

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ Mo_2N VE
NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN KAZIMALI
AŞINMA DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Ahmet ÖZTÜRK**

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME

MAYIS 2003

**MANYETİK SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ Mo_2N VE
NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN KAZIMALI AŞINMA
DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Ahmet ÖZTÜRK
(506991048)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR
Prof. Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Hem tez çalışmam boyunca hem de diğer çalışmalarda büyük bir sabırla eleştiri, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, bilimsel etik ve problemlere mühendis olarak yaklaşım konusunda bana çok şey öğretmiş olan değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamı yaptığım, malzeme ve yüzey karakterizasyonu yapabilme imkanı sunan, bir çok karakterizasyon cihazının bir arada bulunduğu, modern bir laboratuvarın kurulmasında etkin olan “NATO-TU- Science for Stability” çerçevesinde yürütülen “İnce Film Kaplamalar” Projesi yürütücüsü sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat Çakır' a bu imkanları bize sunduğu ve tezimin hazırlanması sırasında yapıcı ve yaratıcı eleştiri ve önerleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden yardımını esirgemeyen ve bilgileriyle beni aydınlatan Dr. Müh. Osman Levent ERYILMAZ'a teşekkür ederim. Gerek deneylerinin yapılışı gerekse tezin hazırlanışı aşamasında bana yardımlarıyla destek olan sevgili arkadaşım Yük. Müh. Nuri SOLAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm tezim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yük.Müh. Cüneyt GÜRCAN'a , Tübitak Marmara Araştırma Merkezinin olanaklarını kullanmama yardımcı olan uzman araştırmacı Doç. Ali Arslan KAYA'ya ve yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu fotoğraflarının çekiminde bana yardımcı olan arkadaşım Yük.Müh. Emrah ÖZDOĞRU'ya, ayrıca deneylerim sırasında bana yardımcı olan Tuncay TÜRÜTOĞLU ve yardımını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, beni en iyi şekilde yetiştirmek için ellerinden gelen her türlü fedakarlığı yapan, gösterdikleri sabır ve özveriyle beni bugünlere getiren aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunarım.

MAYIS 2003

Met.Müh. Ahmet ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

KISALTMALAR

TABLO LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

SEMBOL LİSTESİ

ÖZET

SUMMARY

Sayfa No:

ii.

iv.

viii.

ix.

xiv.

xv.

xviii.

1. GİRİŞ

2. YÜZEY KAPLAMA TEKNİKLERİ

- 2.1. Kaplama Yöntemlerinin Sınıflandırılması 3
- 2.2. Buharlaştırma Yöntemi 6
 - 2.2.1. Direkt Buharlaştırma Tekniği 7
 - 2.2.2. Reaktif Buharlaştırma Tekniği 7
 - 2.2.3. Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma Tekniği 7
 - 2.2.4. Bias uygulanan, Reaktif Buharlaştırma Tekniği 8
- 2.3. Sıçratma Yöntemi 8
 - 2.3.1. Planar Diode Sıçratma Tekniği 11
 - 2.3.2. Triode Sıçratma Tekniği 11
 - 2.3.3. Magnetron Sıçratma Tekniği 12
 - 2.3.4. Reaktif Sıçratma Tekniği 20
- 2.4. İyon Kaplama Yöntemi 21
 - 2.4.1. Katodik Ark Yöntemi 22

3. SERT VE ÇOK SERT NANOKRİSTALİN KAPLAMALAR 24

- 3.1. Nanokristalin Alaşım Kaplamalar 25
- 3.2. Nanokompozit Kaplamalar 27
- 3.3. Yapı ve Zon Modelleri 35

4. MOLİBDEN ve Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ 35

- 4.1. Molibden 38
- 4.2. Mo-N Kaplama Sistemi 40
 - 4.2.1. MoN Kaplama Sistemine Ait Fazlar 41
 - 4.2.2. Mo-Cu Sistemi 42
 - 4.2.3. Cu-N Sistemi 44

5. TRIBOLOJİK SİSTEM, SÜRTÜNME VE AŞINMA 45

- 5.1. Tribolojik Sistem 45
- 5.2. Sürtünme 46

5.3. Aşınma	47
5.3.1. Abrazif Aşınma	49
5.3.2. Adhesif Aşınma	50
5.3.3. Korozyonlu Aşınma	51
5.3.4. Yorulmalı Aşınma	52
5.3.5. Erozif Aşınma	52
5.3.6. Kavitasyonlu Erozif Aşınma	53
6. KAZIMALI AŞINMA	55
6.1. Kazımalı Aşınmanın Görüldüğü Yerler	56
6.2. Kazımalı aşınmaya etki eden parametreler	57
6.2.1. Yer Değiştirme Miktarı	57
6.2.2. Normal Yük	59
6.2.3. Çevrim Sayısı	60
6.2.4. Frekans	60
6.2.5. Ortam Şartlarının Etkisi	60
6.3. Seramik Malzemelerde Kazımalı Aşınma	60
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
7.1. Numune Hazırlama	64
7.2. Ön Karakterizasyon Çalışmaları	64
7.2.1. Kaplama Kalınlığı	65
7.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü	65
7.2.3. Sertlik Ölçümleri	65
7.2.4. Kaplamadaki Bakır içeriğinin Tespiti	66
7.2.5. Mo-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane Boyutu Hesaplamaları	66
7.2.6. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini	68
7.2.7. Rockwell C Testi	68
7.3. Kazımalı Aşınma Deneyleri	68
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	72
8.1. MoN-Cu Nanokompozit ve MoN Kaplamalara Uygulanan Ön Karakterizasyon Sonuçları	72
8.1.1. Kaplamaların Sertlik Ölçümleri	72
8.1.2. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri	74
8.1.3. Kaplamaların Pürüzlülük Ölçümleri	74
8.1.4. Kaplamalardaki Bakır İçeriğinin Tespiti	75
8.1.5. MoN Fazlarının Tespiti	76
8.1.6. Kaplamaların Tane Boyutunun Belirlenmesi	78
8.1.7. Bakır İçeriğine Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisindeki Değişim	80
8.1.8. Kaplamaların Yapışma Davranışının İncelenmesi	81
8.2. Kazımalı Aşınma Deney Sonuçları	83
8.2.1. Kuru Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları	83
8.2.1.1. Kaplamaların Kuru Ortamda Sürtünme Katsayısı – Mesafe, Rejim İndikatörü Çevrim Sayısı Sonuçları ve Kaplamaların Karşılaştırılması	84
8.2.1.2. Kuru Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi	85
8.2.1.3. Kuru Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinin Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi	87
8.2.2. Normal Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları	88

8.2.2.1. Kaplamaların Normal Ortamda Sürtünme Katsayısı – Mesafe, Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı Sonuçları ve Karşılaştırılması	88
8.2.2.2. Normal Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi	90
8.2.2.3. Normal Ortamda Kaplamalarda ve Bilyada Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinin Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi	91
8.2.3. Nemli Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları	92
8.2.3.1. Kaplamaların Normal Ortamda Sürtünme Katsayısı – Mesafe, Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı Sonuçları ve Karşılaştırılması	92
8.2.3.2. Nemli Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi	93
8.2.3.3. Nemli Ortamda Kaplamalarda ve Bilyada Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinin Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi	94
8.2.4. Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçlarının Karşılaştırılması	96
9. SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	103
EKLER	109
Ek - A : Şekiller	109
Ek – B : Formüller	122
Ek-B.1 Gauss Simülasyonunda Kullanılan Eğri ve Formüller	122
Ek-B.2 Ra, Aritmetik Ortalama Pürüzlülük Değeri (DIN 4768, ISO 4287/1)	123
ÖZGEÇMİŞ	124

KISALTMALAR

Bias	: Negatif Potansiyel
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
D.C	: Doğru Akım
FWHM	: Full Width at Half Maximum
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HMT	: Hacim Merkezli Tetragonal
FEG	: Field Emission Gun
IBAD	: Ion Beam Assisted Deposition
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
R.F.	: Radyo Frekansı
RA-FBB	: Reaktif Ark-Fiziksel Buhar Biriktirme
YHÇ	: Yüksek Hız Çelikleri
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
EDS	: Enerji Dağılım Spekturmu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Buhar fazından kaplama yöntemleri.....	5
Tablo 4.1. Molibdenin Özellikleri.....	40
Tablo 4.2. MoN _x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri.....	42
Tablo 7.1. Molibden Nitrür kaplama üretim parametreleri.....	66
Tablo 7.2. Molibden Nitrür Bakır kaplama üretim parametreleri.....	66
Tablo 7.4. Kazımalı Aşınma deney parametreleri.....	71
Tablo 7.5. Kazımalı Aşınma deneyinde oluşan kontakt basıncı.....	72
Tablo 8.1. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların sertlik ölçümleri.....	74
Tablo 8.2. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların kalınlık ölçümleri.....	76
Tablo 8.3. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların pürüzlülük ölçümleri.....	76
Tablo 8.4. Kübik γ -Mo ₂ N'e ait Cu-k α ışınlamayla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışınlı paterni verileri.....	78
Tablo 8.5. Kübik Bakır'a ait Cu-k α ışınlamayla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışınlı paterni verileri.....	78
Tablo 8.6. X-Işınlı paternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri (FWHM) kullanılarak, Scherrer formülünün yardımıyla elde edilen ortalama tane boyutları.....	79
Tablo 8.7. Bağlı neme bağlı olarak, kazımalı aşınma deneyleri sonucu kaplamalarda oluşan aşınma derinlikleri.....	103

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2. Aktive edilmiş reaktif buharlaştırma tekniği.....	8
Şekil 2.3. Planar diode sıçratma tekniği.....	11
Şekil 2.4. Triode sıçratma tekniği.....	11
Şekil 2.5. Tipik bir magnetron yapısı.....	12
Şekil 2.6. Magnetronla kaplama yaparken aşınan target yüzeyi.....	13
Şekil 2.7. Elektron hareketinin elektriksel alan ve manyetik alan etkisiyle oluşumu...	14
Şekil 2.7. Planar magnetronun yapısı ve davranışı.....	15
Şekil 2.9. Silindirik geometrideki bir magnetronun şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.10. Elektronların manyetik ayna (magnetic mirror) içindeki davranışı.....	17
Şekil 2.11. Planar diode sıçratma tekniğinin genel gösterimi.....	18
Şekil 2.12. Dengelenmemiş bir magnetronda plazmanın manyetik alan çizgileri boyunca malzemeye gidişinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.13. Sıçratılan partiküllerin ikinci bir indüktif plazma ile iyonlaştırılması.....	20
Şekil 2.14. Katodik Ark Fiziksel Biriktime yönteminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.1. nc-TiN kristallerinin Si ₃ N ₄ ile çevrelenmesi faktörünün sertlik ile ilişkisi..	31
Şekil 3.2. nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ /a- ve nc-TiSi ₂ nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi, TiN kristal boyutları 3-6 nm mertebesinde dir.....	31
Şekil 3.3. (a) Nanokompozit kaplamanın şematik gösterilişi. (nanokristalin faz A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf faz B (a-B)). (b) Tane sınırı kayması, yığın hatalarının (stacking fault) oluşmasına ve bu da dislokasyonların kaymasına, boşlukların oluşmasına neden olabilir. (c) Yığın hatalarında çatlak oluşumu, çatlak oluşumu ve yayılması nanokristallerin ayrılması...	35
Şekil 3.4. Yapısal zon modelleri. a) Movchan and Demchishin. b) Thornton.....	36
Şekil 3.5. Dört ana yapısal zonun karakteristikleri ve çubuk şeklinde kristal gelişimi.	37
Şekil 4.1. Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı.....	41
Şekil 4.2. Mo-Cu sistemine ait ikili denge diyagramı.....	43
Şekil 5.1. Tribolojik sistemin şematik olarak gösterilişi a) malzeme, b) karşı malzeme, c) arayüzey, d) ortam	45

Şekil 5.2 a) Statik b) Dinamik sürtünmenin şematik olarak gösterilişi.....	46
Şekil 5.3. Abrazif Aşınma.....	49
Şekil 5.4 a) İki elemanlı abrazif aşınma b) Üç elemanlı abrazif aşınma.....	50
Şekil 5.5 Adhezif aşınma.....	51
Şekil 5.6. Korozyonlu aşınma.....	52
Şekil 5.7. Yüzeyde ve yüzey altında oluşan çatlaklardan kaynaklanan yorulmalı aşınmanın şematik gösterimi.....	52
Şekil 5.8. Erozyon aşınmada meydana gelen tipik olaylar.....	53
Şekil 5.9. Sıvı habbelerin çarpmasıyla oluşan kavisyon erozyonunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 6.1. Alüminyum ve çeliğin perçinlenmesi sonucu oluşabilecek kazımalı aşınma noktalarının şematik gösterimi.....	56
Şekil 6.2. Top, düz yüzey temasının şematik gösterimi.....	57
Şekil 6.3. Tanjant bir yük uygulandığında top ve düz yüzey arasındaki kaymanın şematik gösterimi.....	57
Şekil 6.4. Genlik değişiminin spesifik aşınma hızına etkisi.....	58
Şekil 6.5. Çevrim sayısı sürtünme katsayı ve sürtünme kuvvetine nemin etkisi.....	61
Şekil 7.1. a) Calotest çalışma prensibi b) Calotest Aşınma izinin tipik görüntüsü.	65
Şekil 7.2 Tane boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.....	67
Şekil 7.3. Kazımalı aşınma hareketinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 8.1. MoN-Cu nanokompozit kaplamanın genel yüzey görüntüsü ve alınan EDS analizi sonucu.....	75
Şekil 8.2. 1 Pa basınçta yapılan yapısında bakır içermeyen kaplamanın X-Işınları paterni.....	76
Şekil 8.3. 1 Pa basınçta yapılan yapısında % 20.4 Atomik bakır içeren kaplamanın X-Işınları paterni.....	77
Şekil 8.4. MoNCu nanokompozit ve MoN kaplamaların normalize edilmiş X –ışınları paternleri karşılaştırmalı olarak gösterimi.....	78
Şekil 8.5. 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen molibden nitrür kaplamalara ait yüzey görüntüsü.....	80
Şekil 8.6. 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen (a) ve %21.15 (at) bakır içeren (b) molibden nitrür kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.....	81
Şekil 8.7. Rockwell C izi etrafında oluşan çatlaklar, (a) ve (b) 1 Pa basınçta üretilen bakır içermeyen Mo ₂ N, (c) ve (d) 1 Pa basınçta üretilen %21.15 (at) bakır içeren kaplama.....	82
Şekil 8.8. (a) Mo ₂ N kaplama yüzeyinin (b) MoN-Cu kaplama yüzeyinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	83
Şekil 8.9. MoN ve MoNCu kaplamaların %32 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları.....	84

Şekil 8.10. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %32 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri.....	85
Şekil 8.11. Kuru ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi.....	86
Şekil 8.12. Kuru ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoN karşıtı bilya yüzeyinde oluşan b) MoN kaplamalı diskte oluşan aşınma izi.....	86
Şekil 8.13. MoNCu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	87
Şekil 8.14. MoNCu kaplamalı diskin aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü.....	88
Şekil 8.15. MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü.....	89
Şekil 8.16. MoN ve MoNCu kaplamaların %50 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları.....	90
Şekil 8.17. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %50 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri	90
Şekil 8.18. Normal ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi.....	91
Şekil 8.19. Normal ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoN karşıtı bilya yüzeyinde oluşan b) MoN kaplamalı diskte oluşan aşınma izi.....	91
Şekil 8.20. Normal ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoNCu kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoNCu kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü	92
Şekil 8.21. Normal ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü	92
Şekil 8.22. MoN ve MoNCu kaplamaların %85 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları.....	94
Şekil 8.23. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %85 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri.....	94
Şekil 8.24. Nemli ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi.....	95
Şekil 8.25. Nemli ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoNCu kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoNCu kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü	96
Şekil 8.26. Nemli ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü.....	96
Şekil 8.27. MoN-Cu kaplamalarda bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim.....	98

Şekil 8.28. MoN kaplamalarda bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim.....	98
Şekil 8.29. MoN-Cu ve MoN kaplamaların bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim.....	99
Şekil A.1. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	110
Şekil A.2. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	110
Şekil A.3. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	111
Şekil A.4. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	111
Şekil A.5. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	111
Şekil A.6. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	112
Şekil A7. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	112
Şekil A8. MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	113
Şekil A9. %32 bağıl nemde MoN kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	113
Şekil A10. %32 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	114
Şekil A.11. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	114
Şekil A.12. %50 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	115
Şekil A.13. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	115

Şekil A.14. %50 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	115
Şekil A.15. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	116
Şekil A.16. %50 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	116
Şekil A.17. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden görüntüsü.....	116
Şekil A.18. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü.....	117
Şekil A.19. %50 bağıl nemde MoN kaplama karşıtı bilyada aşınmanın a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü.....	117
Şekil A.20. %50 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü.....	118
Şekil A.21. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	118
Şekil A.22. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	119
Şekil A.23. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	119
Şekil A.24. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	119
Şekil A.25. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	120
Şekil A.26. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	120
Şekil A.27. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik b) Üstten c) Yüzeyin d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	120
Şekil A.28. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	121

Şekil A29. %85 bağıl nemde MoN kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	121
Şekil A30. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü.....	122
Şekil B.1. GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiğı.....	123
Şekil B.2. Örnek bir profil üzerinde Ra değerin şematik olarak gösterilmesi.....	124

SEMBOL LİSTESİ

ν	: Poisson oranı
λ	: X-ışını dalga boyu
θ	: X-ışını difraksiyon açısı
B	: X-ışını difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki pik genişliği
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
h, k, l	: Kristal düzlem indisleri
P_{N_2}	: Azot Basıncı
Ra	: Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri
T_m	: Ergime sıcaklığı
T_s	: Taban malzeme sıcaklığı

MANYETİK SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ Mo₂N VE NANOKOMPOZİT Mo-N-Cu KAPLAMALARIN KAZIMALI AŞINMA DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Sert kaplamalar malzemelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde uygulanan seramik kaplamaların %50'den fazla bir kısmı buhar fazından üretilen sert kaplamalardır. Geçiş elementlerinin nitürleri (TiN, CrN, ZrN) çok yaygın kullanım alanına sahip ince film kaplamalardır. Gelişen teknolojiye paralel olarak, teknolojinin daha sert kaplamalara ihtiyaç duyması daha ağır koşullarda çalışabilen (TiAl)N, Ti(CN) gibi çok bileşenli kaplamalar ve TiC/TiB₂ gibi çok katlı kaplamalar gelişmesine yol açmıştır. Günümüzde kullanılan seramik kaplamaların özelliklerin geliştirilmesi yönünde çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir.

Günümüzdeki en son yaklaşım kaplamaların tane boyutlarının çok düşük seviyelere indirildiği nanokompozit kaplama teknolojisidir. Nanokompozit kaplamalar ile çok sert kaplamalar olarak sınıflandırılan sertliği 40Gpa'nın üzerinde kaplamalar üretilmektedir. Nanokompozit üretiminde iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlar; birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan iki fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar (nc-TiN/a-Si₄N₄/a-TiSi₂-nc-TiSi₂) ve birbiri içince çözünürlüğü bulunmayan sert ve yumuşak fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar (ZrN-Cu, CrN-Cu, TiN-Cu ve AlN-Cu) olarak sınıflandırılabilir.

Mo-N sistemi, triboloji alanın kullanılmaya başlanan yeni bir kaplama sistemidir. Molibden nitür kaplamalar yumuşaktan sert farklı bileşimlerde üretilmektedirler. Aşınma ve sürtünme özellikleri de oldukça iyidir.

Bu çalışmada amaç manyetik alanda sıçratma tekniği ile üretilmiş MoN-Cu nanokompozit ve γ -Mo₂N kaplamaların aşınma davranışlarının karşılaştırması ve aşınma mekanizmalarının belirlenmesidir. Ayrıca bağıl nemin aşınma davranışı üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Taban malzemesi olarak yüksek hız çeliği kullanılmıştır. Taban malzemeleri Ra=0.09 μ m yüzey pürüzlülüğü elde edilene kadar parlatılmıştır. Taban malzemeler parlatmanın ardından sıcak alkali temizleme banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından trikloretilen içerisinde kurutulmuştur. Daha sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Kaplamalar elde edildikten sonra ön karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplamaların ön karakterizasyonunda; sertlik, kalınlık ve pürüzlülük ölçümleri yapılmış, ince film ataçmanlı XRD (Glancing Angle XRD) analizi ile kaplamaların

faz yapıları tespit edilmiş ve elde edilen X-Işınları paternlerinden, Scherrer formülü kullanılarak kaplamaların tane boyutları hesaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplamaların kırık ve üst yüzey görüntüleri alınmıştır. Ayrıca Mo-N-Cu sistemi nanokompozit kaplamada bulunan bakır içeriği taramalı elektron mikroskobuna bağlı bulunan EDS (Eneji Dağılım spektrometresi) dedektörü ve Voyager analiz sistemi kullanılarak tespit edilmiştir.

Yapılan XRD incelemelerinin sonucunda, bakır içermeyen kaplamalarda oluşan yapının kübik γ -Mo₂N fazı olduğu belirlenmiştir. MoN-Cu nanokompozit kaplamalarda ise bakırın yapıya girmesi ile birlikte kübik γ -Mo₂N fazına ait olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme görülmüştür. Daha sonra yapılan tane boyutu incelemesinde ise γ -Mo₂N kaplamaların tane boyutunun 10,06 nanometre ve MoN-Cu kaplamalarında ise 8,34 nanometre olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar göre bakırın yapıya girmesiyle tane boyutunun düştüğü tespit edilmiştir.

Kaplama sertlikleri sırasıyla γ -Mo₂N ve MoN-Cu kaplamalar için 2990 kg/mm² ve 2920 kg/mm² olarak bulunmuştur. Yapılan EDS analizinde ise MoN-Cu kaplamalarda %21.15 atomik bakırın yapıya girdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ilişkilendirildiğinde ortaya çıkan en önemli sonuç; kaplamaya %21,15 Atomik Cu gimesine rağmen sertliğin değişmemesidir.

Yapılan yüzey pürüzlülüğü çalışmalarında elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerleri MoN ve MoN-Cu kaplama için sırasıyla 0,32 ve 0,40 μ m olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara bakıldığında her iki kaplamanın yüzey pürüzlülüğün çok yakın olduğu söylenebilir.

Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen γ -Mo₂N kaplamaların ZONE II yapısına uyan kolonsal yapıda olduğu gözlenmiştir. MoN-Cu kaplamada, bakırın yapıya girmesiyle oluşan yüzey morfolojisi değişmiş ve yapı daha yoğun hale gelerek kolonsal yapının yok olduğu yeni bir kırık yüzey morfolojisi belirlenmiştir.

Bu ön karakterizasyon işleminden sonra kaplamaların aşınma davranışlarını karşılaştırmak amacı ile kazımalı aşınma deneyleri yapılmıştır.. Bağlı nemin kaplamaların aşınma davranışına etkisini belirlemek amacıyla kazımalı aşınma deneyleri birbirinden farklı 3 bağıl nem (%32, %50, %85) ortamında yapılmıştır. Kazımalı aşınma deneylerinde kullanılan parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kazımalı aşınma deney parametreleri

Frekans (Hz)	10 $\pm$ 0,02	Yük (N)	2
Genlik (μm)	100 $\pm$ 2	Nem	%32, %50, %85
Süre (dk)	30	Sıcaklık (°C)	16, 17, 17

Aşınma deney sonuçlarının sistematik bir şekilde incelenebilmesi için değişik nem oranlarında bilya ve disklerde meydana gelen aşınma izlerini taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları incelenerek kaplamaların aşınma mekanizmaları belirlenmiştir. Son olarakta bilya ve diskte meydana gelen aşınma derinliğinin belirlenmesi amacıyla yapılmış phase shift verileri değerlendirilmiştir.

Kaplamalar kendi aralarında karşılaştırıldığında elde edilen sonuçlara göre,

- Nem arttıkça MoN-Cu kaplamaların sürtünme katsayıları düşmüş ve aşınma derinliklerinde azalma olmuştur.
- MoN kaplamalarda ise en düşük sürtünme katsayısı en düşük nem oranında elde edilirken, normal ortam deneyinde en yüksek sürtünme katsayısı ve nemli ortamda ise iki değerin arasında kalan sürtünme katsayıları elde edilmiştir. Aşınma derinliklerine bakıldığında ise her üç ortamda da kaplamalarda çok az aşındığı görülmüş ve artan nem miktarının aşınma derinliğine etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kazımalı aşınma deneylerinin sonucunda elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Her üç ortam için, MoN-Cu kaplamanın sürtünme katsayısı MoN kaplamanın sürtünme katsayısından daha düşüktür.
- Her üç ortam için, MoN-Cu kaplamanın aşınma derinliği MoN kaplamaya göre daha yüksektir.

Tablo 1’de verilen kazımalı aşınma deney parametrelerine yapılan göre aşınma deney sonuçlarına göre, γ -Mo₂N kaplamanın aşınma davranışının MoN-Cu nanokompozit kaplamalara göre daha iyi olduğu söylenebilir.

COMPARISON OF FRETTING BEHAVIOR OF Mo₂N AND NANOCOMPOSITE Mo-N-Cu COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

SUMMARY

Hard ceramic coatings are widely utilized for improving the tribological behaviour of materials. Nowadays more than % 50 of ceramic coatings is produced with vapor phase based coating techniques. As hard ceramic coatings, nitrides of transition elements (TiN, CrN, ZrN) have wide application areas. The needs for coatings able to function under severe conditions lead to the development of multicomponent (such as (TiAl)N, Ti(CN)) and multilayer (such as TiC/TiB₂) coatings.

There are some new approaches for producing superhard and tough coatings. At present time the most popular approach is to reduce the grain sizes of coatings by means of nanocomposite coating technology. Coating hardness over than 40 GPa can be achieved by using this technology. There are mainly two approaches for the production of nanocomposite coatings. These coatings composed of; two hard immiscible phases (nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂-nc-TiSi₂) and one hard and one soft immiscible phases (Zr-Cu-N, Cr-N-Cu, Ti-Cu-N and Al-Cu-N).

Mo-N system is a relatively new subject in the coating technology. It is possible to produce Mo-N coatings with different compositions and different hardness properties. Mo-N coatings show good tribological properties when compared to TiN and TiAlN coatings.

The aim of this study was to compare the wear behavior and to determine the wear mechanisms of MoN-Cu nanocomposite and MoN coatings produced by magnetron sputtering technique. In addition to this comparison, the effect of relative humidity on the wear mechanisms was investigated.

High-speed steel was used as a substrate material. Substrates were subjected to a polishing procedure until Ra=0.09 µm surface roughness is achieved. After polishing step, substrates were cleaned in alkaline bath ultrasonically and dried immediately. Then the coating was introduced to the coating chamber.

The hardness, thickness and roughness of the coatings were characterized. Phases in the coatings were identified by using glancing angle XRD analyses and also grain sizes of the coatings were calculated from the XRD patterns by Scherrer formula. Surfaces and cross sectional images of the samples were taken by using scanning electron microscopy (SEM) and field emission gun (SEM). The copper content in the nanocomposite MoN-Cu coatings was determined by EDS attached to SEM.

The XRD investigations revealed that, the phase found in the MoN coatings was gamma-Mo₂N. On the other hand, in nanocomposite MoN-Cu coatings; by the introduction of copper, sharp and narrow XRD peaks in Mo₂N coatings were broadened and their intensity decreased. According to Scherrer formula the grain sizes for MoN and MoN-Cu was calculated as 10.08 nm and 8.34 nm, respectively. These results were showed that participation of copper in the coating caused a decrease in the grain size of the coatings.

Coating hardness was found as 2990 kg/mm² and 2920 kg/mm² for MoN and MoN-Cu coatings, respectively. %21.15 atomic Cu was determined in the MoN-Cu nanocomposite coatings by EDS analysis. The hardness of the coating did not show any decrease with the introduction of a high copper into the coating.

Average surface roughness of the MoN and MoN-Cu coatings was 0.32µm and 0.42µm, respectively. These results revealed that surface roughness values for both coatings were almost the same.

Typical ZONE II columnar structure was observed by examining the cross sections of Mo₂N coatings. In the MoN-Cu coatings presence of copper has resulted in a dense featureless fracture cross section.

Fretting experiments were conducted to compare the wear properties of the coatings. Three different relative humidity test conditions were selected (%32, %50, %85) for fretting experiments in order to investigate the effect of relative humidity on the wear properties of the coatings. The fretting wear test parameters were given in Table 1.

Table 1. Fretting wear test parameters.

Frequency (Hz)	10 ± 0,02	Load (N)	2
Stroke (µm)	100 ±2	R.H	%32, %50, %85
Duration (min)	30	Temperature (°C)	16, 17,17

The wear tracks of the ball and flat samples were investigated by scanning electron microscopy to determine the wear modes for each experiment. The phase shift images and data were analysed to calculate for the wear depth of each track.

According to the results obtained from the fretting wear experiments:

- Increasing the relative humidity decreased the friction coefficient and the wear depth of MoN-Cu coatings.
- The lowest friction coefficient value was observed at lowest relative humidity level in Mo₂N coatings while the highest friction coefficient value was observed at middle range relative humidity. At the highest relative humidity, the friction coefficient of the Mo₂N coating was between these two values mentioned above. Wear depth profiles of the Mo₂N coating after the tests were significantly low for all of the three experiments and it was concluded that the relative humidity has no effect on wear depth profile of the coatings.

General results for fretting wear experiments are summarized below,

- For each of the three environmental conditions, the coefficient of friction of MoN-Cu (0,4-0,5)coatings was found to be lower than that of Mo₂N (0,4-0,6) coatings.
- For each of the three environmental conditions, wear depth MoN-Cu coating was found to be higher than that of Mo₂N coatings.

Under the experimental conditions used in this study indicated that although MoN-Cu coating has a lower coefficient of friction, the wear behavior of Mo₂N is better than Mo₂N-Cu coating due to the lower wear depth of Mo₂N coatings.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile insanoğlu daha üstün özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır. İnsanlar eski çağlardan bu yana kullandıkları malzemeleri geliştirip amaçlarına uygun hale getirmeye çalışmışlardır. Gelişen teknolojiyle beraber insanların kullandıkları malzemelerden beklentileri daha da çeşitlenmektedir. Bu amaçla geliştirilen uygulamaların ekonomikliği de kazandırılan özellikler kadar önemlidir. Malzemelerin kitlesel özelliklerinin yerine yüzey özelliklerinin değiştirilmesi teknolojik açıdan ekonomik olan kaplama teknolojisinin gelişmesinde itici güç olmaktadır. Malzemeler, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek, korozyon dayanımını arttırmak, dekoratif görünüm kazandırmak amaçlarından biri veya birden fazlası için metalik veya seramik kaplamalar ile kaplanır. [1-5]

Seramik kaplamalar kimyasal ve fiziksel yöntemlerle üretilmektedirler. Bunlar arasında fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen seramik ince film kaplamalar, altlık metale kazandırdıkları üstün mekanik, tribolojik ve kimyasal özelliklerden dolayı çok büyük bir kullanım alanı bulmuştur. Malzemelerin yüzeylerine PVD yöntemiyle sert ve aşınmaya dirençli bir kaplama yapılması durumunda, bu kaplamaların üstün tribolojik özellikleri sayesinde malzemelerin aşınmaya karşı dirençleri önemli ölçüde artmaktadır. Bu gün aşınmaya karşı dirençli malzemeler geliştirmek amacıyla malzeme yüzeylerine TiN, (Ti,Al)N, T(C,N), ve CrN kaplamalar yapılmaktadır. Günümüzde kullanılan seramik kaplamaların daha da iyileştirilmesi yönünde çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. [31-33]

Günümüzdeki en son yaklaşım kaplamaların tane boyutlarının çok düşük seviyelere indirildiği nanokompozit kaplama teknolojisidir. Klasik yöntemlerde üretilen kaplamalarda sertlikler maksimum 32 Gpa seviyelerinde kalmakta iken, literatürde yer alan çalışmalarda nanokompozit kaplama üretimi ile kaplama sertliklerinin 55 Gpa seviyelerine çıktığı görülmektedir. [18,19].

Molibden nitrür kaplamalar yumuşaktan sert farklı bileşimlerde üretilebilmektedirler. Kazmanlı çalışmasında Mo-N sistemi kaplamaların üretim parametrelerini incelemiş ve değişik basınçlarda değişik yapıda MoN kaplamalar elde etmiştir. [36] Karadayı ise çalışmasında, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen MoN kaplamaların kazımalı aşınma davranışını incelemiş ve kaplamaların aşınma davranışının günümüzde yoğun olarak kullanılan (TiN, CrN, (Ti,Al)N) birçok kaplamadan daha üstün özellikler gösterdiğini söylemiştir. [9]. Eryılmaz çalışmasında, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanmış ve Mo-N sistemi kaplamalara bakır ilavesi ile MoN-Cu nanokompozit kaplamalar elde edilebileceğini göstermiştir. [33]

Kazımalı aşınma en genel anlamda birbiri ile temas halinde bulunan malzemelerin kendi aralarında belli frekansta göreceli olarak yer değiştirmeleri sonucunda meydana gelen aşınma türüdür. Kazımalı aşınmanın en çok görüldüğü yerler birbiriyle temas halindeki mekanik parçalardır. Makinaların hepsi titreşimli bir şekilde çalıştığı için mekanik parçalarda kazımalı aşınma en çok görülen aşınma türüdür. [9,34,56-58] Aşınma davranışlarının diğer kaplamalara göre daha iyi olduğu literatürde belirtilen Mo-N kaplamaların ve MoN bazlı nanokompozit kaplamaların, kazımalı aşınmanın görüldüğü yerlerde kullanımı bu bakımdan doğru bir seçim olabilir.

Bu çalışmada, manyetik sıçratma yöntemi ile üretilen gamma Mo₂N ve nanokompozit MoN-Cu kaplamaların, yapısal olarak karakterize edilmesi ve aşınma davranışlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca bağlı nemin kaplamaların kazımalı aşınma davranışlarına etkiside karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kaplama sertliği, bakır içeriği, kaplama kristal yapısı ve boyutlarında meydana gelebilecek değişimler ve mikroyapıdaki değişiklikler birbirleri ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca bakır içeriğinin, kaplamanın aşınma özelliklerinde meydana getirebileceği değişimler sistematik olarak incelenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma ile birlikte özellikle literatürde daha önce incelenmemiş olan Mo-N-Cu nanokompozit kaplama sisteminin kazımalı aşınma davranışları incelenmiş ve aşınma davranışlarının MoN kaplama sistemi ile karşılaştırması yapılmıştır.

2. YÜZEY KAPLAMA TEKNİKLERİ

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek yeni mühendislik özellikler kazandırmak veya dekoratif açıdan çekici kılmak insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından biri olmuştur. Günümüzde, malzeme yüzeylerinin değiştirilmesine yönelik işlemler, “yüzey ve taban malzemenin tasarımını bir arada ele alan ve her ikisinin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri ekonomik olarak sağlayabilen” işlemler olarak tanımlanabilir. (1) Yüzey işlem teknolojileri, yüzey mühendisliği, özellikle 90’lı yıllardan sonra önemli hale gelmiştir. Halen hem klasik hem de modern teknolojilere dayanan yüzey işlemlerinin önemi artmaya devam etmektedir.

Yüzey işlemleri, taban malzemeye kitlesel olarak sahip olmadığı nitelikler kazandırmakta, daha ucuz ve daha kolay üretilebilen bir malzemenin sadece yüzeyini değiştirerek istenilen amaca ulaşabilmesini sağlamaktadır.

Malzemelerin yüzey işlemleri bir taban malzemenin özelliğini;

- Kaplama yolu ile (metal-alaşım-bileşik-seramik kaplama, organik kaplama, boya vs., iorganik kaplama cam, beton, emaye gibi)
- Bir başka maddenin yayındırılması ve taban malzeme ile bileşik oluşturması yolu ile (nitrürleme, karbonitrürleme, borlama, karbürleme)
- Taban malzemenin kendisinden kaynaklı oksit katmanlarının
 - Kalınlaştırılması ile (alüminyumun, titanyumun anodizasyonu)
 - Başka maddelerle reaksiyona sokularak daha dayanıklı kılınması (kromlama, fosfatlama gibi)

yolları ile değiştirilmesini kapsar. Yüzey işlemlerinin en önemli avantajı göreceli olarak ucuz bir taban malzemenin yüzeyine yapılacak işlemlerle yüzey-ortam etkileşimine dayanan mühendislik özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilebilmesidir.

Yüzey işlemleri ile malzemelere;

- Optik amaçlı (yansıtıcı, yansıtıcı olmayan kaplamalar, girişim kaplamalar, optik diskler gibi)
- Manyetik amaçlı (manyetik diskler, hard diskler)
- Elektrik-elektronik amaçlı (yalıtıcılar, iletkenler-metalizasyon, süper yarı iletkenler, yarı iletken devreleri piezoelektrik sürücüler)
- Termal amaçlı (ısı engelleri, elektronik devre eleman soğutucuları)
- Kimyasal (yayınma engelleri, gaz-sıvı sensörleri, katalizörler, adsorbanlar)
- Korozyon ve oksidasyondan koruma amaçlı (anodik-katodik kaplamalar, yüksek sıcaklık korozyonunu engellemeye yönelik kaplamalar)
- Tribolojik (aşınma-sürtünme) özelliklerinin geliştirme amaçlı (kesici takımlara uygulanan kaplamalar, sürtünme katsayısı düşük, sürtünme özelliğini geliştirmeye yönelik kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda sürtünme özelliğini geliştirmeye yönelik yağlayıcı kaplamalar)

yeni mühendislik özellikleri kazandırabildiği gibi dekoratif kaplamalar ile yüzeye çekicilik de kazandırılabilir. [1]

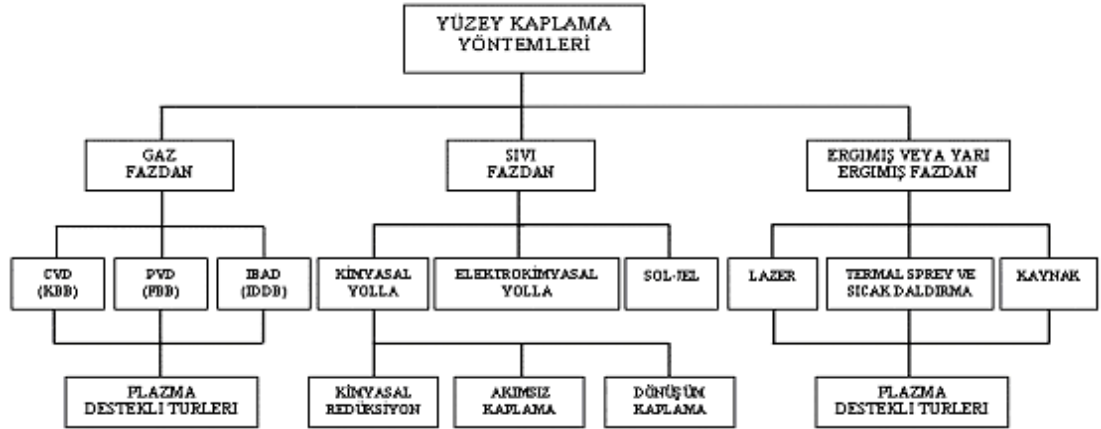
2.1. Kaplama Yöntemlerinin Sınıflandırılması

Kaplama yöntemlerinin sınıflandırılmasında kullanılabilecek yaklaşımlardan bir tanesi; kaplanacak maddenin bulunduğu hale göre sınıflandırmaktır.

Şekil 2.1’de gösterilen kaplama yöntemlerinden buhar fazından biriktirme tekniği, ana hatları ile iki gruba ayrılır [2].

1) Metal damlacık düzeyinde transfer ile gerçekleştirilen biriktirme teknikleri. Örneğin; plazma sprej, ark sprej, tel patlatma spreyleme, patlama tabancası ile kaplama.

2) Atom düzeyinde transfer ile gerçekleştirilen biriktirme teknikleri. Örneğin, PVD (fiziksel buhar biriktirme) buharlaştırma, sıçratma, iyon kaplama, CVD (kimyasal buhar biriktirme), elektrolitik kaplama (Tablo 2.1).



Şekil 2.1. Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması.

Tablo 2.1 Buhar fazından kaplama yöntemleri [1].

BUHAR BİRİKTİRME TEKNİKLERİ			
PVD		CVD	
<u>BUHARLAŞTIRMA</u>	<u>SİÇRATMA</u>	<u>İYON KAPLAMA</u>	
-Direk Buharlaştırma	-Planar Diode Sıçratma	-Oyuk Katod Deşarjı	-Geleneksel CVD
-Reaktif Buharlaştırma	-Triode Sıçratma	-Katodik Ark	-Düşük Basıncılı CVD
-Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-Magnetron Sıçratma		-Lazer Destekli CVD
-Bias Uygulanan, Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-Radyo Frekansı (RF) Sıçratma		-Elektron Destekli CVD
-Geliştirilmiş Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-İyon Işını Sıçratma		
	-Reaktif Sıçratma		

Buhar fazından biriktirme işlemi üç ana kademedede gerçekleşir [2].

1. Kaplanacak malzemenin hazır hale getirilmesi,
 - Kaplanacak malzemenin sıvı veya katı fazdan buhar fazına geçirilmesi,
 - Bileşiklerin kaplanmasında, buhar fazındaki kaplanacak malzemeye ilave olarak ortama verilen reaktif gaz ve ikisi arasındaki reaksiyonun gelişimi,
2. Buhar fazının, kaynaktan kaplanacak parça yüzeyine taşınımı,
3. Buhar fazının yüzeyde yoğunlaşması; film çekirdeklerinin oluşumu ve gelişimi.

PVD yöntemini CVD, elektrolitik kaplama gibi atom transferinin söz konusu olduğu yöntemlerden ayıran en önemli fark, PVD yönteminde yukarıda bahsedilen üç kademenin birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilmesidir. CVD ve elektrolitik kaplama yöntemlerinde ise bu üç kademe birbirine sıkı sıkıya bağlıdır ve bağımsız olarak kontrol edilemezler [2]. PVD teknikleri üç ana grup altında incelenebilir [2,1,4]:

- 1) Buharlaştırma
- 2) Sıçratma
- 3) İyon kaplama

Bu teknikleri birbirinden ayıran noktalar ise; buharlaştırmanın ayrı yöntemlerle yapılması veya iyon kaplamada olduğu gibi kaplanacak parçaya vakum odasına göre negatif potansiyel uygulama (BIAS) ve plazma kullanımı gibi uygulamalardır. Farklı teknikler, kaplamanın yapısı, özellikleri ve birikme hızı gibi parametreleri yoğun olarak etkilemektedir[2].

2.2. Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde sıvı veya katı fazdaki kaplanacak malzeme, ısıma, Eddy akımları, elektron bombardımanı, lazer veya elektrik arkı yolu ile buharlaştırılır. Sistem vakum altında olduğundan buharlaşan atomlar kaplanacak parçaya doğru enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilirler ve parça

üzerinde önce çekirdek oluşumu daha sonra çekirdeğin gelişimi şeklinde birikirler. Buhar fazındaki kaplanacak malzeme atomları 0,2 ile 0,6 eV aralığında düşük enerjiye sahiptir, bu nedenle daha az yapışma ve yoğunluk gösteren film elde edilir[2,4].

Reaktif gaz veya gazların kullanımı ile çok daha kompleks kaplama yapıları elde etmek mümkündür. Kaplama başlangıcında kullanılan basınç 10^{-5} torr civarındadır. Ortama verilen gazlar yüzünden kaplama sırasındaki basınç 10^{-3} veya 10^{-1} Torr'a kadar çıkabilmektedir [2].

Buharlaştırma yoluyla yapılan kaplama teknikleri; Direkt Buharlaştırma, Aktive Edilmiş Buharlaştırma, Reaktif Buharlaştırma ve Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma olarak sınıflandırılabilir.

2.2.1. Direkt Buharlaştırma Tekniği

Bu teknik en temel ve basit kaplama sistemidir. Buharlaştırılacak malzeme güç yoğunluğu yüksek bir ısıtıcı ile buharlaştırılır. Buharlaşan malzeme atomları kaplanacak malzeme üzerine birikirler. Birikme hızı kullanılan ısıtıcı kaynağının gücüne ve kaplanacak malzemenin buhar kaynağına olan uzaklığına göre değişir. Bu sistemde buhar fazındaki atomların enerjileri 0,2-0,6 eV gibi düşük değerdedir [2].

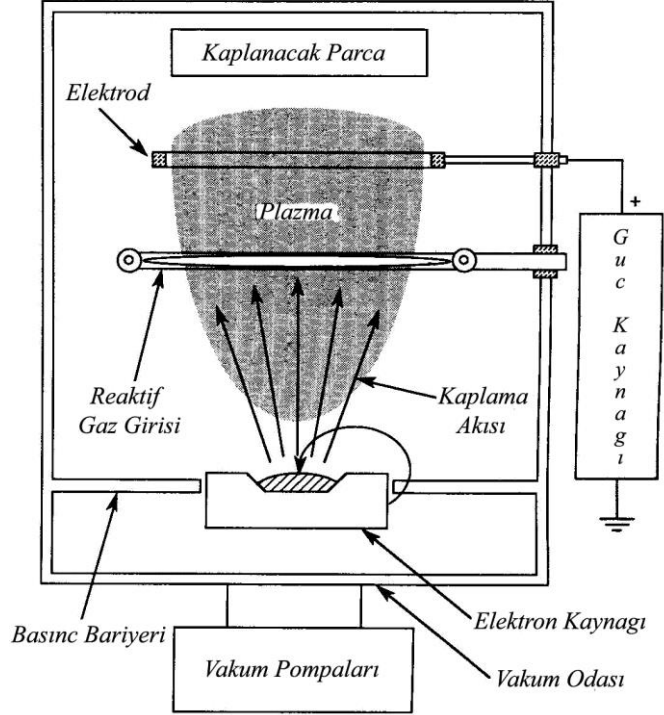
2.2.2. Reaktif Buharlaştırma Tekniği

Reaktif buharlaştırma tekniğinde ortamda reaktif gaz veya gazların bulunması dışında Direkt Buharlaştırma Tekniği ile aynıdır. Basınç 10^{-5} gibi çok düşük bir değerdedir. Bunun sonucu olarak atomların kaplanacak parça yüzeyine taşınım süreleri çok kısadır ve reaktif gaz ile buhar fazındaki kaplanacak malzeme atomları arasındaki reaksiyon, malzeme yüzeyinde gerçekleşir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı birikme hızının düşük olmasıdır [2].

2.2.3. Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma Tekniği

Bu teknikte basınç reaktif buharlaştırma sistemine göre daha yüksektir(Şekil 2.2) Parçaya yakın bölgeye konmuş olan (+) veya A.C. potansiyelli elektrod

ile plazma oluşumu sağlanır. Bu yöntemde reaktif gaz ile kaplanacak malzeme atomları arasındaki reaksiyon, parça yüzeyine ulaşmadan gerçekleşir [2].



Şekil 2.2. Aktive edilmiş reaktif buharlaştırma tekniği [2].

2.2.4. Bias uygulanan, Aktive Edilmiş Reaktif Buharlaştırma Tekniği

Bu teknikte normal sisteme ilave olarak yüzeyi kaplanacak parçaya negatif bir potansiyel uygulanmıştır. Bu sayede plazmadaki pozitif yüklü iyonların parça yüzeyine doğru ilerlemeleri hızlandırılmıştır. Bu yöntem daha sonra reaktif iyon kaplama olarak anılmıştır.

2.3 Sıçratma Yöntemi

Yöntem, inert (reaksiyona girmeyen) gaz iyonlarının hedef malzeme yüzeyine çarparak yüzeyden atom sıçratması esasına dayanır. Hedeften kopan atom, kaplanacak parça üzerinde birikerek kaplamayı oluşturur [2,3,4,5].

İnert gaz iyonları hedef malzeme yüzeyine çarparak ilerler, bu arada sahip oldukları enerjiyi de malzemeye verirler ve yüzeyden bir atom dışarı fırlar.

Ortamda inert gaz olarak genellikle Ar^+ kullanılır. Sıçratma amacı ile kullanılan enerjinin sadece %1'i sıçratma işine yaramaktadır, geriye kalanı ise hedef malzeme üzerinde ısı olarak açığa çıkmaktadır. Bu da kaplama hızını çok düşürmektedir. Bu durumu önlemenin yollarından biri; hedef malzeme yüzeyine çarpan inert gaz iyonlarının hedef malzemeye 70° 'den daha düşük bir açı ile çarpmasını sağlayarak gaz atomunun derinlere ilerlemesini engellemektir. Genellikle düşük sıçratma açısı ile elde edilen kaplamalar, basma gerilmelerine sahiptir. 45° 'den sonra bu iç gerilmeler çekme gerilmesine dönüşmektedir. Gaz basıncının artırılması ile kristalize olmuş film oluşumuna izin vererek bu iç gerilmeleri azaltmak mümkündür [2].

Sıçratma yönteminde, sıçratma akımı, uygulanan voltaj, kaynak-hedef uzaklığı, basınç, kullanılan gaz karışımı, hedef malzemenin sıcaklığı, uygulanan bias voltajı ve ortamın temizliği kaplama hızına ve kaplamanın özelliklerine direkt etki eden önemli parametrelerdir [1-6].

Sıçratmaya etki eden parametreler kısaca özetlenecek olursa;

- Uygulanan Voltaj : Maksimum enerjiyi belirler. Atomlararası bağ enerjisini düşürerek malzemedan sıçratılan partiküllerin enerjisini yükseltir. Sıçratılan partiküllerin enerjileri çok geniş bir aralıkta dağılım gösterir (1 eV – 10 eV). Uygulanan voltaj aynı zamanda sıçratma verimini belirler. Sıçratma verimi: Gelen her iyon için sıçratılan partikül sayısı olarak adlandırılır.
- Basınç (p) : (Kaplama haznesinin içerisindeki basınç) Sıçratılan malzemenin ortalama serbest yolunu (mean free path (λ)) belirler ki buda $1/p$ ile orantılıdır.
- Hedef numune mesafesi ile birlikte basınç, hedef numune arasında yol alan partiküllerin çarpışma sayılarını kontrol eder ki bu da oluşan filmlerin porozitesini etkiler. Ayrıca kristallografik yapı ve tekstür de bundan etkilenir.

- Gazkarışımı : Metalik hedeften sıçratılarak oluşturulan filmin stikiyometrisini kontrol eder. Argon akışının (flow) ayarlanması ile toplam basınç sabit tutularak diğer gazlar sisteme ilave edilir($q(O_2)$, $q(N_2)$...)
- Numune sıcaklığı : Numune üzerinde film büyüme davranışı üzerinde etkisi çok büyüktür buda kristalleşme özelliğini ve yoğunluğu değiştirir. Bu sıcaklık oda sıcaklığı ile $500^{\circ}C$ arasında ayarlanabilir.
- Bias (hızlandırma) voltajı : Hızlandırma voltajı numuneye ± 100 V üzerinde verilerek, numune üzerine gelen veya numuneden uzaklaştırılmak amacı ile elektronlar veya iyonlar hızlandırır. Bunların her ikisinde tabaka büyümesinde (layer growth) etkisi olduğu literatürde belirtilmiştir.
- Genelde numune ve target yüzeyleri birbirine paraleldir. Biriktirme açısı, numuneyi çevirerek (açı vererek) değiştirilebilir. Böylelikle tercihli yönlenebilir bir film büyümesi elde edilir ve yapı anizotropik hale dönüştürülebilir.

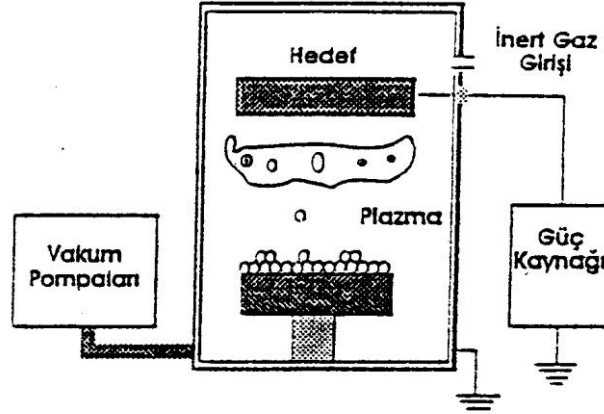
Sıçratma yönteminde, buharlaştırma yöntemine göre basınç yüksek olmasına rağmen çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi hemen hemen aynıdır. Sıçrayan atomlar kaplanacak parça yüzeyine ulaştıklarında ortalama kinetik enerjileri 0,4-10 eV'tur [2]. Buharlaştırma yönteminde ise bu, 0,3-1 eV civarındadır [2,4].

Eğer hedef malzeme uygun bileşimde yapılırsa sıçratma yöntemi ile alaşım kaplamak mümkündür[2]. Elde edilen kaplamalar, buharlaştırma yöntemindeki kolonsal yapıya daha yakındır. Kaplama hızı reaktif gaz kullanımında hedef malzemesinin zehirlenmesi ile düşer. Bu yöntemle çok katlı kaplamalar yapmak mümkündür.

Sıçratma teknikleri, Planar Diode sıçratma, Triode Sıçratma, Magnetron Sıçratma, Radyo Frekansı (RF) ile Sıçratma, İyon Demeti ile Sıçratma, Reaktif Sıçratma teknikleri olarak sıralanabilir.

2.3.1. Planar Diode Sıçratma Tekniği

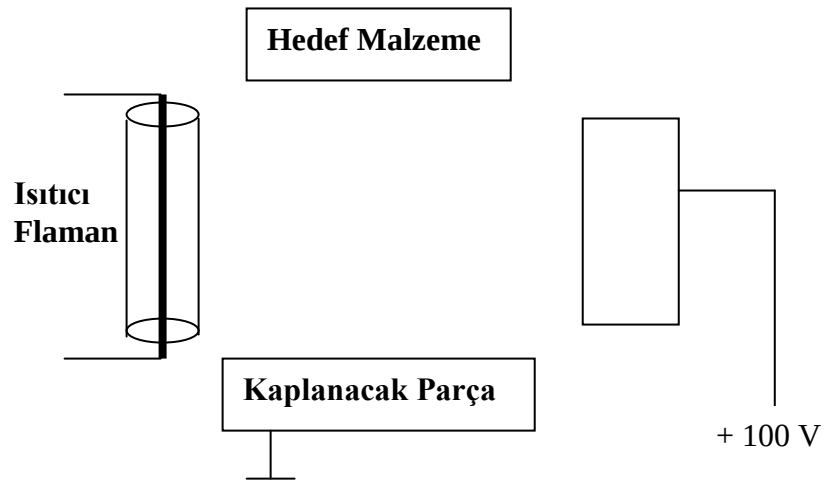
Bu teknikte kullanılan hedef düz yüzeylidir ve hedef ile vakum odası arasına 1-5 kV'luk potansiyel uygulanmıştır. Kaplama hızı diğer yöntemlere göre düşüktür. İnce, kompleks kaplamalar ve küçük boyutlu laboratuvar tipi uygulamalar için uygundur. Çok basit bir sistem olması (Şekil 2.3) en büyük avantajıdır [2].



Şekil 2.3. Planar diode sıçratma tekniği [2].

2.3.2. Triode Sıçratma Tekniği

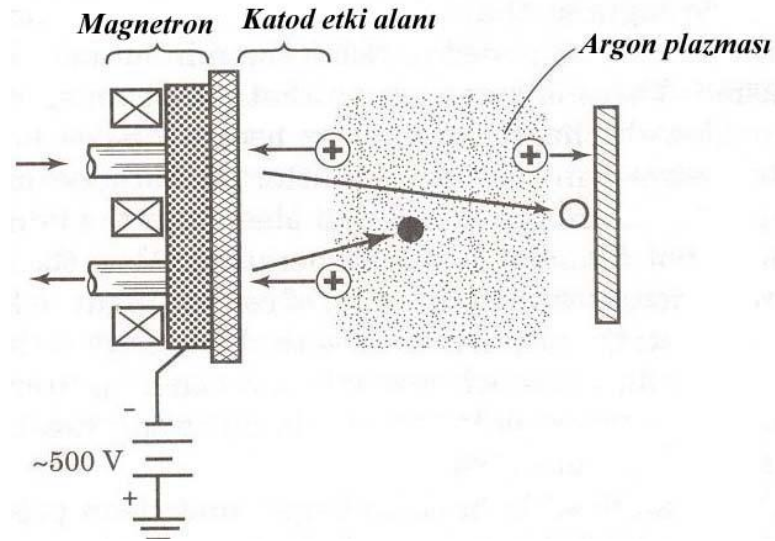
Planar Diode Sıçratma Tekniğine ilave olarak ısıtıcı filaman ve (+) potansiyelli (100 V) bir elektrod içermektedir. Isıtıcı ve (+) potansiyelli elektrot, gaz iyonizasyon derecesini artırarak sıçratma verimini (Şekil 2.4) artırmaktadır[2].



Şekil 2.4. Triode sıçratma tekniği [2].

2.3.3. Magnetron Sıçratma Tekniği

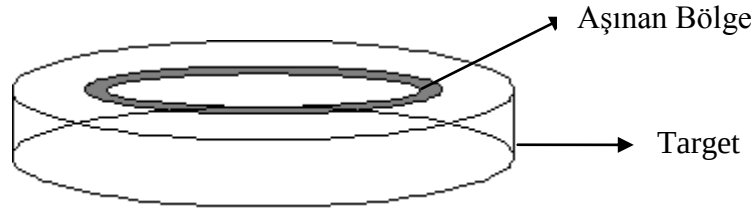
Bu yöntemde kullanılan elektrik ve manyetik alanlar hedeften çıkan elektronların düz olmayan bir yolda ilerlemelerini sağlar, bu da daha fazla Ar^+ iyonizasyonuna yol açar. Vakum odasında yaratılan manyetik alanlar sayesinde sıçrayan atomlar yönlendirilebilmektedir. Bu sayede büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında uniform bir kaplama kalınlığı elde edilebilir [2]. Tipik bir magnetron yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Tipik bir magnetron yapısı [5]

Magnetronlarda, mıknatısların oluşturduğu çapraz manyetik alan hedef üzerinde birleşir. Bu nedenle, ışıyan elektronlar orbitallerinde hapsolurlar. Bunun sonucu olarak, elektronlar birbiri ile çarpışıp anotta toplanana kadar gitme yollarını (path length) çok yükselmiş olurlar. Elektronların gideceği yol, elektron boşluğundan (gap) çok daha fazla olduğundan plazmayı devam ettirmek için gerekli olan en düşük basınç; magnetronda planar diode tekniğine göre çok daha düşüktür. Örneğin 3 Pa (22.5 mTorr) yerine 0.1 Pa (0.75 mTorr). Sıçratılan partiküller kinetik enerjilerini numuneye ulaşana kadar kaybetmedikleri için oluşturulan film yapısına yararlı etkileri bulunmaktadır. Aynı zamanda birikme hızı artar çünkü sıçratılan parçacıkların hedef üzerinde tekrar toplanması ve etrafa saçılması engellenir. Fakat hala kayda değer miktarda tekrar birikme (redeposition) hedefte gözlenir. Son olarak planar diode tekniği ile yüksek voltajda elde edilen plazma yoğunluğu magnetronda düşük voltajla (500 V) elde edildiği için elektron verimliliği sağlanır.

Magnetron ile kaplama yapılırken oluşan en büyük problem sıçratma sonrasında veya sırasında erozyona uğratılan yüzeyin homojen olarak aşınmamasıdır. (şekil 2.6) Bu hata, sabit numune üzerine kaplama yapılırken negatif iyonların film yapısını etkilemesiyle (negatif iyonların ışıma doğası) daha fazla belirginleşir. Birikim hızı daha az heterojen yapıda olur;çünkü sıçratılan partiküller nötürdür. Radyo frekansı kullanılarak normalde kaplama yapılamayan yalıtkan katot malzemeleri ile de kaplama yapılır.



Şekil 2.6. Magnetronla kaplama yaparken aşınan target yüzeyi

Magnetronun birçok tipi olmasına rağmen, en bilinen tipi planar magnetron tipidir (Şekil 2.7). Sıçratılacak malzemenin kalınlığı 3 ila 10 mm arasında değişir. Malzeme magnetron üzerinde bulunan bakır bir altlığa oturtulur. Burada bakır kullanılmasının sebebi ısı iletkenliğinin yüksek olması ve hedef ile reaksiyona girmemesidir. Bakır altlığı soğutan magnetrondaki su soğutma sistemi sayesinde malzemenin fazla ısınması engellenmiş olur. Termal iletkenliğin çok iyi sağlanması için hedefin bakır plakayla çok iyi temas etmesi gerekir. Bunun sağlanması için kullanılabilecek yöntemler; hedef-bakır plakanın lehimlenmesi, bir iletken epoxy ile yapıştırılması ve sıkı geçmedir. Soğutma suyu olarak deiyonize su kullanılmalıdır. Çünkü, deiyonize su kullanımı bakırın korozyonunu engeller.

Tüm hedef yapısı seramik yalıtkan bir ring vasıtasıyla (ki bu da üzerinde bulundurduğu o-ring'lerden dolayı vakum duvarının bir parçası) elektriksel izolasyon için toprağa bağlanır. Sıçratılacak malzemenin etrafını kuşatan topraklanmış koruyucu tabaka hemen hemen hedefle temas halinde olmasına rağmen hedefe bitişik olan toprağa bağlanmış olan metal vakum duvarı anot gibi davranır. Anot hedefin hemen yanında olduğundan plazmanın oluşumu ikisi arasında olmaz. Yanyana konmuş 3 mıknatıs manyetik alanı oluşturur. Fakat bunların oluşturduğu manyetik alan devreyi tamamlamaz. Bu nedenle bu mıknatıslar demir plakaya bağlanarak manyetik alan devresi oluşturulmuş olur. Nd-Fe-B mıknatısları konularak katot üzerinde 1 kggaussa ulaşan manyetik alan şiddeti elde edilebilir.

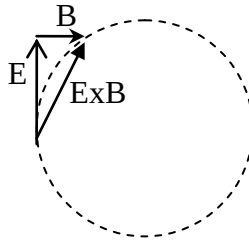
Plazma başladığı takdirde hedef üzerindeki elektrikselsel alan (E) sayesinde hedeften saçılan elektronlar plazma içerisinde hızlanırlar. Fakat manyetik alan (B) elektronların aynı zamanda Şekil 2.7’de görülen orbital üzerinde dalgasal hareketi yapmasını sağlar. Bu orbitalinin yarıçapı B ’ye bağlıdır; çünkü elektron hızı B manyetik alanına diktir (Eşitlik 1.1).

$$R_c = M_e V_{\perp} / q_e |B| \quad (1-1)$$

Bu eşitlikte r_c orbital yarıçapını, $V_{\perp}$ manyetik alana dik hızı, M_e elektron kütlesini ve q_e elektronun yükünü göstermektedir.

B ’nin elektronlara etki etmesi için , basınç olabildiğince az olmalıdır; fakat elektron ortalama serbest yolu orbital yarıçapından çok küçük olmamalıdır. Bu nedenle basınç birkaç Pa’dan daha küçük olmalıdır. Bu durumda plazma elektronları magnetiklenmiş olarak adlandırılabilir fakat iyonlar magnetize olmazlar.

Magnetron çok daha yüksek basınçlarda da bir sıçratma kaynağı olarak kullanılabilir; fakat bu durumda B (manyetik alan) yerine gaz saçılımı elektron davranışını kontrol eder. Düşük basınçlarda magnetron Şekil 2.7’deki gibi davranış gösterir. Hedef yüzeyinden uygulanan voltaj (E) ile dikey olarak saçılan elektronlar manyetik alan (B) ile yatay yönde ötelenirler. Sonuç olarak elektronlar aniden yönlerini değiştirip hedefe doğru yönelirler. Fakat elektronlar hedefe yaklaştığında E ’nin etkisi ile tekrar yönünü değiştirir; böylelikle kısır bir döngü oluşur. Bu olay sonucunda oluşan net hareket hedef yüzeyinde saat yönünde hareket eden bir çember oluşturur ki bu da E ve B ’nin vektörel toplamından oluşan yöndür. (Şekil 2.8)

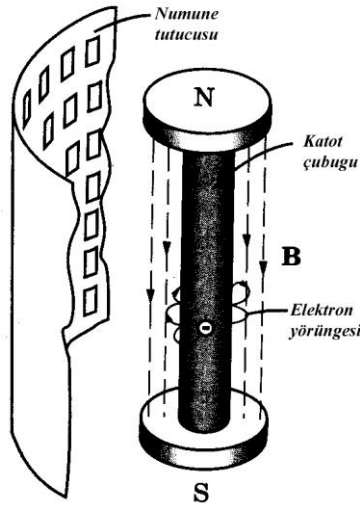


Şekil 2.8. Elektron hareketinin elektrikselsel alan ve manyetik alan etkisiyle oluşumu

Eğer herhangi bir çarpışma yoksa ve E değişmiyorsa, hedef yüzeyinde 0 kinetik enerjiyle sahip olan elektronlar çembersel bir yol izlerler ki bu da tekerlek üzerindeki bir noktanın yol boyunca hareket etmesi gibidir. ExB ‘nin kuvveti hızda değişmeye neden olur (Eşitlik 1.2).

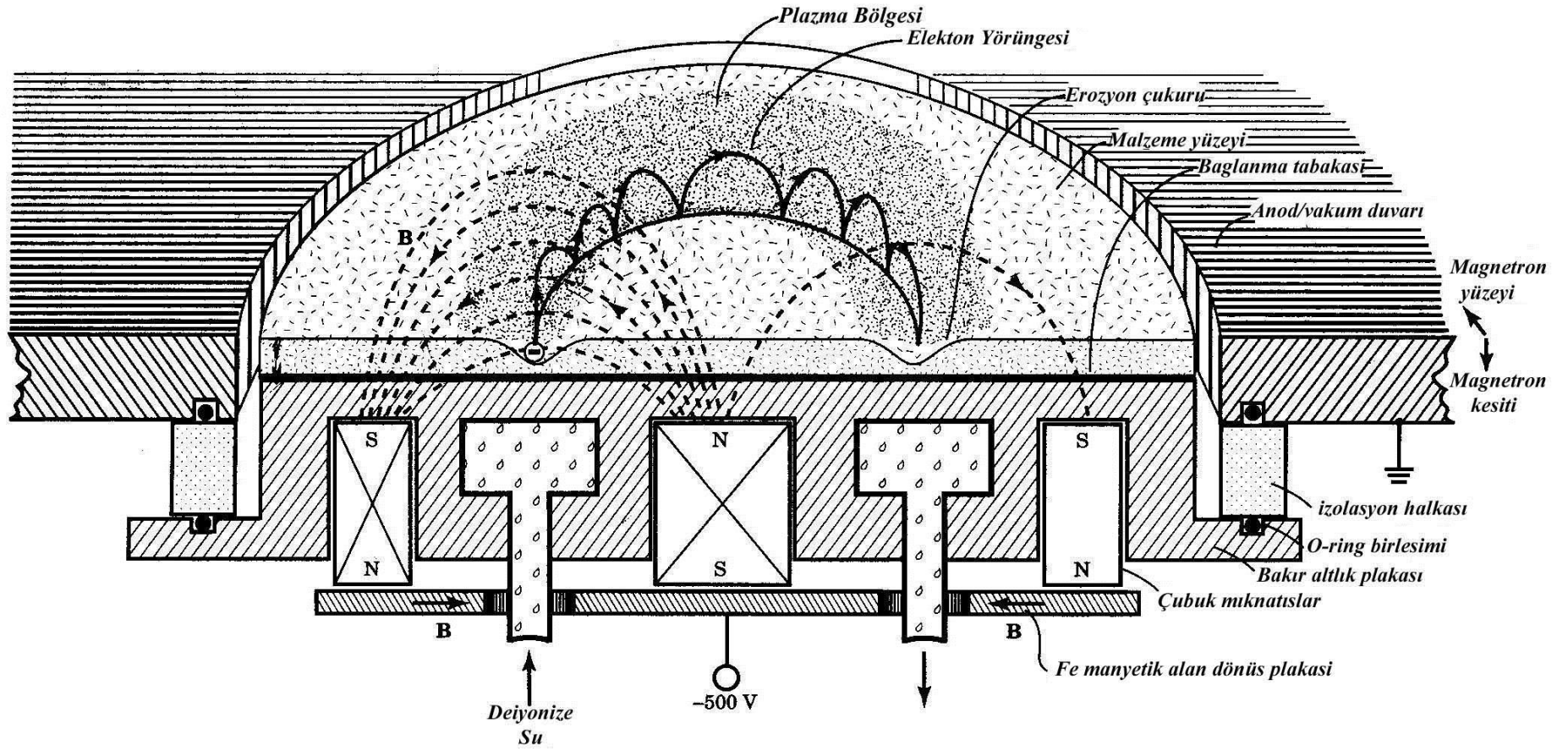
$$U_d (m/s) = \frac{|E|(V/m)}{|B|(tesla)} \quad (1-2)$$

Aslında elektronların çizdiği yörünge daha karışıktır; çünkü bu sırada elektronlar arasında çarpışmalar meydana gelir ve Elektriksel alan (E) hedeften uzaklaştıkça düşer. Bu nedenlerden dolayı elektron yörüngesinde değişimler olur. Bununla birlikte, magnetronlarda ölçülen U_d tahmin edilenden (eşitlik 1.2) çok daha büyüktür. Çünkü plazma dalgası elektron hareketini engeller. İyi bir magnetron dizaynında $E \times B$, elektron dağılmasını önleyecek şekilde ayarlanmalıdır. Şekil 2.9’da gösterilen magnetron çeşiti daha yeni bir magnetron tipi olup verimi daha yüksektir. Çünkü hedef yüzeyinde homojen bir aşınma olmaktadır. Ayrıca, hedef etrafına konan silindirik numune tutucusu kullanılarak bir çok numunenin aynı anda homojen bir şekilde kaplanmasına olanak sağlamaktadır.

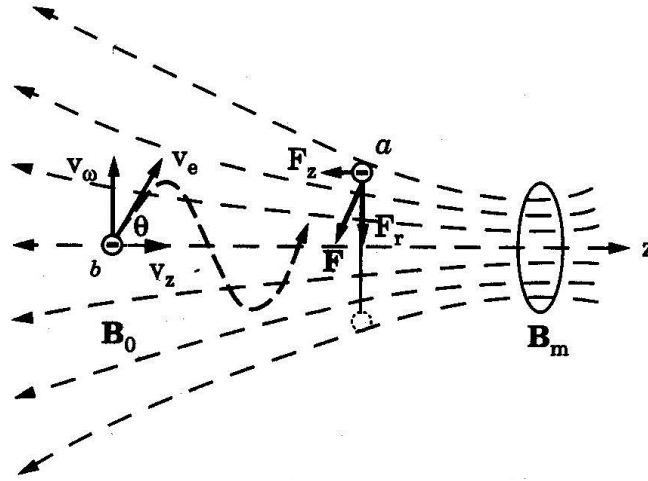


Şekil 2.9. Silindirik geometrideki bir magnetronun şematik gösterimi [5]

Planar magnetronların en büyük handikapı hedef malzemesinin çukurlaşmış erozyon bölgesi göstermesidir. Bu çukurlaşmış dar bölge plazmanın merkezsel baskısı nedeniyle oluşur. Plazmanın merkezsel baskısı ise magnetik ayna etkisinden kaynaklanır.(Şekil 2.10)



Şekil 2.7. Planar magnetronun yapısı ve davranışı. Elektron – orbital yarıçapı prensibin anlaşılması için normal boyutundan çok daha büyük gösterilmiştir. [5]



Şekil 2.10. Elektronların manyetik ayna (magnetic mirror) içindeki davranışı [5]

Bu etki diğer bütün magnetik sıçratma plazmaları için geçerlidir. Bir elektron düşünelim ve buna A diyelim ve bu elektron V_e hızıyla manyetik alan etkisiyle Z eksenine dik bir şekilde yüzeyde bir orbital çizsin. Artan manyetik alan etkisiyle bu elektronun hızı artar. Bu durum şekilde birleşen alan çizgileriyle gösterilmiştir. Bu durumda elektron üzerinde uygulanan kuvvet(F); $V_e \times B$ yönünde olacaktır ve bu da B'ye diktir. Orbital üzerinde oluşan B kuvveti Z'ye paralel olmadığından F kuvveti F_z ve F_r olmak üzere ikiye ayrılır. F_z kuvveti elektronu birleşme alanından uzaklaştıran kuvvettir. Ama dikkat edilmelidir ki, bu durum aynı zamanda, bir alanın ters polarizasyonunda veya yükünde geçerlidir. F kuvveti V_e 'ye her zaman dik olduğundan elektronun kinetik enerjisi bütün proses boyunca değişmeden kalacaktır. Bundan dolayı eksensel ivmelenmeye (V_z) V_w 'deki hız düşüşü eşlik etmelidir.

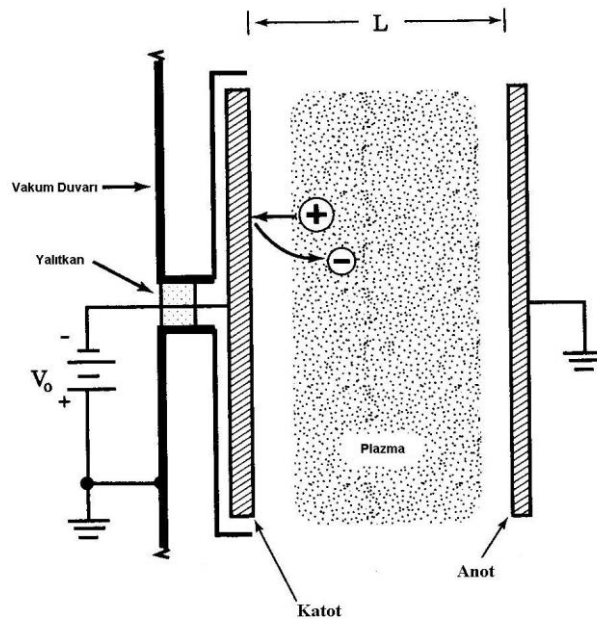
Aynı şekilde hızı V_e olan bir B elektronu düşünelim. Bu V_e 'nin de V_z ve V_w olan 2 bileşini olsun. Bu elektron birleşme alanına doğru spiral çizerek hareket ederken yönlendirilmiş hız V_z düşer ve buna bağlı olarak termal olan V_w artar. Eğer V_z maksimum alan şiddeti olan B_m 'ye gelmeden önce sıfırı geçerse manyetik ayna sayesinde geri yansıtılır ve geldiği yönde ivmelenerek geri döner. Bu geri dönme sırasında V_w da düşer(soğur). B elektronunun geri yansıma ihtimali yaklaşma açısı olan θ 'ya bağlıdır. θ açısı da manyetik alanın en düşük olduğu B_0 noktasında ve Z pozisyonundaki açıdır. B'deki kesirsel değişme orbitaller boyunca düşük oluyorsa, enerjinin dönüşümü ve momentum çok basit bir formülle açıklanabilir. Bu formül aşağıda verilmiştir.

$$\sin^2 \theta = |B_0 / B_m| \quad (1.3)$$

Formülden anlaşıldığı gibi, θ açısına bağlı olarak manyetik alanın elektronu yansıtıp yansıtmayacağı belirlenebilir.

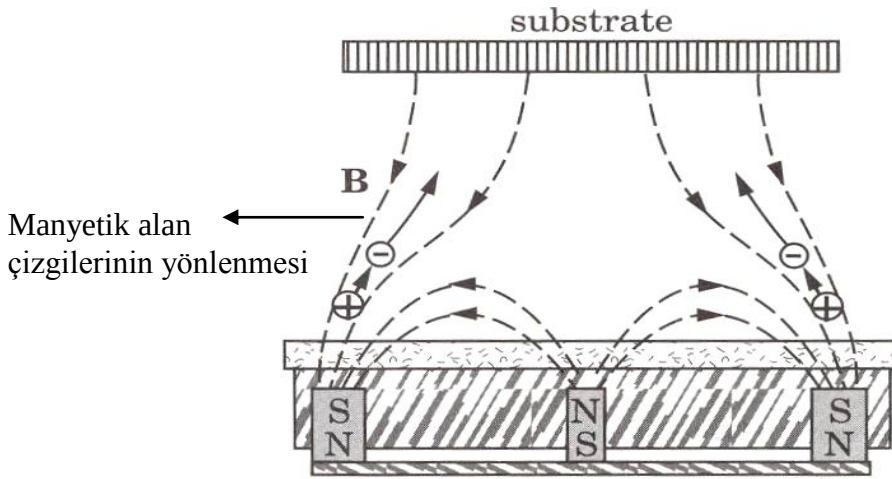
Şekil 2.7'ye döner ve manyetik ayna etkisini magnetron işlemiyle ilişkilendirdiğimizde görürüz ki, plazma elektronları küçük ve büyük magnetron yarıçaplarından uzaklaşmaya zorlanırken, manyetik alan bu elektronların manyetik kutup başlarında toplanmasını sağlar. Plazma elektronları bu aynalar tarafından sıkıştırılır ve bu da B'nin değişmediği bölgede ortalama bir yarıçap oluşturur. İşte bu bölge iyon bombardımanının ve plazmanın en kuvvetli olduğu yerdir. Bu olumsuz etki daha düzgün yani değişim göstermeyen bir manyetik alan dizaynıyla azaltılabilir. Magnetronlarda plazma sıkışması sonucu meydana gelen film kalınlığındaki heterojenlik sıçratma sırasında numuneler çevrilerek engellenebilir.

Magnetronun ters manyetik alanı sayesinde target üzerinde plazma yoğunlaşması, planar diode (Şekil 2.11) kullanıldığında kaplanacak malzeme üzerinde çok düşük bir plazma yoğunlaşmasına yol açar. Bu nedenle kaplanacak malzeme üzerinde gidecek iyon sayısında düşüş görülür. Bu durum, sadece sıçratılan nötür partiküllerin film yapısını optimize edecek kadar kinetik enerji taşıması veya iyon bombardımanından dolayı kaplanacak malzeme yüzeyinin ısınmasını engellenmede istenir. Bunun dışındaki durumlarda kesinlikle istenmez. Düşük basınçlarda iyon bombardımanı artırıp kaplama yapılmasının istendiği durumlarda dengelenmemiş magnetron kullanılabilir.



Şekil 2.11. Planar diode sıçratma tekniğinin genel gösterimi [5]

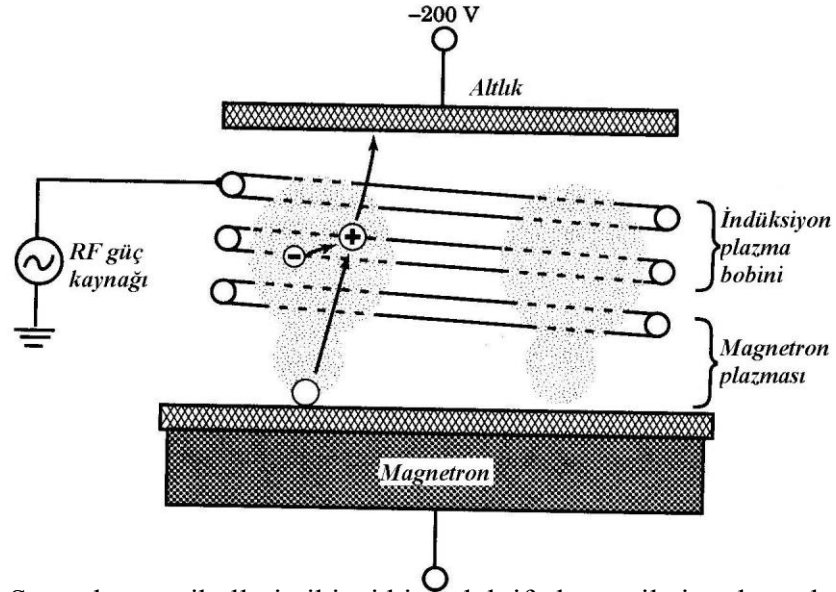
Dengelenmemiş magnetronlarda, dışarıda bulunan mıknatıslardan çıkan manyetik alan çizgilerini itemeyecek büyüklükte diğerlerine göre daha küçük bir çubuk mıknatıs merkeze yerleştirilir. Bu nedenle bazı manyetik alan çizgileri direkt olarak kaplanacak malzeme üzerine yönelir. (Şekil 2.12) Elektronlar manyetik alana paralel olarak hareket ettiklerinden, manyetik alan elektron hareketini etkilemeyecektir. Bu nedenle elektronlar, manyetik alan çizgilerini kullanarak kaplanacak malzemeye doğru hareket edecektir. Elektronlar bu hareketi sırasında artı yüklü iyonları da itecekler yani numune doğru yönlendireceklerdir bu da numune üzerine giden iyonların sayısını arttırarak iyon bombardımanı güçlendirecektir. Bombardıman enerjisi numuneye negatif hızlandırma voltajı uygulanarak daha da arttırılabilir.



Şekil 2.12. Dengelenmemiş bir magnetronda plazmanın manyetik alan çizgileri boyunca malzemeye gidişinin şematik gösterimi [5]

İyon bombardımanı güçlendirmenin bir başka yolu ise, nötral olarak sıçratılan partiküllerin kaplanacak malzemeye ulaşana kadar iyonize edilmesidir. Bu olay şekil 2.13 te gösterilen şekilde gerçekleştirilebilir. Şekilde görüldüğü gibi magnetron ve kaplanacak malzeme arasına endükleyci bir plazma bobini yerleştirilir ve bu bobine rf güç verilir. Bu şekilde magnetron plazmasına ilave kaplanacak malzemeye doğru yönelmiş ikinci bir plazma elde edilir. Sıçratılan parçacıkların kaplanacak malzeme yüzeyine taşınım süresini arttırmak için basıncın 4 pascal civarına yükseltilmesi ve 8-10 cm büyüklüğünde ikinci bir plazma kullanılmasıyla, sıçratılan partiküllerin % 85'i iyonize edilebilir. Elde edilen iyonizasyon değeri sadece argon iyonlarının kullanımıyla elde edilen değerden çok daha yüksektir çünkü metallerin iyonizasyon potansiyeli çok daha düşüktür. İyonize edilmiş metal daha sonra altlığa negatif

hızlandırma voltajı uygulanarak kaplanacak malzeme üzerine doğru hızlandırılır. Ar^+ hızlandırmasına ilave olarak Metal-iyon hızlandırması kullanıldığında biriktirilen metalin kaplanacak malzeme yüzeyine dik olarak gelmesini sağlar böylelikle sadece Ar^+ hızlandırmasında meydana gelebilecek olan film oluşum topografyasındaki homojensizlikler önlenir. Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle de bu yüksek iyonizasyon oranına ulaşılır fakat bu yöntemde makro partiküllerin yüzeye yapışması problemiyle karşılaşılır.



Şekil 2.13. Sıçratılan partiküllerin ikinci bir indüktif plazma ile iyonlaştırılması [5]

2.3.4. Reaktif Sıçratma Tekniği

Reaktif Sıçratma Tekniği aslında bir yöntem değildir. Bilinen sıçratma yöntemlerinde, eğer kaplanacak malzeme bileşenlerinden en az biri ortama gaz halinde verilirse (Örneğin TiN kaplamada ortama reaktif gaz olarak N verilmesi) yöntem Reaktif Sıçratma olarak isimlendirilmektedir [2].

Ortama verilen reaktif gaz ile kaplanacak malzeme arasındaki reaksiyon hedef malzeme yüzeyinde oluşur ve daha sonra bu bileşik sıçratılır. Reaksiyon, aynı zamanda kaplanacak parça yüzeyinde de oluşmaktadır [2].

Reaktif sıçratma yöntemi ile;

- 1) Kompleks bileşimli kaplamalar, kolaylıkla ve ucuza üretilen hedef malzemelerle yapılabilir (TiN kaplama için Ti hedef malzemesi kullanılması),

2) Yalıtkan malzemelerin DC sıçratması ile kaplanması mümkün olmaktadır (hedef malzeme iletken, oluşan kaplama yalıtkan),

3) İstenilen bileşimde kaplamalar elde etmek mümkündür.

2.4. İyon Kaplama Yöntemi

Bu teknik buharlaştırma yöntemine benzetilebilir. Kaplanacak malzeme buharlaştırmaya benzer bir yöntemle buharlaştırılır, oluşan buhar, gaz akış (glow) deşarjı (akış deşarjı kaplanacak parçaya negatif potansiyelle bias uygulayarak üretilir) boyunca taban malzemeye ulaşırken buhar fazındaki atomların enerjileri yükseltilir ve iyonizasyon sağlanır. Böylece kaplanacak parçaya uygulanan negatif potansiyel (BIAS) sayesinde ortamdaki iyonlar parçaya doğru yönlendirilir ve hızlandırılır [2,4,6]. Kaplama öncesi uygulanan yüksek BIAS voltajı ile hem kaplanacak parçanın yüzeyi temizlenir hem de parça ısıtılmış olur [1,2,4,5]. Tabii bu yöntemde oluşturulan plazma mekanizması önemlidir.

Yalıtkan parçaların (cam, seramik) bu yöntemle kaplanması sırasında yüzeydeki pozitif yük birikmesi önlenmelidir, aksi halde parça yüzeyi kaplanacak malzeme iyonlarını iter. Bu olay, kaplanacak parçanın arkasına konacak metal bir taşıyıcıya DC yerine RF BIAS uygulayarak çözülebilir. Bu sayede pozitif yarı periyotlarda plazmadan gelecek elektronlar bu pozitif yüklenmeyi önleyeceklerdir [7].

İyon Kaplamada atomların enerjilerinin yüksek olması sayesinde iyi bir yapışma elde edilebilmesinin yanısıra kaplama yapısı da değişmektedir [2,3,7]. İyon kaplamanın en büyük dezavantajı ise yüksek gaz basınçlarında çalışma gerekliliği ve maskelemenin zor olmasıdır[7].

Düşük sıcaklıklarda film az yoğunlukta oluşan çekirdeklerin incelererek büyümesi şeklinde olmaktadır ve oluşan çekirdekler, oluşacak diğer çekirdeklere perdeleme etkisi yapmaktadır. Bu nedenle meydana gelen porozitenin dışında, kaplama, yüksek dislokasyon yoğunluklarına ve yüksek iç gerilmelere sahiptir. Yüksek enerjili atomların perdelemeyi yenmesi sonucunda boşluklar içermeyen yoğun bir kolonsal yapı elde edilmektedir.

İyon kaplamada kullanılan BIAS voltajı, kaplamanın oluşumu sırasında çok önemli yapı değişimlerine yol açmaktadır. Uygulanan BIAS voltajı sayesinde gelişen kolonsal yapının sivri bölgeleri, iyon bombardımanı sayesinde sıçratılmakta ve bu sivri bölgelerin sebep olduğu perdeleme etkisi yok edilmektedir. Bu sayede daha yoğun bir kaplama yapısı elde edilmektedir [2,5,4,7].

Bu yöntemde ise buharlaştırılacak malzeme (katot (-V)) ve vakum odası duvarları arasında düşük voltaj yüksek akım özelliğine sahip bir potansiyel uygulanır (20 - 30 V, 100 - 200 A) (Şekil 2.14). Başlangıç tetiklemesi (kısa devre) sonrasında anot katot arasındaki akım geçişi katot yüzeyinde çok küçük alanlarda ark izinin (spot) oluşmasına yol açar. Ark izinin sıcaklığı 2500°C civarındadır. Bu sıcaklıkta katı malzeme hemen buharlaşacaktır. Ark izinin oluşumundan 5 - 40 ns sonra başka bir bölgeye atlaması yüzeyden homojen bir buharlaşma sağlar. Buharlaşan atomlar katodun önündeki yüksek elektron akışı sayesinde iyonize olurlar. Buharlaştırma sırasında katot malzemesinin iyi soğutulamaması veya ark izinin etrafının fazla ısınması droplet adını verdiğimiz büyük sıvı kütlelerinde yüzeyde oluşup kopmalarına sebep olmaktadır. Dropletler kaplanan malzeme üzerine yapışarak film kalitesini olumsuz yönde etkilemektedirler.

22

Genel olarak PVD tekniklerine bakıldığında, Buharlaştırma tekniğinde, yüksek biriktirme hızları ve çok ekonomik proses olmasına rağmen taban malzemeye oldukça zayıf yapışma gösteren filmler üretilir. Sıçratma yöntemi düşük biriktirme hızlarında çalışmasına rağmen kaliteli kaplama üretir. Buharlaştırma yöntemi ile alaşımların ve refrakter malzemelerin biriktirilmesi imkansız olmasına rağmen sıçratma yöntemi ile verimli bir şekilde biriktirilebilmektedir. İyon kaplama tekniği yüksek biriktirme hızları ve oldukça kaliteli kaplama sunmasına rağmen çoğu uygulamalar için uygun değildir[2-7].

3. SERT VE ÇOK SERT NANOKRİSTALİN KAPLAMALAR

Sert seramik kaplamalar 1970’li yıllardan beri sürtünme ve aşınmanın söz konusu olduğu parçalarda, çalışma koşullarını geliştirmek ve parça ömrünü arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Günümüze gelene kadar bu tür kaplamaların oksidasyon dirençleri, sertlikleri ve aşınma ömürleri kaplama teknikleri ile beraber gelişme göstermiş ve gelişme göstermeye devam etmektedir. Bu gelişmeler sayesinde kaplama sıcaklığı düşürülerek kaplanabilecek taban malzeme çeşitliliği arttırılmış, üretilmekte olan kaplamalarda yapısal ve morfolojik gelişmeler sağlanmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun kaplamalar elde etmek mümkün olmuştur. [8]. Yapışmanın kötü olduğu kaplamalarda bir ara katman kullanarak yapışma özellikleri geliştirilmiştir. Kaplı parçaların çalışma koşulları gözönüne alınarak uygulama koşullarına göre kaplama seçimi ve kaplamaların kimyasal ve fiziksel özellikleri optimize edilmiştir. [8,13]

Seramik kaplamaların sertkillerini gözönüne aldığımızda kaplamaları iki gruba ayırmak mümkündür:[8]

1. Sert Kaplamalar : Sertliği 40GPa’ dan düşük kaplamalar.
2. Çok Sert Kaplamalar: Sertliği 40GPa’ dan yüksek kaplamalar.

Günümüzde üretilen seramik kaplamalara bakıldığında çok sert kaplama sınıfına giren çok az sayıda kaplama olduğunu görülür. Kübik bor nitrür, elmas benzeri karbon kaplamalar, elmas kaplamalar ve amorf karbon nitrür, bu tip çok sert kaplamalara verilecek örneklerdir.

Klasik yöntemlerle üretilen malzemelerde 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 değişimler söz konusu olmaz.

Malzemelerin tane boyutları nanometre mertebesine gittikçe (≤ 10 nm) tamamen yeni özellikler elde edilebilmektedir. Malzemelerin manyetik, elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde ciddi değişimler veya yeni özellikler kazanmak nanokristalin yapılarla mümkün olabilmektedir. Bu malzemelerin davranışlarını tane sınırları belirlemektedir. Klasik boyuttaki tanelere göre nanometre boyutundaki kristallerde taneyi oluşturan atomların çok büyük bir kısmı tanenin sınırlarında yer almaktadır.[9,10].

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.

Nanokristalin malzemelerin üretimi, yüksek çekirdeklenme oranına sahip ve çekirdeklerin büyüme hızının düşük olduğu yöntem ve koşullar ile mümkündür. Kaplama yöntemlerinde kaplama parametrelerini değiştirerek bu koşulları oluşturmak kütleli üretim metodlarına göre daha kolaydır.

3.1. Nanokristalin Alaşım Kaplamalar

Alaşım filmlerin yapısı alaşım elementlerine ve miktarlarına göre değişmektedir. İki grup alaşım filminden söz etmek mümkündür. Birinci grupta, XRD patternlerinde dar pikler veren ($\text{FWHM} \leq 1^\circ$) (FWHM: pik yarı yükseliğindeki genişlik) filmler, ikinci grupta x-ışınları difraksiyonunda çok geniş ve yüksekliği düşük pikler ile tanımlanabilen nanokristal veya amorf yapıdaki filmler bulunmaktadır.

Ana elemente ikinci bir elementin ilave edilmesinin malzemenin oluşumunu etkilediği bilinmektedir. Bu sayede malzemenin yapısı ve tane boyutları kontrol edilebilir. Kaplama sırasında ilave edilen elemente ve miktarına bağlı olarak kaplamanın özellikleri değişimler göstermektedir. Alaşım filmlerin yapısı alaşım elementlerinin ana fazda çözünabilirliği ile yakından ilgilidir. İlave edilen element veya elementler, katı eriyik oluşturabilirler veya intermetalik bileşikler yapabilirler veya iki ayrı faz olarak kompozit bir şekilde bulunabilirler.

Örneğin sıçratma metodu ile üretilmiş katı eriyik oluşturan NiCr (%80/20 ağırlık) filmlerde kaba taneli bir yapı elde edilmiştir. Bunun yanında yine sıçratma metodu ile üretilmiş birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmayan ZrCu (% 70/30 ağırlık) filmlerde ise birçok intermetalik bileşikler oluşmuş ve nanokristalin bir yapı elde edilmiştir[11].

Plazma temelli kaplama sistemlerindeki yoğun enerji , yüksek sıcaklıklarda oluşması beklenen fazların çok düşük sıcaklıklarda üretilmesini mümkün kılmaktadır. Kaplama sırasında uygulanan BIAS voltajı ve yüzeye uygulanan Ar^+ iyon bombardımanı büyüyen filme yüksek sıcaklık fazlarının oluşması için gerekli enerjiyi verebilmektedir. Bu enerjinin atomik düzeyde olması çok çabuk tükenmesine ve oluşan fazın çok hızlı olarak soğumasına yol açmaktadır. İyon bombardımanı yüzeyi atomik düzeyde ısıttığı için buna “atomik düzeyde ısıtma (ADI)” adı da verilmektedir. Klasik ısıtmadan çok farklı olan ADI’ da iyonların kinetik enerjileri yüzeyde çok küçük alanlara hemen transfer olmakta ve hemen harcanmaktadır. Bu yüzeyde geniş bir alanın çok kısa bir süre için yüksek sıcaklıklara çıkması ve aniden soğuması anlamına gelmektedir. Nitekim ADI’ da soğuma hızları yaklaşık 10^{14} K/s[12] mertebelerindedir.

Musil [13] ve arkadaşlarını yaptığı çalışmalar, alaşım kaplamaların nitrürleri üretildiğinde x-ışınları piklerine genişleme yani tane boyutlarda küçülme olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak sıcaklığının artırılması yapıyı nanokristalinden nanokompozite dönüştürmektedir.

3.2. Nanokompozit Kaplamalar

Nanokristalin alaşım kaplamalarda sisteme azot ilavesi ile nanokompozit kaplamalar üretmek mümkündür.

Nanokristalin filmlerin yapısı uygulanan bias voltajı, kaplama sıcaklığı ve kısmi azot basıncı ile kontrol edilebilir. Misina ve arkadaşları[14] reaktif manyetik sıçratma yöntemi ile üretilmiş TiN-Ni nanokompozit kaplamalarda uygulanan BIAS voltajının ve kaplama sıcaklığının filmin yapısına olan etkisini incelemiş ve şu sonuçları bulmuşlardır:

Tüm kaplama koşulları aynı iken bias voltajı 0 ile –200 V arasında değiştirilmiş ve yapılan x-ışınları difraksiyonlarında pik şiddetlerinin arttığı ama tane boyutlarında

önemli bir değişme meydana gelmediği gözlenmiştir. BIAS voltajın yükselmesi filmin kristalinitesini geliştirmektedir. Tabii ki BIAS voltajının yükseltilmesi ile kaplama sıcaklığında bir artışın olması kaçınılmazdır. Dolayısı ile BIAS' in etkisini incelerken meydana gelen bu sıcaklık artışını da göz ardı etmemek gerekir. -300 V BIAS voltajında 270°C-430°C sıcaklık aralığında yapılan kaplamalarda X-ışınları difraksiyon paternlerine göre yapılan inceleme de, kaplama sıcaklığındaki artışın TiN ve Ni kristallerinin büyümesine yol açtığı gözlenmiştir.

Kaplama koşullarında, eğer enerjiler açısından Ti-N bağlarının oluşması Ti-Ni ve Ni-N bağlarının oluşumundan daha elverişli ise, ortamdaki azot Ti bağlarını doygunluğa ulaştırabilir. Bu sayede serbest Nikelin (Titanyum ile bağ yapmayan) segregasyonu mümkün olabilir ve film TiN ve Ni olarak iki ayrı fazdan oluşabilir. İki ayrı fazın oluşması için yeterli azot kısmi basıncı ve sıcaklık gerekmektedir.

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.[8]. Bazen amorf matriks yerine yine nanokristalin 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 oluşturmaya, yüksek sertlik değerlerinin sebep olduğu düşünülmektedir[15].

Çok yüksek sertliğe sahip nanokompozit kaplamaları kompoziti oluşturan iki fazın sertliklerine göre ikiye ayırmak mümkündür:

1. nc-MeN/nitrür. (Örn. a-Si₃N₄, a-TiB₂)(a:amorf)
2. nc-MeN/metal. (Örn. Cu, Ni, Y, Ag, Co)

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. Sert nanokompozit kaplamalarda

1. Kompoziti oluşturan iki faz da kristalindir.
2. İki fazda da kristalografik olarak tercihli bir yönelme yoktur.

Çok sert nanokompozit kaplamalarda ise;

1. Kompoziti oluşturan iki fazdan biri kristalin diğeri ise amorf yapıdadır.
2. Kristalin fazda kristalografik olarak güçlü bir yönelme söz konusudur.

Nanokompozit kaplamalar bir veya iki sert kristalin faza sahiptir. İkinci faz ise ya amorf ya da kristalindir. Bazen ikinci fazın miktarı nc-ZrN/Cu (1-2 %at Cu) örneğinde olduğu gibi çok azdır. Bu gibi durumlarda ikinci fazın kristalin veya amorf olduğunu x-ışınları difraksiyonu ile tespit etmek mümkün değildir. Bu gibi durumlarda ikinci fazın yapısı ancak geçirimli elektron mikroskopisi ile tespit edilebilir. Nanokompozit kaplamaları bu açıdan sınıflandırdığımızda, iki gruptan söz etmek mümkündür:

1. Kristalin/amorf nanokompozit kaplamalar.
2. Kristalin/kristalin nanokompozit kaplamalar.

Günümüzde nanokompozit kaplamaları üretmek için malzeme kombinasyonlarının seçimi ile ilgili kesin metodlar yoktur. Bu tip filmler, birbiri içinde çözünürlükleri olmayan sert nitrür oluşturabilecek alaşımların nitrürlerinden (Örn. Cu-Cr, Zr-Y) veya geçiş elementlerinin nitrür/borür veya nitrür/karbür kombinasyonlarında üretilmektedir.

İntermetalikler de sert nanokompozit kaplama üretimi için uygundur (Örn. ZrCu-N). Katı eriyik yapan alaşımların nitrürlerinden de sert nanokompozit kaplamalar üretilir (Örn. $Ti_{1-x}Al_xN$). Alaşım kompozisyonundaki x aralığında bu filmler yarı(quasi) amorfur.

Nanokompozit kaplamaların üretimi konusunda literatür incelendiğinde temel olarak iki yaklaşımdan söz etmek mümkündür. Birincisi Veprek' in[16,17]yaklaşımı olan iki fazın da sert olduğu nanokompozit kaplamalar, ikincisi ise Musil' in[18,19] yaklaşımı olan sert ve yumuşak fazlardan oluşan nanokompozit kaplamalardır.

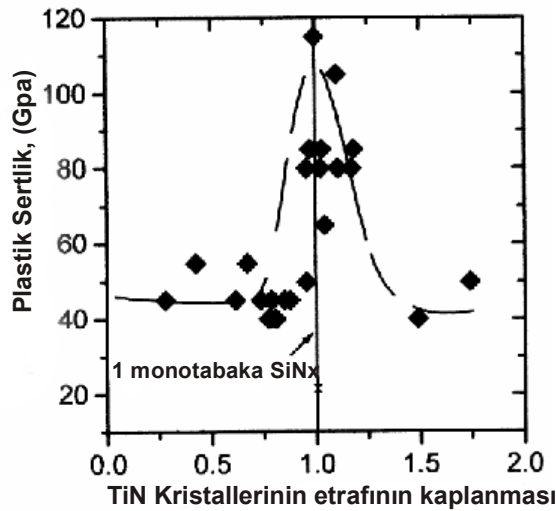
Veprek' in[16,17] yaklaşımında kompozit kaplamada çok yüksek sertlik değerleri elde etmek için tane sınırlarında güçlü bağın yanısıra iki fazın da sert olması ve mutlaka bir fazın amorf karakterde olması gerektiği savunulmaktadır. İki fazın da

nanokristalin olduğu durumda ise yine yüksek sertlikler elde edilmekte ama amorf durumdaki sertlik değerlerine ulaşılamamaktadır. Sertlik değerini arttıran diğer faktör ise tane boyutlarının küçülmesidir. Tane boyutu kritik tane boyutuna kadar küçüldükçe sertlikte artış sağlanmaktadır. Veprek nc-TiN/a-Si₃N₄/ a- ve nc- TiSi₂ nanokompozit kaplamalarla (Şekil) yaptığı çalışmada[17] sertlik artışı ile ilgili başka bir noktaya daha değinmektedir: Nanokristalin fazı çevreleyen faz ki bu çalışmada nc-TiN fazını çevreleyen Si₃N₄ fazı, amorf olmasının yanısıra nanokristalin fazın etrafında mümkün olan en ince kalınlıkta tek katman ile çevrildiğinde yüksek sertlikler elde edilebilmektedir. Katman kalınlığı arttıkça sertlik değeri düşmektedir. Veprek bu görüşü şu şekilde desteklemektedir. Daha önce yaptıkları (HR-TEM) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu çalışmalarında TiN kristallerinin boyutlarının uniform ve şekillerinin düzgün olduğunu gözlemişlerdir. Yaptıkları kaplamalarda kübik ve küresel şekillerde TiN ve TiSi₂ nanokristallerin spesifik yüzey alanlarını ve bu kristallerin yüzeylerinin bir mono katman a-Si₃N₄ fazı ile kaplanması için gerekli miktarı da hesaplayarak Şekil 3' deki grafiği oluşturmuşlardır. Bu grafikten de rahatça görüleceği üzere nanokompozitin sertliği tam 1 değerinde ki bunun anlamı kristalin etrafının 1 monolayer ile çevrenmesidir, maksimum değere ulaşmaktadır. Si₃N₄ tabakasının kalınlaşması ise sertlikte ciddi bir düşüşe neden olmaktadır.

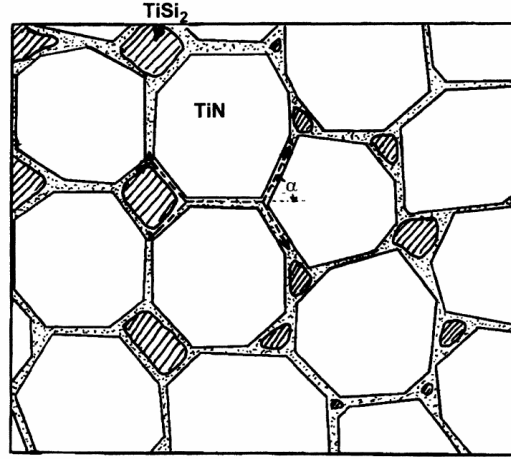
Bu çalışmada[16,17] ortaya çıkan diğer bir nokta ise üçlü sistemlerde sertliğin daha da arttığıdır. Örnek vermek gerekirse ikili nc-TiN/a-Si₃N₄ nanokompozitlerde elde edilen sertlik 40-60 GPa arasında iken üçlü sistem olan nc-TiN/a-Si₄N₄/a-TiSi₂ sisteminde elde edilen sertlik 80 GPa' dan yüksektir. Hatta bu üçlü sistemde, nc-TiSi₂ fazının çökmesi ile elde edilen yarı dörtlü sistemde sertlik değerleri 100 GPa değerlerine yaklaşmaktadır.

Veprek nanokompozit kaplamalardaki sertlik artışını Griffith teorisi ile açıklamaktadır. Griffith teorisi gevrek malzemelere uygulanan bir teoridir ve bu malzemelerde oluşan çatlakların davranışları ile tane boyutları arasında bir ilişki kurar. İlk oluşan düz çatlaklar tane boyutunu geçemez dolayısı ile tane boyutu küçüldükçe ilk çatlak boyları da küçük olacaktır. Oluşan çatlakların uç kısımları sivridir ve bu yüzden çatlak uçlarında gerilim konsantrasyonu yüksektir. Halbuki tane boyutları 3-6 nm olan nanokristalin malzemelerde söz konusu olabilecek çatlakların boyları bu boyuttan düşük olmak zorundadır.

Musil' in ise sert ve yumuşak fazları biraraya getirerek sert/çok sert nanokompozit kaplamalar üretmektedir. Bu yaklaşımda sert/yumuşak malzeme kombinasyonunun çok fazla olması konuyu ilgi çekici hale getirmektedir. Musil ve arkadaşları[18,19], yaptıkları Zr-Cu-N kaplamalarda yapının bakır oranının değişimine göre mikroyapıdaki ve sertlikteki değişimi incelemişlerdir. Bakır oranının yüksek olduğu (%23 at.) kaplamalarda tane boyutları 10-15 nm civarında ve tercihli bir yönlenme bulunmazken, bakır oranının azalması ile birlikte (%1-2 at.) ZrN (111) düzleminde tercihli bir yönlenme ve tane boyutlarında (19-38 nm) da bir artış gözlemişlerdir. Bu kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri ise yüksek bakır içeren kaplamalarda 23 GPa ve düşük bakır içeren kaplamalarda 55 GPa olarak belirlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kesit incelemelerinde yüksek bakır içeren (sert kaplama, 23 GPa) kaplamalarda kolonsal yapının olmadığı, yoğun bir yapı gözlemişlerdir. Araştırmacılar, bu kaplamalardaki yüksek miktardaki bakırın, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelediğini ve yoğun bir yapı meydana getirdiği düşünmektedirler. Düşük bakır içeren (çok sert kaplama, 55 GPa) kaplamalarda ise yüzeyi düzgün, kolonsal yapının görüldüğü yoğun bir yapı gözlemişlerdir. Bu aşamada ise araştırmacılar, düşük miktardaki bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği ve bu yüzden tercihli yönlenmenin gözlemlendiğini düşünmektedirler.



Şekil 3.1. nc-TiN kristallerinin Si_3N_4 ile çevrelenmesi faktörünün sertlik ile ilişkisi.[16,17].



Şekil 3.2. nc-TiN/a-Si₃N₄/a- ve nc-TiSi₂ nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi, TiN kristal boyutları 3-6 nm mertebesinde dir. [17]

Sonuç olarak üretilen nanokompozitteki bakır oranı kritik bir değeri aşınca nanokompozit kaplamanın sertliğinde düşme meydana gelmektedir. Bu sonucu destekleyen diğer bir çalışma ise yine Musil ve arkadaşlarının [20] CrCu-N nanokompozit kaplamalar üzerine yaptığı çalışmada ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da en yüksek sertlik değeri olan 35 GPa, %1 (at.) bakır içeriğinde ve CrN tane boyutu 70-90 nm arasında iken elde edilmiştir. Filmdeki bakır oranı yükseldikçe CrN tane boyutu küçülmekte ve sertlik değeri 15 GPa' a kadar düşmektedir. He [21] ve arkadaşlarının yaptığı Ti-Cu-N nanokompozit kaplama sisteminde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Nanokompozit kaplamanın maksimum sertliği 30 GPa değeri %2 (at.) bakır içeriğinde gözlenmiştir. Bakır oranının %2 (at.) den daha fazla olması yine sertlik değerinin düşmesine (10 GPa) yol açmıştır. Ti-Cu-N nanokompozit filminde de %2 (at.) bakır içeriğinden daha fazla bakır TiN tane boyutlarının 25 nm den 5 nm ye düşmesine yol açmaktadır. Ortalama tane boyutlarının 20-70 nm olan nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değerleri kritik (% ~2 at.) bakır oranında elde edilmektedir. Bakır içeren ve tane boyutu 10 nm ve altında olan nanokompozitlerle ilgili tek örnek Al-Cu-N nanokompozit kaplamadır. Musil ve arkadaşları [22] tane boyutu 10 nm civarında olan AlN kaplamaya bakır ilavesinin kaplamanın yapısal ve mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Bu kaplama sisteminde en yüksek sertlik değeri olan 47 GPa 9.5 nm tane boyutunda ve % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmiştir.

Musil ve arkadaşları [23] nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değeri elde edilmesinin, ikinci faz içerisinde sert nitrür tanelerinin gömülü olduğu durumda değil, sert nitrür fazlarına ait tanelerin segregasyona uğramış ikinci faz tarafından ayrıldığı veya çevrelendiği durumda mümkün olabileceği yorumunu yapmışlardır. Tane boyutu 19-38 nm olan Zr-Cu-N kaplamasında veya diğer büyük taneli nanokompozit kaplamalarda % 1-2 (at) bakır oranında en yüksek sertlik değeri elde edilirken, tane boyutu 9.5 nm olan Al-Cu-N kaplamasında en yüksek sertlik değerinin % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmesi bu yoruma aykırı bir davranış sergilememektedirler.

Günümüze kadar değişik tipte sert nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaları genel olarak sıralandıracak olursak:[8].

1. nc-MeN/a-nitrür, örneğin : nc-MeN/a-Si₃N₄ (Me=Ti, W, V), nc-TiN/a-Si₃N₄
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 bileşikler, örneğin : nc-Ti(B₂O₃)/quasi-a-(TiB₂, TiB, B₂O₃, Ti-B-C.
6. Nc-WC+nc-WS₂/EBK(DLC).
7. nc-MeC/a-C+a-nitrür, nc-Mo₂C/a-C+Mo₂N.

Yapılan bazı çalışmalar göstermektedir ki, bazı malzemelerde, tane boyutunun 10-20 nm' nin altına düştüğü durumlarda tane boyutunun küçülmesi ile malzemenin mukavemet ve sertliği düşmeye başlamaktadır. Bu ilişki negatif veya ters Hall-Petch eşitliği ile açıklanmaktadır. Araştırmacılar[24] mukavemet ve sertlikteki bu düşüşe tane sınırı kaymasının neden olduğunu düşünmektedirler. Veprek ve arkadaşlarına [24] göre tane sınırı kaymasının nedeni tane sınırına düzensiz yerleşmiş malzemenin elastik modülünün düşmesi ile ilişkilidir. Bu yüzden çok sert nanokompozit malzemelerin üretimi ancak nanokristalin faz ile segregasyona uğramış faz arasında güçlü bir bağın kurulması ile mümkün olabilmektedir.

Çok sert nanokompozit kaplama üretimi için diğer olasılık ise sert nanokristalin (≤ 10 nm) bir faz ile güçlü bir arayüzey oluşturabilecek yeterli yapısal esnekliğe

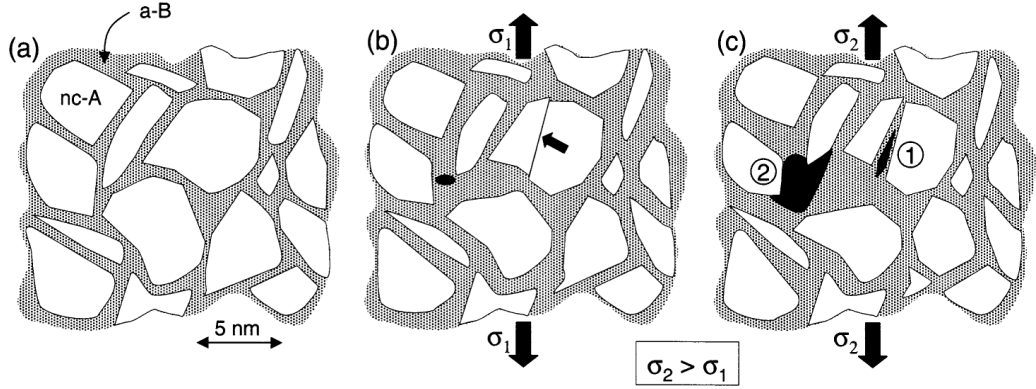
sahip amorf bir fazın kombinasyonudur. Amorf malzemeler izotropik kompozitlerde, çok kristalli malzemelerle çok kolay latis uyumsuzluğu yaratabilirler. Küçük kristallerde dislokasyon yığılmalarının oluşması zayıf bir ihtimaldir. Eğer oluşurlarsa, oluşan yığılmalar amorf yapıyı geçemezler. İki fazın da nanokristalin olduğu durumlarda ise, eğer iki fazın elastik modülleri farklı ise daha önce de bahsedildiği gibi, dislokasyonlar tane sınırlarında engellenirler. Ama bu tip bir yapıya sahip nanokompozit malzeme kırılma bir özellik gösterir.

Genellikle elastik modül negatif (basma) ve pozitif (çekme) gerilmeler ile birlikte artar veya azalır. Eğer bu ilişki basma gerilmelerinin etkili olduğu fazda çekme gerilmelerinin etkin olduğu faza göre daha etkin olarak karşımıza çıkıyorsa, arayüzeydeki uyumluluk gerilimi (coherency strains) malzemenin elastik modül değerini artırır[25].

Elastik özellikleri değişik olan iki malzemedan oluşan nanokompozit bir malzemenin şematik gösterimi Şekil 'da verilmiştir. Kompozit, nanokristalin A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf B (a-B) fazlarından oluşmaktadır. Frank-.Read dislokasyon kaynaklarının küçük kristalli sistemlerde yeterli olmaması nedeniyle plastik deformasyonun limitli olacağı düşünülebilir. Schiotz ve arkadaşları [26] nanokristalin metallerdeki deformasyonun ana etkeninin tane sınırını oluşturan fazdaki küçük kaymalar olduğunu göstermişlerdir. Çok nadir olarak, tane sınırlarında çekirdeklenmiş olan bazı dislokasyonlar tane üstünden hareket ederek yığın hataları(Stacking fault) oluştururlar (Şekil., (b)). Eğer bu hatalar başka bir dislokasyon yığını tarafından yok edilmezlerse büyük deformasyonlarda potansiyel çatlak merkezlerini oluştururlar (Şekil., (c), durum 1).

Büyük deformasyonlar, tane sınırını oluşturan sünek olduğunu varsaydığımız amorf fazda, boşlukların birleşmesi ile porların oluşmasına bunun sonucunda da çatlak oluşumuna neden olabilirler(Şekil., (b)). Birçok araştırmacı, çok yüksek kaplama sertliklerinin nedeni (Örneğin nc-TiN/a-Si₃N₄ [24,25] $E(\text{TiN}) > E(\text{Si}_3\text{N}_4)$ elastik modül farklılığı kuralı) olarak oluşan çatlakların nanokristaller arasına hapsedilmesini görmektedirler. Eğer nc-A/a-B arayüzeyindeki yapışma kuvveti lokal çekme gerilmelerine karşı koyacak kadar yeterli değilse, kararsız çatlak oluşumu, yayılması ve nanokristallerin matriksten ayrılması söz konusu olabilir(Şekil., (c), durum 2).

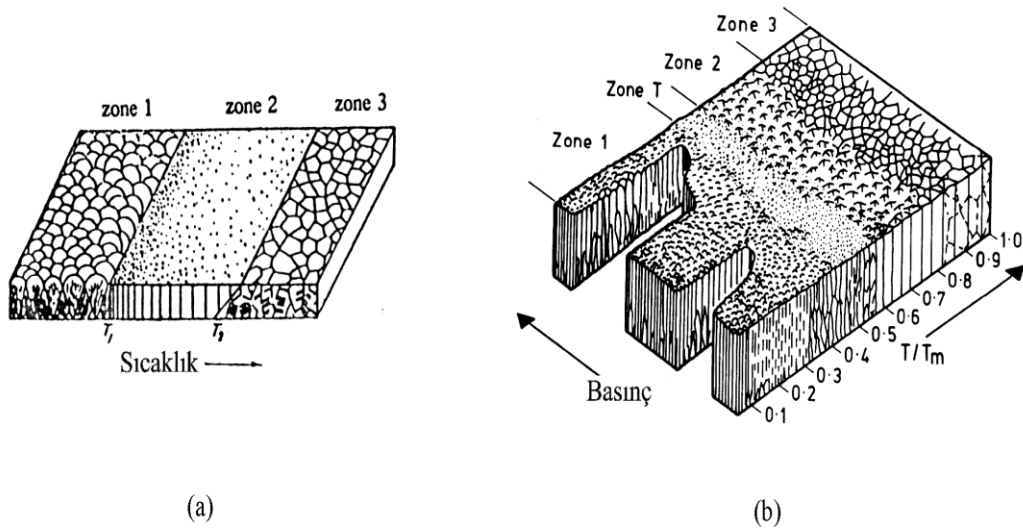
Nanokompozit kaplamaların sertlik ve tokluk özellikleri her ne kadar tane boyutundan etkileniyorsa da, arayüzeyi oluşturan fazlar ve arayüzey mukavemetinin bu özellikler üzerinde çok önemli rol oynadığı unutulmamalıdır. Mitterer ve arkadaşlarına [27] göre güçlü tane sınırları oluşturabilmek için birbirlerine kimyasal affiniteleri yüksek olan bileşiklerde optimum özelliklerin yakalanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.3. (a)Nanokompozit kaplamanın şematik gösterilişi. (nanokristalin faz A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf faz B (a-B)). (b) Tane sınırı kayması, yığın hatalarının (stacking fault) oluşmasına ve bu da dislokasyonların (ok) kaymasına, boşlukların oluşmasına neden olabilir. (c) Yığın hatalarında çatlak oluşumu (1), çatlak oluşumu ve yayılması nanokristallerin ayrılması(2).[27]

3.3. Yapı ve Zon Modelleri

Morfoloji (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstür (tercihli kristal yönelimleri) ince filmlerin mikroyapılarını tanımlamada kullanılan en önemli iki özelliktir. Morfoloji, kaplama sıcaklığı, kaplama hızı,yüzeye gelen atom veya iyonların enerjileri, geliş açları gibi kaplama parametrelerine doğrudan bağlıdır. Movchan - Demchishin ve Thornton deneysel verileri kullanarak kaplama morfolojisinin sıcaklığa göre değişimini gösteren birer model geliştirmişlerdir (Şekil 3.3). Fakat bu iki modelin de daha çok kalın filmler ($>25 \mu\text{m}$) için geliştirildiği ve ince filmlere tam olarak uygulanamayacağı bilinmelidir.



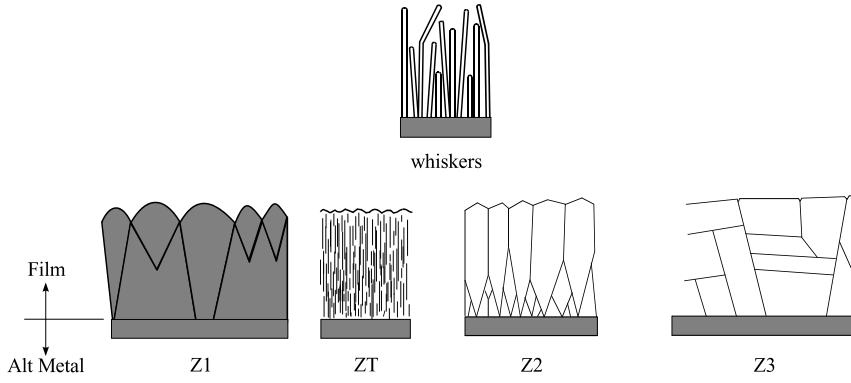
Şekil 3.4. Yapısal zon modelleri. a) Movchan and Demchishin. b) Thornton.[2,3,5]

Movchan ve Demchishin buharlaştırarak elde edilen kaplamalarda morfolojinin T_s/T_m oranına göre değişimini gösteren bir model geliştirmişlerdir. $T_s(^{\circ}K)$ kaplama sıcaklığını $T_m(^{\circ}K)$ ise kaplanan malzemenin ergime sıcaklığını göstermektedir. Thornton ise sıçratılarak elde edilen filmler için bu modeli geliştirmiş ve morfolojinin Ar^+ basıncına olan bağımlılığını da dahil ettiği yeni bir model geliştirmiştir [5].

Mochan ve Demchishin modelinde 3 ayrı zon bulunmaktadır. Z1' den Z2' ye geçiş metaller için 0.3 oksitler için 0.22 - 0.26 T_s/T_m oranıdır. Z2' den Z3' e geçiş ise 0.45 - 0.5 T_s/T_m oranında gerçekleşmektedir. Thornton modelinde ise Z1 ile Z2 arasında ZT adı verilen bir ara geçiş zonu bulunmaktadır. T zonuna sadece sıçratma değil iyon kaplama tekniklerinin hepsinde rastlanılmıştır [5].

Bazı durumlarda anormal yapılar da oluşabilir. Örneğin titanyum metalinde gözlenen sadece yüzeye dik yönde gelişen çubuk şeklindeki kristaller gibi (Şekil 3.4.(a)).

Z1 yapısı çok düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu sıcaklıklarda yüzey difüzyonu çok azdır. Fim gelişimi 3 boyutlu adacıklar modeline uygundur.ve büyüyen film yüzeyi pürüzlüdür. Birkaç nm' lik boşluklarla birbirlerinden ayrılan 10 - 100 nm çapında kolonsal kristaller bulunmaktadır. Kolonlar hatalı kristallerden oluşmuştur. Film kalınlaştıkça yüzey difüzyonu az olduğundan hatalar büyümekte ve kalıcı hale gelmektedirler.



Şekil 3.5. Dört ana yapısal zonun karakteristikleri ve çubuk şeklinde kristal gelişimi.[5]

ZT bölgesinde ZT gibi hatalı kolon yapısı bulunmaktadır. Fakat Z1’ de bulunan kolonlar arasındaki boşluklar yoktur. İyon kaplamalarda bu zona çok rastlanmaktadır. Aslında sıcaklık düşük olduğu iyon kaplamalarda Z1 zonunun gözlenmesi gerekirken iyon kaplamanın sahip olduğu kinetik enerji film gelişimini ZT’ ye ötelemektedir.

Z2’ de sıcaklık yüzey difüzyonu mekanizmasının ana faktör olabileceği kadar yüksektir. Z2, Birbirlerine sıkı sıkıya yapışmış tane sınırları olan kolonlara sahiptir. Kolon çapları Z1’ e göre büyüktür ve çap T_s/T_m oranı arttıkça büyümektedir. Kolonlar Z1 ve ZT’ ye göre daha az hatalı kristal yapısına sahiptir.

Z3’ bölgesinde sıcaklığın çok yüksek olması yüzünden kütleli difüzyon hakim mekanizmadır. Yeniden kristalleşmeler söz konusudur. Kristaller büyüktür ve rastgele yönelmiştir. Film yüzeyi düz ve parlaktır.

Modellerde belirtilen zonlar hakkında aşağıda sıralanmış noktalara dikkat edilmelidir:

- 1) Tanımlanan 4 zonun hepsi kaplanan her malzeme için geçerli olmayabilir. Örneğin Z3’ e çoğu malzemelerde rastlanılmaz.
- 2) Zonlar arasında geçiş kesin bir sıcaklık oranında olmayabilir. Geçiş sıcaklık oranı kaplama koşullarına ve malzemeye bağlı olarak değişebilir. Geçiş, film kalınlığının artması ile bazen Z3’ den Z2’ ye ya da ZT’ den Z1’ e doğru olabilir.
- 3) Zonların yüzey topografileri yüzey enerjisine ve atomların yüzeye geliş açılarına bağlı olarak değişebilir.

4. MOLİBDEN VE Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

4.1. MOLİBDEN

Molibden periyodik tablonun VIb grubunda yer alan gümüşsü gri renkli kimyasal elementtir. İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm’ de 1782’de molibdeni metal halinde ayırdı ve Yunanca kurşun anlamına gelen molybdos sözcüğünden esinlenerek adlandırdı[28].

Molibden doğada serbest halde bulunmayan ve oldukça ender rastlanan bir elementtir. Molibden kimyasal olarak tungstene benzer. Çoğunlukla molibdenit minerali içeren cevherlerden üretilir. Mineralin zenginleştirildikten sonra bol hava bulunan bir ortamda kavrulmasıyla molibden trioksit (MoO_3) elde edilir. Daha sonra uygulanan işlemler molibdenin son kullanım alanına göre değişir. Yüzde 50-75 molibden içeren ferromolibden, termit yöntemiyle ya da elektrik fırınında ergitme yoluyla üretilir. Molibden çeliğe fırında oksit ya da ferromolibden halinde katılır. Molibden metali molibden trioksitin ya da amonyum molibdatın ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) hidrojenle indirgenmesiyle toz halinde üretilir. Toz haldeki metal ise toz metalurjisi yöntemiyle kütük metale dönüştürülür ve buradan haddeleme veya dövme ile şekillendirilir. Molibdenin fiziksel özellikleri tablo 4.1’de kısaca özetlenmiştir.

Molibden metali ve molibden temelli alaşımlar, başka metallerin ve alaşımların çoğunun ergime sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda kullanılabilir. Molibden başlıca demir alaşımları ve demirdışı metal alaşımlarının üretiminde kullanılır ve malzemelerin ısıya ve korozyona karşı direncini artırır. Demirin ve çeliğin sertleştirilebilme özelliğini artıran en etkin elementlerden biri olmasının yanı sıra, su verilmiş ve menevişlenmiş çeliğin tokluğunu da artırır. Ostenitik paslanmaz çeliklerde korozif asitlere ve denizel ortama karşı korozyon direncini artırır. Molibden dökme demirlere mukavemeti ve ısıya karşı dayancı arttırmak amacıyla katılır. Ayrıca sade karbon ve nikel ve kromlu düşük alaşımlı çeliklerde 300-500°C’de temperleme işleminde temper gevrekliği riskinide azaltır. Molibden metali filaman pensleri, anotlar ve ızgaralar gibi elektronik parçalarda da kullanılır. Çubuk ve tel biçimindeki molibden ise 1700°C sıcaklığa kadar çıkan elektrik fırınlarında

ısıtma elemanı olarak uygulanır[28,29].

Molibden çok düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Bu dövme ile molibdenin şekillendirilmesinde sorun yaratsada molibdeni aşınmaya karşı dayanıklı kılar. Molibden disülfür (MoS_2) grafitte benzer ve katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde ve yağlarda katkı maddesi olarak kullanılır[28].

Tablo 4.1 Molibdenin Özellikleri [29,30,31,32,33].

Atom Numarası	42
Kristal Yapısı	Kübik Hacim Merkezli
Atom Yarıçapı	1.39 °A
Atom Ağırlığı	95.95
Kafes Sabitesi	3.14 °A
Yoğunluk	10.300 kg/mm ³
Ergime Noktası	2620°C , 2890 K
Kaynama Noktası	5560 °C, 4200 K
Rengi	Gümüşsü Gri
Spesifik Isı	0.65 Cal/ g °C 25 °C’de
Isıl İletkenlik	145 W/m °C
Lineer GenleşmeKatsayısı(20-100°C)	4.9 10 ⁻⁶ / °C
Buharlaşıma Gizli Isısı	293 J/g
Ergime Gizli Isısı	5610 J/g
Elektrik İletkenliği	% 34 IACS (%100 bakır)
Spesifik Rezistans	517 mikroohm mm
Elektrik Rezistansının Sıcaklık Katsayısı	0.0039/ °C
Manyetik Etki	0.93 x 10 ⁻⁶ cm/g
Elektrod Potansiyeli	-0.2 V
Sertlik(tavlanmış)	230 DPN, 147 HB
Young Modülü	324 x 10 ⁹ N/ m ²

4.2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

Molibden kaplamalar elektro kimyasal biriktirme, ısıl püskürtme, buharlaştırma, sıçratma kimyasal buhar biriktirme, plazma yardımıyla kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle üretilir. Biriktirme sırasında nötral oksitlerin oluşması nedeniyle elektrolitik olarak molibden kaplama yapmak oldukça zordur. [34].

Molibden kaplamalar buharlaştırma, sıçratma ve magnetron sıçratma teknikleri ile de üretilmektedir. Molibden kaplamalara N ve C aşılama sertliği 3-6 kat artırarak 2800 HV'ye kadar arttırabilmektedir. Aynı işlem aşınma dayancını da 2-3 kat arttırmaktadır[33]. Molibden nitrür fazlarının kaplama sürecinde yüksek iyonizasyon derecelerine ve enerjili iyonlara ihtiyaç duyulması nedeniyle reaktif katodik ark FBB yönteminin kullanımı son zamanlarda önem kazanmıştır. Bu kaplamaların aşınma ve sürtünme özelliklerine ilişkin az sayıda literatüre rastlanmıştır[35,36,31] ve bu çalışmalar bu tez çalışmasının gerçekleştirildiği laboratuvarın ürünleridir.

VIB grubu elementlerin karbür ve nitrürleri (Cr,Mo,W) ısısal stabiliteleri ve mekanik özellikleri nedeni ile büyük ilgi ile incelenmektedir. Bu metaller içerisinde krom nitrürler sert krom kaplamalara alternatif olarak geniş uygulama alanları bulmaktadır. Aynı grubun üyesi olan Molibdenin nitrürlerinden reaktif sıçratma yöntemiyle üretilen kaplamaların sertlikleri 2800 HV'ye kadar artmaktadır. Bu kaplamaların aşınma dayançları ise elektrolitik olarak oluşturulan sert krom kaplamalara göre daha yüksektir[35,37,38].

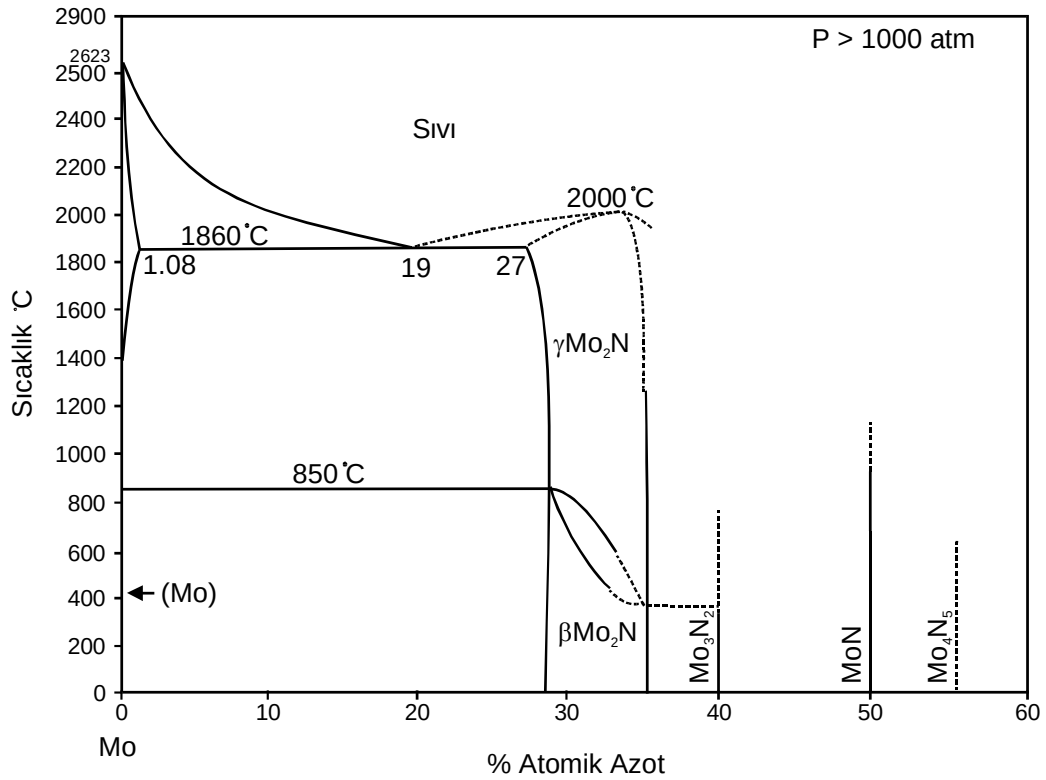
Molibden nitrür kaplamalar difüzyona karşı bariyer kaplamalar olarak da üretilirler. Bu tür kaplamalar bakır metalizasyonunda difüzyon bariyeri olarak kullanılırlar[39,40].

Kaplama parametrelerine bağlı olarak üretilen Mo-N kaplamalar farklı faz stokiyometrilere sahip olabilmektedir. Özellikle aynı yöntemle üretilen TiN

kaplamalar ile karşılaştırıldığında Mo-N sisteminde oluşan fazlar uygulanan bias voltajına, azot basıncına ve sıcaklığa çok hassastır[36].

4.2.1. MoN KAPLAMA SİSTEMİNE AİT FAZLAR

Mo-N ikili denge diyagramında α katı çözültisi β ve γ -nitürler ($\text{Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$) ve δ nitür (MoN) fazları yer almaktadır. Mo-N denge diyagramları Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[41].

H.M.K. molibden kristalleri yaklaşık 1000°C ' ye kadar oldukça düşük azot çözünürlüğüne sahiptir. 1000°C ' nin üzerinde, sıcaklık artışı ile birlikte molibden içinde azot çözünürlüğü artmakta ve 1860°C ' de %1.08 ile bir maksimuma ulaşmaktadır. Bu nokta diyagramdaki ötektik noktasıdır[31]. Alt nitür fazları; düzenli tetragonal yapıdadır ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ fazı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yetersiz azot içeren $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazları olarak bulunmaktadır. Her iki faz da MoN_x şeklinde tablo 4.2’de verilen oldukça geniş bir stokiyometriye sahiptirler. Yukarıda belirtilen kararlı fazların dışında, Mo-N sisteminde kararsız bazı fazlar da oluşabilmektedir ki buda fiziksel buhar biriktirme

ve sıçratma yöntemlerinin kullanımı ile mümkün olmaktadır. Literatürde hekzagonal yapılı, $\text{MoN}_{0.38}$ bileşiminde ε fazı, yine hekzagonal yapıdaki $\delta''\text{-MoN}_x$ fazı ($1.17 < x < 1.22$) ve NaCl B1 kübik yapısındaki $\zeta\text{-MoN}$ fazı olarak belirtilmektedir. [42,43,44,45].

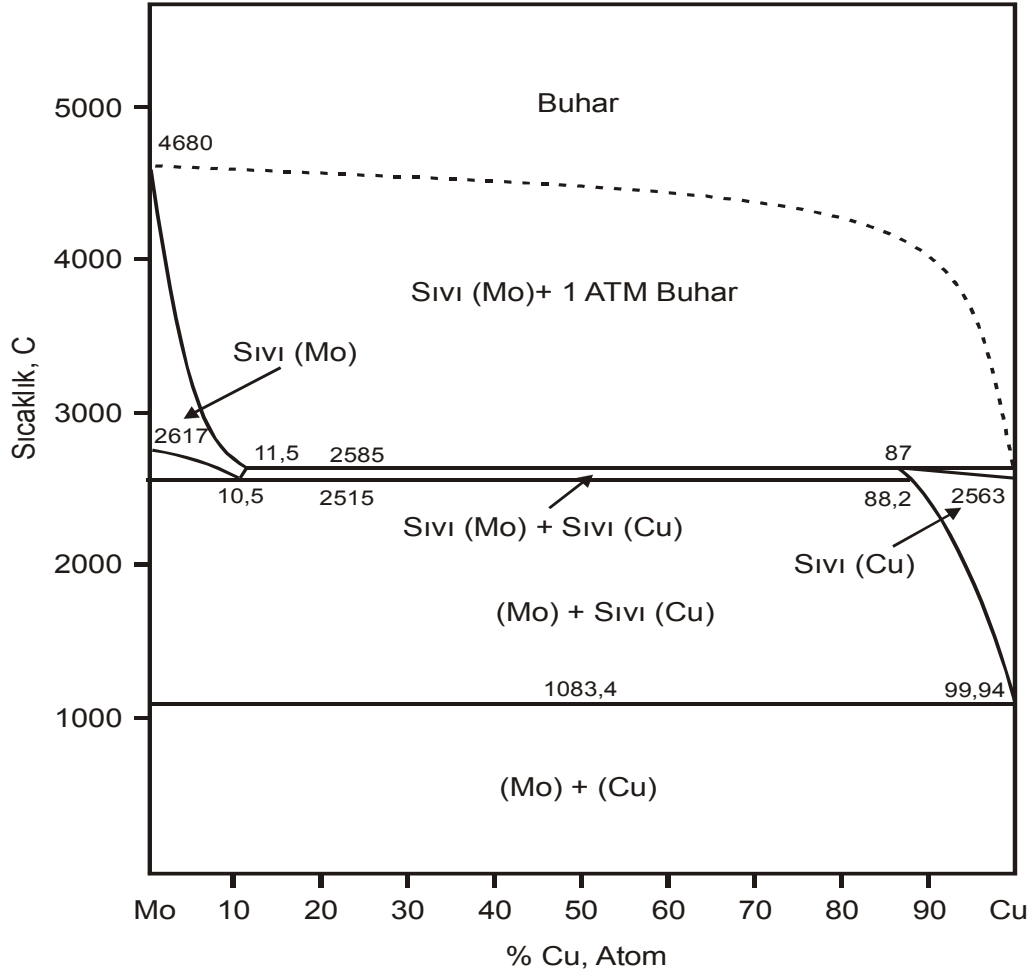
Tablo 4.2 MoN_x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri[46].

Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
$\beta\text{-Mo}_2\text{N}$	0.63 0.40	0.66 0.54
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	0.38 0.40 tanımsız 0.60	0.43 0.54 0.66 0.66
$\zeta\text{-MoN}$	0.85 1.00	1.25 1.80

4.2.2. Mo-Cu Sistemi

Bakır ve molibdenin katı halde birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmamaktadır. Sıvı bakırda molibdenin yaklaşık 1083°C de %0.06 at. çözünürlüğü bulunmaktadır (Şekil 4.2). Sıvı bakırda maksimum molibden çözünürlüğü ise 2585°C ' de % 13 tür. İkili faz diyagramında gösterilmemesine rağmen yapılan literatür incelemesinde 900°C de Molibdenin bakır içinde çok az bir çözünürlüğünün bulunduğu ve 950°C de bakırın molibden içerisinde %1.5 (ağ.) çözünürlüğünün olduğu konusunda bilgiler bulunmaktadır[47].

Magnetron sıçratma metodu ile üretilen Mo-Cu sistemi kaplamalar nanokristalin yapıda olmaktadır[48,49]. Bu özellik kaplamaların mekanik özelliklerinin iyi olmasını sağlamaktadır ve bu sayede uçak ve uzay sanayiinde saf bakırın düşük mukavemetini yenmek için kullanılmaktadır[49]. Xiao ve arkadaşları[48] manyetik sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile metastabil $\text{Cu}_{1-x}\text{Mo}_x$ katı eriyiğini üretmişler ve x- ışınları difraksiyon ve geçirimli elektron mikroskobu ile değişik oranlarda bakır içeren $\text{Cu}_{1-x}\text{Mo}_x$ katı eriyiğinin kristal yapısını tespit etmişlerdir. Kristal yapısı x' in değişimine göre; $0 \leq x \leq 0,2$ aralığında yüzey merkezli kübik, $0,2 < x < 0,4$ aralığında yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik, $0,4 \leq x \leq 1,0$ aralığında ise hacim merkezli kübik yapıda olmaktadır.



Şekil 4.2. Mo-Cu sistemine ait ikili denge diyagramı[31]

Molibden/Moliden nitrür ve bakırın birbirleri için difüzyon bariyeri olarak kullanımına ilişkin çalışmalar mevcuttur[47,50]. Luby ve arkadaşlarının[47] bu konuda yaptıkları çalışmada Mo/Cu çoklu katmanların 600° c' ye kadar kararlılığını koruduğu, fakat 650°C ve üstü sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu başladığını belirtmektedirler. Yapılan ısıt işlemlerde azotun katalitik bir etki yaratarak molibden ve bakırın birbirleri içine difüze olmalarını hızlandırdığını ve sonucunda bakır ve molibdenin oksitlerinin ve nitrürlerinin oluşmasına yol açtığını ifade etmektedirler.

Birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmamasına rağmen, bakırın molibdeni ıslatma özelliği iyi olduğundan bahsedilmektedir. İlgili literatürde ıslatmada atmosferin çok önemli bir faktör olduğu ve en iyi sonucun hidrojen veya karbonmonoksit ortamında alındığı, azot ve argon ortamında sonucun iyi olmadığı söylenmektedir [47]. Fakat, bu konuyu destekleyecek başka literatüre rastlanmamıştır.

4.2.3. Cu-N Sistemi

Bakır içinde azotun çözünürlüğü yoktur. Ancak yüksek enerjili sistemlerde (plazma destekli vakum buhar biriktirme yöntemleri) metastabil fazların söz konusu olması çok karşılaşılan bir olaydır. Cu-N sisteminde en yaygın bilinen ve üzerinde araştırmalar bulunan faz Cu_3N fazıdır[51-55]. Cu_3N yaygın olarak radyo frekansı manyetik sıçratma FBB yöntemi ile kaplama olarak üretilmektedir. Üretilen kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde yapının nanokristalin veya amorf olduğu gözlenmiştir[51]. Cu_3N fazının optik ve elektrik özelliklerinin kaplama koşullarına(gaz kısmi basıncı, kaplama sıcaklığı, BIAS gücü) göre değişimi konusunda yeni yapılan araştırmalar bulunmaktadır. İlk olarak 1970' li yıllarda x-ışınları difraksiyonu ile Cu_3N kristal yapısı tanımlanmıştır[51]. Cu_3N kübik anti ReO_3 tipi (latis sabiti 3.815 Å) kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısında birçok boşluk bulunan Cu_3N , bu boşluklara yerleşen başka atomlar sebebiyle elektrik ve optik özelliklerinde büyük değişimler meydana gelebilmektedir. Oda sıcaklığında kararlı olan bu faz 300-350° C sıcaklıktan itibaren Cu ve N_2 ye bozunmaya başlar. Cu_3N fazı yarı iletkenidir ve görünür ve infrared dalga boylarında optik reflektivitesi saf bakıra göre çok küçüktür. Bu özelliği sayesinde optik data kaydedicilerinde ve yüksek hızlı bütünleşik devrelerde büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Sadece bir defa yazılabilir disklerde, Cu_3N kaplaması üzerinde lazer ile lokal ısıtmalar yapılarak metalik bakır noktaları oluşturarak bu işlem gerçekleştirilir. Ayrıca Cu_3N , bütünleşik devrelerde kullanılan Si ince plaka (wafer) üzerine kaplanan bakır yollarda daha yüksek sinyal hızları elde etmek için alüminyum tampon kaplamanın yerini almaktadır[52].

5.2. Sürtünme

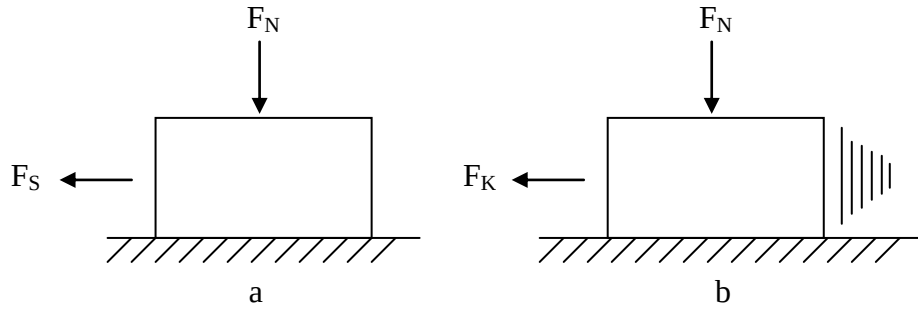
İki malzeme birbirleriyle temas haline getirildiğinde, malzemelerden birinin diğeri üzerinde hareketine karşı sürtünme kuvvetleri direnç gösterir. Kaymayı başlatan kuvvet (F_s) ile temas etki eden normal kuvvet (F_N) arasında şu bağıntı mevcuttur:

$$F_s = \mu_s F_N \quad (5.1)$$

Burada μ_s statik sürtünme katsayısıdır. Kayma başladıktan sonra sürtünme kuvvetinde bir azalma olur ve bu durumda şu bağıntı yazılabilir:

$$F_K = \mu_K F_N \quad (5.2)$$

Burada μ_K ; kinetik sürtünme katsayısı olup değeri μ_s 'den daha düşüktür[60,61]. Bu durum Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 a) Statik b) Dinamik sürtünmenin şematik olarak gösterilişi [60].

Kinetik sürtünme katsayısı μ_k 'nın düşük değerde olması şu şekilde açıklanabilir; yüzeyler birbiri üzerinde kaymaya başladığı zaman, çıkıntılar statik temasta olduğu gibi atom-atom bağ kuracak zamanı bulamazlar. Oysa statik temas durumunda temas bölgelerinde oluşan plastik deformasyonlar pürüz uçlarını birbirine çok iyi bastırarak, temas alanı boyunca atom atoma bağlar meydana getirir; yani soğuk basınç kaynağı oluşur. Statik sürtünme durumunda oluşan atom bağları sebebiyle birbiriyle sürtünen bu iki malzemenin kayması için malzemenin, kayma akma gerilmesi seviyesinde bir gerilmeye ihtiyacı vardır. Bu nedenle kaymaya sebep olan sürtünme kuvveti (F_s): (3.1) bağıntısıyla ifade edilebilir [61].

$$F_s = a \tau_a \quad (5.3)$$

Yani temas alanı (a) azaldığında, kaymanın gerçekleşmesi için gerekli kuvvet de azalacaktır. Kinetik temas durumunda, temas alanının atomlar arası bağlar oluşmadığı için temas alanı önemli ölçüde azalır; bunun sonucunda sürtünme kuvveti ve dolayısıyla da sürtünme katsayısı azalır. Kayma durunca, atomlar arası bağlar oluşur ve sonuçta sürtünme katsayısı μ_s değerine yükselir[60].

5.3. Aşınma

Aşınma, bir yüzeyden diğer yüzeye transferi veya aşınma parçalarının oluşumu neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybı olarak tanımlanabilir. Birbiriyle temas halinde olan malzeme yüzeyleri, oksit filmleri veya yağlayıcılar ile korunsa bile, mekanik yükler altında oksit tabakasının veya yağlamanın bozulması, iki yüzeyin birbiriyle doğrudan temasına sebebiyet verebilir. Bu temas, malzemenin çalışma koşullarındaki ömrü ve performansını sınırlayan aşınmaya neden olur[61]. Malzeme geometrisi malzeme sertliği ve aşınmanın meydana geldiği ortam koşulları, aşınma oranı üzerinde önemli etkiye sahiptir[57,60].

Aşınma çok değişik şekillerde sınıflandırılmıştır. Araştırmacılar genellikle mekanizmaları, oluşum şiddetleri ve sıklıklarına, dolayısıyla önem derecelerini göz önüne alarak sınıflandırmışlardır. Eyre ve Rabinowicz farklı zamanlarda, aşınma mekanizmalarının önemini incelemişlerdir. [59]

Eyre ve Rabinowicz aşınma mekanizmalarını 4 ana başlık altında toplamıştır. [59] :

1. Adhezif aşınma,
2. Abrazif aşınma,
3. Korozyonlu aşınma,
4. Yorulmalı aşınma.

Wulpi aşınmayı aşınma I ve aşınma II olarak;

Aşınma I

Abrazif Aşınma

- Erozyonlu aşınma
- Zımparalıyarak aşınma
- Oyuk aşınması

Adhezif Aşınma

- Kazımalı aşınma

Aşınma II

Yorulma Aşınması

- Yüzey altı yorulma aşınması
- Yüzeyden gelişen yorulmalı aşınma
- Kavitasyonlu yorulma aşınması

olacak şekilde sınıflandırmıştır[62].

Buradan da anlaşıldığı gibi aşınma değişik bilimadamları tarafından değişik şekilde sınıflandırılmıştır. Ortak amaç, benzer mekanizmalarla gelişen aşınma olaylarını bir araya toplamak ve diğerlerinden farklarını ortaya koyarak sınıflandırma yapmak olmuştur.

Bu çalışmada aşınma aşağıda görülen şekilde sınıflandırılmıştır. [57]

a. Partiküller veya akışkanla meydana gelen aşınma

- Abrazif aşınma ,
- Katı partiküllü erozyon,
- Kavitasyon erozyonu,
- Parlatacak aşındırma,
- Akışkan darbesiyle aşınma,
- Bulamaç halindeki bir akışkanın aşındırması

b. Yuvarlanma, darbe ve kayma hareketiyle meydana gelen aşınma

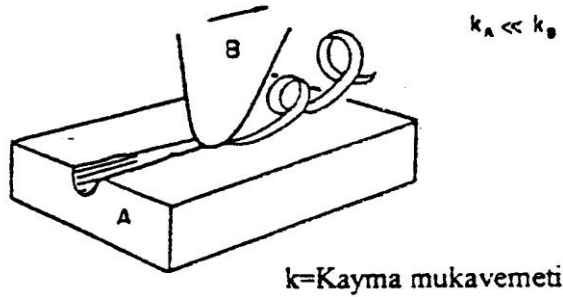
- Adhezif aşınma,

- Kazımalı aşınma,
 - Yuvarlanan yüzeylerin aşınması,
 - Darbeli aşınma
- c. Kimyasal reaksiyonlarla ilgili aşınma
- Korozyonlu aşınma,
 - Oksidasyon aşınması.

Bunların dışında kalan yorulmalı aşınma bu sınıflandırmaya dahil edilmelidir.

5.3.1 Abrazif aşınma:

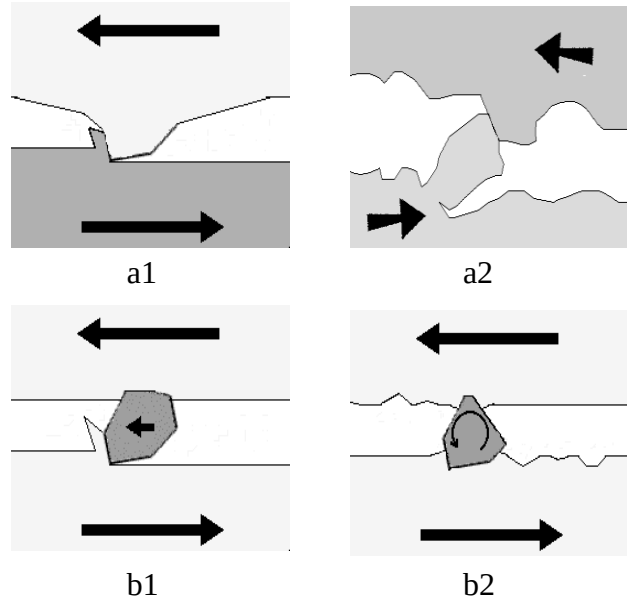
Yırtılma veya çizilme aşınma olarak da isimlendirilen abrazif aşınma, sistemde hızlı hasara neden olan önemli bir aşınma türüdür. Abrazif aşınma, biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin birbiriyle temas halindeyken kayması sırasında meydana gelir. Şekil 5.3'te sert bir malzemenin, yumuşak bir malzemedan çapak şeklinde abrazif aşınma parçaları alışı gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Abrazif Aşınma [34]

Sert parçaların yumuşak metale batması da abrazif aşınmaya neden olabilmektedir. Abrazif aşınma hızı, malzeme yüzeyine etki eden yük azaltılarak düşürülebilir; bu durumda sert parçacıklar metal içine daha az dalarlar böylece daha az malzeme kaybı meydana gelir. Malzeme açısından daha sert alaşım kullanarak, sertlik arttırmak amacıyla ısıtıl işlem uygulayarak ve malzeme yüzeyini sert bir tabakayla kaplayarak, abrazif aşınma hızını azaltmak mümkündür[60].

Abrazif aşınma geometrik olarak ikiye ayrılmaktadır. Sürtündükleri malzemeye göre daha sert olan partiküllerin yüzeyi çizmesi iki elemanlı abrazif aşınma; iki malzeme yüzeyi arasında serbest olarak hareket eden partiküllerin meydana getirdiği hasara 3 elemanlı abrazif aşınma adı verilir. [34,60,61,63] Şekil 5.4’de iki ve üç elemanlı abrazif aşınma şematik olarak gösterilmiştir.

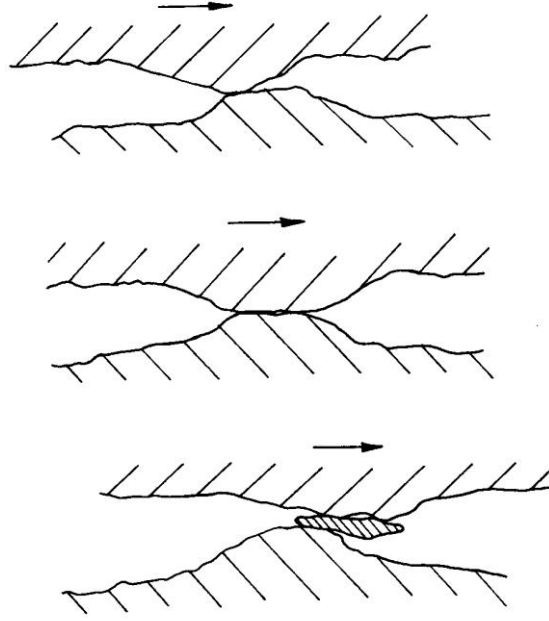


Şekil 5.4 a) İki elemanlı abrazif aşınma b) Üç elemanlı abrazif aşınma [63]

5.3.2. Adhesif Aşınma

Yapışma aşınması olarak da isimlendirilen adhesif aşınma, bir metal yüzeyinin bir başka metal yüzeyinde bağli hareketi sırasında, birbirlerine kaynaklanmış (veya yapışmış) yüzeydeki pürüzlerin kırılması sonucu ortaya çıkar (Şekil 5.5).

Uygulamada adhesif aşınma, özellikle metaller arasındaki kayma sürtünmesi nedeniyle meydana gelir ve aşınma parçaları yumuşak olan metalden kopar. Eğer iki metal aynı sertlikte ise, aşınma her iki yüzeyde de oluşur. Metaller arasındaki yağlamanın mükemmel olması, meydana gelen tribosistemin aşırı ısınmasının engellenmesi, temas eden malzeme yüzeylerinin parlak olması, yüzeye etki eden yükün azaltılması ve malzemenin sertliğinin arttırılması ile adhesif aşınma azaltılabilir[34,60,61,63].



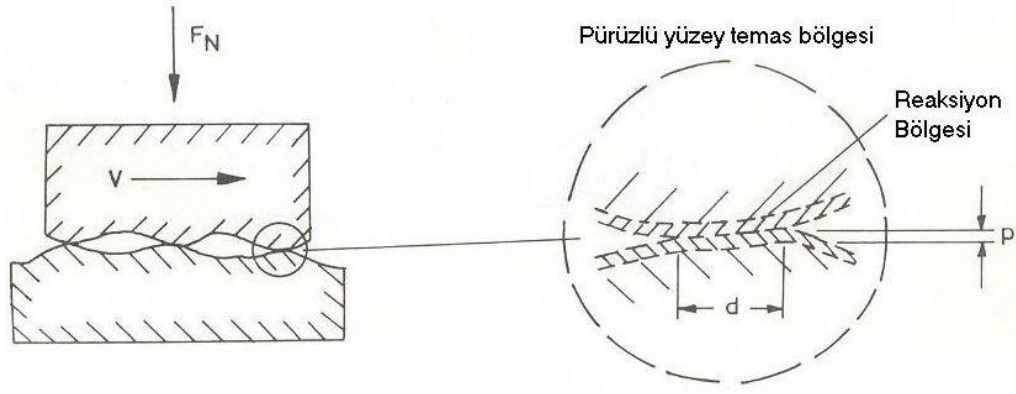
Şekil 5.5 Adhezif aşınma [60,61,63]

5.3.3. Korozyonlu Aşınma

Korozyonlu aşınma; birbiri ile temas halindeki yüzeylerin kayma sırasında çevrelerindeki ortamla kimyasal olarak reaksiyona girmeleriyle aşınmaları olayıdır. [34]. Korozyonlu aşınmanın modellenmiş bir şekli aşağıda verilmiştir (Şekil 5.6). Korozyonlu aşınmada ortamla temas halindeki yüzeyler arasında dinamik bir ilişki mevcuttur. Bu ilişki adımlara ayrılmış çevrimsel bir işlemdir [59].

- i. İlk adımda; temas halindeki yüzeyler ortamla reaksiyona girerler. Reaksiyon ürünleri yüzeylerde meydana gelir.
- ii. İkinci adımda; temas alanında reaksiyon ürünleri çatlak oluşumu veya abrazif etkiye neden olur.

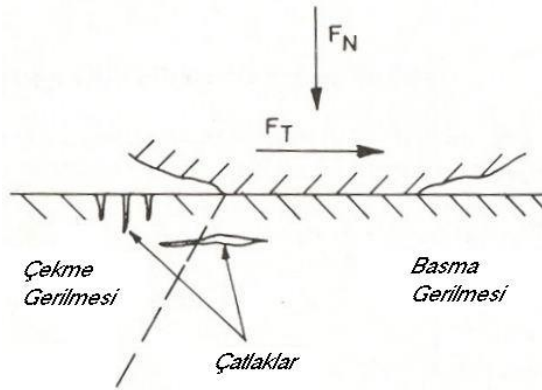
Korozyonlu aşınmayı önlemek amacıyla, yüksek sertliğe ve korozyon direncine sahip kaplama malzemeleriyle yüzeyi kaplamak, ortamın havayla temasını kesmek ve pH'sını düşürmek, kromat ve nitratlar gibi inhibitörlerin kullanımı, katodik koruma kullanımı gibi yöntemler kullanılabilir.



Şekil 5.6 Korozyonlu aşınma [34]

5.3.4. Yorulmalı Aşınma

Yorulmalı aşınma, birbirleriyle temas halinde bulunan yüzeylerde basma ve çekme gerilmelerinin etkisiyle yapıda mikro çatlakların oluşması ve aşınmaları olayıdır. Yorulmalı aşınmada ortamla temas halinde bulunan yüzeyler arasında dinamik bir ilişki mevcuttur. Temas halindeki yüzeyler ortamla reaksiyona girer, ürünler yüzeyde oluşur ve daha sonra reaksiyon ürünleri çatlak oluşumu veya abrazif aşınmaya sebep olur [34].



Şekil 5.7. Yüzeyde ve yüzey altında oluşan çatlaklardan kaynaklanan yorulmalı aşınmanın şematik gösterimi [34].

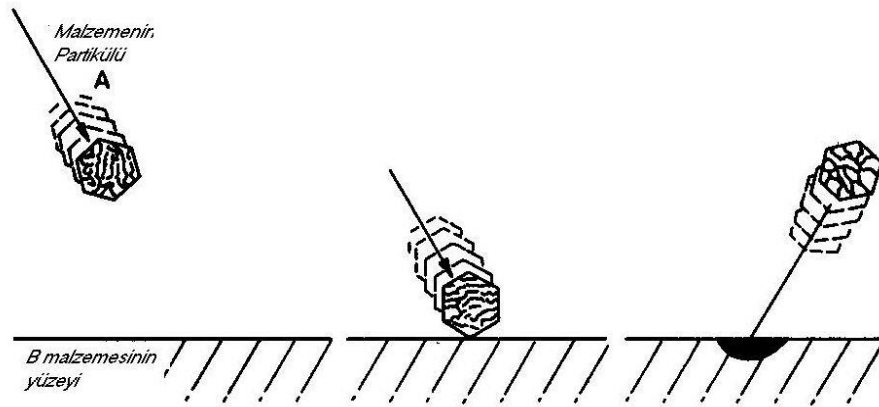
5.3.5. Erozif Aşınma

Erozif ortamlarda, sıvı veya gazın içerisinde bulunan küçük damlaların veya katı partiküllerin yüzeye çarpması ile malzemede veya bileşenlerinde meydana gelen aşınma çeşidir. Katı partiküllerin hareket halindeki kesici takımlara, valf

konstrüksiyonlarına, boru bağlantı noktalarına ve diğer yüzeylere çarpması malzemelerde çok büyük erozyona neden olur.

Şekil 5.8’de erozif aşınmanın temel mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. A partikülünün B ile gösterilen malzemenin yüzeyine çarpması sonucu B malzemesinin yüzeyinden bir parça kopmaktadır. Bu partikül, bir atom veya bir gaz molekülü olabilir. Sıçratma ile yapılan ince film kaplamalar atomik düzeyde aşınmaya dayanır. Çünkü, sıçratma proseslerinde kullanılan Ar^+ iyonları aynı erozif aşınmada olduğu gibi hedef üzerine çarparak malzemeden parça kopartırlar. [34,63]

Mühendislik malzemelerinin katı partiküllerin çarpmasına verdikleri tepki malzeninin sınıfına, o anki haline (katı, sıvı , gaz), çevresel faktörlere bağlıdır. Tabi bunun yanında çarpma açısı, çarpma hızı, partikül tip ve boyutu yine erozyonun boyutunu etkiler. [34,63]

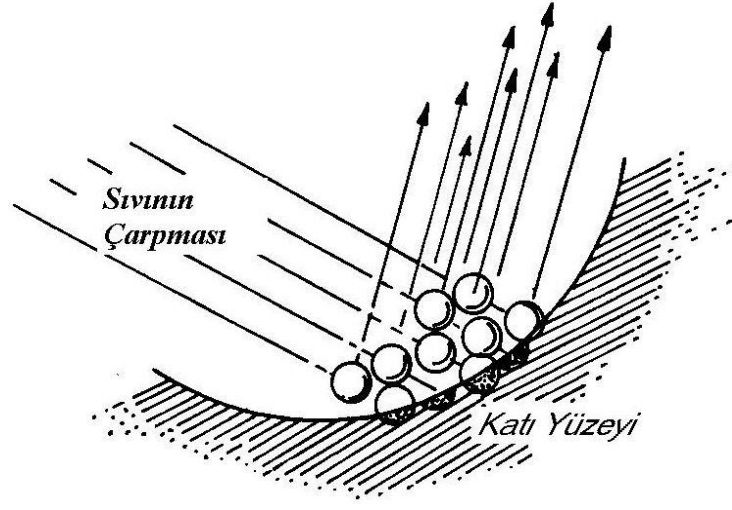


Şekil 5.8. Erozif aşınmada meydana gelen tipik olaylar [34]

5.3.6. Kaviteasyonlu Erozif Aşınma

Bir katı ve bir sıvı birbirlerine göre göreceli hareket halindeyken, sıvı içerisinde oluşan baloncuklar kararsız hale gelir ve yüzeye çarpmaya başlarsa kaviteasyonlu erozif aşınma oluşur. Kaviteasyon zararı genellikle gemi pervanelerinde, deniz otobülerinde, baraj kızaklarında, kanal kapaklarında ve diğer suyla çalışan türbinlerde görülür. Kaviteasyon erozyonu sırasında, malzeme ile temas halinde olan sıvı gaz habbeciklerini yüzeye çok yüksek hızlarda getirir. Bu habbecikler malzeme yüzeyine çarparak patlarlar ve bu patlama yüzeyde çok dalgaları oluşturur ve bunun

sonucu olarak malzemeden parça kopar (şekil 5.9). Kavitasyon erozyonu yüzeyi dağlamaya benzer şekilde przlendirir. [34,60,61].



şekil 5.9. Sıvı habbelerin çarpmasıyla oluşan kavitasyon erozyonunun şematik gösterimi [34].

6. KAZIMALI AŞINMA

Birbiri ile temas halinde bulunan malzemelerin kendi aralarında belli frekansta göreceli olarak yer değiştirmeleri sonucunda meydana gelen aşınma türüdür. Kazımalı korozyon, malzemelerin yüzeylerinde ortam şartlarının da etkisiyle etkileşerek kimyasal bir reaksiyon meydana getirmesi ve bu reaksiyon sonucunda meydana gelen ürünlerle kazımalı aşınma sistemlerinin etkilenmesidir. Kazımalı yorulma ise aşınma ve yorulmanın birlikte olduğu hasar olayıdır. Kazımalı aşınma korozyon ve yorulmadan bağımsız kendi başına bir hasar ve aşınma türüdür [38].

Birbiri ile temas halinde bulunan malzemelerde hareket genellikle dış titreşimin sonucudur fakat bir çok durumda temas noktasındaki elemanlardan birisi çevrimsel gerilmeye (yorulma) maruz kalması sonucu malzeme üzerine daha fazla yük biner ve yorulma çatlak erkenden oluşumu gözlenir. Bu durumda meydana gelen aşınma kazımalı aşınmadan daha zararlı bir hal alır ve bu aşınmaya kazımalı yorulma veya temas yorulması adı verilir. Yorulma çatlakları temas eden bölgelere çok yüksek normal yük uygulandığında veya bir yüzeyde durgun çekme gerilmesi oluşmasıyla başlar.

Kazımalı aşınma ve kazımalı korozyon genelde tüm dünya literatüründe kabul görmesine karşın Almancada “reiboxydation” ve fransızcada “ corrosion de trepidation” olarak kullanılmaktadır.

Kazımalı aşınma ilk defa Eden, Rose ve Cunnigham tarafından 1911 yılında, yorulma cihazında çelik tutucular ile çelik arasında kahverengi bir oksit filminin oluşmasıyla tespit edilmiştir.

Kazımalı aşınma keşfedildikten sonra kazımalı aşınma deneylerinde üç ayrı rejim ortaya çıkmıştır. Bunlar ;

- Elastik yapışma (stick slip)
- Kısmi-kayma (partial slip)
- Kayma (gross slip)

Gaz ve buhar türbinlerinde aşağıda belirtilen şekilde çalışan parçarda da kazımalı aşınma görülür. Bu yerler;

- Türbin diskinin hareketli shafta sıkı geçmeyle birleştirildiği bölge,
- Keskin yüzeylerin diske kırılma kuyruğu şeklinde bağlandığı bölgedir.

Elektrik jeneratörlerinin rotor yuvalarının üzerinde sargıların olduğu bölgeler vardır. Bu bölgeler kamalarla (wedge) ile sıkıştırılmıştır. Rotorda yorulma çatlaklarının görüldüğü sargı kanallarının alt kesim bölgeleri ve kama arasında kazımalı aşınma görülür.

Buhar jeneratörleri ve ısı değiştiricilerinde akışkanın neden olduğu titreşim sonucunda kazımalı aşınma oluşur. Kazımalı aşınma, akışkanın geçtiği tüpler ile bunlara destek olan bölgeler arasında gerçekleşir.

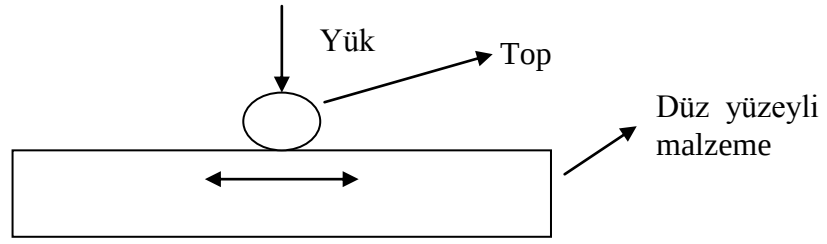
Kazımalı aşınma özellikle birleştirme amaçlı kullanılan ortopedik parçalarda görülür. Bu parçalar kırılmış kemikleri birleştirmek için kullanılır. Korozyon dayanımının yüksek olması için kemiğe tutturulan parça ile vida aynı malzemeden yapılmalıdır. Kazımalı aşınma da vidanın kafa kısmının altı ile plaka arasında meydana gelir. Kazımalı aşınma sonucunda meydana gelen birikintinin kullanılan malzeme ile aynı olması korozyon hızını azaltıcı bir rol oynar.

6.2. Kazımalı aşınmaya etki eden parametreler

Kazımalı aşınmada etkin parametreler çevrim sayısı, normal yük, yer değiştirme miktarı, frekans ve ortam şartlarıdır [38]. Bu parametreler aşağıda özetlenmiştir.

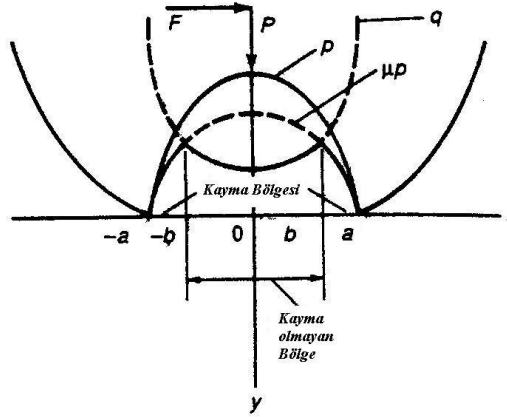
6.2.1. Yer Değiştirme Miktarı

Tomlinson'a göre kazımalı aşınmanın oluşması için malzemelerin birbirine göre göreceli hareket yapması gereklidir. Ayrıca bu hareketin çok düşük boyutta yani nanometre seviyesinde bile olması kazımalı aşınma hasarının oluşması için yeterlidir. Elastik deformasyonla meydana gelen kayıplardan kaçınmanın en tatmin edici yolu kısmi kayma şartlarında çalışmaktır. Kısmi kayma şartlarında çalışmak için en uygun geometri top ve düz yüzey kullanımıyla mümkün olmaktadır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Top, düz yüzey temasının şematik gösterimi

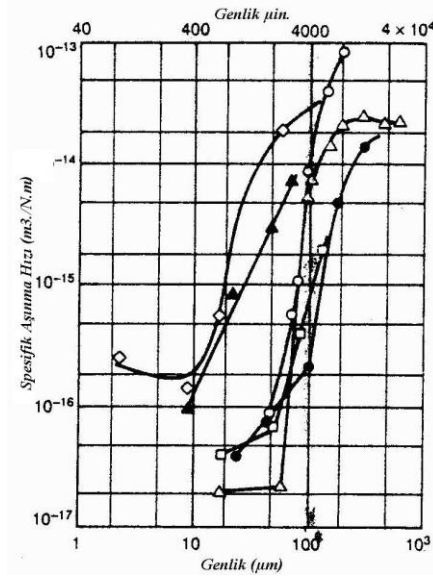
Top ve düz yüzey temasının statik temastaki Hertzian çözümüne göre oluşumu Şekil 6.3'te verilmiştir. Tanjantsal kuvvet veya bükme kuvveti uygulandığında, kayma; temas ile oluşan çemberin dış halka biçimindeki bölgesinin üzerinde oluşur. Eğer uygulanan kuvvet salınımlı ise kayma bölgesinde kazımalı aşınma oluşur. Bu durumda, temas bölgesinin merkezi hareketsiz kalır.



Şekil 6.3. Tanjantsal bir yük uygulandığında top ve düz yüzey arasındaki kaymanın şematik gösterimi [38].

Genlik arttıkça, zarar gören alan, çelikler için kırmızımsı-kahverengi oksit ile karakterize edilir. Bu durumda genişlik artar fakat dış yarıçap sabit kalır.

Yer değiştirme miktarına göre kazımalı aşınma şekli değişmektedir. Yer değiştirme miktarının büyümesi ile birlikte karşılıklı kayma (karşılıklı kazımalı aşınma) durumu ortaya çıkar[4,38]. Yapılan araştırmalar sonucunda, spesifik aşınma hızının, yer değiştirme miktarının 100μm'dan büyük olduğu durumlarda sabit kaldığı ve bundan sonra karşılıklı kaymanın başladığı bulunmuştur(Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Genlik değişiminin spesifik aşınma hızına etkisi

Karşılıklı kazımalı aşınma ya da karşılıklı kayma denilen bu aşınma rejiminde başlangıçtaki temas mesafesi yer değiştirme miktarından daha fazla mesafe kaydeder. Diğer bir deyişle kazımalı aşınma sırasında malzeme hareket ettiği yönde kendi boyundan daha fazla mesafe kaydediyorsa karşılıklı kazımalı aşınma durumu söz konusudur. Bu duruma en iyi örnek içten yanmalı motorlarda silindir bloğuyla piston segmanı arasındaki ilişkidir. Motordaki yanma sırasında piston segmanı ile silindir bloğu arasındaki temas mesafesi, pistonun hareketi sırasında yer değiştirme miktarından çok küçüktür [38]. Karşılıklı kazımanın temel karakteristikleri oluşan ürünlerin kontak içinde oksitlenmemiş olması ve aşınma katsayısının kazımalı aşınma koşullarındakine oranla daha büyük olmasıdır [59].

6.2.2. Normal Yük

Top ve düz yüzey arasında oluşan temas bölgesinin uç kısmı maksimum yükün uygulandığı kısımdır. Bu nedenle malzemede plastik deformasyonun meydana gelebileceği en muhtemel noktadır. 6.1’deki eşitlikte asıl temas alanının hesaplanması için gerekli formül verilmiştir.

$$A = \frac{P}{P_o} \quad (6-1)$$

Bu formülde “A” asıl temas alanını, “P” uygulanan yükü ve P_o ’da akma basıncını belirtmektedir ki buda yaklaşık olarak malzemenin akma mukavemetinin 3 katıdır.

Kazımalı aşınma sadece temas eden bölgelerden oluştuğu için, uygulanan yük ile aşınma miktarı doğrusal olarak artacaktır. Bu durum yerdeğiştirme miktarının sabit olduğu durumlarda geçerlidir. [59]

6.2.3. Çevrim Sayısı

Çelikler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda aşınma hacmi ile çevrim sayısının doğru orantılı olduğu ortaya konmuştur. Pekçok çalışmada, aşınmanın başlangıç hızı yüksektir; ancak, daha sonra hızla azalır ve eğri doğrusal kalır. [59]

6.2.4. Frekans

Frekansın aşınma hacmi üzerine etkisi ilk olarak Feng ve Uhlig tarafından ortaya konmuştur. Buna göre frekans arttıkça kazımalı aşınma hasarı azalmakta ve frekansın belli bir değerinden sonra; yaklaşık 20 Hertz, kazımalı aşınma miktarı sabit kalmaktadır. Düşük frekanslarda aşınmadaki artmanın sebebi ise oksit filmlerinin oluşumu ve bozunmasıdır. [59]

6.2.5. Ortam Şartlarının Etkisi

Kazımalı aşınmayı en fazla etkileyen parametreler ortam şartlarını meydana getiren sıcaklık ve bağıl nemdir. Sıcaklık kazımalı aşınmada ilk farkedilen parametredir. Yapılan çalışmalar sonucunda genel olarak sıcaklık arttıkça kazımalı aşınma azaldığı sonucuna varılmıştır. [59]

Bağıl nem artışıyla yüzeyde kaymayı kolaylaştırıcı bir filmin meydana gelmesi nedeniyle kazımalı aşınma azalmaktadır. [59]

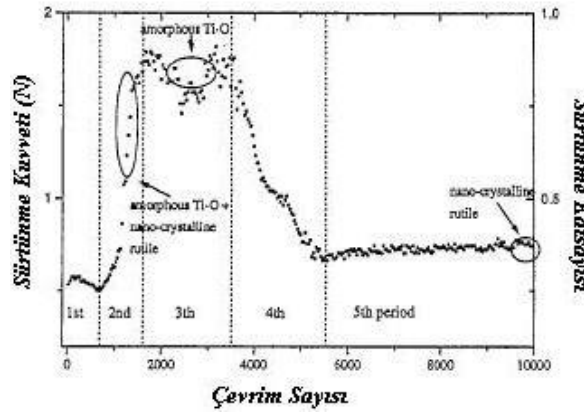
6.3. Seramik Malzemelerde Kazımalı Aşınma

Sert seramik kaplamaların kazımalı aşınma mekanizmalarında diğer aşınma mekanizmalarında olduğu gibi arayüzeyde oluşan aşınma ürünlerinin kontrolünde gelişmektedir. Dolayısıyla arayüzey oluşumuna etki eden tüm faktörler aşınma davranışına da etki ederler. Bu faktörleri nem, sıcaklık, malzemelerin bileşimi, ortam özellikleri (pH ve yağlayıcı varlığı), yüzey pürüzlülüğü olarak sıralanabilir.

Bağıl nem miktarı kazımalı aşınmada aşınmanın mekanizmasını belirlemek anlamında karşımıza çıkan ilk ve en önemli faktördür. Celis [65] bağıl nem miktarının TiN-Al₂O₃ çiftinde dinamik sürtünme kuvvetine etkisini incelemiş ve artan nem miktarı ile sürtünme kuvvetinde dolayısıyla sürtünme katsayısında düşüş gözlemiştir. Bu düşüşün sebebi nem miktarına bağlı olarak ara yüzeyde oluşan ve kaymayı kolaylaştıran Ti-OH filminin varlığından kaynaklanmaktadır.

Kazımalı aşınma deneylerinde aşınmanın mekanizmasını oluşan ürün tabakası belirlemektedir. Bu konuda TiN-Al₂O₃ çifti üzerine yapılan kazımalı aşınma deneylerinde [64] şekil 6.5’de gösterildiği gibi aşınma sürecinin 5 ayrı evreden meydana geldiği belirlenmiştir. Bu evreler;

1. Başlangıç periyodu
2. Oluşan ürünlerin karakterinin amorf Ti-O yapısına dönmeye başlaması ve bunun sonucunda dinamik sürtünme kuvvetinin artışı,
3. Amorf Ti-O yapısı ve maksimum dinamik sürtünme kuvveti bölgesi,
4. Amorf Ti-O yapısının bozunmaya başlaması ve dinamik sürtünme kuvvetinde düşüş,
5. Ürün tabakasının nanokristalin yapıya dönmesi ve sürtünme katsayısının amorf yapının tersine düşük değerlerde sabit kalması.



Şekil 6.5. Çevrim sayısı sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetine nemin etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi düşük %10 bağıl nem miktarlarında oluşan ürünler amorf yapıda yüksek (%85) bağıl nem miktarlarında oluşan ürünler ise nanokristalin yapıya sahiptirler ve oluşan ürünlerin nanokristalin yapıya dönmesiyle birlikte sürtünme kuvveti düşmektedir.

Bağıl nem miktarının aşınma mekanizmasına diğer bir etkisi de Huq ve Celis [66] tarafından (TiAl)/TiN çok katlı kaplamalar ve alümina çifti üzerinde araştırılmış ve şu sonuçlar bulunmuştur. Düşük nem miktarlarında aşınma ürünü olarak kopan ve arayüzeyde oluşan TiN-Al ve Al_2O_3 partikülleri abrazif aşınmaya neden olmakta iken nem miktarının artması ile birlikte bu partiküller hidroksit filmi haline dönüşüp yağlayıcı etkide bulunmaktadır. Böylece sürtünme katsayısı ve aşınma miktarı azalmaktadır.

Kaplama ve karşı malzemenin birbirleri içerisindeki çözünürlükleri aşınma ürünü oluşumuna dolayısıyla kaplamanın aşınma miktarına etkide bulunmaktadır. Celis [66] (Ti,Al)N tek katlı ve (Ti,Al)N/TiN çok katlı kaplamalarının Al_2O_3 bilyaya karşı aynı şartlarda yaptığı yaptığı kazımalı aşınma deneylerinde Al içeren kaplamaların daha fazla aşındığını görmüştür. Birbirleri içerisindeki çözünürlükleri fazla olan malzemelerin kazımalı aşınmaya tabi tutulması aşınma ürünü miktarını arttırmaktadır. Birbirleri içerisinde çözünme oranı düşük olan malzemeler seçildiği zaman ise aşınma miktar ve mekanizması diğer faktörler tarafından belirlenmektedir.

Yüzey pürüzlülüğü de aşınma mekanizmasına etkide bulunmaktadır. Eğer yüzey pürüzlülüğü fazla ise aşınma sırasında yüzeyden kopan partiküller abrazif aşınmaya sebep olabileceği gibi yağlayıcı etkide de bulunabilirler. Bu kopan ve arayüzeye geçen parçaların karakterine bağlı olduğu gibi ortam şartlarına da bağlıdır.

Celis [67] ve grubu tarafından yapılan çalışmada ise TiN- Al_2O_3 çifti üzerinde hava (%50 nem), su ve H_3PO_4 solüsyonu ortamlarında yapılan kazımalı aşınma deneylerinde hava ve su ortamlarında yapılan deneylerde elde edilen aşınma miktarlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüş. Fakat H_3PO_4 solüsyonu içinde yapılan deneylerdeki aşınma diğerlerine oranla oldukça düşük çıkmış bunun sebebi ise fosforik asit nedeniyle arayüzeyde yağlayıcı olarak davranan bir film oluşumu ve aşınma miktarının azalması şeklinde belirtilmiştir.

Vanhulsel [68] tarafından elmas benzeri kaplamalarda (DLC) değişik sıcaklıklarda (25-100-150-275-300 °C) yapılan deneylerde sıcaklığının artırılması ile sürtünme katsayısında düşüş bununla beraber aşınma hacminde genişleme ve derinleşme görülmüştür.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Magnetron sıçratma tekniğiyle üretilmiş olan molibden nitrür sert kaplamalar ile molibden nitrür bakır nanokompozit sert kaplamaların değişik nem oranlarında kazımalı aşınma davranışları karşılaştırılmıştır. Taban malzeme olarak yüksek hız çeliği (YHÇ) kullanılmıştır. Kaplamaların içerdikleri fazların ve tane boyutlarının belirlenmesinde düşük açılı x-ışını difaksiyon yöntemi, bakır içeriğini tespit etmek ve morfoloji incelemesi için taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrum (EDS) analizleri kullanılmıştır. Belirlenen faz ve bakır oranlarındaki kaplamaların karakterizasyonunda, kalınlık ölçümü için top-krater (calotest), yüzey pürüzlülüğü ölçümü için profilometre, taban malzemeye yapışmasının yeterli olup olmadığını gözlemek için Rockwell C testi, sertlik ölçümü için ultra mikrosertlik ve kazımalı aşınma için disk üzerinde top aşınma deney yöntemleri kullanılmıştır. Aşınma davranışlarının incelenmesi için kazımalı aşınmanın kayma rejimi temel alınmıştır. Kazımalı aşınma deneyleri, Alümina (Al_2O_3) bilya kullanılarak yapılmıştır ve deneyler sonrasında numunelerdeki aşınma izleri taramalı elektron mikroskobu ve phase shift kullanılarak incelenmiştir.

7.1. Numune Hazırlama

Taban malzemesi olarak % 4,5 Co ve % 2,6 V içeren yüksek hız çeliğinin, yüzeyleri Struers Rotoforce - 4 ve Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde öncelikle 300N yük 256 rpm dönme hızıyla Md plan aşındırıcı zımpara ve 9µ aşındırıcı elmas süspansiyonu kullanılarak ön parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 150N yük ve 156 rpm hızında Dp plan aşındırıcı zımpara ve 1µ aşındırıcı elmas süspansiyonu kullanılarak malzeme parlatılmış ve sonra asetonla temizlenmiştir.

Molibden nitrür ve molibden nitrür bakır kaplamalar, İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Bölümü, Yüzey Kaplama Laboratuvarında magnetron sıçratma tekniğiyle kaplanmıştır. Kaplamaya geçmeden önce numuneler, katodik ark fiziksel buhar biriktirme metoduyla 2 dakika süreyle -1000 V'luk bias voltajıyla temizleme ve

ısıtma işlemlerine tabi tutulmuş hemen ardından kaplamanın daha iyi yapışması için - 150V bias voltajı ile 1 dakika Molibden altlık kaplama yapılmıştır[6]. Bu işlemlerden sonra magnetron sıçratma tekniği ile tablo 7.1 ve 7.2 de verilen parametreler ile kaplama yapılmıştır.

Tablo 7.1. Molibden Nitrür kaplama üretim parametreleri

Target	Mo (saf)
Güç (Watt)	500 – pulse
Kaplama Basıncı (torr)	$7,5 \times 10^{-3}$
N ₂ oranı (%)	20
Kaplama Süresi (dk)	15
Kaplama Sıcaklığı (°C)	250-300

Tablo 7.2. Molibden Nitrür bakır kaplama üretim parametreleri

Target	Mo-Cu (toz metalurjisi ile hazırlanmış)
Güç (Watt)	500 – pulse
Kaplama Basıncı (torr)	$7,5 \times 10^{-3}$
N ₂ oranı (%)	20
Kaplama Süresi (dk)	15
Kaplama Sıcaklığı (°C)	250-300

7.2. Ön Karakterizasyon Çalışmaları

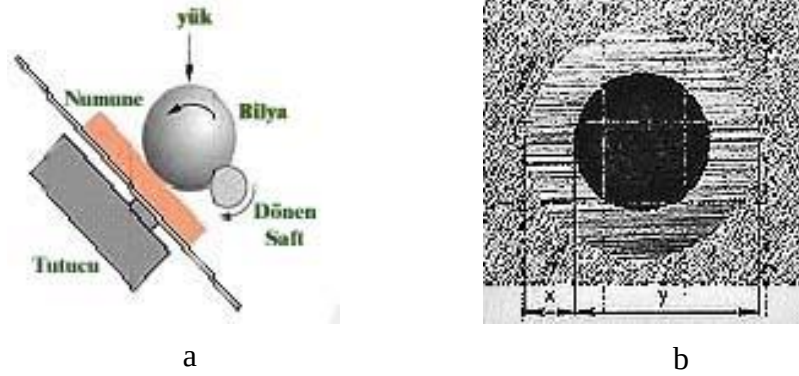
Ön karakterizasyon çalışmasıyla kaplamaların temel özellikleri belirlenmiştir. Böylece yalnız aşınma davranışlarını değil, kaplamaların diğer özelliklerinin de karşılaştırılması amaçlanmıştır.

7.2.1 Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıklarını ölçmek için Eifeler Nord Coating marka Caloprep Kalınlık Ölçüm Cihazı kullanılmıştır. Calotest kalınlık ölçme cihazının çalışma prensibi; üzerine elmas pasta damlatılarak dönen bilya ile kaplamanın aşındırılması ve oluşan dairesel iz üzerinden geometrik hesaplama kalınlığın belirlenmesi şeklindedir. (Şekil

7.1). Calotest yöntemi ile aşındırılan malzemenin tipik bir optik mikroskop görüntüsü (Şekil 7.1 b)’de verilmiştir.

Calotest cihazında her iki kaplama için 10 mm çaplı bilyalar ve 1 mikronluk elmas pasta kullanılarak kaplama yüzeyleri aşındırılmıştır. Numunede oluşan izler optik mikroskopta ölçülerek kaplama kalınlıkları basit bir geometrik işlem ile hesaplanmıştır.



Şekil 7.1. a) Calotest çalışma prensibi b) Calotest Aşınma izinin tipik görüntüsü

7.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için Perthen Perthometer S&P Profilometre cihazı, Focodyn optik uç ile kullanılmıştır. LT: 1,750µm, VB: 62,5 parametreleriyle ölçüm yapılarak ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) alınmıştır. Ortalama pürüzlülük değerini veren Ra; tüm pürüzlülük profil alanının aritmetik ortalaması olarak tanımlanmaktadır (DIN4762, DIN 4768 ve ISO 4287/1). Ra değeri, yüzey profilinin şekli açısından herhangi bir bilgi vermemesine rağmen yüzey pürüzlülüğünün gerçek büyüklüğünü belirlemek için en çok kullanılan yüzey parametresidir

7.2.3. Sertlik Ölçümleri

Kaplamaların sertlikleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikrosertlik cihazı ile belirlenmiştir.

Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak artırılıp aynı adımlarla azaltılabilmektedir. Homojen malzemelerde sertlik değerinin, ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içerisine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır[70]. Kaplama sistemlerinde sertlik ucunun yüzeyden itibaren kaplama

kalınlığının 1/10 ile 1/7 'lik kısmından daha derine batması halinde bu küresel yapay uç kaplama alt malzeme arayüzeyine ulaşacak ve alttaki malzemeye gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır[70]. Böylece sertlik ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Genellikle daha yumuşak olan alt malzemeler, kaplama sertliğinin, olması gerektiği değerden daha yumuşak olarak ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7'lik kısmından daha derine batmaması dikkate alınmıştır. Çok düşük yüklerde elde edilen sertlik değerleri yüke bağlı olarak değişebilir[19]. Bu nedenle kaplama kalınlıklarına bağlı olarak uygulanan yük 20 mN olarak seçilmiştir. Elmas uç kaplamaya 120 adımda 0,5'er saniyelik sürelerle yük uygulamıştır. Yükün boşaltımı da yine aynı şekildedir. Her iki numune üzerinde de 15' er noktadan ölçüm alınmıştır. Deney sonunda elde edilen veriler yardımıyla kaplamaların mikrosertliği ve elastisite modülü “Fischer H100V-HCU Version 1.6” bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.

7.2.4. Kaplamadaki Bakır içeriğinin Tespiti

Mo-N-Cu sistemindeki kaplamalardaki bakır oranlarının tespiti için “Jeol JSM-5410” taramalı elektron mikroskobuna bağlı bulunan Freedom EDS dedektörü ve Voyager analiz sistemi kullanılmıştır. Çapı 30 mm olan numunelerde yapılan çalışmalarda numune yüzeyinde bölgesel farklılıkların olup olmadığının gözlenmesi için sağ, sol, üst, alt ve orta bölge olmak üzere toplam 5 ayrı analiz alınmıştır. Numune yüzeyi hakkında tam bilgi alabilmek için çok yüksek büyütmelere çıkılmamış 1000X gibi büyütmelerde analiz yapılarak kaplamanın genel bileşimi tespit edilmiştir.

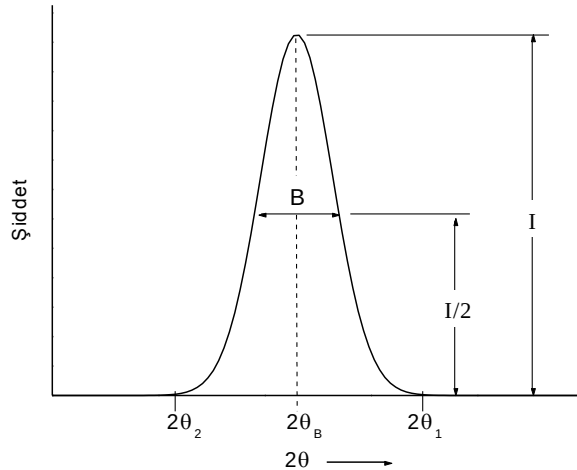
7.2.5. Mo-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane Boyutu Hesaplamaları

Kaplama parametrelerinin değişimi ile kaplama içerisinde hangi molibden nitrür fazının oluştuğunu anlamak için ince film tekniği ile 1° sabit θ giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu- α ışıması kullanılarak kaplamaların x-ışınları paternleri oluşturulmuştur. Elde edilen x-ışınları paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleriyle karşılaştırılarak kaplama içerisindeki fazlar tayin edilmiştir. Bu amaçla ince film ataçmanlı Philips PW 3710 x-ışınları cihazı kullanılmıştır. Kaplama parametresinin faz bileşeni üzerindeki etkisinin yanında oluşan fazların yönlenmesine ve tane boyutlarına olan etkileri de incelenmiştir.

Kaplama parametrelerinin ortalama tane boyutlarına etkisi, Gauss fonksiyonuna (Ek B1) uygun olacak şekilde FWHM (Full Width at Half Maximum: difraksiyon pikinin yarı yüksekliğindeki pik genişliği) iterasyon yöntemleriyle[69] yönlenmenin olduğu kristal düzlemlerindeki pik genişlikleri bulunmuş ve bu pik genişlikleri kullanılarak kaplamaların tane boyutları aşağıda verilen Scherrer formülü[71] ile hesaplanmıştır.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (7.1)$$

Scherrer formülünde kullanılan t , tane boyutunu (nm); λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyunu (nm); θ , x-ışını difraksiyon açısını ve B ise radyan olarak x-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliğini (FWHM) göstermektedir. Bu formülle yapılan hesaplamalarda kaplama içerisindeki homojen olmayan gerilimler ihmal edildiğinden, tane boyutları çok hassas olarak hesaplanamamaktadır[72]. B değerinin (FWHM) hesaplanması orjinal verilerin Gauss modeline (Ek B1) uygun iterasyon yöntemleri[72] kullanılarak modellenmesiyle mümkün olabilmektedir. FWHM değerlerinin (B) hesaplanması amacıyla Philips Profit Version 1.0c bilgisayar programı kullanılmıştır. Modelleme sonucunda ortaya çıkan pik ve bu pike ait “ B ” değeri Şekil 7.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Scherrer formülü ile yapılan hesaplamalarda malzeme içerisindeki tanelerin ortalama boyutları hesaplanırken elde edilen sonuçların hassasiyeti ölçülen FWHM değerlerinin hassasiyetine bağlıdır.



Şekil 7.2 Tane boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.

7.2.6. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini

Mo-N ve Mo-N-Cu sistemi kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek amacıyla kaplamaların kırık yüzeyleri “Jeol JSM-5410” taramalı elektron mikroskobu ve Field Emission Gun kullanılarak incelenmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde 1 mm kalınlığındaki YHÇ numuneleri kullanılmıştır. Bu inceleme sayesinde kaplamanın büyüme morfolojisinin yapıya bakır girmeden önceki hali ve bakır girdikten sonraki hali arasındaki farklar görülmüş ve kaplamaların uyduğu zone modelleri tespit edilmiştir.

7.2.7. Rockwell C Testi

Kaplamaların alt malzemeye yapışma özelliğinin incelenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de kaplı numunelere 100 N normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanmasıdır. Çok fazla plastik deformasyona sebep olmamak için YHÇ (yüksek hız çeliği) gibi sert taban malzemesine sahip numunelere bu testi uygulamak değerlendirmenin sağlıklı olması açısından önemlidir. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemesinde taban malzemedan çok büyük ayrılmalar kaplamanın taban malzemeye iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak değerlendirilir. Bu test sonucunda elde edilen izler etrafında, optik mikroskop incelemesi ile çatlakların miktarı ve kaplamanın taban malzemedan ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların taban malzemeye yapışmalarının kabul edilebilir mertebelerde olup olmadığı değerlendirilmiştir.

Bu incelemenin yanısıra taramalı elektron mikroskobu ile Rockwell C izleri ve etrafındaki çatlaklar ve kaplamada meydana gelen plastik deformasyon izleri incelenmiştir.

7.3. Kazımalı Aşınma Deneyleri

Aşınma deneylerinde Plint & Partners TE 70 Micro Friction cihazı kullanılmıştır. Cihaz bilgisayar kontrollüdür, deney öncesinde deney parametrelerinin deneyin yürütüldüğü programa girilmesi gerekmektedir. Deney sırasında elde edilen dinamik sürtünme kuvveti değerleri; cihaza bağlı çalışan ve okuduğu kuvvet değerlerini

Disk üzerinde küre kontak geometresine bağlı olarak, elastik (Hertzian) kontak - gerilmeleri eşitlik 7-3' de verilen formüle [64] göre hesaplanmıştır. Eşitlik 7-2' de; E^* ; kontaktaki malzemelerin kompozit elastisite modülünü (GPa), $\nu_{1,2}$; kontaktaki malzemelerin poisson oranlarını, $E_{1,2}$; kontaktaki malzemeler için elastise modüllerini (GPa) simgelemektedir. Eşitlik 7-3' de Sc ; Hertzian kontak basıncını (GPa), L_N ; uygulanan normal yükü (g), D ; bilya çapını (mm) ve E^* ; kontaktaki malzemelerin kompozit elastisite modülünü simgelemektedir.

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \right) + \left(\frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (7-2)$$

$$Sc = 0,918 - \sqrt[3]{\frac{LN}{(D^2 E^*)^2}} \quad (7-3)$$

Deneylerde kullanılan yükün oluşturduğu Hertzian kontak basıncı (Sc) Tablo 7.5' de verilmiştir.

Tablo 7.5 Kazımalı aşınma deneylerinde oluşan kontak basıncı

Yük (N)	Hertzian kontak basıncı (MPa)
2	495

Her deney öncesinde ISO 12156-1 standardında belirtilen laboratuvar koşullarının sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi için ortam sıcaklığı ve nemi ölçülmüştür. Bu ölçümlere göre kuru, standart ve nemli ortam koşullarında deneyler yapılmıştır.

Aşınma deneyleri bitiminde numune ve alümina bilya önce aseton daha sonra toluen içerisinde ultrasonik temizleme cihazında 15'er dakika süreyle temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra optik mikroskop altında aşınma izleri bulunmuş ve ölçülendirilmiştir. Optik mikroskopta izler belirlendikten sonra izlerin etrafı işaretlenerek daha detaylı inceleme yapılması ve resimlerinin çekilmesi için elektron mikroskobu çalışmalarına geçilmiştir. Ayrıca, izlerin orta, dış ve birikintilerin toplandığı bölümden EDS analizi alınarak bilyadan numuneye veya numuneden bilyaya bir sıvanma olup olmadığı yada aşınmanın taban malzemeye inip inmediği belirlenmiştir. Deneyde kullanılan alümina bilyaların aşınma yüzeyleri karbon kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. .

Aşınma deneylerinin değerlendirilmesinde ayrıca Phase Shift kullanılarak malzemelerin aşınma izlerinin ilk olarak optik mikroskop görüntüleri alınmış ve daha sonra üç boyutlu modelleme ile bilya ve disklerde meydana gelen aşınma derinlikleri hesaplanmıştır. Belirlenen aşınma derinlikleri, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve sürtünme katsayısı-mesafe değişimi grafikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek, meydana gelen aşınmanın karakteri ve mekanizması belirlenmiştir.

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Deney sonuçları; kazımalı aşınma deneyleri öncesinde yapılan karakterizasyon çalışmalarını (kaplamaların sertlik, kalınlık ve pürüzlülük, kaplamadaki bakır içeriğinin tespiti, kaplamaların X-Işınları spektrumları, kaplamaların tane boyutunun belirlenmesi, kaplamanın yapışma davranışının incelenmesi), ve deney sonrası yapılan aşınma bölgelerinin incelenmelerini ve elde edilen dinamik sürtünme katsayısı-mesafe değişimi, rejim indikatörü-çevrim sayısı, yük-çevrim sayısı, dinamik sürtünme kuvveti-çevrim sayısı grafiklerini kapsamaktadır. Kazımalı aşınma deneylerinin sonuçları, sürtünme katsayıları, aşınma hacimleri, phase shift sonuçları, optik mikroskop görüntüleri, ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

8.1. MoN-Cu Nanokompozit ve MoN Kaplamalara Uygulanan Ön Karakterizasyon Sonuçları

Kaplamaların aşınma davranışlarını incelemeye geçmeden önce kaplamaların temel özelliklerini belirlemek ve bu özelliklerini de karşılaştırmak amacıyla ön karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

8.1.1. Kaplamaların Sertlik Ölçümleri

Yapılan ön karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen Sertlik değerleri Tablo 8.1’de gösterilmiştir.

Tablo 8.1. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların sertlik ölçümleri

Numune	Sertlik (kg/mm ²)
MoN	2990±30
MoNCu	2921±29,7

Kaplamaların yükten bağımsız olarak sertliklerini belirlemek için ölçümler, 10-15-20 ve 25 mN maksimum yüklerde Vickers uç kullanılarak yapılmıştır. Maksimum yük 120 kademedede 0,5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Ucun batma derinlikleri kimi kaplama kalınlıkları için yüksektir. Kaplama kalınlığının 1/7 sinden daha fazla batma derinliğine sahip ölçümler değerlendirmeye alınmamıştır. Kaplama kalınlıkları göz önüne alındığında seçilebilecek maksimum yük değerinin 20 mN olduğu görülmüş ve bu yükte alınan ölçümler değerlendirmeye alınmıştır.

Bakır içeren nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertliğin elde edildiği bakır oranlarına bakıldığında en yüksek sertlik değerlerinin ortalama %1-2 (at) bakır oranında elde edildiği görülmektedir. Zr-Cu-N [19,33] nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değeri olan 49 Gpa, % 1-2 (at) bakır oranında bulunmuştur. Eryılmaz çalışmasında, (Mo-N-Cu) katodik ark fiziksel buharlaştırma tekniği kullanarak farklı oranlarda bakır ilavesinin kaplamanın tane boyutuna ve sertliğine olan etkisini araştırmıştır. Araştırmacının elde ettiği sonuçlar bahsedilen tüm çalışmalarla uyumluluk göstermiş ve kaplamadaki bakır oranının artışı ile tane boyutu ve sertlik değerinin düştüğünü gözlemlemiştir. Araştırmacının %20,4 Atomik Cu için katodik ark fiziksel buhar biriktirme ile elde ettiği değer yaklaşık 31 Gpa'dır. Bu çalışmada ise manyetik sıçratma tekniği ile %21.15 Atomik Cu için elde edilen değer araştırmacının sonuçları ile uyumluluk göstermiş ve 29,2 Gpa olarak bulunmuştur.

Araştırmacılar, en yüksek sertliğin elde edildiği düşük bakır oranlarında, bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği, yüksek miktardaki bakırın ise, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiği yoğun bir yapının meydana geldiği düşünmektedirler.

Sonuç olarak kaplamaya %21.15 Atomik Cu girmesine rağmen sertlikte bir düşüş görülmemiştir.

8.1.2. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri

Yapılan kalınlık ölçümleri sonucunda elde edilen kaplama kalınlıkları Tablo 8.2’de gösterilmiştir.

Tablo 8.2. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların kalınlık ölçümleri

Numune	Kalınlık (μm)
MoN	6,1
MoNCu	2,4

Aynı şartlar altında yapılan kaplamalarda elde edilen kaplama kalınlıkları arasında ciddi bir farklılık görülmektedir. Fakat bu sonuçlar ile sertlik sonuçları ilişkilendirildiğinde, kaplamamaların kalınlık farkının yüksek olmasına rağmen sertlikte değişim olmamıştır.

8.1.3. Kaplamaların Pürüzlülük Ölçümleri

Yaklaşık olarak $R_a \approx 0.09 \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin kaplanması ardından kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değişimini gözlemek amacıyla Mo-N-Cu sistemi kaplamaların ve Mo-N kaplamaların R_a pürüzlülük değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 8.3’te verilmiştir.

Tablo 8.3. Molibden nitrür bakır nanokompozit ve molibden nitrür kaplamaların pürüzlülük ölçümleri

Numune	Pürüzlülük (μm)
MoN	$R_a = 0,32$
MoNCu	$R_a = 0,40$

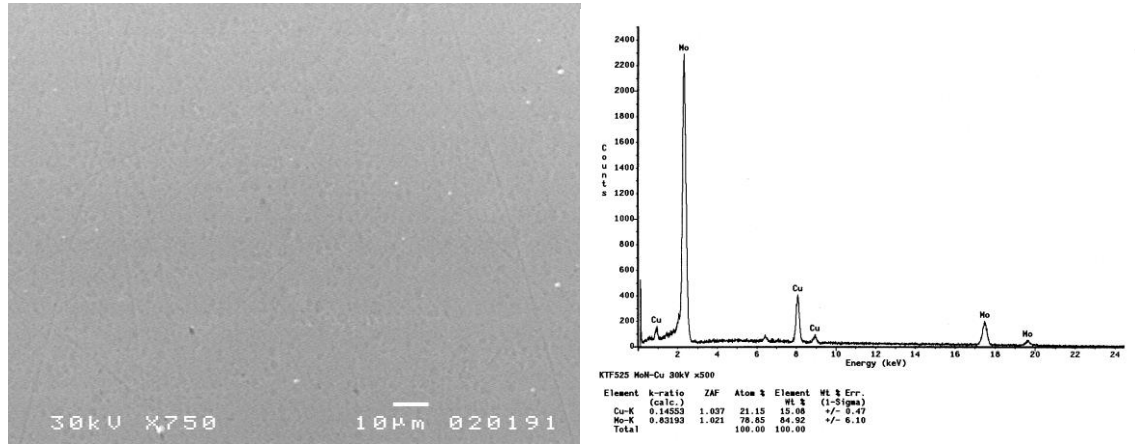
Kaplamadan sonra yüzey pürüzlülüğünde bir artış görülmüştür. Bunun en büyük sebebi kaplama sırasında, kaplanan malzeme yüzeyinde oluşan bakır veya molibden sıvı damlacıklarıdır. Bu damlacıklar, hedef malzemeden iyonize olmadan direkt olarak sıvı halde, kaplanan malzeme üzerinde sıvı halde birikmesi ve burada katılaşması sonucu oluşurlar.

Kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin birbirine yakın olması aşınma davranışlarının karşılaştırması açısından uygundur.

8.1.4. Kaplamalardaki Bakır İçeriğinin Tespiti

Kaplamalardaki bakır içeriğinin tespiti amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopuna bağlı enerji dağılım spektrometresi ile 30kV hızlandırma voltajında yapılan analizlerde kaplama içerisindeki Mo ve Cu oranları tespit edilmiştir. Kullanılan hızlandırma voltajlarında ve dedektörün hafif elementlere karşı olan zayıflığı nedeniyle kaplamadaki azot analizi yapılmamıştır. Sadece Mo ve Cu oranları tespit edilmiştir.

MoN-Cu nanokompozit kaplamanın tipik bir yüzey görüntüsü ve buradan alınan EDS sonucu Şekil 8.1’de gösterilmiştir.



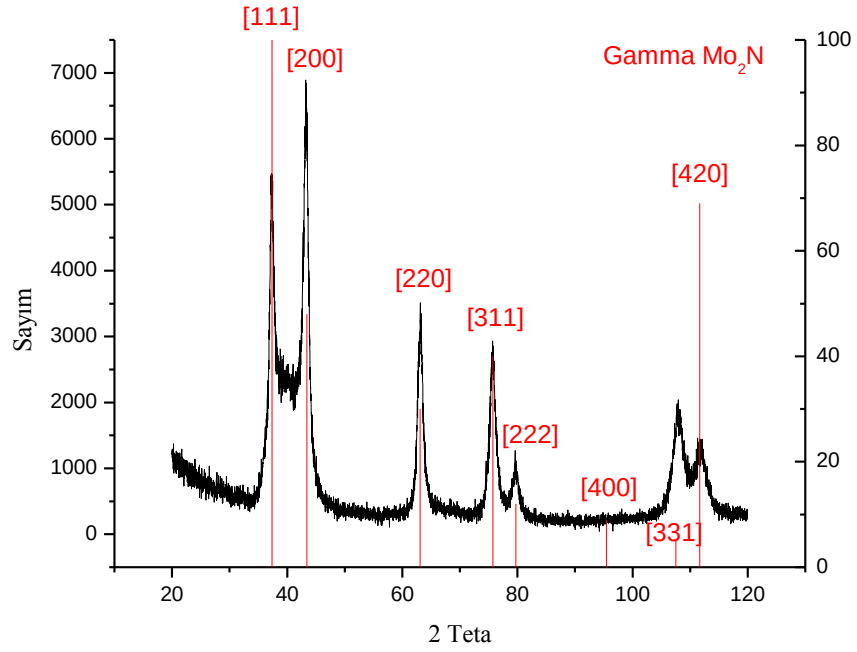
Şekil 8.1. MoN-Cu nanokompozit kaplamanın genel yüzey görüntüsü ve alınan EDS analizi sonucu

Çekilen elektron mikroskobu fotoğrafında düşük bir büyütme (750x) kullanılmıştır. Bunun kullanılmasındaki amaç genel yapının gösterilmesidir. Ayrıca, EDS analizi sadece belirli bir bölgeden değil genel yapıdan alınarak bakırdan kaynaklanabilecek heterojen bölgeler minimize edilmiştir.

Yapılan EDS analizinden de görüleceği gibi yapıya %21,15 Atomik Cu seviyesinde bakır girmiştir. Burada asıl ilgi çekici nokta yapıya bu kadar yüksek bakır girmesine rağmen kaplama yapısında sıvı damlacıkların (Şekil 8.1’de ki beyaz noktalar) çok fazla oluşmadığıdır. Bu sonuçta, kaplamalardan elde edilen pürüzlülük değerleri arasında çok fazla bir fark oluşmamasını açıklar niteliktedir.

8.1.5. MoN Fazlarının Tespiti

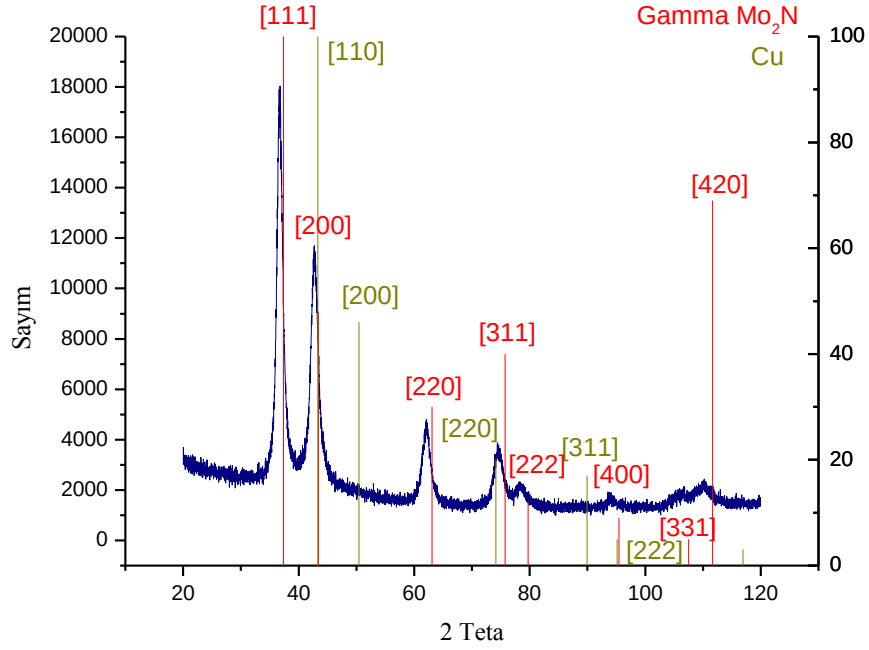
Fazların tayininde PC-PDF veritabanından elde edilen standart difraksiyon kartları Tablo 8.4 ve Tablo 8.5 kullanılmıştır. Numunelerin x-ışını difraksiyon patternleri Şekil 8.2 ve Şekil 8.3’de verilmiştir. Numunelerin x-ışını ile analizi sonucunda 1 Pa basınçta bakırsız kaplamadan elde edilen x-ışını patterninin detaylı incelemesinde kübik yapıdaki γ -Mo₂N fazına ait 25-1366 nolu JSPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 8.2. 1 Pa basınçta yapılan yapısında bakır içermeyen kaplamanın X-Işınları paterni

Tablo 8.4. Kübik γ -Mo₂N’e ait Cu- α ışınımıyla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışını paterni verileri.

Kart No: 25-1366	2 θ	Şiddet	h k l
γ - Mo ₂ N	37.376	100	1 1 1
Cu- α ($\lambda = 1.54056$ Å)	43.450	48	2 0 0
	63.106	30	2 2 0
	75.725	40	3 1 1
	79.708	12	2 2 2
<u>Kübik</u>	95.453	9	4 0 0
a = 4.163 Å	107.525	5	3 3 1
	111.659	69	4 2 0



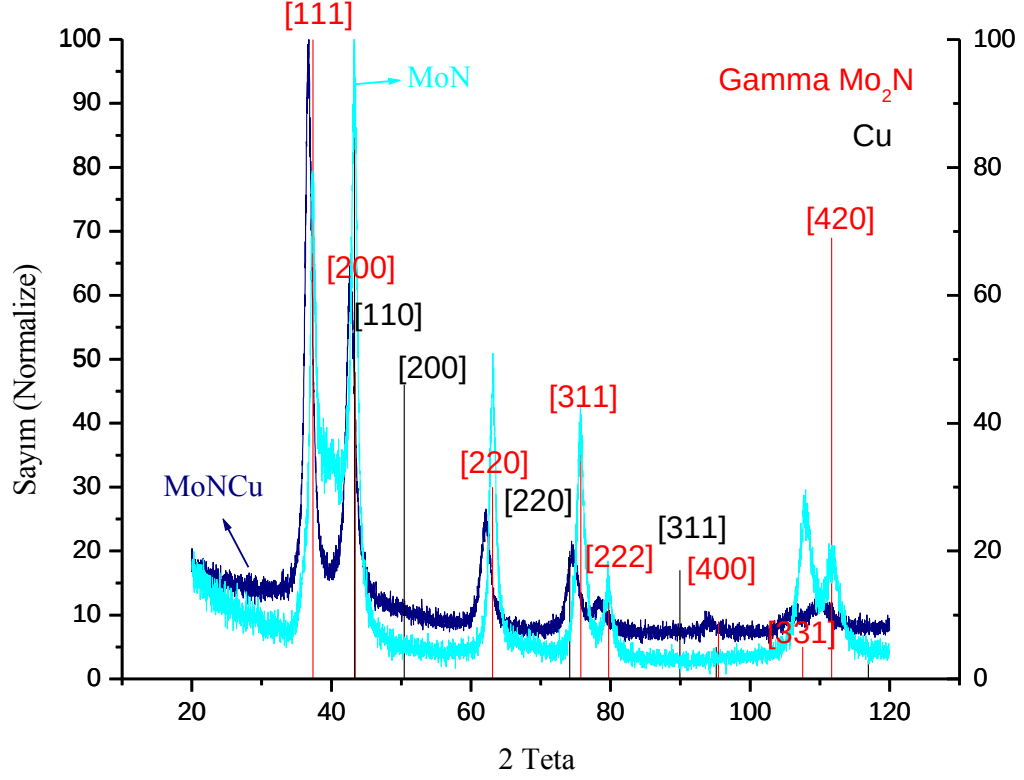
Şekil 8.3. 1 Pa basınçta yapılan yapısında % 20.4 Atomik bakır içeren kaplamanın X-İşınları paterni

Tablo 8.5. Kübik Bakır'a ait Cu-k α ışıınımlıyla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışıını paterni verileri.

Kart No: 04-0836	2θ	Şiddet	h k l
Cu	43,298	100	1 1 1
Cu-k α (λ =	50,434	46	2 0 0
1.54056 Å)	74,133	20	2 2 0
<u>Kübik</u>	89,934	17	3 1 1
a = 3.6150 Å	95,143	5	2 2 2
	116,923	3	4 0 0

Aynı koşullarda yapılan MoN-Cu nanokompozit kaplamasında bakırın yapıya girmesi ile beraber öncelikle kübik γ -Mo₂N fazına ait var olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme dikkati çekmektedir. Özellikle kübik γ -Mo₂N fazına ait 2 teta 43.451⁰'de oluşan [200] düzleminde meydana gelen değişim dikkat çekmektedir. Bu düzlemde özellikle bakırın 2 teta 43.298⁰'de yapıya girmesiyle bu pik şiddetinde bir düşüş gözlenmiş bunun yanında ise pik genişliğinde bir artış gözlenmiştir. Bu değişimlerin daha net gözlenebilmesi için elde edilen x-ışınları spektrumları

normalize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen normalize X-Işınları paternleri Şekil 8.4'te verilmiştir.



Şekil 8.4. MoNCu nanokompozit ve MoN kaplamaların normalize edilmiş X –Işınları paternleri karşılaştırmalı olarak gösterimi

Ayrıca literatürde de belirtildiği gibi yapıya bakırın girmesi ile yüksek sıcaklıklarda Cu_3N fazı oluşmaktadır. Bu amaçla elde edilen X-Işınları paternlerinde Cu_3N fazının varlığı araştırıldığında, Cu_3N fazının oluşmadığı görülmüştür.

8.1.6. Kaplamaların Tane Boyutunun Belirlenmesi

X-ışınları paternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri kullanılarak (FWHM), kaplamaların en şiddetli olduğu düzlemlerdeki tane boyutları, eşitlik (7.1)' de verilmiş olan Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 8.6' da gösterilmiştir.

Tablo 8.6. X-Işınları paternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri (FWHM) kullanılarak, Scherrer formülünün yardımıyla elde edilen ortalama tane boyutları

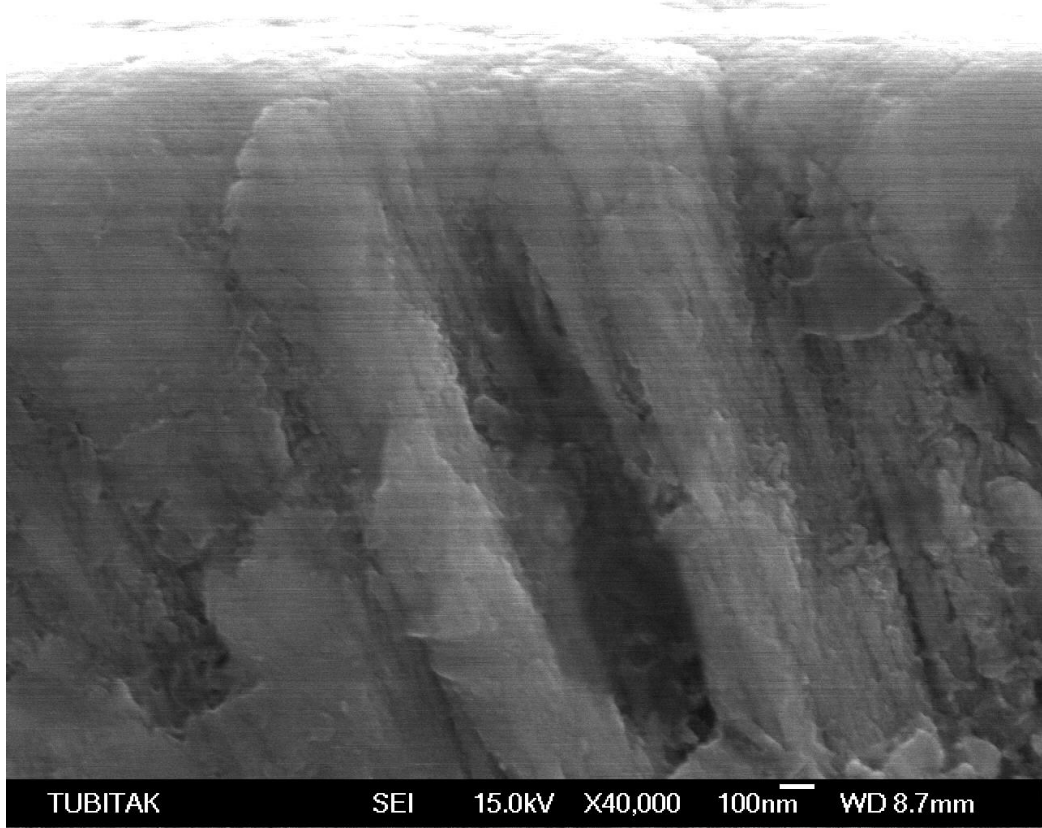
MoN-Cu	FWHM (2 teta)	Difraksiyon Açısı (2 teta)	Tane Boyutu (A)	MoN-Cu Ortalama tane boyutu (A)
	1,2209	36,7663	123,49	83,4 Angstrom = 8.34 Nanometre
	1,5601	42,7847	94,82	
	1,6727	62,1603	81,35	
	2,4181	78,319	50,94	
	1,9067	74,6304	66,27	

MoN	FWHM (2 teta)	Difraksiyon Açısı (2 teta)	Tane Boyutu (A)	MoN Ortalama tane boyutu (A)
	1,18	37,3812	127,54	103,6 Angstrom = 10,36 Nanometre
	1,4466	43,256	102,10	
	1,1222	63,1552	120,62	
	1,3936	75,7449	89,99	
	1,5605	79,6748	78,18	

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi yapıya bakır girmesi ile kaplamanın ortalama tane boyutunun düştüğü görülmektedir. Elde edilen bu sonuç literatürü [12,13,14,33,52] desteklemektedir. Bu çalışmaların hepsinde, yapıya bakır girdikçe tane boyutunun küçüldüğü görüşünü savunmaktadırlar. Bunun nedeni olarak ise; yapıya giren bakırın oluşan tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiği yoğun bir yapının meydana geldiği düşünülmektedirler. Sonuç olarak, yapıya bakır girmesiyle ortalama tane boyutu 10,36 nanometre seviyesinden 8,34 nanometre seviyesine düşmüştür. Elde edilen tane boyutu, kaplama sertliği ile ilişkilendirildiğinde, en yüksek sertliğin elde edildiği düşük bakır oranlarında, bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği, yüksek miktardaki bakırın ise, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiği yoğun bir yapının meydana geldiği düşün. Bu nedenle yüksek bakır içerikleri için elde edilen tane boyutu ve kaplama sertliği literatür ile uyumludur.

8.1.7. Bakır İçeriğine Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisindeki Değişimler

Yükse çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen kübik γ -Mo₂N (kaplamada yoğun fakat geniş kolonlar) ZONE II [6,33,46] yapısına uyan boşlukların bulunduğu tipik kolonsal yapı gözlenmiştir. (Şekil 8.5)

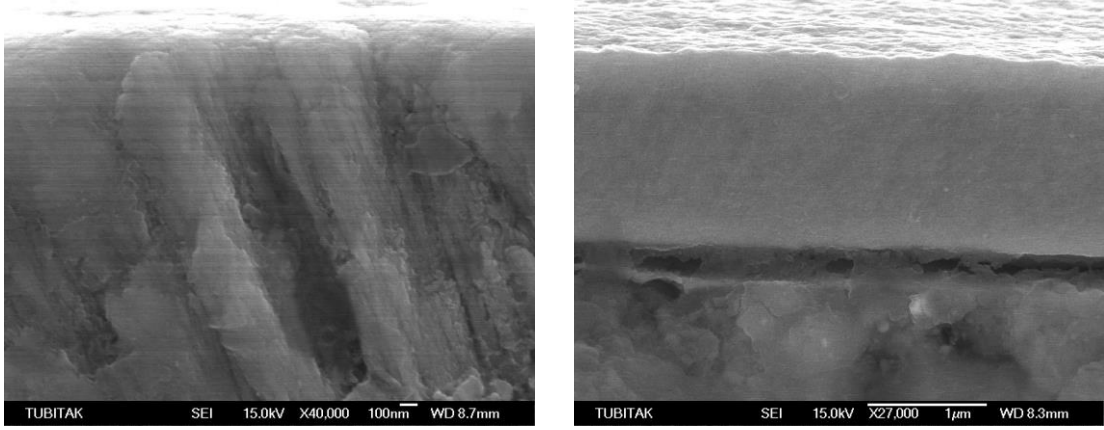


Şekil 8.5. 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen molibden nitrür kaplamalara ait yüzey görüntüsü

Ayrıca şekil dikkatlice incelendiğinde, karnıbahara benzer şekilde yüzeyde kolonların oluştuğu ve kesit boyunca devam ettiği görülmektedir. Ayrıca kolonlarda tercihli bir yönelme göze çarpmaktadır. Bunun en büyük sebebi ise kaplama sırasında numune ve target yüzeylerinin birbirine tam olarak paralel olmamasıdır. Ayrıca target numune mesafesi ve basınç bu yönelmede etkili olmuş olabilir. Tüm bu nedenlerden dolayı tercihli yönelmeli bir film büyümesi elde edilmiştir.

Kaplama yapısına empüritelerin veya ilave elementlerin girmesi zon modellerinde ciddi değişimlere yol açmaktadır. Empürite veya ilaveler genel olarak tane büyümesini durdurur ve tekrar çekirdekleşmeyi teşvik eder. Bu durum tanelerin küre biçiminde büyümelerine neden olur[46].

Şekil 8.6'de, 1 Pa azot basıncında üretilen % 0 ve % 21.24 (at) bakır içeren molibden nitrür kaplamaların kesit fotoğraflarından da rahatlıkla gözleneceği üzere, bakır miktarının artması kolonsal yapının tamamen yok olmasına neden olmaktadır. Bu bilgileri ve x-ışınları paternlerinden hesaplanan tane boyutlarını da göz önüne aldığımızda, üretilen kaplamalardaki bakır oranı artışı tane boyutlarının küçülmesine ve tanelerin küresel biçimde büyümesine neden olmaktadır.



(a)

(b)

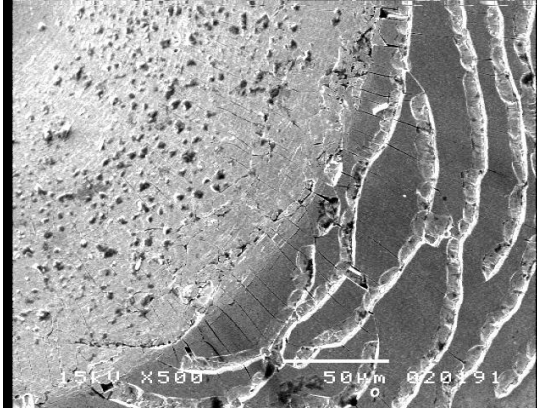
Şekil 8.6. 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen (a) ve %21.15 (at) bakır içeren (b) molibden nitrür kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.

8.1.8. Kaplamaların Yapışma Davranışının İncelenmesi

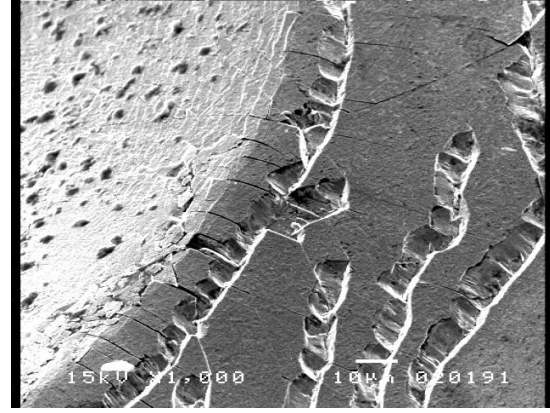
Kaplamaların yapışma davranışının incelenmesi amacıyla Rc sertlik testi uygulanmıştır. Rc testi sırasında izin etrafındaki kaplamada yüzeye paralel basma yönünde çok şiddetli gerilmeler oluşur. Bu gerilmeler özellikle kaplamanın üst bölümünde tabana yakın bölgelere göre daha şiddetlidir. İzin vurulduğu bölgede ise kaplama yüzeyine çok şiddetli basınç oluşmasının yanısıra meydana gelen plastik deformasyon yüzünden yüzeye paralel çekme yönünde gerilmeler söz konusu olmaktadır. Kaplamanın taban malzemeye iyi yapışmaması durumunda oluşan bu koşullar özellikle iz etrafında kaplamanın taban malzemeden ayrılmasına sebep olurlar. İz etrafında ize dairesel veya

dik çatlakların oluşması kaplamanın mekanik özelliklerine bağlı olarak değişiklikler gösterse de yapışma için en önemli kriter taban malzemeden kopmalardır.

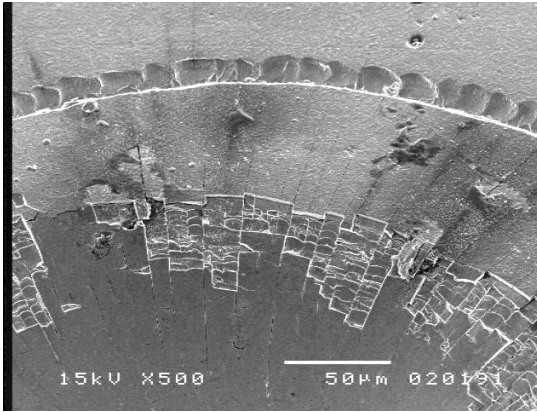
Yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucunda kaplamanın taban malzemeye yapışmasının iyi olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 8.7’de görülen elektron mikroskobu fotoğraflarında anlaşıldığı gibi, kaplama taban malzemesinden ayrılmamış fakat yapısında çatlaklar oluşmuştur. Bu çatlaklar daha sonra tıpkı çatlak sapmasında (crack deflection) olduğu gibi ilerlemişler ve daha sonra bir konsantrasyon bölgesi oluşturarak tabana ulaşmayan bazı kopmalara neden olmuşlardır. Fakat burada yapışmanın iyidir denilmesinin sebebi kopma olan bölgelerin ilerleyerek kaplamayı tamamen taban malzemeden ayırmasıdır.



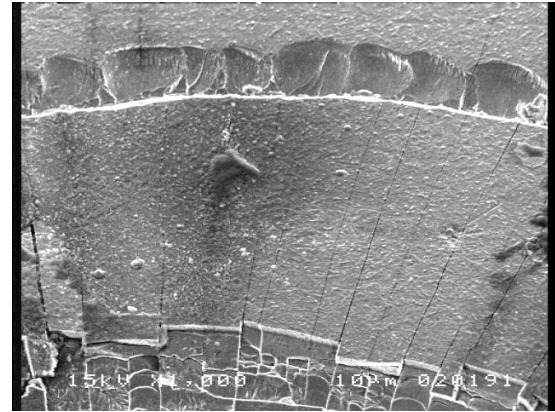
(a)



(b)



(c)

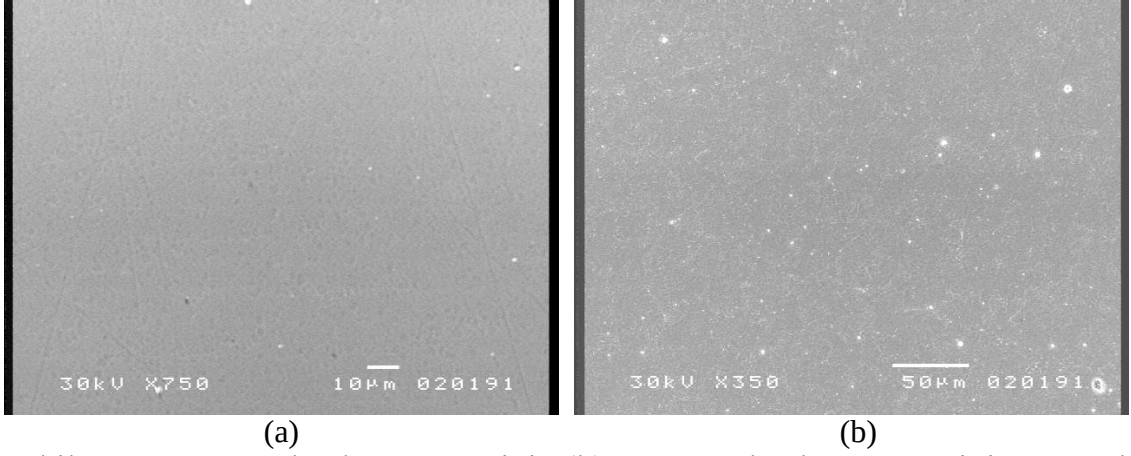


(d)

Şekil 8.7. Rockwell C izi etrafında oluşan çatlaklar, (a) ve (b) 1 Pa basınçta üretilen bakır içermeyen Mo_2N , (c) ve (d) 1 basınçta üretilen %21.15 (at) bakır içeren kaplama

8.2. Kazımalı Aşınma Deney Sonuçları

Aşınma deneyleri öncesinde kaplama yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobunda görüntüleri alınmıştır. Böylece aşınmış yüzeylerle kaplama yüzeyleri arasındaki farklar görülebilecektir.



Şekil 8.8. (a) Mo₂N kaplama yüzeyinin (b) MoN-Cu kaplama yüzeyinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.

MoN kaplamanın (Şekil 8.8-a) genel yüzey görüntüsüne bakıldığında yüzeyde oluşan az sayıda droplet göze çarpmaktadır. MoN-Cu (Şekil 8.8-b) kaplamanın genel yüzey görüntüsüne bakıldığında ise yüzeyde daha fazla droplet oluştuğu göze çarpmaktadır. Bu sonuç; yapıya bakırın girmesiyle droplet oluşumun arttığını ve daha önce de bahsedilen ortalama yüzey pürüzlülük değerinin MoN kaplamaya göre biraz daha yüksek elde edilmesinin sebebini açıklar niteliktedir.

Kazımalı aşınmada etkin aşınma rejiminin bulunması amacıyla elde edilen rejim indikatörü – çevrim sayısı grafiği değerlendirilmesinde, literatüre bakıldığında rejim indikatörü için değişik kabuller olmasına rağmen genel kabul rejim indikatörünün 0,33 olduğu değerlerin altında kısmi kayma rejiminin (partial slip) olduğu, bunun üzerindeki değerlerde ise kayma rejiminin (gross slip) hakim olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada rejim geçiş noktası 0,33 kabul edilmiştir.

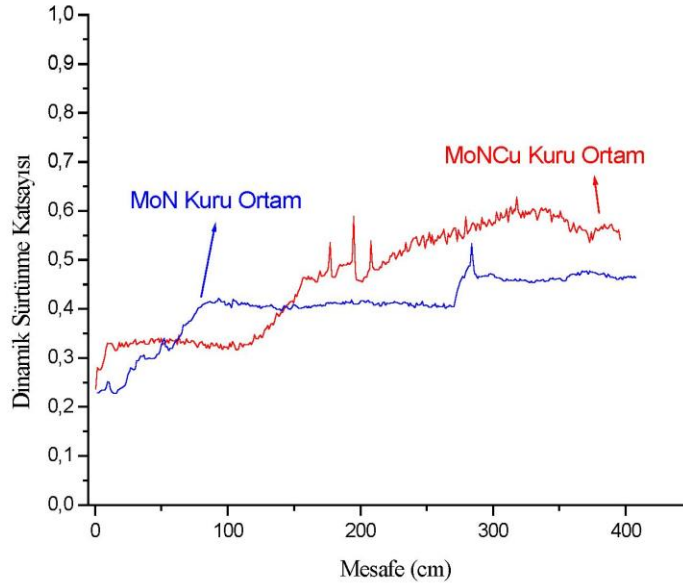
8.2.1. Kuru Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları

Kuru ortam aşınma deney sonuçlarının sistematik bir şekilde incelenebilmesi için, kuru ortam aşınma sonuçları üç bölüm halinde verilmiştir. İlk olarak sürtünme katsayısı-

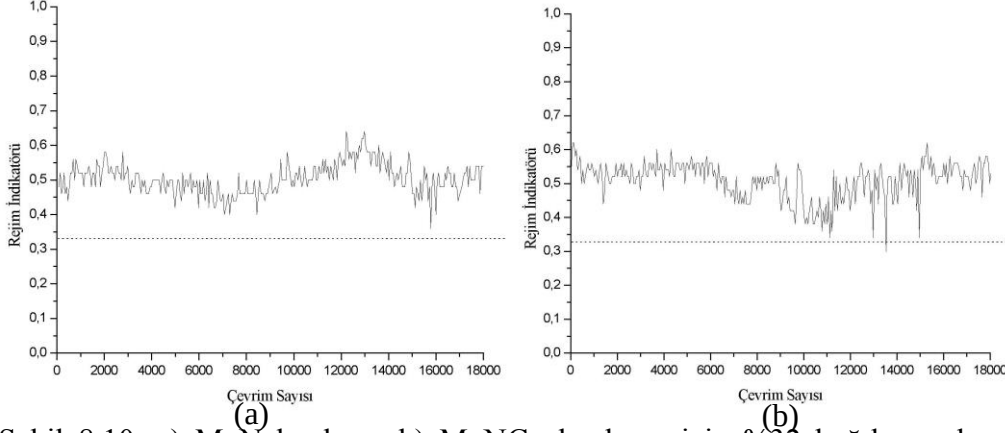
mesafe değişimi ve rejim indikatörü – çevrim sayısı sonuçları verilmiş ve her iki kaplamanın karşılaştırılması yapılmıştır. Daha sonra aşınma izinin incelemesine geçilmiş ve bilya ve disklerde meydana gelen aşınmanın elektron mikroskobu fotoğrafları verilmiştir. Son olarak da bilya ve diskte meydana gelen aşınma hacminin belirlenmesi amacıyla yapılmış phase shift dataları değerlendirilmiştir.

8.2.1.1. Kaplamaların Kuru Ortamda Sürtünme Katsayıları – Mesafe, Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı Sonuçları ve Kaplamaların Karşılaştırılması

Kuru ortam kazımalı aşınma deneyleri %32 bağıl nem şartlarında yapılmıştır. Bu şartlarda yapılan deneyler sonrasında elde edilen sürtünme katsayı- mesafe grafiği şekil 8.9’da verilmiştir. şekilden de görüldüğü gibi (kuru ortam) % 32 bağıl nemde yapılan aşınma deneyleri sonucunda MoN kaplamanın sürtünme katsayısı 0,3 – 0,5 arasında değişirken, MoNCu kaplamanın sürtünme katsayısı 0,2-0,6 arasında geniş bir dağılım göstermektedir.



şekil 8.9. MoN ve MoNCu kaplamaların %32 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları



Şekil 8.10. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %32 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri

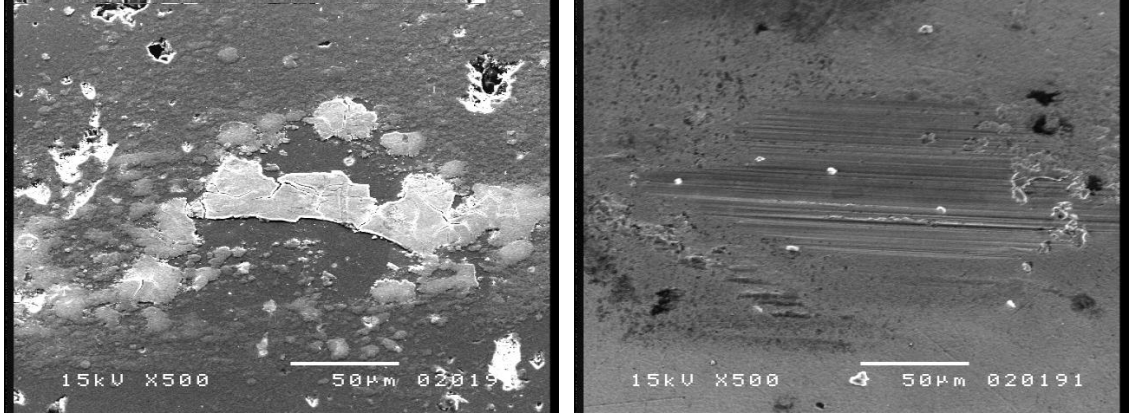
Kazımalı aşınmada etkin aşınma rejiminin bulunması amacıyla elde edilen rejim indikatörü – çevrim sayısı grafiği şekil 8.10’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında yapılan deneylerin kayma rejiminde gerçekleştirildiği görülmektedir.

8.2.1.2. Kuru Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi

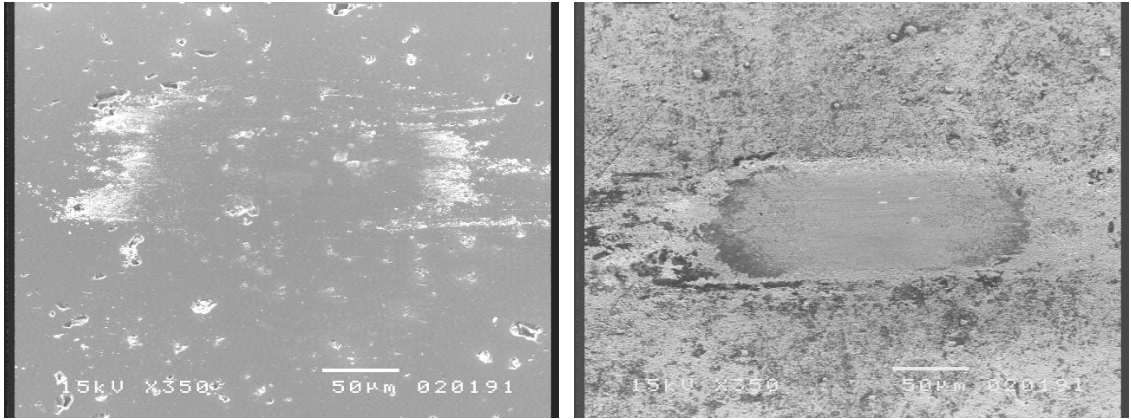
Kuru ortamda, alümina bilya üzerinde(Şekil 8.11-a) ve MoNCu kaplamada (Şekil 8.13-b) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde bilya üzerine kaplamadan transfer olan molibden ve bakıra rastlanmıştır. Şekil dikkatlice incelendiğinde daha sonra aşınma derinliklerinden de görüleceği gibi bilyada aşınma meydana gelmemiştir. Buna karşılık MoNCu kaplamalı diskte meydana gelen aşınma izine bakıldığında aşınma yüzeyinde çizikler göze çarpmaktadır. Bu aşınma tipi abrazif aşınmanın genel karakteristiği olan tırmık şeklindeki izlere benzemektedir. Fakat, bilya üzerine yapışmanın olması aşınma sırasında abrazif bir aşınmanın olduğunu da gözler önüne sermektedir. Aşınma izinin etrafında yapılan incelemelerde ise bilyadan topa herhangi bir geçişin olmadığı ve aşınma ürünlerinin sadece molibden ve bakırdan oluştuğu görülmüştür. Bilya ve diskte meydana gelen aşınma izlerinin ayrıntılı elektron mikroskobu incelemeleri Şekil A1,A3veA5’de verilmiştir.

Kuru ortamda, alümina bilya üzerinde(Şekil 8.12-a) ve MoN kaplamada (Şekil 8.12-b) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde bilya üzerine kaplamadan transfer olan az miktarda molibdene rastlanmıştır. Bu sonuç daha sonra

yapılan aşınma hacmi sonuçlarını destekler niteliktedir. MoN kaplamada oluşan aşınma izine bakıldığında, çiziksiz bir yüzey göze çarpmaktadır. Bu da kaplamanın çok az aşındığı sonucunu vermektedir. Ayrıca aşınma ürünlerinden alınan EDS analizinde çok az miktarda alüminyuma rastlanması her iki malzemede de aşınmanın çok az olduğu sonucunu vermektedir. Bilya ve diskte meydana gelen aşınma izlerinin ayrıntılı elektron mikroskobu incelemeleri Şekil A2, A4 ve A6'da verilmiştir.



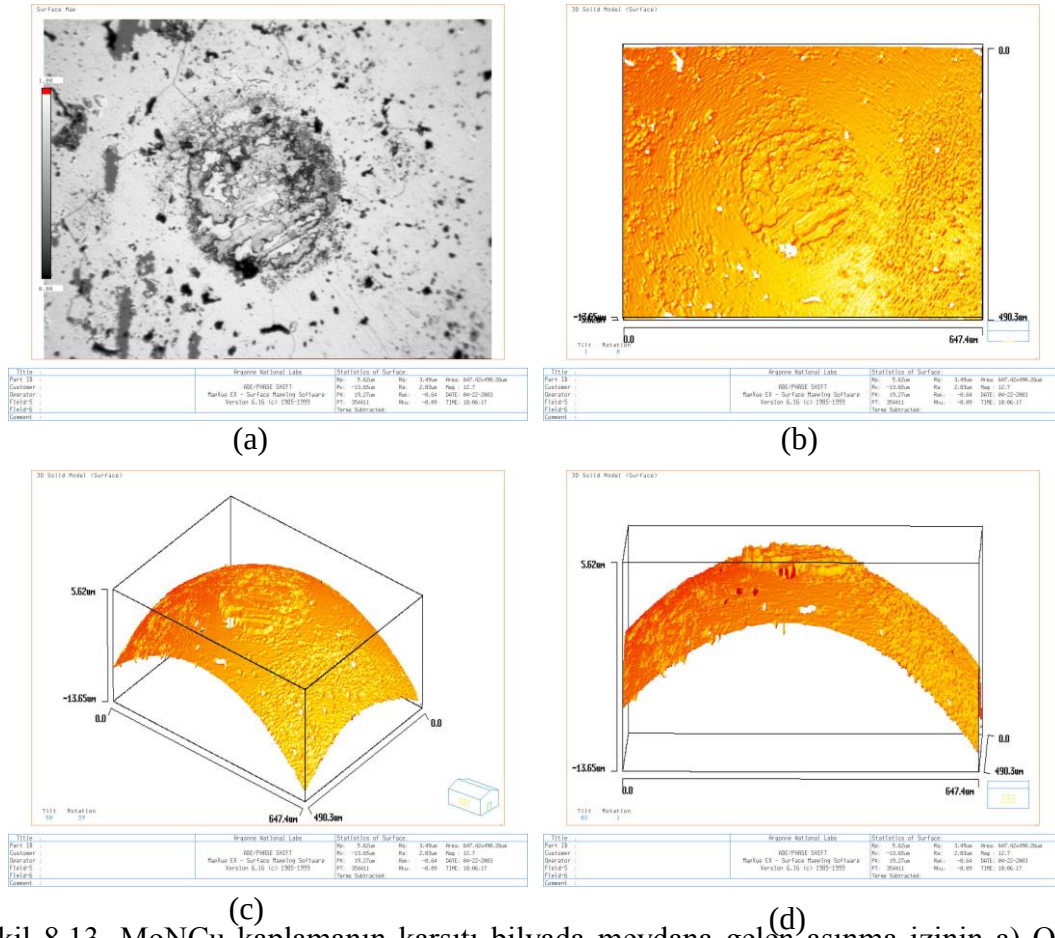
(a) (b)
Şekil 8.11. Kuru ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan aşınma izi b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi



(a) (b)
Şekil 8.12. Kuru ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoN karşıtı bilya yüzeyinde oluşan aşınma izi b) MoN kaplamalı diskte oluşan aşınma izi

8.2.1.3. Kuru Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinden Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi

Phase Shift kullanılarak malzemelerin aşınma izlerinin ilk olarak optik mikroskop görüntüleri alınmış ve daha sonra 3D modelleme ile bilya ve disklerde meydana gelen aşınma derinlikleri hesaplanmıştır. Şekil 8.15’de MoNCu kaplamaya karşıt alümina bilyada oluşan aşınma izinin tipik bir incelemesi verilmiştir. Şekil 8.13-a’da bilyanın optik görüntüsü, Şekil 8.13-b’de bilyanın üstten görüntüsünün 3D görüntüsünün modellenmesi, Şekil 8.13-c’de yüzeyin 3D modellenmesi, ve son olarak Şekil 8.13-d’de aşınma derinliği için gerekli olan 3D önden görünüş gösterilmiştir.

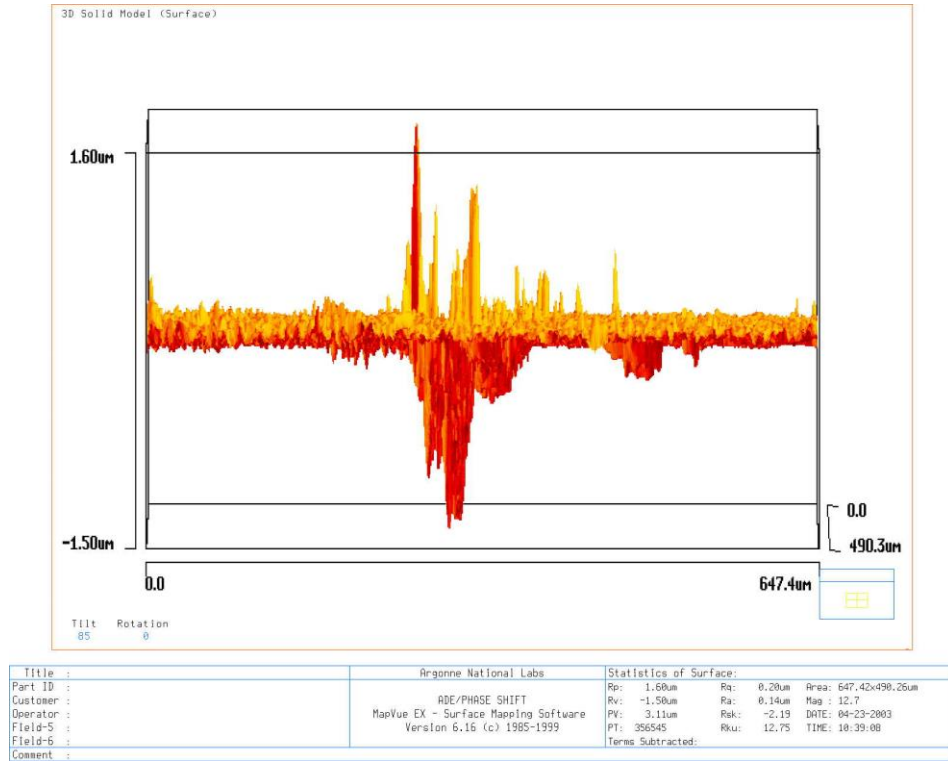


Şekil 8.13. MoNCu kaplamanın karşıt bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü

Çalışmanın diğer kısmında bilya ve kaplamalı disklerde meydana gelen aşınma derinliğinin hesaplanması için gerekli olan önden 3d görüntüsü verilmiştir. Diğer elde edilen görüntüler ekte verilmiştir.

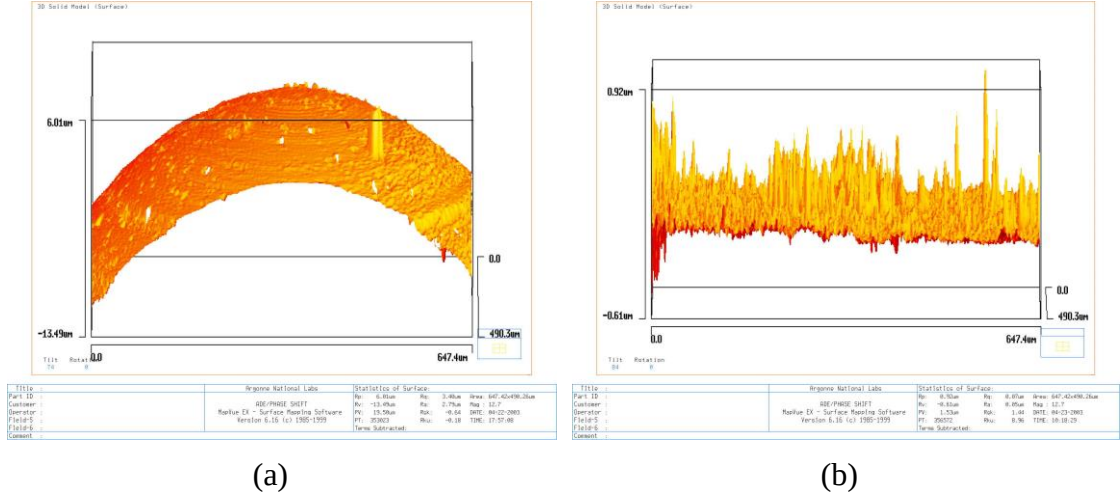
Şekil 8.13’de görüldüğü gibi bilya üzerinde herhangi aşınma olmamış aksine üzerinde 1,4 mikron kalınlığında bir birikinti oluşmuştur. Aşınma izi dikkatlice incelendiğinde, aşınma ürünlerinin bilyanın dış kısımlarına taşındığı asıl temas bölgesinde kalmadığı görülmektedir.

Disk üzerinde yapılan çalışmada ise şekil 8.14’da gösterilen aşınma profili elde edilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi aşınma bölgesinin etrafında 1,8 mikrona varan bir birikinti ve aşınma bölgesinde ise 1,6 mikrona varan bir aşınma derinliği elde edilmiştir. MoNCu kaplamalı disklerde ve karşıt bilyada meydana gelen aşınma görüntüleri Şekil A7-A8’de gösterilmiştir.



Şekil 8.14. MoNCu kaplamalı diskin aşınma bölgesinin 3D odellenmiş profil görüntüsü

MoN kaplamalı diskte ve karşıtı bilyada görülen aşınma izinin ayrıntılı profil incelemesi Şekil A8-A10’da verilmiştir. Kuru ortamda MoN kaplamalı diske karşıt alümina toptan ve MoN kaplamalı diskten elde edilen 3D profil görüntüsü ve Şekil 8.17’de verilmiştir.



Şekil 8.15. MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü (b)

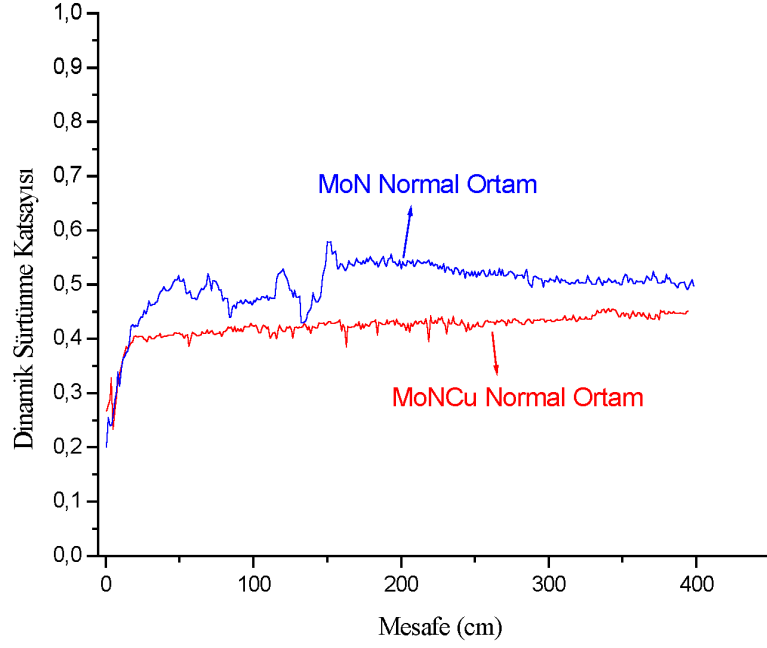
Modelleme sonuçlarında da görüldüğü gibi bilyada herhangi bir aşınma meydana gelmemiş 0,2 mikron seviyesinde birikinti oluşmuştur. Diske bakıldığında ise 0,2 mikron seviyelerinde bir aşınma meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre bilyanın MoN kaplamalı diski çok az aşındırdığı söylenebilir.

8.2.2. Normal Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları

Normal ortam aşınma deney sonuçlarının sistematik bir şekilde incelenebilmesi için, normal ortam aşınma sonuçları üç bölüm halinde verilmiştir.

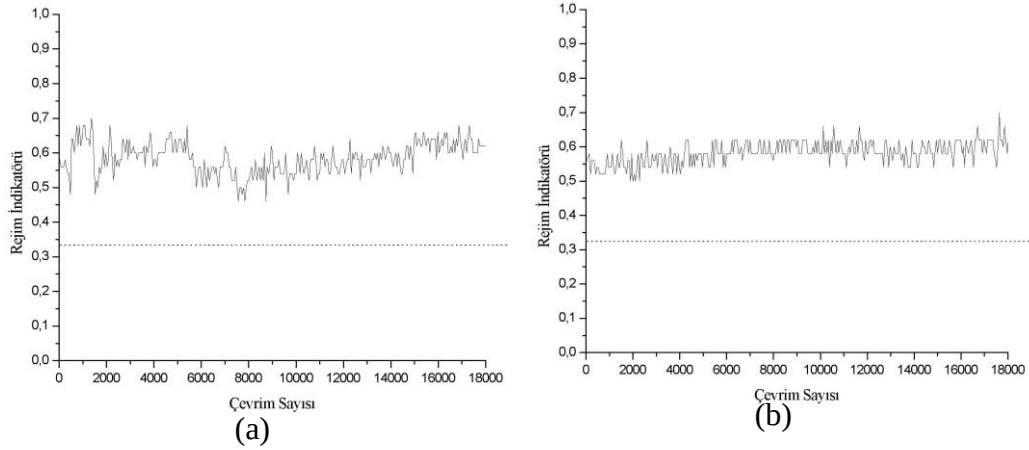
8.2.2.1. Kaplamaların Normal Ortamda Sürtünme Katsayıları – Mesafe, Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı Sonuçları ve Kaplamaların Karşılaştırılması

Normal ortam kazımalı aşınma deneyleri %50 bağıl nem şartlarında yapılmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen sürtünme katsayısı – mesafe değişim grafiği şekil 8.16’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre MoN ve MoNCu kaplamaların sürtünme katsayıları arasında çok büyük bir fark yoktur. Fakat genel olarak, MoNCu kaplamanın sürtünme katsayısının MoN kaplamaya göre daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 8.16. MoN ve MoNCu kaplamaların %50 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları

Elde edilen rejim indikatörü – çevrim sayısı grafiklerine bakıldığında (Şekil 8.17), her iki kazımalı aşınma deneyinin de kayma rejiminde yapıldığı sonucuna varılabilir.

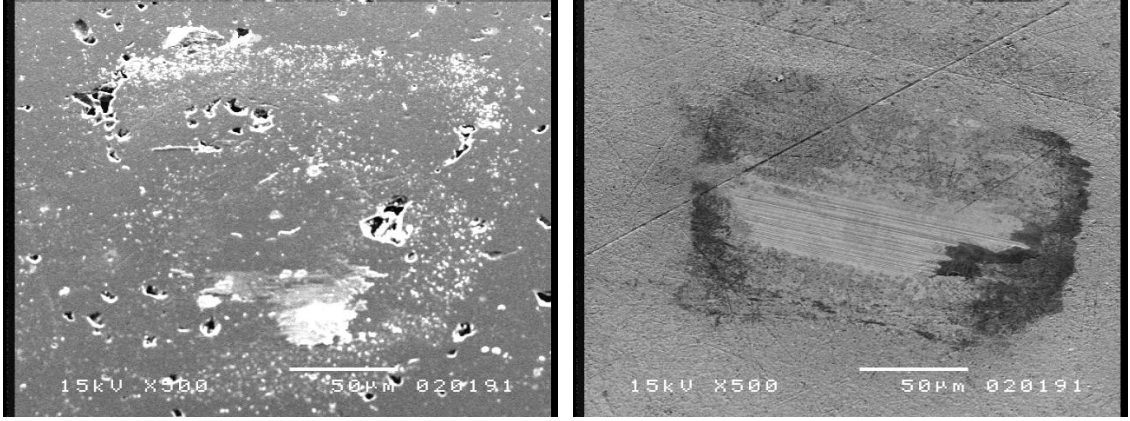


Şekil 8.17. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %50 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri

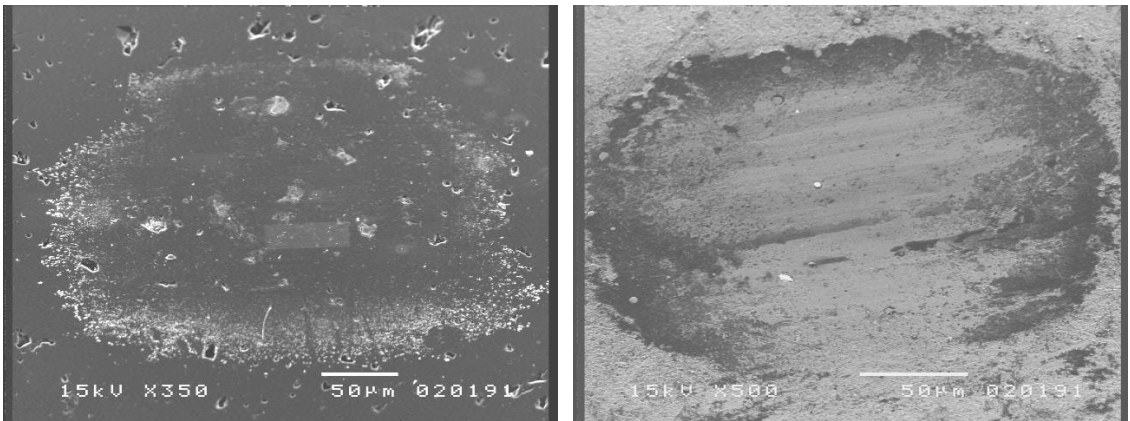
8.2.2.2. Normal Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi

Normal ortamda, alümina bilya üzerinde(Şekil 8.18-a) ve MoNCu kaplamalı diskte (Şekil 8.18-b) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Kaplamalarda ve diklerde meydana gelen aşınmanın ayrıntılı fotoğrafları Şekil A11,A13 ve 15’de verilmiştir.

Normal ortamda, alümina bilya üzerinde(Şekil 8.19-a) ve MoN kaplamada (Şekil 8.19-b) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



(a) (b)
Şekil 8.18. Normal ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan aşınma izi b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi

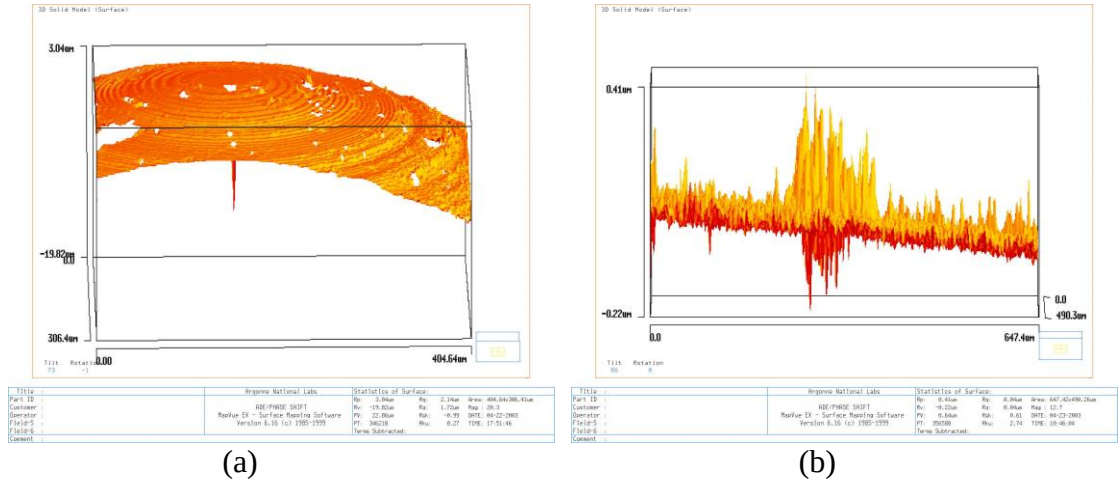


(a) (b)
Şekil 8.19. Normal ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoN karşıtı bilya yüzeyinde oluşan aşınma izi b) MoN kaplamalı diskte oluşan aşınma izi

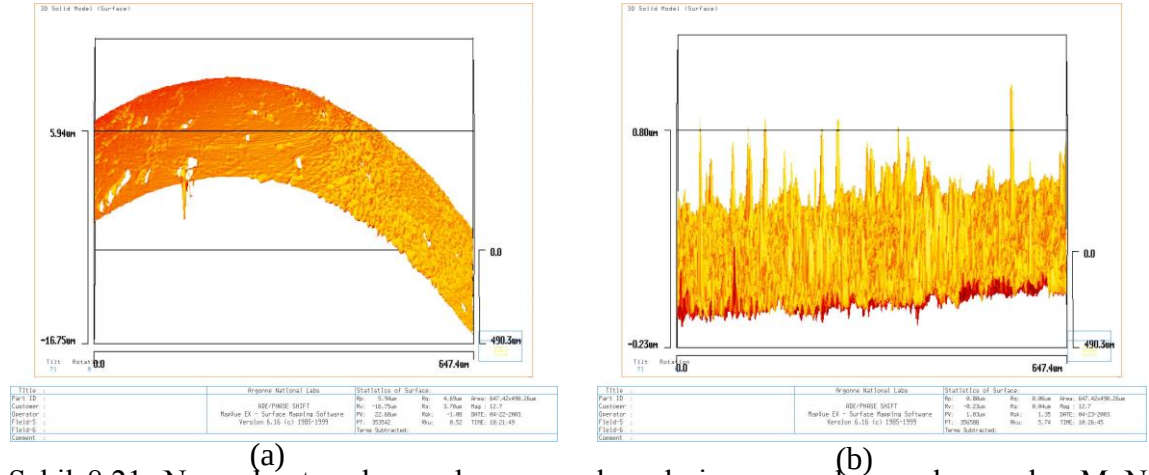
Şekil 18 ve Şekil 19’da verilen elektron mikroskobu fotoğraflarından her iki kaplamada aşınma olmadığına ayrıca karşıtı alümina toplarda da aşınma olmadığı sonucuna varılabilir. MoN kaplamaların ayrıntılı taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil A12, A14 ve A16’da verilmiştir.

8.2.2.3. Normal Ortamda Kaplamalarda ve Bilyada Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinin Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi

Normal ortamda MoNCu kaplamalı diske karşıt alümina toptan ve MoNCu kaplamalı diskten elde edilen 3D profil görüntüsü ve Şekil 8.20’de verilmiştir.



Şekil 8.20. Normal ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoNCu kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoNCu kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü (b)



Şekil 8.21. Normal ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü (b)

MoNCu karşıtı bilyanın 3D modellenmiş profilinden görüldüğü gibi bilya üzerinde bir aşınma meydana gelmemiş. Ayrıca yüzeyde tespit edilebilecek miktarda bir birikinti de oluşmamıştır. Bunun aksine MoNCu kaplamalı diskte 0,2 mikron seviyesinde bir aşınma meydana gelmiştir. Ayrıca diskte meydana gelen aşınma ürünleri aşınma bölgesinin dışına taşınarak 0,41 mikron seviyesinde bir yükseltiye neden olmuştur. MoNCu kaplamalı diskte ve karşıt bilyasından elde edilen profiller ayrıntılı olarak Şekil A17 – A18’de verilmiştir.

MoN karşıtı alümina bilyanın ve MoN kaplamalı diskin 3D modellenmiş profilinden görüldüğü gibi her iki malzemede de aşınma meydana gelmemiştir. Sadece disk üzerinde çok az bir aşınmanın meydana geldiği ve bu aşınma sonucu oluşan birikintilerin de 0,2 mikron seviyelerinde olduğu görülmektedir. MoN kaplamalı diskte ve karşıt bilyasından elde edilen profiller ayrıntılı olarak Şekil A19 – A20’de verilmiştir.

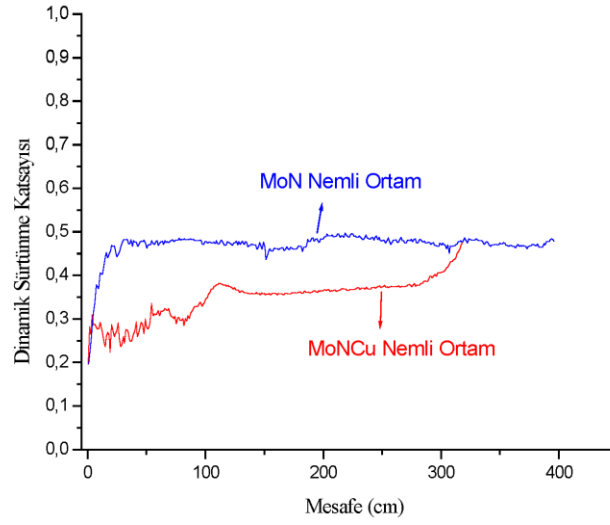
8.2.3. Nemli Ortam Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçları

Nemli ortam aşınma deney sonuçlarının sistematik bir şekilde incelenebilmesi için, nemli ortam aşınma sonuçları üç bölüm halinde verilmiştir.

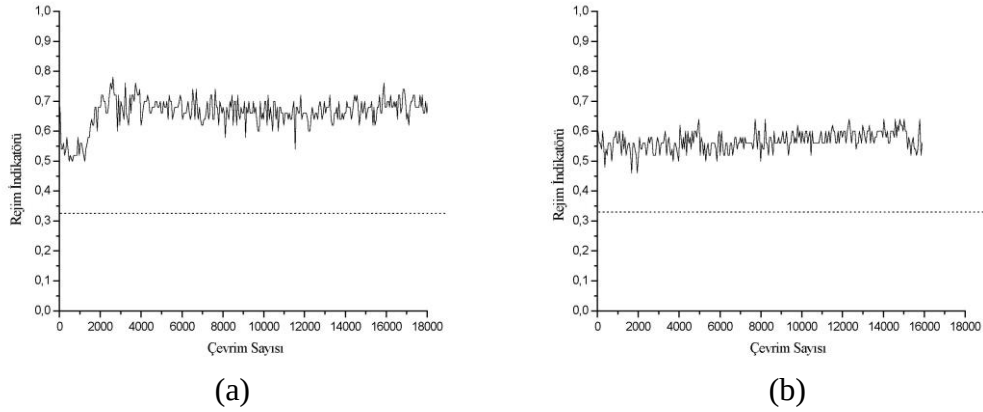
8.2.3.1 Kaplamaların Normal Ortamda Sürtünme Katsayıları – Mesafe, Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı Sonuçları ve Kaplamaların Karşılaştırılması

Nemli ortam kazımalı aşınma deneyleri %85 bağıl nem şartlarında yapılmıştır. Şekil 8.22’de elde edilen sürtünme katsayısı – mesafe grafiğine bakıldığında MoNCu’nun sürtünme katsayısının MoN kaplamadan daha düşük olduğu görülmektedir. Artan mesafe ile MoNCu kaplamanın sürtünme katsayısında bir artış görülmektedir. Kuru ortam aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı 0,6 değerine kadar çıkarken nemli ortam deneylerinde bu değer 0,45 değerine kadar çıkmaktadır.

Rejim indikatörü – Çevrim sayısı grafiğine bakıldığında (Şekil 8.23) kayma rejiminin her iki kaplama içinde hakim aşınma rejimi olduğu sonucuna varılabilir. Çünkü elde edilen sonuçların hepsi belirlenen 0,33 değerinin üzerinde kalmaktadır.



Şekil 8.22. MoN ve MoNCu kaplamaların %85 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneyi sonuçları

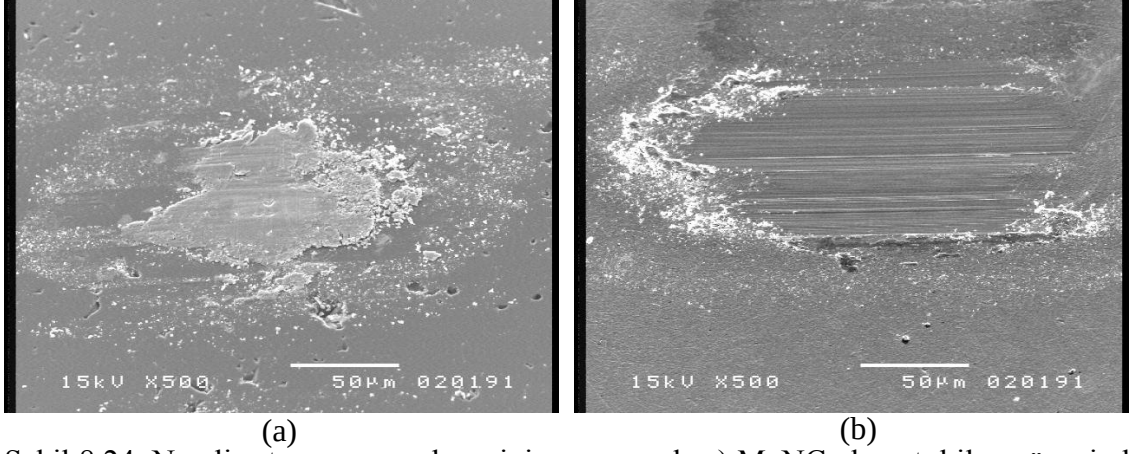


Şekil 8.23. a) MoN kaplama b) MoNCu kaplama için %85 bağıl nemde elde edilen Rejim İndikatörü – Çevrim Sayısı grafikleri

8.2.3.2. Nemli Ortamda Kaplamalarda Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzinin İncelenmesi

Nemli ortamda, alümina bilya üzerinde (Şekil 8.24-a) ve MoNCu kaplamalı diskte (Şekil 8.24-b) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde bilya üzerine herhangi aşınmanın olmadığı kaplamadan bir birkintinin bilya yüzeyine sıvandığı görülmüştür. MoNCu kaplamada oluşan aşınma izine bakıldığında, abrazif aşınmanın karakteristiği olan çizikli bir yüzey göze çarpmaktadır. Bu da kaplamada ciddi sayılabilecek bir aşınmanın olduğu sonucunu vermektedir. Kaplama yüzeyinde

oluşan aşınma ürünü olan birkintilerden alınan EDS analizinde alüminyuma rastlanmaması bilyada herhangi aşınmanın meydana gelmediğini göstermektedir. Ayrıca kaplamada oluşan aşınmanın tabana ulaşp ulaşmadığını anlamak amacıyla alınan EDS analizinde Fe'ye çok az miktarda rastlanması aşınmanın tabana ulaşmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Bilya ve diskte meydana gelen aşınma izlerinin ayrıntılı elektron mikroskobu incelemeleri Şekil A21,A23,25'de verilmiştir.



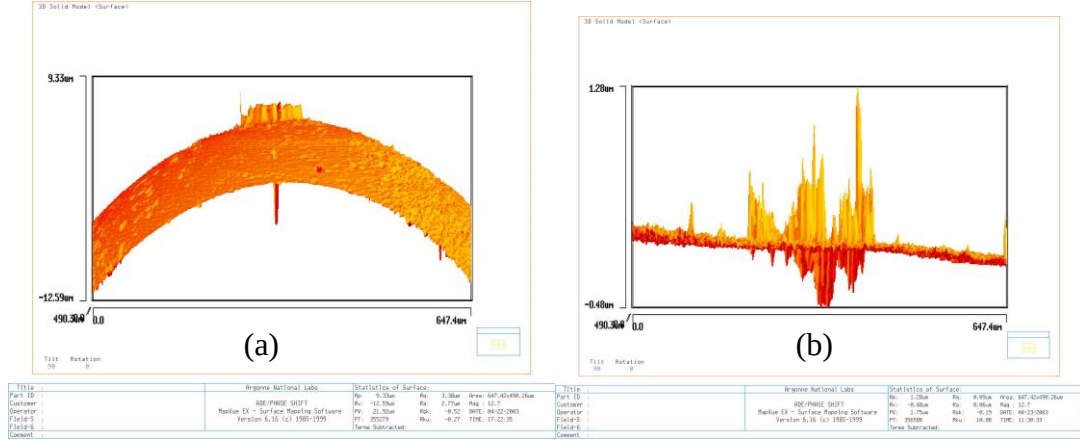
Şekil 8.24. Nemli ortam aşınma deneyinin sonucunda a) MoNCu karşıtı bilya yüzeyinde oluşan aşınma izi b) MoNCu kaplamalı diskte oluşan aşınma izi

Nemli ortamda, MoN kaplamada (Şekil A22,A24,26) oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama yüzeyinde kayda değer miktarda bir aşınma olmamıştır. Sadece çok az miktarda aşınma ürünü oluşmuştur. Yapılan EDS analizi sonucunda bu ürünlerinde molibdenden oluştuğu görülmüştür. Karşıtı bilyada ise hiçbir aşınma izine ve aşınma ürününe rastlanmamıştır.

8.2.3.3. Nemli Ortamda Kaplamalarda ve Bilyada Kazımalı Aşınma Sonucu Meydana Gelen Aşınma İzlerinin Aşınma Derinliklerinin Belirlenmesi

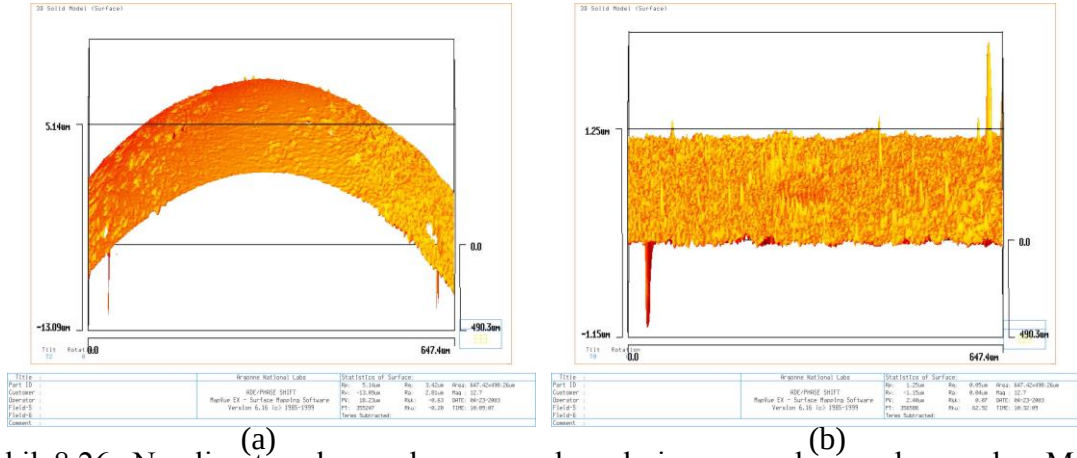
Nemli ortamda MoNCu kaplamalı diske karşıt alümina toptan ve MoNCu kaplamalı diskten elde edilen 3D profil görüntüsü ve Şekil 8.25'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bilyada bir aşınma meydana gelmemiştir (Ayrıntılı çalışma şekil A27-A28'de verilmiştir.), Hatta üzerinde 0,6 mikron kalınlığında bir birikinti oluşmuştur. Oluşan bu birikinti kaplamadan bilya üzerine yapışmıştır. Kaplamada ise 0,6 mikron derinliğinde

bir aşınma meydana gelmiştir. Aşınma bölgesi etrafında ise 1,2 mikron kalınlığında bir birikinti oluşmuştur.



Şekil 8.25. Nemli ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoNCu kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoNCu kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü (b)

Nemli ortamda MoN kaplamalı diske karşıt alümina toptan ve MoN kaplamalı diskten elde edilen 3D profil görüntüsü ve Şekil 8.26'da verilmiştir. Elde edilen profil görüntülerinden de görüldüğü gibi hem bilyada hem de kaplamalı diskte bir aşınma meydana gelmemiştir. Ayrıntılı inceleme fotoğrafları Şekil A29-30'de verilmiştir.



Şekil 8.26. Nemli ortam kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen MoN kaplamalı disk karşıtı alümina bilyanın (a) ve MoN kaplamanın aşınma bölgesinin 3D modellenmiş profil görüntüsü (b)

8.2.4. Kazımalı Aşınma Deneyi Sonuçlarının Karşılaştırılması

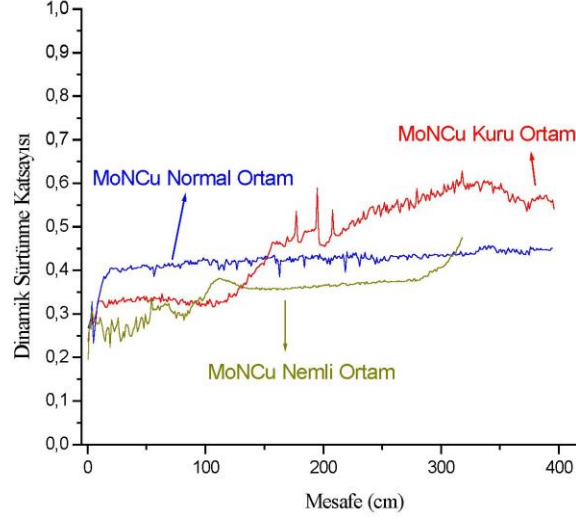
Kazımalı aşınma deneylerinin ilk olarak kendi içinde bir karşılaştırılması yapılmıştır. Bunun için göz önüne alınan kriter MoNCu kaplamanın sürtünme katsayısı – mesafe değişiminin bağıl neme bağlı olarak değişimi çekilen elektron mikroskobu fotoğrafları ve phase shift verileridir. Bağıl neme bağlı olarak elde edilen grafik Şekil 8.27’de verilmiştir.

Şekil 8.27’den görüldüğü gibi artan mesafe ile sürtünme katsayılarında bir artış görülmektedir. Ayrıca artan nem ile ters orantılı olarak sürtünme katsayılarında bir düşüş görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin, artan nem ile yapıda molibden ve bakır oksitlerin daha kolay oluşması ve bu oksitlerin yağlayıcı özelliklerinden dolayı sürtünme katsayısında bir düşüş olduğu söylenebilir. Kazımalı aşınma sırasında oluşan bu aşınma ürünleri bilya üzerine sıvanmakta ve 3’cü partikül gibi davranarak düşük sürtünme katsayısı vermektedirler. Fakat 3’cü partiküllerin oluşması malzemede aşınma derinliğini arttırmaktadır. Bu nedenle, özellikle kuru ortamda ve nemli ortamda görülen aşınma ürünlerinin bilya üzerine yapışması ile aşınma derinlikleri normal ortamda meydana gelen aşınma derinliğinden yüksek olmaktadır. Ayrıca elde edilen aşınma derinlikleri karşılaştırıldığında en yüksek aşınma derinliği kuru ortamda elde edilirken bunu nemli ortam ve normal ortam takip etmektedir. Tüm sonuçlara göre değerlendirme yapıldığında MoN-Cu kaplamalar en iyi aşınma davranışlarını normal ortamda göstermişlerdir denebilir.

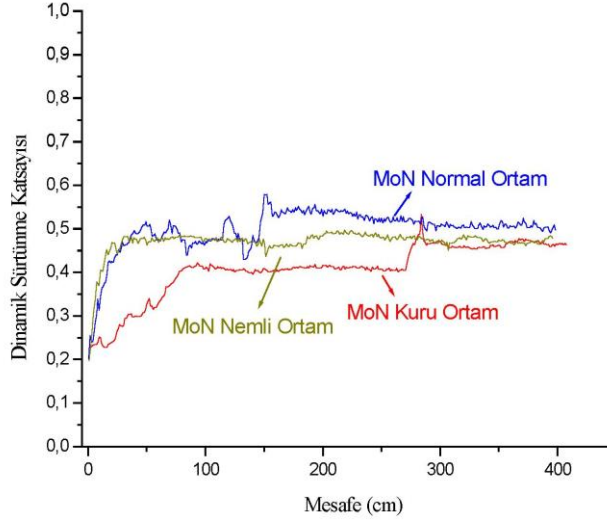
MoN kaplamaların aşınma davranışlarının kendi aralarında bağıl neme bağlı olarak karşılaştırılması Şekil 8.28’de verilmiştir. Elde edilen sürtünme katsayısı – mesafe değişiminden, MoN kaplamaların kuru ortamda en düşük sürtünme katsayısı verdiği, normal ortamda ise en yüksek sürtünme katsayısını verdiği görülmektedir. Ayrıca tüm ortamlarda mesafenin artışı ile sürtünme katsayısında artış olduğu görülmektedir.

Ayrıca, aşınma bölgesi üzerinden elde edilen ve phase shift verilerinden MoN kaplamaların tüm bağıl nem ortamlarında çok az aşındığı görülmüştür. Her ortam için aşınma bölgesinden çekilen elektron mikroskobu fotoğrafları ve phase shift verileri karşılaştırıldığında sadece normal ortamda çok az bir aşınmanın meydana geldiği

görülmüştür. Normal için yapılan çalışmalarda bilya üzerine kaplamadan çok az bir miktarda Mo'nin yapıştığı görülmüştür. Aşınma derinliğine bakıldığında ise 0,2 mikron seviyesinde bir aşınma göze çarpmaktadır. Ayrıca yine bu ortamda elde edilen sürtünme katsayı en yüksek değerlere çıkmıştır. Diğer tüm ortamlarda, deney sonuçlarının ışığında, bilyada ve diskte herhangi bir aşınma olmamıştır denilebilir.



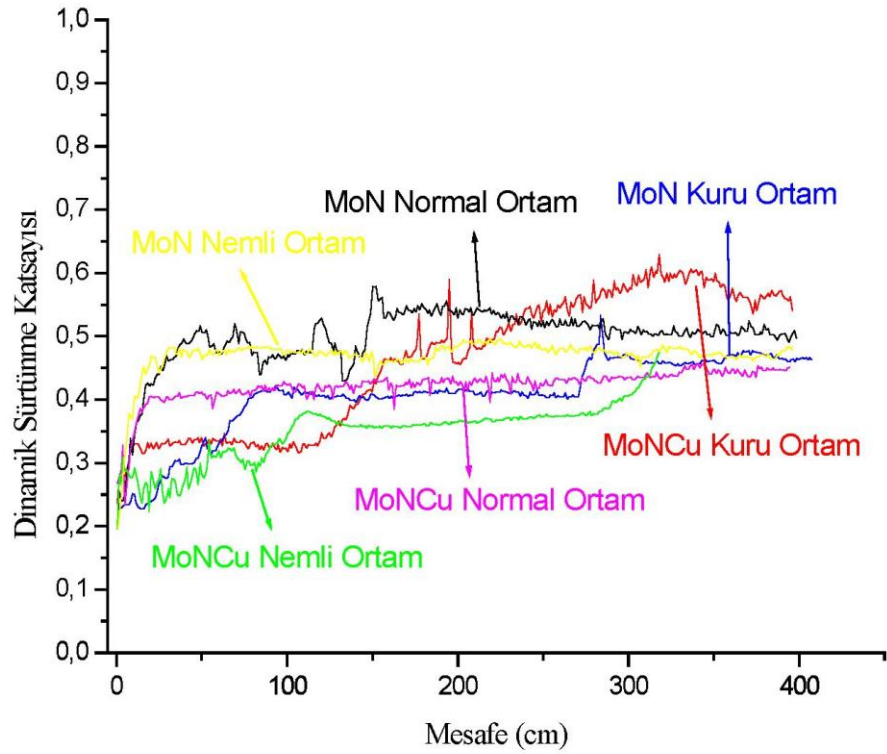
Şekil 8.27. MoN-Cu kaplamalarda bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim



Şekil 8.28. MoN kaplamalarda bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim

Son olarak MoN-Cu nanokompozit kaplamalar ile MoN kaplamaların aşınma davranışlarının karşılaştırılması amacıyla, elde edilen tüm veriler kullanılmıştır. İlk olarak tüm ortamlarda elde edilen sürtünme katsayısı mesafe değişimini gösteren grafik kullanılmış daha sonra bunlar taramalı elektron mikroskopu fotoğrafları ve phase shift verileri ile ilişkilendirilmiştir.

Şekil 8.29'da MoN ve MoN-Cu kaplamaların sürtünme katsayıları – mesafe değişimi ve ortam koşullarına göre genel bir karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 8.29. MoN-Cu ve MoN kaplamaların bağıl neme bağlı olarak sürtünme katsayılarında meydana gelen değişim

Elde edilen grafikten de görüldüğü gibi, genel olarak MoN-Cu kaplamaların sürtünme katsayısı MoN kaplamalardan daha düşüktür. En düşük sürtünme katsayısı MoN-Cu kaplamanın nemli ortam deneyleri sonucunda elde edilirken, en yüksek sürtünme katsayısı ise MoN-Cu kaplamanın nemli ortam deneyleri sonucunda elde edilmiştir. Ayrıca tüm kaplamaların sürtünme katsayıları artan mesafe ile artış göstermektedir.

Ayrıca bağıl neme göre kaplamaların sürtünme katsayılarındaki değişim incelendiğinde, MoN-Cu kaplamaların sürtünme katsayısının artan nem ile düştüğü görülmektedir. Kuru ortam deneylerinde 0,6 seviyelerine kadar çıkan sürtünme katsayısı nemli ortam deneylerinde 0,45 seviyesinde kalmıştır.

Bağıl neme bağlı olarak kazımalı aşınma deneylerinin sonucunda kaplamalarda meydana gelen aşınma derinliği Tablo 8.7’de gösterilmiştir. Aşınma derinliklerine bakıldığında genel olarak MoN kaplamalarda bir aşınma meydana gelmediği buna karşın MoN-Cu kaplamalarda özellikle kuru ortam deneyleri sonucunda ciddi bir aşınmanın meydana geldiği görülmektedir.

Tablo 8.7. Bağıl neme bağlı olarak, kazımalı aşınma deneyleri sonucu kaplamalarda oluşan aşınma derinlikleri

Ortam	Aşınma Derinliği (μm)	
	MoN	MoN-Cu
Kuru (%32 bağıl nem)	0,2	1.6
Normal (%50 bağıl nem)	-	0.2
Nemli (%85 bağıl nem)	-	0.6

Kazımalı aşınma deneylerinin sonucunda, kaplamaların aşınma bölgelerinden çekilen taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları, aşınma derinlikleri ve sürtünme katsayısı – mesafe değişimi grafikleri birbiri ile ilişkilendirildiğinde, genel olarak, MoN-Cu nanokompozit kaplamanın sürtünme katsayıları MoN kaplamaya göre daha düşük olmasına rağmen aşınma derinliklerinin yüksek olmasından dolayı, MoN kaplamaların aşınma davranışının MoNCu kaplamalara göre daha iyi olduğu sonucuna varılabilir.

9. SONUÇLAR

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular ve literatüre yapılan orjinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

1. Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalar ve MoN kaplamaların aşınma davranışlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesine, şu ana kadar yapılmış hiçbir çalışmada rastlanmamıştır. Bu çalışma, Mo-N-Cu nanokompozit kaplamaların aşınma davranışları konusunda yapılan ilk ve orijinal çalışmadır
2. Sertlik bakımından kaplamalar karşılaştırıldığında, bakır içermeyen Mo-N sistemi kaplamalar ile yapıya %21,15 Atomik Cu giren Mo-N-Cu sistemi kaplamasının sertliği arasında bir farklılık görülmemiştir. Yani, MoN-Cu kaplamada yapıya %21,15 bakır girmesine rağmen elde edilen sertlik değerlerinde önemli bir fark görülmemiştir.
3. Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilen MoN-Cu nanokompozit ve MoN kaplamaların pürüzlülük değerleri arasında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir.
4. γ -Mo₂N-Cu kaplamalarda yapıya bakırın girmesiyle kübik γ -Mo₂N fazına ait var olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme gözlemlenmiştir.
5. Bakır içermeyen γ -Mo₂N fazının bulunduğu kaplamada kolonların belli olduğu daha yoğun bir yapı(ZONE II) görülmüştür. Yapıya %21.15 bakır girmesi yapının daha yoğun hale gelmesine ve kolonsal yapının yok olmasına yol açmıştır.
6. %32 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneylerinde, MoN-Cu nanokompozit kaplamanın sürtünme katsayısının MoN kaplamalarının sürtünme katsayısı değerlerinden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Artan mesafeyle beraber her iki kaplamanında sürtünme katsayılarında artış görülmüştür. Ayrıca kaplamaların aşınma derinlikleri incelendiğinde MoN-

Cu kaplamalarda 1.6 mikrona varan bir aşınma gözlenirken MoN kaplamalarda bu değer sadece 0,2 mikron değerinde kalmıştır.

7. %50 bağıl nemde yapılan kazımalı aşınma deneylerinde, MoN-Cu kaplamanın sürtünme katsayısının MoN kaplamanın sürtünme katsayısı değerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yani ortam bağıl neminin artışı özellikle MoN-Cu kaplamanın sürtünme katsayısını etkilemiş ve sürtünme katsayısını 0.6 seviyelerinden 0.4 değerine düşürmüştür. Aşınma derinliklerine bakıldığında, MoN kaplamada hemen hemen hiç aşınma meydana gelmezken, MoNCu kaplamada 0.2 mikron seviyesinde bir aşınma meydana gelmiştir.
8. %85 bağıl nemde gerçekleştirilen, MoN-Cu kaplamanın sürtünme katsayısı MoN kaplamanın sürtünme katsayısı değerinden daha düşüktür. Nemin artışı MoN-Cu sistemi kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerini 0,35 değerlerine kadar düşürmüştür. Bu şartlarda MoN kaplamanın sürtünme katsayısı 0,5 değerlerindedir. Artan mesafe ile ise kaplamaların sürtünme katsayılarında çok az bir artış görülmüştür. Aşınma derinliklerine bakıldığında ise MoN-Cu kaplamalarda 0.6 mikrona varan bir aşınma gözlenirken, MoN kaplamalarda herhangi bir aşınma gözlenmemiştir.
9. Tüm kazımalı aşınma deneylerinde kayma rejiminin hakim olduğu aşınma rejimi gözlenmiştir.
10. Bağıl nemin değişimine göre MoN-Cu kaplamalar kendi arasında karşılaştırıldığında, artan nem miktarı ile sürtünme katsayılarında düşüş gözlenmiştir. Aşınma derinlikleri karşılaştırıldığında ise en yüksek aşınma derinliği %32 bağıl nemde gözlenirken en düşük aşınma derinliği % 50 nemde gözlenmiştir. Burada dikkat çekici bir nokta, bilya üzerinde kaplamalardan sıvanma olan kuru ve nemli ortamda aşınma derinliklerinin daha fazla olduğudur.
11. MoN kaplamalar kendi aralarında bağıl nemin değişimine göre karşılaştırıldığında, artan nem miktarı ile kaplamaların sürtünme katsayılarında çok az bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Kaplamaların aşınma derinliğine bakıldığında ise her üç ortamda da aşınma olmadığı gözlenmiştir.

12. Tüm kaplamalarda aşınma bölgesinin merkezinden alınan EDS analizleri ve aşınma derinliği hesaplamalarından, aşınmanın taban malzemeye ulaşmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, daha önce verilen kazımalı aşınmalı aşınma deneylerinin sonucunda MoN-Cu kaplamalarda daha düşük sürtünme katsayıları elde edilmesine rağmen aşınma derinliklerinin yüksek olmasından dolayı, MoN kaplamaların aşınma davranışlarının daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Aslında elde edilen sonuçlarda ilginç nokta MoN-Cu kaplamalarda sürtünme katsayısının daha düşük olmasına rağmen aşınma derinliklerinin fazla olmasıdır. Buradan elde edilen çıkarıma göre yapıya bakır ilavesi kaplamanın sürtünme kuvvetinde düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca literatürde de belirtildiği gibi düşük bakır ilavesi ile kaplama sertliklerinin daha yüksek değerlere çıkacağı düşünülürse daha sonra yapılacak çalışmalarda daha düşük bakır ilavesi ile daha iyi sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. **Ürger, M.**, Haziran 1997, “Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler”, 9th Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, s (333-350).
2. **Bunshatta R.F.**, 1980. “High Rate Physical Vapour Deposition Processes”, Agard Lecture Series No: 106, Material Coating Techniques, Hardford House, London, s (21-26).
3. **Holmerg, K., Matthews, A.**, 1994. “Coating Tribology”, Elsevier, s (11-21, 172 -189, 257-268, 269-283, 289-308, 351-371).
4. **Johnson, P.C.**, 1989. “Physical Vapour Deposition of Thin Films”, Plating and Surface Finishing, s (30 – 33).
5. **Smith D.L.**, 1995. Thin-Film Deposition - Principles & Practice, McGraw-Hill Inc - New York.
6. **Musil J., Vlcek J.**, 1999. “A perspective of magnetron sputtering in surface Engineering”, *Surface and Coating technology* **112**, s. (162-169).
7. **Quinn, T.J.F.**, 1991. “Physical Analysis for Tribology”, Cambridge University Press, s (1-10).
8. **Musil, J.**, 2000. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **125**, 322-330.
9. **Karadayı ÖZCAN**, 2000, Mo-N kaplamaların kazımalı aşınma davranışlarının incelenmesi, Bitirme Ödevi, İT.Ü Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul
10. **Greeneche, J.M.**, 1999. Interfaces, Surfaces and Grain Boundaries in nanophase Materials Evidenced by Mossbauer Spectrometry, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **1**, 159-166.
11. **Musil, J., Zeman, P.**, 1999, Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films, *Vacuum*, **52**, 269-275.
12. **Leedy, K.D., Rigsbee, J.M.**, 1996. Microstructure of Radio-Frequency Sputtered Ag₁-Xs_{ix}, *Journal of Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 2202-2206.

13. **Musil, J., Vlcek, J.,** 1999. Magnetron Sputtering of Alloy and Alloy-Based Films, *Thin Solid Films*, **343-344**, 47-50.
14. **Misina, M., Musil, J., Kadlec, S.,** 1998. Composite TiN-Ni Thin Films by Reactive Magnetron Sputter Ion-Plating, *Surf. and Coat. Technol.*, **110**, 168-172.
15. **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, *Surf. and Coat. Technol.*, **133-134**, 234-239.
16. **Veprek, S.,** 2000. Ultra Hard Nanocomposite Coatings With Hardness of 80 to 105 GPa, *Int. Conf. On Trends and Appl. Of Thin Films, TAFT 2000, Nancy France, Societe Francaise du Vide*, Paris March, **2000**, 185-195.
17. **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, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 152-159.
18. **Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J.,** 2000. Structure and Properties of Hard and Superhard Zr-Cu-N Nanocomposite Coatings, *Materials Sci. and Eng.*, **A289**, 189-197.
19. **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H.,** 1999. ZrN/Cu Nanocomposite Film – A Novel Superhard Material, *Surf. and Coat. Technol.*, **120-121**, 179-183.
20. **Musil, J., Leipner, I., Kolega, M.,** 1999. Nanocrystalline and Nanocomposite CrCu and CrCu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, **115**, 32-37.
21. **He, J.L., Setsuhara, Y., Shimizu, I., Miyake, S.,** 2001. Structure Refinement and Hardness Enhancement of Titanium Nitride Films by Addition of Copper, *Surf. Coat. Technol.*, **137**, 38-42.
22. **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, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 603-609.

23. **Musil, J., Vlcek, J.**, 2001. Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 557-566.
24. **Veprek, S., Nesladek, P., Niederhofer, A., Glatz, F., Jilek, M., Sima, M.**, 1998. Recent Progress in the Superhard Nanocrystalline Composites: Towards Their Industrialization and Understanding of The Origin of the Superhardness, *Surf. and Coat. Technol.*, **108-109**, 138-147.
25. **Veprek, S., Reiprich, S.**, 1995. A concept for the Design of Novel Superhard coatings, *Thin Solid Films*, **268**, 64-71.
26. **Schiotz, J., Di Tolla, F.D., Jacobsen, K.W.**, 1998 , Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Sizes, *Nature* , **391**, 561.
27. **Mitterer, C., Mayrhofer, P.H., Beschliesser, M., Losbichler P., Warbichler, P., Hofer, F., Gibson, P.N., Gissler, W., Hruby, H., Musil, J., Vlcek, V.**, 1999. Microstructure and Properties of Nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **120-121**, 405-411.
28. **Ana Britanica Genel Kültür ansiklopedisi**, Cilt 16, Encyclopdeia Britannica, Inc., s.(182-183).
29. **Ross,r**,1980.“Metallic Materials Specification Handbook”, E.&F.N.Spon,3rd Edition, New York, s. (222-224),
30. **Terem , H., N.**, 1965. “Molibden” Metaluji Mürettebiye yayınevi, İstanbul, s.(499-501).
31. **Nilüfer, İ.B.**, 1998. Molibden Nitrür Kaplamaların Aşınma Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
32. **Thornton, J. A.**, 1987. “Coating by sputter Deposition”, Deposition Technologies for film and Coatings, Noyes, Park Ridge, N.J., s.(170).
33. **Eryılmaz, O.L.**, 2001. Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi Ve Karakterizasyonu, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
34. **Bhushan, B., Gupta, B.K.**, 1991. “Handbook of Tribology”, Mc Graw Hill Inc., s. (15.1-15.71, 9.1-9.60).
35. **Ürgen, M., Eryılmaz, O.L., Çakır, A.F., Kayalı, E.S., Nilüfer, B. and Işık, Y.**, 1997. Characterization of Molybdenum Nitride Coatings

Produced by arc-PVD Technique, *Surf. and Coat. Technol.*,**94/95**, 501-506.

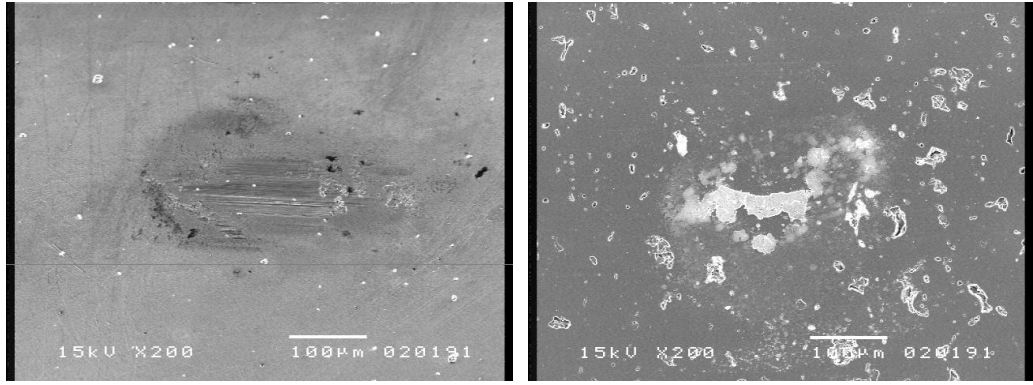
36. **Kazmanlı, M.K.**, 2000. Mo-N kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
37. **Valli, J., Makela, U.**, Nov/Dec 1986.“Tribological Properties of MoN_x Coatings in Contact with Copper”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(6) , American Vacuum Society.
38. **Maoujoud,M., Binst, L. Delcambe, P., Offergeld ,M. Boullion, F.**, 1992. “Deposition parameter affects on the composition and the Crystalline State of Reactively Sputtered Molybdenum Nitride”, *Surface and coatings Technology*, **Vol:52, Iss.52**, s. (179-185).
39. **Aubert, A., Danroc, J.**, 1985. “Hard Chrome and Molybdenum coatings produced by PVD”, *Thin solid films*, **vol.126**, s. (61-67).
40. **Donovan, E.P., Hubler, G.K, Mudholkar, M.S., Thompson, L.T.**, 1994. “Ion Beam Assisted Deposition of Molybdenum Nitride films”, *Surface&Coatings Technology*, **Vol: 66**, Iss. 1-3, s.(499-504).
41. **Massalski, T.,B.**,1990. “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Editon, Vol.3, A.S.M. International, Metals Park Ohio, s.(2631-2641).
42. **Ihara, H., Kimura, Y.**, 1985. Senzaki, K., Kezuka, H., Hirabaysashi, M., *Physical Reviews B*31, s(3177).
43. **Savvides, N.**, 1987.*Jounal of Applied Physic Letters*, **62(2)**, s(600)
44. **Linker, G., Schmidt, H.Politis, C., Smithey, R.Zieman, P.**, 1986. *Journal of Physics* **16**, s. (2167)
45. **Linker, G., Smithey, R.Meyer, O.**, 1984. *Journal of Physics* , **14** ,115
46. **Barna, P.B. and Adamik, M.**, 1997. Formation and Characterization of The Structure of Surface Coatings, in: *Protective Coatings and Thin Films, Synthesis, Characterization and Applications*, Eds. Pauleau, Y & Barna P.B., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
47. **Xiao, H.Z., Yang, L-C., Lai, S.L., Ma, Z., Rockett, A.**, 1995. Structural Properties of Metastable Cu-Mo .solid Solution Thin Films Synthesized By Magnetron Sputtering, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32-3**, 353-358.

48. **Goudeau, Ph., Mimault, J., Girardeau, Th., Reklaoui, K., Proux, O., Branger, V.,** 1996. Residual Stresses Influence on the Structural Evolution of Cu-Mo Solid Solutions Studied by X-ray Diffraction, *Thin Solid Films*, **275**, 25-28.
49. **Chuang, J-C., Tu, S-L., Chen, M-C.,** 1999. Sputter Deposited Mo and Reactively Sputter Deposited Mo-N Films as Barrier Layers Against Cu Diffusion, *Thin Solid Films*, **346**, 299-306.
50. **Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., Ogawa, S., Nakayama, Y.,** 1999. Copper Nitride Thin Films Prepared by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **348**, 8-13.
51. **Kim, K.J., Kim, J.H., Kang, J.H.,** 2001. Structural Characterization of Cu₃N Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering, *Journal of Crystal Growth*, **222**, 767-772.
52. **Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., Ogawa, S., Nakayama, Y.,** 2001. Thermal Decomposition of Copper Nitride Thin Films and Dots Formation by Electron Beam Writing, *Appl. Surf. Sci.*, **169-170**, 358-361.
53. **Maruyama, T., Morishita, T.,** 1995. Copper Nitride Thin Films Prepared by Radio-Frequency Reactive Sputtering, *Jour. of Phys.*, **78**, 4101-4107.
54. **Liu, Z.Q., Wang, W.J., Wang, T.M., Chao, S., Zheng, S.K.,** 1998. Thermal Stability of Copper Nitride Films Prepared by rf Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **325**, 55-59.
55. **Van Stappen M., Stals L.M., Kerkhofs M., Quaeysaegens C.,** 1995. "State of the art for Industrial Use of Ceramic Pvd Coatings", *Surface and Coating Technology*, **74-75**, pp. 629-633.
56. **ASM Handbook,** 1995. "Friction, Lubrication and Wear Technology, 2nd Printing, Vol.18, ASM International, Materials Park, Ohio 44073, USA, pp. (184-190, 236-256).
57. **ASTM G 40-88,** 1989. Standart Terminology Relating to Wear and Erosion, Vol. 03.02, ASTM, Philadelphia, USA.
58. **Osma, A.,** 1999. İnce Film Sert Seramik Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışları ile Endüstriyel Zımbalama İşlemine Uygulanmaları, *Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
59. **Eryürek, İ.B.,** 1993. "Hasar Analizi", Birsan Yayınevi, İstanbul, s. (154-162).

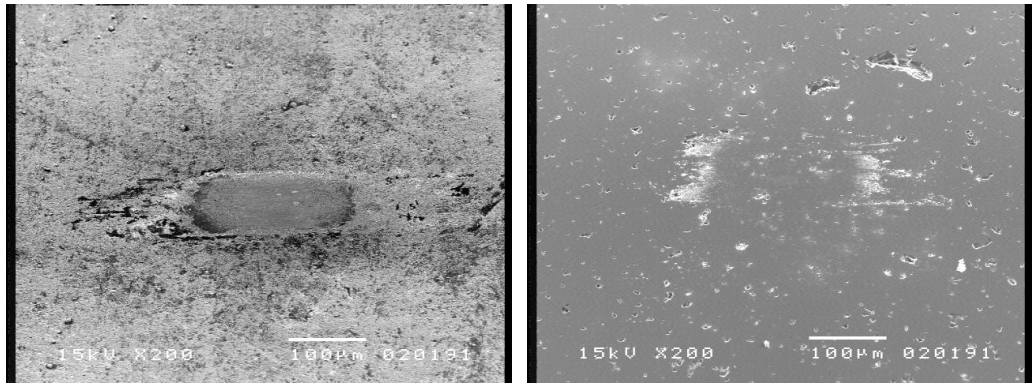
60. **Çimenoglu H., Kayali E.S.**, 1991. “Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları”, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, s.(236-246).
61. **Wulpi D.J.**, 1985. Understanding How Components Fail, ASM Metals Park, Ohio, 44073, USA, pp.(163-204).
62. **Steve Roberts**, 2001. “Surface Engineering Lectures”, Oxford University, http://users.ox.ac.uk/~roberts/sgrgroup/lectures/lectures_main.htm
63. **Wit E.de, Blanpain B., froyen L. Celis J.P.**, 1998. “The Tribochemical Behaviour of TiN- Coatings During Fretting Wear”, *Wear* **217** s. (215-224).
64. **Huq M.Z., Celis J.P.**, 1997. “Reproducibility of friction Wear Results in Ball on Disk Unidirectional Sliding Tests of TiN-Alumina Pairings, *Wear* **212** s. (151-159).
65. **Huq M.Z., Celis J.P.**, 1999. “Fretting Wear of Multilayered (Ti,Al)N/TiN Coatings in Air of different Relative Humidities, *Wear* **225** s. (53-64).
66. **Wu P.Q., Dress D., Stals L., Celis J.P.**, 1999.Comparision of Wear and Corrosion Wear of TiN Coatings Under Uni- and Bidirectional Sliding, *Surface and Coating Technology* **113**, s.(251-258).
67. **Vanhusel A., Blanpain B., Celis J.P., Dekempeneer E., Smeets J.**, 1998. Study of the behaviour of diamond – Like Coatings at elevated Temperatures, *Surface and Coating Technology* **98**, s(1047-1052).
68. **Nicholson, E.D. and Field, J.E.**, 1994. The Mechanical and Thermal Properties of Thin Films, *J. Hard Mater.*, **5(3)**, 89-132.
69. **Rother, B. and Jehn, H.A.**, 1996. Coating and Interface Characterization by Depth-Sensing Indentation Experiments, *Surf. Coat. Technol.*, **85**, 183-188.
70. **Brundle, C.R., Evans, Jr.C. A. and Wilson S.**, 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston.
71. **Press, H.W., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T.**, 1988. Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge.

EKLER

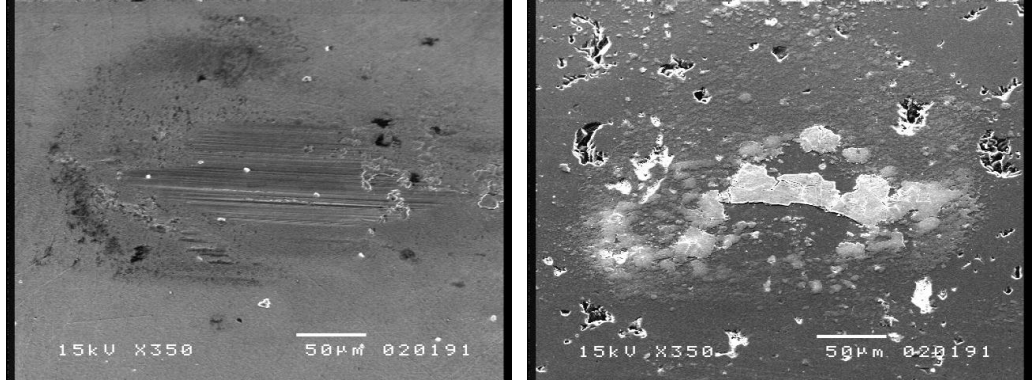
Ek - A : Şekiller



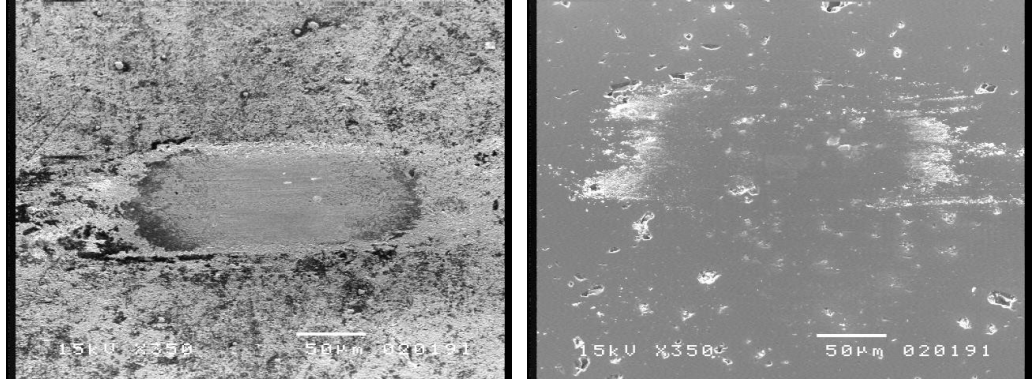
Şekil A.1. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



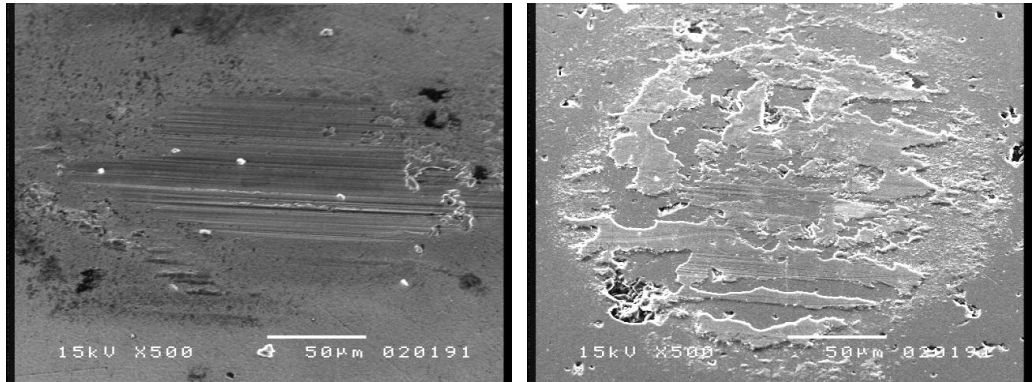
Şekil A.2. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



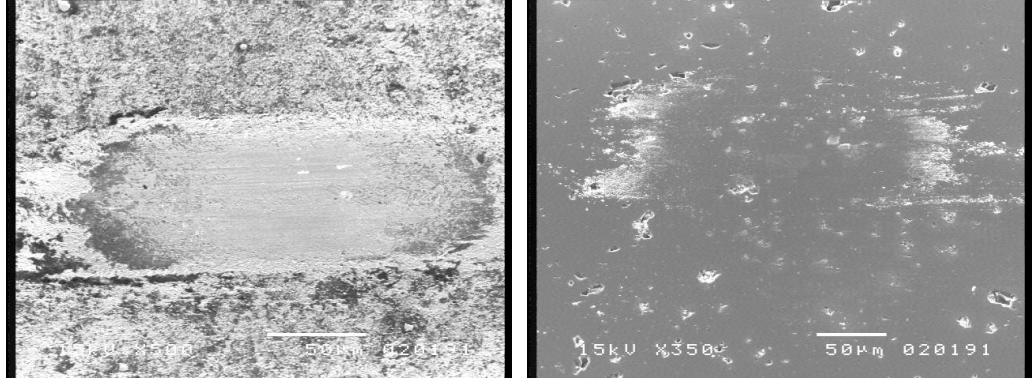
Şekil A.3. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



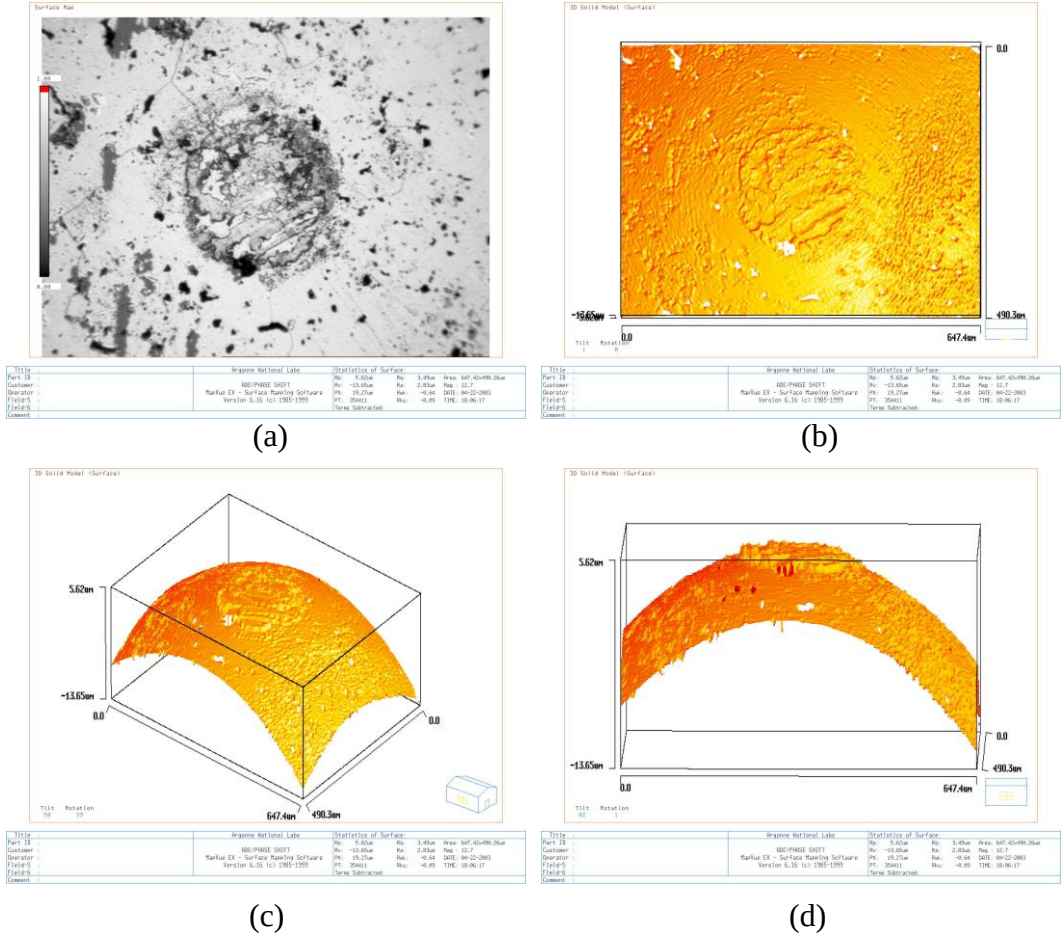
Şekil A.4. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



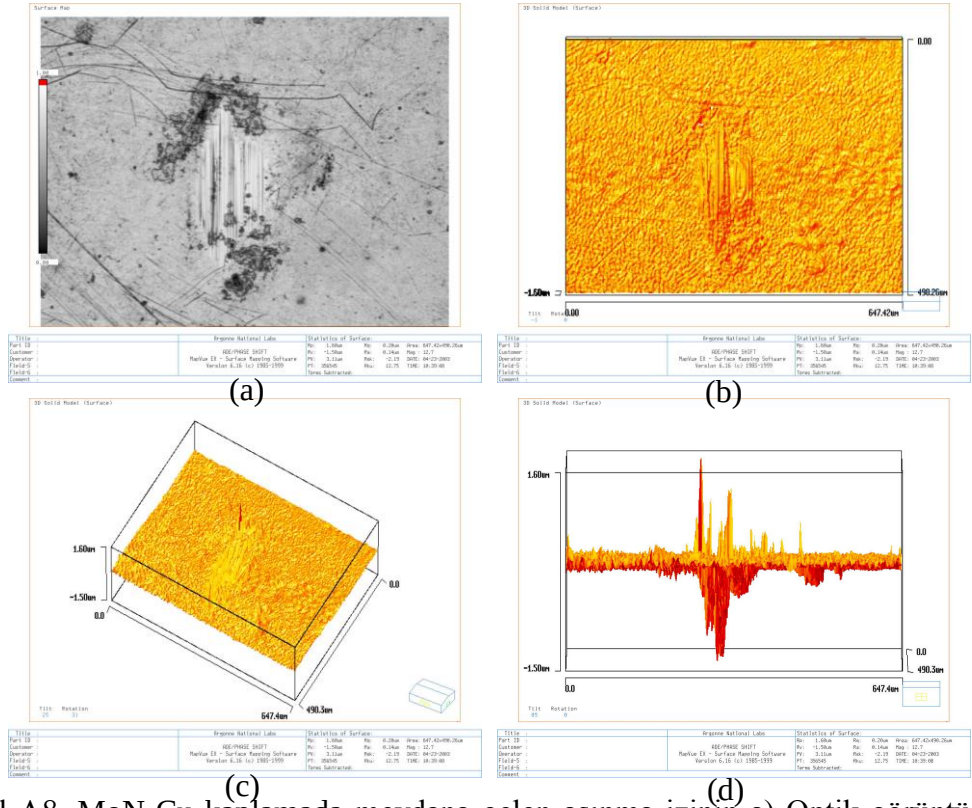
Şekil A.5. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



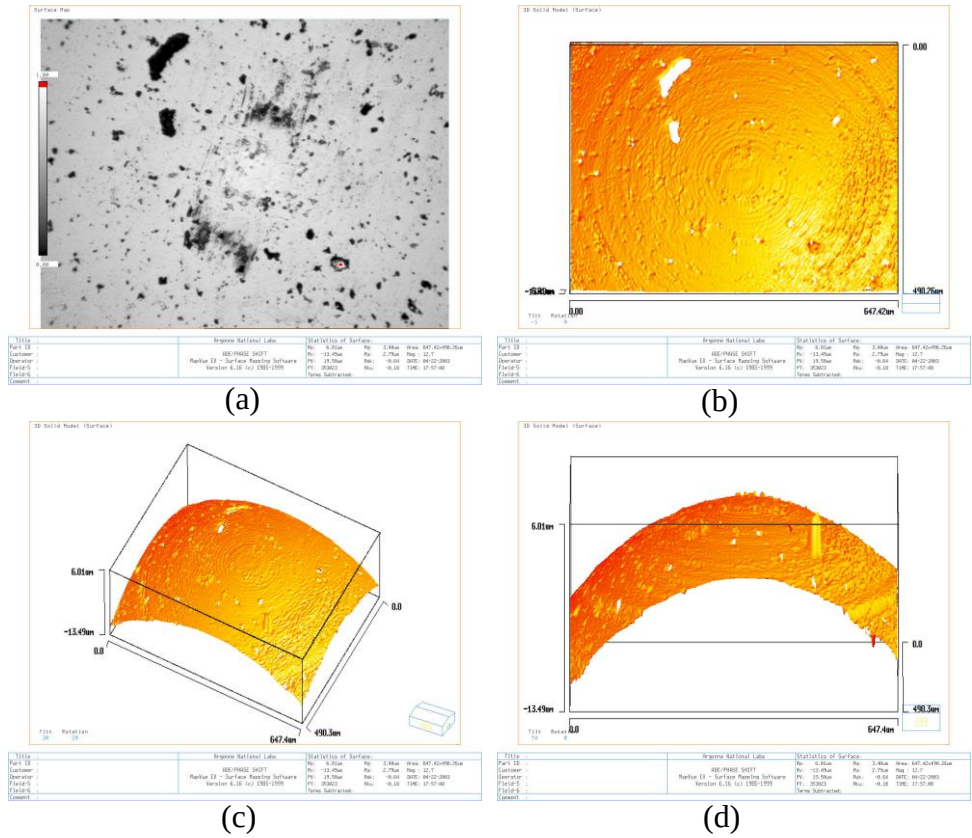
Şekil A.6. %32 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



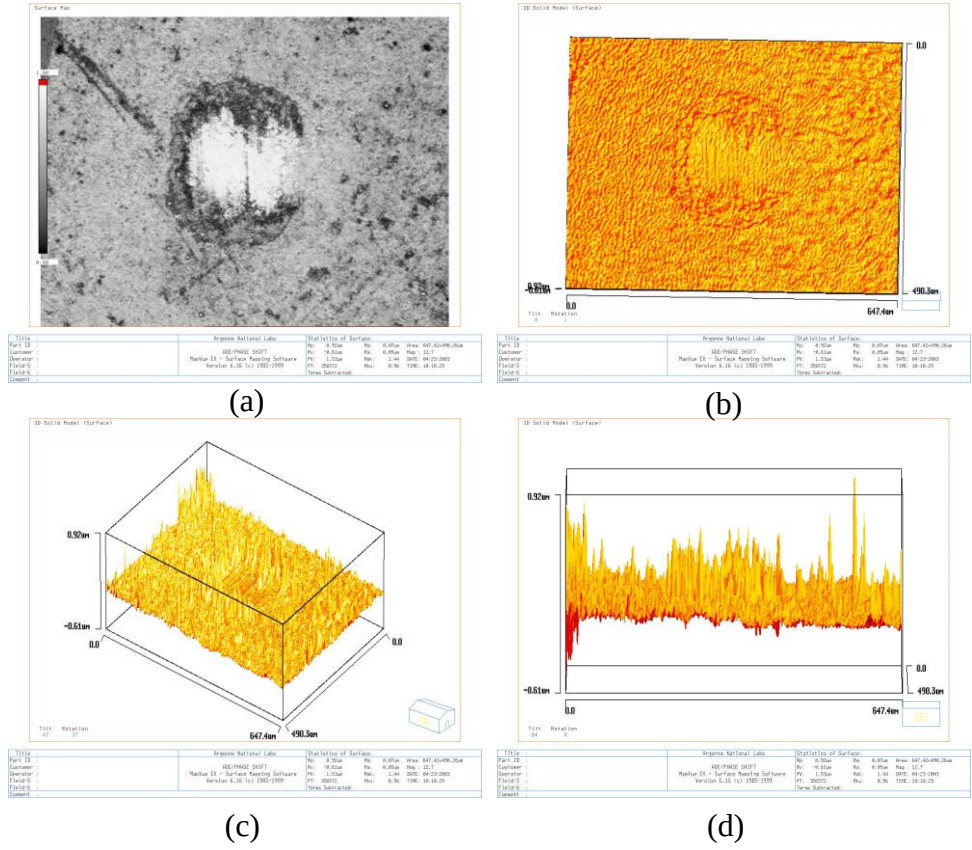
Şekil A7. %32 bağıl nemde MoN-Cu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



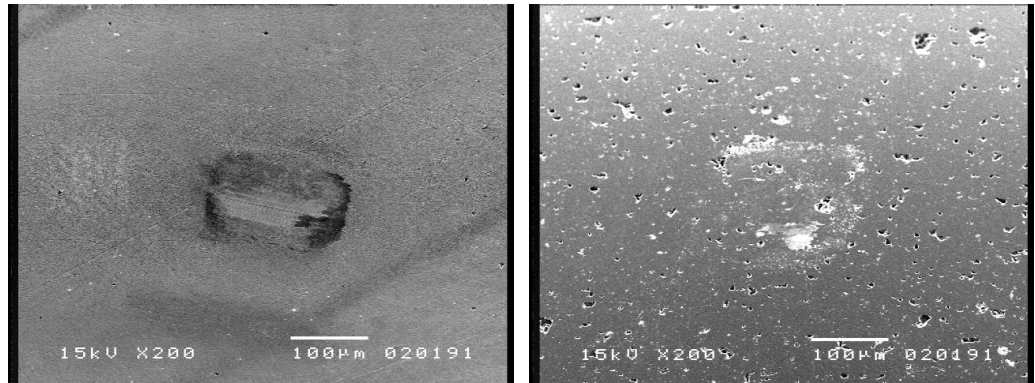
Şekil A8. MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



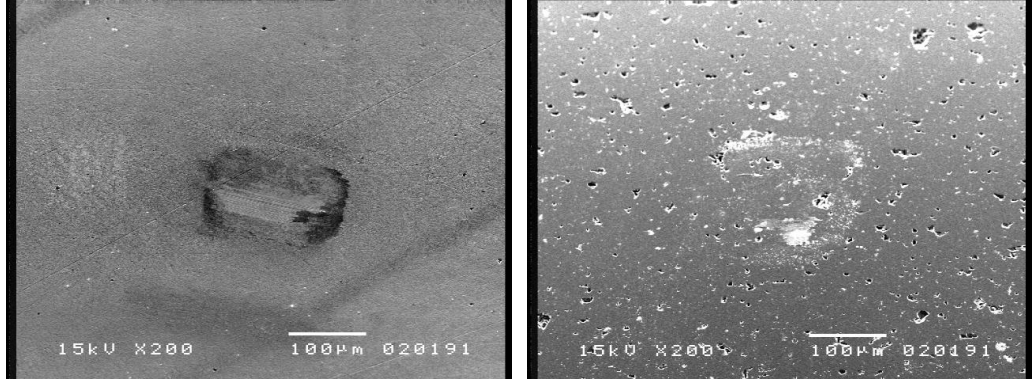
Şekil A9. %32 bağlı nemde MoN kaplamanın karştı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



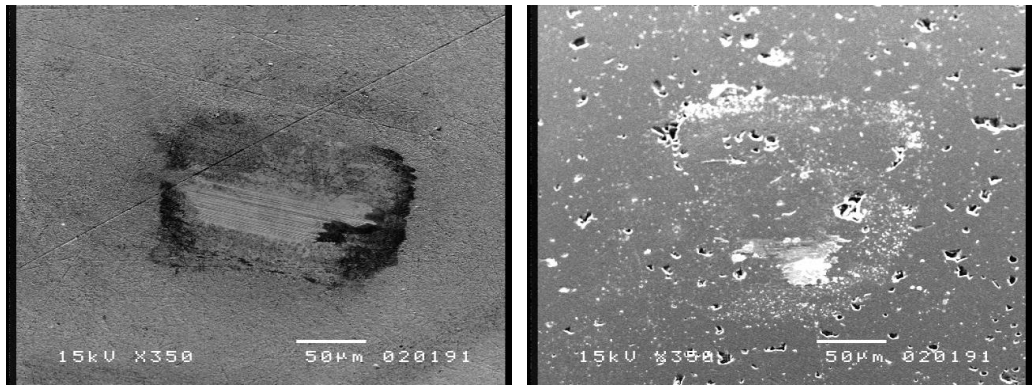
Şekil A10. %32 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



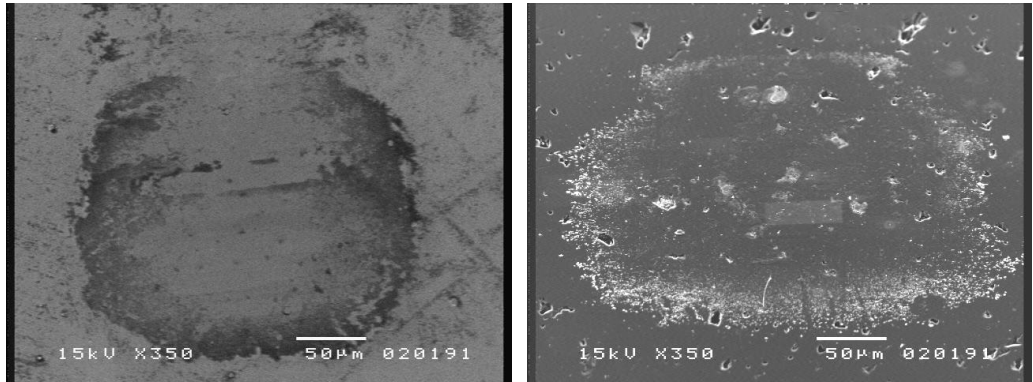
Şekil A.11. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



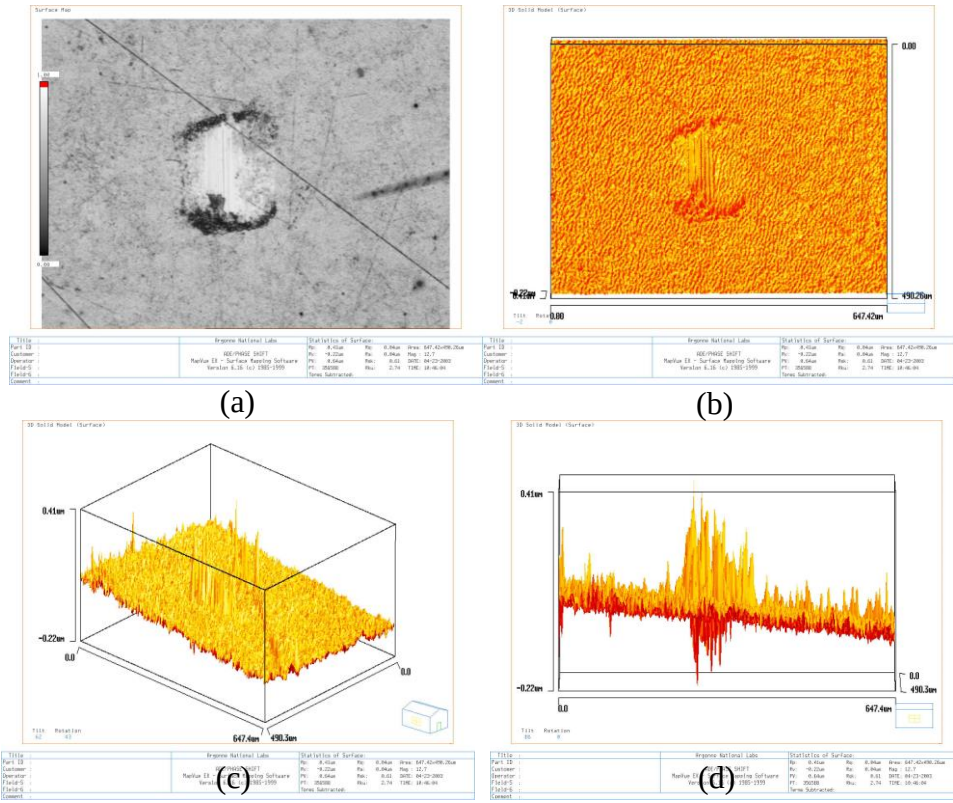
Şekil A.12. %50 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



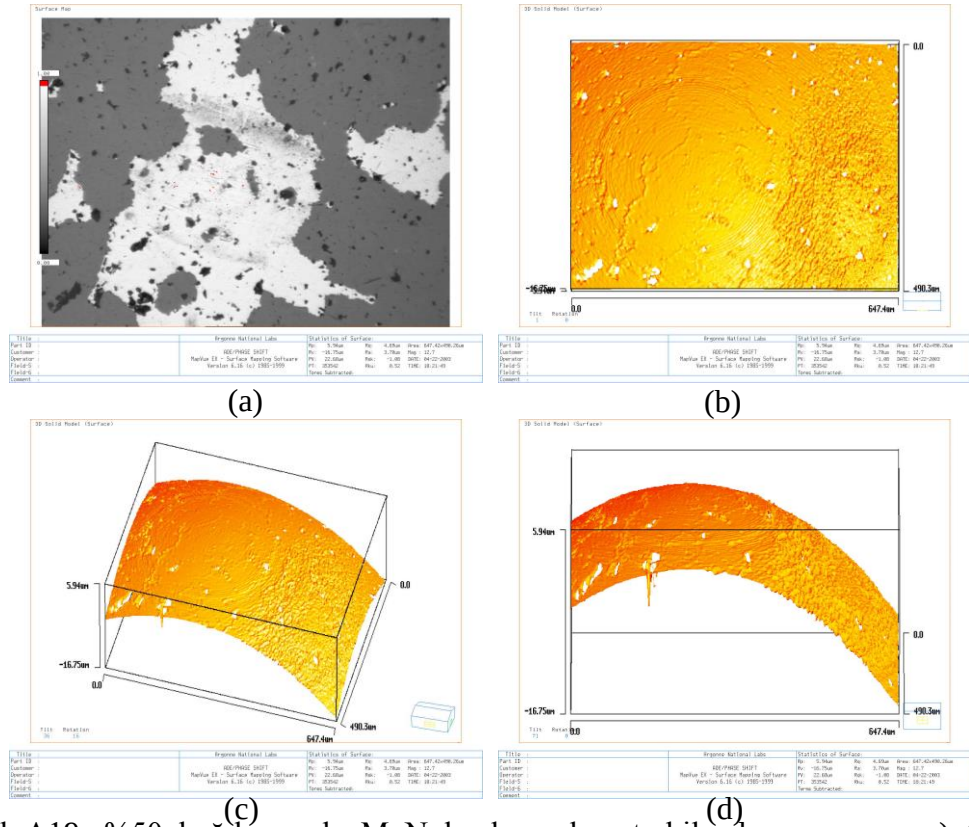
Şekil A.13. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



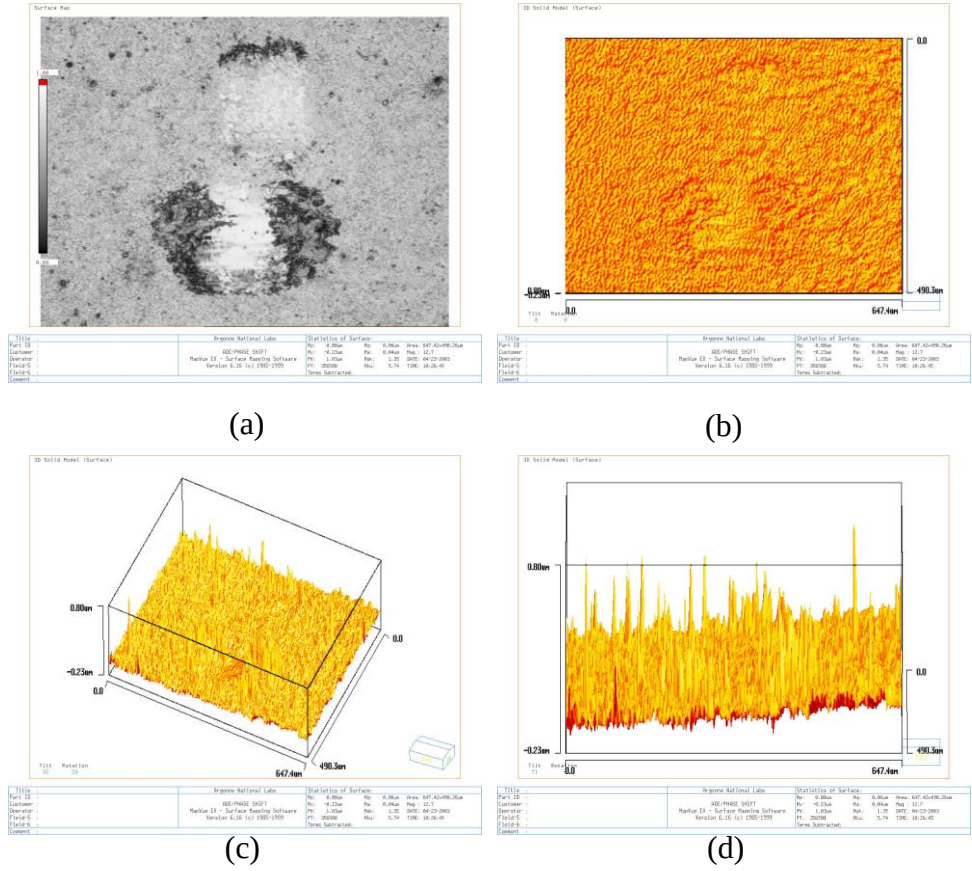
Şekil A.14. %50 bağıl nemde MoN kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



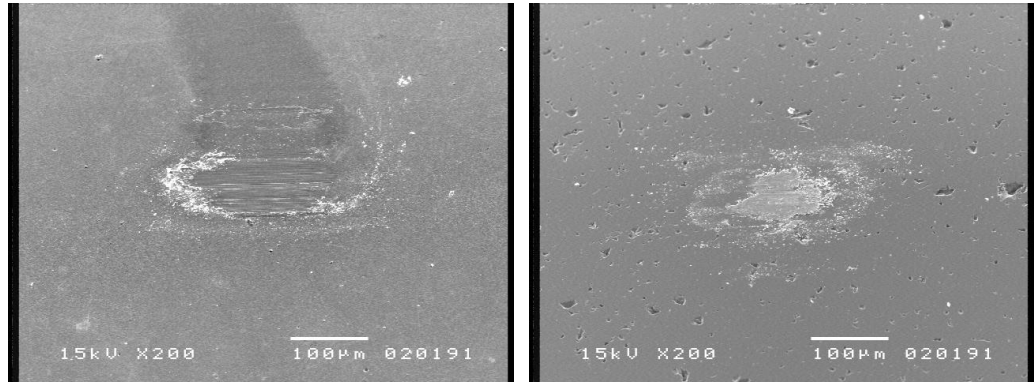
Şekil A18. %50 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü



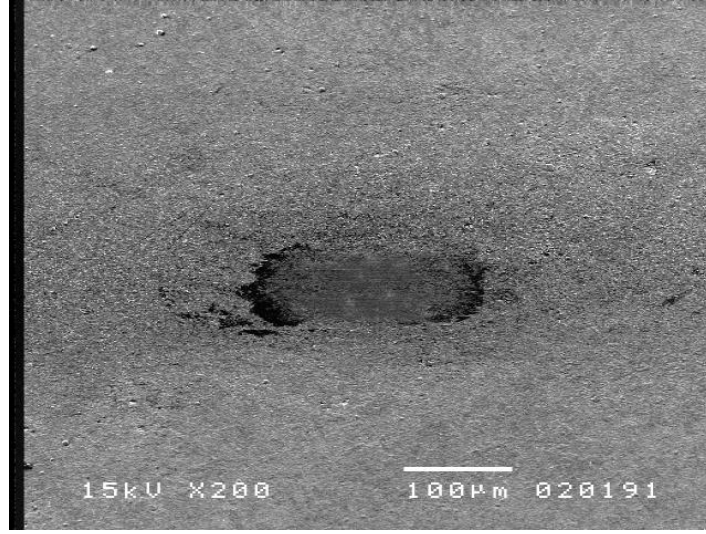
Şekil A19. %50 bağıl nemde MoN kaplama karşıtı bilyada aşınmanın a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü



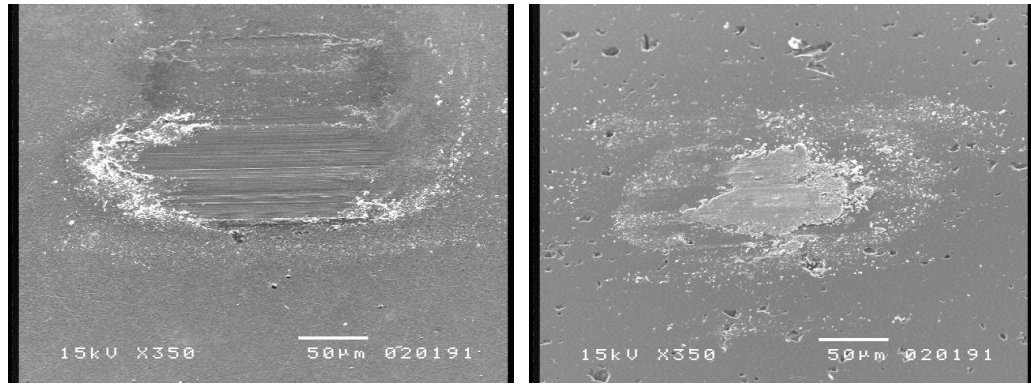
Şekil A20. %50 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten görüntüsü c) 3D modellenmesi d) Önden 3D profil görüntüsü



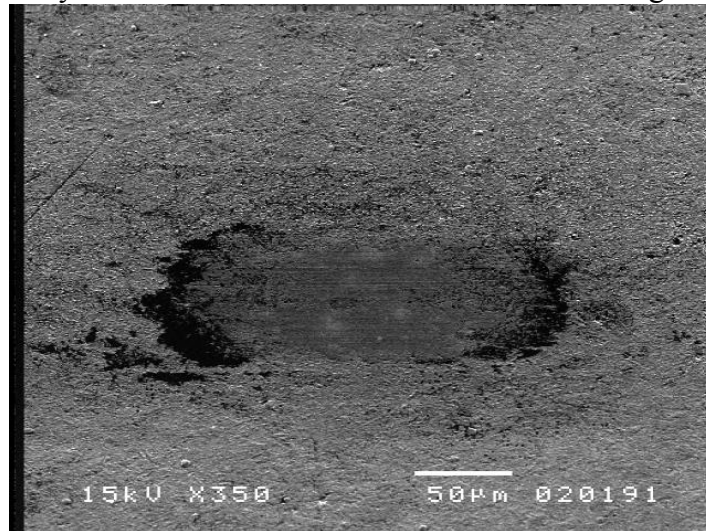
Şekil A.21. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



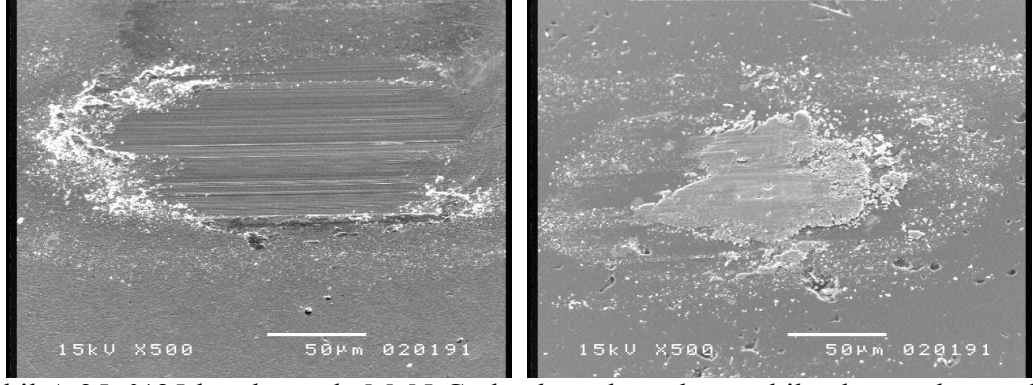
Şekil A.22. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 200x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



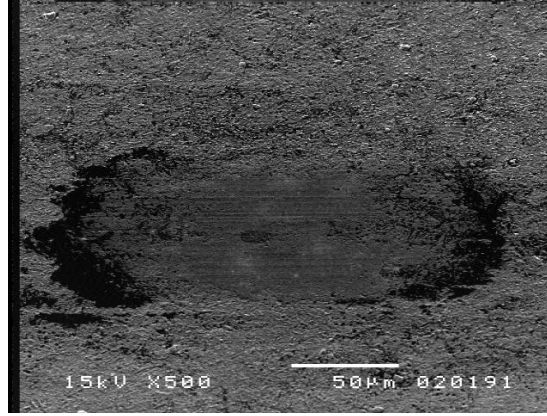
Şekil A.23. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



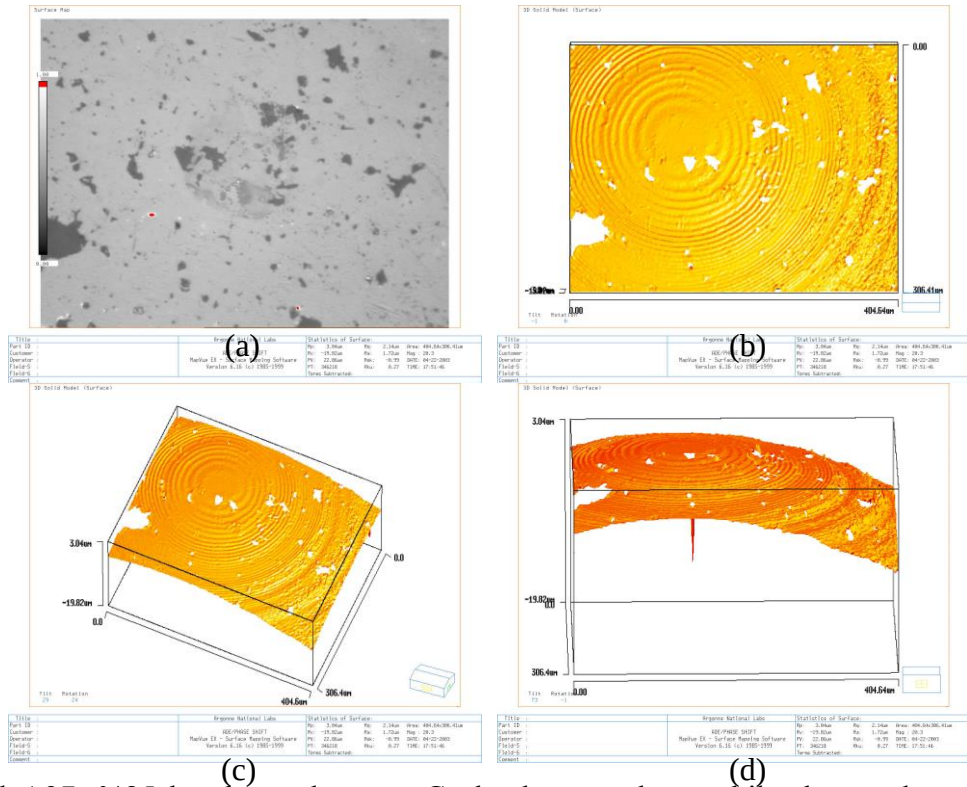
Şekil A.24. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 350x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



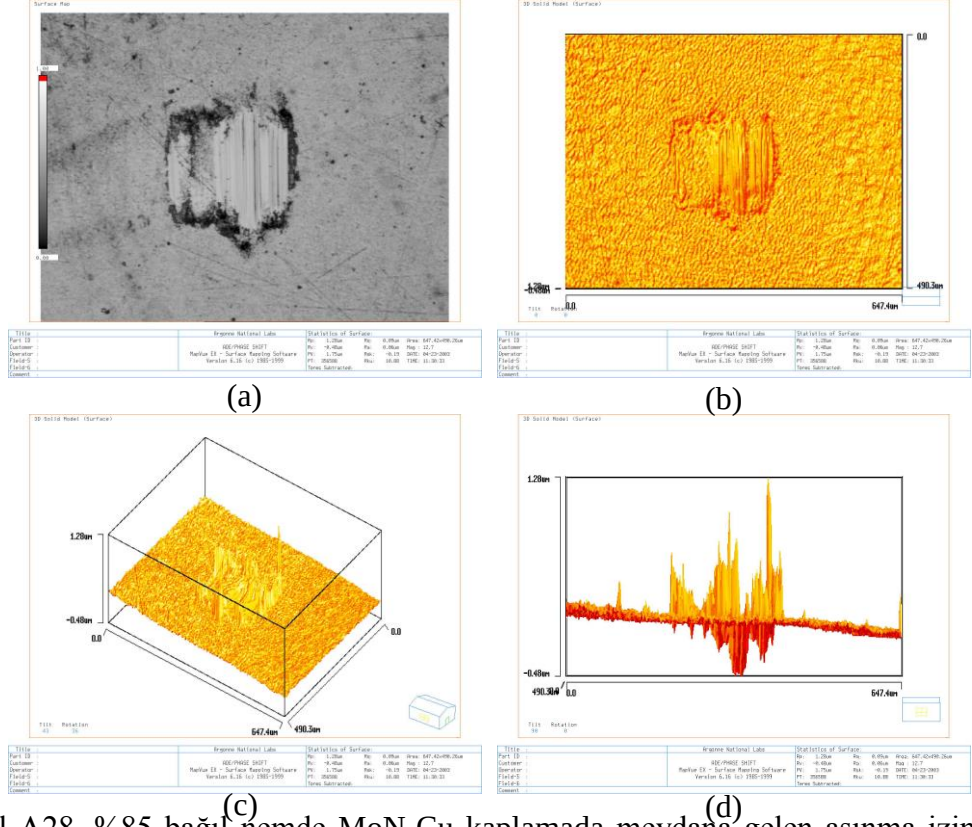
Şekil A.25. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada ve karşıtı bilyada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



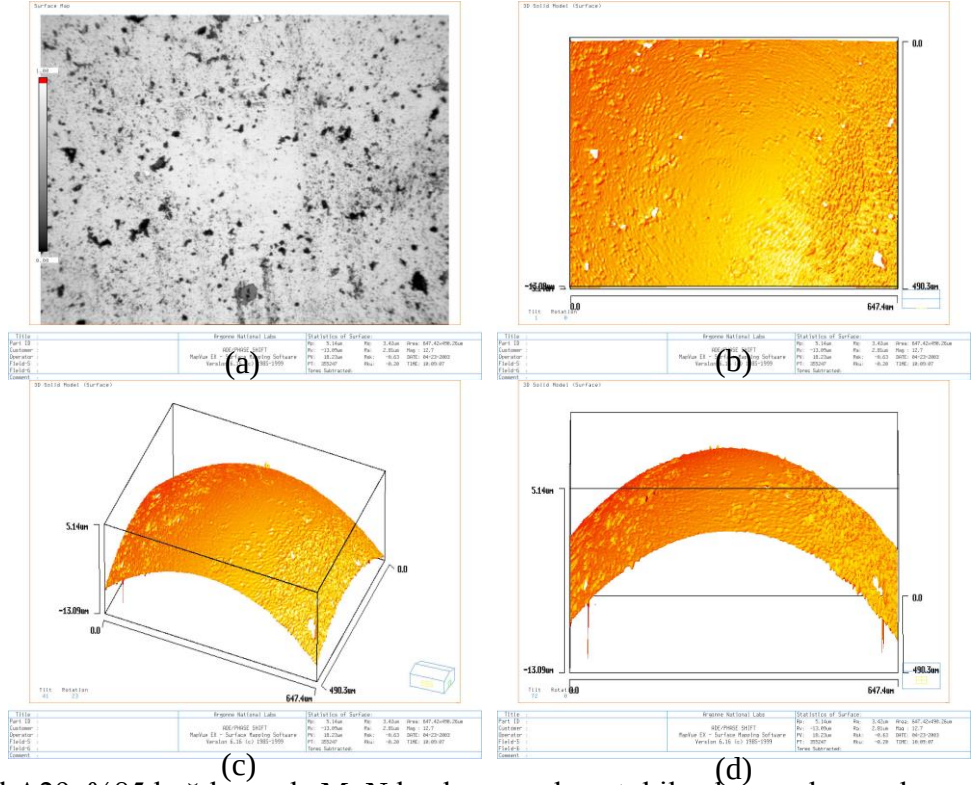
Şekil A.26. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınmanın 500x büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



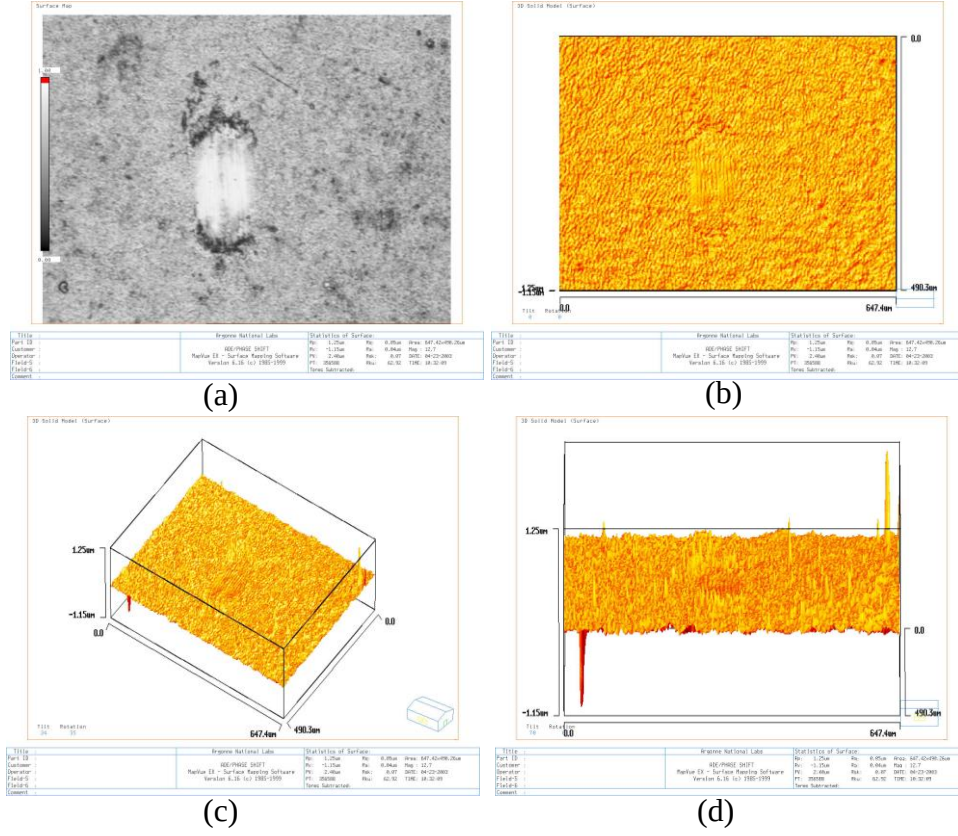
Şekil A.27. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik b) Üstten c) Yüzeyin d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



Şekil A28. %85 bağıl nemde MoN-Cu kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü



Şekil A29. %85 bağıl nemde MoN kaplamanın karşıtı bilyada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü

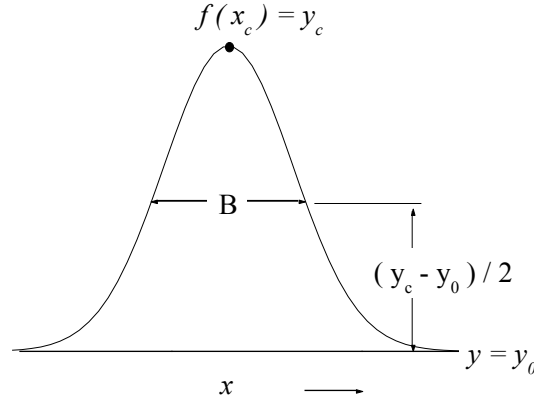


Şekil A30. %85 bağıl nemde MoN kaplamada meydana gelen aşınma izinin a) Optik görüntüsü b) Üstten 3D modellenmiş görüntüsü c) Yüzeyin 3D modellenmesi d) Önden 3D modellenmiş görüntüsü

Ek - B : Formüller

Ek-B.1. Gauss Simülasyonunda Kullanılan Eğri ve Formüller

X-ışınları difraksiyon piklerinin çözümünde kullanılan GAUSS simülasyonuna ait fonksiyon eşitlik (C-1-1)'de ve modele ait eğri Şekil B'de verilmiştir.



Şekil B.1. GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiği

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (C.1-1)$$

Bu fonksiyon içerisinde kullanılan y_0 , geri plan gürültü seviyesi; A, pik alanıdır ve w ise aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$w = \frac{B}{\sqrt{\ln 4}} \quad (C.1-2)$$

Eşitlik (B.1-2)'de kullanılan B, pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliğidir (FWHM). Eğer eşitlik (B.1-1)'de x yerine x_c konursa, fonksiyon aşağıdaki hale gelir ve böylece pikin maksimum yüksekliği hesaplanabilir.

$$y_c = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \quad (C.1-3)$$

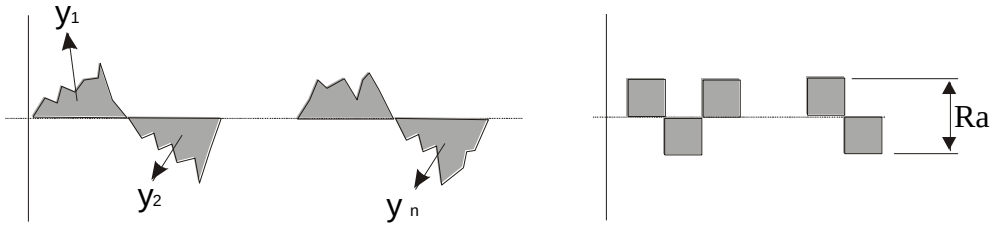
Ek-B.2. Ra, Aritmetik Ortalama Pürüzlülük Değeri (DIN 4768, ISO 4287/1)

Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri (R_a); yüzey profilindeki piklerin, profilin ortasından geçen çizgiye göre toplam alanlarına eş değer alana sahip kare dalga şeklindeki bir profilin pikden pike mesafesi şeklinde tanımlanmaktadır ve prensip olarak (B.2-1) eşitliğine göre hesaplanır.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (C.2-1)$$

Ortalama pürüzlülük değeri R_a 'nın formülünde kullanılan l , ölçüm mesafesi; $y(x)$, pürüzlülük profili değişiminin ölçüm mesafesine göre fonksiyonudur. Daha basit anlatımla Şekil B2'de verilmiş olan şematik profilin R_a değeri (B.2-2) eşitliğindeki gibidir.

$$Ra = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (B.2-2)$$



Şekil B.2. Örnek bir profil üzerinde R_a değerinin şematik olarak gösterilmesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Öztürk, 19.09.1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve Lise eğitimini İstanbul'da tamamlaktan sonra 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını 1999 yaz yarıyılında tamamladıktan sonra aynı yıl, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Şubat 2001 tarihinde İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak işe başladı. Halen İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.