İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI

Y. Lisans Tezi

Umut KÜLEY

Bölüm : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Program: Malzeme Yüksek Lisans Programı

Danışman : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI

Y. Lisans Tezi
Umut KÜLEY
506001206

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Ağustos 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Eylül 2003

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**
Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR**
Prof.Dr. Ahmet TOPUZ (Y.T.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ’e ve değerli önerileri ile çalışmama katkıda bulunan hocam Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR ’a bütün içtenliğimle teşekkür ederim.

Çalişmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm Met. Yük. Müh. Vefa Ezirmik, Met. Yük. Müh Ahmet Öztürk, Met. Yük. Müh Tuncay Turutoğlu, Met. Yük. Müh Bahadır Kepenek ve Met. Müh’ Murat Telli ’ye teşekkür ederim.

Son olarak öğrenim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen anne ve babam başta olmak üzere bütün aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2003 Met. Müh. Umut KÜLEY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **xi**
ÖZET **xii**
SUMMARY **xiv**

1. 1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. İNCE FİLM KAPLAMALAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ **3**
2.1. Buhar Fazından Yapılan Kaplamalar **4**
2.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği 5
2.1.2. Buharlaştırma ile Yapılan FBB Kaplama Yöntemleri 5
2.1.2.1. Rezistans ve endüksiyon buharlaştırma 6
2.1.2.2. Elektron bombardımanı İle buharlaştırma 6
2.1.2.3. Katodik ark İle buharlaştırma 8
2.1.3. Sıçratma 9
2.1.3.1. Diyot sıçratma 11
2.1.3.2. Triyot sıçratma 11
2.1.3.3. Manyetik Sıçratma 12
2.1.4. Buharlaştırma ve Sıçratma Yöntemlerinin Karşılaştırılması 13

3. SERT VE ÇOK SERT NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR **14**
3.1. Nanokompozit Kaplamalar **14**

4. GENEL OKSİDASYON TEORİLERİ VE İNCE FİLMLERİN OKSİDASYONU **18**
4.1. Oksidasyon Hız Eşitlikleri **20**
4.1.1. Logaritmik Hız Eşitliği 21
4.1.2. Parabolik Hız Eşitliği 21
4.1.3. Doğrusal Hız Eşitliği 22
4.2. Pilling – Bedworth Teorisi **23**
4.3. Molibdenitrür Kaplamaların Oksidasyon Davranışı **24**
4.4. Bakır Kaplamaların Oksidasyon Davranışı **25**
4.5. MoO_3 – CuO Denge Diyagramı **26**

5. KATI YAĞLAYICILAR **27**

5.1. Tabakalı Malzemelerde Sürtünme **27**
5.2. Yumuşak İnce Film Kaplamalarda Sürtünme **29**

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **34**
6.1. Numune Hazırlama ve Kaplama Üretimi **35**
6.2. Uzun Süreli Oksidasyon Deneyleri **36**
6.3. Kısa Süreli Oksidasyon Deneyleri **36**
6.4. Oksidasyon Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu **37**
6.4.1. Disk Üzerinde Bilya-Pim Deneyleri 37
6.4.2. Mikrosertlik ve pürüzlülük deneyleri 39

7. DENEY SONUÇLARI **40**
7.1. Uzun Süreli Oksidasyon Deney Sonuçları **40**
7.2. Kısa Süreli Oksidasyon Deney Sonuçları **40**
7.2.1. Disk üzerinde bilya-pim deneylerinin sonuçları 40
7.2.2. X-ışınları incelemelerinin sonuçları 41
7.2.3. Mikrosertlik deneylerinin sonuçları 42
7.2.4. Pürüzlülük deneylerinin sonuçları 42
7.2.5. SEM ve optik mikroskop incelemeleri 43

8. İRDELEME VE GENEL SONUÇ **44**
8.1. İrdeleme **44**
8.2. Genel Sonuç **45**

KAYNAKLAR **46**

EK A **51**

EK B **56**

EK C **65**

EK D **70**

ÖZGEÇMİŞ **83**

KISALTMALAR

KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme
CVD : Chemical Vapor Deposition
IDDB : İyon Demeti Destekli Biriktirme
IBAD : Ion Beam Assisted Deposition
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme
PVD : Physical Vapor Deposition
DC : Direkt Akım
r.f. : Radyo Frekansı
EBK : Elmas Benzeri Kaplamalar
DLC : Diamond Like Carbon
c-BN : Kübik Bor Nitrür
a-CN_x : Amorf Karbo Nitrür
nc-MeN : Nanokompozit Metal Nitrür
PBR : Pilling-Bedword Oranı
YHÇ : Yüksek Hız Çeliği
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları 13

Tablo 3.1. Bazı tek katlı, sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar ve kütlesel malzemelerin elastik düzelme W_e, sertlik H, elastik modul E değerlerinin karşılaştırması 17

Tablo 4.1. Metallerin ve oksitlerin oluşum serbest enerjileri 19

Tablo 5.1. Katı yağlayıcıların genel sınıflandırması 30

Tablo 5.2. Sert kaplamaların genel sınıflandırması 30

Tablo 6.1. Uzun süreli oksidasyon deneyleri için üretilen Mo-N-Cu kaplamaların üretim koşulları... 34

Tablo 6.2. Kısa süreli oksidasyon deneyleri için üretilen Mo-N-Cu kaplamaların üretim koşulları... 35

Tablo 7.1. Numunelerin oksit ve kaplama kalınlığı... 39

Tablo 7.2. Aşınma deneylerinin sonucunda bulunan sürtünme katsayısı değerleri... 40

Tablo 7.3. Oksidasyon öncesi ve sonrası bulunan mikrosertlik değerleri... ... 42

Tablo 7.4 . Numune ve bilya üzerinde ölçülen izlerin uzunlukları... 43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Kaplanacak malzemenin bulundğu hale göre kaplama yöntemleri..... 4
Şekil 2.2 : Buharın oluşturulma şekline göre FBB yöntemleri..... 5
Şekil 2.3 : Buharlaştırmanın rezistanslı ısıtıcılar aracılığı ile sağlandığı FBB sisteminin şematik yapısı..... 6
Şekil 2.4 : Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi..... 7
Şekil 2.5 : Katodik ark ile kaplamanın yapıldığı PVD tekniğinin şematik gösterimi..... 8
Şekil 2.6 : İyonların malzemeye yüzeyine çarptıklarında oluşabilecek durumun şeması..... 10
Şekil 2.7 : Diyot sıçratma PVD yöntemi..... 11
Şekil 2.8 : Triyot sıçratma PVD sistemi..... 12
Şekil 2.9 : Manyetik alanda sıçratma PVD yöntemi..... 13
Şekil 4.1 : Metal yüzeyinde oksidasyonun oluşumu ve ilerlemesinin şematik gösterimi..... 19
Şekil 4.2 : Ellingham Diyagramı..... 20
Şekil 4.3 : Logaritmik ve ters logaritmik hız eşitliğinin süre – oksit film kalınlığı grafiği..... 21
Şekil 4.4 : Parabolik hız kanuna uyan sistemlerde oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik gösterimi..... 22
Şekil 4.5 : Doğrusal ve parabolik hız eşitliklerinin süre – oksit film kalınlığı grafiğinde şematik gösterimi..... 23
Şekil 4.6 : Titanyumun oksitlenmesinde hız eşitliklerinin şematik gösterimi. 23
Şekil 4.7 : Alümina taban üzerine üretilmiş γ-Mo_2N kaplamaya ait dinamik oksidasyon TG/DTA eğrisi..... 25
Şekil 4.8 : MoO_3 – CuO denge diyagramı..... 26
Şekil 5.1 : Tabakalı yapılarda yağlayıcı mekanizması..... 27
Şekil 5.2 : MoS_2 'in hekzagonal kafes yapısı..... 27
Şekil 5.3 : Çelik üzerine kaplanan indiyum filmin sürtünme katsayısına etkisi..... 28
Şekil 5.4 : Yüzeyin yumuşak film ile kaplanarak sürtünme kuvvetinin azaltılma mekanizması..... 29
Şekil 5.5 : Ark PVD yöntemiyle seramik nirtür (CrN) magnetson sıçratma yöntemi ile katı yağlayıcı (MoS_2) üretimi için hazne ve katot düzeneklerinin şematik gösterimi..... 31
Şekil 5.6 : 100 N yük, 2 s periyot ve 3 mm genlikte WC bilya ile yapılan karşılıklı kazıma testi verileri..... 32
Şekil 6.1 : Deneysel çalışmaların özetlendiği akış diyagramı..... 33
Şekil 6.2 : Struers Roto Pol-25 parlatma cihazı..... 34
Şekil 6.3 : SIE Novatech NVT-12 katodik ark FBB cihazı..... 34
Şekil 6.4 : Herqous yatay tüp fırın..... 35
Şekil 6.5 : Nüve fırın..... 35

Şekil 6.6 : Joel JSM 5410 Taramalı Elektron Mikroskobu..... 36
Şekil 6.7 : Philips PW 3719 model X – ışınları difraktometre cihazı..... 36
Şekil 6.8 : Disk üzerinde bilya-pim deney sistemi..... 37
Şekil 6.9 : Plint TE79 disk üzerinde bilya-pim cihazı..... 37
Şekil 6.10 : Fisher XYPROG 100 Ultra Mikrosertlik cihazı..... 38
Şekil 6.11 : Perthorm pürüzlülük cihazı..... 38
Şekil 7.1 : MoN kaplamanın oksidasyon öncesi ve sonrası x-ışınları paterni..... 40
Şekil 7.2 : MoN-Cu kaplamanın oksidasyon öncesi ve sonrası x-ışınları paterni..... 41
Şekil A.1-a: % 0,00 Cu içeren 335 No 'lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı..... 51
Şekil A.1-b: % 0,00 Cu içeren 335 No 'lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı..... 51
Şekil A.2-a: % 1,18 Cu içeren 344 No 'lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı..... 52
Şekil A.2-b: % 1,18 Cu içeren 344 No 'lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı..... 52
Şekil A.3-a: % 4,30 Cu içeren 340 No 'lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı..... 53
Şekil A.3-b: % 4,30 Cu içeren 340 No 'lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı..... 53
Şekil A.4-a: % 12,91 Cu içeren 334 No 'lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı..... 54
Şekil A.4-b: % 12,91 Cu içeren 334 No 'lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı..... 54
Şekil B.1 : MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 56
Şekil B.2 : MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 56
Şekil B.3 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 57
Şekil B.4 : MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısıgrafiği..... 57
Şekil B.5 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 58
Şekil B.6 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 58
Şekil B.7 : MoN numuneye alümina bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.....
Şekil B.8 : MoN-Cu numuneye alümina bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.....
Şekil B.9 : MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 59
Şekil B.10 : MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 59
Şekil B.11 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 60

Şekil B.12 : MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 60
Şekil B.13 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 61
Şekil B.14 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği..... 61
Şekil C.1 : MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 63
Şekil C.2 : MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil 63
Şekil C.3 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 63
Şekil C.4 : MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil 63
Şekil C.5 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 64
Şekil C.6 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil 64
Şekil C.7 : MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 64
Şekil C.8 : MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 64
Şekil C.9 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 65
Şekil C.10 : MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 65
Şekil C.11 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 65
Şekil C.12 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi..... 65
Şekil C.13 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin 3 boyutlu profil izi.... 66
Şekil C.14 : MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin 3 boyutlu profil izi..... 66
Şekil D.1 : MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 68
Şekil D.2 : MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 68
Şekil D.3 : MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 69
Şekil D.4 : MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 69
Şekil D.5 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.. 70
Şekil D.6 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 70
Şekil D.7 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 71
Şekil D.8 : MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 71

Şekil D.9 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.. 72
Şekil D.10 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 72
Şekil D.11 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 73
Şekil D.12 : MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 73
Şekil D.13 : MoNCu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 74
Şekil D.14 : MoNCu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 74
Şekil D.15 : MoNCu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 75
Şekil D.16 : MoNCu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 75
Şekil D.17 : MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.. 76
Şekil D.18 : MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 76
Şekil D.19 : MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 77
Şekil D.20 : MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 77
Şekil D.21 : MoNCu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.. 78
Şekil D.22 : MoNCu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 78
Şekil D.23 : MoNCu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı..... 79
Şekil D.24 : MoNCu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı..... 79

SEMBOL LİSTESİ

W_e	**:** Elastik Düzelme
H	**:** Sertlik
HV	**:** Vikers Sertliği
E	**:** Elastik Modül
d	**:** Tane Boyutu

NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI

ÖZET

Sert kaplamalar malzemelerin korunması amacı ile uzun yıllardır başarı ile kullanımaktadır. Sertliklerine göre kaplamaları iki ana sınıfa ayırmak mümkündür:

1. Sertlikleri 40 GPa'dan düşük olan sert kaplamalar.

2. Sertlikleri 40 GPa'dan yüksek olan çok sert kaplamalar.

Günümüzde çok sert kaplamaların üretilmesi için süperlatis ve nanokompozit kaplamalar gibi birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Nanokompozit ince filmler sahip oldukları çok küçük tane boyutu nedeni ile çok iyi mekanik özelliklere sahiptir ve bu birçok uygulama için oldukça umut vericidir.

Yüksek sertlik değerine sahip nanokompozit ince filmler sadece iki sert fazdan değil biri sert diğeri yumuşak iki fazdan da meydana gelebilmektedir. İkinci yaklaşım sert/yumuşak faz kombinasyonunun sert/sert faz kombinasyonuna göre çok daha fazla olması avantajına sahiptir.

Nitrür esaslı kaplamalardan olan MoN kaplamalar halen ancak laboratuar düzeyinde üretilen, endüstriyel üretimi olmayan kaplamalardır. Kaplama şartlarına göre MoN veya Mo_2N şeklinde oluşabilir. Bu iki tip kaplamanın oksidasyon sıcaklıkları birbirinden farklıdır. Ayrıca oksidasyon ürünü MoO_2 kararlı bir oksit iken MoO_3 uçucudur.

Bu çalışmada sert/yumuşak faz kombinasyonundan oluşan Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalarının 400 °C ve 600 °C 'de yapılan oksidasyon deneyleri sonrası aşınma davranışları incelenmiştir. Amaç oluşan Cu_2O ve MoO_3 fazların katı yağlayıcı görevi görüp görmediğini tespit etmektir.

Kaplama İşlemi:

Kaplamaların yapıldığı altlık malzemesi olarak yüksek hız çeliği (YHÇ) kullanılmıştır. Altlıklar yüzey pürüzlülük değerleri Ra=0.06 olana kadar parlatılmışlardır. Parlatma işleminden sonra altlıklar alkali çözelti içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiş ve hemen propanol çözeltisi içerisinde kurutulmuştur.

Kaplamadan önce bütün altlıklar Mo iyonları ile -600, -800 ve -1000 V bias voltajı altında 2'şer dakika bombardıman edilerek kaplama sıcaklığına kadar ark PVD katodu ile ısıtılmıştır. Kaplamanın yapılabilmesi için numuneler magnetronun önüne getirilmiştir. Magnetron güç kaynağı Mo hedefi buharlaştırmak için 500 W güç uygulanmıştır. Kaplama süresi 20 dakikadır. Kaplamaların bakır içerikleri molibden hedef üzerindeki bakır parçalarının çapları değiştirilerek ayarlanmıştır.

Kaplamaların Sertliği:

Sertlik ölçümleri, 0.2 mN yük hassasiyetine ve 0.01 nm derinlik hassasiyetine sahip Fischer Ultra Mikrosertlik cihazında yapılmıştır. Yük, 0.2 mN'luk adımlar halinde sertlik ucunun kaplama kalınlığının onda biri derinliğe girecek şekilde uygulanmıştır. Her bir ölçüm en az 25 defa tekrarlanmış ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Oksidasyon öncesi MoN numune için sertlik 2900 HV, oksidasyon sonrası 2400 HV olarak tespit edilmiştir. MoNCu numune için oksidasyon öncesi sertlik 2800 HV iken oksidasyon sonrası 1500 HV değerine düşmüştür.

Kaplamaların Yapıları ve Morfolojileri:

XRD incelemeleri Cu-Kα radyasyonu kullanan difraktometrenin ince film modunda gerçekleştirilmiştir.

Yapılan XRD çalışmalarında oksidayon sonrası MoNCu numunelerde MoO_3 ve Cu_2O fazları; MoN numunelerde MoO_3 fazı tespit edilmiştir. Yapılan mikrosertlik değerleri de bu bulguyu desteklemekte; Cu_2O fazından dolayı MoNCu numunelerde daha fazla bir sertlik azalması tespit edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda yapılan kırık yüzey çalışmalarında γ-Mo_2N fazının yoğun ve kolonsal bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. γ-Mo_2N kaplamaları Zone II yapısına sahiptirler. Bütün kaplamalarda bakır içeriğinin artması ile yapı daha yoğun bir hale gelmiştir. Yüksek bakır içeriklerinde kolonsallık ortadan kalkmakta ve kristalin yapı belirsizleşmeye başlamaktadır.

Kaplamaların Aşınma Özellikleri:

Kaplamaların aşınma özelliklerinin anlaşılması için disk üzerinde biya-pim deneyleri yapılmıştır. Deneyler Al_2O_3 ve 440 C çelik bilyalar ile 5 N normal yük, 0.2 m/s dönüş hızı ve 500 m kayma mesafeleri kullanılarak yapılmıştır

Yapılan aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı değerleri alümina bilya kullanılan deneylerde 0,32 – 0,4; çelik bilya kullanılan deneylerde 0,6 – 0,7 olarak tespit edilmiştir. Oksidasyon sıcaklığı arttırıldığında sürtünme katsayısı değerlerinde çelik bilya için net bir azalma tespit edilmiştir

HIGH TEMPERATURE WEAR BEHAVIORS OF NANOCOMPOSITE MO-N-CU COATINGS

SUMMARY

Hard coatings have been successfully used for protection of materials. As to the hardness, the coatings are usually divided into two groups:

1. Hard coatings having a hardness <40 GPa.

2. Superhard coatings having a hardness >40 GPa.

There are some new approaches to produce superhard coatings such as superlattice and nanocomposite coatings. Nanocomposite thin films are very promising materials which exhibit very good mechanical properties due to their very small grain sizes.

Nanocomposite thin films with high hardness values not only can be composed of two hard phases but also can be composed of one hard and one soft phase. The second approach has the advantage of being applied in extended combinations when compared to hard-hard nanocomposite thin films due to their limited production opportunities.

In this study the wear behaviors of a hard-soft nanocomposite coating system composed of Mo-N-Cu is studied after it has been oxided at 400 ° C and 600 °C. The aim is to observe that existing phases Cu_2O ve MoO_3 act as solid lubricants.

Coating Process:

High speed steel (HSS) is used as a substrate in all coatings. Substrates are subjected to a polishing procedure until Ra=0.06 μm surface roughness value. After polishing, substrates are cleaned in alkaline bath ultrasonically and immediately after they are dried in propanol.

Before the coating, the substrates were heated up to deposition temperature by etching with molybdenum ions at -600, -800 and -1000 V bias each for 2 min. Samples were moved in front of the magnetron gun and deposition of coating occurred. Magnetron power supply power evaporating the Mo target was 500 W. The deposition time was about 20 minutes. Copper content in the coatings were controlled by changing of diameters of copper spots on Mo target.

The Hardness of Coatings:

Hardness measurements were carried out on Fischer Ultra Microhardness Tester with load sensitivity of 0.2 mN and depth sensitivity of 0.01 nm. Load was applied in steps of 0.2 mN so that the Vickers pyramide indenter penetrates to tenth part of coating thickness. Each measurement was repeated at least 25 times for an

average hardness value. Before oxidation the hardness of MoN was 2900 HV and after oxidation it was 2400 HV. For MoNCu the hardness was 2800 HV before oxidation and after oxidation it dropped to 1500 HV.

Structure and Morphology of the Coatings:

The XRD investigations are made in thin film mode of the diffractometer (angle of incidence 1°) by using Cu-Kα radiation.

In XRD patterns after oxidation for MoN coatings MoO_3 and for MoNCu coatings Cu_2O and MoO_3 phases were observed.

In scanning electron microscopy analyses on fractured surfaces, a dense structure with clear columnar structure has been observed in γ-Mo_2N phase. γ-Mo_2N coatings matched with Zone II structure. In all of the coatings an increase in copper content resulted in a dense structures. At high copper contents a featureless structure is observed on fracture cross sections of the films.

Wear Behaviors of Coatings

To observe the wear behavior of coatings, ball on disk experiments were made by using alumina and 440 C steel balls at 5 N normal load, 0.2 m/s revolution speed and 500 m sliding distance.

When alumina balls were used the friction coefficients were found between 0,32-0,4; and when steel balls were used the friction coefficients were found between 0,6-0,7. As the oxidation temperature increases certain deduce was found in friciton of coefficient for steel balls.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çağımız bilim çağıdır ve bu çağın lokomotifi ise hızla gelişen teknolojidir. Gelişen teknolojiye paralel olarak daha üstün özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu üstün özelliklere sahip olmak için birden fazla malzemenin belirli özellikleri biraraya getirilebilir. Bu sırada, malzemeye kazandırılan üstün özellikler kadar, malzemenin ekonomikliği de önem kazanır. Malzemelerin kitlesel özellikleri yerine, yüzey özellikleri değiştirilerek altlık metale üstün fiziksel, tribolojik ve kimyasal özellikler kazandırılabilir. Bu sebeble sert seramik ince film kaplamalar 1970 'li yıllardan beri sürtünme ve aşınmanın söz konusu olduğu parçalarda, çalışma koşullarını geliştirmek ve parça ömrünü arttırmak için kullanılmaktadır [1-3]. Bu tür kaplamaların oksidasyon dirençleri, sertlikleri ve aşınma ömürleri gelişen vakum teknolojisi ile beraber gelişme göstermiştir [4].

Son yıllarda en çok ilgi gören bilimlerden biri nanoteknoloji bilimidir. Nanoteknoloji bilimi, malzemenin bileşenlerinin nanoboyutlarda (10^{-9} – 10^{-7} m) olması nedeniyle, malzemenin manyetik, elektrik, optik, mekanik, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde ciddi değişimlerin meydana gelmesini sağlamaktadır. Nanokompozit kaplamalar yüksek sertlikleri ve yüksek toklukları ile ile günümüz teknolojisinin gelişen ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahip malzeme gruplarındandırlar [5].

Günümüzde kullanılan seramik kaplamaların % 50 'sinden fazlası buhar fazından üretilmektedir. Özellikle fiziksel buhar biriktirme yönteminin sağladığı yüksek iyonizasyon ve altlık metale iyi yapışma özellikleri, bu yöntemle üretilen kaplamaların yaygın olarak kullanılmasında etkili olmuştur. Bu yöntemle üretilen TiN ve CrN kaplamalar yüksek sertlikleri, korozyon dirençleri, triboljik özellikleri ve ucuz olmaları sebebiyle başta aşınma ve sürtünmeye maruz kalan parçalar olmak üzere endüstride en fazla kullanılan kaplamalardır. Kaplamalar bu uygulama alanlarının başında yer alan makina parçaları ve kesici takımlarda, sürtünme kaynaklı ısıdan dolayı yüksek sıcaklıklara maruz kalırlar. Dolayısıyla kaplamaların mekanik özelliklerinin yanı sıra oksidasyon direnci ve ısıl kararlılığı önem kazanır [6-7].

Oksidasyon ürününün yüzeyden uçmayıp koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve oksidasyonun bu film üzerinden devam ettiği oksitlenme davranışı parabolik hız

kanunu ile ifade edilir ve bu tip bir reaksiyon yayınma kontrollü olarak tanımlanır. Oksidasyon başlangıçta hızlıdır ama film kalınlığı arttıkça hız düşer [8]. Oksidasyon ürünleri molar hacimlerine bağlı olarak kaplama üzerinde bir gerilme oluştururlar. Bu durum Pilling-Bedword (PBR) oranı olarak tanımlanan oksidasyon sonrası oluşan oksidin molar hacminin oksidin oluşması için reaksiyona giren metalin veya bileşiğin hacmine oranı ile karakterize edilir. Bu durum 1 'e eşit olduğunda herhangi bir gerilme oluşmaz, oran 1 'den küçükse kaplama üzerinde çekme; büyük ise basma gerilmeleri oluşur. Film kalınlığı arttıkça bu gerilmeler artar ve belirli bir kritik kalınlıktan sonra film yüzeyinde çatlaklar başlar, oksidasyon bu durumda hız kazanır. Bir süre sonra da kaplama altlık üzerinden kalkar [9].

Nitrür esaslı kaplamalardan olan MoN kaplamalar halen ancak laboratuar düzeyinde üretilen, endüstriyel üretimi olmayan kaplamalardır. Literatürde Mo-N kaplamaların oksidsyon davranışları üzerine yapılmış Kesik ve Solak 'a ait iki çalışma vardır [10,23]. Solak TG eğrisine bakarak ağırlıkta önce hızlı bir artış ardından da hızlı bir düşüş görmüştür. Deneyin sonunda kaplama ilk ağırlığının altına inmekte yani yüzeyden uçarak uzaklaşmakatadır. Ayrıca 450 – 500 – 550 ve 600 °C sıcaklıkta yaptığı x-ışını analizinde yapının tamamen MoO_3 olduğunu tespit etmiştir. Grafiği iki kısımda yorumlayan Solak 700 °C 'ye kadar olan bölümde γ-Mo_2N kaplamanın önce MoO_2 'e daha sonra MoO_3 'e oksitlendiğini oluşan MoO_3 'in bir kısmının uçtuğunu bir kısmının yüzeyde kaldığını görmüştür. 700 °C ' den sonra ise Mo_2N dekompoze olmakta ve ağırlık artması hızlanmaktadır.

Gulbinski ve arkadaşları gümüş içeren Va_2O_5 ve MoO_3 sistemlerinde yaptıklarıaşınma deneylerinde oksidasyonun ardından, gümüş ilavesi sonucu sürtünme katsayısında ciddi azalmalar tespit etmişlerdir [11].

Bu noktadan yola çıkarak bu çalışmada Mo-N-Cu sisteminin oksidasyonu sırasında oluşan fazları görmek ve oluşan Cu_2O ve MoO_3 'nin katı yağlayıcı görevi görerek sürtünme katsayısında azalma sağlayıp sağlamadığını tespit etmek istenilmektedir. Bu nedenle üretilen MoN ve MoNCu numuneler oksidasyon öncesi ve sonrası disk üzerinde bilya–pim aşınma denylerine tabii tutulmuş ve sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Sonrasında numunelerin sertlik ve pürüzlülük değerleri ölçülmüş; SEM fotoğrafları çekilerek aşınma izleri incelenmiştir. Bu sayede numunelerin aşınma rejimi ile ilgili yorumlar elde edilmiştir.Ayrıca uzun süreli yapılan oksidasyon deneyleri ile oluşan oksit filmin morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir.

2. İNCE FİLM KAPLAMALAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

İhtiyaçların artması ve gelişmesi, teknolojik gelişmeyi de beraberinde getirmektedir. Bunun sonucu olarak, endüstriyel malzemelerin kullanım ve üretimlerinde bir takım alternatif arayışlarına gidilmiştir. Malzemenin sadece yüzeyinde yapılan değişikiklerle malzemeye yeni özellikler kazandırmak alternatif arayışı için iyi bir çözüm olmuştur. Yüzey işlemleri sayesinde hem ekonomik hem de çok farklı özelliklere sahip malzemeler üretmek mümkündür. Yüzey işlemleri ile malzemelere:

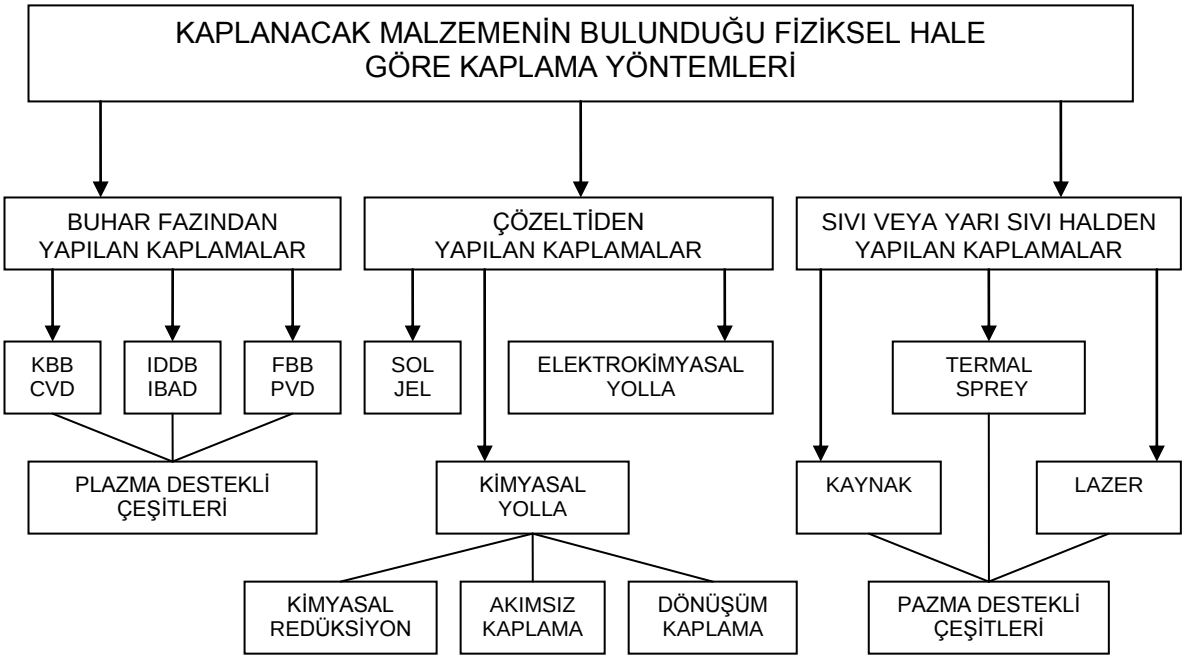
- Optik amaçlı
- Manyetik amaçlı
- Elektrik – elektronik amaçlı
- Termal amaçlı
- Kimyasal amaçlı
- Korozyona karşı
- Tribolojik amaçlı

mühendislik özellikleri kazandırmak ve bunlara ilaveten yüzeyin dekoratif olması sağlanabilir [12-14].

Malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlayan kaplama teknikleri, kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil 2.1 ‘de görüldüğü gibi gaz halinden çözeltiden, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar olarak ana başlıklara ayrılırken, bunlar da kendi aralarında çeşitli alt başlıklara ayrılmaktadır [13].

İnce seramik kaplamalar; kesici takımların yüzeylerinde çok sert, aşınma direnci yüksek, sürtünme katsayısı ve yüzey pürüzlülüğü çok düşük ince bir film oluşturarak, metal kesme ve şekillendirme işlemlerinde; uzun takım ömrü, makine durma

süresinin kısalması, uzun çalışma süreleri, daha az soğutma sıvısı ve işlenen parça kalitesinin artması gibi birçok ekonomik fayda sağlamaktadırlar.



Şekil 2.1. Kaplanacak malzemenin bulundğu hale göre kaplama yöntemleri [13].

2.1. Buhar Fazından Yapılan Kaplamalar

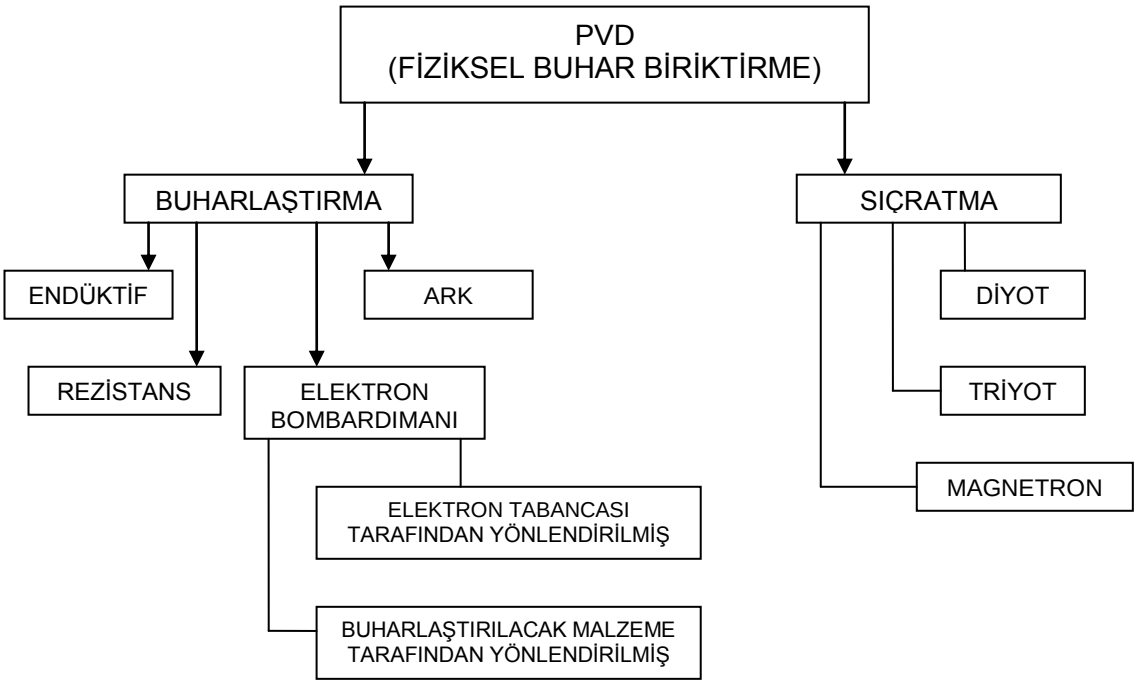
İnce seramik kaplamalar olarak bilinen kaplamalar; Ti, Cr, Mo ve Zr gibi geçiş elementlerinin karbür, nitrür ve borürlerini içeren kaplamalardır [15]. Tüm bu kaplama yöntemlerinde kaplanacak malzemeler vakum ortamındadır ve kaplama malzemesinin sıvı ya da katı halden buharlaştırılarak kaplanacak malzeme üzerine biriktirilmesi sağlanır. Kaplamaya seramik özelliği veren C, B, N gibi bileşenler ortama gaz halinde verilmektedir. Çeşitli buhar biriktirme yöntemleriyle yapılan ince seramik kaplamaların kalınlıkları genelde 0,5 – 10 μm arasında değişmektedir.

Malzemenin yüzeyini ince ve sert bir katmanla kaplama fikri ilk defa KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme) tekniği ile mümkün olmuş ve bu yöntem sert metaller üzerinde başarılı olmuştur. Fakat aynı başarı ısıl işlem görmüş takım çeliklerinde sağlanamamıştır. Bunun nedeni KBB tekniğinin 1000 – 1200 °C sıcaklıklarda uygulanabiliyor olmasıdır. Bu sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş çelikler ısıl işlemle kazandıkları mekanik özellikleri kaybetmektedirler. Isıl işlem görmüş çeliklerin bu amaçlar doğrultusunda ilk defa FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme) tekniği ile kaplanması mümkün olmuştur. Bu teknik 200 – 500 °C sıcaklıkları aralığında kaplama

yapılabilmekte ve altlık metalin ısıl işlemle kazandığı mekanik özellikler de korunmaktadır.

2.1.1. Fiziksel buhar biriktirme tekniği

FBB tekniği, vakum altında bulundurulan malzemelerin buharlaştırılarak ve ya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine (atomsal ve ya iyonik olarak) biriktirilmesi esasına dayanır [16-17]. Fiziksel buhar biriktirme tekniğinin alt grupları Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Buharın oluşturulma şekline göre FBB yöntemleri [17].

Her iki yöntem aracılığı ile elde edilen gaz fazın, ortama verilen diğer bir reaktif gaz ile reaksiyona girmesi durumunda, yukarıda sayılan yöntemler reaktif buharlaştırma ya da sıçratma olarak adlandırılır. Elde edilen gaz atomları, kaplanacak malzemeye uygulanan 0,2 – 5 kV 'luk yüksek negatif potansiyelin varlığı ile şerare etkisine maruz kalacak şekilde iyonize olurlar. Elde edilen bu iyonların alt malzeme üzerinde biriktirilmesi neticesinde oluşan kaplamaya iyon kaplama adı verilir [18].

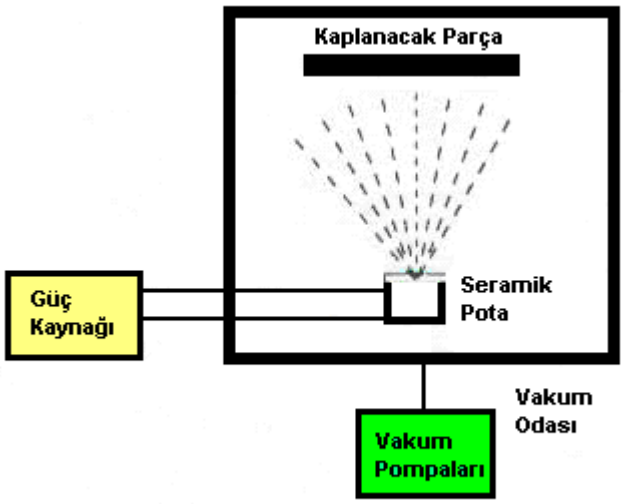
2.1.2. Buharlaştırma ile yapılan FBB kaplama yöntemleri

Buharlaştırma yöntemi ile yapılan FBB kaplamalar için gerekli olan buhar fazı, Şekil 2.2 'de verildiği gibi rezistanslı, endüktif, elektron bombardımanlı ve katodik ark yöntemleri ile elde edilir.

2.1.2.1. Rezistans ve Endüksiyon Buharlaştırma

Rezistanslı ve endüktif buharlaştırma sistemli FBB kaplamalarda, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter potalar içerisine yerleştirilir. Rezistanslı sistemlerde ısıtma, pota ve ya potalar etrafına sarılmış rezistans telleri ile sağlanır [19].

İndüksiyon ile yapılan ısıtmalarda ise buharaştırma, pota etrafına su soğutmalı olarak sarılmış bakır tellere uygulanan r.f. akımı sonucunda üretilen ısı neticesinde meydana getirilir. Buharlaştırmanın rezistanslı ısıtıcılar aracılığı ile sağlandığı FBB sisteminin şematik yapısı Şekil 2.3 'de verilmiştir.

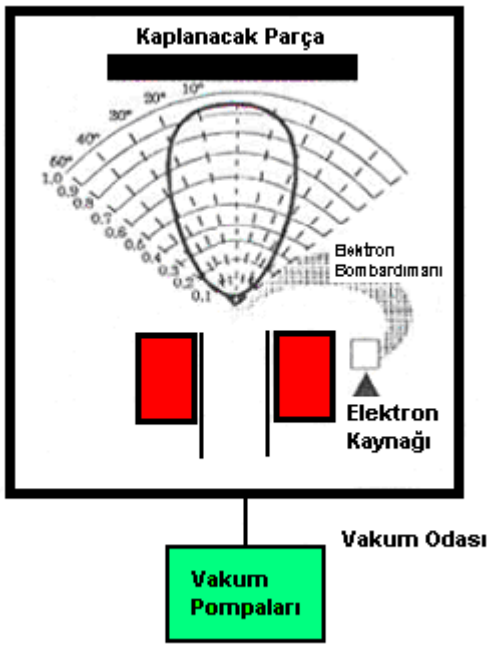


Şekil 2.3. Buharlaştırmanın rezistanslı ısıtıcılar aracılığı ile sağlandığı FBB sisteminin şematik yapısı [23].

2.1.2.2. Elektron Bombardımanı İle Buharlaştırma

Elektron tabancalarında, bir elektron ışını 5 – 20 kV 'luk bir alan boyunca hızlandırılır ve buharlaşan malzeme üzerine odaklanır. Çarpma sırasında, elektronların kinetik enerjisinin bir çoğu ısıya dönüşür ve 4000 °C 'ye kadar ulaşabilen sıcaklıklar elde edilir. Elektronların yönlendirilmeleri de kolay olduğundan yüzeyi tarayan ve homojen buharlaşma sağlayan bir bombardıman yapmak mümkündür. Enerji, yüklü partiküller tarafından belirlendiği için, buharlaşan malzemenin diğer kısımları daha düşük sıcaklıklarda tutulurken buharlaşmış yüzey üzerine yoğunlaşabilir. Bu yüzden de, buharlaşan malzeme ve taban malzemesi arasındaki etkileşimler büyük ölçüde azaltılır.

Elektron tabancasında, ince ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir flaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımı ile hızlandırılır ve yönlendirilirler. Yönlendirme genellikle 90°, 180°, veya 270° 'lik açılarla yapılmaktadır (Şekil 2.4). Bunu sebebi oluşan buharın tabanca üzerinde birikmesini veya tabancanın buhar bulutunu gölgelemesini engellemektir. Elektronları hızlandırmak için 6 - 10 kV civarında bir potansiyel kullanılır. Bu tip tabancalar kullanarak yalıtkan malzemeler de rahatlıkla buharlaştırılabilir [21].



Şekil 2.4. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [23].

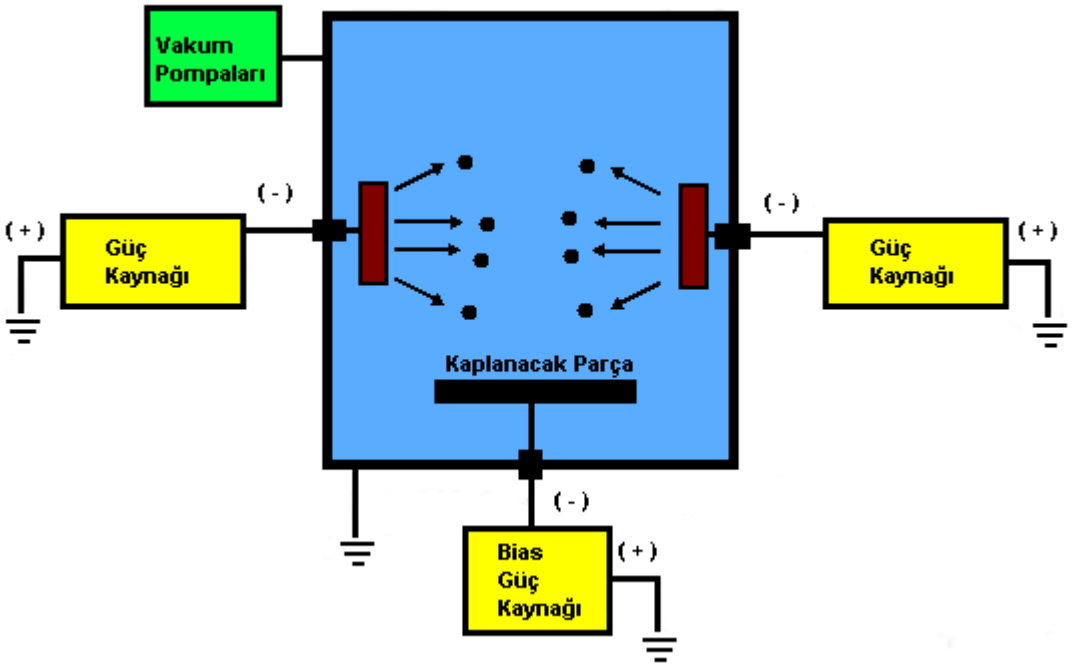
Elektron ışınlı ısıtma kaynakları, başlıca iki faydaya sahiptir. Birincisi, çok yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptirler; bu sebeple de, aşırı derecede yüksek sıcaklıklar ve buharlaştırma hızları üzerinde çok geniş bir aralıkta değişen, çok düşükten çok yükseğe doğru kontrol sağlanabilir. İkincisi ise, buharlaşan malzeme genellikle su ile soğutulan bakır bir fırında tutulur; böylece de, potadan gelen kirlilik probleminin önüne geçilmiş olur. Su ile soğutmalı bakır bir fırınlı, elektron ışını ile ısıtılarak meydana getirilmiş kaplamalar en saflarıdır. Elektron işini tabancaları, yüksek ergime noktasına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında ve 25 μm/dak 'ya varan yüksek biriktirme hızları için çok yaygın olarak kullanılır [19].

Elektron tabancası kullanımının en büyük sınırlaması tabancaların ancak (10^{-5} torr) yüksek vakum değerlerinde çalışabilmeleridir. Bu sınırlama tabancanın başka bir vakum ortamına alınarak kaplama ortamında izole edilmesi ile aşılabilir [22].

2.1.2.3. Katodik Ark İle Buharlaştırma

Katodik ark ile buhar fazının elde edildiği PVD sistemi, diğer PVD teknikleri içersinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Bu teknik ile aşınmaya dirençli, sert kaplamalar üretilebilmektedir. Katodik arklı PVD yönteminde, buhar fazının elde edileceği malzeme vakum odasına katot olarak asılırken, kaplanacak malzemeler anot olarak asılırlar. Katodik ark ile kaplamanın yapıldığı PVD tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.5 'de verilmiştir [23].

Sisteme uygulanan düşük voltajın (20-30 V) ve yüksek akımın (100-200 A) etkisi ile katot yüzeylerinde ark meydana gelir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda, sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması, bu noktalarda ergimeleri ve buharlaşmaları meydana getirir. Bu sayede elde edilen buhar fazı, katot önünde yüksek elektron yoğunluğunun olduğu bölgede çarpışmalara maruz kalarak, hızlı bir şekilde iyonize olur ve oluşan iyonlar, üniform olmayan potansiyel dağılımı ve plazma genleşmesi nedeni ile bu bölgeden hızlı bir şekilde taşınırlar [24].



Şekil 2.5. Katodik ark ile kaplamanın yapıldığı PVD tekniğinin şematik gösterimi [23].

Katodik ark ile buhar fazının elde edildiği PVD sistemlerinin düşük alt malzeme sıcaklıkları, düşük katot tüketimi, yüksek birikme ve iyonizasyon hızlarında uygulanabilmesi bu sistemin kullanım alanlarını genişletmektedir [25].

Katodik arklı sistemin en büyük dezavantajı, katot yüzeyinde oluşan arkın etkisi ile 0.1-100 μm boyutlarındaki makro partiküllerin kütlesel olarak kopması neticesinde, kaplama yüzeylerinde droplet olarak anılan hataların oluşmasıdır. Katodik ark yöntemi ile yapılan kaplamaların yüzeylerinde, droplet oluşumunu azaltmak için katotların arkalarına kuvvetli mıknatıslar yerleştirilmektedir. Katotların arkalarına yerleştirilen mıknatısların dropletlerin azalmasına olan etkisi, aşağıdaki şekilde açıklanabilir [26-27]:

1) Mıknatısların oluşturdukları manyetik alan, iyon gibi yüklü partiküllerin üzerinde etkili olurken, yüksüz olan makro partiküller üzerinde etkisi yoktur. Bu farklılık ile manyetik alan sistemde iyonlar ile makro partiküller arasında filtre görevi görür. Manyetik alanın iyonlar üzerindeki etkisi, iyonların hızlarını arttırır ve bununla orantılı olarak film birikme hızları da artarak, kaplama süresi kısalır. Sonuç olarak kısalan kaplama süresi ile film yüzeyine düşen makro partikül sayısı da azalacaktır.

2) Sistem içerisindeki makro partiküller, nötral bir buhar kaynağı şeklinde düşünülebilir. Plazma içerisinde bulunan makro partiküllerden, bu partiküllere çarpan elektronlar vasıtasıyla da buharlaşma meydana gelebilmektedir. Oluşturulan manyetik alan, plazma içerisindeki elektron yoğunluğunu arttırarak makro partiküllerin buharlaşmasını arttırmaktadır.

2.1.3. Sıçratma

Sıçratma işlemi, katı malzemeyi pozitif iyonlarla bombardımana tutarak yüzeylerinden atom koparma işlemidir. Sıçratma işlemi ile kaplama yapmanın bir çok avantajı vardır:

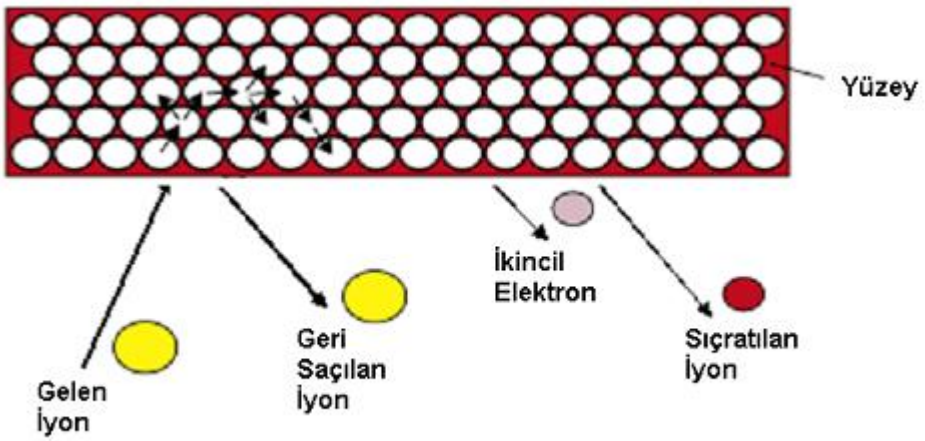
- Her türlü malzemenin buharını elde etmek mümkündür. (Yüksek ergime sıcaklığına sahip seramikler ve refrakterler dahil)
- Bileşiklerin komposizyonu bozulmadan buhar elde edilir.
- Droplet adı verilen filmde makro hata oluşma olasılığı azdır.

Sıçratma işleminde, diğer malzemelerle reaksiyona girmeyecek inert gaz iyonları kullanılır. En yaygın kullanılan gaz iyonu Ar^+'dur. İyon kaynağı olarak iyon tabancası

veya plazma ortamı kullanılabilir. Elde edilen yüksek hızlardaki iyonlar buharı elde edilmek istenen malzemeye yüzeyine çarptıklarında [23];

- Malzeme latisi içine girip implante olabilirler.
- Enerjilerini bırakıp geri saçılabilirler.
- Yüzeyden atom koparabilirler. (Şekil 2.6)

Geri saçılmaları durumunda bıraktıkları enerji yüzeyde ısı olarak belirecektir. İyonların yüzeyden atom koparmaları için kütlelerinin oldukça büyük olması gerekmektedir. Aynı koşullarda Ar^+ ve He^+ iyonları ile yapılan sıçratma işleminde Ar^+ iyonu ile yapılan sıçratmanın daha verimli olduğu görülmüştür. He^+ iyonu ile de kaplanacak malzemenin ısıtılması söz konusu olabilir [23].



Şekil 2.6. İyonların malzemeye yüzeyine çarptıklarında oluşabilecek durumun şeması.

Sıçratma verimi, iyonların sahip oldukları kinetik enerjiye ve geliş açısına bağlıdır. İyonların kinetik enerjilerinin artması, sıçratma veriminin azalan artış kademeleriyle artmasına yol açar. Kritik bir enerjiden sonra verim artışı gözlenmez hatta enerjinin daha da artması sıçratma verimini düşürür bunun sebebi yükselen kinetik enerji ile birlikte iyonların daha derinlere gömülmesidir. Geliş açısının dik değerlere yakın olması, derinlere implante olmayı arttıracağından verimi düşürür. Açının çok küçük olması durumunda ise geri saçılmalar görülür [28].

Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalarda iyon kaynağı olarak daha çok plazma kullanılmaktadır. Aslında bu plazma ortamında birçok negatif, pozitif yüklü ve yüksüz

parçacıklar, x-ışınları ve bunların çarpışmaları da söz konusudur. Temel olarak sıçratma tekniklerini 3 ana başlıkta inceleyebiliriz:

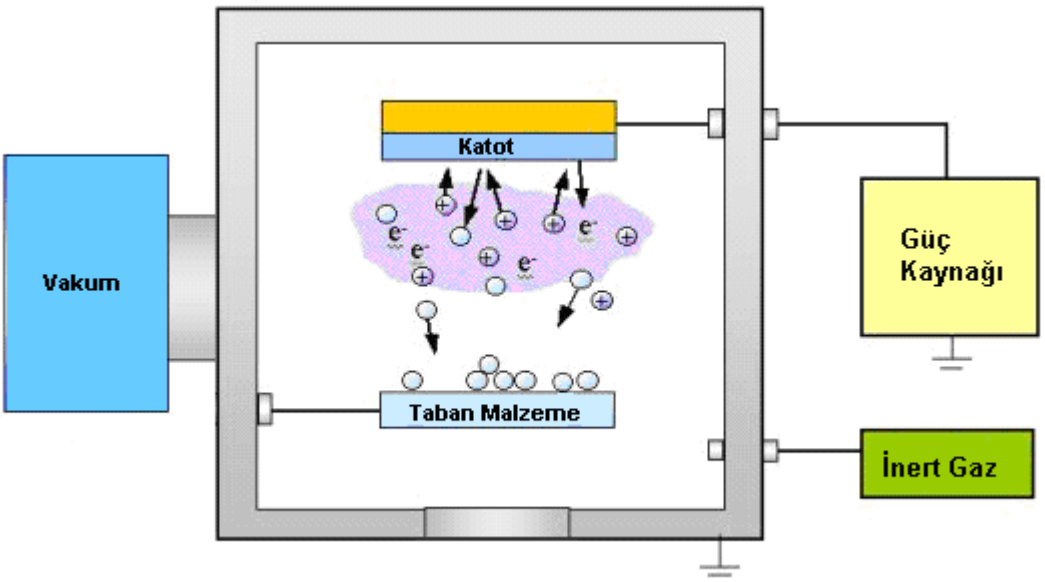
1) Diyot Sıçratma (Diode Sputtering)

2) Triyot Sıçratma (Triode Sputtering)

3) Manyetik Alanda Sıçratma (Magnetron Sputtering)

2.1.3.1. Diyot Sıçratma

Bu yöntemde sıçratmanın oluşabilmesi için öncelikle, iki yüzey arasına uygulanan potansiyel sayesinde bir elektron akışı elde edilir. Eğer bu ortama bir gaz verilir ise yoğun atom elektron çarpışmaları gözlenir. Bu çarpışmalarda eğer bir elektron çarptığı atomdan bir elektron koparırsa atom artık iyon haline geçmiş olur (Şekil 2.7). Elektronun atomdan elektron koparması için kinetik enerjisinin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Bu manyetik alan ortamında kopan ikincil elektron da hızlanarak iyonizasyona yardımcı olacaktır [28-29].

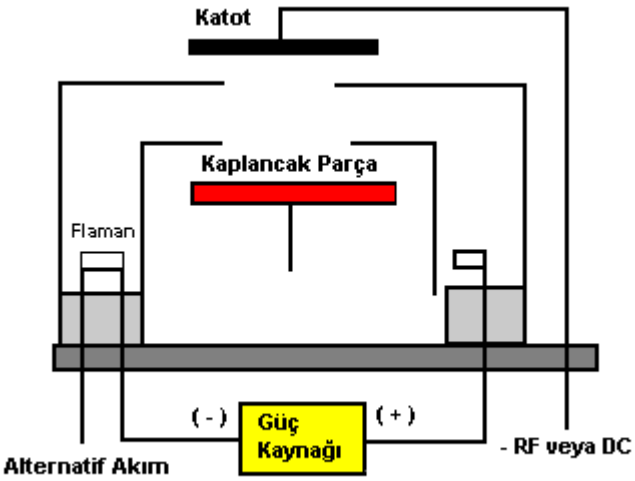


Şekil 2.7. Diyot sıçratma PVD yöntemi [57].

2.1.3.2. Triyot Sıçratma

Triyot sıçratma yönteminde ise, diyot sıçratma sisteminden farklı olarak anot ve katot arasına elektron yayan bir flaman ve elektron toplayıcı ilave edilmiştir (Şekil 2.8). Bu sayede plazmanın iyon akım yoğunluğu artırılmış başka bir deyişle plazma

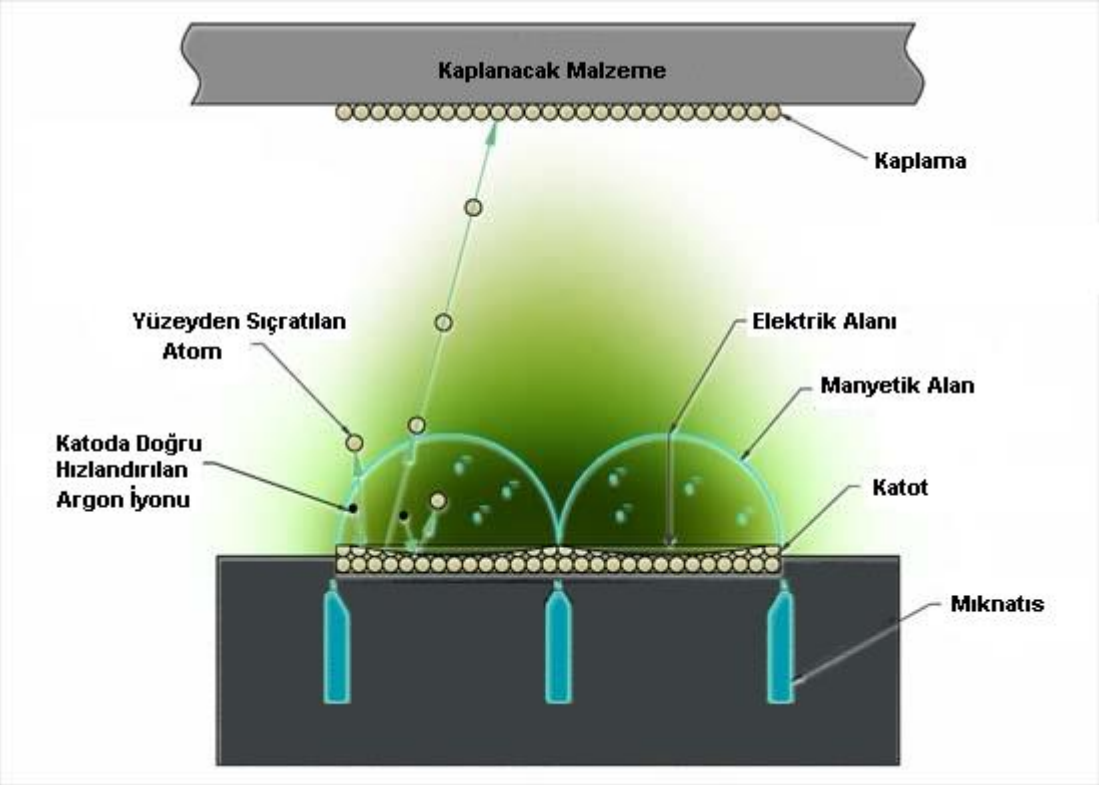
empedansı düşmüştür. Bu sayede sistemdeki elektron miktarı ile doğu orantılı olan uygulama potansiyeli de düşürülebilmiştir. Bu düzeneğin bir diğer avantajı da uygulama potansiyelinin düşürülmesi sayesinde kaplamadaki radyasyondan kaynaklanan hasarlar azaltılmıştır [28-29].



Şekil 2.8. Triyot sıçratma PVD sistemi [23].

2.1.3.3. Manyetik Alanda Sıçratma

Plazma kullanılarak yapılan sıçratma yöntemlerinde temel amacın katottan çıkan elektronların anot yüzeyine doğru yol alırlarken ortamdaki gaz atomları ile çarpışarak iyonizasyonu sağlamaları olduğu bilinmektedir. Bu iyonizasyonun katot yüzeyine yakın bölgelerde olması hiç şüphe yok ki sıçratma verimini arttıracaktır. Katot malzemesi arkasına yerleştirilen mıknatıs veya elektro mıknatıslar sayesinde yaratılan manyetik alan elektronların yollarını değiştirmekte ve çarpışmaların daha çok katot yüzeyine yakın yerlerde olmasını sağlamaktadır (Şekil 2.9). Ayrıca elektronların yolları da uzatılmaktadır ki bu da çarpışma olasılığını arttırmaktadır. Çarpışma olasılığının artması daha düşük basınçlarda çalışma olanağı da vermektedir. İyonların geri saçılımı ve katot yüzeyinde tekrar birikmeler azaldığından birikme hızı da artmaktadır. Elektronların verimli kullanılması uygulama potansiyelini de oldukça düşürmektedir [29].



Şekil 2.9. Manyetik alanda sıçratma PVD yöntemi [58].

2.1.4. Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin karşılaştırılması

Tablo 2.1. Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları [30].

Prosesler	Avantajlar	Dezavantajlar
Buharlaştırma	▪ Basit ▪ Yüksek birikme hızı	▪ Film yapışması zayıf ▪ Film yoğunluğu zayıf ▪ Alaşım ve refrakterler malzemelerin biriktirilmesi zor
Sıçratma	▪ Yüksek kaliteli filmler ▪ Alaşım biriktirme ▪ Yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeleri biriktirmek mümkün	▪ Düşük birikme hızı ▪ Yüksek yapışma ▪ Yüksek yoğunluk

3. SERT VE ÇOK SERT NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Seramik kaplamaları sertliklerine göre sınıflandırıcak olursak iki gruba ayırabiliriz [31]:

1. Sert Kaplamalar : Sertliği 40GPa 'dan düşük kaplamalar. Bu kaplamlara örnek olarak Nitrürler (TiN, CrN, TiAlN) , Kabürler(TiC, WC), Karbonitrürler (TiCN) verilebilir.

2. Çok Sert Kaplamalar: Sertliği 40GPa 'dan yüksek kaplamalar. Bu kaplamalara örnek olarak c-BN, Elmas, EBK, a-CNx ve Nanokompozit kaplamalar verilebilir.

Sertlik malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin üst sertlik limiti, kristal yapısının rijitliği ile tanımlanabilir. Kristal yapılarının rijiditesini etkileyen üç ana faktör bulunmaktadır [32]:

1. Atomların yüksek koordinasyon sayıları,

2. Bağların kovalent karakterde olması,

3. Atomlararası mesafenin kısalığı (Örneğin küçük atomlar).

Yüksek koordinasyon sayısı atomların etrafında çok sayıda komşu atom bulunmasını ve atomların daha fazla bağ yapmasını sağlar. Buna en iyi örnek grafit ve elmas arasındaki sertlik farkıdır. İkisi de karbonun bir formu olup kovalent olarak bağlıdır. Elmas sp^3 koordinasyonuna sahiptir ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Bunun yanında grafit, sp^2 koordinasyonuna sahiptir. Bu atomlar ise yeterli bağ sayısına sahip olmadığından iki boyutlu bir ağ yapısı oluşturabilmektedirler. Bu düzlemler birbirlerine zayıf van der Walls bağları ile bağlıdır. Sonuç olarak elmas bilinen en sert, grafit ise bilinen en yumuşak malzemelerden biridir.

3.1. Nanokompozit Kaplamalar

Gelişen teknolojinin sürekli daha üstün özelliklere sahip malzeme ihtiyacı son yıllarda nanokompozit malzemelere olan ilginin artmasına sebep oluştur. Klasik

yöntemlerle üretilen malzemelerede tane boyutları 100 nm ile birkaç yüz milimetre arasında değişmektedir. Taneyi oluşturan atomların büyük bir kısmı tane sınırları yerine tanenin içinde yer almaktadır ve dislokasyon hareketleri bu malzemelerin plastik deformasyonunda etkili mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tip konvansiyonel malzemelerin özellikleri, kompozisyon ve yapısal optimizasyonlarla geliştirilebilir ama temel özelliklerinde ciddi değişmeler söz konusu olmaz.

Malzemelerin tane boyutları nanometre mertebesine gittikçe (≤10 nm) tamamen yeni özellikler elde edilebilmektedir. Malzemelerin manyetik, elektriksel, kimsayasal ve mekanik özelliklerinde ciddi değişmeler veya yeni özellikler kazanmak nanokristalin yapılarla mümkün olabilmektedir. Bu malzemelerin davranışlarını tane sınırları belirlemektedir. Tanenin boyutunun çok küçük olduğunu gözönüne aldığımızda (~10 nm), tane sınırları dislokasyonların ilerlemesini engellemekte ve tanenin sınır bölgesi malzemenin deformasyonunda önemli rol oynamaktadır. Klasik malzemelerdeki ana deformasyon mekanizması olan dislokasyon hareketlerin yerini nanokristalin malzemelerde tane sınırı kayması almaktadır. Bütün bu değişimler nanokristalin malzemelerin benzersiz özellikler göstermesine neden olmaktadır [5].

Yüksek sertliğe sahip nanokristalin kompozitler, ince amorf matriks içerisine gömülmüş nanokristallerden oluşmaktadır. Bu yapı, bir fazın ikinci fazın tane sınırlarına segregasyonu ile oluşmaktadır. Bu segregasyon tanelerin büyümesini engellemekte ve nanokristalin yapı oluşmaktadır [31]. Bazen amorf matriks yerine yine nanokaristalin faz söz konusu olabilmektedir. Genellikle bu tip çok fazlı malzemeler kompoziti oluşturan her bir faza göre, daha yüksek sertliğe ve tokluğa sahiptir. Kristaller arasındaki amorf yapının çatlak oluşumunu ve yayılmasına karşı güçlü bir engel oluşturmasına, yüksek sertik değerlerinin sebep olduğu düşünülmektedir [33].

Nanokompozit kaplamaların üretimi ile ilgili literatür taramalarına bakıldığında iki tür yaklaşım görülmektedir. Bunlardan birincisi Musil ’e ait olan biri sert diğeri yumuşak fazlardan oluşan nanokompozit kaplamalardır [34-38]. İkincisi ise Veprik ’in yaklaşımı olan iki fazın da sert olduğu nanokompozit kaplamalardır [39-42]. Bu nokadan yola çıkarak Musil ’in yaklaşımı için nc-MeN/metal (Örn. Cu, Ni, Ag, Co); Veprek ’in yaklaşımı için nc-MeN/nitrür (Örn. a-Si_3N_4, a-TiB_2) yazabiliriz.

İki grupta da sertlik, 10 GPa gibi düşük değerlerden, 50-70 GPa gibi çok yüksek değerlere kadar geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Nanokompozit kaplamaların sertlikleri tamamen mikroyapısal özelliklerine bağlıdır. Yapısal olarak

incelendiğinde sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar arasında ciddi farklar olduğu gözlenmektedir.

Musil 'in yaklaşımında (nc-MeN/metal)

1. Kompoziti oluşturan iki faz da kristalindir.

2. İki fazda da kristalografik olarak tercihli bir yönlenme yoktur.

Veprek 'in yaklaşımında ise (nc-MeN/nitrür)

1. Kompoziti oluşturan iki fazdan biri kristalin diğeri ise amorf yapıdadır.

2. Kristalin fazda kristalografik olarak güçlü bir yönlenme söz konusudur.

Tablo 3.1 'de [5] çeşitli malzemelerin elastik düzelme W_e , sertlik H, elastik modul E, değerleri verilmiştir. Bunun anlamı yüksek sertliğin yanısıra, düşük elastik modülün de gerekli olduğudur. Sert nanokompozit kaplamalar sadece yüksek sertlikleri ile değil aynı zamanda Elastik modülleri (E), ve elastik geri donüşümleri(W_e) ile de değerlendirilmelidir.

Günümüze kadar değişik tipte sert nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaları genel olarak sıralandıracak olursak [31]:

1. nc-MeN/a-nitrür, örneğin : nc-MeN/a-Si_3N_4 (Me=Ti, W, V), nc-TiN/a-Si_3N_4.

2. nc-MeN/nc-nitrür, örneğin : nc-TiN/nc-BN.

3. nc-MeN/a-C, örneğin : nc-TiN/EBK(DLC).

4. nc-MeN/metal, örneğin : nc-ZrN/Cu, nc-(Ti,Al)/AlN, nc-CrN/Cu.

5. Nc-MeN/ veya MeC/a-bor bileşikleri, örneğin : nc-Ti(B,O)/quasi-a-(TiB_2, TiB, B_2O_3, Ti-B-C.

6. Nc-WC+nc-WS_2/EBK(DLC).

7. nc-MeC/a-C+a-nitrür, nc-Mo_2C/a-C+Mo_2N.

Tablo 3.1. Bazı tek katlı, sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar ve kütlesel malzemelerin elastik düzelme W_e, sertlik H, elastik modul E değerlerinin karşılaştırması [5].

Malzeme	**H (GPa)**	**$E^*=E/(1-\nu^2)$, (GPa)**	**W_e, (%)**	**H^3/E^2**	**d, (nm)**
Kütlesel Malzemeler					
Elmas	100	1050		0,91	
Bor	35	470		0,19	
Safir	30	441		0,14	
Amorf Kaplamalar					
EBK (DLC)	65	550	80-90	0,91	
a-C (Katodik ark)	>59	>395		~1,3	
Nanokompozit kaplamalar					
nc-TiN/Si_3N_4	48	~565		~0,34	4,5
nc-TiN/BN	69	585		0,96	9
nc-W_2N/a-Si_3N_4	51	560		0,42	3,5
Ti-B-C	71	486	80,5	1,52	~1
Ti-B-N	54	~500		0,63	~1
$Zr_{98}Cu_2N$	54	394	81	1,03	35
$W_{86,7}Ni_{8,3}N_5$	55	510		0,64	
$W_{68}Si_{14}N_{18}$	45				
nc-Mo_2C/a-(C+Mo_2N)	49	440	67	0,61	27
$Ti_{45}Al_{55}N$	47	409	74	0,62	30
$Ti_{60}Al_{40}N$	40	650		0,15	
ZrY-N	41	319	77	0,66	
CrNi-N	32	253	74	0,50	
$Ti_{75}Si_{25}N$	29	256	67	0,36	
$Ti_{0,32}C_{0,68}$ (TiC/a-C)	32	370	60	0,239	10-50

4. GENEL OKSİDASYON TEORİLERİ VE İNCE FİLMLERİN OKSİDASYONU

Atmosfere açık ortamda çalışan metal ve alaşımlar oksijenli işlem koşullarında çalışma yapıldığından oksitlenmeye maruz kalırlar. Elektron verme reaksiyonu olan oksitlenme sonrasında metaller ve/vaya bileşikler daha kararlı hale gelirler. Oksitlenme sonucu oluşan oksidasyon ürünü, ince bir film şeklinde yüzeyde oluşarak esas malzemenin daha fazla oksitlenmesini engeller ya da daha kalın ve gözenekli bir tabaka oluşturarak herhangi bir koruma yapmaksızın malzemenin aşınmasına sebep olmaktadır [8].

Oksidasyon metal yüzeyine oksijenin gelmesi ve adsorbe olması ile başlar (Şekil 4.1.a). Yüzeyde ilk oksit yapısı oluştuktan sonra oluşan oksitler yanlara doğru büyürler (Şekil 4.1.b). Metal yüzeyinde bir oksit filmi oluştuktan sonra ise oksidasyon bu film üzerinden yürür (Şekil 4.1.c). Oksidasyon oksijenin oluşan oksit filmi içinden difüzyonu şeklinde olabileceği gibi metalin filmden yukarı doğru hareketi şeklinde de olabilir. Zamanla film kalınlaşır ve film üzerinde mikro çatlaklar ve porlar oluşur (Şekil 4.1.d). Oksidasyon film üzerinden ilerlerken filmde zamanla oluşan hatalı bölgeler artar ve oksidasyon film yüzeyinde oluşan hatalardan hızla ilerlemeye başlar (Şekil 4.1.e). Mikro çatlaklar büyür ve makro hatalar haline gelir. Filmde atmalar başlar. Oksidin karakterine göre ergiyen bileşikler oluşabileceği gibi oksit ürünlerinde uçma da gözlenebilir [8,43].

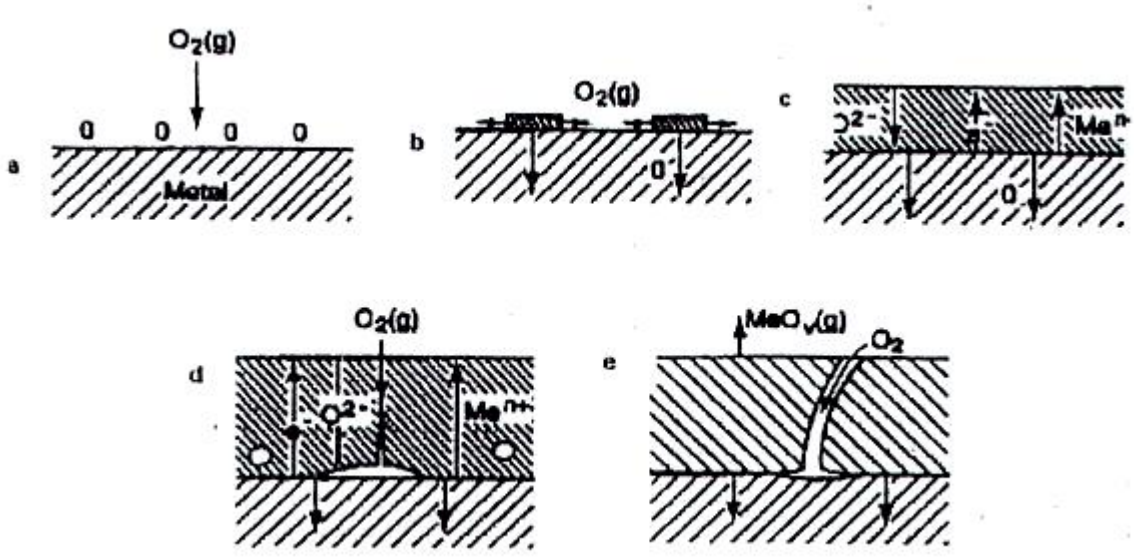
Metalin oksitlenme reaksiyonu:

$$a\ Metal + (b/2)\ Oksijen = Metal_a Oksit_b \qquad (4.1)$$

Yukarıdaki reaksiyon sonucu oluşan serbest enerji pozitif ise malzeme stabildir ve oksitlenmez. Eğer negatif ise oksitlenme söz konusudur. Tablo 4.1 ’de metallerin ve oksitlerin oluşum enerjileri verilmiştir [8]. Bir metalin oksitlenmesi için gerekli denge oksijen kısmı basıncı:

$$P_{O_2} > exp\ \left\{ -\frac{2\Delta G^{\circ}(MaOb)}{bRT} \right\} \qquad (4.2)$$

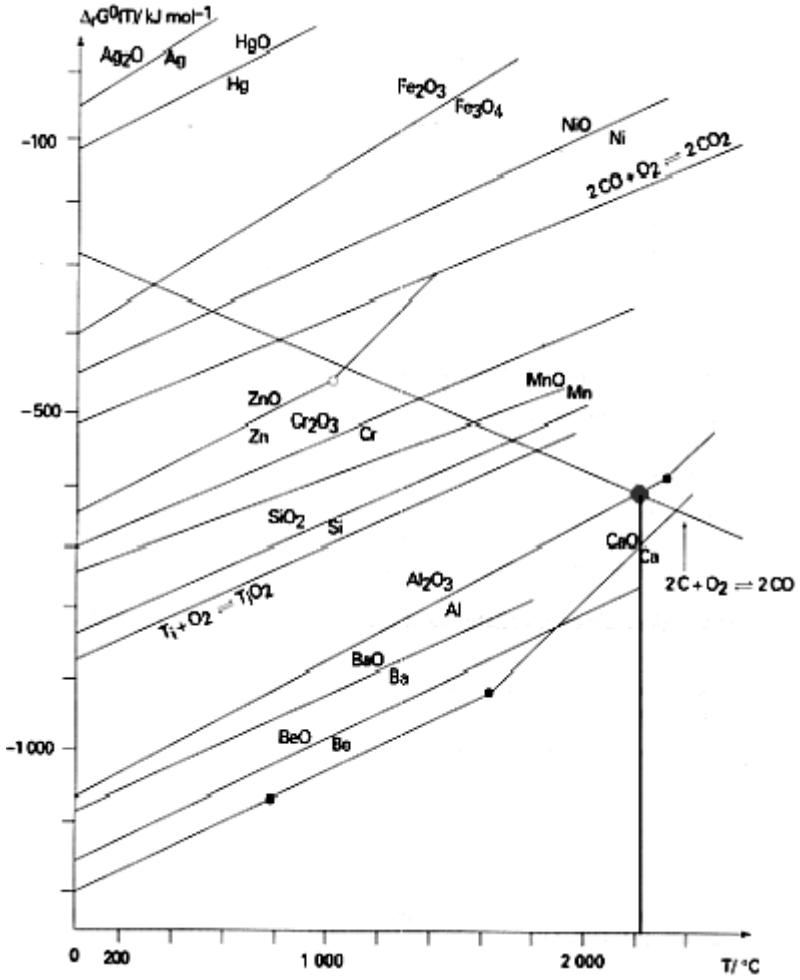
eşitliğine göre hesaplanır. Bu eşitlikte P_{O_2} oksijen kısmi basıncı, $\Delta G°$ oluşum serbest enerjisi, R gaz sabiti (8,314 Joule/Mol K), T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Bu formül yardımıyla her metalin oksidasyon davranışını ve denge kısmi oksijen basıncını hasaplanarak metallerin birbirlerine göre oksidasyon potansiyellerini belirlemek mümkündür. Ellingham Diyagramı (Şekil 4.2) bu şekilde metallerin oksidasyon reaksiyonunda serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimiinden çizilir ve metallerin oksidasyon davranışı açısından birbiriyle karşılaştırılmalarını sağlar. Bu grafikte bütün doğrular 1 mol O_2 baz alınarak çizilir. Böylece her metalin aynı şartlar altındaki davranışı rahatlıkla izlenebilir [10]. Ellingham diyagramı incelendiğinde ortak olan nokta oksitlerin kararlılıklarının sıcaklıkla azalmasıdır. Ancak bu noktada, sıcaklık arttıkça oksidasyonun yavaşlayacağı sonucunu çıkarmamak gerekir. Tam tersine artan sıcaklıkla artan aktivasyon enerjisi reaksiyonları hızlandırır.



Şekil 4.1. Metal yüzeyinde oksidasyonun oluşumu ve ilerlemesinin şematik gösterimi[8].

Tablo 4.1. Metallerin ve oksitlerin oluşum serbest enerjileri [8].

Metal (Oksit)	Enerji (kJ/mol)	Metal (Oksit)	Enerji (kJ/mol)
Berilyum (BeO)	-1182	Niobyum (Nb_2O_5)	-757
Magnezyum (MgO)	-1162	Krom (Cr_2O_3)	-701
Aluminyum (Al_2O_3)	-1045	Molibden (MoO_2)	-534
Zirkonyum (ZrO_2)	-1028	Kobalt (CoO)	-422
Titanyum (TiO)	-848	Grafit (CO_2)	-389
Silisyum (SiO_2)	-836	Kurşun (Pb_3O_4)	-309
Tantalyum (Ta_2O_3)	-764	Bakır (CuO)	-254



Şekil 4.2. Ellingham Diyagramı [59].

4.1. Oksidasyon Hız Eşitlikleri

Oksidasyon reaksiyonlarında hız; sıcaklık, oksijen kısmı basıncı, süre ve yüzey alanına bağlı olarak değişir. Oksidasyon reaksiyonları hız açısından 3 başlıkta incelenirler.

- Logaritmik hız eşitliği
- Doğrusal hız eşitliği
- Parabolik hız eşitliği

Oksidasyon reaksiyonlarında hız mekanizması sıcaklığa bağlı olarak tip değiştirebilir. Bazı durumlarda oksidayon mekanizması karışık olarak da ilerleyebilir.

4.1.1. Logaritmik hız eşitliği

Logaritmik hız eşitliği metallerin çoğunluğu için 300 – 400 °C gibi düşük sıcaklıklara kadar geçerlidir. Oksidasyon başlangıçta çok hızlıdır sonra hız ani olarak çok azalır, neredeyse durur. Logaritmik ve ters logaritmik olarak iki başlıkta incelenir. Şekil 4.3 'de logaritmik ve ters logaritmik hız eşitliğinin süre – oksit film kalınlığı grafiği verilmiştir [8,43].

Logaritmik $x = k_{log}\, log(\, t + t_0\,) + A$ (4.3)

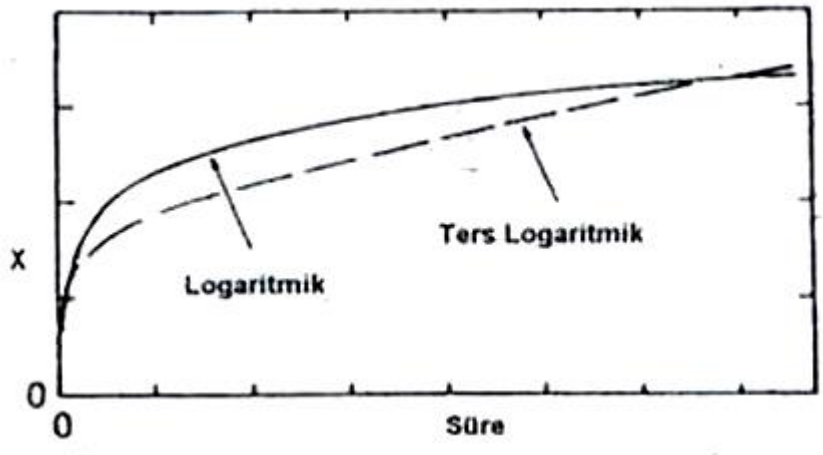
Ters logaritmik $1/x = B - k_{il}\, log\, t$ (4.4)

K_{log} ve k_{il} : Logaritmik ve ters logaritmik hız sabiti.

t : Zaman.

t_0 : Başlangıç zamanı.

x : Oksit film kalınlığı, birim yüzeyde tüketilen oksijen miktarı, ağırlık değişimi, oksit tabakasından transfer edilen metal miktarı .



Şekil 4.3. Logaritmik ve ters logaritmik hız eşitliğinin süre – oksit film kalınlığı grafiği [8].

4.1.2. Parabolik hız eşitliği

Yüksek sıcaklıklarda çalışan pek çok metalin oksidasyonunda parabolik hız eşitliğine uyan sistemler görmek mümkündür. Sistemin hızı termal difüzyona bağlıdır. Böyle sistemlerde oluşan oksit film koruyucu özellik taşır ve oksidasyon sabit oksit

filmi üzerinde yürür (Şekil 4.4). Reakisiyonun devam edebilmesi için reaksiyona girecek oksijen ve/veya metalin bu filmden difüze olması gerekir. Reaksiyon ilk başladığı anda yüzeyde henüz film oluşmadığından oksidasyon hızla başlar ancak ilk koruyucu oksit tabakasının oluşumu ile reaksiyon artık bu tabaka üzerinden yürür. Film kalınlığı zamanla artar ve dolayısıyla reaksiyona girecek her bir bileşenin kat etmesi gereken mesafe de artar. Süre ile doğru orantılı olarak oksit film kalınlığı artar; ters orantılı olarak da reaksiyon hızı azalır. Dolayısıyla oksit film kalınlığının zamanla değişimi parabolik bi denklem verir (Şekil 4.5) [8,44,45].

$$dx / dt = k' / x \qquad (4.5)$$

eşitliğinde *k'* parabolik hız sabiti olarak adlandırılır. x tabaka kalınlığıdır. Bu eşitliğin integrasyonu sonucunda

$$x^2 (t) - x^2 (t_0) = 2 k' (t - t_0) \qquad (4.6)$$

eşitliği elde edilir.

Yüzey	**Katyon** →	**Ortam**
$Me = Me^{2+} + 2 e^-$	**Anyon** ←	**$Me^{2+} + 2 e^- + ½ O_2 = MeO$**
Veya	**2 e**	**Veya**
$Me + O^{2-} = MeO + 2 e^-$	→	**$½ O_2 + 2 e^- = O^{2-}$**

Şekil 4.4. Parabolik hız kanuna uyan sistemlerde oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik gösterimi [8].

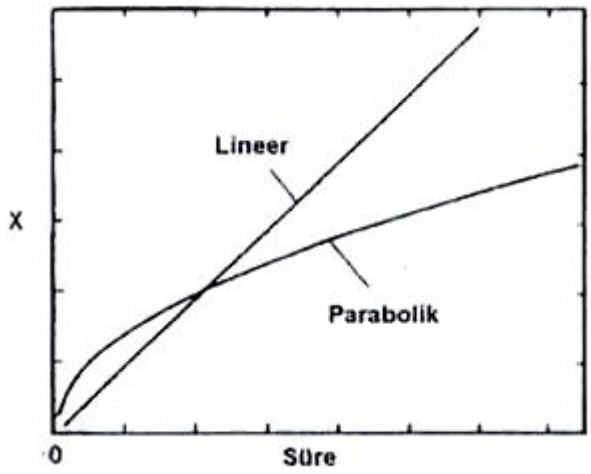
4.1.3. Doğrusal hız eşitliği

Eğer metal yüzeyinde oluşan oksit tabakası koruyucu özellikte değilse, oksidasyon hızını kontrol eden adım oksijen difüzyonu değil de kimyasal reaksiyon olur. Bu durumda oksijen hızı genelde zamanla sabit kalır [8,45].

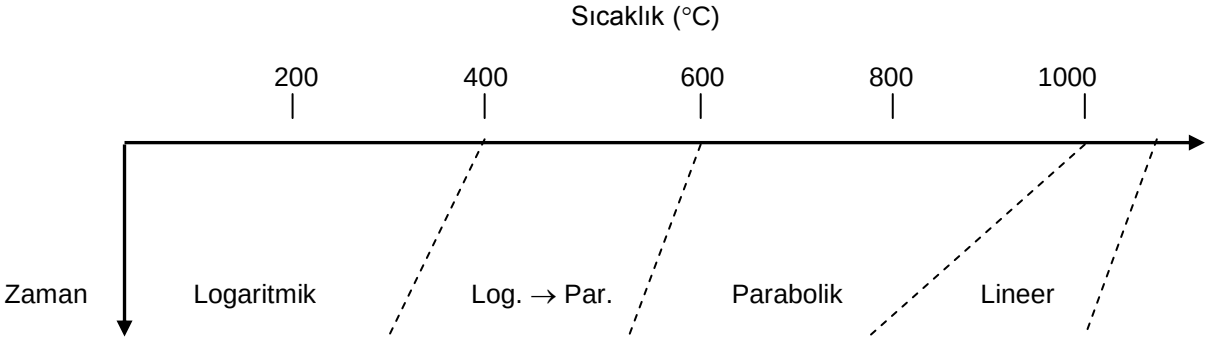
$$dx / dt = k_d \quad (4.7)$$

$$x = k_d \cdot t \quad (4.8)$$

denklemleri ile doğrusal hız eşitlikleri verilebilir. Şekil 4.5 ‘de doğrusal ve parabolik hız eşitlikleri aynı grafik üzerinde gösterilmişitir. Şekil 4.6 ‘da ise titanyumun oksitlenmesinde hız eşitlikleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Doğrusal ve parabolik hız eşitliklerinin süre – oksit film kalınlığı grafiğinde şematik gösterimi [8].



Şekil 4.6. Titanyumun oksitlenmesinde hız eşitliklerinin şematik gösterimi [46].

4.2. Pilling – Bedworth Teorisi

Pilling – Bedworth teorisine isimlerini veren N. B. Pilling ve R. E. Bedworth bu teoriyi 1923 yılında ortaya çıkarmışlardır. Pilling – Bedworth oranı (**P**illing **B**edworth **R**atio)

bir mol oksitin hacminin onu oluşturan metalin hacmine oranı olarak ifade edilir. Bu ifadeyi alüminyumun oksidasyonu için incelersek [9]:

$2\ Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3$

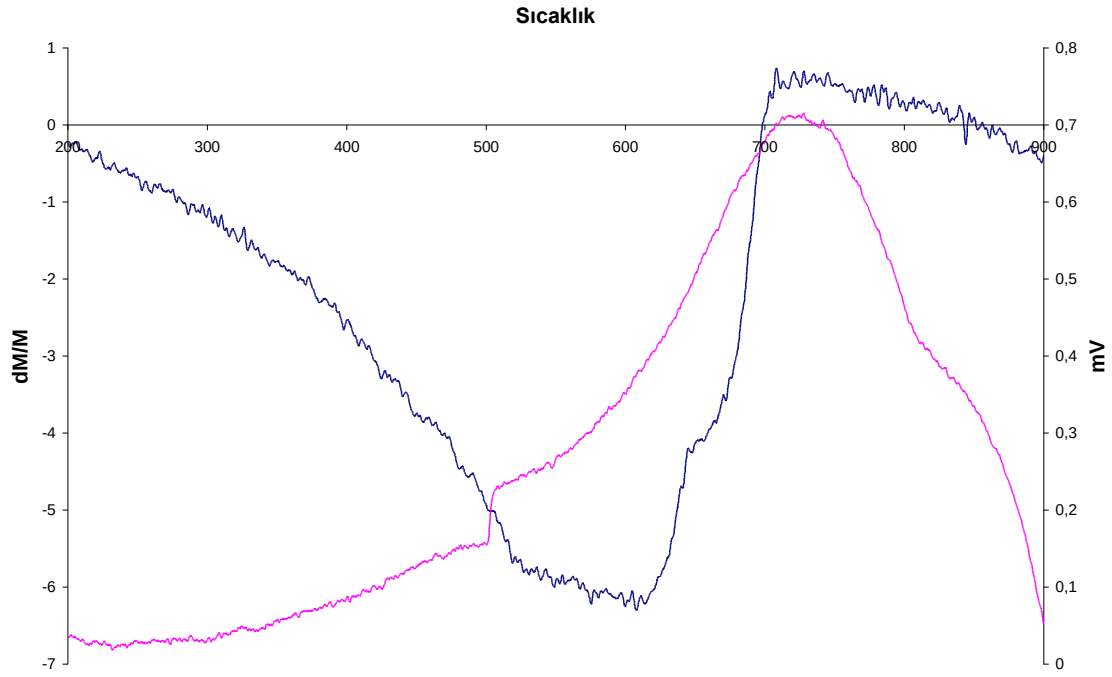
PBR = 1 mol Al_2O_3 in hacmi / 2 mol Al un hacmi (4.9)

Bu oran 1 'e eşit olduğunda herhangi bir gerilme oluşmaz, oran 1 'den küçükse kaplama üzerinde çekme; büyük ise basma gerilmeleri oluşur. Film kalınlığı arttıkça bu gerilmeler artar ve belirli bir kritik kalınlıktan sonra film yüzeyinde çatlaklar başlar, oksidasyon bu durumda hız kazanır. Bir süre sonra da kaplama altlık üzerinden kalkar. Pratik uygulamalarda Pilling – Bedworth oranı mutlak surette geçeri değildir.

4.3. Molibdenitrür Kaplamaların Oksidasyon Davranışı

Mo–N kaplamaların yüksek sertlik ve demir dışı metallerin işlenmesindeki yüksek performanslarına rağmen henüz endüstriyel uygulamaları yoktur. Literatürde Mo-N kaplamaların oksidsyon davranışları üzerine yapılmış Kesik ve Solak 'a ait iki çalışma vardır [10,23]. Solak çalışmasında kaplamaları yatay tüp fırında oksitlemiş ve x-ışınları incelemesi ile oluşan fazları tespit etmeye çalışmıştır. Ayrıca TG/DTA verileri ile reaksiyonun gelişimini yorumlamıştır (Şekil 4.7).

Solak TG eğrisine bakarak ağırlıkta önce hızlı bir artış ardından da hızlı bir düşüş görmüştür. Deneyin sonunda kaplama ilk ağırlığının altına inmekte yani yüzeyden uçarak uzaklaşmakatadır. Ayrıca 450 – 500 – 550 ve 600 °C sıcaklıkta yaptığı x-ışını analizinde yapının tamamen MoO_3 olduğunu tespit etmiştir. Grafiği iki kısımda yorumlayan Solak 700 °C 'ye kadar olan bölümde γ-Mo_2N kaplamanın önce MoO_2 'e daha sonra MoO_3 'e oksitlendiğini oluşan MoO_3 'in bir kısmının uçtuğunu bir kısmının yüzeyde kaldığını görmüştür. 700 °C ' den sonra ise Mo_2N dekompoze olmakta ve ağırlık artması hızlanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra tüm bu dört reaksiyonun aktif olarak gerçekleşmesi enerji açısından birbirini dengelemiş ve reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olduğunu gösterir bir pik bulunamamıştır [10].



Şekil 4.7. Alümina taban üzerine üretilmiş γ-Mo_2N kaplamaya ait dinamik oksidasyon TG/DTA eğrisi [10].

4.4. Bakır Kaplamaların Oksidasyon Davranışı

Düşük sıcaklıklarda oksit filmi neredeyse tamamen CuO 'dan oluşur. Logaritmik hız denklemine uyan bu süreç sıcaklığın artmasıyla parabolik hız denklemine uyar ve film üzerinde CuO 'nun yanısıra Cu_2O filmi oluşmaya başlar. Sıcaklığın iyice artmasıyla film tamamen Cu_2O 'e dönüşür. Filmin kesin komposizyonun sıcaklık, zaman ve ortamdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı olduğu unutulmalıdır. Denklem 4.10 ve 4.11 'de sırasıyla düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda hızı belirleyen adımlar verilmiştir [56].

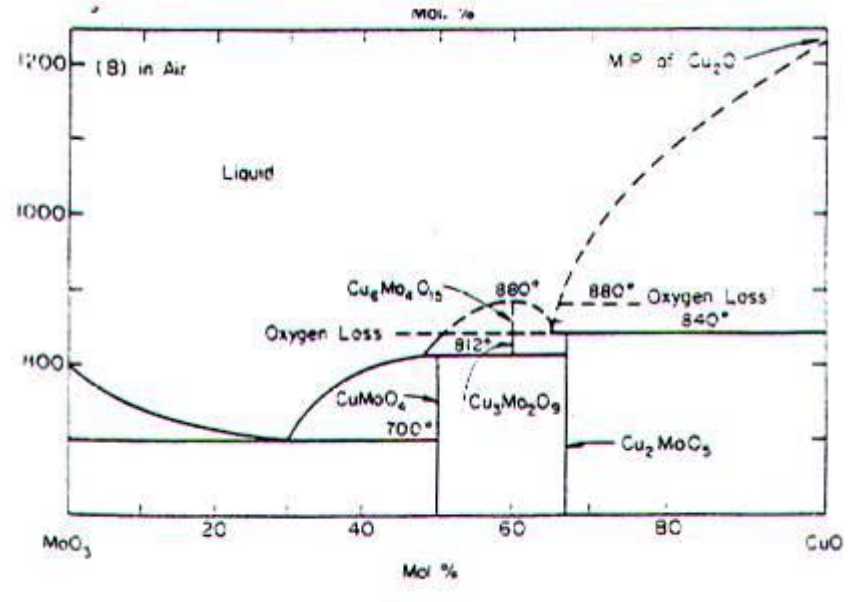
$$Cu_2O + O_2 \rightarrow CuO \qquad (4.10)$$

$$Cu + O_2 \rightarrow Cu_2O \qquad (4.11)$$

4.5. MoO_3 – CuO Denge Diyagramı

MoO_3 – CuO denge diyagramını daha iyi inceleyebilmek için oksitlerin 600 °C 'deki reaksiyon hızlarını bilmemiz gereklidir. Kesik ve Keller 'in çalışmarında bu değerler MoO_3 için 600 °C 'de 3,987 E+107 ve CuO için 600 °C 'de 2,061 E+19 olarak verilmiştir[10,56).

Bu değerlere bakarak MoO_3 'in oluşumunun CuO 'e göre çok daha çabuk oluşacağı söylenebilir. Bunun sonucunda oluşacak oksidin denge diyagramında MoO_3 'ce zengin bir ötektik altı. inter metalik bir bileşik olması beklenebilir.



Şekil 4.8. MoO_3 – CuO denge diyagramı.

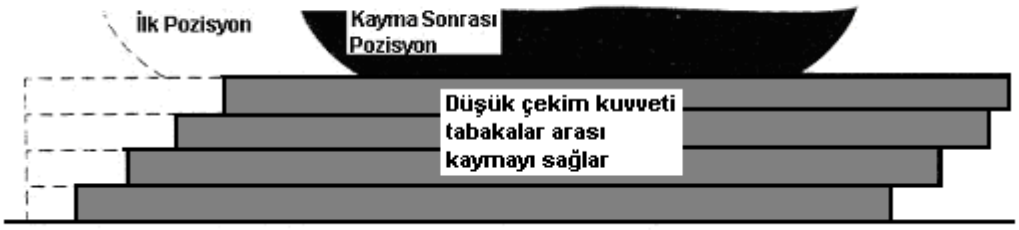
5. KATI YAĞLAYICILAR

Katı yağlayıcılar, harici bir yağlayıcı kullanımı olmaksızın çok düşük aşınma ve cok düşük sürtünme katsayısı veren katı malzemelerdir. Katı yağlayıcıların sıvı yağlayıcılara oranla en önemli artı yanları temiz ve yüksek ısı direncine sahip olmaları ile vakum altında ve radyoaktif ortamlarda çalışabilmeleridir. Grafit ve molibdendisülfit (MoS_2) uzun yıllardır katı yağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Aşınan yüzeyin yağlayıcı özelliğe sahip bir film ile kaplanabilmesi fikri katı yağlayıcıların çalışma alanını genişletmiştir. Bu noktada kritik olan nokta filmin biriktirilme metodudur. Yanlış bir biriktirme sonucu, film yüzeye iyi yapışmazsa, film yüzeyden kolaylıkla sıyrılabilir. Ayrıca aşınmaya dirençli malzemeyi bulk olarak imal etmektense yüzeye film olarak birikitirmek daha ekonomik olacaktır [47-50].

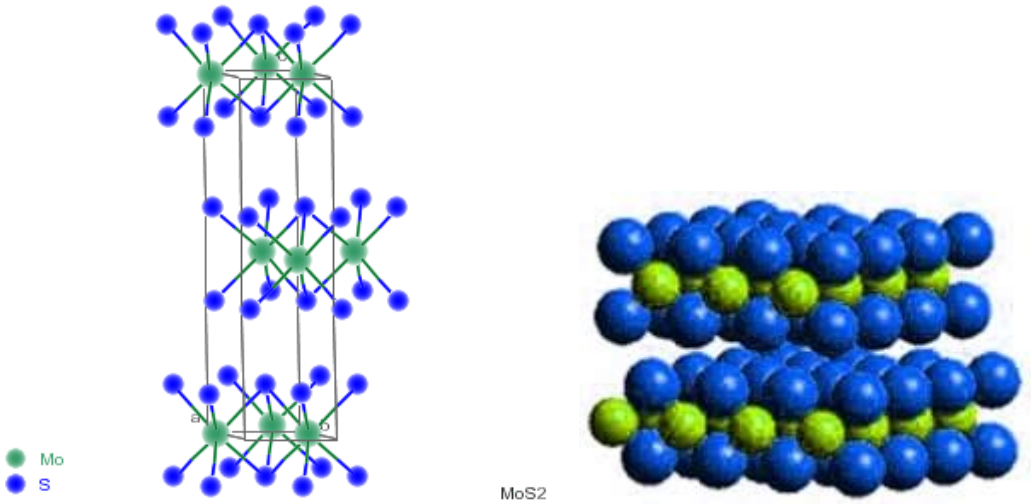
5.1. Tabakalı Malzemelerde Sürtünme

Sıvı veya gaz yağlayıcının olmadığı bir ortamda, bir çok katı, karşı yüzey ile hatırı sayılır derecede adhezyona maruz kalır. Temas eden yüzeyler arası yüksek adhezyon, yüksek sürtünme katsayısına sebeb olmaktadır. Bunun yanısıra anizotropi gösteren malzemelerde düşük kesme gerilmelerinde dahi kırılmalar ve düşük sürtünme katsayıları görülmektedir. Bu bulgular tabakalı yapılara ait tipik bulgulardır. Bu noktada tabakalı yapı düşük kesme gerilmelerinde tabakaları arasında kayma gerçekleştirebilirse kendisi için yağlayıcı özellik kazanmış olur (Şekil 5.1). Katı yağlayıcılar için bu modelleme ilk olarak 1928 yılında grafitin yağlayıcı özelliklerini açıklamaya çalışan Bragg tarafından tespit edilmiştir. Grafit ve MoS_2 yağlayıcı özellikte yapılara tipik birer örnektirler ama ne yazık ki yararlı yağlayıcı özelliklere sahip çok az tabakalı yapı bulunmaktadır [51].

MoS_2 ‘in hekzagonal kafes yapısı Şekil 5.2 ‘te verilmiştir. Düzlemsel molibden atomları düzlemsel kükürt atomları ile çevrelenmiş ve S : Mo : S : S : Mo : S ... sırası ile dizilmektedirler. Her tabaka hekzagonal olduğundan, her bir molibden atomu eşit uzaklıkta altı kükürt atomu ile çevrelenmiştir. Molibden ve kükürt düzlemleri arası mesafe 0,158 nm; iki kükürt düzlemi arası mesafe 0,301 nm ‘dir. Molibden ve kükürt arası bağlar kovalent; kükürtler arası bağlar ise van der waals tiptedir [52].



Şekil 5.1. Tabakalı yapılarda yağlayıcı mekanizması [51].



Şekil 5.2. MoS_2 'in hekzagonal kafes yapısı [60,61].

Özetleyecek olursak, MoS_2 tabakalı hekzagonal yapıya sahiptir ve atomların sıkıca paketlendiği molibden ve kükürt düzlemleri arası bağlar güçlü kovalent bağlarıdır. Bu tabakalar birbirlerinden oldukça uzaktırlar ve zayıf van der waals bağları ile bağlanmışlardır. MoS_2 mekanik ve diğer fiziksel özellikler açısından son derce anizotropiktir ve buna bağlı olarak belli yönlerde (örneğin atomsal düzlemlere paralel yönlerde) kesme gerilmesine karsı daha az dirençlidirler. MoS_2 'in kükürt tabakarı arasındaki zayıf van der waals kuvvetleri düşük gerilmelerde bile ayrılarak tabakalrın birbiri üzerinde kaymasını sağlar.

Grafit ve MoS_2, pudra halinde katı yüzeye parlatıcı olarak; reçine ile karıştırıldıktan sonra yüzeye spreylenerek; vakum altında yüzeye biriktirilerek veya katkı maddesi olarak sıvı ve katı yağlara eklenerek kullanılmaktadırlar. Grafit kayma işlemlerinde özellikle mil yatağı, conta ve elektrik kontaklarında geniş bir kullanım alanına sahiptir [52].

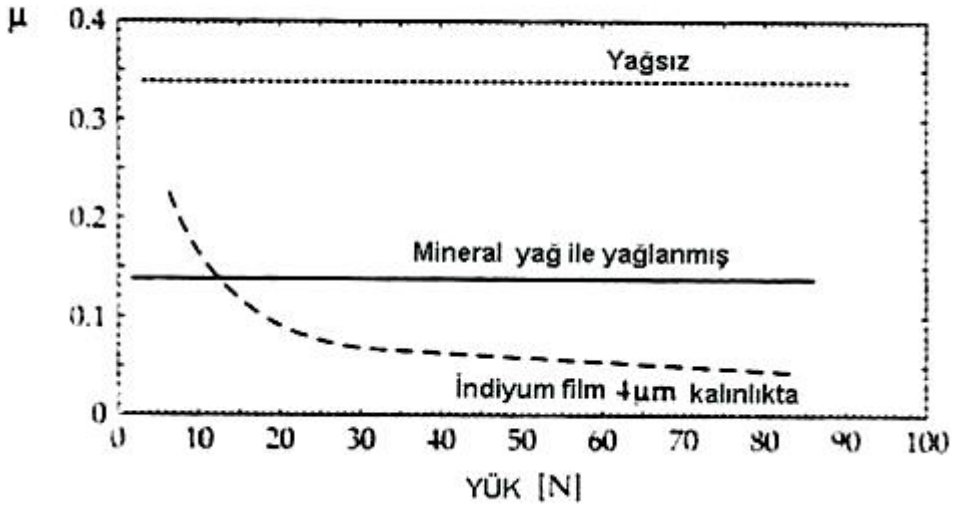
MoS_2 su buharı bulunan ortamlarda aşağıdaki reaksiyon sonucu yüzeyde sülfirik asit oluşturmaktadır. Bu da özellikle çelik yüzeylerde korozyona sebeb olmaktadır. Bu yüzden MoS_2 oksitleyici olmayan ortamlarda özellikle de uzay teknolojisinde kullanılmaktadır [52].

$$2\ MoS_2 + 4\ H_2O + 9\ O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 + 4\ H_2SO_4 \qquad (5.1)$$

5.2. Yumuşak İnce Film Kaplamalarda Sürtünme

Altın, gümüş, indiyum ve kurşun gibi yumuşak metaller, sert malzemeler (örnek olarak karbon çeliği) üzerine ince film olarak kaplanarak katı yağlayıcı olarak sıkça kullanılmaktadır. Bu metalik katmanların uygulanması sürtünme katsayısında önemli bir azalmayla sonuçlanabilir.

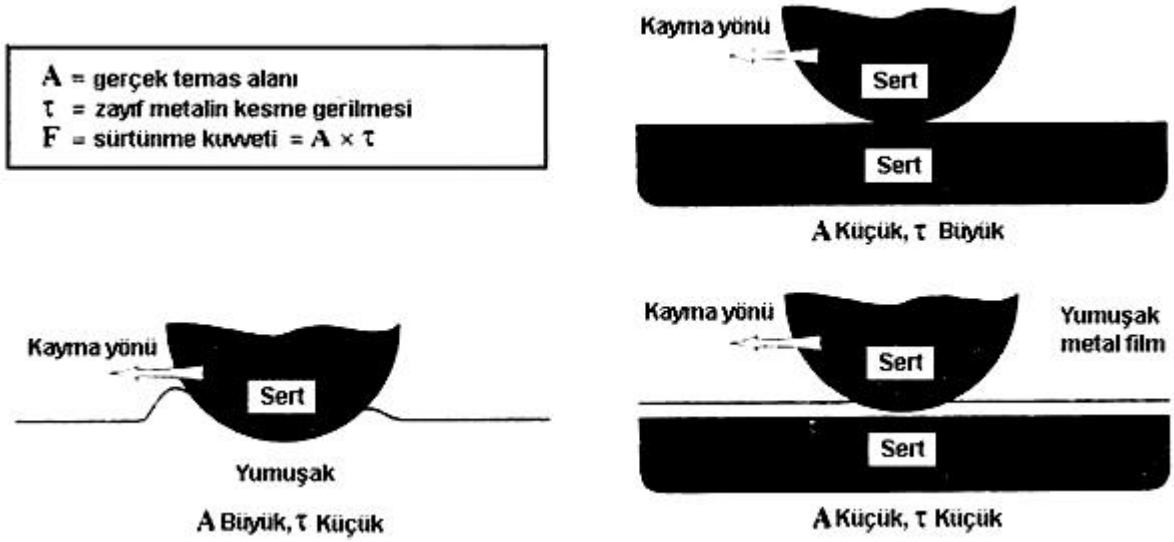
İndiyum mekanik özelliklerde azalmaya sebeb olan yumuşak bir metaldir. Şekil 5.3 'den de görüleceği gibi düşük sürtünme katsayısı sadece yüksek yükler uygulandığında oluşmaktadır. Bu da temas alanının sert malzeme tarafından kontrol edildiği anlamına gelir [51].



Şekil 5.3. Çelik üzerine kaplanan indiyum filmin sürtünme katsayısına etkisi [51].

Bowden ve Tabor bu noktadan yola çıkarak yumuşak metallerden oluşan film ve sert altlık malzeme sistemleri için yeni bir model ortaya koymuşlardır. Buna göre film ince olduğu için temas alanını sert malzeme belirlemektedir. Film ne kadar ince olursa

kesme gerilmeye bağlı olan pürüzlülük, yumuşak ve zayıf olan metal tarafından belirlenmektedir. Sürtünme kuvveti yüzey alanı ile kesme geriliminin çarpımı olduğu bilindiğinden bu durum da sürtünme katsayısının düşük çıkması gayet doğaldır (Şekil 5.4) [51].



Şekil 5.4. Yüzeyin yumuşak film ile kaplanarak sürtünme kuvvetinin azaltılma mekanizması [51].

Modern yüzey kaplama teknolojisi, katı yağlayıcı biriktirmek için geniş alternatifler sunmaktadır. Değişik tekniklerin kombinasyonu ve gelişen bilgisayar kontrolleri sayesinde film yapısında istenilen değerlere tam olarak ulaşmak mümkün olmaktadır. Mikroyapıdaki küçük bir değşiklik ile filmin mekanik özeliklerinde, sürtünme katsayısında,aşınma ömründe ve yapışmasında makroskopik değişiklikler elde edilmektedir [52].

İdeal bir katı yağlayıcının çok düşük bir sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direncine sahip olması arzulanmaktadır. Bu nedenle birbirinden çok farklı özelliğe sahip malzemeleri birleştirerek, triboloji alanının ihtiyacı olan kaplamalar üretilmesi planlanmaktadır. Aşınma direncini yüksek tutmak için sert faz ve içine serpiştirilmiş yağlayıcı malzemeler ile de düşük sürtünme katsayısı hedeflenmektedir. Veya tam ters bir düşünceyle sürtünme özelliği iyi olan bir kaplamanın sertliği arttırılmaya çalışılabilinir [53].

Yağlayıcı fazlar için potansiyel uygulamalar Tablo 5.1 ‘de; sert fazların genel sınıflandırması ise Tablo 5.2 ‘de verilmiştir. Kaplama esnasında asıl amaç sert faz için yüksek mekanik özellikler elde etmek ve aynı zamanda yağlayıcıyı da biriktirmektir. Seramik nitrür kaplamak için gerekli yüksek enerji, yüksek sıcaklıklarda

ve iyon bombardımanı ile elde edilir. Bunun sonucunda da yüksek yoğunluk ve sertlik, istenilen mikroyapı, morfoloji ve yapışma değerleri elde edilir. Katı yağlayıcı biriktirmek için ise oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ve iyon bombardımanına gerek olmadan yapılabilmektedir. Katı yağlayıcıların mikroyapısı ve morfolojisi biriktirme yöntemine karşı çok hassastır [54].

Tablo 5.1. Katı yağlayıcıların genel sınıflandırması [54].

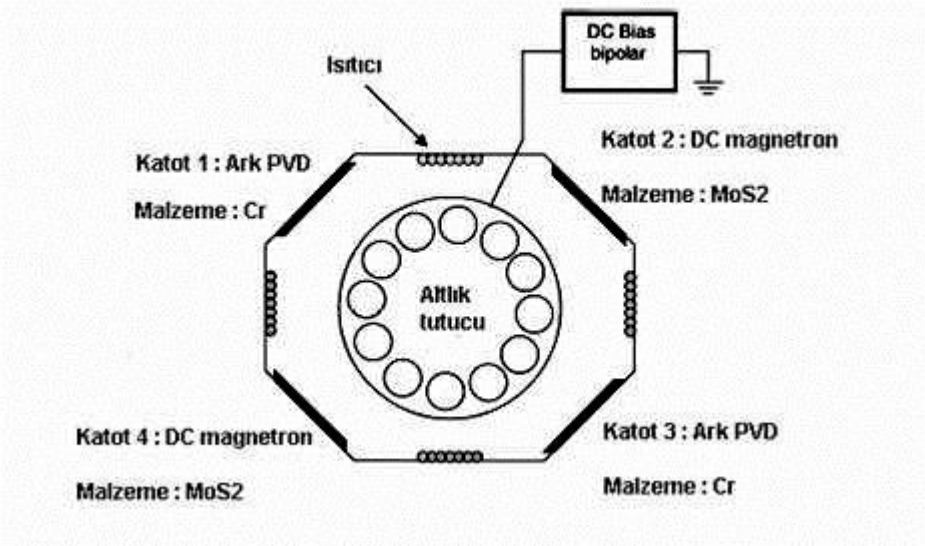
Tip	Yağlama prensibi	Örnek
Yumuşak metaller	Saf metaller	Pb, In, Ag, Au
	Yumuşak malzemeler (Yüksek sıcaklıkta)	CaF_2, BaF_2
	Diğer inorganik katılar	PbO, PbS, CdO
Tabakalı katılar	Katmanlar arası kuvvetli ve zayıf bağlar içeren katılar	Grafit, MoS_2, WS_2, TaS_2, BN_{hex}
Organik polimerler	Pürüzsüz moleküler yapıları sayesinde birbiri üzerinde kayabilen polimerler	PTFE, FEP, PFA, PTFCE, naylon, polimidler, reçine, esterler, katı yağ asitleri
Kimyasal dönüşüm katmanları	Soğuk kaynaklamayı azaltan yüzey oksitleri	Oksit filmler
	Katı (veya sıvı) yağlayıcılar için yüzeyde birikme imkanı veren porlu yapılar	Anodize edilmiş yüzeyler
	Aşınma ve sürtünme karakterini arttırmak için sertliği arttırılmış yüzeyler	Fosfatlanmış yüzeyler

Tablo 5.2. Sert kaplamaların genel sınıflandırması [54].

Tip	Malzeme		Örnek
Metalik bağlı		Börürleri	TiB_2, Mo_2B_5
	Geçiş Metallerinin	Karbürleri	TiC, VC, WC
		Nitrürleri	TiN, CrN, ZrN
Kovalent bağlı		Börürleri	SiB_6, AlB_{12}
	Al, Si ve B ‘un	Karbürleri	SiC, B_4C
		Nitrürleri	c-BN, AlN, Si_3N_4
		Karbon	Elmas
İyonik bağlı	Al, Zr, Ti ve Be ‘un	Oksitleri	Al_2O_3, ZrO_2, BeO, TiO_2

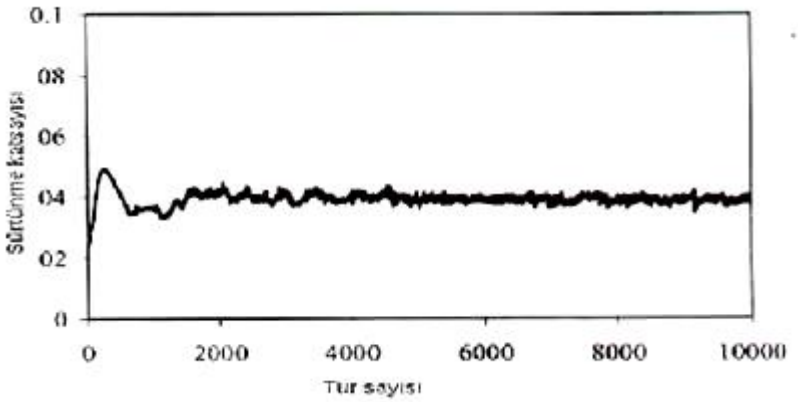
Bu sorunu çözmek için her iki faz için de uygun biriktirme yöntemi aynı zamanda sağlanmalıdır. Hollanda ’da ki Hauzer Techno Coatings laboratuarı bu soruna farklı malzemeler için farklı kaplama kaynaklarını ard arda kullanmak suretiyle bir çözüm

getirmiştir. Aynı hazne içinde önce ark PVD yöntemiyle seramik nirtür oluşturulmakta, sonra magnetson sıçratma yöntemi ile katı yağlayıcı biriktirilmektedir. Bu yöntemle üretilen seramik nitrür (CrN) ve katı yağlayıcı (MoS_2) için hazne ve katot düzenekleri Şekil 5.5 'de verilmiştir [54].



Şekil 5.5. Ark PVD yöntemiyle seramik nirtür (CrN) magnetson sıçratma yöntemi ile katı yağlayıcı (MoS_2) üretimi için hazne ve katot düzeneklerinin şematik gösterimi [54].

Teer ve arkadaşları ise diğer yolu seçerek yaklaşık %15 Ti içerecek şekilde MoS_2 kaplamalar üretmişlerdir. DC magnetron yöntemiyle hazırlanan bu kaplamalar 3 tane MoS_2 ve bir tane Ti katot içermektedirler. İlk başta iyi bir yapışma sağlamak amacıyla tabana az miktar titanyum biriktirilmekte daha sonra dönen altlık sayesinde taban malzeme sırayla her katotun önünden geçmektedir. Teer yaptığı kaplamayı MoST olarak isimlendirmiş ve patentini almıştır. Üretilen kaplamalar titanyum içeriğine bağlı olarak 1000 – 2000 HV sertliğe sahiptirler. Şekil 5.6 'da 100 N yük, 2 s periyot ve 3 mm genlikte WC bilya kullanılarak yapılan karşılıklı kazıma testi verileri görülmektedir. 10000 tur sonrasında bile MoST kaplamaların sürtünme katsayısı 0,04 seviyesindedir [55].



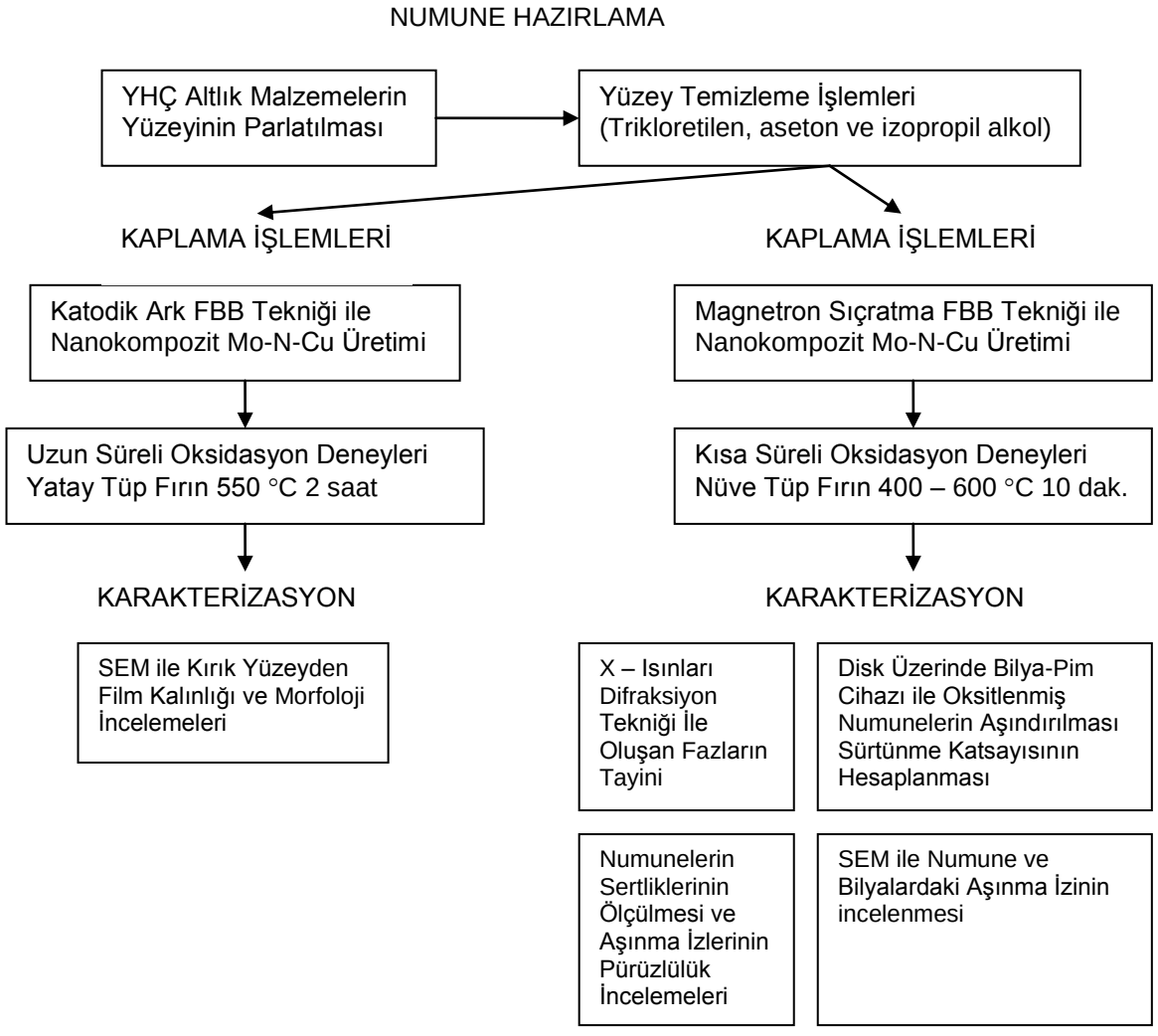
Şekil 5.6. 100 N yük, 2 s periyot ve 3 mm genlikte WC bilya kullanılarak yapılan karşılıklı kazıma testi verileri [55].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mo-N-Cu kaplamaların yüksek sıcaklık aşınma davranışının incelenmesi için yapılan çalışmalar üç temel başlık altında toplanmıştır:

- Numune hazırlama ve kaplama üretimi,
- Oksidasyon işlemi,
- Oksidasyon sonrası aşınma ve karakterizasyon çalışmaları.

Deneysel çalışmaların sistematik düzeni Şekil 6.1 'deki akış diyagramında verilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmaların özetlendiği akış diyagramı.

6.1. Numune Hazırlama ve Kaplama Üretimi

Kaplama işlemi için altlık olarak YHÇ ‘den hazırlanmış diskler kullanılmıştır. Numuneler metalografik numune hazırlama işlemlerine uygun olarak zımparalanmış ve Struers Roto Pol-25 (Şekil 6.2) cihazı ile 1μm elmas süspansiyon kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminin ardından numuneler ultrasonik banyoda trikloretilen, aseton ve izopropil alkolle temizlenmiştir.

Kaplama işlemi SIE Novatech NVT-12 marka katodik ark FBB cihazında (Şekil 6.3) gerçekleştirilmiştir. Uzun süreli oksidasyon deneylerinde, oksidasyon işlemine bakırın etkisini görebilmek için farklı bakır içeriklerine sahip numuneler üretilmiştir. Kaplama parametreleri Tablo 6.1 ‘de verilmiştir. Kısa süreli oksidasyon deneyleri için kullanılan numunelere ait kaplama parametreleri ise Tablo 6.2 ’de verilmiştir.



Şekil 6.2. Struers Roto Pol-25 parlatma cihazı.



Şekil 6.3. SIE Novatech NVT-12 katodik ark FBB cihazı.

Tablo 6.1.Uzun süreli oksidasyon deneyleri için üretilen Mo-N-Cu kaplamaların üretim koşulları.

Oluşan Faz	Numune kodu	Basınç, (Pa)	Cu katod Akımı, (A)	% Cu (At.)
γ-Mo_2N	335	0,2	50	0,00
γ-Mo_2N	344	0,2	70 Filitreli	1,18
γ-Mo_2N	340	0,2	100 Filitreli	4,30
γ-Mo_2N	334	0,2	100	12,91

Tablo 6.2. Kısa süreli oksidasyon deneyleri için üretilen Mo-N-Cu kaplamaların üretim koşulları.

Oluşan Faz	Numune kodu	Basınç, (Pa)	Cu katod Akımı, (A)	% Cu (At.)
γ-Mo_2N	525	1	50	0,00
γ-Mo_2N	529	1	50	0,00
γ-Mo_2N	609	1	100	20,50
γ-Mo_2N	633	1	100	20,50

6.2. Uzun Süreli Oksidasyon Deneyleri

Ark FBB yöntemi ile üretilmiş ve farklı bakır içeriklerine sahip γ - Mo_2N numunelerin (Bknz. Tablo 6.1) 1200 °C 'lik Herqous marka (Şekil 6.4) iki ucu açık çelik borulu yatay tüp fırında normal hava ortamında oksidasyonu sağlanmıştır. Numuneler fırının içinde 550 °C 'de iki saat süreyle tutulmuşlardır. Sıcaklık ölçümü, hassasiyeti $\pm$ 0,2 °C olan Technoterm 9503 marka Ni – NiCr termokupl ile gerçekleştirilmiştir.

6.3. Kısa Süreli Oksidasyon Deneyleri

Kısa süreli oksidasyon deneylerinin numuneleri (Bknz. Tablo 6.2), magnetron sıçratma FBB yöntemi ile hazırlanmış olup, 1200 °C 'lik Nüve fırında(Şekil 6.5) yapılmıştır. Numuneler 400 °C ve 600 °C 'de 10 dakika fırında tutulmuştur. Sıcaklık ölçümü, hassasiyeti $\pm$ 0,2 °C olan Technoterm 9503 marka Ni – NiCr termokupl ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. Herqous yatay tüp fırın.



Şekil 6.5. Nüve fırın.

6.4. Oksidasyon Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu

Uzun süreli oksidasyon deneyi sonrası farklı bakır içeriklerine sahip numuneler, sıvı azotla ani olarak soğutulmuş ve kesit yüzeyi görülebilecek şekilde kırılmıştır. Amaç; oluşan oksit filmin ve kaplamanın kalınlığının tespit edilmesi ve kaplamanın oksidasyon öncesi ve sonrası yapısı ile oksidasyona direnci hakkında bilgi edinmektir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Joel JSM 5410 (Şekil 6.6) marka cihazla alınmıştır.

Kısa süreli oksidasyon deneyi sonrası numunelerde oluşan fazlar Philips marka PW 3719 model X – ışınları difraktometre cihazı (Şekil 6.7) ile tespit edilmiştir. Daha sonra Disk Üzerinde Bilya-Pim Deneyleri yapılarak, oluşan oksit filmin ve kaplamanın aşınma davranışı incelenmiş; oksit filmin sürtünme katsayısı bulunmuştur. Ardından numunelerin oksidasyon sonrası sertliği ve aşınma izlerinin pürüzlülüğü ölçülmüştür.



Şekil 6.6. Joel JSM 5410 Taramalı Elektron Mikroskobu.



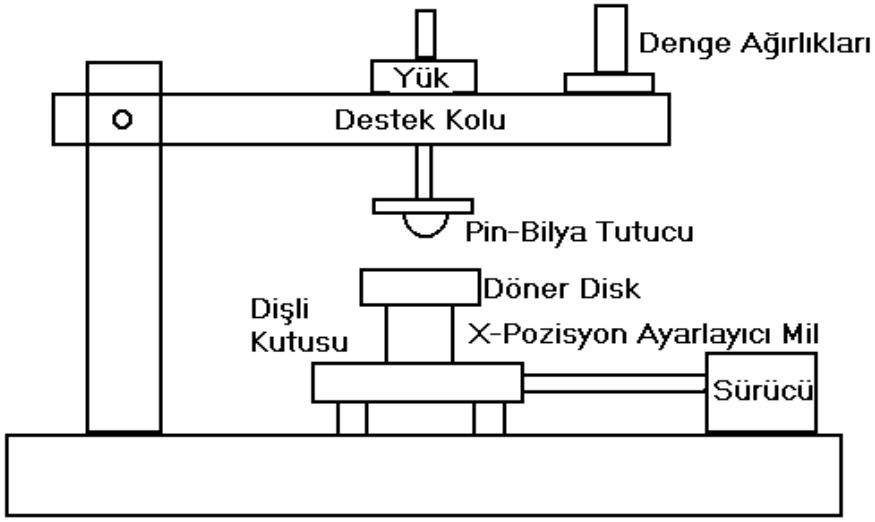
Şekil 6.7. Philips PW 3719 model X – ışınları difraktometre cihazı.

6.4.1. Disk üzerinde bilya-pim deneyleri

Birbirleri üzerinde kayma sonucunda aşınmaya maruz kalan sistemlerin aşınma davranışını incelemek için çeşitli geometrilerde (disk üzerinde bilya, disk üzerinde disk, disk üzerinde pim) deney metotları geliştirilmiştir (Şekil 6.8). Bu deneylerdeki genel prensip kendi ekseni etrafında dönen disk üzerine karşı malzemenin normal yük altında aşındırma meydana getirmesi prensibine dayanır. Buradan hareketle iki malzeme arasında oluşan sürtünme kuvvetinden sürtünme katsayısı bulunur. Disk aynı yönde ve sabit hızda dönmelidir. Deneylerde karşı malzeme olarak genellikle

bilya kullanılmaktadır. Düşük kontakt basıncına ihtiyaç duyulan durumlarda ise pim tercih edilmektedir. Aşınma sırasında malzemeler arasındaki arayüzeyde oluşan ve sürtünme katsayısına etki eden etkenler şöyle sıralanabilir; aşınma ürünlerinin karakteri, arayüzeyde abrasif aşınmaya neden olan partiküller ve nem miktarına bağlı olarak oluşan kaymayı kolaylaştırıcı film.

Aşınma deneyleri Plint TE79 disk üzerinde bilya-pim cihazı (Şekil 6.9) ile yapılmıştır. Deneyler öncesi numunelerin yüzeyleri ve deneyde kullanılacak bilyalar aseton ile temizlenmiştir. Deneyler Al_2O_3 ve 440 C çelik bilyalar kullanılarak 5 N normal yük, 0.2 m/s dönüş hızı ve 500 m kayma mesafeleri kullanılarak yapılmıştır. Deneyler sırasında bağıl nem ölçülmüş ve % 40 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.8. Disk üzerinde bilya-pin deney sistemi.



Şekil 6.9. Plint TE79 disk üzerinde bilya-pim cihazı.

6.4.2. Mikrosertlik ve pürüzlülük deneyleri

Numunelerin oksidasyon sonrası sertliği 0,4-1000 mN aralığında minumum 0,02 mN 'luk adımlarla yük uygulayabilen ve 0,01 μm derinlik ölçüm hassasiyetindeki Fisher XYPROG 100 marka cihaz (Şekil 6.10) ile ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde, Vickers elmas konik uç kullanılmıştır. Yük numuneye 60 kademede uygulanmış ve kademeler arasında 1 saniye beklenmiştir. Yükün azaltılması da yine aynı şekilde 60 kademede ve 1 saniye aralıkla yapılmıştır. Sertlik ölçümleri her bir kaplamada en az 25 farklı bölgede gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalamaları alınmıştır.

Aşınma sonrası izlerin pürüzlülüğü ise Perthorm marka cihaz (Şekil 6.11) ile alınmıştır.



Şekil 6.10. Fisher XYPROG 100 Ultra Mikrosertlik cihazı.



Şekil 6.11. Perthorm pürüzlülük cihazı

7. DENEY SONUÇLARI

7.1. Uzun Süreli Oksidasyon Deneylerinin Sonuçları

Deney numuneleri yatay tüp fırında 550 °C 'de 2 saat süre ile tutulmuştur. Numuneler fırınlanmadan önce ve fırınlandıktan sonra sıvı azotla ani olarak soğutulmuş, kırılmış ve kesit alanı görülebilecek şekilde taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları çekilmiştir. Bu sayede oksit filmin ve kaplamanın kalınlığındaki değişim tespit edilmiştir. Ayrıca kaplamada oluşan oksit filmin morfolojisi hakkında fikir elde edilmiştir. Kaplamaların fırın öncesi ve sonrası kalınlığı ile oksit tabakasının kalınlığı Tablo 7.1 'de belirtilmiştir. Ek A bölümünde Şekil A.1-a - Şekil A.4-b arasında numunelerin kırık yüzey fotoğrafları verilmişitir. Fotoğraflarda 'a' alt başlıkları fırınlama öncesi 'b' alt başlıkları fırınlama sonrası çekilen fotoğraflara aittir.

Tablo 7.1. Numunelerin oksit ve kaplama kalınlığı.

Numune No:	Fırınlama öncesi kaplama kalınlığı (μm)	Fırınlama sonrası kaplama kalınlığı (μm)	Fırınlama sonrası oksit tabakası kalınlığı (μm)
335	1,10	0,97	2,52
344	1,48	1,05	2,81
340	1,51	1,09	2,98
334	1,80	1,02	4,10

7.2. Kısa Süreli Oksidasyon Deneylerinin Sonuçları

Deney numuneleri Nüve fırında 400 °C ve 600 °C 'de 10 dakika tutulmuştur. Aşınma deneyleri sonrası numunelerin x-ışınları diffraktometreleri çekilmiş, sertlikleri ölçülmüştür. Sonrasında ise SEM ve optik mikroskop incelemeleri yapılmıştır.

7.2.1. Disk üzerinde bilya-pim deneylerinin sonuçları

Deneyler Al_2O_3 ve 440 C çelik bilyalar kullanılarak 5 N normal yük, 0.2 m/s dönüş hızı ve 500 m kayma mesafeleri kullanılarak yapılmıştır. Sürtünme katsayısı-mesafe

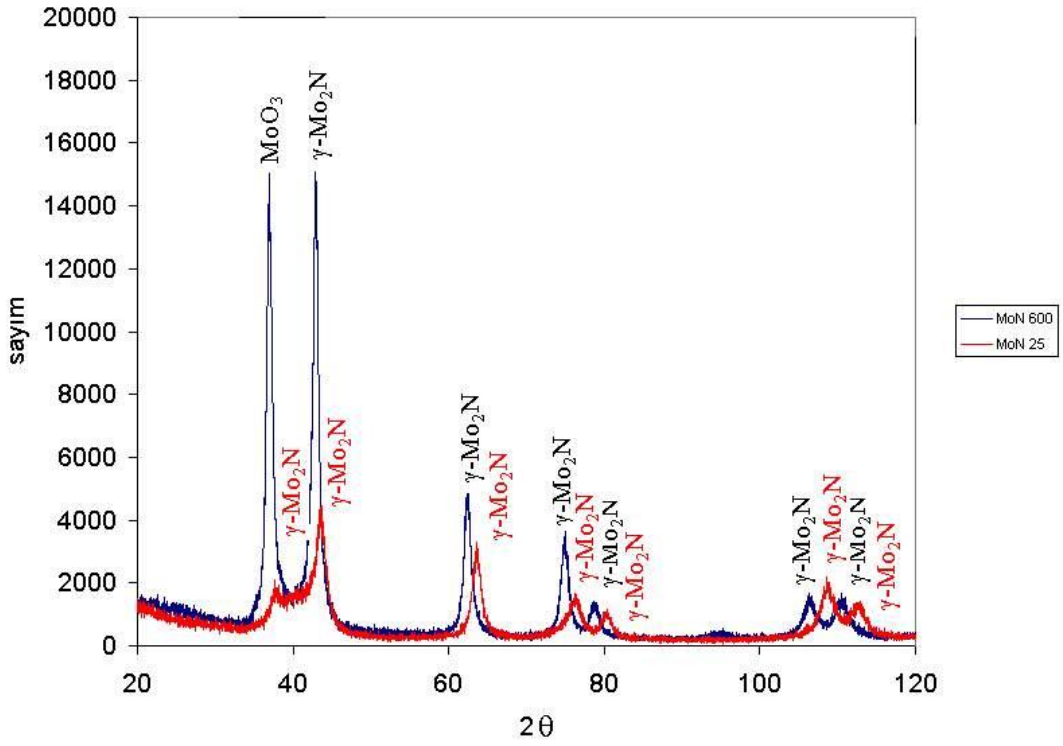
grafikleri Ek B bölümünde Şekil B.1 – Şekil B12 arasında verilmiştir. Tablo 7.2 'de aşınma deneylerinin sonucunda bulunan sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir.

Tablo 7.2. Aşınma deneylerinin sonucunda bulunan sürtünme katsayısı değerleri.

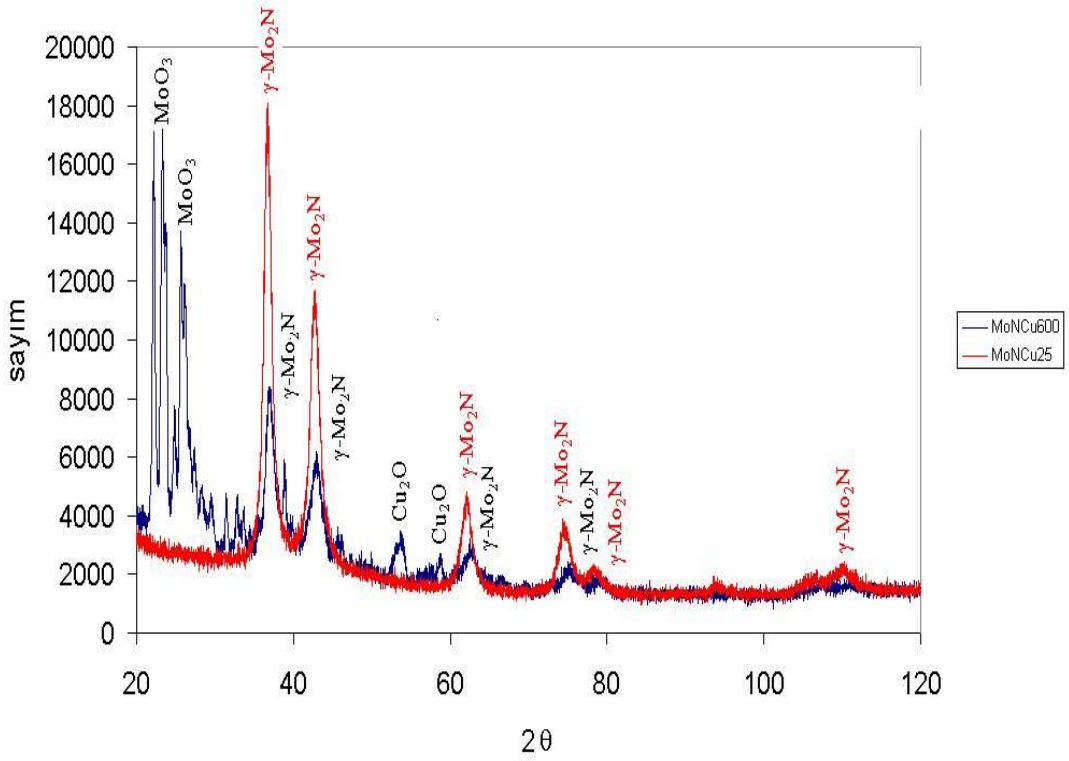
Numune	Bilya	Sürtünme Katsayısı		
		25 °C	400 °C	600 °C
Mo-N	Alümina	0,35	0,32	0,40
	Çelik	0,75	0,7	0,6
Mo-N-Cu	Alümina	0,33	0,37	0,4
	Çelik	0,65	0,55	0,52

7.2.2. X-ışınları incelemelerinin sonuçları

Kaplama tabakasının faz yapısının tespit edilmesi için yapılan x-ışınları analizleri sonucunda elde edilen difraksiyon paternleri Şekil 7.1 – Şekil 7.2 'de verilmiştir.



Şekil 7.1. MoN kaplamanın oksidasyon öncesi ve sonrası x-ışınları paterni.



Şekil 7.2. MoN-Cu kaplamanın oksidasyon öncesi ve sonrası x-ışınları paterni.

7.2.3. Mikrosertlik deneylerinin sonuçları

Oksidasyon öncesi ve sonrası bulunan mikrosertlik değerleri Tablo 7.3 'de verilmiştir.

Tablo 7.3. Oksidasyon öncesi ve sonrası bulunan mikrosertlik değerleri.

Numune	Sertlik (HV)	
	Oksidasyon öncesi	Oksidasyon sonrası
Mo-N	2900 ± 120	2400 ± 80
Mo-N-Cu	2800 ± 140	1500 ± 200

7.2.4. Pürüzlülük deneylerinin sonuçları

Pürüzlülük deneylerinin grafikleri Ek C bölümünde Şekil C.1 – Şekil C.14 arasında verilmiştir.

7.2.5. SEM ve optik mikroskop incelemeleri

Her numune ve top aşınma deneyinin ardından optik ve taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Bilya ve numune üzerindeki aşınma izi ölçülmüştür. Ek D bölümünde Şekil D.1 – Şekil D.24 arasında bilya ve numuneler üzerindeki aşınma izleri verilmiştir. Tablo 7.4 'de numune ve bilya üzerinde ölçülen izlerin uzunlukları özetlenmiştir.

Tablo 7.4. Numune ve bilya üzerinde ölçülen izlerin uzunlukları.

	İz Kalınlığı (μm)			
	Numune	Alümina Bilya	Numune	Çelik Bilya
MoN 25 °C	425	359	945	1146
MoN 400 °C	282	226	621	701
MoN 600 °C	330	234	856	914
MoNCu 25 °C	471	305	776	1026
MoNCu 400 °C	151	133	517	656
MoNCu 600 °C	358	305	545	622

8. İRDELEME VE GENEL SONUÇ

8.1 İrdeleme

- 2 saat süren oksidasyon deneylerinin sonucunda MoNCu kaplamalardaki bakır yüzdesi arttıkça oluşan oksit filmin kalınlığıda artmaktadır.
- Yüksek bakır içeriklerinde kolonsallık ortadan kalkmakta ve kristalin yapı belirsizleşmeye başlamaktadır.
- Yapılan XRD çalışmalarında oksidayon sonrası MoNCu numunelerde MoO3 ve Cu2O fazları; MoN numunelerde MoO3 fazı tespit edilmiştir.
- Yapılan aşınma deneylerinde MoN numene için sürtünme katsayısı değerleri alümina bilya kullanılan deneylerde 0,32 – 0,4; çelik bilya kullanılan deneylerde 0,6 – 0,75 olarak tespit edilmiştir.
- MoNCu numene için sürtünme katsayısı değerleri alümina bilya kullanılan deneylerde 0,33 – 0,4; çelik bilya kullanılan deneylerde 0,52 – 0,65 olarak tespit edilmiştir.
- Yapılan tüm deneylerde alümüna bilya ile bulunan değerler çelik bilyadan küçüktür.
- Sıcaklıktaki artma çelik bilya ile yapılan deneyleri olumlu etkilemiştir.
- Cu katkısı çelik bilya ile yapılan deneylerde sürtünme katsayısını azaltmıştır.
- Numunelerin pürüzlülük değerlerine bakıldığında, numunelerin aşınmadığı, aşınmanın parlatıcı bir etki yaptığı özellikle 3 boyutlu pürüzlülük fotoğraflarında net olarak görülmüktedir.

8.2. Genel Sonuç

Cu ilavesi sıcaklık artışıyla birlikte disk üzeri bilya deneylerinde çelik bilya için sürtünme katsayısını ve aşınma miktarını azaltmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Smith, D.L.**, 1995, Thin Film Deposition: Principles and Practices, McGraw-Hill, Inc., USA.

[2] **Kim J.H., Hofmann S.,** 1988, Composition and Properties of Transition Metal Nitride, *Surface and Coatings Technology*, **36**, 715-727.

[3] **Zegai, B.,** 1989, Hard Decorative Coating by Reactive Physical Vapour Deposition, *Surface and Coatings Technology*, **39/40**, 507-520.

[4] **Boxman, R.L., Sanders, D.M., Martin, P.J., Lafferty, J.M.,**1995, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[5] **Eryılmaz, O.L.,**2001, Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Coll, B.F., Sathrum, P., Fontana, R., Peyre, J.P., Duchateau, D., Benmalek, M.,** 1992, Optimization of Arc Evaporated (Ti,Al)N Film Composition for Cutting Tools Applications, *Surface and Coatings Technology*, **52**, 57-64.

[7] **Hultman, L.,** 2000, Thermal Stability of Nitride Thin Film, *Vacuum*, **57**, 1-30,

[8] **Kofstad, P.,** 1988, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England.

[9] **Xu, C., Gao, W.,** 2000, Pilling-Bedworth Ratio for Oxidation of Alloys, *Mat. Res. Innovat,* **3**, 231-235.

[10] **Solak, N.,** 2002, Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Gulbinski, W., Suszko, T., Sienicki, W., Warcholinski, B.,** 2003. Tribological Properties of Silver- and Copper-Doped Transition Metal Oxide Coatings, *Wear*, **254**, 129-135.

[12] **Rickerby, D.S., Bull, S.J.,** 1989, Engineering with Surface Coatings: The Role of Coating Microstructure, *Surface and Coatings Technology*, **39/40**, 315-328.

[13] **Holmberg, K., Mattheus A.,** 1994, Coatings Tribology, Tribology Series 28, Elsevier, England.

[14] **Harendranath, C.S.,** 1987, Surface and Structural Studies of Thermally Grown Titanium Dioxide Films, *J. of Materials Science Letters 6*, 522-524

[15] **Işık, Y.,** 1998, Molibden-nitrür İnce Film Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Ürgen, M.,** 1995, Sert Seramik Kaplamaların Özellikleri ve Karakterizasyonu, İTÜ.

[17] **Vyskocil, J.,** 1990, Arc Evaporation of Hard Coatings: Processes and Film Properties, *Surface and Coatings Technology*, **43/44**, 312-323.

[18] **Aydıngüllü, M.,** 1998, TiN ve CrN Esaslı Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[19] **Bunshah, R.F.,** 1980, High Rate PVD Processes, Agard Lecture Series No: 106 – Materials Coating Techniques, Harford House, London.

[20] **Kesik, M.,** 1998, Mo-N Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[21] **Löffler, H.W.,** 1994, Systematic Approach to Improve the Performance of PVD Coatings for Tool Applications, *Surface and Coatings Technology*, **68/69**, 729-740.

[22] **Ertürk, E., Heuvel, H.J., Dederichs, H.G.,** 1989, Comparision of the Steered Arc and Random Techniques, *Surface and Coatings Technology*, **39/40**, 455-464.

[23] **Eryılmaz, O.L.,** 1996, ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[24] **Kazmanlı, M.K.,** 2000, Mo-N kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] **Randhawa, H., Johnson P.C.,** 1987, Technical Note: A Review of the Cathodic Arc Deposition Processes and Their Application, *Surface and Coatings Technology*, **31**, 303-318.

[26] **Randhawa, H., Johnson P.C.,** 1987, Cathodic Deposition Advances Coating Technology, Research and Development.

[27] **Ljungorantz, H., Hultman, L., Sundgren, J.E., Hakansson, G., Karlsson, L.,** 1994, Microstructural İnvestigation of Droplets in Arc Evaporated TiN Films, *Surface and Coatings Technoogy*, **63**, 123-128.

[28] **Thornton, J.A.,** 1987, Coating by Sputter Deposition, Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes, Park Ridge, NJ.

[29] **Rudnik, P.J., Graham, M., Sproul,** 1991, High Rate Reactive Sputtering of MoN Coatings, *Surface and Coatings Technoogy*, **125**, 322-330.

[30] **Van Stapen, M.,** 1994, How to Find the Right Coating for the Right Application, One Day Seminer.

[31] **Musil, J.,** 2000, Hard and Superhard Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technoogy*, **125**, 322-330.

[32] **Sung, M. S., Sung, M.,** 1996, Carbon Nitride and Other Speculative Superhard Materials, *Materials Chem. and Phys.*, **43**, 1-18.

[33] **Rebouata, L., Tavares, C. J., Aimo, R., Wang, Z., Pischow, K., Alves, E., Rojas, T. C., Odriozala J.A.,** 2000, Hard Nanocomposite Ti-Si-N Coatings Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technoogy*, **133-134**, 234-239.

[34] **Musil, J., Vlcek, J.,** 2001, Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surface and Coatings Technoogy*, **142-144**, 557-566.

[35] **Musil, J., Hruby, H., Zeman, P., Zeman, H., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C.,** 2001, Hard and Superhard Nanocomposite Al-Cu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technoogy*, **142-144**, 603-609.

[36] **Musil, J., Vlcek, J.,** 1998, Magnetron Sputtering of Films with Controlled Texture and Grain Sİze, *Materials Chem. and Phys.*, **54**, 116-122.

[37] **Musil, J., Karvankova, P., Kasl, J.,** 2001, Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films, *Surface and Coatings Technoogy*, **139**, 101-109.

[38] **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H.,** 1999, ZrN/Cu Nanocomposite Film – A Novel Superhard Material, *Surface and Coatings Technoogy*, **120-121**, 179-183.

[39] **Veprek, S., Nesladek, P., Niederhofer, A., Glatz, F., Jilek, M., Sima, M.,** 1998, Recent Progress in the Superhard Nanocrystaline Composites: Towards Their Industrialization and Understanding of The Origin of the Superhardness, *Surface and Coatings Technoogy*, **108-109**, 138-147

[40] **Veprek, S., Reiprich, S.,** 1995, A concept for the Design of Novel Superhard coatings, *Thin Solid Films*, **268**, 64-71.

[41] **Veprek, S.,** 2000, Ultra Hard Nanocomposite Coatings With Hardness of 80 to 105 GPa, *Int. Cinf. On Trends and Appl. Of Thin Films, TAFT 2000, Nancy France, Societe Francaise du Vide*, Paris March, **2000**, 185-195.

[42] **Veprek, S., Nederhofer A.,Moto, K., Bolom, T., Mannling H.D., Nesladek, P., Dollinger, G., Bergmaier, A.,** 2000, Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/ a-Si3N4/ a- and nc-TiSi2 Nanocomposites with Hv= 80 to ≥ 105 GPa, *Surface and Coatings Technoogy*, **133-134**, 152-159.

[43] **Birks, N., Meier, G.H.,** 1983, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, Ltd., England.

[44] **Martin, M., Fromm, E.,** 1997, Low Temperature Oxidation of Metal Surfaces, *Journal of Alloys and Compounds,* **258**, 7-16.

[45] **Wood, G.C.,** 1970, High-Temperature Oxidation of Alloys, *Oxidation of Metals,* **Vol. 2, no 1**, 11-57.

[46] **Ashby, M., Jones, D.H.,** 1996, Oxidation of Materials, Butterworth-Heinemann, Oxford.

[47] **Zhou, Z.R., Vincent, L.,** 1999, Lubrication in Fretting – a Review, *Wear*, **225/229**, 962-967.

[48] **Wu, Y., Wang F., Cheng, Y., Chen, N.,** 1997, A study of the Optimization Mechanism of Solid Lubricant Concentration in Ni/MoS_2 Self Lubricating Composite, *Wear*, **205**, 64-70.

[49] **Akhadejdamrong, T., Aizawa, T., Yoshitake, M., Mitsuo, A., Yamamoto, T., Ikuhara, Y.,** 2003, Self-Lubrication Mechanism of Chlorine Implanted TiN Coatings, *Wear*, **254**, 668-679.

[50] **Wang, D., Chang, C., Chen Z., Ho W.,** 1999, Microstructural and Tribological Characterization of MoS_2-Ti Composite Solid Lubricating Films, *Surface and Coatings Technoogy*, **120/121**, 629-635.

[51] **Stachowiak, G., Batchelor, A.,** 2000, Engineering Tribology, Butterworth-Heinemann, Boston.

[52] **Bhushan, B.,** 1999, Principles and Applications of Tribology, Wiley-Interscience, New York.

[53] **Bhushan, B., Gupta, B.,** 1991, Handbook of Tribology, McGraw-Hill Inc., USA.

[54] **Savan, A., Pflüger E., Goller R., Gissler, W.,** 2000, Use of Nanoscaled Multilayer and Compound Films to Realize a Soft Lubrication Phase Within a Hard, Wear-Resistant Matrix, *Surface and Coatings Technoogy*, **126**,159-165.

[55] **Teer, D.,** 2001, New Solid Lubricant Coatings, *Wear*, **251**, 1068-1074.

[56] **Keller, H.,** 1969, Copper and Copper Alloys, İ.T.Ü.

[57] **http://meyweb.physik.uni-gessen.de//duennschicht/dual_magn.gif**

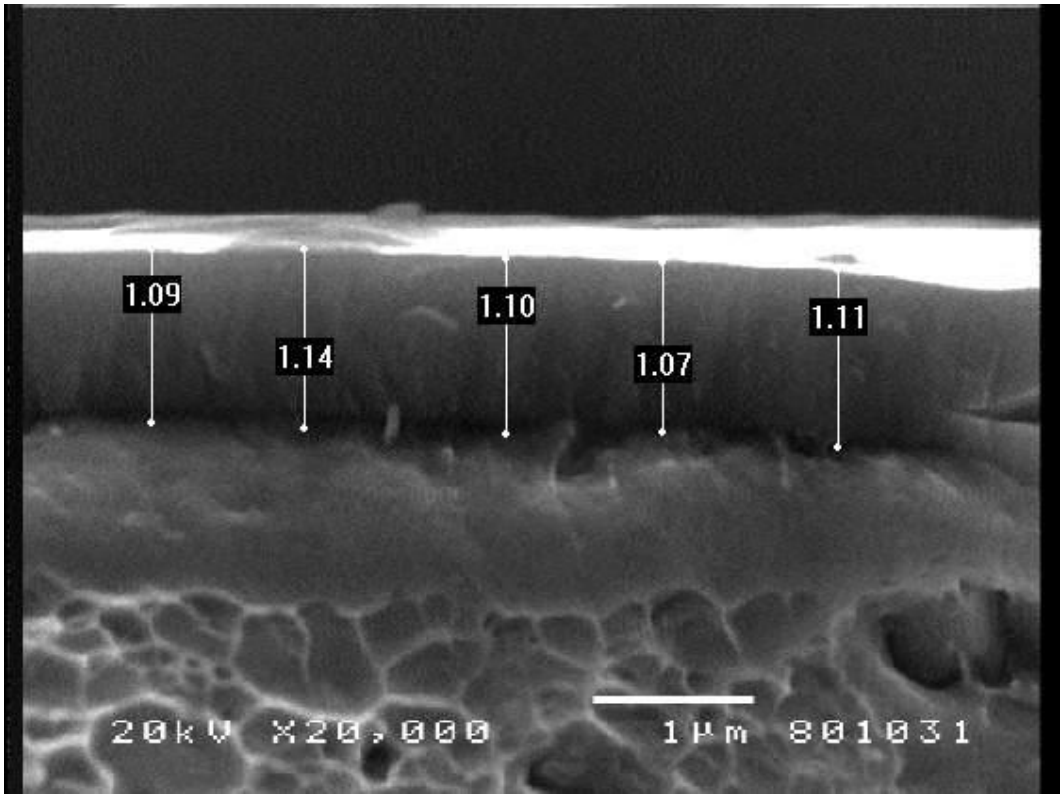
[58] **http://www.almaden.ibm.com/st/projects/magneto/images/sputter.gif**

[59] **http://www.ac-rouen.fr/lycees/galilee/images/ellingham3.gif**

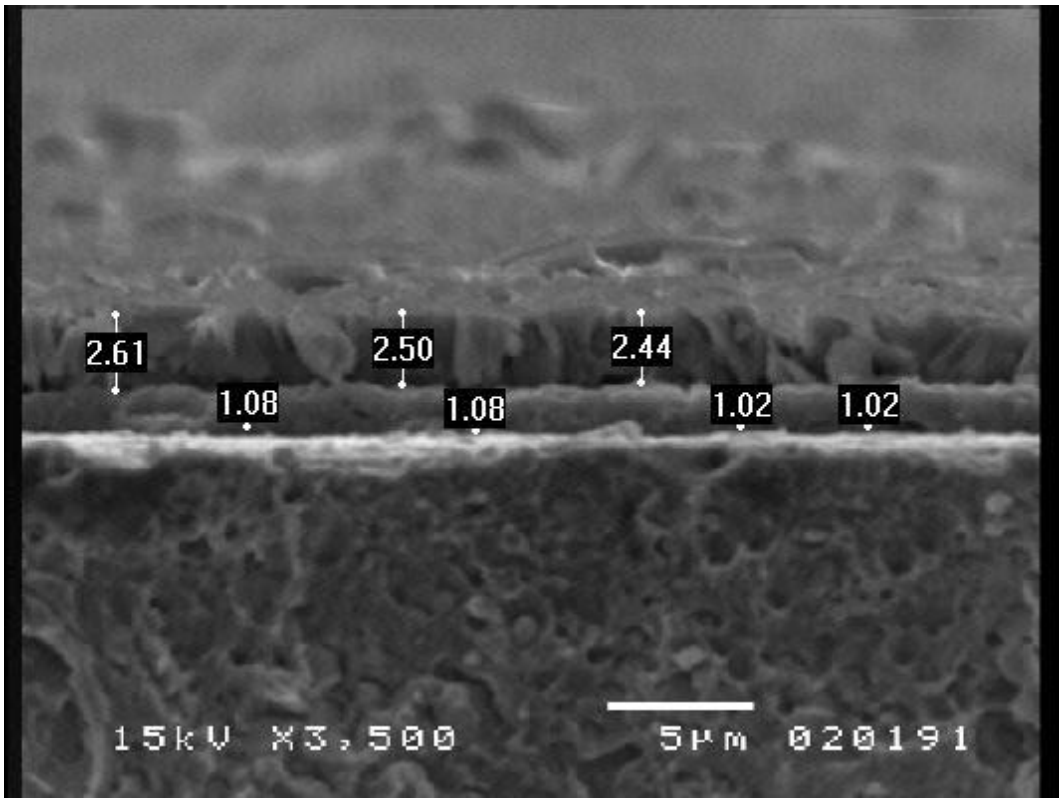
[60] **http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/MoS2_1.gif**

[61] **http://atom.chem.wwu.edu/bussell/research/mos2.jpg**

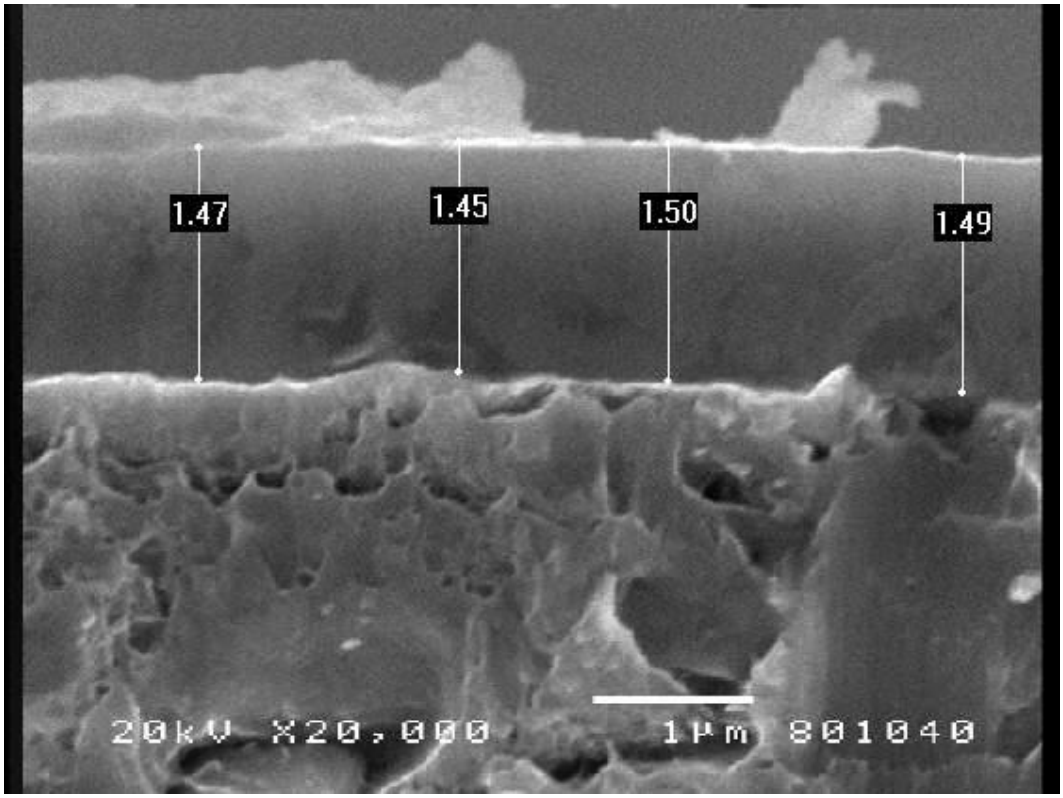
EK A



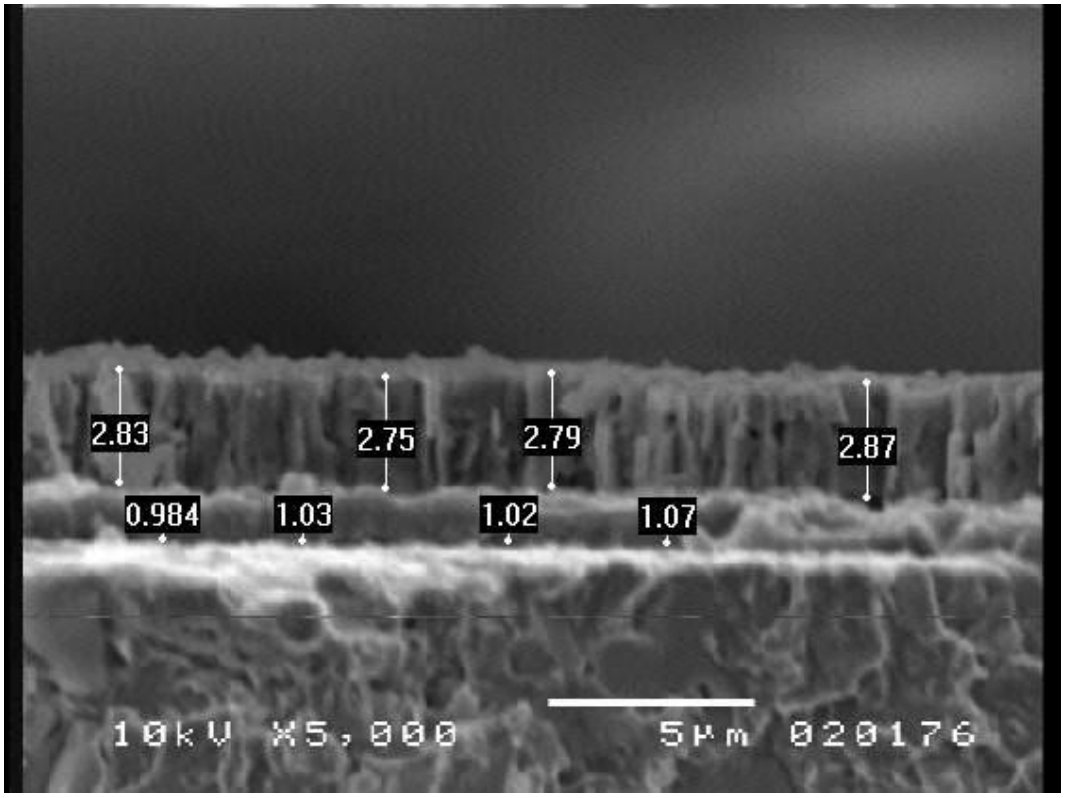
Şekil A.1-a. % 0,00 Cu içeren 335 No ‘lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı.



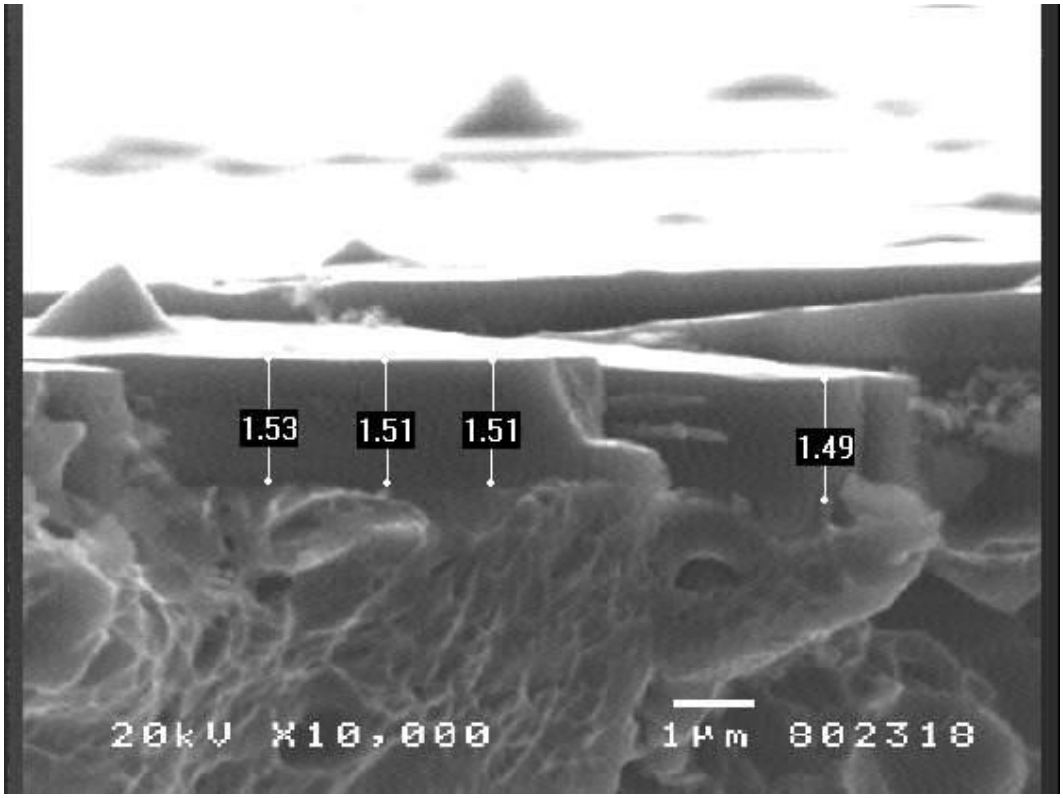
Şekil A.1-b. % 0,00 Cu içeren 335 No ‘lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı.



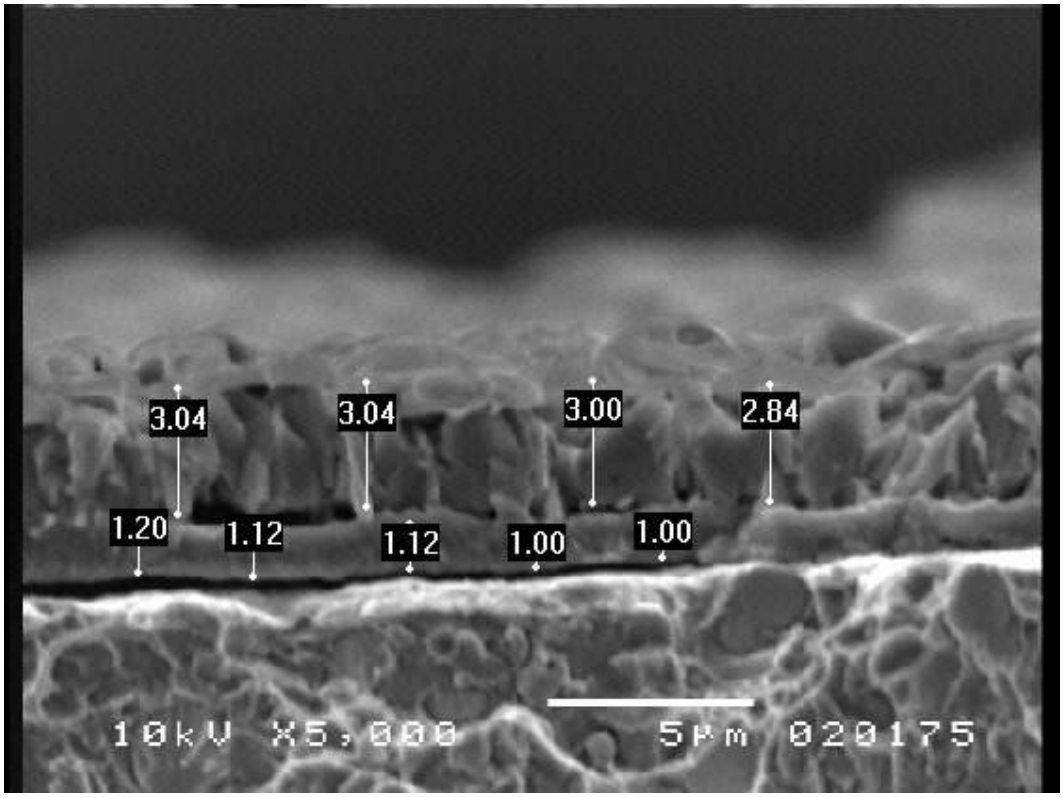
Şekil A.2-a. % 1,18 Cu içeren 344 No ‘lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı.



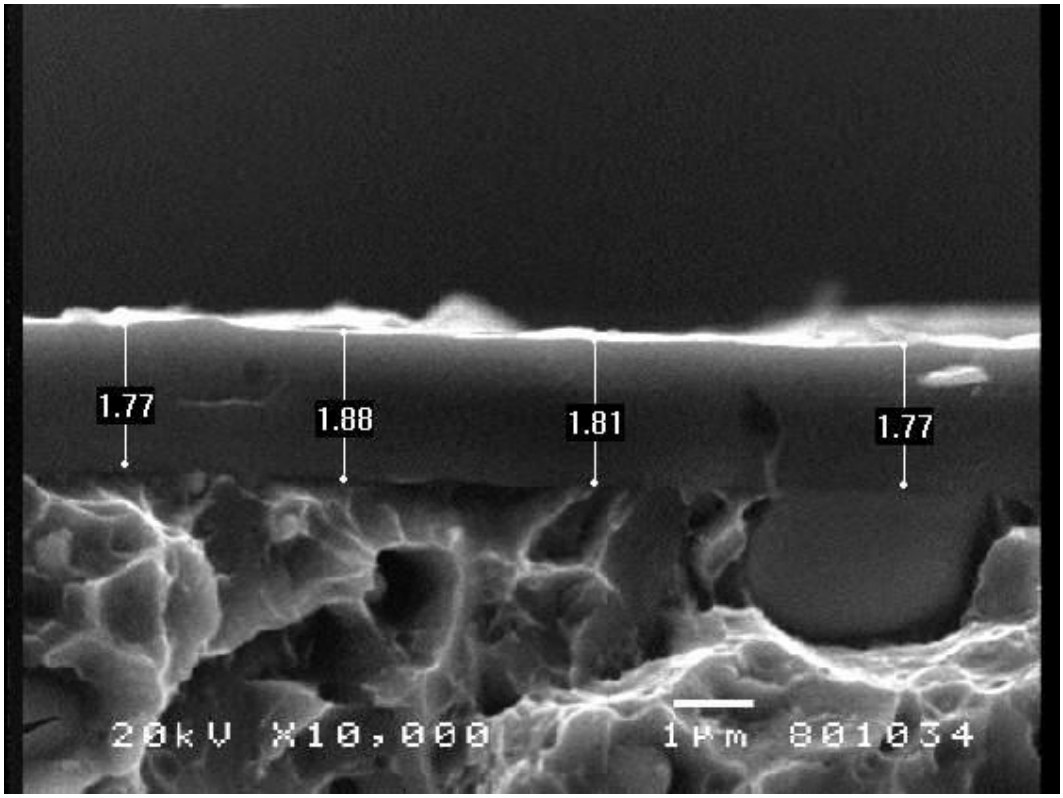
Şekil A.2-b. % 1,18 Cu içeren 344 No ‘lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı.



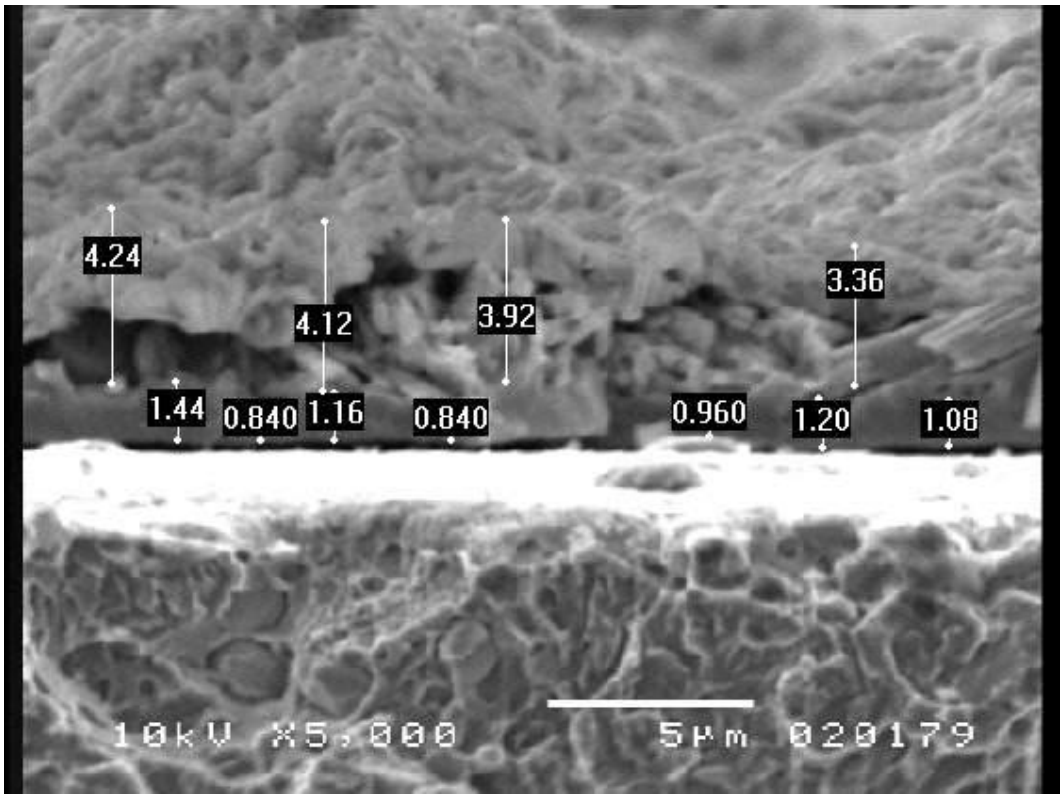
Şekil A.3-a. % 4,30 Cu içeren 340 No ‘lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı.



Şekil A.3-b. % 4,30 Cu içeren 340 No ‘lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı.

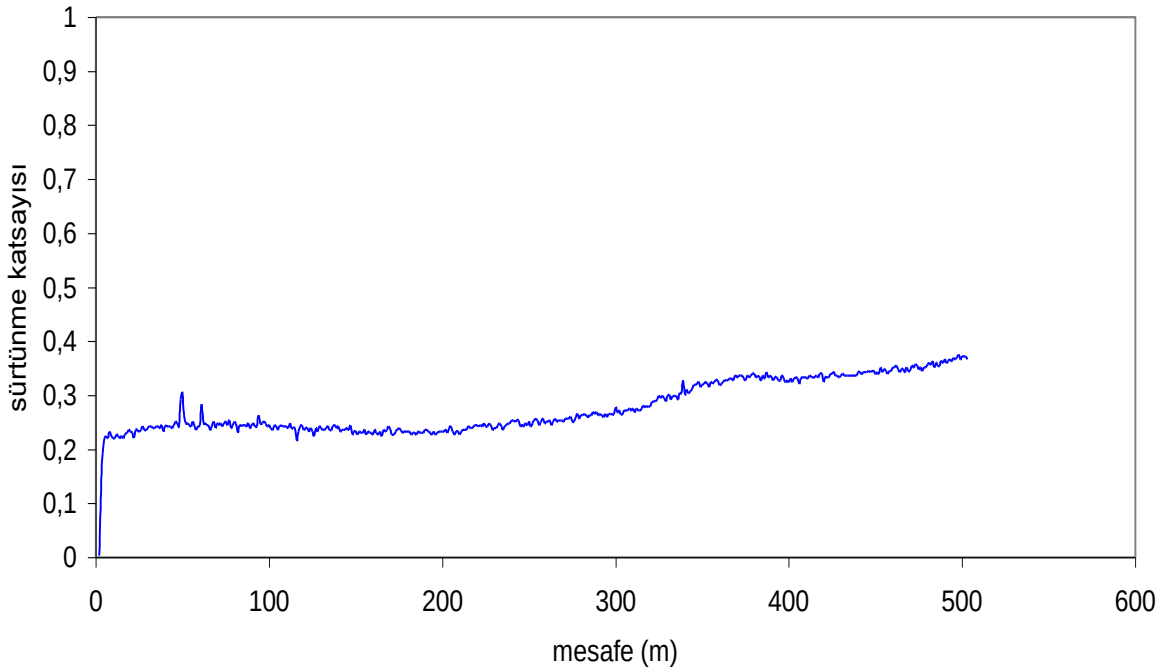


Şekil A.4-a. % 12,91 Cu içeren 334 No ‘lu numunenin fırınlanma öncesi kesit fotoğrafı.

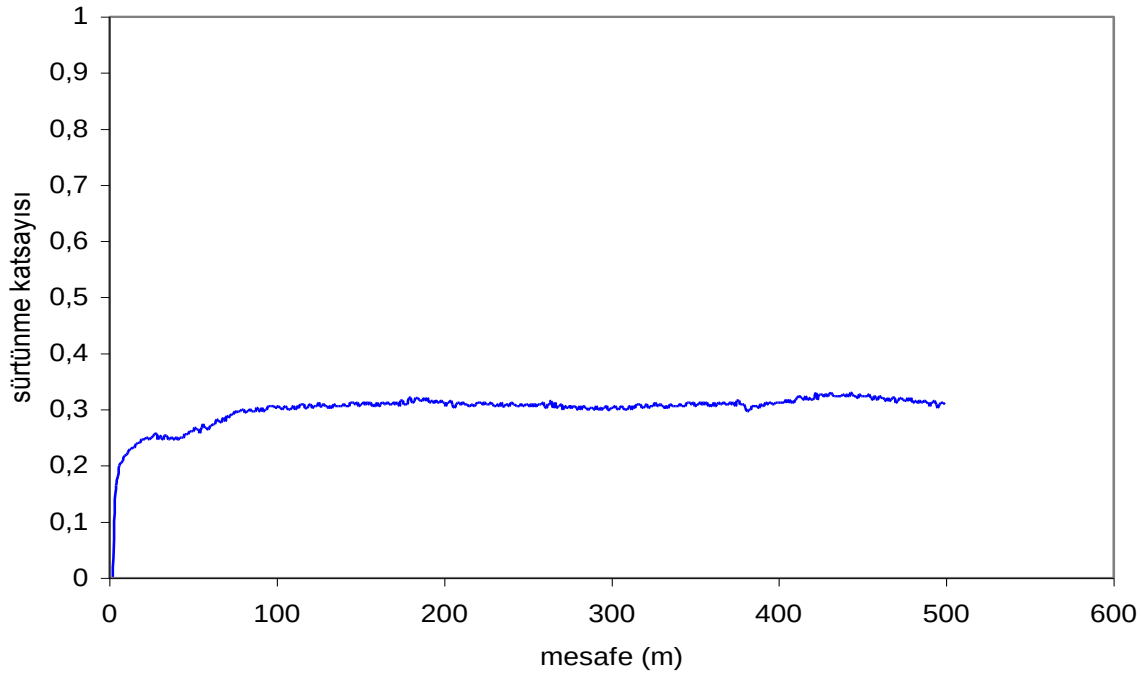


Şekil A.4-b. % 12,91 Cu içeren 334 No ‘lu numunenin fırınlanma sonrası kesit fotoğrafı.

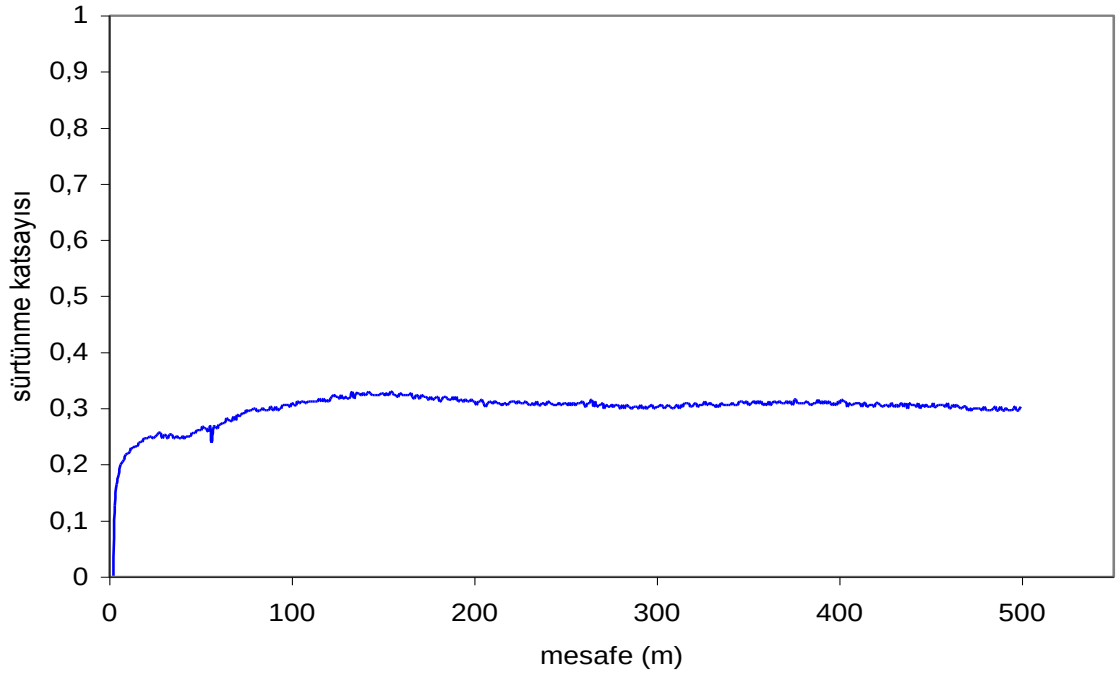
EK B



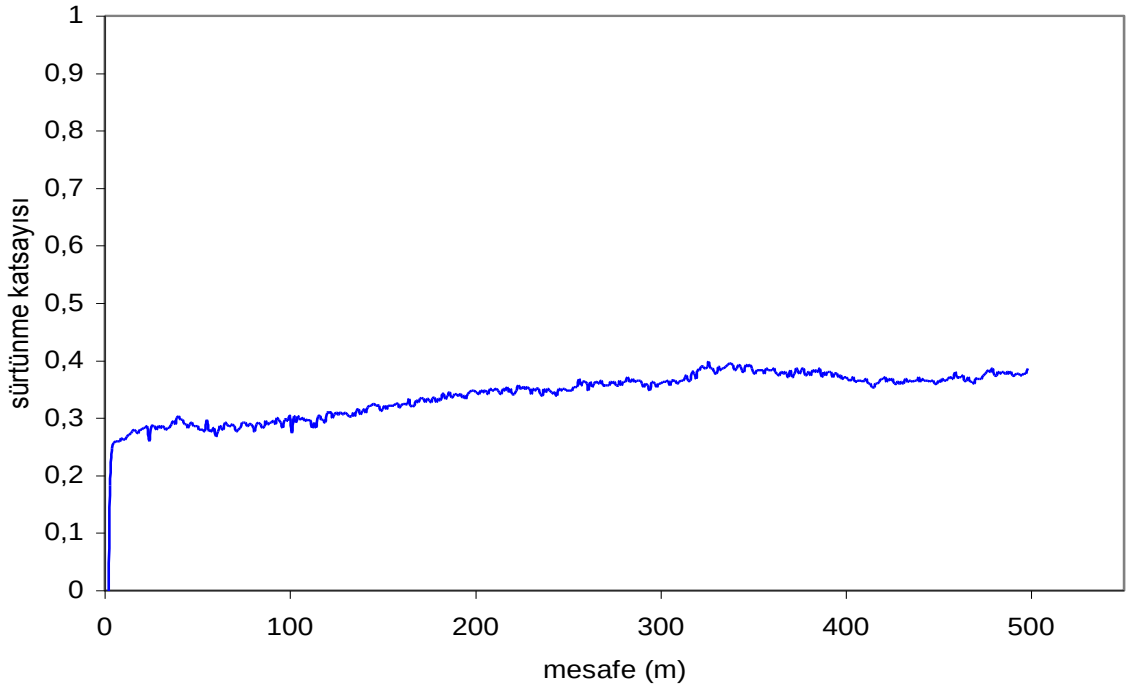
Şekil B.1. MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



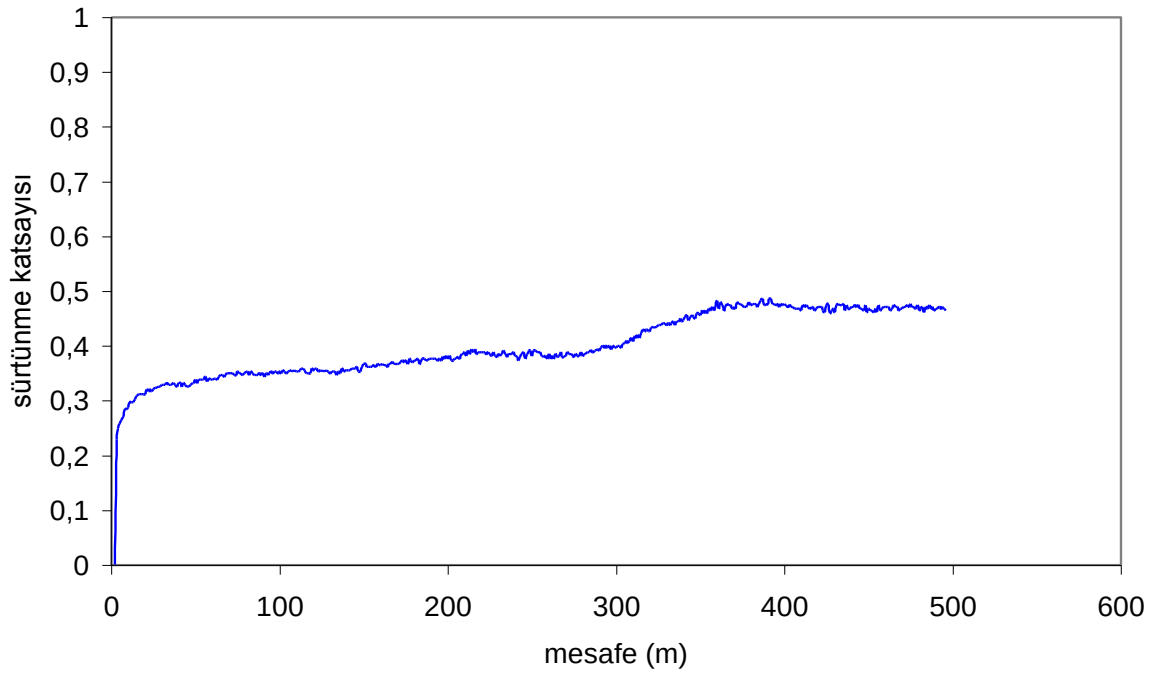
Şekil B.2. MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



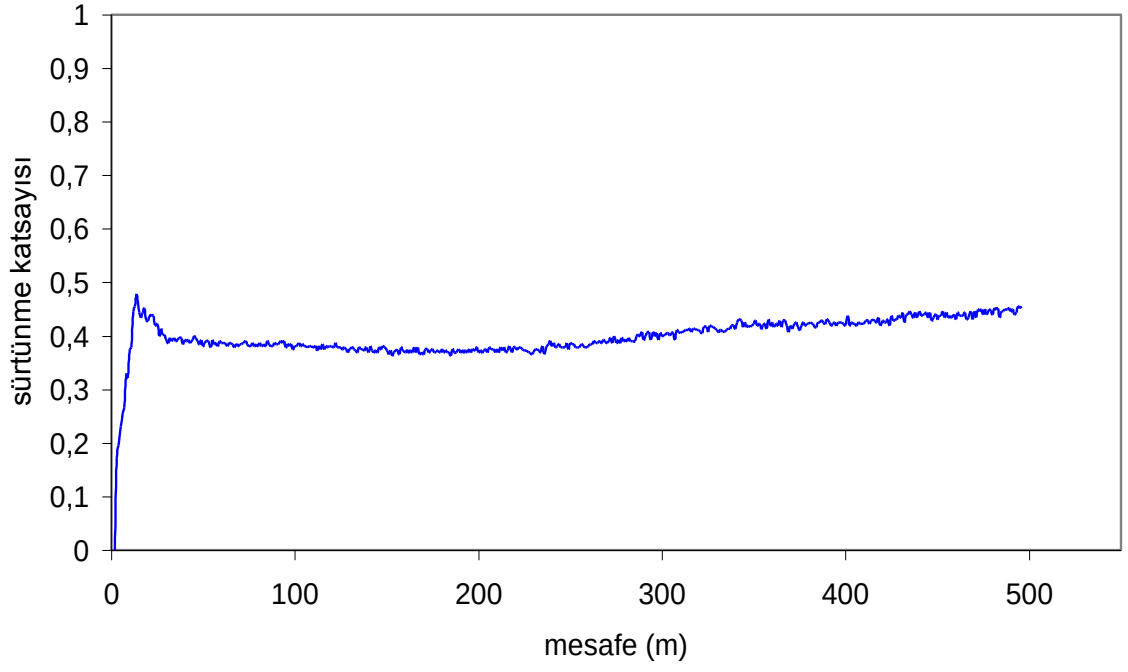
Şekil B.3. MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



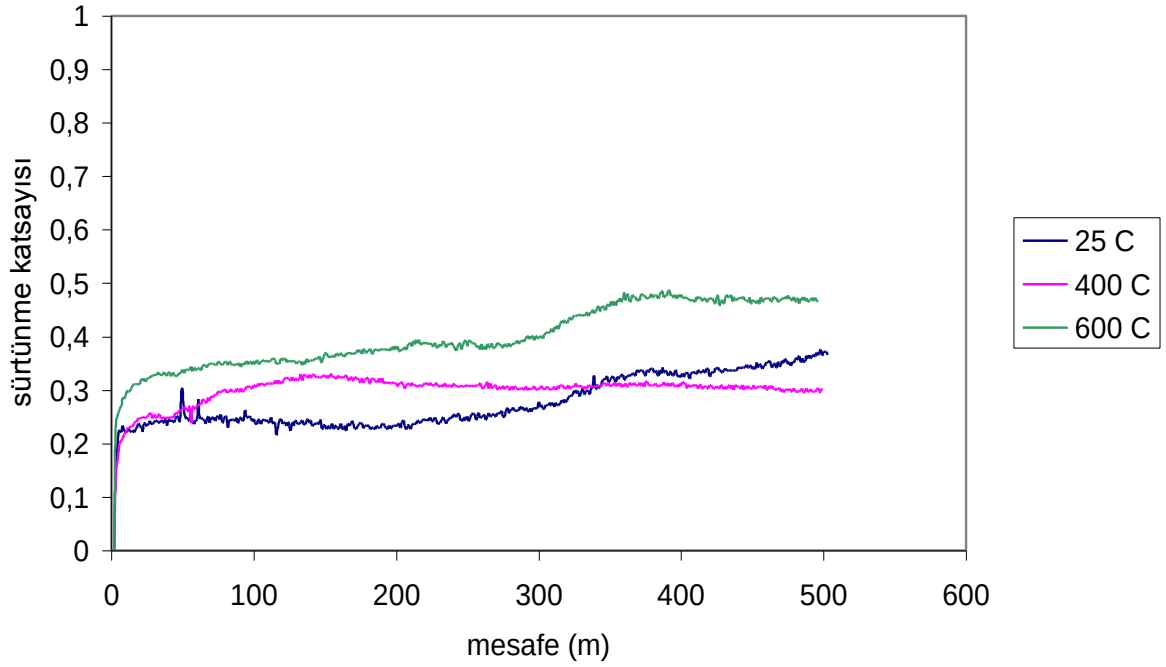
Şekil B.4. MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



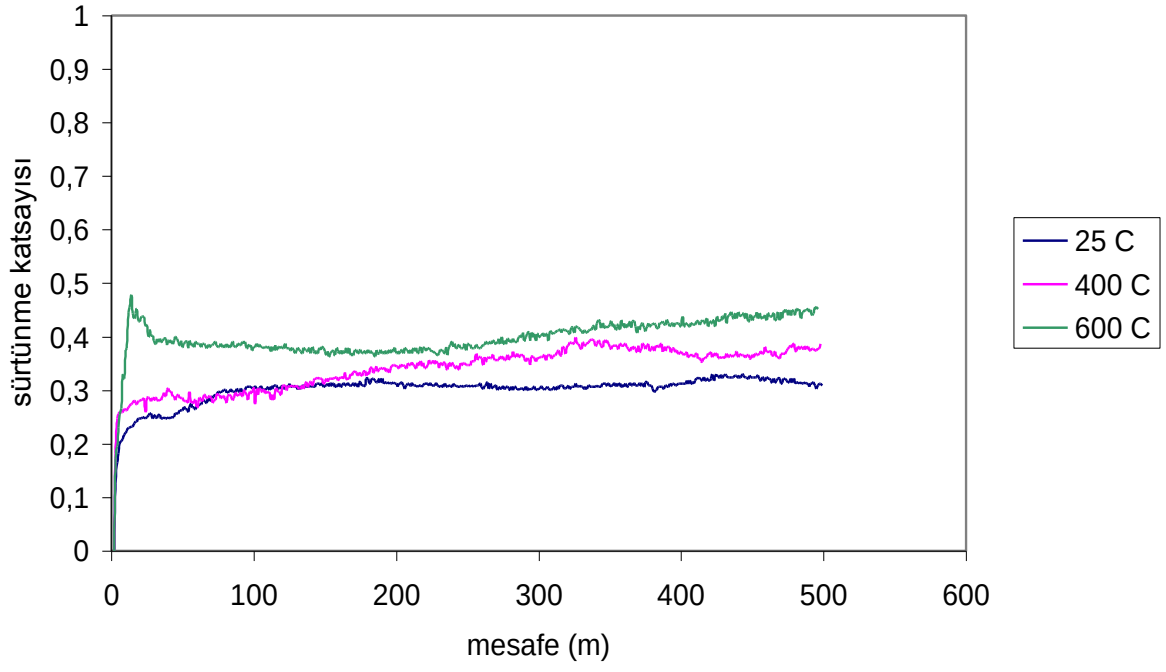
Şekil B.5. MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



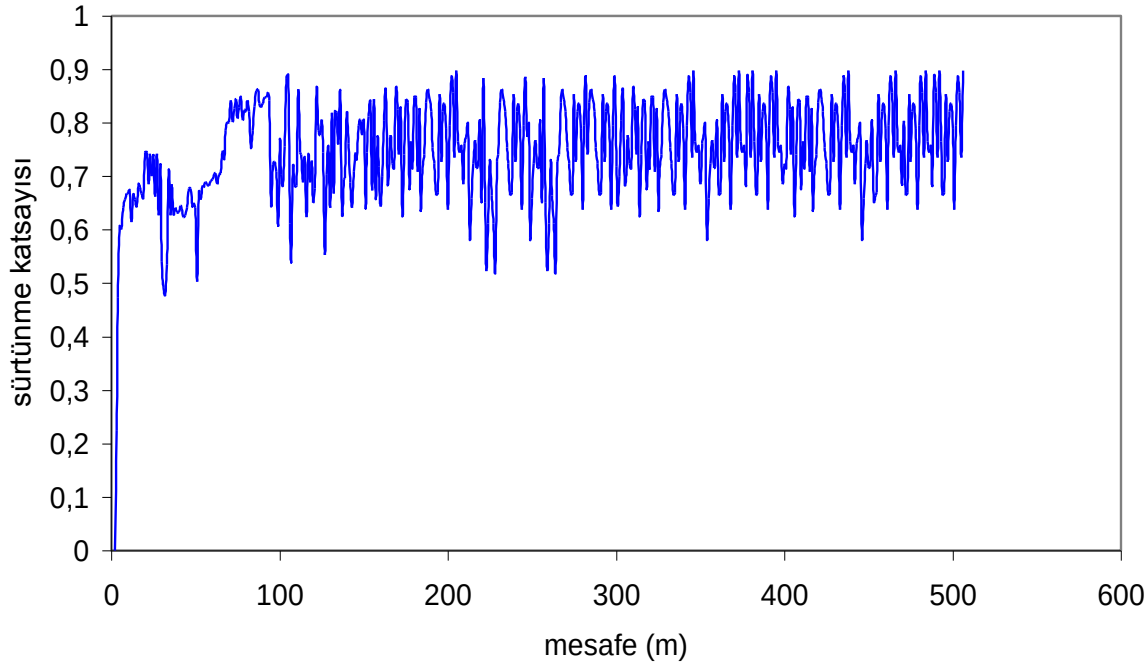
Şekil B.6. MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



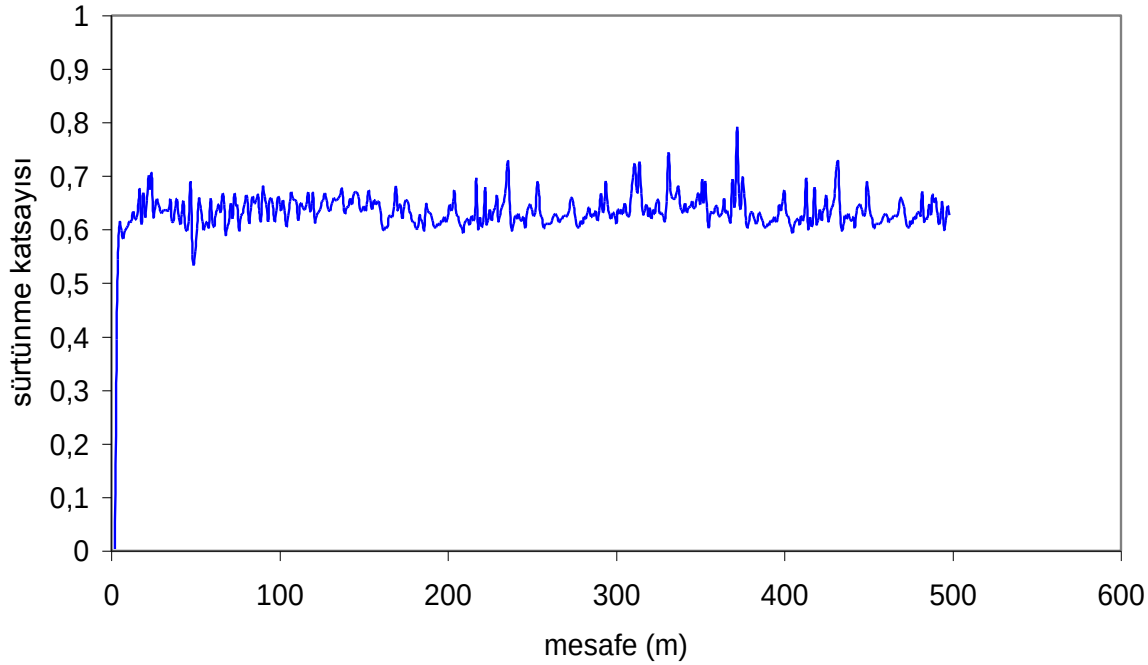
Şekil B.7. MoN numuneye alümina bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği



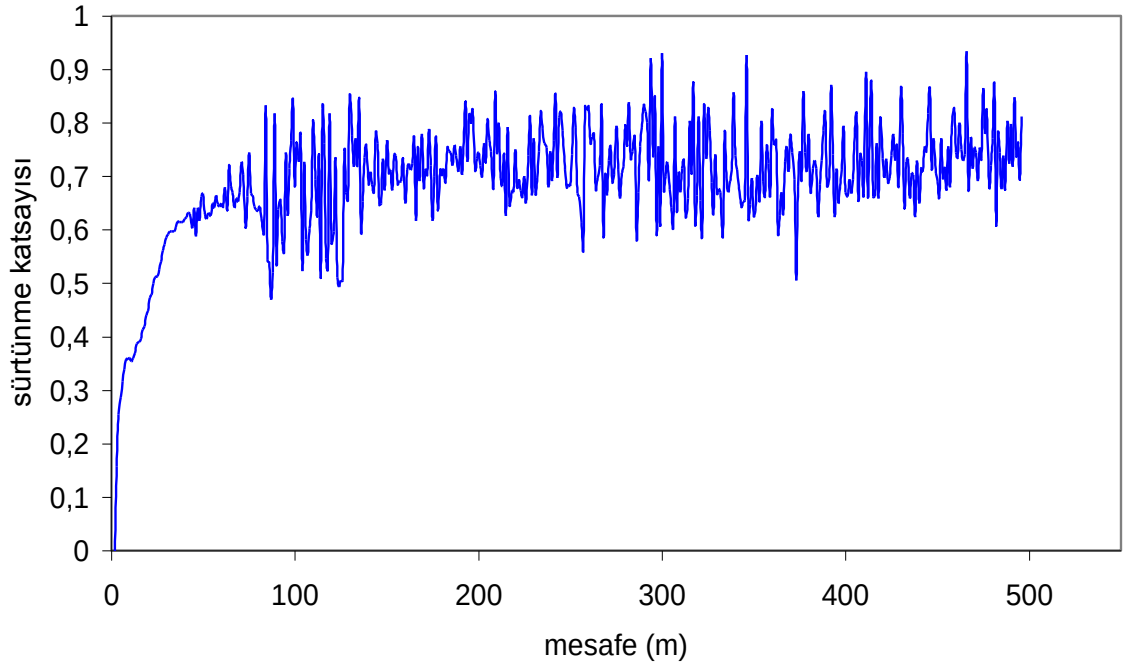
Şekil B.8. MoN-Cu numuneye alümina bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği



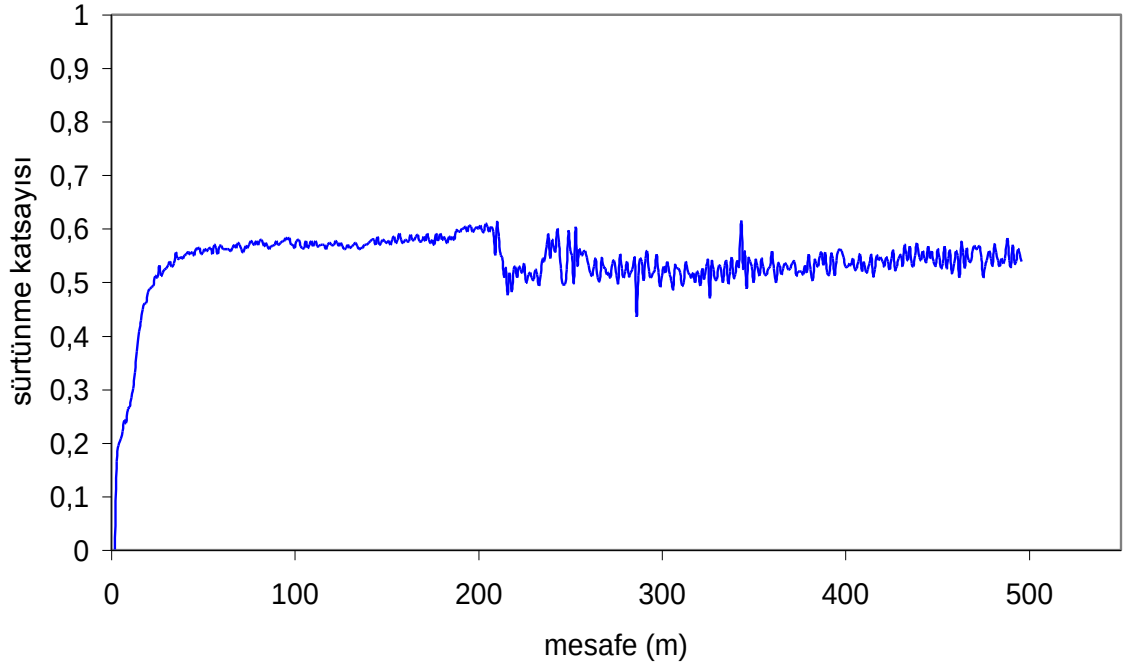
Şekil B.9. MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



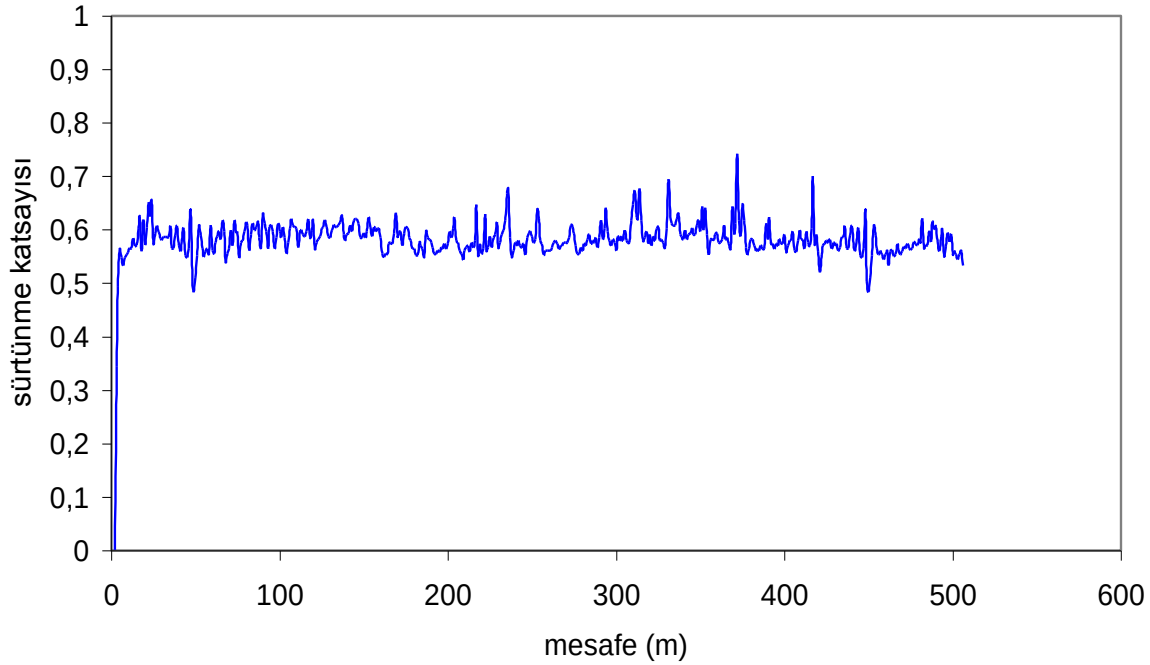
Şekil B.10. MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



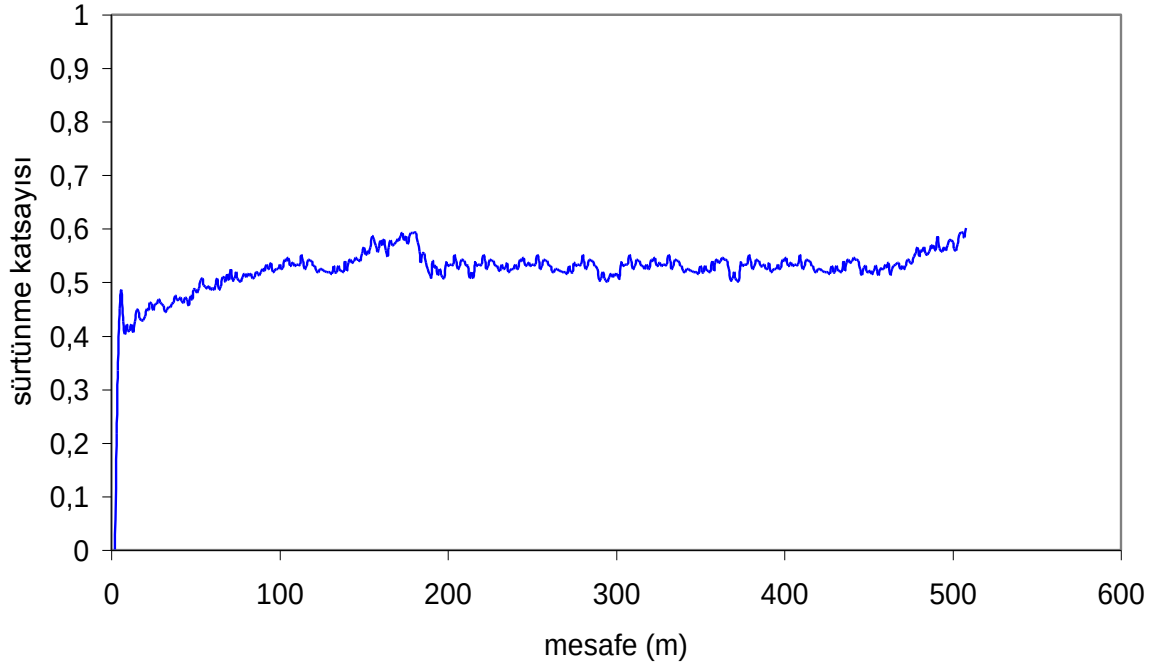
Şekil B.11. MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



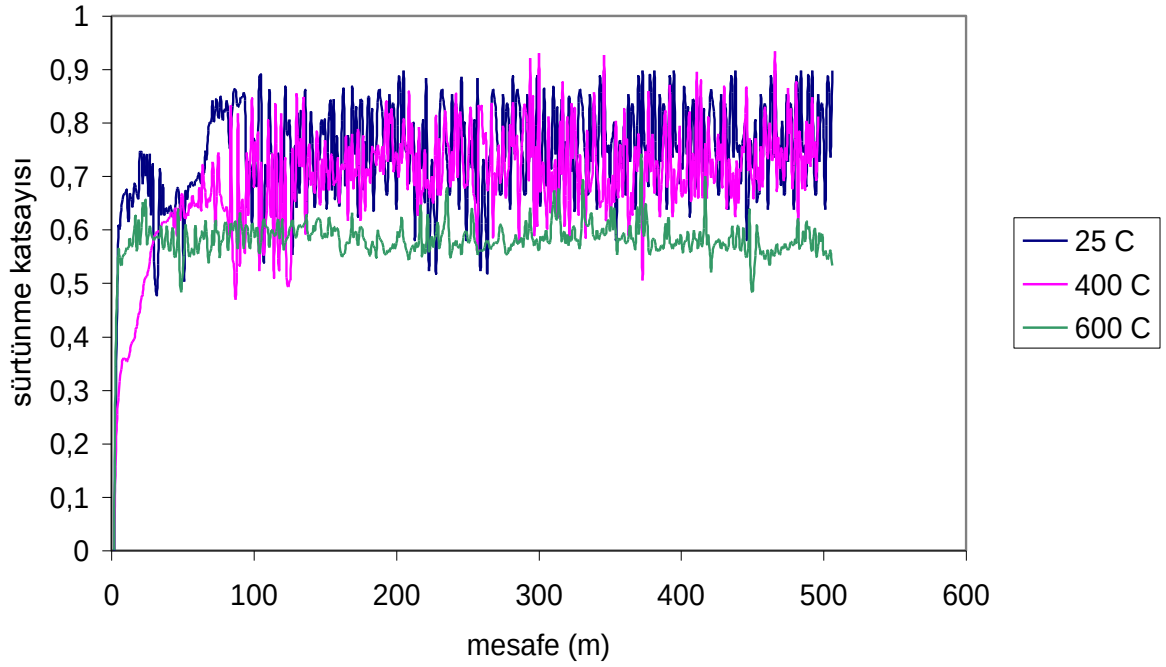
Şekil B.12. MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



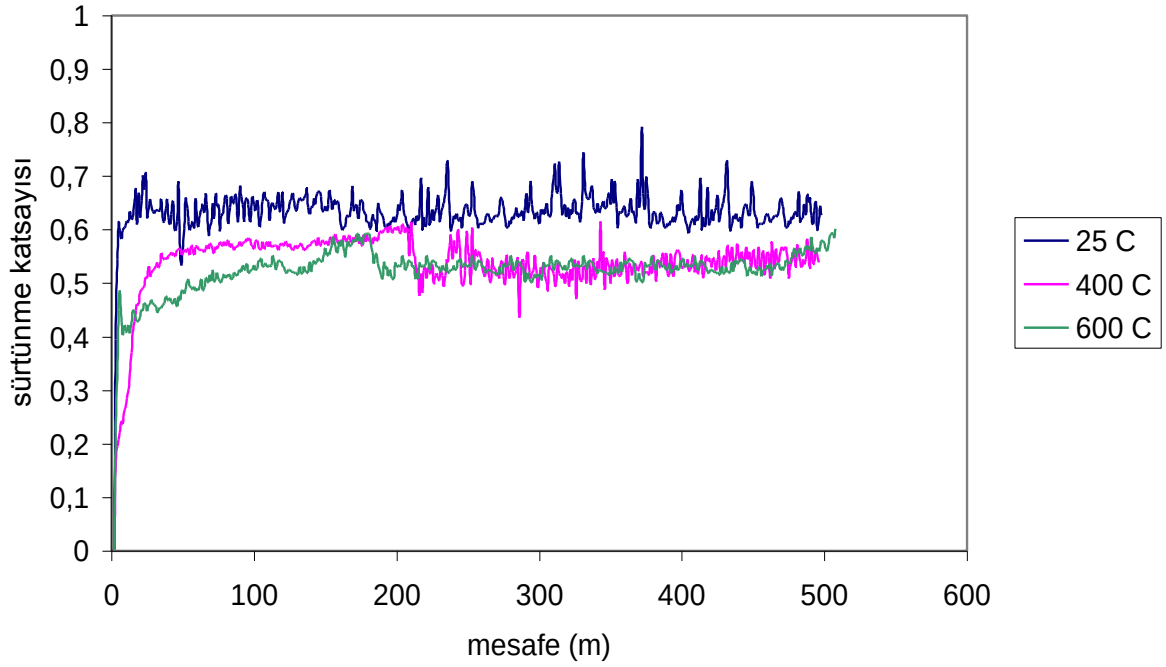
Şekil B.13. MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.



Şekil B.14. MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği.

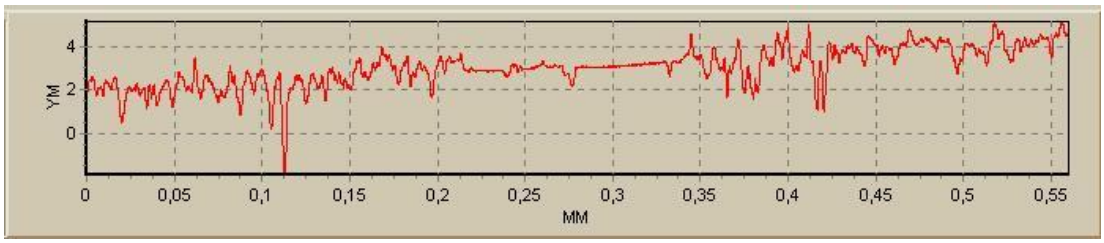


Şekil B.15. MoN numuneye çelik bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği

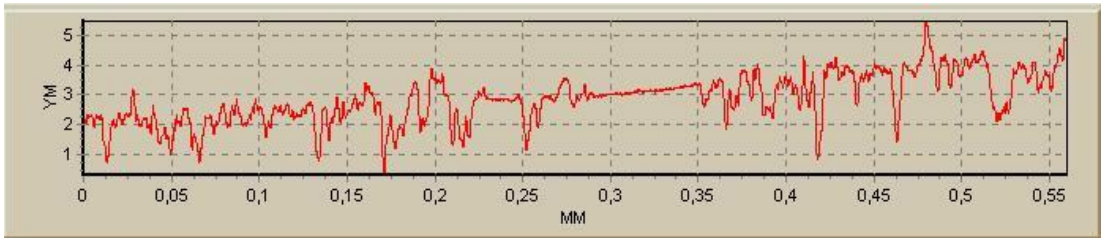


Şekil B.16. MoN-Cu numuneye çelik bilya ile yapılan aşınma deneylerinin mesafe-sürtünme katsayısı grafiği

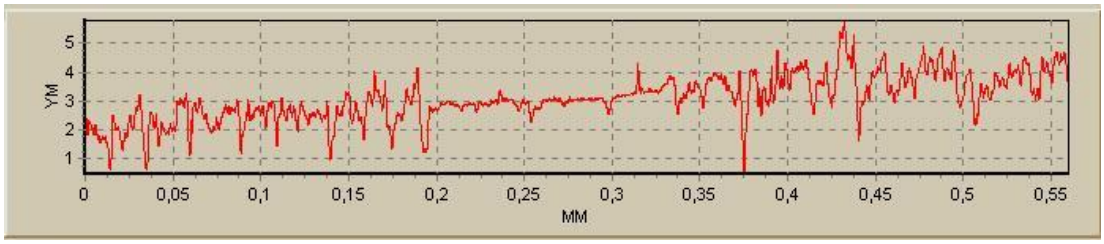
EK C



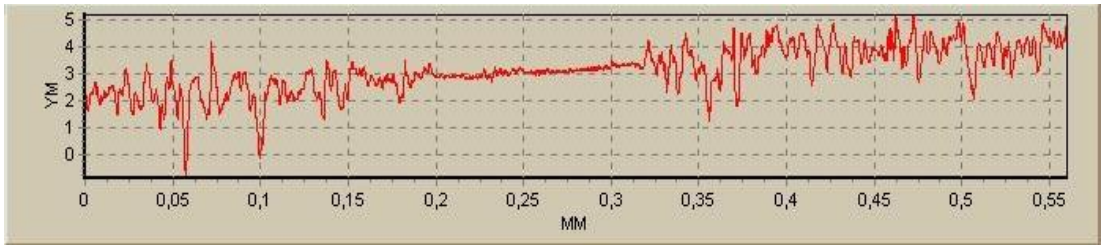
Şekil C.1. MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



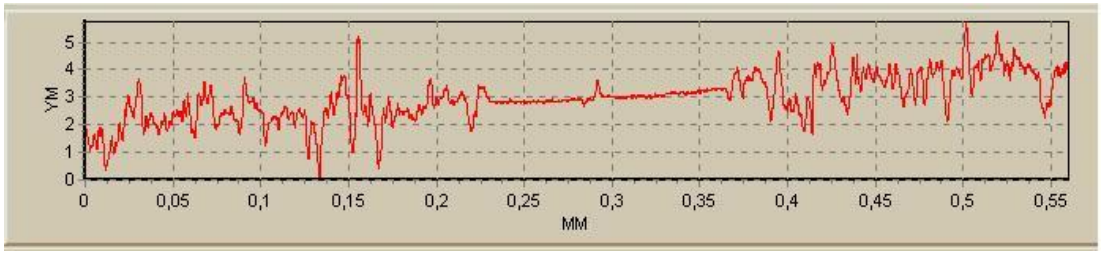
Şekil C.2. MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



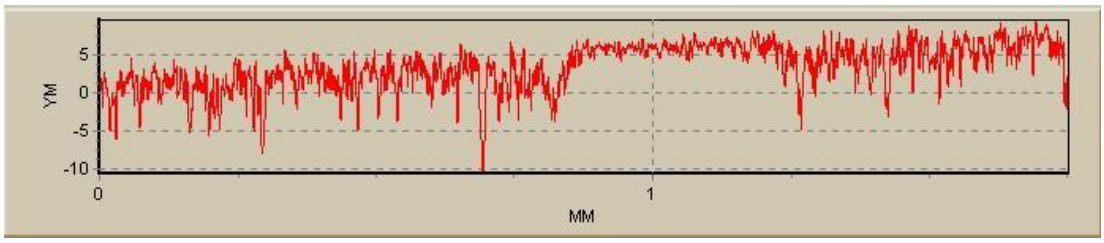
Şekil C.3. MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



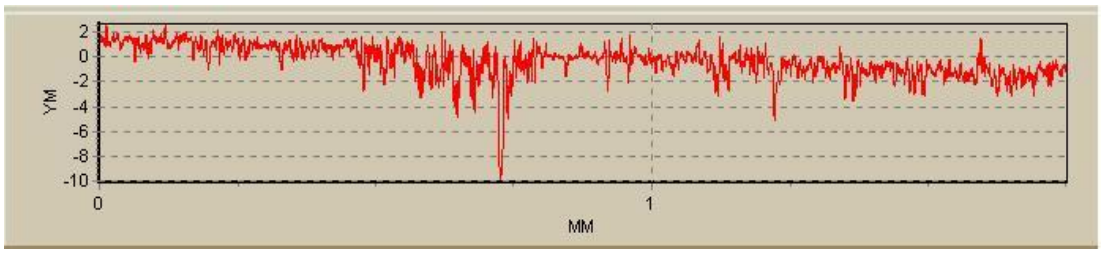
Şekil C.4. MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



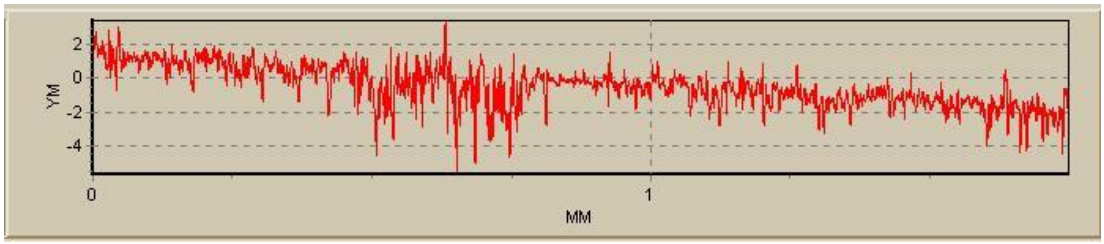
Şekil C.5. MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



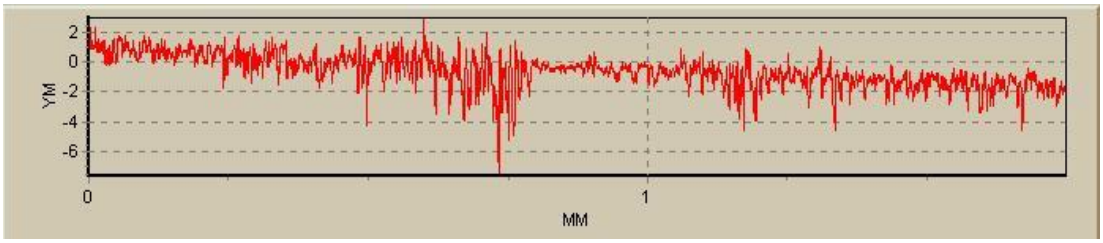
Şekil C.6. MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



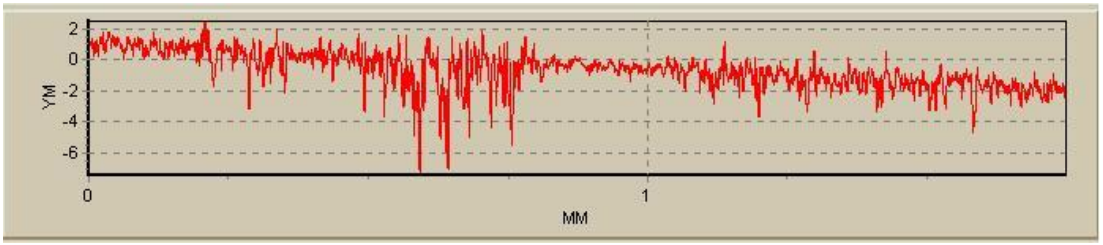
Şekil C.7. MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



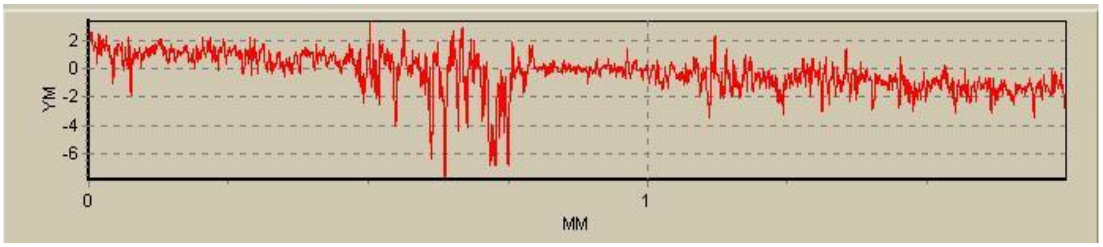
Şekil C.8. MoN-Cu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



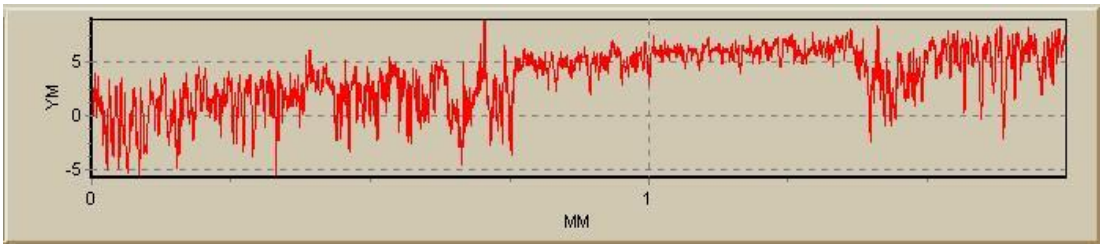
Şekil C.9. MoN numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



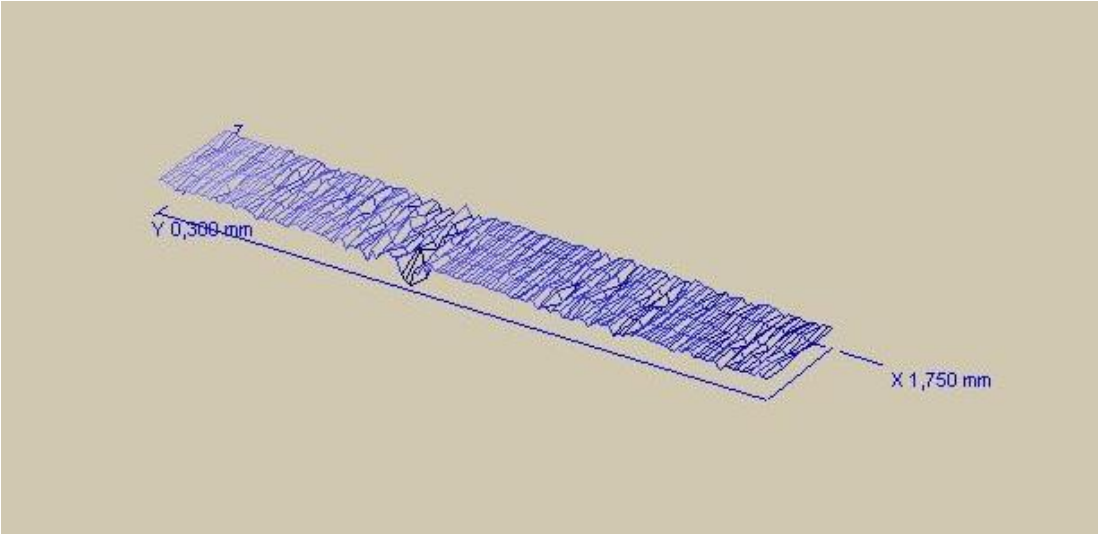
Şekil C.10. MoN-Cu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



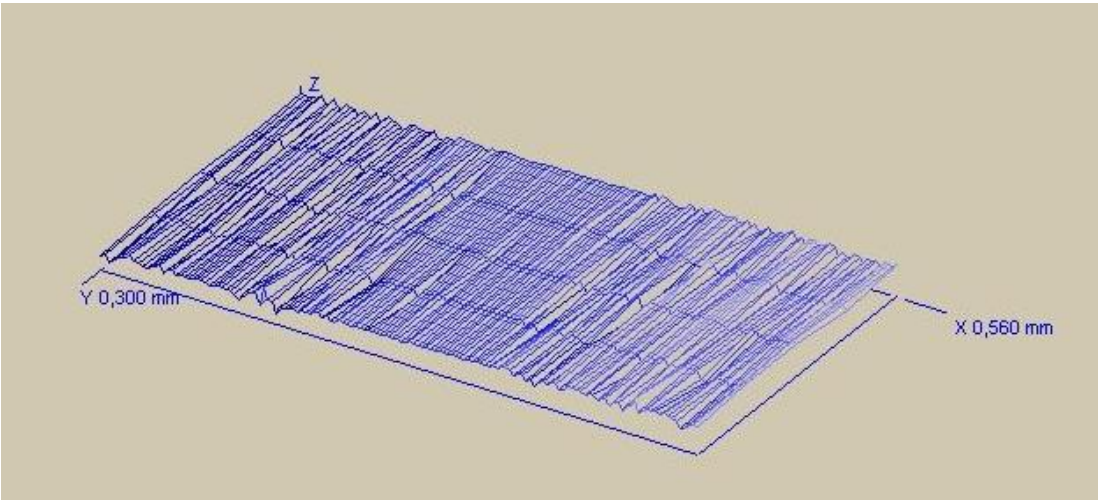
Şekil C.11. MoN numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.



Şekil C.12. MoN-Cu numuneye 600 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin profil izi.

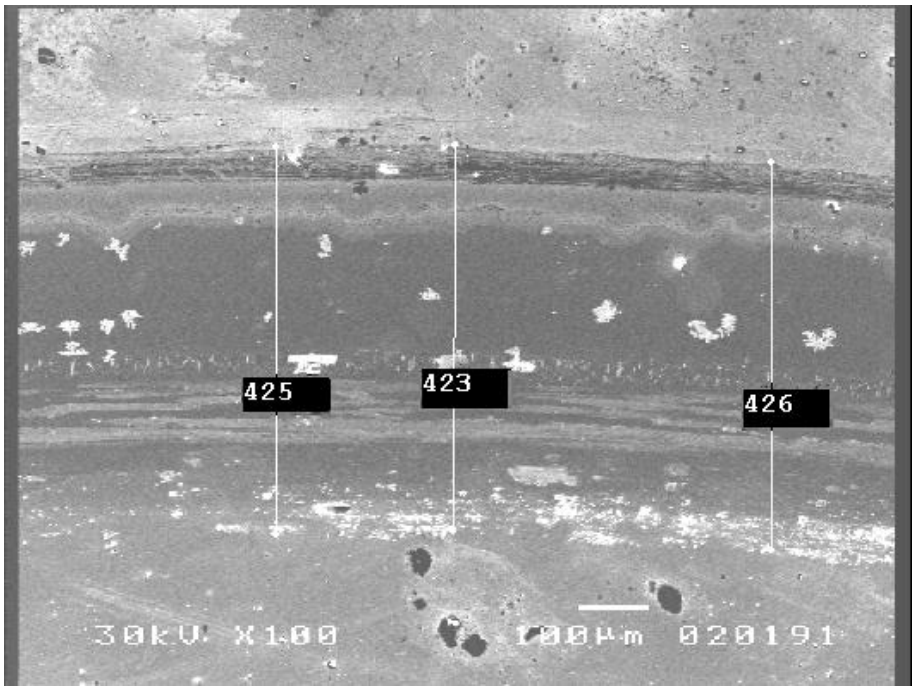


Şekil C.13. . MoN-Cu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin 3 boyutlu profil iz.i

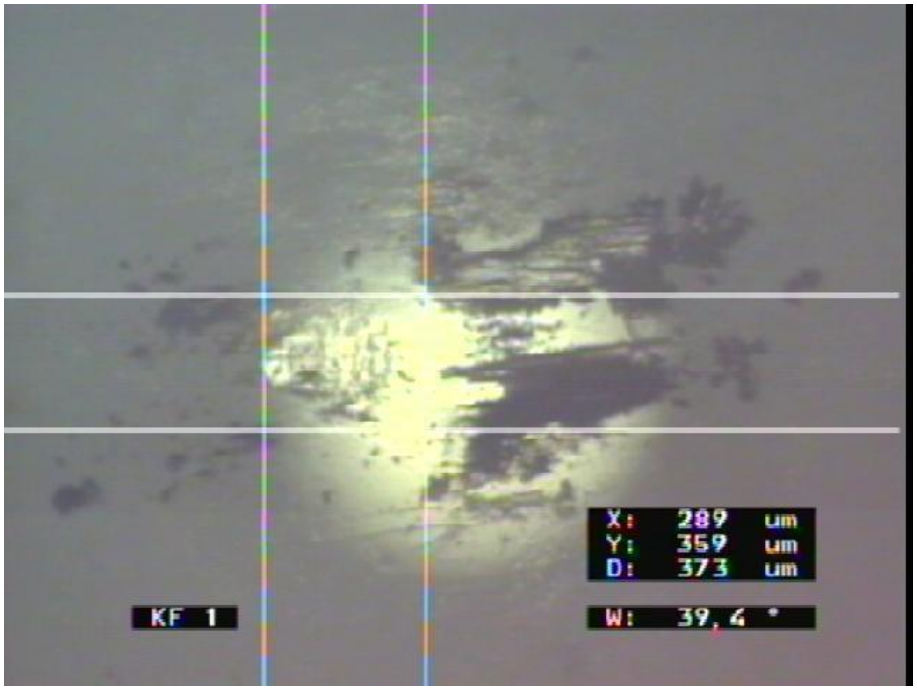


Şekil C.14. . MoN-Cu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin 3 boyutlu profil iz.i

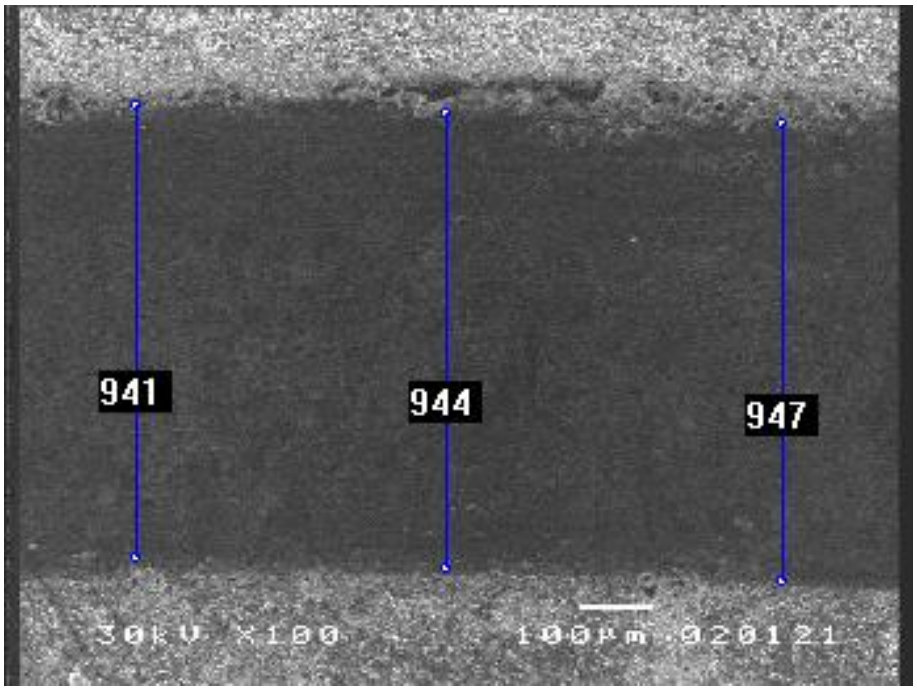
EK D



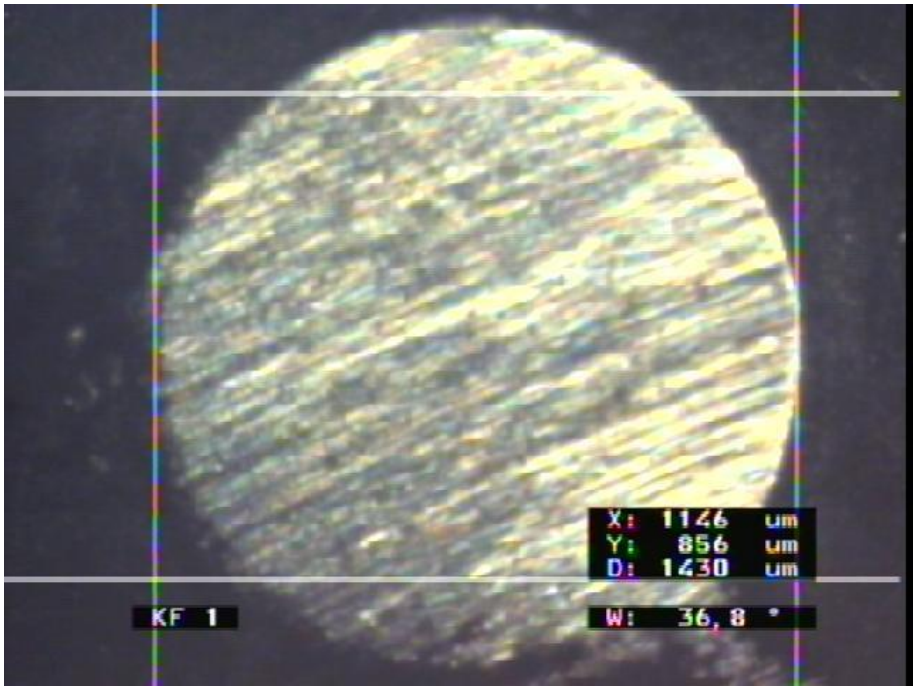
Şekil D.1. MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



Şekil D.2. MoN numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.

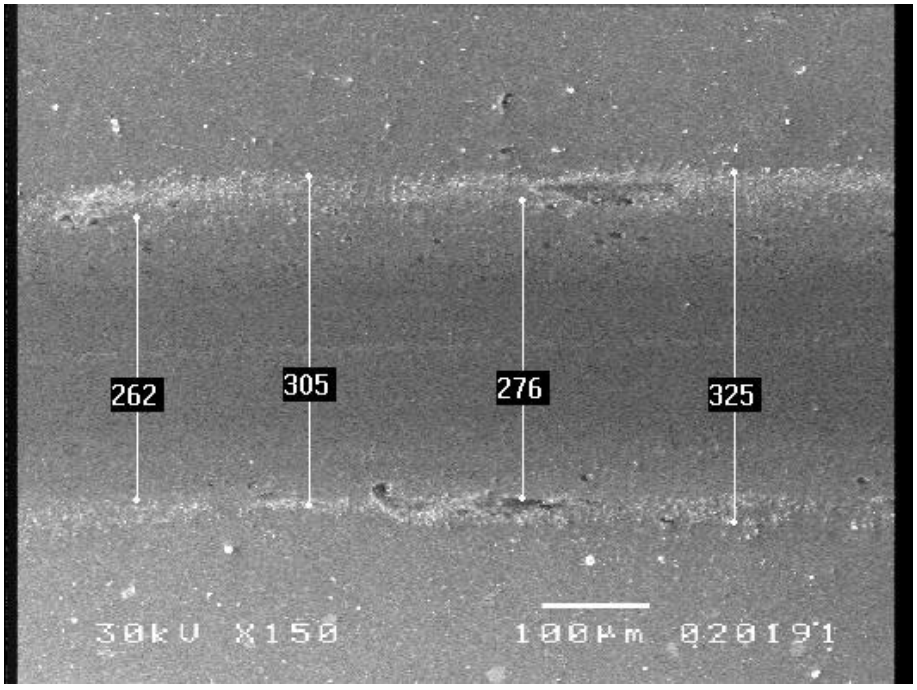


Şekil D.3. MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.

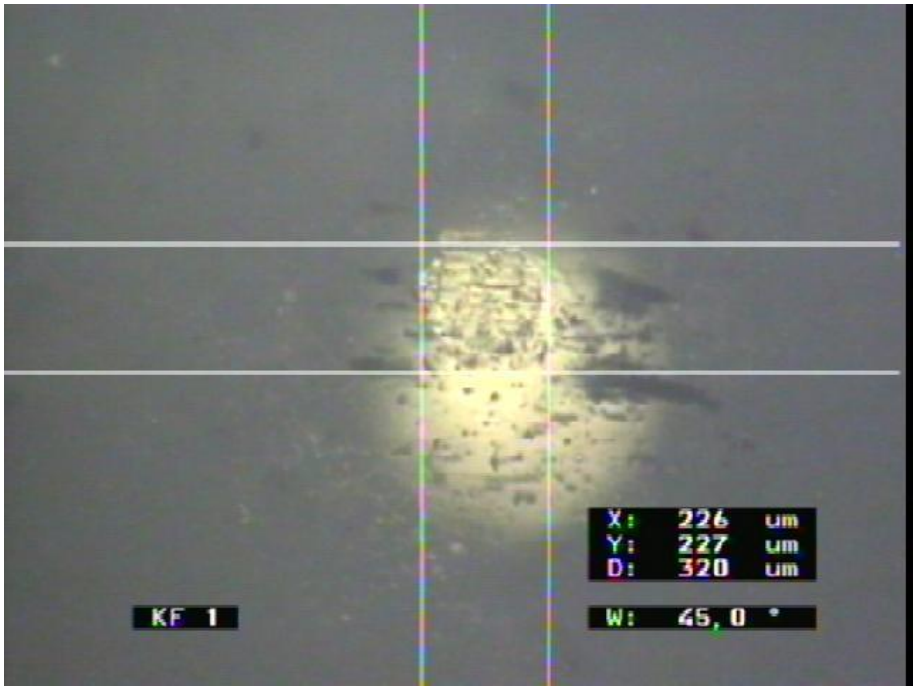


Şekil D.4. MoN numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.

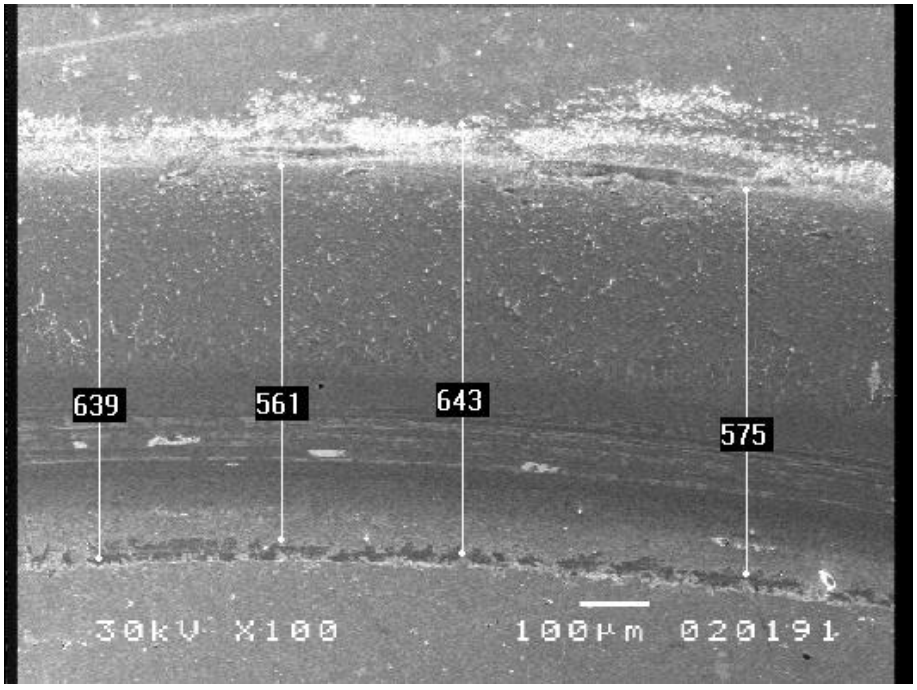
.



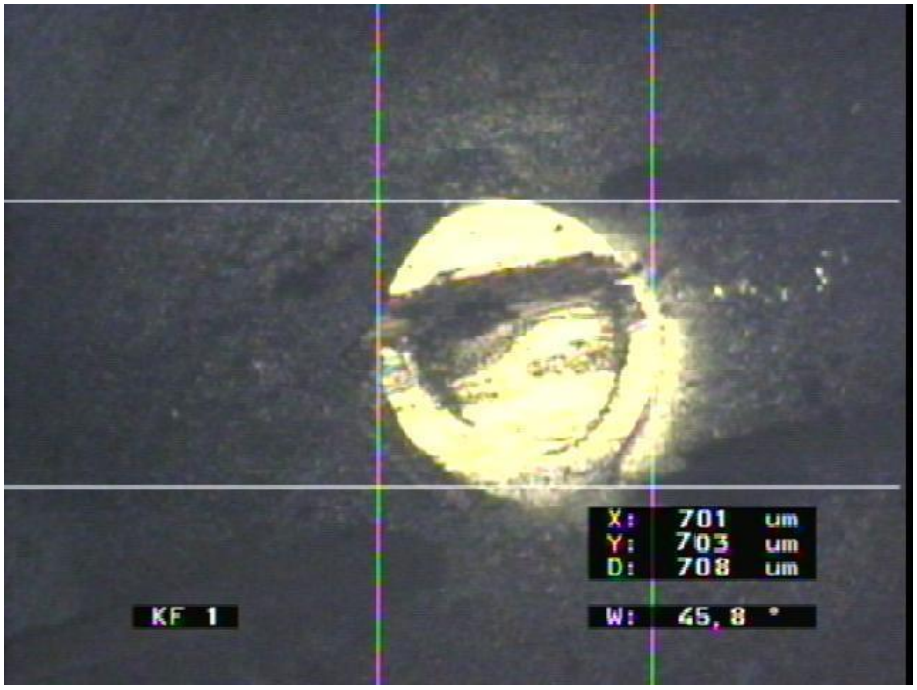
Şekil D.5. MoN numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



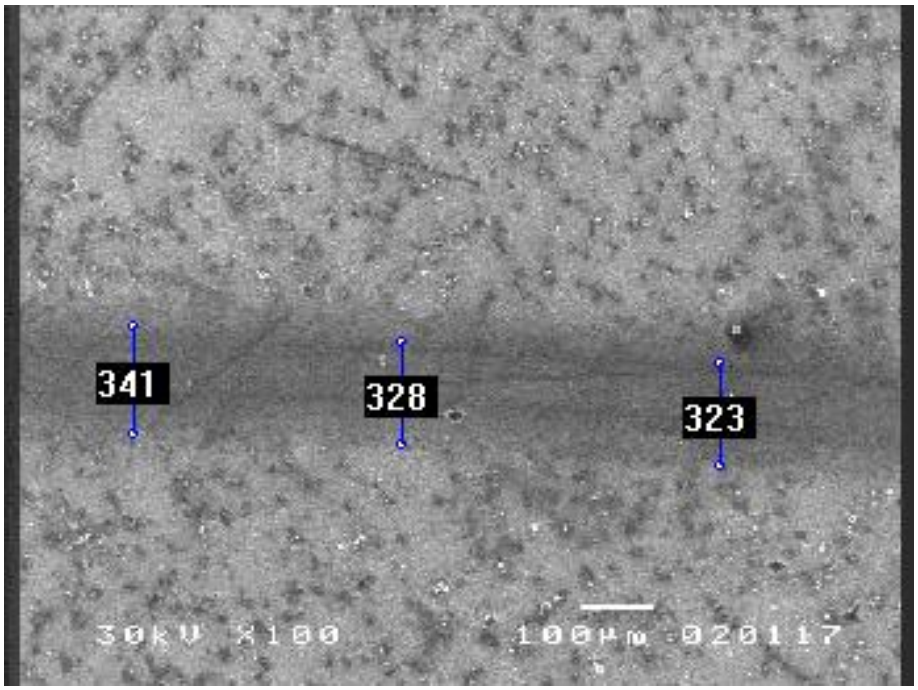
Şekil D.6. MoN numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



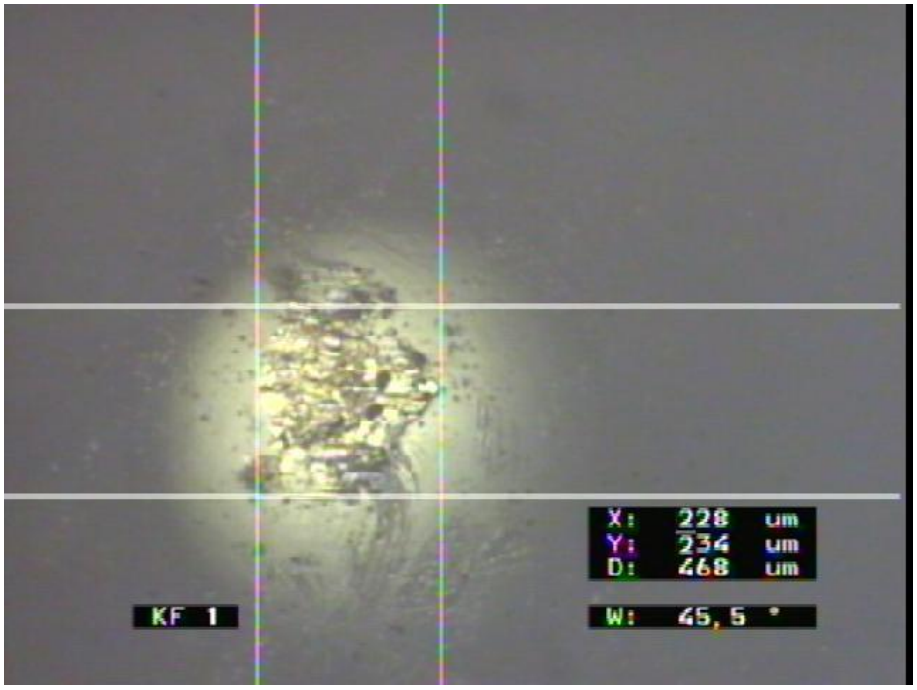
Şekil D.7. MoN numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



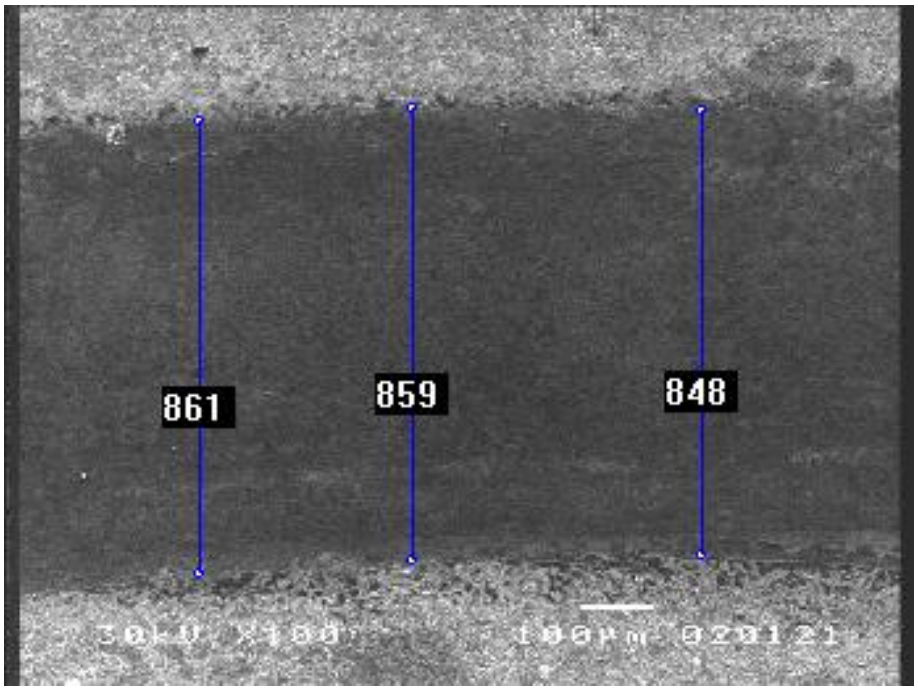
Şekil D.8. MoN numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



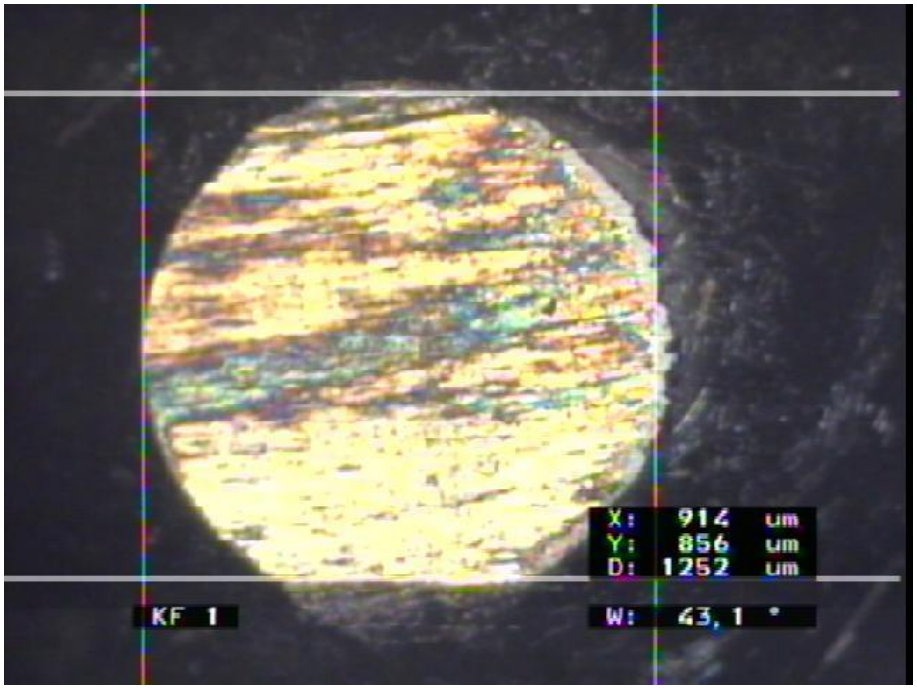
Şekil D.9. MoN numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



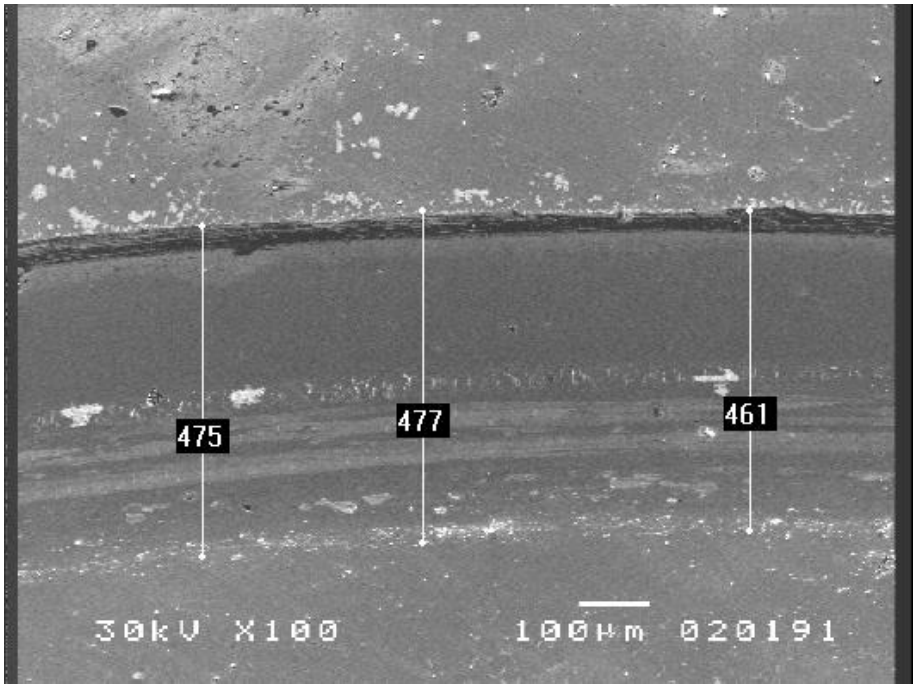
Şekil D.10. MoN numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



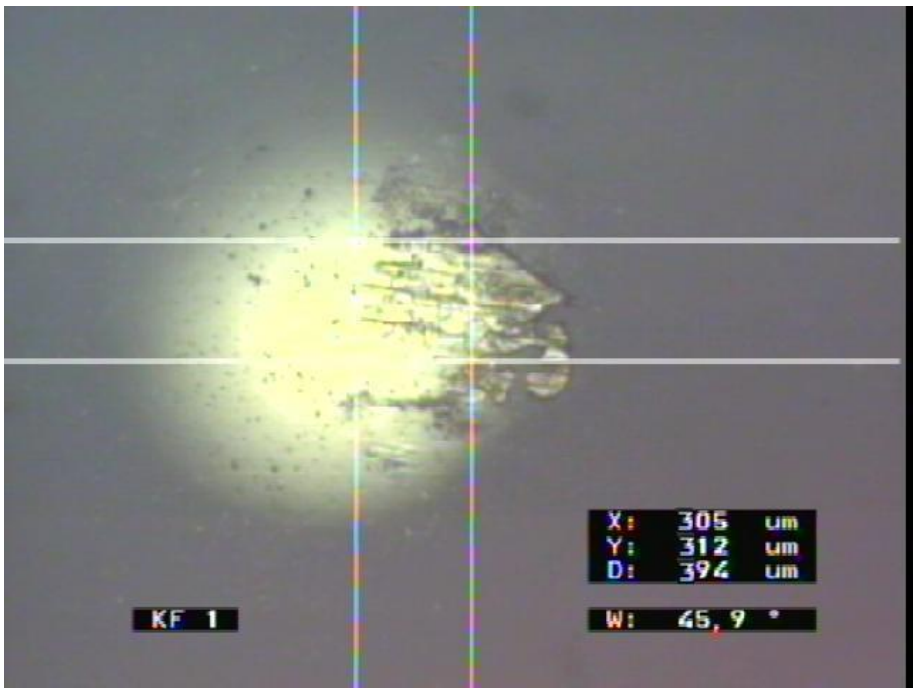
Şekil D.11. MoN numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



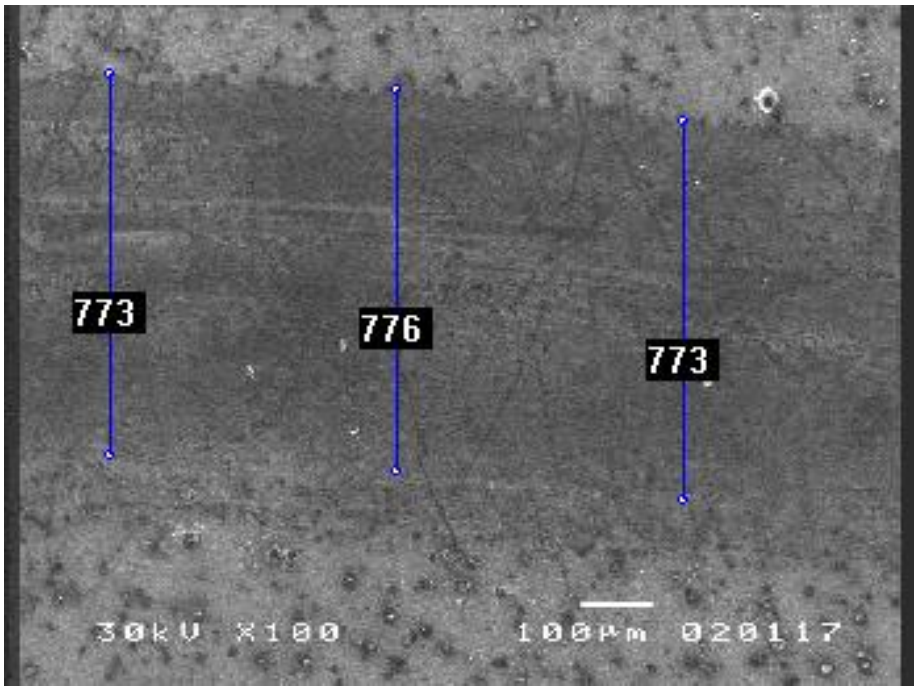
Şekil D.12. MoN numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



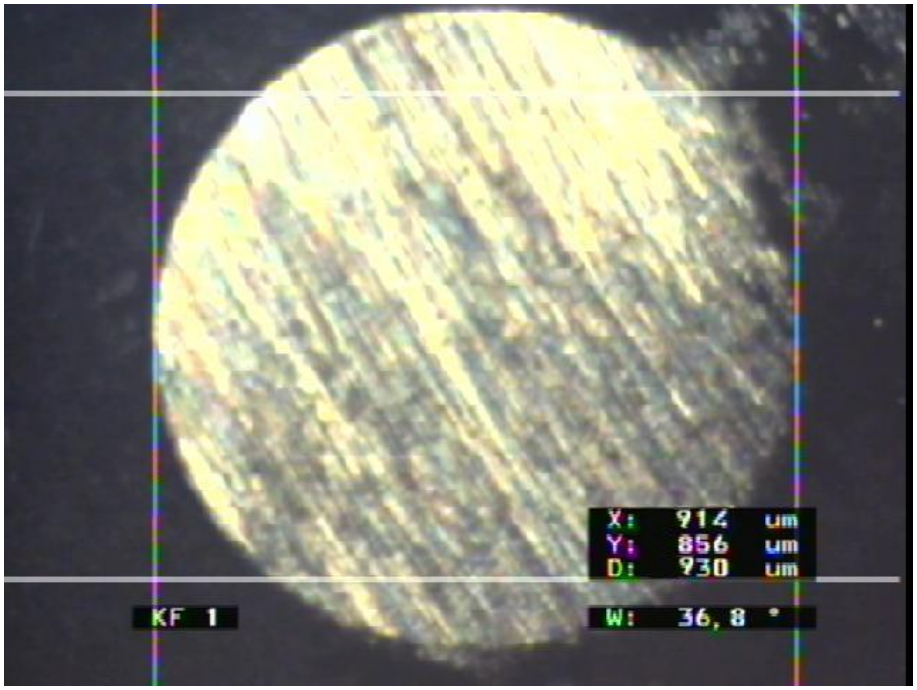
Şekil D.13. MoNCu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



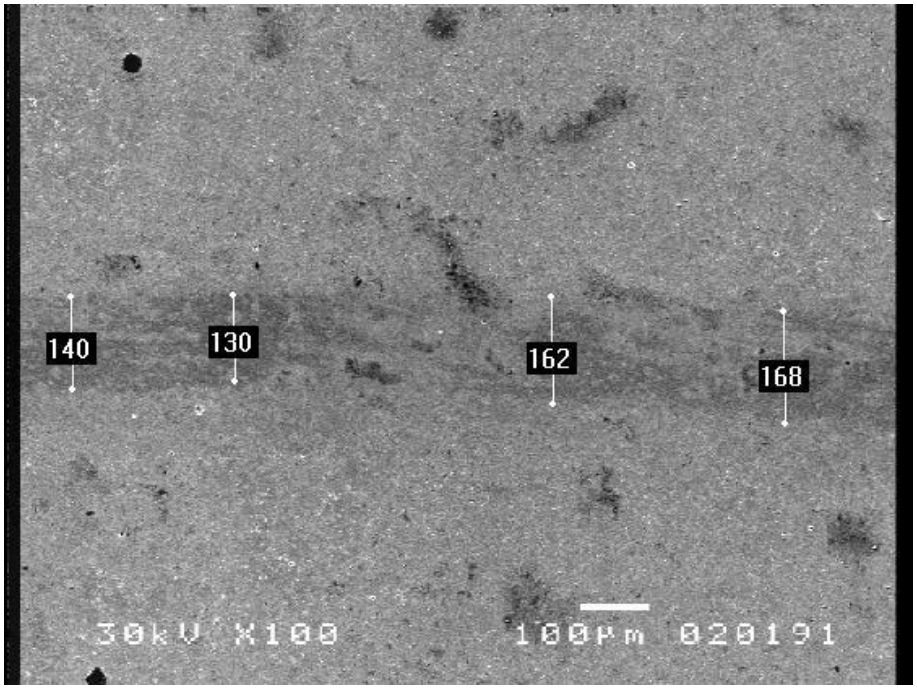
Şekil D.14. MoNCu numuneye oksidasyon öncesi alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



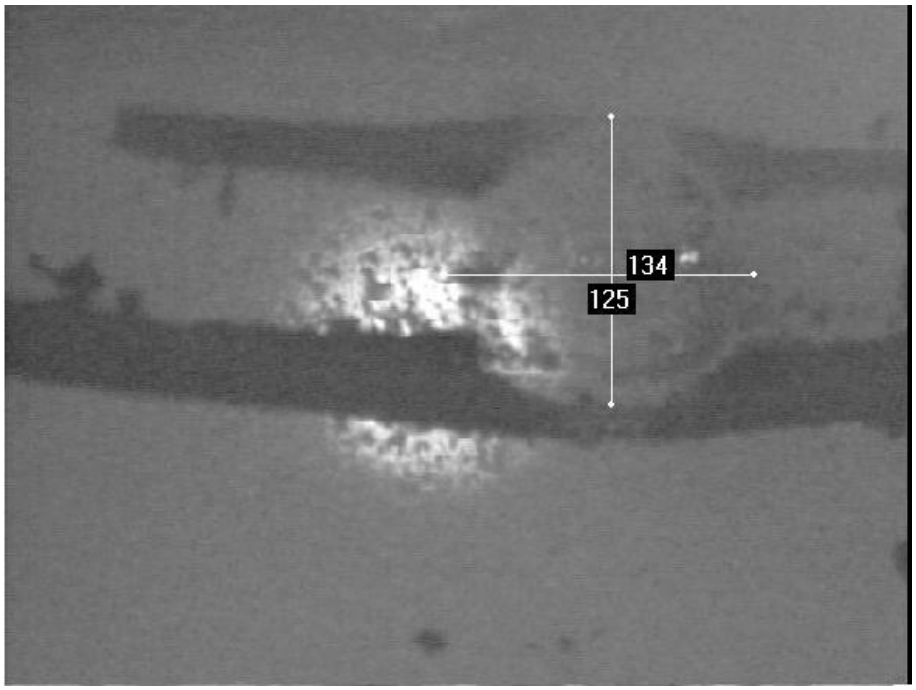
Şekil D.15. MoNCu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



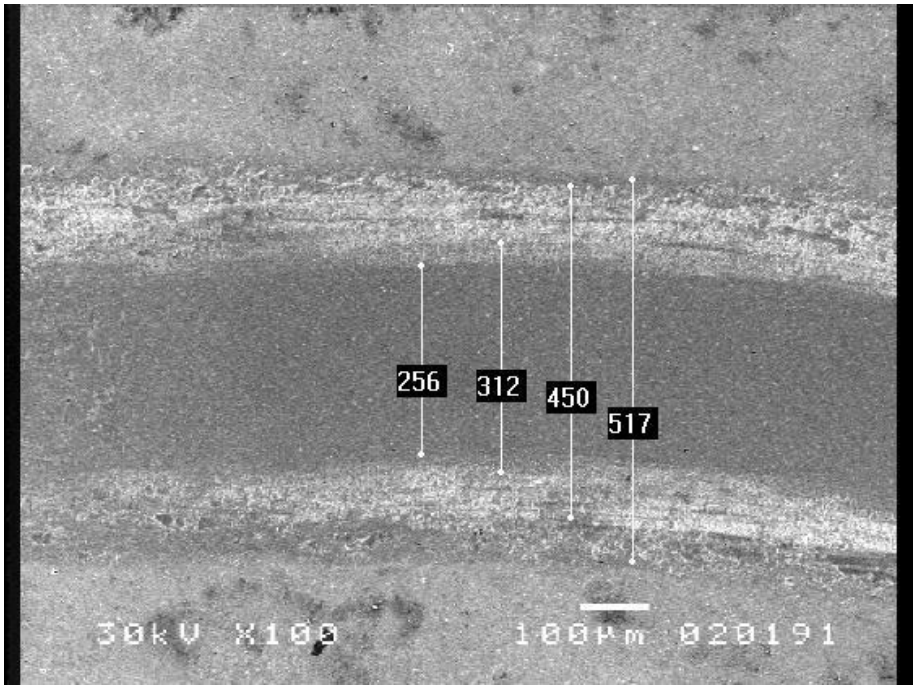
Şekil D.16. MoNCu numuneye oksidasyon öncesi çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



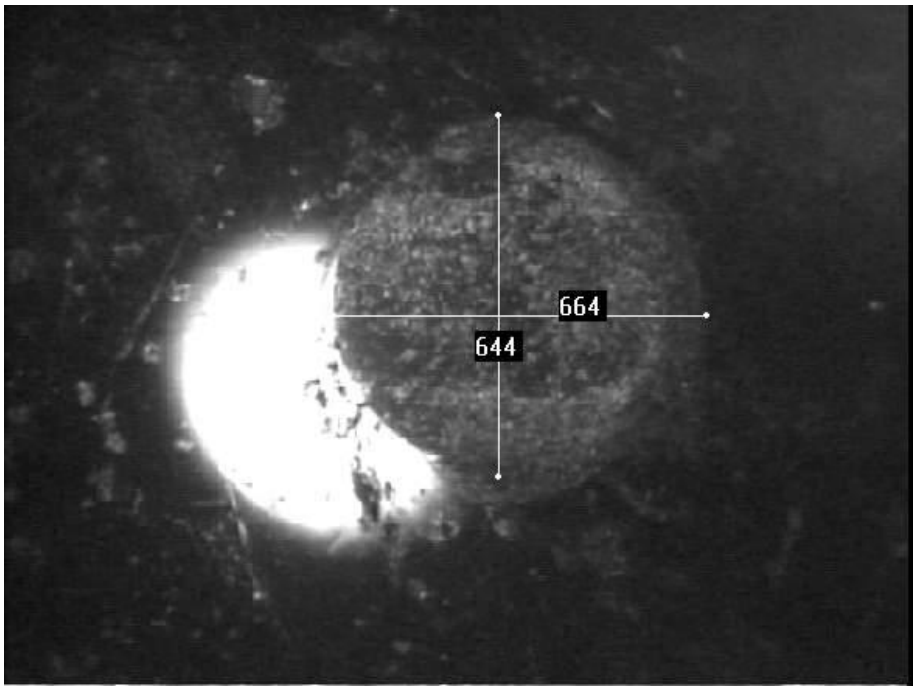
Şekil D.17. MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



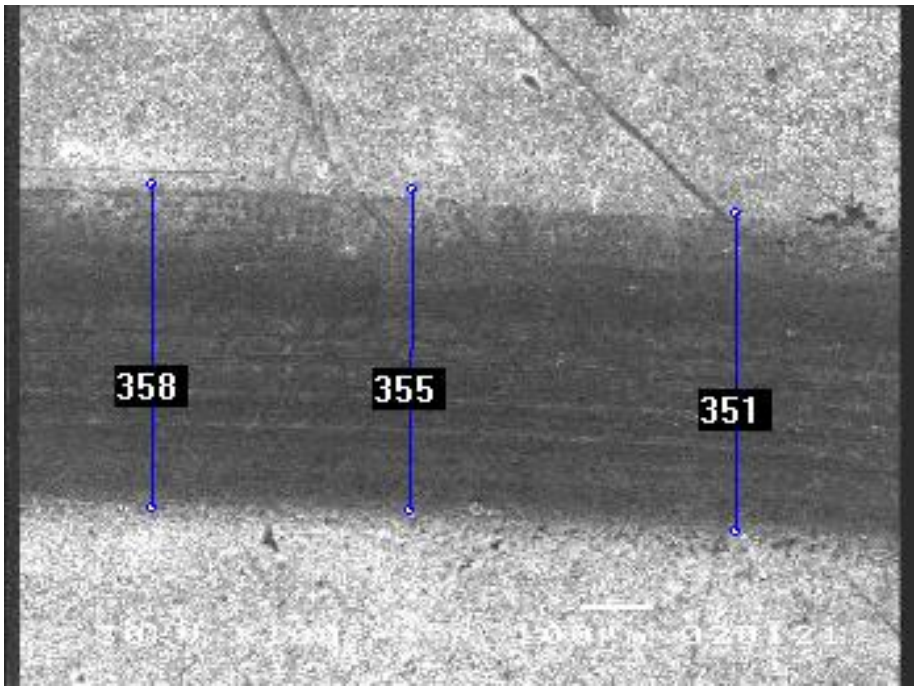
Şekil D.18. MoNCu numuneye 400 °C 'de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



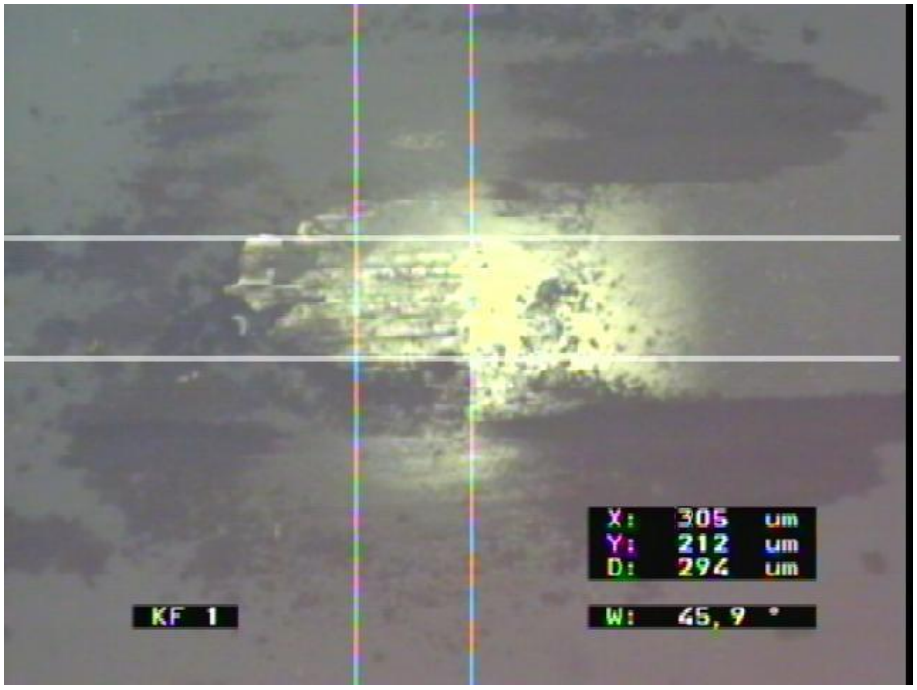
Şekil D.19. MoNCu numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



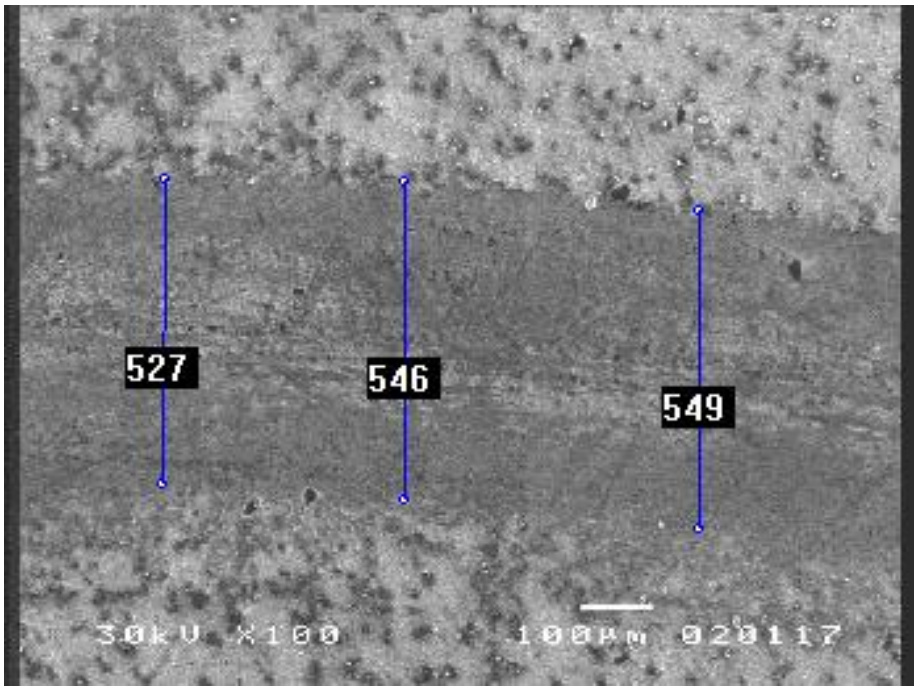
Şekil D.20. MoNCu numuneye 400 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



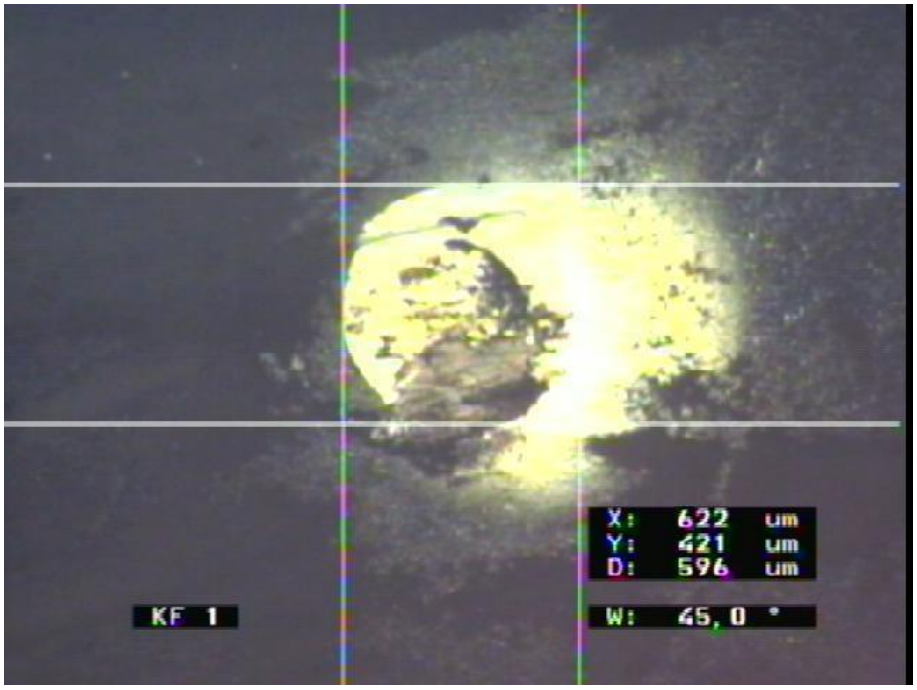
Şekil D.21. MoNCu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



Şekil D.22. MoNCu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası alümina bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.



Şekil D.23. MoNCu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin numune iz kalınlığı.



Şekil D.24. MoNCu numuneye 600 °C ’de 10 dakika oksidasyon sonrası çelik bilya ile yapılan aşınma deneyinin bilya iz kalınlığı.

ÖZGEÇMİŞ

Umut Küley, 15 Şubat 1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Suadiye Mehmet Karamancı İlkokulu 'nda, orta okul ve liseyi Acıbadem Doğuş Lisesi 'nde okudu. 1995 yılında İ.T.Ü. Kimya – Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde öğrenime başladı. 2000 yılı haziran ayında mezun olarak Metalurji ve Malzeme Mühendisi unvanını almaya hak kazandı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme Yüksek Lisans programında öğrenimine başladı.