İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KROM KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞE UYGULANAN KROM İYONU BOMBARDIMANININ ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. M. Erdem ŞİRELİ
(506992406)

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME

ARALIK 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KROM KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞE UYGULANAN İYON BOMBARDIMANININ ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. M. Erdem ŞİRELİ
(506992406)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Eylül 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Aralık 2005

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR (İ.T.Ü)**
	Prof.Dr. Mehmet DEMİRKOL (İ.T.Ü)
	Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü)
	Prof.Dr. Ahmet TOPUZ (Y.T.Ü)

ARALIK 2005

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam boyunca yönlendirici eleştirileri ve değerli bilgilerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, ilgi ve bilgisini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a, tez çalışmamı iş hayatım ile birlikte yürütmemi sağlayacak şekilde her türlü desteği veren Böhler Sert Maden Genel Müdürü Makine Yük. Müh. Sn. Nejat ÇANKAYA'ya, tez numunelerinin hazırlanmasında çok yardımlarını gördüğüm iş arkadaşım Makine Teknikeri Sn. Kerim ERTUĞRUL'a, numunelerin kaplanmasında büyük özveriyle çalışan arkadaşım Metalurji Yük. Müh. Sn. Semih ÖNCEL'e, her konudaki yapıcı fikirlerinden yararlandığım arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, korozyon deneylerinde yardımını esirgemeyen arkadaşım Metalurji Yük. Müh. Sn. Behiye YÜKSEL'e, X ışınları çalışmalarında destek olan arkadaşım Metalurji Yük. Müh. Sn. Murat TELLİ'ye ve tabi ki aileme çok teşekkür ederim.

Aralık-2005 M.Erdem ŞİRELİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR iv
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vı
SEMBOL LİSTESİ vıı
ÖZET ıx
SUMMARY x

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME 4
2.1. Çekirdeklenme ve Büyüme 6
2.2. Kaplama Parametrelerinin Mikroyapıya Etkileri 8
2.2.1. Film büyümesi sırasında iyon bombardımanının etkileri 10

3. İYON-KATI ETKİLEŞİMLERİ 14
3.1. Temel Prosesler 16
3.1.1. Gelen iyonların durdurulması 17
3.1.2. Hata oluşumu ve alıkoyma 17
3.2. İyon Bombardımanı Kullanan Prosesler 18
3.2.1. İyon implantasyonu 18
3.2.2. İyon destekli kaplama 19
3.2.3. İyon demeti karışımı 20
3.2.3.1. İyon demeti karışımının avantajları 21
3.2.3.2. İyon demeti karışımı uygulama alanları 22
3.2.3.3. İyon demeti karışımı mekanizmaları 23

4. DEMİR-KROM SİSTEMİ 30
4.1. Fe-Cr Sisteminde Fazlar 30
4.2. Fe-Cr Alaşımlarının Morfolojisi 35
4.3. Spinodal Ayrışma 38

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 47

6. DENEYSEL SONUÇLAR 54

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 83

8. İRDELEME 85

KAYNAKLAR 90

ÖZGEÇMİŞ 95

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
ML	: Mono Layer - Tek Katman
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HMT	: Hacim Merkezli Tetragonal
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
YMO	: Yüzey Merkezli Ortorombik
ADLB	: Asimetrik Darbeli Lazer Biriktirme
PT	: Primitif Tetragonal
PO	: Primitif Ortorombik
PK	: Primitif Kübik
IF	: Interstitial Free - Çatlaksız
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FEM	: Alan Emisyon Mikroskobu
GDOES	: Glow Discharge Optik Emisyon Spektrometresi
DB	: Darbeli Bias
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	Farklı iyon türleri ile modifiye edilen yüzey özellikleri	19
Tablo 3.2.	Sistem geometrisi, atom ağırlıkları oranı (M_A/M_B), kohezif enerjiler (E_{koh}) ve boyutsuz karışım oranları (J_A/J_B)	26
Tablo 4.1.	Fe-Cr ikili sisteminde denge koşullarında mevcut fazlar	31
Tablo 4.2.	ADLB tekniği ile üretilen ince Fe-Cr filmlerin (100nm) faz analizi bilgileri	32
Tablo 4.3.	450 °C'ye kadar olan tavlama işlemleri sonrası Fe-Cr filmlerinin faz bilgileri	33
Tablo 5.1.	IF çeliği kimyasal bileşimi	47
Tablo 5.2.	Cr kaplama ve Cr kaplama+bombardıman parametreleri	49
Tablo 5.3.	Darbeli bias ile Cr kaplama parametreleri	49
Tablo 6.1.	Oyuklanma potansiyelleri	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Ark ile buharlaştırma metodu 4
Şekil 2.2 : Ark spotu oluşumu sonrası meydana gelen olaylar 5
Şekil 2.3 : Film büyüme modları 6
Şekil 2.4 : Ada yoğunluğunun değişimi 6
Şekil 2.5 : Movchan ve Demchishin film büyüme modeli 8
Şekil 2.6 : Thornton modeli 9
Şekil 2.7 : Sıcaklık ve bombardımana bağlı yapı zon modeli 10
Şekil 2.8 : TiN filmde biasın azaltılması ile kaplama gelişimi 11
Şekil 2.9 : TiN filmde biasın arttırılması (120V) ile kaplama gelişimi 12
Şekil 2.10 : TiN filmde biasın arttırılması (400V) ile kaplama gelişimi..... 12
Şekil 3.1 : Yüksek enerjili partiküllerin yarattığı etkiler 15
Şekil 3.2 : İyon destekli kaplama sistemi 20
Şekil 3.3 : İyon demeti karışımı yayın sayıları 21
Şekil 3.4 : Pt/Ni filmlerin karışım oaranları 25
Şekil 3.5 : Co/Pt ve Pd/Au sistemleri karışım oranları 26
Şekil 3.6 : Sb/Ni film çiftinin karışım oranları 27
Şekil 3.7 : Co/Pt ve Pd/Au filmlerde sıcaklığa bağlı karışım 29
Şekil 4.1 : Fe-Cr filmlerde oda sıcaklığı fazları 32
Şekil 4.2 : Tavlama sonrası Fe-Cr filmlerdeki faz dağılımları 33
Şekil 4.3 : Katmanlı ve birlikte kaplanan Fe-Cr filmlerdeki fazlar 34
Şekil 4.4 : α" fazı 35
Şekil 4.5 : 1400 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-47Cr alaşımının mikroyapısı .. 36
Şekil 4.6 : 1000 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-47Cr alaşımının mikroyapısı .. 36
Şekil 4.7 : 700 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-47Cr alaşımının mikroyapısı 37
Şekil 4.8 : Fe-47Cr alaşımı X ışınları analizleri 37
Şekil 4.9 : 550 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-47Cr alaşımının mikroyapısı 38
Şekil 4.10 : Çözünmezlik aralığı ve spinodal ayrışma şeması 39
Şekil 4.11 : Spinodal ayrışmanın tek boyuttaki gösterilişi 40
Şekil 4.12 : Serbest enerji değişimi-bileşim eğrisi 40
Şekil 4.13 : 600 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-Cr-Co alaşımının mikroyapısı .. 41
Şekil 4.14 : 400 ºC'de ısıl işlem görmüş Fe-Be alaşımının mikroyapısı 42
Şekil 4.15 : Fe-45Cr alaşımının farklı sıcaklıklardaki bileşim profilleri 42
Şekil 4.16 : Fe-17Cr alaşımında spinodal yapının bilgisayar simülasyonu ... 43
Şekil 4.17 : Fe-45Cr alaşımında spinodal yapının bilgisayar simülasyonu ... 43
Şekil 4.18 : Elastik enerjinin ihmal edildiği sistemde spinodal yapılar 44
Şekil 4.19 : Kalınlığa bağlı spinodal yapı morfolojileri 45
Şekil 4.20 : Hacimsel fraksiyonların farklı olduğu spinodal yapılar 45
Şekil 4.21 : Hacimsel fraksiyonların aynı olduğu spinodal yapılar 46

Sayfa No

Şekil 5.1 : Parlatılmış ve dağlanmış IF çeliği mikroyapısı 51
Şekil 5.2 : Oyuklanma deney düzeneği 53
Şekil 6.1 : Cr kaplama ve 1 dk bombardıman sonrası SEM görüntüleri 55
Şekil 6.2 : 2 dk ve 3 dk Cr bombardımanı sonrası SEM görüntüleri 56
Şekil 6.3 : Darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin SEM görüntüleri 58
Şekil 6.4 : 1 dk ve 2 dk Cr bombardımanı sonrası FEM görüntüleri 60
Şekil 6.5 : 3 dk bombardıman uygulanan ve darbeli bias ile Cr kaplanan numunelerin FEM görüntüleri 61
Şekil 6.6 : 30 dk ve 60 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunelerin FEM görüntüleri 63
Şekil 6.7 : 60 dk Cr kaplanan numunenin SEM görüntüsü 64
Şekil 6.8 : Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunenin kesitten alınmış FEM görüntüleri 65
Şekil 6.9 : Darbeli bias ile 30 dk Cr kaplanan numunenin kesitten alınmış FEM görüntüleri 66
Şekil 6.10 : Cr kaplama ve 3 dk bombardıman sonrası derinlik profilleri 67
Şekil 6.11 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası genel analizler 68
Şekil 6.12 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası düz bölge analizleri 68
Şekil 6.13 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası pürüzlü bölge analizleri .. 69
Şekil 6.14 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası tepe analizleri 69
Şekil 6.15 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası vadi analizleri 70
Şekil 6.16 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası tepe (çok pürüzlü) analizleri 71
Şekil 6.17 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası vadi (çok pürüzlü) analizleri 71
Şekil 6.18 : Cr kaplama ve bombardıman sonrası X ışınları eğrileri 72
Şekil 6.19 : Cr kaplanan ve bombardıman uygulanan numuneler ile çelik ve ferritik paslanmaz çeliğin X ışınları eğrileri 73
Şekil 6.20 : Cr kaplanan ve bombardıman uygulanan numuneler ile çelik ve ferritik paslanmaz çeliğin oyuklanma eğrileri 74
Şekil 6.21 : Cr kaplama ve 1 dk Cr bombardımanı uygulanmış numunelerin oyuklanma deneyleri sonrası SEM görüntüleri 76
Şekil 6.22 : 2 dk ve 3 dk Cr bombardımanı uygulanmış numunelerin oyuklanma deneyleri sonrası SEM görüntüleri 77
Şekil 6.23 : 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numuneye uygulanan oyuklanma deneyi sonrası SEM görüntüleri 78
Şekil 6.24 : 3 dk bombardıman uygulanan ve darbeli bias ile Cr kaplanan numunelerin düz bölgelerinden alınmış FEM görüntüleri 81

SEMBOL LİSTESİ

Q, t	**:** Kaplama kalınlıkları
T_s, T_m	**:** Taban malzeme sıcaklığı ve kaplama ergime sıcaklığı
E_d	**:** Yerinden atma enerjisi
dpa	**:** Atom başına yerinden atma
τ	**:** İyon akışı
N	**:** Hedef atomların yoğunluğu
$S_D(x)$	**:** x derinliğindeki hasar enerjisi
F_D	**:** Nükleer çarpışmalar sonucunda birim mesafede biriktirilen enerji
E_{koh}	**:** Kohezif enerji
J_A, J_B	**:** A ve B'nin atomsal karışım oranları
M_A, M_B	**:** A ve B'nin atom ağırlıkları
$E_{A(B)}$	**:** A emprüte atomunun B matrisine yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi
$E_{B(A)}$	**:** B emprüte atomunun A matrisine yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi
k	**:** Karışım oranı
b(T)	**:** Radyasyon kaynaklı hataların termal aktive olmuş yayınması ile ilgili bir sabit
T_c	**:** Kritik sıcaklık
r_A, r_B	**:** A ve B atomlarının atomik radyusları
α, α", δ, γ, σ	**:** Fe-Cr fazları
t	**:** Zaman
ΔG	**:** Serbest enerji
X	**:** Bileşim
h_f	**:** Taban malzeme kalınlığı

KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KROM KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞE UYGULANAN KROM İYONU BOMBARDIMANININ ETKİLERİ

ÖZET

Bu çalışmada bir katodik ark FBB sisteminde, konvansiyonel iyon demeti karışımı çalışmalarında kullanılan yüksek enerjili iyon bombardımanlarının aksine, düşük enerjili iyonlarla (1000 V), Cr kaplama ile düşük C'lu çelik taban malzeme arasında bir iyon demeti karışımı gerçekleştirilmesi ve bu iyon demeti karışımının kaplamanın yapısal ve korozyon özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, katodik ark FBB yöntemiyle Cr kaplanmış numunelere, daha sonra yüksek bias voltajı etkisiyle farklı teknikler kullanılarak Cr bombardımanı uygulanmıştır. İlk teknikte Cr bombardımanı, 150 V bias voltajında elde edilen 10 dk'lık Cr kaplama sonrası, 1000 V bias voltajı ile 1dk, 2 dk ve 3 dk sürelerde gerçekleştirilmiştir. Darbeli bias olarak adlandırılan teknikte ise bombardıman, 10 dk / 30 dk / 60 dk sürelerde, bias voltajının 150V - 1000V arasında sırasıyla, 10'ar ve 5'er sn'lik periyodlarda uygulanmasıyla sağlanmıştır. 10 sn'lik 150V periyodunda Cr kaplama (yaklaşık 65 nm), 5 sn'lik 1000V periyodunda ise Cr bombardımanı uygulanmıştır. Darbeli bias tekniği ile uygulanan iyon bombardımanının daha homojen bir Fe-Cr karışımı sağlayacağı düşünülmüştür.

Cr bombardımanı sonrasında Cr kaplama ile düşük C'lu çelik taban malzeme arasında meydana gelen iyon demeti karışımını karakterize etmek amacıyla, elektron mikroskopisi, derinlik profili çalışmaları, elementel analizler, elementel haritalama ve X ışınları analizlerinden faydalanılmıştır.

Elementel analizlerde artan bombardıman süresiyle kaplama yüzeylerindeki Fe oranlarındaki doğrusal artışlar, darbeli bias ile bombardıman uygulanmış numunelerin kesitlerinden elde edilen elementel haritalarda Cr kaplama içindeki Fe mevcudiyeti, derinlik profili çalışmalarında kaplama sonrası bombardıman uygulanmış numuneden elde edilen Fe profilindeki değişim ve X ışınlar analizlerinde referans piklerin Cr'dan Fe-Cr ve Fe'e doğru hareketi gibi pek çok veri, Cr bombardımanıyla iyon demeti karışımının gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Fe-Cr sisteminin ortalama kohezif enerjisi (4.19 eV) ve radyasyon destekli yayınmanın etkin olacağı kritik sıcaklık ile sistemin kohezif enerjisi arasındaki $T_c \approx 100E_{koh}$ ilişkisi gözönüne alındığında, iyon demeti karışımının radyasyon destekli yayınma mekanizması ile gerçekleştiği açıktır. Fe ve Cr'un birbirine oldukça yakın kohezif enerjilere sahip olmalarına rağmen, darbeli bias tekniği uygulanan numunede izotropik bir karışım yerine, Fe'nin Cr kaplama içerisine dominant hareketi gözlenmiştir. Bu durumun oluşmasında, 10 sn'lik Cr kaplama periyodu sonrası uygulanan 5 sn'lik bombardıman sırasında Cr atomlarının sıçraması, oluşan boşluk ve hataların Fe atomlarınca doldurulmasının (termal olarak aktive olmuş hata migrasyonu) etkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle 30 dk ve 60 dk boyunca yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu sıçrama ve hataların termal migrasyonu olaylarının devam etmesi, daha şiddetli bir Fe yayınmasını da beraberinde getirmiştir.

10 dk boyunca Cr kaplanmış ve kalınlıkları 0.6 - 0.7 µ arasında değişen numunelerin yüzeylerinden değişik büyütmelerde alınmış SEM fotoğraflarında, kaplamanın taban malzemenin içerdiği taneli yapı üzerinde epitaksik olarak geliştiği ve bazı tanelerde normal FBB koşullarında oluşması beklenmeyen hücresel / pürüzlü yapıların meydana geldiği görülmüştür. Bu yapılar kaplama öncesi yüzey temizliği ve ön ısıtma amacıyla 600 - 1000 V bias voltajı arasında uygulanan Cr bombardımanı ve sonrasındaki hızlı soğuma sonucu oluşan spinodal ayrışma yapılarıdır. Cr kaplama sonrası uygulanan bombardıman işlemleriyle bu yapılar çok belirginleşmiş ve morfolojideki spinodal fazları teşkil eden tepe ve vadiler genişlemiştir. Bombardıman neticesinde kaplama yüzeyinde elde edilen bu yapılar, Fe-Cr alaşımlarındaki spinodal ayrışma yapılarına ve bilgisayar simülasyonuyla oluşturulan spinodal ayrışma çizimlerine oldukça benzemektedir. Ayrıca spinodal fazları teşkil eden tepe ve vadi bölgelerinden alınan noktasal elementel analizler de bu bölgelerin çok farklı bileşimlere sahip olduklarını göstermiştir ki, spinodal fazlar arasındaki bileşimsel dalgalanmalar spinodal ayrışmanın en önemli karakteristiğidir. Tepeler Cr'ca zengin fazları teşkil ederken, vadiler Fe'ce zengindir. Darbeli bias tekniği ile 10 dk bombardıman uygulanan numunelerde, bombardıman süresinin kaplama sonrası bombardıman uygulama tekniğine göre daha uzun olması nedeniyle faz genişlikleri iyice artmış, bununla birlikte tepe ve vadiler arasındaki bileşimsel farklılıklar oldukça azalmıştır. Darbeli biasın 30 dk ve 60 dk uygulanması durumunda ise, spinodal faz morfolojileri şiddetli Fe yayınmaları ile ilişkili olarak, tepelerin izole bir şekilde birbirlerinden ayrılması şeklinde farklılık göstermiştir.

Cr bombardımanının katodik ark FBB yöntemiyle üretilen Cr kaplamanın korozyon direncine etkilerini incelemek üzere, Cr kaplı, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde bombardıman uygulanmış ve darbeli bias ile Cr kaplanmış numunelere 0.1 N NaCl çözeltisi içerisinde oyuklanma deneyleri uygulanmış ve kaplama sonrası uygulanan bombardıman işlemleriyle oyuklanma dirençlerinin giderek arttığı gözlenmiştir. En yüksek oyuklanma direncini ise darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numune göstermiştir. Bu numunedeki spinodal fazlar arasındaki bileşimsel dalgalanmaların azalması dolayısıyla galvanik eşleşme riskinin düşmesi ve katodik ark FBB yöntemiyle üretilen kaplamaların karakteristik poroz kolonsal yapısının, Fe yayınmasıyla ortadan kalkması yüksek oyuklanma direncini de beraberinde getirmiştir. Darbeli bias'ın 60 dk boyunca uygulandığı numunenin oyuklanma direnci ise, hem 10 dk'lık darbeli bias uygulanan numunenin, hem de 60 dk'lık Cr kaplamanın gerisinde kalmıştır. Bunun nedeninin, numunenin uzun süreli bombardımana (20 dk) maruz kalması nedeniyle yüzeyindeki bazı bölgelerde pasifleşmeye yetmeyecek kadar az Cr kalmasının olabileceği düşünülmektedir.

EFFECTS OF CHROMIUM ION BOMBARDMENT ON LOW CARBON STEEL WHICH WAS CHROMIUM COATED THROUGH CATHODIC ARC PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION TECHNIQUE.

SUMMARY

In this study, It was aimed to carry out ion beam mixing between Cr coating and low C steel substrate through a low energy ion radiation in a conventional cathodic arc PVD system, on the contrary of high energy ion radiations applied in ion beam mixing studies and to investigate the effects of ion beam mixing on structural and corrosion properties of the Cr coating. Cr bombardment was applied to the Cr coated (through cathodic arc PVD) samples by different techniques. In first technique, Cr bombardment was applied through 1000 V bias voltage for 1, 2 and 3 minutes after having a Cr coating through 150 V bias voltage for 10 minutes. In other technique which was named as "pulsed bias", bias voltage was alternately increased to 1000 V for 5 seconds (bombardment period) and decreased to 150 V for 10 seconds (coating period) along 10/30/60 minutes. It was believed that more homogeneous Fe-Cr mixing could be obtained through pulsed bias mode.

Electron microscopy, depth profiling, EDS analysis, elemental mapping and XRD analysis were used to characterize ion beam mixing between Cr coating and low C steel substrate after bombardment processes.

Gradual increase of Fe content in Cr coatings determined by EDS analysis, severe Fe diffusion in Cr coatings observed by elemental mapping taken from cross sections, changes in Fe depth profiles observed by GDOES depth profile analysis and movement of reference peaks from Cr to Fe-Cr and Fe determined by XRD analysis pointed that ion beam mixing had occured.

When the average cohesive energy of the Fe-Cr system (4.19 eV) and the relationship between cohesive energy and the critical temperature ($T_c \approx 100E_{koh}$) at which radiation enhanced diffusion (RED) would be efficient were taken into consideration, ion beam mixing in our system woud take place through RED regime. Altough both metals have similar cohesive energies, dominant Fe movement to the Cr coating was observed in pulsed bias mode instead of an isotropic mixing. It was believed that sputtering effect of Cr atoms and thermally activated migration of Fe atoms to vacancies during 5 seconds of bombardment cycle which was applied right after the 10 seconds of coating cycle resulted in this. Particularly, ongoing sputtering and thermally activated migration effects during 30 and 60 minutes brought about severe Fe difussion.

In SEM photos taken from coated samples through pulsed bias for 10 minutes, it was seen that coating had grown on grained microstructure of substrate epitaxially and rough / cellular structures which had not been expected formed in some grains. These characteristic structures are spinodal decomposition phases which formed during high bias voltage treatment applied for pre-heating and surface cleaning before the coating process and following fast cooling period.

Post-coating bombardment processes made these structures more visible and "hills" and "valleys" forming spinodal phases got broadened. These phases' morphologies were quite similar to microstructures obtained from spinodal decomposition studies in Fe-Cr system and computer simulated spinodal structures in literature. Besides, It was observed through EDS analysis and elemental mapping studies of the bombarded samples that hill / valley formations and compositional fluctuations which were the characteristics of spinodal decomposition were also present. Hills were Cr rich spinodal phases, while valleys were Fe rich (Cr depleted) spinodal phases. In samples which were bombarded by pulsed bias for 10 minutes, spinodal phases got more broadened, since bombardment time in pulsed bias mode was longer than that of post-coating bombardment mode. Furthermore, compositional fluctuations between hills and valleys decreased. In case of applying pulsed bias mode for 30 and 60 minutes, spinodal phase morphologies turned into isolated hills differing from interconnected structure, referring to more severe Fe diffusion.

Pitting experiments were carried out in 0.1 N NaCl solution with samples which were Cr coated, Cr coated and bombarded with Cr ions through applying high bias voltage (1000 V) and Cr coated through pulsed bias to see bombardment effects on corrosional properties. It was clearly seen that pitting potentials of the samples increased by bombardment processes. The sample which were coated through pulsed bias for 10 minutes possessed the highest pitting resistance. The highest pitting potential was referred to low risk of galvanic coupling thanks to low compositional fluctuation between spinodal phases and removal of porous columnar coating structure through Fe diffusion. Pitting resistance of the sample which were coated through pulsed bias for 60 minutes was lower than either the one which were coated through pulsed bias for 10 minutes or the one which were coated for 60 minutes. It was believed that long bombardment time (20 minutes) caused Cr depleted zones on the surface and these zones could not re-passivate.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İyon kaplama ya da katodik ark fiziksel buhar biriktirme, taban malzemenin ve büyüyen filmin, biriken film özelliklerinde değişikliğe neden olacak şekilde yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına maruz kaldığı atomsal film biriktirme proseslerine verilen genel isimdir. Bununla birlikte, iyon buharı biriktirme, plazma destekli buhar biriktirme ve bias ile aktive edilmiş reaktif biriktirme gibi isimler de kullanılmaktadır.

İyon kaplamada bombardıman, plazma ortamındaki kaplanacak yüzeye negatif bir voltaj uygulanarak, plazma içerisindeki iyonlar ile sağlanır. Plazma, inert gazlardan oluşabileceği gibi, reaktif bileşenlerden de oluşabilir. 70'li yılların başlarında, biriktirme ile birlikte uygulanan bombardıman işleminin film mikroyapısının, bileşiminin ve filmdeki gerilmenin modifikasyonu üzerindeki etkileri hakkında bazı çalışmalar yapılmış ve reaktif biriktirme sırasında uygulanan bombardımanın film stokiyometrisini geliştirdiği görülmüştür.

70'li yılların sonları ve 80'li yılların başlarında, vakum ortamında gazların düşük enerjili (100-10000 eV) iyon demetleri ile bombardıman çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar, daha kontrollü şartlarda bombardıman etkilerinin incelendiği başka çalışmalara kapılar açmıştır. Son zamanlarda, vakumda biriktirme sırasında uygulanan bombardıman işleminin optik kaplamaların kırılma indislerini arttırarak, özelliklerini geliştirdiği saptanmıştır.

İyon bombardımanı uygulamaları ile malzemelerin termodinamik şartlara bağlı olmaksızın kontrollü bir şekilde bombardıman uygulanan yüzeye sokulması mümkün olmuş ve bu sayede konvansiyonel yöntemlerle elde edilemeyecek bileşimler ve mikroyapılar üretilmiştir. Yüzeye çarpan her iyon, binlerce hedef malzeme atomunu etkilediğinden elde edilen mikroyapılar termodinamiğin karakteristiklerinden bağımsızdır. İyon bombardımanı yöntemleri ile malzemelerin yüzey özellikleri modifiye edilerek, üstün aşınma, korozyon, sertlik ve optik özellikler kazandırılabilmektedir.

Bu çalışmada, iyon bombardımanı kullanan yöntemler, iyon implantasyonu, iyon destekli kaplama ve iyon demeti karışımı olarak sınıflandırılmıştır. İyon implantasyonu, 50-10000 keV enerji aralığındaki iyonların hedef malzeme yüzeyine gömülmesi ile yüzey bileşiminin ve mikroyapısının değiştirilerek, yüzey özelliklerinin geliştirilmesini amaçlayan bir prosestir. Bu proseste iyonların nüfuziyet derinlikleri genellikle nanometre mertebesindedir. İyon destekli kaplamada ise, hedef malzeme yüzeylerinin herhangi bir buhar biriktirme tekniği ile kaplanması esnasında iyon bombardımanı uygulanır. Bu proses, buhar biriktirme ve iyon implantasyonu yöntemlerinin avantajlarını bünyesinde barındırır.

İyon demeti karışımı prosesi, herhangi bir buhar biriktirme tekniği ile kaplanmış ince filmlere daha sonra uygulanan iyon bombardımanı ile film/taban malzeme arayüzeyinde meydana gelen karşılıklı atom hareketleridir. Özellikle mikroelektronik araçların üretiminde kullanılan metal silisitlerin eldesinde ve aşınma, korozyon gibi yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan bir iyon bombardımanı yöntemidir.

İyon demeti karışımını açıklayan birçok mekanizma ileri sürülse de bu mekanizmaların doğruluk dereceleri halen tartışma konusudur. Bununla birlikte, balistik, termal şerare ve radyasyon destekli yayınma mekanizmaları, üzerinde en çok çalışılan ve kabul gören iyon demeti karışımı mekanizmalarıdır. Balistik ve termal şerare, düşük sıcaklıklarda etkin olan ve sıcaklıktan bağımsız mekanizmaları teşkil ederlerken, radyasyon destekli yayınma mekanizması sıcaklığa bağlı olarak değişir ve yüksek sıcaklıklarda iyon demeti karışımını yönetir. Yüksek sıcaklıklarda iyon bombardımanı etkisi ile oluşan hataların termal aktive edilmiş hareketleri hızlı yayınmayı da beraberinde getirmektedir. Her malzeme çifti için belirli bir kritik sıcaklığın üzerinde, radyasyon destekli yayınma mekanizması etkin olmaktadır.

İyon demeti karışımının, iyon bombardımanı kullanan diğer proseslere göre bazı üstünlükleri mevcuttur. Ağır iyonların kullanılması ile daha yüksek oranlarda karışım elde edilebilmesi, kaplama sonrası uygulandığından sıçratma etkisinin daha düşük olması, geniş arayüzeyler elde edilebilmesi ve bunun beraberinde getirdiği iyi yapışma özellikleri, yeni fazların elde edilebilmesi ve daha ucuz ekipman iyon demeti karışımı prosesinin başlıca avantajlarıdır.

Bu çalışmada, IF çeliği olarak adlandırılan düşük karbonlu çelik malzemeler, katodik ark temelli bir Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) cihazında Cr kaplanacak ve daha sonra yüksek bias voltajı uygulanarak farklı teknikler ile Cr bombardımanı uygulanacaktır. Böylece Cr kaplama ile taban malzeme arasında bir iyon demeti

karışımı meydana geleceği düşünülmektedir. Taban malzemenin IF çeliği olarak seçilmesinin nedeni, bu malzemenin emprüte düzeyinde alaşım elementleri içermesi ve bileşiminin saf demire yakın olması dolayısıyla, olası Fe-Cr karışımının başka alaşım elementlerinin etkisi olmadan izlenebilecek olmasıdır. Fe-Cr sistemi ise, üstün korozyon, aşınma, tokluk gibi yapısal özellikleri nedeniyle seçilmiştir.

Yüksek bias voltajı etkisi ile sağlanacak Cr bombardımanı iki farklı yöntemle uygulanacaktır. İlk yöntemde, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde 1000 V bias voltajı etkisiyle Cr bombardımanı uygulanacak ve sürenin olası iyon demeti karışımına olan etkileri incelenecektir. Darbeli bias olarak adlandırılan diğer bombardıman yönteminde ise, kaplama (150 eV) ve bombardıman (1000 V) kısa periyodlarda (sırasıyla 10 sn ve 5 sn) ardarda uygulanacaktır. Bu yöntemle uygulanan bombardımanın daha homojen bir Fe-Cr karışımı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bombardıman etkisiyle Fe-Cr arasında meydana geleceği düşünülen iyon demeti karışımı yanında, Fe-Cr alaşımlarının kontrollü ve uzun süreli ısıl işlemleri ile elde edilen yapısal değişikliklerin de, Cr iyonu bombardımanının neden olacağı hızlı yayınma olayları ile gözlenebileceği düşünülmektedir.

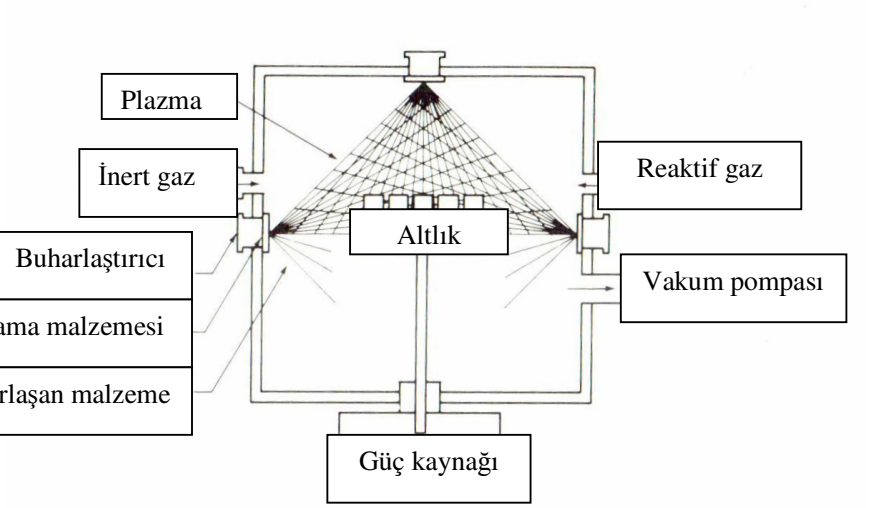
Olası yayınma olayları ve iyon demeti karışımı ile birlikte morfoloji değişiklikleri, elektron mikroskopisi, derinlik profili çalışmaları, elementel analizler, elementel haritalar ve X ışınları analizleri ile incelenecektir.

Katodik ark FBB yöntemi ile üretilen kaplamaların kolonsal yapıda olmaları ve bu kolonsal yapının içerdiği porozitenin kaplamaların korozyon direncini düşürdüğü bilinmektedir. Bombardıman işlemlerinin meydana getireceği iyon demeti karışımının neden olacağı hızlı yayınma ile oluşacağı öngörülen Fe-Cr alaşımlarının, kaplamanın kolonsal yapısını yokedebileceği ve böylece korozyon direncinin arttırılabileceği sanılmaktadır. Bu amaçla Cr kaplı, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde bombardıman uygulanmış ve darbeli bias ile periyodik olarak ince Cr katmanları arasında bombardıman uygulanmış numunelere 0.1 N NaCl çözeltisi içerisinde oyuklanma deneyleri yapılacak ve oyuklanma dirençlerindeki değişimler irdelenecektir.

Bu çalışma, bir iyon demeti karışımı prosesinin ilk kez bir katodik ark temelli FBB cihazında, yüksek sıcaklıklarda ve 1000 V gibi düşük bir iyon enerjisinde gerçekleştirilebilirliğinin incelenmesi açısından özgün bir çalışmadır.

2. KATODİK ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME

Vakumda ark ile ergitme tekniğinden 1940'ların başından beri Ti, Zr, Hf gibi reaktif metallerin ergitilmesinde ve rafinasyonunda yararlanılmaktadır. 1970'lerden itibaren ise ark teknikleri, metallerin ve refrakter bileşiklerin buharlaştırılarak kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu metodda, malzemelerin buharlaştırılması için ısı kaynağı olarak yüksek akım elektrik deşarjı (ark) kullanılır. Ark buharlaştırma ile fiziksel buhar biriktirme (FBB) metodunun ilk ticari uygulaması, azot plazmasında titanyumun ark ile buharlaştırılması yolu ile düşük sıcaklıkta üretilen TiN kaplamalardır [1,2]. Şekil 2.1'de ark ile buharlaştırma metodu şematik olarak gösterilmiştir [3].

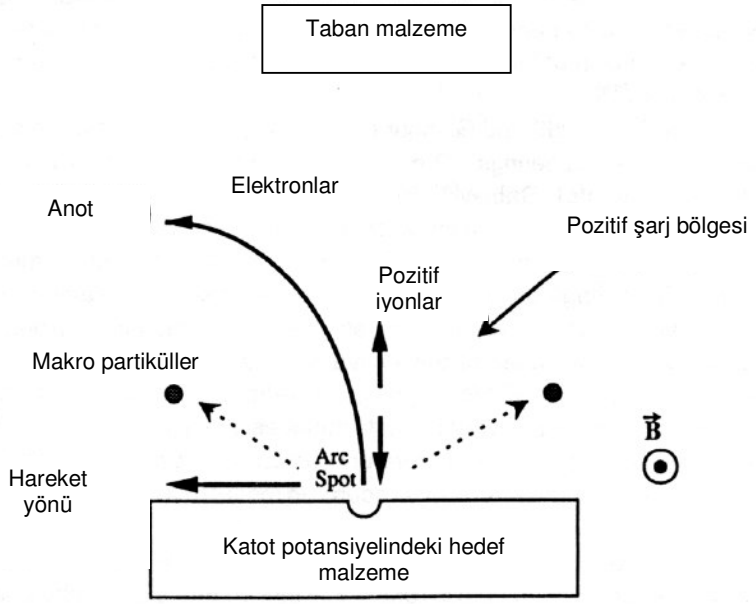


Şekil 2.1: Ark ile buharlaştırma metodunun şematik olarak gösterilişi [3]

Bu metodda buharlaştırılacak hedef malzeme (katot) ve anot arasında uygulanan potansiyel ile oluşturulan ark spotu, katot üzerinde çizgisel olarak ilerler ve meydana gelen çok yüksek enerji yoğunluğundan dolayı (10^{11} W/m^2) spot civarlarında buharlaşma gerçekleşir [3,4].

İki tip katodik ark sistemi mevcuttur-darbeli ve sürekli. Darbeli sistemlerde ark bir kapasitör kullanılarak, tekrarlı bir şekilde başlatılır ve sonlandırılır. Darbeli ark ile hedefin darbeler arasında soğuma avantajı sözkonusudur. Bu sistemin dezavantajı ise, kaplama birikme hızının düşmesidir. Sürekli ark sistemi ise kontrollü ya da rasgele olmak üzere ikiye ayrılır. Rasgele ark sisteminin en büyük dezavantajı, bazı

uygulamalarda kaplamanın uygunsuzluğuna yolaçabilecek droplet denen makropartiküllerin oluşumudur. Şekil 2.2'de katod bölgesinde ark spotunun yarattığı buharlaşma, kısmi ergimeler sonucu oluşan dropletler ve iyonizasyon gösterilmiştir [1,2].



Şekil 2.2: Ark spotu oluşumu sonrası meydana gelen olaylar [1,2].

Arkın hareketini kontrol etmek üzere manyetik alanlardan yararlanılmaktadır. Katodun arkasına yerleştirilen ve elektromanyetik bir alan yaratabilecek bobinler ile arkın hareketi yönlendirilebilmektedir. Yönlendirilmiş ark ile özellikle seramik kaplamalardaki droplet miktarları oldukça azaltılmaktadır [1,2,4].

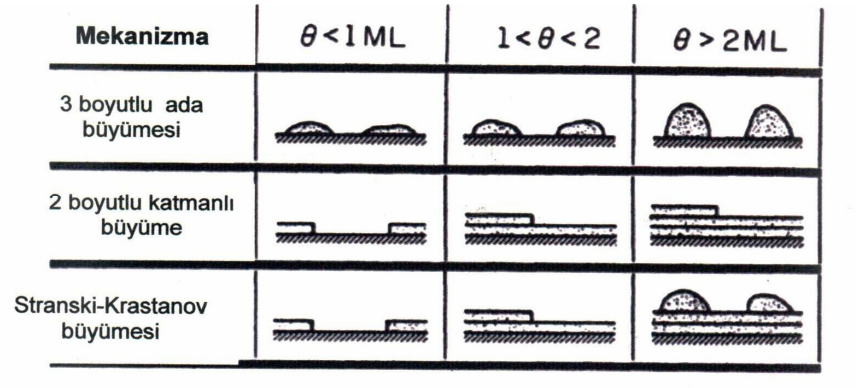
Bu metodda uygulanan potansiyeller 15-30 V, akımlar ise 50-150 A arasında değişmektedir. Ark deşarjı sonucunda buharlaşan malzemeler, atomlar, iyonlar, nötraller ve çeşitli boyutlardaki atom salkımlarını içermektedir. Ark ile buharlaştırmanın en büyük avantajı plazmadaki atomların yüksek derecedeki iyonizasyonudur. Bu durum plazmadan iyon demetleri eldesini kolaylaştırarak, bu demetler vasıtasıyla makropartikülsüz kaplamaların oluşturulmasını sağlar [2,3].

Kaplanacak taban malzemeye uygulanan 50-250 V arası negatif voltaj (bias) sayesinde ark ile buharlaştırılan kaplama malzemesine ait atomlar iyonize olurlar ve negatif yüklü taban malzemeye doğru hızlanırlar. Kaplama öncesi uygulanan yüksek (600-1000V) bias voltajı ile ise, taban malzemenin yüzeyi temizlenir ve taban/kaplama arasında bir arayüzey oluşturularak daha iyi bir yapışma sağlanır [1,4].

Bias voltajının kaplama mikroyapısı üzerindeki etkilerinden ileride daha ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

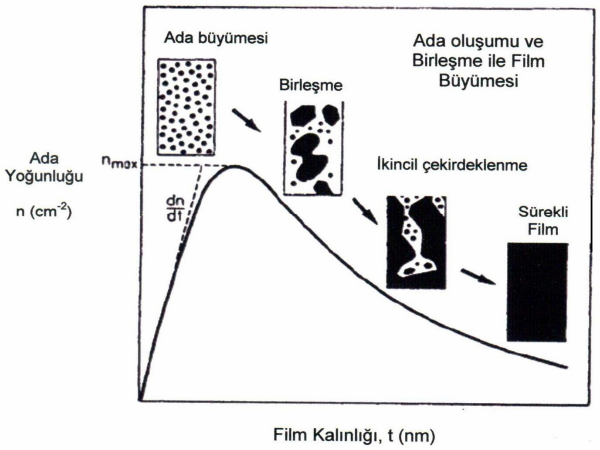
2.1. Çekirdeklenme ve Büyüme

Şekil 2.3'de gösterildiği gibi taban malzeme üzerinde üç farklı film büyüme modu mevcuttur. Üç boyutlu ada ya da Volmer-Weber tipi büyümede taban malzeme üzerinde küçük salkımlar çekirdeklenmeye başlar [2,3]



Şekil 2.3: Film büyüme modlarının şematik gösterilişi. Q tek katman (monolayer:ML) cinsinden kalınlığı temsil etmektedir [2].

Bu salkımlar Şekil 2.4'de gösterildiği gibi önce adalara ve daha sonra sürekli bir filme dönüşürler [2].



Şekil 2.4: Üç boyutlu büyüme sırasında film kalınlığının bir fonksiyonu olarak ada yoğunluğunun değişiminin şematik olarak gösterilişi. Ada oluşum hızı dn/dt adaların birleşmesi ile birlikte negatif olur ve azalır. Geride kalan kanallar ve boşluklar ikincil çekirdeklenme, ada büyümesi ve birleşme ile doldurulurlar [2].

Bu tip büyüme film atomlarının birbirlerine, taban malzemeye olduğundan daha sıkı bağlandığı durumlarda (yalıtkan malzemeler ya da kirli taban malzemeler üzerindeki metalik filmlerde) görülür [2].

İki boyutlu katmanlı büyüme ya da Frank-van der Merwe büyümesi, film atomları arasındaki bağ kuvvetinin film atomları ve taban malzeme arasındaki bağ kuvvetine eşit ya da daha az olması durumunda gerçekleşir. Üçüncü büyüme modu Stranski-Krastanov modu ise ilk iki büyüme modunun kombinasyonudur. Bu modda, bir ya da birkaç tek katmanın oluşumundan sonra üç boyutlu adalar meydana gelmeye başlar. İki boyutlu büyümeden üç boyutlu büyümeye geçiş tam olarak anlaşılamamış olsa da, bu durumun film/taban malzeme arasındaki latis uyumsuzluğundan dolayı filmde biriken elastik enerjinin boşalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir [2].

Taban malzeme üzerinde yoğuşan atomlar ve yüzeylerin yüksek enerjili bir plazma kullanılarak bombardımana tabi tutulması durumunda, iyonlar ve nötr partiküller bu enerjiyi taban malzemeye ya da biriken film yüzeyine ileteceklerdir. Sonuç olarak iyon bombardımanı:

(1) yüzeye adsorbe olan atomların hareketliliğini artıracaktır,

(2) çekirdeklenmeyi ve film oluşumunun başlangıç safhasında büyümeyi hızlandıracaktır,

(3) çekirdeklenme proseslerini başlatan aktif bölgeler oluşturacaktır,

(4) gelen iyonların enerjileri ile biriktirilen filmde yeniden kristalleşme sağlayacaktır,

(5) biriktirilen film ile taban malzeme arasındaki bağlanma enerjisini artıracaktır,

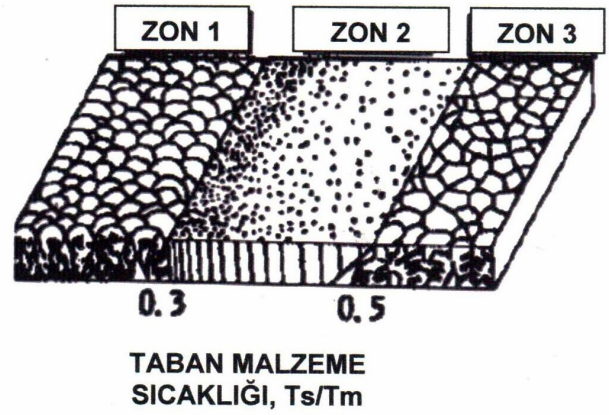
(6) filmdeki stresi azaltacaktır.

Ayrıca, yüzeyin iyon bombardımanına uğratılması, taban malzeme yüzeyindeki olası kirliliği de ortadan kaldıracaktır [3].

Yoğuşan atomun yüzey ile güçlü bir reaksiyona girmesi durumunda yüzey hareketliliği sınırlanacak ve çekirdeklenme yoğunluğu artacaktır. Bir kimyasal reaksiyon ya da yayınma sözkonusu ise, yoğuşan atomlar taban malzeme ile bileşik ya da alaşım katmanları oluşturacaklardır. Böyle bir kimyasal reaksiyon yayınmayı ve iyon karışımını da destekleyecektir [3]. Bu konuya 2. bölümde ayrıntılı olarak değinilecektir.

2.2. Kaplama Parametrelerinin Mikroyapıya Etkileri

25 seneyi aşkın bir süredir mikroyapı ile kaplama parametreleri arasındaki bağlantı hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar, adsorbe olan atom hareketliliğinin bir fonksiyonu olarak ve malzemeden bağımsız bir şekilde, morfolojiyi ve film mikroyapısını tahmin eden yapı-zon modellerinin geliştirilmesini sağlamıştır. İlk olarak Movchan ve Demchishin Ti, Ni, W, ZrO_2 ve Al_2O_3'ün buhar fazından elde edilen kaplamalarının morfolojik yapısının normalize sıcaklık Ts/Tm (Ts: Taban malzeme sıcaklığı, Tm: Kaplama ergime sıcaklığı, °K) ile ilişkili olduğunu gözlemlemişlerdir [1,2,4]. Şekil 2.5'de Movchan ve Demchishin'in gözlediği üç farklı yapı zonu gösterilmiştir [1].

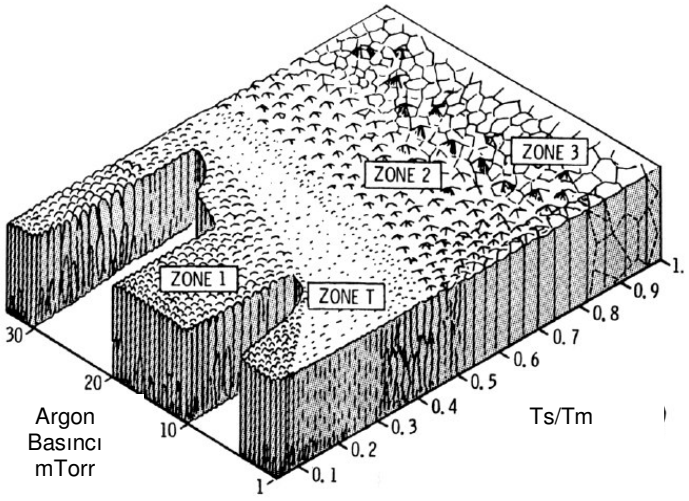


Şekil 2.5: Movchan ve Demchishin tarafından önerilen film büyüme yapı zon modeli [1].

Zon 1'de (Ts/Tm<0.3) ince taneli, lifli ve yüksek yoğunlukta latis düzensizlikleri ile gözenekli tane sınırlarını içeren bir yapı mevcuttur. Bu yapı, düşük adsorbe atom hareketliliğinden dolayı, tanelerin sürekli çekirdeklenmesi prosesi ile oluşmaktadır. Zon 1'de incelerek büyüyen taneler, oluşacak yeni çekirdeklere perdeleme etkisi yaparlar. Zon 2 yapısı (0.3<Ts/Tm<0.5) tane sınırları ile birbirinden ayrılmış düzenli kolonsal taneleri içerir. Ts/Tm değerinin yükselmesi ile tane boyutları da artar. Bu yapının yüzey yayınması ile meydana geldiği düşünülmektedir. Zon 3'de (Ts/Tm≤0.5) kolonsal tanelerin genişlikleri, kütlesel yayınma ya da yeniden kristalleşme ile artar ve bunlar eşeksenli taneler olarak adlandırılır [1,2].

Thornton bu yapı sınıflandırmasını, sıçratma yöntemindeki bombardıman kaynaklı hareketlilik prosesini de dahil edecek şekilde, sıcaklığın yanında sıçratma gazı (Argon) basıncı parametresini de gözönüne alarak genişletmiştir [1,2,4]. Şekil 2.6'da

Argon gazı basıncı ve normalize sıcaklık parametrelerine göre yapı değişimlerini gösteren Thornton modeli sunulmuştur [2].

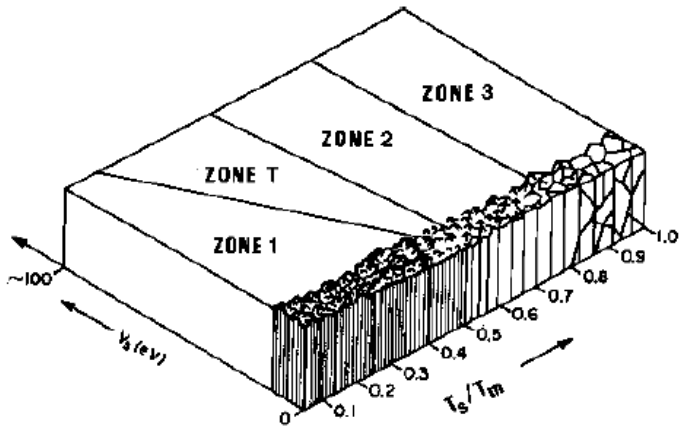


Şekil 2.6: Sıçratma yönteminde kaplama mikroyapısının Argon gazı basıncı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren Thornton modeli [2].

Bu model, sıçratma yöntemi dışındaki yöntemlere de sıçratma gazı basıncı dikkate alınmadan ya da atom enerjilerinin de etkisi ele alınarak oluşturulan bir model yardımı ile uygulanabilir [4].

Bu modelde zon T, aralarında boşluk olmayan, yoğun ve lifli bir tane yapısına sahiptir ve Zon 1'den Zon 2'ye geçişi temsil eder. Zon T filmleri daha yoğun olup, hem Zon 1 hem de Zon 2'ye nazaran daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahiptirler. Sıcaklığın yükselmesi ile hareketliliği artan atomlar perdelemeyi yenerler ve Zon T'deki yoğun kolonsal yapı elde edilir. Düşük Ar gazı basıncı değerlerinde yoğun kolonsal Zon T yapısının gözlenmesinin nedeni, sıçratma kaynağından geri saçınan ve kaplanacak taban malzemeye yönelen yüksek enerjili gaz atomlarıdır [1,4].

Messier ve arkadaşları Zon 1 ve Zon T arasındaki sınırın düzenli olmadığını ve taban malzemeye uygulanan bias voltajına bağlı olarak değişiklik gösterdiğini bulmuşlardır. Şekil 2.7'de sunulan yapı-zon modeli, hem termal, hem de bombardıman kaynaklı hareketlilik etkilerini içermektedir [1].



Şekil 2.7: Termal ve bombardıman kaynaklı hareketliliğinin etkilerini gösteren yapı-zon modeli [1].

Bombardıman enerjisi arttıkça Zon T'nin hakim olduğu alan da genişlemektedir [1].

Yapı-zon modelleri film mikroyapılarının kalitatif olarak sınıflandırılmasında kullanılan basit ve faydalı bir metod olmakla birlikte, film büyüme modları için kantitatif sonuçlar üretmezler. Ayrıca bu modeller, film büyüme kinetiğinin Ts/Tm'nin yanında ilave bazı faktörlere de bağlı olmasından dolayı mikroyapı "tahmininde" kullanılırlar. Örneğin, kötü bir yüzey hazırlamadan dolayı taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması, perdeleme etkisinin artmasına ve yüksek sıcaklıklarda bile Zon 1davranışının görülmesine neden olabilir [2].

Kirlilik de film mikroyapısı üzerinde etkili bir rol oynayabilir. Kirlilikler genellikle adsorbe atom hareketliliğini azaltarak Zon 1'de gözlenen büyümeyi desteklerler [2].

2.2.1. Film büyümesi sırasında iyon bombardımanının etkileri

Film büyümesi sırasında uygulanan düşük enerjili iyon bombardımanının (genellikle 100 eV civarı) mikroyapı üzerinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. FBB proseslerinde karakteristik olan yüksek enerjili nötral partiküller ve bunların film büyümesi üzerindeki etkileri iyon bombardımanlarının etkilerinden ayrılmamaktadır. Reaktif sıçratma ile elde edilen TiN ve TiAlN filmlerde iyon bombardımanı ile birlikte;

(1) Poroz kolon sınırlarının yoğunlaşması
(2) Hatalı bölgelerin biraraya gelmesi,
(3) Yüzey hatalarının artması ve bununla birlikte yeniden çekirdeklenme oranının artması ile kolonsal büyümenin önlenmesi mümkün olmaktadır [1].

Bu aşamaların gerçekleşme hızları, iyonun türü, iyon akım yoğunluğu, basınç ve kaplama sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Şekil 2.8'de Argon iyonları ile 120, 80

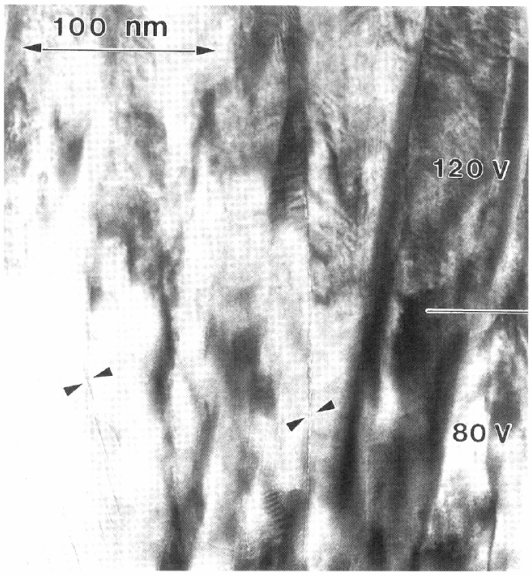
ve 40 V bias voltajlarında bombardımana tabi tutulan çok katlı bir filmdeki hata birleşimi (dislokasyon ağları ve nokta hatalarının toplanması) gösterilmiştir [1].



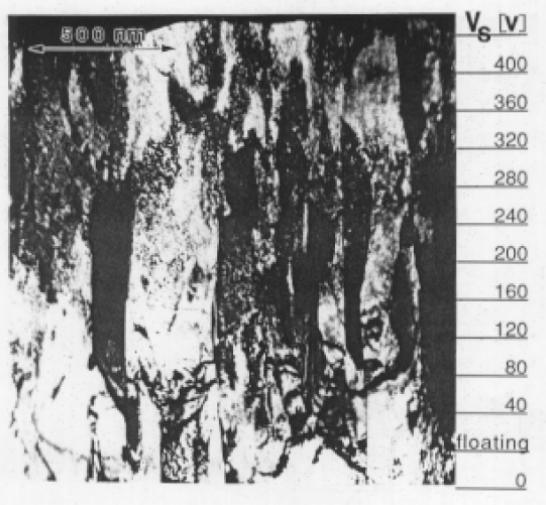
Şekil 2.8: Ts=700°C'de sıçratma tekniği ile üretilen bir TiN filmde hata birleşimini gösteren ve kesitten alınan bir geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü. Bias voltajı adım adım 120V'dan 80'e ve 40'a düşürülmüştür [1].

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi bias voltajının 120 V'dan 80 V'a düşürülmesi ile hata yoğunluğu azalmaktadır. İyonların enerjileri arttıkça etki alanları büyüme yüzeyinin de altına uzar ve hata oluşumları artarak nokta hatalarının yokolma ihtimali azalır. Şekil 2.9'da bias voltjının 80 V'den 120 V'ye yükseltilmesi sonucunda adsorbe atom hareketliliğinin artması ve buna bağlı olarak kolonlar arası gözenekliliğin azalması gösterilmiştir [1].

Şekil 2.10'da ise, 200-240 V'luk bir bias voltajı ile kolonsal büyümenin ortadan kalktığı görülmektedir. Yeniden çekirdeklenme, yüzeye çarpan iyonların neden olduğu hatalar da meydana gelmektedir [1].



Şekil 2.9: Ts=300°C'de sıçratma tekniği ile üretilen bir TiN filmde kesitten mikroyapının gelişimini gösteren TEM görüntüsü. Bias voltajı büyümeyi kesintiye uğratmayacak şekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Kolonlar boyunca oklar ile gösterilen boşluklar bias voltajının 120 V'a çıkarılması ile yoğunlaşmışlardır [1].



Şekil 2.10: Ts=900°C'de sıçratma tekniği ile üretilen bir TiN filmde kesitten mikroyapının gelişimini gösteren TEM görüntüsü. Bias voltajı büyümeyi kesintiye uğratmayacak şekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Kolonsal büyüme 200-240 V'un üzerindeki bis voltajlarında yavaşlamıştır [1].

Film mikroyapısını modifiye etmek üzere düşük enerjili iyon bombardımanının kullanıldığı bazı uygulamalar olarak, optik filmlerde yoğunlaşmayı ve oksidasyon

direncini arttırma, mikroelektronik metal filmlerde kolonsal mikroyapıyı azaltma ya da önleme, gerilme seviyesini, tane boyutunu ve tercihli yönlenmeyi değiştirme, taban malzeme/film yapışmasını geliştirme sayılabilir [2].

3. İYON-KATI ETKİLEŞİMLERİ

İyon bombardımanı uygulanan prosesler, mikroyapıyı değiştirmek ve taban malzemenin yüzeyinde ya da yüzeyine yakın bir bölgesinde yeni bir bileşik oluşturmak amacı ile kullanılırlar [5-8].

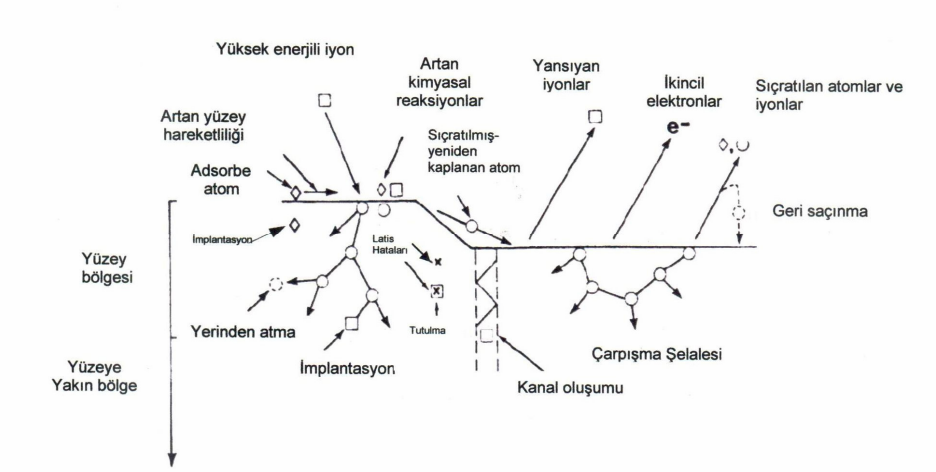
Yüksek enerjili iyon bombardımanından yararlanan prosesler, iyon implantasyonu, iyon destekli kaplama ve iyon karışımı olarak sınıflandırılabilir. Bu prosesler kullanılan iyon enerjilerine (1-10000 keV) göre birbirlerinden ayrılırlar. İyon kaplama, iyon nitrürleme ve iyon demeti kaplama gibi tekniklerde ise daha düşük iyon enerjileri (<1keV) kullanılmaktadır [5-10].

Bir malzemenin yüzeyinin iyonlar ile bombardımana tabi tutulması, birçok amaca hizmet edebilir. İlk olarak, termodinamik kısıtlamalar olmaksızın emprütelerin ya da alaşım elementlerinin kontrollü ve tekrarlanabilir bir şekilde yapıya girmesi sağlanır. İyonların enjeksiyonu, kinetik enerjilerine bağlı fiziksel bir prosestir ve diğer teknikler ile elde edilemeyecek bileşimler ve mikroyapılar üretilebilir [5].

İyonlar kinetik enerjilerini hedefin yüzeye yakın bölgesinde bırakırlar. Bu enerji, lokal bölgelerin şiddetli iyonizasyonu ya da lokal sıcak noktaların (şerareler) oluşumu neticesinde, yüksek sayıda hatalara (boşluklar, çatlaklar, dislokasyonlar) neden olabilir. Nihai mikroyapı bombardıman sonrası oluşan hataların sayısı ve türü ile belirlenir. Yüzeye çarpan her iyon birkaç yüz ya da bin atomu etkilediğinden ve çarpışmalar ile meydana gelen “şelale” olayları nano saniye mertebelerinde kısa sürdüğünden, sonuçlar denge termodinamiğinin karakteristiklerinden bağımsızdır [5].

İyon bombardımanı ile malzemelerin yüzey ve yüzeye yakın yerlerinde meydana gelen değişimler çeşitli etkilerden kaynaklanır ki bunlar; yeni atomik emprütelerin malzemeye eklenmesi (iyon implantasyonu), çarpışma şelalelerinde atomların orijinal pozisyonlarından atılmaları (sıçratma ve atomsal karışım), bombardıman ile oluşan hataların termal yayınma katsayısını arttırması (radyasyon destekli yayınma) ve oluşan hataların belirli bölgelerde yoğunlaşması sonucunda bu bölgeler ile çevreleri arasında bileşim farklılıkları oluşmasıdır (radyasyon kaynaklı segregasyon) [6].

Şekil 3.1'de herhangi bir hedef malzeme yüzeyi üzerinde iyon bombardımanı etkileri gösterilmiştir [2].



Şekil 3.1: Yüzeyler ve büyüyen filmler üzerinde yüksek enerjili partiküllerin yarattığı etkiler [2].

Yüksek enerjili bir partikül katı bir yüzeye nüfuz ettiğinde hedef malzemenin atom ve elektronları ile bir seri çarpışmaya uğrar. Hedef malzeme atomlarına transfer edilen enerjinin yeteri kadar büyük olması durumunda, hedeften kopan atomlar diğer atomlarla ikincil çarpışmalara neden olurlar. Bu enerji paylaşımı işlemine "çarpışma şelalesi" adı verilmektedir.

Şekil 3.1'de gösterilen, yüksek enerjili partikül bombardımanı sonucu yüzeyde ve yüzeye yakın bölgede meydana gelen değişimler aşağıdaki gibi sıralanabilir [2,5];

(a) Zayıf bağlı yüzey partiküllerinin ayrışması,
(b) İkincil elektronların dışarı atılması,
(c) Yüksek enerjili partiküllerin geri yansıması,
(d) Çarpışma şelalelerindeki momentum transferi yolu ile yüzey atomlarının sıçratılması,
(e) Yüzeyden sıçratılan atomların gaz fazındaki çarpışmalar ile iyonize olması ve tekrar yüzeyde birikmesi,
(f) Yüzeydeki atomların hareketliliğinin artması,
(g) Yüzeye çarpan atomların implantasyonu,
(h) Çarpışma şelalelerinin latis atomlarının yerinden atılmasına ve hataların oluşumuna neden olması,
(i) Hataların birleşmesi,
(j) Yüzeydeki maddelerin implantasyonu,
(k) Hareketli maddelerin latis hatalarında tutulması ve

(l) Bombardımanda kullanılan yüksek enerjili partiküllerin kinetik enerjilerinin büyük kısmının ısı enerjisine dönüşmesi.

İyon bombardımanı ile malzeme üzerinde etkilenen bölgeler, aşağıdaki gibi tanımlanırlar;

Yüzey: Katı ve gaz arasındaki arayüzey.

Yüzey bölgesi: İçinde çarpışma şelalesini barındıran ve bombardıman yapan partiküllerin fiziksel nüfuziyet bölgesi.

Yüzeye yakın bölge: Fiziksel nüfuziyetin ötesinde olan ancak yine de bombardımandan etkilenen (ısınma, yayınma) bölge [2].

3.1. Temel Prosesler

İyon bombardımanının hedef malzemenin yüzey bölgesinde yarattığı etkiler ve süreleri aşağıdaki gibi de sınıflandırılabilir [2,5,11,12];

Tahrik prosesleri (10^{-12} saniye) – çarpışma

Soğuma prosesleri (10^{-12} -10^{-10} saniye) – termal şerareler

Geciktirilmiş prosesler (10^{-10} saniye – 1 saat) – yayınma, segregasyon

Devamlı prosesler (1 saatten fazla) – amorflaşma, faz değişimi

Çarpışmalar sonucunda oluşan çarpışma şelaleleri nokta hatalarının oluşumuna ve atomların yerinden edilmesi ile karışıma neden olur. Nokta hatalarının yoğunluğu atomsal olarak %1-20 arasında olabilmekte ve bu hatalar birleşip daha büyük boyutlu hatalara neden olarak kristalin yapıları amorf yapılara dahi çevirebilmektedir [2,5,6,7].

Bombardımanda kullanılan iyonlar, iyon enerjileri ve iyon/hedef malzeme kombinasyonunun bazı fiziksel özelliklerince kontrol edilen derinliklere yerleşirler. Bu derinlikler genellikle 1 mikrondan azdır. Gelen iyon kinetik enerjisini hedef atomlarını latisteki konumlarından atmaya ve iyonize etmeye harcayarak, emprüte ya da alaşım elementi olarak yapıya katılmadan önce bir çok hata oluşumuna neden olur [5].

3.1.1. Gelen iyonların durdurulması

Hedef malzeme yüzeyine gelen iyonlar enerjilerini sürekli olarak hedef malzeme atomları ve elektronları ile çarpışarak kaybederler. Bu enerji kaybının ana

mekanizmaları, atomlarla olan direkt çarpışmalar (nükleer durdurma) ve bu atomlara bağlı elektronların uyarılmasıdır (elektronik durdurma) [5,7,8,10,13].

Nükleer durdurmada elastik çarpışmalar sözkonusu olup, büyük oranda enerji kayıpları meydana gelir ve gelen iyonun yönünde büyük değişiklikler olur. Bu olay atomların latisteki pozisyonlarından atılmasından kaynaklanan latis düzensizliğinin de nedenini teşkil eder. Elektronik durdurmada ise, meydana gelen enerji kaybı ve latis düzensizliği çok daha düşüktür.

Her iki mekanizma da iyon implantasyonu ve iyon karışımı proseslerini ilgilendiren bölgelerde önemli katkılar yaparlar. Nükleer durdurma, iyon menzillerinin, yerinden atma hasarının ve sıçratma etkisinin tespitinde önemli rol oynarken, elektronik durdurma ikincil elektron emisyonu ile sonuçlanan uyarma olayı için önemlidir ve yalıtkanlarda hata oluşumlarına neden olan bir işlemdir [5].

3.1.2. Hata oluşumu ve alıkoyma

Enerji kaybının nükleer bileşeni, belirli eşik değerlerin üzerindeki enerjilerde atomların yerinden atılmasına neden olan elastik çarpışmalardır. Yerinden atma eşik enerjisi, E_d çoğu metalik malzeme için 20-40 eV arasındadır [5].

Gelen iyonun çarptığı hedef malzeme atomuna E_d'den daha yüksek bir enerji transferi sözkonusu ise, iyon hedef malzeme içindeki hareketi boyunca birden fazla yerinden atma olayına da neden olabilir.

Kinchin-Pease ilişkisinde, düşük yoğunluk şelale rejiminde hata oluşumları, biriktirilen hasar enerjisi, $S_D(x)$ ile ilişkilendirilmiştir:

$$dpa(x) = 0.8\ (\tau)\ S_D(x) / (N2E_d) \qquad \textbf{(3.1)}$$

dpa: atom başına yerinden atma

τ: iyon akışı

N: hedef atomların yoğunluğu

E_d: yerinden atma enerjisi

$S_D(x)$: x derinliğindeki hasar enerjisi

(3.1) eşitliği kullanılarak, demir hedef malzemesinde 200keV'luk iyon bombardımanı sonrasında, atom başına meydana gelen yerinden atma olayları hesaplanmış ve 27 dpa gibi bir değer bulunmuştur. Bu değer her demir atomunun bir latis

pozisyonundan ortalama 27 kez atıldığını göstermektedir. Bu durum tipik bir nükleer reaktörün çekirdeğine yerleştirilen bir malzemenin bir sene içerisinde maruz kalacağı radyasyon hasarına oldukça yakındır.

Soğuma periyodu sonrası varlıklarını koruyan hatalar mikroyapısal değişikliklere neden olurlar.

3.2. İyon Bombardımanı Kullanan Prosesler

İyon bombardımanı kullanan prosesler malzemelerin yüzey ve yüzeye yakın bölgelerinin kontrollü modifikasyonunda kullanılırlar. Özellikle bu yöntemlerden biri olan iyon implantasyonu, entegre devre üretiminin her safhasında kullanılmaktadır. Bu prosesler metal, seramik ve intermetalik malzemelerin kütlesel özelliklerini değiştirmeden mekanik, tribolojik ve kimyasal özelliklerinin modifiye edilmesinde sıkça kullanılmaktadırlar [9,10,14,15].

Bu çalışmada en çok yararlanılan iyon bombardımanı proseslerinden iyon implantasyonu ve iyon destekli kaplamaya değinilecek, tezin özünü teşkil eden iyon karışımı prosesine ise ağırlık verilecektir.

3.2.1. İyon implantasyonu

İyon implantasyonu, malzemelerin yüzey bileşimini ve mikroyapısını değiştirme amacı ile 50-10000 keV enerji aralıklarındaki iyonların katı bir malzeme içerisine gömülmesi işlemidir. Bu işlem sonucunda yüksek konsantrasyonda hatalar, aşırı doymuş katı eriyikler ve yeni fazlar içeren denge dışı mikroyapılar görülmesi olasıdır [5].

İyon implantasyonu uygulanan malzemelerin mikroyapıları iyon türü, iyon akışı, taban malzeme sıcaklığı gibi implantasyon parametrelerine ve malzemenin kimyasal bağ yapısına bağlıdır.

İyon implantasyonunda iyonların, katı malzemelere nüfuziyet derinlikleri genellikle birkaç nanometre olmakla birlikte, iyon enerjilerinin arttırılması ile 1μ'a kadar ulaşabilmektedir[14,15].

İyon implantasyonunda bir elektriksel alandan geçirilerek katı hedef malzemeye doğru hızlandırılan iyonların kinetik enerjileri , hedef malzemenin atom ve elektronları ile elastik/inelastik çarpışmaya harcanır. Hedef malzeme latisine uyum sağlayamayan implante olmuş atomlar ve çevrelerinde neden oldukları hata ile boşluklar giderek yüzeyin kristalin yapısının yokolmasına ve amorf bir katmanın

oluşmasına neden olurlar. İmplantasyon işlemine uğratılmış yüzeylerde oluşabilen bu çok ince amorf tabakalar, malzemelerin aşınma ve korozyon özelliklerini geliştirmektedir [14].

Bu yöntemin en önemli özelliği hiçbir metalurjik sınırlama olmaksızın hemen hemen tüm elementlerin yüzeye çok yakın bölgelerde biraraya getirilebilmesidir.

Tablo 3.1'de farklı malzemelerin çeşitli yüzey özelliklerinin iyon implantasyonu yöntemi ile iyileştirilmesinde kullanılan implant elementler sunulmuştur [15].

Tablo 3.1: Farklı iyon türleri ile modifiye edilen yüzey özellikleri [15].

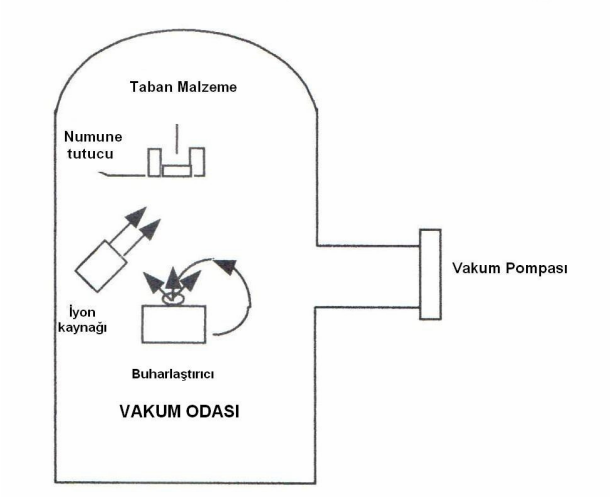
Yüzey özelliği	Taban malzeme	İmplant elementler
Aşınma direnci	Çelikler, seramikler, karbürler, plastikler	Ti, Ti&C, N, Y&N, Ti&Ni, Zr, Y, Y&C, O, C, B
Sertlik	Metaller, plastikler, seramikler	Cr, Mo, Ti, Y, Zr, Nb, Ta
Sürtünme	Seramikler, çelikler, plastikler	Ti, Ti&Ni, Co, Cr, Ti&C
Yorulma ömrü	Metaller	Ta, W, Re
Korozyon direnci	Metaller, seramikler, camlar	Cr, Mo, Ta, Y, Ce
Oksidasyon direnci	Titanyum, süperalaşımlar	Y, Ce
Hidrojen gevrekliği direnci	Çelikler	Pt, Pd
Optik özellikler	Camlar, plastikler	Nb, Ti, Mo, Zr, Y

3.2.2. İyon destekli kaplama

İyon destekli kaplama, ince filmlerin herhangi bir fiziksel ya da kimyasal buhar biriktirme tekniği ile kaplanması sırasında iyon bombardımanına da uğratılması sonucunda mikroyapının ve özelliklerin geliştirilmesini sağlayan bir prosestir [9,14,15].

Büyüyen bir filmin iyon bombardımanına tabi tutulması, yapışma mukavemetinin artması, morfolojinin yoğunlaşması, sertlik/tokluk özelliklerinin iyileştirilmesi ve optik özelliklerin geliştirilmesi gibi faydalar sağlamaktadır [5,14,15].

İyon destekli kaplamada, iyon enerjisi, iyon akışı, gaz basıncı ve taban malzeme sıcaklığı gibi parametrelerin birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilmesi bu yöntemin uygulama alanlarının artmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, hedef malzeme yüzeyinde kaplamanın yanında sıçratma etkisinin de görülmesinden dolayı film birikme hızı diğer plazma temelli kaplama tekniklerine göre daha düşüktür [14]. Şekil 3.2'de tipik bir iyon destekli kaplama sistemi gösterilmiştir [15].



Şekil 3.2: Şematik bir iyon destekli kaplama sistemi [15].

Bir filmin çekirdeklenmesi ve büyümesi esnasında uygulanan iyon bombardımanı yapı ile bileşim ve buna bağlı olarak bazı fiziksel ve kimyasal özellikler değişmektedir. Bu değişiklikler, film-taban malzeme yapışmasının geliştirilmesi, kalıntı gerilmelerde azalma ve yönlenmedeki farklılıklar olarak özetlenebilir [5].

İyon destekli kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve iyon implantasyonu tekniklerinin avantajlarını içinde barındıran ve kullanım alanı giderek artan bir yüzey modifikasyonu prosesidir.

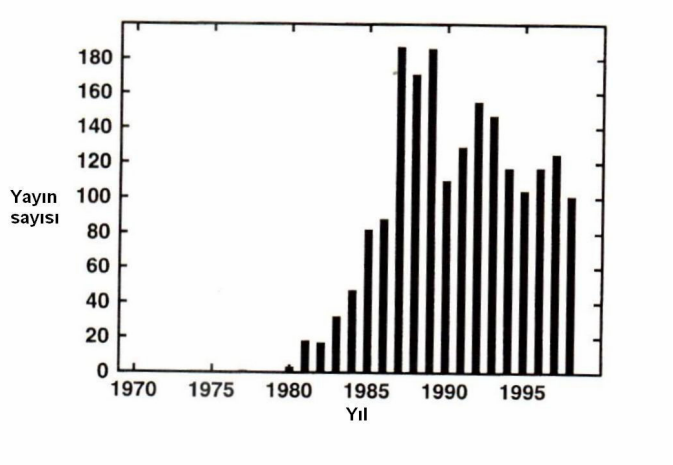
3.2.3. İyon demeti karışımı

İlk olarak yaklaşık 30 sene önce, Lee ve çalışma arkadaşları ile Van Der Weg ve çalışma arkadaşlarının birbirlerinden bağımsız olarak Pd kaplı Si'u, P ve Ar iyonları ile bombardımana tabi tutmuşlar ve atomsal karışım sonucunda silisit oluşumunu gözlemişlerdir. İyon demetlerinin çok düşük sıcaklıklarda dahi etkili bir atomsal hareket sağlayabileceğini gösteren bu ilk çalışmalardan hemen sonra, iyon demeti karışımı prosesi hakkında birçok araştırma başlatılmış ve karışım meknizmalarını açıklamak üzere farklı malzeme kombinasyonları için deneyler yapılmıştır [7,10,11,16-19].

İyon demeti karışımı, katı malzemelerdeki atomların, iyon bombardımanı ile tekrar yerleşimi sonucu oluşan bir prosestir. İyon radyasyonunu kullanan bu proses ile bir taban malzeme üzerinde biriktirilmiş ince filmlerin bileşimi ve yapısı, arayüzeyde meydana gelen karışım sayesinde değiştirilebilir [8,14,20].

Özellikle metal silisitlerin ve aşırı doymuş katı eriyiklerin bu yöntem ile elde edilebilmesi, iyon karışımına olan ilgiyi arttırmıştır.1980'lerin sonlarında yapılan

yayınlar ile doruk noktasına ulaşmış olan bu ilgi günümüze kadar devam etmiştir. Şekil 3.3'de 70'lerden günümüze kadar, iyon demeti karışımı ile ilgili yapılan yayın sayıları gösterilmiştir [20].



Şekil 3.3: INSPEC veri tabanında 1969-1998 yılları arasında yapılan ve içlerinde "iyon", "demet" ve "karışım" kelimeleri geçen yayın sayıları [20].

İyon demeti karışımı hakkındaki bunca yayına rağmen bu prosesin gerçekleşmesini sağlayan temel mekanizmalar halen tam olarak çözülememiştir.

İyon demeti karışımı prosesinde implante olan ve karışan iyonların aldıkları mesafe, yüzeyden sıçrayan atomların aldıkları mesafeden daha büyüktür. İyon demeti karışımında sadece kaplama atomlarının taban malzemeye değil, iyon radyasyonu sonucunda oluşan hatalar nedeni ile taban malzeme atomlarının da yüzeye yaklaşarak kaplamaya yayınması olasıdır. İyonların enerjileri kaplama/taban malzeme arayüzeyinde gradyen bir yapı oluşturmak üzere genellikle10-500 keV arasında seçilir. İyon karışımı prosesi ile film/taban malzeme arayüzeyinde konvansiyonel yöntemlerle oluştukları sıcaklıklardan çok daha düşük sıcaklıklarda bileşiklerin elde edilmesi mümkündür [14].

İyon demeti karışımı prosesi iyon destekli kaplama prosesine oldukça benzemekle birlikte, aralarındaki temel fark, iyon bombardımanı işleminin kaplama ile birlikte değil kaplama sonrası uygulanmasıdır. İyon karışımı tek kat kaplamalara olduğu gibi, çok katlı kaplamalar için de uygulanabilir [14].

3.2.3.1. İyon demeti karışımının avantajları

İyon demeti karışımının bir diğer iyon bombardımanı yöntemi olan iyon implantasyonuna göre bir takım avantajları mevcuttur. İyon demeti karışımı ile

iyonun katettiği yol boyunca yüksek bir bölgesel enerji yoğunluğu sağlanmasından ötürü, malzemelerin yapı ve özelliklerinin daha geniş bir aralıkta değiştirilmesi mümkündür [8,9,14,23]. Ağır ve hızlı iyonların enerji kaybı çok kısa bir zamanda (birkaç yüz pikosaniye), bölgesel (yaklaşık 10 nm boyutunda bir silindir) ve çok yüksek tahrikte (0.1 ev/atom) nm başına birkaç keV'u bulabilmektedir [24]. Böyle aşırı koşullarda denge dışı prosesler oluşmaya başlayarak, çok kısa bir süre içerisinde hızlı bir enerji paylaşımı ile yapı yarı-dengeli hale getirilebilmektedir [10].

İyon implantasyonunda ise, yüzeye çarpan iyon başına tek bir atom etkilenmektedir. Bu nedenle iyon implantasyonunda, iyonların durdurulduğu derinlikte yeni bir bileşik oluşturmak için 10^{17} /cm^2 gibi çok yüksek iyon akımlarının kullanılması gereklidir. Bu yüksek iyon akımları yüksek maliyetli ekipman gerektirmesinin yanında, sıçratma etkisinin de ön plana çıkarak implantasyon konsantrasyonunun sınırlanmasına neden olur. İyon karışımı prosesine olan büyük ilginin ana sebebi, iyon implantasyonunun aksine tek bir iyonla bile binlerce atomun karıştırılabilmesinin mümkün olmasıdır [10].

İyon demeti karışımı proseslerinin iyon bombardımanından yararlanan diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [5,14];

(1) Aynı iyon akımında iyon implantasyonuna göre daha yüksek konsantrasyonlarda karışımın sağlanması,
(2) Sıçratma etkisinin düşük olması,
(3) Yeni fazların oluşumunun mümkün olması,
(4) Kaplama/taban malzeme arayüzeyinde meydana gelen atomsal karışımdan ötürü oluşan gradyen yapının kaplamanın yapışma özelliğini geliştirmesi,
(5) İyon implantasyonuna göre daha ucuz ekipman gereksinimi.

3.2.3.2. İyon demeti karışımı uygulama alanları

İyon demeti karışımı proseslerinden, yüksek ısıl dirençleri ve termal kararlılıklarından dolayı mikroelektronik araçların üretiminde kullanılan metal silisitlerin elde edilmesinde yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır. Konvansiyonel metodlar ile silisit üretiminde, Si taban malzeme ile üzerinde biriktirilmiş olan metal film arasında reaksiyon oluşturmak için oldukça yüksek sıcaklıklara (≅900°C) ihtiyaç vardır ki bu durum üretilecek mikroelektronik cihazın özelliklerini kötü yönde etkileyebilmektedir. İyon karışımı prosesleri ile bu işlemi 500°C civarında, yüksek tekrarlanabilirlikte, üniform olarak ve iyi bir bileşim kontrolü sağlayarak gerçekleştirmek mümkündür [20,21,22,28,29].

$NiSi_2$, $HfSi_2$, V_3Si_2 gibi silisitler, iyon demeti karışımı prosesi ile, Si üzerinde biriktirilmiş olan Ni, Hf ve V filmlerin yüksek sıcaklıklarda ve uzun süreli tavlanması yöntemine göre daha kısa ve düşük sıcaklıklarda üretilebilmektedirler [14].

İyon demeti karışımının kullanıldığı diğer alanlar da metalik camların ve amorf yapıların üretimidir. İyon karışımı prosesi 80'lerin başından itibaren, ergimiş metale su verme yönteminin yerine metalik cam üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. İyon demeti karışımı sayesinde, ergimiş metale su verme yöntemi ile ergitmenin dahi mümkün olmadığı birbiri içinde çözünmez malzemelerin içerildiği sistemlerde, korozyon dirençleri açısından cazip amorf alaşımlar üretmek mümkündür [14,21].

Oda sıcaklığındaki iyon karışımı prosesleri ile Ni/Mo, Al/Nb, Ni/Nb, Mo/Co, Mo/Ru, Ti/Au, Ti/Ni gibi amorf alaşımlar elde edilebilmektedir [14].

3.2.3.3. İyon demeti karışımı mekanizmaları

İyon demeti karışımı prosesini açıklamaya çalışan pek çok mekanizma ileri sürülmüştür. Bunlar arasında balistik (çarpışma ya da şelale karışımı), termal şerare ve radyasyon destekli yayınma mekanizmaları en çok kabul gören ve doğrulukları çeşitli örnekler ile ispatlanmış olanlarıdır. İyon demeti karışımı mekanizmalarını, karışımının meydana geldiği sıcaklığın düşük veya yüksek olmasına ya da mekanizmanın sıcaklığa bağımlı olup olmadığı durumlara göre ayırmak mantıklıdır.

İyon demeti karışımı mekanizmalarının tayininde, atom numarası, katmanlar arası ya da katman ile taban malzeme arasındaki kimyasal ilgi gibi malzeme özellikleri yanında, iyon türü, iyon enerjisi, iyon akımı ve hedef malzeme sıcaklığı gibi radyasyon parametrelerinin de büyük önemi vardır [8,10,11,25-27].

İlk olarak Sigmund ve Gras-Marti'nin geliştirdiği balistik modelde karışımın, iyonun ve hedef malzemenin atom numarasına ve şelalerdeki elastik çarpışmalarda harcanan enerji yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleştiği ileri sürülmüş ve malzemelerin kimyasal özellikleri gözardı edilmiştir [8,10,11,25-27,30-32].

Bununla birlikte balistik özellikleri benzer olan malzeme çiftlerinde çok farklı karışım oranları elde edilmesi sonucunda, kimyasal itici güçlerin (karışım ısısı ve kohezif enerji) önemi anlaşılmış ve ilk olarak D'Heurle ile arkadaşları iyon karışımı prosesinde kimyasal itici güçlerin de büyük rol oynadığını ortaya çıkarmıştır [5,8,11,17,26].

Malzemelerin birbirlerine olan kimyasal ilgilerinin (negatif karışım ısısı) iyon karışımına olan etkisi termal şerarelerdeki yayınma mekanizması ile açıklanmıştır [7,11,26,27,30,31,33]. Termal şerare, çarpışma şelalesinin oluşumu sonrası

meydana gelen, bir iyonun (global) ya da iyonun taban malzemeye ittiği kaplama atomunun (bölgesel) katettiği yol boyunca, içinde kinetik enerjiyi neredeyse eşit olarak paylaşmış hareket halindeki atomların olduğu küçük bir hacim olarak karakterize edilir. Bu hacimlerde çok yüksek bölgesel sıcaklıklara erişilir ve ergimiş metalde atomsal karışıma neden olan kısa yayınma prosesleri meydana gelir [11].

Yüksek sıcaklıklardaki iyon radyasyonlarında iyon demeti karışımına hakim olan mekanizma ise radyasyon destekli yayınmadır. Kalıntı hataların termal aktivasyonu ya da kimyasal yönlendirilmesi olarak da adlandırılan bu mekanizma, her malzeme çifti için belirli bir kritik sıcaklığın üzerinde meydana gelir [8,11,27,32,34,35].

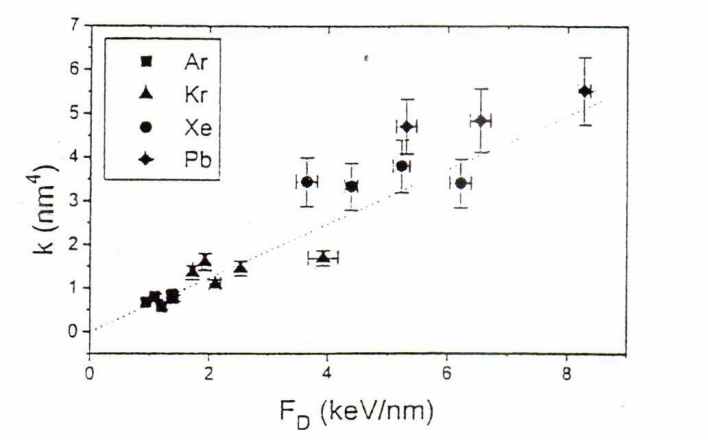
Özet olarak, atom numarası 18'den küçük olan hafif sistemlerde, iyon radyasyonunun düşük sıcaklıklarda olması durumunda iyon demeti karışımının balistik mekanizma ile gerçekleştiği ve kimyasal itici güçlerin bir rolü olmadığı, daha yüksek atom numaralı kaplama/taban malzeme kombinasyonu ve ortalama bir kütleye sahip iyonlar sözkonusu olduğunda ise iyon karışımının bölgesel termal şerarelerdeki kimyasal yönlendirilmiş yayınma ile gerçekleştiği söylenebilir. Bununla birlikte çok ağır iyonlar ile bombardıman uygulanan balistik sistemlerde de ($Z \leq 18$) termal şerare oluşumu görülebilmektedir. Yüksek radyasyon sıcaklıklarında ise, malzemelerin karışım entalpisi ve kohezif enerji parametreleri ile bağlantılı olan radyasyon destekli yayınma mekanizması, iyon demeti karışımı prosesini yöneten ana mekanizma olmaktadır [11].

Bu mekanizmalardan balistik (çarpışma/şelale karışımı) ve termal şerare, iyon demeti karışımının sıcaklığa bağımlı olmayan rejimini, radyasyon destekli yayınma ise sıcaklığa bağlı rejimini temsil ederler [11,12,26,27].

Balistik model (çarpışma / şelale karışımı)

Sigmund ve Gras-Marti tarafından geliştirilen balistik modelde termokimyasal etkenler gözardı edilerek, yalnızca elastik ikili çarpışmalar dikkate alınmıştır. Şelale karışımında karışım oranı F_d/E_d oranı ve iyon akımı ile orantılı olarak artar. F_d nükleer çarpışmalar sonucunda birim mesafede biriktirilen enerji, E_d ise atomların yerinden atılma eşik enerjisidir [5,11]. Şekil 3.4'de Pt/Ni filmlerinin farklı iyonlarla bombardımanı sonrası karışım oranlarının F_d ile değişimleri sunulmuştur [11].

Balistik modelde karışım, gelen iyonların hedef atomları ile (birincil) ya da daha önce başka bir iyon tarafından yerinden atılmış yüksek enerjili hedef atomları ile çarpışması (ikincil) sonucunda meydana gelir. Bu karışım mekanizması sıcaklıktan bağımsızdır ve düşük sıcaklıklardaki iyon karışımı olaylarını açıklar [5].



Şekil 3.4: Pt/Ni filmlerinin 77°K'de farklı iyonlar ile bombardımanı sonucu karışım oranlarının F_d ile değişimi [11].

Termal Şerare Modeli

Termal şerare modeli de balistik model gibi iyon demeti karışımının sıcaklıktan bağımsız rejimini temsil eder. Termal şerare modelini balistik modelden ayıran en önemli parametre sistemin ortalama kohezif enerjisidir (Katı bir malzemenin kohezif enerjisi, 0 °K ve 1 atm'de nötral atomlarına ayrışması için gerekli olan enerjidir). Auner ve arkadaşları kohezif enerji büyüklüğünün balistik ve termal şerare mekanizmalarının iyon demeti karışımına olan katkıları üzerindeki etkisini araştırmışlar ve ortalama kohezif enerjinin 7 eV'dan büyük olduğu durumlarda balistik, 6 eV'dan küçük olduğu durumlarda ise termal şerare mekanizmasının hakim olduğunu ortaya çıkarmışlardır [27,36].

Termal şerare modelinde karışım oranı F_d/E_{koh} ile doğru orantılı olarak değişir. E_{koh} kohezif enerjiyi ifade etmektedir. E_d ile E_{koh} arasında açık bir ilişki bulunmadığından, benzer E_d'ye ve farklı E_{koh}'a sahip düşük kohezif enerjili sistemlerde iyon demeti karışımının ağırlıklı olarak termal şerare mekanizması ile gerçekleşeceği söylenebilir [26,27].

Karışım ısıları 0'a yakın, kohezif enerjileri ise birbirinden farklı film çiftleri ile iyon demeti karışımı çalışmaları yapılmış ve meydana gelen anizotropik karışım termal şerare modeli ile açıklanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2'de gösterilmiştir [26].

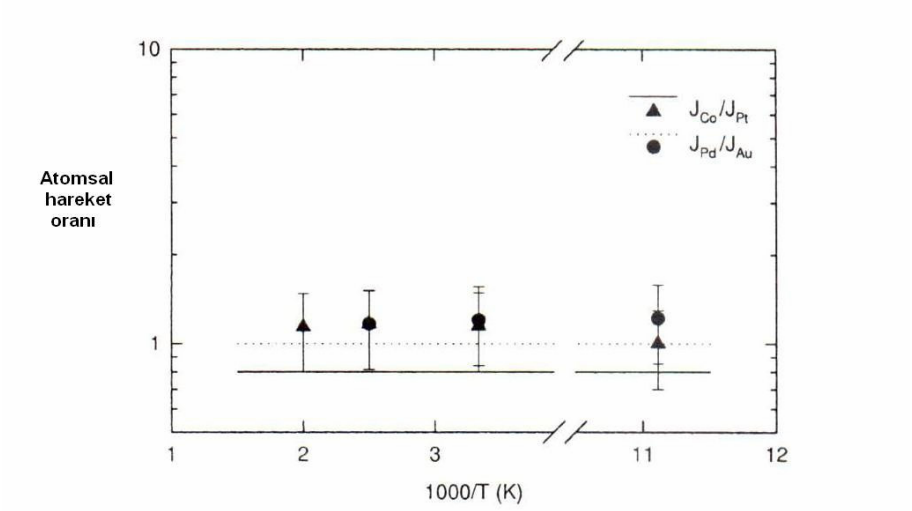
Tablo 3.2: Sistem geometrisi, atom ağırlıkları oranı (M_A/M_B), kohezif enerjiler (E_{koh}) ve boyutsuz karışım oranları (J_A/J_B).

Sistem geometrisi A-B	M_A/M_B	E_{koh}^A, eV/atom	E_{koh}^B, eV/atom	J_A/J_B
W-Pd	1.728	8.90	3.89	1.18
Pd-W	0.579	3.89	8.90	0.73
Nb-Cu	1.462	7.57	3.49	2.78
Cu-Nb	0.684	3.49	7.57	0.48
Ag-V	2.117	2.95	5.31	0.50
V-Ag	0.472	5.31	2.95	1.54

J_A, A filminden B filmine atom hareketini gösterirken, J_B, B filminden A filmine olan atom hareketini ifade etmektedir.

Tablo 3.2'den anlaşılacağı gibi, termal şerare modelinde atomsal hareket tercihen kohezif enerjisi yüksek filmden kohezif enerjisi düşük filme doğrudur. Kohezif enerjilerin benzer olduğu sistemlerde ise, balistik çarpışma karışımı mekanizmasının etkisi ile atomsal hareket üst katmandan alt katmana doğrudur [26].

Bir başka çalışmada termal şerare modelinde kohezif enerjinin etkisi, karışım ısıları 0'a yakın Co/Pt ve Pd/Au film çiftleri üzerinde araştırılmıştır [27]. Co-Pt arasındaki kohezif enerji farkı 1.45 eV'ken, Pd-Au arasındaki kohezif enerji farkı 0.08 eV'dur. Şekil 3.5'de sıcaklıktan bağımsız rejimde J_{Co}/J_{Pt} ve J_{Pd}/J_{Au} sistemleri için atomsal hareket oranları gösterilmiştir [27].



Şekil 3.5: Co/Pt ve Pd/Au sistemleri için termal şerare rejiminde atomsal hareket oranları [27].

Bir A/B sistemindeki A ve B bileşenlerinin termal şerare rejimindeki atomsal hareketi aşağıdaki eşitlik ile açıklanmıştır [37].

$$J_A/J_B = (E_{B(A)} / E_{A(B)})^n \quad \textbf{(3.2)}$$

$E_{A(B)}$: A emprüte atomunun B matrisine yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi.

$E_{B(A)}$: B emprüte atomunun A matrisine yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi.

$E_{A(B)}$ aşağıdaki eşitlikte A ve B'nin kohezif enerjileri ile ilişkilendirilmiştir;

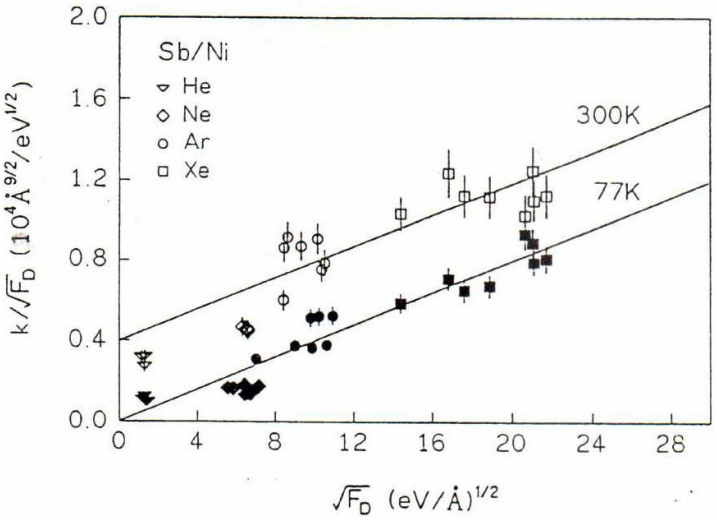
$$E_{A(B)} = 0.38\ E_{koh}^{B} + 0.15 E_{koh}^{A} \quad \textbf{(3.3)}$$

(3.2) eşitliği yüksek kohezif enerjili atomların tercihen düşük kohezif enerjili atomlara doğru olan hareketini doğrulamaktadır [27].

Radyasyon destekli yayınma

Radyasyon destekli yayınma, iyon demeti karışımının sıcaklığa bağlı rejimidir ve yüksek radyasyon sıcaklıklarında termal aktive olmuş hataların migrasyonu ile hakim olan mekanizmadır.

Şekil 3.6'da, farklı iyonlar ile 77 ve 300 °K'de bombardımana tabi tutulan Sb/Ni film çiftinideki iyon demeti karışımının F_d ile değişimi gösterilmiştir [11].



Şekil 3.6: 77 ve 300 °K'de çeşitli iyonlar ile bombardımana uğratılan Sb/Ni film çiftinde $k/F_d^{1/2}$'nin $F_d^{1/2}$'ye göre değişimi [11].

Düşük sıcaklıklarda karışım oranı, k, Fd ile lineer olarak değişirken (balistik çarpışma karışımı), 300 °K'de iyon demeti karışımına sıcaklık parametresinin etkisi ortaya çıkar ve karışım oranı k, (3.4) eşitliğindeki gibi tanımlanır.

$$k = aF_d + b(T)\, F_d^{1/2} \qquad \textbf{(3.4)}$$

b(T) radyasyon kaynaklı hataların termal aktive olmuş yayınması ile ilgilidir ve 77°K'de ihmal edilebilir.

Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da elde edilmiş ve iyon demeti karışımının belirli bir kritik sıcaklığın (T_c) üzerinde sıcaklığa bağlı hale geldiği anlaşılmıştır [11].

Şekil 3.7'de Co/Pt ve Pd/Au film çiftlerindeki atomsal hareket miktarlarının, karışım sıcaklıklarına göre değişiminin incelendiği bir çalışmanın sonuçları gösterilmiştir [27].

J_{Co} ve J_{Pt} 90 °K'de sırası ile 1.0 x 10^{16} ve 1.0 x 10^{16} atom/cm^2'yken, 600 °K'de 7.5 x 10^{16} ve 1.5 x 10^{16} atom/cm^2 olmuşlardır. J_{Pd} ve J_{Au} değerleri ise 90 °K'de 1.1 x 10^{16} ve 0.9 x 10^{16} atom/cm^2'den 500 °K'de 4.6 x 10^{16} ve 4.2 x 10^{16} atom/cm^2 çıkmıştır. Şekil 3.7 incelendiğinde belirli bir kritik T_c sıcaklığının altında atomsal hareket miktarının sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Pd/Au film çiftinde 500 °K gibi bir sıcaklıkta atomsal hareket yaklaşık dört kat artmaktadır.

Radyasyon destekli yayınma mekanizmasının hakim hale gelmeye başladığı kritik sıcaklık T_c ile sistemin ortalama kohezif enerjisi arasında $T_c \approx 100E_{koh}$ gibi bir ilişki mevcuttur [27].

Radyasyon destekli yayınma rejimindeki atomsal hareket oranı, aşağıdaki (3.5) eşitliğindeki gibi tanımlanmıştır [38].

$$J_A/J_B = (r_B / r_A)^4 \; (F_d^B E_d^A / F_d^A E_d^B)^{1/2} \exp [0.125(E_{koh}^B - E_{koh}^A) / kT] \qquad \textbf{(3.5)}$$

r_A ve r_B : A ve B atomlarının atomik radyusları

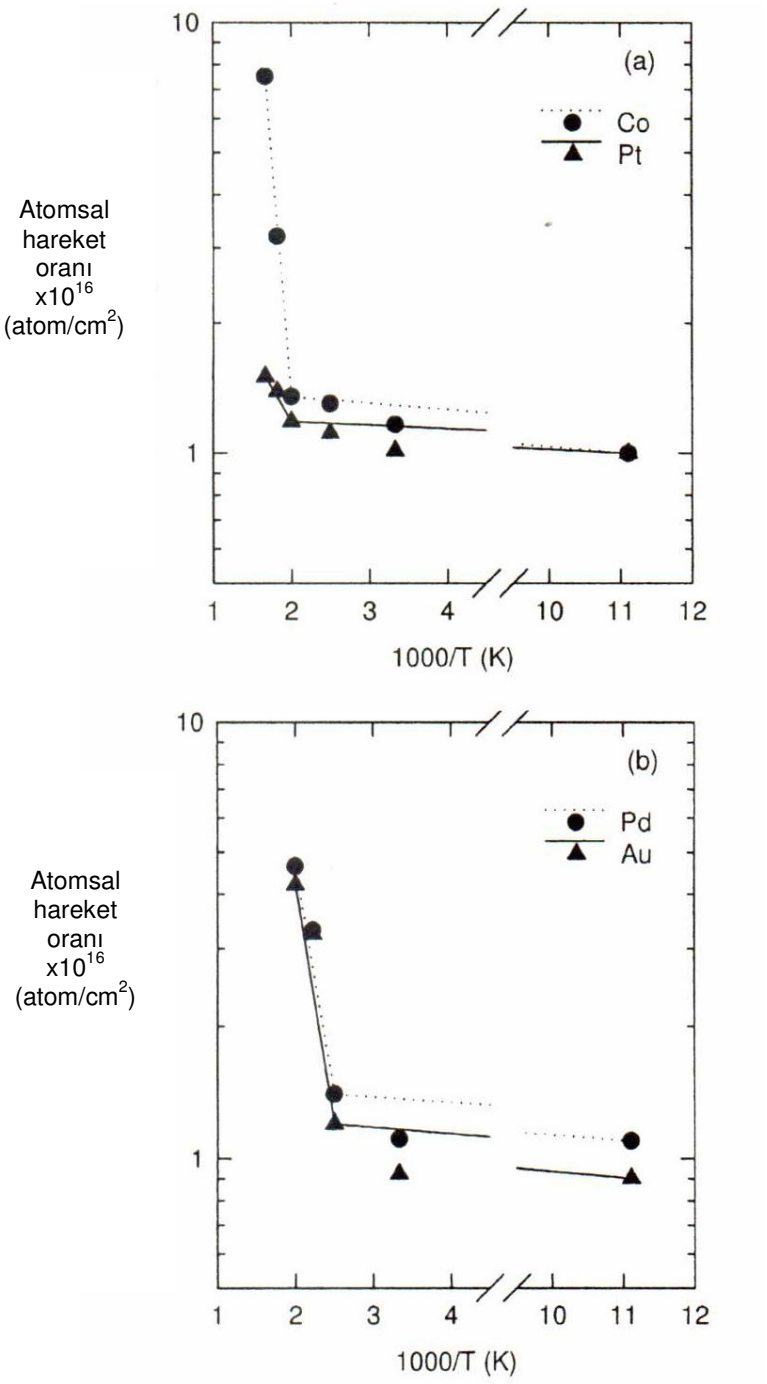
F_d^A ve F_d^B : A ve B matrislerinde nükleer durdurma ile biriktirilen enerji

E_d^A ve E_d^B : A ve B atomlarının yerinden atılma enerjisi

k : Boltzman sabiti.

Sıcaklığa bağlı radyasyon destekli yayınma rejiminde atomsal hareket, atomik radyusa, arayüzeydeki radyasyon hasarı yoğunluğuna, yerinden atma enerjisine ve en çok kohezif enerjiye bağlıdır. Radyasyon destekli yayınma rejiminde düşük kohezif enerjiye sahip atomların hareketliliği daha yüksektir.Örneğin Co/Pt film

sisteminde daha düşük kohezif enerjiye sahip olan Co'nun atomsal hareketi J_{Co}, Pt'ninkinden daha yüksektir [27].



Şekil 3.7: (a) Co/Pt (b) Pd/Au film çiftlerinde atomsal hareket miktarının sıcaklığa bağlı değişimi [27].

4. DEMİR – KROM SİSTEMİ

Demir (Fe)-Krom (Cr) ikili sistemi, bilimsel ve teknolojik nedenlerden dolayı sürekli ilgi çekmiştir. Fe-Cr alaşımlarının ilginç manyetik ve kristalografik özelliklere sahip olmaları, üzerlerinde yoğun bilimsel çalışmaların yapılmasını, paslanmaz çeliğin temelini teşkil etmeleri de teknolojik olarak büyük öneme sahip olmalarını sağlamıştır [39,40].

Fe-Cr sistemlerindeki Fe ve Cr, ferromanyet ve anti-ferromanyet malzemelerin tipik örnekleridir. Fe'in içerisinde katılan Cr ferromanyetikliği dereceli olarak azaltırken, Cr içerisine katılan Fe, Cr'a antiferromanyetiklik özelliği kazandıran dönüş yoğunluğu dalgalarını yokeder. Büyük manyetik direnç (GMR) özelliği de ilk olarak, Fe/Cr çok katlı katmanlarda gözlenmiş, bu durum bu ikili sisteme ve özelliklerine olan ilgiyi arttırmıştır [39]. Fe-Cr çok katlı katmanlarının sergilediği büyük manyetik direnç özelliği, bu malzemeleri manyetik algılayıcı ve bellek teknolojisi için çok önemli kılmaktadır [41,42].

Fe-Cr alaşımlarının sahip oldukları yüksek korozyon direnci, iyi aşınma direnci ve tokluk gibi üstün yapısal özelliklerin yanında, oksitleyici asit, bazı tuzlu çözeltiler ve endüstriyel atmosferlere karşı yüksek ömür göstermeleri, bu malzemelerin pek çok alanda rahatlıkla kullanılmasını sağlamaktadır [43].

4.1. Fe – Cr Sisteminde Fazlar

Tablo 4.1'de Fe-Cr ikili sistemindeki denge durumu fazları ile ilgili yapısal bilgiler verilmiştir [40]. Fe ve Cr'un α fazlarının her ikisi de hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapı ile karakterize edilir ve oda sıcaklığında oldukça benzer latis parametrelerine sahiplerdir [40].

Tablo 4.1: Fe-Cr ikili sisteminde denge koşullarında mevcut fazlar [40].

Faz	Kristal yapı	a (nm) b (nm) c (nm)	T (°K)[a]
α-Fe	HMK	0.28665	293
δ-Fe	HMK	0.29315	1663
γ-Fe	YMK	0.36599	1349
$Fe_{100-x}Cr_x$ x=50at%	HMK	0.2900	1073
σ-FeCr	PT	0.87966 - 0.45582	923
α-Cr	HMK	0.28844	290

Fe-Cr sisteminin termodinamik denge diyagramına göre 1667°K'nin üzerinde $Fe_{100-x}Cr_x$ (x=0-100 at.%) katı eriyikleri gözlenirken, 773 °K'in altında bu $Fe_{100-x}Cr_x$ alaşımları, sistemdeki geniş çözünmezlik aralığından dolayı Fe ve Cr'ca zengin HMK katı eriyiklere ayrışırlar [40,45].

Yüzey merkezli kübik (YMK) γ-Fe fazı, düşük Cr konsantrasyonlarında (x<11.9 at%) 1119-1667 °K sıcaklık aralığında dengededir. Aynı Cr konsantrasyonlarında ve 1667 °K'den yüksek sıcaklıklarda, latis parametresi α-Fe'e oldukça yakın olan HMK δ-Fe fazı oluşmaktadır. Cr konsantrasyonunun 44.5-50 at.% arasında olduğu durumda ve 713-1103 °K sıcaklık aralığında σ-FeCr fazı meydana gelmektedir. Bu fazın ötesinde 7-89 at.% gibi geniş bir Cr konsantrasyonu aralığında ise, α ve σ fazları birlikte bulunmaktadır. [40,45].

Mekanik alaşımlama ile hazırlanan Fe-Cr alaşımları, Cr bileşimlerine bağlı olarak düzensiz HMK katı eriyikler ve amorf fazların oluşumuna neden olan, ileri derecede yarı-dengeli davranışlar da sergilerler [40,46]. Fe-Cr alaşımları üzerinde yapılan bir çalışmada, 1473 ve 1723 °K'den su verilmiş $Fe_{100-x}Cr_x$ alaşımları (x=20-47 at.%) araştırılmış ve alaşımların Cr bileşimine bağlı olarak tüvit yapı ile sarılmış σ fazı içerdiği görülmüştür. 923 °K'in altında yapılan tavlama işlemi ile bu yapının Fe ve Cr'ca zengin HMK fazlarına ayrıştığı gözlenmiştir [47].

Fe-Cr ince filmlerdeki faz oluşumları hakkındaki bir çalışmada, asimetrik darbeli lazer biriktirme (ADLB) tekniği ile üzerinde 500 nm kalınlığında SiO_2 filmi bulunan

[a] Latis parametrelerinin ölçüldüğü sıcaklık.

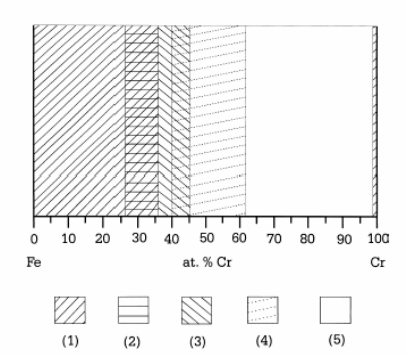
silisiyum taban yüzeyine, kalınlıkları 21-100 nm arasında değişen Fe-Cr alaşım filmler kaplanmış, Cu Kα'yı kullanan X-ışınları analizi ile bu filmlerdeki faz yapıları incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir [40].

Tablo 4.2: ADLB tekniği ile üretilen ince Fe-Cr filmlerin (100nm) faz analizi bilgileri [40].

$Fe_{100-x}Cr_x$ x (at.%)	Kristal yapı	Kısaltma
34.5	Hacim Merkezli Kübik	HMK
	Hacim Merkezli Tetragonal	HMT
43.5	Yüzey Merkezli Ortorombik	YMO
	Primitif Ortorombik	PO
	Primitif Kübik	PK
48.5	Primitif Ortorombik	PO
	Primitif Kübik	PK

Atomsal olarak %34.5 ve 43.5 Cr içeren Fe-Cr alaşımlarındaki HMT ve YMO kristal yapılı fazların, α-Fe ve γ-Fe'nin tetragonal ve ortorombik distorsiyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir [40].

Şekil 4.1'de ise, ADLB tekniği ile üretilen bu Fe-Cr ince filmlerdeki Cr bileşiminin değişimi ile oluşan fazlar şematik olarak gösterilmiştir [40].



Şekil 4.1: ADLB tekniği ile üretilen Fe-Cr alaşım filmlerde oda sıcaklığında tespit edilmiş olan fazların Cr bileşimlerine göre oluşum bölgelerinin şematik gösterilişi. (1) HMK faz. (2) HMT faz. (3) YMO faz. (4) PO faz. (5) Çalışılmamış bölge.

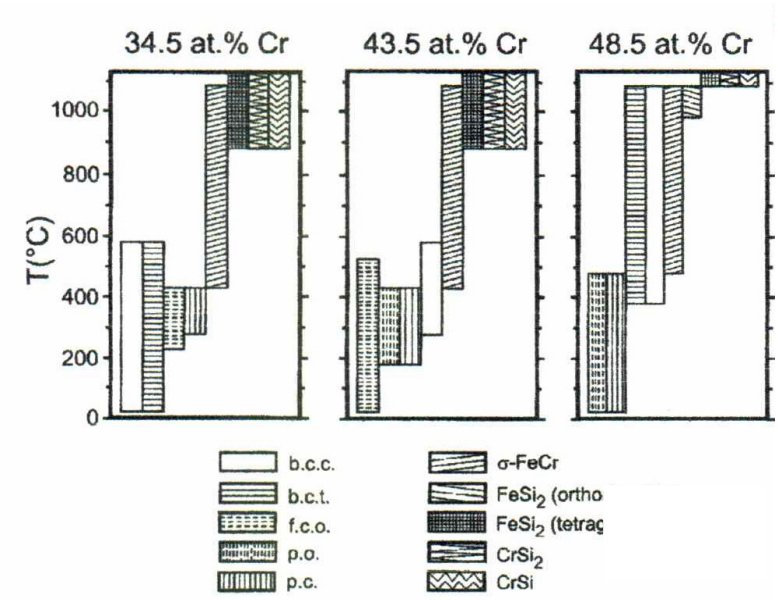
Fe-Cr ince filmler üzerindeki bir sonraki çalışmada [43], yine ADLB tekniği ile termal olarak oksitlenmiş (500 nm SiO_2) silisyum taban malzeme üzerine, atomsal olarak

%34.5, %43.5 ve %48.5 Cr içeren yaklaşık 100nm kalınlığında Fe-Cr filmler kaplanmış ve daha sonra $3x10^{-4}$ Pa vakumda, 100-1100 °C sıcaklık aralığında tavlama yapılmıştır. Tavlama sıcaklığı 50'şer °C'lik adımlar ile arttırılmış ve her adımda 90 dakika beklenmiştir. Soğuma hızı 5 °C/dak. olarak seçilmiştir. Tavlama işlemi sonrası oluşan yarı-dengeli fazlar Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: 450 °C'ye kadar olan tavlama işlemleri sonrası Fe-Cr filmlerinin faz bilgileri [43].

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Kristal yapı
%34.5 Cr içeren numune	
300	HMT
300	HMK
300	YMO
300	PK
%38.5 Cr içeren numune	
200	PO
400	PC
400	HMK
%48.5 Cr içeren numune	
450	PO
450	PC
450	HMT
450	HMK

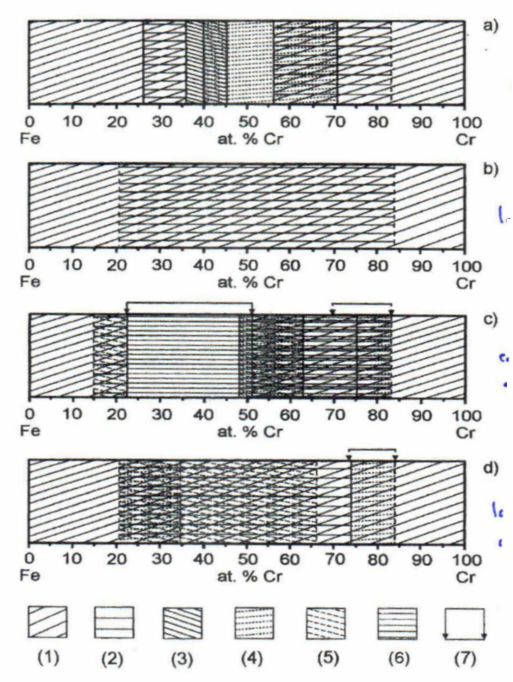
Çeşitli sıcaklıklarda uygulanan bu tavlama işlemleri sonrası Cr oranları farklı Fe-Cr alaşım filmlerde oluşan yarı dengeli fazların mevcut oldukları sıcaklık aralıkları şematik olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir [43].



Şekil 4.2: Tavlama sonrası oluşan kristalin fazların sıcaklık diyagramı [43].

Atomsal olarak %34.5 ve %43.5 içeren Fe-Cr filmlerinin termal davranışları oldukça benzer olup, 550 ºC'ye kadar olan tavlama sıcaklıklarında σ-FeCr fazı oluşumu ile sonuçlanan bir dizi faz dönüşümü (HMT→HMK→YMO→PK→σ-FeCr ve YMO→PO→PK→HMK→σ-FeCr) gerçekleşmektedir [43].

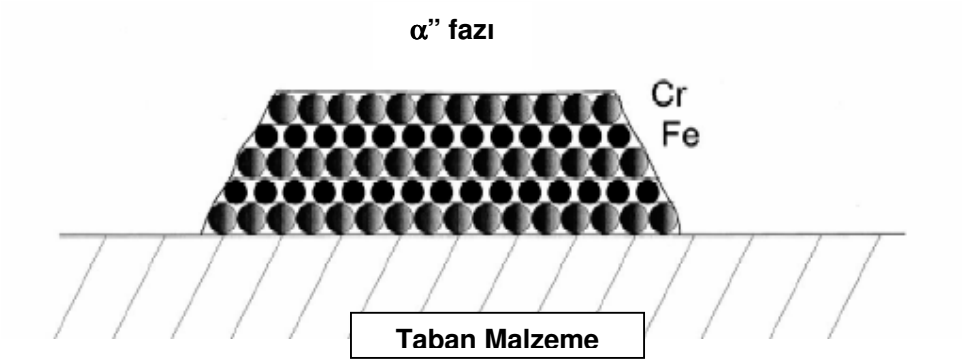
Fe-Cr ince filmlerdeki faz oluşumları üzerinde yapılan bir diğer çalışmada [44], bu filmleritermal olarak oksitlenmiş (500 nm SiO_2) silisyum taban malzeme üzerinde ADLB tekniği ile Fe ve Cr'ı "aynı anda" ve "katman katman" biriktirilerek elde edilmiş ve daha sonra $3x10^{-4}$ Pa vakumda 425 °C'de 50 saat süre ile tavlanmışlardır. Tavlama sıcaklığından soğuma hızı olarak ise 0.5 °C/dak. uygulanmıştır. Cu Kα radyasyonu kullanılarak yapılan X-ışınları analizi sonucu, aynı anda ve katman katman biriktirme yöntemleri ile elde edilen Fe-Cr filmlerdeki dengeli ve yarı dengeli fazlar Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: ADLB yöntemiyle aynı anda (a,c) ve katman katman (b,d) biriktirilen Fe-Cr alaşım filmlerde oda sıcaklığında tespit edilen Fe-Cr fazlarının oluşum alanlarını gösteren şematik çizim. (a) ve (b) tavlama uygulanmamış durumu, (c) ve (d) ise kaplama sonrası 425°C'de 50 saat tavlanmış ve yavaşça oda sıcaklığına soğutulmuş durumu ifade etmektedir. (1) HMK, (2) HMT, (3) YMO, (4) PO, (5) α", (6) σ-FeCr, (7) Amorf fazları belirtmektedir [44].

Fe-Cr alaşım filmlerin, σ fazının düşük sıcaklıktaki oluşum sınırına yakın sıcaklıklarda uzun süre tavlanması sonucunda yeni bir faza ait pikler gözlemişler ve

bu faza α" adını vermişlerdir. Tavlama işlemi ile [111] ya da [110] yönünde tercihli yönlenmiş birkaç atomik monokatmandan meydana gelen Fe ve Cr bileşenlerinin oluşturduğu α" fazı Şekil 4.4'de şematik olarak gösterilmiştir [44].



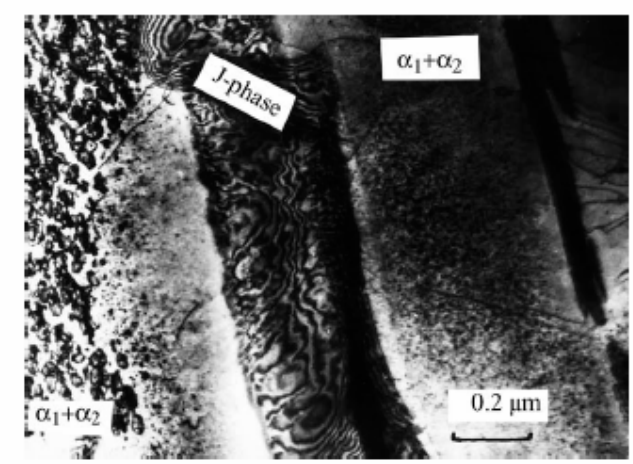
Şekil 4.4: α" fazındaki Fe-Cr filmin kesitten şematik görünüşü [44].

Uzun süreli tavlama sonrası aynı anda biriktirilen, atomsal olarak %24.5-49 ve %70-82 arasında Cr içeren Fe-Cr filmlerde ve katman katman biriktirilen, atomsal olarak %74.2-100 Cr içeren Fe-Cr filmlerde amorf fazlar da gözlenmiştir.

4.2. Fe – Cr Alaşımlarının Morfolojisi

İyi bilinen Fe-Cr denge diyagramına göre geniş bir bileşim aralığında, yüksek sıcaklıklarda HMK yapıdaki tek fazlı bölgenin (α) hakim olduğu kabul edilmiştir. Bununla birlikte yapılan geniş çaplı X-ışınları saçınım çalışmaları, bu fazın "kimyasal karışmama" 'ya eğilimli düzensiz bir katı eriyik olduğunu göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, %40-47 Cr içeren Fe-Cr alaşımlarına 1200°C'den oda sıcaklığına su verildiğinde, yapıda birbirini takip eden saf Fe ve Saf Cr katmanları gözlenmiştir. Aynı ısıl işlem %20-30 Cr içeren Fe-Cr alaşımlarına uygulandığında, periyodik tüvit yapısı görülmüştür. Her iki alaşıma da 550 °C'de yapılan tavlama işlemi ile yüksek sıcaklıkta oluşan bu yapılar ayrışmış (spinodal ayrışma), Fe'ce (α_1) ve Cr'ca (α_2) zengin, birbirleri ile bağlantılı ultra-ince fazlar oluşmuştur [45].

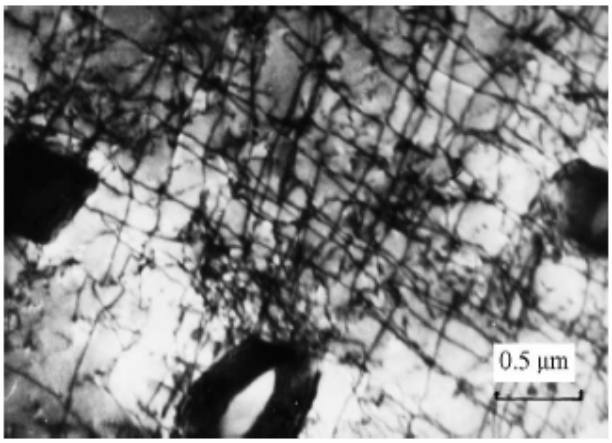
Bir başka çalışmada, ağırlıkça %30, 40 ve 47 Cr içeren Fe-Cr alaşımları 550-1400 °C arasında ısıl işlemlere tabi tutulmuş ve oluşan morfolojiler irdelenmiştir. Şekil 4.5'de 1 saat boyunca 1400 °C'de tutulan ve suda soğutulan Fe-47Cr alaşımından elde edilen mikroyapı gösterilmiştir [46].



Şekil 4.5: 1 saat içinde 1400°C'ye ısıtılan ve daha sonra su verilen Fe-47Cr alaşımının mikroyapısı [46].

Fe-47Cr alaşımına 1400°C'de yapılan bu ısıl işlem sonrasında, yapıda Cr'ca zengin (α_1) ve fakir (α_2) ayrışma fazlarının yanında, J fazı olarak adlandırılan ve Cr'ca zengin büyük partiküller içerisindeki periyodik mikroyapılardan oluşan faz da gözlenmiştir.

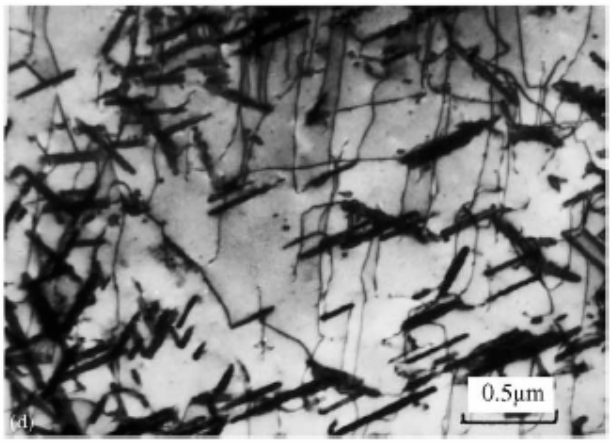
1400 °C'deki 1 saatlik ısıl işlem sonrası su verilip, 1000 °C'de 8 saat süre ile yeni bir ısıl işleme tabi tutulan Fe-47Cr alaşımının mikroyapısının küçük J fazı partikülleri ile birlikte yüksek yoğunlukta dislokasyon içerdiği gözlenmiştir (Şekil 4.6) [46].



Şekil 4.6: 1400 °C'de 1 saatlik ısıl işlem sonrası su verilen ve 1000 °C'de 8 saatlik ikinci bir ısıl işleme tabi tutulup tekrar su verilen Fe-47Cr alaşımının TEM görüntüsü [46].

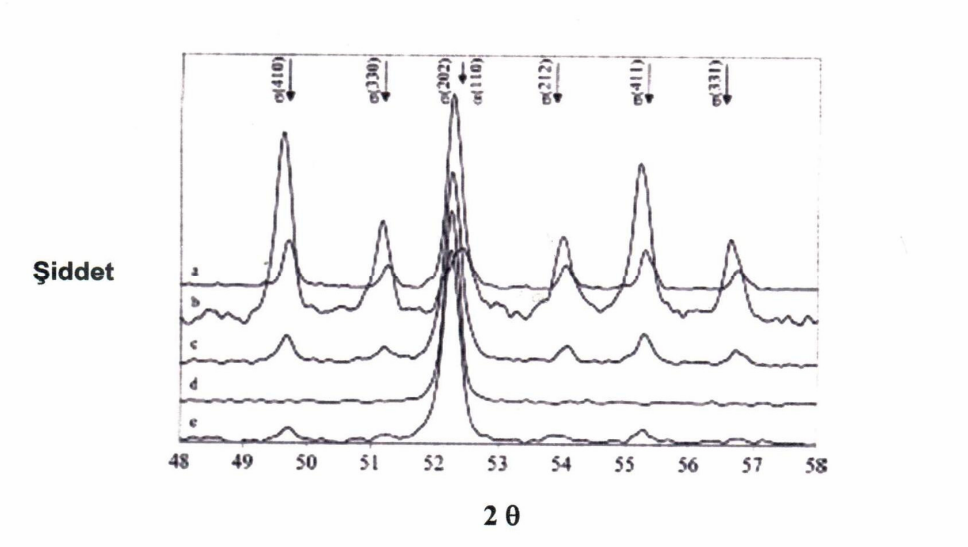
Fe-Cr sisteminde, 830 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, katı eriyiğin "düzene girme" 'ye olan eğiliminden ötürü σ fazı oluşmaktadır. 1200 °C'de 1 saat ısıl işlem gören ve su verilen Fe-47Cr alaşımı, daha sonra düzene girme eğiliminin yeraldığı sıcaklık olan

700 °C'de tekrar bir ısıl işleme tabi tutulmuş ve 1200 °C'deki ayrışma yapısının (J fazı+α_1+α_2) çözünerek σ fazının oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: 1200 °C'de 1 saatlik ısıl işlem sonrası su verilen ve 700 °C'de 100 saatlik ikinci bir ısıl işleme tabi tutulan Fe-47Cr alaşımının TEM görüntüsü [46].

σ fazının oluşum bölgesinin alt sınırının X-ışınları difraksiyon analizlerini kullanarak tespit edilmesi amacı ile Fe-47Cr alaşım numuneleri, 500-700 °C arasında değişik sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuş ve sonuçlar Şekil 4.8'de sunulmuştur [46].

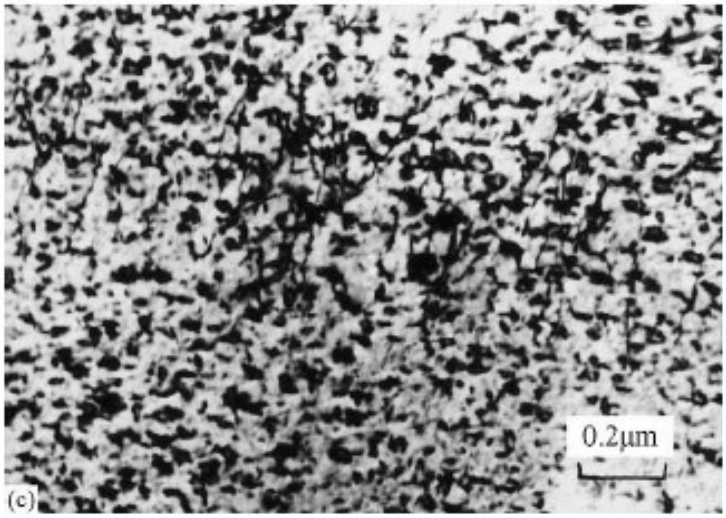


Şekil 4.8: Fe-47Cr alaşımından farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısıl işlemler sonrası alınan X-ışınları difraksiyon analizleri. (a) 570 °C'de 1 saat, (b) 570 °C'de 50 saat, (c) 560 °C'de 50 saat, (d) 550 °C'de 100 saat, (e) Fe-40Cr alaşımı için, 700 °C'de 50 saat.

Şekil 4.8 irdelendiğinde, ısıl işlem sıcaklığının 560 °C'ye düşürülmesi durumunda 50 saatlik ısıl işlem sonucunda σ fazı piklerinin oldukça zayıfladığı, 550 °C'de ise,

piklerin tamamen α-Fe'ye ait olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında σ fazının kararlı olduğu bölgenin alt sıcaklık sınırının 560±10 °C olduğu tespit edilmiştir [46].

Fe-47 alaşımına 700 °C'de (düzenli σ fazının kararlı olduğu sıcaklık) yapılan 8 saatlik bir ısıl işlem ve su verme sonrasında, 550°C'de 20 saat uygulanan ikinci bir ısıl işlem, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi ayrışma ($\alpha_1+\alpha_2$) fazlarının oluşumuna neden olmuştur [46].



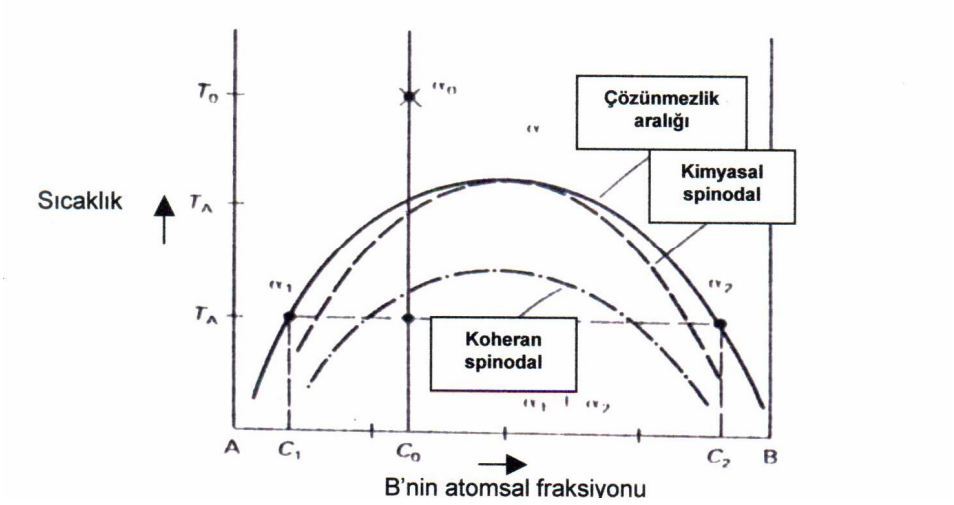
Şekil 4.9: 700 °C'de 8 saat ısıl işlem görmüş ve su verilmiş Fe-47 Cr alaşımının 550 °C'de 20 saat tutulması sonrası oluşan mikroyapısının TEM görüntüsü [46].

4.3. Spinodal Ayrışma

Spinodal ayrışma yapıları, belirli sıcaklık ve bileşim koşullarında meydana gelen bir faz ayrışımı sonucunda oluşan ince taneli, homojen dağılmış ve çift fazlı karışımlardır [47,48].

Spinodal ayrışma ile oluşan fazlar, bileşim olarak meydana geldikleri ana fazdan ayrılsalar da aynı kristal yapıya sahiptirler [47,48].

Spinodal ayrışma yapısını ortaya çıkaran en basit faz dönüşümü, Şekil 4.10'da gösterildiği gibi dengeli ya da yarı dengeli bir çözünmezlik aralığındaki ayrışmadır [48].

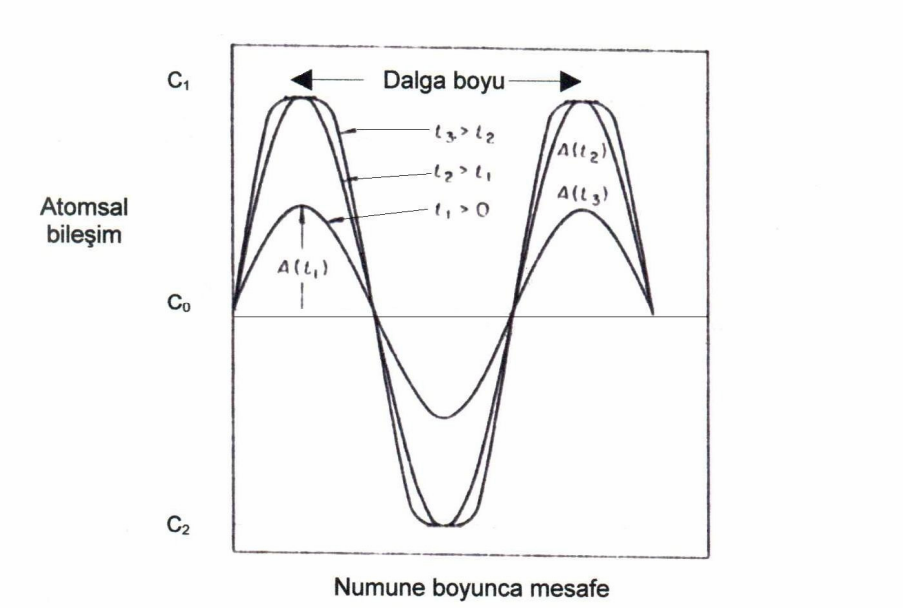


Şekil 4.10: Katı haldeki çözünmezlik aralığını ve spinodal sınırlarını gösteren şema [48].

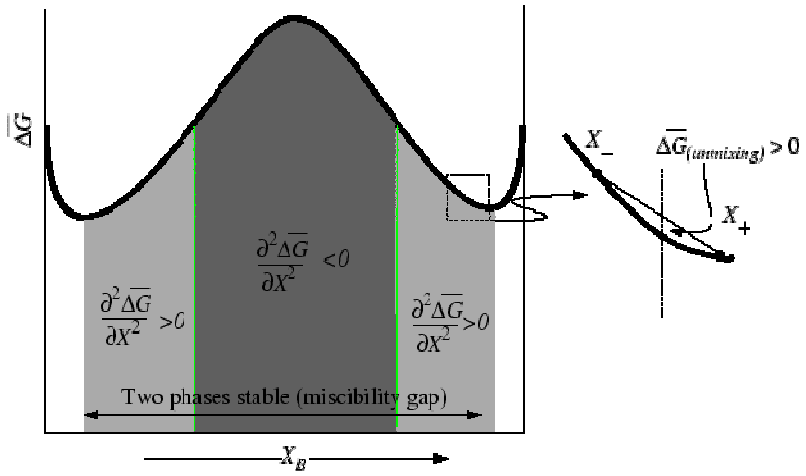
C_0 bileşimine sahip bir katı eriyik tek fazlı bölgenin kararlı olduğu bir T_0 sıcaklığından T_A ya da T_A' sıcaklığına soğutulduğunda, tek fazlı alaşım iki fazlı bir karışıma ayrışmaya yönelecektir. Düşük aşırı soğumalarda ($T_{A'}$), eriyik yarı dengelidir ve ikinci fazın oluşumu için oldukça büyük bölgesel bileşim dalgalanmaları gereklidir. Bu durum, klasik çekirdeklenme prosesini ifade eder. Daha yüksek aşırı soğumalarda (T_A), eriyik dengesizdir ve iki fazlı karışım küçük bileşimsel dalgalanmalar ile yavaşça ortaya çıkar. Şekil 4.10'da gösterilen spinodal sınır, bir faz sınırını değil bu iki olaydaki termodinamik dengeler arasındaki farklılığı göstermektedir [48].

Spinodal reaksiyon yarı dengeli eriyiklerde çekirdeklenmeden farklı olarak kendiliğinden gelişen bir "karışmama" olayıdır. Numune kesidi boyunca gözlenen ve sıcaklık ile değişen sinüzoidal bileşim dalgaları spinodal ayrışmanın bir karakteristiğidir [47-49]. Şekil 4.11'de bu bileşim dalgaları farklı süreler için şematik olarak gösterilmiştir [47].

Zaman ilerledikçe spinodal ayrışma neticesinde oluşan fazların bileşimlerindeki sinüzoidal değişimler bileşim limitlerinde düzleşmeye başlayacak, yapı bir kare dalganın limit koşullarına ulaşacak ve sonuçta tane büyümesi gerçekleşecektir [47-49]. Şekil 4.11'deki kimyasal spinodal sınırı, Şekil 4.12'de [49] gösterilen izotermal serbest enerji-bileşim eğrisinin bükülme ($\partial^2G/\partial X^2 = 0$) noktaları ile tanımlanır. Kimyasal spinodal sınırı içerisinde ise ($\partial^2G/\partial X^2 < 0$) aşırı doymuş katı eriyik kararsızdır ve spinodal ayrışma gerçekleşir [48].



Şekil 4.11: Ortalama bileşimi C_0 olan bir alaşımda üç farklı sürede ve T_0 sıcaklığında meydana gelen spinodal ayrışmanın şematik olarak tek boyuttaki gösterilişi [47].



Şekil 4.12: Serbest enerji-Bileşim değişimi eğrisi [49].

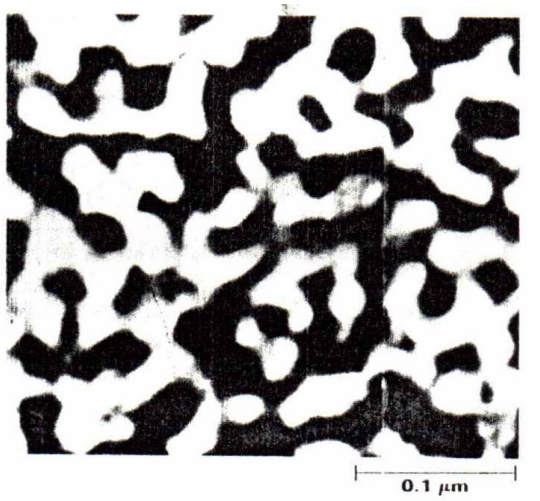
İkili sistemlerde yayınma katsayısı, D'nin $\partial^2G/\partial X^2$ ile doğru orantılı olduğu ve spinodal bölge içerisinde $\partial^2G/\partial X^2$'nin 0'dan küçük yani serbest enerji-bileşim eğrisi eğiminin negatif olduğu düşünülürse, dengesiz bir katı eriyikte D'de negatiftir ve yayınma "yukarı doğru" gerçekleşir [48].

Koheranlık uzama enerjisi dalga boyundan bağımsızdır, ancak elastik anizotropik sistemlerde kristalografik yönlenme ile önemli oranda değişir. Bu nedenle elastik

anizotropik sistemlerde dominant bileşim dalgaları, elastik olarak yumuşak olan yönler boyunca gelişirler. Çoğu kübik metal için bu <100> yönüdür. Elastik olarak uyumsuz ikili sistemlerdeki bu koheranlık uzama enerjisi, spinodal sınırı kaydırabilir (koheran spinodal) [48].

4.3.1. Mikroyapılar

Uzama enerjisinin ihmal edilebileceği (düşük latis uyumsuzluğu) ya da elastik modülün izotropik olduğu durumlarda, sonuç mikroyapı da izotropiktir. Şekil 4.13'de spinodal ayrışıma uğramış Fe-Cr-Co alaşımından izotropik spinodal mikroyapı görüntüsü sunulmuştur [48].

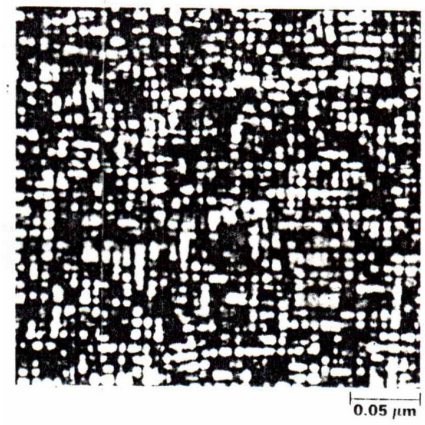


Şekil 4.13: 600 °C'de 4 saat ısıl işlem görmüş Fe-28.5Cr-10.6Co (%ağırlık) alaşımından alınmış TEM görüntüsü [48].

Fe-Cr-Co alaşımının sergilediği spinodal mikroyapıda çift fazlı karışım birbirleri ile bağlantılı olup, herhangi bir yönlenme göstermemektedir.

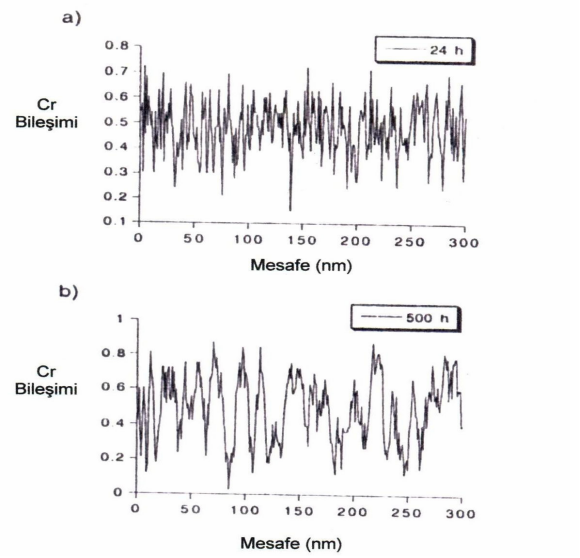
Şekil 4.14'de ise, elastik anizotropik bir sistem olan demir-berilyum alaşımından alınmış ve elastik olarak yumuşak olduğu <100> yönünde yönlenmiş spinodal yapı sunulmuştur [48].

Fe-Cr sistemi, Fe ve Cr arasındaki düşük latis uyumsuzluğundan dolayı (düşük koheranlık uzama enerjisi) spinodal ayrışma prosesinin incelenmesinde ideal bir sistemdir. Spinodal ayrışma sonucunda Fe'ce ve Cr'ca zengin, birbirleriyle bağlantılı ve belirli boyutlarda (dalga boylarında) mikroyapılar meydana gelir.



Şekil 4.14: 400 °C'de 2 saat boyunca gördüğü ısıl işlem sonucu oluşan, <100> yönünde yönlenmiş spinodal yapının TEM görüntüsü [48].

Şekil 4.15'de [50], 500 °C'de 24 saat ve 500 saat ısıl işleme tabi tutulan Fe-%45Cr alaşımında meydana gelen spinodal ayrışma sonucu ortaya çıkan bileşim profili gösterilmiştir.

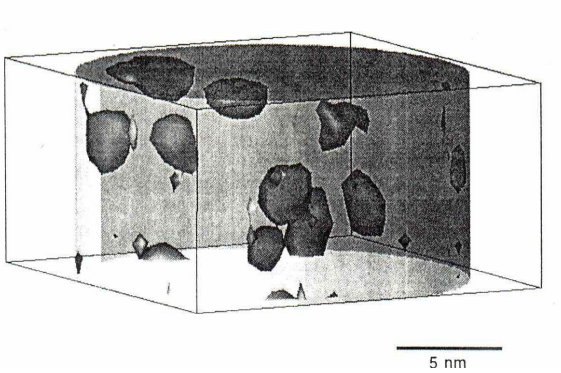


Şekil 4.15: Fe-45Cr alaşımında, 500 °C'deki 24 ve 500 saatlik ısıl işlemler sonrası oluşan bileşim profilleri [50].

Ayrışmanın ilk safhalarında bileşimsel dalgalanmalar daha küçükken, ilerki aşamalarda dalga boyları artmış ve bileşim-mesafe eğrisi, iyi bilinen sinüzoidal forma bürünmüştür. Isıl işlem süresinin 500 saate arttırılması ile dalga boyları (ya da faz genişlikleri) yaklaşık iki kat artmıştır [50].

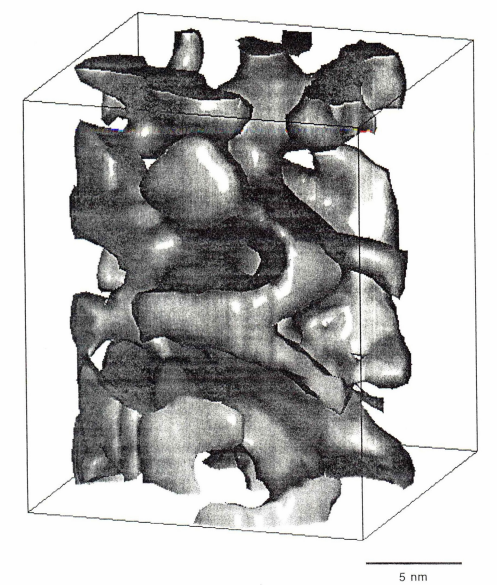
Şekil 4.16'da ise, Cr içeriği düşük (%17) ve yüksek (%45) Fe-Cr alaşımları 500 °C'de 500 saat tavlanmış ve alaşım içerisindeki Cr'un düşük miktarda olması

durumunda, spinodal ayrışma yapısının Fe'ce zengin matris içerisinde izole olarak dağılmış Cr'ca zengin partiküller olacağı gösterilmiştir [50].



Şekil 4.16: Fe-17Cr alaşımının 500 °C'de, 500 saat ısıl işlemi sonrası oluşacak spinodal yapının (Gri Fe matris içerisindeki, siyah izole Cr partikülleri) bilgisayar simülasyonu [50].

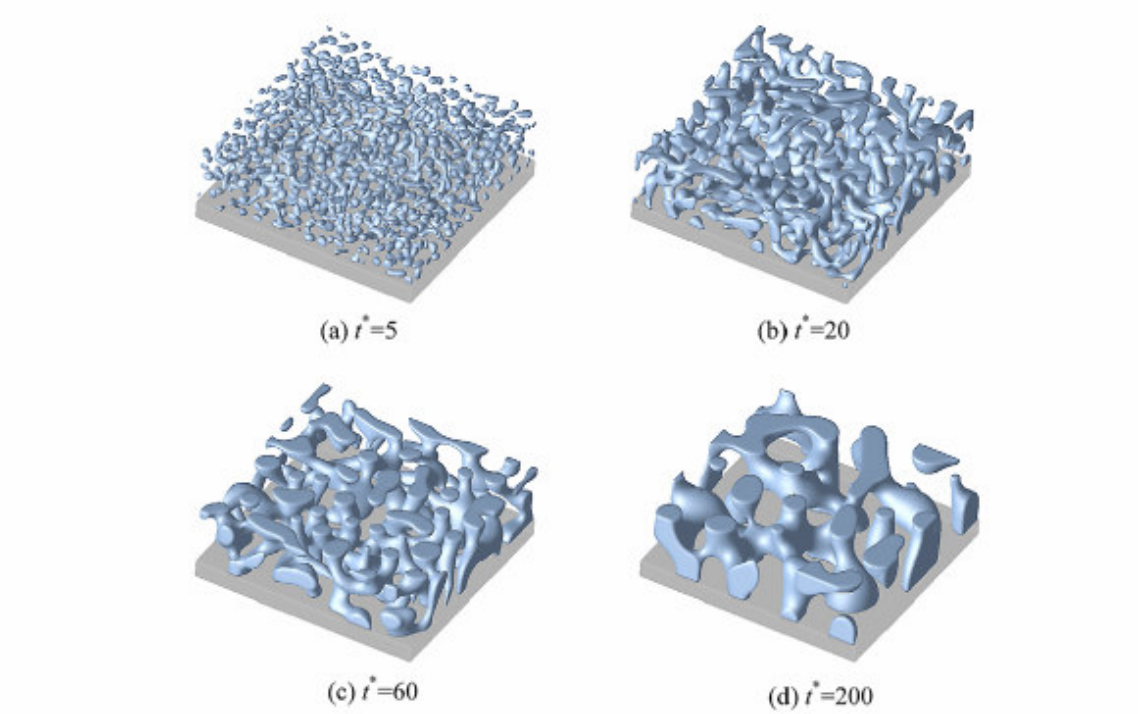
Şekil 4.17'de ise, Fe-45Cr alaşımının yine 500 °C'de 100 saat ısıl işlemi sonrası oluşan, birbirleri ile oldukça bağlantılı çift fazlı spinodal ayrışma yapısı gösterilmiştir [50].



Şekil 4.17: Fe-45Cr alaşımının 500 °C'de, 100 saat ısıl işlemi sonrası oluşacak spinodal yapının bilgisayar simülasyonu [50].

İnce filmlerde spinodal ayrışma morfolojisinin elastik anizotropi (ya da koheranlık uzaması), bileşim ve film kalınlığı gibi parametreler ile ilişkisini ortaya koyan çalışmalarda da bilgisayar simülasyonlarından yararlanılmaktadır. Şekil 4.18'de

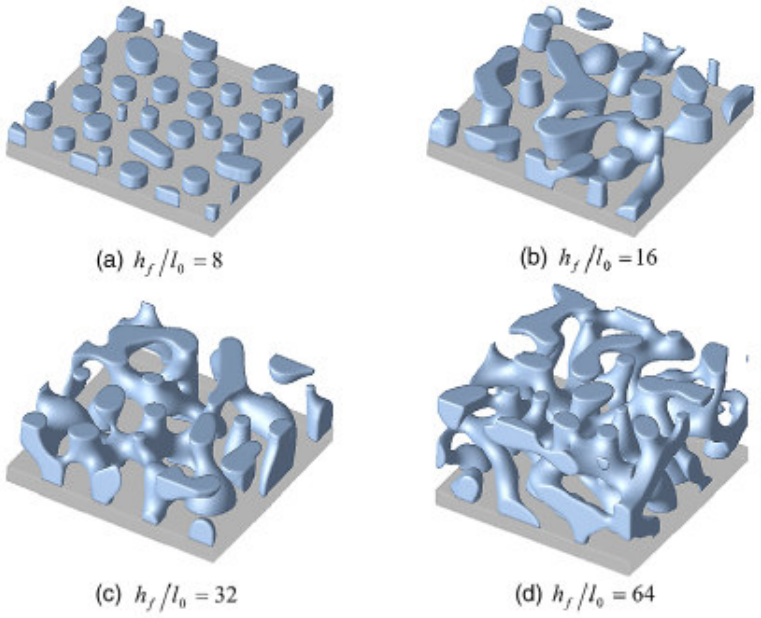
elastik enerjinin ihmal edildiği bir sistemde zamana bağlı spinodal yapı oluşumu gösterilmiştir [51].



Şekil 4.18: Elastik enerjinin ihmal edildiği A-B alaşım filminde oluşan spinodal ayrışma yapısının zamana bağlı gelişimi [51].

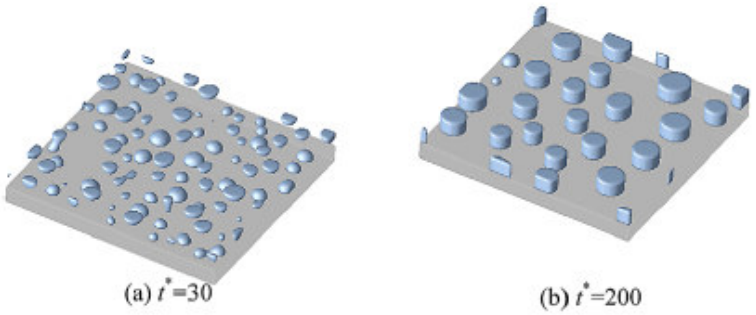
Şekil 4.18'deki katı bölgeler B'ce zengin fazı ifade etmektedir. Ayrışma başlangıçtan itibaren tüm film boyunca homojen olarak gerçekleşmiş ve B'ce zengin fazlar herhangi bir yönü tercih etmeden rasgele bir şekilde birbirleri ile bağlanmışlardır. Film-taban arayüzeyinde kolonsal yapı gözlenmiştir [51].

Film kalınlığı azaldıkça spinodal ayrışmayı sağlayan üç boyutlu yayınma olayları, iki boyuta indirgenmeye başlamıştır. Film kalınlığının en ince olduğu Şekil 4.19(a)'da tamamen kolonsal yapı gözlenirken, film kalınlığının artması ile spinodal yapının üç boyutta gelişmeye ve fazların birbirleri ile bağlanmaya başladığı görülmüştür [51].

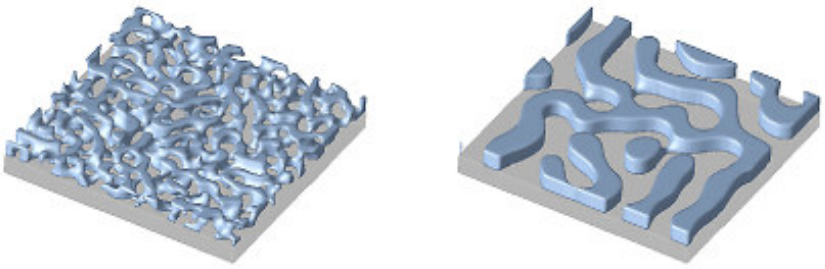


Şekil 4.19: Çeşitli film kalınlıklarındaki elastik izotropik ince filmlerdeki spinodal ayrışma morfolojileri [51].

Bir A-B alaşım filminde, B hacimsel fraksiyonunun düşük (0.20) ve yüksek (0.45) olduğu durumlarda oluşabilecek spinodal morfolojiler de incelemiş ve elde edilen sonuçlar [50] no'lu çalışma ile uyumlu çıkmıştır [51]. Şekil 4.20 (a) ve (b)'de hacim fraksiyonu 0.20 olan B fazı partiküllerinin izole bir şekilde A matrisi içerisinde dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.21 (a) ve (b)'de ise, hem B hem de A fazlarının hacim fraksiyonu 0.45 olup, ayrışma, ince dağılmış ve birbirleriyle bağlantılı fazların üç boyutlu büyümesi ile ilerlemektedir [51].



Şekil 4.20: B'nin hacimsel fraksiyonunun 0.20 olduğu A-B alaşım filminde farklı sürelerdeki spinodal ayrışma morfolojileri [51].



Şekil 4.21: B ve A'nın hacimsel fraksiyonlarının 0.45 olduğu A-B alaşım filminde farklı sürelerdeki spinodal ayrışma morfolojileri [51].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın deneysel kısmında, saf Fe bileşimine yakın düşük karbonlu çelik malzemelerin üzerine Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi kullanılarak Cr kaplanmış ve bu kaplamalara farklı sürelerde ve tekniklerde yüksek bias etkisi ile iyon bombardımanı uygulanması durumunda Fe-Cr arasında meydana gelebilecek / hızlanabilecek yayınma olaylarının ve iyon demeti karışımının, elektron mikroskopisi, derinlik profili çalışmaları, elementel analizler, X-ışınları analizleri ve oyuklanma deneyleri ile yapısal ve korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla uygulanan deneylerin ayrıntıları aşağıda sunulmuştur.

5.1. Taban Malzeme ve Yüzey Hazırlama

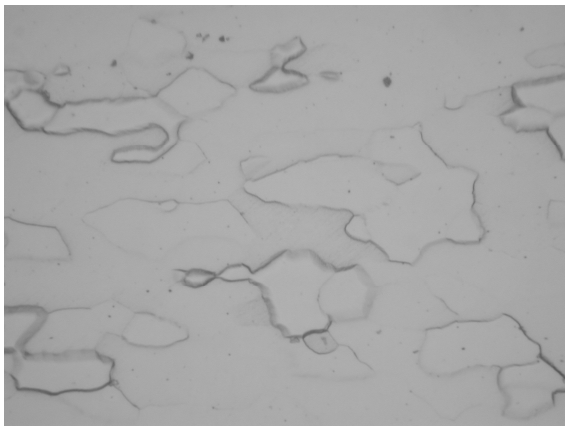
Bu çalışmada taban malzeme olarak IF (Interstitial free) çeliği olarak adlandırılan, 1.5 mm kalınlığında düşük karbonlu (max 0.004) çelik levhalar kullanılmıştır. Bu malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 5.1'de verilmiştir. Taban malzeme olarak IF çeliği seçilmesinin nedeni, bileşiminin saf demire yakın olması nedeniyle bombardıman sonucunda oluşacak Fe ve Cr hareketlerinin izlenmesinin kolay olmasıdır.

Tablo 5.1: IF çeliği kimyasal bileşimi.

Elementler	Minimum %	Maksimum %
C	0.000	0.004
Mn	0.100	0.200
P	0.000	0.010
S	0.000	0.010
Si	0.000	0.020
Al	0.020	0.050
Cu	0.000	0.050
Cr	0.000	0.020
Ni	0.000	0.040
Mo	0.000	0.005
V	0.000	0.005
As	0.000	0.015
Ti	0.050	0.080
B	0.000	10 ppm
N	0.000	50 ppm

Bu levhalardan, daha sonraki karakterizasyon deneyleri için 10 mm çapında dairesel numuneler kesilmiş ve metalografi ile ayna parlaklığında yüzeyler elde edilmiştir.

Şekil 5.1'de 500X büyütmede optik mikroskop ile parlatılmış ve dağlanmış IF çeliği yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüsü sunulmuştur.



Şekil 5.1: Parlatılmış ve dağlanmış IF çeliğinden 500X'de optik mikroskop ile alınmış mikroyapı görüntüsü

Yüzey hazırlamada üç farklı disk kullanılmıştır. Daire şeklinde kesilen numuneler bakalit kalıplara alınmış ve Struers Planopol-2 marka polisaj cihazı ile toplam 32 dk süren (1. aşama: 7 dk, 2. aşama: 10 dk, 3. aşama: 15 dk) üç aşamalı bir polisaj işlemine tabi tutulmuşlardır. İlk aşamada Struers'in MD-Piano 120 kodlu diski ile sulu olarak parlatmaya başlanmış, ikinci aşamada ise 9 µ'luk elmas süspansiyon ve yeşil yağlayıcının birlikte kullanıldığı MD-Allegro kodlu diske geçilmiştir. Son aşamada ise, 3 µ'luk elmas süspansiyon ve yeşil yağlayıcının birlikte uygulandığı MD-Dac kodlu disk kullanılmıştır.

5.2. Kaplama

Bu çalışmada iki farklı katodik ark FBB temelli kaplama sisteminden (NVT12-Novatech ve Ti-Gold) faydalanılmıştır.

Her iki kaplama sisteminde de, Cr kaplama, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde yüksek bias voltajı ile Cr bombardımanı uygulama ve darbeli bias olarak adlandırdığımız, bias voltajının 10 ve 5'er saniyelik periyotlarda 150 V-1000 V arasında arttırılıp azaltılması tekniği ile Cr kaplama operasyonları yapılmıştır. Operasyon parametreleri Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de sunulmuştur.

Tablo 5.2: Cr kaplama ve Cr kaplama+bombardıman parametreleri.

Numuneler / Parametreler	1. KAPLAMA SİSTEMİ (NOVATECH)				2. KAPLAMA SİSTEMİ (Ti-GOLD)				
	Cr	Cr-1 dk Bomb.	Cr-2 dk Bomb.	Cr-3 dk Bomb.	Cr	Cr	Cr-1 dk Bomb.	Cr-2 dk Bomb.	Cr-3 dk Bomb.
Bias Voltajı, V	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Katot Akımı, A	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Ön ısıtma süresi, dk. (600V→1000V)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Basınç, $x10^{-5}$ torr / 10^{-1} Pa	3	1,7	1,8	1,9	2,0	2,2	2,7	2,2	2,9
Bombardıman (1000V)	-	Var	Var	Var	-	-	Var	Var	Var
Bombardıman süresi, dk.	-	1	2	3	-	-	1	2	3
Bombardıman sıcaklığı, °C	-	470	470	470	-	-	-	-	-
Kaplama süresi, dk.	10	10	10	10	10	60	10	10	10
Kaplama sıcaklığı, °C	450	450	425	415	-	-	-	-	-

Tablo 5.3 Darbeli bias ile Cr kaplama parametreleri.

Numuneler / Parametreler	1. KAPLAMA SİSTEMİ (NOVATECH)	2. KAPLAMA SİSTEMİ (Ti-GOLD)		
	Cr-DB* 10 dk	Cr-DB* 10 dk	Cr-DB* 30 dk	Cr-DB* 60 dk
Bias Voltajı, V	150	150	150	150
Katot Akımı, A	60	60	60	60
Ön ısıtma süresi, dk. (600V→1000V)	3	3	3	3
Basınç, $X10^{-5}$ torr / 10^{-1} Pa	2,0	2,0	2,0	2,2
Bombardıman (1000V)	Var-DB	Var-DB	Var-DB	Var-DB
Bombardıman süresi, dk.	3,3	3,3	10	20
Bombardıman sıcaklığı, °C	>520	-	-	-
Kaplama süresi, dk.	6,7	6,7	20	40
Kaplama sıcaklığı, °C	>520	-	-	-

Her iki kaplama sisteminde de kaplama sırasında (150V) ve bombardıman sırasında (1000V) uygulanan bias voltajı değerleri aynıdır. Katodik ark FBB temelli kaplama sistemlerinde 150 V'luk bias voltajı değerinin, yoğun bir kaplama yapısı elde edilmesi için standart olduğu söylenebilir. Gerek kaplama sonrasında, gerekse darbeli bias tekniğinde bombardıman sırasında uygulanan 1000V ise, mevcut bias güç kaynakları ile elde edilebilecek en yüksek voltaj değeridir ve bombardıman ile oluşacağı öngörülen Fe-Cr yayınmaları için en ideal değer olduğu düşünülmüştür. Taban malzemelerin katoda (buharlaşan malzeme) olan yakınlığı gözönüne alınarak, kaplama süreleri 10 dk. olarak belirlenmiştir. Sonuçta tüm tekniklerde elde edilen kaplama kalınlığı 0,6 - 0,7 µ arasında değişmiştir.

5.2.1. Cr kaplama

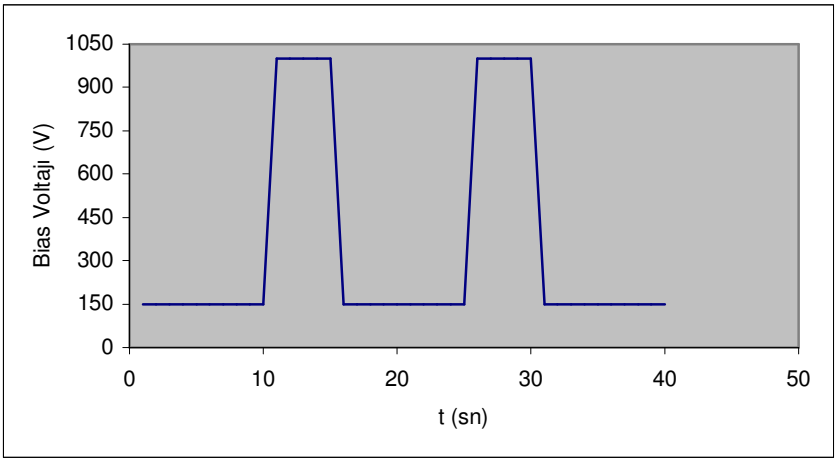
Cr kaplamalar, her iki kaplama sisteminde de 150 V bias voltajı, 60 A katot akımı ile 10 dk ve 60 dk süreyle oluşturulmuşlardır. Cr kaplı numuneler, yapısal ve korozyon özellikleri Cr kaplama sonrası 1000V bias voltajı ile bombardıman uygulanan ve darbeli bias voltajı ile Cr kaplanan numuneler ile karşılaştırılmak üzere üretilmişlerdir. Kaplama öncesi bias voltajının 600V'dan 1000V'a kademeli olarak arttırılması sonucunda, taban malzeme yüzeyinin 3 dk boyunca Cr iyonları ile ön ısıtma ve yüzey temizliği sağlanmıştır.

5.2.2. Cr kaplama + bombardıman

Bu numuneler önce Cr kaplı numuneler ile aynı şartlarda Cr kaplanmış, daha sonra farklı sürelerde 1000V'luk bias voltajı altında Cr iyonu bombardımanına uğratılmışlardır. Kaplama sonrası uygulanan Cr bombardımanı süreleri 1 dk, 2 dk ve 3 dk olarak seçilmiştir. Bu sürelerin seçiminde, kaplama süresinin 10 dk olması dolayısıyla Cr katman kalınlığının oldukça ince olması ve bombardımanda kullanılan Cr iyonlarının sıçratma etkisi gözönünde tutulmuştur. Bombardıman süreleri eşit aralıklarla arttırılarak, sürenin ve buna bağlı olarak taban malzemeye çarpan Cr iyonlarının yüzeyde neden olduğu yüksek sıcaklığın kaplama morfolojileri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu numunelerde de yalnız Cr kaplı numunelerde olduğu gibi, aynı parametrelerde Cr iyonları ile ön ısıtma veyüzey temizleme işlemi uygulanmıştır.

5.2.3. Darbeli bias ile Cr kaplama

Darbeli bias tekniği ile Cr kaplanan numunelere de, benzer parametrelerde yüzey temizliği işlemi yapılmış ve daha sonra toplam 10 dk / 30 dk / 60 dk sürelerde bias voltajının 150V - 1000V arasında sırasıyla 10'ar ve 5'er sn'lik periyodlarda uygulanması sağlanmıştır. 10 sn'lik 150V periyodunda Cr kaplama gerçekleşirken (yaklaşık 65 nm), 5 sn'lik 1000V periyodunda ise Cr bombardımanı uygulanmıştır. Şekil 5.2'de darbeli bias voltajı uygulaması şematik olarak gösterilmiştir. Bias voltajının bu şekilde kontrolü visual basic'de yazılmış bir program vasıtasıyla sağlanmıştır.



Şekil 5.2: Darbeli bias uygulamasının şematik gösterilişi.

Darbe periyodlarının seçiminde, 10 dk'lık sürede belirli kalınlıkta bir kaplama oluşmasının sağlanması ve bombardımanın neden olacağı sıçratma etkisi düşünülerek, kaplama sürelerinin (10sn) bombardıman sürelerinden (5sn) daha uzun tutulmasına dikkat edilmiştir.

Darbeli bias tekniği ile, kaplama sonrası bombardıman uygulama tekniğine göre daha homojen bir Fe-Cr karışımı elde edilebileceği düşünülmüştür.

5.3. Elektron Mikroskopisi

Numunelerin gerek kaplama ve bombardıman sonrası mikroyapı gelişimlerini izlemek, gerekse oyuklanma deneyleri sonrasında meydana gelmiş oyukların morfolojilerini değerlendirmek amacı ile Joel 5410 Model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Jeol JSM-7000F model Alan Emisyon Mikroskobu (FEM) kullanılmıştır. SEM'de 15 kV, FEM'de ise 10 kV hızlandırma voltajlarında çalışılmıştır.

5.4. Derinlik Profili Çalışmaları

Derinlik profili çalışmaları Jobin Yvon-Horiba marka ve JY 5000 RF modelindeki glow discharge optik emisyon spektrometresi (GDOES) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 4 mm'lik anot kullanılmış ve cihaz deney öncesi Fe-1.3Cr, Fe-11.82Cr, Fe-25.33Cr ve Fe-98.1Cr alaşımları ile kalibre edilmiştir. Bu çalışma ile yalnız Cr kaplı ve Cr kaplama sonrası 3 dk süreyle Cr bombardımanı uygulanmış numunelerin

derinlik profilleri çıkarılarak, Cr bombardımanının Fe ve Cr'un atomsal hareketi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

5.5. Elementel Analizler

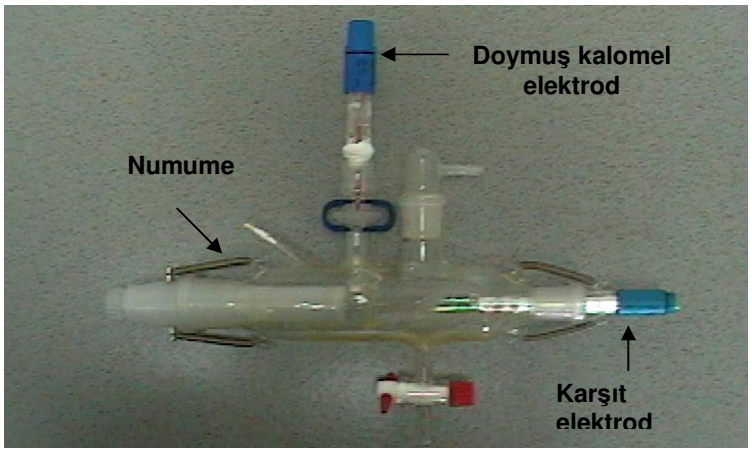
Elementel analizler FEM üzerinde bulunan Oxford Inca X-sight model Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Analizlerde 10 kV'luk hızlandırma voltajı kullanılmıştır. Elementel analizler ile, bombardıman işlemlerinin kaplamanın kimyasal bileşimine olan etkileri incelenmiş ve meydana gelen spinodal yapıları oluşturan tepe/vadi bölgeleri üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır.

5.6. X Işınları Analizleri

X ışınları analizleri Philips PW 3710 marka X ışınları difraktometresi ile Cu Kα radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Tüm numunelerde giriş açısı olarak 0.5 º seçilmiş ve 20 º-140 º 2θ aralığında çalışılmıştır. X ışınları analizleri ile bombardıman sonrası kaplamadaki faz değişiklikleri irdelenmiştir.

5.7. Korozyon Deneyleri

Şekil 5.3'de bu çalışmada kullanılan oyuklanma korozyonu deney düzeneği gösterilmiştir. Deneyler Voltalab marka potansiyostat cihazı ile 20 mV/dk tarama hızında ve 0.1 N sodyum klorür çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Oyuklanma deneylerinden önce tüm numunelerin açık devre potansiyelleri ölçülmüş ve deneylere, çıkan değerlerden 100 mV daha negatif bir voltaj değerinde başlanmıştır. Oyuklanma eğrileri 500 µA akım yoğunluğuna ulaşıldığında geri döndürülmüştür.



Şekil 5.3: Oyuklanma deney düzeneği.

Bu deneylerde, bombardıman işlemlerinin Cr kaplamaların korozyon özelliklerine etkileri incelenmiş ve bu amaçla gerek kaplama sonrası farklı sürelerde bombardıman uygulanan, gerekse darbeli bias tekniği ile Cr kaplanan numunelerin oyuklanma davranışları ile yalnız Cr kaplı numunelerin ve ferritik paslanmaz çeliğin oyuklanma davranışlarının karşılaştırması yapılmıştır.

Bilindiği gibi FBB teknikleri ile üretilen kaplamalar poroz yapılarından ötürü korozyona karşı dayanımda yetersiz kalmaktadır. Bu çalışmada, Cr iyonu bombardımanı etkisi ile Cr kaplama ile düşük C'lu çelik taban malzeme arasında bir iyon demeti karışımının meydana gelerek, Fe atomlarının kolonsal büyüyen Cr filmdeki kolonlar arasındaki boşlukları dolduracağı ve arayüzeyde oluşacak bir Fe-Cr alaşımının korozyona direnci arttıracağı düşünülmüştür.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde sırasıyla, yalnızca Cr kaplanmış, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde Cr bombardımanına uğratılmış ve darbeli bias yöntemi ile Cr kaplanmış numunelerin karakterizasyonuna yönelik çalışmalar sunulmuştur. Çalışmalara yüzey karakterizasyonu ile başlanmış, daha sonra numunelerin yapısal özellikleri derinlik profilleri, elementel analizler, X ışınları analizleri ve oyuklanma deneyleri ile belirlenerek karşılaştırılmıştır.

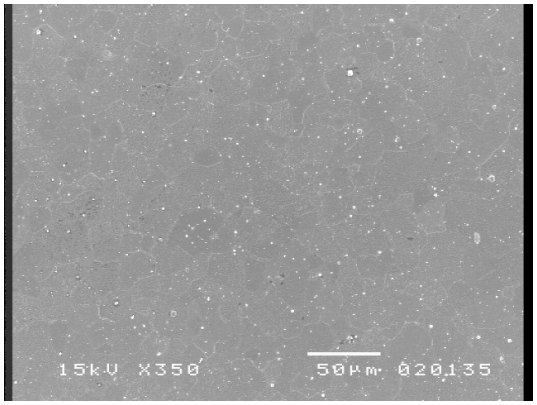
6.1. Cr Kaplama

Bu numuneler deneysel çalışmalar bölümünde belirtilmiş olan parametreler ile katodik ark FBB sisteminde 10 dk ve 60 dk boyunca kaplanarak elde edilmişlerdir.

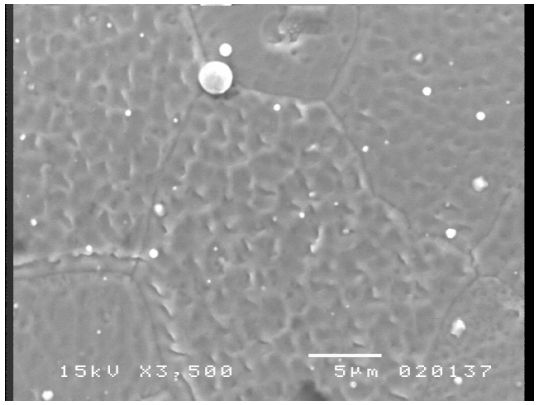
6.1.1. Yüzey karakterizasyonu

Kalınlıkları 0.6 - 0.7 µ arasında değişen 10 dk boyunca Cr kaplanmış numunelerin yüzeylerinden değişik büyütmelerde alınmış SEM fotoğraflarına bakıldığında (Şekil 6.1), kaplamanın taban malzemenin içerdiği taneli yapı üzerinde epitaksik olarak geliştiği görülmüştür. Bununla birlikte, bazı tanelerin içerisinde meydana gelmiş hücresel / pürüzlü yapının, normal FBB koşullarında oluşması beklenmemektedir. Aynı kaplama koşullarında 60 dk Cr kaplanmış numunede ise, taneli yapı varlığını korumakla birlikte, hücresel / pürüzlü yapılar gözlenmemiştir (Şekil 6.2).

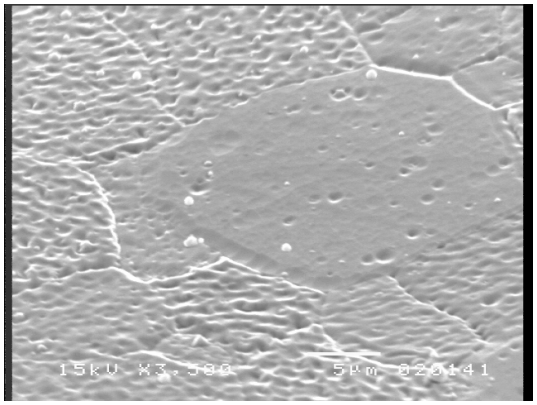
Bu hücresel / pürüzlü yapıların spinodal ayrışma sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir. Çözünmezlik aralığı içeren ikili sistemlerde, aşırı doymuş bir fazın hızlı soğuması neticesinde spinodal ayrışma gerçekleşmektedir [47,48]. Kaplama öncesi 600V-1000V arasındaki negatif bias voltajlarında ön ısıtma ve yüzey temizleme amacıyla gerçekleştirilen Cr bombardımanı ve sonrasında gerçekleşen hızlı soğuma gibi koşulların spinodal ayrışmayı tetiklemiş olduğu ve sonuçta pürüzlü spinodal yapıların meydana geldiği sanılmaktadır. 60 dk'lık Cr kaplamada ise kalınlaşma ile birlikte Fe-Cr arasındaki yayınma prosesleri zorlaşmış, dolayısıyla spinodal ayrışma gözlenmemiştir.



(a) Cr kaplama-350X

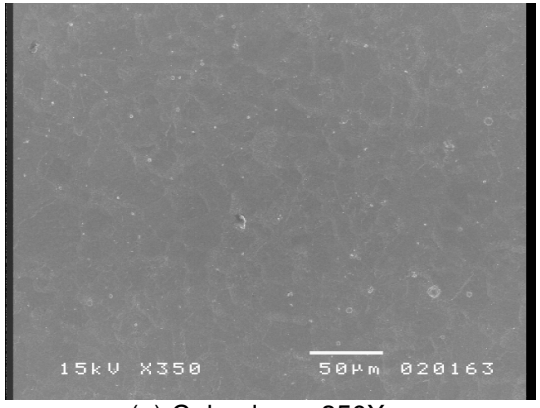


(b) Cr kaplama-3500X

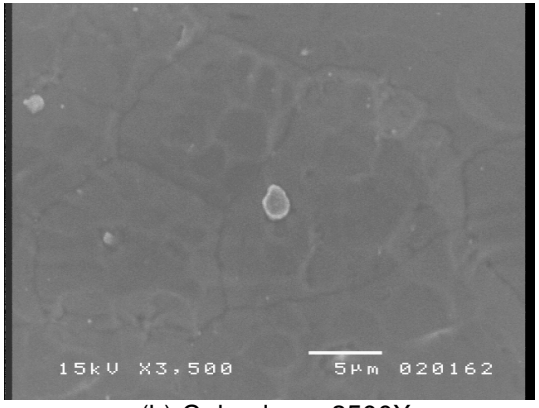


(c) Cr kaplama-3500X-65 º Açılı

Şekil 6.1: 10 dk Cr kaplanmış numunelerden değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.



(a) Cr kaplama-350X



(b) Cr kaplama-3500X

Şekil 6.2: 60 dk Cr kaplanmış numunelerden değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.

6.2. Cr Kaplama + Bombardıman

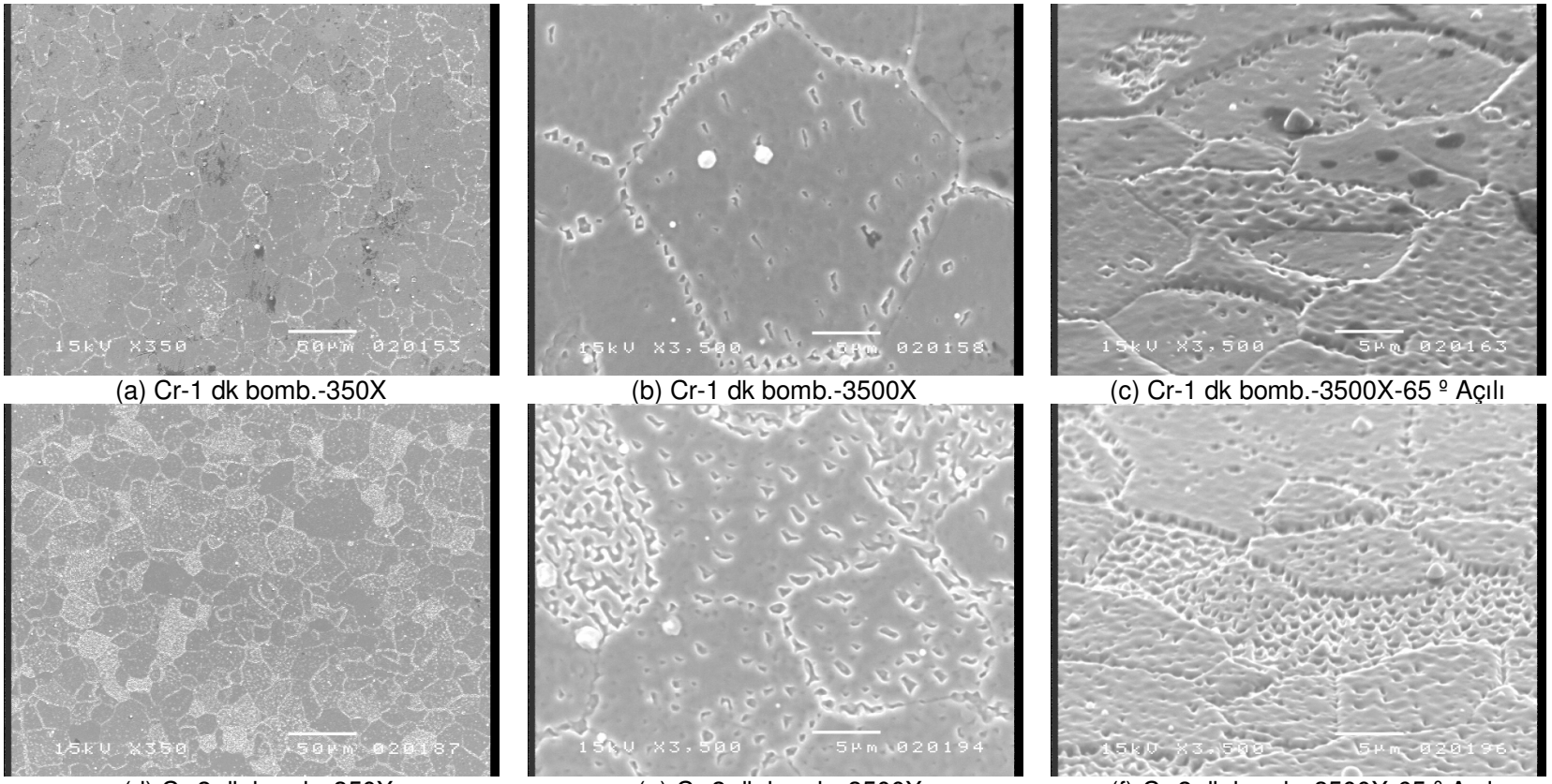
Bu numuneler, deneysel çalışmalar kısmında belirtilmiş olduğu gibi, katodik ark FBB yöntemi ile 10 dk boyunca Cr kaplanan numunelerin, 1000V'luk bias voltajı etkisi ile 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr bombardımanına tabi tutulması ile elde edilmişlerdir.

6.2.1. Yüzey karakterizasyonu

Cr kaplama sonrası yüksek bias voltajı etkisi ile uygulanan Cr bombardımanı, Cr kaplamada bazı tanelerde mevcut olan spinodal ayrışma yapılarını, tane sınırlarından başlayarak daha belirgin hale getirmiş ve spinodal yapı daha geniş bir bölgede gözlenmiştir (Şekil 6.3 ve 6.4). Bombardıman süresi arttıkça, spinodal yapı karakteristikleri olan tepe ve vadiler arasındaki mesafe artmış ve spinodal ayrışma fazları yüm yapıya hakim olmaya başlamıştır. Ayrıca Cr kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan numunelerin bazı bölgelerindeki spinodal yapıyı teşkil eden tepeler uzamış ve yönlenmiş, vadi boyutları ise genişlemiştir (Şekil 6.3-e ve 6.4-b). Cr kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman işlemi uygulanmış numunelerde gözlenen bu iki farklı yapı elementel analizler kısmında sırası ile "az pürüzlü" ve "çok pürüzlü" olarak adlandırılmıştır.

Deneysel çalışmalar kısmında sunulmuş kaplama ve bombardıman sıcaklıkları parametrelerinin, Fe-Cr denge diyagramında spinodal ayrışmanın meydana geldiği şartlar ile uyumlu olduğu söylenebilir. Yapılan kaplama deneylerinde, gerek kaplama öncesi 600V-1000V arası bias voltajlarında Cr bombardımanı ile ön ısıtma uygulanan Cr kaplı numunelerde, gerekse kaplama sonrası 1000V bias etkisi ile farklı sürelerde Cr bombardımanı uygulanan numunelerde, 520 °C'nin üzerine çıkan proses sıcaklıkları ölçülememiş olsa da, bombardıman prosesi ile sıcaklığın artış hızından numune sıcaklıklarının 800 °C'nin üzerine kadar çıktığı tahmin edilmektedir. Katodik ark FBB siteminde bu sıcaklıklardan gerçekleşen hızlı soğumalar da, spinodal ayrışma için gerekli ideal şartları sağlamaktadır.

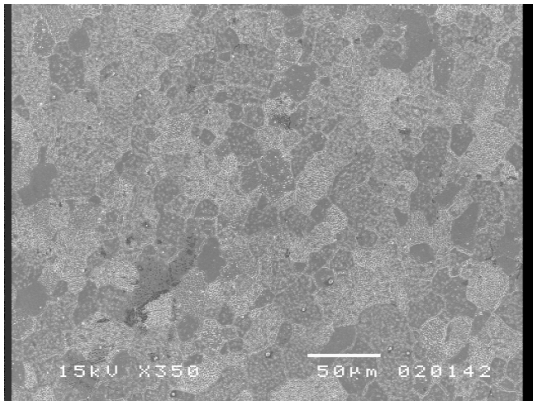
Bombardıman sonrası oluşan bu yapılar, Şekil 4.9 [46] ile Şekil 4.13 [48]'de gösterilmiş olan, sırasıyla Fe-47Cr ve Fe-28.5Cr-10.6Co alaşımlarındaki spinodal ayrışma yapılarına ve Şekil 4.17 [50] ile Şekil 4.19 [51]'da sunulmuş olan bilgisayar simülasyonu ile üretilmiş spinodal ayrışma yapılarına oldukça benzemektedir. Bununla birlikte, spinodal yapıyı teşkil eden fazların genişliklerinin (yaklaşık 1 μ), literatürde belirtilmiş olanlara göre (0.1 μ'a kadar) oldukça yüksek olması dikkat çekicidir.



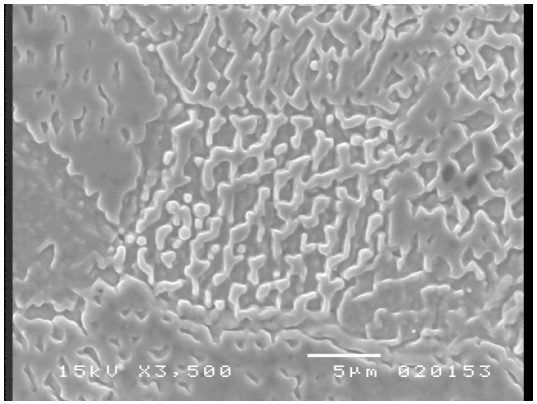
(a) Cr-1 dk bomb.-350X (b) Cr-1 dk bomb.-3500X (c) Cr-1 dk bomb.-3500X-65 º Açılı

(d) Cr-2 dk bomb.-350X (e) Cr-2 dk bomb.-3500X (f) Cr-2 dk bomb.-3500X-65 º Açılı

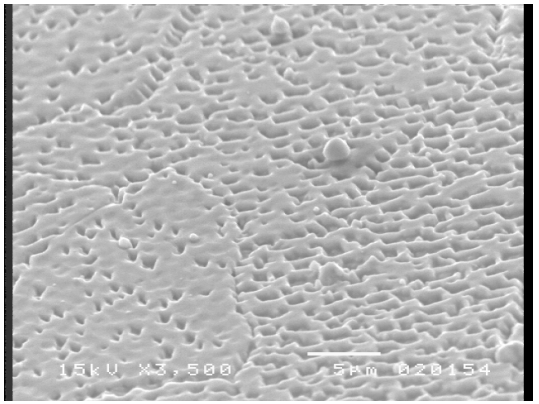
Şekil 6.3: Cr kaplama sonrası 1 dk (a, b ve c) ve 2 dk bombardıman işlemi uygulanan numunelerden (d, e ve f) değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.



(a) Cr-3 dk bomb.-350X



(b) Cr-3 dk bomb.-3500X



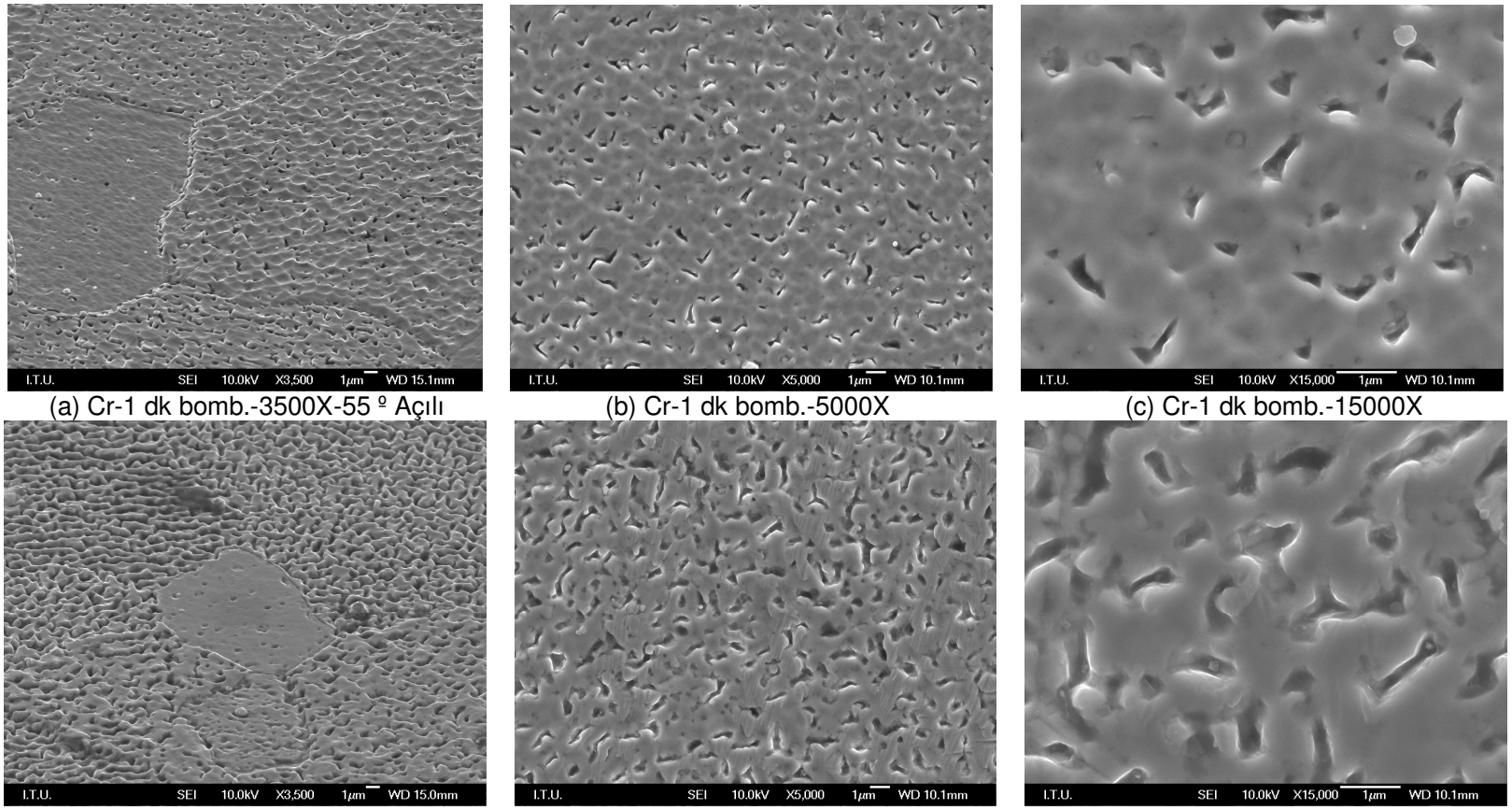
(c) Cr-3 dk bomb.-3500X-65 º Açılı

Şekil 6.4: Cr kaplama sonrası 3 dk bombardıman işlemi uygulanan numunelerden değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri.

Spinodal ayrışma çalışmalarında [45,46,50], alaşımların spinodal sınır içerisine karşılık gelen sıcaklılarda uzun süreler (8-500 saat) ısıl işlem görmeleri gerekirken, bu sistemde çok kısa süreli iyon bombardımanı işlemleri ile spinodal yapıların oluşuyor olması ilginçtir. Bu durumun oluşmasında, iyon bombardımanı ile Cr-Fe arasında meydana gelen iyon demeti karışım prosesinin, spinodal ayrışma kinetiğini etkilemesinin rol oynadığı sanılmaktadır. İyon demeti karışımının sıcaklığa bağlı rejimi olan radyasyon destekli yayınma mekanizması ile, iyon bombardımanının ve bunun beraberinde getirdiği yüksek sıcaklığın neden olduğu hatalar ve termal aktive olmuş bu hataların migrasyonu, bombardıman iyonları ile çarpışma sonucunda oluşan termal şerarelerdeki çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kısa mesafeli yayınmalar, spinodal ayrışmanın gerçekleşmesini sağlayan yayınma proseslerini hızlandırmış ve spinodal yapı konvansiyonel metodlara göre çok daha kısa sürede oluşmuştur. Spinodal ayrışma fazlarının literatürde belirtilen faz boyutlarına (0.1µ) göre çok daha büyük (1µ) olmasının nedeni de bu hızlı yayınma proseleri olabilir.

Atomsal yerinden atma olaylarının sözkonusu olduğu sistemlerde yayınmanın, radyasyon destekli yayınma ile birkaç yüz derece sıcaklıktaki termal yayınmadan çok daha hızlı gerçekleştiği bilinmektedir. Ayrıca In-Sb / Ga-Sb çok katlı yapılarda iyon kaplama esnasındaki yayınma katsayılarının, termal yayınma değerlerinden 5 kat daha büyük olduğu deneyler ile ispatlanmıştır [3]. Şekil 3.6 [11] ve 3.7'de [27] sunulan Sb/Ni, Co/Pt ve Pd/Au sistemlerinde, sıcaklığın artması ile karışım hızında meydana gelen büyük artış, radyasyon destekli yayınma mekanizmasının hakim olduğu iyon demeti karışımı proseslerinde yayınmanın ne kadar hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

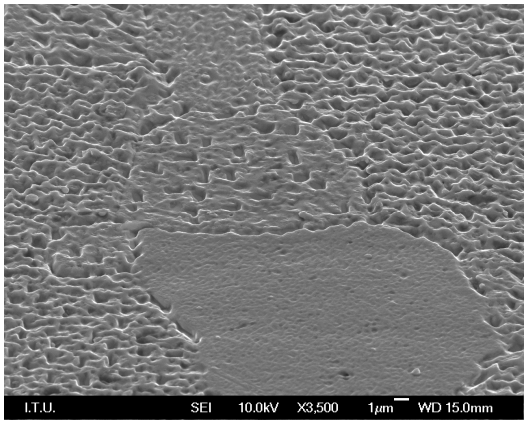
Şekil 6.5 ve 6.6'da Cr kaplama sonrası bombardıman uygulanmış (1dk, 2dk ve 3 dk) numunelerin 3500X (açılı), 5000X ve 15000X büyütmelerde FEM'den alınmış mikroyapı fotoğrafları gösterilmiştir. FEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde bombardıman süresinin artması ile tepe ve vadi genişliklerinin de arttığı görülmektedir. Spinodal ayrışma çalışmalarında ayrışmanın meydana geleceği sıcaklıklarda çok uzun süreli (8-500 saat) tavlama işlemleri yapılmaktadır. Tavlama sürelerinin artması, bileşimsel dalgaboylarının, diğer bir deyişle ayrışma fazlarının genişliklerinin artmasına neden olmaktadır. Şekil 3.16'da [51], tavlama süresinin artması ile spinodal yapıda meydana gelen bu morfoloji değişikliği grafik ile gösterilmişti. Spinodal yapıyı teşkil eden bu tepe ve vadiler de spinodal ayrışma sonucu oluşan fazlardan ibarettir.



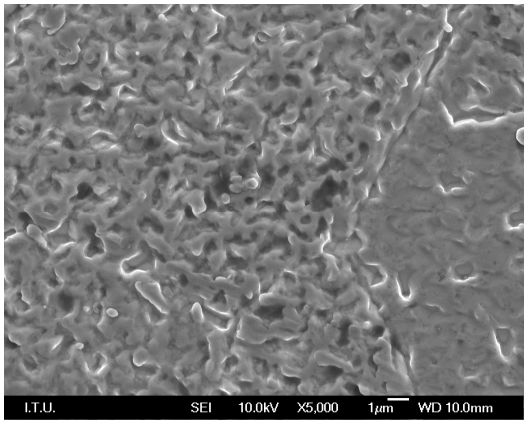
(a) Cr-1 dk bomb.-3500X-55 º Açılı (b) Cr-1 dk bomb.-5000X (c) Cr-1 dk bomb.-15000X

(d) Cr-2 dk bomb.-3500X-55 º Açılı (e) Cr-2 dk bomb.-5000X (f) Cr-2 dk bomb.-15000X

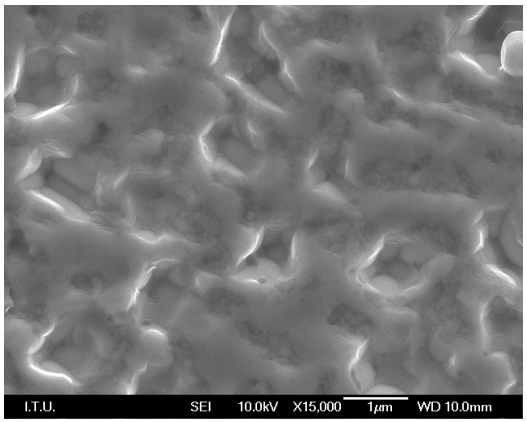
Şekil 6.5: Cr kaplama sonrası 1 dk (a, b ve c) ve 2 dk bombardıman işlemi uygulanan numunelerden (d, e ve f) değişik büyütmelerde elde edilen FEM görüntüleri.



(a) Cr-3 dk bomb.-3500X-55 º Açılı



(b) Cr-3 dk bomb.-5000X



(c) Cr-3 dk bomb.-15000X

Şekil 6.6: Cr kaplama sonrası 3 dk bombardıman işlemi uygulanan numunelerden değişik büyütmelerde elde edilen FEM görüntüleri

6.3. Darbeli Bias ile Cr Kaplama

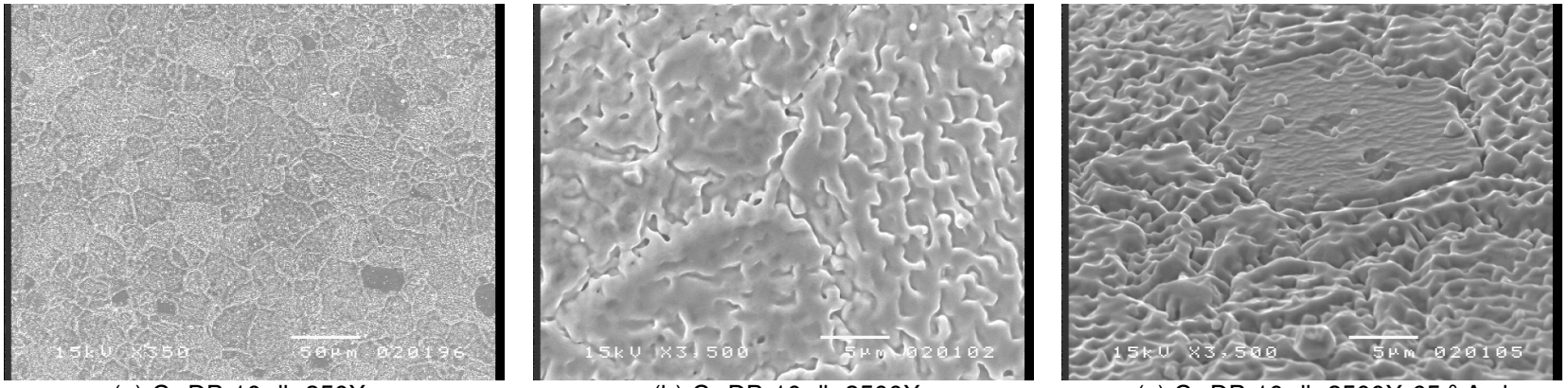
Darbeli bias yöntemi ile Cr kaplanan numuneler, deneysel çalışmalar kısmında belirtilmiş parametreler ile 10 dk, 30 dk ve 60 dk sürelerde elde edilmişlerdir.

6.3.1. Yüzey karakterizasyonu

Darbeli bias voltajı uygulaması ile 10 dk Cr kaplanan numunelerden elde edilen SEM görüntülerinde (Şekil 6.7) , kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelere oranla tepelerin birbirleriyle daha bağlantılı olduğu ve spinodal ayrışmanın meydana gelmediği düz bölgelerin sayısının oldukça azaldığı görülmüştür. Şekil 6.8'de gösterilmiş olan FEM görüntülerinde ise gerek tepe, gerekse vadi genişliklerinin, kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerdekine göre çok daha büyük olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, tepe-vadi kontrastı azalmakta ve vadilerde sığlaşmalar göze çarpmaktadır. Özellikle Cr kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerdeki tepe/vadi yapılarına göre, birbirleriyle daha bağlantılı üç boyutlu yapılar dikkat çekmektedir (Şekil 6.8-a).

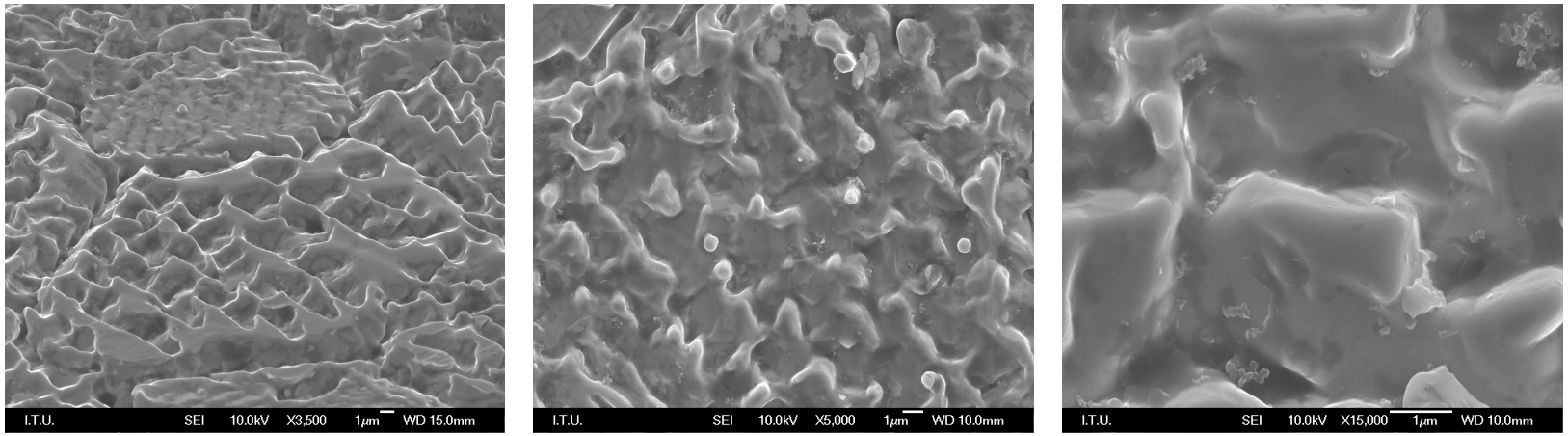
Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunelerde de, Cr kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde bombardıman süresinin artması ile (1dk$\rightarrow$3dk) olduğu gibi, tepe ve vadi genişliklerinin artması, numunelerin işlem sırasında maruz kaldıkları daha uzun bombardıman süreleri ve bunun beraberinde getirdiği, yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre kalmaları ile ilişkilendirilebilir. 10 dk'lık işlem süresinin 5'er saniyelik bombardıman periyodları toplandığında, numunenin maruz kaldığı toplam bombardıman süresinin 3,3 dk. olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca numune sıcaklığı neredeyse 10 dk.'lık işlem süresi boyunca kaplama sisteminde ölçülebilen maksimum sıcaklık olan 520 °C'nin üzerinde kalmaktadır.

Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunelerin spinodal yapı morfolojilerinde belirgin bir şekilde gözlenen tepelerin bağlantılı yapısı ve vadilerde sığlaşma (Şekil 6.8-a), Şekil 4.21'de [51] gösterilmiş olan ve bileşimleri benzer olan spinodal fazların bilgisayar simülasyonu ile oluşturulmuş çizimlerine oldukça benzemektedir.



(a) Cr-DB-10 dk-350X (b) Cr-DB-10 dk-3500X (c) Cr-DB-10 dk-3500X-65 º Açılı

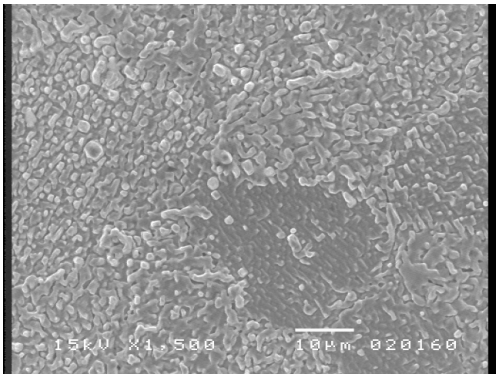
Şekil 6.7: Darbeli bias voltajı ile Cr kaplanmış numunelerden değişik büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.



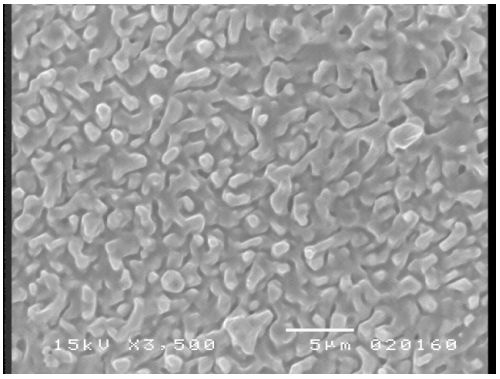
(a) Cr-DB-10 dk-3500X-55 º Açılı (b) Cr-DB-10 dk-5000X (c) Cr-DB-10 dk-15000X

Şekil 6.8: Darbeli bias voltajı ile Cr kaplanmış numunelerden değişik büyütmelerde elde edilen FEM görüntüleri.

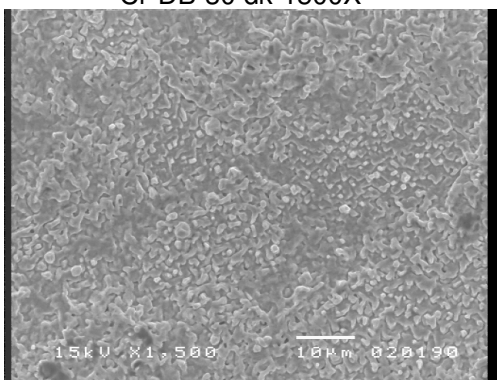
Şekil 6.9'da gösterilen, 30 dk ve 60 dk süreyle darbeli bias uygulanarak Cr kaplanmış numunelerin mikroyapısında ise, kaplama sonrası farklı sürelerde bombardıman uygulanan ve 10 dk süreyle darbeli bias uygulanarak Cr kaplanan numunelerin mikroyapılarına göre bazı karakteristik farklar mevcuttur.



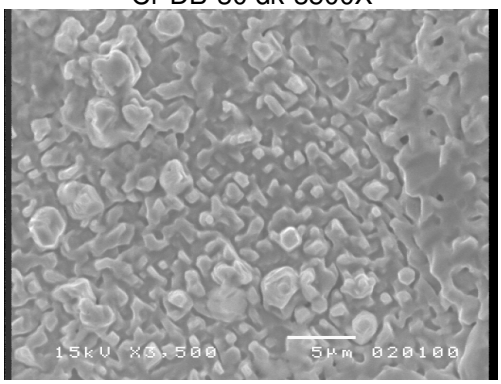
Cr-DB-30 dk-1500X



Cr-DB-30 dk-3500X



Cr-DB-60 dk-1500X



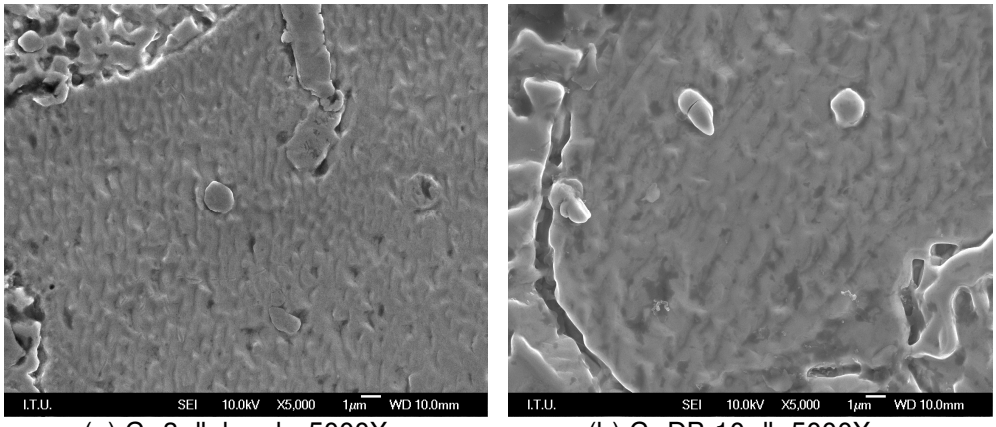
Cr-DB-60 dk-3500X

Şekil 6.9: 30 dk ve 60 dk süreyle darbeli bias uygulanarak Cr kaplanmış numunelerin 1500X ve 3500X'de SEM'de alınmış mikroyapı görüntüleri.

30 dk ve 60 dk darbeli bias uygulaması ile Cr kaplanan numunelerin mikroyapılarında birbirleri ile bağlantılı tepeler yerine daha çok izole olmuş tepeler gözlenmiştir. Bu tür ayrışma morfolojileri ikili alaşımlardaki elementlerden birinin oranının diğerine göre oldukça düşük olduğu durumlarda oluşmaktadır. %17 Cr içeren Fe-Cr alaşımı [50] ve %20 B içeren A-B alaşımı için [51] bilgisayar simülasyonları ile oluşturulan spinodal ayrışma yapılarında da, zengin olan elementin matrisi içerisinde dağılmış, izole ve sütunsu taneler gösterilmiştir.

30 dk süre ile darbeli bias uygulanarak Cr kaplanan numunelerden alınmış elementel analizlerde, bu numunelerin yüzeylerinde yüksek oranda Fe (bazı bölgelerde %95) bulunduğu gözlenmiştir. İlerki bölümlerde sunulmuş olan numune kesitlerinden alınmış elementel haritalarda da, bu numunelerde Cr'a doğru çok şiddetli bir Fe yayınması görülmüştür.

Gerek Cr kaplama sonrası bombardıman uygulama durumunda bombardıman süresinin artması ile, gerekse darbeli bias ile bombardımanı 5'er saniyelik periyodlarda uygulama durumunda, spinodal ayrışmanın gerçekleşmediği düz bölgeler giderek azalmaktadır (Şekil 6.3-a, 6.3-d, 6.4-a ve 6.7-a). Bu düz bölgelerin, spinodal ayrışmaya uğrayamamış σ fazları olduğu sanılmaktadır. Şekil 6.1-(a-c)'de görüldüğü gibi, Cr kaplama düşük karbonlu çelik taban malzemenin taneli yapısı üzerinde epitaksik olarak büyümüştür. Kaplamadan sonra ya da darbeli bias ile ince Cr katmanları arasında periyodik olarak uygulanan Cr iyonu bombardımanı prosesi sonrasında da taneli yapı varlığını korumuştur. Elastik anizotropinin olduğu alaşımlarda spinodal ayrışma sınırının yer değiştirebileceği (Şekil 4.10) belirtilmiştir ve bu yeni sınıra koheran spinodal sınırı denilmiştir [47,48]. Taneler sınırlarındaki uyumsuzluğun neden olacağı enerji de, spinodal yapının oluşumunu geciktirmiş ve düz bölgeler olarak belirtilen bazı tanelerde spinodal ayrışmayı görememezime neden olmuş olabilir. Bununla birlikte, artan bombardıman süresi ve sıcaklık ile bu bölgelerde de spinodal yapılara benzer yapılar oluşmaktadır. Şekil 6.10'da, Cr kaplama sonrası 3 dk Cr bombardımanı uygulanmış ve darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanmış numunelerin mikroyapılarındaki düz bölgelerden alınan FEM fotoğraflarında bu durum açık olarak görülmektedir.



(a) Cr-3 dk bomb.-5000X (b) Cr-DB-10 dk-5000X

Şekil 6.10: Cr kaplama sonrası 3k bombardıman uygulanmış (a) ve darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanmış (b) numunelerin mikroyapılarındaki düz bölgelerinden 5000X'de alınmış FEM görüntüleri.

6.4. Fe-Cr Yayınma Analizleri

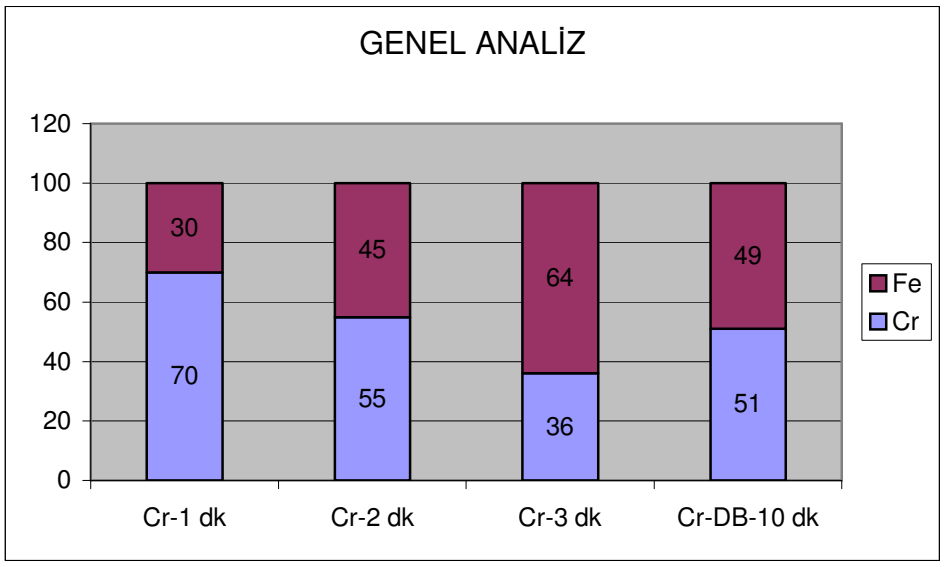
Bu bölümde, Cr bombardımanı etkileri ile meydana gelen spinodal ayrışmanın neden olduğu morfolojik değişimlere yolaçan Fe-Cr yayınma olayları, EDS ile yapılan elementel analizler ve elementel haritalar, derinlik profilleri ve X ışınları analizleri ile irdelenmiştir.

6.4.1. Elementel analizler

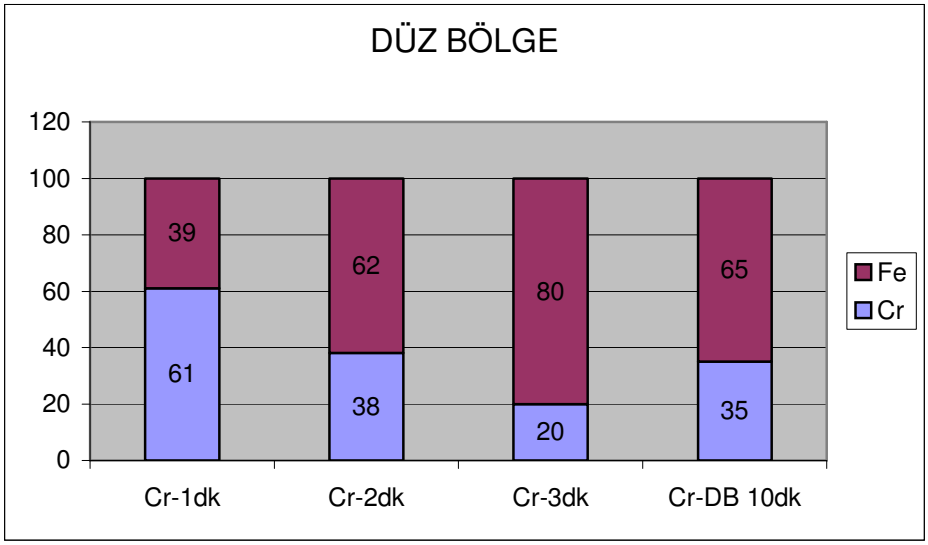
Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında üretilen numunelere ait elementel analiz sonuçları, genel analizler, spinodal ayrışmanın oluşmadığı "düz bölgeler", spinodal ayrışmanın gözlendiği "pürüzlü bölgeler", az ve çok pürüzlü bölgelerdeki tepe / vadilerin analizleri başlıkları ile Şekil 6.11-6.17 arasında grafikler halinde sunulmuştur.

Şekil 6.11'deki genel analize bakıldığında, kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde bombardıman süresinin artması ile Fe oranının da doğrusal olarak arttığı (%30→%45→%64) görülmektedir. Darbeli bias uygulanan numunede ise Cr ve Fe oranları (%51-%49) neredeyse eşittir. Bu sonuçlara göre kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde, bombardıman süresi ve dolayısıyla sıcaklık arttıkça yüzeye doğru bir Fe hareketinden sözedilebilir. Darbeli bias tekniği ile üretilen numunelerde elde edilen Fe-Cr oranlarına bakıldığında ise, amaçlandığı gibi daha homojen bir Fe-Cr karışımı sağlandığı görülmektedir.

Şekil 6.12'de sunulan düz bölge analizlerinde ise, bu bölgelerin Fe'ce daha zengin olduğu (Cr-1 dk bomb. numunesi hariç) ve bombardıman süresinin artması ile Fe'ce daha da zenginleştiği (%39→%62→%80) gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu bölgelerde Cr oranı %20'nin altına düşmemiştir. Düz bölgelerden alınmış bu elementel analizler, Şekil 6.10'daki mikroyapılar ile birleştirildiğinde, Fe-Cr sistemindeki spinodal ayrışma bölgesinin Fe'ce zengin tarafında, düz bölgelerde de spinodal ayrışma fazlarının oluşmaya başladığı düşünülebilir.

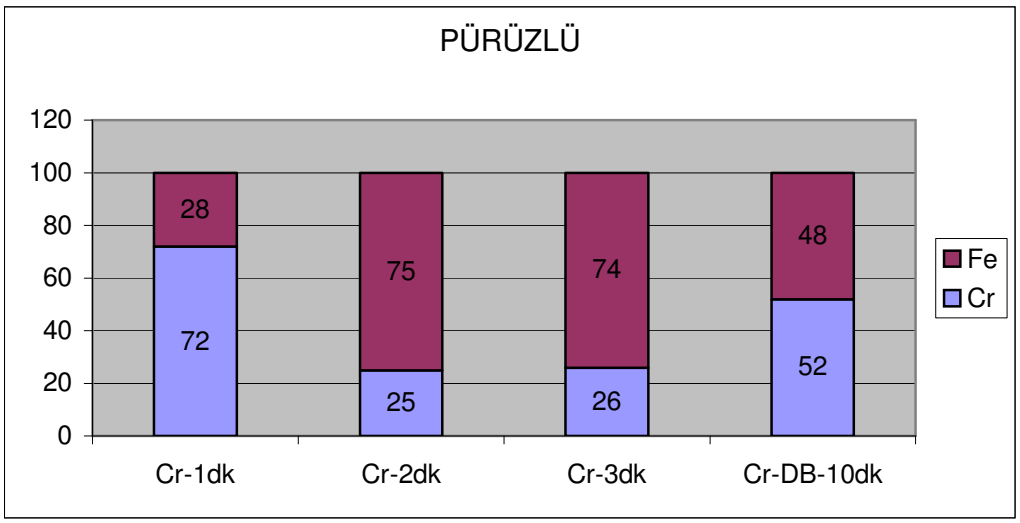


Şekil 6.11: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardımana uğratılan numuneler ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numuneden elde edilen genel elementel analizler.



Şekil 6.12: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin düz bölgelerinden elde edilen elementel analizler.

Şekil 6.13'de sunulan pürüzlü bölge analizi incelendiğinde, bombardıman süresinin 1 dk'dan 2 dk'ya arttırılaması ile Fe oranında büyük bir yükselme (%28→%75) olduğu, 3 dk bombardıman uygulanması durumunda ise 2 dk'lık bombardımana göre önemli bir değişiklik olmadığı (%75→%74) gözlenmektedir. Darbeli bias uygulanan numunede ise, Cr-Fe oranları (%52-%48), neredeyse genel analizde elde edilen değerler (%51-%49) ile aynıdır.

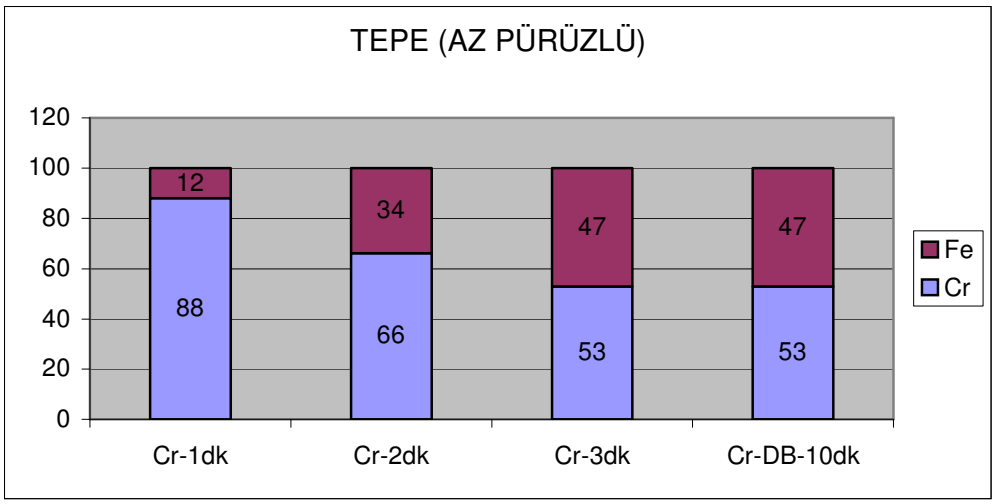


Şekil 6.13: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin pürüzlü bölgelerinden elde edilen elementel analizler.

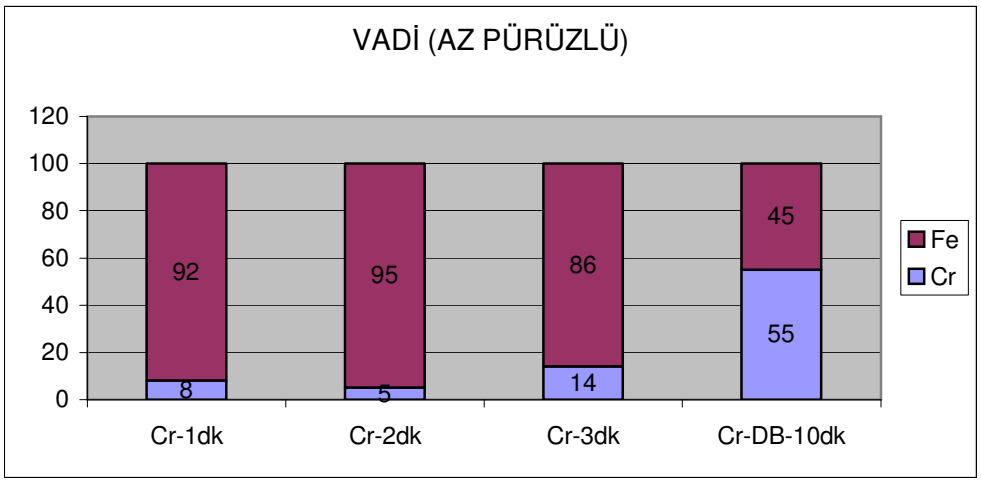
Şekil 6.14'de, bombardıman süresinin artması ile pürüzlü bölgelerin tepe kısımlarında Fe oranının arttığı, Cr oranının azaldığı görülmektedir, ancak genel olarak tepelerin Cr'ca zengin olduğu açıktır. Kaplama sonrası 3 dk bombardıman uygulanan numune ile 10 dk boyunca darbeli bias uygulanan numunenin tepe noktalarındaki Cr-Fe oranları (%53-%47) aynıdır.

Pürüzlü bölgelerin vadi kısımlarında ise (Şekil 6.15), kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde bariz bir Fe zenginliği (%86-92 arası) sözkonusudur. Bununla birlikte, tepe kısımlarında olduğu gibi bombardıman süresi ile Fe oranı arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Darbeli bias uygulanan numunede ise, diğer numunelerden çok farklı olarak vadi kısmında Fe zenginleşmesi görülmemiş ve Cr-Fe oranları (%55-%45) Şekil 6.14'de sunulan tepe kısımlarından büyük bir farklılık göstermemiştir.

Pürüzlü bölgelerin tepe ve vadi kısımlarında gözlenen farklı Fe ve Cr oranları, spinodal ayrışma savını desteklemektedir. Tepe ve vadiler, spinodal ayrışma neticesinde oluşmuş farklı bileşimlerdeki fazlardır. Mikroyapıdaki bileşimsel dalgalanmalar, spinodal ayrışmanın karakteristiklerinden biridir [48].



Şekil 6.14: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin pürüzlü bölgelerinin tepe kısımlarından elde edilen elementel analizler.

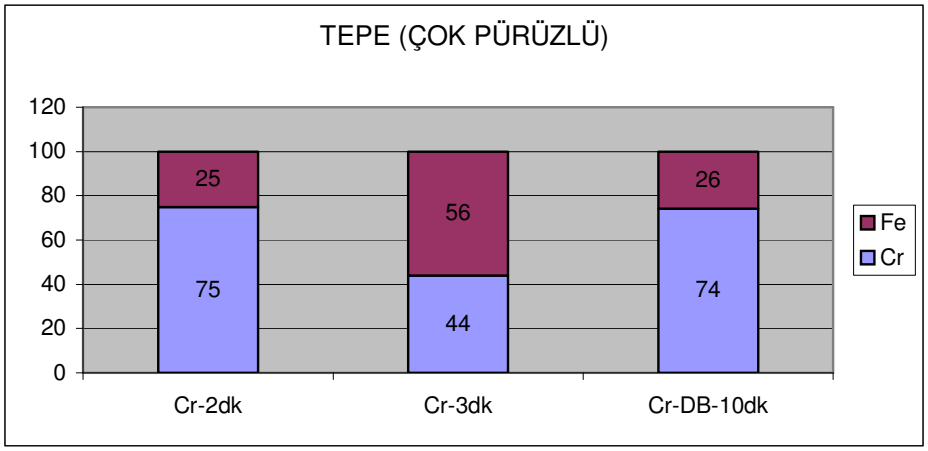


Şekil 6.15: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin pürüzlü bölgelerinin vadi kısımlarından elde edilen elementel analizler.

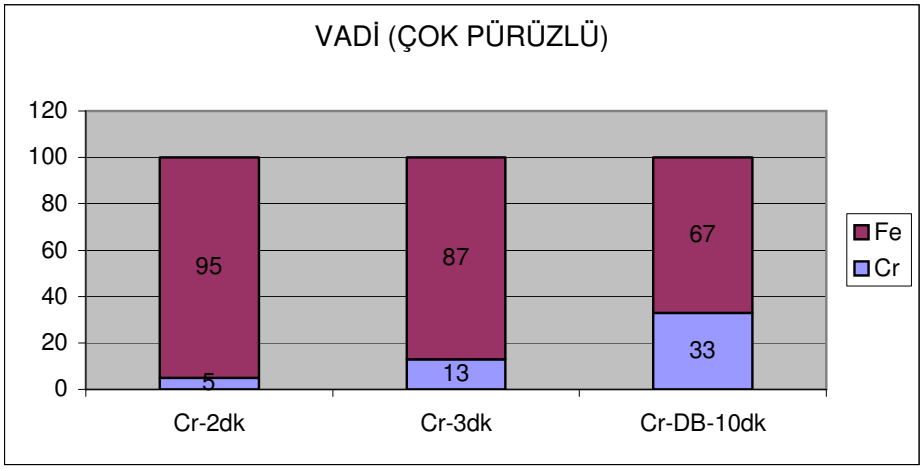
Kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan numuneler ile az miktarda da olsa darbeli bias uygulanan numunede gözlenen "çok pürüzlü" bölgelerin tepe kısımlarında, bombardıman süresinin artması ile Fe oranı artmakta, Cr oranı azalmaktadır. Kaplama sonrası 2 dk bombardıman uygulanan numunede, tepe kısımlar Cr'ca zenginken (%75), 3 dk bombardıman sonrası Cr miktarı önemli oranda düşmekte (%44) ve Fe baskın hale gelmektedir. Darbeli bias uygulanan numunede ise tepe kısmı açık bir şekilde Cr'ca daha zengindir (%74) ki bu oran,

aynı numunenin daha az pürüzlü bölgelerinin tepe kısımlarındaki değerden (%53) oldukça yüksektir.

Kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde, çok pürüzlü bölgelerin vadi kısımlarında, az pürüzlü bölgelerdeki vadi kısımlarında olduğu gibi Fe'ce zenginleşme gözlenmiştir. Bununla birlikte, kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan numunelerde Fe oranları %95 ve %87'yken, bu oran darbeli bias uygulanan numunede %67'dir. Aynı numunenin az pürüzlü bölgelerindeki vadi kısımlarında ise Fe'ce zenginleşme tespit edilmemiş ve %55-%45 gibi bir Cr-Fe oranı gözlenmiştir (Şekil 6.15).



Şekil 6.16: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin çok pürüzlü bölgelerinin tepe kısımlarından elde edilen elementel analizler.

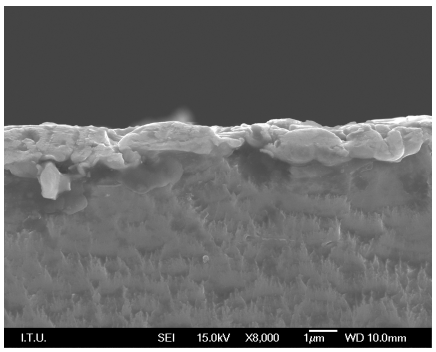


Şekil 6.17: Kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan numunelerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunenin çok pürüzlü bölgelerinin vadi kısımlarından elde edilen elementel analizler.

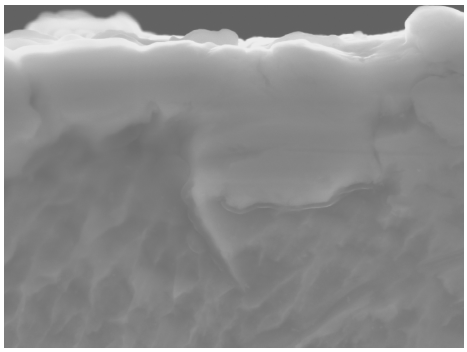
Spinodal ayrışma yapılarındaki bu farklılıklar (az pürüzlü-çok pürüzlü), yüksek bias voltajı etkisi ile uygulanan bombardıman prosesinin neden olduğu iyon demeti karışımı ve bunun sonucunda meydana gelen spinodal ayrışmanın dengesiz koşullarda gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

6.4.2. Elementel haritalar

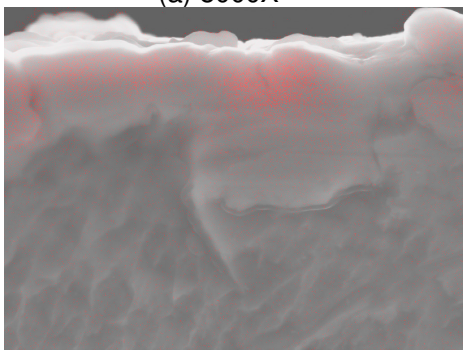
Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da 10 dk ve 30 dk süre ile darbeli bias uygulanarak Cr kaplanmış numunelerin kesitlerinden FEM'de alınmış fotoğraflar ve elementel haritalar sunulmuştur.



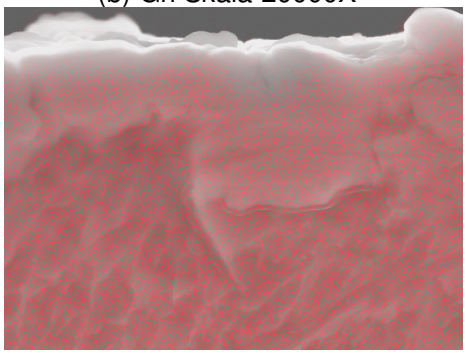
(a) 8000X



(b) Gri Skala-20000X

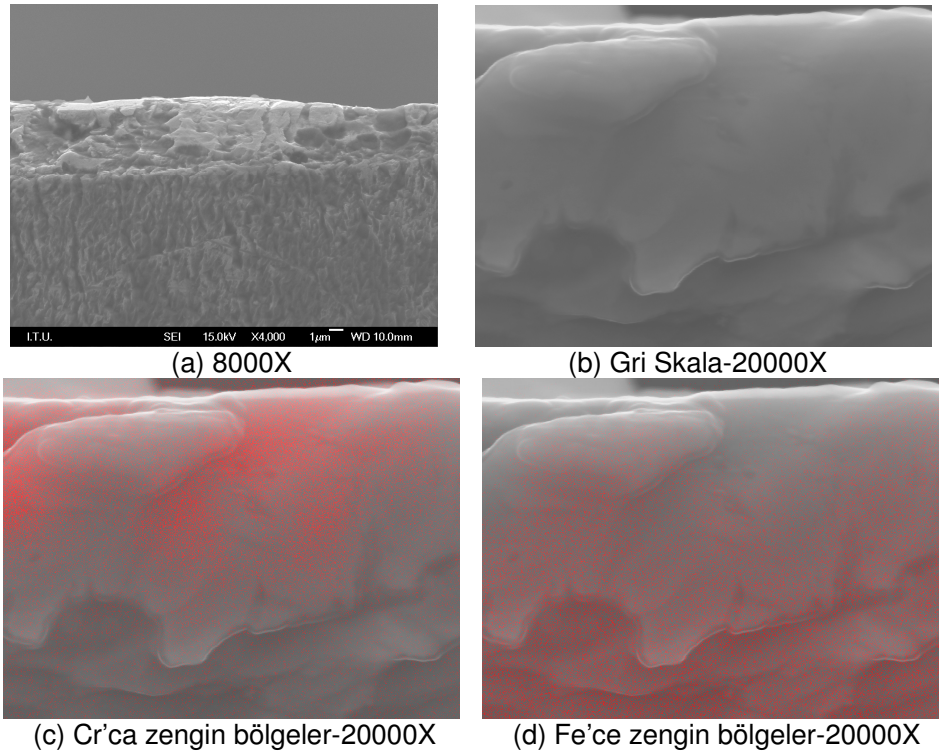


(c) Cr'ca zengin bölgeler-20000X



(d) Fe'ce zengin bölgeler-20000X

Şekil 6.18: (a) Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunenin 8000X'deki kesit görüntüsü (b) Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunenin 20000X'deki kesidinin gri skala görüntüsü (c) b'deki gri skala görüntüde Cr'ca zengin bölgeler (d) b'deki gri skala görüntüde Fe'ce zengin bölgeler.



(a) 8000X (b) Gri Skala-20000X

(c) Cr'ca zengin bölgeler-20000X (d) Fe'ce zengin bölgeler-20000X

Şekil 6.19: (a) Darbeli bias ile 30 dk Cr kaplanan numunenin 8000X'deki kesit görüntüsü (b) Darbeli bias ile 30 dk Cr kaplanan numunenin 20000X'deki kesidinin gri skala görüntüsü (c) b'deki gri skala görüntüde Cr'ca zengin bölgeler (d) b'deki gri skala görüntüde Fe'ce zengin bölgeler.

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'dan görülebileceği gibi taban malzemeden Cr katmanı içerisine şiddetli bir Fe yayınması sözkonusudur. 10 dk darbeli bias uygulanan numunedeki katman kalınlığının yaklaşık 0,7 μ, 30 dk darbeli bias uygulanan numunedeki katman kalınlığının yaklaşık 5 μ olduğu düşünülürse, 30 dk darbeli bias uygulanan numunedeki Fe yayınmasının daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu sonucun oluşumunda, numunenin daha uzun süre (5 sn'lik bombardıman periyodları toplandığında toplam 10 dk) bombardımana maruz kalması ve bunun beraberinde getirdiği, numunenin daha yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre kalması etkin rol oynamaktadır.

Bombardıman etkisi ile meydana gelen bu iyon demeti karışımı, sıcaklığa bağlı bir karışım rejimi olan radyasyon destekli yayınma mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sistemin kohezif enerjisi ile radyasyon destekli yayınma mekanizmasının iyon demeti karışımı prosesini yöneteceği krtitik sıcaklık arasındaki $T_c \approx 100E_{koh}$ ilişkisi gözönüne alınacak olursa [27], bu sistemdeki (E_{koh}^{Fe} : 4.28 eV, E_{koh}^{Cr} : 4.10 eV) kritik sıcaklığın 419 °K olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmadaki gerek kaplama, gerekse bombardıman sıcaklıkları bu değerin üzerindedir. Bununla birlikte termal

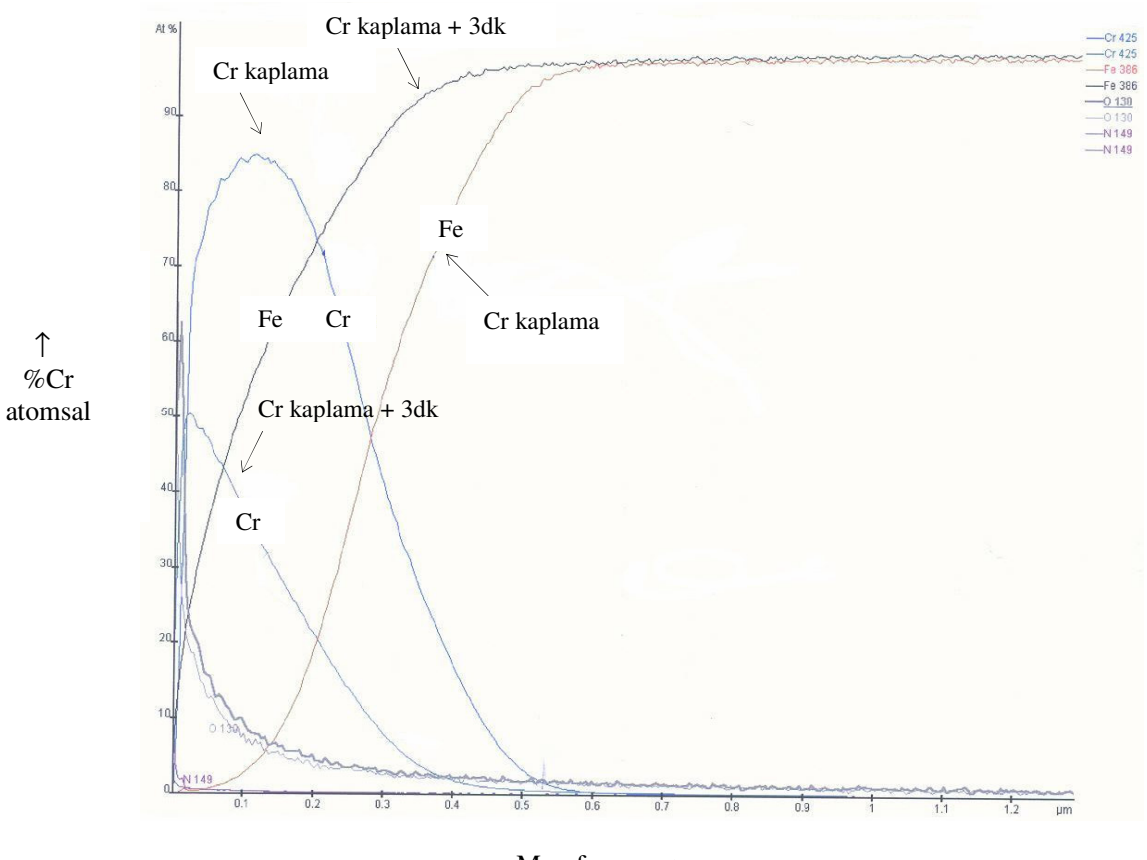
şerare oluşumları da gözardı edilmemelidir. Ortalama kohezif enerjinin 6 eV'dan düşük olduğu sistemlerde termal şerare mekanizmalarının da etkin olduğu belirtilmiştir [36].

Fe ve Cr'un kohezif enerjilerinin birbirine olan yakınlığı düşünülerek, daha izotropik bir iyon demeti karışımı beklenirken, Şekil 6.18 ve 6.19'da darbeli bias ile 10 dk ve 30 dk Cr kaplanan numunelerin kesitlerinden FEM'de alınmış elementel analizlere bakıldığında, Fe'in Cr katmanı içerisine dominant hareketinin sözkonusu olduğu görülmüştür. Bu durumun oluşmasında, 10 sn'lik Cr kaplama periyodu sonrası uygulanan 5 sn'lik bombardımanda Cr atomlarının sıçraması, oluşan boşluk ve hataların Fe atomlarınca doldurulmasının (termal olarak aktive olmuş hata migrasyonu) etkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle 30 dk boyunca yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu sıçrama ve hataların termal migrasyonu olaylarının devam etmesi, daha şiddetli bir Fe yayınmasını da beraberinde getirmiştir. Artan sıcaklıkla karışım oranının da artması Co/Pt sistemi için Şekil 3.7'de [27] gösterilmişti.

Özellikle Şekil 6.19'da gösterilmiş olan kesit fotoğraflarında, kaplamanın kolonsallığının ortadan kaybolmuş olması da, bombardıman etkisi ile taban malzemeden gelen Fe atomlarının, Cr kaplamadaki kolonsal yapılar arasndaki boşlukları doldurarak bir nevi Fe-Cr katı eriyiği meydana getirmesi ile açıklanabilir.

6.4.3. Derinlik profili çalışmaları

Şekil 6.20'de Novatech katodik ark FBB temelli kaplama cihazında üretilen Cr kaplamalı numune ile Cr kaplama sonrası 3 dk. bombardıman işlemi uygulanan numunenin Fe ve Cr derinlik profilleri karşılaştırıldığında aradaki fark açık bir şekilde görülmektedir. Yüzeyden 0.1 µ mesafede, Cr kaplamadaki Fe oranı yaklaşık %3'ken, aynı mesafede Cr kaplama sonrası 3 dk. bombardıman uygulanan numunede %52'dır. Buna göre, darbeli bias uygulanan ve Şekil 6.18-6.19'da iyon demeti karışımı prosesi ile Fe yayınmasının açık bir şekilde gösterildiği numunelerde olduğu gibi, kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde de Cr katmanına doğru kuvvetli bir Fe yayınmasından sözedilebilir.

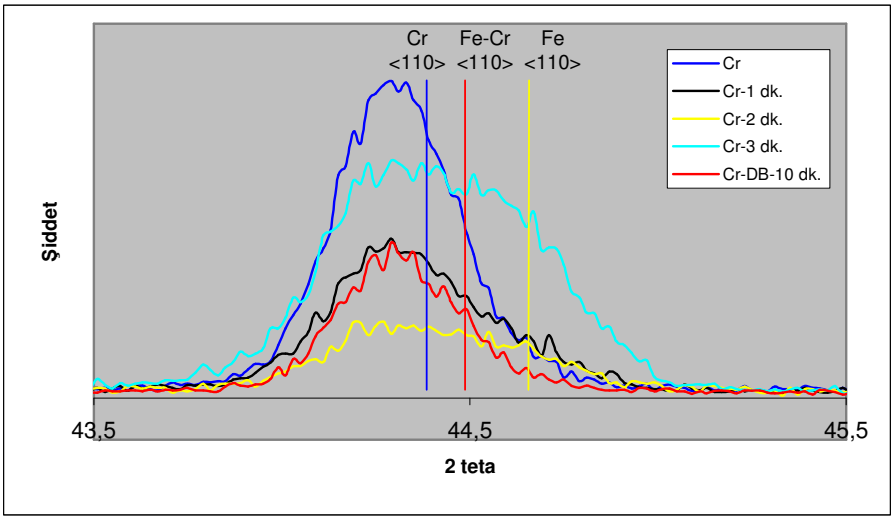


Şekil 6.20: Novatech katodik ark FBB tezgahında Cr kaplanan ve kaplama sonrası 1000V bias voltajında 3 dk Cr ile bombardımana uğratılan numunelerin yüzeyden itibaren derinlik profillerinin karşılaştırılması.

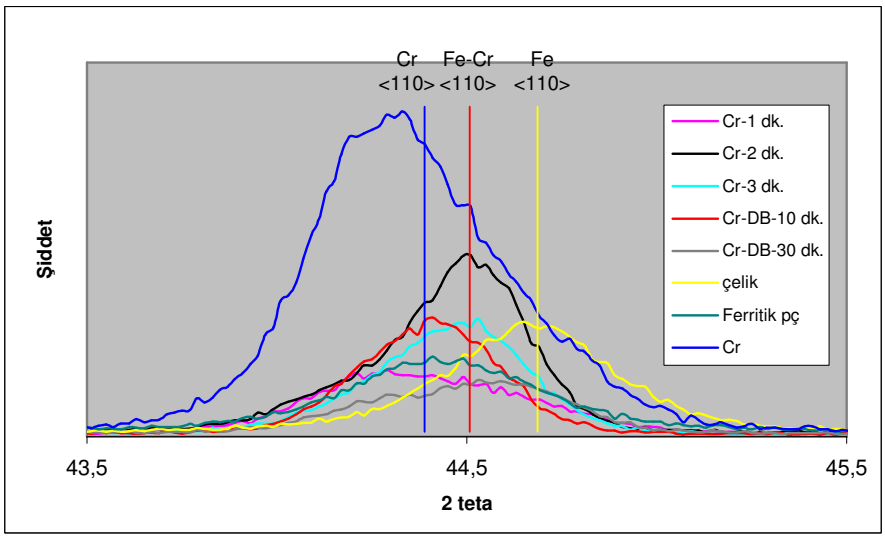
6.4.4. X-ışınları analizleri

Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de sırasıyla Novatech katodik ark FBB ve Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazlarında elde edilen Cr kaplanmış, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde Cr iyonu bombardımanı uygulanmış ve darbeli bias ile Cr kaplanmış numunelerin X ışınları paternleri sunulmuş ve Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında üretilen numunelerin paternleri, kaplamasız çelik taban malzeme ve ferritik paslanmaz çeliğin paternleri ile karşılaştırılmıştır.

Her iki paternde de incelenmek üzere Cr, Fe-Cr ve Fe'nin en şiddetli piklerinin bulunduğu 43,5 - 45,5 2θ aralığı seçilmiştir. Cr, Fe-Cr ve Fe'nin en şiddetli pikleri 0.28 º'lik oldukça dar bir 2θ aralığında dağılmıştır.



Şekil 6.21: Novatech katodik ark FBB temelli kaplama cihazında Cr kaplanan, kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunelerin X ışınları paternleri.



Şekil 6.22: Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında Cr kaplanan, kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardıman uygulanan, 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numunelerin X ışınları paternlerinin, çelik ve ferritik paslanmaz çelik ile karşılaştırılması.

Novatech katodik ark FBB temelli kaplama cihazından elde edilen numunelere ait X ışınları paternleri incelendiğinde (Şekil 6.21), kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerde pik genişliklerinin arttığı (özellikle 2 dk ve 3 dk bombardıman) gözlenmiştir. Kaplama sonrası 1 dk bombardıman uygulanan numune ve darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunenin X ışınları paternleri ise birbirlerine oldukça benzemektedir. Kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman

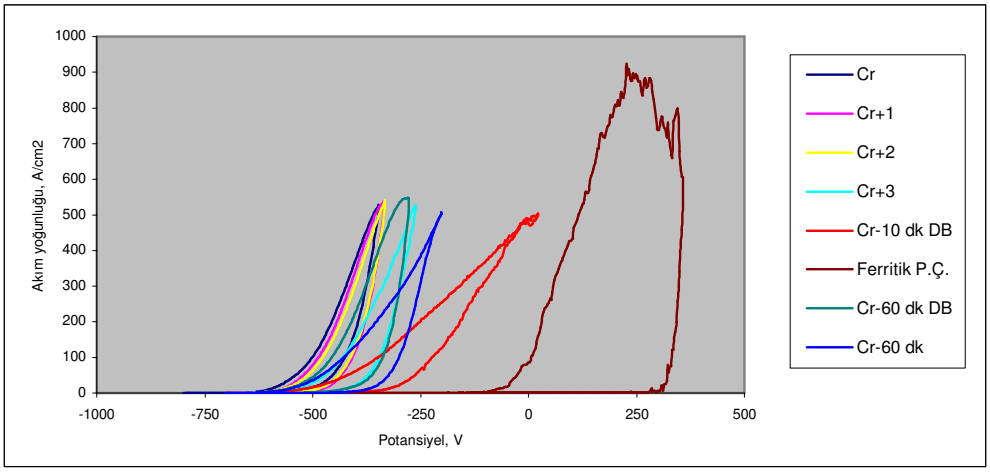
uygulanan numunelerde daha bariz olmakla birlikte, bombardıman uygulanan numunelerin X ışınları paternlerinin Cr kaplamaya göre, Cr referans pikinden, Fe-Cr ve Fe referans piklerine doğru yaklaştığı görülmüştür.

Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazından elde edilen numunelere ait X ışınları paternlerinde (Şekil 6.22), sadece kaplama sonrası 1 dk. bombardıman uygulanan numunenin pik genişliğinde artma gözlenmiş, daha uzun süre bombardıman uygulanan diğer numuneler ile darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunede ise, aksine pik genişliklerinde azalma görülmüştür. Kaplama sonrası uygulanan bombardıman işlemi ile birlikte difraksiyon paternlerinin Cr referans pikinden Fe-Cr ve Fe referans piklerine doğru hareketi sözkonusudur. Özellikle 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan numunelerin paternleri Fe-Cr referans piki ile çakışmaktadır. Darbeli bias voltajı ile 10 dk Cr kaplanan numunenin paterni ise, kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan numunelere göre Cr referans pikine biraz daha yakındır. Bununla birlikte, Cr kaplamaya nazaran Fe-Cr referans pikine yakındır ve ferritik paslanmaz çeliğe ait difraksiyon paternine oldukça benzerdir. 30 dk darbeli bias uygulanan numunenin paterni ise, Şekil 6.19'da gösterilmiş olan yüksek Fe yayınmasını doğrulayacak şekilde Fe-Cr ve Fe referans piklerine oldukça yakındır.

X ışınları paternlerinin Cr referans pikinden, Fe-Cr ve Fe piklerine doğru hareketinin gösterildiği bu analiz sonuçları da gerek kaplama sonrası, gerekse darbeli bias yöntemi ile periyodik olarak uygulanan Cr bombardımanının bir Fe-Cr karışımına neden olduğuna işaret etmektedir.

6.5. Korozyon Çalışmaları

Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında elde edilen numunelere oyuklanma deneyleri uygulanmış ve Şekil 6.23'de Cr kaplanmış, kaplama sonrası farklı sürelerde Cr iyonu bombardımanı uygulanmış ve darbeli bias ile Cr kaplanmış numunelerin oyuklanma dirençleri, çelik ve ferritik paslanmaz çelik ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.23: Ti-Gold katodik ark FBB tezgahında Cr kaplanan, kaplama sonrası 1000V bias voltajı altında Cr ile bombardımana uğratılan, darbeli bias ile 10 dk. Cr kaplanan numuneler ile çelik ve ferritik paslanmaz çelik numunelerin 0.1 N NaCl çözeltisindeki oyuklanma davranışları.

Sözkonusu numunelerin Tablo 6.1'de sunulan oyuklanma potansiyelleri incelendiğinde, çeliğin 0.1 N NaCl çözeltisi içerisindeki oyuklanma potansiyelinin Cr kaplama ve sonraki bombardıman işlemleri ile kademeli olarak pozitife doğru kaydığı görülmektedir. Darbeli bias voltajı ile Cr kaplanan numunenin oyuklanma potansiyeli ise, ferritik paslanmaz çelikten sonraki en pozitif değere sahiptir.

Tablo 6.1: Şekil 6.23'de oyuklanma davranışları gösterilen numunelere ait oyuklanma potansiyelleri (Eoy).

Numuneler	Çelik	Cr	Cr-1 dk.	Cr-2 dk.	Cr-3 dk.	Cr-DB-10 dk.	Ferritik P.Ç.
Eoy (mV)	-515	-417	-400	-400	-350	-258	+337

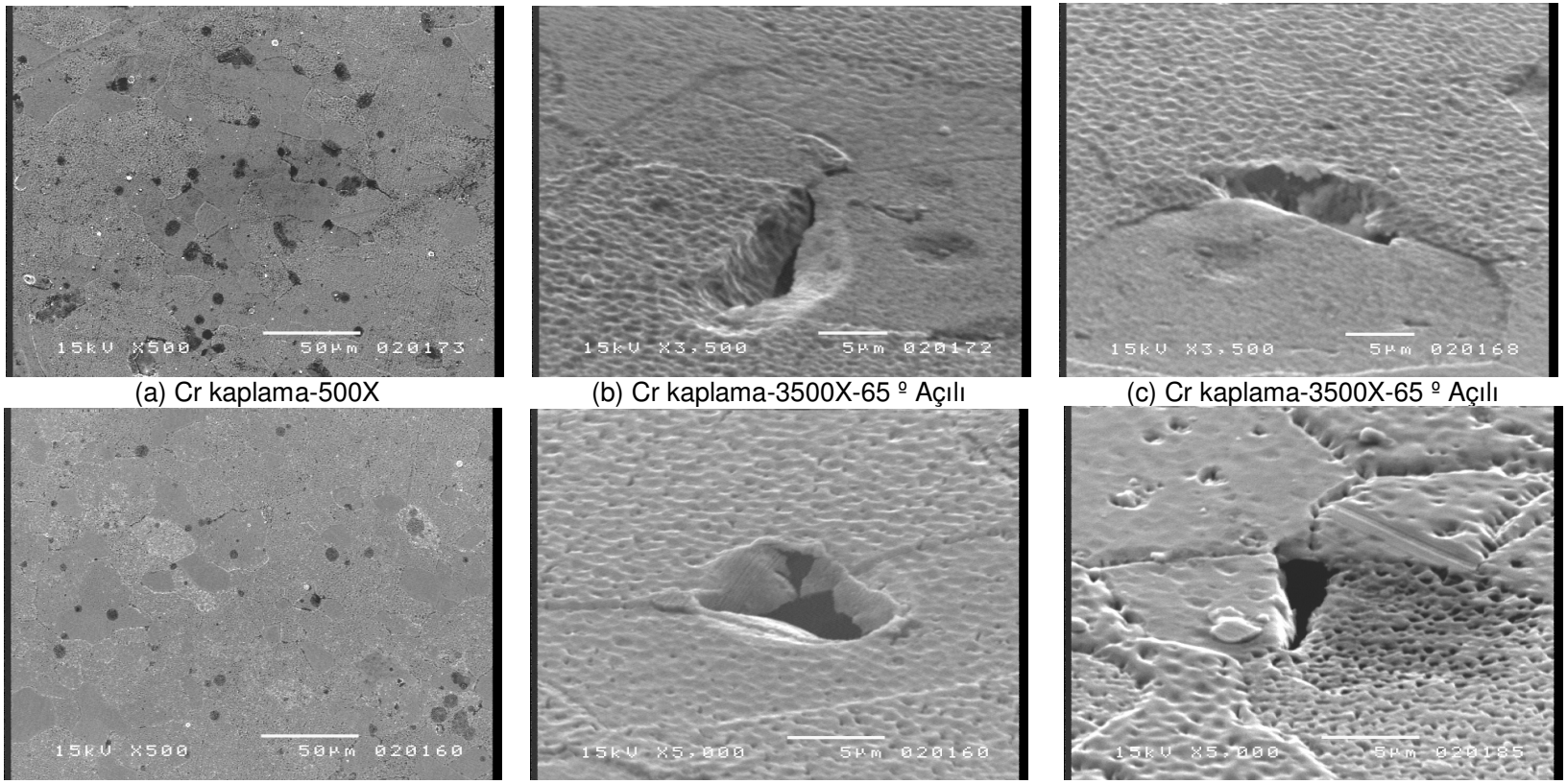
Hem kaplama sonrası, hem de darbeli bias ile ince Cr katmanları arasında periyodik olarak bombardıman uygulanan numunelerden elde edilen derinlik profilleri, elementel analizler ve kesitlerinden alınan elementel haritalar, taban malzeme ile kaplama arasında öngörülenden çok daha şiddetli bir Fe-Cr karışımı olduğunu ve Fe atomlarının yüzeye kadar ulaştığını göstermiştir. Radyasyon destekli yayınma mekanizmasıyla gerçekleşen bu şiddetli iyon demeti karışımı prosesi sonucunda, numunelerin yüzeylerinde, heterojen spinodal ayrışma yapıları oluşmuştur. Tepe ve vadilerden oluşan pürüzlü spinodal ayrışma yapısı, korozyon direnci açısından ideal bir yapı değildir. Bombardıman uygulanmış numunelerden alınmış genel analizlere (Şekil 6.11), spinodal ayrışma oluşmamış düz bölge analizlerine (Şekil 6.12) ve spinodal ayrışmanın gözlendiği pürüzlü bölge analizlerine (Şekil 6.13) bakıldığında, Cr oranlarının %20'nin altına düşmediği görülse de, pürüzlü bölgeleri teşkil eden tepe-vadi ayrıntı analizlerinde vadi kısımlarında Cr oranının %5'e kadar düştüğü

gözlenmiştir ki bu değer pasifleşme için gerekli olan %12'den düşüktür. Ayrıca pürüzlü spinodal ayrışma yapısını oluşturan tepe ve vadiler arasındaki Cr/Fe oranı farklılıkları da galvanik eşleşmeye neden olmaktadır. Bununla birlikte, çelik taban malzeme ile Cr kaplama arasında bombardımanla sağlanan iyon demeti karışımı sonucunda Şekil 6.18 ve 6.19'da gösterildiği gibi arayüzeyde ve hatta yüzeyde oluşan Fe-Cr alaşımı ile kolonsal yapının ortadan kalkması, yukarıda bahsedilen dezavantajlı yapıyı telafi etmektedir. Şekil 6.23'de sunulmuş olan ve Cr kaplamaya göre giderek artan oyuklanma dirençleri de bunu göstermektedir.

Ferritik paslanmaz çelikten sonra en yüksek oyuklanma direncini 10 dk darbeli bias yöntemi ile Cr kaplanan numune göstermiştir. Bu numuneye uygulanan elementel analizlerde, spinodal yapılardaki tepe-vadi ayrıntı analizlerinde (Şekil 6.14-6.15) tepe ve vadilerdeki Cr oranlarının birbirinden çok farklı olmadığı ve kaplamanın kütlesel olarak da daha homojen bir kimyasal bileşime sahip olduğu görülmüştü. Bu durum galvanik eşleşme riskinin diğer numunelere göre daha düşük olmasını ve oyuklanma direncinin artmasını sağlamıştır. 60 dk darbeli bias uygulanmış olan numunenin oyuklanma direncinin 10 dk uygulanana göre daha düşük olması, numunenin çok daha uzun sürelerde (20 dk) bombardımana maruz kalması dolayısıyla daha şiddetli bir Fe yayınması sonucunda, yüzeyindeki bazı bölgelerde pasifleşmeye yetmeyecek kadar az Cr kalması ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 6.23'de dikkat çeken diğer bir nokta, gerek Cr kaplı, gerekse kaplama sonrası bombardıman uygulanmış Cr kaplı numunelere ait histerizislerinin, ferritik paslanmaz çeliğinkine göre çok daha dar olmasıdır. Bunun nedeni, bu numunelerin kütlesel olarak ferritik paslanmaz çeliğe göre (%17) daha yüksek Cr içermeleri ve bunun da yeniden pasifleşmeyi kolaylaştırmasıdır.

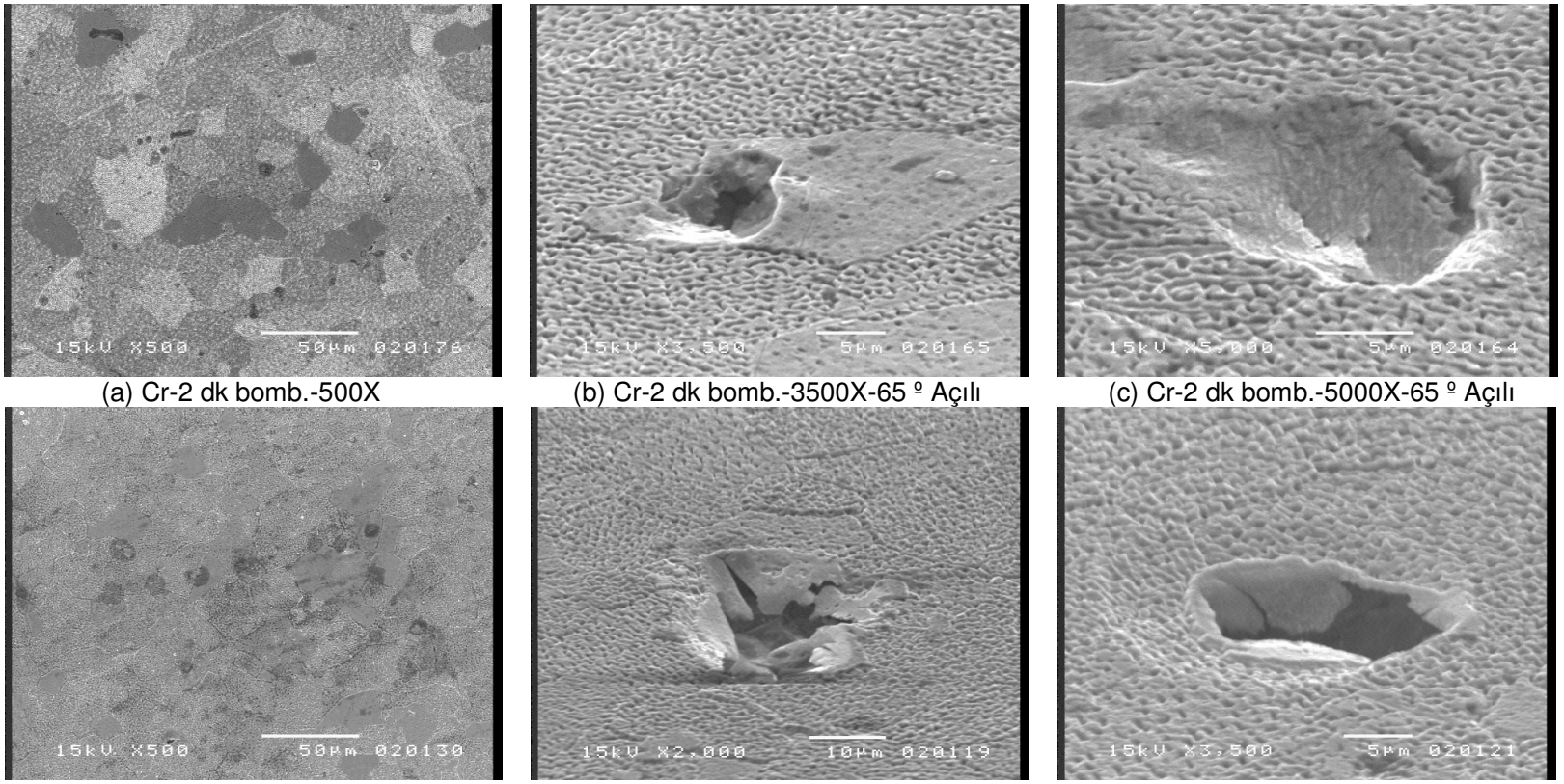
Şekil 6.24 ve 6.25'de sözkonusu numunelerden değişik büyütmelerde SEM'de alınmış oyuk morfolojisi fotoğrafları gösterilmiştir.



(a) Cr kaplama-500X (b) Cr kaplama-3500X-65 º Açılı (c) Cr kaplama-3500X-65 º Açılı

(d) Cr-1 dk bomb.-500X (e) Cr-1 dk bomb.-5000X-65 º Açılı (f) Cr-1 dk bomb.-5000X-65 º Açılı

Şekil 6.24: Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında Cr kaplanan (a, b ve c) ve Cr kaplama sonrası 1 dk Cr bombardımanına uğratılan numunelere (d, e ve f) uygulanan oyuklanma deneyleri sonrası oluşan oyukların SEM'de alınmış fotoğrafları.



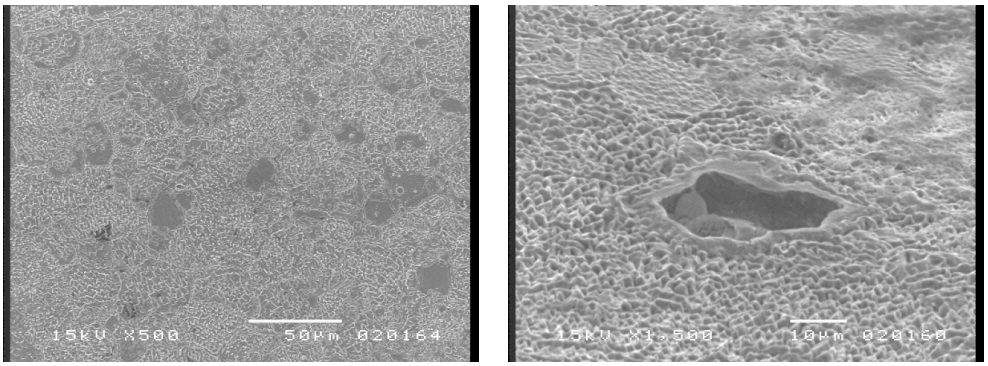
(a) Cr-2 dk bomb.-500X (b) Cr-2 dk bomb.-3500X-65 º Açılı (c) Cr-2 dk bomb.-5000X-65 º Açılı

(d) Cr-3 dk bomb.-500X (e) Cr-3 dk bomb.-2000X-65 º Açılı (f) Cr-3 dk bomb.-3500X-65 º Açılı

Şekil 6.25: Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında Cr kaplama sonrası 2 dk (a, b ve c) ve 3 dk Cr bombardımanına uğratılan numunelere (d, e ve f) uygulanan oyuklanma deneyleri sonrası oluşan oyukların SEM'de alınmış farklı büyütmelerdeki fotoğrafları.

6.24-(a-d) ve 6.25-(a-d)'de sunulan SEM görüntülerinden, siyah noktalar şeklinde gözlenen oyukların sayısının, kaplama sonrası uygulanan bombardıman işlemi süresinin artması ile azaldığı görülmektedir. Daha büyük büyütmelerdeki oyuk morfolojileri incelendiğinde, oyukların ağırlıklı olarak spinodal ayrışmanın oluşmadığı düz bölgelerde ve düz bölgeler ile pürüzlü spinodal ayrışma bölgeleri arasındaki tane sınırlarında başladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, pürüzlü bölgelerde de oyuklar mevcuttur.

10 dk'lık darbeli bias ile Cr kaplanmış numuneden oyuklanma deneyi sonrası alınan SEM görüntülerinde ise oyuk sayısının hayli azaldığı görülmektedir (Şekil 6.26-a). Oyuk sayısındaki bu azalma bu numunelerin yüksek oyuklanma dirençleri ile uyumludur.



(a) Cr-DB-10 dk-500X (b) Cr-DB-10 dk-1500X-65 º Açılı

Şekil 6.26: Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan numuneye uygulanan oyuklanma deneyi sonrası oluşan oyukların SEM'de alınmış farklı büyütmelerdeki fotoğrafları.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma, bir katodik ark temelli FBB sisteminde, 1 keV gibi düşük enerjili bir iyon bombardımanı ile iyon demeti karışımının sağlandığı ilk çalışmadır. Kullanılan katodik ark FBB sistemlerinde, gerek kaplama sonrası yüksek bias etkisi ile farklı sürelerde, gerekse darbeli bias yöntemi ile ince Cr katmanları arasında periyodik olarak uygulanan Cr iyonu bombardımanı, Cr kaplama ile düşük C'lu IF çeliği taban malzeme arasında iyon demeti karışımına neden olmaktadır. Elementel analizlerde artan bombardıman süresiyle kaplama yüzeylerindeki Fe oranındaki doğrusal artış, X ışınları paternlerinin bombardıman işlemi ile birlikte Cr referans pikinden Fe-Cr ve Fe referans piklerine doğru hareketi, bileşimsel derinlik profilleri ve bombardımana uğratılmış kaplamaların kesitlerinden alınmış elementel haritalar bunu desteklemektedir.

Sistemin kohezif enerjisi ve bombardıman sıcaklıkları iyon demeti karışımını yöneten mekanizmanın radyasyon destekli yayınma olduğunu göstermiştir.

Cr kaplamaya farklı yöntemlerle uygulanan Cr bombardımanı işlemleri, kaplama-taban malzeme arayüzeyinde ve kaplama yüzeyinde Fe-Cr alaşımlarının oluşmasına ve bu alaşımların spinodal ayrışmaya uğramasına neden olmuştur. Oluşan morfolojilerin, benzer alaşımların spinodal ayrışma yapılarına ve simülasyonla oluşturulan spinodal ayrışma çizimlerine benzemesi ve yüzeylerdeki karakteristik bileşimsel dalgalanmalar bu savı desteklemektedir.

Spinodal ayrışma çalışmalarında alaşımların 8-500 saat gibi sürelerde ısıl işlem görmeleri gerekirken, bu çalışmada birkaç dakika içerisinde spinodal fazların oluşabildiği görülmüştür. Bu durumun oluşmasında radyasyon destekli yayınma mekanizması ile yayınmanın çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve bunun spinodal ayrışma kinetiğini etkilemesinin rol oynadığı düşünülmektedir.

Gerek kaplama sonrası, gerekse darbeli bias tekniği ile uygulanan Cr bombardımanı kaplamaların oyuklanma direncini arttırmıştır. Özellikle darbeli bias tekniği ile uygulanan bombardıman sonucunda daha homojen bir kimyasal bileşim elde edilmesi ve kolonsallığın kaybolması ferritik paslanmaz çelik sonrası en iyi oyuklanma direncini de beraberinde getirmiştir.

Fe-Cr sisteminde kaplama ve iyon bombardımanı proseslerinde etkin bir sıcaklık kontrolü sağlanmalı ve farklı iyon bombardımanı sürelerinde meydana gelen iyon demeti karışımları, derinlik profilleri ve kesit çalışmaları ile karakterize edilmelidir.

Aynı kaplama ve bombardıman parametreleri ile, Fe-Cr gibi birbiri içerisinde çözünür bir sistem yerine, Fe-Zr ya da Fe-Mo gibi çözünmez sistemlerde de iyon demeti karışımı çalışmaları yapılmalıdır.

Kaplama ve iyon bombardımanı proseslerinde sıcaklığın ve soğuma hızının etkin kontrolü ile spinodal yapı oluşum sınırları ve gelişimleri belirlenmelidir.

Kaplama öncesi uygulanan ve ön ısıtma / yüzey temizliği amaçlı bombardıman işlemi, Cr yerine daha düşük atom ağırlıklı gazlar ile yapılarak kaplamadaki spinodal ayrışma yapılarının önüne geçilebilir. Zira bu yapılar, kaplama sonrasında uygulanan bombardıman işlemlerinin neden olduğu daha belirgin spinodal ayrışma yapıları için çekirdeklenme bölgeleri olarak davranıyor olabilirler.

8. İRDELEME

Kaplama sonrası ya da darbeli bias tekniği ile periyodik olarak uygulanan bombardıman işlemleri sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda;

- X ışınları analizlerinde referans piklerin Cr'dan Fe-Cr'a ve Fe'ye doğru hareketi (Şekil 6.22),

- Bombardımana uğratılmış yüzeylerden elde edilen elementel analizlerde tespit edilen ve artan bombardıman süresi ile birlikte Fe oranındaki doğrusal artış (Şekil 6.11),

- Darbeli bias tekniği ile Cr kaplanmış numunelerin kesitlerinden alınmış elementel haritalarda Cr kaplama içerisindeki yoğun Fe mevcudiyeti (Şekil 6.18 ve 19),

- Bombardıman öncesi ve sonrası GDOES'den elde edilen Fe profillerindeki farklılıklar (Şekil 6.20),

gibi gözlemler, Cr kaplama ile düşük C'lu çelik taban malzeme arasında bir iyon demeti karışımının gerçekleştiğini ve bunun büyük oranda taban malzemedeki Fe atomlarının Cr kaplamaya doğru yayınması ile sağlandığını göstermiştir.

Cr bombardımanı sonucu meydana gelen yayınma prosesleri, bombardımanın darbeli bias tekniği ile periyodik olarak (10 sn kaplama – 5 sn bombardıman) uygulanması durumunda, kaplama yüzeylerinde daha homojen bir Fe-Cr alaşımının oluşmasını sağlamıştır. Darbeli bias tekniği ile üretilmiş numunelerin yüzeylerinden alınan gerek genel (Şekil 6.11) gerekse ayrıntı analizlerdeki (Şekil 6.14 ve 15) hemen hemen eşit Fe ve Cr oranları da bunu göstermektedir. Darbeli bias tekniği ile Cr kaplama süresinin 10 dk'dan 30 dk'ya çıkması durumunda ise, Cr bombardımanının balistik etkilerine ve neden olduğu yüksek sıcaklığa maruz kalma süresinin de artması, daha şiddetli bir Fe yayınmasını da beraberinde getirmiştir. 30 dk darbeli bias uygulanmış numuneden alınmış elementel harita (Şekil 6.19) ve bu numunenin X ışınları paterninin (Şekil 6.22) Fe-Cr ve Fe referans piklere olan yakınlığı da bunu kanıtlamaktadır.

İyon demeti çalışmaları genellikle oda sıcaklığında ve düşük ağırlıklı gaz atomları ile yapılırken, bu çalışmada ağır Cr atomları ile 520 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bununla birlikte uygulanan hızlandırma voltajı (1 keV), konvansiyonel

iyon demeti karışımı çalışmalarına göre (birkaç yüz keV'a kadar) oldukça düşüktür. Fe ve Cr'un kohezif enerjilerinin, iyon demeti karışımını yöneten mekanizmalardan biri olan radyasyon destekli yayınmanın etkin olacağı sıcaklıkla ilişkisi ($T_c \approx 100E_{koh}$) gözönüne alındığında [27], bu sistemde iyon demeti karışımının radyasyon destekli yayınma ile meydana geldiği açıktır.

Kaplama sonrasında değişik sürelerde ve darbeli bias tekniği ile kısa süreli periyodlarda uygulanan bombardıman işlemlerinin neden olduğu iyon demeti karışımı, kaplama yüzeyinde büyük morfolojik farklılıklar yaratmıştır. Kaplama öncesinde yüzey temizliği ve ön ısıtma amacıyla 600 V -1000 V bias voltajı aralığında uygulanan Cr bombardımanının neden olduğu ve kaplama sonrasında da mevcudiyetini korumuş pürüzlü / hücresel yapılar (Şekil 6.1), kaplama sonrası uygulanan bombardıman ile çok daha belirgin hale gelen tepe ve vadilere dönüşmüştür (Şekil 6.3 ve 6.4, Şekil 6.7).

Bu pürüzlü / hücresel yapılar, Fe'in Cr kaplamaya yayınması ile oluşan Fe-Cr alaşımının spinodal ayrışması sonucu meydana gelen farklı kimyasal bileşimlerdeki spinodal fazlardır. Kaplama sonrası değişik yöntemlerle uygulanan bombardıman sonucu daha belirgin hale gelen ve birbirini takip eden tepe / vadilerden oluşan bu morfolojiler, Fe-Cr-Co alaşımının spinodal ayrışma yapısına (Şekil 4.14) ve bilgisayar simülasyonu ile çizilmiş spinodal ayrışma yapılarına (Şekil 4.18 ve 4.19) oldukça benzemektedir. Ayrıca bu tepe / vadilerden alınan elementel analizlerde de spinodal ayrışma prosesinin bir karakteristiği olan bileşimsel dalgalanmalar gözlenmiştir.

Cr kaplama öncesi, yüzey temizliği ve ön ısıtma amacıyla 600 V'dan başlayıp 1000 V'a kadar çıkan yüksek bias etkisiyle uygulanan Cr bombardımanı sırasında dahi oluşan spinodal ayrışma yapılarına, 600 V periyodunda düşük C'lu çelik taban malzeme yüzeyine kaplanan Cr ve takip eden 1000 V'luk bombardıman periyodunun neden olduğu sıcaklık artışı ile sonrasında meydana gelen hızlı soğuma neden olmuştur (Şekil 6.1). Kaplama sonrasında uygulanan Cr bombardıman süresinin arttırılması ile bu yapılar giderek daha belirgin hale gelmiş ve spinodal fazları teşkil eden tepe ve vadilerin boyutları büyümeye başlamıştır (Şekil 6.3-6.7). Darbeli bias tekniği (10 dk) ile uygulanan bombardıman işlemi sonucu oluşan spinodal fazların, kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerdekine çok daha büyük olduğu görülmüştür (Şekil 6.8). 10 dk'lık darbeli bias tekniğinde toplam bombardıman süresinin (3,3 dk), 10 dk'lık kaplama sonrası bombardıman uygulama yöntemindekilere göre (en yüksek 3 dk) daha yüksek olması ve bunun beraberinde getirdiği daha yüksek sıcaklık yanında, bir darbe çevriminde (Şekil 5.2) kaplama

süresinin (10 sn) yarısı kadar uzun bir bi sürede (5 sn) bombardıman uygulanması da daha şiddetli yayınma olaylarına neden olmuş ve spinodal fazların daha da büyümesine neden olmuş olabilir. Spinodal ayrışma fazlarının ısıl işlem zamanı ile birlikte büyüdüğü kabul edilmektedir (Şekil 4.16). Bununla birlikte farklı tekniklerle uygulanan bombardıman işlemleri ile elde edilen bu spinodal ayrışma yapılarının boyutları (1 μ), literatürde belirtilenlere göre (en yüksek 0,1 μ) oldukça büyüktür. Bu durumun oluşmasında, radyasyon destekli yayınma mekanizması ile hata migrasyonu ve bölgesel olarak sıcaklığın çok yüksek olduğu termal şerarelerdeki kısa mesafeli yayınma proseslerinin spinodal ayrışma reaksiyonlarını hızlandırmasının etkin rol oynadığı düşünülmektedir. Alaşımların 8-500 saat süreli ısıl işlemleri ile elde edilen spinodal yapıların, 1-3 dk gibi çok kısa süreli iyon bombardımanlarıyla elde edilebiliyor olmasının nedeni de bu olabilir.

Darbeli bias tekniğinin 30 dk ve 60 dk boyunca uygulanması durumunda elde edilen morfolojilerde gözlenen izole tepeler, 10 dk darbeli bias uygulanmış numunedeki birbirleriyle bağlantılı tepe morfolojisinden bariz şekilde ayrılmaktadır. Numunenin, 30 dk ve 60 dk boyunca periyodik olarak uygulanan Cr bombardımanın balistik etkilerine ve beraberinde getirdiği yüksek sıcaklıklara maruz kalması, taban malzemeden Cr kaplamaya doğru çok şiddetli Fe yayınmasına neden olmuş (Şekil 6.19) ve yüzeyde bazı bölgelerde Fe oranı %95'lere kadar çıkmıştır. Elde edilen spinodal ayrışma yapılarındaki bağlantısız izole tepeler, elementlerden birinin diğerine göre oldukça düşük olduğu ikili alaşımlarda oluşan karakteristik spinodal ayrışma yapılarına (Şekil 4.16 ve 4.20) oldukça benzerdir.

Şekil 6.1-a, Şekil 6.3-a/d ve Şekil 6.4-a incelendiğinde, taneli taban malzeme üzerinde epitaksik olarak büyüyen kaplamada gerek bombardıman öncesi, gerekse bombardıman sonrası, düz olarak tanımlanan bazı tanelerde spinodal ayrışmanın oluşmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, kaplama sonrası uygulanan bombardıman sürelerinin artmasıyla bu tanelerin sayısı da giderek azalmıştır. Spinodal ayrışma sınırının anziotropik sistemlerde koheranlık uzama enerjisiyle kayabildiği bilinmektedir [48]. Sözü edilen düz tanelerin de, taneler arasındaki uyumsuzluğun neden olacağı enerjinin bazı tanelerdeki spinodal ayrışma prosesini geciktirmesi nedeniyle ayrışamayan sigma fazları olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, artan bombardıman süresi ve dolayısıyla sıcaklıkla, bu tüz tanelerde de spinodal ayrışma yapıları oluşmaya başlamıştır (Şekil 6.10). Bu yapıların oluşmaya başlamasıyla içerdikleri Fe oranının artması, spinodal sınırın kayması ile birlikte spinodal ayrışmanın Fe'ce zengin kısımlarda gerçekleşmesinin daha olası olduğunu göstermektedir.

Kaplama sonrası farklı sürelerde bombardıman uygulanan numunelerin spinodal ayrışma sonucu oluşmuş tepe ve vadi kısımlarından alınan elementel analizlerde, bu bölgeler arasında büyük bileşimsel dalgalanmalar gözlenmiş, tepeler Cr'ca zenginken, vadiler Fe'ce zengin çıkmıştır. Kaplama sonrası 1 dk, 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanmış numunelerdeki tepe-vadi analizlerindeki Cr oranları sırasıyla, 88-8, 66-5 ve 53-14 olarak bulunmuştur. Bombardıman süresi arttıkça Cr'ca zengin tepelerde Cr oranı düşmektedir. Darbeli bias tekniği ile kaplanan numunelerdeki tepe / vadi analizlerinde ise, bileşimsel dalgalanmaların oldukça azaldığı (az pürüzlü: 53-55, çok pürüzlü: 74-33) ve bu yönleriyle kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelerden açıkça ayrıldıkları gözlenmiştir. EDS dedektörü ile elde edilen noktasal tepe/vadi analizlerinde, pürüzlü topografiden ötürü bir miktar yanılma payı olabileceği tahmin edilse de, bu durumun tüm numuneler için geçerli olacağı gözardı edilmemelidir.

Spinodal ayrışmanın tepe ve vadilerden oluşan pürüzlü yapısı ve spinodal fazlar arasındaki bileşimsel dalgalanmalar, korozyon direnci bakımından ideal bir durum değildir. Bununla birlikte radyasyon destekli yayınma yönetiminde gerçekleşen iyon demeti karışımının yolaçtığı Fe yayınması ile arayüzeyde ve yüzeyde oluşan Fe-Cr alaşımlarının, Cr kaplamanın korozyondan koruma kabiliyeti düşük kolonsal yapısını yoketmesi (Şekil 6.18 ve 6.19), bu dezavantajlı durumu telafi edebilmektedir. Şekil 6.23'de sunulmuş olan oyuklanma potansiyellerindeki değişime bakıldığında, kaplama sonrası uygulanan bombardıman işlemi süresinin artmasıyla oyuklanma dirençlerinin de attığı görülmüştür. Bu numunelerden SEM'de alnmış fotoğraflara bakıldığında (Şekil 6.24-a/d ve Şekil 6.25-a/d) bombardıman işlemiyle birlikte, oyuk adetlerinin de giderek azaldığı açıkça gözlenmiştir. Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numune ise beklendiği gibi en yüksek oyuklanma direncini göstermiştir. Zira bu numuneden alınan gerek genel (Şekil 6.11), gerekse ayrıntı (Şekil 6.14 ve 6.15) elementel analizlerde kaplama sonrası bombardıman uygulanan numunelere göre daha yüksek bir Cr oranı görülmüş ve tepe/vadi arasındaki bileşimsel dalgalanmaların oldukça azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla spinodal fazlar arasındaki galvanik eşleşme riski azalmıştır. Bu çalışmada bombardımanı darbeli bias tekniği ile periyodik olarak uygulamanın nedeni daha homojen bir Fe-Cr karışımı elde etmekti ki, elementel analizler de bunu doğrulamış ve maksimum oyuklanma direnci 10 dk'lık darbeli bias uygulamasında elde edilmiştir. Darbeli bias'ın 60 dk boyunca uygulandığı numunenin oyuklanma direncinin, 10 dk darbeli bias uygulanan numuneninkine göre daha düşük olması ise, toplamda 20 dk'lık bombardıman süresinin neden olduğu yüksek sıcaklık ve beraberinde getirdiği

şiddetli Fe yayınmaları ile ilişkilendirilebilir. Bu şiddetli Fe yayınmaları, numune yüzeyinde bölgesel olarak Cr'un pasifleşmeye yetmeyecek kadar düşmesine yolaçmıştır ve oyuklanma direnci 60 dk'lık Cr kaplamanın dahi gerisinde kalmıştır.

Oyuk morfolojilerine bakıldığında, oyukların genellikle spinodal ayrışmanın oluşmadığı düz bölgeler ile spinodal ayrışma bölgeleri arasındaki vadilerde başladığı görülmüştür. Kaplamadan sonra bombardıman uygulanan numunelerdeki vadi analizlerinde (Şekil 6.15 ve 6.17) gözlenen çok yüksek Fe oranları da (86-95) bu durumu desteklemektedir.

Oyuklanma direnci açısından, kolonsallığı iyon demeti karışımı ile kaybolmuş, ancak spinodal ayrışma gibi pürüzlü ve kararsız bir yapıyı içermeyen bir kaplamanın en iyi sonucu vereceği düşünülmektedir. Bu düşünceden hareketle, Cr kaplama öncesi yüzey temizliği ve ön ısıtma amacıyla uygulanan Cr bombardımanı yerine, düşük atom ağırlıklı gaz atomlarının kullanılması kaplama öncesi oluşan spinodal yapıların önüne geçilmesini sağlayabilir. Cr kaplama ve bunu takip eden bombardıman işlemleri ile spinodal yapının oluşma olasılığı yine mevcut olsa da, azaltılabilir. Zira kaplama öncesi oluşmuş olan bu morfolojiler spinodal ayrışma için çekirdek görevi görüyor olabilirler. Kaplama sonrası uygulanan bombardıman ya da darbeli bias ile kaplama sonrası soğuma hızının kontrol edilmesinin de spinodal ayrışma morfolojisini etkileyebileceği düşünülmektedir.

Fe-Zr, Fe-Mo gibi çözünmezlik aralığı içermeyen ve birbiri içerisinde çözünürlüğü düşük olan sistemlere uygulanacak bombardıman işlemlerinin, korozyon açısından ilginç olabilecek intermetalik oluşumlar üzerindeki etkileri de araştırılmaya değerdir.

KAYNAKLAR

[1] **Rointan F. Bunshah,** 2001. Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, New Jersey.

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

[3] **N.A.G. Ahmed**, 1987. Ion Plating Technology-Developments and Applications, John Wiley&Sons, Great Britain.

[4] **D.M. Mattox,** 1998. Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing, William Andrew Publishing/Noyes, New Jersey.

[5] **John B. Watchman, Richard A. Haber,** 1993. Ceramic Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey.

[6] **R.S. Averback, L.J. Thompson, J. Moyle, M. Schalit,** 1982. Ion Beam Mixing at Nickel-Silicon Interfaces, *Journal of Applied Physics,* **53,** 1342-1349.

[7] **B. Schattat, W. Bolse,** 2004. Fast Heavy Ion Induced Interface Mixing in Thin Film Systems, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 225,** 105-110.

[8] **S.K. Sinha, D.C. Kothari, K.M. Vigen, T. Som, V.N. Kulkarni, S.Panchapakesan, K.G.M. Nair,** 1999. Ion Beam Mixing of Fe with Alumina: RBS Studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 159,** 227-232.

[9] **V. Laverentiev, V. Adeer, A. Kotko, A. Tolopa,** 1998. Cu-Ti Surface Layer Mixing by Ion Beam Modification Techniques, *Surface and Coatings Technology,* **106,** 145-149.

[10] **W. Bolse,** 2002. Atomic Transport in Thin Film Systems Under Heavy Ion Bombardment, *Surface and Coatings Technology,* **158-159,** 1-7.

[11] **W. Bolse,** 1998. Mechanisms of Ion Beam Induced Atomic Mixing in Solids, *Materials Science and Engineering,* **A 253,** 194-201.

[12] **H. Wollenberger,** 1994. Phase Transformations Under Irradiation, *Journal of Nuclear Materials,* **216,** 63-77.

[13] **Z.G. Wang, C. Dufour, S. Euphrasie, T. Toulemonde,** 2003. Electronic Thermal Spike Effects in Intermixing of Bilayers Induced by Swift Heavy Ions, *Nuclear Instruments and Methods in physics Research,* **B 209,** 194-199.

[14] **A. Anders,** 2000. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Wiley-Interscience Publiction, New York.

[15] **M. Brown, M. Hafer, M. Priest,** 1996. Ion Beam Processing (IBP) Technologies-Sector Study, North American Technology and Industrial Base Organization.

[16] **W. Bolse, B. Schattat,** 2003. Atomic Transport in Hot Ion Tracks, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 209,** 32-40.

[17] **W. Bolse,** 1994. Ion Beam Induced Atomic Transport Through Bi-Layer Interfaces of Low and Medium Z metals and their nitrides, *Materials Science and Engineering,* **R 12,** 7-10.

[18] **M. Nastasi, J.W. Mayer,** 1994. Ion Beam Mixing in Metallic and Semi Conductor Materials, *Materials Science and Engineering,* **R 12,** 1-52.

[19] **R. Kelly, A. Miotello,** 1996. Metal-Ceramic Ion Beam Mixing: a guest for general principles, *Surface and Coatings Technology,* **83,** 134-145.

[20] **K. Nordlund, J. Tarus, J. Keionen, M. Ghaly, R.S. Averback,** 2000. Heat Spike Effects on Ion Beam Mixing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 164-165,** 441-452.

[21] **B.X. Liu, Z.C. Li, H.R. Gong,** 2005. Thermodynamic and Atomistic Modeling of Irradiation-Induced Amorphization in Nanosized Metal-Metal Multilayers, *Surface and Coatings Technology,* **196,** 2-9.

[22] **D. Bhattacharya, S.K. Srivastava, P.K. Sahoo, G. Principi, D. Kabiraj, T. Som, V.N. Kulkarni, D.K. Avasthi,** 2002. Swift Heavy Ion Induced Modification of Co/Si Interface; Cobalt Silicide Formation, *Surface and Coatings Technology,* **158-159,** 59-63.

[23] **R. Nagel, A.G. Balogh,** 2001. On the Behaviour of Enhanced Mixing in Metal/Ceramic Interfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 175-177,** 398-402.

[24] **G. Schiwietz, E. Luderer, G. Xiao, P.L. Grande,** 2001. Energy Dissipation of Fast Heavy Ions in Matter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 175-177,** 1-11.

[25] **Cesar R.S. da Silva, Claudio Scherer,** 2001. Ion Induced Energy Propagating Front and Migration of Point Defects in Metals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 174,** 414-422.

[26] **Y.T. Cheng, G.W. auner, M.H. Alkaisi, K.R. Padmanabhan, M.M. Karmarkar,** 1991. Thermodynamic and Ballistic Aspects of Ion Mixing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 59-60,** 509-516.

[27] **J.H. Son, T.G. Kim, G.S. Chang, C.N. Whong, J.H. Song, K.H. Chae,** 2002. Ion Beam Induced Atomic Transport in Bilayer Systems, *Current Applied Physics,* **2,** 117-121.

[28] **R. Fastow, J.W. Mayer,** 1987. High Density Pulsed Ion Beam Irradiation of Co/Si, Pt/Si and Au/Si, *Journal of Applied Physics,* **61,** 175-181.

[29] **M. Ye, E.P. Burte, H. Ryssel,** 1991. Formation of Cobalt Silicide by ıon beam Mixing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 59-60,** 528-531.

[30] **P. Süle, M. Menyhard, K. Nordlund,** 2004. What is the Real Driving Force of bilayer Ion Beam Mixing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 226,** 517-530.

[31] **Carl J. McHargue,** 1989. Ion Beam Mixing of Metals and Ceramics-Materials Considerations, Division of Materials Science U.S. department of Energy.

[32] **M. Alurralde, A. Caro, M. Victoria,** 1993. Influence of the Irradiation Temperature on the Intracascade Ion Mixing, *Journal of Materials Research,* **Vol 8,** 449-454.

[33] **Byungwoo Park, Hyukjae Lee,** 1999. Ion Beam Mixing in Energetic Collision Cascades: Thermal Spike model and experiments, *Journal of Materials Research,* **Vol 14,** 282-285.

[34] **R. Kelly, A. Miotello,** 1992. Ion Beam Mixing with Chemical Guidence 2: Analysis for Positive Heats of Mixing, *Surface and Coatings Technology,* **51,** 343-351.

[35] **A.M. Ektessabi,** 1993. Temperature Dependence of Atomic Mixing at the Copper-Silicon Interface, *Thin Solid Films,* **236,** 135-139.

[36] **G.W. Auner, Y.T. Cheng, M.H. Alkais, K.R. Padnamabahn,** 1991. Mass and Geometry Effects on the Anisotropic Transport in Ion Mixing, *Applied Physics Letter,* **58,** 586-588.

[37] **K.H. Chae, J.H. Song, S.M. Jung, H.G. Jang, J.J. Woo, K. Jeong, C.N. Whong,** 1993. Atomic Transport in Thermal Spike Induced Ion Mixing, *Journal of Applied Physics,* **73,** 4292-4296.

[38] **S.M. Jung, G.S. Chang, J.H. Song, K.H. Chae, K. Jeong, J.J. Woo, C.N Whang,** 1995. A Model for the Atomic Transport by the Radiation Enhanced Diffusion, *Journal of Korean Physics Society,* **28,** 481-489.

[39] **A. Blachowski, S.M. Dubiel, J. Zukrowski, J. Cieslak, B. Sepiol,** 2000. On the Kinetics of the α-σ Phase Transformation in an Al-doped Fe-Cr Alloy, *Journal of Alloys and Compounds,* **313,** 182-187.

[40] **A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe, P. Paufler,** 2001. X-Ray Investigation of Metastable Crystalline Phases in co-deposited Fe-Cr Alloy Nanometer Films, *Journal of Alloys and Compounds,* **334,** 159-166.

[41] **F. Prokert, N. Schell, A. Gorbunov,** 2003. Use of Anomalous Scattering for Synchrotron X-Ray Reflectivity Studies of Fe-Cr and Co-Cu Double Layers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* **B 199,** 123-127.

[42] **M. Kopcewicz, F. Stobiecki, J. Jagielski, B. Szymanski, M. Urbaniak, T. Lucinski,** 2005. Modification of Microstructure and Magnetic Properties of Fe/Cr Multilayers Caused by Ion Irradiation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **286,** 437-441.

[43] **A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe, P. Paufler,** 2002. Thermally Stimulated Crystalline Phase Transformations in Metastable Fe-Cr Alloy Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Journal of Alloys and Compounds,* **347,** 171-177.

[44] **A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Gorbunov, A. Mensch W. Pompe, P. Paufler,** 2003. Phase Transformations after Long-time Annealing in Metastable Fe-Cr Alloy Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Journal of Alloys and Compounds,* **360,** 107-117.

[45] **Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev,** 1998. Morphology of Fe-Cr Alloys, *Materials Science and Engineering,* **A 241,** 159-168.

[46] **Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev,** 2005. Alloys of the Fe-Cr System: the relations between phase transitions “order-disorder” and “ordering-seperation”, *Journal of Alloys and Compounds,* **389,** 95-101.

[47] **American Society for Metals,** 1973. Metals Handbook, *Metallography, Structures and Phase Diagrams-8th. edition,* **Volume 8.**

[48] **American Society for Metals,** 1985. Metals Handbook, *Metallograph and Microstructures-9th. edition,* **Volume 9.**

[49] **Prof. Dr. W.Craig Carter,** 2002. http://pruffle.mit.edu/3.00/Lecture_32_web.

[50] **M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliot,** 1995. Spinodal Decomposition in Fe-Cr Alloys: Experimental Study at the Atomic Level and Comparison with Computer Models-Introduction and Methodology, *Acta Metallurgica,* **V 43,** 3385-3401.

[51] **D.J. Seol, S.Y. Hu, Y.L. Li, J. Shen, K.H. Oh, L.Q. Chen,** 2003. Computer Simulation of Spinodal Decomposition in Constrained Films, *Acta Materialia,* **V 51,** 5173-5185.

ÖZGEÇMİŞ

M. Erdem Şireli 23.12.1975'de İstanbul'da doğdu. Ortaöğrenimini Halide Edip Adıvar Lisesi'nde 1992'de tamamlayarak, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünde üniversite eğitimine başladı. 1997'de lisans eğitimini ve aynı bölümde 1999 yılında yüksek lisans eğitimlerini tamamlayarak Yüksek Mühendis ünvanını aldı. 1999 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı-Malzeme Programında başladığı doktora eğitimine halen devam etmektedir ve 2000 yılından beri Böhler Sert Maden ve Takım A.Ş'de çalışmaktadır.