

Katodik ark FBB yöntemi ile Cr kaplı düşük karbonlu çelikte oluşan spinodal fazlar

Mehmet Erdem ŞİRELİ*, Mustafa ÜRGEN, Ali Fuat ÇAKIR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile krom kaplanan, krom kaplama sonrası farklı sürelerde yüksek bias voltajı etkisi ile krom iyonu bombardımanı uygulanan ve darbeli bias voltajı uygulaması ile krom kaplanan düşük karbonlu çelik malzemelerde meydana gelen spinodal fazlar karakterize edilerek, gelişimleri incelenmiştir. Elektron mikroskopisi, elementel analizler ve kesitlerden alınan derinlik profili çalışmaları ile gerek kaplama sonrası uygulanan krom bombardımanı, gerekse darbeli bias uygulamasında yüksek bias periyodlarındaki krom bombardımanının, krom kaplama ve düşük karbonlu çelik taban malzeme arasında radyasyon destekli yayınma mekanizması ile gerçekleşen bir iyon demeti karışımı prosesine neden olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, taban malzemedeki kaplama yüzeyine büyük oranda demir atomu yayılmış ve yüzeylerde çok kısa süreler içerisinde spinodal ayrışma fazları meydana gelmiştir. Bu fazların morfolojileri, literatürde demir-krom (Fe-Cr) sistemindeki spinodal ayrışma çalışmalarında elde edilen mikroyapılar ve bilgisayar simülasyonu ile oluşturulan spinodal yapılar ile oldukça büyük benzerlikler göstermiştir. Ayrıca bombardıman uygulanan örneklerde, spinodal ayrışma yapılarının bir karakteristiği olan tepe/vadi oluşumları ile fazlar arasındaki bileşimsel dalgalanmalar gibi sonuçların gözlenmesi de spinodal fazların oluşumunu doğrulamaktadır. Elde edilen mikroyapılara bakıldığında, taneli taban malzeme üzerinde epitaksial olarak büyüyen kaplamalardaki bazı tanelerde, spinodal ayrışma fazları oluşmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, bombardıman süresinin artması ile bu tanelerde de spinodal ayrışma yapılarına benzer oluşumlar gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyon bombardımanı, radyasyon destekli yayınma, spinodal ayrışma.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mehmet Erdem ŞİRELİ. erdem.sireli@bohler.com.tr; Tel: (216) 306 65 70.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Programında tamamlanmış olan "Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile krom kaplanmış düşük karbonlu çeliğe krom iyonu bombardımanının etkileri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 02.12.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 22.01.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 01.02.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Spinodal phases in Cr coated low carbon steel through cathodic arc PVD technique

Extended abstract

In this study, spinodal decomposition phases formed in low carbon steel samples which were Cr coated, Cr coated and bombarded with Cr ions through applying high bias voltage (1 keV) and Cr coated through applying pulsed bias voltage in a cathodic arc physical vapour deposition (PVD) system were characterized and compared.

1.5 mm thick IF (interstitial free) steel sheets were used as substrate. The bombardment periods after the coating were 1 minute, 2 minutes and 3 minutes. In pulsed bias mode, bias voltage was alternately increased to 1 keV for 5 seconds (bombardment section) and decreased to 150 eV for 10 seconds (coating section) along 10 minutes. Total bombardment time was 3.3 minutes in 10 minutes of pulsed bias. In order to determine the spinodal decomposition phases, Field Emission Microscopy (FEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectral Analysis (EDS) and Glow Discharge Optic Emission Spectroscopy (GDOES) studies were performed.

Not only the bombardment applied after the coating process, but also the one applied during the high bias voltage period in the pulsed bias mode caused radiation enhanced diffusion between Cr coating and low carbon steel substrate. This was proven by EDS analysis, GDOES analysis and elemental maps taken from cross sections of the samples. Fe content of coatings increased gradually by increasing bombardment time. As a result of ion beam mixing, severe iron diffusion from the substrate to the Cr coating's surface took place and this resulted in formation of spinodal decomposition phases in a very short time. These phases' morphologies were quite similar to microstructures obtained from spinodal decomposition studies in Fe-Cr system and computer simulated spinodal structures in literature. Besides, it was observed through the EDS analysis and FEM studies of the bombarded samples that hill/valley formations and compositional fluctuations which were the characteristics of spinodal decomposition process were also present. Hills were Cr rich and valleys were Fe rich parts of the spinodal structures. It was observed in FEM micrographs that hills and valleys were getting wider with increasing bombardment period and it was another characteristic of spinodal decomposition structures.

When the average cohesive energy of the Fe-Cr system (4.19 eV) and the relationship between the cohesive energy and the critical temperature ($T_c \approx 100E_{koh}$) at which radiation enhanced diffusion (RED) would be efficient were taken into consideration, ion beam mixing in our system would take place through RED regime. Although both metals have similar cohesive energies, dominant Fe movement to the Cr coating was observed in pulsed bias mode instead of an isotropic mixing.

While Fe-Cr alloys must be heat treated for very long times (up to 500 hours) in conventional spinodal decomposition processes, it is very interesting that the spinodal decomposition phases formed in 1-3 minutes in this study. It is believed that the diffusion enhanced by the radiation effected the spinodal decomposition kinetics. As a result of thermally activated migration of defects caused by Cr ion bombardment and short range diffusions in very hot thermal spikes formed by the collisions between bombarding ions and target atoms accelerated the diffusion processes which make the spinodal decomposition occur.

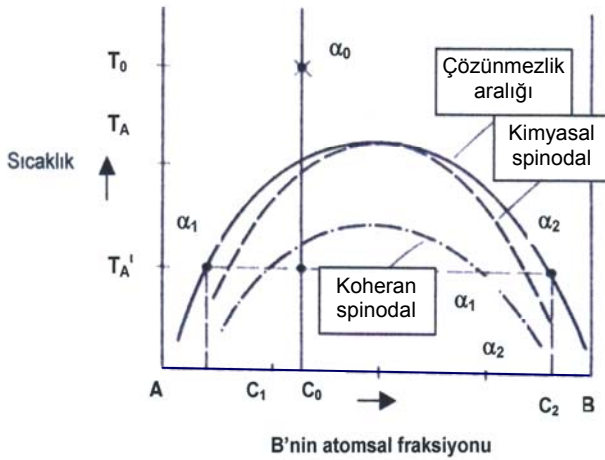
In some grains of the coatings which grew on grained microstructure of the substrate material epitaxially, spinodal decomposition was not observed. These smooth grains with no hill/valley structure were supposed to be σ phase which was not decomposed during the bombardment and cooling periods. The coherency strain between the grains may have displaced the spinodal line (coherent spinodal) in some grains resulting in not occurring spinodal decomposition in chemical spinodal line. However, spinodal structures started to form in those smooth grains by increasing the bombardment time and temperature. It was observed via EDS analysis taken from the samples which were not only bombarded after coating but also coated through applying pulsed bias that Fe content increased by increasing the bombardment time. Formation of spinodal structures in smooth grains and increasing of the Fe content concurrently by increasing the bombardment time points that spinodal decomposition occurs in Fe rich part of the spinodal line in those smooth grains.

As a potential development of this study, more efficient temperature control should be applied to determine chemical and coherent spinodal lines in Fe-Cr alloys produced by ion bombardment of Cr coated low carbon steels.

Keywords: Ion bombardment, radiation enhanced diffusion, spinodal decomposition.

Giriş

Spinodal ayrışma yapıları, belirli sıcaklık ve bileşim koşullarında meydana gelen bir faz ayrışımı sonucunda oluşan ince taneli, homojen dağılmış ve çift fazlı karışımlardır. Spinodal ayrışma ile oluşan fazlar, bileşim olarak meydana geldikleri ana fazdan ayrılırlar da aynı kristal yapıya sahiptirler (ASM, 1973; ASM, 1985). Spinodal ayrışma yapısını ortaya çıkaran en basit faz dönüşümü, Şekil 1’de gösterildiği gibi dengeli ya da yarı dengeli bir çözünmezlik aralığındaki ayrışmadır (ASM, 1985).

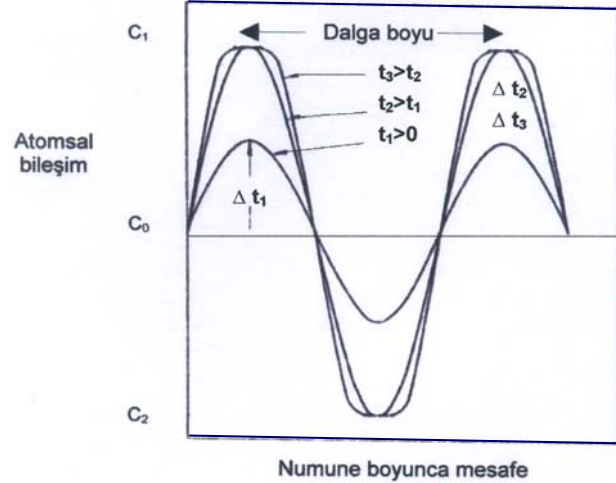


Şekil 1. Katı haldeki çözünmezlik aralığını ve spinodal sınırlarını gösteren şema

C_0 bileşimine sahip bir katı eriyik tek fazlı bölgenin kararlı olduğu bir T_0 sıcaklığından T_A ya da T_A' sıcaklığına soğutulduğunda, tek fazlı alaşım iki fazlı bir karışıma ayrılmaya yönelecektir. Düşük aşırı soğumalarda (T_A), eriyik yarı dengelidir ve ikinci fazın oluşumu için oldukça büyük bölgesel bileşim dalgalanmaları gereklidir. Bu durum, klasik çekirdeklenme prosesini ifade eder. Daha yüksek aşırı soğumalarda (T_A'), eriyik dengesizdir ve iki fazlı karışım küçük bileşimsel dalgalanmalar ile yavaşça ortaya çıkar. Şekil 1’de gösterilen spinodal sınır, bir faz sınırını değil bu iki olaydaki termodinamik dengeler arasındaki farklılığı göstermektedir (ASM, 1985).

Spinodal reaksiyon yarı dengeli eriyiklerde çekirdeklenmeden farklı olarak kendiliğinden ge-

lişen bir “karışmama” olayıdır. Örnek kesidi boyunca gözlenen ve sıcaklık ile değişen sinüzoidal bileşim dalgaları spinodal ayrışmanın bir karakteristiğidir (ASM, 1973; ASM, 1985; W.C.Carter, 2002). Şekil 2’de bu bileşim dalgaları farklı süreler için şematik olarak gösterilmiştir (ASM, 1973).



Şekil 2. Ortalama bileşimi C_0 olan bir alaşımda üç farklı sürede ve T_0 sıcaklığında meydana gelen spinodal ayrışmanın şematik olarak tek boyuttaki gösterilişi

Zaman ilerledikçe spinodal ayrışma neticesinde oluşan fazların bileşimindeki sinüzoidal değişimler bileşim limitlerinde düzleşmeye başlayacak, yapı bir kare dalganın limit koşullarına ulaşacak ve sonuçta tane büyümesi gerçekleşecektir (ASM, 1973; ASM, 1985; Craig, 2002).

Uyumsuzluk enerjisi dalga boyundan (ya da spinodal faz genişliğinden) bağımsızdır, ancak elastik anizotropik sistemlerde kristalografik yönelme ile önemli oranda değişir. Bu nedenle elastik anizotropik sistemlerde dominant bileşim dalgaları, elastik olarak yumuşak olan yönler boyunca gelişirler. Çoğu kübik metal için bu $\langle 100 \rangle$ yönüdür. Elastik olarak uyumsuz ikili sistemlerdeki bu enerji, spinodal sınırı kaydırabilir (koheran spinodal) (ASM, 1985).

Bu çalışmada, içerdiği geniş çözünmezlik aralığı nedeniyle spinodal ayrışma çalışmaları için ideal olan Fe-Cr sisteminde, iyon bombar-

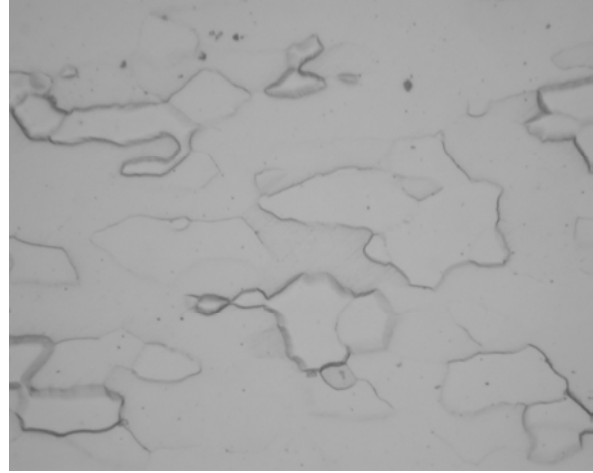
dımanı etkisi ile spinodal ayrışma fazlarının oluşturulabilirliği incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada taban malzeme olarak IF (Interstitial free-çatlaksız) çeliği olarak adlandırılan, 1.5 mm kalınlığında düşük karbonlu (max 0.004) çelik levhalar kullanılmıştır. Bu levhalardan, daha sonraki karakterizasyon deneyleri için 10 mm çapında dairesel örnekler kesilmiş ve metalografi ile ayna parlaklığında yüzeyler elde edilmiştir. Yüzey hazırlamada üç farklı disk kullanılmıştır. Daire şeklinde kesilen örnekler bakalit kalıplara alınmış ve Struers Planopol-2 marka polisaj cihazı ile toplam 32 dk süren (1. aşama: 7 dk, 2. aşama: 10 dk, 3. aşama: 15 dk) üç aşamalı bir polisaj işlemine tabi tutulmuşlardır. İlk aşamada Struers'in MD-Piano 120 kodlu diski ile sulu olarak parlatmaya başlanmış, ikinci aşamada ise 9 µ'luk elmas süspansiyon ve yeşil yağlayıcının birlikte kullanıldığı MD-Allegro kodlu diske geçilmiştir. Son aşamada ise, 3 µ'luk elmas süspansiyon ve yeşil yağlayıcının birlikte uygulandığı MD-Dac kodlu disk kullanılmıştır. Şekil 3'de 500X büyütmede parlatılmış ve dağlanmış IF çeliği yüzeyinden optik mikroskop ile alınan mikroyapı görüntüsü sunulmuştur. Yüzeyleri parlatılmış düşük karbonlu çelik örnekler, NVT 12-Novatech ve Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazlarında Cr kaplama, Cr kaplama sonrası farklı sürelerde yüksek bias voltajı ile Cr bombardımanı uygulama ve darbeli bias olarak adlandırdığımız, bias voltajının 10 ve 5'er saniyelik periyot-

larda 150 V-1000 V arasında arttırılıp azaltılması tekniği ile Cr kaplama operasyonları uygulanmıştır. Operasyon parametreleri Tablo 1 ve 2'de sunulmuştur.

Örneklerin kaplama ve bombardıman sonrası mikroyapı gelişimlerini izlemek amacı ile Joel 5410 Model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Jeol JSM-7000F model Alan Emisyon Mikroskobu (FEM) kullanılmıştır.



Şekil 3. Parlatılmış ve dağlanmış IF çeliğinden 500X'de optik mikroskop ile alınmış mikroyapı görüntüsü

Elementel analizler ve haritalar FEM üzerinde bulunan Oxford Inca X-sight model Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile yapılmış ve analizlerde 10 kV'luk hızlandırma voltajı kullanılmıştır.

Tablo 1. NVT 12-Novatech katodik ark FBB cihazında kullanılan kaplama parametreleri

Parametre	Örnekler				
	Cr	Cr-1 dk bomb.	Cr-2 dk bomb.	Cr-3 dk bomb.	Cr-DB*-10 dk
Bias voltajı, V	150	150	150	150	150
Katot akımı, A	60	60	60	60	60
Ön ısıtma süresi, dk.	3	3	3	3	3
Basınç, $\times 10^{-5}$ torr	3.0	1.7	1.8	1.9	2.0
Bombardıman (1000V)	-	var	var	var	Var-DB
Bombardıman süresi, dk.	-	1	2	3	3.3
Bombardıman sıcaklığı, °C	-	470	470	470	>520
Kaplama süresi, dk.	10	10	10	10	6.7
Kaplama sıcaklığı, °C	450	450	425	415	>520

*DB: Darbeli bias

Tablo 2. Ti-Gold katodik ark FBB cihazında kullanılan kaplama parametreleri

Parametre	Örnekler				
	Cr	Cr-1 dk bomb.	Cr-2 dk bomb.	Cr-3 dk bomb.	Cr-DB-10 dk
Bias voltajı, V	150	150	150	150	150
Katot akımı, A	60	60	60	60	60
Ön ısıtma süresi, dk.	3	3	3	3	3
Basınç, $\times 10^{-1}$ Pa	2.5	2.7	2.2	2.9	2.0
Bombardıman (1000V)	-	var	var	var	Var-DB
Bombardıman süresi, dk.	-	1	2	3	3.3
Kaplama süresi, dk.	10	10	10	10	6.7

Derinlik profili çalışmaları Jobin Yvon-Horiba marka ve JY 5000 RF modelindeki optik emisyon spektrometresi (GDOES) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 4 mm'lik anot kullanılmış ve cihaz deney öncesi Fe-1.3Cr, Fe-11.82Cr, Fe-25.33Cr ve Fe-98.1Cr alaşımları ile kalibre edilmiştir.

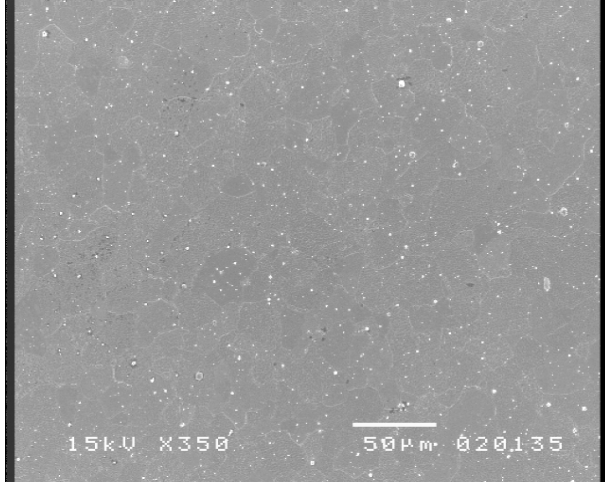
Deneysel çalışmaların sonuçları

Şekil 4, 5 ve 6'da Novatech katodik ark FBB temelli kaplama cihazında Cr kaplanmış, Cr kaplama sonrası değişik sürelerde Cr iyonu bombardımanı uygulanmış (1dk, 2dk ve 3 dk) ve darbeleri bias ile 10 dk Cr kaplanmış örneklerin 350X ve 3500X'de (açılı), SEM'de alınmış mikroyapı fotoğrafları gösterilmiştir. Şekil 4 ve 5'de 350X büyütmede elde edilen görüntülere bakıldığında mikroyapıda iki farklı oluşumun mevcut olduğu görülmektedir, düz bölgeler ve pürüzlü bölgeler. Koyu gri renkli düz bölgelerin miktarının bombardıman süresinin artması ile azaldığı görülmüştür. 3500X büyütmede elde edilen fotoğraflardan görüldüğü gibi, sözkonusu pürüzlü yapılar, bombardıman işlemi ile birlikte, tercihen tane sınırlarında oluşmaya başlayan, tepeler (gri renkli) ve vadilerden (siyah renkli) oluşmaktadır. Bombardıman süresinin artması ile tepe ve vadiler daha belirgin hale gelmiş, pürüzlü yapı oluşumları tüm yapıya hakim olmaya başlamıştır. Ayrıca kaplama sonrası 2 dk ve 3 dk bombardıman uygulanan örneklerin bazı bölgelerindeki pürüzlü yapıyı teşkil eden tepeler uzamış ve yönlenmiş, vadi boyutları ise genişlemiştir. Aynı örneklerdeki diğer bölgelerde ise, pürüzlü yapıyı teşkil eden tepeler daha geniş ve yayvanken, vadiler daha dardır. Bombardıman

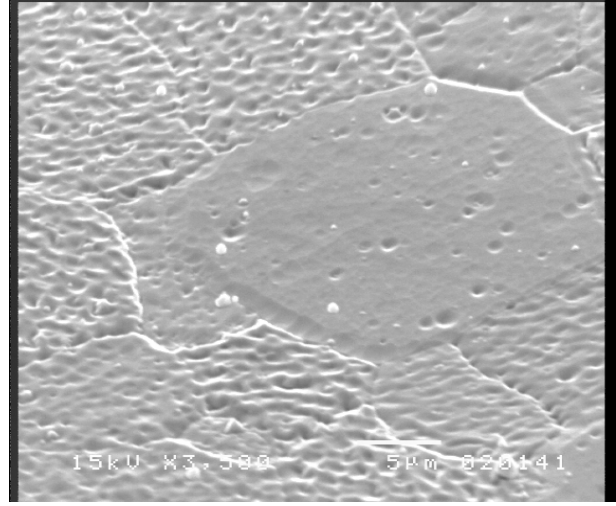
uygulanmamış kaplama yapısında dahi pürüzlü bölgelerin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Şekil 6'da darbeleri bias voltajı uygulaması ile Cr kaplanan örneklerden elde edilen SEM görüntülerinde ise, tepelerin daha bağlantılı ve yönlenmiş, vadilerin ise daha sık olduğu katmanlı bir yapı görülmektedir. Düz bölgeler oldukça azalmış, mevcut düz bölgelerde ise pürüzlü yapılar oluşmaya başlamıştır.

Bombardıman sonrası oluşan bu yapılar, Fe-47Cr ve Fe-28.5Cr-10.6Co alaşımlarındaki spinodal ayrışma yapılarına ve bilgisayar simülasyonu ile üretilmiş spinodal ayrışma yapılarına oldukça benzemektedir (Ustinovshikov ve Pushkarev, 2005; ASM, 1985, Miller vd., 1995; Seol vd., 2003). Bununla birlikte, Şekil 4-6'da spinodal yapıyı teşkil eden fazların genişliklerinin (yaklaşık 1 μ), literatürde belirtilmiş olanlara göre (0.1 μ 'a kadar) oldukça yüksek olması dikkat çekicidir. Bu yapıların bombardıman zamanına bağlı gelişimi, FEM'den alınan görüntülerde daha açık görülmektedir. Şekil 7 ve 8'de Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama sisteminde, Cr kaplama sonrası bombardıman uygulanmış (1dk, 2dk ve 3 dk) ve darbeleri bias ile 10 dk Cr kaplanmış örneklerin 3500X (açılı) ve 15000X büyütmede FEM'den alınmış mikroyapı fotoğrafları gösterilmiştir.

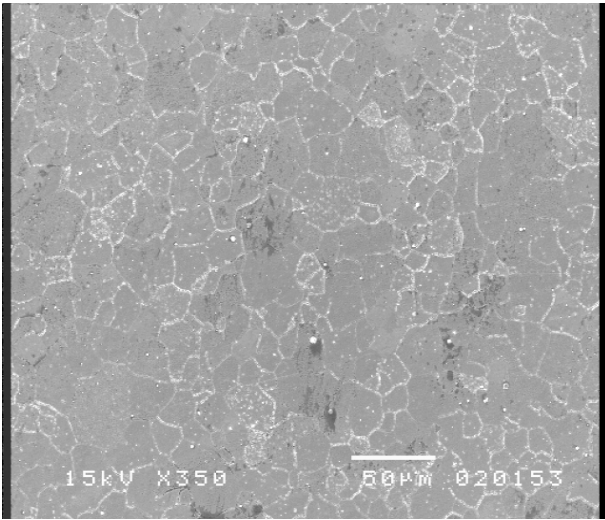
FEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama sonrası bombardıman uygulanan örneklerde bombardıman süresinin artması ile vadi genişliklerinin de arttığı görülmektedir. Darbeleri bias ile Cr kaplanan örnekte ise, gerek tepe gerekse vadi genişliklerinin, kaplama sonrası bombardıman uygulanan örneklerdekine göre çok daha büyük olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, kaplama



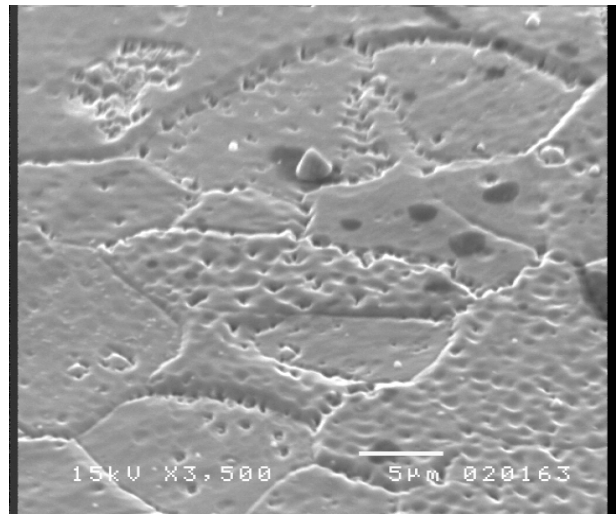
(a) Cr kaplama-350X



(b) Cr kaplama-3500X-65 ° Açılı



(c) Cr-1 dk bomb.-350X



(d) Cr-1 dk bomb.-3500X-65 ° Açılı

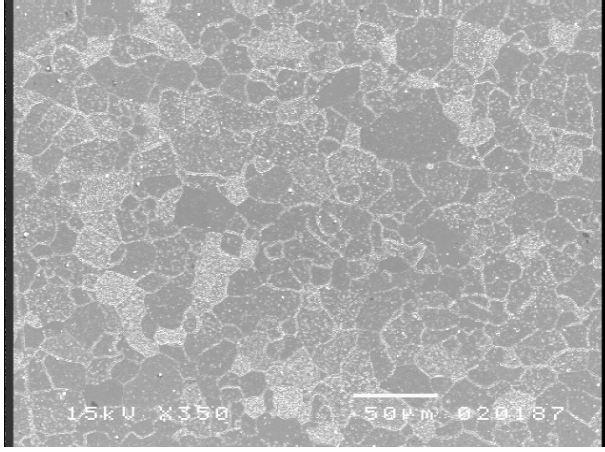
Şekil 4. Cr kaplama (a, b) ve Cr kaplama sonrası 1 dk bombardıman işlemi uygulanan örneklerden (c,d) değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri

sonrası 3 dk bombardıman uygulanan örnekler ile darbeli bias uygulanan örneklerde, tepe-vadi kontrastı azalmakta ve vadilerde sığlaşmalar göze çarpmaktadır. Özellikle darbeli bias uygulanan örnekte birbirleriyle bağlantılı üç boyutlu kolonsal yapılar dikkat çekmektedir.

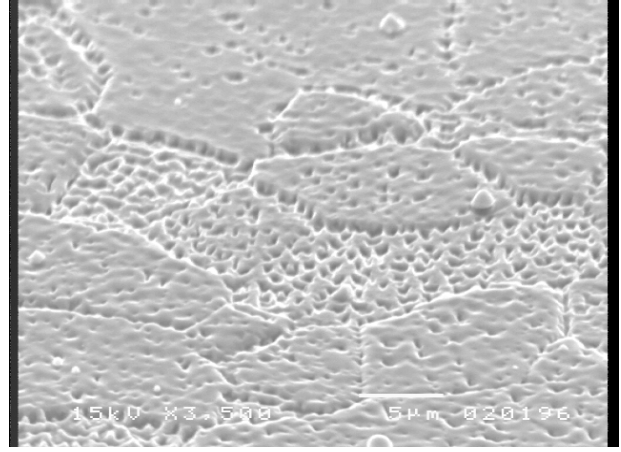
Spinodal ayrışma çalışmalarında ayrışmanın meydana geleceği sıcaklıklarda çok uzun süreli (8-500 saat) tavlama işlemleri yapılmaktadır. Tavlama sürelerinin artması, bileşimsel dalgaboylarının, diğer bir deyişle ayrışma fazlarının genişliklerinin artmasına neden olmaktadır

(Miller vd., 1995). Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan örneklerde gözlenen tepe ve vadi genişliklerinin artması, işlem sırasında maruz kaldıkları daha uzun bombardıman süreleri ve bunun beraberinde getirdiği, yüksek sıcaklıkta daha uzun süre kalmaları ile ilişkilendirilebilir. 10 dk'lık işlem süresinin 5'er saniyelik bombardıman periyodları toplandığında, örneğin maruz kaldığı toplam bombardıman süresinin 3,3 dk. olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca örnek sıcaklığı neredeyse 10 dk.'lık işlem süresi boyunca 520 °C'nin üzerinde kalmaktadır.

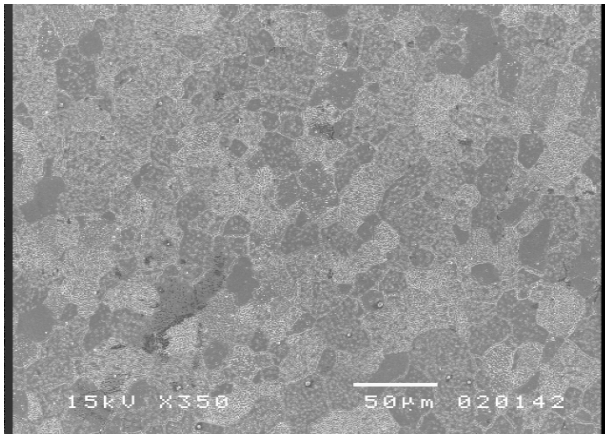
Spinodal fazların oluşumu



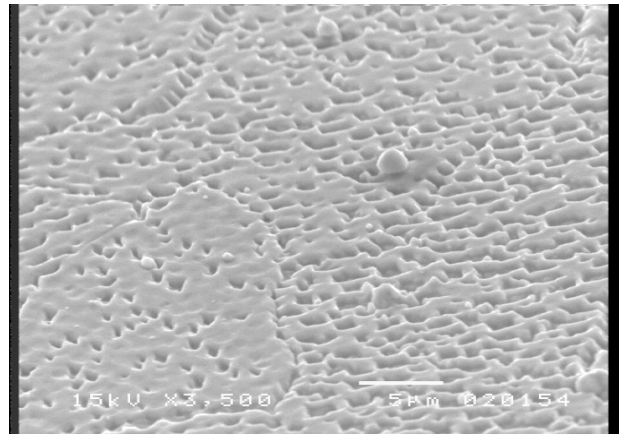
(a) Cr-2 dk bomb.-350X



(b) Cr-2 dk bomb.-3500X-65 ° Açılı

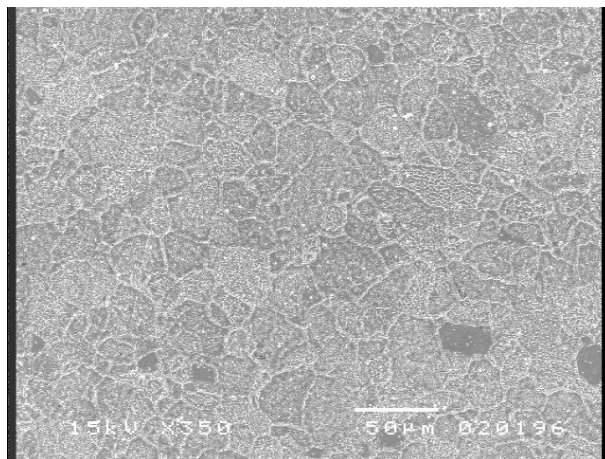


(c) Cr-3 dk bomb.-350X

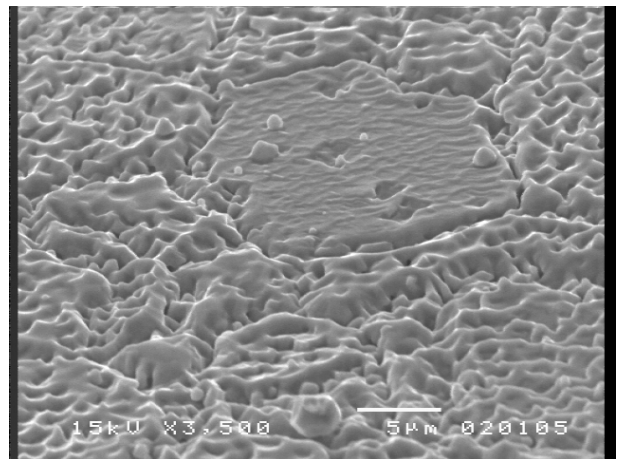


(d) Cr-3 dk bomb.-3500X-65 ° Açılı

Şekil 5. Cr kaplama sonrası 2 dk (a, b) ve 3 dk bombardıman işlemi uygulanan örneklerden (c, d) değişik büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri

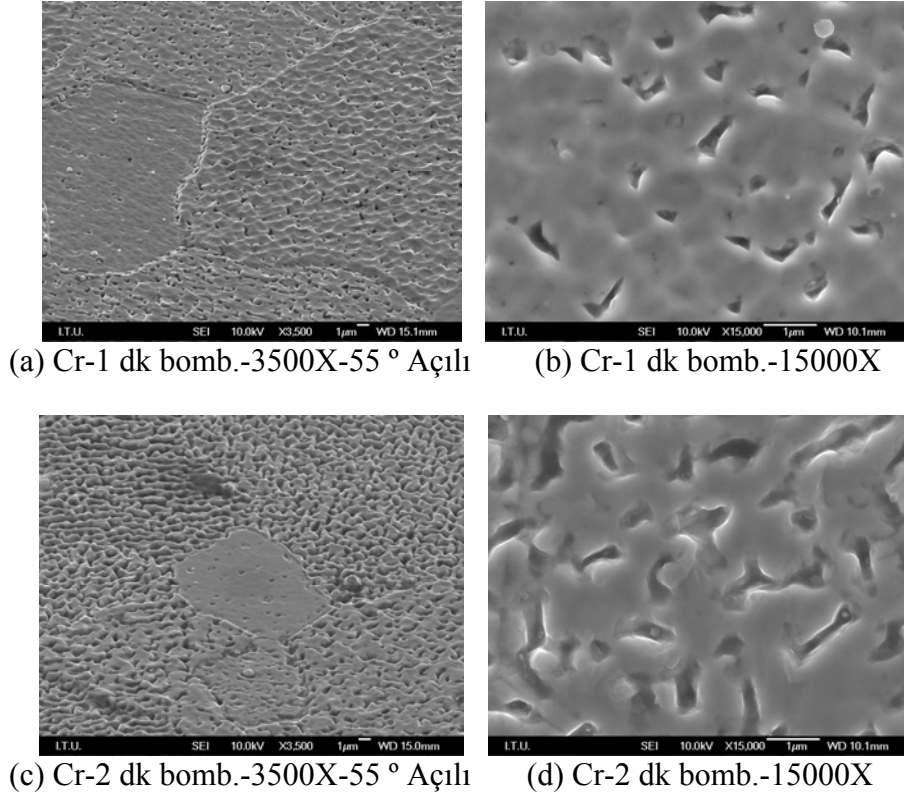


Cr-DB-10 dk-350X

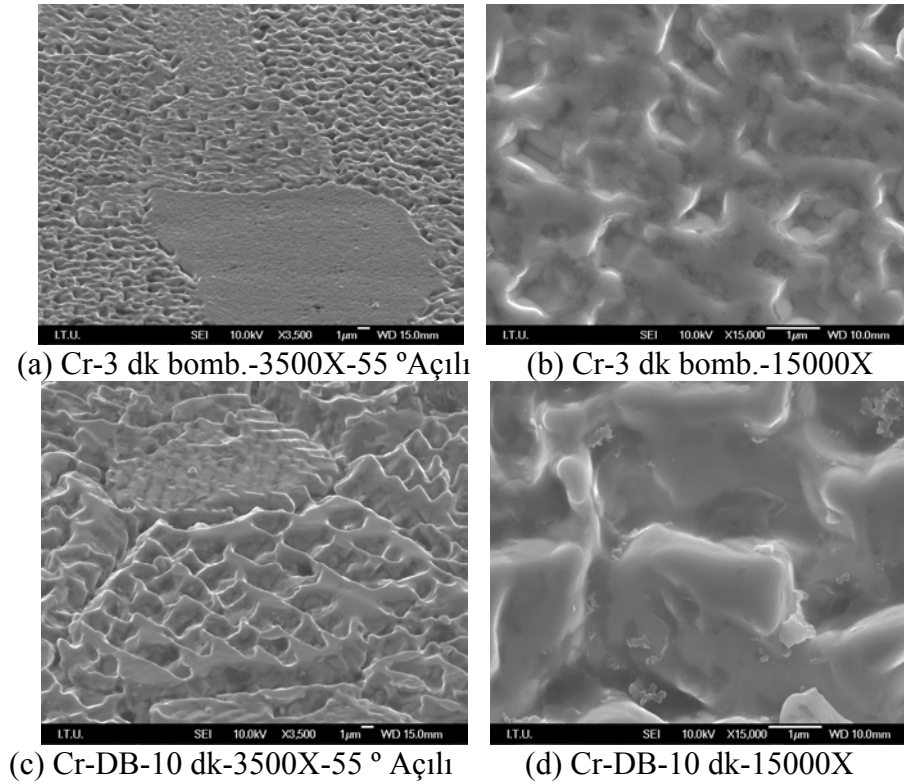


Cr-DB-10 dk-3500X-65 ° Açılı

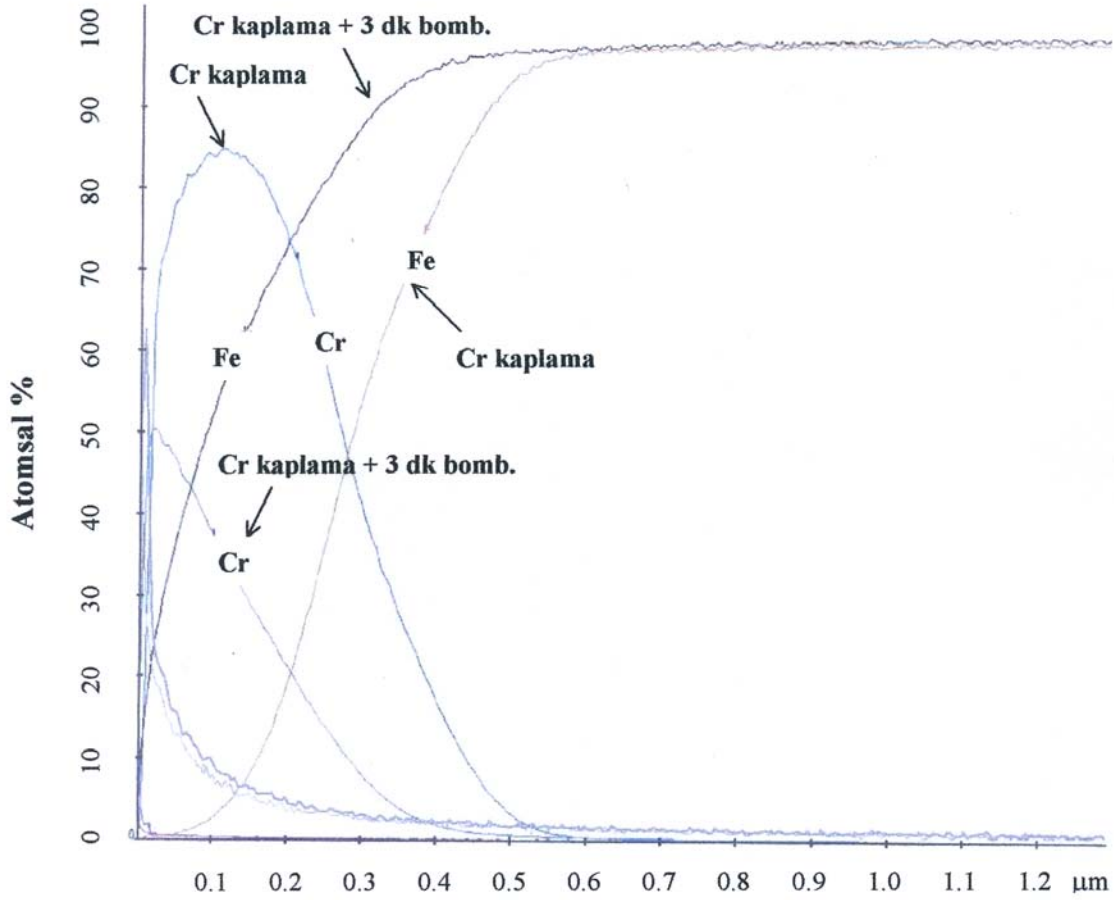
Şekil 6. Darbeli bias voltajı ile Cr kaplanmış örneklerden değişik büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri



Şekil 7. Cr kaplama sonrası 1 dk (a, b) ve 2 dk bombardıman işlemi uygulanan örneklerden (c, d) değişik büyütmelerde elde edilen FEM görüntüleri



Şekil 8. Cr kaplama sonrası 3 dk bombardıman işlemi uygulanan (a, b) ve darbeli bias voltajı ile Cr kaplanan örneklerden (c, d) değişik büyütmelerde elde edilen FEM görüntüleri

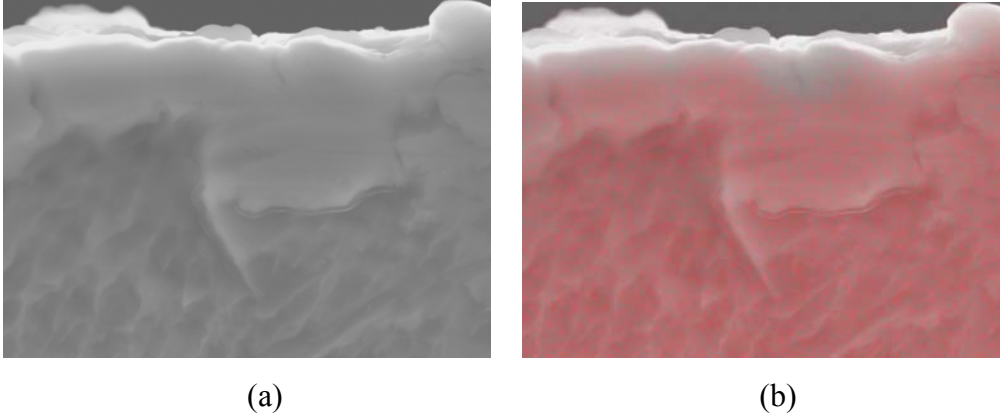


Şekil 9. Novatech katodik ark FBB cihazında Cr kaplanan ve kaplama sonrası 1000V bias voltajında 3 dk Cr bombardımanına uğratılan örneklerin yüzeyden itibaren Cr ve Fe derinlik profillerinin karşılaştırılması

Şekil 9’da Novatech katodik ark FBB temelli kaplama cihazında üretilen Cr kaplamalı örnek ile Cr kaplama sonrası 3 dk. bombardıman işlemi uygulanan örneğin derinlik profilleri karşılaştırılmıştır. İki örneğin Fe ve Cr profilleri arasındaki fark açık bir şekilde görülmektedir. Yüzeyden 0.1 μ mesafede, Cr kaplamadaki Fe oranı yaklaşık %3 iken, aynı mesafede Cr kaplama sonrası 3 dk. Cr bombardımanı uygulanan örnekte %52’dir.

Şekil 10’da 10 dk. süreyle darbeli bias uygulanmış numunenin kesidinden FEM’de alınmış gri skala görüntüsü ve kırmızı renk ile Fe dağılımını gösteren Fe haritası gösterilmiştir. Görüldüğü gibi taban malzemeden Cr katmanı içerisine şiddetli bir Fe yayılması sözkonusudur.

Bombardıman etkisi ile meydana gelen bu iyon demeti karışımı, sıcaklığa bağlı bir karışım rejimi olan radyasyon destekli yayınma mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sistemin kohezif enerjisi ile radyasyon destekli yayınma mekanizmasının iyon demeti karışımı prosesini yöneteceği kritik sıcaklık arasındaki $T_c \approx 100E_{koh}$ ilişkisi gözönüne alınacak olursa, bu sistemdeki ($E_{koh}^{Fe} : 4.28$ eV, $E_{koh}^{Cr} : 4.10$ eV) kritik sıcaklığın 419 °K olduğu ortaya çıkmaktadır (Son vd., 2002). Bu çalışmadaki gerek kaplama, gerekse bombardıman sıcaklıkları bu değer üzerinde-dir. Bununla birlikte termal şerare oluşumları da gözardı edilmemelidir. Ortalama kohezif enerjinin 6 eV’den düşük olduğu sistemlerde termal şerare mekanizmalarının da etkin olduğu belirtilmiştir (Auner vd., 1991).



Şekil 10. (a) Darbeli bias ile 10 dk Cr kaplanan numunenin 20000X'deki kesidinin gri skala görüntüsü, (b) a'daki gri skala görüntüde Fe'ce zengin bölgeler

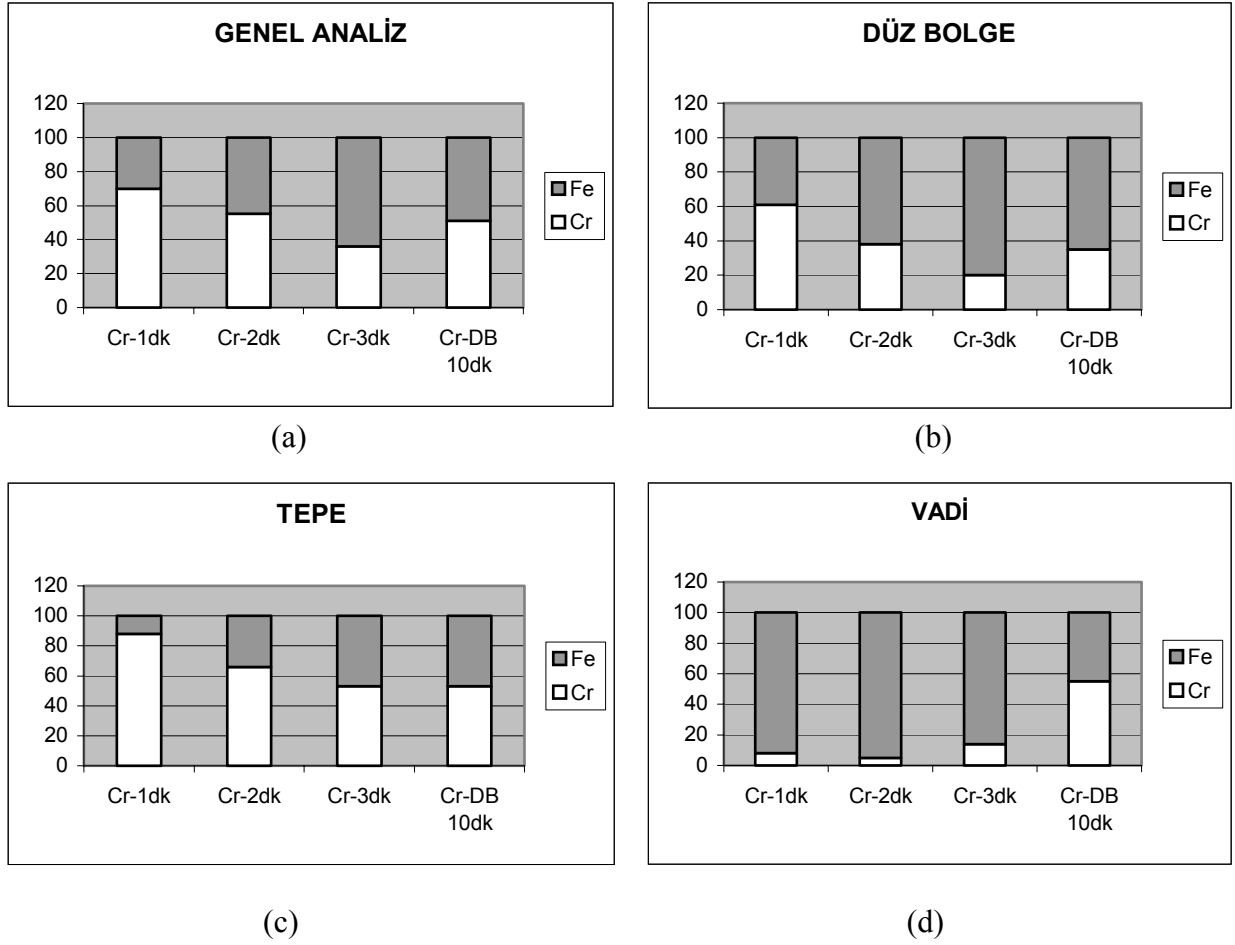
Ti-Gold katodik ark FBB temelli kaplama cihazında üretilen örnekler için elementel analiz sonuçları, genel analizler, düz bölgeler ve pürüzlü bölgelerdeki tepe/vadilerin analizleri başlıkları ile Şekil 11 (a-d)'de grafikler halinde sunulmuştur. Şekil 11-a'daki genel analize bakıldığında, kaplama sonrası bombardıman uygulanan örneklerde bombardıman süresinin artması ile Fe oranının da doğrusal olarak arttığı (%30→%45→%64) görülmektedir. Darbeli bias uygulanan örnekte ise Cr ve Fe oranları (%51-%49) neredeyse eşittir. Şekil 11-b'de sunulan düz bölge analizlerinde ise, bu bölgelerin Fe'ce daha zengin olduğu (Cr-1 dk yay. örneği hariç) ve bombardıman süresinin artması ile Fe'ce daha da zenginleştiği (%39→%62→%80) gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu bölgelerde Cr oranı %20'nin altına düşmemiştir. Şekil 11-c'de, bombardıman süresinin artması ile pürüzlü bölgelerin tepe kısımlarında Fe oranının arttığı, Cr oranının azaldığı görülmektedir, ancak genel olarak tepelerin Cr'ca zengin olduğu açıktır. Kaplama sonrası 3 dk bombardıman uygulanan örnek ile 10 dk boyunca darbeli bias uygulanan örneğin tepe noktalarındaki Cr-Fe oranları (%53-%47) aynıdır. Pürüzlü bölgelerin vadi kısımlarında ise (Şekil 11-d), kaplama sonrası bombardıman uygulanan örneklerde bariz bir Fe zenginliği (%86-92 arası) söz konusudur. Bununla birlikte, tepe kısımlarında olduğu gibi bombardıman süresi ile Fe oranı arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Darbeli bias uygulanan örnekte ise, diğer örneklerden çok farklı olarak vadi kısmında Fe zenginleşmesi görülmemiş ve Cr-Fe oranları (%55-%45) Şekil 11-c'de sunu-

lan tepe kısmından büyük bir farklılık göstermemiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddelerde özetlenmiş ve tartışmaya açılmıştır:

- Gerek kaplama sonrası, gerekse darbeli bias uygulamasında periyodik olarak uygulanan bombardıman işlemleri, spinodal ayrışma fazlarının oluşumuna neden olmaktadır. Bombardıman sonrası oluşan morfolojilerin, gerek spinodal ayrışma bölgesinde yapılan ısıl işlemler ile oluşturulan spinodal faz yapılarına, gerekse bilgisayar simülasyonu ile oluşturulmuş spinodal yapı çizimlerine oldukça benzemesi ve bombardıman işlemi uygulanan tüm örneklerde spinodal ayrışma fazlarında gözlenen karakteristik bileşimsel dalgalanmaların gözlenmesi (Şekil 11 a-d) gibi veriler bu savı desteklemektedir.
- Spinodal ayrışma çalışmalarında, alaşımların spinodal sınır içerisine karşılık gelen sıcaklıklarda uzun süreler (8-500 saat) ısıl işlem görmeleri gerekirken, bu sistemde çok kısa süreli iyon bombardımanı işlemleri ile spinodal yapıların oluşuyor olması ilginçtir. Bu durumun oluşmasında, iyon bombardımanı ile Cr-Fe arasında meydana gelen iyon demeti karışım prosesinin, spinodal ayrışma kinetiğini etkilemesinin rol oynadığı sanılmaktadır. İyon demeti karışımının sıcaklığa bağlı rejimi olan radyasyon destekli yayınma mekanizması ile,



Şekil 11. Kaplama sonrası 1000V bias voltajı ile 1 dk, 2 dk ve 3 dk Cr ile bombardımanı uygulanan örneklerin ve 10 dk darbeli bias ile Cr kaplanan örneğin (a) genel, (b) düz bölge, (c) pürüzlü bölgelerinin tepe kısımları, (d) pürüzlü bölgelerinin vadi kısımlarından elde edilen elementel analizler

iyon bombardımanının ve bunun beraberinde getirdiği yüksek sıcaklığın neden olduğu hatalar ve termal aktive olmuş bu hataların migrasyonu, bombardıman iyonları ile çarpışma sonucunda oluşan termal spayklardaki çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kısa mesafeli yayımlar, spinodal ayrışmanın gerçekleşmesini sağlayan yayınma proseslerini hızlandırmış ve spinodal yapı konvansiyonel metodlara göre çok daha kısa sürede oluşmuştur. Spinodal ayrışma fazlarının literatürde belirtilen faz boyutlarına (0.1μ) göre çok daha büyük (1μ) olmasının nedeni de bu hızlı yayınma prosesleri olabilir.

- Spinodal yapı içerisinde bulunan düz bölgelerin, spinodal ayrışmaya uğramamış σ fazları olduğu sanılmaktadır. Şekil 4-(a-b)'de görül-

düğü gibi, Cr kaplama düşük karbonlu çelik taban malzemenin taneli yapısı üzerinde epitaksial olarak büyümüştür. Kaplamadan sonra ya da darbeli bias ile ince Cr katmanları arasında periyodik olarak uygulanan Cr iyonu bombardımanı prosesi sonrasında da taneli yapı varlığını korumuştur (Şekil 4-6). Elastik anizotropinin olduğu alaşımlarda spinodal ayrışma sınırının yer değiştirebileceği belirtilmektedir ve bu yeni sınır koheran spinodal sınırı olarak adlandırılmaktadır. Taneler arasındaki uyumsuzluğun neden olacağı uyumsuzluk enerjisi de, spinodal yapının oluşumunu geciktirmiş ve düz bölgeler olarak belirtilen bazı tanelerde spinodal ayrışmayı görmememize neden olmuş olabilir. Bununla birlikte, artan bombardıman süresi ve sıcaklık ile bu bölgelerde de spinodal ya-

pılara benzer yapılar oluşmaktadır. Bu durum, Şekil 11-b'de gösterilmiş olan düz bölge analizlerinde artan bombardıman süresi ile Fe oranının artışı ile birleştirildiğinde, bu bölgelerde de Fe-Cr sistemindeki spinodal ayrışma bölgesinin Fe'ce zengin tarafında ayrışma fazlarının oluşmaya başladığını düşündürebilir.

- Spinodal yapı oluşum sınırları ve gelişimlerini incelemek için, kaplama ve iyon bombardımanı proseslerinde sıcaklığın etkin kontrolü sağlanmalıdır.

Kaynaklar

- ASM (American Society for Metals), (1973). Metals Handbook, *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, **8**, 184-185.
- ASM, (1985). Metals Handbook, *Metallograph and Microstructures*, **9**, 652-654.
- Auner G.W., Cheng Y.T., Alkais M.H., Padnamabahn K.R., (1991). Mass and Geometry Effects on the Anisotropic Transport in Ion Mixing, *Journal of Applied Physics* **73**, 4292-4296
- Miller M.K., Hayde.J. M., Hetherington M.G., Cerezo A., Smith G.D.W., Elliot C.M., (1995). Spinodal Decomposition in Fe-Cr Alloys:

Experimental Study at the Atomic Level and Comparison with Computer Models-Introduction and Methodology, *Acta Metallurgica*, **43**, 3385-3401.

Son J.H., Tim K.G., Chang G.S., Whong C.N., Song J.H., Chae K.H., (2002). Ion Beam Induced Atomic Transport in Bilayer Systems, *Current Applied Physics*, **2**, 117-121.

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

Ustinovshikov Y., Pushkarev B., (2005). Alloys of the Fe-Cr System: the relations between phase transitions "order-disorder" and "ordering-seperation", *Journal of Alloys and Compounds*, **389**, 95-101.

Carter W.C., (2002). Spinodal Decomposition. http://pruffle.mit.edu/3.00/Lecture_32_web, (01.09.2005)