İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn NANOKOMPOZİT YAPILI KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alperen SEZGİN

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn NANOKOMPOZİT YAPILI KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Alperen SEZGİN
(506081401)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÜRLÜ (İTÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince tecrübelerini ve engin fikirlerini benimle paylaşan, yarattığı disiplinli ve bir o kadar da samimi çalışma ortamı içerisinde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel problemlere mühendislik etiği çerçevesinde yaklaşmayı bana öğreten ve kişisel gelişimimde büyük payı olduğuna inandığım çok değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tezimin her aşamasında fikir ve önerilerini benimle paylaşan hocam Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamın başlangıcından itibaren deneylerimde bana her zaman yardımcı olan, paylaşımlarıyla her zaman yanımda olduklarını bana hissettiren yol arkadaşlarım Sinem ERASLAN, Burak KARADUMAN, Zafer KAHRAMAN, Oğuz YILDIZ, Semih OTMAN, Sabri ÇAKIR, Erdem ARPAT, Semih ÖNCEL, Nagihan SEZGİN ve Münevver UZUN'a ve diğer tüm laboratuar arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Spark Plazma Sinterleme olanaklarını bütünüyle kullanabilme imkanını bana sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, deney aşamalarında bana yardımcı olan Ar. Gör. İpek AKIN'a teşekkürlerimi sunarım. Hidrojenle redükleme işlemlerinde laboratuar olanaklarını kullanabilmemi sağlayan Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a ve deneysel çalışmalardaki yardımları için Ar. Gör. Hasan GÖKÇE'ye teşekkür ederim. XRD ve EDS analizlerinde bana yardımcı olan Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Beni en iyi şekilde yetiştirebilmek için her türlü fedakarlığı ve sabrı gösteren, kendi çizdiğim yolda ilerlememi sağlayan AİLEM'e en içten sevgi ve saygılarımı sunarım. Her an yanımda olan, desteğini ve sabrını esirgemeyen Meltem ÖZGEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2010 Alperen SEZGİN

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……... iii
İÇİNDEKİLER……... v
KISALTMALAR……... vii
ÇİZELGE LİSTESİ……...ix
ŞEKİL LİSTESİ……xi
SEMBOL LİSTESİ……...xv
ÖZET……... xvii
SUMMARY……..xix
1. GİRİŞ……... 1
2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ……5
2.1 Mo-Cu Sistemi……...9
2.2 Mo-Sn Sistemi…… 12
3. KRİSTAL KİMYASI YAKLAŞIMI……...15
4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR…… 19
4.1 Mo-N-X (X=Alaşım Elementi) Nanokompozit Kaplamalar…….. 22
5. NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN FBB YÖNTEMLERİ……33
5.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi…….. 33
5.2 Hibrit Kaplama Sistemi…….. 36
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR…….. 37
6.1 Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn Hedef Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu…… 37
6.1.1 Toz karışımlarının hazırlanması…… 37
6.1.2 SPS ile hedeflerin sinterlenmesi ve yoğunluk ölçümleri…… 38
6.1.3 Hedeflerdeki oksijenin redükleme işlemiyle giderilmesi……... 39
6.1.4 Hedeflerin kimyasal bileşiminin ve faz yapılarının tespiti…… 40
6.2 Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn Kaplamaların Üretimi…… 40
6.2.1 Kaplama numunelerinin hazırlanması…… 41
6.2.2 Kaplama derinliğine bağlı analize yönelik Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların üretimi…… 42
6.2.3 Aşınma ve deneylerine yönelik Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların üretimi……... 43
6.3 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri…… 43
6.3.1 Kaplama derinliğine bağlı elemental analiz…… 43
6.3.2 Kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri, kimyasal bileşimleri ve oluşan fazların tayini……... 44
6.3.3 Kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik ölçümleri…… 44
6.4 Kaplamaların Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi……... 45
6.4.1 Kaplamaların ve karşıt yüzeylerin aşınma izlerinin belirlenmesi…...46
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER……47
7.1 Hedeflerin Karakterizasyon İşlemleri……47
7.1.1 Hedeflerin yoğunluk ölçümleri……...47

7.1.2 Hedeflerin elemental bileşimlerinin ve faz yapılarının tespiti……47
7.2 Kaplamaların Karakterizasyon İşlemleri…… 48
7.2.1 Derinliğe bağlı elemental analiz…… 48
7.2.1.1 Mo-Cu hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri……49
7.2.1.2 Mo-Sn hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri……50
7.2.1.3 Mo-Cu-Sn hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri……53
7.2.2 Kaplamaların kimyasal bileşimleri ve oluşan fazların tayini……..55
7.2.3 Kaplamaların Yüzey ve Kesit Görüntülerinin İncelenmesi……57
7.2.4 Kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik ölçümleri……60
7.3 Kaplamaların Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi……... 61
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER……...65
KAYNAKLAR…….. 69
EKLER…….. 75
Ek – A: Şekiller……...75
ÖZGEÇMİŞ…….. 81

KISALTMALAR

FBB	**:** Fiziksel Buhar Biriktirme
SPS	**:** Spark Plazma Sinterleme
XRD	**:** X-Işınları Difraktometresi
EDS	**:** Enerji Saçılım Spektrometresi
GDOES	**:** Şerare (Glow discharge) Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu
HMK	**:** Hacim Merkezli Kübik
% at.	**:** Atomik yüzde
% ağ.	**:** Ağırlıkça yüze
KBB	**:** Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	**:** Radyo frekansı
DC	**:** Doğru akım
YHÇ	**:** Yüksek Hız Çeliği
YMK	**:** Yüzey Merkezli kübik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : MoN_x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri [4]. 6
Çizelge 3.1 : Bazı yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri [24,25]. 16
Çizelge 4.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılandırılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri [27]. 24
Çizelge 6.1 : Kaplamalarda kullanılacak hedeflerin sinterlenmesi için hazırlanan toz karışımlarının bileşimi. 38
Çizelge 6.2 : Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin sinterleme parametreleri. 39
Çizelge 6.3 : Altlık malzemesi olarak kullanılan yüksek hız çeliğinin bileşimi. 42
Çizelge 6.4 : Derinliğe bağlı kaplama analizine yönelik üretilen kaplama parametreleri. 42
Çizelge 6.5 : Aşınma deneyleri için üretilen kaplamaların üretim parametreleri..... 43
Çizelge 6.6 : Disk üzeri pin deneyi parametreleri. 46
Çizelge 7.1 : Hedeflerin teorik yoğunluğa olan oranları. 47
Çizelge 7.2 : Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin EDS analiz sonuçları. 48
Çizelge 7.3 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları. 56
Çizelge 7.4 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların kalınlık ve sertlik değerleri. 60
Çizelge 7.5 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların, yağlı ortamda disk üzeri pin deneyleri ile elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri. 62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Mo-N ikili sistemine ait denge diyagramı [15]. 5
Şekil 2.2 : Katodik ark FBB yöntemi ile üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve BIAS voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası [4]. 7
Şekil 2.3 : MoN (1.5 Pa N_2) ve TiN kaplamaların 10 N yük altında mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [6]. 8
Şekil 2.4 : Kaplanmamış a) ve MoN kaplı b) pistonların SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri [33]. 9
Şekil 2.5 : Mo-Cu ikili sistemine ait denge diyagramı [15]. 10
Şekil 2.6 : İyon destekli kaplama ile üretilen Cu-Mo filmlerin a) 13 N ve b) 58N yük altında farklı sıcaklıklarda çevrime bağlı sürtünme katsayısı değişimi [36]. 11
Şekil 2.7 : Mo-Sn ikili sisteminin denge diyagramı [39]. 12
Şekil 2.8 : Seçili bileşimler için manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilmiş $Mo_{1-x}Sn_x$ ince filmlerin XRD paternleri [38]. 13
Şekil 3.1 : Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksidin iyonik potansiyelleri [24]. 16
Şekil 3.2 : Çeşitli oksitlerin iyonik potansiyelleri ve nominal sürtünme katsayıları arasındaki ilişki [24]. 17
Şekil 3.3 : Çeşitli ikili oksit yapılarının iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkisi [25]. 18
Şekil 4.1 : Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin bağ yapıları ilişkisi [43]. 20
Şekil 4.2 : nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$ nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi [47]. 21
Şekil 4.3 : Zr-N-Cu kaplamalarda sıcaklığa bağlı kimyasal kompozisyon ve mikrosertlik değişimi [49]. 21
Şekil 4.4 : Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların üç farklı nem oranına sahip ortamlarda kazımalı aşınma deneyleri sonucu mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [15]. 23
Şekil 4.5 : SEM kesit görüntüleri a) MoN kaplama b) MoN-Cu kaplama [27]. 24
Şekil 4.6 : Disk üzeri top deneyi ile elde edilen sürtünme katsayıları a)MoN, CrN ve TiN kaplamalar b) TiN-Cu, CrN-Cu ve MoN-Cu içerikli kaplamalar [27]. 25
Şekil 4.7 : Farklı Cu içeriklerine sahip Mo_2N kaplamaların aşınma deney sıcaklıklarına bağlı sürtünme katsayısı değişimi [28]. 26
Şekil 4.8 : Farklı aşınma deney sıcaklıklarında Mo_2N kaplamalardaki Cu içeriğine bağlı aşınma hızı değişimi [28]. 26
Şekil 4.9 : Farklı N_2 akışlarında üretilen MoCu(N) kaplamaların kesitten alınan SEM görüntüleri [29]. 27

Şekil 4.10 : Farklı azot akışlarında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen MoCu(N) kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi değerleri [29]. 28
Şekil 4.11 : Hibrit kaplama sistemi ile üretilen farklı Si içeriğine sahip Mo-N-Si kaplamaların a) sertlik değerleri, b) devir sayısına bağlı ile sürtünme katsayıları değişimi [50]. 29
Şekil 4.12 : N_2/Ar ortamında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen Mo-Al-N kaplamaların Al içeriğine bağlı sertlik ve elastisite modülü değerleri [51]. 30
Şekil 4.13 : Farklı oranlarda Ag içeren MoN-Ag kaplamaların Al_2O_3 topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [14]. 31
Şekil 5.1 : Manyetik alanda sıçratma yönteminin şematik gösterimi. 33
Şekil 5.2 : Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme atomunun inert gaz iyonu tarafından sıçratılması [54]. 34
Şekil 5.3 : Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak oluşturulan plazma bölgeleri a)konvansiyonel (dengeli) b) dengesiz c) kapalı alan dengesiz sistem [53]. 35
Şekil 5.4 : Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) sisteminin şematik gösterimi. 36
Şekil 6.1 : Hedeflerin oksijen giderme işlemine tabi tutulduğu hidrojenle redükleme fırınının izlediği rejim ve kullanılan atmosferler. 40
Şekil 6.2 : Yüzey işlemleri laboratuarındaki FBB sisteminin görünümü. 41
Şekil 6.3 : Kalotest sistemi a) test düzeneği b) oluşan izin üstten görünüşü c) kesit görüntüsü. 45
Şekil 7.1 : Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin XRD analiz sonuçları. 48
Şekil 7.2 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Cu ve b) Mo içeriğinin değişimi. 49
Şekil 7.3 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri. 50
Şekil 7.4 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Sn ve b) Mo içeriğinin değişimi. 52
Şekil 7.5 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri. 52
Şekil 7.6 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Cu, b) Mo ve c) Sn içeriğinin değişimi. 54
Şekil 7.7 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri. 55
Şekil 7.8 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri. 57
Şekil 7.9 : 0.75 Pa Ar + 0.75 Pa N_2 atmosferinde -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen (sol sütun) ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen (sağ sütun) kaplamaların SEM yüzey görüntüleri: a) Mo-N, b) Mo-N-Sn, c) Mo-N-Cu, d) Mo-N-Cu-Sn. 58

Şekil 7.10 : 0.75 Pa Ar + 0.75 Pa N_2 atmosferinde -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen (sol sütun) ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen (sağ sütun) kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri: a) Mo-N, b) Mo-N-Sn, c) Mo-N-Cu, d) Mo-N-Cu-Sn. 59
Şekil 7.11 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri. 62
Şekil 7.12 : Disk üzeri pin deneyleri sonucu kaplama (sol sütun) ve pin (sağ sütun) yüzeylerinin görünümü: a) Mo-N BIAS, b) Mo-N-Sn BIAS, c) Mo-N-Cu BIAS, d) Mo-N-Cu-Sn BIAS. 63
Şekil A.1 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 75
Şekil A.2 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 75
Şekil A.3 : Mo-Cu hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz. 76
Şekil A.4 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 76
Şekil A.5 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 77
Şekil A.6 : Mo-Sn hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz. 77
Şekil A.7 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 78
Şekil A.8 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz..... 78
Şekil A.9 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz. 79
Şekil A.10 : Kalotest deneyleri sonrası kaplamalarda meydana gelen aşınma izlerinin SEM görüntüleri (75 X): a) Mo-N (BIAS), b) Mo-N-Cu, c) Mo-N-Cu (BIAS), d) Mo-N-Sn, e) Mo-N-Sn (BIAS), f) Mo-N-Cu-Sn, g) Mo-N-Cu-Sn (BIAS). 79

SEMBOL LİSTESİ

ºC	**:** Celcius (Sıcaklık)
Pa	**:** Pascal
V	**:** Volt
HV	**:** Vickers sertliği
µm	**:** Mikrometre
T_m	**:** Ergime sıcaklığı
pH	**:** Asitlik derecesi
nm	**:** Nanometre
nc	**:** Nanokompozit
A	**:** Amper
sccm	**:** Dakika başına standart santimetre küp
eV	**:** Elektrovolt
mesh	**:** Partikül boyutu birimi
dk	**:** Dakika
W	**:** Watt

Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn NANOKOMPOZİT YAPILI KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Geçiş metallerinin nitrürlerinden elde edilen ince film kaplamalar (TiN, CrN, vs...) yüksek sertlik ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri sayesinde özellikle kesici takımlarda sıkça kullanılmaktadır. Bu tip sert kaplamaların triboloji uygulamalarında da avantajlı bir şekilde kullanılabilmesi için sürtünme sonucu tribokimyasal reaksiyonlar sayesinde yüzeyde katı yağlayıcı özellik gösterebilen filmler oluşturması gerekmektedir. Burada sert bir faza (MoN, CrN, TiN vs.) ikinci yumuşak bir fazın (Cu, Sn, Ag) eklenmesiyle oluşan nanokompozit kaplama yaklaşımı ile, katı yağlayıcılık özelliğinin arttırılmasının yanı sıra yağlı ortamlarda ve yüksek sıcaklıklardaki aşınma karakteristiğinin de geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Günümüzde de sürtünme ve aşınma uygulamalarında sıkça kullanılmakta olan ve yağlayıcılara katkılandırıldıklarında anti-aşınma özelliğini arttıran Cu, Sn, Ag gibi yumuşak malzemeler sayesinde nanokompozit kaplamaların tribolojik uygulamalardaki fonksiyonelliğinin arttırılması mümkündür. Literatürde Mo-N esaslı kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde Mo-N ince film kaplamaların TiN ve CrN gibi endüstride yaygın olarak kullanılan ince filmlere oranla daha yüksek sertlik değerleri ve tribolojik özellikler gösterebildiği tespit edilmiştir. Nanokompozit kaplama üretiminde genellikle manyetik alanda sıçratma veya katodik ark FBB olmak üzere iki farklı kaynağın birlikte veya ayrı ayrı kullanıldığı kaplama tasarımları görülmektedir.

Bu çalışmada amaç sürtünme esnasında aşınmayı azaltıcı etki gösterebilecek bileşikleri oluşturabilme kapasitesine sahip Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamaların üretilmesidir. Farklı gaz atmosferlerinin ve BIAS voltajının nanokompozit kaplamaların içeriğine olan etkisinin ortaya koyulması da hedeflenmiştir. Manyetik alanda sıçratma metodu ile nanokompozit kaplamaların üretiminde her iki malzemeyi de barındıran tek bir kaynağın kullanımı sayesinde, çift kaynağın yaratabileceği homojensizliklerin giderilebilmesi de ayrıca amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda SPS yöntemiyle Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin üretimi gerçekleştirilmiş ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Ardından içlerinde hapsolmuş olabilecek oksijenin giderilmesi amacıyla hedefler H_2 ortamındaki fırında ısıtma işlemine tabi tutulmuş, bu işlemlerden sonra ise faz ve elemental analizleri için XRD ve EDS analizleri kullanılmıştır. Kaplama işleminde kullanılan gazların ve BIAS voltajının kaplama içeriğine etkisini incelemek amacıyla bir dizi kaplama gerçekleştirilmiştir. Her bir hedefin sıçratılması farklı gaz atmosferlerinde (Ar, N_2 ve N_2-Ar) sıçratılması esnasında belirli aralıklarla BIAS voltajı kademeli olarak arttırılmış, GDOES analizlerinde de derinliğe bağlı olarak BIAS voltajının kaplama içeriğine olan etkisi tespit edilmiştir. Daha sonra manyetik alanda sıçratma tekniği ile optimum olarak kabul edilen koşullarda bu hedeflerden Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit yapıda kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların kimyasal bileşimleri ve faz yapıları EDS ve XRD analizleri ile tayin edilmiştir.

Kaplamaların yüzey ve kesitlerinden alınan SEM görüntüleri detaylı olarak incelenmiştir. Kaplamaların kalınlıkları ve sertlik değerleri kalotest ve mikro sertlik analizleri ile belirlenmiştir. Son olarak yağlı ortamda pin üzeri disk deneyleri gerçekleştirilerek, kaplamaların sürtünme ve aşınma karakteristikleri incelenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION Mo-N-Cu, Mo-N-Sn AND Mo-N-Cu-Sn NANOCOMPOSITE COATINGS

SUMMARY

Nitride coatings (TiN, CrN, MoN, etc…) are widely used today in cutting, forming and tribological applications thanks to their high hardness and resistance to corrosion. These type of hard coatings should comprise of compounds that can form tribo-films that can show solid lubricant porperties on the surface during friction in order to be used in tribological applications. A common approach is the nanocomposite coating formation by combining a hard phase (MoN, CrN, TiN, etc.) with a soft phase (Cu, Ag, Sn, etc.). Solid lubrication properties and high temperature tribological characteristics can be improved under dry conditions or with lubricants. Soft metals like Cu, Sn or Ag are used in many tribological applications today and they are also good candidates for soft phase in nanocomposite coatings. In case of hard phases, the literature search indicated the advantageous effects of MoN coatings compared to more industrial nitride coatings like TiN or CrN, by means of tribology and hardness. The main method in producing a nanocomposite coating is to use two sources for the coating procedure. Cathodic arc evaporation and magnetron sputtering are commonly used sources and these can be used either together (hybrid coating method) or individually.

The aim of this study is to produce and characterize Mo-N-Cu, Mo-N-Sn and Mo-N-Cu-Sn nanocomposite coatings that are expected to form tribo-films that can show lubricative properties during friction. The effect of different gas atmospheres and BIAS voltage on the composition of nanocomposite coatings are also investigated. Another goal was to elimineate the non-homogenities in case of two sources, by producing a target material that consists of each material to be used in a nanocomposite coating. In line with these objectives; Mo-Cu, Mo-Sn and Mo-Cu-Sn targets were produced via Spark Plasma Sintering (SPS) method and their densities were determined. Then, these targets were heated in H_2 atmosphere in order to reduce the oxygen content that could have been trapped inside. After that, XRD and EDS analyses were performed in order to determine the phase structure and chemical composition of the targets. The effect of BIAS voltage and gas content on the composition of the film were determined by a coating procedure applied on each one of the targets. In this procedure, BIAS voltage was increased periodically during the sputtering of the targets in different gas atmospheres (Ar, N_2 and N_2-Ar) and with the depth profiles obtained from GDOES analyses, the effect of BIAS voltage and different gas atmospheres on the coating composition were determined. After the statement of optimum coating parameters; Mo-N-Cu, Mo-N-Sn and Mo-N-Cu-Sn nanocomposite coatings were produced by sputtering of each target. The phase structures and chemical compositions of these coatings were also determined by performing XRD and EDS analyses. The thickness and hardness of the coatings were determined by calotest and microhardness experiments. The SEM images obtained from the surface and cross-section of the coatings were examined in detail. Finally,

pin on disk tests were run under oil lubrication in order to investigate the friction and wear properties of these coatings.

1. GİRİŞ

Günümüzde küresel ısınmanın da etkileriyle enerji kavramı her platformda ön plana çıkmaktadır. Günlük hayatta kullanılan sistemlerin enerji kayıplarını minimuma indirgeme üzerine yapılan çalışmalara kayda değer bütçeler ayrılmaktadır. Sürtünme ve aşınma kaynaklı enerji kayıpları bu bağlamda çok kritik bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Dünya çapında üretilen enerjinin 1/2 veya 1/3'ünün sürtünme ve aşınmaya bağlı olumsuzlukları giderebilmek amacıyla harcandığı tahmin edilmektedir [1]. Günlük hayatta sıklıkla kullanılan otomobil motorları gibi hareketli çalışan sistemlerde ise sürtünme sonucu oluşan enerji kayıpları motor parçalarının niteliğine göre harcanan toplam enerjinin %5'i ile %15'i arasında değişmektedir [2]. Bu nedenle hareketli sistemlerde çalışan parçaların ince filmlerle kaplanarak yüzey özelliklerinin geliştirilmesi sonucu sürtünme katsayısı ve aşınma miktarlarında meydana gelecek en ufak bir gelişme bile devasa boyutta tasarrufları beraberinde getirecektir.

Literatürde FBB yöntemleriyle üretilen, yüksek sertlik ve korozyon direnci gibi avantajlara sahip geçiş metal nitrürü esaslı ince film kaplamalar (Mo-N, Ti-N, Cr-N, W-N, Nb-N, Zr-N, Ta-N vs.) bulunmaktadır [3-11]. Günümüzde ise sürtünme katsayısını ve aşınmayı azaltmaya yönelik çeşitli kaplama yaklaşımları öne çıkmaktadır. Çok katmanlı filmler, süperlatis kaplamalar ve nanokompozit kaplamalar bu tip yaklaşımlara örnek olarak gösterilebilir. Tribolojik amaçlı nanokompozit kaplamalarda amaç sürtünme sonucu yüzeyde aşınmayı ve sürtünme katsayısını azaltıcı bileşikleri oluşturabilme kabiliyetine sahip içerikte iki fazın kombinasyonunu elde edebilmektir. Nanokompozit kaplama üretiminde yapıyı oluşturacak farklı fazlar, iki adet manyetik alanda sıçratma kaynağı veya iki adet katodik ark FBB kaynağı ile sağlanabilir. Ayrıca her iki tekniğin bir arada kullanıldığı hibrit sistemler de kullanılabilmektedir. Literatürde geçiş metal nitrürleri içerisine sert (Mo, Zr, W vs.) veya yumuşak (Ag, Cu vs.) metallerin katkılandırılmasıyla elde edilen nanokompozit kaplamalar mühendislik uygulamalarında performans artışı sağlayabilmektedir [12-23]. Bu geçiş elementleri

içerisinde Mo, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır.

Literatürdeki Mo-N ince film kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, Ti-N ve Cr-N gibi endüstriyel alanda kullanımı yaygın kaplamalara göre daha yüksek sertlik değerlerinin elde edildiği görülmüş ve ayrıca oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma deneylerinde yine daha düşük sürtünme katsayıları ve aşınma miktarları gözlemlenmiştir. Mo-N ince film kaplamalarının üstün düşük sürtünme ve aşınma karakteristiği göstermesinin nedeni, sürtünme esnasında açığa çıkan ve katı yağlayıcı özellik gösterebilen MoO_3 ile açıklanmaktadır [4,27]. Kaplama sistemlerinde sürtünme ve aşınma esnasında sıcaklık, nem gibi değişen çevresel etmenler nedeniyle oksitlenme meydana gelmektedir. Oluşan bu oksitler aşınma karakteristiğinde belirleyici rol oynamaktadır. MoO_3'ün bu düşük sürtünme yaratma potansiyeli ve özelliği ile birlike bunun nedenleri kristal kimyası yaklaşımı ile açıklanmaya çalışılmıştır. Erdemir'in ortaya koyduğu bu kristal kimyası yaklaşımına göre, katı yağlayıcı oksitleri oluşturabilme kabiliyetine sahip metallerin çeşitli bileşikleri ile üretilen kaplamalar oldukça üstün sürtünme ve aşınma özelliğine sahip olmaktadır. Oksitler kristal kimyası yaklaşımı ile incelendiğinde MoO_3'ün en iyi katı yağlayıcı özellik gösteren oksitlerden biri olduğu görülmektedir [24,25].

Mo-N esaslı kaplamaların sürtünme sonucu yüzeyinde oluşan MoO_3 yüksek sıcaklıklarda (550ºC) uçucu özellik göstermektedir [26]. Mo-N kaplamalara bakır, gümüş, kalay gibi yumuşak metallerin katkılandırılmasıyla elde edilen nanokompozit kaplamalar ile oda sıcaklığındaki sürtünme özellikleri yanı sıra sayesinde yağlı ortamlarda ve yüksek sıcaklık koşullarında da sürtünme ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi mümkündür [13-15, 27-30]. Literatürde bakır, bronz ve kalay metallerinin sürtünmeyi azaltmak amacıyla yatak alaşımları olarak kullanımını irdeleyen çalışmalar mevcuttur. Yine bu tip yumuşak metallerin yağlayıcı malzemelere katkılandırıldıklarında anti-aşındırıcı özelliğin geliştiği de görülmektedir [31,32]. Ancak literatürde Sn ve Cu-Sn katkılandırılmış Mo-N kaplamalara ait çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada laboratuar grubumuzca da üzerinde durulan Mo-N kaplamalara Cu etkisinin yanı sıra Sn ve Cu-Sn ilaveleri ile, sürtünme esnasında yüzeyde sürtünme ve aşınmayı olumlu yönde etkilemesi beklenen Mo-N-Cu, Mo-N-Cu-Sn ve Mo-N-Sn nanokompozit yapılı kaplamaların üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Farklı gaz atmosferlerinin (Ar, N_2, Ar/N_2) ve BIAS voltajının bu nanokompozit kaplamaların içeriği üzerindeki etkisi de ortaya koyulması hedeflenmiştir. Ayrıca nanokompozit kaplama üretiminde kullanılacak hedef sayısı bire indirilerek çift kaynak kullanımındaki homojensizliklerin de giderilmesi da amaçlanmıştır. Bu amaçlara yönelik olarak ilk önce nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılmak üzere ağırlıkça %90 Mo-%10 Cu, %90 Mo-%10 bronz (%90 Cu-%10 Sn) ve %90 Mo -%10 Sn içerikli toz karışımlarından SPS yöntemi ile üç farklı tipte hedef malzemesi üretilmiş ve bunların yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra bu içlerinde hapsolmuş olabilecek oksijenin giderilmesi amacıyla bu hedefler H_2 ortamında yüksek sıcaklığa çıkabilen fırında belirli bir süre tutulmuş ve ardından faz ve elemental analizleri için XRD ve EDS ile gerçekleştirilmiştir.

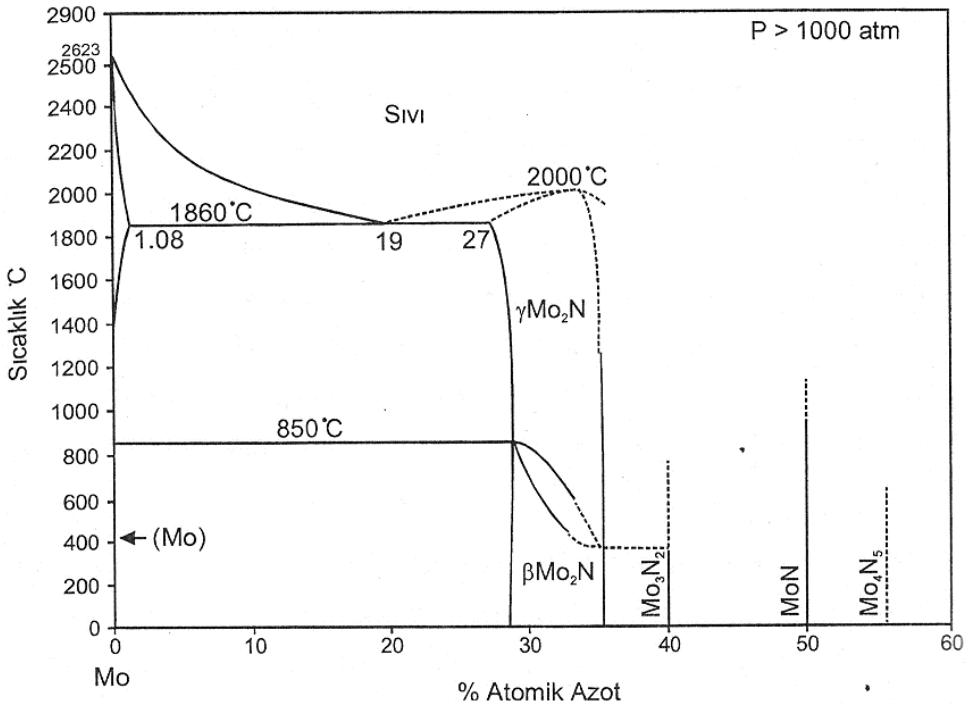
Nanokompozit kaplama üretiminde kullanılan gazlarının ve BIAS voltajının kaplama içeriğine olan etkisini incelemek amacıyla bir dizi kaplama deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde N_2 (0.5 Pa), Ar (0.5 Pa), ve N_2-Ar (0.5 Pa-0.5 Pa, P_T=1.0 Pa)olmak üzere üç farklı atmosfer tipi kullanılmıştır. Her bir hedef bu atmosferlerde sıçratılırken belirli sürelerde BIAS voltajı kademeli olarak arttırılmıştır. Ardından gerçekleştirilen GDOES analizi ile kaplamalarda derinliğe bağlı içerik değişimi gözlemlenmiştir. Böylece BIAS voltajı, kullanılan atmosfer tipi gibi parametrelerin kaplama içeriği üzerindeki etkisi ortaya koyulmuştur.

Optimum parametreler belirlendikten sonra, her bir hedef sıçratılarak Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamalar elde eidlmiştir. Kaplamalara XRD ve EDS analizleri uygulanarak kimyasal bileşimleri ve faz yapıları incelenmiştir. Kaplamaların yüzey ve kesitlerinden alınan SEM görüntüleri elde edilerek film morfolojileri yorumlanmıştır. Kaplamaların kalınlıkları ve sertlikleri, kalotest ve mikrosertlik analizleri ile belirlenmiştir. BIAS uygulanarak üretilen kaplamaların sertlik değerlerinin daha yüksek olması nedeniyle, aşınma deneylerinde bu kaplamaların kullanılması kararlaştırılmıştır. Formüle yağ kullanılarak, sınır yağlama koşullarında disk üzeri pin (pin on disk) aşınma deneyleri ile kaplamaların sürtünme ve aşınma karakteristiği incelenmiştir.

2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

Mo-N kaplamalarla ilgili tribolojik çalışmalar oldukça sınırlıdır ve bu çalışmalar laboratuar grubumuzca yapılmıştır [4,6,27]. Bu çalışmalarda Mo-N kaplama sisteminin oluşan fazların BIAS voltajına ve azot basıncına karşı oldukça hassas olduğu belirtilmiştir.

Mo-N ikili sistemine ait denge diyagramında α katı eriyiği, γ-Mo_2N, β-Mo_2N ve δ-MoN fazları ve diğer nitrürler bulunmaktadır. Mo-N denge diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. HMK yapıdaki molibden içerisinde 1000 ºC'ye kadar azot çözünürlüğü oldukça düşüktür. Sıcaklığın artmasıyla azot çözünürlüğü de artarken, maksimum çözünürlük olan %1.08 at. azot değerine ancak 1860 ºC'de ulaşılmaktadır. Alt nitrür fazları düzenli tetragonal yapıdadır ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan β-Mo_2N fazı ile birlikte yüksek sıcaklıklarda kararlı olan ve yetersiz azot içeren γ-Mo_2N fazları olarak bulunmaktadır. Her iki faz da MoN_x şeklinde Çizelge 2.1'de verilen oldukça geniş bir stokiyometriye sahiptirler.



Şekil 2.1 : Mo-N ikili sistemine ait denge diyagramı [15].

Çizelge 2.1 : MoN_x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri [4].

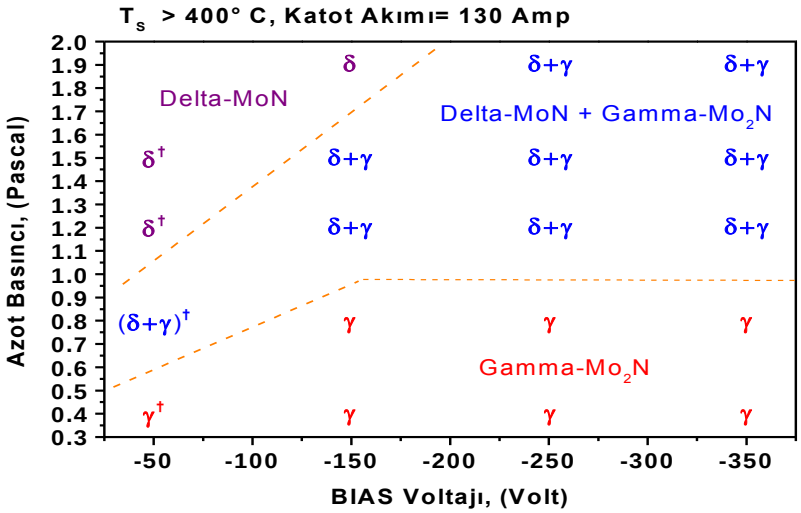
Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
β-Mo_2N	0.63 0.40	0.66 0.54
γ-Mo_2N	0.38 0.40 Tanımsız 0.60	0.43 0.54 0.66 0.66
ζ-MoN	0.85 1.00	1.25 1.80

Kazmanlı Doktora çalışmasında [4] katodik ark FBB yöntemini kullanarak farklı bias voltajı ve azot basınçlarında Mo-N içerikli kaplamalar üretmiştir. Araştırmacı X ışınları difraksiyonu kullanarak, BIAS voltajı ve azot basıncına bağlı olarak molibden nitrür fazlarına ait kararlılık bölgelerini gösteren bir "Azot Basıncı – BIAS Voltajı" faz haritası hazırlamıştır. Şekil 2.2'de verilen bu faz haritasından yola çıkarak bias voltajının ve azot basıncının, oluşan fazların stokiyometresi ve kristal yapısı üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Azot basıncının arttırılmasıyla yapı içine daha fazla azot girmekte, böylece γ-Mo_2N fazının kararlılık bölgesinden δ-MoN ve γ-Mo_2N fazlarının bir arada bulunduğu karışık faz kararlılık bölgesine geçilmektedir. Azot basıncındaki artış devam ettiğinde ise azot oranının stokiyometrik değere ulaşmasıyla birlikte (yaklaşık 4.9 ve üzeri) hegzagonal δ-MoN fazının kararlılık bölgesine geçiş olmaktadır.

BIAS voltajı arttıkça, γ-Mo_2N fazının kaplama içerisinde bulunabildiği basınç sınırı genişlemektedir. BIAS voltajının -50 V olarak ayarlandığı koşullarda γ-Mo_2N fazının kararlılık bölgesindeki basınç sınırı 0.6 Pa civarındayken, -250 V ve -350 V BIAS voltajının uygulandığı durumlarda bu sınır 0.95 Pa değerine kadar ulaşmaktadır. Azot basıncının 0.95 Pa ve BIAS voltajının -50 V olarak ayarlandığı durumlarda yapıda δ-MoN ve γ-Mo_2N karışık nitrür fazı gözlemlenirken BIAS voltajının -150 V

ve daha üzerindeki değerlere çıkarılmasıyla yapının tamamen γ-Mo_2N fazına döndüğü görülmektedir.



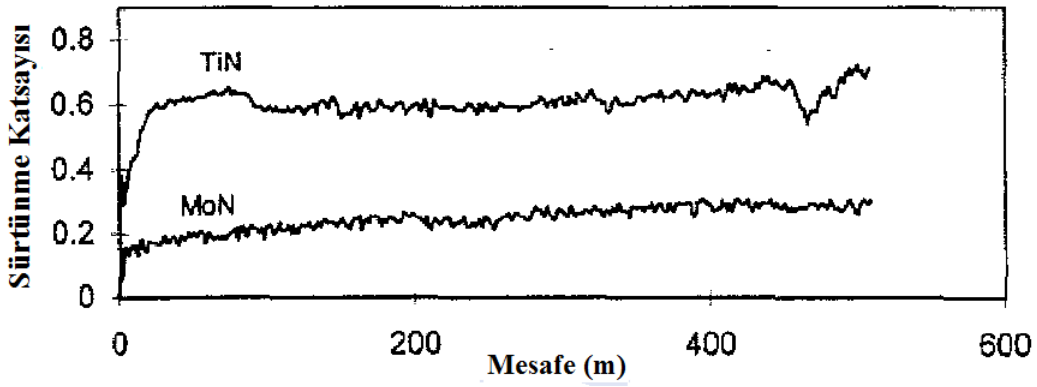
Şekil 2.2 : Katodik ark FBB yöntemi ile üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve BIAS voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası [4].

BIAS voltajına özgü bu hassasiyet endüstriyel alanda kaplama prosesini zorlaştırıcı bir etki gibi görünse de faz stokiyometrelerinin değişmesiyle, Mo-N kaplamaların özellikleri de farklılaşacağı için kullanım alanlarının da oldukça geniş bir aralığı kapsayacağı düşünülebilir.

Araştırmacı ayrıca elde ettiği Mo-N kaplamaların aşınma ve sürtünme özelliklerini incelemek amacıyla Al_2O_3 top kullanarak 2 N, 7 N ve 5 N yükler altında, 0.2 m/s hızla disk üzeri top (ball on disk) deneyleri gerçekleştirmiştir. 2 N yük altındaki deneylerde sürtünme katsayısının 0.38 ile 0.42 arasında sabit kaldığını, fakat 5 N ve 7N yükler altındaki deneylerde ise sürtünme katsayısının başlangıçta 0.38 civarında iken mesafe arttıkça (100-400 m) bu değerin 0.47-0.51 civarına çıktığını tespit etmiştir. Sürtünme katsayısındaki düşüşün sürtünme esnasında ortaya çıkan MoO_3 bileşiği ile ilişkilendirmiştir [4].

Ürgen ve grubu [6] katodik ark FBB yöntemi ile 0.4 Pa, 0.8 Pa, 1.2 Pa ve 1.5 Pa azot basınçlarında -50 V BIAS voltajı uygulayarak Mo-N içerikli kaplamalar üretmişlerdir. XRD analizleri sonucu 0.4 Pa ve 0.8 Pa N_2 basınçlarında üretilen kaplamalarda yapının kübik γ-Mo_2N fazından oluştuğu, 1.2 Pa ve 1.5 Pa N_2 basınçlarında üretilen kaplamalarda ise yapının hegzagonal δ-MoN fazından

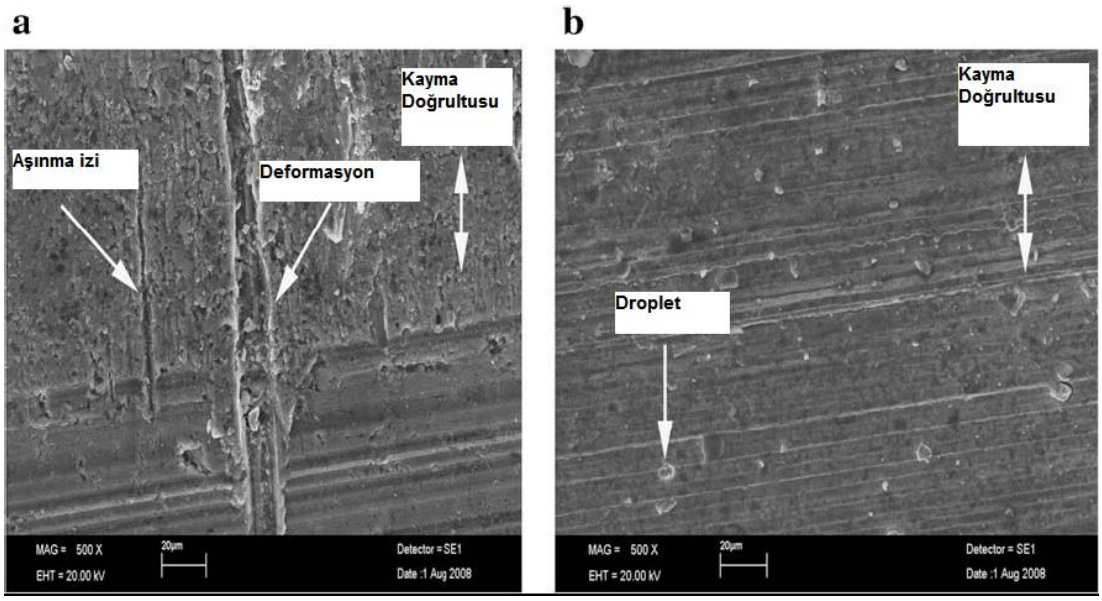
oluştuğunu tespit etmişlerdir. En düşük basınçta üretilen kaplamanın (0.4 Pa) sertlik değeri 3306 HV iken artan azot oranı ile birlikte (1.5 Pa) sertlik değerinin de 3928 HV'ye kadar çıktığı kaydedilmiştir. Kaplamaların tribolojik özelliklerinin incelenmesi için 7 N ve 10 N yüklerinde, alümina top kullanılarak disk üzeri top deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri oda sıcaklığında ve yağsız ortamda gerçekleştirilmiştir. 7 N yük ile gerçekleştirilen deneylerde 0.4 Pa basınçta üretilen kaplamada sürtünme katsayısı 0.4 civarında iken, 1.5 Pa basınçta üretilen kaplamada bu değer 0.25'e kadar düşmüştür. 10 N yük ile gerçekleştirilen deneylerde ise sürtünme katsayısı tüm kaplamalar için 0.4 civarında tespit edilmiştir. Grup ayrıca karşılaştırma yapabilmek amacıyla TiN kaplamalar üretmiş ve aynı koşullarda aşınma deneylerini uygulamıştır. MoN kaplama (1.5 Pa) ile TiN kaplama kıyaslandığında TiN kaplamaya ait sürtünme katsayısının MoN kaplamanın 2-3 katı olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : MoN (1.5 Pa N_2) ve TiN kaplamaların 10 N yük altında mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [6].

Hanbey [34] yaptığı çalışmada dizel motorlara ait bir piston yüzeyine katodik ark FBB yöntemi ile MoN kaplayarak gerçek motor koşullarında kullanılmasının tribolojik etkisini incelemiştir. 60 dakika boyunca, – 100 V BIAS voltajı uygulanarak gerçekleştirilen kaplama kalınlığı yaklaşık 2 μm olarak belirlenmiştir. Kaplamanın sertlik değeri 2000 ± 400 HV olarak kaydedilmiştir. Kaplanmamış pistonun yüzey pürüzlülüğü 4.14 μm iken, MoN kaplı pistonda aynı değer 3.76 μm olarak görülmektedir. Araştırmacı çalışmasında tribolojik etkiyi incelemek amacıyla dört-çekişli, tek silindirli ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motoru kullanmıştır. Motor performans deneyleri iki fazda gerçekleştirilmiştir. MoN kaplı ve kaplanmamış piston motorun içerisinde aynı koşullarda yaklaşık 450 saat boyunca çalıştırılmıştır.

Kaplanmamış ve MoN kaplanmış pistonların test sonrası yüzey görüntüleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Kaplanmamış a) ve MoN kaplı b) pistonların SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri [33].

Testler sonrasında kaplanmamış pistonun yüzeyi incelendiğinde kayma doğrultusunda aşınma ve deformasyon izleri görülürken, MoN kaplanmış pistonun yüzeyinde yalnızca kaplama morfolojisine ait dropletler görülmektedir.

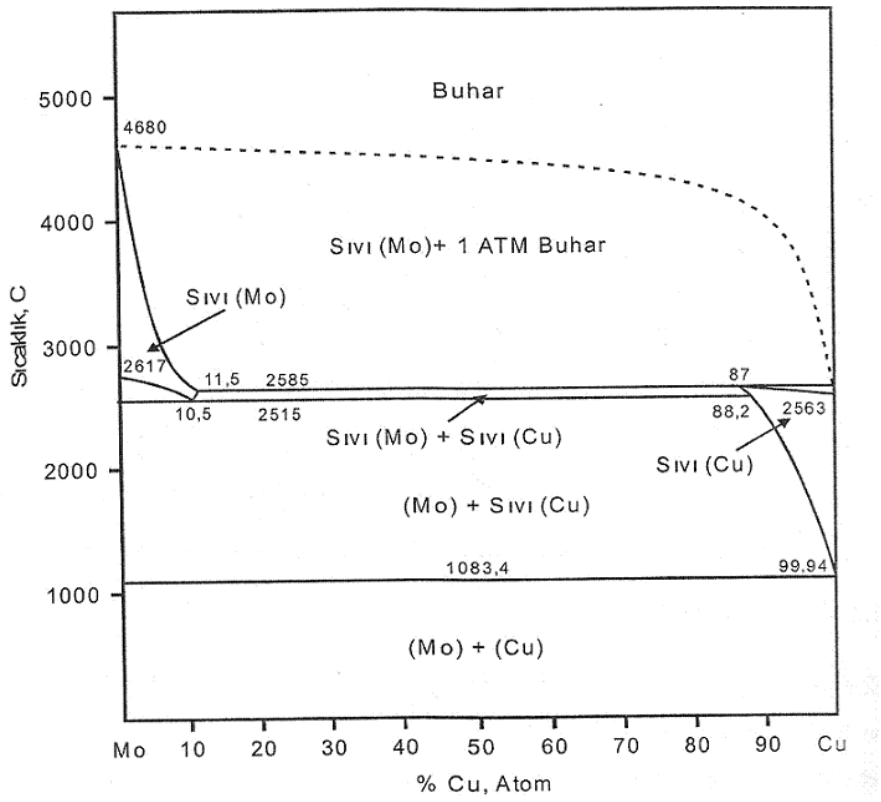
2.1 Mo-Cu Sistemi

Bakır ve molibdenin katı halde birbirleri içerisinde çözünürlükleri bulunmamaktadır. Sıvı bakırda molibdenin yaklaşık 1083 ºC'de % 0.06 at. çözünürlüğü bulunmaktadır (Şekil 2.5). Sıvı bakırda ise maksimum molibden çözünürlüğü ise 2585 ºC'de %13'tür. İkili faz diyagramında gösterilmemesine rağmen yapılan literatür incelemesinde 900 ºC'de molibdenin bakır içerisinde çok az bir çözünürlüğünün bulunduğu ve 950 ºC'de bakırın molibden içerisinde %1.5 ağ. çözünürlüğünün olduğu konusunda bilgiler bulunmaktadır [34].

Molibden bakır alaşımları, tungsten bakır alaşımları ile benzer özellikler göstermesiyle birlikte daha düşük yoğunlukları sayesinde uçak-uzay ve havacılık endüstrilerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Başlıca avantajları yüksek ısıl iletkenlikleri, düşük ısıl genleşme katsayıları, iyi elektrik iletkenliği ve yüksek

aşınma direnci olarak gösterilebilir. Molibden bakır alaşımlarının başlıca kullanım alanları ise şunlardır [35]:

- Isı emici ve dağıtıcıları
- Mikrodalga taşıyıcıları
- Mikroelektronik sistem tabanları ve koruyucuları
- Lazer diyot altlıkları
- Roket parçaları
- Güç sistemleri
- Optik sistemler
- GaAs ve silikon cihaz yuvaları

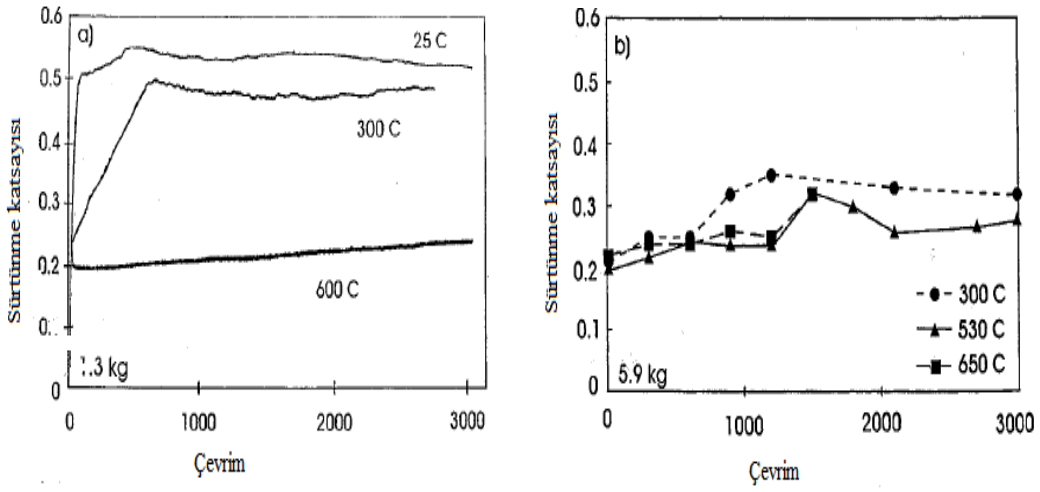


Şekil 2.5 : Mo-Cu ikili sistemine ait denge diyagramı [15].

Wahl ve arkadaşları [36] ilk çalışmalarında CuO ve MoO_3 tozlarının aşınma karakteristiklerini inceledikten sonra iyon destekli kaplama yöntemi kullanarak Cu ve Mo iyon tabancaları ile Mo-Cu filmleri alümina numuneler üzerine kaplamışlardır. Kaplamaların faz analizi için gerçekleştirilen XRD analizlerine bakıldığında

kaplamadan hemen sonra analize alınan numunelerde kaplamanın amorf olduğunu, numuneler ısıtıldıkça $CuMoO_4$ ve MoO_3 fazlarına ait piklerin görülmeye başladığını kaydetmişlerdir. XPS analizleri sonucunda kaplama içeriğinin %70 at. Mo-%30 at. Cu şeklinde olduğunu tespit etmişler, ardından da bu kaplamaların 25ºC-650 ºC arasında ve hava ortamındaki sürtünme ve aşınma davranışını incelemişlerdir. Alümina top kullanılarak gerçekleştirilen karşılıklı aşınma deneylerinde sıcaklığın artmasıyla birlikte sürtünme katsayısının 0.5 değerinden 0.2 değerine düştüğünü gözlemlemişlerdir (Şekil 2.6). Meydana gelen bu düşüşü, sürtünme esnasında film üzerinde oluşan ve yüksek sıcaklıkta yağlayıcı özellik gösteren oksitler ile ilişkilendirmişlerdir.

Oksitlerin, yaklaşık 0.4 – 0.7 T_m değerindeki sünek-gevrek geçiş sıcaklıklarının üzerinde yumuşamaya başladığı bilinmektedir (Burada T_m malzemenin Kelvin cinsinden ergime sıcaklığıdır). Çalışmada kaplamaların açığa çıkardığı $CuMoO_4$ ve MoO_3 oksitlerin ergime sıcaklıklarının 800 ºC civarında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, 250 ºC ile 550 ºC arasında yumuşamaya başlamaları gerekmektedir. Aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısının 200 ºC ile 500 ºC arasında düşüş göstermesi de bu tanımlamayı desteklemektedir [36].



Şekil 2.6 : İyon destekli kaplama ile üretilen Cu-Mo filmlerin a) 13 N ve b) 58N yük altında farklı sıcaklıklarda çevrime bağlı sürtünme katsayısı değişimi [36].

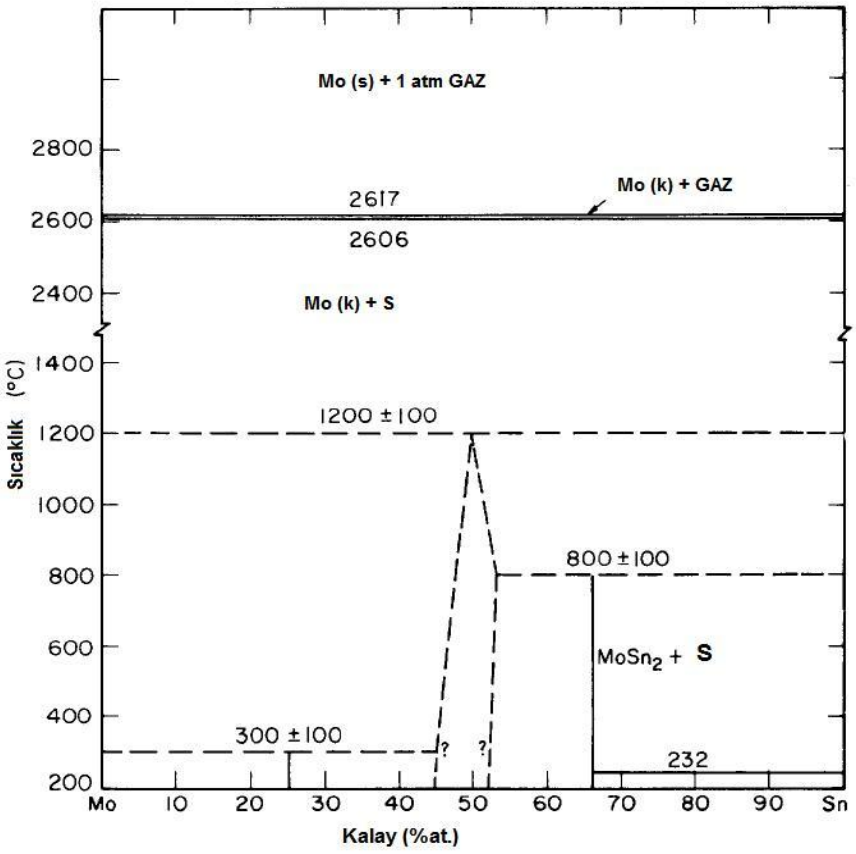
Literatürde ayrıca molibden ve bakırın birbirleri içerisinde difüzyon bariyeri olarak kullanımının incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Luby ve arkadaşlarının [34] gerçekleştirdiği çalışmada bahsedilen Mo/Cu çoklu katmanların 600 ºC'ye kadar kararlılığını koruduğu, ama 650 ºC ve üzerindeki sıcaklıklarda tane sınırı

difüzyonunun başladığı tespit edilmiştir. Yine aynı çalışmada yapılan ısıl işlemlerde, azotun katalitik bir etki yaratarak molibden ve bakırın birbirleri içerisine doğru difüze olmalarını hızlandırdığı ve bunun sonucunda bakır ve molibden oksitlerinin ve nitrürlerinin oluşmasına yol açtığı ifade edilmiştir.

Xiao ve arkadaşları [37] ise manyetik alanda sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile metastabil $Cu_{1-x}Mo_x$ katı eriyiğini üretmişler, XRD ve geçirimli elektron mikroskobu ile değişik oranlarda bakır içeren $Cu_{1-x}Mo_x$ katı eriyiğinin kristal yapısını tespit etmişlerdir. Kristal yapısı x'in değişimine göre; $0 \leq x \leq 2$ aralığında yüzey merkezli kübik, $0.2 < x < 0.4$ aralığında yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik, $0.4 \leq x \leq 1.0$ aralığında ise hacim merkezli kübik yapıda olmaktadır.

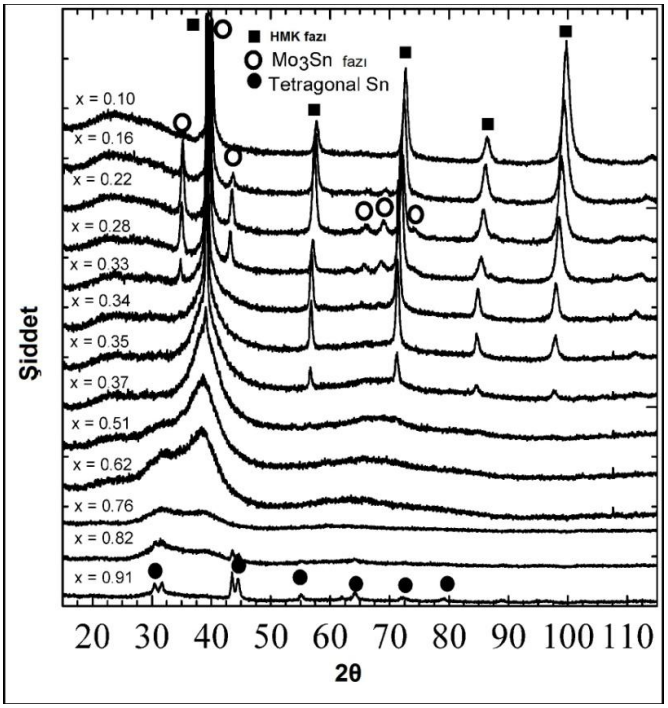
2.2 Mo-Sn Sistemi

Literatürdeki molibden ve kalay ikili sistemine ait denge diyagramı detaylı olmamakla birlikte (Şekil 2.7), literatürde yapılan incelemelerde Mo_3Sn yarı kararlı intermetalik bileşiğinin ince film olarak elde edildiği görülmektedir [38].



Şekil 2.7 : Mo-Sn ikili sisteminin denge diyagramı [39].

Dahn ve arkadaşları [38] manyetik alanda sıçratma yöntemi ile $Mo_{1-x}Sn_x$ içerikli ince filmleri üretmişler ve X ışını difraksiyonu ile değişik oranlarda kalay içeren $Mo_{1-x}Sn_x$ ince filmlerin kristal yapılarını tespit etmişlerdir. Yüksek basınçta yapılan sıçratma işleminde x'in 0 ile 0.45 arasında değiştiği $Mo_{1-x}Sn_x$ filmde, yeni fazlar oluşmazken hacim merkezli kübik yapı genişlemektedir. Düşük basınçtaki sıçratmalarda, $0.1 < x < 0.3$ aralığında hacim merkezli Mo-Sn katı eriyiğinin yanı sıra β-tungsten yapısında Mo_3Sn yarı kararlı intermetalik bileşiği oluşmaktadır. Oluşturulan $Mo_{1-x}Sn_x$ ince filmlerin x'in değişimine bağlı XRD profilleri Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu tip malzemelerin lityum-iyon pillerinde kullanılan anotlar oldukça uygun özellikler taşıdığı belirtilmektedir.



Şekil 2.8 : Seçili bileşimler için manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilmiş $Mo_{1-x}Sn_x$ ince filmlerin XRD paternleri [38].

Dahn ve arkadaşları diğer bir çalışmalarında [40] ise manyetik alanda sıçratma tekniği ile molibden ve kalay hedefleri sıralı olarak sıçratarak molibden-kalay süperlatis yapısı elde etmeyi amaçlamışlardır. Ancak denemelerinde uzun ve sıralı metalik süperlatis yapısını elde edememişler, aksine $Mo_{1-x}Sn_x$ ve Sn içerikli üç farklı mikroyapı tespit etmişlerdir.

Moron [41] yaptığı çalışmada molibden kalay alaşımını elektrolitik kaplama yöntemi ile elde etmiştir. Elektrolitik tuz olarak $SnSO_4$, Na_2MoO_4 kullanılmıştır. Kaplama pH ayarı sulfurik asit ile yapılmıştır.

3. KRİSTAL KİMYASI YAKLAŞIMI

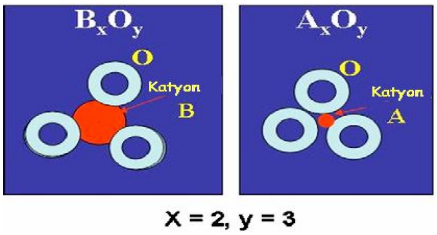
Metal kesme ve şekillendirme alanlarında yağlayıcı özellik elde etmek ve açığa çıkan ısının uzaklaştırılması gibi amaçlara yönelik metal işleme sıvıları ve sıvı yağlayıcılar oldukça fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Giderek artan çevresel problemler bu tip sıvıların kullanımını sınırlandırırken, bu tip sıvılara alternatif olarak kendinden yağlayıcı özellik gösterebilen tribolojik kaplamalara yönelik çalışmalar da giderek artmaktadır. Bu özellik oksit kaplamalar veya sürtünme sonucu ortaya çıkan oksit bileşenlere sahip kaplamalar ile ortaya çıkmaktadır. Erdemir tarafından geliştirilen kristal kimyası yaklaşımı [24,25], yumuşak ve düşük sürtünme sağlayan oksitlerin yağlama mekanizmalarının açıklanmasına ışık tutmaktadır. Sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla hazırlanan oksit kaplamaların seçiminde bu yaklaşım önemli bir rol oynamaktadır. Yumuşak oksit tiplerinin veya bu oksitleri oluşturabilecek içerikteki kaplamaların kombinasyonlarındaki tasarımlar da bu yaklaşım sayesinde iyileştirilebilir.

Kristal kimyası yaklaşımı oksitlerin, sülfürlerin, klorürlerin iyonik potansiyelleri (φ) ile ilişkilendirilerek kurulmuştur. Bu iyonik potansiyel değerleri, denklem 3.1'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır. Şekil 3.1'de iyonik potansiyelleri farklılık gösteren iki oksit tipi görülmektedir. Genellikle iyonik potansiyel değeri yükseldikçe, oksit içerisindeki bir katyonun, anyonlar tarafından çevrelenme etkisi artmaktadır. Çizelge 3.1'de çeşitli oksit tiplerinin iyonik potansiyel değerleri verilmektedir. Buna benzer bir şekilde bir katyonun alan dayanımı da ($F = Z/a^2$ olarak tanımlanır; a, bir oksidin katyon-anyon mesafesi) onun çevrelenme derecesinin belirlenmesinde kullanılabilir.

$$\varphi = Z/r \qquad \textbf{(3.1)}$$

φ: İyonik potansiyel, Z: elektron değerliliği, r: katyon yarıçapı

Oksit	Katyonik Yük (Z)	Katyonik Yarıçap (r) Å	İyonik Potansiyel (φ)
BxOy	3	0.5	6
AxOy	3	0.2	15



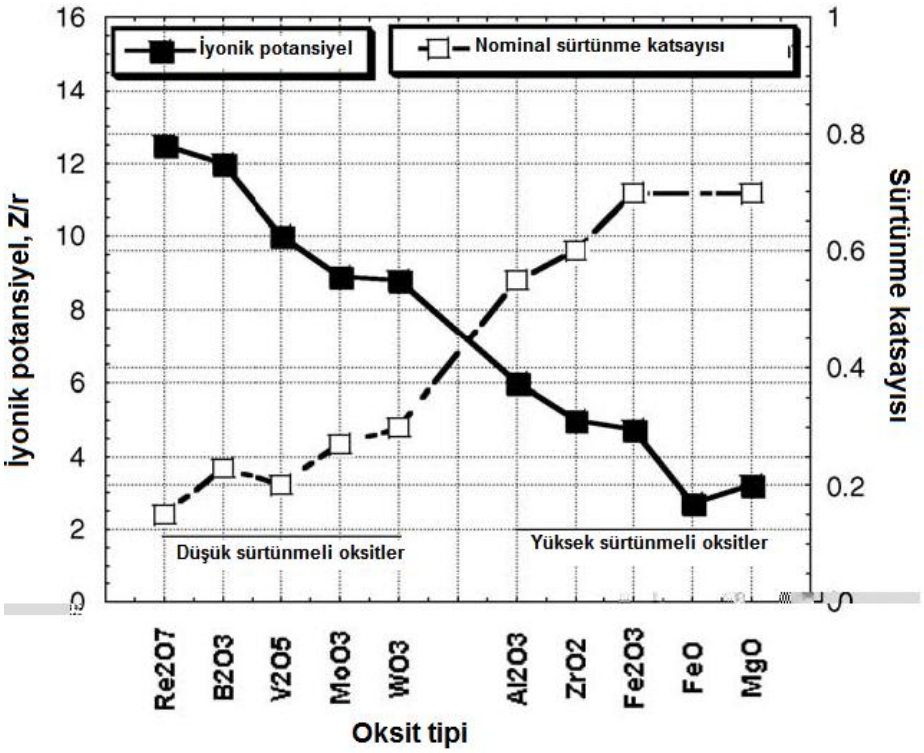
Şekil 3.1 : Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksidin iyonik potansiyelleri [24].

Çizelge 3.1 : Bazı yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri [24,25].

Yağlayıcı Oksitler				
Oksit Türü/ Koordinasyon #	φ = Z/r		Oksit Türü/ Koordinasyon #	φ = Z/r
Re_2O_7/4	13.46		V_2O_5/6	7.35
ReO_3/6	11.7		B_2O_3/6	7.37
Re_2O_7/6	10.44		Al_2O_3/3	6
B_2O_3/4	12		TiO_2/4	5.8
MoO_3/6	8.9		VO_2/6	5.5
V_2O_5/4	10.2		V_2O_3/6	3.8
WO_3/6	8.8		FeO/2	2.7

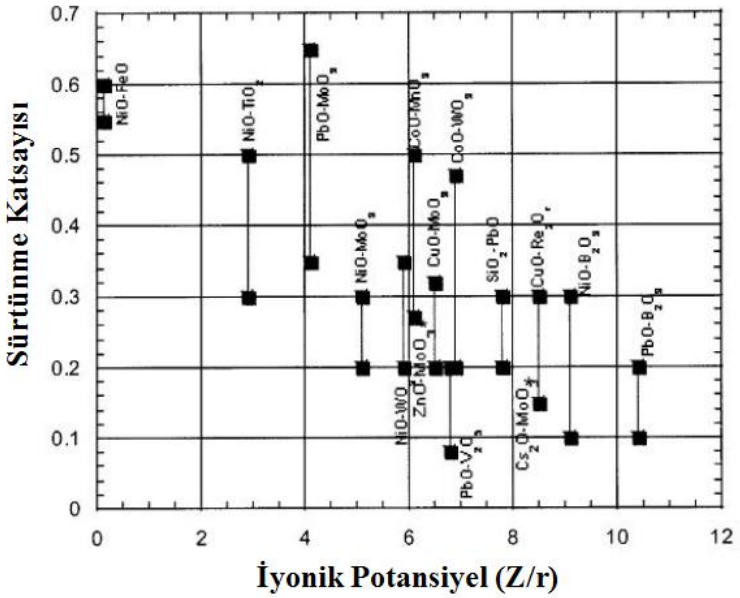
V_2O_5,WO_3 ve Re_2O_7 gibi oldukça sıkı çevrelenmiş katyonlara sahip oksitler genellikle yumuşaktır ve böylece daha kolay kayma ile yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme sağlarlar. Bu tip oksitlerin katyonları oldukça iyi biçimde izole edilmiştir ve oksijen anyonları tarafından tamamen korunur. Böylece diğer katyonlarla kapsamlı kimyasal reaksiyonlara girmesi büyük oranda önlenmiştir. Oluşturdukları bağların çoğu çevrelendikleri oksijen anyonları ile meydana gelmektedir. Al_2O_3, MgO ve Fe_2O_3 gibi düşük iyonik potansiyele sahip oksitler ise oldukça sert bir

yapıya sahiptir, bu nedenle kaymaları zordur. Katyonlarının birbirleri ile etkileşimi oldukça kolaydır ve yüksek sıcaklıklarda bile kaymayı zorlaştıracak derecede güçlü kovalent veya iyonik bağlar oluştururlar. Şekil 3.2'de farklı oksit tiplerinin iyonik potansiyelleri ile sürütnme katsayıları arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Çeşitli oksitlerin iyonik potansiyelleri ve nominal sürtünme katsayıları arasındaki ilişki [24].

Çeşitli nanokompozit kaplamalarda birbirinden farklı iki katı malzemenin bir arada bulunduğu tasarımlar bulunmaktadır. Bu tip kaplamalar başka bir malzemeye veya kendilerine karşı sürtünmeye maruz bırakıldığında, birden fazla oksit tipi sürtünme yüzeylerinde oluşabilir. Kristal kimyası yaklaşımı bu tip kompleks oksit sistemlerinin yağlayıcı özelliklerinin öngörülmesini sağlayabilir. Bu tip durumlarda sistemde bulunan oksitlerin iyonik potansiyellerinin mutlak farkları göz önünde bulundurulmalıdır. Genellikle iyonik potansiyeller arasındaki fark arttıkça, bu oksit sistemlerinin yağlayıcı özelliği de yükselir. Şekil 3.3'te farklı ikili oksit sistemlerin iyonik potansiyelleri ve sürtünme katsayıları verilmiştir.



Şekil 3.3 : Çeşitli ikili oksit yapılarının iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkisi [25].

İyonik potansiyeller arasındaki farkın artmasıyla sürtünme katsayısının azalması iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan ilki iyonik potansiyelin artmasıyla bu tip oksitlerin düşük ergime noktasına sahip ve kaymayı kolaylaştırıcı bileşikler oluşturabilme kabiliyetinin artması olarak açıklanabilir. Böylece bileşenlerine oranla daha düşük sertlik sergilerken, yüksek sıcaklılarda üstün kayma özellikleri sergilemektedir. Bu özellik katyonların anyonlar tarafından daha sıkı bir şekilde çevrelenmesi ve komşu katyonlarla reaksiyona girmesini engellemesiyle ilişkilendirilir. İkinci açıklama ise iyonik potansiyel değerleri arasındaki fark arttıkça, iyonik türlerin yüksek kararlılıkta (düşük kimyasal veya elektrostatik çekim yaratan) bileşikler oluşturma afinitesinin artmasıdır. Kayma yüzeyleri arasındaki düşük çekim, kayma arayüzeyleri boyunca daha zayıf adhezif kuvvetlerin varlığı, dolayısıyla daha az sürtünme demektir. Ag_2O–MoO_3, , Cs_2O–MoO_3, CuO–V_2O_5, Cs_2O–SiO_2 ve CuO–MoO_3 sistemleri düşük sürtünme katsayısının gözlemlendiği ikili oksit sistemlerine örnek olarak verilebilir.

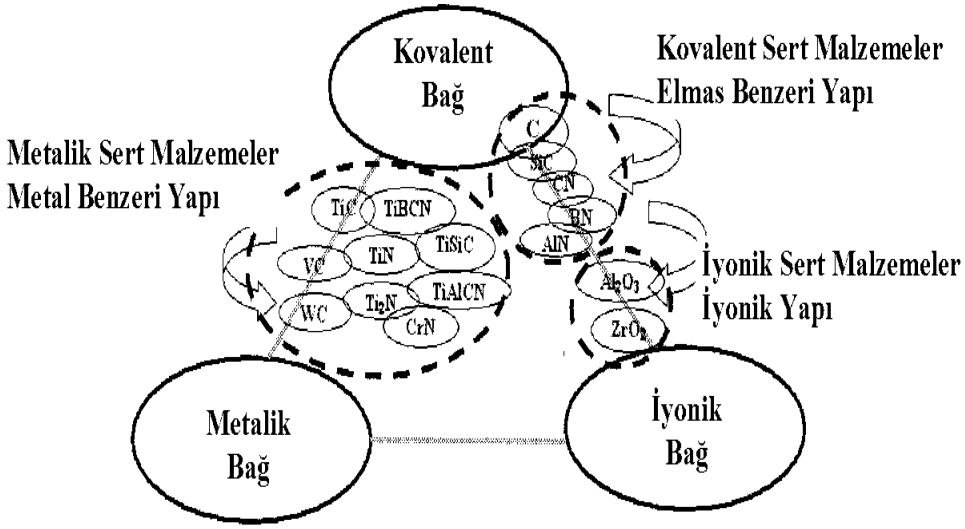
Kristal kimyası yaklaşımı, sürtünme ile oluşabilecek tribokimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkabilecek karışık oksitlerin katı yağlayıcı özellik gösterebilme kabiliyetlerinin öngörülebimesini sağlamaktadır. Böylece sürtünme ve aşınmayı azaltacak şekilde kaplama kombinasyonları geliştirilebilir.

4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Nano yapılı kaplamalar son günlerde eşsiz fiziksel – kimyasal özelliklere sahip malzemelerin üretilebimesini mümkün kıldığı için oldukça ilgi çekici bir başlık olarak karşımıza çıkmaktadır. Nano yapılı kaplamalar üstün özellikleri sayesinde optik uygulamalar, yüksek hızlı işleme uygulamaları ve manyetik depolama aygıtları için oldukça uygun performanslara sahiptir. Nano yapılı kaplamalar tasarım modellerine göre nanokompozit kaplamalar, nano boyutta çok katlı kaplamalar, süperlatis kaplamalar olarak sıralanabilir [42].

Nanokompozit kaplamalar, yapı olarak yeterli incelikteki amorf matriks içerisine gömülmüş olan sert nanokristallerden oluşmaktadır. Bu yapı, bir fazın diğer fazın tane sınırlarına segregasyonu ile oluşmaktadır. Bu segregasyon mekanizması tanelerin büyümesini engellemekte ve böylece nanokristalin yapı oluşmaktadır. Bazı durumlarda matriks, amorf yerine nanokristalin bir fazdan oluşabilir. Genellikle nanokompozit malzemeler kendisini oluşturan her bir faza göre daha yüksek sertliğe ve tokluğa sahiptir. Nanokristaller arasındaki amorf yapının yarattığı yüksek sertlik nedeniyle çatlak oluşumunun ve yayılmasının büyük ölçüde engellendiği düşünülmektedir. Nanokompozit kaplamalarda tane boyutu küçüldükçe dislokasyonların çoğalması ve mobilitesi engellenir, böylece sertlikte artış gözlemlenir. Fakat tane boyutunun yaklaşık olarak 10 nm'nin altına düştüğü durumlarda tane sınırı kayması nedeniyle sertlik değerinde düşüşler gözlemlenmektedir. Tane sınırlarının kayması ile meydana gelen yumuşama, tane sınırlarındaki hatalar nedeniyle atomların ve boşlukların difüzyonunun hızlanması ile ilişkilendirilmektedir [43].

Nanokompozit kaplamalarda bulunan sert malzemelerin kovalent bağlı yapılarında yüksek sertlik değeri ve yüksek sıcaklık dayanımı, metalik bağlarında iyi yapışma ve tokluk değerleri, iyonik bağlarında ise iyi kararlılık ve dengeye ulaşılabilmektedir. Şekil 4.1'de nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin kovalent, metalik ve iyonik bağların değişimine göre özellikleri değişimi görülmektedir [43].

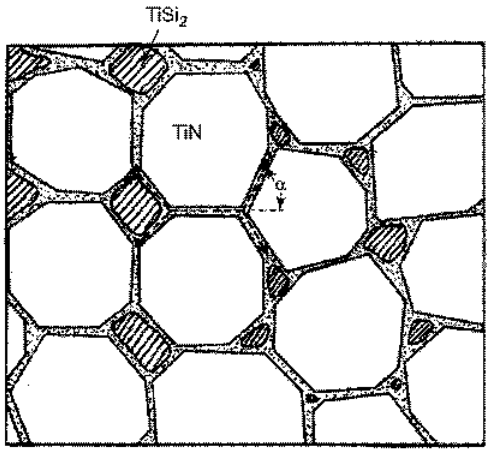


Şekil 4.1 : Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin bağ yapıları ilişkisi [43].

Nanokompozit kaplamaların üretiminde iki yaklaşım bulunmaktadır:

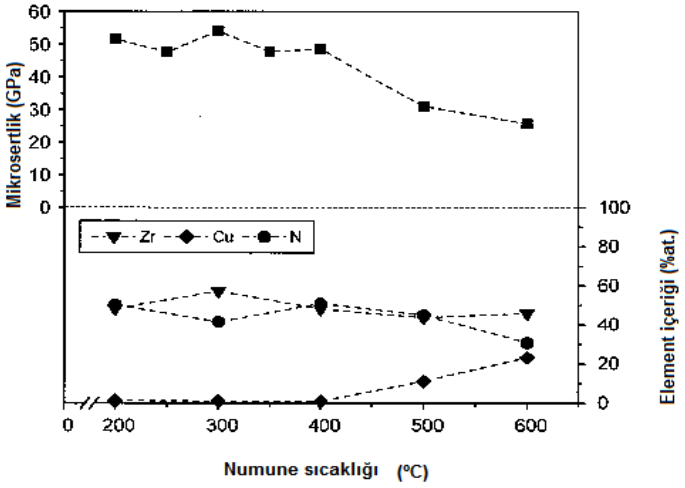
- Veprek'in yaklaşımı [44] (nc-MeN/nitrür): Bu yaklaşımda nanokompoziti oluşturan iki faz da serttir.
- Musil'in yaklaşımı [45] (nc-MeN/metal): Bu yaklaşımda ise nanokompoziti oluşturan fazlardan biri sert, diğeri ise yumuşaktır.

Veprek'in yaklaşımında nanokompozit kaplamada çok yüksek sertlik değerlerine ulaşılabilmesi için tane sınırlarında çok kuvvetli bağların yanı sıra iki fazın da sert olması ile birlikte bir fazın mulaka amorf yapıda olması savunulmaktadır. İki fazın da nanokristalin olduğu durumlarda yine yüksek sertlik değerlerine ulaşılmakta ancak bir fazın amorf yapıda olduğu sertlik değerlerine erişilememektedir. Veprek ve arkadaşlarının çalışmalarında [46,47], ikili nc-TiN/a-Si_3N_4 nanokompozit kaplamalarda 40-60 GPa sertlik değerlerine ulaşılırken, üçlü sistem olan nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$ nanokompozit kaplamalarda ise sertlik değeri 80 GPa'a kadar çıkmaktadır. Bu üçlü sistemin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$ nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi [47].

Musil'in yaklaşımında ise sert ve yumuşak fazların komnbinasyonları ile nanokompozit kaplama üretimi söz konusudur. Musil, Zeman ve arkadaşları [48,49] Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarda yapıya giren bakır oranının değişimine bağlı olarak mikroyapıdaki ve sertlikteki değişimleri incelemişlerdir. Atomik oranda %23 bakır içeren kaplamalarda tane boyutları 10-15 nm civarlarında tespit etmişler ve tercihli bir yönlenme gözlemlememişlerdir. Bakır oranının azalması ile (%1-2 at.) ZrN (111) düzleminde tercihli bir yönlenme ve tane boyutlarında artış (19-38 nm) gözlemlemişlerdir. Sertlik değerleri düşük bakır içeren kaplamalarda (%1-2 at.) 50 GPa civarlarında iken, yüksek bakır içeren kaplamalarda (%23 at.) ise 30 GPa'ın altına inmektedir. Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarda mikrosertlik değerlerinin ve kimyasal kompozisyonun sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Zr-N-Cu kaplamalarda sıcaklığa bağlı kimyasal kompozisyon ve mikrosertlik değişimi [49].

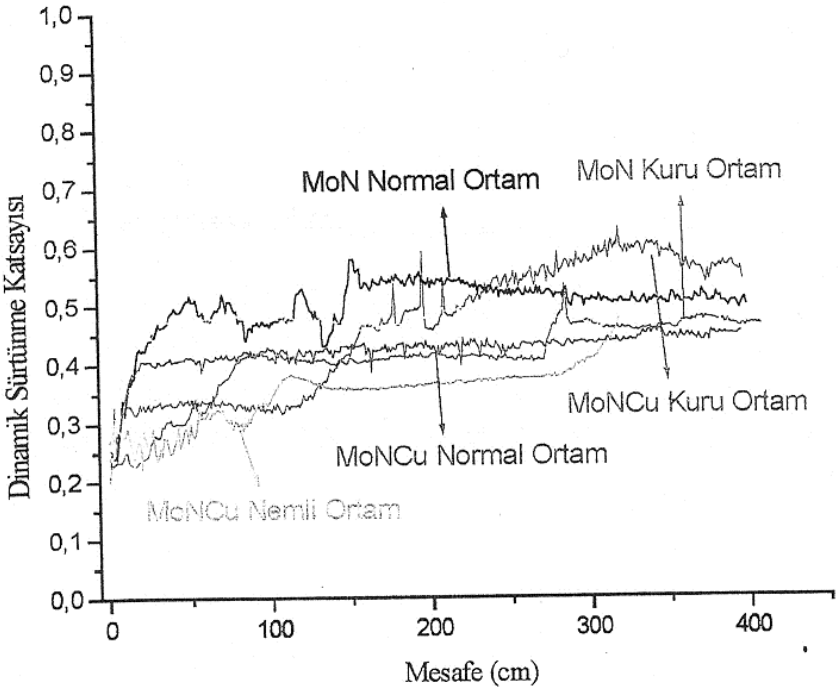
4.1 Mo-N-X (X=Alaşım Elementi) Nanokompozit Kaplamalar

Nanokompozit kaplamalarda sert fazı oluşturan geçiş metallerinin nitrürleri kaplamanın özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Molibden nitrürler bu manada yüksek sertlikleri ve üstün tribolojik özellikleriyle nanokompozit kaplama tasarımlarında çeşitli araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Literatürde molibden nütrüre Si [50], Al [51], Cu [13, 15, 27-30] ve Ag [14] katkılandırılarak yapılan çalışmalar bulunmuştur.

Eryılmaz Doktora çalışmasında [13] katodik ark FBB yöntemiyle farklı N_2 basınçlarında (0.2 Pa ve 1.0 Pa) Mo ve Cu katodlar kullanarak Mo-N-Cu içerikli kaplamalar üretmiştir. Bu iki basınçta her bir kaplamada Cu katodun akımları değiştirilerek (100 A, 70 A, 50 A) ve katodun önüne delikli filtre levha yerleştirilerek kaplamalardaki Cu oranlarının çeşitliliği sağlanmıştır. 1 Pa basınçta gerçekleştirilen kaplamalarda bakır içeriği %0.6 – 20.78 at. aralığında değişirken, 0.2 Pa basınçta gerçekleştirilen kaplamalarda bakır içeriği %0.7 – 12.9 at. aralığında değişmektedir. XRD analizleri sonucu araştırmacı 1 Pa N_2 basıncında gerçekleştirdiği kaplamalarda hegzagonal δ-MoN fazını tespit etmiştir. Ayrıca bu basınçta yapıya bakırın girmesiyle XRD piklerinde genişleme yani tane boyutlarında küçülme ile birlikte kübik γ-Mo_2N fazının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. 0.2 Pa N_2 basıncında gerçekleştrilen kaplamalarda ise kübik γ-Mo_2N fazının yapıda bulunduğu görülmektedir. Yapıya bakırın girmesiyle XRD pikleri genişlemiştir fakat bu genişleme δ-MoN fazındaki kadar belirgin olmadığı söylenmektedir. En yüksek sertlik değeri % 3.04 at. bakır içeren δ-MoN-Cu kaplamasında elde edilmiştir ve bu değer 5657,7 ± 148 kg/mm^2 olarak görülmektedir. Kaplamaların sertliği % 3.04 at. bakır değerine kadar yükselmekte daha sonra ise düşmeye başlamaktadır. γ-Mo_2N kaplamalarda da bu durum benzerlik göstermektedir. Bu sınıfta da en yüksek sertlik % 3.26 at. bakır içeren γ-Mo_2N-Cu kaplamasında elde edilmiştir (4470 kg/mm^2). Bu değerden fazla bakır içeren kaplamalarda sertliğin düştüğü araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir.

Öztürk yüksek lisans tez çalışmasında [15] γ-Mo_2N ve %21.15 at. Cu içeren Mo-N-Cu kaplamalar üretmiştir ve bu kaplamaların farklı bağıl nem oranlarında (%32, %50, %85) kazımalı aşınma davranışlarını incelemiştir. Araştırmacı alümina top kullanarak gerçekleştirdiği aşınma deneyleri sonucu her üç ortam için, Mo-N-Cu kaplamanın sürtünme katsayısının Mo-N kaplamanın sürtünme katsayısından daha

düşük olduğunu ve ayrıca yine Mo-N-Cu kaplamanın aşınma derinliğinin Mo-N kaplamaya göre daha yüksek olduğunu belirtmiştir. Mo-N-Cu kaplamaların sürtünme katsayısı kuru ortam deneylerinde 0.6 seviyelerine kadar çıkarken nemli ortam deneylerinde bu değerin 0.45 seviyelerinde kaldığı görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin artan nem ile birlikte yapıda yağlayıcı özelliklere sahip molibden ve bakır oksitlerin daha kolay oluşmasının olabileceği belirtilmiştir. Mo-N ve Mo-N-Cu içerikli kaplamaların farklı nem oranlarına sahip ortamlardaki sürtünme katsayısı değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



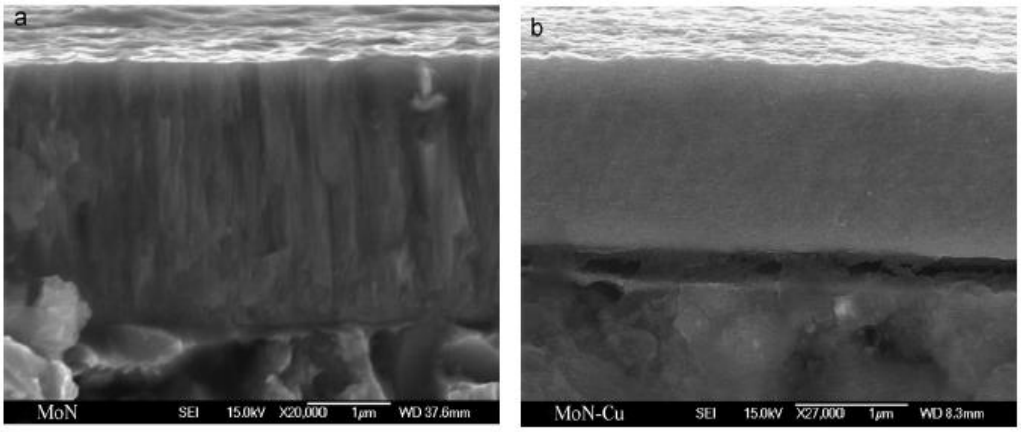
Şekil 4.4 : Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların üç farklı nem oranına sahip ortamlarda kazımalı aşınma deneyleri sonucu mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [15].

Ürgen ve grubu [27] TiN, CrN ve MoN kaplamalara bakır ilavesinin tribolojik özelliklere etkisini kristal kimyası yaklaşımı ile incelemişlerdir. Nanokompozit kaplamaların üretiminde katodik ark FBB ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Kaplamalardaki Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ve sertlik değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılandırılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri [27].

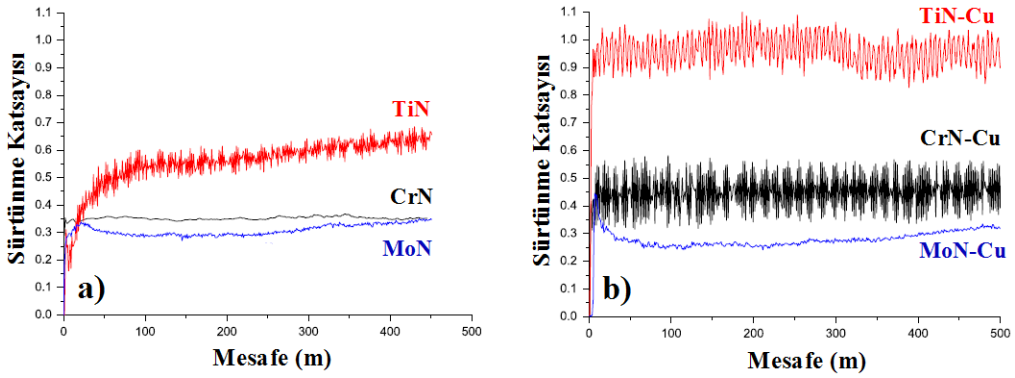
Kaplama	Cu (% at.)	Cu (% ağ.)	Kalınlık (µm)	Sertlik (GPa)
MoN	-	-	2.5	37±0.6
MoN-Cu	5.5	3.7	2.4	42±0.7
TiN	-	-	2.5	32±0.6
TiN-Cu	12.8	16.3	1.8	30±0.6
CrN	-	-	3	28±0.5
CrN-Cu	11.2	13.3	3.8	27±0.5

Mo-N kaplamanın kesit görüntüsü incelendiğinde kolonsal yapı görülürken yapıya bakır girmesiyle oluşan Mo-N-Cu kaplamada ise bu kolonsal yapının ortadan kalktığı görülmektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : SEM kesit görüntüleri a) MoN kaplama b) MoN-Cu kaplama [27].

Kaplamaların disk üzeri top deneyleri, 5 N normal yük altında, Al_2O_3 top (Ø10 mm) kullanılarak 0.2 m/s döndürme hızında, 500 m mesafede yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

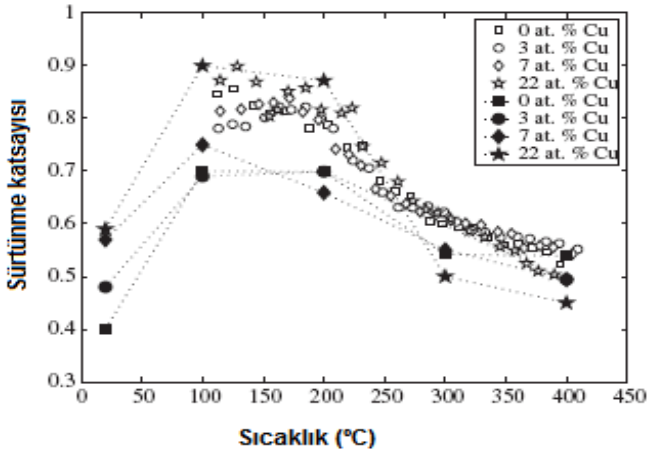


Şekil 4.6 : Disk üzeri top deneyi ile elde edilen sürtünme katsayıları a)MoN, CrN ve TiN kaplamalar b) TiN-Cu, CrN-Cu ve MoN-Cu içerikli kaplamalar [27].

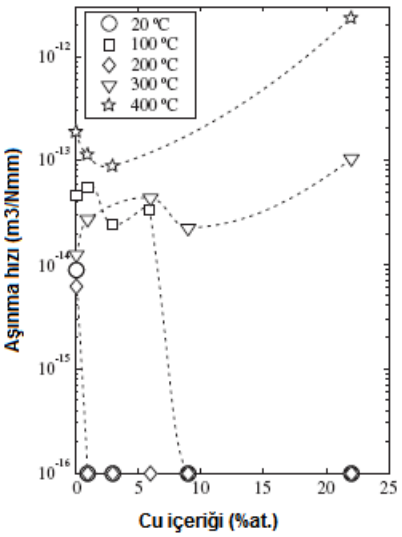
Kaplamalara Cu ilavesinin tribolojik davranış üzerinde, TiN kaplamalarda olumsuz, CrN kaplamalarda fazla bir değişime neden olmadığı ve MoN kaplamalarda ise olumlu yönde (aşınma ve sürtünme azalması) etki yaptığı açıklanmıştır. Kaplamaların aşınma izlerinden alınan Raman analizleri kristal kimyası yaklaşımı açısından incelenmiştir. Aşınma sonrası kaplamalarda açığa çıkan oksitler arasında MoO_3'in diğer oksitlere (TiO_2, CuO, Cr_2O_3 ve CrO_2) nazaran daha yüksek iyonik potansiyel değerine (8.2) sahip olduğundan daha düşük sürtünme katsayısı sağladığı belirtilmiştir. Yapıya giren Cu ilavesi sonucu aşınma izlerinden Raman spektrumları incelendiğinde MoO_3 ve CuO karışımları tespit edilmiştir. Bu karışımların (örneğin $CuMoO_4$) katı yağlayıcılık özellikleri ve kristal kimyası açısından iyonik potansiyelleri arasındaki yüksek farktan dolayı tribolojik davranış üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir.

Suszko ve arkadaşları [28] manyetik alanda sıçratma yöntemi ile saf γ-Mo_2N ve %1-21 at. aralıkta Cu içeren γ-Mo_2N kaplamaları N_2/Ar ortamında ve -30 V BIAS voltajı uygulayarak üretmişlerdir. Sertlik değerleri incelendiğinde %1-3 at. Cu içeren kaplamalarda en yüksek sertlik değerlerinin elde edildiği görülmüş, artan Cu içeriğiyle saf γ-Mo_2N kaplamalardaki sertlik değerlerinden de düşük değerler gözlenmiştir. Bu çalışmada kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme ve aşınma özellikleri de incelenmiştir. 20, 100, 200, 300, 400 ºC sıcaklıklarda gerçekleştirilen disk üzerinde top deneylerinde alümina top ve 1 N yük kullanılmıştır. Bütün kaplamalarda en yüksek sürtünme katsayısının 100 ºC'de ortaya çıktığı, 400 ºC'de ise bu değerin tüm kaplamalarda minimuma indiği görülmüştür. 400 ºC'de Cu içeriği arttıkça sürtünme katsayısının düştüğü gözlenmiştir. Sürtünme özelliklerindeki bu gelişme araştırmacılar tarafından MoO_3 ve ve az miktarda $CuMoO_4$ içeren oksit

karışımları ile ilişkilendirmişlerdir. Farklı Cu içeriğine sahip kaplamaların aşınma esnasındaki sıcaklığına bağlı olarak sürtünme katsayısılarındaki değişim Şekil 4.7'de verilmiştir. Araştırmacılar 100 ºC'de sürtünmede meydana gelen artışının nedeninin, nemli ortamlarda malzeme yüzeyine absorbe olan suyun ve suyla birleşen çeşitli kirleticilere bağlamışlardır. Aşınma hızlarına bakıldığında 300 ve 400 ºC'de yapılan deneylerde Cu oranı arttıkça aşınma hızının arttığı, 200 ºC'de bakır içeren tüm kaplamalarda aşınma hızının sıfıra yakın olduğu görülmektedir. Farklı aşınma deneyi sıcaklıklarında kaplamalarda Cu içeriğine bağlı aşınma hızı değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir.

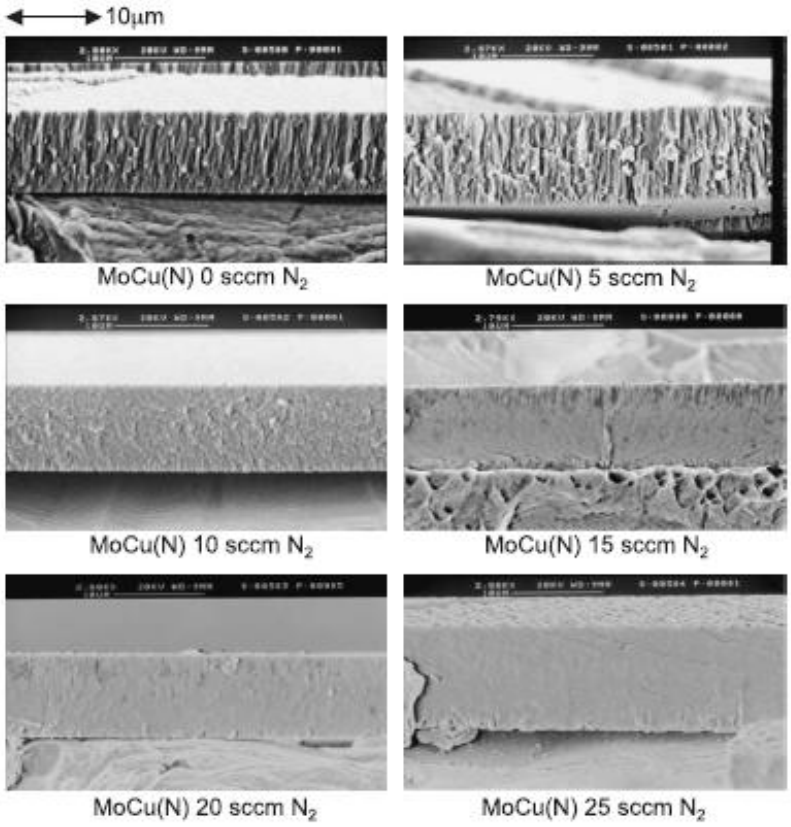


Şekil 4.7 : Farklı Cu içeriklerine sahip Mo_2N kaplamaların aşınma deney sıcaklıklarına bağlı sürtünme katsayısı değişimi [28].



Şekil 4.8 : Farklı aşınma deney sıcaklıklarında Mo_2N kaplamalardaki Cu içeriğine bağlı aşınma hızı değişimi [28].

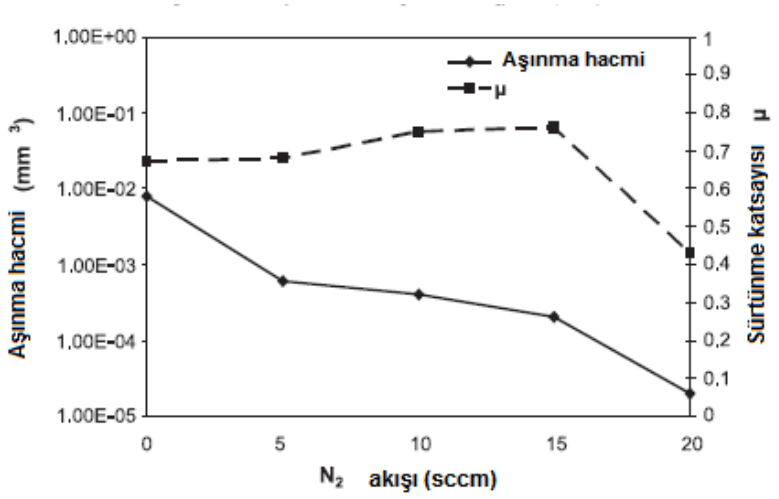
Leyland ve arkadaşları [29] dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemini kullanarak ürettikleri düşük oranlarda (0 – 25 sccm) N_2 ile katkılandırılmış Mo-Cu metalik nanokompozit kaplamaların yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplamaların XPS analizleri sonuçlarına göre 0 - 25 sccm aralığında N_2 katkılandırılması sonucu kaplamaların yapısına 0 – 41 % at. N girdiği tespit edilmiştir. XRD verileri ise 15 sccm N_2 akış değerine kadar (yaklaşık % 41 at. N) faz yapıları göz önünde bulundurulduğunda kaplamaların metalik olduğu söylenmektedir. 15 sccm N_2 akışında ise (yaklaşık % 24 at. N) Mo_2N piklerinin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Artan azot oranıyla birlikte kaplamalardaki kolonsal yapıların giderek yok olduğu görülmektedir. Farklı azot oranlarına sahip kaplamaların kesitten SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Kaplamaların sertlik değerlerinin yapıya azotun girmesiyle arttığı, maksimum sertlik olan 32 GPa değerinin ise 15 sccm N_2 akışında üretilen MoCu(N) kaplamaya ait olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.9 : Farklı N_2 akışlarında üretilen MoCu(N) kaplamaların kesitten alınan SEM görüntüleri [29].

Tribolojik özelliklerin incelenmesi amacıyla kaplamalar 10 N yük altında, 0.1 m/s hızla ve çelik top kullanılarak karşılıklı aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda aşınma hacim miktarının azot miktarı arttıkça azaldığı tespit

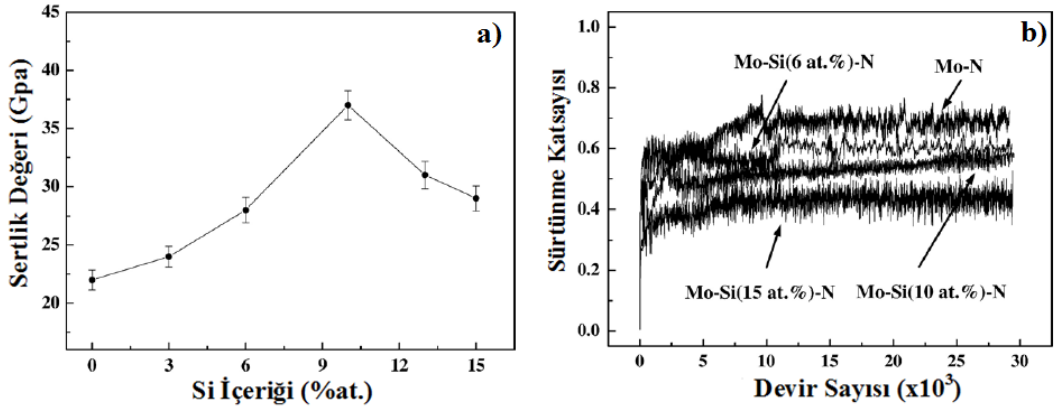
edilmiştir. Sürtünme katsayısının azot içermeyen kaplamalarda 0.68 değerlerinde olduğu, yapıya az miktarda azotun girmesiyle bu değerin ufak bir artışla 0.75 değerlerine çıktığı, azot miktarının daha da artmasıyla sürtünme katsayısının düştüğü araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. En düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hacminin 20 sccm N_2 akışında üretilen kaplamada görüldüğü belirtilmiştir. Farklı N_2 akışında üretilen MoCu(N) kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 : Farklı azot akışlarında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen MoCu(N) kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi değerleri [29].

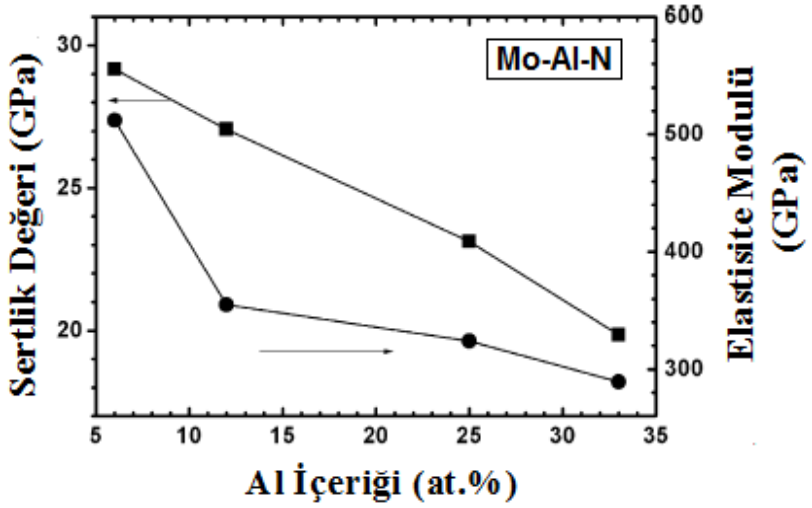
Heo ve arkadaşları [50] $1.3x10^{-3}$ Pa basınca sahip N_2/Ar ortamında ark ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sistemi ile Mo-Si-N kaplamaları üretmişlerdir. Ark katod malzemesi olarak Mo, manyetik alanda sıçratma katod malzemesi olarak da Si kullanmışlardır. Kaplamalarda Si içeriği %10 at. değerine kadar arttıkça, sertlik değerinin de giderek arttığını ve bu içerikte maksimum sertlik olan 37 GPa'a ulaşıldığı görülmüştür. Yapıya atomik oranda %10'dan fazla Si girmesiyle sertlik değerlerinin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Araştırmacılar Mo-Si-N kaplamalardaki sertlik artışını yapıya Si girmesiyle oluşan amorf Si_3Ni_4 fazının Mo_2N fazını çevreleyerek tanelerin büyümesini engellemesi ve tane sınırı sertleşmesiyle ilişkilendirmişlerdir. Diğer bir sebebin de silisyumun Mo_2N içerisinde çözünmesi sonucu çökelme sertleşmesinin meydana gelmesi olarak açıklanmıştır. Kaplamalarda Si içeriğinin %10'un (at.) üzerine çıkmasıyla sertliğin düşmesi ise amorf Si_3Ni_4 fazının hacminin genişlemesi ile açıklanmıştır.

Aşınma özelliklerinin incelenmesi amacıyla 1 N yük altında çelik toplar kullanılarak Mo-Si-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri yapılmıştır. Si içeriğine bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısı değeri farklılık göstermektedir. Şekil 4.11'de farklı Si içeriklerine sahip kaplamaların sertlik ve sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. Si içermeyen Mo_2N kaplamanın sürtünme katsayısı 0.65 olarak tespit edilirken, Si içeriğinin %15 at.'e yükselmesi ile sürtünme katsayısı değerinin 0.4'e düştüğü görülmektedir. Araştırmacılar sürtünmedeki bu gelişmenin Si_3Ni_4 fazı ile H_2O'nun tribokimyasal reaksiyona girmesi sonucu SiO_2 veya $Si(OH)_2$ tribo-katmanların oluşmasıyla meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu ürünlerin kendinen yağlayıcı özelliğe sahip olduklarını eklemişlerdir.



Şekil 4.11 : Hibrit kaplama sistemi ile üretilen farklı Si içeriğine sahip Mo-N-Si kaplamaların a) sertlik değerleri, b) devir sayısına bağlı ile sürtünme katsayıları değişimi [50].

Yang ve grubu [51] Mo-Al-N içerikli kaplamaları N_2/Ar ortamında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretmişlerdir. Yapıya giren Al miktarının tane boyutuna, sertliğe ve oksidasyon direncine olan etkisini incelemişlerdir. Yapıya giren Al miktarının atomik olarak %6'dan %33'e çıkmasıyla tane boyutunun 8nm'den 30nm'ye çıktığı belirtilmiştir. Maksimum sertlik olan 29 GPa değerinin %6 at. Al içeriğinde gözlenmiş, artan Al içeriğiyle birlikte bu değerin giderek düştüğü tespit edilmiştir. Kaplamaların Al içeriğine bağlı sertlik ve elastisite modülü değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



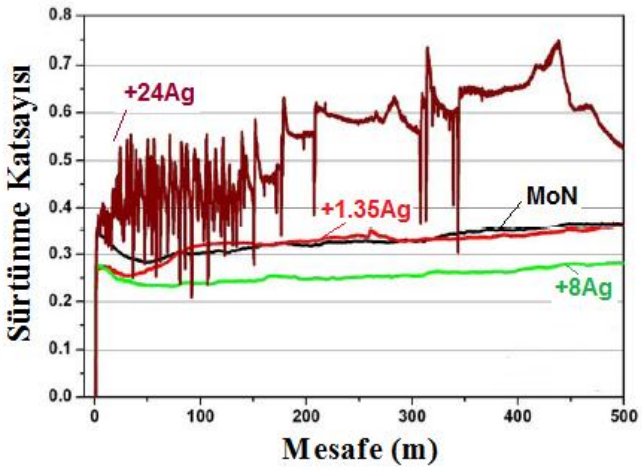
Şekil 4.12 : N_2/Ar ortamında manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen Mo-Al-N kaplamaların Al içeriğine bağlı sertlik ve elastisite modülü değerleri [51].

Ezirmik doktora tezinde [14] Mo-N-Ag içerikli nanokompozit kaplamaları katodik ark FBB ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sistemi ile üretmiştir. Katodik ark hedef malzemesi olarak Mo, manyetik alanda sıçratma hedef malzemesi olarak da Ag kullanmıştır. Kaplamalar sonucunda Ag farklı oranlarda katkılandırılmış MoN ve Mo_2N yapıları XRD verilerinde görülmektedir. Araştırmacı Ag ilavesinin kaplama sertliklerinde saf Mo_2N ve MoN kaplamalara oranla sertliklerini 11 ile 13 GPa değerlerine kadar düşürdüğünü tespit etmiştir. Bunun sebebi olarak ise yumuşak Ag fazının tane sınırlarının alanını arttırarak plastik deformasyon oluşmasını öne sürmektedir.

Tribolojik özelliklerin incelenmesi amacıyla araştırmacı kaplamalara karşılıklı aşınma, kazımalı aşınma, disk üzeri top ve disk üzerinde pin aşınma deneylerini uygulamıştır. Çelik toplara karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde, kaplamalarda artan gümüş oranı ile birlikte çelik toplardaki aşınma miktarının da azalma gösterdiği gözlenmiştir. Kazımalı aşınma deneylerinde yapıda yüksek oranda bulunan Ag içerikli kaplamalardaki aşınma miktarının, artan sıcaklıklarla birlikte azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Kazımalı aşınma deneyinde sıcaklığın 100ºC'ye artırılması ile %20 at.'den fazla Ag içeren kaplamalarda gümüşün yumuşaması nedeni ile oluşan aşınma miktarı azalma gösterdiği bulunmuştur.

2 N yük altında alümina top kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen disk üzeri top deneylerinde, farklı Ag içeriğine sahip MoN kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Buna göre en düşük sürtünme katsayısı yaklaşık

0.25 ile %8 at. Ag içeren kaplamada görülürken, en yüksek sürtünme katsayısı ise % 24 at. Ag içeren kaplamada görülmektedir. Buradan yola çıkarak gümüşün sürtünmeyi olumlu etkilemesi için kritik değeri aşmaması gerektiği belirtilmiştir.



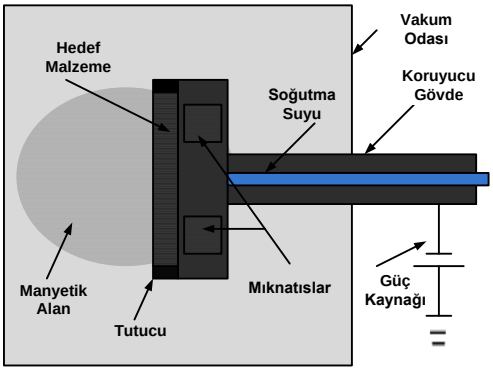
Şekil 4.13 : Farklı oranlarda Ag içeren MoN-Ag kaplamaların Al_2O_3 topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [14].

5. NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN FBB YÖNTEMLERİ

Kaplamaların üretiminde çeşitli buhar biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler KBB (kimyasal buhar biriktirme) ve FBB yöntemleri olarak ikiye ayrılır. FBB yöntemlerinin KBB yöntemlerine göre avantajları arasında altlık malzeme seçimindeki çeşitlilik, çevreye zararlı bir yöntem olmaması söylenebilir. Nanokompozit kaplamalarda FBB yöntemlerinden manyetik alanda sıçratma, katodik ark ile birlikte katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemleri öne çıkmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmış ve hedef malzemeler Ar, N_2, N_2-Ar gibi farklı ortamlarda sıçratılmıştır.

5.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

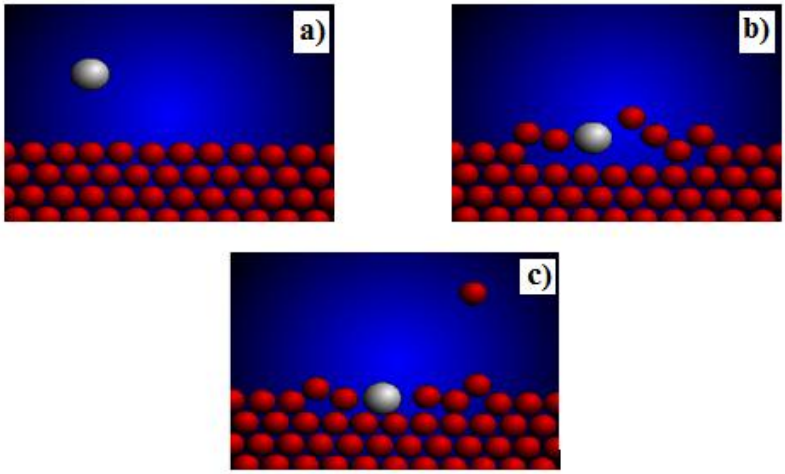
Manyetik alanda sıçratma yöntemi ince filmlerin kaplanmasında sıklıkla kullanılan bir FBB yöntemidir. Sistem negatif doğru akım veya RF potansiyelin uygulandığı bir hedef malzemeden ibarettir. Hedef malzemesi soğutma suyu ile soğutulmalıdır. Alt metal tutucusu topraklanabilir veya kaplama sisteminden izole edilebilir veya negatif potansiyel uygulanabilir. Manyetik alanda sıçratma yönteminin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Manyetik alanda sıçratma yönteminin şematik gösterimi.

Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme üzerine uygulanan 500 V'luk negatif gerilim ile plazmayı oluşturan Ar gazının pozitif iyonları hedef malzemenin

üzerine yönlendirilir. Bu pozitif iyonlar yeterli enerjiyle hedef malzemenin yüzeyine çarparsa yüzeyden momentum transferi gerçekleşir ve hedef malzeme atomları sıçratılır. Hedeften kopan bu atomlar kaplanacak parça üzerine birikerek kaplamayı oluşturur. Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme atomunun sıçratılması Şekil 5.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Sıçratma işleminde inert gaz kullanımıyla kaplama malzemesi direk birikeceği gibi, reaktif bir gazın (Ar, O_2 vs.) sisteme beslenmesiyle altlık üzerinde hedef malzemenin nitrürleri ve oksitleri gibi çeşitli bileşikleri biriktirilebilir [53].



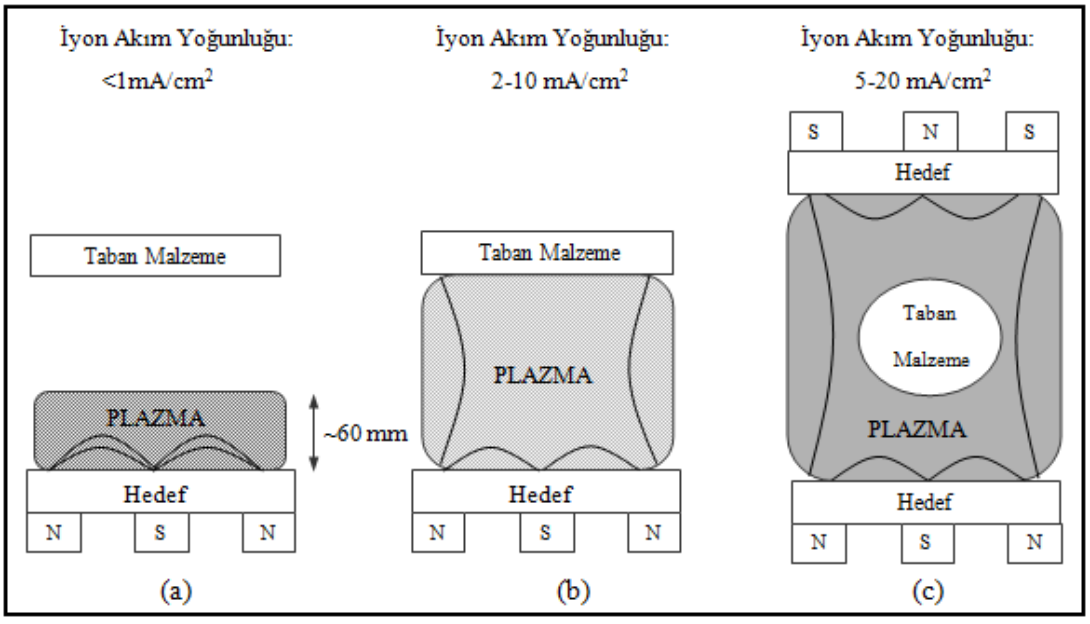
Şekil 5.2 : Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme atomunun inert gaz iyonu tarafından sıçratılması [54].

Manyetik alanda sıçratma yönteminin diğer sıçratma yöntemlerinden farkı vakum odasında yaratılan manyetik alanların yardımıyla sıçrayan atomların yönlendirilebilmesidir. Böylece büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanırken uniform bir kaplama kalınlığı elde edilebilir [15]. Bu sistemde mıktanıslar, bir kutubu merkezde diğeri ise çevrede olacak şekilde yerleştirilmektedir. Böylece sistem içindeki iyonize elektron ile atom arasındaki çarpışma ihtimali artırılır. İyonizasyon verimliliği artışı ile yoğun bir plazma alanı oluşur ve sıçratma miktarında artış görülür, bu da kaplama hızını arttırıcı bir etkendir. İyonizasyon verimliliğinin artmasıyla daha düşük basınç ve gerilim değerlerinde çalışılması mümkün hale gelir [54].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzemeye çarpan iyonlar ikincil elektronların da saçılmasına sebep olur. Bu ikincil elektronlar mıknatıslar tarafından oluşturulan manyetik alan sayesinde plazmanın dışına çıkamaz ve böylece plazmayı zenginleştirirerek kararlı kalma süresini arttırır.

Konvansiyonel (dengeli) ve dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemleri arasındaki fark çok küçük olmasına rağmen hedef malzeme önünde oluşturulan plazmanın kapanma şeklindeki farklılık nedeni ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Konvansiyonel sistemde plazma hedef bölgesine çok yakındır ve sistemdeki yoğun plazma yaklaşık 60 mm ile sınırlı bir bölgede yer almaktadır. Bu mesafenin uzağında yer alan taban malzemede oluşacak kaplamaların yapı uniform olmayacaktır ve iyon akım yoğunluğu değerinin 1 mA/cm^2'nin altına inmesi durumunda film yeterli bir şekilde gelişemeyecektir. Sıçrayan iyonların enerjilerini artırmak, taban malzemeye uygulanan negatif potansiyel ile sağlanır. Fakat yapıdaki hataları ve iç gerilmeleri artırarak kaplama özellikleri de etkilenmektedir. Bu yöntem ile büyük ve karmaşık yapılı malzemelerin kaplanması zor olmaktadır. İç gerilimlere sahip olmayan yoğun filmlerin elde edilebilmesi için nispeten düşük enerjili (<100 eV) ve yüksek akım yoğunluklu (>2 mA/cm^2) iyonlar tercih edilmelidir. Bu da dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile mümkün olabilmektedir [53].

Dengesiz manyetik alanda sıçratma yönteminde dış kenarda bulunan mıknatıslar iç taraftakilere göre daha güçlüdür. Böylece tüm manyetik alan çizgileri hedef malzemenin merkezinde kapanmaz. Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemlerindeki plazma bölgelerinin şematik gösterimi Şekil 5.3'te gösterilmektedir.



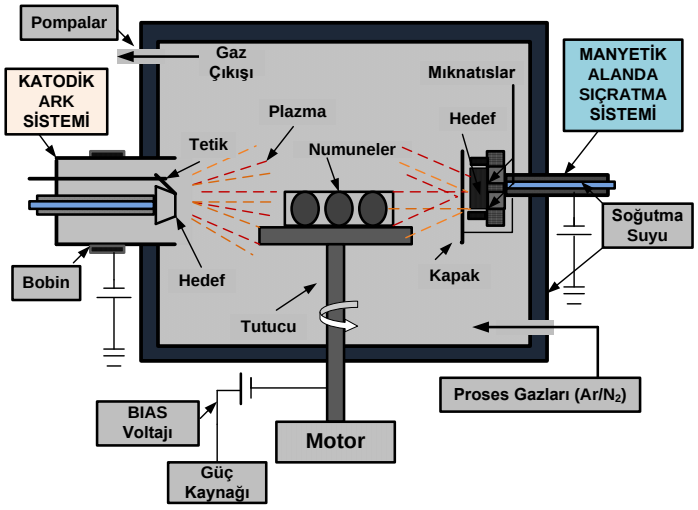
Şekil 5.3 : Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak oluşturulan plazma bölgeleri a)konvansiyonel (dengeli) b) dengesiz c) kapalı alan dengesiz sistem [53].

5.2 Hibrit Kaplama Sistemi

Hibrit kaplama yönteminde çeşitli kaplama tekniklerinin avantajlı özelliklerinin tek bir proseste bir araya getirilmesi amacıyla aynı anda kullanımı söz konusudur. Laboratuar grubumuzca yapılan pek çok çalışmada katodik ark FBB yöntemi ile manyetik alanda sıçratma yönteminin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sistemi kullanılmıştır [13-16, 27].

Katodik ark FBB yönteminde de buharlaştırılarak kaplanacak olan malzeme vakum haznesinde katot olarak ve kaplanacak olan taban malzeme de anot olarak yerleştirilir. Kaplama işleminin temel prensibi yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerine tetikleme yapılarak ark oluşturulmasına dayanır. Katot üzerinde tetikleme ile oluşturulan arkın oluştuğu noktalar katot yüzeyinde hızla yer değiştirerek katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, yüksek elektron yoğunluğuna sahip katot önündeki bölgede çarpışmalar sonucu iyonize olurlar ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar [55].

Katodik ark FBB yönteminde birikme hızı iyonizasyon derecesinin daha yüksek olması nedeniyle manyetik alanda sıçratma yöntemine göre daha fazladır. Bu nedenle nanokompozit üretimine yönelik çalışmalarda hibrit kaplama sistemi kullanılacaksa yapıyı oluşturacak ana fazın içeriği dik ark FBB yöntemi ile sağlanırken katkılandırılacak element ise manyetik alanda sıçratma hedef malzemesinden sağlanır. Katodik ark FBB ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin aynı anda kullanıldığı hibrit kaplama yönteminin şematik gösterimi Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 : Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) sisteminin şematik gösterimi.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda ilk olarak nanokompozit kaplama üretiminde kullanılacak olan Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin SPS tekniği ile üretimi yer almaktadır. Ardından bu hedeflerin içerisinde hapsolmuş olabilecek oksijenin giderilmesi için hidrojenle redükleme işlemi ve hedeflerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri iki farklı grupta gerçekleştirilmiştir. İlk grupta farklı gazlar kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda belirli aralıklarla BIAS voltajının değiştirilmesiyle, bu parametrelerin kaplama içeriğine ve kaplama kalınlığına olan etkisi GDOES analizleri ile ortaya koyulmuştur. İkinci grupta ise optimum koşullar olarak kabul edilen BIAS voltajı uygulanmadan ve -100 V BIAS voltajı uygulanarak N_2/Ar atmosferinde Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamalar üretilerek kalınlıkları tespit edilmiştir. Ardından EDS, XRD ve mikrosertlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak optimum kabul edilen koşullarda (-100 V BIAS voltajı ile) üretilen kaplamaların sınır yağ koşullarında disk üzeri pin aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

6.1 Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn Hedef Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu

6.1.1 Toz karışımlarının hazırlanması

Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin üretilmesinde Alfa Aesar firmasından temin edilen saf Mo (-100 mesh), saf Cu (-100 mesh) saf Sn (-100 mesh) ve bronz (-100 mesh, ağırlıkça %90 Cu - % 10 Sn) tozları kullanılmıştır. Her üç hedef için 75 mm çap ve 6 mm yükseklikteki SPS kalıbını dolduracak miktarda toz karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar sinterleme işleminden önce 1 saat boyunca karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi için WAB Turbula marka karıştırma cihazı kullanılmıştır. Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedefler için hazırlanan toz karışımlarının bileşimi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Kaplamalarda kullanılacak hedeflerin sinterlenmesi için hazırlanan toz karışımlarının bileşimi.

	Mo (%ağ.)	Cu (%ağ.)	Sn (%ağ.)	Ni (%ağ.)
Mo-Cu hedef	90	9.5	-	0.5
Mo-Cu-Sn hedef	90	9	1	-
Mo-Sn hedef	90	-	10	-

Yalnızca Mo-Cu içeren hedeflerin sinterleme işleminde yeterli bağlanma sağlanmaması üzerine bu toz karışımına bağlayıcılık katması açısından %0.5 ağ. Ni ilave edilmiştir.

6.1.2 SPS ile hedeflerin sinterlenmesi ve yoğunluk ölçümleri

Spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi geleneksel sinterleme yöntemlerine oranla pek çok avantajı bulunan bir sistemdir. Konvansiyonel metal tozlarının yanı sıra, ultra hassas, nanofazlı malzemeler ile birlikte seramikler, polimer-metalik kompozitler de bu sistem çerçevesinde çalışılabilen malzeme grupları arasında yer almaktadır. Bu sistemde ayrıca bağlayıcılara veya ön-sinterleme aşamalarına ihtiyaç duyulmamaktadır, böylece toz karışımından direkt olarak net şekle yakın parçalar üretilebilmektedir. Bu sistemde grafit kalıp içerisine yerleştirilen toz numunede yüksek enerjili ve düşük voltajlı spark enerjisi oluşturularak, ısının bütün malzeme boyunca üniform bir şekilde yayılması sağlanır. Isının dış kaynaklar ile sağlanması sayesinde ısıtma ve soğutma işlemleri oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Spark plazma sinterleme yönteminin diğer geleneksel sinterleme yöntemlerine göre en büyük avantajları ise şunlardır [56]:

- Isıtma, soğutma ve basınç üzerinde hassas kontrol kabiliyeti
- Hızlı sinterleme
- Üniform sinterleme
- Tek basmada yüksek yoğunluklu malzeme
- Düşük çalışma maliyetleri
- Kolay operasyon

Bu tez kapsamında manyetik alanda sıçratma yönteminde kullanılacak hedeflerin üretilmesinde de üstün avantajlarından dolayı SPS yöntemi tercih edilmiş ve SPS Syntex 7.40 MK VII marka sinterleme ünitesi kullanılmıştır.

Sinterleme işleminden önce hazırlanan her bir toz karışımı 75 mm çapında ve 6 mm yüksekliğindeki grafit kalıplara yerleştirilmiş ve yanları da iletkenliğin daha da arttırılması açısından grafit folyo ile sarılmıştır.

Her bir sinterleme işleminde 50 MPa değerinde basınç uygulanmıştır. Basınç sıfır değerinden 50 MPa değerine kadar manuel ve kademeli olarak arttırılmıştır. Numunelerde çekilmenin sona erdiği sıcaklıktan itibaren 5 dk beklendikten sonra işlem sona erdirilmiştir. Mo-Cu hedefin sinterlenmesi sonrası bir miktar bakır kusmasının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Her bir hedef için kaydedilen sinterleme parametreleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Üretilen hedeflerin yoğunluk ölçümleri Arşimed prensibine göre yapılan bir düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Hedefler ilk önce havada daha sonra da etil alkolün (d=0.8) içerisinde tartılmıştır. Ölçülen bu değerler denklem 6.1'de yerine koyularak yaklaşık yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Daha sonra bu değerlerin teorik yoğunluğa oranları hesaplanmıştır.

$$d_{numune} = \frac{m_{hava} - m_{sıvı}}{m_{hava}} \times d_{sıvı} \qquad \textbf{(6.1)}$$

m_{hava}: numunenin havada ölçülen ağırlığı

$m_{sıvı}$: numunenin sıvı içerisinde ölçülen ağırlığı

$d_{sıvı}$: ölçüm yapılan sıvının yoğunluğu

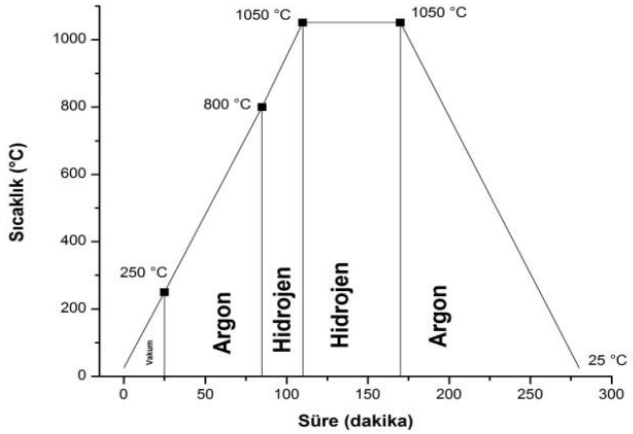
Çizelge 6.2 : Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin sinterleme parametreleri.

	Mo-Cu hedef	Mo-Sn hedef	Mo-Cu-Sn hedef
Sıcaklık	1100 °C	960 °C	985 °C
Basınç	50 MPa	50 MPa	50 MPa
Bekleme süresi	5 dk	5 dk	5 dk

6.1.3 Hedeflerdeki oksijenin redükleme işlemiyle giderilmesi

Üretilen hedeflerde mevcut olabilecek oksijenin giderilmesi amacıyla hedefler Linn marka fırında yüksek sıcaklıkta hidrojenle redükleme işlemine tabi tutulmuştur.

Numuneler vakum atmosferinde 25 dk içerisinde oda sıcaklığından 250 °C'ye, Ar atmosferinde 60 dk içerisinde 800 °C'ye ve 25 dk içerisinde H_2 atmosferinde 1050 °C'ye kademeli olarak ısıtılmıştır. 1050 °C'de 60 dk bekletilen hedefler, Ar atmosferinde 110 dakikada oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hidrojen ile redükleme fırınının izlediği rejim ve değişen atmosferler Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Hedeflerin oksijen giderme işlemine tabi tutulduğu hidrojenle redükleme fırınının izlediği rejim ve kullanılan atmosferler.

6.1.4 Hedeflerin kimyasal bileşiminin ve faz yapılarının tespiti

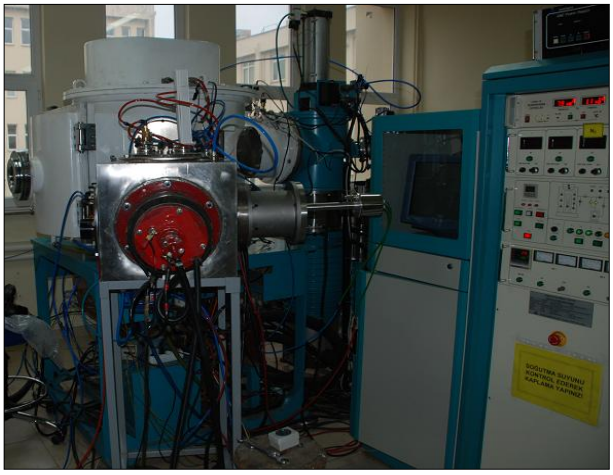
Hedeflerin elemental analizinde JEOL JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobunda bulunan Freedom EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) dedektörü kullanılmıştır. Filaman voltajı 30 kV olarak belirlenmiştir.

Faz tayinleri ise ince film ataçmanlı x-ışınları cihazı (Philips PW-3710) kullanılmıştır. Hedef malzemelerin faz tayini söz konusu olduğu için x-ışını giriş açısı verilmeden "Gonio" modunda analizler alınmıştır. 40 kV voltaj ve 40 mA akım değerlerinde X-ışını radyasyonu olarak Cu-Kα kullanılmıştır. Elde edilen x-ışını paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılarak hedeflerin içerisindeki faz yapıları tespit edilmiştir.

6.2 Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn Kaplamaların Üretimi

Kaplamaların üretiminde katodik ark FBB, manyetik alanda sıçratma gibi çeşitli fiziksel buhar biriktirme sistemlerinin bir arada kullanılabildiği çoklu fonksiyonlara

sahip bir sistem kullanılmıştır. Yüzey kaplama laboratuarındaki FBB sisteminin genel görünümü Şekil 6.2'de verilmiştir. Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların üretimi iki farklı grupta gerçekleştirilmiştir. İlk grupta BIAS voltajı, kullanılan gaz içeriği gibi parametrelerin kaplama içeriğine ve kaplama kalınlığına olan etkisi incelenmeye çalışılmıştır ve bu gruptaki kaplamalara yalnızca GDOES analizleri uygulanmıştır. İkinci grupta ise, GDOES analizleri sonucu optimum kabul edilen parametrelerde kaplamalara çeşitli karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 6.2 : Yüzey işlemleri laboratuarındaki FBB sisteminin görünümü.

6.2.1 Kaplama numunelerinin hazırlanması

Kaplamalarda taban olarak AISI M2 kalite yüksek hız takım çeliği diskler kullanılmıştır. Paslanmamaları için yağlı ortamda muhafaza edilen diskler ilk olarak iki tip endüstriyel deterjanların içinde ultrasonik temizlik ile yağlardan arındırılmıştır. Saf su ve alkol ile durulanan diskler kaplama öncesinde metalografik olarak parlatma işlemlerine tutulmuşlardır. Bu amaçla numune yüzeyleri, Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde 240 numaralı SiC zımparadan başlanarak sırasıyla 320-600-800-1000-1200 numaralı zımparalar kullanılarak ön parlatma işlemi yapılmış, ardından 3µm elmas süspansiyonlar kullanılarak disklerin yüzeyleri çuhada parlatılmıştır. Kaplama işleminde kullanılacak tüm taban malzemeleri mümkün olduğunca düz ve parlak olması sağlanmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra numuneler ultrasonik banyoda aseton (C_3H_6O) çözeltide 10 dakika ultrasonik temizliğe tabi tutulmuştur. Son aşamada 5 dakika süre ile izopropil alkol (C_3H_8O) ile tüm numuneler temizlenmiştir. Kaplamalarda kullanılan YHÇ taban malzemesinin kimyasal bileşimi Çizelge 6.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 : Altlık malzemesi olarak kullanılan yüksek hız çeliğinin bileşimi.

Element	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Si	W	V
Bileşim (at.%)	0.820	4.25	81.33	0.300	5.00	0.250	6.25	1.80

6.2.2 Kaplama derinliğine bağlı analize yönelik Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların üretimi

Bu grupta her kaplama için 2 adet 10 mm çaplı YHÇ disk kullanılmıştır. Bu gruba ait kaplamalarda manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmıştır. Hedefler aseton ve alkol ile temizlendikten sonra magnetronun kafasına yerleştirilmiştir. Farklı gaz içeriklerinin kaplama içeriğine etkisini incelemek amacıyla her bir hedef 0.5 Pa N_2 (P_T=0.5 Pa), 0.5 Pa (P_T=0.5 Pa) Ar ve 0.5 Pa N_2/0.5 Pa Ar (P_T=1.0 Pa) atmosferlerinde ayrı ayrı sıçratılmıştır. Sıçratma gücü 200 W olarak seçilmiştir. Kaplama işleminden önce numuneler katodik ark FBB sistemine bağlı olan 80 A akım değerinde çalıştırılan Cr katod ile 1 dakikalık periyodlar halinde -600 V, -800 V ve -1000 V hızlandırma voltajı uygulanarak bombardıman ile temizlenmiş ve ısıtılmıştır. BIAS voltajı DC güç kaynağından sağlanmıştır. BIAS voltajının kaplama içeriğine olan etkisinin incelenmesi amacıyla kaplamalar 0 V BIAS voltajında başlatılmış ve her 10 dakikada bir BIAS voltajı kademeli olarak -200 V değerine kadar arttırılmıştır. Toplam kaplama işlemi 50 dakika sürmüştür. Böylece derinliğe bağlı elemental analiz ile bu parametrelerin kaplama içeriğine etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. Derinliğe bağlı kaplama analizine yönelik üretilen kaplamaların parametreleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Derinliğe bağlı kaplama analizine yönelik üretilen kaplama parametreleri.

Numune kodu	**Hedef**	**Atmosfer**	**BIAS (V)**	**Güç (W)**
C10-148	Mo-Sn	Ar (P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-149	Mo-Sn	N_2(P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-155	Mo-Sn	N_2/Ar (P_T=1.0 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-156	Mo-Cu	Ar (P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-157	Mo-Cu	N_2 (P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-158	Mo-Cu	N_2/Ar (P_T=1.0 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-159	Mo-Cu-Sn	Ar (P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-160	Mo-Cu-Sn	N_2 (P_T=0.5 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200
C10-161	Mo-Cu-Sn	N_2/Ar (P_T=1.0 Pa)	-200, -150, -100, -50, 0	200

6.2.3 Aşınma ve deneylerine yönelik Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların üretimi

Bu kaplama grubunda ise her kaplama için 2 adet 10 mm çaplı ve 1 adet 50 mm çaplı YHÇ disk kullanılmıştır. Bu gruba ait kaplamalarda da manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmış ve her bir hedeften ikişer adet kaplama üretilmiştir. Her bir hedef için ilk kaplamada BIAS voltajı uygulanmaz iken ikinci kaplamada ise -100 V BIAS voktajı uygulanmıştır. Her bir kaplama N_2/Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Her iki gazın da kısmi basıncı da 0.75 Pa olarak ayarlanmış olup, toplam basınç 1.5 Pa'dır. Sıçratma gücü 200 W olarak seçilmiştir. Toplam kaplama süresi 1 saat olarak kararlaştırılmıştır. Kaplama işleminden önce numuneler katodik ark FBB sistemine bağlı olan ve 80 A akım değerinde çalıştırılan Cr katod ile 1 dakikalık periyodlar halinde -600 V, -800 V ve -1000 V hızlandırma voltajı uygulanarak bombardıman ile temizlenmiş ve ısıtılmıştır. Triboloji deneylerinde karşılaştırma yapılabilmesi için aynı parametrelerle saf Mo hedef kullanılarak bir referans Mo-N kaplama da üretilmiştir. Aşınma deneylerine yönelik kaplama parametreleri Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Aşınma deneyleri için üretilen kaplamaların üretim parametreleri.

Numune kodu	Hedef	Atmosfer	BIAS (V)	Güç (W)
C10-162	Mo-Cu-Sn	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	0	200
C10-163	Mo-Cu-Sn	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	-100	200
C10-164	Mo-Sn	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	0	200
C10-165	Mo-Sn	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	-100	200
C10-166	Mo-Cu	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	0	200
C10-167	Mo-Cu	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	-100	200
C10-170	Saf Mo	N_2/Ar (P_T=1.5 Pa)	-100	200

6.3 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri

6.3.1 Kaplama derinliğine bağlı elemental analiz

Kaplama derinliğine bağlı analiz yalnızca ilk grup kaplamalara uygulanmıştır. Kaplamaların derinliğine bağlı içeriğinin değişimi Jobin Yvon GDProfiler marka GDOES analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yüzeyi 4 mm çapında bir alan boyunca Ar gazı ile sıçratılmış ve taban malzemeye ulaşılıncaya kadar işleme

devam edilmiştir. Sıçratılan hedeflerden elde edilen optik emisyonlar ile derinliğe bağlı elemental bir profil elde edilmiştir. Burada amaç kaplamada yüzeyden taban malzemeye gidildikçe BIAS voltajının arttırılmasının farklı gaz ortamlarında içeriği nasıl etkilediğinin ortaya koyulmasıdır.

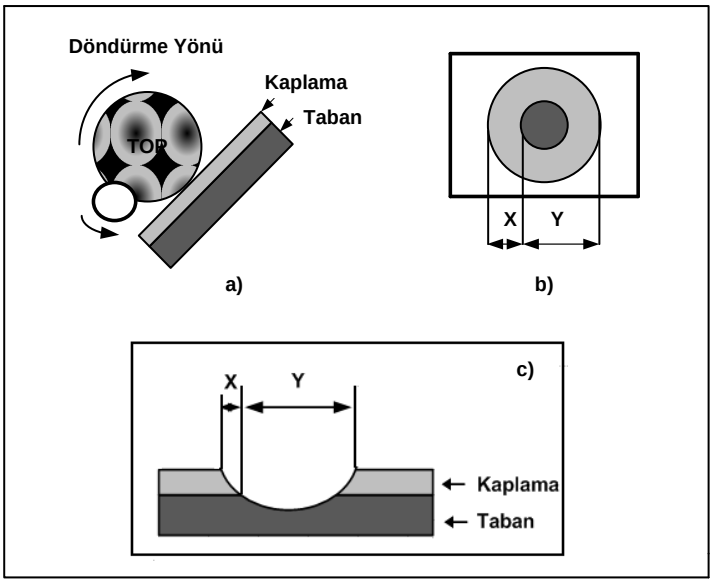
6.3.2 Kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri, kimyasal bileşimleri ve oluşan fazların tayini

Kaplamaların elemental analizinde JEOL JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobunda bulunan Freedom EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) dedektörü kullanılmıştır. Filaman voltajı 30 kV olarak belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri de 10 kV filaman voltajında elde edilmiştir.

Faz yapılarının tayininde ise düşük açılı x-ışınları difraktometre cihazı (Philips PW-3710 model) kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışını malzeme giriş açısı 2°'de sabit tutulmuştur. 40 kV voltaj ve 40 mA akım değerlerinde X-ışını radyasyonu olarak Cu-Kα kullanılmıştır. Elde edilen x-ışını paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılarak kaplamaların içerisindeki faz yapıları tespit edilmiştir.

6.3.3 Kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik ölçümleri

Kaplamaların kalınlık ölçümleri için kalotest (top-krater testi) cihazı kullanılmıştır. Kalotest deneyinde numunelerin kaplama yüzeyleri 10 mm çapında bir çelik bilyenin 30 devir/dk hızla 40 saniye süre ile döndürülmesi ile aşındırılmıştır. Kaplama ile çelik bilye arasına 1μm elmas süspansiyon aşındırıcı ilave edilmiş ve meydana gelen aşınma izinin iç ve dış çapı kaplama yüzeyinden optik mikroskopla ölçülerek kaplama kalınlığı hesaplanmıştır. Kaplama kalınlığı ölçmede kullanılan kalotest sisteminin şematik gösterimi Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3 : Kalotest sistemi a) test düzeneği b) oluşan izin üstten görünüşü c) kesit görüntüsü.

Kaplamaların sertlik değerleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikro sertlik cihazında ölçülmüştür. İnce filmlerin sertlik ölçümlerinde taban etkisinden kurtulmak amacıyla sertlik ucunun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10'u kadar bir derinliğe girmesine izin verilir. Bu amaçla kaplama setlikleri 20 mN maksimum yük altında 1 sn. ve 60 adım uygulanarak her bir kaplama için 30 tekrarla ölçülmüştür.

6.4 Kaplamaların Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların sınır yağ koşullarında tribolojik davranışlarının incelenmesi amacıyla "Disk üzeri pin – pin on disc" deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamalı diskler kullanılmıştır. Kaplamaların yüzeyi, dropletlerden arındırılması amacıyla 2000 SiC zımpara ile hafifçe zımparalanmış, zımparalanan bu yüzeyler 1 μm elmas pasta ile parlatılmıştır. Böylece yüzey pürüzlülüğünün deneyleri etkilemesi engellenmiştir. Disk üzeri pin deneyleri YHÇ pinlere (Ø10 mm) karşı sınır yağ koşullarında 22°C sıcaklık ve %40 bağıl nemde 20 N yük altında yapılmıştır. Toplam aşınma mesafesi 500 m, aşınma hızı ise 2 cm/s olarak ayarlanmıştır. Aşındırılacak disklerin üzerine ince bir film şeklinde kaplayacak kadar Mobil 1 0W-40 marka formüle yağ sürülmüştür. Deneylerde CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Kaplamalara uygulanan disk üzeri pin deneyi parametreleri Çizelge 6.6'de verilmiştir.

Çizelge 6.6: Disk üzeri pin deneyi parametreleri.

Kaplama öncesi uygulanan işlemler	2000 SiC zımpara + 1 μm elmas pasta
Karşıt malzeme	YHÇ pin
Yük	20 N
İz yarıçapı	10 mm
Hız	2 cm/s
Toplam mesafe	500 m
Yağlama	Mobil 1 0W-40 formüle yağ (sınır yağlama koşulları)

6.4.1 Kaplamaların ve karşıt yüzeylerin aşınma izlerinin belirlenmesi

Tribolojik aşınma deneyleri (disk üzeri top ve karşılıklı aşınma) sonucu kaplama yüzeyleri ve toplarda meydana gelen değişimler Veeco Wyko NT100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI) modunda yapılmıştır.

Kaplama ve pin yüzeylerinde oluşabilecek aşınmaların iki ve üç boyutlu görüntüleri optik profilometre ile incelenmiştir. Pinlerdeki aşınma izlerinin daha da net görülmesi açısından taramalı elektron mikroskobu görüntüleri de kullanılmıştır. Ayrıca farklı kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinlikleri ve genişlikleri de optik profilometre ile ölçülerek değerlendirilmiştir.

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

7.1 Hedeflerin Karakterizasyon İşlemleri

7.1.1 Hedeflerin yoğunluk ölçümleri

Yoğunluk ölçümleri sonucunda teorik yoğunluğa en çok yaklaşan hedefin % 93 ile Mo-Cu hedef olduğu görülmektedir. Ardından % 86 ile Mo-Cu-Sn ve % 85 ile Mo-Sn hedefler gelmektedir. Çizelge 7.1'de hedeflerin teorik yoğunluğa olan oranları verilmiştir. SPS tekniği ile üretilen diğer tip numunelere oranla teorik yoğunluğa yaklaşmanın kısıtlı olmasının sebebi hedefi oluşturan malzemelerin birbirleri içerisinde çözünürlüğünün bulunmaması olabilir.

Çizelge 7.1 : Hedeflerin teorik yoğunluğa olan oranları.

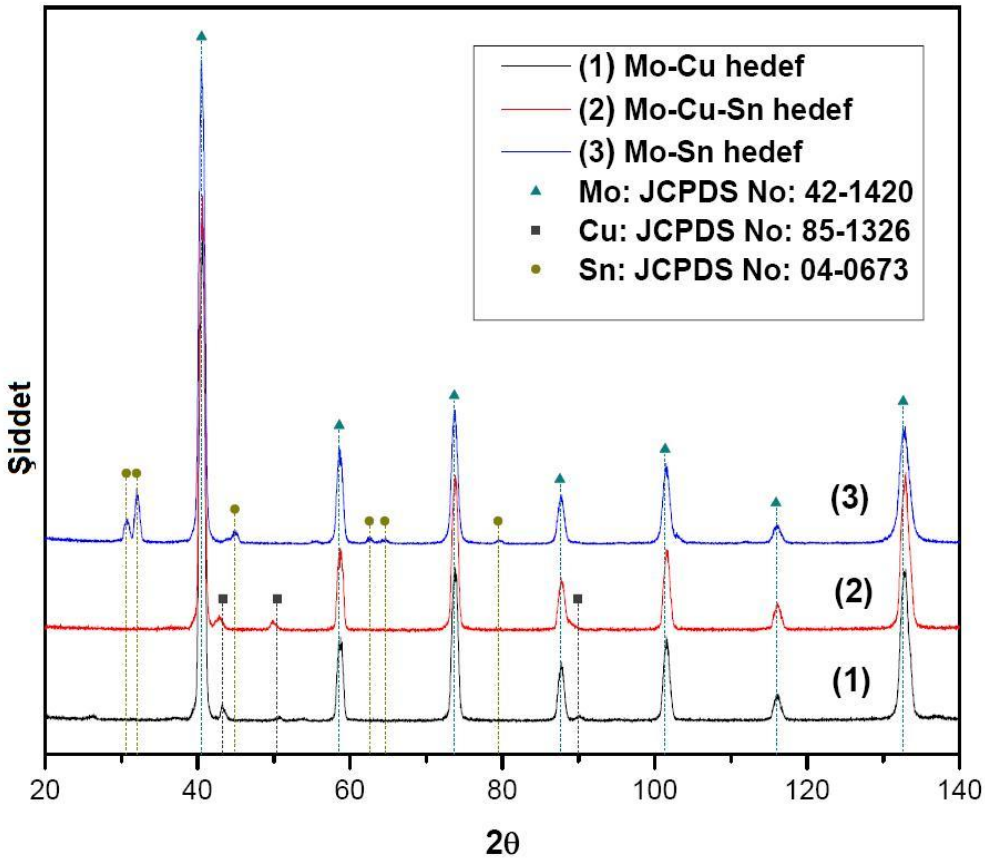
	Mo-Cu hedef	Mo-Cu-Sn hedef	Mo-Sn hedef
Teorik yoğunluğa oran	% 93	%86	%85

7.1.2 Hedeflerin elemental bileşimlerinin ve faz yapılarının tespiti

Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin EDS analiz sonuçları ve XRD grafikleri Çizelge 7.2 ve Şekil 7.1'de verilmiştir. Her üç hedefin XRD paternlerinde de saf Mo (HMK) fazına ait pikler yoğunluktadır. Molibden ile kalayın birbirleri içerisinde çözünürlüğü bulunmamaktadır. Literatürde yarı kararlı Mo-Sn intermetalik bileşiklerinden bahsedilmektedir [38], ancak Mo-Sn hedefte herhangi intermetalik bir bileşiğe ait olabilecek pike rastlanmamış, aksine saf Sn (Tetragonal) fazına ait pikler tespit edilmiştir. Bakırın da molibden içerisinde çözünürlüğü bulunmamaktadır. Mo-Cu ve Mo-Cu-Sn hedeflerin XRD verilerinde de saf Cu (YMK) fazına ait pikler görülmektedir. Cu ile Sn arasındaki yüksek çözünürlükten dolayı Mo-Cu-Sn hedefteki saf Cu fazına ait pikler, çok az bir miktarda saf Sn pikine doğru kayma göstermiştir. Bu da Cu ve Sn arasında oluşan katı eriyiğe bağlanabilir.

Çizelge 7.2 : Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin EDS analiz sonuçları.

	Mo		Cu		Sn		Ni	
	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.
Mo-Cu	94.297	96.185	4.494	3.354	-	-	0.739	0.461
Mo-Cu-Sn	91.897	93.887	7.032	4.758	1.071	1.354	-	-
Mo-Sn	93.465	92.037	-	-	6.535	7.963	-	-



Şekil 7.1 : Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin XRD analiz sonuçları.

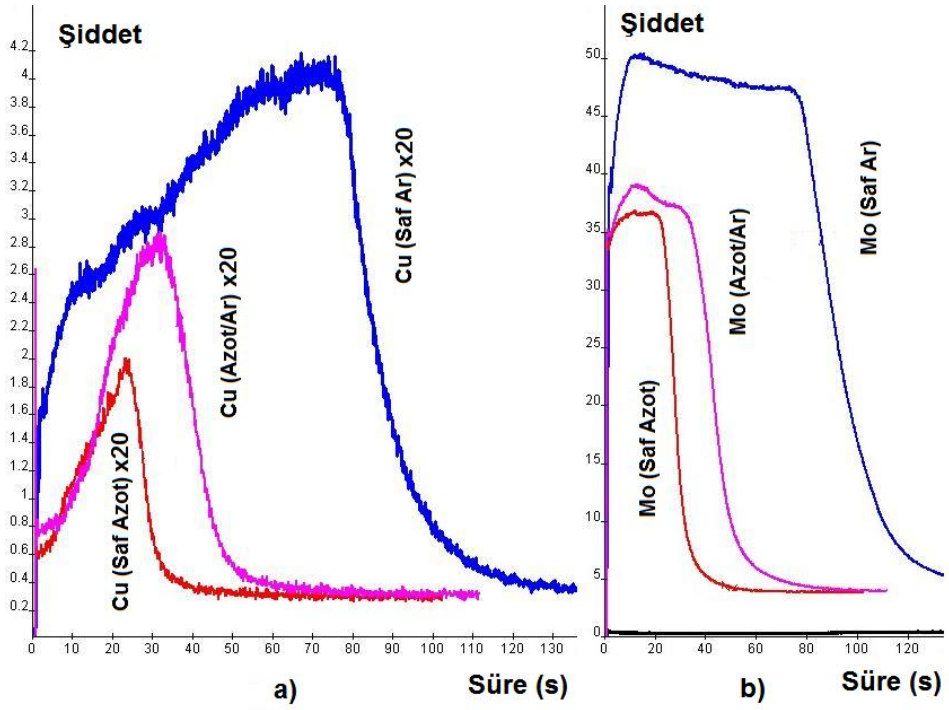
7.2 Kaplamaların Karakterizasyon İşlemleri

7.2.1 Derinliğe bağlı elemental analiz

Mo-Cu, Mo-Cu-Sn ve Mo-Sn hedeflerin sıçratılması sonucu GDOES analizlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda her bir hedef için farklı gaz koşullarının ve BIAS voltajlarının kaplama içeriğine ve kaplama kalınlığına olan etkisi değerlendirilmiştir.

7.2.1.1 Mo-Cu hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri

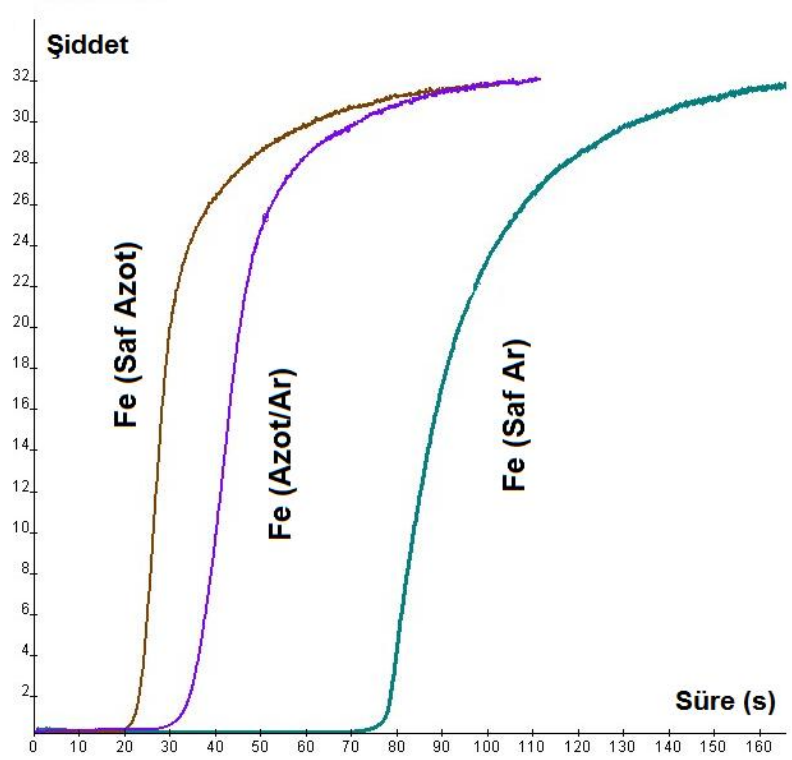
Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (0.5 Pa + 0.5 Pa) atmosferlerinde BIAS voltajının periyodik olarak arttırılması ile üretilen kaplamalarda Cu ve Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi Şekil 7.2'de verilmiştir. Değişimin daha net görülebilmesi açısından Cu değerleri 20 ile çarpılmıştır.



Şekil 7.2 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Cu ve b) Mo içeriğinin değişimi.

GDOES analizlerine bakıldığında, her atmosfer tipinde de BIAS voltajı -200 değerinden 0 değerine doğru yaklaştıkça kaplamadaki Cu içeriğinin giderek arttığı, maksimum Cu içeriğinin ise taban malzemeye ulaşılmadan önceki son periyot olan BIAS voltajının uygulanmadığı periyotta elde edildiği görülmüştür. Cu değerlerindeki bu artışın BIAS voltajı azaldıkça Cu atomlarının yeniden sıçratılmasının (re-sputtering) azalması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Her üç tip atmosferde de BIAS voltajı değişiminin Mo içeriğinde önemli bir etki yaratmadığı, kaplama içerisindeki Cu miktarının artmasına bağlı olarak Mo içeriğinin çok az miktarda azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Analizlerde en uzun taban malzemeye ulaşma süresi Saf Ar atmosferinde üretilen kaplamada görülürken, en kısa tabana ulaşma süresi Saf N_2 atmosferinde üretilen kaplamada görülmüştür.

Böylece Ar gazının kaplama kalınlığını ve sıçratma verimini arttırdığı ortaya koyulmuştur. Burada N_2 gazının hem sıçratma hem de bileşik oluşturma eylemlerini bir arada gerçekleştirdiği de göz önünde bulundurulmalıdır. Mo-Cu hedefin sıçratılmasıyla elde edilen kaplamalarda GDOES analizleri sonucunda taban malzemeye ulaşma süreleri Şekil 7.3'de görülmektedir.



Şekil 7.3 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri.

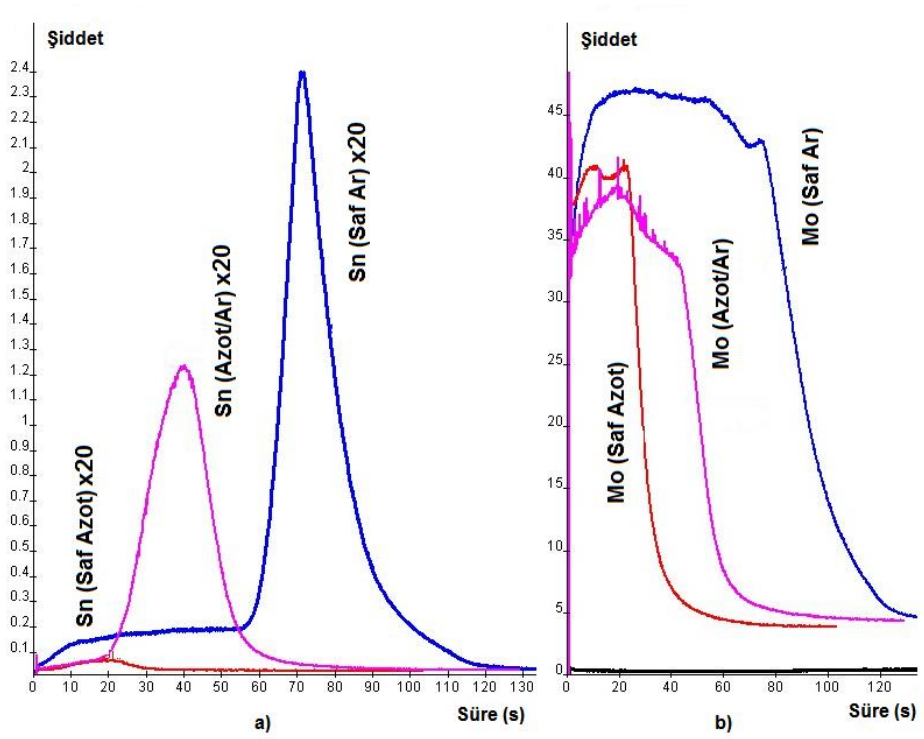
Mo-Cu hedefin kullanıldığı kaplama işlemlerinin öncesinde yapılan Cr iyonları ile bombardıman işlemi sonucu derinliğe bağlı genel elemental analizlerde de taban malzeme ile birlikte Cr içeriğinin de ortaya çıktığı görülmektedir. Mo-Cu hedefin Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) ortamlarında sıçratılmasıyla elde edilen kaplamaların derinliğe bağlı genel elemental analizleri sırasıyla Şekil A.1, Şekil A.2 ve Şekil A.3'te gösterilmektedir.

7.2.1.2 Mo-Sn hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri

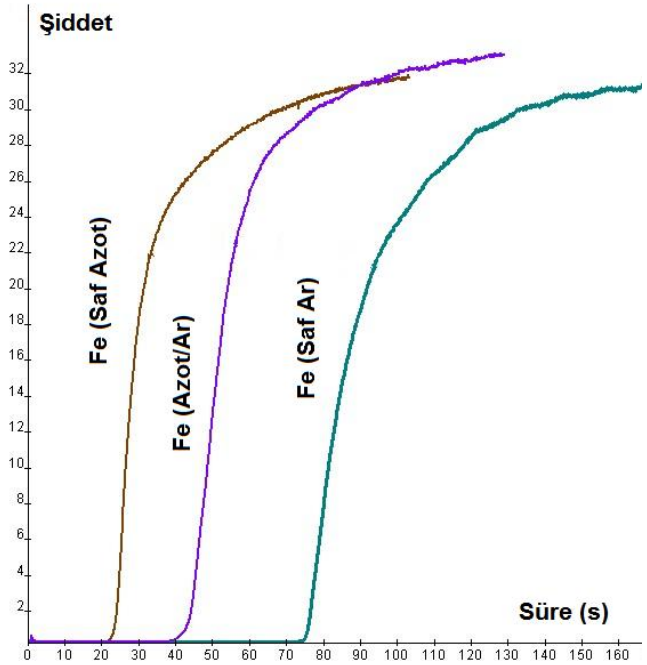
Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (0.5 Pa + 0.5 Pa) atmosferlerinde BIAS voltajının periyodik olarak arttırılması ile üretilen kaplamalarda Sn ve Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi Şekil 7.4'de verilmiştir.

Değişimin daha iyi görülebilmesi için Sn değerleri 20 ile çarpılmıştır. GDOES analizlerine bakıldığında, her atmosfer tipinde de BIAS voltajı -200 değerinden 0 değerine doğru yaklaştıkça kaplamadaki Sn içeriğinin giderek arttığı, maksimum Sn içeriğinin ise taban malzemeye ulaşılmadan önceki son periyot olan BIAS voltajının uygulanmadığı periyotta elde edildiği görülmüştür. Sn miktarındaki artış Mo-Cu hedefteki Cu miktarının artışından daha dramatik bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu duruma göre Sn atomlarının Cu atomlarına oranla daha mobil olduğu şeklinde bir yorum yapılabilir. Sn değerlerindeki bu artışın BIAS voltajı azaldıkça Sn atomlarının yeniden sıçratılmasının (re-sputtering) azalması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Analizlerde en uzun taban malzemeye ulaşma süresi Mo-Cu hedefe benzer şekilde Saf Ar atmosferinde üretilen kaplamada görülürken, en kısa tabana ulaşma süresi Saf N_2 atmosferinde üretilen kaplamada görülmüştür. Böylece Ar gazının kaplama kalınlığını ve sıçratma verimini arttırdığı ortaya koyulmuştur. Burada N_2 gazının hem sıçratma hem de bileşik oluşturma eylemlerini bir arada gerçekleştirdiği de göz önünde bulundurulmalıdır. Mo-Sn hedefin sıçratılmasıyla elde edilen kaplamalarda GDOES analizleri sonucunda taban malzemeye ulaşma süreleri Şekil 7.5'de görülmektedir.

Mo-Sn hedefin kullanıldığı kaplama işlemlerinin öncesinde yapılan Cr iyonları ile bombardıman işlemi sonucu derinliğe bağlı genel elemental analizlerde de taban malzeme ile birlikte Cr içeriğinin de ortaya çıktığı görülmektedir. Mo-Sn hedefin Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (1.0 Pa) ortamlarında sıçratılmasıyla elde edilen kaplamaların derinliğe bağlı genel elemental analizleri sırasıyla Şekil A.4, Şekil A.5 ve Şekil A.6'da gösterilmektedir.



Şekil 7.4 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Sn ve b) Mo içeriğinin değişimi.

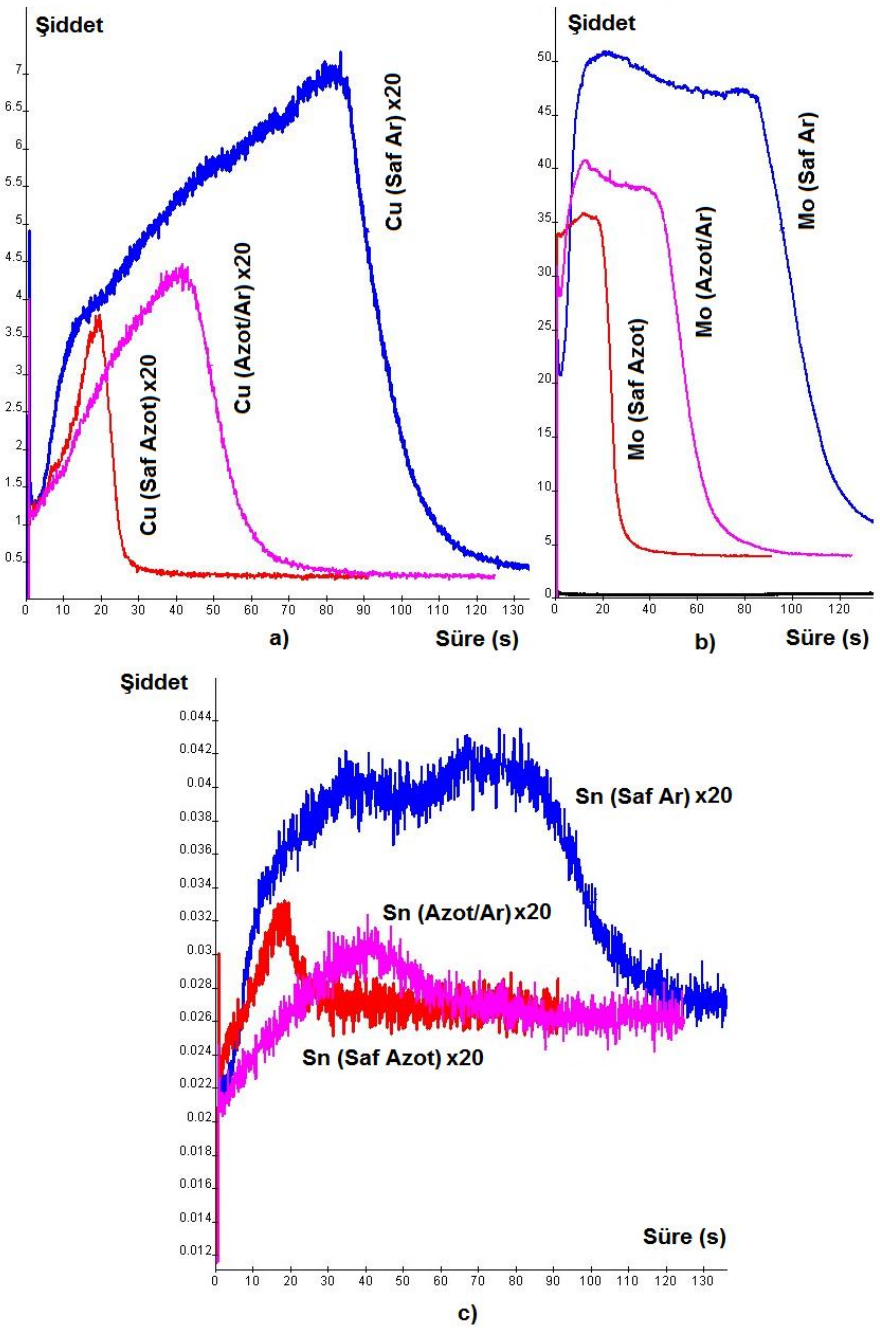


Şekil 7.5 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri.

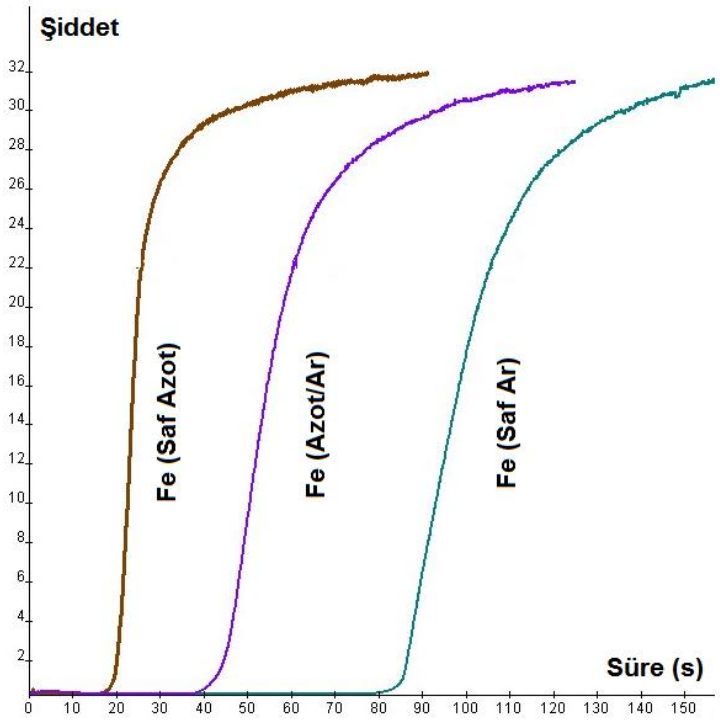
7.2.1.3 Mo-Cu-Sn hedefle üretilen kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizleri

Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (0.5 Pa + 0.5 Pa) atmosferlerinde BIAS voltajının periyodik olarak arttırılması ile üretilen kaplamalarda Cu, Sn ve Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi Şekil 7.6'de verilmiştir. Değişimlerin daha net görülebilmesi açısından Cu değerleri 20 ile, Sn değerleri ise 250 ile çarpılmıştır. GDOES analizlerine bakıldığında, her atmosfer tipinde de BIAS voltajı -200 değerinden 0 değerine doğru yaklaştıkça kaplamadaki Cu ve Sn içeriğinin giderek arttığı, maksimum Cu ve Sn içeriğinin ise taban malzemeye ulaşılmadan önceki son periyot olan BIAS voltajının uygulanmadığı periyotta elde edildiği görülmüştür. Cu ve Sn değerlerindeki bu artışın BIAS voltajı azaldıkça Cu ve Sn atomlarının yeniden sıçratılmasının (re-sputtering) azalması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Analizlerde en uzun taban malzemeye ulaşma süresi Mo-Cu ve Mo-Sn hedef ile benzer şekilde Saf Ar atmosferinde üretilen kaplamada görülürken, en kısa tabana ulaşma süresi Saf N_2 atmosferinde üretilen kaplamada görülmüştür. Böylece Ar gazının kaplama kalınlığını ve sıçratma verimini arttırdığı ortaya koyulmuştur. Burada N_2 gazının hem sıçratma hem de bileşik oluşturma eylemlerini bir arada gerçekleştirmesi de önemli bir etkendir. Mo-Cu-Sn hedefin sıçratılmasıyla elde edilen kaplamalarda GDOES analizleri sonucunda taban malzemeye ulaşma süreleri Şekil 7.7'de görülmektedir.

Mo-Cu-Sn hedefin kullanıldığı kaplama işlemlerinin öncesinde yapılan Cr iyonları ile bombardıman işlemi sonucu derinliğe bağlı genel elemental analizlerde de taban malzeme ile birlikte Cr içeriğinin de ortaya çıktığı görülmektedir. Mo-Cu-Sn hedefin Saf Ar (0.5 Pa), Saf N_2 (0.5 Pa) ve N_2-Ar (1.0 Pa) ortamlarında sıçratılmasıyla elde edilen kaplamaların derinliğe bağlı genel elemental analizleri sırasıyla Şekil A.7, Şekil A.8 ve Şekil A.9'da gösterilmektedir.



Şekil 7.6 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda derinliğe bağlı a) Cu, b) Mo ve c) Sn içeriğinin değişimi.



Şekil 7.7 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar, Saf N_2 ve N_2-Ar atmosferlerinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamalarda taban malzemeye ulaşma süreleri.

7.2.2 Kaplamaların kimyasal bileşimleri ve oluşan fazların tayini

BIAS voltajı uygulanan ve uygulanmayan Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları Çizelge 7.3'te verilmiştir. Burada da BIAS voltajının kaplamalardaki Cu ve Sn miktarlarını önemli oranda etkilediği görülmektedir. BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Cu kaplamadaki Cu miktarı % 4.424 at. değerinde iken -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu kaplamada ise bu değer % 2.986 at.'e kadar gerilemiştir. Benzer bir şekilde BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Sn kaplamadaki Sn miktarı 15.783 (%at.) değerinde iken, -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Sn kaplamada ise bu değer 9.422'ye (%at.) kadar gerilemiştir. BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Cu-Sn kaplamalardaki Cu ve Sn miktarları sırasıyla % 8.107 at. ve %1.381 at. değerlerinde iken -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu-Sn kaplamada ise bu değerler % 6.224 at. ve % 0.711 at. değerlerine kadar gerilemiştir. Burada BIAS voltajı uygulandığında kaplamaya giren atomlarının yeniden sıçratılması (re-sputtering) nedeniyle kaplamadaki Cu ve Sn içeriklerinin azaldığı düşünülmektedir. Bu azalma oranları karşılaştırıldığında Cu azalmasının (4.424 – 2.986Sn azalmasından daha fazla olduğu görülmektedir.Bu kapsamda EDS analizleri, deneysel çalışmaların başlangıcında BIAS voltajının

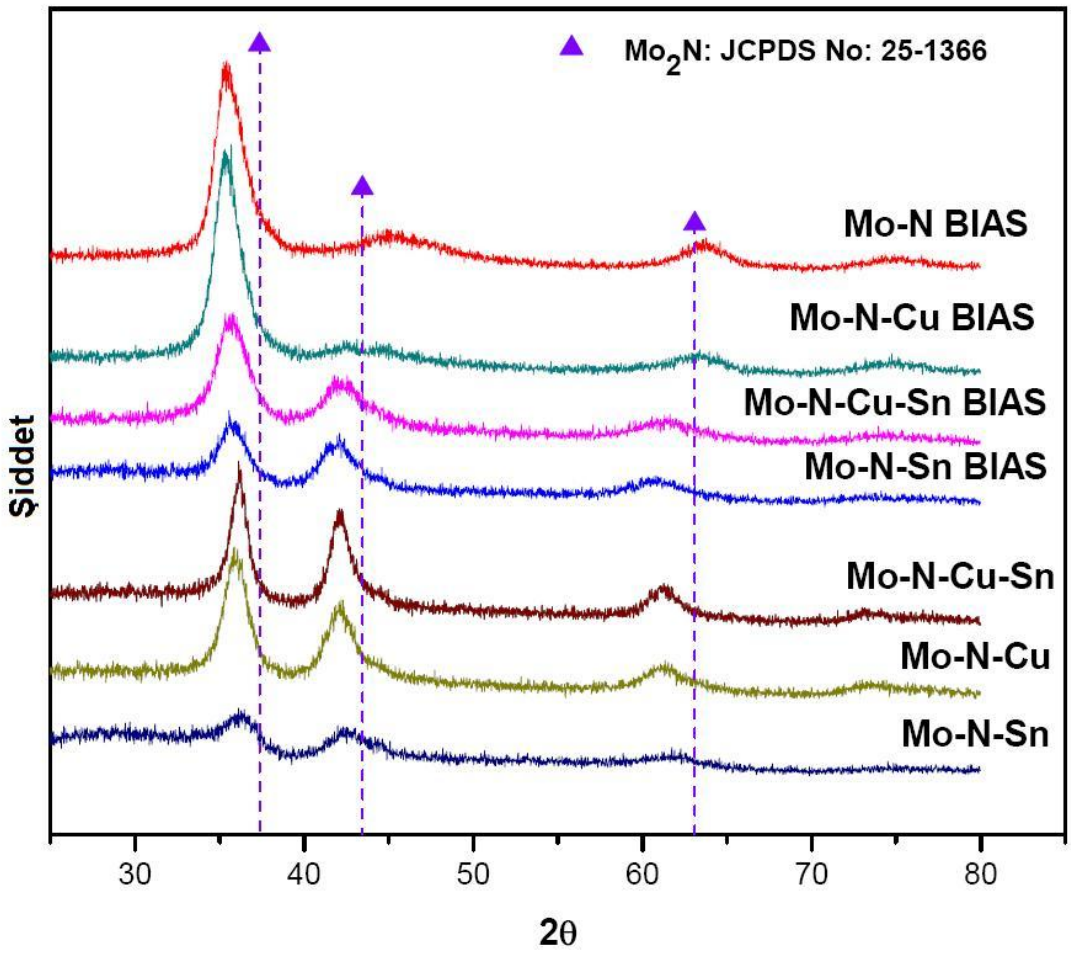
periyodik olarak değiştirilmesi ile üretilen kaplamaların GDOES analizleri ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 7.3 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları.

	Mo		Cu		Sn		Ni	
	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.	% at.	% ağ.
Mo-N-Cu	94.616	96.416	4.424	2.986	-	-	0.96	0.598
Mo-N-Cu BIAS	96.608	97.780	2.34	1.569	-	-	1.052	0.651
Mo-N-Sn	84.217	81.177	-	-	15.783	18.823	-	-
Mo-N-Sn BIAS	90.578	88.597	-	-	9.422	11.403	-	-
Mo-N-Cu-Sn	90.512	92.746	8.107	5.502	1.381	1.751	-	-
Mo-N-Cu-Sn BIAS	93.065	94.9	6.224	4.204	0.711	0.897	-	-

BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.8'te verilmiştir. Genel olarak bakıldığında tüm kaplamaların difraksiyon paternleri, kübik γ-Mo_2N fazına ait 25-1366 nolu JCPDS referans kartındaki pikler ile örtüşmektedir. Kaplamalarda Cu, Sn veya Mo-Sn, Mo-Cu intermetalik bileşiklerine ait pikler tespit edilmemiştir. İç gerilimler nedeniyle kaplamalara ait piklerde, orijinal γ-Mo_2N piklerine göre kaymalar gözlemlenmiştir. BIAS voltajı uygulanan kaplamalarda bu kaymalar BIAS voltajı uygulanmayan kaplamalara oranla bir miktar daha fazladır. Bu durumda BIAS voltajının kaplama yapısındaki iç gerilimleri arttırdığı yorumu yapılabilmektedir. Mo-N-Cu kaplamalarda, BIAS voltajı uygulanması ile birlikte 43.35 derecedeki Mo_2N pikinin kaybolduğu görülmektedir. Kaplamaların içerisindeki Cu, Sn ve Cu-Sn katkıları nanokompozit yapı oluşumunu teşvik ederek piklerin genişlemesine sebep olmuştur. En büyük genişleme % 15.783 at. ve % 9.422 at. Sn içeren Mo-N-Sn

içerikli kaplamalarda görülmüştür. Mo-N-Sn içerikli kaplamaların piklerindeki bu genişlemenin diğer kaplamalara göre daha belirgin olması, yapıda yarı kararlı Mo-Sn veya Sn-N tipi intermetalik bileşiklerin oluşmuş olma ihtimalini gündeme getirmektedir.

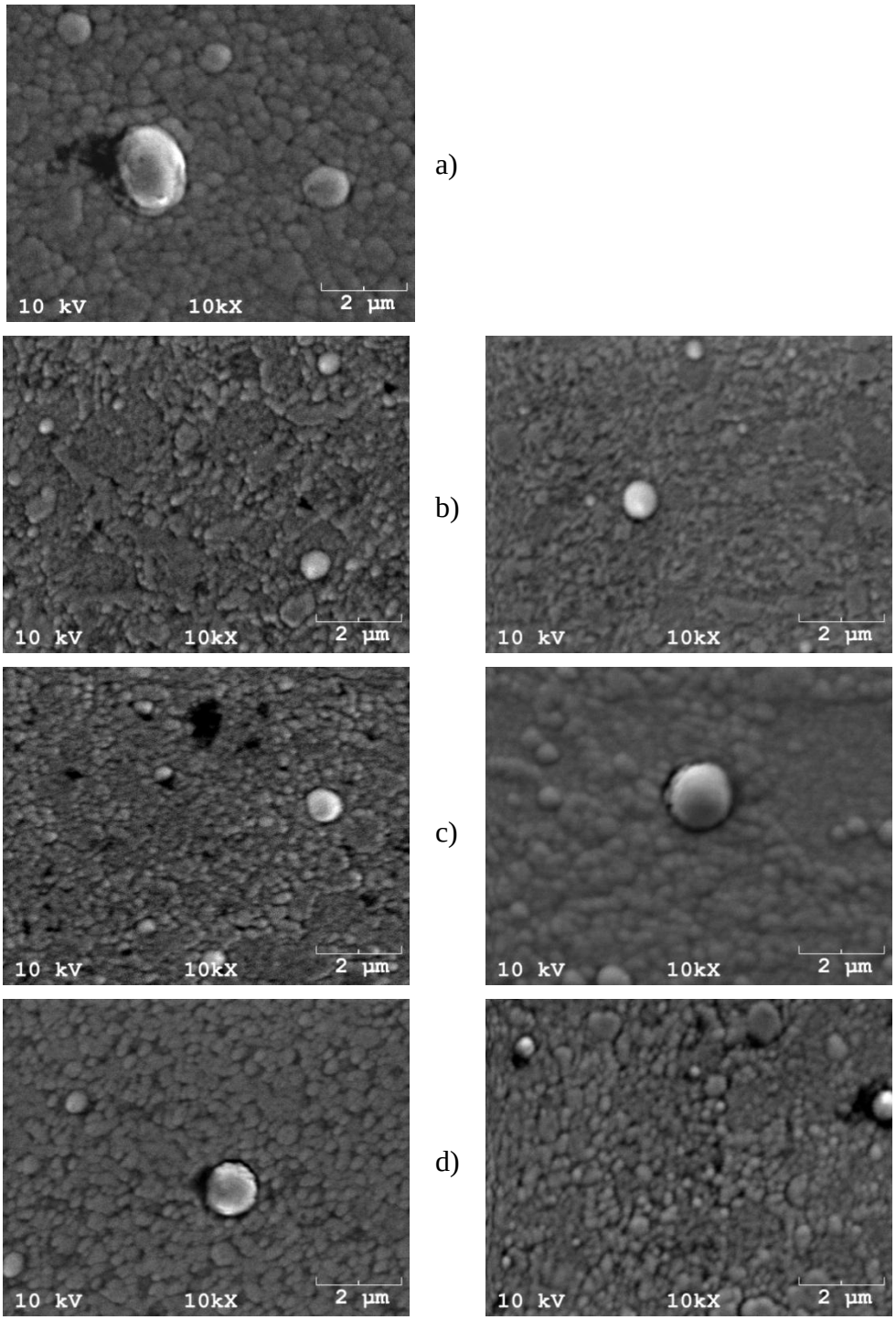


Şekil 7.8 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

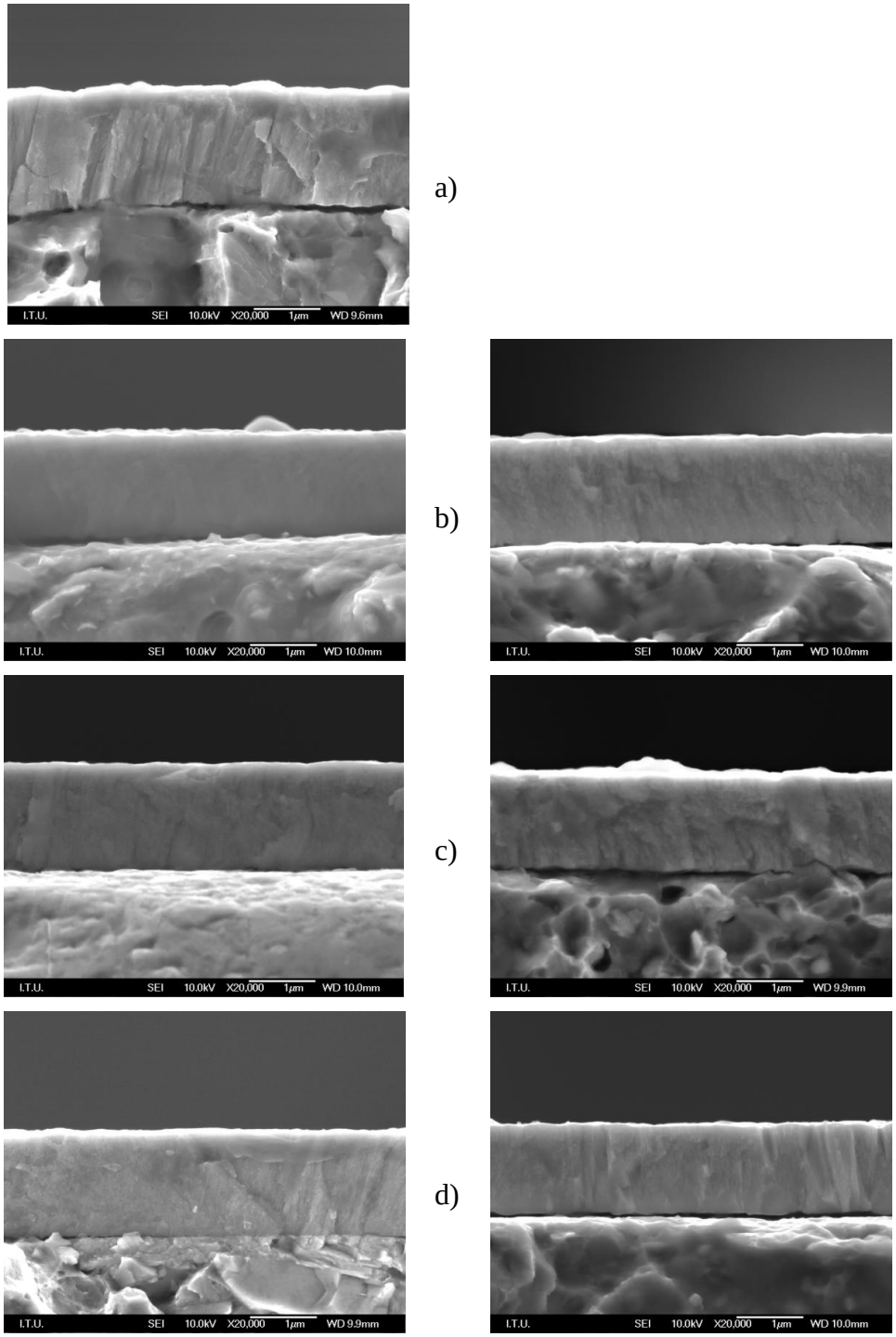
7.2.3 Kaplamaların Yüzey ve Kesit Görüntülerinin İncelenmesi

Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile -100 V BIAS voltajı uygulanarak ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamaların yüzey görüntüleri Şekil 7.9'da verilmiştir. BIAS voltajı uygulanan Mo-N kaplamadaki tanelerin, Cu, Sn ve Cu-Sn katkılandırılmış kaplamalara göre daha kaba bir görünüme sahip olduğu görülmektedir. Kaplamaların yapısına Cu, Sn ve Cu-Sn girmesiyle tanelerin küçüldüğü görülmektedir. Bütün kaplamarın yüzey görüntülerinde, olası ark oluşumları dropletleri ve homojen olmayan bir yüzey görülmektedir. Bu da sertlik ve triboloji deneyleri öncesinde

dropletlerin, 2000 SiC zımpara ve 1 μm elmas pasta ile kaplama yüzeylerinden uzaklaştırılması ve yüzeyin homojenleştirilmesi aşamalarını gerektirmiştir.



Şekil 7.9 : 0.75 Pa Ar + 0.75 Pa N_2 atmosferinde -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen (sol sütun) ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen (sağ sütun) kaplamaların SEM yüzey görüntüleri: a) Mo-N, b) Mo-N-Sn, c) Mo-N-Cu, d) Mo-N-Cu-Sn.



Şekil 7.10 : 0.75 Pa Ar + 0.75 Pa N_2 atmosferinde -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen (sol sütun) ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen (sağ sütun) kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri: a) Mo-N, b) Mo-N-Sn, c) Mo-N-Cu, d) Mo-N-Cu-Sn.

Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile -100 V BIAS voltajı uygulanarak ve BIAS voltajı uygulanmadan üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Burada referans teşkil etmesi açısından BIAS voltajı uygulanarak üretilen

Mo-N kaplamada kolonsal bir film yapısının mevcut olduğu görülmektedir. BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamalarda ise bu kolonsal yapının ortadan kaybolduğu daha yoğun ve şekilsiz (featureless) bir yapı görülmektedir. BIAS voltajı uygulanan kaplamalar, BIAS voltajı uygulanmayan kaplamalara göre daha yoğun bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

7.2.4 Kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik ölçümleri

BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların kalotest deneyleri sonucu aşınma izlerine ait SEM görüntüleri Şekil A.10'da verilmiştir. Kaplamaların kaplama kalınlıkları ve sertlik değerleri ise Çizelge 7.4'te verilmiştir. En düşük sertlik değeri BIAS voltajı uygulanmadan üretilen Mo-N-Sn kaplamada görülürken, en yüksek sertlik ise -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N-Cu kaplamada görülmüştür. Genel olarak bakıldığında BIAS voltajı uygulanarak üretilen kaplamalar, BIAS voltajı uygulanmayarak üretilen kaplamalara göre daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir.

Çizelge 7.4 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların kalınlık ve sertlik değerleri.

Kaplama cinsi	Kaplama kalınlığı (μm)	Sertlik değeri (HV)
Mo-N BIAS	2.15	2217 ± 49
Mo-N-Cu BIAS	1.91	2362 ± 53
Mo-N-Sn BIAS	1.95	1745 ± 34
Mo-N-Cu-Sn BIAS	1.85	1790 ± 33
Mo-N-Cu	1.93	1615 ± 24
Mo-N-Sn	2.25	1158 ± 14
Mo-N-Cu-Sn	1.80	1482 ± 29

Nanokompozit kaplamalarda tane boyutunun aşırı küçülmesiyle tane sınırları artar ve bu tane sınırlarında yumuşak fazların çökelmesiyle tane sınırı kayması mekanizması görülmeye başlar. Tanelerin aşırı küçülmesi durumunda Hall-Petch mekanizmasının yerini tane sınırı kayması mekanizmasının aldığı ve böylece sertliğin düştüğü düşünülmektedir. Literatüre bakıldığında Veprek [44] ve Musil [45] yaptığı

çalışmalarda nanokompozit kaplamalarda tane boyutunun belirli bir seviyenin altına düşmesi sonucu kaplama sertliklerinin de buna paralel olarak düştüğünü belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu sertlik düşüşün de tane sınırı kayması sonucu oluştuğu yorumunu yapmışlardır.

BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların BIAS voltajı uygulanarak üretilen kaplamalara oranla sertliklerinin düşük olması da, nanokompozit kaplamalarda yapıya giren Cu ve Sn miktarının artması ile açıklanabilir. Yapıya giren Cu ve Sn miktarı arttıkça yapı nanokompozite doğru yaklaşmakta, tane sınırları artmakta ve böylece sertlik düşmektedir.

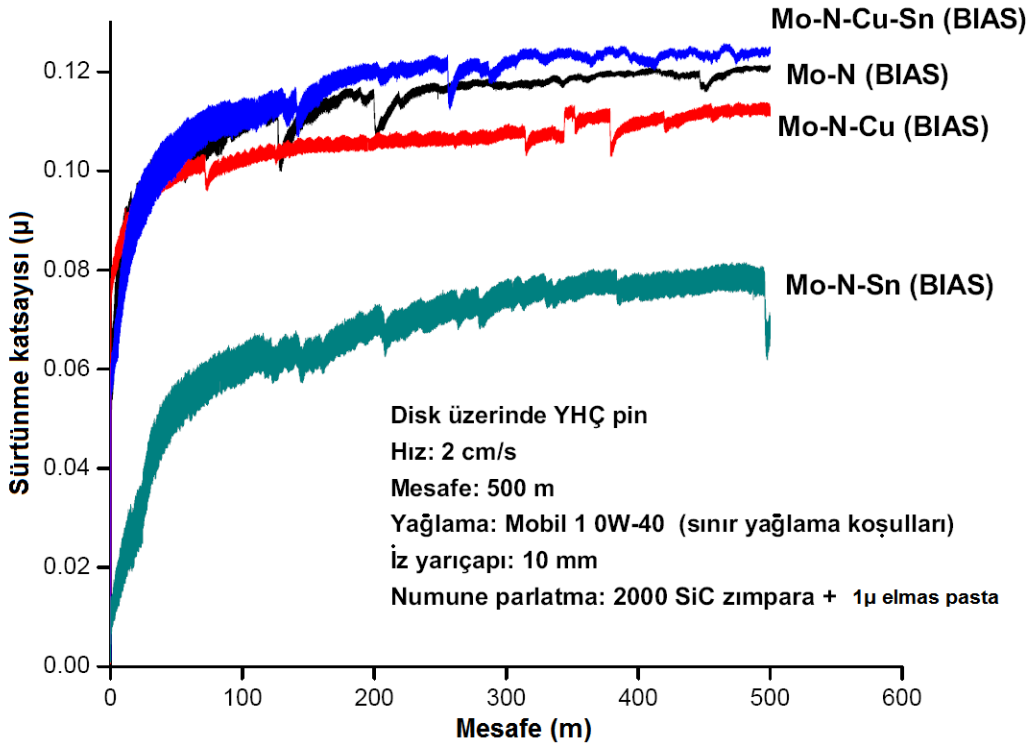
BIAS voltajı uygulanarak üretilen kaplamalarda ise yalnızca Yalnızca Mo-N-Cu kaplamada sertlik değeri saf Mo-N kaplamanın sertlik değerinin üzerine çıkmıştır. Bu da kaplamadaki Cu oranının % 2.34 at. gibi düşük bir değer olmasıyla açıklanabilir. Genel olarak BIAS voltajı uygulanan kaplamaların sertlik değerlerlerinin daha yüksek olması sebebiyle, aşınma deneylerinde de bu kaplamaların kullanılması kararlaştırılmıştır.

7.3 Kaplamaların Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi

BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların sınır yağlama koşullarındaki tribolojik davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen disk üzeri pin deneyleri sonucunda kaplamalardaki mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında tüm kaplamalarda mesafe arttıkça sürtünme katsayısının az da olsa arttığı gözlenmiştir. Bu da kullanılan Mobil 1 0W-40 fomüle yağın içerisinde bulunan ZDDP katkısı ile ilişkilendirilebilir. ZDDP katkısının bilinen en önemli avantajı sürtünme esnasında aşınmayı engelleyici bir katkılandırıcı olmasıdır. Bu nedenle kimi zamanlar sürtünme devam ettikçe yüzeyde oluşturduğu tribofilmin aşırı kalınlaşması sonucu sürtünme katsayısında ufak artışlar gözlenebilir [57].

Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn kaplamaların Mo-N kaplamaya oranla daha düşük sürtünme katsayısı değerine sahipken, Mo-N-Cu-Sn kaplamada Mo-N kaplamadan daha yüksek sürtünme katsayısı değeri gözlemlenmiştir. Cu ve Sn metallerinin ayrı ayrı katkılandırılması Mo-N kaplamalar üzerinde olumlu etki yaratırken, Cu ve Sn ikili sisteminin oluşturduğu bronz alaşımının Mo-N üzerinde olumsuz etki yarattığı

görülmektedir. Grubumuzca daha önce yapılan çalışmalarda Mo-N kaplamalara Cu katkısının triboloji üzerindeki bilinen olumlu etkilerine [13, 15, 27] benzer şekilde Sn katkısının da olumlu etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir. Deneyler sonucu kaplamaların ortalama sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 7.5'te verilmiştir.



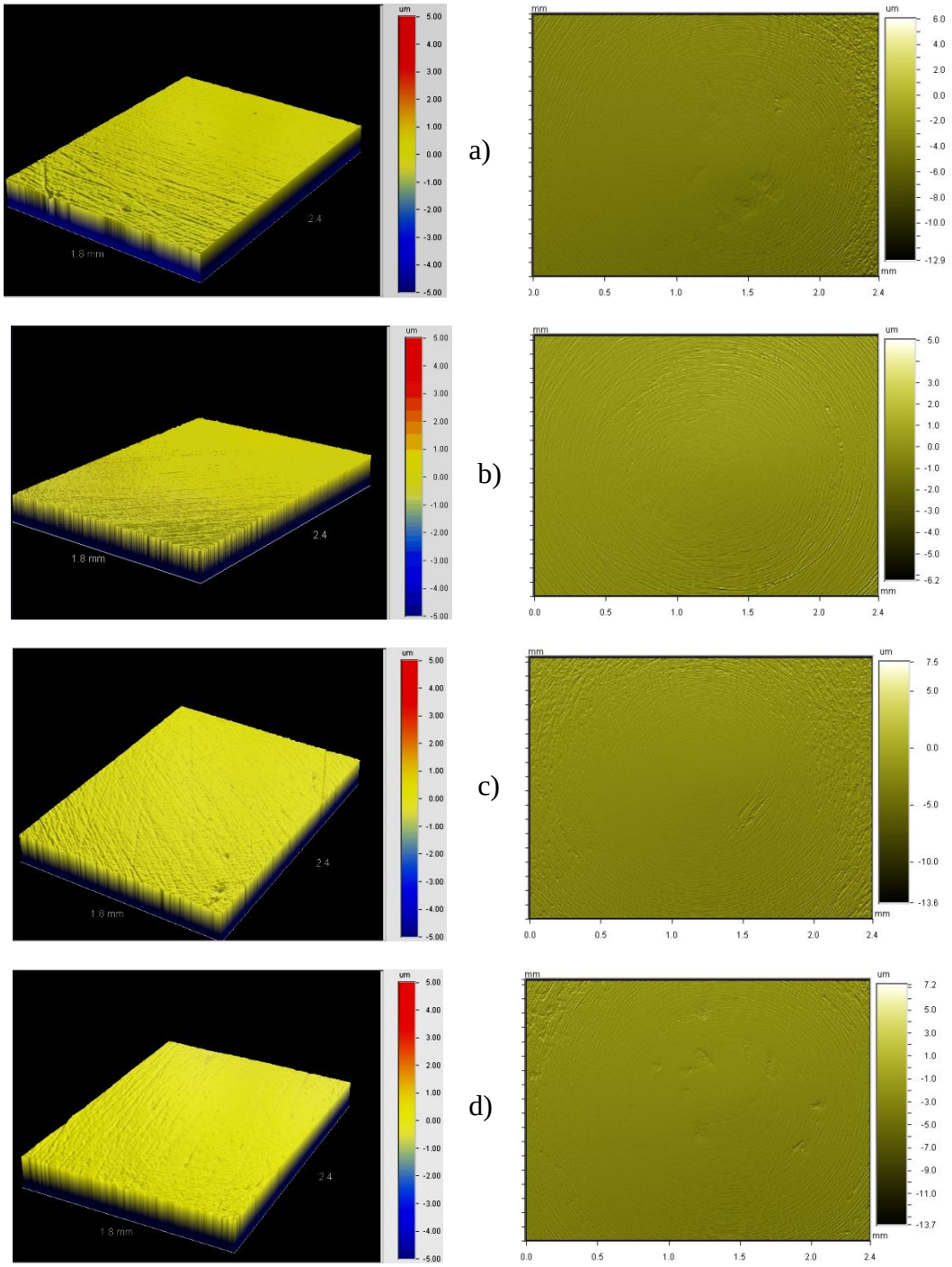
Şekil 7.11 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri.

Çizelge 7.5 : -100 V BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların, yağlı ortamda disk üzeri pin deneyleri ile elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.

Kaplamalar	Ortalama sürtünme katsayısı değerleri
Mo-N BIAS (-100 V)	0.113
Mo-N-Cu BIAS (-100 V)	0.105
Mo-N-Cu-Sn BIAS (-100 V)	0.116
Mo-N-Sn BIAS (-100 V)	0.067

Disk üzeri pin deneyleri sonucu kaplama ve pin yüzeylerinin görünümü Şekil 7.11'de verilmiştir. Disk üzeri pin deneylerinde sonrası kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde, kaplamaların yüzeylerinde herhangi bir aşınma izi tespit edilmemiştir. Pin yüzeylerine bakıldığında ise yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan birtakım

derinliği olmayan çiziklerin dışında herhangi belirgin bir aşınma izine rastlanmamıştır. Formüle yağ (Mobil 1 0W-40) içindeki katkılar ve kaplamalar arasındaki etkileşimler sonucu oluşan tribofilmlerin aşınmayı engellediği düşünülmektedir.



Şekil 7.12 : Disk üzeri pin deneyleri sonucu kaplama (sol sütun) ve pin (sağ sütun) yüzeylerinin görünümü: a) Mo-N BIAS, b) Mo-N-Sn BIAS, c) Mo-N-Cu BIAS, d) Mo-N-Cu-Sn BIAS.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Bu çalışma kapsamında nanokompozit kaplama üretiminde kullanılmak üzere Mo-Cu (% 94.297 at. Mo - % 4.494 at. Cu, % 0.739 at. Ni), Mo-Sn (% 93.465 at. Mo, % 6.535 at. Sn) ve Mo-Cu-Sn (% 91.897 at. Mo, % 7.032 at. Cu, % 1.071 at. Sn) hedefler SPS sistemi ile üretilmiştir. Hedefleri oluşturan malzemelerin birbirleri içerisinde çözünmemesinin sinterleme işlemini zorlaştırdığı ve böylece teorik yoğunluğa yaklaşma değerlerinin SPS sistemi ile üretilen diğer malzemelere oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Mo-Cu: % 93, Mo-Sn: % 85, Mo-Cu-Sn: % 86). Mo-Cu hedefin üretiminde çözünürlük kısıtlamasının yol açtığı kusmalar sonucu sinterlenmiş hedefteki bakır içeriğinin hazırlanan toz karışımından daha az olduğu görülmüştür.
2. Hedeflerin faz analizleri incelendiğinde saf Mo, saf Cu ve saf Sn fazlarına ait pikler gözlenmiştir. Herhangi bir Mo-Cu veya Mo-Sn içerikli intermetalik bileşiğe rastlanmamıştır. Mo-Cu-Sn hedefte saf Sn pikleri görülmezken, Cu-Sn alaşımının oluşmasına bağlı olarak Cu piklerinde, Sn piklerine doğru hafif kaymalar görülmüştür.
3. İlk grup kaplamaların üretiminde, her bir hedefin farklı gaz atmosferlerinde (Ar, N_2, N_2-Ar), BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak sıçratılmasıyla, BIAS voltajı ve gaz atmosferinin kaplama içeriğine etkisi detaylı bir biçimde incelenmiştir. GDOES analizleri sonucu Saf N_2 (0.5 Pa) ile üretilen kaplamalarda kalınlık ve sıçratma verimi en az iken, ortama Ar ilavesinin (0.5 Pa N_2 – 0.5 Pa Ar) kaplamalardaki kalınlık ve sıçratma verimini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. En yüksek sıçratma verimi ve kaplama kalınlığı ise saf Ar ortamında (0.5 Pa) gerçekleştirilen kaplamalarda görülmüştür. Sıçratma verimleri hedefler içerisindeki bütün metaller için (Mo, Cu, Sn) geçerlidir. Ayrıca tüm birinci gruba ait kaplamaların hepsinde Cr katod ile bombardıman işleminden gelen Cr dropletleri görülmektedir.
4. Yine GDOES analizlerinde BIAS voltajının kaplama içeriğine olan önemli etkisi ortaya koyulmuştur. İlk grupta gerçekleştirilen kaplamalarda BIAS voltajının kademeli olarak arttırılmasıyla yapıya giren Cu ve Sn miktarının azaldığı

görülmüştür. Yapıya maksimum Cu ve Sn girişinin, BIAS voltajı uygulanmayan periyotta elde edildiği görülmüştür. Cu ve Sn değerlerindeki bu artış, BIAS voltajı azaldıkça Cu ve Sn atomlarının yeniden sıçratılmasının (re-sputtering) azalması sonucu ortaya çıkması ile ilişkilendirilmiştir. Mo içeriğinde büyük bir değişimin meydana gelmemesi Cu ve Sn atomlarının daha mobil olmasıyla açıklanabilir. Bu çalışma farklı BIAS voltajlarında farklı Cu ve Sn içeriğine sahip nanokompozit kaplamaların üretilebileceğinin detaylı bir şekilde ortaya koyulması açısından bir ilktir.

5. Aşınma ve karakterizasyon deneyleri için, BIAS voltajı uygulanmadan ve -100 V BIAS voltajı uygulanarak Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. GDOES analizlerine paralel bir şekilde EDS analizlerinde de BIAS voltajı uygulanan kaplamalardaki Cu ve/veya Sn miktarlarının daha düşük olduğu görülmüştür.
6. XRD paternleri incelendiğinde, bütün kaplamaların kübik γ-Mo_2N fazına sahip olduğu görülmüştür. Ancak iç gerilimler nedeniyle kaplamalara ait piklerde orijinal γ-Mo_2N piklerine oranla kaymalar gözlemlenmiştir. BIAS voltajı uygulanarak üretilen kaplamalarda bu kaymaların bir miktar daha fazla olduğu görülmüştür. Kaplamalarda saf Cu veya saf Sn fazlarına ait piklere rastlanmamıştır. Ancak yapıya Sn ve Cu girmesi ile nanokompozit oluşumu teşvik edilerek piklerin genişlediği görülmüştür.
7. BIAS voltajı uygulanan kaplamaların, uygulanmayan kaplamalara oranla daha yüksek sertliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Buna, BIAS voltajı uygulanması halinde yapıya daha fazla Cu ve Sn girmesinin neden olduğu düşünülmektedir. En yüksek sertlik BIAS voltajı uygulanarak üretilen ve % 2.34 at. Cu içeren Mo-N-Cu kaplamada gözlemlenirken (2362 ± 53 HV), en düşük sertlik ise BIAS voltajı uygulanmadan üretilen ve % 15.785 at. Sn içeren Mo-N-Sn kaplamada (1158 ± 14 HV) gözlenmiştir. Sertliklerin genel olarak düşük olması, nanokompozit kaplamalarda tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak tane sınırı kaymalarının gerçekleşmesine bağlanabilir.
8. Kaplamaların yüzeylerinden alınan SEM görüntülerine bakıldığında, kaplama işlemi öncesi Cr katod ile bombardımanı sırasında yapıya giren Cr dropletleri görülmüştür. Bu durum birinci grup kaplamalarda GDOES analizlerinde Cr içeriğinin görülmesi ile de desteklenmektedir. Manyetik alanda sıçratma yönteminin kullanılmasına bağlı olarak kaplamalarda homojen olmayan yüzeyler

görülmektedir. BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların, referans numunesi olarak BIAS voltajı ile üretilen Mo-N kaplamaya oranla daha ince tanelere sahip oldukları görülmüştür. Kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde referans olması açısından BIAS voltajı ile üretilen Mo-N kaplamada kolonsal bir film yapısının hakim olduğu görülürken, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamalarda bu kolonların kaybolmaya başladığı, daha şekilsiz ve yoğun bir yapı görülmektedir. BIAS voltajı uygulanarak üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların ise BIAS voltajı uygulanmadan üretilen aynı tip kaplamalara göre daha yoğun ve şekilsiz bir film morflojisi gösterdiği tespit edilmiştir.

9. Daha yüksek sertlik değerlerine sahip olmaları nedeniyle, -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu, Mo-N-Sn, Mo-N-Cu-Sn ve referans Mo-N kaplamalara uygulanan yağlı ortamda disk üzeri pin deneyleri sonucu, kaplamalarda veya pinlerde herhangi bir aşınma tespit edilmemiştir. Kullanılan formüle yağ (Mobil 1 0W-40) ve kaplamalar arasında tribokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu oluşan tribofilmlerin aşınmayı engelleyici özellik gösterdiği düşünülmektedir. En düşük ortalama sürtünme katsayısı Mo-N-Sn kaplamada (0.067) görülürken, en düşük ikinci ortalama sürtünme katsayısı ise Mo-N-Cu kaplamada (0.105) görülmüştür. Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu kaplamalar saf Mo-N kaplamaya (0.113) oranla daha düşük sürtünme katsayısı gösterirken, birlikte katkılandırılma durumunda Mo-N-Cu-Sn kaplamalar (0.116), saf Mo-N kaplamaya göre daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri vermektedir. Bütün kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinde mesafe arttıkça hafif bir artış gözlenmiştir. Bu da formüle yağ içerisindeki ZDDP katkısı ile ilişkilendirilebilir. Aşınma engelleyici olarak katkılandırılan ZDDP katkısının sürtünme yüzeyinde oluşturduğu tribofilmin aşırı kalınlaşması sonucu sürtünme katsayısında bu artışlar görülebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Szeri, A. Z.,** 1980. Tribology, Friction, Lubrication and Wear; Hemisphere Publishing

[2] **Url-1** <http://www.metaldunyasi.com/tr/roportaj.asp?ID=120&Grup=arsiv> alındığı tarih 10.03.2010

[3] **Polcar, T., Parreira, N. M. G., A. Cavaleiro,** 2008. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature, *Wear*, **265**, 3-4, 319-326

[4] **Kazmanlı, M. K.,** 2000. Mo-N kaplamaların ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Patil, S. K. R., Mangale, N. S., Khare, S. V., Marsillac, S.,** 2008. Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation, *Thin Solid Films*, **517**, 2, 824-827.

[6] **Ürgen, M., Eryılmaz, O. L., Çakır, A. F., Kayalı, E. S., Nilüfer, B., Işık, Y.**, 1997. Characterization of Molybdenum Nitride Coatings Produced by arc-PVD Technique, *Surface and Coatings Technology*,94/95, 501-506.

[7] **Fateh N., Fontalvo G. A., Gassner G., Mitterer C.,** 2007. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings, *Wear*, **262**, 9-10, 1152-1158.

[8] **López G., Staia M. H.,** 2005. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 7, 2092-2099.

[9] **Kim S. K., Cha B. C.,** 2005. Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **475**, 1-2, 202-207.

[10] **Gruss, K. A., Zheleva, T., Davis, R. F., Watkins, T. R.,** 1998. Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **107**, 2-3, 115-124.

[11] **Havey K. S., Zabinski J. S., Walck S. D.,** 1997. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, *Thin Solid Films*, **303**, 1-2, 238-245.

[12] **Aouadi, S. M., Wong, K. C., Mitchell, K. A. R., Namavar, F., Tobin, E., Mihut, D. M., Rohde, S. L.**, 2004. Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings, *Applied Surface Science*, **229**, 1-4, 387-394.

[13] Eryılmaz, O. L., 2001. Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] Ezirmik, K. V., 2008. Mo-N-Ag nanokompozit kaplamaların üretimi ve tribolojisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] Öztürk, A., 2003. Manyetik sıçratma tekniği ile üretilmiş Mo2N ve nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların kazımalı aşınma davranışlarının karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] Kazmanli, K., Daryal, B., Urgen, **M.,** 2007. Characterization of nano-composite TiN–Sb coating produced with hybrid physical vapor deposition system, *Thin Solid Films*, **515**, 7-8, 3675-3680.

[17] Musil, J., Poláková, **H.,** 2000. Hard nanocomposite Zr–Y–N coatings, correlation between hardness and structure, *Surface and Coatings Technology*, **127**, 1, 99-106.

[18] Chen, C. C., Shi, J., Hashimoto M.,, 2002. Preparation of Co–Ti–N nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 59-62.

[19] Musil J., Leipner I., Kolega M., 1999. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu–N films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 32-37.

[20] Zeman, P.,Cerstvý, R., Mayrhofer, P. H., Mitterer, C., Musil, J., 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering A*, **289**, 1-2, 189-197.

[21] Andreasen, K. P., Jensen, T., Petersen, J. H., Chevallier, J., Bøttiger, J., Schell, N., 2004. The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN–Cu nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, **182**, 268–275.

[22] Yao, S. H., Su, Y. L., Kao, W. H., Cheng, K. W., 2006. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6, 2520-2526.

[23] Li, Z. G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., Muramatsu, Y., 2004. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering *Surface and Coatings Technology*; **183**, 62–68.

[24] Erdemir, A., 2005. A crystal chemical approach to formulation of self-lubricating nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1792-1796.

[25] Erdemir, A., 2000. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribology Letters*, **8**, 97-102.

[26] Ürgen, M., Solak, N., Üstel, F., Aydın, S., Çakır, A. F., 2003. Oxidation behaviour of molybdenum nitride coatings, *Surface and Coating Technology*, 174-175, 713-719.

[27] Öztürk, A., Ezirmik, K. V., Kazmanlı, K., Ürgen, M., Eryılmaz, O. L., Erdemir, A., 2008. Comparative tribological behaviors of TiN–, CrN– and MoN–Cu nanocomposite coatings, *Tribology International*, **41**, 49–59.

[28] Suszko, T., Gulbinski, W., Jagielski, J., 2006. Mo_2N/Cu thin films - the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 6288–6292.

[29] Leyland, A., Joseph, M.C., Tsotsos, C., Baker, M.A., Kench, P.J., Rebholz, C., Matthews, A., 2005. Characterisation and tribological evaluation of nitrogen containing molybdenum-copper PVD metallic nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, **190**, 345-356.

[30] Erdemir, A., Ürgen, M., Çakır, A. F., Eryılmaz, O. L., Kazmanlı, K., Keleş, Ö., 2007. Hard and Low Friction Nitride Coatings and Methods for Forming the Same. *United States Patent*, No: US. 7211323, dated 01.05.2007.

[31] Hernandez Battez, A., Gonzalez, R., Viesca, J. L., Fernandez, J. E., Diaz Fernandez, J. M., Machado, A., Chou, R., Riba, J., 2008. CuO, ZrO_2 and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants, *Wear*, **265**, 422-428.

[32] Yu, H.L., Xu, Y., Shi, P.J., Xu, B.S., Wang, X.L., Liu, Q., Wang, H.M., 2008. Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives, *Surface & Coatings Technology* **203**, 28–34.

[33] Hanbey, H., 2010. Characterization of MoN coatings for pistons in a diesel engine, *Materials and Design*, **31**, 624-627.

[34] Luby, S., Majkova, E., Jergel, M., Brunel, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G., Mengucci, P., 1996. Stability of interfaces in Mo/Cu multilayerred metallization, *Thin Solid Films*, **277**, 138-143.

[35] Url-2 <http://www.jdtrade.net/moly-copper.html>, alındığı tarih 20.03.2010

[36] Wahl, K. J., Seitzman, L. E., Bolster, R. N., Singer, I. L., Peterson, M. B., 1997. Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricant, *Surface and Coating Technology*, **89**, 245-251.

[37] Xiao, H. Z., Yang, L-C, Lai, S. L., Ma, Z., Rockett, A., 1995. Structural Properties of Metastable Cu-Mo Solid Solution Thin Films Synthesized by Magnetron Sputtering, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32-3, 353-358.

[38] Dahn, J. R., Bonakdarpour, A., Hewitt, K. C., Hatchard, T. D., Fleischauer, M. D., 2003. Combinatorial synthesis and rapid characterization of Mo_{1-x} Sn_x ($0 \leq x \leq 1$) thin films, *Thin Solid Films*, **400**, 11-18.

[39] Brewer, L., Lamoreaux, R. H., The Mo-Sn (Molybdenum-Tin) system, 1980. *Journal of Phase Equilibria*, **1**,2, 96-97.

[40] Dahn, J. R., Turner, R. L., Mao, O., Dunlap, R. A., George A. E., Buckett, M. M., McClure, D. J., Krause, L. J., 2002. Structure and properties

of sequentially sputtered molybdenum-tin films, *Thin Solid Films*, **408**, 111-122.

[41] Moron L., Torres, J., 2006. Study of Electrodeposition of Molybdenum-tin alloys, *210th ECS Joint International Meeting*, Cancun, Meksika, 29 Ekim-3 Kasım.

[42] Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Du, H., 2003. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, **167**, 113-119.

[43] Zhang, S., Ali, N., 2007. Nanocomposite thin films and coatings: processing, properties and performance, London, Imperial College Press.

[44] Veprek, S., Maritza J. G., Veprek-Heijman, 2008. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 21, 5063-5073.

[45] Musil, J., 2000. Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322–330.

[46] Veprek, S., Maritza G. J., Zhang, R., 2007. Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials, and the origin of superhardness in nc-TiN/a-Si_3N_4 and related nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1161-1168.

[47] Veprek, S., Niederhofer, A., Moto, K., Bolom, T., Mannling, H.-D., Nesladek, P., Dollinger, G., Bergmaier, A., 2000. Composition, nanostructure and origin of ultrahardness in nc-TiN/a-Si_3N_4/a- and nc-$TiSi_2$ nanocomposites with H_V=80 to $\geq$ 105 GPa, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 152-159.

[48] Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P. H., 1999. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 179,183.

[49] Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J., 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering* **A289**, 189-197.

[50] Yang, J. F., Yuan, Z. G., Zhang, G. G., Wang, X. P, Fang, Q. F., 2009. Manufacture, microstructure and mechanical properties of Mo–W–N nanostructured hard films, *Materials Research Bulletin*, **44**, 10, 1948-1953.

[51] Yang, J. F., Yuan, Z. G., Liu, Q., Wang, X. P., Fang, Q. F., 2009. Characterization of Mo–Al–N nanocrystalline films synthesized by reactive magnetron sputtering, *Materials Research Bulletin*, **44**, 1, 86-90.

[52] Heo, S. J., Kim K. H., Kang, M. C., Suh J. H., Park, C. G., 2006. Syntheses and mechanical properties of Mo–Si–N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4180-4184.

[53] Kelly, P. J., Arnell, R. D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, **56**, 3, 159-172.

[54] Url-3 <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory- of- pvd- coatings- magnetron-sputtering.htm> alındığı tarih 15.04.2010.

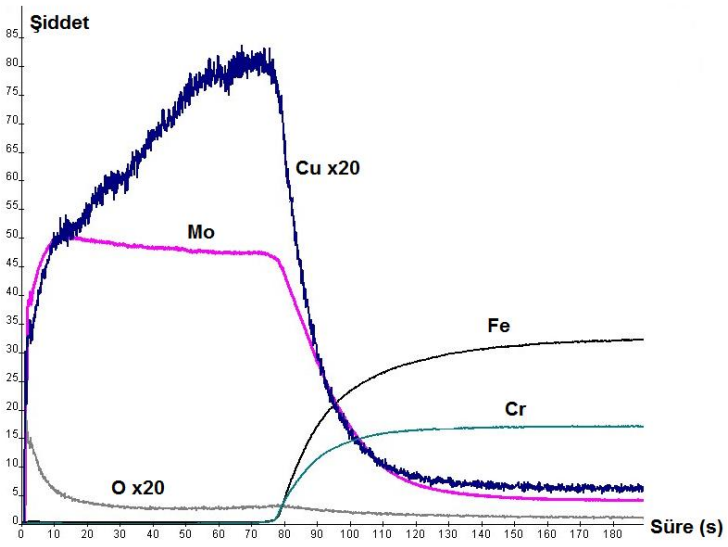
[55] Url-4 <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-arc-evaporation.htm> alındığı tarih 15.04.2010.

[56] Url-5 <http://www.spssyntex.net> alındığı tarih 25.04.2010

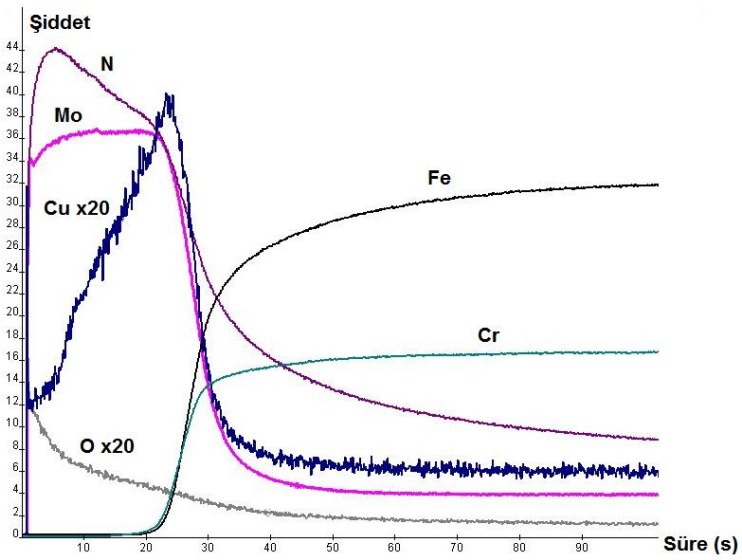
[57] Spikes, H., 2003. The history and mechanisms of ZDDP, *Tribology Letters*, 17-3, 469-489

EKLER

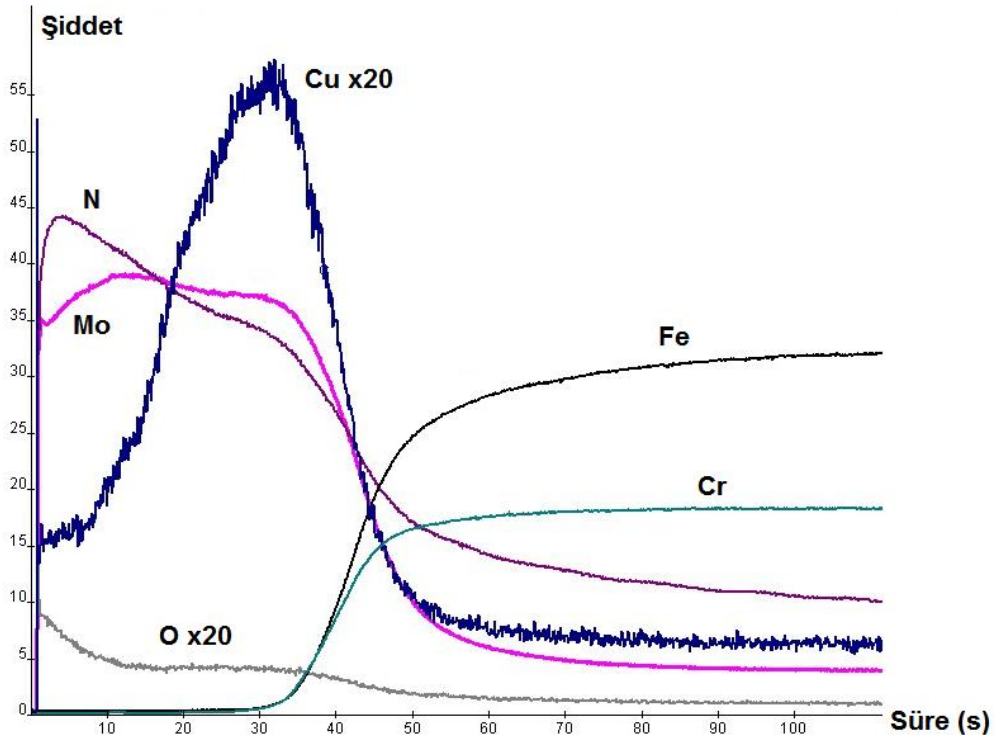
Ek – A: Şekiller



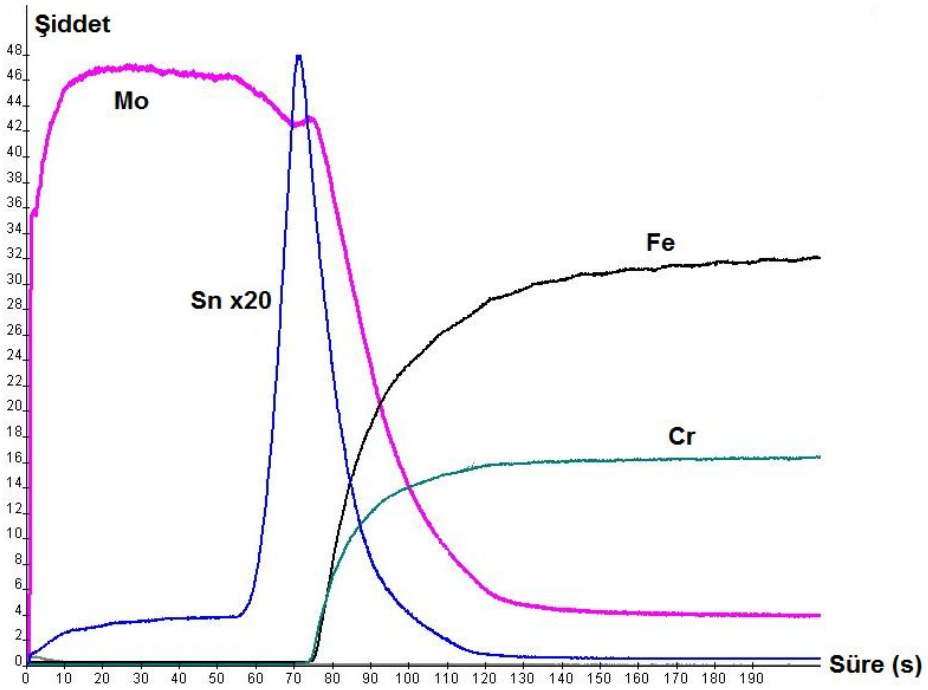
Şekil A.1 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



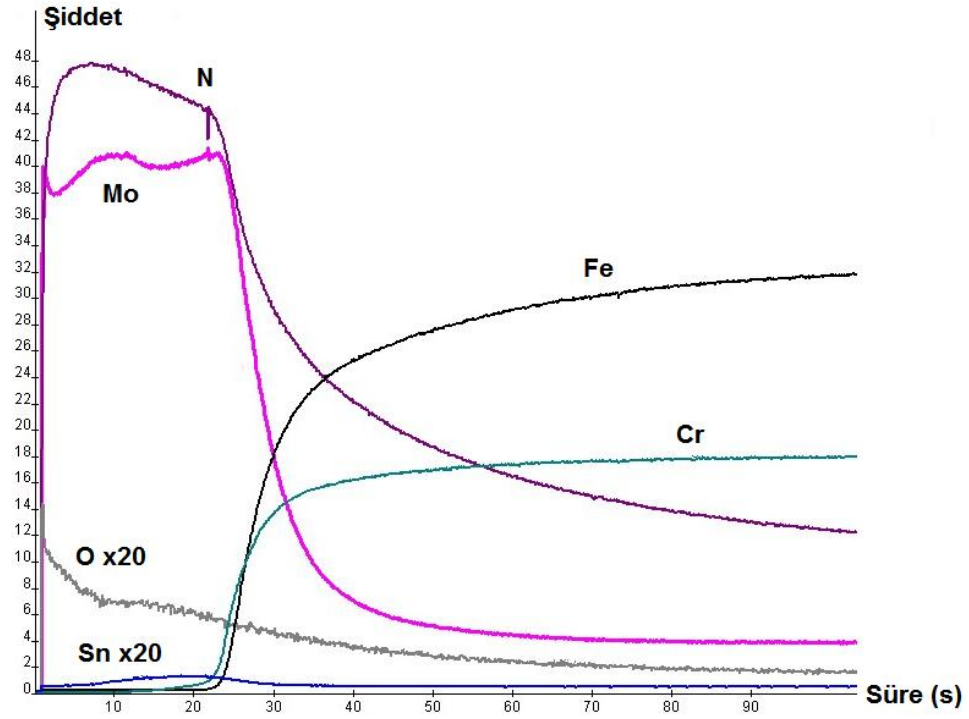
Şekil A.2 : Mo-Cu hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



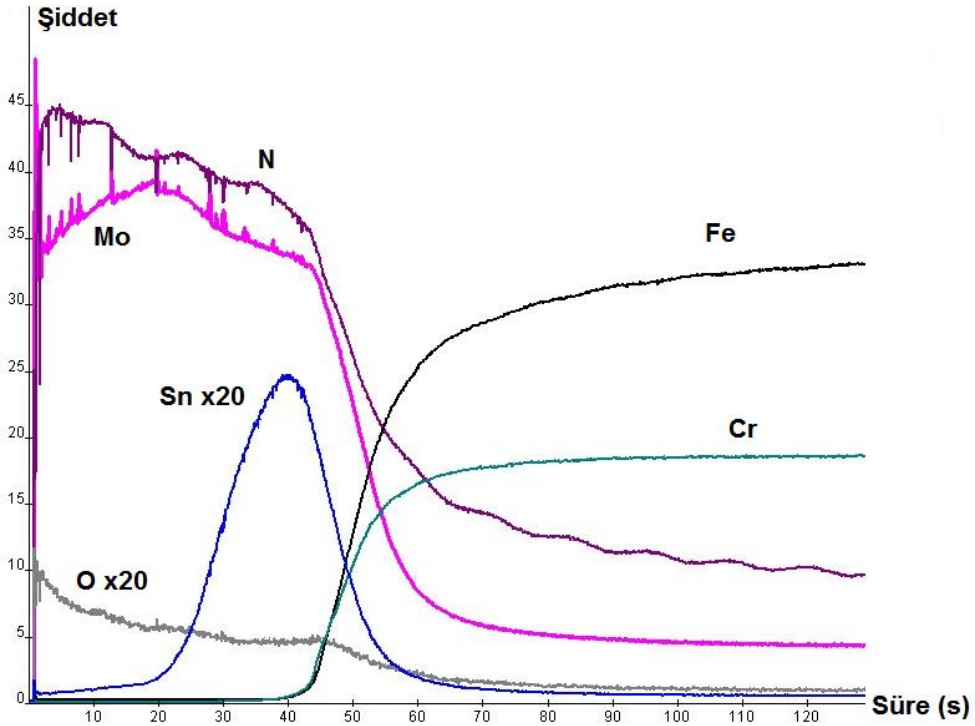
Şekil A.3 : Mo-Cu hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



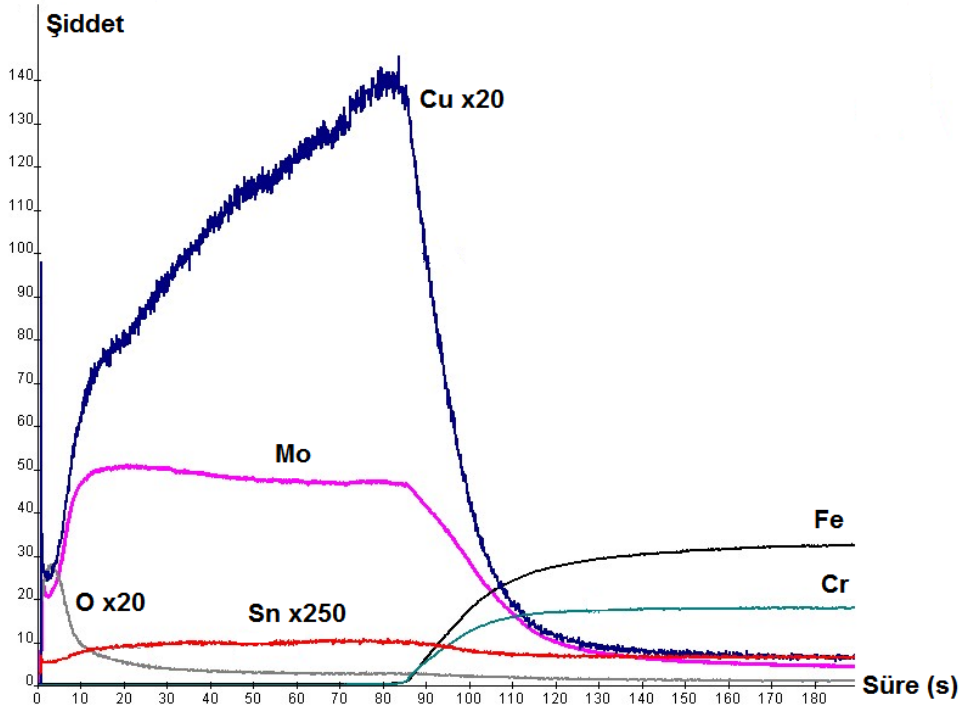
Şekil A.4 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



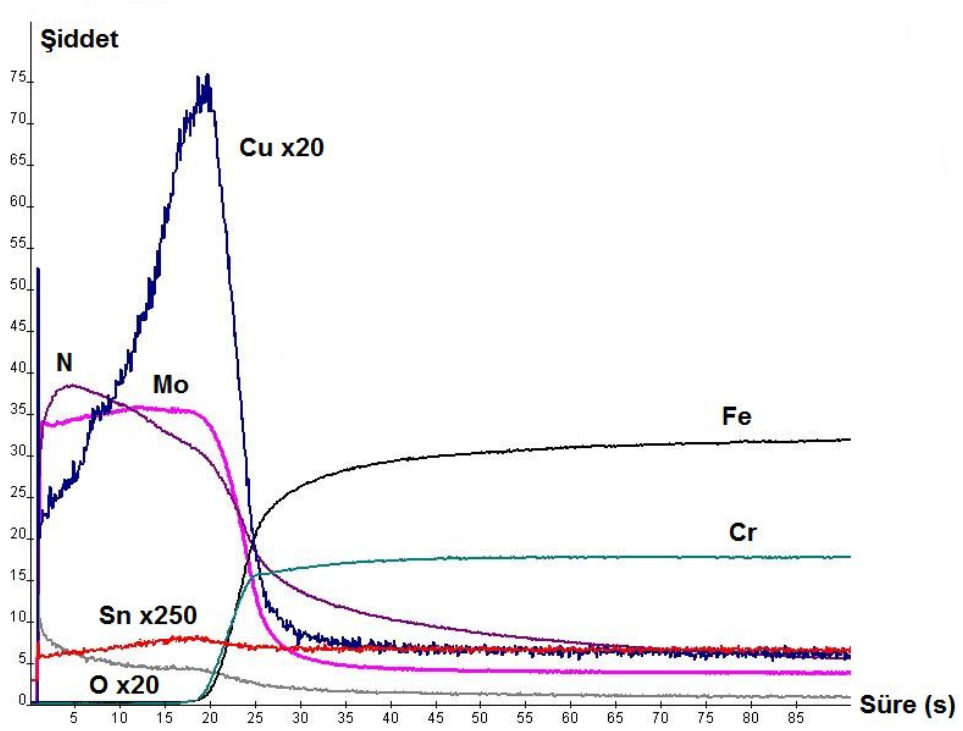
Şekil A.5 : Mo-Sn hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



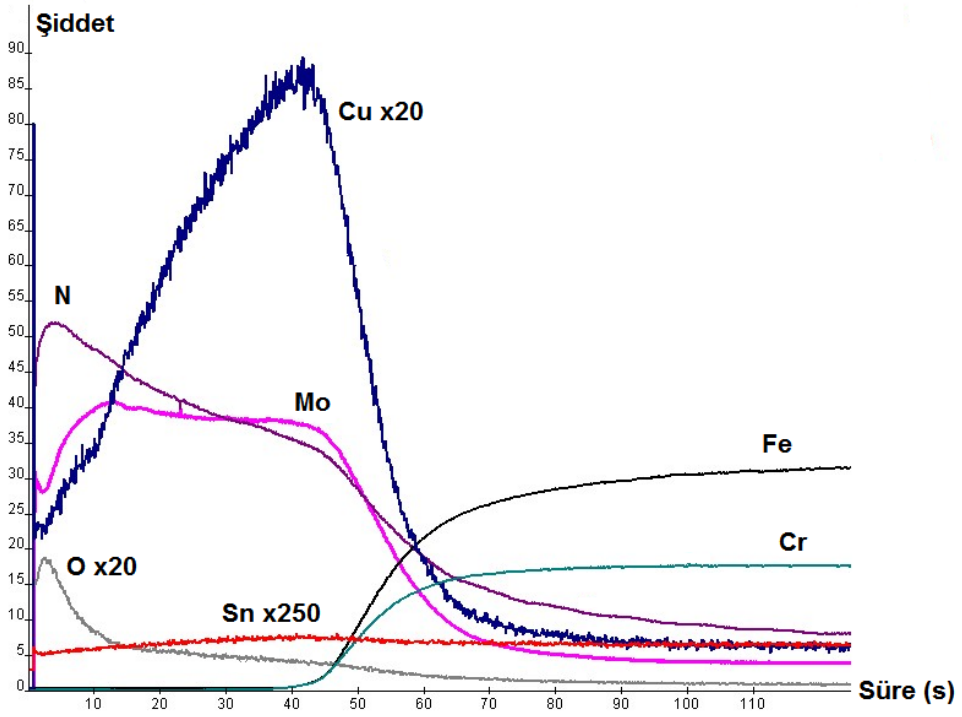
Şekil A.6 : Mo-Sn hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



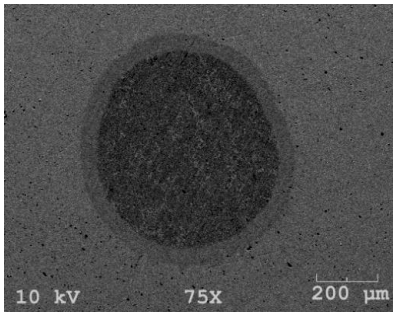
Şekil A.7 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf Ar (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



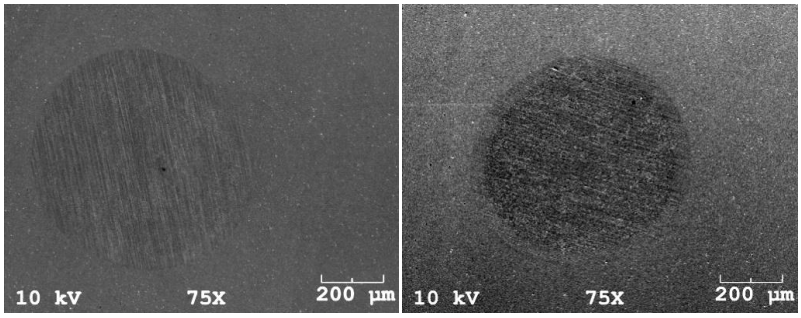
Şekil A.8 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak Saf N_2 (0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.



Şekil A.9 : Mo-Cu-Sn hedef kullanılarak N_2-Ar (0.5 Pa – 0.5 Pa) atmosferinde, BIAS voltajı kademeli olarak arttırılarak üretilen kaplamada derinliğe bağlı genel elemental analiz.

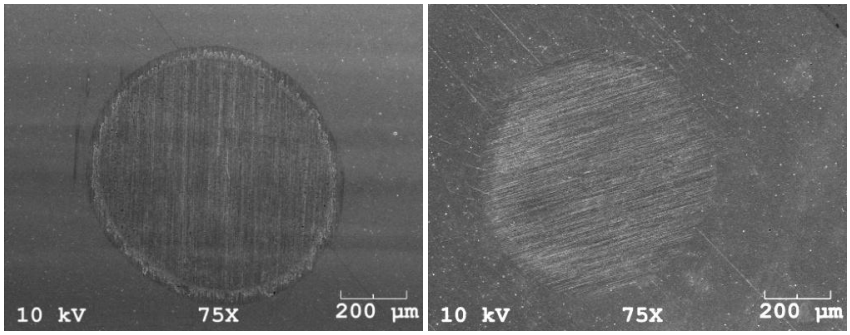


a)

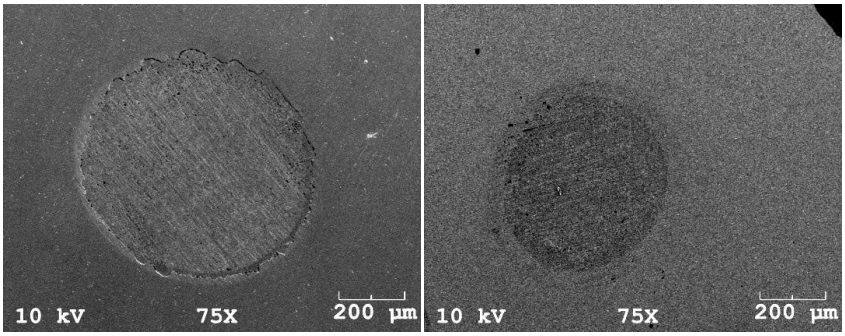


b) c)

Şekil A.10 : Kalotest deneyleri sonrası kaplamalarda meydana gelen aşınma izlerinin SEM görüntüleri (75 X): a) Mo-N (BIAS), b) Mo-N-Cu, c) Mo-N-Cu (BIAS), d) Mo-N-Sn, e) Mo-N-Sn (BIAS), f) Mo-N-Cu-Sn, g) Mo-N-Cu-Sn (BIAS).



d) e)



f) g)

Şekil A.10 (Devam): Kalotest deneyleri sonrası kaplamalarda meydana gelen aşınma izlerinin SEM görüntüleri (75 X): a) Mo-N (BIAS), b) Mo-N-Cu, c) Mo-N-Cu (BIAS), d) Mo-N-Sn, e) Mo-N-Sn (BIAS), f) Mo-N-Cu-Sn, g) Mo-N-Cu-Sn (BIAS).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Alperen Sezgin

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara – 24.08.1986

Adres: İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversite: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – İ.T.Ü.

Yayın Listesi:

▪ **Eraslan, S., Sezgin, A., Paşaoğlu, D. I., Aypar A., Kılıç, Y.,** 2008. Can Plants Synthesize Precusors for Nanoparticle Production?, *IV. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, 9-13 Haziran, İstanbul, Türkiye