

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$
VE $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Sn}$ NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN OKSİDASYON
DAVRANIŞLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ahmet Fatih YAYLA**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Mo₂N/Cu
VE Mo₂N/Sn NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN OKSİDASYON
DAVRANIŞLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ahmet Fatih YAYLA
(521091037)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını ve engin tecrübelerini benimle paylaşan, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, karşılaştığım sorunları sabır ve anlayışla dinleyen, bilimsel problemlere mühendislik etiği çerçevesinde yaklaşmayı bana öğreten ve kişisel gelişimimde büyük payı olduğuna inandığım çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Nuri SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca ne zaman kapısını çalsam beni güler yüzüyle karşılayan, tezimin her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, fikir ve önerilerini benimle paylaşan değerli hocam Prof.Dr. Süheyla AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Kaplama ve yüzey işlemleriyle ilgili bilgi birikimlerine hayranlık duyduğum, tezimin hazırlanması sırasında her türlü olanağı sağlayan, yardım ve desteklerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN ve Doç.Dr. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkür ederim.

Deneylerimin yapılışı ve analiz edilmesi konusunda bilmem gereken birçok şeyi bana öğreten, bütün sorularımı hiç sıkılmadan dinleyip çözüm üreten, büyük bir zevkle aynı laboratuvarı paylaştığım Araş.Gör. A. Erçin ERSUNDU ve Met.Yük.Müh. Miray ÇELİKBİLEK'e çok teşekkür ederim.

Deneylerimde kullandığım kaplama sistemini bana öğreten ve kaplamaların yapımında yardımlarını benden esirgemeyen Met.Yük.Müh. Semih OTMAN ve Met. Müh. Sinan AKKAYA'ya, XRD analizlerime yardımcı olan Sn. Sevgin TÜRKEİ'ye, SEM ve EDS analizlerini birlikte yaptığımız Sn. Talat Tamer ALPAK'a, lisans ve yüksek lisans öğrenimlerimde beraber okuduğum ve hayatıma renk katan bütün arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan ve beni bugünlere getiren anne ve babama teşekkür ederim.

Her zaman bana destek olan ve her an yanımda olduğunu hissettiren yol arkadaşım Emine Selva BESLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2011

Ahmet Fatih YAYLA
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ	3
2.1 Mo - Cu Sistemi	7
2.2 Mo - Sn Sistemi	8
3. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR	11
3.1 MoN-X (X=Alaşım Elementi) Tipi Nanokompozit Kaplamalar	14
4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ	21
4.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi	22
4.2 Hibrit Kaplama Sistemi	25
5. GENEL OKSİDASYON TEORİLERİ VE İNCE FİLMLERİN OKSİDASYONU	27
5.1 Oksidasyon Hız Eşitlikleri	30
5.1.1 Logaritmik hız eşitliği	30
5.1.2 Parabolik hız eşitliği	31
5.1.3 Lineer hız eşitliği	33
5.2. Pilling – Bedwoth Teorisi	34
5.3. İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları	35
5.3.1 Mo ₂ N kaplamaların oksidasyon davranışları	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
6.1. Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn Nanokompozit Kaplamaların Üretimi	41
6.2. Kaplamaların Faz Yapısının İncelenmesi	43
6.3. Kaplamaların Kesit - Yüzey Görüntüleri ve Kimyasal Bileşimlerinin Tespiti	43
6.4. Oksidasyon Deneyleri	43
6.4.1 Termogravimetrik analizler	44
6.4.2 Fırında oksidasyon deneyleri	45
7. DENEYSEL SONUÇLAR	47
7.1 Kaplamaların Karakterizasyon İşlemleri	47
7.1.1 Kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısı	47
7.1.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi	50
7.1.2.1 Mo-N-Cu kaplamaların yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi ...	50
7.1.2.2 Mo-N-Sn kaplamaların yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi ...	52
7.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları	54
7.2.1 Mo-N-Cu kaplamalara uygulanan termogravimetrik analiz sonuçları	54

7.2.2 Mo-N-Sn kaplamalara uygulanan termogravimetrik analiz sonuçları	57
7.3 Fırında Oksidasyon Deneyi Sonuçları	60
7.3.1 Mo-N-Cu kaplamalara uygulanan fırında oksidasyon deneyi sonuçları ...	60
7.3.1.1 500 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	60
7.3.1.2 600 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	63
7.3.1.3 650 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	66
7.3.1.4 750 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	67
7.3.2 Mo-N-Sn kaplamalara uygulanan fırında oksidasyon deneyi sonuçları ...	71
7.3.2.1 500 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	71
7.3.2.2 600 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	74
7.3.2.3 650 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	76
7.3.2.4 750 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları.....	79
7.3.3 Fırında oksidasyon deney sonuçlarının karşılaştırılması.....	80
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	83
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ	89

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
İDDB	: İyon Demeti Destekli Biriktirme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
GDOES	: Şerare (Glow Discharge) Optik Emisyon Spektrometresi
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DC	: Doğru akım
RF	: Radyo frekansı
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
% at.	: Atomik yüzde
% ağı.	: Ağırlıkça yüzde
M	: Metal
O	: Oksijen
P_{O2}	: Oksijen kısmi basıncı
x	: Oksit film kalınlığı
A	: Alan
m	: Kütle
k	: Hız sabiti
k_p	: Parabolik hız sabiti
k_L	: Lineer hız sabiti
t	: Süre
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : MoN _x şeklindeki nitrür fazlarının azot stokiyometri (x) limitleri	4
Çizelge 3.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılandırılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri	15
Çizelge 3.2 : Kaplama işleminde kullanılan hedeflerin EDS analiz sonuçları	17
Çizelge 3.3 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları	20
Çizelge 6.1 : Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılan hedeflerin bileşimi	42
Çizelge 6.2 : Mo-N kaplama ile Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların üretim parametreleri	43
Çizelge 7.1 : 0 V, -100 V ve -200 V BIAS voltajlarında üretilen Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Mo-N ikili sistemine ait faz diyagramı	3
Şekil 2.2 : Katodik ark FBB yöntemiyle üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda meydana gelen fazların BIAS voltajı ve azot basıncıyla değişen faz kararlılık haritası.....	4
Şekil 2.3 : TiN ve MoN kaplamaların 10 N yük altında mesafeye bağlı sürtünme katsayılarının kıyaslanması	5
Şekil 2.4 : (a)MoN ve (b)MoN ile kaplanmamış pistonların SEM’de çekilmiş yüzey fotoğrafları	6
Şekil 2.5 : Mo – Cu ikili sistemine ait faz diyagramı.....	7
Şekil 2.6 : Mo – Sn ikili sistemine ait faz diyagramı	8
Şekil 2.7 : Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş $Mo_{1-x}Sn_x$ ince filmlerin XRD paternleri.....	9
Şekil 3.1 : Nanokompozit filmlerin yapısındaki sert malzemenin özelliklerinin bağ yapısıyla ilişkisi	12
Şekil 3.2 : (a)MoN ve (b)Mo-Cu-N kaplamaların SEM kesit görüntüleri	16
Şekil 3.3 : MoN ve MoN-Cu kaplamaların pistonlu aşınma deneyleri sonucu aşınma bölgesindeki raman spektrumları ve MoO_3 , $CuMoO_4$ ve CuO ’in referans spektrumları.....	16
Şekil 3.4 : Mo-Cu hedef ile Ar, N_2 ve N_2 -Ar atmosferlerinde, kademeli olarak bias voltajının arttırılmasıyla üretilen kaplamaların (a)Cu ve (b)Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi.....	18
Şekil 3.5 : Mo-Sn hedef ile Ar, N_2 ve N_2 -Ar atmosferlerinde, kademeli olarak bias voltajının arttırılmasıyla üretilen kaplamaların (a)Cu ve (b)Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi.....	19
Şekil 3.6 : Bias voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	20
Şekil 4.1 : Çeşitli yüzey kaplama yöntemlerinin genel olarak sınıflandırılması	21
Şekil 4.2 : Manyetik alanda sıçratma yönteminin şematik olarak gösterimi	22
Şekil 4.3 : Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme atomunun inert gaz iyonu etkisiyle sıçratılması	23
Şekil 4.4 : Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri ile elde edilen plazma bölgeleri (a)konvansiyonel (dengeli) (b)dengesiz (c)kapalı alan dengesiz sistem.....	24
Şekil 4.5 : Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yönteminin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sisteminin şematik olarak gösterimi	25
Şekil 5.1 : Metal yüzeyinde oksidasyonun başlaması ve ilerlemesi	28
Şekil 5.2 : Ellingham diyagramı.....	29
Şekil 5.3 : Oksit film kalınlığı – süre grafiği üzerinde logaritmik hız eşitliğinin şematik olarak gösterilmesi.....	31

Şekil 5.4 :	Parabolik hız kanununa uyan sistemlerde oksidasyon reaksiyonunun ve oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik olarak gösterimi ..	31
Şekil 5.5 :	Parabolik hız eşitliğinin süre – oksit film kalınlığı grafiğinde şematik olarak gösterilmesi	33
Şekil 5.6 :	Lineer hız eşitliğinin süre – oksit film kalınlığı grafiğinde şematik olarak gösterilmesi	34
Şekil 5.7 :	Alümina altlık üzerine kaplanan Mo ₂ N'ün dinamik TG/DTA grafiği	36
Şekil 5.8 :	Alümina altlık üzerine kaplanan Mo ₂ N'ün izotermal TG/DTA grafiği ..	37
Şekil 5.9 :	550 °C'de (a)2 saat ve (b)4 saat süreyle oksitlenmiş H13 taban malzeme üzerine Mo ₂ N kaplı numunelerin kırık yüzey SEM kesit görüntüleri.....	38
Şekil 5.10 :	Mo ₂ N kaplamaların 900°C'de elde edilen XRD paternleri	38
Şekil 5.11 :	MoO ₃ ve CuO ikili sistemine ait faz diyagramı	39
Şekil 6.1 :	Yüzey işlemleri laboratuvarında bulunan FBB sisteminin görünümü	41
Şekil 6.2 :	Perkin Elmer TM Diamond TG/DTA Cihazı	44
Şekil 7.1 :	Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	49
Şekil 7.2 :	Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	50
Şekil 7.3 :	Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Cu 0 V BIAS, (c)Mo-N-Cu -100 V BIAS, (d)MoN-Cu -200 V BIAS	51
Şekil 7.4 :	Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM kesit görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Cu 0 V BIAS, (c)Mo-N-Cu -100 V BIAS, (d)MoN-Cu -200 V BIAS	52
Şekil 7.5 :	Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Sn 0 V BIAS, (c)Mo-N-Sn -100 V BIAS, (d)MoN-Sn -200 V BIAS	53
Şekil 7.6 :	Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM kesit görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Sn 0 V BIAS, (c)Mo-N-Sn -100 V BIAS, (d)MoN-Sn -200 V BIAS	54
Şekil 7.7 :	Mo-N ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara ait dinamik oksidasyon TG eğrileri	55
Şekil 7.8 :	-100 V BIAS voltajı ile üretilmiş Mo-N-Cu nanokompozit kaplamaya ait izotermal oksidasyon TG eğrileri	57
Şekil 7.9 :	Mo-N ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara ait dinamik oksidasyon TG eğrileri	58
Şekil 7.10 :	BIAS voltajı uygulanmadan üretilmiş Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaya ait izotermal oksidasyon TG eğrileri	59
Şekil 7.11 :	500 °C'de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	61
Şekil 7.12 :	500 °C'de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	62
Şekil 7.13 :	600 °C'de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	64

Şekil 7.14 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	65
Şekil 7.15 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	66
Şekil 7.16 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	68
Şekil 7.17 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	69
Şekil 7.18 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	70
Şekil 7.19 :500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	72
Şekil 7.20 :500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	73
Şekil 7.21 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	74
Şekil 7.22 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	75
Şekil 7.23 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	77
Şekil 7.24 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	78
Şekil 7.25 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri	79
Şekil 7.26 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS	81

MANYETİK ALANDA SICRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Mo₂N/Cu VE Mo₂N/Sn NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN OKSİDASYON DAVRANIŞLARI

ÖZET

Teknolojide meydana gelen gelişmelerle birlikte üretilmeye başlanan nanokompozit kaplamalar sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle tribolojik uygulamalarda büyük önem kazanmıştır. Mo₂N-Cu ve Mo₂N-Sn esaslı nanokompozit kaplamalar ileri teknoloji kaplamalar olup bu kaplamaların sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri nedeniyle tribolojik uygulamalarda kesici takımların ve özellikle hareketli motor parçalarının performansını arttırmak amacıyla kullanılması düşünülmektedir. Bu kaplamaların kullanıldığı servis koşullarında sürtünme sonucu oluşan yüksek sıcaklıklarda oksitleyici bir ortama maruz kalırlar ve bu tür bir ortamda kaplama oksitlenmeye başlar. Oksitlenen yüzey, sürtünme ve aşınma özelliklerine hükmetmeye başlar. Bu sebeple kaplamaların performansı yalnızca mekanik ve tribolojik özelliklere değil, oksidasyon özelliğine de bağlıdır ve sürtünme ya da aşınmaya maruz kalan ortamlarda oksidasyon davranışını iyi bilmek gerekir. Mo-N esaslı kaplamalar düşük oksidasyon direncine sahip olan kaplamalardır. Yaklaşık 350 – 400 °C’den itibaren oksitlenmeye başlayan Mo₂N esaslı kaplamaların yüzeyinde oluşan MoO₃ ise 600 °C’nin üzerine çıkıldığında uçmaktadır. Artan sıcaklık bu kaplamaların deforme olmasına neden olur ve bu durum kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Kaplamaların oksidasyon dayanımı, oluşan oksitli ürünlerin karakteri ile doğrudan ilişkilidir. Yüzeyde oluşabilecek koruyucu bir oksit filmi oksidasyonun başlamasını ve ilerlemesini engelleyebilir.

Bu çalışmada; özellikle sürtünme ve aşınmanın yoğun olduğu ortamlarda kullanılan Mo₂N-Cu ve Mo₂N-Sn nanokompozit kaplamaların oksidasyon özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi, bunun yanında kaplamalardaki bakır ile kalay içeriğindeki değişimin oksidasyon direncine olan etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Mo₂N esaslı kaplamaların yüzeyinde oluşan oksitlerin koruyucu özellik göstermemesinden dolayı, bu kaplamalara bakır ve kalay ilavesi ile yüzeyde farklı oksit fazları oluşturulmak istenmektedir. Bu amaçlar ışığında bu çalışmada, manyetik alanda sıçratma tekniği ile farklı BIAS voltajlarının uygulanması sonucu değişik bakır ve kalay içeriklerine sahip Mo₂N-Cu ve Mo₂N-Sn tipi nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Oksidasyon analizlerinde yalnızca kaplama tabakasının oksidasyonunu incelemek amacıyla altlık malzemesi olarak alümina (Al₂O₃) kullanılmıştır. Kaplamaların ön karakterizasyonunda; faz yapıları ince film ataçmanlı XRD (Glancing Angle XRD) analiziyle tespit edilmiş, yüzey ve kesit morfolojileri SEM ile incelenmiş, kimyasal bileşimleri ise EDS tekniği ile belirlenmiştir. Oksidasyon deneyleri dinamik ve izotermal termogravimetrik analizler olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunelerde meydana gelen ağırlık değişiminin izlendiği dinamik ve izotermal deneylerde TG/DTA cihazı kullanılmış, yüzeyde oluşan oksit fazlarının ve bu fazların yapısının incelenmesi için fırında izotermal oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dinamik oksidasyon deneyleri bütün

numunelerin oda sıcaklığından 900°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik deneylerin sonuçları incelenerek 500 – 600 – 650 – 750 °C'ler olmak üzere 4 farklı sıcaklık değeri elde edilmiş, bu sıcaklık değerlerinde hem TG/DTA cihazında termogravimetrik analizler yapılmış hem de fırında izotermal oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fırında oksidasyon deneylerinin sonucunda elde edilen numunelerin üzerinde oluşan oksit tabakasını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmış, ayrıca yüzey ve kesit görüntüleri de SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışma sonucunda oksidasyona karşı koruyucu özellikleri zayıf olan Mo-N kaplamalara bakır ve kalay ilavesi ile kaplama yüzeyinde CuMoO_4 ve $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ fazlarında üçlü bileşikler oluşturularak oksidasyon dirençlerinin ciddi şekilde arttırıldığı görülmüştür. Mo-N referans kaplamada ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalarda yüksek sıcaklıklarda, tribolojik özellikleri çok iyi olan magnéli fazlar oluşmuştur ve kaplamalara bakır ilavesiyle farklı stokiometrilere magnéli fazların meydana geldiği gözlemlenmiştir.

OXIDATION BEHAVIOURS OF $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ AND $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Sn}$ NANOCOMPOSITE COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

SUMMARY

The production of nanocomposite coatings have started with recent developments in technology and they have gained importance because of their superior properties in tribological applications. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ and $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Sn}$ nanocomposite coatings are high-tech coatings and they are thought to be used in tribological applications such as cutting tools and especially in order to improve the performance of the moving engine parts because of their high hardness, wear and corrosion resistance. In service conditions, friction causes oxidative atmospheres at high temperatures and coating oxidize in this environments. The oxidized surface start to govern the friction and wear properties. As a result, the performance of the coatings not only depends on mechanical and tribological properties, but also on oxidation characteristics and in environments exposed to friction or abrasion it is important to understand oxidation behaviour of the system. Mo-N coatings have low oxidation resistance. The oxidation of Mo_2N starts between 350 – 400 °C. Oxidation reaction product MoO_3 phase is not protective and also it is volatile over 600 °C. Increasing temperature causes deformation of the coatings and this limits the application areas. Oxidation resistance of the coatings is directly related to the character of the oxidized products. A protective oxide film on the surface can prevent the progression of the oxidation.

The aim of this study is to characterize and develop the oxidation behaviour of the $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ and $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Sn}$ nanocomposite coatings which are used in friction or abrasion environments and to learn the effect of different Cu or Sn contents on the oxidation behaviour. Because of the unprotective nature of the oxidation products of Mo_2N , generation of different oxide phases aimed with the addition of Cu and Sn. In this study, $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ and $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Sn}$ nanocomposite coatings with different copper and tin content produced by magnetron sputtering technique and different BIAS voltages applied during coating process. In oxidation analysis, Al_2O_3 substrates were used to examine only the oxidation of the coating layer. For initial characterization of the coatings, phases of the coatings were determined by glancing angle XRD technique, surface and cross-section morphologies were investigated by scanning electron microscope (SEM) and chemical composition of the as deposited coatings were calculated with EDS technique. Oxidation experiments were carried out as dynamic and isothermal oxidation experiments. TG/DTA instrument was used for investigating the weight change of the samples with dynamic and isothermal experiments. To examine the structure of the oxide phases on the surface, isothermal oxidation experiments were carried out in furnace. For dynamic oxidation tests, samples were heated to 900 °C with the heating rate of 10°C/dk. After that, for the isothermal TG/DTA and isothermal tests in furnace, 4 different temperature (500 – 600 – 650 – 750 °C) determined from the results of the dynamic oxidation

experiments. With the result of the isothermal tests in furnace, obtained samples were investigated with XRD to find the oxide phases on the surface and SEM technique was used for analyzing surface and cross-sectional morphologies of the oxide phases.

As a result of this work, ternary compounds (CuMoO_4 and $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$) are created on the surface of the coating with the addition of copper and tin on Mo-N coatings which have poor protective properties against oxidation and oxidation resistance of this coatings is greatly increased. Magnéli phase formation was investigated on the surface of the Mo-N and Mo-N-Cu nanocomposite coatings at high temperatures. With the addition of copper, formation of magnéli phases with different stoichiometries were observed on the surface.

1. GİRİŞ

İnce film kaplamalar, endüstriyel sektörde özellikle sürtünme ve aşınma problemlerinin yaşandığı tribolojik uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Taban malzeme üzerine, taban malzemenin sahip olduğu özelliklerden çok daha farklı bir malzemenin kaplanması temeline dayanan kaplama işlemleri, malzemelerin yüzey özelliklerinde istenilen değişikliklerin yapılabilmesine olanak sağlar. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle üretilen nitrür esaslı kaplamalar, yüzey özelliklerini istenilen şekilde değiştirebilmekte ve malzemenin özelliklerini olumlu olarak geliştirmektedir [1, 2]. Buhar fazından üretilen ve biri sert diğeri ise yumuşak metal olmak üzere iki farklı fazın bir arada bulunduğu nanokompozit kaplamalar, kullanıldıkları ortamdaki aşınmayı ve sürtünme katsayısını önemli miktarda azaltarak tribolojik uygulamalarda ince film kaplamalardan çok daha üstün özellikler göstermektedirler [3]. Sert molibden elementi ile yumuşak bakır ve kalay elementlerinden buhar fazında elde edilen $\text{Mo}_2\text{N-Cu}$ ve $\text{Mo}_2\text{N-Sn}$ tipi nanokompozit kaplamalar yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi çok üstün özelliklere sahiptirler. Bu kaplamaların sahip oldukları özellikler nedeniyle tribolojik uygulamalarda kesici takımlarda ve özellikle hareketli motor parçalarının performansını arttırmak amacıyla kullanılması düşünülmektedir [4, 5]. Kaplamalar, kullanım koşullarında maruz kaldıkları sürtünme kaynaklı ısı artışından dolayı oksitlenirler ve oksitli yüzey malzeme özelliklerinin değişmesine neden olur. Dolayısıyla, kaplamaların tribolojik özelliklerinin iyi olması kadar oksidasyon direncinin de yeterli olması beklenmektedir. Bu yüzden sürtünme ve aşınmanın gerçekleştiği ortamlarda oksidasyon davranışını bilmek oldukça önemlidir [1, 2, 6].

Mo-N kaplamaların oksidasyon davranışı daha önce laboratuvar grubumuzca detaylı olarak incelenmiştir [2, 6]. Bu kaplamaların oksidasyon dayanımı düşüktür ve 350 – 400 °C’den itibaren oksitlenmeye başlar. Oksidasyon ürünü olan MoO_3 ise uçucudur ve 600 °C civarında uçarak sistemden uzaklaşır. Literatürde Mo-N kaplamalara farklı alaşım elementlerinin ilave edilmesiyle yüzeyde koruyucu bir oksit filmi oluşturarak kaplamaların oksidasyon dayanımının artırılmasıyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda molibden nitrüre Al ve Si vs. gibi oksitleri koruyucu

özellikte olan elementler ilave edilerek molibden nitrürün oksidasyon direnci arttırılmaya çalışılmıştır [7, 8].

Mo₂N-Cu ve Mo₂N-Sn nanokompozit kaplamaların oksidasyon dayanımıyla ilgili daha önce herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada oksidasyon dayanımı düşük olan molibden nitrürün yüzeyinde gerçekleşen oksit uçmasını ve malzeme kaybını engelleyebilecek ya da oksidasyon dayanımını arttırabilecek farklı oksit fazları oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu bağlamda yüzeyde bakır molibdat ya da kalay molibdat gibi oksit bileşiklerinin oluşması beklenmektedir. Literatürde MoO₃ ve CuO oksit bileşiklerine ait faz diyagramı görülmektedir ve bu diyagram bakır molibdatın oluşabileceğini bize söylemektedir [9]. Literatürde kalay ve molibdenin oksitleriyle ilgili detaylı bir faz diyagramı çalışması yapılmamıştır fakat JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternlerine bakıldığında çeşitli kalay molibdat bileşikler olduğu görülebilmektedir.

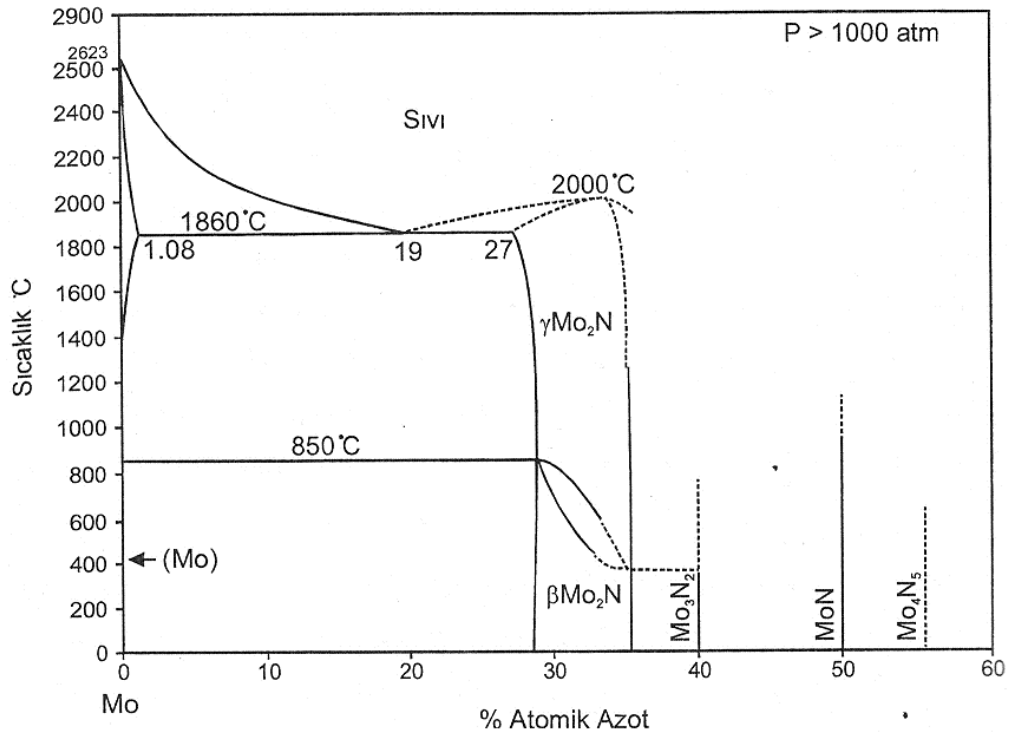
Yüzeyde koruyucu bir oksit tabaka oluştuğu ve oksidasyonun bu film üzerinden ilerlediği oksitlenme davranışı parabolik hız kanunuyla ifade edilmektedir. Parabolik hız kanuna uyan reaksiyonlarda oksidasyon difüzyon kontrollü olarak adlandırılır. Bu kanuna uyan sistemlerde önce hızlı başlayan oksidasyon, yüzeyde ilk koruyucu oksit film tabakası oluşuktan sonra ve film kalınlığı arttıkça yavaşlamaya başlar. Reaksiyon ilerledikçe film üzerinde çatlak veya hatalar oluşabilir. Bu durumda oksidasyon çatlak ve hatalar üzerinden ilerlemeye başlar ve malzeme kaybının oluşmasına yol açar [10]. Mo-N kaplamalarda uçma meydana geldiği için oksidasyon mekanizması hakkında net birşey söylemek mümkün değildir [2, 6].

Sonuç olarak bu çalışmada özellikle sürtünme ve aşınmanın yoğun olduğu ortamlarda kullanılması öngörülen Mo₂N-Cu ve Mo₂N-Sn nanokompozit kaplamaların oksidasyon davranışının belirlenmesi, ayrıca kaplamaların içeriğindeki bakır ve kalay miktarındaki farklılığın oksidasyon direncine olan etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Mo-N esaslı kaplamalara bakır ve kalay ilavesi ile yüzeyde farklı oksit fazları oluşturularak oksidasyon dayanımının arttırılması hedeflenmektedir.

2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

Mo-N kaplamalarla ilgili bu zamana dek yapılan çalışmalarda, bu kaplama sisteminde meydana gelen fazların farklı BIAS voltajı ve azot basıncı değerlerindeki davranışları incelenmiş, bunun sonucunda da oluşan fazların azot basıncına ve bias voltajı değişimlerine karşı oldukça hassas olduğu sonucuna varılmıştır [5, 11, 12].

Şekil 2.1'deki Mo-N ikili sistemine ait faz diyagramına bakıldığında α katı eriyiği, γ -Mo₂N, β -Mo₂N ve δ -MoN fazları ve diğer molibden nitrür fazlarının yer aldığı görülmektedir. Yaklaşık 1000°C'ye kadar HMK yapıdaki molibden içerisinde azot çözünürlüğünün düşük olduğu, sıcaklık daha da arttıkça azot çözünürlüğünün de arttığı ve yaklaşık 1860°C'de maksimum çözünürlük değerine çıkıldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kararlılık gösteren β -Mo₂N ile yüksek sıcaklıklarda kararlı olan γ -Mo₂N fazları düzenli tetragonal yapıdadırlar. Çizelge 2.1'de MoN_x şeklinde oldukça geniş bir stokiometriye sahip olan bu alt nitrür fazlarının azot stokiometri limitleri verilmiştir [11].

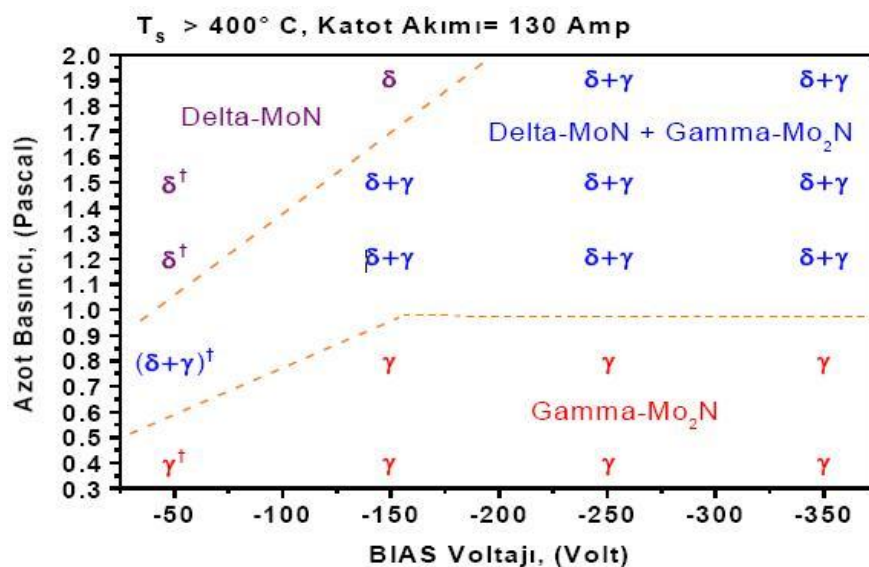


Şekil 2.1 : Mo-N ikili sistemine ait faz diyagramı [13].

Çizelge 2.1 : MoN_x şeklindeki nitrür fazlarının azot stokiyometri (x) limitleri [11].

Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
β -Mo ₂ N	0.63	0.66
	0.40	0.54
γ -Mo ₂ N	0.38	0.43
	0.40	0.54
	Tanımsız	0.66
	0.60	0.66
δ -MoN	0.85	1.25
	1.00	1.80

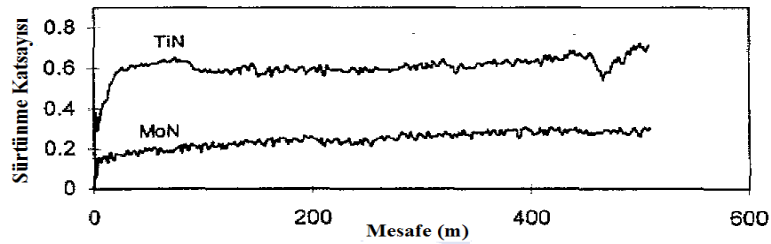
Kazmanlı yapmış olduğu doktora çalışmasında farklı bias voltajı ve azot basınçlarında katodik ark FBB yöntemiyle Mo-N kaplama üretimi üzerine yoğunlaşmıştır [11]. Çalışmasının sonucunda BIAS voltajı ve azot basıncına bağlı olarak değişen molibden nitrür fazlarına ait azot basıncı – BIAS voltajı kararlılık haritası hazırlamıştır (Şekil 2.2). Bu kararlılık haritası incelendiğinde oluşan fazların stokiometrisinin bias voltajı ve azot basıncıyla oldukça değişebileceği görülmektedir.



Şekil 2.2 : Katodik ark FBB yöntemiyle üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda meydana gelen fazların BIAS voltajı ve azot basıncıyla değişen faz kararlılık haritası [11].

Mo-N fazlarının bias voltajı ve azot basıncına bağlı olarak değişen kararlılık haritasına bakıldığında azot basıncındaki artışla yapının içerisine daha fazla azot girdiği, yapıya giren azot arttıkça da γ -Mo₂N fazının kararlılık bölgesinden δ -MoN ve γ -Mo₂N fazlarının olduğu bölgeye geçildiği görülmektedir. Azot basıncı artmaya devam ettikçe ise hegzagonal δ -MoN fazının kararlı olduğu bölgeye geçildiği açıkça görülmektedir. Yine aynı haritadan görüldüğü üzere, BIAS voltajının artmasıyla kaplama içerisinde γ -Mo₂N fazının bulunabildiği basınç sınırı genişlemektedir [11].

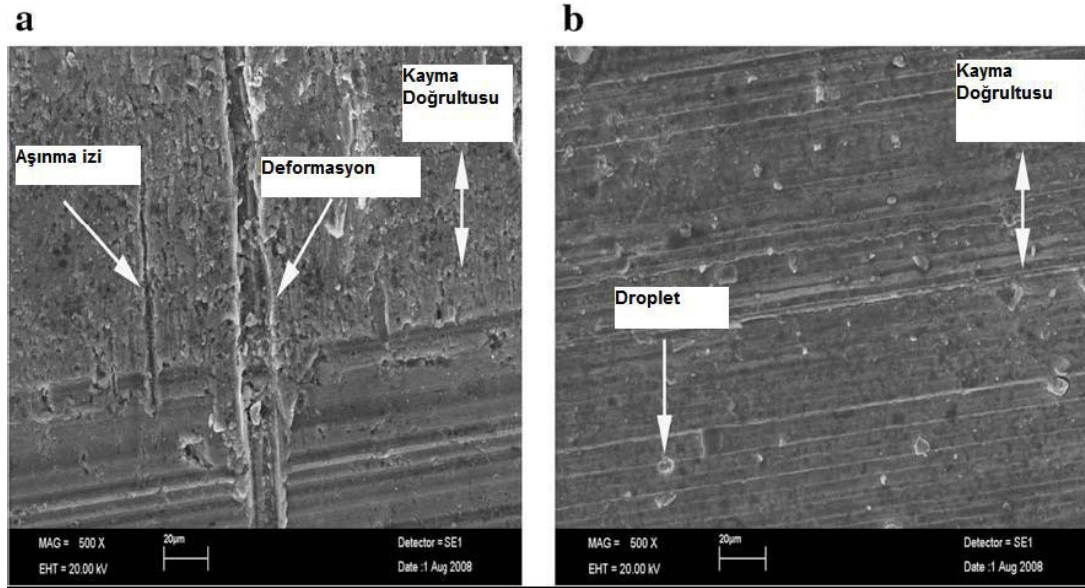
Ürgen ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada katodik ark FBB yöntemiyle -50 V BIAS voltajında ve farklı azot basınçlarında Mo-N içerikli kaplamalar üretmişlerdir [12]. 0.4 Pa, 0.8 Pa, 1.2 Pa ve 1.5 Pa azot basınçlarında üretilen kaplamalara yapılan XRD analizlerinde, 0.4 Pa ve 0.8 Pa azot basınçlarında üretilen kaplamalarda kübik γ -Mo₂N fazından oluşan bir yapı görülmüştür. 1.2 Pa ve 1.5 Pa azot basınçlarında üretilmiş olan kaplamalarda ise hegzagonal δ -MoN fazından oluşan bir yapıya rastlanmıştır. En yüksek sertlik değerine 1.5 Pa azot basıncında üretilen kaplamada ulaşılmış iken (3928 HV), azot basıncı azaldıkça sertliğin de düştüğü gözlemlenmiştir. Kaplamalara oda sıcaklığında ve yağsız ortamda, 7 N ve 10 N yüklerinde, alümina top ile disk üzeri top deneyleri yapılarak tribolojik özellikleri incelenmiştir. 7 N yük altında yapılan deneylerde en düşük sürtünme katsayısı 1.5 Pa azot basıncında üretilen kaplamada, en yüksek değer ise 0.4 Pa basınçta üretilen kaplamada elde edilmiştir. 10 N'luk yük altında yapılan deneylerde ise bütün kaplamaların sürtünme katsayısının aynı olduğu görülmüştür. Yine bu çalışma kapsamında Ti-N ve Mo-N içerikli kaplamalar üretilmiş ve bu kaplamaların aşınma davranışları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 2.3'de 1.5 Pa azot basıncında üretilen MoN kaplama ile TiN kaplamaların 10 N yük altında mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri gözükmemekte olup, MoN kaplamanın sürtünme katsayısının çok daha düşük olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2.3 : TiN ve MoN kaplamaların 10 N yük altında mesafeye bağlı sürtünme katsayılarının kıyaslanması [12].

Hanbey, dizel motorların pistonlarını katodik ark FBB yöntemiyle Mo-N ile kaplamış ve kaplamanın tribolojik özelliklerini motorun gerçek kullanım şartlarında incelemiştir [14]. Çalışmada kullanılan motor dört çekişli, tek silindirli ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motordur. Kaplamaları katodik ark FBB yöntemiyle -100 V BIAS voltajı altında 60 dakikalık bir sürede üretmiştir. Kaplama işlemi sonrası kalınlık ölçümü sonucunda kaplamaların kalınlığını yaklaşık 2 μm olarak ölçmüştür. Sertlik deneyi sonucunda kaplamaların sertlik değerinin 2000 ± 400 HV olduğu ölçülmüştür. MoN ile kaplanmış pistonun yüzey pürüzlülüğü 3.76 μm olarak ölçülmüşken, kaplanmamış olan pistonda yüzey pürüzlülük değerinin 4.14 μm olduğu görülmüştür.

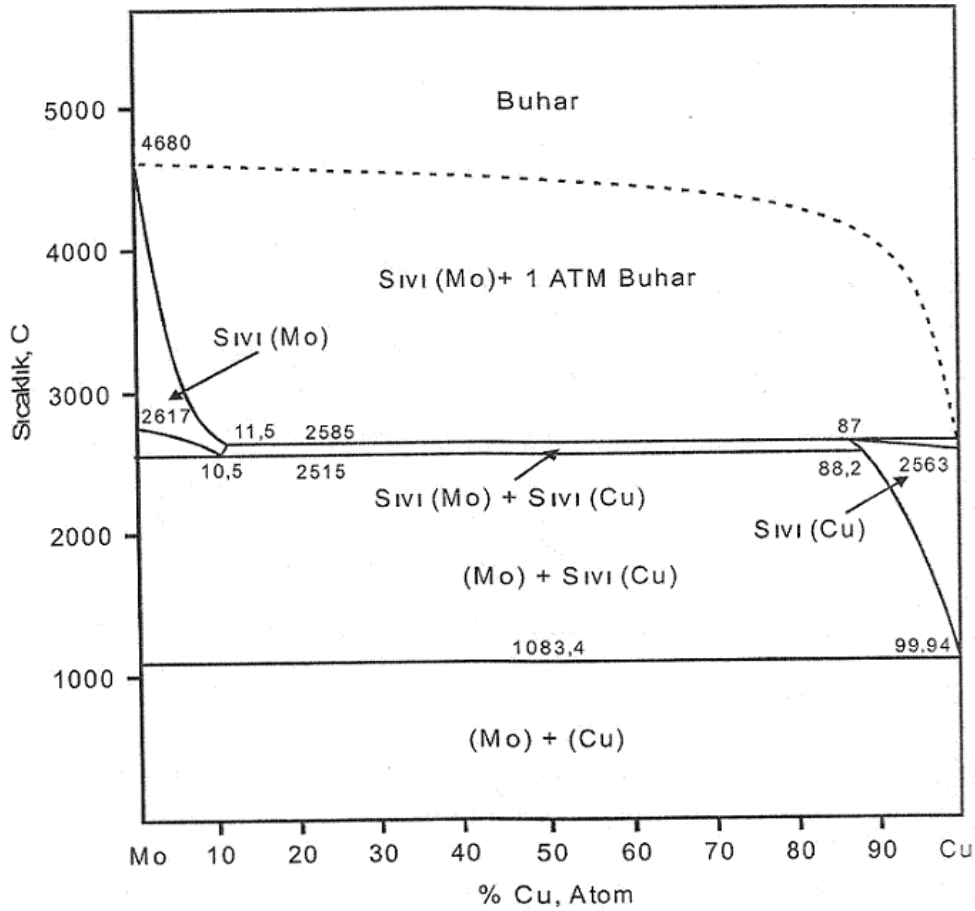
Çalışmada yapılan motor performans deneyleri ise iki aşamada uygulanmıştır. MoN ile kaplanmış ve kaplanmamış olan pistonlar aynı koşullarda, 450 saatlik süreyle motorun içinde çalıştırılmıştır. Şekil 2.4’de pistonların deney sonrası yüzey görüntüleri görülmektedir. Testlerin sonucunda MoN ile kaplanmış olan pistonun yüzeyinde sadece kaplama ve morfolosine ait dropletlere rastlanmıştır. Kaplanmamış pistonun yüzeyinde ise aşınma ve deformasyon izleri olduğu görülmektedir [14].



Şekil 2.4 : (a)MoN ve (b)MoN ile kaplanmamış pistonların SEM’de çekilmiş yüzey fotoğrafları [14].

2.1 Mo - Cu Sistemi

Molibden – bakır sistemine ait olan faz diyagramı Şekil 2.5’de görülmektedir [13]. Bu diyagramdan da görülebileceği gibi katı haldeki molibden ve bakır birbirleri içerisinde çözünmemektedirler. Molibden, sıvı bakırın içerisinde yaklaşık 1083 °C’de %0.06 at. değerlerinde çözünebilmektedir. Sıvı bakırın içerisinde maksimum molibden çözünürlüğü ise 2585°C’de %13’tür. Literatürde yapılan çalışmalarda, Mo – Cu ikili faz diyagramında yer almamasına rağmen molibdenin 900 °C’de bakır içerisinde çok az da olsa çözünürlüğünün olduğu ve 950 °C’de bakırın molibden içerisinde %1.5 ağı. miktarında çözünürlüğünün olduğu belirtilmiştir [15].

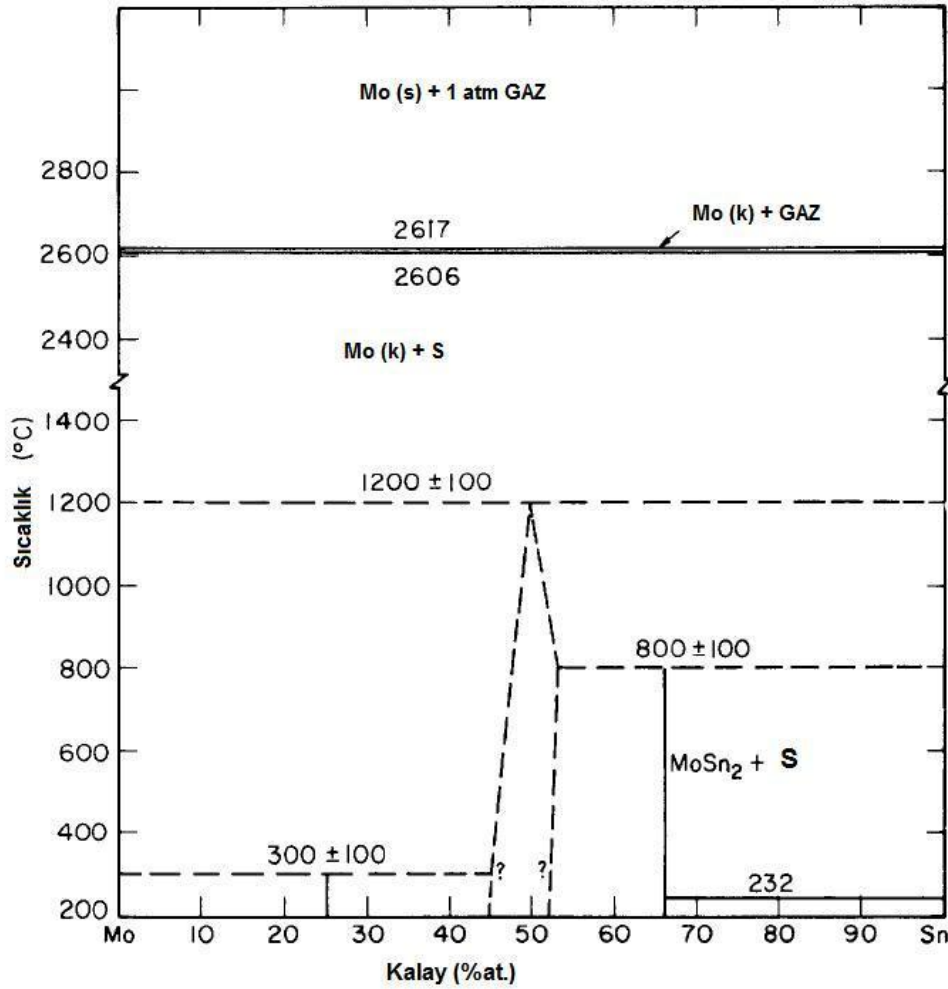


Şekil 2.5 : Mo – Cu ikili sistemine ait faz diyagramı [13].

Bakır – molibden alaşımları, sahip oldukları yüksek ısı iletkenlikleri, düşük ısı iletkenlik katsayıları, yüksek aşınma direnci ve iletkenlik özellikleriyle nedeniyle özellikle uçak – uzay ve havacılık endüstrilerinde, roket parçalarında, ısı emitici ve dağıtıcılarında, optik sistemlerde, lazer diyot altlıklarında ve mikrodalga taşıyıcıları gibi kullanım alanlarına sahiptirler [4].

2.2 Mo-Sn Sistemi

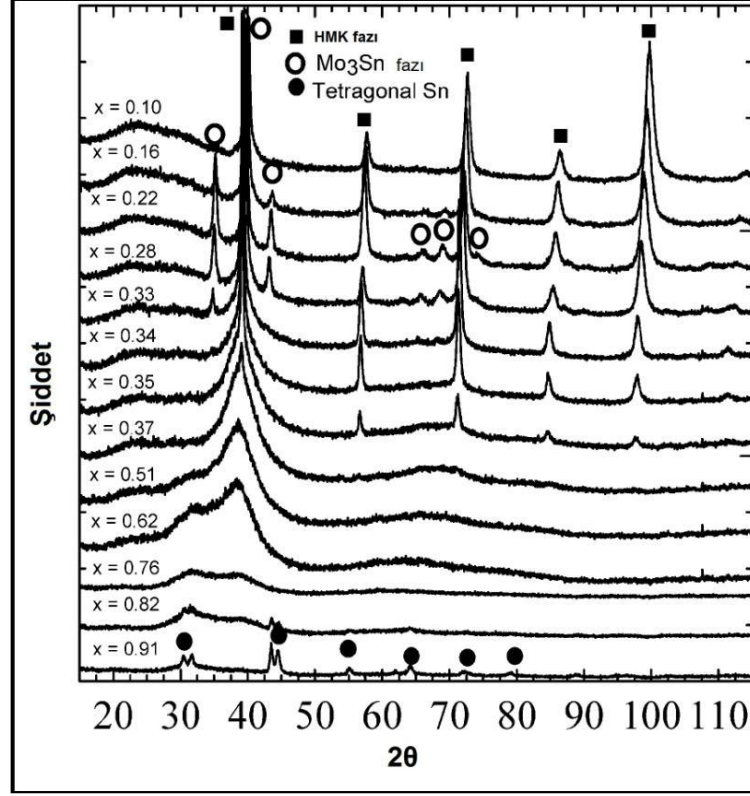
Molibden – kalay sistemine ait olan faz diyagramı Şekil 2.6’da görülmektedir [16]. Bu diyagram yeterince detaylı olmasa da literatürde yapılan çalışmalarda ince film olarak elde edilmiş yarı kararlı Mo_3Sn intermetalik bileşiğinin varlığından bahsedilmiştir [17].



Şekil 2.6 : Mo – Sn ikili sistemine ait faz diyagramı [16].

Dahn ve arkadaşları çalışmaları kapsamında manyetik alanda sıçratma yöntemini kullanarak $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ içerikli ince filmler üretmişler ve x-ışını difraksiyonu tekniğiyle ince filmlerde farklı oranlarda kalay içeren $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ kristal yapılarının olduğunu belirlemişlerdir [17]. Yüksek basınçta üretilen $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ filmde x'in 0 ile 0.45 arasında değiştiği, yeni fazlar oluşmadığı ve hacim merkezli kübik yapının genişlediği belirtilmiştir. Düşük basınçta üretilen filmde ise $0.1 < x < 0.3$ aralığında β -tungsten yapısında yarı kararlı Mo_3Sn intermetalik bileşiğinin ve hacim merkezli

Mo-Sn katı eriyiğinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 2.7’de bu çalışmada üretilen $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ ince filmlerinin farklı x miktarlarındaki XRD paternleri gösterilmiştir. Bu malzemelerin lityum-iyon pillerinde kullanılmasıyla çok başarılı sonuçlar alındığı belirtilmektedir.



Şekil 2.7 : Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ ince filmlerin XRD paternleri [17].

3. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Nano yapılı kaplamalar, eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleriyle malzeme bilimiyle uğraşanların her geçen gün daha da çok ilgisini çekmektedir. Gelişmiş nano yapılı kaplamalar optik, manyetik, elektronik, mekanik özellikler gibi çok önemli yüzey özelliklerine sahiptir ve bu özellikler nano yapılı kaplamaları yüksek hızda işleme uygulamaları, makine parçaları ve kesici takımlar, optik uygulamalar ve manyetik depolama aygıtları gibi endüstriyel malzemeler için oldukça çekici hale getirmektedir. Nano yapılı kaplamaların; nanokompozit kaplamalar, nano boyutta çok katlı kaplamalar, süperlatis kaplamalar ve nano dereceli kaplamalar vs. gibi birçok tasarım modeli vardır. Bu kaplamaların tasarımında malzeme seçimi, kaplama yöntemi ve proses parametreleri gibi faktörlerin dikkatlice belirlenmesi gerekmektedir [18].

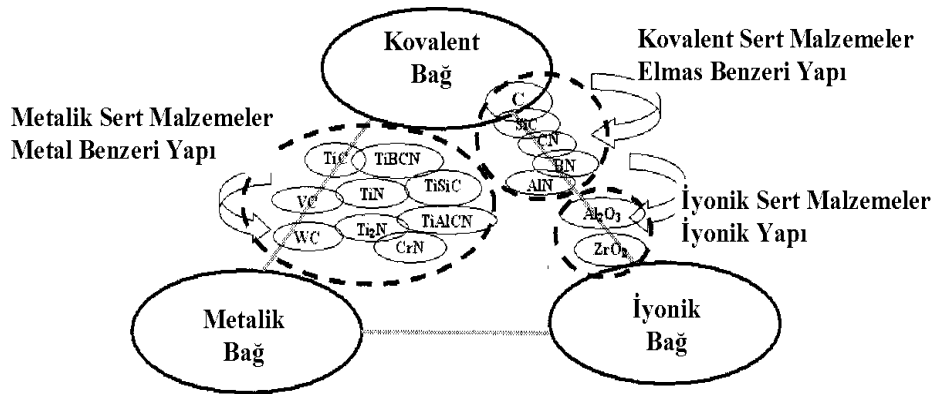
Nanokompozit kaplamalar çok fazlı nanokristal yapılı sistemlerdir. Çok fazlı nanoyapı oluşturmak için, faz ayrışmasını sağlayacak termodinamik itici bir güç olması gereklidir. Dolayısıyla, faz diyagramının dikkatle incelenmesi kaplama tasarımının çok önemli bir parçasıdır. Ancak, buhar fazından yapılan kaplamaların hızlı soğuma özelliğinden dolayı, bu sistemler termodinamik eşitliğe uymayan denklemlerdir. Proses – yapı – özellik ilişkisinin tamamen karakterize edilebilmesi için, yarı kararlı fazların oluşumu ve kusurlu yapının varlığının saptanması gereklidir. Nanokompozit çözeltileri analiz etmek ve özelliklerini geliştirmek için kaplamanın kimyasal bileşiminin, faz kompozisyonunun ve nano yapısının karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır [19].

Nanokompozit kaplamalar en az iki karışmayan fazın olduğu, genellikle amorf fazın nanokristal fazı çevrelediği ya da iki nanokristal fazın bir arada bulunduğu üçlü veya daha yüksek mertebeli sistemlerin bir araya gelmesiyle oluşurlar. Nanokompozit malzemeler çok küçük tane boyutlarına sahip olmaları ve birbirinden ayrı tanecikleri çevreleyen sınır bölgelerinin önemli rolü nedeniyle 100 nm’den daha büyük tane boyutuna sahip olan geleneksel malzemelere göre çok daha farklı özellikler gösterirler [20]. Nanokompozit filmler amorf matris içerisine gömülmüş olan

nanokristallerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bir fazın diğer bir fazın tane sınırlarına segregasyonu tanelerin büyümesini engelleyen bir mekanizmadır ve bu nano yapının oluşmasının en temel sebebidir. Amorf yapıdaki matris yerine nano kristalin bir fazdan matrisin olduğu bazı şartlar da mevcuttur [4].

Tane boyutunun 10 nm veya daha küçük değerlere inmesiyle normalden çok daha farklı özellikler elde edilebilir. Nanokompozit malzemeler genelde içeriğindeki fazların herbirinden daha yüksek sertlik ve tokluk değerlerine sahiptirler. Nanokristaller arasındaki amorf yapının sebep olduğu yüksek sertlik sebebiyle çatlak oluşumu ve yayılmasının büyük oranda engellendiği sanılmaktadır. Nanokompozit kaplamalarda sertliğin artışı, tane boyutunun küçülmesi sonucunda dislokasyonların artması ve mobilitelerinin engellenmesinden dolayıdır. Eğer tane boyutu 10 nm'nin altına inerse, tane sınırı kaymasından dolayı sertlik değerinin düştüğü görülmüştür. Tane sınırlarındaki kusurlar nedeniyle atomların ve boşlukların difüzyon hızındaki artışın, tane sınırlarının kaymasından dolayı oluşan sertlik düşüşünün sebebi olduğu düşünülmektedir. Nano yapıdaki malzemeleri üretebilmek için çok hızlı çekirdeklenme ve düşük tane büyümesi hızının sağlanması gereklidir. Fakat ince film halinde nanokristalin yapı üretilecekse daha kolay üretilebilmektedir [4, 20, 21].

Nanokompozit kaplamaların yapısındaki sert malzeme kovalent bağlı yapıda ise yüksek sertlik ve yüksek sıcaklık dayanımı, metalik bağlı yapıdaysa iyi yapışma ve yüksek tokluk, iyonik bağlı yapıdaysa iyi kararlılık ve denge gibi özellikler ortaya çıkmaktadır. Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemenin bağ yapısına göre özelliklerinin değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir [4, 20].



Şekil 3.1 : Nanokompozit filmlerin yapısındaki sert malzemenin özelliklerinin bağ yapısıyla ilişkisi [20].

Nanokompozit kaplamaların üretilmesi manyetik alanda sıçratma, katodik ark, katodik ark ve manyetik alanda sıçratmanın ortak kullanıldığı hibrit yöntem ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme gibi kaplama yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir. Borürler, nitrürler, karbürler, oksitler gibi çeşitli sert bileşikler, nanokristalin faz olarak kullanılabilir. [20, 21].

Sert Nanokompozit kaplamaların üretilmesinde iki temel yaklaşım vardır [22].

- Nanokompozit MeN-nitrür (nc-MeN/nitrür): Nanokompoziti oluşturan fazların ikisinde serttir.
- Nanokompozit MeN-metal (nc-MeN/metal): Nanokompoziti oluşturan bir faz sert, diğer faz ise yumuşaktır.

Veprek ve arkadaşları, bir fazın kesinlikle amorf yapıda olduğu iki sert fazdan oluşan, bunun yanı sıra tane sınırlarında çok kuvvetli bağların olduğu nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değerlerine çıkılabileceğini belirtmişler ve özellikle çok yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu için nc-MeN/nitrür nanokompozit kaplama tipindeki TiN – S₃N₄ kaplamalar üzerine yoğunlaşmışlardır [23-26]. Veprek ve çalışma grubunun çalışmalarında nc-TiN/a-Si₃N₄ nanokompozit kaplamalarda sertlik değerleri 40-60 GPa civarındayken, nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ üçlü sistemindeki nanokompozit kaplamalarda 80 GPa sertlik değerine ulaşılmıştır [24, 25].

Musil ve çalışma grubu ise sert nitrür ile yumuşak metal fazın birlikte bulunduğu nanokompozit kaplamalar üzerine yoğunlaşmışlardır [3]. Musil, Zeman ve arkadaşları Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarla ilgili yaptıkları deneylerde, yapıdaki bakır oranının değişmesiyle mikroyapı ve sertlikte meydana gelecek değişiklikleri araştırmışlardır [27, 28]. Atomik oranda %23 bakır içeren kaplamalarda 10-15 nm'lik tane boyutu karakterize edilmiş ve yapıda tercihli bir yönlenmeye rastlamamışlardır. Yapıdaki bakır oranının %1-2 at. seviyesine düşmesiyle birlikte boyutlarının artarak 19-38 nm civarına çıktığı görülmüş ve ZrN'ün (111) düzleminde tercihli bir yönlenme gösterdiği gözlemlenmiştir. %2 at. bakır içeriğinden daha fazla bakır içeren kaplamalarda 40 GPa'nı altındayken, düşük bakır içeren kaplamalarda (%1-2 at.) görülen sertlik değeri yaklaşık 50 GPa civarındadır. Film özelliğini etkileyen en önemli etken, bakır içeriğine ve proses parametrelerine bağlı olan kaplama yapısıdır [27].

3.1 MoN-X (X=Alaşım Elementi) Tipi Nanokompozit Kaplamalar

Nanokompozit metal nitrür ve yumuşak metalin birleşmesiyle oluşan nc-MeN/metal tipi kaplamalarda metal nitrürün özellikleri, nanokompozit kaplamanın özellikleri üzerinde baskın rol oynamaktadır. Molibden nitrürler de sahip oldukları yüksek sertlik değerleri ve üstün tribolojik özellikleriyle ilgi çeken nitrürlerden biridir ve literatürde nanokompozit kaplamalarda molibden nitrür kullanımıyla yapılan çeşitli çalışmaların olduğu görölmektedir. Literatürde molibden nitrüre Cu [4, 5, 13, 29-33], Ag [21, 33-35], Sn [4], Al [7] ve Si [8] katkılandırılarak incelenmiş olan bazı araştırmalar mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok nc-MoN/metal tipi kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini inceleyen araştırmalardır. Fakat literatürde nc-MoN/metal tipi molibden nitrür ve yumuşak metalin bir arada bulunduğu nanokompozit kaplamaların oksidasyon direncini inceleyen hiçbir çalışma görölmemiştir.

Eryılmaz yapmış olduğu doktora çalışmasında Mo-N-Cu içeren nanokompozit kaplamalar üretmiştir [29]. Katodik ark FBB yöntemiyle Mo ve Cu katotlar kullanarak, 0.2 Pa ve 1.0 Pa N₂ basınçları altında bu kaplamaları üretmiş ve bu basınçlarda yaptığı kaplamalarda Cu katoduna 100 A, 70 A ve 50 A'lık farklı akımlar uygulamış, bu sayede kaplamalarda farklı Cu oranları elde etmiştir. 1.0 Pa'lık basınç altında yapılan kaplamaların bakır içeriği %0.6 – 20.78 at. değerleri arasında değişirken, 0.2 Pa basınç altında yapılan kaplamalarda bakır içeriği %0.7 – 12.9 at. değerleri arasında değişmektedir. Kaplamalara yapılan XRD analizleri sonucunda 1.0 Pa basınç altında kaplanan numunelerde hegzagonal δ -MoN fazı ve yeni oluşmaya başlayan kübik γ -Mo₂N fazı tespit edilmiş, 0.2 Pa basınç altında kaplanan numunelerde ise kübik γ -Mo₂N fazının yapıda bulunduğu gözlemlenmiştir. Her iki basınçta yapılan kaplamada da yapıya bakırın girmesiyle XRD piklerinin genişlediği görölmüştür ama 1.0 Pa basınç altında gerçekleştirilen kaplamalarda bu genişleme daha fazladır. Yapılan sertlik deneylerinde % 3.04 at. bakır içeren δ -MoN-Cu kaplamanın $5657,7 \pm 148$ kg/mm₂ sertlik değeri ile en yüksek sertlik değerine sahip olduğu görölmüştür. γ -Mo₂N kaplamalarda ise 4470 kg/mm₂'lik sertlik değeri ile en yüksek sertlik % 3.26 at. bakır içeren γ -Mo₂N-Cu kaplamada görüşmüştür. Bu değerlerin altında ya da üstündeki bakır miktarlarında sertliğin azaldığı sonucuna varılmıştır.

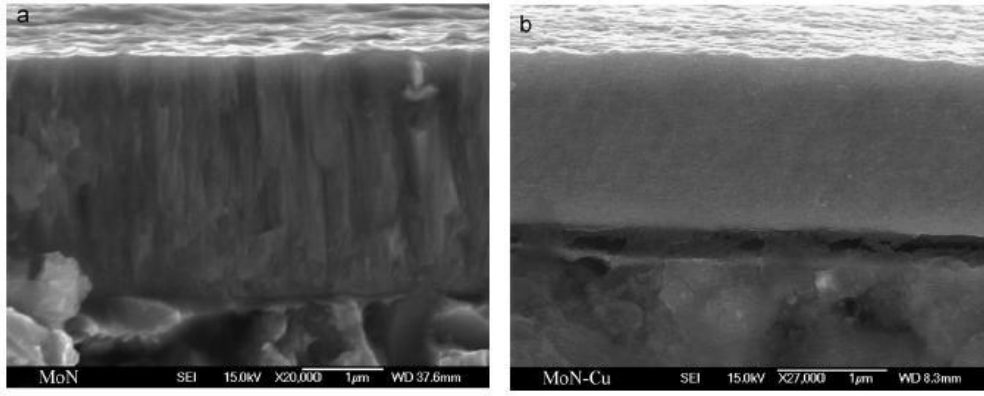
Öztürk ise yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında γ -Mo₂N ve %21.15 at. Cu içeren Mo-N-Cu kaplamalar üretmiş ve yapmış olduğu bu kaplamaların farklı bağıl nem oranlarında alümina top kullanılarak kazımalı aşınma davranışlarını araştırmıştır [13]. Bu çalışma ile Mo-N-Cu kaplamanın aşınma derinliğinin Mo-N kaplamaya göre daha yüksek olduğu ve Mo-N-Cu kaplamanın sürtünme katsayısının Mo-N kaplamanın sürtünme katsayısından daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Ürgen ve arkadaşları; Cu katkılı TiN, CrN ve MoN kaplamaların karşılaştırmalı tribolojik davranışlarını araştırmışlardır [5]. Nanokompozit kaplamaların üretiminde katodik ark FBB ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Kaplamalardaki Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ve sertlik değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

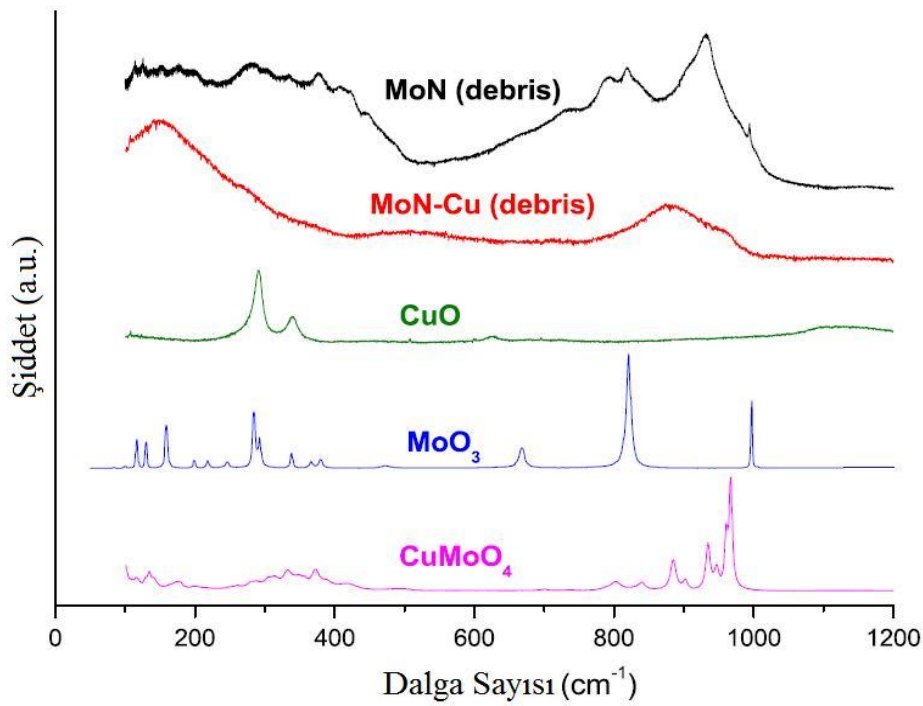
Çizelge 3.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılanılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri [5].

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

Nanokompozit kaplamalar yüksek kırılma mukavemetine sahip olduğundan çatlak oluşumuna karşı direnç gösterirler. Bunun yanında bu kaplamalardaki taneler arası yüksek kohezif kuvvetler de tribolojik özelliklerde olumlu etki yapmaktadır. Kolonsal yapının görüldüğü kaplamalarda kolonların arasındaki bağlar zayıf olduğundan bu bağlar kolay kırılabilirken, nanokompozit kaplamalarda tanelerin kırılması güçtür. Bunun sebebi tanelerin çok küçük olmasıdır [21]. Şekil 3.2’de MoN ve MoN-Cu kaplamaların kesit görüntüleri karşılaştırılmış ve MoN kaplamada kolonsal yapı görülmüş, MoN-Cu kaplamada ise yapıya giren bakırla birlikte kolonsal yapının kaybolduğu ve kaplama morfolojisinin kolonsaldan şekilsizle döndüğü anlaşılmıştır.



Şekil 3.2 : (a)MoN ve (b)Mo-Cu-N kaplamaların SEM kesit görüntüleri [5].



Şekil 3.3 : MoN ve MoN-Cu kaplamaların pistonlu aşınma deneyleri sonucu aşınma bölgesindeki raman spektrumları ve MoO₃, CuMoO₄ ve CuO'nun referans spektrumları [5].

Ürgen ve grubunun yapmış olduğu bu çalışmada TiN kaplamalara Cu ilave edildiğinde tribolojik özelliklerinin kötüleştiği, CrN kaplamaların özelliklerinde önemli bir değişim olmadığı, MoN kaplamalarda ise aşınma ve sürtünme özelliklerinde çok belirli bir şekilde iyileşme görüldüğü sonucuna varılmıştır. MoN dışındaki diğer kaplamalara bakır ilave edildiğinde sertliğin düştüğü görülmüştür. Kaplamaların aşınma izlerine Raman analizi yapılmış, TiN ve CrN'li kaplamalarda Ti, Cr ve Cu'nun oksitlerinin aşınma sonrası reaksiyon vermeyerek kompleks bir yapı oluşturmadığı anlaşılmıştır (Şekil 3.3). MoN

kaplamada ise Mo ve Cu'nun oksitleri aşınma sonrası reaksiyon vermiş, yapıda yüksek iyonik potansiyele sahip ve yüksek yağlayıcı özelliği olduğu bilinen kompleks oksit yapısında bakır molibdatlar (CuMoO_4) olduğu tespit edilmiştir. Kristal kimyası yaklaşımının genel ilkeleri kullanılarak, Cu'nun MoN kaplamaların aşınma ve sürtünme özellikleri üzerindeki olumlu etkisi görülmüştür [5].

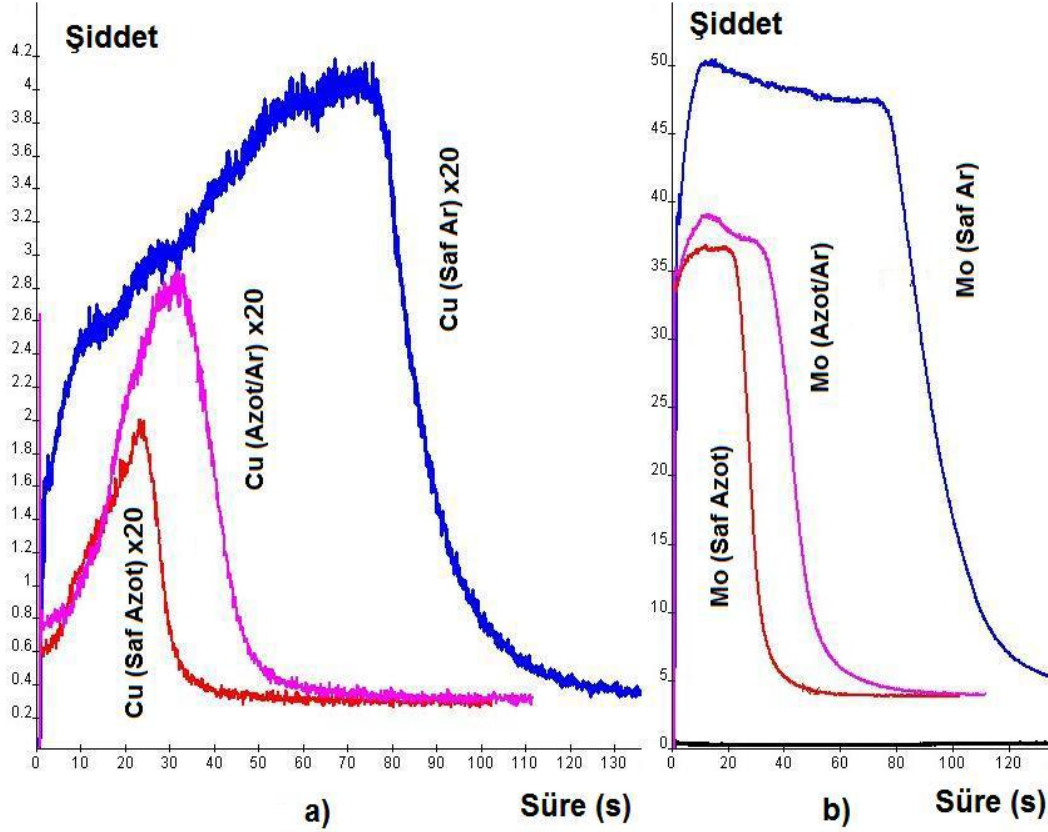
Sezgin yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında; Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit yapıları kaplamalar üretmiş ve bu kaplamalarını analiz etmiştir [4]. Bu çalışmada öncelikle kaplama cihazında kullanılmak üzere SPS tekniği ile Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedef malzemeleri üretilmiştir. Mo-Cu içeren hedeflerin sinterlenmesinde yeterli bağlanma sağlanamadığı için bu toz karışımına bağlayıcılık katması açısından %0.5 ağırlık Ni ilave edilmiştir. SPS sonrası hedeflerin oksijeninin giderilmesi için yüksek sıcaklıkta hidrojenle redüklenmiştir. Çizelge 3.2'de Mo-Cu, Mo-Sn ve Mo-Cu-Sn hedeflerin EDS analiz sonuçları görülmektedir. Kaplamaların üretiminde manyetik alanda sıçratma ve katodik ark FBB tekniğinin beraber kullanılabildiği bir sistem kullanılmıştır. İlk önce kaplamalara farklı bias voltajı ile farklı gaz içerikleri uygulanmış ve bu kaplamalardan alınan GDOES analizi sonucunda elde edilen optimum parametrelerde BIAS voltajı uygulanmadan ve -100V BIAS voltajı uygulayarak, N_2/Ar atmosferinde Mo-N, Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn nanokompozit kaplamalar üretilerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 3.2: Kaplama işleminde kullanılan hedeflerin EDS analiz sonuçları [4].

	Mo		Cu		Sn		Ni	
	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.
Mo-Cu	94.29	96.18	4.49	3.35	-	-	0.73	0.46
Mo-Cu-Sn	91.89	93.88	7.03	4.75	1.07	1.35	-	-
Mo-Sn	93.46	92.03	-	-	6.53	7.96	-	-

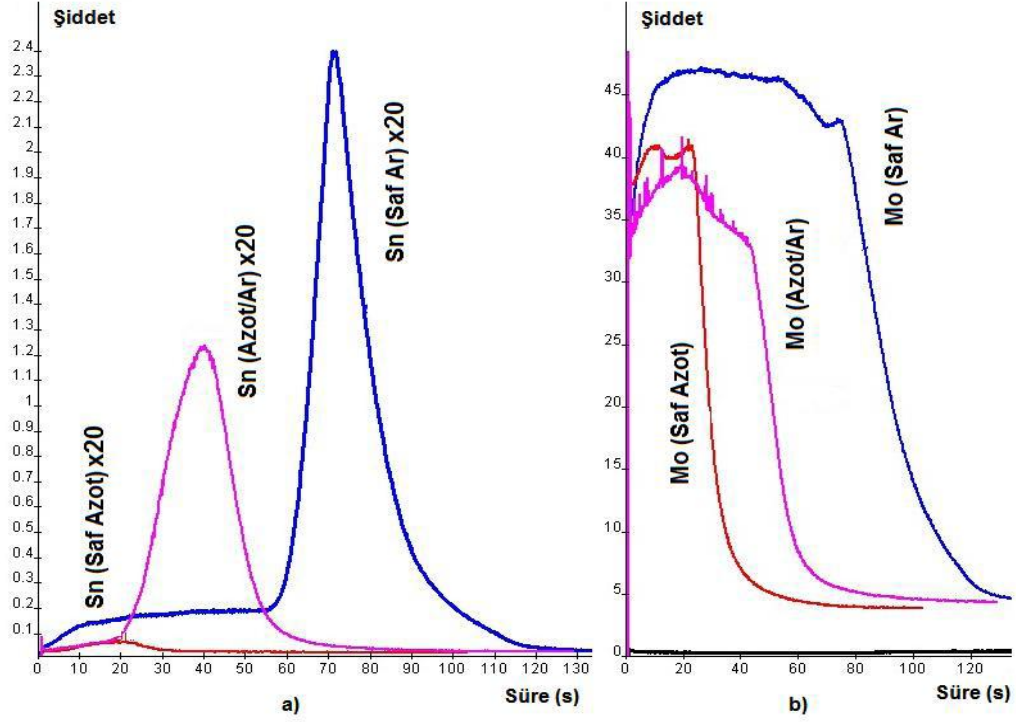
Mo-Cu-N kaplamaların GDOES analiz sonuçları Şekil 3.4'de görülmektedir. Kaplamalara uygulanan BIAS voltajı; 0 V BIAS voltajıyla başlanılarak her 10 dakikada bir kademeli olarak -200 V BIAS değerine kadar arttırılmıştır ve kaplama işlemi toplamda 50 dk sürmüştür. Cu değerlerindeki değişimin daha iyi görülebilmesi için sonuçlar 20 ile çarpılmıştır. GDOES sonucuna bakıldığında BIAS voltajının 0

değerinden -200 V'a doğru arttıkça kaplamadaki Cu içeriğinin azaldığı görülmektedir. Cu miktarındaki bu azalmanın BIAS voltajının artmasıyla Cu atomlarının yeniden sıçratılmasından dolayı olduğu düşünülmüştür. Ayrıca sıçratma verimi ve kaplama kalınlığının Ar gazının kullanımıyla arttığı görülmüştür [4].



Şekil 3.4 : Mo-Cu hedef ile Ar, N₂ ve N₂-Ar atmosferlerinde, kademeli olarak BIAS voltajının arttırılmasıyla üretilen kaplamaların (a)Cu ve (b)Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi [4].

Mo-Sn-N içerikli kaplamaların derinliğe bağlı Mo ve Sn değişimi ise Şekil 3.5’de görülmektedir. Sn değerlerindeki değişimin daha iyi görülebilmesi için sonuçlar 20 ile çarpılmıştır. Kaplamalara uygulanan BIAS voltajı; 0 V BIAS voltajıyla başlanılarak her 10 dakikada bir kademeli olarak -200 V BIAS değerine kadar arttırılmıştır ve kaplama işlemi toplamda 50 dk sürmüştür. GDOES sonucuna bakıldığında BIAS voltajının 0 değerinden -200 V’a doğru arttıkça kaplamadaki Sn içeriğinin azaldığı görülmektedir. Mo-Cu kaplamada olduğu gibi, Sn miktarındaki bu azalmanın BIAS voltajının artmasıyla Sn atomlarının yeniden sıçratılmasından dolayı olduğu düşünülmüştür. Ayrıca yine aynı şekilde, sıçratma verimi ve kaplama kalınlığının Ar gazının kullanımıyla arttığı görülmüştür [4].



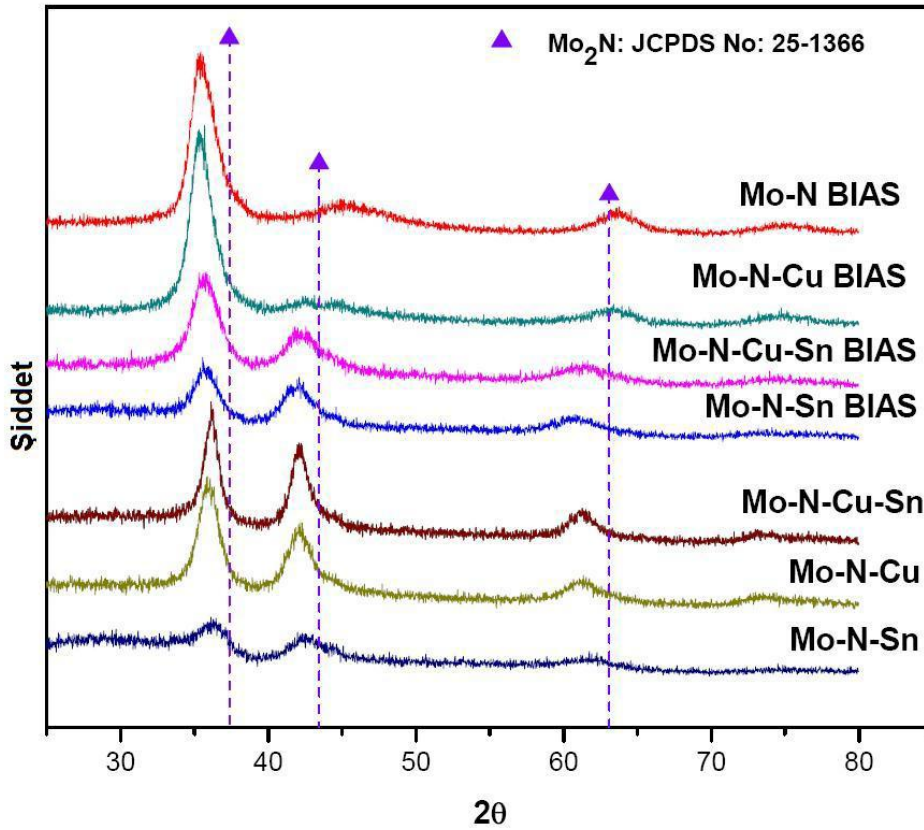
Şekil 3.5 : Mo-Sn hedef ile Ar, N₂ ve N₂-Ar atmosferlerinde, kademeli olarak BIAS voltajının artırılmasıyla üretilen kaplamaların (a)Cu ve (b)Mo içeriğinin derinliğe bağlı değişimi [4].

GDOES analizleri sonucunda elde edilen optimum parametrelerde yapılan kaplamaların EDS analizi sonuçları Çizelge 3.3’de görülmektedir. EDS analiz sonuçları, GDOES analizinin sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Şekil 3.6’da ise kaplamaların XRD difraksiyon paternleri verilmiştir. Bütün kaplamalarda kübik γ -Mo₂N fazına ait pikler görülmektedir. Yapıya Sn ve Cu’nun girmesiyle piklerin genişlemesinden, nanokompozit oluşumu olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaplamalara yapılan sertlik deneylerinde -100 V BIAS ile üretilen kaplamaların, BIAS voltaj uygulanmadan üretilen kaplamalara oranla daha sert olduğu görülmüştür. En yüksek sertlik 2362 ± 53 HV sertlik değeri ile BIAS voltajı uygulanarak kaplanan Mo-N-Cu kaplamada, en düşük sertlik ise 1158 ± 14 değeri ile BIAS uygulamadan kaplanan Mo-N-Sn kaplamada görülmüştür. Sertlik değerleri sonucunda -100 V BIAS ile üretilen kaplamalara yağlı ortamda disk üzeri pin deneyleri yapılmıştır. Mo-N-Sn kaplamada ortalama sürtünme katsayısı 0.067 iken, Mo-N-Cu kaplamada 0.105 ve MoN kaplamada ise 0.113 değerlerindedir. MoN kaplamalara Cu ve Sn katkılandırılmasının tribolojik davranışlar üzerine olumlu etki yaptığı görülmüştür [4].

Çizelge 3.3 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları [4].

	Mo		Cu		Sn		Ni	
	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.
Mo-N-Cu	94.6	96.4	4.42	2.98	-	-	0.96	0.59
Mo-N-Cu	96.6	97.7	2.34	1.56	-	-	1.05	0.65
BIAS								
Mo-N-Sn	84.2	81.1	-	-	15.78	18.82	-	-
Mo-N-Sn	90.5	88.5	-	-	9.42	11.40	-	-
BIAS								
Mo-N-Cu-Sn	90.5	92.7	8.10	5.50	1.38	1.75	-	-
Mo-N-Cu-Sn	93.0	94.9	6.22	4.20	0.71	0.89	-	-
BIAS								



Şekil 3.6 : BIAS voltajı uygulanarak ve uygulanmadan üretilen Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri [4].

4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ

Teknolojide meydana gelen gelişmelerle birlikte bir tek malzemeden elde edilmesi mümkün olmayan, çeşitli özelliklerin bir arada bulunabileceği ve üstün performans gösteren ileri teknoloji malzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu sebeple malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilerek mühendislik ve dekoratif özelliklerinin iyileştirilmesinde kaplama yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemlerden fiziksel buhar biriktirme (FBB) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) prosesleri yüksek teknoloji uygulamalarında çok kullanılan önemli kaplama teknikleridir [36-38]. Şekil 4.1’de yüzey kaplama tekniklerinin, kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre sınıflandırılması verilmiştir.



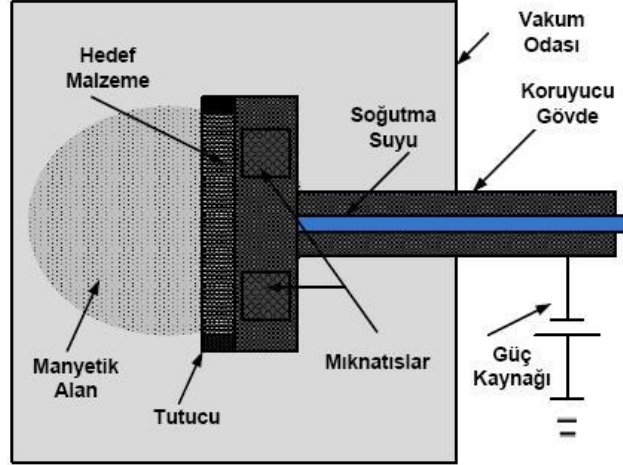
Şekil 4.1 : Çeşitli Kaplama Yöntemlerinin Genel Olarak Sınıflandırılması [38].

Nanokompozit kaplamaların üretilmesinde manyetik alanda sıçratma, katodik ark, katodik ark ile manyetik alanda sıçratmanın ortak kullanıldığı hibrit proses gibi FBB yöntemleri ve plazma destekli KBB yöntemi gibi kaplama teknikleri kullanılmaktadır [20]. FBB yöntemleri çevreye zararsız olması ve taban malzemesi seçimindeki çeşitlilik gibi avantajları nedeniyle KBB yöntemlerine nazaran daha çok tercih edilen proseslerdir. Bu tez çalışması kapsamında manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmıştır.

4.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Sıçratma yöntemi genellikle plazma veya iyon tabancası ile hızlandırılmış yüksek enerjili gaz iyonlarının hedef malzemenin yüzeyine bombardıman edilmesi, atomların yüzeyden geri sıçratılması ve hedef malzemenin yüzeyinden kopartılan atomların gaz fazına geçerek taban malzeme üzerine biriktirilmesi şeklinde bir dizi işlemi içeren FBB prosesidir. Bu yöntemde ısı kullanılmaz, buharlaşma momentum transferi aracılığıyla gerçekleşir [37, 39].

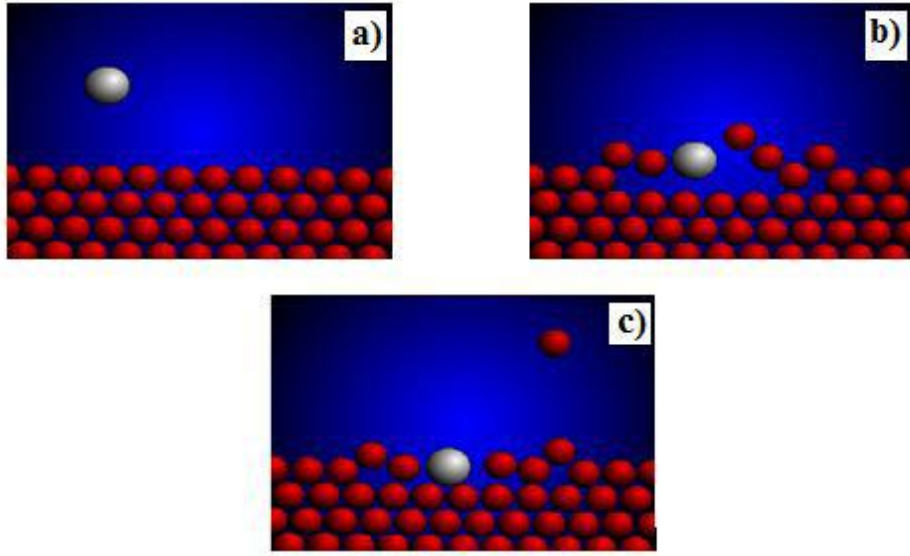
İnce film kaplamaların üretilmesinde sıklıkla kullanılan FBB tekniklerinden biri de manyetik alanda sıçratma yöntemidir. Manyetik alanda sıçratma sistemi negatif doğru akım veya rf potansiyelinin uygulandığı bir hedef malzeme ve altlık tutucusunun bulunduğu bir vakum sisteminden oluşmaktadır. Hedef malzemenin soğutma suyu ile soğutulması gerekmektedir. Taban malzeme tutucusu topraklanabilir, negatif potansiyel uygulanabilir veya kaplama sisteminden izole edilebilir. Şekil 4.2’de manyetik alanda sıçratma sisteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir [4, 21].



Şekil 4.2 : Manyetik alanda sıçratma yönteminin şematik olarak gösterimi [4].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme üzerine uygulanan negatif gerilimle meydana getirilen plazma içerisindeki pozitif iyonlar hedef malzemenin üzerine yönlendirilir, iyonlar hızla hedef malzemenin yüzeyine çarparlar ve momentum transferine sebep olurlar. Momentum transferi sonucunda hedef malzemenin yüzeyindeki atomlar sıçratılır. Sıçratılan bu atomlar kaplanacak olan altlık malzemenin üzerinde birikir ve kaplamayı oluşturur. Sıçratma esnasında hedef

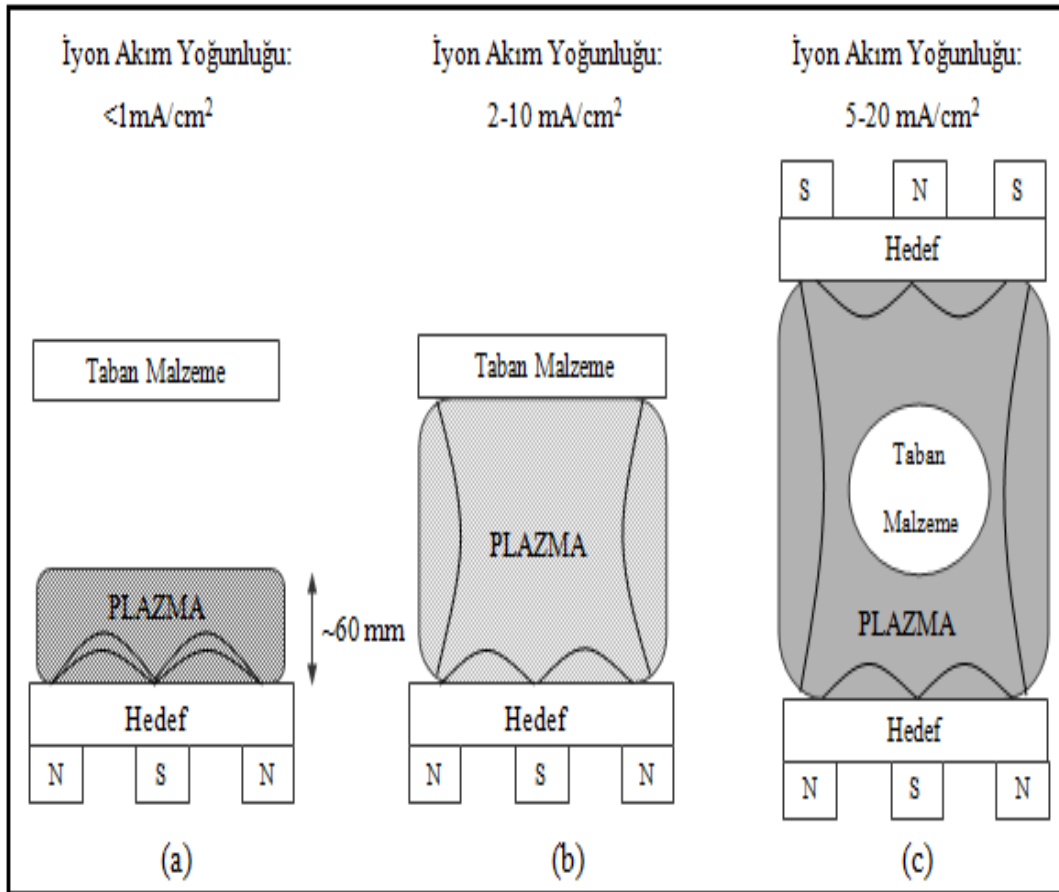
malzemenin yüzeyinin pozitif iyonlarla bombardımanı ikincil elektronların saçılmasına neden olur. Bu ikincil elektronlar manyetik alandan dışarıya çıkamaz ve plazma içerisinde kalarak iyonizasyonu arttırırlar. Şekil 4.3’de manyetik alanda sıçratma tekniğinde hedef malzemeden iyonların sıçratılması şematik olarak gösterilmiştir. Sıçratma işlemi esnasında inert gaz kullanılırsa kaplama malzemesi altlık üzerinde direk birikir. Eğer bu işlemde inert gaz dışında reaktif bir gaz da kullanılırsa hedef malzemenin bileşikleri de altlık malzeme üzerinde biriktirilebilir [4, 21].



Şekil 4.3 : Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef malzeme atomunun inert gaz iyonu etkisiyle sıçratılması [4].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde, diğer sıçratma tekniklerinden farklı olarak vakum odasında oluşturulan manyetik alanlar sayesinde sıçrayan atomlar yönlendirilebilmektedir. Bu sayede yüzey alanı büyük olan malzemelerin kaplanmasında uniform kaplama kalınlığı elde edilebilmektedir. Manyetik alanda sıçratma sisteminde mıknatısların kutuplarından biri merkezde bir diğeri ise çevrede olacak şekilde yerleştirilir ve bu sayede sistemin içindeki atomlarla iyonize elektronların çarpışma ihtimali kuvvetlendirilir. İyonizasyon verimliliğinde meydana gelen bu artış ile plazma alanı yoğun bir şekilde oluşur ve sıçratma miktarı fazlalaşarak kaplama hızı artar. Ayrıca iyonizasyon verimliliğinin artışı sistemin daha az gerilim ve daha düşük basınç değerlerinde çalışabilmesini sağlar. Manyetik alanda sıçratma sisteminin en önemli dezavantajı ise kaplama hızının düşüklüğüdür [4, 21].

Dengeli (konvansiyonel) ve dengesiz manyetik alanda sıçratma teknikleri, hedef malzemenin önünde meydana getirilen plazmanın kapanma biçimlerinin değişik olması nedeniyle birbirlerine göre farklılık göstermektedirler. Konvansiyonel teknikte oluşturulan plazma hedef bölgesinin çok yakınındadır ve plazmanın yoğun olduğu 60 mm ile bölge sınırlı bir bölgedir. Bu mesafeden daha uzakta yer alan altlık malzemenin üzerindeki kaplama tabakası uniform olmayacaktır. Konvansiyonel yöntemi kullanarak büyük ve karmaşık parçaları kaplamak oldukça zordur. Dengesiz manyetik alanda sıçratma yönteminde ise dış kenardaki mıknatıslar içtekilere nazaran biraz daha güçlüdür. Bu sayede manyetik alan çizgilerinin hepsi hedef malzemenin önünde kapanmaz, hatta bir kısmı altlık malzemenin yüzeyine kadar uzanır. İkincil elektronlardan bazıları da bu alan çizgilerini takip eder. Şekil 4.4’de farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak elde edilen plazma bölgelerinin şematik olarak gösterimi görülmektedir [4, 21, 40].



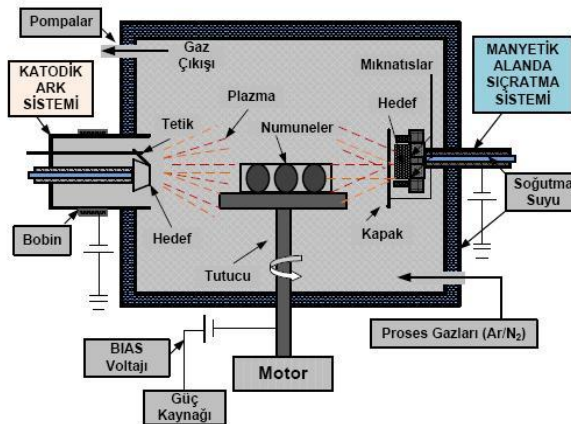
Şekil 4.4 : Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri ile elde edilen plazma bölgeleri (a) konvansiyonel (dengeli) (b) dengesiz (c) kapalı alan dengesiz sistem [40].

4.2 Hibrit Kaplama Sistemi

Nanokompozit kaplamaların üretiminde çeşitli kaplama tekniklerinin birbirlerine göre üstün olduğu özelliklerden yararlanmak için iki ya da daha fazla kaplama sisteminin bir arada kullanılması mümkündür ve bu yöntemlere hibrit kaplama teknikleri denir. Bu teknikte, kaplama sistemine hedef malzeme ve uygun bir güç kaynağı ilavesi ile çok büyük değişiklikler yapmaya gerek kalmadan kaplama işlemi yapılabilmektedir [21].

Katodik ark FBB tekniğinde, buharlaştırılarak taban malzemenin üzerine kaplanacak malzeme vakum haznesi içerisine katot olarak yerleştirilir. Altlık malzeme de yine vakum haznesine anot olacak şekilde konur. Bu yöntemde temel prensip, yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerinde ark oluşturulmasıdır. Katot üzerinde arkın olduğu noktaların yüzeyde hızlı bir şekilde yer değiştirmesi katot malzemenin homojen bir şekilde buharlaşmasına neden olur. Katodun yakınındaki alanlarda yüksek elektron akışının etkisiyle buharlaşan atomlar iyonize olurlar ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar [4].

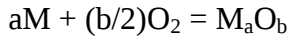
Katodik ark FBB yönteminde, manyetik alanda sıçratma yöntemine göre daha yüksek birikme hızıyla üretim gerçekleştirilir. Bu yüzden bu iki yöntemin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sistemlerinde yapıyı meydana getirecek ana faz katodik ark FBB yöntemiyle, katkılandırılacak diğer element ise manyetik alanda sıçratma yöntemiyle yapıya ilave edilir. Şekil 4.5’de bu iki yöntemin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sisteminin şematik olarak gösterimi görülmektedir [4].



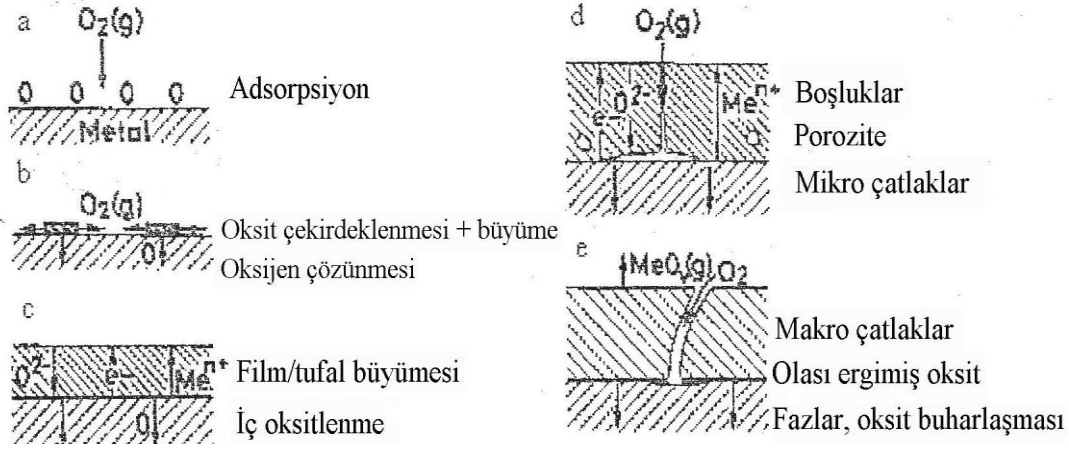
Şekil 4.5 : Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yönteminin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sisteminin şematik olarak gösterimi [4].

5. GENEL OKSİDASYON TEORİLERİ VE İNCE FİMLERİN OKSİDASYONU

Birçok metal ve metal alaşımı, atmosfer şartlarında termodinamik kararlılık göstermez. Özelliklerine ve kullanıldıkları ortam koşullarına bağlı olarak oksitli, karbürli, nitrürlü, sülfürlü reaksiyon ürünleri verecek şekilde davranırlar. Oksidasyon bir elektron verme reaksiyonudur ve metal ve bileşiklerin daha kararlı hale gelmesini sağlar. Atmosfer şartlarında kararlı olmayan metal ve alaşımların hepsinin yüzeyinde bir miktar oksit tabakası mevcuttur [2, 10]. Metalin oksidasyon reaksiyonunu şu şekilde yazmak mümkündür.



Bu eşitliğe bakılarak metallerin oksidasyonunun çok basit bir kimyasal reaksiyon olduğu düşünülebilir. Fakat metallerin oksidasyonu bazı faktörlere bağlıdır ve reaksiyon mekanizması karmaşık olabilmektedir. Oksidasyonun, temiz ve saf bir metalin yüzeyinde başlaması ve ilerlemesi Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Metalle oksijen arasındaki reaksiyonun ilk adımı metal yüzeyine oksijenin gelmesi ve adsorbe olması şeklindedir. Reaksiyon ilerledikçe, oksijen metal yüzeyinde çözünmeye başlar, yüzeyde ilk oksit yapısı oluştuktan sonra meydana gelen bu oksitler öncelikle yanlara doğru (lateral) büyürler. Adsorpsiyon ve ilk oksit oluşumu yüzeydeki kristal hatalarına, yönelmeye, yüzeyin temizliğine ve empüritelere bağlı olarak gelişen bir olaydır. Yüzeyde oluşan oksit filmi, metali gazdan ayırmaktadır. Metal yüzeyinde bir oksit filmi oluştuktan sonra ise oksidasyon bu film üzerinden yürür. Oksidasyon, oluşan oksit tabakasının içinden oksijenin difüzyonu ya da metalin filmde yukarıya doğru hareketi şeklinde gerçekleşebilir. Oksit filmi zamanla kalınlaştıkça film üzerinde mikro çatlaklar, boşluk veya porlar oluşmaya başlar. Oksidasyon film üzerinden ilerlerken, film üzerinde zaman içerisinde oluşan hatalar artar ve oksidasyon filmde oluşan bu hatalar üzerinden süratle devam eder. Mikro çatlaklar büyüyerek makro çatlaklar halini alır, filmde atmalar başlar. Yüksek sıcaklıklarda, oksit karakterine göre erken ergiyen bileşikler oluşabilir ve oksit ürünlerinde uçma da gözlemlenebilir. [2, 10].



Şekil 5.1 : Metal yüzeyinde oksidasyonun başlaması ve ilerlemesi [10].

Bir metalin veya bileşiğin oksitlenebilmesi için oksidasyon reaksiyon serbest enerjisinin negatif olması gerekmektedir. Bir metalin oksitlenebilmesi için gerekli denge oksijen kısmi basıncını veren eşitlik şu şekildedir.

$$P_{O_2} > \exp \left\{ \frac{-2\Delta G^\circ(M_a O_b)}{bRT} \right\} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte P_{O_2} oksijen kısmi basıncı, ΔG° oluşum serbest enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır. Metallerin oksidasyon davranışı ve denge kısmi oksijen basıncı bu formül yardımıyla hesaplanır ve bu yolla metallerin birbirine göre oksidasyon potansiyelleri belirlenebilir. Şekil 5.2’de metallerin oksidasyon reaksiyonlarında serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminden çizilen ellingham diyagramı görülmektedir ve bu diyagram metallerin oksidasyon davranışları açısından birbirleriyle karşılaştırılmalarını sağlar. Bu diyagram sayesinde metallerin oksijen ortamında aynı şartlar altındaki davranışını bilmek mümkündür. Ellingham diyagramındaki doğrular bir mol O_2 baz alınarak çizilir ve diyagrama bakıldığında bütün oksidasyon reaksiyonlarında oksitlerin kararlılıklarının sıcaklıkla azaldığı anlaşılmaktadır. Bu durum oksidasyonun sıcaklık artımıyla yavaşlayacağı anlamına gelmez, aksine sıcaklık artışı oksidasyonu tetikleyici bir faktördür. Oksidasyonun başlaması ancak gerekli aktivasyon enerjisinin sağlanmasıyla mümkündür. Dolayısıyla sistemin aktive olması için sıcaklık şarttır [2, 10].



5.1 Oksidasyon Hız Eşitlikleri

Sıcaklık, süre, oksijen kısmi basıncı ve yüzey özellikleri gibi parametreler oksidasyon reaksiyonlarının hızını etkileyen faktörlerdir. Reaksiyonlar hız açısından genellikle üçe ayrılırlar:

- Logaritmik Hız Eşitliği
- Parabolik Hız Eşitliği
- Lineer Hız Eşitliği

Bu eşitlikler ideal şartlar baz alınarak çıkarılmışlardır ve bu hız eşitliklerinin bazı ara eşitlikleri de mevcuttur. Oksidasyon mekanizmaları bazen karışık olarak da ilerleyebilmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak oksidasyon mekanizması değişebilmektedir [2].

5.1.1 Logaritmik hız eşitliği

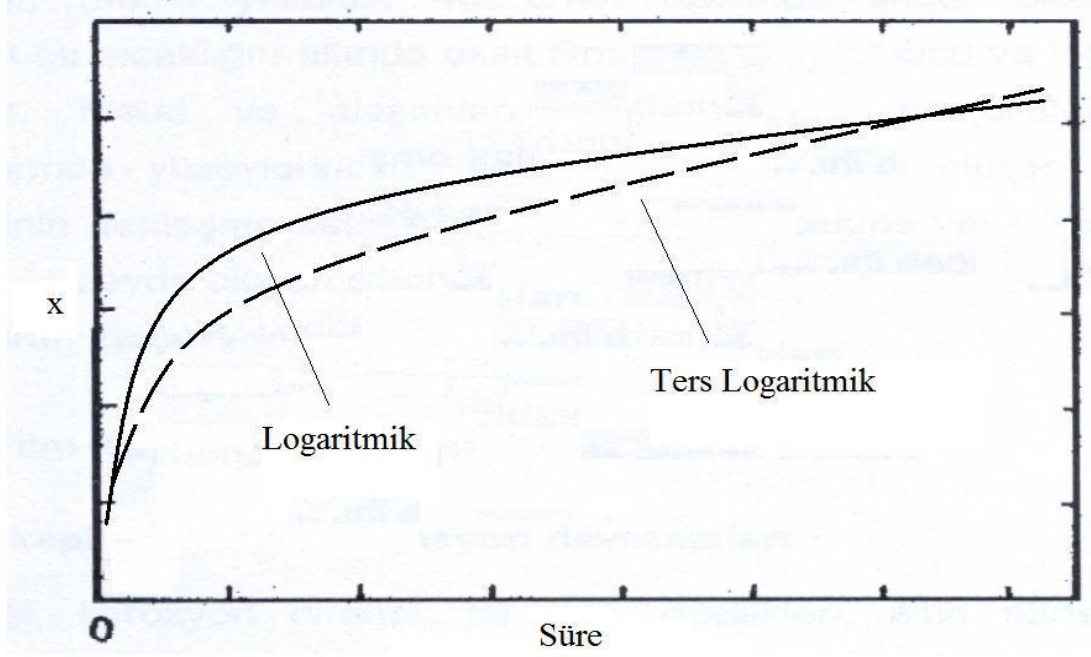
Metallerin büyük bir kısmı, oksidasyon esnasında bu eşitliğe göre hareket etmektedir. Bu eşitlik genellikle 300-400°C gibi düşük sıcaklıklarda geçerlidir. Başlangıçta oksidasyon hızlıdır fakat daha sonra oksidasyon hızı aniden düşer hatta oksidasyon neredeyse durur. Logaritmik ve ters logaritmik şeklinde iki türe ayrılmaktadır [2, 10, 42-44]:

$$x = k_{log} \log(t + t_0) + A \quad (\text{Logaritmik}) \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{x} = B - k_{il} \log t \quad (\text{Ters Logaritmik}) \quad (5.3)$$

Bu denklemlerde x değişkeni birim yüzeyden tüketilen oksijen miktarı, oksit filminin kalınlığı ve ağırlık değişimi gibi pekçok değişken olabilir. Sonuç olarak reaksiyonun oksidasyon hız sabiti ve aktivasyon enerjileri değişmeyecektir, çünkü k_{log} ve k_{il} değerleri x değişkenine göre farklı olacaktır [2, 10].

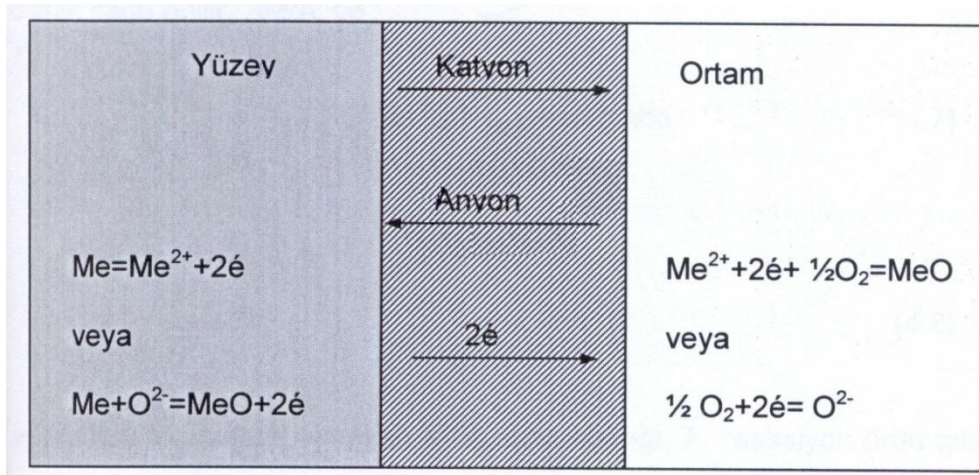
Logaritmik ve ters logaritmik hız eşitliklerinden başka logaritmik hız eşitlikleri de bulunmaktadır. Şekil 5.3’de logaritmik hız eşitliğinin şematik gösterimi görülmektedir. Logaritmik hız eşitlikleri genellikle oksit filminden elektriksel alan etkisiyle elektron veya iyon hareketinde, ince filmlerde boşluk hareketlerinde kullanılan eşitliklerdir [2].



Şekil 5.3 : Oksit film kalınlığı – süre grafiği üzerinde logaritmik hız eşitliğinin şematik olarak gösterilmesi [2].

5.1.2 Parabolik hız eşitliği

Yüksek sıcaklıklarda birçok metalin oksidasyonu parabolik hız eşitliğine uyan bir davranış göstermektedir. Parabolik hız eşitliğine uyan sistemlerde termal difüzyon prosesi sistemi yürütüp sistemin hızını kontrol etmektedir. Oksidasyon reaksiyonu, bu şekildeki bir sistemde Şekil 5.4'de görüldüğü gibi oksit filminin üzerinden ilerlemektedir [42].



Şekil 5.4 : Parabolik hız kanununa uyan sistemlerde oksidasyon reaksiyonunun ve oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik olarak gösterimi [42].

Parabolik hız eşitliğine uyan sistemlerde oksidasyon reaksiyona girecek bileşenlerin oksit filminden difüzyonu ile ilerler. Reaksiyona girecek olan oksijen ve metalin oksit filminden difüzyonu, oksidasyon reaksiyonun devamlılığını belirler. Reaksiyonun başlangıcında oksidasyon hızlıdır, çünkü reaksiyon başladığı anda yüzeyde koruyucu bir tabaka yoktur. Koruyucu tabaka oluştuğundan sonra ise oksidasyon bu film üzerinden yürür. Zamanla doğru orantılı olarak oksit filminin kalınlığı artar, kalınlık arttıkça da reaksiyona girecek olan tüm bileşenlerin alması gereken mesafe de artmaktadır. Bu sebeple oksit filmi kalınlaştıkça reaksiyon yavaşlayacağı için reaksiyon hızı süre ile ters orantılıdır. Bunun sonucu olarak oksit filminin kalınlığının değişimi zamanla parabole uymaktadır [10, 42].

Wagner, hızın iyon ya da elektron difüzyonu şeklinde kontrol edildiği bir metal üzerinde tabaka gelişimi için parabolik hız eşitliklerini kullanmıştır. Metal (M) ile gaz fazından gelen oksitleyicinin (X) oksidasyonu bu bileşenlerin bileşik ya da bileşikler oluşturmaya yol açar. Eğer oluşan bileşik metalin yüzeyinde sürekli bir katman şeklinde olursa, bundan sonra gerçekleşecek reaksiyonlar için metal veya oksitleyicinin bu katmandan difüzyonu gerekir ve reaksiyon hızı ile oksit tabakasının kalınlaşma hızını bu difüzyon aşaması kontrol eder [10].

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (5.4)$$

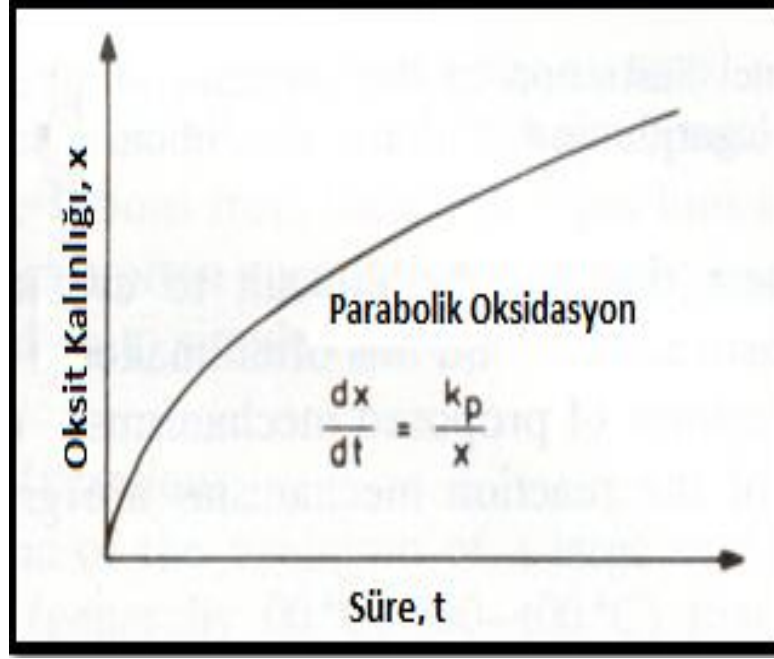
Formülde x oksit film kalınlığını, k_p parabolik hız sabitini, dx/dt ise oksidasyon hızını belirtir. k_p parabolik hız sabitinin birimi genelde cm^2/s 'dir. Formül integre edilirse;

$$x^2(t) - x^2(t_0) = 2k_p(t - t_0) \quad (5.5)$$

şeklindeki genel parabolik hız bağıntısı elde edilir. Burada t_0 başlangıç zamanıdır. Oksidasyon sonucu ağırlık artışı kalınlığa bağlıdır. Buradan;

$$\left[\frac{\Delta m}{A}\right]^2 - \left[\frac{\Delta m}{A}\right]_{t_0}^2 = 2k_p'(t - t_0) \quad (5.6)$$

elde edilir. $[\Delta m/A]^2$ birim alan başına alınan ağırlık miktarıdır. Şekil 5.5'de parabolik hız eşitliğinde süre ile oksit film kalınlığının değişimi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.5 : Parabolik Hız Eşitliğinin Süre – Oksit Film Kalınlığı Grafiğinde Şematik Olarak Gösterilmesi [10].

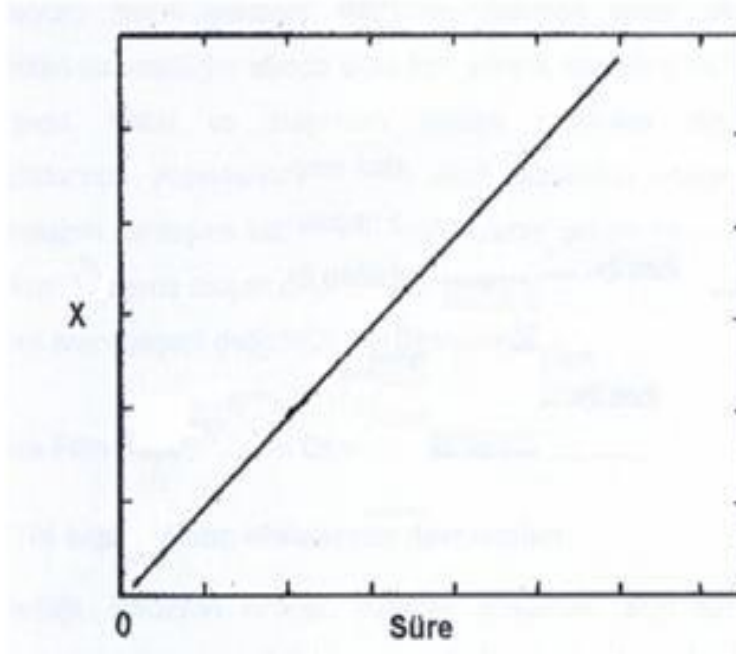
Oksijen, kükürt ve halojenlerle reaksiyona giren metallerin çoğunda deneysel çalışmalar sonucu elde edilen hız sabitleri Wagner teorisiyle hesaplanan değerlere oldukça yakındır ama sonucun çok farklı çıktığı durumlar da söz konusudur. Fakat Wagner teorisi parabolik hız eşitliğine uyan bir davranış gösteren birçok sistemde ve aktivasyon davranışlarının karşılaştırılmasında oldukça başarılı bir teoridir [10, 42].

5.1.3 Lineer hız eşitliği

Bir metal veya alaşımın yüzeyi oksit filmi tarafından korunmuyorsa, genelde zamanla doğru orantılı olarak oksidasyon hızı sabit kalır. Bu şekildeki sistemlerde kimyasal reaksiyon, reaksiyon hızını kontrol eden adımdır. Şekil 5.6’da lineer hız eşitliğinde süre ile oksit film kalınlığının değişimi şematik olarak gösterilmektedir [10]. Sistemin uyduğu hız eşitlikleri şu şekildedir;

$$\frac{dx}{dt} = k_L \quad (5.7)$$

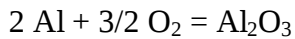
$$x = k_L \quad (5.8)$$



Şekil 5.6 : Linear Hız Eşitliğinin Süre – Oksit Film Kalınlığı Grafiğinde Şematik Olarak Gösterilmesi [10].

5.2. Pilling – Bedworth Teorisi

1923 yılında N.B. Pilling ve R.E. Bedworth tarafından ortaya atılan bu teoride oksitler koruyucu olan ve koruyucu olmayan şeklinde ikiye ayrılmışlardır. Pilling Bedworth oranı (PBR), bir mol oksit hacminin, o oksiti meydana getirmek için ihtiyaç duyulan miktardaki metalin hacmine oranına denir. Al_2O_3 'ün oksidasyonunda bu oran şu şekilde hesaplanmıştır [10, 45]:



$$P - B = \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3 \text{ 'nin hacmi}}{2 \text{ mol } Al \text{ 'un hacmi}} \quad (5.9)$$

Pilling – Bedworth oranına göre oksitler 1'den büyük veya küçük olmalarına göre değerlendirilirler. Bu oran 1'den büyük ise gerilmesiz bir oksit tabakası, eğer oran birden çok büyük ise oksit tabakasında basma gerilmelerinin görüldüğü, çatlama ve yüzeyden atmaya eğilimli kaba bir oksit tabakası olduğu varsayılır. Oran 1'den küçük olduğunda ise oksit tabakası çekme gerilmesi gösterir ve koruyucu özellikte değildir. Pilling – Bedworth oranı, pratikte mutlak suretle geçerliliğe sahip değildir [10, 45].

5.3. İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları

5.3.1 Mo₂N kaplamaların oksidasyon davranışları

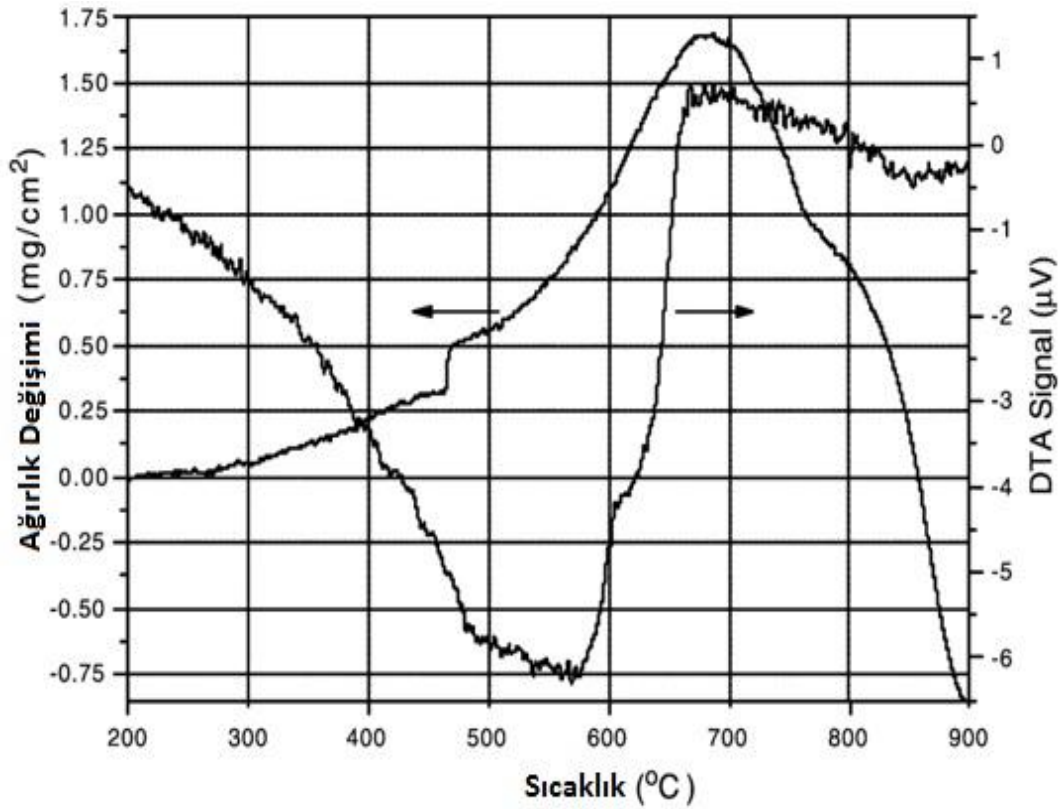
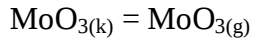
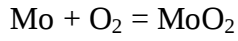
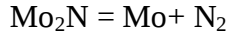
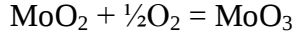
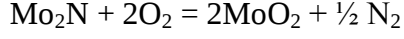
Literatürde Mo-N tipi kaplamaların oksidasyon davranışları üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [6, 46-48]. Bu çalışmalarda MoN kaplamanın üstün tribolojik ve mekanik özelliklerine karşın oksidasyon direncinin düşük olduğu ve oksidasyon ürünü olan MoO₃'ün uçucu olduğu belirtilmiştir.

Kesik, yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında Mo-N tipi kaplamaların oksidasyon davranışlarını incelemiştir [46]. Araştırmacı, MoN kaplamalar üretmiş, x-ışını difraktometresiyle yaptığı analizlerde de kaplamaların MoN ve Mo₂N fazlarından oluştuğunu görmüştür. Daha sonra Mo-N ile kapladığı numunelerini yatay tüp fırında oksitlemiş ve oluşan fazları x-ışınları incelemesiyle tespit etmiştir. 400 - 450 °C'de 1-2 dakika süreyle yapılan deneylerde MoO₂ piki tespit edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları sonucunda da MoN'in Mo₂N'e parçalanma reaksiyonu gözlemlenmiştir.

Solak ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada molibden nitrür kaplamaların oksidasyon davranışlarını detaylı olarak incelemişlerdir [6]. Bu çalışma kapsamında kaplamaların tek başına ve taban malzemeye birlikte oksidasyon davranışının araştırılması amaçlanmış, bu sebeple alümina ve H13 sıcak iş takım çeliği disk şeklinde iki farklı altlık üzerine katodik ark – FBB yöntemiyle molibden nitrür kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Alümina ile kaplanmış olan numunelere dinamik ve izotermal termogravimetrik analizler yapılmış, bu analizlerin sonucunda belirlenen sıcaklıklarda da sıcak iş takım çeliği ile kaplı olan numunelere yatay tüp fırında ve atmosfer şartlarında izotermal olarak fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrası yapılan x-ışınları analizinde yalnızca Mo₂N piklerine rastlanmıştır.

Alümina altlık üzerine Mo₂N ile kaplanmış olan numunelerin oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar yapılan dinamik termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen TG/DTA grafiği Şekil 5.7'de görülmektedir. Bu grafiğe bakılarak ağırlık değişiminin 350 - 400 °C sıcaklıkları arasında başladığı görülmektedir. 700 °C'ye kadar ağırlık artışı devam etmekte, bu sıcaklıktan sonra ise ağırlık hızla azalmaktadır. 700 °C'ye kadar olan bölümde Mo₂N kaplama MoO₂ ve ardından MoO₃ şeklinde oksitlenmekte

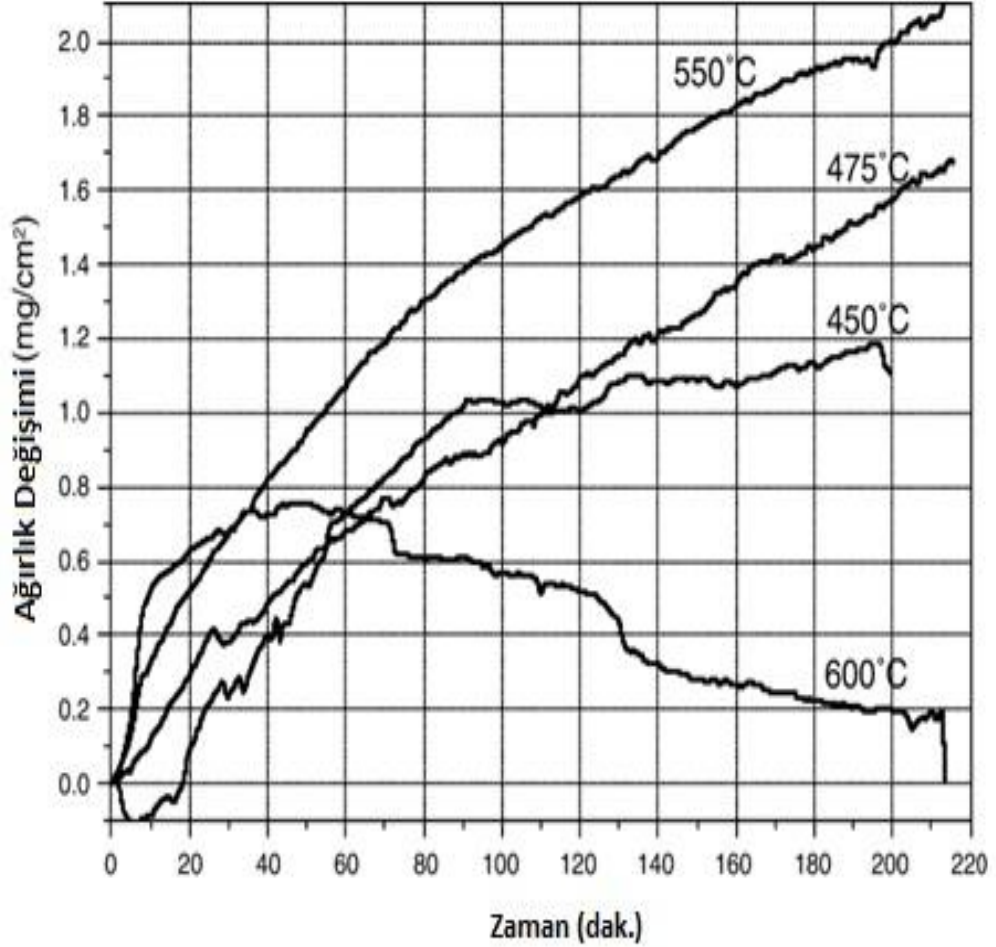
ve oluşan MoO_3 'ün bir kısmı uçmaktadır. Termodinamik incelemelerde Mo_2N 'in parçalanma reaksiyonunun başlama sıcaklığı 681°C olarak hesaplanmıştır. Kaplama üzerinde çeşitli reaksiyonların gerçekleştiği, bu reaksiyonların çoğunun $500 - 700^\circ\text{C}$ aralıklarında meydana geldiği anlaşılmaktadır. Meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir [6]:



Şekil 5.7 : Alümina altlık üzerine kaplanan Mo_2N 'ün dinamik TG/DTA grafiği [6].

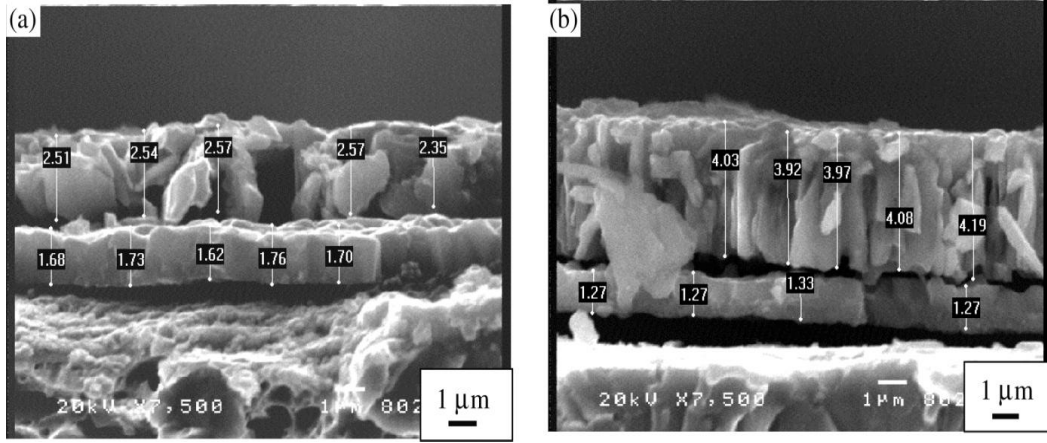
Dinamik termogravimetrik analiz sonuçlarından hareketle belirlenen sıcaklıklarda yaklaşık dört saat süreyle izotermal termogravimetrik analizler yapılmıştır. Şekil 5.8'de yapılan izotermal analizler sonucunda ağırlık değişimleri görülmektedir. Sıcaklıkla birlikte kaplamada ağırlık artışı olduğu gözlemlenmiştir. 450°C , 475°C

ve 550 °C sıcaklıklarda yapılan analizlerde numunelerde deney süresince sürekli bir ağırlık artışı olduğu, en fazla ağırlık artışının 550 °C’de gerçekleştirilen deneyde kullanılan numunede olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıklar oksidasyonun hızlı bir şekilde geliştiği sıcaklıklardır. Sıcaklık 600 °C’ye çıkarıldığında ise kaplamada önce çok hızlı bir ağırlık artışı gerçekleşmiş, fakat bundan sonra ise ağırlığın hızla düştüğü görülmüştür. Bu sıcaklık Mo_2N ’ün parçalanma sıcaklığının altında olduğu için ağırlıktaki düşüşün sebebinin MoO_3 ’ün uçması olduğu sonucu çıkarılmıştır [6].



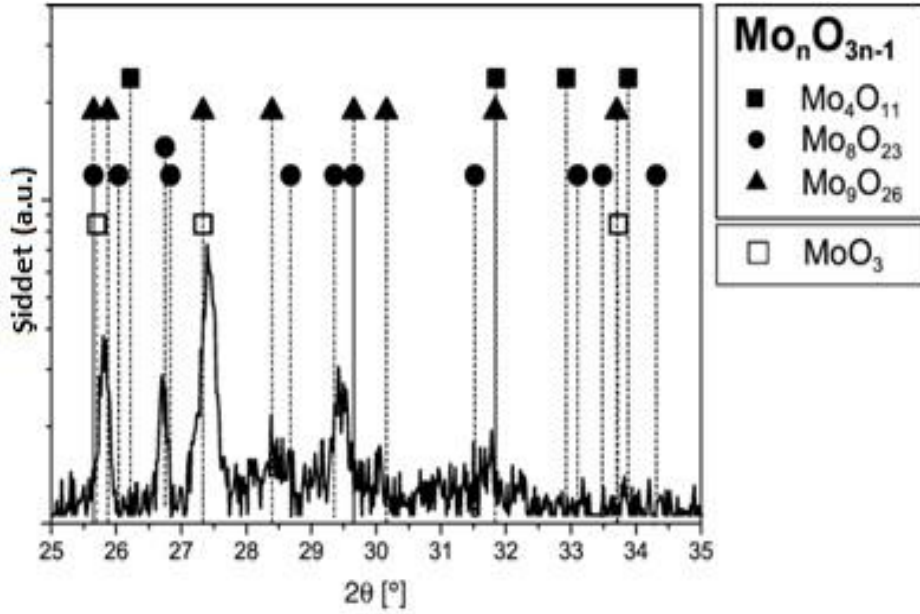
Şekil 5.8 : Alümina altlık üzerine kaplanan Mo_2N ’ün izotermal TG/DTA grafiği [6].

H13 sıcak iş takım çeliği taban malzeme üzerine yapılan kaplamaların oksidasyon davranışını tespit etmek için gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneylerinde de dinamik ve izotermal analiz sonuçlarını destekleyici veriler elde edilmiştir. Şekil 5.9’da 550 °C’de 2 saat ve 4 saatlik sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında numunelerden alınan SEM kesit görüntülerinde kaplama ve oksit film kalınlığı görülebilmektedir [6].



Şekil 5.9 : 550 °C’de (a)2 saat ve (b)4 saat süreyle oksitlenmiş H13 taban malzeme üzerine Mo_2N kaplı numunelerin kırık yüzey SEM kesit görüntüleri [6].

Mitterer ve arkadaşları, manyetik alanda sıçratma yöntemiyle ürettikleri Mo-N ve W-N sert kaplamaların yüzeyinde oluşan oksitleri karakterize etmek için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada Mo-N kaplamalara 900 °C’de yapılan x-ışınları analizinde magneli fazların oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.10) [47].

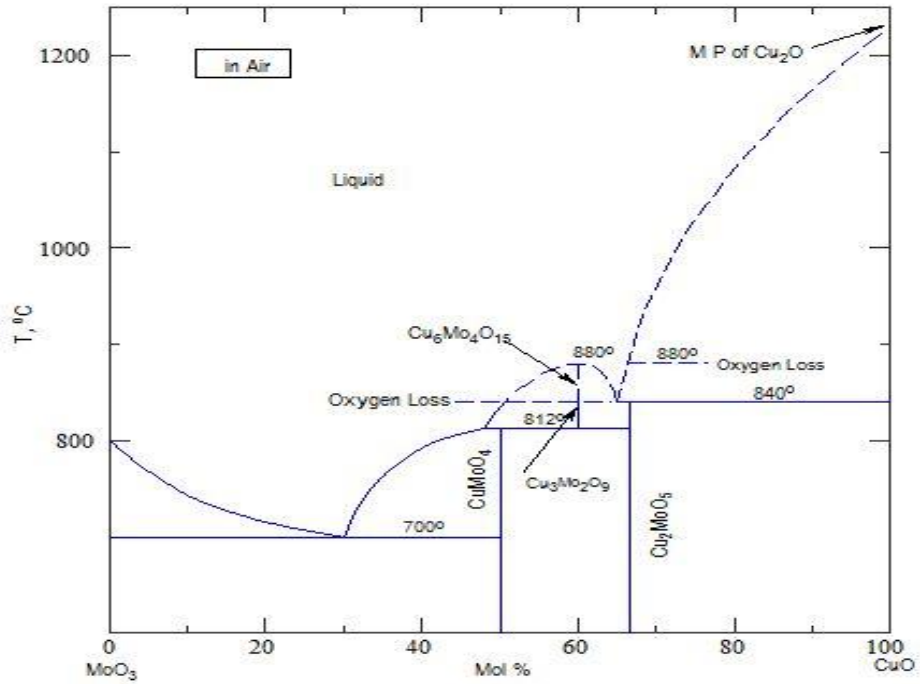


Şekil 5.10 : Mo_2N kaplamaların 900°C’de elde edilen XRD paternleri [47].

Suszko ve arkadaşları, manyetik alanda sıçratma yöntemiyle 440 C tipi çelik üzerine kapladıkları molibden nitrür ince filmlerde gerçekleşen yüzey oksidasyonunun sürtünme özelliklerine olan etkisini oda sıcaklığından 400°C’ye kadar incelemiş, sıcaklığın artmasıyla yüzeyde oluşan MoO_3 ’in yüksek yağlayıcı özelliklerinden dolayı sürtünme ve aşınma özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varmışlardır [48].

Yine Suszko ve arkadaşları, $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ ince filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemiş, 400°C 'de yüzeyde MoO_3 ve CuMoO_4 içeren oksit karışımlarının oluştuğu, bu karışımların olumlu etkisi nedeniyle, sürtünme katsayısının tüm kaplamalarda minimuma indiği sonucuna varmışlardır. 400°C 'de Cu içeriğinin artmasıyla sürtünme katsayısının düştüğü sonucuna varılmıştır [30].

Mo-N kaplamaların zayıf koruyucu özelliklerinden dolayı kullanılabilirliği azalmaktadır. Bu sebeple bu kaplamalara bakır ve kalay ilavesinin oksidasyon direncine ve kaplamanın özelliklerine olan etkisini bilmek çok önemlidir. Oksidasyon dayanımı düşük olan molibden nitrürün oksit ürününün uçmasını engelleyebilecek veya oksidasyon dayanımını arttırabilecek farklı oksit fazları oluşturularak bu kaplamaların oksidasyon direnci arttırılabilir. Şekil 5.11'de MoO_3 ve CuO ikili sistemine ait faz diyagramı görülmektedir [9]. Diyagramdan molibden ve bakırın oksitlerinin çeşitli bileşikler yapabildikleri, faz diyagramında bazı ara bileşiklerin olduğu görülmektedir. Bu grafiğe bakılarak $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ nanokompozit kaplamaların yüzeyinde bakır molibdat oluşabileceği anlaşılmaktadır. Literatürde kalay ve molibdenin oksitleriyle ilgili detaylı bir faz diyagramı çalışması yoktur. Buna rağmen JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternlerin incelendiğinde bazı kalay molibdat bileşikleri olduğu görülebilmektedir.



Şekil 5.11: MoO_3 ve CuO ikili sistemine ait faz diyagramı [9].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda öncelikli olarak Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu, Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların belirlenen optimum koşullarda üretilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından kaplamalara ön karakterizasyon işlemleri yapılmış, daha sonra da kaplamalara oksidasyon deneyleri uygulanmıştır. Son olarak da oksidasyon deneylerinden elde edilen numunelere karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

6.1. Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn Nanokompozit Kaplamaların Üretimi

Kaplamaların üretiminde Çin malı TG4D4EP2 model manyetik alanda sıçratma ve katodik ark FBB fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin bir arada kullanılabildiği çoklu fonksiyonlara sahip hibrit bir kaplama sistemi kullanılmıştır. Şekil 6.1’de kaplamaların üretiminde kullandığımız yüzey işlemleri laboratuvarındaki FBB sistemi görülmektedir. Mo-N kaplama ile Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalar literatür çalışmaları sonucunda elde edilen optimum kaplama parametrelerinde üretilmiştir.



Şekil 6.1 : Yüzey işlemleri laboratuvarında bulunan FBB sisteminin görünümü

Kaplamalarda taban malzeme olarak 5x5cm'lik alumina taban altlıklarlar kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde alumina altlıklar Spektral – Wise Clean marka ultrasonik temizleme cihazında önce 10 dakika süre ile asetonla (C_3H_6O), son olarak da 5 dakika süre ile izopropil alkolle (C_3H_8O) temizlenmiştir. Kaplamaların üretiminde manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılmıştır. Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplamaların üretiminde kullanılan hedefler aseton ve alkolle temizlendikten sonra magnetronun kafasına yerleştirilmiştir. Çizelge 6.1'de SPS yöntemiyle üretilmiş olan hedef malzemelerin EDS ile ölçülmüş bileşimleri verilmiştir. Bütün kaplamalar N_2/Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Her iki gazın da kısmi basıncı da 0.75 Pa olarak ayarlanmış olup, toplam basınç 1.5 Pa'dır. Sıçratma gücü 200 W olarak seçilmiştir ve toplam kaplama süresi 90 dakikadır. Kaplama işleminden önce numuneler katodik ark FBB sistemine bağlı olan ve 65 A akım değerinde çalıştırılan Cr katod ile -600 V ve -800 V BIAS voltaj değerlerinde birer dakika ve -1000 V BIAS voltaj değerinde ise 3 dakika olmak üzere toplamda 5 dakika hızlandırma voltajı uygulanarak bombardıman ile temizlenmiş ve ısıtılmıştır. Oksidasyon ve karakterizasyon deneylerinde karşılaştırma yapabilmek amacıyla aynı kaplama parametrelerinde saf Mo hedef kullanılarak bir adet BIAS voltajı uygulanmamış Mo-N kaplama da üretilmiştir. Çizelge 6.2'de tüm kaplamaların üretim parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılan hedeflerin bileşimi [4].

	Mo		Cu		Sn		Ni	
	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.	% at.	% ağı.
Mo-Cu	94.297	96.185	4.494	3.354	-	-	0.739	0.461
Mo-Sn	93.465	92.037	-	-	6.535	7.963	-	-

Çizelge 6.2 : Mo-N kaplama ile Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların üretim parametreleri.

Numune kodu	Hedef	Atmosfer	BIAS (V)	Güç (W)	Kaplama Süresi (dk.)
MNC4T0B	Mo-Cu	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	0	200	90
MNC4T1B	Mo-Cu	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	-100	200	90
MNC4T2B	Mo-Cu	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	-200	200	90
MNS4T0B	Mo-Sn	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	0	200	90
MNS4T1B	Mo-Sn	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	-100	200	90
MNS4T2B	Mo-Sn	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	-200	200	90
MN4T	Saf Mo	N ₂ /Ar (P _T =1.5 Pa)	0	200	90

6.2. Kaplamaların Faz Yapısının İncelenmesi

Kaplamaların faz yapılarının tayininde Philips PW-3710 model düşük açılı x-ışınları difraktometre cihazı kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışınları demeti sabit 1° açı ile numuneye gönderilmiştir. Deneylerde x-ışını radyasyonu olarak Cu-K α kullanılmış ve sonuçların değerlendirilmesi JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

6.3. Kaplamaların Kesit - Yüzey Görüntüleri ve Kimyasal Bileşimlerinin Tespiti

Kaplamaların elemental analizinde JEOL JSM-7000F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobuna (Field Emission SEM: FE-SEM) bağlı bulunan Oxford Instruments 7557 model enerji dağılım spektrometre dedektörü (EDS) ve Inca Analyzer analiz yazılımı kullanılmıştır. Filaman voltajı 15 kV olarak belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların kesit görüntüleri için 10 kV filaman voltajı, yüzey görüntüleri için ise 5 kV ve 10 kV filaman voltajı kullanılmıştır. Numunelerin kesitlerinden kaplama kalınlıkları tespit edilmiştir.

6.4. Oksidasyon Deneyleri

Kaplamalara uygulanan oksidasyon deneyleri iki aşamada gerçekleşmiştir. Kaplamalara öncelikle termogravimetrik analiz deneyleri yapılmış, daha sonra

kaplamalara termogravimetrik deneyler sonucunda elde edilen sıcaklıklarda fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır.

6.4.1 Termogravimetrik analizler

Sadece kaplama tabakasının oksidasyon davranışının incelendiği termogravimetrik analiz deneyleri Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve deneyler atmosfer şartlarında yapılmıştır (Şekil 6.2). Öncelikle altlık malzeme olan alüminanın (Al_2O_3) termal analizi yapılarak deneylerinin yapıldığı sıcaklık aralığında malzemede herhangi bir ağırlık değişiminin meydana gelmediği tespit edilmiştir.

Termogravimetrik analizler izotermal ve dinamik deneyler olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak tüm numunelere oda sıcaklığından $900^{\circ}C$ 'ye kadar $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızıyla dinamik termogravimetrik deneyler yapılmış ve bu deneyler esnasında meydana gelen ağırlık değişimleri incelenmiştir. Dinamik deneyler sonucunda ise her numune için belirlenen sıcaklıklarda izotermal deneyler yapılmıştır. İzotermal deneyler numunelerin belirlenen deney sıcaklıklarına kadar $50^{\circ}C/dk$ ısıtma hızıyla ısıtılması, ulaşılan deney sıcaklığında da 2 saat süreyle bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu süre zarfında numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi incelenmiştir.



Şekil 6.2 : Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA Cihazı

6.4.2 Fırında oksidasyon deneyleri

Numunelere, dinamik termogravimetrik deneylerin sonucunda tespit edilen sıcaklıklarda fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Fırında oksidasyon deneyleri atmosfer ortamında, yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiş ve oksidasyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Fırında oksidasyon deneyleri sonucu elde edilen numunelerin üzerinde oluşan oksit tabakasını incelemek amacıyla x-ışınları cihazında faz yapısı tayini yapılmış, oksitlenen kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri de taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Kaplamaların Karakterizasyon İşlemleri

Üretilen kaplamalara yapılan ön karakterizasyon çalışmalarında; taramalı elektron mikroskopuyla kaplama tabakasının yüzey ve kesit morfolojisi incelenmiş, EDS analizi ile kaplamaların kimyasal bileşimleri bulunmuş ve x-ışınları analiziyle oluşan fazların yapısı tespit edilmiştir.

7.1.1 Kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısı

BIAS voltajı uygulanan ve uygulanmayan Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir. Buna göre kaplama esnasında uygulanan BIAS voltajının, Cu ve Sn içeriklerini önemli oranda etkilediği söylenebilir.

Çizelge 7.1 : 0 V, -100 V ve -200 V BIAS voltajlarında üretilen Mo-N-Cu ve Mo-N-Sn kaplamaların EDS analizi sonuçları.

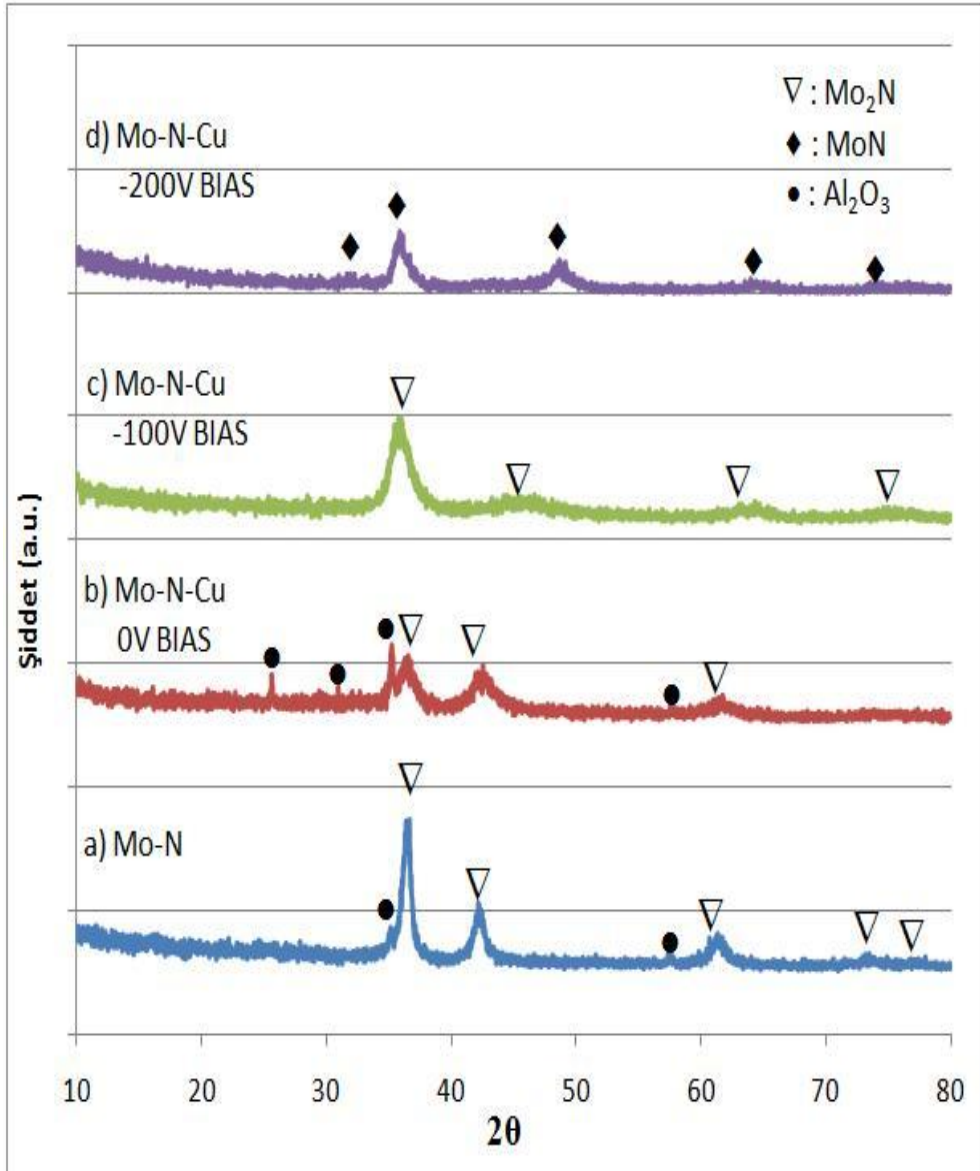
	Mo (%ağ.)	Cu (%ağ.)	Sn (%ağ.)	N (%ağ.)
Mo-N-Cu 0 V BIAS	65.28	3.77	-	Kalan
Mo-N-Cu -100 V BIAS	67.04	3.03	-	Kalan
Mo-N-Cu -200 V BIAS	74.90	2.69	-	Kalan
Mo-N-Sn 0 V BIAS	73.10	-	7.45	Kalan
Mo-N-Sn -100 V BIAS	69.22	-	5.26	Kalan
Mo-N-Sn -200 V BIAS	67.39	-	3.41	Kalan

BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Cu kaplama % 3.77 ağ. değerinde Cu bulunurken, -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu kaplamadaki Cu miktarı % 3.03 ağ. değerine, -200 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu kaplamadaki Cu miktarı ise % 2.69 ağ. değerine kadar inmiştir. Yine benzer bir şekilde BIAS voltajı uygulanmayan Mo-N-Sn kaplamadaki Sn miktarı % 7.45 ağ. değerinde iken, -100 V BIAS voltajı

uygulanan Mo-N-Sn kaplamadaki Sn miktarı % 5.26 ağırlık değerine, -200 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Sn kaplamadaki Sn miktarı ise % 3.41 ağırlık değerine kadar gerilemiştir. BIAS voltajı uygulandığında kaplamalarda meydana gelen Cu ve Sn miktarlarındaki azalmanın sebebinin kaplamaya giren atomların yeniden sıçratılması olduğu düşünülmektedir.

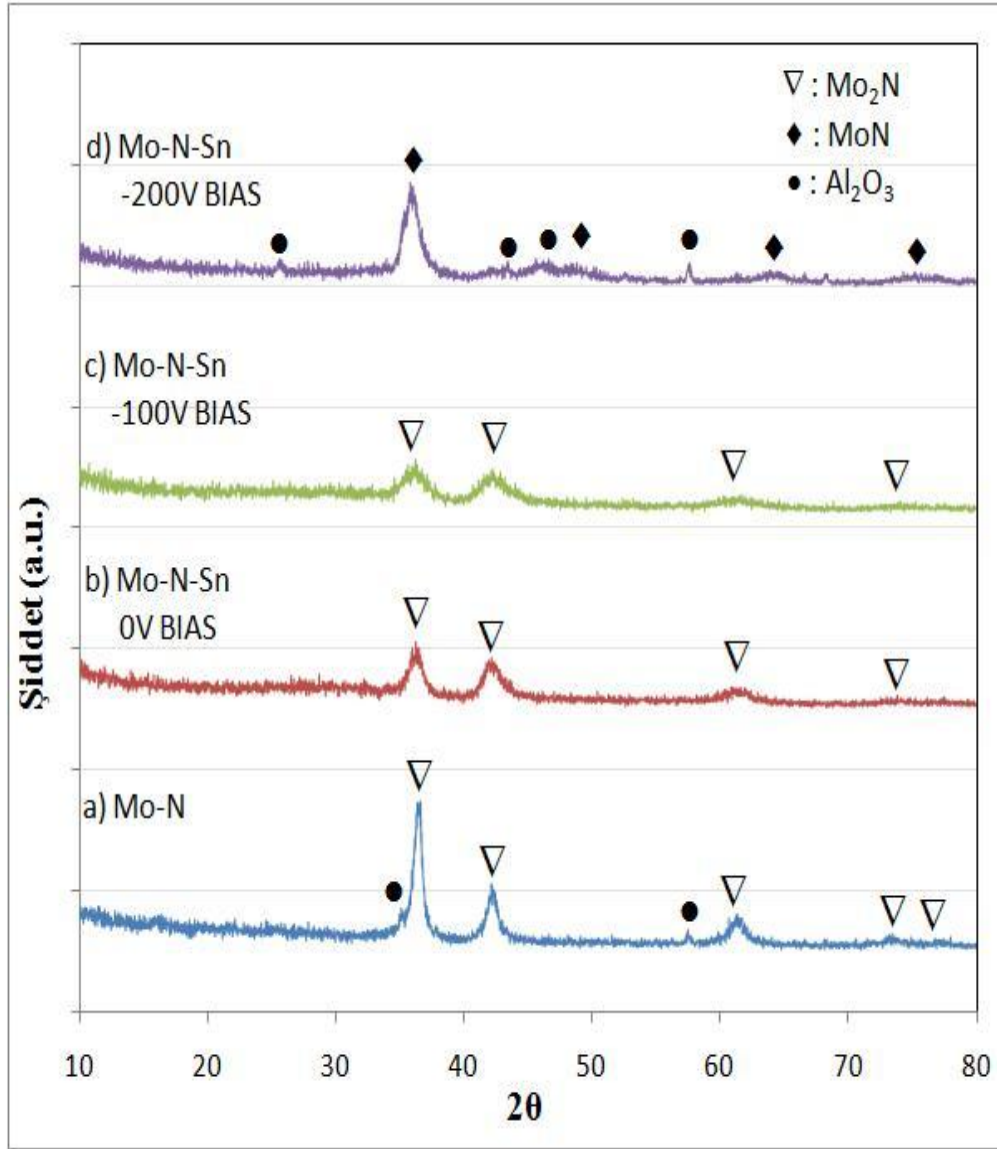
Mo-N-Cu kaplamalarda ve Mo-N referans kaplamada oluşan fazların tespiti için yapılan x-ışınları analizi sonucunda elde edilen XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.1’de verilmiştir. Mo-N referans kaplama ile BIAS voltajı uygulanmayan ve -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu kaplamaların difraksiyon paternleri, kübik γ -Mo₂N fazına ait olan 25-1366 nolu JCPDS referans kartındaki pikler ile örtüşmektedir. -200 V BIAS voltajı uygulanmış olan Mo-N-Cu kaplamada ise yüksek BIAS sebebiyle yapı neredeyse tamamen Mo-N’e dönüşmüştür (JCPDS No: 25-1367). Kaplamalara ait piklerde, iç gerilmeler nedeniyle kübik γ -Mo₂N fazına ait orjinal pik pozisyonlarına göre kaymalar gözlemlenmiştir ve BIAS voltajı uygulanmış olan kaplamalarda kaymalar biraz daha fazladır. Kaplamaların içerisindeki Cu katkısıyla beraber piklerin genişlediği görülmektedir. Bu sebeple piklerin genişlemesinden dolayı tane boyutun küçüldüğü ve nanokompozit yapı oluşumunun teşvik edildiği söylenebilir. Kaplamalarda Cu veya Mo-Cu intermetalik bileşiklerine ait piklere rastlanmamıştır. XRD analizinde x-ışınları demeti sabit 1° açı ile gönderilmiş, bu sayede altlık malzemeden gelebilecek pikler minimuma indirilmek istenmiştir. Yine de bazı kaplamalarda altlık malzemeden gelen Al₂O₃ piklerine rastlanmıştır (JCPDS No: 46-1212).

Mo-N-Sn kaplamalara yapılan x-ışınları analizi sonucunda elde edilen XRD difraksiyon paternleri de Şekil 7.2’de verilmiştir. Bu diyagramda da Mo-N kaplamanın x-ışınları analizinin verilmesinin sebebi daha rahat karşılaştırma yapılabilmesi içindir. Yine bu kaplamalarda da bakır içerikli kaplamalarda olduğu gibi BIAS voltajı uygulanmamış olan ve -100 V BIAS voltajı uygulanmış Mo-N-Sn kaplamalarda kübik γ -Mo₂N fazına ait pikler görülmüş, -200 V BIAS voltajı uygulanmış kaplamada ise yapı Mo-N’e dönüşmüştür. Bu kaplamaların piklerinde de iç gerilmeler nedeniyle kaymalar gözlemlenmiştir. Sn katkısı ile kaplamaların piklerinin genişlediği ve tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Kaplamalarda Sn veya Mo-Sn intermetalik bileşiklerine ait piklere rastlanmamıştır. Yine bazı numunelerde altlık malzemeden gelen Al₂O₃ piklerine rastlanmıştır.



Şekil 7.1 : Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

XRD analizlerinin sonuçlarına bakılarak kaplamalara uygulanan BIAS voltajının artmasıyla kaplamalarda oluşacak iç gerilmelerin artacağı söylenebilir. Ayrıca hem Cu içerikli hem de Sn içerikli kaplamada BIAS voltajı -200 V'a çıktığında yapı tamamen Mo-N'e dönüşmüştür. Bu sonuca bakılarak da BIAS voltajının malzemede oluşan faz yapısını doğrudan etkilediğini söylemek mümkündür. Yine kaplamalarda tane boyutunun küçülmesiyle nanokompozit yapının teşvik edildiği yorumu yapılabilir.



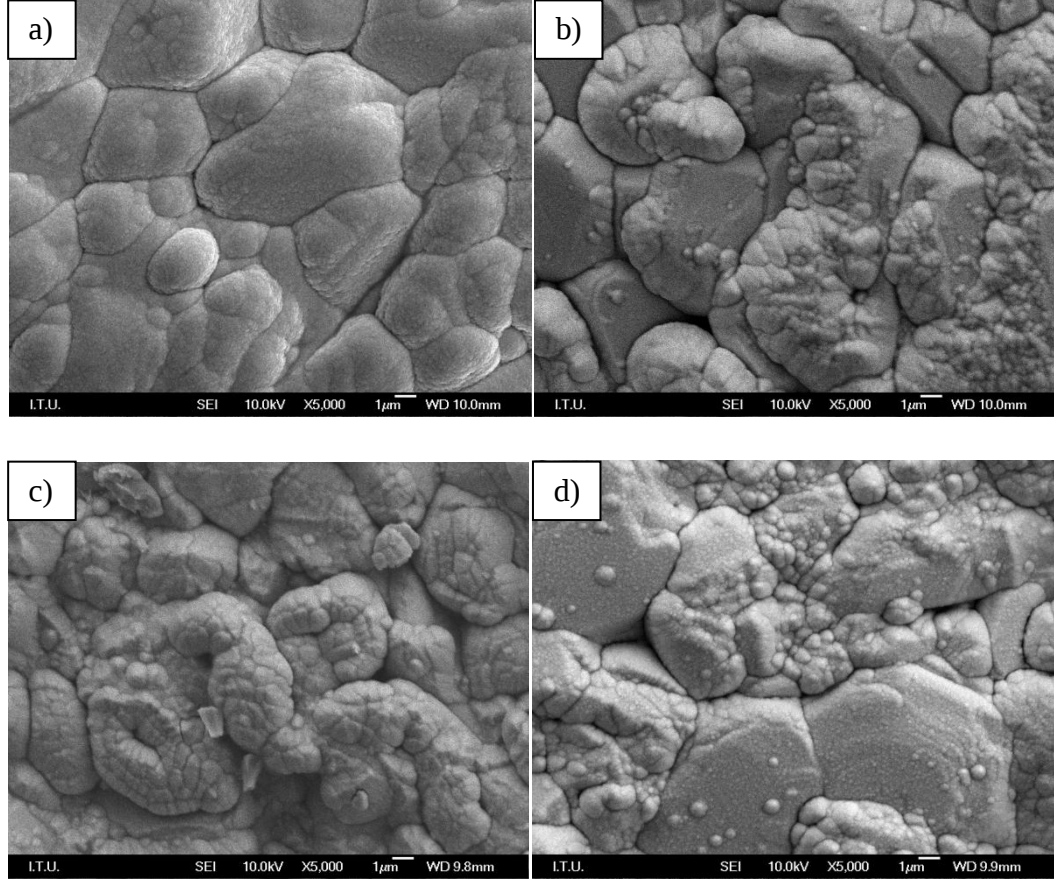
Şekil 7.2 : Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

7.1.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi

7.1.2.1 Mo-N-Cu kaplamaların yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi

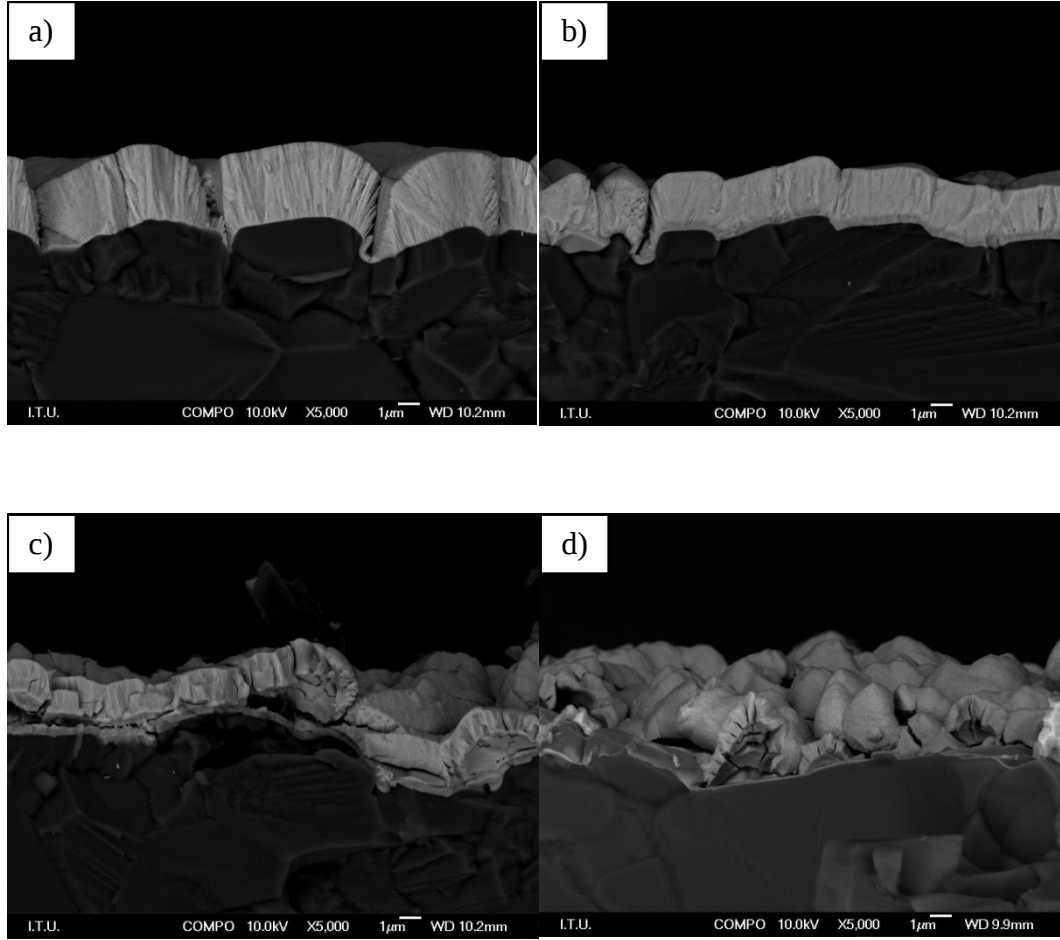
Üretilen kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobuyla incelenmiştir. Mo-N referans kaplamayla birlikte, BIAS voltajı uygulanmamış ve -100V ile -200V BIAS voltajları uygulanmış Mo-N-Cu kaplamaların yüzey görüntüleri Şekil 7.3’de verilmiştir. Mo-N kaplamaların yüzeyinde nodüler (kolonların tepeleri) bir yapılanmanın olduğu görülmektedir. Kaplama yapısına bakırın girmesiyle birlikte büyük nodüllerin arasında ve iç bölgelerinde küçük nodüller oluşmaya başlamıştır. BIAS voltajı uygulanmamış numunede küçük ve

büyük nodüllerin dağılımı homojen değilken, -100V BIAS uygulanmış olan numunede ise nodüllerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. -200V BIAS voltajı uygulanmış olan numunede de büyük nodüllerin etrafında küçük nodüller olduğu görülmektedir ama BIAS'ın artmasıyla tekrar homojen olmayan birdağılım olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.3 : Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Cu 0 V BIAS, (c)Mo-N-Cu -100 V BIAS, (d)MoN-Cu -200 V BIAS.

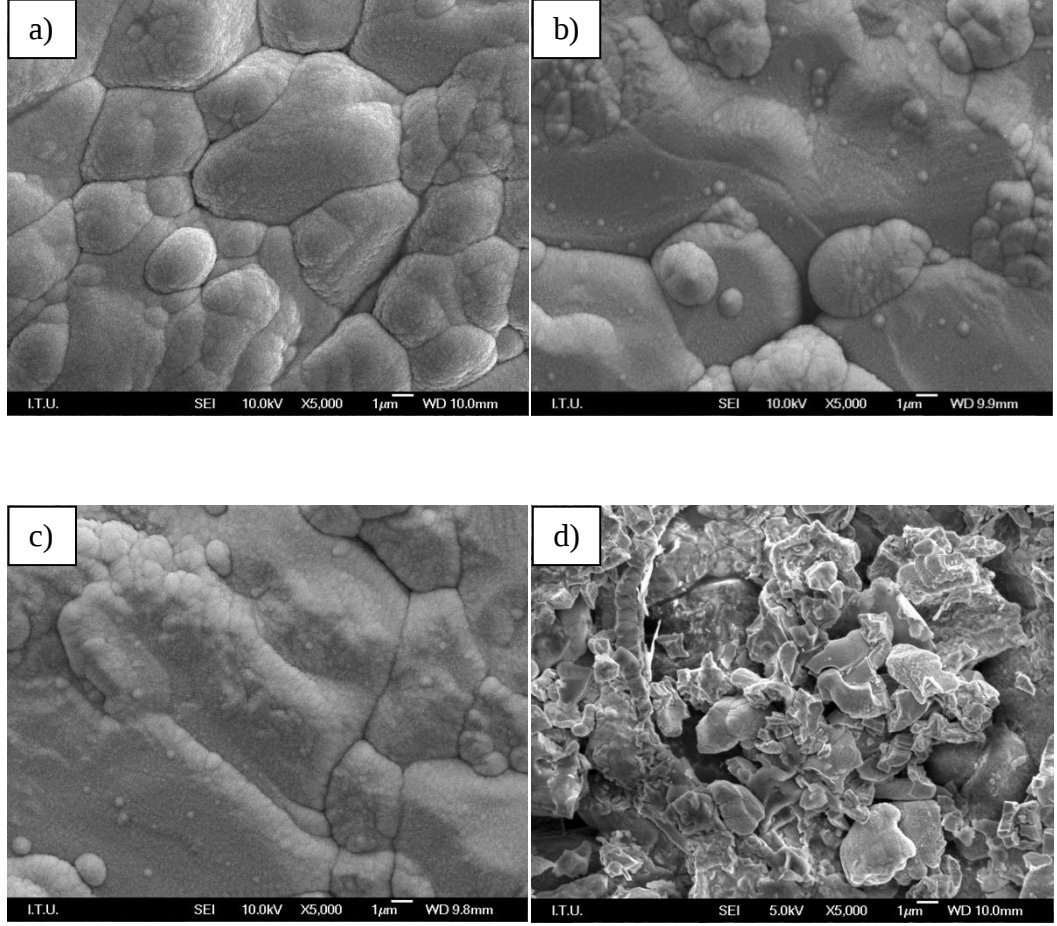
Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ise Şekil 7.4'te verilmiştir. Mo-N referans kaplamada kolonsal bir film yapısı mevcutken, yapıya bakırın girmesiyle bu kolonsal yapının ortadan kalktığı görülmektedir. Burada -200V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu kaplamaların, düzensiz bir yapıya sahip oldukları ve yüzeyde kümelenmelerin olduğu görülmektedir. Ayrıca taramalı elektron mikroskopunda kaplamaların kesitlerinden kalınlık ölçümü yapılmıştır. Kalınlık ölçümleri sonucunda Mo-N-Cu kaplamaların kalınlıklarının 2 - 2.5 µ arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 7.4 : Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM kesit görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Cu 0 V BIAS, (c)Mo-N-Cu -100 V BIAS, (d)MoN-Cu -200 V BIAS

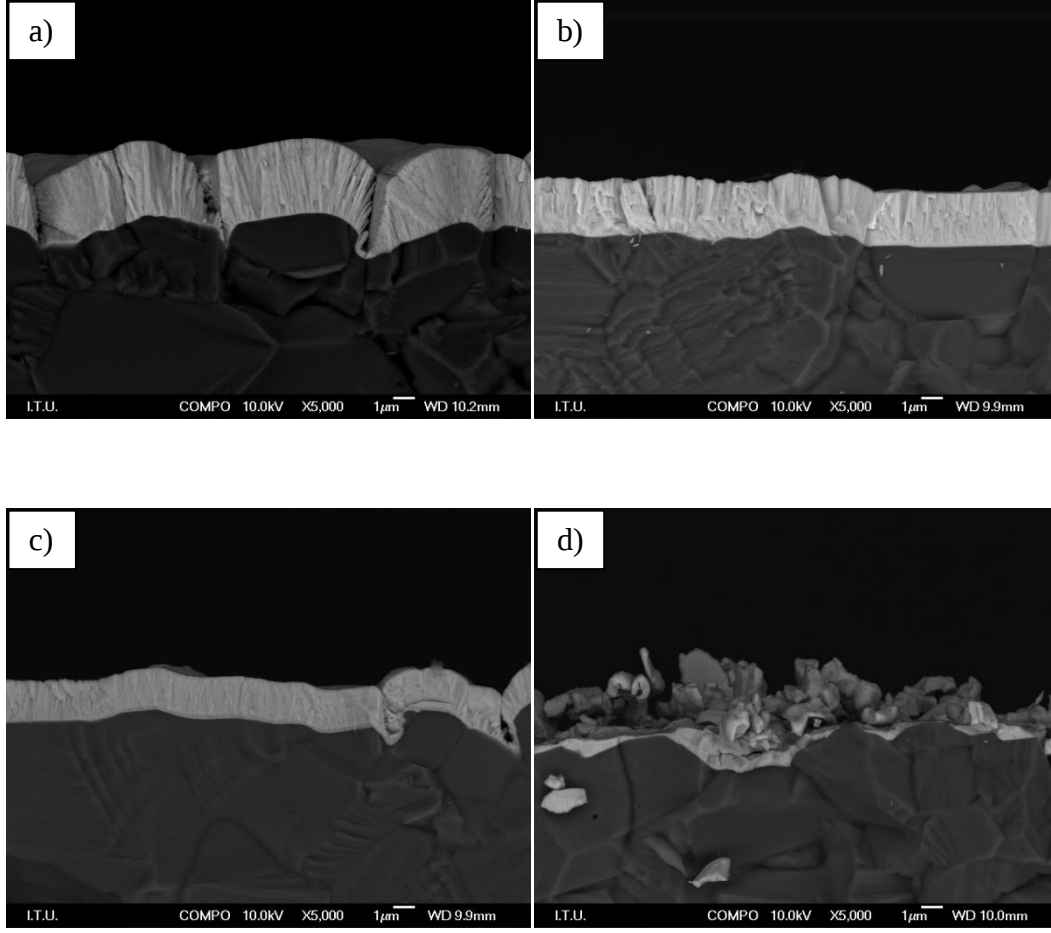
7.1.2.2 Mo-N-Sn kaplamaların yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi

Şekil 7.5'te manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilen Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaların yüzey görüntüleri verilmiştir. Burada da karşılaştırma yapılabilmesi açısından Mo-N kaplamanın yüzey görüntüsü tekrar verilmiştir. Mo-N kaplı referans numunede nodüllü yapı varken, yapıya kalay ilavesiyle nodüller birleşmiş ve sürekli bir yapı oluşturmuştur. Sürekli yapı içerisinde küçük, lokal nodüller olduğu görülmektedir. BIAS uygulanmamış ve -100V BIAS uygulanmış Mo-N-Sn kaplamalarda içerisinde küçük nodüllerin olduğu bu sürekli yapı görülürken, -200V BIAS ile kaplanmış numunede ise yüzeyin homojensizliklerle dolu olduğu ve yüzeyde düzgün bir kaplama olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.5 : Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Sn 0 V BIAS, (c)Mo-N-Sn -100 V BIAS, (d)Mo-N-Sn -200 V BIAS

Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ise Şekil 7.6'da verilmiştir. BIAS uygulanmamış ve -100V BIAS uygulanmış numunelerde son derece düzgün bir kaplama oluşmuş olmasına rağmen, -200 V BIAS uygulanan numunede düzgün bir kaplama yoktur. Mo-N referans kaplamada kolonsal bir film yapısı görülmektedir ve BIAS uygulanmamış ve -100 V BIAS uygulanmış kaplamalarda, Mo-N-Cu kaplamalarda olduğu gibi kolonsal yapı yerine, daha yoğun ve şekilsiz bir yapının oluştuğu söylenebilir. Mo-N-Sn kaplamalarda SEM'de kesitlerden kalınlık ölçümü yapılmıştır ve bu kaplamaların kalınlıklarının 2 - 2.5 μ arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 7.6 : Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM kesit görüntüleri (a)Mo-N, (b)Mo-N-Sn 0 V BIAS, (c)Mo-N-Sn -100 V BIAS, (d)MoN-Sn -200 V BIAS.

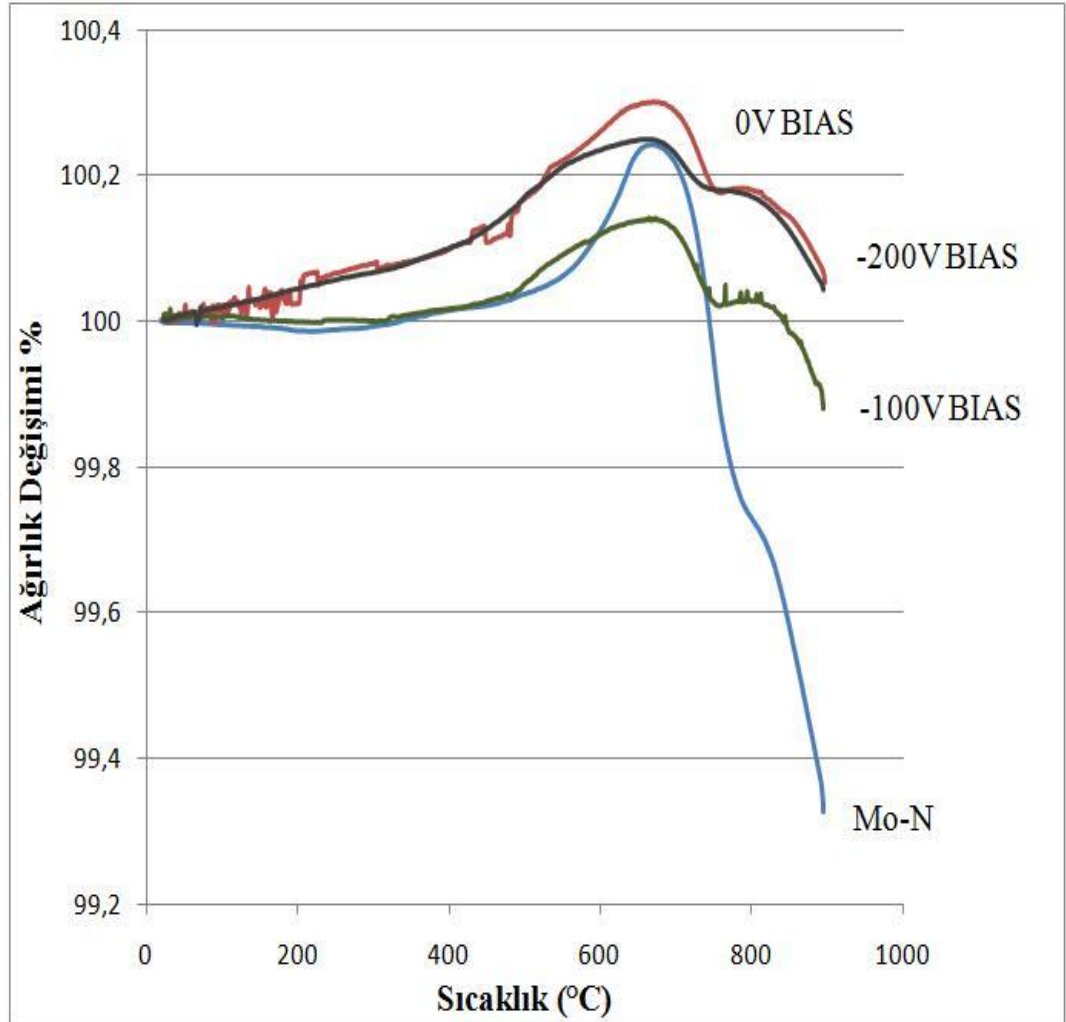
7.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Kaplamalara uygulanan termogravimetrik analizler izotermal ve dinamik olmak üzere iki aşamada gerçekleşmiştir. Öncelikle bütün numunelere 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'ye kadar dinamik termogravimetrik deneyler yapılmış ve numunelerde meydana gelen ağırlık değişimleri incelenmiştir. Dinamik deneylerin sonuçlarına göre belirlenen sıcaklıklarda ise izotermal deneyler yapılmış olup, yine bu deneylerde de numunelerdeki ağırlık değişim miktarları incelenmiştir. İzotermal deneyler, belirlenen sıcaklığa kadar 50°C/dk ısıtma hızıyla çıkılması ve numunenin o sıcaklıkta 2 saat süreyle tutulması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

7.2.1 Mo-N-Cu kaplamalara uygulanan termogravimetrik analiz sonuçları

Mo-N referans kaplama ile 0V, -100V ve -200V BIAS voltajı uygulanmış Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara yapılan dinamik termogravimetrik analiz sonucunda elde

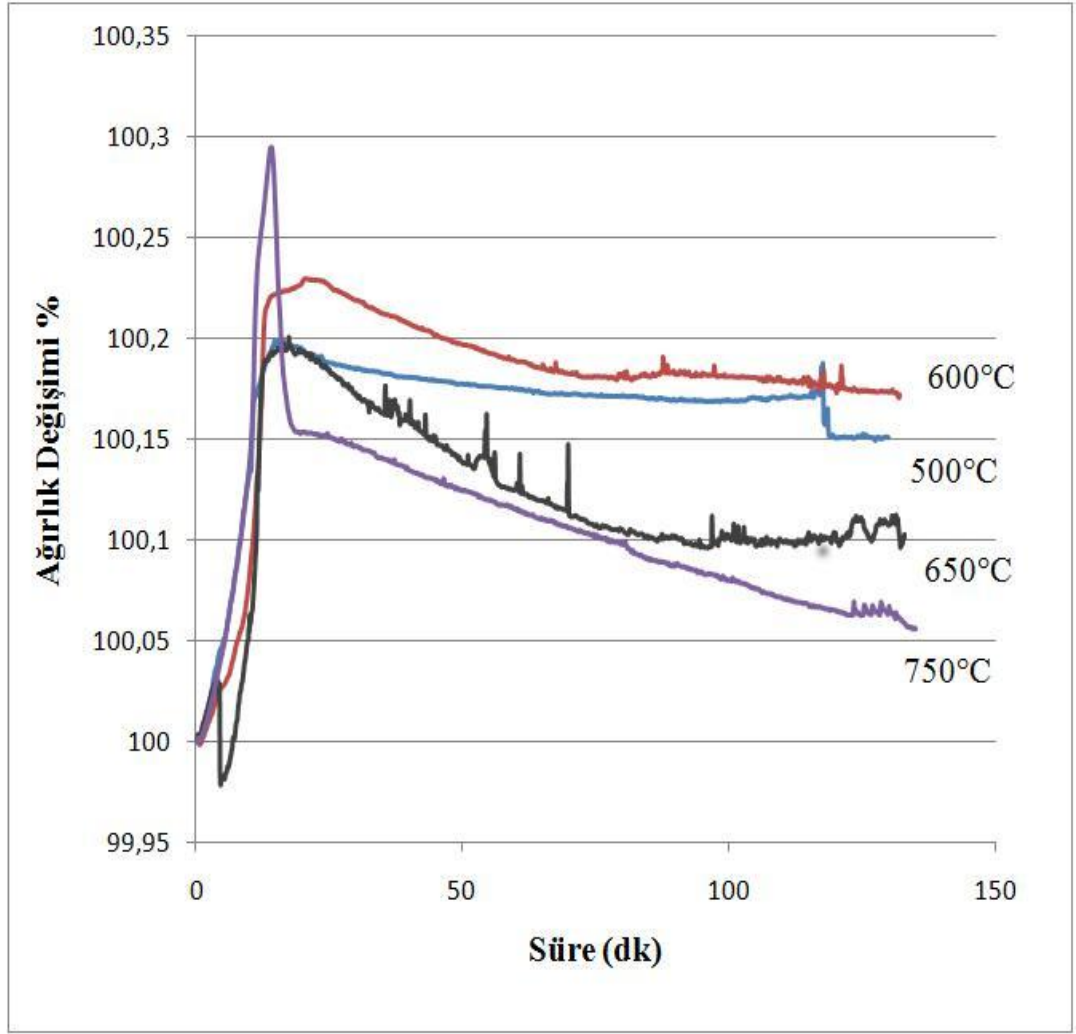
edilen TG grafiği Şekil 7.7’de verilmiştir. Bütün kaplamaların TG eğrisine bakıldığında ilk başta ağırlığın hızla arttığını, daha sonra ise hızla azaldığını söylemek m¼mk¼nd¼r. Mo-N referans kaplamanın ağırlığı deney sonunda kaplamanın ilk ağırlığının altına d¼řm¼řt¼r, yani uçarak y¼zeyden uzaklaşmıştır. Mo-N referans kaplamanın dinamik oksidasyonundan elde edilen TG grafiği, literat¼rde Solak ve arkadaşlarının yapmış olduğu ęalıřmadaki Mo₂N kaplamaların dinamik oksidasyon TG grafiğiyle aynı davranışı g¼stermektedir [6]. Mo-N kaplamada 600 °C’nin ¼zerine ęıkıldıđında ağırlığın hızla azalmasının sebebi, bu sıcaklıklarda uçma hızının oksidasyon hızından ęok daha y¼ksek olmasıdır. Bakır ilaveli kaplamalarda ağırlık artışının Mo-N’e g¼re daha hızlı olmasının sebebi ise bakırın molibdenden daha ęabuk oksitlenmesidir.



Şekil 7.7 : Mo-N ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara ait dinamik oksidasyon TG eğrileri.

Bakır ilaveli kaplamalarda ise deney sonucu ağırlık azalışının Mo-N referans kaplamaya oranla çok daha düşük olduğu görülmektedir. Yaklaşık 700°C'ye kadar bakır ilaveli kaplamalar referans kaplamaya benzer bir davranış göstermektedir. 700°C'den sonra ise bakır ilaveli tüm numunelere ekstra bir pik oluşumu gözlemlenmiştir. Bu ekstra pikin meydana geldiği sıcaklıkta, koruyucu özelliği olan yeni bir fazın oluştuğu düşünülmüştür. Bu sonuca göre, Mo-N kaplamalara bakır ilavesinin oksidasyon sonrası yüzeyde meydana gelen kayıpları belli bir oranda azalttığını ve Mo-N kaplamalara bakır ilavesiyle bu malzemelerin oksidasyon direncinde artış sağlandığını söylemek mümkündür.

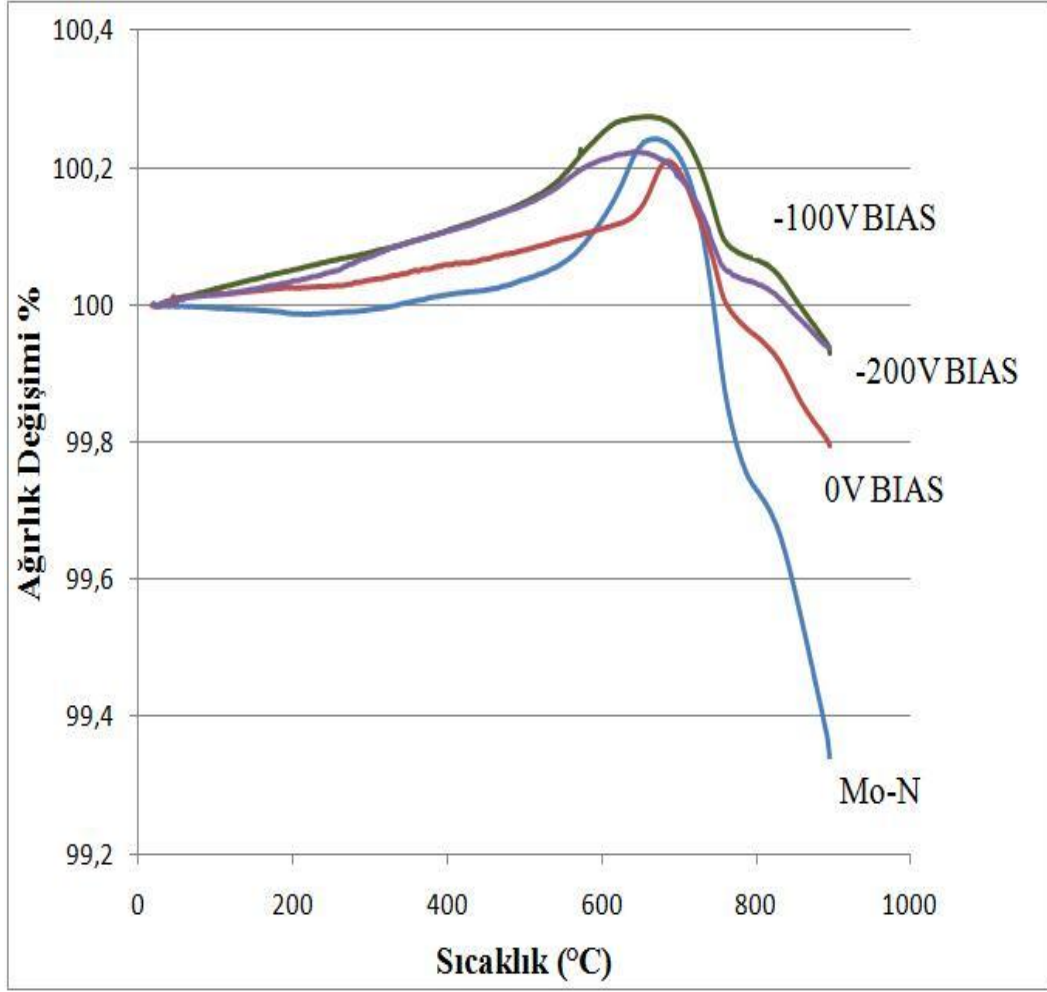
Kaplamaların oksidasyon davranışını daha iyi anlayabilmek için dinamik oksidasyon TG grafiğinden elde edilen sonuçlara göre 4 farklı sıcaklık belirlenmiş, bu sıcaklıklarda izotermal termogravimetrik analiz ve fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Bakır ilaveli kaplamalarda yaklaşık 700°C'nin üzerinde meydana gelen ekstra pik sıcaklığında kararlı olan faz yapısının tespiti için 750°C belirlenmiştir. Dinamik oksidasyon TG grafiğine göre en iyi oksidasyon dayanımı -100 V BIAS ile kaplanmış olan numunede görülmüştür, bu nedenle bakır ilaveli Mo-N-Cu kaplamalardan yalnızca -100 V BIAS voltajı ile kaplanmış olan numuneye izotermal termogravimetrik analiz yapılmıştır. Şekil 7.8'de, belirlenen sıcaklıklarda -100 V BIAS voltajı uygulanan Mo-N-Cu nanokompozit kaplamaya yapılan izotermal termogravimetrik analizin sonuçları görülmektedir. Bu grafiğe göre sıcaklığın artmasıyla birlikte bütün kaplamaların başlangıç ağırlığında artış olmaktadır. 500°C'de ağırlık belli bir noktaya kadar artmış ve oluşan oksit tabakası deney süresi boyunca kararlılığını sürdürmüştür. Sıcaklık arttıkça yüzeydeki tabakanın kararlılığı azalmakta ve ağırlıkta azalma meydana gelmektedir. 750 °C başlangıçta ağırlık çok hızlı artmış, daha sonra ise hızla düşmüştür. Bu sıcaklıkta oksitlerin parçalanma ve uçma hızları oksidasyon hızından daha yüksektir. 750 °C'de yapılan izotermal deneyden sonra her ne kadar azalma olsa da, deney süresi sonundaki ağırlık deney öncesi numune ağırlığından fazladır. Bu da kaplamanın belli bir kısmının korunduğunun göstergesidir.



Şekil 7.8 : -100 V BIAS voltajı ile üretilmiş Mo-N-Cu nanokompozit kaplamaya ait izotermal oksidasyon TG eğrileri.

7.2.2 Mo-N-Sn kaplamalara uygulanan termogravimetrik analiz sonuçları

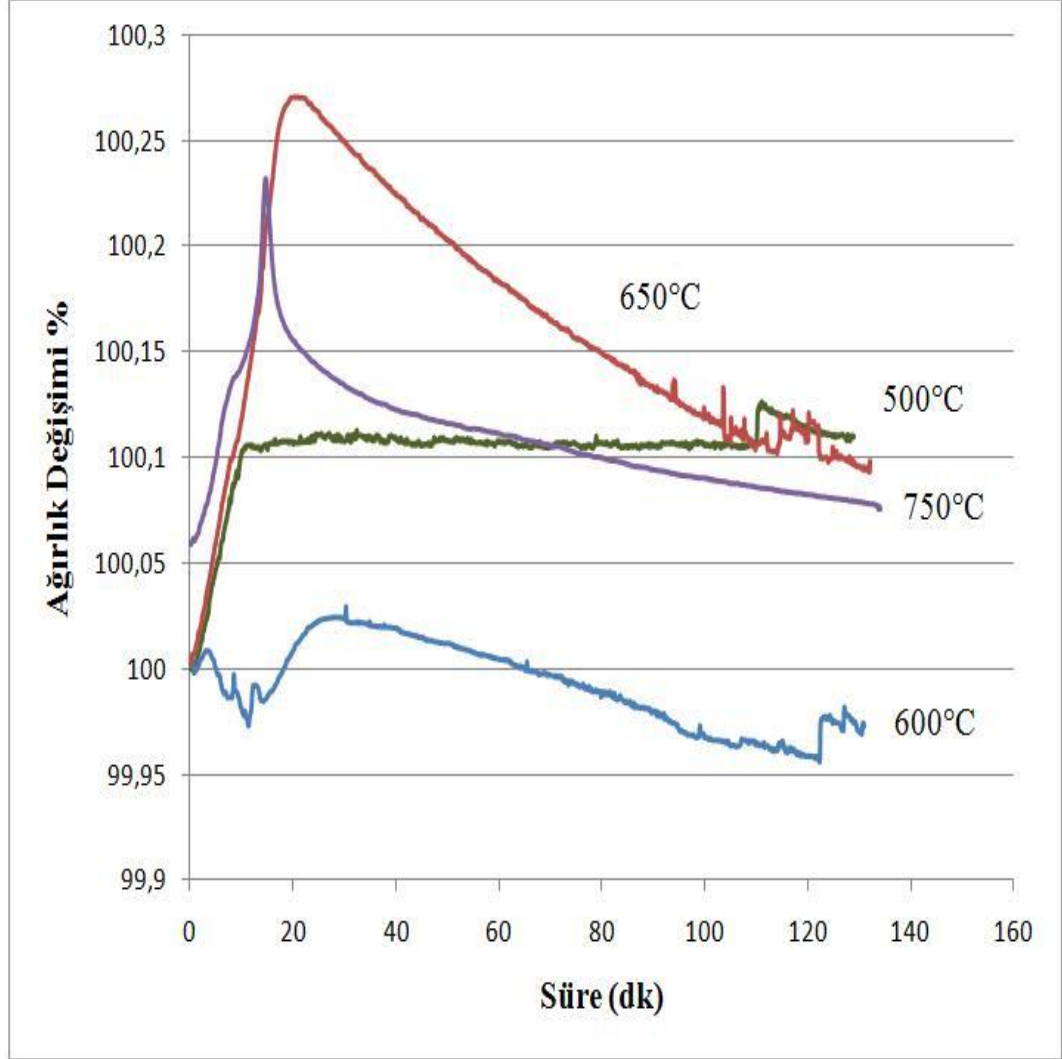
Mo-N referans kaplama ile birlikte 0V, -100V ve -200V BIAS voltajı uygulanmış Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara uygulanan dinamik termogravimetrik analiz sonucu elde edilen TG grafiği Şekil 7.9’da verilmiştir. Bu grafikte de Mo-N referans kaplamanın TG eğrisinin verilme sebebi daha rahat karşılaştırma yapılabilmesi içindir. Kalay ilaveli kaplamalarda, bakır ilaveli kaplamalarda olduğu gibi yaklaşık 700°C’ye kadar Mo-N referans kaplamayla benzer bir davranış göstermektedir. Yine bakır ilaveli kaplamalarda olduğu gibi, Mo-N kaplamaya oranla daha az ağırlık kaybı yaşanmış ve bu kaplamalarda da 700°C’den sonra ekstra pik oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre hem Cu ilavesiyle hem de Sn ilavesiyle Mo-N kaplamaların oksidasyon dayanımlarının arttırıldığı yorumu yapılabilir.



Şekil 7.9 : Mo-N ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara ait dinamik oksidasyon TG eğrileri.

Mo-N-Sn kaplamaların da oksidasyon davranışını daha iyi inceleyebilmek amacıyla dinamik termogravimetrik analiz verilerinden yola çıkılarak 4 farklı sıcaklık belirlenmiştir ve bu sıcaklıklarda izotermal termogravimetrik analiz ve fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Mo-N-Sn kaplamaların dinamik TG eğrisindeki ağırlık değişiminin Mo-N-Cu kaplamalardaki ağırlık değişimiyle benzer bir davranış göstermesi ve oluşan ekstra piken yine bakır ilaveli kaplamalardaki ekstra pike yakın bir sıcaklıkta meydana gelmesinden dolayı bu kaplamalarda da deney sıcaklıkları Mo-N-Cu'ya yapılan deneyler için seçilenlerle aynı sıcaklıklardır. Mo-N-Sn kaplamaların dinamik termogravimetrik analiz sonucuna göre en iyi oksidasyon dayanımına sahip olduğu görülen BIAS uygulanmamış Mo-N-Sn nanokompozit kaplama, izotermal termogravimetrik deneylerin gerçekleştirileceği kaplama olarak belirlenmiştir. Şekil 7.10'da, belirlenen sıcaklıklarda BIAS voltajı uygulanmadan üretilmiş Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaya yapılan izotermal termogravimetrik

analizin sonuçları görülmektedir. Grafiğe göre 500 °C’de ağırlık hızla artmış ve yüzeyde kararlı bir oksit tabakası oluşmuştur. 600 °C’de ise başta hafif bir ağırlık artışı olmuş fakat daha sonra ağırlık azalmıştır. 650 °C ve 750 °C’lerde yapılan deneylerde ise yine ağırlık hızla artmış ama sonrasında çok hızlı bir şekilde ağırlık kaybı meydana gelmiştir.



Şekil 7.10 :BIAS voltajı uygulanmadan üretilmiş Mo-N-Sn nanokompozit kaplamaya ait izotermal oksidasyon TG eğrileri.

Mo-N-Sn kaplamaların izotermal termogravimetrik oksidasyon analizlerinde, Mo-N-Cu kaplamaların deney sonuçları kadar net veriler ortaya çıkmamıştır. Sistemin davranışından emin olmak amacıyla tekrarlı deneyler yapılmış, fakat ortaya aynı sonuçlar çıkmıştır. Mo-N-Sn kaplamaların izotermal termogravimetrik analizlerindeki bu farklılığın sebebinin, oksitlenme esnasında 500 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yüzeyde makro boyutta çatlaklar oluşma ihtimalinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

7.3 Fırında Oksidasyon Deneyi Sonuçları

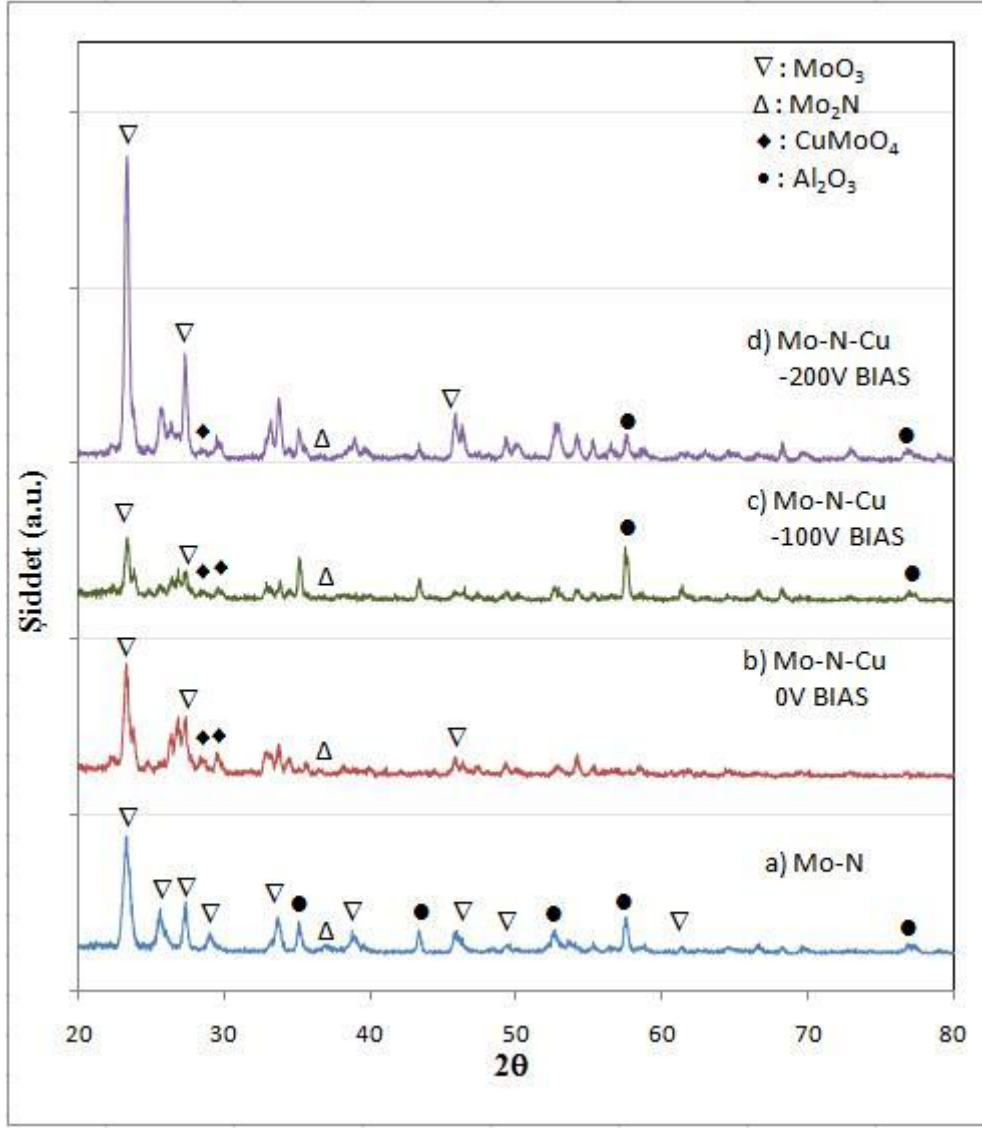
Kaplamalara yapılan dinamik termogravimetrik analiz sonuçlarına göre belirlenen 500 °C, 600 °C, 650 °C ve 750 °C sıcaklıklarda bütün numunelere hava ortamında 2 saat süreyle fırında oksidasyon deneyleri yapılmıştır, deneyler sonucunda numunelerin x-ışınları analizi ile oluşan oksit fazları tespit edilmiş, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak da oksitli yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiştir.

7.3.1 Mo-N-Cu kaplamalara uygulanan fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Deneylerin yapıldığı 500 °C, 600 °C, 650 °C ve 750 °C sıcaklıklardan herbirinde kaplamaların karakterizasyonu ayrı ayrı incelenmiş, daha sonra ise bu sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır

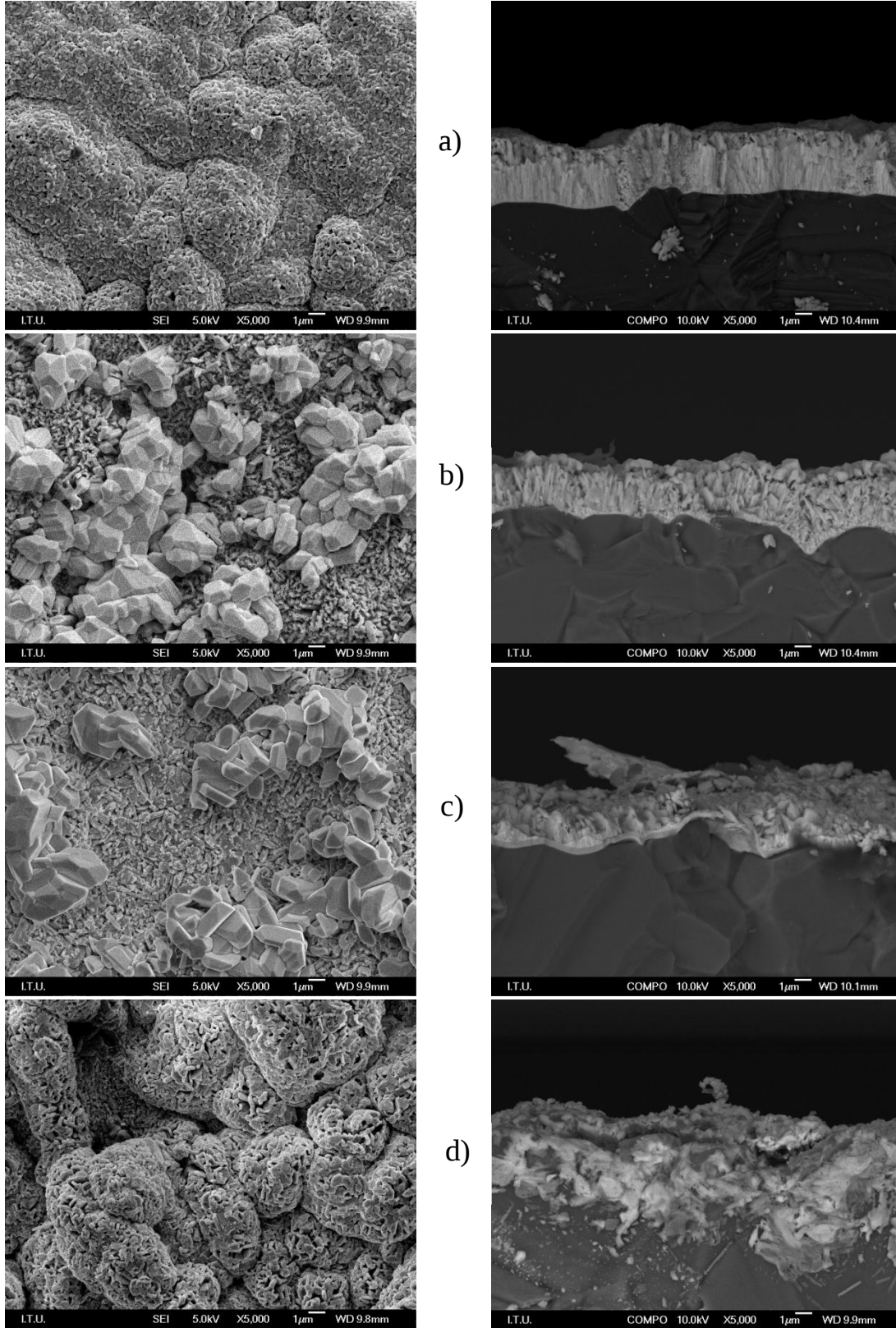
7.3.1.1 500 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara uygulanan 500 °C’deki 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrasında yapılan x-ışınları analizi sonucunda elde edilmiş olan XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.11’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre Mo-N referans kaplamanın yüzeyinde MoO_3 fazının oluştuğu görülmektedir (JCPDS No: 35-0609). Yüzey büyük oranda oksitlenmiştir ama yapıda hala Mo_2N kaplama bulunmaktadır. Tabandan gelen alümina pikleride XRD sonuçlarında görülmektedir. 500 °C’de yapıya Cu ilavesiyle birlikte kaplama üzerinde bakır molibdat fazı meydana gelmiştir (JCPDS No: 01-085-1530). Bu sıcaklıkta çıkan ekstra piklerin hepsi bakır molibdat pikleridir. Kaplama üzerinde hem CuMoO_4 hem de MoO_3 fazında bir oksit filmi bulunmaktadır. CuO ve MoO_3 ikili faz diyagramına bakıldığında da, bu çalışmada MoO_3 ve CuMoO_4 fazlarının bir arada olduğu bölgede çalışıldığı görülebilir [9]. Şekil 7.11’deki x-ışınları analizi üzerinde bazı piklerin hangi fazlara ait oldukları gösterilmemiştir. Bu pikler CuMoO_4 ve MoO_3 fazlarına ait olan piklerdir. Fakat bu iki faza ait referans kartları üzerindeki piklerin çoğunun birbiriyle çakışması ve pik sayısının çok fazla olmasından dolayı görüntü üzerinde karışıklık olabileceği için bazı pikler sembollerle gösterilmemiştir.



Şekil 7.11 :500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

500 °C’de gerçekleştirilen 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 7.12’de verilmiştir. Mo-N kaplamanın yüzey görüntüsünde MoO₃ faz yapısına sahip mikron altı boyutta oksit partikülleri görülüyor ve bu oksit partiküllerinin nodüllerin yüzeylerinde olduğu söylenebilir. BIAS uygulanmamış Mo-N-Cu kaplamada ise belli bölgelerde lokal olarak kuma olduğu görülmektedir. Lokal olarak kumanın yaşandığı bölgelerden alınan EDS analizi sonucunda, bu bölgelerin bakırca zengin bölgeler olduğu anlaşılmıştır. Yine -100V BIAS voltajı uygulanmış olan kaplamada da benzer şekilde bakırın lokal olarak yüzeye kustuğu görülmektedir. Oksidasyonun başlangıcında bakır, molibdene göre daha çabuk oksitlendiği için yüzeyde önce bakır



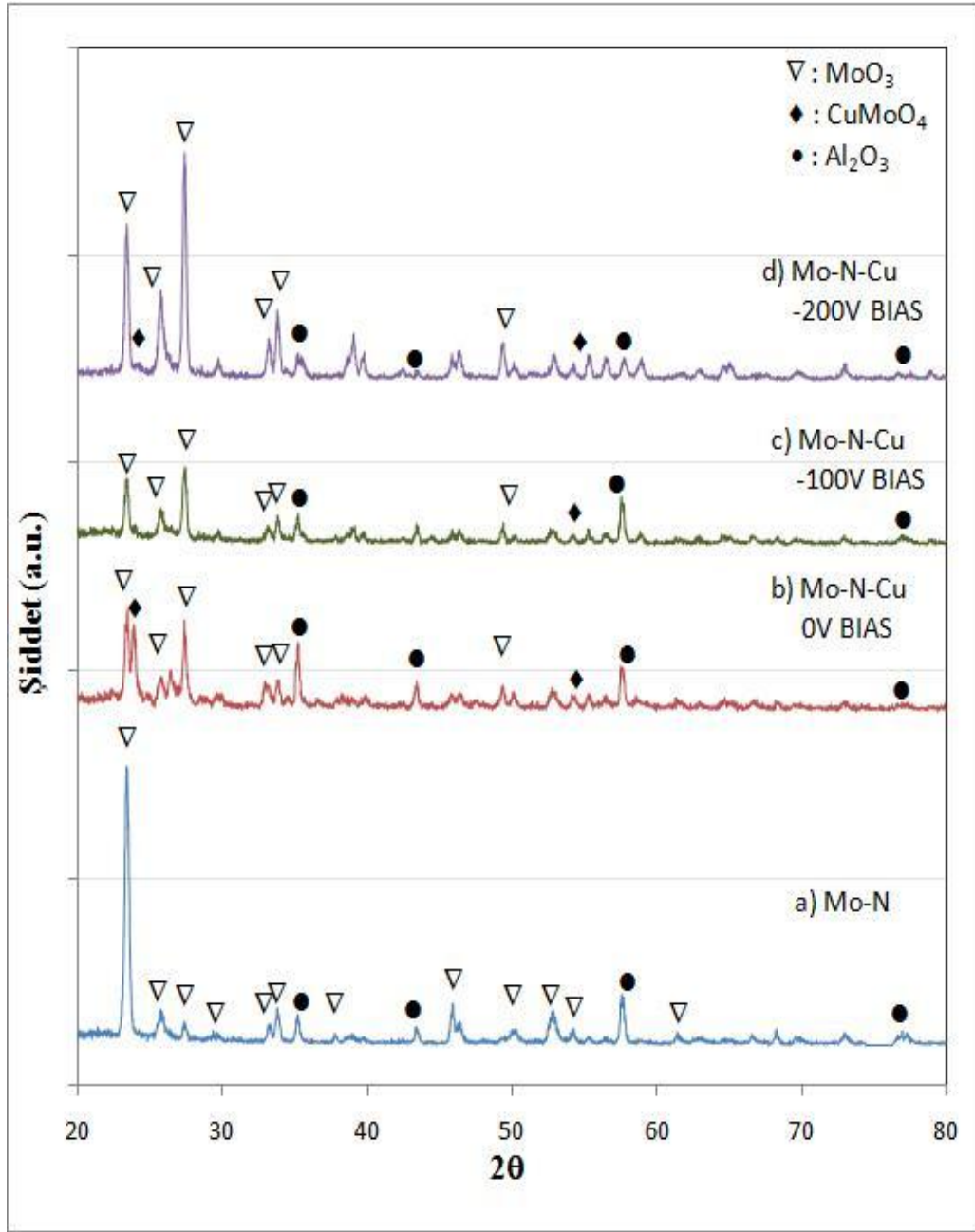
Şekil 7.12 : 500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS d)-200V BIAS.

oksit oluşmuştur. Tane sınırlarındaki bakırın yüzeye difüzyonu nedeniyle bu bölgelerde bakırca zengin oksit bölgeler oluşmuştur. Ellingham diyagramında, bakır ile molibdenin oksidasyon potansiyeli birbirine oldukça yakındır. -200V BIAS voltajı ile kaplanmış olan numunede ise nodüllerin yüzeyinde küçük oksit partikülleri yer alıyor. Bu numunede büyük bakır partikülleri görülmemektedir. Numunelerin SEM kesit görüntülerinden de görüldüğü üzere -200V BIAS'la kaplanmış olan numune hariç tüm diğerk numunelerde koruyucu bir oksit filmi oluşumu açıkça görülmektedir. Buna rağmen yapılan oksidasyon deneylerinde, -200V BIAS voltajıyla kaplanmış olan numune de diğerk numunelerdekine benzer bir sonuç vermiştir.

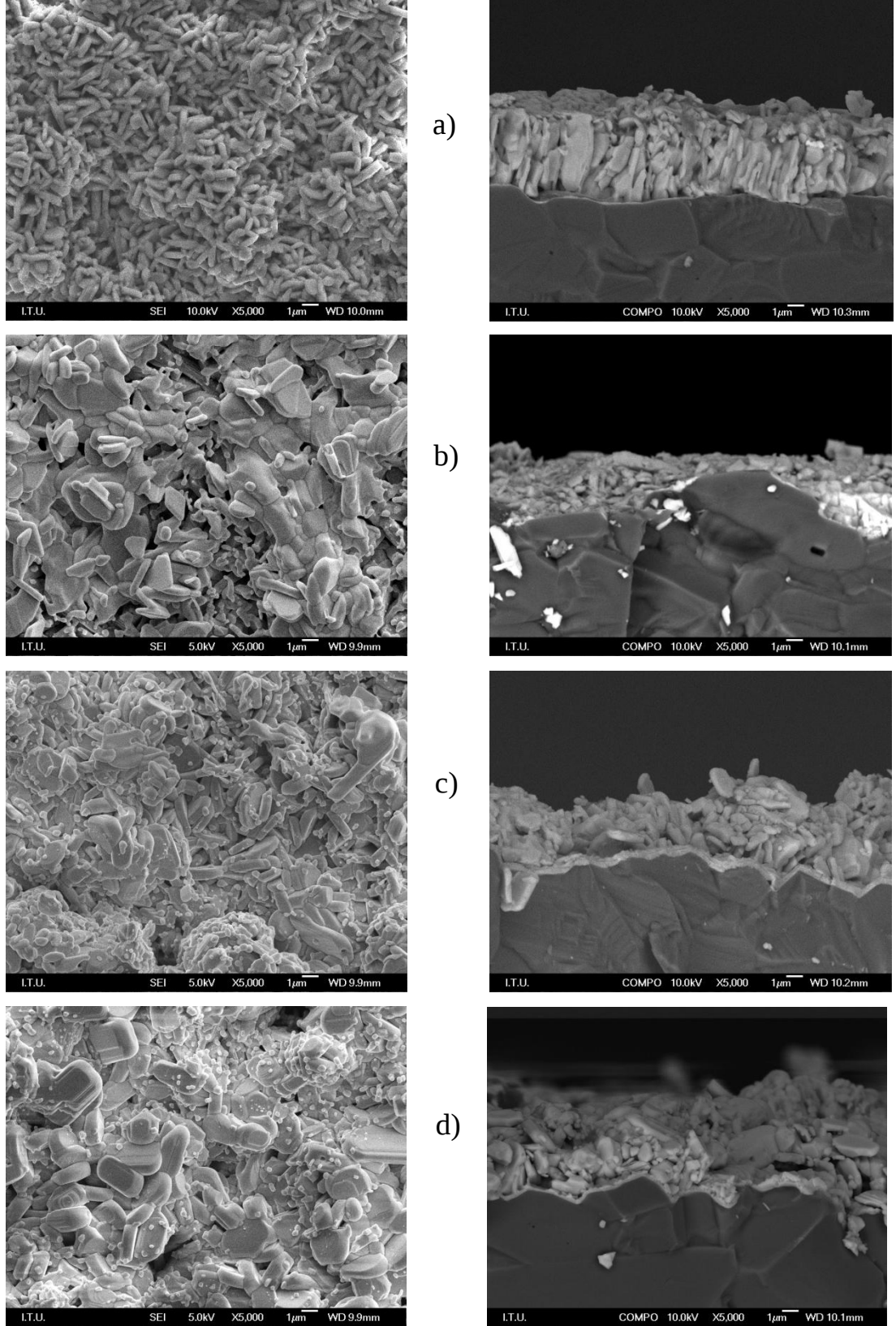
7.3.1.2 600 °C'de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Şekil 7.13'de Mo-N ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara uygulanan 600 °C'deki 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrasında elde edilen XRD difraksiyon paternleri verilmiştir. XRD paternlerine göre numunenin yüzeyinde 500 °C'deki fırında oksidasyon deney sonucunda olduğu gibi hem CuMoO_4 ve hemde MoO_3 fazları vardır. Mo_2N pikleri neredeyse kaybolmuştur ve yine tabandan gelen alümina pikleri görülmektedir.

600 °C'de 2 saatlik sürede yapılan izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 7.14'de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla Mo-N kaplamanın üzerindeki oksit partiküllerinin büyüdüğü görülmektedir. BIAS voltajı uygulanmadan kaplanmış olan bakır içerikli numunede yüzeydeki bakır oksit içeriği fazla olan partiküllerin ergidiği gözlemlenmiştir ve bu da oksijen difüzyonunu azaltmaktadır. -100V BIAS voltajıyla kaplanmış numunede ise sıcaklığın artmasıyla bakırca zengin partiküllerin numunenin yüzeyinde daha yoğun şekilde bulunduğu görülmektedir. Büyük partiküllerin etrafında mikron altı boyutta partiküller vardır. -200V BIAS voltajıyla kaplanmış olan numunede ise 600 °C'de ciddi şekilde çok kaba, birkaç mikron boyutunda partiküller ve bu kaba partiküllerin etrafında küçük partiküller var. Bu numunedeki partiküllerin neredeyse hepsi kısmi sinterlenmiş partiküllerdir. Numunelerin kesitlerine bakıldığında ise kaplamaların tamamen oksitlendiği görülmektedir.



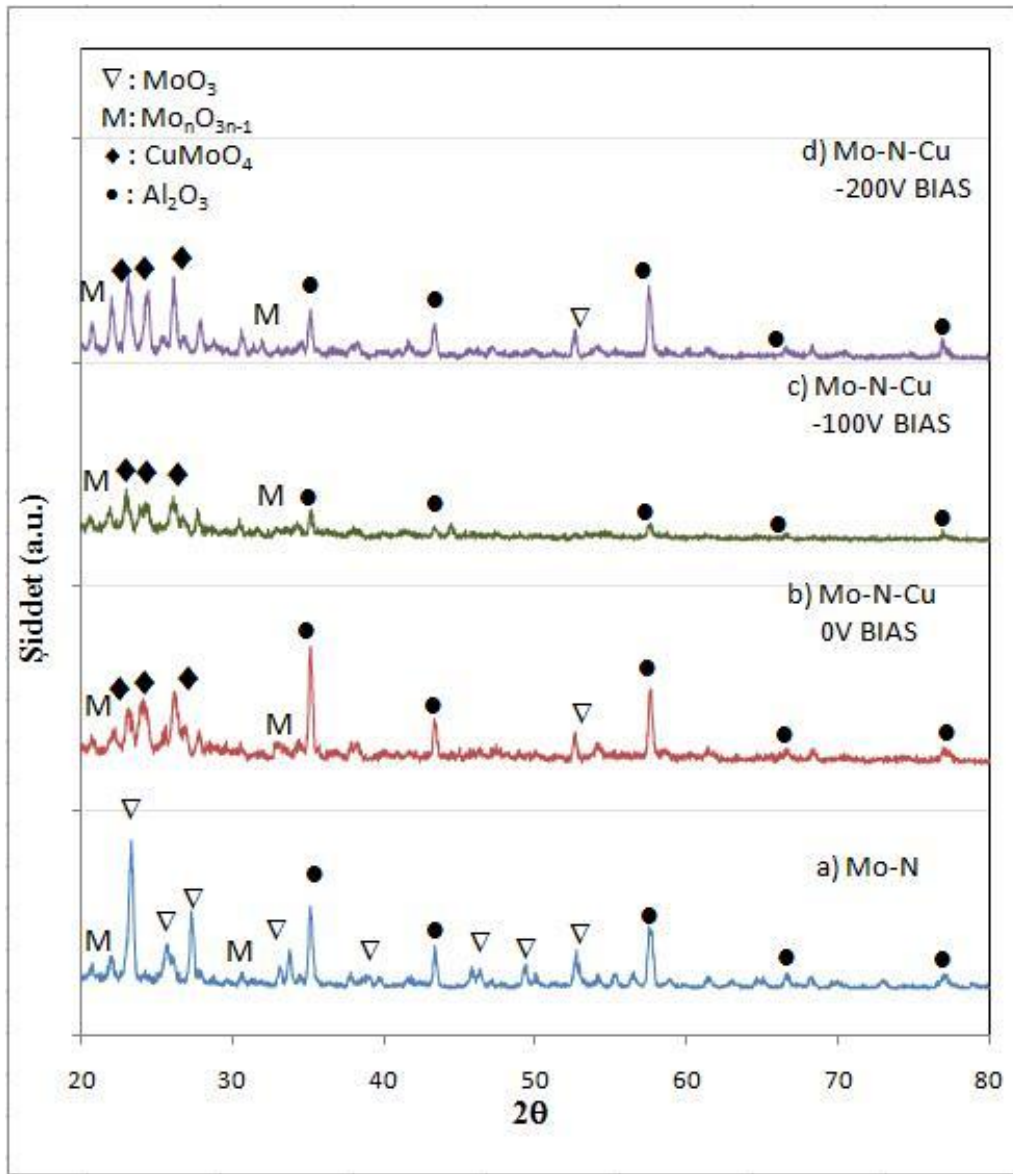
Şekil 7.13 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.



Şekil 7.14 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d) -200V BIAS.

7.3.1.3 650 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamalara uygulanan 650 °C’deki fırında oksidasyon deneyi sonrasında elde edilen XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.15’te verilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte yüzeyde farklı stokiyometrilere magneli fazlar oluşmuştur. Bu sıcaklıkta, Mo-N kaplanın yapısında hem MoO_3 hem de magneli fazlar birlikte bulunmaktadır. Bakırlı kaplamalarda ise MoO_3 , CuMoO_4 ve magneli fazlar yapıyı oluşturan fazlardır. Bakır içerikli kaplamalarda, ilave edilen bakırla birlikte yeni magneli fazların oluşum sağlanmıştır. Ayrıca bakır ilavesiyle hem MoO_3 ’ün uçuşu yavaşlatılmış, hem de farklı stokiyometride magneli fazların oluşumu geliştirilmiştir.

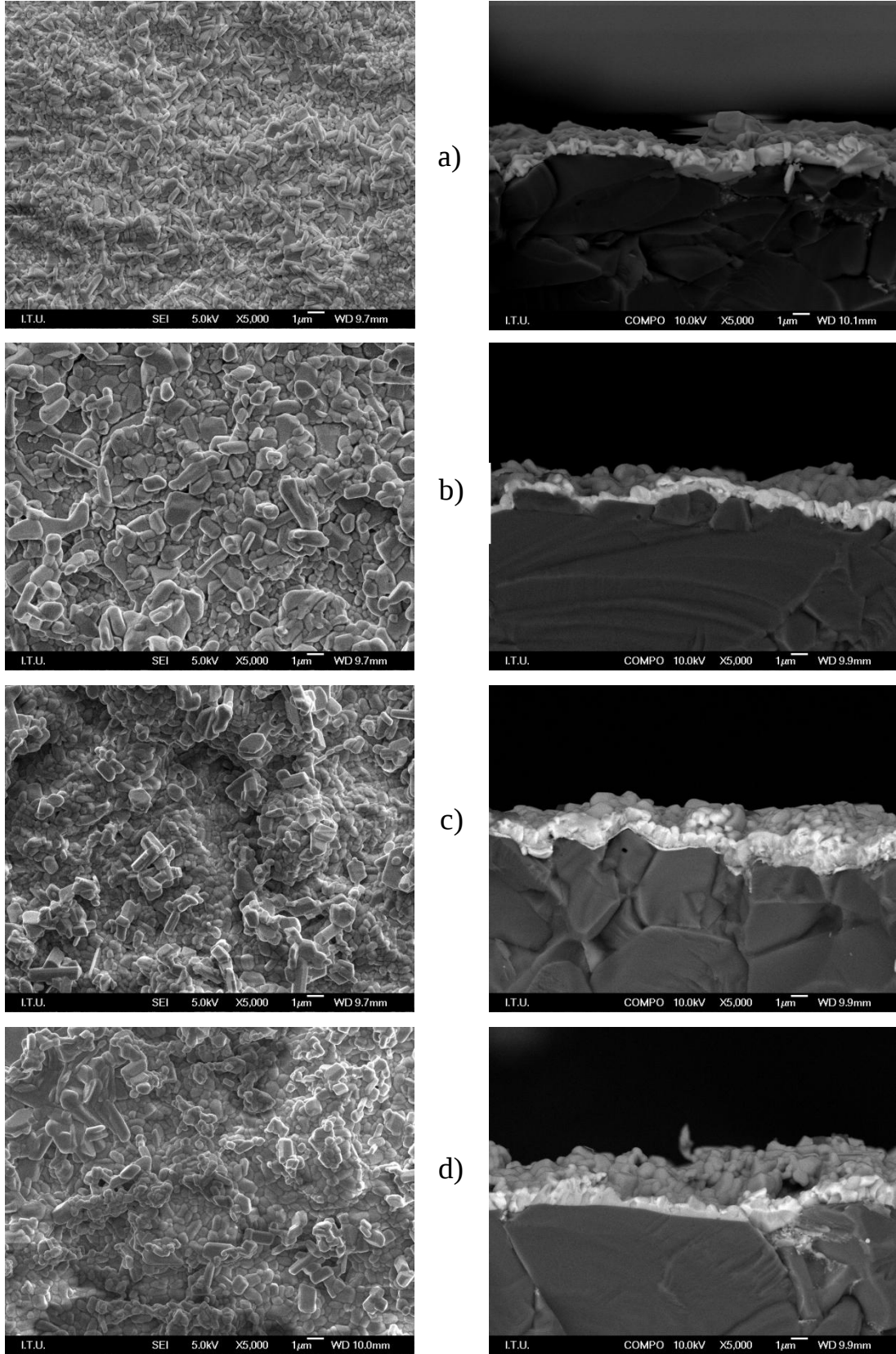


Şekil 7.15 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

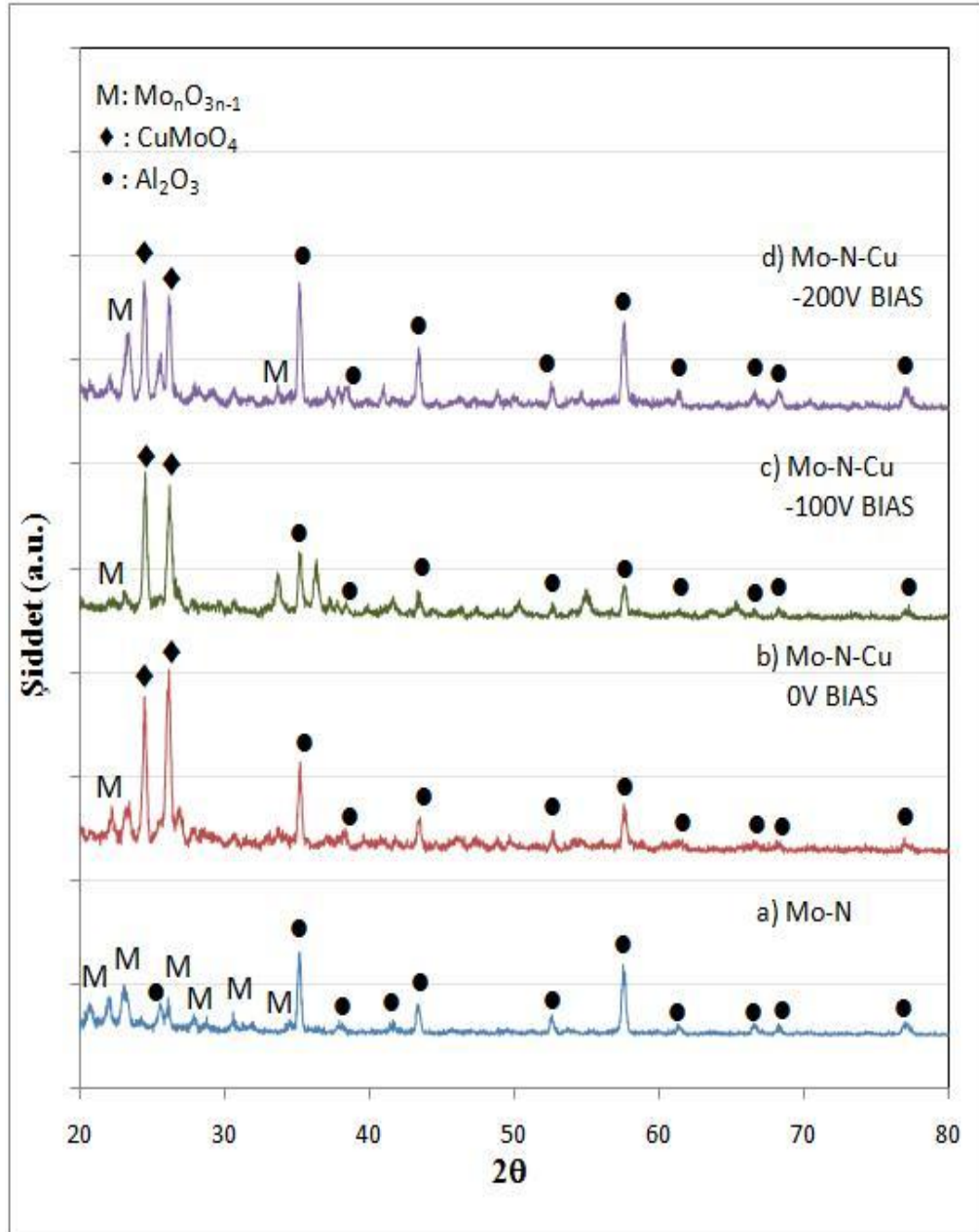
650 °C’de fırında izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 7.16’da verilmiştir. Mo-N kaplamada 650 °C’de nodüler yapının kaybolduğu ve eskisi gibi belirgin olmadığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta yapının daha büyük taneler halinde olduğu ve oksit partiküllerinin yüzeyde lokal olarak büyüdüğü, hatta bazı partiküllerin sinterlenerek büyüdüğü gözlemlenmiştir. Altlarda tekrardan mikron altı boyutta partiküllerin görülmesinden, yüzeyde uçma meydana geldiği anlaşılmaktadır. BIAS voltajı uygulanmadan üretilmiş olan Mo-N-Cu kaplamada daha önce yüzeyde görülen ergimiş tabakanın bu sıcaklıkta muhtemelen penetre olmuş olabileceği düşünülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte kısmi sinterlenmelerin gerçekleştiği görülmektedir, buna bağlı olarak da bakır ilavesinin muhtemelen sinterleşmeyi kolaylaştırdığı söylenebilir. Aynı şekilde -100V BIAS voltajıyla kaplanmış numunede de yüzeyde mikron boyutunda partiküller görülmekte ve tabandaki yapının sinterlendiği anlaşılmaktadır. Bakır sinterleştirmeyi kolaylaştırıyor ve bu sayede oksijen difüzyonunu zorlaştıran bir yapı elde ediliyor. -200V BIAS voltajıyla üretilmiş kaplamada ise yüzeydeki kaba partiküllerin kaybolduğu, bunların yerine yüzeyde birkaç mikron boyutunda partiküllerin olduğu ve bu partiküllerin etrafında da küçük partiküllerin yer aldığı görülmektedir ve hepsi kısmi sinterlenmiş partiküllerdir. Kesit görüntülerine bakıldığında da numunelerde uçma olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır.

7.3.1.4 750 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Mo-N kaplama ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara 750 °C’de yapılan 2 saatlik fırında oksidasyon deneyi sonucu elde edilen XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.17’de verilmiştir. Sıcaklığın 750 °C’ye çıkmasıyla MoO₃ fazı yapıdan tamamen uzaklaşmıştır. Sıcaklık arttıkça yapı içerisindeki magneli faz miktarı artmaktadır ve magneli fazlar MoO₃ fazına göre daha kararlıdır. Bakırlı kaplamalarda magneli fazların yanı sıra CuMoO₄ fazıda kararlı bir faz olarak yapıda bulunmaktadır. Bu sıcaklıkta tüm numunelerde farklı stokiometrilere magneli fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. -100V BIAS voltaj ile kaplanmış numunenin XRD piklerinde, kaplama işlemi öncesi altlık malzemenin krom katotla ısıtılması esnasında oluşan dropletlerden dolayı krom piklerine rastlanmıştır. Ayrıca oksit tabakaları incelendiği için alümina altlıktan gelen pikler de net olarak görülmektedir.

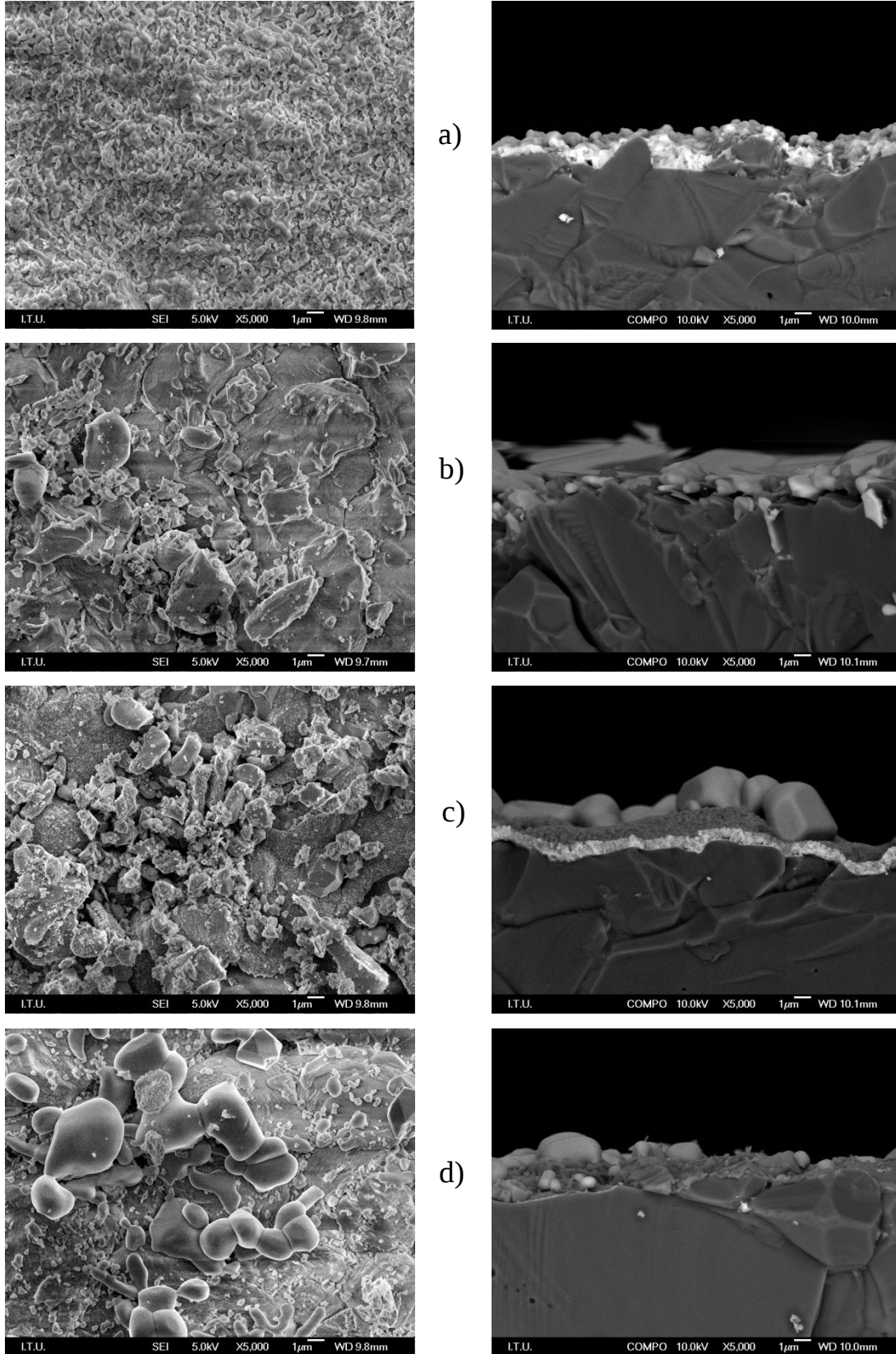


Şekil 7.16 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.



Şekil 7.17 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

Şekil 7.18’de 750 °C’de fırında izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Mo-N kaplamada bu sıcaklıkta yüzeyde ciddi şekilde ergime olduğu görülmektedir ve oksit partikülleri daha düşük sıcaklıklarda keskin köşeliyken, 750 °C’de bu köşeler yuvarlanmıştır. Bütün numunelerde yüzeyde uçma olduğu görülmektedir. -100V BIAS voltajında üretilmiş Mo-N-Cu kaplamada yüzeyde sünger şeklinde bir yapı görülmektedir. Kesit görüntülerine bakıldığında da yüzeyde meydana gelen uçma ve oksit kaybını görmek mümkündür.



Şekil 7.18 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Cu kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.

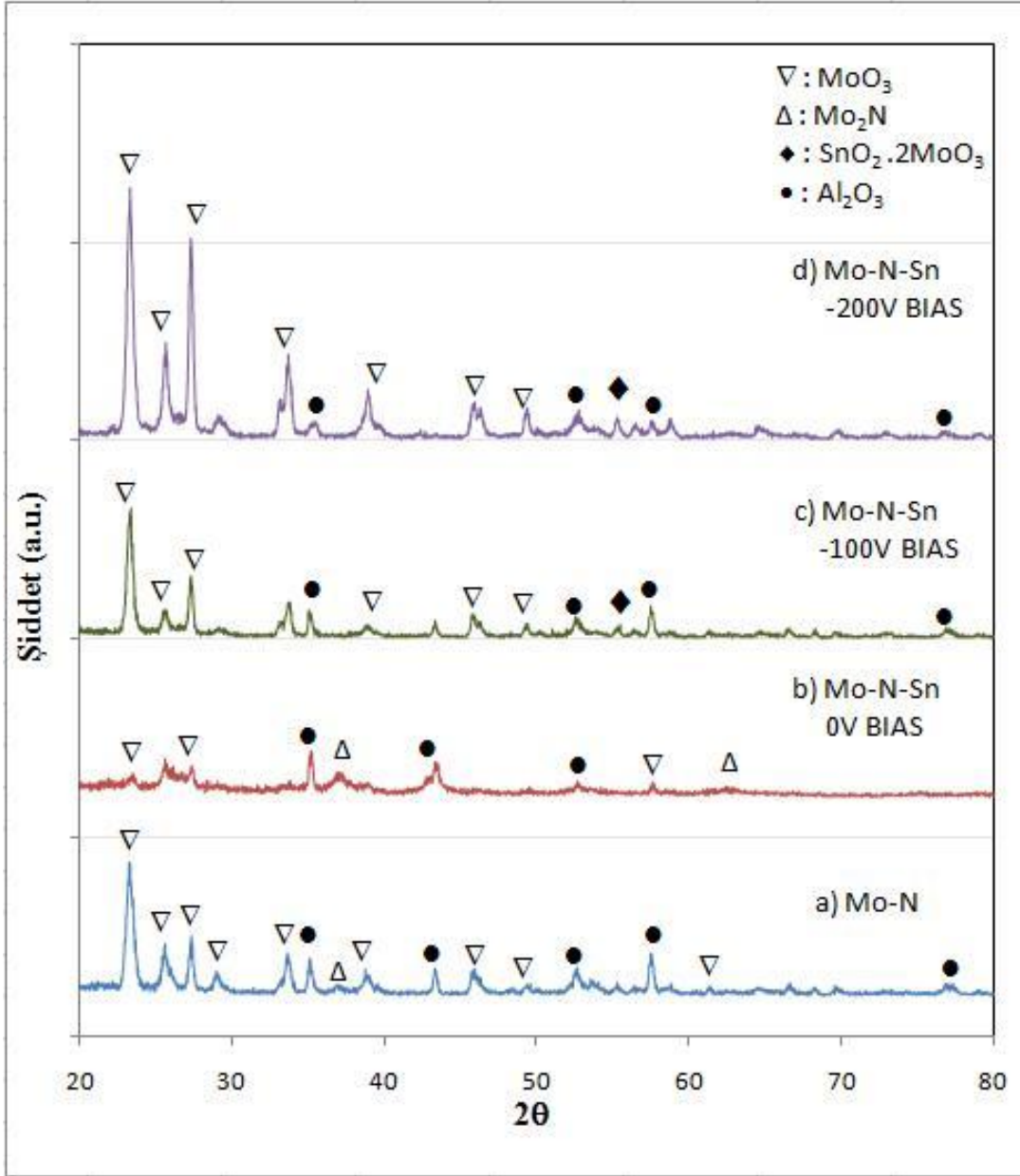
7.3.2 Mo-N-Sn kaplamalara uygulanan fırında oksidasyon deneyi sonuçları

7.3.2.1 500 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

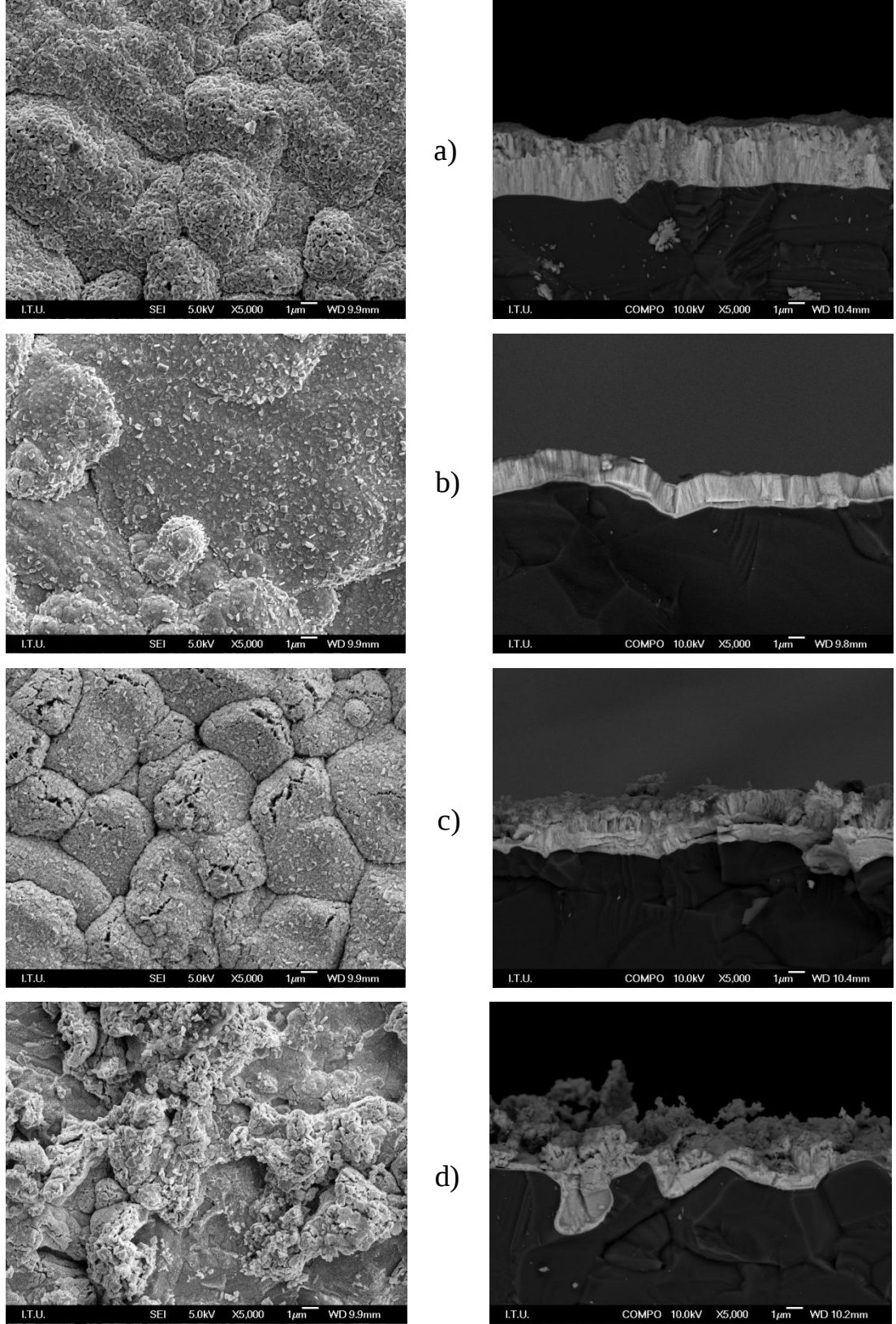
Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara 500 °C’de uygulanmış olan 2 saatlik izotermal fırında oksidasyon deneyi sonrasında yapılan x-ışınları analizi sonucunda elde edilen XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.19’da verilmiştir. Mo-N referans kaplamanın fırında oksidasyon deneyi sonuçları, burada da karşılaştırma yapılabilmesi açısından tekrar verilmiştir. Tüm kaplamaların yüzeyi oksitlenmiştir ama yapılarında hala Mo_2N fazına ait pikler olduğu görülmektedir. XRD sonucuna göre alümina altlıktan gelen pikler de vardır. Kalaylı kaplamalarda, bu sıcaklıkta Mo-N kaplamadaki piklerin dışındaki yeni çıkmış olan tüm pikler $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ fazına ait 36-1240 nolu JCPDS referans kartındaki piklerle örtüşmektedir. Bu durumda kalay ilave edilmiş olan kaplamalarda yüzeyde hem MoO_3 hem de $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ fazlarında oksitler bulunmaktadır. O V BIAS’lı kaplamada pik şiddetleri düşük olsada bu kaplamada da hem molibden oksit, hem de kalay molibdat fazları birlikte bulunmaktadır.

500 °C’de gerçekleştirilen fırında izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 7.20’de verilmiştir. Mo-N kaplamaya ait SEM yüzey ve kesit görüntülerinin sonuçları açıklanmış olmasına rağmen Mo-N-Sn kaplamalarla birlikte kıyaslanma yapılabilmesi açısından burada da tekrar verilmiştir. BIAS voltajı uygulanmadan üretilen Mo-N-Sn nanokompozit kaplamada sürekli yapıda mikron altı boyutta düzgün köşeli oksit partiküllerin olduğu görülmektedir. Bu numunenin kesit görüntüsünden de görüldüğü üzere yüzeyde çok düzgün yapıda bir oksit filmi oluşmuştur. -100V BIAS voltajıyla kaplanmış numunede ise nodüllü bir yapı vardır ve bu nodüllerin yüzeyinde küçük oksit partikülleri oluşmuştur. Ayrıca kalay ilaveli kaplamalara BIAS voltajı uygulanmasıyla birlikte yüzeyde makro boyutta çatlaklar oluştuğu da görülmektedir. Bu çatlakların, oksitlerin oluşumu esnasında meydana gelen iç gerilmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. -200V BIAS voltajı uygulanmış numunenin yüzeyinde ise ince bir oksit tabakası olduğu ve yapının oksidasyon öncesi yapıya çok benzer olduğu görülmektedir. Bu numunenin yüzeyinde belli bölgelerde lokal olarak yukarı doğru büyüyen oksitler olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta fırında oksidasyon deneyi sonrasında tüm

kaplamaların kesit görüntülerine bakıldığında BIAS miktarı arttıkça, kaplama yapısının bozulduğu anlaşılmaktadır. Bu kaplamalar içinde en homojen kaplama yapısına BIAS voltajı uygulanmamış Mo-N-Sn nanokompozit kaplamada rastlanmıştır.



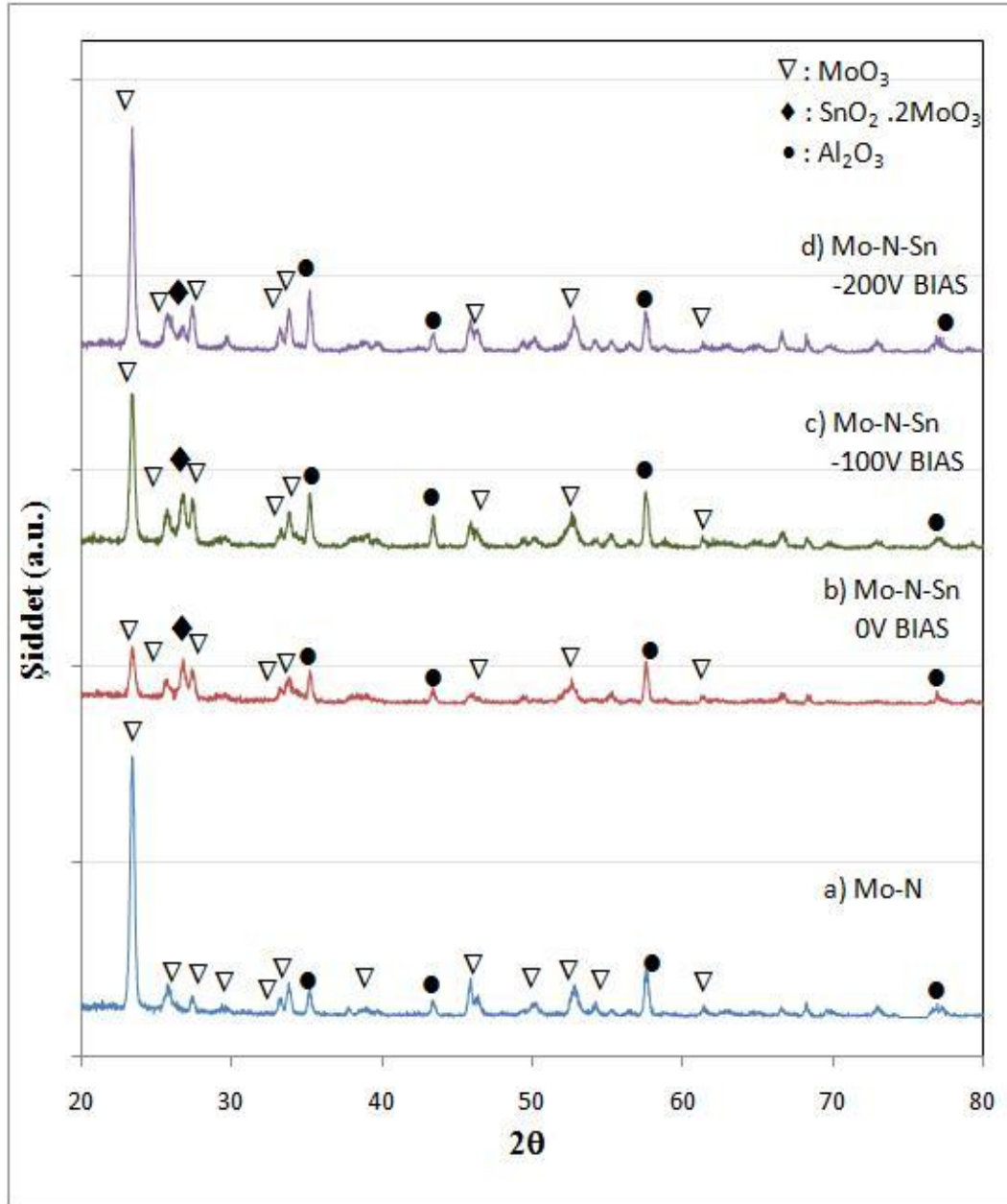
Şekil 7.19 : 500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.



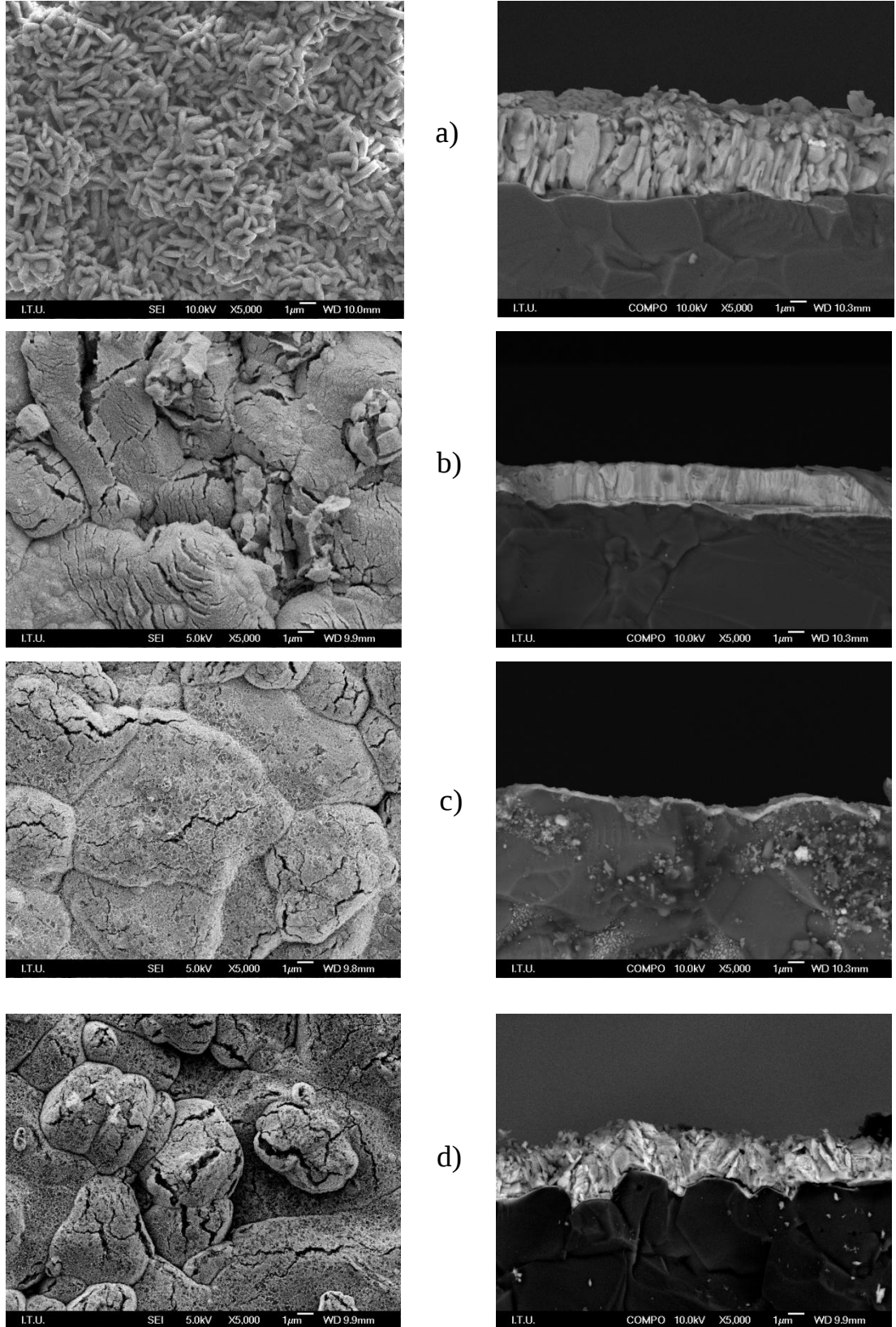
Şekil 7.20 :500 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.

7.3.2.2 600 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Şekil 7.21’de Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara 600 °C’de yapılan fırında oksidasyon deneyi sonucunda elde edilen XRD difraksiyon paternleri verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 500 °C’deki fırında oksidasyon deney sonucunda olduğu gibi numunelerin yüzeyinde hem $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ hem de MoO_3 oksit fazları vardır. Mo_2N pikleri kaybolmuştur ve yine tabandan gelen alümina pikleri görülmektedir.



Şekil 7.21 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

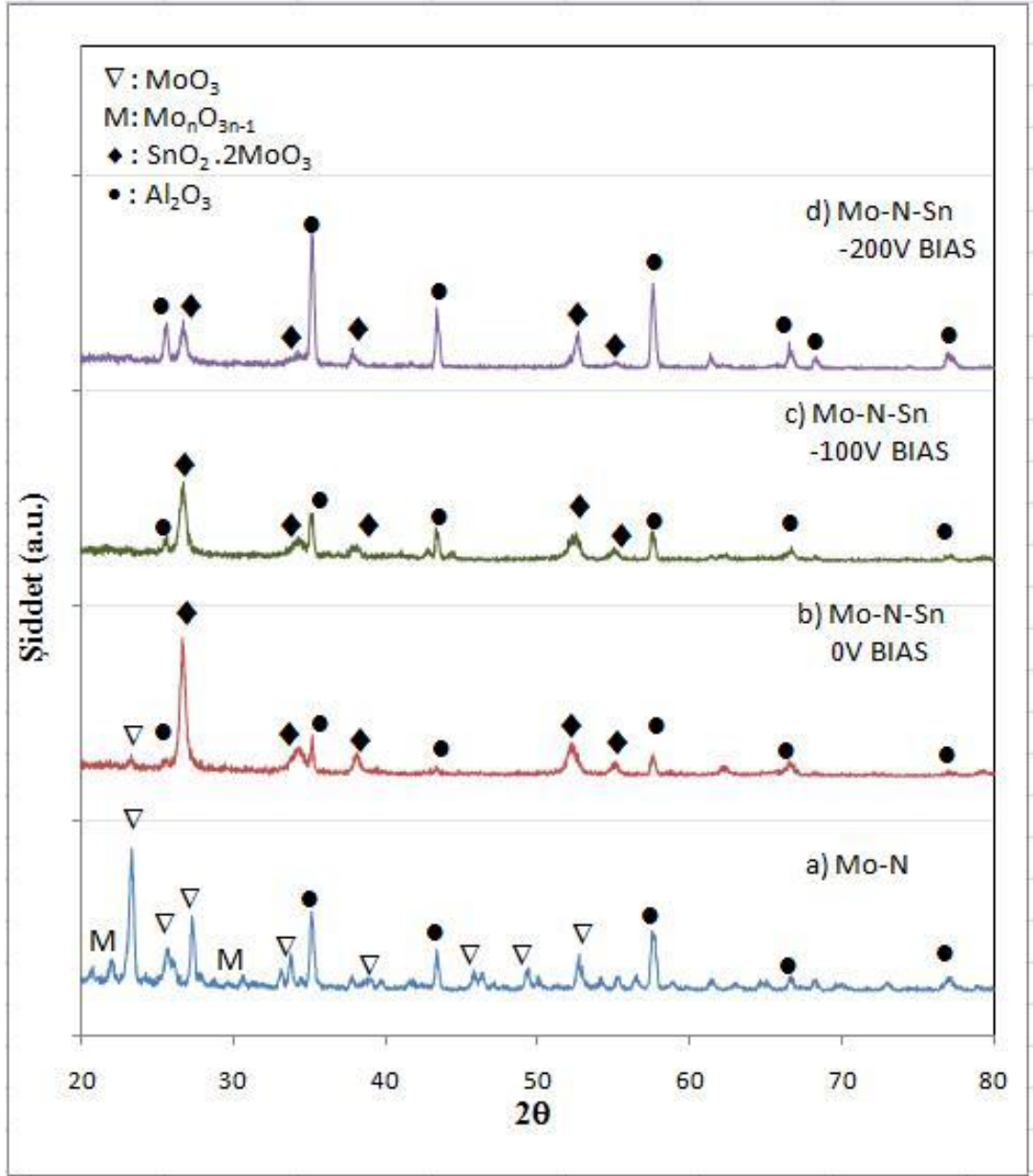


Şekil 7.22 :600 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.

Şekil 7.22’de 600 °C’de gerçekleştirilen izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N kaplama ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. BIAS voltajı uygulanmadan üretilen numunenin yüzeyinde muhtemelen iç gerilme kaynaklı çatlaklar olduğu görülmektedir. Aynı şekilde -100V ve -200V BIAS voltajıyla üretilmiş numunelerin yüzeylerinde de çatlaklar bulunmaktadır. Yapıda iç gerilmelerin var olmasının sebebinin yeni oluşan oksitin molar hacminin, ilk oluşan oksitin molar hacminden daha yüksek olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. -100V BIAS uygulanmış numunenin yüzey ve kesit görüntülerinden malzemenin yüzeyinde uçmalar olduğu anlaşılmaktadır. Bu numunenin yüzeyinde çok ince bir tane yapısının elde edildiği görülmektedir. -200V BIAS voltajıyla kaplanmış numunenin yüzey ve kesit görüntüleri, oksit katmanının tüm yüzeye hakim olduğunu, yüzeyde çatlaklı bir yapının oluştuğunu ve kısmi uçmaların meydana geldiğini göstermektedir. 600 °C sıcaklıkta, BIAS uygulanmamış numunede BIAS uygulanmış kaplamalara nazaran daha düzgün bir oksit filmi yapısı vardır.

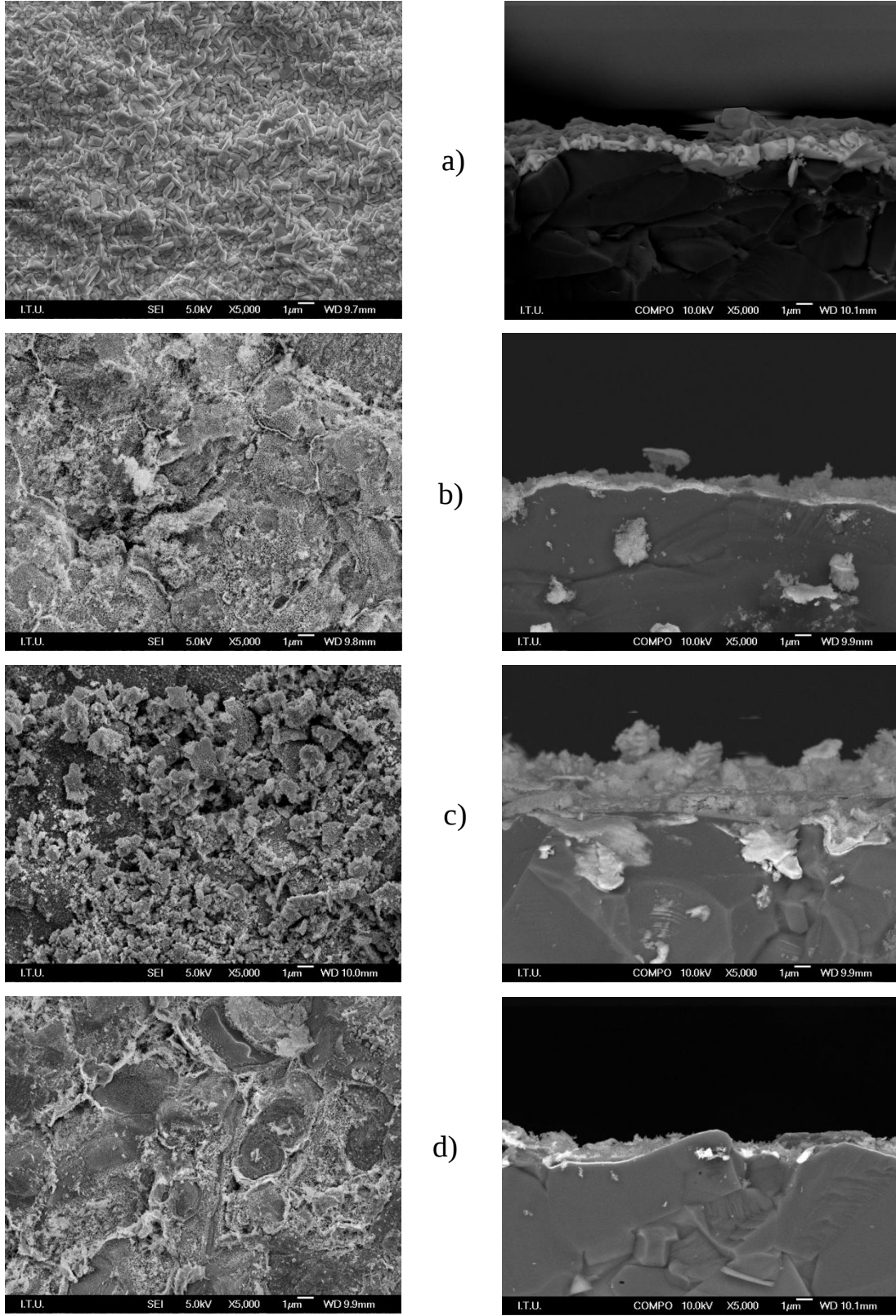
7.3.2.3 650 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Mo-N kaplama ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara 650 °C’de uygulanmış fırında oksidasyon deneyi sonucunda elde edilen x-ışınları analizi sonuçları Şekil 7.23’de verilmiştir. Bu sıcaklıkta kalaylı numunelerde MoO_3 fazının neredeyse tamamen uçtuğu ve yapıda tamamen $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ fazının kararlılık gösterdiği görülmektedir. Kalayın ilavesi, MoO_3 uçuşunu bakır ilaveli numunelerdeki kadar yavaşlatmamıştır ama yüzeyde kararlı yapıda kalay molibdat fazının oluşumu sağlamıştır. Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalarda, Mo-N ve Mo-N-Cu kaplamalarda ortaya çıkan magnéli faz piklerine rastlanmamıştır. Kalayın ilavesi magnéli faz oluşumunu engellemiştir.



Şekil 7.23 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

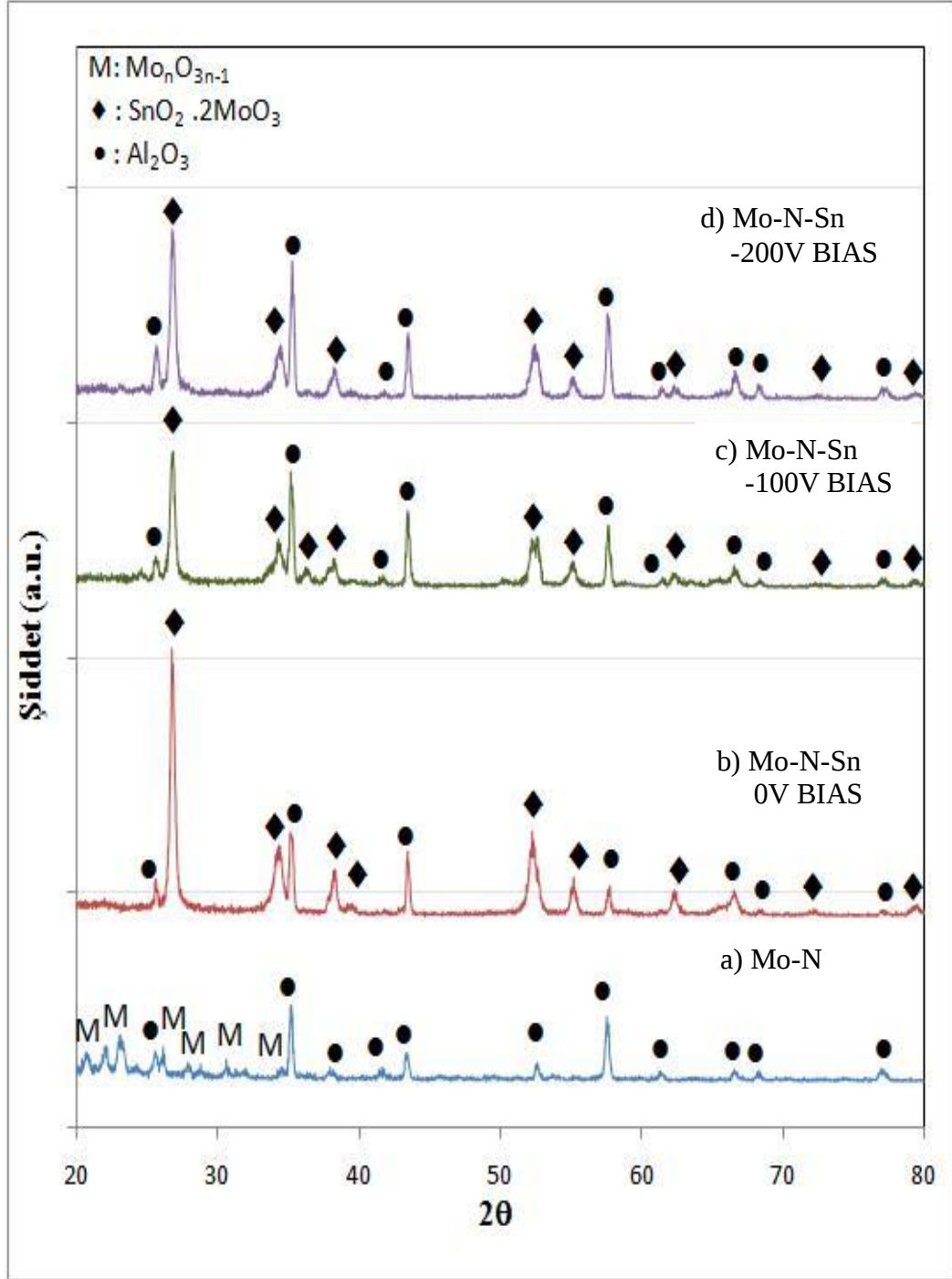
Şekil 7.24’de ise 650 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. BIAS voltajı uygulanmamış numunenin yüzey ve kesit görüntülerinden malzemenin yüzeyinde uçmalar olduğu anlaşılmaktadır. -100 V ve -200V BIAS voltajıyla üretilmiş kaplamalarda da çok ciddi uçmaların olduğu görülmektedir. -100V BIAS voltajı uygulanmış numunenin yüzeyi çok küçük taneli bir yapıya bürünmüştür.



Şekil 7.24 :650 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b) 0BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.

7.3.2.4 750 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonuçları

Mo-N kaplama ve Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalara 750 °C’de uygulanmış 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonucunda elde edilen XRD difraksiyon paternleri Şekil 7.25’de verilmiştir. Mo-N-Sn numunelerde 650 °C’de olduğu gibi bu sıcaklıkta da yapı tamamen $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ fazından oluşmaktadır.

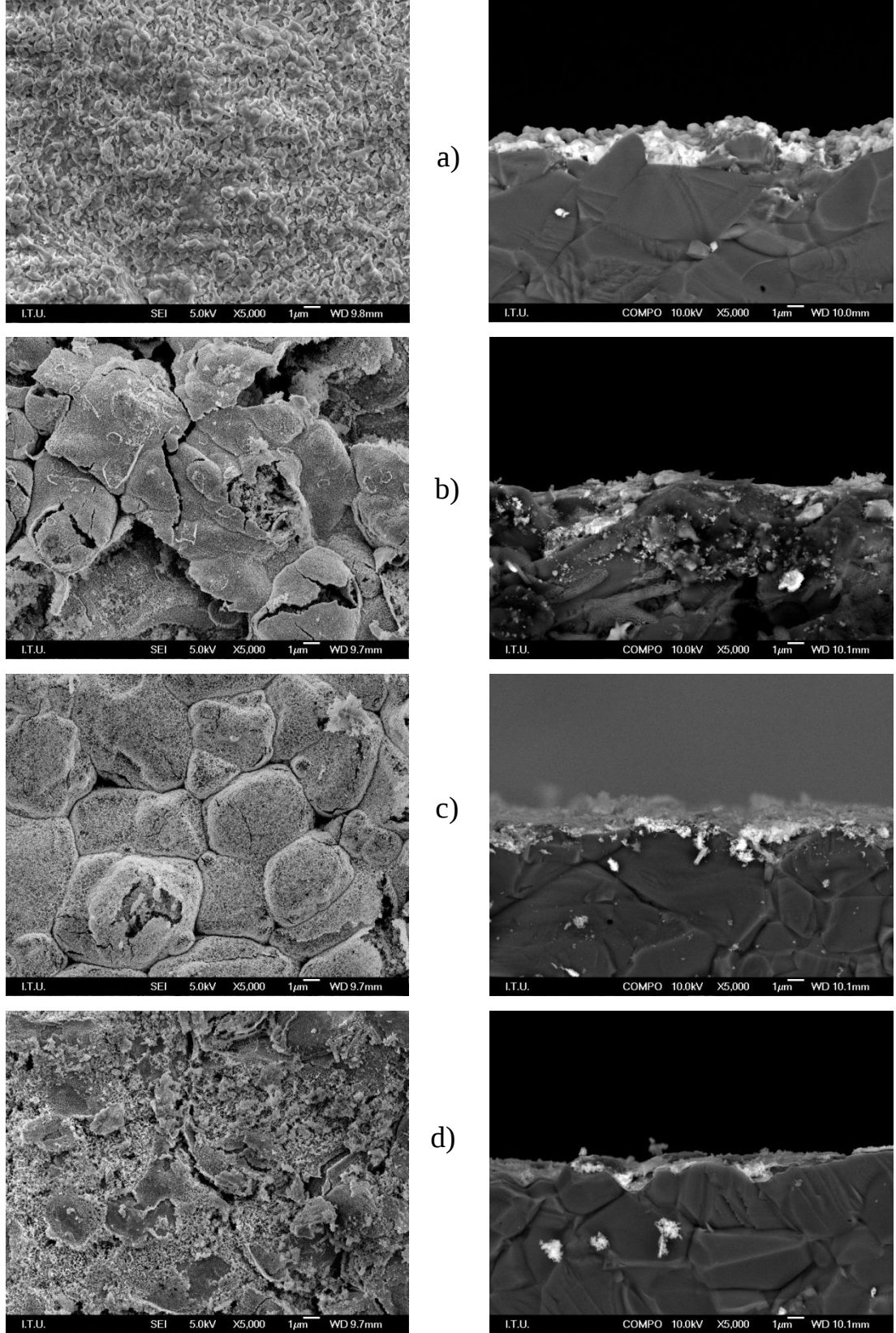


Şekil 7.25 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların XRD difraksiyon paternleri.

750 °C’de gerçekleştirilen fırında oksidasyon deneyi sonrası Mo-N ve Mo-N-Sn kaplamalardan alınan SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 7.26’da verilmiştir. BIAS voltajı uygulanmamış numunede ciddi şekilde uçma olduğu görülmektedir. Yüzeyde süngerimsi bir yapı oluşmuş ve bileşenler uzaklaşmıştır. Yüzeyde ince bir film tabakası kalmıştır. -100V BIAS voltajı ile üretilmiş Mo-N-Sn kaplamanın yüzeyinde bir film kaldığı görülmektedir ve bu film çok ince taneli kalay molibdat filmidir. -200V BIAS voltajı ile kaplanmış olan numunenin yüzeyinde de yine çok ince bir oksit filmi kalmıştır. Numunelerin kesit görüntülerinden bu sıcaklıkta yüzeyde kalan oksit film kalınlıkları görülmektedir.

7.3.3 Fırında oksidasyon deney sonuçlarının karşılaştırılması

Fırında oksidasyon deneylerinin sonuçlarına göre, saf Mo_2N ve Mo-N-Cu içerikli kaplamalarda sıcaklık arttıkça magneli faz miktarının arttığı, yapıya bakırın girmesiyle birlikte yeni ve farklı stokiyostrilerde magneli fazların oluşumunun geliştirildiği görülmüştür. Magneli fazlar MoO_3 ’e göre daha kararlı yapıdadırlar. Yine bakır ilavesiyle MoO_3 ’ün uçuşunun yavaşlatıldığı da görülmüştür. Bunun yanında, bakır ilavesiyle film üzerinde kararlı yapıda CuMoO_4 oksit fazı oluşmaktadır. Kalay ilaveli numunelerde ise magneli faz oluşumu gözlemlenmemiştir. Kalaylı numunelerde yapı yüksek sıcaklıklarda tamamen $\text{SnO}_2.2\text{MoO}_3$ fazından oluşmaktadır. Mo-N kaplamalara kalay ilavesinin magneli fazların oluşmasına engel olduğu görülsede, oluşan kalay molibdat oksidasyona karşı MoO_3 ’den daha kararlı bir fazdır.



Şekil 7.26 :750 °C’de 2 saatlik izotermal oksidasyon deneyi sonrası Mo-N referans kaplama ve Mo-N-Sn kaplamaların SEM yüzey (sol sütun) ve kesit (sağ sütun) görüntüleri (a)Mo-N, (b)0 BIAS, (c)-100V BIAS (d)-200V BIAS.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

- Kaplamaların üretimi esnasında uygulanan BIAS voltajıyla birlikte bileşimlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. BIAS voltajı uygulanmayan kaplamalar en yüksek bakır ve kalay içeriklerine sahipken, BIAS voltajının artmasıyla birlikte kaplamaların bileşimlerindeki bakır ve kalay miktarları azalmaktadır.
- -200 V bias voltajıyla üretilen kaplamalarda yapının kısmen MoN'e döndüğü görülmüştür. -200V BIAS voltajıyla üretilen kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri de diğer kaplamalardan çok daha farklıdır. Bu numunelerde yüzeyde düzgün bir film elde edilememiştir.
- Kaplamaların XRD analizlerinde, tüm piklerde kaymalar olduğu görülmüştür. Piklerdeki bu kaymaların sebebi, kaplamaların üretim yöntemi nedeniyle meydana gelen iç gerilmelerdir.
- Dinamik TG analiz sonuçlarına göre bütün numunelerde yaklaşık 350-400°C sıcaklıkları arasında oksidasyonun başladığı gözlemlenmiştir. Bakır ve kalay içerikli numunelerin, saf Mo-N'e göre daha hızlı oksitlendiği gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi kaplamalardaki bakır ve kalayın tane sınırlarından yüzeye difüzyonudur. Bakırlı numunelere yapılan SEM analizlerinde de yüksek sıcaklıklarda yüzeyde bakırca zengin bölgeler olduğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla her iki kaplama sisteminde de bakır ve kalaylı oksitler, MoO₃ ile yeni kompleks oksitler oluşturarak uçmayı engellemiş ve oksidasyon hızını düşürmüştür.
- Mo-N referans kaplamada ve Mo-N-Cu nanokompozit kaplamada 650 °C ve 750°C'de 2 saat oksidasyon sonrasında magnéli fazlar tespit edilmiştir. Magnéli oksit fazları, MoO₃ fazına göre yüksek sıcaklıklarda daha karardır. Kaplamalara bakırın ilavesiyle birlikte magnéli fazların oluşumu teşvik edilmiştir ve farklı stokiometrilere magnéli fazların meydana geldiği

gözlemlenmiştir. Yine bakır ilavesiyle birlikte MoO_3 fazının kararlılığı da arttırılmıştır.

- Mo-N-Sn nanokompozit kaplamalarda $650\text{ }^\circ\text{C}$ ve $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat oksidasyon sonrasında yapıda yalnızca $\text{SnO}_2.2\text{MoO}_3$ fazı tespit edilmiştir. Yapıya kalay ilavesiyle, magnéli fazların oluşumu gerçekleşmemiştir. Kalay içerikli kaplamalarda $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'den itibaren yüzeyde makro çatlaklar meydana gelmektedir.
- Sonuç olarak bu çalışma ile amaçlandığı gibi literatürde ilk defa bakır ve kalay ilaveli Mo-N esaslı nanokompozit kaplamalarda, oluşturulan üçlü oksit bileşikler (CuMoO_4 ve $\text{SnO}_2.2\text{MoO}_3$) sayesinde oksidasyon direnci ciddi olarak arttırılmıştır. Oluşturulan yeni üçlü oksit fazların tribolojik davranışlarının ayrı bir araştırma konusu olarak incelenebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hultman, L.**, 2000. Thermal Stability of Nitride Thin Films, *Vacuum*, **57**, 1–30.
- [2] **Solak, N.**, 2002. Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Musil, J. and Vlcek, J.**, 2001. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 557-566.
- [4] **Sezgin, A.**, 2010. Mo-N-Cu, Mo-N-Sn ve Mo-N-Cu-Sn Nanokompozit Yapılı Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Öztürk, A., Ezirmik, K. V., Kazmanlı, K., Ürgen, M., Eryılmaz, O. L. and Erdemir, A.**, 2008. Comparative tribological behaviors of TiN–, CrN– and MoN–Cu nanocomposite coatings, *Tribology International*, **41**, 49–59.
- [6] **Solak, N., Üstel, F., Ürgen, M., Aydın, S. and Çakır, A. F.**, 2003. Oxidation behaviour of molybdenum nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 713-719.
- [7] **Yang, J. F., Yuan, Z. G., Liu, Q., Wang, X. P. and Fang, Q. F.**, 2009. Characterization of Mo–Al–N nanocrystalline films synthesized by reactive magnetron sputtering, *Materials Research Bulletin*, **44**, 86-90.
- [8] **Heo, S. J., Kim K. H., Kang, M. C., Suh J. H. and Park, C. G.**, 2006. Syntheses and mechanical properties of Mo–Si–N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 4180-4184.
- [9] **Machej, T. and Ziolkovski J.**, 1979. Phase diagram of the CuO-MoO₃ system, *Materials Chemistry*, **4**, 113-121.
- [10] **Kofstad, P.**, 1988. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, England.
- [11] **Kazmanlı, M. K.**, 2000. Mo-N kaplamaların ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **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.

- [13] **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.
- [14] **Hanbey, H.**, 2010. Characterization of MoN coatings for pistons in a diesel engine, *Materials and Design*, **31**, 624-627.
- [15] **Luby, S., Majkova, E., Jergel, M., Brunel, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G. and Mengucci, P.**, 1996. Stability of interfaces in Mo/Cu multilayered metallization, *Thin Solid Films*, **277**, 138-143.
- [16] **Brewer, L. and Lamoreaux, R. H.**, The Mo-Sn (Molybdenum-Tin) system, 1980. *Journal of Phase Equilibria*, **1**(2), 96-97.
- [17] **Dahn, J. R., Bonakdarpour, A., Hewitt, K. C., Hatchard, T. D. and Fleischauer, M. D.**, 2003. Combinatorial synthesis and rapid characterization of Mo_{1-x}Sn_x (0≤x≤1) thin films, *Thin Solid Films*, **400**, 11-18.
- [18] **Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. and Du, H.**, 2003. Recent Advances of Superhard Nanocomposite Coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, **167**, 113-119.
- [19] **Baker M. A.**, 2007. Advanced Characterisation of Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6105-6111
- [20] **Zhang, S. and Ali, N.**, 2007. Nanocomposite thin films and coatings: processing, properties and performance, London, Imperial College Press.
- [21] **Ezirmik, K. V.**, 2008. Mo-N-Ag nanokompozit kaplamaların üretimi ve tribolojisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Musil, J.**, 2000. Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322–330.
- [23] **Veprek, S., Maritza J. G. and Veprek-Heijman**, 2008. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**(21), 5063-5073.
- [24] **Veprek, S., Maritza G. J. and Zhang, R.**, 2007. Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials, and the origin of superhardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and related nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1161-1168.
- [25] **Veprek, S., Niederhofer, A., Moto, K., Bolom, T., Mannling, H. D., Nesladek, P., Dollinger, G. and Bergmaier, A.**, 2000. Composition, nanostructure and origin of ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and

nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to $\geq$ 105 GPa, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 152-159.

- [26] **Veprek, S., Prilliman, S. G. and Clark, S. M.**, 2010. Elastic modulus of nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites: Compressible, yet superhard, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 1175–1178
- [27] **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H. and Mayrhofer, P. H.**, 1999. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 179-183.
- [28] **Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P. H., Mitterer, C. and Musil, J.**, 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering*, **A289**, 189-197.
- [29] **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.
- [30] **Suszko, T., Gulbinski, W. and Jagielski, J.**, 2006. Mo₂N/Cu thin films - the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 6288–6292.
- [31] **Leyland, A., Joseph, M. C., Tsotsos, C., Baker, M. A., Kench, P. J., Rebholz, C. and Matthews, A.**, 2005. Characterisation and tribological evaluation of nitrogen containing molybdenum-copper PVD metallic nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, **190**, 345-356.
- [32] **Erdemir, A., Ürgen, M., Çakır, A. F., Eryılmaz, O. L., Kazmanlı, K. and Keleş, Ö.**, 2007. Hard and Low Friction Nitride Coatings and Methods for Forming the Same. *United States Patent*, No: US. 7211323, dated 01.05.2007.
- [33] **Suszko, T., Gulbinski, W., Sienicki, W. and Warcholinski, B.**, 2003. Tribological properties of silver- and copper- doped transition metal oxide coatings, *Wear*, **254**, 129-135.
- [34] **Suszko, T. and Gulbinski, W.**, 2006. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite - the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 1469–1476.
- [35] **Aouadi, S. M., Paudel, Y., Luster, B., Stadler, S., Kohli, P., Muratore, C., Hager, C. and Voevodin, A.**, 2008. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag Tribological Nanocomposite Coatings for Aerospace Applications, *Tribol Lett*, **29**, 95–103.
- [36] **Golombek, K., Dobrzański L. A. and Soković, M.**, 2004. Properties of the wear resistant coatings deposited on the cemented carbides substrates in the cathodic arc evaporation process, *Journal of Materials Processing Technology*, **157-158**, 341-347.

- [37] **Oktay, G.**, 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, *Galvanoteknik*, 18-22, Kasım-Aralık.
- [38] **Holmberg, K. and Matthews, A.**, 1994. *Coatings Tribology*, Tribology Series, 28, Elsevier.
- [39] **Mattox, D. M.**, 2001. Physical vapor deposition (PVD) processes, *Metal Finishing*, **99**, 409-423.
- [40] **Kelly, P. J. and Arnell, R. D.**, 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, **56**, 3, 159-172.
- [41] **Çolak, G.**, 2007. Fe – Al – Zr Esaslı Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Özelliklerinin Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] **Martin, M. and Fromm, E.**, 1997. Low temperature oxidation of metal surfaces, *Journal of Alloys and Compounds*, **258**, 7-16.
- [43] **Birks, N. and Meier, G. H.**, 1983. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd, London, UK.
- [44] **Wood, G. C.**, 1970. High-temperature oxidation of alloys, *Oxidation of Metals*, **2**(1), 11-57.
- [45] **Xu, C. and Gao, W.**, 2000. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys, *Mat. Res. Innovat*, **3**, 231-235.
- [46] **Kesik, M.**, 1998. Mo – N kaplamaların oksidasyon davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] **Mitterer, C., Gassner, G. and Kutschej, K.**, 2006. Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 3335-3341.
- [48] **Suszko, T., Gulbinski, W. and Jagielski, J.**, 2005. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films, *Surface and Coatings Technology*, **194**, 319– 324.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ahmet Fatih YAYLA

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri / 21.10.1986

Lise: Haydarpaşa Anadolu Lisesi

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Müh. – İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

▪ **Yayla, A.F., Solak, N., Aydın, S., Kazmanlı, M.K., Ürgen, M.,** 2011, Oxidation Behaviours of Mo₂N-Cu Nanocomposite Coatings, *1. Uluslararası Yüzey Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, İstanbul

