




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Kaplama Malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda Tahribatsız Kimyasal Analizleri

 Sinem BAŞKUT^{a*},  Servet TURAN^{a,b}

^a *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, TÜRKİYE*

^b *MDA İleri Teknoloji Seramikleri, Organize Sanayi Bölgesi Teknoloji Bulvarı, Eskişehir, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: skayhan@eskisehir.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.950588

Öz

Bu çalışmada, içeriği bilinmeyen ve yüzeyi farklı bir malzeme ile kaplanmış bir numunenin kaplama yüzeyine tahribatsız olarak EDS-SEM analizleri yapılarak kaplama ve altlık malzemelerde bulunan elementlerin belirlenmesi ve birbirinden ayırt edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, EDS analizleri sırasında etkileşim hacmini etkileyerek farklı tanelerden karışık bir şekilde x-ışını sinyallerinin elde edilmesini engelleyebilen hızlandırma voltajı ile uygun değerlerde kullanılmaları kritik bir önem taşıyan işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri gibi parametrelerden faydalanılmıştır. Yüksek pik çözünürlüğü ve doğru nicel sonuçlar elde edebilmek için ideal işlem süresinin 5 (hızlıdan yavaşa 1-6 arasında değer alır), EDS programına girilen analiz süresinin ise 80 sn (analizler 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn sürelerinde gerçekleştirildi) olduğu belirlenmiştir. İdeal işlem ve analiz sürelerinde kaplama yüzeyine 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde yapılan EDS analizleri x-ışını sinyallerinin 30-15 kV aralığında kaplama ve ana malzemeden, 15 kV altında ise sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. EDS spektrumlarında karşılaşılan farklı elementlerin pik çakışması problemi EDS'e göre daha yüksek pik çözünürlüğüne sahip olan WDS-SEM tekniğiyle çözülmüştür. Yapılan analizler ile altlık malzemenin SiAlON, kaplama malzemesinin ise TiCN olduğu tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tahribatsız kimyasal analiz, EDS, WDS

Non-Destructive Chemical Analyzes of Coating Materials in the Scanning Electron Microscope

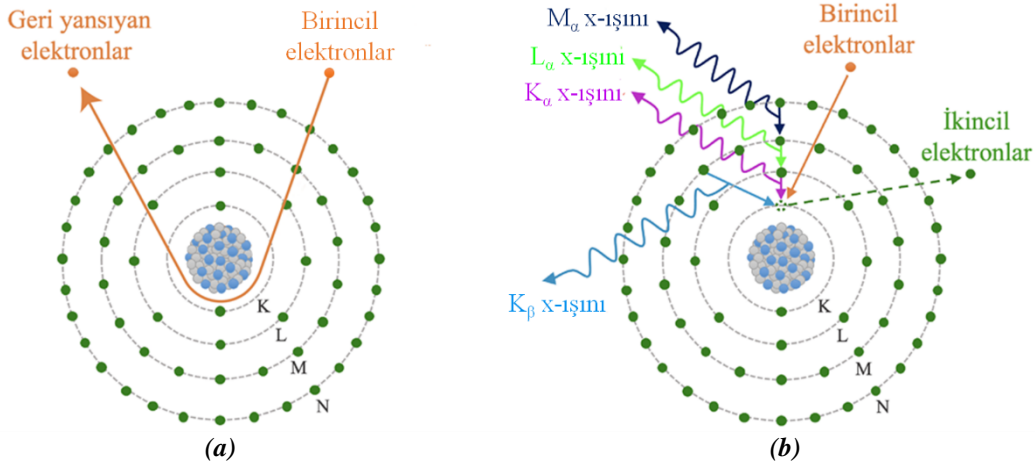
ABSTRACT

In this study, it is aimed to determine and distinguish the elements in the coating and the base material by performing non-destructive EDS analyzes on the coating surface of a sample whose content is unknown and coated with a different material. For this purpose, parameters such as the acceleration voltage, which can prevent the generation of mixed x-ray signals from different grains by affecting the interaction volume during EDS analyzes, and also process and live times, which are critical to use at appropriate values, were used. To obtain high peak resolution and accurate quantitative results, it was determined that the ideal process time is 5 (process time takes values between 1-6 from fast to slow), and the optimum live time is 80 s (analyzes were carried out at 10, 20, 50, 80, 120 and 180 s). EDS analyzes which were performed to the coating surface at 30, 25, 20, 15 and 10 kV acceleration voltage values in ideal process and live times showed that x-ray signals came from both the coating and the base materials in the 30-15 kV range and from only the coating at values below 15 kV. The problem of peak overlapping of different elements encountered in EDS spectra has been solved by the WDS-SEM technique, which has a higher peak resolution than EDS. As a result of the analyzes, it was determined that the base material was SiAlON and the coating material was TiCN.

Keywords: Non-destructive chemical analysis, EDS, WDS

I. GİRİŞ

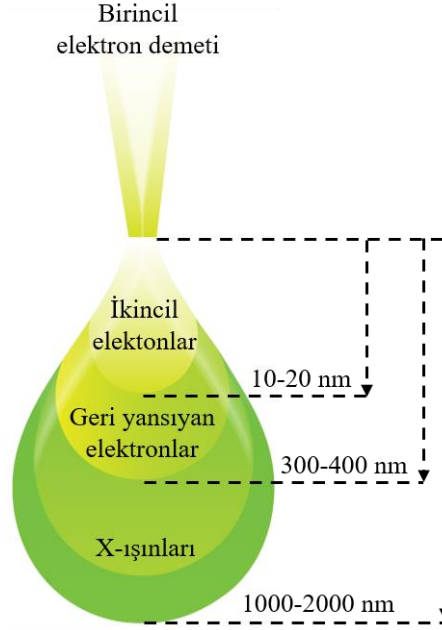
Günümüzde malzemelerin işlevsellik, performans, dayanım ve kullanım ömrü gibi önemli özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanım koşullarına uygun olarak farklı koruyucu ve fonksiyonel malzemelerle kaplanması oldukça tercih edilen bir yöntem haline almıştır [1-7]. Diğer tarafta hem kaplama hem de kaplanan malzeme içeriğinin bilinmediği durumlarda ve/veya performans-mikroyapı ilişkisi kurulması gerektiğinde geniş kapsamlı görüntüleme ile faz ve kimyasal analizleri aynı anda yapabilmeleri sayesinde mikro ve nanoyapıların incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılan taramalı elektron mikroskopları (SEM) tekniklerine sıklıkla başvurulmaktadır. SEM’de incelenen malzemeyle ilgili elde edilen bu çok çeşitli ve geniş kapsamlı bilgi yelpazesinin temelini ise kullanım esnasında üretilen ikincil elektronlar (SE), geri yansıyan elektronlar (BSE) ve x-ışınları sinyalleri oluşturmaktadır. Birincil elektronların (E_0) numunedeki bir atomun elektronları veya çekirdeği ile etkileşime girdikten sonra numuneden geri çıkmasıyla geri yansıyan elektronlar (BSE) ($E_0 \geq E_{BSE}$) oluşurken (Şekil 1a) birincil elektronların numune atomunun yörüngelerinden birinde yer alan bir elektrona çarparak yörüngedeki yerinden ve numuneden ayrılmasına neden olması ile oluşan düşük enerjili elektronlara ise ikincil elektronlar (SE) adı verilmektedir (Şekil 1 b). İç yörüngelerden elektronun uzaklaşması sonucu iyonize olarak kararsız hale geçen atom dış yörüngelerden farklı enerji seviyesindeki bir elektronun iç yörüngedeki boşluğa yerleşmesiyle tekrar kararlı hale geçer ve bu sırada ortaya çıkan enerji farkı x-ışınları olarak yayılır. Şekil 1 b’de görüldüğü üzere K yörüngesinden bir elektron ayrıldığında oluşan boşluğa L yörüngesinden bir elektron geçiyorsa K_α , M yörüngesinden bir elektron geçiyorsa K_β x-ışınları; L ve M yörüngelerinden ayrılan elektronların yerine ise sırasıyla M ve N yörüngelerinden bir elektron geçiyorsa L_α ve M_α x-ışınları yayılmaktadır. Yayılan x-ışınlarının enerjisi iki elektronun iyonlaşma enerjileri farkına eşittir [8, 9]. Şekil 2’de SE, BSE ve x-ışını sinyallerinin oluştuğundan sonra yüzeyden çıkabildikleri derinlikleri gösteren etkileşim hacminin şematik çizimi [9, 10] yer almaktadır.



Şekil 1. Birincil elektron demeti ve numune atomları arasında gerçekleşen etkileşimler sonucu oluşan (a) geri yansıyan elektron (BSE), (b) ikincil elektron (SE) ve x-ışını sinyallerinin oluşum mekanizmalarının şematik çizimleri.

Oluşan x-ışını sinyalleri, SEM’de enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) ve dalga boyu saçılımlı x-ışınları spektrometresi (WDS) ile toplanırlar [8]. EDS, her bir elementin ve farklı enerji seviyelerinin karakteristiğini taşıyan x-ışınlarının enerjilerini aynı anda ölçerek numunenin elemental kompozisyonu hakkında nitel, sinyal şiddetini ölçerek de nicel olarak bilgi verir. Bir numunedeki hangi elementlerin olduğunu spektrum, histogram ve haritalama gibi çıktılarla; elementlerin miktarlarını ise atomik ve/veya ağırlıkça yüzdeleriyle gösterir. WDS ise EDS’den farklı olarak, elementlerden yayılan x-ışınlarının özel düzlemler arası (d_{hkl}) mesafeye sahip kristallerden Bragg kanununa göre kırınımını kullanarak dalga boylarını sınıflandırma esasına dayanarak çalışır. Bir kerede yalnızca belirli bir dalga boyundaki x-ışınları kristalden yansıtılabilir. Başka bir dalga boyuna sahip x-ışınlarını ölçmek için farklı düzlemler arası mesafeye sahip kristaller kullanılır. WDS ile elde edilen pik çözünürlüğü ve nicel sonuçların güvenilirliği EDS’inkinden daha yüksektir. Bununla birlikte, EDS’in hızlı sonuç verme

kabiliyeti ile WDS'in hassas ölçüm kapasitesinin bir arada kullanıldığı EDS-WDS pik tarama yöntemi SEM'de gerçekleştirilen kimyasal analizleri bir üst seviyeye taşımaktadır [8, 11].



Şekil 2. SE, BSE ve x-ışını sinyallerinin oluştuktan sonra yüzeyden çıkabildikleri derinlikleri gösteren etkileşim hacminin şematik çizimi (Çizim ölçekli değildir).

EDS tekniği kaplama uygulanmış malzemelerde kaplama ve kaplanan malzemelerin kimyasal içeriklerinin hem tahribatlı hem de tahribatsız olarak belirlenebilmesine imkan tanımaktadır. Bununla birlikte, literatür araştırması bu amaç için genellikle kaplanmış malzemenin kırık yüzeyine ya da kesilerek parlatılmış kesitine EDS ile kimyasal analizler gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. [3-5]. Ancak, bu şekilde tahribatlı gerçekleştirilen kimyasal analizler hem zaman almakta hem de pahalı olan bu malzemelerin tekrar kullanımına olanak tanımamaktadır. Herhangi bir numune hazırlama aşamasına gerek duyulmadan kaplama yüzeyinden direkt yapılan EDS analizleriyle hem kaplama hem de ana malzemede bulunan elementlerin belirlenmesi ise kısa sürede gerçekleşmesi ve tekrar kullanıma imkan sağlaması gibi avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, kaplama yüzeyine yapılan tahribatsız EDS analizi SEM'de birincil elektron demeti-numune etkileşimi sonucu oluşan ve Şekil 2'de gösterilmekte olan etkileşim hacminin boyutunun tam olarak kontrol edilememesi ve buna bağlı olarak da yanıltıcı yorumlamalar gibi dezavantajları da beraberinde taşımaktadır.

Etkileşim hacminin boyutunu doğrudan etkilediği için elde edilmek istenen bilgi ve amaca uygun olarak hızlandırma voltajının (birincil elektronları anota doğru hızlandıran elektron kaynağı ile anot arasındaki voltaj farkı) doğru değerde seçilmesi ise bu problemin üstesinden gelmek için başvurulması gereken etkili stratejidir [8]. Analiz sırasında EDS detektörüne gelen x-ışınlarının enerjileri yarı iletken kristal tarafından elektrik sinyallerine dönüştürülür ve bu sinyaller işlemciye aktarılır. İşlemci detektörden gelen x-ışını sinyallerinden gelen gürültüyü azaltma, sinyallerin enerjilerini birbirinden ayırma ve buna bağlı olarak da detektöre neredeyse aynı anda gelen x-ışınlarını birbirinden ayırma işlevlerine sahiptir. İşlemcinin gürültüyü azaltmak için harcadığı süre işlem süresi olarak adlandırılır [12]. Analiz süresi ise, yeni gelen x-ışını sinyallerinin değerlendirilmesi için EDS detektörünün işlemcisi tarafından harcanan süredir [12, 13]. Analiz sırasında seçilen işlem süresi, işlemcinin daha önce toplanmış sinyalleri işlerken yeni gelen sinyalleri değerlendiremediği sürenin yüzdesi olarak ifade edilen ölü zaman ile doğrudan ilişkilidir. İşlem süresiyle doğru orantılı olarak artan ya da azalan ölü zaman EDS programına girilen analiz süresine eklendiğinden analiz sonuçlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Toplam analiz süresinin gereğinden uzun olması malzeme yüzeyinde bozunmalar oluşması, gereğinden kısa olması ise eser elementlerin belirlenememesi gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu durum, analiz sırasında hızlandırma voltajı ideal değerde kullanılsa da hem pik çözünürlüğü hem de nicel değerler üzerinde

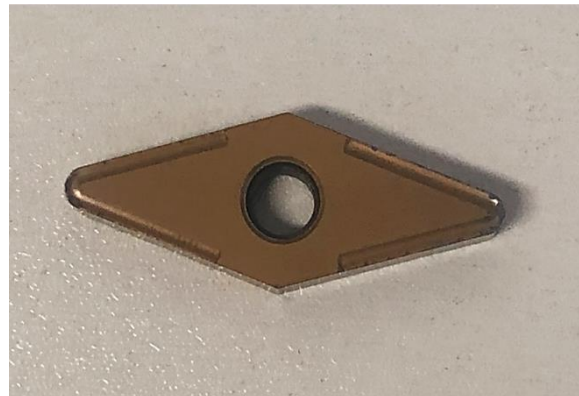
önemli etkileri olan işlem süresi ve EDS programına girilen analiz süresi gibi EDS analiz parametrelerinin de elde edilmek istenen verilere ulaşılmasını sağlayacak uygun değerlerde seçilmesi gerekliliğine işaret etmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmanın amacı, uygun hızlandırma voltaj değerleri ve ideal işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri yardımıyla içeriği bilinmeyen ve yüzeyi kaplanmış bir malzemenin yüzeyine doğrudan tahribatsız olarak EDS-SEM analizleri yapılarak hem altlık hem de kaplama malzemelerini belirlemektir. Bu amaç için, analizler sırasında her bir parametre için farklı değerler denenerek altlık malzemesini oluşturan elementler ile kaplamayı oluşturan elementlerin birbirinden ayırt edilmesinin üzerinde durulmuştur. Çalışmada değinilen bir başka konu ise EDS dedektörünün pik çözünürlüğündeki bazı kısıtlamaların WDS pik taraması yöntemiyle giderilerek her iki malzemede de bulunan ve farklı yörüngelerden kaynaklanan x-ışını enerjileri birbirine yakın elementlerin belirlenmesi ya da ayırt edilmesi işlemlerinin doğru bir şekilde gerçekleşmesinin sağlanmasıdır.

II. MATERYAL VE METOD

Çalışma boyunca analizleri gerçekleştirilen ve endüstride kullanılan kesici uca ait fotoğraf Şekil 3'te verilmiştir. Hem kaplama hem de altlık malzemeleri belirlemek üzere altı farklı işlem süresinde (hızlıdan yavaşına doğru 1-6 arasında değer almaktadır) 30 µm açıklık boyutu, 20 kV hızlandırma voltajı, yüksek akım ve 80 sn ölçüm süresi koşullarında kaplama yüzeyine SEM'de (Zeiss SUPRA 50 VP) aynı noktadan EDS (Oxford Instruments, INCA ENERGY) analizleri yapılmıştır. İkinci olarak, 30 µm açıklık boyutu, 20 kV hızlandırma voltajı, 8 mm çalışma mesafesi, yüksek akım ve işlem süresi 5 koşullarında 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn gibi farklı EDS programına girilen analiz sürelerinde numune yüzeyinde aynı nokta seçilerek EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

EDS spektrumunda üst üste gelerek tek bir pik olarak görünen 0.3-0.5 keV enerji seviyesi aralığındaki Ti ve N pikleri ise 120 µm açıklık ve yüksek akım koşulları altında 25 ve 10 kV olmak üzere iki farklı hızlandırma voltajı değerlerinde WDS (Oxford Instruments, INCA WAVE) pik tarama tekniği ile taranmıştır. Son olarak, kaplama yüzeyine 30, 25, 20 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde aynı noktadan EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı hızlandırma voltaj değerlerindeki tüm EDS analizleri sabit 8 mm çalışma mesafesi, yüksek akım, 30 µm açıklık boyutu, 80 sn ölçüm süresi ve işlem süresi 5 değerlerinde yapılmıştır. Tüm analizler üç farklı noktada gerçekleştirilerek elde edilen nicel değerlerin ortalama değerleri kullanılmıştır.



Şekil 3. Çalışma boyunca analizleri gerçekleştirilen ve endüstride kullanılan kesici ucun fotoğrafı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

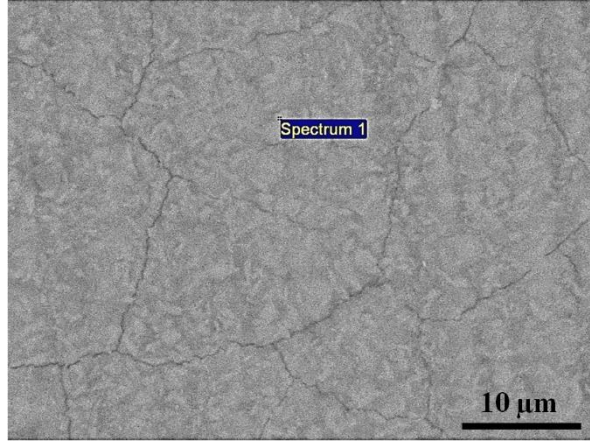
A. İŞLEM SÜRESİNİN ETKİSİ

EDS-SEM analizlerinde doğru nitel ve nicel sonuçlar elde edebilmek için dikkat edilmesi gereken en önemli analiz parametrelerden bir tanesi işlem süresidir. İşlem süresi hızlıdan yavaşa doğru 1'den 6'ya kadar olan değerlerle ifade edilmektedir. İşlem süresi uzadıkça (6'ya yaklaştıkça) gürültü miktarı düşerken, toplam analiz süresi ve ölü zaman artmaktadır [14]. Çalışmanın bu bölümünde EDS analizleri 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olmak üzere altı farklı işlem süresinde 80 sn ölçüm süresi ve neredeyse tüm elementlerin atom yörüngelerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksek enerji seviyesinde birincil elektronlar üretilmesini sağladığı için [15] 20 kV hızlandırma voltajı koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

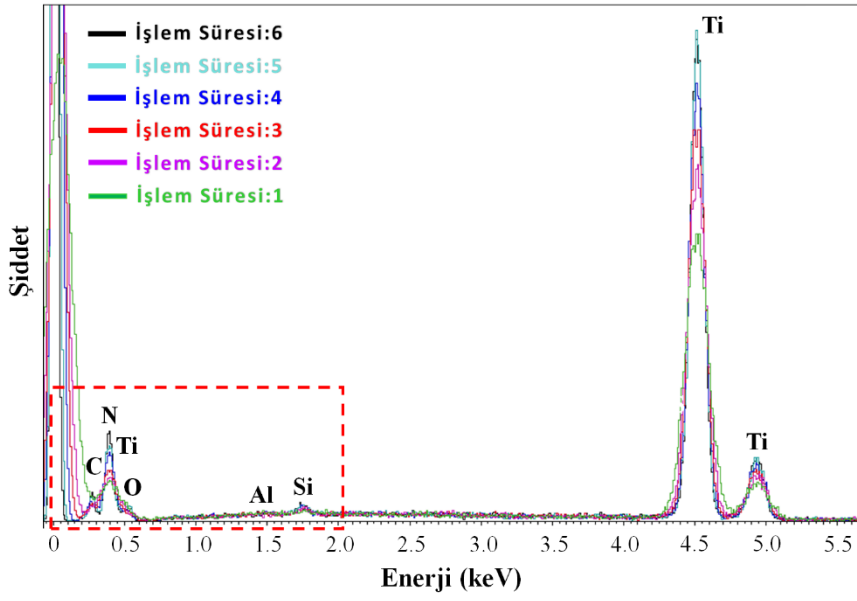
Altı analiz Şekil 4 a'da yer alan BSE görüntüsü üzerinde gösterildiği gibi numune yüzeyinde aynı noktadan alınmıştır. Farklı işlem sürelerinin pik çözünürlüğüne olan etkilerini net bir şekilde gözlemleyebilmek için tüm spektrumlar Şekil 4 b'de gösterildiği üzere karşılaştırmalı spektrumda farklı renklerle temsil edilerek birlikte verilmiştir. Şekil 4 b'de verilmiş olan karşılaştırmalı spektrumda kırmızı dikdörtgen içerisinde belirtilmiş düşük şiddetli piklerdeki değişimi daha detaylı inceleyebilmek için 0-2 keV ve 0-0.7 keV enerji seviyesi aralığındaki karşılaştırmalı spektrumlar ise Şekil 4 c'de yer almaktadır.

İşlem süresi 1'de elde edilen ve yeşil renkle temsil edilen spektrum ve Şekil 4 d'de yer alan miktarsal sonuçlar azot (N), silisyum (Si) ve titanyum (Ti) elementlerinin varlığına işaret etmiştir. Ayrıca, işlem süresi 1'de elde edilen spektrumdaki piklerin tüm spektrumlar arasında en geniş ve en düşük şiddetlere sahip olan pikler olduğu belirlenmiştir. İşlem süresi 2, 3, 4, 5 ve 6'ya yükseltildiğinde sırasıyla mor, kırmızı, koyu mavi, açık mavi ve siyah renklerle temsil edilen spektrumlarda yer alan tüm piklerin hem genişliklerinin daraldığı hem de pik şiddetlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Bir pikin çözünürlüğü, eV cinsinden pik yüksekliğinin yarı yüksekliğinde ölçülen genişliği olarak tanımlanmaktadır. Pik genişliği daraldıkça enerji seviyesi yakın değerlerde olan başka bir elementin pikinden ayırt edilmesi kolaylaşmaktadır [16]. Bu bilgi doğrultusunda, işlem süresi arttıkça pik çözünürlüklerinin de arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4 b, c). İşlem süresi 1'de nitel (Şekil 4 b) ve nicel (Şekil 4 d) varlıkları belirlenmiş olan N, Si ve Ti elementlerine ek olarak işlem süresi 2'den itibaren karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinin miktarsal değerleri belirlenebilmiştir. Bununla birlikte, C ve O elementlerinin pikleri sırasıyla işlem süresi 3 ve 4'den itibaren belirginleşmeye başlamıştır (Şekil 4 c). İşlem süresi 5 ve 6'ya yükseltildiğinde ise daha düşük işlem sürelerinde belirlenmiş elementlere ek olarak alüminyum (Al) elementinin de sonuçlarına ulaşılabilmiştir.

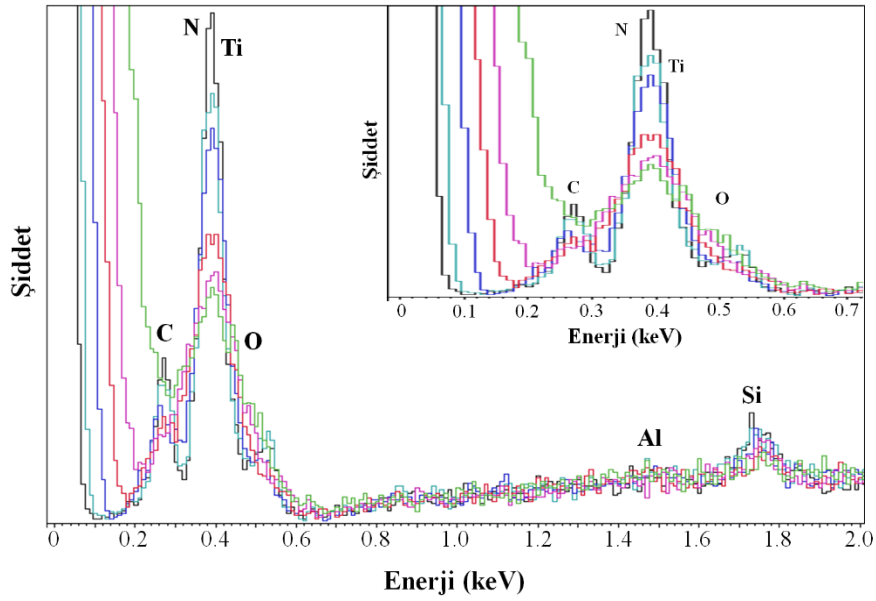
Elde edilen sonuçlar bu çalışmada olduğu gibi pik çözünürlüğü ile birlikte nicel sonuçların da önemli olduğu analiz türlerinde yavaş işlem sürelerinin tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, işlem süresinin artmasına bağlı olarak ölü zamanın de artmasıyla uzayan analiz sürelerinin numune yüzeyinde ve etkileşim hacminde bozulmalara yol açabildiği bilinmektedir. Ayrıca, sistemde şarjlanmaya bağlı olarak görüntü kaymasını önlemek için kayma düzeltmesi programı yoksa uzun analiz sürelerinde görüntüde kaymalar meydana gelerek kimyasal analiz sonuçlarında yanıltıcı bilgilere yol açabilmektedir. 4.509 ve 4.931 keV enerji seviyelerinde bulunan $Ti_{K\alpha}$ ve $Ti_{K\beta}$ pikleri (Şekil 4 b) göz önünde bulundurulduğunda işlem süresi 5 ve 6'da elde edilen piklerin genişliği ve şiddetleri arasında belirgin bir fark olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, her iki işlem süresinde de belirlenen elementlerin miktarsal sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu Şekil 4 d'de açık bir şekilde ortaya konmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada elde edilen EDS spektrumlarında kararlı pikler ve malzemede bulunan elementlerden tam ve güvenli miktarsal sonuçlar elde edebilmek için işlem süresi 5 değerinin ideal olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

İşlem Süresi	Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%)					
	Ti	C	N	Si	Al	O
1	64.0±1.0	0	35.8±1.0	0.2±0.02	0	0
2	62.5±1.2	7.4±0.4	18.8±0.6	0.3±0.03	0	11.0±0.8
3	62.2±0.9	7.7±0.6	19.8±0.5	0.4±0.04	0	9.9±0.5
4	62.0±1.0	7.5±0.3	21.1±0.7	0.4±0.07	0	9.0±0.6
5	61.7±0.9	7.2±0.7	20.9±0.6	0.7±0.06	0.1±0.01	9.4±0.8
6	61.7±0.4	7.3±0.5	20.9±0.8	0.7±0.07	0.1±0.02	9.3±0.5

(d)

Şekil 4. (a) Farklı işlem sürelerinde yapılan EDS analizlerinin elde edildiği bölgeyi gösteren BSE görüntüsü, (b) elde edilen spektrumların birlikte yer aldığı ve farklı renklerle ifade edildiği karşılaştırmalı spektrum, (c) karşılaştırmalı spektrumda 0-2 keV ve 0-7 keV enerji seviyesi aralıklarının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve (d) nicel sonuçlar.

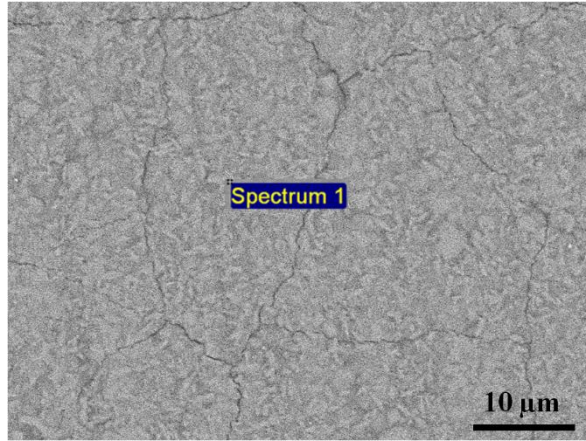
B. EDS PROGRAMINA GİRİLEN ANALİZ SÜRESİNİN ETKİSİ

İçeriği bilinmeyen bir malzemeye EDS ölçümleri gerçekleştirilirken dikkat edilmesi gereken bir diğer parametre EDS programına girilen analiz süresidir. Pratikte tüm malzemeler için geçerli olan bir analiz süresi yoktur. Her malzeme için optimum analiz süresi, analiz sırasında elde edilen x-ışını spektrumunun ve nicel sonuçların kararlı hale geçtiği süre olarak belirlenebilmektedir [11]. Özellikle bu çalışmada altlık olarak kullanılan malzemeden sinyal toplanabilmesine olanak sağlanması için, EDS analizleri sırasında programa girilen analiz süresi, spektrumda karakteristik x-ışınlarının arka plandan ayrılabilmesi ve detektörün analizi yapılan malzemede saptayabildiği minimum konsantrasyonun kontrol edilebilmesi açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. EDS analizinde minimum saptanabilir konsantrasyon (MSK) aşağıda verilmiş olan eşitlik ile ifade edilmektedir [16]:

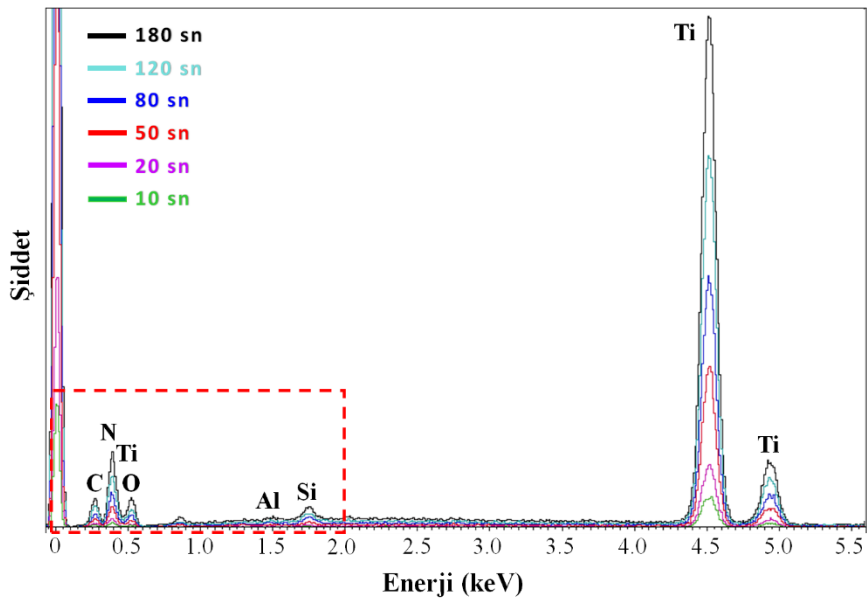
$$MSK = \frac{200 \pm \sqrt{b}}{(p-b)\sqrt{t}} \% \quad (1)$$

Eşitlikte b arka planda saptanan sinyal miktarını, p saf element standardındaki saptanan pik sinyal miktarını ve t analiz süresini temsil etmektedir. Eşitlik 1'e göre minimum MSK elde edebilmek ya da başka bir ifadeyle hassas miktarsal analizler yapabilmek için arka planda saptanan sinyal miktarının düşürülmesi; saf element standardındaki saptanan pik sinyal miktarının ve analiz süresinin artırılması gereklidir. Uygulamada ise bu amaç için yapılması gereken en kolay ve ulaşılabilir prosedür analiz süresinin artırılmasıdır. Bu sayede, EDS ile saptanabilmesi güç olan eser elementlerin, atom numarası düşük elementlerin ya da bu çalışmada olduğu gibi farklı derinliklerde yer alan elementlerin pik/arka plan oranı iyileşerek hem pik çözünürlüğü iyileşmekte hem de miktarsal sonuçların güvenilirliği artmaktadır [16].

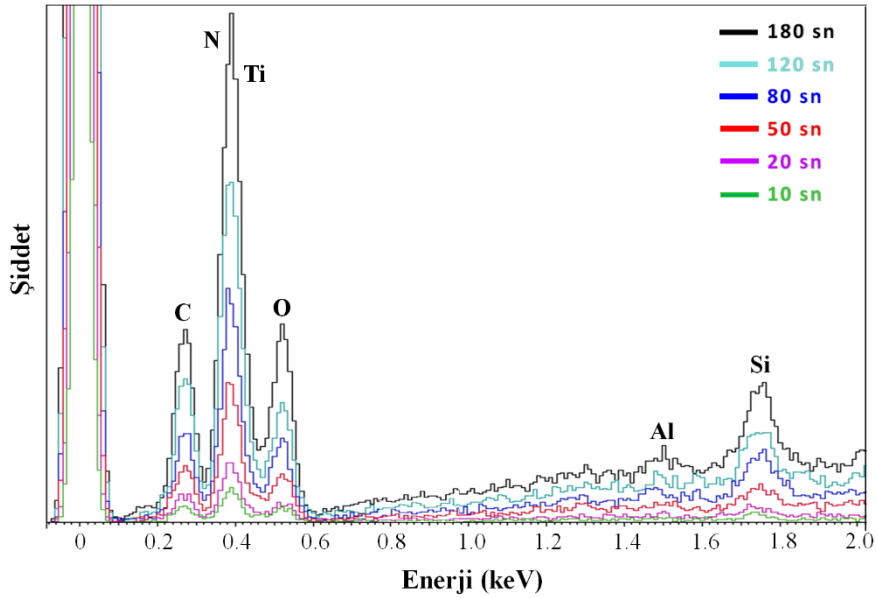
EDS programına girilen analiz süresinin etkilerini araştırmak için kaplama yapılmış numunenin yüzeyine 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn gibi farklı sürelerde gerçekleştirilmiş olan EDS analiz sonuçları, analiz edilen bölgeyi gösteren BSE görüntüsü (a), tüm sürelerde elde edilmiş spektrumları içeren karşılaştırmalı EDS spektrumu (b), karşılaştırmalı spektrumda kırmızı dikdörtgen içerisinde belirtilmiş düşük şiddetli piklerdeki değişimi daha detaylı inceleyebilmek için 0-2 keV enerji seviyesi aralığında alınmış karşılaştırmalı spektrum (c) ve nicel veriler (d) olmak üzere Şekil 5'de gösterilmiştir. Analizler 20 kV hızlandırma voltajı ve daha önce optimum olduğu belirlenen işlem süresi 5 şartları altında gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırmalı spektrumda yeşil renk ile ifade edilen 10 sn'de elde edilmiş analiz sonuçları C, N, O, Si ve Ti elementlerinin varlığına işaret etmiştir. Süre 20, 50, 80, 120 ve 180 sn'lere



(a)



(b)



(c)

Analiz Süresi (sn)	Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%)					
	Ti	C	N	Si	Al	O
10	59.5±0.9	7.6±0.7	19.2±0.8	0.2±0.02	0	13.5±1.0
20	60.7±1.0	7.3±0.5	19.7±0.6	0.4±0.03	0	11.9±0.9
50	62.0±0.7	6.9±0.3	20.4±0.5	0.6±0.04	0.1±0.02	10.0±0.8
80	61.7±0.9	7.2±0.7	20.9±0.6	0.7±0.06	0.1±0.01	9.4±0.8
120	61.5 ±1.1	7.5±0.7	20.7±0.8	0.7±0.06	0.2±0.01	9.4±0.6
180	58.8±0.6	7.5±0.8	20.5±0.6	0.6±0.1	0.2±0.02	12.4±0.4

(d)

Şekil 5. (a) Farklı EDS programına girilen analiz sürelerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinin elde edildiği bölgeyi gösteren BSE görüntüsü, (b) elde edilen spektrumların birlikte yer aldığı ve farklı renklerle ifade edildiği karşılaştırmalı spektrum, (c) karşılaştırmalı spektrumda 0-2 keV enerji seviyesi aralığının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve (d) nicel sonuçlar.

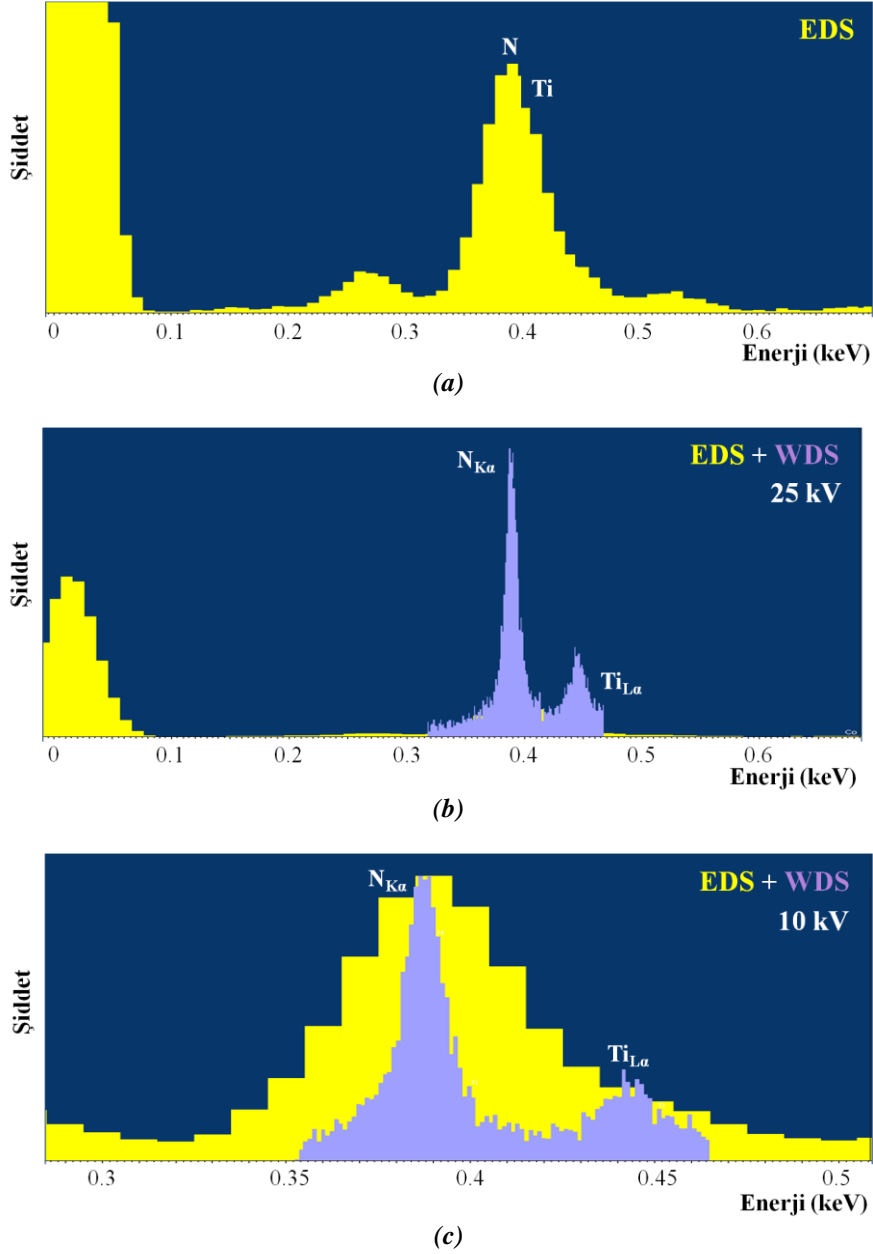
çıkarıldığında ise sırasıyla mor, kırmızı, koyu mavi, açık mavi ve siyah renklerle gösterilen spektrumlardaki tüm elementlerin pik şiddetlerinin yükseldiği görülmüştür. Bu, detektör tarafından değerlendirilen sinyal miktarının analiz süresinin uzamasıyla arttığına işaret etmiştir. Bununla birlikte, Si elementinin miktarı analiz süresi 10 sn'den 80 sn'ye kadar yükselme eğilimi gösterip bu süreden 180 sn'ye kadar olan sürelerde ise önemli bir değişiklik sergilememiştir (Şekil 5 d). 10 ve 20 sn analiz sürelerinde Al elementine ait bir veri elde edilemezken analiz süresi 50 ve 80 sn'lere yükseldiğinde spektrumda düşük şiddetli de olsa Al pikinin elde edilebildiği ve ayrıca miktarsal sonuçlarının da alınabildiği görülmüştür.

10 ve 20 sn sürelerde gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiş sonuçlar x-ışını spektrumunda karakteristik x-ışını piklerinin arka plandan kolayca ayrılabilmesi için EDS programına girilen analiz süresinin çok kısa olmaması gerektiğini göstermiştir. Çalışmanın bu aşamasında ideal EDS programına girilen analiz süresi belirlenirken miktarları az olan ve süredeki değişimden en üst seviyede etkilenen elementler olan Si ve Al elementlerinin pik ve miktarsal sonuçları göz önünde bulundurulmuştur. Si ve Al elementlerinin nitel ve nicel değerleri 80 sn analiz süresinde kararlı hale gelmişlerdir. Ti, C, N ve O elementlerinin de miktarsal değerleri 80 sn ölçüm süresinde kararlı hale gelip bu değerden sonra önemli bir değişiklik sergilememişlerdir. Bunlara ek olarak, ölçüm süresi 120 ve 180 sn'ye çıkarıldığında farklı bir elementin varlığı ortaya çıkmamıştır. Bu bilgiler doğrultusunda, bir yanda gereğinden kısa ya da uzun ölçüm sürelerinin dezavantajlarından kaçınmak [11,17,18] diğer yanda yüzeyi kaplanmış altlık malzemeden doğru nitel ve nicel EDS analiz sonuçları elde edebilmek için 80 sn EDS programına girilen analiz süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir.

C. EDS ANALİZLERİNDE KARŞILAŞILAN PİK ÇAKIŞMALARI PROBLEMİNİN WDS TEKNİĞİYLE ÇÖZÜLMESİ

Kaplama yüzeyinden elde edilmiş EDS spektrumlarında (Şekil 4 b, c ve Şekil 5 b, c) 0.3 ile 0.5 keV enerji seviyeleri arasında $N_{K\alpha}$ (0.392 keV) ve $Ti_{L\alpha}$ (0.452 keV) piklerinin tek bir pik gibi gözüktüğü belirlenmiştir (Şekil 6 a). EDS spektrumlarında 4.509 ve 4.931 keV enerji seviyelerindeki $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin varlığı Ti elementinin numunede bulunduğundan emin olunmasını sağlasa da çakışan pikte N elementine ait bir pikin varlığıyla ilgili kesin bir yargıya varılamamıştır. Bu nedenden dolayı muhtemel çakışmanın olduğu pik 2-20 eV gibi yüksek pik çözünürlüğüne sahip WDS tekniği ile taranarak N elementinin varlığı araştırılmıştır [19]. Şekil 6 b'de gösterilmekte olan EDS+WDS spektrumunda taranan EDS piki sarı, WDS pikleri ise mor renk ile ifade edilmiştir. WDS analizi, EDS spektrumunda tek gözükten pikin aslında $Ti_{L\alpha}$ pikine ek olarak $N_{K\alpha}$ pikini de içerdiğini göstermiştir. Genellikle WDS analizleri için yüksek enerji gerektiğinden dolayı Şekil 6 b'de yer alan EDS+WDS spektrumu 120 μ m açıklık boyutu ve 25 kV hızlandırma voltajı koşulları altında elde edilmiştir. Bununla birlikte, daha

yüzeysel hassas bir WDS analizi gerçekleştirilerek N elementinin kaplamada bulunup bulunmadığı hakkında fikir sahibi olabilmek için 10 kV hızlandırma voltaj değerinde elde edilmiş EDS+WDS spektrumunda da (Şekil 6 c) hem Ti hem de N piklerinin birbirinden ayrılabilirdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen WDS piklerinin çözünürlüğü 25 kV'da elde edilenlere oranla daha düşük olsa da N elementinin kaplama malzemesinde bulunduğuyla ilgili güçlü bir kanıt sağlamıştır.



Şekil 6. (a) N elementinin 0.392 keV enerji seviyesindeki K_{α} piki ile Ti elementinin 0.452 keV enerji seviyesindeki L_{α} pikinin üst üste gelerek çakıştığı EDS spektrumu ve çakışan piklerin (b) 25 kV ile (c) 10 kV hızlandırma voltajlarında pik tarama tekniğiyle birbirinden ayrıldığı EDS+WDS spektrumları.

D. HIZLANDIRMA VOLTAJININ ETKİSİ

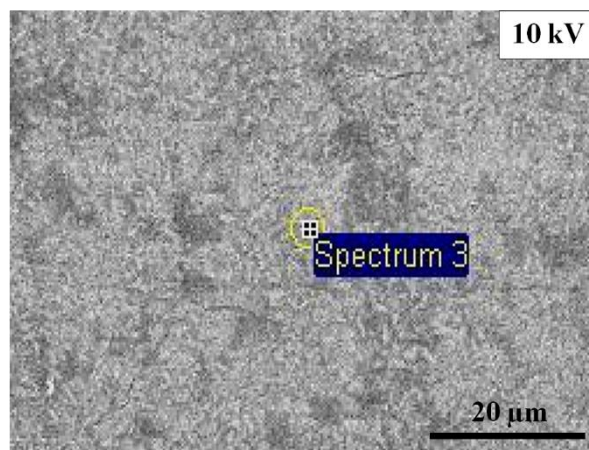
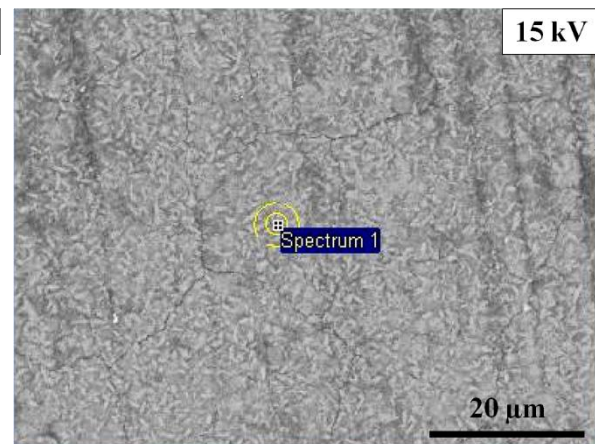
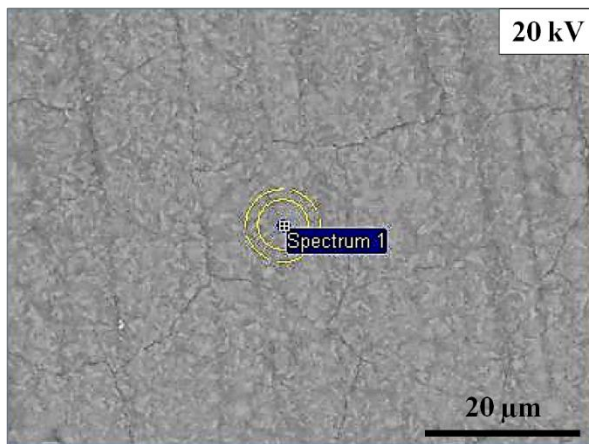
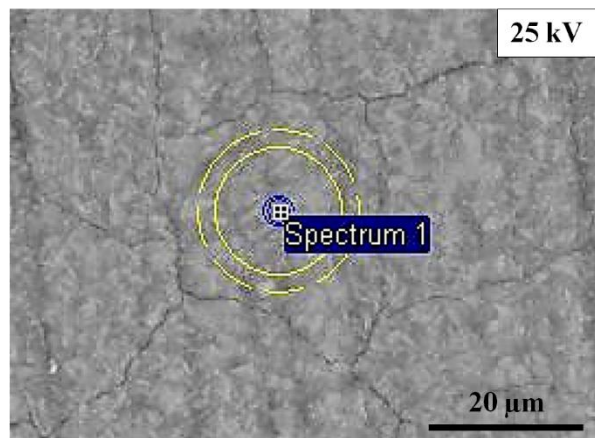
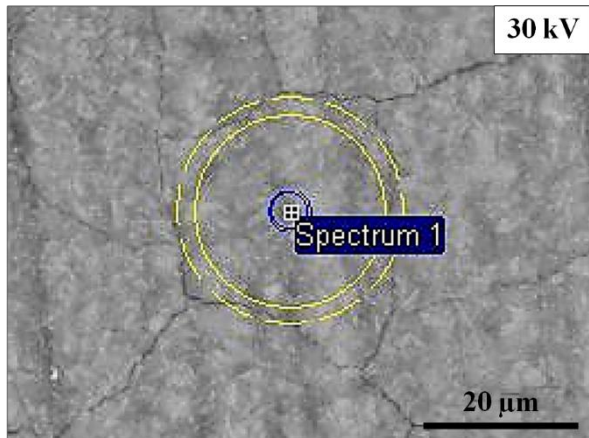
Bu çalışmada kaplama ve altlığın hangi malzemeler olduğunu belirleyebilmek için başvurulacak en önemli mikroskop parametrelerinden bir tanesi etkileşim hacmini (Şekil 2) kontrol edebilen hızlandırma voltajıdır. Bu amaç için, kaplama yüzeyine 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm voltaj değerlerinde yapılan analizler ideal olarak belirlenmiş işlem süresi 5 ve 80 sn EDS programına girilen analiz süresinde geri yansıyan elektron görüntülerinde

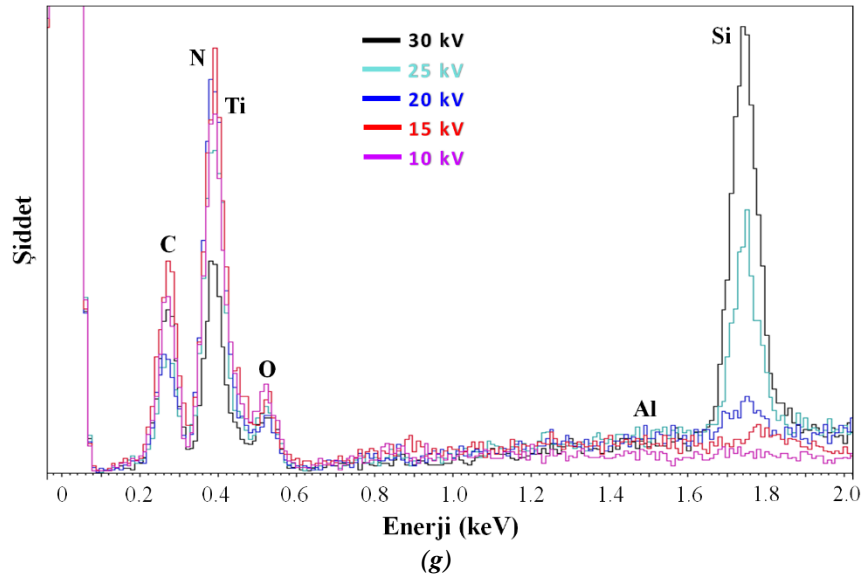
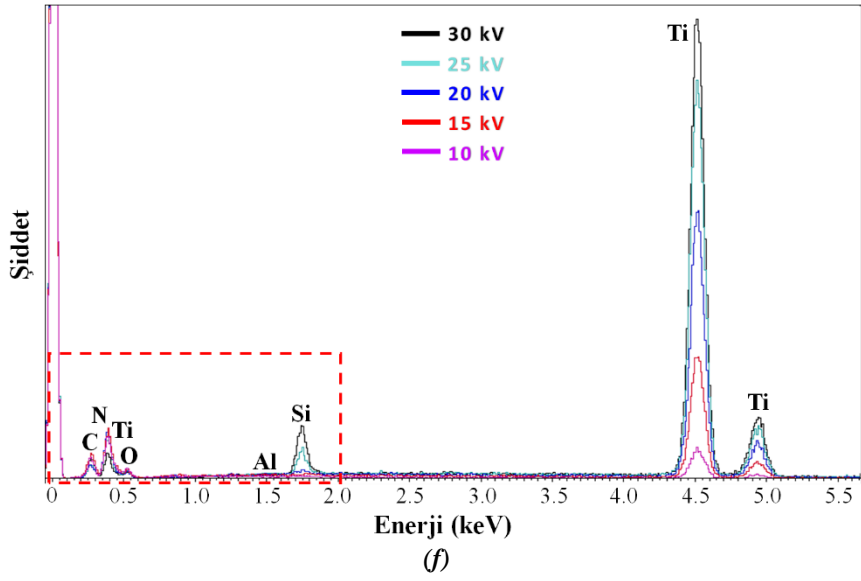
belirtilmiş olan aynı noktadan alınmıştır (Şekil 7 a-e). Farklı hızlandırma voltaj değerlerinde elde edilmiş olan EDS spektrumları farklı renklerle temsil edilerek karşılaştırmalı spektrumda birlikte verilmiştir (Şekil 7 f). Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri farklı voltaj değerlerinin pik çözünürlüğü üzerindeki etkilerini açık bir şekilde gösterdiğinden spektrumun sadece 0-2 keV enerji seviyeleri arasındaki bölgesi büyütülerek Şekil 7 g’de verilmiştir.

Karşılaştırmalı spektrumda siyah renkle temsil edilen 30 kV’ya ait spektrum (Şekil 7 f) ve miktarsal sonuçlar (Şekil 7 h) göz önünde bulundurulduğunda Ti, C, N, O, Si, Al elementlerinin varlığı numuneden elde edilebilecek maksimum sayıdaki elementten x-ışınları sinyali toplanabildiğini göstermiştir. Hızlandırma voltajı 25 kV’ya düşürüldüğünde açık mavi renk ile ifade edilen Si elementinin pik şiddetinin (Şekil 7 g) ve miktarsal sonucunun (Şekil 7 h) 30 kV’da elde edilen değerlerin neredeyse yarısı kadar olduğu görülmüştür. Voltaj değeri 30 kV’dan 25 kV’ya düşürüldüğünde Al elementinin pik şiddetindeki değişim net bir şekilde görülmese de miktarsal değerinde az miktarda bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. 25 kV değerindeki O ve N elementlerinin pik şiddetleri ve miktarsal sonuçlarının ise 30 kV hızlandırma voltajındaki değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Hızlandırma voltajındaki değişimin kaplama yüzeyine yapılan EDS analizlerinin nitel ve nicel sonuçlarında değişime yol açmasındaki temel neden Şekil 2’de detaylı olarak ifade edilmiş olan etkileşim hacmidir. Hızlandırma voltajı arttıkça birincil elektron demetinin enerjisi de doğru orantılı olarak artar ve bunun sonucunda numuneye olan girişi de artarak etkileşim hacminin büyümesine yol açar [8, 20, 21]. Yüksek hızlandırma voltajı analizlere her ne kadar fazla miktarda sinyal ve düşük gürültü sağlasa da etkileşim hacminin büyümesinden kaynaklı olarak hacimsel (spatial) çözünürlüğünün düşmesi gibi bazı dezavantajları da yanında taşımaktadır [22]. Numunenin hem derin hem de yüzeye yakın bölgelerinde oluşan sinyaller EDS detektörü tarafından birlikte değerlendirildiğinden yapılan analiz yüzey hassas bir inceleme olarak değerlendirilememektedir. Sadece kaplama yüzeyinden doğru bir kimyasal analiz sonucu elde edebilmek için hızlandırma voltajının kontrollü bir şekilde belirlenmesi gereklidir. 30 kV’da elde edilen çok sayıdaki elementin varlığı, yüksek enerjili birincil elektronlarla numune atomlarının etkileşiminin hem kaplamayı hem de ana malzemeyi kapsayan bir derinlikte oluştuğunu ve bunun sonucunda x-ışını sinyallerinin her iki malzemedeki de gelerek detektör tarafından değerlendirildiğini göstermiştir. Şekil 8’de farklı voltaj değerlerinde elde edilen verilere dayanarak kaplanmış malzemenin kesitinde etkileşim hacminin oluştuğu derinlik hakkında fikir veren şematik çizim yer almaktadır. Gri bölge ana malzemeyi, sarı bölge kaplamayı temsil ederken farklı hızlandırma voltaj değerlerini ifade eden etkileşim hacimleri mavinin farklı tonları ile gösterilmiştir.

Hızlandırma voltajının 25 kV’ya düşürülmesiyle Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri düşerken (Şekil 7 f); ağırlıkça % miktarında da hafif bir yükselme gerçekleşmiştir. 25 kV’da elde edilen sonuçlar az da olsa altlık malzeme ve kaplamayı oluşturan elementlerle ilgili fikir sahibi olunmasını sağlamıştır. 30 kV’da belirlenen elementlerin nitel ve nicel olarak bazılarının azalması bazılarının ise artarak 25 kV’da da varlıklarını devam ettirmesi etkileşim hacminin Şekil 8’de gösterildiği gibi 25 kV’da hala hem kaplamayı hem de ana malzemeyi kapsayacak şekilde oluşsa da küçülerek yüzeye yaklaştığını göstermiştir. Şekil 7 a-e aralığında yer alan her bir görüntü üzerinde analizi yapılan noktanın etrafındaki daireler 3 boyutlu etkileşim hacminin numune yüzeyinde kapladığı alanı gösteren 2 boyutlu etkileşim alanı olarak ifade edilebilmekte ve bazı EDS programları tarafından analiz sırasında otomatik olarak elde edilebilmektedir. Kullanıcıya sinyallerin aslında sadece numune yüzeyinde seçmiş olduğu noktadan değil de belirli bir alandan geldiğini gösteren etkileşim alanının hızlandırma voltajı 30 kV’dan (Şekil 7 a) 25 kV’ya (Şekil 7 b) düştüğünde küçülmesi etkileşim hacminin de küçüldüğünün bir kanıtıdır. Genel olarak etkileşim hacmi yüzeye yaklaştıkça altlık malzemedeki gelen x-ışını sinyalleri azalırken dedektöre ulaşan toplam x-ışını sinyallerinde kaplamadan gelen sinyallerin konsantrasyonunun artması beklenir. Bu bilgiler doğrultusunda, Si ve Al elementlerinin ana malzemede Ti elementinin ise kaplamada bulunduğu varsayılabilir.

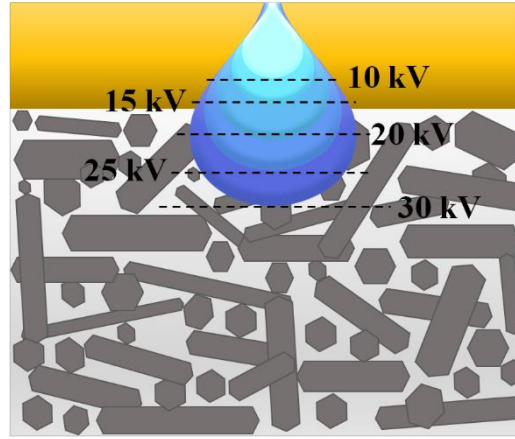




Hızlandırma Voltajı (kV)	Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%)					
	Ti	C	N	Si	Al	O
30	60.7±0.8	7.5±0.5	18.4±0.5	3.9±0.2	0.5±0.1	9.0±0.3
25	61.0±0.6	7.3±0.3	20.0±0.6	2.0±0.3	0.4±0.2	9.3±0.6
20	61.7±0.9	7.2±0.7	20.9±0.3	0.7±0.2	0.1±0.03	9.4±0.9
15	61.9±1.0	7.6±0.4	21.0±0.1	0	0	9.5±0.5
10	62.0±0.5	7.3±0.6	20.7±0.7	0	0	10.0±0.4

(h)

Şekil 7. (a) 30, (b) 25, (c) 20, (d) 15 ve (e) 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde alınmış ve etkileşim alanlarını gösteren BSE görüntüleri ile bu voltaj değerlerinde aynı noktadan elde edilmiş (f) karşılaştırmalı spektrum, (g) karşılaştırmalı spektrumunda 0-2 keV enerji seviyesi aralığının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve (h) nicel sonuçlar.



Şekil 8. İşlem süresi 5 ve analiz süresi 80 sn koşulları altında 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde kaplanmış malzemenin kesitinde etkileşim hacminin oluştuğu derinliği gösteren şematik çizim (Çizim ölçekli değildir).

Hızlandırma voltaj değerinin 20 kV'ya düşmesiyle Si ve Al elementlerinin miktarsal değerlerinin (Şekil 7 h) düşmeye devam ettiği belirlenmiştir. Voltaj değeri 15 kV'ya düşürüldüğünde ise hem Si hem de Al elementlerinden nitel ve nicel olarak herhangi bir sonuç alınamamıştır (Şekil 7 g, h). Bu sonuçlar Si ve Al elementlerinin ana malzemede bulunduğu varsayımının doğru olduğunu ve 20 kV'da etkileşim hacminin Şekil 8'de gösterildiği gibi her iki malzemeyi kapsasa da sadece küçük bir alanının ana malzemeye uzandığını göstermiştir. 15 kV'da Si ve Al elementlerinin görülmemesi etkileşim alanındaki küçülmenin de ifade ettiği üzere etkileşim hacminin sadece kaplama bölgesinde oluştuğuna işaret etmiştir (Şekil 8). Diğer taraftan, voltaj 15 kV'ya düşürüldüğünde O ve N elementlerinin pik şiddetlerinde ve miktarsal sonuçlarında artış gözlemlenmiştir. Genel olarak, hızlandırma voltajı düşüktüğüce Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri azalırken miktarsal sonucundaki artış K yörüngesindeki elektronların yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olmasından kaynaklı olarak iyonlaşmaları için yüksek enerjili birincil elektronlara ihtiyaç duymalarının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Hızlandırma voltaj değeri düşüktüğüce birincil elektronlarında enerjisi azaldığından dolayı K yörüngesinden üretilen x-ışını miktarı da düşmüştür. Düşen voltaj değeriyle enerjileri azalan birincil elektronlar kullanılmış olsa da L yörüngesinde üretilen x-ışını sinyallerinin miktarları çok fazla değişmeyerek K yörüngesinde üretilen sinyallere göre daha baskın olmuştur [23].

Hızlandırma voltajı 10 kV'ya düşürüldüğünde ise 15 kV'da olduğu gibi Si ve Al elementlerinden veri toplanamamıştır. Bununla birlikte, O elementinin hem pik şiddetinde hem de miktarsal sonucunda yükselme devam etmiştir. Hızlandırma voltaj değeri düşüktüğüce Şekil 8'de gösterildiği gibi etkileşim hacminin küçülerek iyice yüzeye yaklaşması ile daha yüzey hassas analiz yapılabilmesi sonucunda O elementinin pik şiddetinin ve nicel değerlerinin artması kaplama yüzeyinin zamanla oksitlendiğini ortaya koymuştur. Voltaj 30 kV'dan 20 kV'ya düşüktüğüce C elementinin K_{α} pik şiddeti Ti elementinin K_{α} pikinde olduğu gibi düşme eğilimi sergilemiştir. Bu durum birincil elektronların enerjilerinin düşmesiyle K yörüngesinden x-ışını sinyallerinin üretilmesinin zorlaşmasının bir sonucu olarak gelişmiştir ve C elementinin kaplamada bulunduğunu göstermiştir. Voltaj 15 kV'dan 10 kV'ya düşürüldüğünde N elementinin hem pik şiddeti hem de miktarsal sonuçlarında belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Diğer yandan, etkileşim hacminin sadece kaplamada oluştuğu görülen 10 kV değerinde yapılan WDS analizinde (Şekil 6 c) N elementinin K_{α} pikinin net bir şekilde belirlenen varlığı kaplamada N elementinin bulunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, N elementi sadece kaplamada bulunsaydı hızlandırma voltajı 30 kV'dan 20 kV'ya düşürüldüğünde K_{α} pik şiddetinin Ti ve C elementlerinin K_{α} pik şiddetlerinde olduğu gibi benzer bir azalma sergilemesi beklenirdi. Ancak $N_{K_{\alpha}}$ pik şiddeti ve aynı zamanda miktarsal değeri hızlandırma voltajı 30 kV'dan 20 kV'ya düşüktüğüce artmıştır. Bu noktadan sonra voltaj 10 kV'ya düşürüldüğünde hem pik hem de miktarsal değerleri neredeyse birbirinin aynı olmuştur. 25 kV'da yapılan WDS analizinde de (Şekil 6 b) N elementinin pik şiddetinin belirgin bir biçimde yüksek çıkması altlık malzemede de bulunduğuna işaret etmiştir.

Şu ana kadar farklı hızlandırma voltaj değerlerinin EDS analizlerine olan etkileri EDS programına girilen analiz süresi olarak sabit 80 sn'de incelenmiştir. Bununla birlikte, analiz süresinin hem nitel hem de nicel sonuçlar üzerinde önemli etkileri olduğu göz önünde bulundurularak (Şekil 5), 30, 25, 20, 15 ve 10 kV olmak üzere her bir hızlandırma voltaj değerinde ana malzemede olduğu belirlenen Si elementinin varlığının tayin edilebildiği EDS programına girilen süre belirlenerek etkileşim hacmine olan etkileri araştırılmıştır. Tablo 1'de belirlenen süreler yer almaktadır. 30, 25 ve 20 kV'da ilk 10 sn içerisinde Si elementinden hem pik hem de nicel olarak veri elde edilebilmiş olması bu üç voltaj değerinde etkileşim hacminin kısa sürelerde bile hem kaplama hem de ana malzemeyi kapsadığını göstermiştir. Şekil 7 h ve Şekil 8, 15 kV voltaj değeri ve 80 sn analiz süresinde Si elementinden sinyal toplanmadığını ve etkileşim hacminin sadece kaplamada oluştuğunu göstermiş olsa da programa girilen analiz süresi 140 sn'ye uzatıldığında Si elementinden sinyal toplanabildiği belirlenmiştir. Bu durum, programa girilen analiz süresinin uzatılmasıyla etkileşim hacminin derinliğinin de artarak altlık malzemeye uzandığına işaret etmiştir. 10 kV hızlandırma voltaj değerinde ise analiz süresi 300 sn'ye kadar uzatılsa da Si elementinde pik ve miktersal olarak veri elde edilememiş olması bu voltaj değerinde etkileşim hacminin uzun sürelerde bile sadece kaplamayı kapsayacak şekilde oluştuğunu ve sinyallerin sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. Eser elementlerin saptanmasında önem taşıyan uzun analiz sürelerinde bile 10 kV'da elde edilen spektrumda başka elementlerin varlığının gözükmemesi analiz sonuçlarının güvenilirliğini artırmıştır. Tüm bunlara ek olarak, 10 kV'da yapılan EDS nicel analiz sonuçlarından yüzey oksidasyonu sonucu sinyalleri toplandığı belirlenen O elementi çıkarıldığında Ti, C ve N elementlerinin atomik olarak % değerlerinin yaklaşık olarak 33.23, 33.45 ve 33.32 % olduğu belirlenmiştir. Bu da kaplama ve altlık malzemelerin belirlenerek birbirinden ayrılabilmesi için destekleyici bir veri oluşturmuştur.

Tablo 1. Si elementinden 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde sinyal elde edilebilen EDS programına girilen analiz süreleri.

	Hızlandırma Voltajı (kV)				
	30	25	20	15	10
Si elementinden sinyal elde edilebilen EDS programına girilen analiz süresi	<10 sn	<10 sn	<10 sn	~ 140 sn	-

EDS analizlerinde varlıkları belirlenen elementlerin uygulanan farklı parametrelerde artan ya da azalan davranışları ve WDS pik tarama metodu ile elde edilen sonuçlar kaplamanın titanyum karbonitrür (TiCN); altlık malzemenin ise SiAlON olduğunu göstermiştir. SiAlON kesici takımları, üstün özelliklerinden dolayı savunma ve havacılık endüstrilerinde oldukça önemli bir yere sahip olan nikel süper alaşımlarının [6] işlenmesinde oldukça tercih edilen malzemelerdir. Yüksek sertlik ve mükemmel aşınma özelliklerine sahip olan geçiş metal nitür ve karbürlerin özelliklerinin kombinasyonuna sahip olan titanyum karbonitrür (TiCN) ise kaplandığı seramik kesici takımlara üstün aşınma direnci sağlayarak yüksek hız performanslarını artırmaktadırlar [7]. SiAlON kesici takımları TiCN ile kaplandığında servis ömürleri uzamakta ve bu sayede de kullanım alanları artmaktadır [3].

IV. SONUÇ

Bu çalışmada yüzeyi farklı bir malzemeyle kaplanmış bir numunenin kaplama yüzeyine herhangi bir numune hazırlama işlemi uygulamadan işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri ile hızlandırma voltajı gibi EDS ve mikroskop parametrelerinin yardımıyla tahribatsız olarak EDS-SEM kimyasal analizleri yapılarak hem kaplama hem de altlık malzeme belirlenmiştir. Doğru nitel ve nicel sonuçlar elde edebilmek için hızlıdan yavaşına doğru 1'den 6'ya doğru sıralanan işlem süreleri arasında işlem süresi 5'in en uygun değer olduğu görülmüştür. 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn sürelerde gerçekleştirilen EDS analizleri ise en yüksek pik çözünürlüğü ve güvenilir nicel değerler kombinasyonunun 80 sn'de elde edildiğini göstermiştir. İşlem süresi 5 ve EDS programına girilen analiz süresi 80 sn koşullarında 30,

25, 20, 15, ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde yapılan EDS analizleri, x-ışını sinyallerinin 30-15 kV değerleri arasında kaplama ve ana malzemeden; 15 kV ve daha düşük voltaj değerlerinde ise sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. Bununla birlikte, 15 kV’da gerçekleştirilen EDS programına girilen analiz süresi 140 sn’ye uzatıldığında etkileşim hacminin ana malzemeye de uzanarak belirli oranlarda her iki malzemeden de sinyal toplanabilmesini sağladığı belirlenmiştir. 10 kV’da ise analiz süresi ne kadar uzatılsa da etkileşim hacminin sadece kaplamayı kapsayan bir derinlikte olduğu görülmüştür. WDS-SEM tekniğinin yüksek pik çözünürlüğüne sahip olmasından dolayı EDS spektrumlarında karşılaşılan piklerin çakışması problemi WDS pik tarama yöntemiyle çözülmüş ve pikler ayırt edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda altlık malzemenin SiAlON, kaplamanın ise TiCN olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR: Yazarlar etkileşim hacminin çiziminde yardımcı olan Evrim Er Alım’a teşekkür etmektedirler.

V. KAYNAKLAR

- [1] E. Uhlmann, J.A. Oyanedel Fuentes, M. Keunecke, “Machining of high performance workpiece materials with CBN coated cutting tools,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1451-1454, 2009.
- [2] C. Faure, W. Hanni, C.J. Schmutz, M. Gervanoni, “Diamond-coated tools,” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 2–5, pp. 830-833, 1999.
- [3] J. Liu, C. Ma, G. Tu, Y. Long, “Cutting performance and wear mechanism of Sialon ceramic cutting inserts with TiCN coating,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 307, pp. 146-150, 2016.
- [4] D. Neves, A. E. Diniz, M.S.F. Lima, “Microstructural analyses and wear behavior of the cemented carbide tools after laser surface treatment and PVD coating,” *Applied Surface Science*, vol. 282, pp. 680-688, 2013.
- [5] C. Xue, W. Chen, “Adhering layer formation and its effect on the wear of coated carbide tools during turning of a nickel-based alloy,” *Wear*, vol. 270, no. 11–12, pp. 895-902, 2011.
- [6] L. Li, N. He, M. Wang, Z. G. Wang, “High speed cutting of Inconel 718 with coated carbide and ceramic inserts,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 129, pp. 127-130, 2002.
- [7] Y. Yang, W. Yan, D. Zhang, G. Song, Y. Zheng, “Insitu-fabrication of TiCN Ceramic Coating on Titanium Alloy by Laser Cladding Technology,” *Key Engineering Materials*, vol. 434-435, pp. 485-488, 2010.
- [8] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, “Electron beam-specimen interactions: interaction volume, Backscattered electrons, Secondary electrons, X-rays, Energy dispersive x-ray spectrometry: Physical principles and user-selected parameters,” in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 4th ed., NY, USA: Springer, 2018, pp. 1-64, 210-234.
- [9] B. G. Mendis, “The Monte Carlo Method,” in *Electron Beam-Specimen Interactions and Simulation Methods in Microscopy*, 1st ed., WS, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2018, pp. 11-50.
- [10] M. Suzuki, T. Kameda, A. Doi, S. Borisov, S. Babin, “Modeling of electron-specimen interaction in scanning electron microscope for e-beam metrology and inspection: challenges and perspectives,” in *Proc. SPIE 10585, Metrology, Inspection, and Process Control Microlithography XXXII*, California, USA, 2018, doi: 10.1117/12.2301383.

- [11] Y. Liao, "Comparison between EDS and WDS," in *Practical Electron Microscopy And Database*, 2nd. ed., GlobalSino, 2007. [Online]. Available: <https://www.globalsino.com/EM/>.
- [12] Myscope Microscopy Training. (2021, May 5). *X-ray detection by EDS* [Online]. Available: <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraydetection/>
- [13] Myscope Microscopy Training. (2021, May 5). *EDS spectral resolution* [Online]. Available: https://myscope.training/#/EDSlevel_1_6
- [14] Oxford Instruments. (2021, May 8). *Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) Operating Manual* [Online]. Available: https://research.engineering.ucdavis.edu/cnm2/wp-content/uploads/sites/11/2017/04/EDXS-SOP_033017.pdf
- [15] P. F. Lang, B. C. Smith, "Ionization energies of atoms and atomic ions," *Journal of Chemical Education*, vol. 80, pp. 938-946, 2003.
- [16] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, "Chemical analysis in electron microscope," in *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed., London and New York, UK and USA: Taylor & Francis, 2001, pp. 169-213.
- [17] D. E. Newbury, "Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive x-ray microanalysis," *Scanning*, vol. 31, pp. 1-11, 2009.
- [18] R. Falcone, G. Sommariva, M. Verita, "WDXRF, EPMA and SEM/EDX quantitative chemical analysis of small glass samples," *Microchimica Acta*, vol. 155, pp. 137-140, 2006.
- [19] Oxford Instruments Nano Analysis, "An introduction to energy-dispersive and wavelength-dispersive x-ray microanalysis," *Microscopy and Analysis*, vol. 20, no. 4, pp. 5-8, 2006.
- [20] J. E. Mueller, J. W. Gillespie Jr., S. G. Advani, "Effects of interaction volume on X-ray line-scans across an ultrasonically consolidated aluminum/copper interface," *The Journal of Scanning Microscopies*, vol. 35, pp. 327-335, 2013.
- [21] E. Pretorius, "Influence of acceleration voltage on scanning electron microscopy of human blood platelets," *Microscopy Research and Technique*, vol. 73, no. 3, pp. 225-228, 2010.
- [22] J. A. Small, "The analysis of particles at low accelerating voltages (≤ 10 kV) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 107, no. 6, pp. 555-566, 2002.
- [23] P. McSwiggen, "Characterisation of sub-micrometre features with the FE-EPMA," in *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 55, pp. 1-12, 2014.