

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
KAPLANAN POLİMER MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Esen ÖZTOP**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

NİSAN 2006

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
KAPLANAN POLİMER MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Esen ÖZTOP
(506031011)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Mart 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Nisan 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Tunçer ERCİYES
Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**

NİSAN 2006

ÖNSÖZ

Polimer malzemelerin kaplanması, malzemelere farklı yüzey özellikleri ve görünüm kazandırması nedeniyle, ticari amaçlı pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmada, beyaz eşyalarda kullanılabilecek polimer malzemelere metalik kaplamalar yapılmış ve bu kaplamalar araştırılmıştır.

Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapmış olduğum yüksek lisans eğitimim boyunca ve özellikle bu tez çalışması süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen, olumlu eleştirileri ve önerileri ile çalışmalarına büyük katkısı bulunan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

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

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

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

Son olarak tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

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

Nisan, 2006

Esen ÖZTOP

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. POLİMERLERİN METAL İLE KAPLANMA MEKANİZMALARI	3
2.1 Film Oluşum Mekanizması	3
2.1.1 Nükleasyon	4
2.1.2 Çekirdeklerin Büyümesi ve Kümelerin Birleşimi	11
3. METALİK KAPLAMA YÖNTEMLERİ VE ÜRÜNLERE UYGULANAN TESTLER	14
3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	14
3.1.1 Termal Evaporasyon	16
3.1.1.1 Buharlaştırma Kaynakları	18
3.1.2 Sputter Biriktirme	27
3.1.2.1 DC Sputtering	30
3.1.2.2 RF Sputtering	30
3.1.2.3. Magnetron Sputtering	31
3.1.2.4 Reaktif Sputtering	35
3.1.3 Ark Buhar Biriktirme	36
3.1.3.1 Katodik Ark Buhar Biriktirme	36
3.1.3.2 Anodik Ark Buhar Biriktirme	37
3.1.4 İyon Kaplama	38
3.2 Elektrolitik Kaplama Prosesi	39
3.2.1 Hekzavalent Krom Kaplama	40
3.3 Ürünlere Uygulanan Testler	46
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
4.1 Kaplamaların Yapılışı	47
4.1.1 Kombine Kaplamanın Yapılışı	47
4.1.1.1 Kombine Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama	48
4.1.1.2 Kombine Kaplama Çalışmaları	50
4.1.2 Arka Yüz Kaplamanın Yapılışı	51
4.1.2.1 Arka Yüz Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama	51
4.1.2.2 Arka Yüz Kaplama Çalışmaları	52
4.2 Kaplama Yapılmış Numunelere Uygulanan Testler	53
4.2.1 Uygulanan Fiziksel Testler	53
4.2.1.1 Kaplama Tutunmasının Tespiti	53
4.2.1.2 Kaplamanın Soyulmasının Tespiti	53
4.2.1.3 Kaplamanın Çizilmesinin Tespiti	54
4.2.1.4 Kaplama Kalınlığı ve SEM Analizi	54
4.2.1.5 Renk Ölçümü	55
4.2.1.6 Parlaklık Ölçümü	57
4.2.2 Kaplanmış Numunelere Uygulanan Yaşlandırma Testleri	58
4.2.2.1 Ultraviyole Dayanımı	58
4.2.2.2 Sıcaklık Değişimine Dayanım	58
4.2.2.3 Isı Dayanım Direnci	59
4.2.3 Kaplanmış Numunelere Uygulanan Kararlılık Testleri	59

4.2.3.1 Rutubete Dayanım	59
4.2.3.2 Korozyon Direnci	60
4.2.3.3 Deterjana Direnç	61
4.2.3.4 Leke Direnci	61
4.2.4 Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Analizleri	62
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	65
5.1 Yüzey Hazırlama Deneylerinin Değerlendirilmesi	65
5.2 Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi	66
5.3 Kombine Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi	69
5.3.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	69
5.3.1.1 Tutunma ve Soyulma Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	69
5.3.1.2 Çizilme Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	74
5.3.2 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirilmesi	74
5.3.3 Yaşlandırma Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	79
5.3.3.1 Ultraviyole Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	79
5.3.3.2 Sıcaklık Değişiminin Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	80
5.3.3.3 Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	81
5.3.4 Kararlılık Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	82
5.3.4.1 Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	82
5.3.4.2 Rutubete Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	83
5.3.4.3 Deterjana Direnç Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	84
5.3.4.4 Leke Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	85
5.4 Arka Yüz Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi	88
5.4.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	88
5.4.1.1 Tutunma ve Soyulma Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	88
5.4.1.2 Çizilme Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	90
5.4.2 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirilmesi	91
5.4.3 Yaşlandırma Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	94
5.4.3.1 Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	94
5.4.3.2 Sıcaklık Değişimi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	95
5.4.3.3 Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	96
5.4.4 Kararlılık Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi	97
5.4.4.1 Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	97
5.4.4.2 Rutubete Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	98
5.4.4.3 Deterjana Direnç Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	100
5.4.4.4 Leke Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi	101
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	108

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Oda Sıcaklığında Bulunan Polimerlere Cu Kaplanması İle Elde Edilen Yoğunlaşma Katsayıları	9
Tablo 3.1. Metallerin Evaporasyon Parametreleri	21
Tablo 3.2. Sputtering Kaynakları	29
Tablo 3.3. Elektrolitik Kaplamada Uygulanan Prosesler ve Aşamaları	41
Tablo 3.4. Elektrolitik Kaplamanın Operasyon Parametreleri	41
Tablo 4.1. Hesaplamalarda Kullanılan Değerler	64
Tablo 5.1. Polimer Malzemelerin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	65
Tablo 5.2. Polimer Malzemelerin Yüzey Gerilimi Değerleri	65
Tablo 5.3. İlk Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları	69
Tablo 5.4. İlk Kombine Kaplama Çalışması Soyulma Testi Sonuçları	70
Tablo 5.5. İkinci Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları	71
Tablo 5.6. Üçüncü Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları	71
Tablo 5.7. Üçüncü Kombine Kaplama Çalışması Soyulma Testi Sonuçları	72
Tablo 5.8. Kombine Kaplamaların Çizilme Testi Sonuçları	74
Tablo 5.9. Kombine Kaplamaların Kalınlıkları	74
Tablo 5.10. Kombine Kaplı Plakaların Yüzey Analizleri	78
Tablo 5.11. Kombine Kaplamaların Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları	79
Tablo 5.12. Kombine Kaplamaların Sıcaklık Değişimine Dayanım Testi Sonuçları	80
Tablo 5.13. Kombine Kaplamaların Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları	81
Tablo 5.14. Kombine Kaplamaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları	82
Tablo 5.15. Kombine Kaplamaların Rutubete Dayanım Testi Sonuçları	83
Tablo 5.16. Kombine Kaplamaların Deterjana Direnç Testi Sonuçları	84
Tablo 5.17. Kombine Kaplamaların Leke Direnci Testi Sonuçları	86
Tablo 5.18. Arka Yüz Kaplamaların Tutunma Testi Sonuçları	88
Tablo 5.19. Arka Yüz Kaplamaların Soyulma Testi Sonucu	89
Tablo 5.20. Arka Yüz Kaplaması Uygulanmış Plakaların Çizilme Testi Sonuçları	91
Tablo 5.21. Arka Yüz Kaplamaların Kalınlıkları	92
Tablo 5.22. Arka Yüz Kaplamaların Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları	94
Tablo 5.23. Arka Yüz Kaplamaların Sıcaklık Değişimi Testi Sonuçları	96
Tablo 5.24. Arka Yüz Kaplamaların Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları	97
Tablo 5.25. Arka Yüz Kaplamaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları	98
Tablo 5.26. Arka Yüz Kaplamaların Rutubete Dayanım Testi Sonuçları	99
Tablo 5.27. Arka Yüz Kaplamaların Deterjana Direnç Testi Sonuçları	100
Tablo 5.28. Arka Yüz Kaplamaların Leke Direnci Testi Sonuçları	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Üç Boyutlu Nükleasyonun ve Film Büyümesinin Şematik Gösterimi	5
Şekil 2.2 : Küresel Bir Çekirdeğin Serbest Enerjisinin Yarıçapına Göre Değişimi	6
Şekil 2.3 : Metal Kümesinin Yoğunluğuna Polimer Yüzeyin Etkisi: 0.3 nm Altının Oda Sıcaklığında 0.1 nm/min Kaplama Hızında a) Poliimid Yüzeye b) Teflon AF Yüzeye Kaplanması.....	10
Şekil 2.4 : Nükleasyon ve Film Büyümesi Adımlarının Şematik Gösterimi	13
Şekil 3.1 : Rezistanslı Buharlaştırma Kaynakları	19
Şekil 3.2 : Rezistanslı Buharlaştırma ile Kaplamanın Uygulanışı	19
Şekil 3.3 : Elektron Işıma Kaynaklı Evaporasyon	22
Şekil 3.4 : Odaklanmış Elektron Işımalı Evaporasyon	23
Şekil 3.5 : Odaklanmamış Elektron Işımalı Evaporasyon.....	24
Şekil 3.6 : Sputtering Mekanizması	27
Şekil 3.7 : Magnetron Sputtering	31
Şekil 3.8 : Dairesel Düzenli Manyetik Alanlardaki Manyetik Alan ve Hareket Yolu	32
Şekil 3.9 : Sputtering Kaynak Konfigürasyonları	32
Şekil 3.10 : Elektrik ve Manyetik Alanın Paralel Olduğu Durum	33
Şekil 3.11 : Elektrik Alanın İhmal Edildiği ve Yalnızca Manyetik Alanın Olduğu Durum	34
Şekil 3.12 : Elektronun Paralel Durumda Olan Tekdüze Elektrik ve Manyetik Alanlara Hareketi.....	34
Şekil 3.13 : Düzlemsel Magnetronda Uygulanan Alanlar ve Elektron Hareketi	35
Şekil 3.14 : Reaktif Sputtering	36
Şekil 3.15 : Katodik Ark Buhar Biriktirme Sistemi	37
Şekil 3.16 : Termal Evaporasyon Kaynakları Kullanılarak Yapılan Plazma ve Vakum Destekli İyon Kaplama Teknikleri	38
Şekil 4.1 : Yüzey Aktivasyonu İçin Kullanılan Ozonlama Kutusu	49
Şekil 4.2 : Proses Haznesinde Oluşan Glow Discharge	52
Şekil 4.3 : Tutunma Tarağı ve Bandı	53
Şekil 4.4 : Soyulma Testi Yapılmış Bir Numune	54
Şekil 4.5 : Erichsen Scratch Hardness Tester 413 Cihazı.....	54
Şekil 4.6 : JSM 6400 Scanning Microscope ve NORAN Voyager EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)	55
Şekil 4.7 : Polarou E6200 Turbo Coater	55
Şekil 4.8 : Minolta Spectrophotometer CM-3600d Renk Ölçüm Cihazı	56
Şekil 4.9 : CIELAB Renk Skalası	56
Şekil 4.10 : DR.LANGE Reflectometer RB Cihazı	57
Şekil 4.11 : Konica Minolta Multi Gloss 268 Parlaklık Cihazı	57
Şekil 4.12 : Heraeus SUNTEST CPS Cihazı	58
Şekil 4.13 : Heraeus WU 6100 Hava Sirkülasyonlu Isıtıcı ve Kurutucu Etüv.....	59
Şekil 4.14 : Liebis Bielfeld -14 Rutubet Kabini	60
Şekil 4.15 : Weiss SC 450 Tuzlu Su Sisi Kabini	60
Şekil 4.16 : Deterjan Testi Deney Düzeneği	61

Şekil 4.17 : Heraeus VTRK 300 Klimatize Kabin	62
Şekil 4.18 : Krüss G2/G220 Temas Açısı Ölçüm Sistemi.....	63
Şekil 5.1 : Tutunma ve Soyulma Testleri Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (İlk Uygulama)	70
Şekil 5.2 : Tutunma Testi Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (İkinci Uygulama)	71
Şekil 5.3 : Tutunma Testi Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (Üçüncü Uygulama) ...	72
Şekil 5.4 : Soyulma Testleri Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (Üçüncü Uygulama)	73
Şekil 5.5 : PS Plakanın SEM Görüntüsü.....	75
Şekil 5.6 : PP Plakanın SEM Görüntüsü.....	75
Şekil 5.7 : ABS Plakanın SEM Görüntüsü	75
Şekil 5.8 : PP+MB Plakanın SEM Görüntüsü	76
Şekil 5.9 : PBT Plakanın SEM Görüntüsü	76
Şekil 5.10 : PS Plakanın Spektral Analizi	77
Şekil 5.11 : PP Plakanın Spektral Analizi	77
Şekil 5.12 : ABS Plakanın Spektral Analizi	77
Şekil 5.13 : PP+MB Plakanın Spektral Analizi	78
Şekil 5.14 : PBT Plakanın Spektral Analizi	78
Şekil 5.15 : Kombine Kaplı Plakaların Ultraviyole Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri	79
Şekil 5.16 : Kombine Kaplı Plakaların Sıcaklık Değişimine Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri	80
Şekil 5.17 : Kombine Kaplı Plakaların Isı Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri	81
Şekil 5.18 : Kombine Kaplı Plakaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonrası Görünüşleri	83
Şekil 5.19 : Kombine Kaplı Plakaların 4 Haftalık Rutubet Testi Sonrası Görünüşleri	84
Şekil 5.20 : Kombine Kaplı Plakaların Deterjan Testi Sonrası Görünüşleri	85
Şekil 5.21 : Kombine Kaplı Plakaların Leke Testi Sonrası Görünüşleri	87
Şekil 5.23 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Soyulma Testi Sonrası Ön ve Arka Yüzden Görünüşleri	90
Şekil 5.24 : GPPS (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü	92
Şekil 5.25 : GPPS (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü	92
Şekil 5.26 : SAN (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü.....	93
Şekil 5.27 : SAN (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü.....	93
Şekil 5.28 : PC (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü	93
Şekil 5.29 : PC (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü	94
Şekil 5.30 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Ultraviyole Testi Sonrası Görünüşleri.....	95
Şekil 5.31 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Sıcaklık Değişimi Testi Sonrası Görünüşleri	96
Şekil 5.33 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonrası Görünüşleri.....	98
Şekil 5.34 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Rutubet Testi Sonrası Görünüşleri.....	99
Şekil 5.35 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların 10 Günlük Deterjan Testi Sonrası Görünüşleri	101
Şekil 5.36 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Leke Testi Sonrası Görünüşleri.....	102

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KAPLANAN POLİMERLER MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile metalik kaplama, katı veya sıvı bir kaynaktan atomlar veya moleküller halinde buharlaşan kaplama malzemesinin, vakum veya düşük basınçlı gaz (veya plazma) ortamında, buhar halde kaplanacak yüzeye taşınarak orada yoğunlaştığı atomistik bir buharlaştırma prosesidir.

PVD prosesi ile fonksiyonel ve dekoratif kaplamalar, otomotiv parçaları, mimari camlar, optik kaplamalar, tribolojik ve aşınmaya karşı dirençli kaplamalar, elektronik kaplamalar, rulo kaplamaları, güvenlik uygulamaları ve tıbbi uygulamalarda kullanılan kaplamalar yapılabilir.

Metalik kaplamada kullanılan elektrolitik kaplama prosesi çevre kirliliğine neden olan temel kaynaklar arasında gösterilmektedir. Prosesin uzun süreli ve çok aşamalı olması, ayrıca proses sırasında zehirli atık oluşturması bu kaplamaların kullanımını olumsuz yönde etkilemektedir. PVD teknolojisinin, atıksız, hızlı ve tek adımda gerçekleşebilmesi, prosesin sağladığı en önemli avantajlardır.

Bu çalışmada, elektrolitik proses ile kaplama yapılamayan polystyrene (PS), polybutylene terephthalate (PBT), polypropylene (PP), styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) ve polycarbonate (PC) gibi polimerlere ve acrylonitrile butadiene styrene (ABS) üzerine PVD yöntemi ile metalik kaplama yapılmış malzemelerin özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. PVD teknolojisi kullanılarak, PS, PBT, PP ve ABS üzerine yapılan kombine kaplamalara, SAN, GPPS ve PC üzerine ise yapılan arka yüz kaplamalara çeşitli testler uygulanarak kaliteleri araştırılmıştır.

Çalışmalarda PS, PBT ve ABS malzemelere yapılan kombine kaplama çalışmaları olumlu sonuçlanmıştır. PP ve PP+MB plakalarda görülen sorunların, yüzey hazırlama işlemlerinin bu malzemeler için yetersiz olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Organik boya korumalı SAN, GPPS ve PC malzemelerle, CrNi korumalı SAN ve GPPS malzemelerin arka yüz kaplama çalışmalarında olumlu sonuç alınmıştır. CrNi korumalı PC malzemenin arka yüz kaplama çalışmalarında olumsuz sonuçlar alınmasının nedeninin uygun yüzey hazırlama işleminin belirlenememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PROPERTIES OF PVD COATED POLYMERS

SUMMARY

Metallic coating with physical vapor deposition (PVD) is an atomistic vaporization process that coating material vaporizes from a solid or liquid source as atoms or molecules and transports to substrate. The coating material condenses on substrate and this process occurs in vacuum, low pressure gas (or plasma) atmosphere.

Functional and decorative coatings, automobile parts, architectural glass, optical coatings, tribological and wear resistant coatings, electronics coating, web coatings, security applications and medical devices are basic applications of PVD processes.

Electrolytic coating is an important pollution source that is used for metallic coatings. Furthermore, electrolytic coating technique has long process time and many process steps. Also, during the coating, poisonous wastes are produced by this process. These disadvantages negatively affects the usage of electrolytic coating technique. PVD is faster than electrolytic coating and this process is completed at only one step. Moreover, there isn't any waste production during or after the process at PVD. These are the most important advantages of PVD technology.

The aim of this study is analyzing properties of metallic coated polymers with PVD which couldn't be coated with electrolytic coating process. These polymers are polystyrene (PS), polybutylene terephthalate (PBT), polypropylene (PP), styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) and polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Various tests are made on combined coated PS, PBT, PP, ABS and back surface coated SAN, GPPS, PC for investigating quality of the coatings.

At the combined coating process studies, successful results are obtained for PS, PBT and ABS. But, some problems arose for PP and PP+MB. It is thought that, the cause of these problems is inadequate surface preparation processes for these polymers.

At the back surface coating process studies, successful results are obtained for SAN and GPPS. But, there are some problems for protective CrNi coated PC and the reason of this problem could be inadequate surface preparation process for PC. Although, promising results are achieved for protective organic paint coated PC.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan kaplama işlemleri, hem malzemelere yeni özellikler kazandırmakta, hem de malzeme israfını önleyerek ülke ekonomisine katkıda bulunmaktadır. Yüzey işlem teknolojileri, özellikle 90'lı yıllardan sonra daha da önem kazanmıştır. Endüstriyel üretimin her alanında temiz teknolojilerin kullanılması, ülkelerin çevre yasaları ve programları ile hedeflenen bir durumdur. Çevre kirliliğine neden olan temel kaynakların arasında, koruyucu ve dekoratif kaplamalarda kullanılan geleneksel elektro olmayan ve elektro kaplama prosesleri de sayılabilir. Bu nedenle, kirli teknolojilerin yerine, yüksek performanslı, kuru ve temiz teknolojilerin getirilmesi için sistematik olarak çalışmalara başlanılmıştır. Birçok uygun teknoloji bulunmasına rağmen, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal ve plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme ve termal spreyleme yöntemleri büyük önem kazanmıştır.

PVD prosesleri, elektrolitik kaplama teknolojisi yerine kullanılmak amacıyla geliştirilen, kaplama sırasında atık ve malzeme kaybı olmayan, yüksek yüzey performansına sahip kaplamaların elde edilebildiği gelişmiş kaplama teknolojileridir. Bu proseslerin en önemli avantajları, elektrolitik kaplama teknolojisinde karşılaşılan, kaplanacak yüzeyin uygun malzeme olması ve kaplanan yüzeyin yeterli kalitede olabilmesi için proses gereği birçok kaplama banyosundan geçmesi gibi zorunlulukların bulunmamasıdır. Ayrıca, kaplama yapılırken, kaplanan parçanın ısıya maruz kalmaması, parçada görülebilecek deformasyon ve mukavemet azalması gibi sorunları da ortadan kaldırmaktadır. Bunun yanında, teknik olarak Elektrolitik kaplama teknolojisinde yapılamayan arka yüz, oksit, alüminyum...vb. kaplamalar PVD prosesleri uygulanarak yapılabilmektedir.

Bu çalışmada, elektrolitik kaplama prosesi ile kaplama yapılamayan polystyrene (PS), polybutylene terephthalate (PBT), polypropylene (PP), styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) ve polycarbonate (PC) gibi polimerlere ve acrylonitrile butadiene styrene (ABS) üzerine PVD yöntemi ile metalik kaplama yapılmış malzemelerin özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. PVD teknolojisi kullanılarak, PS, PBT, PP ve ABS üzerine yapılan kombine kaplamalara, SAN, GPPS ve PC üzerine ise yapılan arka yüz kaplamalara tutunma, soyulma, çizilme

direnci testleri, kaplama kalınlığı, renk ve parlaklık ölçümleri gibi fiziksel testler, ultraviyole dayanımı, sıcaklık değişimine dayanım, ısı dayanım direnci gibi yaşlandırma testleri, tuzlu su sisi, rutubete dayanım, deterjana direnç ve leke direnci gibi kararlılık testleri uygulanarak kaliteleri araştırılmıştır.

2. POLİMERLERİN METAL İLE KAPLANMA MEKANİZMALARI

Metaller ve polimerler oldukça farklı malzemelerdir. Metallerin yapışma enerjileri, polimerlerin yapışma enerjilerinden 100 kat daha yüksektir. Ayrıca, reaktif metaller ile polimerler arasındaki etkileşimler, güçlü metal-metal bağlanma kuvvetlerine oranla oldukça zayıftır. Bu nedenle, metallerin karşılıklı kuvvetli etkileşimleri sonucunda polimer üzerine dağılmaları, denge durumunda oldukça düşüktür. Aynı nedenlerden ötürü, reaktifliği düşük olan metaller, yüzey işlemi görmemiş polimerin yüzeyini kaplayamamaktadır [1]. Genellikle, metaller polimer filmlerin üzerinde, termal evaporasyon yöntemi ile yüksek vakum altında birikebilmektedir. Metal atomları, polimer filmin üst yüzey bölgesine dağılmakta ve metal atomlarının oluşturduğu birkaç nanometre derinliğinde bir ara yüzey oluşmaktadır. Bazı durumlarda metal atomları polimer ile reaksiyona girerek nanokompozit oluşturmaktadır [2].

Polimerlerin metalik kaplanması; mikroelektronik, fotonik cihazlar, biyosensörler ve implantlarda uygulama alanı bulmaktadır [2]. Mekanik, optik ve elektriksel özellikleri oldukça geliştirilen polimer malzemeler, metallerin yer aldığı uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin; öncelikle biyolojik olarak uygun (biocompatible) malzemeler olarak kullanılmaya başlanmışlardır. Ancak, polimerlerin yoğunluklarının düşük olması ve buna bağlı olarak hafif olmaları, elastisitelerinin yüksek, kimyasal safsızlıklarının az olması gibi istenilen özelliklerinin yanında, yüzeylerindeki aşınma ve çizilme dayanımlarının az olması gibi istenmeyen özellikleri nedeniyle kullanımları sınırlı kalmaktadır [3, 4]. Bu nedenle, polimerlerin yüzeylerinin, kontrol edilen bir ortamda geliştirilmesi önem kazanmaktadır [4].

2.1 Film Oluşum Mekanizması

İnce filmlerin yoğunlaşmasında, büyüyen film atomlarının ve film atomları ile kaplanacak yüzey arasındaki etkileşimin gücüne bağlı olarak, üç farklı teorik mekanizma bulunmaktadır [5,6]:

- a) Tabaka – tabaka büyüme (van der Merwe mekanizması)

- b) Üç boyutlu nükleasyon, oluşum, büyüme ve kümelerin birleşimi (Volmer – Weber mekanizması)
- c) Tek tabaka adsorpsiyonu ve bu tabaka üzerine nükleasyon (Stranski – Krastanov mekanizması)

Genellikle, polimerlerin metal kaplanmasında Volmer – Weber mekanizması geçerli olmaktadır. Elektron mikroskobu ile film oluşumları ve büyümesi gözlemlendiğinde, bu aşamanın birkaç adımda gerçekleştiği saptanmıştır [5]:

- i) Nükleasyon; oluşan çekirdeklerin kaplanacak yüzey üzerine dağılması.
- ii) Çekirdeklerin büyümesi ve daha geniş kümelerin oluşması; bu aşamada oluşanlar genellikle küçük kristaller şeklindedir.
- iii) Kümelerin birleşmesi ve boş kanalları da içeren, az veya çok bağlantılı ağın oluşması

Çekirdekler belirli bir derişime ulaştıktan sonra, eğer parçacıklar arasında kuvvetli etkileşimler söz konusu ise, yeni çekirdekler oluşmamaktadır; ancak, yeni oluşan yapılar var olan çekirdeklerin üzerine veya mevcut kümelere yapışmaktadır [5].

2.1.1 Nükleasyon

Film oluşumu için, bir evaporasyon kaynağından buharlaşarak kaplanacak yüzeye ulaşan parçacıklar genellikle kendi aralarındaki etkileşim nedeniyle enerjilerinin bir bölümünü kaybetmektedirler. Bu parçacıklar, dipol (iki kutuplu) veya kuadrapol (dört kutuplu) özellikleri nedeniyle yüzeye etki ederler ve böylece en azından kısa bir süre için yüzeye adsorbe olurlar (adatomları oluştururlar) [5].

Üç boyutlu nükleasyon ve büyümede, kaplayacak filmin parçacıkları, kaplanacak yüzey üzerine ısı etki sonucunda bağlanmaktadır. Bu olay birkaç vibrasyonel periyotta oluşmaktadır. Adatomlar yüzey üzerine, diğer adatomlarla etkileşimde olmak veya yeniden evapore olmak üzere difüze olmaktadır. Adatomların bir bölümü birleşerek büyümeye devam edip kümeleri oluşturmakta ve sonuçta bu kümelerin birleşmesi ile bir film meydana gelmektedir. Yüksek kaplama hızlarında (R), ya da düşük birikme sıcaklıklarında; örneğin, $R > N_0 D_s$ olduğunda (N_0 kaplanacak yüzeyin küme sayı sıklığıdır ve malzeme ile oryantasyona bağlı olarak 10^{15} cm^{-2} mertebesinde olabilmektedir; D_s ise adatom yüzey difüzivitesidir), amorf bir film oluşmaktadır. Bunun nedeni, adatomların yüzey üzerine difüze olmak için yeterli zaman bulamaması ve üzerlerine birikecek adatomlar nedeniyle yüzeye gömülmeden önce düşük enerjili bölgeler bulmalarıdır. Kovalent ve iyonik olarak bağlanan malzemeler, düşük sıkıştırma yoğunluklarına ve güçlü bağlanma

özelliklerine sahiptirler. Bu nedenle, amorf halde iken daha kolay birikebilmektedirler. Diğer taraftan, metaller daha yüksek difüziviteye sahiptirler ve amorf halde oluşmaları çok zordur [7].

Şekil 2.1 e göre, kaplanacak yüzey üzerinde net bir birikme için gerekli minimum termodinamik şart olan, gaz fazdaki kondensat basıncının (P), onun katı üzerindeki denge buhar basıncına (P_e) eşit olma koşulu sağlanmalıdır. Fakat, aşırı doygunluk oranı $S = P / P_e$ birden büyük olmalıdır ; çünkü, çekirdekler gibi yüzey/hacim oranları büyük olan küçük parçacıkların buhar basınçları, bulk malzemeninkinden yüksektir [7].



Şekil 2.1 : Üç Boyutlu Nükleasyonun ve Film Büyümesinin Şematik Gösterimi [7]

Yüzey/hacim oranının yüksek olması durumunda, büyümenin gerçekleşmesi için yapıların belirli bir kritik boyuttan büyük olmaları gerekmektedir. Homojen nükleasyonu anlamamanın en kolay yolu, donma noktasının (T_m) altında bir sıcaklığa kadar soğutulmuş olan suda oluşan embriyonik buz parçacıklarının oluşumunu düşündürmektedir. T_m 'den düşük sıcaklıklarda katılaşma, sistemin hacim serbest enerjisini (ΔG_v) düşürmektedir. Fakat, katı parçacığın oluşumu, toplam Gibbs serbest enerjisini (ΔG) artırarak yeni ara yüzeylerinin oluşmasına neden olmaktadır [7].

Katı yüzey üzerinde oluşan kümenin ortalama yarıçapı " r " olursa, buhar fazda kümenin yüzey alanı $a_1 r^2$, kaplanacak yüzey ile temas alanı $a_2 r^2$ ve hacmi $a_3 r^3$ olarak kabul edilmektedir. Buradaki a_i terimleri, kümenin geometrisine göre değişen sabitlerdir. Kümenin buhar fazdaki ayrışması göz önüne alınarak, toplam serbest enerjisi (2.1) eşitliği ile hesaplanabilmektedir:

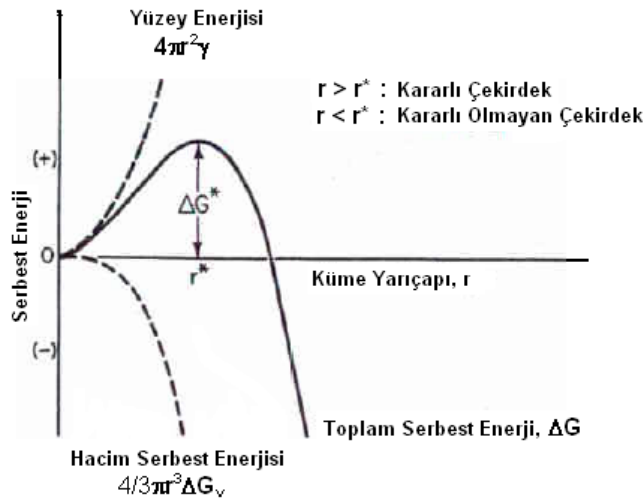
$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{c-v} + a_2 r^2 \Gamma_{s-c} - a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

Eşitlikte; Γ_{c-v} kondensat ve buhar faz arasında yeni bir yüzey oluşmasıyla ilgili pozitif serbest enerjidir, Γ_{s-c} kaplanacak yüzey ve kondensat arasında oluşan yüzey serbest enerjisidir ve pozitif veya negatif işaretli olabilir. $a_2 r^2 \Gamma_{s-v}$ ise kaplanacak yüzey alanının kaybolmasını hesaba katan terimdir [7].

Olay basitleştirilecek olursa, küresel bir yapı gibi izotropik bir geometri seçildiğinde (2.1) eşitliği (2.2) eşitliğine dönüşmektedir:

$$\Delta G = \frac{4}{3}(\pi r^3) \Delta G_v + 4\pi r^2 \Gamma_{c-v} \quad (2.2)$$

(2.2) eşitliğinin grafiği çizildiğinde, Şekil 2.2’de görülen eğri ortaya çıkmaktadır ve nükleasyon için gerekli aktivasyon serbest enerji bariyeri (ΔG^*) görülmektedir. Kritik yarıçaptan (r^*) büyük olan kümeler, büyümelerini devam ettirebilmek için serbest enerjilerini düşürebilmekte, kritik yarıçaptan küçük olan kümeler ise kaybolmaktadırlar [7].



Şekil 2.2 : Küresel Bir Çekirdeğin Serbest Enerjisinin Yarıçapına Göre Değişimi [7]

Kritik küme yarıçapı (r^*) için, (2.2) eşitliğinde ΔG 'nin $\delta(\Delta G) / \delta r = 0$ şeklinde maksimize edilmesiyle (2.3) eşitliği elde edilmektedir:

$$r^* = -\frac{2\Gamma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

(2.3) eşitliğinde Γ_{c-v} yerine basitleştirme amacıyla Γ kullanılmıştır. Şekil 2.2’de görülen serbest enerji bariyeri, (2.3) eşitliğinin (2.2) eşitliğinde yerine konulmasıyla elde edilmektedir:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.4)$$

(2.3) ve (2.4) eşitliklerindeki ΔG_v büyüklüğü termodinamiğin 1. ve 2. yasaları kullanılarak değerlendirilebilir:

$$d(\Delta G) = V dP - S dT \quad (2.5)$$

(2.5) eşitliğinde V ve S sistem hacmi ile entropisidir. Sabit sıcaklıkta ideal gaz yasasının ($PV=kT$) (2.5) eşitliğinde yerine koyulmasıyla (2.6) eşitliği elde edilmektedir:

$$d(\Delta G) = kT \frac{dP}{P} \quad (2.6)$$

(2.6) eşitliğinde $\Delta G_v = \Delta G / \Omega$ eşitliğinin kullanılmasıyla (2.7) eşitliği elde edilmektedir ve Ω , bir adatomun hacmidir.

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P}{P_e} = \frac{kT}{\Omega} \ln(D) \quad (2.7)$$

(2.7) eşitliğinin (2.3) eşitliğinde yerine konulmasıyla da (2.8) eşitliği türetilmektedir:

$$r^* = -\frac{2\Omega\Gamma}{kT \ln(D)} \quad (2.8)$$

(2.8) eşitliği, r^* azaldıkça aşırı doyumluğun (D) artacağını göstermektedir. D, ya basıncın (P) artırılmasıyla, ya da eksponansiyel olarak büyüme sıcaklığına (T) bağlı olan P_e 'nin düşürülmesiyle, artırılabilir. T düştükçe, r^* de küçülmektedir. Eşitlik (2.8)'e göre saf bir metal için $\Gamma=10^{-4}$ J/cm² ve 300 K'deki aşırı doyumluk 2×10^4 olduğunda $r^* \approx 0.5$ nm olarak hesaplanmaktadır [7].

Yüzey ile etkileşimde bulunan ve sonra yüzeyden ayrılan bir parçacığın kaybettiği enerji, yerleşme katsayısı (α) ile tanımlanmakta ve (2.9) eşitliği ile hesaplanmaktadır:

$$\alpha = T_c - T_v / T_c - T_s \quad (2.9)$$

Eşitlikte; T_c kaplanacak yüzey üzerine gelen parçacığın enerjisine karşılık gelen sıcaklık (evaporasyon kaynağının sıcaklığı kullanılmaktadır), T_v yayılan parçacığın sıcaklığı, T_s kaplanacak yüzeyin sıcaklığıdır [5].

Yerleşme katsayısının değeri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Katsayının sıfır olduğu durumda, elastik yansıma olduğu (enerji kaybı olmadan) ve toplu birikme olan parçacıkların bütün fazla enerjilerini kaybettiği anlaşılmaktadır; enerji seviyelerinin kaplanan yüzey sıcaklığı ile belirlendiği durumda ise, yerleşme katsayısı bire eşit olmaktadır. Yapışma katsayısı (s), fiziksel olarak adsorbe olan parçacıkların, gelen parçacıklara oranıdır; $s = 1-R$ olarak da gösterilebilmektedir ve R, elastik yansıma katsayısıdır. Yapışma katsayısının pratikte, gelen parçacıkların enerjisinin, yüzey desorpsiyon enerjisinden yaklaşık 25 kat fazla olduğu durumda bire eşit olduğu saptanmıştır. Desorpsiyon enerjisi genellikle 1-4 eV arasında olmaktadır. Gelen parçacıkların sıcaklıklarının üst limiti 10^5 K civarındadır; bu da normal evaporasyonda kullanılan sıcaklıkların oldukça üzerindedir. Bu nedenle, bütün parçacıkların fiziksel olarak adsorbe olma olasılığı yüksektir. Adsorbe olan parçacıklar belirli bir süre yüzeyde kalmaktadır; bu süre (τ_s) (2.10) eşitliği ile hesaplanabilmektedir [5].

$$\tau_s = \left(\frac{1}{\nu} \right) \exp \left(\frac{Q_{des}}{kT} \right) \quad (2.10)$$

Eşitlikte; ν atomların yüzey vibrasyon frekansı, k Boltzman sabiti, Q_{des} kaplanan yüzey üzerinde desorbe olan parçacığın enerjisi ve T parçacığın sıcaklığıdır. Parçacığın sıcaklığı genellikle evaporasyon kaynağının sıcaklığı ile kaplanan yüzeyin sıcaklığının arasında bir değerde olmaktadır. Kaplanan yüzeye tamamen tutunmayan parçacıkta bir miktar enerji fazlası olmaktadır. Bu fazla enerji ve kaplanan yüzeyden gelen ısı enerjisinin etkisi ile parçacık yüzeyden kopmaktadır. Bu olay göç (migration), ya da yüzey difüzyonu olarak isimlendirilmektedir. Parçacık, kaplanan yüzey üzerinde kaldığı süre boyunca, kimyasal olarak adsorplanabilmektedir (chemisorption). Son durumda daha yüksek bir desorpsiyon enerjisi oluşmakta ve parçacığın tekrar evapore olma olasılığı düşmektedir. Ayrıca, parçacık yüzey difüzyonu sırasında başka bir parçacıkla karşılaşarak bir çift oluşturabilmektedir. Oluşan bu çiftin tekrar evapore olma olasılığı, tek parçacığın yeniden evapore olma olasılığından oldukça düşüktür ve sonuç olarak yoğunlaşma için uygun şartlar hazırlanmış olmaktadır [5].

Yoğunlaşma katsayısı, yoğunlaşan atomların sayısının, kaplanacak yüzeye ulaşan tüm atomların sayısına oranıdır [5,8]. Metal/polimer ara yüzey oluşumunun ilk adımlarında metal atomlarının polimer yüzeyini etkilediği görülmüştür. Metal atomları, evaporasyon süresince kazandıkları ısı enerjisi ile polimer yüzeyine ulaşmaktadır. Bu enerji, polimer yüzeyinin ısı enerjisinden önemli ölçüde yüksektir.

Bu da yoğunlaşma katsayısı çok küçük olan metal atomlarının polimer yüzeyinde adsorplanabildiğini doğrulamaktadır [8].

Polimer yüzeyler üzerindeki metal atomlarının nükleasyonu ve adsorpsiyonu arasındaki korelasyonun açıklanması için, farklı kimyasal bileşimdeki polimerlerin üzerine Ag, Au ve Cu kaplanarak yoğunlaşma katsayıları ölçülmüştür. Kimyasal olarak farklı polimerlerin üzerine Cu kaplama yapılması ile elde edilen sonuçlar Tablo 2.1’de verilmektedir [8].

İnce film büyümesindeki atomistik modellere göre, metal atomlarının adsorpsiyon olasılığı, yoğunlaşma (kondenzasyon) katsayısı (C) ile tanımlanabilmektedir. Yoğunlaşma katsayısının çok düşük olduğu durumlarda saf metallerin polimer yüzeyini kaplayamama eğiliminde olduğu bilinmektedir.

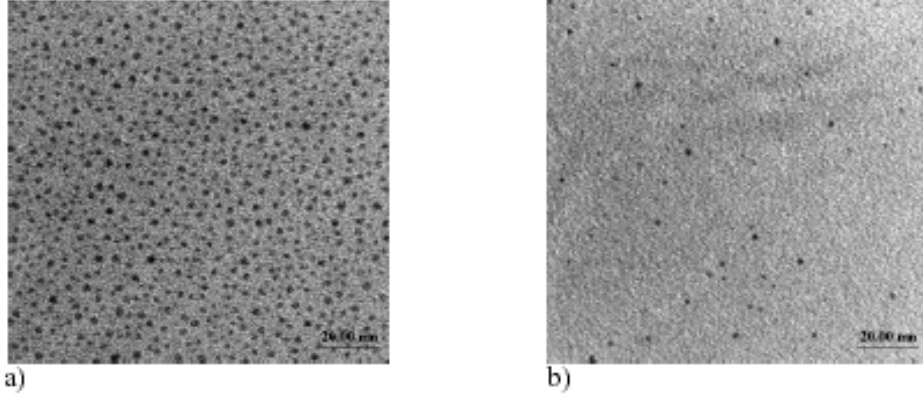
Tablo 2.1 : Oda Sıcaklığında Bulunan Polimerlere Cu Kaplanması İle Elde Edilen Yoğunlaşma Katsayıları [8].

	PMDA/ODA Poliimid	BPA- Polikarbonat	Polistiren	Nylon 11	Teflon AF 1601
Cu yoğunlaşma katsayısı	0.95 (± 0.05)	0.95 (± 0.05)	0.6 (± 0.2)	0.3 (± 0.1)	0.02 (± 0.01)
Yüzey enerjisi (mN/m ²)	54.9	45	40.7	31	16

Düşük yüzey enerjilerinin yoğunlaşmayı engellediği ve yoğunlaşma katsayıları arasındaki büyük farklılıkların, metal atomları ile belirli polimer grupları arasındaki kimyasal etkileşimlerin farklılığından kaynaklanabileceğine inanılmaktadır [8].

Yapılan bir çalışmada, polikarbonat üzerine bakır ve gümüş kaplanmıştır ve sonuçta bakırın yoğunlaşma katsayısının gümüşün yoğunlaşma katsayısından 5 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, polikarbonatların karbonil grupları ile bakırın daha yüksek reaktivite göstermesi ile ilgilidir [8].

Yoğunlaşma katsayılarındaki önemli farklılıklar, saf metal atomlarının polimer üzerine kaplanmasında oluşan nükleasyon ve film büyümesi arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.3) [8].



Şekil 2.3 : Metal Kümesinin Yoğunluğuna Polimer Yüzeyin Etkisi: 0.3 nm Altının Oda Sıcaklığında 0.1 nm/min Kaplama Hızında a) Poliimid Yüzeye b) Teflon AF Yüzeye Kaplanması, Yoğunlaşma Katsayıları: $C_{Au-polimid} = 1$ $C_{Au-Teflon AF} = 0.006$ [8].

Kaplama prosesinin ilk aşamalarında, metal çekirdeklerinin polimer yüzeyinde yeni oluşması nedeniyle meydana gelen metal kümelerinin yoğunluğu hızlı bir şekilde artmaktadır. Kaplamanın sonraki aşamalarında yeni çekirdek oluşumu önemini kaybetmekte ve oluşan metal yığınlarının büyümesi önem kazanmaktadır [8].

Yüzeydeki parçacıklar, yüzey difüzyonu nedeniyle bir miktar hareket etmektedirler; hareket mesafesi geliş noktasından ortalama $\bar{X}$ kadar uzaklıkta bulunmaktadır [5]. Bu mesafe,

$$\bar{X} = (2 D_d \tau_s)^{1/2} = (2 D_d)^{1/2} \nu^{-1/2} \exp\left(\frac{Q_{des}}{2kT}\right) \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte; D_d yüzey difüzyon katsayısıdır. Kaplanan yüzey üzerindeki bağlanma enerjisi her noktada aynı olmamaktadır ve yüzeye adsorbe olan parçacıkların en az enerji harcadıkları durumda kalma eğilimleri bulunmaktadır. Bu nedenle, parçacıklar aynı yere toplanmakta ve bir yığın oluşturmaktadırlar. Bu yığının yayılabilmesi için parçacıkların belirli bir enerji bariyerini (aktivasyon enerjisi) aşmaları gerekmektedir [5].

Çekirdeklerin yoğunlaşması sırasında, evaporasyon hızının mümkün olduğunca yüksek tutulması gerekmektedir; aksi durumda, parçacıklar yüzey üzerinde başka bir parçacık ile birleşmeden yeniden evapore olabilmektedir. Yüzey üzerine gelen akım ile yeniden evapore olan parçacıkların oluşturdıkları akım arasındaki oran, aşırı doygunluk olarak isimlendirilir ve ince filmlerin yoğunlaşması için önemli bir parametredir. Yeniden evapore olan akım, evapore olan malzemenin kaplanan yüzeyin sıcaklığındaki denge buhar basıncı ile belirlenmektedir. Gelen akım ise evaporasyon hızı ile belirlenmektedir [5].

Yoğunlaşma, temelde iki büyüklüğün oranlarına bağlıdır. Bu büyüklükler, kaplanacak yüzey üzerine gelen atomların bağlanmalarını belirleyen desorpsiyon enerjisi (Q_{des}) ile süblimleşme enerjisidir (Q_s). Bu iki parametre yoğunlaşan atomların bağlanmalarını belirlemektedir [5]:

- a) $Q_{des} \ll Q_s$ ise, yoğunlaşma aşırı doygunluk olmadan oluşur ve kaplama kalitesi yüksek olur.
- b) $Q_{des} \approx Q_s$ ise, yoğunlaşma orta seviyede aşırı doygunluk oluşarak olur.
- c) $Q_{des} \gg Q_s$ ise, düşük evaporasyon hızlarında çok az kaplama sağlanır ve aşırı doygunluk yoğunlaşmayı sağlamak için kullanılır.

2.1.2 Çekirdeklerin Büyümesi ve Kümelerin Birleşimi

Çekirdeklerin büyümesi temelde, adsorbe olan atomların yüzey difüzyonu ile oluşmakta ve var olan çekirdeklerin yüzeyde birbirlerine bağlanması ile sağlanmaktadır. Proses bazen yüzey üzerine adsorplanan parçacıkların iki boyutlu gaz formuyla açıklanabilmektedir: r yarıçaplı bir küme, yalnızca Gibbs-Thomson eşitliği ile verilen adatomların derişimi ile denge durumunda olabilmektedir [5]:

$$n_t = n_{eq} \exp \frac{2\sigma V_m}{kT_r} \quad (2.12)$$

Burada, n_t atomların denge durumundaki konsantrasyonu, n_{eq} kümeleşen malzemenin denge buhar basıncına bağlı olarak adatomların konsantrasyonu, V_m adatomların hacmi, σ birim alandaki ara yüz enerjisidir. T sıcaklığı

$$\frac{P_{eq}}{\sqrt{(2\pi mkT)}} = n_{eq} \nu \exp \left(\frac{-Q_{des}}{kT} \right) \quad (2.13)$$

eşitliği ile belirlenmektedir. Eşitlikte, P_{eq} denge durumundaki buhar basıncı, m yüzey üzerine biriken malzemenin kütlesi, ν adatomların yüzey vibrasyon frekansıdır.

Adatomların ortalama derişimleri (n), denge derişiminden (n_t) büyükse, kümeler büyümekte, küçükse kümeler parçalanmaktadır.

Bir kümenin büyüme hızı, büyümeyi oluşturan iki prosesin (yüzey difüzyonu ve ara yüz transferi) yavaş olanı tarafından kontrol edilmektedir [5].

Difüzyon ile kontrol edilen proseste, çekirdeklerin büyümesi ve küme oluşumu daha karmaşık olmaktadır. Bir sonraki adım olan film oluşumu üç şekilde gerçekleşebilmektedir [5].

- a) Ostwald olgunlaşması : Buhar basınçlarındaki farklılıklar nedeniyle, yarıçapı küçük olan parçacıkların üzerine büyük bir parçacık geldiğinde, çekirdek büyümekte ve küçük parçacık kaybolmaktadır. Bu proses oldukça yavaştır ve kaplanan yüzey üzerine parçacık birikmesinden çok, birikmeden sonraki film oluşum aşaması önemlidir.
- b) Kümelerin hareketiyle oluşan birleşme : Küçük parçacıklar ve kümeler, büyük parçacıklardan daha hareketlidirler. Bu proses birikme süresince iyi bir etkileşim sağlamak için oldukça yavaştır.
- c) Birleşmeyle oluşan büyüme : Büyüyen iki parçacık birbirleriyle temas ettiklerinde, kaplanan yüzeyin sıcaklığına ve yüzey enerjilerine göre, bozulmadan kalarak aglamerasyona neden olabilirler veya birleşerek tek bir parçacık olurlar (genellikle daha yüksek sıcaklıklarda).

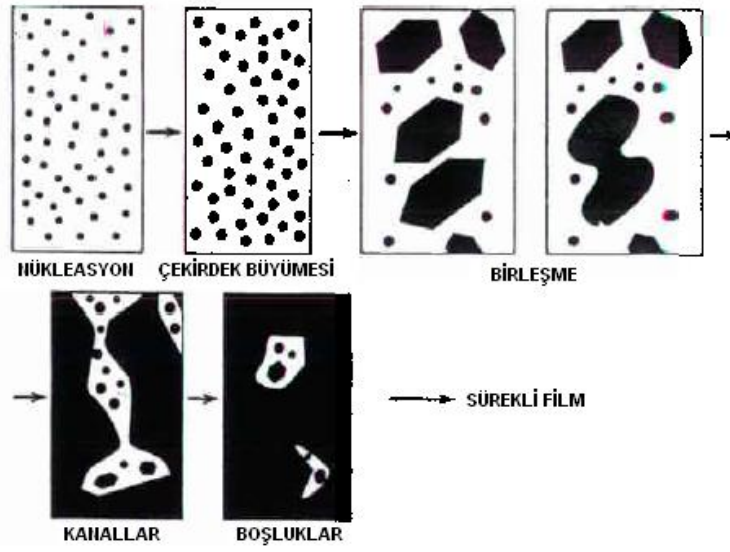
Kümeler birleşme süresince iki damla gibi davranırlar. Bu proses ile izole olmuş kümeler nedeniyle yüksek olan ara yüz enerjisi düşmektedir. Bir yüzey üzerinde çekirdek büyümesinde farklı kristalografik oryantasyonlar oluşmaktadır. Büyük kümeler daha hızlı büyümekte, küçük kümeler ise büyük kümelerle kısmen birleşmeleri nedeniyle yok olmaktadır. Ancak, kümelerin büyüklükleri her zaman belirli bir dağılım göstermektedir. Ayrıca, bazı durumlarda kümeler kristal yapılı olarak kabul edilmekte, fakat birleşme süresince yeni bir kristal oluşana kadar sıvı gibi davranmaktadır. Sıvı-kristal durumu ve ters faz taşınımı, elektron kırınımı olarak gözlenebilmektedir. Kümelerin birleşmesi sırasında belirli bir enerji açığa çıkmakta ve bu enerji, etkileşimdeki kristallerin geçici olarak erimelerine etki etmektedir. Birleşmeden sonra sıcaklık düşmekte ve yeni oluşan küme tekrar kristalleşmektedir. Ayrıca, farklı boyut ve kristal yapısındaki iki kümenin birleşmesiyle oluşan yeni kümenin kristal yapısının, bu iki kümeden büyük olanının gibi olduğu saptanmıştır [5].

Kümelerin birleşmesinde, yüzeyde denge durumunda oluşacak şekiller için gereken süre ve kendiliğinden olan difüzyon da dikkate alınmalıdır. Geniş küme oluşumu için gereken süre daha fazla olmakta ve daha düzensiz şekilli kümeler oluşmaktadır [5].

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak üç boyutlu film büyümesinin ilk adımları izlendiğinde, Şekil 2.4'deki resimler elde edilmiştir [7]. Süperkritik çekirdekler ilk olarak mikroskobun çözünürlük değerine bağlı olarak görülmüşlerdir. Birikme süresi uzadıkça ortalama çekirdek büyüklüğü, çekirdek sayı sıklığına (N_0) bağlı olarak artmaktadır. N_0 , 10^{10} - 10^{12} cm⁻² aralığında maksimum değere ulaşmaktadır; ortalama küme boyutu 10-100 nm olmaktadır. Birikmenin devam

etmesiyle N_0 azalmaktadır; bunun nedeni, bitişik kümelerin birleşmesidir. Birleşmenin genellikle sıvıya benzer durumda gerçekleştiği belirtilmektedir; fakat elektron kırınım sonuçları birleşmenin bir katı-hal reaksiyonu olduğunu göstermektedir [7].

Büyük kümeler, hareketli adatomları ve küçük yapıları yakalayarak büyümeye devam etmektedirler. Benzer şekilde kümelerin çevresindeki küçük kümelerin ve diğer büyük kümelerin birleşmesiyle de kanallar ve boşluklardan oluşan yarı-sürekli ağ yapıdaki film oluşmaktadır. İkincil nükleasyonda, çekirdek büyümesi ve kümelerin birleşimi boşluklarda oluşmaktadır. İkincil kümelerin büyüyen filmin içinde yerlerini almasıyla sürekli film oluşmaktadır [7].



Şekil 2.4 : Nükleasyon ve Film Büyümesi Adımlarının Şematik Gösterimi [7]

3. METALİK KAPLAMA YÖNTEMLERİ VE ÜRÜNLERE UYGULANAN TESTLER

Bugün endüstriyel üretimin her alanında temiz teknolojilerin kullanılması ülkelerin çevre yasaları ve programlarında yer alan bir gerekliliktir. Çevre kirliliğine neden olan temel kaynakların arasında, koruyucu ve dekoratif kaplamalarda kullanılan geleneksel elektro olmayan ve elektro kaplama prosesleri de sayılabilir.

Sert kromun ticari olarak kullanılabilir duruma gelmesiyle endüstriyel üretimi, büyük, iyi organize olmuş, zevkli ve finansal olarak çok güçlü bir iş haline gelmiştir. Son 15-20 yılda kirli teknolojilerin yerine, yüksek performanslı kuru ve temiz teknolojilerin getirilmesi için sistematik olarak çalışmalara başlanılmıştır. Birçok uygun teknoloji bulunmasına rağmen, genellikle PVD, kimyasal ve plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme ve ısısal spreyleme yöntemlerine önem verilmiştir [9].

3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme ile metalik kaplama, katı veya sıvı bir kaynaktan atomlar veya moleküller halinde buharlaşan kaplama malzemesinin, vakum veya düşük basınçlı gaz (veya plazma) ortamında, buhar halde kaplanacak yüzeye taşınarak orada yoğunlaştığı atomistik bir buharlaştırma prosesidir [7].

Kaplama prosesi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir:

1. Kaplama malzemesinin buhar fazda oluşturulması : Kaplama malzemesinin buharlaştırılabilmesi için evaporasyon ve sputtering (moleküler seviyede buharlaştırma) uygulanabilmektedir. Metalik kaplamalarda evaporasyon tercih edilmektedir.
2. Kaplama malzemesinin kaynağından kaplanacak yüzeye taşınması : Buhar fazdaki malzemenin, buharlaşma kaynağından kaplanacak yüzeye doğru taşınması, doğrusal bir yol izleyerek (line-of-sight) veya moleküler akış koşulları sayesinde gerçekleşmektedir. Gaz fazdaki metal buharının ve proses haznesinde bulunan diğer gazların kısmi buhar basınçlarının yeterince yüksek olması, ayrıca bazı gazların iyonlaşarak plazma oluşturmaları nedeniyle kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye taşınması sırasında gaz fazda birçok çarpışma olmaktadır.

3. Kaplanacak yüzey üzerinde film büyümesi : Film, kaplanacak yüzey üzerinde nükleasyon ve büyüme prosesleri sonucunda oluşmaktadır. Filmin bileşimi ve mikroyapısı, büyüyen filmin, iyonlar yardımıyla bombardıman edilmesiyle modifiye edilebilmektedir [7].

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri yüksek vakum altında gerçekleşmektedir. 1 cm^3 lük standart gaz hacminde 2.69×10^{19} molekül bulunmaktadır. Vakum arttıkça gaz hacminde bulunan molekül sayısı azalmaktadır. Orta vakumda (0.1 Pa) 1 cm^3 standart gaz hacminde 10^{13} molekül bulunurken, yüksek vakumda 10^{10} molekül, ultra yüksek vakumda 10^4 molekül bulunmaktadır [10].

Yüksek vakumlu ortam oluşturulmasının nedeni, buhar halindeki kaplama malzemesinin, buharlaştıktan sonra kaplanacağı yüzeye ulaşana kadar ortamda bulunan diğer moleküllerle çarpışma olasılığının en aza indirilmesini sağlamaktır. Yani, moleküllerin ortalama serbest yollarının uzatılması amaçlanmaktadır. Ayrıca, proseste bir vakum sisteminin bulunması oluşacak kirlilik kaynaklarının kontrolünü de sağlamaktadır [10].

Moleküllerin ortalama serbest yollarının kısa olması durumunda, oldukça fazla iç sürtünme olur ve gaz akışı viskoz akış olarak isimlendirilir. Vorteks hareketi oluşuyorsa, viskoz akış türbülent akış olarak adlandırılır. Türbülent akış oluşmuyorsa, viskoz akış laminar akış olarak isimlendirilmektedir. Viskoz akışta, çarpışma için moleküllerin ortalama serbest yollarının kısa olması nedeniyle, sistemin geometrisinin çok fazla önemi yoktur. Gaz akışı viskoz ise, birçok çarpışma olmakta ve bir pompalama sisteminde ters akış olarak isimlendirilen akış, minimum düzeyde olmaktadır.

Ortalama serbest yollarının uzun olması durumunda, moleküller birbirlerinden bağımsız olarak hareket ederler; bu akış, moleküler akış olarak isimlendirilmektedir. Moleküler akış şartlarında, ters akış çok fazla olabilmektedir. Bütün yağlı ve yağ buharı kullanılan vakum pompaları bir dereceye kadar geri akış yaratmaktadır; bu da kaplama sisteminde yüzey kirliliklerine katkıda bulunmaktadır [10]. Moleküllerin ortalama serbest yolları sistemdeki vakumun oluşturulmasını sağlayan pompaları etkilemektedir. Vakum, birçok pompanın birleşmesiyle oluşmuş bir vakum haznesinde üretilmektedir. Bir vakum pompası, proses haznesinden gelen bir gaz veya buhar haldeki atom/molekülün prosese geri dönmesini önlemektedir.

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri, kaplama malzemesinin buharlaştırılma yöntemine göre dört farklı şekilde gerçekleşmektedir :

- Termal evaporasyon,

- Sputter biriktirme,
- Ark buhar biriktirme ve
- İyon kaplama

3.1.1 Termal Evaporasyon

Termal evaporasyon, ısısal buharlaşma kaynağındaki kaplama malzemesinin kaynak ve kaplanacak yüzey arasındaki alanda, gaz molekülleri ile herhangi bir çarpışma yapmadan kaplanacak yüzeye ulaştığı bir PVD prosesidir. Buharlaşan malzeme, kaynak ile kaplanacak yüzey arasında lineer bir yol takip etmektedir (line-of-sight). Genellikle termal evaporasyon 10^{-3} - 10^{-7} Pa arasındaki gaz basıncında gerçekleşir. Hızlı kaplama elde edilmek isteniyorsa, kaplama malzemesinin buhar basıncı 1 Pa veya daha yüksek bir değerde olacak şekilde sıcaklık artırılmalıdır. Buharlaştırma kaynağı, elektrik akımı ile ısıtılan tel, tekne veya eritme haznesi (1773K'nin altındaki buharlaşma sıcaklıkları için) olabilmekte, ya da kaynak malzemesi üzerine odaklanmış yüksek enerjili elektron ışınlarından yararlanılabilmektedir (bütün sıcaklıklar için).

Evaporasyon kaynakları, katı ya da sıvı fazdaki kaplama malzemesini buhar faza çevirme şekillerine göre de sınıflandırılmaktadır. Kaplama malzemesine bağlı olarak, buharlaştırma için kullanılacak kaynak farklı olmaktadır. Bunun nedenleri:

- Buharlaştırma kaynağı ile buharlaştırılan malzeme arasındaki kimyasal etkileşimler safsızlıkların oluşmasına neden olabilmektedir. Örneğin; MgO kaynaktan titanyumun buharlaştırılmasında, kaplamada oksijen ve magnezyum kirliliği oluşabilmektedir. Bunun nedeni, titanyumun MgO'ü indirgemesidir. Titanyum ve zirkonyum gibi reaktif metallerin buharlaştırılmasında su soğutmalı bakır hazneler kullanılmaktadır.
- Metalik kaynak (tungsten ya da tantal hazne) ile buharlaştırılacak malzeme (titanyum) arasında reaksiyon olabilmektedir. Birçok durumda yüksek sıcaklıklarda iki metal karşılıklı olarak birbiri içinde çözünebilir; bu da kaynağın bozulmasına neden olmaktadır.
- Farklı ısıtıcı kaynaklardaki güç yoğunlukları da farklılıklar göstermektedir [7].

Termal evaporasyon yöntemiyle, birçok malzeme vakum ortamda buharlaştırılabilir ve kaplanacak yüzeyin üzerine ince bir film olacak şekilde yoğunlaştırılabilir. Kaplama ayırt edilebilir üç adımda gerçekleşmektedir:

- Kaplama malzemesinin (sıvı veya katı) gaz faza dönüştürülmesi,

- ii. Buharlaşma kaynağı ve kaplanacak yzeye arasındaki mesafede boyunca kaplama malzemesinin buharının taşınması ve
- iii. Kaplanacak yzeye ulaşan buharının yoğunlaşması [11].

Kaplanacak yzeyler çok farklı malzemelerden yapılmış olabilmektedir ve kaplanacak filmin özelliklerine göre belirli bir sıcaklıkta tutulmalıdır. Evaporasyon vakum ortamda yapıldığında, sıcaklık önemli ölçüde düşmektedir. Ayrıca, kaplanan filmde oksitlerin oluşumu ve safsızlıkların filme olan etkisi azalmaktadır. Evaporasyondaki alışma basıncı genellikle 10^{-3} Pa civarındadır. Bu şartlar ayrıca, kaplanacak yzeye ile kaplama malzemesinin bulunduğu kaynak arasındaki mesafede buharlaşan atomların lineer bir yol izlemesini sağlamaktadır. Kaplanacak yzeye ile kaynak arasındaki mesafe yaklaşık 10-50 cm olmaktadır [11].

Bir yzeye üzerine yapılan kaplamanın hızı, kaplama malzemesinin bulunduğu kaynağın geometrisine ve kaynağın kaplanacak yzeye göre konumuna bağlıdır.

Buharlaşan malzemelerin büyük çoğunluğu sıvı fazda olmasına rağmen, bazıları katı fazda buharlaşmaktadır. Alanı A_e olan bir yzeyden, dt süresince evapore olan maksimum molekl sayısı dN_e :

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = (2\pi mKT)^{-1/2} P_e \quad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanabilmektedir. Burada; P_e denge buhar basıncı, m molekülün kütlesidir. Buharlaşan malzemenin, vakum ortamında, birim alandan serbest evaporasyon hızı Langmuir eşitliği ile verilmektedir:

$$m_e = 5.83 \times 10^{-2} P_e \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte; T sıcaklık, M buharlaşan malzemenin moleküler ağırlığıdır ve $P_e \approx 1$ Pa'dır. Moleküler olarak evaporasyon hızı,

$$N_e = 3.513 \times 10^{22} P_e \left(\frac{1}{MT} \right)^{1/2} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (3.3)$$

eşitliği ile de hesaplanabilmektedir [11].

3.1.1.1 Buharlaştırma Kaynakları

Termal buharlaştırma için bir yüzey ve oldukça yüksek buhar basıncına ulaşılacak sıcaklığa kadar ısıtılan çok miktarda malzeme gerekmektedir. Evaporasyon için en çok kullanılan teknikler, rezistanslı ısıtma, yüksek enerjili elektron ışıma, düşük enerjili elektron ışıma ve radyo frekansıdır [10].

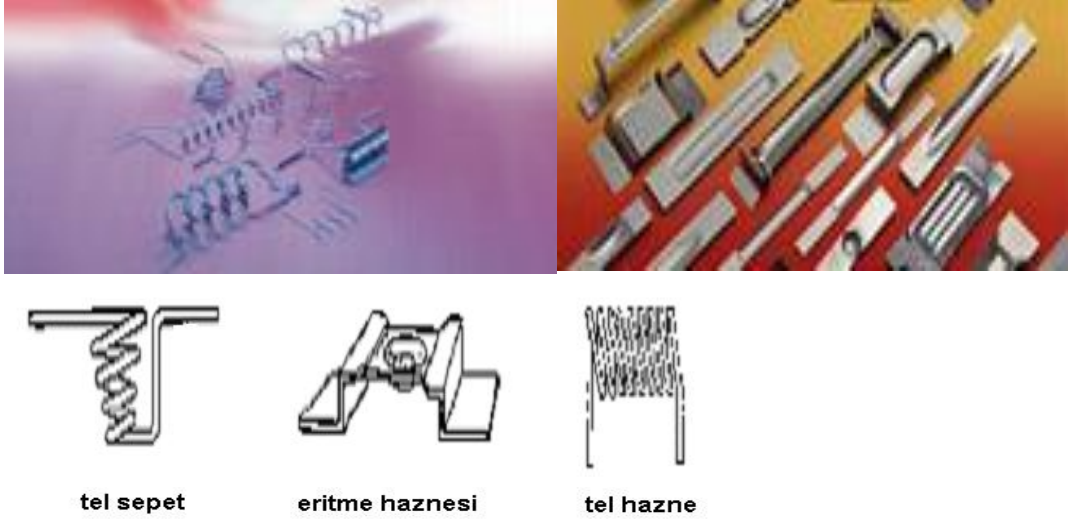
Termal evaporasyon, kullanılan buharlaştırma kaynağına göre isimlendirilmektedir.

1. Rezistanslı buharlaştırma,
2. Elektron ışımalı buharlaştırma,
3. Radyo frekanslı (rf) buharlaştırma,
4. Süblimleşme ile buharlaştırma,
5. Besleme kaynakları kullanılan buharlaştırma,
6. Şaşırtma kaynakları kullanılan buharlaştırma,
7. Işın ve buhar yakalayıcı kaynaklar ile buharlaştırma,
8. Flash evaporasyon ve
9. Işın yayınımları ile buharlaştırma.

Rezistanslı buharlaştırma, elektron ışıma kullanılan buharlaştırma, radyo frekansı (rf) kullanılan buharlaştırma ve süblimleşme ile buharlaştırmada belirli miktarda kaplama malzemesi kullanılarak kaplama yapılmaktadır. Kapsama malzemesinin belirli bir bölümünün buharlaşması sonucunda kaplama durmaktadır. Diğer yöntemlerle sürekli olarak kaplama yapılabilir [10].

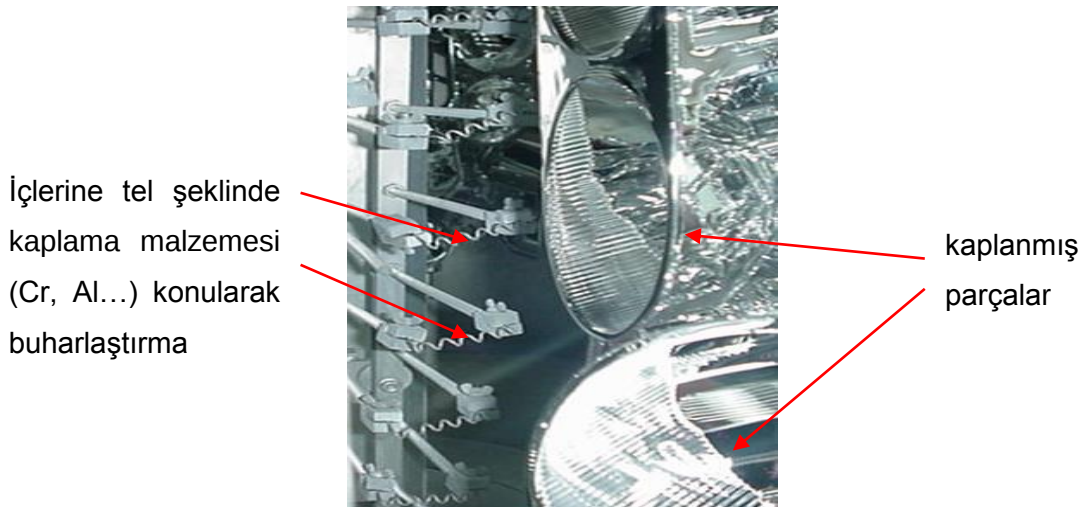
Rezistanslı Buharlaştırma :

Rezistanslı buharlaştırma, 1773 K'nin altında buharlaşan malzemelerin buharlaştırılması için uygulanan en yaygın yöntemdir. İçinden akım geçirilerek ısıtılan bir yüzeyle buharlaştırılacak malzemenin temas ettirilmesi ile gerçekleşmektedir. Evaporasyon kaynakları çok önemli ölçüde reaksiyona girmeyecek şekilde erimiş sıvı içermelidir. Bu da eritme haznesi gibi bir hazne veya ısıtılmış bir yüzey kullanılarak yapılabilir. Isıtılacak yüzey genellikle tellerin sarılması ile oluşturulan pota veya sepet şeklindedir. Şekil 3.1'de çeşitli rezistanslı buharlaştırma kaynakları görülmektedir [10].



Şekil 3.1 : Rezistanslı Buharlaştırma Kaynakları [10].

Genel olarak, rezistanslı ısıtma için kullanılacak ısıtıcı malzemeler W, Ta, Mo, C ve kompozit seramiklerdir. Elektriksel olarak, iletken kaynakların rezistansla ısıtılması, düşük voltajlı (<10 V, çok yüksek akım>birkaç yüz amper) alternatif akım uygulanarak yapılmaktadır. Rezistanslı ısıtmada düşük voltaj kullanılması nedeniyle, kaynak tasarımında temas rezistansı önemli bir faktördür. Sıcaklık arttığında ısıl genleşme, evaporatör parçalarının hareket etmesine neden olmaktadır; bu hareket ısıtıcı tasarımında dikkate alınmalıdır. Isıtılma sonucunda malzemelerin genleşmesi nedeniyle, ısıtıcı ile kaynak arasındaki tutucular (kıskaçlar) su ile soğutulmuş uygun bir ısıtılma ve temas direnci sağlanabilir. Rezistansla ısıtılan buharlaşma kaynakları, topraklanarak elektriksel olarak nötr durumda çalıştırılmaktadır. Şekil 3.2’de rezistanslı buharlaştırma ile kaplamanın uygulanışı görülmektedir [10].



Şekil 3.2 : Rezistanslı Buharlaştırma ile Kaplamanın Uygulanışı

Sıcak yüzey ve buharlaştırılacak malzeme arasında iyi bir ısısal iletkenlik kurulabilmesi için, ıslanabilirlik şartı sağlanmalı, kaplama malzemesi ile sıcak yüzey arasındaki temas açısı bu şartı sağlayacak şekilde ($<90^\circ$) olmalıdır. Tungsten ve tantal gibi malzemelerin üzerindeki yüzey oksitleri, birçok malzemenin erime noktasından düşük sıcaklıklarda buharlaşmaktadır; bu sayede, erimiş kaplama malzemesinin temiz buharlaştırma yüzeyini ıslatmasına izin vermektedirler [10].

Buharlaştırma kaynağı olarak, metalik sarılmış teller, bobinler ve sepetler oldukça ucuzdur ve pek çok uygulamada kullanılabilmektedir. Tel kaynaklar genellikle sarılmış tellerden oluşmaktadır; bu şekilde, yüzey morfolojisi erimiş malzemenin yüzeyde tutulmasını sağlamaktadır. Evaporasyon için kaynak olarak genellikle tungsten (e.n. 3683K), tantal (e.n. 3269K) ve molibden (e.n. 2890K) kullanılmaktadır [10]. Tablo 3.1’de kaplama için kullanılacak malzemeler ve bunlara uygun evaporasyon kaynakları görülmektedir.

Kaplama malzemesinin buharlaştırılması sırasında, sıcak buharlaştırma kaynağı radyasyon kılıfları ile çevrilerek, ışın yayılımı ile ısı kaybı azaltılabilmektedir. Radyasyon kılıfları birbirlerinden ve yüzeyden ayrı şekilde birkaç tabaka halinde, kolay erimeyen metal parçalarından oluşmaktadır. Bu radyasyon kılıfları:

- Kaynakta kullanılacak gücü azaltmaktadır,
- Kaynaktaki ışın yayılımı ile ısınmayı azaltmaktadır,
- Kaynağın daha yüksek bir sıcaklığa ulaşmasını sağlamaktadır ve
- Daha geniş yüzeylerde daha tekdüze bir sıcaklık dağılımı sağlamaktadır [10].

Rezistanslı olarak ısıtılan buharlaştırma kaynağının çok iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olması gerekmektedir. Isı etkisiyle genişleme nedeniyle, kaynağın esnek bir yapısının olması gerekmektedir. Kaynak yapısının katı olması durumunda, buharlaşma kaynağı gerilerek kırılabilir. Kaynak tel veya bobin gibi esnek bir yapıdaysa, ısıtma ve kullanım nedeniyle kaynak yapısı bozulabilir; bu da buharlaşan malzemenin akış dağılımının değişmesine neden olmaktadır. Bazı durumlarda kaplama süresince kaynak ve elektriksel bağlantılar hareket edebilmektedir; bu da geniş yüzeylerde kaplamanın ve tekdüzeliğin iyileşmesini sağlamaktadır [10].

Tablo 3.1 : Metallerin Evaporasyon Parametreleri [5]

Element	Atom numarası	Atom ağırlığı	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (K)	Evaporasyon sıcaklık bölgesi*	Evaporasyon kaynağı**
Ag	47	107.88	10.5	1234	3	Mo, W, Ta, Al
Al	12	26.98	2.7	933	3-4	W, Ta
Au	79	197.20	19.3	1336	4	W, Mo
Be	4	9.02	1.9	1556	4	Ta, W, Mo
Bi	83	209.00	9.8	544	2	Ta, W, Mo, Al
C	6	12.01	1.2	1643	7	C (ark)
Cd	48	112.41	8.6	594	1	Ta, W, Al
Co	27	8.93	8.9	1765	5	W, E
Cr	24	52.01	7.0	2173	4	W
Cu	29	63.57	8.9	1357	4	W, Ta
Fe	26	55.84	7.9	1808	4	W, Al
Ga	31	69.72	5.9	303	3-4	W, Al
In	49	114.76	7.3	429	3	W, Mo
Mn	25	54.94	7.3	1517	3	W, E
Ni	28	58.69	8.9	1726	4	W, E
Pb	82	207.21	11.3	601	4	Fe, Ni, W, Mo, Al
Pd	46	106.40	12.0	1828	5	W, C, E
Pt	78	195.10	21.5	2046	5-6	W, C, E
Rh	45	102.90	12.4	2239	6	C, E
Sb	51	121.75	6.8	903	2	Ta, W, Al
Sn	50	118.70	7.3	505	3-4	Mo, Al
Ti	22	47.90	4.5	2000	5	W, C, E
Zn	30	65.38	7.1	693	2	Ta, C, W, Mo, Al
Zr	40	91.22	6.5	2133	5-6	C, E
Ni-Cr			8.2		4-5	Ta, W

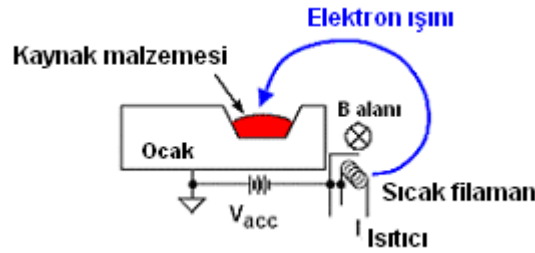
* Evaporasyon sıcaklığı (K) : 1 : 373-673, 2: 673-1073, 3: 1073-1473, 4: 1473-1873, 5: 1873-2373, 6: 2373-3073, 7: 3073-3773

**W:Tungsten, Mo:Molibden, Ta:Tantal, C:grafit, Al:Aluminyum (hazne), E:Elektron ışın evaporasyonu

Buharlaştırma kaynağı zamanla bozulabilmektedir; bunun nedeni, buharlaşan malzemenin ısıtılan yüzeyle reaksiyona girmesi olabilir. Erimiş kaplama malzemesi ile ısıtıcı malzeme arasında bir reaksiyon gerçekleşiyorsa, buharlaşma çok hızlı yapılmalıdır. Örneğin; paladyum, platin, demir ve titanyum, tungsten ısıtıcılarda çok hızlı evapore olmaktadır. Isıtıcı olarak tungsten kullanıldığında, yüksek sıcaklıktaki kristalizasyon, tungstenin kırılma eğilimine ve mikro çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bu da yanma ile sonuçlanacak kızgın bölgelerin (hot spots) oluşmasına ve kaplama filminin kirlenmesine neden olabilmektedir. Bu şekilde bir kirlenme problemi yaşıyorsa, tel tungsten ısıtıcıların her kullanımdan sonra değiştirilmesi gerekmektedir [10].

Elektron Işımalı Buharlaştırma :

Odaklanmış yüksek enerjili elektron ışınları, çeşitli seramik, cam, karbon ve refrakter olarak kullanılan metaller gibi kolay eritemeyen malzemelerin evaporasyonunda kullanılmaktadır. Elektron ışıma ile ısıtma fazla miktarda malzemenin buharlaştırılmasını sağlamaktadır. Şekil 3.3'de elektron ışıma kaynaklı evaporasyon görülmektedir [10].



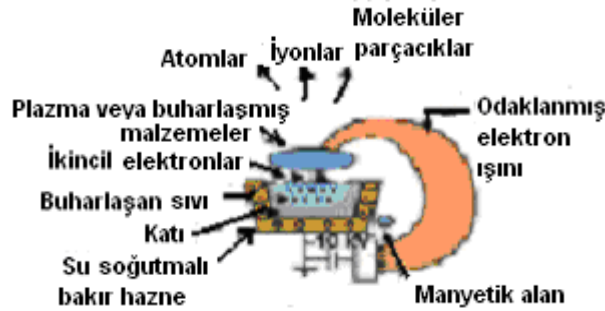
Şekil 3.3 : Elektron Işıma Kaynaklı Evaporasyon [12]

Yönlendirilmiş elektron tabancasında, yüksek enerjili elektron ışınları oluşturmak için termiyonik ışın yayan filaman kullanılmakta ve elektronlar elde edilmektedir. Burada elektronların hızlanması için yüksek voltaj (10-20 kV), elektron ışınının buharlaştırılacak malzeme üzerine odaklanması için ise elektrik ve manyetik alanlar kullanılmaktadır. Evaporasyon için kullanılan elektron ışın tabancaları 10-50 kW güçte çalışmaktadır. Yüksek güçte elektron ışın kaynakları kullanılarak, saniyede 50 mikron kalınlığında kaplama yapılabilen ve saatte 10-15 kg alüminyum buharlaştırılabilmektedir. Elektron ışıma evaporatörleri ultra yüksek vakum proseslerinde de kullanılabilmektedir [10].

Yüksek enerjili elektron bombardımanı ile manyetik olarak tabana yönlendirilmiş ikincil elektronlar üretilmektedir. Elektronlar, buharlaşan malzemenin bir bölümünü

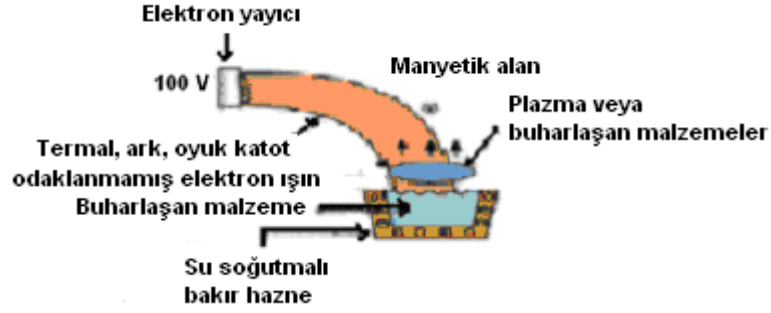
iyonize etmektedir ve bu iyonlar evaporasyon hızının gözlemlenmesinde kullanılabilir. Elektriksel olarak yalıtkan olan kaplanacak yüzeylerin üzerindeki iyonlar, elektrostatik yük oluşturabilmektedir. Cihazın topraklanması durumunda, elektrostatik yük, kaplanacak yüzey üzerinde dağılabilmektedir. Berilyum gibi bazı malzemelerin elektron ışıma yoluyla evaporasyonunda, önemli miktarda iyon üretilmekte ve bu iyonlar kaplanacak yüzeye ivmelendirilerek self-sputtering olması sağlanmaktadır. Bu şekilde, kaplanacak filmin mikro yapısı geliştirilebilmektedir. Kaynak malzemesine yüksek enerjili elektron bombardımanı yapılması ile hafif x-ışınları oluşabilmektedir. Bu ışınlar, hassas yarı iletken cihazlar için zararlı olabilmektedir [10].

Elektron yayıcının, elektron gönderilecek yüzeyden oldukça uzakta olması durumunda, elektron ışınının gönderileceği yüzeye odaklanması için uzun odaklı tabancalar kullanılmaktadır, Şekil 3.4'te odaklanmış elektron ışıma kaynaklı evaporasyon görülmektedir. Yüksek voltajlı elektron ışın tabancaları genellikle plazma ortamında kullanılmamaktadır; bunun nedeni, pozitif yüklü iyonların sputter erozyonuna yol açmalarıdır. Sıcak filamanın reaktif gaz ortamında çalışması durumunda da problemler yaşanabilmektedir [10].



Şekil 3.4: Odaklanmış Elektron Işımalı Evaporasyon [10]

Odaklanmamış yüksek enerjili elektron ışıma ile ısıtma, bir elektron kaynağında, elektron yayıcı ile kaynak malzemesi veya kaynak haznesi arasında elektriksel olarak nötr durumda gerilim uygulanarak elde edilebilmektedir ve Şekil 3.5'te görülmektedir. Bu tür bir kaynak “work-accelerated” tabanca olarak isimlendirilmektedir [10].



Şekil 3.5 : Odaklanmamış Elektron Işımalı Evaporasyon [10]

Yüksek akımlı düşük enerjili elektron ışınları veya anodik ark buharlaştırma kaynağı, oyuk katotlar gibi termo-elektron yayan yüzeylerden elde edilebilmektedir. Bu elektron ışınları birkaç yüz volta çıkarılabilmektedir ve topraklama yapılan kaynağın üzerine manyetik olarak yönlendirilebilmektedir. Düşük enerjili elektron ışınları, genel olarak çok iyi odaklanmamaktadır; fakat, yüksek akım yoğunluklarına sahip olabilmektedir [10].

Bir yüzeyin düşük enerjili elektron ışını ile buharlaştırılması sırasında, buharlaşan malzeme çok fazla iyonlaşmaktadır; çünkü, buharlaşan atomlar yüzeyden ayrılırken yüksek yoğunluklu, düşük enerjili elektron bulutundan geçmektedirler. Bu “film iyonları”, iyon kaplamada kullanılabilir. Elektronların, yayıcı–kaynak doğrultusunda manyetik olarak tutulmaları, elektron yolunun uzaması için kullanılmaktadır; bu sayede iyonlaşma olasılığı artmaktadır [10].

Radio frekanslı (rf) buharlaştırma :

Enerji, radyo frekansı (rf) kaynaklarından metaller veya karbon gibi elektriksel olarak iletken malzemelere indüklenmektedir. Radyo frekansı doğrudan kaplama malzemesini veya kaplama malzemesinin içinde bulunduğu hazneyi ısıtmak için kullanılabilir. Bu teknik, özellikle alüminyumun kompozit malzemelerden yapılmış haznelerden buharlaştırılmasında kullanılır. Kaplama malzemesi doğrudan ısıtıldığında, içinde bulunduğu hazne soğutulmalıdır [10].

Süblimleşme ile buharlaştırma :

Süblimleşme kaynakları, buharlaşan malzemenin erimemesi ve akması gibi avantajlara sahiptir. Bir katının buharlaşmasına örnek olarak, saf bir malzeme yığınının süblimleşme veya süblimleşen faz ile buharlaşmayan fazdan oluşan bir katının süblimleşmesi gösterilebilir. Isıtma, sıcak yüzeyle doğrudan etkileşimde olan rezistanslı ısıtma, sıcak yüzeyden ışın yayılımı veya sıcak yüzeyin elektronlar ile bombardıman edilmesiyle yapılabilir [10].

Katı bir malzemenin süblimleşmesindeki problem, malzemenin ısıtılan yüzeyle yeterli ısısal etkileşimde bulunamamasıdır. Buharlaştan malzemenin ısıtılması süresince, vibrasyon nedeniyle sıçramalar olması durumunda, bu problem kısmen ortaya çıkmaktadır. Kaynak tasarımının değıştirilmesi (hazne yerine sepet şeklinde bir kaynak kullanılması) mekanik vibrasyonu giderebilmektedir. Üstü açık kaynaklar problemi hafifletebilmektedir. Süblimleşen malzemenin ısıtılmasında, doğrudan ısıtma yerine elektron ışıma ile ısıtma daha çok tercih edilmektedir [10].

Süblimleşen malzeme ile ısıtıcı arasında daha iyi bir ısısal etkileşim sağlanabilmesi için, ısıtıcının çevresine sinterlenmiş tozlar konularak, malzeme bunlarla temas ettirilebilir veya ısıtıcı yüzeyi üzerine malzemenin elektro kaplanması ile süblimleşen malzemenin çok daha iyi ısıtılması sağlanabilir. Sinterleme ile gaz çıkışına izin verecek gözenekli bir malzeme oluşur. Krom kaplama için genellikle tungsten ısıtıcı üzerine elektro kaplama yapılır. Elektro kaplama yapılmış krom, oldukça fazla miktarda hidrojen içermektedir, bu nedenle krom buharlaşmadan önce kaynak, gaz çıkışına izin verecek şekilde yavaşça ısıtılmalıdır [10].

Besleme kaynakları kullanılan buharlaştırma :

Beslemeli kaynaklar, erimiş malzemenin bulunduğu hazneye, kaplama malzemesinin proses haznesi açılmadan eklenebildiği kaynaklardır. Bu işlem özellikle uzun süreli kaplamalar için (rulo kaplamalar) önemli bir faktördür. Besleme hızı, erimiş malzemenin bulunduğu haznenin seviyesine göre kontrol edilmektedir. Beslemeli kaynaklarda buharlaşacak malzeme küçük topar, toz, tel, bant veya çubuk şeklinde bulunabilmektedir. Küçük topar veya toz beslemesi genellikle titreşimli besleyicilerle; tel veya bant şeklindeki malzemelerin beslenmesi ise sürtünmeli ve dişli çarklar ile yapılmaktadır. Besleme kaynakları, hazne içindeki sıvı seviyesini sabit tutmak için kullanılır; bu nedenle, kaynaktan sabit bir buhar akış dağılımı olmalı ve fazla miktarlarda malzemenin buharlaştırılmasına izin verilmelidir [10].

Şaşırtma kaynakları kullanılan buharlaştırma :

Bazı elementler, atom kümeleri şeklinde buharlaşırken, bazı bileşikler ise moleköl kümeleri şeklinde buharlaşmaktadır. Şaşırtma kaynakları, buharlaşan malzemenin ısıtılan yüzeyden birçok defa evapore olması ve bu sayede buharlaşmadan önce yapısının tamamen bozulması sağlanacak şekilde tasarlanmıştır. Şaşırtma kaynakları, optik kaplamalarda kullanılan ve mono-moleköl olarak buharlaştırılması gereken SiO ve MgF₂'ün buharlaştırılmasında tercih edilmektedir.

İlk şaşırtmalı kaynak Drumheller tarafından SiO'in buharlaştırılması için yapılmıştır [10].

Işın ve buhar yakalayıcı kaynaklar ile buharlaştırma:

Odaklanmış evaporasyon kaynakları, buhar akışının bir ışın gibi sınırlanması için kullanılabilir. Odaklanmış evaporasyon kaynakları, buhar akışının bir ışın gibi sınırlanması için kullanılabilir.

Sınırlanmış bir buhar kaynağında, buhar ısıtılmış bir oyuktan geçmektedir. Kaplanacak yüzey, oluşan buharın içinden geçerek kaplama yapılmaktadır. Kaplanmayan buhar fazdaki malzeme, oyuğun içinde kalır. Bu tür kaynaklar, kaplama malzemesinin çok verimli kullanılmasını ve kaplama hızının yüksek olmasını sağlamaktadır [10].

Flash evaporasyon :

Bileşimi sabit olan bir alaşım filmi oluşturulması, az miktardaki alaşım malzemenin periyodik olarak tamamen buharlaştırılmasının, flash evaporasyon yöntemi ile uygulanması sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu teknik, çok farklı buhar basınçlarına sahip bileşenlerden oluşan alaşımların buharlaştırılması için kullanılmaktadır. Flash evaporasyonda çok sıcak bir yüzey kullanılmaktadır. Bu sıcak yüzeye, bir damla düşürülmesi veya bir telin ucunun temas ettirilmesi ile buharlaşma sağlanmaktadır.

Flash evaporasyon "patlayan tel" yöntemiyle de yapılabilir. Bu yöntemde, küçük bir tele kapasitör yardımıyla deşarj uygulanmakta ve yüksek akımlar darbeleri olarak telden geçmektedir. Buharlaştırılan malzemelerin çoğunluğu erimiş kürecikler şeklindedir. Bu tekniğin farklı bir özelliği vardır; burada bir oyuğun içine konulan tel buharlaştırılarak oyuğun içinin kaplanması sağlanabilmektedir [10].

Işın yayını ile buharlaştırma :

Sıcak bir yüzeyden çıkan ışın yayını ile oluşan enerji $E = \sigma T^4 A$ eşitliği ile verilmektedir. Eşitlikte; σ yüzeyin ışın yayını (emmitance) sabiti, T mutlak sıcaklık ve A yayını yapılan yüzey alanıdır. Sıcak buharlaşma kaynağından çıkan ışın yayını ile oluşan enerji, kaplama haznesindeki bütün yüzeylerin ısınmasına neden olmaktadır; bu da kaplanacak malzemenin sıcaklığının artmasına, yüzeylerden gaz çıkışı olmasına ve yüzeyin kirleticilerle kaplanmasına neden olmaktadır. Kaplanacak yüzey ve kaplama malzemesinin bulunduğu haznedeki ışın yayını ile ısınma;

- Sıcak yüzeyin alanının küçültülmesiyle,
- Ön-ısıtma yapılmış evaporasyon yüzeyleri kullanılarak,
- Radyasyon kalkanı kullanılarak,

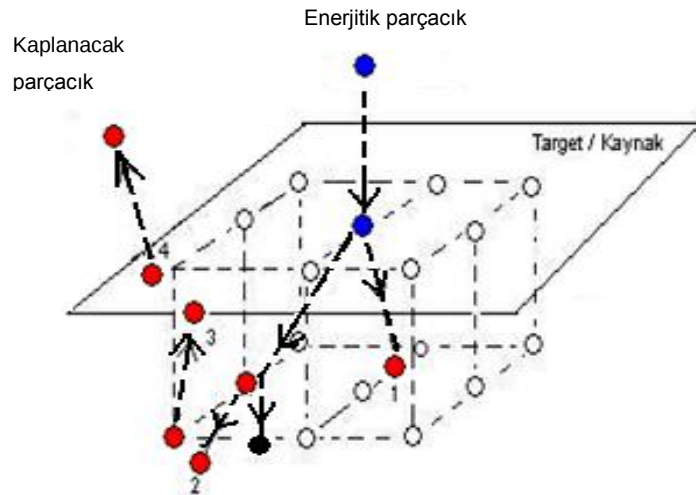
- Buharlaşıma hızı sabitlenene kadar kaynağın üzerine örtücüler konularak ve
- Kaplanacak yüzey üzerinde kaplama malzemesinin hızlı bir şekilde buharlaştırılması

ile minimize edilebilmektedir [10].

3.1.2 Sputter Biriktirme

Sputter (sıçratmalı) biriktirme, fiziksel olarak kaplama malzemesinin bulunduğu yüzeyden koparılan atomların, kaplanacak yüzeye birikmesidir. Fiziksel sputtering ısısal olmayan bir buharlaşma prosesidir. Burada yüzey atomları, bir plazma ya da iyon tabancasından çıkan enerjitik parçacıklar (hız kazandırılmış iyon, atom, elektron..vb parçacıklar) kullanılarak momentum transferi ile fiziksel olarak çıkarılmakta ve bu atomların kaplanacak yüzey üzerine tutunması ile kaplama gerçekleşmektedir [7].

Yüzeye çarpan enerjitik parçacık, yüzeydeki atomun, yapının daha alt kısımlarına iletilmesine neden olur. Burada oluşan elastik çarpışma, enerjitik parçacığın ikinci bir atom ile çarpışmasına neden olur. İkinci atomla çarpışma olmasının sonucunda, üçüncü bir atom yerinden ayrılarak yüzeydeki bir atom ile çarpışır. Yüzey atomu, kazandığı enerji ile, yüzeydeki enerji bariyerini aşarak bulunduğu yerden kopmaktadır. Bu şekilde, kaplama malzemesinin bulunduğu yüzeyden koparılan atomlar, kaplanacak yüzeye birikmektedir [7].



Şekil 3.6 : Sputtering mekanizması [7]

Sputter biriktirme, bir vakum ya da düşük basınçlı gaz ortamda (< 0.67 Pa) gerçekleşir. Bunun yanında, bazı cihazlarda bu işlem daha yüksek basınçta (0.67 - 2.0 Pa) da yapılabilmektedir [7].

Sputter biriktirme, genellikle yarı iletken malzemelerin üzerine ince metal film kaplanmasında, mimari camların kaplanmasında, polimerlerin üzerine yansıtıcı kaplama yapılmasında, depolama ortamı için manyetik filmler yapılmasında, cam ve elastiki malzemelerin üzerine şeffaf ve elektriksel olarak iletken film kaplanmasında, cihazların üzerine aşınma dirençli kaplama yapılmasında ve dekoratif kaplamalarda kullanılmaktadır [10].

Temel olarak 4 farklı sputtering prosesi vardır [13]:

- DC (Direct Current) Sputtering
- RF (Radio Frequency) Sputtering
- Magnetron Sputtering
- Reaktif Sputtering

Her kategoride farklı uygulamalar da bulunmaktadır. Sputtering proseslerinde kullanılan bütün önemli malzemeler ticari olarak sağlanabilmektedir. Tablo 3.2’de kullanım yerleriyle birlikte farklı kaplama malzemeleri verilmiştir.

Genel olarak, metal ve alaşım kaynaklar vakum veya koruyucu atmosferlerde eritilip, termomekanik prosesler ile üretilmektedir. Erimeyen alaşım kaynaklar (Örneğin: Ti-W) ise, metalurjik yöntemlerle sıcak pres yoluyla elde edilmektedir. Benzer olarak, metalik olmayan kaynaklar da tozların sıcak preslenmesiyle hazırlanmaktadır. Elementel ve metal kaynaklar, %99.99’dan daha yüksek saflıkta olabilmektedir; ayrıca, metal olmayan kaynakların saflıkları da daha azdır. Bu tip kaynaklarda saflık sınırı en fazla %99.9 olmaktadır. Ayrıca, toz uygulamalarda teorik değerlerden daha düşük yoğunlukta malzemeler elde edilmektedir. Kaynaklar farklı şekillerde (Örneğin: disk, düzlemsel..vb.) ve boyutlarda olabilmektedir. Kaynaklar kullanılmadan önce, ısısal kırılmaların önlenmesini sağlamak amacıyla, bir soğutma haznesine yerleştirilmelidir. Bu amaçla, yüksek ısısal iletkenlikte metal dolgulu epoksi çimentolar kullanılmaktadır [13].

Tablo 3.2 : Sputtering Kaynakları [13]

Malzeme	Uygulama
Metaller Alüminyum Krom Germanyum Altın Demir, nikel Paladyum, platin Gümüş Tantal Tungsten	Entegre devrelerin metalizasyonu, ön yüz aynalar Yapışma tabakaları, rezistör filmleri İnfrared filtreler Bağlantılar, yansıtıcı filmler Ferromanyetik filmler Bağlantılar Yansıtıcı filmler, bağlantılar İnce-film kapasitörler Bağlantılar
Alaşımlar Al-Cu, Al-Si, Al-Cu-Si Co-Fe, Co-Ni, Fe-Tb, Fe-Ni, Co-Ni-Cr Ni-Cr Ti-W Gd-Co	Entegre devrelerin metalizasyonu Ferromanyetik filmler Rezistörler Entegre devrelerde difüzyon bariyerleri Manyetik balon hafızalı cihazlar
Oksitler Al_2O_3 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ CeO_2 $In_2O_3 - SnO_2$ SiO_3 SiO Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , MgO İtrium alüminyum oksit (YAG), Yttrium demir oksit (YIG), $Gd_3Ga_5O_{12}$ $YVO_3 - Eu_2O_3$ $Cu_3Ba_2YO_7$	İzolasyon, aynalar için koruyucu filmler İnce-film kapasitörler Yansıtıcı olmayan kaplamalar Şeffaf iletkenler İzolasyon Aynalar için koruyucu filmler, infrared filtreler Çok tabakalı optik kaplamalarda dielektrik filmler Manyetik balon hafızalı cihazlar Para kağıtlarına özel fosforlu kaplamalar Yüksek sıcaklık süperiletkenleri
Florürler CaF_2 , CeF_3 , MgF_2 , ThF_4 , Na_3AlF_6	Çok tabakalı optik kaplamalarda dielektrik filmler (yansıtıcı olmayan kaplamalar, filtreler vb.)
Bromürler TiB_2 , ZrB_2 LaB_6	Sert, aşınma dirençli kaplamalar Termiyonik yayıcılar
Karbürler SiC TiC, TaC, WC	Yüksek sıcaklık süperiletkenleri Sert, aşınma dirençli kaplamalar
Nitrürler Si_3N_4 TaN TiN	İzolasyon, difüzyon bariyerleri İnce-film rezistörleri Sert kaplamalar
$MoSi_2$, $TaSi_2$, $TiSi_2$, WSi_2	Bağlantılar, entegre devrelerde difüzyon bariyerleri

Tablo 3.2 : Sputtering Kaynakları (devam) [13]

Sülfürler CdS MoS ₂ , TaS ₂ ZnS	Fotoiletken filmler Mil yatakları ve hareketli parçalar için kayganlaştırıcı kaplamalar Çok tabakalı optik kaplamalar
CdSe, PbSe, CdTe ZnSe, PbTe MoTe, MoSe	Fotoiletken filmler Optik kaplamalar Kayganlaştırıcılar

3.1.2.1 DC Sputtering

DC diyot sputtering sistemi, biri anot diğeri katot olmak üzere, bir çift düzlemsel elektrottan oluşmaktadır. Katodun plazma ile temas halinde olan üst yüzeyinde kaplama malzemesi, katodun altında ise su soğutmalı hazne bulunmaktadır. Kaplanacak yüzeyler ise, anoda yerleştirilmektedir. Sputtering haznesine 13.33 Pa basınçta argon gazı konulup, elektrotların arasına birkaç kV luk gerilim ve 1-10 k Ω luk direnç uygulandığında, parlama deşarjı (glow discharge) oluşmaktadır. Parlama deşarjındaki argon iyonları hız kazanarak katot yüzeyine çarpmakta ve buradan kaplama malzemesini sıçratarak kaplanacak yüzey üzerinde ince bir film oluşturmaktadır [6].

DC sputtering, diyot ya da katodik sputtering olarak da bilinmektedir. Düşük basınçlarda, katot kılıf oldukça geniştir ve iyonlar kaynaktan oldukça uzakta oluşmaktadır; yani, iyonların haznenin duvarlarına doğru giderek kaybolma olasılıkları çok büyüktür. Bu nedenle, iyonizasyon verimleri düşüktür ve kendiliğinden olan deşarjlar 1.333 Pa değerinin altında tutulamamaktadır. Sabit bir voltajda basınç artırıldığında, elektronların ortalama serbest yolları kısalmakta, daha fazla iyon üretilmekte ve daha büyük akımlar oluşmaktadır. Fakat, basıncın çok yüksek olması durumunda, atomlar birbirleri ile çarpışarak dağılmakta ve etkili bir şekilde kaplama yapılamamaktadır. Genel olarak, kaplama hızı, kullanılan güçle veya akım yoğunluğunun karesiyle doğru orantılıdır ve elektrot aralıklarıyla ters orantılıdır [13].

3.1.2.2 RF Sputtering

Bir DC diyot sputtering sisteminde, metal kaplama malzemesinin altına yalıtkan bir malzeme konulduğunda, yalıtkan malzemenin ön yüzünde hemen oluşan pozitif iyonlar nedeniyle parlama deşarjı oluşamamaktadır. Yalıtkan bir kaplama malzemesi olması durumunda, parlama deşarjını oluşturabilmek için doğru akımdaki voltaj

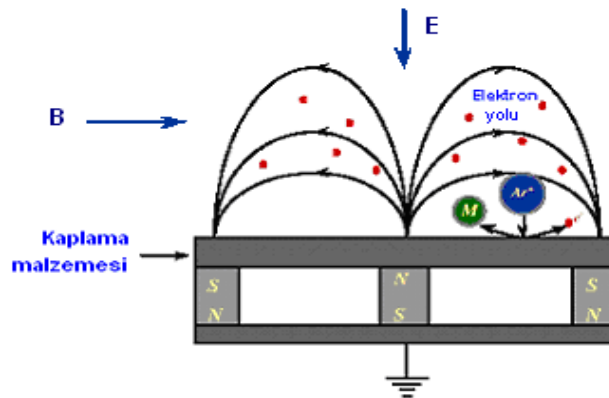
yerine rf voltaj kullanılmaktadır. Bu sistem RF diyot sputtering olarak isimlendirilmektedir [6].

RF sputtering prosesinde, kaplama malzemesinin negatif potansiyelle bombardıman edilmesi nedeniyle, kendiliğinden bias oluşmakta, bu nedenle de bu yöntem kullanılmaktadır. Kendiliğinden bias oluşmasıyla da atomların pozitif iyonlarla sıçratıldığı dc hedef gibi davranmaktadır. Kaplama malzemesinde oluşan negatif bias, elektronların iyonlardan daha hareketli olmalarının sonucu olarak oluşmaktadır. Elektron ve iyonların mobilitelerindeki farklılıklar, pozitif yüklü elektrotların oluşturduğu elektron akımının, negatif yüklü elektrotun oluşturduğu pozitif iyon akımından daha fazla olduğunu göstermektedir.

Alternatif elektrik akımı uygulandığında, tüm elektrotlardan sıçratma yapılabileceği görülmektedir. Fakat bu durum, oluşacak filmin kirlenmesi gibi olası bir probleme yol açmaktadır [13].

3.1.2.3. Magnetron Sputtering

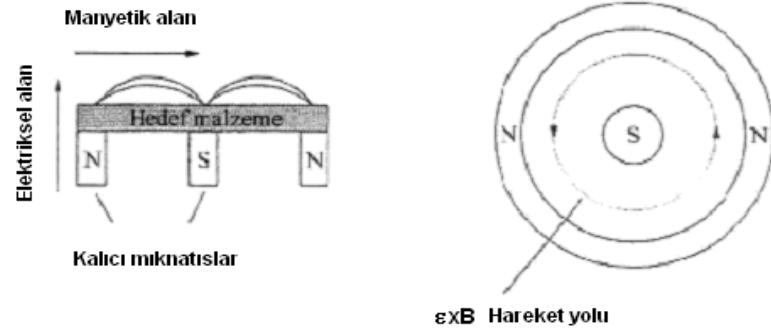
Magnetron sputtering yönteminde, kaplama malzemesi, su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Kaplama malzemesinin merkez eksenini, mıknatısın bir kutbunu oluşturmaktadır. İkinci kutbu ise, kaplama malzemesinin kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulmaktadır (Şekil 3.7). Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların kaplama malzemesinin üzerinde birbirine dik olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.7 : Magnetron Sputtering [14]

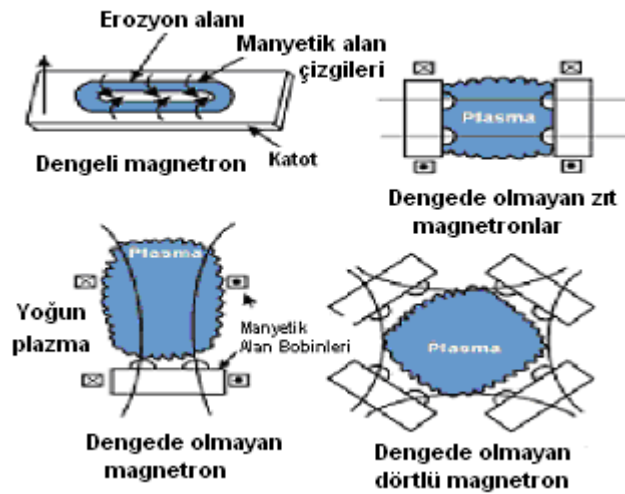
Manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen şeklinde düzenlenebilir. Dairesel düzenli manyetik alanın şekli ve hareket yolu Şekil 3.8’de gösterilmektedir. Hareket yolunu ifade eden $\epsilon \times B$ değerinde, ϵ elektrik alanı, B ise manyetik alanı ifade etmektedir. $\epsilon \times B$

hareket yolu, kaplama malzemesinin yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur. Böylece iyon bombardımanı ile katot yüzeyinden yayılan ikincil elektronlar, bu bölgede özellikle tutularak iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olmaktadır [15].



Şekil 3.8 : Dairesel Düzenli Manyetik Alanlardaki Manyetik Alan ve Hareket Yolu[15]

Sputtering kaynakları genellikle düzlemsel magnetronlardır; burada plazma manyetik olarak kaplama malzemesinin üzerinde tutulmaktadır ve iyonlar plazmadan kaplama malzemesinin yüzeyine doğru hareket etmektedir. Dengede olmayan magnetron konfigürasyonundaki manyetik alan, elektronların koparak kaplama malzemesinden uzakta bir plazma oluşturmaya izin verecek şekilde düzenlenmiştir. Magnetron sputtering prosesinde yüksek sputtering hızlarına erişilebilir. Bu kaplama malzemesinin, düşük sputtering hızlı bir bileşen oluşturmak için, reaktif gazla reaksiyona girmediği sürece, bileşen filmlerinde reaktif birikmesine izin verebilmektedir. Şekil 3.9'da düzlemsel magnetron sputtering kaynakları kullanılan çeşitli sputter biriktirme konfigürasyonları görülmektedir [7].



Şekil 3.9 : Sputtering Kaynak Konfigürasyonları [7]

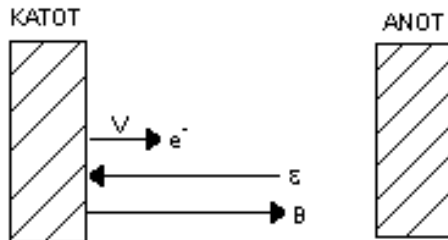
Paralel elektrik ve manyetik alanlarda elektron hareketi :

Kaplama malzemesi ile kaplanacak yüzey arasındaki ε elektrik alanına, B gücündeki bir manyetik alanın uygulandığı bir durum söz konusudur. Bu durum, magnetron sputtering prosesinde, özellikle plazma ile yüzey hazırlamanın gerçekleştiği, konfigürasyonlarda görülmektedir. İki alanlı ortamda bulunan elektronlar, elektrik alan kuvvetinin yanında, iyi bilinen ve aşağıdaki denklemle gösterilen Lorentz kuvvetinin de etkisi altında kalmaktadır:

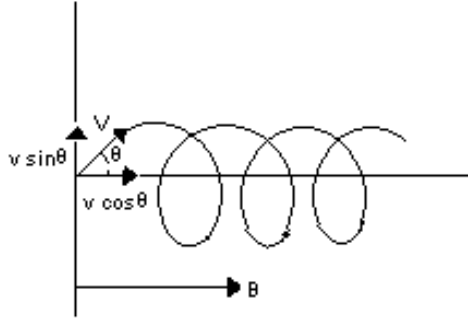
$$F = \frac{m dv}{dt} = -q (\varepsilon + v \times B) \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte q, m ve v elektronun yükü, kütlesi ve hızıdır [13].

Öncelikle, elektrik ve manyetik alanın paralel olduğu durum incelenmiştir (Şekil 3.10). Elektronlar kaplama malzemesinin yüzeyine dik, elektrik ve manyetik alanlara ise paralel olacak şekilde yayıldıklarında (3.4) denklemindeki $(v \times B)$ terimi sıfır olmaktadır; elektronlar yalnızca elektrik alandan etkilenecek anoda doğru ivmelenmektedirler. İkinci olarak, elektrik alanın ihmal edildiği ve yalnızca manyetik alanın olduğu durum incelenmektedir (Şekil 3.11). Katottan v hızıyla ve manyetik alan B'ye göre θ açısıyla çıkan elektron, B'ye dik doğrultuda olan $qvB\sin\theta$ kuvvetinin etkisi altında olmaktadır. Elektron bu kuvvetle, r yarıçapındaki dairesel bir yörüngede dönmektedir. Buradaki r, santrifüj $(m(v \sin\theta)^2 / r)$ ve Lorentz kuvvetleri kullanılarak belirlenmektedir; örneğin, $r = mv\sin\theta / qB$. Elektron hareketi sarmal şekilde olmaktadır. Elektron, tirbuşonda olduğu gibi spiral hareketi yaparak $v\cos\theta$ sabit hızıyla deşarj ekseninden aşağıya doğru hareket etmektedir. Manyetik alan olmaması durumunda, bu eksen dışında kalan elektronlar, deşarjın dışına yönelmekte ve haznenin duvarlarında kaybolmaktadırlar [13].

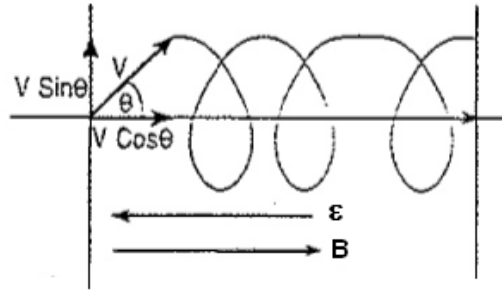


Şekil 3.10 : Elektrik ve Manyetik Alanın Paralel Olduğu Durum [13]



Şekil 3.11 : Elektrik Alanın İhmal Edildiği ve Yalnızca Manyetik Alanın Olduğu Durum [13]

Elektronların, paralel ve tekdüze durumdaki elektrik ve manyetik alanlara bir açıyla yönelmeleri daha karmaşık bir durumdur. Sabit bir yarıçapta tirbuşon hareketi oluşur; fakat, elektrik alandaki (ϵ) elektron ivmelenmesi nedeniyle, helix'in eğimi (elektronun izlediği yol) zamanla artmaktadır (Şekil 3.12). Zamanla değişen elektrik alanlar karmaşıktır ve elektronların farklı yarıçaplarda spiral hareketler yapmalarına neden olabilmektedir [13].



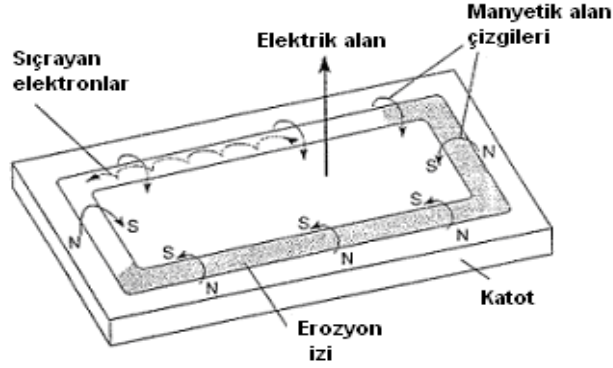
Şekil 3.12 : Elektronun Paralel Durumda Olan Tekdüze Elektrik ve Manyetik Alanlara Hareketi [13]

Manyetik alanlar, elektronların plazmadaki kalış sürelerini uzatmaktadır. Bu da iyonların çarpışma olasılıklarını artırmakta, daha büyük deşarj akımları oluşturmakta ve sputtering prosesinde kaplama hızının artmasını sağlamaktadır [13].

Birbirine dik durumdaki elektrik ve manyetik alanlar :

Magnetronlarda, elektronlar ideal durumda hiçbir zaman anoda ulaşmazlar; kaplama malzemesinin yanında yakalanarak iyonlaşma enerjilerini artırmaktadırlar. Bu da kaplama malzemesine paralel bir manyetik alan ve bunlara dik bir elektrik alanın olmasıyla sağlanabilmektedir (Şekil 3.13). Bu durum, pratikte, kaplama malzemesi arkasına düzlemsel veya at nalı şeklinde mıknatıslar yerleştirilerek sağlanabilmektedir. Manyetik alan çizgileri, kaplama malzemesine dik olacak

şekilde, onun altından çıkmakta, ardından bir bileşenle (bu magnetron bileşenidir) kaplama malzemesinin yüzeyine paralel olacak duruma gelmekte ve son olarak geri dönerek manyetik devreyi tamamlamaktadır. Katottan yayılan elektronlar ilk olarak anoda doğru hareket etmekte, proseste sarmal bir hareket yaparak, paralel manyetik alana girdiklerinde, kaplama malzemesinin arkasına doğru devam ederek bir yörünge izlemektedirler [13].



Şekil 3.13 : Düzlemsel Magnetronda Uygulanan Alanlar Ve Elektron Hareketi[13]

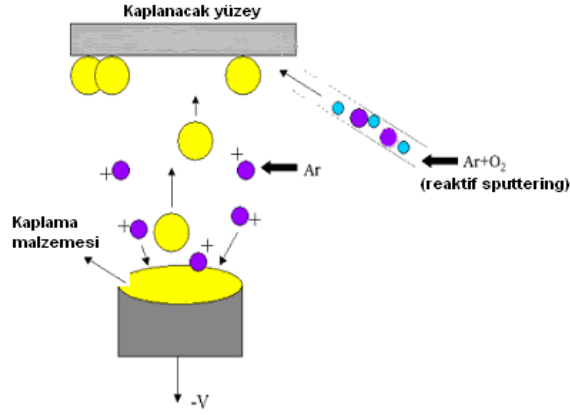
Magnetron sputtering, ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan yöntemdir. Bu başarısının en önemli nedeni, yüksek hızlarda kaplama yapabilmesidir (Örneğin: Al için 1 $\mu\text{m}/\text{dak}$ hızında kaplama yapılabilmektedir). Bu hızlar, geleneksel sputtering teknikleri ile elde edilen hızlardan bir derece daha yüksektir. En çok kullanılan sputtering konfigürasyonları düzlemsel, toroidal (dikdörtgen yanal alan) ve toroidal-konik (yamuk yanal alan) şeklinde olmaktadır. Ticari düzlemsel magnetron sistemlerinde kaplanacak yüzey, kaplama malzemesine paralel olacak şekilde çevrilmektedir; bu da yarı-sürekli bir kaplama operasyonu gerçekleşmesine izin vermektedir. Dairesel (toroidal-konik) şekilde olan kaplama malzemeleri, proses haznesinin merkezine yerleştirilmektedir; bu şekilde düzlemsel evaporasyon kaynağına yakın bir geometri oluşturulmaktadır [13].

3.1.2.4 Reaktif Sputtering

Reaktif sputtering, reaktif bir gaz ile inert bir gazın (genellikle Ar) bir arada olduğu proses haznesindeki kaplama malzemesinin sıçratılması suretiyle, kaplanacak yüzey üzerinde metalik ince bir film oluşturma prosesidir. En fazla kullanılan kaplama malzemeleri ve reaktif gazlar şunlardır [13] :

1. Oksitler : Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 - Oksijen
2. Nitrürler : TaN, TiN, AlN, Si_3N_4 - Azot, amonyak
3. Karbürler : TiC, WC, SiC - Metan, asetilen, propan

4. Sülfürler : CdS, CuS, ZnS - H₂S
5. Ti, Ta, Al ve Si oksikarbürleri ve oksinitrürleri



Şekil 3.14 : Reaktif Sputtering [16]

3.1.3 Ark Buhar Biriktirme

Bu yöntemde buhar kaynağı, iyi bir vakum ya da düşük basınçlı gaz ortamında, düşük voltaj ve yüksek akıma sahip bir elektrik arkı anot ya da katodda buharlaşmaktadır. Ark voltajı, gaz veya buharın iyonizasyon potansiyeline yakın olmaktadır (>25V). Katottaki iyon bombardımanı ve anoddaki elektron bombardımanı elektrotları ısıtmaktadır. Katottan çıkan malzemenin büyük bölümü termal olarak evapore olmaktadır; ancak, bir bölümü de erimiş damlalar veya katı halde çıkabilmektedir. Buharlaşan atomların büyük bölümü, ark buharlaşma prosesinde iyonlaşmaktadır [10]. Ark buhar biriktirme yöntemi;

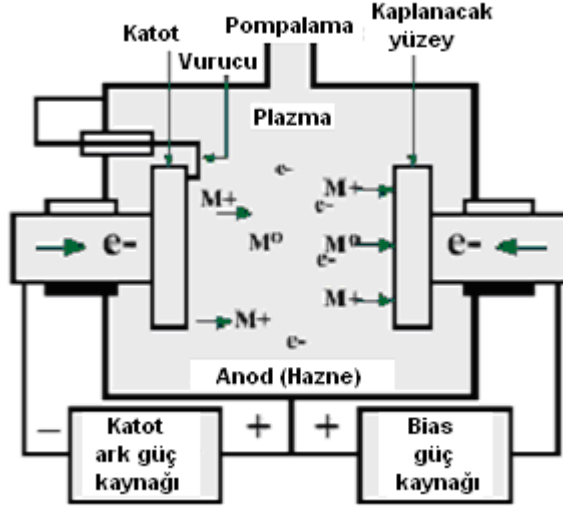
- Katodik ark buhar biriktirme
- Anodik ark buhar biriktirme

olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [10].

3.1.3.1 Katodik Ark Buhar Biriktirme

Buharlaşma katot yüzeyinden, ark evaporasyonu ile gerçekleşiyorsa, bu sistemler sürekli katodik ark kaynağı olarak isimlendirilmektedir ve bu şekilde uygulanan kaplama prosesi de katodik ark buhar biriktirme olarak isimlendirilmektedir[10].

Kararlı bir ark oluşturabilmek için geçen akımın belirli bir minimum düzeyde olması gerekmektedir. Minimum ark akımları, bakır ve titanyum gibi erime noktası düşük olan malzemeler için 10-50 A, tungsten gibi erime noktası yüksek malzemeler için 300-400 A civarında olmaktadır [10].



Şekil 3.15 : Katodik Ark Buhar Biriktirme Sistemi [17]

3.1.3.2 Anodik Ark Buhar Biriktirme

Bir ark deşarjında anot erimiş bir malzeme ise, anot yüzeyinden buharlaşarak arkın içine girmekte ve anodik ark kaynak olarak isimlendirilmektedir. Buharlaşan malzemenin iyonlaşma derecesi, anodik arkta katodik arka göre daha azdır [10].

Anodik arklar elektron kaynağı olarak kategorize edilebilirler. Elektronlar, ısıtılmış bir termoelektron yayan yüzeyden, sıcak veya soğuk bir oyuk katottan veya bir ark katottan çıkabilmektedir. Manyetik bir alanda, elektron ışınlarının yönlendirilmesi ile buharlaşan malzemenin, elektron kaynağından etkilenmesi önlenabilir. Anodik ark biriktirme prosesi için geliştirilmiş ve ticari olarak satılan kaynaklar mevcuttur [10].

Katodik ve anodik ark buhar biriktirme yöntemleri, dekoratif ve fonksiyonel amaçlı sert ve aşınmaya karşı dirençli kaplamalar yapılmasında kullanılmaktadır. Genel olarak bu kaplamalar birkaç mikron kalınlığındadır. Ark buhar biriktirme yöntemlerinin uygulama alanları aşağıda özetlenmiştir [10]:

- Enjeksiyon kalıpları ve çeşitli aletlerin üzerine TiN, TiC, Ti(C, N), (Ti, Al)N, CrN kullanılarak sert kaplama yapılmasında,
- Dekoratif ve aşınma dirençli TiN ve Zr(CN) (altın-sarı), ZrN (pirinç), TiC (siyah) ve Ti(N, C) (kırmızı, bordo...) kaplama yapılmasında,
- Optik kaplamalarda oksitlerin kaplanmasında (anodik ark buhar biriktirme),
- Metal kaplamalarda,
- Amorf karbon (a-C) ve elmas benzeri karbon (DLC) kaplama yapılmasında (katodik ark buhar biriktirme).

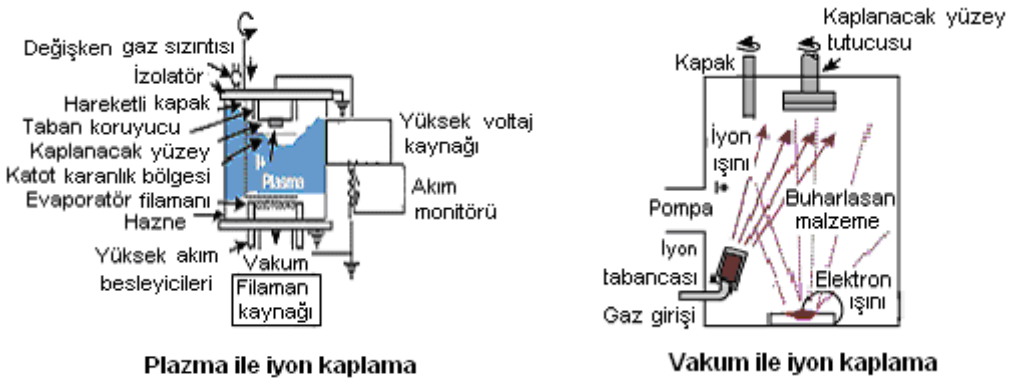
Ark buhar biriktirme yöntemi uygulanarak, elektriksel olarak iletken olan malzemeler buharlaştırılabilir. Ark plazmanın, buharlaşmış malzemenin iyonlaşmasında, reaktif bırakmada kullanılan reaktif gazlar kadar etkili olması, kaplama malzemesinin iyonlarının, kaplanacak yüzey üzerine birikmeden önce yüksek bir enerji kazanmaları ve kaplamanın daha kolay gerçekleşmesi ile radyal ısınmanın çok az olması (katodik ark birikmede) gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca, yalnızca elektriksel olarak iletken olan malzemelerin buharlaştırılabilmesi, anodik ark birikmede yüksek bir radyal ısınma olması ve elektrottan çıkan erimiş, makro ölçekteki parçacıkların, kaplanan film içine birikmeleri ve bunun sonucunda kaplanan yüzeyde kabarcıkların oluşması gibi dezavantajları bulunmaktadır [7].

3.1.4 İyon Kaplama

İyon kaplama, kaplanacak filmin bileşimi ile özelliklerini kontrol ve modifiye etmek ve yüzey kaplaması ile yapışmasını geliştirmek için, kaplanacak filme periyodik olarak enerjetik parçacık bombardımanının yapıldığı bir süreçtir [10].

Bombardıman için kullanılan enerjetik parçacıklar, genellikle bir inert ya da reaktif gazın iyonları ya da kaplama malzemesinin iyonlarıdır. İyon kaplama, bombardıman için gereken iyonların plazmadan veya ayrı bir iyon tabancasından çıkarıldığı vakum ortamında yapılabilir [10].

Plazma destekli iyon kaplamada, negatif yüklü kaplama yüzeyi ile plazmadan gelen pozitif yüklü iyonlar bir enerji spektrumu oluşturmaktadır. Kaplanacak yüzey, plazma oluşum bölgesine veya aktif plazma oluşum bölgesinin uzağında bir yere yerleştirilebilmektedir. Kaplanacak yüzey bir katot olabilmekte ve bu sayede sistemde bir plazma oluşturulabilmektedir. Vakum destekli iyon kaplamada ise, kaplama vakum ortamda, bir iyon kaynağı (örneğin; iyon tabancası) kullanılarak, iyonların istenilen hedefe yönlendirilmesi ile yapılmaktadır [10].



Şekil 3.16 : Termal Evaporasyon Kaynakları Kullanılarak Yapılan Plazma ve Vakum Destekli İyon Kaplama Teknikleri [10]

İyon kaplama, metal kaplamalar, yüksek yoğunluklu optik kaplamalar ve kompleks yüzeylere uygun kaplamaların yapılmasında uygulanmaktadır. Uzay mekiği parçalarının üzerine alüminyum film bırakılmasında kullanılan iyon kaplama, iyon buhar biriktirme olarak isimlendirilmektedir [10]. İyon kaplama prosesinin kullanım alanları şunlardır [10]:

- Plastiklerin ve yarıiletken malzemelerin üzerine Al, Ag, Au gibi elektriksel olarak iletken tabakaların kaplanması,
- Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 gibi izolasyon filmleri ile kaplanma,
- Korozyona dirençli kaplamalarda,
- Dekoratif kaplamalarda (TiN ile altın renginde, TiC_xN_y ile kırmızı, TiC ile siyah, ZrN ile pirinç kaplama yapılabilmektedir).

3.2 Elektrolitik Kaplama Prosesi

Dekoratif krom kaplama, kalınlık ve krom kaplama öncesi uygulanan alt kaplamalar nedeniyle, sert krom kaplamadan farklıdır. Dekoratif krom kaplamalar, ortalama 1.25 -1.50 μm kalınlığında olmaktadır. Krom kaplamanın altına nikel veya bakır kaplamalar uygulanabilmektedir (Tablo 3.3). Krom kaplama tabakasının altında bulunan bu tabakalar, kaplamaya parlak, yarı parlak veya saten bir görünüş kazandırabilmektedir [18]. Krom kaplama,

- Yeterli kalınlıktaki kaplama tabakasının sürtünmeye karşı dayanıklı olması,
- Kromun ısıya karşı dayanıklı olması,
- Dış etkilere ve kükürtlü bileşiklere karşı dayanıklı olması,
- Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olması, tuz eriyiklerinden, alkali eriyiklerden ve hidroklorik asit hariç diğer asitlerden etkilenmemesi,
- Renginin platin rengine yakın olması nedeniyle, özellikle dekoratif amaçlı olarak kullanılması

nedenleriyle kaplamacılıkta önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca bu özelliklerinin yanında,

- Kromun çok sert olması ve kaplamayı gevrekletmesi nedeniyle darbe etkisiyle krom kaplamanın çatlaması ve dökülmesi,
- Isı etkisi ile genleşme ve uzama katsayısının diğer metallerinkinden çok farklı olması,
- Krom tabakasının, kaplandıktan sonra gözenekli bir yapı oluşturması ve kaplanan parçayı korozyondan koruyamama özelliği bulunması nedenleriyle,

bu kusuru gidermek için ilgili parçanın önce bakır veya nikel kaplamaya ihtiyaç duyulması

gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır [19].

Uygulanan alt tabakalar, kaplanan kromun cinsine bağlı olarak, korozyona karşı da koruma sağlamaktadır. Günümüzde uygulanan dekoratif krom kaplamalar, kromik anhidrüllere bağlı hekzavalent krom prosesi ile yapılmaktadır [18].

3.2.1 Hekzavalent Krom Kaplama

Dekoratif krom kaplama banyolarında yapılan kaplamaların kalınlığı 0.13 ile 1.3 μm arasında değişmektedir. Kaplamanın ince olması nedeniyle, uygun banyolar hazırlanarak kaplama yapılabilir. Son kat krom kaplamada optimum kalınlığın elde edilebilmesi için;

- Kaplanacak yüzeylerin pürüzsüz ve tekdüze parlaklıkta olması gerekmektedir,
- Kaplanacak yüzeyin pürüzlü, puslu, kirli ya da mat olması durumunda, krom kaplama yapılmadan önce yüzeye uygun temizleme ve parlatma işlemleri uygulanmalıdır,
- Son kat krom kaplamada uygun bir yüzey elde edilememesi durumunda, krom kaplama soyularak tekdüze olmayan yüzeyler parlatılmalı ve tekrar kaplama yapılmalıdır. Krom kaplamanın parlatılmasına korozyona neden olabileceği için izin verilmemektedir [18].

Yüksek akım yoğunlukları, uygun olmayan sıcaklıklar ve paslanmaya karşı korunmamış yüzeyler, puslu ve tekdüze olmayan krom kaplamalara neden olmaktadır. Uygun operasyon şartları, uygun nikel banyoları ve diğer önlemler ile tekdüze parlak krom kaplamalar elde edilebilmektedir (Tablo 3.4).

Kromun aktif veya uygun bir şekilde hazırlanmış bir yüzeye yapışması, genellikle sorun oluşturmamaktadır. Fakat, kaplamanın uygun şartlarda yapılmaması, yapışmada sorunlar çıkmasına neden olabilmektedir. Bu sorunlar, kaplamada kabarmalar olması ve pul pul dökülmeler şeklinde sonuçlanmaktadır. Krom kaplama, hatalı ve yetersiz yapışmayı çok belirgin şekilde göstermektedir [18].

Tablo 3.3 : Elektrolitik Kaplamada Uygulanan Prosesler ve Aşamaları [18].

Sistem	Çevrimler	Toplam kalınlık (μm)	Toplam süre (dak)
Cu +Ni +Cr	A, B, D, F	50	48
Cu +Cr	A, B, F	20	14
Ni +Cr	D, F	30	36
Ni +Cr +Cr	D, G	32	42
Ni +Ni +Cr	C, E, F	30	36
Ni +Ni +Cr +Cr	C, E, G	32	42

Tablo 3.4 : Elektrolitik Kaplamanın Operasyon Parametreleri [18].

A – Bakır kaplama	
Akım yoğunluğu	3 A/dm ²
Kaplama süresi	2 dak
Sıcaklık*	322 – 342 K
Filtrasyon	Var
Çalkalama	Seçimli
B – Yüksek hızlı, parlak, asidik bakır kaplama (20 μm)	
Akım yoğunluğu	4 A/dm ²
Kaplama süresi (%100 verim)	10 dak
Sıcaklık*	294 – 300 K
Filtrasyon ve çalkalama	Var
C – Yarıparlak, nikel kaplama (23 μm)	
Akım yoğunluğu	4 A/dm ²
Kaplama süresi (%100 verim)	26 dak
Sıcaklık*	328 – 338 K
Filtrasyon	Var
Çalkalama	Genellikle var

Tablo 3.4 : Elektrolitik Kaplamanın Operasyon Parametreleri (devam) [18].

D – Parlak, nikel kaplama (30 µm) Akım yoğunluğu Kaplama süresi (%100 verim) Sıcaklık* Filtrasyon Çalkalama	4 A/dm ² 34 dak 328 – 338 K Var Genellikle var
E – Parlak, nikel kaplama (8 µm) Akım yoğunluğu Kaplama süresi (%100 verim) Sıcaklık Filtrasyon Çalkalama	4 A/dm ² 8 dak. 328 – 338 K Var Genellikle var
F – Krom kaplama (0.3 µm) Akım yoğunluğu Kaplama süresi Geleneksel yöntem (%10 verim) Yüksek hızla (%25 verim) Sıcaklık** Filtrasyon ve çalkalama Havalandırma***	14.4 A/dm ² 2 dak 54 s 319 – 338 K Yok Var
G – Mikroçatlaklı krom kaplama (0.64 µm) Akım yoğunluğu Kaplama süresi (%25 verim) Sıcaklık** Filtrasyon ve çalkalama Havalandırma***	21.6 A/dm ² 2.5 dak 319 – 338 K Yok Var

* Operasyon sıcaklığını göstermektedir.

** Operasyon sıcaklığını göstermektedir. Isıtmanın yanında soğutma da gerekebilmektedir.

*** Havalandırma sırasında kimyasal maddeler (spreyleme ile) eklenebilmektedir.

Elektrolitik kaplama teknolojisi ile kaplamaya uygun olan tek plastik çeşidi akrilonitril butadien stirendir (ABS). Polipropilen (PP), polibutilen teraftalat (PBT), polistiren (PS)... gibi plastikler elektrolitik yollarla kaplanamamaktadır.

Elektrolitik kaplama yapılacak parçaların metalizasyonunda, parçalar çok temiz ve yağsız olmalıdır. Küçük parçalar plastik sepet veya tromellerde; büyük parçalar ise

iletken bir telle eldivenli ellerle teker teker iç kısımlarından sarılıp bağlanarak işlem görürler. Kaplanacak parçaların yağlı olmaları durumunda, önce bir alkali sıcak banyoda yağdan arındırılarak yıkanılır ve aşağıdaki sıra ile verilen işlemlere tabi tutulurlar. En genel şekliyle polimerlerin Elektrolitik kaplama prosesi ile metalik kaplanmasında 26 farklı banyo kullanılmaktadır [20].

1. Ön aşındırma :

ABS malzeme temiz ve yağsız olmalıdır. Farklı ABS türlerine göre aşındırma işlemi küçük farklılıklar gösterir. Farklılık banyo sıcaklığı ve bileşimidir. Aşındırma banyoları kromik asit ve sülfürik asitten oluşmaktadır ve sıcaklık 335-341 K arasında değişmektedir. Banyoda kalma süresi 35 dakikadan 10-12 dakikaya kadar değişmektedir [20].

Aşındırmadaki amaç ABS'de bulunan butadieni aşındırmaktır [20].

2. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

3. Nötralleştirme :

Yıkama suyundaki kromik asidin (+6 değerinde kromun) +3 değerinde krom bisülfüre indirgenmesi yapılır.

4. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

5. Nötralleştirme :

%5'lik HCl çözeltisinde parçalar nötrlenir. Normal sıcaklıkta çalışılır ve nötrleme süresi yaklaşık yarım dakikadır.

6. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

7. Önaktivasyon:

Banyo SnCl_2 veya PdCl_2 ile konsantre HCl'den oluşmaktadır. Parçalar 293-298 K sıcaklıktaki banyoda 1-2 dakika kalmaktadır. Burada aşınan yüzeyde, kalay veya paladyum film tabakası oluşmaktadır [20].

8. Deiyonize su ile yıkama, çalkalama :

Bu yıkamada kesinlikle musluk suyu kullanılmamalıdır.

9. İkinci Aktivasyon :

Banyo AgNO_3 ve NH_3 'den oluşmaktadır. Parçalar banyoda 0.5-1 dakika kalmaktadır. Parça yüzeyinde bir önceki aktivasyondan sonra iyon değişimi olmaktadır. Bu durumda parça tamamen iletken durumda olmaktadır [20].

10. Deiyonize su ile yıkama, çalkalama :

İki defa deiyonize su ile yıkama, çalkalama yapılmaktadır. Bu yıkamada kesinlikle musluk suyu kullanılmamalıdır [20].

11. Akımsız kaplama :

İletken hale gelen parça, akımsız kaplama ile elektrolitik kaplamaya hazırlanır. Akımsız kaplama prosesi;

- Akımsız bakır kaplama,
- Akımsız nikel kaplama olarak iki tiptir.

Akımsız nikel kaplamada, akımsız bakır kaplamada görülen sık sık banyo bozulmaları, sürekli filtrasyon gerekliliği ve bakırın çökmesi gibi problemler yaşanmamaktadır [20].

a) Akımsız bakır kaplama : 2 çözeltiden oluşmaktadır:Çözeltiler farklı kaplarda deiyonize su ile hazırlanmaktadır. Çalışma her iki çözeltiden eşit miktarlarda alınarak hazırlanan çözelti ile yapılmaktadır. Ortam sıcaklığında, pH 10-11.5 arasında olmalıdır. Çözeltideki formaldehitten dolayı devamlı bakır çökmekte ve banyo ömrü kısalmaktadır [20].

b) Akımsız nikel kaplama : İkinci aktivasyondan sonra deiyonize su ile yıkanan parçalar akımsız nikel banyosunda kaplanmaktadır. Farklı akımsız nikel bileşimleri bulunmaktadır

12. Ekonomik yıkama :

Akımsız nikel banyolarında buharlaşmadan doğan su kaybı veya kimyasal ilavelerinde ekonomik yıkama suyu kullanılır [20].

13. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle bolca yıkanır.

14. Asitleme :

%5 sülfirik asitle bir ön asitleme yapılmalıdır; bundan sonra, asitli bakır kaplama yapılmaktadır. Bu elektrolitik yolla ve doğru akımla yapılan ilk kaplamadır. Bu durumda iletken olmayan ABS tam anlamıyla kaplamaya hazır hale gelmektedir.

Asitli bakır kaplamadan sonra, sırasıyla nikel, krom, istenirse pirinç, altın ve gümüş kaplama yapılabilir. Ön asitlemenin sebebi, asitli bakır banyosundaki H_2SO_4 nedeniyle, yıkama sularındanki başka iyonların bakır banyosuna göçüne engel olmaktır [20].

15. Asitli bakır kaplama :

Genel olarak $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, saf H_2SO_4 , parlatici ve iletkenlik tuzundan oluşmaktadır. Asitli bakır kaplama kalınlığı, parçaya göre 5-10 mikrona kadar çıkmaktadır [20].

16. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

17. Asitleme :

%5 sülfirik asitle bir ön asitleme yapılmalıdır. Bu durumda iletken olmayan ABS tam anlamıyla kaplamaya hazır hale gelmektedir [20].

18. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

19. Parlak nikel kaplama :

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3 'ten oluşan 323-328 K sıcaklıktaki banyoda parçalar hareket ettirilerek yapılmaktadır.

20. Ekonomik yıkama :

Banyoda hem buharlaşmadan doğan su kaybını önlemek için, hem de nikel banyosuna yapılacak kimyasal ilavelerinde bu su kullanılmaktadır [20].

21. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

22. Aktifleştirme :

Parçalar %5 kromik asit çözeltisine, 20-30 saniye kadar daldırılıp çıkarılmaktadır. Bundan sonra parça krom kaplanmaktadır.

23. Parlak krom kaplama :

CrO_3 ve H_2SO_4 'ten oluşan banyo 321-325 K sıcaklıkta çalışmaktadır. Parçaların banyoda kalma süresi 3-4 dakikadır.

24. Ekonomik yıkama :

Banyoda hem buharlaşmadan doğan su kaybını önlemek için, hem de nikel banyosuna yapılacak kimyasal ilaveler için bu banyo suyu kullanılmaktadır [20].

25. Su ile yıkama, çalkalama :

Parçalar ortam sıcaklığındaki su içerisinde 1-2 dakika süreyle yıkanır.

26. Kurutma :

Üflelemeli kazanlarda parçalar 323 K sıcak hava ile kurutulmalıdır [20].

3.3 Ürünlere Uygulanan Testler

PVD teknolojisi kullanılarak polystyrene (PS), polybutylene terephthalate (PBT), polypropylene (PP), styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS), polycarbonate (PC) ve acrylonitrile butadiene styrene (ABS) üzerine yapılan metalik kaplamaların kalitelerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli testler uygulanmıştır. Kaplamalara tutunma, soyulma, çizilme direnci testleri, kaplama kalınlığı, renk ve parlaklık ölçümleri gibi fiziksel testler ile ultraviyole dayanımı, sıcaklık değişimine dayanım, ısı dayanım direnci gibi yaşlandırma testleri; tuzlu su sisi, rutubete dayanım, deterjana direnç ve leke direnci gibi kararlılık testleri yapılarak performansları değerlendirilmiştir.

Kaplamalara uygulanan tutunma testi ASTM D 3359-87 standardına göre [21], soyulma testi ASTM B 177 ve ASTM B 487 standardlarına göre [22, 23], çizilme direnci testi ISO 4586-2 standardına [24] göre, renk ve parlaklık ölçümleri ASTM D523-89 standardına [25] göre yapılmıştır.

Polimer malzemeler üzerine yapılan kaplamalara, ASTM D3732 ve ASTM D4414 standardlarına [26, 27] göre ultraviyole dayanımı testi, sıcaklık değişimine dayanım ve ısı dayanım direnci gibi özel testleri uygulanarak yaşlandırma testleri sonucunda kaplamalar üzerindeki değişiklikler değerlendirilmiştir.

Kaplamaların kararlılıkları, ASTM B117-85 standardına [29] göre tuzlu su sisi, ASTM D2247-87 standardına [28] uygun olarak rutubete dayanım, ASTM D 2248-89 standardına [30] uygun olarak deterjana direnç ve ASTM D 1308-87 standardına [31] göre leke direnci testleri uygulanarak araştırılmıştır. Kaplamalara uygulanan testler ile ilgili detaylı bilgi 4. Bölüm'de verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kaplamaların Yapılışı

Sekiz farklı polimer malzemenin metalik kaplanması Süperkap firmasında, iki farklı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Önce, mat polimer olarak adlandırılan, polybutylene terephthalate (PBT), polypropylene (PP), masterbatch katkılı polypropylene (PP+MB), polystyrene (PS) ve acrylonitrile butadiene styrene (ABS) üzerine fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition - PVD) ve elektrolitik kaplama teknolojisinin birlikte uygulandığı kombine kaplama çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra ise, şeffaf polimerlerden olan, styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) ve polycarbonate (PC) kullanılarak da PVD yöntemi ile metalik arka yüz kaplama çalışmaları yapılmıştır.

4.1.1 Kombine Kaplamanın Yapılışı

Krom kaplama yapılamayan PBT, PP, PP+MB, PS ve ABS malzemelere yapılan kombine kaplamalar ve yüzey hazırlama işlemleri Süperkap firmasında gerçekleştirilmiştir.

Kombine kaplamada, polimer öncelikle yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra da, PVD yöntemi uygulanarak krom ve nikel kaplamalar yapılmıştır. PVD ile kaplanan krom ve nikel tabakaların üzerine, elektrolitik kaplama yöntemi ile sırasıyla nikel ve krom kaplama yapıldığı bilgisi firma tarafından verilmiştir. Kombine kaplama yöntemi sayesinde, dekoratif krom kaplamalarda kullanılan banyo sayısı 26'dan 7'ye düşürülmektedir.

Polimer malzemelerin dekoratif amaçlı krom kaplanması için kullanılan 26 adet banyo 3. Bölüm'de açıklanmıştır. Bu çalışmada yapılan, kombine kaplama prosesinde polimer malzeme üzerine krom kaplama için gerekli iletkenliği sağlayacak tabaka PVD kaplama ile yapılmakta ve sonrasında elektrolitik kaplama yapılarak prosesin tamamlandığı Süperkap firması tarafından belirtilmiştir. Bu şekilde elektrolitik kaplamada banyo sayısı 7'ye düşmektedir. Kombine kaplama çalışmalarında;

1. Alkali sıcak temizleme,
2. Asitli su ile yıkama,
3. Su ile yıkama ve alkalama,
4. Parlak nikel kaplama,
5. Su ile yıkama ve alkalama,
6. Parlak krom kaplama,
7. Su ile yıkama ve çalkalama

banyoları kullanılmıştır.

4.1.1.1 Kombine Kaplama ncesi Yüzey Hazırlama

PVD uygulaması yapılacak polimer yüzeylerin tamamıyla temiz olması gerekmektedir. Polimer yüzey, elle tutma sırasında deri temasından gelen kirliliklerden ve baskı sırasında gözle görülmeyen, ancak yüzeyde kalan kalıntılardan arındırılmalıdır. Kaplamaların yapıldığı Süperkap firması tarafından verilen bilgilere göre, temizleme işlemi, uygun deterjanla yapılan yıkamadan sonra, derişik aside daldırılarak ntralleştirme ile gerçekleştirilmiştir. Farklı derişik asitlerle yıkanan numunelere, kaplama sonrası tutunma ölçümleri uygulanmış, en iyi sonucun hidroklorik ve sulfirik asit kullanılan setlerden elde edildiğı gözlemlenmiştir. Sonuçta, polimerlerin % 99 saflıktaki hidroklorik asit kullanılarak yıkandıkları belirtilmiştir.

Kaplamanın polimerin yüzeyinde tutunmasını artırmak veya ABS dışındaki polimerlerde çok düşük olan veya hiç olmayan tutuculuğı oluşturmak amacıyla, kaplama öncesi yüzey aktivasyonu uygulanması gerekmektedir, bu işlem de Süperkap firması tarafından yapılmıştır. Aktivasyon, yüzeyin reaktivasyonunu (diğerk maddelere olan atomik bağ ilgisini) geçici olarak artırmak için yapılan bir işlemdir. Aktivasyonun etkisi zaman içinde (en fazla 4 saat) yok olmakta ve yüzey tekrar normal haline dönmektedir. Bu nedenle kaplamanın, aktivasyon işlemi sonrasında mümkün olan en kısa zamanda yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, yüzey aktivasyonunu uygulamak için firma tarafından özel bir düzenek hazırlanmıştır (şekil 4.1). Düzenekte yer alan bir kutu içinde, yüksek voltaj korona aktivasyonu için gereken alüminyum teller bulunmaktadır. Ayrıca, gerekli oksijenin bir kısmını ozon gazına eviren, oksijen + ozon plazma ortamı oluşmasını sağlayan ultraviyole lambaları düzeneğe yerleştirilmiştir. Firmadan alınan bilgiye göre, ultraviyole lambaları, verdikleri ısıyla plastik parçaların fırınlanmasını da sağlamaktadır. Korona ile aktif hale gelen oksijen ve oluşan ozonun, polimer yüzeylere etki ederek polimer zincirinin kırılmasını ve serbest iyonların radikallerle

reaksiyona girmesini sağladığı belirtilmiştir. Yaratılan kutupsal gruplar, daha yüksek enerjili yüzeylerin oluşmasını sağlamaktadır. Ayrıca, ortama verilen oksijenin bir kısmı ultraviyole ışının etkisiyle ozon gazına dönüşmektedir. Bu sayede, ultraviyole lambaların yarattığı oksijen plazma ve oluşturulan ozon gazı ile ozonizasyonun gerçekleştiği açıklanmıştır. Ozonun etkisiyle, karbonil guruplar ($C=O$) oluşarak, asidik bir yüzey elde edilmekte ve bazik karakterdeki kaplamanın yüzeye daha sıkı tutunması sağlanmaktadır.



Şekil 4.1 : Yüzey Aktivasyonu İçin Kullanılan Ozonlama Kutusu

Bilindiği gibi, plastik malzemeler nemi ve bazı gazları hemen adsorbe etmektedirler. Polimer malzemelerin basılma yöntemleri veya polimer yüzey üzerine uygulanacak kaplama yöntemi ayrımı yapılmadan, her durumda adsorblanan nemin ön ısıtma ile giderilme zorunluluğu vardır. Kaplamada, polimerin adsorbladığı nemden kaynaklanacak tutunma kayıplarını engellemek ve polimerin adsorbe ettiği gazı, kaplama sırasında ortama vererek vakum ortamının şartlarını bozmasını önlemek için (vakum ortamının bozulması kaplamanın tutunmasını da azaltmaktadır), polimer basıldıktan hemen sonra kaplama yapılmalıdır. Basıldıktan sonra hemen kaplanmayan polimer malzemeye baskı sonrasında, kaplama yapılmadan önce, 323-333 K sıcaklıkta bir süre fırınlama yapılmalıdır. Bu çalışmada, ozonizasyon kutusunda yüzey hazırlama için kullanılan ultraviyole lambaların verdiği ısının, polimerlerin fırınlanmasını sağladığı Süperkap firması tarafından belirtilmiştir.

Firmadan alınan bilgiye göre, ozonizasyon süresi PP için 10 dakika, PS için 15 dakika, PBT ve ABS için 25 dakika olarak optimize edilmiştir. PP+MB için ise, istenilen ve beklenen ölçüde tekrarlanabilir tutunma sağlanan bir ozonizasyon süresi

belirlenememiştir. Ozonizasyon süresindeki bu farklılıkların nedeni, polimerlerin yapılarındaki bağların farklı olmasıdır. Yapılan çalışmalarda, ozonizasyon süresini artırmanın tutunmayı iyileştirmediği, aksine azalttığı kaplamaların yapıldığı firma tarafından belirtilmiştir. Bu durumun nedeni tam olarak belirlenememiştir. Ancak, ozonizasyon sırasında polimerler fırınlanırken meydana gelen gaz çıkışlarının sebep olabileceği düşünülmüştür; fakat bunun için özel bir araştırma yapılmasının gerektiği açıklanmıştır.

4.1.1.2 Kombine Kaplama Çalışmaları

Yüzey hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra, PVD haznesine alınan polimerlerin yüzeylerinin, vakumlu ortamda, negatif iyonlar kullanılarak (glow discharge) ikinci defa temizlendiği Süperkap firması tarafından belirtilmiştir.

Kaplamaların yapıldığı Süperkap firmasından alınan bilgiye göre; kombine kaplama prosesinde, önce PVD yöntemi ile krom kaplama yapılmış, daha sonra bu kaplamanın üzerine yine PVD ile nikel kaplama uygulanarak elektrolitik kaplamada iletkenliği sağlayacak tabaka oluşturulmuştur. PVD kaplamaların termal evaporasyon yöntemi ile yapıldığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada, PVD yöntemi uygulanarak farklı kalınlıklarda krom ve nikel kaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla yapılmış olan işlemler firma tarafından aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- i. Birinci grup çalışmada, ~2500 Å kalınlığında krom ve ~900 Å kalınlığında nikel kaplanmıştır. Şematik olarak kaplama sırasıyla; polimer || PVD krom kaplama (kalın) || PVD nikel kaplama (ince) || elektrolitik nikel kaplama || elektrolitik krom kaplama || tabakalarından oluşturulmuştur.
- ii. İkinci grup çalışmada, ~2000 Å kalınlığında krom ve ~2000 Å kalınlığında nikel kaplanmıştır. Şematik olarak kaplama sırasıyla; polimer || PVD krom kaplama (orta kalınlıkta) || PVD nikel kaplama (orta kalınlıkta) || elektrolitik bakır kaplama || elektrolitik nikel kaplama || elektrolitik krom kaplama || tabakalarından oluşturulmuştur.
- iii. Üçüncü grup çalışmada, ~900 Å kalınlığında krom ve ~2500 Å kalınlığında nikel kaplanmıştır. Şematik olarak kaplama sırasıyla; polimer || PVD krom kaplama (ince) || PVD nikel kaplama (kalın) || elektrolitik nikel kaplama || elektrolitik krom kaplama || tabakalarından oluşturulmuştur.

4.1.2 Arka Yüz Kaplamanın Yapılışı

Arka yüz kaplama çalışmaları, şeffaf polimerler olarak adlandırılan styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) ve polycarbonate (PC) üzerine, PVD yöntemi kullanılarak Süperkap firması tarafından yapılmıştır.

Arka yüz kaplamada, polimer malzeme öncelikle yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra da PVD yöntemi uygulanarak metalik kaplama yapılmıştır. Şeffaf polimer malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda, yüzeylerle daha kolay organo-metalik bağlar kurabilen alüminyum (Al), krom (Cr) ve nikel (Ni) gibi metaller kullanılmaktadır. Bu çalışmada, firmadan alınan bilgiye göre dekoratif ve yansıtıcı özelliği fazla olan alüminyum kullanılmıştır.

4.1.2.1 Arka Yüz Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama

PVD yöntemi ile kaplama yapılacak polimerlerin yüzeyleri temiz olmalıdır. Yüzey, elle tutma sırasında deri temasından gelen kirliliklerden ve baskı sırasında gözle görülmeyen, ancak yüzeyde kalan kalıntılardan arındırılmalıdır. Kaplama yapılacak yüzeyin şeffaf polimer olmasından dolayı, temizlenirken zarar görmemesi gerekmektedir. Bu nedenlerle, yüzey temizlenirken deformasyona neden olabilecek yüzey aktif maddeler kullanılmadığı kaplamaları yapan Süperkap firması tarafından belirtilmiştir.

Kaplamanın polimerin yüzeyinde tutunmasını sağlayabilmek için, yüzeyin aktifleştirilmesi gerekmektedir. Yüzeyin aktifleştirilmesinde Şekil 4.1’de gösterilen ve firma tarafından özel olarak hazırlanan düzeneğe kullanılmıştır. Firmadan alınan bilgiye göre, düzeneğe alüminyum teller yardımıyla korona aktivasyonu yapılmaktadır. Oksijen gazının ultraviyole lambalar yardımıyla ozona çevrilmesiyle ozon plazma ortamı oluşturularak, kaplanacak yüzeyin polimer zinciri kırılmakta ve serbest iyonların radikallerle reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Polimer yüzeyinin aktifleştirilmesi ile oluşturulan kutupsal gruplar, polimerin yüzey enerjisini ve kaplanabilirliğini artırmaktadır.

Yüzey aktifleştirme düzeneğinde kullanılan ultraviyole lambalar nedeniyle ortamın sıcaklığının 323-333 K olduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklık, polimerin adsorbe ettiği nemin ve diğer gazların uzaklaştırılmasını sağladığı açıklanmıştır. Bu sayede kaplamaların tutunmasında oluşabilecek olumsuzluklar giderildiği firma tarafından belirtilmiştir.

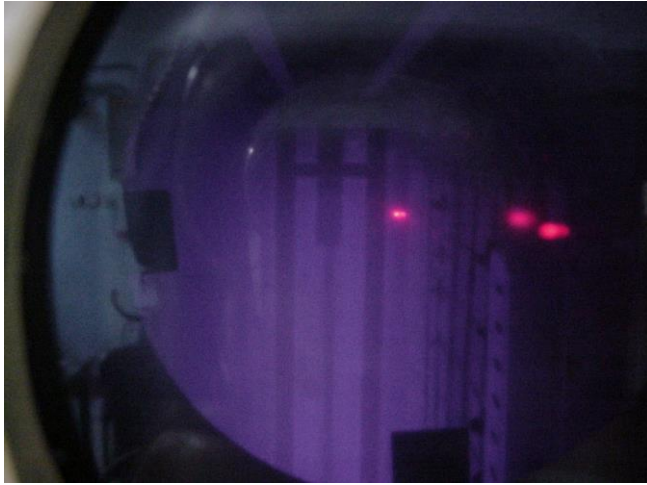
Firma tarafından verilen bilgiye göre, yüzey temizliği ve aktivasyonu sağlandıktan sonra, yüzeyde oluşan statik elekriğin boşaltılması gerekmektedir. Aksi halde,

havada bulunan elektrik yüklü partiküller elektrostatik olarak yüzeye çekilmekte ve yüzeyin tekrar kirlenmesine neden olmaktadır. Bu durumu önlemek için, kaplanacak test plakalarına antistatik iyonize edilmiş hava üflendiği veya antistatik fırça ile temizleme yapılarak kaplama sonrası yüzeyde iğne deliği (pin hole) oluşumunun önlenildiği belirtilmiştir.

4.1.2.2 Arka Yüz Kaplama Çalışmaları

SAN, GPPS ve PC plakalar, Süperkap firmasında PVD yöntemi ile önce alüminyum kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplamanın üzerine iki farklı koruyucu kaplama uygulanmıştır.

Firmadan alınan bilgiye göre, arka yüz kaplamada, test plakaları öncelikle hazırlanan düzeneğe kaplama için uygun hale getirilmiştir. Daha sonra, yüzeylerin mikro temizliği vakum altındaki evaporasyon haznesinde (glow discharge) yapılmıştır (Şekil 4.2). Bu amaçla, test plakalarının yüzeyleri 10 dakika süreyle mikro düzeyde temizlendiği ve kaplanacak polimerin yüzey aktivasyonunun artırıldığı belirtilmiştir.



Şekil 4.2 : Proses Haznesinde Oluşan Glow Discharge

Dekoratif ve yansıtıcı özellikli alüminyum, şeffaf polimerlerin arka yüzlerine PVD yöntemi ile kaplanmıştır ve kaplamalar Süperkap firması tarafından termal evaporasyon prosesi ile yapılmıştır. Yapılan kaplamanın kalınlığı 800–1000 Å olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada alüminyum ile yapılan arka yüz kaplamanın üzerine iki farklı koruyucu kaplama uygulanmıştır. Bu amaçla yapılmış olan işlemler firma tarafından aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- i. İlk uygulamada, PVD ile polimere uygulanan alüminyum kaplamanın üzerine, magnetron sputtering yöntemi kullanılarak koruyucu CrNi kaplama yapılmıştır.
- ii. İkinci uygulamada, PVD ile polimere uygulanan alüminyum kaplamanın üzerine, organik bazlı bir boya uygulanarak koruyucu tabaka oluşturulmuştur.

4.2 Kaplama Yapılmış Numunelere Uygulanan Testler

4.2.1 Uygulanan Fiziksel Testler

4.2.1.1 Kaplama Tutunmasının Tespiti

ASTM D 3359-87 standardına göre [21], kaplanan numunelerin yüzeyleri, özel tutunma tarağı kullanılarak, birbirleriyle 90° açı yapacak şekilde iki defa çizilmektedir. Numunenin çizilmesinin ardından, yüzey özel fırçası yardımıyla temizlenmektedir. Bu işlemten sonra, 500 mm eninde özel bir tutunma bandı, çizilen yüzey üzerine yapıştırılarak çekilmektedir. Bant, yüzey üzerine tutunmayı engelleyecek hava kabarcığı kalmayacak şekilde yapıştırılmalıdır. Tutunma kayıpları standartlara göre değerlendirilmektedir. Şekil 4.3’de özel tutunma tarağı ve bandı görülmektedir.

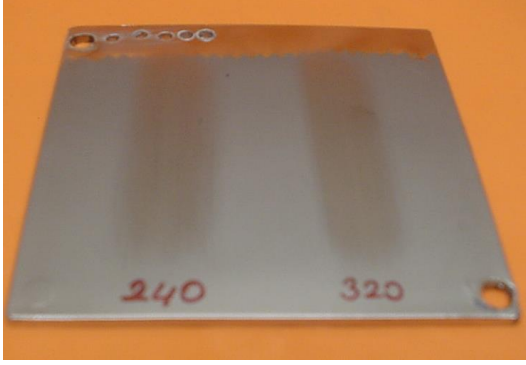


Şekil 4.3 : Tutunma Tarağı ve Bandı

4.2.1.2 Kaplamanın Soyulmasının Tespiti

Kaplanan numunelerin yüzeyleri, ASTM B 177 ve ASTM B 487 standartlarına [22, 23] göre 30 saniye süreyle 240 ve 320 kalınlıktaki zımpara kağıtları kullanılarak

zımparalanmaktadır. Testin sonunda kaplamanın yüzeyinde yırtılma ve çatlama görülmemelidir. Şekil 4.4’de soyulma testi yapılmış örnek bir plaka görülmektedir.

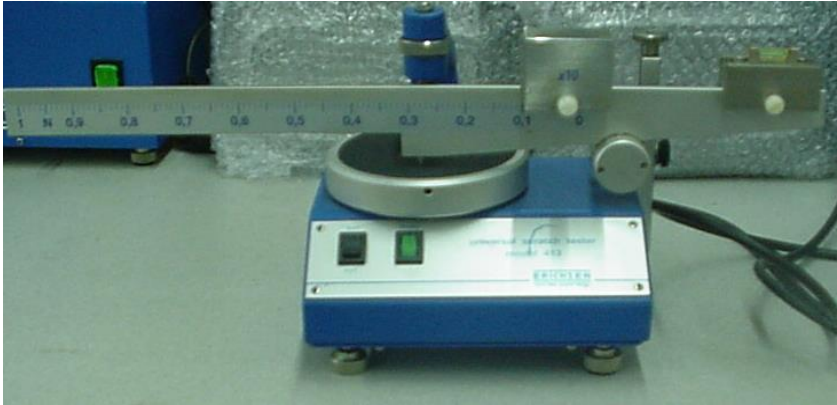


Şekil 4.4 : Soyulma Testi Yapılmış Bir Numune

4.2.1.3 Kaplamanın Çizilmesinin Tespiti

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

Erichsen Scratch Hardness Tester 413, çizilme ucu elmas veya karbür olan ve 5 U/min hızla dönen hareketli bir tabladan oluşmaktadır. Döner tabla üzerine yerleştirilen numuneye 0.1-10 N arasında kuvvet uygulanarak çizilme izlenmektedir. Şekil 4.5’de Erichsen çizilme cihazı görülmektedir.



Şekil 4.5 : Erichsen Scratch Hardness Tester 413 Cihazı

4.2.1.4 Kaplama Kalınlığı ve SEM Analizi

Kaplama kalınlıklarını belirlemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. JOEL JSM 6400 Scanning Electron Mikroskobu ile yapılan analizde, numunelerden alınan parçalar yanal kesit olacak şekilde soğuk reçineye alınmıştır.

Kullanılan reçine Struers marka Epofix reçine ve Epofix sertleştiricinin (15 birim + 2 birim) karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan reçineye konulan numune 8 saat süreyle ortam sıcaklığında bekletilmiştir. Bu işlemin ardından, reçineye alınmış numuneye metalografik parlatma yapılmıştır. Parlatma işleminin ardından hazırlanan reçineye alınmış numune, iletkenliğin sağlanması amacıyla Polarou E6200 Turbo Coater ile karbon kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan numuneler SEM ile incelenmiş ve NORAN Voyager EDS (Energy Dispersive x-ray Spectrometer) ile yüzey analizi yapılmıştır.

Şekil 4.6'da JSM 6400 Scanning Microscope ve NORAN Voyager EDS (Energy Dispersive x-ray Spectrometer), Şekil 4.7'de ise Polarou E6200 Turbo Coater görülmektedir.



Şekil 4.6 : JSM 6400 Scanning Microscope ve NORAN Voyager EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)

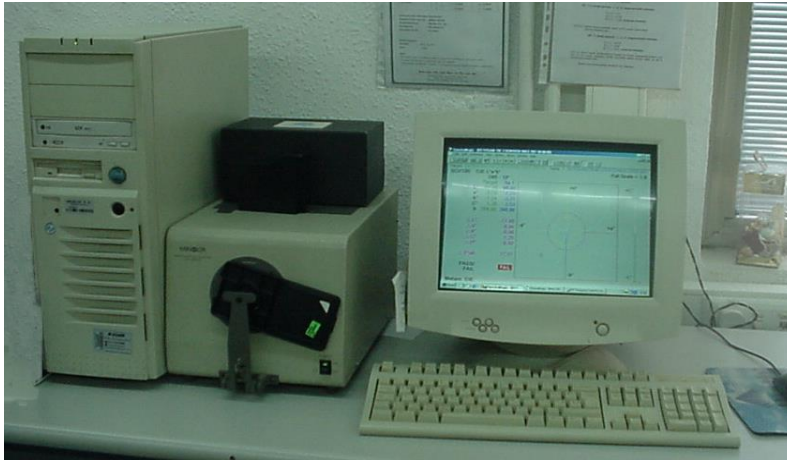


Şekil 4.7 : Polarou E6200 Turbo Coater

4.2.1.5 Renk Ölçümü

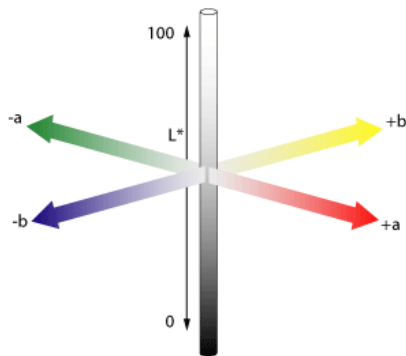
Kaplanan numunelerin renk ölçümleri Minolta Spectrophotometer CM-3600d cihazıyla (Şekil 4.8) gerçekleştirilmiştir. Numunelerin deney öncesi renk değerleri ile

kıyaslanarak, deney sonrasındaki renk değişimleri CIELAB yöntemine göre dE^* olarak ölçölmüştür. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından renk ölçömlerinin L^* , a^* ve b^* olarak belirlendiği bu yöntem CIELAB olarak isimlendirilmektedir. Bu sistemde, L^* aydınlık ($L^*=100$) ve karanlığı ($L^*=0$), a^* yeşil ($-a^*$) ve kırmızı ($+a^*$) arasındaki farkı, b^* sarı ($+b^*$) ve mavi ($-b^*$) arasındaki farkı göstermektedir. Ölçümü yapılan renkler Şekil 4.9'da gösterilen grafikte yer almaktadır. Renk farkının ölçölmesinde kullanılan dE^* (ΔE^*) terimi ise L^* , a^* ve b^* değerlerindeki farklılıklar kullanılarak $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ eşıtliği ile hesaplanmaktadır. Ancak, bu eşıtlik ile yalnız renk değişimi sayısal olarak hesaplanmaktadır; renk değişiminin hangi yönde olduğu belirlenmemektedir.



Şekil 4.8 : Minolta Spectrophotometer CM-3600d Renk Ölçüm Cihazı

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



Şekil 4.9 : CIELAB Renk Skalası

4.2.1.6 Parlaklık Ölçümü

Kaplanan numunelerin parlaklık ölçümleri, ASTM D523-89 standardına [25] göre DR.LANGE Reflectometer RB (Şekil 4.10) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, yüzey parlaklığını, ölçüm yapılan yüzeyden yansıyan ışınların yansıma açılarına göre 20° , 60° ve 85° için belirleyebilmektedir. Ölçümler temel olarak 60° ile yapılmaktadır. 60° ile yapılan parlaklık ölçüm değerinin 70'in üzerinde olması durumunda 20° ; 30'un altında olması durumunda ise 85° ile ölçüm yapılmaktadır.



Şekil 4.10 : DR.LANGE Reflectometer RB Cihazı

Yansıtıcı özelliği fazla olan numunelerin parlaklık ölçümleri ASTM D523-89 standardına [25] göre Konica Minolta Multi Gloss 268 (Şekil 4.11) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok parlak ve yansıtıcı özelliği olan yüzeylerde saçılan ışığın ölçüldüğü “reflectance” modunda 20° ve 60° ölçüm değerleri kullanılmaktadır.



Şekil 4.11 : Konica Minolta Multi Gloss 268 Parlaklık Cihazı

4.2.2 Kaplanmış Numunelere Uygulanan Yaşlandırma Testleri

4.2.2.1 Ultraviyole Dayanımı

ASTM D3732 ve ASTM D4414 standartlarına [26, 27] göre, Heraeus SUNTEST CPS cihazı (Şekil 4.12) kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Bu cihazda, kaplama yapılmış numuneler 4 ve 10 gün süreyle bekletilmektedir. Deneyden önce ve sonra numunelerin renk ve parlaklıkları ölçülerek değişimler belirlenmektedir. Renk ölçümü, plakada oluşan renk farkını, CIELAB yöntemine göre dE^* cinsinden verebilen Minolta Spectrophotometer CM-3600d renk ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Parlaklık değerleri ise DR.LANGE Reflectometer RB parlaklık cihazı ile yansıma açısı 60° olacak şekilde ölçüm yapılarak saptanmıştır.

Heraeus SUNTEST CPS cihazı içindeki radyasyon dağılımı, doğal gün ışığına benzemektedir ve aydınlatma XENON lambalar ile yapılmaktadır. Cihazın aydınlatması 765 W/m^2 ile 400 W/m^2 arasında (maksimum UV $\lambda < 800 \text{ nm}$ için) değişmektedir ve istenilen değerde tutulabilmektedir. Numunelerin koyulacağı zeminin maksimum sıcaklığı 318 K olmaktadır. Isıya duyarlı malzemeler için bu sıcaklık, aydınlatma değerinin azaltılmasıyla düşürülebilmektedir.



Şekil 4.12 : Heraeus SUNTEST CPS Cihazı

4.2.2.2 Sıcaklık Değişimine Dayanım

Bu testte, 343 K ve 16 saat süreyle etüvde tutulan numuneler, etüvden çıkarıldıktan sonra 30 dakika 293-298 K sıcaklıkta tutulmaktadır. Bu işlemten sonra, 4 saat 268 K'de bekletilmektedir. Test sonucunda kaplamalarda deformasyon, kabarma, yırtılma olmaması gerekmektedir. Ayrıca, numunelerin ısı etkisiyle olabilecek renk ve parlaklık değişimleri de ölçülmektedir.

Test için Heraeus WU 6100 hava sirkülasyonlu ısıtıcı ve kurutucu etüv (Şekil 4.13) kullanılmıştır. Etüv, maksimum 773 K sıcaklığa 70 dakikada çıkabilmektedir. Numunelerin 268 K'de bekletilmesi ise buzdolabında gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.3 Isı Dayanım Direnci

Numuneler 7 gün süre ile 353 K sıcaklıktaki etüvde bekletilmektedir. Test sonucunda kaplamalarda kabarma, kalkma olmaması gerekmektedir. Ayrıca, numunelerin ısı etkisiyle meydana gelebilecek renk ve parlaklık değişimleri ölçülmektedir.

Test için Heraeus WU 6100 hava sirkülasyonlu ısıtıcı ve kurutucu etüv (Şekil 4.13) kullanılmıştır.



Şekil 4.13 : Heraeus WU 6100 Hava Sirkülasyonlu Isıtıcı ve Kurutucu Etüv

4.2.3 Kaplanmış Numunelere Uygulanan Kararlılık Testleri

4.2.3.1 Rutubete Dayanım

Numunelerin rutubete dayanım testleri, ASTM D2247-87 standardına [28] uygun olarak, 311 ± 1 K'de ve bağıl nemi %100 olan Liebisch Bielfeld-14 rutubet kabinde (Şekil 4.14) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 28 gün kabinde tutulmuştur; ancak, deney sonucunun daha rahat değerlendirilebilmesi için 7., 14. ve 21. günlerde de numuneler kontrol edilmiştir. Kabinden çıkarılan numuneler, 24 saat süre ile oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. Bu aşamadan sonra, kaplamada çatlama veya kabarcıklanma olup olmadığı kontrol edilerek, tutunma ve parlaklığındaki değişiklikler ölçülmüştür.



Şekil 4.14 : Liebisch Bielfeld -14 Rutubet Kabini

4.2.3.2 Korozyon Direnci

ASTM B117-85 standardına [29] uygun olan Weiss SC 450 tuzlu su sisi kabiniinde (Şekil 4.15) numuneler 5 gün süreyle tutulmuştur. Deneyde kullanılan tuzlu su çözeltisi %5 (ağırlıkça) saf sodyum klorür içermektedir. Çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Tuzlu su sisi, 10 cm çaplı bir hunide, saatte 1-2 ml çözelti yoğuşacak şekilde ayarlanmıştır. 308 K sıcaklıktaki çözelti deney süresince sürekli olarak püskürtülmüştür. Ortamın bağıl nemi %49 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.15 : Weiss SC 450 Tuzlu Su Sisi Kabini

4.2.3.3 Deterjana Direnç

ASTM D 2248-89 standardına [30] uygun olarak, numuneler deney düzeneğinde (Şekil 4.16) 347 ± 1 K'de 240 saat süreyle teste tabi tutulmuştur. Düzenekte kullanılan standard deterjan çözeltisi, sodyum pirofosfat ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) anhidriti, sodyum sülfat (Na_2SO_4) anhidriti, sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) anhidriti, sodyum karbonat (Na_2CO_3) anhidriti ve sodyum lineer sülfonat (%90 aktivitede) kullanılarak hazırlanmıştır. Deterjan çözeltisinin pH'ı 11.0-11.3 arasında olmalıdır. Deney düzeneğinde, hazırlanan deterjan çözeltisi ağırlıkça %1'lik olacak şekilde seyreltilerek (1 kısım deterjan çözeltisi + 99 kısım saf su) kullanılmıştır.

Deney düzeneğine numunelerin sabitlenmesinin ardından, hazırlanan 347 K'deki %1'lik deterjan çözeltisi düzeneğe eklenmiş ve deney başlatılmıştır. Deney sonunda numuneler soğuk su ile yıkanarak kurulanmıştır. Numunelerin yüzeyinde meydana gelen kabarcıklanma, renk ve parlaklık kaybı ölçülmüştür. 24 saat sonra ise numunelerin tutunma kayıpları ölçülmüştür.



Şekil 4.16 : Deterjan Testi Deney Düzeneği

4.2.3.4 Leke Direnci

ASTM D 1308-87 standardına [31] göre, numunelerin üzerine domates, limon suyu, kola, hint yağı ve %50 oleik asit + %50 pamuk yağı karışımına batırılarak doymun hale getirilmiş, uygun büyüklükteki keçe parçaları yerleştirilmektedir. Hazırlanan numuneler 80 ± 2 bağıl nem ve 300 ± 1 K'deki klimatize kabinde 15 gün süre ile tutulmuştur. Keçeler her gün, deney sıvıları ile ıslatılarak yeniden doymun hale getirilmiştir. Deney sonunda plakalar ılık sabunlu suyla silinip, su ile durulanarak renk ve parlaklık değişimlerine bakılmıştır.

Deneyde Heraeus VTRK 300 klimatize kabin (Şekil 4.17) kullanılmıştır. Kapalı alan boyutları 600 x 670 x 720 mm'dir.



Şekil 4.17 : Heraeus VTRK 300 Klimatize Kabin

4.2.4 Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Analizleri

Polimer yüzeyler üzerine yapılacak kaplamaların yapışma performanslarını tahmin edebilmek amacıyla, kaplanacak yüzeylerin temas açıları Krüss G2/G220 Temas Açısı Ölçüm Sistemi ile ölçülerek yüzey gerilimleri hesaplanmıştır.

Krüss G2/G220 temas açısı ölçüm sisteminde, ölçüm yapılacak numunenin üzerine, belirlenen bir sıvı şırınga yardımıyla damlatılmaktadır. Oluşan bu damlanın bir CCD kamera ile görüntüsü alınarak, temas açısı belirlenmektedir. Sistemde şırınga seçimi, konumu ve damlatılacak sıvının debisi kontrol panelinden ayarlanabilmektedir. Temas açısı ölçümü yapılacak numunenin konumu ve kameranın optik ayarları da kontrol panelinden yapılabilmektedir. Uygun software programlarının kullanılmasıyla yapılan çok sayıdaki ölçümden bir database oluşturularak yüzey gerilimi değerleri otomatik olarak da hesaplanabilmektedir. Şekil 4.18'de Krüss G2/G220 temas açısı ölçüm sistemi görülmektedir.



Şekil 4.18 : Krüss G2/G220 Temas Açısı Ölçüm Sistemi

Bu çalışmada kaplama yapılacak polimer malzemelerin temas açısı ölçümleri su ve diiyodometan kullanılarak yapılmıştır.

Ölçülen temas açıları, (4.1) ve (4.2) numaralı eşitlikler kullanılarak , öncelikle yüzey gerilimi hesaplanacak katının serbest yüzey enerjisinin dispersive terimi hesaplanmakta, ardından serbest yüzey enerjisinin polar terimi hesaplanmakta ve son olarak, (4.3) eşitliği kullanılarak katının yüzey gerilimi hesaplanmaktadır. Kombine kaplama çalışmaları yapılan PBT, PS, PP, PP+MB ve ABS plakaların ve arka yüz kaplama çalışmaları yapılan SAN, GPPS ve PC plakaların yüzey gerilimlerinin hesaplanmasında geometrik ortalama yönteminin yeniden düzenlenmesiyle bulunan Owens ve Wendt yöntemi uygulanmıştır [32].

$$(1+\cos \theta_2) \cdot \gamma_2 = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_2^p)^{1/2} \quad (4.1)$$

(4.1) numaralı eşitlikte;

θ_2 : diiyodometanın temas açısı,

γ_2 : diiyodometanın serbest yüzey enerjisi,

γ_2^d : diiyodometanın serbest yüzey enerjisinin dispersive terimi,

γ_2^p : diiyodometanın serbest yüzey enerjisinin polar terimi,

γ_s : katı yüzeyin serbest yüzey enerjisidir.

$$(1+\cos \theta_1) \cdot \gamma_1 = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_1^p)^{1/2} \quad (4.2)$$

(4.2) numaralı eşitlikte;

θ_1 : suyun temas açısı,

γ_1 : suyun serbest yüzey enerjisi,

γ_1^d : suyun serbest yüzey enerjisinin dispersive terimi,

γ_1^p : suyun serbest yüzey enerjisinin polar terimi,

γ_s : katı yüzeyin serbest yüzey enerjisidir.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4.3)$$

(4.3) numaralı eşitlikte [33];

γ : serbest yüzey enerjisi,

γ^d : serbest yüzey enerjisinin dispersive terimi,

γ^p : serbest yüzey enerjisinin polar terimidir.

Polimerlerin yüzey gerilimlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitliklerdeki değerler Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 : Hesaplamalarda Kullanılan Değerler

	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Su	72.8	21.8	51.0
DIM	50.8	50.8	0

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Yüzey Hazırlama Deneylerinin Değerlendirilmesi

Polimerlerin kaplanmadan önce yüzey gerilimleri belirlenerek, kaplamaların tutunabilme durumları hakkında bir ön bilgi elde edilmiştir. Su ve diiyodometan (DIM) kullanılarak polimerlerin temas açıları ölçülmüştür (Tablo 5.1).

Tablo 5.1 : Polimer Malzemelerin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

	Temas Açısı (°) (Su)	Temas Açısı (°) (DIM)
ABS	83.485	23.024
PBT	77.063	40.263
PP + MB	84.328	43.624
PS	88.019	43.522
PP	89.784	54.886
SAN	88.018	43.522
PC	84.327	43.624
GPPS	77.063	40.263

Ölçümler sonucunda bulunan temas açıları (4.1), (4.2) ve (4.3) eşitliklerinde kullanılarak, kombine ve arka yüz kaplama proseslerinde kullanılan polimerlerin yüzey gerilimleri hesaplanmıştır (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 : Polimer Malzemelerin Yüzey Gerilimi Değerleri

Polimer	Yüzey Gerilimi (mN/m)	Polimer	Yüzey Gerilimi (mN/m)
ABS	48.275	PP	33.603
PBT	44.015	SAN	39.366
PP + MB	40.250	PC	40.250
PS	39.366	GPPS	44.015

Yüzey gerilimi yüksek olan malzemelerde kaplamanın tutunma performansı daha iyi olmaktadır [34]. Ölçüm sonuçlarına göre; kombine kaplamanın en iyi ABS malzemeye yapılabileceği, en zayıf kaplamanın da PP malzemeye uygulanabileceği öngörüsü elde edilmiştir. Gerçekten de, yapılan uygulamalarda ABS malzeme daha iyi kaplanırken, PP malzemeye kaplamalarda tutunma problemleri oluşmuştur.

Arka yüz kaplama çalışmalarında kullanılan şeffaf polimer malzemelerde ise en yüksek yüzey gerilimine sahip polimerin GPPS olduğu bulunmuştur. Uygulamalarda da GPPS malzemenin daha iyi kaplandığı görülmüştür. Yüzey gerilimleri birbirine çok yakın olan SAN ve PC malzemelerde ise, SAN malzemenin kaplanmasında sorun yaşanmazken, PC malzemeye yapılan kaplamada sorunlar oluşmuştur. Bu durumun PC malzemenin, SAN ve GPPS malzemelere göre kimyasal olarak daha kararlı bir yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kaplamaların yapıldığı Süperkap firmasından alınan bilgiye göre, kombine kaplama yönteminde, polimer yüzeyler önce vakum kaplamayla iletken hale getirilmekte, daha sonra elektrolitik kaplama teknolojisi kullanılarak istenilen özellikte kaplama yapılmaktadır. Polimer malzeme üzerine yapılan kaplamalarda, yapışma özellikleri bakımından alüminyum (Al), krom (Cr) ve titanyum (Ti) gibi yüzeylerle daha kolay organo-metalik bağlar kuran metaller tercih edilmektedir. Kombine kaplama prosesinde, PVD prosesinin ardından işleme elektrolitik kaplamayla devam edileceğinden, asidik ortama dayanıksız alüminyum ve çabuk oksitlenme özelliği gösteren titanyum yerine, polimer üzerinde tutunmayı sağlaması amacıyla, krom kullanılması tercih edilmiştir.

5.2 Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Süperkap firması tarafından yapılan kombine kaplamalarda , polimer öncelikle yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra da, PVD yöntemi uygulanarak krom ve nikel kaplamalar yapılmıştır. PVD ile kaplanan krom ve nikel tabakaların üzerine, elektrolitik kaplama yöntemi ile sırasıyla nikel ve krom kaplanmıştır.

Yüzey hazırlama için firma tarafından özel bir ozonlama kutusu yapılmıştır. Kaplama yapılan beş farklı polimer malzeme için öncelikle ozonizasyon sürelerinin belirlendiği belirtilmiştir. Bu sürelerin belirlenmesi sırasında her polimer farklı ozonizasyon sürelerine tabi tutularak PVD ile tek kat krom kaplama yapıldığı açıklanmıştır. Ardından, bu kaplamalara tutunma testi uygulanarak polimer ile kaplama malzemesinin tutunma performansları değerlendirilerek optimum ozonizasyon süreleri belirlendiği firma tarafından belirtilmiştir.

Firmadan alınan bilgiye göre, ozonizasyon süresi PP için 10 dakika, PS için 15 dakika , PBT ve ABS için 25 dakika olarak optimize edilmiştir. PP+MB için ise, istenilen ve beklenen ölçüde tekrarlanabilir tutunma sağlanan bir ozonizasyon süresi belirlenemediği açıklanmıştır. Ozonizasyon süresindeki bu farklılıkların nedeni, polimerlerin yapılarındaki bağların farklı olmasıdır. Yapılan çalışmalarda, ozonizasyon süresini artırmanın tutunmayı iyileştirmede, aksine azalttığı görüldüğü de firma tarafından açıklanmıştır. Bu durumun nedeni tam olarak belirlenememiştir. Ancak, ozonizasyon sırasında polimerler fırınlanırken meydana gelen gaz çıkışlarının sebep olabileceği düşünülmüştür; fakat bunun için özel bir araştırma yapılmasının gerekmektedir.

Kombine kaplama çalışmaları Süperkap firması tarafından aşağıda açıklanan şekilde gerçekleştirilmiştir: Optimum ozonizasyon süresinin belirlenmesinden sonra, kombine kaplama prosesinde kullanılacak tabakalar belirlenmiştir. Bu amaçla, polimerin üzerine PVD prosesi ile uygulanacak ilk tabaka olarak kromun kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan denemelerde kromun polimer üzerine tutunmasının, nikelinkinden çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. PVD yöntemiyle krom kaplı polimerler doğrudan elektrolitik kaplama banyolarında kaplanamamaktadır. Bunun nedeni, banyoda krom kaplanırken, krom üzerinde kısa zamanda dielektrik krom oksit tabakası oluşması ve kromun pasifize olmasıdır. Oluşan bu ara tabaka nedeniyle kaplama durmakta, banyoda daha uzun süre tutulsa dahi, krom kaplama kalınlığı artmamaktadır. Bu sebeple, krom kaplama şok şeklinde 30 - 40 saniye içinde yapılabilmektedir. Kısa zamanda kalın bir krom tabakası elde etmek için, alt tabakanın elektrik iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir ve PVD ile oluşturulan krom tabakasının elektrik iletkenliği elektrolitik kaplama için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, PVD ile krom kaplamanın üzerine nikel tabakası kaplanmıştır. PVD uygulanarak oluşturulan nikel tabakası, elektrolitik kaplama sırasında, elektrik iletkenliğinin artırılması için kullanılan elektrolitik nikel banyosunda daha kolay kaplama yapılabilmesini sağlamaktadır. Nikel tabakasının elektrolitik kaplama banyosunda kalınlaştırılmasıyla, krom kaplama için uygun ortam hazırlanmaktadır.

Firma tarafından kombine kaplama prosesinde kullanılacak tabakaların belirlenmesinin ardından, optimum kaplama kalınlıkları belirlenmiştir. İlk olarak PVD prosesinde, ~2500 Å kalınlığında krom ve ~900 Å kalınlığında nikel kaplanmıştır. Bu uygulamada, kaplamaya elektrolitik kaplama prosesinde nikel ile devam edilirken, işlemin çok yavaş geliştiği belirtilmiştir. Polimerleri nikel banyosunda daha uzun süre tutarak bu sorun aşılma çalışılmıştır. Fakat, bu durumda da fazla

ısınmadan dolayı bazı polimer türlerinde deformasyonlar meydana geldiği açıklanmıştır. Bunun nedeni, işlem sırasında kaplanan malzemenin sıcaklığının, oluşan reaksiyondan dolayı banyo sıcaklığının ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) üzerine çıkmasıdır. Elektrolitik kaplama sırasında, metallerde bu sorun görülmediği belirtilmiştir; çünkü, metallerin ısı iletkenlikleri yüksektir. Ancak, polimerler ısıyı geç ilettilerinden, kaplama sırasında kendi sıcaklıkları banyo sıcaklığının üzerine çıkmakta ve deformasyonlar oluşmaktadır. İkinci uygulamada, $\sim 2000 \text{ \AA}$ kalınlığında krom ve $\sim 2000 \text{ \AA}$ kalınlığında nikel kaplanmıştır. Bu uygulamada da elektrolitik kaplama sırasında polimerlerde deformasyonlar meydana geldiği firma tarafından belirtilmiştir. Bu durum da, yapılan kaplamaların çatlayıp kırılmalarına neden olmuştur. Bunun üzerine üçüncü uygulama olarak, $\sim 900 \text{ \AA}$ kalınlığında krom ve $\sim 2500 \text{ \AA}$ kalınlığında nikel kaplanmıştır ve ardından elektrolitik kaplama işlemi gerçekleştirilerek olumlu sonuç alınmıştır.

Kaplamanın tutunması açısından polimerler karşılaştırıldığında, PS, PBT ve ABS'te problem yaşanmazken; PP ve PP+MB'te tekrarlanabilir sonuçlar alınamamıştır. Ayrıca, PP içine %10 masterbatch (polimere belirli özellikler kazandırmak amacıyla eklenen katkı) eklenerek elde edilen PP+MB malzemede, masterbatchin polimerin tutunma özelliğini iyileştirmede saptanmıştır.

Süperkap firması tarafından yapılan arka yüz kaplama çalışmasında, şeffaf polimer malzemeler (SAN, GPPS, PC) öncelikle yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra da PVD yöntemi uygulanarak metalik kaplama yapılmıştır.

Yüzey hazırlama için firma tarafından özel olarak hazırlanan ozonlama kutusu kullanılmıştır. Kaplama yapılan üç farklı polimer malzeme için farklı ozonizasyon süreleri belirlenmiştir. Firmadan alınan bilgiye göre, bu sürelerin belirlenmesi sırasında her polimer farklı ozonizasyon sürelerine tabi tutularak PVD ile tek kat alüminyum kaplama yapılmıştır. Ardından, bu kaplamalara tutunma testi uygulanarak polimer ile kaplama malzemesinin tutunma performansları değerlendirilerek, optimum ozonizasyon süreleri belirlenmiştir. Ozonizasyon süresi SAN için 15 dakika, GPPS için 10 dakika ve PC için 25 dakika olarak optimize edildiği bilgisi verilmiştir.

Optimum ozonizasyon süresinin belirlenmesinden sonra, arka yüz kaplama prosesinde kullanılacak tabakalar belirlenmiştir. Süperkap firması tarafından polimer malzeme üzerine öncelikle PVD yöntemi ile alüminyum kaplanmıştır. İlk uygulamada, bu kaplamanın üzerine yine PVD yöntemi ile kaplamayı koruyacak CrNi alaşım kaplaması yapılmıştır. Yapılan tutunma testleri sonucunda kaplamada

yeterli performans sağlanamadığı açıklanmıştır. Bu nedenle, ikinci uygulamada proses optimize edilerek, alüminyum ve CrNi kaplamanın aynı proses haznesinde ve tek aşamada gerçekleştirilmesine karar verildiği belirtilmiştir. Bunun nedeni, alüminyum kaplamadan sonra vakum ortamı dışına çıkan plakaların yüzeyinde toplanan safsızlıklardan etkilenmelerini önlemektir. Bu şekilde yapılan kaplamalardan olumlu sonuçlar alındığı belirtilmiştir. Ayrıca, firma tarafından üçüncü uygulama olarak, alüminyum kaplamanın üzerine koruyucu olarak organik bazlı bir boya uygulanmış ve yapılan tutunma testlerinde daha olumlu sonuçlar alınmıştır.

Kaplamanın tutunması açısından polimerler karşılaştırıldığında; SAN ve GPPS'te problem yaşanmazken, PC malzemede tekrarlanabilir sonuçlar alınamamıştır. Bunun nedeninin, PC malzemenin, SAN ve GPPS malzemelere göre kimyasal olarak daha kararlı bir yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3 Kombine Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi

5.3.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

5.3.1.1 Tutunma ve Soyulma Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

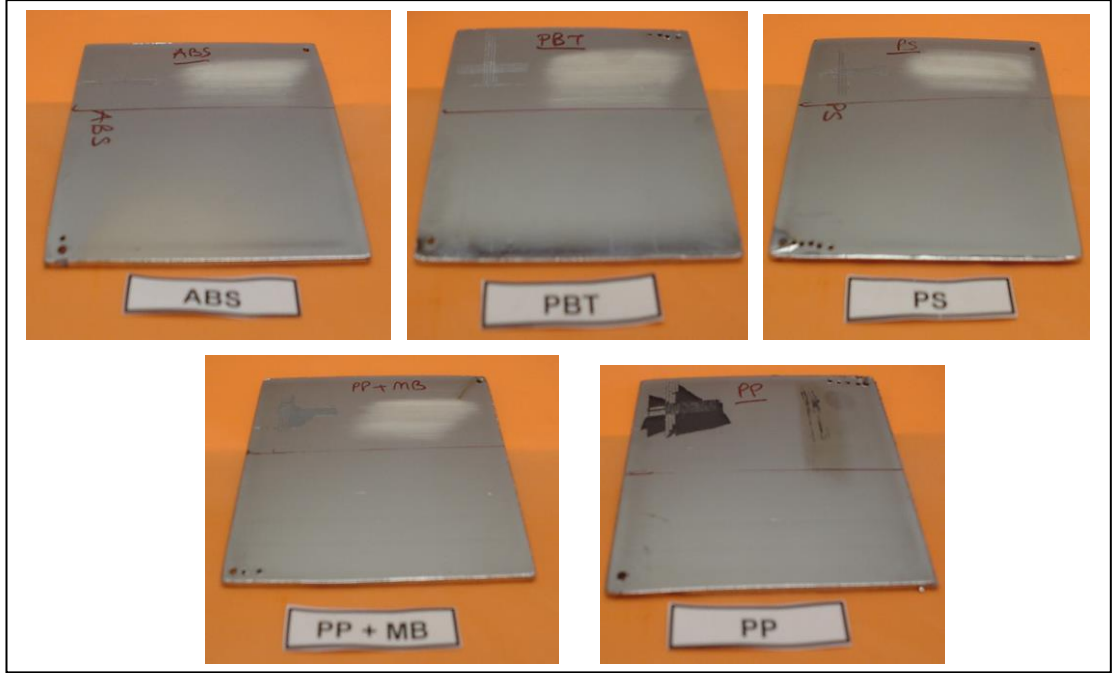
PVD prosesi ile ~2500 Å kalınlığında krom ve ~900 Å kalınlığında nikel kaplama yapılan ilk kombine kaplama çalışması sonucunda hazırlanan numunelerin tutunma testi sonucunda, ABS, PBT ve PS numunelerde kaplamanın kalkmadığı, PP ve PP+MB numunelerde ise kaplamanın kalktığı görülmüştür (Tablo 5.3). Soyulma testi sonucunda ise yalnızca PP numunede kaplamanın kalktığı görülmüştür (Tablo 5.4). Tutunma ve soyulma testleri uygulanmış kombine kaplı plakaların fotoğrafları Şekil 5.1'de görülmektedir.

Tablo 5.3 : İlk Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
TUTUNMA (%)	DIN 53151B/ ASTM 3358-87	Tut%100	Tut%100	Tut%0	Tut%0	Tut%100
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumlu

Tablo 5.4 : İlk Kombine Kaplama Çalışması Soyulma Testi Sonuçları

	240'lık Zımpara	320'lık Zımpara
ABS	Kaplama kalkmadı	Kaplama kalkmadı
PBT	Kaplama kalkmadı	Kaplama kalkmadı
PP	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı
PP + MB	Kaplama kalkmadı	Kaplama kalkmadı
PS	Kaplama kalkmadı	Kaplama kalkmadı

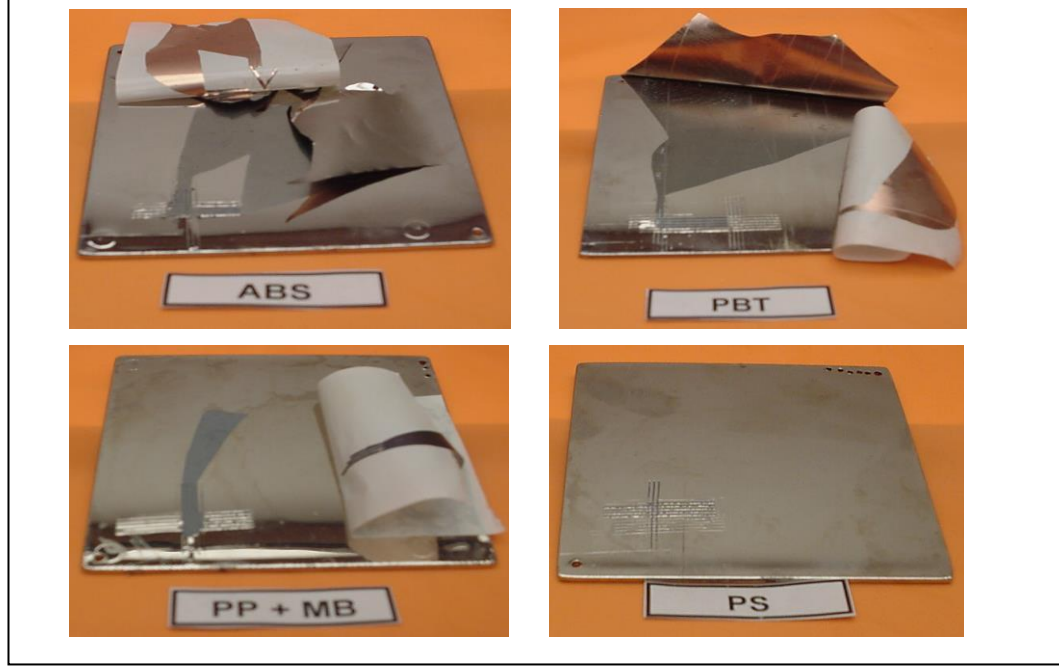


Şekil 5.1 : Tutunma ve Soyulma Testleri Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (İlk Uygulama)

Kombine kaplama çalışmalarında, PVD prosesi ile ~2000 Å kalınlığında krom ve hemen ardından ~2000 Å kalınlığında nikel kaplama yapılan ikinci kombine kaplama çalışmasında, PP numunelere kombine kaplama yapılamamış; numuneler elektrolitik kaplama sırasında banyolarda zarar görmüştür. Kombine kaplı ABS, PBT, PS ve PP+MB numunelere yapılan tutunma testi sonucunda yalnızca PS numunelerde kaplamanın kalkmadığı görülmüştür (Tablo 5.5). Bu durum, elektrolitik kaplama prosesi ile, PVD nikel kaplamanın üzerine yapılan bakır kaplamanın, kaplamaların tutunma performansını olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Tutunma testi sonrası çekilen kombine kaplı plakaların fotoğrafları Şekil 5.2’de görülmektedir.

Tablo 5.5 : İkinci Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları

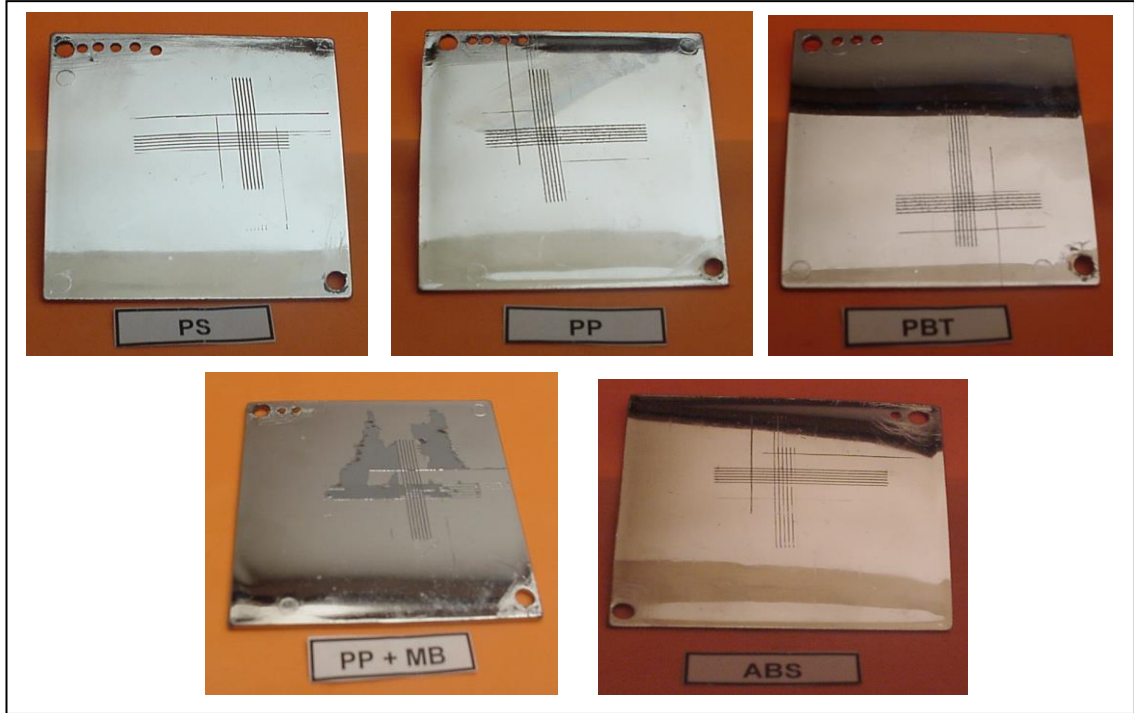
	TEST METODU	TEST SONUCU			
		PS	PBT	PP+MB	ABS
TUTUNMA (%)	DIN 53151B/ ASTM 3358-87	Tut:%100	Tut:%0	Tut:%0	Tut:%0
SONUÇ :		Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz

**Şekil 5.2 : Tutunma Testi Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (İkinci Uygulama)**

Kombine kaplama çalışmalarında, PVD prosesi ile ~900 Å kalınlığında krom ve üzerine ~2500 Å kalınlığında nikel kaplama yapılan, üçüncü kombine kaplama çalışmasında, tutunma testi sonucunda PP+MB numunede tutunma değerinin ~%40 olduğu, PS, PBT, PP ve ABS numunelerde ise tutunma kaybı olmadığı ve tutunmanın %100 olduğu saptanmıştır (Tablo 5.6). Bu durum PS, PBT ve ABS malzemelere yapılan kombine kaplamalarda tekrarlanabilir sonuçlar alınabildiğini, fakat PP ve PP+MB malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda tekrarlanabilir sonuçlar alınamadığını göstermektedir ve test sonrası çekilen kombine kaplı plakaların fotoğrafları Şekil 5.3'te görülmektedir.

Tablo 5.6 : Üçüncü Kombine Kaplama Çalışması Tutunma Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
TUTUNMA (%)	DIN 53151B/ ASTM 3358-87	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%40	Tut:%100
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumlu

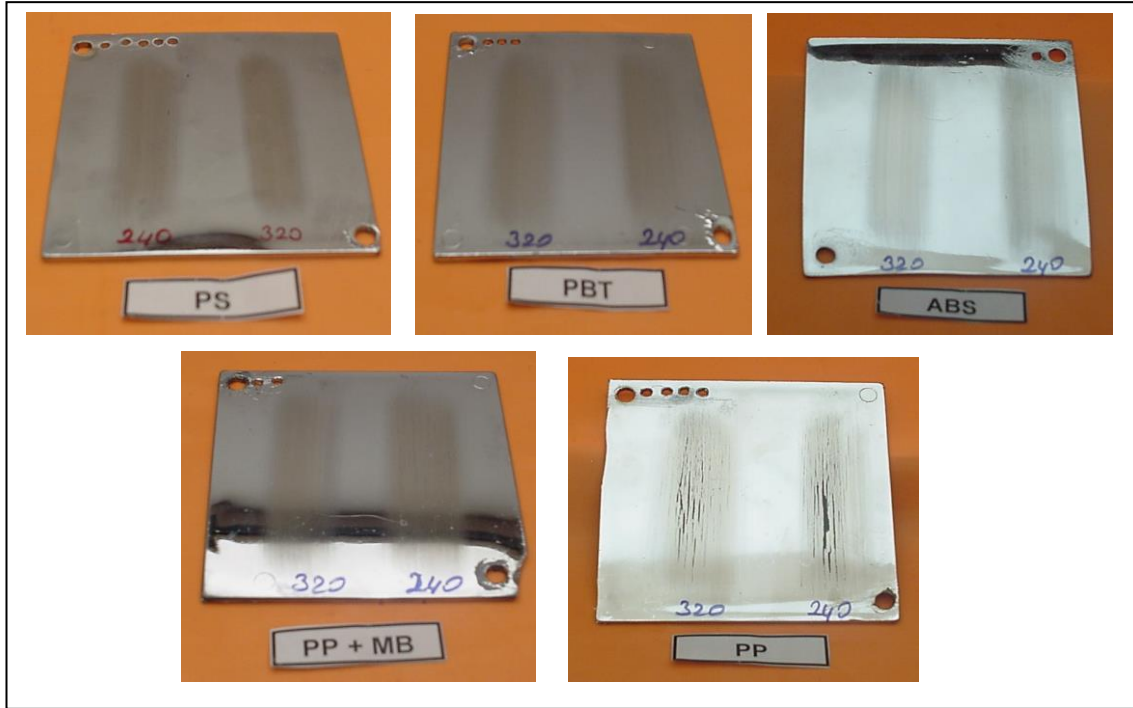


Şekil 5.3 : Tutunma Testi Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (Üçüncü Uygulama)

PVD prosesi ile $\sim 900 \text{ Å}$ kalınlığında krom ve $\sim 2500 \text{ Å}$ kalınlığında nikel kaplama yapılan üçüncü kombine kaplama çalışmasında, soyulma testi sonucunda PP+MB numunede hafif çatlama olduğu, PP numunede ise kaplamanın çatladığı görülmüştür (Tablo 5.7). PS, PBT ve ABS numunelerde kaplamada çatlama, yırtılma veya kalkma görülmemiştir ve soyulma testi sonrası çekilen kombine kaplı plakaların fotoğrafları Şekil 5.4'te görülmektedir.

Tablo 5.7 : Üçüncü Kombine Kaplama Çalışması Soyulma Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
SOYULMA	ASTM B-177/ ASTM B-487	Kaplama kalkmadı	Kaplama kalkmadı	Kaplama çatladı	Kaplama hafif çatladı	Kaplama kalkmadı
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumlu



Şekil 5.4 : Soyulma Testleri Yapılmış Kombine Kaplı Plakalar (Üçüncü Uygulama)

Kombine kaplama uygulamalarından sonra uygulanan tutunma test sonuçları incelendiğinde, her üç uygulamada da PP ve PP+MB plakalarda kaplamalarda tutunma problemi olmuştur. Benzer şekilde, soyulma test sonuçları incelendiğinde de PP ve PP+MB plakalarda sorun görülmüştür. Bu da yapılan kaplamalar ile malzeme arasındaki tutunma yetersizliğini göstermektedir. Tutunmada yaşanan bu sorunun nedeni, PP ve PP+MB plakaların yüzey gerilimlerinin düşük olması ve yeterli tutunmanın sağlanamamasıdır. Tutunmayı sağlayacak yüzey hazırlama işlemleri, kaplamanın yüzey üzerine tutunma performansını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, PP ve PP+MB malzemelerin kaplama yapılmadan önceki yüzey hazırlama işlemlerinin optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Kaplama kalınlıklarındaki değişikliklerin tutunmayı etkilemediği de görülmüştür. Ancak, ikinci uygulamada PVD kaplamaların üzerine uygulanan elektrolitik kaplamada, nikel ve krom kaplama yapılmadan önce plakalara bakır kaplama yapılmasının, kaplamanın tutunmasını oldukça olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bunun nedeni, PVD ile kaplanan nikel ile elektrolitik prosesle kaplanan bakır arasında tutunmayı sağlayacak fiziksel bağın yeterli derecede kurulamamasıdır.

5.3.1.2 Çizilme Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Kombine kaplı numunelere uygulanan çizilme testi sonunda en yüksek çizilme direncine sahip plakanın PS olduğu görülmüştür (Tablo 5.8). Diğer numunelerin çizilme dirençleri tamamen elektrolitik kaplama yapılan, ABS plakaların direnci ile aynı çıkmıştır. Bu da, kombine kaplama ile elde edilen çizilme direncinin, elektrolitik kaplama ile elde edilen çizilme direncinden farklı olmadığını, yalnızca PS plakada daha yüksek bir çizilme direnci sağlanabildiğini göstermiştir. Bunun nedeninin PS plaka üzerine yapılan elektrolitik kaplamadaki organik bağların daha sağlam olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 5.8 : Kombine Kaplamaların Çizilme Testi Sonuçları

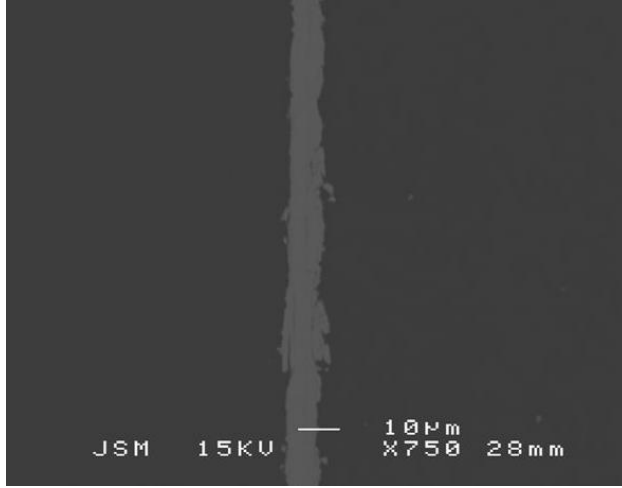
	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
ÇİZİLME DİRENCİ	ISO 4586-2	0.2 N	0.1 N	0.1 N	0.1 N	0.1 N
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu

5.3.2 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirilmesi

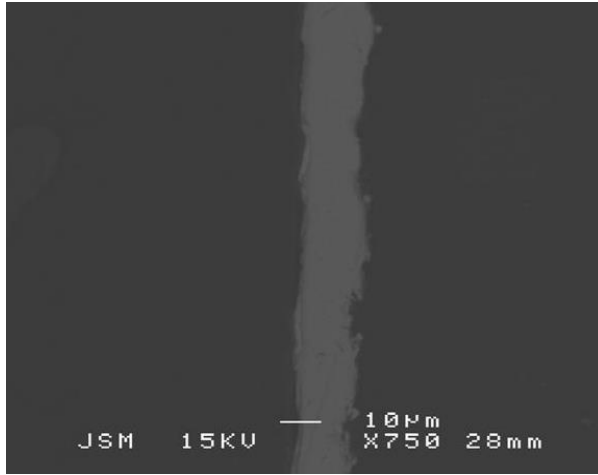
Beş farklı malzemeye uygulanan kombine kaplamalara SEM analizi yapılarak, kaplama kalınlıklarına bakılmıştır. Tablo 5.9'da da görüldüğü gibi, en kalın kaplamanın PBT üzerine yapıldığı, en ince kaplamanın ise PS numunede olduğu görülmektedir; bu malzemelere yapılan kaplamaların tutunmasında sorun görülmemiştir. Ayrıca, ABS ve PP malzemelere yapılan kaplamaların kalınlıklarının ise eşit olduğu saptanmıştır. Fakat, uygulanan tutunma testleri sonucunda ABS malzemede sorun yaşanmazken, PP malzemede tekrarlanabilir ve yeterli tutunma sağlanamamıştır. Sonuç olarak, kaplama kalınlığının malzemenin cinsine göre değiştiği görülmüştür. Kombine kaplı plakaların SEM fotoğrafları Şekil 5.5-5.9'da görülmektedir.

Tablo 5.9 : Kombine Kaplamaların Kalınlıkları

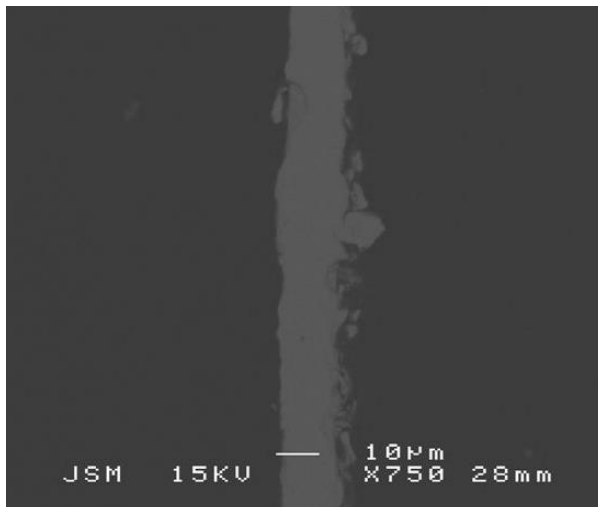
	Kaplama Kalınlığı (µm)
PS	7±1
PBT	17±1
ABS	14±1
PP	14±1
PP+MB	16±1



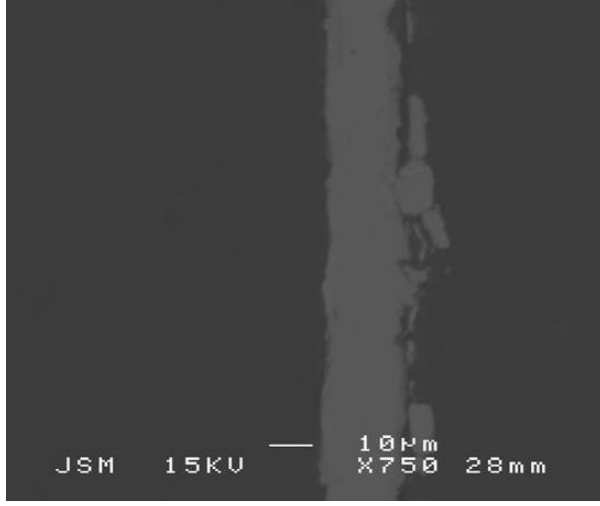
Şekil 5.5 : PS Plakanın SEM Görüntüsü



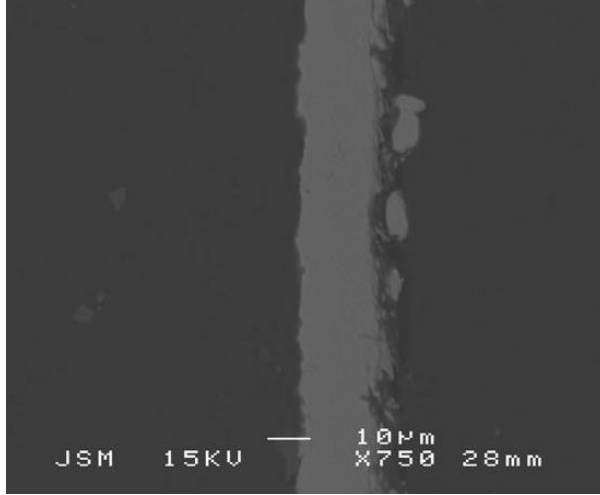
Şekil 5.6 : PP Plakanın SEM Görüntüsü



Şekil 5.7 : ABS Plakanın SEM Görüntüsü

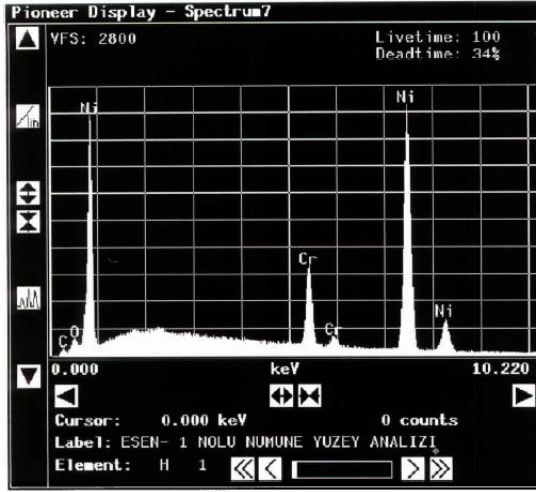


Şekil 5.8 : PP+MB Plakanın SEM Görüntüsü

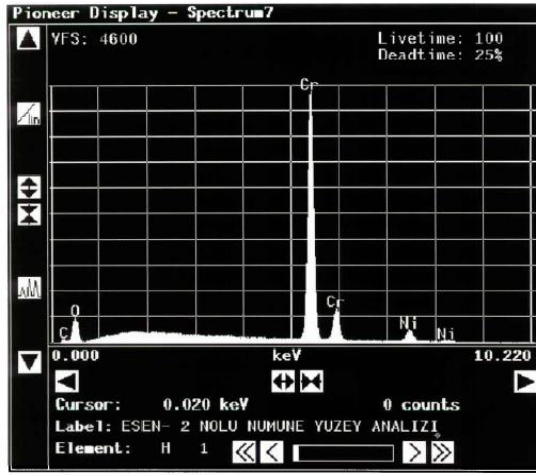


Şekil 5.9 : PBT Plakanın SEM Görüntüsü

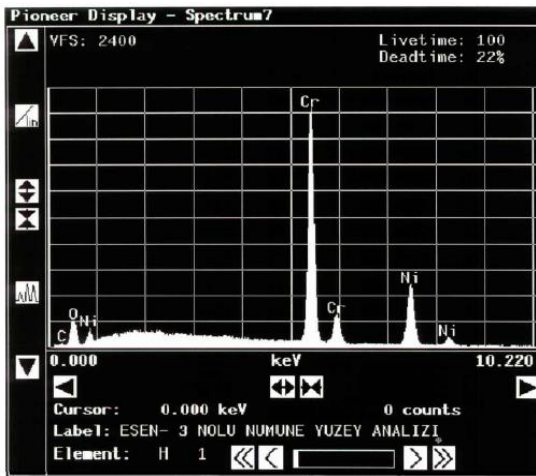
Kombine kaplı plakalara ayrıca SEM ile spektral (Şekil 5.10 - 5.14) ve yüzey analizleri (Tablo 5.10) uygulanmıştır. Yüzey analizi sonuçları incelendiğinde, tutunma problemi olan PP ve PP+MB plakalara uygulanan kaplamalardaki nikel oranının, problemsiz kaplamalara göre çok düşük olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, PVD ve elektrolitik kaplama arasındaki fiziksel bağlanmayı sağlayan nikel tabakasının kalınlığının, kaplanın tutunmasını etkilediğini göstermektedir.



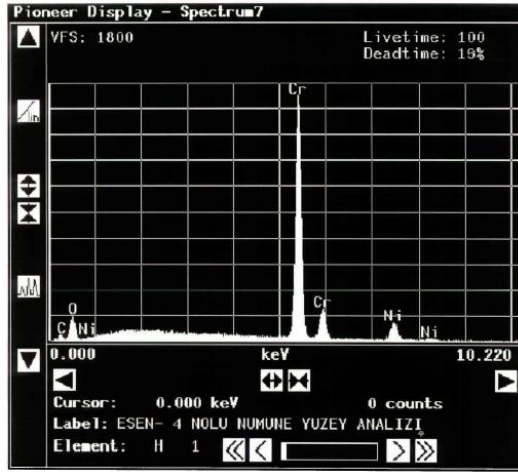
Şekil 5.10 : PS Plakanın Spektral Analizi



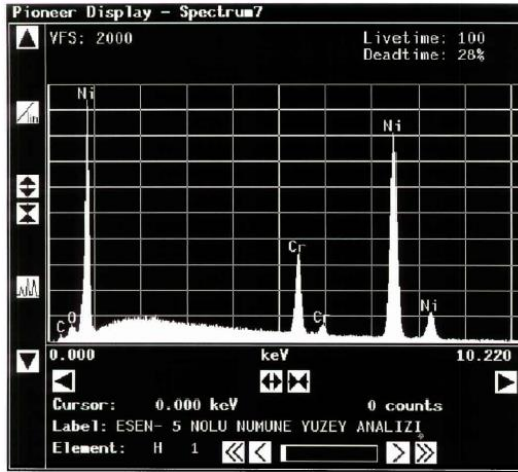
Şekil 5.11 : PP Plakanın Spektral Analizi



Şekil 5.12 : ABS Plakanın Spektral Analizi



Şekil 5.13 : PP+MB Plakanın Spektral Analizi



Şekil 5.14 : PBT Plakanın Spektral Analizi

Tablo 5.10 : Kombine Kaplı Plakaların Yüzey Analizleri

	Element	Atom %	Element (Ağırlık %)
PS	Cr - K	11.62	10.43
	Ni - K	88.38	89.57
PBT	Cr - K	13.98	12.58
	Ni - K	86.02	87.42
ABS	Cr - K	61.64	58.73
	Ni - K	38.36	41.27
PP	Cr - K	89.63	88.44
	Ni - K	10.37	11.56
PP+MB	Cr - K	77.78	75.61
	Ni - K	22.22	24.39

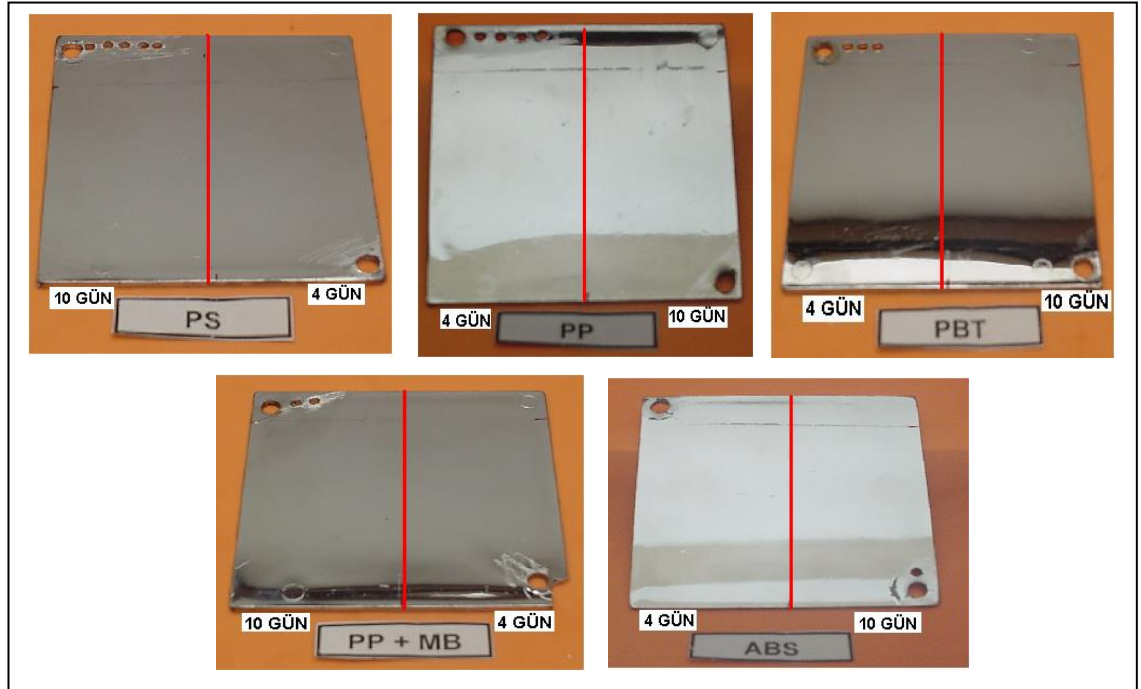
5.3.3 Yaşlandırma Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

5.3.3.1 Ultraviyole Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Ultraviyole kabiniinde 4 ve 10 gün süreyle tutulan plakalardaki renk değişimlerine ve parlaklık değerlerine bakıldığında numunelerin renklerinin $dE^* < 1$ olacak şekilde değiştiği ve sararma olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, parlaklık değerlerinin ~60 civarında olması da plakalarda matlaşma olmadığını göstermektedir (Tablo 5.11). Bu sonuç, kombine (anorganik) kaplı plakaların, organik kaplamaların aksine, UV ışınından fiziksel olarak etkilenmediklerini göstermektedir. Kombine kaplı plakaların ultraviyole dayanımı testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.15’de görülmektedir.

Tablo 5.11 : Kombine Kaplamaların Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
ULTRAVİYOLE ETKİSİ (4 gün)	ASTM D3732/ ASTM D4414	dE:0.56 P60:57.3 Sararma yok.	dE:0.82 P60:59.3 Sararma yok.	dE:0.62 P60:58.7 Sararma yok.	dE:0.57 P60:58.7 Sararma yok.	dE:0.78 P60:58.4 Sararma yok.
ULTRAVİYOLE ETKİSİ (10 gün)	ASTM D3732/ ASTM D4414	dE:0.36 P60:56.4 Sararma yok.	dE:0.75 P60:58.9 Sararma yok.	dE:0.59 P60:59.1 Sararma yok.	dE:0.58 P60:56.8 Sararma yok.	dE:0.59 P60:59.1 Sararma yok.
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu



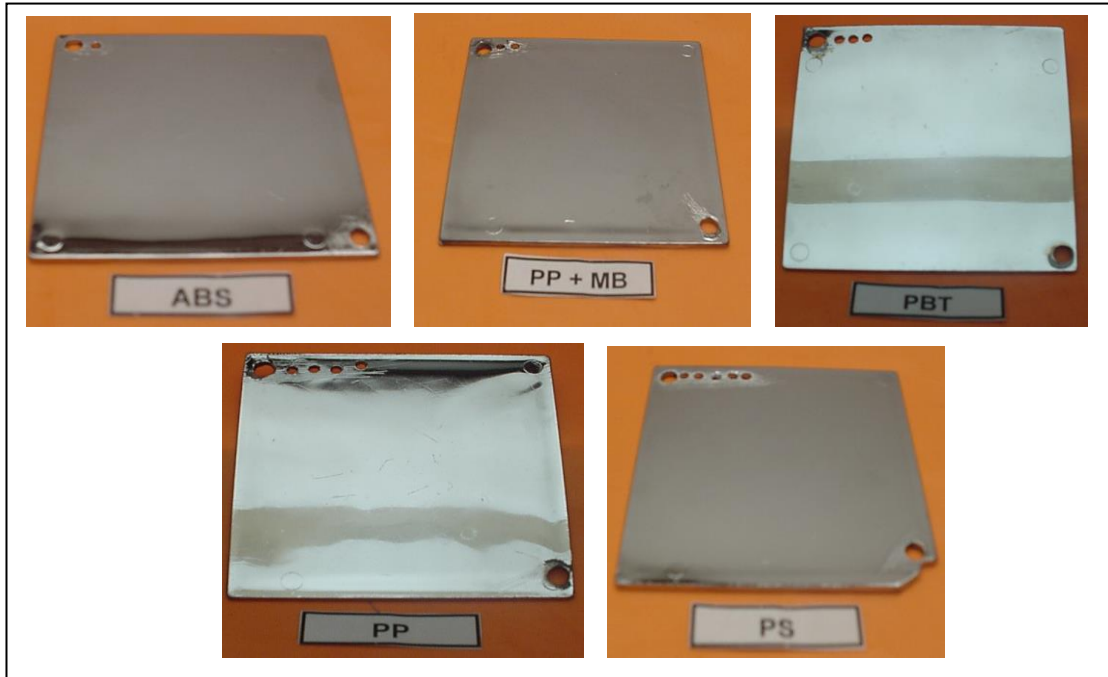
Şekil 5.15 : Kombine Kaplı Plakanın Ultraviyole Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri

5.3.3.2 Sıcaklık Değişimin Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Sıcaklık değişimine dayanım testi sonucunda PS, PBT ve ABS plakaların yüzeylerinde herhangi bir deformasyon görülmemiş; PP ve PP+MB plakalardaki kaplamalarda küçük yırtılmalar olduğu saptanmıştır (Tablo 5.12). Bu sonuç, farklı yüzey gerilimlerine sahip birçok tabakadan oluşan kombine kaplamada, ısı etkisiyle tabakalarda oluşan farklı etkileşimlerin, tabakalar arasındaki tutunmayla ilgili olduğunu göstermektedir. Tutunma testi sonucunda problem görülmeyen kaplamalar, sıcaklık değişimlerinden etkilenmezken, olumsuz sonuç alınan kaplamalarda benzer şekilde problem görülmüştür. PP ve PP+MB malzemelere uygulanan yüzey hazırlama işlemlerinin optimizasyonu ve nikel kaplama kalınlığının artırılmasına yönelik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Kombine kaplı plakaların sıcaklık değişimine dayanım testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.16'da görülmektedir.

Tablo 5.12 : Kombine Kaplamaların Sıcaklık Değişimine Dayanım Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
SICAKLIK DEĞİŞİMİNE DAYANIM	DIN 53496	dE:0.23 P60:57.7	dE:0.76 P60:57.2	dE:0.53 P60:47.4 Yırtılma var.	dE:0.27 P60:57.2 Yırtılma var.	dE:1.15 P60:58.6
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumlu



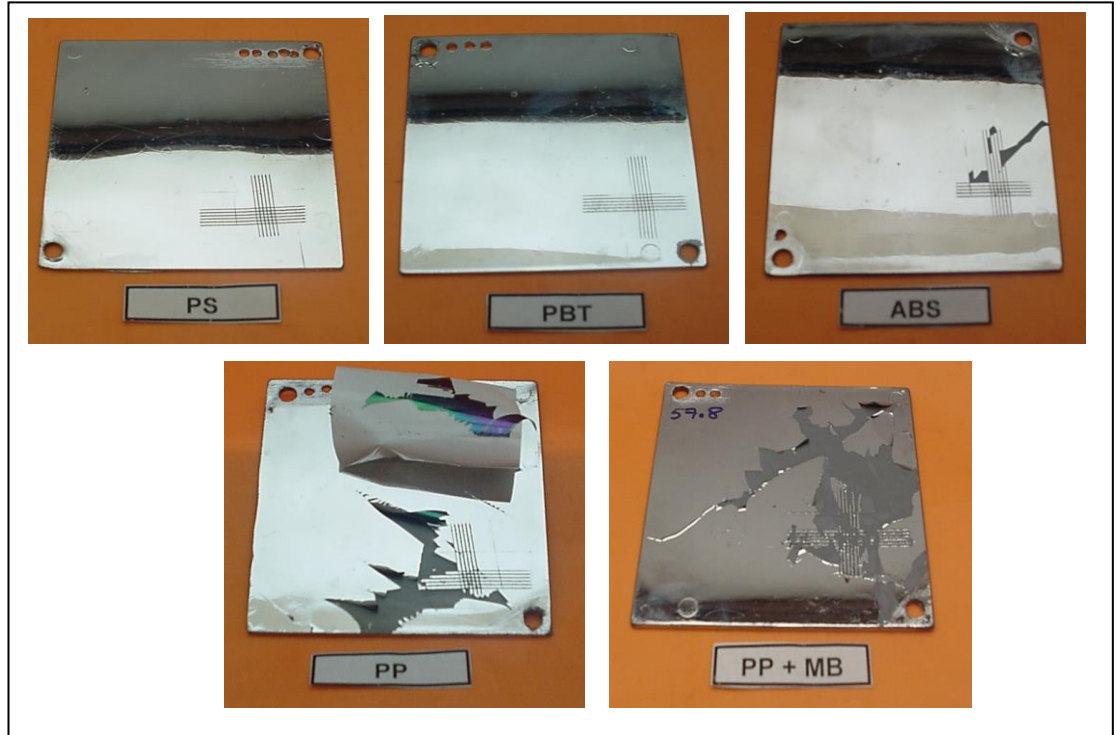
Şekil 5.16 : Kombine Kaplı Plakanın Sıcaklık Değişimine Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri

5.3.3.3 Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Isı dayanım direnci testi uygulandıktan sonra, plakaların renk ve parlaklık ölçümleri yapılmış ve herhangi bir renk değişimi, sararma veya matlaşma görülmemiştir (Tablo 5.13). Ancak, PP+MB plakada, test sonucunda dökülmeler olmuştur. Yapılan tutunma testi sonucunda, PP+MB, PP ve ABS plakalarda ise kaplama kalkmıştır. Kaplamanın tutunmasında problem görülen PP ve PP+MB malzemenin dışında, ABS malzemede de test sonucunda kaplamanın tutunmasında kayıp olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, teste alınan plakaların yeterli yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmamalarıdır. Kombine kaplı plakaların ısı dayanım direnci testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.17’de görülmektedir.

Tablo 5.13 : Kombine Kaplamaların Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları

	TEST SONUCU				
	PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
ISI DAYANIM DİRENCİ (353 K, 7 gün)	dE:0.91 P60:56.8 Tut:%100	dE:0.55 P60:58.7 Tut:%100	dE:0.50 P60:50.7 Tut:%20	dE:0.48 P60:57.8 Tut:%10 Kaplama kalktı	dE:0.73 P60:58.5 Tut:%7
SONUÇ :	Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



Şekil 5.17 : Kombine Kaplı Plakaların Isı Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri

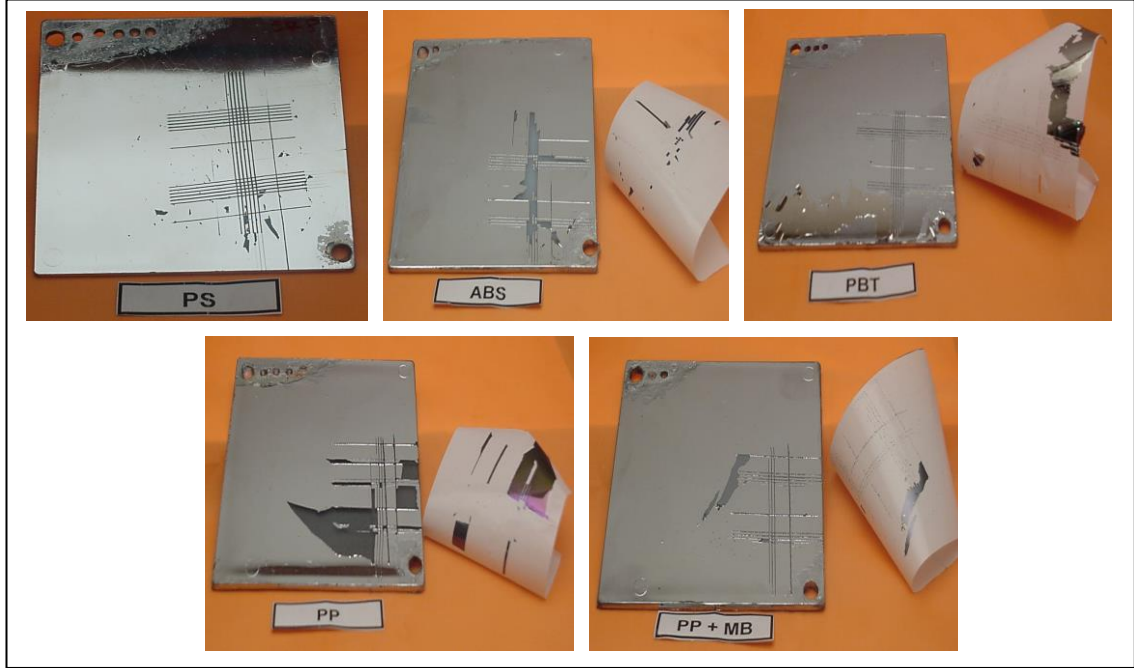
5.3.4 Kararlılık Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

5.3.4.1 Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Tuzlu su sisi kabiniinde 5 gün kalan plakalara tutunma testi uygulandığında, tüm plakalarda kaplamanın kalktığı görülmüştür. PS ve PBT plakalarda sadece elektrolitik kaplama kalkmış, PVD kaplama ise kalkmamıştır (Tablo 5.14). Bu da, problemin elektrolitik kaplamanın tutunmasının yetersizliğinden kaynaklandığını göstermektedir. SEM analizinde de görüldüğü gibi, nikel oranının %85-90 civarında olduğu PS ve PBT plakalarda diğer plakalara göre daha iyi sonuç alınmıştır. Sonuç olarak, PVD kaplama ile elektrolitik kaplama arasındaki fiziksel bağı oluşturan nikel tabakasının kalınlığının artırılması gerektiği anlaşılmıştır. Kombine kaplı plakaların tuzlu su sisi testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.18’de görülmektedir.

Tablo 5.14 : Kombine Kaplamaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
TUZLU SUYA DİRENÇ (5 gün)	ASTM D 714-56 / ASTM B 117-64	Tut:%80	Tut:%100 Tarak ile çizilmeyen bölgede elektrolitik kaplama kalktı.	Tut:%10 Plakanın kenarında kalkma var.	Tut:%70	Tut:%20
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



Şekil 5.18 : Kombine Kaplı Plakaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonrası Görünüşleri

5.3.4.2 Rutubete Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Kombine kaplı plakalara yapılan rutubet testinde 4 hafta sonunda, PP plakanın kenarlarından kaplamanın kalktığı görülmüştür. Bunun nedeninin plakanın kenarlarında, kaplamanın yeterli derecede tutunamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Fakat, hiç bir plakada tutunma kaybı görülmemiştir (Tablo 5.15). Kombine kaplı plakaların rutubete dayanım testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.19'da görülmektedir.

Tablo 5.15 : Kombine Kaplamaların Rutubete Dayanım Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
RUTUBETE DAYANIM (4 hafta)	ASTM D 2267-87	P60:57.3 Tut:%100	P60:58.8 Tut:%100	P60:58.4 Tut:%100 Plakanın kenarlarından kaplama kalktı.	P60:56.9 Tut:%100	P60:57.9 Tut:%100
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumlu	Olumlu



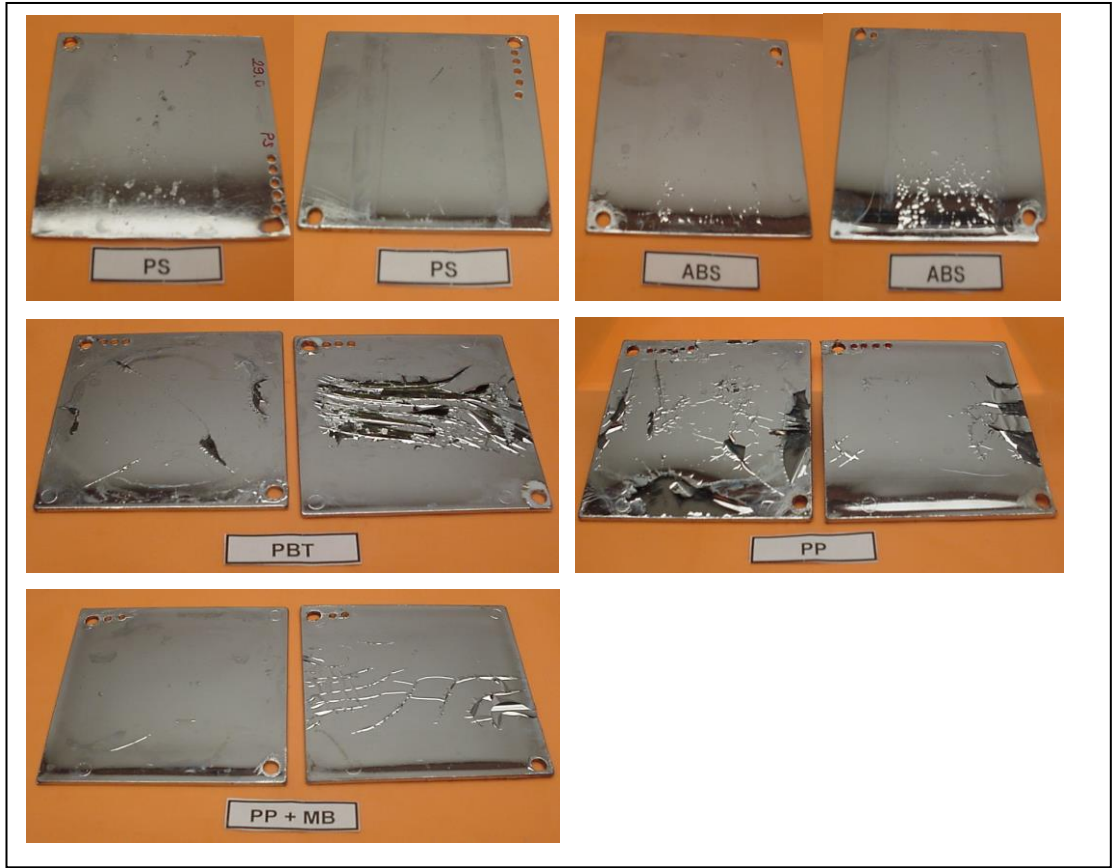
Şekil 5.19 : Kombine Kaplı Plakaların 4 Haftalık Rutubet Testi Sonrası Görünüşleri

5.3.4.3 Deterjana Direnç Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Deterjana direnç testi uygulamaları sonucunda, PS ve ABS plakalarda kabarcıklanmalar görülmüştür. PS plakaların diğer örneklerle göre daha iyi durumda olduğu saptanmıştır. PBT, PP ve PP+MB plakalarda ise kaplama dökülmüştür. Test sonrası yapılan renk ve parlaklık ölçümleri (Tablo 5.16) sınır değerler içinde olmasına rağmen, tutunma performansının düşük olması sonucu olumsuz yönde etkilemektedir. Sonuç olarak, test sırasında plakaların maruz kaldıkları alkali çözelti ve ısı nedeniyle, kaplamaların tutunması olumsuz yönde etkilenmiştir. Bu etkenler, kaplama tabakaları arasındaki bağların kopmasına ve kaplamaların dökülmesine neden olmuştur. Kombine kaplı plakaların deterjana direnç testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.20’de görülmektedir.

Tablo 5.16 : Kombine Kaplamaların Deterjana Direnç Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
DETERJANA DİRENÇ	ASTM D 714-87/ ASTM D 2248-89	dE:0.48-1.42 P60:55.0-57.7	dE:0.57-17.51 P60:13.5-55.3	dE:0.97-0.61 P60:55.5-55.6	dE:8.37-0.48- P60:54.4-58.4	dE:0.53-0.87 P60:55.0-57.7
SONUÇ :		Tolere	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



Şekil 5.20 : Kombine Kaplı Plakaların Deterjan Testi Sonrası Görünüşleri

5.3.4.4 Leke Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Yağ testi sonucunda, PP haricindeki tüm plakalarda herhangi bir leke veya kaplama kalkması görülmemiştir. PP plakada sıvı yağ ve hint yağı etkisiyle kaplamada yırtılma oluşmuştur. Ayrıca, domates ve limon suyu bütün plakaları olumsuz etkilemiştir. Cola ise PP ve PP+MB plakalarda kaplamayı etkilemiştir. Test sonucunda yapılan renk ve parlaklık ölçümlerinde, hint yağı ve sıvı yağ etkisiyle plakalarda renk ve parlaklık kaybı olmadığı görülmüştür. Diğer plakalarda ise, kaplamaların kalkması nedeniyle renk ve parlaklık değerleri çok fazla değişmiştir (Tablo 5.17). Sonuç olarak; kaplamanın tutunmasında problem olan PP ve PP+MB plakalarda, ortam şartları ve kaplamaların üzerindeki asidik çözeltiler nedeniyle tabakalar arasındaki fiziksel bağların koparak kaplamaların kalktığı görülmüştür. Asit içerikleri yüksek olan domates ve limon suyu bütün kaplamaları etkilemiştir; bu da, yapılan kombine kaplamaların asit dayanımlarının düşük olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kombine kaplı plakaların leke direnci testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.21’de görülmektedir.

Tablo 5.17 : Kombine Kaplamaların Leke Direnci Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU				
		PS	PBT	PP	PP+MB	ABS
DOMATES SUYU	ASTM D 1308-87	dE:7.86 P60:52.5 Kaplama kalktı	dE:1.29 P60:26.5 Kaplama kalktı	dE:1.43 P60:7.2 Kaplama kalktı	dE:1.42 P60:10.9 Kabarma oluştu	dE:0.47 P60:51.2 Kabarma oluştu
LİMON SUYU	ASTM D 1308-87	dE:0.39 P60:45.4 Kaplama kalktı	dE:42.88 P60:11.7 Kaplama kalktı	dE:24.84 P60:51.9 Kaplama kalktı	dE:39.91 P60:8.8 Kaplama kalktı	dE:1.68 P60:58.4 Kabarma oluştu
COLA	ASTM D 1308-87	dE:0.12 P60:56.8 Kaplama kalkmadı	dE:2.20 P60:29.4 Kaplama kalkmadı	dE:2.88 P60:43.4 Kabarma oluştu	dE:1.39 P60:21.0 Kabarma oluştu	dE:1.91 P60:57.8 Kaplama kalkmadı
YAĞ	ASTM D 1308-87	dE:3.16 P60:50.7 Kaplama kalkmadı	dE:0.53 P60:58.6 Kaplama kalkmadı	dE:4.72 P60:51.3 Yırtılma oluştu	dE:0.48 P60:58.4 Kaplama kalkmadı	dE:1.68 P60:52.2 Kaplama kalkmadı
HİNT YAĞI	ASTM D 1308-87	dE:0.72 P60:54.2 Kaplama kalkmadı	dE:0.61 P60:49.8 Kaplama kalkmadı	dE:2.14 P60:37.8 Yırtılma oluştu	dE:0.55 P60:54.9 Kaplama kalkmadı	dE:1.36 P60:55.5 Kaplama kalkmadı



Şekil 5.21 : Kombine Kaplı Plakaların Leke Testi Sonrası Görünüşleri

5.4 Arka Yüz Kaplama Çalışmalarının Değerlendirilmesi

5.4.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

5.4.1.1 Tutunma ve Soyulma Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Arka yüz kaplamalara uygulanan tutunma testi sonucunda, Al+CrNi kaplı PC numunesinin kaplaması kalkmıştır. Al + koruyucu boya kaplı SAN, PC ve GPPS plakalarda ve Al+CrNi kaplı SAN ve GPPS plakalarda tutunma kaybı olmamıştır (Tablo 5.18). Bunun nedeni, en yüksek yüzey geriliminin GPPS malzemede olmasıdır. Yüzey gerilimleri birbirine çok yakın olan SAN ve PC malzemelerde ise; PC malzemenin, SAN ve GPPS malzemelere göre kimyasal olarak daha kararlı bir yapıda olması, kaplamanın tutunmasını zorlaştırmaktadır. Fakat, organik bazlı koruyucu boyanın, tutunma problemi olan kaplamanın, kaplanan yüzey üzerinde tutunmasını sağlayarak koruduğu da yapılan testler sonucunda görülmüştür. Arka yüzü kaplı plakaların tutunma test sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.22’de görülmektedir.

Tablo 5.18 : Arka Yüz Kaplamaların Tutunma Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
TUTUNMA (%)	DIN 53151B / ASTM 3358-87	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%0
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz

Arka yüz kaplı numunelere uygulanan soyulma testleri sonucunda, tüm numunlerin kaplamalarının kalktığı görülmüştür (Tablo 5.19). Bunun nedeni, kaplama kalınlıklarının çok ince olmasıdır. Al+CrNi kaplı plakalardaki kaplama kalınlığı <3 µm, Al+Koruyucu boya kaplı numunlerdeki Al kaplama kalınlığı ise <6 µm’dir. Koruyucu boyanın soyulmaya karşı etkili olmadığı da test sonucunda görülmüştür. Arka yüzü kaplı plakaların soyulma testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.23’de görülmektedir.

Tablo 5.19 : Arka Yüz Kaplamaların Soyulma Testi Sonucu

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
SOYULMA	ASTM B-177/ ASTM B-487	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı	Kaplama kalktı
SONUÇ :		Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



Şekil 5.22 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Tutunma Testi Sonrası Ön ve Arka Yüz Görünüşleri



Şekil 5.23 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Soyulma Testi Sonrası Ön ve Arka Yüzden Görünüşleri

5.4.1.2 Çizilme Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Arka yüz kaplamalı plakalarda, polimerlerin çizilme dirençlerini ölçmek için “ön yüz”, kaplamanın çizilme direncini ölçmek için “arka yüz” ve kaplamanın ön yüzden fark edilebilen çizilmesini görmek için de “ön yüzden görülen arka yüz çizilme” ölçümleri yapılmıştır (Tablo 5.20).

Tablo 5.20 : Arka Yüz Kaplaması Uygulanmış Plakaların Çizilme Testi Sonuçları

	Arka Yüz (Kaplama)	Ön Yüz (Polimer)	Ön Yüzden Görülen Arka Yüz Çizilme
SAN (Al + koruyucu boya)	0.1 N	0.1 N	5 N
GPPS (Al + koruyucu boya)	0.1 N	0.1 N	5 N
PC (Al + koruyucu boya)	0.1 N	0.1 N	2 N
SAN (Al + CrNi)	0.1 N	0.1 N	0.1 N
GPPS (Al + CrNi)	0.1 N	0.1 N	0.1 N
PC (Al + CrNi)	0.1 N	0.1 N	0.1 N

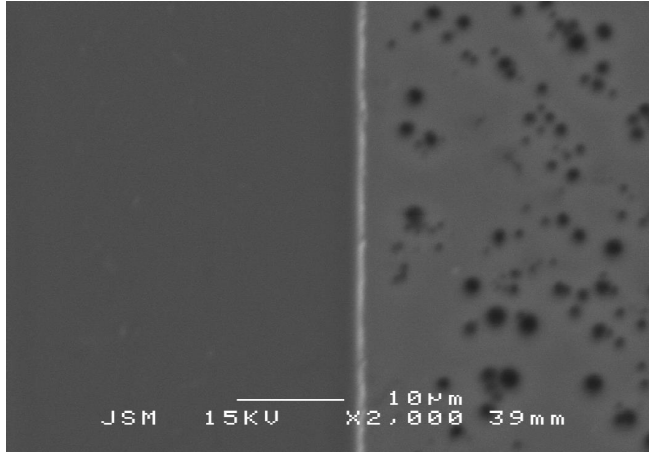
Çizilme testi sonucunda, arka yüz kaplamaların 0.1 N'da çizildikleri görülmüştür; bu da, çok ince ve sert olan kaplamanın çizilme direncinin düşük olduğunu göstermiştir. Ön yüzden çizilme testi uygulandığında ise, polimer malzemelerin çizilme dirençleri arasında fark olmadığı saptanmıştır. Arka yüz kaplamalar için kullanılabilecek önemli bir diğer parametre, ön yüzden görülen arka yüz çizilme özelliğidir. Burada, Al+koruyucu boya kaplı SAN ve GPPS de ön yüzden görülebilen çizilme kuvveti 5 N olarak ölçülmüştür. Koruyucu boyanın çizilme direncinin yüksek olması, kaplamanın kullanılacağı uygulamalarda oluşabilecek istenmeyen çizilmelerin parçayı etkilemesini önleyecektir.

5.4.2 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirilmesi

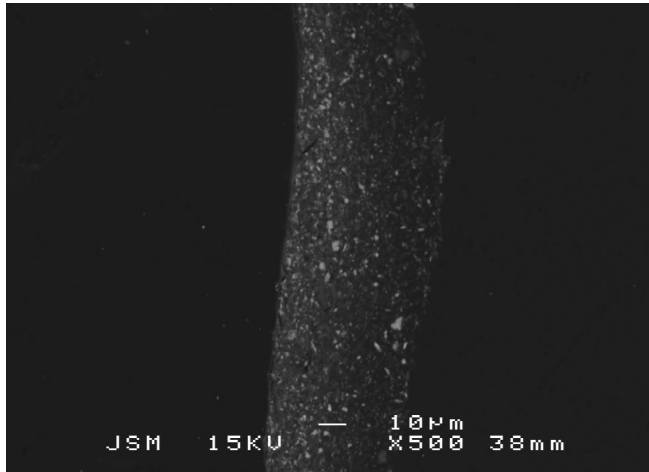
Arka yüz kaplama uygulanmış SAN, PC ve GPPS plakaların kaplama kalınlıklarını belirlemek için SEM ile inceleme yapılmıştır. Analiz sonucunda en kalın alüminyum kaplamanın SAN (Al+koruyucu) kaplı numunede; en ince alüminyum kaplamanın ise, GPPS (Al+CrNi) kaplı numunede gerçekleştiği görülmüştür (Tablo 5.21). Al+koruyucu kaplı numunelerde, Al kaplama üzerine uygulanan koruyucu boyanın kuruması sırasında, boya kimyasallarının etkisiyle, Al tabakasında buruşmaların oluşmasını önlemek için, Al tabakasının kalınlığı Al+CrNi kaplı numunelere göre daha yüksek tutulmuştur. Arka yüzü kaplı plakaların SEM görüntüleri Şekil 5.24 - 5.29'da yer almaktadır.

Tablo 5.21 : Arka Yüz Kaplamaların Kalınlıkları

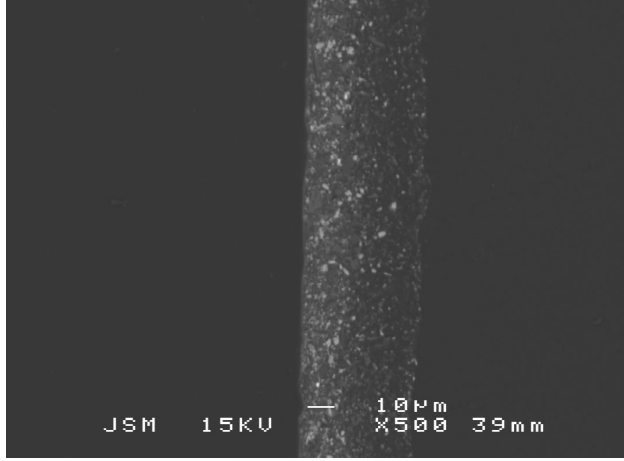
	Kaplama Kalınlığı (μm)		
	Al Kaplama	CrNi Kaplama	Koruyucu boya
SAN (Al + koruyucu boya)	5.71 ±0.6	-	45 ±3
GPPS (Al + koruyucu boya)	4.25 ±0.5	-	45 ±3
PC (Al + koruyucu boya)	4.87 ±0.5	-	28 ±2
SAN (Al + CrNi)	2.38 ±0.3	0.6 ±0.1	-
GPPS (Al + CrNi)	2.1 ±0.3	0.6 ±0.1	-
PC (Al + CrNi)	2.30 ±0.3	0.6 ±0.1	-



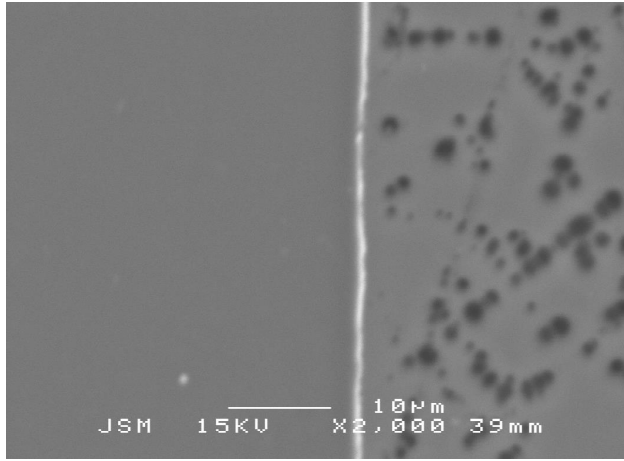
Şekil 5.24 : GPPS (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü



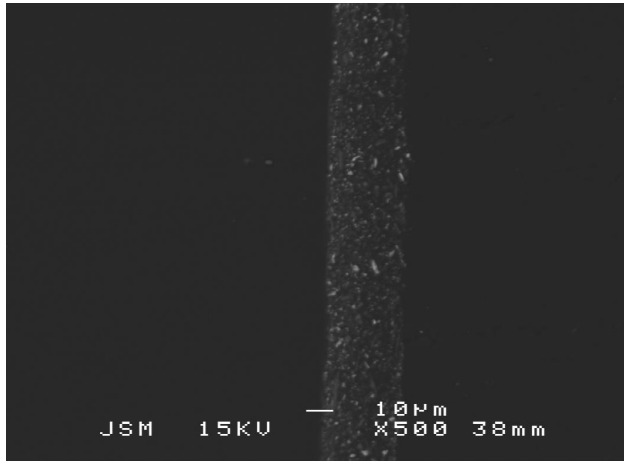
Şekil 5.25 : GPPS (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü



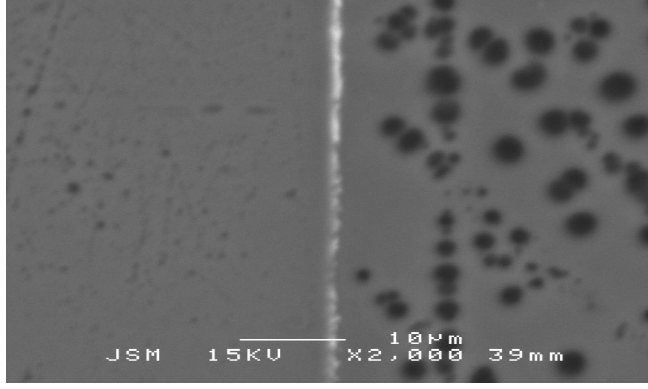
Şekil 5.26 : SAN (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü



Şekil 5.27 : SAN (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü



Şekil 5.28 : PC (Al+Koruyucu) Plakanın SEM Görüntüsü



Şekil 5.29 : PC (Al+CrNi) Plakanın SEM Görüntüsü

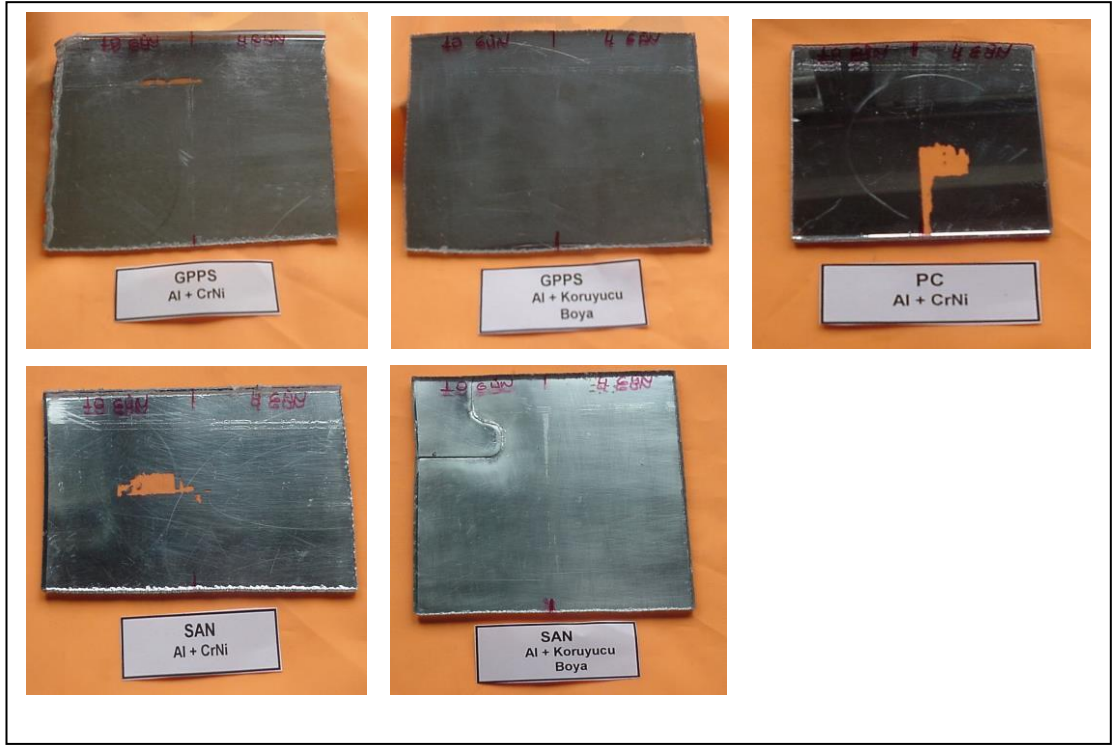
5.4.3 Yaşlandırma Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

5.4.3.1 Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Ultraviyole kabiniinde 4 ve 10 gün süreyle tutulan plakalardaki renk değişimlerine ve parlaklık değerlerine bakıldığında, numunelerin renklerinin $dE^* \sim 1$ olacak şekilde değiştiği ve sararma olmadığı görülmüştür. Arka yüz kaplamalar, yansıtıcı özellikli kaplamalar olmaları nedeniyle, parlaklık ölçümleri yansıma yüzdelere bakılarak yapılmaktadır. Bu durumda da numunelerin parlaklık değerlerinin çok fazla değişmediği ve matlaşma olmadığı anlaşılmıştır (Tablo 5.22). Al+CrNi kaplı SAN, GPPS ve PC plakalarda kaplamaların kalkmasının nedeni olarak, test sırasında plakada 4 ve 10 gün süreyle UV ışınına tabi tutulacak bölümleri ayırmak için kullanılan bantın yapışkan maddesinin, UV ışını ile etkileşime girmesi sonucunda, çok ince olan kaplamaları kaldırdığı düşünülmektedir. Arka yüzü kaplı plakaların ultraviyole dayanımı testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.30'da görülmektedir.

Tablo 5.22 : Arka Yüz Kaplamaların Ultraviyole Dayanımı Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
ULTRAVİYOLE ETKİSİ (4 gün)	ASTM D3732/ ASTM D4414	dE:0.59 R20:9.0 R60:19.8 Sararma yok	dE:0.95 R20:41.2 R60:48.9 Sararma yok	dE:0.31 R20:73.1 R60:71.2 Sararma yok	dE:0.87 R20:1.8 R60:29.1	dE:0.84 R20:62.2 R60:59.6	dE:0.57 R20:76.6 R60:69.1 Kaplama kalkmış
ULTRAVİYOLE ETKİSİ (10 gün)	ASTM D3732/ ASTM D4414	dE:1.50 R20:7.5 R60:19.8 Sararma yok	dE:1.10 R20:47.3 R60:52.3 Sararma yok	dE:0.35 R20:73.1 R60:73.3 Sararma yok	dE:1.36 R20:37.1 R60:50.0 Kaplama kalkmış	dE:1.22 R20:65.2 R60:64.2 Kaplama kalkmış	dE:0.39 R20:78.0 R60:71.2
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



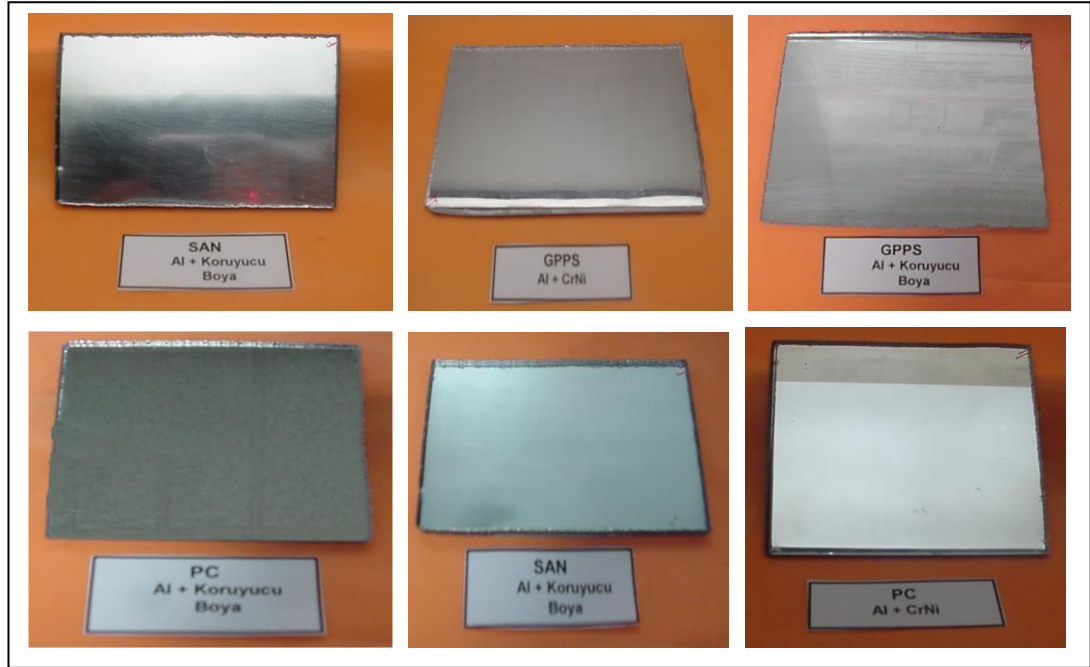
Şekil 5.30 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Ultraviyole Testi Sonrası Görünüşleri

5.4.3.2 Sıcaklık Değişimi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Sıcaklık değişimine dayanım testi sonucunda plakalarda, metalik ve organik kaplamalarda kabarma, yırtılma, deformasyon olmamıştır. Bu sonuç, farklı yüzey gerilimlerine sahip kaplama tabakalarının, birbirlerine fiziksel olarak bağlanmalarının sıcaklık değişiminden etkilenmediğini göstermiştir. Bunun nedeni ise, yapılan PVD kaplamalarda, kaplama malzemelerinin moleküler bazda birbirlerine yapışmasının sağlanmasıdır. Test sonrasında plakaların renk ölçümleri yapılmış ve herhangi bir renk değişimi veya sararma saptanamamıştır (Tablo 5.23). Parlaklık değişimlerini ölçmek için de, parlak yüzeylerin ölçüldüğü 20° ve çok parlak olmayan yüzeyler için ölçüm yapılan 60° ile çalışılmıştır. Test sonrasında, plakaların parlaklık değerlerinin fazla değişmediği ve matlaşma olmadığı görülmüştür. Arka yüzü kaplı plakaların sıcaklık değişimine dayanım testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.31’de görülmektedir.

Tablo 5.23 : Arka Yüz Kaplamaların Sıcaklık Değişimi Testi Sonuçları

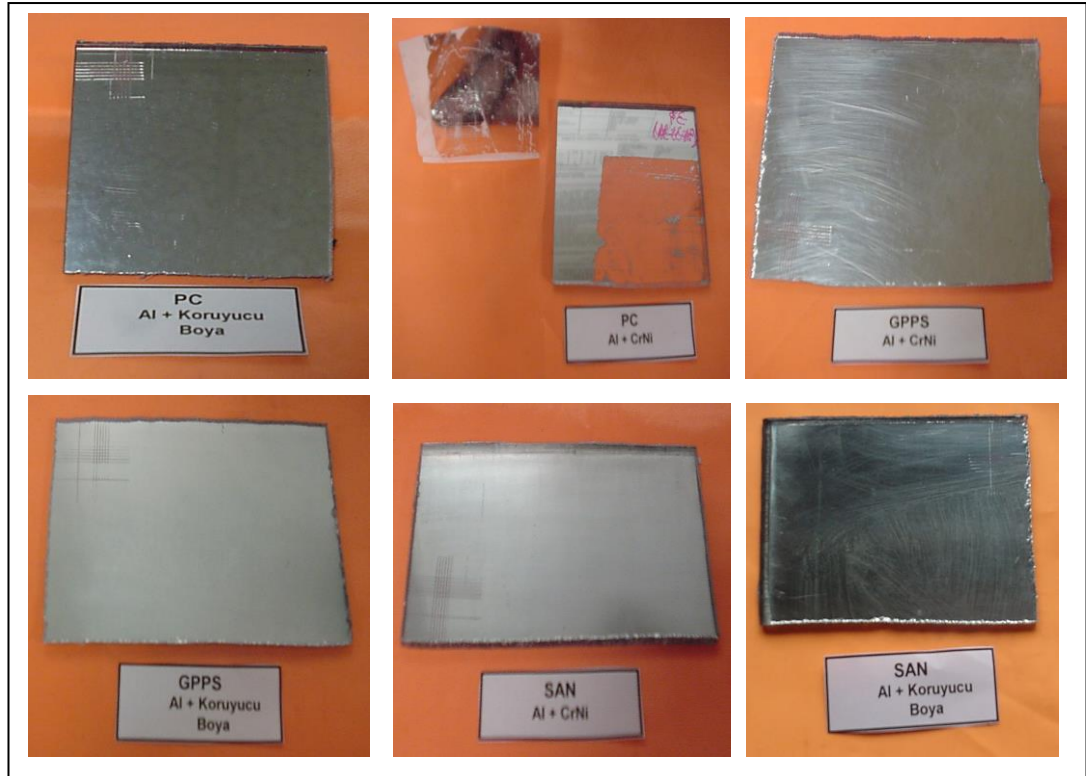
	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
ISI ETKİSİ	DIN 53496	dE:1.12 R20:16.7 R60:29.4	dE:0.52 R20:37.2 R60:44.6	dE:2.07 R20:36.7 R60:42.5	dE:0.25 R20:5.1 R60:22.1	dE:0.02 R20:61.5 R60:59.3	dE:0.29 R20:77.7 R60:70.0
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu

**Şekil 5.31 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Sıcaklık Değişimi Testi Sonrası Görünüşleri****5.4.3.3 Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi**

Isı dayanım direnci testi sonucunda; PC (Al+CrNi) plakada kaplamanın kalktığı, diğer plakalarda herhangi bir sorun olmadığı görülmüştür. Burada, kaplamanın ısı etkisiyle kalktığı düşünülmemektedir; çünkü, Al+CrNi kaplı SAN veya GPPS malzemelerde tutunma kaybı görülmemiştir. Test sonrası, renk değişimleri ölçüldüğünde, numunelerde sararma ve renk değişimi olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca, parlaklık değerleri incelendiğinde, matlaşma olmadığı görülmüştür (Tablo 5.24). Arka yüzü kaplı plakaların ısı dayanım direnci testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.32'de görülmektedir.

Tablo 5.24 : Arka Yüz Kaplamaların Isı Dayanım Direnci Testi Sonuçları

	TEST SONUCU					
	SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
ISI DAYANIM DİRENCİ (353 K, 7gün)	dE:1.30 R20:38.9 R60:44.6 Tut:%100	dE:0.95 R20:5.8 R60:16.8 Tut:%100	dE:0.18 R20:67.0 R60:68.3 Tut:%100	dE:0.10 R20:10.1 R60:23.9 Tut:%100	dE:0.90 R20:66.3 R60:65.8 Tut:%100	dE:0.32 R20:72.9 R60:69.8 Tut:%0
SONUÇ :	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz

**Şekil 5.32 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Isı Dayanım Testi Sonrası Görünüşleri**

5.4.4 Kararlılık Testlerinin Sonuçları ve Değerlendirilmesi

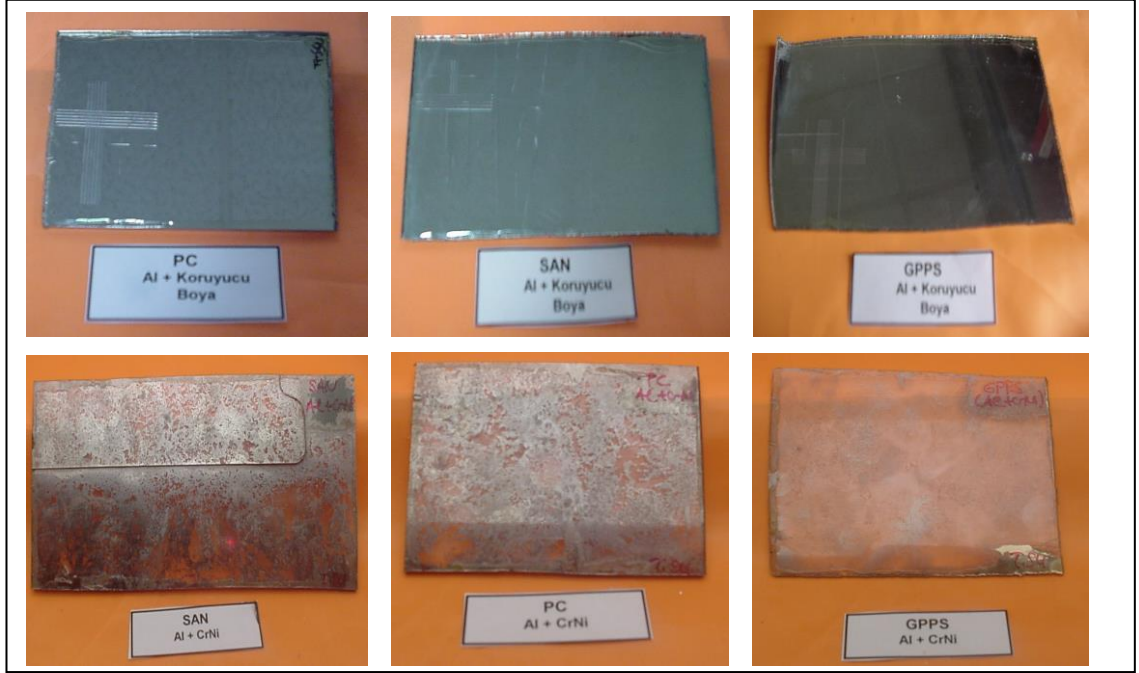
5.4.4.1 Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Tuzlu su sisi kabiniinde 5 gün kalan plakalara tutunma testi yapıldığında; GPPS (Al + Koruyucu boya), SAN (Al + Koruyucu boya) ve PC (Al + Koruyucu boya) plakalarda kaplamanın kalkmadığı, GPPS (Al + CrNi), SAN (Al + CrNi) ve PC (Al + CrNi) plakalarda ise kaplamaların döküldüğü görülmüştür (Tablo 5.25). Değerlendirme sonunda, çok ince olan vakum kaplamanın, yeterli direnci gösterebilmesi için,

koruyucu bir kaplama gerektiği sonucuna varılmıştır. Arka yüzü kaplı plakaların tuzlu su sisi testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.33'de görülmektedir.

Tablo 5.25 : Arka Yüz Kaplamaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
TUZLU SUYA DİRENÇ (5 gün)	ASTM D 714-56/ ASTM B 117-64	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%100	Tut:%0 Kaplama tamamen kalkmış.	Tut:%0 Kaplama tamamen kalkmış.	Tut:%0 Kaplama tamamen kalkmış.
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz	Olumsuz	Olumsuz



Şekil 5.33 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Tuzlu Su Sisi Testi Sonrası Görünüşleri

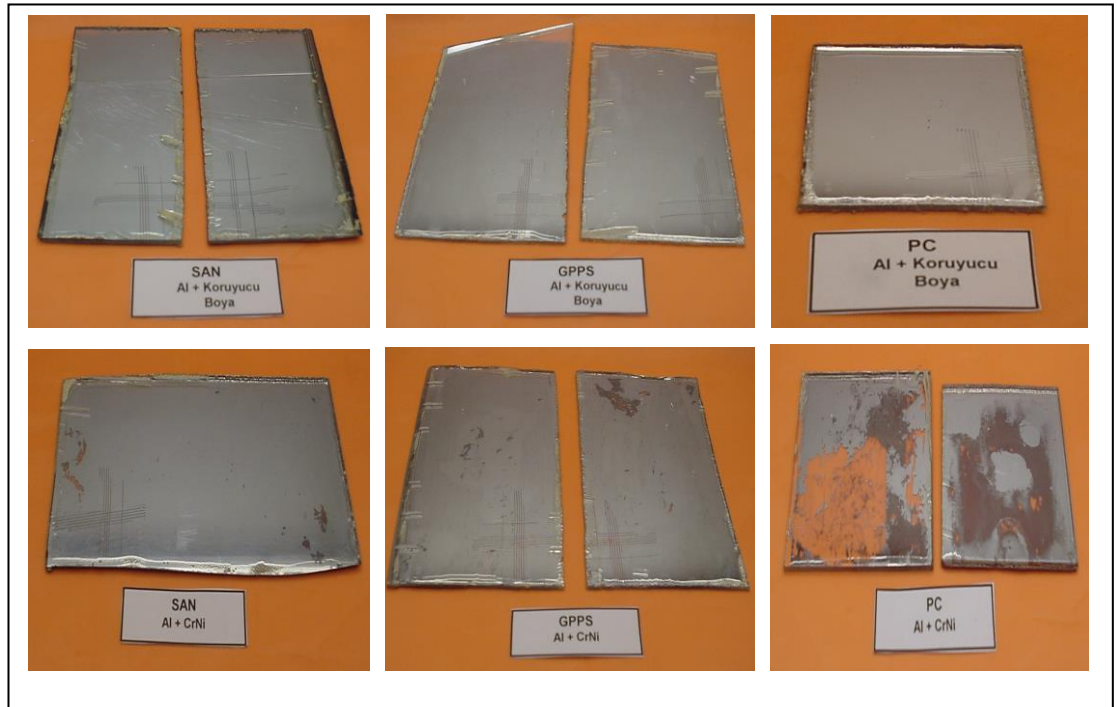
5.4.4.2 Rutubete Dayanım Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

%100 rutubet testinin 30 gün süreyle uygulanması sonucunda, PC (Al+CrNi) kaplı plakalarda 10. günde kaplamaların kararmaya başladığı, 30 gün sonunda ise kaplamaların döküldüğü saptanmıştır. GPPS (Al+CrNi) kaplı plakalarda ise, CrNi kaplamada sararma görülmüştür; ayrıca, GPPS (Al+CrNi) ve SAN (Al+CrNi) plakalarda kaplama yer yer çok hafif kalkmıştır. Bu kalkmaların nedeninin, bölgesel olarak yüzey hazırlama işleminden kaynaklanan yetersizlikler olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, Al+CrNi kaplamanın kalınlığının çok ince olması da

sonucu etkilemiştir. SAN, GPPS ve PC (Al+ koruyucu boya) kaplı plakalarda tutunma kaybı veya renk değişimi görülmemiştir (Tablo 5.26). Arka yüzü kaplı plakaların rutubete dayanım testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.34'de görülmektedir.

Tablo 5.26 : Arka Yüz Kaplamaların Rutubete Dayanım Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al + kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
RUTUBETE DİRENÇ	ASTM D 2267-87/	R20:16.3 R60:41.6 Tut:%100	R20:51.2 R60:65.8 Tut:%100	R20:76.4 R60:70.5 Tut:%100	R20:35.8 R60:48.8 Tut:%100	R20:56.5 R60:61.2 Tut:%100	R20:30.4 R60:30.7 Tut:%0
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz



Şekil 5.34 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Rutubet Testi Sonrası Görünüşleri

5.4.4.3 Deterjana Direnç Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

10 günlük test sonucunda; Al + Koruyucu boya kaplama yapılan SAN, GPPS, PC plakalarda ve SAN (Al + CrNi) plakada kaplamanın kalkmadığı, PC (Al + CrNi) plakada kaplamanın kalktığı, GPPS (Al + CrNi) plakada ise koruyucu CrNi kaplamanın kalktığı, fakat ön yüzde herhangi bir problem olmadığı görülmüştür. Test sonrası yapılan renk ölçümlerinde; PC (Al + CrNi) plakada renk değişiminin çok fazla olduğu, benzer şekilde kaplamaların kalktığı plakalarda parlaklık değerlerinin değiştiği görülmüştür (Tablo 5.27). Arka yüzü kaplı plakaların deterjana direnç testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.35’de görülmektedir. Bu sonuç, koruyucu boyanın, kaplamaları alkali deterjan çözeltisi ve ısı etkisinden koruduğunu göstermektedir. Al+CrNi kaplamada görülen sorunların ise temel olarak tutunma probleminden kaynaklandığı ve kaplamanın çok ince olmasının da alkali çözelti ve ısı etkisiyle dökülmelere neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.27 : Arka Yüz Kaplamaların Deterjana Direnç Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU					
		SAN (Al+ kor.)	GPPS (Al + kor.)	PC (Al + kor.)	SAN (Al + CrNi)	GPPS (Al + CrNi)	PC (Al + CrNi)
DETERJANA DİRENÇ (10 gün)	ASTM D 714-87/ ASTM D 2248-89	dE:5.66 R20:28.2 R60:57.2	dE:5.29 R20:51.7 R60:51.0	dE:0.10 R20:69.9 R60:64.8	dE:0.54 R20:20.2 R60:28.7	dE:2.65 R20:48.3 R60:55.0 Koruyucu kaplama kalkmış	dE:30.92 R20:21.3 R60:26.6 Kaplama kalkmış
SONUÇ :		Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumsuz



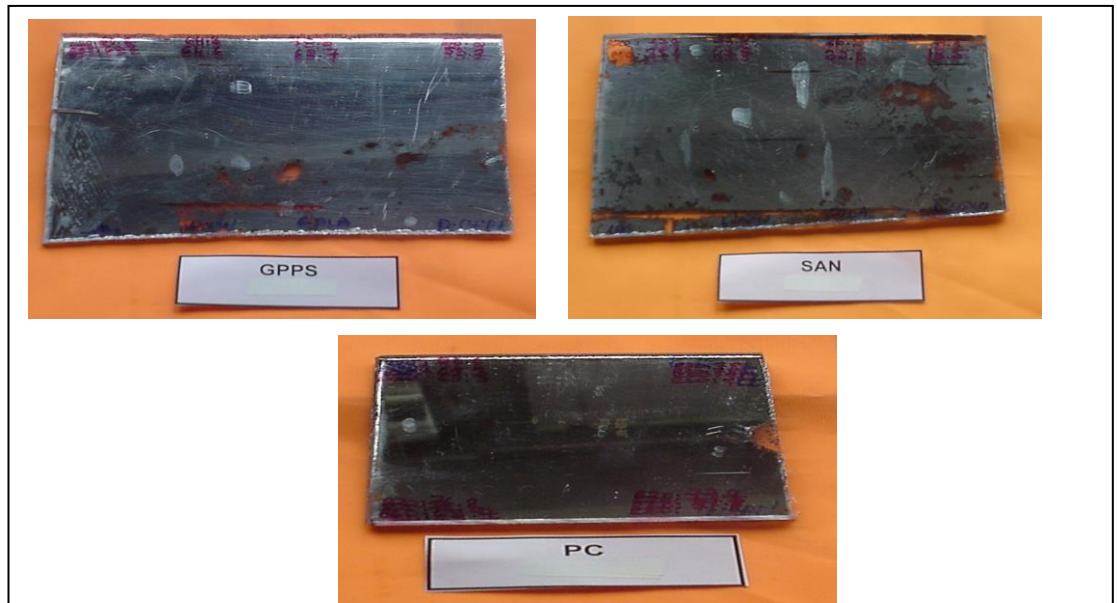
Şekil 5.35 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların 10 Günlük Deterjan Testi Sonrası Görünüşleri

5.4.4.4 Leke Direnci Testi Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Test sonucunda, kullanım yeri açısından önemli olan plakaların ön yüzlerinde, kullanılan çözeltilerin etkisiyle, leke oluşmamıştır. Ancak, klimatize kabin şartları nedeniyle kaplamalarda hafif kalkma olmuştur. Kaplamaların kalktığı plakalarda renk ve parlaklık değerleri değişmiştir (Tablo 5.28). Arka yüzü kaplı plakaların, leke direnci testi sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 5.36'da görülmektedir. Bu test sonucunda, kullanılan polimer malzemelerin asidik çözeltilere karşı dirençli oldukları görülmüştür.

Tablo 5.28 : Arka Yüz Kaplamaların Leke Direnci Testi Sonuçları

	TEST METODU	TEST SONUCU		
		SAN (Al+CrNi)	GPPS (Al+CrNi)	PC (Al+CrNi)
DOMATES SUYU	ASTM D 1308-87	dE:26.11 R20:8.1 R60:18.5 Leke yok.	dE:1.34 R20:58.9 R60:53.2 Leke yok.	dE:0.51 R20:77.6 R60:69.3 Leke yok.
LİMON SUYU	ASTM D 1308-87	dE:0.50 R20:32.4 R60:43.8 Leke yok.	dE:0.29 R20:64.3 R60:64.6 Leke yok.	dE:0.36 R20:77.2 R60:71.8 Leke yok.
COLA	ASTM D 1308-87	dE:0.41 R20:26.9 R60:39.8 Leke yok.	dE:0.40 R20:70.3 R60:69.7 Leke yok.	dE:0.35 R20:78.1 R60:71.2 Leke yok.
YAĞ	ASTM D 1308-87	dE:0.16 R20:25.8 R60:35.1 Leke yok.	dE:0.27 R20:64.2 R60:66.2 Leke yok.	dE:0.43 R20:76.2 R60:69.7 Leke yok.



Şekil 5.36 : Arka Yüzü Kaplı Plakaların Leke Testi Sonrası Görünüşleri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Polimer malzemelerin kaplanması için kullanılan PVD proseslerinin araştırılması amacıyla polystyrene (PS), polybutylene terephthalate (PBT) ve polypropylene (PP) uygulanan kombine kaplama çalışmaları ve styrene acrylonitrile (SAN), general purpose polystyrene (GPPS) ve polycarbonate (PC) gibi şeffaf polimerlere uygulanan, arka yüz kaplama çalışmaları sonucunda aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

1. Kombine kaplama çalışmalarında beş farklı malzemeye yapılan beş farklı kaplama uygulamasında da PP ve PP+MB plakalarda tutunma problemi görülmüştür. Bu problem PP ve PP+MB plakalara yeterli kalınlıkta Ni kaplama yapılamamasından kaynaklanmaktadır.
2. Kombine kaplama çalışmalarında, elektrolitik kaplama prosesinde kullanılan bakır kaplama tabakası, PVD ile kaplanan Ni tabakası ile yeterli fiziksel bağ kuramaması nedeniyle tutunmayı olumsuz yönde etkilemektedir.
3. Kombine kaplı plakalar ultraviyole ışınlarından fiziksel olarak etkilenmemektedir.
4. Sıcaklık değişimi ve ısı dayanımına karşı PP ve PP+MB plakalarda tutunma kaybı olmaktadır.
5. Kombine kaplı plakaların, tuzlu su ve rutubete karşı dayanıklılıklarında, elektrolitik nikel kaplamanın kalınlığının, kaplamaların performansını önemli ölçüde etkilediği saptanmıştır.
6. Kombine kaplamaların, alkali çözelti ve ısı etkisine karşı direnç gösteremedikleri görülmüştür.
7. Kombine kaplamaların, asidik çözeltilere karşı direnç gösteremedikleri saptanmıştır.
8. Çalışmalarda PS, PBT ve ABS malzemelere yapılan kombine kaplama çalışmaları olumlu sonuçlanmıştır. PP ve PP+MB plakalarda görülen sorunların,

yüzey hazırlama işlemlerinin bu malzemeler için yetersiz olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

9. Organik boya korumalı arka yüz kaplama çalışmalarında SAN, GPPS ve PC malzemelerle, CrNi korumalı arka yüz kaplama çalışmalarında SAN ve GPPS malzemelerin kaplamalarında tutunma problemi görülmemiş ve olumlu sonuç alınmıştır.
10. SAN'e göre kimyasal olarak daha kararlı bir yapıda olması PC üzerine yapılan CrNi korumalı arka yüz kaplama çalışmalarında kaplamanın tutunmasını zorlaştırmaktadır.
11. Arka yüz kaplamalı plakalar ultraviyole ışınlarından fiziksel olarak etkilenmemektedir.
12. Arka yüz kaplamalı plakalar, sıcaklık değişiminden etkilenmemektedir. CrNi korumalı PC plakaların dışındaki diğer arka yüz kaplamalı plakalar ısı etkisine dayanıklıdır.
13. Organik boya korumalı arka yüz kaplamalar tuzlu su ve rutubete karşı dayanıklıdır. CrNi korumalı arka yüz kaplamalar ise yalnızca rutubete karşı dayanım göstermektedir.
14. Organik boya korumalı arka yüz kaplamaların ve CrNi korumalı SAN plakaların alkali çözelti ve ısı etkisine karşı dirençli oldukları görülmüştür.
15. Organik boya korumalı SAN, GPPS ve PC malzemelerle, CrNi korumalı SAN ve GPPS malzemelerin arka yüz kaplama çalışmalarında olumlu sonuç alınmıştır. CrNi korumalı PC malzemenin arka yüz kaplama çalışmalarında olumsuz sonuçlar alınmasının nedeninin uygun yüzey hazırlama işleminin belirlenememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Öneriler

1. Kombine kaplama çalışmalarında, özellikle PP ve PP+MB malzemelerde görülen tutunma problemlerinin aşılmasına yönelik olarak, Ni kaplama kalınlığının artırılabilmesi için çalışmalar yapılabilir.
2. PP ve PP+MB malzemelere kombine kaplama yapılmadan önceki yüzey hazırlama işlemleri optimize edilerek, kaplamanın tutunmasında görülen sorunlar aşılmaya çalışılmalıdır.

3. Arka yüz kaplamalarda, GPPS ve SAN'e göre daha kararlı yapıda olan PC malzemeye kaplamanın yapışma performansını artırmak için, uygun yüzey hazırlama işlemleri geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Zaporojtchenko, V., Zekonyte, J., Biswas, A. and Faupel F.**, 2003. Controlled growth of nano-size metal clusters on polymers by using VPD method, *Surface Science*, **532-535**, 300-305.
- [2] **Prosycevas, I., Puiso, J. and Tamulevicius, S.**, 2006. Growth of Ag films on polyethylene terephthalate (PET) deposited by electron beam, *Thin Solid Films*, **495**, 118-123.
- [3] **Lugscheider, E., Bobzin, K., Maes, M. and Kramer, A.**, 2004. On the coating of polymers – basic investigations, *Thin Solid Films*, **459**, 313-317.
- [4] **Guzman, L., Celva, R. and Miotello, A.**, 1998. Polymer surface modification by ion implantation and reactive deposition of transparent films, *Surface and Coatings Technology*, **103-104**, 375-379.
- [5] **Eckertova, L.**, 1986. *Physics of Thin Films*, Plenum Publishing Corporation, New York.
- [6] **Wasa, K. and Hayakawa, S.**, 1992. *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publication, New Jersey.
- [7] **Bunshah, R.F.**, 1994. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publication, New Jersey.
- [8] **Zaporojtchenko, V. and Erichsen, J.**, 2002. Adsorption of noble metal atoms on polymers, Invited paper given at the 2nd int. Workshop on Polymer Metallization, Montreal 2001, in: *Metallization of Polymers 2*, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [9] **Navinsjek, B., Panjan, P. and Milosjev, I.**, 1999. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless process, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, 476-487.
- [10] **Mattox, D.M.**, 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publication, New Jersey.
- [11] **George, J.**, 1992. *Preparation of Thin Films*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [12] <http://www.ece.ucsb.edu/courses.htm>, 20.09.2004
- [13] **Ohring, M.**, 1992. *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Boston.
- [14] <http://techcon.ncms.org/00fall/presentations/AdvAuto-Aharonov.pdf>, 01.07.2004
- [15] **Cansever, N.**, 2001. Manyetik Alanda Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, <http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2001/mayis/manyetik.htm>
- [16] <http://www.trumpf.com/scripts/redirect3.php>, 20.06.2005
- [17] <http://www1.eere.energy.gov/industry.htm>, 01.07.2004
- [18] **American Society For Metals (ASM)**, 1978. *Surface Cleaning, Finishing and Coating*, *Metals Handbook*, 9th Ed., Vol.5, A.B.D.

- [19] **Saraç, S.**, 1995. Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [20] **Berk, V.**, 2001. Yüzey İşlemler Teknolojileri - I, Şahsi Notlar, İstanbul.
- [21] **ASTM D 3359-87**, 1987. Standard measuring methods for measuring adhesion by tape test, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [22] **ASTM B 177**, 1968. Standard practice for chromium electroplating on steel for engineering use, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [23] **ASTM B 487**, 1985. Standard method for measurement of metal and oxidecoating thickness by microscopical examination of a cross section, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [24] **ISO 4586-2**, 2004. High-pressure decorative laminates-sheets made from thermosetting resins Part 2: Determination of properties, Almanya.
- [25] **ASTM D 523**, 1989. Standard test method for specular gloss, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [26] **ASTM D 3732**, 1982. Standard practice for reporting cure times of ultraviolet – cured coatings, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [27] **ASTM D 4414**, 1984. Standard practice for measurement of wet film thickness by notch gates, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [28] **ASTM D 2247**, 1987. Standard practice for testing water resistance of coatings in 100% relative humidity, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [29] **ASTM B 117**, 1985. Standard method of salt sprey (fog) testing, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [30] **ASTM D 2248**, 1989. Standard practice for detergent resistance of organic finishes, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [31] **ASTM D 1308**, 1987. Standard test method for effect of household chemicals on clear and pigmented organic finishes, American Society For Testing And Materials, Philadelphia.
- [32] www.ksvlttd.com/content/index/keysfe, 05.04.2005
- [33] **Chen, K., Lin, I. and Ko, F.**, 2004. Behaviour and surface energies of polybenzoxazines formed by polymerization with argon, oxygen and hydrogen plasmas, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **42**, 4063-4074.
- [34] **Lugscheider, E. and Bobzin, K.**, 2001. The influence on surface free energy of PVD-coatings, Surface and Coatings Technology, **142-144**, 755-760.

ÖZGEÇMİŞ

Esen Öztop, 1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini 1991 yılında Tantavi İlkokulu'nda, orta öğrenimini 1994 yılında Rami Ortaokulu'nda tamamladı. 1998 yılında Kabataş Erkek Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu.

Esen Öztop, İ.T.Ü Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki yüksek lisans öğrenimine 2003 yılında başlamıştır.