 6400 Scanning Electron Mikroskobu	BEI dedektörü ile görüntüleme
Ultraviyole Dayanımı	ASTM D 3732-ASTM D 4414 Heraeus SUNTEST CPS	Xenon lambalar ile aydınlatma (4 gün ve 10 gün)
Sıcaklık Değişimine Dayanım	Heraeus WU 6100 hava sirkulasyonlı etüv	343 K'de 16 saat/ 293-298 K'de 30 dak/ 268 K'de 4 saat bekletme
Sıcaklık Dayanım Direnci	Heraeus WU 6100 hava sirkulasyonlı etüv	330 K'de 7 gün bekletme
Rutubete Dayanım	ASTM D2247-87 Liebisch Bielfeld-14 Rutubet Kabini	311±1 K'de ve %100 bağıl nemi 28 gün bekletme
Tuzlu Su Sisi	ASTM B117-85 Weiss SC 450 Tuzlu Su Sisi Kabini	Tuzlu su sisi kabininde 21 gün bekletme
Deterjana Direnç	ASTM D 2248-89 Deterjan Testi Düzeneği	323±1 K'de 240 saat standart deterjan çözeltisine tabi tutma
Deterjanla Aşındırma	ASTM D 714-87	Pril, marc, dixi, sıvı el deterjanı ve çamaşır suyu ile pamuklu bezle 250 dropt silme
Leke Direnci	ASTM D 1308-87 Heraeus VTRK 300 Klimatize Kabin	%80±2 bağıl nem ve 300±1 K'de 15 gün yağ, cola, domates suyu, limon suyuna maruz bırakma

5.4.1. Fiziksel testler

Tutunma Testi

ASTM D 3359-87 standardına göre [30], kaplanan numunelerin yüzeyleri, özel tutunma tarağı kullanılarak, birbirleriyle 90^0 açı yapacak şekilde iki defa çizilmektedir. Numunenin çizilmesinin ardından, yüzey özel fırçası yardımıyla

temizlenmektedir. Bu işlemden sonra, 50 mm eninde özel bir tutunma bandı, çizilen yüzey üzerine yapıştırılarak çekilmektedir. Bant, yüzey üzerine tutunmayı engelleyecek hava kabarcığı kalmayacak şekilde yapıştırılmalıdır. Tutunma kayıpları standardlara göre değerlendirilmektedir.

Polimer plakanın ve üzerine biriktirilen kaplamanın şeffaf olmasından dolayı tutunma testi sonunda tutunma kayıpları görebilmek için Olympus SZH10 Zoom Stereo Mikroskoptan yararlanılmıştır.

Çizilme Testi

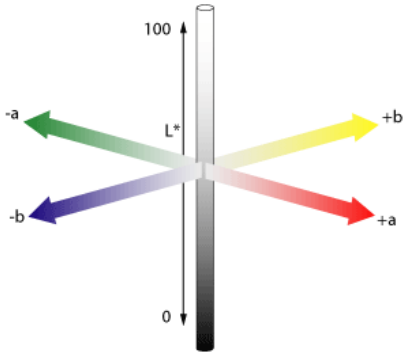
ISO 4586-2 standardına [31] göre, Erichsen çizilme cihazıyla 0.1-10 N arasında bir kuvvet uygulanarak çizilme yapılmaktadır. Test sonucunda oluşan çizgilerin 24 saat sonunda kaybolması gerekmektedir.

Erichsen Scratch Hardness Tester 413, çizilme ucu elmas veya karbür olan ve 5 U/min hızla dönen hareketli bir tabladan oluşmaktadır. Döner tabla üzerine yerleştirilen numuneye 0.1-10 N arasında kuvvet uygulanarak çizilme izlenmektedir.

Renk Ölçümü

Kaplanan numunelerin renk ölçümleri Minolta Spectrophotometer CM-3600d cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin deney öncesi renk değerleri ile kıyaslanarak, deney sonrasındaki renk değişimleri CIELAB yöntemine göre dE* olarak ölçülmüştür. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından renk ölçümlerinin L*, a* ve b* olarak belirlendiği bu yöntem CIELAB olarak isimlendirilmektedir. Bu sistemde, L* aydınlık (L*=100) ve karanlığı (L*=0), a* yeşil (-a*) ve kırmızı (+a*) arasındaki farkı, b* sarı (+b*) ve mavi (-b*) arasındaki farkı göstermektedir. Ölçümü yapılan renkler Şekil 5.6'da gösterilen grafikte yer almaktadır. Renk farkının ölçülmesinde kullanılan ΔE^* terimi ise L*, a* ve b* değerlerindeki farklılıklar kullanılarak $\Delta E^* = \Delta(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})$ eşitliği ile hesaplanmaktadır. Ancak, bu eşitlik ile yalnız renk değişimi sayısal olarak hesaplanmaktadır; renk değişiminin hangi yönde olduğu belirlenmemektedir.

Minolta Spectrophotometer CM-3600d renk ölçüm cihazı ile tüm spektral analizler yapılabilmektedir. Cihaz ile farklı büyüklükteki alanlar için doğruluğu yüksek ve tekrarlanabilir ölçümler alınabilmektedir.



Şekil 5.6: CIELAB Renk Skalası

Geçirgenlik, Bulanıklık ve Berraklık Ölçümü

Kaplanan numunelerin gerçirgenlik, bulanıklık ve berraklık ölçümleri, ASTM D1003 ve ASTM D1004 [32,33] standartlarına göre BYK-Gardner Haze-Gard plus cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Numune yüzeyi dik olarak aydınlatılır. Geçirilen ışık, fotoelektriksel olarak entegre ölçüm küresi yardımıyla ölçülür. Üç parametre; toplam ışık geçirgenliği (T), bulanıklık (H), berraklık (C) % yüzde cinsinden ifade edilmektedir. Geçirgenlik, numune yüzeyine gelen ışığın numuneden geçen toplam ışığa oranıdır. Bulanıklık, ışığın saydam bir malzeme içerisinden geçerken saçılımından kaynaklanmaktadır. Bulanıklık, numunenin yüzeyine gelen ışından 2.5º açıdan daha fazla açıyla saçılmış geçen ışık yüzdesidir. Berraklık, numunenin yüzeyine gelen ışından 2.5º'den az açıyla saçılmış geçen ışık yüzdesidir.

XRD Analizi

Kaplamanın yapısal karakterizasyonu için Panalytical X'pert Pro marka X ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılmıştır. XRD analizi, 0.1º'lik geliş açısı ve 0.02º/sn tarama hızı ile 0-75º 2θ arasında CuKα (1.154Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Cihaz 40kV potansiyelde, 40mA akımda çalıştırılmıştır.

XPS Analizi

Kaplamanın yapısal ve kimyasal karakterizasyonu Gebze Yüksek Teknolojileri Enstitüsü'nde bulunan Specs X ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca XPS cihazı ile kaplama kalınlığı da belirlenmiştir. X ışını kaynağı olarak AlKα (1486.2 eV) kullanılmaktadır. XPS ile yüzeyden 1-100nm uzaklıktaki bölgenin analizi yapılmaktadır. XPS analizi yüksek vakumda (≈10^{-10} torr/1.3x10^{-8} Pa) yapılmıştır.

XPS analizi sonucunda elde edilen deneysel spektrumlar, bilgisayar programı ile Gaussian fonksiyonuna uydurularak piklerin konumları ve alanları belirlenmiştir. Denklem 5.1 yardımıyla yüzeyde bulunan atomların fraksiyonları hesaplanmıştır.

$$C_x = \frac{A_x / S_x}{\sum_i A_i / S_i} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Bu eşitlikte, C atom konsantrasyonu, A pik alanı, S atomik duyarlılık faktörüdür. C, Si ve O atomlarının atomik duyarlılık faktörü Tablo 5.3'te verilmiştir [34].

Tablo 5.3: Atomik duyarlılık faktörü [34]

Atom	Atomik duyarlılık faktörü (S)
C1s	0.296
Si2p	0.339
O1s	0.711

SEM Analizi

Kaplama kalınlıklarını belirlemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. JOEL JSM 6400 Scanning Electron Mikroskobu ile yapılan analizde, numunelerden alınan parçalar yanal kesit olacak şekilde soğuk reçineye alınmıştır. Kullanılan reçine Struers marka Epofix reçine ve Epofix sertleştiricinin (15 birim + 2 birim) karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan reçineye konulan numune 8 saat süreyle ortam sıcaklığında bekletilmiştir. Bu işlemin ardından, reçineye alınmış numuneye metalografik parlatma yapılmıştır. Parlatma işleminin ardından hazırlanan reçineye alınmış numune, iletkenliğin sağlanması amacıyla Polarou E6200 Turbo Coater ile altın kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan numunelerin kaplama kalınlığı SEM ile belirlenmiştir. SEM analizi, ≈10^{-5} torr (1.3x10^{-3} Pa) basınçta yapılmıştır.

5.4.2. Yaşlandırma testleri

Ultraviyole Dayanımı

Numunelerin ultraviyole dayanımı ASTM D3732 ve ASTM D4414 standardlarına [35, 36] göre, Heraeus SUNTEST CPS cihazı kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Bu cihazda, kaplama yapılmış numuneler 4 ve 10 gün süreyle bekletilmiştir. Deneyden önce ve sonra numunelerin renk ve geçirgenlik/bulanıklık/berraklık değerleri ölçülerek değişimler belirlenmektedir. Renk ölçümü, plakada oluşan renk farkını, CIELAB yöntemine göre dE* cinsinden verebilen Minolta Spectrophotometer CM-3600d renk ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Geçirgenlik/bulanıklık/berraklık değerleri ise BYK-Gardner Haze-Gard plus cihazı ile ölçüm yapılarak saptanmıştır.

Sıcaklık Değişimine Dayanım

Sıcaklık değişimine dayanım testinde, 343 K ve 16 saat süreyle etüvde tutulan numuneler, etüvden çıkarıldıktan sonra 30 dakika 293-298 K sıcaklıkta tutulmaktadır. Bu işlemden sonra, 4 saat 268 K'de bekletilmektedir. Test sonucunda kaplamalarda deformasyon, kabarma, yırtılma olmaması gerekmektedir. Ayrıca, numunelerin ısı etkisiyle olabilecek renk, geçirgenlik/bulanıklık/berraklık değişimleri ve çizilme direnci değeri de ölçülmektedir.

Test için Heraeus WU 6100 hava sirkülasyonlu ısıtıcı ve kurutucu etüv kullanılmıştır. Etüv, maksimum 773 K sıcaklığa 70 dakikada çıkabilmektedir. Numunelerin 268 K'de bekletilmesi ise buzdolabında gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık Dayanım Direnci

Numuneler 7 gün süre ile 330 K sıcaklıktaki etüvde bekletilmektedir. Test sonucunda kaplamalarda kabarma, kalkma olmaması gerekmektedir. Ayrıca, numunelerin ısı etkisiyle meydana gelebilecek renk, geçirgenlik/bulanıklık/berraklık değişimleri ve çizilme direnci değeri ölçülmektedir.

Test için Heraeus WU 6100 hava sirkülasyonlu ısıtıcı ve kurutucu etüv kullanılmıştır.

5.4.3. Korozyon testleri

Rutubete Dayanım

Numunelerin rutubete dayanım testleri, ASTM D2247-87 standardına [37] uygun olarak, 311±1 K'de ve bağıl nemi %100 olan Liebisch Bielfeld-14 rutubet kabininde gerçekleştirilmiştir. Numuneler 28 gün kabinde tutulmuştur; ancak, deney sonucunun daha rahat değerlendirilebilmesi için 7., 14. ve 21. günlerde de numuneler kontrol edilmiştir. Kabinden çıkarılan numuneler, 24 saat süre ile oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. Bu aşamadan sonra, kaplamada çatlama veya kabarcıklanma olup olmadığı kontrol edilerek, tutunma kaybı ve renk, geçirgenlik/bulanıklık/ berraklıktaki değişiklikler ve çizilme direnci değeri ölçülmüştür.

Tuzlu Su Sisi

Tuzlu su sisi testi, ASTM B117-85 standardına [38] uygun olan Weiss SC 450 tuzlu su sisi kabini kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 21 gün süreyle kabinde tutulmuştur; ancak, deney sonucunun daha rahat değerlendirilebilmesi için 7. ve 14. günlerde de numuneler kontrol edilmiştir. Kabinden çıkarılan numuneler, 24 saat süre ile oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. Kaplamada çatlama veya kabarcıklanma

olup olmadığı kontrol edilerek, tutunma kaybı ölçülmüştür. Ayrıca numunenin renk, geçirgenlik/bulanıklık/berraklıktaki değişiklikler ve çizilme direnci değeri ölçülmüştür.

Deneyde kullanılan tuzlu su çözeltisi %5 (ağırlıkça) saf sodyum klorür içermektedir. Çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Tuzlu su sisi, 10 cm çaplı bir hunide, saatte 1-2 ml çözelti yoğuşacak şekilde ayarlanmıştır. 308 K sıcaklıktaki çözelti deney süresince sürekli olarak püskürtülmüştür. Ortamın bağıl nemi %49 olarak ayarlanmıştır.

Deterjana Direnç

ASTM D 2248-89 standardına [39] uygun olarak, numuneler deney düzeneğinde 323±1 K'de 240 saat süreyle teste tabi tutulmuştur. Düzenekte kullanılan standard deterjan çözeltisi, sodyum pirofosfat ($Na_2P_2O_7$) anhidriti, sodyum sülfat (Na_2SO_4) anhidriti, sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) anhidriti, sodyum karbonat (Na_2CO_3) anhidriti ve sodyum lineer sülfonat (%90 aktivitede) kullanılarak hazırlanmıştır. Deterjan çözeltisinin pH'ı 11.0-11.3 arasında olmalıdır. Deney düzeneğinde, hazırlanan deterjan çözeltisi ağırlıkça %1'lik olacak şekilde seyreltilerek (1 kısım deterjan çözeltisi + 99 kısım saf su) kullanılmıştır.

Deney düzeneğine numunelerin sabitlenmesinin ardından, hazırlanan 347 K'deki %1'lik deterjan çözeltisi düzeneğe eklenmiş ve deney başlatılmıştır. Deney sonunda numuneler soğuk su ile yıkanarak kurulanmıştır. 24 saat sonra numunelerin, tutunma kaybı, renk, geçirgenlik/ bulanıklık/ berraklık değişiklikleri ve çizime direnci değeri ölçülmüştür.

Deterjanla Aşındırma

ASTM D 2248-89 ve ASTM D 714-87 standardına [39-40] uygun olarak, numuneler pril, marc, dixi, sıvı el deterjanı ve çamaşır suyu ile pamuklu bezle 250 dropt silinmiştir. Bir dropt bir gidip gelme olarak alınmaktadır. Testin sonunda numuneler su ile durulanmakta ve 24 saat sonra renk ve geçirgenlik/ bulanıklık/ berraklık değişimlerine bakılmaktadır.

Leke Direnci

ASTM D 1308-87 standardına [41] göre, numunelerin üzerine domates, limon suyu, kola ve %50 oleik asit + %50 pamuk yağı karışımına batırılarak doygun hale getirilmiş, uygun büyüklükteki keçe parçaları yerleştirilmektedir. Hazırlanan numuneler %80±2 bağıl nem ve 300±1 K'deki klimatize kabinde 15 gün süre ile tutulmuştur. Keçeler her gün, deney sıvıları ile ıslatılarak yeniden doygun hale

getirilmiştir. Deney sonunda plakalar ılık sabunlu suyla silinip, su ile durulanmış ve 24 saat sonra renk ve geçirgenlik/ bulanıklık/ berraklık değişimlerine bakılmıştır.

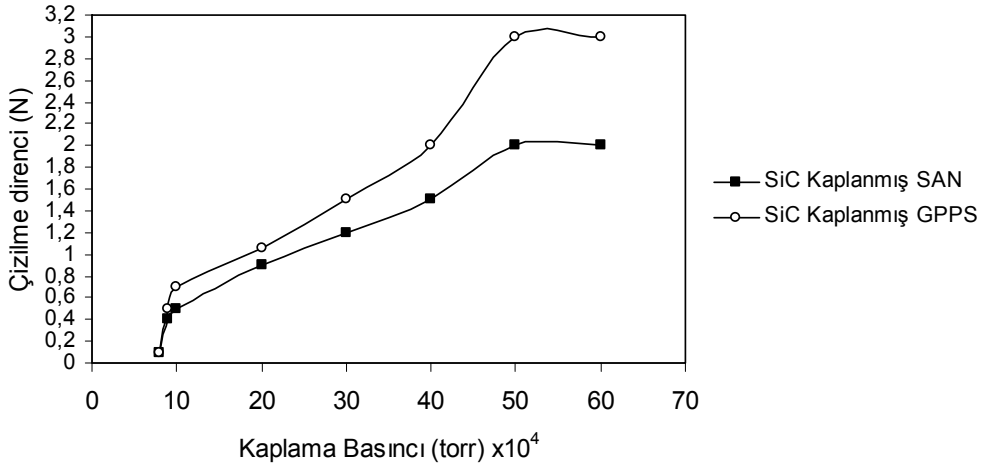
Deneyde Heraeus VTRK 300 klimatize kabin kullanılmıştır. Kapalı alan boyutları 600 x 670 x 720 mm'dir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

SAN ve GPPS üzerine yapılan SiC kaplamanın özellikleri belirlemek ve performansları araştırmak amacıyla uygulanan testlerin sonuçlarına ve yorumlarına bu bölümde yer verilmiştir.

6.1. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Çizilme Direnci Optimizasyon Çalışmaları

Polimer malzemeler üzerine SiC kaplama yaparak polimer malzemelerin çizilme direncini arttırmak amaçlandığı için optimizasyon çalışmaları çizilme direnci göz önüne alınarak yapılmıştır. Farklı kaplama basınçlarında polimer malzemeler üzerine SiC biriktirilmiştir. Kaplamasız GPPS ve kaplamasız SAN polimer plakaların çizilme direnci 0.1N'dur. Kaplama yapılarak polimer malzemelerin çizilme direncini 2N ve üzerinde bir değere çıkarmak amaçlanmıştır. Numunelerin çizilme direncinin kaplama basıncıyla değişimi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Kaplama direncindeki sayısal değerleri, izlenme kolaylığı açısından, ayrıca Tablo 6.1' de de sunulmuştur.



Şekil 6.1: Kaplama basıncına karşılık SAN ve GPPS polimer malzemelerin çizilme direnci grafiği

Tablo 6.1: Farklı kaplama basınçlarında kaplanan polimerlerin çizilme direnci

Kaplama Basıncı (torr)	SiC Kaplanmış SAN Çizilme Direnci (N)	SiC Kaplanmış GPPS Çizilme Direnci (N)
$8x10^{-4}$	0.1	0.1
$9x10^{-4}$	0.4	0.5
$1x10^{-3}$	0.5	0.7
$2x10^{-3}$	0.8-1.0	1.0-1.1
$3x10^{-3}$	1.2	1.5
$4x10^{-3}$	1.5	2.0
$5x10^{-3}$	2.0	3.0
$6x10^{-3}$	2.0	3.0

Şekil ve tablodan görüldüğü gibi her iki numune için de kaplamanın çizilme direnci, basınçtaki artmayla/ vakumdaki azalmayla orantılı olarak artmaktadır. Ancak 5.10^{-3} torr'dan (0.67 Pa) sonra kaplamanın çizilme direncindeki artış durmakta ve asimptotik bir değere ulaşmaktadır. Kaplama basıncının artması, kaplama sırasında vakum haznesine daha fazla miktarda Ar gazı verilmesi demektir. Vakum haznesine daha fazla miktarda Ar gazı verilerek daha yoğun bir plazma oluşturulmuş ve daha etkin bir kaplama yapılmıştır. 5.10^{-3} torr basınç değerinden daha yüksek basınçlarda plazmanın etkinliği değişmemiştir. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi 5.10^{-3} torr basınçta SAN için 2N, GPPS için 3N çizilme direnci değerine ulaşılmıştır. Optimum kaplama basıncı olarak 5.10^{-3} torr belirlenmiştir. Bundan sonraki aşamada, optimum kaplama koşullarında (5.10^{-3} torr basınç, 250V-300V potansiyel, 15-20A akım) SAN ve GPPS polimer plakalar SiC kaplanarak fiziksel, yaşlandırma ve korozyon testlerine alınmıştır.

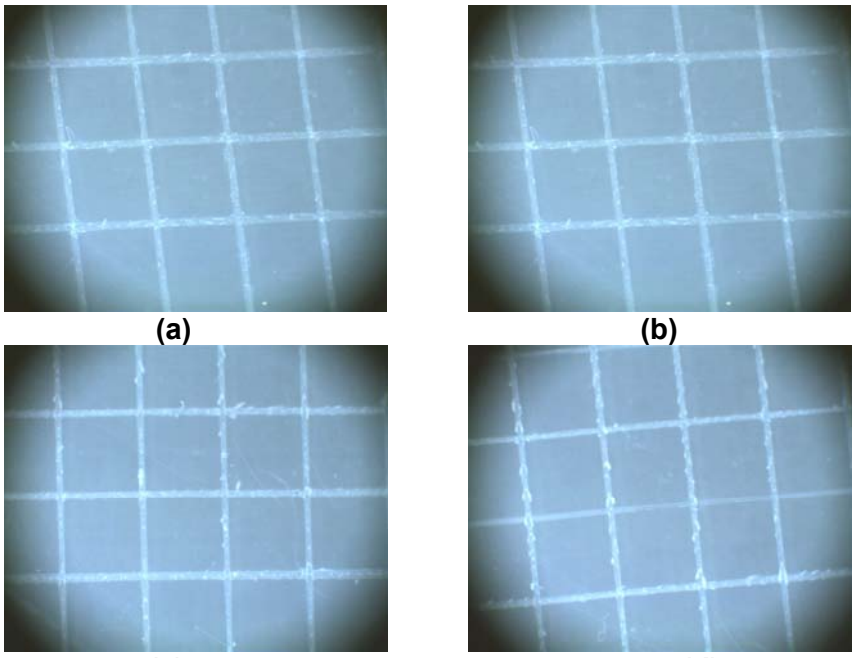
6.2. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Tutunma Özellikleri

Kaplamanın iyi performans gösterebilmesi için yüzeye tamamıyla yapışması gerekmektedir. Bu nedenle kaplamanın polimer yüzeye yapışmasını kontrol etmek amacıyla SiC kaplanmış polimer malzemelere öncelikle tutunma testi yapılmıştır. Tablo 6.2'de tutunma testi sonuçları görülmektedir. Kullanılan polimer malzemelerin ve yapılan SiC kaplamanın şeffaf olmasından dolayı tutunma test sonuçlarının değerlendirilmesi sırasında optik mikroskoptan yararlanılmıştır. Şekil 6.2'de kaplamalı polimer plakaların, tutunma testi sırasında tutunma bandı çekilmeden ve çekildikten sonra optik mikroskoptan alınan görüntü görülmektedir.

Tablo 6.2: SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların tutunma testi sonuçları

Fiziksel Test	SiC Kaplanmış SAN	SiC Kaplanmış GPPS
Tutunma	%100	%100
Sonuç:	Olumlu	Olumlu

Şekil 6.2'de tutunma bandı çekilmeden ve çekildikten sonra plakaların optik mikroskop görüntülerinde renk bakımından bir fark görülmemektedir. Görüntü farkının olmaması kaplamanın kalkmadığı ve tutunma kaybının olmadığı saptanmıştır.



Şekil 6.2: Tutunma testi uygulanmış SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüleri (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş

6.3. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Çizilme Özellikleri

Bölüm 6.1'de SiC kaplama optimizasyon çalışmaları çizilme direnci göz önüne alınarak yapıldığı anlatılmıştı. Bölüm 6.1'de de değinildiği gibi çizilme direncinde istenilen değer 2N ve üzeredir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda Tablo 6.3'te görüldüğü gibi SiC kaplama yapılarak SAN polimer malzemenin çizilme direnci 0.1N'dan 2N ve GPPS polimer malzemenin çizilme direnci 0.1N'dan 3N'a çıkarılmıştır. SiC kaplama yapılarak GPPS malzemede SAN malzemeye göre daha yüksek çizilme direnci değerine ulaşılmıştır.

Tablo 6.3: SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların çizilme testi sonuçları

Fiziksel Test	SAN	SiC Kaplanmış SAN	GPPS	SiC Kaplanmış GPPS
Çizilme Direnci	0.1N	2N	0.1N	3N
Sonuç:	-	Olumlu	-	Olumlu

6.4. SiC Kaplanmış Polimerler Malzemelerin Geçirgenlik, Bulanıklık, Berraklık Özellikleri

Çalışma sırasında SAN ve GPPS polimer plakaların kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra geçirgenlik (T), bulanıklık (H) ve berraklık (C) özellikleri belirlemek ve meydana gelen değişiklikleri belirlemek için standart test yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.4'te sunulmuştur. Görüldüğü gibi, her iki polimer malzemenin de, SiC ile kaplamasından sonra geçirgenlik ve berraklık özelliklerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Geçirgenlikte meydana gelen düşme her iki polimer malzeme için de yaklaşık %6 ile sınırlı kalmıştır. Berraklık değeri ise hemen hiç değişmemiştir. Buna karşılık bulanıklıkta, SAN'da yaklaşık 3, GPPS'de yaklaşık 4.5 kat'lık bir değişme meydana gelmiştir. Ancak bu değerler yine de kabul edilebebilir sınırlar içinde kabul edilmektedir.

Şekil 6.3'te yarısı kaplanmış diğer yarısı kaplanmamış SAN ve GPPS plakaların fotoğrafları görülmektedir. Her iki numunede de kaplanmış bölgede renk kahverengine dönmüş durumdadır. Bu sonuç, aynı zamanda numunenin bulanıklığında bir değişim meydana geldiğinin de bir işaretidir. Bu renk değişikliğine karşın daha önce de belirtildiği gibi, numunelerin geçirgenlik ve berraklık değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır.

Tablo 6.4: SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların geçirgenlik, bulanıklık, berraklık değerleri

Fiziksel Özellikler	**SAN Plaka**		**GPPS Plaka**	
	Orijinal	**SiC Kaplanmış**	**Orijinal**	**SiC Kaplanmış**
Geçirgenlik % (T)	91.78	85.52	90.56	84.37
Bulanıklık % (H)	1.59	5.01	1.02	4.54
Berraklık % (C)	99.64	99.58	99.64	99.58
Sonuç:	-	Olumlu	-	Olumlu

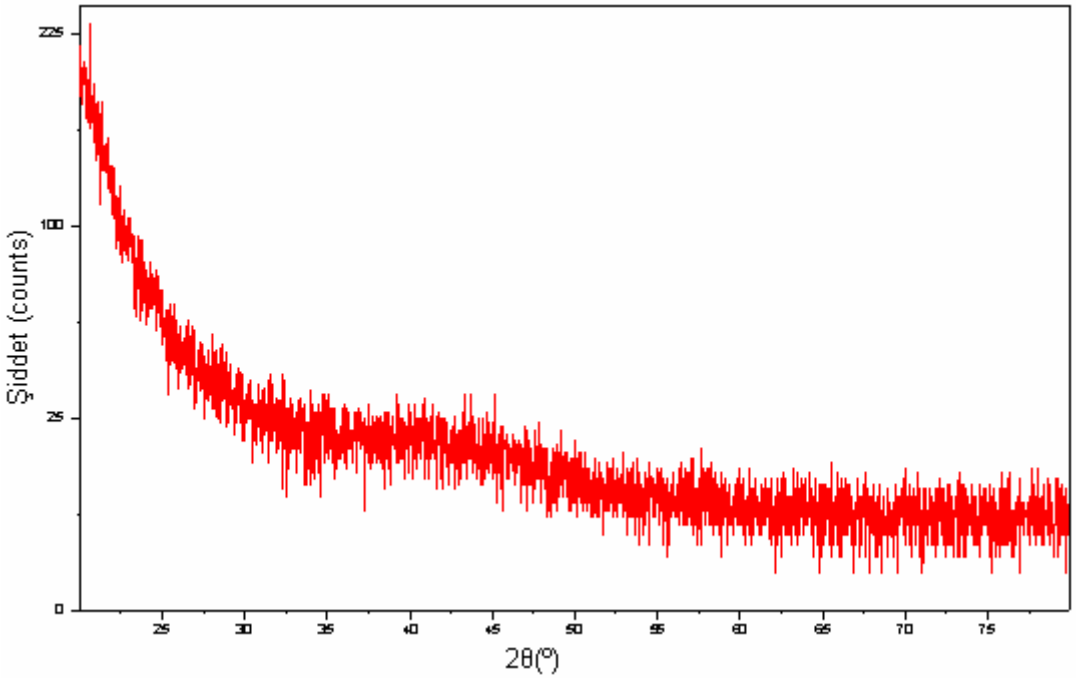


(a) (b)

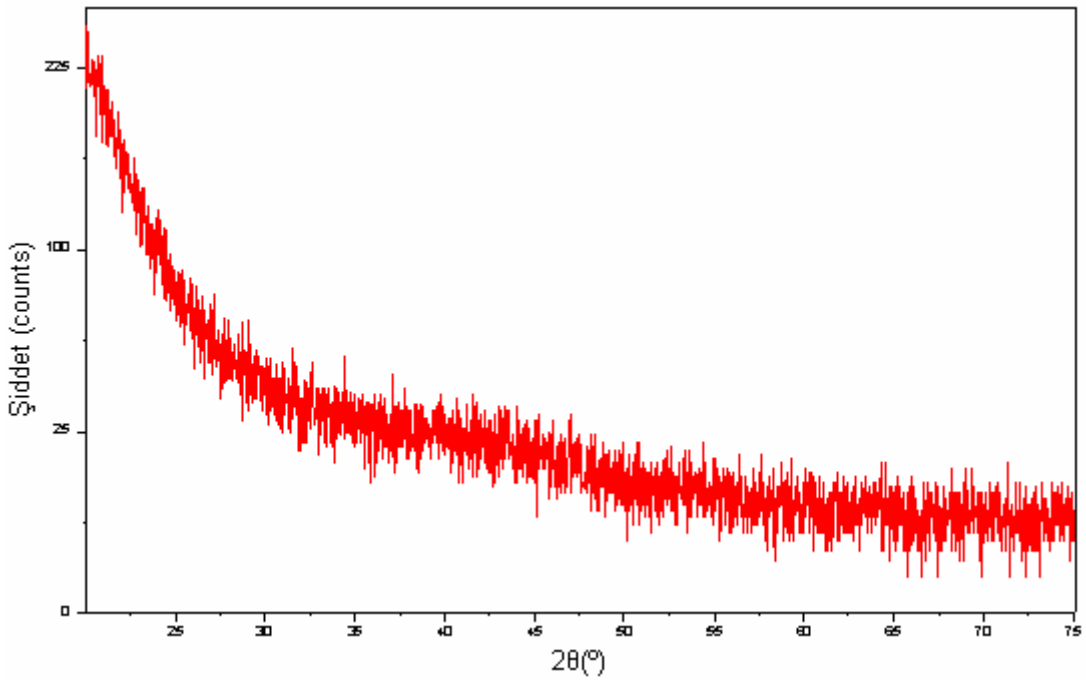
Şekil 6.3: Orijinal ve SiC kaplanmış polimer plakaların görüntüleri SiC (a) SAN (b) GPPS

6.5. Polimer Malzemeler Üzerine Biriktirilen Kaplamanın Yapısı

SAN ve GPPS polimer malzemeleri üzerine biriktirilen kaplamanın yapısal ve kimyasal karakterizasyonunu için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te SiC kaplamanın XRD desenleri görülmektedir. Şekilerden de görüldüğü gibi, desenler tipik bir XRD deseni özelliklerini taşımamaktadır. Başka bir ifadeyle SiC kaplama tabakası tümüyle amorf bir yapıya sahip bulunmaktadır.



Şekil 6.4: SiC kaplanmış SAN plakanın XRD deseni

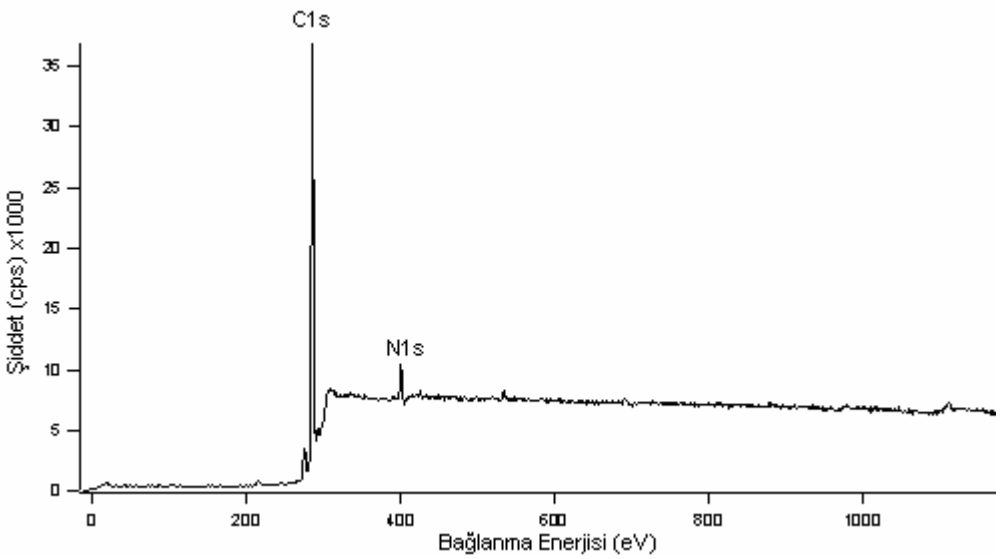


Şekil 6.5: SiC kaplanmış GPPS plakanın XRD deseni

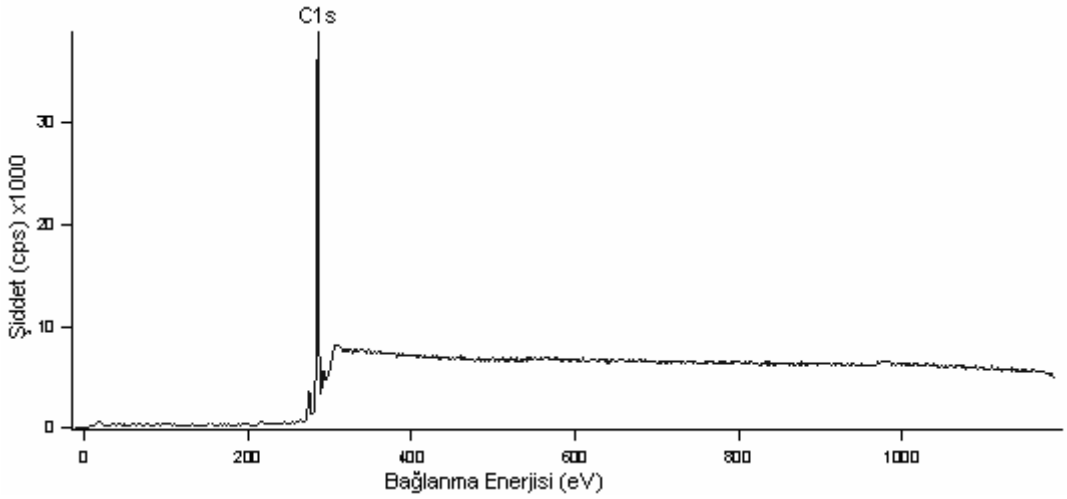
SiC kaplamanın polimer yüzeye kaplanabilirliğini araştırmak, SiC kaplamanın kimyasal karakterizasyonu yapmak ve kaplama kalınlığını belirlemek amacıyla SAN, GPPS malzemelerin SiC ile kaplamadan önce ve sonra XPS analizi yapılmıştır.

Polimer plakanın ve üzerine biriktirilen SiC kaplamanın şeffaf olmasından dolayı tutunma testi sonunda tutunma kayıpları görebilmek için optik mikroskoptan yararlanılmıştı. Optik mikroskopla yapılan incelemeler sonucunda SiC kaplama tabakasının SAN ve GPPS plakaların yüzeylerine yapışık kaldığı ve ayrılmadığı görülmüştür. SiC kaplama tabakasıyla kaplanan malzemeler arasındaki tutunma/ yapışmanın niteliği, XPS analizleri yapılarak da incelenmiştir. Analizler kaplamadan önce, kaplamadan sonra ve tutunma testi uygulandıktan sonra yapılmıştır.

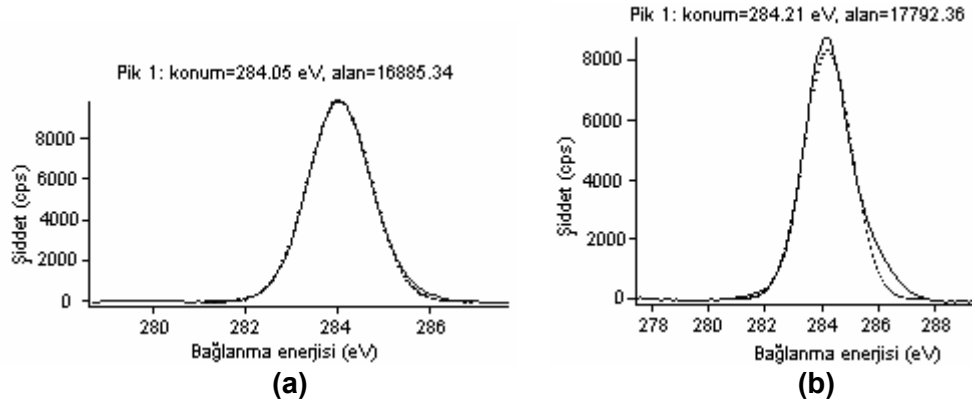
Şekil 6.6'da ve Şekil 6.7'de sırasıyla orijinal SAN ve orijinal GPPS malzemelerin genel XPS spektrumları görülmektedir. SAN malzemenin yüzeyinde temel olarak karbon ve azot elementleri, GPPS malzemenin yüzeyinde karbon elementi bulunduğu görülmektedir. SAN polimer malzemenin kimyasal yapısında C ve N elementleri, GPPS polimer malzemenin kimyasal yapısında ise büyük oranda C bulunmaktadır. Şekil 6.8'de orijinal SAN ve GPPS malzemelerin C1s ait yüksek çözünürlük spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda ~284 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler C-C, C-H bağlarını göstermektedir. XPS analizi, SAN ve GPPS polimer malzemelerin kimyasal yapısında büyük ölçüde bulunan C-C, C-H bağlarının varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 6.6: Orijinal SAN malzemenin genel XPS spektrumu



Şekil 6.7: Orijinal GPPS malzemenin genel XPS spektrumu

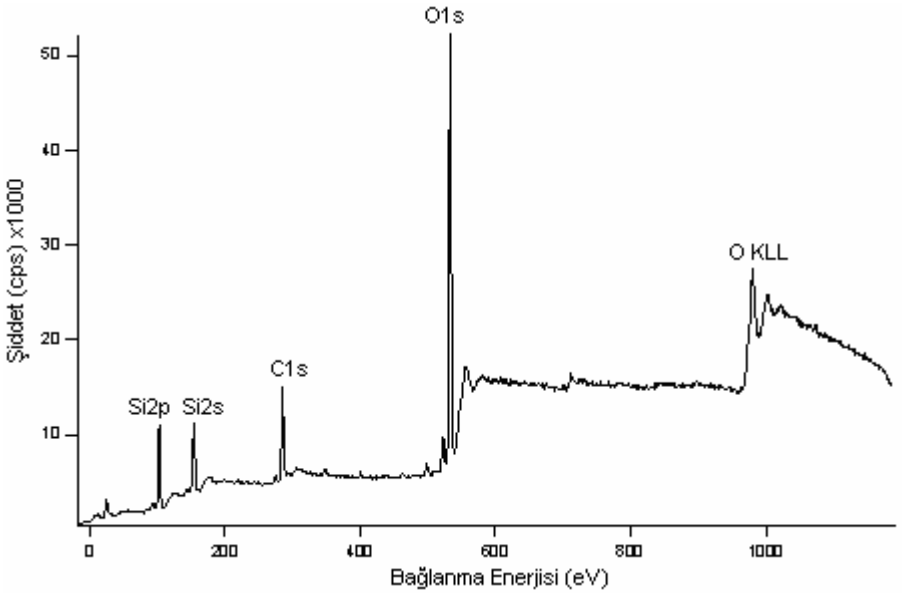


(a) **(b)**

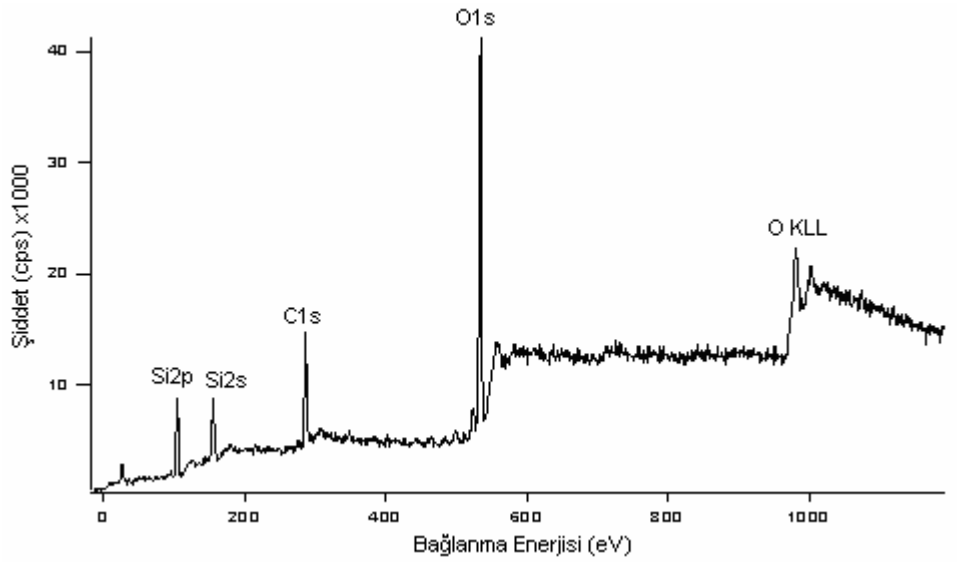
Şekil 6.8: Orijinal polimer malzemelerin yüksek çözünürlük spektrumları C1s (a) SAN (b) GPPS

Şekil 6.9'da ve Şekil 6.10'da sırasıyla SiC kaplanmış SAN ve GPPS malzemelerin genel XPS spektrumları görülmektedir. Her iki spektrumda, silisyum, karbon ve oksijen elementlerinin pikleri net bir şekilde ortaya çıkmış bulunmaktadır. Bu durum,

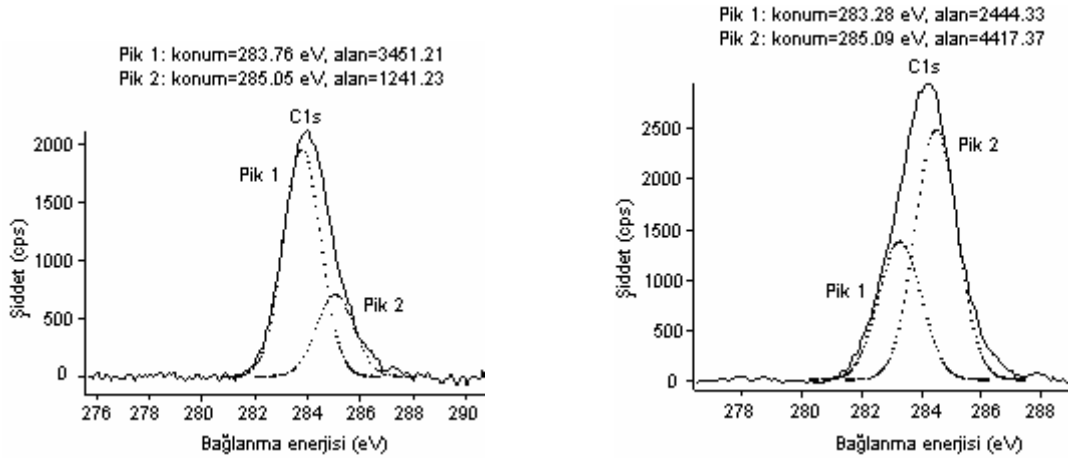
kaplama filminde temel olarak bu üç elementin oluştuğunu ortaya koymaktadır. SiC kaplanmış SAN ve GPPS polimer malzemelerinin C1s'e ait yüksek çözünürlük XPS spekrumları Şekil 6.11'de görülmektedir. Bu spektrumlarda ~283 eV'da görülen pikler C-Si bağlarını, ~285 eV'da görülen pikler ise C-O bağlarını göstermektedir. Bu sonuçlar SiC kaplama tabakasının genelde XPS spektrumunun ortaya koyduğu bileşim sonuçlarını desteklemektedir. Başka bir deyişle, kaplama tabakasının temel olarak karbon, silisyum ve oksijenden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 6.12'de ve Şekil 6.13'te SiC kaplanmış SAN ve GPPS polimer malzemelerin sırasıyla yüksek çözünürlük Si2p ve O1s spektrumları görülmektedir. Şekil 6.12'deki spektrumlarda tipik Si-C ve Si-O bağlarına ait pikler görülmektedir. ~102 eV'da görülen pikler Si-C, ~103 eV'da görülen pikler ise Si-O bağlarından kaynaklanmaktadır. O1s spektrumunda ~531 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler O-Si bağlarını, ~532 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler O-C bağlarını göstermektedir. Şekil 6.9-Şekil 6.13'teki XPS analizleri bir arada değerlendirildiğinde, SAN ve GPPS polimer malzemelerin yüzeylerine SiC kaplama süreci sonucunda yüzeyde biriken tabakanın temelde SiC, SiO_2 ve CO_2'ten oluştuğu anlaşılmaktadır. Kaplama tabakasındaki SiO_2 havadaki oksijenin kaplama içindeki Si'u oksitlemesinden, CO_2 ise kaplamadaki C'un adsorpsiyonla oksijenle oksitlenmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



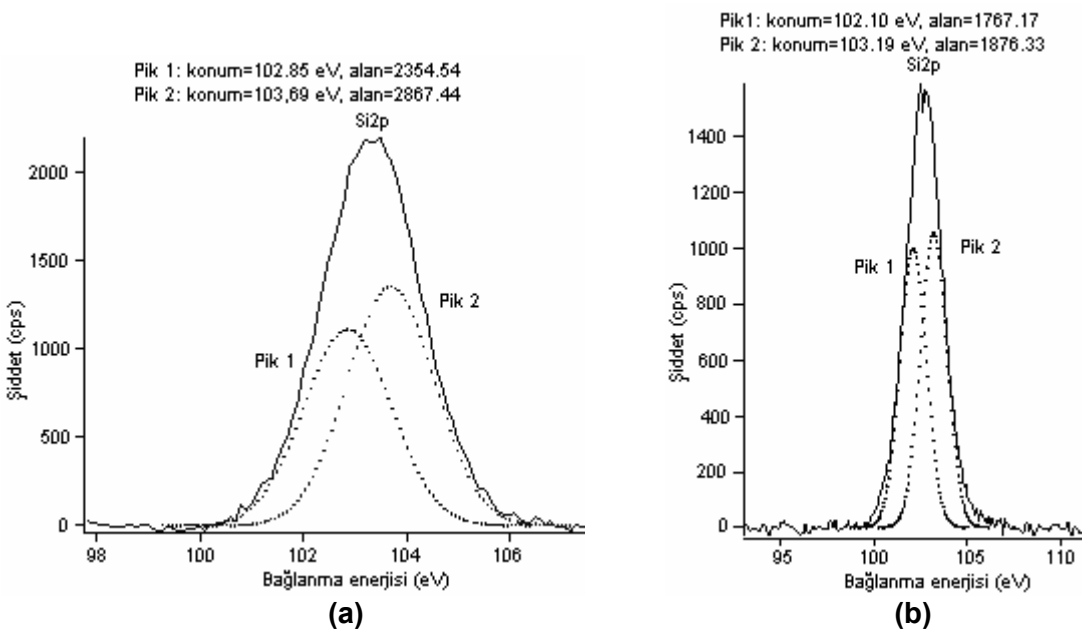
Şekil 6.9: SiC kaplanmış SAN malzemenin genel XPS spektrumu



Şekil 6.10: SiC kaplanmış GPPS malzemenin genel XPS spektrumu

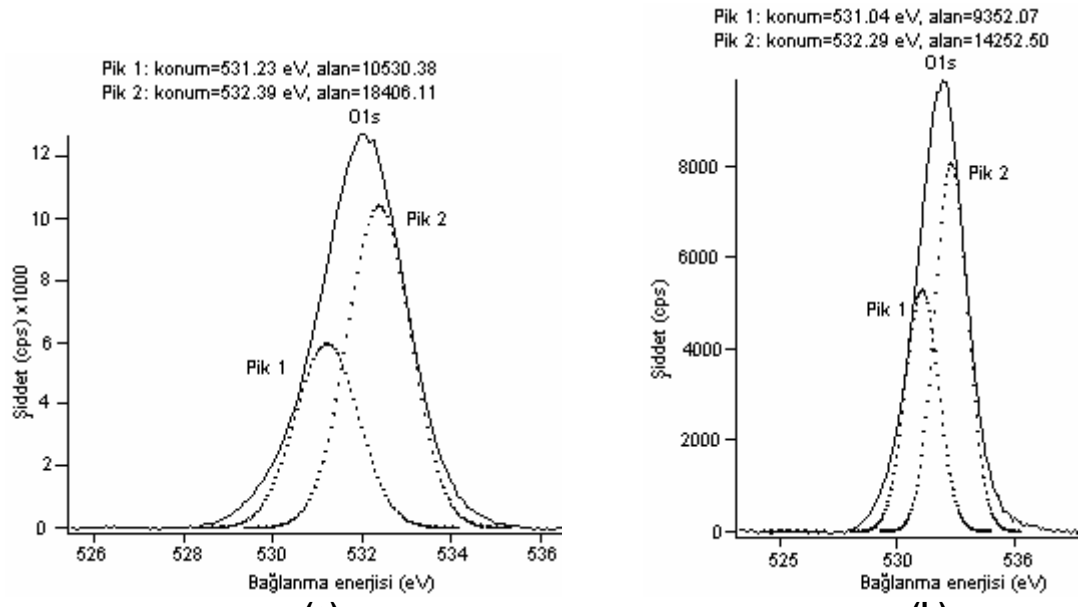


Şekil 6.11: SiC kaplanmış polimer malzemelerin C1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS



(a) **(b)**

Şekil 6.12: SiC kaplanmış polimer malzemelerin Si2p yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS

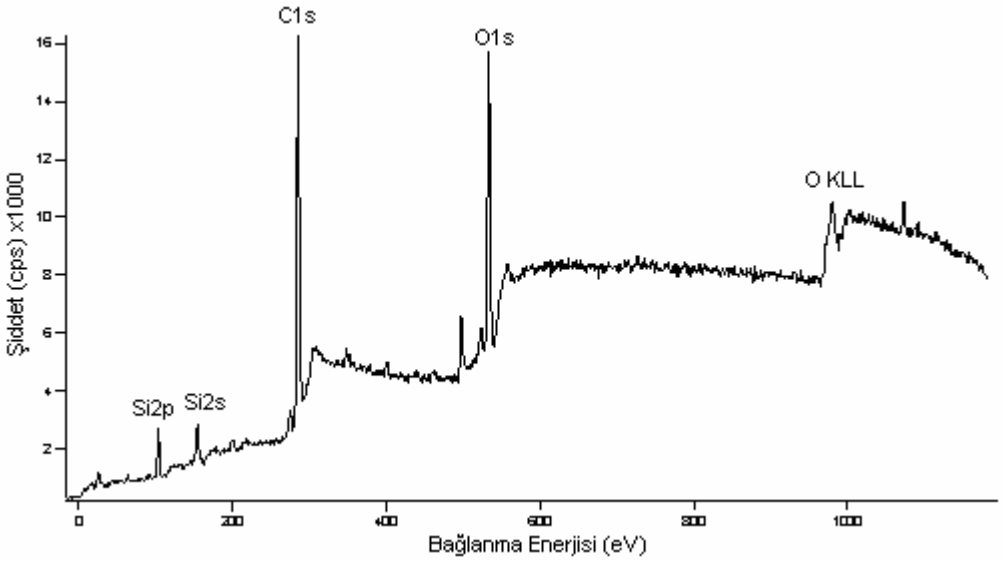


(a) **(b)**

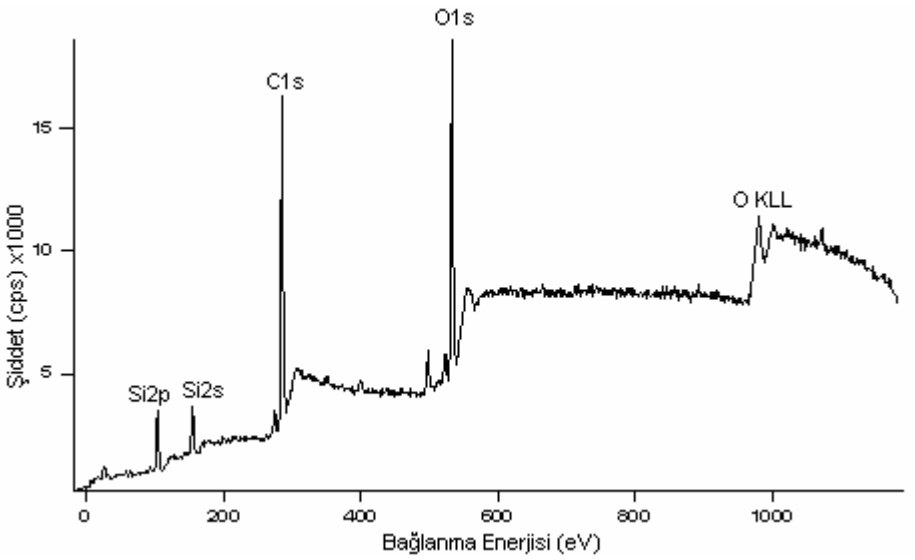
Şekil 6.13: SiC kaplanmış polimer malzemelerin O1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b)GPPS

Tutunma testinin sonrasında, kaplanmış SAN ve GPPS malzemelerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla, tutunma testine tabi tutulmuş olan malzemelere tekrar XPS analizi yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Şekil 6.14, Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de görülmektedir. Bu şekillerdeki XPS spektrumları Şekil 6.9-Şekil 6.13'teki ilgili spektrumlar ile kıyaslandığında, karakteristik Si-C, Si-O ve C-O bağlarının yerlerinin korunduğu görülmektedir. Ancak pik alanlarında değişimler meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6.16'da SAN ve

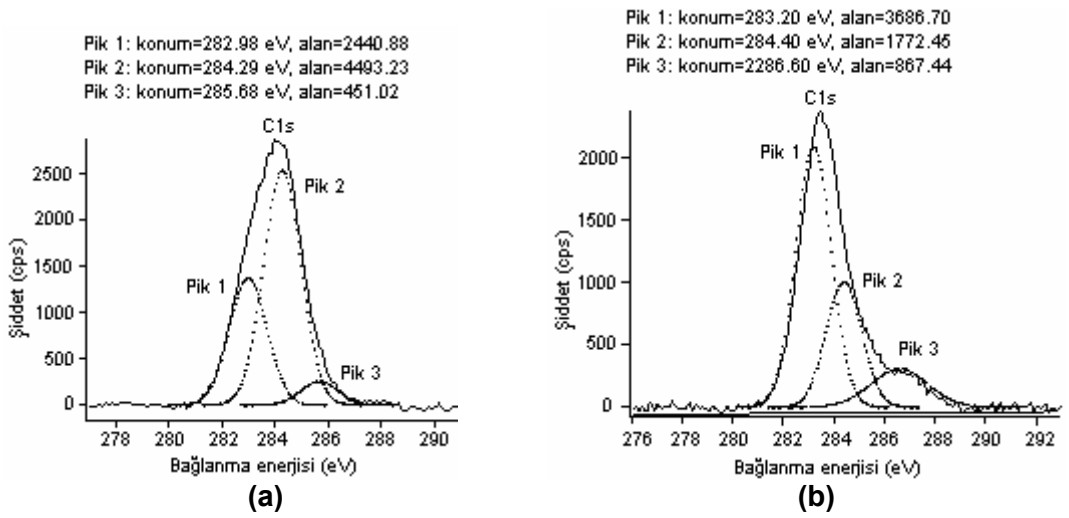
GPPS malzemelerin C1s yüksek çözünürlük XPS spektrumunlarında, C-Si ve C-O bağlarının yanı sıra C-C bağlarınını temsil eden pikin (~284 eV) bulunduğu da dikkati çekmektedir. Tutunma testi sonrası SiC kaplanmış SAN ve GPPS malzemelerin XPS analizinde C-C bağlarının görülmesi kaplamanın bir kısımının kalktığını göstermektedir. Fakat tutunma testi sonunda C-C bağlarının yanında C-Si, C-O bağlarının da görülmesi kaplamanın büyük bir kısmının yüzeye yapıştığını ortaya koymaktadır. Optik mikroskop görüntüsünde aynı sonucun alınmamasının nedeni cihazların hassasiyetlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.17'de Si2p ait yüksek çözünürlük spektrumlarında ~102 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler Si-C bağlarını, ~103 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler Si-O bağlarını ifade etmektedir. Şekil 6.18'de O1s ait yüksek çözünürlük spektrumlarında ~531 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler O-Si bağlarını, ~532 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler O-C bağlarını göstermektedir.



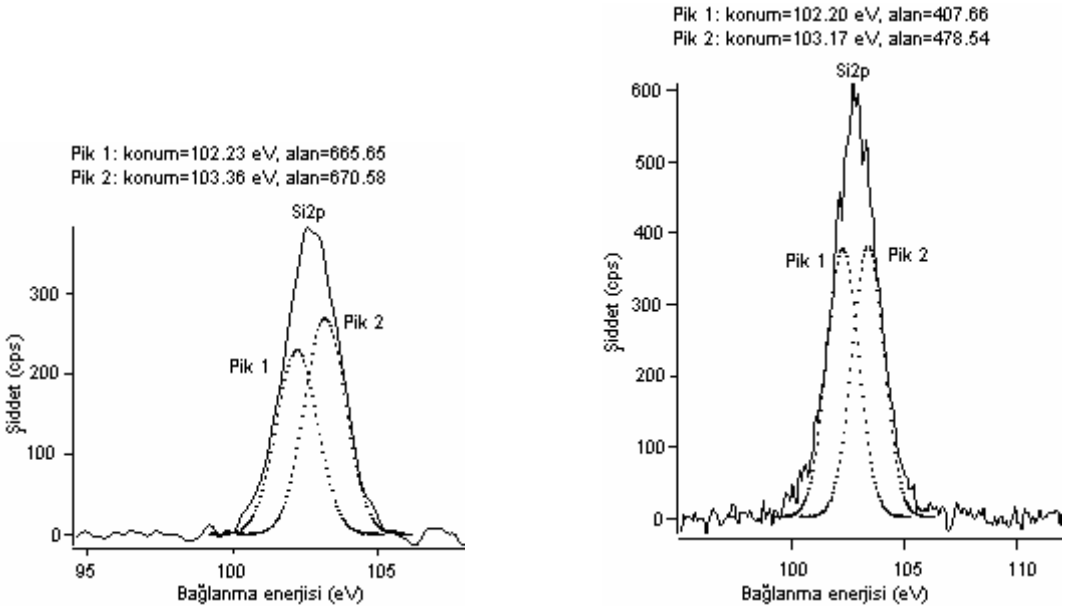
Şekil 6.14: SiC kaplanmış SAN polimer malzemenin tutunma testi sonrası genel XPS spektrumu



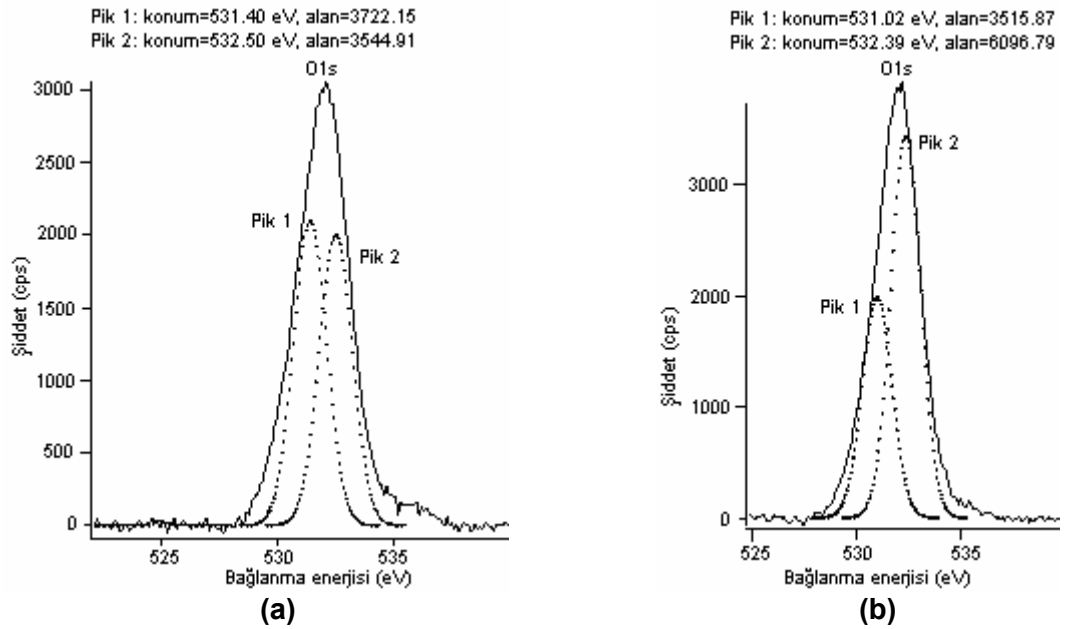
Şekil 6.15: SiC kaplanmış GPPS malzemenin tutunma testi sonrası genel XPS spektrumu



Şekil 6.16: SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası C1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b) GPPS



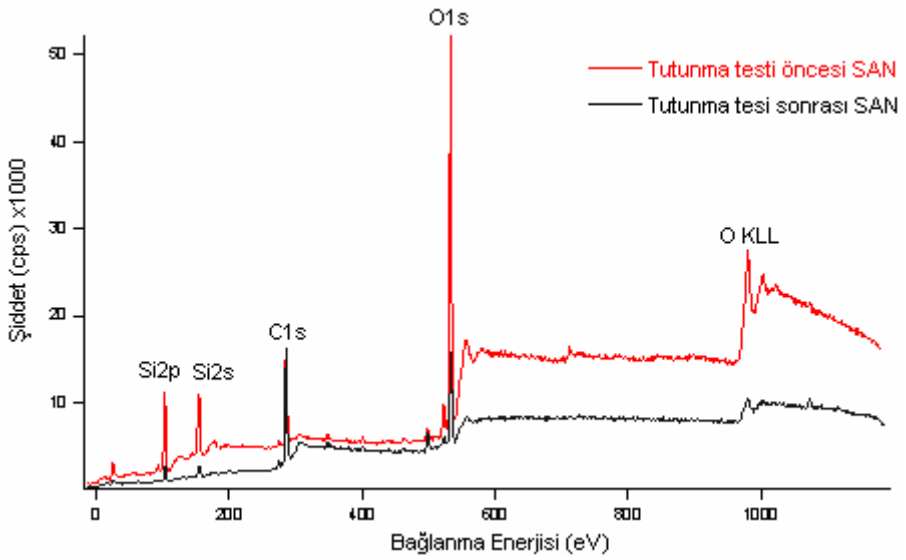
Şekil 6.17: SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası Si2p yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b) GPPS



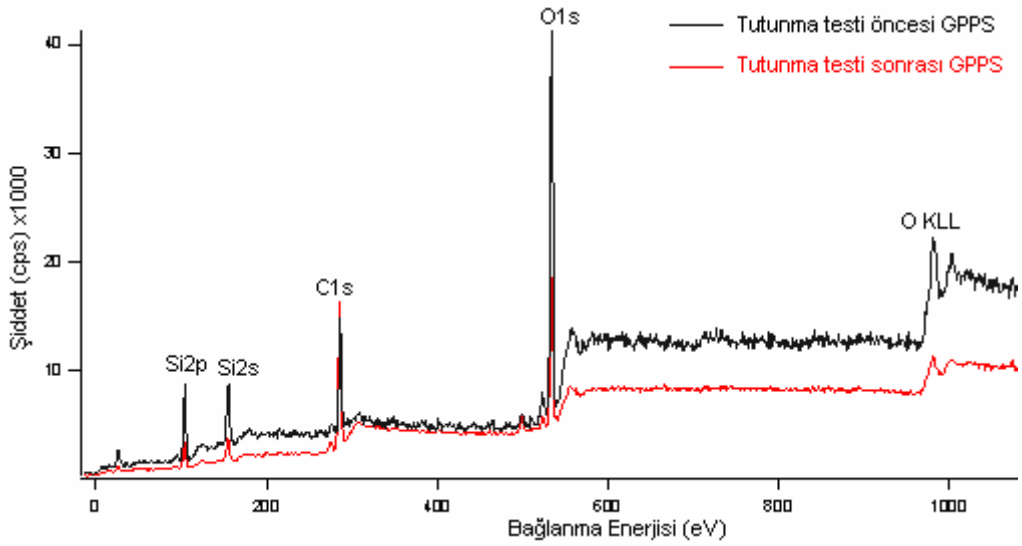
Şekil 6.18: SiC kaplanmış polimer malzemelerin tutunma testi sonrası O1s yüksek çözünürlük spektrumları (a) SAN (b) GPPS

Şekil 6.19'da ve Şekil 6.20'de sırasıyla SiC kaplanmış olan SAN ve GPPS malzemelerin tutunma testine tabi tutulmadan öncesi ve sonrasında uygulanan genel XPS analizinin sonuçları kıyaslanmak amacıyla, bir arada sunulmuştur. Şekillerde görüldüğü gibi, spektrumlar çok benzer özellikler göstermektedir ve hemen hemen çakışmaktadırlar. Bu durum kaplamanın malzemelerin yüzey özelliklerinde tutunma testi sonunda önemli bir değişikliğin oluşmadığını ortaya

koymaktadır. Bu sonuçlar, aynı zamanda tutunma testinden sonra da kaplama tabakasının yüzeye yapışık halde kaldığının bir göstergesidir.



Şekil 6.19: SiC kaplanmış SAN polimer malzemenin, tutunma testi öncesi ve sonrasındaki genel XPS spektrumu



Şekil 6.20: SiC kaplanmış GPPS polimer malzemenin, tutunma testi öncesi ve sonrasındaki genel XPS spektrumu

Denklem (5.1) kullanılarak SiC kaplanmış malzemelerin ve SiC kaplanmış malzemelerin tutunma testi sonrası yüzeyinde bulunan atomların konsantrasyonları hesaplanmıştır. Tablo 6.5'te kaplamalı SAN ve GPPS malzemeye tutunma testi uygulandıktan sonra Si konsantrasyonun azaldığı ve C konsantrasyonun arttığı görülmektedir. Bu sonuç, tutunma testinden sonra kaplamanın bir kısmının kalktığını göstermektedir. Kaplamanın kalkması ile kaplamadan gelen Si miktarı azalmakta ve kaplamanın kalkıp polimer malzemenin ortaya çıkması ile C miktarı artmaktadır.

SAN üzerine yapılan kaplamada Si:C oranı 1:1 iken, GPPS üzerine yapılan kaplamada Si:C oranı 1:2.2'dir.

Tablo 6.5: SiC kaplanmış malzemelerin ve SiC kaplanmış malzemelerin tutunma testi sonrası yüzeyinde bulunan atomların konsantrasyonları

Numuneler	Atomik Konsantrasyon (%)			Si:C:O Oranı
	Si	C	O	
SiC kaplanmış SAN plaka	21.4	22.0	56.6	1.0 : 1.0 : 2.6
SiC kaplanmış SAN plakanın tutunma testi sonrası	6.9	66.0	27.1	1.0 : 9.5 : 3.9
SiC kaplanmış GPPS plaka	16.0	34.5	49.5	1.0 : 2.2 : 3.1
SiC kaplanmış GPPS plakanın tutunma testi sonrası	10.2	55.0	34.8	1.0 : 5.4 : 3.4

XPS cihazı ile kaplanmış SAN ve GPPS plakaların kaplama kalınlığı Ar^+ ile aşındırılarak belirlenmiştir. Tablo 6.6'da görüldüğü gibi, her iki plaka için de kaplama kalınlığı 50-150 nm olarak bulunmuştur.

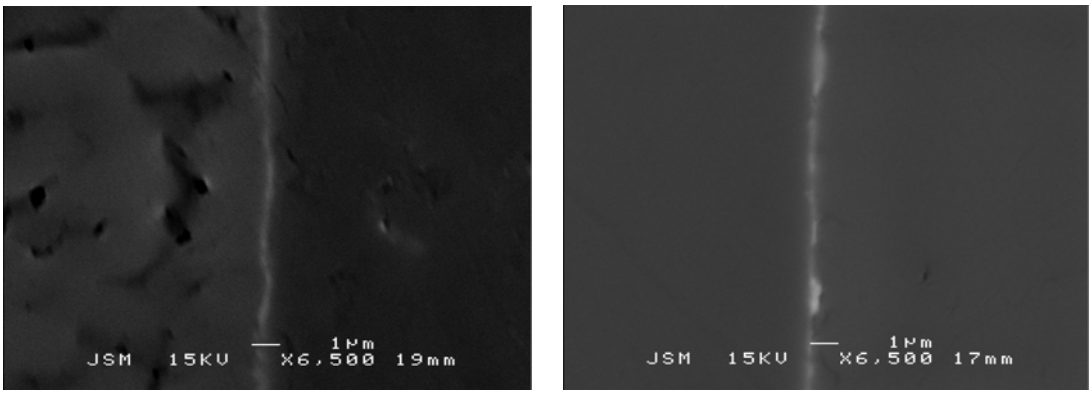
Tablo 6.6: Kaplanmış polimer plakaların XPS analizinde belirlenen kaplama kalınlıkları

Numuneler	Kaplama Kalınlığı (nm)
GPPS	50-150
SAN	50-150

Kaplanmış SAN ve GPPS plakalara SEM analizi yapılarak da, kaplama kalınlıklarına bakılmıştır. Tablo 6.7'da da görüldüğü gibi, GPPS ve SAN polimer malzemeler üzerine yapılan kaplamaların kalınlıkları 100-150 nm'dir. Bu malzemelere yapılan kaplamaların kalınlıklarının eşit olduğu saptanmıştır. Ayrıca, XPS ve SEM analizi ile belirlenen kaplama kalınlık aralıkları birbirine uymaktadır. Kaplanmış GPPS ve SAN plakaların SEM fotoğrafları Şekil 6.21'de görülmektedir.

Tablo 6.7: Kaplanmış polimer plakaların SEM analizinde belirlenen kaplama kalınlıkları

Numuneler	Kaplama Kalınlığı (μm)	Kaplama Kalınlığı (nm)
GPPS	0.1-0.15	100-150
SAN	0.1-0.15	100-150



(a) **(b)**

Şekil 6.21: Polimer plakaların SEM görüntüsü (a) SAN (b) GPPS

6.6. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Fiziksel Ortam Koşullarındaki Davranışı

6.6.1. Ultraviyole ışığın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

Literatürde, SiC kaplamanın malzemenin ultraviyole ışığına karşı olan direncini arttırdığı belirtilmektedir [19]. Bu çalışmada hazırlanan SiC ile kaplanmış SAN ve GPPS polimer malzemelerin ultraviyole ışığına olan direncinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Bunun için, orijinal ve SiC kaplanmış polimer malzemelerin her ikisi de ultraviyole dayanım testine tabi tutulmuştur. Plakalar ultraviyole kabininde 4 ile 10 gün süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda kaplanmamış orijinal polimer plakaların renklerinin ΔE (renk değişimi)>1 olacak şekilde değiştiği ve sarardığı belirlenmiştir. Buna karşılık, SiC kaplanmış polimer plakanın renginde ΔE<1 olacak şekilde değiştiği, gözle bir sararma veya renk değişimi gözlenmemiştir.

Tablo 6.8'te, ultraviyole dayanım testine tabi tutulmuş orijinal ve kaplanmış SAN ve GPPS polimer plakaların geçirgenlik (ΔT), bulanıklık (ΔH) ve berraklık (ΔC) değişim değerleri sunulmuştur. Tablodaki değerler incelendiğinde, ultraviyole dayanım testi sırasında hem orijinal hem kaplanmış polimer tabakaların özelliklerinde değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Ancak kaplanmış polimerle kıyaslandığında, orijinal plakaların özelliklerinde daha büyük değişmelerin meydana geldiği dikkati çekmektedir. Örneğin 4 günün sonunda, SiC kaplanmış SAN plakanın geçirgenlik, bulanıklık ve berraklığında meydana gelen değişme, orijinal plakaya kıyasla sırasıyla yaklaşık 11, 6 ve 5 kat daha yüksek olmaktadır. GPPS plakalarda ise bu oranlar yine sırasıyla yaklaşık 3, 3 ve 4 olmuştur. Ultraviyole ışığa maruz kalma süresi 10 güne çıktığında, hem orijinal hem kaplanmış plakaların özelliklerinde meydana gelen değişmeler artmıştır. Buna karşın orijinal ve kaplanmış plakaların özelliklerinde meydana gelen değişme derecesi arasındaki fark azalmıştır.

4 günlük test sonrasında, orijinal plakalar sararmaya başlarken, kaplanmış polimer plakaların renginde bir değişme ve sararma gözlenmemiştir. Süre 10 güne uzadığında orijinal plakaların renk değişimi ve sararma miktarı artmıştır. Buna karşılık kaplanmış plakaların renginde bir değişme görülmememiştir. Bu sonuç, SiC kaplamanın polimer malzemelerin ultraviyole dayanımını arttırdığını göstermektedir.

Tablo 6.8: Ultraviyole ışığın orijinal ve SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Ultraviyole Dayanım Testi Sonunda	**Fiziksel Özellikler**	**SAN Plaka**		**GPPS Plaka**	
		Orijinal	**SiC Kaplanmış**	**Orijinal**	**SiC Kaplanmış**
4 gün	Renk Değişimi (ΔE)	1.12 Sararma hafif var.	0.16 Sararma yok.	1.27 Sararma hafif var.	0.21 Sararma yok.
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-1.1	-0.1	-1.5	-0.5
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	1.73	0.29	1.95	0.65
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.5	-0.1	-0.8	-0.2
10 gün	Renk Değişimi (ΔE)	2.23 Sararma var.	0.31 Sararma yok.	2.74 Sararma var.	0.43 Sararma yok.
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-2.4	-1.0	-3.01	-0.8
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	2.45	1.42	2.92	1.42
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.9	-0.4	-1.1	-0.6
SONUÇ:		Olumsuz	Olumlu	Olumsuz	Olumlu

6.6.2. Sıcaklık değişiminin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

SiC kaplanmış polimer plakaların sıcaklık değişimine karşı olan dirençlerini belirlemek amacıyla sıcaklık değişimine dayanma testi uygulanmıştır. Sıcaklık dayanım testinden sonra kaplanmış SAN ve GPPS polimerin özelliklerinde meydana gelen değişmeler Tablo 6.9'da görülmektedir. Tabloda görüldüğü gibi sıcaklık değişimine dayanım testinden sonra SiC kaplanmış polimer malzemelerin renk ve geçirgenlik, bulanıklık, berraklık değerleri önemli bir değişme görülmemiştir. Ayrıca, test sonrasında çizilme direnci değeri SAN ve GPPS malzemede aynı kalmıştır. Bu sonuç, SiC kaplamanın sıcaklık değişiminden etkilenmediğini göstermektedir.

Tablo 6.9: Sıcaklık değişiminin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Sıcaklık Değişim Testi Sonunda (343 K,16 saat/ 293-298 K, 30 dakika/ 268 K, 4 saat)	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
Renk Değişimi (ΔE)	0.07	0.08
Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-0.1	-0.4
Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	1.22	1.73
Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.1	-0.4
Çizilme Direnci (N)	2.0	3.0
Sonuç:	Olumlu	Olumlu

6.6.3. Sıcaklığın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

Sıcaklığın, SiC kaplamalı SAN ve GPPS plakanın özelliklerinde meydana getirdiği değişikliği incelemek amacıyla kaplanmış plakalar sıcaklığa dayanım testinden geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.10'de sunulmuştur. Tabloda görüldüğü gibi kaplanmış olan plakaların renk ve geçirgenlik, bulanıklık, berraklık özelliklerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu sonuçlar, kaplanmış plakaların özelliklerinin ısısal işlemden çok fazla etkilenmediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 6.10: Sıcaklığın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Sıcaklık Dayanım Testi Sonunda (330 K, 7gün)	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
Renk Değişimi (ΔE)	0.4	0.1
Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-0.1	-0.2
Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	1.08	0.28
Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.3	-0.1
Çizilme Direnci (N)	2.0	3.0
Sonuç:	Olumlu	Olumlu

6.7. SiC Kaplanmış Polimer Malzemelerin Korozyon Direnci

Kaplama malzemelerinin pratik uygulamaları açısından korozyon direnci büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu malzemeler çok değişik koşullarda kullanılabilmektedir. SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların korozyon direncini belirlemek için, plakalara rutubete dayanım, tuzlu su sisi, deterjana direnç ve detarjanla aşındırma ve leke testleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24, Şekil 6.25, Tablo 6.11, Tablo 6.12, Tablo 6.13 ve Tablo 6.14'de sunulmuştur.

6.7.1. Rutubetin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

SiC kaplanan plakalar, 4 hafta boyunca rutubet testine tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda, plakaların özelliklerinde meydana gelen değişmeler, Tablo 6.11'da

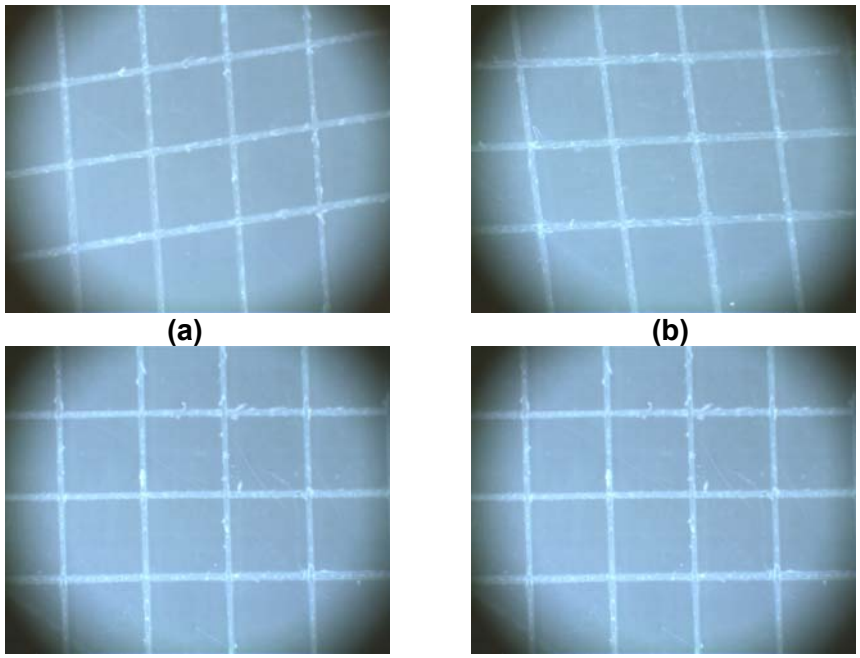
görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, plakaların renk ve geçirgenlik, bulanıklık, berraklık özellikleri rutubetten çok fazla etkilenmiş görünmemektedir. Bu özellikler açısından bir kıyaslama yapıldığında kaplanmış SAN'in rutubete daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

Rutubet testinden geçmiş plakalara uygulanan tutunma testinin sonucu, tutunmada önemli bir kayıp olmadığını göstermektedir. Bu durum, Şekil 6.22'deki optik mikroskopta çekilen fotoğraflardan görülmektedir. Tutunma bandının çekilmeden önce ve çekildikten sonraki görüntüleri arasında her iki polimer plakası için de bir fark göze çarpmamaktadır.

Rutubetin kaplanmış plakaların çizilme direncini olumsuz etkilediği, ancak bunun sınırlı kaldığı görülmüştür. Rutubet testi sonunda kaplamalı SAN malzemenin çizilme direnci 2N'dan 1.5N'a, GPPS malzemenin çizilme direnci 3N'dan 2.5N'a düşmüştür. Korozyon testlerinden sonra çizilme direncinin 1N ve üzerinde bir değerde olması yeterlidir. Bu sonuçlar, SiC kaplamanın yeterli rutubet dayanma direncine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.11: Rutubetin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Rutubet Testi Sonunda (%100 bağıl nem, 311±1 K)	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
Renk Değişimi (ΔE)	0.31	0.74
Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-0.6	-1.3
Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	0.54	2.1
Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.1	-0.5
Tutunma %	100	100
Çizilme Direnci (N)	1.5	2.5
Sonuç:	Olumlu	Olumlu



Şekil 6.22: Rutubet testi sonunda tutunma testi uygulanan SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüsü (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş

6.7.2. Tuzlu su sisinin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

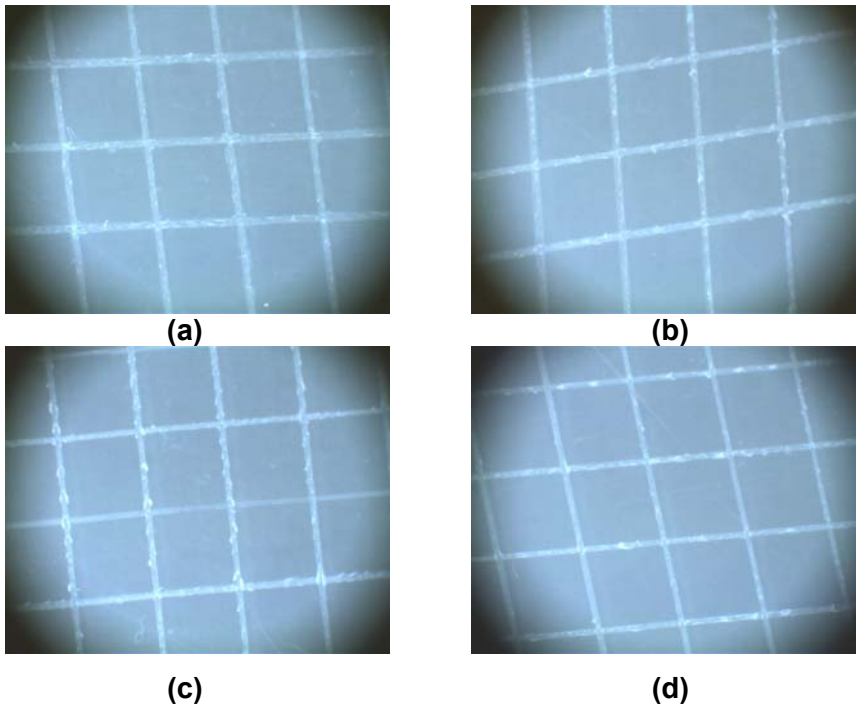
SiC kaplı plakaların korozif tuzlu su sisi ortamındaki performansını belirlemek amacıyla, bunlara tuzlu su sisi testi uygulanmıştır. Bu testler sırasında plakalar 21 gün süreyle tuzlu su sisi kabininde korozif bir ortamda tutulmuştur. Bu süre içinde plakaların özelliklerinde meydana gelen değişmeler Tablo 6.12'da sunulmuştur. Tablodaki bilgilerden, plakaların renk, geçirgenlik, bulanıklık ve berraklık gibi değerlerinde meydana gelen değişmelerin sınırlı kaldığı ve plakaların özelliklerini temel olarak korudukları görülmektedir. Buna karşılık, tuzlu su sisi ortamının plakaların çizilme direncini, rutubet ortamına göre daha fazla etkilediği dikkati çekmektedir. Bu test sonucunda SiC kaplı SAN plakanın çizilme direnci 2N'dan 1N'a GPPS plakanın çizilme direnci ise 3N'dan 2N'a kadar inmiştir. Ancak buna rağmen, her iki plakanın çizilme dirençleri yine de istenilen değerin (1N) üstünde kalmaya devam etmiştir. Çizilme direnci açısından SAN plakaların, GPPS plakalara kıyasla, tuzlu su ortamına daha hassas olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 6.23'de, tuzlu su testinden geçirilmiş olan kaplanmış plakaların tutunma testi optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Bu fotoğraflardan, plakaların tutunma bandı çekilmdeden önceki ve sonraki durumu arasında dikkati çeken herhangi bir fiziksel farkın olmadığı anlaşılmaktadır. Başka bir ifadeyle, bu korozif ortama rağmen

kaplama tabakası polimer yüzeye yapışık kalmaya devam etmektedir. Bu test sonuçları, kaplanmış plakaların tuzlu su sisi testini başarıyla geçtiğini göstermektedir.

Tablo 6.12: Tuzlu su sisinin SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Tuzlu Su Sisi Testi Sonunda (21 gün)	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
Renk Değişimi (ΔE)	1.08	1.23
Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	-1.0	-2.5
Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	2.23	1.73
Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.3	-0.5
Tutunma %	100	100
Çizilme Direnci (N)	1.0	2.0
Sonuç:	Olumlu	Olumlu



Şekil 6.23: Tuzlu su sis testi sonunda tutunma testi uygulanan SiC kaplanmış polimer plakaların optik mikroskop görüntüsü (a) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmemiş (b) SiC kaplanmış SAN plaka tutunma bandı çekilmiş (c) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmemiş (d) SiC kaplanmış GPPS plaka tutunma bandı çekilmiş

6.7.3. Deterjanın SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

Kaplanmış plakaların deterjana olan dirençlerini belirlemek amacıyla, deterjan direnç testi uygulanmıştır. Bu testin sonuçları Tablo 6.13 ve Şekil 6.24'te görülmektedir. Bu testlerden elde edilen sonuçlar, deterjanın her iki plaka türü için de kaplamayı rutubet ve tuzlu sudan daha kuvvetli ve olumsuz şekilde etkilediği anlaşılmaktadır. Tablo 6.13'daki test verilerinden, kaplanmış plakaların göz önüne alınan bütün

özellikleri önemli ölçüde etkilendiği net bir şekilde görülmektedir. Deterjan testinden sonra kaplama tabakası kalkmış ve buna bağlı olarak plakaların renk, geçirgenlik, bulanıklık ve berraklık değerleri önemli ölçüde değişmiştir. Her iki plakanın çizilme dirençleri önemli ölçüde zayıflayarak 0.5N'a kadar düşmüştür. Bu durum, kaplama tabakasının büyük bir kısmının polimer tabaka yüzeylerinden ayrıldığının bir göstergesdir. Bu sonuçlar, deterjan testi sonucunda, kaplanmış plakaların maruz kaldıkları alkali ortam ve ısı nedeniyle, kaplama ve polimer yüzeyler arasındaki bağların zedelendiğini/ zayıfladığını ve koptuğunu, bunun sonucunda da kaplama tabakasının ayrılmasına ortam hazırladığını göstermektedir.

Tablo 6.13: Deterjanın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Deterjana Direnç Testi Sonunda (10 gün)	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
Renk Değişimi (ΔE)	3.03	3.23
Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	5.8	8.0
Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-1.38	-2.26
Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.5	-0.5
Tutunma %	0.0	0.0
Çizilme Direnci (N)	0.5	0.5
Sonuç:	Olumsuz	Olumsuz



(a) **(b)**

Şekil 6.24: Deterjan testinden geçirilen SiC kaplanmış polimer plakaların görünüşleri (a) SAN (b) GPPS

6.7.4. Deterjanla silmenin SiC kaplanmış polimer malzemelere etkisi

SiC kaplanmış plakaların deterjanla silmeye karşı olan performansları belirlemek için plakalar deterjanla aşındırma testine tabi tutulmuştur. Deterjanla aşındırma testinde kullanılan deterjanlar ve bu testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 6.14'de gösterilmiştir. Pril, Marc, Dixi, Sıvı el deterjanı, Çamaşır Suyu gibi farklı deterjanlardan plakaların etkilenme dereceleri birbirine çok yakındır. Tabloda görüldüğü gibi renk ve geçirgenlik, bulanıklık, berraklık değerlerinin büyük miktarda

değişmemesi kaplamanın kalkmadığını göstermektedir. Bu sonuç, kaplanmış plakaların deterjanla silme işleminden çok fazla etkilenmediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 6.14: Deterjanla aşındırmanın SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların özelliklerine etkisi

Kullanılan Deterjanlar	Fiziksel Özellikler	SiC Kaplanmış SAN Plaka	SiC Kaplanmış GPPS Plaka
PRIL	Renk Değişimi (ΔE)	0.85	0.91
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	0.2	1.7
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-0.77	-1.78
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	0.0	0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**
MARC	Renk Değişimi (ΔE)	0.18	0.38
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	0.1	0.5
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-4.4	-1.29
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	0.1	0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**
DIXI	Renk Değişimi (ΔE)	0.11	0.64
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	0.6	0.9
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-4.4	-2.67
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	0.1	0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**
SIVI EL DETERJANI	Renk Değişimi (ΔE)	0.31	0.74
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	1.4	1.2
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-0.56	-1.99
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	0.1	0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**
ÇAMAŞIR SUYU	Renk Değişimi (ΔE)	0.55	0.74
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	0.9	0.7
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-0.7	-1.29
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	0.2	0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**

6.7.5. SiC kaplanmış polimer malzemelerin leke tutma özellikleri

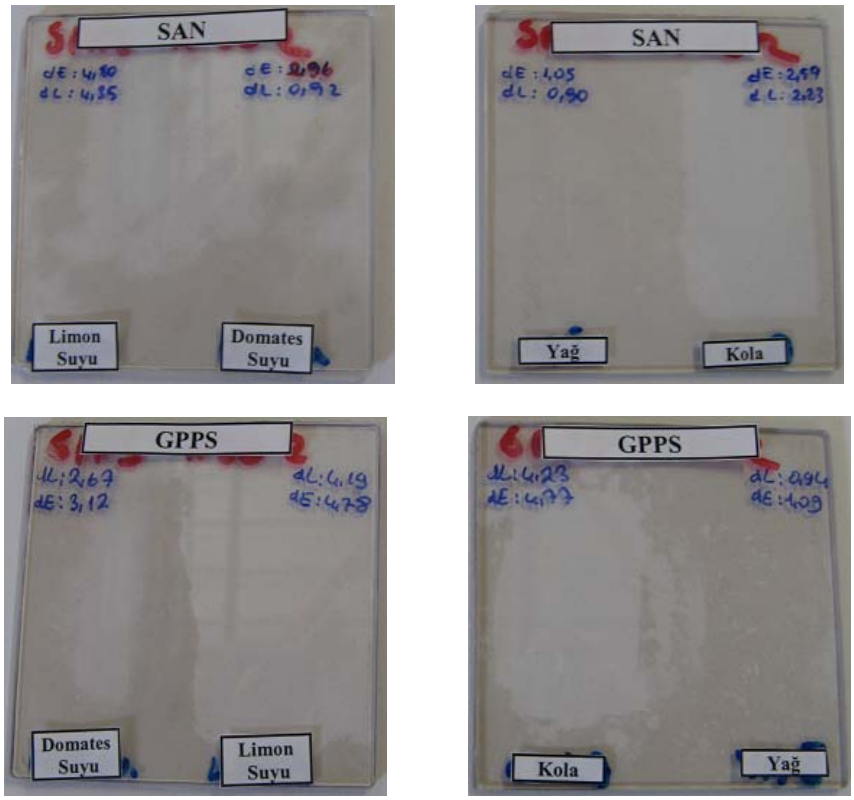
SiC kaplanmış plakaların lekelenme özelliklerini belirlemek için, plakalar leke direnci testine tabi tutulmuştur. Leke direnci testinde kullanılan leke yapıcılar ve bu testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 6.15'de gösterilmiştir. Leke yapıcı olarak kullanılan maddeler arasında plakaların özellikleri en az etkileyen madde yağ, en fazla etkileyen madde ise limon suyu olmuştur. Plakaların etkilenme dereceleri ise birbirine çok yakındır. Bu durum plakaların özelliklerinde meydana gelen önemli değişiklikler tarafından yansıtılmaktadır. Test sonuçları, asit içerikleri yağa kıyasla daha yüksek olan domates suyu, limon suyu ve kola gibi sıvıların, kaplamayla polimer yüzeyler arasında oluşan bağları daha fazla etkiledikleri/zayıflattıkları anlaşılmaktadır. Daha nötr bir karaktere sahip olan yağın etkisi ise görece daha

zayıf kalmaktadır. Bu durum, kaplamanın asidik ortamlara karşı hassas olduğunu göstermektedir.

Kaplanmış plakaların leke testlerinden sonra çekilmiş fotoğrafları Şekil 6.25'te gösterilmiştir. Bu şekilde, değişik leke yapıcılara maruz bırakılmış bölgeler arasında renk farkları göze çarpmaktadır. Açık renk bölgeler, kaplamanın kalktığını göstermektedir. Bu fotoğraflarda, asidik karakterdeki leke yapıcıların olumsuz etkisi açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

Tablo 6.15: SiC kaplanmış SAN ve GPPS plakaların leke direnci test sonuçları

Kullanılan Leke Yapıcılar	**Fiziksel Özellikler**	**SiC Kaplanmış SAN Plaka**	**SiC Kaplanmış GPPS Plaka**
DOMATES SUYU	Renk Değişimi (ΔE)	2.96	3.12
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	9.3	9.2
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-5.07	-6.18
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.3	-0.9
	Sonuç:	**Olumsuz**	**Olumsuz**
LİMON SUYU	Renk Değişimi (ΔE)	4.80	4.19
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	9.8	10.4
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-5.45	-6.18
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.5	-0.1
	Sonuç:	**Olumsuz**	**Olumsuz**
KOLA	Renk Değişimi (ΔE)	2.59	4.23
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	6.6	9.5
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-3.87	-5.24
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.3	-0.2
	Sonuç:	**Olumsuz**	**Olumsuz**
YAĞ	Renk Değişimi (ΔE)	1.05	0.94
	Geçirgenlik Değişimi % (ΔT)	3.4	3.5
	Bulanıklık Değişimi % (ΔH)	-3.87	-2.75
	Berraklık Değişimi % (ΔC)	-0.1	-0.1
	Sonuç:	**Olumlu**	**Olumlu**



Şekil 6.25: Leke testi sonrası SiC kaplanmış SAN ve GPPS polimer plakaların görünüşleri

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

7.1. Vargılar

Stiren akrilonitril (SAN) ve genel amaçlı polistiren (GPPS) şeffaf polimer malzemelerin çizilme direncini artırmak amacıyla Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi ile yapılan SiC kaplama çalışmalarından aşağıda özetlenen genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle SAN ve GPPS polimerik malzemenin yüzeyini Silisyum karbür (SiC) ile kaplamak mümkündür. Polimerik malzemelerin yüzeyinde biriken SiC kaplama tabakası amorf bir yapıya sahiptir.
2. SiC ile yapılan kaplamalar ile SAN ve GPPS polimer malzemelerin çizilme direncini artırmak mümkündür. Malzemelerin çizilme direnci, kaplama koşullarından etkilenmektedir. Kaplama basıncının artması (vakumun azalması) ile çizilme direnci artmakta ve $5x10^{-3}$ torr (0.67 Pa) basınç değerinde asimptotik bir değere ulaşmaktadır.
3. Her iki malzeme için de optimum kaplama basıncı $5x10^{-3}$ torr olarak belirlenmiştir. Bu basınçta her iki malzemenin kaplama öncesi orijinal hal için 0.1N olan çizilme basıncı SiC ile kaplamadan sonra SAN için 2N, GPPS için ise 3N'a kadar çıkabilmektedir.
4. SiC kaplanmış olan her iki malzeme, tutunma testlerinden sonra özelliklerini büyük ölçekte korumaktadır. Ancak kaplama tabakası polimerik yüzeyden bir miktar ayrılma meydana gelebilmektedir.
5. SiC ile kaplamadan sonra her iki polimerik malzeme de şeffaf özelliklerini büyük ölçüde korumaktadır ve yeterli bir şeffaflığa sahip olmaktadır.
6. Polimerik malzemelerin yüzeyinde biriken SiC kaplama tabakası, SiC yanı sıra bir miktar SiO_2 ve CO_2 da içermektedir. Bu bileşiklerin, kaplamadaki Si ve C'un havadaki oksijenle reaksiyonun sonucunda oluştuğu tahmin edilmektedir.
7. SAN ve GPPS malzemelerin yüzeyine biriktirilen SiC kaplama tabakasının kalınlığı 50-150 nm'dir.

8. SiC kaplama, her iki polimerik malzemenin çeşitli ortam koşullarına karşı olan direncini olumlu yönde etkilemektedir. SiC kaplama, SAN ve GPPS polimer malzemelerin ultraviyole ışığa karşı olan dirençlerini arttırmaktadır. Polimerik malzeme üzerine yapılan SiC kaplama, sıcaklık ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemektedir. Sıcaklık değişimi ve sıcaklık dayanımı testleri kaplanmış SAN ve GPPS malzemelerin çizilme direncini etkilememektedir. SAN ve GPPS üzerine yapılan SiC kaplama tuzlu su ve rutubetten kaynaklanan korozyona dayanıklı görünmektedir. SiC kaplama, deterjanlara silmeye karşı da yeterli bir dirence sahiptir.
9. SiC kaplama, alkali çözeltiden ve asidik çözeltilerden çok fazla etkilenebilmektedir ve bu koşullarda yeterli direnci göstermemektedir. Bu durum SiC ile polimerik yüzeyler arasındaki etkileşimin/yapışmanın geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir.

7.2. Öneriler

1. SAN ve GPPS polimerik malzeme ile SiC kaplama arasındaki yapışmanın kalitesini geliştirmek için farklı yüzey hazırlama teknikleri denenmelidir. SiC kaplamanın alkali ve asidik çözeltilerin etkilerine karşı direnci artırmak için kaplama kalınlığı değiştirilerek çalışmalar yapılabilir.
2. Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile kimyasal bileşimi değiştirerek geçiş (tampon) tabakalarından oluşan kaplama yapılabilir. FBB yöntemi ile yapılan kaplama, KBB yöntemi ile yapılan kaplama ile performanslar açısından karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Ürgen, M.,** 1995. Ark Fiziksel Biriktirme Yöntemi (PVD) ile Sert Seramik İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, İTÜ Araştırma Fonu Projesi, İTÜ, İstanbul

[2] **Bunshah, R.F.,** 1994. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publication, New Jersey.

[3] **Mattox, D.M.,** 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publication, New Jersey.

[4] **Ohring, M.,** 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Boston.

[5] **George, J.,** 1992. Preparation of Thin Films, Marcel Dekker, Inc., New York.

[6] **Holmberg, K., Matthews, A. and Biswas, A.,** 1994. Coating Tribology, Ed: Dowson D., Tribology series, 28, Elsevier, Londra

[7] **Pauleau, Y.,** 1994. Materials and Processes for Surface and Interface Engineering, Kluwer Academic Publishers, London.

[8] http://www.gencoa.com/tech/whatsputtering.html, 03.04.2006

[9] **Wasa, K. and Hayakawa, S.,** 1992. Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publication, New Jersey.

[10] **Vossen, J. V. and Kerner, W.,** 1991.Thin Film Processes II, Academic Press, Boston

[11] **Cansever, N.,** 2001. Manyetik Alanda Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2001/mayis/manyetik.htm, 18.01.2007

[12] http://techcon.ncms.org/00fall/presentations/AdvAuto-Aharonov.pdf, 19.03.2007

[13] **Bunshah, R.F.,** 2001. Handbook of Hard Coatings, Noyes Publication, New Jersey.

[14] **Schmauder, T., Nauenburg, K.D., Kruse, K. and Ickes, G.,** 2006. Hard coating by plasma CVD on polycarbonate for automotive and optical applications,Thin Solid Films, **502**, 270-274.

[15] http://www.exatec.de, 18.01.2007

[16] **Sano, K., Tamamaki, H., Nomura, M., Aoki, T. and Hatanaka, Y.,** 1997. Low temperature deposition of SiC thin films on plastics as a hard coating by ECR plasma 1, JSAE Review, **18**, 185-209.

[17] **Sano, K., Tamamaki, H., Nomura, M., Aoki, T. and Hatanaka, Y.,** 1998. Low temperature deposition of SiC thin films on plastics as a hard coating by ECR plasma II, JSAE Review, **19**, 89-109.

[18] **Anma, H., Toki, J., Ikeda, T. and Hatanaka, Y.,** 2000. Uniform deposition of SiC thin films on plastics surfaces, Vacuum, **59**, 665-671.

[19] **Anma, H., Yoshimoto, Y., Warashina, M. and Hatanaka, Y.,** 2001. Low temperature deposition of SiC thin films on polymer surface by plasma CVD, Applied Surface Science, **175-176**, 484-489.

[20] **Kuhr, M., Bauer, U., Rothhaar, U. and Wolff, D.,** 2003. Coating on plastics with the PICVD technology, Thin Solid Films, **442**, 107-116.

[21] **Hidalgo, P.F., Martin-Palma, R.J., Conde, A., Gago, R., Simancas, J., Garcia-Diego, I., Egio, A. and Martinez-Duart, J.M.,** 2004. Structural and chemical characterization of functional SiO_xC_y:H coatings for polymeric lenses, American Vacuum Society, 2402-2408.

[22] **Martin-Palma, R.J., Gago, R., Costa-Torres, V., Hidalgo, P.F., Kreissig, U. and Martinez-Duart, J.M.,** 2006. Optical and compositional analysis of functional SiO_xC_y:H coatings on polymers, Thin Solid Films, **515**, 2493-2496.

[23] **Lei, Y.M., Yu., Y.H., Ren, C.X., Zou, S.C., Chen, D.H., Wong, S.P., and Wilson, I.H.,** 1999. Compositional and structural studies of DC magnetron sputtered SiC films on Si (111), Thin Solid Films, **365**, 53-57.

[24] **George, V.C., Das, A., Roy, M., Dua, A.K.,Raj, P and Zahn, D.R.T.,** 2002. Bias enhanced deposition of highly oriented β-SiC thin films using low pressure hot filament chemical vapour depositon technique, Thin Solid Films, **419**, 114-117.

[25] **Zheng, H., Zhuxi, Fu., Bixia, L. and Xiaoguang, L.,** 2006. Controlled-growth and characterization of 3C-SiC and 6H-SiC films on C-plane sapphire substrates by LPCVD, Journal of Alloys and Compounds, **426**, 290-294.

[26] **Kang, B.C.., Lee, S.B. and Boo, J.H.,** 2004. Growth of β-SiC nanowires on Si (100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst, Thin Solid Films, **464-465**, 215-219.

[27] **Yang, L., Zhang, X., Huang, R., Zhang, G. and Xue, X.,** 2006. Formation of β-SiC nanowires by annealing SiC films in hydrogen atmosphere, Physica E, **35**, 146-150.

[28] http://www.hexoloy.com, 15.04.2006

[29] **Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E.A.,** 1999. Polymer Handbook, A Publication-Interscience Publication, New York.

[30] **ASTM D 3359-87**, 1987. Standard measuring methods for measuring adhesion by tape test, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[31] **ISO 4586-2**, 2004. High-pressure decorative laminates-sheets made from thermosetting resins Part 2: Determination of properties, Almanya.

[32] **ASTM D 1003**, 1988. Standard practice for reporting cure times of ultraviolet – cured coatings, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[33] **ASTM D 1004**, 1988. Test Method for Initial Tear Resistance of Plastic Film and Sheeting, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[34] **Moulder, J. F., Stickle, W.F. and Peter, E. S.,** 1993. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, USA

[35] **ASTM D 3732**, 1982. Standard practice for reporting cure times of ultraviolet – cured coatings, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[36] **ASTM D 4414**, 1984. Standard practice for measurement of wet film thickness by notch gates, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[37] **ASTM D 2247**, 1987. Standard practice for testing water resistance of coatings in 100% relative humidity, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[38] **ASTM B 117**, 1985. Standard method of salt sprey (fog) testing, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[39] **ASTM D 2248-87**, 1989. Standard practice for detergent resistance of organic finishes, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[40] **ASTM D 714-87**, 1989. Standard test for evaluating degree of blistering of paints, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

[41] **ASTM D 1308,** 1987. Standard test method for effect of household chemicals on clear and pigmented organic finishes, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.

ÖZGEÇMİŞ

Duygu Bayraktaroğlu, 1982 yılında Kırklareli'nde doğdu. İlk öğrenimini 1993 yılında Mustafa Pars İlkokulu'nda, orta öğrenimini 1996 yılında Sefaköy Lisesi Orta Kısım'da tamamladı. 2000 yılında Orhan Cemal Fersoy Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu.

Duygu Bayraktaroğlu, İ.T.Ü. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ndeki yüksek lisans öğrenimine 2005 yılında başlamıştır. 2005 -2007 yılları arasında "Üniversite-Sanayi İşbirliği Programı" kapsamında Arçelik A.Ş. Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Ailesi'nde Proje Yardımcısı olarak görev yapmıştır. Eylül 2007 tarihinden itibaren Arçelik A.Ş. Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Ailesi'nde Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmaktadır.