

Saf bakır yüzeylerin katodik ark aluminyum plazma ile alaşımlandırılması

Beril ÇORLU*, **Mustafa ÜRGEN**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Al-Cu sistemi uzunca bir süredir bilimsel ve teknolojik alanda ilgi odağı olmuştur. Özellikle bakırca zengin aluminyum alaşımları yüksek elektrik ve termal iletkenlikleri ve kolay şekil verilebilir olmalarından dolayı yaygın bir şekilde mühendislik malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Buna ek olarak, Al-Cu faz diagramının bakırca zengin kısmında yer alan aluminyum bronzları mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı ilgi çekicidirler. Kompozisyonları ağırlıkça %5-%11 arasında aluminyum içeren aluminyum bronzları yüksek mukavemet, sertlik, aşınma dayanımı ve korozyon direncine sahip olmalarından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çeşitli taban malzemelerin yüzeylerinde aluminyum bronz tabakası oluşturmak amacıyla bir takım fiziksel buhar biriktirme teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerin hemen hemen tamamında, kaplama işleminden sonra, istenilen yapının elde edilmesi için değişik sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemleri yapılmıştır. Bu çalışmada, katodik ark fiziksel buhar biriktirme (KA-FBB) yöntemi ile yüksek saflıktaki bakır taban malzemesinin yüzeyinin herhangi bir ısıtma işlemi gerek duyulmadan alaşımlandırılması hedeflenmiştir. KA-FBB deneyleri sırasında aluminyum katod kullanılmış ve taban malzemeye sırasıyla -150 V (kaplama) ve -1000 V (yayındırma) bias voltajı uygulanmıştır. KA-FBB işlemi sırasında uygulanan kaplama ve yayındırma basamaklarının yüzey mikroyapısı üzerindeki etkileri, x ışınları kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yüksek saflıktaki bakır taban malzemenin yüzeyinde ağırlıklı olarak martensitik yapıda β_1 -AlCu₃ yapısı ve (Cu) katı çözeltilisi oluşmuştur. Bu fazlara ek olarak, modifiye edilmiş yüzeyde az miktarda γ_1 -Al₄Cu₉ intermetalik yapısının da varlığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Katodik ark fiziksel buhar biriktirme, yüzey modifikasyonu, Al-Cu sistemi, aluminyum bronzları, intermetalik.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Beril ÇORLU. beril.corlu@kibarholding.com; Tel: (216) 581 13 51.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Alloying of aluminum rich surfaces with cathodic arc copper and copper surfaces with cathodic arc aluminyum plazma" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 05.02.2010 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 15.03.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Çorlu, B., Ürgen, M., (2011) "Saf bakır yüzeylerin katodik ark aluminyum plazma ile alaşımlandırılması", İTÜ Dergisi/D Mühendislik, 10: 2, 122-128" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Alloying of high purity copper surfaces with cathodic arc aluminum plasma

Extended abstract

The Al-Cu system has been a focus of scientific and technological interest over decades. The system is theoretically interesting because of its unresolved phases (Dong et al., 2000; Gulay and Harbrecht, 2004; Liu et al., 1998; Hannech et al., 2003) microstructural characteristics depending on cooling rates (Eskin et al., 2005) and applied magnetic and electrical fields during solidification (Liu et al., 2004; Li et al., 2006), martensitic and massive transformations (Murray, 1985) and metastable Guinier Preston zones (Lochte et al., 1980; Lokker et al., 2001). Al-Cu alloys are used as interconnects in integrated circuits because of their high conductivity and their acceptable processing properties (Lokker et al., 2001) and they could be employed in semiconductor devices (Ene et al., 2007). Cu-based aluminum alloys are used as engineering materials because of their high electrical and thermal conductivity and easy formability.

Considering the copper rich side of Al-Cu phase diagram, aluminum bronze and γ_1 -Al₄Cu₉ structures are interesting due to their mechanical and physical properties. A variety of aluminium bronzes of differing compositions ranging from 5% to 11% aluminium by weight have been used in industry for their high strength, high hardness, wear resistance, corrosion resistance and biostatic effects (Alam et al., 2001). The intermetallic compound γ_1 -Al₄Cu₉ is reported as one of the hardest and strongest intermetallic compounds in Al-Cu binary system (Rabkin et al., 1970). In addition, low electrical resistivity of γ_1 -Al₄Cu₉ intermetallic phase could make them suitable for metallization material application for large scale integration (LSI) technology (Atsushi and Sasaki, 1991).

Al-Cu is a complex system which contains many phases and invariant transformations, most of which exists in the Cu-rich side of the binary phase diagram (Murray, 1985). The phase relations of the system are not yet completely clarified and the structures of some high temperature phases are still unresolved (Hannech et al., 2003; Gulay and Harbrecht, 2004). Cu-rich side of the Al-Cu phase diagram involves a eutectoid reaction through which β -AlCu₃ phase transforms into α -Cu solid solution and γ -Al₄Cu₉ at $\sim 567^\circ\text{C}$. β -AlCu₃ phase can also be retained metastably due to the sluggishness of the eutec-

toid reaction and several metastable reactions such as $\beta \rightarrow \beta_1 + (\text{Cu})$ are also present in that region of the phase diagram (Murray, 1985).

Aluminum bronze structures have been obtained on the surfaces of various substrates by PVD (Liang et al., 2000) arc spraying (Zhang et al., 2006), thermal spraying (Barik et al., 2005), low pressure plasma spraying (Alam et al., 2001) and laser surface alloying (Tang et al., 2006). In addition, numerous studies about PVD processes that used layered growth and annealing for alloying of the surfaces, have been published (Kanjalil et al., 2002; Cekada et al., 2004).

Recently, a cathodic arc physical vapour deposition (CAPVD) technique has been introduced, based on sequential deposition (at low bias voltages) and bombardment (at high bias voltages) of the selected target material on the surface of the substrate (Şireli, 2005; Çorlu and Ürgen, 2009). It was proposed that, surface heating and momentum transfer effects created during energetic metal ion bombardment and the defective structure of the deposits resulted in alloying of the surfaces and formation of intermetallics at the surface.

In this study, we aimed to modify the surfaces of copper substrates in order to obtain aluminum bronze (>70 at.% Cu) structures at the surfaces of the substrates by using the CAPVD technique. Surface alloying and intermetallic formation was realized by sequential deposition and bombardment of aluminum on surfaces of copper substrates. The effects of the duration of the deposition- bombardment stages of the process on the structure and chemistry of the treated surfaces were investigated with XRD and SEM. XRD patterns showed that the modified zone mainly consisted of a mixture of martensitic β_1 -AlCu₃ and (Cu) solid solution, which was accompanied by γ_1 -Al₄Cu₉ intermetallic phase. For a detailed microstructural analysis, the cross-sectional samples were etched with FeCl₃ solution in order to dissolve the (Cu) phase and reveal the β -AlCu₃ phase. According to SEM investigations after etching with FeCl₃ solution, modified zone, with a thickness of $\sim 15\mu\text{m}$, consisted of three phases, which corresponded to (Cu) solid solution, β_1 -AlCu₃ phase and γ_1 -Al₄Cu₉ intermetallic phase.

Keywords: Cathodic arc physical vapor deposition, surface modification, Al-Cu binary system, aluminum bronzes, intermetallics.

Giriş

Al-Cu sistemi uzunca bir süredir bilimsel ve teknolojik olarak ilgi odağı olmuştur. Sistem, tam olarak çözümlenemeyen fazları (Dong vd., 2000; Gulay ve Harbrecht, 2004; Liu vd., 1998; Hannech vd., 2003), soğuma hızlarına (Eskin vd., 2005) ve uygulanan manyetik ve elektrik alanlarına (Liu vd., 2004; Li vd., 2006), bağlı olarak değişen mikroyapısal özellikleri, martensitik dönüşümleri (Murray, 1985) ve yarı kararlı Guinier Preston alanları (Lochte vd., 2000; Lokker vd., 2001) gözönüne alındığında bilimsel anlamda ilgi çekicidir. Bunlara ek olarak, Al-Cu alaşımları, yüksek iletkenlik özellikleri ve kolay işlenebilir olmaları sayesinde entegre devrelerde bağlantı hattı olarak kullanılmaktadırlar (Lokker vd., 2001). Ayrıca, literatürde bu sistemin yarı iletken cihazların yapımında da kullanılabileceği bildirilmiştir (Ene vd., 2007). Özellikle bakırca zengin alüminyum alaşımları yüksek elektrik ve termal geçirgenlikleri ve kolay şekil verilebilir olmalarından dolayı yaygın bir şekilde mühendislik malzemesi olarak kullanılmaktadırlar.

Al-Cu faz diyagramının bakırca zengin kısmında yer alan alüminyum bronzları ve γ_1 -Al₄Cu₉ intermetalik fazı mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı ilgi çekicidirler. Kompozisyonları ağırlıkça %5-%11 arasında alüminyum içeren alüminyum bronzları yüksek mukavemet, sertlik, aşınma dayanımı ve korozyon direncine sahip olmalarından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Alam vd., 2001). γ_1 -Al₄Cu₉ intermetalik fazı ise, Al-Cu sisteminin, en sert ve dayanıklı bileşenidir (Rabkin vd., 1970). Aynı zamanda, düşük elektriksel dirence sahip olan γ_1 -Al₄Cu₉ fazının büyük ölçekli entegre devrelerde de metal kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği de belirtilmiştir (Atsushi ve Sasaki, 1991).

Al-Cu ikili faz diyagramının özellikle bakırca zengin tarafı birçok faz ve faz dönüşümü içeren karmaşık bir yapıya sahiptir (Murray, 1985). Bu faz dönüşümlerine henüz tamamı ile açıklık (netlik) kazandırılmadığı gibi, bazı yüksek sıcaklık fazlarının yapıları da halen çözümlenmiş değildir (Hannech vd., 2003; Gulay ve Harbrecht, 2004). Al-Cu faz diyagramının bakırca zengin kısmında yaklaşık 567°C sıcaklıkta β -

AlCu₃ fazınının (Cu) katı çözültisi ve γ -Al₄Cu₉ intermetalik faz karışımına dönüştüğü ötektoid reaksiyon meydana gelmektedir. β -AlCu₃ fazı, ötektoid reaksiyonun yavaşlığı sebebiyle yapıda yarı kararlı olarak kalabilir ve bu faz diyagramının bu bölgesinde birkaç tane $\beta \rightarrow \beta_1 + (\text{Cu})$ gibi yarı kararlı reaksiyon tanımlanmıştır (Murray, 1985).

Çeşitli taban malzemelerin yüzeylerinde alüminyum bronz tabakası oluşturmak amacıyla fiziksel buhar biriktirme (FBB) (Liang vd., 2000), ark püskürtme (Zhang vd., 2006), termal püskürtme (Barik vd., 2005), alçak basınçlı plazma püskürtme (Alam vd., 2001) ve lazer yüzey alaşımlama (Tang vd., 2006) teknikleri kullanılmaktadır. Daha önce literatürde yüzey alaşımlandırma için uygulanan FBB yöntemlerinde temel olarak iki yol izlenmiştir. Bunlardan birincisinde, olarak yüzeyde oluşturulmak istenen alaşıma sahip olan hedef malzemeler kullanılmış ve kaplama yapılan yüzey daha sonra ısıl işleme tabi tutulmuştur. Diğer yöntemde ise, yüzeyde oluşturulmak istenen yapıya ait olan saf elementler sırasıyla katmanlar halinde taban malzemenin yüzeyine kaplanmış ve daha sonra ısıl işlem uygulanmıştır (Kanjilal vd., 2002; Cekada vd., 2004).

Alüminyum bronzları ve Al-Cu intermetalikleri çok ilginç özelliklere sahip olmalarına rağmen, yukarıda bahsedilen kaplama yöntemlerinin dezavantajları sebebiyle kullanım alanları oldukça kısıtlıdır. Daha önce Fe-Cr (Şireli, 2005) ve Al-Cu-Fe (Çorlu ve Ürgen, 2009) sistemlerinde kullanılan Katodik ark fiziksel buhar biriktirme (KA-FBB) tekniği, yukarıda bahsedilen diğer FBB tekniklerinin aksine intermetalik fazların oluşması için kaplama işleminden sonra ısıl işleme ihtiyaç duymamaktadır. Dolayısıyla, teknolojik uygulamalara adapte edilmesi daha kolaydır.

Bahsedilen KA-FBB tekniği, taban malzemeye sırasıyla düşük ve yüksek bias voltajları uygulandığında yüzeyin yapısının değişmesine yol açmaktadır. Hedef malzemeye ait enerjik iyon bombardımanı sırasında taban malzemesinin yüzeyinin ısınması ve iyon-taban malzeme etkileşimlerinin difüzyon üzerindeki kuvvetlendirici etkileri Fe-Cr (Şireli, 2005) ve Al-Cu-Fe (Çorlu

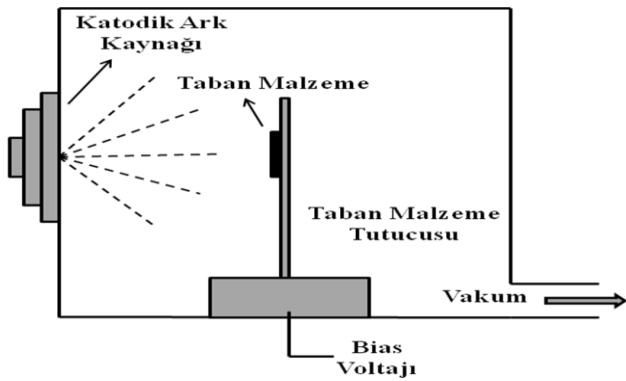
ve Ürgen., 2009) sistemlerinde sırasıyla yüzeyde spinodal ayrışmalara ve intermetalik fazların oluşumuna sebep olmuştur.

Bu çalışmadaki hedef, KA-FBB tekniğindeki bu yeni yaklaşımla yüksek saflıktaki bakır taban malzemesinin yüzeyini alüminyum plazma ile alaşımlandırarak yüzeyde yaklaşık 70 at.% Cu içeren alüminyum bronz yapısı oluşturmaktır. Bakır taban malzemelerin yüzeylerine sırasıyla kaplama (-150V) ve bombardıman (-1000V) bias voltajları uygulanmıştır. Kaplama ve bombardıman süreçlerinde yüzeyde oluşan yapısal ve kimyasal değişimler XRD ve SEM ile incelenmiştir.

Deneysel yöntem

Yüksek saflıktaki bakır taban malzemeler, KA-FBB işlemine tabi tutulmadan önce oda sıcaklığında 10 dakika boyunca aseton içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir. KA-FBB işlemi, programlanabilen bias ünitesi (Advanced Energy Pinnacle, 12K) bağlı olan DC katodik ark FBB sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Novatech-SIE, Model: NVT-12). KA-FBB sisteminin şematik çizimi Şekil 1’de verilmiştir.

Bakır taban malzemesine, alüminyum iyonlarının kaplanması ve bombardımanı basamaklarını içeren yüzey işleminden önce taban malzemelere herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Taban malzemelere, kaplama için -150 V ve bombardıman için -1000 V luk bias voltajları sırasıyla 30 saniye ve 15 saniye olarak 16 dakika boyunca uygulanmıştır. Proses boyunca 70 amper büyüklüğünde ark akımı uygulanmıştır.



Şekil 1. Kullanılan KA-FBB sisteminin şematik çizimi

Yüzeyde oluşan fazları belirlemek için ince film ataçmanı bulunan XRD (Philips PW 3710) kullanılmıştır. Ölçümler θ tarama metodu kullanılarak $10-140^\circ 2\theta$ aralığında, x-ışınları yüzeye 5° açıyla gönderilerek gerçekleştirilmiştir.

Modifiye edilmiş bölgelerin yüzey ve kesitleri SEM (SEM-Jeol 6500 FEG-SEM, and JEOL JSM-7000F) kullanılarak incelenmiştir. Taban malzemeler, kesit incelemeleri için metalografik olarak hazırlanmıştır. Numuneler önce SiC zımpara ile zımpırlanmış ve daha sonra 3 mikron elmas ve silika ile parlatılmıştır. Yarı nicel analizler SEM’de bulunan enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri, 10 gram yükün malzeme yüzeyine uygulanması ile gerçekleştirilmiştir (Future Tech FM-700).

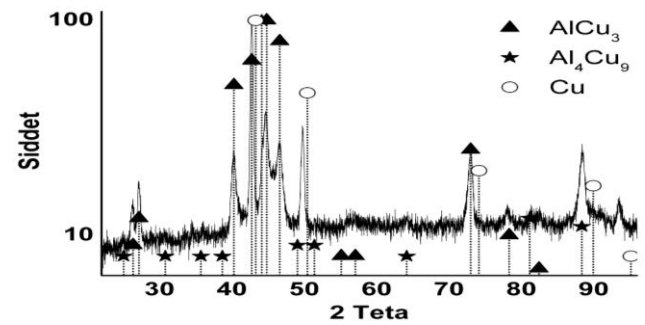
İrdeleme

KA-FBB işlemi, yüksek saflıktaki bakır taban malzemesine -150 V kaplama ve 1000 V yayındırma bias voltajları sırasıyla 30 saniye ve 15 saniye süresince uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

XRD incelemeleri

XRD incelemelerinin sonuçlarına göre (Şekil 2), KA-FBB işlemine maruz bırakılan yüzeyde ağırlıklı martensitik yapıda β_1 -AlCu₃ ve (Cu) katı çözeltisi oluşmuştur (β_1 fazı ICDD veri bankasında düzenli martensitik β fazı olarak tanımlanmıştır).

Vegard kanununa (Vegard, 1921) göre katı çözeltideki alüminyum ve bakır miktarları, sırası ile atomal olarak ~%12 ve ~%88’dir. Bu fazların yanısıra yüzeyde γ_1 -Al₄Cu₉ intermetalik fazı da mevcuttur.

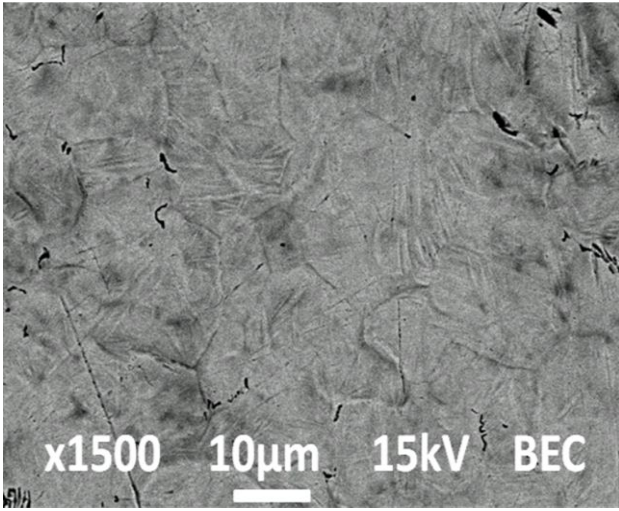


Şekil 2. KA-FBB işlemi sonrasında taban malzeme yüzeyinin XRD paterni

SEM incelemeleri

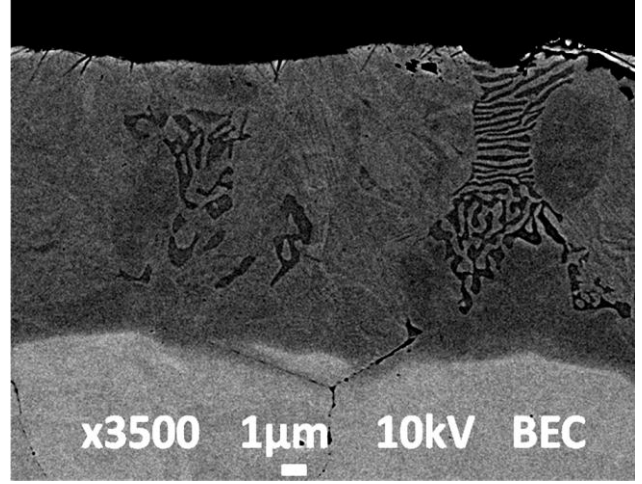
Geri saçınımlı elektron (BSE) SEM görüntüleri, KA-FBB işlemi sonrası yüzeyde tek fazlı bir yapı olduğunu göstermiştir (Şekil 3).

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme sisteminde alüminyum iyonları kullanılarak alaşımlandırılan numune yüzeyinden alınan EDS analizlerinde bakır miktarı atomik olarak %15 ile % 25 arasında değişmiştir. Analiz sonuçları, yüzeyde oluşan fazın (Cu) katı çözeltisi ve/veya β_1 -AlCu₃ olarak adlandırılan düzenli martensitik β fazı olduğunu göstermektedir. Alaşımlandırılan yüzeyi daha ayrıntılı bir şekilde değerlendirmek için numunelerin kesit mikroyapıları SEM kullanılarak incelenmiştir.



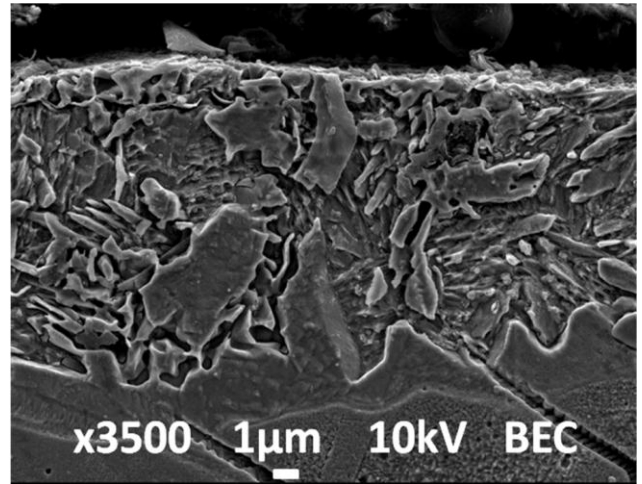
Şekil 3. KA-FBB işlemi sonrasında yüksek saflıktaki bakır taban malzeme yüzeyinin BSE SEM görüntüsü

Kesit BSE SEM görüntülerinde kalınlığı yaklaşık 15µm olan, koyu ve açık renk olmak üzere iki fazdan oluşan bir yüzey katmanı görülmektedir (Şekil 4). Yapılan EDS analizleri sonuçlarına göre, BSE SEM görüntülerindeki koyu renkli bölgeler γ_1 -Al₄Cu₉ intermetalik fazıdır. Ancak açık renkli bölgelerdeki β_1 ve (Cu) katı çözeltisi fazlarını BSE SEM'le ayırt etmek mümkün olmamıştır. Bu bölgede gerçekleştirilen EDS analizlerindeki bakır miktarı, numunenin yüzeyinde yapılan EDS analizlerine benzer şekilde atomik olarak %15 ila % 25 arasında değişmektedir.



Şekil 4. KA-FBB işlemi sonrasında numune kesitinin BSE SEM görüntüsü

Daha ayrıntılı bir değerlendirme için, numune FeCl₃ çözeltisi kullanılarak dağlanmıştır. Dağlama işleminde bu çözeltinin kullanılmasındaki amaç (Cu) fazını çözmek ve β_1 fazını ortaya çıkarmaktır. Numune dağlandıktan sonra yapılan kesit SEM incelemelerinde dağlanan (çözünen) bölgelerin (Cu), yapıda görünür kalan bölgelerin ise β_1 fazı olduğu görülmüştür (Şekil 5).



Şekil 5. FeCl₃ çözeltisiyle dağlama sonrasında numune kesitinin SEM görüntüsü

Mikrosertlik ölçümleri

KA-FBB işlemi sonrası numunenin yüzeyinden alınan mikrosertlik değerlerinin 250 HV ile 290 HV arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Ölçülen değerler, literatürde verilen değerler ile uyumludur (Rabkin vd., 1970).

KA-FBB işlemi sırasında bombardıman sürecinde meydana gelen iyon-taban malzeme etkileşimlerinin sonucunda, bakır taban ve alüminyum arasındaki yayılım, yüzeyde öncelikle (Cu) katı çözeltilisinin oluşmasını sağlamıştır (Çorlu ve Ürgen, 2009). Yüzey işleminin devamında numune yüzeyindeki sıcaklık, yukarıda bahsedilen iyon-taban malzeme etkileşimlerinin sonucunda artmıştır. Buna ek olarak, proses süresince her kaplama-bombardıman döngüsünde 30 saniye olarak uygulanan kaplama işlemi sonucu yüzeydeki alüminyum miktarı da proses devam ettikçe artmıştır. Numune yüzeyinde sıcaklık ve alüminyum miktarının artması sonucu yüksek sıcaklıkta kararlı olan β -AlCu₃ fazı oluşmuştur. Proses sona erdiğinde taban malzemeye yakın bölgeler, bakırın yüksek termal iletkenliği dolayısıyla daha hızlı soğumuşlardır. Denge koşullarında yaklaşık 567°C'de meydana gelen $\beta \rightarrow \gamma_1 + (\text{Cu})$ reaksiyonunun yavaş bir reaksiyon olmasından dolayı taban malzemeye yakın bölgelerde söz konusu reaksiyon gerçekleşmemiş ve bu bölgelerde martensitik β_1 fazı oluşmuştur. (Martensitik dönüşümlerin öncesinde $\beta \rightarrow \beta_1$ düzen-düzensizlik dönüşümünün olduğu bilinmektedir) (Murray, 1985).

KA-FBB sırasında oluşan büyük boyutlu partiküllerin (droplet) sebep olduğu yüzeydeki bölgesel sıcaklık ve alüminyum miktarının artışı, 567°C'deki ötektoid reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamış ve o bölgelerde (Cu) katı çözeltilisi ve γ_1 -Al₄Cu₉ ötektoid karışımı oluşmuştur. Alüminyum bronz yapılarında kırılğan olması nedeniyle bulunması tercih edilmeyen ve bu çalışmada da çok az miktarda tespit edilen γ_1 -Al₄Cu₉ yapısının oluşması KA-FBB işlemi sırasında büyük boyutlu partikül filtreleri kullanılarak engellenebilir.

Al-Cu faz diyagramının bakırca zengin bölgesinde çeşitli yarı kararlı reaksiyonlar tanımlanmıştır (Murray, 1985). 567°C'deki ötektoid reaksiyonun yavaşlığından dolayı yapıda yarı kararlı şekilde kalan β fazı, ~500°C'de gerçekleşen $\beta \rightarrow \beta_1 + (\text{Cu})$ reaksiyonu sonucu β_1 ve (Cu) faz karışımına dönüşmüştür. Dolayısıyla, yüzeyin geri kalanı (Cu) ve martensitik β_1 fazını içermektedir.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Yüksek saflıktaki bakır taban malzemesinin yüzeyi KA-FBB yöntemi ile alaşımlandırılmıştır.
- KA-FBB işlemi sırasında uygulanan kaplama (-150V bias voltaj) ve bombardıman (-1000V bias voltaj) aşamalarının taban malzeme yüzeyinde ısınmaya ve kuvvetli yayılmaya sebep olduğu gösterilmiştir.
- Bakır taban malzeme ile alüminyum iyonları arasındaki kuvvetli yayılım taban yüzeyinde katı hal dönüşümlerine sebep olmuş ve yüzeyde (Cu) katı çözeltilisi ve martensitik β_1 fazının oluşmasını sağlamıştır.

Semboller

- *KA-FBB* : Katodik ark fiziksel buhar biriktirme
- *CA-PVD* : Cathodic arc physical vapor deposition
- *XRD* : X ray diffraction
- *SEM* : Taramalı elektron mikroskobu
- *BSE* : Back scattered electron, geri saçılmış elektron
- β : Yüksek sıcaklık AlCu₃ fazı
- β_1 : Düzenli martensitik AlCu₃ fazı
- (Cu) : Bakır katı çözeltilisi
- γ_1 : Al₄Cu₉ fazı

Kaynaklar

- Alam, S., Sasaki, S., Shimura, H., (2001). Friction and wear characteristics of aluminum bronze coatings on steel substrates sprayed by a low pressure plasma technique, *Wear*, **248**, 75–81.
- Atsushi, N., Sasaki, K., (1991). Preparation of Cu₉Al₄ intermetallic compound films as a metallization material for LSI technology, *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**, 4A, L624-L627.
- Barik, R.C., Wharton, J.A., Wood, R.J.K., Tan, K.S., Stokes, K.R., (2005). Erosion and erosion–corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel–aluminium bronze, *Wear*, **259**, 230–242.
- Cekada, M., Panjan, P., Juric, D., Dolinsek, J., Zalar, A., (2004). Deposition and characterisation of Al–Cu–Fe thin films, *Thin Solid Films*, **459**, 267–270.

- Çorlu, B., Ürgen, M., (2009). Surface modification of iron containing aluminum alloys by treatment with copper plasma produced with cathodic arc, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 872-877.
- Dong, C., Zhang, Q., Wang, B., Wang, Y., (2000). Al-Cu approximants and associated B2 chemical-twinning modes, *Micron*, **31**, 507-514.
- Ene, C.B., Schmitz, G., Al-Kassab, T., Kirchheim, R., (2007). Solid state reaction in sandwich-type Al/Cu thin films, *Ultramicroscopy*, **107**, 802-807.
- Eskin, D., Du, Q., Ruvalcaba, D., Katgerman, L., (2005). Experimental study of structure formation in binary Al-Cu alloys at different cooling rates, *Materials Science and Engineering A*, **405**, 1-10.
- Gulay, L.D., Harbrecht, B., (2004). The crystal structure of ζ_1 -Al₃Cu₄, *Journal of Alloys and Compounds*, **367**, 103-108.
- Hannech, H.B., Lamoudi, N., Benslim, N., Makhouloufi, B., (2003). Intermetallic formation in the aluminum-copper system, *Surface Review and Letters*, **10**, 4, 677-683.
- Kanjilal, A., Tiwari, U., Chatterjee, R., (2002). Preparation of Al-Cu-Fe thin films by vapor deposition technique from a single source, *Material Research Bulletin*, **37**, 343-351.
- Li, X., Ren, Z., Fautrelle, Y., (2006). Effect of a high axial magnetic field on the microstructure in a directionally solidified Al-Al₂Cu eutectic alloy, *Acta Materialia*, **54**, 5349-5360.
- Liang, W., Xiaolei, X., Jiujun, X., Zukun, H., (2000). Microstructures and properties of PVD aluminum bronze coatings, *Thin Solid Films*, **376**, 159-163.
- Liu, B., Zhao, Z., Wang, Y., Chen, Z., (2004). The solidification of Al-Cu binary eutectic alloy with electric fields, *Journal of Crystal Growth*, **271**, 294-301.
- Liu, X.J., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K., (1998). Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system, *Journal of Alloys and Compounds*, **264**, 201-208.
- Lochte, L., Gitt, A., Gottstein, G., Hurtado, I., (2000). Simulation of the evolution of GP zones in Al-Cu alloys: an extended Cahn-Hilliard approach, *Acta Materialia*, **48**, 2969-2984.
- Lokker, J.P., Böttger, A.J., Sloof, W.G., Tichelaar, F. D., Janssen, G.C.A.M., Radelaar, S., (2001). Phase Transformations in Al-Cu thin films: precipitation and copper redistribution, *Acta Materialia*, **49**, 1339-1349.
- Murray, J.L., (1985). The aluminum-copper system, *International Metals Reviews*, **30**, 5, 211-231.
- Rabkin, D.M., Ryabov, V.R., Lozovskaya, A.V., Dovzhenko, V.A., (1970). Preparation and properties of copper-aluminum intermetallic compounds, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **92**, 8, 101-107.
- Şireli, E., (2005). Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile krom kaplanmış düşük karbonlu çeliğe uygulanan krom iyonu bombardmanının etkileri, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tang, C.H., Cheng, F.T., Man, H.C., (2006). Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder Part II: Corrosion and erosion-corrosion synergism, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 2594-2601.
- Vegard, L., (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Zeitschrift für Physik*, **5**, 17-26.
- Zhang, Z., Li, D., Wang, S., (2006). High temperature performance of arc-sprayed aluminum bronze coatings for steel, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, **16**, 868-872.