

**Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N ve Cr-N KAPLAMALARIN
YAĞLI ORTAM İÇERİSİNDEKİ İS OLUŞUMU
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Müh. Zeynep Ferial Çavdar
(506041431)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2008

Tez Danışmanı : Doç.Dr. M. Kürşat KAZMANLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Levent TRABZON (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2008

**Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N ve Cr-N KAPLAMALARIN
YAĞLI ORTAM İÇERİSİNDEKİ İS OLUŞUMU
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fiz. Müh. Zeynep Ferial ÇAVDAR

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç.Dr. M. Kürşat KAZMANLI

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli öneri ve eleştirilerini benden esirgemeyen, bilgi birikiminden ve tecrübelerinden yararlanabilme imkanı bulduğum değerli hocam Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Yrd. Doç. Dr. Özgen AKALIN'a, Kim. Müh. Fatma TIRIŞ'a, Sn. Sevgin TÜRKELİ'ye, Zafer KAHRAMAN'a, Esma ŞENEL'e, Vefa EZİRMİK'e, Ebru Devrim ŞAM'a ve bana yardımcı olan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman yanımda olan, bana tecrübe ve bilgi birikimi ile yol gösteren, destek olan sınıf öğretmenim annem, can dostum Sn. Aysel PARLAK'a en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

HAZİRAN, 2008

Fizik Müh. Zeynep Ferial ÇAVDAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. MOTORDA İS VE KALINTILAR	4
2.1. Motorda İs ve Kalıntı Kavramları, Yapısı ve Oluşumu	4
2.2. Motorda İs ve Kalıntıların Gözlendiği Bölgeler	7
2.3. Motorda İs ve Kalıntı Kaynaklı Sorunlar	7
3. KATODİK ARK YÖNTEMİ	9
4. Mo-N-Cu ve Mo-N KAPLAMA SİSTEMLERİ	12
4.1. Molibden	12
4.2. Mo-N-Cu Kaplamalar	13
4.3. Mo-N Kaplama Sistemine Ait Fazlar	14
4.4. Mo-Cu Sistemine Ait Fazlar	16
4.5. Cu-N Sistemine Ait Fazlar	17
5. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	18
5.1. Normal Raman Piklerinin Şiddeti	19
5.2. Analitik Uygulamalar	20

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
6.1. Deneylerin Yapılışı	23
6.1.1. İsin Oluşması İçin Gerekli Olan Sıcaklığın Tayini	23
6.1.2. Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu	25
6.1.2.1. TiN Kaplamaların Üretimi	25
6.1.2.2. CrN Kaplamaların Üretimi	26
6.1.2.3. Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi	26
6.1.2.4. Mo-N Kaplamaların Üretimi	27
6.1.2.5. Kaplamaların Karakterizasyonu	27
6.1.3. Kaplamaların İs Oluşumu Deneyleri	31
6.2 Sonuçlar ve İrdelemeler	31
7. GENEL SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	47
EKLER	50
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

XRD	: X–Işınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektrumu
SOF	: Çözülebilir Organik Fraksiyon
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
EDS	: Enerji Dağılım Spektrumu
BIAS	: Negatif Potansiyel
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
HV	: Vickers Sertlik
UV	: Morötesi
RRS	: Rezonans Raman Spektroskopisi
CARS	: Koherent Anti-Stokes Raman Spektroskopisi
FTR	: Fourier Transform Raman Spektrometresi
FWHM	: Yarı Maksimum Tam Genişliği
IR	: Infrared

TABLO LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Dizel Motoruna Ait İsin Bileşimi	4
Tablo 4.1	MoN _x Şeklinde Verilen Alt Nitrürlerin Azot Stokiyometri (x) Limitleri	17
Tablo 6.1	Ti-N Kaplamaların Üretim Parametreleri	27
Tablo 6.2	Cr-N Kaplamaların Üretim Parametreleri	28
Tablo 6.3	Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Üretim Parametreleri	29
Tablo 6.4	Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Kalınlıkları, Sertlikleri ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri	30
Tablo 6.5	Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonraki Genel EDS Analizi ...	40
Tablo 6.6	Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonra Oluşan Siyah Parçacıktan Alınan EDS Analizi	41
Tablo 6.7	Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası EDS Analizi	43
Tablo 6.8	Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Genel EDS Analizi	47
Tablo 6.9	Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Beyaz Parçacıktan Alınan EDS Analizi	48
Tablo 7.1	Fırın Deneyleri Sonrasında Alınan RAMAN Analizi Sonuçları ...	51

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : İs Aerosollerinin SEM Görüntüsü	5
Şekil 3.1 : Katodik Ark Yöntemi	11
Şekil 4.1 : Mo-N Kaplama Sistemine Ait Faz Diyagramı	16
Şekil 4.2 : Mo-Cu Sistemine Ait İkili Faz Diyagramı	18
Şekil 5.1 : Stokes ve Anti-Stokes Türü Raman Saçılması Olaylarının Molekül Enerji Diyagramı ile Açıklanması	20
Şekil 6.1 : Alt Kapak	25
Şekil 6.2 : Üst Kapak	25
Şekil 6.3 : Fırında Bekletilecek Olan Numunenin Önden Görünümü	26
Şekil 6.4 : Fırın Sonrası Kaplı Olmayan Numuneden Alınan RAMAN Analizi	26
Şekil 6.5 : Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi	29
Şekil 6.6 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Elde Edilen X-Işını Paterni	31
Şekil 6.7 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni	32
Şekil 6.8 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni	32
Şekil 6.9 : Mo-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni	33
Şekil 6.10 : Fırın Sonrası Ti-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi	35
Şekil 6.11 : Fırın Sonrası Cr-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi	36
Şekil 6.12 : Ti-N Kaplı Numunenin Fırın Sonrası 1000x Büyütmede Çekilen SEM (Tarayıcı Elektron Mikroskobu) Fotoğrafı.....	39
Şekil 6.13 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası SEM Görüntüsü	42
Şekil 6.14 : Fırın Sonrası Mo-N-Cu Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi	44
Şekil 6.15 : Fırın Sonrası Mo-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi	44
Şekil 6.16 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrasında 1000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü	46
Şekil 6.17 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası 5000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü	47

SEMBOL LİSTESİ

I_D	: D Bantına Ait Pik Yoğunluğu
I_G	: G Bantına Ait Pik Yoğunluğu
L_a	: Kristalitin Boyutu
γ	: Yarı Maksimum Yüksekliğindeki Bant Genişliği
γ_D	: D Pikinin Bant Aralığı

Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N ve Cr-N KAPLAMALARIN YAĞLI ORTAM İÇERİSİNDEKİ İS OLUŞUMU ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Dizel motorunun yanma prosesi yüksek oranda karbon içeren bir malzeme olan isi meydana getirmektedir. Oluşan bu isin bir kısmı motorun yağından kaynaklanmaktadır ve “motor isi” adını almaktadır. Diğer kısmı ise egzoz ile çevreye yayılmaktadır ve “egzoz isi” adını alır.

Segman oyukları, gömlekler, piston başı, pistonda segmanların ayırdığı birinci (pistonun en üst bölmesi) ve ikinci bölme, motorda is ve kalıntıların gözlenebildiği belli başlı yerlerdir.

Motorda is ve kalıntı kaynaklı başlıca sorunlar, aşınma, yanma izleri (*scuffing*) ve yağ sarfiyatıdır.

Raman spektroskopisi karbon bileşiklerinin araştırılmasında ideal bir yöntem teşkil etmektedir. Çünkü Raman spektraları kristallerin mikroskobik yapılarında bulunan değişikliklere karşılık gelmektedir. Uyarıcı lazerin optik penetrasyon derinliği 100 nm mertebesinde (Ar⁺ lazerinin 488 nm dalga boyu için), bu sebeple numunelerin iç yapıları hakkında derin bir öngörü ortaya koymaktadır. Nispeten çok daha küçük olan Dizel motorlarına ait yanma partikülleri de dahil pek çok durumda bir mikron mertebesinde makroskobik bir boyut söz konusu olmaktadır. Karbon türevi malzemelerin Raman spektrumları sadece küçük bir sayıda ışın içermesine rağmen yoğunluk, genişlik ve söz konusu olan bu ışınların piklerinin bulunduğu konumlar oldukça büyüktür ve tam teorik tercümeleri hala araştırılmakta olan bir konudur.

Bu çalışmada, katodik ark yöntemiyle üretilmiş olan Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin yağlı ortam içerisindeki is oluşumu özellikleri karşılaştırılmıştır. Taban malzeme olarak gri dökme demir, yüksek hız çeliği ve silisyum-pul kullanılmıştır. İsin oluştuğu sıcaklığı tayin etmek amacıyla kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak 100, 150, 200, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda fırında bekletilmiştir. 300 °C sıcaklıkta fırında bekletildikten sonra numune yüzeyinden alınan RAMAN analizi sonucu is (karbon siyahı-lampblack) piki gözlenmiştir. İsin oluşum sıcaklığı (~300 °C) belirlendikten sonra aynı deneyler 300±50 °C sıcaklık aralığında, 7,5 saat boyunca Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelere uygulanmıştır. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu, Mo-N kaplı gri dökme demir

numuneleri ve kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak 300–400 °C sıcaklık aralığında fırında yaklaşık 7,5 saat bekletilmiştir. Fırından alındıktan sonra RAMAN, SEM–EDS ve XRD analizleri alınmıştır.

Deneylerin sonrasında alınan RAMAN analizleri sonuçlarına göre Ti-N kaplı numune üzerinde is (lampblack-karbon siyahı); Cr-N kaplı numunede is (lampblack-karbon siyahı) ve Cr₂O₃ (krom oksit); Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerde ise MoO₃ (molibden oksit) pikleri gözlenmiştir.

Sonuç olarak, RAMAN ve SEM-EDS yöntemleri kullanılarak is tayin edilmeye çalışılmıştır.

COMPARISON OF SOOT FORMATION PROPERTIES OF Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N AND Cr-N COATINGS IN AN OILY ENVIRONMENT

SUMMARY

The combustion process of a diesel engine forms soot which is a material containing a high percentage of carbon. Some part of the soot formed originates from the motor or engine oil and so it is called “engine soot”, and the other part of it emanates into the atmosphere which is called “exhaust soot”.

Soot and deposits are mainly seen on the ring grooves, liners, piston crown, top land and second land.

The major problems which emanate from soot and deposits are wear, scuffing and oil consumption.

Raman spectroscopy is an ideal method for investigation of carbon compounds. Because Raman spectra correspond to the changes in the microscopic structures of the crystals. The optical penetration depth of the exciting laser is on the order of 100 nm (for 488 nm wavelength of Ar⁺ laser), and this gives a comprehensive information about the internal structures of the samples. In most cases, including combustion particulates of diesel engines which are much smaller comparatively, there exists a microscopic size on the order of 1 μm. Raman spectra of carbonaceous materials contain only a small amount of rays however intensity, width, and positions of peaks of these rays are quite large, and the exact theoretical interpretations are still a research area.

In this study, soot formation properties of Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N and Cr-N coated samples in an oily environment are mainly compared and discussed. These coatings are produced by arc-PVD technique. Substrates are gray cast iron, high speed steel and silicon-wafer. In order to define the temperature which soot forms, the as-deposited gray cast iron substrate has been lubricated with fully synthetic motor oil and heated in the oven at temperatures of 100, 150, 200, 250 and 300 °C. At 300 °C, the soot (lamp black) peak was observed by RAMAN investigation on the surface of the substrate. After determining the temperature which soot forms (~300 °C), the same experiments have been applied to Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N coated samples in the temperature gap of 300±50 °C for 7,5 hours. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu, Mo-N deposited and as-deposited gray cast iron samples were lubricated with fully synthetic motor oil and heated between 300–400 °C for nearly 7,5 hours. RAMAN, SEM-EDS and XRD analyses were maintained of Mo-N-Cu, Mo-N, Ti-N and Cr-N coatings after heating.

According to the results of RAMAN analyses, soot (lampblack) peaks were observed on the surface of the Ti-N coated sample; soot (lampblack) and Cr₂O₃ (chromium oxide) peaks were observed on the surface of the Cr-N coated sample; MoO₃ (molybdenum oxide) peaks were observed on the surfaces of the Mo-N-Cu and Mo-N coated samples. Consequently, soot was tried to be detected by using RAMAN and SEM-EDS.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Motorun mekanik etkilerine, sıcaklık ve aşınma olgularına karşı dayanım özelliklerine sahip kritik bir parçası silindir gömleğidir. Gömleklerin başlıca fonksiyonları arasında,

1. Motorda yanma olayı sırasında ortama verilmesi gereken veya yanma sonucu açığa çıkan gazları sınırlayarak yanma odası içerisinde hapsedilmelerine yardımcı olmak,
2. Yanma sonucu açığa çıkan ısıнын piston ve segmanlardan soğutucuya aktarılmasını sağlamak,
3. Soğutucuyu diğer bileşenlerden bağımsız tutması,
4. Pistona etki eden kuvvetten dolayı destek görevi görmesi,
5. Piston ve segmanların hareketlerini sürdürebileceği belirli bir doğrultu sağlaması,
6. Motorun başlangıçta çalışabilmesi için gerekli yağı sağlaması

sayılabilir.

Gömlekler aşınmaya karşı dirençli malzemelerden üretilmelidir. Bununla birlikte sürtünmeyi sınırlayıcı yüzeylere sahip olmalıdırlar ve etkili ısı transferi sağlamalıdırlar [1].

Silindir gömleklerinin kullanım yerinin gerektirdiği şartlara uygun malzeme özellikleri şunlardır :

1. Yanma sonucu oluşan yüksek basınç ve sıcaklığa karşı dayanıklılık ve boyutsal değişim kararlılığı; yüksek mukavemet, yüksek sıcaklıkta dayanıklılık, yüksek elastikiyet modülü,
2. Yüksek aşınma direnci, yanma izleri oluşumuna karşı direnç. Bu olgu yağ filminin kesikliğe uğraması ve metalik komponentlerin (silindir gömleği / segmanlar) direk

olarak birbirleri ile teması sonucu meydana gelmektedir. Bu durum özellikle üst ölü noktada meydana gelmekte ve nedeni yağın eksikliği, yağın düzenli olarak silindirlere dağılmamış olması ve gömleklerde olası deformasyonlardır. Böylelikle segmanların ve gömleğin yüzeylerinde yanma izleri meydana gelmektedir.

3. Yanma sonucu oluşan sıcaklığın hızlı iletilmesi, yüksek ısı iletim katsayısı,

4. Korozyon ve kavitasyona karşı direnç.

Segman oyukları, gömlekler, piston başı, pistonda segmanların ayırdığı birinci (pistonun en üst bölmesi) ve ikinci bölme, motorda is ve kalıntıların gözlenebildiği belli başlı yerlerdir [1].

Nanokompozit kaplamalar geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip olmaları ve kimyasal olarak inert bir yapı sergilemeleri dolayısıyla sürtünme ve aşınma direncini azaltmaktadırlar. Bu çalışmada kullanılan Mo-N-Cu kaplamalar, yağlayıcı özelliğe sahip yumuşak bir fazı (Cu) ve sert (Mo-N) fazını içermektedir.

Bilindiği gibi benzin ve yağ temelli is oluşumu, motorda aşınmaya, yanma izlerine (*scuffing*) ve sonuç olarak yağ sarfiyatına sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, katodik ark yöntemiyle üretilmiş olan Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin yağlı ortam içerisindeki is oluşumu özellikleri karşılaştırılmıştır. Taban malzeme olarak gri dökme demir, yüksek hız çeliği ve silisyum-pul kullanılmıştır. İsin oluştuğu sıcaklığı tayin etmek amacıyla kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak 100, 150, 200, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda fırında bekletilmiştir. 300 °C sıcaklıkta fırında bekletildikten sonra numune yüzeyinden alınan RAMAN analizi sonucu is (karbon siyahı-*lampblack*) pikleri gözlenmiştir. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu kaplı gri dökme demir numunelerin XRD, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)–EDS (Enerji Dağılım Spektrumu), yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve kalınlık analizleri alınmıştır. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu, Mo-N kaplı gri dökme demir numuneleri ve kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak 300–400 °C sıcaklık aralığında fırında yaklaşık 7,5 saat bekletilmiştir. Fırından alındıktan sonra RAMAN, SEM–EDS ve XRD analizleri alınmıştır. Sonuç olarak, RAMAN ve SEM-EDS yöntemleriyle is oluşumu tayin edilmeye çalışılmıştır.

Sürtünen yüzeyler arasında oluşan arayüzeyin kendinden yağlayıcılığına sebep teşkil eden yüzeyin oksidasyonunun mümkün pozitif etkisinin incelenebilmesi için

oksidasyon sürecinde yağlayıcı oksitlere dönüşebilen malzemeleri kullanarak aşınmaya dirençli kaplamaların tasarlanması zorunlu hale gelmektedir. Oksitlerin söz konusu olan rolleri termal stabilite, kayma mekaniği, yapışma ve tribolojik davranış üzerine çalışmalarla irdelenmiştir. Özel olarak, MoO_3 ve V_2O_5 gibi geçiş metallerinin oksitleri (lamelar tipi yapıda bulunan, iyi bilinmekte olan geçiş metali “*dichalcogenide*” lerine – MoS_2 , WS_2 , NbSe_2 veya Magne’li fazlarına benzer) potansiyel katı yağlayıcılar olarak bilinmektedir. Saf ve katkılı formdaki tribolojik özellikleri pek çok çalışmanın ve derlenmiş makalenin konusunu oluşturmaktadır [2]. Raman spektroskopisi karbon bileşiklerinin araştırılmasında ideal bir yöntem teşkil etmektedir. Çünkü Raman spektraları kristallerin mikroskobik yapılarında bulunan değişikliklere karşılık gelmektedir. Uyarıcı lazerin optik penetrasyon derinliği 100 nm mertebesindedir (Ar^+ lazerinin 488 nm dalga boyu için), bu sebeple numunelerin iç yapıları hakkında derin bir öngörü ortaya koymaktadır [3]. Nispeten çok daha küçük olan Dizel motorlarına ait yanma partikülleri de dahil pek çok durumda bir mikron mertebesinde makroskobik bir boyut söz konusu olmaktadır. Karbon türevi malzemelerin Raman spektrumları sadece küçük bir sayıda ışın içermesine rağmen yoğunluk, genişlik ve söz konusu olan bu ışınların piklerinin bulunduğu konumlar oldukça büyüktür ve tam teorik tercümeleri hala araştırılmakta olan bir konudur.

2. MOTORDA İS ve KALINTILAR

2.1 Motorda İs ve Kalıntı Kavramları, Yapısı ve Oluşumu

Dizel motorunun yanma prosesi yüksek oranda karbon içeren bir malzeme olan isi meydana getirmektedir. Oluşan bu isin bir kısmı motorun yağından kaynaklanmaktadır ve “motor isi” adını almaktadır. Diğer kısmı ise egzoz ile çevreye yayılmaktadır ve “egzoz isi” adını alır. Motor isi, %90 C, %4 O, %3 H ve bunun yanında da N, S, vb. elementleri içermektedir.

Oksijen ve hidrojen yüzeye tutunma eğilimi göstermektedirler. Bu sayede yağ ortamı içerisinde daha polar bir yapı sergilemektedirler. Sonuç olarak, yanma odasında veya kendi yağ ortamı içerisinde karşılaştıkları polar türlerle etkileşmek ve onları adsorbe etmek için bir eğilim göstermektedirler. İs ile standart fırın ve kanal karbon siyahları arasındaki en büyük farklar is kimyasının bu alanında bulunmaktadır [4].

Yanmamış benzin kalıntısı olarak da tanımlanabilen is, hidrokarbonun yüksek sıcaklıkta yanma reaksiyonu ile ayrışması sonucu meydana gelmektedir. Çoğunluğunu karbon oluşturmakla beraber az miktarlarda da olsa hidrojen ve oksijen gibi elementleri de içermektedir. İs, literatürde (SOF)–Çözülebilir Organik Fraksiyon olarak da geçen, içerisinde diğer yanmamış hidrokarbonların yanında aromatik hidrokarbonlar gibi bileşenleri içermektedir. Tipik bir dizel motoruna ait isin bileşimi Tablo 2.1’de görülmektedir.

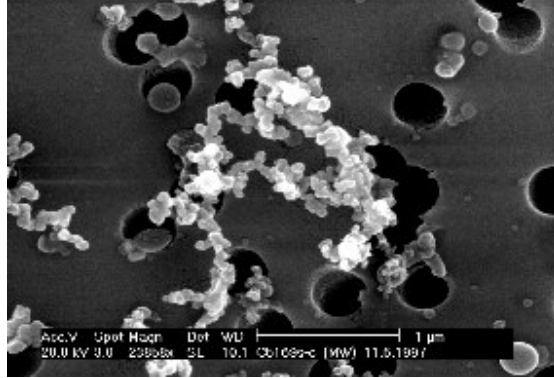
Tablo 2.1 : Dizel Motoruna Ait İsın Bileşimi

Element	C	H	N	O	S
İs	83,5	1,04	0,24	10,5	1,13
Degaze Olmuş İs	83,8	0,85	0,22	10,7	0,10

Bileşimde de görüldüğü gibi is, en az %1 gibi bir H (Hidrojen) oranına sahip olup bu bileşim is için C_8H bileşim formülünü meydana getirmektedir. İs partikülleri yeni oluştuğunda H/C (hidrojen/karbon) oranı 1 gibi yüksek bir değere sahip olabilmektedir. Sülfür, yüzeye absorbe olmuş sülfatlı bileşikler halinde bulunurken, oksijen de kuvvetli bağlarla tutunmaktadır. Az miktarda Zn, P, Ca, Fe, Si ve Cr da iste gözlenmiş elementlerdir.

İsin oluşumu aşağıdaki kademelerden meydana gelmektedir :

- (1) İs oluşumuna öncülük edecek olan moleküllerin oluşumu,
- (2) Ağır (PAH) – Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar’dan çekirdeklenme,
- (3) Gaz fazındaki moleküllerin ilavesiyle partiküllerin büyümesi,
- (4) Reaktif parçacık - parçacık etkileşimi ile koagülasyonun gerçekleşmesi,
- (5) Meydana gelen is partikülünün karbonizasyonu,
- (6) Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların ve is partiküllerinin oksidasyonu.



Şekil 2.1 : İs Aerosollerinin SEM görüntüsü [5]

Şekil 2.1’de is aerosollarına ait SEM fotoğrafında görüldüğü gibi is partikülleri, çapları genellikle 10 nm’ye yaklaşan küreciklerin zinciri şeklinde bir yapıya sahiptir [5-8].

Kimyasal bileşimleri dikkate alındığında benzer olmaları ile birlikte dizel isi, özel olarak egzoz isi karbon siyahından çok farklı özelliklere sahip bulunmaktadır. “Morfoloji ve iç yapı açısından incelendiğinde is ve karbon siyahı arasında bir fark olduğu söylenemez.” Bu kanıya yüksek derecede iletken olan Vulcan XC72 fırın siyahı ile egzoz dizel isinin TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntüleri

kıyaslanarak ulaşılmıştır. Primer parçacık boyutlarında (30 nm ve 50 nm) dikkate değer bir benzerlik bulunmaktadır. Her iki numune de *turbostratik yapı* olarak adlandırılan düzensiz grafit tabakalarının oluşumuna sahiptir. Artık primer is parçacıklarının birbirinden ayrık bir yapı sergilemedikleri bilinmektedir. Bunlar daha çok bir araya gelerek üzüm salkımları veya bilye dizisi gibi kümeler oluşturmaktadırlar. Çünkü bir araya gelerek oluşturdukları bu kümeler en kararlı yapılarını meydana getirmektedir.

İsin morfolojik yapısı inceleneceği zaman üç parametre ile mutlaka çalışılmalıdır :

- (1) Primer parçacık boyutu
- (2) Yüzey alanı
- (3) Porozite

Bir hipoteze göre is parçacıklarının ürettiği dalga bandı yüzeye tutunan organik türlerden ileri gelmektedir.

Fırın siyahı termal oksidatif bozunma prosesleri ile üretilmektedir [4].

Karbon siyahı sabit bileşime sahip bulunan bir is modelidir. Fiziksel görünüşü dizel motoru partiküllerine benzer olup bu sebepten dolayı is için uygun bir model teşkil etmektedir. Karbon siyahı hidrofobik olup suda büyük parçacıklara sahip aglomeratlar oluşturabilmektedir. Karıştırma işlemi sonrasında karıştırma kabında çökme veya sedimentasyon meydana gelmekte ve bu durum aglomeratları birbirinden ayrı parçacıklara ayırmanın zorluğunu göstermektedir. Karbon siyahının yanmasının oksidatif veya kimyasal şartlardan etkilenmediği yapılan çalışmalarla görülmüştür [9].

Kentsel atmosferlerde bu malzeme, kimyasal oluşumu itibariyle oldukça kompleks yapıdadır, fakat bu parçacıkların oransal olarak büyük bir kısmını genellikle karbon bileşikleri (elementel ve organik) meydana getirmektedir. Bu durum özellikle motorlu araçlar tarafından üretilen parçacıklar için geçerlidir, ancak fırınlama ve pek çok endüstriyel proseste üretilenler gibi ikincil organik aerosollerine içine alan pek çok önemli diğer partikül grupları için de doğrudur. Bununla birlikte bu parçacıkların kimyasal özellikleri kompleksitelerine bağlı olarak güçtür.

Optik spektroskopi, “*bulk*” fazları hakkında kimyasal bilgi edinmek için uzun yıllar kullanılmış olup özellikle kimyasal analiz için güçlü bir araçtır. Özellikle Infrared (IR) ve Raman ölçümleri yüksek seçiciliğe sahiptir. Sadece moleküllerin ve

kristallerin kimlikleri ile ilgili değil, ayrıca içerisinde bulundukları ortamlar hakkında da bilgi vermektedir. Mid-IR “parmak izi” bölgesi kimyasal özellik için mükemmel bir seçicilik sunmaktadır. Mikron boyutundaki parçacıklara bir uygulaması ışık saçılması etkileri ile komplike bir duruma dönüştüğünde pek çok aerosol numunesinin kimyasal bileşim, faz ve parça boyutunu tayin etmek mümkündür.

2.2 Motorda İs ve Kalıntıların Gözlendiği Bölgeler

Segman oyukları, gömlekler, piston başı, pistonda segmanların ayırdığı birinci (pistonun en üst bölmesi) ve ikinci bölme, motorda is ve kalıntıların gözlenebildiği belli başlı yerlerdir [10].

2.3 Motorda İs ve Kalıntı Kaynaklı Sorunlar

Motorda is ve kalıntı kaynaklı başlıca sorunlar, aşınma, yanma izleri (*scuffing*) ve yağ sarfiyatıdır.

Aşınma, birbirine temas eden ve birbirine göre izafi hareket yapan sürtünme halindeki cisimlerin yüzeylerinde sürtünme etkisiyle oluşan ve istenmeyen malzeme kaybıdır. Bunun sonucu olarak makine elemanları giderek aşınır ve fonksiyonlarını sağlıklı olarak yerine getiremez hale gelir.

Başlıca aşınma türleri arasında adhezyon aşınması (yapışma), abrazyon aşınması, yorulma ve kavitasyon yer almaktadır. Korozyon ise kimyasal ve elektrokimyasal bir aşınma türüdür.

(1) Adhezyon (Yapışma) Aşınması :

Birbirine temas eden cisimlerin gerçek temas yüzeyleri aslında çok çok küçük olduğundan çok küçük yüklerde dahi yüksek basınç altındadırlar. Bu durumda malzemeler plastik deformasyona uğrayarak birbirine gerçek temas yüzeylerinden mikro kaynak ile bağlanırlar. Bu sırada iki cisim arasında devam eden izafi hareket sonucu kaynak bağı kopar ve sonuçta cismin birinden malzeme eksilmesi oluşur.

(2) Abrazyon Aşınması :

Abrazyon aşınması, birbirine göre izafi hareket yapan iki cisim arasına çevre etkisiyle yabancı sert parçacıkların girmesi ve bu parçacıkların yumuşak yüzeye gömülerek sert yüzeyden sanki eğelercesine veya zımparalarcasına malzeme

kaldırmasıyla kendini gösteren bir aşınma türüdür. Sert parçacıklar gömüldükleri yüzeyde de tahribat yaparlar ve yüzeyi hareket yönünde çizeler.

(3) Yorulma Aşınması :

Yorulma, dişli çarklar, rulmanlı yataklar, kam mekanizmaları gibi birbirleriyle sürekli temas halindeki yüzeylerde sıkça görülen bir aşınma türüdür. Bu tür makine elemanlarında temas alanları küçük olduğundan temas yüzeylerinde Hertz basınçları meydana gelir. Bu basınçlar yüzeyin hemen altında kayma gerilmelerine sebep olur. Değişken zorlanmalara maruz bu elemanlarda yorulma olayı başlamış olur.

(4) Kaviteasyon aşınması :

Kaviteasyon veya *çukurlaşma*, akım makinelerinin fanlarında görülebilen bir sıvı erozyonu türüdür. Kaviteasyon buharlaşma basıncının altına düşen basınçlarda akışkan içinde lokal buharlaşmaların meydana gelmesi, daha sonra bu gaz boşluklarının çevresindeki sıvıyla hızlıca doldurulması ve bu sırada büyük bir basınç dalgası oluşur. Bu basınç dalgası çevresindeki metale oldukça büyük zararlar verir ve kısa zamanda kaviteasyon sebebiyle fan kullanılamaz hale gelir.

Yanma izleri veya sürüyerek aşındırma (scuffing), OECD tarafından yerel ergime olamadan kayan yüzeyler arasında katı-faz kaynağın meydana gelmesiyle oluşan hasar olarak tanımlanmaktadır.

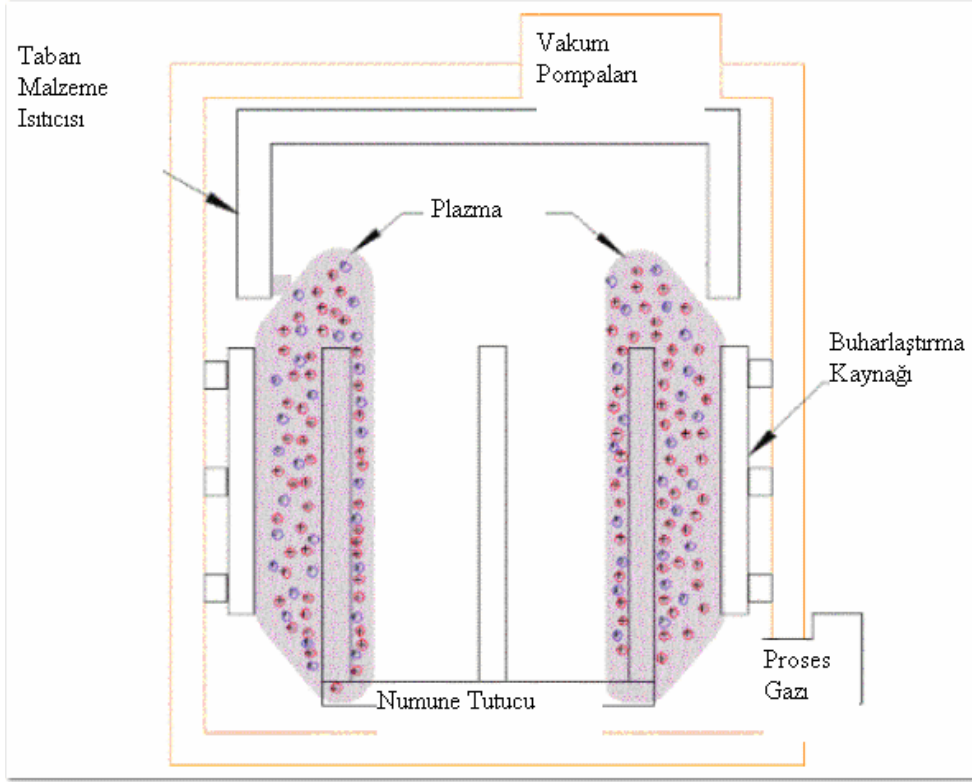
Aşınma ve yanma izleri oluşumu, motorun temel güç bileşenleri olan piston, segman ve silindirleri arasında bulunan yağ filminin azalmasına yol açarak motorda yağ sarfiyatının artmasına neden olmaktadır.

3. KATODİK ARK YÖNTEMİ

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan katodik ark buharlaştırma yöntemi ile genel olarak sert ve aşınmaya dirençli kaplamaların üretimi başarı ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, buhar fazının elde edileceği malzeme katot (-V), kaplanacak taban malzeme ise anot olarak vakum odasına yerleştirilir. Sisteme düşük voltaj (10-30 V) ve yüksek akım (100-200 A) özelliğine sahip bir potansiyel uygulanır. Başlangıç tetikleme (kısa devre) sonrasında anot katot arasındaki akım geçişi katot yüzeyinde çok küçük alanlarda ark izinin (spot) oluşmasına sebep olur. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması (yaklaşık 2500 °C), bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara neden olur. 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. Katodik ark buharlaştırma yöntemi metalik partiküllerin yaklaşık % 100 seviyelerinde iyonizasyonu, yayılan iyonların yüksek kinetik enerjiye sahip olması ve yüksek buharlaştırma verimi gibi önemli avantajlara sahiptir. Katodik ark yöntemi ile üretilen filmler uygun mikro yapılara ve yapışma özelliklerine sahiptirler [11-14].

Katodik ark ile buhar fazının elde edildiği FBB sistemlerinin düşük alt malzeme sıcaklıkları, düşük katot tüketimi, yüksek birikme ve iyonizasyon hızlarında uygulanabilmesi bu sistemin kullanım alanlarını genişletmektedir. Katodik arkli sistemin en büyük dezavantajı, katot yüzeyinde oluşan arkın etkisi ile 0.1-100 mm boyutlarındaki makro partiküllerin kütsel olarak kopması neticesinde, kaplama yüzeylerinde droplet olarak anılan hataların oluşmasıdır. Makropartiküllerin oluşum sebebi ise buharlaştırma sırasında katot malzemesinin iyi soğutulamaması veya katot üzerinde arkın oluştuğu noktaların aşırı ısınması sonucu “droplet” adı verilen büyük sıvı kütlelerinin (metal damlacıkları) de iyonlarla beraber taban malzeme yüzeyine taşınmasıdır. Bu oluşumun önüne geçebilmek amacı ile de değişik yöntemler ile

manyetik alanlar oluşturularak yüklü iyonların tercihli olarak katoda yönelmesi sağlanmaktadır. Böylece yüksüz makropartiküller bu manyetik alanlardan etkilenmemekte ve daha az makropartiküllü, daha hızlı film biriktirilmektedir. Dropletler kaplanan malzeme üzerine yapışarak film kalitesini olumsuz yönde etkilemektedirler [11-14].



Şekil 3.1 : Katodik Ark Yöntemi [14]

Sistem içindeki makro partiküller, nötral bir buhar kaynağı şeklinde düşünülebilir. Plazma içerisinde bulunan makro partiküllerden, bu partiküllere çarpan elektronlar vasıtasıyla da buharlaşma meydana gelebilmektedir. Oluşturulan manyetik alan, plazma içerisindeki elektron yoğunluğunu artırarak makro partiküllerin buharlaşmasını fazlalaştırmaktadır. Buharlaştırma akımı, alt malzemeye uygulanan potansiyel ve sisteme giren reaktif gaz akışı, ark FBB tekniği ile üretilen kaplamaların kalitesini birincil olarak etkileyen parametrelerdir. Sistemde sayılan birincil parametreleri yakından ilgilendiren ikincil proses parametreleri ise alt malzeme akımı, alt malzeme sıcaklığı ve reaktif gaz basıncı şeklinde sıralanabilir. Sayılan bu proses parametrelerine ek olarak, ikincil proses parametreleri ile katot ve

reaktif gaz bileşimi gibi maddesel parametreler arasında, kaplama kalitesini etkileyen kompleks etkileşimlerden de söz edilebilir [13].

Alt malzeme üzerinde film birikmesinde etkili olan parametreler ise katot ve reaktif gaz iyonlarının tipleri, miktarları ve enerjileri şeklinde sıralanabilir.

Katodik ark buharlaştırmalı FBB sisteminde vakuma alma işleminden sonraki proses akışı;

1. Alt malzemenin ısıtılması,
2. Alt malzeme yüzeyinin iyonların kullanımı ile temizlenmesi,
3. Film biriktirme,
4. Soğutma

şeklinde sıralanabilir.

Ark FBB tekniğinde alt malzeme, radyasyon, alt malzeme tutucularından ısı iletimi ve sistemde bulunan hızlandırılmış partiküller aracılığı ile ısıtılmaktadır. Alt malzeme yüzeyine yeterli enerjideki iyonların (10-15 eV) çarpması neticesinde, alt malzeme yüzeyinden atomların kopartılması sağlanarak yüzey temizlenmesi yapılmış olur [13].

4. Mo-N-Cu ve Mo-N KAPLAMA SİSTEMLERİ

4.1 Molibden

Molibden geçiş metallerinden olup saf halde çok serttir. Ergime sıcaklığı oldukça yüksektir. Az miktarda ilavesiyle çeliğin daha da sertleştirilmesi sağlanabilir. Kimyasal zellikleri bakımından krom ve wolfram ile benzerlik gösteren molibden; yüksek ergime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi üstün özelliklere sahip bulunmakta ve 2623  C’de ergimektedir. Bu özelliği ile metaller arasında altıncı sırayı almaktadır. 4639  C’de kaynayan molibden, soğukta havadan etkilenmemekle beraber akkor halindeyken oksitlenmekte, nitrik ve sülfürik asitlerden etkilenmekte, yüksek sıcaklıkta su buharını ayrıştırılmaktadır. Molibdenin yoğunluğu 10,28 gr/cm³’dr. Üretilen molibdenin üçte ikisinden fazlası alaşımlarda kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan en önemlileri; yüksek mukavemetli alaşımlar ve yüksek sıcaklık elikleridir. Hastelloy gibi bazı molibden içeren alaşımlar, ısı ve korozyon dayanımı yüksek alaşımlar olarak bilinmektedirler. Molibden, petrol endüstrisinde, petrol ürünlerinden organik sülfürün uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır. Saf metal halindeki molibden, tel, şerit, çubuk veya levha şekline getirilerek, dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında veya karbon ve oksijen etkisiyle bozulduğu için koruyucu bir atmosfer altında, ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılmaktadır. Bu parçalar 1700  C’ye kadar çıkabilirler. Molibdenli zel çeliklerde ise bu metal, nikel, krom ve vanadyumun dışında mekanik özellikleri (eliğin sertliğinin ve çekme direncinin artması, kırılğanlığının azalması) arttırmak ve yapılacak ısıl işlemleri kolaylaştırmak için kullanılır. Özel dökme demirlere mekanik direncin arttırılması ve bileşimdeki grafit parçacıklarının giderilmesi için genellikle % 0.3 oranında (en çok % 2) molibden katılır. Molibden, gaz trbınlerinde kullanılan ateşe dayanıklı alaşımlarda (Hastelloy) nemli oranlarda bulunur.

Molibden ayrıca, bisülfür halinde, 400-500 °C'lere kadar katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde, yağlarda katkı maddesi olarak kullanılır. Yüksek ergime sıcaklığına (2600 °C) sahip Mo kaplamalar, oksitli ve sülfürik ortamlarda dirençlidir. Sülfürlenme, birçok enerji dönüşüm sistemlerinde önemli bir sorundur. Sülfürlenme genellikle düşük oksijen ($p_{O_2} \sim 10^{-18}$ Pa) ve yüksek sülfür ($p_{S_2} \sim 10^{-1} - 10^{-3}$ Pa) içeren ortamlarda özellikle 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Refrakter malzemelerin yüksek sülfürlenme direncine sahip olması nedeniyle kaplama malzemesi olarak kullanımı büyük ilgi görmektedir [15].

Molibden çok düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Molibden disülfür motor yağı katkıları olarak geliştirilip araçlarda kullanılmaktadır. Molibden disülfür (MoS_2) grafitte benzer, özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi bir yağlayıcıdır, katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde ve yağlarda katkı maddesi olarak kullanılır [9,14].

Molibden metali ve molibden temelli alaşımlar, başka metallerin ve alaşımların çoğunun ergime sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda kullanılabilir, malzemelerin ısıya ve korozyona karşı direncini artırır. Molibden dökme demirlere mukavemeti ve ısıya karşı dayancı arttırmak amacıyla katılır [9].

4.2 Mo–N–Cu Kaplamalar

Molibden kaplamalar elektrokimyasal 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.

Molibden kaplamalara N ve C aşınması sertliği 3-6 kat arttırarak 2800 HV'ye kadar arttırabilmektedir. Aynı işlem aşınma dayancını da 2-3 kat arttırmaktadır.

Molibden nitrür fazlarının kaplanma sürecinde yüksek iyonizasyon derecelerine ve enerjili iyonlara ihtiyaç duyulduğu için reaktif katodik ark FBB yöntemi kullanılmaktadır.

VIB grubu geçiş metallerinin sert nitrür ve karbür kaplamaları, ısısal stabiliteleri ve mekanik özellikleri nedeni ile geniş bir tribolojik uygulama alanına sahiptir. Bu metaller içerisinde krom nitrürler sert krom kaplamalara alternatif olarak uygulama

alanları bulmaktadır. Aynı grubun üyesi olan molibdenin nitrürlerinden reaktif sıçratma yöntemiyle üretilen kaplamaların sertlikleri 2800 HV'ye kadar artabilmektedir. Bu kaplamaların aşınma dayanımları ise elektrolitik olarak oluşturulan sert krom kaplamalara göre daha yüksektir.

Molibden nitrür kaplamalar difüzyona karşı bariyer kaplamalar olarak da üretilirler. Bu tür kaplamalar bakır metalizasyonunda difüzyon bariyeri olarak kullanılabilmektedir [9,15].

Kaplama parametrelerine bağlı olarak üretilen Mo-N kaplamalar farklı faz stokiyometrilere sahip olabilmektedirler. Aynı yöntemle üretilen Ti-N kaplamalar ile karşılaştırıldığında Mo-N sisteminde oluşan fazlar uygulanan bias voltajına, azot basıncına ve sıcaklığa karşı çok hassastır. Artan azot basıncı ile birlikte kaplamada, γ Mo₂N fazının yerini azot olarak daha zengin olan δ MoN fazı almaktadır [16].

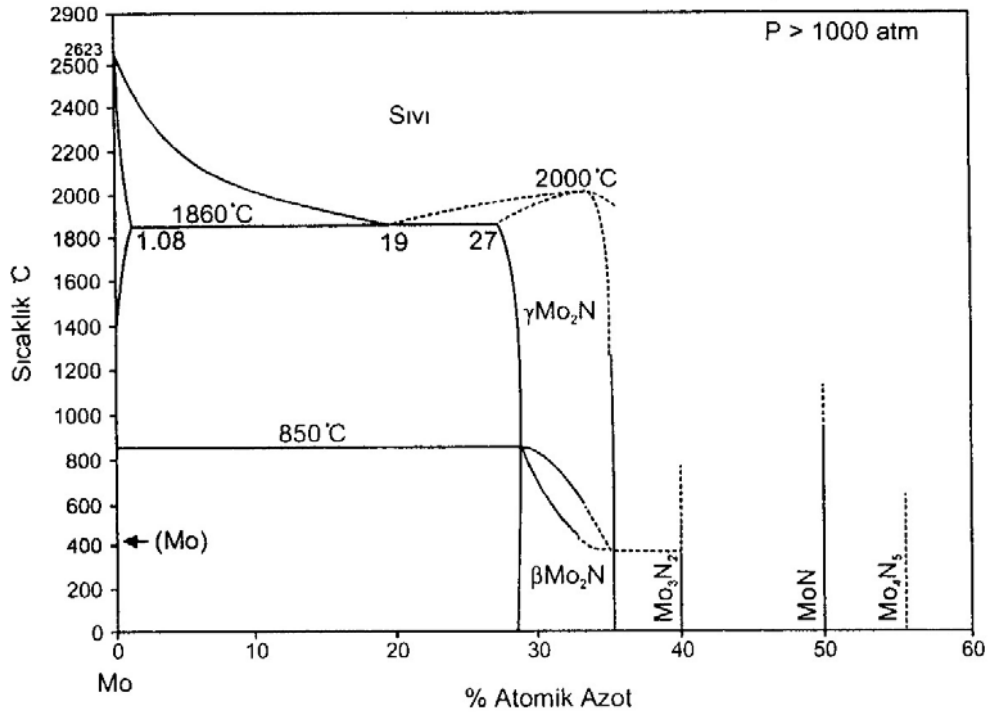
0,4-1,5 Pa arasında değişen azot basıncına bağlı olarak ark FBB yöntemiyle üretilen molibden nitrür kaplamalarda, Mo₂N ve MoN gibi farklı yapılar meydana gelmektedir. Kaplamaların sertliği, azot içeriğine göre farklılık göstermiş olmakla birlikte artan azot miktarına bağlı olarak kaplamaların sertliğinde artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca aşınma özellikleri de artan azota bağlı olarak geliştirilmiştir, artan azot miktarına bağlı olarak sürtünme katsayısında düşme gözlemlendiği bilinmektedir. Ti-N kaplı numunelerle karşılaştırıldığında, Mo-N kaplamalar 2–3 kat daha düşük sürtünme katsayısına sahiptirler [17-19].

Hekzagonal MoN, molibden dioksitin amonyum klorür ile yüksek basınç ve sıcaklıkta indirgenme reaksiyonu ile üretilmiş olup, bu metod ile reaksiyon zamanı kısaltılmış, koşullar nispeten daha kolay oluşturulup saf bir fazın eldesi sağlanmıştır [20].

4.3 Mo–N Kaplama Sistemine Ait Fazlar

Molibden ve azotun ikili denge diyagramlarındaki tanımlı fazlarına ek olarak kararsız fazlarının da kaplanması FBB yöntemlerinin kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Bu fazlara ek olarak hekzagonal MoN_{0,38} fazı gözlenmiş ve ϵ fazı olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca yine hekzagonal yapıdaki δ -MoN_x fazı (1,17<x<1,22) ve NaCl B1 kübik yapısındaki ζ -MoN fazı olarak belirtilmektedir. Mo-N ikili denge diyagramında α katı eriyiği, β -Mo₂N, γ -Mo₂N fazları ve diğer

nitrürler bulunmaktadır. Hacim merkezli molibden içerisinde azot çözünürlüğü 1000 °C'ye kadar çok düşüktür ve ancak 1860 °C'de maksimum %1,08 civarında azot çözünebilmektedir. Bu nokta, diyagramdaki ötektik noktasıdır. Alt nitrür fazları, düzenli tetragonal yapıdadır ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan β -Mo₂N fazı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yetersiz azot içeren γ -Mo₂N fazları olarak bulunmaktadır. Her iki faz da MoN_x şeklinde Tablo 4.1'de verilen oldukça geniş bir stokiometriye sahiptir.



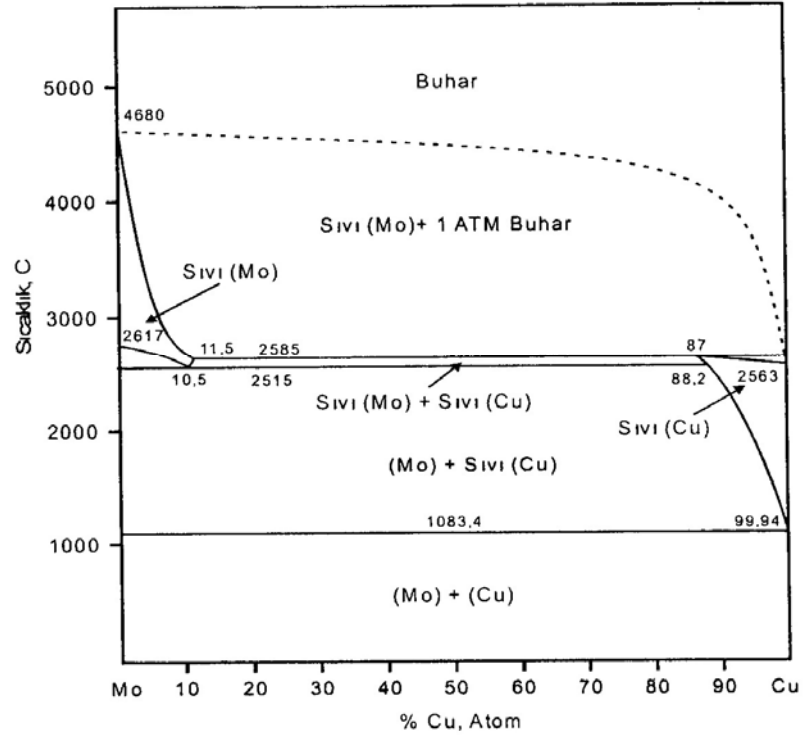
Şekil 4.1: Mo–N Kaplama Sistemine Ait Faz Diyagramı [13]

Tablo 4.1: MoN_x Şeklinde Verilen Alt Nitrürlerin Azot Stokiyometri (x) Limitleri [10,21]

Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
β -Mo ₂ N	0,63	0,66
	0,40	0,54
γ -Mo ₂ N	0,38	0,43
	0,40	0,54
	tanımsız	0,66
	0,60	0,66
ζ -MoN	0,85	1,25
	1,00	1,80

4.4 Mo – Cu Sistemine Ait Fazlar

Bakır ve molibdenin katı halde birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmamaktadır. Sıvı bakırda molibdenin yaklaşık 1083 °C’de %0,06 at. çözünürlüğü bulunmaktadır. Sıvı bakırda maksimum molibden çözünürlüğü ise 2585°C’de %13’dür. İkili faz diyagramında gösterilmemesine rağmen 900°C’de molibdenin bakır içinde çok az bir çözünürlüğünün bulunduğu ve 950°C’de bakırın molibden içerisinde %1,5 (at.) çözünürlüğünün olduğu bilinmektedir [10,21].



Şekil 4.2 : Mo–Cu Sistemine Ait İkili Faz Diyagramı [13]

4.5 Cu-N Sistemine ait Fazlar

Bakır içinde azotun çözünürlüğü yoktur. Ancak yüksek enerjili sistemlerde (plazma destekli vakum buhar biriktirme yöntemleri) metastabil fazlarla karşılaşılabilir. Cu_3N , Cu-N sisteminde en yaygın bilinen faz olup, yaygın olarak radyo frekansı manyetik sıçratma FBB yöntemi ile kaplama olarak üretilmektedir. Üretilen kaplamalar, nanokristalin veya amorf mikroyapıdadırlar. Oda sıcaklığında kararlı olan Cu_3N fazı 300-350°C sıcaklıktan itibaren Cu ve N_2 'ye bozunmaya başlar [10,21].

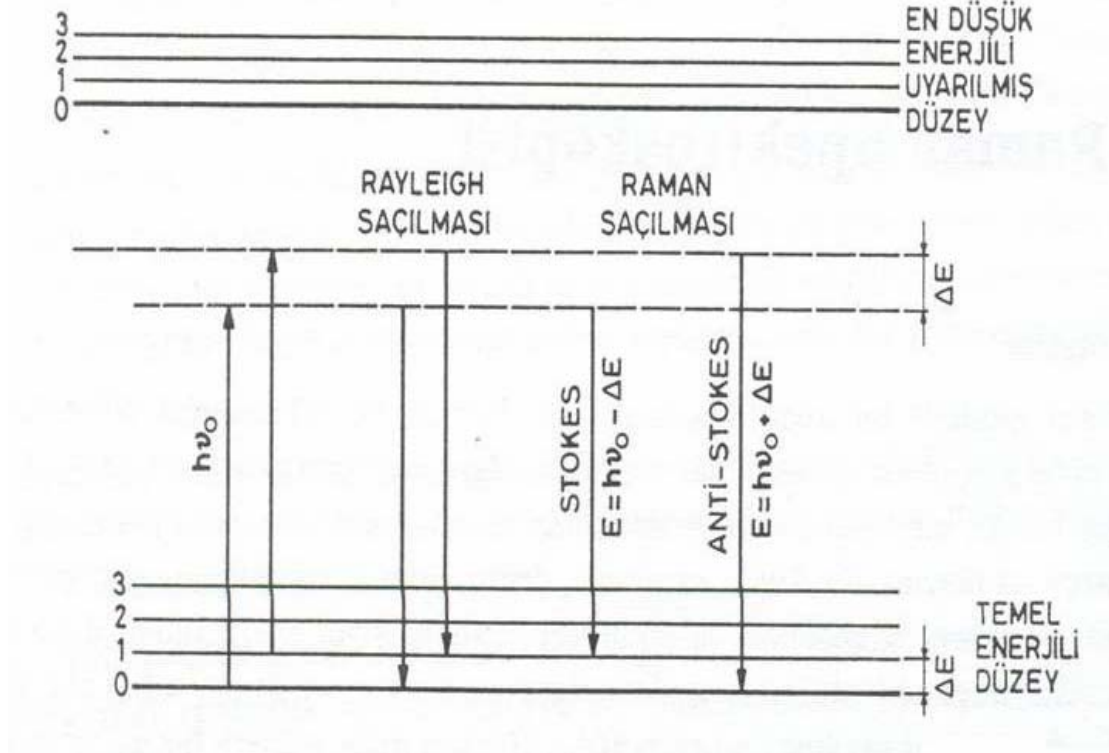
5. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Bir numunenin yakın infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanan bir çalışma prensibi vardır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olmaktadır ve bu tür elastik saçılma *Rayleigh saçılması* olarak adlandırılmaktadır. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ile saçılabilmektedir ki, bu saçılmaya Raman saçılması da denmektedir. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşmaktadır. Rayleigh saçılması tek bir pik vermekte, titreşim geçişleri hakkında bilgi içermemektedir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntem Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilmektedir.

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizinde uygulanır.

Şekil 5.1’de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir

kısmını moleküllere aktarmakta veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılmaktadır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunmaktadır [22].



Şekil 5.1 : Stokes ve Anti-Stokes Türü RAMAN Saçılması Olaylarının Molekül Enerji Diyagramı ile Açıklanması [22]

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi, yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır [22].

5.1 Normal Raman Piklerinin Şiddeti

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlaması ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz. Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır.

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntem *rezonans Raman spektroskopisi (RRS)* denir. Normal Raman spektroskopisinde ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,01 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliğı olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir.

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışıması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

Raman spektroskopisinde kullanılan alet floresans spektroskopisinde kullanılanlara çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır.

5.2 Analitik Uygulamalar

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışıması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha da kolaylaşır.

Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

İnfrared spektroskopisinde kullanılan CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın infrared hem normal infrared, hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. İnfrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçalarının ayrı ayrı özelliklere sahip olması, yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman spektrumunu elde etmek için CARS yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.

Floresansa neden olan kısa dalgalı boyulu lazer yerine daha uzun dalgalı boyulu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti dalgalı boyunun dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir [22].

IR ölçümleri ile karşılaştırıldığında parçacıkların Raman spektroskopisi kıyaslanabilir seçicilik ile daha yüksek hassasiyet olanağı tanımaktadır. Parçacık boyutu ile ilgili az bir bilgi verirken Raman spektroskopisi kimyasal spesifikasyon kapasitesi ile bunu dengeleyebilmektedir. Karbon bileşikleri karbon nanotüpler, sentetik elmaslar, vb. özelliklerini inceleyebilmek için malzeme biliminde çok yaygın olarak kullanılan Raman saçılmasının özel olarak geniş geçiş açıklıklarına sahip bulunmaktadır. Mevcut bu avantajlarına rağmen çevresel parçacıkların ölçümleri için yaygın bir şekilde kullanılmamıştır. Kullanımı, iyi kontrol edilebilen laboratuvar koşulları ve sentetik aerosollerle sınırlanmıştır.

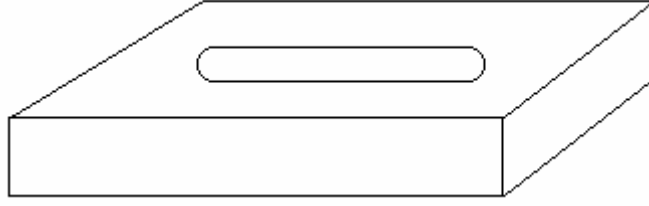
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, katodik ark yöntemiyle üretilmiş olan Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin yağlı ortam içerisindeki is oluşumu özellikleri karşılaştırılmıştır. Taban malzeme olarak gri dökme demir, yüksek hız çeliği ve silisyum-pul kullanılmıştır. İsin oluştuğu sıcaklığı tayin etmek amacıyla kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanarak 100, 150, 200, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda fırında bekletilmiştir. 300 °C sıcaklıkta fırında bekletildikten sonra numune yüzeyinden alınan RAMAN analizi sonucu is (karbon siyahı) piki gözlenmiştir. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu kaplı gri dökme demir numunelerin XRD, SEM-EDS, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve kalınlık analizleri alınmıştır. Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu, Mo-N kaplı gri dökme demir numuneleri ve kaplı olmayan gri dökme demir numunesi tam sentetik motor yağı ile yağlanarak 300–400 °C sıcaklık aralığında fırında yaklaşık 7,5 saat bekletilmiştir. Fırından alındıktan sonra RAMAN, SEM-EDS ve XRD analizleri alınmıştır. Sonuç olarak, RAMAN ve SEM-EDS yöntemleriyle is tayin edilmeye çalışılmıştır.

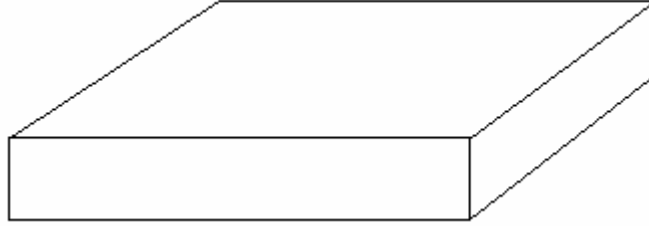
6.1 Deneylerin Yapılışı

6.1.1 İsin Oluşması İçin Gerekli Olan Sıcaklığın Tayini

Kaplanmamış gri dökme demir numuneler tam sentetik motor yağı ile hafifçe yağlanarak NÜVE (MF 120) marka fırında yaklaşık 7,5 saat boyunca ısıtılmış ve is oluşumu sağlanmıştır. İsin oluştuğu sıcaklığı tayin edebilmek amacıyla 100, 150, 200, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda bu deneyler Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de resmedilmiş olan kaplanmamış numunelere uygulanmıştır. Söz konusu olan bu numuneler iki kısımdan oluşmaktadır. Tüm numuneler üst kapağın şeklinde elmas kesici yardımı ile kesildikten sonra alt kapaklar söz konusu bu numunelerden frezelenerek üretilmiştir.

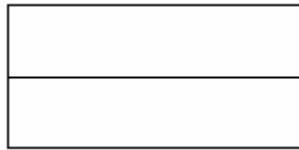


Şekil 6.1 : Alt Kapak



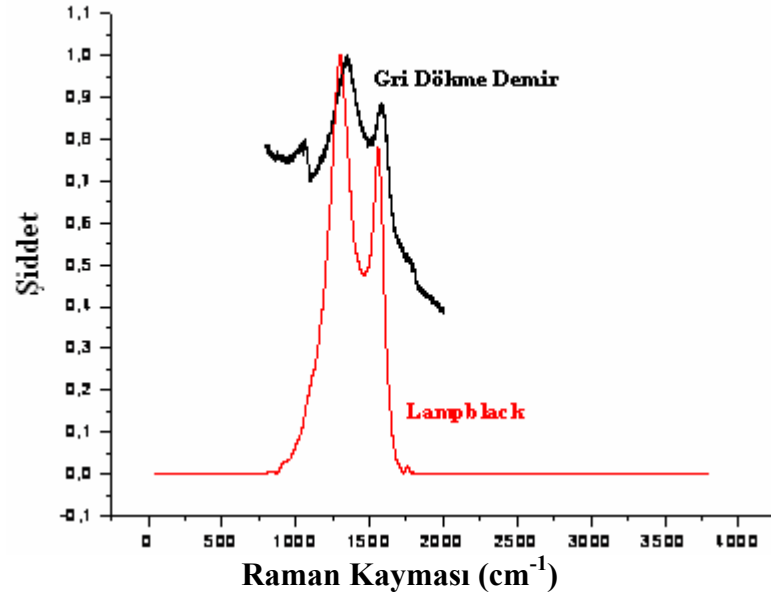
Şekil 6.2 : Üst Kapak

Şekil 6.1 ve 6.2’de görülen alt ve üst kapağın iç kısımları (alt kapakta oyuk kısım dahil) tam sentetik motor yağı ile yağlanarak birleştirildikten sonra fırında bekletilmiştir. Şekil 6.3’de de görüldüğü gibi numuneler birleştirildiğinde veya üst üste gelecek şekilde kapatıldığında hiç açıklık oluşmamaktadır. Hiç aralık bulunmamasından dolayı dışarıdaki ortamdan içeriye veya yağlı ortama oksijenin girerek nüfuz etmesi engellenmektedir. Bu haliyle motor içinde bulunan yanma odası simüle edilmektedir.



Şekil 6.3 : Fırında Bekletilecek Olan Numunenin Önden Görünümü

100, 150, 200 ve 250 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerin ardından alınan RAMAN analizlerinde is ile ilgili bir pik gözlenmemiştir. 300 °C sıcaklıkta tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak fırında ısıtılan kaplanmamış gri dökme demir numunenin fırından alındıktan sonra alınan RAMAN analizinde Şekil 6.4’de görülen karbon siyahı (*lampblack*) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 6.4 : Fırın Sonrası Kaplı Olmayan Numuneden Alınan RAMAN Analizi

6.1.2 Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu

6.1.2.1 Ti-N Kaplamaların Üretimi

Tüm kaplama proseslerinin öncesinde gri dökme demir ve yüksek hız çeliği numunelerinin yüzeyleri Struers Rotoforce-4 ve Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde 70 N yüke tabi tutularak 5 dakika boyunca sırasıyla 600 ve 1000 nolu zımparalarla parlatılmıştır. Daha sonra silisyum-pul numuneleri ile birlikte 20 dakika aseton ve 20 dakika alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir.

Ark-FBB yöntemi ile üretilen Ti-N kaplamalarda Ti katodlar kullanılarak içeriye 54 sccm N₂ gazı gönderilmiştir. 50 kHz frekansta 30 sn boyunca 600 V, 30 sn 800 V ve 60 sn 1000 V voltaj uygulanarak taban malzemelerin yüzeyleri kaplama öncesinde ısıtma ve yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuştur. DC mod kullanılarak, 75 A akım ve 100 V voltaj uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama süresi 20 dakika ve kaplama basıncı 1 Pa'dır.

Tablo 6.1 : Ti-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Pa)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Ti-N	DC	100	75	1 Pa	20	N ₂ - 54

6.1.2.2 Cr-N Kaplamaların Üretimi

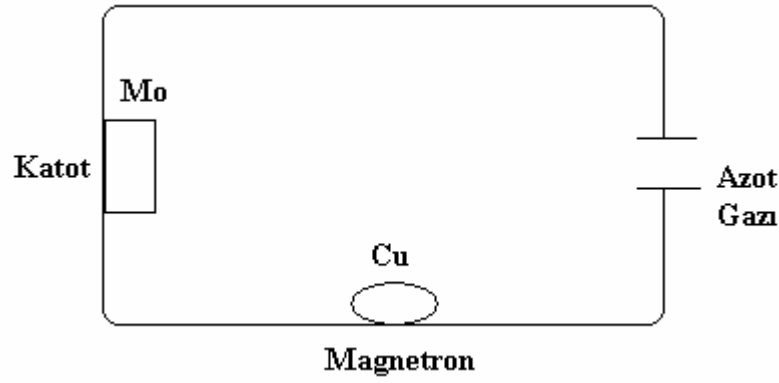
Cr-N kaplama da ark-FBB yöntemiyle 44 sccm N₂ gazı kullanılarak aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.2 : Cr-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Pa)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Cr-N	DC	100	75	1 Pa	20	N ₂ - 44

6.1.2.3 Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi

Mo-N-Cu kaplamalar da ark-FBB yöntemi ile üretilmiştir. Kaplama yapılırken ısıtma ve yüzey temizleme safhasında numunelere 30 sn boyunca 50 kHz frekansta 800 V ve 1000 V'luk voltajlar uygulanmıştır. Kaplama aşaması sırasında basınç $3,7 \cdot 10^{-3}$ Torr olarak gözlenmiştir. 430 V voltaj ve 22 sccm N₂ gazı kullanılarak kaplama yapılmıştır. Bias voltajı 150 V, referans basıncı ise 0,2 Pa'dır. Kaplama süresi 1 saattir.



Şekil 6.5 : Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi

6.1.2.4 Mo-N Kaplamaların Üretimi

Mo-N kaplamalar da ark-FBB yöntemi ile üretilmiştir. Kaplama yapılırken ısıtma ve yüzey temizleme safhasında numunelere 30 sn boyunca 50 kHz frekansta 800 V ve 1000 V'luk voltajlar uygulanmıştır. Kaplama aşaması sırasında basınç $3,7 \cdot 10^{-3}$ Torr olarak gözlenmiştir. 430 V voltaj ve 22 sccm N_2 gazı kullanılarak kaplama yapılmıştır. Bias voltajı 150 V, referans basıncı ise 0,2 Pa'dır. Kaplama süresi 1 saattir.

Tablo 6.3 : Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Torr)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Mo-N-Cu	DC	430	0,3	$3,7 \cdot 10^{-3}$	60	$N_2 - 22$
Mo-N	DC	430	0,3	$3,7 \cdot 10^{-3}$	60	$N_2 - 22$

6.1.2.5 Kaplamaların Karakterizasyonu

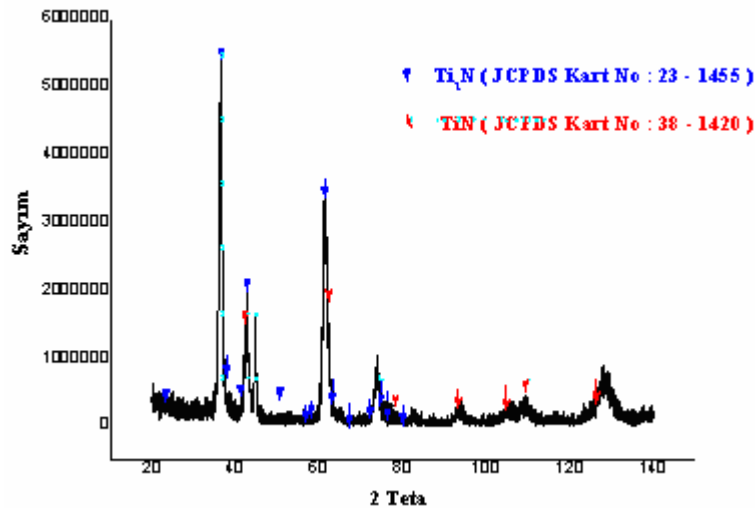
Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplamaların XRD, SEM - EDS, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve kaplama kalınlığı analizleri alınmıştır. Kaplamaların kalınlığı Eifeler Nord Coating marka Caloprep Kalınlık Ölçüm cihazında ölçülmüştür. Sertlik ölçümleri, 20 mN yükü, 120 adımda, her adımda 0,5 mN artırılarak ve 30'ar ölçümün

ortalaması alınarak yapılmıştır. Elde edilen kaplama kalınlıkları, sertlikleri ve yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 6.4’de gösterilmiştir.

Tablo 6.4 : Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Kalınlıkları, Sertlikleri ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri

Numune	Kalınlık (μm)	Pürüzlülük-Ra (nm)	H _{plas} (N/mm ²)
Ti-N	3,5	240,37	22380
Cr-N	1,15	594,07	35377
Mo-N-Cu	2,5	303,18	32350
Mo-N	3,76	150,33	23402

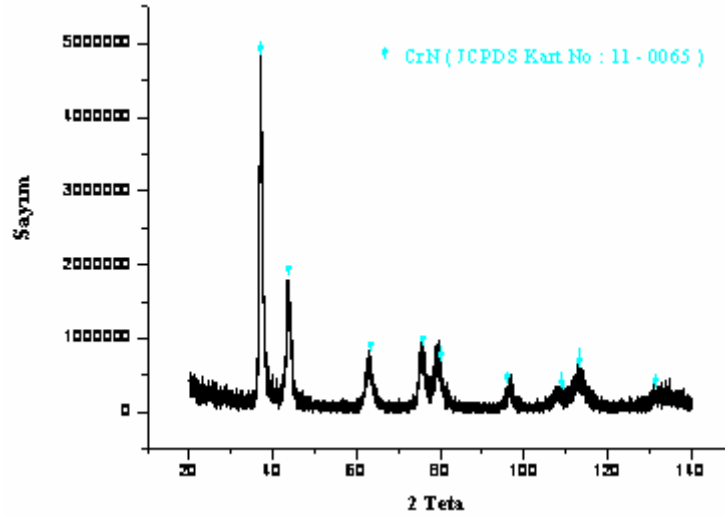
Fırın öncesinde Ti-N kaplı numunede hangi fazların mevcut olduğunu anlamak için ince film tekniği ile düşük açıda numunelerin x-ışınları paternleri oluşturulmuştur. Elde edilen x-ışınları paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak numunede meydana gelen fazlar tayin edilmiştir. Fazların tayininde PC-PDF veri tabanından elde edilen standart difraksiyon kartları kullanılmıştır. Ti-N kaplı numuneye ait olan x-ışını difraksiyon paterni Şekil 6.6’da gösterilmektedir.



Şekil 6.6 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Elde Edilen X-Işını Paterni

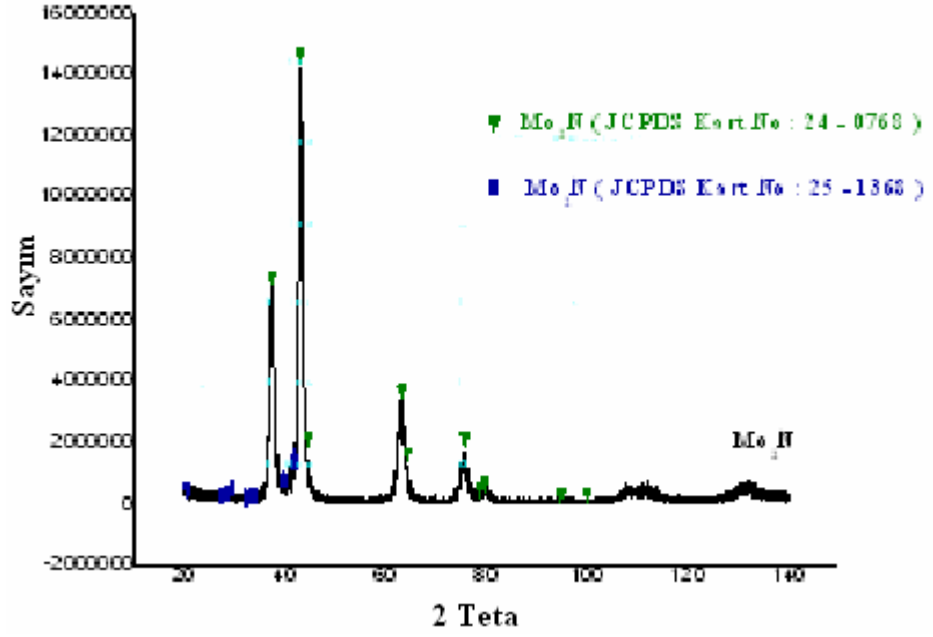
Ti-N kaplı numunenin x-ışını ile analizi sonucunda elde edilen x-ışını paterni incelendiğinde Ti_2N fazına ait 23-1455 nolu JCPDS kartı ve TiN fazına ait olan 38-1420 nolu JCPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Ti-N kaplı numunede olduğu gibi Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerdeki mevcut fazları tespit etmek için x-ışını ile analizleri sonucunda elde edilmiş x-ışını paternleri Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da gösterilmektedir.



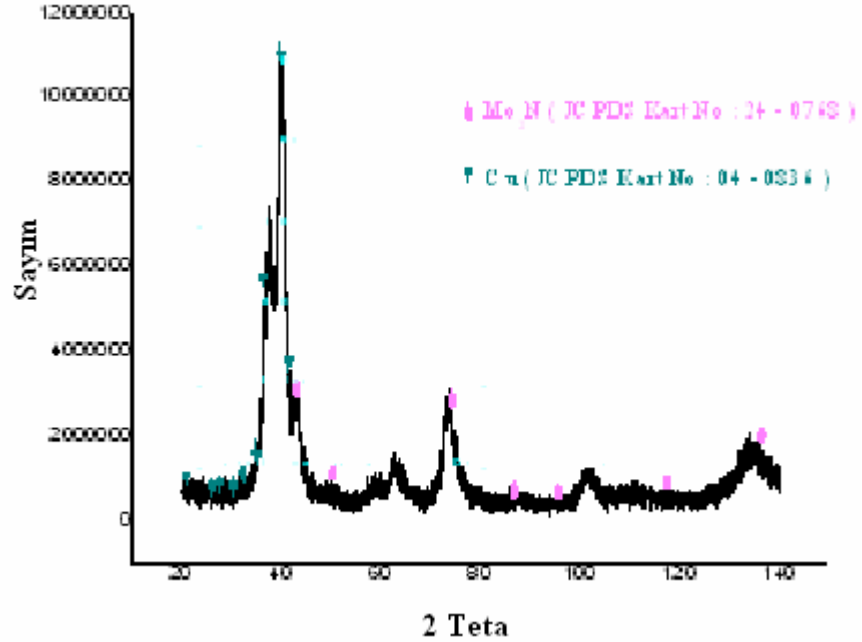
Şekil 6.7 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-ışını Paterni

Cr-N kaplı numunenin x-ışını ile analizi sonucunda elde edilen x-ışını paterni incelendiğinde CrN fazına ait 11-0065 nolu JCPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.8 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni

Mo-N-Cu kaplı numunenin x-ışını ile analizi sonucunda elde edilen x-ışını paterni incelendiğinde Mo_2N fazına ait 24-0768 nolu JCPDS kartı ve Cu fazına ait 04-0836 nolu JCPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.9 : Mo-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni

Mo-N kaplı numunenin x-ışını ile analizi sonucunda elde edilen x-ışını paterni incelendiğinde Mo₂N fazına ait 24-0768 nolu JCPDS kartı ve Mo₂N fazına ait 25-1368 nolu JCPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

6.1.3 Kaplamaların İs Oluşumu Deneyleri

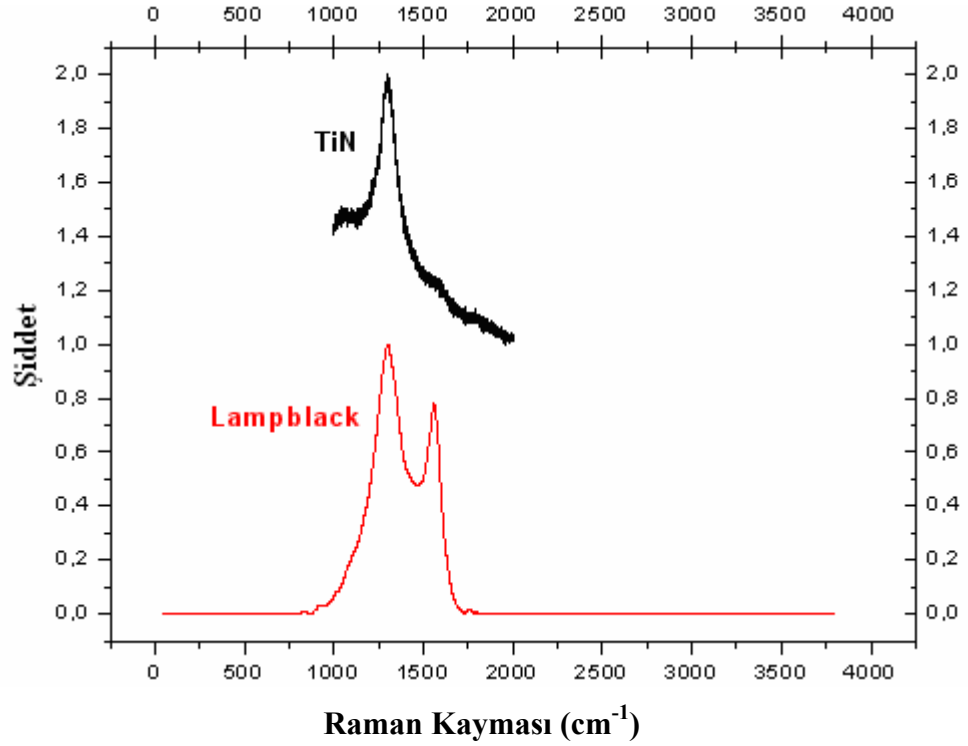
Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplamalar 20 dakika aseton ve 20 dakika alkol içerisinde ultrasonik temizlemeye tabi tutulduktan sonra tam sentetik motor yağı ile hafifçe yağlanılarak 350±50 °C sıcaklık aralığında 7,5 saat boyunca fırında ısıtılmıştır. Isıtılan kaplı numunelerde sıcaklık artışına bağlı olarak yüzeyde is ve oksitler oluşmuştur. Isıtılma işlemi sonrasında Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin RAMAN, XRD ve SEM-EDS analizleri alınarak numunelerde oluşması beklenen is ve oksitler gözlenmeye çalışılmıştır.

6.2 Sonuçlar ve İrdelemeler

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre grafitik malzemelere ait en bilinen D ve G pikleri, sırasıyla 1350 ve 1575 cm⁻¹ bölgelerinde değişebilmekte olan yoğunluk ve genişlik mertebelerinde gözlenebilen temel özelliklerdir. 2720 cm⁻¹ civarında gözlenebilen diğer güçlü bant ise 2D piki olarak da adlandırılabilir. G piki spektrumun bu bölgesinde sadece büyük grafit kristallerine ait Raman geçişine karşılık gelmektedir. Grafit ve polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) kuvvet alanı analizlerini esas alarak Mapelli söz konusu olan bu titreşimi bu spektral alanda mevcut olarak tanımlanan bazı PAH (Poliaromatik hidrokarbon)'ların normal bir moduna benzer olarak yorumlamıştır. Bu pik ayrıca C60 ve diğer fullerenerin spektrumunda bulunan en yoğun Raman bantına da karşılık gelmektedir. Koronen ve hekza-peri-hekzabenzokoronen gibi bazı PAH'ların spektrasında bu bant ilginç bir şekilde bir çift olarak görünmektedir [3].

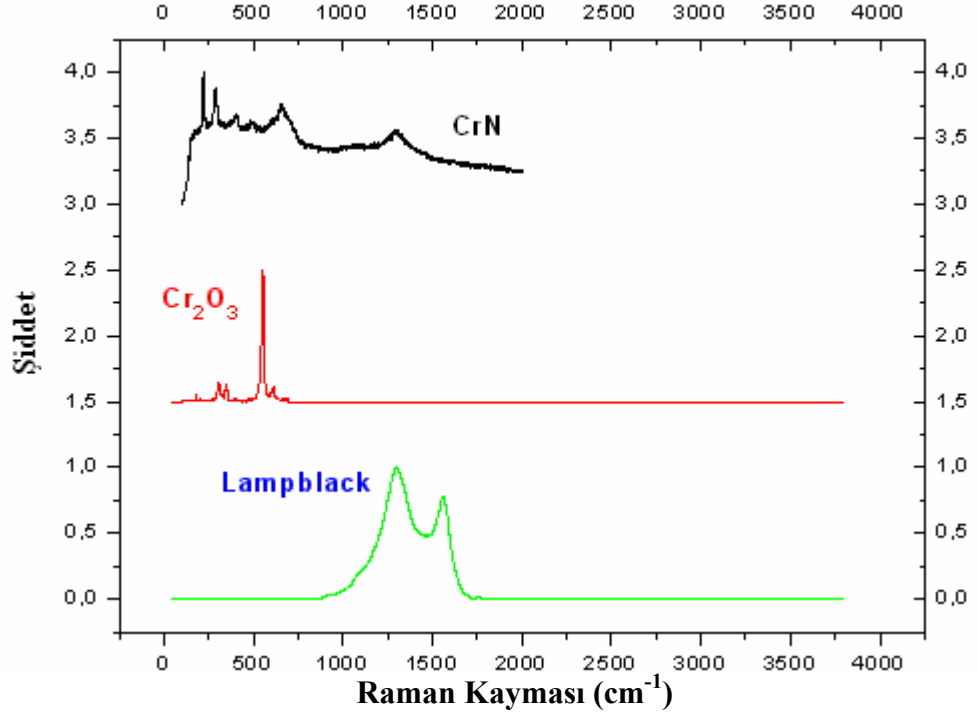
Sze, Siddique, Sloan ve Escribano'ya göre 2. mertebeden geçişler 3500 cm⁻¹ civarlarına ulaşarak 2700 cm⁻¹ civarında meydana gelmekte iken 1. mertebeden geçişler 1200 ve 1700 cm⁻¹ aralığında meydana gelmektedir. Raman geçişlerinin şekil ve yoğunlukları grafit kristal boyutu, morfoloji ve numunenin bileşiminin fonksiyonlarıdır. Numunelerin mikroyapıları ile ilgili kalitatif bilgiye basit bağlı bir yöntem ile spektral özelliklerin gerilim ve genişliklerinden ulaşılabilmektedir [24].

3,5 μm kalınlığındaki Ti-N kaplı numuneler fırında ısıtıldığında kaplamalar üzerinde Şekil 6.10'da görülmekte olan 1298 cm^{-1} ve 1556 cm^{-1} bölgelerinde *is (lampblack)* pikleri meydana gelmiştir.



Şekil 6.10 : Fırın Sonrası Ti-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi

Kaplamalar içerisinde kalınlık miktarı en düşük olan ($1,15\text{ }\mu\text{m}$) Cr-N kaplamalar, aynı koşullarda ısıtıldıktan sonra *is (lampblack)* ve Cr_2O_3 oksiti meydana gelmiştir. Ti-N ve Cr-N kaplamaların her ikisinde de aynı tür *is* oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 6.11 Fırın Sonrası Cr-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi

D piki hem Ti-N kaplı numuneye ve hem de Cr-N kaplı numuneye ait spektrumlarda 1567 cm^{-1} 'de net olarak görülebilmektedir. Her iki numunenin spektralleri incelendiğinde Ti-N kaplı numuneye ait olan D pikinin yoğunluğunda artış olduğu gözlenmektedir.

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre D piki halen bir tartışma konusudur. Bazı yayınlar bu piki ideal grafitte bulunmayan A_{1g} simetrisine sahip aromatik halkaların *breathing* moduna ait Raman saçılmasının bir rezonans arttırımına dayandırmaktadır [3].

Tuinstra ve Koenig, D ve G bantlarının rölatif pik yoğunluğunu numunede bulunan grafitik kristalitin boyutunun resiprokaline deneysel olarak bağlamışlardır.

$$\frac{I_D}{I_G} = C \frac{1}{L_a} \quad (6.1)$$

Burada C sabiti, $515,5 \text{ nm}$ 'lik bir uyarma dalgaboyu için $\sim 4,4 \text{ nm}$ 'ye karşılık gelmekte ve L_a , kristalitin boyutunu ifade etmektedir [3].

Bununla birlikte bu eşitliğin çok küçük parçacık boyutları için yetersiz olabileceği ve çok büyük kristalleri tayin edebilmenin zor olabileceğinin kanıtlanmış olduğu

belirtilmektedir. 2,5 ve 250 nm aralığındaki boyutlarda iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Büyük aromatik karbon halkası sistemlerinin Raman spektralarının tahminleri üzerine başlıca sonuçlar, halkaların sayısı ve dolayısıyla moleküler sistemin boyutu arttığında G ve D alanlarındaki mevcut C–C bağlarına karşılık gelen titreşimlerin yoğunluk oranının azaldığını göstermektedir [3].

Aynı çalışmaya göre G pikinin yüksek frekanslı kısmında D pikinin oluşmasına sebep olanlara benzer şartlarda bir başka bant görülmektedir. Örneğin, büyük kristallerin spektrasında bu bant bulunmamaktadır ve yapıda yeterli oranda ekstensif düzensizlik bulunması durumunda görünür olmaya başlar. Sonuç olarak, bu yeni pik D' piki olarak adlandırılmaktadır. Bu pikin yoğunluğu düzensizliğin rölatif içeriği veya kenar karbon atomları arttıkça artmaktadır. Küçük tanelerde, G ve D' bantları, 1600 cm^{-1} civarında bir pik frekansı ile tek bir özelliğin görüldüğü ve tipik bir BWF fonksiyonuna karşılık gelen karakteristik bir asimetrik bant şekli ile birbiri ile birleşik veya kaynaşmış bir durumda bulunmaktadır. Bu özellik numunelerin oluşturan daha düzensiz veya küçük parçacıkların spektrasında görülmektedir [3].

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre D ve D' pikleri arasında bulunan paralellik her iki bantın da ortak bir kökeni olabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda küçük kristalitler için birleşik bir halde bulunan G modunun yakınında olan bu titreşimin frekansı, G ve D' nün aynı veya çok benzer titreşim hareketi ile ilgili olması gerektiğini göstermektedir [3].

Ti-N ve Cr-N kaplı numunelerde G ve D' piklerinin sırasıyla 1310 cm^{-1} ve 1298 cm^{-1} civarında birbirleri ile kaynaşarak birleşik bir halde bulunduklarını söyleyebiliriz. Söz konusu olan bu durum meydana gelen düzensiz ya da küçük tane boyutlu isi ifade edebilir.

Önceki bir çalışmada Dresselhaus ve Dresselhaus'un, grafit arayer bileşiklerinin Raman spektrasında gözlenen benzer iki pikli bir yapıyı detaylı bir şekilde çalıştığı belirtilmektedir. Söz konusu çalışmada bu iki pik iki farklı tipte bulunan grafit tabakası ile ilgili bulunmuştur : her zaman diğer iki grafit tabakası ile çevrelenmiş olarak bulunan iç tabakalar ve farklı bir bileşik tabakası ile bitişik olarak bulunan *intercalant* adı verilen sınır tabakaları. Dolayısıyla etkileşim kuvveti sabitleri iç ve sınır grafit tabakaları için farklıdır ve söz konusu titreşimde bir kayma meydana getirirler. Aynı yaklaşımda, çeşitli PAH'ların Raman spektralarının spektrumun bu

bölgesinde bir dublet oluşturmaları da ilginçtir. Diğer tarafta, fuleren (C60) bu yapıda mevcut tüm C atomlarının aynı olmasına bağlı olarak 1601 cm^{-1} de tek ve güçlü bir pike sahip bulunmaktadır [3].

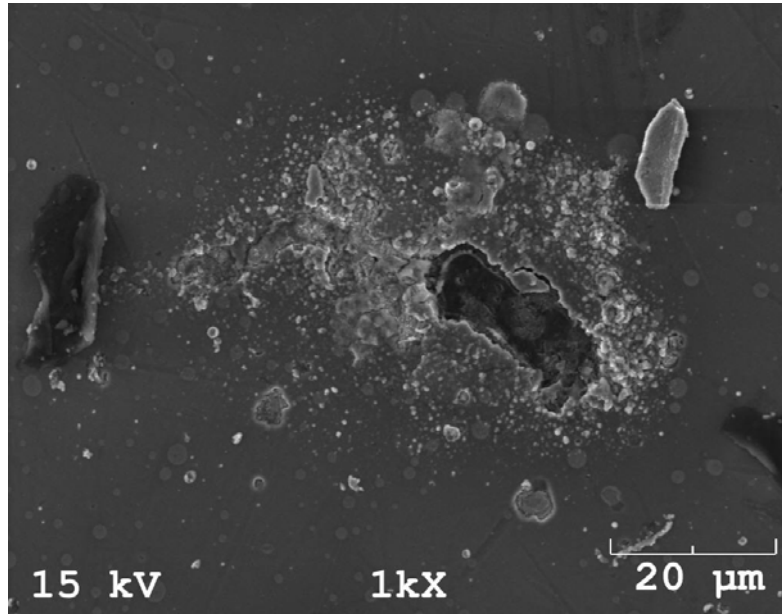
Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre D' piki kesin olarak kristalin bir etkiden kaynaklanıyor ise bu pikin gözlenmesi numunenin niteliğine ilişkin yeni bir bilgi ifade etmez. Diğer taraftan, G ve D' piklerinin her ikisinin de mevcut bulunması arayer bileşiklerinde veya fulerenlerde olduğu gibi aynı tip titreşim için farklı bir ortamı ifade ediyor ise spektranın analizinden daha fazla sonuçlar çıkartılabilir. Bu hipoteze göre D' piki G modu gibi aynı C–C bağı titreşiminden ötürü artmakta, ancak kristallerin dış yüzeylerinde bulunan karbon atomlarından kaynaklanmaktadır. Frekanstaki düşük miktar farklılık ise bu dış yüzeylerin maruz kaldığı farklı sınır veya ortam koşullarından dolayıdır. Çok küçük üç boyutlu bir düzene sahip olan çok küçük veya düzensiz kristallerde G ve D' pikleri daha geniş ve tek bir özellik gösterecek şekilde kaynaşırlar [3].

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre γ , *in-plane graphitic order*'ın bir ölçüsü olarak yarı maksimum yüksekliğindeki bant genişliğini ifade etmektedir. D pikinin band aralığını incelediğimizde γ_D 'nin yaklaşık olarak 257 cm^{-1} (FWHM) değerine sahip olarak tüm kristallerde hemen hemen değişmeyerek sabit kaldığını görmek mümkündür. G pikinin band aralığını incelediğimizde ise γ_G değerinin yaklaşık olarak 223 cm^{-1} (FWHM) değerine sahip olduğunu görmekteyiz [3].

McCulloch, D pikinin genişliğinde meydana gelen artışın kristal yapısında kusurların oluşması ile ilgili olduğunu öne sürmüştür [3].

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev'e göre D ve 2D piklerinin frekansı ve yoğunluğu, D pikinin hemen hemen iki katı frekansına karşılık gelen bir eğimle büyük ölçüde lazerin uyarılma enerjisine bağlıdır. Düzenli is numunelerinde güçlü ve oldukça dar bir spektra sergilemekte iken ekstensif düzensizliğe ya da çok küçük kristal boyutuna sahip numunelerin spektralarında zayıf ve geniş (yayılmış) olmaktadır. Dolayısıyla, bu bant numune yapısının en açık ifadesidir : yapıda önemli bir düzen mevcut ise bant yoğun ve oldukça dar bir bant olarak görünmektedir, zayıf ve geniş bir yapı ise (bazen konumunun belirlenilmesi güçleşebilen) numunede düzen olmayışını veya düzensizliği ifade etmektedir [3].

Numunelerin fırın sonrası görüntüleri taramalı elektron mikroskopunu kullanarak alınmıştır.



Şekil 6.12 : Ti-N Kaplı Numunenin Fırın Sonrası 1000x Büyütmede Çekilen SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Fotoğrafı

Şekil 6.8’de 20 µm’de alınan Ti-N kaplı numunenin fırın sonrası SEM görüntüsü görülmektedir.

Ti-N kaplı numunelerin üzerinde fırın sonrası mevcut olan elementleri tespit etmek için 15 kV hızlandırma voltajında öncelikle numunenin genelinden, daha sonra numune üzerinde oluşan siyah parçacıklara odaklanılarak taramalı elektron mikroskopuna bağlı EDS–Enerji Dağılım Spektrum Analizi alınmıştır. Tablo 6.5’den de görüleceği gibi yapıda yaklaşık olarak 71% oranında Ti ve 24% oranında azot bulunmaktadır. Ti-N kaplı numunenin ısıtıldıktan sonra oluşan siyah parçacıktan alınan EDS analizinde ise söz konusu siyah parçacıkların yapısının yaklaşık olarak 35% oranında karbon, 34% oranında oksijen ve 28% oranında ise titanyum içerdiği gözlenmiştir.

Tablo 6.5 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonraki Genel EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
N	23,876	8,324 wt %
Ti	71,189	84,816 wt %
Fe	4,936	6,861 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

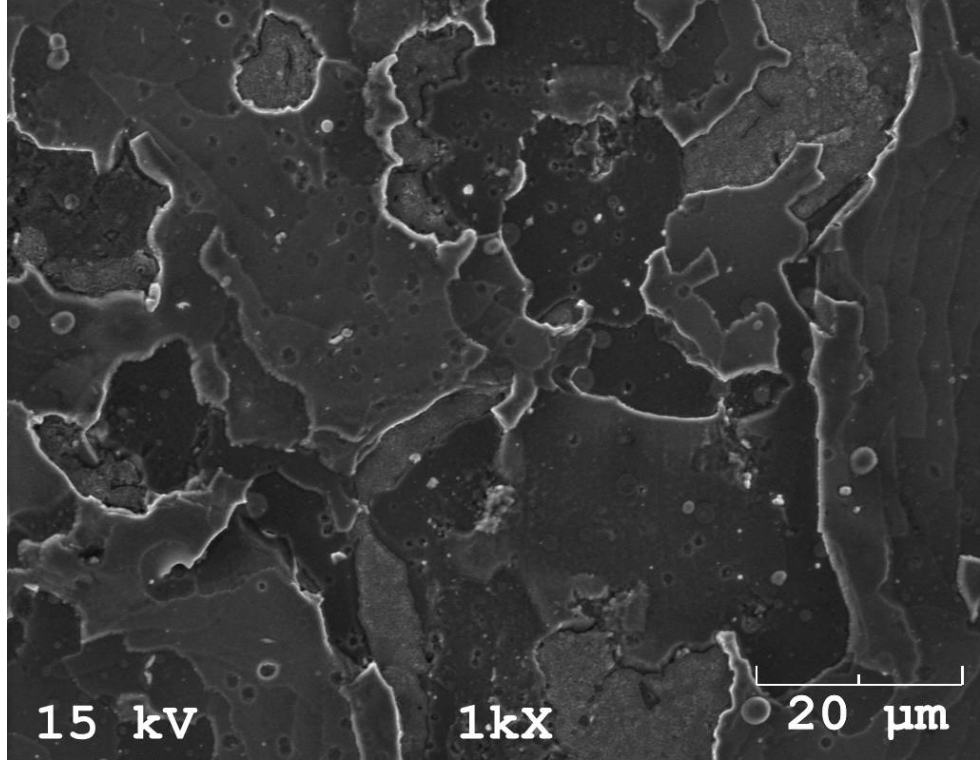
Tablo 6.6 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonra Oluşan Siyah Parçacıktan Alınan EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
C	35,267	17,269 wt %
O	34,278	22,359 wt %
Ti	27,570	53,803 wt %
Fe	2,885	6,569 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Gerek RAMAN analizi ve gerekse fotoğrafta yeralan siyah parçacıktan alınan EDS – Enerji Dağılım Spektrum analizi ile yaklaşık olarak 20 µm boyutunda olan karbon siyahı (*lampblack*) parçacıklarının mevcut bulunduğunu söyleyebiliriz.

Escribano, Sloan, Siddique, Sze ve Dudev’e göre bir numunede meydana gelen isin, karbon siyahının veya grafitik yapının iç yapısı hakkında söz konusu numuneye ait gözlenilen RAMAN spektrumundan yararlanılabilmektedir. Öncelikle, 2D pikiningörünü ve genişliği numunenin “düzenli”-*ordered* veya “düzensiz”-*disordered* yapısını ifade etmektedir.

Düzenli yapıdaki numuneler için D bandı alanının G bandı alanına oranı, geçerli olduğu aralıklar içerisinde (6.1)’e göre kristalitlerin boyutları ile ilgili tahmin olanağı sağlamaktadır [3].



Şekil 6.13: Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası SEM Görüntüsü

Şekil 6.13’de 20 μm ’de alınan Cr-N kaplı numunenin fırın sonrası SEM görüntüsü görülmektedir.

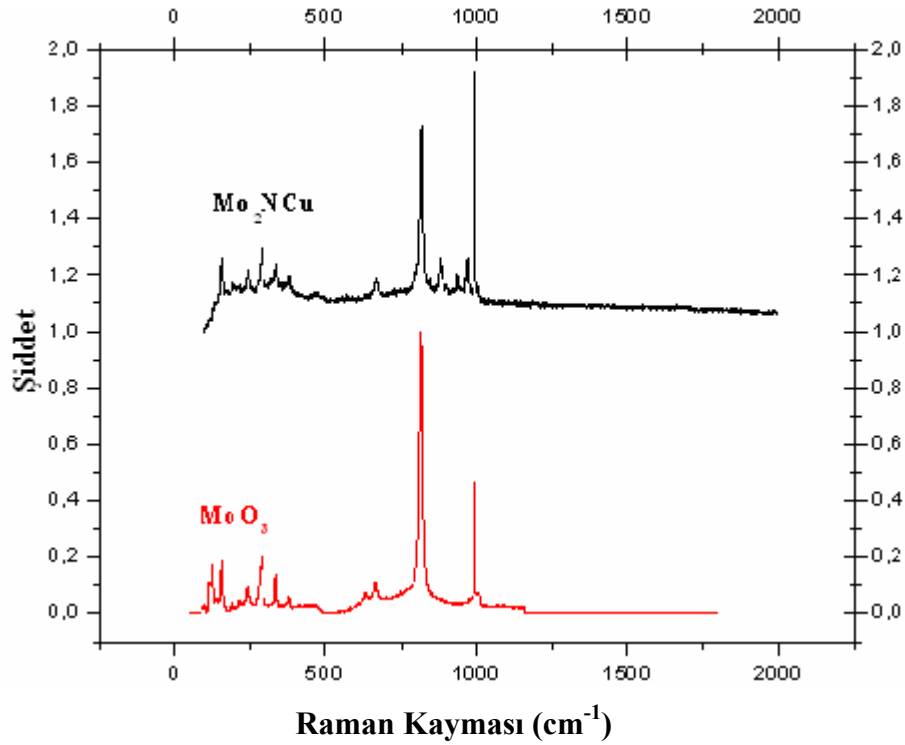
Ti-N kaplı numunede olduğu gibi Cr-N kaplı numunenin de üzerinde fırın sonrası mevcut olan elementleri tespit etmek için 15 kV hızlandırma voltajında numunenin genelinden taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS–Enerji Dağılım Spektrum Analizi alınmıştır. Tablo 6.7’den de görüleceği gibi yapıda yaklaşık olarak 61% oranında krom, 25% oranında azot ve 14% oranında karbon bulunmaktadır.

Tablo 6.7 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası EDS Analizi

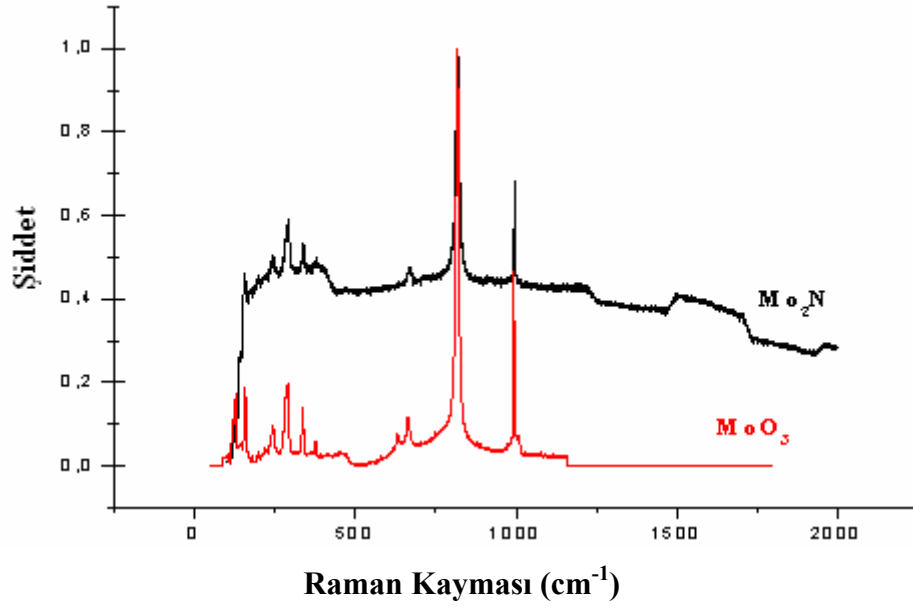
Element	Atomic %	Conc.
C	13,637	4,438 wt %
N	25,359	9,623 wt %
Cr	61,004	85,939 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Ti-N kaplı numunede olduğu gibi hem RAMAN analizi hem de EDS–Enerji Dağılım Spektrum analizi ile karbon siyahı (*lampblack*) parçacıklarının mevcut bulunduğunu söyleyebiliriz. Ti-N kaplı numuneye göre meydana gelen is veya karbon siyahı Şekil 6.12’de görüldüğü gibi daha yayılmış bir görünüm sergilemektedir.

Ti-N kaplı numunede olduğu gibi fırın sonrasında Cr-N kaplı numune üzerinde hangi fazların oluştuğunu anlamak için ince film tekniği ile düşük açıda numunelerin x–ışınları paternleri oluşturulmuştur. Elde edilen x–ışınları paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak numunede meydana gelen fazlar tayin edilmiştir. Fazların tayininde PC–PDF veri tabanından elde edilen standart difraksiyon kartları kullanılmıştır. Ti-N kaplı numuneye ait olan x–ışını difraksiyon paterni Şekil 6.6’da gösterilmektedir.



Şekil 6.14 : Fırın Sonrası Mo-N-Cu Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi

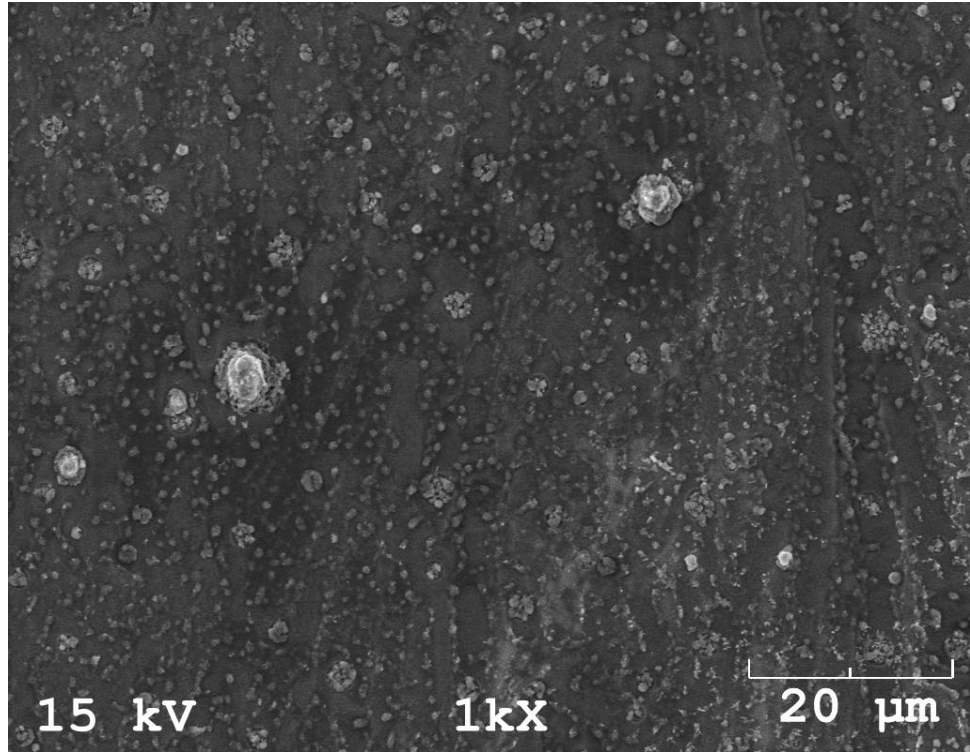


Şekil 6.15 : Fırın Sonrası Mo-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi

Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin fırın sonrası alınan RAMAN analizleri görülmektedir. Oluşan piklerden de anlaşılacağı gibi Ti-N ve Cr-N kaplı numunelerin RAMAN analizleri ile farklılık sergilemektedir. Öncelikle hem Mo-N-Cu ve hem de Mo-N kaplı numunede de is oluşumuna (karbon siyahı–*lampblack*, *carbonblack*, *ivoryblack*; grafit) rastlanılmamıştır. Bununla birlikte her ikisinde de oksit piki gözlenmiştir. Meydana gelen pikler MoO₃ pikleri ile bire bir örtüşme içinde bulunmaktadır.

Suszko, Gulbinski ve Jagielski’ye göre MoO₃, sert kaplamalar olarak uygulama alanları üzerine çalışılmış bulunan sert malzemeler grubunda yer alan molibdenin karbid ve nitritlerinin yüzey oksidasyonunun son ürünüdür [2].

Molibden oksit karbon siyahının oksidasyonu için kullanılmaktadır. Söz konusu reaksiyon iki katı malzeme arasındaki karışımın kalitesinden büyük ölçüde etkilenmektedir.



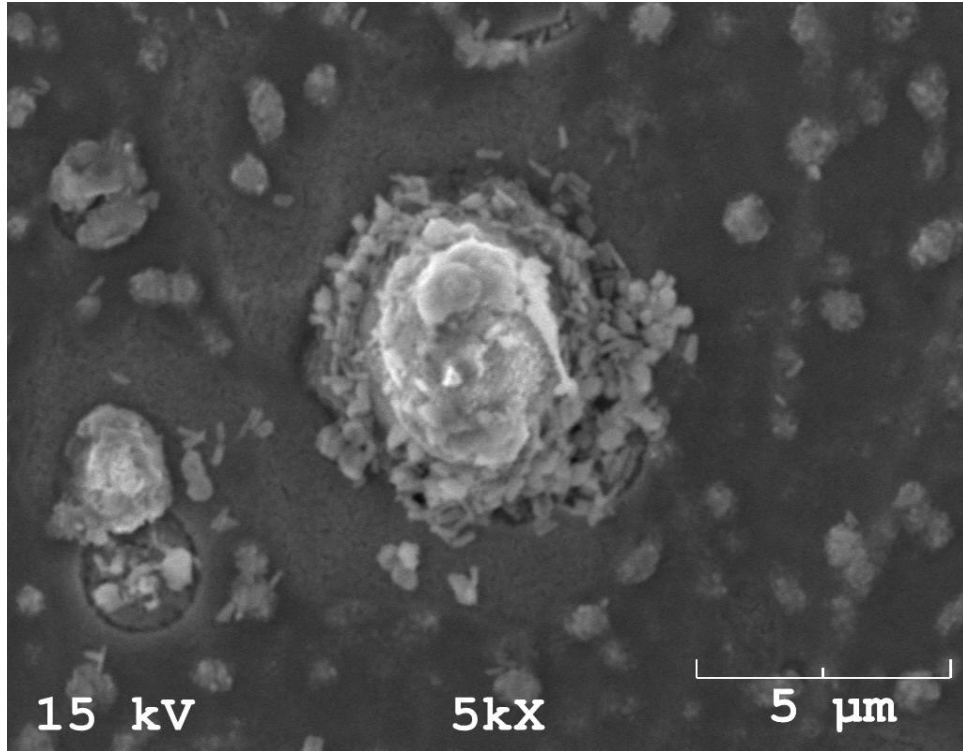
Şekil 6.16: Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrasında 1000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü

Şekil 6.16'da 20 μm 'de alınan Mo-N-Cu kaplı numunenin fırın sonrası SEM görüntüsü görülmektedir.

Ti-N ve Cr-N kaplı numunelerde olduğu gibi Mo-N-Cu kaplı numunenin de üzerinde fırın sonrası mevcut olan elementleri tespit etmek için 15 kV hızlandırma voltajında numunenin genelinden taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS–Enerji Dağılım Spektrum Analizi alınmıştır. Tablo 6.8'den de görüleceği gibi yapıda yaklaşık olarak 44% oranında molibden, 5% oranında bakır ve 47% oranında oksijen bulunmaktadır.

Tablo 6.8 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Genel EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
O	46,650	13,068 wt %
Cu	4,658	5,192 wt %
Mo	43,672	81,740 wt %
	100,000	100,000 wt % Total



Şekil 6.17: Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası 5000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü

Şekil 6.17’de 5 µm’de alınan Mo-N-Cu kaplı numunenin fırın sonrası SEM görüntüsü görülmektedir.

Mo-N-Cu kaplı numunenin üzerinde fırın sonrası meydana gelen Şekil 6.17’de daha net olarak görülen büyük beyaz parçacıklara odaklanılarak mevcut olan elementleri tespit etmek için 15 kV hızlandırma voltajında taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS–Enerji Dağılım Spektrum Analizi alınmıştır. Tablo 6.9’dan da görüleceği gibi

yapıda yaklaşık olarak 35% oranında molibden, 9% oranında bakır ve 57% oranında oksijen bulunmaktadır.

Tablo 6.9 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Beyaz Parçacıktan Alınan EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
O	56,738	19,009 wt %
Cu	8,731	11,617 wt %
Mo	34,532	69,374 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Gerek RAMAN analizi ve gerekse SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS–Enerji Dağılım Spektrumu Analizi incelendiğinde Mo-N-Cu kaplı numunede is oluşumu (karbon siyahı–*lampblack*, *carbonblack*, *ivoryblack*; grafit) gözlenmemektedir. Ancak Şekil 6.17’de de görüldüğü gibi MoO₃ parçacıklarının meydana geldiği yapılan RAMAN ve SEM–EDS analizlerinden anlaşılmaktadır.

Nhon, Magan ve Petit’e göre dizel motorlarına ait egzoz gazlarının içerdiği isin ortadan kaldırılması oldukça ilginç bir konudur. İs emisyonlarını önlemenin en etkin yöntemlerinden biri dizel motorunun egzoz borusuna partikül ayırıcı filtre yerleştirilmesidir. Filtreye yerleştirilecek olan herhangi bir katalist, isi mümkün olduğu kadar güvenli bir şekilde yakabilmek için yüksek termokimyasal stabiliteye ve intrinsik oksidatif özelliklere sahip bulunmalıdır. Katalitik filtrelerin performansları intrinsik katalist aktivitesinden ve is–katalist temas verimliliğinden etkilenmektedir. Bu sebeple katalitik değerlendirme için laboratuvar düzeyinde testler tanımlanmalıdır [9].

Nhon, Magan ve Petit’e göre karbon ve katalist fazlar arasında bulunan temasın niteliği iki önemli parametreye dayanmaktadır : katıların bağlı konsantrasyonu ve kullanılan karışım metodu. Toz katalistin ve realistik koşullar altında bulunan katalistin optimal oksidatif özelliklerini elde etmek için deneysel testlerin araştırılması (örneğin bir monolit üzerinde bulunan bir kaplama olarak kullanıldığında) gerekli olmaktadır [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre dizel motoru partiküllerinin bileşimi motor yükü, hızı, sıcaklığı gibi çeşitli karakteristiklere bağlıdır. Bu sebeple homojen özellikleri bulunan is numunelerinin biriktirilmesi zor olmaktadır. Karbon türevi malzemelerin (karbon siyahı ve grafit) üzerine geniş olarak çalışılmıştır. Katı karbon partikülleri ve MoO_3 katalisti arasında bulunan temasın niteliği farklı durumlar için üzerinde çalışılmış bir konudur [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre MoO_3 katalisti Mars ve Van Krevelen tipi mekanizma ile O_2 yardımıyla karbon siyahı oksidasyonunu ilerletmek için kullanılan en etkin tek oksitli katalistler arasında yer almaktadır [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre belirli bir sıcaklık için ulaşılan oksidasyon hızı, yanma olayı için katalistlerin aktivitesini değerlendirmenin bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır [9].

Nhon, Magan ve Petit'e ait çalışmada karışım tipinin etkilerini analiz edebilmek için karbon siyahı ve katalist iki farklı şekilde karıştırılmıştır. Literatürde mevcut bulunan farklı fiziksel temas çeşitleri üzerine bir çalışmada söz konusu olan temas zayıf olduğunda ("hafif temas"), örneğin; katalist is ile bir şişe içerisinde sallandığında metal oksit katalistin katalitik aktivitesi, katalist is ile bir top milinde karıştırıldığında olduğundan ("sıkı temas") çok daha düşük olmaktadır. Temasın niteliğinin rolü ("hafif" veya "sıkı" olması) karışımın hazırlanma şekline bağlıdır ve oksidatif özellikleri geniş çapta kısıtlayabilmektedir. Bu parametrelere ait bilgi oksidatif katalist etkinliği kadar önemli bulunmaktadır [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre oksidasyon katalistin mevcut olduğu bir durumda karbonun dönüşüm sıcaklığı düşmektedir. Bu durum söz konusu olan temasın niteliği ile ilgilidir [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre MoO_3 'ün katalitik performansı Liu tarafından literatürde tanımlanmış bulunan, oksidasyon süreci sırasında karbon siyahı üzerinde bulunan MoO_3 'ün oksidasyon aktivitesi ve hareketliliği ile ilişkilidir [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre temas kalitesindeki artış sabit bir değere ulaşıncaya kadar oksidasyon sıcaklığı azalmaktadır. Söz konusu olan bu sıcaklık temas ideal olduğunda MoO_3 'ün oksidasyon aktivitesine karşılık gelmektedir [9].

Nhon, Magan ve Petit'e göre MoO_3 'ün ilavesi, yanma sıcaklığı üzerinde katalitik bir etki meydana getirmektedir [9].

7. GENEL SONUÇLAR

İsin oluşumu için uygun sıcaklığın bulunması amacıyla 100, 150, 200, 250 ve 300 °C sıcaklıklarda kaplı olmayan gri dökme demir numunesi üzerinde deneyler yapılmıştır. Söz konusu olan bu deneylerde numuneler tam sentetik motor yağı ile yağlanılarak 7,5 saat fırında bekletilmiştir. Fırında alındıktan sonra alınan RAMAN ve SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu– Enerji Dağılım Spektroskopisi) analizleri ile is oluşumu tayin edilmiştir.

300 °C sıcaklığa kadar yapılan deneylerin ardından alınan RAMAN analizlerinde is ile ilgili bir pik gözlenmemiştir. Bununla birlikte 300 °C sıcaklıkta yapılan deneyin sonrasında alınan RAMAN analizinde is (lampblack-karbon siyahı) piki gözlenmiştir.

İsin oluşum sıcaklığı (~300 °C) belirlendikten sonra aynı deneyler 300±50 °C sıcaklık aralığında, 7,5 saat boyunca Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelere uygulanmıştır.

Deneylerin sonrasında alınan RAMAN analizleri sonuçlarına göre Tablo 7.1’de görüldüğü gibi Ti-N kaplı numune üzerinde is (lampblack-karbon siyahı); Cr-N kaplı numunede is (lampblack-karbon siyahı) ve Cr₂O₃ (krom oksit); Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerde ise MoO₃ (molibden oksit) pikleri gözlenmiştir.

Tablo 7.1 : Fırın Deneyleri Sonrasında Alınan RAMAN Analizi Sonuçları

	Oluşan İs Türü	Oluşan Oksit Türü
TiN	Lampblack	-
CrN	Lampblack	Cr ₂ O ₃
Mo₂NCu	-	MoO ₃
Mo₂N	-	MoO ₃
Kaplı Olmayan Gri Dökme Demir	Lampblack	-

Mo-N-Cu ve Mo-N kaplı numunelerin her ikisinde de is oluşumunu gösteren bir pik (karbon siyahı–*lampblack*, *carbonblack*, *ivoryblack*; grafit) gözlenmemiştir. Bununla birlikte her iki numunede de MoO₃ (molibden oksit) pikine rastlanmıştır.

Gerek Cr-N gerek Mo-N-Cu ve Mo-N kaplamalarda oluşan oksitler RAMAN analizi ile tespit edilebilmiştir. Dolayısıyla RAMAN analizlerinde is pikleri ile beraber kaplamalara ait olan oksit pikleri de gözlenebilmiştir.

Ti-N ve Cr-N kaplamaların her ikisinde de aynı tür is oluşumu gözlenmiştir. Molibden oksit karbon siyahının oksidasyonu için kullanılmaktadır. MoO₃ oksitinin sağladığı katalitik etkinin Mo-N-Cu ve Mo-N kaplamalarda is oluşumunun önlenmesinde etkin rol oynadığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **İzgiz, S.**, 2006. Silindir G mleği Malzemeleri, *Metalurji Dergisi*, **144**,3.
- [2] **Suszko, T., Gulbinski, W. and Jagielski, J.**, 2005. The Role of Surface Oxidation in Friction Processes on Molybdenum Nitride Thin Films, *Surface & Coatings Technology*, **194**, 319-324.
- [3] **Escribano, R., Sloan, J.J., Siddique, N., Sze, N. and Dudev, T.**, 2001. Raman Spectroscopy of Carbon-containing Particles, *Vibrational Spectroscopy*, **26**, 179-186.
- [4] **Clague, A.D.H. , Donnet, J.B. , Wang, T.K. and Peng, J.C.M.**, 1999. A Comparison of Diesel Engine Soot with Carbon Black, *Carbon*, **37**, 1553-1565.
- [5] **Soot Aerosol Particles**,
<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~gth/sootaerosol.htm>, 18.04.2007
- [6] **Setton, R., Bernier, P. and Lefrant, S.**, 2002. Carbon Molecules and Materials, Taylor & Francis, London, New York.
- [7] **Windus, T., Wagner, A., Gordon, M., Kubota, A., Pitz, W., Westbrook, C. and Rahn, L.**, 2002. The Fundamentals of Soot Birth and Growth, *DOE – ESC Response : Combustion Science – Soot*.
- [8] **Marsh, H., Edward, A.H. and Reinoso, F.R.**, 2000. Sciences of Carbon Materials, Universty of Alicante, Alicante.
- [9] **Nhon, Y.N.H., Magan, H.M. and Petit, C.**, 2004. Catalytic Diesel Particulate Filter Evaluation of Parameters for Laboratory Studies, *Applied Catalysis B : Environmental*, **49**, 127-133.
- [10] **Naylor, M.G., Kodali, P. and Wang J.C.**, 2001. Diesel Engine Tribology, CRC Press LLC, London, New York, Washington.
- [11] **T rk z, M.C. ,** 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Yapılan Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T. . Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [12] **Eryılmaz, O.L.** , 1996, ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Öztürk, A.**, 2003, Manyetik Sıçratma Tekniği ile Üretilmiş Mo₂N ve Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [14] **Coating Process-Northeast Coating Technologies-Providers of Quality PVD Multilayer Wear Res**,
http://www.northeastcoating.com/CoatingProcess_1.htm,
27.03.2007
- [15] **Molibden-Vikipedi**, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Molibden>, 14.04.2007
- [16] **Chuang, J-C., Tu, S-L. and 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.
- [17] **Kazmanlı, M.K.**, 1999. Mo-N Kaplamaların Ark Fiziksel Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **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, *Surface & Coatings Technology*, **94-95**, 501-506.
- [19] **Anitha, V.P., Major, S., Chandrashekhar, D. and Bhatnagar, M.**, 1996. Deposition of Molybdenum Nitride Thin Films by R.F. Reactive Magnetron Sputtering, *Surface & Coatings Technology*, **79**, 50-54.
- [20] **Suszko, T., Gulbinski, W. and Jagielski, J.**, 2006. Mo₂N/Cu Thin Films – the Structure, Mechanical and Tribological Properties, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 6288-6292.
- [21] **Zhao, X. and Range, K.-J.**, 2000. High Pressure Synthesis of Molybdenum Nitride MoN, *Journal of Alloys and Compounds*, **296**, 72-74.
- [22] **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.

- [23] <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Raman%20Spektroskopisi.ppt>,
12.04.2007
- [24] **Sze, S.K., Siddique, N., Sloan, J.J. and Escibano, R.**, 2001. Raman Spectroscopic Characterisation of Carbonaceous Aerosols, *Atmospheric Environment*, **35**, 561-568.
- [25] **Erdemir, A. , Ürgen, M., Çakır, A.F., Eryılmaz, O.L., Kazmanlı, K. and Keleş, Ö.**, 2004. Hard And Low Friction Nitride Coatings And Methods For Forming The Same, *USA Patent*, Pub No : 7,211-323 b2, 1 Mayıs 2007.

EKLER

EK A : TABLOLAR

Tablo A.1 : Dizel Motoruna Ait İsin Bileşimi

Element	C	H	N	O	S
İs	83,5	1,04	0,24	10,5	1,13
Degaze Olmuş İs	83,8	0,85	0,22	10,7	0,10

Tablo A.2: MoN_x Şeklinde Verilen Alt Nitrürlerin Azot Stokiyometri (x) Limitleri

Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
β -Mo ₂ N	0,63	0,66
	0,40	0,54
γ -Mo ₂ N	0,38	0,43
	0,40	0,54
	tanımsız	0,66
	0,60	0,66
ζ -MoN	0,85	1,25
	1,00	1,80

Tablo A.3 : Ti-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Pa)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Ti-N	DC	100	75	1 Pa	20	N ₂ - 54

Tablo A.4 : Cr-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Pa)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Cr-N	DC	100	75	1 Pa	20	N ₂ - 44

Tablo A.5 : Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Üretim Parametreleri

Kaplama Cinsi	Mod	Volt (V)	Akım (I)	Kaplama Basıncı (Torr)	Ti Kaplama Süresi (dk)	Kullanılan Gaz ve Miktarı (sccm)
Mo-N-Cu	DC	430	0,3	$3.7 \cdot 10^{-3}$	60	N ₂ – 22
Mo-N	DC	430	0,3	$3.7 \cdot 10^{-3}$	60	N ₂ – 22

Tablo A.6 : Ti-N, Cr-N, Mo-N-Cu ve Mo-N Kaplamaların Kalınlıkları, Sertlikleri ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri

Numune	Kalınlık (μm)	Pürüzlülük–Ra (nm)	H _{plas} (N/mm ²)
Ti-N	3,5	240,37	22380
Cr-N	1,15	594,07	35377
Mo-N-Cu	2,5	303,18	32350
Mo-N	3,76	150,33	23402

Tablo A.7 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonraki Genel EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
N	23,876	8,324 wt %
Ti	71,189	84,816 wt %
Fe	4,936	6,861 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Tablo A.8 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtıldıktan Sonra Oluşan Siyah Parçacıktan Alınan EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
C	35,267	17,269 wt %
O	34,278	22,359 wt %
Ti	27,570	53,803 wt %
Fe	2,885	6,569 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Tablo A.9 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
C	13,637	4,438 wt %
N	25,359	9,623 wt %
Cr	61,004	85,939 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

Tablo A.10 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Genel EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
O	46,650	13,068 wt %
Cu	4,658	5,192 wt %
Mo	43,672	81,740 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

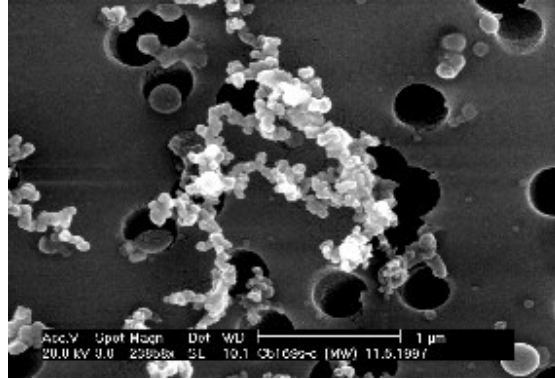
Tablo A.11 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası Beyaz Parçacıktan Alınan EDS Analizi

Element	Atomic %	Conc.
O	56,738	19,009 wt %
Cu	8,731	11,617 wt %
Mo	34,532	69,374 wt %
	100,000	100,000 wt % Total

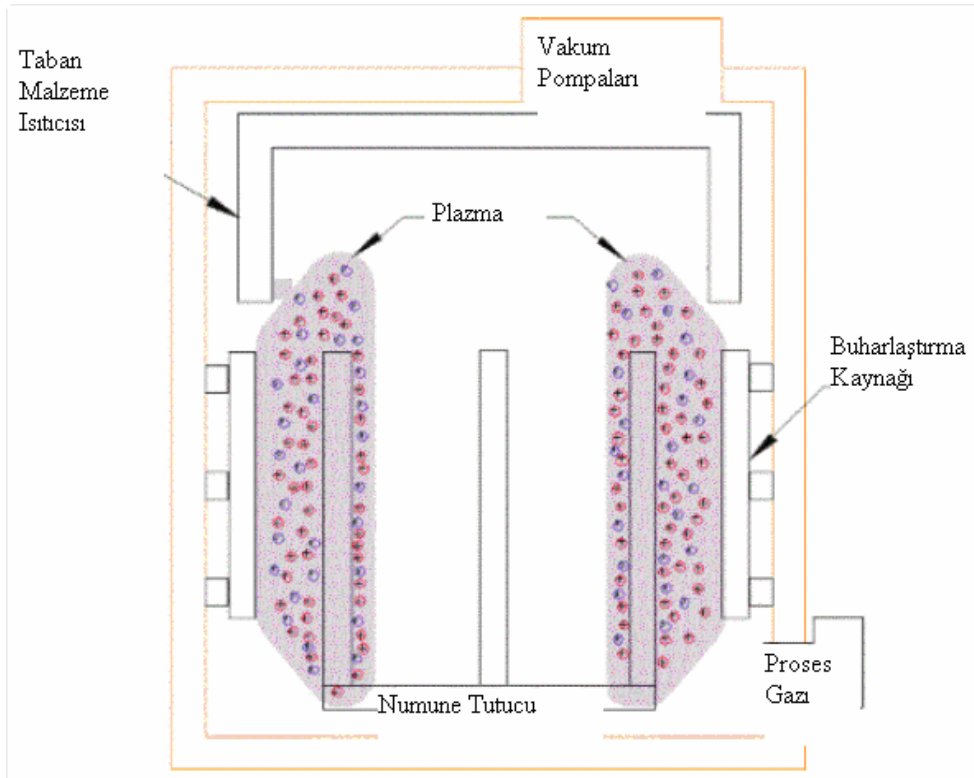
Tablo A.12 : Fırın Deneyleri Sonrasında Alınan RAMAN Analizi Sonuçları

	Oluşan İis Türü	Oluşan Oksit Türü
TiN	Lampblack	-
CrN	Lampblack	Cr ₂ O ₃
Mo₂NCu	-	MoO ₃
Mo₂N	-	MoO ₃
Kaplı Olmayan Gri Dökme Demir	Lampblack	-

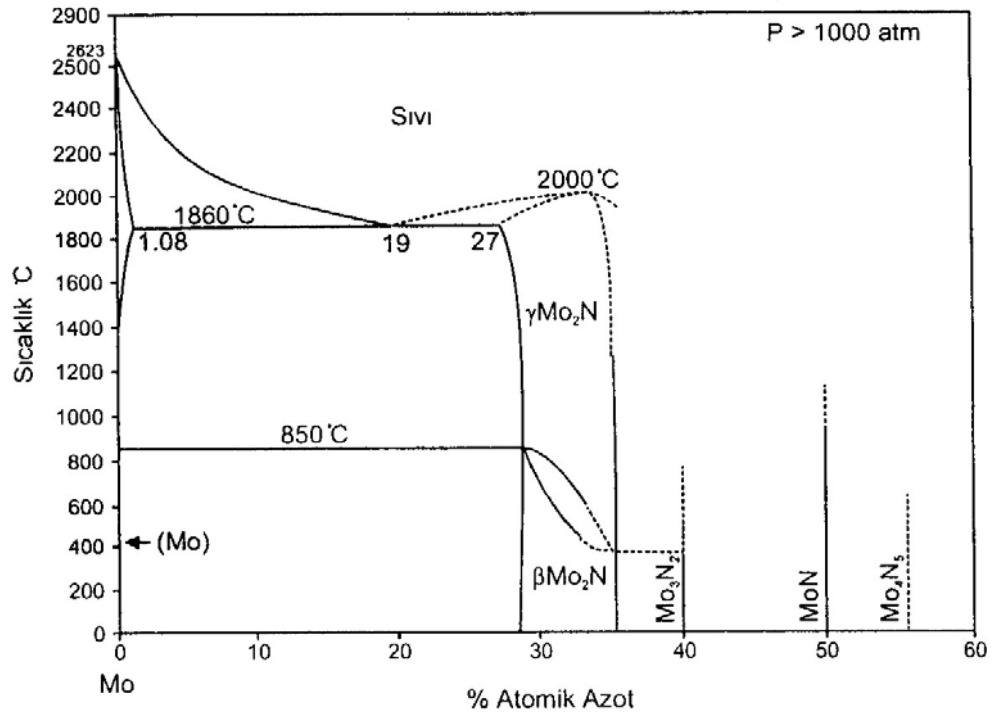
EK B : ŞEKİLLER



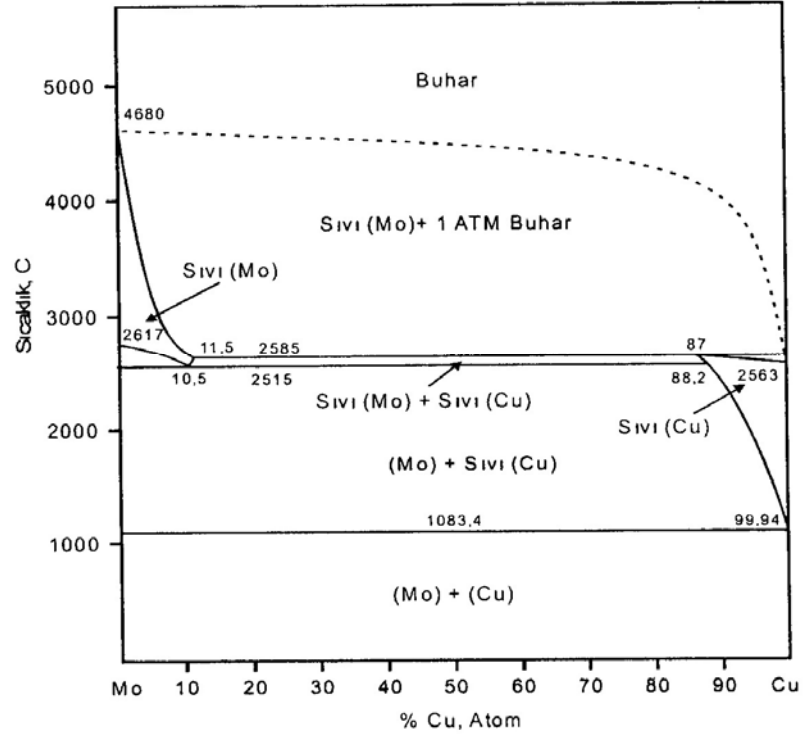
Şekil B.1 : İs Aerosollerinin SEM görüntüsü



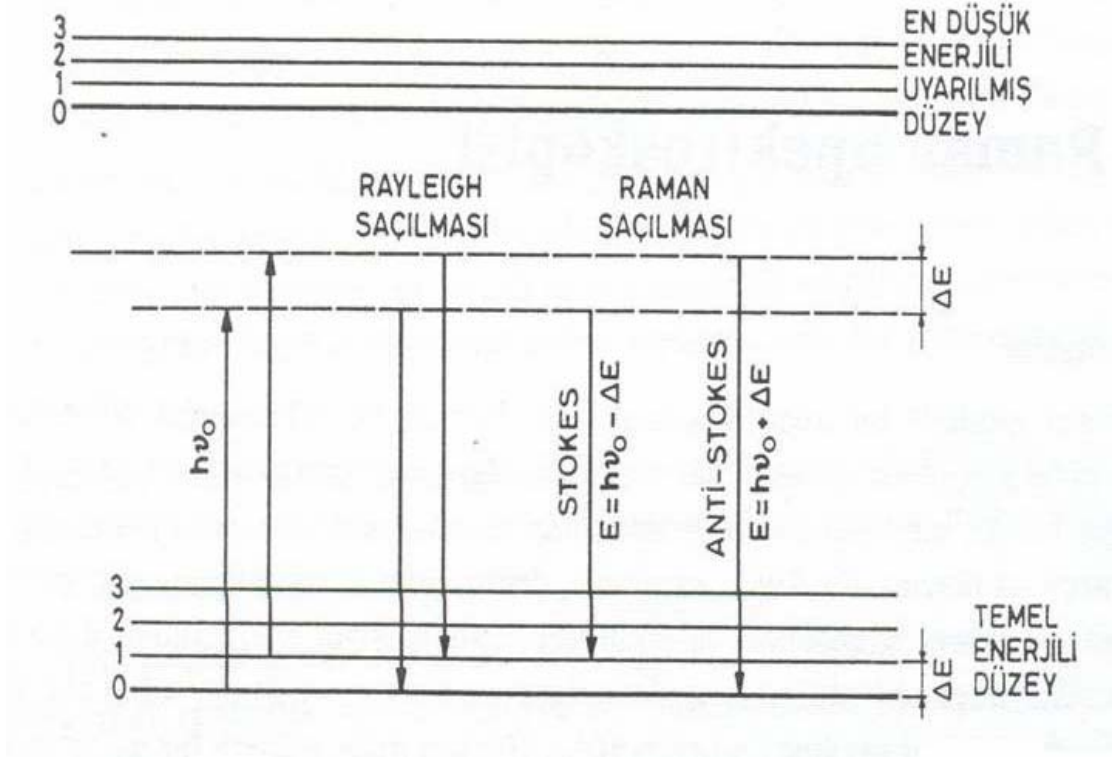
Şekil B.2 : Katodik Ark Yöntemi



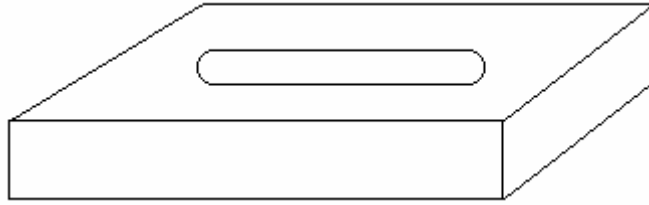
Şekil B.3 : Mo–N Kaplama Sistemine Ait Faz Diyagramı



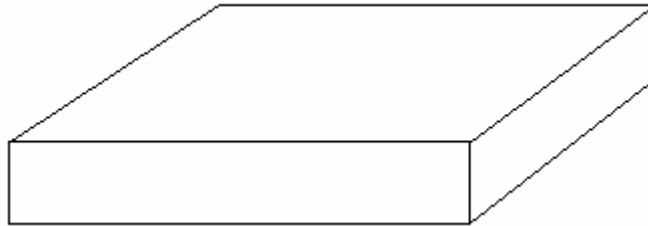
Şekil B.4 : Mo–Cu Sistemine Ait İkili Faz Diyagramı



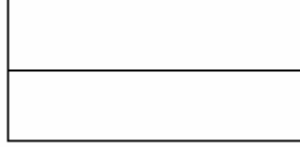
Şekil B.5 : Stokes ve Anti-Stokes Türü RAMAN Saçılması Olaylarının Molekül Enerji Diyagramı ile Açıklanması



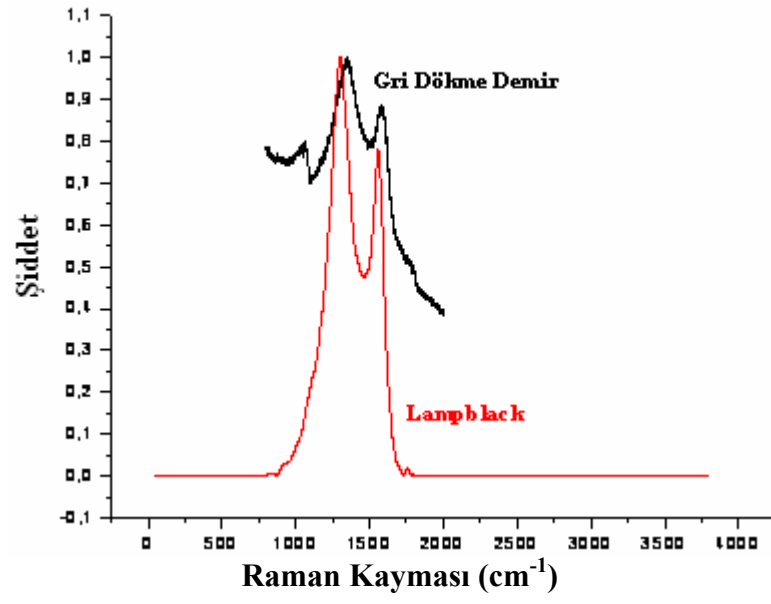
Şekil B.6 : Alt Kapak



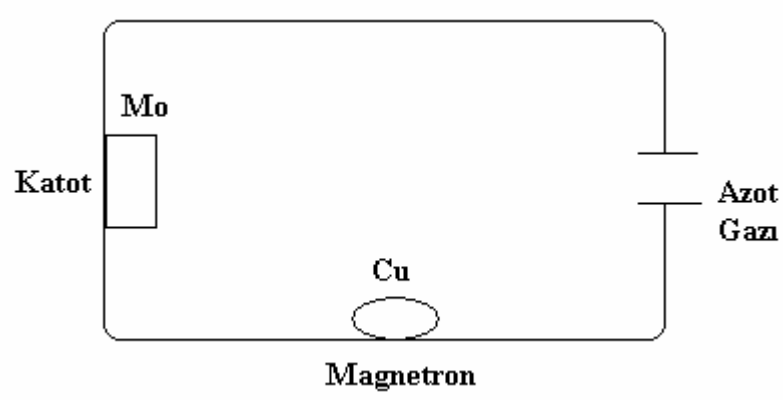
Şekil B.7 : Üst Kapak



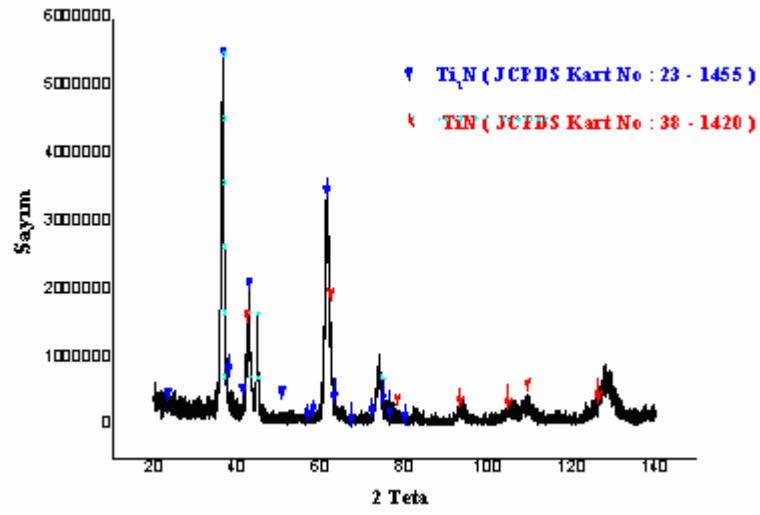
Şekil B.8 : Fırında Bekletilecek Olan Numunenin Önden Görünümü



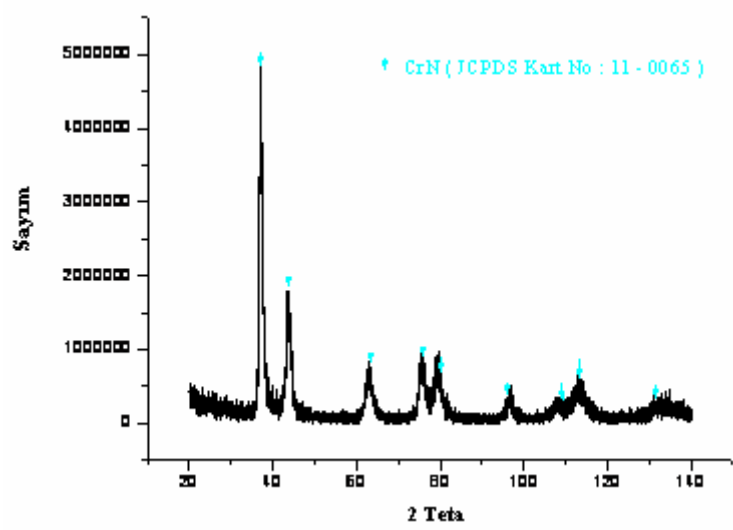
Şekil B.9 : Fırın Sonrası Kaplı Olmayan Numuneden Alınan RAMAN Analizi



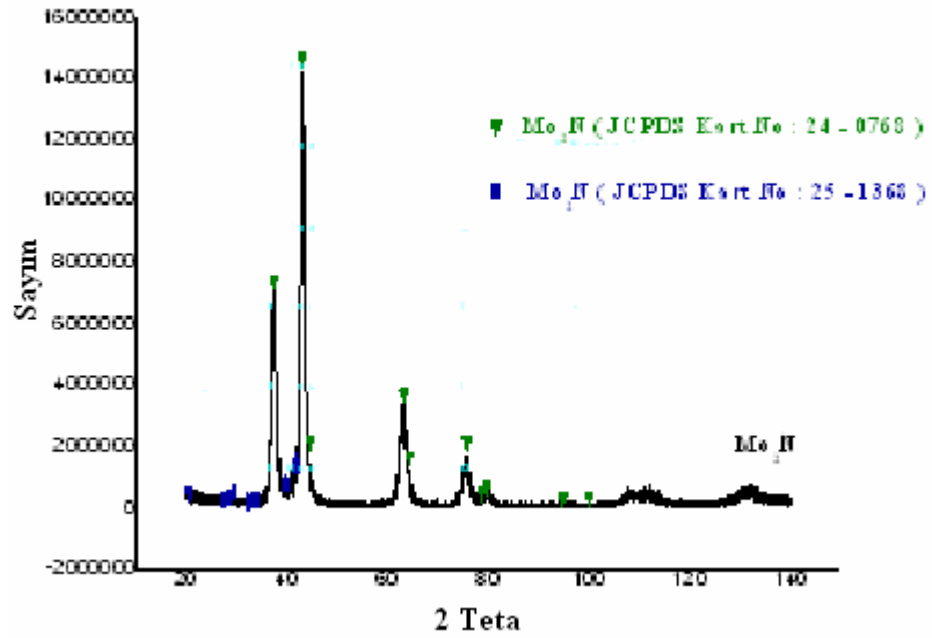
Şekil B.10 : Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi



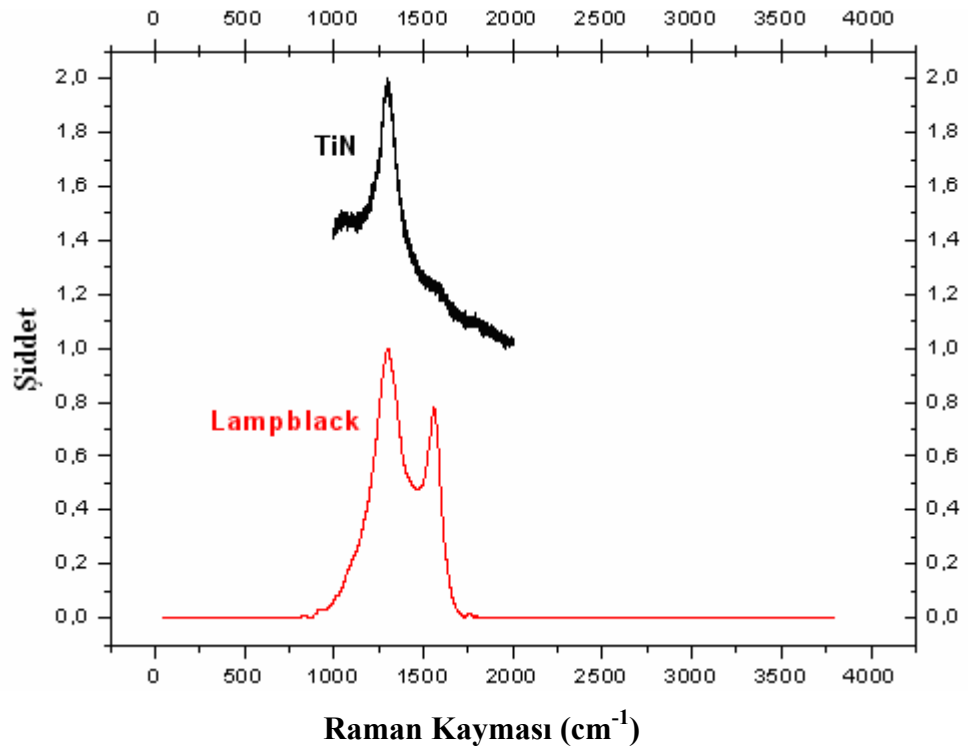
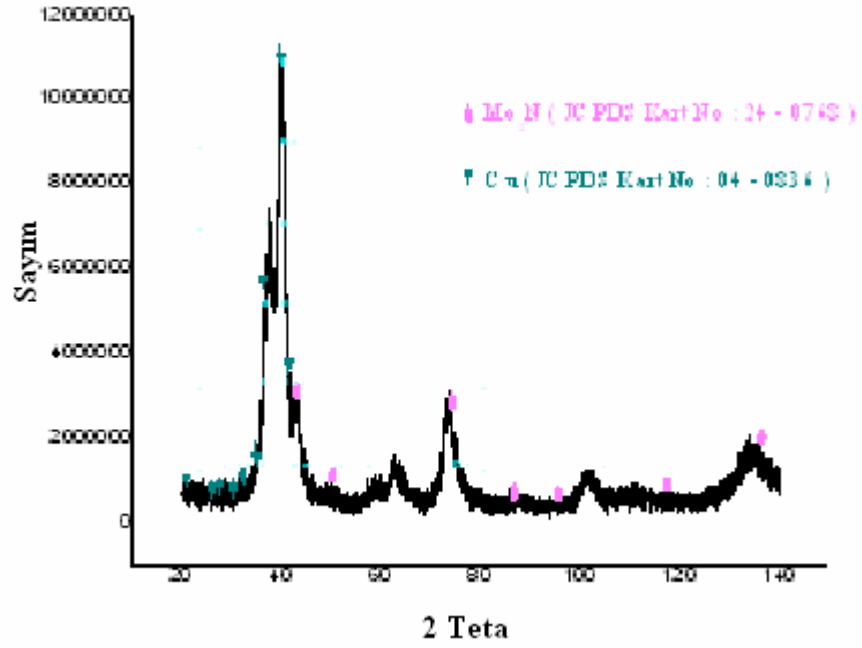
Şekil B.11 : Ti-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Elde Edilen X-Işını Paterni

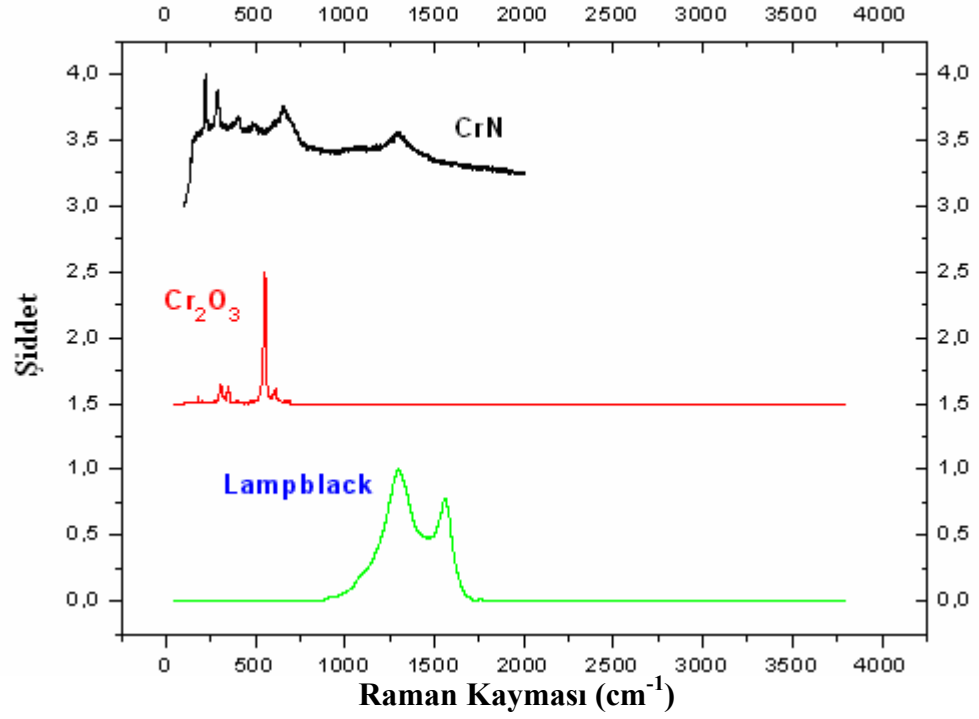


Şekil B.12 : Cr-N Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni

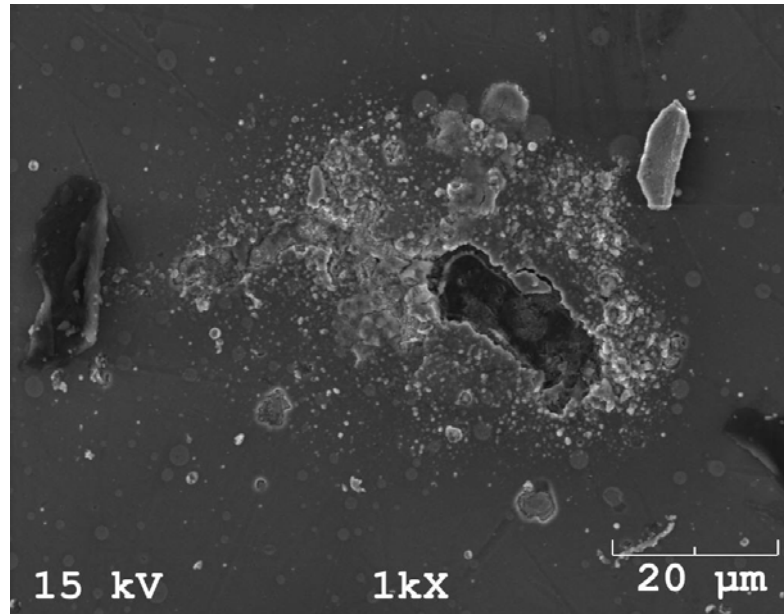


Şekil B.13 : Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtma Öncesinde Oluşturulan X-Işını Paterni

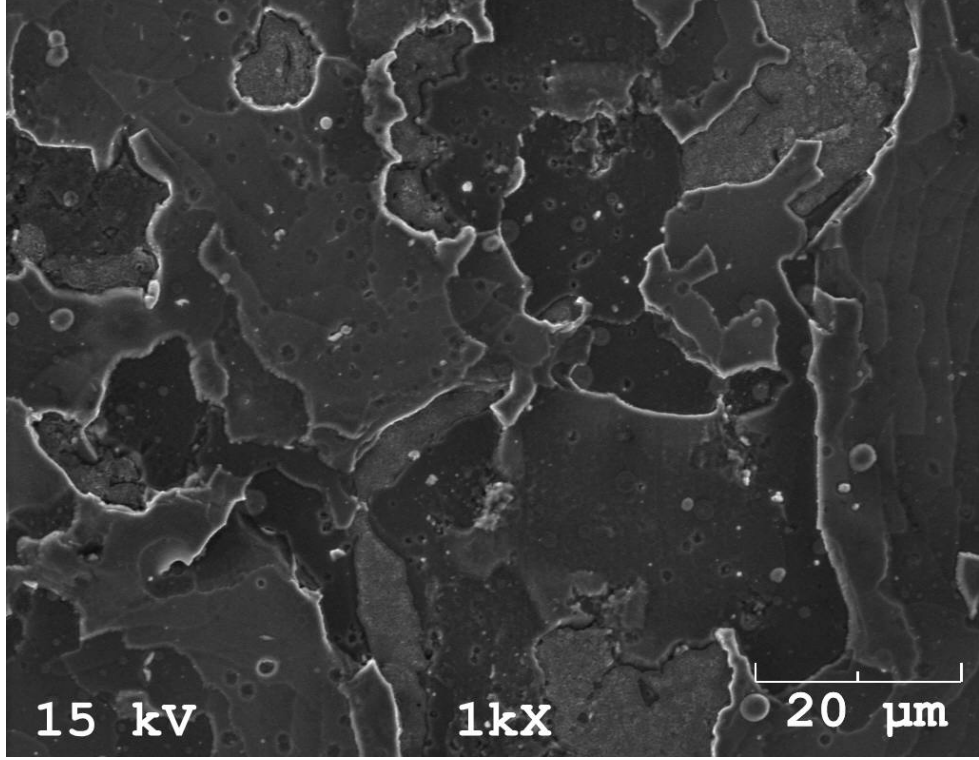




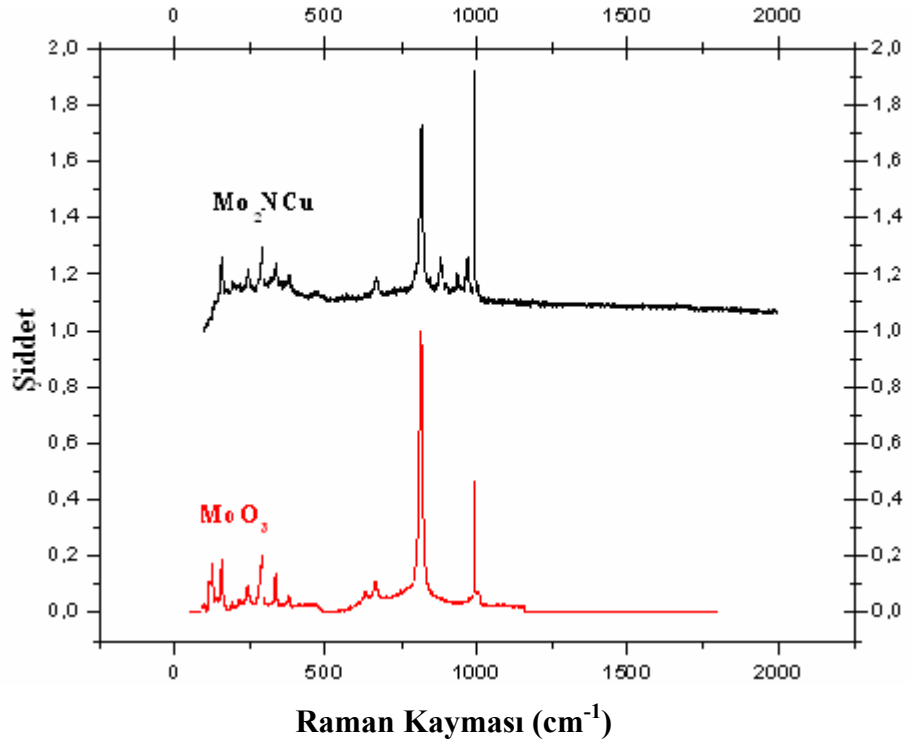
Şekil B.16 Fırın Sonrası Cr-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi



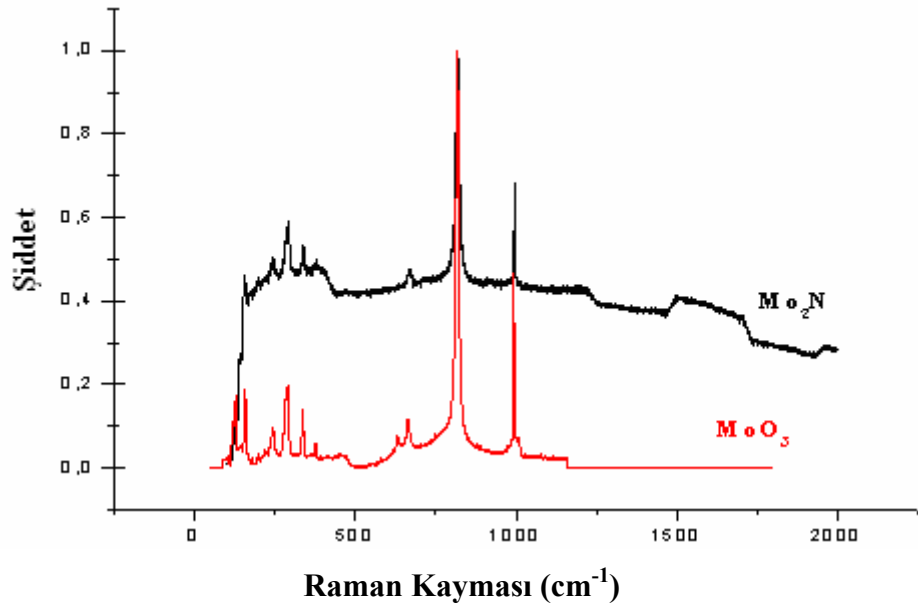
Şekil B.17 : Ti-N Kaplı Numunenin Fırın Sonrası 1000x Büyütmeye Çekilen SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Fotoğrafı



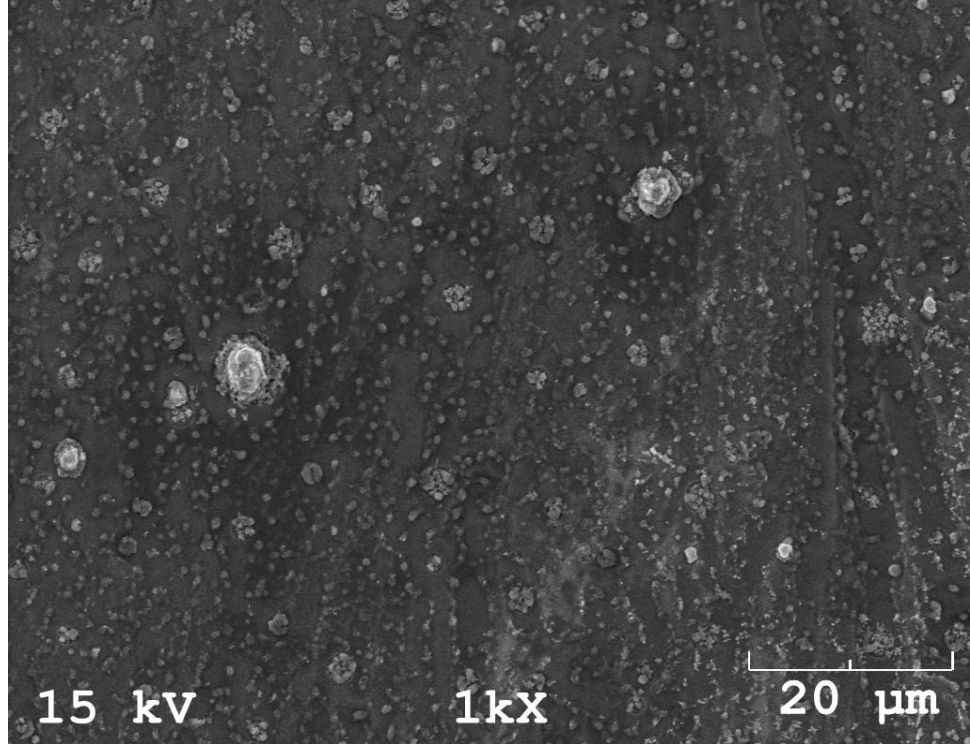
Şekil B.18: Cr-N Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası SEM Görüntüsü



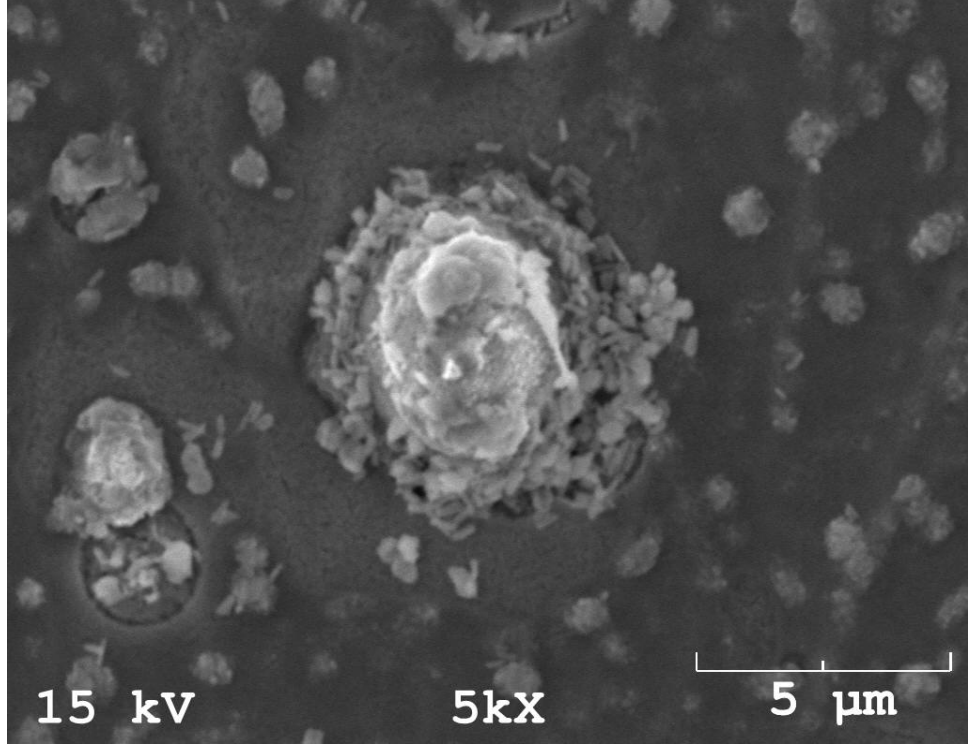
Şekil B.19 : Fırın Sonrası Mo-N-Cu Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi



Şekil B.20 : Fırın Sonrası Mo-N Kaplı Numuneden Alınan RAMAN Analizi



Şekil B.21: Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrasında 1000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü



Şekil B.22: Mo-N-Cu Kaplı Numunenin Isıtılma Sonrası 5000x Büyütmede Alınan SEM Görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep Ferial Çavdar, 1983 yılında Kocaeli’nde doğdu. 2000 yılında Kenan Evren Y.D.A. Lisesi’ni bitirdikten sonra aynı yıl İ.T.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Lisans Programına girmeye hak kazandı. 2004–Güz Dönemi’nde lisans programını tamamlayarak 2005–Bahar Dönemi’nde İ.T.Ü.–Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.