

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mo-N-Ag NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE TRİBOLOJİSİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Kadri Vefa EZİRMİK**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME

NİSAN 2008

**Mo-N-Ag NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
TRİBOLOJİSİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Kadri Vefa EZİRMİK
(506012047)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Şubat 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Nisan 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet DEMİRKOL (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)
Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

NİSAN 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince büyük sabır ve özveri gösteren, ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında ve tez yazım aşamasında bilgi ve tecrübesiyle bana yön vererek desteğini esirgemeyen, gerek bilimsel gerekse akademik etik açısından çok şeyler öğrendiğim değerli hocam, danışmanım, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve ileri görüş ve deneyimlerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamla ilgili kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu konusunda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Met. Yük. Müh. Berk DEMİREL'e, Met. Müh. Esmâ ŞENEL'e, Dr. Behiye YÜKSEL'e, Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, elektron mikroskobu incelemelerinde sabır ve özveriyle yardımlarını esirgemeyen Hüseyin SEZER ve Sevgin TÜRKELİ'ne, deneysel çalışmalarım esnasında ve tezin hazırlanışı aşamasında bilgi ve düşüncelerini benimle paylaşan ve samimi desteklerini her zaman hissettiğim kıymetli arkadaşlarım Fizik Yük. Müh. Mehmet Reha ÖZALP'a, Met. Yük. Müh. Ahmet ÖZTÜRK'e, Met. Yük. Müh. Tuncay TÜRÜTOĞLU'na, bu süreçte ve diğer akademik çalışmalarımda bana yardımcı olan tüm çalışma arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışma sürecinde, maddi ve manevi yardımlarını her zaman yanımda hissettiğim ve hayatım boyunca beni bu ölçüde destekleyeceklerine inandığım değerli aileme içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞUBAT 2008

Kadri Vefa EZİRMİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
KISALTMALAR	V
TABLO LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÖZET	XVI
SUMMARY	XX
1. GİRİŞ	1
2. SÜRTÜNME, AŞINMA VE YAĞLAMA	5
2.1 Aşınma	7
2.2 Aşınmanın Sınıflandırılması	7
2.2.1 Abrazif aşınma	8
2.2.2 Eroziv aşınma	8
2.2.3 Adeziv aşınma	9
2.2.3.1 Kazımalı aşınma	9
2.2.4 Yüzey yorulması	10
2.3 Sürtünme ve Aşınma Uygulamaları İçin Malzeme Seçimi	10
2.4 Yağlar ve Özellikleri	11
2.4.1 Sıvı yağlar	11
2.4.2 Yağlama mekanizmaları	12
2.4.3 Yağlama şekilleri	13
2.5 Katı Yağlayıcılar	15
2.5.1 Yüksek sıcaklık katı yağlayıcıları	16
2.5.2 Katı yağlayıcıların sınıflandırılması	17
2.5.2.1 Oksit katı yağlayıcılar	18
3. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR	28
3.1 Molibden Nitrür Kaplamaların Sürtünme ve Aşınma Amaçlı Kullanımı	30
3.2 Tribolojik Uygulamalarda Gümüş	32
4-NANO KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ	38
4.1 Katodik Ark Yöntemi	38
4.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi	39
4.2.1 Dengesiz manyetik alanda sıçratma	41
4.3 Hibrit Kaplama Prosesleri	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
5.1 Kaplamaların Üretimi	45
5.2 Kaplamaların Karakterizasyonu	47

5.2.1 MoN-Ag ve Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan fazların tayini	48
5.2.2 Kaplamaların büyüme yapısının incelenmesi	48
5.2.3 Kaplamaların sertlik ölçümleri	48
5.2.4 Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri	49
5.2.5 Kaplamaların yapışma özelliklerinin incelenmesi	49
5.2.6 Sürtünme ve aşınma deneyleri	49
5.2.7 Aşınma yüzeylerinin karakterizasyonu	52
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	53
6.1 Kaplamada Oluşan Fazların Belirlenmesi	53
6.2 Kaplamaların Büyüme Morfolojilerinin Tayini	56
6.3 Kaplamaların Yüzey Yapısı ve Yüzey Pürüzlülükleri	60
6.4 Kaplamaların Sertlik Değerleri	62
6.5 Sürtünme-Aşınma Deneyleri	63
6.5.1 İnert malzemelere karşı tek yönlü kayma koşulunda sürtünme-aşınma	63
6.5.1.1 Karşıt yüzeylerde meydana gelen aşınmalar açısından kaplamaların karşılaştırılması	77
6.5.1.2 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin aşınma üzerine etkisi	81
6.5.2 İnert malzemelere karşı iki yönlü kayma koşulunda sürtünme-aşınma	83
6.5.2.1 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin aşınma üzerine etkisi	95
6.5.3 Kaplamaların inert malzemelere karşı kazımalı aşınma (fretting) davranışları	98
6.5.3.1 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin ve aşınma parçacıklarının tribolojik etkisi	113
6.5.4 Kaplamaların çelik malzemelere karşı sürtünme ve aşınma davranışları	115
6.5.5 Yağlı ortamda yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri	120
6.6 Çizik Testleri	130
6.7 Sonuçlar ve Genel İrdelemeler	132
7. SONUÇLAR	140
KAYNAKLAR	143
EKLER	
Ek-A Şekiller	153
ÖZGEÇMİŞ	156

KISALTMALAR

AE	: Akustik emisyon
at.%	: Atomik yüzde
DC	: Doğru akım
E	: Elastisite modülü
EDS	: Enerji saçılım spektrometresi
FBB	: Fiziksel buhar biriktirme
İAY	: İyon akı yoğunluğu
JCPDS	: Toz difraksiyonu standartları komitesi
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
Pmax	: Maksimum Hertz basıncı
RF	: Radyo frekans
SK	: Sürtünme katsayısı
VSI	: Derinliğine tarama interferometresi
YHÇ	: Yüksek hız çeliği

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Aşınma mekanizmaların bağlı olarak kritik malzeme özellikleri	10
Tablo 2.2: Çeşitli katı yağlayıcılar için sürtünme katsayıları	17
Tablo 4.1: Glow Discharge İyon Kaplama proseslerinin bazı önemli özellikleri	42
Tablo 5.1: Altlık malzemenin kimyasal bileşimi	46
Tablo 5.2: Kaplama parametreleri	47
Tablo 5.3: Disk üzerinde top/pim deneylerinde kullanılan deney parametreleri	50
Tablo 5.4: Kazımalı aşınma ve karşılıklı aşınma deneylerinde kullanılan deney parametreleri	50
Tablo 6.1: Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri	61
Tablo 6.2: Kaplamalara ait sertlik, normalize elastisite modülü ve batma enerjisi değerleri	62
Tablo 6.3: Kuru ortamda alumina topa karşı yapılan sürtünme-aşınma deneyi sonuçları	78
Tablo 6.4: Farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda kaplanmış disklerde meydana gelen aşınma ve maksimum iz derinliği	96
Tablo 6.5: Farklı sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda kaplanmış disklerde meydana gelen aşınma ve maksimum iz derinliği	110

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 :Küresel yüzey temasıyla oluşan Hertz temas basıncı	5
Şekil 2.2 :Düzlemsel bir yüzey üzerine bastırılan pürüzlü bir kürede meydana gelen a) şekil değişimleri , b) temas basınçları c) sürtünme olmaksızın düzlemsel yüzey üzerine bastırılan kürede oluşan normalize edilmiş von Mises gerilmeleri (a=Hertz temas çapı, h= yükseklik, z= derinlik, P=basınç, Po=Maksimum Hertz temas basıncı).....	6
Şekil 2.3 : Tribolojik temas mekanizmaları a) makro mekanik b) malzeme transferi c) mikro mekanik d) tribokimyasal e) nano fiziksel.....	7
Şekil 2.4 : Aşınmanın sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.5 :Yağlama rejimleri	14
Şekil 2.6 : Çeşitli oksit kaplamaların atmosfere açık şartlarda a) oda sıcaklığı ve b) 500°C sıcaklıkta zamana bağlı sürtünme katsayısı grafikleri (S: SiO ₂ , T: TiO ₂ , N: NiO, Karşıt pim TiC, yük: 1N, hız: 2cm/s, frekans: 1Hz)	19
Şekil 2.7 : a) Vanadyum b) tungsten oksit kaplamaların sürtünme davranışları	20
Şekil 2.8 : Kaplama ve toz karışımı bakır oksit-molibden oksit yapının sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değişimi	21
Şekil 2.9 : Alumina taban malzeme üzerine kaplanmış MoO ₃ ve Ag ₂ MoO ₄ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı grafiği.....	21
Şekil 2.10 : V ₂ O ₅ ve Ag _{0,33} V ₂ O ₅ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı grafiği	22
Şekil 2.11 : Konvansiyonel ve darbeli lazer kaplama yöntemi ile oluşturulmuş kaplamaların oda sıcaklığında yapılan sürtünme deneyi sonuçları (F=1N, karşıt yüzey 440C çelik bilye).....	23
Şekil 2.12 : WS ₂ ve WS ₂ +ZnO kaplamaya ait sürtünme katsayısı grafiği ve WS ₂ yapı içerisindeki ZnO parçacıklarının çatlak ilerlemesine engel olması	24
Şekil 2.13 : Isıl işlem sonucu oksitlenen VB ₂ yapısının mesafeye bağlı sürtünme katsayısı grafiği	25
Şekil 2.14 : Bazı oksit yapılara ait iyonik potansiyel-sürtünme katsayısı ilişkisi grafiği	26
Şekil 2.15 : Çeşitli ikili oksit yapılarda iyonik potansiyel farkı-sürtünme katsayısı ilişkisi.....	26
Şekil 3.1 : a) γ -Mo ₂ N ve b) nanokompozit yapıları MoN-Cu kaplamaya ait SEM fotoğrafları	31
Şekil 4.1 : Farklı magnetronlar kullanılarak elde edilen plazma bölgeleri a) Konvansiyonel b) Dengesiz c) Kapalı alan dengesiz magnetron	41
Şekil 5.1 : Çok amaçlı fiziksel buhar biriktirme cihazının şematik gösterimi	47
Şekil 6.1 : MoN-Ag kaplamalara ait XRD grafikleri.....	54

Şekil 6.2	: Mo ₂ N-Ag kaplamalara ait XRD grafikleri	55
Şekil 6.3	: Ag içeriğine bağlı olarak kaplamalardaki tane boyutu değişimleri	55
Şekil 6.4	: MoN-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları	57
Şekil 6.5	: Mo ₂ N-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları	57
Şekil 6.6	: MoN+at.%24Ag içeren kaplamanın kompozisyonel modda çekilen kesit yüzeyi fotoğrafı	58
Şekil 6.7	: Yüksek büyütmelede MoN-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları	59
Şekil 6.8	: Yüksek büyütmelede Mo ₂ N-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları	59
Şekil 6.9	: MoN-Ag kaplamaların yüzey morfolojileri	60
Şekil 6.10	: Mo ₂ N-Ag kaplamaların yüzey morfolojileri	61
Şekil 6.11	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	64
Şekil 6.12	: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	64
Şekil 6.13	: MoN-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik profilometre görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN (F= 2N, v=10cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	65
Şekil 6.14	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	66
Şekil 6.15	: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	66
Şekil 6.16	: MoN-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN(F= 2N, v=20cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	67
Şekil 6.17	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	68
Şekil 6.18	: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü(Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	69
Şekil 6.19	: %24 gümüş içeren MoN-Ag numunede 5N yük altında oluşan aşınma izinin 2 ve 3 boyutta optik profilometre ve Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsü	69
Şekil 6.20	: MoN-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN (F= 5N, v=20cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	70
Şekil 6.21	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	71
Şekil 6.22	: Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (F= 2N, v=10cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	72

Şekil 6.23	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N (F= 2N, v=10cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%)	72
Şekil 6.24	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: %47±4)	73
Şekil 6.25	: Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (F= 2N, v=20cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%).....	73
Şekil 6.26	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N (F= 2N, v=20cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%).....	74
Şekil 6.27	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al ₂ O ₃ , sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: %47±4)	75
Şekil 6.28	: Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (F=5N, v=20cm/s, T=22±2°C , bağıl nem: 47±4%).....	75
Şekil 6.29	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N (F=5N, v=20cm/s, T=22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	76
Şekil 6.30	: MoN kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda hıza ve yüke bağlı olarak meydana gelen aşınma hacimleri	77
Şekil 6.31	: Mo ₂ N kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda hıza ve yüke bağlı olarak meydana gelen aşınma hacimleri	77
Şekil 6.32	: Karşıt malzeme olarak alumina top kullanılarak yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen mikro-Raman grafikleri a) Katkısız Mo ₂ N kaplamalarda 2N-10 cm/s hız b)Katkısız MoN kaplamaya 5N yük-20cm/s hız	81
Şekil 6.33	: MoN-Ag kaplamalarda 5N uygulanarak 20 cm/s hızda Al ₂ O ₃ topla yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen mikro-Raman grafikleri a)Katkısız MoN b) MoN-at.%1.35 Ag c) MoN-at.%8 Ag d) MoN- at.24 Ag	82
Şekil 6.34	: Karşılıklı aşınma deneyinin şematik resmi	84
Şekil 6.35	: MoN-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%)	84
Şekil 6.36	: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%)	85
Şekil 6.37	: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	85

Şekil 6.38	: MoN-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	86
Şekil 6.39	: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	86
Şekil 6.40	: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	87
Şekil 6.41	: MoN-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%)	88
Şekil 6.42	: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%)	88
Şekil 6.43	: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	89
Şekil 6.44	: Mo ₂ N -Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%)	90
Şekil 6.45	: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N -Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%)	90
Şekil 6.46	: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	91
Şekil 6.47	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	92
Şekil 6.48	: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N -Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	92

Şekil 6.49	: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	93
Şekil 6.50	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%)	93
Şekil 6.51	: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N - Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%)	94
Şekil 6.52	: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	94
Şekil 6.53	: Mikro-Raman incelemelerinde analiz alınan aşınma izlerindeki a)aşınma parçacıkları b)iz içinde oluşan aşınma parçacığı	95
Şekil 6.54	: Oda sıcaklığında yapılan aşınma deneyi sonucunda elde edilen Raman kayması grafikleri a)Katkısız Mo ₂ N b)at.%10Ag içeriğine sahip Mo ₂ N-Ag kaplama	95
Şekil 6.55	: MoN-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	99
Şekil 6.56	: MoN-Ag kaplamalarda kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınmalar a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	99
Şekil 6.57	: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	100
Şekil 6.58	: a) 1.35 Ag ve b) %8 Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda da meydana gelen sıvanmanın üç boyutlu optik profilometre görüntüsü	100
Şekil 6.59	: MoN-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği(Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	101
Şekil 6.60	: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü(Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	101

Şekil 6.61	: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	102
Şekil 6.62	: MoN-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	103
Şekil 6.63	: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	103
Şekil 6.64	: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	104
Şekil 6.65	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık: 22°C, Bağıl nem=47±4%)	105
Şekil 6.66	: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	105
Şekil 6.67	: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c) %10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	106
Şekil 6.68	: %10 Ag içeren Mo ₂ N kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ topta meydana gelen sıvanmanın üç boyutlu optik profilometre görüntüsü	106
Şekil 6.69	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	107
Şekil 6.70	: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%)	107
Şekil 6.71	: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli c) %10 Ag içerikli d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	108
Şekil 6.72	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%)	109

Şekil 6.73	: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo ₂ N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, bağıl nem=47±4%)	109
Şekil 6.74	: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c) %10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	110
Şekil 6.75	: 50°C de yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri a)Katkısız MoN kaplama b) MoN-at.%8Ag Ag c) Mo ₂ N-at.%0.5Ag d) Mo ₂ N-at.%8Ag	112
Şekil 6.76	: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan aşınma parçacıklarının mikro-Raman grafiği a)Mo ₂ N-at.%10 Ag b) MoN-at.%24 Ag	114
Şekil 6.77	: 100°C sıcaklıkta yapılan sürtünme ve aşınma deneyi sonucunda Mo ₂ N-at.%22Ag kaplamada iz içinde oluşan ve kopan aşınma parçacıklarının mikro-Raman grafiği	114
Şekil 6.78	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	115
Şekil 6.79	: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	116
Şekil 6.80	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 440C toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c) %10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N...	116
Şekil 6.81	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	117
Şekil 6.82	: Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	117
Şekil 6.83	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için 440C toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c) %10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N ...	118
Şekil 6.84	: MoN-Ag ve Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınma kaybı (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%)	119
Şekil 6.85	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik)	121
Şekil 6.86	: MoN-Ag kaplamaların yağlı ortamdaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü.....	121
Şekil 6.87	: MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN (iz 5x büyütmede tam olarak görülemediği için 2.5x büyütme kullanılmıştır) b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN	122

Şekil 6.88	: Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik)	122
Şekil 6.89	: Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik)	123
Şekil 6.90	: Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü a)Saf Mo ₂ N b)%0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d)%22 Ag içerikli Mo ₂ N	123
Şekil 6.91	: Yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, 0W40 Mobil Yağ, sınır yağlama koşulları).....	124
Şekil 6.92	: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:PAO6 tam sentetik katkısız)	125
Şekil 6.93	: MoN-Ag kaplamaların katkısız yağ ortamındaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:PAO6 tam sentetik katkısız).....	126
Şekil 6.94	: Katkısız yağ kullanılarak yapılan aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c)%8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN ...	126
Şekil 6.95	:Mo ₂ N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ: PAO6 tam sentetik katkısız)	127
Şekil 6.96	: Mo ₂ N-Ag kaplamaların katkısız yağ ortamındaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ: PAO6 tam sentetik katkısız)	128
Şekil 6.97	: Katkısız yağ kullanılarak yapılan aşınma deneylerinde Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo ₂ N b) %0.5 Ag içerikli Mo ₂ N c)%10 Ag içerikli Mo ₂ N d) %22 Ag içerikli Mo ₂ N	128
Şekil 6.98	: Katkısız yağ kullanılarak yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, Tam sentetik katkısız yağ PAO6, sınır yağlama koşulları)	129
Şekil 6.99	: Katkısız yağ kullanılarak yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo ₂ N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, base: Tam sentetik katkısız yağ PAO6 ve 0W40 obil yağ, sınır yağlama koşulları).....	129
Şekil 6.100	: MoN kaplamada çizik testi sırasında oluşan izin orta ve uç kısımlarının fotoğrafları	131
Şekil 6.101	: MoN-at.%1.35Ag kaplamada çizik testi sırasında oluşan izin orta ve uç kısımlarının fotoğrafları	131
Şekil 6.102	: MoN ve MoN-at.%1.35Ag kaplamalara ait çizik testi sonuçları....	132

Şekil A.1	: Mo-N-Ag kaplamalara ait çizik testi grafikleri (Fn: uygulanan normal kuvvet, Fr: sürtünme kuvveti, maksimum yük 80 N, yükleme hızı 80N/dk, Rockwell C elmas uç).....	153
Şekil A.2	: Çizik testi sonucunda MoN-Ag kaplamalarda oluşan izlerin uç ve orta bölümlerinin optik mikroskop görüntüleri	154
Şekil A.3	: Çizik testi sonucunda Mo ₂ N-Ag kaplamalarda oluşan izlerin uç ve orta bölümlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	155

Mo-N-Ag NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE TRIBOLOJİSİ

ÖZET

Her geçen gün gelişen teknolojiyle beraber kötü tribolojik şartlarla mücadele edebilecek kaplamalara olan ihtiyaçta artmaktadır. Bu yüzden, alışlageldik kaplama sistemleri ile sağlanamayan özelliklere gereksinim vardır. Sert kaplamalar mekanik açıdan dirençli olmalarına karşın genelde tribolojik özellikleri iyi değildir. Katı yağlayıcı olarak kullanılan elmas benzeri karbon ve MoS₂ kaplamalar ise abrazif aşınmaya direnç gösteremeyecek kadar yumuşaktırlar. Ayrıca çevresel kullanım koşulları sınırlıdır. Tribolojik uygulamalar için ihtiyaç duyulan özellikleri sağlayabilecek yapı, istenen tribolojik şartlara göre özellikleri geliştirilebilen nano kompozit kaplamalardır.

Günümüzde nano kompozit kaplamaların üretimi ile ilgili iki ana uygulama vardır. Bu uygulamalardan ilki, sert ve birbiri içerisinde çözünmeyen iki fazın (nc-TiN/a-Si₃N₄; a-TiSi₂-nc-TiSi₂ gibi) bir kaplamada birleştirilmesi temeline dayanır. Diğer yaklaşım ise biri sert (MeN) ve diğeri bu sert yapı içerisinde çözünmeyen yumuşak fazın aynı kaplama yapısı içerisinde birleştirilmesi (Zr-Cu-N, Cr-N- Cu, Ti-Cu-N ve Mo-Cu-N gibi) esasına dayanır. Bu kaplama sisteminde, biri metal nanokristalin bileşeni olan nitrür fazını oluşturken, diğeri oluşan filmle herhangi bir reaksiyona girmeden büyüyen filmin yapısına katılır. Son yıllarda nanokompozit kaplamaların üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır.

Tribolojik uygulamalar açısından, yapısında yumuşak ve sert fazları birlikte bulunduran kaplamalar oldukça ümit vadetmektedir. Yumuşak ve sert fazların istenilen tribolojik uygulama için uygun olarak seçilmesi mümkün olmaktadır. Bu konuyla ilgili temel yaklaşım, yük taşıma özelliğinden yararlanmak üzere sert (MoN gibi) faz ile yumuşak fazın (bakır, gümüş, kalay ve antimuan gibi) veya bunların arasında gerçekleşecek tribo-kimyasal reaksiyon sonucunda oluşabilecek yapıların yağlayıcı olarak kullanılması temeline dayanır.

Bu çalışmada, Mo-N-Ag esasına dayanan sert-yumuşak faz nano kompozit kaplamalar kullanılarak yukarıda bahsedilen yaklaşımın geçerliliğinin araştırılması ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Daha önce laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda diğer sert nitrür kaplamalara kıyasla daha üstün tribolojik özelliklere sahip olduğu tespit edilen Mo-N yapısı, sert faz olarak seçilmiştir. Gümüş ise özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında katı yağlayıcı olarak kullanılan, düşük kayma özelliklerine sahip yumuşak bir malzemedir. Ayrıca gümüş, sert fazın oksitleriyle katı yağlayıcı bileşikler (gümüş molibdat gibi) oluşturabilecek bir potansiyele sahiptir. Ayrıca gümüş, formüle edilmiş yağların içerisinde bulunan yağ katkıları ile reaksiyona girerek yağlayıcı karaktere sahip yapılar da oluşturabilir.

Bu çalışmada, kaplamanın sürtünme davranışı üzerinde etkili parametreler, kimyasal kompozisyon ile kalmayıp, kayma rejimi, sıcaklık, yağlama ve karşıt yüzey malzemesinin türü olarak da ele alınmıştır. Sürtünme-aşınma deneylerinde elde edilen sonuçlar ile oluşan aşınma parçacıkları arasındaki ilişki irdelenmiştir. Bu amaçla mikro-Raman spektroskopisi kullanılarak aşınma sırasında oluşan yapılar karakterize edilmiştir. Mo-N-Ag nano-kompozit kaplamalarının incelendiği bu çalışma, tribolojik araştırmalara iki önemli yenilik getirmektedir. Bu yeniliklerden birincisi, çalışmada kaplama kompozisyonunun yanı sıra sistemin tribo-mekanik ve kimyasal etkilerinin de dikkate alınmış olması; ikincisi ise Mo-N-Ag nano-kompozit kaplamaların üretiminde, daha önce araştırma grubumuz tarafından MeN-X yapısındaki kaplamaların üretildiği katodik ark ve manyetik alanda sıçratması yöntemlerinin ilk defa bir arada kullanılmış olmasıdır.

Molibden nitür ve Mo-N-Ag nanokompozit kaplamalar, katodik ark ve katodik ark ile manyetik alanda sıçratma sistemlerinin beraber kullanıldığı hibrit fiziksel buhar biriktirme tekniği kullanılarak, sertleştirilmiş M2 takım çeliği malzemeleri üzerine kaplanmışlardır. Taban malzemeler metalografik olarak pürüzlerinden arındırıldıktan sonra 1µm'lik elmas süspansiyon kullanılarak parlatılmış, ardından kaplama öncesi sırasıyla ksilen, aseton ve izopropil alkol kullanılarak ultrasonografik banyoda temizlenmişlerdir. Katot önünde sabit tutulan taban malzemeler -600, -800 ve -1000 V DC bias uygulanarak 2 dakika süreyle molibden iyonlarıyla bombardıman edilerek ısıtılmışlardır. Kaplamaların taban malzemeye yapışmalarını arttırmak amacıyla 2 dakika boyunca -100V bias altında Mo kaplama yapılmıştır.

Kaplamaların sertlikleri Vickers batıcı uca sahip dinamik ultra sertlik cihazında (Fischerscope H 100), 20 mN yükün 0.5 s aralıkla 120 adımda kaplamaya uygulanmasıyla ölçülmüştür.

Kaplamalarda oluşan fazlar üzerinde ince film aparatları da bulunan düşük açılı XRD cihazı kullanılarak incelenmiştir. XRD incelemelerinde X-ışınları kaynağı olarak Cu-K α kullanılmış, 40 kV hızlandırma voltajı ve 40 mA akım değerlerinde, 20–120° arasında 2° giriş açısıyla incelemeler gerçekleştirilmiştir. Kaplamalarda oluşan fazlar JCPDS veri tabanı kullanılarak tespit edilmiştir.

Kaplamaların büyüme morfolojisi ve aşınma izlerinin incelenmesi amacıyla EDS analiz cihazına sahip taramalı elektron mikroskopu sistemi kullanılmıştır. Aşınma sonucu oluşan aşınma izleri üç boyutlu optik profilometre (Veeco Wyko NT 1100) yardımıyla incelenmiştir. Aşınma ürünlerinin incelenmesi amacıyla ise mikro-Raman (Jobin-Yvon Horiba HR800) cihazı kullanılmıştır.

Mo-N-Ag kaplamaların inert ve çelik malzemelere karşı tek yönlü aşınma davranışını incelemek amacıyla disk üzeri top aşınma cihazı kullanılmıştır. Karşıt malzeme olarak 10 mm çapa sahip Al₂O₃ ve 440C çelik toplar kullanılmıştır. Kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülükleri 0.020 ila 0.035 arasındadır. Al₂O₃ kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneylerinde yük olarak 2 N ve 5 N uygulanmış, deneyler 10 cm/s ve 20 cm/s hızlarda gerçekleştirilmiştir. 440C top kullanılması durumunda ise 20 cm/s hız ve 2 N yük altında sürtünme ve aşınma deneyleri yapılmıştır. Tüm deneylerde toplam hareket mesafesi 500 m olarak seçilmiş, testler atmosferik şartlarda yapılmıştır. Sürtünme-aşınma deneyleri sonrası oluşan izler üç boyutlu optik profilometre, aşınma parçacıkları ise mikro-Raman kullanılarak incelenmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak kaplamaların karşılıklı ve kazımalı aşınma koşullarındaki sürtünme-aşınma davranışları, sisteminde ısıtma ünitesi bulunan kazımalı aşınma

cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu deney düzeneğinde ise Al_2O_3 topraklar kullanılmıştır. Karşılıklı aşınma deneylerinde 5 N, kazımalı aşınma deneylerinde ise 2 N yük uygulanmış ve her iki deneyde 10 Hz frekans değerinde gerçekleştirilmiştir. Kazımalı aşınma sırasında bir seferde alınan mesafe 100 μm , karşılıklı aşınma deneylerinde ise 850 μm olarak seçilmiştir. Toplam test süresi 34 dakikadır (20400 tekrar). Testler oda sıcaklığında, 50 °C ve 100 °C sıcaklıklarda yapılmıştır.

Kaplamaların sınır yağlama koşullarındaki aşınma davranışlarını incelemek amacıyla disk üzeri pim cihazında (CSM Tribotester) katkısız ve katkılı yağlar kullanılarak sürtünme-aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karşıt malzeme olarak M50 çelik pimler kullanılmıştır.

MoN ve Mo_2N kaplamaların büyüme morfolojileri yapıya gümüşün girmesiyle kolonsal yapıdan sapmakta ve daha yoğun bir kaplama yapısı oluşmaktadır. Yüksek gümüş içeriklerinde Mo-N-Ag kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin arttığı tespit edilmiştir. Sert MoN tanelerinin yumuşak gümüş yapısıyla çevrelenmesi sonucunda artan gümüş içeriği ile kaplamaların sertlik değerleri azalmıştır. Tane sınırlarında bulunan gümüş, tane sınırlarını artırır, tane sınırı kaymasına yardımcı olur ve lokal olarak kolayca plastik deformasyon oluşumuna neden olur. MoN kaplama için 54 GPa, Mo_2N kaplama için ise 43 GPa olan sertlik değerleri atomik olarak %20'nin üzerinde gümüşün yapıya girmesi sonucunda MoN-Ag kaplama için 13 GPa, Mo_2N -Ag kaplama için ise 11 GPa değerine kadar azalmıştır.

Kaplamaların inert karşıt malzemeye karşı tek yönlü sürtünme-aşınma özelliklerinin incelenmesi amacıyla, Al_2O_3 topraklar kullanılarak disk üzeri top aşınma cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların yüke ve hareket hızına bağlı olarak sürtünme ve aşınma davranışlarının incelenmesi amacıyla üç farklı kombinasyon (2 N–10 cm/s, 2 N–20 cm/s ve 5 N–20 cm/s) kullanılmıştır. Bu sistemle incelenen kaplamalardan en yüksek Ag içeriğine sahip olan kaplamaların dışında, diğer kaplamalarda önemli bir aşınma görülmemiştir. Hareket hızının artması ile sürtünme katsayısı düşmüş ve karşıt yüzey daha az aşınmıştır. Kaplamalara Ag ilavesinin getirdiği en büyük yarar, karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalarda görülmektedir. Bileşiminde at.%10 Ag bulunan Mo_2N -Ag kaplamaya karşı kullanılan topraklarda, tüm deney şartlarında aşınma meydana gelmediği görülmüştür. Aşınma izleri üzerinde mikro-Raman kullanılarak yapılan incelemeler sonucunda molibden oksit ve gümüş molibdat formundaki aşınma parçacıklarının sürtünme ve aşınmanın düşmesine neden olabileceği sonucuna varılmıştır.

Tek yönlü sürtünme-aşınma deneyleri sırasında 440C çelik toprakların kullanılması durumunda kaplamaları aşınma davranışları tamamen değişmiştir. Burada aşınma mekanizmasını, demir esaslı karşıt malzeme etkisiyle oluşan aşınma ürünlerinin yapısı kontrol eder. Karşıt yüzey üzerinde oluşan, gevrek ve yapışma özelliği kötü demir oksidin yapısı, karşıt yüzey aşınmasını arttırmakla kalmaz, kaplamalarda da belli bir miktar aşınmanın oluşmasına neden olur. Gümüş ilavesinin yararlı etkisi, çelik toprakların aşınma hızları üzerinde daha belirgin olarak görülür. Artan gümüş miktarıyla beraber çelik topraklarda meydana gelen aşınma miktarı da azalır. MoN yapısı içerisine at.% 1.35 Ag ilavesi ile elde edilen kaplama ise, aşınma hızının $1.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'den $0.71 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'ye düşmesine sebep olmuştur.

Kaplamaların yüksek genlikli iki yönlü aşınma davranışları da deneysel olarak incelenmiştir. Karşılıklı aşınma deneyleri sırasında, temas noktalarındaki sıcaklık oldukça yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu koşullarda oksitlerin katı yağlayıcı gibi davranarak sürtünme ve aşınmayı azaltacağı düşünülmektedir. Fakat artan sıcaklıkla

beraber temas noktalarında bulunan gümüş oksit yapısının bozunması, at.% 8'in üzerinde Ag içeren kaplamalarda ciddi aşınmaların meydana gelmesine sebep olur. Kaplama ve karşıt malzeme yüzeyinde biriken metalik gümüşün oluşturduğu Ag-Ag kontağı, sürtünme katsayısı ve aşınmanın artmasına neden olur. En yüksek aşınma değerleri, 100 °C'de yapılan aşınma deneylerinde yüzeyde absorplanmış suyun yüzeyden buharlaşıp ayrılması sonucunda gözlemlenmiştir. Bu deney şartları ve sıcaklıklarda düşük Ag içeriğine sahip kaplamalar ve katkısız MoN, Mo₂N kaplamalarda önemli bir aşınma görülmemiştir.

Kazımalı aşınma deneylerinde elde edilen sonuçlar, karşılıklı aşınma deneylerine benzerlikler göstermektedir. Karşılıklı aşınma deneylerinden farklı olarak yüksek Ag içeren kaplamalardaki aşınma miktarı, yükselen sıcaklıkla beraber azalır. Kazımalı aşınma deneyleri sırasında, yüksek Ag içeriğine sahip (>at.%20) kaplamada sıcaklığın 100 °C'ye çıkarılması sonucunda gümüşün yumuşaması nedeniyle, meydana gelen aşınma miktarı azalmıştır.

Aşınma izleri üzerinde mikro-Raman kullanılarak yapılan incelemeler, aşınma izi içerisinde oluşan yağlayıcı oksitlerin ya da molibdatların sürtünme ve aşınmanın azalmasını sağladığını göstermektedir. Ancak burada iki önemli nokta göz önünde bulundurulmalıdır. İlk olarak oluşan oksit yapısı yumuşak olmalı, ikinci olarak da yapı yüzeye çok iyi yapışmalıdır. Yumuşak fakat yapışma özelliği iyi olmayan MoO₃ yapısı aşınma deneyleri sırasında temas bölgesinden kopmaktadır. Bunun sonucu olarak sürtünme ve aşınma miktarları da artmaktadır.

Mo-N kaplama yapısı içerisine gümüşün avantajı, sınır yağlama koşullarında yapılan sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda elde edilmiştir. Gümüş, etkisini çelik esaslı karşıt malzemenin aşınmasını ve sürtünme katsayısını azaltarak göstermektedir. Sürtünen yüzeyler üzerinde oluşan düşük kesme gerilmesine sahip tribofilm, zor koşullar altında karşıt malzemede meydana gelen aşınmayı azaltır. Formüle edilmiş tam sentetik motor yağı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda at.% 10'a kadar Ag içeren kaplamalarda herhangi bir aşınma meydana gelmemiştir. Bu etki yalnızca formülize edilmiş yağda değil aynı zamanda katkısız yağda da görülmüştür. Katkısız yağ kullanıldığında bile MoN-at.%1.35Ag kaplamaya karşı kullanılan pimde meydana gelen aşınma miktarı katkısız MoN kaplamanın 1/15'i kadardır. Bu sonuçlar, gümüş ve yağ içeriğindeki katkı malzemelerinin reaksiyonu sonucu temas noktalarında oluşan yağlayıcı ve yüksek yapışma özelliğine sahip tribo-filmelerin sürtünme ve aşınmayı azalttığı şeklinde açıklanabilir.

PRODUCTION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Mo-N-Ag NANOCOMPOSITE COATINGS

SUMMARY

Increasing demands of modern technologies require coatings that can combat with the adverse tribological conditions. Hence coatings with unusual combinations of properties that can not be met by conventional coatings are needed. Hard coatings are robust mechanically but do not generally exhibit good friction properties. Solid lubricant coatings, (such as DLC, MoS₂) are often too soft to resist abrasion and can be used only at limited environmental conditions. One of the candidates that can meet increasing tribological requirements is nanocomposite coatings that can be formulated (tuned) according to the tribological conditions.

Currently, two main practices exist for the production of nanocomposite coatings. In the first one, the nanocomposite structure is obtained by the combination of two hard and immiscible phases in one coating (e.g., nc-TiN/a-Si₃N₄; a-TiSi₂-nc-TiSi₂) while in the other practice, the mixture of one hard (MeN) and one soft (X) immiscible phase (e.g., Zr-Cu-N, Cr-N-Cu, Ti-Cu-N and Mo-Cu-N) are used. In these coatings, one metal may be converted into nitride as a nanocrystalline phase and the other participated in the growing film without any reaction. In recent years interest in nanocomposite coatings have considerably increased. One can find numerous studies in the literature that deal with the production, characterization, and application of these coatings.

The coatings with hard-soft structure have a very promising structure with respect to tribological applications. One can easily formulate these coatings by selecting the hard and soft phase combinations for the required tribological application. The main approach used in these formulations relies on functioning of the hard phase (such as MoN) as load bearing material and soft phase (copper, silver, tin, antimony etc.) or their compounds that are formed through tribochemical reactions as the lubricant phase.

In this study, further verification and development of this approach is aimed using a hard-soft nanocomposite system based on Mo-N-Ag. Mo-N is selected as the hard phase because of its better tribological properties compared to other hard nitrides as determined in the previous studies of this laboratory. On the other hand silver is an easily shearable soft material that is mainly used in high temperature applications as solid lubricant. Silver also has a potential of forming solid lubricant compounds with the oxides of the hard phase (such as silver molybdates) and it can also react with the formulated oil ingredients and form lubricous structures. For achieving this aim, not only the effect the composition of the coating material but also the effects of different sliding regimes, temperature, lubrication, and the type of counter face material on the tribological behavior is investigated and the results are correlated with the character of the debris that are determined with micro-Raman spectroscopy.

Hence, this is a unique study, in which the tribological behavior of the Mo-N-Ag nanocomposite coatings is investigated in detail by taking into consideration both formulation of the coatings and the tribo -mechanical and -chemical properties of the system. Moreover, in this study a hybrid coating system based on cathodic arc and magnetron sputtering that is previously used extensively in our group for the production of other MeN-X type structures, is used for the first time for the production of Mo-N-Ag nanocomposite coatings.

Molybdenum nitride and Mo-N-Ag (Me-N-X type) nanocomposite coatings were deposited using cathodic arc and cathodic arc + magnetron sputtering hybrid physical vapor deposition techniques. Hardened M2 discs were used as substrates. The discs were metallographically ground and finally polished with 1 μ m diamond suspension and ultrasonically cleaned in xylene, acetone and then propanol prior to coating. All substrates were heated by molybdenum ion bombardment by applying a DC bias of -600, -800 and -1000 V each for 2 minutes in front of the arc PVD cathode. A molybdenum interlayer was deposited to improve the adhesion of films at -100 V bias for 2 minutes.

Hardness of the coatings were measured with a dynamic ultra micro-hardness tester (Fischerscope H 100) equipped with an elongated Vickers type indenter; a total load of 20 mN was applied in 120 steps with a time interval of 0.5s at each step.

The phase structure of the coatings was analyzed by a glancing angle X-ray diffractometer with a thin film attachment (Philips Model PW 3710) using Cu-K α radiation within the 2θ range of 20-120° with an accelerating voltage of 40 kV and current 40 mA. The θ scan method with a fixed incidence angle of 2° was used. Phases in the film were identified by matching the diffraction peaks with those of JCPDS database.

EDS equipped field emission scanning microscope (Jeol JSM 700F) was used for investigation of coating growth and wear tracks morphology. Wear tracks and debris composition were examined by 3D profilometer (Veeco Wyko NT 1100) and micro-Raman (Jobin-Yvon Horiba HR800), respectively.

In order to investigate the unidirectional wear behavior of Mo-N-Ag nanocomposite coatings against the inert and steel materials, ball on disc wear test machine was used. The counter face materials were Al₂O₃ and 440C steel ball with a diameter of 9.5 mm. Ra surface roughness of samples was 60 $\pm$ 10 nm. A normal load of 2 and 5 N and velocities of 10 cm/s and 20 cm/s were used during the tests in which Al₂O₃ ball was used as a counter face. In experiments where 440C steel ball was used as counter face, 2N load and 20cm/s velocity was selected. The total distance of tests was 500 m. Tests were performed at atmospheric conditions. After the tests, the wear tracks and wear debris characteristics were examined by 3D profilometer and micro-Raman spectroscopy.

The temperature dependent reciprocating and fretting wear behavior of Mo-N-Ag nanocomposite coatings was investigated with reciprocating wear test machine equipped with a heating unit. The counter face material was an Al₂O₃ ball with a diameter of 10 mm. 2 N and 5 N normal loads at fretting and reciprocating tests respectively with a frequency of 10 Hz was applied in both test. The amplitude of sliding movement was 850 μ m for reciprocating and 100 μ m for fretting tests. The total duration of the tests was 34 minutes (about 20400 cycles). Tests were performed at RT, 50, 100°C.

Pin on disc tribotester (CSM tribotester) was employed for evaluation of wear behavior of coatings under boundary lubrication conditions with used two different types of oils, namely, base and fully formulated oil. M50 pins were used as a counter face material.

MoN and Mo₂N coating growth morphology was changed from columnar to featureless with the addition of Ag. At high Ag content coatings increase in the surface roughness of Mo-N-Ag coatings was observed. Hardness of the coatings decreased with increasing silver contents due to the increase of the amount of silver that is surrounding the hard Mo-N grains that leads to grain size refining (reverse Hall-Patch effect). Ag at the grain boundaries enlarges the grain boundary region, promoting grain boundary sliding and allowing easier local plastic deformation to occur. The hardness for MoN /Mo₂N coatings (54GPa for MoN and 43 GPa for Mo₂N) decreased to a minimum of 13-11GPa with the addition of silver higher than 20%.

Investigation of unidirectional wear behavior of coatings against inert material was conducted using ball on disc wear testing machine with Al₂O₃ balls. Three different test procedures were followed for the investigation of the effect of speed and load on the wear behavior of coatings (i.e. 2N-10cm/s, 2N-20cm/s and 5N-20cm/s). After the ball on disc tests, there was not any important wear depth on whole coatings except the ones with the highest silver contents. Increasing of velocity resulted in the decrease of both coefficient of friction and counter body wear. Addition of silver into the coating structure showed its major beneficial effect on counter face wear. This effect was most prominent for Mo₂N-Ag coatings with 10 % silver in which no wear trace was present on alumina balls under all experimental conditions used in the study. The micro-Raman investigations conducted on wear tracks indicated the formation of lubricious molybdenum oxides and silver molybdates which may explain the evolution of tribological behavior of the tribosystem.

Wear behavior of coatings changed when 440C steel ball was used as counter materials in unidirectional wear tests. In these tests the nature of wear debris formed by the wearing of iron based counter face controlled the tribological behavior. Brittle and non-adhering iron oxides formed by the oxidation of counter face not only accelerated the wear of the counter body but also exerted limited wearing effect on the coated surfaces. Beneficial effect of silver addition was observed on the wear rate of steel balls. Increasing silver content decreased the counter face wear. With the addition of 1.35at% Ag into MoN, a decrease in wear rate from $1.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ to $0.71 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ was achieved.

Experimental investigations were also conducted to find the wear properties of coatings under high amplitude bidirectional wear conditions. During the reciprocating experiments the contact point temperature can increase to very high values. In these conditions, produced oxides have been usually considered as friction and wear reducing agents by acting as a solid lubricant. But decomposition of silver oxide to the metallic silver, formed under harsh friction conditions and increasing temperature, caused serious wear of the high silver (>at.%8) contained coatings. Ag-Ag contact formed between the ball and coating surface caused high wear and high coefficient of friction for high silver containing coating. The test temperature had a strong influence on the wear rate of the higher silver (>at.%8) coatings. The maximum wear rate was observed at experiments conducted at 100°C, because of the

desorption of water. No distinguishable wear was present on MoN, Mo₂N and low silver containing Mo-N coatings at all temperature range.

Fretting wear behavior of coatings was similar to the reciprocating tests. But quantity of wear with high silver containing coatings (>at.%20) decreased with the increasing temperature. Especially wear volume of high silver coatings decreased at 100°C because of the high temperature softening of silver under high frequency movement.

Observations of the wear traces with the micro-Raman investigation showed that formation of lubricious oxide and silver molybdate into the wear track caused a decrease both wear and friction. But two important points must be considered; first structure of the new species (oxide or silver molybdate in this case) must be soft and secondly they must be strongly adhered to the surface. Soft but non-adherent MoO₃ wear out of the contact zone.

The most beneficial effect of silver additions into Mo-N based coatings was observed in tribological tests conducted under boundary lubrication conditions. Silver addition showed its beneficial effect by lowering the wear of steel counter face material and decreasing the coefficient of friction. Low-shear tribofilms forming on sliding surfaces decreased wear of counter materials under severe tribological conditions. In wear tests conducted using fully formulated synthetic oil no distinguishable wear was present on coatings containing silver up to 10%. This beneficial effect was not only observed in formulated oils but also in base oils. Even in base oil wear rates of the pins running against MoN-at.%1.35Ag coatings were 15 times lower than the pins running against pure MoN coatings. These results may be explained by the formation of lubricious well adherent films at the tribocontact through synergistic effects created by the reaction of silver with the ingredients of the oil.

1. GİRİŞ

Birbirleri ile temas halinde olan yüzeylerden, mekanik etkilerle oluşan malzeme kaybı, yüzyıllardır insanoğlunun karşılaştığı mekanik problemlerinin başında gelmiştir. Dünyadaki mekanik enerjinin 1/3'ünün mekanik kayıplara harcandığı düşünülürse, sürtünme ve aşınmanın önemi daha da iyi anlaşılabilir. Teknolojik ilerlemelerle birlikte sürtünme ve bunun neden olduğu aşınma problemlerinin aşılması için birçok yöntem uygulanmıştır. Bunlardan en eski ve en sık kullanılanı sıvı yağlamadır. Başlangıçta kullanılan sıvı hayvansal yağların yerini günümüzde sentetik yağlar almıştır. Sıvı yağlama prosesi yaygın kullanılan bir yöntem olmasına karşın, özellikle başta yüksek sıcaklık olmak üzere vakum, radyasyon ve yüksek temas basıncı olan uygulamalarda ya yetersiz olmakta ya da yağların özelliklerinin bozunması sonucunda tamamen etkisiz kalmaktadır. Günümüz ileri teknolojilerinde özel uygulamalar için sıvı yağlar, yerini katı yağlayıcılara bırakmıştır[1].

Günümüzde sürtünme ve aşınma problemlerinin çözümünde en çok başvurulun yöntemlerden birisi ince film kaplamalardır[2]. Taban malzeme özelliklerinden çok farklı özelliklere sahip kaplama materyallerini yüzeye biriktirerek yüzey özelliklerini değiştirme temeline dayanan kaplama proseslerinin kullanımı ile üstün tribolojik özelliklerin elde edilmesi mümkün olmuştur.

Yirmi yıldan uzun bir süredir Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yada Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemleri kullanılarak geçiş elementlerinin nitürleri yüzey koruma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde TiN kaplamalar endüstriyel uygulamalar içinde en yaygın olarak kullanılan kaplamalardır.

Tribolojik amaçlarla yapılan kaplamalarda karşılaşılan en büyük problem, yeterince sert ve aynı zamanda da yüksek tokluğa sahip kaplamaların üretimidir. Normalde kullanılan fiziksel buhar biriktirme veya kimyasal buhar biriktirme metotlarıyla elde edilen kaplamalar yüksek sertliğe sahip olmaların rağmen, düşük toklukları nedeniyle kullanım sırasında, özelliklede yumuşak taban malzeme üzerine kaplanmışlarsa, düşük performans göstermektedirler. Aynı şekilde yüksek tokluğa

sahip malzemelerin sertliklerinin düşük olması da bu malzemelerin kullanımı sınırlandırmaktadır. Bu iki özelliği bir araya getirebilmek yani hem yüksek tokluğa hemde yüksek sertlik değerine sahip kaplama üretiminde nanokompozit kaplamalarla mümkün olmaktadır[3-13].

Benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sentezlemeyi mümkün kılması, son yıllarda nanoyapılı kaplamalara olan ilgiyi önemli derecede arttırmıştır. Yüzeyle ilgili oldukça karmaşık özelliklerin üretimini mümkün kılan bu yapılar kullanılarak optik, elektronik, manyetik amaçlı birçok malzemenin üretimi mümkündür.

Yıllardır uygulana gelen kaplama işlemi de nano teknolojinin yaygın kullanımından nasibini almıştır. Nano boyutlu olarak üretilen çok katlı veya kompozit kaplamaların kullanımı ile normal kaplama anlayışında da ciddi değişiklikler meydana gelmiştir. Bu kaplamalar, kullanım alanına göre geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Örneğin optik amaçlı kaplanan kuantum noktacık (quantum dot) yapıları ile mavi led ve lazer elde edilmiştir. Elektronların nano ölçeklerde yapılan kuantum kuyularında yüzlerce kez daha hızlı gitmeleri prensibine dayanan bu aygıtların çok önemli kullanım alanları vardır. Tribolojik uygulamalarda ise 100 GPa sertliğe kadar çıkabilen kaplamaların üretimi [14] ancak nano kompozit yaklaşımı ile mümkün olmuştur.

Nano yapılı kaplamaların üretimi için nano skalada çok katlı kaplamalar, süperlatis kaplamalar gibi pek çok model vardır. Nano yapılı kaplamaların üretiminde arayüzey hacmi, kristal boyutu, tek tabaka kalınlığı, yüzey ve ara yüzey enerjisi, dokusu, epitaksiyel gerilme ve şekil değiştirme gibi pek çok faktör, kaplama sistemi ve proses parametrelerinin seçimi için göz önüne alınmalıdır[15].

Bir nano kompozit yapı bir nano kristalin faz ve bir amorf faz veya iki nanokristalin fazdan oluşan en az iki fazdan meydana gelir. Nanokompozit kaplamalarda önemli derecede sertlik artışı gözlenir. 20 GPa'dan daha sert malzemeler sert, 40 GPa'dan sert olanlar süper sert ve 80 GPa'dan sert olanlar ise ultra-sert malzemeler olarak adlandırılır. Nano kompozit kaplamalar, kaplamanın dizaynı ve uygulamasına bağlı olarak, sert, süper sert ve ultra sert olabilir[16].

Nano yapılı kaplamalar pek çok alanda uygulandığı gibi sürtünme ve aşınma uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano yapılı kaplamalar tek başlarına kullanılabildiği gibi, katı yağlayıcı özelliğe sahip MoS₂, WS₂ gibi lameler

katı yağlayıcılara üçüncü bir bileşenin eklenmesi ile elde edilen kaplamalarda performansta önemli gelişmeler sağlamaktadır[17].

Nano kompozit kaplamaların üretimi için günümüzde farklı teknikler kullanılmaktadır. Lazerle buharlaştırma, termal buharlaştırma, iyon kaplama, iyon implantasyonu, magnetron sıçratma, kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD) gibi pek çok yöntem nanokompozit kaplamalar üretmek için kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın olarak kullanılan, manyetik alanda sıçratma yöntemidir. Bu kaplama yöntemlerinin ikili veya üçlü kullanımı da, son yıllarda uygulanmaya başlanmıştır. Böylece her kaplama sisteminin kendine has özelliklerini, tek bir kaplama üzerinde birleştirme olanağının yanı sıra, farklı kaynaklar (seramik-metal) kullanılarak kompozit yapıların üretimi de mümkün olmuştur.

Çok sert olan molibden nitrür kaplamalara yumuşak elementlerin (Cu, Ag gibi) ilavesi ile elde edilen kaplamalar, kuru şartlarda TiN den daha başarılı olmanın yanında, özellikle yağlı ortamlardaki sürtünme ve aşınma özellikleri açısından çok daha üstün özellikler göstermektedir. Molibden esaslı kaplamalar, üstün özellikleri nedeniyle araştırma grubumuz tarafından oldukça detaylı olarak incelenmiştir[18-25]. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, Mo esaslı kaplamaların tribolojik özellikleri üzerine çok detaylı ve sistematik çalışmaların yapılmadığı görülmektedir. Bu çalışmada, üstün mekanik özelliklerinin yanında tribolojik olarak da oldukça cazip özellikler gösteren Mo-N-Ag nanokompozit kaplamaların hibrid yöntemle üretimi ve karakterizasyonu ve tribolojik özellikleri üzerine detaylı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Tribolojik testler sırasında, farklı kayma şekilleri ve sıcaklık etkileri oluşturularak bu sırada meydana gelen tribofilmlerin kimyasal karakterinin, tribolojik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiş ve gümüş katkısının sürtünme-aşınma özellikleri üzerinde oluşturduğu etkilere mekanistik bir boyut da kazandırılmaya çalışılmıştır.

Mo esaslı kaplamaların oksitlenmesi sonucu oluşan MoO_3 ün üstün yağlama özellikleri, özellikle yüksek sıcaklık yağlamaları için katı yağlayıcı olarak kullanımına imkân verir[26,27]. Fakat bu kaplamaların en büyük dezavantajı, oksidinin yüksek sıcaklıklarda ($>550^\circ\text{C}$) uçucu olmasıdır[28]. Mo-N kaplamalara ilave edilen çeşitli elementler ile bu problemin çözmek için Mo-N kaplamalara bakır ilavesi ile tribolojik olarak daha üstün kaplamalar elde edilmiştir[25]. Katı yağlayıcı

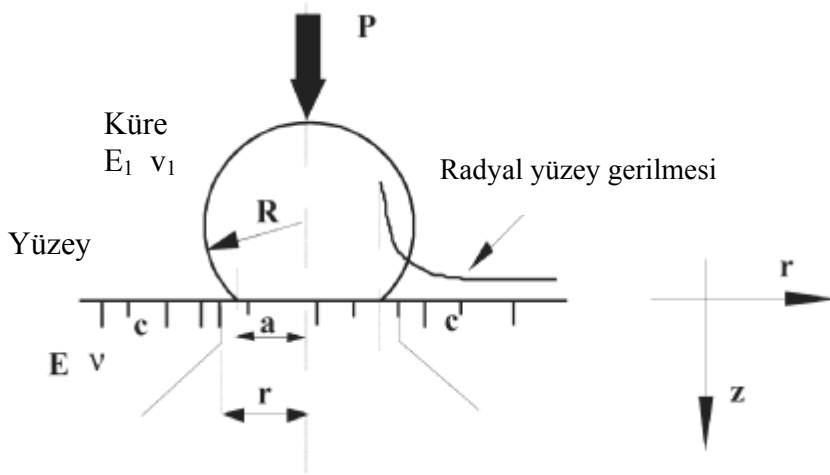
karektere sahip olan gümüşün ilavesi ile molibden esaslı nitrür kaplamaların tribolojik özelliklerini geliştirmek ve özellikle yüksek sıcaklıklar için kullanılabilecek katı yağlayıcı özelliğe sahip kaplamaların üretimi bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme ve Manyetik Alanda Sıçratma yöntemlerinin birlikte kullanımı ile elde edilen farklı gümüş içeriğine sahip MoN-Ag ve Mo₂N-Ag sert kaplamaların, sürtünme ve aşınma özellikleri, kuru ve yağlı ortam şartlarında incelenmiştir.

2. SÜRTÜNME, AŞINMA VE YAĞLAMA

Tamamen pürüzsüz ve düzgün yüzeyler hazırlamak oldukça zor bir prostestir. Özenle hazırlanıp parlatılmış yüzeylerde bile moleküler boyutta düşünüldüğünde derin vadi ve tepelerin varlığı gözlenebilir. İki katı yüzey bir araya getirildiğinde üstte kalan yüzey alt malzemedeki çıkıntılar tarafından taşınır. Parlatma tekniklerindeki son parlatma imkânları ile 100Å ila 1000Å civarı bir pürüzlülük değeri elde edilebilir. Birçok mühendislik uygulamalarında yüzey düzensizlikleri bu değerlerin çok üstündedir. Bu nedenle moleküler anlamda temas çok küçük bir bölgede meydana gelir.

İlk olarak ideal bir teması göz önüne alalım. Bu temasta pürüzlerin uçlarının tamamen yuvarlak olduğunu ve yumuşak metalin altta kalan metal olduğunu, sert metalin ise küresel yapıya sahip olduğunu varsayalım. Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilen bu sistemde sert metale P kadar bir kuvvet uygulansın.

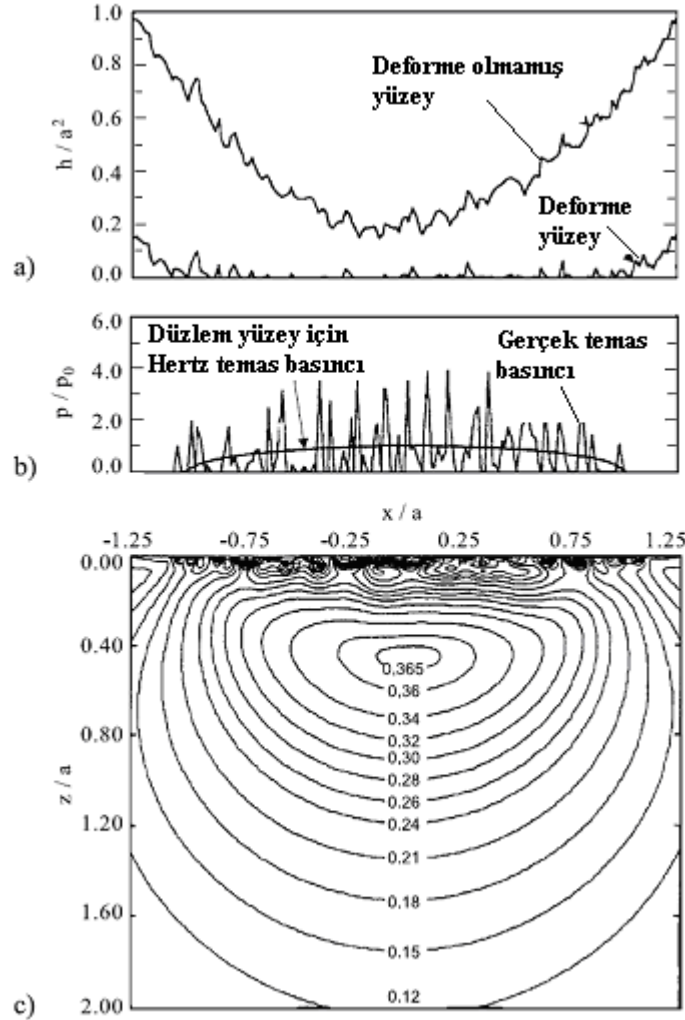


Şekil 2.1: Küresel yüzey temasıyla oluşan Hertz temas basıncı [29].

Yüzeyler P gibi bir yükü birbirlerine bastırıldığında başlangıçta yumuşak metal klasik Hertz denklemindeki gibi elastik deformasyona uğrar. Kontak bölgesinin temas yarıçapı aşağıdaki bağıntıya göre [30] hesaplanabilir.

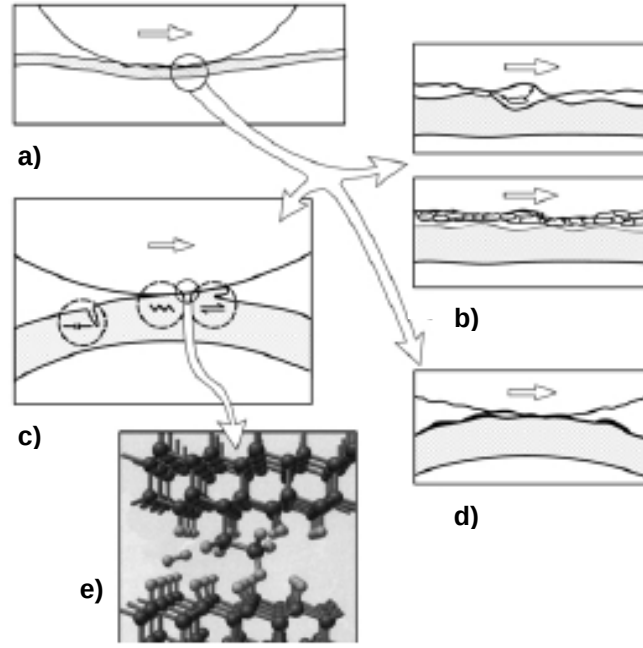
$$a = 1.1 \left[\frac{P \times R}{2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \right]^{1/3} \quad (2.1)$$

Burada R küresel kısmın yarıçapı, E_1 ve E_2 de sırasıyla yüzeyin ve batan ucun elastisite modüllerini ifade etmektedir. Bu durumda temas alanı A ($A=\pi.a^2$), $P^{2/3}$ ile orantılıdır.



Şekil 2.2: Düzlemsel bir yüzey üzerine bastırılan pürüzlü bir kürede meydana gelen a) şekil değişimleri , b) temas basınçları c) Sürtünme olmaksızın düzlemsel yüzey üzerine bastırılan kürede oluşan normalize edilmiş von Mises gerilmeleri (a =Hertz temas çapı, h = yükseklik, z = derinlik, P =basınç, P_0 =Maksimum hertz temas basıncı) [17].

Tribolojik bir sistemin analizi, farklı skalalarda sürtünme, aşınma, deformasyon ve kimyasal reaksiyonları da içerdiğinden oldukça karmaşıktır. Tribolojik bir sistem incelenirken dört farklı tip bileşenin incelenmesi gereklidir. Bunlar; makro ve mikro düzeyde mekanik etkiler, kimyasal etkiler ve malzeme transferidir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Tribolojik temas mekanizmaları a)makro mekanik b) malzeme transferi c) mikro mekanik d) tribokimyasal e) nano fiziksel [17].

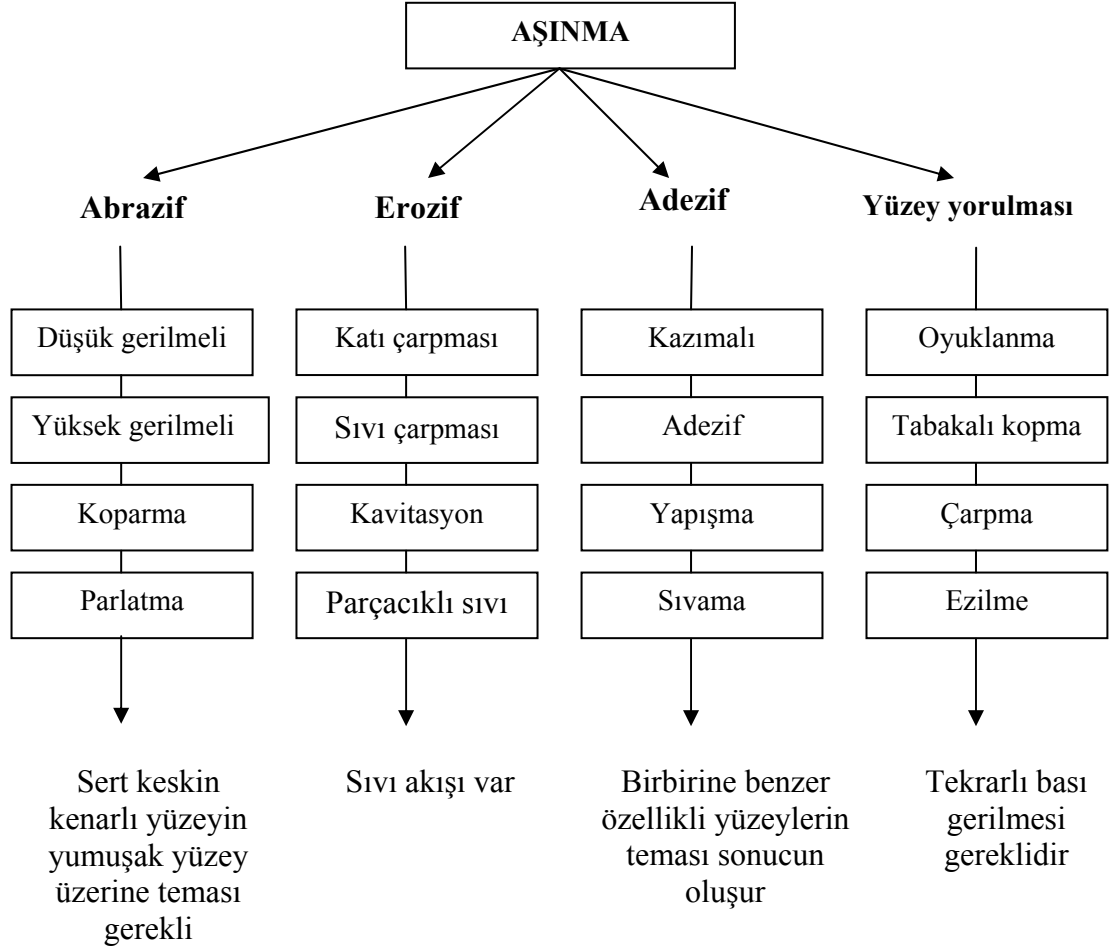
2.1 Aşınma

Aşınma birbirleri ile temas halinde bulunan yüzeylerin birbirine göre rölatif hareketi sonucunda temas eden yüzeylerde oluşan malzeme kaybıdır. İstem dışı meydana gelen aşınma tüm makine ve sistemlerin kullanımı sırasında çok ciddi ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Gelişen teknoloji, aşınma kayıplarını minimuma indirmek amacıyla çeşitli yüzey modifikasyon işlemlerini de beraberinde getirmiştir. Bunlardan en çok uygulamaya sahip olanlar şüphesiz yüzey sertleştirme ve kaplama işlemleridir.

2.2 Aşınmanın Sınıflandırılması

Literatürde farklı aşınma etkilerini tanımlamak için çok sayıda farklı terim kullanılmıştır. Temel olarak aşınma mekanizmaları Şekil 2.4'teki gibi sıralanabilir. Her bir kategoride sınırlı sayıda model açıklanmıştır. Fakat temelde aşınma dört ana grup altında incelenebilir.

Aşağıda sıralanan aşınma sistemlerine ek olarak diğer bir aşınma tipi de korozif aşınmadır. Mekanik etkilerin yanında çevresel etkiler nedeniyle meydana gelen korozyon olayı da çoğu zaman aşınmayı arttırıcı yönde etkide bulunur.



Şekil 2.4: Aşınmanın sınıflandırılması [2]

2.2.1 Abrasif aşınma

Katı bir yüzey üzerinde hareket eden sert parçacıkların veya çıkıntıların oluşturduğu, yırtılma veya çizilme aşınması olarak da bilinen ve hızlı hasar oluşumuna neden olan bir aşınma tipidir. Malzemeden daha yüksek sertliğe sahip parçacıkların malzeme yüzeyinde hareketi sonucunda sert partiküller malzeme yüzeyinden parçacık koparır. Bu aşınma modelinin bir diğer belirleyicisi de kesme veya hasar olayının gerçekleştirecek aşındırıcıların genelde keskin kenarlara sahip olmasıdır.

2.2.2 Eroziv aşınma

Katı bir yüzeyin bir sıvı veya katı parçacığı içeren sıvı ile teması sonucu oluşan mekanik etkileşim sonucunda meydana gelen malzeme kaybıdır. Bu tür aşınma sistemindeki sıvı katı yüzeyle kimyasal olarak ta reaksiyona giriyorsa bu durumda malzemenin aşınmasına mekanik etkilerin dışında korozyon olayı da katkıda bulunur.

2.2.3 Adezif aşınma

Birbiri ile temas eden ve bir birleri üzerinde rölatif hareket eden iki yüzey arasında lokal olarak bir yüzeyden bir parçacığın koparak diğer yüzeye taşınması sonucunda meydana gelen aşınma tipidir. İki katı yüzeyin bir biri üzerindeki hareketi sırasında iki yüzey arasındaki adezyon nedeniyle bu hareket karşı koyar ve bu da sürtünme kuvvetini oluşturur. Adezif aşınmada temas eden yüzeyler arasındaki bağlanma, yüzeylerden birinin veya her ikisinin birden kırılmasına neden olur. Bir yüzeydeki bağlanma diğerinden fazla olursa malzeme transferi meydana gelir. Şayet her iki yüzeyden de kopma meydana gelirse bu durumda aşınma ürünleri oluşur. Adezif aşınma teriminin kullanımındaki temel problemde burada ortaya çıkar. Adezif aşınmada temas eden iki yüzey bir başlangıç periyodundan sonra oluşan aşınma ürünleri nedeniyle bir biri ile temas edemez hale gelir ve adezyon olayı ortadan kalkar. Artık yeni oluşan aşınma modeli genelde abrazif aşınmadır.

2.2.3.1 Kazımalı aşınma

Fretting iki katı yüzey arasında meydana gelen düşük amplitütlü titreşim olarak tarif edilir. Genelde birbirine göre relatif hareket yaptığı tam olarak anlaşılmayan parçalar arasında oluşur. Fretting hareketi fretting aşınması veya fretting korozyonuna neden olur. Fretting aşınması eşleşmiş yüzeylerdeki lokal yapışmalardan başlar. Adezyon mikroskobik boyutta bağlanmalar şeklindedir. Yüzey hasarı malzemelerden birinde meydana gelen kopma sonucunda başlar. Malzeme kayıp hızı genelde düşüktür ve çoğu sistemde ihmal edilebilecek seviyededir. Fretting hasarları yüzey hasarlarının oluşturduğu çukurcukların gerilme yığılmalarına neden olduğu durumlarda önemli hale gelirler. Bu yığılmalar genelde yorulma hasarlarına yol açarlar.

Fretting olayı, hareket eden yüzeylerin herhangi biri üzerinde korozyon sebep olabilecek bir ortamda meydana geliyorsa bu durumda korozyon olayıda dikkate alınmalıdır. Korozyonun da etkili olduğu ortamda meydana gelen hasar modeli fretting korozyonu olarak isimlendirilir. Bu tip hasar mekanizması endüstriyel olarak oldukça önemlidir. Hareket eden yüzeyler arasında meydana gelen oksitler veya korozyon ürünleri aşınma hızını önemli derecede artırır.

2.2.4 Yüzey yorulması

Katı yüzeylerden tekrarlı yuvarlanma ve kayma sonucu tekrarlı yük uygulanması sonucu oluşan aşınma tipidir. Bu konuda en belirgin örneğe rulmanlı yataklarda

rastlanır. Bu tip aşınmada malzeme kaybı yüzey altı çatlakları nedeniyle meydana gelir. Yüzey altında oluşan çatlığın yüzeye ulaşmasıyla çukurcuklar oluşur.

2.3 Sürtünme ve Aşınma Uygulamaları İçin Malzeme Seçimi

Yukarıda sıralanan aşınma modelleri, malzemelerin bir veya birkaç özelliği ile yakından ilgilidir. Aşınma tipine bağlı olarak malzemeden istenilen özellikler, tablo 2.1’de sıralanmıştır.

Tablo 2.1: Aşınma mekanizmaların bağlı olarak kritik malzeme özellikleri [1]

Kritik malzeme özelliği	Aşınma Mekanizması							
	Abrazif	Erozif	Kavitasyon	Korozif	Freting	Adezif	Ergime	Yorulma
Sertlik	●	●	○	○	○	●	○	○
Tokluk	○	●	●	○	○	○	○	●
Yorulma direnci	●	●	●	○	●	○	○	●
Kimyasal reaksiyona girmeme	○	○	○	●	● ⁽¹⁾	○	○	○
Yüksek ergime noktası	○	○	○	○	○	●	●	○
Heterojen mikro yapı	●	○	○	(2)	○	●	○	○
Metalik olmayan karakter	○	○	○	●	○	●	○	○

● Önemli ○ Az önemli Uygun değil

(1) Metallerin atmosferik şartlardaki fretting aşınmasında

(2) Homojen mikro yapılar korozyona engel olur, bu durumda korozif aşınma miktarı artar

Yukarıdaki tablodan da görülebileceği gibi tüm aşınma modelleri için tek bir kritik malzeme özelliği yoktur. Bu nedenle malzeme seçimi yapılırken ilk olarak malzemenin kullanılacağı şartlardaki aşınma mekanizması detaylıca incelenmeli ve bu şartlara en uygun malzeme seçilmelidir.

2.4 Yağlar ve Özellikleri

Yağlar sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen veya tamamen önlemek ve sıcaklığın yükselişini engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Yağlayıcı maddeleri fiziksel hallerine göre katı, sıvı, yarı katı ve gaz yağlayıcılar olarak dört grup altında incelemek mümkündür. Katı, yarı katı ve sıvı yağlayıcılara ileride geniş olarak yer verilecektir. Gaz yağlayıcılar genelde fazla kullanım alanına sahip değildir.

2.4.1 Sıvı yağlar

Sıvı yağları başlıca organik (hayvansal ve bitkisel), madensel (mineral) ve sentetik yağlar olmak üzere üç grup altında incelemek mümkündür.

Organik yağlar: Hayvansal veya bitkisel kaynaklı yağlardır. İyi yağlama özelliklerine sahip olmalarına rağmen en büyük problemleri kısa ömürlü olmalarıdır. Günümüzde kullanımları oldukça sınırlıdır. Modern teknolojik uygulamalarda daha çok mineral yağlar kullanılmaktadır.

Sıvı mineral yağlar: En çok kullanılan yağ tipidir. Mineral yağlar fosil kökenli yakıtların distilasyonu ile elde edilirler. Mineral yağların maliyetleri oldukça düşüktür. Bu nedenle birçok endüstriyel uygulamada kullanılırlar.

Fosil kökenli yakıtların distilasyonu sonrasında elde edilen yağ, daha sonra rafinasyon işlemine tabi tutulur. Rafinasyon işlemi, ileri distilasyon kademeleri ve safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla çeşitli organik çözücülerin ilavesinden oluşur. Rafinasyon işleminde amaç, yüksek moleküler ağırlığa sahip mumların, aromatik hidrokarbonlar ve sülfür-azot içeren bileşiklerin ortadan kaldırılmasıdır. Mumlar, yağın katılaşmasına neden olurlar. Aromatik bileşikler, yağın viskozitesinin sıcaklıkla azalmasını şiddetlendirirler. Sülfür ve azotlu bileşikler ise aşınma yüzeylerinde korozyona sebep olarak aşınmanın artmasına neden olurlar [1].

Sentetik yağlar: Sentetik yağlar bu yüzyılın başlarında geliştirilmiştir. Sentetik yağlar pahalı olması nedeniyle başlarda fazla kabul görmemiştir. Fakat mineral yağların kullanımının yetersiz kaldığı uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir olmaları, kullanım alanlarını genişletmiştir. Mineral yağlar düşük maliyetlerine rağmen yüksek sıcaklıklarda kötü oksidasyon özellikleri, viskozite düşüşleri, güçlü oksitleyici bulunan ortamlarda yanmaları ve patlamaları, düşük sıcaklıklarda katılaşmaları gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle sentetik yağlar giderek yaygın hale gelmektedir.

Sentetik yağlar, petrolün parçalanması (cracking) sonucu elde edilen düşük moleküler ağırlığa sahip hidrokarbonlardan elde edilir. Parçalama işlemi yağda bulunan moleküllerin azaltılması amacıyla yapılır. Yüksek basınç ve katalistlerin uygulanması ile yağ içerisinde bulunan karmaşık moleküller ayrıştırılarak daha basit küçük ve daha üniform hale getirilir. Düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonlar, hassas olarak seçilen şartlar altında istenilen düşük uçuculuk ve yüksek viskoziteyi sağlayacak şekilde polimerize edilirler.

2.4.2 Yağlama mekanizmaları

Sıvı sürtünme: Metalik yüzeylerin bir yağ filmi tarafından tamamen ayrılmış olduğu sürtünme halidir. Bu sürtünme durumunda yağ filminin kalınlığı, her iki yüzeyin maksimum pürüzlülüklerinin toplamından daha fazla olmalıdır. Metalsel yüzeylerle doğrudan temas halinde bulunan yağ tabakaları, adsorpsiyon yolu ile yüzeye yapışırlar. V hızıyla hareket eden biri sabit diğeri hareketli iki metalik yüzey arasında kalan yağ filminin hareketli kısımdaki hızı V, sabit kısımda ise sıfırdır. Ara tabakalarda ise hız sabit kısımdan artan mesafeye (y) bağlı olarak sıfır ile V arasında değişir. Böylece sıvı sürtünmesi sırasında oluşan sürtünme aslında birbiri üzerinde kayan yağ tabakalarının arasında oluşmakta ve bu tabakalar arasındaki kayma gerilmelerine bağlı olmaktadır. Viskoz bir akışkanda oluşan kayma gerilmeleri

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} \quad (2.2)$$

Şeklinde belirtilebilir. Burada η : yağın vizkozitesi

du/dy ise mesafeye bağlı olarak hız değişimini ifade etmektedir.

Kayma gerilmelerine bağlı olan sürtünme kuvveti:

$$F_s = \eta \frac{du}{dy} A \quad (2.3.)$$

olarak tanımlanabilir. Burada A hareketli metal yüzeyinin yağ tabakaları arsındaki temas alanıdır.

Sürtünme katsayısı ise

$$\mu = \frac{F_s}{F} \quad (2.4)$$

olarak tanımlanabilir.

2.4.3 Yağlama şekilleri

Yağlama sırasında yağ filmlerinin kalınlığı bazen farklı durumlar olsa bile genelde 1–100µm arasında değişir. Yağlayıcı olarak sıvı ve gaz yağlayıcıların kullanıldığı sistemlere hidrodinamik yağlama sistemleri, katıların kullanıldığında ise katı yağlama sistemleri olarak isimlendirilirler. Temas eden yüzeyler ve sıvı yağlayıcılar arasındaki fiziksel ilişkiyi inceleyen hidrodinamik yağlamanın özel bir kolu elasto hidrodinamik yağlamadır. Yüzeyler ve yağ arasındaki kimyasal etkileşimi ile ilgili yağlama ise sınır yağlama ve aşırı basınçta yağlama olarak isimlendirilir. Bu tür yağlama sistemleri dışında manyetik alan uygulanarak yüzeyleri birbirinden ayırmakta kullanılan sistemler arasındadır. Fakat bu tür sistemler daha çok deneysel amaçlıdır ve çok geniş bir uygulama alanına sahip değildir. Benzer şekilde dışarıdan bir pompanın bastığı yağ yardımıyla yüzeylerin birbirinden ayrılması işlemi de hidrostatik yağlama olarak isimlendirilir. Hidrostatik yağlamada, sıvı veya gaz yağlayıcı, temas eden yüzeyler arasına dışarıdan bir pompa kullanılarak gönderilir.

a) Hidrodinamik sıvı sürtünmesi:

Hidrodinamik sıvı sürtünmesinde yağda oluşan basınç, hareketli parçaların geometrik şekilleri nedeniyle oluşur. Hidrodinamik sıvı sürtünmesinin oluşabilmesi için;

- 1- Yağda uygulanan yükü taşıyabilecek basıncın oluşması için yüzeylerin birbirlerine göre yeterli hıza sahip bir rölatif hareket yapmaları ve
- 2- Yüzeylerin bir birlerine göre belli bir açıda olmaları gerekmektedir. Şayet yüzeyler paralel ise yükü taşımak için ihtiyaç duyulan yağlayıcı film oluşmayacağı için hidrodinamik yağlama şartları oluşmaz.

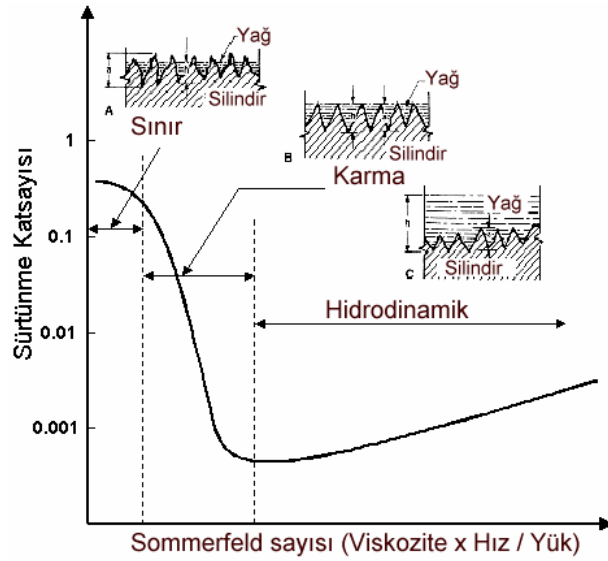
b) Hidrostatik sıvı sürtünmesi

Dış kuvvetlerin dengelenmesi ve yüzeylerin birbirinden ayrılması için gerekli olan basınç bir yağ pompası tarafından sağlanır. Bu durumda tüm sistemler için, yüzeyin kinematik ve geometrik özelliklerine bağlı kalınmaksızın, sıvı sürtünmesi sağlanabilir. Gerekli basınç dışarıdan pompayla sağlandığı için hareket etmeyen parçalarda bile hidrostatik sıvı sürtünmesi oluşturulabilir. Bu tip sistemlerde hareketin başlangıcında ve durma sırasında da sıvı sürtünmesi durumu vardır. Bu tip yağlama koşullarında yüzeylerin teması söz konusu olmadığından aşınmada yoktur.

Bu üstün özelliklerine rağmen hidrostatik sıvı sürtünmesi prensibiyle çalışan cihazlar, tesisat bakımından oldukça pahalı ve karışık sistemlere ihtiyaç duyarlar. Bu sistemlerde arıza olması ve sisteme yağ gönderilememesi durumunda, özellikle yüksek hızda çalışan elemanların direkt temasa geçmeleri durumu ciddi hasarlara neden olabilir. Modern sistemlerde bu duruma engel olmak için ek olarak uyarıcı sistemlerin kurulmasına ihtiyaç duyulur.

c) Sınır sürtünme:

Sınır yağlama ortalama film kalınlığının malzemelerin yüzey pürüzlülüğünden daha az olduğu ve yüzeydeki pürüzlerin rölatif hareket sonucunda birbirlerine temas ettiği yağlama rejimi olarak tanımlanır. Bu şartlar altında sınır yağlamayı daha iyi tanımlamak için çeşitli karakteristikler vardır. Bunlar; yük daha çok temas eden pürüzler tarafından taşınır, yağ ve yüzey arasında kimyasal etkileşimler meydana gelir, reaksiyon ürünleri yağlama prosesinin etkinliği üzerinde önemli rol oynar, bulk akışkan viskozitesi sürtünme ve aşınma üzerinde çok az etkilidir veya hiç etkili değildir [31].



Şekil 2.5: Yağlama rejimleri [32].

Sınır yağlamada bir yüzeydeki pürüzler diğer yüzeydekiler ile çarpışır. Malzeme tipi ve yüklemeye bağlı olarak bu çarpışmalar lokal olarak elastik ve plastik deformasyona ve bazı durumlarda kırılmalara neden olabilirler. Böyle çarpışmalar eşlik eden enerji dağılımı, sürtünme ve ısı oluşumuna neden olur. Lokal sıcaklıklar çok yüksek olabilir fakat kısa sürelidir ve genelde flaş sıcaklık olarak tanımlanır [31].

2.5 Katı Yağlayıcılar

Katı yağlayıcılar, sıvı yağlayıcıların kullanımının sınırlı olduğu yerlerde kolayca kullanılabilirler. Birbirlerine karşı izafi hareket yapan iki yüzey arasındaki katı yağlayıcının fonksiyonu, temelde sıvı yağlayıcılara benzer. Temas yüzeyleri üzerinde düşük sürtünme sağlamak ve aşınma hasarlarını en aza indirmek için kolay kaymayı sağlayan materyaller, katı yağlayıcı olarak kullanılırlar.

Temas eden yüzeyler arasındaki kuvvetli adezyon çoğu zaman yüksek sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma oluşumuna neden olmaktadır. Düşük kayma mukavemetine sahip malzemelere uygulanan düşük yüklerle bile malzeme deforme olur ve bunun sonucu olarak düşük sürtünme katsayısı değerleri elde edilir. Bu yüzden mekanik olarak anizotrop ve düşük kayma mukavemetine sahip malzemeler katı yağlayıcı olarak kullanılabilir.

Katı yağlayıcıları kendi içinde lameller katı yağlayıcılar, yumuşak metaller, polimerler, kompozitler ve oksit katı yağlayıcılar olarak sınıflandırmak mümkündür. Lameller yapıları katıların kristal yapılarında, aynı tabakada bulunan atomların birbirleri ile daha yakın olduğu ve daha kuvvetli bağlarla bağlandığı, tabakaların ise birbirlerinden uzak olduğu ve zayıf (van der Waals) bağlarla bağlandığı görülür. Böylece tabakaların rölatif hareket yapması kolaylaşır. Bu da düşük sürtünme sağlar. Yumuşak metallerde ise düşük sürtünmenin elde edilmesinin temeli; bu malzemelerdeki çoklu kayma sistemleri, hızlı rekristalizasyon ve toparlanmanın deformasyon sertleşmesini engellemesi oluşturur. Böylece yumuşak metalik malzemeler uzun ömürlü yağlayıcı olarak kullanılırlar. Polimerler yapılarındaki florürlerin rahat hareket etmesi, kolay şekil değiştirebilmeleri nedeniyle düşük sürtünme sağlarlar. En yaygın olarak polimer malzeme teflon olarak bilinen poli tetra flor etilen (PTFE)'dir. Kompozit yapılarda ise sert ve yumuşak fazların bir arada bulunması sonucunda farklı kullanım özellikleri sağlanabilir.

Birçok tribolojik uygulamada sürtünme ve aşınmayı azaltmak için sıvı veya gres tipi yağlayıcılar kullanılmaktadır. Fakat çok yüksek veya düşük sıcaklıklar, vakum, radyasyon, çok yüksek temas basıncı gibi ağır çalışma koşullarında sürtünme ve aşınma problemlerinin çözümü için katı yağlayıcıların kullanımı mecburiyeti ortaya çıkmaktadır. Katı yağlayıcılar yalnız başlarına veya sıvı yağlar içerisine karıştırılarak kullanılabilirler[17].

En çok bilinen katı yağlayıcılar grafit, hegzagonal bor nitrür ve MX_2 (burada M; Mo, W, Nb, Ta gibi geçiş elementlerini X ise sülfür, selenyum veya tellürü sembolize etmektedir) tipi kendine has tabakalı yapıya sahip yapılardır. Tüm bu katı yağlayıcılarda aynı paralel düzlemlerdeki atomlar arasında kuvvetli, tabakalar arasında ise zayıf (van der Waals) bağları mevcuttur. Yüzeyde oluşan bir kuvvetin etkisi ile bu tabakalar bir birleri üzerinde kolayca hareket eder. Bu ise kaymayı kolaylaştırarak düşük sürtünme oluşumuna neden olur[17].

2.5.1 Yüksek sıcaklık katı yağlayıcıları

Atmosfere açık ve $500^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sürtünme ve aşınma uygulamalarında yukarıda anlatılan lameller katılar yağlama özelliklerini kaybeder ve kullanılamaz hale gelir. Bu gibi ortamlarda kullanılan katı yağlayıcılar oksitler, florürler ve sülfatlardır. Bunlara örnek olarak

Oksitler: Re_2O_7 , MoO_3 , PbO , B_2O_3 , NiO

Floridler: CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , LiF , MgF_2

Sülfatlar: $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ katı yağlayıcılar örnek olarak verilebilir.

Oksit yağlayıcıların temel problemi gevrek olmaları ve bu nedenle de kolayca kırılıp, yüzeyden ayrılmalardır. Ayrıca çoğu oksit yağlayıcı oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda yağlama yapamaz.

Re, Ti, W, Ni, Mo, Zn, V ve B gibi elementlerin oksitleri yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük sürtünme katsayısına sahiptirler. Bununla birlikte bu tip oksitlerin katı yağlayıcı olarak kullanılabilecekleri sıcaklık aralığı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle $CuO-Re_2O_7$, $CuO-MoO_3$, $PbO-B_2O_3$, $CoO-MoO_3$ gibi karışık oksitler daha geniş bir kullanım aralığı sağlar ve daha sağlam yapılar oluşturmak için kompozit veya alaşım olarak hazırlanabilmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda oksit yapısı aşınma sonucu yüzeyden ayrılabilir, alaşımın içerisindeki maddeler oksijen potansiyelinin daha yüksek olduğu yüzeye difüze olurlar. Yeni oluşan tabakada sürtünme ve aşınmayı azaltır.

2.5.2 Katı yağlayıcıların sınıflandırılması

Katı yağlayıcılar birçok alt bölüm altında sınıflandırılabilirler. Tablo 2.2'de geleneksel olarak kullanılan ve son yıllarda geliştirilen katı yağlayıcılar sıralanmıştır.

Tablo 2.2: Çeşitli katı yağlayıcılar için sürtünme katsayıları [17].

Sınıflandırma	Örnekler	Sürtünme katsayısı
Tabakalı katılar	MoS ₂ , WS ₂ , HBN, Grafit, H ₃ BO ₃	0.002-0.7
Yumuşak metaller	Ag, Pb, Au, In, Sn	0.2-0.35
Karışık oksitler	CuO-Re ₂ O ₇ , CuO-MoO ₃ , PbO-B ₂ O ₃	0.1-0.3
Tek oksitler	B ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇ , ZnO, MoO ₃ , substokiyomerik TiO ₂ ,	0.1-0.6
Toprak alkali metallerin sülfat ve halojenleri	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂ , CaSO ₄ , BaSO ₄	0.15-0.4
Karbon esaslı katılar	Elmas, elmas benzeri karbon, fullerenler	0.02-1
Organik malzemeler/polimerler	Zn stearite, sabun, mum, PTFE	0.04-0.4
Kütlesel veya kalın kompozit filmler	WS ₂ , MoS ₂ , Ag vb. katkılı metal, polimer veya seramik matris kompozitler	0.05-0.4
İnce kompozit filmler	PTFE, grafit, elmas vb. ilaveli elektrolitik kaplamalar	0.05-0.5

2.4.2.1 Oksit katı yağlayıcılar

Oksit yağlayıcılar, sıvı yağlamanın mümkün olmadığı ve pek çok katı yağlayıcının özelliklerinin bozulduğu yüksek sıcaklık uygulamaları için idealdir. Genelde sıvı yağlayıcıların maksimum kullanım sıcaklıkları 100 ila 200°C arasında değişir. Katı yağlayıcı lameller yapılarda ise bu sıcaklık maksimum 500°C'ye kadar çıkar. Bu sıcaklıkların üzerinde gerek sıvı yağlayıcılar gerekse katı yağlayıcılar bozunmakta ve görev yapamaz hale gelmektedirler. Özellikle oksitleyici atmosferlerde kullanılan yağlayıcılarda bozunma, daha kısa sürede meydana gelmektedir. Oksit yağlayıcılar tüm bu özel koşullarda ve özellikle de yüksek sıcaklık-oksitleyici ortam şartlarında eşsiz özellikler sunmaktadır.

Oksit yağlayıcılarda temel yağlama prosesi özellikle çıkılan yüksek sıcaklıkla oluşan yumuşama olayıdır. Yüksek sıcaklıklarda oksit yapısının kararlı olması ve çevresi ile reaksiyona girmemesi, adeziv kuvvetlerden dolayı oluşan sürtünme kuvvetlerinin

azalması sonucunu getirir. Ayrıca özellikle tribolojik uygulamalarda karşılaşılan Magneli fazların kayma düzlemlerinin hareketini kolaylaştırmaları da, sürtünmenin azalmasına neden olur.

Genel yaklaşım olarak metaller üzerinde oluşan oksit filminin sertliği, şayet malzeme sertliğinin 3 katından daha az ise [33], oluşan oksit yapısının sürtünme ve aşınmayı azalttığı söylenebilir. Fakat metal yüzeylerinde oluşan bu oksit filmlerinde karşılaşılan en büyük problem, gevrek yapıli oksit katmanın sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile yüzeyden kopmasıdır. Ayrıca çoğu oksit yağlayıcı, oda sıcaklığının altında yağlama yapamaz.

Oksit yağlayıcılar, özellikle düşük sıcaklıkta eriyen oksitlerin kullanıldığı durumlarda, çıkılan yüksek sıcaklıklarla yumuşayan veya eriyen, kendinden yağlamalı oksitlerin sürtünme ve aşınmayı azaltması nedeniyle kullanım alanı bulmuştur.

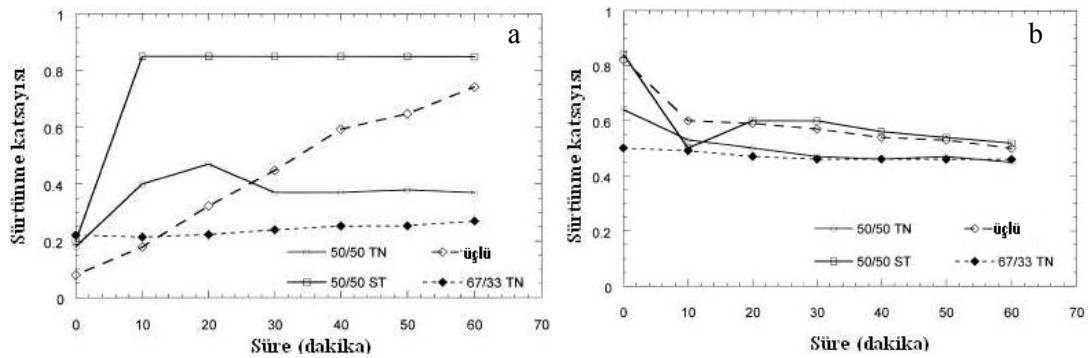
Re, Ti, Ni, W, Mo, Zn, V, B elementlerinin oksit bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük sürtünme katsayısına sahiptirler. Fakat bu oksitlerin her biri için katı yağlayıcı olarak kullanılabilecekleri beli bir sıcaklık aralığı vardır. Bu aralığı genişletmek amacıyla CuO-MoO₃, PbO-B₂O₃, Al₂O₃-NiO gibi karışık oksitlerin kullanılabilir. İkili oksit yapılar hem daha geniş bir kullanım aralığı sağlar hem de daha sağlam yapılar oluşturmak için kompozit olarak hazırlanabilir [17].

Katı yağlayıcı oksit yapıları ile ilgili ilk çalışmaları 1988 yılında Gardos, oksijence eksik substokiyometrik rutil'in (TiO₂) iyi sürtünme özellikleri sağladığını belirtmiştir [34,35]. Daha sonra Woydt tarafından yapılan çalışmalarda Magneli fazlarının titanyum bazlı alaşım ve bileşiklerin kayma yüzeylerinde oluştuğu tespit edilmiştir. Magneli yapıdaki oksitlerin eksikliği ve düzensizliği, kristalografik kayma düzlemlerinin bağ mukavemetini azaltır. Bu özellikte Magneli fazına sahip materyallerin katı yağlayıcı olarak kullanılabileceği sonucunu getirmiştir. Bu amaçla Lungcheider ve arkadaşları, Magneli yapı oluşturabilen W ve V metalleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Literatürde Magneli fazları oluşturmak üzerine çok sayıda makaleye rastlanmıştır. Ancak TiO_x Magneli fazların belirli bir sıcaklık aralığında kararlı olmaları, bu sıcaklığın üzerinde stokiyometrik oksit formuna dönüşmeleri bu yapı için sınırlayıcı olmuştur [17].

Oksit yağlayıcıların özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında eşsiz olması bu konuda pek çok araştırmanın yapılmasına neden olmuştur. Aşağıda bu konuyla ilgili olarak yapılan çalışmalara kısaca değinilmiştir.

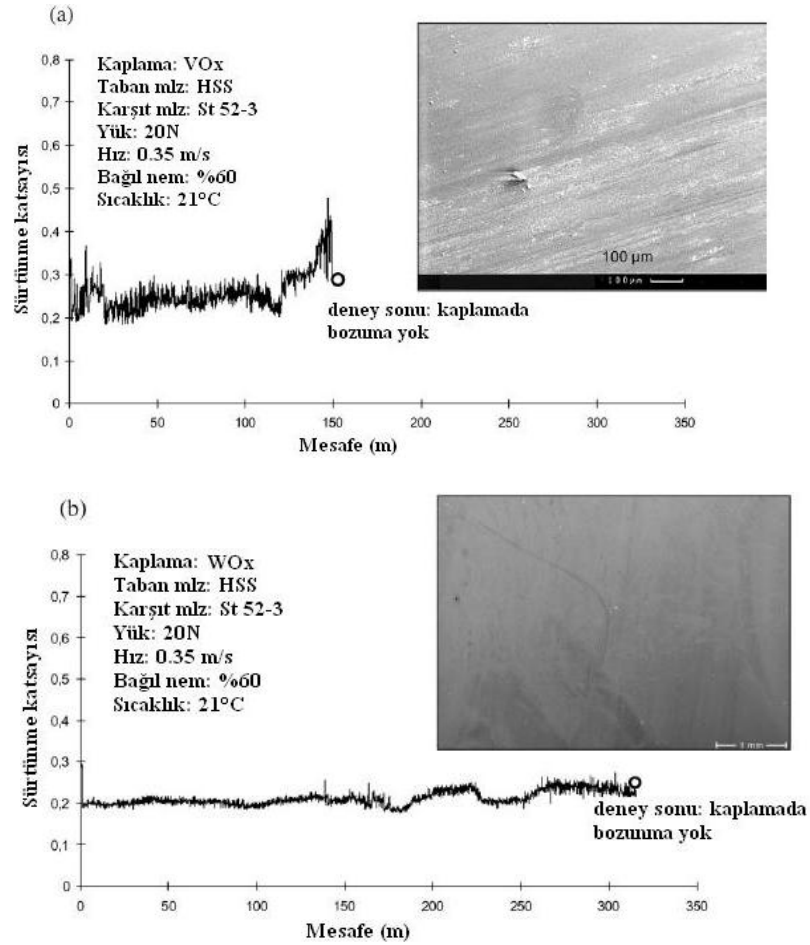
Lugscheider ve arkadaşları[36] magnetron sıçratmalı iyon kaplama tekniğini kullanarak vanadyum oksit ve volfram oksit kaplamaları üretmişlerdir. Bu kaplamalarda kullanılan gaz akışı, uygun basınç, kaplama sıcaklığı ve hedefe uygulanan gücün uygun olması durumunda Magneli fazların oluşacağını tespit etmişler, fakat bu şartları tespit edemediklerini söylemişlerdir.

Taylor ve arkadaşları[37] sol-jel yöntemini kullanarak ürettikleri, nano yapı, ikili ve üçlü silisyum- titanyum- nikel oksit kaplamaların 25-500°C sıcaklık aralığında sürtünme özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.6). Uygun çözeltilerin 400°C ve 800°C sıcaklıklarda jelleştirilmesi ve pişirilmesiyle elde edilen kaplamaların, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklardaki sürtünme ve aşınma deneylerinde en iyi sonuçlar, %67 TiO₂-%33NiO kompozisyonunda sağlanmıştır. SiO₂ yapısı ile oluşturulan filmlerde ise sürtünme ve aşınmanın en fazla olduğunu göstermişlerdir. TiO₂/NiO kaplamalarda görülen düşük sürtünme ve aşınmanın, NiTiO₃ şeklinde karışık metal oksit fazının oluşumu ile gerçekleşebileceğini söylemişlerdir.



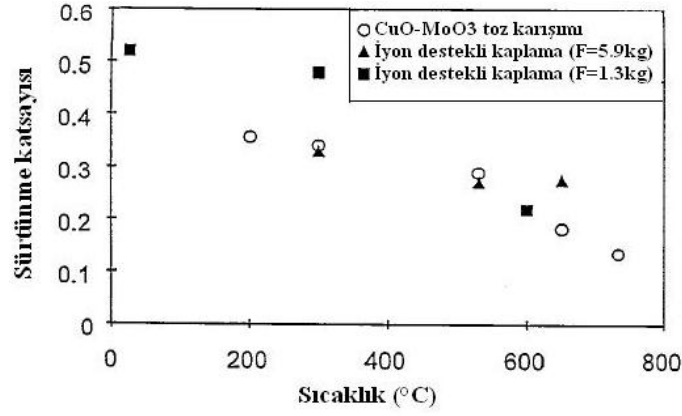
Şekil 2.6: Çeşitli oksit kaplamaların atmosfere açık şartlarda a) oda sıcaklığı ve b) 500°C sıcaklıkta zamana bağlı sürtünme katsayısı grafikleri (S: SiO₂, T: TiO₂, N: NiO, Karşıt pim TiC, yük: 1N, hız: 2cm/s, frekans: 1Hz) [37].

Lugscheider ve arkadaşları [38], FBB yöntemiyle kaplamış oldukları tungsten oksit ve vanadyum oksit kaplamaların, tribolojik özelliklerini (Şekil 2.7), yüksek sıcaklıklarda oluşan fazları ve faz stabilitelelerini incelemişlerdir. Sürtünme deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar bu tip oksit kaplamaların sürtünme açısından temel prensibinin abrazyon veya adezyonu azaltmak olduğunu tespit etmişler ve yüksek sıcaklık uygulamaları içinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



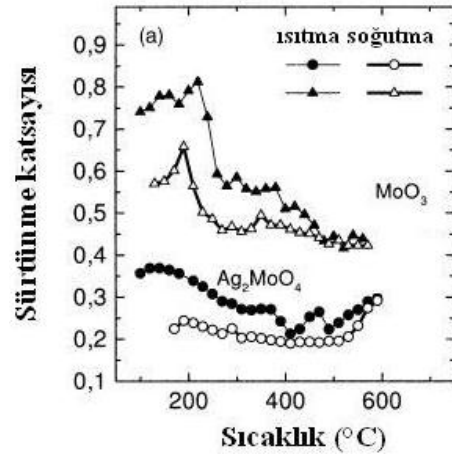
Şekil 2.7: a) Vanadyum b) tungsten oksit kaplamaların sürtünme davranışları [38].

Mo sistemiyle ilgili çok az sayıdaki çalışmalardan birini de, Wahl ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. İlk çalışmalarında toz halinde CuMoO_4 ve CuO oksit tozlarını kullanan grup daha sonra Cu ve Mo kaplamalar yapıp, ürettikleri kaplamaların yüksek sıcaklıkta oksitleyerek aşınma deneyleri yapmışlardır. İyon destekli kaplama yöntemi ile alumina taban malzeme üzerine yaptıkları Cu-Mo kaplamaları 25 ila 650°C sıcaklık aralığında aşınma deneyleri yapmış, arttan sıcaklıkla beraber CuMoO_4 ve MoO_3 oluştuğunu, buna bağlı olarak sürtünme katsayısı değerlerinin 0.5 ‘ten 0.2 değerine kadar indiğini tespit etmişlerdir. Bu düşüşün nedenini ise Wahl oluşan oksitlerde sünek gevrek geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda malzemede meydana gelen yumuşamalar olduğunu savunmuştur [39]. Bu çalışmada toz numuneleri ile kaplama yöntemi ile elde edilen yapıların sürtünme katsayılarının bir birine yakın sonuçlar verdiği de görülmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Kaplama ve toz karışımı bakır oksit-molibden oksit yapının sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değişimi [39].

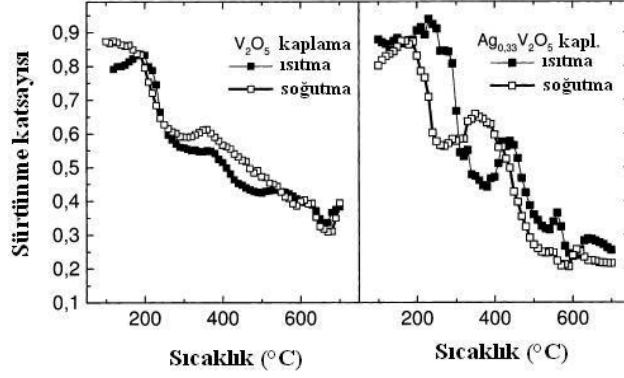
Oksitlerin sünek-gevrek geçiş sıcaklığının üzerinde yumuşadığı bilinir. Bu sıcaklık yaklaşık olarak $0.4-0.7 T_m$ aralığındadır. (Burada T_m Kelvin cinsinden malzemenin ergime sıcaklığıdır.) Yüksek sıcaklıkta oksitlenme sonucunda Cu ve Mo kaplamaların oluşturdukları $CuMoO_4$ ve MoO_3 oksit formları için T_m değeri yaklaşık olarak $800^\circ C$ 'dir. Bu nedenle oluşan oksit yapısının 200 ila $550^\circ C$ arasında yumuşaması beklenir. Yapılan deneysel çalışma sonucunun bu değerlere uygun olarak $200-500^\circ C$ arasında sürtünme değerlerinin düştüğü görülür [39].



Şekil 2.9: Alümina taban malzeme üzerine kaplanmış MoO_3 ve Ag_2MoO_4 kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı grafiği [40].

Gulbinski ve arkadaşları[40], reaktif magnetron sıçratma yöntemini kullanarak 2-12 katmandan oluşan MoO_3 -Ag, V_2O_5 -Cu, V_2O_5 -Ag kaplamaların sürtünme ve aşınma özelliklerini $100-700^\circ C$ sıcaklık aralığında incelemişlerdir (Şekil 2.9). Ag- MoO_3 sisteminde saf MoO_3 için $800^\circ C$ olan ergime sıcaklığının %16mol Ag_2O varlığında yaklaşık olarak $530^\circ C$ ye düştüğü gözlemlenmiştir. Daha fazla gümüş içeriği için ötektik sıcaklığın daha da azalarak $496^\circ C$ ye kadar indiğini belirtmişlerdir.

Vanadyum oksit kaplamaların yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı dikkat çekicidir. Gümüş ilavesi ile oluşan $Ag_{0,33}V_2O_5$ yapısının $200^{\circ}C$ den itibaren azalan sürtünme katsayısı değeri $660^{\circ}C$ de oksit yapısı ergiyinceye kadar azalır. Bu sıcaklıkta oksidin ergimesiyle sürtünme katsayısında çok az bir değişimin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: V_2O_5 ve $Ag_{0,33}V_2O_5$ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı grafiği [40].

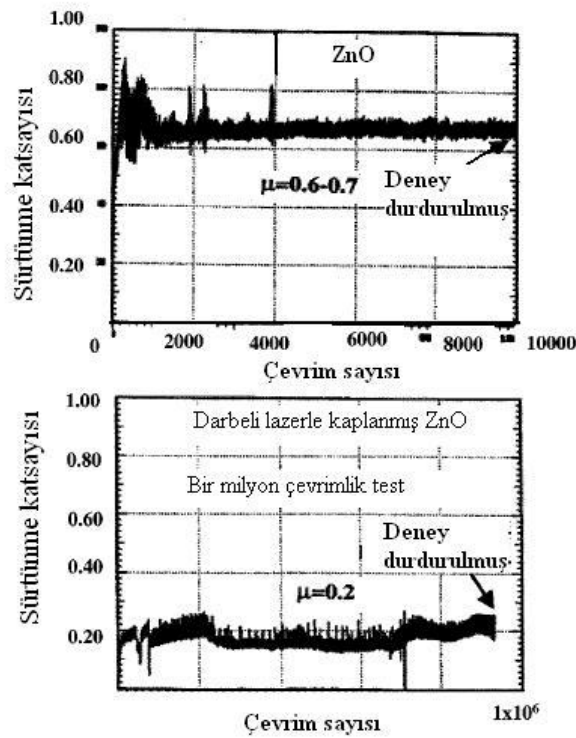
Gardos [34] tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığı- $1000^{\circ}C$ sıcaklıklar arasında Magneli faza sahip tek kristal ve polikristalin rutil yapının vakum altında SEM tribometre ile sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemiştir. Yine Gardos [35] rutil yapı içerisine eklenebilecek en uygun aşılama elementinin hangisi olduğu üzerine bir araştırma yapmış ve en uygun aşılama elemanının bakır olduğunu tespit etmiştir.

Zabinski ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mikro yapıya sahip oksit yapıların sürtünme özelliklerini incelemişlerdir. Zabinski bu çalışmasında katı yağlayıcıların, yüksek-düşük sıcaklık, yüksek radyasyon, çok yüksek vakum ortamları gibi alışılmışın dışında karşılaşılan sürtünme problemlerinin çözümünde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Endüstriyel olarak oldukça yaygın olarak kullanılan grafit vakum ortamında, MoS_2 ise nemli havada yağlama sağlayamaz. Her iki katı yağlayıcıda $350^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenerek yağlayıcı özelliklerini kaybederler[41].

CaF_2 , BaF_2 , PbO ve B_2O_3 kayma gerilmelerinin azaldığı yüksek sıcaklıklarda yağlama yapabilir. Yüksek sıcaklıkta ergime olunca camsı bir yapıya dönüşüm olur ve düşük sıcaklıkta kullanıldığında yapılar çatlağa karşı hassaslaşır [41].

Katı yağlama prosesinde ilk önceleri MoS_2 ve grafit yaygın olarak kullanılmakta idi. WS_2 bazı durumlarda maksimum kullanım sıcaklığını $100^{\circ}C$ daha arttırdığı için

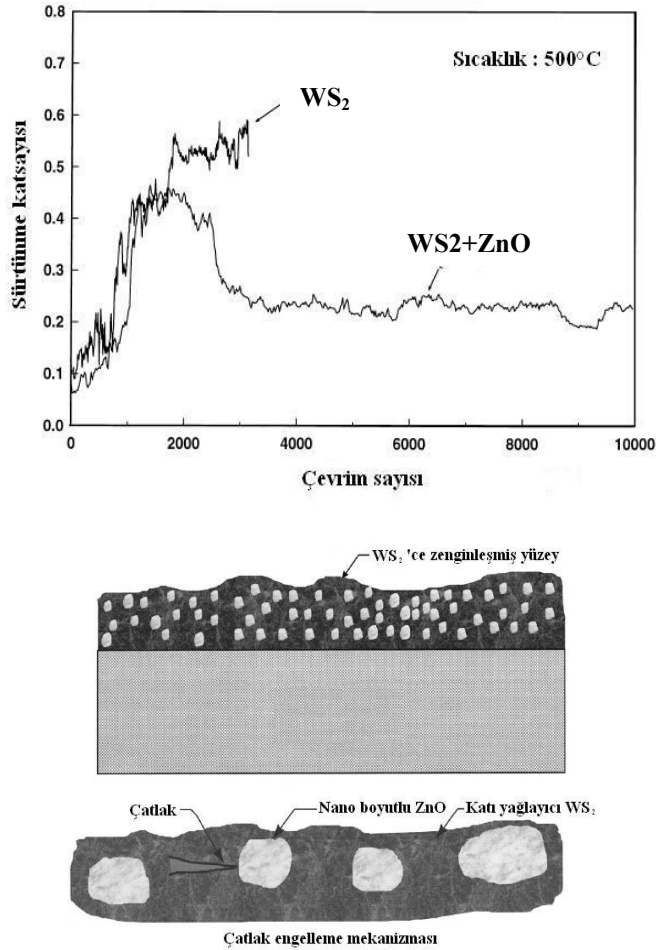
MoS₂ yerine kullanılmıştır. Özellikle 500°C nin üzerindeki sıcaklıklarda oksit kaplamaların kullanımı kaçınılmaz hale gelir. Daha öncede belirtildiği gibi oksit yapıların en büyük problemi gevrek özellik göstermeleridir. Zabinski bu çalışmasında [41], Gleiter ve arkadaşlarının seramik malzemelerdeki gevreklik problemini çözmek amacıyla oluşturduğu yeni bir yaklaşımı kullanmıştır. Gleiter ve arkadaşları çalışmaları sonucunda konvansiyonel gevrek malzemelerin boyutunun birkaç nanometreye kadar indirilmesiyle sünek hale gelebildiğini bildirmişlerdir. Bu nedenle Zabinski ve arkadaşları nispeten yumuşak olması, ileri derecede difüzyonal sürünme/tane sınırı kayması davranışı göstermesi, stokiometrisinin ve mikro yapısının kaplama sırasında kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle nano boyutlu ZnO kaplamalar üzerine çalışmışlardır. Normal ZnO yapının sürtünme katsayısı 0,6 civarında iken darbeli lazer kaplama yöntemi ile üretilen nano yapı ZnO kaplamalar için bu değerin 0,2' ye kadar düşmüştür (Şekil 2.11). Bu düşüşe yönlendirilmiş yapının ve nano yapıdaki dislokasyon hareketinin neden olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 2.11: Konvansiyonel ve darbeli lazer kaplama yöntemi ile oluşturulmuş kaplamaların oda sıcaklığında yapılan sürtünme deneyi sonuçları (F=1N, karşıt yüzey 440C çelik bilye) [41].

Prasad ve arkadaşları [42], Zabinski [41] tarafından yapılan ZnO kaplamayı geliştirerek WS₂-nano yapı ZnO kompozit kaplama yapısının sürtünme özelliklerini, 25-500°C arasındaki sıcaklıklarda incelemiştir. WS₂ ve nano yapı

ZnO yapısı ile oluşturulan yapının, WS_2 'den daha düşük sürtünme katsayısı gösterdiğini ve $500^\circ C$ 'nin üzerinde oluşan $ZnWO_4$ yapısının katı yağlayıcı oksit yapısına uygun olduğunda bildirmişlerdir. Ayrıca WS_2 yapı içerisindeki ZnO'nin çatlak ilerlemesine engel olduğunu da (Şekil 2.12) çalışma sonucunda belirtmişlerdir.



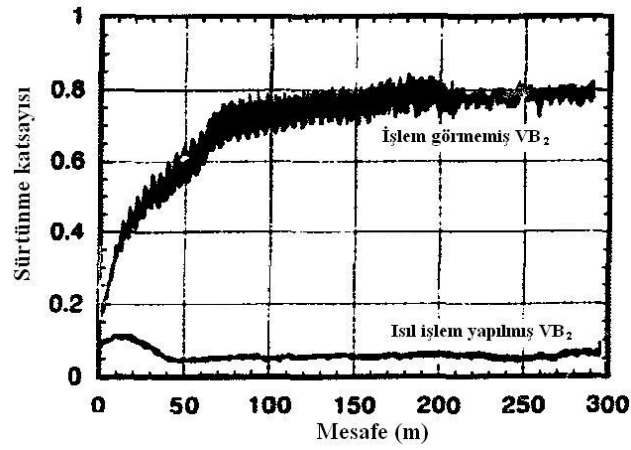
Şekil 2.12: WS_2 ve WS_2+ZnO kaplamaya ait sürtünme katsayısı grafiği ve WS_2 yapı içerisindeki ZnO parçacıklarının çatlak ilerlemesine engel olması [42].

Schultz ve arkadaşları [43], kuru kesme koşulları için fiziksel buhar kaplama ile üretilmiş oksit kaplamaların performansı üzerine çalışmışlardır. Matkap uçları üzerine yapılan $TiAlN$, $TiZrN-ZrO_2$, $TiAlN-Al_2O_3$ ve $TiAlN-ZrO_2$ kaplamalardan en iyi performansın $TiAlN-ZrO_2$ sağlandığını tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmalarının sonunda yüksek sertlikleri, yüksek sıcaklıklarda bile yüksek oksidasyon dirençleri nedeniyle oksit kaplamaların, kuru işlem sırasında önemli avantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Woydt ve arkadaşları [44], $SiC-TiC$, Si_3N_4-TiN ve $(Ti,Mo)(C,N)+Ni$ seramik kompozitlerin $400-800^\circ C$ sıcaklıklarda sürtünme ve aşınmalarını incelemişlerdir.

Çalışma sonucunda titanyum bileşiklerinin bulunduğu seramik yapıların diğerlerine göre daha az aşınma hızına sahip olduklarını, bunun nedeninin ise oluşan Magneli fazlarının olduğunu tespit etmişlerdir. Molibden içeren yapılarda ise yapılan aşınma deneylerindeki aşınma izleri incelendiğinde NiMoO_4 , $\text{Mo}_{0,975}\text{Ti}_{0,025}\text{O}_2$ gibi karışık oksit yapılarının olduğu ve oluşan bu yumuşak oksit yapıların sürtünmeyi azalttığını ifade etmişlerdir.

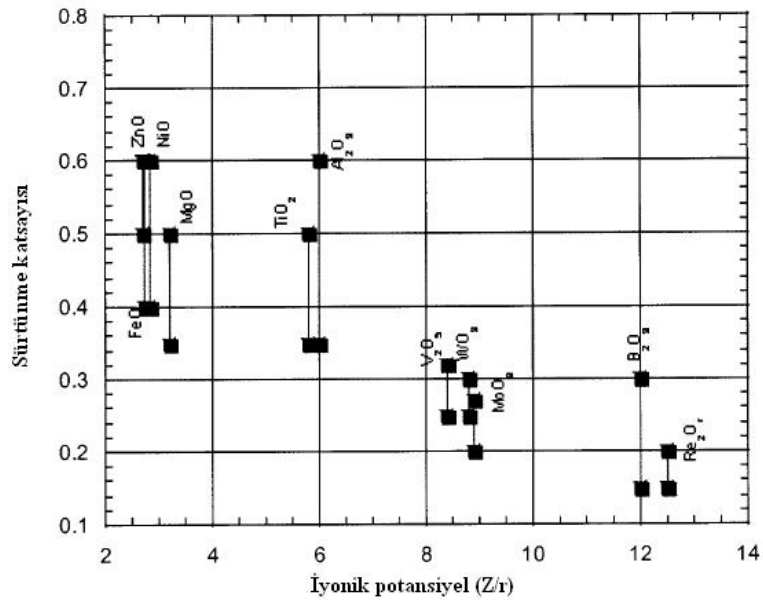
Erdemir ve arkadaşları [45], patlamalı kaplama ile bakır taban malzeme üzerine kapladıkları VB_2 filmi önce ani ısıtma ile B_2O_3 haline getirmiş, daha sonra ise atmosferik koşullarda bırakarak kaplamanın borik asit (H_3BO_3) haline dönüşümünü sağlamışlardır. Elde edilen borik asit yapısının oda sıcaklığında yaklaşık 0,05 gibi çok düşük bir sürtünme katsayısına sahip olduğunu (Şekil 2.13), bunun ise borik asitin tabakalı yapısından kaynaklandığını ifade etmişlerdir.



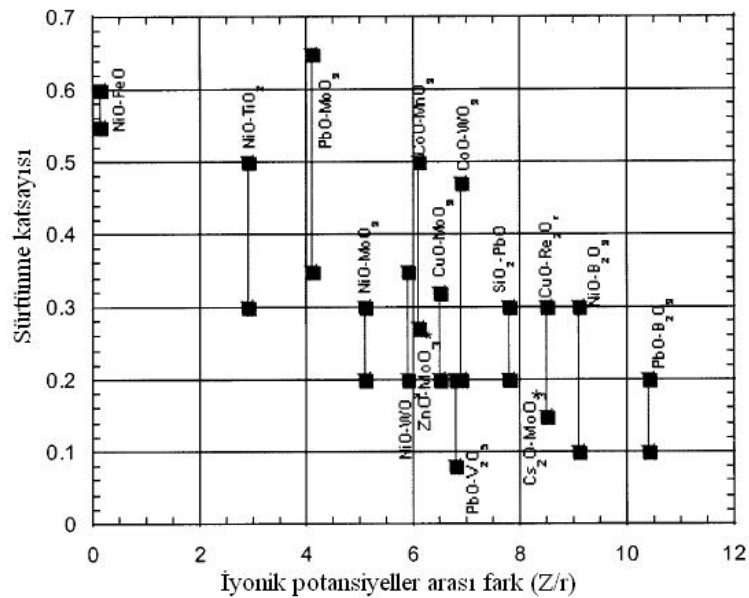
Şekil 2.13: Isıl işlem sonucu oksitlenen VB_2 yapısının mesafeye bağlı sürtünme katsayısı grafiği [45].

Daha sonraki yıllarda Erdemir [26], katı yağlayıcı filmlerin özellikleri üzerine bir çalışma gerçekleştirmiş ve iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkiyi incelemiştir (iyonik potansiyel=elektron değerliliği/kasyon çapı). İyonik potansiyelleri yüksek olan oksit yapıların küçük olanlara oranla daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu rapor etmiştir (Şekil 2.14). Erdemir çalışmasında Re_2O_7 ve Al_2O_3 yapılarını örnek olarak göstermiş, iyonik potansiyeli yüksek olan Re_2O_7 yapısının düşük sürtünme katsayısına sahip olmasına karşılık düşük iyonik potansiyelli Al_2O_3 yapısının ise yüksek sürtünme katsayısına sahip olduğunu ifade etmiştir. Bunun nedeninin, iyonik potansiyeli yüksek olan yapıların çevrelerinin anyonlar tarafından çevrelenmesinin daha kolay olacağı temeline dayandırmıştır. Ayrıca Erdemir, ikili oksit kullanımı durumunda, oksitlerin iyonik potansiyelleri

arasındaki farka bağlı olarak sürtünme özelliklerinin de değişeceğini, fark ne kadar büyük olursa sürtünme özelliklerinin de o kadar iyi olacağını söylemiştir. Şekil 2.15'te farklı oksit yapılarının beraber kullanılması durumunda iyonik potansiyeller arası farka bağlı olarak sürtünme katsayılarındaki değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.14: Bazı oksit yapılara ait iyonik potansiyel-sürtünme katsayısı ilişkisi grafiği[26].



Şekil 2.15: Çeşitli ikili oksit yapılarında iyonik potansiyel farkı-sürtünme katsayısı ilişkisi [26].

John ve arkadaşları [46], CaF_2 ve WS_2 den oluşan kompozit kaplamaların yüksek sıcaklıklarda sürtünmelerini incelemişler ve yüksek sıcaklıklarda oluşan CaSO_4 yapısının düşük sürtünme özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmadan

başlangıçta katı yağlayıcı olarak düşünölmeyen yapıların da düşük sürtünme özellikleri sağlayabileceğı gözlenmiştir.

Donnet ve Erdemir [47], katı yağlayıcıların tarihsel gelişimi üzerine bir araştırma yapmışlar, çeşitli katı yağlayıcıların oksit katı yağlayıcılar ile kullanımı durumunda oluşan yeni oluşumların katı yağlayıcı olarak kullanılabileceğini ve yağlamanın sürekliliğini sağlayabileceğini söylemişlerdir. Örnek olarak MoS₂ ile PbO karışımı kullanıldığında oluşan PbMoO₂, benzer olarak WS₂- ZnO karışımından oluşan ZnWO₄ yapısının yüksek sıcaklıklarda katı yağlayıcı olarak davranmasını göstermişlerdir.

Ouyang ve arkadaşları[48] plazma sprey kullanarak ZrO₂-BaCrO₄ kaplamaların oda sıcaklığı–800°C sıcaklıklar arasında sürtünme özelliklerini incelemişler ve bu kaplamanın 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katı yağlayıcı olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Wang [49], krom oksit esaslı kaplamaları buhar tribünü şaftlarına uygulamış ve elde edilen kompozit kaplamanın normal kullanım süresini arttırdığını tespit etmiştir.

3. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Normal kaplamalarla karşılaştırıldığında çok üstün özelliklerin üretilmesi mümkün kılan nano kompozit kaplamalar pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Nanokompozit kaplamaların üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde elektrolitik kaplamalardan, manyetik alanda sıçratma ile darbeli lazerin ortak kullanıldığı çok geniş bir yelpazede üretim sistemlerinin kullanıldığı görülebilir.

Nanokompozit ve süper sert kaplamalar üzerine en geniş çalışmaları literatürde en detaylı olarak Veprek incelemiştir. Sertliği 40 GPa'ın üzerinde olan kaplamaların üretimi endüstriyel uygulamalar açısından bilim çevrelerinin dikkatin çekmiştir. Veprek bu tür kaplamaların üretiminin üç farklı temele dayandığını belirtmiştir. Bunlar;

- 1- Kendiliğinden yüksek sertliğe sahip olan hidrojen içermeyen elmas benzeri karbon ve kübik bor nitrür gibi kaplamalar,
- 2- Fiziksel buhar biriktirme veya kimyasal destekli fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile kaplama sırasında iyon bombardımanının karmaşık ve sinerjik etkisi ile elde edilen kaplamalar,
- 3- Hetero yapılar ve nanakompozit gibi nano yapılı süper sert kaplamalardır.

Heterojen yapılar kullanılarak sert malzemelerin üretimi 1970'lerde Koehler tarafından incelenmiştir. Bu teoriye göre, aralarında elastisite modülü açısından çok yüksek farklar bulunan iki malzemenin oluşturduğu nano boyutlu ince epitaksiyel yapının dislokasyon hareketini kilitlemesi sonucunda çok sert heterojen yapılı malzemelerin üretimi mümkündür. Keohler, teorisinde heterojen yapıdaki bir fazın amorf olmasının mecbur olduğunu söylese de daha sonraları bu konseptin polikristalin yapılar içinde geçerli olduğu tespit edilmiştir.

Nano yapılı malzemelerin yağlara ilavesi ile yağlama özelliklerinin iyileştirilmesi de tribolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. WS₂ gibi katı yağlayıcı partiküllerin nano boyutta üretilerek yağa ilavesi ile sürtünme katsayısında önemli değişiklikler olduğu görülmüştür[50].

Veprek çalışmalarında sert kaplamaları sertliklerine göre <40 GPa kaplamalara sert kaplamalar, >40 GPa olan kaplamalara ise çok sert kaplamalar olarak sınıflandırmıştır. Sert kaplamalarla karşılaştırıldığına az sayıda olan çok sert kaplamalar (amorflı elmas benzeri karbon, amorf karbon nitrür ve kübik bor nitrür gibi) genelde termodinamik olarak kararsız olması, bu tip kaplamaların kullanımını sınırlayan en büyük etmendir. Ayrıca karbonun demire olan kimyasal afinitesinden dolayı elmasla kaplı takımların kullanımı alüminyum alaşımları ve tahta işleme dışında pek sık kullanılamaz. Benzer problemler kübik bor nitrür kaplamalarda da borun kimyasal bozunması sonucu karşımıza çıkar. Bu problemler süperlatis ve nanokompozit esaslı yeni çok sert kaplamaların geliştirilmesi çalışmalarını tetiklemiştir.

1-Sert süper latis kaplamalar:

Süperlatis kaplamalar iki malzeme arası kalınlığın 5 ila 10 nm civarında olduğu çok katmanlı kaplamalardır. Katmanlardan birisi metal, nitrür, karbür veya oksit olabilir.

Deneyssel olarak metal süper latis kaplamaların sertlikleri nispeten düşüktür. Bununla birlikte tek kristal nitrür süper latis kaplamalar 45 ila 55 GPa sertliğe ulaşabilirler. Aynı zamanda bu tip kaplamaların sertlikleri kendilerini oluşturan fazların sertliklerinden de fazladır. Örneğin TiN-NbN kaplamanın sertliği 52 GPa değerine kadar çıkarken bu kaplamayı oluşturan TiN sertliği 21 GPa, NbN'nin sertliği ise 14 GPa değerindedir.

2-Nano kompozit malzemeler:

Malzemeler tane sınırları tarafından birbirlerinden ayrılan tanelerden oluşurlar. Normalde bu tane boyutu 100 nm ila birkaç milimetreye kadar çıkabilir. Yani tanelerdeki atom sayısı her zaman tane sınırlarınınkinden çok daha fazladır. Bu tip malzemelerin özellikleri genelde dislokasyonların temel rolü oynadıkları taneler tarafından tespit edilir. Bu nedenle bu tip malzemelerin özellikleri kompozisyon, yapı ve üretim sırasındaki prosesler optimize edilerek geliştirilebilir. Bununla birlikte bu tip malzemelerde temel özelliklerde çok ciddi değişiklikler meydana gelmez.

Tane boyutunun 10 nm veya daha altına inmesi ile tamamen yeni özellikler elde edilebilir. Bu malzemelerin özelliklerinde en önemli rolü tane içerisine yakın veya daha fazla atom içeren tane sınırları tarafından belirlenir. Bu durumda dislokasyon yoktur, çünkü tane sınırları dislokasyon oluşumunu engeller. Bu malzemelerin

deformasyonunda temel görevi tane sınırları üstlenir. Tane sınırı kayması mekanizması, dislokasyon hareketinin yerini alır. Bu tip malzemeleri kütsel olarak üretmek ancak çok hızlı çekirdeklenme ve düşük tane büyümesi hızının sağlanması ile mümkündür. Bu ise nanokristalin yapı ince film halinde üretiliyorsa daha kolay üretilebilir [16].

Nanokompozit kaplamalar plazma destekli kimyasal buhar biriktirme[51,52], manyetik alanda sıçratma[53-56], katodik ark [57], katodik ark ve manyetik alanda sıçratmanın ortak olarak kullanıldığı hibrit yöntem[58-60], iyon demetiyle kaplama[61,62] gibi birçok yöntem kullanılarak üretilebilirler. Literatürde bu çalışmaların sonuçları ile ilgili oldukça detaylı incelemeler bulunmaktadır[63-66].

Literatürde yapılan çalışmalarda, çok yüksek sertlik değerlerine sahip olduğundan dolayı en fazla ilgi TiN-Si₃N kaplamalar üzerine odaklanmıştır. Yukarıda katodik ark-manyetik alanda sıçratma yöntemlerini hibrit olarak kullandıkları ifade edilen kaplamalarda bu tip kaplamalardır.

Sürtünme ve aşınma uygulamaları için elektrolitik olarak üretilen Ni-Co kaplamalara SiC ilavesi ile elde edilen nanokompozit kaplamalarda aşınma özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. SiC ün yapıya girmesi ile tane boyutunun küçülmesi ve çökme sertleşmesi sonucunda mekanik özelliklerin iyileştiği rapor edilmiştir[67]. SiC ilavesi ile elde edilen kütsel olarak üretilen Al₂O₃-SiC nanokompozit yapısında ise SiC ün aşındırıcı özelliği nedeniyle sürtünme ve aşınma özelliklerinin kötü yönde etkilendiği tespit edilmiştir [68] .

Birbiri içerisinde çözünürlüğü olmayan Cr içerisine %2-56 oranları arasında Cu ilave edilerek elde edilen nano kompozit kaplamalardan %22 Cu ihtiva edenin çarpmalı aşınma özelliklerinin saf CrN kaplamalara kıyasla 30 kat daha iyi olduğu sonucunu elde etmişlerdir. %3.3 Cu içeren kaplamanın sertlik değeri 32 GPa a kadar çıkmıştır. Fakat artan Cu içeriği ile kaplama sertliğinin de düştüğü görülmüştür. Aşınma deneyleri sonucunda en az aşınma yine %3.3 Cu içeren kaplamada görülmüştür. Bu kaplama için aşınma olmadığı ve kısmen parlatma aşınması olduğu tespit edilmiştir [69].

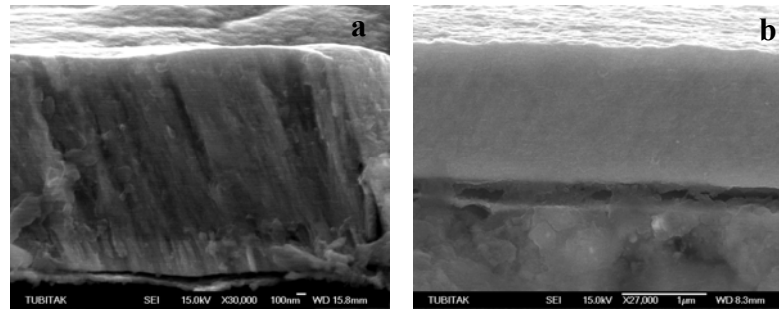
3.1 Molibden Nitrür Kaplamaların Sürtünme ve Aşınma Amaçlı Kullanımı

MoN ve Mo₂N kaplamalar üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Tribolojik açıdan kullanımı ise birkaç çalışmayla sınırlıdır. Oksidinin katı yağlayıcı

olması nedeniyle Gulbinski ve arkadaşları tarafından oksitleri ve oksit karışımları incelenmesine rağmen literatürde molibden ve gümüşün hibrit sistem kullanılarak kaplanması ve bu kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri ile ilgili veri mevcut değildir.

Suszko ve arkadaşları molibden nitrür kaplamaların 20–400°C sıcaklık aralığında sürtünme ve aşınma özellikleri üzerine yüzeyde oluşan oksit filmlerinin etkisini incelemişler ve 250°C de oksit yumuşaması sonucunda sürtünmenin düştüğünü söylemişlerdir. Normal atmosferik koşullarda sürtünme katsayısı oldukça düşüktür (0.4 civarı). Fakat yükselen sıcaklıkla birlikte oluşan gevrek oksit tabakasının sürtünme sonucu kopması nedeniyle aşınma miktarının da arttığını tespit etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda Mo₂N kaplamalar için aşınma açısından optimum sıcaklığın 350°C olduğunu ifade etmişlerdir[27].

Molibden nitrür kaplamalara yumuşak metal ilavesi ile elde edilen kaplamalar daha önce çalışma grubumuz tarafından da incelenmiştir. [18,20,21]. Nano kompozit yapıları kaplamalar konvansiyonel olarak kullanılan kaplamalardan daha yoğun bir yapıya sahiptir. Taneler arasındaki yüksek kohezif kuvvetler nedeniyle, nano kaplamalar tribolojik uygulamalarda üstün performans sergilerler. Ayrıca kırılma mukavemetlerinin yüksek olması nedeniyle bu kaplamalar çatlak oluşumunda dirençlidirler. Normal kaplamalarda görülen kolonsal yapılarda kolonlar arası bağların zayıf olması nedeniyle kolay kırılma meydana gelebilir. Nano kompozit kaplamalarda taneler çok küçük olduğundan tanelerin kırılması oldukça güçtür. Daha önce yapılan MoN ve MoN-Cu nanokompozit kaplamalara ait SEM görüntüleri Şekil 3.1’de verilmiştir. Bu görüntülerde görülebileceği üzere yapıya Cu ilavesi ile elde edilen kaplama morfolojisi kolonsaldan şekilsiz (featurless) doğru bir değişim gözlenmiştir.



Şekil 3.1: a) γ -Mo₂N ve b)nanokompozit yapıları MoN-Cu kaplamaya ait SEM fotoğrafları [23].

Mo₂N-Cu yapısının sürtünme ve aşınma özellikleri Suszko ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. %1–21 aralığında Cu içeren kaplamalar üzerine yapılan inceleme sonucunda en yüksek sertlik değerleri atomik olarak %1–3 Cu içeren kaplamalarda görülmüş, artan Cu içeriği ile sertlik değerlerinin katkısız Mo₂N kaplamalardan daha yumuşak olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada sürtünme ve aşınma özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ta incelenmiş, tüm kaplama sistemleri için 100°C de sürtünme katsayısının en yüksek değere sahip olduğu, 400°C de ise tüm kaplamalarda bu değer minimuma indiği görülmüştür. Suszko ve arkadaşları sürtünme ve aşınma özellikleri üzerindeki bu gelişmeye MoO₃ ve az miktarda da olsa CuMoO₄ oluşumunun neden olduğunu söylemişlerdir. Bu çalışmada dikkat çeken bir noktada aşınma hızıdır. 300 ve 400°C sıcaklıklarda aşınma hızı Cu içeriği ile artmaktadır. 100°C de %6 Cu içeriğine kadar aşınma hızı artmakta, daha yüksek Cu içeren kaplamalarda aşınma hızı sıfıra inmektedir. 200°C ise tüm Cu ilave edilmiş kaplamalarda aşınma hızı sıfıra yakındır. Bu çalışmada ayrıca Raman incelemeleri de yapılmış, 100°C de aşınma izi içerisinde nitrür fazları ile oksit yapısının kuvvetli adezyonu nedeniyle aşınma hızının düşmesine yardımcı olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada 100°C de meydana gelen sürtünme ve aşınma artışının nedeninin, daha önceki çalışmalarında [27] olduğu gibi nemli ortamlarda malzeme yüzeyine absorbe olan suyun ve suyla birleşen çeşitli kirleticilerin yükselen sıcaklıkla yüzeyden ayrılması sonucunda meydana geldiğini söylemişlerdir [70].

Yang ve arkadaşları Mo ilavesi ile elde edilen TiMoN kaplamaların aşınma özelliklerini Mo içeriğine bağlı olarak incelemişlerdir. %14–57 atomik Mo içeriğine sahip kaplamalarda en yüksek sertlik %48 Mo içeren kaplamada, en düşük sürtünme katsayısı değeri ise %31 Mo içeren kaplamada elde edilmiştir. Aşınma hızında ise %48 Mo içeren kaplamalarda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında %30 ve üzerinde Mo içeren kaplamaların TiN kaplamaların mekanik özelliklerini ve aşınma özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. TiMoN kaplamaların aşınma direncinin TiN kaplamalara kıyasla çok daha yüksek olduğunu ve aşınma hızı açısından 25 ila 40 kat daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeninin ise yağlayıcı özelliğe sahip MoO₃ yapısının oluşumuna bağlamışlardır [71].

3.2 Tribolojik Uygulamalarda Gümüş

Gümüş, üstün yağlayıcı özellikleri nedeniyle tribolojik amaçlar için sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Yüksek elektrik ve ısı iletimi nedeniyle geniş bir kullanım

alanına sahiptir. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında katı yağlayıcı olarak döner katotlu XRD cihazlarında kullanım alanı bulmuştur. Saf gümüşün düşük mukavemete sahip olması nedeniyle genelde alaşımlı olarak kullanılır. Ayrıca gümüşün anti bakteriyel etkisi nedeniyle nano boyutlu gümüş parçacıkları hijyen gerektiren filtrelerde de kullanılmaktadır.

Saf gümüş üzerine yapılan tribolojik incelemelerde gümüş-gümüş temasının oldukça yüksek sürtünmeye neden olduğu görülmüştür. Yumuşak malzemelerin (Ag, Au, Al,Pb gibi) kendi malzemelerinden yapılmış yüzeylerle sürtünmesi sırasında oluşan aşınma mekanizması adeziv aşınmadır [72]. Saf gümüş kullanılarak kaplanmış rulmanlarda meydana gelen aşınmada, gümüşün karşı yüzeye sıvınması sonucunda aşınmanın azaldığı görülmüştür. Fakat aşınmanın film transferine izin verilmeyen yüksek hızlarda daha fazla olduğu ve ancak düşük hızlarda bu transferin meydana geldiği görülmüştür[73]. Gümüş aşınmayı azaltması nedeniyle kullanım alanı bulmasın rağmen çabuk aşınması, bazı özel uygulamalar haricinde saf kullanımına izin vermemektedir. Tribolojik amaçlı kullanımda gümüş kaplamalar daha çok bir sert faza (TiN, TiC, WC gibi) eklenerek kullanılmaktadır.

Gümüşün kolay sıçratılabilmesi nedeniyle magnetron kullanılarak kaplanması oldukça yaygındır[74-76]. Literatürde magnetron dışında elektron demeti [77], ark[78] veya darbeli lazer [79] ile magnetronun kullanıldığı hibrit sistemlerle kaplanmıştır.

Tribolojik amaçla kullanılan gümüş filmler özellikle uzay uygulamalarında kullanılacakları düşünülerek genellikle vakum ortamında [74,77,79] test edilmişlerdir. Gümüş ilave edilen WC ve TiC kaplamaların sürtünme katsayısının 0.2'lere kadar indiği tespit edilmiştir. Bu iki tür kaplamada farklı gümüş içeriklerinde en düşük sürtünme değerlerine ulaşılmıştır. WC kaplama için 0.68 olan sürtünme katsayısı değeri artan gümüş miktarı ile yükselmiş, %12 de 0.75 değerine kadar ulaşmıştır. 0.2 değerine ancak %21 gümüş içeriğinde ulaşılmıştır. Gümüş miktarı bu değer üzerine çıkarıldığında sürtünme katsayısı değeri yine artış göstermiştir. TiC kaplamada ise gümüşün ilavesi ile katkısız TiC'ün 0.65 olan sürtünme katsayısı değeri azalarak %51 gümüş içeriğinde 0.26 ya kadar düşmüştür. Gümüş içeriğinin %86 ya kadar yükselmesi sonucunda sürtünme katsayısında az miktarda yükselme meydana gelmiştir. Yine bu iki kaplama karşılaştırıldığında %51 Ag içeriğine sahip olan kaplamadaki aşınmanı daha az olduğu da tespit edilmiştir. Gümüşün

topaklanması ve yüzeye sıvanması sonucunda vakum ortamında düşük sürtünmeye neden olduğu sanılmaktadır. [74]. Gümüş içeriğine göre görülen bu farklılıklar aşınma prosesinde tribokimyasal olayların ne kadar etkili olduğunun bir göstergesidir.

Yapılan çalışmalarda kaplama içerisine ilave edilen gümüşün genelde yüzeyde öbekler halinde bulunduğu, sürtünme ve aşınma deneyleri sırasında ise kolay deforme olması sonucunda yüzeye sıvanarak düşük sürtünme sağladığı görülmüştür[73,74,80].

Han ve arkadaşları TiN yapısı içerisine Cr ve Ag ilavesi ile elde ettikleri kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerini incelemişler, 38 GPa lık en yüksek sertlik değerine %0.35 Ag ve %4 Cr içeren kaplamalarda ulaştıklarını belirtmişlerdir. Cr, Ti içerisinde çözünebilen bir malzeme olarak, gümüş ise çözünmeyen olarak düşünülmüştür. Yapılan incelemeler sonucunda yapıya %0.1 ila 1.5 aralığında ilave edilen gümüş içeriğinin TiN'ün XRD sonuçlarında bazı piklerin yoğunluklarını ve genişliklerini arttırma dışında fazla etkili olmadığı ve elementel olarak gümüşün XRD de görülmediğini rapor etmişlerdir. Benzer etki %11'e kadar ilave edilen Cr'un XRD sonuçlarında da görülmüştür. Gümüşün ilavesi ile tane boyutunu 17 nm ye kadar indiği, Cr ilavesinde ise minimum tane boyutunun 24 nm olduğunu tespit etmişlerdir [78].

Endrino ve arkadaşları magnetron sıçratma ve darbeli lazer sistemini kullanarak ürettikleri TiC-Ag kaplamaların vakum ortamında sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. %6–46 Ag aralığında gümüş içeren kaplamalarda optimum sürtünme ve aşınma özelliklerini, %15 Ag içeren kaplamada bulmuşlardır. Ayrıca aşınma deneyi sonucunda aşınma izi içerisindeki gümüş miktarının arttığını ve metalik gümüş tabakalarının aşınma yönünde deforme olduğunu tespit etmişlerdir. Düşük gümüş içeriğinde (%6.5) sürtünme katsayısı yüksekken aşınma miktarı oldukça düşüktür. %15'in üzerindeki gümüş içeriğinde ise sürtünme katsayısı hem de aşınma miktarı artmıştır [79].

Arcos ve arkadaşları [75] magnetron kullanarak yaptıkları TiN-Ag kaplamalarda 2-30 nm boyutundaki gümüş kümeciklerinin TiN matris içerisine gömülü olarak ve yüzeyde öbekler halinde bulunduğunu tespit etmişlerdir. %2 gümüş içeriğinde kaplamanın en yoğun yapıda olduğunu, daha yüksek Ag içeriğinde ise yapının

boşluklar içeren kolonsal hale geldiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada taban malzemeye uygulanan bias voltajının etkisi de incelenmiştir. Bias voltajının artması kaplama yoğunluğunu arttırmış, aynı zamanda tane boyutunun da 30nm den 40-50nm çıkmasına neden olmuştur. Biasın bir etkisi de gümüşün yapıya girmesinde görülür. Bias uygulanan numunelerde yüzeyde gümüşün miktarında %35'lere kadar varan bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Bunun muhtemel nedenini, Acros ve arkadaşları yapının daha yoğun olması nedeniyle gümüşün dışarı difüze olamaması ve kaplama sırasında gümüşçe yoğun bölgelerin, argon iyonlarının bombardımanı sonucu tercihli olarak yeniden sıçratılması olduğunu öne sürmüşlerdir.

Lee ve arkadaşları [77] paslanmaz çelik altlıklar üzerine elektron demeti kullanarak kapladıkları Ag filmlerin tribolojik ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Farklı bias kullanarak ürettikleri gümüş kaplamalar içerisinde vakum ortamında yapılan sürtünme deneylerinde en iyi sonuçların yüksek bias (-900V) uygulanarak elde edilen kaplamalarda tespit etmişlerdir. Kaplamaların yüzey morfolojileri incelediğinde gümüşün küçük öbekler halinde bulunduğu görülmüştür.

Literatürde sınırlı sayıdaki gümüş ve molibden içeren kaplamalarla ilgili çalışmalar, Gulbinski ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. 2002 yılında ilk çalışmasında Gulbinski ve arkadaşları MoO_3 ve V_2O_5 kaplamalarla beraber $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$, Cu, V_2O_5 Ag- V_2O_5 kaplamaların sürtünme özelliklerini 100-700°C sıcaklıklar arasında incelemişler, en düşük sürtünme katsayısı değerini 450-650°C sıcaklıklar arasında Ag_2MoO_4 ve vanadyum oksit bronzunda elde edildiğini rapor etmişlerdir. Gulbinski bu ve daha sonraki çalışmalarında yaptığı kaplamaların tümünde magnetronla sıçratma yöntemini kullanmıştır. Bu çalışmada literatürde ilk olarak gümüş molibdattan elde edilen Raman pikleri de verilmektedir. Ayrıca ısıtma ve soğutma çevrimleri uygulanarak yapılan sürtünme ve aşınma deneylerinde en başarılı sonuçlar, gümüş ilave edilmiş MoO_3 kaplamada tespit edilmiştir. Gümüşün molibden oksit sistemi içerisine girmesi ile sistemin ötektik sıcaklığının düştüğünü ve buna bağlı olarak meydana gelen yumuşama sonucunda sürtünme katsayısı değerlerinin azaldığını ifade etmişlerdir [76].

Miyoshi ve arkadaşları [80] oda sıcaklığında nemli ortam, kuru azot atmosferi ve vakum şartlarında magnetron sıçratma ile üretilmiş MoS_2 ve iyon kaplamayla üretilmiş Ag filmlerin sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişler ve gümüşün yalnızca çok yüksek vakum altında düşük sürtünme ve aşınma gösterdiğini tespit

etmişlerdir. Yüksek vakum ortamında kararlı durumda MoS₂ yapısının hem düşük sürtünme ve düşük aşınma gösterdiğini, iyon kaplamayla üretilmiş gümüşün ise düşük sürtünme ve aşınma hızlarına sahip olmasının karşın sürtünme katsayısının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu kaplamada tabakalar şeklinde Ag parçacıklarının plastik deformasyona uğradıkları ve sıvandıklarını söylemişlerdir.

Gümüşün sürtünme ve aşınma üzerine etkisi üzerine Lu ve arkadaşları [81] tarafından yapılan bir araştırmada, klasik kaplama işlemlerinden farklı olarak CeF₃ ve gümüş içeren toz karışımı zımpara kağıdı üzerine biriktirilerek elde edilen yapının aşındırma özellikleri üzerine çalışmışlardır. Gümüşün yararlı etkisinin özellikle 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda belirgin olarak görüldüğünü rapor etmişlerdir.

Akbulut ve arkadaşları [82] nano kalınlıktaki ince gümüş filminin sürtünme ve aşınma üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Nanometre mertebesinde kalınlığa sahip olan gümüş kaplamalar, elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak buharlaştırıldıktan sonra farklı altlık malzemeler üzerine kaplanmış, daha sonra bu kaplamalara çok düşük yükleme ve çok düşük hızlarda sürtünme ve aşınma deneyi yapılmıştır. Bu çalışmada gümüşün sürtünme üzerine etkisinden daha çok yüzey pürüzlülüğünün aşınmaya etkisi ön plana çıkmıştır. Düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip malzemelerden kopan aşınma parçalarının boyutunun yüksek pürüzlülerden daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca gümüşün taban malzemeye bağlanmasının da sürtünme özelliklerini etkilediğini rapor etmişlerdir.

Yao ve arkadaşları [83] magnetron sıçratma yöntemini kullanarak CrN içerisine Ag ve W ilavesi ile elde ettikleri kaplamaların sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişler, kaplama sertliklerinin eklenen W ile doğru, Ag miktarı ile ters orantılı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada W ilavesi ile aşınma özelliklerinde %80'lere varan bir iyileşme tespit ettiklerini rapor etmişlerdir. Gümüş ilave edilen kaplamalar içerisinde en iyi aşınma dayanımı %11.7 Ag içeren kaplamada elde edilmesine rağmen, W eklenen kaplamalardaki aşınmanın daha az olduğunu tespit etmişlerdir.

Yang ve arkadaşları [84] saf gümüşün rulmanlı yataklarda kullanımını incelemek amacıyla buharlaştırma yöntemini kullanarak takım çeliği üzerine yaptıkları gümüş kaplamaların yuvarlanmaya karşı olan dirençlerini vakum şartlarında ve değişik relatif nem ortamlarında incelemişlerdir. Yuvarlanma direncindeki azalmanın

nedeninin temas noktalarında aglomere olan parçacıklardan kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Kararlı durumdaki yuvarlanma direncinin artan neme bağlı olarak yükseldiğini ve en düşük direncin %30 rölatif nem ortamında tespit edildiğini tespit etmişlerdir. Yuvarlanma direncinin neme bağlı olarak artmasının sebebini aşınma parçacıklarının havadaki nemden etkilenecek daha fazla aglomere olmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca temas noktalarında meydana gelen deformasyonunda yuvarlanma direncini etkilediğini söylemişlerdir.

4. NANO KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ

4.1 Katodik Ark Yöntemi

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde buharlaştırılacak malzeme “katot” olarak vakum odası içerisine yerleştirilir ve vakum odası ile katot arasına düşük voltaj-yüksek akım oluşturacak bir potansiyel uygulanır. Anot-katot arasındaki ilk akım geçişini sağlamak amacıyla başlangıçta kısa devre oluşturularak arkın oluşumu sağlanır. İlk kısa devrenin oluşması sonucunda katot yüzeyinde çok küçük bir alandan çok yüksek akım geçmesi nedeniyle çıkılan yüksek sıcaklık ($>2500^{\circ}\text{C}$) nedeniyle katot malzemesi buharlaşmaya başlar. İlk oluşan ark izinin buharlaşması ile birlikte ark çok yüksek bir hızla yüzey üzerinde hareket eder. Böylece katot yüzeyinden homojen olarak buharlaşma gerçekleşir. Buharlaşan atomlar katoda yakın bölgedeki yüksek elektron akışının da etkisiyle iyonize olurlar. Buharlaştırma sırasında lokal olarak bazı bölgelerdeki aşırı ısınma nedeniyle sıvı hale gelen metal damlacıkları kaplanacak olan malzeme yüzeyine çarptıklarında filmin yüzey pürüzlülüğünü ve özelliklerini olumsuz yönde etkiler.

Katodik ark kullanılarak üretilen filmlerde yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle taban malzemeye tutunma oldukça iyidir. Ayrıca diğer kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında kaplama hızı oldukça yüksektir.

Ark buharlaştırma sisteminin kaplama teknolojisinde kullanımı yakın geçmişte olmasına rağmen kısa sürede ciddi gelişmeler meydana gelmiştir. Tipik bir katodik ark sistemi temelde diyot sıçratmaya benzer. En önemli farklılığı, düşük voltaj-yüksek akımda (kaynaktaki voltaj düşümü tipik olarak -20 V) kullanılır olmasıdır. Vakum odası genelde topraklanır ve anot olarak davranır. Kaplanacak parça ya topraklanır veya kaplama amacıyla 50 ila 500 V arasında bias uygulanır. Isıtma ve ön temizleme işlemi için ise $1-3\text{ kV}$ arasında negatif bir bias uygulanır. Ark kaplama prosesi yüksek vakum ($5 \times 10^{-3}\text{ mtorr}$) ortamında gerçekleştirilebilir. Sistem içerisinde inert ve reaktif gaz kullanımı mümkündür. Her iki durumda da arkın

ateşlenmesi gerekmektedir. Ateşleme işlemi topraklanmış bir tetik sisteminin kaplanacak metal yüzeyine dokundurulmasıyla sağlanır.

Katodik arkta boşalmanın nasıl sürdürüldüğüne dair birkaç teori vardır. 100 A veya daha yüksek bir akım spot olarak adlandırılan yerden geçer. Her bir spot bir kaç mikron çapındadır ve spottaki akım yoğunluğu yaklaşık olarak 10^7 A/cm² civarındadır. Herhangi bir katot noktasında ateşlemenin başlamasıyla spotlarda boşalma oluşur. Spotlar katot yüzeyi boyunca rastgele hareket ederler. Bu nedenle elektron demetiyle buharlaştırmanın aksine çok fazla ergimiş metal banyosu oluşmaz. Bu nedenle katodik ark kaynakları istenilen oryantasyonda yerleştirilebilir. Kullanım sırasında rasgele hareket eden ark, bazı bölgelerde takılabilir. Bu bölgelerde oluşan sıvı metal damlacıkları taban malzeme yüzeyine kadar ulaşabilir. Bu olay metalik kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünün artmasının dışında zararlı bir etkiye neden olmaz. Fakat reaktif kaplama ile üretilen seramik kaplamaların mekanik ve korozyon özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Yönlendirilmiş ark prosesi kullanılarak bu problemin önüne geçilebilir. Ark spotunun manyetik olarak sınırlandırıldığı bu yöntemde ark, yüzeyde istenilen bir yol üzerinde hareket ettirilerek katot yüzeyinde geniş bir alanda uniform olarak buharlaştırma yapılır. Bu sayede oluşabilecek damlacıkların boyutları ve damlacık oluşma sıklığı azaltılabilir. Yönlendirilmiş ark prosesi rastgele arkla kıyaslandığında kaplama hızı %35-40 azalırken, damlacıklar nedeniyle oluşan yüzey pürüzlülüklerinde ise (Ra değerlerinde) %25-30'luk bir azalma olduğu görülmüştür. Yönlendirilmiş ark tekniğinin bir diğer üstünlüğü de tek bir kaplama kaynağındaki farklı bölgeleri kullanarak farklı elementlerin veya alaşımların oluşturulmasını mümkün kılmasıdır[85].

4.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Sıçratmaya dayalı yöntemlerde katı haldeki kaplama metali yüzeyi iyonlarla bombardıman edilerek buharlaştırılır. Sıçratma işleminde aktif olmayan gaz kullanıldığı durumda kaplama malzemesi direkt alt metal yüzeyine kaplanabileceği gibi, reaktif gazlar kullanılarak alt metal yüzeyinde istenilen bileşiklerin oluşturulması da sağlanabilir.

Manyetik alanda sıçratma yöntemi ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisidir. Manyetik alanda

sıçratma sistemi negatif doğru akım veya rf potansiyel uygulamalı bir hedef malzeme ile alt metal tutucusunun bulunduğu bir vakum sisteminden ibarettir. Taban malzeme tutucusu, kullanım tipine bağlı olarak topraklanabilir, negatif potansiyel uygulanabilir veya kaplama sisteminden izole olarak bırakılabilir. Ayrıca gereksinim duyulursa uygun ısıtıcı veya soğutucu kullanılarak taban malzeme dışardan ısıtılabilir veya soğutulabilir.

Hedef malzeme üzerine uygulanan 2-3 kV'luk negatif gerilimle oluşturulan plazma içerisindeki pozitif iyonlar, hızla hedef malzeme yüzeyine çarparak momentum transferine neden olurlar. Hedef malzeme yüzeyindeki atomlar bu momentum transferi sonucunda yüzeyden koparak sıçratılırlar. Sıçratma sırasında hedef malzemenin yüzeyinin pozitif iyonlarla bombardımanı sırasında oluşan ikincil elektronlar da plazma içerisindeki iyonizasyonu arttırmaları.

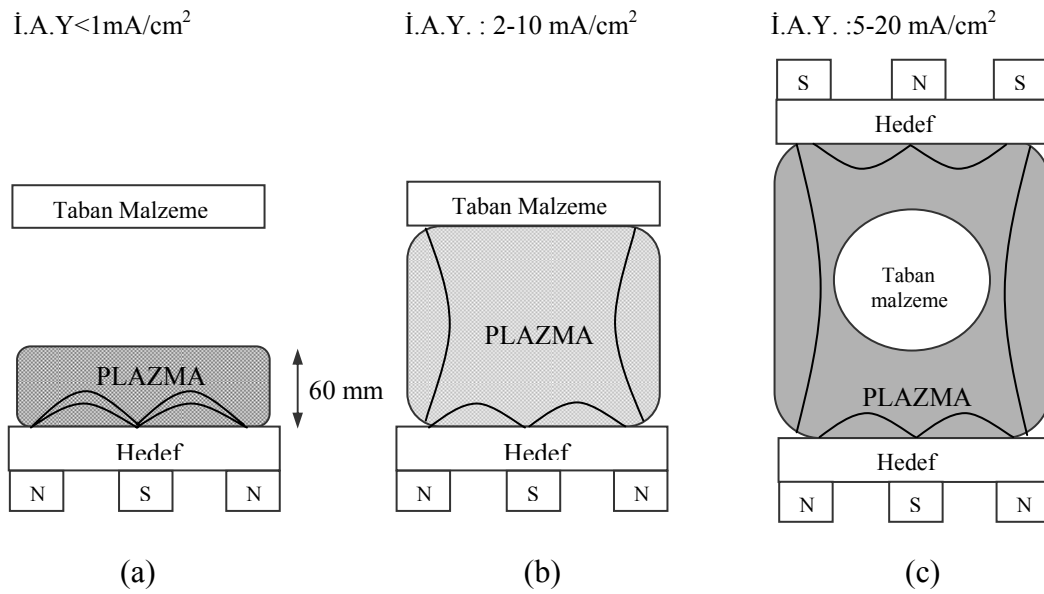
Sıçratma tekniği kullanılarak pek çok metal başarılı bir şekilde kaplanabilir. Bununla birlikte kaplama hızının düşük olması ve plazma içerisindeki iyonizasyonun düşük olması sistemin başlıca dezavantajlarıdır.

Sıçratmaya dayalı kaplama sistemleri de zamanla gelişerek istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için daha üstün özellikli kaplama sistemleri geliştirilmiştir. Ticari olarak kullanılan magnetron sistemi ile dengesiz manyetik alan sıçratma tekniği arasında çok ciddi bir farklılık olmamasına rağmen performans açısından çok ciddi farklılıklar görülmektedir. Ticari olarak kullanılan manyetik alanda sıçratma yönteminde plazma, hedefe yakın bölgede maksimum yoğunluktadır. Yoğun plazma hedef metalden yaklaşık 60mm ileriye kadar etkindir. Bu bölge içerisine yerleştirilen taban malzeme üzerine yapılan kaplamada yapı ve özellikleri iyon bombardımanından etkilenir. Bu bölgenin dışında ise plazma yoğunluğu oldukça düşüktür. Sonuç olarak taban malzeme yüzeyine gelen akım yoğunluğu ($<1 \text{ mA/cm}^2$) genellikle filmin yapısını modifiye etmek için yeterli değildir. Bombardıman eden iyonların enerjilerini arttırmak, taban malzemeye uygulanan negatif bias voltajını arttırarak mümkün olabilir. Bununla birlikte bu işlem filmde hatalara ve film içerisindeki gerilmelerin artmasına neden olarak tüm filmin özelliklerini bozabilir. Bu nedenle ticari olarak kullanılan manyetik alanda sıçratma sistemi ile geniş yüzeyleri ve karmaşık şekilleri tamamen yoğun bir filmle kaplamak mümkün değildir.

Genelde fazladan iç gerilmeler oluşturmada yoğun filimler elde etmek için nispeten düşük enerjili ($<100\text{eV}$) yüksek akım yoğunluğuna ($>2\text{mA/cm}^2$) sahip iyonlar tercih edilir. Bu şartlar dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi kullanılarak sağlanabilir.

4.2.1 Dengesiz manyetik alanda sıçratma

Dengesiz magnetronda dış kenardaki magnetler içe nazaran biraz daha güçlüdür. Bu durumda tüm alan çizgileri magnetronun merkezinde kapanmaz. Bir kısmı direkt olarak taban malzeme yüzeyine kadar uzanır. Bazı ikincil elektronlarda bu alan çizgilerini takip eder (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Farklı magnetronlar kullanılarak elde edilen plazma bölgeleri a) Konvansiyonel b) Dengesiz c) Kapalı alan dengesiz magnetron [86]

Window ve Savvides, konvansiyonel manyetik alan yönteminde mıknatısların manyetik alan konfigürasyonunu değiştirerek bu yöntemi geliştirmişlerdir. Dengesiz manyetik alan yönteminde, manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve alt metale kadar yayılması sağlanabilir. (Şekil 4.1). Manyetik alanın dengesini bu şekilde bozarak, plazmanın, hedef ve altmetal arasında, manyetik alan yardımıyla kapanması sağlanır. Böyle bir konfigürasyon, sıçratma sırasında üretilen ikincil elektronlardan çoğunun, manyetik alan çizgileri boyunca hedef metalden altmetale doğru gitmesini sağlar. Pozitif iyonlar da elektrostatik çekimle elektronları takip edeceğinden altmetal yakınında iyonizasyon gelişir ve altmetal yüzeyindeki iyon bombardımanı artar [86].

Biriken filmin iyon bombardımanını daha fazla arttırabilmek için ilave manyetik alan sistemleri de kullanılmıştır. Tek mıknatıs kaynağı kullanarak karmaşık şekilli parçaları üniform kaplamak oldukça zordur. Bu nedenle dairesel birikme odasının duvarlarına birden fazla dikdörtgen mıknatıslar monte edilerek, altmetalın mıknatısların arasında kalması ve böylece kaplamanın homojenliğinin kontrolü sağlanır. Bunun için birden fazla manyetik alan sistemi bir araya getirilerek kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi geliştirilmiştir [86,87].

Tablo 4.1: Şerare (Glow Discharge) Etkili İyon Kaplama proseslerinin bazı önemli özellikleri [88,89].

Kaplama Tekniği	Buhar Kaynakları	Kaplama Basıncı Pa (torr)	Açıklamalar
DC/RF Diyot	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demetiyle ısıtma	$5 \cdot 10^{-1}$ - 10 ($5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-1})	Basittir, geniş bir alanda uniform bir kalınlık elde edilir. Fakat yüksek kaplama basıncına ihtiyaç vardır.
Alternatif	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demetiyle ısıtma	$5 \cdot 10^{-1}$ - 10 ($5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-1})	Buhar kaynağı ve iyonizasyon ayarları ayrı bir şekilde optimize edilebilir. Fakat taban malzemenin hareket ettirilmesi gereklidir.
Triode	Rezistanslı, rf indüksiyon ve elektron demetiyle ısıtma	10^{-3} - 10^{-1} (10^{-5} - 10^{-3})	Düşük kaplama basıncı ve yüksek kaplama hızına sahiptir. Fakat sistem daha komplekstir ve geniş yüzeyler üzerine üniform bir kaplama yapılmaz.
Çukur Katot Boşalımı	Çukur Katot boşalımı ile ısıtma	10^{-2} - 10^{-1} (10^{-4} - 10^{-3})	Düşük kaplama basıncı ve yüksek kaplama hızına sahiptir. Fakat sistem daha komplekstir.
Katodik Ark	Katodik Ark ile ısıtma	10^{-3} - 10^{-1} (10^{-5} - 10^{-3})	Düşük kaplama basıncı ve çok yüksek plazma yoğunluğuna sahiptir. Çok yüksek kaplama hızına ($25 \mu\text{m/s}$) erişilebilir. Fakat sistem komplekstir.

4.3 Hibrit Kaplama Prosesleri

Nano yapıli malzemeler veya nano kompozit yapıların üretiminde yukarıda sayılan metotların birbirlerine göre üstün olduğı noktalardan faydalanmak için iki yada daha fazla kaplama sistemi birleştirilerek kullanılabilir. Bu metotlar hibrit metotlar olarak adlandırılırlar. Hibrit prosesin kullanımı özellikle çift katlı, çok katlı veya süper latis

kaplamaların üretimi için ideal bir yöntemdir. Bu proseste kaplama sisteminde köklü değişimler yapılmaksızın ilave buharlaştırılacak malzeme ve uygun bir güç kaynağı ilavesi ile üretim yapılabilir.

Hibrit sistemlerin kullanımıyla, buharlaştırılacak malzemenin kullanılan buharlaştırma sistemine uyumsuzluğu nedeniyle iki veya daha fazla buharlaştırma kaynağı kullanılarak farklı bileşim ve özelliklere sahip (oksit-nitrür-metal gibi) çok bileşenli kaplamaların üretimi mümkündür. Bu amaçla manyetik alanda sıçratma sistemine ilave edilen ark [58,59,90],lazer, ark+lazer gibi sistemler çeşitli araştırmalarda kullanılmıştır. Ayrıca çok katlı (TiN/CrN gibi) kaplamaların üretimi amacıyla da elektron demeti buharlaştırma ve manyetik alanda sıçratma yöntemleri beraber kullanılmıştır [91].

TiN ve TiAlN gibi sürtünme ve aşınma amacıyla kullanılan kaplamalar içerisinde silisyumun ilavesi ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla Ti, Al veya Ti_3Al gibi metalik bileşenler katodik arkla buharlaştırılırken Si magnetron kullanılarak buharlaştırılmıştır [60]. Benzer şekilde bor içeren kaplamaların üretimi için, metalik bileşenler katodik arkla buharlaştırılırken, hedef malzeme olarak kullanılan B_4C 'nin buharlaştırılması için magnetron kullanılarak çok katlı kaplamaların üretimi mümkündür [92-93].

Son yıllarda çok katmanlı kaplamalar oldukça ilgi çekicidir. Bu tür kaplamalar tabakalı yapıları nedeniyle yüksek kırılma tokluğuna, üstün mekanik özelliklere ve bunun yanında çok üstün tribolojik özelliklere sahip olabilirler. Bu tip kaplamalarda araya ilave edilen katmanın yağlayıcı özellikte olması sağlandığında, ekstradan herhangi bir yağlamaya gerek kalmadan sürtünme-aşınma uygulamalarında kullanılabilir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, Fiziksel Buhar Biriktirme (F.B.B.) yöntemi ile üretilen, değişik miktarlarda Ag içeriğine sahip MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamaların yapısal özellikleri, sürtünme ve aşınma özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Mo kaynağı olarak katodik ark, Ag kaynağı olarak ise manyetik alanda sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin hibrit kullanımı ile biriktirilen kaplamalar, önce karakterize edilmiş daha sonra aşağıda verilen sistematığe uygun olarak aşınma deneylerine tabii tutulmuşlardır. Aşınma deneyleri ile kaplamaların gümüş içeriğine bağlı olarak tribolojik davranışları, değişik kayma şekillerin etkileri, sıcaklık ve ortam etkisi parametreleri gözönüne alınarak kapsamlı olarak incelenmiştir.

1. Grup aşınma deneyleri ile kaplamaların inert malzemelere karşı (alumina top) kuru ortamda;
 - a) Tek yönlü kayma (unidirectional sliding),
 - b) İki yönlü kayma (bidirectional-reciprocating) ve
 - c) Kazımalı (fretting),aşınma davranışlarının belirlenmesi,
2. Grup aşınma deneyleri ile kaplamaların inert malzemelere karşı (alumina top) kuru ortamda sıcaklığa bağlı (oda sıcaklığı-100°C)
 - a) İki yönlü kayma (bidirectional-reciprocating) ve
 - b) Kazımalı (fretting),aşınma davranışlarının belirlenmesi,
3. Grup aşınma deneyleri ile kaplamaların çelik malzemeye karşı (440C) kuru ortamda;
 - a) Tek yönlü kayma (unidirectional sliding),aşınma davranışlarının belirlenmesi,
4. Grup aşınma deneyleri ile kaplamaların çelik malzemelere karşı tek yönlü kayma (unidirectional sliding) şartlarında;
 - a) Katkısız (PAO6) ve
 - b) Katkılı yağ (0W-40) yağ kullanılarak,

yağlı ortamda ki sürtünme ve aşınma davranışlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

5.1 Kaplamaların Üretimi

Deneylerde kullanılan kaplamalar “Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme” ve “Manyetik Alanda Sıçratma” sistemlerinin birlikte kullanıldığı Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır. MoN ve Mo₂N yapılarının üretimi ile ilgili parametreler daha önce faz yapısı üzerine çalışma grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda veriler kullanılarak tespit edilmiştir[18,19]. Kazmanlı, doktora tez çalışmasında, azot basıncının en az 1.35 Pa olması ve -100V bias uygulanması durumunda katodik ark kullanılarak üretilen molibden nitür kaplamaların yapısının MoN’den oluştuğunu tespit etmiştir. Kaplamaların üretim aşamasında Kazmanlı tarafından oluşturulan faz diyagramı kullanılarak, -100V bias için 1.6 Pa basınçta MoN kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde γ -Mo₂N fazına sahip kaplamaların üretimi, yine -100V bias voltajı için 0.4 Pa kaplama basıncı seçilerek yapılmıştır. Kaplama sistemimizde Mo kaynağı olarak katodik ark sistemine bağlı %99.999 saflıkta Mo katotlar, yapıya gümüş ilavesi için ise magnetik alanda sıçratma sistemine bağlı %99.999 saflığa sahip Ag hedef malzemeler kullanılmıştır.

Kaplama yapısına gümüşün değişen miktarlarda ilavesi amacıyla Mo katoda uygulanan akım sabit tutulurken hedef malzeme olarak kullanılan Ag’ün bağlı olduğu magnetrona uygulanan güç değiştirilerek istenilen oranlar elde edilmiştir.

Mo ve Ag kaplama malzemeleri kaplama cihazı içerisine aralarında 120° açı olacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Tüm kaplamalarda dönme hızı 6 devir/dakika olarak ayarlanmış ve tüm kaplama işlemi süresince sabit tutulmuştur.

Bu çalışmada altlık olarak kimyasal bileşimi tablo 5.1’de verilen AISI M2 kalite yüksek hız takım çeliği (YHÇ) malzemeler kullanılmıştır. Kaplama sistemlerinin özellikleri altlık malzemedan önemli miktarda etkilenir. Özellikle yumuşak altlıklar üzerine sert kaplamaların biriktirilmesi, başta kaplamanın sertlik ölçümleri olmak üzere pek çok deneysel çalışmanın olumsuz yönde etkilenmesine neden olur. Bu nedenle altlık malzemesinin sertliğinin istenilen özellikleri sağlayacak seviyede olması gereklidir. YHÇ altlık malzemesi bu özelliklere sahip olduğu için kaplama araştırmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek hız takım çelikleri kullanım yeri olarak sürtünme ve aşınmanın etkilerinin en yıpratıcı olduğu koşullarda

çalıştığından, sert kaplamalar kullanılarak aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi de endüstriyel bir uygulama alanıdır.

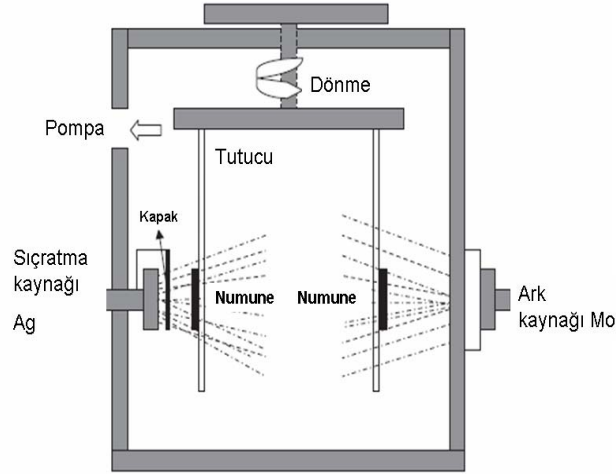
Tablo 5.1: Altlık malzemenin kimyasal bileşimi

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

YHÇ malzemeler kaplama öncesinde metalografik olarak parlatılmışlardır. Bu amaçla 180 numaralı SiC zımparadan başlanarak sırasıyla 320-600-800-1000-1200 numaralı zımparalar kullanılarak ön parlatma işlemi yapılmış, ardından 1µm ve 0.5µm elmas süspansiyonlar kullanılarak yüzeyler parlatılmıştır. Tüm bu kademelerden sonra kaplama öncesi yüzeyler önce hegzanla silinmiş ardından aseton ve izopropil alkolle ultrasonografik banyoda temizlenerek yağlardan arındırılmıştır.

Kaplamalar çok amaçlı Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamalarda kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 5.1’de verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında ilk olarak yüksek vakum değerlerine inilerek kaplama cihazı içerisindeki kalıntı gazların dışarı atılması sağlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak basınç değeri 6×10^{-3} Pa değerine kadar indirilmiştir. Ardından 125A akım uygulanan molibden katot önüne yerleştirilen numunelere kademeli olarak -600V, -800V ve -1000V bias voltajı uygulanarak taban malzemenin iyon bombardımanı vasıtasıyla ısıtılması ve son yüzey temizliği yapılmıştır. MoN ve Mo₂N kaplamalarda filmin taban malzemeye yapışmasını arttırmak amacıyla 1 dakika süre ile numune üzerine Mo kaplama yapılmış, ardından sisteme N₂ gazı verilerek 30 saniye süreyle bir geçiş katmanı oluşturulduktan sonra kaplama işlemine başlanmıştır. Tüm kaplama işlemlerinde yüksek saflıkta (%99.999) N₂ gazı kullanılmıştır. Kaplama sisteminde kullanılan parametreler Tablo 5.2.’de gösterilmiştir.

Kaplama amacıyla 3 farklı boyutta hazırlanmış YHÇ malzemeler kullanılmıştır. Bunlardan 60 mm çapında 6 mm kalınlığında olan numuneler disk üzerinde top ve pim deneylerinde ve yağlı deneylerde, 20 mm çap ve aynı kalınlıklı olanlar kazımalı aşınma (fretting) ve karşılıklı aşınma (reciprocating) deneylerinde, 4x20x2 mm’lik ince numuneler ise taramalı elektron mikroskopunda kesit incelemeleri amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 5.1: Çok amaçlı fiziksel buhar biriktirme cihazının şematik gösterimi

Tablo 5.2: Kaplama parametreleri

Kaplama cinsi	Katot-hedef malzeme	Güç-Akım	Kaplama basıncı (Pa)	Azot akışı (cm ³ /s)	Kaplama süresi (dakika)	Sıcaklık aralığı (°C)	Bias voltajı (V)
MoN	Mo	125A	1.6	230	20	300-350	-100
MoN-1.35Ag	Mo K. Ark	125A	1,6	220	60	300-350	-100
	Ag UBMS	50W					
MoN-8Ag	Mo K. Ark	125A	1.6	237	60	300-350	-100
	Ag UBMS	100W					
MoN-24Ag	Mo K. Ark	125A	1.6	236	60	300-350	-100
	Ag UBMS	400W					
Mo ₂ N	Mo K. Ark	125A	4 10 ⁻¹	55	60	300-350	-100
Mo ₂ N-0.5Ag	Mo K. Ark	125A	4 10 ⁻¹	57	60	300-350	-100
	Ag UBMS	50W					
Mo ₂ N-10Ag	Mo K. Ark	125A	4 10 ⁻¹	56	60	300-350	-100
	Ag UBMS	100W					
Mo ₂ N-22Ag	Mo K. Ark	125A	4 10 ⁻¹	55	60	300-350	-100
	Ag UBMS	400W					

5.2 Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamalardaki gümüş içeriğinin tespiti ve kaplama morfolojisinin saptanması amacıyla üzerinde enerji dağılım spektrometresi (EDS) bulunan taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kaplamayı oluşturan fazların tespiti ve tane boyutu incelemeleri için düşük açılı X- ışını difraksiyon sistemi kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları taramalı elektron mikroskobunda kırık yüzeylerden ve ayrıca kalotest

(top-krater testi) kullanılarak tespit edilmiştir. Kaplamaların taban malzemeye yapışma özelliklerinin incelenmesi amacıyla çizik testi kullanılmıştır. Kaplamaların ve sürtünme ve aşınma sonucu elde edilen aşınma izlerinin şekil ve özelliklerini tespit etmek amacıyla üç boyutlu profilometre cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların sertlikleri ultra mikro sertlik cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

5.2.1 MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan fazların tayini

MoN ve Mo₂N kaplamalar içerisine ilave edilen gümüş içeriğine bağlı olarak fazlarda meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla Philips PW-3710 model düşük açılı XRD cihazı kullanılmıştır. Düşük giriş açısı ile taban malzemeden gelen ve çoğu zaman kaplamadaki fazların analizini zorlaştıran spektrumlar engellenmiştir. Sabit 2° giriş açısında 40kV gerilim ve 40mA akım değerlerinde, Cu-K α ışınması kullanılarak kaplamaların difraksiyon paternleri oluşturulmuş ardından bu paternler JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) paternleri ile karşılaştırılarak kaplama içerisindeki faz yapısı tespit edilmiştir.

5.2.2 Kaplamaların büyüme yapısının incelenmesi

Kaplamaların büyüme yapısı ve kaplama sonrası yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla sırasıyla Jeol JSM-7000F model Alan Emisyon Mikroskobu (FEM) ve Jeol 5410 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak 5 kV hızlandırma voltajında incelenmiştir. Ayrıca filmlerin kimyasal kompozisyonları da yine JSM7000F mikroskoba bağlı bulunan Oxford Inca X-Sight model Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) kullanılarak, 30 kV hızlandırma voltajı altında tespit edilmiştir.

5.2.3 Kaplamaların sertlik ölçümleri

Kaplamaların sertlik değerleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikro sertlik cihazında 20 mN maksimum yük, her birinin arası 0.5 s olan 120 kademede kaplama yüzeylerine uygulanarak ölçülmüştür. Sertlik ölçümlerinde kullanılan uc tipine göre malzemede bir plastik deformasyon bölgesi oluşmaktadır. Kaplamalarda sertlik ölçümü yapılırken bu plastik deformasyon bölgesinin taban malzemeye kadar ulaşması, sertlik ölçümlerinin doğruluğunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kaplamalarda sertlik ölçümlerinde maksimum batma derinliğinin, kaplama

kalınlığının 1/10'undan fazla olması istenmez. Ayrıca çok düşük yüklemelerde de cihazdan veya ortamdan (sıcaklık, nem, vibrasyon vb.) dolayı oluşacak hatalar, ölçümlerin güvenilirliğini kötü yönde etkiler. Uygulanacak uygun yükün tespiti amacıyla ilk olarak 1000 mN'luk bir test yükü uygulanmıştır. Uygulanan bu yüke bağlı olarak bulunan batma derinliğinden hareketle uygulanması gereken yük tespit edilmiştir. Deneysel hataların en aza indirilmesi amacıyla her bir kaplama için 30 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin istatistiksel ortalaması alınmıştır.

5.2.4 Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Ayna parlaklığında parlatılan numunelerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülükleri Veeco Wyko NT100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI) modunda yapılmıştır. Ortalama pürüzlülük değerleri 2.5x büyütme kullanılarak elde edilen 1.8x2.4 mm² lik bir alandan alınan pürüzlülük değerlerinin ortalamasını ifade etmektedir.

5.2.5 Kaplamaların yapışma özelliklerinin incelenmesi

Kaplamaların altlık malzeme yüzeyine yapışma özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanılabilecek pek çok yöntem vardır. Bu çalışmada bu yöntemlerden biri olan çizik testi (scratch test) incelenmesi yapılmıştır. Bu amaçla IPA Scratch Tester cihazında standart Rockwell C elmas uç kullanılarak 10 mm/dk çizme hızında maksimum 80 N yük uygulanarak çizme testi yapılmış, elde edilen çizme izleri ve çizme işlemi sırasında test cihazına bağlı akustik emisyon cihazından elde edilen veriler karşılaştırılarak numuneler için çatlak başlama yükü ve kaplamanın yüzeyden tamamen ayrılığı kritik yük değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca çizik testi sonucunda kaplamalarda meydana gelen izler optik mikroskop yardımıyla incelenerek kaplamada meydana gelen deformasyonun mekanizması da incelenmiştir.

5.2.6 Sürtünme ve aşınma deneyleri

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamaların sürtünme ve aşınma deneyleri, kuru ve yağlı şartlarda olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Sürtünme ve aşınma deneyleri ile ilgili parametreler Tablo 5.3. ve Tablo 5.4.'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Disk üzerinde top/pim deneylerinde kullanılan deney parametreleri

Karşıt malzeme	Pürüzlülük Ra (nm)	Çap (mm)	Yük (N)	Hız (cm/s)	Toplam mesafe(m)	Sıcaklık (°C)	Bağıl nem %
Al ₂ O ₃ top	60±10	10	2	10	500	22±5	45±5
			5	20			
440C çelik top	60±10	10	2	20	500	22±5	45±5
M50 çelik pim	80±10	40	20	2	1000	22±5	45±5

Tablo 5.4: Kazımalı aşınma ve karşılıklı aşınma deneylerinde kullanılan deney parametreleri

Deney tipi	Karşıt malzeme	Çap (mm)	Yük (N)	Frekans (Hz)	Tekrar sayısı	Sıcaklık (°C)
Kazımalı aşınma	Al ₂ O ₃ top	10	2	10	20400	22, 50, 100 (±3)
Karşılıklı aşınma	Al ₂ O ₃ top	10	5	10	20400	22, 50, 100 (±3)

Deneysel çalışmalarda ilk olarak disk üzeri top (ball on disc) aşınma deneyleri yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde karşıt malzeme olarak 10 mm çapında Al₂O₃ ve 440C çelik toplar kullanılmıştır. Deneylerden önce uygulanması gereken yükler eşitlik 5.1. ve 5.2.'de verilen Hertzian temas basıncı hesaplamaları [94] yapılarak tespit edilmiştir. Aşınma deneyleri sırasında inert malzeme kullanımındaki amaç, tribolojik olarak meydana gelen tribokimyasal reaksiyonları en aza indirerek, özellikle kaplamaya ait sürtünme özelliklerinin tespitidir. Çelik malzeme kullanıldığında, kaplama malzemesi ile çelik topun reaksiyonu sonucu oluşan aşınma parçacıkları, sürtünme ve aşınma özelliklerini önemli derecede etkiler. Bu durumda tribokimyasal reaksiyonlar daha karmaşık hale gelir.

$$\sigma = 0.583 \sqrt{\frac{L}{R^2} \left(\frac{1}{(1-\nu_1^2/E_1) + (1-\nu_2^2/E_2)} \right)^2} \quad (5.1)$$

Burada σ : Maksimum temas basıncını

ν_1 ve ν_2 : sırasıyla malzeme ve topun Poisson oranını

E_1 ve E_2 : malzeme (kaplama) ve topun elastisite modülünü,

L : uygulanan normal kuvveti ve

R : topun yarıçapını ifade etmektedir.

Yukarıdaki formülden yola çıkılarak uygulanması gereken yük miktarı;

$$L_v = \left(\frac{R(E_1 + E_2)}{E_1 E_2} \right)^2 \times \left(\frac{\sigma}{0.58} \right)^3 \times ((1 - \nu^2))^2 \quad (5.2)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan yükün kaplamada plastik deformasyon oluşturmaması için uygulanan yük değerleri hesaplanan L_v yükünden daha az olarak seçilmiştir. Hesaplamalarda kaplamaya ait elastisite modülü değerleri, mikro sertlik deneyi yapılarak tespit edilmiştir.

Yağlı deney parametreleri sınır yağlama koşullarını sağlayacak şekilde seçilmiştir. Yağlamanın yetersiz kaldığı koşullardaki sürtünme ve aşınmanın azaltılması, tribolojik açıdan en önemli problemlerin başında gelir. Sınır yağlama koşullarında yağ filminin kalınlığının yüzey pürüzlüğünün altında olması gereklidir. Bu şartı sağlamak amacıyla yük seçimine dikkat edilmelidir. Deneysel çalışmalarda uygun yükün bulunabilmesi amacıyla ilk olarak minimum yağ filmi kalınlığı [1] hesaplanmış, ardından bu şartları oluşturacak yüke karar verilmiştir. Deneyler sonucunda karışık malzemede aşınma izlerinin görülmesi, sınır yağlama koşullarının sağlandığının bir göstergesidir.

Alumina top kullanılarak yapılan deneylerde hızın ve yükün etkisini incelemek amacıyla iki farklı yük ve iki farklı hızda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Disk üzeri pim deneylerinde CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmış, yağlı deneylerde numune üzerine 1 damla (yaklaşık 0.05 ml) yağ damlatma yoluyla ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Yağlı deneylerde katkılı ve katkısız tam sentetik yağlar olmak üzere iki farklı yağ tipi kullanılmıştır. Katkılı yağla yapılan deneylerde formüle edilmiş 0W-40 Mobil tam sentetik motor yağı, katkısız yağla yapılan deneylerde ise PAO6 tam sentetik katkısız yağ kullanılmıştır. Karşılıklı aşınma (reciprocating wear) ve kazımalı aşınma (fretting wear) deneylerinde Plint & Partners T70 Micro Friction marka aşınma test cihazı kullanılmıştır. Yine bu cihaza bağlı olan ısıtma sistemi kullanılarak yüksek sıcaklıkta atmosferik ortamda aşınma deneyleri yapılmıştır.

5.2.7 Aşınma yüzeylerinin karakterizasyonu

Aşınma sonucu yüzeylerde meydana gelen aşınmaların tespitinde üç boyutlu optik profilometre kullanılmıştır. Optik interferometre mantığı ile çalışan bu cihazda dikey taramalı interferometre (Vertical Scanning Interferometer-VSI) modu kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca aşınma sonucu oluşan aşınma ürünlerinin karakterizasyonu Horiba Jobin-Yvon HR 800 Mikro Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe lazeri (632.8 nm) kullanılmaktadır. Lazerin kaynaktan çıkış gücü 17 mW, numune yüzeyine gelen kısımda ise 10 mW olarak ölçülmüştür. Aşınma sonucu oluşan aşınma parçacıkları ve aşınma izi içerisinde, 50x ve 100x objektifler kullanılarak Raman incelemeleri yapılmıştır. Raman kaymaları, 100-1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Kullanılan objektif türüne bağlı olarak lazer demetinin spot çapı 100x büyütme için 0.86 μm , 50x büyütme için 1.03 μm 'dir. Raman çalışmaları sırasında arka plandan gelen gürültülerin giderilmesi ve Raman sinyallerinin daha düzgün görülebilmesi için veri alma işlemi 5 kere tekrarlı olarak ve 50 saniye sürede yapılmıştır.

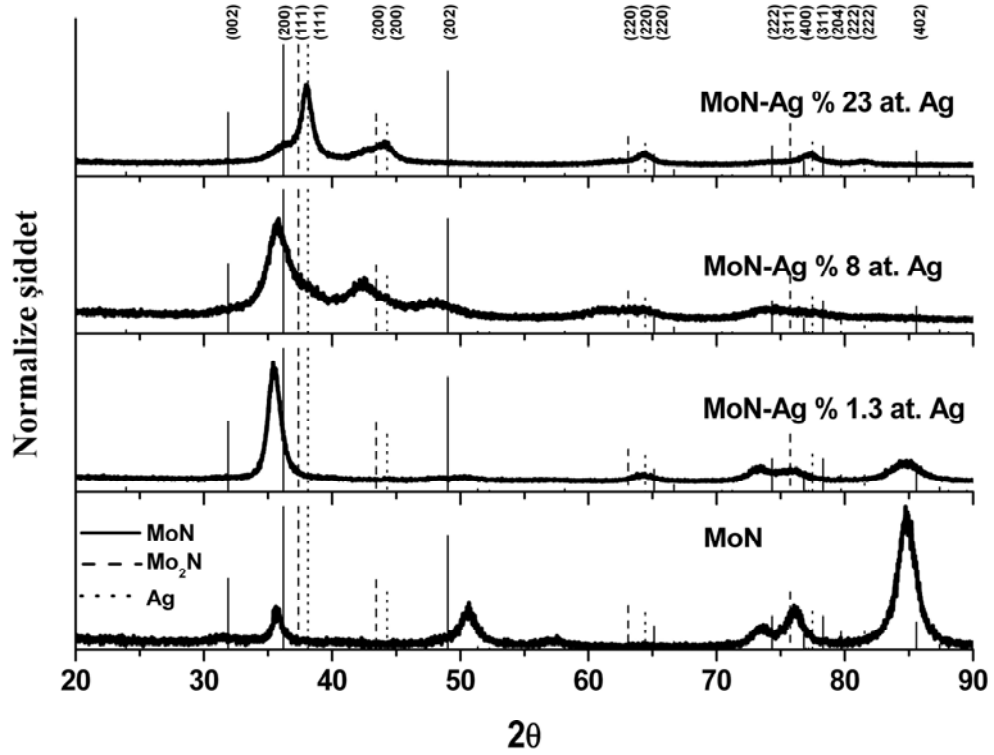
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Kaplamaların üretimi sırasında ilk olarak istenilen gümüş içeriğini oluşturmak amacıyla Ag hedef malzemelere uygulanması gereken akım değerleri tespit edilmiştir. Daha sonra üretilen kaplamalara mekanik ve yapısal karakterizasyon işlemleri yapılarak yapıdaki gümüş içeriğinin sürtünme ve aşınma özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

6.1 Kaplamada Oluşan Fazların Belirlenmesi

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda fazların belirlenmesi amacıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Her iki tür kaplamada da gümüş oranının ağırlıkça %20'nin üzerine çıkması ile yapıda metalik gümüşe ait pikler gözlemlenmiştir.

MoN-Ag kaplamalara ait XRD grafiği Şekil 6.1'de verilmiştir. MoN-Ag kaplamalarda Ag'e ait pikler ancak at.%8Ag ve at.%23Ag içeriğine sahip kaplamada belirgin haldedir. Katkısız MoN kaplama yapısında dikkati çeken bir özellik de kaplamadaki farklı yönelmedir. Üretim şartlarına bağlı olarak MoN kaplamada 85.57° de (402) düzlemine ait yönelme görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda -50 V ve -150 V bias [18,22] uygulanması durumunda buna benzer bir yapı görülmemiştir. Uygulanan bias ve farklı deney şartları (sıcaklık, kaplama süresi gibi) nedeniyle farklı yönelmeler oluşmuştur. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda kaplanacak malzemeler sabit tutularak kaplama işlemi yapılmış, bu tez çalışmasında ise tüm kaplamalar numuneler döndürülerek yapılmıştır. Döndürme sonucunda kaplamada oluşan ısıl etkilerin ve difüzyonun, yönelmelerin oluşumuna katkıda bulunmuş olduğu düşünülmektedir. Aynı üretim koşullarında atomik olarak %1.3 ve %8'lik Ag ilavesi, MoN yapısındaki farklı yönelmeleri ortadan kaldırmıştır. At.%1.3 Ag ilavesi sonucunda MoN-Ag yapısında Ag'ye ait kırınımına rastlanmamaktadır. Sadece XRD piklerinde nanokompozit oluşum nedeniyle bir miktar genişleme olduğu görülmektedir. Ag miktarının artması ile X-ışınları kırınımında Ag pikleri belirgin olarak görülmektedir. MoN'e ait piklerin genişlemesi, yapıdaki nanokompozit oluşumun bir göstergesidir.

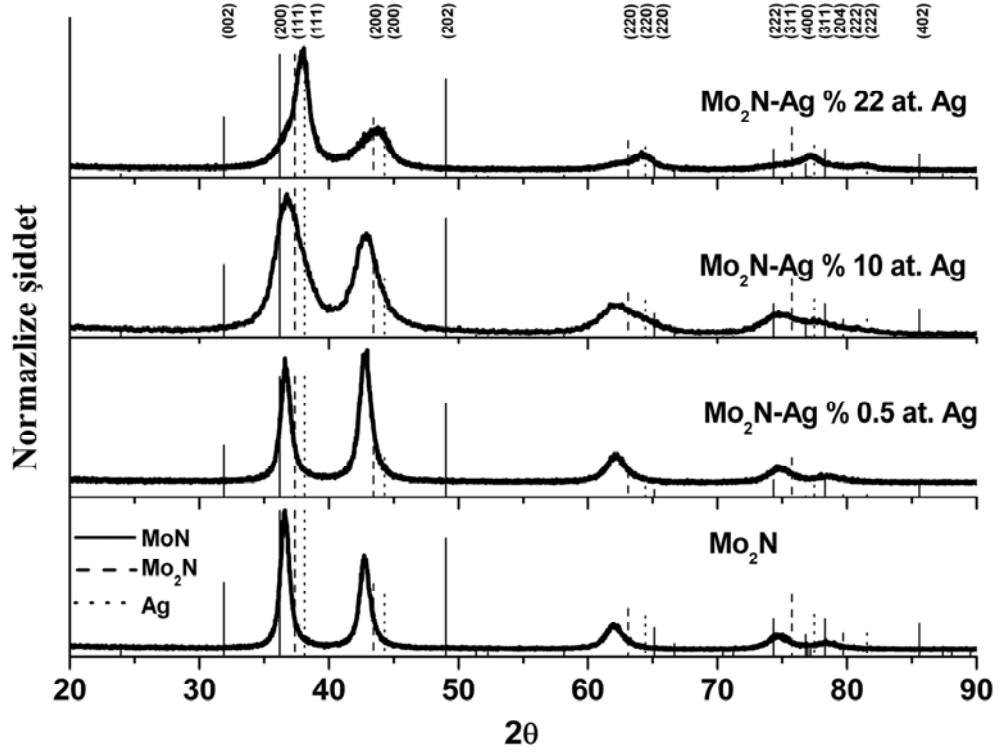


Şekil 6.1: MoN-Ag kaplamalara ait XRD grafikleri.

Mo₂N kaplamalardan elde edilen X ışınları difraksiyonu grafiği Şekil 6.2.'de verilmiştir. Saf Mo₂N kaplamada iç gerilmelerden dolayı piklerde orijinaline göre sağa doğru kayma olduğu görülmüştür. Gümüşün yapıya girmesi ile atomik olarak %10Ag içeren kaplamalarda piklerin genişlemesi ile belirgin hale gelmektedir. Gümüşe ait pikler ise ancak %22 Ag içeriğine sahip kaplamalarda göze çarpmaktadır. Mo₂N kaplama yapısı içerisinde MoN fazına ait herhangi bir bulgu görülmemektedir.

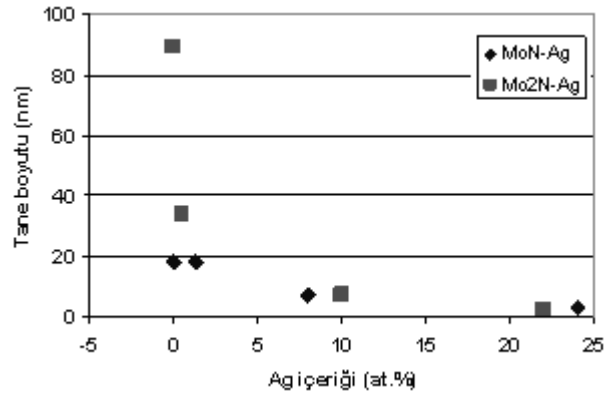
Mo₂N kaplamalara ait X ışınları kırınım paternlerinde artan Ag içeriğiyle beraber piklerde genişlemeler olduğu görülmektedir. At.%22 Ag içeren kaplamada yapının büyük kısmında metalik Ag'ün hakim olduğu görülmektedir. At.%0.5 ve at.%10Ag içeren kaplamalara ait X ışınları kırınımı grafiklerinde, nanokompozit oluşum nedeniyle piklerde genişlemelerin meydana geldiği görülmektedir.

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamaların tane boyuları, XRD verileri yardımıyla Williamson-Hall yöntemi [95] kullanılarak hesaplanmıştır. XRD cihazından kaynaklanan pik genişlemelerinin tespiti amacıyla kaplamalarla aynı şartlar altında Si wafer malzemeden alınan XRD kırınımındaki genişlemeler kullanılmıştır.



Şekil 6.2: Mo₂N-Ag kaplamalara ait XRD grafikleri.

Kaplamaların Ag içeriğine bağlı olarak tane boyutu değişimleri Şekil 6.3.'te verilmiştir. Her iki kaplama grubunda da Ag ilavesi tane boyutlarında azalma olduğu görülmektedir. Yüksek Ag içeriğinde kaplamalardaki temel yapıda Ag'nin baskın olması nedeniyle incelenen XRD verilerinde MoN ve Mo₂N yapılarının tane boyutları 4-5 nm mertebesinde-dir. Mo₂N kaplamalarda Ag ilavesi ile tane boyutundaki değişim daha belirgindir.



Şekil 6.3: Ag içeriğine bağlı olarak kaplamalardaki tane boyutu değişimleri.

Daha önce grubumuz tarafından yapılan MoN ve Mo₂N kaplamalardaki tane boyutları ile bu tez çalışması sırasında bulunan sonuçlarda farklılıklar gözlenmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda [20] yapıya Ag ilavesi amacıyla

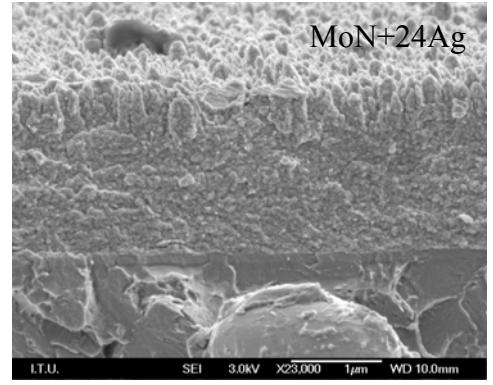
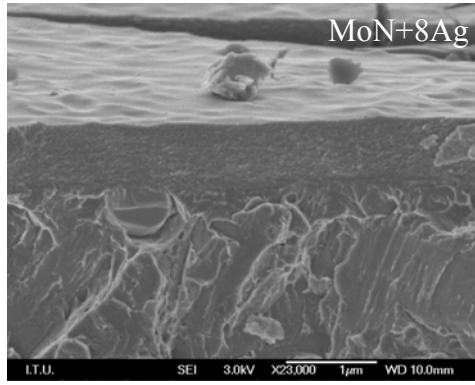
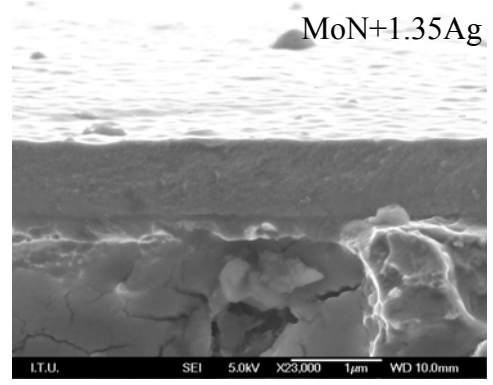
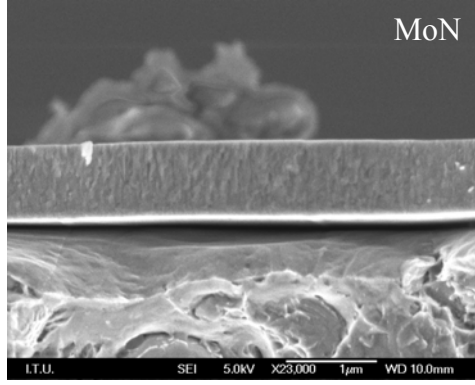
içerisine Ag parçaları yerleştirilmiş Mo hedef malzemeler, manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak HSS taban malzemeler üzerine kaplanmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen MoN yapıların tane boyutlarının Mo_2N yapılardan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katodik ark yöntemi ile sabit tutulan taban malzemeler üzerine yapılan Mo-N kaplamalarda da [18] benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tez çalışması sırasında numuneler kaplama sistemi içerisinde döndürülerek kaplamalar yapılmış ve katkısız Mo_2N kaplamaların tane boyutlarının katkısız MoN kaplamalardan daha büyük olduğu görülmüştür. Döner sistem kullanılarak yapılan kaplamalarda MoN kaplamaların sertlikleri de farklı yönlenmelerin de etkisiyle önemli derecede artmıştır. Tane boyutlarında meydana gelen bu farklılığın nedeninin kaplama koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapı içerisine Ag ilavesi ile hem MoN hemde Mo_2N kaplamaların tane boyutları 20 nm'nin altına inmiştir.

Mo-N kaplamalar üzerine yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde, genel yaklaşım olarak Mo-N kaplamaların üretimi amacıyla genelde manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmıştır [96-100]. Bu yöntemle elde edilen kaplamalarda baskın faz Mo_2N fazıdır. Bunun dışında Mo-N kaplama üretiminde kimyasal buhar biriktirme (KBB) sistemleri de kullanılabilir. KBB sistemleri ile yapılan kaplamalarda MoN yapısına rastlanmasına rağmen bu yapıya ulaşmak için kaplama prosesinin 700°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gereklidir. Tez çalışması sırasında üretilen MoN kaplamaların benzeri kaplamalara literatürde rastlanmamıştır. Daha önce araştırma grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda da katodik ark sistemi kullanmasına rağmen kaplamalar yapılırken numuneler sabit tutulduğundan, oluşan yapı ve yönlenmeler bu çalışmada elde edilenden farklıdır. Özellikle MoN kaplamalarda (402) yönündeki yönlenme bu kaplamalarda çok yüksek sertlik değerlerine çıkılmasına neden olmuştur. Bu yapıya Ag ilavesi ile yönlenmeler ortadan kalkmaya başlamıştır.

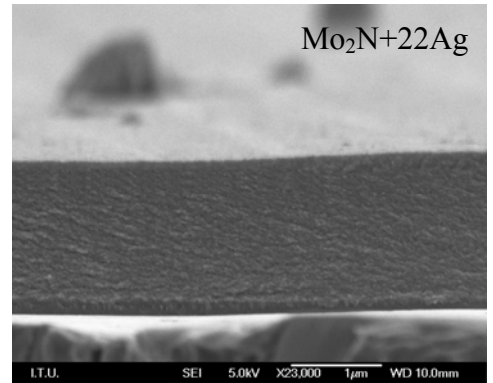
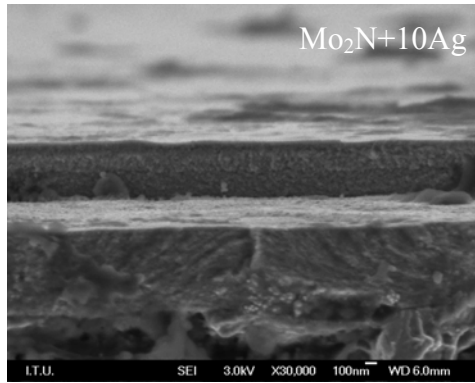
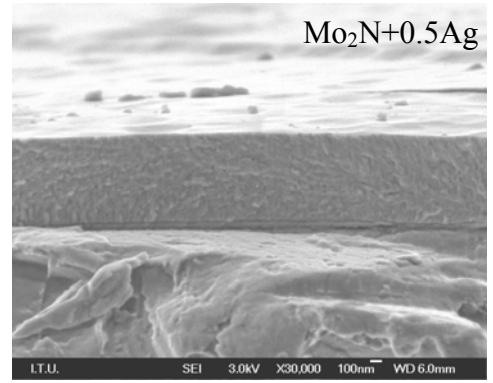
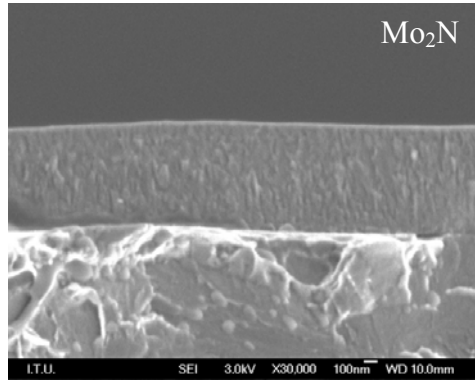
6.2 Kaplamaların Büyüme Morfolojilerinin Tayini

Kaplamaların büyüme morfolojilerini tespit etmek amacıyla YHÇ malzemelerden kesit inceleme amacıyla hazırlanan ince parçalar sıvı azot ortamında kırılarak, kesitlerden büyüme morfolojileri tespit edilmiştir.

Kaplamaların kesit incelemeleri ile ilgili taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de verilmiştir. Tüm kaplamalarda gümüş ilavesi ile kolonsal yapının yerini şekilsiz büyümeye bıraktığı görülmektedir.

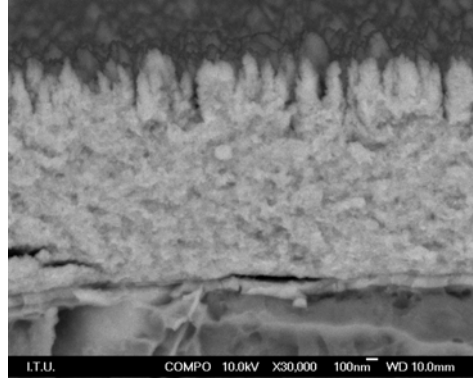


Şekil 6.4: MoN-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları.



Şekil 6.5: Mo₂N-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları.

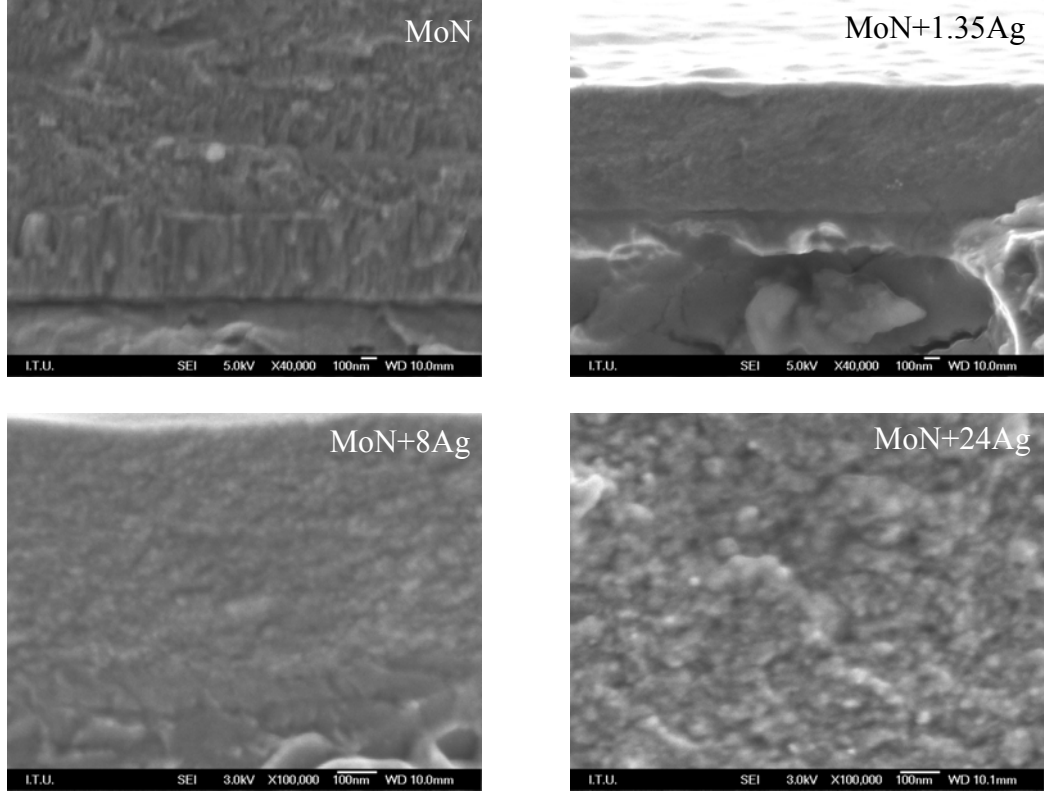
MoN kaplamalarda da Mo₂N kaplamalara benzer bir davranış görülmekle birlikte %24at. Ag içeren kaplamanın kesit yapısının oldukça farklı olduğu ve küçük tanelerin üzüm salkımı şeklinde biriktiği görülmüştür. Bu yapıda gümüşün ergimesi ve topaklanması sonucu mu oluştuğunu araştırmak için taramalı elektron mikroskopunda geri saçılan elektron modunda da görüntülenmiştir (Şekil 6.6.). Literatürde yapılan çalışmalarda da hibrit (darbeli lazer+manyetik alanda sıçratma) kaplama sistemi ile üretilen yüksek Ag içeren TiC kaplamalarda, Ag'nin belli bölgelerde ve özellikle kaplamanın yüzey kısımlarında bir araya toplandığı tespit edilmiştir [79]. Yüksek Ag içeren MoN kaplamalarda da TiC-Ag kaplamalara benzer olarak topaklanmış Ag ve MoN yapılarının varlığı görülmektedir.



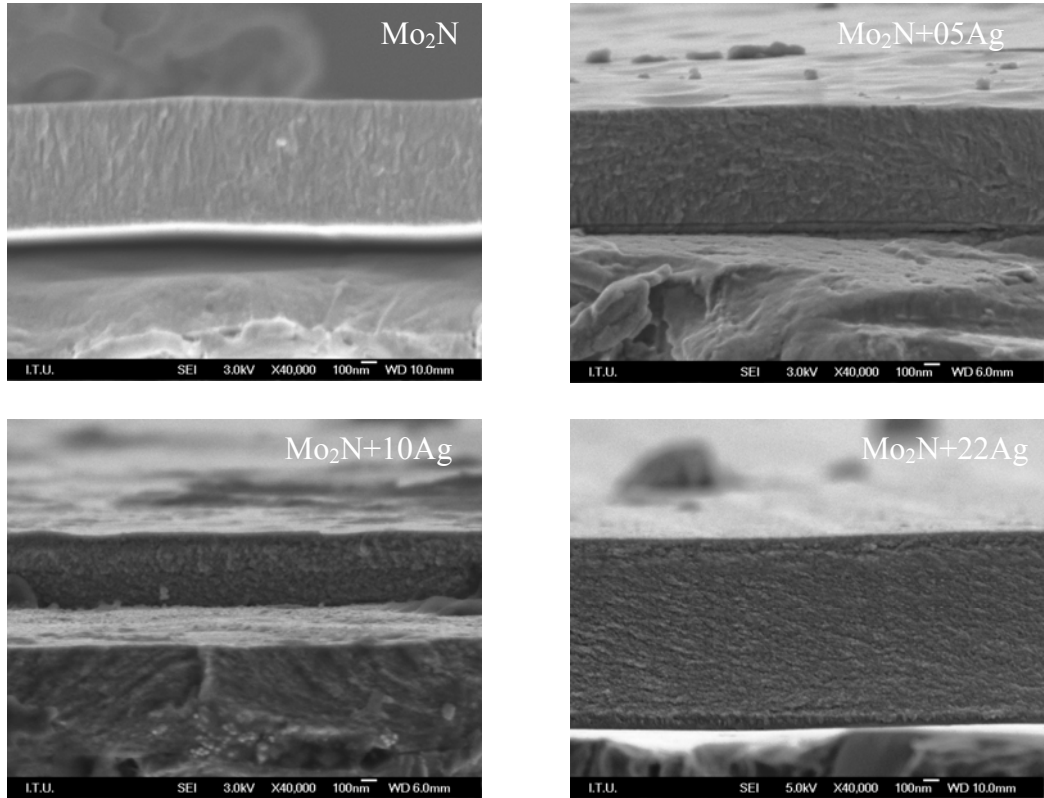
Şekil 6.6: MoN+at.%24Ag içeren kaplamanın kompozisyonel modda çekilen kesit yüzeyi fotoğrafı.

Şekil 6.6'de verilen kaplamanın kimyasal yapısını incelemek amacıyla görülen kesitten EDS analizi yapılmış ve bu bölgedeki tanelerin kaplama yüzeyinden alınan analizle aynı sonuçları verdiği görülmüştür. Dolayısıyla oluşan yapının Ag açısından zenginleşmediği, filmin kaplama kompozisyonuna uygun olarak oluştuğu söylenebilir. Burada dikkat çeken yapının yüksek Ag içeriğine bağlı olarak diğer kaplamalardan farklı özellikte büyümesidir. Bunun nedeni Ag'ün kaplama sırasında çıkılan yüksek sıcaklık nedeniyle topaklanması olduğu düşünülmektedir[79].

Oluşan yapıların nano boyutta incelenmesi amacıyla yüksek büyütme oranlarında (40000x-75000x) SEM incelemeleri yapılmıştır. Bunlara ait görüntülerde Şekil 6.7. ve Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.7: Yüksek büyütmelerde MoN-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları.

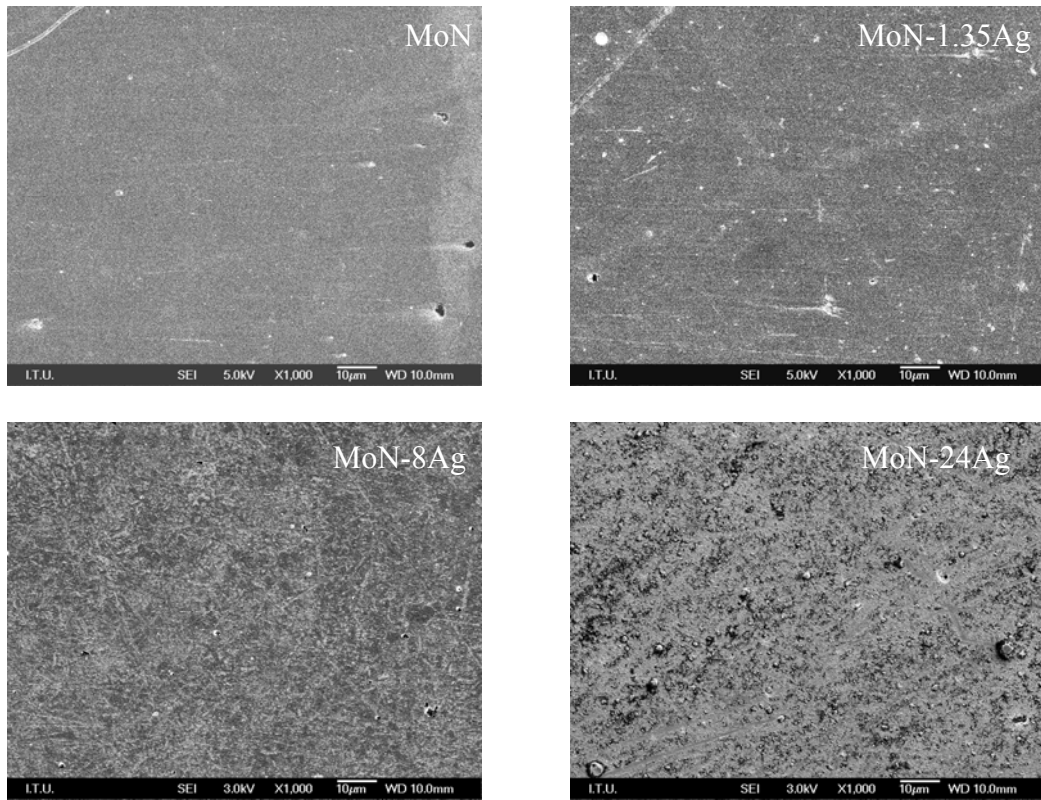


Şekil 6.8: Yüksek büyütmelerde Mo₂N-Ag kaplamaların kesit yüzeyi fotoğrafları.

Mo₂N kaplamalarda kesit yapılar daha düzgün bir görünüme sahiptir. MoN kaplamalarda ise gümüşün ilavesi ile değişen kolonsal yapı at.%8 Ag içeriğinden sonra çok küçük tane boyutuna sahip eş eksenli tanelerin oluşumuna neden olmuştur. Her iki kaplama modunda da yapıya Ag ilavesiyle (XRD verileri kullanılarak hesaplanan) tane boyutlarının 30 nm'nin altında olduğu söylenebilir.

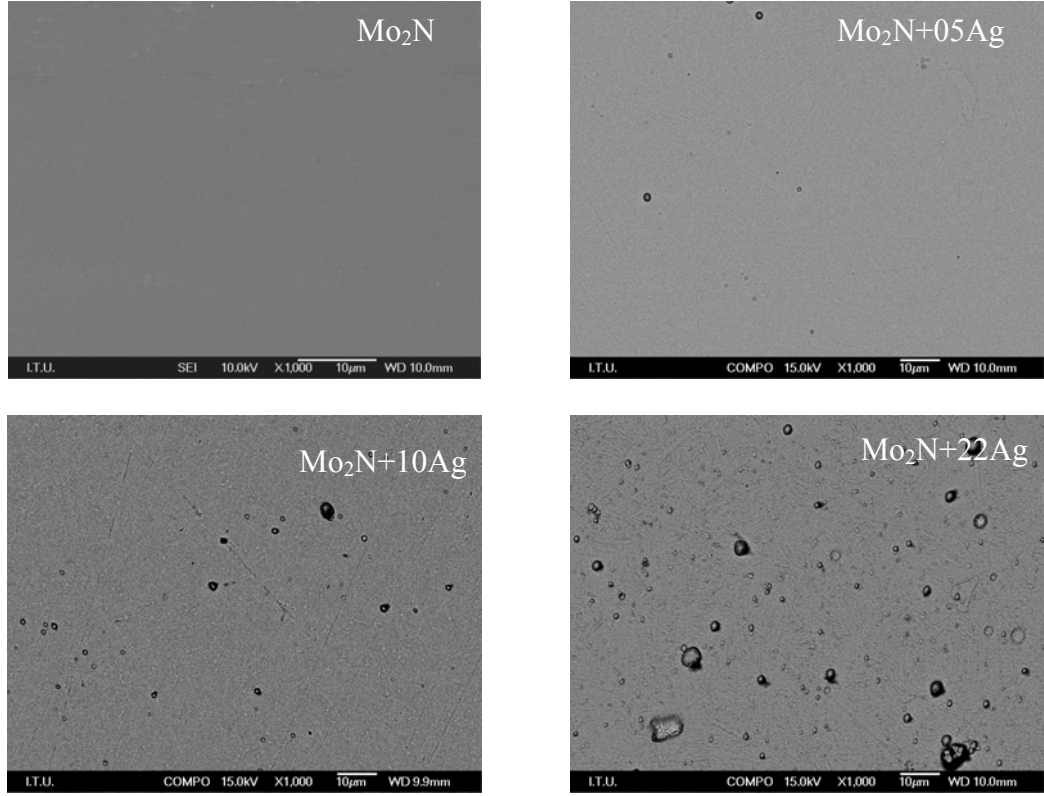
6.3 Kaplamaların Yüzey Yapısı ve Yüzey Pürüzlülükleri

Kaplamaların yüzey yapısı üç boyutlu profilometre ve alan emisyon mikroskobu (FEM) ile incelenmiştir. Elektron mikroskobu kullanılarak 1000x büyütmede elde edilen yüzey morfolojisi fotoğrafları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.9: MoN-Ag kaplamaların yüzey morfolojileri.

MoN kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde Mo₂N kaplamalardan daha farklı bir yüzey yapısı göze çarpmaktadır. Gümüş içermeyen kaplamada droplet miktarı oldukça azdır. %8at. Ag içeriğine sahip kaplamada ve %1.35at. Ag içeren kaplamada bir miktar droplet gözlenmiştir. %24at. Ag içeren kaplamada yüzey yapısı diğerlerinden tamamen farklıdır. Bu kaplamanın kesit yüzey incelesi sonucundan bu farklılığın nedeni açıkça görülebilir. Bu kompozisyondaki büyüme yapısı diğer kaplamalardan oldukça farklıdır. Salkım şeklinde büyüyen tanecikler yüzeyde de farklı bir görünüm oluşumuna sebep olmuştur.



Şekil 6.10: Mo₂N-Ag kaplamaların yüzey morfolojileri.

Mo₂N kaplamalarda gümüşün yapıya girmesi ile yüzeyde oluşan droplet miktarındaki artış dikkat çekicidir. Bu dropletlerin analizi sonucunda yalnızca molibdenen oluşmadığı, kaplama kompozisyonuna yakın gümüş içeriğine sahip bir yapının var olduğu görülmüştür.

Kaplamalara ait ortalama pürüzlülük değerleri üç boyutlu profilometre ile incelenmiştir. Elde edilen ortalama pürüzlülük değerleri Tablo 6.1’te verilmiştir.

Tablo 6.1: Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.

Kaplama	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (µm)	Rt (µm)
MoN	26.45	44.01	1.82	3.31
MoN-1.35Ag	29.92	40.54	0.99	3.10
MoN-8Ag	37.23	52.14	1.30	2.25
MoN-24Ag	94.61	123.33	1.72	3.39
Mo₂N	29.43	40.84	1.20	2.91
Mo₂N-0.5Ag	25.69	31.66	0.56	1.03
Mo₂N-10Ag	42.02	56.96	1.46	3.03
Mo₂N-22Ag	46.01	62.30	1.64	2.92

Her iki kaplama grubunda da (Mo₂N-at.%0.5Ag hariç) Ag’ün yapıya girmesi ile birlikte yüzey pürüzlülükleri artmıştır. Bu artış literatürdeki çalışmalara [79] benzer olarak özellikle yüksek Ag içeriğinde en yüksek değerlerine ulaşmaktadır.

Burada kullanılan bazı kısaltmalar şu şekilde tarif edilebilir;

Ra: Ortalama yüzey çizgisinin altında ve üstünde kalan değerlerin toplam mesafeye bölünmesi ile elde edilen ortalama pürüzlülük değeridir. Ra değeri yüzeyin profili açısından çok bilgi vermemesine rağmen pürüzlülüğünü ifade eden genel bir kavram olduğundan, en çok kullanılan pürüzlülük değeridir.

Rq: Ra değerine benzerdir. Hesaplama sırasında pürüzlülük değerlerinin karelerinin karekökünün ortalaması alınarak yüzey pürüzlülüğü hesaplanır.

Rz: Yüzey üzerinde alınan belli bir alandaki maksimum ve minimum pürüzlerin aritmetik ortalamasını ifade eder. Tüm yüzeyde olmasa bile belli kısımlarda oluşan maksimum tepe-çukur mesafesi ölçülerek elde edilir.

Rt: Alınan bir örnek kesitteki en yüksek ve en derin yer arasındaki farkı ifade eder.

6.4 Kaplamaların Sertlik Değerleri

Mikro sertlik cihazı kullanılarak elde edilen sertlik değerleri Tablo 6.2’de verilmiştir. En yüksek sertlik değeri katkısız MoN kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplamaya ait XRD verileri incelendiğinde de (402) düzlemindeki yönelme dikkat çekicidir. Farklı yönelme nedeniyle sertlik çok yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu yapının sertlik değerlerinde değişim olup olmadığını araştırmak amacıyla numunelere üretimden 1 yıl sonra sertlik deneyleri tekrarlanmış, sertliğin çok az azalmış olduğu (yaklaşık 51GPa) görülmüştür. Yapıya Ag ilavesi ile sertlik değerleri ciddi miktarda azalmış, en yüksek Ag içeren MoN ve Mo₂N kaplamalarda sırasıyla 13GPa ve 11GPa değerine inmiştir. Daha önce yapılan manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak üretilen Mo₂N-Ag kaplamalarda görülen [20,101] düşük miktarlarda Ag ilavesi ile elde edilen sertlik artışına, yapılan deneysel çalışma sonucunda rastlanmamıştır.

Tablo 6.2: Kaplamalara ait sertlik, normalize elastisite modülü (E*) ve batma enerjisi değerleri (Wt: toplam batma enerjisi, We: batma enerjisinin elastik kısmı Wr: batma enerjisinin plastik kısmı).

Kaplama	Atomik %Ag	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)	E*	Sertlik (GPa)
MoN	-	1.45	1.13 (%76)	0.34 (%24)	434.08±3.0	54.31±0.6
MoN+1.4 Ag	1.35	1.59	1.13 (%71)	0.46 (%29)	337.91±3.6	39.95±0.7
MoN+8 Ag	8.00	1.78	1.17(%66)	0.61(%34)	261.95±2.5	26.97±0.4
MoN+24 Ag	24.20	2.25	1.19(%53)	1.06(%47)	176.69±1.4	13.97±0.3
Mo ₂ N	-	1.60	1.18(%74)	0.42(%26)	329.66±2.0	43.06±0.3
Mo ₂ N+0.5Ag	0.52	1.82	1.26(%70)	0.56(%30)	241.77±1.4	28.87±0.2
Mo ₂ N+10Ag	10.67	2.11	1.27(%60)	0.84(%40)	172.40±1.2	23.53±0.1
Mo ₂ N+22Ag	22.61	2.35	1.20(%51)	1.15(%49)	160.02±1.5	11.54±0.1

Bilindiği gibi nano boyutlu malzemelerde sertlik değerleri Hall-Petch bağıntısına uymaz. Deney sonuçlarında saptanan sertlik değerleri de bu teoriye uygundur[102]. Ayrıca nanokompozit malzemelerde tane sınırlarında bulunan ikinci fazın yapısı da sertlik değerlerini önemli miktarda etkiler. İlave edilen malzemenin Ag gibi yumuşak bir malzeme olması özellikle tane sınırlarındaki mukavemeti azaltacaktır. Tane sınırlarında Cu, Ag gibi yumuşak fazların bulunması, tane sınırı alanını artırır, tane sınırı kaymasına yardımcı olur ve lokal plastik deformasyonların oluşmasına izin verir [69]. Bunun sonucu olarak sertlik değerlerinde azalma meydana gelecektir.

6.5 Sürtünme Aşınma Deneyleri

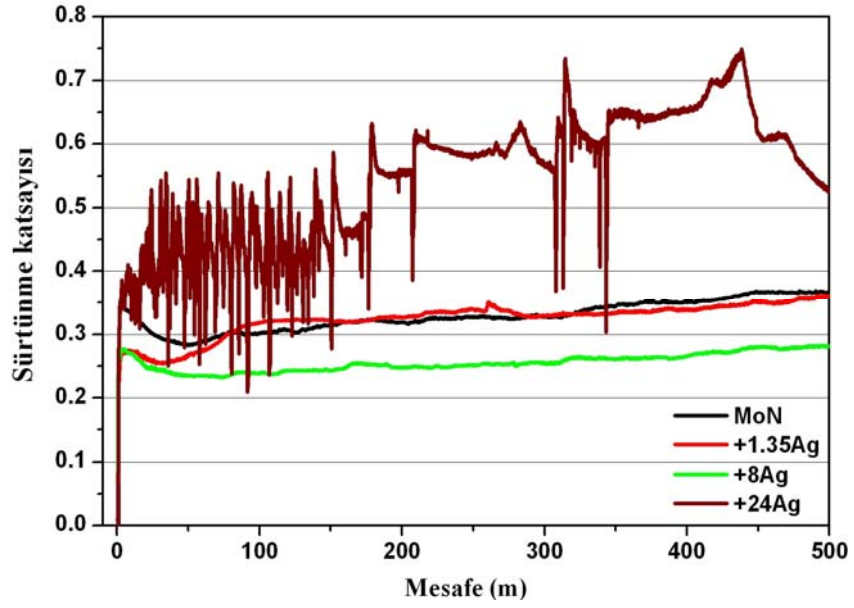
6.5.1 İnert malzemelere karşı tek yönlü kayma koşulunda sürtünme-aşınma

Değişik gümüş içeriğine sahip kaplamalara ilk olarak, yağlayıcı kullanılmadan, atmosferik koşullarda aşınma deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak karşıt malzeme olarak Al_2O_3 topun kullanıldığı, iki farklı hız ve yükte aşınma deneyleri yapılmıştır. İlk olarak 2N yük 10cm/s hızda, sonra 2N yük 20 cm/s hızda ve son olarak 5N yük ve 20 cm/s hızda deneyler yapılarak yükün ve hızın aşınma üzerine etkileri incelenmiştir. Aşağıda sırasıyla MoN-Ag ve Mo_2N -Ag kaplamalara yapılan sürtünme ve aşınma deneyi sonuçları verilmiştir.

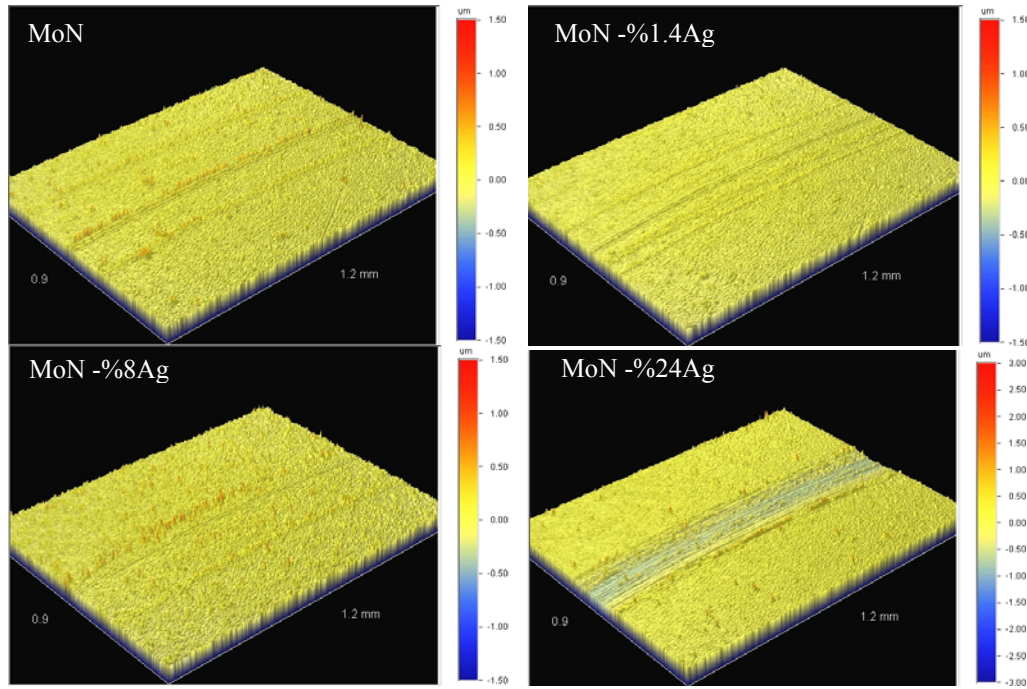
Sürtünme ve aşınma deneylerinde yüzey pürüzlülüğü oldukça önemlidir. Deneyler sırasında pürüzlülüklerden kaynaklanan değişikliklerinin önüne geçebilmek ve her numune yüzeyinde başlangıçta aynı yüzey pürüzlülüğünü oluşturmak amacıyla tüm numuneler 2500 numaralı SiC zımpara kullanılarak parlatılmıştır.

MoN kaplamanın 2N yük altında 10cm/s hızda yapılan sürtünme deneyinden elde edilen sürtünme katsayısı (SK)- mesafe grafiği Şekil 6.11.'de verilmiştir. 2N yük-10cm/s hızda yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.28$) at.%8 Ag içeriğine sahip MoN kaplamada gözlenmiştir.

At.%24 Ag içeriğine sahip kaplamada sürtünme katsayısı, ilk 20 m mesafede 0.36 olmasına karşın yumuşak olan kaplamanın plastik deformasyonu ve daha sonra yüzeyden kopması sonucunda giderek artmış ve 0.7 gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Kaplamalardan elde edilen 3 boyutlu optik profilometre görüntüleri Şekil 6.12'de verilmiştir.

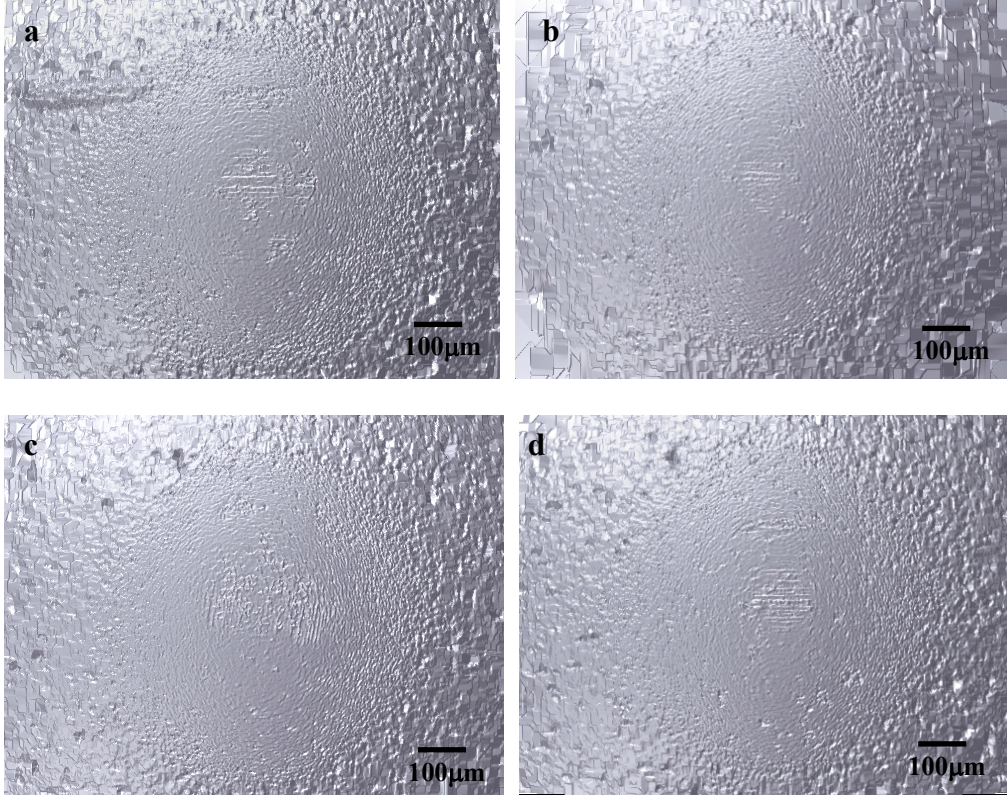


Şekil 6.11: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).



Şekil 6.12: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

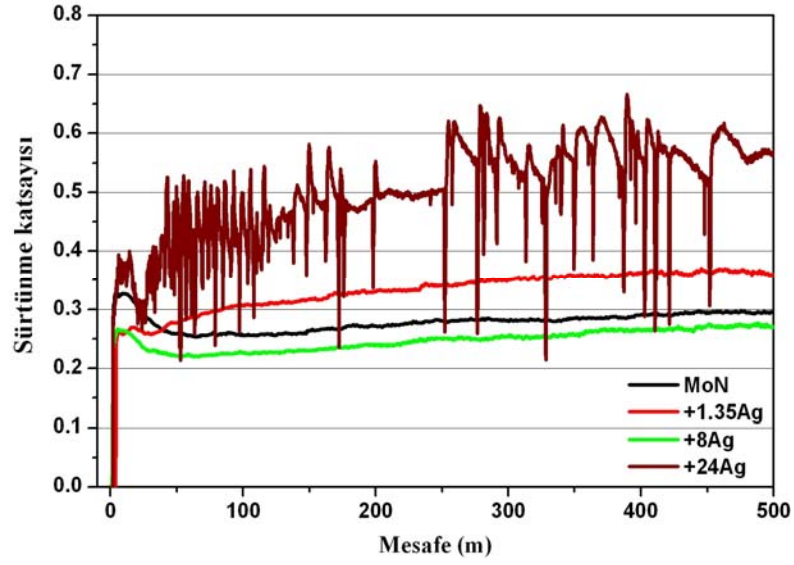
2N yük altında, MoN-%24 Ag dışında kalan kaplamalarda ciddi bir aşınma görülmemektedir. Disklerdeki aşınma izleri incelendiğinde en az zarar gören diskin aynı zamanda en düşük sürtünmeyi veren ve karşıt yüzeyde de minimum aşınmanın olduğu MoN-%8Ag yapısında sağlandığı (Şekil 6.13) görülmektedir.



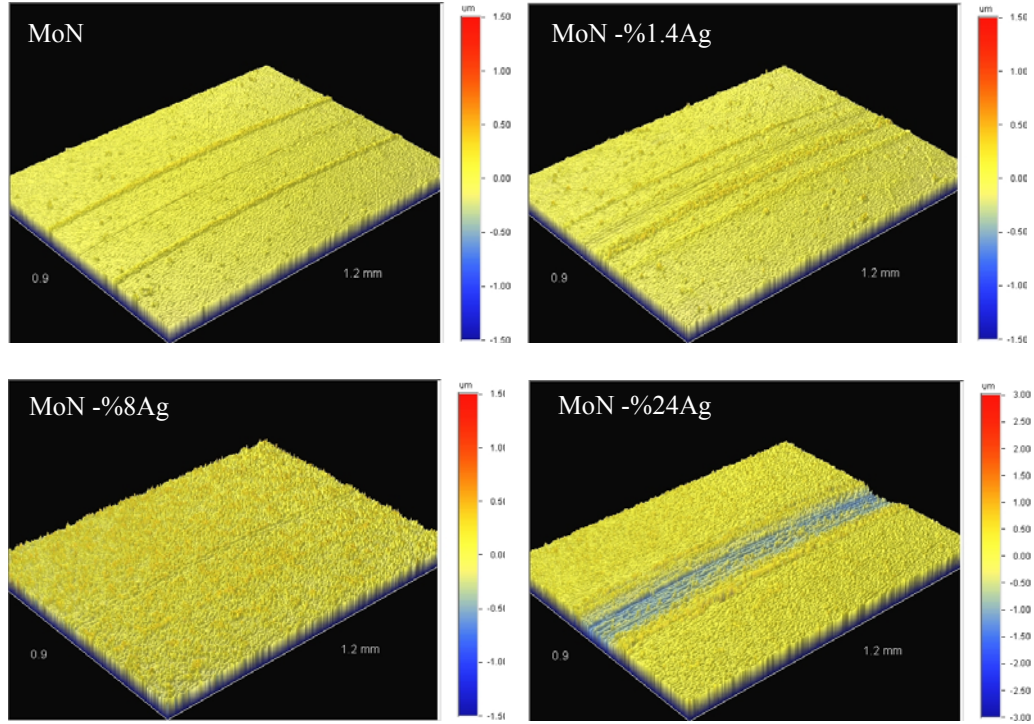
Şekil 6.13: MoN-Ag kaplamalar için Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik profilometre görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN ($F= 2N$, $v=10cm/s$, $T=22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

MoN kaplamaların 54 GPa gibi çok yüksek olan sertlik değerleri, yapıya yüksek miktarda Ag ilavesi ile 13 GPa'a kadar bir azalma görülmektedir. Literatürdeki çalışmalara benzer olarak yüksek Ag içeriğine sahip kaplamaların sertliğindeki ciddi azalma nedeniyle plastik deformasyon ve aşınma miktarları da diğer kaplamalardan fazladır [103]. Yükselen Ag içeriği ile birlikte karşıt yüzeye sıvanan Ag parçacıkları nedeniyle Ag-Ag teması sonucunda sürtünme katsayısı değerleri de yüksek Ag içeren kaplamalarda en yüksek değerdedir. Ag'ün karşıt malzeme yüzeyine sıvanması sonucunda yüksek sürtünmeye neden olduğu görülmektedir. Literatürde Ag ve Pt malzemelerin karşılıklı olarak kullanıldığı sürtünme-aşınma deneyleri sırasında ilk birkaç hareket sonucunda Pt yüzeyine sıvanan Ag'ün sürtünme katsayısının 0.5 değerinden 1.3'e kadar yükseldiği tespit edilmiştir[30]. Benzer bir davranış yüksek Ag içeren kaplamalarda gözlenmektedir.

Hızın, aşınma üzerine etkisini incelemek amacıyla aynı gruptaki MoN-Ag kaplamalara aynı yükte hız iki katına çıkarılarak aşınma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sürtünme katsayısı-mesafe grafiği Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

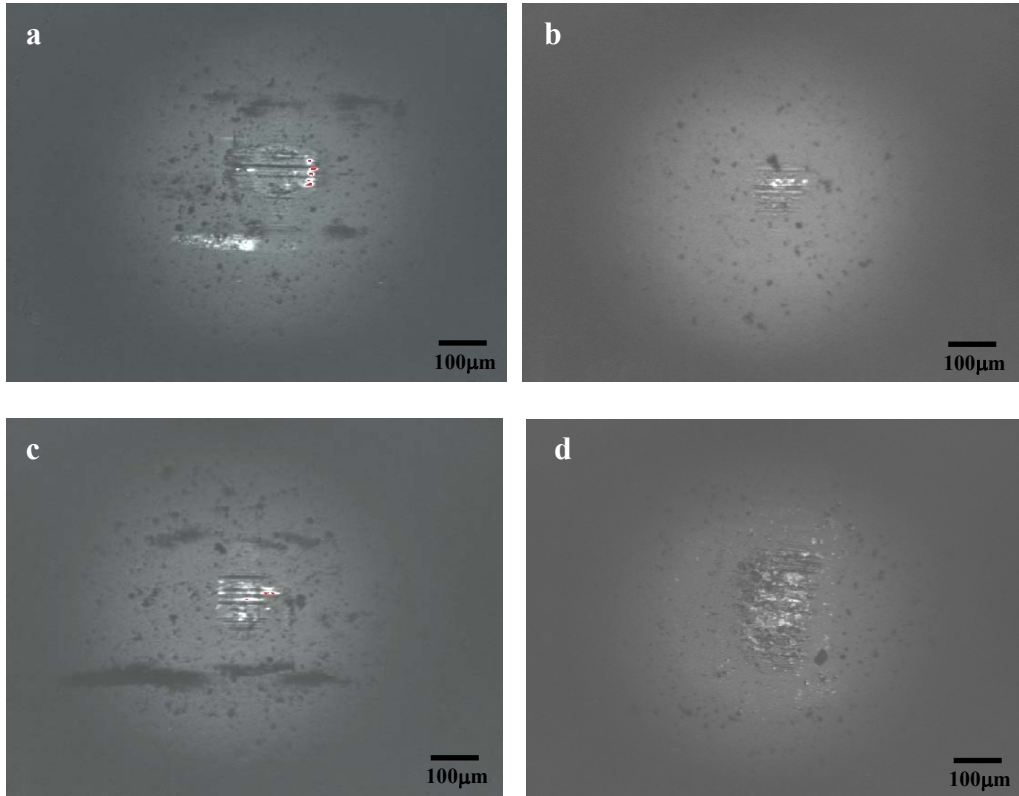


Şekil 6.15: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

2N yük ve 20cm/s hızda yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı yine ağırlıkça %8 Ag içeriğine sahip MoN-Ag kaplamada gözlenmiştir. Hıza bağlı olarak katkısız MoN kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinde bir azalma tespit edilmiştir. Artan hızla birlikte sıcaklığında artması sonucu oluşan oksit filmi ve her iki yüzeyde de hıza bağlı olarak gelişen plastik deformasyon bu düşüşe sebep olabilir. %22 gümüş içeriğine sahip kaplamada da benzer şekilde hızın artmasına

bağlı olarak sürtünme katsayısı değerinde çok az bir azalma görülmüştür. Kaplamalardan elde edilen 3 boyutlu optik profilometre görüntüleri Şekil 6.15.'de verilmiştir.

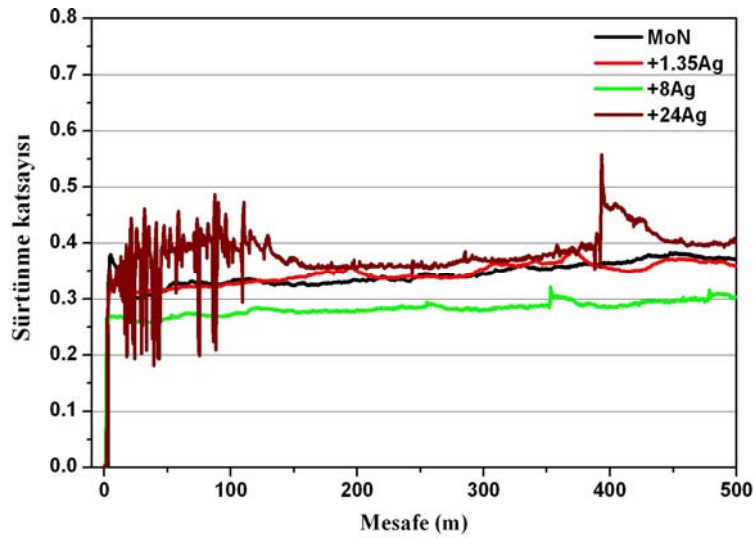
Her iki deney grubunda da (10 ve 20 cm/s) at.%24 Ag içeren kaplama dışındaki kaplamaların sürtünme katsayısı eğrileri birbirine benzerdir. Gümüşün yumuşak karakterinden dolayı yüksek gümüş içeriğine sahip kaplamada başlangıçta 0.35 olan sürtünme katsayısı değeri belli aralıklarda artma-azalmalar göstermekte ve kararlı duruma ancak kaplama yüzeyden tamamen ayrılınca ulaşmaktadır. Aşınma izlerinin optik profilometre ile incelenmesi sonucunda maksimum aşınmanın beklenildiği gibi atomik olarak at.%24 Ag içeren kaplamada olduğu tespit edilmiştir. Bu deney grubunda da en az aşınma, en düşük sürtünme katsayısını veren at.%8 Ag içerikli kaplamada oluşmuştur. Daha büyük büyütmelerde yapılan incelemeler sonucunda da at.%24 Ag içerikli kaplama hariç diğer tüm kaplamalarda sıg birkaç çizik dışında ciddi bir aşınmanın olmadığı görülmüştür.



Şekil 6.16: MoN-Ag kaplamalar için Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN ($F= 2N$, $v=20cm/s$, $T=22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

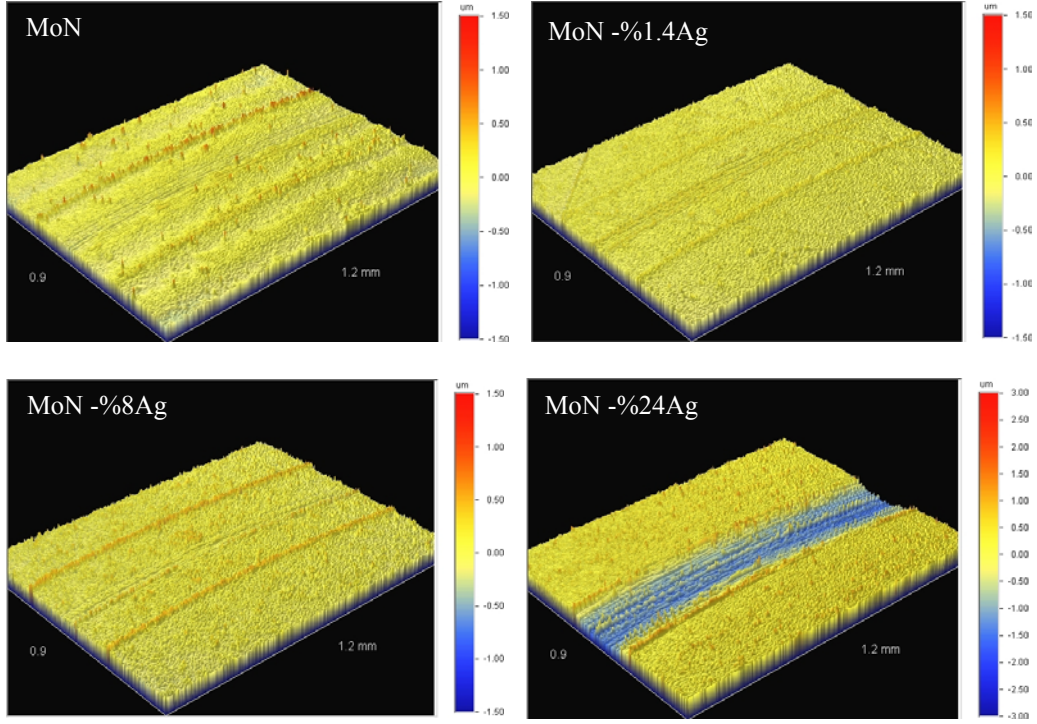
Bu deney grubunda karşıt malzemeler açısından en fazla aşınma, saf MoN kaplamaya karşı kullanılan topta meydana gelmiştir(şekil 6.16). Diğler toplardaki izlerin birkaç küçük çizik ve sıvanma karışımı olduğu görülmektedir.

MoN-Ag kaplamalar üzerine yapılan bir diğler deney grubu 5N yük uygulanarak yine Al_2O_3 topa karşı yapılmıştır. Diğler deney gruplarında olduğu gibi en düşük sürtünme katsayısı yine at.%8 Ag içeren kaplamada görülmüştür. Saf MoN ve at.%1.35 Ag içeren kaplama içinde sürtünme katsayısı açısından önemli bir değışiklik görülmemektedir (şekil 6.17).

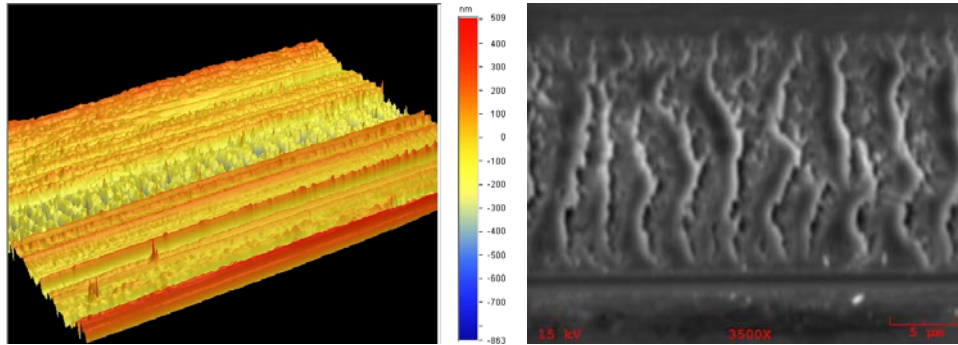


şekil 6.17: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

Bu deney grubunda diğler deneylerden farklı olarak %24 Ag içeren kaplamada oldukça düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Aşınma izleri (şekil 6.18) incelendiğinde bu farklılığın nedeni ortaya çıkmaktadır. Yüksek Ag içeren kaplamada yüksek yükünde etkisi ile kaplamada plastik deformasyon meydana gelmekte (şekil 6.19), deformasyon sonucu hareket yönünde sıvanan Ag parçacıkları sürtünme katsayısının düşmesine neden olmaktadır. Benzer bir davranış literatürde %15.4Ag içeren TiC-Ag kaplamalarda da gözlenmiştir [79]. TiC-Ag kaplamalarda Ag hareket yönünde plastik deformasyona uğrayarak sürtünmeyi azaltmıştır. Bununla birlikte gümüşün mekanik özellikleri olumsuz etkilemesi [83] nedeniyle aşınma miktarının yüksek Ag içeren kaplamada düşük Ag ieriklilere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

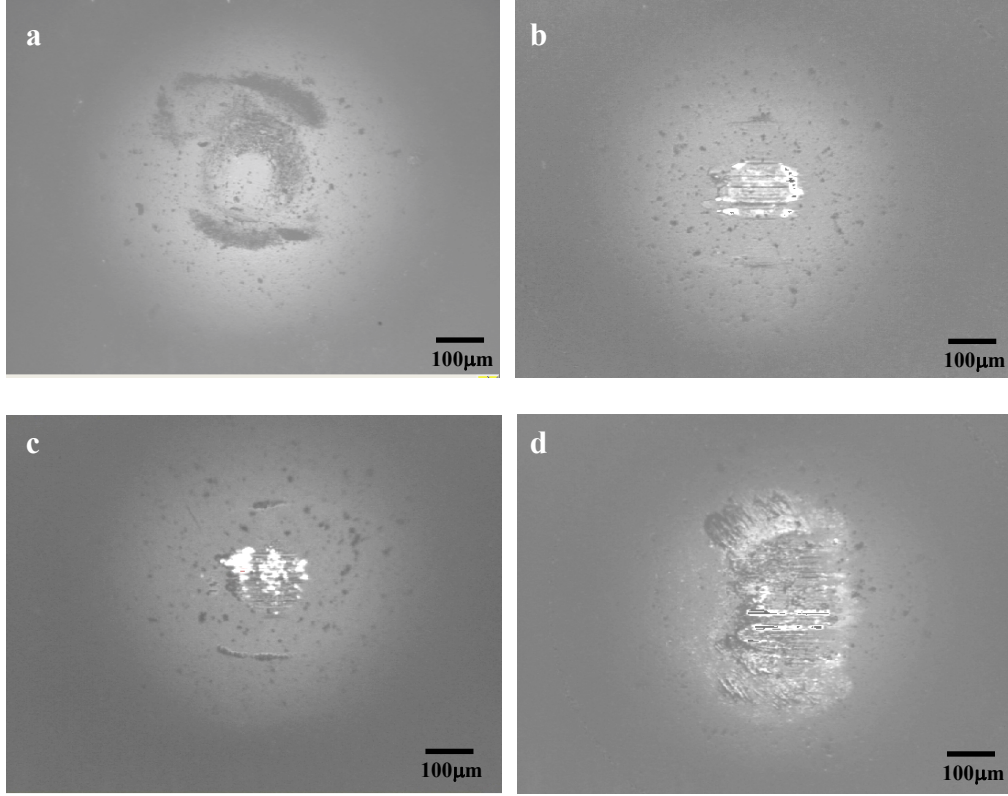


Şekil 6.18: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).



Şekil 6.19: %24 gümüş içeren MoN-Ag numunede 5N yük altında oluşan aşınma izinin 3 boyutta optik profilometre ve Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsü

5N yük uygulanarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınmalar Şekil 6.20’de görülmektedir. Yüksek yük altında en yüksek aşınma miktarı yine saf MoN kaplamaya karşı kullanılan topta, en az aşınma ise at.%8Ag içeren kaplamada görülmektedir. Yüksek gümüş içerikli kaplamada ise topta oldukça geniş bir iz görünmesine rağmen detaylı incelemeler bunun sıvanma olduğunu göstermektedir.

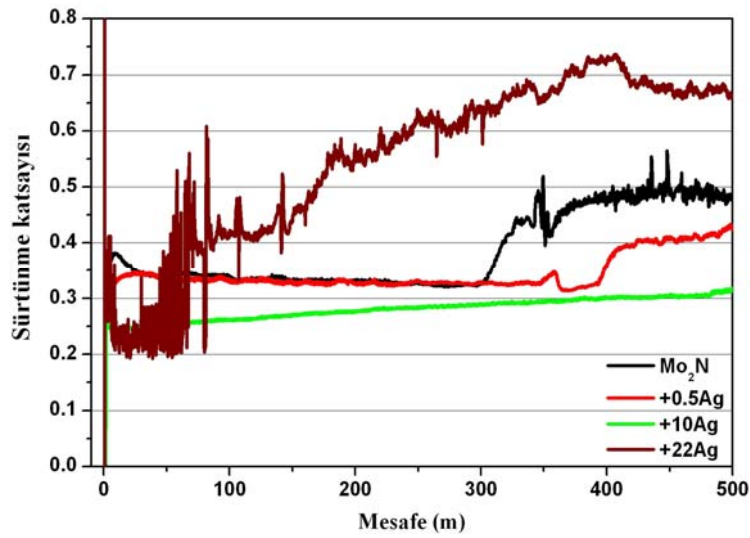


Şekil 6.20: MoN-Ag kaplamalar için Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN ($F= 5N$, $v=20cm/s$, $T=22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

MoN-Ag kaplamalar üzerine yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısı açısından Ag'ün, at.%24 Ag içeren MoN-Ag kaplama dışında yüke ve hıza bağlı olarak önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. At.%24 Ag içeren kaplamada da sürtünme katsayısı, sadece yüke bağımlı olarak değişmektedir. At.%24'den daha az Ag içeren ve katkısız MoN kaplamalarda meydana gelen aşınmalar açısından da yüke ve hıza bağlı olarak çok fazla farklılık görülmemektedir. tribolojik olarak yaygın olarak kullanılan TiN kaplamalar üzerine aynı şartlar altında yapılan deneylerle karşılaştırıldığında, MoN ve MoN-Ag kaplamaların TiN kaplamalardan daha üstün tribolojik özelliklere (sürtünme katsayısı, kaplama ve karşıt yüzey aşınmaları açısından) sahip olduğu görülmektedir[25].

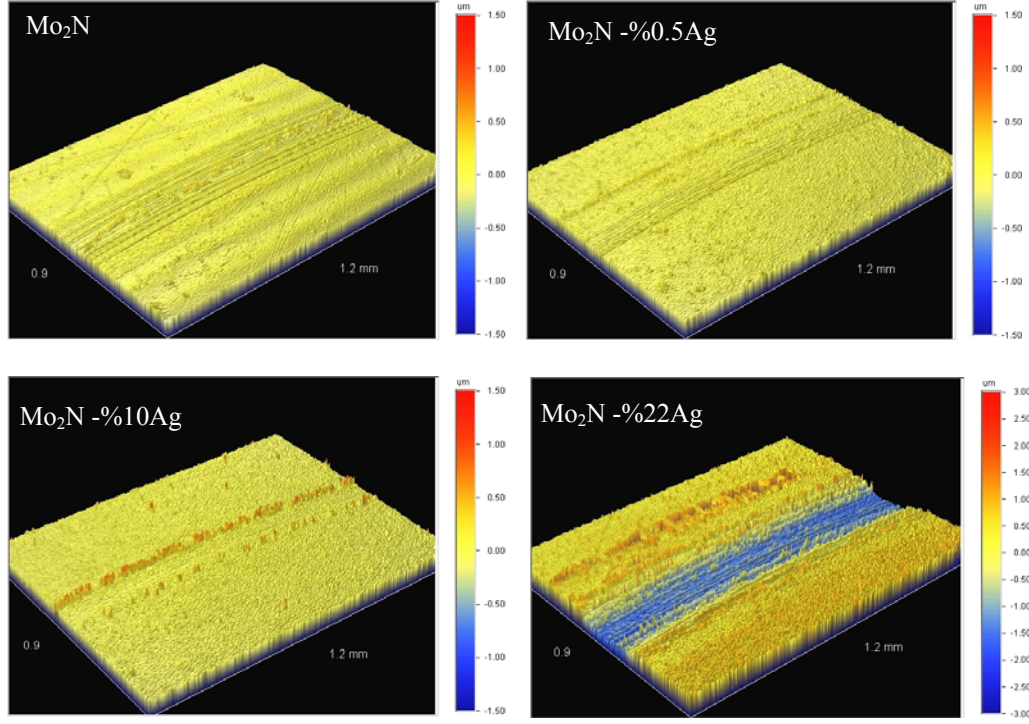
Mo_2N -Ag kaplamalara yapılan deneyler sonucunda da MoN-Ag kaplamalara benzer sonuçlar elde edilmiştir. 2N yük ve 10 cm/s hızda yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı %10 Ag içeren kaplamada görülmüştür. Katkısız Mo_2N ve %0.5 Ag içeren kaplamada da sürtünme katsayısı açısından benzer bir davranış söz

konusudur. Bu hız ve yük şartlarında en yüksek sürtünme katsayısı değeri, MoN-Ag kaplamalara benzer olarak en yüksek Ag içeren kaplamada tespit edilmiştir. 2N yük sabit tutularak hızın 20cm/s ye çıkarılması durumunda tüm kaplamalar için SK değerleri birbirlerine yaklaşmaktadırlar. Bu hızda %22Ag içeren kaplamanın SK değerindeki değişiklik dikkat çekicidir. Bu kaplamada artan hızla beraber sürtünme katsayısındaki artış belli bir süre sonra durmuş ve 0.5 değerinde sabit kalmıştır. 5N yük ve 20cm/s hızda yapılan deneyde ise en düşük sürtünme katsayısı %0.5Ag içeren kaplamada görülmüştür. Katkısız Mo₂N ve %10Ag katkılı Mo₂N kaplama deney sonucunda benzer sürtünme katsayısı değeri vermişler, yine en yüksek sürtünme katsayısı değeri yüksek gümüşlü kaplamada elde edilmiştir.

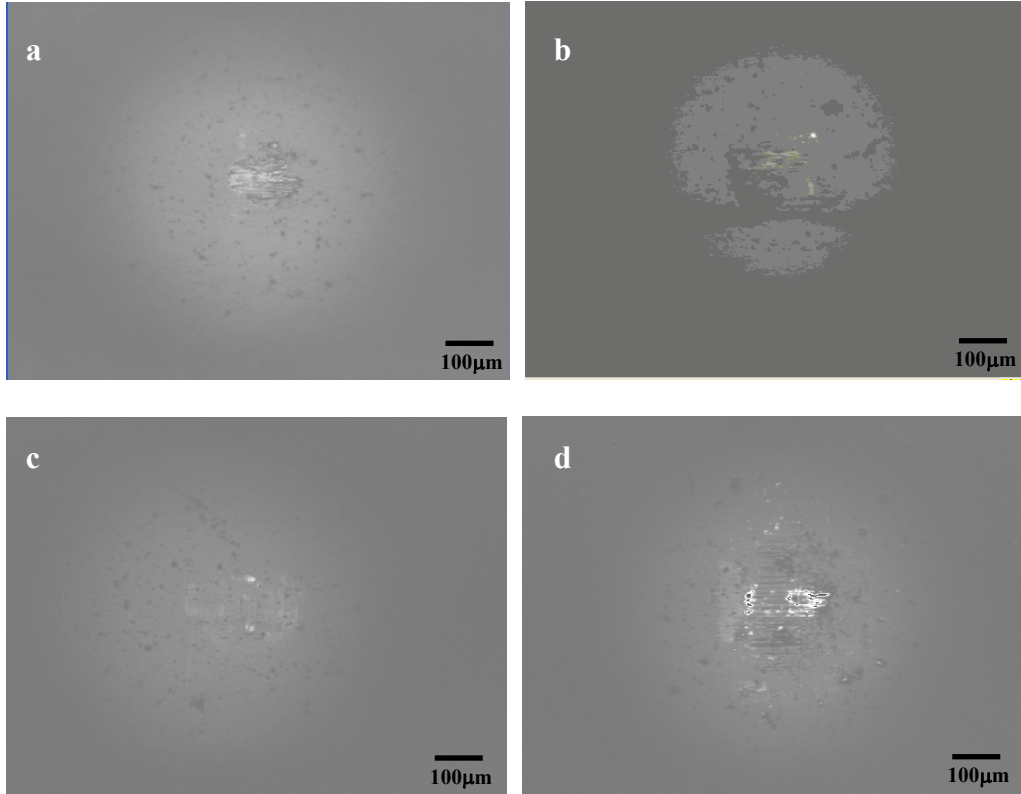


Şekil 6.21: Mo₂N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al₂O₃, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

Mo₂N-Ag kaplamalara 2N yük ve 10 cm/s sabit hızda alumina top kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda en düşük sürtünme katsayısı değerleri at.%10Ag içeren kaplamalarda tespit edilmiştir (Şekil 6.21). Bu deney şartlarında diğer kaplama sistemlerine benzer olarak en yüksek sürtünme katsayısı değeri at.%24Ag içeren kaplamada görülmesine rağmen bu kaplamanın ilk 60m mesafedeki davranışı MoN-Ag sisteminden oldukça farklıdır. Başlangıçta çok düşük olan sürtünme katsayısı değeri (0.23) mekanik olarak kaplamada meydana gelen deformasyon nedeniyle giderek artmış ve 400m de 0.73 değerine kadar yükselmiştir. Kaplamada meydana gelen aşınma izi (Şekil 6.22) incelendiğinde de aynı şartlardaki MoN-at.%24Ag kaplamadan daha fazla aşınmanın meydana geldiği görülmektedir.

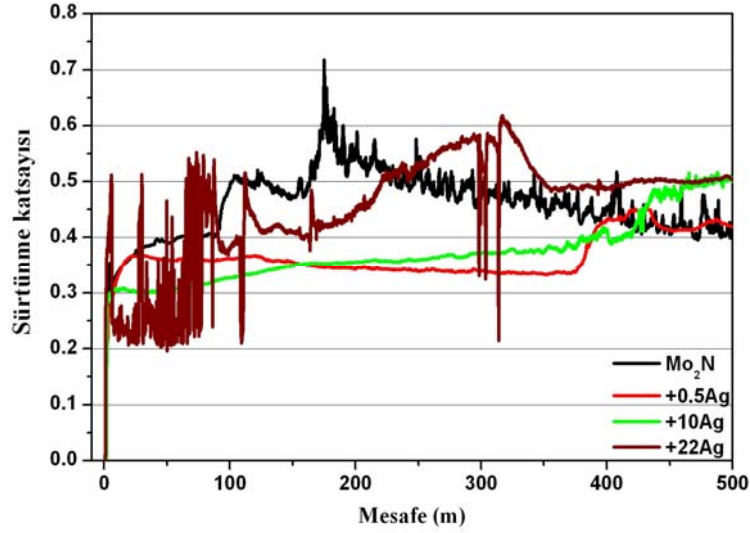


Şekil 6.22: Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (F= 2N, v=10cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%).

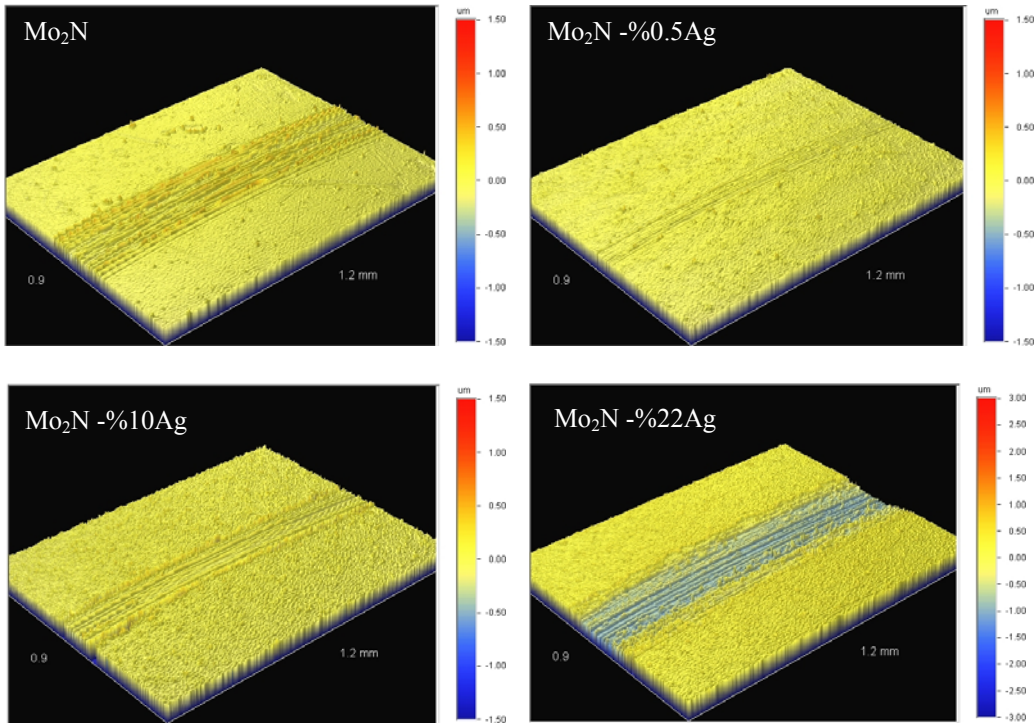


Şekil 6.23: Mo₂N-Ag kaplamalar için Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N (F= 2N, v=10cm/s, T=22±2°C ,bağıl nem: 47±4%).

Toplardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu optik profilometre ile çekilen görüntüsünden en fazla aşınmanın saf Mo_2N kaplamaya karşı kullanılan topta meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.23). Diğer toplardaki izlerin ise aşınma-sıvanma karışımı olduğu görülmüştür. Özellikle en düşük sürtünmenin görüldüğü Mo_2N -at.%10Ag kaplamaya karşı kullanılan topta neredeyse hiçbir aşınmanın olmadığı görülmektedir.

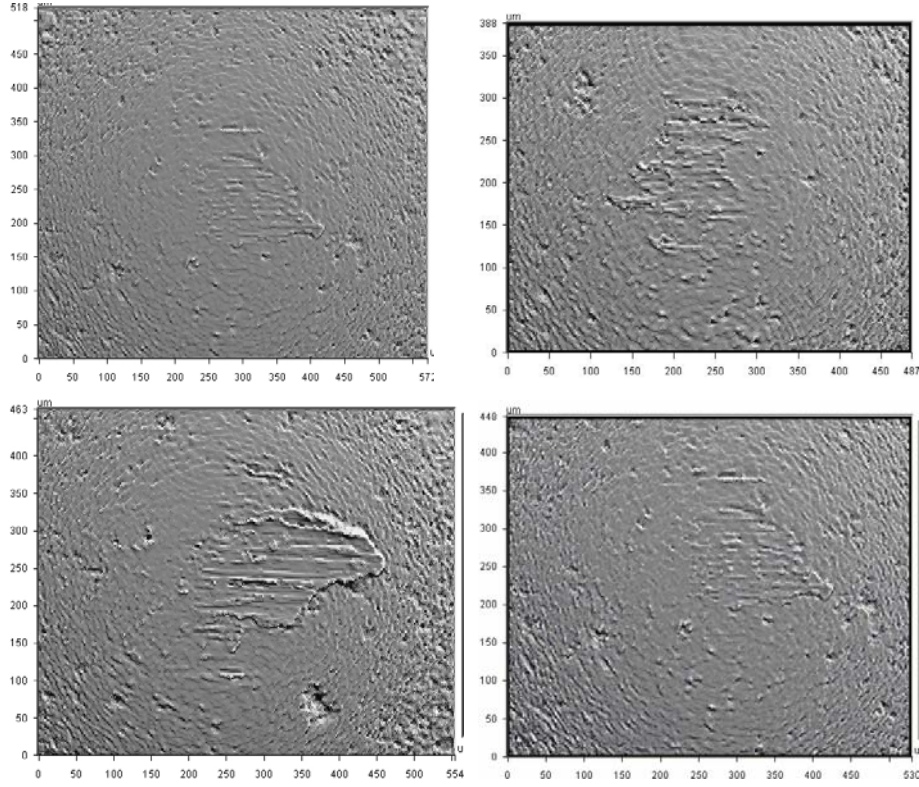


Şekil 6.24: Mo_2N -Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ\text{C}$, bağıl nem: $\%47\pm 4$).



Şekil 6.25: Mo_2N -Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü ($F=2\text{N}$, $v=20\text{cm/s}$, $T=22\pm 2^\circ\text{C}$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).

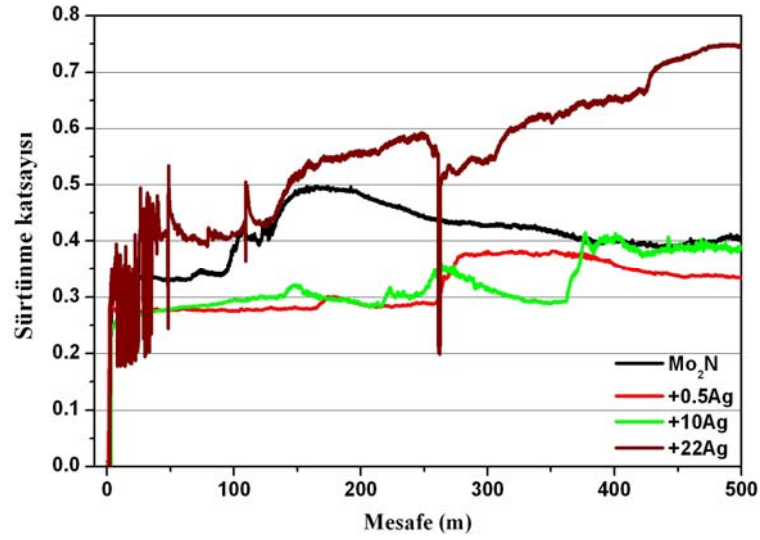
Aşınma izleri incelendiğinde en az aşınmanın, sürtünme deneylerinde de en düşük sürtünmeyi veren (Şekil 6.24) at.%0.5 Ag'li kaplamada olduğu (Şekil 6.25) görülmüştür. Diğer deney gruplarında olduğu gibi yüksek gümüş içeriğine sahip olan kaplamalarda, kaplamanın büyük kısmı aşınmış ve bunun sonucu olarakta sürtünme katsayısı değerleri de yükselmiştir.



Şekil 6.26: Mo₂N-Ag kaplamalar için Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b) %0.5Ag içerikli Mo₂N c) %10Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N (F= 2N, v=20cm/s, T=22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

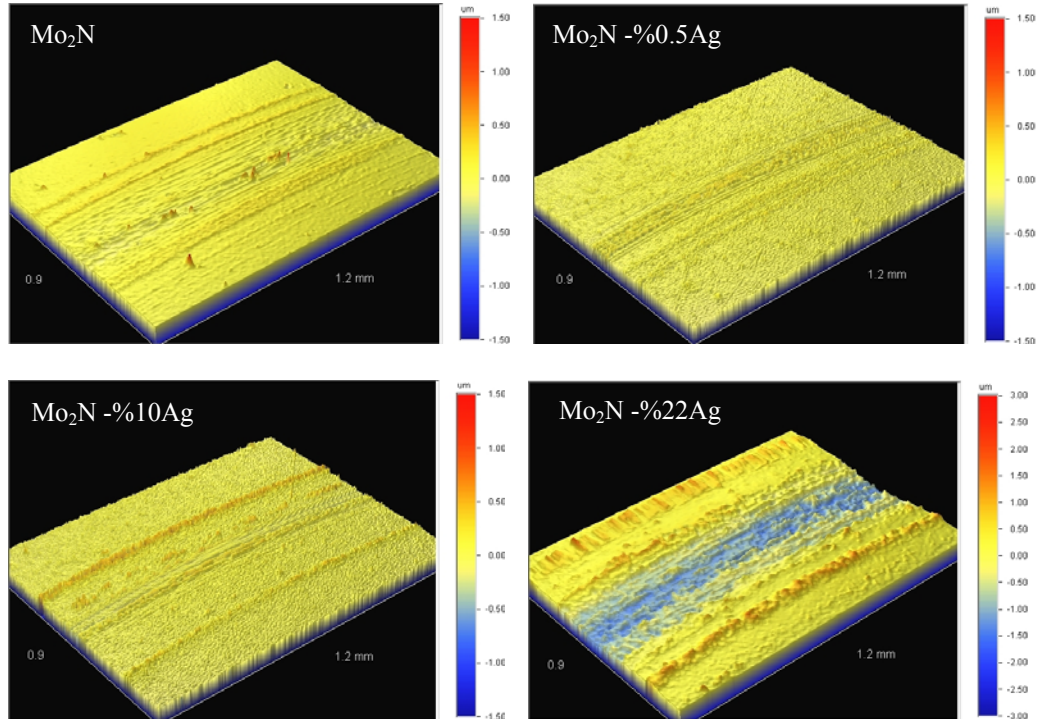
Toplarda meydana gelen aşınma izleri incelendiğinde (Şekil 6.26) saf Mo₂N kaplamadaki aşınma izinin oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Gümüş içeren kaplamalarda özellikle de at.%10 Ag içeren kaplamada aşınma izlerinde sıvanmanın hakim olduğu görülmektedir.

Aynı numuneler üzerine 5N yük ve 20 cm/s hızda yapılan deneyler sonucunda da daha önceki deneylere benzer özellikler görülmüştür (Şekil 6.27). En yüksek sürtünme katsayısı değeri %22 Ag içerikli kaplamada, en düşük sürtünme katsayısı değeri ise at.%0.5 Ag'li kaplamada görülmüştür.



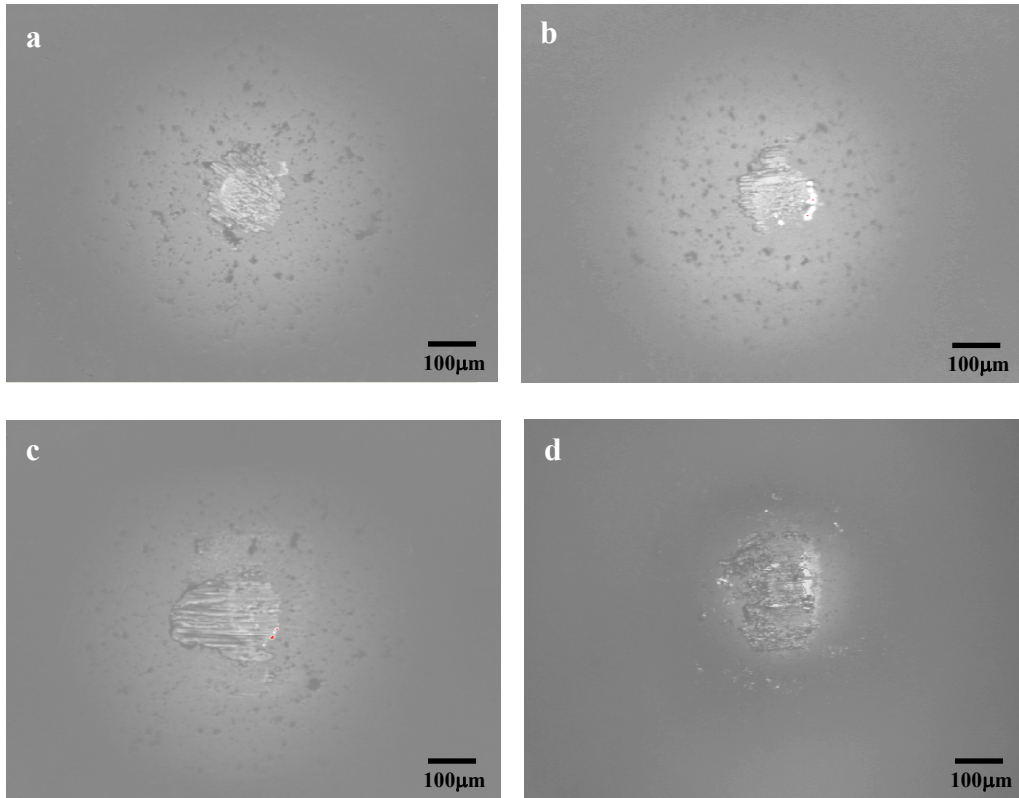
Şekil 6.27: Mo₂N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al₂O₃, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: %47±4).

Yüksek gümüş içeren kaplamada başlangıçta yine düşük olan sürtünme katsayısı değeri, kaplamanın yüzeyden ayrılması sonucunda giderek artmıştır. Diğer gümüş içeren kaplamalar için sürtünme katsayıları arasında çok ciddi farklılık gözlenmezken ilk 350 m de en yüksek sürtünmeyi katkısız Mo₂N kaplamalar vermiştir.



Şekil 6.28: Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (F=5N, v=20cm/s, T=22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

Aşınma izleri incelendiğinde en fazla aşınmanın yine yüksek gümüş içeriğine sahip kaplamalarda olduğu görülmüştür (Şekil 6.28). Bu deney sisteminde en az aşınma at.%0.5 gümüş içeriğine sahip kaplamada gözlenmiştir. Toplardaki aşınmalarda ise at.%0.5 gümüş içeren kaplama ile saf Mo₂N kaplamanın benzer özellikler gösterdiği, at.%10 ve üstünde gümüş içeren kaplamalarda ise aşınmayla birlikte sıvanmanın da olduğu ve özellikle at.%24 gümüş içeren kaplamada bunun daha belirgin olduğu görülmektedir (Şekil 6.29).

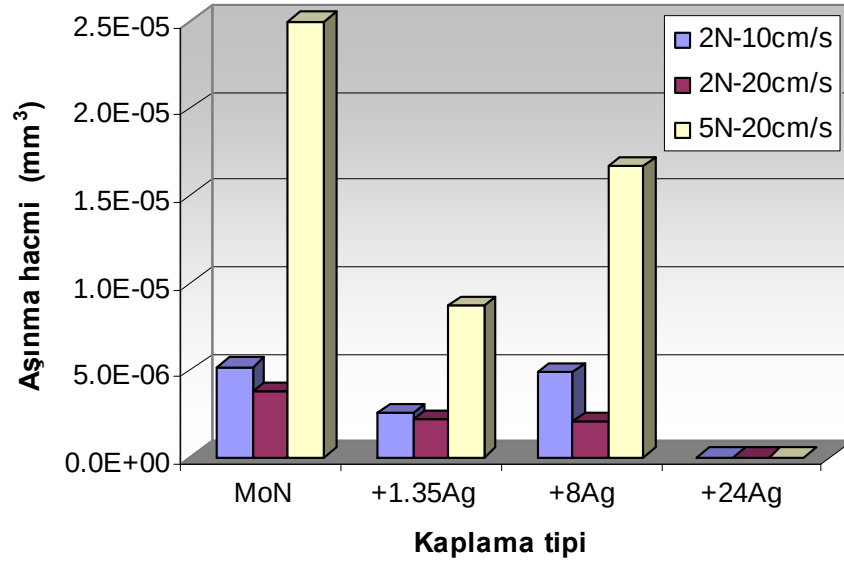


Şekil 6.29: Mo₂N-Ag kaplamalar için Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N (F=5N, v=20cm/s, T=22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

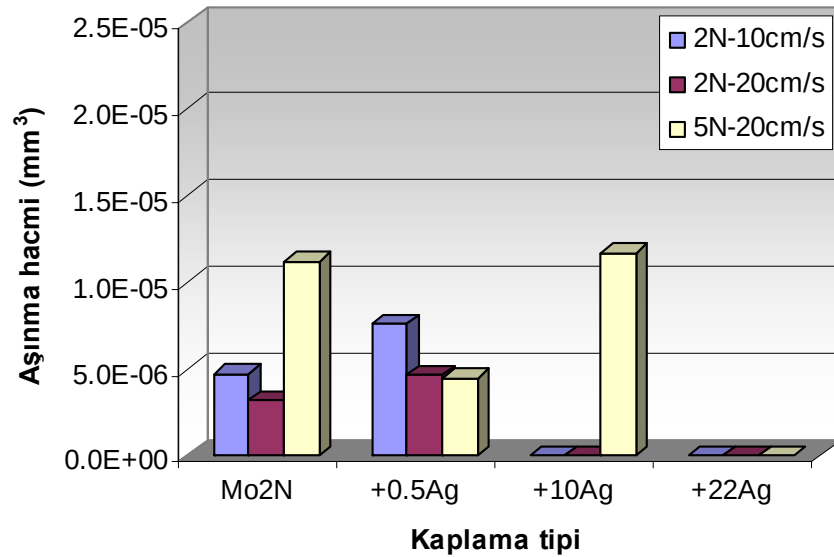
MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalar için Al₂O₃ top kullanılarak yapılan deneyler karşılaştırıldığında gerek aşınma gerekse sürtünme katsayısı açısından MoN-Ag kaplamaların özelliklerinin Mo₂N-Ag kaplamalardan daha üstün olduğu görülmüştür. Gümüşün yararlı etkisi MoN-Ag kaplamalarda %10 içerikte en iyi sonuçları verirken Mo₂N-Ag kaplamalarda kaplamadaki ve toplardaki aşınmalar dikkate alındığında en iyi sonuçlar %0.5Ag içeren kaplamalarda görülmüştür. Kaplamalar sertlik açısından değerlendirildiğinde bu farklılığın nedeni görülebilir. MoN kaplamaların sertlikleri hiç katkısız durumda bile oldukça yüksektir. İlave edilen Ag ile sertlik değerleri bir

miktar düşse bile yine de elde edilen yapı Mo_2N yapısından daha serttir. Bu nedenle katı yağlayıcı karakterdeki gümüşün ilavesi ile sertlik düşüşündeki azalmaya rağmen aşınma ve sürtünme özelliklerinde iyileşme görülmektedir.

6.5.1.1 Karşıt yüzeylerde meydana gelen aşınmalar açısından kaplamaların karşılaştırılması



Şekil 6.30: MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda hıza ve yüke bağlı olarak meydana gelen aşınma hacimleri.



Şekil 6.31: Mo_2N -Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda hıza ve yüke bağlı olarak meydana gelen aşınma hacimleri.

Tablo 6.3: Kuru ortamda alumina topa karşı yapılan sürtünme-aşınma deneyi sonuçları.

Kaplama	2N-10 cm/s			2N-20 cm/s			5N-20 cm/s		
	S.K.	A. H. top (μm^3)	A. H. disk (μm^3)	S.K.	A. H. top (μm^3)	A. H. disk (μm^3)	S.K.	A. H. top (μm^3)	A. H. disk (μm^3)
MoN	0.36	5.2E-6	Çizik	0.29	3.7E-6	Çizik	0.37	2.6E-5	Çizik
+1.35Ag	0.35	2.6E-6	Çizik	0.35	2.1E-6	Çizik	0.36	8.7E-6	Çizik
+8Ag	0.28	4.8E-6	Çizik	0.27	2.0E-6	Çizik	0.30	1.7E-5	Çizik
+24Ag	0.55	0	2.1E+6	0.56	0	3.8E+6	0.40	0	5.59E+6
Mo ₂ N	0.47	4.7E-6	Çizik	0.41	3.2E-6	Çizik	0.40	1.1E-5	Çizik
+0.5Ag	0.42	7.6E-6	Çizik	0.41	4.6E-6	Çizik	0.33	4.5E-6	Çizik
+10Ag	0.31	3.3E-9	Çizik	0.50	0	Çizik	0.39	1.2E-5	Çizik
+22Ag	0.66	7.9E-9	6.4E+6	0.50	0	6.5E+6	0.75	0	8.91E+6

A.H: Aşınma hacmi

Deneyler sonucunda elde edilen tüm sonuçlar orijinaldir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde genelde Mo-N kaplamaların üretiminde, katodik ark sistemi dışındaki sistemlerin kullanıldığı görülmektedir. Katodik ark kullanılarak üretilen kaplamaların özellikleri, diğer kaplama sistemleriyle üretilen kaplamalardan oldukça farklıdır. Diğer kaplama sistemleri kullanımında elde edilen kaplamalarda Mo₂N fazının baskın olduğu karışık fazlar içeren kaplamalar üretilmiştir. Tez çalışmasında üretilen kaplamalarda MoN ve Mo₂N fazları ayrı-ayrı üretilmiş ve içerisine ilave edilen Ag içeriğine bağlı olarak filmlerin sürtünme-aşınma özellikleri incelenmiştir. MoN kaplamaların sertlik değerleri Mo₂N kaplamalara nazaran çok yüksek değerlerdedir. MoN ve Mo₂N kaplamalara Ag ilavesi ile elde edilen çok sert/yumuşak faz ve sert/yumuşak fazların birbirleri ile kullanımı sonucunda sürtünme ve aşınma özelliklerinin nasıl değiştiği literatürde ilk kez bu tez kapsamında incelenmiştir.

Kuru şartlarda, Al₂O₃ karşıt malzeme kullanılarak yapılan disk üzeri pin deneylerinden elde edilen sonuçlar her bir malzeme grubu için yükün ve hızın değişimine bağlı olarak irdelenerek aşağıda özetlenmiştir. Kaplamalara ilave edilen Ag içerikleri için MoN-1.35 Ag ve Mo₂N-0.5Ag için “az Ag içeriği”, benzer şekilde 8 ve 10 Ag içeriği için “orta Ag içeriği”, 24 ve 22 Ag içeriği için ise “yüksek Ag içerikli” tabirleri kullanılmıştır.

1) Katkısız MoN ve Mo₂N kaplamalara 2N -5N yüklemelerde ve 10cm/s-20cm/s hızlarda yapılan deneyler sonucunda kaplamalı numunelerde derinliği olmayan küçük birkaç çizik dışında herhangi bir aşınma meydana gelmemiştir. Karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar açısından her iki kaplama grubunda da hızın

arttırılmasıyla birlikte aşınma miktarlarında azalma görülmektedir. Hızın artması ile birlikte sürtünme sonucu oluşan oksitlerin yapısal özellikleri de değişmektedir. Mikro-Raman incelemelerinden, oluşan oksit yapısının 2N-10cm/s için amorfya yakın özellikte olduğu görülmüştür. Hızın 20cm/s olması durumunda ise yapıda nanokristalin yapıya benzer dönüşümler olduğu mikro-Raman incelemelerinde görülmektedir. Aynı hız değerinde yükün 5N'a çıkarılması ile birlikte aşınma izlerinde kristalin MoO₃ yapının hakim olduğu tespit edilmiştir. Nano kristalin oksit yapılarının oluşumu sonucunda literatürdeki çalışmalara [104] benzer olarak yüksek hızlarda her iki kaplama grubunda da sürtünme katsayısı ve karşıt yüzey aşınmaları açısından önemli bir azalma olduğu görülmektedir.

Hızın bir diğer önemli etkisi, hıza bağlı olarak aşınma hareketinin frekansının artmasıdır. Literatürde çelik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda, frekansın 9Hz in üstünde olması durumunda aşınma tipinin oksidatif, 4Hz in altındaki frekanslarda ise adeziv aşınma yapısına uyduğu rapor edilmiştir [105]. Aşınma sistemi farklı olmasına rağmen tez çalışmasında elde edilen sonuçlar da frekansın etkisinin bir göstergesidir. Deneysel çalışmalar sırasında aşınma her kaplama grubunda aynı frekansın uygulanabilmesi için tüm deneyler eşit çaplarda yapılmıştır. Hızın 10cm/s olması durumunda elde edilen hareket frekansı 2.3Hz, 20cm/s hızda ise 7Hz'dir. Farklı frekanslar altında aşınma modundaki değişim nedeniyle karşıt malzemelerde meydana gelen aşınma miktarları yükselen frekansla birlikte azalmıştır. Aynı frekansta yükün 5N'a çıkarılması durumunda ise mekanik özellikler daha etkili hale gelmektedir. Özellikle yüksek Ag içeriğine sahip MoN-Ag kaplamada meydana gelen plastik deformasyon, bunun en açık göstergesidir (Şekil 6.19).

MoN kaplamalarda hızın 10cm/s den 20cm/s ye çıkarılması ile Al₂O₃ toplarda meydana gelen aşınma miktarı %27, Mo₂N kaplamalarda ise %23 oranında azalmış, yükün arttırılması ile 20cm/s hız için MoN kaplamanın aşınma miktarında %68, Mo₂N kaplamada ise %35 oranında bir artışa neden olmuştur. İki kaplama grubu kendi aralarında karşılaştırıldığında ise Mo₂N kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ toplarda meydana gelen aşınmanın MoN kaplamaya kıyasla daha az olduğu görülmektedir.

2) Düşük Ag içeriğine sahip kaplamalarda da yukarıda açıklanan yapıya benzer olarak, hızın arttırılmasıyla gerek sürtünme katsayısında gerekse aşınma miktarlarında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Aşınma miktarları dikkate

alındığında MoN kaplamaya at.%1.35 gibi az miktarda Ag ilavesi ile kaplamada önemli bir aşınma meydana gelmeksizin karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarında düşük hızlarda %50 ye varan bir azalma, yüksek yükleme ve hızda ise %27 oranında bir azalma meydana gelmiştir. İlave edilen Ag ile mekanik özelliklerde bir miktara azalma olmasına rağmen karşıt malzeme aşınmasında ciddi miktarda azalma meydana gelmektedir.

3) Orta Ag içeriğine sahip kaplamalarda her iki kaplama grubu için de önemli bir aşınma meydana gelmemiştir. MoN-Ag grubu için saf MoN kaplamaya nazaran sürtünme katsayısı ve aşınma miktarlarında önemli azalma meydana gelmiştir. Fakat asıl önemli farklılık Mo₂N-Ag grubunda görülmektedir. Mo₂N-at.%10Ag kaplamalarda tüm deney koşullarında çizilmeler dışında aşınma izine rastlanmazken karşıt malzeme aşınmasında çok yüksek miktarda azalma meydana gelmiş, 2N-20cm/s deney koşulunda ise hiçbir aşınma oluşmamıştır. MoN-Ag kaplama serisinde aynı şartlarda aşınma kayıplarında azalma meydana gelmesine rağmen aşınmanın tamamen ortadan kalkması söz konusu değildir. Yükselen Ag içeriğine bağlı olarak sert-yumuşak faz yapısının etkin olduğu yatak malzemelerine benzer bir davranış görülmüş, tüm kaplama grupları içerisinde sürtünme ve aşınma açısından en iyi sonuçlar orta Ag içeriğine sahip kaplamalarda elde edilmiştir.

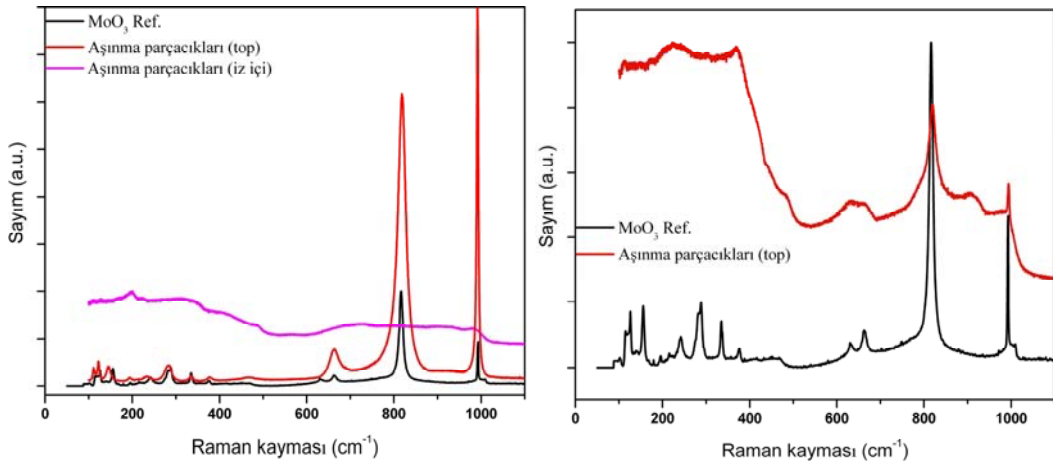
4) Yüksek Ag içeriğine sahip kaplama grubunda, artan Ag içeriğine bağlı olarak kötüleşen mekanik özelliklerin ve kaplamanın düşük sertliği nedeniyle karşıt yüzeylerde aşınma olmamasına rağmen kaplamalarda önemli aşınma meydana gelmiştir. MoN-Ag kaplamalarda meydana gelen aşınma miktarı Mo₂N kaplamalara kıyasla daha azdır. MoN kaplamalar mekanik özellikler açısından Mo₂N kaplamalardan daha üstün özelliklere sahip olmanın yanında mekanik olarak oluşan aşınma izlerinden de görülebileceği üzere mekanik yükleme sonucunda Ag'ün hareket yönüne bağlı olarak yüzeye sıvanması sonucunda (Şekil 6.19) aşınma miktarlarında Mo₂N-at.%24Ag kaplamadan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Yüksek Ag içeriğine sahip kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri, diğer tüm kaplamalardan daha yüksek seviyelerdedir. Bunun temel nedeni kaplama içerisindeki Ag'ün karşıt malzemeye sıvanması ve buna bağlı olarak yüksek Ag-Ag adezyonunun meydana gelmesidir.

6.5.1.2 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin aşınma üzerine etkisi

Alumina top kullanılarak yapılan tek yönlü aşınma deneyleri sırasında oluşan aşınma parçacıklarının karakterizasyonu mikro-Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karşıt malzeme olarak Al_2O_3 top kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınma izlerinin büyük çoğunluğunun $\alpha\text{-MoO}_3$ ten meydana geldiği görülmektedir. Katı yağlayıcı özelliğe sahip olan $\alpha\text{-MoO}_3$ yapısı çok düşük sertlik değerlerine sahiptir [106]. Bu nedenle aşınma deneylerinde yüzeyden kopan parçacıkların tümünde $\alpha\text{-MoO}_3$ yapısına ait Raman sinyalleri görülmektedir. Şekil 6.32’de katkısız MoN ve Mo_2N kaplamalara ait aşınma izlerinin Raman kaymaları görülmektedir. Mo_2N kaplamada aşınma izi kenarında biriken oksit formu tamamen MoO_3 yapısındadır. İz içerisinde ise belirgin bir oksit formu gözlenememektedir. Benzer şekilde MoN kaplamaya ait Raman grafiğinde de aşınma izinde bulunan temel yapının MoO_3 olduğu görülmektedir.

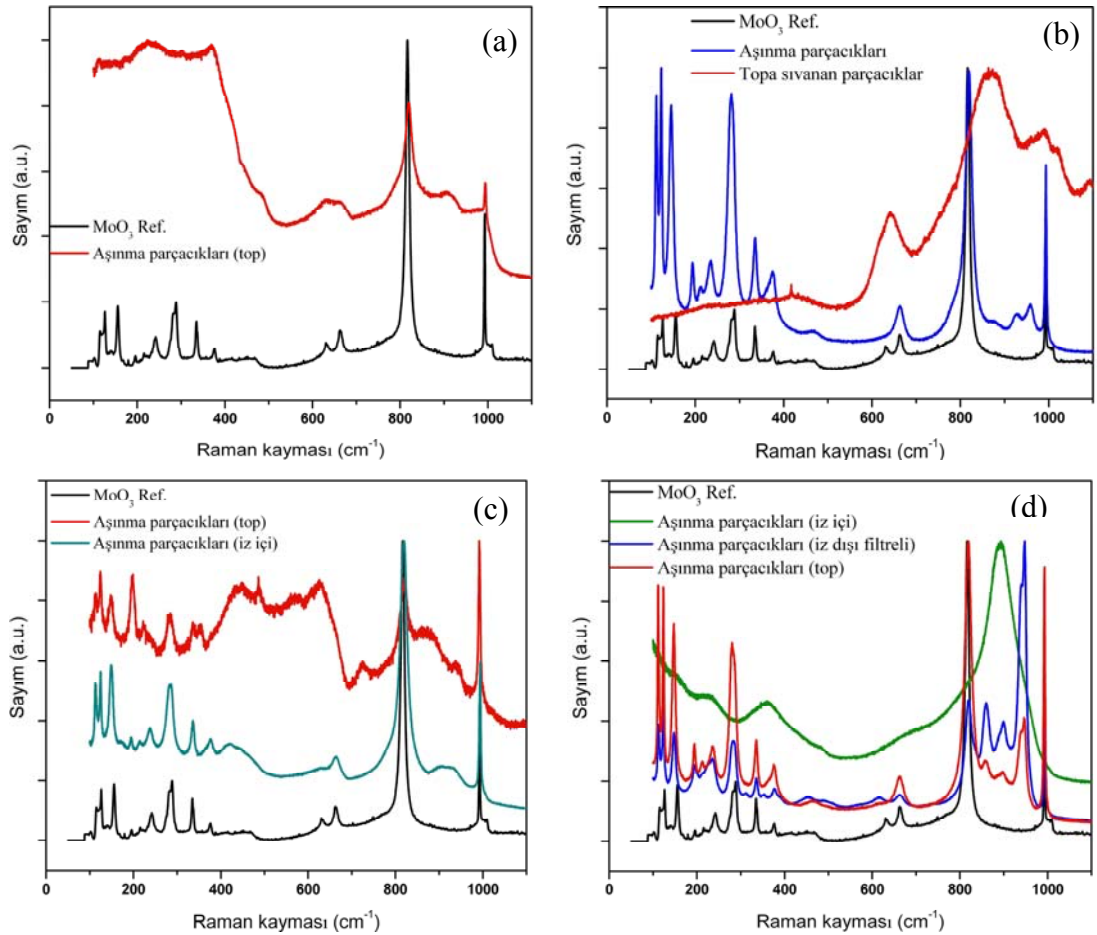
MoN ve Mo_2N yapısına Ag ilavesi ile elde edilen Raman kaymalarında da değişimler oluşmaktadır. MoN-Ag kaplamalarda 5N yük ve 20cm/s hızda oluşan aşınma parçacıklarından alınan Raman grafikleri Şekil 6.33’te görülmektedir.



Şekil 6.32: Karşıt malzeme olarak alumina top kullanılarak yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen mikro-Raman grafikleri a) Katkısız Mo_2N kaplamalarda 2N-10 cm/s hız b)Katkısız MoN kaplamaya 5N yük-20 cm/s hız.

MoN kaplamada meydana gelen aşınma parçacıkları $\alpha\text{-MoO}_3$ bakımından zengindir. Yapıya Ag ilavesi ile kaplamadan kopup kenara biriken aşınma parçacıklarının temel yapısında da $\alpha\text{-MoO}_3$ ve $\beta\text{-MoO}_3$ yapısı bulunmaktadır. Temel değişim iz içerisinde kalan aşınma parçacıklarında daha belirgin hale gelmektedir. Yukarıda verilen deney şartlarında en düşük sürtünmeyi gösteren kaplama olan MoN-at.%8Ag içeren

kaplamada iz içerisinde 800cm^{-1} ila 1000cm^{-1} aralığında birkaç pikin bileşiminden oluşan tümsek şeklinde bir çıkıntı görülmektedir. Literatürde 865cm^{-1} , 903cm^{-1} ve 953cm^{-1} dalga sayılarında gümüş molibdat olarak tanımlanan [40,76,107] yapıya ait piklere ancak yüksek aşınma görülen ve sürtünme katsayısı da yüksek olan MoN-at.%24Ag kaplamada rastlanmaktadır. Bu kaplamada da aşınma izi içerisindeki yapı MoO_3 ve gümüş molibdattan meydana gelmektedir. Meydana çıkan 900cm^{-1} merkezli yapıdaki yüksek şiddet, oluşan yapının kristalin özelliğinin arttığının bir göstergesidir. Aşınma ve sürtünme açısından en başarılı kaplama olan MoN-at.%8 Ag kaplamada ise oluşan Raman kaymalarında hem iz içinde hemde iz dışında MoO_3 yapısıyla beraber gümüş molibdatlara ait piklere de rastlanmaktadır. Düşük sürtünme ve aşınma oluşumuna neden olan bu yapının, oluşan MoO_3 ve gümüş molibdat yapılarının yumuşak faz olan Ag içerisine gömülmesi sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 6.33: MoN-Ag kaplamalarda 5N uygulanarak 20 cm/s hızda Al_2O_3 topla yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen mikro-Raman grafikleri a) Katkısız MoN b) MoN-at.%1.35 Ag c) MoN- at.%8 Ag d) MoN- at.%24 Ag.

Yüksek Ag içeriğine sahip kaplamada iz içerisinde sadece gümüş molibdata ait bileşik bir pik görülmesine rağmen bu yapıda Ag'ün yumuşak olması ve kolay aşınması sonucunda iz içinde MoO_3 yapısına ait herhangi bir belirti görülmemektedir. Sonuç olarak katı yağlayıcı özelliğe sahip MoO_3 , Ag ve molibdatların bir arada bulunduğu yapıda sürtünme ve aşınmalar minimumdur. Ag burada aşınma parçacıklarını hapsederek sürtünme ve aşınma özellikleri üzerine olumlu bir etki yapmaktadır.

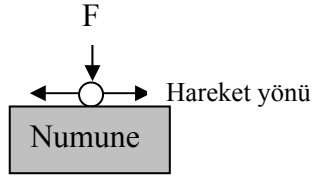
Literatürde Mo_2N -Ag kaplamalar üzerine yapılan çalışma sonucunda elde edilen Raman kayması grafiklerinde 865 cm^{-1} , 903 cm^{-1} ve 953 cm^{-1} dalga sayılarında keskin gümüş-molibdat pikleri görülmektedir[40,76,107]. Bu çalışmalarda deney sıcaklığının yüksek olması ve deney sırasında malzemede meydana gelen ısınmanın da etkisiyle oluşan aşınma parçacıkları ve kaplama yapısının büyük oranda kristalin bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu tez çalışması sırasında elde edilen mikro-Raman grafiklerinde, $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen ve literatürde [107] gümüş molibdat olarak tanımlanan yapıya benzer bir yapı elde edilmesine rağmen, piklerin yapısı keskin değildir. Düşük sıcaklıklarda yapılan sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda literatürde görülen sonuçlardan farklı sonuçların elde edilmesi, yapıda gümüş molibdatların yanında çeşitli karışık oksit fazlarının da bulunduğunu göstermektedir.

Ayrıca Gulbinski ve arkadaşları [107] çalışmalarında 400°C 'de yapılan oksidasyon işlemi sonrası Mo_2N -Ag kaplama yüzeyinin tamamen MoO_3 yapısıyla kaplandığını, molibdat yapısının ise aşınma izinin iç kısımlarında oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar oluşan molibden oksit nitrür yapılarının tribolojik olarak oluştuğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklıklarda sürtünme-aşınma deneyi yapılmamasına karşın, Ag içeren kaplamalarda aşınma izlerinin içinde, literatürde tanımlanan molibdat (Ag_2MoO_4 , $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) yapılarının oluştuğu görülmektedir. Tribolojik olarak kaplama yüzeyindeki küçük çıkıntılarda meydana gelen sıcaklık artışı nedeniyle gümüş molibdat yapıların, oda sıcaklığında da oluştuğu söylenebilir.

6.5.2 İnert malzemelere karşı iki yönlü kayma koşulunda sürtünme-aşınma

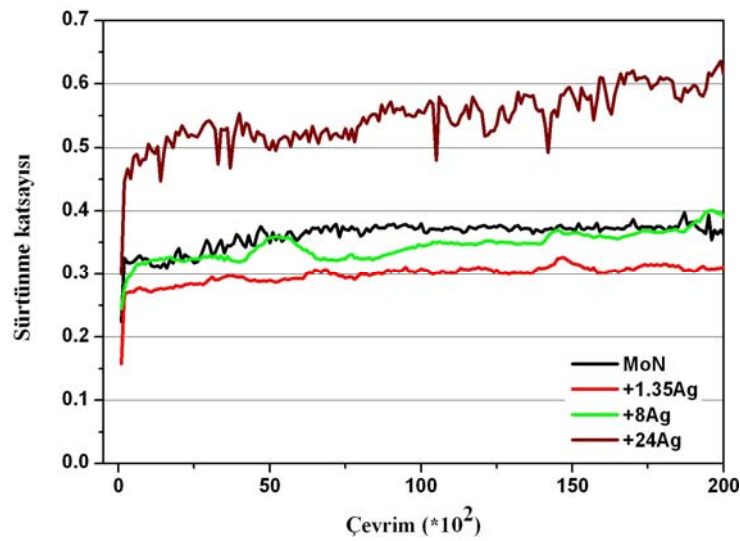
Kaplamalarda yüksek frekansta tekrarlı hareketler sırasında meydana gelen sürtünme ve aşınmanın incelenmesi amacıyla karşılıklı aşınma deneyleri yapılmıştır. Deney sisteminin şematik resmi Şekil 6.34'te verilmiştir. Numune tutucuya sabitlenen

numune yüzeyi üzerine sabit yükleme altında 10 Hz frekans ve 0.85 mm genlikte hareket eden alumina top kullanılarak 20000 çevrimden oluşan deneyler yapılmıştır. Toplam deney süresi 34 dakikadır. Bu deney sisteminde sınırlı bir kayma mesafesindeki yüksek frekanslı yük tekrarı sonucunda şiddetli aşınma koşulları oluşturulmaktadır. Bölgesel olarak artan sıcaklıklar, tribokimyasal reaksiyonların etkisini arttırmakta ve sürtünme- aşınma açısından daha ağır koşulların oluşmasına neden olmaktadır.

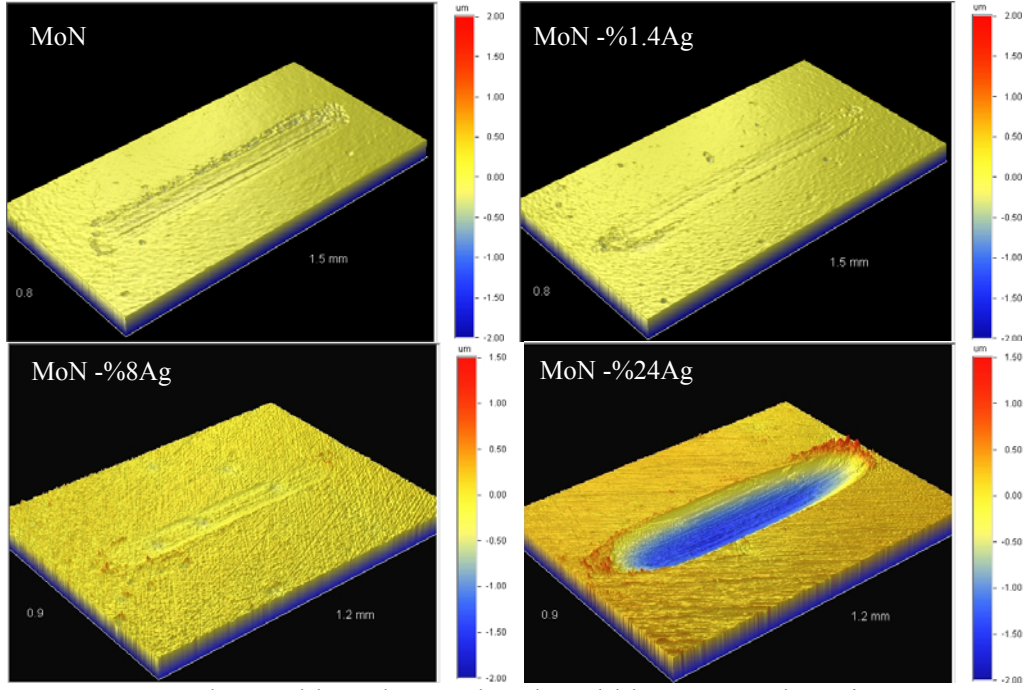


Şekil 6.34: Karşılıklı aşınma deneyinin şematik resmi.

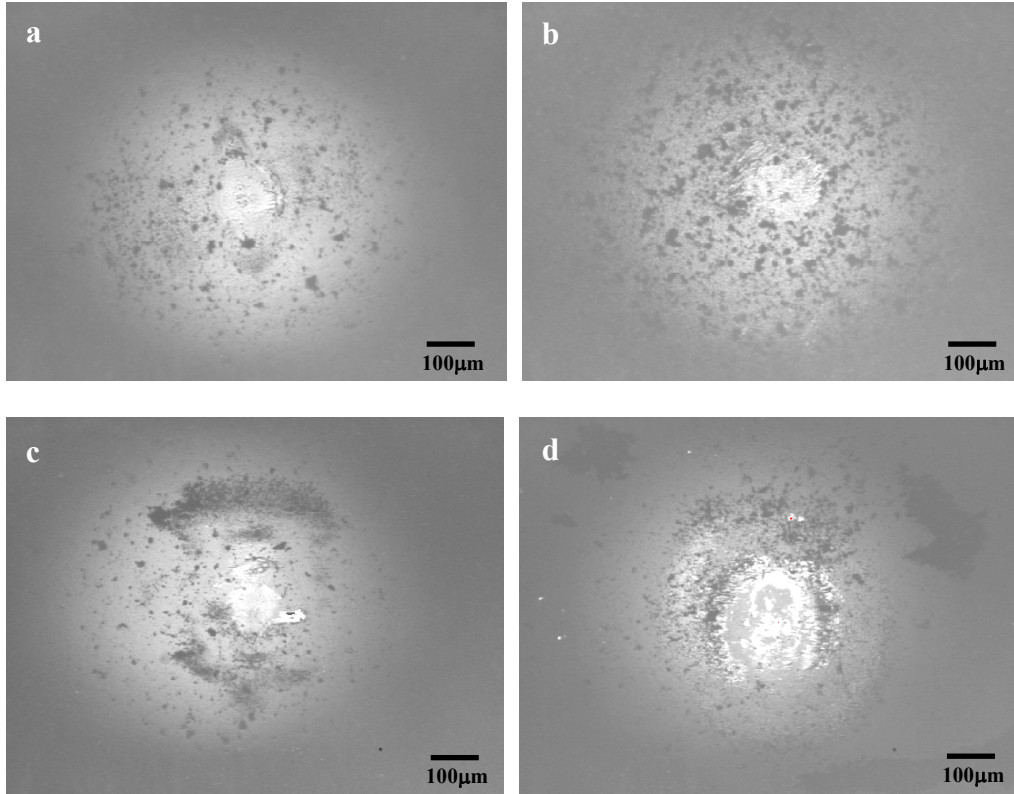
Oda sıcaklığında Al_2O_3 top karşıt malzeme olarak kullanılarak yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda en düşük sürtünme katsayısı ve en az aşınma at.%1.3Ag içeren kaplamada, en yüksek sürtünme katsayısı değeri ve en fazla kaplama aşınması, en yüksek Ag içeren kaplamada elde edilmiştir (Şekil 6.35). Oda sıcaklığında MoN-Ag kaplamalara yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sırasında MoN-at.%8Ag içeren kaplamada da deney sonrası önemli bir aşınmanın olmadığı görülmektedir (Şekil 6.36). Karşıt yüzeylerde meydana gelen aşınmalar incelendiğine, katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan topta bir miktar aşınma olduğu, Ag içeren kaplamalarda ise aşınma ve sıvanmanın beraber görüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 6.37).



Şekil 6.35: MoN-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=1\text{mm}$, sıcaklık 22°C , Bağıl nem= $47\pm4\%$).

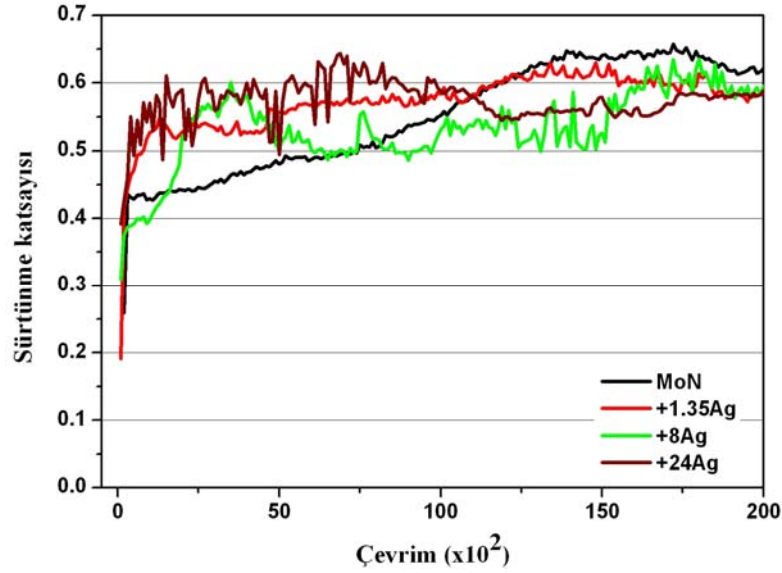


Şekil 6.36: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=1\text{mm}$, sıcaklık 22°C , Bağıl nem= $47\pm 4\%$).

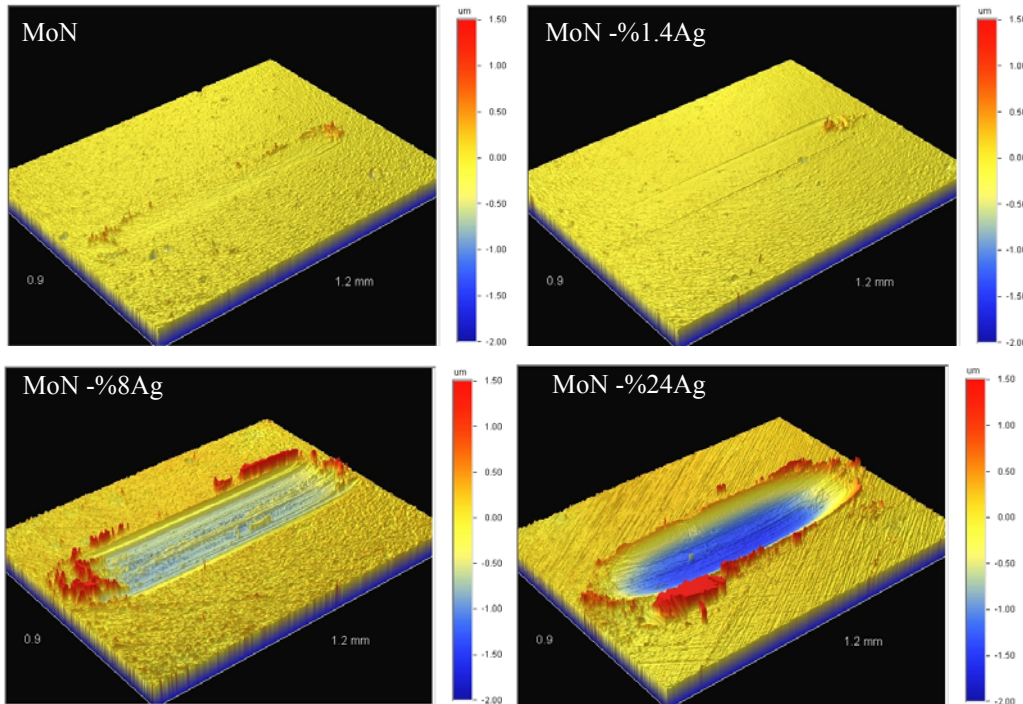


Şekil 6.37: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

Sıcaklığın 50°C ye çıkması ile yüzeye bağlı olan suyun buharlaşması sonucunda [108] sürtünme katsayısı değerlerinde de yükselme gözlenmektedir(Şekil 6.38.). Tüm kaplamaların kararlı durumdaki sürtünme katsayısı değerleri birbirine oldukça yakındır (yaklaşık 0.6). Kaplamalardaki aşınmalar açısından en başarılı kaplama oda sıcaklığında olduğu gibi yine %1.35 Ag içeren kaplamalardır (Şekil 6.39).

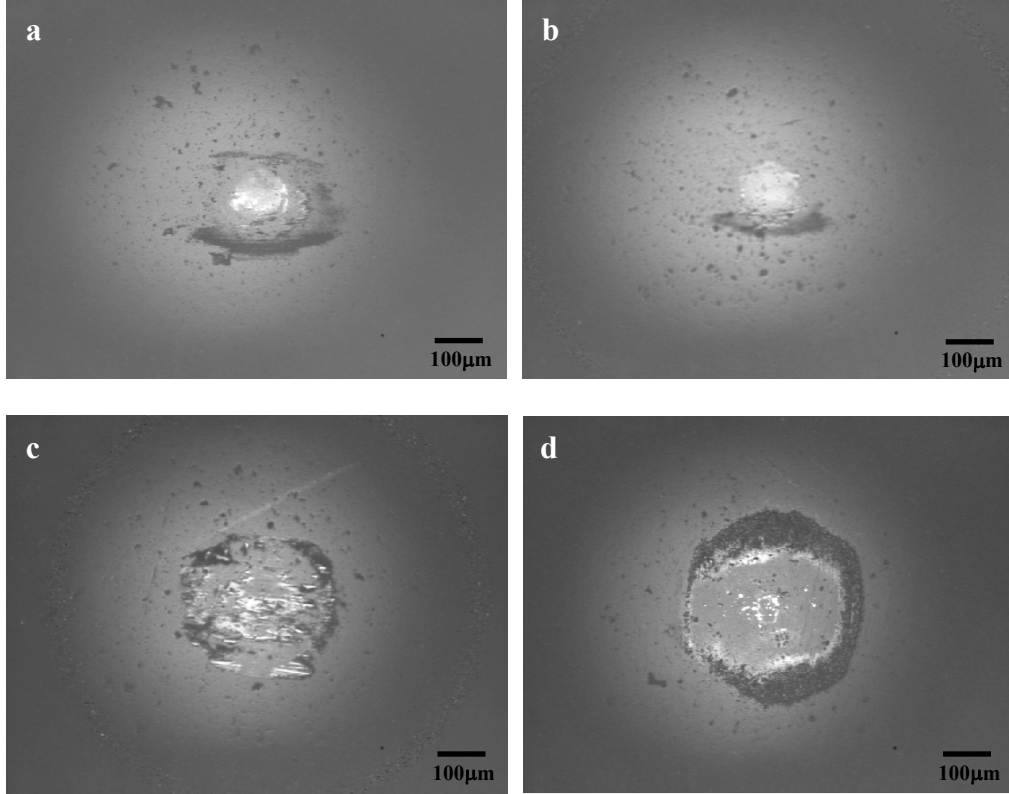


Şekil 6.38: MoN-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=1\text{mm}$, sıcaklık $50\pm 3^\circ\text{C}$, Bağıl nem= $47\pm 4\%$).



Şekil 6.39: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=1\text{mm}$, sıcaklık $50\pm 3^\circ\text{C}$, Bağıl nem= $47\pm 4\%$).

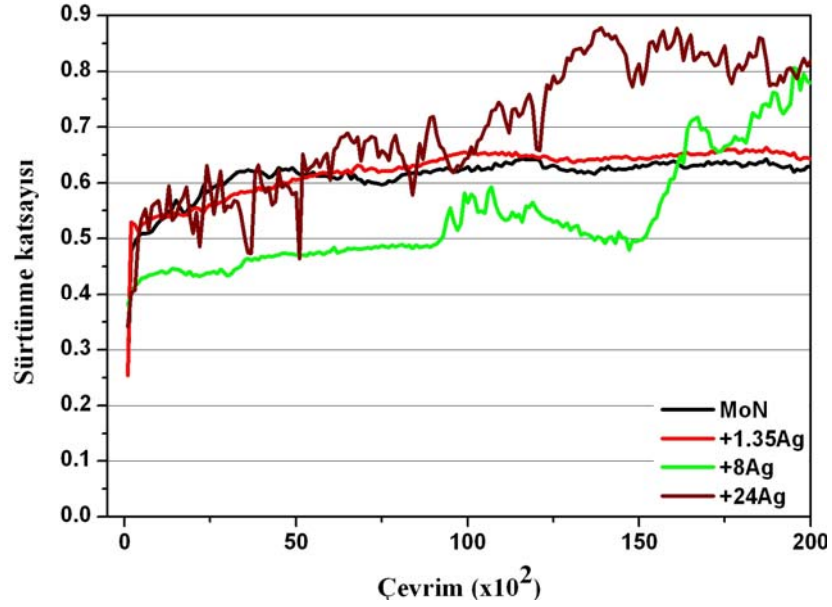
Katkısız MoN ve %1.35 Ag ilave edilmiş MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan toplarda bir miktar aşınma görülmesine rağmen (Şekil 6.40), yüksek Ag içerikli kaplamalarda kullanılan karşıt yüzeylerde sıvanmanın baskın olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu deney koşullarında MoN-at.%8Ag kaplamalar oda sıcaklığında yapılan deneylerden farklı bir davranış sergilemiştir. Oda sıcaklığında kaplamada birkaç sığ çizik dışında bir aşınma görülmezken sıcaklığın 50°C ye çıkması ile kaplamada derin aşınma izinin oluştuğu görülmektedir.



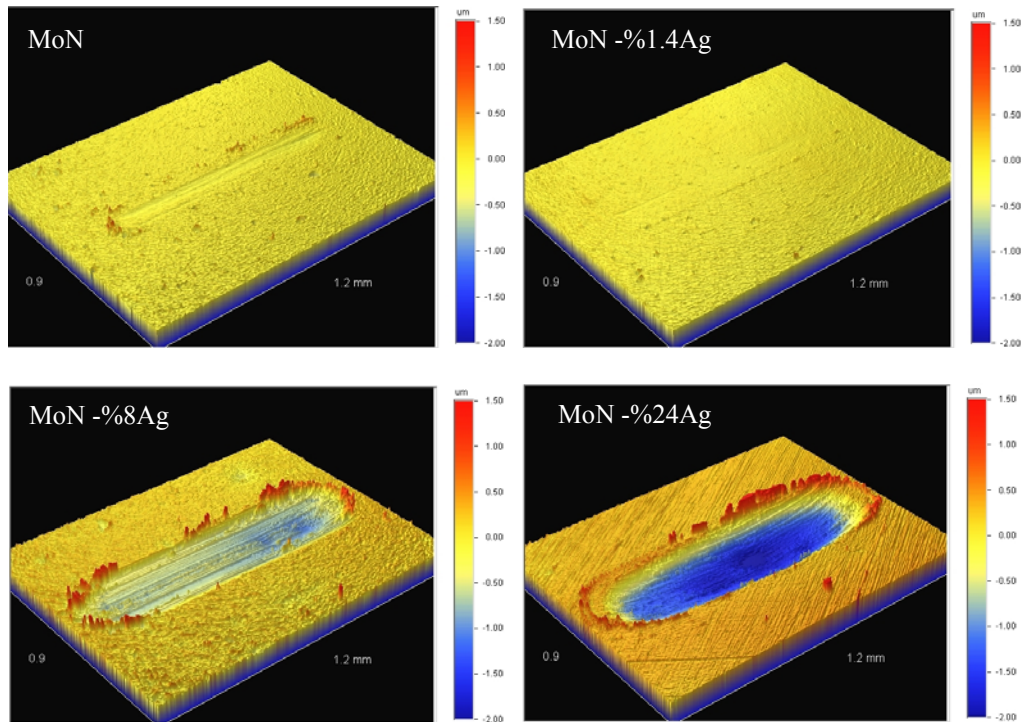
Şekil 6.40: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

100°C de yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda 50°C sıcaklıkta yapılan deney sonucuna benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. MoN ve %1.35Ag içeren MoN kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri yine 0.6 civarında iken yüksek Ag içeren kaplamalarda kararlı durumda 0.8 değerine kadar yükselmiştir (Şekil 6.41). Bunun bir sonucu olarak yüksek Ag içeren kaplamalarda aşınmalar oldukça fazladır (Şekil 6.42). Katkısız MoN ve %1.35Ag içeren MoN kaplamalarda bu sıcaklıkta da önemli bir aşınma olmadığı görülmektedir. Karşıt malzemede oluşan aşınmalar incelendiğinde, yine 50°C’de yapılan deneylerdeki benzer olarak katkısız MoN ve

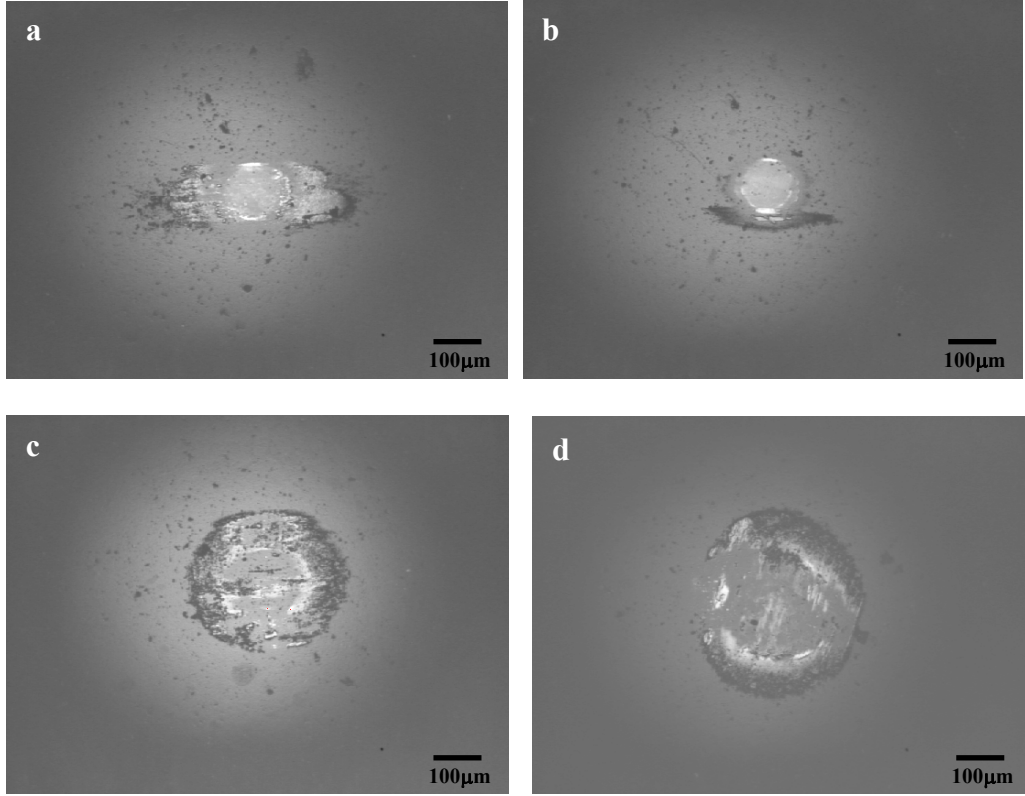
at.1.35Ag içerikli MoN-Ag kaplamaya karşı kullanılan toplarda parlatma tarzında bir aşınma görünmektedir (Şekil 6.43). Yüksek Ag içeren kaplamalarda kullanılan topların yüzeylerinde ise sıvanmanın baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 6.41: MoN-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%).



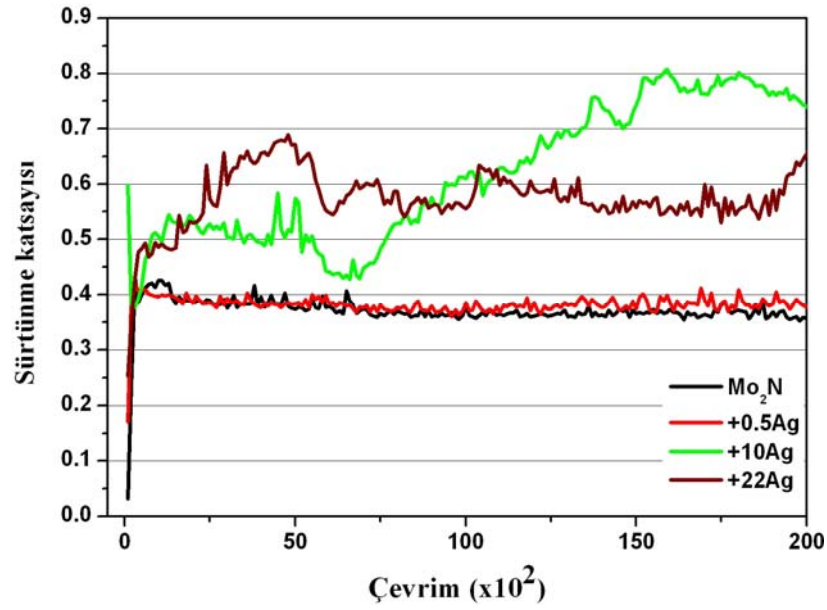
Şekil 6.42: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%).



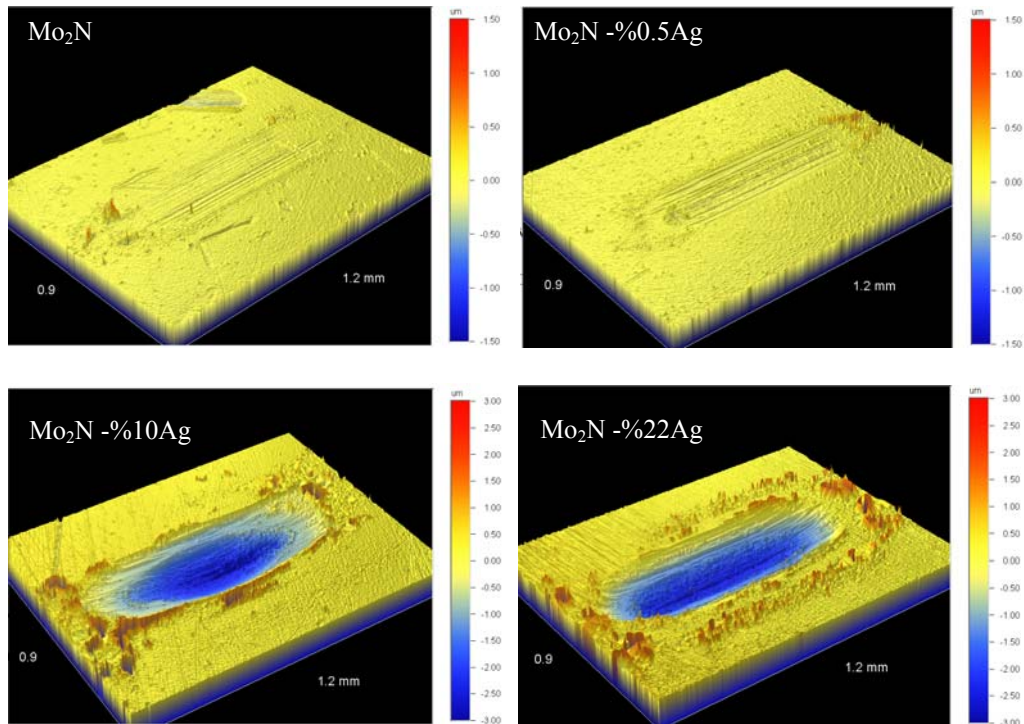
Şekil 6.43: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

Mo_2N kaplamalara oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonuçları Şekil 6.44.'de görülmektedir. En düşük sürtünme katsayısı değerleri katkısız Mo_2N ve at.%0.5 Ag içeren Mo_2N kaplamada görülmektedir. Yüksek Ag içeriğinde ise sürtünme katsayısı değerleri 0.7 ila 0.8 değerlerine kadar yükselmektedir. Kaplama yüzeylerinde aşınmalar incelendiğinde katkısız ve az Ag içeren kaplamalarda yüzeysel birkaç çizik dışında aşınma izi görülmezken yüksek Ag içeren kaplamalarda derinliği 2 μm yi aşan oldukça büyük aşınma izleri görülmektedir (Şekil 6.45). Karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar açısından katkısız Mo_2N ve at.%0.5 Ag içeren Mo_2N kaplamada birbirine çok yakındır (Şekil 6.46). Yüksek Ag içeren kaplamalarda ise topların yüzeylerinde, kaplamadan koparak sıvayan parçacıklardan oluşan bir iz görülmektedir. Oda sıcaklığında Mo_2N -Ag kaplamalara yapılan aşınma deneyleri sonucunda, yapıya yüksek miktarda Ag girmesiyle birlikte kötüleşen mekanik özellikler nedeniyle aşınma özelliklerinin de kötü yönde etkilendiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca metalik olarak Ag'ün karşıt malzemeye

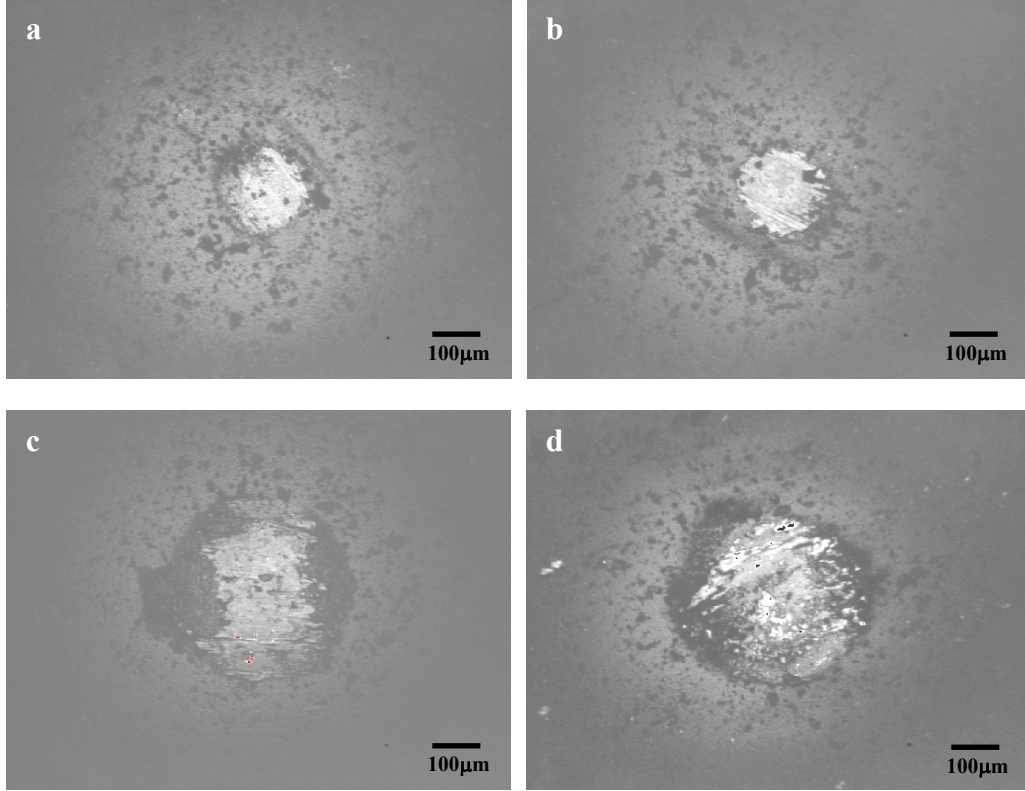
sıvanması da Ag-Ag adezif kuvvetlerinin artmasın neden olmuş, bunun doğal bir sonucu olarak ta sürtünme katsayısı ve aşınma miktarları önemli miktarda artmıştır.



Şekil 6.44: Mo₂N -Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%).



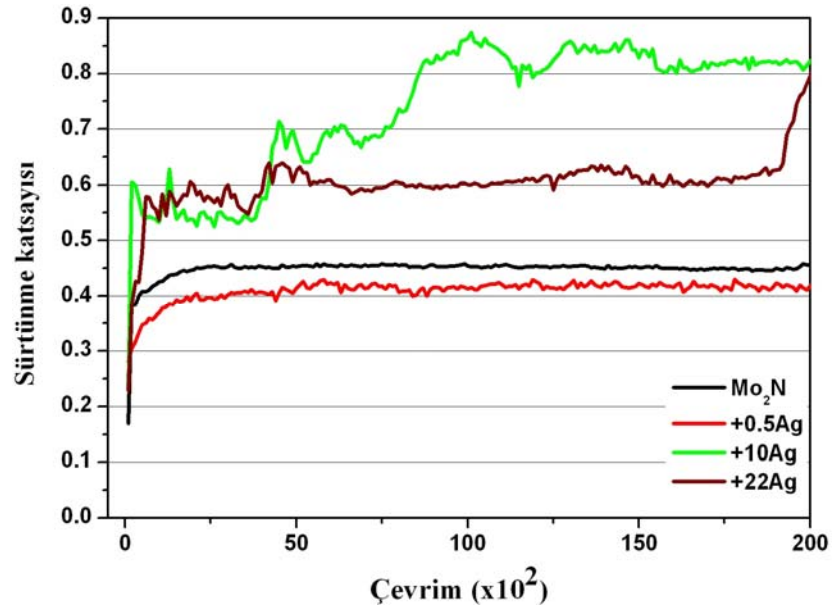
Şekil 6.45: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo₂N -Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 22°C, Bağıl nem=47±4%).



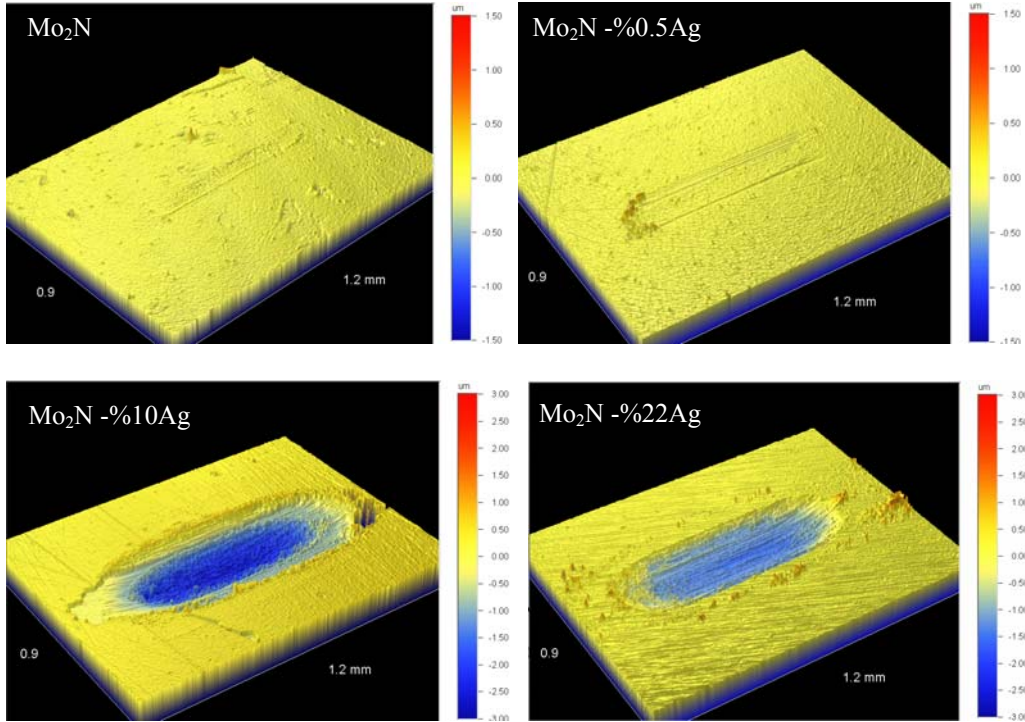
Şekil 6.46: Oda sıcaklığında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo_2N b) %0.5 Ag içerikli Mo_2N c) %10 Ag içerikli Mo_2N d) %22 Ag içerikli Mo_2N .

Mo_2N -Ag kaplamalara $50^\circ C$ de yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda oda sıcaklığına benzer olarak en düşük sürtünme katsayısı değerleri katkısız ve at.%0.5 Ag içeren Mo_2N kaplamalarda görülmüştür (Şekil 6.47). Bu kaplamalarda yüzeyde birkaç sığ çizik dışında önemli bir aşınma meydana gelmemiştir (Şekil 6.48). Karşıt malzeme olarak kullanılan alumina toplarda da oda sıcaklığından farklı olarak aşınma miktarlarındaki azalma dikkat çekicidir (Şekil 6.49).

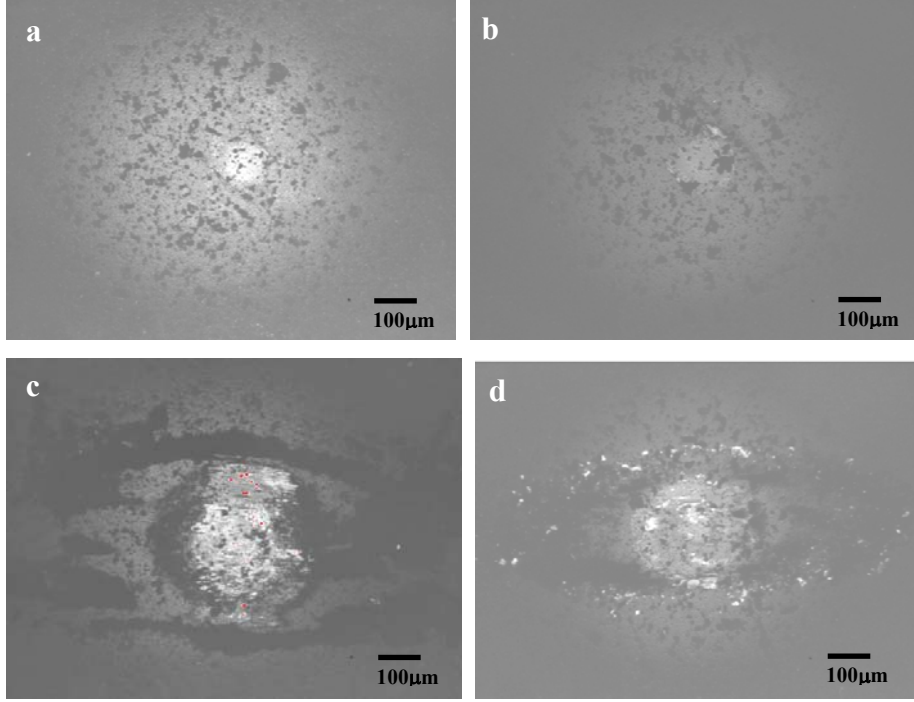
Yüksek Ag içeren kaplamalarda ise sürtünme katsayısı ve kaplamalarda meydana gelen aşınmalarda yüksek değerlerdedir. Yüksek oranlarda Ag ilavesi ile karşıt malzemeye sıvı Ag, sürtünme-aşınmanın artmasına neden olduğu gibi mekanik özellikleri kötü yönde etkilemesi nedeniyle kolayca aşınmaya neden olmuştur. Bu kaplamalara karşı kullanılan alumina toplardan elde edilen metal mikroskobu resimlerinden de topların yüzeylerinde oluşan sıvanmalar belirgin olarak görülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan deneyden farklı olarak at.%22 Ag içeren Mo_2N kaplamadaki aşınma miktarı muhtemelen artan sıcaklığında etkisiyle meydana gelen yumuşama nedeniyle bir miktar azalmıştır.



Şekil 6.47: Mo₂N-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%).

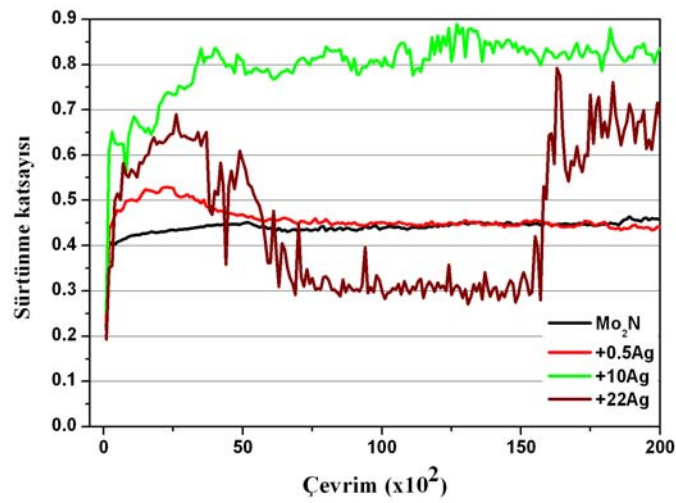


Şekil 6.48: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo₂N -Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%).

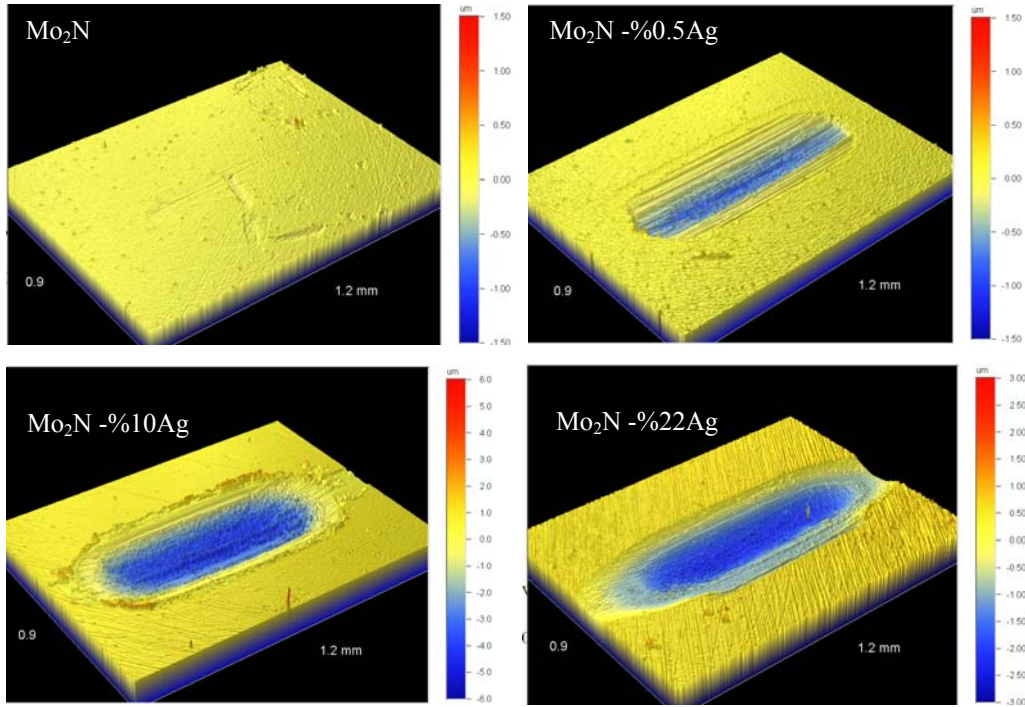


Şekil 6.49: 50°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

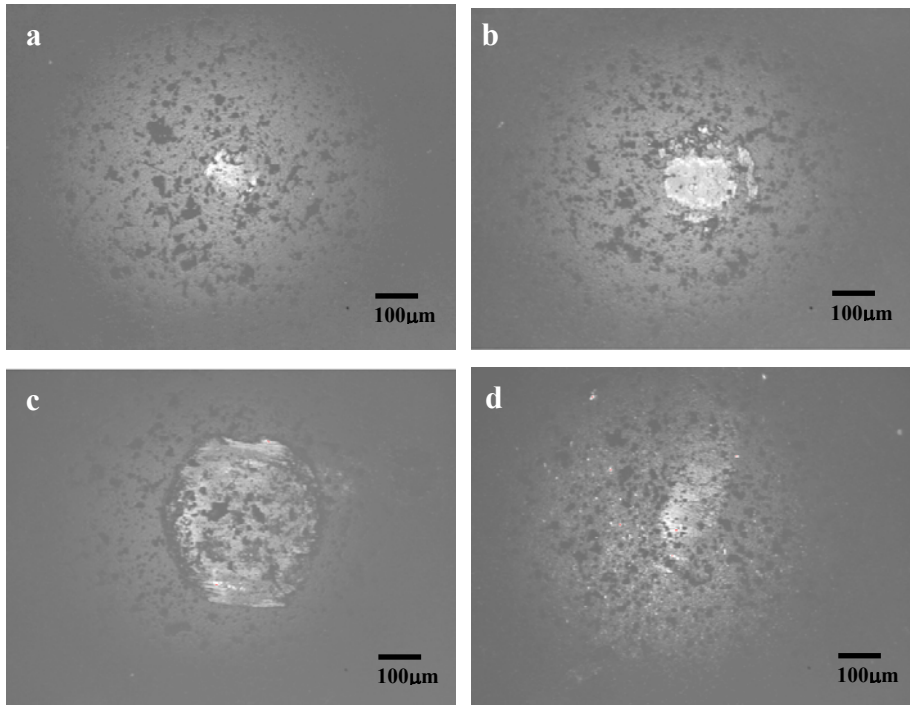
Mo₂N-Ag kaplamalara 100°C’de yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda diğer sıcaklıklarda olduğu gibi en düşük sürtünme katsayısı değerleri katkısız Mo₂N ve at.%0.5 Ag içeren Mo₂N kaplamada görülmüş olmasına rağmen bu sıcaklıkta ilk 6000 çevrimden sonra at.%22 Ag içeren Mo₂N kaplamanın sürtünme katsayısındaki düşüşte dikkat çekicidir (Şekil 6.50).



Şekil 6.50: Mo₂N-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%).



Şekil 6.51: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası Mo₂N -Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Deney şartları Yük=5N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 100±3°C, Bağıl nem=47±4%).



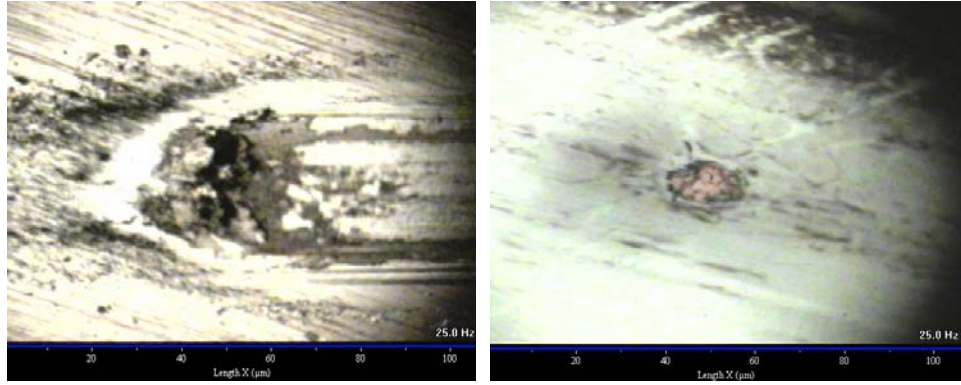
Şekil 6.52: 100°C sıcaklıkta yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

Yüksek sıcaklıklarda Ag'ün yumuşaması sonucu katı yağlayıcı etkisi daha belirgin hale gelmektedir. Deney sonucunda Mo₂N-at.%22Ag kaplamadaki aşınma miktarı

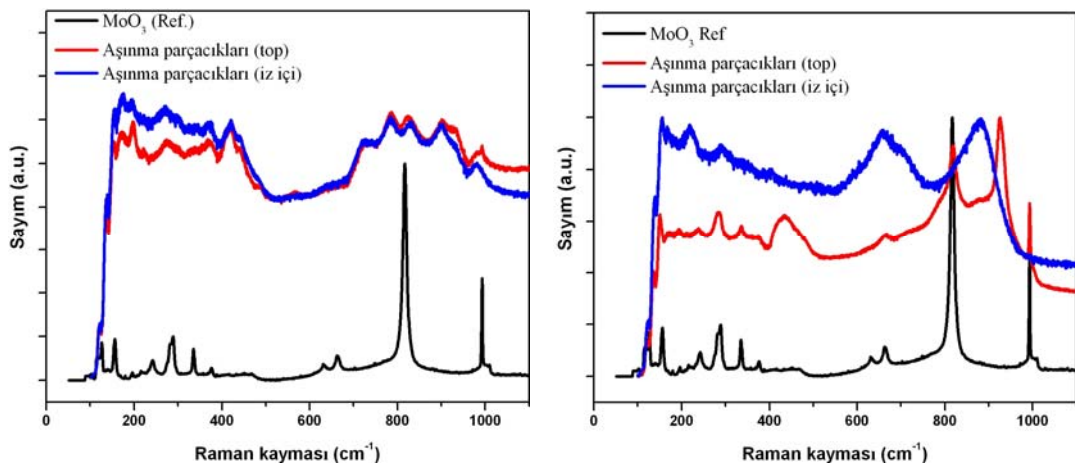
da, oda sıcaklığı ve 50°C de yapılan deneyde meydana gelen aşınmadan daha azdır (Şekil 6.51). Karşıt malzeme yüzeyine kaplamadan kopan parçacıkların sıvanması bu sıcaklıkta yapılan deneylerde de gözlanmıştır (Şekil 6.52).

6.5.2.1 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin aşınma üzerine etkisi

Karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda oluşan aşınma izleri mikro-Raman cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Deney sonrası oluşan oksit-kalıntılar aşınma izlerinin kenarlarında ve içerisinde birikmektedir(Şekil 6.53). Mikro-Raman incelemeleri sonucunda elde edilen grafiklerde aşınma parçacıkları olarak tanımlanan kısım, aşınma izinin dış kısmında, aşınma sonucu oluşan koyu renkli kısımları ifade etmektedir. İz içi olarak adlandırılan yapı ise aşınma izinin içinde aşınma sonucu oluşan farklı renkli kısmı ifade etmektedir (Şekil 6.53.b).



Şekil 6.53: Mikro-Raman incelemelerinde analiz alınan aşınma izlerindeki a) aşınma parçacıkları b) iz içinde oluşan aşınma parçacığı.



Şekil 6.54: Oda sıcaklığında yapılan aşınma deneyi sonucunda elde edilen Raman kayması grafikleri a) Katkısız Mo₂N b) at.%10Ag içeriğine sahip Mo₂N-Ag kaplama.

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucu oluşan oksit formlarının incelenmesi amacıyla mikro-Raman incelemeleri yapılmıştır. Aşınma sonucu kaplamadan kopan aşınma parçacıklarının tümünde baskın olarak α -MoO₃ yapısında oksit oluşumu görülmektedir. Yukarıda Mo₂N-Ag kaplamalara oda sıcaklığında yapılan aşınma deneyi sonrası aşınma izlerinden alınan Raman kayması grafikleri verilmiştir. Aşınmanın çok az olduğu katkısız Mo₂N kaplamada 815cm⁻¹ ve 995cm⁻¹ dalga sayılarında görülen kaymalar α -MoO₃ yapısına aittir. Burada dikkat çeken düşük sürtünme elde edilen kaplamalara ait aşınma izlerinin incelenmesi sonucunda 903cm⁻¹ dalga sayısında görülen piklerdir. Bu yapı monoklinik yapıya sahip β -MoO₃ yapısının karakteristik piklerinden biridir. Buna ek olarak 900-995cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gümüş molibdatlara ait piklere de rastlanmaktadır. Bu sonuçlar ışığında düşük sürtünme elde edilen kaplamalarda α -MoO₃ oksit formu dışında oluşan farklı oksit ve gümüş molibdat yapılarının düşük sürtünmeye neden olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.4: Farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda kaplanmış disklerde meydana gelen aşınma ve maksimum iz derinliği.

Kaplama	O.S.		50°C		100°C	
	Derinlik(μ m) (maks.)	Aşınma hacmi (μ m ³)	Derinlik (μ m) (maks.)	Aşınma hacmi (μ m ³)	Derinlik (μ m) (maks.)	Aşınma hacmi (μ m ³)
MoN	0	0	0	0	0.11	0
+1.35Ag	0	0	0	0	0	0
+8Ag	0	0	0.83	8.61E+4	0.79	7.32 E+4
+24Ag	1.711	1.66 E+5	1.7	1.50E+5	2.01	3.09 E+5
Mo ₂ N	0	0	0	0	0	0
+0.5Ag	0	0	0	0	0.6	2.12E+4
+10Ag	2.80	3.22 E+5	3.20	3.62 E+5	4.21	6.52E+5
+22Ag	2.81	2.87 E+5	1.71	1.62E+5	2.38	4.97 E+5

Literatürde Mo-N-Ag kaplamaların karşılıklı aşınma davranışına ait veri bulunmamaktadır. Bu nedenle bu deney koşullarında ve özellikle farklı sıcaklıklarda aşınma davranışı ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Elde edilen tüm veriler tamamıyla orijinaldir.

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara yapılan karşılıklı aşınma (reciprocating) deneyleri sonucunda;

- 1) Kaplama tipinin etkisi: Katkısız MoN-Ag ve Mo₂N-Ag ve az Ag ilave edilmiş kaplamaların tümünde sıcaklığa bağlı olarak yapılan iki yönlü

karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda, kaplamalarda derinliği olmayan sıg çizikler dışında önemli bir aşınma görülmemiştir. Maksimum Ag içeren kaplamalardaki aşınmalar kendi arasında değerlendirildiğinde MoN-at.%24Ag içeren kaplamalardaki aşınma miktarının tüm deney şartlarında (50°C de yapılan hariç) Mo₂N-at.%22Ag içeren kaplamadan daha az olduğu tespit edilmiştir. MoN-Ag kaplamadaki bu farklılığın nedeninin, yüksek Ag içeriğine rağmen MoN-Ag kaplamaların sertliklerinin Mo₂N-Ag kaplamalara nazaran daha yüksek olmasına bağlıdır. Benzer şekilde at.%10 Ag içeren Mo₂N kaplamalardaki aşınmalar da benzer oranda Ag içeren MoN kaplamalardan daha fazladır. Bu karakter mekanik özelliklerin bu kaplamaların sürtünme-aşınma özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunun göstergesidir.

- 2) Ag içeriğinin etkisi: Her iki kaplama grubunda da toplarda en az aşınma en yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalarda elde edilmiştir. Yüksek Ag içeren kaplama grubunda Ag, topa sıvanarak toptaki aşınmayı engellemiştir. Fakat Ag'ün yumuşak karakterde olması ve Ag-Ag teması sonucu artan adezif aşınma nedeniyle kaplamalarda ciddi aşınma gözlenmektedir. Dolayısıyla yüksek miktarlarda Ag'ün Mo-N yapısına ilavesi ile kaplamaların aşınmasına pozitif yönde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Düşük miktarlarda Ag ilavesi ile ise kaplamadaki aşınmalarda katkısız numunelere kıyasla bir miktar azalmanın yanında özellikle karşıt malzemelerin aşınmalarını azaltıcı bir etki gösterdiği saptanmıştır.
- 3) Sıcaklığın etkisi: Ag içermeyen ve az miktarda Ag ihtiva eden tüm MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda tüm sıcaklıklarda (oda sıcaklığı-50° ve 100°C) önemli bir aşınma görülmemektedir. Yalnızca Mo₂N-at.%0.5Ag kaplamada 100°C sıcaklıkta bir miktar aşınma meydana gelmiştir. Bunun nedeninin oksit karakteri ile ilgili olduğu düşünülmektedir[104]. Sıcaklık artışına bağlı olarak karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar azalmaktadır. Bu değişim Mo₂N-Ag kaplamalarda daha belirgin olarak gözlenmektedir.

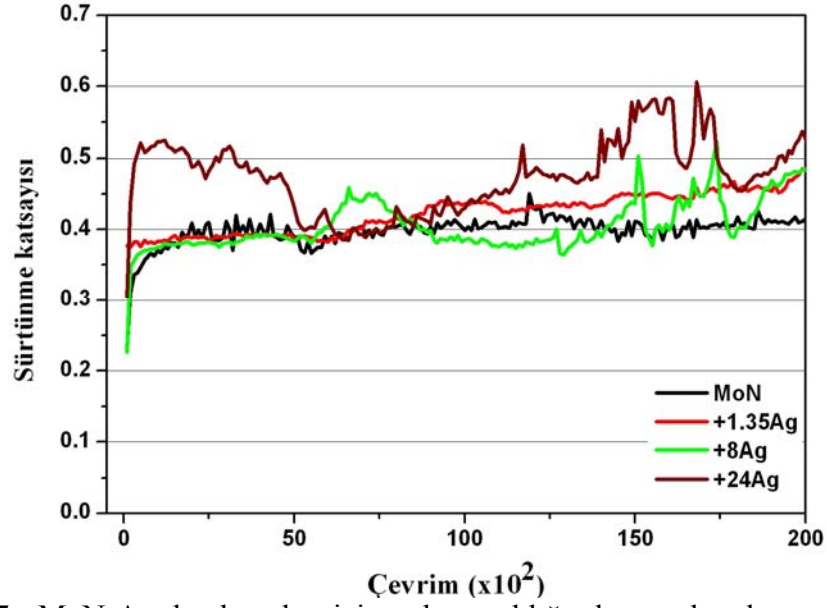
- 4) Aşınma parçacıklarının karakterleri: Aşınma prosesinde oluşan aşınma ürünlerinin mikro-Raman incelemeleri sonucunda, yüksek aşınma görülen kaplamalardaki kaplamadan kopan oksit yapısının α -MoO₃ yapısında olduğu görülmüştür. Düşük sürtünme ve aşınma görülen kaplamalarda ise aşınma bölgelerinde kopan parçacıkların yine α -MoO₃ açısından zengin olduğu, izlerin iç kısmında ise MoO₃'in yanı sıra farklı oksit formları ve literatürde [40,76,107,108] gümüş molibdat olarak tanımlanan ve ana pikleri 800cm⁻¹ ila 1000cm⁻¹ aralığında değişen Raman kaymaları görülmektedir.

6.5.3 Kaplamaların inert malzemelere karşı (alumina top) kuru ortamda kazımalı aşınma (fretting) davranışları

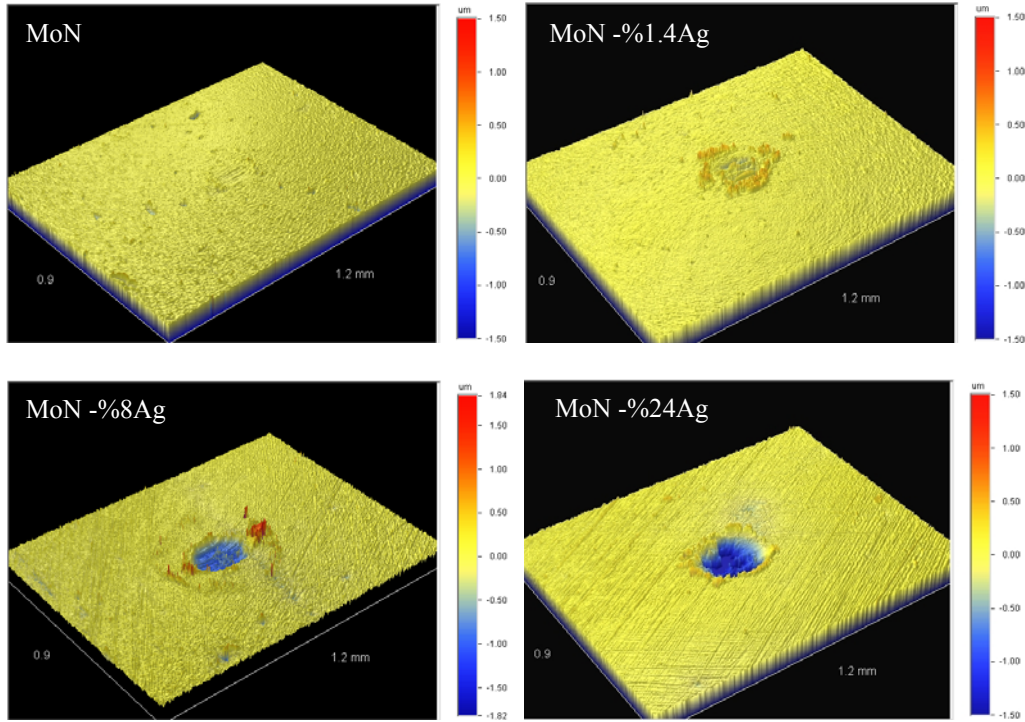
Molibden nitrür esaslı kaplamalara gümüş ilavesi ile kazımalı aşınma koşullarındaki sürtünme ve aşınma davranışını incelemek amacıyla 100µm genlikte 10 Hz tekrar frekansında 2N sabit yükleme altında sürtünme ve aşınma deneyleri yapılmıştır. Toplam deney süresi 34 dakika, hareket tekrar sayısı ise 20000 olarak seçilmiştir. Ayrıca bu deney şartlarında, sıcaklığın sürtünme ve aşınma üzerine olan etkisini incelemek için oda sıcaklığının dışında 50°C ve 100°C sıcaklıklarda da aşınma deneyleri yapılmıştır. Bu konu üzerine yapılan literatür incelemesinde, Mo-N-Ag kaplamaların kazımalı aşınma davranışları üzerine herhangi bir çalışma tespit edilmemiştir. Burada sunulan veriler bu konudaki ilk çalışmaların sonuçlarıdır ve tamamıyla orijinaldir.

Oda sıcaklığında MoN-Ag kaplamalar üzerinde Al₂O₃ top kullanılarak yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim-sürtünme katsayısı grafiği Şekil 6.55.'te verilmiştir. Oda sıcaklığında kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri 0.4-0.6 aralığında değişmektedir. En düşük sürtünme katsayısı değeri katkısız MoN ($\mu=0.40$) kaplamada elde edilmiştir. Aşınma izleri incelendiğinde (Şekil 6.56.) katkısız MoN kaplamada önemli bir aşınma olmadığı, diğer kaplamalarda ise artan Ag içeriği ile birlikte aşınmalarında arttığı tespit edilmiştir.

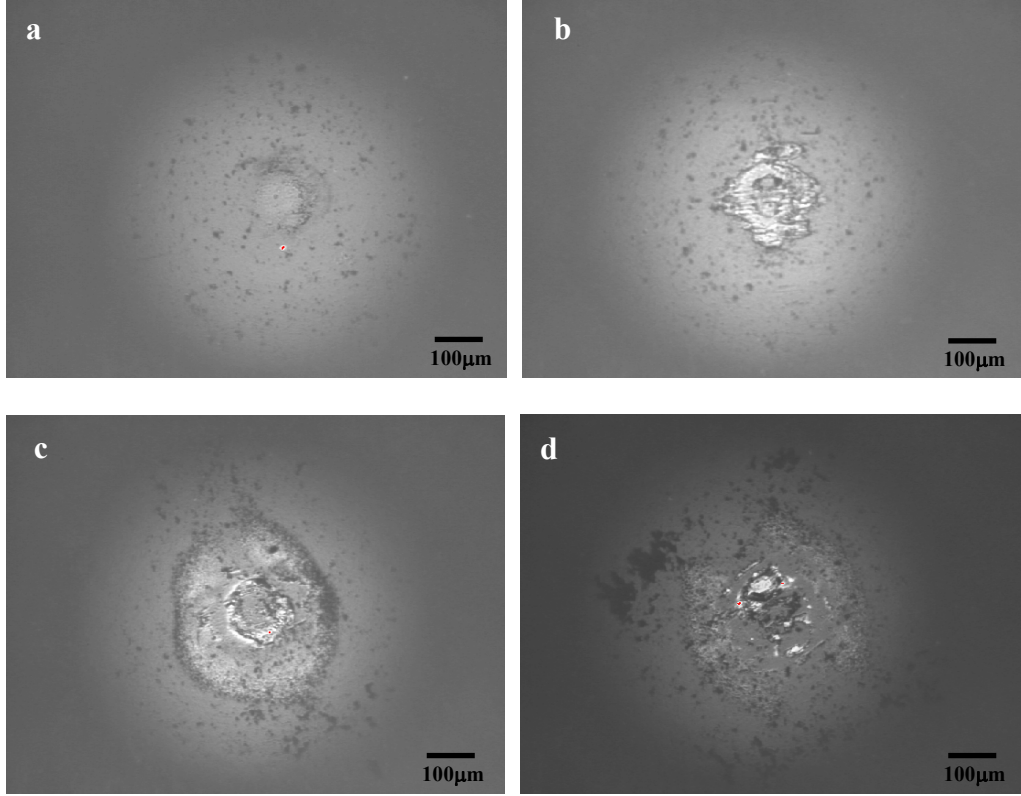
Karşıt yüzeylerde meydana gelen aşınmalar incelendiğinde (Şekil 6.56), katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan alumina topta aşınma gözlenirken, Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan toptan yüzeylerinde aşınma olmadığı, yüzeylerde sıvanmanın hakim olduğu görülmektedir (Şekil 6.57-6.58.).



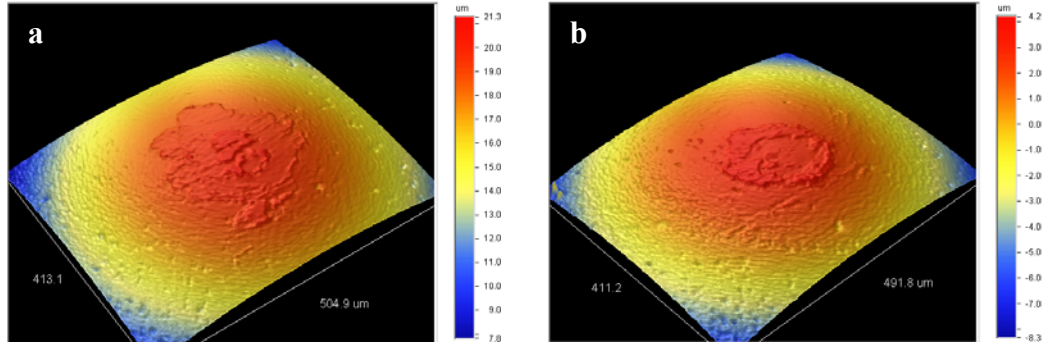
Şekil 6.55: MoN-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık: $22\pm 2^\circ\text{C}$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).



Şekil 6.56: MoN-Ag kaplamalarda kazımalı aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınmalar a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık: $22\pm 2^\circ\text{C}$, bağıl nem: $47\pm 4\%$).



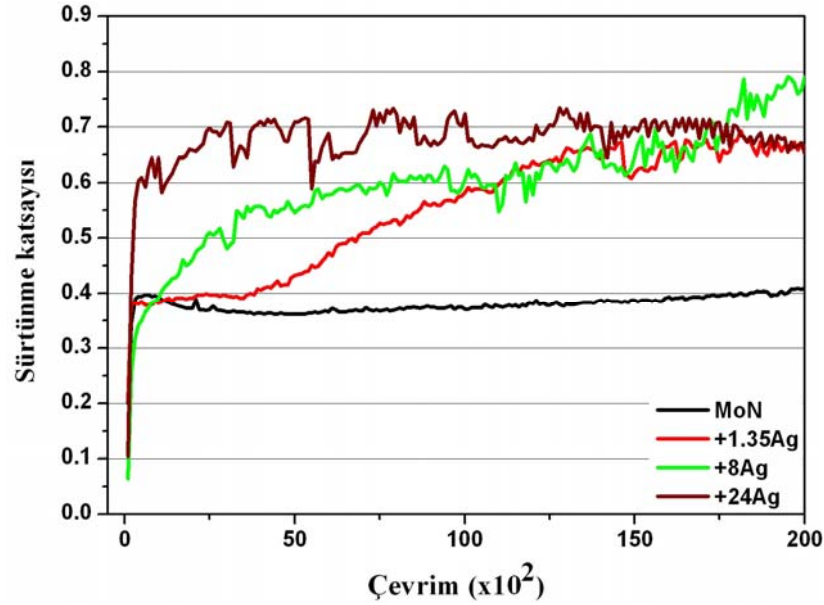
Şekil 6.57: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.



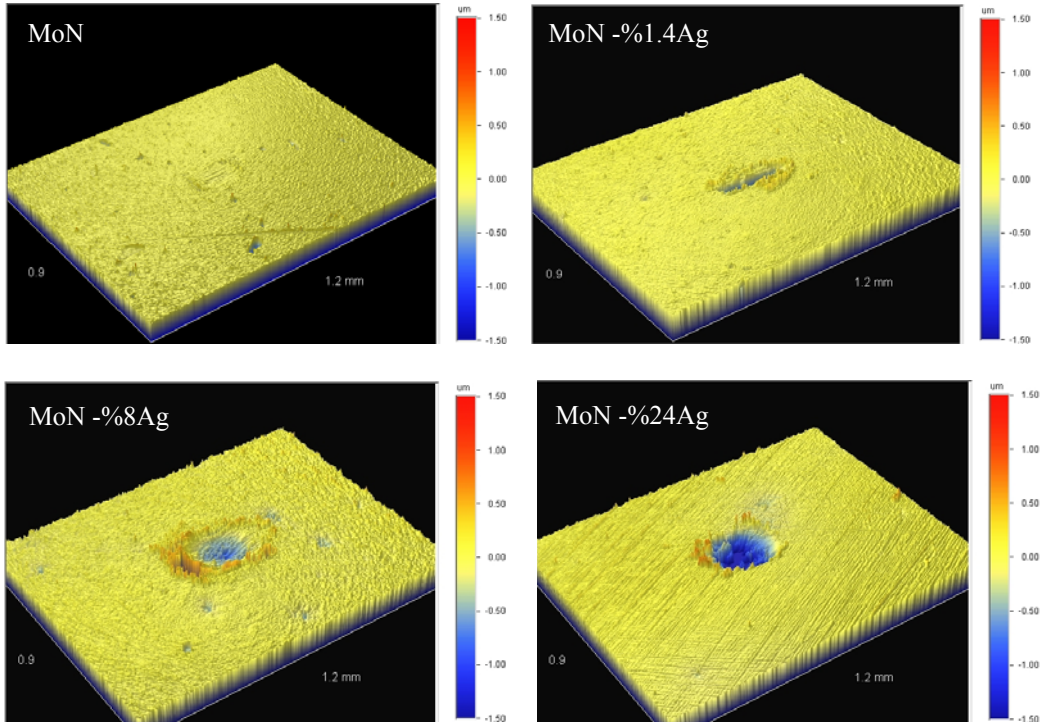
Şekil 6.58: a) %1.35 Ag ve b) %8 Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda da meydana gelen sıvanmanın üç boyutlu optik profilometre görüntüsü.

50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda katkısız MoN kaplamasının sürtünme katsayısı değeri 0.4 civarında kalırken gümüş katkılı kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinde oda sıcaklığına kıyasla bir miktar artma olduğu görülmüştür Şekil (6.59). Kaplamalarda meydana gelen aşınma izlerinde de oda sıcaklığında yapılan deneylere benzer olarak katkısız MoN kaplamada çok az aşınma, Ag içerenlerde ise miktarın artışına bağlı olarak artan bir

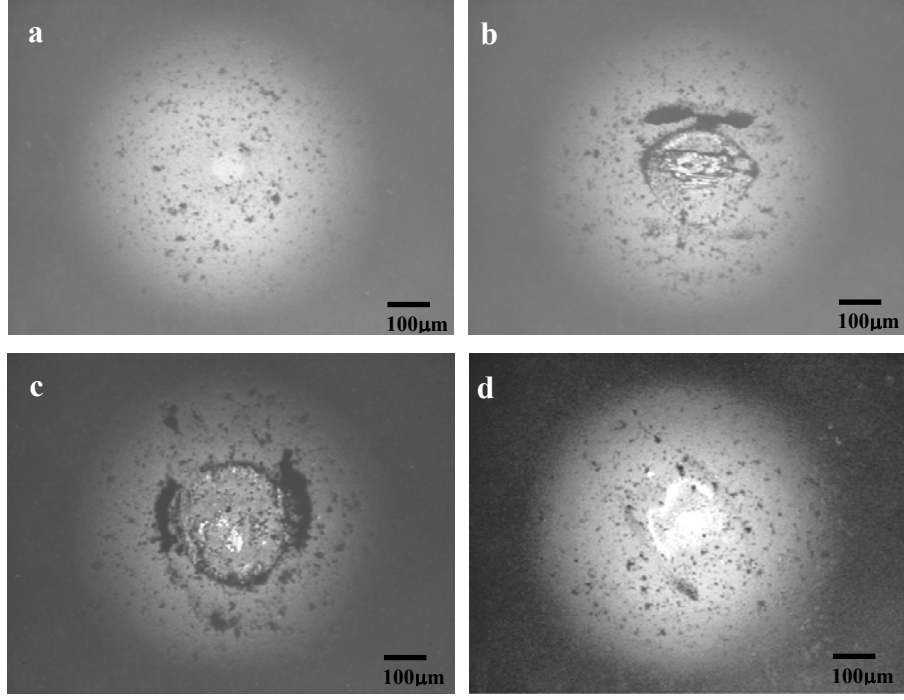
aşınmanın olduğu görülmektedir (Şekil 6.60). Karşıt malzemedeki izler incelendiğinde, oda sıcaklığına nazaran sıvanma ve aşınma miktarlarında bir miktar azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.61).



Şekil 6.59: MoN-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%).



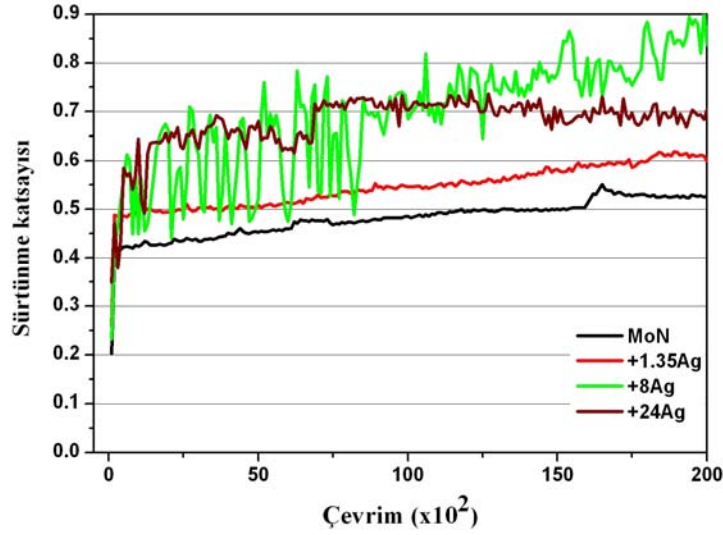
Şekil 6.60: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%).



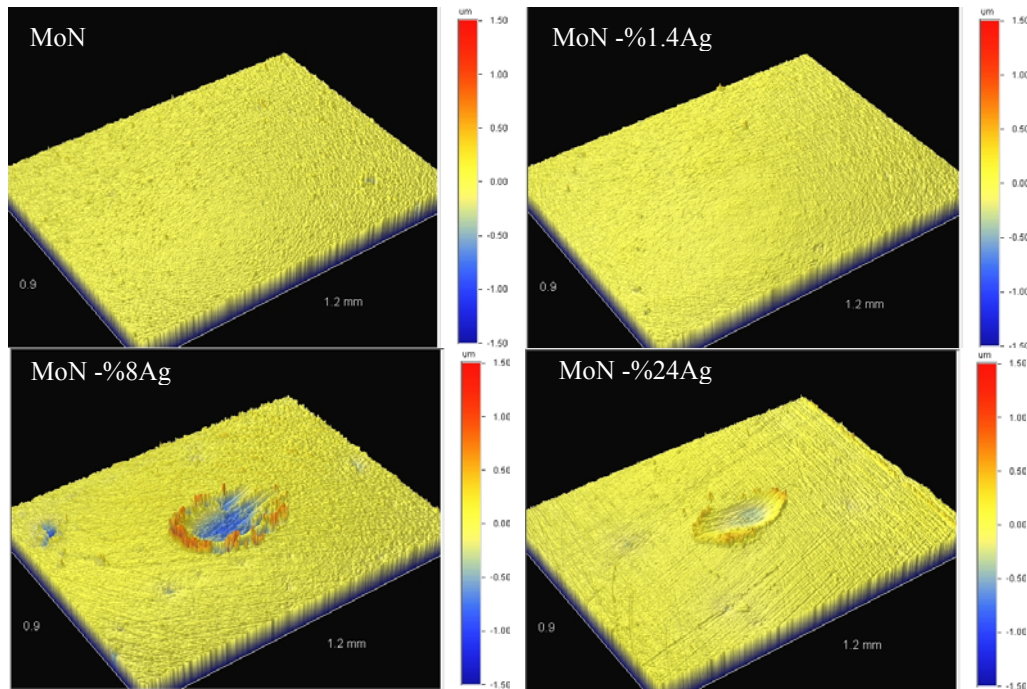
Şekil 6.61: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

100°C’de yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda katkısız MoN-Ag kaplamanın sürtünme katsayısı değerlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir (Şekil 6.62). Sıcaklık değerinin 100°C’ye çıkarılmasıyla, kaplamalarda meydana gelen aşınmalarda oluşan farklılık dikkat çekicidir. Oda sıcaklığı ve 50°C de yapılan deneylerde kaplamadaki aşınma miktarları gümüş içeriğinin artmasıyla artmaktadır. 100°C sıcaklıkta 1.35Ag içeren MoN-Ag kaplamada aşınma olmadığı, %8 Ag içeren kaplamada bir miktar aşınma olmasına rağmen %22 Ag içeren kaplamadaki aşınmanın diğer tüm sıcaklıklardakinden daha az olduğu (Şekil 6.62) görülmektedir. Diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında bu kaplama için sürtünme katsayısı değerleri, oda sıcaklığı ve 50°C de elde edilen değerlere çok yakın olmasına karşın diğer deneylerin aksine gümüşün karşıt malzeme üzerine sıvanmadığı görülmüştür. Bilindiği gibi gümüş katı yağlayıcı olarak kullanılmasına rağmen gümüş-gümüş teması sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri oldukça yüksektir (0.8-1.4 arası). Gümüşün karşıt malzeme yüzeyine sıvanması sonucunda sürtünme katsayısı değerleri ve aynı zamanda aşınma miktarları da yükselir. 100°C sıcaklıkta yapılan deneyde karşıt yüzey sıvanmanın olmaması nedeniyle yüksek sürtünme katsayısı gözlenmesine rağmen kaplama ve karşı yüzeyde ciddi bir aşınma olmamıştır.

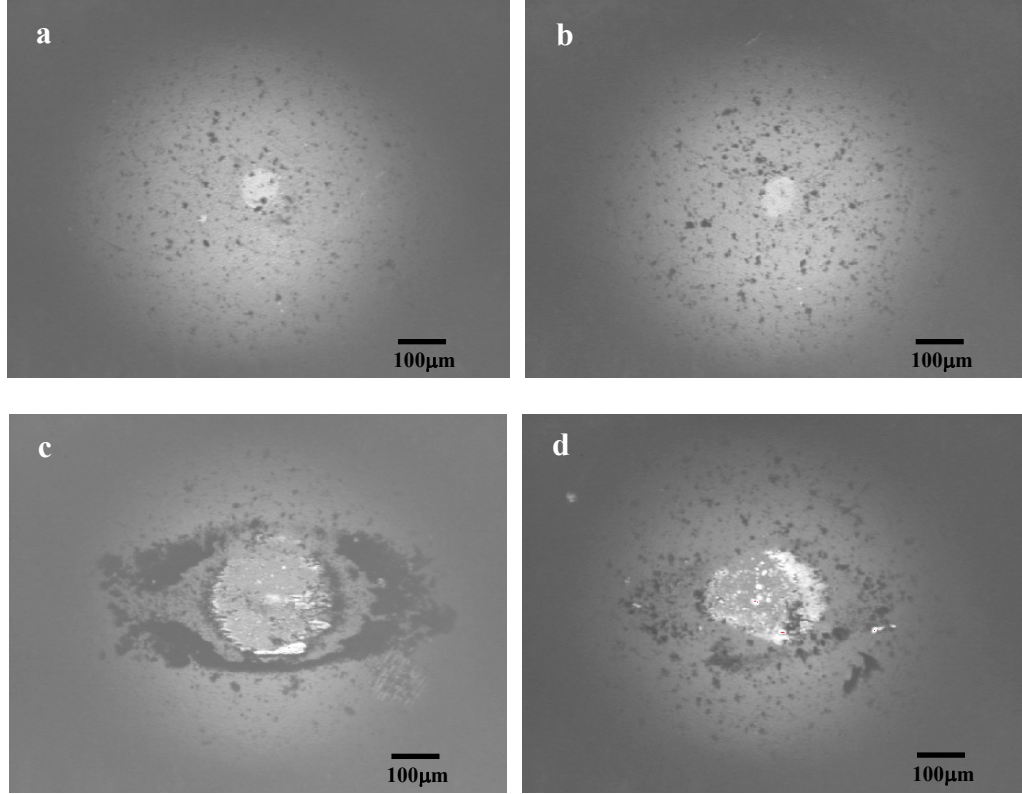
Bu sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyleri sırasında ayrıca katkısız MoN ve at.%1.35 Ag içeren MoN-Ag kaplamada hiçbir aşınma izi görülememektedir (Şekil 6.63). Buna bağlı olarak bu kaplamalara karşı kullanılan toplarda da parlatma dışında herhangi bir aşınma izine rastlanmamaktadır. Yüksek Ag içerikli kaplamalara karşı kullanılan toplarda ise sıvanma tespit edilmiştir (Şekil 6.64).



Şekil 6.62: MoN-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık 50°C , Bağıl nem= $47\pm 4\%$).



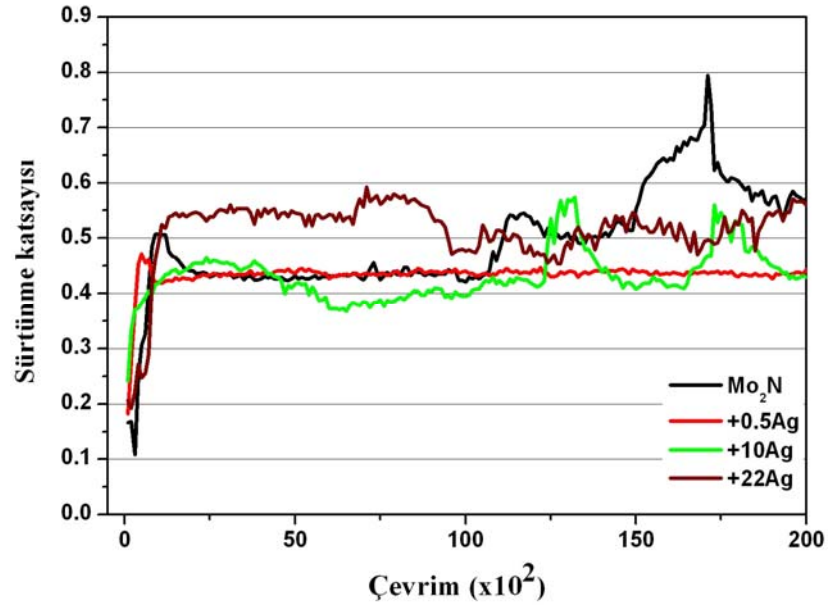
Şekil 6.63: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası MoN-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, $f=10\text{Hz}$, $t=100\mu\text{m}$, sıcaklık 50°C , Bağıl nem= $47\pm 4\%$).



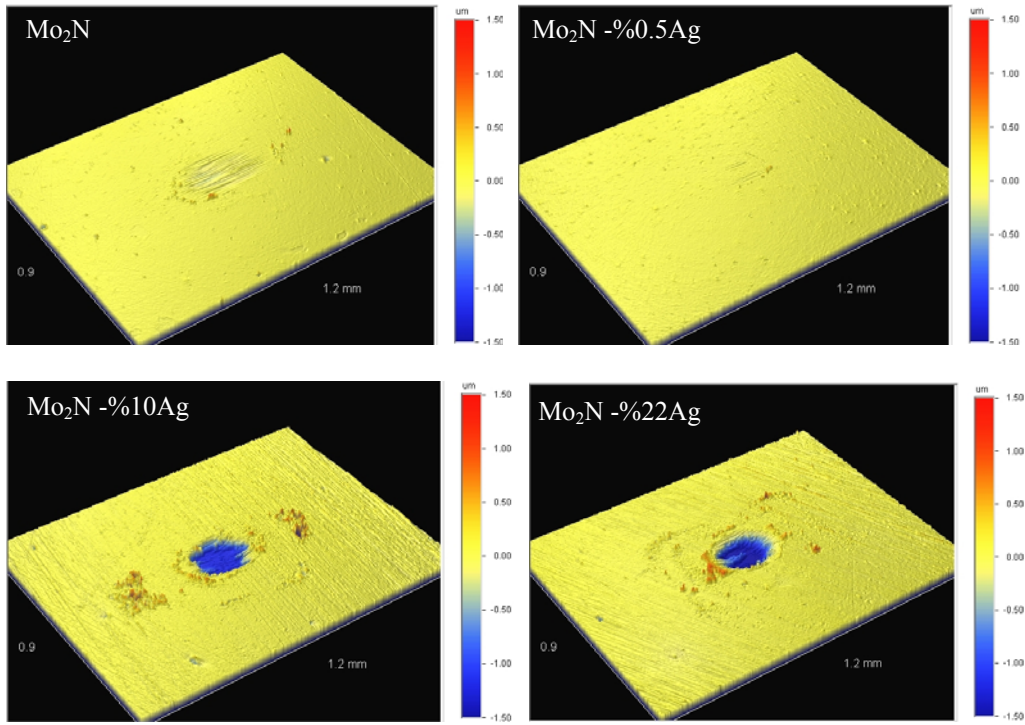
Şekil 6.64: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

MoN kaplamalara oda sıcaklığı, 50°C ve 100°C sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda, katkısız MoN kaplamalarda önemli bir aşınma görülmemiştir. 100°C dışında kalan diğer aşınma deneylerinde, kaplamalardaki aşınma miktarı Ag miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Bu sıcaklık değerinde at.%1.35 Ag içeren MoN-Ag kaplamada hiç bir aşınma izine rastlanmazken, %24 Ag içeren kaplamadaki aşınmanın önemli derecede azaldığı görülmüştür.

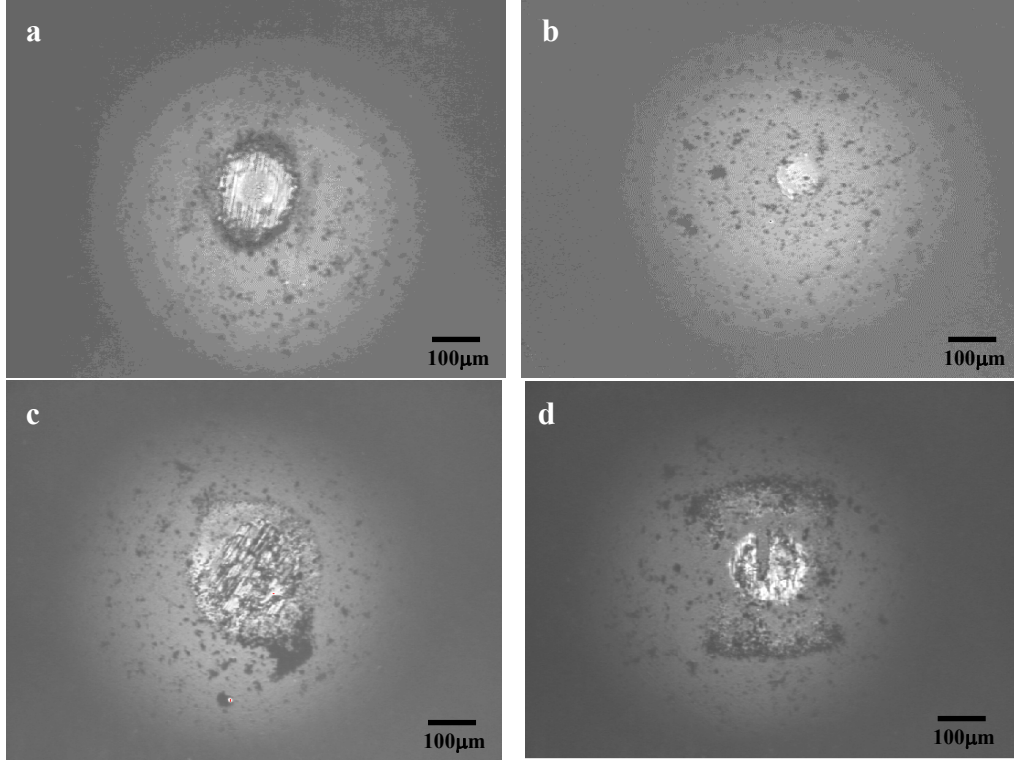
Mo_2N kaplamalara oda sıcaklığında karşıt malzeme olarak Al_2O_3 top kullanılarak yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği Şekil 6.65.'te verilmiştir. Yapıya at.%0.5 Ag ilavesiyle kaplamada meydana gelen aşınmada ciddi bir azalma olduğu görülmektedir. Yüksek Ag içeren kaplamalarda ise MoN kaplamalara benzer olarak aşınma miktarları oldukça fazladır (Şekil 6.66).



Şekil 6.65: Mo₂N-Ag kaplamalar için oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık: 22°C, Bağıl nem=47±4%).

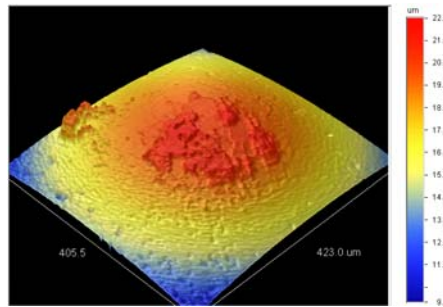


Şekil 6.66: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo₂N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%).



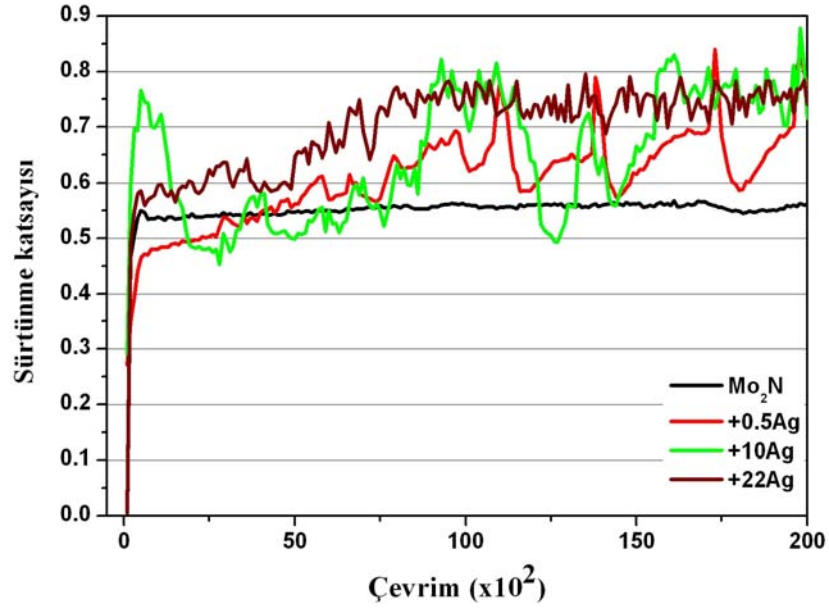
Şekil 6.67: Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo_2N -Ag kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo_2N b) %0.5 Ag içerikli Mo_2N c) %10 Ag içerikli Mo_2N d) %22 Ag içerikli Mo_2N .

Oda sıcaklığında yapılan kazımalı aşınma testi sonrasında Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınmalar Şekil 6.67.'da verilmiştir. En fazla aşınma katkısız Mo_2N kaplamada görülmektedir. %0.5 Ag içeren kaplamada stabil bir sürtünme katsayısı değeri görülmekte, buna bağlı olarak kaplamada ve topta önemli bir aşınma görülmemektedir. Yüksek Ag içeren kaplamalarda aşınmalar incelendiğinde oldukça derin aşınma izleri görülmüştür. Karşıt malzemelerde ise aşınma değil sıvanma meydana geldiği görülmektedir. Aşağıda %10 Ag içeren kaplamaya karşı kullanılan Al_2O_3 topta meydana gelen sıvanmanın 3 boyutlu profilometre görüntüsü (Şekil 6.68) verilmiştir.

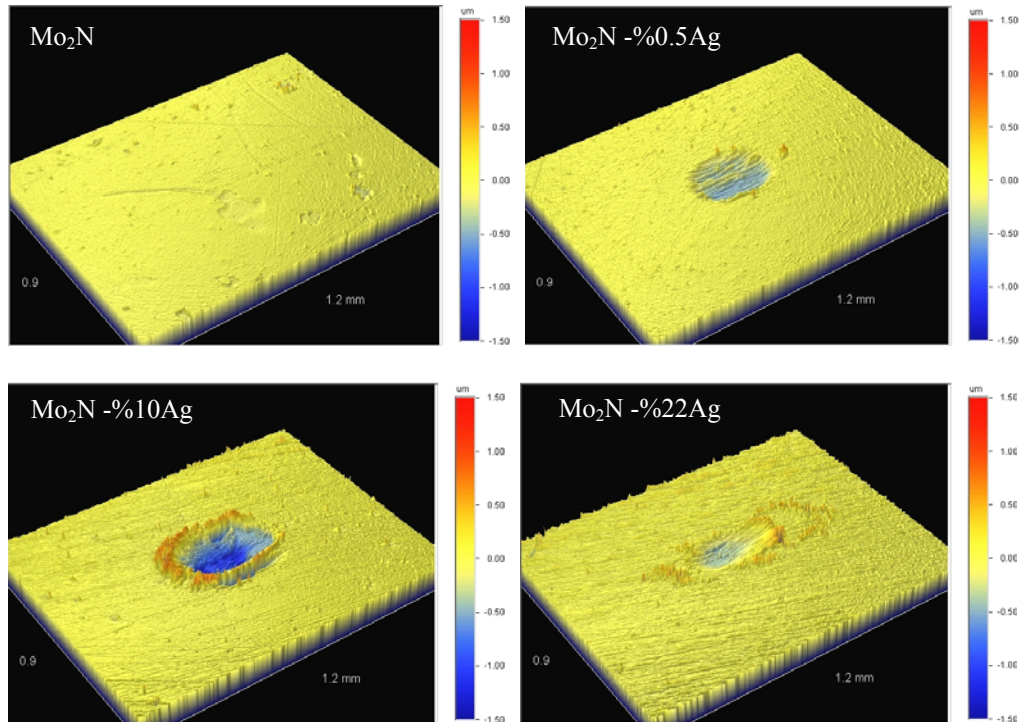


Şekil 6.68. %10 Ag içeren Mo_2N kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 topta meydana gelen sıvanmanın üç boyutlu optik profilometre görüntüsü.

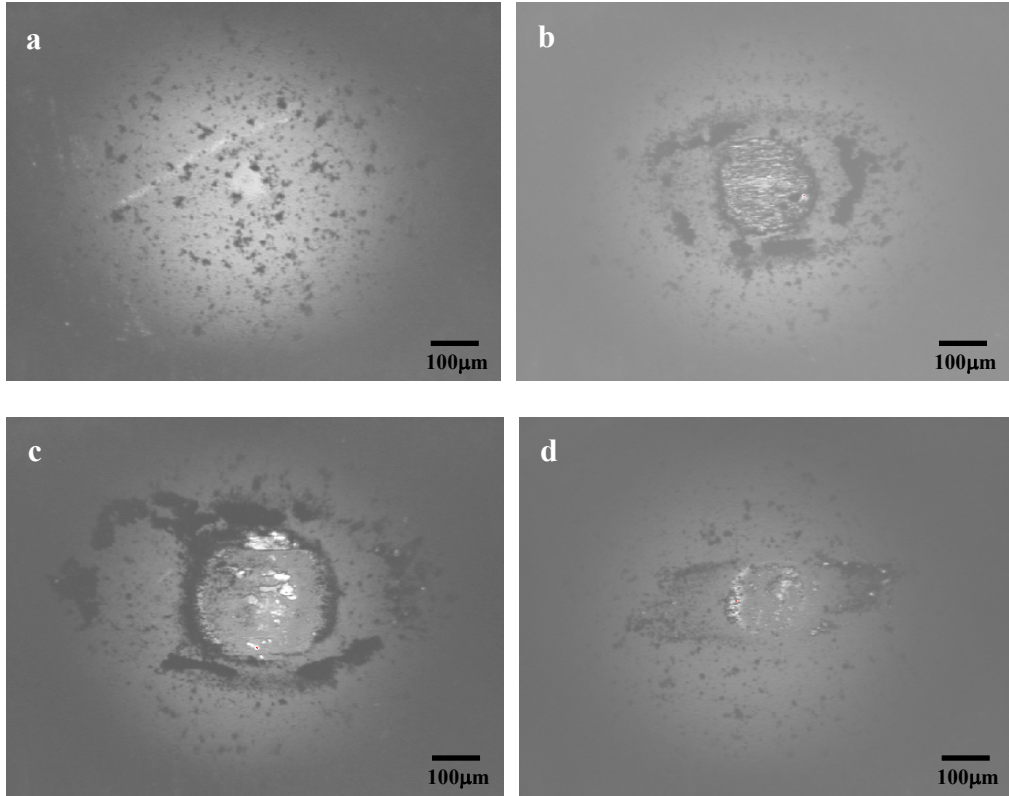
50°C de yapılan kazımalı aşınma deneylerinde en düşük sürtünme katsayısı ve en düşük aşınma miktarları, katkısız Mo₂N kaplamalarda görülmüştür (Şekil 6.69-6.70). Diğer kaplamaların oda sıcaklığında 0.4-0.6 aralığında olan sürtünme katsayısı değerleri sıcaklığın 50°C'ye çıkmasıyla 0.6-0.8 aralığına yükselmiştir.



Şekil 6.69: Mo₂N-Ag kaplamalar için 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%).



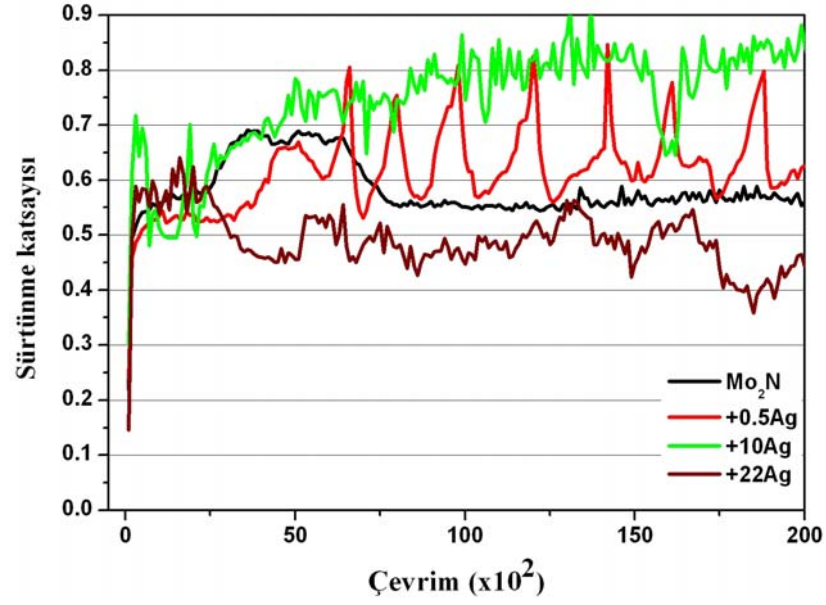
Şekil 6.70: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo₂N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=1mm, sıcaklık 50±3°C, Bağıl nem=47±4%).



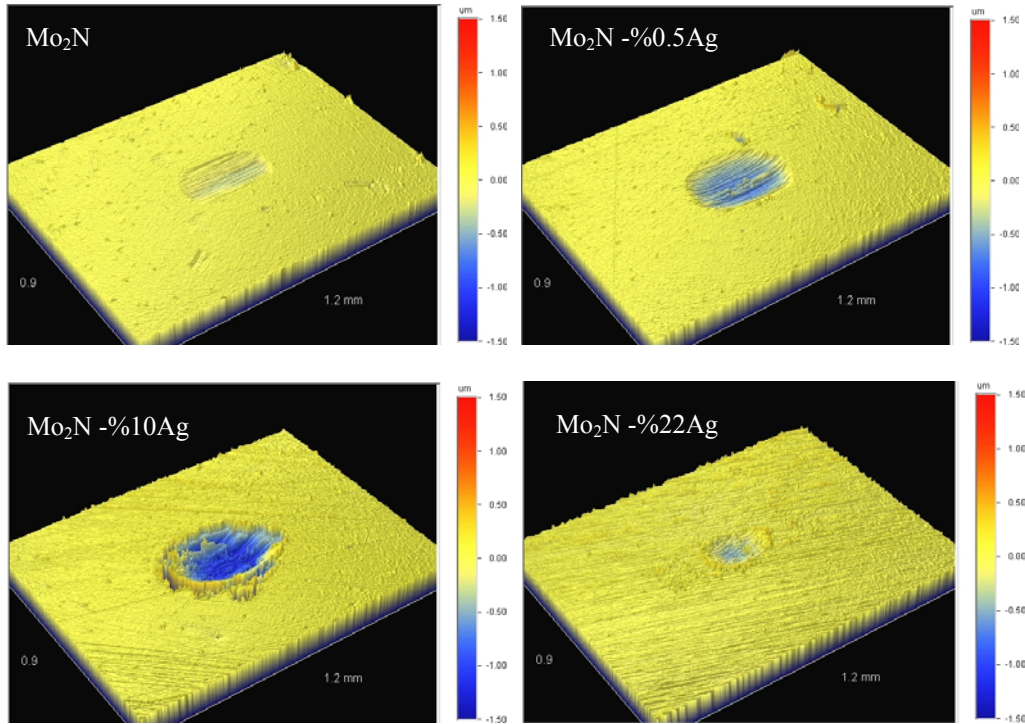
Şekil 6.71: 50°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

Bu sıcaklık şartlarında toplarda önemli bir aşınmanın meydana gelmediği Şekil 6.71’de görülmektedir. Ag içeren kaplamalarda görülen izler, oda sıcaklığındakine benzer şekilde kaplamanın yüzeye sıvanması sonucunda oluşmuştur.

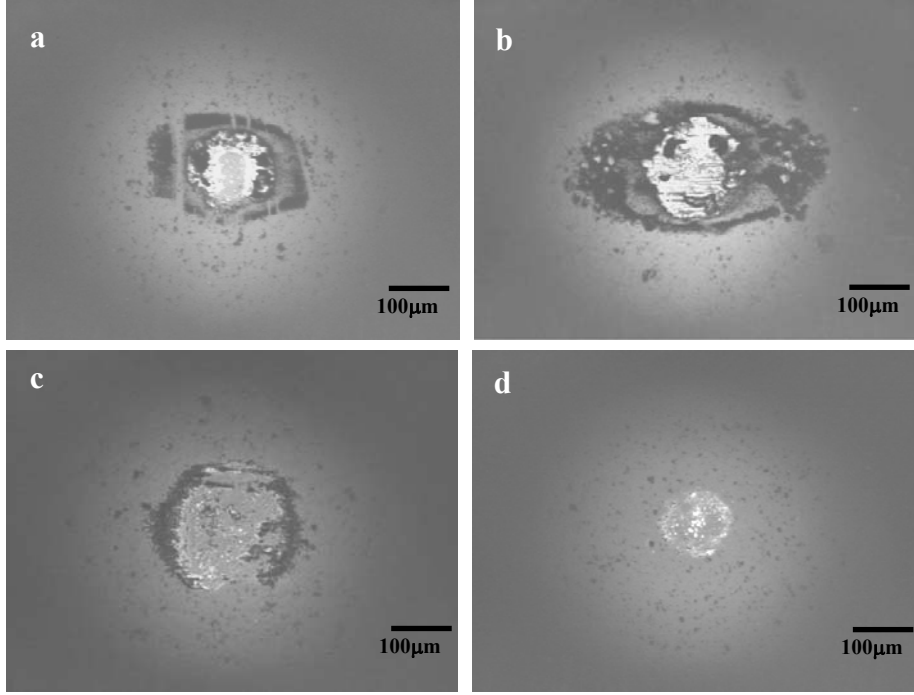
100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde diğer sıcaklıklardakinden farklı olarak en düşük sürtünme katsayısı değeri, en yüksek Ag içeren kaplamada görülmüştür (Şekil 6.72). %10 Ag içeren kaplamada ise en yüksek sürtünme katsayısı ve en fazla aşınma dikkat çekmektedir (Şekil 6.73). Karşıt malzemede meydana gelen aşınmalar açısından da yine bu sıcaklık değeri için en iyi kaplamanın at.%24 Ag içeren Mo₂N-Ag kaplama olduğu söylenebilir (Şekil 6.74).



Şekil 6.72: Mo₂N-Ag kaplamalar için 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda elde edilen çevrim sayısı-sürtünme katsayısı grafiği (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%).



Şekil 6.73: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonrası Mo₂N-Ag kaplamalardaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Deney şartları Yük=2N sabit, f=10Hz, t=100µm, sıcaklık 50°C, Bağıl nem=47±4%).



Şekil 6.74: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneylerinde Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara farklı sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda kaplamalarda meydana gelen aşınma miktarları aşağıdaki Tablo 6.5'te sıralanmıştır. Tablodan da görülebileceği üzere tüm sıcaklıklarda en başarılı sonuçlar, Ag katkısı olmayan ve en yüksek sertlik değerlerine sahip olan MoN kaplamalardan elde edilmiştir.

Tablo 6.5: Farklı sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda kaplanmış disklerde meydana gelen aşınma ve maksimum iz derinliği.

Kaplama	O.S.		50°C		100°C	
	Derinlik (µm) (maks.)	Aşınma hacmi (µm ³)	Derinlik (µm) (maks.)	Aşınma hacmi (µm ³)	Derinlik (µm) (maks.)	Aşınma hacmi (µm ³)
MoN	0.091	223.44	0.061	114.34	0	0
+1.35Ag	0.288	3.52E+03	0.951	7.56E+03	0	0
+8Ag	0.964	9.04E+03	0.852	4.58E+03	0.807	1.83E+04
+24Ag	1.768	2.86E+04	1.77	2.81E+04	0.28	2.01E+03
Mo2N	0.257	1.80E+03	0	0	0.274	4.23E+03
+0.5Ag	0	0	0.54	1.42E+04	0.629	2.46E+04
+10Ag	1.25	2.49E+04	1.13	3.37E+04	1.201	4.46E+04
+22Ag	1.517	2.23E+04	0.349	7.37E+03	0.498	2.08E+03

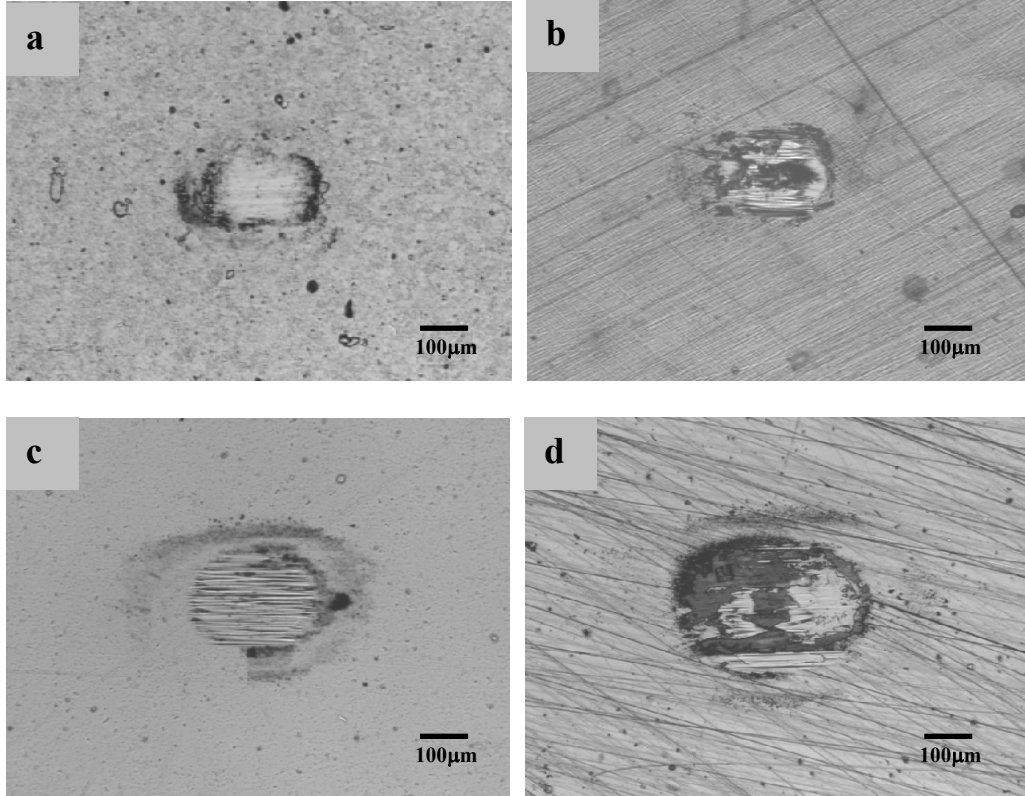
Kazımalı aşınma deneylerinde iki malzeme yüzeyinin sürekli teması sonucunda lokal olarak oluşan sıcaklıklar, daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Ayrıca yüzeylerin birbirine olan adezyonu sürtünme ve aşınma özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Ag ilavesi edilen MoN ve Mo₂N kaplamaların kazımalı aşınma deneyleri sonucunda;

- 1) Katkısız MoN kaplamalar oda sıcaklığı, 50°C ve 100°C yapılan tün deneyler sonucunda Mo₂N kaplamalardan daha yüksek aşınma dayancı göstermişlerdir. Yüksek sertliğe sahip MoN kaplamada, oda sıcaklığında yapılan deney haricindeki deneylerde hiçbir aşınma izi görülmemektedir. Sadece oda sıcaklığında, kaplama yüzeyinde derinliği olmayan çizikler meydana gelmiştir.
- 2) Tüm MoN-Ag kaplamalardaki aşınma miktarlarında artan sıcaklığa bağlı olarak azalma olduğu görülmektedir. Kazımalı aşınma deneylerinde mekanik özellikler açısından daha üstün özelliklere sahip olan MoN-Ag kaplamalardaki aşınma mekanizması, numunelerden alınan metal mikroskobu görüntülerinden de görüleceği gibi tam kayma şeklindedir(Şekil 6.75.a). Artan Ag içeriğine bağlı olarak deney sırasında karşıt malzemeye sıvanma ve bunun sonucu olarak yapışmalı kayma (stick slip) sistemi baskın hale gelmektedir. Ag içeriğinin yüksek olduğu durumda oda sıcaklığındaki aşınmalar oldukça yüksek olmasına rağmen, sıcaklığın artmasıyla Ag'ün yumuşaması ve tribolojik olarak meydana gelen farklı oksit ve oksinitrür yapıları, aşınmanın azalmasına neden olmuştur.

Mo-N-Ag kaplamalara yapılan kazımalı aşınma deneylerinde karşıt malzemelerde aşınmadan daha çok Ag'ün sıvanması sonucunda birikimlerin olduğu görülmektedir.

Kazımalı aşınma sistemlerinde kaplamanın ömrünü etkileyen en önemli faktör başlangıç çatlak oluşumudur[109]. Bu nedenle kaplamanın elastik özellikleri ve kırılma tokluğu kazımalı aşınma özelliklerini önemli derecede etkiler. Aşınma izleri incelendiğinde temas bölgesinde eliptik kazımalı aşınma izleri görülmektedir. Bu izler üzerinden üç farklı bölgenin varlığından söz edilebilir[109]. Birincisi; Yapışma bölgesi: temas eden yüzeylerin merkezinde bulunur. Etrafında mikro kaymalar sonucu oluşan aşınma parçacıkları mevcuttur. 2- Tam kayma rejimi: temas

bölgesinin dışında oluşan aşınma rejimidir. Aşınma miktarı yük tekrar sayısı arttıkça artar. 3- Karışık rejim: bu rejimde yüksek yük tekrar sayısından sonra eliptik aşınma izi şeklini korumasına rağmen temas yüzeylerinde bozulma meydana gelir. Kesit incelemeleri yapıldığında bu bölgelerde tekrarlı plastik deformasyon sonucunda oluşan derin siyah bölgeler görülür. Karışık kazımalı aşınma bölgeleri, yapışma bölgelerinin hemen yanında yer alır.



Şekil 6.75: 50°C de yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri a)Katkısız MoN kaplama b) MoN-at.%8Ag Ag c) Mo₂N-at.%0.5Ag d) Mo₂N-at.%8Ag.

Şekil 6.75'te, 50°C de yapılan sürtünme ve aşınma deneyi sonucunda MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda meydana gelen aşınma izlerinin optik mikroskopta çekilen görüntüleri görülmektedir. Katkısız MoN kaplamadaki aşınma izinde aşınma tipi tam kayma rejimine uymaktadır. Kaplamanın yüksek sertliği nedeniyle önemli bir deformasyon görülmemektedir. Aynı deney şartlarında at.%8Ag ilave edilen kaplamada meydana gelen aşınma, katkısız MoN kaplamadan son derece farklıdır. Aşınma merkezi ve kenarlarında oluşan izler daha derin bir aşınmanın olduğunun göstergesidir. Yumuşak karaktere sahip olan Ag'ün karşıt yüzeye sıvanması sonucu artan adeziv kuvvetlerin etkisiyle aşınma şiddetlenmiştir. Sertliğin düşmesi nedeniyle

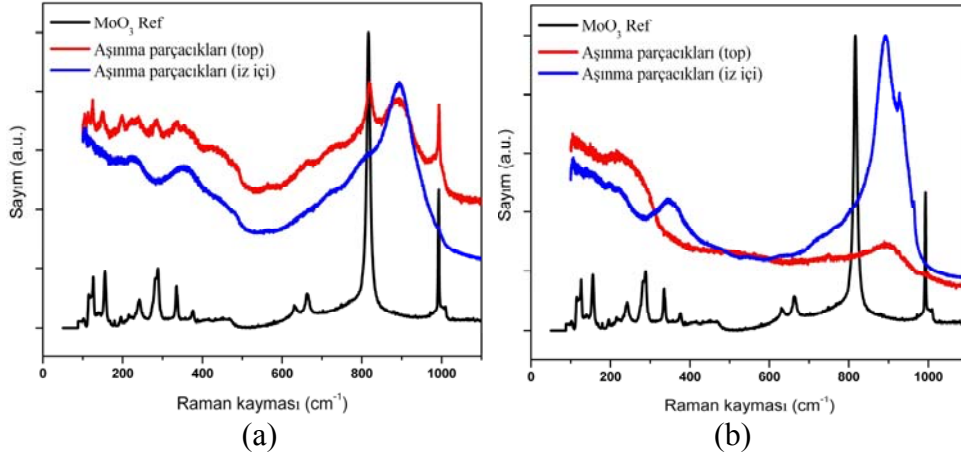
Mo₂N-at.%0.5Ag kaplamadaki aşınma, sert MoN kaplamaya kıyasla daha şiddetlidir (Şekil 6.75.c.). Mo₂N yapısına daha yüksek miktarda Ag ilave edilmesi ile Ag'nin karşıt malzemeye sıvanması ve bunun sonucu olarak kaplamada aşınma miktarında önemli artış görülmektedir (Şekil 6.75.d).

6.5.3.1 Sürtünme sonucu oluşan tribofilmlerin ve aşınma parçacıklarının tribolojik etkisi

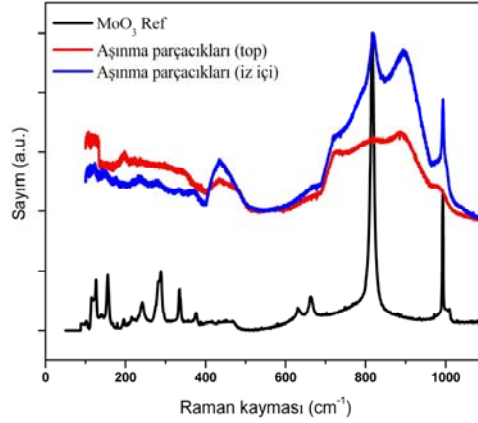
Atmosferik koşullarda çalışmanın kaçınılmaz bir sonucu olan oksitlenme, sürtünme ve aşınma sistemlerinde tüm aşınma özelliklerini etkiler. Oluşan aşınma ürünlerinin nanokristalin olması durumunda oldukça düşük sürtünme ve aşınma değerleri elde edilirken amorf karaktere sahip parçacıklar aşınmayı olumsuz yönde etkiler[104]. Ayrıca özellikle oluşan oksidin yumuşak veya tabakalı yapıya sahip olması gibi özellikleri tribolojik özellikler üzerinde olumlu etkiye sahiptir[33,110]. Bunun yanında yüzeyde oluşan oksit yapısının kararlı olması ve yüzeye adezyonu aşınmayı azaltmak adına önemli özelliklerdir.

Yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda oluşan aşınma parçacıkları mikro-Raman cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

MoO₃ yapısının tabakalı yapısı düşük sürtünme göstermesine sebep olmasına rağmen düşük mekanik özellikleri nedeniyle kolaylıkla aşınabilir. Kaplamalardan kopan aşınma parçacıkları incelendiğinde temel yapının α -MoO₃ açısından zengin olduğu görülmektedir(Şekil 6.76.a). Özellikle düşük sürtünme katsayısı ve aşınma görülen kaplamalarda Ag₂Mo₂O₇ ve MoO₃ yapısına uyan pikler görülmektedir. Kazımalı aşınma deneyleri sırasında düşük sürtünme katsayısı gösteren MoN-at.%24 Ag içeren kaplamaya ait aşınma izleri ve aşınma parçacıkları incelemesi sonucunda iz içerisinde 892cm⁻¹, 929 cm⁻¹ ve 971 cm⁻¹ dalga sayılarında Ag₂Mo₂O₇ yapıları ait pikler görülmektedir (Şekil 6.76.b). Burada görülen piklerde keskin bir çıkış değil geniş bir aralıkta oluşan pik yapısı görülmektedir. Bu genişleme bağ yapısında meydana gelen değişimlerin, tribolojik olarak oluşan stokiometrik olmayan oksit ve oksinitrür yapıların veya nanokristalin aşınma parçacıklarının oluşumunun bir göstergesi olabilir. Bunun sonucunda düşük sürtünmeler elde edilmiştir. Aşınma parçacıkları üzerinde yapılan inceleme sonucunda da β -MoO₃ yapıya ait 897cm⁻¹ bölgesinde geniş bir pik gözlenmektedir. β -MoO₃ yapısı sürtünme ve aşınma özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmaktadır.



Şekil 6.76: 100°C sıcaklıkta yapılan kazımalı aşınma deneyi sonucunda oluşan aşınma parçacıklarının mikro-Raman grafiği a) Mo₂N-at.%10 Ag b) MoN-at.%24 Ag.

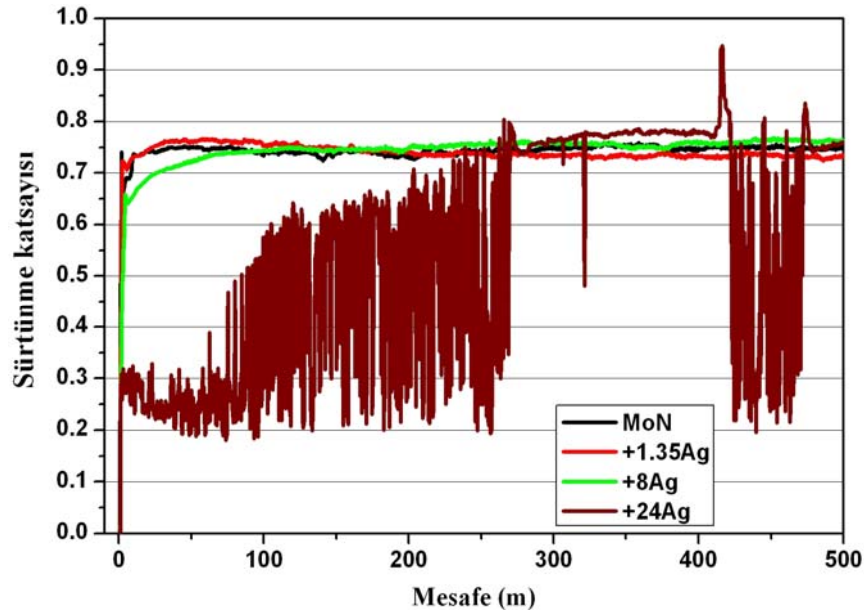


Şekil 6.77: 100°C sıcaklıkta yapılan sürtünme ve aşınma deneyi sonucunda Mo₂N-at.%22Ag kaplamada iz içinde oluşan ve kopan aşınma parçacıklarının mikro-Raman grafiği.

Ayrıca en az oluşan oksidin formu kadar önemli bir konuda oksidin yüzeye yapışmasıdır. Bu etki, en belirgin olarak sert-yumuşak fazın baskın olduğu yüksek Ag içeren kaplamaların 100°C’de yapılan deneylerinde görülmektedir. İz içerisinde α -MoO₃ ve Ag₂Mo₂O₇ yapısının aşınmadan kalması durumunda sürtünme ve aşınmada meydana gelen aşınma dikkat çekicidir. Şekil 6.77’de at.%22 Ag içeriğine sahip Mo₂N-Ag kaplamaya ait mikro-Raman grafiğinde iz içerisinde α -MoO₃ yapı ve beraberinde Ag₂Mo₂O₇ yapının bulunması aşınma özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Bu sıcaklıkta yapılan sürtünme ve aşınma deneylerinde Ag’ün yararlı etkisi özellikle yüksek sıcaklıklarda ve yüksek Ag içeren kaplamalarda görülmektedir. Şüphesiz aşınmalarda meydana gelen azalmanın bir diğer nedeni de özellikle yüksek sıcaklığın ve temas noktalarında meydana gelen lokal aşırı ısınmalarında etkisiyle Ag’ün yumuşamasıdır.

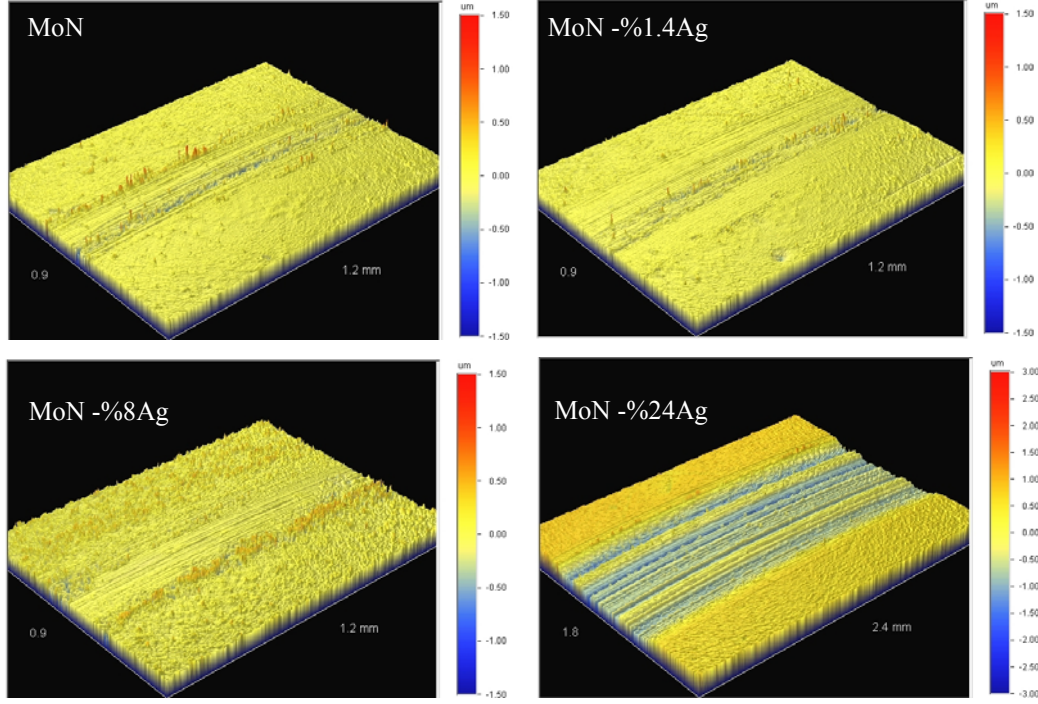
6.5.4 Kaplamaların çelik malzemelere karşı sürtünme ve aşınma davranışları

Gümüş ilavesinin karşıt yüzeyin aşınması üzerine etkisini incelemek amacıyla, kaplamadan daha yumuşak ve inert olmayan 440C çelik toplar kullanılarak 2N yük ve 20cm/s sabit hızda aşınma deneyleri yapılmıştır. MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamaların en yüksek gümüş içeriğine sahip olanlar haricindeki tüm kaplamalarda benzer sürtünme katsayısı değerleri gözlemlenmiştir. Aynı hızda ve yükte Al₂O₃ toplar kullanılarak yapılan deneylerle karşılaştırıldığında sürtünme katsayısı değerlerinin de oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 6.78). Kullanılan karşıt malzemenin oksitlenmesi ve hızlı bir şekilde aşınması sonucunda ortaya çıkan aşınma parçacıkları sürtünme özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu deney grubunda gümüşün yararlı etkileri toplardaki aşınmalar üzerinde görülebilir.

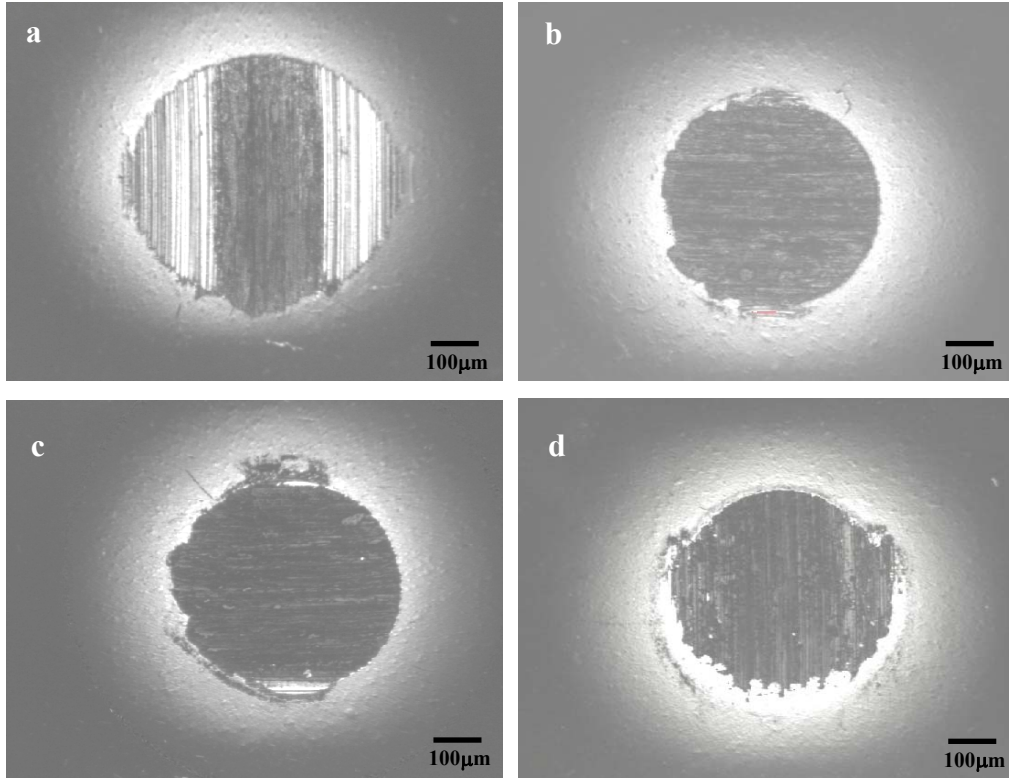


Şekil 6.78: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

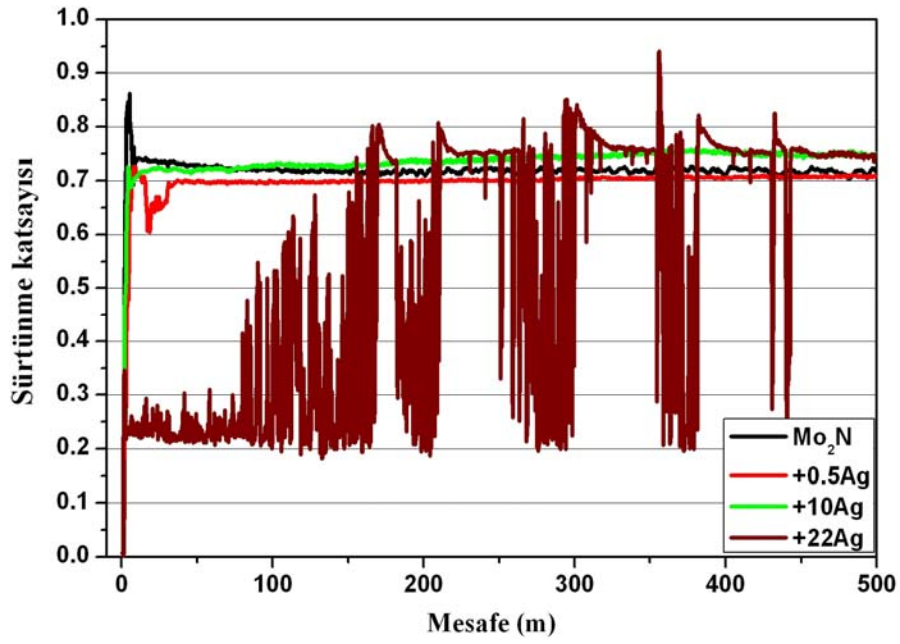
Katkısız MoN kaplamada kullanılan topta meydana gelen aşınma miktarı, yapıya gümüşün girmesiyle azalmıştır (Şekil 6.80). Yüksek gümüş içeren kaplama hariç, MoN-Ag kaplamalarda, aşınma deneyi sonucunda ciddi bir aşınma meydana gelmemiştir (Şekil 6.79). Benzer özellik Mo₂N-Ag kaplamalarda da görülmektedir. Her iki grupta da (yüksek Ag ilave edilen kaplamaları hariç) kaplama yüzeylerinde aşınma yok denecek kadar azdır. Toplardaki aşınma miktarları incelendiğinde en düşük aşınmanın %10 Ag içeriğine sahip Mo₂N-Ag kaplamaya karşı kullanılan topta, en yüksek aşınma miktarının ise katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan topta olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.79: MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: $22 \pm 2^\circ\text{C}$, bağıl nem: $47 \pm 4\%$).

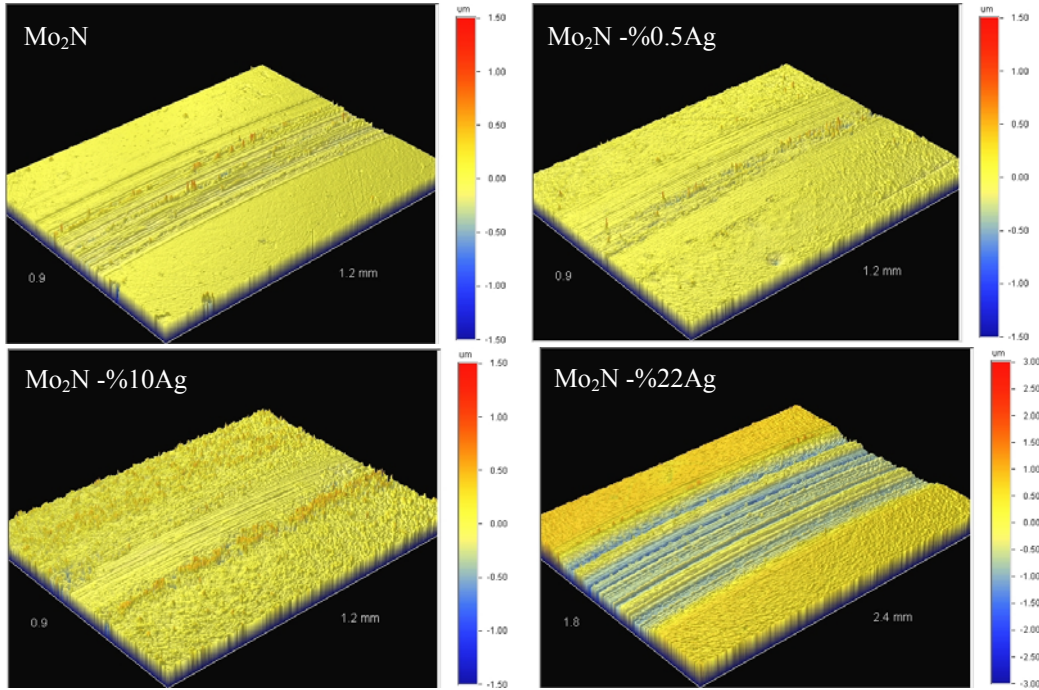


Şekil 6.80: Mo_2N -Ag kaplamalar için 440C toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo_2N b) %0.5 Ag içerikli Mo_2N c) %10 Ag içerikli Mo_2N d) %22 Ag içerikli Mo_2N .

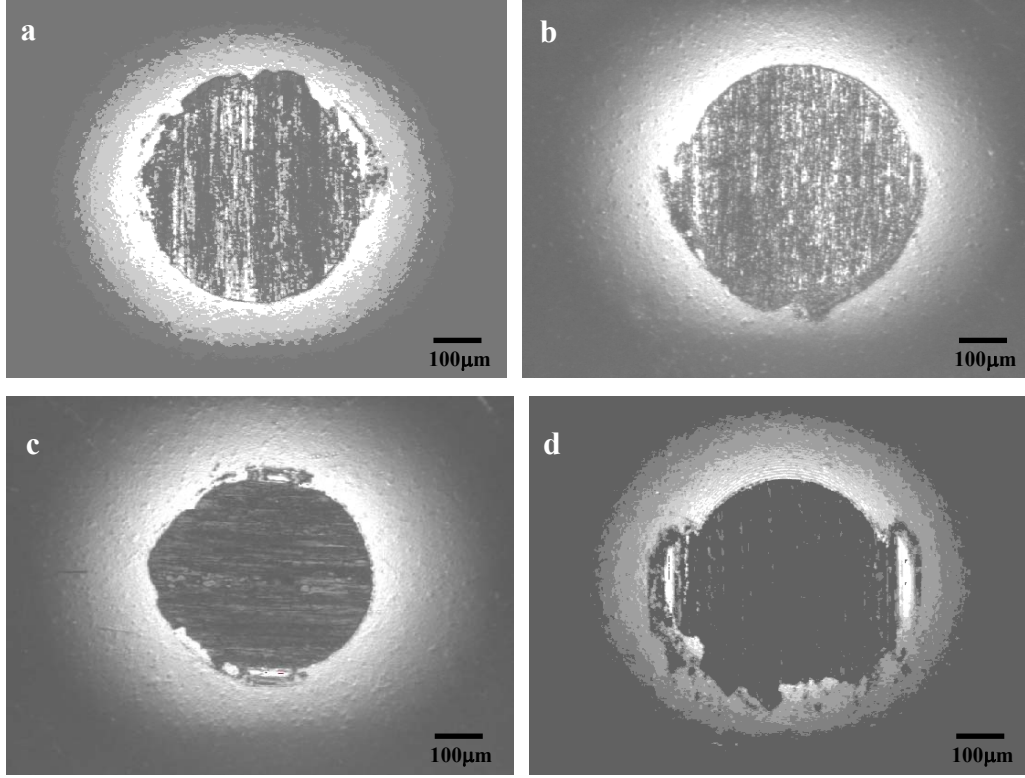


Şekil 6.81: Mo₂N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

Mo₂N-Ag kaplamalara 440C çelik top kullanılarak yapılan aşınma deneyi sonucunda oluşan sürtünme katsayısı-mesafe grafiği Şekil 6.81 de verilmiştir. Sürtünme katsayıları bu numune grubunda da oldukça yüksek değerlerdedir (0.7 mertebesinde). Kaplamalarda (Şekil 6.82) ve karşıt malzemelerde (Şekil (6.83)) meydana gelen aşınma miktarları da MoN-Ag kaplamalara benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.82: Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: 440C, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%).



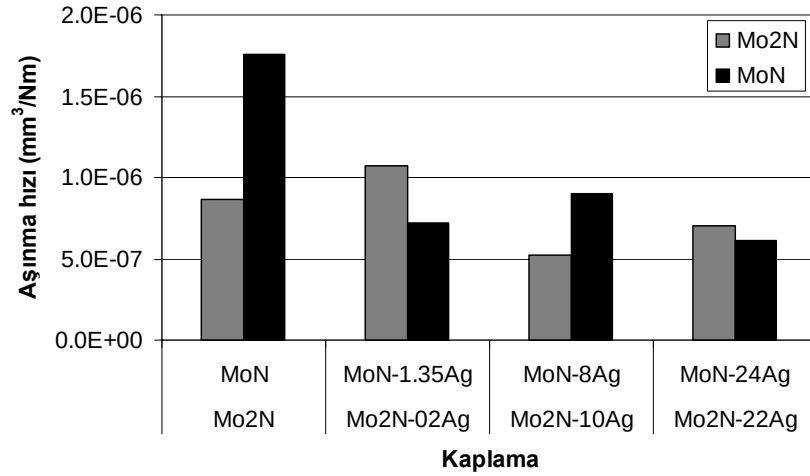
Şekil 6.83: Mo₂N-Ag kaplamalar için 440C toplarda oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b)%0.5 Ag içerikli Mo₂N c)%10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

440C çelik top kullanılarak yapılan tek yönlü kayma deneyleri sonucuna malzemelerde meydana gelen aşınma izlerinin mikro-Raman kullanılarak incelenmesi sonucunda oluşan aşınma parçacıklarının büyük çoğunluğunun demir oksite ait olduğu görülmüştür. Kaplama üzerinde oluşan aşınma izlerinde ise Al₂O₃ top kullanılarak yapılan tek yönlü aşınma deneylerine benzer olarak MoO₃ ve karışık gümüş molibdat yapısında oluşumlar gözlenmiştir.

Yapıya ilave edilen Ag'ün faydalı etkisi en belirgin olarak MoN kaplamalarda görülmektedir. MoN yapısına at.%1.35 Ag ilavesi ile aşınma miktarı $1.7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ değerinden $7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ değerine inmiştir.

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda 440C çelik topa karşı yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda disklerde önemli bir aşınma gözlenmemiştir. Yalnızca yüksek Ag içeren kaplamalarda bir miktar aşınma vardır. At.%24Ag içeren MoN-Ag kaplamada meydana gelen aşınma kaybı $58.5 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ iken at.%22Ag içeren Mo₂N-Ag kaplamada $22.86 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ değerindedir. Sürtünme katsayısı-mesafe grafikleri incelendiğinde aradaki farklılığın nedeni görülmektedir. MoN kaplamada şiddetli aşınma 260-415m arasında meydana gelmiştir. Mo₂N kaplamada ise deney sırasında

oluşan oksit ve bileşik yapıların sürekliliğini devam ettirmesi sonucunda aşınma miktarında MoN kaplamaya oranla daha düşük değerlerdedir.



Şekil 6.84: MoN-Ag ve Mo2N-Ag kaplamalara karşı kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınma kaybı (Yük: 2N sabit, hız: 20cm/s, sıcaklık: 22±2°C, bağıl nem: 47±4%).

440C karşıt malzeme kullanılarak yapılan tek yönlü aşınma deneyi sonucunda;

- 1) Kaplamalarda meydana gelen aşınmalar: Alumina karşıt malzemeye karşı yapılan deneylere benzer olarak, yüksek Ag içeren kaplamalar dışındaki kaplamalarda sığ çizikler dışında önemli bir aşınma izi görülmemektedir.
- 2) Ag ilave edilmemiş MoN ve Mo₂N kaplamalara karşı kullanılan toplarda meydana gelen aşınmalar incelendiğinde, MoN kaplamaya karşı kullanılan topta meydana gelen aşınma miktarı Mo₂N kaplamadakinden iki kat daha fazla olduğu görülmektedir. Yüksek sertliğe sahip MoN yapısı, karşıt yüzeyde meydana gelen aşınmanın da yüksek olmasına sebep olmuştur.
- 3) MoN kaplamalara az miktarda (at.%1.35) Ag ilavesi ile karşıt malzemenin aşınma miktarında %60 lık bir azalma meydana gelmiştir. Ag içeriğine bağlı en belirgin düşüş bu kaplama tipinde görülmektedir.
- 4) Bu deney sisteminde alumina top kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneylerinden farklı olarak toplarda meydana gelen aşınma ve sonucunda oluşan oksit yapısı, sürtünme ve aşınma sisteminin karakterini belirlemektedir. Sürtünme sonucunda oluşan yumuşak demir oksit yapısı, toplarda aşınmanın artmasına sebep olmuştur.

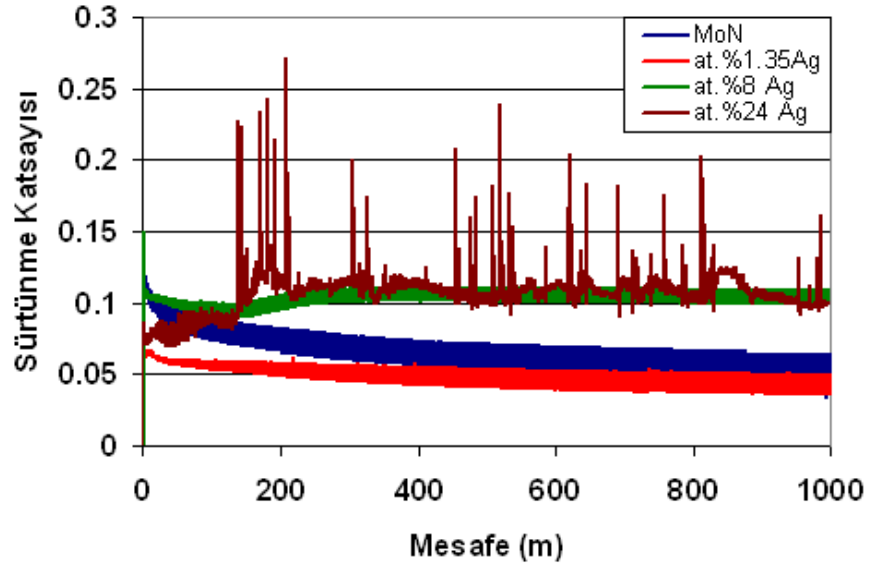
- 5) Toplardaki ve disklerdeki aşınmalar dikkate alındığında en başarılı sonuçlar at.%10Ag içeren Mo₂N-Ag kaplamalarda elde edilmiştir.

6.5.5 Yağlı ortamda yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri

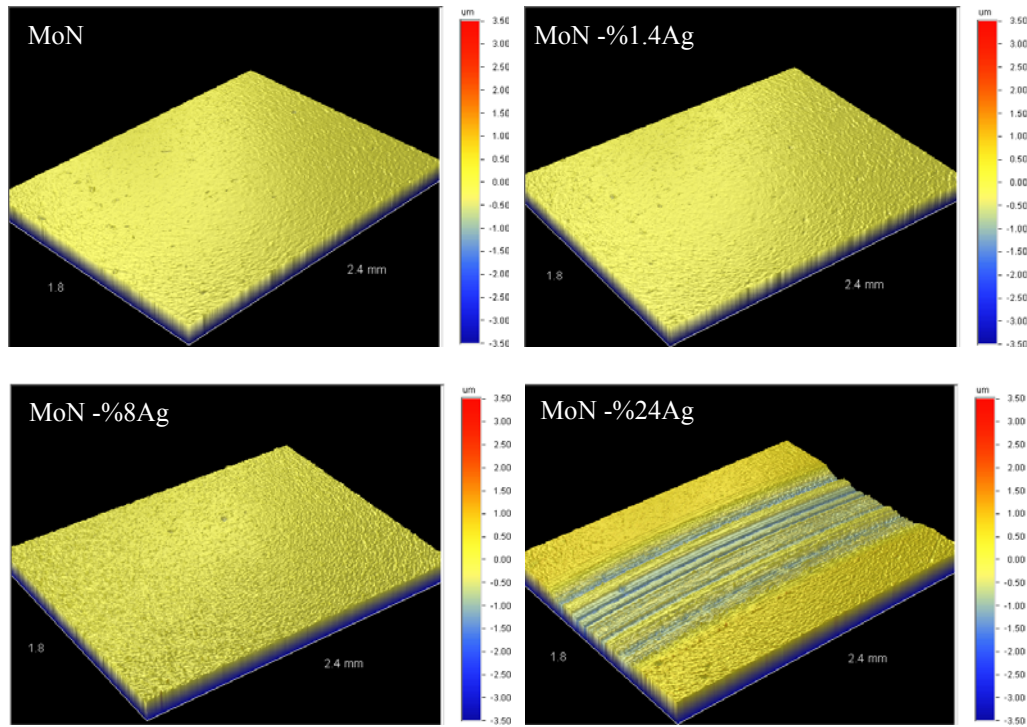
Kaplamaların sınır yağlama koşullarında sürtünme ve aşınma özelliklerinin incelenmesi amacıyla tam sentetik Mobil 0W/40 yağ, numuneler üzerine sadece ince bir film tabakası oluşturacak şekilde damlatma yoluyla uygulanmıştır. Karşıt malzeme olarak bir ucu 40cm eğrilik yarıçapına sahip M50 tipi çelik silindir malzemeler kullanılmıştır. Sınır yağlama koşullarının oluşturulabilmesi amacıyla hız 2cm/s, yük ise 20N olarak seçilmiştir. Her iki katkısız kaplama (MoN ve Mo₂N) deney grubunda da sürtünme katsayısı değerleri 0.1'ler seviyesindedir. Bu da sınır yağlama koşullarının sağlandığının göstergesidir. Ayrıca pimlerde meydana gelen aşınmada aradaki yağ filminin yırtıldığını ve sonuçta iki yüzeyin teması sonucunda sınır yağlama şartlarının oluştuğunu göstermektedir.

MoN-Ag kaplamalarda en düşük sürtünme katsayısı 1.35 Ag içeren kaplamada görülmüştür (Şekil 6.85). Katkısız MoN kaplamada da düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Fakat bunun asıl nedeni pimlerde meydana gelen aşınmalar (Şekil 6.87) incelendiğinde daha iyi anlaşılabilir. MoN kaplamaya karşı kullanılan pimde meydana gelen aşınmadan dolayı pimin uç kısmı eğriliğini kaybetmiş, bunun sonucu olarak temas sistemi nokta temas olmaktan çok yüzey teması haline gelmiştir. Bunun sonucu olarak arada oluşan yağ filmi sürtünme katsayısının düşmesine neden olmuştur. Ayrıca aşınma deneyleri sırasında bu katkısız MoN kaplama üzerinde yapılan deneylerde yağın renginin değiştiği, siyah renge dönüştüğü görülmüştür. Yağda katalitik reaksiyonların meydana gelip gelmediğini araştırmak amacıyla aşınma deneyi sonrası yağara FT-IR incelemesi yapılmış ve yağda herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir. Daha sonra yapılan incelemede yağdaki renk değişiminin içerisinde disperse olan aşınma parçacıklarından kaynaklandığı görülmüştür. Aşınma nedeniyle oluşan küçük boyutlu parçacıkların ara yüzeyde hareketi sonucunda da sürtünme katsayısında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Kaplama yüzeylerindeki aşınmalar incelendiğinde de diğer deney sonuçların benzer olarak yüksek gümüş içerikli kaplama hariç diğer tüm kaplamalarda hiçbir aşınma izine rastlanmamıştır (Şekil 6.86). Yüksek gümüş içeren kaplamada ise mekanizma tersine çalışmış, pim üzerinde herhangi bir aşınma oluşmazken, kaplamada ciddi bir

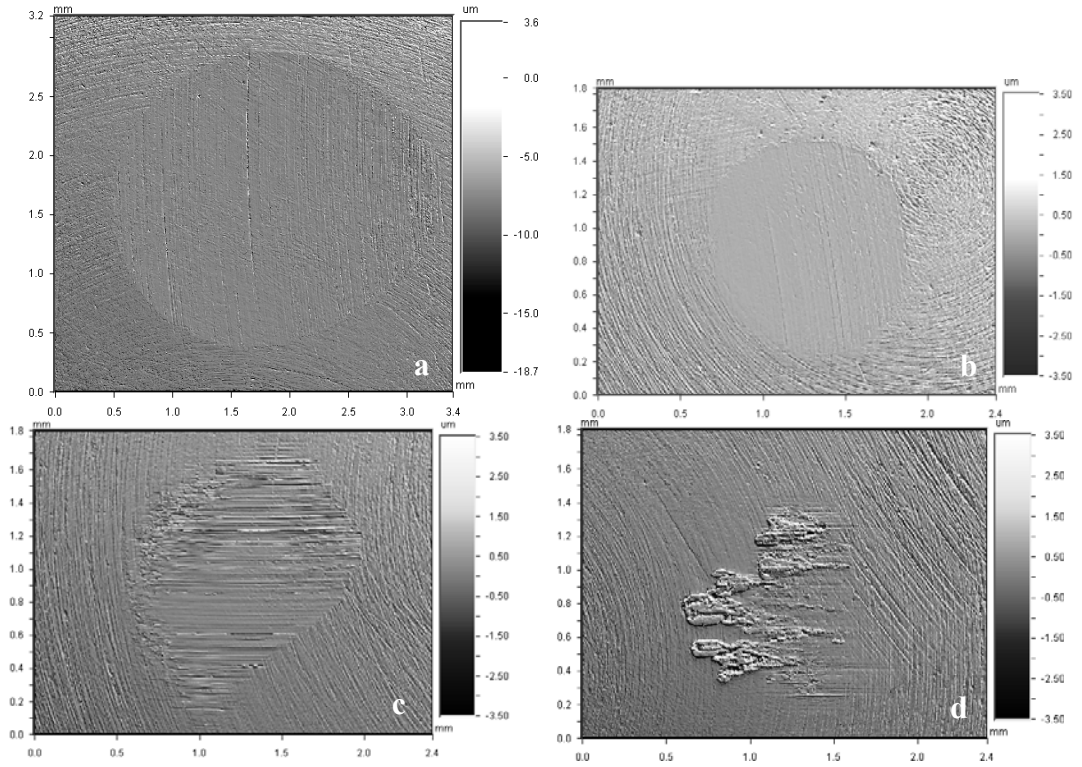
aşınma görülmüştür. Pimden alınan optik fotoğraf ve üç boyutlu fotoğrafta bu kaplamadan yüzeye sıvanan Ag parçacıkları görülmektedir.



Şekil 6.85: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2 cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik).

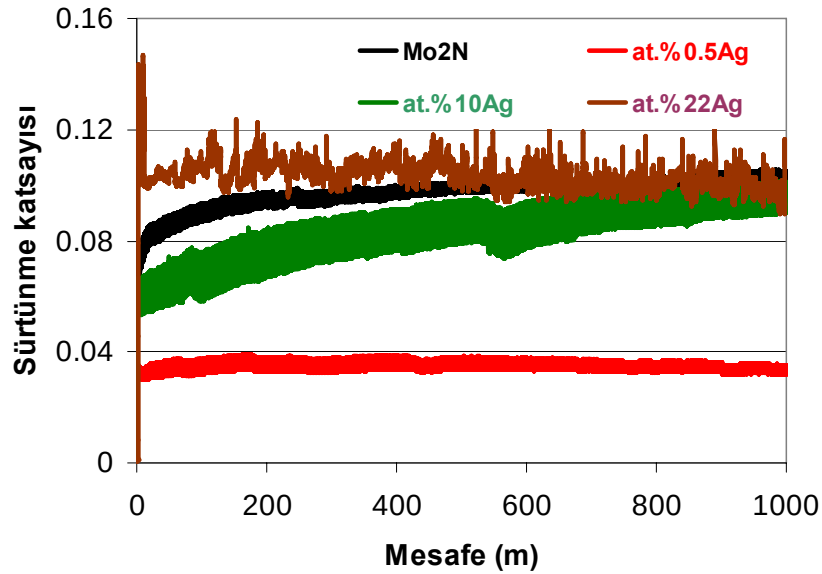


Şekil 6.86: MoN-Ag kaplamaların yağlı ortamdaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü. (Yük: 20N sabit, hız: 2 cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik).

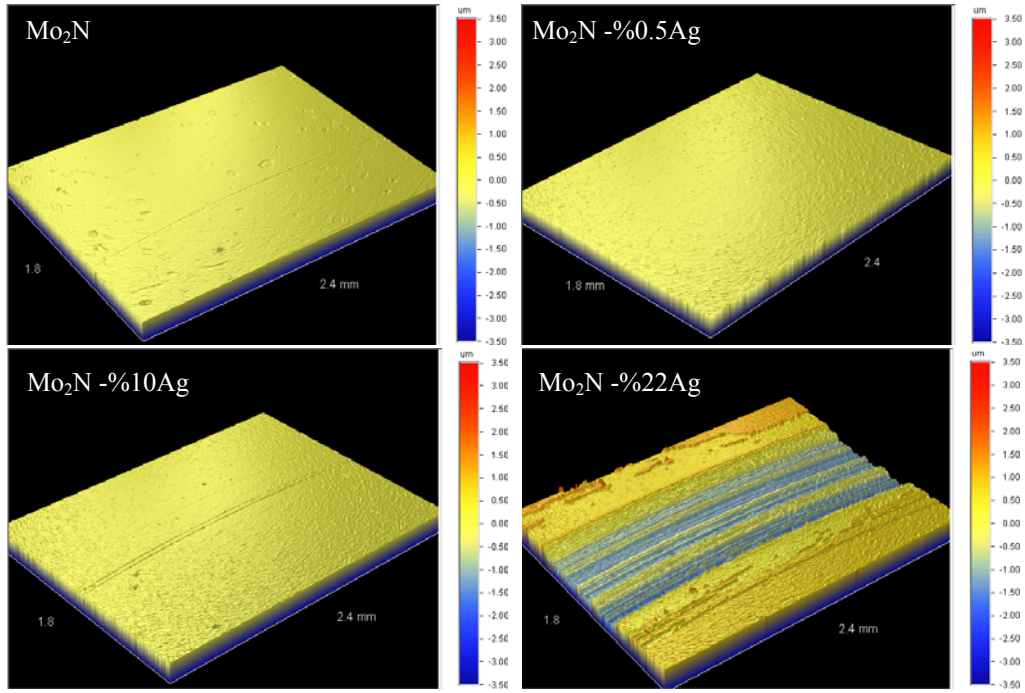


Şekil 6.87: MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN (iz 5x büyütmede tam olarak görülemediği için 2.5x büyütme kullanılmıştır) b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

Mo₂N-Ag kaplama grubunda en düşük sürtünme katsayısı değeri %0.5 Ag içeren kaplamada tespit edilmiştir (Şekil 6.88). Diğer tüm kaplamaların kararlı durumdaki sürtünme katsayısı değerleri 0.1 civarındadır.

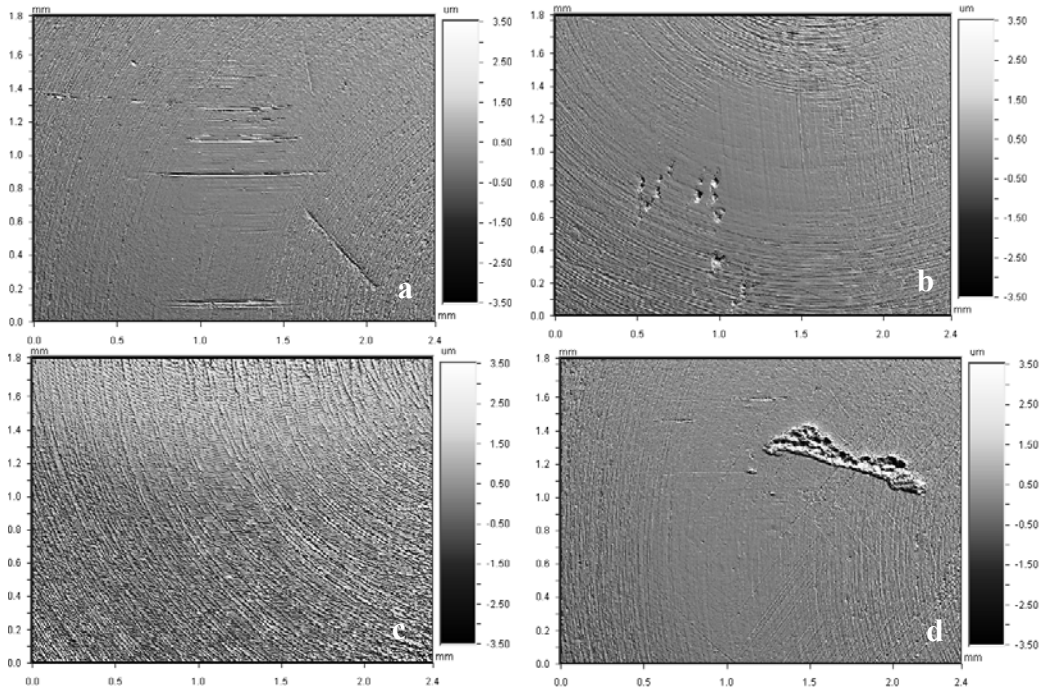


Şekil 6.88: Mo₂N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2 cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik).

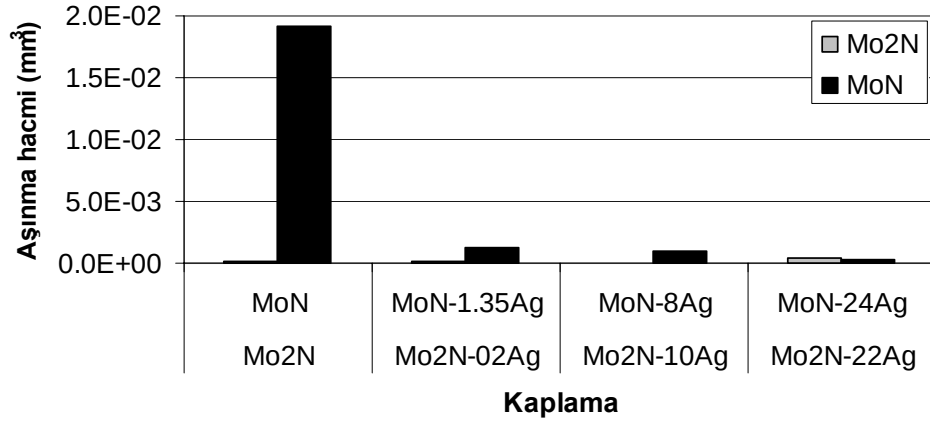


Şekil 6.89: Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:0W40 Mobil tam sentetik).

Mo₂N-Ag kaplamalarda aşınma testi sonucunda (yüksek Ag içeren hariç) aşınma meydana gelmemiştir (Şekil 6.89). Karşıt malzemeler açısından ise aşınma miktarlarında çok ciddi bir azalma dikkat çekmektedir (Şekil 6.90).



Şekil 6.90: Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf Mo₂N b)%0.5 Ag içerikli Mo₂N c)%10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.



Şekil 6.91: Yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, 0W40 Mobil Yağ, sınır yağlama koşulları).

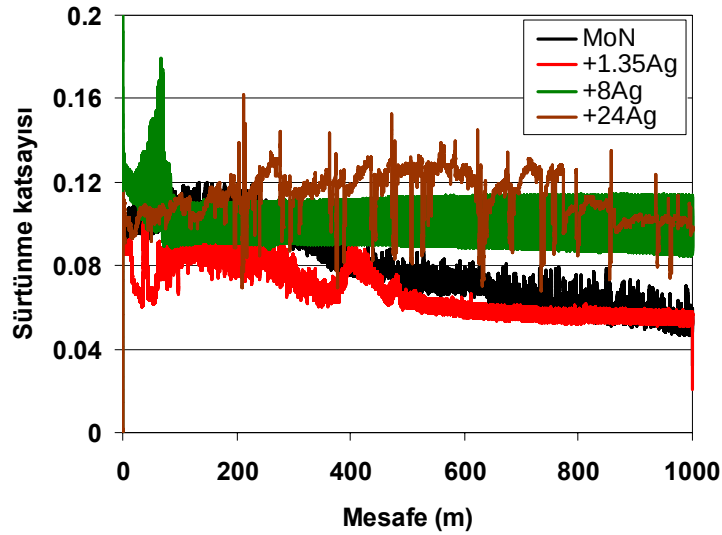
Yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar açısından MoN ve Mo₂N kaplamaları arasında çok önemli farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 6.91). MoN kaplamalarda özellikle Ag ilave edilmemiş saf MoN kaplamadaki aşınma miktarı, diğer tüm kaplamalardan çok daha yüksektir ($1.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$). Bu kaplamaya %1.35 gibi düşük bir oranda Ag ilavesi ile karşıt yüzey aşınmasında önemli bir azalma (15 kat) meydana gelmiştir ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$). %8 Ag içeren kaplamada da saf MoN ile karşılaştırıldığında yine oldukça düşük bir karşıt yüzey aşınması görülmektedir. Mo₂N kaplamalarda ise karşıt yüzeyde önemli bir aşınma görülmemektedir. Sadece katkısız Mo₂N kaplamaya karşı kullanılan pimde birkaç çizik mevcuttur. Her iki kaplama grubunda da yüksek Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan pimlerde aşınma yoktur. Bu kaplamalara karşı kullanılan pimler incelendiğinde yüzeylerinde sıvanmış gümüş tespit edilmiştir. Yüksek gümüş içeriğine sahip kaplamalar hariç diğer tüm kaplamalarda yağlı deneyler sonunda önemli bir aşınmanın meydana gelmediği görülmektedir. Yüksek Ag içeren kaplamalardaki aşınmalar incelendiğinde ise MoN grubundaki kaplamanın Mo₂N grubundaki kaplamadan daha az aşınma izine sahip olduğu görülmektedir.

Yüksek yükleme altında yapılan yağlı deneyler sonucunda Mo₂N-Ag kaplamalarının (yüksek Ag içeren hariç) sürtünme katsayısı ve karşıt yüzey aşınması açısından oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. MoN kaplamalarda deney sonrası aşınma izine rastlanmazken, karşıt yüzeylerde ciddi bir aşınmanın varlığı dikkat çekicidir. Gümüşün faydalı etkisi burada da göze çarpmaktadır. Az miktardaki Ag ilavesiyle karşıt yüzey aşınmaları oldukça azalmıştır. Buna rağmen Mo₂N-Ag

kaplamalarla kıyaslandığında MoN-Ag kaplamalar karşıt yüzeyde önemli aşınmaya sebep olmuştur.

Mo-N-Ag kaplamalarda Ag ilavesi ile değişen tribolojik özelliklerin nedenini incelemek amacıyla katkısız yağ kullanılarak aşınma deneyleri tekrar edilmiştir. Özellikle hiçbir aşınma izi görülmeyen Mo₂N-at.%10Ag kaplama için yapılan bu deneyler sonucunda kaplamada aşınma meydana gelmezken, karşıt malzemede şiddetli bir aşınma olduğu görülmektedir. Bu deneyler ışığında yapıya Ag ilavesi ile elde edilen yararlı etkinin, yağların içine ilave edilen katkı elemanları ile Ag'ün reaksiyonu sonucu oluşan tribokimyasal filminden kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

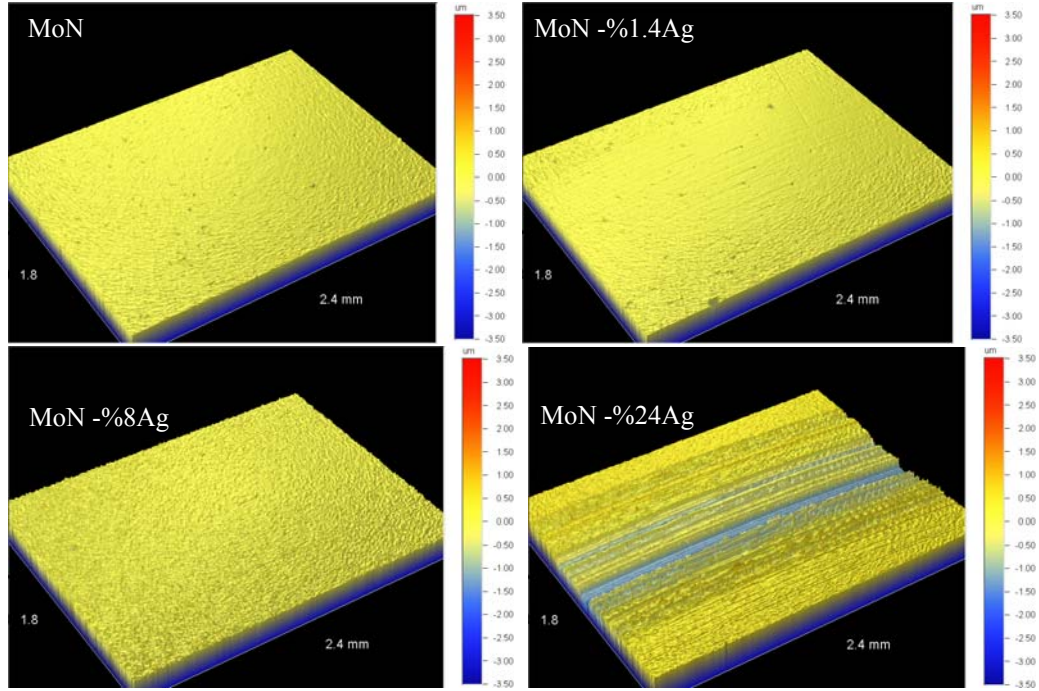
Yağlara ilave edilen yağ katkılarının sürtünme ve aşınma özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir[111]. Molibden esaslı kaplamalara eklenen Ag'ün katkılı yağlar kullanılarak yapılan sürtünme-aşınma deneylerinde bu etki açık bir şekilde görülmektedir. Bununla beraber, içinde herhangi bir katkı maddesi bulunmayan katkısız yağlar kullanıldığında, Ag'ün olumlu/olumsuz bir etkisinin olup olmadığını araştırmak amacıyla kaplamalara katkısız yağlar kullanılarak sürtünme ve aşınma deneyleri yapılmıştır.



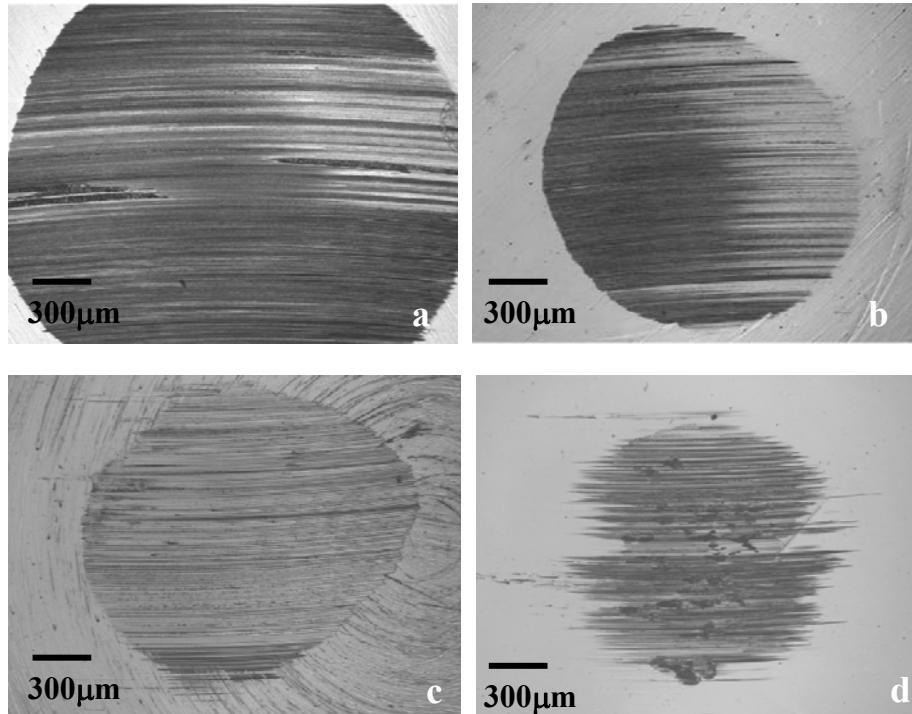
Şekil 6.92: MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ:PAO6 tam sentetik katkısız yağ).

MoN kaplamalarda katkısız yağla yapılan deneylerde en düşük sürtünme katsayıları katkısız MoN ve at.%1.35Ag içeren kaplamalarda elde edilmiştir (Şekil 6.92). Bu

kaplamalarda aşınma izlerine bakıldığında deney sonucunda hiçbir aşınmanın oluşmadığı görülmektedir(Şekil 6.93).

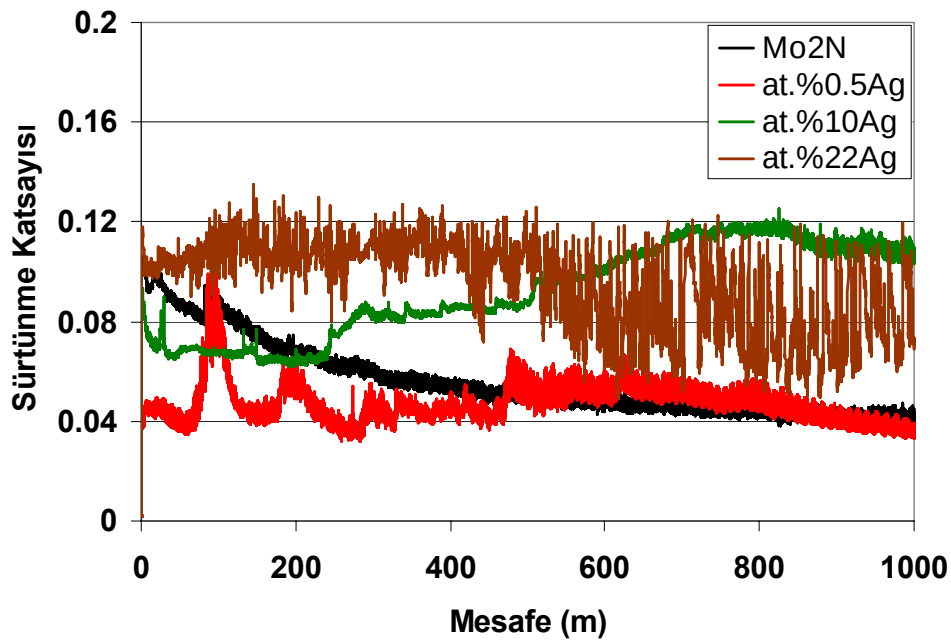


Şekil 6.93: MoN-Ag kaplamaların katkısız yağ ortamındaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: $22\pm 2^\circ\text{C}$, Yağ: PAO6 tam sentetik katkısız).



Şekil 6.94: Katkısız yağ kullanılarak yapılan aşınma deneylerinde MoN-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü. a) Saf MoN b) %1.35 Ag içerikli MoN c) %8 Ag içerikli MoN d) %24 Ag içerikli MoN.

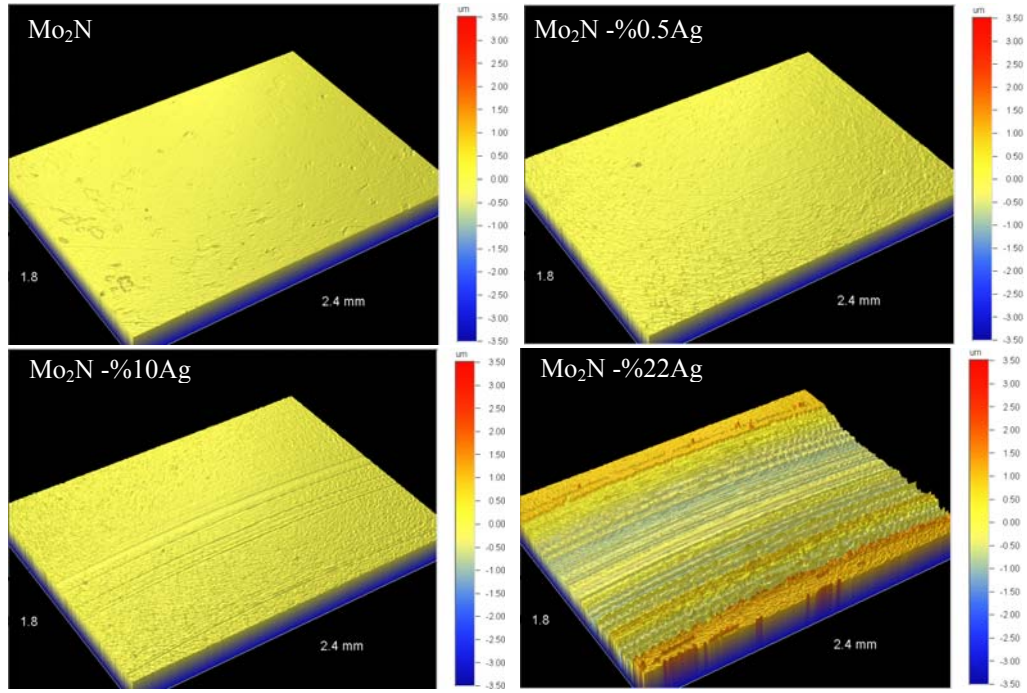
Sürtünme katsayısındaki düşüşün nedeni, karşıt malzeme olarak kullanılan pimler incelendiğinde kolayca anlaşılabilir(Şekil 6.94). Saf MoN ve at.%1.35Ag içeren MoN kaplamalara karşı kullanılan pimlerde, deney sonucunda ciddi bir aşınma olduğu görülmektedir. Pimlerde meydana gelen geniş çaptaki aşınma nedeniyle temas alanı artmakta, temas basıncı düşmekte ve bunun doğal sonucu olarak sürtünme katsayısı azalmaktadır. Ayrıca sürtünme-aşınma deneylerinde MoN kaplamaya karşı kullanılan pimdeki şiddetli aşınma nedeniyle yağ içerisinde kalan çok küçük boyutlu aşınma parçacıkları da sürtünme katsayısının düşmesine neden olmaktadır.



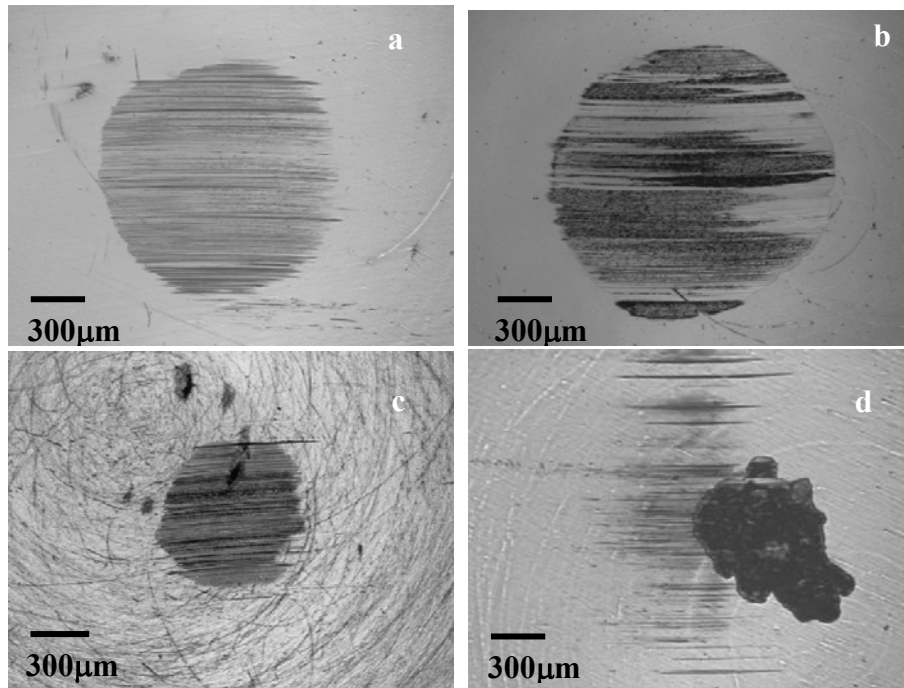
Şekil 6.95: Mo₂N-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ: PAO6 tam sentetik katkısız yağ).

Mo₂N kaplamalarda ki sürtünme katsayısı değerleri MoN kaplamalara benzerdir. Saf Mo₂N ve at.%0.5Ag içeren kaplamalarda sürtünme katsayısı başlangıçta yüksek seyretmekte, daha sonra 0.035-0.04 değerlerine kadar düşmektedir (Şekil 6.95). Bu kaplamalarda önemli bir aşınma görülmezken (Şekil 6.96) MoN kaplamalara benzer şekilde karşıt malzemelerde ciddi aşınma görülmektedir (Şekil 6.97). Bu kaplama grubunda sürtünme katsayısı yüksek olmasına rağmen karşıt malzemedeki aşınma-disk aşınması açısından en başarılı kaplamanın at.%10Ag içeren kaplamalar olduğu görülmektedir. Kaplamada oldukça sık birkaç çizik görülürken karşıt malzemedeki aşınma miktarında azalma oldukça belirgindir. Yüksek Ag içeren kaplamalarda

pimde meydana gelen aşınma miktarı çok az olmasına rağmen kaplamada oldukça derin aşınma izleri görülmektedir.

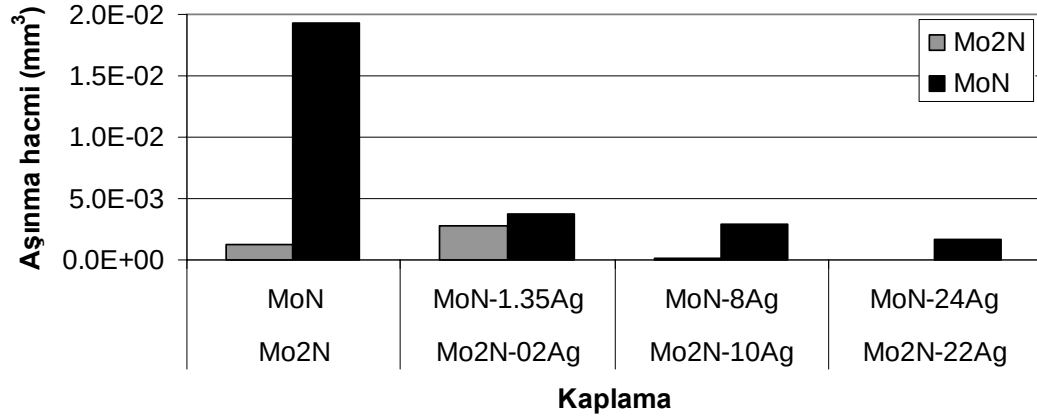


Şekil 6.96: Mo₂N-Ag kaplamaların katkısız yağ ortamındaki aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü (Yük: 20N sabit, hız: 2cm/s, karşıt yüzey: M50 Pim, sıcaklık: 22±2°C, Yağ: PAO6 tam sentetik katkısız).

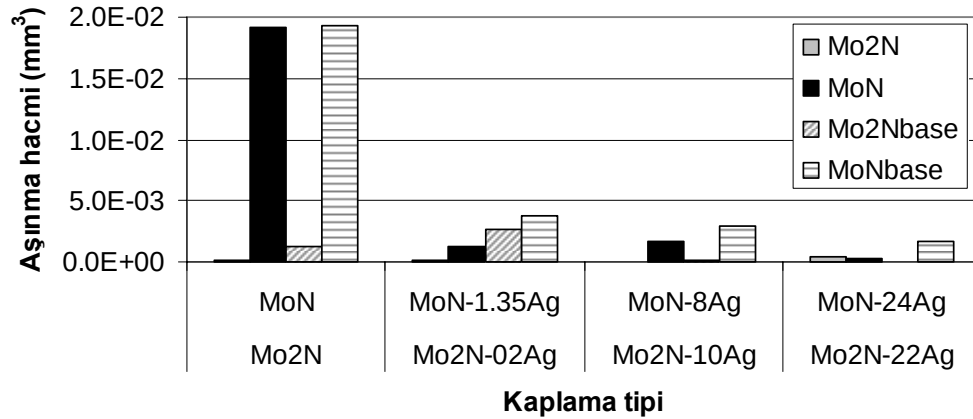


Şekil 6.97: Katkısız yağ kullanılarak yapılan aşınma deneylerinde Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma izlerinin 5x büyütmede optik mikroskop görüntüsü a) Saf Mo₂N b) %0.5 Ag içerikli Mo₂N c) %10 Ag içerikli Mo₂N d) %22 Ag içerikli Mo₂N.

Katkısız yağ kullanılarak MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalar üzerinde yapılan deneyler sonucunda M50 malzeme yüzeyleri üzerinde oluşan aşınma miktarları Şekil 6.98’de verilmiştir. En yüksek aşınma yine katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan pimde meydana gelmiştir. Her iki yağ grubu karşılaştırıldığında MoN kaplamaya karşı kullanılan pimlerde meydana gelen aşınmanın yağ tipinden bağımsız olduğu (Şekil 6.99) görülmektedir.



Şekil 6.98: Katkısız yağ kullanılarak yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, Tam sentetik katkısız yağ PAO6, sınır yağlama koşulları).



Şekil 6.99: Katkısız yağ kullanılarak yağlı ortamda yapılan deneyler sonucunda MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan M50 pimlerde oluşan aşınma hacimleri (20N yük, base: Tam sentetik katkısız yağ PAO6 ve 0W40 Mobil yağ, sınır yağlama koşulları).

MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalara katkılı ve katkısız yağ kullanılarak M50 çelik malzemelere karşı yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda;

- 1) Katkılı ve katkısız yağ kullanılarak yapılan aşınma deneylerinde Ag içermeyen MoN ve Mo₂N kaplamalarda her hangi bir aşınma izi

görülmemektedir. Bununla birlikte MoN kaplamalar karşı kullanılan pimlerde çok şiddetli bir aşınma görülmektedir. MoN kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri, karşıt malzemede meydana gelen şiddetli aşınma nedeniyle Mo₂N kaplamalardan daha düşüktür.

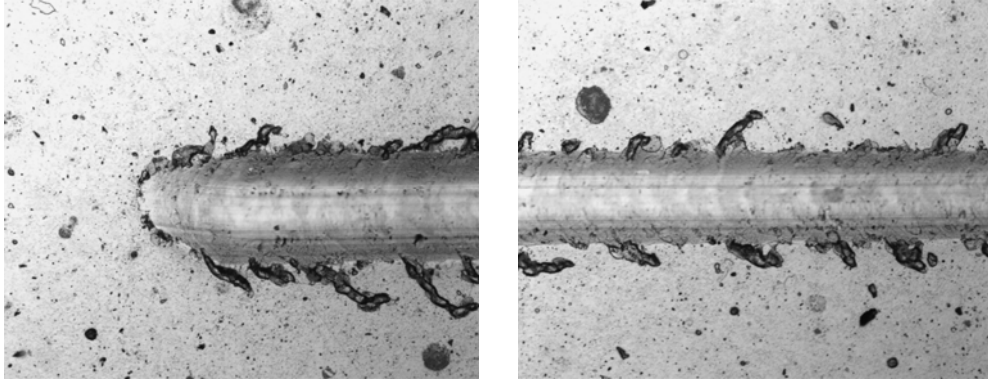
- 2) MoN kaplama yapısına at.%1.35 Ag ilavesi ile karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarında önemli derecede azalma görülmektedir. Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan pimlerde meydana gelen aşınma tüm deney şartlarında MoN-Ag kaplamalardan daha azdır.
- 3) Katkılı ve katkısız yağ kullanımı durumunda karşıt malzemedeki aşınmalar açısından en iyi performans at.%10 Ag içeriğine sahip olan kaplamada elde edilmiştir. Özellikle katkılı yağ kullanılması durumunda pimde hiçbir aşınma oluşmamıştır. Katkısız yağ kullanılması durumunda da kaplamada önemli bir aşınma olmadan karşıt malzemedeki aşınma önemli derecede azalmıştır.
- 4) Yağlar içerisine ilave edilen ZDDP ve MoDTC gibi katkı malzemeleri, sürtünme ve aşınma özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. MoN ve Mo₂N kaplamalara Ag ilavesi ile yağın ve içerisindeki katkı malzemelerinin yüzeye tutunma özelliği arttırılmıştır.
- 5) Yüksek Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan pimlerde önemli bir aşınma meydana gelmemesine rağmen, düşük mekanik özellikleri nedeniyle bu kaplamaların yüzeylerinde önemli derecede aşınma meydana gelmiştir.
- 6) Katkısız yağlarda kaplama içerisinde gümüş varlığı belirli ölçülerde de olsa aşınma üzerinde olumlu etki göstermektedir. Bunun nedeninin yumuşak bir metal olan gümüşün yağlı ortamda oksitlenmeden kalarak kaymayı kolaylaştırması şeklinde açıklanabilir. Formüle edilmiş yağlarda gümüşün ve molibdenin sinerjik olarak yağ katkıları ile etkileşiminin, formüle edilmiş yağlarda tribolojik davranışı geliştirme üzerinde son derece etkili olduğu düşünülmektedir. Formüle edilmiş yağlarda oluşan bu tribofilmlerin karakterinin gelişmiş yüzey analiz teknikleri ile araştırılması konunu açıklığa kavuşturulması konusunda çok yararlı olacağı düşünülmektedir.

6.6 Çizik Testleri

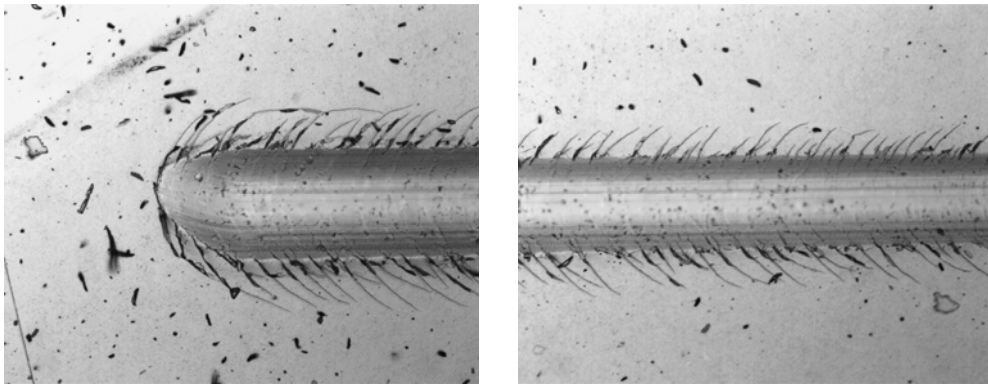
Mo-N-Ag kaplamalara yapılan çizik testi sonucunda akustik emisyonların (AE) düşük değerlerde başladıkları görülmektedir. Kaplamalarda meydana gelen çatlakların

bir göstergesi olan ilk akustik sinyalleri kaplamaların birçoğunda yaklaşık 6N değerinde oluşmaya başlamaktadır. Bununla birlikte kaplamalarda oluşan izler incelendiğinde özellikle düşük yüklemelerde ciddi bir çatlak başlangıcının olmadığı görülmektedir.

Kaplamalarda çizik testi sonucunda oluşan izlerin metal mikroskobu kullanılarak 200x büyütmede çekilen fotoğrafları Şekil EkA1’de verilmiştir. Çizik izleri üzerinden alınan görüntülerde, kaplama tipine bağlı olarak ciddi farklılıklar olduğu görülmektedir. Özellikle çok yüksek sertlik değerlerine sahip olan katkısız MoN kaplamada meydana gelen çizik izi yapının ne kadar gevrek olduğunun bir göstergesidir (Şekil 6.100-101). Çizik testi sırasında bu kaplamada meydana gelen gevrek kırılmaların sonucunda, çizik kenarı boyunca oldukça derin ve uzun çatlaklar oluştuğu tespit edilmiştir.



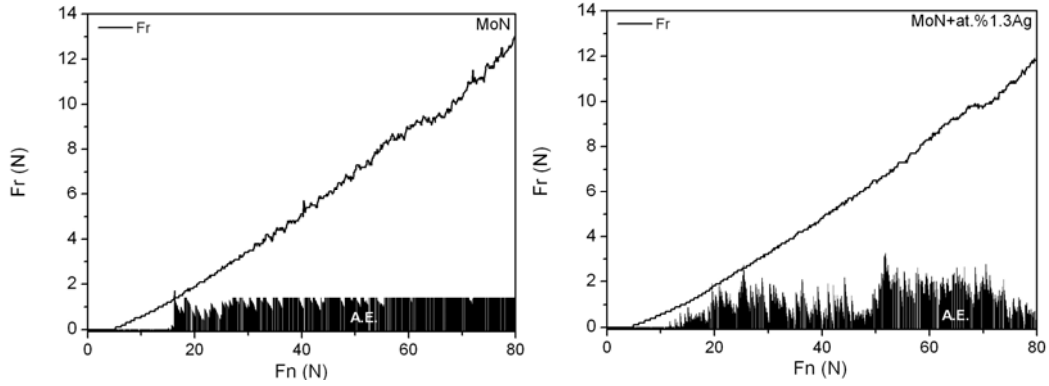
Şekil 6.100: MoN kaplamada çizik testi sırasında oluşan izin orta ve uç kısımlarının fotoğrafları.



Şekil 6.101: MoN-at.%1.35Ag kaplamada çizik testi sırasında oluşan izrat orta ve uç kısımlarının fotoğrafları.

MoN+at.%1.35Ag kaplamada meydana gelen çizik izinde, MoN kaplamadakinden farklı olarak basma yönünde kaplamanın bükülmesi ve küçük çatlak oluşumları meydana gelmektedir. İki kaplamada alınan akustik emisyon sinyallerinde de

farlılıklar görölmektedir (Şekil 6.102). MoN kaplamaya ait grafikte AE sinyalleri 25N dan yüksek yüklerde, AE sensörünün maksimum sınırına ulaştığından grafikte bu değerin üzerinde AE sinyalleri düz çizgi halinde görölmektedir.



Şekil 6.102: MoN ve MoN-1t.%1.35Ag kaplamalara ait çizik testi sonuçları.

Kaplamalarda meydana gelen çizikler incelendiğinde MoN-at.%1.35Ag, katkısız Mo₂N ve Mo₂N-at. %0.5Ag kaplamalarda meydana gelen izlerin bir birlerine çok benzediği görölmüştür. Batıcı ucun ön kısmı tarafından oluşturulan basma ve çekme yönünde oluşan konfokal çatlaklar ve iz kenarlarında kısmi atmalar gözlenmektedir. MoN-at.%1.35Ag kaplamada meydana gelen çatlaklar, sert MoN fazının etkisiyle diğerlerinden daha sık oluşmuştur. Orta ve yüksek Ag içeren kaplamalarda ise sünek çekme çatlaklarının oluştuğu görölmektedir. Yüksek Ag içeren kaplamalarda (>%20) yumuşak kaplamanın plastik deformasyonu baskın mekanizmadır.

Çizik testlerinde kaplamaların pürüzlülüğü de önemli bir parametredir. Özellikle Mo₂N-at.%8Ag kaplamada görülen çizik kenarlarında kaplamanın ayrılmasıyla oluşan izlerin oluşumunda bu kaplamanın yumuşak yapı-yüksek pürüzlülüğü nedeniyle oluştuğu sanılmaktadır. Ayrıca yüzeyde oluşması muhtemel gevrek oksit yapıların kırılması da bu farklılığı oluşturabilir.

Tüm kaplamalarda çıkılan yüksek yüke rağmen yüzeyden ayrılmanın meydana gelmediği görölmüştür. Bu nedenle tüm kaplamalar için Lc₂ değerlerinin 80N'un üzerinde olduğu söylenebilir.

6.7 Sonuçlar ve Genel İrdelemeler

Ark fiziksel buhar biriktirme ve manyetik alanda sıçratma yöntemi birlikte kullanılarak üretilen nanokompozit MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamaların, farklı sıcaklık, kayma sistemi (disk üzeri top, karşılıklı ve kazımalı aşınma), farklı karşıt

malzeme (Al_2O_3 , 440C) ve farklı ortam (kuru-yağlı) koşullarındaki sürtünme-aşınma özellikleri incelenmiştir.

MoN ve Mo_2N kaplamalara Ag ilavesi ile kaplamaların büyüme morfolojileri değişmiş, kolonsal yapıdan kolonsal olmayan yoğun bir yapıya geçiş olmuştur. Yapıya ilave edilen Ag'nin kaplama sırasında topaklanması sonucunda yüzey pürüzlülüklerinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca sert Mo-N yapısına yumuşak faz Ag'nin ilavesi ile kaplamaların sertlik değerleri azalmıştır. Tane sınırlarında Ag'nin oluşturduğu yumuşak fazların bulunması, tane sınırı alanını artırır, tane sınırı kaymasına yardımcı olur ve lokal plastik deformasyonların oluşmasına izin verir [69]. Özellikle yüksek Ag içeren kaplamaların sertlik değerleri, MoN-Ag ve Mo_2N -Ag kaplamalarda sırasıyla 13 GPa ve 11 GPa değerine kadar düşmüştür. En yüksek sertlik değeri, katkısız MoN kaplamada meydana gelen farklı yönelmelerin de bir sonucu olarak 54GPa değerine çıkmıştır. MoN-Ag kaplamaların sertlik değerleri yüksek sertliğe sahip MoN fazının etkisiyle Mo_2N -Ag kaplamalardan daha yüksektir.

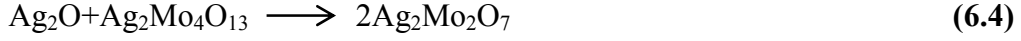
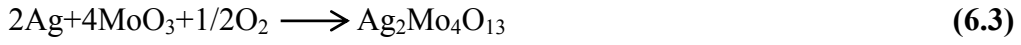
Al_2O_3 karşıt malzeme kullanılarak tek yönlü sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda yüksek sertlik değerlerine sahip kaplamalarda herhangi bir aşınma olmadığı görülmektedir. Bu deney grubunda yalnızca yüksek Ag içeren kaplamalarda (MoN-at. %24Ag ve Mo_2N -at.%22Ag) aşınma görülmektedir. Deney sırasında çizgisel hızın artmasıyla karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarları azalmaktadır.

Oksidatif aşınma, hızın yüksek olması durumunda baskın mekanizmadır. Düşük hızlarda ise adeziv aşınma baskındır[105]. Aşınma sırasında kaplamadan koparak kenarda biriken aşınma kalıntılarının mikro-Raman kullanılarak incelenmesi sonucunda, kaplamalardan kopan parçacılarda MoO_3 yapısının baskın olduğu görülmektedir. MoO_3 katı yağlayıcı karaktere sahip olmasına karşın sertliğinin düşük olması nedeniyle sürtünmenin etkisiyle kolaylıkla yüzeyde kopmakta bunun sonucu olarak da katkısız MoN ve Mo_2N kaplamalarda sürtünme katsayısı değerleri artmaktadır. Az miktarda Ag ilavesi ile her iki kaplama grubunun karşıt malzeme aşınmalarında azalma meydana gelmiş, en düşük aşınma değeri Mo_2N -at.%10 içeren kaplamada elde edilmiştir. Yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalarda (MoN+at.%24 ve Mo_2N +at.%22Ag) karşıt malzemelerde hiçbir aşınma oluşmamasına rağmen kaplamalarda önemli derecede aşınma meydana gelmiştir. Burada etken mekanizma, yüksek Ag içeren kaplamalarda karşıt malzeme üzerine Ag'ün sıvanması sonucu yüksek Ag-Ag adezyonunun meydana gelmesidir.

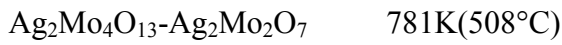
Karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda, katkısız MoN ve Mo₂N kaplamalarda tüm sıcaklık şartlarında önemli bir aşınma olmadığı tespit edilmiştir. Karşıt yüzeyler incelendiğinde ise herhangi bir aşınma olmadığı, Ag içeren kaplamalara karşı kullanılan toplarda ise sıvanmanın baskın olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi Ag₂O 200°C nin üzerindeki sıcaklıklarda dekompoze olmaktadır. Karşılıklı aşınma deneylerinde tek yönlü kayma deneylerinden farklı olarak lokal sıcaklık artışları daha belirgin hale gelmektedir. Ayrıca sürtünme sırasında yapı içerisindeki Ag'ün oluşan sıcaklığa bağlı olarak yüzeye difüze olması sonucunda özellikle yüksek Ag içeren kaplamalarda ciddi aşınma meydana gelmiştir. Tek yönlü sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda en yüksek performansı sağlayan Mo₂N-at.%10 Ag kaplama üzerine yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonucunda kaplamada önemli miktarda aşınma olduğu görülmüştür. Bu kaplama için karşılıklı aşınma deneyi sırasında Al₂O₃ topa sıvanan aşınma ürünlerinin EDS analizleri sonucunda Ag içeriğinin at.%33 değerine yükseldiği görülmüştür. Bunun doğal sonucu olarak yüksek Ag içeren kaplamalarda aşınma miktarları fazladır. Sıcaklığın artması ile difüzyon daha kolay hale gelmiş, bunun sonucu olarak yüksek Ag içeren kaplamalarda artan sıcaklıkla birlikte aşınma miktarlarında da artış olmuştur.

Kazımalı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sonuçlar karşılıklı aşınma deneyine benzerdir. Kazımalı aşınma deneylerinde daha küçük mesafelerde yüksek frekanslı hareket meydana gelmektedir. Sürtünmeden dolayı meydana gelen ısınma miktarı, bu aşınma koşullarında daha etkilidir. Nanokompozit karaktere sahip kaplamalar, normal üretim yöntemleriyle üretilen kaplamalardan daha yüksek yoğunluğa sahiptirler. Özellikle kolonsal yapıya sahip kaplamalarda aynı deney koşullarında kolonların kırılması sonucu artan kaplama aşınmasının nanokompozit kaplamalarda daha az olacağı düşünülmektedir. Bununla beraber elde edilen deneysel veriler sonucunda bu yaklaşımın MoN-Ag kaplamalara uygun olmadığı sonucu çıkarılabilir. Özellikle hareketin yüksek tekrarı sonucu oluşan yüksek sıcaklıklar altında Ag₂O'nun ayrışması ve metalik Ag'ün karşıt malzemeye sıvanması sonucunda aşınma özelliklerinde bozunma görülmektedir.

MoO₃ sistemi ile Ag₂O sistemine ait faz diyagramları incelendiğinde oluşması muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;



Bu sistemde meydana gelen üç ötektik yapı ve bunlara ait ergime sıcaklığı değerleri aşağıda sıralanmıştır:



Bunlar içerisinde en hızlı oluşan yapı $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ yapısıdır[112]. Oksitlerin 0.4-0.7 T_m aralığındaki sünek-gevrek geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yumuşadığı bilinir. Burada T_m Kelvin cinsinden malzemenin ergime sıcaklığıdır. MoO_3 yapısının ergime sıcaklığı 795°C 'dir[113]. Buna göre MoO_3 yapısında yumuşama $155\text{-}475^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda meydana gelir. Benzer olarak gümüş molibdat yapılarıdaki yumuşama, $47\text{-}287^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşir. Aşınma deneyleri sırasında yüksek basınç ve temas noktalarında artan sıcaklığın etkisiyle lokal olarak gümüş molibdatların oluşumu sağlanırsa, sürtünme ve aşınmanın azalması kaçınılmazdır. Fakat hareketin doğası gereği oluşan oksit yapısı kırılarak yüzeyden ayrılırsa, sürtünme özellikleri de bundan kötü yönde etkilenecektir.

Oksidatif aşınma sürecinde sistemin özelliklerini belirleyen pek çok parametre vardır. Bunlardan birkaçı; oluşan oksidin yapışma özelliği, oksit yapısının sert/yumuşak olması, yağlayıcı karaktere sahip olup/olmaması, aşınması durumunda kendini yenileyebilme özelliği ve oluşum süresi şeklinde sıralanabilir. Disk üzeri top deneylerinde hareket sırasında kaplama yüzeyinde fazla bir ısınma meydana gelmemektedir. Bu deney sisteminde oluşan sıcaklık ve basınç MoO_3 yapısının oluşumunu sağlayacak seviyededir. Özellikle hızın artmasıyla oluşan oksit filminin aşınma üzerine olan pozitif etkisi daha belirgin olarak görülmektedir. Yüksek hıza (20cm/s) rağmen yükün 2N 'dan 5N 'a artırılması sonucunda, oluşan oksitlerin yüzeyden koparılması ve yeniden oksit oluşumuna izin verecek kadar süre olmaması

nedeniyle aşınma miktarları artmaktadır. Ayrıca mekanik olarak kaplamada meydana gelen lokal basıncın yüksek olması da aşınma miktarını artırmaktadır.

Yük tekrar sayısının etkisi kazımalı aşınma ve karşılıklı aşınma deneylerinde daha belirgin olarak görülmektedir. Yüksek frekanslarda yük tekrarı sonucunda kaplamadaki Ag_2O yapısının parçalanması sonucunda açığa çıkan metalik Ag'ün karşıt malzemeye sıvanması sonucunda meydana gelen aşınma formu adezif aşınmadır. Bu yüzden bu kaplama sistemlerinde at.%8'in üzerindeki Ag'ün aşınma özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.

MoO_3 yapısı hidrofilik bir yapıya sahiptir [114]. Sıcaklığın yükselmesi ile MoO_3 ve kaplama yüzeyi tarafından absorblanan suyun yüzeyden ayrılması, sürtünme ve aşınma özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Yüksek sıcaklık koşullarında ($100^{\circ}C$) yüksek Ag içeren kaplamaların kazımalı aşınma deneyleri sırasında kaplamada meydana gelen aşınmalarda azalma görülmektedir. Bu sıcaklık şartlarında kazımalı aşınmanın sebep olduğu sıcaklık artışı nedeniyle Ag'te meydana gelen yumuşama, kaplama ve karşıt yüzey aşınmasını ciddi miktarda azaltmıştır.

Karşıt malzeme olarak 440C kullanılması durumunda Ag'ün yararlı etkisi, sadece karşıt malzeme aşınmalarında dikkat çekicidir. Tüm kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri birbirine oldukça yakındır (0.7 civarında). En yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalarda sürtünme katsayısı değerleri düşük başlamış, fakat deney sonucunda diğer kaplamalarla aynı seviyeye yükselmiştir. 440C top kullanılması durumunda aşınma sırasında oluşan yumuşak demir oksit yapısının kolay aşınması nedeniyle toplarda ciddi aşınma meydana gelmiştir. Bu deney sisteminde de alumina top kullanılarak yapılan deney sstemine benzer olarak disk-karşıt malzeme açısından en iyi sonuçlar Mo_2N -at.%10 Ag içeren kaplamalardan elde edilmiştir.

Yağlı deneyler sonucunda MoN kaplamalara at.%1.35Ag ilavesi ile karşıt malzemede aşınma miktarının 15 kat kadar düştüğü görülmektedir. MoN ve MoN -at.%1.35Ag içeren kaplamalarda çok düşük sürtünme katsayısı elde edilmesine rağmen bunun nedeninin karşıt malzemede meydana gelen aşınmadan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Katkısız yağ kullanılması durumunda yine en yüksek aşınma katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan pimde görülmüştür. Bu deney koşullarında da kaplama ve karşıt malzemede meydana gelen aşınmaları açısından en başarılı kaplama Mo_2N -at.%10Ag içeren kaplamadır.

Yapılan deneylerin sonuçları yumuşak faz içeren (gümüş gibi) sert nitrür kaplamaların aşınma özelliklerinin belirlenmesi için yapılacak olan deney türünün ve deney parametrelerinin son derece önemli olduğunu göstermektedir. Uygulanan yük, karşıt malzemenin kaplı malzeme üzerindeki hareket şeklinin değişmesi ile aşınma özelliklerinde ciddi değişiklikler meydana gelebilmektedir. Belki de çalışmanın en önemli sonucu budur. Çalışma sonuçları deneyler sırasında kaplı malzeme ile karşıt malzeme arasında gelişen tribokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan bileşiklerin karakterinin aşınma üzerinde son derece önemli rol oynadığını göstermektedir. Buna göre:

- 1) Kaplama ile inert karşıt malzeme arasında kontak koşullarının sert olmadığı (düşük yük ve tek yönlü hareket) durumlarda aşınma, kaplamanın nitrür bileşeni olan Mo-N üzerinde oluşan oksitleri tarafından kontrol edilmektedir. Oluşan MoO₃ bileşiklerinin yağlayıcı karakteri sayesinde sürtünme ve aşınma açısından saf MoN ve Ag ilave edilmiş Mo-N kaplamalar, benzer davranış göstermektedir. %10'a kadar olan gümüşün özellikle karşıt malzeme üzerindeki aşınmayı sınırlı da olsa azaltma etkisi ise yüzeyde oluşan gümüş molibdatların katı yağlayıcı etkisi ile açıklanabilir. Deney sonuçları gümüş molibdat ve MoO₃ oluşumu yanında bu ürünlerin aşınma arayüzünde kalıcı olabilmelerinin de sürtünme ve aşınma açısından önemli olduğunu göstermektedir.
- 2) Hareket koşulunun iki yönlüye değişmesi ile kontak noktasındaki koşulların ağırlaşması ile birlikte gümüş içeriğine bağlı olarak oda sıcaklığındaki aşınma davranışları değişiklikler göstermeye başlamaktadır. Saf Mo-N ve % 8'e kadar gümüş içeren kaplamaların davranışları tek yönlü aşınma deney sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Gümüş varlığı özellikle karşıt malzeme aşınması üzerinde olumlu etkiler göstermektedir. Tek yönlü aşınma deneylerinden farklı olarak iki yönlü aşınma deneylerinde gümüşün %8'in üzerine çıkması halinde kaplamalarda ciddi aşınma meydana gelmeye başlamaktadır. Bunun nedeni kaplama içerisinde yüksek oranda bulunan gümüşün karşıt malzemeye sıvanarak gümüş-gümüş kontağı oluşturmaya başlaması şeklinde açıklanabilir. Koşulların kazımalı aşınmaya dönüşmesi ile daha da ağırlaşan kontak koşullarında, gümüşün yüzeye yayınarak düşük gümüş içeren kaplamalarda dahi gümüşçe zengin kontak koşullarının

meydana gelmesi sonucu Ag-Ag kontak koşullarının oluşması ile aşınmanın arttığı gözlenmektedir. Deney sıcaklıklarının artırılması ile benzer bir etkinin sağlanması da bu varsayımı kuvvetlendirmektedir.

- 3) Karşılıklı aşınma deneylerinin kazımalı türlerinde sıcaklıklarının 100°C'ye çıkarılması ile kaplamalarda meydana gelen aşınma miktarlarında azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeninin gümüşün yüksek sıcaklıklarda katı yağlayıcı özellik göstermeye başlaması ile açılanabilir. Gümüşün yüksek sıcaklık yağlama özelliği sıcaklıkla birlikte daha kolay kayabilir özellik göstermesi ile açıklanmaktadır. Deney sıcaklıklarının artışı ve kontak noktasında sürtünme ile sağlanan sıcaklık artışının gümüşün kaymasını kolaylaştırarak bu etkiyi sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca kontak noktalarında sıcaklık artışı ile gümüş molibdat oluşum hızının artışının da bu olaya katkıda bulunma olasılığı da vardır. Raman verileri sürtünme ara yüzeyinde gümüş molibdatların oluştuğunu göstermektedir.
- 4) Katkılı yağ kullanılması durumunda, yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalar dışında kalan kaplamalarda aşınma meydana gelmemiştir. MoN kaplamalara at.%1.35 oranında gümüş ilavesi ile karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarında 15 kata varan azalmıştır. Bu etki katkısız yağda yapılan deneylerde de görülmektedir. Katkılı yağ kullanılarak yapılan deneylerde Mo2-Ag kaplamalara karşı kullanılan pimlerde hiçbir aşınma meydana gelmemiştir. Özellikle at.%10Ag içeren kaplamaya karşı kullanılan pimde diğer pimlerde görülen sıg çiziklere bile rastlanmamaktadır. Bu yapı kaplama içerisinde belli bir miktarda Ag ilavesi ile yağ-malzeme arasındaki sinerjik etkileşmenin bir göstergesidir.
- 5) Katkısız yağlarda kaplama içerisine gümüş ilavesi kısmen de olsa aşınma üzerinde olumlu etki göstermektedir. Bunun sebebi yumuşak bir metal olan gümüşün yağlı ortamda oksitlenmeden kalarak kaymayı kolaylaştırmasıdır. Formüle edilmiş yağlarda gümüşün ve molibdenin sinerjik olarak yağ katkıları ile etkileşiminin, formüle edilmiş yağlarda tribolojik davranışı geliştirme üzerinde son derece etkili olduğu düşünülmektedir. Formüle edilmiş yağlarda oluşan bu tribofilmlerin karakterinin gelişmiş yüzey analiz teknikleri ile araştırılmasının, konunun açıklığa kavuşturulması konusunda çok yararlı olacağı düşünülmektedir.

- 6) Çizik testleri sonucunda Mo-N yapısına gümüş ilavesinin kaplamaların yüzeye yapışma özelliklerine olumlu yönde katkı sağladıkları tespit edilmiştir.

7. SONUÇLAR

Deneyisel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular ışığında yapılan çalışmayla ilgili genel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

1) Ark fiziksel buhar biriktirme ve manyetik alanda sıçratma tekniklerinin beraber kullanımı ile değişik Ag içeriğine sahip Mo-N-Ag kaplamalar üretilmiştir. Mo-N yapısı içerisine Ag ilavesi ile elde edilen kaplamalar nanokompozit yapıya sahiptir. Yapıya Mo-N yapısı içerisinde çözünmeyen Ag ilavesi nanokompozit oluşum eğilimini arttırmaktadır. Literatürde bu kaplama sistemi kullanılarak Mo-N-Ag kaplamaların üretimine ait çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışma bu konudaki ilk çalışmadır.

2) Üretilen kaplamalar içerisinde en yüksek sertlik(54 GPa) değeri, (420) yönünde yönelmiş olan katkısız MoN kaplamadan elde edilmiştir. Kaplamalara Ag ilavesi ile sertlik değerleri azalmış, en yüksek Ag içeriğinde MoN-Ag ve Mo₂N-Ag kaplamalarda 13 GPa ve 11 GPa değerine kadar düşmüştür. Bunun nedeni tane sınırlarında bulunan yumuşak fazın tane sınırı alanını arttırması ve lokal plastik deformasyonlara izin vermesidir.

3) Kaplamalara yüksek miktarlarda Ag ilavesi ile Ag parçacıklarının aglomerasyonu sonucunda farklı bir büyüme morfolojisi ve bunun sonucunda da yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmektedir. Bu etki at.%24Ag içeriğine sahip MoN-Ag kaplamada daha baskın olarak kendini göstermektedir.

4) Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından biri de sürütünme koşullarına bağlı olarak Mo-N-Ag esaslı nanokompozit yapıların aşınma davranışlarında gözlenen önemli farklılıklardır. Bu sistem içerisinde gözlenen farklılıkların nedeninin kontak zonuda meydana gelen tribofilmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilintili olduğu bu çalışmada ortaya konulmuştur. Dolayısı ile bu amaca yönelik olarak yapılan tüm aşınma deneylerinin sonuçları orijinaldir.

5) Disk üzeri top deney sisteminde inert malzeme (Al₂O₃) kullanılarak yapılan deneyler sonucunda yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalar dışındaki kaplamalarda,

önemli bir aşınma görülmemiştir. Bu sistemde yapılan aşınma deneyleri sonucunda kaplama ve karşıt yüzey açısından en az aşınma, at.%10Ag içeriğine sahip Mo₂N-Ag kaplamada meydana gelmiştir.

6) Karşıt malzeme olarak demir esaslı 440C topların kullanıldığı disk üzeri top sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda gümüşün yararlı etkisi, ancak karşıt yüzey aşınmaları üzerinde görülmüştür. Çelik karşıt malzemede oluşan yumuşak karakterli oksit yapısının kolayca aşınması nedeniyle, gerek sürtünme katsayısı değerleri gerekse toplarlardaki aşınmalar, Al₂O₃ top kullanılan deneylerden daha yüksektir.

7) Karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda temas noktasındaki koşulların ağırlaşması ve gümüşün karşıt malzemeye sıvanması sonucunda, özellikle at.%8'in üzerinde Ag içeren kaplamalardaki aşınma miktarları artmıştır. Gümüş ilavesi özellikle karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar üzerinde olumlu bir etki oluşturmaktadır. Benzer Ag içeriğine sahip kaplamalardan MoN-Ag grubundakiler, yüksek sertliğe sahip MoN yapısında katkısıyla, Mo₂N-Ag kaplamalardan daha az aşınma görülmektedir.

8) Kazımalı aşınma deneylerinde gümüşün yararlı etkisi ancak sıcaklığın 100°C ye yükselmesi ile gözlenmektedir. Karşılıklı aşınma deney şartlarından daha ağır koşullar oluşmasına sebep olan kazımalı aşınma sisteminde sıcaklığın 100°C ye çıkmasıyla beraber kontak noktalarında oluşan yüksek sıcaklığında etkisiyle gümüşün yumuşaması ve oluşan tribo oksidasyon ürünlerinin (MoO₃ ve gümüş molibdatlar), yumuşak Ag yapısı içerisinde hapsolması sonucunda bu sıcaklıkta aşınmalarda azalma görülmektedir.

9) Kuru ortamda yapılan tek yönlü, iki yönlü ve sıcaklığa bağlı iki yönlü aşınma deneylerinin sonuçları atmosferik koşullar altında sürtünme nedeniyle meydana gelen sıcaklık artışı, yüzeylerde oksit veya farklı bileşiklerin oluşumunu sağladığını ve tribokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan filmlerin veya kopan aşınma parçacıkların yapısı ve özellikleri, aşınma sürecinde sistemin özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden olduğunu göstermiştir.. Yumuşak ve yüzeye adezyonu iyi olan oksitlerin gerek sürtünme gerekse aşınma özelliklerini iyileştirme özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

10) Katkılı yağ kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda at.%22'nin üzerinde Ag içeriğine sahip kaplamalar haricinde kalan kaplamalarda

hiçbir aşınma oluşmamıştır. Karşıt malzemelerde meydana gelen en yüksek aşınma katkısız MoN kaplamaya karşı kullanılan pimde meydana gelmiştir. MoN kaplama yapısına at.%1.35 Ag ilavesi ile karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarı %95 oranında azalmıştır. Mo₂N-Ag kaplamalara karşı kullanılan pimlerde meydana gelen aşınma tüm deney şartlarında MoN-Ag kaplamalardan daha azdır. Özellikle at.%10Ag içerikli Mo₂N-Ag kaplamada kullanılan pimde hiçbir aşınma izi görülmemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W.**, 2003. Engineering Tribology, Butterworth Heinemann, Boston.
- [2] **Budinski, G.K.**, 1998. Surface Engineering for Wear Resistance, Prentice Hall, New Jersey.
- [3] **Musil J, Zeman P.**, 1999. Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N film, *Vacuum*, **52**,3,269-275.
- [4] **Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J.**, 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering A*, **289**,1-2, 189-197.
- [5] **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H.**, 1999. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology*, **120–121**,179–183.
- [6] **Chen, C., Hong, F.C.**, 2005. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles, *Applied Surface Science*, **242**, 3-4, 261-269.
- [7] **Musil, J., Leipner, I., Kolega, M.**, 1999. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu–N films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 32-37.
- [8] **Andreasen, K.P., Jensen, T., Petersen, J.H., Chevallier, J., Böttiger, J., Schell, N.**, 2004. The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN–Cu nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, **182**, 268–275.
- [9] **Abadias, G., Tse, Y.Y., Michel, A., Jaouen, C., Jaouen, M.**, 2003. Nanoscaled composite TiN/Cu multilayer thin films deposited by dual ion beam sputtering: growth and structural characterization, *Thin Solid Films*, **43**, 166–173.
- [10] **He. J.L., Setsuhara, Y., Shimizu, I., Miyake, S.**, 2001. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper, *Surface and Coatings Technology*, **137**, 38–42.
- [11] **Li, Z.G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., Muramatsu, Y.**, 2004. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering *Surface and Coatings Technology*; **183**, 62–68.

- [12]Joseph, M.C., Tsotsos, C., Baker, M.A., Kench, P.J., Rebholz, C., Matthews, A., Leyland, A., 2005. Characterisation and tribological evaluation of nitrogen-containing molybdenum–copper PVD metallic nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, **190**, 345–356.
- [13]Faga, M.G., Gautier, G., Calzavarini, R., Perucca, M., Aimo, E. B., Cartasegna, F. and Settineri, L., 2007. AlSiTiN nanocomposite coatings developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations, *Wear*, **263**, 7-12, 1306-1314.
- [14]Veprek, S., Jilek, M., 2002.Superhard nanocomposite coatings. From basic science toward industrialization, *Pure Appl. Chem.*,**74**,3, 475–481.
- [15] Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J., Karvankova, P., Prochazka, J.,2005. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, *Thin Solid Films*, **476**, 1 – 29.
- [16]Musil, J., 2000. Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322–330.
- [17]Bhushan, B., Gupta, B.K., 1991. Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments, McGraw-Hill, New York.
- [18]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.
- [19]Kazmanlı, M.K., 2000. Mo-N kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20]Türütoğlu, T., 2003. Characterization of Mo-N-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21]Öztürk, A., 2003. Manyetik sıçratma tekniği ile üretilmiş Mo₂N ve nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların kazımalı aşınma davranışlarının karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22]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 and Coatings Technology*, **94/95**, 501-506.
- [23]Ürgen, M., Kazmanli, K., Ezirmik, V., Öztürk, A., Erdemir, A., Eryılmaz, O.L., 2005. World Tribology Congress,USA.
- [24]Erdemir, A., Urgen, M., Cakir, A. F., Eryılmaz, O. L., Kazmanli, K., Keles, O., 2004. Hard and low friction nitride coatings and methods for forming the same,Patent, US 7,211,323 B2.

- [25] **Öztürk, A., Ezirmik, K.V., Kazmanlı, K., Ürgen, M., Eryılmaz, O.L., Erdemir, A.,** 2008. Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings, *Tribology International*, **41**, 49-59.
- [26] **Erdemir, A.,** 2000. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribology Letters*, **8**, 97-102.
- [27] **Suszko, T., Gulbinski, W., Jagielski, J.,** 2005. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films, *Surface and Coatings Technology*, **194**, 319– 324.
- [28] **Solak, N., Üstel, F., Ürgen, M., Aydın, S., Cakir, A.F.,** 2003. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 713-719.
- [29] **Franco, A. J., Roberts, S. G.,** 2004, Surface mechanical analyses by Hertzian indentation, *Ceramica*, **50**, 94-108.
- [30] **Bowden F.P., Tabor, D.,**1954. The friction and lubrication of solids, Oxford University Press, Amen House, London.
- [31] **Hsu, S.M., Gates, R.S.,** 2005. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism, *Tribology International*, **38**, 305–312.
- [32] **Akalin, O.,**1999. Piston ring and cylinder bore friction simulation in mixed-lubrication regime, Ph.D. Thesis, Wayne State University, 1999, 162; AAT 9932949.
- [33] **Rabinowicz, E.,** 1995. Friction and wear of materials, Second ed., John Wiley & Sons, USA.
- [34] **Gardos, M.N.,** 2000. Magneli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (TiO_{2n-1}), *Tribology Letters*, **8**, 65-78.
- [35] **Gardos, M.N.,** 2000. Magneli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part II. Tribological behavior of Cu-doped polycrystalline rutile (TiO_{2n-1}), *Tribology Letters*, **8**, 79-96.
- [36] **Lugscheider, E., Barwulf, S., Barimani, C.,** 1999. Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP-PVD process for self-lubricating applications, *Surface and Coating Technology*, **120-121**, 458-464.
- [37] **Taylor, D.J., Fleig, P.F., Schwab, S.T., Page, R.A.,** 1999. Sol-gel derived, nanostructured oxide lubricant coatings, *Surface and Coating Technology*, **120-121**, 465-469.

- [38] **Lugscheider, E., Knotek, O., Bobzin, S., Barwulf, S.,** 2000. Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications, *Surface and Coating Technology*, **133-134**, 362-368.
- [39] **Wahl, K.J., Seitzman, L.E., Bolster, R.N., Singer, I.L., Peterson, M.B.,** 1997. Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricant, *Surface and Coating Technology*, **89**, 245-251.
- [40] **Gulbinski, W., Suszko, T., Sienicki, W., Warcholinski, B.,** 2003. Tribological properties of silver- and copper- doped transition metal oxide coatings, *Wear*, **254**, 129-135.
- [41] **Zabinski, J.S., Sanders, J.H., Nainaparampil, P., Prasad, S.V.,** 2000. Lubrication using a microstructurally engineered oxide: performance and mechanisms, *Tribology Letters*, **8**, 103-116.
- [42] **Prasad, S.V., McDevit, N.T., Zabinski, J.S.,** 2000. Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500°C, *Wear*, **237**, 186-196.
- [43] **Schulz, H., Dörr, J., Rass, I.J., Schulze, M., Leyendecker, T., Erkens, G.,** 2001. Performance of oxide PVD-coatings in dry cutting operations, *Surface and Coating Technology*, **146-147**, 480-485.
- [44] **Woydt, M., Skopp, A., Dörfel, I., Witke, K.,** 1998. Wear engineering oxides/anti-wear oxides, *Wear*, **218**, 84-95.
- [45] **Erdemir, A., Halter, M., Fenske, G.R.,** 1997. Preparation of ultralow-friction surface films on vanadium diboride, *Wear*, **205**, 236-239.
- [46] **John, P.J., Prasad, S., Voevodin, A.A., Zabinski, J.S.,** 1998. Calcium sulfate as a high temperature solid lubricant, *Wear*, **219**, 155-161.
- [47] **Donnet, C., Erdemir, A.,** 2004. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface and Coating Technology*, **180-181**, 76-84.
- [48] **Ouyang, J.H., Sasaki, S., Umeda, K.,** 2002. The friction and wear characteristics of low-plasma-sprayed ZrO₂-BaCrO₄ composite coating at elevated temperatures, *Surface and Coating Technology*, **154**, 131-139.
- [49] **Wang, W.,** 2004. Application of a high temperature self-lubricating composite coatings on steam turbine components, *Surface and Coating Technology*, **177-178**, 12-17.

- [50] **Perfiliev, V., Moshkovith, A., Verdyan, A., Tene, R., Rapoport, L., 2006.** A new way to feed nanoparticles to friction interfaces, *Tribology Letters*, **21**, 2, 89-93.
- [51] **Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H.-D., Nesladek P., Dollinger G., Bergmair A., 2000.** Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with H_V=80 to ≥105 GPa, *Surface and Coatings Technology*, **133-134**, 152-159.
- [52] **Fang Q.F., Liu Q., Li, S.Z., Li, Z.S., Karvankova, P., Jilek M., and Veprek S., 2006.** Internal friction studies of nanocomposite superhard nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ films, *Materials Science and Engineering:A*, **442**,1-2,328-331.
- [53] **Vaz, F., Rebouta, L., Goudeau, P., Girardeau, T., Pacaud, J., Rivière J. P., and Traverse, A., 2001.** Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature, *Surface and Coatings Technology*, **146-147**, 274-279.
- [54] **Pei, Y.T., Chen, C.Q., Shaha, K.P., De Hosson, J.Th.M., Bradley J.W., Voronin, S.A., Cada, M., 2008.** Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering, *Acta Materialia*, **56**,4, 696-709.
- [55] **Patscheider, J., Zehnder, T., Diserens, M., 2001.** Structure–performance relations in nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **146-147**, 201-208.
- [56] **Jiang, N., Shen, Y.G., Zhang, H.J., Bao, S.N., Hou, X.Y., 2006.** Superhard nanocomposite Ti–Al–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering: B*, **135**, 1-9.
- [57] **Flink, A., Larsson, T., Sjölen, J., Karlsson, L., Hultman, L., 2005.** Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability, *Surface and Coatings Technology*, **200**,5-6,1535-1542.
- [58] **Martin, P. J., Bendavid, A., 2003.** Properties of Ti_{1-x}Si_xN_y films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, 245-250.
- [59] **Haug, F.J., Bonderer, L., Schwaller, P., Patscheider, J., Tobler, M., Karimi, A., 2005.** Control of the nitrogen content in nanocomposite TiN/SiN_x coatings deposited by an arc-sputter hybrid process, *Composites Science and Technology*, **65**, 5,799-803.

- [60] **Park, O.N., Park, J. H., Yoon, S.Y., Lee, M.H., Kim K.H.**, 2004. Tribological behavior of Ti–Si–N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, **179**, 1, 83-88.
- [61] **Enrique, R., Wu, F., Bellon, P.**, 2002, A new approach for the direct synthesis of nanocomposite thin films by ion-beam processing, *Surface and Coatings Technology*, **150**, 1-7.
- [62] **Colligon, J.S., Vishnyakov, V., Valizadeh, R., Donnelly, S.E., Kumashiro, S.**, 2005. Study of nanocrystalline TiN/Si₃N₄ thin films deposited using a dual ion beam method, *Thin Solid Films*, **485**, 1-2, 148-154.
- [63] **Raveh, A., Zukerman, I., Shneck, R., Avni, R., Fried, I.**, 2007. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6136–6142.
- [64] **Voevodin, A.A., Zabinski, J.S., Muratore, C.**, 2005. Recent advances in hard, tough and low friction nanocomposite coatings, *Tsinghua Science and Technology*, **10**, 6, 665-679.
- [65] **Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Du, H.**, 2003. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, **167**, 2-3, 113-119.
- [66] **Veprek, S.**, 1999. The search for novel, superhard materials, *Journal of Vacuum Science and Technology, A*, **17**, 5, 2401-2420.
- [67] **Shi, L., Sun C., Gao, P., Zhou, F., Liu, W.**, 2006. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, **252**, 3591–3599.
- [68] **Bajwa, S., Rainforth, W.M, Lee, W.E.**, 2005. Sliding wear behaviour of SiC–Al₂O₃ nanocomposites, *Wear*, **259**, 553–561.
- [69] **Baker, M. A., Kench, P. J., Tsotsos, C., Gibson, P. N., Leyland, A., Matthews, A.**, 2005. Investigation of the nanostructure and wear properties of physical vapor deposited CrCuN nanocomposite coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology, A*, **23**(3), 423-433.
- [70] **Suszko, T., Gulbinski, W., Jagielski, J.**, 2006. Mo₂N/Cu thin films — the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 6288–6292.
- [71] **Yang, Q., Zhao, L.R., Patnaik, P.C., Zeng, X.T.**, 2006. Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering, *Wear*, **261**, 119–125.
- [72] **Chiou, Y.C., Chang, Y.P., Lee, R.T.**, 2003. Tribo-electrification mechanism for self-mated metals in dry severe wear process Part II: pure soft metals, *Wear*, **254**, 616–624.

- [73] **Yang, S.H., Kong, H., Yoon, E.S., Kim, D.E.,** 2003. A wear map of bearing steel lubricated by silver films , *Wear*, **255**, 883–892.
- [74] **Endrino, J.L., Nainaparampil, J.J., Krzanowski J.E.,**2002. Magnetron sputter deposition of WC–Ag and TiC–Ag coatings and their frictional properties in vacuum environments, *Scripta Materialia*, **47**, 613–618.
- [75] **Arcos, T., . Oelhafen, P., Aebi, U., Hefti, A., Duggelin, M., Mathys, D., Guggenheim, R.,** 2002. Preparation and characterization of TiN–Ag nanocomposite films, *Vacuum*, **67**, 463–470.
- [76] **Gulbinski, W., Suszko, T., Sienicki, W., Warcholinski, B.,** 2003. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings, *Wear*, **254**, 129–135.
- [77] **Lee, K.H., Takai, O., Lee, M.H.,** 2003. Tribological and corrosive properties of silver thin films prepared by e-beam ion plating method, *Surface and Coatings Technology* **169-170**, 695–698.
- [78] **Han, J.G., Myung, H.S., Lee, H.M., Shaginyanb, L.R.,** 2003. Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 738–743.
- [79] **Endrino, J.L., Nainaparampil, J. J., Krzanowski, J.E.,** 2002. Microstructure and vacuum tribology of TiC–Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition, *Surface and Coatings Technology*, **157**, 95–101.
- [80] **Kazuhisa, M., Iwaki, M., Gotoh, K., Obara, S., Imagawa, K.,** 1999. Friction and Wear Properties of Selected Solid Lubricating Films Part 1: Bonded and Magnetron-Sputtered Molybdenum Disulfide and Ion-Plated Silver Films, NASA/TM—1999-209088/Part1.
- [81] **Lu, Jinjun., Xue, Q., Zhang, G.,** 1998. Effect of silver on the friction behavior of CeF₃ compact at elevated temperatures, *Wear*, **214**, 107-111.
- [82] **Akbulut, M., Alig, A.R. G., Israelachvili, J.,** 2006. Friction and tribochemical reactions occurring at shearing interfaces of nanothin silver films on various substrates, *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 174703, 1-6.
- [83] **Yao, S.H., Su, Y.L., Kao, W.H., Cheng, K.W.,** 2006. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 2520–2526.
- [84] **Yang, S.H., Kong, H., Yoon, E.S., Kim, D.E.,** 1999. An experimental study on the rolling resistance of bearings coated by pure silver, *Wear*, **225–229**, 119–126.

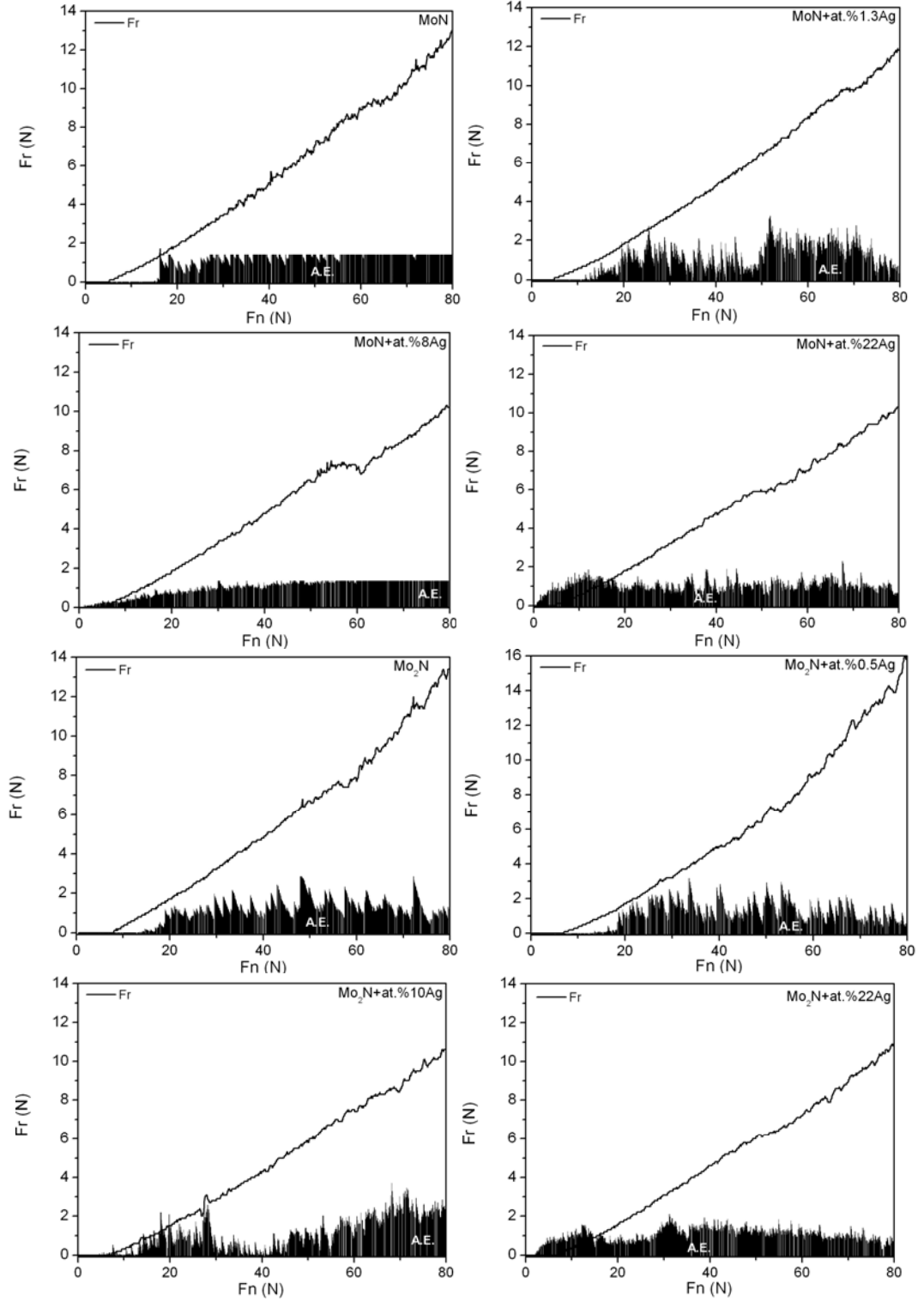
- [85] **Matthews, A, Rickerby, D. S.**, 1991. Advanced Surface Coatings; A Handbook of Surface Engineering, Blackie, Glasgow.
- [86] **Teer, D.G.**, UK patent no: 2 258 343, USA patent no: 5 554 519, European patent no: 0 521 045.
- [87] **Arnell, R.D., Kelly, P.J.**, 1999. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **112**,170-176.
- [88] **Bhushan, B., Gupta, B.K.**, 1991. Handbook of Tribology, McGraw-Hill Publishing, New York.
- [89] **Ezirmik, K. V.**, 2000. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [90] **Kim, J.S., Kim, G.J.,Kang, M.C.K., Kim J.W., Kim, K. H.**, 2005. Cutting performance of Ti–Al–Si–N-coated tool by a hybrid-coating system for high-hardened materials, *Surface and Coatings Technology*, **193**, 249–254.
- [91] **Nordin, M., Larsson, M., Hogmark, S.**, 1999. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, *Wear*, **232**,221–225.
- [92]**Gorokhovskiy, V., Bowman, C., Gannon, P., VanV.D., Voevodin, A.A., Rutkowski, A., Muratore, C., Smith, R.J., Kayani, A., Gelles, D., Shutthanandan, V., Trusov, B.G.**, 2006. Tribological performance of hybrid filtered arc-magnetron coatings Part I: Coating deposition process and basic coating properties characterization, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 3732–3747.
- [93]**Gorokhovskiy, V., Bowman, C., Gannon, P., Vorous, D. V., Voevodin, A.A., Rutkowski, A.**, 2007. Tribological performance of hybrid filtered arc-magnetron coatings. Part II: Tribological properties characterization, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6228–6238.
- [94]**Liu, C.S., Zheng, Z.Y., Wu, D.W., Ye, M.S., Gao, P., Peng, Y.G., Fan, X.J.**, 2004. Sliding friction and wear properties of CN_x/TiN composite films. *Tribology International*, **37**, 721–725.
- [95]**Scardi, P., Leoni, M., Delhez, R.**, 2004. Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review, *J. Appl. Cryst.*, **37**, 381-390.
- [96]**Lin, K.L., Ho, Y.J.**, 1995. Deposition and properties of Mo–N films, *Journal of Vacuum Science and Technology*,A, **13**, 2872-2876.
- [97] **Zou, J.Y., Schrader, G.L.**, 1998. Deposition of multiphase molybdate thin films by reactive sputtering, *Thin Solid Films* , **324**,52–62.

- [98] Levy, F., Hones, P., Schmid, P.E., Sanjines, R., Diserens M., Wiemer C., 1999. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides, *Surface and Coatings Technology*, **120–121**, 284–290.
- [99] Sanjine, R., Hones P., Leavy F., 1998. Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V_2N , Cr_2N and d-MoN, *Thin Solid Films*, **332**, 225-229.
- [100] Valli, J., Makela, U., Hentzel, H.T.G., 1986. Tribological properties of MoN_x coatings in contact with copper, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A, **4**, 6, 2850-2854.
- [101] Turutoğlu, T., Ürgen, M., Çakır, A. F., Öztürk, A., 2004., Characterization of Mo_2N/Ag Nanocomposite Coatings Produced By Magnetron Sputtering, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 489-492.
- [102] Teng, Z., Teng, F., Wang, Y., 1995. Some applications of the Hall-Petch relationship for single phase imperfect polycrystals, *Materials Characterization*, **34**, 237-240.
- [103] Mulligan, C.P., Gall, D., 2005. $CrN-Ag$ self-lubricating hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1495 – 1500.
- [104] Chen, H., Wu P.Q., Quaeysaegens, C., Xu, K.W., Stals, L.M., He J.W., Celis, J.P., 2002. Comparison of fretting wear of Cr-rich CrN and TiN coatings in air of different relative humidities, *Wear*, **253**, 527–532.
- [105] Navas, C., Garcia, I., Ye X., Damborenea, J., Celis, J.P., 2006. Role of contact frequency on the wear rate of steel in discontinuous sliding contact conditions, *Wear*, **260**, 1096–1103.
- [106] Barbosa, J., Cunha, L., Rebouta, L., Moura, C., Vaz, F., Carvalho, S., Alves, E., Bourhis, E. L., Goudeau, P., Riviere J.P., 2006. Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio, *Thin Solid Films*, **494**, 201 – 206.
- [107] Gulbinski, W., Suszko, T., 2006. Thin films of Mo_2N/Ag nanocomposite-the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 1469–1476.
- [108] Gulbinski W., Suszko, T., 2006. Thin films of MoO_3-Ag_2O binary oxides – the high temperature lubricants, *Wear*, **261**, 867–873.
- [109] Zhou, Z.R., Vincent, L., 1995. Mixed fretting regime, *Wear*, **181-183**, 531-536.
- [110] Bhushan B., (Ed.), 2001. Modern Tribology Handbook, CRC, USA.

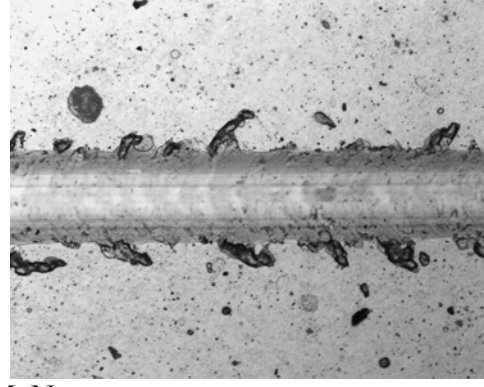
- [111] **Morina, A., Neville, A., Priest, M., Gren, J.H.**, 2006. ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio, *Tribology International*, **39**, 1545–1557.
- [112] **Wenda, E.**, 1998. High temperature reactions in the MoO₃-Ag₂O system, *Journal of Thermal Analysis*, **53**, 861-870.
- [113] <www.webelements.com> Son ziyaret tarihi 1-1-2008.
- [114] **Gulbinski, W., Pailharey, D., Suszko, T., Mathey, Y.**, 2001, Study of influence of adsorbed water on AFM friction measurements on molybdenum trioxide thin films, *Surface Science*, **475**, 149-158.

EKLER

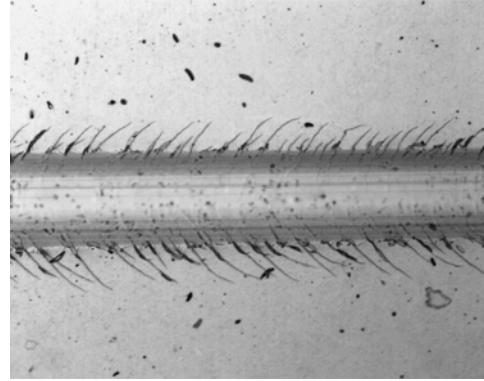
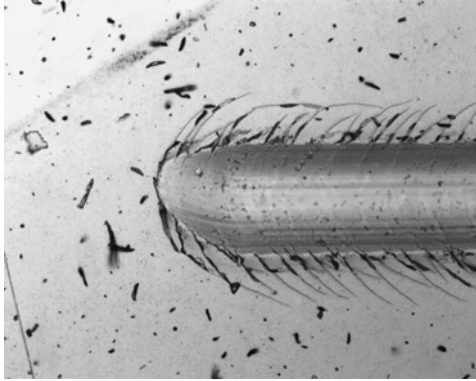
Ek A Şekiller



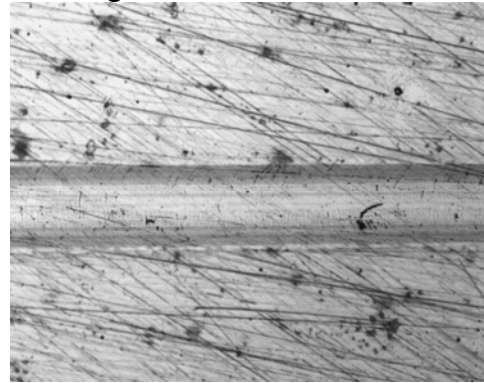
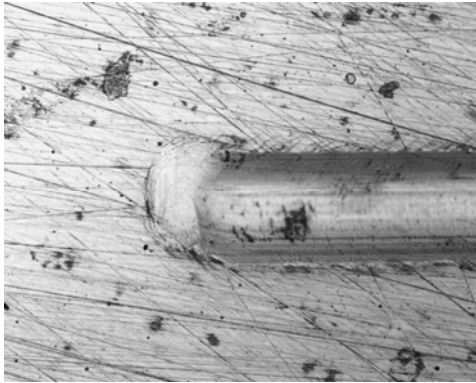
Şekil A.1: Mo-N-Ag kaplamalara ait çizik testi grafikleri (F_n : uygulanan normal kuvvet, F_r : sürtünme kuvveti, maksimum yük 80 N, yükleme hızı 80N/dk, Rockwell C elmas uç)



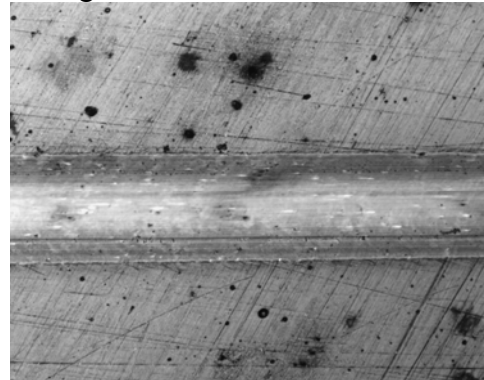
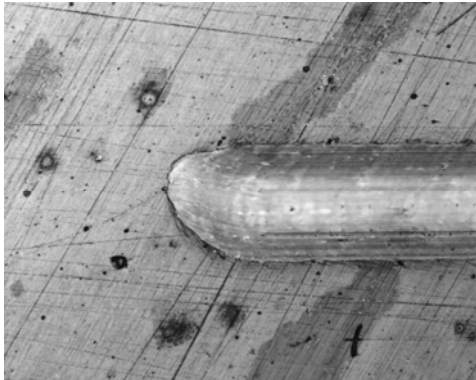
Saf MoN



MoN+at.%1.35 Ag

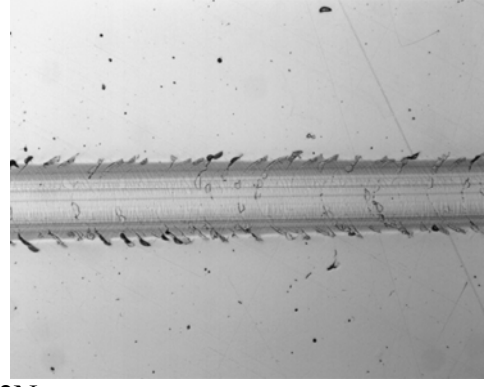
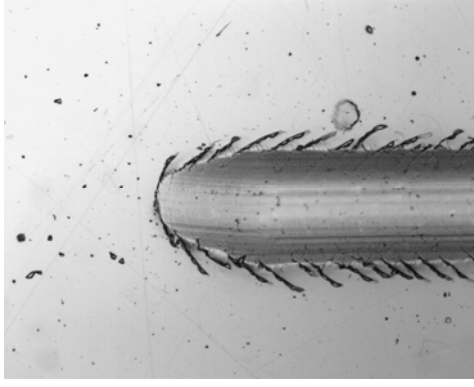


MoN+at.%8Ag

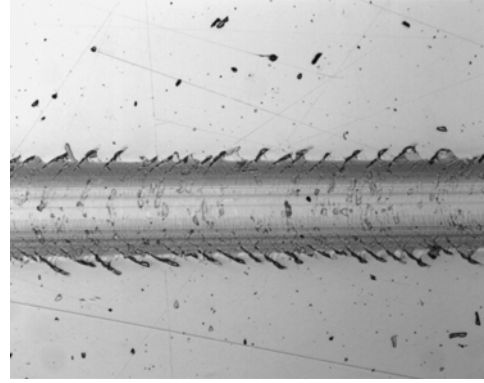
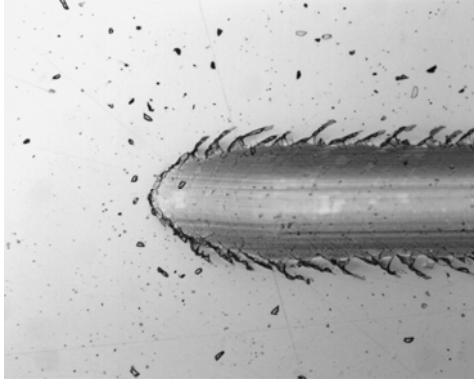


MoN+at.%24

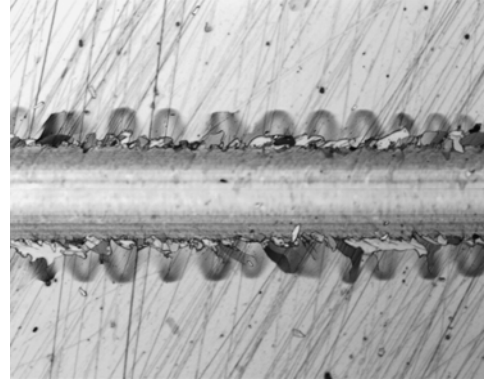
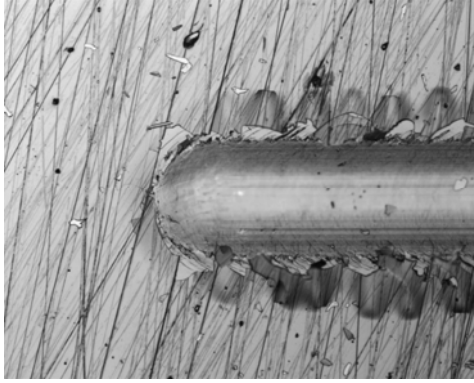
Şekil A.2: Çizik testi sonucunda MoN-Ag kaplamalarda oluşan izlerin uç ve orta bölümlerinin optik mikroskop görüntüleri (Maksimum yük 80 N, yükleme hızı 80N/dk, Rockwell C elmas uç)



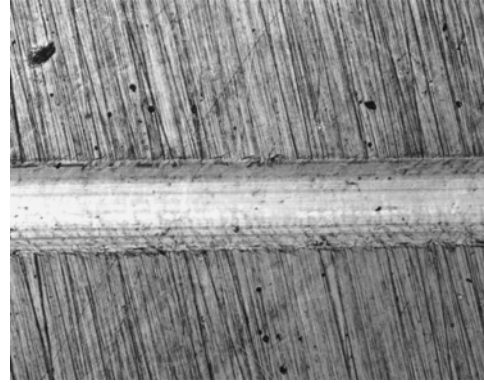
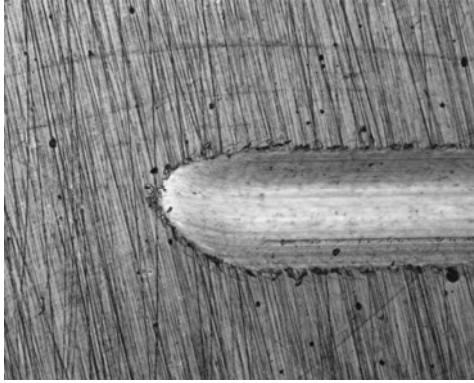
Mo₂N



Mo₂N+at.%0.5Ag



Mo₂N+at.%10Ag



Mo₂N+at.%22Ag

Şekil A.3: Çizik testi sonucunda Mo₂N-Ag kaplamalarda oluşan izlerin uç ve orta bölümlerinin optik mikroskop görüntüleri (Maksimum yük 80 N, yükleme hızı 80N/dk, Rockwell C elmas uç)

ÖZGEÇMİŞ

Kadri Vefa EZİRMİK, 1976 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta eğitimini Erzurum’da tamamladıktan sonra 1993 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. Lisans eğitimini 1997 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İmalat ve Konstrüksiyon programında yüksek lisans yapmaya başladı. 1998 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek lisans eğitimini 2000 yılında tamamladıktan sonra 2001 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalı Malzeme Programı’nda Doktora eğitimine başladı. Halen aynı bölümde çalışmalarına devam etmektedir. Evli ve iki çocuk babası olan Kadri Vefa EZİRMİK’in iki adet yayınlanmış bilimsel makalesi bulunmaktadır.