

**WC-Co SERTMETALLERİN KOROZYON DAYANCININ
KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeref Sinan AKKAYA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

**WC-Co SERTMETALLERİN KOROZYON DAYANCININ
KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Şeref Sinan AKKAYA
(506081431)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506081431 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Şeref Sinan AKKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**WC-Co SERTMETALLERİN KOROZYON DAYANCININ KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gökhan ORHAN**
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

Gezi Parkı'na

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim sırasında yaptığım araştırmanın bir özetinden çok -belki abartılı bulacaksınız, belki yerinde- hayatımın önemli bir parçası olarak gördüğüm bu yazının hazırlanmasında emeği geçen ve yardımı dokunan değerli insanlara teşekkürlerimi sunmadan önce, şu an olduğum insan haline gelmemde emeği geçenlere teşekkürü borç bilirim. Öyle ki, bu kişiler olmasaydı ben ben olmazdım, bu tez de bir başkasının tezi olurdu. Bu yüzden beni bu dünyaya getirerek bu çalışmanın oluşma sürecini başlatan anneme ve babama; bilim insanlığı kavramıyla çok küçük yaşta tanışmamı sağlayan dayıma; kardeşlerim Pelin ve Ayşegül'e; ilk müzik öğretmenime, ikinci müzik öğretmenime ve tabii ki ilk gitar hocam Nahit Yazıcı'ya; ilk İngilizce öğretmenim John Tessitore'ye; bana sağladıkları engin ilham kaynakları için R. L. Stevenson'a, R. Jordan'a, A.C. Clarke'a, J. Hendrix'e, Y. Malmsteen'e, S. Vai'ye, A. Parsons'a, MDK yapım ekibine, Gabe Newell'a, H.R. Giger'a, H.P. Lovecraft'a ve buraya yazamadığım nicelerine; arkadaşlarım Erman, Cem, Ömercan ve Mustafa'ya; ...

Yüksek Lisans eğitimim sırasında her türlü yardım, destek ve sabrı benden esirgemeyen danışmanım ve Hocam Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, Doç. Dr. Kürşat Kazmanlı'ya, Dr. Erdem Şireli'ye, Dr. Semih Öncel'e, laboratuvar arkadaşlarıma, Berkay'a Okan'a ve Ceren'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Okursan, en çok sana teşekkür ediyorum.

Haziran 2013

Şeref Sinan AKKAYA
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. YAYINDIRMA İŞLEMİ.....	5
2.1 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme.....	5
2.1.1 Katodik ark FBB yönteminde bias gerilimi uygulaması	8
2.1.2 Kaplama işlemi ve ince film oluşum süreci.....	9
2.1.3 Kaplama sırasında uygulanan iyon bombardımanının etkileri.....	11
2.2 İyon Destekli Yayındırma İşlemi.....	12
2.2.1 İyon implantasyonu	14
2.2.2 İyon destekli kaplama işlemleri.....	14
2.2.3 İyon demeti karışımı.....	14
2.2.3.1 İyon demeti karışım mekanizmaları	15
3. WC-Co KOMPOZİT MALZEMELERİ.....	17
3.1 WC-Co Kompozit Malzemelerinde Karşılaşılan Fazlar.....	17
3.1.1 Tungsten karbür (WC).....	17
3.1.2 Kobalt (Co)	18
3.1.3 Eta faz.....	20
3.2 WC-Co Sert Metallerde Korozyon	21
3.2.1 Korozyondan korunma ve pasifleşme davranışı	22
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
4.1 Yüzey Modifikasyonu Safhası.....	26
4.1.1 Numune hazırlama.....	26
4.1.2 Kaplama ve yayındırma işlemi	26
4.1.2.1 İşlem parametreleri	27
4.2 Karakterizasyon Safhası	27
4.2.1 XRD ile faz analizi	27
4.2.2 SEM incelemeleri	28
4.2.3 GDOES ve AES analizleri.....	28
4.3 Deney Sonuçları	28
4.3.1 Bias geriliminin sıcaklığa etkisi	29
4.3.2 Bias değişim rejiminin etkisi	29

4.3.3 Eta faz oluşumu	31
4.3.4 Bağlayıcı faz (Co) içerisine Cr metalinin yayınımlı.....	32
4.4 Korozyon Deneyleri ve Sonuçları	34
4.4.1 İşlem görmemiş referans numuneleri	34
4.4.2 Cr iyonları ile yüzey işlemi yapılan numunede korozyon davranışı	35
4.4.3 Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri	36
5. VARGILAR ve ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMALAR

WC	: Tungsten karbür
WC-Co	: Tungsten karbür-Kobalt
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KAPİ	: Katodik Ark Plazma İşlemi
PVD	: Physical Vapor Deposition
CAPT	: Cathodic Arc Plasma Treatment
SEM	: Scanning Electron Microscope
EDS	: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
GDOES	: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
XRD	: X-Ray Diffractometry
AES	: Auger Electron Spectroscopy

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1: WC-Co sertmetallerin tarihi gelişimi [1].	2
Çizelge 3.1: Kobalt metalinin kafes parametreleri (nm) [1].	20
Çizelge 4.1: Numune parlatma adımları.	26
Çizelge 4.2: Numune parlatma adımları.	27
Çizelge 4.3: İşlem görmemiş ve Cr iyonlarıyla Katodik Ark Plazma İşlemi görmüş numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon deneyi bulguları.	37

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : “Katot noktasında” meydana gelen olaylar [16].	7
Şekil 2.2 : Filtrelenmiş katodik ark kaynağı [15].	8
Şekil 2.3 : Movchan ve Demchishin tarafından önerilen yapı-bölge modeli [16].	9
Şekil 2.4 : Üstte; Thonton modeli, yapısal bölgelerinin dağılımında Ar basıncı da bir parametre olarak alınmıştır. Altta; Argon iyonu bombardımanı etkilerini de kapsayacak şekilde genişletilmiş, sıcaklık ve bombardıman enerjisine bağlı yapı-bölge modeli [16].	12
Şekil 3.1 : WC kristal yapısı [21].	18
Şekil 3.2 : W-C ikili denge diyagramı [1].	19
Şekil 4.1 : 30sn 150V, 15sn 1000V bias döngüleri uygulanan numuneye ait zamana bağlı sıcaklık değişimi grafiği.	28
Şekil 4.2 : İşlem görmemiş BB20 sınıfı numune (mavi) ile 30sn 150V, 15sn 1000V bias döngüleri uygulanmış BB20 numunenin Xrd ölçümlerinin karşılaştırılması.	29
Şekil 4.3 : 10dk boyunca 1000V bias gerilimi altına iyon bombardımanına tutulmuş numunenin sıcaklık değişim grafiği.	30
Şekil 4.4 : 10dk boyunca 800V bias gerilimi altına iyon bombardımanına tutulmuş numunenin sıcaklık değişim grafiği.	30
Şekil 4.5 : Hızlı (siyah) ve yavaş (kırmızı) Bias rejimleri arasındaki değişim. ..	31
Şekil 4.6 : Hızlı (siyah) ve yavaş (kırmızı) Bias rejimleri etkisinde sıcaklık değişimi.	31
Şekil 4.7 : 10dk boyunca 800V bias altında iyon bombardımanı uygulanan numuneye ait XRD paterni.	32
Şekil 4.8 : 10dk boyunca 1000V bias altında iyon bombardımanı uygulanan numuneye ait XRD paterni. Bazı düşük şiddetli η faz pikleri görülmektedir.	32
Şekil 4.9 : 12sn 150V, 9sn 1000V bias döngüleri uygulanmış numuneye ait (KYS-3, HB10) XRD paterni.	33
Şekil 4.10 : KYS-3 nolu deneye ait numunelerden BB20(solda) ve HB10F sınıfı numunelerin XRD paternleri.	33
Şekil 4.11 : KYS-3 deneyine ait sıcaklık-zaman grafiği.	33
Şekil 4.12 : İşlem görmüş yüzeyden 2 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.	34
Şekil 4.13 : İşlem görmüş yüzeyden 6 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.	34
Şekil 4.14 : İşlem görmüş yüzeyden 10 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.	35

Şekil 4.15	: İşlem görmemiş (a) ve işlem görmüş (b) numunelere ait GDOES ölçümü sonuçları.....	35
Şekil 4.16	: BB20 sınıfı işlem görmemiş numunenin yüzeyinden, 24 saatlik daldırma deneyi sonrası alınmış SEM görüntüsü.	36
Şekil 4.17	: BB20 sınıfı numunenin, daldırma deneyi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü. Co fazının çözünmesiyle bazı WC taneleri yapıdan uzaklaşmış, boşluklar oluşmuştur.....	36
Şekil 4.18	: HB10 sınıfı işlem görmemiş numunenin korozyona uğrayan yüzüne dik kesit SEM görüntüsü.	37
Şekil 4.19	: Yüzey işlemi görmeksizin korozyon deneyine tabi tutulmuş HB10F sınıfı numuneye ait, korozyon yüzeyine dik kesit SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.20	: Cr iyonlarıyla işlem görmüş BB20 sınıfı numunenin korozyon deneyi sonrası işlem yüzeyine (resimde numunenin üst kenarı) dik kesit SEM görüntüsü (solda). Köşeye yakın bölgede korozyon oluşumu (sağda).....	38
Şekil 4.21	: Solda işlem görmeksizin, sağda ise işlem gördükten sonra korozyon deneyine tabi tutulmuş HB10 sınıfı numunelerin çözeltiliye maruz kalan yüzeylerine dik kesit SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.22	: 1 N H ₂ SO ₄ çözeltisinde işlem görmemiş (siyah) ve Cr iyonlarıyla yüzey işlemi görmüş (mavi) numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	38

WC-Co SERTMETALLERİN KOROZYON DAYANCININ KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, katodik ark fiziksel buhar biriktirme sisteminde WC-Co kompozit malzemelerinin yüzeyine uygulanan düşük enerjili iyon bombardımanının yayınmayı hızlandırıcı etkilerinden yararlanılarak, işlemin, malzeme yüzey bileşiminde, morfolojisinde ve korozyon dayancında meydana getirdiği değişikliklerin araştırılması amaçlanmıştır. Bir katodik ark kaynağı kullanılarak elde edilen metal iyonları, düşük (150V) ve yüksek (1000V) bias gerilimleri altında hızlandırılmış, numune yüzeyine kaplama-bombardıman döngüleri uygulanmıştır. Deneylerde Cr metali, katodik ark plazma kaynağı olarak kullanılmıştır. Yüzey işlemleri, bias geriliminin düşük ve yüksek değerler arasında farklı aralıklarla değiştirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Kaplama ve bombardıman süreçlerinin uzunlukları ile toplam işlem süresinin malzeme yüzeyinde meydana getirdiği değişikliklerin karakterize edilmesi amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ve X ışınları kırınımı (XRD) ölçümlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlarla işlem parametreleri arasında bağlantılar kurulurken, işlemler sırasında yapılan sıcaklık ölçümlerinden de faydalanılmıştır.

Yüzey işlemleri sırasında yapılan ölçümler numune sıcaklığının, bias geriliminin değiştirilmesi ile hassas bir şekilde kontrol edilebildiğini göstermiştir. Belirli bir taban malzemesi için belirli bias değerine karşılık gelen işlem sıcaklığı, bombardımanda kullanılan iyonun kütlesine bağlıdır. Yapılan deneylerde, 1200°C'yi aşan sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

XRD ve SEM analizleri, işlemler sonucunda yüzeye yakın bölgelerde tane büyümesi gerçekleştiğini, yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. Cr iyonları ile 1000°C üzerinde yapılan yüzey işlemleri sonucunda, yüzeye yakın bölgelerde eta “ η ” faz oluşumu, XRD analizleri ile doğrulanmıştır. İşlem sırasındaki ısınma-soğuma rejimi ile bias gerilimi değişim hızlarının, oluşan η faz miktarı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. İşlemler sırasında bağlayıcı yapısına Cr metalinin yayındığı, GDOES, EDS ve AES yöntemleriyle belirlenmiştir.

Yüzey işlemi uygulanan numuneler, korozyon davranışlarının gözlenmesi amacıyla 24 saat boyunca 1gr/l çinko içeren %5'lik H₃PO₄ çözeltisinde 50°C'de bekletilmiştir. Yüzey işlemi görmeksizin korozyon deneyine tabi tutulan numunelerin yüzeylerinde korozyon oluşumu, SEM incelemeleri ile gözlenmiştir. Yüzey işlemi uygulandıktan sonra korozif ortama maruz kalan numunelerde, korozyon oluşumunun azaldığı belirlenmiştir. Daldırma deneylerine ek olarak işlem görmüş ve görmemiş numuneler potansiyodinamik testlere tabi tutulmuş, Cr plazması ile işlem görmüş numunelerin korozyon direncinde artış gözlenmiştir.

THESIS TITLE HERE
SECOND LINE IF NECESSARY
THIRD LINE IF NECESSARY, FIT TITLE IN THREE LINES

SUMMARY

Cathodic arc Physical Vapor Deposition has been one of the most used methods for the production of hard coatings since its invention. Nitride and carbide coatings as well as other metal and ceramic based coatings are successfully deposited throughout the world as an economic means to increase equipment life in applications where wear or corrosion resistant surfaces are beneficial.

CAPVD is an efficient deposition method where a metal is evaporated in a vacuum by using a low voltage high current electrical arc and deposited on a substrate surface. The electrical arc moves along the surface of the target material forming a visible bright spot. This is called the cathode spot and the very high current density passing through here evaporates the target, giving rise to a highly ionized plasma. CAPVD can deposit a coating on a surface directly visible from the target's vantage point, therefore is called a line of sight deposition method. One advantage of the cathodic arc evaporation is that it is a rapid coating method. Several microns thick coatings can be produced in durations within a half hour range depending on the target material and evaporation current. Another advantage which in actuality precedes the previously mentioned is that the resulting plasma is in a highly ionized state. This high percentage of ionization enables the tailoring of the deposition process via a negative voltage, called the bias voltage, applied to the substrate; controlling the kinetic energy of the ions as they impinge on the substrate surface. Adjustment of the bias voltage has several benefits such as controlling the substrate temperature during deposition and ensuring better adhesion of the coating.

In this study, the CAPVD method is utilized in order to treat tungsten carbide- cobalt hardmetal surfaces and increase their corrosion resistance in acidic environments. WC-Co based hardmetals or cemented carbides are susceptible to a type of galvanic corrosion in acidic environments due to the galvanic coupling between the WC grains and the Co binder. The binder phase gets selectively dissolved while the WC remains virtually unscathed; However the WC skeleton which is left behind is devoid of any mechanical resistance without the binder phase and thus is removed from the surface upon contact. This summarizes one of the major damage mechanisms affecting cemented carbide tools used in acidic media, such as woodworking industry. There are several methods to increase the corrosion resistance of WC-Co based hardmetals. Most common ones are substituting the binder phase wholly or partially with a more corrosion resistant metal such as Ni, addition of ingredients such as Cr₃C₂ to the binder and the application of corrosion resistant coatings. All of these methods either change the bulk properties of the material, diminishing its mechanical resistances or alter the surface properties.

Cathodic Arc Plasma Treatment was selected as a means to treat WC-Co hardmetal surfaces in order to alloy the binder phase within near-surface regions, increasing the

corrosion resistance of the material without negatively affecting its bulk or surface properties. CAPT is a process where the bias voltage which is applied to the substrate is alternated periodically between a low deposition voltage and a high bombardment voltage. Deposition voltages range between 0-200 volts and the bombardment voltages ranges between 500-1000 volts. During the low voltage deposition periods, the target material ions have relatively low kinetic energy and the material is deposited on the substrate surface. When higher bias is applied during the bombardment period, the ions gain higher kinetic energy since their KE is directly proportional to the negativity of the bias voltage. The substrate temperature rises and the diffusion process between the deposited material and the substrate material is promoted. Deposition and bombardment cycle durations as well as bias voltages are adjustable through a computer controlled bias power supply. Cathode current is also adjustable which together with bias adjustments gives a high level of control during the CAPT processes. WC-Co samples containing 6 and 10% of Co were selected for the experiments. The WC grain sizes were 0.3 microns and 3 microns respectively. Prior to the CAPT process, the samples were mirror-finished on one surface through three stages of polishing. After polishing, the samples were cleaned ultrasonically in isopropyl alcohol and acetone for 15 minutes each. Cleaned samples were placed in the vacuum chamber directly in front of the target, 25 cm away. The chamber was then evacuated down to 5×10^{-5} Torr of pressure. Before the deposition and bombardment cycles were initiated, the samples were further sputter cleaned with Cr ions under the influence of 600, 800 and 1000V of negative bias voltage respectively for 1 minute each for 600 and 800V stages and up to the intended process temperature for the 1000V stage. The process temperature was measured and recorded by an infrared pyrometer aimed at the samples through a view port. The most effective process temperatures were determined to be between 900°C and 1100°C. The cathode was run at 60A of current for all experiments. Different deposition and bombardment cycle durations were tested while the deposition bias was kept at 150V and the bombardment bias was kept at 1000V for all experiments. Since the kinetic energy of the metal ions is directly proportional to the bias voltage, deposition and bombardment durations have a direct effect on the process temperature. In order to determine the maximum temperature possible within the experiment system, a group of samples was kept under -1000V of bias for ten minutes after the temperature plateaued. The maximum temperature reached was around 1200°C. This experiment showed that there is a constant temperature maximum for a given sample in a certain geometrical relation to the target when the cathode is operated at a constant current level and the substrate is biased with a constant voltage. In other words the sample temperature during CAPT depends on the substrate material, its mass and surface area, the ion source material, the distance between the target and the substrate, cathode current, bias voltages and cycle durations.

The samples were characterized by SEM observations, XRD and EDS measurements and GDOES. Also immersion and potentiodynamic corrosion tests were conducted to determine the corrosion behavior of cathodic arc plasma treated samples. XRD measurements indicated the presence of what is called the η phase in the treated substrates. Eta phase is a ternary carbide in the form M_6C or $M_{12}C$ (W_3M_3C or W_6M_6C) where M is a transition metal such as Cr, Co and Fe. Eta phase containing W and Co normally form during the production of cemented carbides when there is a carbon deficiency. Without carbon deficiency, the phase forms at high temperatures during sintering of the material but separates into WC and Co upon cooling. $M_{12}C$

is an interesting phase with a bulk modulus higher than diamond. Because it causes brittleness when present, it is generally not wanted in cemented carbides. However there are known applications where controlled layers of eta phase in the near surface regions where the additional hardness may be beneficial for the wear resistance of the hardmetal tool. Since it was shown CAPT can be used to produce a controlled layer of eta phase in the binder near the surface, this application was investigated further. The formation of eta phase happens above 900oC and increases with increasing temperature. Also the presence of Cr promotes eta phase formation, therefore with parameters allowing for a long deposition time with high process temperatures; highest amount of eta phase formation was achieved. Presence of Cr within these samples was determined by cross sectional EDS measurements up to 10 μ m deep from the treated surface and also by GDOES.

The samples which are confirmed to contain Cr were subjected to immersion and potentiodynamic polarization tests to determine their corrosion behavior in acidic environments. Treated and untreated samples were kept in a solution of 5% H₃PO₄ containing 1gr per liter zinc for 24 hours at 50°C. Corrosion behavior of untreated and treated samples was investigated with SEM observations conducted on sample surfaces after corrosion testing. Cathodic arc plasma treated samples showed better resistance to corrosion in this environment. Corrosion damage up to 100microns deep from the exposed surface was detected on untreated samples by cross sectional SEM observations. Samples were also subjected to potentiodynamic polarization tests to look for a behavior called pseudo passivity. Pseudo passivity is a corrosion behavior exhibited by some cemented carbides where the corrosion current drops rapidly after reaching a maximum but not as low as expected from a true passive behavior. Cr plasma treated samples showed better corrosion performance than untreated samples during polarization. The critical corrosion current was an order of magnitude lower with a critical corrosion potential an order of magnitude higher to the positive direction. The corrosion current throughout the test was significantly lower for the Cr plasma treated samples indicated by polarization curves in agreement with a pseudo passive corrosion behavior.

1. GİRİŞ

Tungsten karbür-kobalt içerikli kompozit malzemeler, elmadan yapılan, pahalı tel çekme kalıplarına bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. İlk defa Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanya’da, K. Schröter tarafından üretilmiş ve patenti Osram Studiengesellschaft firması tarafından alınmıştır. Tel çekme kalıplarından sonra, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip bu malzemelerden daha iyi kesici takımlar ve diğer aşınmaya dayanıklı makine parçaları üretilmeye başlanmıştır [1]. WC-Co sertmetallerin 1996 yılına kadarki tarihi gelişimi Çizelge 1.1’de gösterilmiştir. Aralarında tungsten karbürün de bulunduğu geçiş metali karbürleri veya refrakter karbürler, yüksek sertlik ve ısıl dayanım özelliği gösterirler. Karbür tozlarının, Co, Ni gibi metal tozlarıyla karıştırılarak sinterlenmesiyle üretilen kompozit malzemeler, yüksek sertlik ve aşınma dayanımının yanında yüksek tokluk ve darbe dayanımına da sahip hale gelirler. Genellikle kesici takımlarda ve metal işleme endüstrisinde tercih edilen WC-Co kompozit malzemeleri, kaya matkapları, endüstriyel küresel vanalar, ağaç kesme endüstrisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar [1–3]. Sertmetaller kullanım alanlarında sürekli aşınmaya ve darbeye maruz kaldıklarından servis ömürleri, yüzey özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Yüzeyleri kullanım şartlarına daha dayanıklı hale getirmek ve kullanım ömürlerini uzatmak amacıyla başta CVD ile kaplama uygulaması olmak üzere çeşitli kaplama yöntemleri ve ısıl işlemler uygulanmaktadır [1]. Daha küçük tane boyutlarına sahip malzemelerin üretilmesi, toz içeriğine titanyum karbür gibi diğer geçiş metali karbürlerinin eklenmesi, bağlayıcı bileşiminin değiştirilmesi istenen mekanik özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi için kullanılan yöntemlerdir. Yüzeye yakın bölgelerin mikroyapısını kontrollü olarak değiştirerek aşınma dayancının artırıldığı yöntemler de geliştirilmiştir [4, 5]. Sertmetallerin ağaç işleme endüstrisi gibi korozyona maruz kalabilecekleri uygulamalarında kullanılmaya başlanması, bu malzemelerin korozyon özellikleri konusunda araştırmalar yapılmasını teşvik etmiştir [1, 6].

Çizelge 1.1: WC-Co sertmetallerin tarihi gelişimi [1].

Tarih	Buluş
1923-25	WC-Co
1929-31	WC-TiC-Co
1930-31	WC-TaC(VC,NbC)-Co
1938	WC-Cr ₃ C ₂ -Co
1948-70	Mikron altı WC
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C-Cr ₃ C ₂ -Co
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965-75	Sıcak izostatik pres (HIP)
1965-78	Sertmetal yüzeyine TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN ve Al ₂ O ₃ KBB kaplama
1968-69	WC-TiC-Ta(Nb)C-HfC-Co
1969-71	Termokimyasal yüzey sertleştirme
1974-77	WC sertmetal üzerine polikristalin elmas
1973-78	Çoklu karbür, karbür-nitrür, karbür-nitrür-oksit kaplamalar
1981	AlON (alüminyum oksit-nitrür) çok katmanlı kaplamalar
1983-92	Sinter-sıcak izostatik pres
1992-95	Plazma KBB elmas kaplama
1993-95	Karışık karbo-nitrürlerin kaplanması
1994	Tok WC-Co matris içinde ince taneli aglomere WC-Co
1994	Nanokristalin WC sertmetaller

Bağlayıcı fazın korozyona uğrayarak yapıdan uzaklaşması ve yüzeyde kalan WC tanelerinin bağlayıcı yokluğunda dayanıklı bir tabaka oluşturmaması sebebiyle parçanın hasara uğraması, WC-Co sertmetallerde karşılaşılan en önemli hasar mekanizmalarından biridir [6–8]. WC-Co kompozit malzemeleri, heterojen yapıda olduklarından temelde galvanik korozyona maruz kalırlar. Korozif ortamda, bağlayıcı Co fazı çözünürken, karbür fazı etkilenmez [6] ve yukarıda bahsedilen şekilde hasar oluşur. Co bağlayıcının korozyona karşı korunması için Ni ile katkılanması veya yapıya Cr₂C₃ katılarak bağlayıcı bileşiminin değiştirilmesi iyi sonuç vermiştir ancak bu durumda mekanik özelliklerde azalma olabilmektedir [1, 7, 9]. Çalışmamızda, daha önce grubumuzda düşük karbonlu çelikler, Al-Cu, Nb-Ti ve Cr-Si sistemleri üzerinde başarı ile uygulanan katodik ark plazma işlemi, ilk defa WC-Co kompozit malzemelere uygulanmıştır. WC-Co sertmetallerin yüzey özelliklerini geliştirmede kullanılan diğer yöntemlerden farklı olan çalışmamız, özgün niteliktedir. Malzemelerin mikroyapılarını değiştirmek, yüzeyde veya yüzeye yakın bölgelerde yeni bileşikler-alaşımlar oluşturmak adına iyon bombardımanı işlemlerinden yararlanılabilir [10–12]. Taban malzeme yüzeyine çarpan iyonlarla malzeme yüzeyi arasında bir enerji transferi meydana gelir. Malzeme yüzeyi ile

iyon arasında gerekleŖecek etkileŖim, bu enerjinin büyüklüğüne bağlıdır. Meydana gelebilecek olaylar arasında, iyon implantasyonu, yerel yüksek sıcaklık noktalarının oluŖması, arpıŖma Ŗelaleleri sayılabilir. Bu olaylar sonucunda yüzeyde hataların artması, empritlerin yapıya eklenmesi, yeni bileŖiklerin oluŖması mümkündür. İyon demeti karıŖtırma yönteminde olduğu gibi yüzeyde biriktirilmıŖ bir film ile taban malzeme arasında bir yayınma olayı gerekleŖtirmek amacıyla da iyon bombardımanından yararlanılmaktadır. alıŖmamızda, dŖk enerjili metal iyonları kullanarak yapılan yayındırma iŖlemi sonucu yüzey morfolojisinde ve bileŖiminde meydana gelen deėiŖikliklerin karakterize edilmesi ile bu yöntemin, malzemenin korozyon dayanımını arttırmada kullanılabilirliğinin araŖtırılması amalanmıŖtır.

2. YAYINDIRMA İŞLEMİ

Katodik ark plazma işleminde, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanan yüzey, yine katodik ark kaynağı kullanılarak elde edilen metal iyonlarıyla bombardımana tabi tutulur. Yüzey modifikasyon işlemlerinde iyon bombardımanı, yüzey temizliği, ısıtma, yüzeyde pürüzlülük yaratılması gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bu yöntemde ise metal iyonları ile bombardımandan, yüzeyde biriktirilen kaplama malzemesi ile taban malzeme arasında kontrollü bir yayınma olayı gerçekleştirmek amacıyla yararlanılmaktadır [10–12].

İyon bombardımanının yayınma olayı üzerindeki etkisi, elektrik alan içerisinde hızlandırılan iyonlardan yüzeye transfer edilen enerjiye bağlıdır. Yayınma olayının balistik etki kontrolünde olduğu yüksek enerjili iyon bombardımanı işlemlerinde (iyon implantasyonu gibi), termodinamik olarak kararsız yapılar oluşturulabilmektedir [10]. Başka bir deyişle, iyon implantasyonu gibi yüksek iyon enerjileri kullanılan yöntemlere, parçacığın fiziksel olarak istenen yere yerleştirilmesi olarak da bakılabilir. Sonuçta, yüksek enerjili implantasyon benzeri işlemlerde oluşan nihai yapı, denge termodinamiğine bağlı olmak zorunda değildir. Ayrıca çarpışma ve sonrasında oluşan şelale (collision cascade) çok kısa sürdüğünden, olayı denge termodinamiğinden farklı mekanizmalarla açıklama ihtiyacı duyulmuştur [10, 13].

Düşük enerjili metal iyonu bombardımanının uygulandığı işlemlerde ise, yapıların balistik etkiler ve yüksek sıcaklık etkisiyle hızlanan yayınma olayının ortak sonucu olduğu düşünülmektedir. Yayındırma olayının gerçekleşmesinde çarpışma kinetiğinin yanı sıra, kimyasal itici kuvvetlerin de rol oynadığı, oluşacak yapıların, taban malzeme ile bombardıman iyonlarının atom numaralarına göre bir dereceye kadar kimyasal özelliklerinden de etkileneceği Bolse tarafından gösterilmiştir [13].

2.1 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme

Katodik ark deşarjı ve katodik ark kaplamaları, plazma teknolojisi araştırmalarının erken örneklerine dayanır. Temelleri, elektriğin temel özelliklerinin araştırma konusu

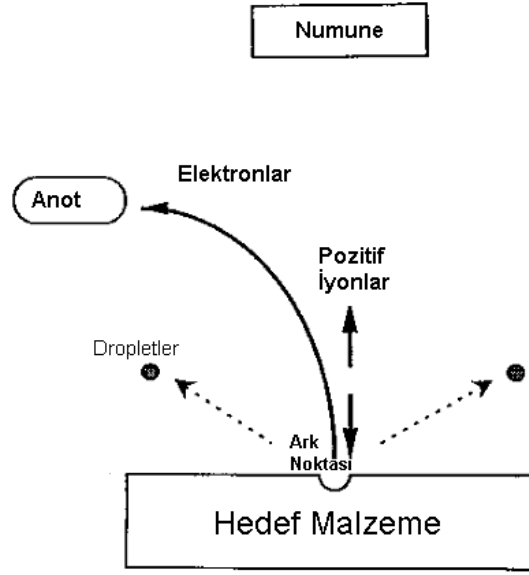
olduğu 18. Yüzyıla dayanan katodik ark teknikleri halen gelişmekte olan araştırma ve mühendislik alanlarından biridir. Bunun yanında katodik ark teknolojisinin gelişimi, genel anlamda elektrik ve elektrik depolama teknolojisinin gelişimi ile paralellik göstermektedir [14].

Bazı metallerin vakumda ark ile ergitme ile ergitilmesi ve saflaştırılması, 1940'lı yılların başlarından itibaren kullanılmış bir tekniktir. 1970'lerden itibaren metallerin ve refrakter bileşiklerin buharlaştırılarak kaplanmasında ark tekniği kullanılmaktadır [10].

Vakum altında, birbirlerinden belirli bir uzaklıkta bulunan iki elektrot arasında yüksek akım yoğunluğuna sahip bir düşük voltaj akımı geçirildiğinde, elektrotlar buharlaşmaya başlar ve bir plazma oluşturur. Bu olaya vakum ark buharlaştırma adı verilir. Eğer buharlaşma temel olarak katot yüzeyinden gerçekleşiyorsa elektrot “katodik ark kaynağı” adını alır [15].

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde buharlaştırılmak istenen metal, sisteme katot olarak yerleştirilir ve “hedef malzeme” olarak adlandırılır. Hedef malzeme yüzeyinde, $104-106 \text{ A/cm}^2$ yoğunluğa sahip akım geçen bir “katot noktası” oluşur. Bu nokta civarında, bahsi geçen yüksek akım yoğunluğu etkisi ile ergime, buharlaşma ayrıca katı veya ergimiş parçacıkların kopması şeklinde ark erozyonu gerçekleşir. Burada meydana gelen olaylar, Şekil 2.1'de verilmiştir [16]. Katot çevresinde oluşan plazma, büyük oranda pozitif yüklü metal iyonlarından meydana gelir. Ardından bu iyonlar, katodun karşısına yerleştirilmiş numune yüzeyinde biriktirilerek kaplama elde edilir [10, 15].

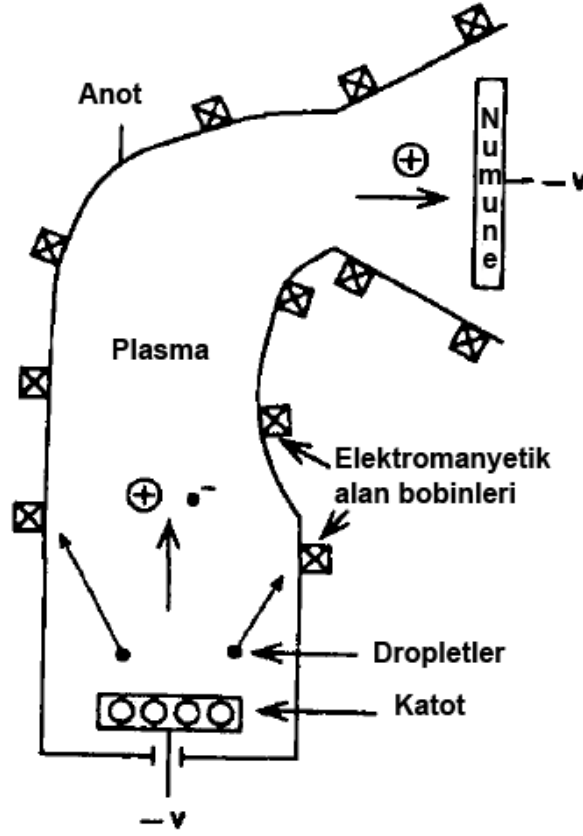
Doğru akım katodik ark buharlaştırma sistemlerinde katot akımı, iki tip güç kaynağı kullanılarak beslenebilir [17]. Düzenli olarak şarj olup boşalan bir kapasitör (sığaç) yardımıyla beslenen ve dolayısıyla kesikli çalışan sistemlere, darbeli katodik ark sistemleri adı verilir. Bu tip sistemlerde katodun ark darbeleri arasında soğuması avantajına karşın kaplama hızlarının düşük olması, sürekli bir doğru akım kaynağıyla beslenen “sürekli ark” sistemlerine göre dezavantaj teşkil etmektedir [10]. Sürekli ark kaynaklarında katot malzemesi katı veya sıvı halde olabilir. Katı hedef malzeme kullanılan sistemlerde katot su ile soğutulmaktadır [14, 15].



Şekil 2.1: “Katot noktasında” meydana gelen olaylar [16].

Sürekli ark kaynaklı sistemler, ark spotunun hareketine göre rastgele veya manyetik kontrollü olarak ikiye ayrılırlar [10, 15]. Rastgele ark sistemlerinde ark spotu hedef malzeme yüzeyinde rastgele hareket eder [15]. Katot noktasının hareketini, katot yüzeyine dik manyetik alanlar kullanarak kısıtlamak mümkündür. Rastgele ark sisteminde ark spotu, yüzey pürüzlülükleri, empüriteler, küçük çatlaklar gibi bölgeleri tercih ederek görece uzun süre bu bölgelerde hareketsiz kalabilir ve droplet denilen ergimiş metal damlacıklarının oluşumunu hızlandırabilir [15]. Oluşan bu mikron boyutlu parçacıklar, özellikle yüksek homojenlik istenen kaplama uygulamalarında bu tip sistemlerin kullanılamamasına neden olmaktadır. Katodun arkasına yerleştirilen bobinler kullanılarak oluşturulan manyetik alanlar yardımıyla, ark spotunun sürekli hareket etmesi ve hareket alanının hedef metalin ön yüzü ile sınırlandırılması mümkündür. Bu tip ark kaynakları "driven arc" kaynağı olarak adlandırılırlar ve genellikle rastgele ark kaynaklarından daha az droplet oluşumuna sebep olurlar [10, 15].

Şekil 2.2’de yine makro partikülsüz kaplamalar elde etmek amacıyla kullanılan filtrelenmiş ark kaynağı gösterilmektedir. Bu tip ark kaynaklarında numune, katodun tam karşısına değil, katodun yüzeyi ile bir açı oluşturacak şekilde yerleştirilir. Oluşan yüklü iyonlar bir manyetik alan yardımıyla yönlendirilerek numune yüzeyine ulaşmaları sağlanır. Oluşan dropletler yüksüz oldukları için manyetik alanda yön

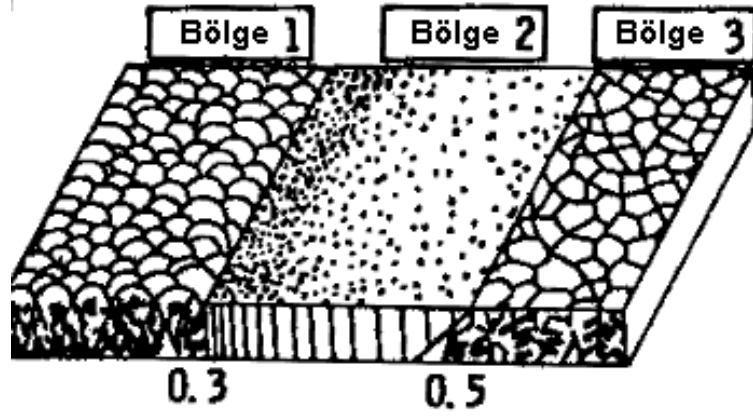


Şekil 2.2: Filtrelenmiş katodik ark kaynağı [15].

değiştirmezler, manyetik filtre sisteminin duvarlarına yerleştirilmiş engellere çarparak durdurulurlar [15].

2.1.1 Katodik ark FBB yönteminde bias gerilimi uygulaması

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde elde edilen plazmanın yüksek iyonlaşma derecesi, kaplanacak yüzeyin negatif yüklenmesi ile iyonların bu yüzeye doğru yönlendirilmesine ve hızlandırılmasına imkân verir. Katot yüzeyini yaklaşık 104m/sn hızla [18] terk eden iyonlar, numuneye uygulanan negatif gerilimin büyüklüğü ile orantılı olarak daha da hızlandırılabilirler. Bu sayede yüzeye çarpan iyonların hızları ayarlanabilir, yavaş kaplama rejimlerinden yüzeyin sıçratma ile temizlenmesine kadar değişen etkiler elde edilebilir [10–12]. Numuneye uygulanan bu negatif gerilime bias yani “şartlandırma” gerilimi adı verilir. Gerilim uygulandığında, pozitif yüklü iyonlar numune yönünde hızlanarak yüzeye çarparlar. Uygulanan potansiyel farkı arttıkça, iyonlar daha hızlı hareket edecektir. İyonların sahip oldukları enerji, yükleri ile doğru orantılıdır ve QeV_{bias} bağıntısı ile verilir [12].



Taban Malzeme Sıcaklığı, T_s/T_m

Şekil 2.3: Movchan ve Demchishin tarafından önerilen yapı-bölge modeli [16].

2.1.2 Kaplama işlemi ve ince film oluşum süreci

Fiziksel buhar biriktirme işlemlerinde film oluşum süreci, yüzeye atom adsorpsiyonu, çekirdeklenme ve büyüme safhalarından meydana gelir. Kaynaktan çıkan ve numune yüzeyinde tutunan atomlara adatom yani adsorbe olmuş atom adı verilmektedir. İnce film oluşum mekanizmalarının açıklanmasında yararlanılan önemli bir kavram, adatomların sahip oldukları ortalama enerjinin bir fonksiyonu olan “adatom hareketliliğidir” [16]. Kaplama parametrelerinin film yapısı üzerindeki etkilerini açıklamak ve malzemeden bağımsız olarak film morfolojisi ile mikropyapısı hakkında öngörü yapmak üzere hazırlanan “yapısal bölge modelleri” (Structure zone models / SZM), oluşan kaplama yapısını adatom hareketliliğinin bir fonksiyonu olarak modeller.

Movchan ve Demchisin tarafından önerilen, kaplama sıcaklığının malzemenin ergime sıcaklığına oranına dayalı yapı-bölge modeli, Şekil 2.3’de verilmiştir.

Bölge 1’de ince taneli, tane sınırlarında boşluklar içeren bir yapı mevcuttur. Kaplama sıcaklığı, malzemenin ergime sıcaklığına göre çok düşük olduğundan, adatom hareketliliği düşüktür. Bu nedenle birbirinden ayrı, çok sayıda çekirdeklenme olayı gerçekleşir. Çekirdeklenen taneler ince sütunlar halinde büyüyerek, yeni gelen atomları gölgelerler. Nihai yapı ince, boşluklu tane sınırları ile birbirinden ayrılmış sütunlar şeklindedir. Bölge 2’nin yapısı, düzenli, belirgin kolonlar şeklindedir. Bu sıcaklık aralığında adatom hareketliliği, çekirdeklenmeyi yavaşlatarak, daha büyük tanelerin büyümesine izin verecek mertebededir. Kaplama sıcaklığının $0.5 T_m$ ’den

daha yüksek olduğu bölge 3'te ise taneler yayınma ve yeniden kristalleşme etkisiyle büyüyen eş eksenli tanelerdir [10, 16].

2.1.3 Kaplama sırasında uygulanan iyon bombardımanının etkileri

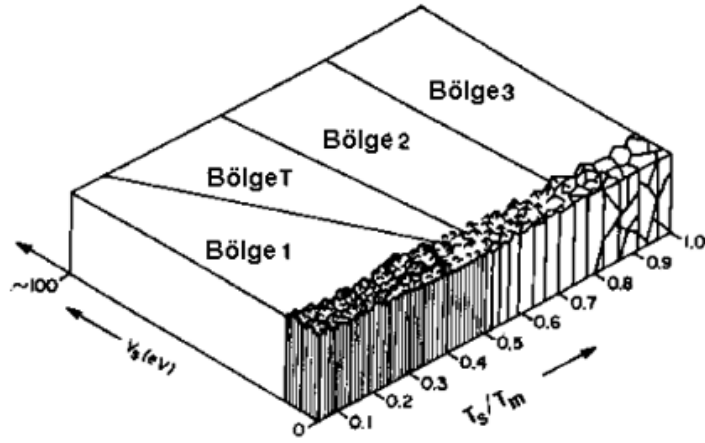
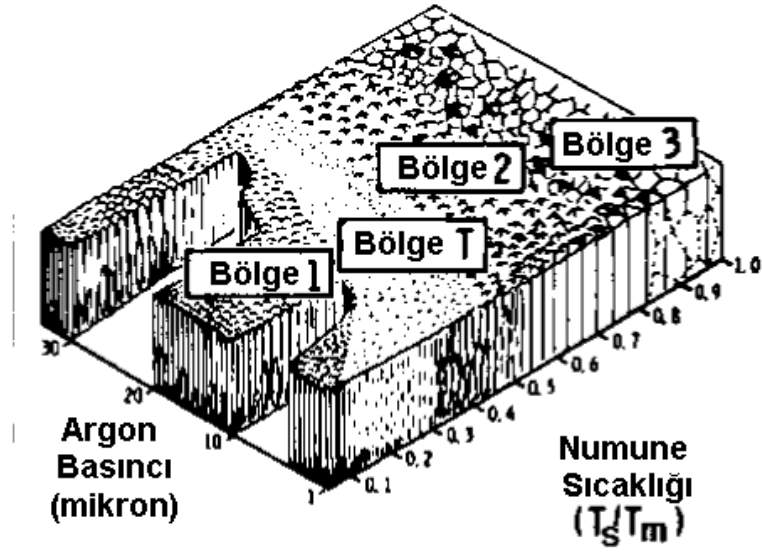
Katodik ark fiziksel buhar biriktirme ile kaplama işleminde, birçok amaca yönelik olarak numune yüzeyine iyon bombardımanı uygulanmaktadır. Bombardıman için kullanılan iyon kaynakları arasında gaz plazması kullanılan düzenekler yanında, kaplamada kullanılan katot hedef metalinin kendisi de yer alır. Kaplama öncesinde numune yüzeyinin temizlenmesi ve ısıtılması suretiyle kaplamaya hazırlanması amacıyla 600-1000V bias uygulanarak metal iyonu bombardımanı yapılması çok karşılaşılan bir uygulamadır [10]. Daha önce bahsedildiği gibi katot plazması yüksek derecede iyonlaşmış durumda olduğundan, iyonların kinetik enerjileri, dolayısıyla yapılan bombardımanın şiddeti bias geriliminin değiştirilmesiyle hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir.

Hedef metal iyonları ile yapılan bombardımanın yanı sıra soy gaz iyonları gibi başka iyon kaynakları da FBB yöntemlerinde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Böyle işlemlere “plazma destekli FBB yöntemleri” ismi de verilmektedir.

Kaplama sırasında uygulanan yüksek bias gerilimi (800-1000V), hedef metal iyonlarının numune yüzeyi ile büyük bir kinetik enerjiye sahip olarak çarpışmaları anlamına gelir. Yüzeye çarpan iyon sahip olduğu enerjiye ve yüzeyin durumuna göre yüzeyde tutunabilir, implante olabilir, difüzyona uğrayabilir veya yüzeyden atom koparabilir [12].

Fiziksel buhar biriktirme işlemleri sırasında uygulanan iyon bombardımanının kaplama morfolojisi üzerine etkilerini açıklamak amacıyla yapı-bölge modeli, Ar basıncı parametresini de içerecek şekilde genişletilmiştir. Thornton tarafından önerilen model, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, iyon enerjisi arttıkça genişleyen bir “T” bölgesinin, 1.ve 2. Bölgeler arasına yerleştirilmesi ile ortaya çıkmıştır [16].

Thornton modelinde T bölgesi, 1. bölgeden 2. bölgeye geçişi temsil eden, her iki bölgeden de daha düzgün yüzey morfolojisine sahip, yoğun kolonsal yapıda bir bölgedir. Sıcaklık ve adatom hareketliliği, iyon bombardımanı etkisiyle arttıkça, gölgeleme etkisinin önüne geçilmekte ve daha yoğun bir yapı elde edilmektedir.



Şekil 2.4: Üstte; Thontson modeli, yapısal bölgelerinin dağılımında Ar basıncı da bir parametre olarak alınmıştır. Alttı; Argon iyonu bombardımanı etkilerini de kapsayacak şekilde genişletilmiş, sıcaklık ve bombardıman enerjisine bağılı yapı-bölge modeli [16].

Messier ve arkadaşları buradan yola çıkarak numuneye uygulanan bias geriliminin büyüklüğüne bağılı olarak 1. bölge ve T bölgesi arayüzeyinin değıştığını, bias gerilimi ve dolayısıyla iyon enerjisi arttıkça T bölgesinin genişlediğini göstermişlerdir [16].

2.2 İyon Destekli Yayındırma İşlemi

Malzemelerin yüzeylerinde veya yüzeye yakın bölgelerinde mikroyapıyı değıştirmek ve alaşım oluşturmak için iyon bombardımanı uygulanan yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, bombardımanda kullanılan iyonların sahip oldukları enerjiye göre farklı mekanizmalarla yüzeyde değışiklik yaratmayı amaçlarlar.

Yüksek enerjili iyonlar katı bir yüzeyle çarpıştıklarında, bir dizi olayın meydana gelmesi olasıdır. Bu olaylar şu şekilde sıralanabilir;

- Zayıf bağlı parçacıkların yüzeyden ayrılması,
- İkincil elektron emisyonu,
- Yüksek enerjili parçacıkların geri yansıması,
- Momentum transferi yolu ile yüzey atomlarının sıçratılması,
- Sıçrayan atomların iyonize olarak tekrar yüzeyde birikmesi,
- Yüzeyde atom hareketliliğinin artması,
- İyon implantasyonu,
- Çarpışma şelaleleri sonucu kafes hatalarının artması,
- Bu hataların birleşmesi,
- Yüzeyde bulunan maddelerin içeri yayınımlı,
- Hareketli maddelerin kafes hatalarında tutulması,
- İyonlardan yüzeye transfer edilen kinetik enerjinin büyük oranda ısıya dönüşmesi [10].

Burada açıklanması gereken önemli bir kavram, çarpışma şelalesi kavramıdır. Katı bir malzeme içerisinde hareket halindeki iyon, çevresindeki atomlarla bir dizi çarpışmaya uğrar. İyonun enerjisinin yeterince büyük olması halinde, yerinden oynattığı atomlar, çevrelerindeki ikincil atomlarla da çarpışırlar. Sonuçta birçok atomun hareket ettiği bu duruma “çarpışma şelalesi” adı verilmektedir [10, 19].

İyon bombardımanı içeren işlemlerden en çok kullanılanlara iyon implantasyonu, iyon destekli kaplama ve iyon karışımı işlemi örnek gösterilebilir. Bu işlemler birbirinden iyon enerjilerine göre ayrılabilirler.

2.2.1 İyon implantasyonu

İyon implantasyonu işlemi, 50-10000keV aralığında enerjiye sahip iyonların kullanıldığı bir yöntemdir. Yöntemde yüksek kinetik enerjiye sahip olan iyonlar katı bir malzeme yüzeyine fiziksel olarak gömülürler. Malzeme yüzeyine katılan iyonların nüfuz ettikleri mesafe, iyon enerjilerine, taban malzemenin sıcaklığına ve kimyasal bağ yapısına göre birkaç nanometreden bir mikron mertebesine kadar olabilir.

Bu yöntem, birçok farklı malzeme grubunda yüzey bileşimini ve mikroyapısını değiştirmek için kullanılmaktadır. Yüzeyde çok ince amorf tabakalar oluşturarak malzemelerin aşınma ve korozyon dayançlarını arttırmak gibi amaçlarla iyon implantasyonu yönteminden yararlanılabilir. Yöntemin en önemli özelliği, metalürjik sınırlamalar olmaksızın hemen hemen her elementin, katı bir malzemede yüzeye yakın bölgelerin yapısına dahil edilebilmesidir [10].

2.2.2 İyon destekli kaplama işlemleri

İyon destekli kaplama, herhangi bir fiziksel ya da kimyasal buhar biriktirme tekniği ile uygulanan kaplama işleminde, aynı anda iyon bombardımanı uygulanması yöntemine verilen isimdir. Bu sayede, kaplanan ince filmlerin mikroyapılarının ve buna bağlı olarak fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanır.

Buhar biriktirme işlemleri sırasında iyon bombardımanı uygulanması, yağışma mukavemetinin artması, sertlik ve tokluk özelliklerinin iyileştirilmesi, optik özelliklerin geliştirilmesi gibi faydalar sağlamaktadır.

İyon destekli kaplama işlemleri sırasında, iyon enerjisi, akısı, gaz basıncı gibi birçok parametre birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilir. Fiziksel buhar biriktirme ve iyon bombardımanı tekniklerinin avantajlarını bir araya getirerek bu şekilde bir esneklik sağlanması, yöntemin uygulama alanlarını genişletmektedir [10].

2.2.3 İyon demeti karışımı

İyon demeti karışımı veya iyon karışımı yöntemi, katı bir malzemedeki atomların, iyon bombardımanı sonucu yer değiştirmeleri-tekrar yerleşmeleri işlemidir. Bir taban malzeme üzerine birikmiş ince filmler ile taban malzeme arasında bir karışım

işlemi, iyon bombardımanı uygulanarak gerçekleştirilebilir [10, 13]. İyon demeti karışımında, sadece ince filmden taban malzemeye değil, taban malzemedan de kaplama malzemesine doğru bir atom hareketi olması mümkündür.

İyon demeti karışımı yönteminin iyon destekli kaplama yöntemlerinden farkı, iyon bombardımanının kaplama sırasında değil sonrasında uygulanmasıdır. Tek veya çok katlı kaplamalarda iyon demeti karışımı uygulanabilir [10]. Bu yöntemin iyon bombardımanı kullanılan diğer yöntemlere olan bazı avantajları;

- Aynı iyon akısında, iyon implantasyonuna göre daha yüksek konsantrasyonda karışım sağlanması,
- Sıçratma etkisinin düşük olması,
- Yeni faz oluşumunun mümkün olması,
- Kaplama-taban malzeme arayüzeyinde meydana gelen karışım sayesinde kaplamanın yapışma mukavemetinin artması,
- İyon implantasyonuna göre daha ucuz donanım gerektirmesi

şeklinde sıralanabilir.

2.2.3.1 İyon demeti karışım mekanizmaları

İyon demeti karışımı olayını açıklamakta yararlanılan birkaç mekanizma vardır. Bunlardan en çok kabul görenleri, balistik etki, çarpışma şelalesi, ısı şerare (kıvılcım) ve radyasyon destekli yayınma mekanizmalarıdır. Bu mekanizmalar üzerinde, malzemelerin atom numaraları, iyon kütleleri, iyon enerjileri, işlemin uygulandığı katmanlar arasındaki kimyasal ilgi ve işlem sıcaklığı gibi parametreler etkilidir [10, 13, 17].

İlk geliştirilen balistik karışım modelinde, ikili çarpışmalar ile meydana gelen momentum transferleri dikkate alınmıştır. Sigmund ve Gras-Marti geliştirdikleri modelde, malzemelerin ve iyonların atom numarası ile çarpışma şelalesinde gerçekleşen elastik çarpışmalarda harcanan enerji miktarına bağlı bir karışım mekanizması öne sürmüşler, kimyasal ve termodinamik özellikleri dikkate almamışlardır [13].

Daha sonraları katmanlar arasındaki kimyasal ilginin ve termodinamik kısıtlamaların da karışım olayı üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Bolse [13] tarafından karışım mekanizmaları hakkında malzeme atom numaraları ile iyon kütlelerine göre bazı genellemeler yapılmıştır. Bu genellemelere göre hafif ($Z < 18$) sistemlerin düşük sıcaklık karışımlarında tamamen balistik model hakimdir, kimyasal itici kuvvelerin etkisi yoktur. Daha yüksek atom numaraları ve düşük-orta iyon kütleleri için kimyasal destekli yayınma ile ayrı yerel ısıl şerarelere bağlı bir karışım mekanizması geçerlidir. Çok ağır iyonların sebep olduğu karışım olayında mekanizma, iyon yoluyla kesişen yaygın şerareler ve birbirleriyle çakışan yerel şerarelere bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal itici kuvvet etkisinde kalıntı hata hareketinin de karışıma etkisi vardır [13, 17].

Isıl şerare (thermal spike) modeline göre, ağır ve hızlı bir iyon yüzey atomlarıyla karşılaştığında, ilk önce çarpışma bölgesindeki elektron sistemi ısınır. Bunu takip eden pikosaniyede enerjisinin bir kısmı elektron-fonon çiftlenmesi sonucu kafese iletilir. Sonuçta iyon yolu merkezli bir gaussal sıcaklık gradyanı oluşur. Biriken enerji miktarına göre, çok kısa süre içinde merkez sıcaklığı malzemenin ergime noktasının üzerine çıkabilir ve birkaç nm yarıçaplı ergimiş bir silindir oluşabilir. Ardından bu ergimiş yapı yine pikosaniyeler mertebesinde bir sürede ortam sıcaklığına soğur ve hatalarca zengin, bazen de amorf bir bölge oluşur [17].

Isıl şerare olayının iyon karışımı üzerine etkisi, sistemin kohezif enerjisine bağlıdır. Ortalama kohezif enerjisi 7eV'tan büyük sistemlerde balistik, 6eV'tan küçük sistemlerde ise şerare modeli etkilidir. Diğer önemli karışım mekanizması, iyon demeti karışımının sıcaklığa bağlı rejimi olan radyasyon destekli yayınmadır. Radyasyon destekli yayınmada, yüksek sıcaklık etkisinde hataların hareketi etkilidir [10].

3. WC-Co KOMPOZİT MALZEMELERİ

WC-Co kompozit malzemeleri, yüksek sertlik ve aşınma dayanımının yanında, yüksek tokluk gösteren, bu sayede talaşlı imalat, tel çekme gibi metal şekillendirme işlemlerinde çok tercih edilen bir malzeme grubudur. Üstün mekanik özellikleri, metal işleme uygulamaları dışında küresel vanalarda, nozüllerde, ağaç kesme endüstrisinden madencilğe kadar çok çeşitli alanlarda da kendilerine kullanım imkânı bulmalarını sağlamıştır.

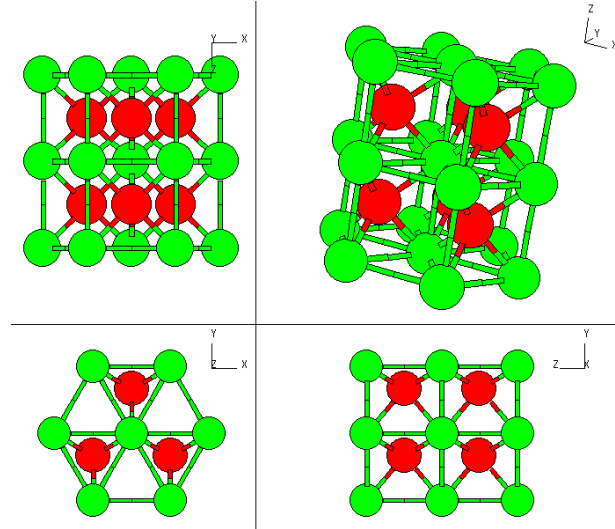
3.1 WC-Co Kompozit Malzemelerinde Karşılaşılan Fazlar

Tungsten karbür-kobalt içerikli sert madenler, sıkıştırılmış WC ve Co tozlarından, sıvı faz sinterlemesi ile üretilir [20]. Bu malzemelerin bahsedilen özelliklere nasıl sahip olduklarını anlamak için, tungsten karbürün ve bağlayıcı kobalt fazının özelliklerine göz atmak gereklidir.

3.1.1 Tungsten karbür (WC)

Tungsten karbür, refrakter karbürler de denilen geçiş metali karbürlerinin, VI. Grup karbürleri arasında yer alır. Bu grubun diğer üyeleri olan Cr ve Mo karbürler ile benzer özelliklere sahiptir. VI. Grup karbürlerinde heksagonal ve ortorombik kristal yapısı görülür. Molibden ve tungsten karbürlerde karbon atomları heksagonal yapının trigonal arayer bölgelerine yerleşmiştir. Metal-metal bağları kuvvetli, metal-karbon bağları zayıftır [21]. WC'ün ergime noktası 2870°C, yoğunluğu 15.8gr/cm³'tür.

Tungsten-karbon sisteminde üç farklı karbür fazı tespit edilmiştir. Bunlar W₂C, WC ve α -WC_{1-x} yapısındadırlar. Bizim çalışmamızda ve endüstride önemli olan yapı, tungsten mono karbür yani WC yapısıdır. WC, basit heksagonal kristal yapısındadır ve metal atomları AAA düzeninde paketlenmiştir. Saf tungstende görülmeyen bu yapı, yapıya giren karbon düzlemlerinin sonucudur. WC kristalinde tungsten atomları heksagonal düzende yerleşmiş, karbon atomlarıysa 1/2 ve 2/3 pozisyonlarına oturmuştur [1, 21]. WC kristal yapısı Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1: WC kristal yapısı [21].

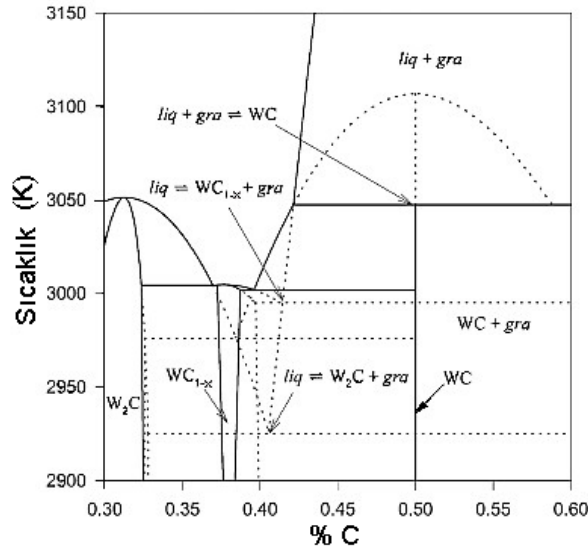
WC kristal yapısında tungsten ve karbon atomları, ACACAC düzeninde paketlenmiş olarak bulunur. WC ve α -WC_{1-x} yapıları heksagonal, β -WC ise kaya tuzu yani NaCl formasyonuna sahiptir. WC-Co sertmetallerin bünyesinde bulunan WC fazının mikroyapısal özellikleri tozların öğütülmesi sırasında ortaya çıkar. Sinterleme sırasında da karbür yapısında bazı değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişiklikler çoğunlukla WC tanelerinin kristaliniteleri ve dislokasyon yoğunluklarıyla ilgilidir [1].

Sertmetallerin üretiminde kullanılan WC tozu, çoğunlukla tungsten tozunun karbon karası ile karbürizasyonu ile üretilir. Karbürizasyon işlemi için karıştırılan tungsten ve karbon tozları, bir tüp fırınında veya indüksiyon fırınında hidrojen varlığında ısıtılırlar. Karışım genellikle karbürleme sıcaklığına hızla ısıtıldıktan sonra iki saat kadar bu sıcaklıkta tutulur. Ardından hidrojen atmosferinde soğutulur. Karbürizasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler WC tane boyutları ve mikroyapısı üzerinde etkilidir.

Sertmetal üretiminde, karbon oranının hassas kontrolü büyük öneme sahiptir. Karbon içeriğindeki eksiklik yapıyı gevrekletiren eta “ η ” faz oluşumuna sebep olmaktadır. Gerekinden fazla karbon bulunması halinde ise, yapıda grafit meydana gelmektedir. Grafit, sertmetalın mukavemetini ve aşınma dayancını azaltmaktadır [1].

3.1.2 Kobalt (Co)

Kobaltın ticari kullanımı, kobalt-krom alaşımları ile başlamıştır. 1913 yılında piyasaya çıkmadan önce 1907’de, Elwood Haynes tarafından cerrahi malzeme, laboratuvar donanımı, görece yumuşak metallerin işlenmesinde kullanılacak kesici takım yapımına



Şekil 3.2: W-C ikili denge diyagramı [1].

uygun Co-Cr alaşımları geliştirilmiştir. Co içerikli alaşımlar, yüksek sıcaklık sürünme ve yorulma dayanımı ile aşınma ve korozyon direnci gösterdikleri için geniş kullanım alanı bulurlar.

Co alaşımları genellikle aşınmaya dayanıklı alaşımlar, yüksek sıcaklık alaşımları veya korozyona dayanıklı/korozyona ve aşınmaya dayanıklı alaşımlar olarak gruplanırlar. Bu alaşımlar sırasıyla yüksek, orta ve düşük karbon içerikli olarak da sınıflandırılabilirler [22].

Kobaltın, biri heksagonal sıkı paket, diğeri kübik yüzey merkezli olmak üzere iki alotropu bulunur. Heksagonal form, ϵ , 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda karardır. Kübik yüzey merkezli α formu ise yüksek sıcaklıklarda karardır. Bu alotropların sıcaklığa bağlı kafes parametreleri, Çizelge 1.1'de verilmiştir [1].

$\epsilon - \alpha$ dönüşüm sıcaklığı, kobaltın saflığına ve sıcaklık değişiminin eğimine bağlıdır. %99.998 saflıktaki malzeme için yavaş sıcaklık değişimi durumunda 417-421,5°C civarındadır. Kobalt allotroplarının kararlılıkları, özellikle tane boyutundan etkilenirler. Daha küçük tane boyutları için kübik yüzey merkezli yapı kararlı hale gelir. Bu yüzden toz veya ince film formundaki kobalt oda sıcaklığında kübik yüzey merkezli yapıda olabilir. Sıcak veya soğuk deformasyona maruz kaldıktan sonra tavllanmış ve oda sıcaklığına yavaş soğutulmuş kobaltın yapısında da benzer şekilde bir miktar yarı kararlı kübik kobalt fazı görülecektir. Sinterlenmiş sert madenlerde Co fazı kübik kafes yapısına sahiptir. Bu durumun, mekanik etkilerden veya daha muhtemel olarak Co içinde çözünen W ve C'un kübik yapıyı kararlı hale getirmesinden

Çizelge 3.1: Kobalt metalinin kafes parametreleri (nm) [1].

Sıcaklık (°C)	ϵCo			αCo
	a	c	a/c	a
24	0.25071 ± 0.00005	0.40695 ± 0.00005	1.6233	0.35446 ± 0.00005
520	-	-	-	0.35688
598	-	-	-	0.35720
1003	-	-	-	0.35900
1398	-	-	-	0.36214

kaynaklandığı söylenmiştir [1]. Kobaltın fiziksel ve mekanik özellikleri ile ilgili yapılan araştırma sonuçları, bu özelliklerin deney parametrelerine büyük oranda bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. $\epsilon - \alpha$ dönüşümü sırasında meydana gelen serbest enerji değişiminin, ϵ 'dan α 'ya 500J/mol, α 'dan ϵ 'a 360J/mol olarak belirlenen çok küçük değerlerde olması bu duruma sebep olarak gösterilmektedir [22]. Kobaltın başlıca kullanım alanlarından biri aşınmaya ve korozyona dayanıklı Co-Cr alaşımlarıdır. Bazı yüksek sıcaklık uygulamaları da bulunmaktadır. Şekil 3.3'te Co-Cr denge diyagramı verilmiştir.

3.1.3 Eta faz

WC-Co alaşımlarda ortaya çıkan önemli fazlardan biri de η , “eta” faz olarak adlandırılan W-Co-C bileşiğidir. Malzemede karbon eksikliği durumunda ortaya çıkan bu faz, M_6C (Co_3W_3C , $Co_{3.2}W_{2.8}$) ve $M_{12}C$ (Co_6W_6C) yapısındadır. Bu iki yapıdan $M_{12}C$ termodinamik olarak muhtemelen daha kararlı olmakla birlikte, özellikle hızlı soğutulmuş ticari WC-Co alaşımlarında M_6C görülme olasılığı daha fazladır [1].

Sinterleme sırasında η oluşma olasılığı, karbon miktarına ve sinterleme sırasında gerçekleşen ısınma-soğuma rejimine bağlıdır. Karbon eksikliğinin fazla olmadığı durumlarda, η faz oluşumu sinterleme sırasında değil, sonrasındaki soğuma evresinde, “WC + sıvı = WC + η + sıvı” tepkimesine göre gerçekleşmektedir. Eta fazın görüldüğü WC-Co yapılarında, WC tanelerinin küreselleşme davranışı göstermesi, bu mekanizma ile ilişkilendirilir. Eta faz oluşumu sonrasında soğuma devam ederken, bu fazın tekrar WC ve Co fazlarına ayrışması mümkündür. Ayrışmanın kısmen veya tamamen gerçekleşmesi, yapıdaki karbon eksikliğinin derecesine bağlıdır. Eksikliğin fazla olmadığı durumlarda, oda sıcaklığına gelindiğinde genellikle tüm η faz çözünmüş olur.

Daha büyük bir karbon eksikliği durumunda ise oda sıcaklığında bir miktar eta fazın korunduğu gözlenir [1].

WC-Co yapıları dışında, M_3W_3C ve M_6W_6C ($M=Fe, Co, Ni, \dots$) bileşiklerine genel olarak eta faz ismi verilmektedir. Heterojen kompozit malzeme yapılarında, WC taneleri ile geçiş metalleri arayüzeylerinde η faz oluşumu meydana gelebilir. Ayrıca mekanik alaşımlama gibi yöntemlerle sentetik olarak da üretimi mümkündür [23]. η karbürler, bilimsel anlamda ilgi çeken ve teknolojik açıdan önemli yapılardır [23, 24]. Bu yapıların ilginç özelliklerine örnek olarak, Co_6W_6C yapısının, 462 GPa olarak ölçülen bulk modülü verilebilir. Malzemenin izostatik basınç altında şekil değiştirmeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanan bu değer, elmasın ve WC'ün değerlerinden daha yüksektir [25].

3.2 WC-Co Sert Metallerde Korozyon

WC-Co malzemeler, Co katmanlarınca birbirinden ayrılan WC tanelerinden oluştuğundan, temelde galvanik korozyona maruz kalmaktadırlar. İsmi Luigi Galvani'den alan galvanik korozyon, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren galvanik hücrenin çalışma prensibine dayanır. Temas halindeki, farklı indirgenme potansiyeline sahip iki metal, sulu çözelti ile temasa geçtiklerinde bir galvanik hücre oluştururlar. İndirgenmenin gerçekleştiği metal katot, oksidasyonun gerçekleştiği metal ise anot adını alır. Korozyon anotta (WC-Co çiftinde Co) gerçekleşir [26]. WC tanelerinin indirgenme potansiyelinin kobalta göre daha yüksek olması, korozyonun, Co fazının hasara uğraması şeklinde gerçekleşmesine neden olur. Asidik saldırgan ortamlarda, Co fazı korozyona uğrayarak çözünür. Korozyona maruz kalmış bir WC-Co yüzeyinin SEM görüntüsü, ŞEKİL'de verilmiştir. Geride kalan WC taneleri, aralarında bağlayıcı olmadığından, mekanik dayanımı olan bir katman oluşturamazlar [6].

WC-Co kompozit malzemelerin conta, nozül, küresel vana gibi uygulamalarda kullanılmaları, bağlayıcının korozyona uğraması sonucu WC tanelerinin açıkta kalmalarına bağlı bir hasar mekanizmasının bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Bağlayıcı faz olmaksızın yerlerinde tutunamayan WC taneleri yüzeyden uzaklaşırlar ve aşınma gerçekleşir. [1,6].

Wentzel ve Allen'a göre çamur (slurry) ortamında sıvı ve parçacıkların neden olduğu aşınmanın yanında korozyonun da etkili olması, her iki durumun tek başına verebileceğinden daha fazla hasar oluşmasına neden olabilir [8].

Fernandes ve arkadaşlarına göre WC-Co malzemelerin korozyon davranışlarını mikroyapı özelliklerine bağlamak kolay değildir. Bunun nedeni olarak, kobalt içerisinde çözünen tungsten miktarının değışkenliğı, daldırma deneyleri sırasında yerinden çıkan WC tanelerinin miktarları arasındaki farklar ve elektrokimyasal deneylerde ölçülen korozyon akım yoğunluğunun tayin edilmesindeki zorluklar gösterilmiştir [1].

3.2.1 Korozyondan korunma ve pasifleşme davranışı

WC-Co kompozit malzemelerinde, korozyon dayanımı büyük ölçüde bağlayıcının korozyona karşı dayanıklılığına bağlıdır. Dolayısıyla korozyondan korunmaları için en temel yol, bağlayıcının korozyona karşı daha dayanıklı hale getirilmeye çalışılmasıdır [1,7,8].

Revie ve Uhlig'e [26] göre pasifleşme, metallerde iki şekilde tanımlanmıştır;

1. Korozif ortamdaki bir metal belirli bir anodik polarizasyon sonucu korozyona dayanıyorsa,
2. Korozif ortamdaki bir metal termodinamik olarak korozyona meyilli olduğu halde korozyona dayanıyorsa,

pasifleşmiş demektir.

Bazı metaller, örnek olarak demir, kurşun veya magnezyum, belirli ortamlarda korozyon potansiyelleri görece yüksek olduğundan birinci tanıma göre pasifleşmiş sayılmazken, bu ortamlardaki düşük korozyon hızlarına bakıldığında ikinci tanıma göre pasifleşmişlerdir. Birinci tanıma göre yani anodik polarizasyon sonucu pasifleşen metallere Cr, Ni, Mo, Ti, Zr ile diğerk bazı metaller ve alaşımlar örnek gösterilebilir [26].

Metallerin pasifleşme davranışları ile ilgili bilgi, potansiyostatik eğrilerden edinilebilir. Potansiyostatik eğriler, potansiyostat adı verilen düzenek kullanılarak elde edilir. Potansiyostat, çalışma elektrodu (korozyona uğrayan metal) ile referans elektrodu

arasındaki potansiyel farkını, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot (inert elektrot) arasındaki akımı ayarlayarak kontrol eder.

Çalışma elektrodu anodik olarak korozyona uğrarken artmakta olan akım yoğunluğu, pasifleşen metallere belirli bir kritik değere ulaşıldığında $i_{critical}$ aniden düşer. Bu durumda okunan akım yoğunluğu pasif akım yoğunluğu $i_{passive}$ olarak adlandırılır. Pasif akım yoğunluğu, kritik akım yoğunluğuna göre birkaç kat düşüktür. Şekil 3.4'te sülfürik asit çözeltisi içerisinde demire ait anodik polarizasyon eğrisi verilmiştir. 0.2 A/cm² akım yoğunluğunda demir yüzeyinde biriken kalın FeSO₄ tabakası çözünür ve yerini çok daha ince bir pasif filme bırakır. Pasifleşebilen metaller için potansiyostatik eğrinin pasif bölgesinde artan potansiyel farkına karşın korozyon akım yoğunluğu sabit kalır [7,26].

Normal şartlarda Co bağlayıcılı sert metallere pasifleşme görülmez. Ancak malzemenin potansiyodinamik eğrisi temel anodik davranış gösterir [9]. WC-Co sert madenlerde kritik potansiyele gelindiğinde akım yoğunluğu gerçek pasifleşmeye kıyasla birkaç kat yüksek olduğundan bu davranışa “sözde” pasifleşme (pseudo passivity) adı verilir. WC-Co'a ait polarizasyon eğrileri Şekil 3.5'te verilmiştir.

Sertmetalde kullanılan Co bağlayıcı fazın elektrokimyasal davranışı, saf kobaltunkinden farklıdır [6,7]. Bu durum sinterleme işlemi sırasında bağlayıcı içerisinde çözünen tungsten ve karbon içeriğinden kaynaklanmaktadır. Co bağlayıcı içerisinde ağırlıkça %39'a kadar tungsten çözünebildiği bildirilmiştir [9]. Co yerine kısmen veya tamamen Ni kullanılması ile bağlayıcı içeriğine Cr gibi metallerin eklenmesi, kompozit malzemenin korozyon dayanımında iyileşme sağlamıştır. Bağlayıcı fazın Cr₃C₂ eklenmesi ile modifikasyonu sonucu, kompozitin korozyon dayanımında önemli artış gözlenmiştir. Krom, kobalt bağlayıcı ile alaşım yaparak, bir Co-Cr karışık oksit tabakası oluşumuna imkân vermektedir. Sutthiruangwong [9] ve arkadaşlarına göre bu katman, bağlayıcının korozyon hızını düşüren, pasifleşmiş bir katmandır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada, katodik ark plazma işlemiyle yüzey modifikasyonu yapılan tungsten karbür-kobalt sert metallerin yüzeylerinde oluşan morfoloji ve bileşim değişimlerinin saptanması amaçlanmıştır. Yapılan deneylerle;

- Uygulanan bias gerilimleri ile bunların uygulama sürelerinin numune işlem sıcaklığı üzerine etkileri,
- İşlem sıcaklığına ve yayındırma parametrelerine bağlı olarak malzeme yapısında meydana gelen değişiklikler ve oluşan fazlar belirlenmiştir.

Numunelere uygulanan yüzey işlemleri, 60A sabit katot akımı altında buharlaştırılan hedef metal iyonlarının, numune yüzeyine kaplanmaları, ardından yüksek bias gerilimi altında aynı iyonlarla bombardımana tabi tutulmalarını kapsamaktadır. İşlemler, düşük bias gerilimi uygulanan kaplama safhaları ile yüksek bias gerilimi uygulanan yayındırma safhalarının belirli süreler boyunca dönüşümlü olarak uygulanmasından oluşmaktadır.

Deneyler sırasında kaplama ve yayındırma süreleri ile bu safhalarda uygulanan gerilimler değiştirilerek, bu parametrelerdeki değişikliklerin malzemenin yüzey özellikleri üzerinde ne gibi değişikliklere neden olduğu araştırılmıştır.

Yüzey işlemleri ardından özelliklerin karakterizasyonu için başta XRD yöntemiyle faz analizi olmak üzere; taramalı elektron mikroskobu incelemeleri ile morfolojik değişimlerin belirlenmesi, ışık metal mikroskobu ile metalografik inceleme, bazı numunelerin korozyon davranışını belirlemek için daldırma deneyleri, sertlik ölçümleri yapılmıştır. Bunlardan elde edilen sonuçlar, işlem görmemiş numuneler üzerinde yapılan ölçüm ve gözlemlerle karşılaştırılmıştır.

4.1 Yüzey Modifikasyonu Safhası

Yüzey modifikasyonu safhası, numunelerin hazırlanması ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme sisteminde yapılan işlemleri kapsamaktadır.

4.1.1 Numune hazırlama

Böhler Sert Maden ve Takım Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den alınan WC-Co numuneler, Struers metalografik numune hazırlama cihazında ayna parlaklığına gelinceye kadar parlatılmıştır. Parlatma işlemi sırasıyla piano, allegro ve dac parlatma diskleri ile su, 9 mikron elmas süspansiyon ve 3 mikron elmas süspansiyon kullanılarak Çizelge 4.1'de gösterildiği şekilde yapılmıştır.

Çizelge 4.1: Numune parlatma adımları.

Parlatma disk	Yardımcı	Süre (dk)
Piano	Su	5
Allegro	9 μ m elmas süsp.	10
dac	3 μ m elmas süsp.	15

Parlatma işleminden sonra numuneler izopropil alkol ve asetonda ultrasonik olarak temizlenmiştir.

4.1.2 Kaplama ve yayındırma işlemi

Kaplama ve yayındırma işlemleri, Novatec Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme cihazında, Cr ve Al katotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katotlar ITM sürekli ark güç kaynağı ile beslenmiş ve Cr için 60A, Al için 40A akımla ark oluşturulmuştur. İşleme, numunelerin hedef metal karşısına gelecek şekilde yerleştirilmesi ve kaplama odasının 10-5 Torr civarına kadar vakuma alınması ile başlanmıştır. İstenen değere ulaşılmasıyla numune yüzeylerine, birer dakika boyunca sırasıyla 600 ve 800 V ardından istenen işlem sıcaklığına ulaşıncaya kadar 1000V bias uygulanarak temizlik ve ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kaplama ve yayındırma işleminin ardından numuneler kaplama odasında Ar varlığında soğutulmuştur. İşlemler sırasında numune sıcaklığı, bir DIAS optik pirometre yardımıyla sürekli ölçülmüş ve bilgisayara kaydedilmiştir.

4.1.2.1 İşlem parametreleri

Yüzey modifikasyon işlemlerinde kullanılan temel parametreler, Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çalışmada bunlara ek olarak yapılan parametre değişiklikleri, ilgili kısımlarda belirtilecektir.

Çizelge 4.2: Numune parlatma adımları.

	Kaplama	Bombardıman	İşlem Tipi	Toplam Süre
KYd-1	150V, 30sn	1000V, 15sn	Döngü	20dk
KYd-2	150V, 30sn	1000V, 5sn	Döngü	30dk
KYt-1	150V, 10dk	1000V, 10dk	Tek sefer	20dk
KYt-2	150V, 10dk	1000V, 5dk	Tek sefer	15dk
KYt-3	150V, 10dk	450-480V, 5dk	Tek sefer	15dk
KYt-4	150V, 10dk	300-310V, 5dk	Tek sefer	15dk
Yt-1	-	1000V, 10dk	Tek sefer	10dk
Yt-2	-	850V, 10dk	Tek sefer	10dk
KYd-3	150V, 12sn	1000V, 9sn	Döngü	30dk

Deney parametreleri, ulaşılmak istenen sıcaklık aralığını sağlayacak şekilde, maksimum sıcaklıkların ve ısınma-soğuma rejimlerinin yanı sıra, kaplama-yayındırma döngü sürelerinin malzeme yapısı üzerinde oluşturacağı etkileri gözlemlemek amacıyla seçilmiştir. Malzemenin ısınma-soğuma rejimi, belirli iyon kaynağı için (çalışmamızda Cr) uygulanan bias gerilimine bağlı olduğundan, işlem sürelerini, önceden kararlaştırılan bias değerleri için istenen işlem sıcaklıklarını göz önünde bulundurarak seçmek mümkün olmuştur.

4.2 Karakterizasyon Safhası

Çalışmanın karakterizasyon safhası, XRD ile faz analizi, SEM incelemeleri, EDS ölçümleri, AES ve GDOES analizleri ile optik mikroskopta metalografi incelemelerini içermektedir.

4.2.1 XRD ile faz analizi

İnce film apertürü ile donanmış Philips PW 3710 XRD cihazı ile, 2Theta (2θ) değerine göre ölçüm alınmıştır. 40kV gerilim 40mA akımla Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılan ölçümlerde $0.5-2^\circ$ giriş açıları kullanılmıştır.

4.2.2 SEM incelemeleri

JEOL taramalı elektron mikroskopunda 15-20kV hızlandırma gerilimi kullanılarak yapılmıştır. SE ve backscattered electron görüntüleri elde edilmiştir. Kesit incelemeleri için numuneler kesitten parlatılarak inceleme yapılmıştır. SEM incelemelerinin yanında Cr metalinin bağlayıcı faz içerisine nüfuz derinliğini belirlemek adına EDS ölçümlerinden yararlanılmıştır.

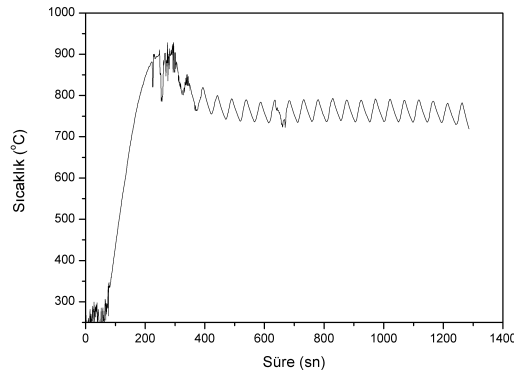
4.2.3 GDOES ve AES analizleri

Cr metalinin yayınma derinliğini belirlemek için GDOES ölçümü yapılmıştır. Auger elektron spektroskopisi ile Cr Katodik ark plazma işleminin bağlayıcı ve karbür fazlarına etkileri incelenmiştir.

4.3 Deney Sonuçları

Yapılan deneylerin sonucunda, modifikasyon işleminde kullanılan parametrelere bağlı olarak yüzey morfolojisinde ve tane büyüklüklerinde değişimler olduğu, işlemler öncesinde yapıda bulunmayan bazı fazların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Yüzeye yakın bölgelerde Co₆W₆C fazı meydana geldiği, değişen miktarlarda tane büyümesi olduğu tespit edilmiştir.

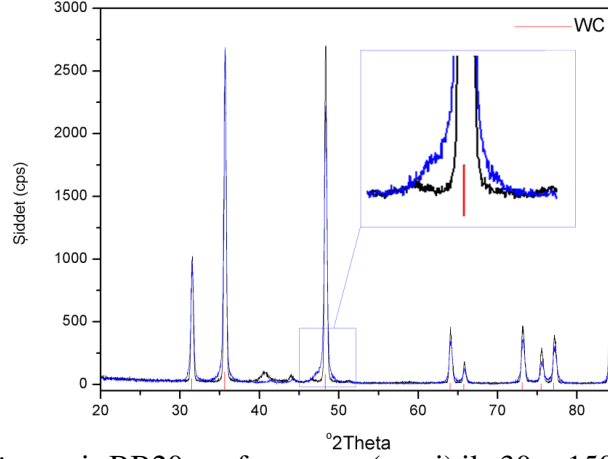
30sn 150V, 15sn 1000V bias gerilimi dönüşümlü olarak uygulanmış numuneye ait sıcaklık değişimi grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: 30sn 150V, 15sn 1000V bias döngüleri uygulanan numuneye ait zamana bağlı sıcaklık değişimi grafiği.

Bu numunelere ait XRD ölçümlerinin işlem görmemiş numuneler ile karşılaştırılması, piklerin daralma eğiliminde olduğunu, ancak belirgin bir faz dönüşümünün

gerçekleşmediğini göstermiştir. 750-800°C aralığında salınım yapan sıcaklığın, faz dönüşümü için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.2’de, işlem görmemiş numune ile aynı sınıftan işlem görmüş numunenin XRD ölçümleri verilmiştir. Yeni piklerin oluşmadığı ancak mevcut piklerin daraldığı görülmektedir.



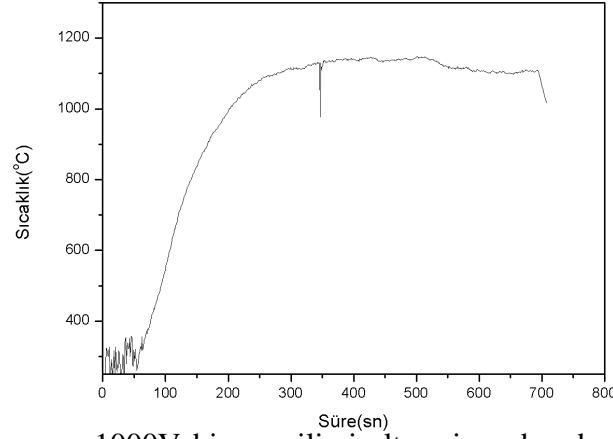
Şekil 4.2: İşlem görmemiş BB20 sınıfı numune (mavi) ile 30sn 150V, 15sn 1000V bias döngüleri uygulanmış BB20 numunenin Xrd ölçümlerinin karşılaştırılması.

4.3.1 Bias geriliminin sıcaklığa etkisi

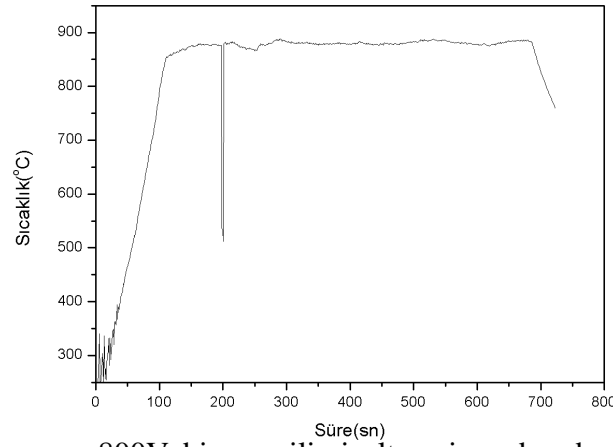
Yüzey işlemi sırasında numunenin sıcaklığı, uygulanan bias gerilimine bağlı olarak, oldukça kesin aralıklarda değişmektedir. Sabit bias gerilimi altında numune sıcaklıklarının belirli sıcaklıklarda sabit kalması, uzun süreli sabit bias uygulanmış deneylere ait sıcaklık değişim grafikleri karşılaştırılarak görülebilir. 10 dk boyunca, sırasıyla 1000V ve 800V gerilim altında iyon bombardımanı uygulanan numunelerin sıcaklık değişimleri, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. 1000V uygulanan numunenin 1150°C civarında, 800V uygulanan numunenin 850°C civarında sabit sıcaklıkta kaldığı görülmektedir.

4.3.2 Bias değişim rejiminin etkisi

Şekil 4.5’te farklı güç kaynakları ile uygulanan bias değişim rejimleri arasındaki farklar görülmektedir. Kaplama geriliminden yayındırma gerilimine geçişin hızı, belirli bir zaman aralığında gerçekleşen yayındırma işleminin toplam süresini belirlemektedir. Her bir döngüdeki bombardıman safhasının 900-1000V aralığında gerçekleşmesi nedeniyle, geçişin hızlı olduğu durumda (150-1000V için 1 sn) belirlenen yayındırma süresinin tamamı bombardıman safhasına ayrılmış olur.

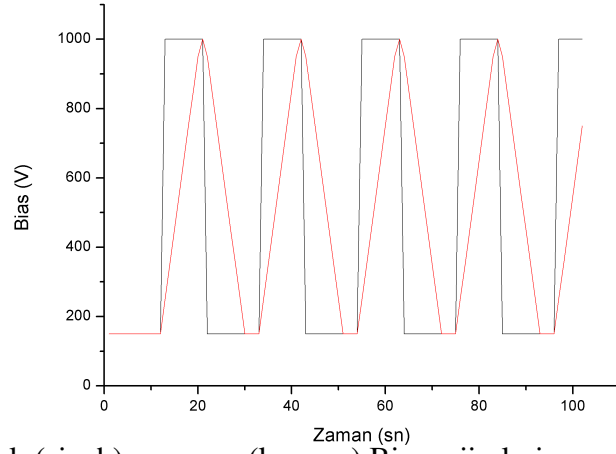


Şekil 4.3: 10dk boyunca 1000V bias gerilimi altına iyon bombardımanına tutulmuş numunenin sıcaklık değişim grafiği.

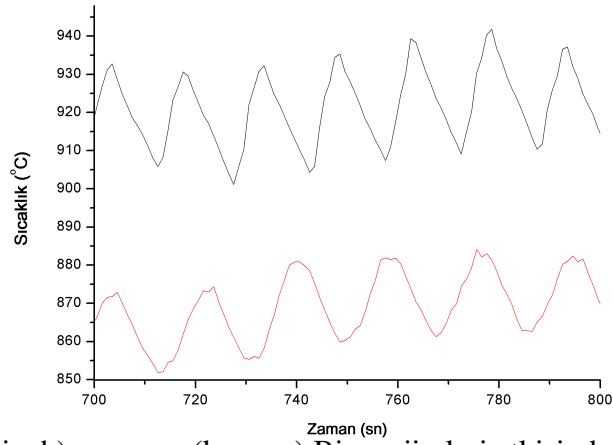


Şekil 4.4: 10dk boyunca 800V bias gerilimi altına iyon bombardımanına tutulmuş numunenin sıcaklık değişim grafiği.

Buna karşılık geçişin 100V/sn hızında gerçekleştiği yavaş rejimde iyon bombardımanı yalnızca gerilimin 900-1000V aralığında olduğu küçük bir zaman diliminde gerçekleşmektedir. Döngü sürelerinin 12sn kaplama (150V) ve 9sn yayındırma (1000V) olarak seçilmesi halinde, yavaş rejimde toplam yayındırma süresi döngü başına 3sn kadar olacaktır. Şekil 4.6’da hızlı ve yavaş bias rejimi uygulanmış numunelere ait sıcaklık-zaman grafikleri verilmiştir. Hızlı rejimde ısınma safhalarındaki sıcaklık artışı daha şiddetlidir ve dolayısıyla hem kaplama-yayındırma süreçleri arasındaki sıcaklık farkı hem de ortalama işlem sıcaklığı yükselmektedir. Hızlı bias rejiminin bir diğer sonucu ise, döngü başına bombardıman süresinin artması sayesinde iyonların kinetik etkisinden daha uzun süre yararlanılmasıdır. Sonuç olarak istenen bias gerilim değerleri arasında ne kadar hızlı geçiş yapılabilirse, kaplama-yayındırma döngüsü o kadar hassas kontrol edilebilmektedir.



Şekil 4.5: Hızlı (siyah) ve yavaş (kırmızı) Bias rejimleri arasındaki değişim.



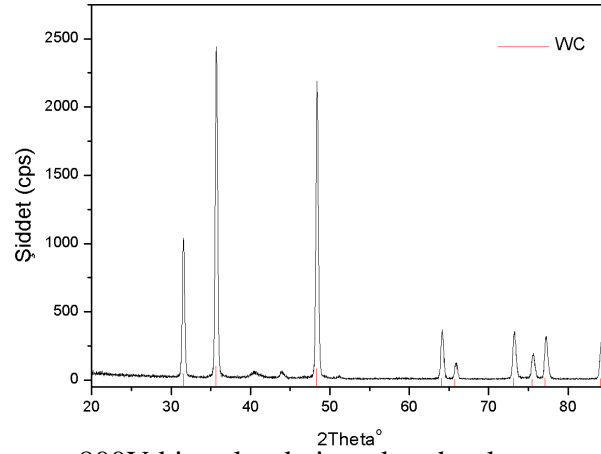
Şekil 4.6: Hızlı (siyah) ve yavaş (kırmızı) Bias rejimleri etkisinde sıcaklık değişimi.

4.3.3 Eta faz oluşumu

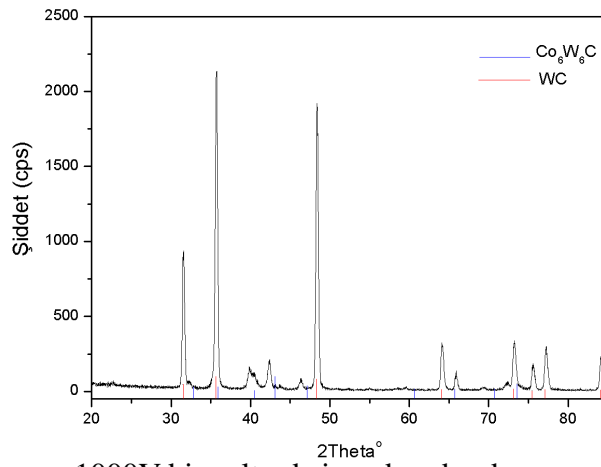
İşlemler sırasında sıcaklığın, sertmetallerde eta faz oluşum sıcaklığı olan 1100 – 1200°C aralığına yükseldiği durumlarda η faz oluşumu XRD analizlerinde görülmüştür. Şekil 4.7’de 10 dk boyunca 800V bias ile iyon bombardımanı uygulanmış numuneye ait XRD ölçümü verilmiştir. Aynı numunenin Şekil 4.4’te verilen sıcaklık grafiğinde, işlem sıcaklığının 850°C civarında kaldığı görülmektedir. XRD paterninde η faz oluşumu görülmemesi işlem sıcaklığı ile uyumludur.

Şekil 4.8’de verilen XRD ölçümüne bakıldığında, 10 dk boyunca 1000V sabit bias altında tutularak sıcaklığı 1150°C’ye çıkarılmış numunenin yüzeyinde Co_6W_6C η fazının oluşmaya başladığı görülmektedir.

Şekil 4.9’da, 12sn 150V, 9sn 1000V bias döngüleri uygulanarak 30dk boyunca işlem görmüş numuneye ait XRD paterninde, eta faz oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.7: 10dk boyunca 800V bias altında iyon bombardımanı uygulanan numuneye ait XRD paterni.



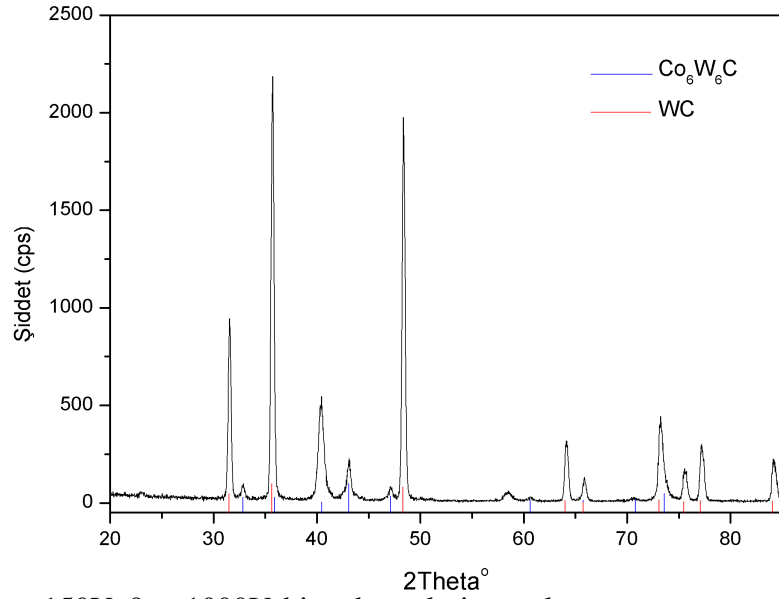
Şekil 4.8: 10dk boyunca 1000V bias altında iyon bombardımanı uygulanan numuneye ait XRD paterni. Bazı düşük şiddetli η faz pikleri görülmektedir.

12sn kaplama 9 sn yayındırma döngüleri ile yapılan işlemin sıcaklık değişim grafiği, Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10’da görülen bu deneye ait XRD paternlerinde görülen şiddetli η faz pikleri, 1200°C üzerine çıkan numune sıcaklıkları ile uyum göstermektedir.

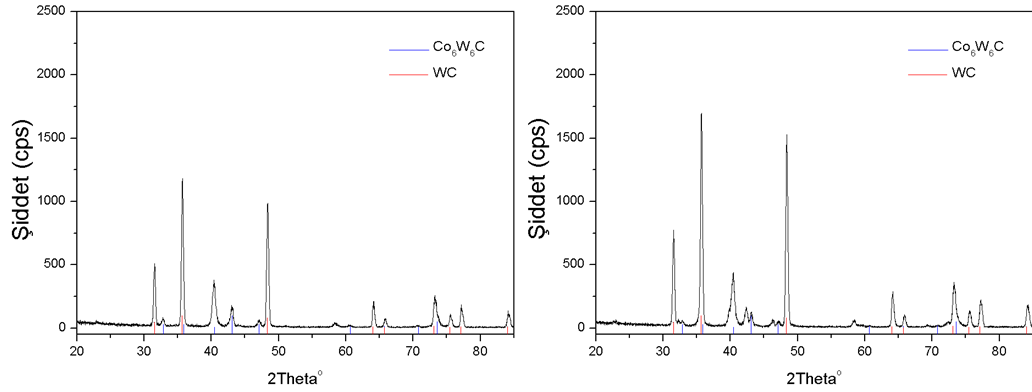
4.3.4 Bağlayıcı faz (Co) içerisine Cr metalinin yayınımlı

EDS ve GDOES ölçümleri ile bağlayıcı faz içerisine Cr metalinin yayındığı; numune kesitinden, yüzeyin 10 mikrometre altına kadar bölgelerden alınmış ölçümlerle doğrulanmıştır. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te sırasıyla işlem görmüş yüzeyden 2 ve 6 μ m derinlikten alınmış EDS analizleri verilmiştir.

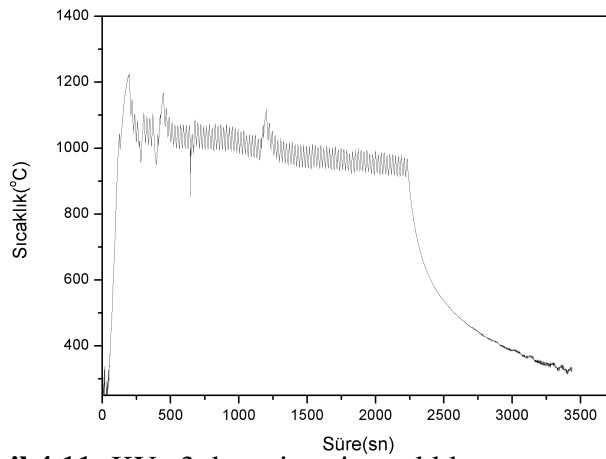
Şekil 4.14’te, yüzeyden 10 μ m derinlikte de Cr metalinin bulunduğu görülmektedir. Bu bulgular işlem görmüş ve görmemiş numuneler üzerinde yapılan GDOES ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.16’da verilen GDOES ölçümü sonuçlarında, işlem



Şekil 4.9: 12sn 150V, 9sn 1000V bias döngüleri uygulanmış numuneye ait (KYs-3, HB10) XRD paterni.

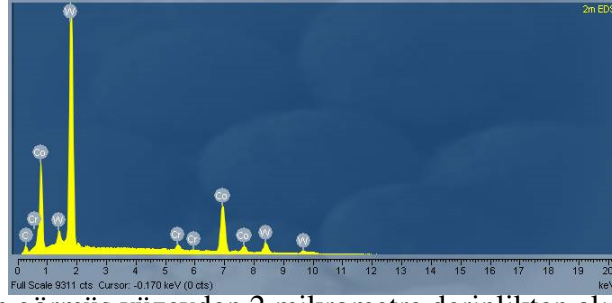


Şekil 4.10: KYs-3 nolu deneye ait numunelerden BB20(solda) ve HB10F sınıfı numunelerin XRD paternleri.

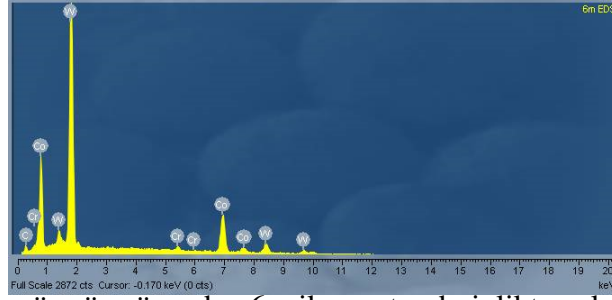


Şekil 4.11: KYs-3 deneyine ait sıcaklık-zaman grafiği.

görmemiş numunede Cr bulunmazken, işlem görmüş numunede 10 μ m civarında derinliğe kadar Cr yayılımı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: İşlem görmüş yüzeyden 2 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.



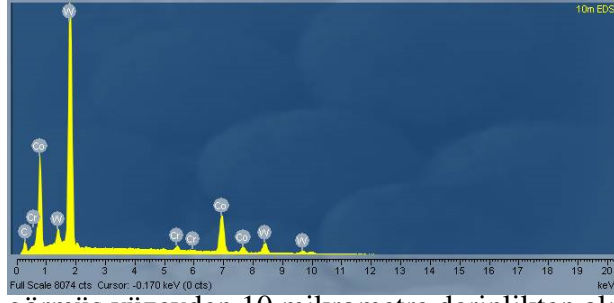
Şekil 4.13: İşlem görmüş yüzeyden 6 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.

4.4 Korozyon Deneyleri ve Sonuçları

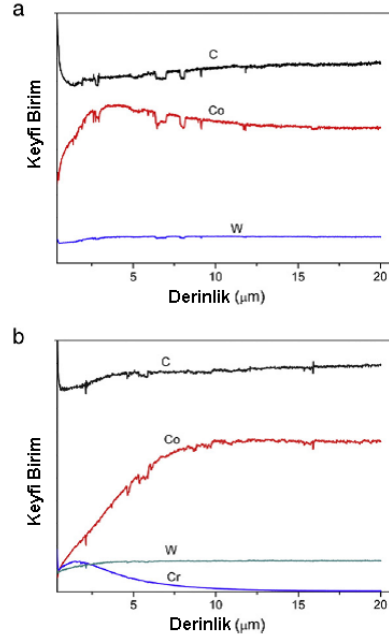
Korozyon deneyleri, işlem görmüş ve görmemiş numunelerle, %5 H_3PO_4 çözeltisi içinde daldırma ve 1N H_2SO_4 çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon deneyleri şeklinde yapılmıştır. Daldırma deneylerinde numuneler, H_3PO_4 çözeltisi içine daldırılarak 24 saat boyunca etüvde $50^\circ C$ sıcaklıkta tutulmuş, ardından taramalı elektron mikroskopunda yüzey ve kesit incelemeleri yapılmıştır. Polarizasyon deneylerinde Ar gazı ile karıştırma sağlanmıştır. Polarizasyon potansiyelinin sabitlenmesi için numuneler 30dk boyunca çözeltide bekletilen sonra -0,5V'a polarizasyon uygulanmıştır. Polarizasyon eğrileri potansiyelin 10mV/dk tarama hızında anodik yönde değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

4.4.1 İşlem görmemiş referans numuneleri

Korozyon deneyleri için referans oluşturması amacıyla önce bir yüzleri ayna parlaklığında, yüzey işlemi görmemiş numuneler, H_3PO_4 çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.16'da BB20 (%10Co) sınıfı işlem görmemiş numunenin daldırma sonrası yüzeyinden alınmış SEM görüntüsü verilmiştir. Resimde koyu gri bölgeler bağlayıcının yapıdan uzaklaştığı bölgelerdir. WC taneleri açık gri, tane sınırlarında biriken oksit tabakaları beyaz görünmektedir.



Şekil 4.14: İşlem görmüş yüzeyden 10 mikrometre derinlikten alınmış EDS analizi.



Şekil 4.15: İşlem görmemiş (a) ve işlem görmüş (b) numunelere ait GDOES ölçümü sonuçları.

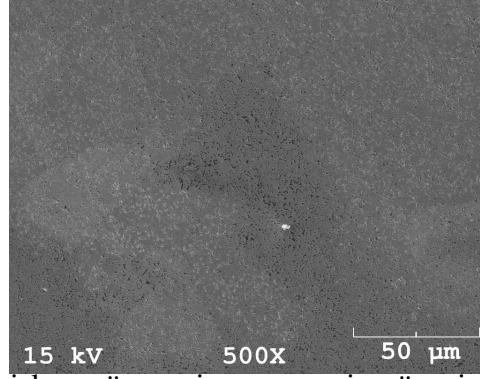
Şekil 4.17’de, yine işlem görmemiş BB20 sınıfı numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış korozyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir. Bu resimde bağlayıcı fazın yapıdan uzaklaşması sonucu bazı WC tanelerinin de yapıdan ayrıldığı görülmektedir.

HB10 sınıfından işlem görmeden korozyon deneyine tabi tutulmuş numuneye ait korozyon yüzeyine dik kesit görüntüsü, Şekil 4.18’de verilmiştir. 5-7 μ m derinliğe ulaşan bölgede yüzey boyunca korozyon oluşumu gözlenmektedir.

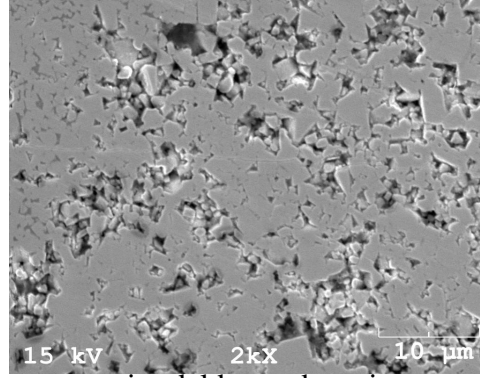
Benzer şekilde işlem görmeksizin korozif ortama maruz bırakılmış HB10F sınıfı numunede de yüzey boyunca 10 μ m derinliğe kadar korozyon oluştuğu Şekil 4.19’de görülmektedir.

4.4.2 Cr iyonları ile yüzey işlemi yapılan numunede korozyon davranışı

Şekil 4.20’de, Cr iyonları ile 30dk boyunca 12sn 150V, 9sn 1000V bias döngüleri uygulanmış numunenin korozif ortama maruz kaldıktan sonra çekilmiş SEM görüntüsü



Şekil 4.16: BB20 sınıfı işlem görmemiş numunenin yüzeyinden, 24 saatlik daldırma deneyi sonrası alınmış SEM görüntüsü.



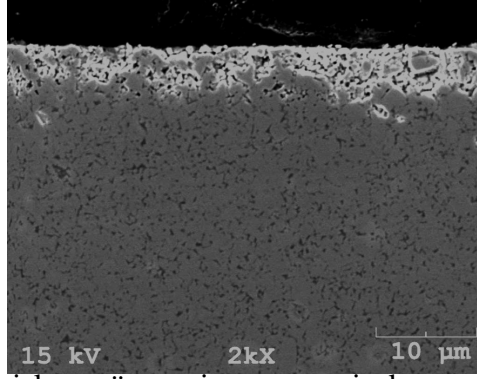
Şekil 4.17: BB20 sınıfı numunenin, daldırma deneyi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü. Co fazının çözünmesiyle bazı WC taneleri yapıdan uzaklaşmış, boşluklar oluşmuştur.

verilmiştir. Resim, yüzey işlemi gömüş olan yüzeye dik kesit görüntüsüdür. Özellikle köşeye yakın bölgelerde korozyon oluşumu belirginken, yüzey boyunca iç kısımlara doğru korozyon oluşumunun azaldığı belirlenmiştir.

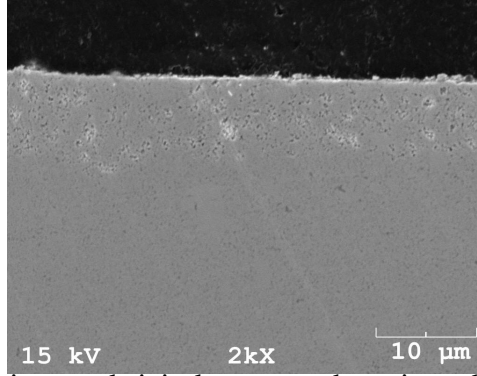
HB10 sınıfı numuneler de yüzey işleminden sonra H_3PO_4 çözeltisinde 24 saat bekletilmişlerdir. İşlem görmüş ve görmemiş HB10 sınıfı numunelerin korozyon deneyi sonucu kesitlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.22’de yan yana verilmiştir. Soldaki resimde yüzeye yakın bölgelerde korozyon oluşumu açıkça görülürken, sağdaki işlem görmüş numunede korozyon oluşumu gözlenmemektedir.

4.4.3 Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri

İşlem görmüş ve görmemiş numunelere uygulanan potansiyodinamik korozyon deneyleri, işlem görmüş numunelerde korozyon potansiyelinin yükseldiğini, korozyon akım yoğunluğunu da azaldığını göstermektedir. Şekil 4.22’de verilen polarizasyon eğrileri, işlem görmemiş numunenin korozyon akımının 0,2V civarında aniden



Şekil 4.18: HB10 sınıfı işlem görmemiş numunenin korozyona uğrayan yüzüne dik kesit SEM görüntüsü.



Şekil 4.19: Yüzey işlemi görmeksizin korozyon deneyine tabi tutulmuş HB10F sınıfı numuneye ait, korozyon yüzeyine dik kesit SEM görüntüsü.

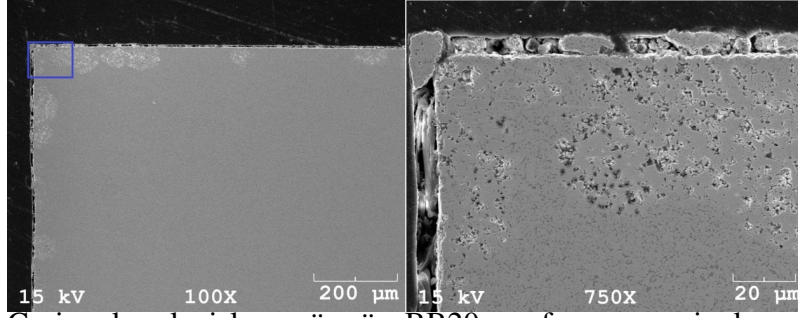
düşüğünü ancak yine de gerçek bir pasif davranıştan yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum, pseudo passivity yani yalancı pasifleşme olarak bilinen bir davranıştır.

Çizelge 4.3'te potansiyodinamik korozyon deneylerine ait korozyon potansiyeli E_{corr} , korozyon akımı i_{corr} , kritik korozyon akımı i_{crit} ve pasif potansiyelde korozyon akımı i_{pp} (0,5V) verileri sunulmuştur.

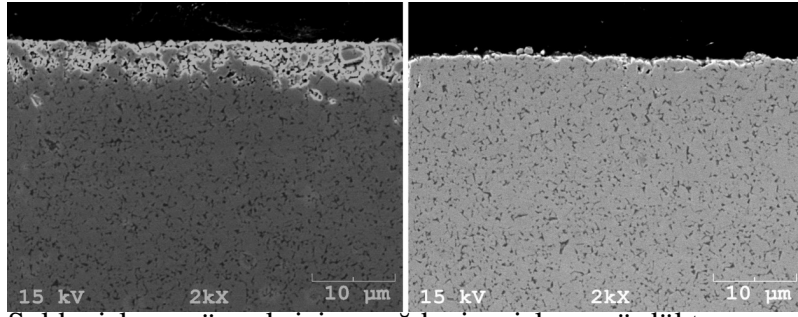
Çizelge 4.3: İşlem görmemiş ve Cr iyonlarıyla Katodik Ark Plazma İşlemi görmüş numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon deneyi bulguları.

Numune	E_{corr} V_{vsSCE}	i_{corr} A/cm^2	i_{crit} A/cm^2	i_{pp} at 0,5V A/cm^2
İşlem görmemiş WC-Co	-0,48	$7 * 10^{-5}$	$2,4 * 10^{-3}$	$7,7 * 10^{-5}$
Cr KAPİ numunesi	-0,37	$1,4 * 10^{-5}$	$3,6 * 10^{-5}$	$1,5 * 10^{-4}$

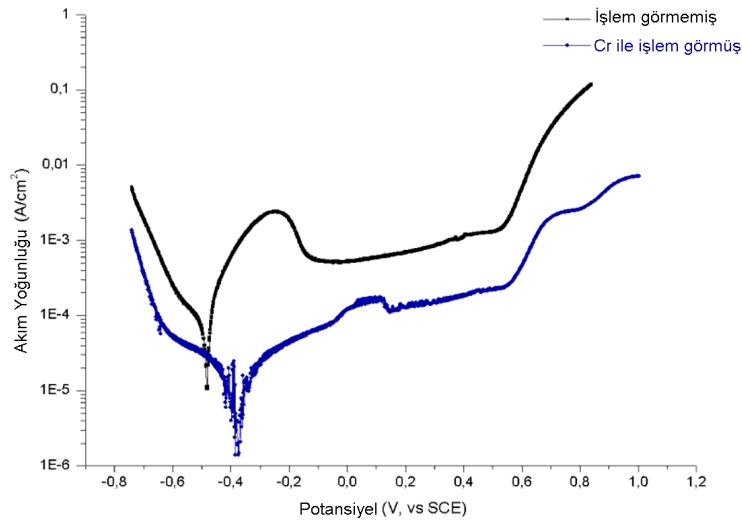
WC-Co kompozit malzemesinde bu davranışın görülmesi literatür ile uyumludur. Cr iyonlarıyla Katodik ark plazma işlemine tabi tutulmuş numuneye ait eğri, korozyon potansiyelinin işlem görmemiş numuneye göre yaklaşık on kat düşüğünü göstermektedir.



Şekil 4.20: Cr iyonlarıyla işlem görmüş BB20 sınıfı numunenin korozyon deneyi sonrası işlem yüzeyine (resimde numunenin üst kenarı) dik kesit SEM görüntüsü (solda). Köşeye yakın bölgede korozyon oluşumu (sağda).



Şekil 4.21: Solda işlem görmeksizin, sağda ise işlem gördükten sonra korozyon deneyine tabi tutulmuş HB10 sınıfı numunelerin çözeltiye maruz kalan yüzeylerine dik kesit SEM görüntüleri.



Şekil 4.22: 1 N H₂SO₄ çözeltisinde işlem görmemiş (siyah) ve Cr iyonlarıyla yüzey işlemi görmüş (mavi) numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

5. VARGILAR ve ÖNERİLER

- Tungsten karbür-kobalt kompozit malzemelerine, katodik ark fiziksel buhar biriktirme sisteminde Cr iyon kaynağı kullanılarak değişken bias gerilimleri altında uygulanan iyon bombardımanları biçiminde yüzey işlemleri uygulanmıştır.
- İşlemler sonucunda elde edilen değişikliklerin, büyük ölçüde işlem sıcaklığına bağlı olduğu, bunun yanında numunelerin tane boyutu ve bağlayıcı içeriklerine göre de değişim gösterdiği söylenebilir. Özellikle 1000°C üzerine çıkılan deneylerde karşılaşılan η faz oluşumu ve tane boyutunda büyüme, ilgili yayınlarla uyumludur. Oluşan η fazın miktarı, işlem sıcaklığının yanı sıra bias döngülerinde uygulanan toplam biriktirme ve bombardıman süresine, dolayısı ile de yüzeyde gerçekleşen yayınma olayına bağlıdır.
- Numunelerin kesit incelemelerinden elde edilen bilgiler ışığında, numune yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin, iç bölgelerde görülmemesi sebebiyle, meydana getirilen modifikasyonların yalnızca sıcaklıktan değil, aynı zamanda Katodik Ark Plazma İşleminin yayınmayı hızlandırıcı etkilerinden kaynaklandığı söylenebilir.
- Kaplama-yayındırma döngü sürelerinin ve düşük-yüksek bias gerilimi arasında geçen sürenin, ısınma-soğuma rejimini, ayrıca yüzeyde biriken ve geri sıçratılan metal miktarını doğrudan etkilediği; bu sayede sonuç yapılar üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir.
- Cr iyonlarıyla yayındırma işlemine tabi tutularak yapılan yüzey işlemlerinin, malzemenin korozyon direnci üzerinde olumlu etkisi olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Upadhyaya, G.** (1998). *Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing*, Noyes Publications, Westwood, N.J.
- [2] **Pugsley, V.A., S.H.** (2004). Corrosion fatigue of cemented carbide cutting tool materials, *Materials Science and Engineering: A*, **366**(1), 87–95.
- [3] **Brieseck, M., Bohn, M. ve Lengauer, W.** (2010). Diffusion and solubility of Cr in WC, *Journal of Alloys and Compounds*, **489**(2), 408–414.
- [4] **Mikus, M.**, (2008), Cemented Carbide Body US patent 7,384,689 B2.
- [5] **Lengauer, W. ve Dreyer, K.** (2006). Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs), *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **24**(1-2), 155–161.
- [6] **Sutthiruangwong, S. ve Mori, G.** (2003). Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **21**(3-4), 135–145.
- [7] **Human, A. ve Exner, H.** (1997). The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **15**(1-3), 65–71.
- [8] **Wentzel, E. ve Allen, C.** (1997). The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **15**(1-3), 81–87.
- [9] **Sutthiruangwong, S., Mori, G. ve Kusters, R.** (2005). Passivity and pseudopassivity of cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **23**(2), 129–136.
- [10] **Şireli, E.** (2005). Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Krom Kaplanmış Düşük Karbonlu Çeliğe Uygulanan İyon Bombardımanının Etkileri, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] **Çorlu, B. ve Ürgen, M.** (2009). Surface modification of iron containing aluminum alloys by treatment with copper plasma produced with cathodic arc, *Surface and Coatings Technology*, **204**(6-7), 872–877.
- [12] **Çorlu, B. ve Ürgen, M.** (2010). Modification of copper surfaces with cathodic arc aluminum plasma, *Surface and Coatings Technology*, **205**(2), 540–544.

- [13] **Bolse, W.** (1998). Mechanisms of ion beam induced atomic mixing in solids, *Materials Science and Engineering A*, **253**, 194 – 201.
- [14] **Anders, A.** (2008). *Cathodic Arcs*, cilt 50 of *Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics*, Springer New York, New York, NY.
- [15] **Mattox, D.M.** (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, Westwood, N.J.
- [16] **Bunshah, R.** (2001). *Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications, William Andrew Publications, LLC, Norwich, New York.
- [17] **Bolse, W.** (2002). Atomic mixing in thin film systems by swift heavy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **190**(1-4), 173–176.
- [18] **Anders, A. ve Yushkov, G.Y.** (2002). Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field, *Journal of Applied Physics*, **91**(8), 4824.
- [19] **Akkaya, S.S., Sireli, E., Alkan, B., Kazmanli, M.K. ve Ürgen, M.** (2011). Effect of cathodic arc plasma treatment on the properties of WC–Co based hard metals, *Surface and Coatings Technology*, **206**(7), 1759–1764.
- [20] **Allibert, C.H.** (2001). Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders, *International Journal*, **19**, 53–61.
- [21] **Pierson, H.O.** (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, Westwood, N.J.
- [22] **Freels, M., Liaw, P.K., Jiang, L. ve Klarstrom, D.L.** (2006). Cobalt Alloys and Composites, *Structure*.
- [23] **Suetin, D., Shein, I. ve Ivanovskii, A.** (2009). Structural, electronic and magnetic properties of η carbides (Fe₃W₃C, Fe₆W₆C, Co₃W₃C and Co₆W₆C) from first principles calculations, *Physica B: Condensed Matter*, **404**(20), 3544–3549.
- [24] **Li, Y., Gao, Y., Fan, Z., Xiao, B., Yue, Q., Min, T. ve Ma, S.** (2010). First-principles study on the stability and mechanical property of eta M₃W₃C (M=Fe, Co, Ni) compounds, *Physica B: Condensed Matter*, **405**(3), 1011–1017.
- [25] **Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Saxena, S.K., Selleby, M. ve Sundman, B.** (1999). Thermal expansion and compressibility of Co 6 W 6 C, *Technology*, **285**, 242–245.
- [26] **Revie, R. ve Uhlig, H.** (2008). *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, N.J., 4 sürüm.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Şeref Sinan Akkaya

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 9 Kasım 1985

E-Posta: akkayase@itu.edu.tr

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Akkaya S.S., Sireli E., Alkan B. Kazmanlı M.K., Ürgen M., Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 1759-1764.

