55768

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# SERT SERAMİK KAPLI MALZEMELERDE KAPLAMA TABAKASI-TABAN MALZEME ARAYÜZEYİNİN X-IŞINLARI İNCE FİLM TEKNİĞİ İLE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Uğur DEMİRLER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ağustos 1996
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ağustos 1996

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yılmaz TAPTIK
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. H. Erman TULGAR
Doc. Dr. Mustafa ÜRGEN

AGUSTOS 1996

## ÖNSÖZ

İlerleyen teknoloji ve azalan hammadde kaynakları bilimsel çalışmaların özellikle yüzey teknolojisine doğru yönlenmesine sebep olmuştur. PVD Kaplama ve Kaplama Karakterizasyon laboratuvarlarının kurulmasıyla fakültemize bu olanağı getiren ve bizlere çalışma ortamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR' a ve Sayın Prof. Dr. H. Erman TULGAR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma konularının seçimi ve deneysel çalışmalarım esnasında sonsuz desteklerini gördüğüm değerli danışman hocam Doç. Dr. Yılmaz TAPTIK ve NATO-TU-PVD Kaplama Projesi yöneticilerinden Doç. Dr. Mustafa ÜRGEN'e gösterdikleri engin hoşgörü ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda kullandığım numunelerin temininde büyük yardımlarını gördüğüm Metalurji Mühendisi Serhat GENÇOĞLU ve KORKMAZ ÇELİK yöneticilerine çok teşekkür ederim.

Deneylerim esnasında çıkan aksaklıkların giderilmesi için zaman ve emeğini esirgemeyen Mita Kalıp ve Döküm Sanayii A.Ş. çalışanlarından Üretim Sorumlusu Sayın Mehmet Ali Mutlu'ya ve tüm Mita yöneticilerine içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar ve tezimin oluşturulması esnasında yakın ilgilerini ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Araştırma Görevlisi Kürşat KAZMANLI'ya, Metalurji Yüksek Mühendisi Levent ERYILMAZ'a, Metalurji Yüksek Mühendisi Özgül KELEŞ'e ve Matematik Mühendisi Hakan KELEŞ'e ve Harita Tekniker'i Elvan GÖK'e ve Metalurji Yüksek Mühendisi Alev OSMA'ya dostluklarından dolayı içtenlikle teşekkür ederim.

Ve sınırsız sevgi ve destekleri için aileme sevgilerimle...

**Ağustos, 1996** **Uğur DEMİRLER**

İÇİNDEKİLER


ÖNSÖZ ii

İÇİNDEKİLER iii

ŞEKİL LİSTESİ iv

TABLO LİSTESİ vi

ÖZET vii

SUMMARY viii

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

BÖLÜM 2. X-IŞINLARI VE X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU 3

2.1. X-Işınları 3
2.2. X-Işınlarının Özellikleri 5
2.3. X-Işınlarının Üretilmesi 6
2.4. X-Işınlarının Algılanması 7
2.4.1. Floresan Ekranlar 7
2.4.2. Fotoğraf Filmleri 8
2.4.3. İyonizasyon Hücreleri 8
2.4.4. X-Işını Algılayıcı Sayaçlar 8
2.5. Kristal Yapılar ve X-Işınları Difraksiyonu 9
2.5.1. Kristal Yapılar 9
2.5.2. X-Işınları Difraksiyonu 16

BÖLÜM 3. İNCE FİLMLERDEN X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU 21

3.1.İnce Film Kavramı 21
3.2. X-Işınları ile İnce Film Analizi 23

BÖLÜM 4.SERT SERAMİK KAPLAMALARDA TABAN MALZEME- KAPLAMA GEÇİŞ ZONU 31

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 34

5.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler 34
5.2. Numune Hazırlama 35
5.3. Kaplama Prosesi 36
5.3. Isıl İşlem Prosesi 37
5.4. X-Işınları Difraksiyon Analizleri 37

BÖLÜM 6. SONUÇLAR 61

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 65

## ŞEKİL LİSTESİ


| | | |
|---|---|---|
| Şekil 2.1. | Elektromagnetik spektrumda elektromagnetik dalgaların frekansları ve dalga boyları [1]. | 4 |
| Şekil 2.2. | X ekseni doğrultusunda yayılan bir dalganın elektrik alanı [1]. | 5 |
| Şekil 2.3. | Elektrik alanın (a) sabit bir x değeri için t ile değişimi,(b) sabit bir t değeri için x ile değişim [1]. | 5 |
| Şekil 2.4. | X-ışınları tüpü. | 7 |
| Şekil 2.5. | Maddelerin bulunabilecekleri fiziksel haller. | 9 |
| Şekil 2.6. | Latis üzerinde dizilen atom veya moleküllerin kristal yapıyı oluşturması [3]. | 10 |
| Şekil 2.7. | Latisin üç boyutlu yapısı [3]. | 11 |
| Şekil 2.8. | Birim hücre üzerinde latis parametrelerinin gösterilişi [1]. | 12 |
| Şekil 2.9. | 14 ayrı tip kristal latisi [1]. | 13 |
| Şekil 2.10. | (a) Sezyum klorürün kristal yapısı. (b) Sodyum klorürün kristal yapısı. | 14 |
| Şekil 2.11. | Yön indisleri [1]. | 15 |
| Şekil 2.12. | Miller indisleriyle düzlemlerin gösterilmesi [1]. | 15 |
| Şekil 2.13. | Görülür ışığın iki açıklık ile etkileşimi [3]. | 17 |
| Şekil 2.14. | (a) Açıklığın nokta kaynağı gibi davranışı. (b) Bir atomun nokta kaynağı gibi davranışı [3]. | 18 |
| Şekil 2.15 | X-ışınlarının bir kristalin atomları tarafından difraksiyona uğratılması. | 18 |
| Şekil 3.1. | Malzemenin yüzeyden içeriye doğru bölgelere ayrılması. | 22 |
| Şekil 3.2. | X-Işınlarının kaynaktan numune üzerine düşüşü. | 24 |
| Şekil 3.3. | Bragg-Brentano X-Işınları difraktometre geometrisi. | 25 |
| Şekil 3.4. | Seemann-Bohlin X-Işınları Difraktometre geometrisi [6]. | 26 |

| | | |
|---|---|---|
| Şekil 3.5. | Sabit Açılı X-Işınları difraktometresi geometrisi | 27 |
| Şekil 3.6. | X-ışınları ince tabaka difraktometresi kolimatör ve monokromatör yerleşim geometrisi. | 28 |
| Şekil 3.7. | Tabaka kalınlığı *t*, X-Işınlarının numuneye giriş açısı $\theta_1$ ve Bragg açısı $2\theta'$ ya bağımlı olarak $G_t$ eğrileri [5]. | 29 |
| Şekil 5.1. | Parlatma prosesi akış şeması | 35 |
| Şekil 5.2. | Nötral molekül kaynağı ile temizleme ve kaplama prosesi akış şeması. | 36 |
| Şekil 5.3. | Klasik metot(a) ve ince film metodu(b) ile yapılan Ti kaplı C85WS numunenin X-ışınları difraksiyon analiz paternleri | 39 |
| Şekil 5.4. | Armco numunelerinin genel difraksiyon paternleri | 41 |
| Şekil 5.5. | C 45 numunelerinin genel difraksiyon paternleri | 42 |
| Şekil 5.6. | C85 WS numunelerinin genel difraksiyon paternleri | 43 |
| Şekil 5.7. | Armco (a), C45 (b) ve C85 WS (c) numunelerinde piklerde görülen değişiklikler. | 44 |
| Şekil 5.8. | Demire ait ICDD kartı [9]. | 46 |
| Şekil 5.9. | Titanyuma ait ICDD kartı [9]. | 47 |
| Şekil 5.10. | Titanyum karbüre ait ICDD kartı [9]. | 48 |
| Şekil 5.11. | Demir karbüre ait ICDD kartı [9]. | 49 |
| Şekil 5.12. | Fe-Ti denge diyagramı[10]. | 50 |
| Şekil 5.13. | Armco numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri | 51 |
| Şekil 5.14. | C 45 numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri | 52 |
| Şekil 5.15. | C 85 WS numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri | 53 |
| Şekil 5.16. | Armco numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri | 54 |
| Şekil 5.17. | C 45 numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri | 55 |
| Şekil 5.18. | C 85 WS numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri | 56 |
| Şekil 5.19. | C85 WS Ti (101) difraksiyon pikleri. | 58 |
| Şekil 5.20. | C85 WS numunelerinin TiC (111) difraksiyon pikleri | 59 |
| Şekil 5.21 | C85 WS numunelerinin TiC (200) difraksiyon pikleri | 60 |

## TABLO LİSTESİ


| | | |
|---|---|---|
| Tablo 2.1. | Kristal sistemleri, eksenel ve açısal bağıntılar [1]. | 12 |
| Tablo 2.2. | Düzlemler arası mesafeler ile latis parametreleri arasındaki bağıntılar [1]. | 16 |
| Tablo 5.1. | Deneysel çalışmalarda kullanılan Fe esaslı malzemelerin C, Mn, Si, P ve S içerikleri | 34 |
| Tablo 5.2. | Kaplanmış numunelere uygulanan ısıl işlemlerin sıcaklık, zaman ve ısıl işlem koşulları | 37 |
| Tablo 5.3. | Yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda numunelerde bulunan fazlar, analiz çıktılarında kullanılan renkler ve kodlar. | 45 |
| Tablo 5.4. | Numunelerde görülen fazlar. | 62 |

## ÖZET


### SERT SERAMİK KAPLI MALZEMELERDE KAPLAMA TABAKASI-TABAN MALZEME ARAYÜZEYİNİN X-IŞINLARI İNCE FİLM TEKNİĞİ İLE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmanın başlangıç bölümünde X-ışınlarıyla ince tabaka faz analizleri hakkında bilgi vermek amacıyla önce klasik X-ışınları difraksiyonu konusunda bilgi verilmiş ve daha sonra ince film difraksiyonun klasik difraksiyondan farkı Bragg-Brentano ve Seeman-Bohlin geometrileri tanıtılmış ve Sabit Açılı İnce Film geometrisi ile karşılaştırma yapılmıştır. Yapılan karşılaştırma esnasında ince filmlerden yeterli difraksiyon verilerinin alınabilmesi için gerekli olan geometrik faktörler de gözönüne alınarak klasik toz difraksiyon geometrilerinin neden ince film difraksiyon analizlerinde kullanılamayacağı ve sabit açılı ince film geometrisinin avantajları gösterilmiştir.

Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde kaplama tabakası-taban malzeme arayüzeyinde oluşan fazların ve değişikliklerin belirlenmesine yönelik olarak yapılmış çalışmalar literatür yardımı ile ortaya konmuş ve bu çalışmalardan elde edilen bilgilerden ve yaklaşımlardan yola çıkarak oluşturulan deney yaklaşımları ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen difraksiyon paternlerinin değerlendirilmesi bu çalışmanın gerek ince film tekniğinin katkısını göstermek gerekse hangi sınırlar çerçevesinde bilgi vermek olanağına sahip olduğunun gösterilebilmesi açısından detaylı olarak gerçekleştirilmiştir.

## SUMMARY

### CHARACTERIZATION of SUBSTRATE-COATING INTERFACE of HARD CERAMIC COATED MATERİALS WITH X-RAY DIFFRACTION

The phenomenon of x-ray diffraction was discovered by Bragg and Laue, and was used mainly by physicist in the early twentieth century. For the past 30 years this phenomenon has been extensively used in the engineering field as one of the most powerful nondestructive methods to measure atomic arrangements such as particle size, texture and phase analysis.

The purpose of this study is to explain thin film phase analysis with x-ray diffraction. The study begins with an elementary discussion of crystal structures and x-ray diffraction. The last and main part of this study is thin film analysis with x-ray diffraction.This part describes what thin film phenomenon is. Possibility of using classical x-ray diffractometers for thin film analysis is investigated. The main difference between classical x-ray difractometers and x-ray thin film diffractometers are also examined. There are some experimental results given in the last part of the text. x-ray diffraction analysis of this examples have been done by Philips x-ray diffractometer with thin film attachment.

X-rays diffract three dimensionally from the surface of a material. There is a certain penetration depth that x-rays can penetrate on material's surface. This penetration depends on the intensity of x-rays and coeffecient of mass absorbtion of material. Diffraction is achieved by the atoms in the penetration depth. The penetration depth of x-rays is inversely proportional to the capability of absorption and proportional to the intensity of x-ray beams. Moreover, the geometry of diffractometer affects the penetration depth of x-rays. For example coming beams of x-rays on sample material can be arranged with avaliable geometry so that the distance between sample material and source is known as divergence distance and small divergence distances must be used in thin film analysis. Therefore the area of falling beams of x-rays must be as small as possible and x-rays interaction does not form a big penetration depth. But this area must be at such an optimum level so that it permits to determine diffraction and diffracted beams. In thin film analysis divergence distances must be between $\delta$ 1/6°-1/30°. Divergency angles $\delta$ are $1/30^{o}$ ,$1/12^{o}$, $1/6^{o}$, $1/4^{o}$,

$1/2^{o}$ and $1^{o}$ and are selected according to $\theta_1$ so that the equatorial irradiated length:

$$A = \frac{173 \tan \delta}{\sin \theta_1}$$

can be limited. The divergency angle used in this sudy was $1/30^{o}$.

Another geometric effect is the angle of enterance of primary x-rays to the sample material. If the angle of enterance of primary x-rays to the sample is increased, then beams can enter to he sample more and if this angle of enterance is 90°, then x-rays penetration depth is maximum.

In thin film analysis penetration depth must not be very high. The important point here is to determine the required penetration depth for thin film analysis. When the penetration depth increased it leads to intervene the patterns which are determined from thin film layer and substrate material.

Due to the geometric structure of conventional x-rays diffractometers, they are not suitable for thin film analysis. In x-rays diffraction analysis, Bragg-Brentano and Seeman Bohlin geometric structures are the most commonly used ones. In Bragg-Brentano geometry, the sample material rotates around its own axis with an angle of $\theta$. The detector rotates with an angle of $2\theta$ around the sample material and counts the diffracted x-ray beams. As the sample rotates with an angle of $\theta$, enterance angle of primary x-rays increase and penetration depth of x rays become higher. In this situation diffracted x-ray beams which are counted by detector, comes from thin film layer and also substrate material which is under the thin film layer.

In Seemann-Bohlin type x-ray diffractometer geometry sample material is fixed with a proper angle. Therefore the angle between specimen and primary x-ray beams would be constant. Detector collects the diffracted x-ray beams with a scanning angle of $2\theta$. But the disadvantage of this type geometry is that the enterance angle of primary x-ray beams leads the diffraction not only in thin film layer but also in substrate material in large amounts. Thus, weaker diffraction patterns are obtained from thin film layer as compared to those of substrate material.

Both classic Bragg-Brentano and Seeman Bohlin type x-ray diffractometer geometries the problem of enterance angle of primary x-rays is solved with a small change in classic Bragg Brentano geometry. The problem is solved by fixing the rotation angle ($\theta$) of the sample material. In

this way the fixed rotation angle (θ) can be taken as small as possible, thus the penetration depth of x-rays becomes smaller and smaller and the best results can be achieved. For instance, in Bragg-Brentano type x-ray thin film diffractometers this angle (θ) can be fixed as 0.05°. During the analysis penetration depth of x-ray beams into the sample is constant and very small.

x-rays, diffracted from the sample, pass through the thin film collimator before being detected by the detector. The diffracted x-rays become parallel by the collimator. Then x-rays are passed through monochromator, which allows only one type of x-rays to reach to the detector. In classsic powder diffraction, detection of $K_\alpha$, $K_\beta$ with different energy levels does not create any problem. If the detector counter is higher the seperation is not difficult, as a result the sensitivity of diffraction analysis is not affected by this count. Whereas in thin film analysis detected counts are less than powder analysis. If it is thought as these rays have different energy levels, the analysis can get meaningful after the rays are become parallel by the collimator and the seperation of energy levels are done by the monochromator.

The intensity of diffracted x-ray beams are important in powder diffraction and also in thin film analysis. Generally, in x-ray diffraction analysis, the diffracted beam intensity decreases because of the absorbtion of x-rays in sample.The intensity of the diffracted beam is attenuated by the absorbtion of the x-rays in the sample. This attenuation factor is given by

$$\frac{1}{(\frac{\mu}{\rho})\rho}\ \frac{\mathrm{Sin}\theta_1\,\mathrm{Sin}\theta_2}{\mathrm{Sin}\theta_1+\mathrm{Sin}\theta_2}\ G_l \qquad (\ )$$

where $\theta_2$ is the angle between the diffracted beam and the sample surface and $\mu/\rho$ is the mass absorbtion coefficient of the sample ($\mu/\rho$ is a function of the type of x-ray radiation used). $G_l$ describes the part of the primary x-ray beam which contributes to the intensity of the diffraction peaks of layer which or top layer wýth thickness *l* on the substrate:

$$G_l=1-\exp\left[-\frac{\mu}{\rho}\rho l\left(\frac{1}{\mathrm{Sin}\theta_1}+\frac{1}{\mathrm{Sin}\theta_2}\right)\right] \qquad (\ )$$

By using Bragg Brentano geometry, the thicker the coating thickness is bigger the $G_l$. But the higher the Bragg angles the smaller the $G_l$. However the values of $G_l$ are mostly under 0.5. This means that; primary x-ray beams' profit are about 50% less than the diffracted rays and x-rays, which are generated diffraction patterns and this profit is decreasing with bigger Bragg angles. In Seeman Bohlin geometry where the fixed angle 5°, this addition is around the 40% and it does not change with increasing

Bragg angle. In fixed angle film geometry this profit is very high. The profit of x-ray beams increase with decreasing angle of x-ray entrance. Such as when $\theta_1$ is smaller than or equal to 0.6 the addition of primary x-ray diffraction pattern is 100%.

The performance of coated layer depends on the interlayer of coating phases and interdiffusion of the phases which occurs between substrate and coating interlayers and diffusion is more important. x-ray diffraction technique is more successfull to investigate this variability between interlayers.

In this study the determination of phases and their variations which occur between substrate and transfer zone of coating base are investigated by using x-ray diffraction analysis. It is well known that Ti ions are coated on steel substrate material by cathodic arc methods. In the experimental stage of this study, Armco 0.5C (DIN 45) and 0.9C (DIN 85WS) are used as substrate materials. The goal of this study is to coat these substrates with Ti as a thin film. After coating, coated substrate materials are exposed to different heat treatments to observe different phases that are between substrate materials and coating base. Finally, the different phases which are generated with TiN coatings and different heat treatments investigated by using x-ray diffraction (XRD) technique.

In order to achieve good surface quality samples are exposed to mechanical grinding and then polished.

Coating layer must be very thin to be able to observe interlayer phases and diffusion. Therefore coating process is done by using Novatech-NVT 12Arc-PVD coating unit. Sample surface is cleaned by Metel 10 KW neutral molecule source before the coating.

Two different temperature have chosen for the heat treatment stage and these treatments have done under vacuum to prevent the oxidation of Ti. Specimens are exposed to heat treatment in 550° and 650° for 20 minutes. The heat treatment proceses was carried out by using PVD coating machine to supply the needed vacuum and by using electron heating method to provide sufficient temperature.

Fallowing results are obtained by investigating the determined x-ray diffraction patterns:

1) A comparison of diffraction patterns belonging to classical and thin film methods clearly indicates that the thin film patterns provide more data than its counterparts.

2) Results of different treatments on three groups of samples are given in Table 1.

Table 1. ←——Results for Armco, C45 and C85 WS.

| Specimen | Phase→ | Fe | Ti | TiC | $Fe_3C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **Armco** | Uncoated | X | | | |
| | Coated | X | X | | |
| | Heat Treatment (550°C) | X | X | | |
| | Heat Treatment (650°C) | X | X | | |
| **C 45** | Uncoated | X | | | |
| | Coated | X | X | | |
| | Heat Treatment (550°C) | X | X | X | X |
| | Heat Treatment (650°C) | X | X | X | X |
| **C85WS** | Uncoated | X | | | X |
| | Coated | X | X | X | X |
| | Heat Treatment (550°C) | X | X | X | X |
| | Heat Treatment (650°C) | X | X | X | X |

3) After the general phase analysis of x ray diffraction patterns it is deduced that, analysis time must be proper to decrease signal to noise ratio. These results are obtained after proper timed analysis;

a) Peaks belonging to iron are shifted due to the diffusion of Ti in Fe.

b) Ti peaks are also shifted after heat treatments in 650° C.

c) TiC peaks become evident with heat treatment.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme ile kaplama yontemleri gerek teknolojik, gerekse ekonomik olarak belirli bir gelişmişlik seviyesine ulaştığından artık nanometreler kalınlığında kaplamaları kolaylıkla yapabilmek mümkün olabilmektedir.

Gelişen teknoloji ile birlikte bu kaplamaların yapılması bazen zorunlu olmaktadır. Öyleki bazı ürünleri yüzeylerini kaplamadan kullanmak olası değildir. Örneğin elektronik endüstrisinde bu tip ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bazı ürünlerde ise yapılan kaplama ürünün ömrünü birkaç kat arttırmaktadır. Örneğin sert seramik kaplı kesici takım uçları kaplamasız kesici takım uçlarına göre aşınmaya karşı birkaç kat direnç artışı göstermektedir.

Bu kaplamaların daha iyi yapılması ve geliştirilmesi kaplama karakterizasyonunun iyi yapılmasına bağlıdır. x-ışınları difraksiyon analizi ise kaplanmış ürünün iyi tanımlanabilmesi açısından önemlidir. Çünkü başlangıç malzemesi aynı olmasına rağmen kaplama proses parametrelerinde olabilen değişimler kaplamanın kimyasal stokiometrisini değiştirebilmektedir.

Bu çalışmada x-Işınları ince film tekniği ile kaplama ve kaplama-taban malzeme geçiş bölgesinde oluşan gelişmelerin gözlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla gerek ısıl işleme, gerekse taban malzeme bileşimine bağlı olarak meydana gelen gelişmelerin gözlenmesine yönelik olarak üç değişik bileşimde taban malzeme (Armco, C 45 ve C 85 WS) alınmış bunlar Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi ile ince bir Ti tabakası ile kaplanmış ve daha sonra 550 ve 650 $^{o}$C 'de vakum altında ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

Söz konusu numuneler daha sonra klasik ve ince film analiz teknikleri ile incelenmiş ve elde edilen x-ışınları difraksiyon paternleri değerlendirilmiştir

# BÖLÜM 2. X-IŞINLARI VE X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU

## 2.1. X-Işınları

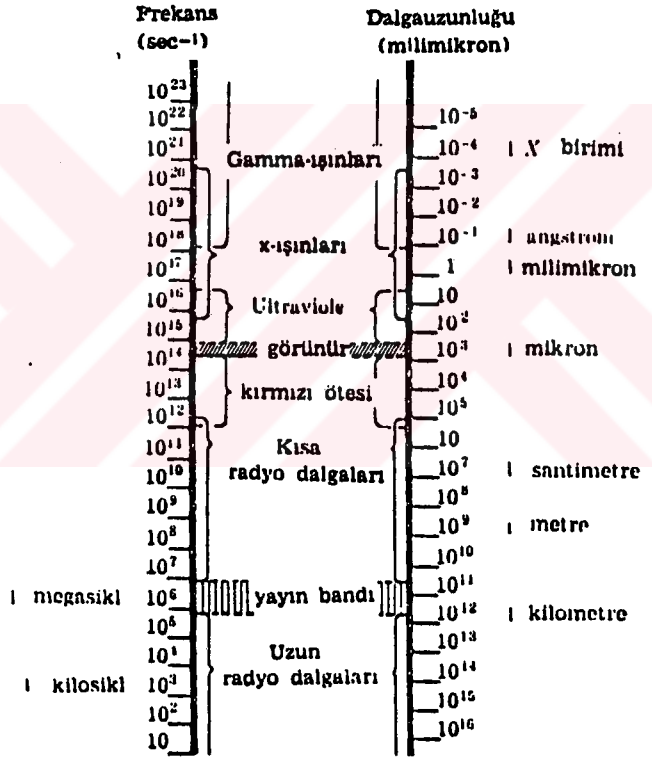
X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından tesadüfen bulunmuştur.x-ışınları ilk bulunduğu dönemde özellikleri tam olarak bilinmediğinden yani daha açık bir ifade ile ne olduğu bilinmediğinden, x yani bilinmeyen olarak tanımlanmış ve adına da x-ışınları denilmiştir.

Göz ile görülmesi mümkün olmayan x-ışınları malzemelerdeki atomlarla karşılıklı birtakım etkileşimlere girer; bu etkileşimler sonucu malzemelerde birtakım değişimler oluşması söz konu olup değişik yöntemlerle belirlenebilirler. x-ışınları düz bir hat boyunca ilerlerler ve fotoğraf filmini karartma yeteneğine sahiptirler. Maddelerin içinde de yol alma özelliğine yani katı maddelere nüfuz etme yeteneğine sahip olan x-ışınları, bu özellikleri sayesinde tıp ve mühendislik uygulamalarında kullanılagelmiştir. Bir objenin bir tarafına x-ışınları kaynağı, diğer tarafına da bir fotoğraf filmi konulursa objeden geçen x-ışınları fotoğraf filmini karartır ve bunun sonucu olarak objenın et kalınlığı boyunca mevcut olan değişimler iki boyutlu olarak fotoğraf filmi üzerinde şekillenir ve objenin iç yapısı hakkında bilgiler verir. Bu olguyu örneklendirmek için; tıp alanında, Roentgen filmleri çekimi, mühendislik alanında ise hasarsız malzeme muayenesi yöntemleri arasında yer alan radyografik muayene uygulamalarından bahsedilebilir.

1912 yılı x-ışınları konusunda çok büyük bir gelişmeye sahne olmuştur. Çünkü bu yılda kristal yapılı malzemelerin x-ışınlarını difraksiyona uğrattığı gözlemlenmiştir. Bu önemli keşif sonucunda hem kristal yapılı malzemelerin iç yapılarının incelenmesi konusunda yeni bir bakış açısı

ortaya konmuş hem de x-ışınlarının parçacık karakterinin yanısıra dalga özellikleride taşıdığı ortaya çıkmıştır [1].

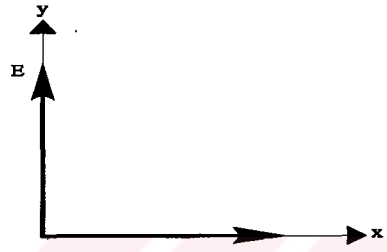
Günümüzde x-ışınlarının elektromanyetik radyasyon olduğu, görülebilir ışık ile aynı özellikleri taşıdığı, fakat dalga boyunun görülebilir ışıktan çok çok küçük olduğu bilinmektedir. Şekil 2.1.'de elektromagnetik spektrum içinde x- ışınları ve diğer elektromagnetik dalgaların yerleri gösterilmiştir.Şekilden de görüebileceği üzere x-ışınlarının dalga boyu 0.5 - 2.5 $A^{\circ}$ arasındayken görünür ışığın dalga boyu 6000 $A^{\circ}$ civarındadır [1].




Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrumda elektromagnetik dalgaların frekansları ve dalga boyları [1].

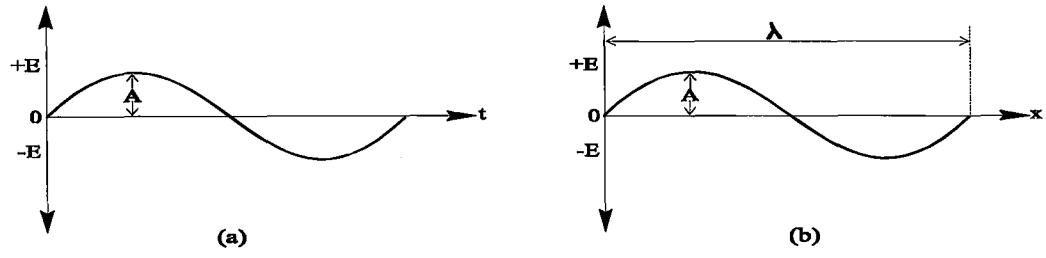
## 2.2. X-Işınlarının Özellikleri

Tek dalga boyuna sahip x-ışınlarının bir eksen boyunca hareket ettiğini düşünürsek, buna dik olacak şekilde bir elektrik alan oluşur ve x-ışınları ve elektrik alanının oluşturduğu düzleme dik olacak şekilde ise bir manyetik alan oluşur. Eğer konumuz itibariyle oluşan manyetik alanın difraksiyonu etkilemediği ve bu yüzden de bizi ilgilendirmediği düşünülürse, Şekil 2.2.' de de gösterildiği gibi x ekseni üzerinde hareket eden x-ışınlarına dik olarak oluşan elektrik alanın vektörü E' dir [1].




Şekil 2.2. X ekseni doğrultusunda yayılan bir dalganın elektrik alanı [1].

Tek dalga boyuna sahip bir dalga yayılırken elektrik alan x-y düzlemi içerisinda kalırsa, bu dalgaya düzlemsel polarize dalga denir. Düzlemsel polarize dalga gözönüne alındığında elektrik alan hiçbir zaman sabit olmaz. Eğer elektrik alan x ekseni boyunca veya zamana (t) bağlı olarak incelenirse bir maksimum ve bir minimum arasında değişimler gösteren, belirli bir genliğe (A) sahip dalgalar olarak değerlendirilebilir [1].




Şekil 2.3. Elektrik alanın (a) sabit bir x değeri için t ile değişimi, (b) sabit bir t değeri için x ile değişim [1].

Eğer hem x' e ve hem de t' ye göre değişim sinüsoidal olarak kabul edilir ve genlik A, dalga boyu $\lambda$, frekans $\nu$ olarak alınırsa aşağıdaki denklem elektrik alanı (E) deki değişimleri ifade eder [1].

$$E = A \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) \qquad (2.1)$$

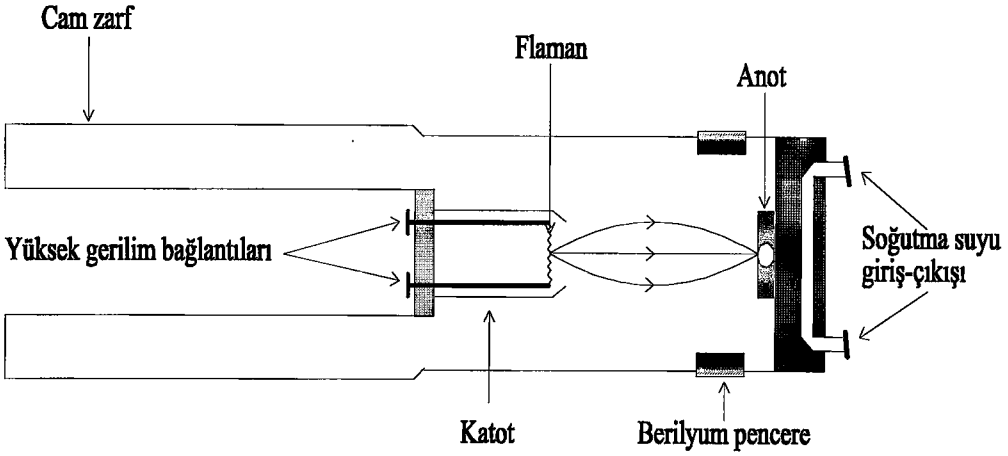
Dalga boyu ile frekans arasında $\lambda = c/\nu$ eşitliği vardır.Bu ifadede c ışık hızı ( $3x10^{10}$ cm/saniye) dir [1].

Bir elektromanyetik radyasyon olan x-ışınları demeti enerji taşır ve dalga hareketinin yönüne dik olarak bu enerjinin birim alandan akış oranına şiddet (I) denir. Şiddetin ortalama değeri dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır [1].

## 2.3. X-Işınlarının Üretilmesi

X-ışınları elektriksel olarak yüklü, yeterli kinetik enerjiye sahip parçacığın ani olarak durdurulmasıyla oluşur. Bu amaçla bir elektron kaynağı ve iki elektrod içeren bir x-ışınları tüpü kullanılır [1].

X-ışınları tübü vakuma alınmıştır ve elektron kaynağı tüp içerisinde katot olarak yer alır. Elektron kaynağı olarak büyük çoğunlukla tungsten flaman kullanılır. Uygulanan gerilim sonucu katotta canlandırılan elektronlar anod katod arasına uygulanan gerilim farkına bağlı olarak yüksek bir hızla tüp içinde anot olarak kullanılan hedef metale çarparlar. Bu çarpma sonucu hedef metal atomlarının herhangi bir enerji seviyesindeki elektronlarından birini fırlatarak x-ışınlarının oluşumunu sağlarlar. Difraksiyon uygulamaları amacıyla x-ışınları üretimi için kullanılan gerilim 10 - 100 kV arasında, akım ise 10 - 60 mA arasında değişmektedir. Şekil 2.4. incelenirse x-ışınları tüplerinin su ile soğutulduğu görülmektedir. Bunun nedeni x-ışınları üretimi amacıyla çok yüksek akım ve gerilim değerlerinde çalışıldığından elektron demetinin enerjisinin büyük bir kısmının ısı enerjisine dönüşmesidir [2,3].




Şekil 2.4. X-ışınları tüpü.

Elektronların hedef metale çarpması sonucu oluşan x-ışınları berilyum pencerelerden tüp dışına çıkarlar. Hedef metal olarak kullanımı en yaygın olan metal bakırdır. Malzemelerin kristal yapılarına bağlı olarak x-ışınlarının difraksiyonunu kolaylaştırmak için Bakır dışında; demir, krom, molibden, kobalt gibi metallerden oluşan anot içeren tüpler kullanılabilir.

## 2.4. X-Işınlarının Algılanması

Uygulama amacına bağlı olarak, analiz için numune üzerine yollanan x- ışınlarının numune atomları ile karşıklı etkileşiminden sonra bir şekilde algılanarak numune hakkında bilgi toplanması gereklidir. Analizin amacına uygun olarak aşağıdaki algılama yöntemlerinden biri kullanılabilir.

### 2.4.1. Floresan Ekranlar

Üzerine x-ışınları düştüğünde floresan ışık saçan maddeler bir levha üzerine bir tabaka halinde sürülerek floresan ekranlar elde edilir. En çok kullanılan floresan maddeler çinko sülfür ve baryum platinosiyanittir. Difraksiyona uğramış x-ışınları demetinin şiddeti bu yöntemle keşfedilemeyecek kadar azdır. Ancak floresan ekranlar x-ışınları difraktometrelerinin kalibrasyonlarında primer x-ışınları demetinin düştüğü yeri görmek amacıyla kullanılırlar [1, 2].

### 2.4.2. Fotoğraf Filmleri

Fotoğraf filmleri üzerine ince bir tabaka halinde bulunan gümüş bromür tanecikleri üzerlerine x-ışınlarının düşmesiyle, gümüş bromürden gümüşe redüklenirler. Redüklenerek gümüş haline dönüşmüş olan bu tanecikler daha koyu renklidirler ve sadece x-ışınlarının düştüğü bölgelerde olan bu renk koyulaşması algılama işleminin gerçekleşmesini sağlar. Radyografik muayene uygulamaları için en çok kullanılan yöntemdir.Gümüş bromür taneciklerinin çok büyü boyutlarda olması analizi hızlandırıyor olmasına rağmen görüntünün kontrastını kötü yönde etkiler. Bu yüzden de optimum zamanda yeterli kontrastı sağlayacak uygun boyut dağılımına sahip gümüş brümür tanecikleri kullanılmalıdır [2].

### 2.4.3. İyonizasyon Hücreleri

Bir iyonizasyon hücresindeki akım, orada absorbe edilen radyasyonun şiddetiyle orantılıdır. İyonizasyon akımı elektrometrelerle ölçülebilir. Bu tip uygulamaları tam doğru yapmak çok zor olmasına rağmen, geniş bir şiddet aralığındaki primer ışın demeti ile saçılmış ışın demetleri arasındaki farkı belirlemeye yönelik olarak çok iyi sonuçlar verebilecek karşılaştırmaları yapmak mümkündür [2].

### 2.4.4. X-Işını Algılayıcı Sayaçlar

Nükleer teknoloji ve elektronik ekipman teknolojilerindeki gelişmelere paralel olarak bu tip algılama cihazlarının gelişmesi mümkün olmuştur. X-ışını algılayıcı sayaçlar bahsinde ilk akla gelen Geiger-Müller sayaçlarıdır. Hala çok yaygın olarak kullanılan Geiger-Müller sayaçlarının çalışma mantığı ortalama akımın saniyede geçen sinyal sayısı ile orantılı olması esasına dayanır [2].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ve özellikle difraksiyon uygulamaları için uygun olan iki değişik tip x-ışını algılayıcı sayaçtan biri sintilasyon sayaçlarıdır. Sintilasyon sayaçlarında üzerine x-ışınları düştüğünde floresan ışık saçan bir kristalle bir foto tüp birlikte kullanılır. Ortaya çıkan floresan ışığın miktarı x-ışınlarının şiddetiyle orantılıdır. Diğer tip sayaç ise orantılı sayaçtır. Bu tip sayaçta x-ışınları demeti uygun bir gaz

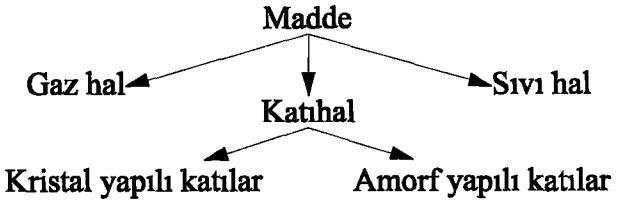
ve aralarında sabit bir potansiyel farkı olan iki elektrot içeren bir odadan geçirilir. Elektronlar anoda, pozitif iyonlar katoda çekilir. Bunun sonucu olarak dış devrede bir akım oluşur. x-ışınları demetinin geçirildiği odada sabit bir x-ışını şiddeti için akım sabittir. Akım darbeler halinde algılanır ve birim zamanda algılanan darbelerin sayısı x-ışınlarının şiddetiyle orantılıdır. Orantılı sayaç büyük dalga boylarına sahip x-ışınları için uygundur. Sintilasyon sayacı ise floresan kristal sert radyasyonu çok fazla absorbe ettiğinden kısa dalga boylu x- ışınları için uygundur [1, 2].

## 2.5. Kristal Yapılar ve X-Işınları Difraksiyonu

Dıfraksiyon iki veya daha fazla dalga arasındaki faz ilişkileri sonucunda meydana gelir. Sözgelimi iki farklı x-ışınları demeti arasındaki yol farkı bir faz farkını meydana getirir ve fazda meydana gelen değişimler bağlı olarak genlikte de bir değişim olması sonucu ortaya çıkar. Bir madde üzerine yollanan x-ışınları ancak o madde kristal yapıya sahipse difraksiyona uğrayabilir. O halde x-ışınlarının difraksiyonundan bahsetmeden önce kristal yapıların özelliklerinden sözetmek yerinde olur [1].

### 2.5.1. Kristal Yapılar

Maddeler fiziksel olarak üç halde bulunabilirler. Şekil 2.5. incelenirse maddelerin bulunabildiği bu üç fiziksel halinyanısıra katı haldeki maddelerin de kendi arasında amorf ve kristal yapılı olarak ikiye ayrıldığı görülür.




Şekil 2.5. Maddelerin bulunabilecekleri fiziksel haller.

Kristal, bir atom grubunun veya bir molekül grubunun birbiri ardısıra aynı biçimde tekrar ederek dizilmelerinden meydana gelen yapıdır. Diğer bir deyişle kristal yapının temel taşları atom veya molekül gruplarıdır. Bu atom veya molekül grupları uzayda aynı biçimde birbirlerinin peşisıra kendini sürekli tekrarlayan bir yapı meydana getirdiklerinde bu yapı içerisinde atom veya molekül gruplarının yeraldığı noktalar birleştirilirse kafes biçiminde bir yapı ortaya çıkar ki buna da latis adı verilir. Daha açık olarak belirtmek gerekirse:

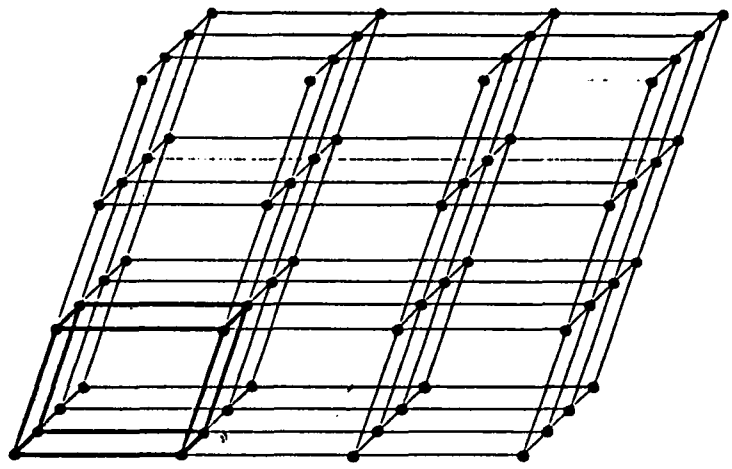
Latis + Atom veya molekül grupları = Kristal yapı

Şekil 2.6.' da atom veya molekül gruplarının latis üzerinde nasıl dizilerek kristal yapıyı oluşturdukları görülmektedir.

Şekil 2.6. Latis üzerinde dizilen atom veya moleküllerin kristal yapıyı oluşturması [3].

Şekil 2.6. incelendiğinde latisin atom veya molekül gruplarının uzayda nasıl tekrar ettiğini gösteren düşünsel bir çizim olduğu netlik kazanır. aslında latisin kafes yapısının, diğer bir deyişle atom veya molekül gruplarının dizilişinin iki boyutlu değil her üç boyutta da olduğu unutulmamalıdır. Şekil 1.7. latisin bu üç boyutlu halini göstermektedir.

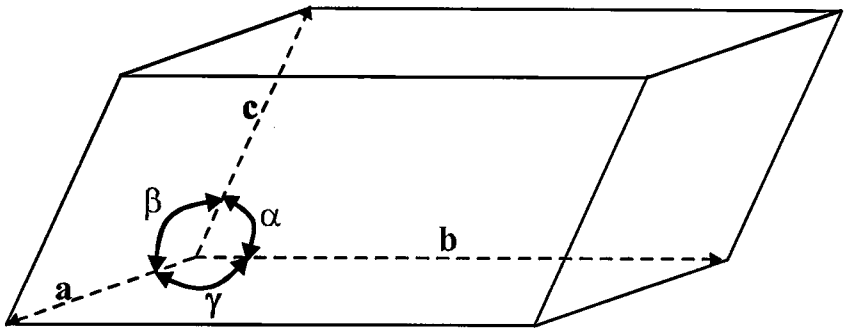
Şekil 1.7



Şekil 2.7. Latisin üç boyutlu yapısı [3].

Kristal yapının temeli olan bu atom veya molekül gruplarının kendini tekrar ederek dizilişi değişik tiplerde olabilir. Bu tekrarın değişik tiplerde olması katı maddelerin değişik kristal sistemlerine sahip olması olgusunu ortaya çıkarır. Değişik kristal sistemlerinin tanımlanması ve birbirinden ayırt edilmesi latis sisteminin eksenel uzunlukları ve açılarına bağlı olarak ortya çıkar. Değişik kristal sistemlerini tanımlamaya yarayan bu eksenel uzunluklar ve açılara latis parametreleri denir. Şekil 2.8.' de latis parametreleri birim hücre üzerinde gösterilmektedir [1].

Birim hücre üzerinde eksenel uzunluklar a, b, c ile; açılar ise $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ ile gösterilmiştir. Tablo 2.1.' de bütün kristal sistemleri eksenel ve açısal bağıntıları ile birlikte verilmiştir [1].

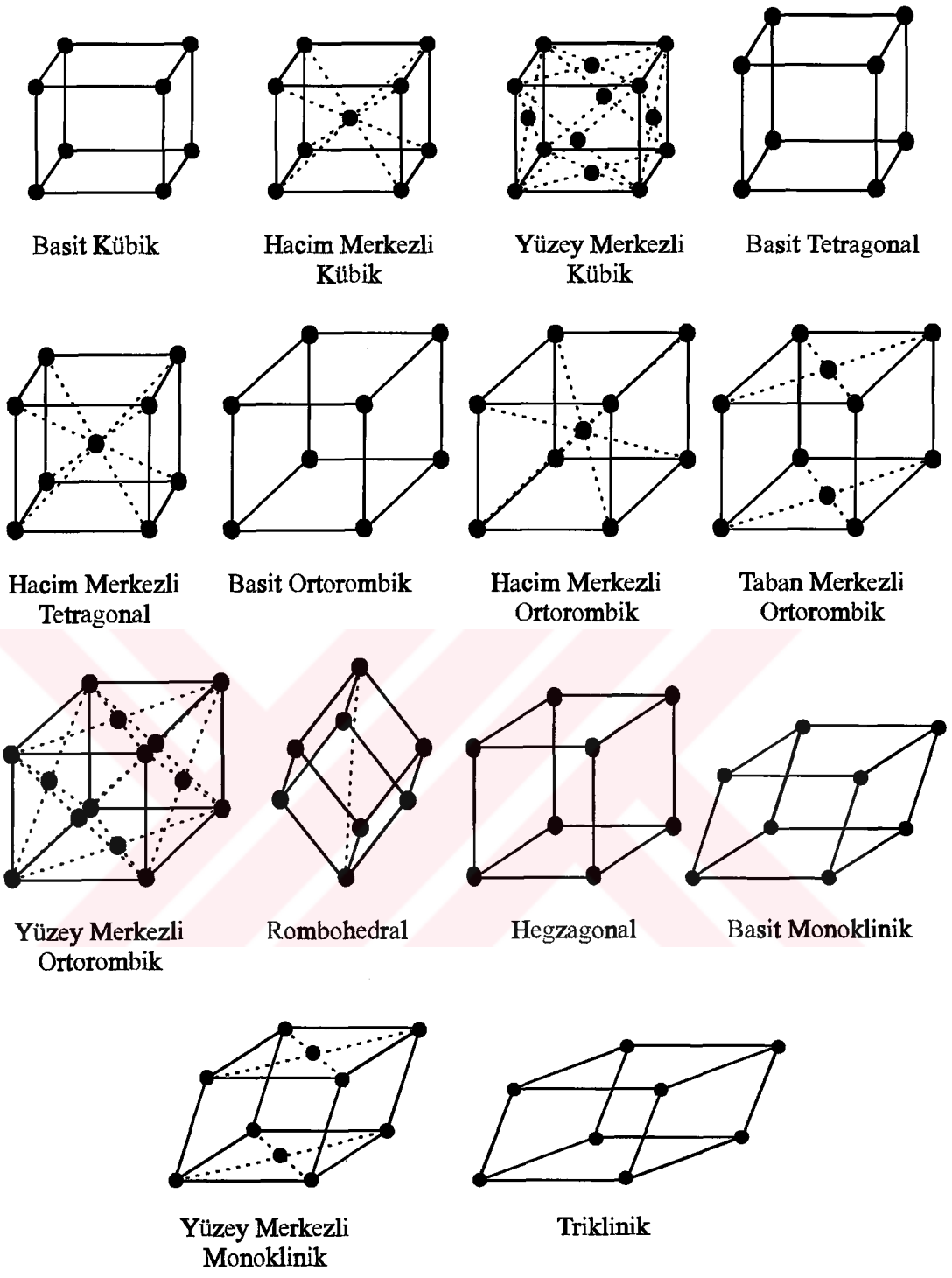



Şekil 2.8.' Birim hücre üzerinde latis parametrelerinin gösterilişi [1].

Tablo 2.1.' Kristal sistemleri, eksenel ve açısal bağıntılar [1].

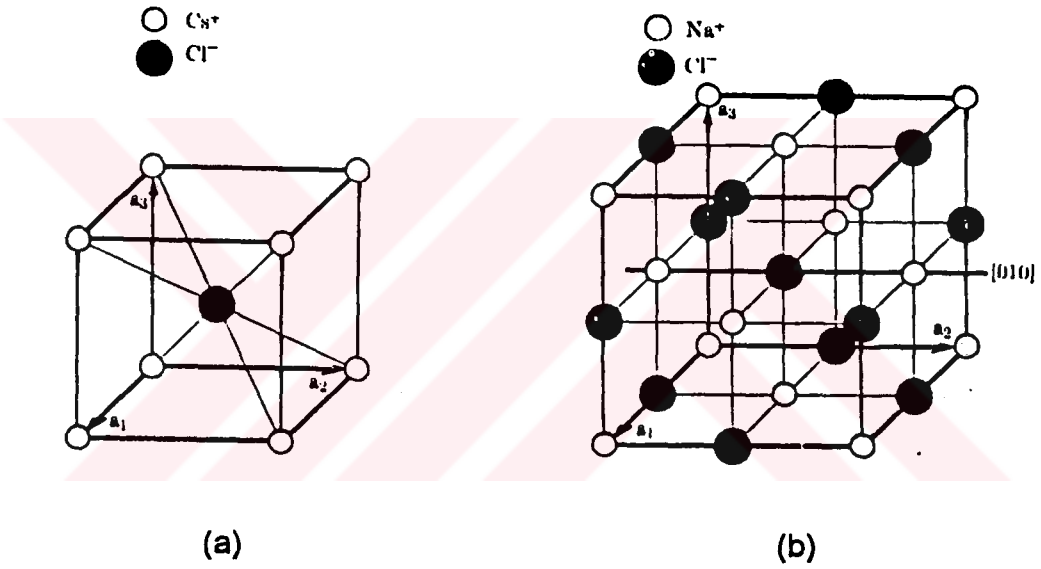
| Sistem | Latis tipi | Sembol | Eksenel uzunluk ve açı eşitlikleri |
|---|---|---|---|
| Kübik | Basit<br>Hacim merkezli<br>Yüzey merkezli | P<br>I<br>F | $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ |
| Tetragonal | Basit<br>Yüzey merkezli | P<br>I | $a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ |
| Ortorombik | Basit<br>Hacim merkezli<br>Taban merkezli<br>Yüzey merkezli | P<br>I<br>C<br>F | $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ |
| Rombohedral | Basit | R | $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$ |
| Hegzagonal | Basit | P | $a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma=120$ |
| Monoklinik | Basit<br>taban merkezli | P<br>C | $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$ |
| Triklinik | Basit | P | $a \neq b \neq c$ , $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$ |

Tablo 2.1.' de verilen bütün bu kristal sistemlerinin 14 ayrı tipi Şekil 2.9.' da gösterilmiştir.




Şekil 2.9. 14 ayrı tip kristal latisi [1].

Şekil 2.9.' da görülen kristal latislerine atomların nasıl yerleştiğinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından basit iki örnek faydalı olabilir. Örneğin Şekil 2.10.a' da Sezyum klorürün kristal yapısı görülmektedir. Yapı basit kübik olup, kübün köşelerinde birer sezyum atomu ve merkezinde ise bir klor atomu yeralmaktadır. Sekiz köşedeki sekiz sezyum atomu sekiz küp tarafından paylaşılmaktadır. bu durumda küp başına bir sezyum atomu ve bir klor atomu düşmektedir. Şekil 2.10.b' de ise sodyum klorürün kristal yapısı görülmektedir. Sodyum klorür yapısı yüzey merkezli kübik yapıdadır[3].



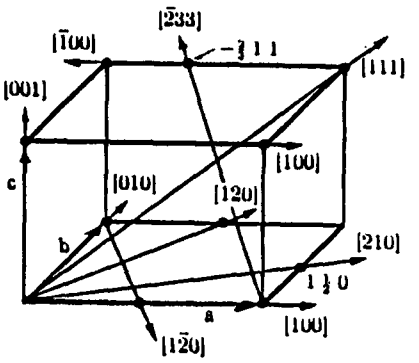

(a) (b)

Şekil 2.10. (a) Sezyum klorürün kristal yapısı. (b) Sodyum klorürün kristal yapısı.

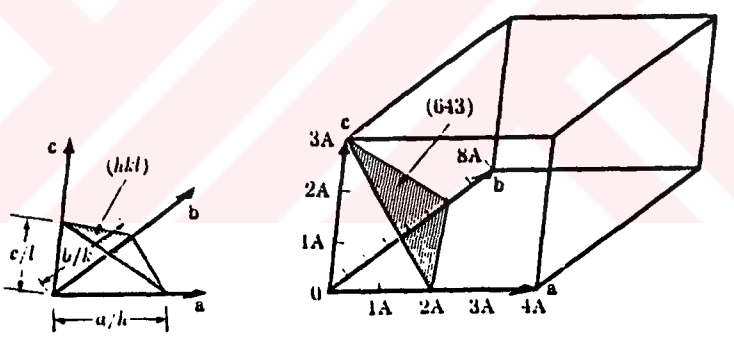
Latisteki herhengibir doğrunun doğrultusu, verilen doğrudan orijine paralel bir çizgi çizip,orijinden çizilen doğrudaki herhangibir noktanın koordinatlarını vererek tanımlanabilir. Bu koordinatlar latisteki herhangibir doğrunun yönünün indisleridir. Şekil 2.11.' de yön indisleri gösterilmiştir [1].

Bir latiste yer alan düzlemlerin yönlenmesi ise İngiliz kristalograf Miller tarafından geliştirilen bir sistemle açıklanabilir. Bu yöntemde düzlemlerin eksenleri kesiş mesafelerinin kesirsel değerlerinin tersi kullanılır. Örneğin bir düzlemin Miller indisleri (h k l) olsun. Bu indisler eksenlere

oranlanırlarsa 1/h, 1/k, 1/l olurlar ve eksenel uzunluklar a, b, c olarak alınırsa a/h, b/k, c/l sonucuna ulaşılır. Şekil 2.12.' de Miller indisleri ile düzlemlerin işaretlenmesi gösterilmiştir [1].




Şekil 2.11. Yön indisleri [1].




Şekil 2.12. Miller indisleriyle düzlemlerin gösterilmesi [1].

Bir latiste değişik düzlem takımlarının değişik düzlemlerarası mesafeleri vardır. Düzlemler arasındakı $d_{hkl}$ mesafesi düzlemler arasındaki en kısa mesafeden ölçülmektedir ve hem (h k l) indislerinin hem de (a, b, c, α, β, γ) latis parametrelerinin bir fonksiyonudur. Düzlemler arasındaki mesafe ile latis parametreleri arasındaki bağıntı göz önüne alınan sisteme göre değişir. Değişik sistemler için düzlemler arası mesafe ile latis parametreleri arasındaki bağıntılar Tablo 2.2.' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Düzlemler arası mesafeler ile latis parametreleri arasındaki bağıntılar [1].

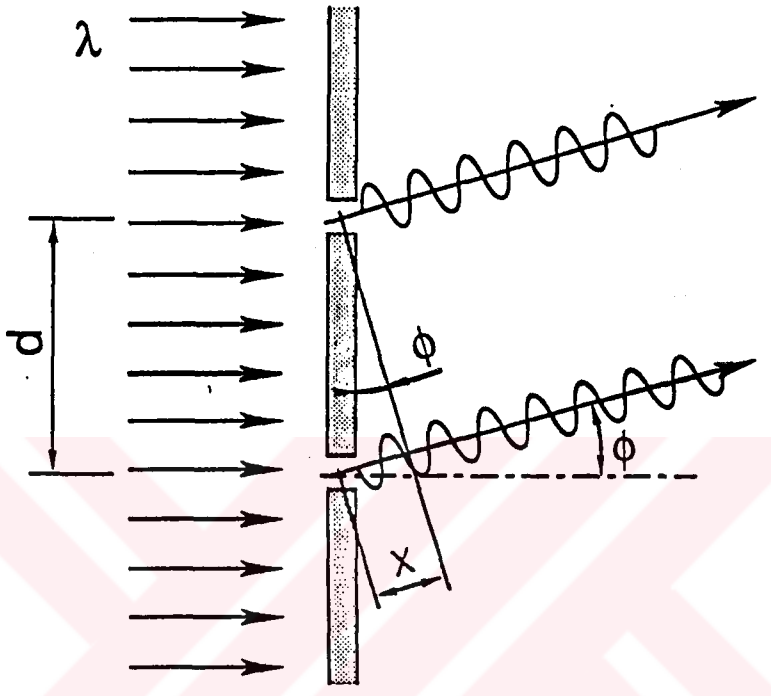
| Sistem | Mesafe bağıntısı |
|---|---|
| Kübik | $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ |
| Tetragonal | $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$ |
| Hegzagonal | $\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2})+\frac{l^2}{c^2}$ |
| Rombohedral | $\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)Sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)+(Cos^2\alpha-Cos\alpha)}{a^2(1-3Cos^2\alpha+2Cos^3\alpha)}$ |
| Ortorombik | $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$ |
| Monoklinik | $\frac{1}{d^2}=\frac{1}{Sin^2\beta}(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2Sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hlCos\beta}{ac})$ |
| Triklinik | $\frac{1}{d^2}=\frac{1}{v^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl)$ |
| | v=Birim hücre hacmi<br>$v=abc\sqrt{1-Cos^2\alpha-Cos^2\beta-Cos^2\gamma+2Cos\alpha+Cos\beta+Cos\gamma}$<br>$S_{11}=b^2c^2Sin^2\alpha$, $S_{22}=a^2c^2Sin^2\beta$, $S_{33}=a^2b^2Sin^2\gamma$<br>$S_{12}=abc^2(Cos\alpha Cos\beta-Cos\gamma)$, $S_{23}=a^2bc(Cos\beta Cos\gamma-Cos\alpha)$<br>$S_{13}=ab^2c(Cos\gamma Cos\alpha-Cos\beta)$ |

### 2.5.2. X-Işınları Difraksiyonu

Daha önce difraksiyonun iki veya daha fazla dalga arasındaki faz farkından oluştuğu ve bu faz farkını da dalgaların katettikleri mesafeler arasındaki yol farkının oluşturduğuna değinilmişti. Malzeme üzerine yollanan x-ışınlarının dalga boyu sabit olduğuna göre yol farkı ne kadar büyükse faz farkının da o kadar büyük olacağı ve yol farkı ve faz farkının dalga boyuna eşit yada dalga boyunun katları kadar olacağı söylenebilir [1].

X-ışınları difraksiyonu konusunu derinlemesine açmadan önce optik kırınımdan basit bir örnek vererek konu daha anlaşılır hale getirilebilir. Elektromenyetik karekterli dalgalar ve bir cisim karşılaştıklarında birbirleri

ile karşıklı olarak bir etkileşime girerler. Örneğin dalga boyu λ olan bir ışık demeti aralarındaki mesafe d olan iki açıklık ile karşılaştıklarında oluşan yön değişimi sonucunda katettikleri mesafelerde bir yol farkı ortaya çıkar. Şekil 2.13.' te bu durum gösterilmektedir.



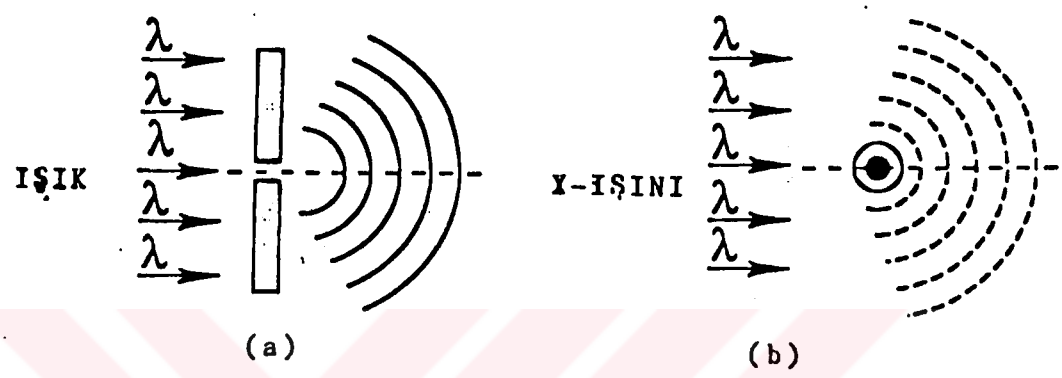

Şekil 2.13. Görülür ışığın iki açıklık ile etkileşimi [3].

Eğer ϕ açısı açıklık ekseni ile ışığın yolu arasındaki açı ve x de ışınımlar arasındaki yol farkı ise, yol farkı aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir [3].

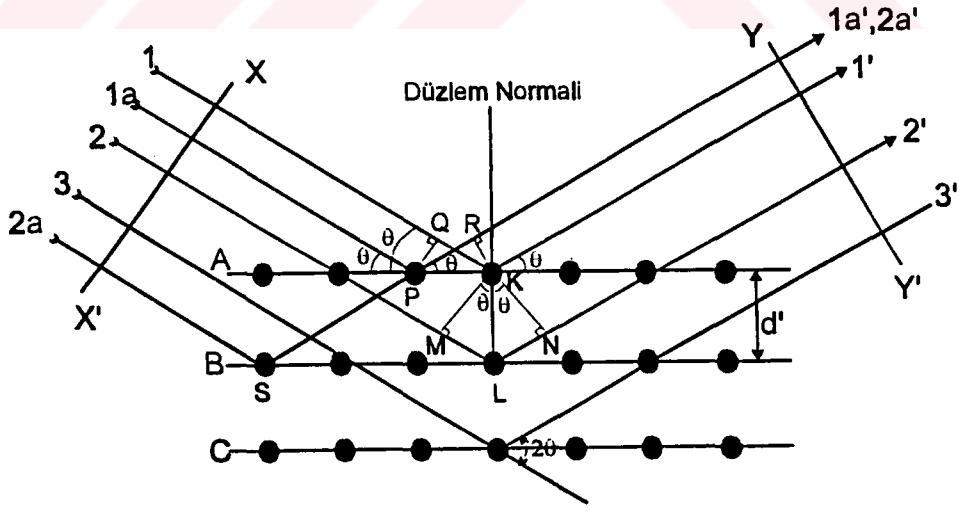
$$x = d\sin\phi = \lambda \qquad (2.2)$$

Şekil 2.13.' de görülen iki açıklık yerine birçok açıklık kullanılırsa, Her açıklık ışığı bir nokta kaynağı olarak her yönde saçar. Eğer Şekil 2.14.' te gösterildiği gibi açıklık yerine bir atom ve görülür ışık yerine de x-ışınları düşünülürse atomlar birer nokta kaynağı gibi davranarak her yönde x-ışınlarını difraksiyona uğratırlar [3].

Latiste yer alan atomlar düzenli sıralar halinde dizilmişlerdir. Kristal latis yapısına sahip katı maddelerin üzerlerine yollanan x-ışınları bu maddenin atomları tarafından her yönde difraksiyona uğratılırlar. Şekil 2.15.' te primer x-ışınları ile atomlar arasındaki karşılıklı ilişki ve atomlar tarafından difraksiyona uğratılan x- ışınları gösterilmektedir.




Şekil 2.14. (a) Açıklığın nokta kaynağı gibi davranışı. (b) Bir atomun nokta kaynağı gibi davranışı [3].




Şekil 2.15 X-ışınlarının bir kristalin atomları tarafından difraksiyona uğratılması.

Atomlar gelen x-ışınlarını her doğrultuda difraksiyona uğratırlar. Bu doğrultuların bazılarında difraksiyona uğrayan x-ışınları demetleri aynı fazda olacağından, birbirlerini kuvvetlendirerek difraksiyon demetlerini oluştururlar. Şekil 2.15. incelenirse difraksiyon demetinin ancak primer x-ışınlarının geliş açısının ($\theta$) difraksiyona uğrayan x-ışınlarının malzemeden çıkış açısına ($\theta$) eşit olduğu durumlarda meydana geldiği görülür. Şekilde görüldüğü gibi bir düzlemdeki atomlar gözönüne alınırsa gelen x-ışınları demetindeki 1 ve 1a ışınımları K ve P atomlarına çarparak bütün doğrultularda difraksiyona uğrarlar. Ancak sadece 1' ve 1a' doğrultularında difraksiyona uğrayan demetler aynı fazdadırlar. Bu doğrultudaki demetler aynı fazda olduklarından birbirlerini güçlendirerek difraksiyon demetlerini oluştururlar. Bu durumda XX' ve YY' arasındaki yol farkı,

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0 \qquad (2.3)$$

olarak ortaya çıkar. Birinci düzlem içinde yer alan bütün atomların 1' difraksiyona uğramış ışınımına paralel olarak difraksiyona uğrattığı x-ışınları aynı fazdadırlar ve bu her düzlem için doğrudur. Bu durumda önem kazanan nokta farklı düzlemlerde yer alan atomlar tarafından saçılan ışınların birbirlerini nasıl güçlendirdikleridir. Bu konuyu daha iyi açıklayabilmek için 1 ve 2 ışınımları gözönüne alınırsa, bu ışınımlar ayrı ayrı düzlemlerde yer alan K ve L atomları tarafından difraksiyona uğratılırlar. Bu durumda 11' ve 22' ışınımları için yol farkı,

$$ML + LN = d'\sin\theta + d'\sin\theta \qquad (2.4)$$

olarak ortaya çıkar. Bu aynı zamanda gözönüne alınan doğrultuda S ve P atomlarının difraksiyona uğrattığı x-ışınları için de doğru olan bir durumdur. Eğer bu yol farkı daha önce bahsedildiği gibi ışınımın dalga boyunun n katına eşit olarak alınırsa formül 2.4.

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \qquad (2.4)$$

haline dönüşecek ve 1' ve 2' difraksiyona uğramış ışınımlarının aynı fazda olduğu görülecektir. Bu bağıntı Bragg kanunu olarak bilinir. Bragg kanunundan bahsederken iki geometrik prensibi hatırlamakta fayda vardır [1].

1) Gelen primer x-ışınları demeti, yansıtan düzlemin normali ve difraksiyona uğramış x-ışınları demeti daima aynı fazdadır [1].
2) Difraksiyon demeti ile Difraksiyuna uğramayarak numune içinde yoluna devam eden x-ışınları demeti arasındaki açı daima 2θ dır ve difraksiyon açısı olarak bilinir. X-ışınları difraksiyon analizlerinde ölçülen açı da difraksiyon açısı 2θ dır [1].

Bragg kanununda yer alan n difraksiyonun mertebesi olarak bilinir. Birinci dereceden difraksiyonda (n = 1) 1' ve 2' Difraksiyona uğramış ışınımlarının yol farkı bir dalga boyudur (λ). Bragg kanunu ,

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta \qquad (2.5)$$

şeklinde yazılırsa λ nın katsayısı 1 olduğundan herhangi bir mertebeden difraksiyonu, mertebesi önceki mesafenin 1/n katı olan gerçek veya izafi düzlemlerden birinci mertebeden difraksiyon olarak gözönüne alabiliriz. Bu nedenle d = d'/n yazılabilir ve Bragg kanunu aşağıdaki hale gelmiş olur [1].

$$\lambda = 2d \sin\theta \qquad (2.6)$$

Sonuç olarak numune üzerine yollanan ve dalga boyu bilinen bir ışınım numune tarafından difraksiyona uğratılırsa 2θ difraksiyon açıları ölçülebilir. Buradan θ açısı hesap edilerek Bragg kanunu kullanılır ve numunenin düzlemlerarası d mesafesi hesap edilebilir.

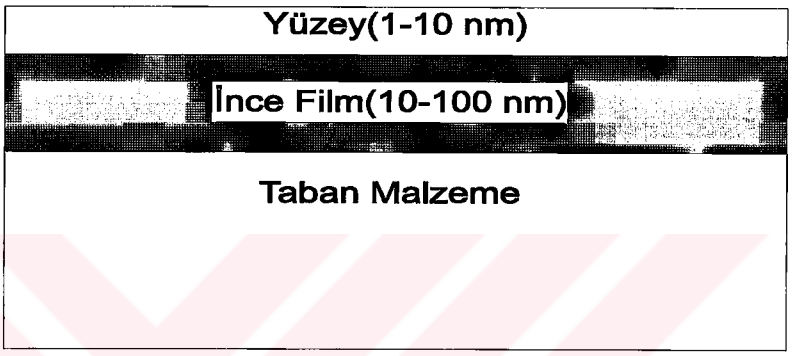
# BÖLÜM 3. İNCE FİLMLERDEN X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU

Önceki bölümde kristal yapılı malzemelerden x-ışınlarının difraksiyonu anlatıldı. Günümüzde yeni geliştirilen yöntem ve teknolojilerle taban malzemeler üzerine çok ince kaplamalar yapmak mümkün olmakta ve bu kaplanan ince tabakalardan difraksiyon analizi yapmak klasik x-ışınları difraktometreleri ile mümkün olmamaktadır. İlerleyen bölümlerde anlatılacağı üzere klasik x-ışınları difraktometreleri hem kaplamadan hem de taban malzemeden difraksiyon alarak analizin karmaşıklaşması sonucunu doğurmaktadırlar. Zaten çok ince bir tabaka halinde olan kaplamadan difraksiyona uyrayan x-ışınları taban malzemeden difraksiyona uğrayan x-ışınları karşısında yetersiz kalarak dedektör tarafından yeterince algılanamaz, taban malzemeden gelen güçlü sinyaller arasında oldukça zayıf sinyaller olarak bulunurlar. Bu durumda ince tabakadan alınan difraksiyon paternlerini taban malzemeninkilerden ayırıp incelemek ve ince tabaka hakkında bilgi sahibi olmak oldukça güçleşir.

## 3.1.İnce Film Kavramı

Kaplamalar; mekanik, fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, püskürtme ve kaynak metotlarından biri ile yapılabilir. Vakum ve elektronik teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirerek yapılan kaplama metotlarının ekonomik ve teknik açıdan yeterli hale gelmesine neden olmuş ve bu yöntemlerle yapılabilen kaplamaların kalınlıkları birkaç nanometre boyutuna inmiştir. Bu tip ince film halindeki kaplamalar dekoratif amaçlı veya aşınmaya karşı perfomans arttırıcı özelliklere sahiptirler. Özellikle güncelliğini koruyan konu kesici takım uçlarının fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile ince bir tabaka halinde sert seramik malzemeler ile kaplanması ve performanslarının arttırılması konusudur.

Genel olarak bir malzemede yüzeyden malzeme içerisine doğru gidildikçe ilk birkaç atom mertebesine kadar olan bölge yüzey adını alır. Bu bölge malzeme yüzeyinden itibaren 1-10 nanometre arasıdır.10 nanometreden 100 nanometreye kadar olan bölgeye ince film, bunun altındaki 100 nanometreden daha içerideki bölgeye ise taban malzeme ve film ile taban malzeme arasındaki geçiş zonuna da arayüzey denir. Şekil 3.1.' de bu bölgeler gösterilmiştir.




Şekil 3.1. Malzemenin yüzeyden içeriye doğru bölgelere ayrılması.

Şekilde görülen ayrımı yaptıktan sonra da denilebilirki; ilk birkaç atom mertebesine kadar olan bölgede yapılan analizler yüzey analizleridir ve ancak özel yüzey analiz teknikleri (AES, XPS, SIMS gibi) ile bu bölgeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu uygulamalar çok pahalı ve hassas cihazlar gerektiren analizlerdir. Taban malzeme analizleri ise en kolay, yaygın ve ekonomik analizler olup, bilinen konvansiyonel hasarlı ve hasarsız analiz tekniklerini içerirler. İnce film Analizleri ise ekonomiklik ve uygulanabilirlik açısından yukarıda bahsedilen iki grubun arasında yer alır [4].

Arayüzeyin analizi için ise mevcut teknikler henüz tam olarak gelişmiş değildir. Arayüzey bölgesinin yarısının erozyon veya çözümlendirme ile sistemden uzaklaştırılması sonucu yüzey analizi tekniklerinden birinin uygulanması ile arayüzey hakkında bilgi edinme olanağı vardır, fakat bu proses bir takım sınırlamalara bağlı olduğundan çok yeterli değildir [4].

## 3.2. X-Işınları ile İnce Film Analizi

Bölüm 1.5.2.' de bahsedildiği gibi x-ışınlarının difraksiyonu üç boyutlu olarak düşünülmelidir. Gelen primer x-ışınları demetinin malzeme üzerine düştüğü bir alan vardır ve yüzeydeki bu iki boyutlu alanın yanısıra x-ışınlarının malzeme içerisinde ilerleyebildiği bir nufuziyet derinliği vardır. Bu derinlik özellikle x-ışınlarının şiddetine ve malzemenin kütle absorbsiyon katsayısına bağlıdır. Difraksiyon bu nüfuziyet derinliği içerisindeki atomlar tarafından gerçekleştirilir. Şekil 3.2.'de bir x-ışınları kaynağından numune üzerine düşen demetlerin durumu gösterilmiştir. X-ışınlarının malzeme içerisine nüfuziyet derinliği malzemenin absorbsiyon yeteneği ile ters orantılı, x-ışınlarının şiddeti ile doğru orantılıdır. Ayrıca difraktometre geometrisi x-ışınlarının nüfuziyet derinliğini etkiler. Sözgelimi numune üzerine yolladığımız x-ışınları kaynaktan çıkarken, uygun geometriye yerleştirilmiş bir slit ile numune üzerine x-ışınlarının düşeceği alan ayarlanabilir. Bu slit diverjans sliti olarak adlandırılır. İnce tabaka analizleri için küçük diverjans slitleri kullanılmalıdır ki x-ışınlarının numune üzerine düştüğü alan mümkün olduğunca küçük olsun. Bunun sonucu olarak ta x-ışınları-malzeme etkileşimi çok fazla olmayıp nüfuziyet derinliği artmasın. Ancak bu alan optimum bir seviyede olmalı ve difraksiyona ve difrakte olmuş demetlerin algılanmasına izin vermelidir. İnce tabaka analizleri için kullanılan diverjans slitleri $\delta$ 1/6° - 1/30° arasında olmalıdır [3,5].

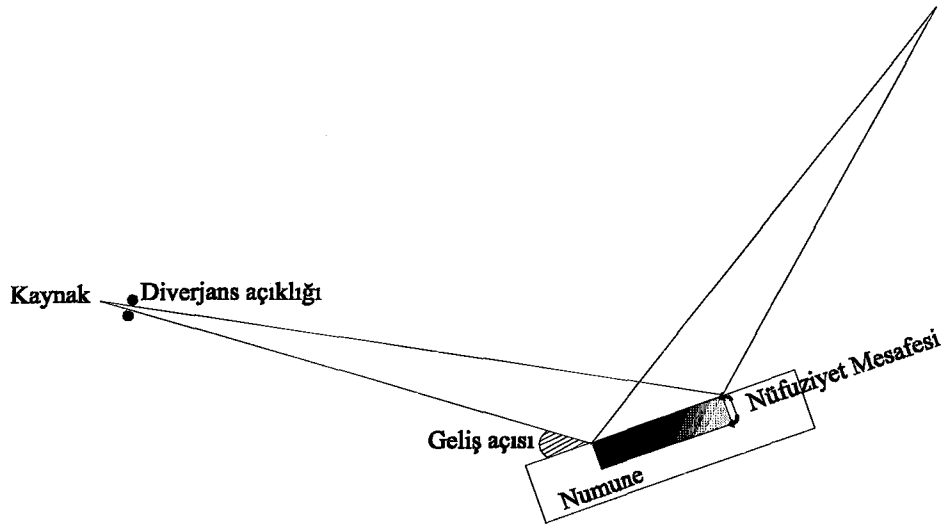
$1/30^0$, $1/12^0$, $1/6^0$, $1/4^0$, $1/2^0$ ve $1^0$ $\delta$ diverjans açıklıklarından herhangibiri seçildiğinde x-ışınlarının numune üzerine geliş açısı $\theta_1$' e bağlı olarak x-ışınına maruz kalan bölgenin uzunluğu:

$$A = \frac{173 \tan \delta}{\sin \theta_1} \qquad (3.1)$$

olarak verilir [5].

Diğer bir geometrik etken ise primer x-ışınlarının malzeme içerisine giriş açısıdır($\theta_1$). Eğer x-ışınlarının malzeme içerisine giriş açısı büyürse ışınlar numune içerisinde daha fazla yol katedebilir, daha fazla atomla

etkileşime girebilir. $\theta_1$ açısı $90^{\circ}$ olursa x-ışınlarının nüfuziyet mesafesi maksimum değerine ulaşır [3].

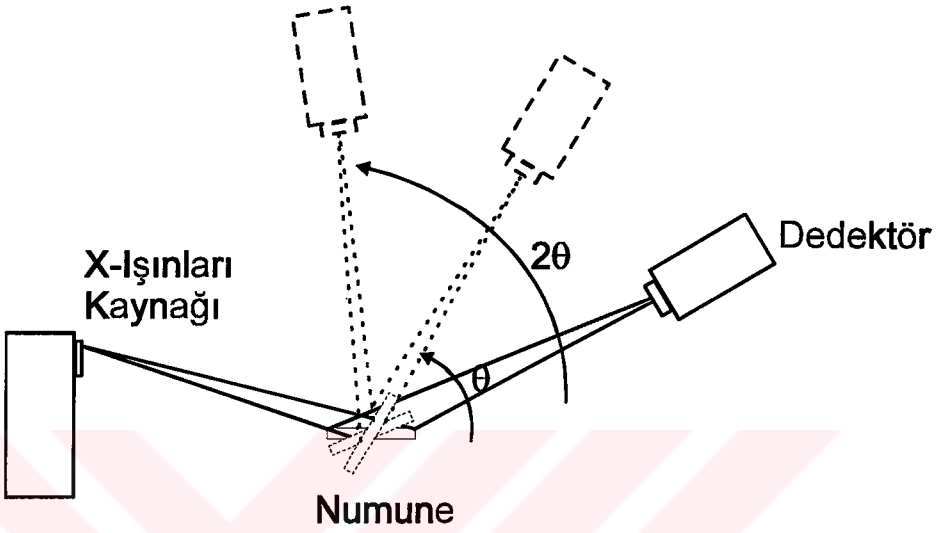



Şekil 3.2. X-Işınlarının kaynaktan numune üzerine düşüşü.

Konu ince tabaka analizleri olunca istenen x-ışınlarının malzeme içerisine nüfuziyet mesafesinin fazla olmamasıdır. Bu durumda yapılan x-ışınları difraksiyon analizinde ilgilenilen bölge yüzey ve yüzey altında nanometrelerle ifade edilen çok kısa bir mesafedir. Bu durumda düşünülmesi gereken temel nokta hangi durumlarda x-ışınlarının nüfuziyet derinliğinin ince tabaka analizi için gerekenden fazla olmayacağıdır. Bölüm 3.' ün girişinde bahsedildiği gibi bu nüfuziyet mesafesinin artması sonucu ince tabakadan alınan difraksiyon paternlerinin taban malzemeden alınan difraksiyon paternleri ile karışmasına hatta güçlü alt tabaka paternleri arasında farkedilemeyecek boyutlarda kalmasına neden olmaktadır [3, 5].

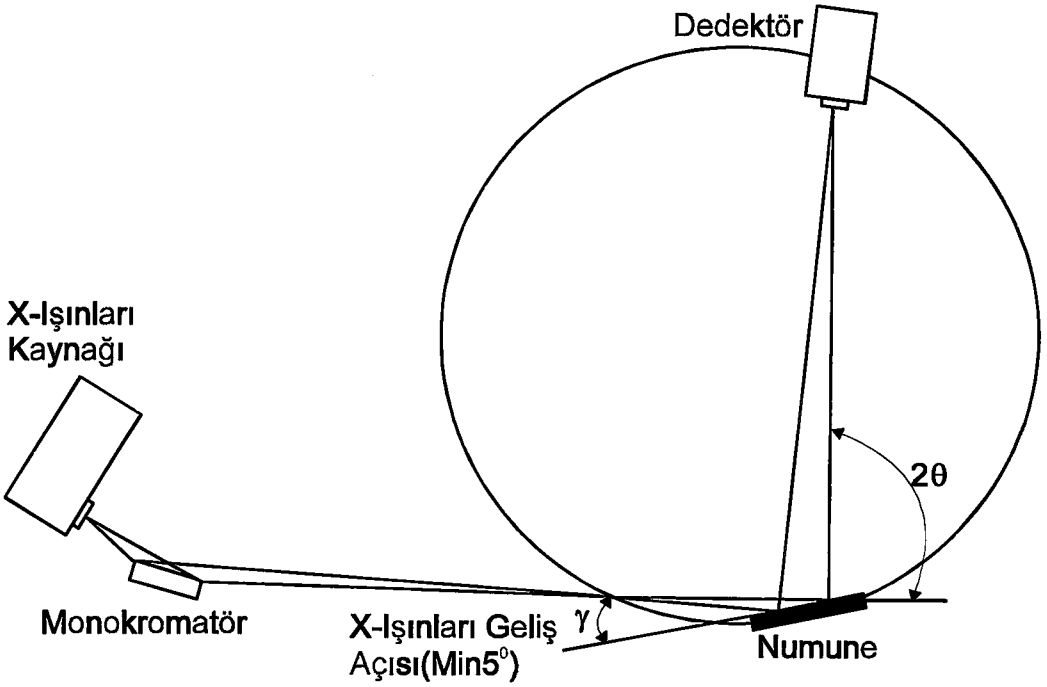
Konvansiyonel x-ışınları difraktometrelerinin mevcut geometrik yapılarından dolayı ince tabaka analizi için uygun olmayacakları açıktır. x-ışınları difraksiyon analizlerinde şimdiye kadar en çok kullanılan geometrik yapılar; Bragg-Brentano ve Seeman-Bohlin geometrileridir. Bragg-Brentano geometrisine sahip difraktometrelerde numune $\theta$ açısıyla kendi ekseni etrafında dönerken dedektör de $2\theta$ açısı ile numune etrafında dönmekta ve difraksiyona uğrayan x-ışınları demetlerinden sayım almaktadır.Bu tip difraktometre geometrisi Şekil 3.3' te gösterilmiştir. Numune $\theta$ açısıyla

döndükçe primer x-ışınlarının numune içerisine giriş açısı büyümekte ve x-ışınlarının numune içerisine nüfuziyet mesafesi artmaktadır. Bu durumda dedektörün algıladığı difraksiyona uğramış x-ışınları demetleri hem ince tabakadan hem de ince tabakanın altındaki taban malzemeden gelmektedir.



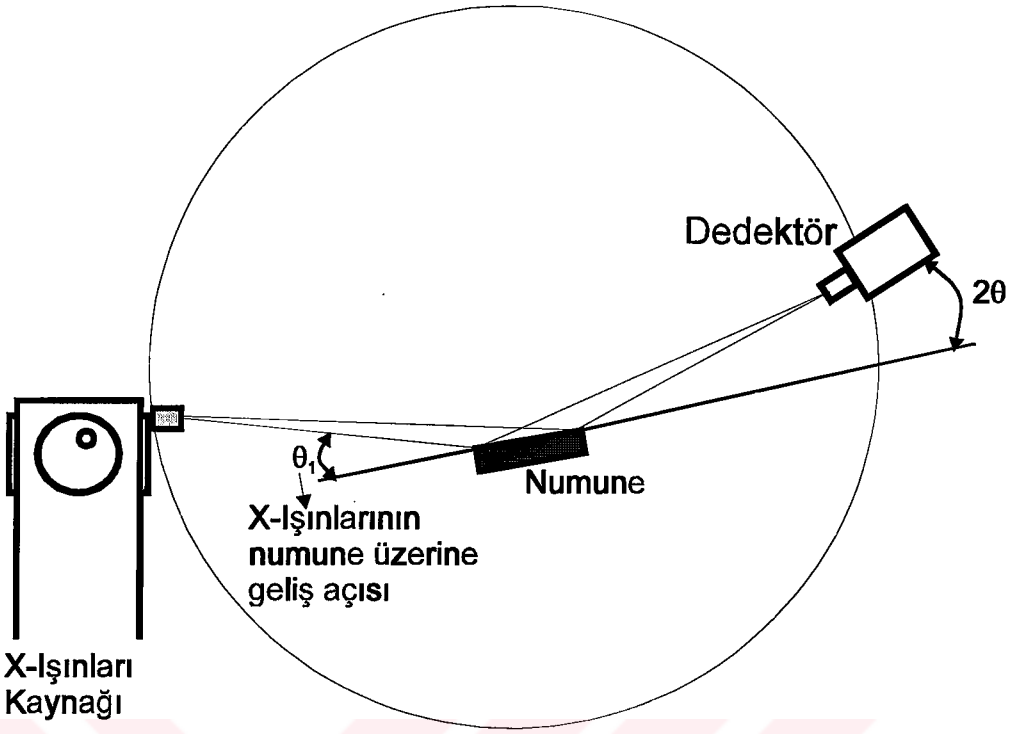

Şekil 3.3: Bragg-Brentano x-ışınları difraktometre geometrisi.

Seemann-Bohlin tipi x-ışınları difraktometresi geometrisinde ise numune belli bir açıda sabitlenebilmekte, bu yüzden numune ile gelen primer x-ışınları demeti arasındaki açı sabit kalabilmektedir. Şekil 3.4.'de Seeman Bohlin tipi difraktometre geometrisi görülmektedir. Dedektör 2θ taraması yaparak difraksiyona uğramış x-ışınları demetlerini toplamaktadır. Ancak Bu tip geometrinin dezavantajı x-ışınlarının numune üzerine geliş açısının minimum $5^0$ olması, daha küçük $\theta_1$ açılarına inilememesidir. Bu $5^0$'lik geliş açısı x-ışınlarının yalnızca ince filmden değil taban malzemeden de büyük oranda difraksiyona uğratılmasına ve film tabakasından alınan difraksiyon paternlerinin taban malzemeden alınan difraksiyon paternleri yanında zayıf kalmasına neden olmaktadır [5].



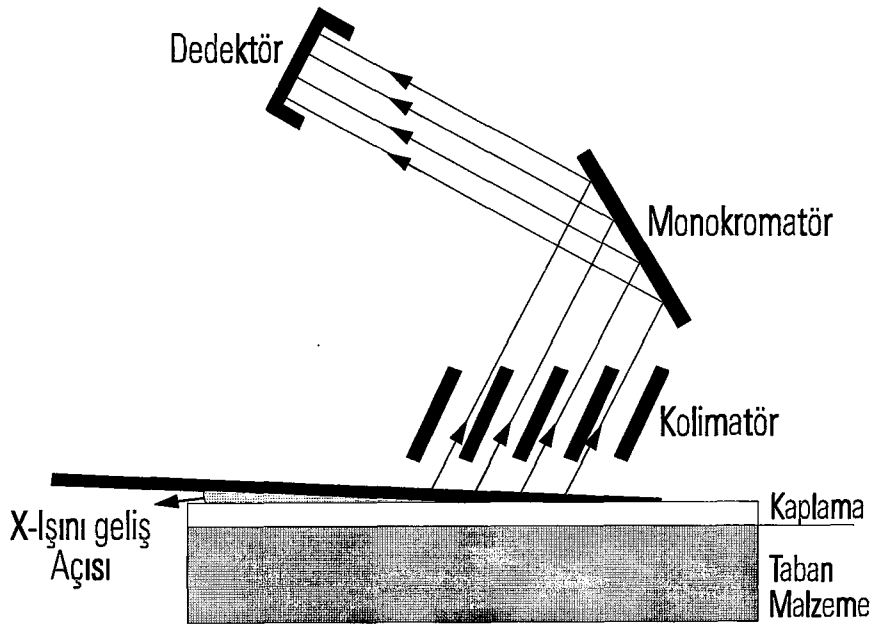

Şekil 3.4. Seemann-Bohlin x-ışınları difraktometre geometrisi [6].

Hem klasik Bragg-Brentano ve hemde Seeman-Bohlin tipi x-ışınları difraktometresi geometrilerinde x-ışınlarının numune üzerine geliş açısının yarattığı bu sorun Klasik Bragg-Brentano geometrisinde yapılan değişiklik ile numunenin dönüş açısı olan θ açısının sabit tutulması ve bunun sonucu olarak x-ışınlarının numune içine giriş açısının da sabit tutulması ile ortadan kalkmıştır. Bu sabit θ açısının da mümkün olduğu kadar küçük tutularak (Örneğin $0.05^{o}$) x-ışınlarının numune içerisine nüfuziyet mesafesini iyice azaltmak ince tabaka anlizi için en iyi sonuçları verir. Örneğin Bragg-Brentano geometrisine sahip x-ışınları ince tabaka difraktometrelerinde bu açı $0.05^{\circ}$ 'de sabitlenebilmektedir. Analiz boyunca x-ışınlarının numune içine nufuziyet mesafesi sabit ve çok azdır. Şekil 3.5.' de bir x-ışınları ince tabaka difraktometresi geometrisi görülmektedir.




Şekil 3.5. Sabit Açılı x-ışınları difraktometresi geometrisi

Numuneden difraksiyona uğrayan x-ışınları, dedektör tarafından algılanmadan önce ince film kolimatöründen geçerler. Kolimatör difraksiyona uğramış x-ışınları demetini paralel hale getirir. Daha sonra x-ışınları monokromatörden geçerek sadece tek bir cins x-ışınının dedektöre ulaşmasına izin verilir. Klasik toz difraksiyonunda $K_\alpha$ $K_\beta$ gibi farklı ernerji seviyelerinden oluşan ışınımların dedektör tarafından algılanması herhangibir problem yaratmaz, çünkü dedektör tarafından alınan sayımlar çok yüksektir bunların ayırımı zor olmaz ve sonuç olarak difraksiyon analizinin hassasiyetini büyük ölçüde etkilemezler. Oysa ince film analizlerinde zaten dedektörün aldığı sayım toz analizine göre çok çok düşük olduğundan bir de bu ışınımların farklı enerji seviyelerinden ışınımlar olduğu düşünülecek olursa yapılacak analiz ancak bu ışınımların bir kolimatör tarafından paralel hale getirilmesi ve sonrasında monokromatör tarafından enerji seviyesi ayrımı yapıldıktan sonra dedektör tarafından algılanması ile anlamlı hale gelebilir. Şekil 3.6'da kolimatör, monokromatör ve dedektörün geometrik yerleşimi gösterilmiştir [3, 5].




Şekil 3.6. X-ışınları ince tabaka difraktometresi kolimatör ve monokromatör yerleşim geometrisi.

Hem klasik toz difraksiyonunda hem de ince film difraksiyon analizlerinde difraksiyona uğramış x-ışınları demetlerinin şiddetleri, x-ışınlarının malzeme içerisine nüfuziyeti ve x-ışınları malzeme etkileşimi ile doğru orantılı olduğundan önemlidir. Bu önem ince film analizlerinde kendisini çok daha fazla hissettirmektedir. Daha önce anlatılanlar hatırlanırsa zaten çok küçük diverjans slitleri ile numune üzerinde çok çok küçük bir alana düşen x-ışınları çok küçük geliş açıları ile numune ile etkileşime girdiğinden dedektörün algılayabileceği difraksiyona uğramış x-ışınları klasik toz analizine göre oldukça azdır. genel olarak x-şınları difraksiyon analizlerinde difraksiyona uğramış demetin şiddeti x-ışınlarının numune içerisinde de absorbe olmasıyla iyice azalır. Bu şiddet azalması bir azalma faktörü ile verilir [5]:

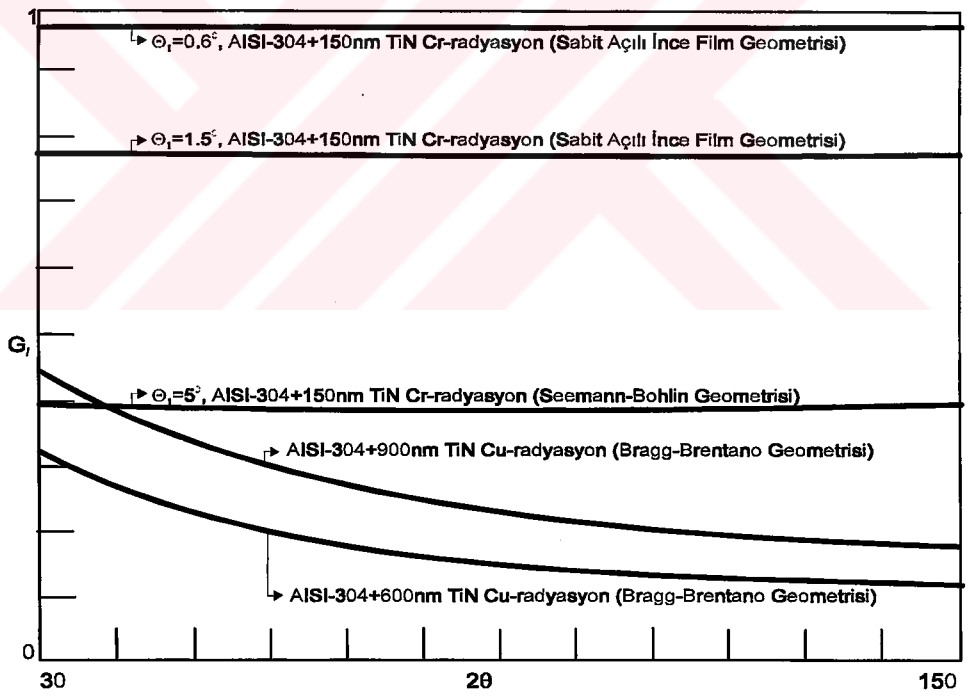
$$\frac{1}{(\frac{\mu}{\rho})\rho}\ \frac{\mathrm{Sin}\theta_1\,\mathrm{Sin}\theta_2}{\mathrm{Sin}\theta_1+\mathrm{Sin}\theta_2}\ G_I \qquad (3.2)$$

$\theta_1$ x-ışınlarının numune üzerine geliş açısı, $\theta_2$ x-ışınlarının numuneden çıkış açısı, $\mu/\rho$ Kütle Absorbsiyon katsayısı(Kullanılan Radyasyona göre değişir.), $\rho$ spesifik kütledir. $G_I$ ise primer x-ışını demetinin tabaka

tarafından difraksiyona uğratılmış x-ışınlarının şiddetine katkıda bulunan kısmını tanımlar. Bu tanımlama tabaka kalınlığı *l*'ye göre yapılır.

$$G_l=1-\exp\left[-\frac{\mu}{\rho}\rho l\left(\frac{1}{\mathrm{Sin}\theta_1}+\frac{1}{\mathrm{Sin}\theta_2}\right)\right] \qquad (3.3)$$

Şekil 3.6' da kaplama kalınlığı, x-Işınlarının numune içerisine giriş açısı ve Bragg açılarına bağlı olarak $G_l$ eğrileri verilmiştir.Bu eğriler hem klasik Bragg-Brentano ve Seemann-Bohlin, hem de Sabit Açılı İnce Film Difraktometreleri geometrileri için çıkarılmıştır. Bragg-Brentano geometrisinde Cu radyasyonu, Seemann-Bohlin ve Sabit Açılı İnce Film geometrilerinde ise Cr radyasyonu kullanılmıştır. Bragg-Brentano geometrisinde farklı kalınlıklardaki kaplamalar, Sabit Açılı İnce Film Geometrisinde ise farklı $\theta_1$ giriş açıları değişken olarak kullanılmıştır [5].




Şekil 3.7. Tabaka kalınlığı *l*, x-ışınlarının numuneye giriş açısı $\theta_1$ ve Bragg açısı 2θ' ya bağımlı olarak $G_l$ eğrileri [5].

Şekil 3.7. incelendiğinde görülür ki Bragg-Brentano metodu ile yapılan deneylerde $G_l$ 'nin kaplanma kalınlığı arttığında daha yüksek değerler alır

fakat Bragg açıları yükseldikçe $G_I$ değerleri düşer. Ancak $G_I$ degerleri çoğunlukla 0.5'in altındadır. Bunun anlamı ise numuneye yollanan Primer x-ışınları demerinin, difraksiyona uğrayan ve x-ışınları difraksiyon paternlerini oluşturan ışınımlara katkısı %50' nin altındadır ve büyüyen Bragg açılarıyla daha da azalmaktadır. Bu katkı $5^{0,}$ giriş açısına sabitlenmiş olan Seemann-Bohlin geometrisi için %40 civarında olup büyüyen Bragg açıları ile herhangibir değişme göstermemektedir. Sabit açılı ince Film geometrisinde ise bu katkı çok yüksektir. x-ışınlarının numuneye giriş açısının küçülmesiyle bu katkı daha da artar. Öyle ki $\theta_1=0.6^0$ ve altında olduğunda primer x-ışınlarının difraksiyon paternlerine katkısı %100 civarındadır [5].

## BÖLÜM 4. SERT SERAMİK KAPLAMALARDA TABAN MALZEME-KAPLAMA GEÇİŞ ZONU

Yapılmış olan kaplamanın performansı açısından kaplama tabakaları arayüzeyinde oluşan fazlar ve yayınma ki interdifüzyon veya kaplama ile taban malzeme arayüzeyinde oluşan fazlar ve yayınma çok önemlidir. x-ışınları difraksiyon tekniği arayüzeylerdeki bu değişimleri incelemek açısından en başarılı tekniklerden biridir. Çünkü x-ışınları difraksiyonu (XRD) hasarsız ve temas veya sürtünmeye yol açmayan bir tekniktir. Bu teknikle aralarında yayınma olan A ve B metallerinde latis parametrelerindeki değişiklikler, film kalınlıkları ve yayınma sonrası fazları tespit etmek mümkün olabilmektedir [7].

X-ışınları difraksiyon tekniği ile yayınma olaylarının incelenmesinde Cu-Ni sistemi ideal bir örnek oluşturmaktadır. Çünkü bu sistemde sürekli katı eriyik bölgesi mevcuttur. Bu sistemde Bragg-Brentano geometrisiyle Cu taban malzeme üzrine 8mm Ni kaplama yapılmış ve MoK$\alpha$ radyasyon ile XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde Cu ve Ni' nin kaplanmış haldeki durumlarından (111) ve (200) düzlemlerinden alınan difraksiyon piklerinin 1123$^{o}$K sıcaklığında 4 dakika ısıl işlemden sonra birbirine doğru kaydıkları gözlenmiş ve aynı sıcaklıkta 45 dakika ısıl işlemden sonra bu piklerin iyice birbirine yaklaşıp neticede tek bir pik haline dönüştükleri görülmüştür [7].

Aralarında interdifüzyon oluşumuna müsait bir sistem olan Ag-Cu sisteminde mika taban malzeme üzerine kaplanan 1.8$\mu$m Ag ve 9.4$\mu$m Cu kaplama yapılmış sonra Ag ve Cu' nun (111) difraksiyon pikleri elde edilmiş ve 600$^{o}$C' ta 5 dakika yapılan ısıl işlem sonrasında hem Cu ve hem de Ag difraksiyon piklerinde genişleme ve kaymalar görülmüştür. Aynı sıcaklıkta 100 dakika yapılan ısıl işlem sonucu ise difraksiyon piklerinde tekrar daralma olmuş ancak piklerin kayma miktarı daha da artmıştır. Bu da

interdifüzyonun bu sürede tamamlandığını göstermesi açısından anlamlıdır [7].

Bu konuda yapılan bir diğer ilginç çalışmada ise latis parametreleri arasındaki farklılık çok az olan ve oda sıcaklığında dahi yüksek difüziviteye sahip olan Kurşun-Indiyum filmler ele alınmıştır. Ortalama konsantrasyonu Pb-%20 In olan malzeme ile çalışılmış ve kaplanmış haldeki Pb-In filmin (222) difraksiyon pikinin yanısıra bu pikin solunda ve çok yakın 2θ değerlerinde kurşun piki ve sağında yine çok yakın 2θ değerlerinde In piki gözlenmiş ve 350$^{o}$K sıcaklığında yapılan 15, 45, 135 ve 2760 dakikalık ısıl işlemler sonunda Pb ve In piklerinin Pb-In (222) piki içerisine kayarak yokoldukları ve sonuçta bu pikin de ısıl işlem süresine bağlı olarak ikiye bölünmeye başladığı gözlenmiştir [7].

Kuvars taban malzeme üzerine yapılan 600nm Cu ve 200nm Au film ile yapılan çalışmada ise Kaplanmış halde gözlenen Cu (200) ve Au (220) difraksiyon piklerinin 473$^{o}$K' de 4 saat yapılan ısıl işlem sonrasında bu piklerin yanısıra $Cu_3Au$ (200) ve $Au_3Cu$ (220) difraksiyon pikleri gözlemlenmeye başlamış, 8 saat ısıl işlem sonucunda bu piklerin iyice büyüdüğü görülmüş, 16 saat ısıl işlem ile artık bu pikler iyice büyürken Cu (200) ve Au (220) piklerinin şiddetlerinin azaldığı gözlenmiş ve 24 saaat ısıl işlem sonunda Cu ve Au pik şiddetlerinin iyice azaldığı ve $Cu_3Au$ ve$Au_3Cu$ piklerinin çok daha şiddetli olduğu ve bu arabileşiklerin oluşumunun tamamiyle gerçekleştiği görülmüştür [7].

PVD tekniği ile yapılan TiN kaplamalar üzerine yapılan araştırmalar eğer AISI 304 paslanmaz çelik üzerine TiN kaplama yapılırken bir Ti arakatmanının da yapılması halinde TiN kaplamanın performansının büyük ölçüde arttığını göstermiştir. Ara titanyum katmanı içeren ve içermeyen kaplamalar üzerine yapılan araştırmalarda Ti katmanının olmadığı durumlarda gözlemlenen TiN ve γFe difraksiyon piklerinin yanısıra γ'-$Fe_4N$ (200) ve γ'-$Fe_4N$ (220) piklerine de rastlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan difraktometre geometrisi Sabit Açılı İnce Film geometrisidir ve x-ışınlarının numuine içerisine giriş açısı 0,6$^{o}$ ve 1.5$^{o}$ olarak seçilmiştir. 1.5$^{o}$ ile yapılan analizde x-ışınlarının numune içerisine nüfuziyet derinliği fazla olduğu için Taban malzemeden alınan difraksiyon verileri taban malzeme-kaplama tabanı arayüzeyinden alınan difraksiyon verilerinden çok fazla olmuş ve

$\gamma'$-$Fe_4N$ piklerinin şiddetleri çok fazla olmamıştır. $0,6^{o}$ ile yapılan analizde ise nüfuziyet derinliği azalmış ve Taban malzeme-kaplama tabanı arayüzeyinden daha fazla difraksiyon verisi almak mümkün olmuş ve $\gamma'$-$Fe_4N$ difraksiyon piklerinin şiddetleri 4-5 misli artmıştır [5].

# BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda x-ışınları difraksiyonu ile ince film analizleri konusunda önemli bir araştırma konusu olan ve literatür araştırmalarında kapsamlı olarak ele alınmadığı belirlenen taban malzeme-kaplama tabanı geçiş zonunda oluşan fazların ve değişimlerin x-ışınları difraksiyon analizleri ile belirlenmesine yönelik çalışmalar üzerine yoğunlaşılmıştır. Özellikle çelik taban malzeme üzerine katodik ark ile kaplanan Ti iyonlarının taban malzeme içerisine yayındığı bilinmektedir [8].

Çalışmalarda taban malzeme olarak Armco, 0.5C (DIN C45) ve 0.9C (DIN C85 WS) içerikli imalat çelikleri kullanılmıştır. Çalışmalarda hedeflenen amaç bu malzemelerin titanyum ile ince film halinde kaplanması ve değişik ısıl işlem koşulları oluşturarak kaplanmış malzemeleri bu koşullarda tutmak ve taban malzeme-kaplama tabanı arayüzeyindeki oluşan fazların kaplanmış halde ve ısıl işlemler sonunda oluşan değişikliklerle birlikte x-ışınları difraksiyonu tekniği ile incelenmesidir.

## 5.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneysel uygulamalarda titanyum ile kaplamak amacıyla seçilen taban malzemeler, Armco, 0.5C(DIN C45) ve 0.9C(DIN C85 WS) içerikli imalat çelikleridir. Bu çeliklerin nominal bileşimleri karbon, mangan, silisyum fosfor ve kükürt içerikleri itibariyle Tablo 5.1' de verilmiştir. Bu taban malzemelerinin seçiminde etkili faktör kaplandıktan sonra ve ısıl işlem sonrasında karbon içeriği yüksek olan malzemelerde taban malzeme-kaplama tabanı arayüzeyinde karbür oluşumunu gözleyebilmek ve karbon içeriği çok çok düşük olan Armco da bu oluşumun gerçekleşmediğini ortaya koyabilmektir. Ayrıca taban malzemelerin demir esaslı olmasının diğer bir ilginç tarafı da titanyum-demir sisteminde titanyumun demir içerisine

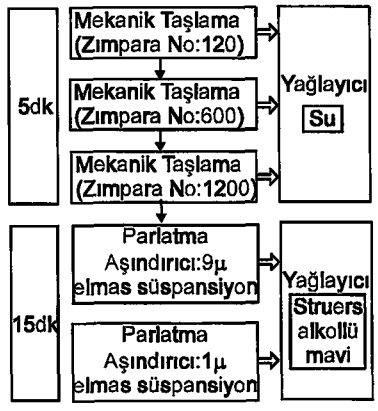
yayınma olasılığının çalışma sıcaklığı ve koşulları dahilinde mümkün olmasıdır.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Fe esaslı malzemelerin nominal kimyasal bileşimleri.

| | %C | %Mn | %Si | %P | %S |
|---|---|---|---|---|---|
| Armco | max0.006 | - | - | - | max0.001 |
| C45 | 0.45-0.54 | 0.6-0.9 | 0.1-0.3 | max0.04 | max0.05 |
| C85 WS | 0.85-0.95 | 0.6-0.9 | 0.1-0.3 | max0.04 | max0.05 |

## 5.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlama aşamasında deneysel çalışmaların amacının Ti-Fe sisteminde taban malzeme-kaplama tabanı arayüzeyinde oluşması muhtemel fazlar ve yayınmalar olduğu düşünülerek kaplanacak malzemelerin yüzeylerinin çok iyi parlatılmış olması gerekliliği gözönüne alınmıştır. Bu amaçla numuneler önce mekanik taşlama daha sonra da parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 5.1' de numunelere uygulanan parlatma prosesinin akış şeması yeralmaktadır. Parlatma prosesi Struers Rotopol 25 parlatma cihazı ile yapılmıştır.




Şekil 5.1. Parlatma prosesi akış şeması

## 5.3. Kaplama Prosesi

Numunelerin kaplanması aşamasında amaç ice film x-ışınları difraksiyonu uygulaması ile arayüzey fazlarını ve yayınmayı gözlemek olduğundan kaplama kalınlığının çok ince olması gerektiği düşünülmüştür. Kaplama işlemi Novatech-NVT 12 Ark PVD kaplama ünitesi kullanılarak yapılmıştır. Kaplama işleminden önce Metel 10 KW'lık Nötral Molekül Kaynağı kullanılarak sıçratma ile kaplanacak yüzeyler temizlenmiştir.Şekil 5.2' de temizleme ve kaplamaa proseslerinin akış şeması görülmektedir.

Şekil 5.2. Nötral molekül kaynağı ile temizleme ve kaplama prosesi akış şeması.

## 5.3. Isıl İşlem Prosesi

Isıl işlem aşamasında iki farklı sıcaklık seçilmiş ve bu sıcaklıklarda titanyumun oksitlenmesini engellemek amacıyla vakum altında ısıl işlem yapılmıştır. Isıl işlem sıcaklıkları 550 $^{o}$C ve 650 $^{o}$C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıklarda 20 şer dakika numuneler ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. ısıl işlem gerekli vakum değerlerine çıkabilmek amacı ile yine PVD kaplama cihazında elektron ile ısıtma metodu ile yapılmıştır. Tablo 5.2' de ısıl işlem kademesinin akış şeması görülmektedir.

Tablo 5.2. Kaplanmış numunelere uygulanan ısıl işlemlerin sıcaklık, zaman ve ısıl işlem koşulları

| Sıcaklık | Süre | Isıl İşlem Koşulları |
|---|---|---|
| 550$^{o}$C | 20 dakika | Katot akımı: 70 A<br>Anot Akımı: 50 A<br>Argon Basıncı: 0.26(baratrona göre:1V skalasında)<br>Basınç: $1.2 \times 10^{-3}$ |
| 650$^{o}$C | 20 dakika | Katot akımı: 80 A<br>Anot Akımı: 60 A<br>Argon Basıncı: 0.26(baratrona göre:1V skalasında)<br>Basınç: $1.2 \times 10^{-3}$ |

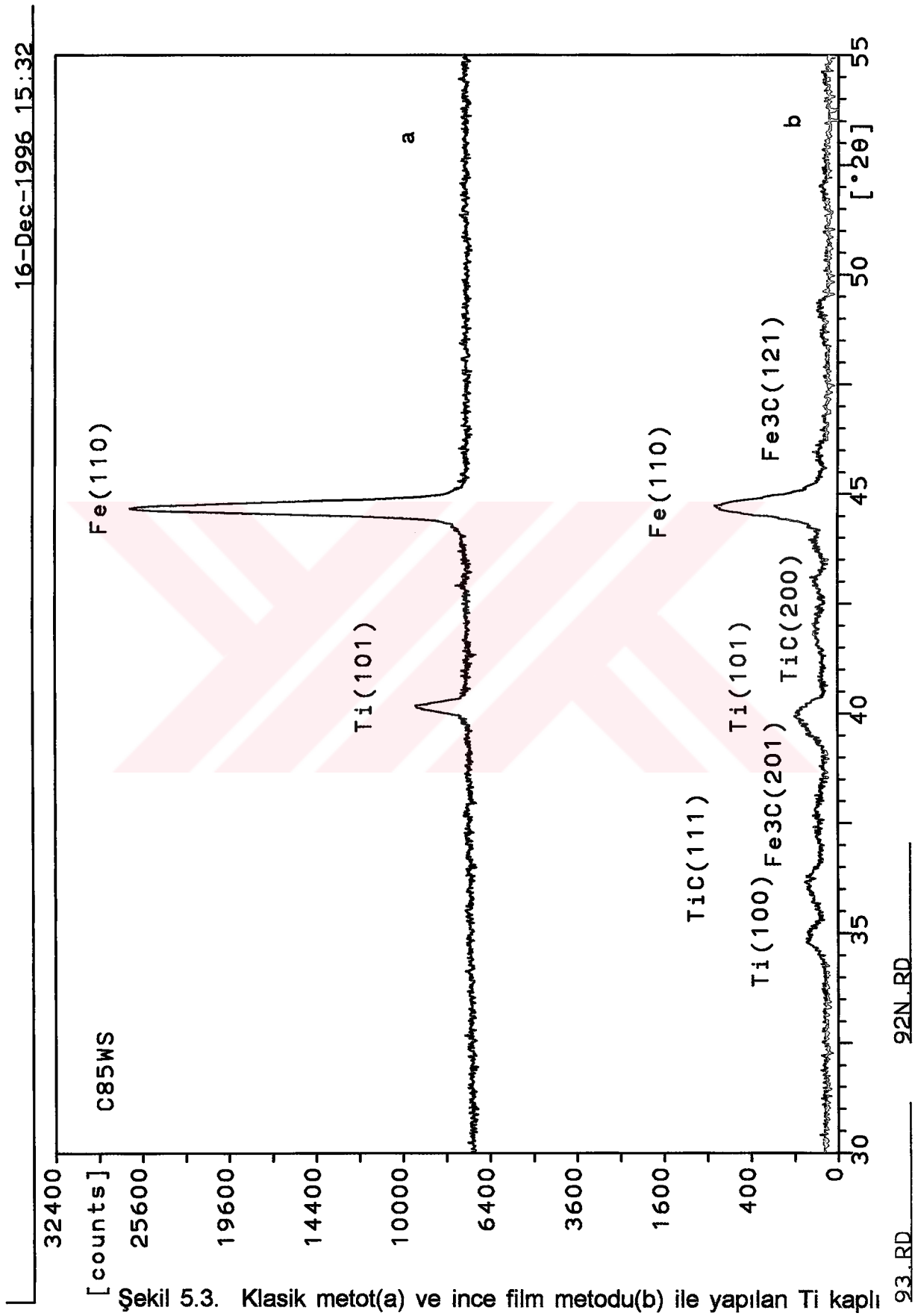
## 5.4. X-Işınları Difraksiyon Analizleri

Bu çalışmada yapılan difraksiyon analizleri Philips PW 3710 sabit açılı ince fim x-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm difraksiyon analizlerinde x-ışınlarının malzeme içerisine giriş açısı $\theta_1$=0.1$^{o}$ olarak sabitlenmiştir. Yapılan değişik analizlerde öncelikle dedektör 2$\theta$ adım boyutu 0.02$^{o}$ ve her adımda geçen süre 1.25 saniye, daha sonra analiz hassasiyetini arttırmak için dedektör 2$\theta$ adım boyutu 0.02$^{o}$ ve her

adımda geçen süre 10 saniye olarak alınmış ve 2θ taramaları buna göre yapılmıştır. 2θ taramaları önce tüm difraksiyon paternlerini genel olarak görmek amacıyla $20^{o}$ ile $125^{o}$ arasında yapılmış ve daha sonra incelenmek istenen difraksiyon piklerine yoğunlaşılarak daha kısa, sadece bu pikleri içeren 2θ değerlerinde 2 şer derece aralıklarda daha hassas çekimler yapılmıştır.Tüm analizlerde gerilim 40kV, akım 40 mA olarak seçilmiştir. Yapılan difraksiyon analizlerinde kullanılan numuneler Armco, C45 ve C85WS çeliklerinden kaplanmamış, kaplanmış, kaplanmış ve $550^{o}C$' ta 20 dakika ısıl işlem görmüş ve kaplanmış ve $650^{o}C$' ta 20 dakika ısıl işlem görmüş numunelerdir.

X-ışınları analizlerinden elde edilen diyagramlar görülen değişiklikler ve faz tanımlamaları çerçevesinde değerlendirildiğinde görülen sonuçları 3 genel başlık altında toplamak mümkün olmuştur.

1) Numuneler ince film analizinin sağladığı katkıları görüntüye getirebilmek açısından önce klasik difraksiyon uygulaması ile analiz edilmiş daha sonra aynı koşullarda ince film tekniğinin gerekleri çerçevesinde analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3' te klasik ve ince film tekniği ile çekilmiş difraksiyon paternleri üst üste karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere klasik yöntemde (a) sadece demir ve titanyum'a ait 100 şiddetindeki Fe(100) ve Ti (101) pikleri elde edilirken aynı koşullarda ince film analiz sonuçlarında Fe (100) Ti (110), Ti(101), TiC (111), TiC (101), $Fe_3C$ (201) ve $Fe_3C$ (121) difraksiyon pikleri görüntüye gelmiştir.




Şekil 5.3. Klasik metot(a) ve ince film metodu(b) ile yapılan Ti kaplı C85WS numunenin x-ışınları difraksiyon analiz paternleri

Klasik yöntemlede taban malzemeden alınan demire ait piklerin şiddeti çok fazla iken (X-ışınlarının taban malzemeye geçiş açıları nedeniyle derine nüfuz etmesinden dolayı ) ince film analizinde kaplama ve ara geçiş bölgesinde oluşan fazlara ait bilgiler belirgin olarak elde edilmektedir.

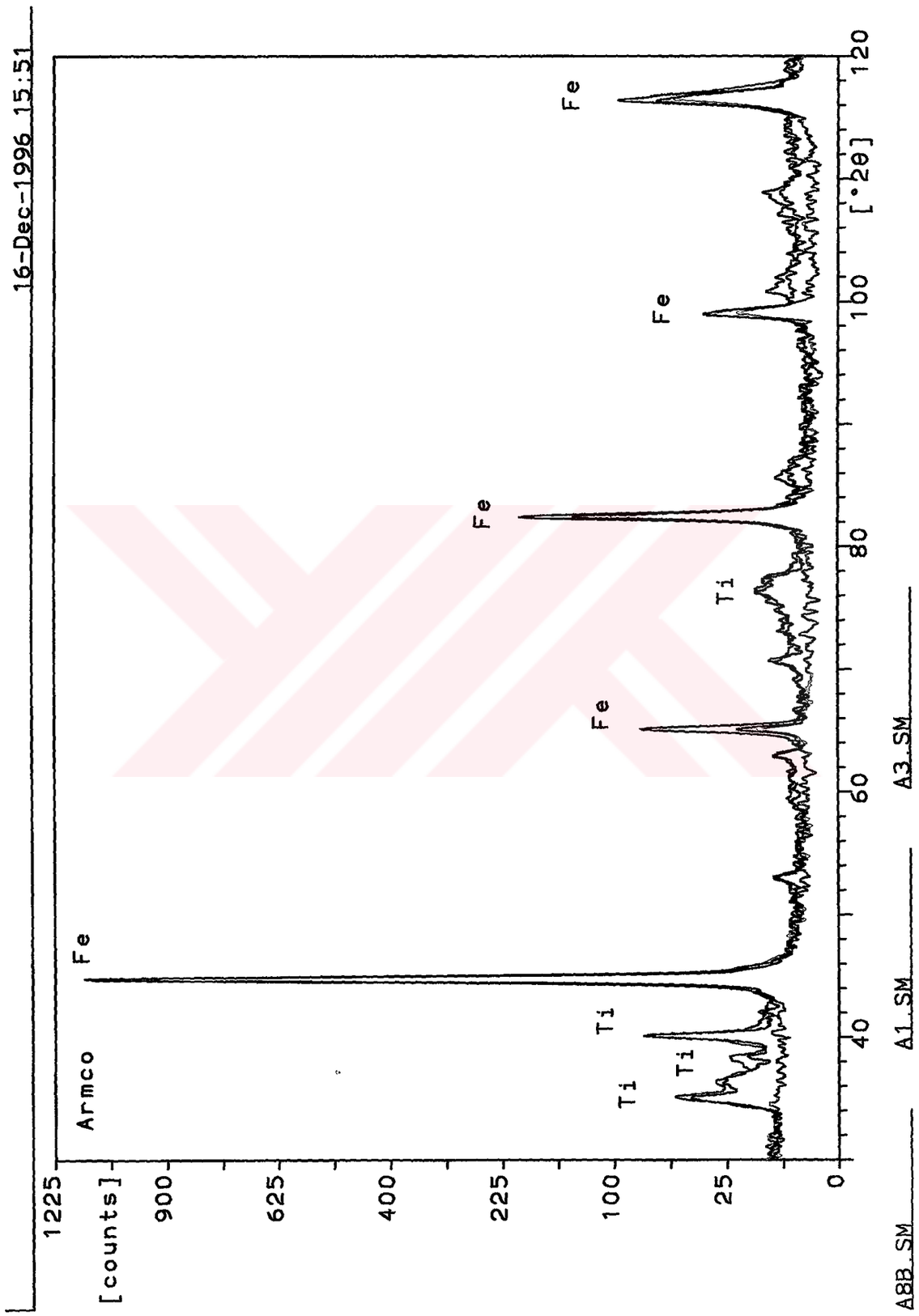
Bu sonuçlar ince film tekniği ile yapılan analizlerin avantajlarını belirgin olarak ortaya koymakta olduğundan ve çalışma tekniğinin verimliğini göstermesi açısından önemlidir.

Çalışmanın bu evresinde ayrıca diğer analizlerde temel alınacak olan x-ışınlarının numuneye giriş açısının ($\theta_1$), optimizasyonu uygulamaları kaplama prosesi ile elde edilen kaplama kalınlığı için optimum değer verecek şekilde optimize edilmiş ve diğer tüm deneylerde bu değer $0.1^{o}$ olarak alınmıştır.

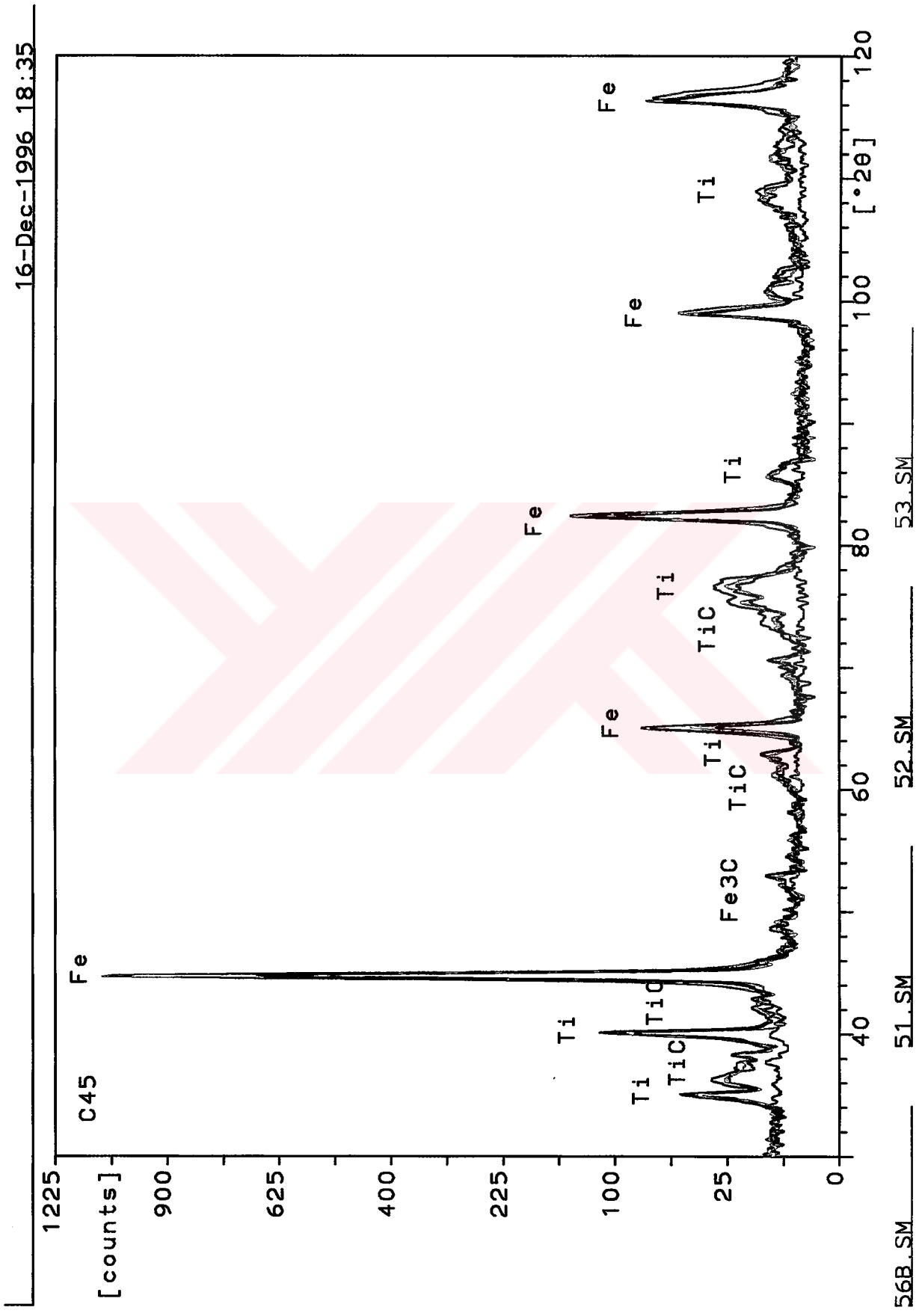
2) Deneysel çalışmalarda kaplanmış ve $550^{o}C$, $650^{o}C$ da vakum ortamında 20 dakika ısıl işleme tabi tutulan Armco, C45 ve C85WS numunelerin ince film analizlerinden difraksiyon paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6' da kendi aralarında karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Söz konusu difraksiyon paternlerinin değerlendirilmesi sonucunda belirlenen fazlar ve bu çalışmada kullanılan tüm difraksiyon analiz çıktılarında numunelerin tanımlanması amacıyla seçilmiş renkler ve kodlar Tablo 5.3' te özetlenmiştir.

Değerlendirmeler sonucunda elde edilen bilgilerin faz analizi ile belirlenmesi çalışmalarında dikkati çeken diğer bir gelişme de pik şekil ve açılarındaki değişikliklerin ortaya çıkmasıdır. Bu değişiklikler Şekil 5.7'de belirgin olarak ortaya konulmuştur. Bu değişikliklerin değerlendirilmesini sağlamak amacıyla söz konusu değişikliklerin görüldüğü pik bölgelerinde daha hassas analiz yapmaya yönelik olarak ve belirgin değişikliklerin görüldüğü

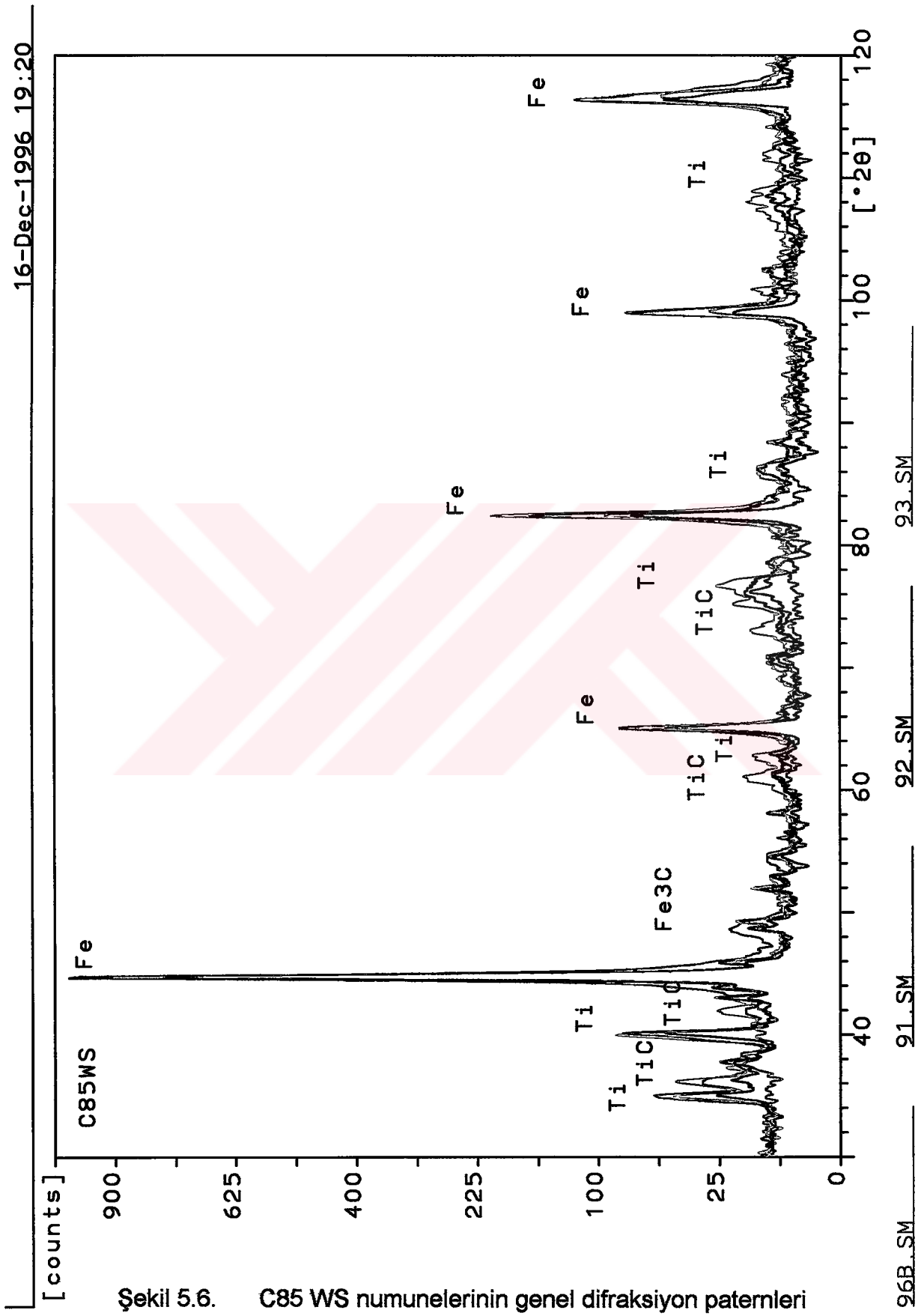
- 35-37° ve 41-42.5° aralıkları TiC
- 39-40.5° aralığı Ti
- 44-46° ve 64-66° aralıklarında Fe difraksiyon pikleri uzun süreli analizlere tabi tutulmuşlardır.



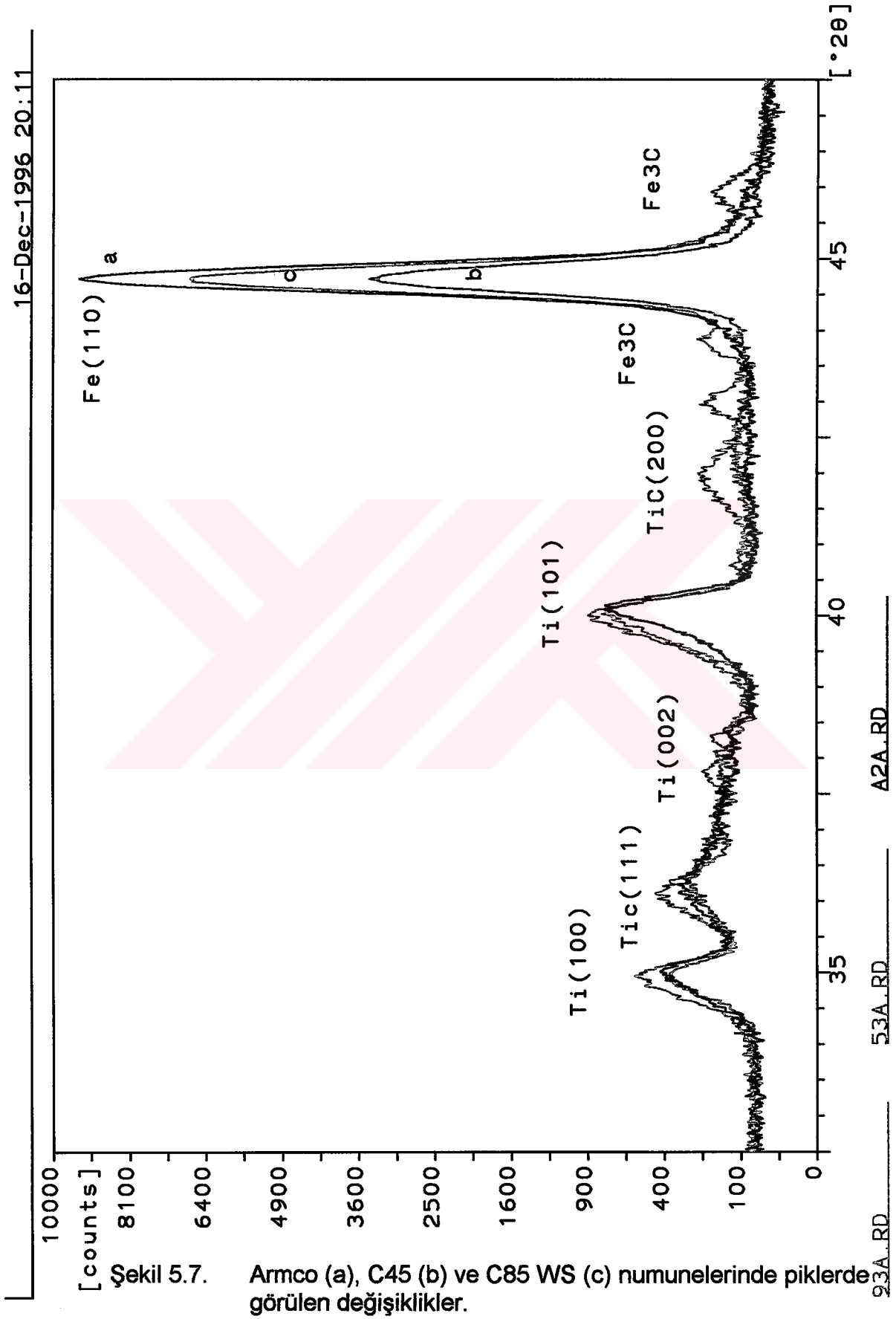

Sekil 5.4. Armco numunelerinin genel difraksiyon paternleri




Sekil 5.5. C 45 numunelerinin genel difraksiyon paternleri




Şekil 5.6. C85 WS numunelerinin genel difraksiyon paternleri




Şekil 5.7. Armco (a), C45 (b) ve C85 WS (c) numunelerinde piklerde görülen değişiklikler.

Tablo 5.3. Yapılan x-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda numunelerde bulunan fazlar, analiz çıktılarında kullanılan renkler ve kodlar.

| Numune | Faz→ | Fe | Ti | TiC | $Fe_3C$ | Renk | Kod |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Armco** | Kaplanmamış | X | | | | Kırmızı | a |
| | Kaplanmış | X | X | | | Yeşil | a |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | | | Mavi | a |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | | | Eflatun | a |
| **C 45** | Kaplanmamış | X | | | | Kırmızı | b |
| | Kaplanmış | X | X | | | Yeşil | b |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | X | X | Mavi | b |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | X | X | Eflatun | b |
| **C85WS** | Kaplanmamış | X | | | X | Kırmızı | c |
| | Kaplanmış | X | X | X | X | Yeşil | c |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | X | X | Mavi | c |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | X | X | Eflatun | c |

Tabloda görülen numunelere ait Uluslarası Difraksiyon Verileri Merkezi' ne (ICDD) ait kartlar ve bu kartların içerdiği bilgiler Şekil 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11' de verilmiştir.

6- 696 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 data

Fe

Iron

Iron, syn

Rad: CuKa1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 3 (1955)

Sys: Cubic S.G.: Im3m (229)
a: 2.8664 b: c: A: C:
A: B: C: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.88 Dm: SS/FOM: F6=225(.004,6)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS no.: 7439-89-6. The iron used was an exceptionall pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities o sample <0.0013% each metals and non-metals. gamma-Fe (fcc)=(1390 C) delta-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref. IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron group, iron subgroup. Also called: ferrite. PSC: cI2. Mwt: 55.85. Volume[CD]: 23.55.

* Strong lines: 2.03/X 1.17/3 1.43/2 0.91/1 1.01/1 0.83/1 0.00/1 0.00/1

| d A | Int. | h k l | d A | Int. | h k l |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.0268 | 100 | 1 1 0 | | | |
| 1.4332 | 20 | 2 0 0 | | | |
| 1.1702 | 30 | 2 1 1 | | | |
| 1.0134 | 10 | 2 2 0 | | | |
| 0.9064 | 12 | 3 1 0 | | | |
| 0.8275 | 6 | 2 2 2 | | | |

Şekil 5.8. Demire ait ICDD kartı [9].

44-1294 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 data

Ti

Titanium

Rad: CuKa1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/Icor: 0.9
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dak USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)

Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)
a: 2.9505(1) b: c: 4.6826(3) A: C: 1.5871
A: B: C: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 4.506 Dm: SS/FOM: F17=387(.003,17)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Gray
Peak height intensities. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS no.: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Mg type. Si used as internal standard. PSC: hP2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.

* Strong lines: 2.24/X 2.34/3 2.56/3 1.73/1 1.48/1 1.33/1 1.25/1 1.23/1

| d A | Int. | h k l | d A | Int. | h k l |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.555 | 25 | 1 0 0 | 0.9170 | 3 | 1 1 4 |
| 2.341 | 30 | 0 0 2 | 0.8928 | 1 | 2 1 2 |
| 2.243 | 100 | 1 0 1 | | | |
| 1.7262 | 13 | 1 0 2 | | | |
| 1.4753 | 11 | 1 1 0 | | | |
| 1.3320 | 11 | 1 0 3 | | | |
| 1.2776 | 1 | 2 0 0 | | | |
| 1.2481 | 9 | 1 1 2 | | | |
| 1.2324 | 6 | 2 0 1 | | | |
| 1.1707 | 1 | 0 0 4 | | | |
| 1.1215 | 1 | 2 0 2 | | | |
| 1.0643 | 1 | 1 0 4 | | | |
| 0.9887 | 2 | 2 0 3 | | | |
| 0.9658 | 1 | 2 1 0 | | | |
| 0.9459 | 4 | 2 1 1 | | | |

Şekil 5.9. Titanyuma ait ICDD kartı [9].

32-1383 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 data

TiC

Titanium Carbide

Khamrabaevite, syn

Rad: CuKa1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 73 (1981)

Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 4.3274 b: c: A: C:
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 4.91 Dm: SS/FOM: F10=98(.010,10)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Dark gray
Pattern taken at 25 C. The sample was obtained from Kennametal, Latrobe, Pennsylvania, USA. CAS no.: 12070-08-5. sigma(Iobs)=+/-3. ClNa type. Halite group, periclase subgroup. Also called: hongquiite. W used as interna standard. PSC: cF8. To replace 6-614 and 31-1400. Mwt: 59.91. Volume[CD]: 81.04.

* Strong lines: 2.16/X 2.50/8 1.53/6 1.30/3 0.97/3 0.88/3 1.25/2 0.83/2

| d A | Int. | h k l | d A | Int. | h k l |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.499 | 80 | 1 1 1 | | | |
| 2.1637 | 100 | 2 0 0 | | | |
| 1.5302 | 60 | 2 2 0 | | | |
| 1.3047 | 30 | 3 1 1 | | | |
| 1.2492 | 17 | 2 2 2 | | | |
| 1.0818 | 10 | 4 0 0 | | | |
| 0.9927 | 13 | 3 3 1 | | | |
| 0.9677 | 25 | 4 2 0 | | | |
| 0.8834 | 25 | 4 2 2 | | | |
| 0.8327 | 16 | 5 1 1 | | | |

Şekil 5.10. Titanyum karbüre ait ICDD kartı [9].

6- 688 DELETED JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 data

Fe C
3

Iron Carbide

Cohenite

Rad: Co Lambda: 1.78897 Filter: d-sp:
Cutoff: Int: I/Icor:
Ref: For original reference see PDF card set prior to 1980.

Sys: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)
a: 4.5234 b: 5.0883 c: 6.7426 A: C:
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.68 Dm: SS/FOM: F14=4(.136,24)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

C.D. Cell: a=5.088, b=6.743, c=4.523, a/b=0.7546, c/b=0.6709, S.G.=Pnma (62).
PSC: oP16. Deleted by 23-1113. Mwt: 179.55. Volume[CD]: 155.19.

* Strong lines: 2.01/X 2.06/7 2.38/7 2.10/6 2.02/6 1.97/6 1.85/4 1.87/3

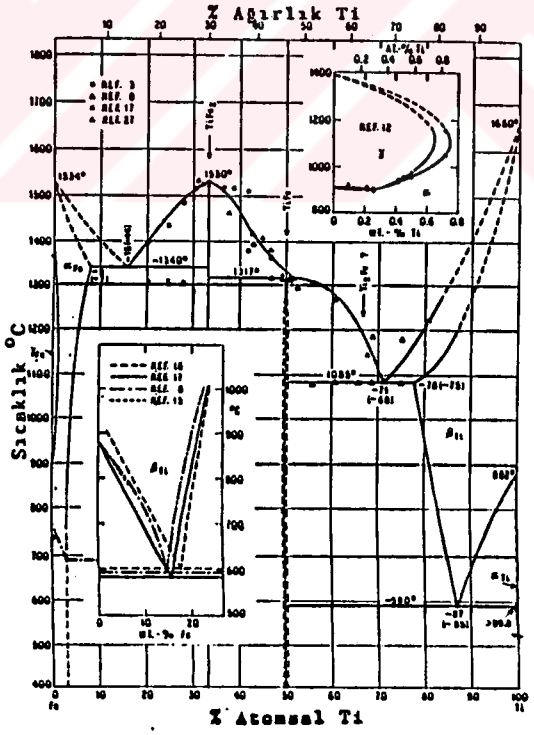
| d A | Int. | h k l | d A | Int. | h k l |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.54 | 6 | 0 2 0 | | | |
| 2.38 | 65 | 0 2 1 | | | |
| 2.26 | 25 | 2 0 0 | | | |
| 2.20 | 25 | 1 2 0 | | | |
| 2.10 | 60 | 1 2 1 | | | |
| 2.06 | 70 | 2 1 0 | | | |
| 2.02 | 60 | 0 2 2 | | | |
| 2.01 | 100 | 1 0 3 | | | |
| 1.97 | 55 | 2 1 1 | | | |
| 1.87 | 30 | 1 1 3 | | | |
| 1.85 | 40 | 1 2 2 | | | |
| 1.76 | 16 | 2 1 2 | | | |
| 1.68 | 16 | 0 2 3 | | | |
| 1.61 | 8 | | | | |
| 1.58 | 20 | 1 2 3 | | | |

Şekil 5.11. Demir karbüre ait ICDD kartı [9].

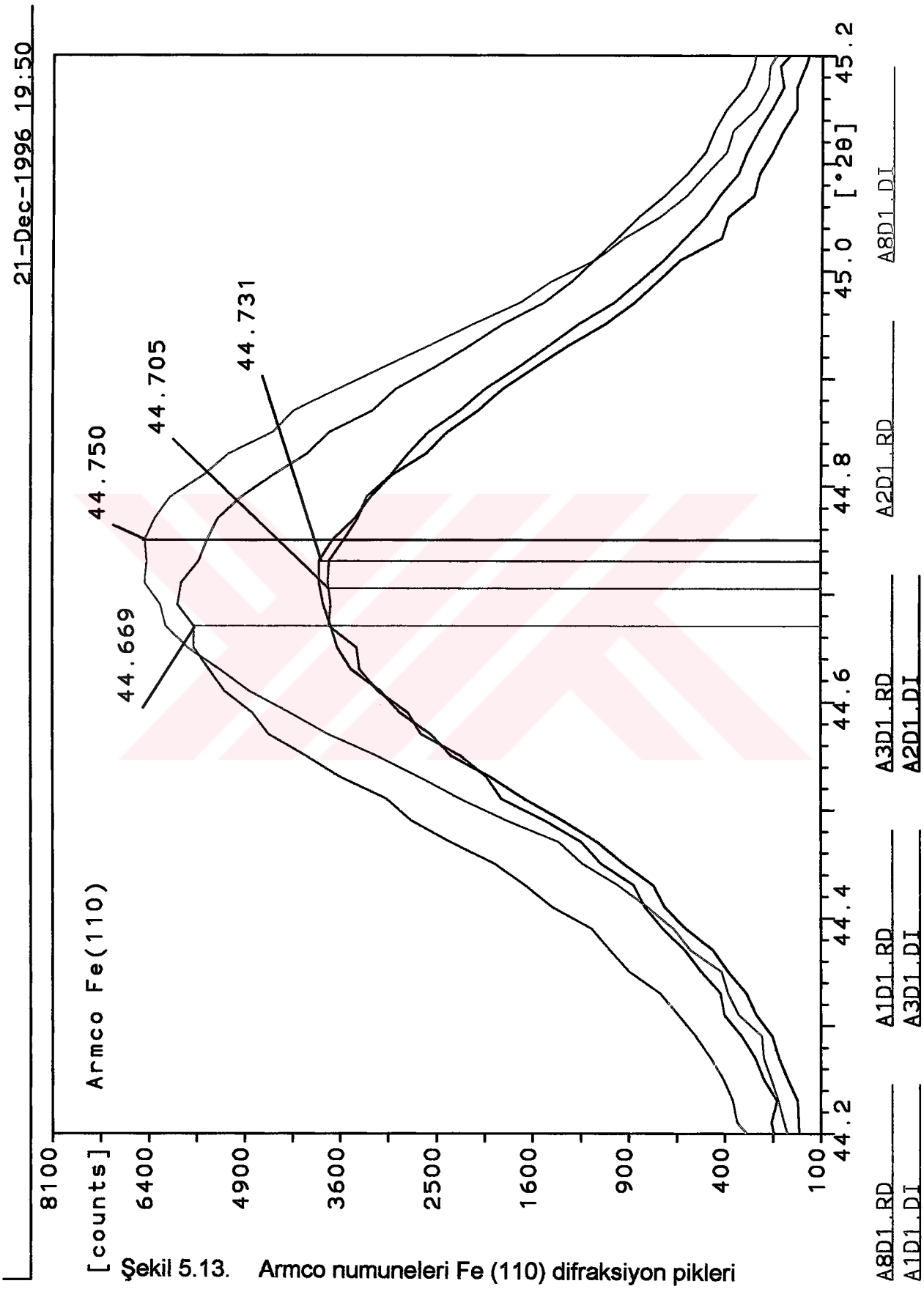
3) Değişik fazlara ait piklerde kaplama ve ısıl işleme bağlı olarak gelişmelerin detaylı olarak değerlendirilmesine yönelik olarak yapılan uzun süreli analizlerden elde edilen sonuçlar kaplama tabakasını oluşturan Ti ve taban malzemeyi oluşturan çelik bileşimleri çerçevesinde değerlendirildiğinde;

Fe -Ti ikili denge diyagramı ve x-ışınları ince film analiz paternlerinin detaylı incelemeleri sonucunda ;

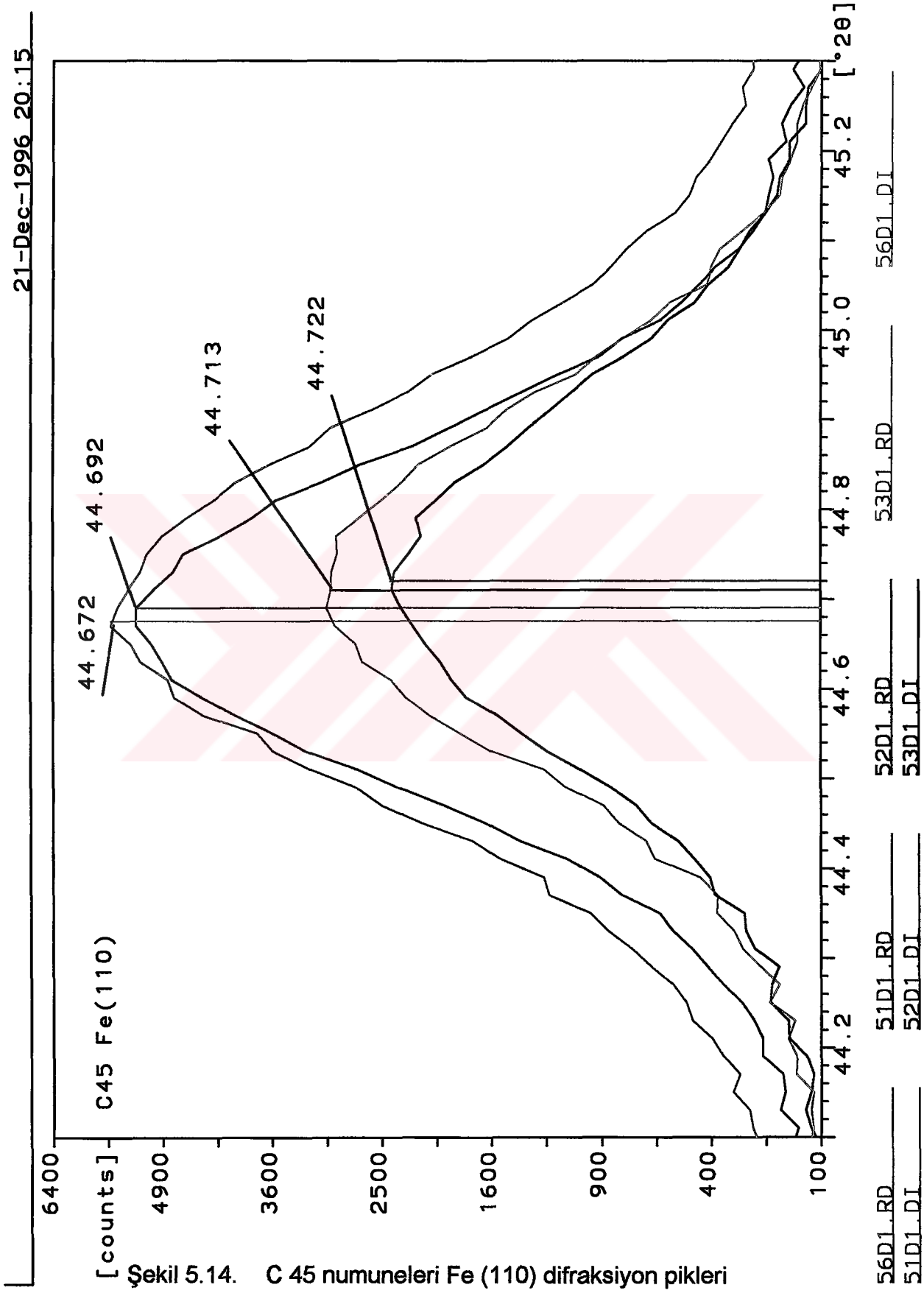
a) Fe-Ti denge diyagramında görüleceği üzere titanyum demir içerisinde oda sıcaklığında yaklaşık %3 civarında katı halde çözünürlüğe sahiptir. Şekil 5.12' de Fe-Ti denge diyagramı görülmektedir. Kaplama ve ısıl işlem koşullarda öngörülen yayınmayı gerçekleştirdiğine işaret eden pik kaymaları difraksiyon paternleri üzerinde görülmüştür. Bu kaymalar Şekil 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17 ve 5.18' de Fe (110), Fe (200) difraksiyon pikleri üzerinde görülmekte olup benzer sonuçlara konu ile ilgili diğer çalışmalarda da işaret edilmiştir.



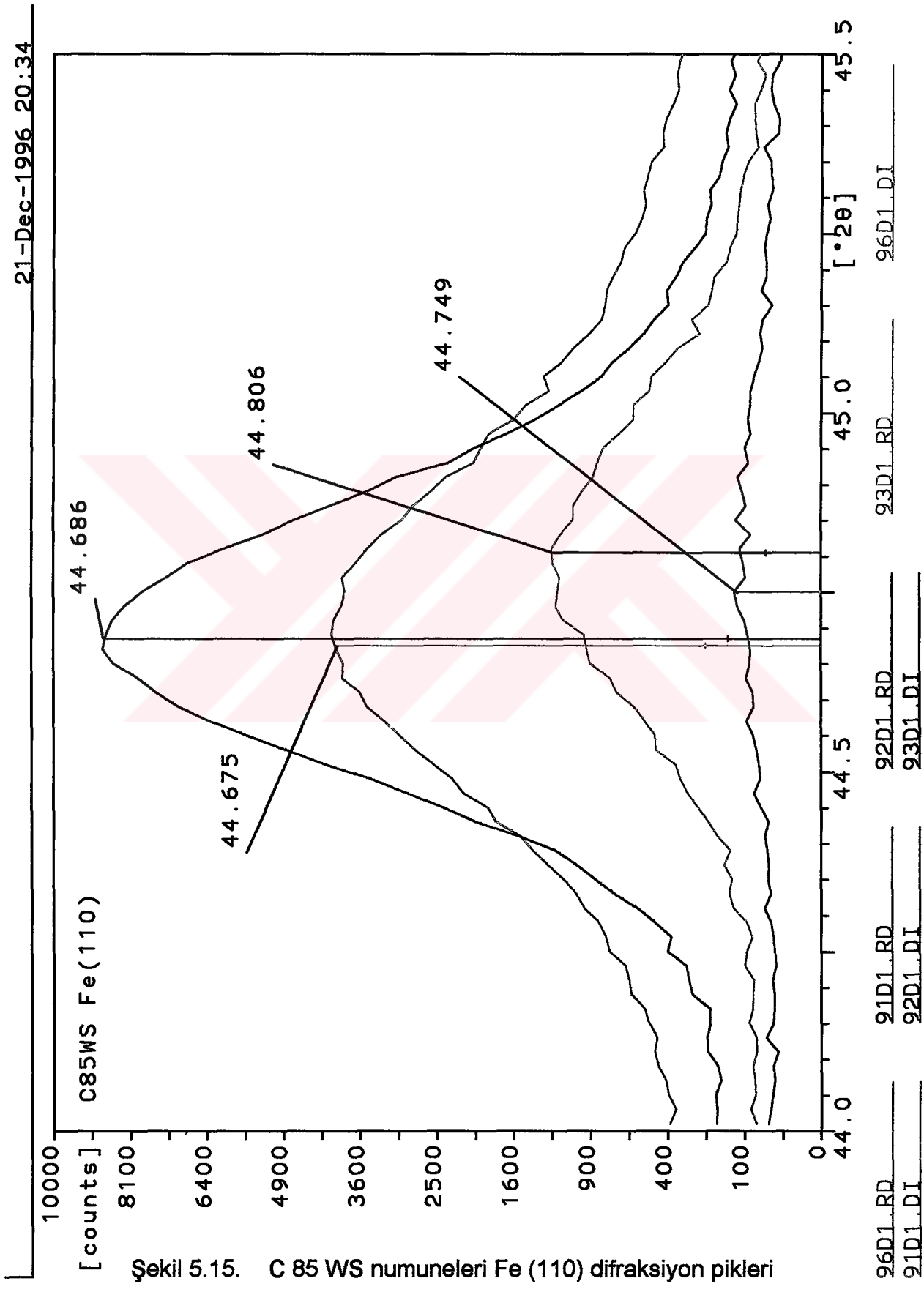

Şekil 5.12. Fe-Ti denge diyagramı[10]



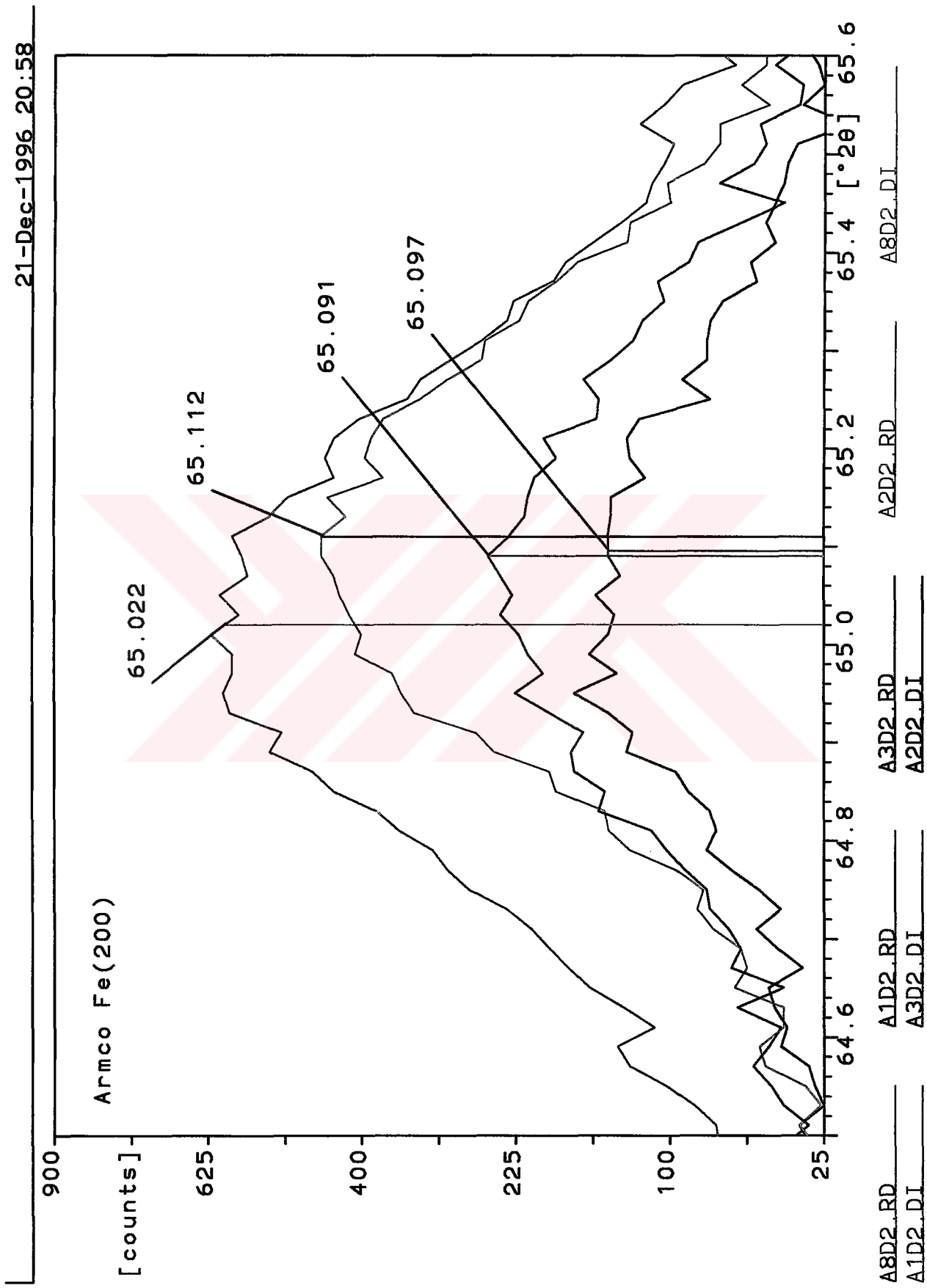

Şekil 5.13. Armco numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri



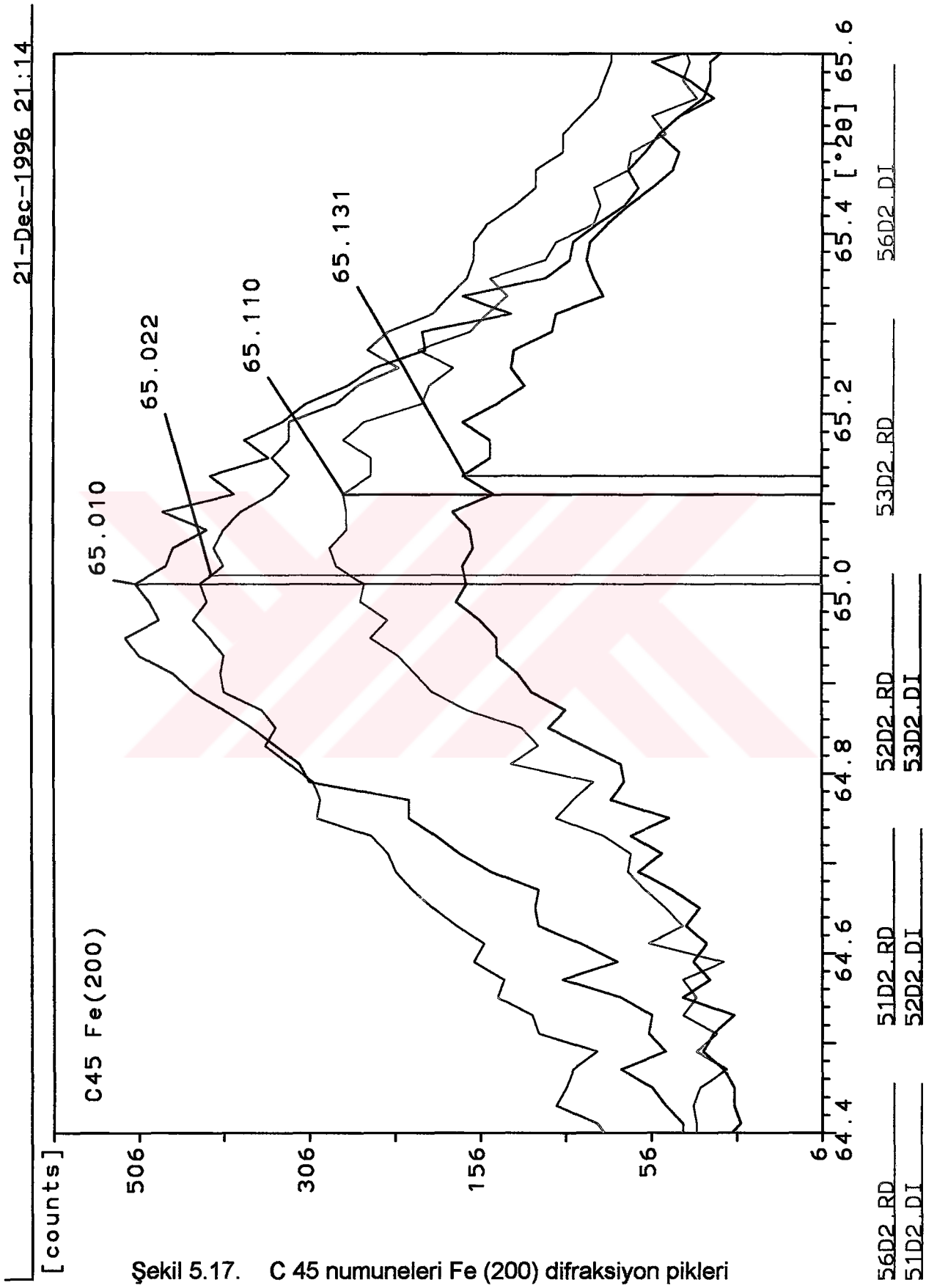

Şekil 5.14. C 45 numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri



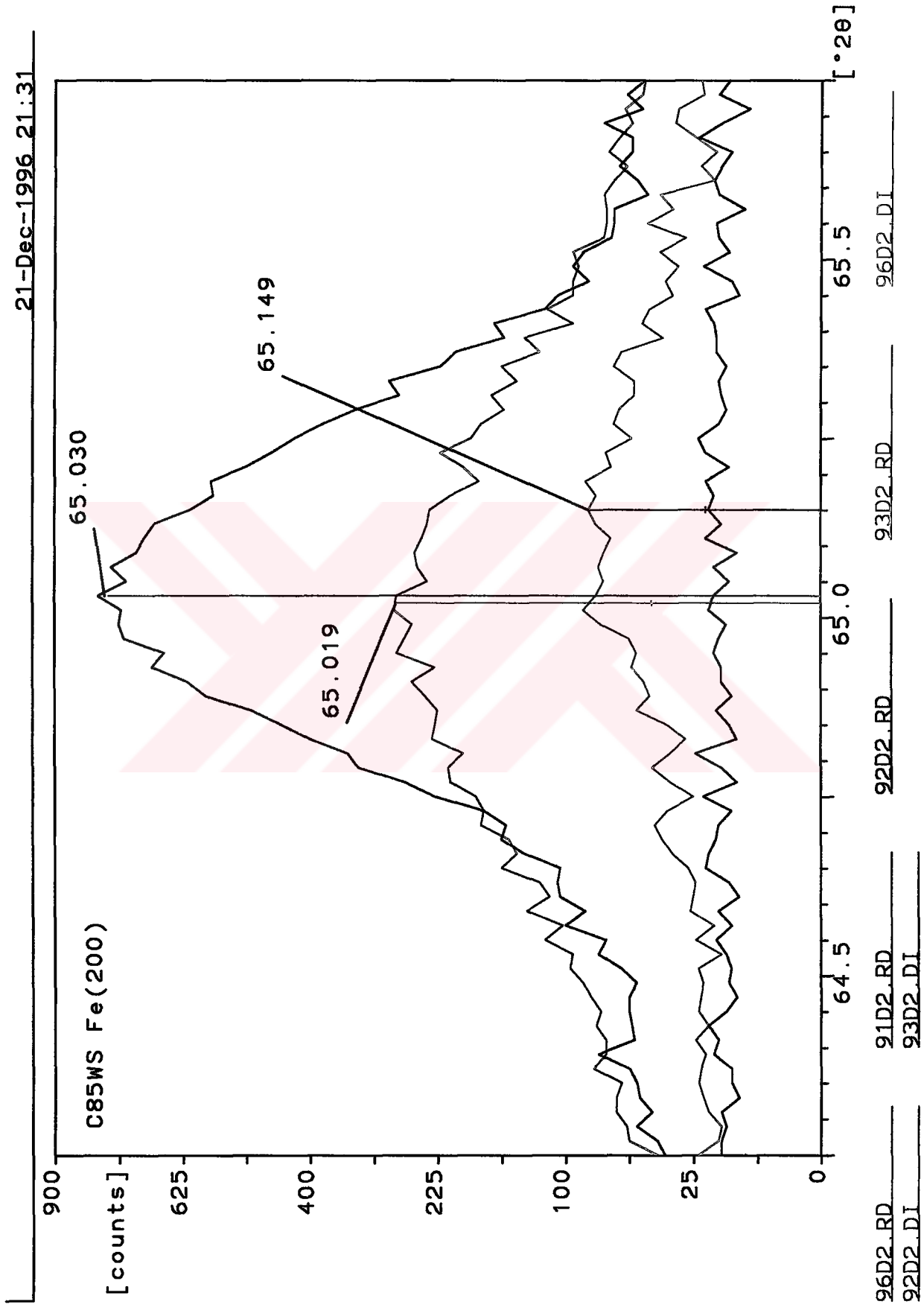

Şekil 5.15. C 85 WS numuneleri Fe (110) difraksiyon pikleri




Sekil 5.16. Armco numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri



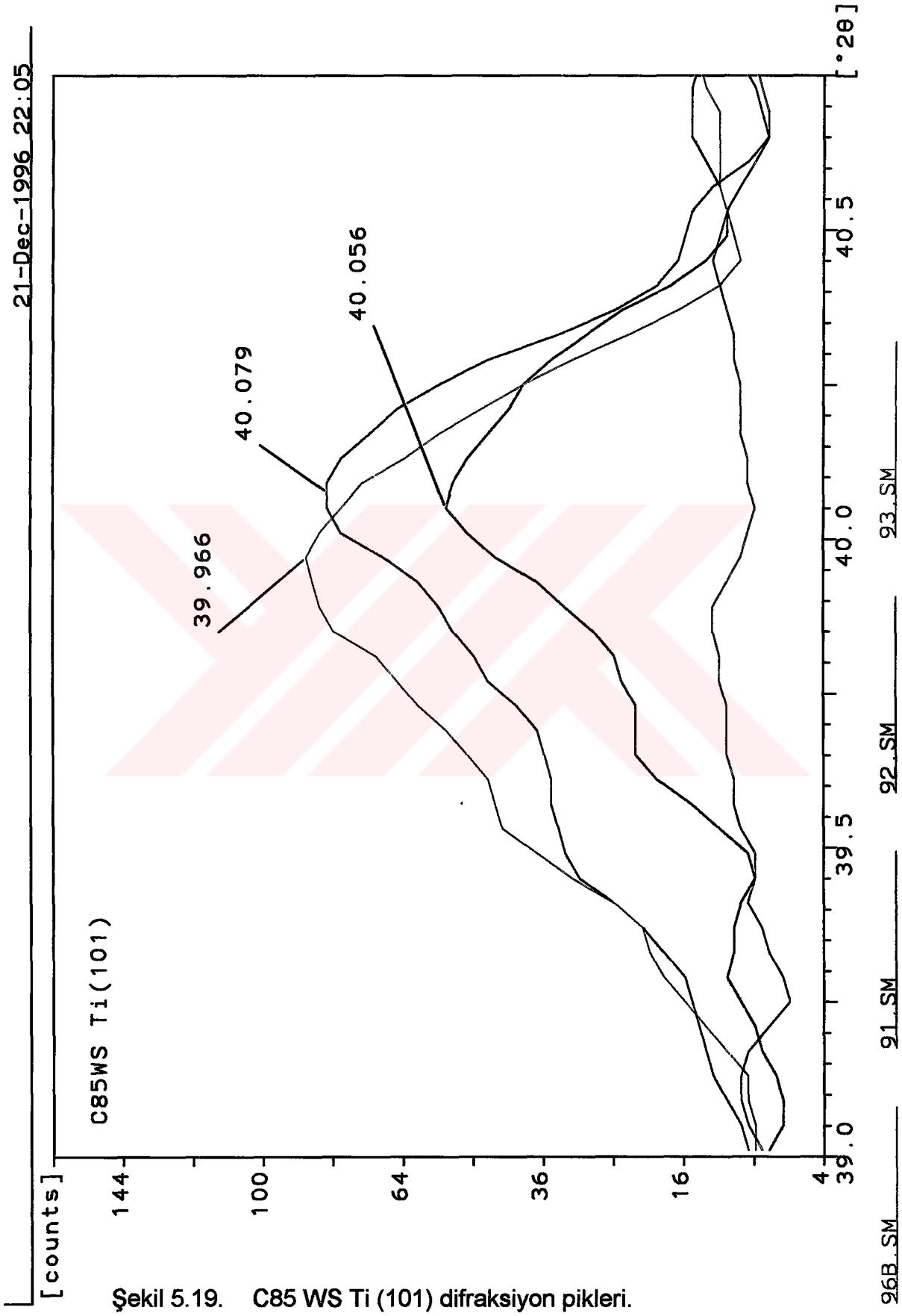

Şekil 5.17. C 45 numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri



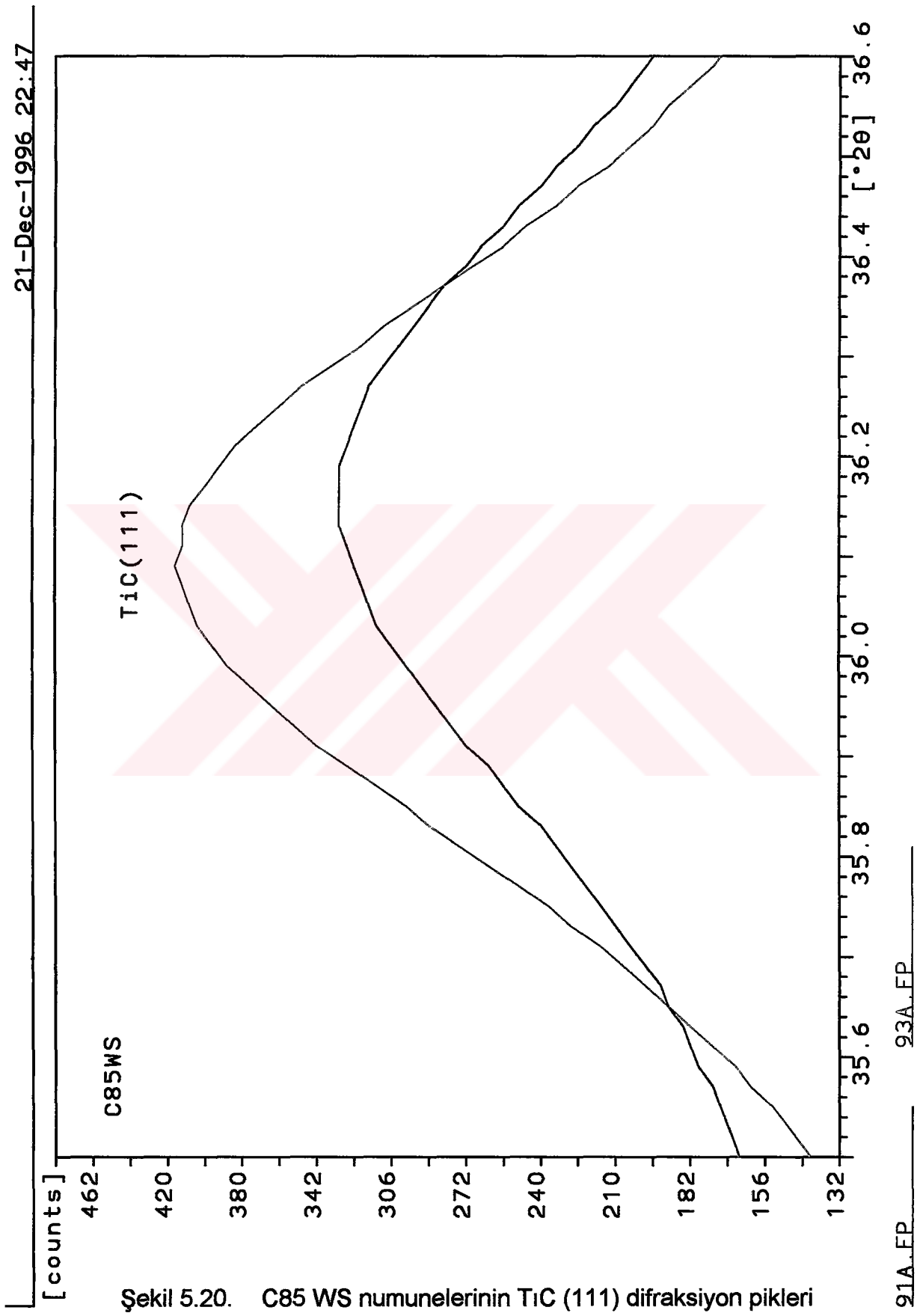

Sekil 5.18. C 85 WS numuneleri Fe (200) difraksiyon pikleri

b) Fe-Ti denge diyagramına bakıldığında Ti içerisinde Fe çözünürlüğü düşük sıcaklıklarda söz konusu değildir. 500°C'nin üzerinde 590°C ötektoidinde katı halde maksimum değer olan %13 Fe çözünürlüğü söz konusudur. Şekil 5.19' da görülen C85 WS numunelerine ait Ti (101) pikleri üzerinde yapılan incelemeden de görüleceği üzere söz konusu piklerde görülen kayma ve genişleme bu olayın gerçekleşmesine işaret eder niteliktedir.

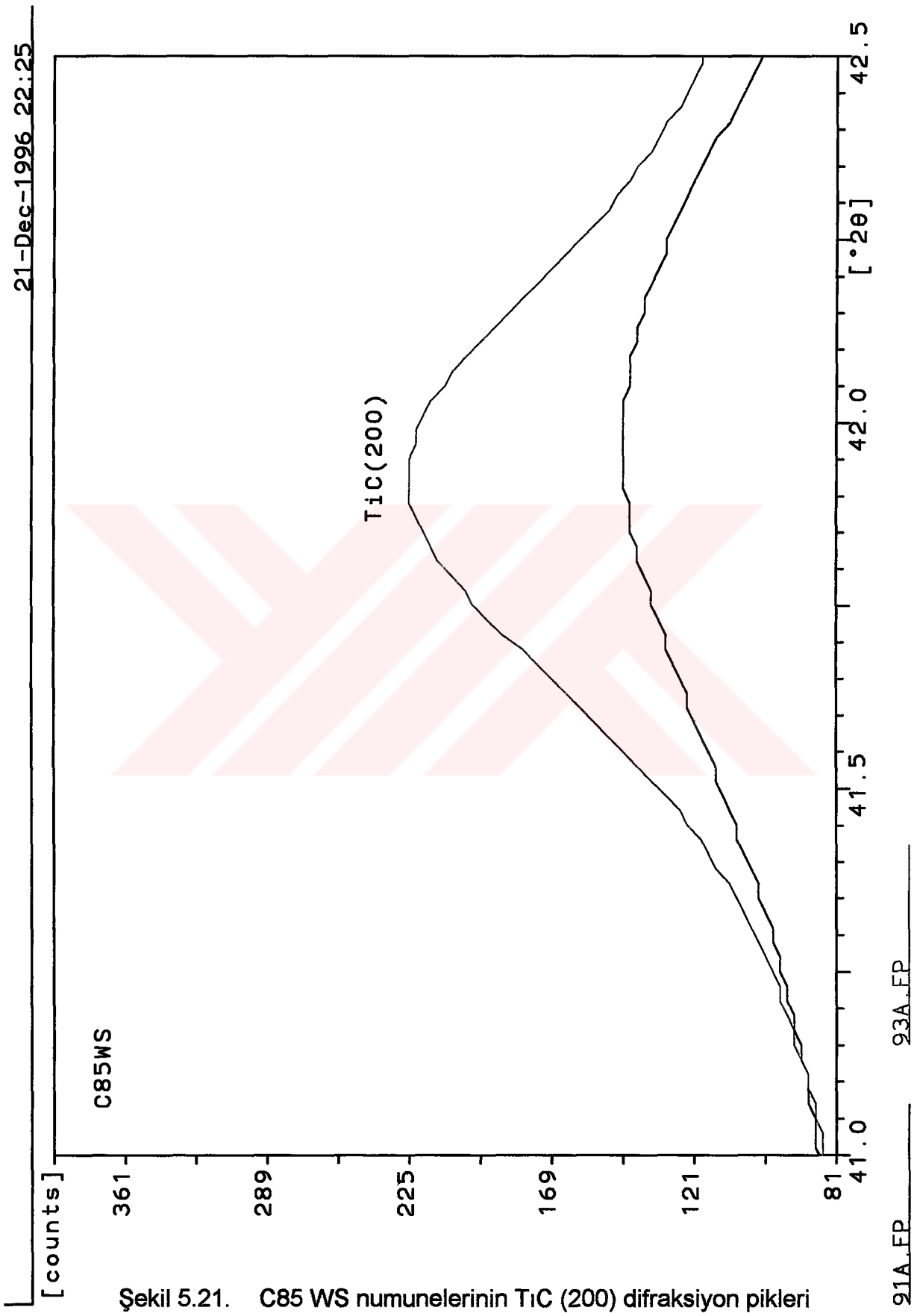
c) TiC piklerinde görülen değişimler gözönüne alınarak yapılan değerlendirmede Şekil 5.20 ve 5.21' de görüldüğü gibi uygulanan ısıl işlemler sonucu TiC piklerin daha kuvvetlendiği görülmektedir.




Şekil 5.19. C85 WS Ti (101) difraksiyon pikleri.




Şekil 5.20. C85 WS numunelerinin TiC (111) difraksiyon pikleri




Şekil 5.21. C85 WS numunelerinin TiC (200) difraksiyon pikleri

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada x-ışınları ince film tekniği ile kaplama ve kaplama taban malzeme geçiş bölgesinde oluşan gelişmelerin gözlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla gerek ısıl işleme gerekse taban malzeme bileşimine bağlı olarak meydana gelen gelişmelerin gözlenmesine yönelik olarak üç değişik bileşimde taban malzeme (Armco, C45 ve C85WS) alınmış, bunlar PVD tekniği kullanılarak İnce bir Ti tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra 550°C ve 650°C' lerde vakum altında 20 şer dakika ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Söz konusu numuneler daha sonra klasik toz difraksiyonu ve ince film difraksiyonu analiz teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen x-ışınları difraksiyon paternlerinin değerlendirilmesi sonucunda:

1) Klasik ve ince film yöntemleri ile yapılan analizlere ait difraksiyon paternlerinin karşılaştırıldığında ince film tekniği ile elde edilen paternlerin çok daha fazla sayıda veriyi kapsadığı ve bu amaca çok uygun sonuçların elde edilmesine olanak verdiği görülmüştür.

2) Değişik bileşimdeki üç grup numunenin gördüğü işlemler çerçevesinde değerlendirilmesine yönelik olarak yapılan ince film analizleri sonuçları Tablo 5.4' te verilmiştir.

3) Genel faz analizlerinin yanı sıra x-ışınları difraksiyon paternlerinde görülen değişiklikler söz konusu değişikliklerin bulunduğu bölgeler göz önüne alınarak daha uygun süreli analizler yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda :

a) Fe piklerinin ısıl işlemle kayma gösterdiği belirlenmiş, Fe Ti ikili denge diyagramlarının incelenmesinden sonra bunun Ti'un Fe içine yayılmasından kaynaklandığı görüşüne varılmıştır.

Tablo 5.4. Numunelerde görülen fazlar.

| Numune | Faz→ | Fe | Ti | TiC | $Fe_3C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **Armco** | Kaplanmamış | X | | | |
| | Kaplanmış | X | X | | |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | | |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | | |
| **C 45** | Kaplanmamış | X | | | |
| | Kaplanmış | X | X | | |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | X | X |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | X | X |
| **C85WS** | Kaplanmamış | X | | | X |
| | Kaplanmış | X | X | X | X |
| | Isıl İşlem(550°C) | X | X | X | X |
| | Isıl İşlem(650°C) | X | X | X | X |

b) Ti piklerinde de benzer gelişmeler ancak 650°C daki ısıl işlemlerden sonra kendini göstermektedir. Bu sonuç, Fe-Ti denge diyagramlarından elde edilen bilgilerle uyum göstermektedir.

c) TiC pikleri ısıl işlemle daha belirgin hale gelmektedir.

4) Pik şiddetleri üzerinden gidilerek özel bir değerlendirme yapmak pek doğru sonuç vermeyecektir. Çünkü kaplamanın kalınlığı çok ince tutulduğundan ve buna bağlı olarak kaplama proses parametrelerinin homejen kaplama konusunda tereddütlerin olması bu konuyu sınırlamaktadır. Ancak genel gelişmeler değerlendiğinde şiddet değişimlerinin belirlenen sonuçlarla genel olarak uyum gösterdiği söylenebilir.

**KAYNAKLAR**


[1] Cullity B. D., Elements of x-Ray Diffractions , Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials - U.S.A, 1959.

[2] Guiner A., Dexter D.L., X-Ray Studies of Materials , Interscience Publishers - U.S.A, 1963.

[3] Philips X-Ray Analytical B.V., X-Ray Diffraction Course Notes , LelyWeg 1 7602 EA - Almelo, The Netherlands, 1996.

[4] Robinson K., Tweet D.J., "Surface X-Ray Diffraction" , Rep. Prog. Phys., 55(1992), 561-599, U.K.

[5] Quaeyhaegens C., Stals L.M., Van Stappen M., De Schepper L., "Interface Study of Ti-TiN Coated Stainless Steel AISI 304 with Assimetric Glancing Angle X-Ray Diffraction and Classical Bragg-Brentano X-Ray Diffraction", Thin Solid Films, 197(1991) 37-46.

[6] Chain E. E., "Characterization of Vanadium Oxide Optical Thin Films by X-Ray Diffractometry", Applied Optics, Vol:28, No:4, (1989) 713-716.

[7] Murakami M., Segmüller A., Ning Tu K., "X-Ray Diffraction Analysis of Diffusion in Thin Films", Treatise on Materials Science and Technology, Vol:27, (1988) 201-148.

[8] Münz M. D., Hurkmans T., Keiren G., Trinh T., "Comparison of TiAlN Coatings Grown by Unbalanced Magnetron and Arc Bond Sputtering Techniques", Journal of Vacuum Science and Technology A, Volume 11, No, 5, (1993) 2583-2589.

[9] International Centre for Diffraction Data, "PDF-2 Database Sets 1-44", Powder Diffraction File, 1994.

[10] Hansen M., Anderko K., Constitution of Binary Alloys , McGRAW-HILL Book Company, Second Edition, 1958.

## ÖZGEÇMİŞ

Uğur DEMİRLER 1971 yılında Erzurum' da doğmuştur. İlk öğrenimine Kayseri'de başlamış, Erzurum'da sürdürmüş ve Malatya' da tamamlamıştır. Ortaokula Malatya'da başlamış, Manisa'da tamamlayarak yine aynı ilde Manisa Lisesini bitirmiştir. İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde 1989 yılında başladığı lisans öğrenimini 1993 yılında Metalurji Mühendisi olarak tamamlamış ve aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ABD Malzeme Programına başlamıştır. 1994 yılından buyana İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Malzeme Ana Bilim Dalı' nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.