

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RENYUM NİTRÜR VE RENYUM KATKILI NANOKOMPOZİT
YAPILI SERT SERAMİK KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Zafer KAHRAMAN**

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RENYUM NİTRÜR VE RENYUM KATKILI NANOKOMPOZİT
YAPILI SERT SERAMİK KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Zafer KAHRAMAN
(506022077)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29 Ocak 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 23 Haziran 2010

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet KOZ (Marmara Ü.)
Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Hem tez çalışmam boyunca hem de kişisel gelişimimde sağladığı eleştiri, yardım ve katkılarından dolayı ömür boyu ödenemeyecek bir emek harcayan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e sonsuz teşekkürler ederim. Hayatın her aşamasında kalite bilincinin önemi konusunda beni yetiştiren ve kalite işlerinde tecrübe elde etmemde önemli katkıları olan Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüzey Teknolojisi Laboratuvar'ında yapılan kaplamalarda ve tezimin hazırlanması sırasında büyük bir sabırla öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli zamanını ve fikirlerini benimle paylaşan Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya ve triboloji deneyleri sırasında tecrübe ve önerilerini aktaran Dr. Ali ERDEMİR'e ,

Kaplamaların XRD analizlerinin değerlendirilmesinde katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a, deney sistematığının oluşturulmasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Vefa EZİRMİK'e, karakterizasyon çalışmalarında desteklerinden ve yönlendirmelerinden dolayı Sayın Sevgin TÜRKELİ, Sayın Çiğdem KONAK, Sayın Hüseyin SEZER ve Sayın Talat ALPAK'a ,

Kaplama düzeneklerinin kurulmasında ve tez çalışması boyunca deneylerin çeşit aşamalarında Yüzey Teknolojisi Laboratuvarı'nda özveriyle çalışan doktora ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Semih ÖNCEL, Sabri ÇAKIR, Güliz GÜRLÜK, Sabahattin GÜVENDİK, İkram AHAD, Semih OTMAN, Serkan OKTAY, Sinem ERASLAN, Duygu İŞLER, Alperen SEZGİN, Oğuz YILDIZ, Sinan AKKAYA, Özgen AYDOĞAN, Sakip ÖNDER ile stajyer arkadaşlarım Berk GÖNENÇ, Beste YÜKSEL, Ahmet KOLÇAN'a ve daha burada isimlerini sığdıramadığım arkadaşlarıma her türlü yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

“Tribolojik Amaçlı, Üstün Özellikli Renyum Esaslı Sert Nanokompozit Yapılı Kaplamaların Geliştirilmesi” isimli ve 105M146 nolu proje kapsamında yapılan tez çalışmamdaki desteklerinden ötürü TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu'na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Her türlü anlayış ve yardımlarından dolayı sevgili eşim Senem KAHRAMAN'a ve maddi manevi her türlü desteği veren aileme sonsuz sevgilerimi sunarım.

Haziran 2010

Zafer KAHRAMAN

Yük. Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. RENYUM METALİ.....	5
3. KRİSTAL KİMYASI YAKLAŞIMI.....	11
3.1 Katı Yağlayıcılar.....	14
3.1.1 Katı yağlayıcılarla ilgili literatür araştırması.....	18
4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR.....	27
5. SERT SERAMİK ve NANOKOMPOZİT YAPILI KAPLAMALARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN FBB YÖNTEMLERİ.....	31
5.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi.....	32
5.2 Katodik Ark Kaplama Yöntemi.....	35
5.3 Hibrit Kaplama Yöntemleri.....	38
6. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER.....	43
7. NİTRÜRLÜ SERT SERAMİK KAPLAMALAR İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI.....	45
7.1 Nitrürlü Geçiş Metalleri Kaplamalarının Literatür Araştırması.....	45
7.2 W-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması.....	55
7.3 Mo-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması.....	58
7.4 Cr-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması.....	61
7.5 Ti-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması.....	68
7.6 Al-Ti-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması.....	78
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	91
8.1 Numune Hazırlama.....	93
8.2 Re Katkılı Nitrürlü Kaplamaların Üretimi.....	94
8.2.1 Re-N kaplamaların üretimi.....	95
8.2.2 W-Re-N kaplamaların üretimi.....	95
8.2.3 Re-Mo-N kaplamaların üretimi.....	96
8.2.4 Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların üretimi.....	96
8.2.5 Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların üretimi.....	97
8.2.6 Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların üretimi.....	97
8.3 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri.....	98

8.3.1	Kaplamaların bileşimi, morfolojisi ve oluşan fazların tespiti	98
8.3.2	Kaplama kalınlık ve sertliklerinin ölçümü.....	98
8.3.3	Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izleri ölçümleri.....	99
8.3.4	Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi.....	100
8.3.4.1.	Disk üzeri top (Ball On Disc) deneyleri.....	100
8.3.4.2.	Karşılıklı aşınma (Reciprocating) deneyleri.....	102
8.3.5	Mikro Raman incelemeleri.....	103
9.	DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	105
9.1	Nanokompozit Yapılı Sert Seramik Kaplamaların Karakterizasyonu.....	105
9.1.1	Re-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti	105
9.1.2	W-Re-N kaplamaların kimyasal yapısı ve faz yapılarının tespiti.....	106
9.1.3	Re-Mo-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti.....	107
9.1.4	Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti.....	109
9.1.5	Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti.....	109
9.1.6	Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti.....	110
9.2	Kaplama Kalınlıkları ve Büyüme Morfolojilerinin İncelenmesi	111
9.2.1	Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplama kalınlıkları ve büyüme morfolojilerinin incelenmesi.....	111
9.2.2	Ti-N ve Ti-Re-N, Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N ile Cr-N, Cr-Re-N kaplama kalınlıkları ve büyüme morfolojilerinin incelenmesi..	114
9.2.3	Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların sertlik değerleri İncelenmesi.....	115
9.2.4	Düşük Re katkılı Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamaların sertlik değerleri incelenmesi.....	117
9.3	Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi.....	117
9.3.1	Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri.....	118
9.3.2	W-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri.....	123
9.3.3	Re-Mo-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri.....	127
9.3.4	Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri.....	132
9.3.5	Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri..	134
9.3.6	Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri.....	137
9.4	Kaplamaların Karşılıklı Aşınma Deneyi Davranışlarının İncelenmesi.....	140
9.4.1	Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	140
9.4.2	W-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	143
9.4.3	Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	145
9.4.4	Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	148
9.4.5	Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	152
9.4.6	Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri.....	156
10.	METALİK RENYUM VE NİTRÜRLÜ RENYUM KAPLAMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI.....	163
11.	GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	167

KAYNAKLAR.....	173
ÖZGEÇMİŞ.....	191

KISALTMALAR

HSP	: Hekzagonal Sıkı Paket
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
MAS	: Manyetik Alanda Sıçratma
KA	: Katodik Ark
YHÇ	: Yüksek Hız Çeliği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
DC	: Doğru Akım
at.%	: Atomik yüzde
ağ.%	: Ağırlıkça yüzde
RF	: Radyo Frekansı
AC	: Alternatif Akım

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Bazı yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri [54, 55].....	13
Çizelge 3.2 : Katı yağlayıcılar ve sürtünme katsayıları [66].....	17
Çizelge 3.3 : Katı yağlayıcıların yaygın kullanım sıcaklıkları [86].....	18
Çizelge 7.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılandırılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri [8].....	48
Çizelge 7.2 : (Ti-Al)N kaplamalarında N ₂ akış oranına bağlı olarak EDX analizi ile Al ve Ti oranlarının tespiti [214].....	83
Çizelge 8.1 : Yüksek hız çeliği (M2) taban malzemenin kimyasal bileşimi....	94
Çizelge 8.2 : Re-N kaplama parametreleri.....	95
Çizelge 8.3 : W-Re-N kaplama parametreleri.....	95
Çizelge 8.4 : Re-Mo-N kaplama parametreleri.....	96
Çizelge 8.5 : Ti-Re-N kaplama parametreleri.....	97
Çizelge 8.6 : Cr-Re-N kaplama parametreleri.....	98
Çizelge 8.7 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri parametreleri.....	102
Çizelge 9.1 : W-Re-N kaplamaların EDS analizleri.....	106
Çizelge 9.2 : Re-Mo-N kaplamaların EDS analizleri.....	107
Çizelge 9.3 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların EDS analizleri.....	109
Çizelge 9.4 : Cr-Re-N kaplamaların EDS analizleri.....	110
Çizelge 9.5 : Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların kalınlıkları.....	112
Çizelge 9.6 : Ti-N, Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-N, Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re), Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplama kalınlıkları.....	114
Çizelge 9.7 : Ti-N, Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-N, Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re), Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların sertlik değerleri....	117
Çizelge 9.8 : W-Re-N (0.5 ve 2 Pa) kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ ve 440C toplarda meydana gelen aşınma izi ebatları ve hacim kayıpları.....	125
Çizelge 9.9 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalara karşı kullanılan Al ₂ O ₃ toplarda meydana gelen aşınma izi ebatları ve hacim kayıpları.....	137
Çizelge 9.10: Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma izi genişliği, iz derinliği ve aşınma hacimleri.....	151
Çizelge 9.11: Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma hacimleri.....	155
Çizelge 9.12: Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 5 N yük altında ve farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ile kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma hacimleri.....	159

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Renyum elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve Elastisite Modülü değerlerinin karşılaştırılması [58].....	6
Şekil 2.2 :	Ülkelere göre yıllık Re üretim miktarları [59].....	6
Şekil 2.3 :	Re ve geçiş metallerinin gerilme-sıcaklık ilişkileri [61].....	7
Şekil 2.4 :	Kaplamaların (300 Watt ve 1 Pa) taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) Re kaplama, b) W-Re kaplama [53].....	9
Şekil 2.5 :	Farklı sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi a) Re kaplama, b) W-Re kaplama [53].....	9
Şekil 3.1 :	Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksidin iyonik potansiyelleri [54].....	11
Şekil 3.2 :	Çeşitli oksit yapılarına ait iyonik potansiyel-sürtünme katsayısı ilişkisi grafiği [55].....	12
Şekil 3.3 :	Çeşitli ikili oksit yapılarının iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkisi [55].....	13
Şekil 3.4 :	Katı yağlayıcıların uygulama aralıkları a) yüksek vakum, b) yüksek sıcaklıklar, c) düşük sıcaklıklar [67].....	15
Şekil 3.5 :	Katı yağlayıcıların kristal yapıları a) h-BN [80], b) Grafit [80], c)MoS ₂ [77].....	16
Şekil 3.6 :	Ni-C yapılarının disk üzeri pin deneyleri (Al ₂ O ₃ karşıt yüzey) ile farklı sıcaklıklarda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri a) Farklı grafit içerikleri (ağ.%0-20 C), b) Ni-C (ağ.%12 C) farklı yükler (50 – 250 N) [78].....	19
Şekil 3.7 :	MoS ₂ ve MoSe ₂ kaplamaların farklı parametrelere göre sürtünme katsayısı ilişkisi a) bağıl nem, b) sıcaklık [87].....	20
Şekil 3.8 :	Ag ₂ MoO ₄ kaplamanın sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değerleri [89].....	21
Şekil 3.9 :	V ₂ O ₅ ve Ag _{0.33} V ₂ O ₅ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [90].....	21
Şekil 3.10 :	Farklı içerikli katı yağlayıcıların (grafit ve Sb ₂ S ₃) disk sıcaklığına bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [94].....	23
Şekil 3.11 :	WS ₂ -ZnO kaplamaların 500°C deney sıcaklığındaki tribolojik özellikleri a) WS ₂ ile karşılaştırmalı sürtünme katsayıları, b) Aşınma izlerinden alınan Raman analizleri [96].....	24
Şekil 3.12 :	Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS ₂ yapısı içine farklı oranlarda ağ.% MoS ₂ ilavesi ile sıcaklığa bağlı a)sürtünme katsayısı, b)aşınma oranları değişimleri [97].....	25
Şekil 3.13 :	Cu-Mo kaplamalarda sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [98].....	26

Şekil 4.1 :	Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin bağ yapıları ilişkisi [99].....	27
Şekil 4.2 :	Nanokompozit malzemenin şematik gösterimi [99].....	28
Şekil 4.3 :	Veprek yaklaşımı nanokompozit yapı içeriği gösterimi [99].....	29
Şekil 4.4 :	$(Al_{1-x}Cr_x)N$ kaplamalarına Si ilavesi ile morfoloji incelemeleri $nc-(Al_{1-x}Cr_x)N/a-Si_3N_4$ ve $nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si_3N_4$ nanokompozitleri [102].....	30
Şekil 5.1 :	Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri [105].....	31
Şekil 5.2 :	Manyetik alanda sıçratma sisteminin şematik olarak gösterimi....	32
Şekil 5.3 :	Manyetik alan sıçratma sisteminde hedef atomun saçılması [106].	33
Şekil 5.4 :	Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak oluşturulan plazma bölgeleri a) konvansiyonel (dengeli), b) dengelenmemiş, c) kapalı alan dengelenmemiş sistem [108].....	35
Şekil 5.5 :	Katodik ark Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminde katot yüzeyinde oluşan etkileşim a) ark oluşumu b) metal iyonlarının saçılması [110].....	36
Şekil 5.6 :	Kaplama sırasında taban malzeme üzerinde tabaka büyümesi [116].....	37
Şekil 5.7 :	Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.....	38
Şekil 5.8 :	Farklı ZrY hedef bileşimine ve N_2 kısmi basıncına bağlı olarak kaplamaların sertlik değerleri ile faz yapısının değişimi [47].....	40
Şekil 5.9 :	Ti-Cr-Si-N kaplamalarda farklı Si içeriklerine göre a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [118].....	41
Şekil 6.1 :	Tribolojik temas mekanizmaları ile oluşan değişimler [122].....	43
Şekil 6.2 :	Tribolojik temas çeşitleri [123].....	44
Şekil 7.1 :	Mo-N kaplamalarda bias voltajı ve azot basıncının etkisi [6].....	46
Şekil 7.2 :	MoN ve TiN (1.5 Pa) kaplanmış numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [7].....	47
Şekil 7.3 :	SEM kesit görüntüleri a) MoN kaplama, b) MoN-Cu kaplama [8].....	48
Şekil 7.4 :	Disk üzeri top deneyi ile elde edilen sürtünme katsayıları a) MoN, CrN ve TiN kaplamalar, b) Cu içerikli kaplamalar [8].....	48
Şekil 7.5 :	Farklı sıcaklıklarda ve farklı azot içeriklerinde W-N kaplamaların XRD grafikleri [1].....	50
Şekil 7.6 :	Farklı azot içeriklerine göre WN kaplamalarda a) sertlik değerleri, faz yapıları ve aşınma oranları, b) sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları ve aşınma oranları [5].....	51
Şekil 7.7 :	TiN ve VN kaplamaların disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [28].....	51
Şekil 7.8 :	TiN ve VN kaplamaların $600^\circ C$ 'de Al_2O_3 topa karşı yapılan disk üzeri top deneyleri ardından kaplama yüzeylerinin optik profilometre görüntüleri [28].....	53
Şekil 7.9 :	Farklı N_2/Ar oranlarında üretilen TaN kaplamaların XRD incelemeleri sonuçları [33].....	53
Şekil 7.10 :	ZrN kaplamalarının disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [39].....	55
Şekil 7.11 :	W-B-N bileşimine ve farklı tavlama sıcaklıklarındaki sertlik değerleri değişimi [130].....	57

Şekil 7.12 : W-Ge-N kaplamalarda farklı Ge içeriklerinde sertlik değerlerinin değişimi [131].....	57
Şekil 7.13 : Farklı Si içeriklerine göre Mo-Si-N kaplamaların a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [133].....	59
Şekil 7.14 : $Mo_{1-x}W_xN_y$ kaplamaların sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [134].....	59
Şekil 7.15 : Mo-Al-N kaplamaların farklı Al içeriklerine göre sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [135].....	60
Şekil 7.16 : Farklı oranlarda Ag ilavesi ile MoN-Ag kaplamaların Al_2O_3 topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayısı [136].....	61
Şekil 7.17 : Cr-B-N kaplamalarda farklı N içeriklerinde sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [137].....	62
Şekil 7.18 : Farklı Mo içeriklerine göre Cr-Mo-N kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri değişimi [140].....	63
Şekil 7.19 : Cr-N kaplamalara C ve Mo katkılılandırılması ile elde edilen a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [141].....	64
Şekil 7.20 : Farklı Si içeriklerine göre Cr-Si-N kaplamaların a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [143].....	64
Şekil 7.21 : Cr-N kaplamalara farklı oranlarda Ti katkılılandırılması ile elde edilen sürtünme katsayıları [153].....	65
Şekil 7.22 : Cr-Cu-N kaplamalarda farklı Cu içeriklerine göre sürtünme katsayısı ve sertlik değeri değişimi [158].....	66
Şekil 7.23 : CrN, $Cr_{50}V_{50}N$ ve $Cr_{70}Al_{30}N$ kaplamaların disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi [166].....	67
Şekil 7.24 : CrN, AlCrN ve AlTiN kaplamaların disk üzeri top deneylerinde elde edilen a) sürtünme katsayıları, b) aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri değişimi [169].....	68
Şekil 7.25 : TiN ve TiN-Sb (at.%1.8) kaplamaların disk üzeri top deneylerinde mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [44].	69
Şekil 7.26 : Ti-Si-N kaplamalarda bias voltajı etkisi a) Si içeriği, b) birikme hızı [119].....	70
Şekil 7.27 : Farklı Si içeriklerine göre Ti-Si-N kaplamalarda yapılan disk üzeri top deneyleri a) çelik topa karşı, b) Al_2O_3 topa karşı [120]...	71
Şekil 7.28 : Ti-B-N kaplamaların farklı B içeriğine göre sertlik değerleri [176].....	72
Şekil 7.29 : Kaplamaların SEM kesit görüntüleri a) Ti-N, b) Ti-B-N (at.%10 B) [176].....	72
Şekil 7.30 : Ti-N ve Ti-B-N kaplamaların disk üzeri top deneyinde (2 cm/s döndürme hızı ve 5 N yük altında SUJ2 topa karşı) mesafeye bağlı sürtünme katsayıları değişimi [176].....	73
Şekil 7.31 : Ti-Si-N kaplamaların farklı Si içeriklerine göre sertlik değerleri [185].....	73
Şekil 7.32 : Kaplamaların, katot bileşime ve ilave edilen Si içeriğine bağlı olarak sertlik değeri [191].....	74
Şekil 7.33 : Ti-N ve Ti-C-N kaplamaların farklı C_2H_2 ve N_2 gaz akışlarına göre Mo numuneler üzerindeki XRD incelemeleri [195].....	75
Şekil 7.34 : TiC_xN_{1-x} ve Ti-N kaplamaların farklı C_2H_2 ve N_2 gaz akışlarına göre sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [195].....	75

Şekil 7.35 : Ti-Ni-N kaplamalarda farklı Ni içeriklerine ve sıcaklığa göre sertlik değerlerinin değişimi [201].....	76
Şekil 7.36 : $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$ kaplamalarda farklı ikinci metal içeriklerine (x) göre a) latis parametreleri, b) sertlik değerlerinin değişimi [203].....	77
Şekil 7.37 : Farklı Mg içeriklerine göre Ti-Mg-N kaplamaların SEM kesit görüntüleri a) Ti-Mg-N (at.%9 Mg), b) Ti-Mg-N (at.%35 Mg) [207].....	78
Şekil 7.38 : Al-Ti-Si-N kaplamaların farklı Al ve Si oranlarında sertlik değerleri değişimi [208].....	79
Şekil 7.39 : Ti-Al-X-N (X=B, Nb ve Hf) kaplamaların Al/Ti oranı 2 ve at.%5 X ile farklı sıcaklıklarda paslanmaz çelik topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sertlik değerleri [209].....	80
Şekil 7.40 : TiAlN kaplamaların SEM görüntüleri a) $Ti_{0.49}Al_{0.51}N$ kaplama kesit görüntüsü, b) $Ti_{0.47}Al_{0.53}N$ kaplama kesit görüntüsü [210]...	80
Şekil 7.41 : Farklı bileşimlerdeki TiAlN kaplamaların bias voltajına bağlı olarak sertlik değerleri [210].....	81
Şekil 7.42 : AlCrN ve TiAlN kaplamaların tribolojik davranışları a) karşılıklı aşınma deneyleri, b) disk üzeri top deneyleri [211].....	81
Şekil 7.43 : TiAlN kaplamalarda Al/Ti atomik oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin ve aşınma oranlarının değişimi [213].....	82
Şekil 7.44 : (Ti-Al)N kaplamaların farklı N_2 gaz akış oranlarına göre XRD incelemeleri a)%4 N_2 , b)%9 N_2 , c)%17 N_2 , d)%23 N_2 , e)%26 N_2 , f)%29 N_2 [214].....	84
Şekil 7.45 : (Al,Ti)N kaplamaların farklı negatif bias voltajları ile XRD incelemeleri [215].....	85
Şekil 7.46 : (Al,Ti)N kaplamalarının farklı negatif bias voltajına bağlı sertlik ve Elastisite Modülü değerlerinin değişimi [215].....	85
Şekil 7.47 : Ti-Al-N kaplamalarda değişen N_2 içeriklerine göre elde edilen sertlik değerleri [216].....	86
Şekil 7.48 : TiAlN kaplamaların at.%28 (Al/Al+Ti) oranında, değişen N_2 içeriklerine (at.%0-27) göre kaplama (A) ve 975 K sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılan ısıtma işlemi (B) sonrası yapı incelemeleri [216].....	87
Şekil 7.49: $Ti_{1-x}Al_xN$ kaplamaların farklı Al (at.%) içeriklerine göre sertlik değerleri ve Elastisite Modülü değişimi [217].....	88
Şekil 7.50 : FBB katodik ark yöntemi ile üretilen çok katmanlı kaplamalar [218].....	88
Şekil 7.51 : Çok katmanlı olarak M2 takım çeliği üzerindeki nitrürlü kaplamalarda, aşınma deneyi ile farklı yüklerde oluşan aşınma izi derinlikleri değişimi [218].....	89
Şekil 7.52 : TiAlN ve TiN kaplamalar ile bu kaplamalara MoS_2 katkılandırılmasıyla elde edilen kaplamaların, aşınma deneylerindeki aşınma iz derinlikleri değişimi [218].....	89
Şekil 8.1 : Farklı renyum içerikli FBB kaplamaları ve kaplama yöntemleri.	92
Şekil 8.2 : Deneysel çalışmalarda sistematik olarak izlenen süreç.....	93
Şekil 8.3: Yüzey Kaplama Laboratuvarındaki Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminin görünümü.....	94
Şekil 8.4 : Kalotest sistemi a) test düzeneği, b) oluşan izin üstten görünüşü c) kesit görüntüsü.....	99

Şekil 8.5:	Disk üzeri top deneyi düzeneği.....	101
Şekil 8.6 :	Karşılıklı aşınma deneyi cihazının görünümü.....	103
Şekil 8.7 :	Re oksitlerin Raman spektrumları.....	104
Şekil 9.1 :	Re-N kaplamaların XRD grafikleri.....	105
Şekil 9.2 :	W-Re-N ve Re-N kaplamaların karşılaştırmalı XRD grafikleri....	107
Şekil 9.3 :	Re-Mo-N kaplamaların XRD grafikleri.....	108
Şekil 9.4 :	Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların XRD grafikleri.....	109
Şekil 9.5 :	Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların XRD grafikleri.....	110
Şekil 9.6 :	Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların XRD grafikleri.....	111
Şekil 9.7 :	Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa.....	112
Şekil 9.8 :	W-Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.5 Pa, b) 2 Pa.....	113
Şekil 9.9 :	Re-Mo-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.4 Pa, b)1.9 Pa, c) 3.5 Pa.....	113
Şekil 9.10 :	Kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) Ti-N, b) Ti-Re-N (at.%8 Re), c) Al-Ti-N, d) Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re), e) Cr-N, f) Cr-Re-N (at.%6.8 Re).....	115
Şekil 9.11 :	Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların sertlik değerleri.....	116
Şekil 9.12 :	Re-N kaplamalarda yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları a) Re-N kaplama (0.5 Pa), b) Re-N kaplama (1 Pa), c) Re-N kaplama (2 Pa).....	118
Şekil 9.13 :	Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	119
Şekil 9.14 :	Re-N (2 Pa) kaplamaların Al ₂ O ₃ topa karşı, 20 cm/s döndürme hızında yapılan disk üzeri top deneyi ardından farklı noktalardan (iz dışı ve iz içi) alınan Raman spektrumu değişimleri.....	120
Şekil 9.15 :	Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s sürtünme hızı), kaplama (sağ sütun) ve Al ₂ O ₃ top (sol sütun) yüzeylerinde elde edilen aşınma izleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamalar.....	121
Şekil 9.16 :	Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s sürtünme hızı), kaplama (sağ sütun) ve 440C top (sol sütun) yüzeylerinde elde edilen aşınma izleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamalar.....	122
Şekil 9.17 :	Re-N (0.5, 1 ve 2 Pa) kaplamaların disk üzeri top deneyi ile 440C top yüzeylerindeki aşınma hacimleri.....	123
Şekil 9.18 :	W-Re-N kaplamalarda Al ₂ O ₃ ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) W-Re-N kaplama (0.5 Pa), b) W-Re-N kaplama (2 Pa).....	123
Şekil 9.19 :	W-Re-N kaplamalarda disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	124
Şekil 9.20 :	W-Re-N (0.5 Pa) kaplamaların Al ₂ O ₃ topa karşı farklı hızlarda (10 cm/s ve 20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneyinde, kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin içinden alınan Raman spektrumu değişimleri.....	125
Şekil 9.21 :	Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s hızda) Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) 0.5 Pa ve b) 2 Pa basınçta üretilmiş W-Re-N kaplamalar.....	126

Şekil 9.22: Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s hızda) 440C top (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) 0.5 Pa ve b) 2 Pa basınçta üretilmiş W-Re-N kaplamalar.....	126
Şekil 9.23: Re-Mo-N kaplamalarda 440C ve Al ₂ O ₃ top ile yapılan disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Re-Mo-N kaplama (0.4 Pa), b) Re-Mo-N kaplama (1.9 Pa), c) Re-Mo-N kaplama (3.5 Pa).....	127
Şekil 9.24 : Re-Mo-N kaplamaların Al ₂ O ₃ ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	128
Şekil 9.25: Re-Mo-N (1.9 Pa) kaplamasının Al ₂ O ₃ topa karşı farklı hızlarda (10 cm/s ve 20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneyinde, kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin içinden alınan Raman spektrumu değişimleri.....	128
Şekil 9.26 : Farklı basınçlarda üretilen Re-Mo-N kaplamaların 20 cm/sn sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 0.4 Pa, b) 1.9 Pa ve c) 3.5 Pa.....	129
Şekil 9.27 : Farklı basınçlarda üretilen Re-Mo-N kaplamaların 20 cm/sn sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen 440C top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 0.4 Pa, b) 1.9 Pa ve c) 3.5 Pa	131
Şekil 9.28 : Re-Mo-N kaplamalarında disk üzeri top deneyi ile 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimleri.....	132
Şekil 9.29 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Ti-N kaplama, b) Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplama.....	132
Şekil 9.30 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların Al ₂ O ₃ top kullanılarak iki farklı yük altında (2 N ve 5 N) yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	133
Şekil 9.31 : Ti-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.....	133
Şekil 9.32 : Ti-Re-N (at.% 8 Re) kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.....	134
Şekil 9.33 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Al-Ti-N kaplama, b) Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplama.....	135
Şekil 9.34 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların Al ₂ O ₃ ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	135
Şekil 9.35 : Al-Ti-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen kaplama yüzey görüntüleri (sol sütun-SEM, sağ sütun- optik profilometre) a) 440C topa karşı, b)Al ₂ O ₃ topa karşı.....	136
Şekil 9.36 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalara karşı kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimleri.....	137
Şekil 9.37 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Cr-N kaplama, b) Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplama.....	138

Şekil 9.38 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların Al ₂ O ₃ top kullanılarak iki farklı yük altında (2 N ve 5 N) yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.....	138
Şekil 9.39 : Cr-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.....	139
Şekil 9.40 : Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al ₂ O ₃ top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.....	139
Şekil 9.41 : Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.5 Pa, b)1 Pa, c)2 Pa.....	141
Şekil 9.42 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından Re-N (1 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al ₂ O ₃ top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.....	142
Şekil 9.43 : W-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.5 Pa, b) 2 Pa.....	143
Şekil 9.44 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından W-Re-N (2 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al ₂ O ₃ top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.....	144
Şekil 9.45 : Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.4 Pa, b) 3.5 Pa.....	145
Şekil 9.46 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al ₂ O ₃ top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.....	146
Şekil 9.47 : Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplama yüzeyinde 200°C'de yapılan karşılık aşınma deneyi ardından oluşan aşınma izi genişliği ve derinliğinin optikprofilometre ile tespiti.....	147
Şekil 9.48 : Farklı kaplama basınçlarında (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri ardından kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma iz derinliklerinin karşılaştırılması.....	148
Şekil 9.49 : Karşılıklı aşınma deneyi (5 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Ti-N kaplamalar, b) Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalar.....	148
Şekil 9.50 : Ti-N kaplamaların 5 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.....	149
Şekil 9.51 : Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 5 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.....	150
Şekil 9.52 : Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamanın 50°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri a) Kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi içinden alınan mikro Raman noktası, b) mikro Raman spektrumu.....	151

Şekil 9.53 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 100°C’de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından oluşan aşınma izlerinden alınan mikro Raman analizi.....	152
Şekil 9.54 : Karşılıklı aşınma deneyi (2 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Al-Ti-N kaplamalar, b)Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalar.....	152
Şekil 9.55 : Al-Ti-N kaplamaların 2 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.....	153
Şekil 9.56 : Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların 2 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.....	154
Şekil 9.57 : Karşılıklı aşınma deneyi (5 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Cr-N kaplamalar, b) Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalar.....	156
Şekil 9.58 : Cr-N kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.....	157
Şekil 9.59 : Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al ₂ O ₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.....	158
Şekil 9.60 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi ardından kaplama yüzeylerinden alınana mikro Raman spektrumları a) oda sıcaklığı, b) 50°C.....	160
Şekil 9.61 : Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların 100°C’de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri.	160
Şekil 10.1 : Re, W-Re, Re-Mo kaplamaların sertlik değerleri [236].....	163
Şekil 10.2 : Re, W-Re ve Re-Mo kaplamaların disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları [236].....	164

SEMBOL LİSTESİ

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
dk	: Dakika
V	: Volt
kHz	: Kilohertz
A	: Amper
Pa	: Pascal
Ra	: Aritmetik ortalama yüzey pürüzlülüğü
Rz	: Ortalama derinlik yüzey pürüzlülüğü
HV	: Vickers sertliği
nc	: Nanokompozit
Å	: Angstrom
°C	: Sıcaklık
T_m	: Ergime sıcaklığı (Kelvin)

RENYUM NİTRÜR VE RENYUM KATKILI NANOKOMPOZİT YAPILI SERT SERAMİK KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Mühendislik malzemelerinin aşınma ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile geliştirilen ve temel olarak geçiş metalleri nitürlerinden oluşan sert seramik kaplamalar kimyasal bileşim ve yapılarına göre değişik özellikler sergileyebilmektedir. Günümüzde bu kaplamaların sertliklerinden öte aynı zamanda katı yağlayıcılık niteliği de kazandırılarak kesici takımlar dışındaki uygulamalarının da yaygınlaştırılmasının sağlanması amaçlanmaktadır. Bu malzemelere katı yağlayıcılık özelliği kazandırmaya yönelik yaklaşım, bu kaplamaların aşınma ve sürtünmesi sırasında gelişecek tribokimyasal reaksiyonlar sonucu katı yağlayıcılık sağlayabilecek yüzey filmlerinin oluşturulmasıdır. Katı yağlayıcılık niteliği bileşiğin metalik bileşenin sürtünme sırasında oluşan kaygan oksidi aracılığı ile (örneğin Mo-N) veya kaplamanın içerisine bu özelliği sağlayacak diğer elementlerin katkılanması ile (örneğin V) sağlanabilmektedir. Katı yağlayıcılık özelliği sağlaması beklenen oksitlere sahip metallerden bir tanesi de renyumdur. Renyum oksitler düşük ergime sıcaklıkları ve tabakalı yapıları ile çok iyi katı yağlayıcılık işlevi göstermeye adaydır.

Bu çalışmanın amacı, Re, W-Re ve Re-Mo nitürlerin Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) teknikleri kullanılarak kaplanması ve tanımlanması ayrıca bu kaplamaların tribolojik deneyler aracılığı ile katı yağlayıcılık niteliğinin araştırılması ve potansiyelinin ortaya konulmasıdır. Bu amaca yönelik olarak saf renyum, at.%25 Re içeren W-Re ve at.%50 Re içeren Mo-Re alaşımları kullanılarak reaktif fiziksel buhar biriktirme teknikleri yardımıyla saf Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamalar üretilmiş, yapısal, mekanik özellikleri tanımlanmıştır. Bu kaplamaların aşınma özellikleri disk üzerinde top ve karşılıklı aşınma deneyleri kullanılarak belirlenmiş, aşınma sırasında yüzeyde oluşan tribofilmlerin nitelikleri de mikro Raman spektroskopisi ile tanımlanmıştır. Karşılıklı aşınma deneyleri 25-200°C arasında gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa bağlı olarak kaplamaların aşınma özellikleri ve tribofilm kimyası-sıcaklık ilişkileri de kurulmaya çalışılmıştır. Re ve W-Re ve Re-Mo nitür kaplamalar ilk defa bu çalışma kapsamında üretilmiş ve tanımlanmıştır.

Re-N (1 Pa) kaplamaların Al₂O₃ top kullanılarak yüksek hızda (20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneylerinde oldukça düşük sürtünme katsayısı (0.15) değeri verdikleri, kendilerinin aşınmadığı gibi karşıt malzemede de aşınmaya neden olmadığı gözlenmiştir. Aynı kaplamaların sıcaklığa bağlı deneylerinde ise kaplamaların 50°C'de aşınmaya başladığı 100°C'nin üzerinde ise hızla aşındığı gözlenmektedir. Bunun nedeninin renyumun oksidasyonunun 100°C'den sonra hızlanmasıdır. %50 Re içeren Re-Mo-N kaplamalar da Re-N kaplamalara çok benzer aşınma davranışı sergilemektedir. %25 Re alaşımlı W-Re-N kaplamalar ise disk üzeri top deneylerinde daha yüksek sürtünme katsayısı sergilerken, sıcaklığa bağlı aşınma deneylerinde 100°C'nin üzerinde dahi aşınmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin alaşımın Re

içeriğinin düşük olması nedeni ile oksidasyonun W'oksitleri üzerinden kontrol edilmesi ile açıklanabilir.

Elde edilen sonuçlar saf renyum ve yüksek oranda renyum içeren Re-Mo-N'ün oda sıcaklığında çok iyi sürtünme ve aşınma davranışı sergilerken sıcaklığın artışı ile hızlanan oksidasyon ve bu oksitlerin kolay aşınabilir nitelikte olması nedeni ile aşınma davranışının kötüleştiğini göstermektedir. Renyum oksitlerin katı yağlayıcılık özelliklerinden yararlanmak ancak bunların aşınma davranışını kontrol eder hale gelmesini önlemek amacı ile bugün için yaygın kullanım alanı bulan Cr-N, Ti-N ve Al-Ti-N kaplamalara düşük oranda renyum katkılayarak özelliklerinin incelenmesi yoluna gidilmiştir. Ti-N kaplamalara at.%8 Re katkılandırılması ile yapılan disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneylerinde Ti-N kaplamalara göre üstün özellikler göstermiştir. Al-Ti-N kaplamalara yapılan at.%2.52 Re katkısı ile sıcaklığa bağlı aşınma davranışlarında önemli gelişmeler sağlanmıştır. Re katkılı (at.%6.8) Cr-N kaplamalarda ise kayda değer iyileştirmelerin disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneylerinde sağlanamadığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında ilk kez:

Re-N, Re-Mo-N, W-Re-N, Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N ve Cr-Re-N kaplamalar Fiziksel Buhar Biriktirme (manyetik alanda sıçratma, katodik ark ve hibrit) yöntemleri kullanılarak üretilmiş ve tanımlanmıştır.

Söz konusu kaplamaların aşınma özellikleri kapsamlı olarak incelenmiş ve sıcaklığa bağlı olarak yüzeylerinde gelişen oksitlerin aşınma – sürtünme davranışı üzerindeki önemli rolü ortaya konmuştur.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF RHENIUM NITRIDE AND RHENIUM BASED NANOCOMPOSITE STRUCTURAL HARD CERAMIC COATINGS

SUMMARY

Hard ceramic coatings that are designed to improve the wear and friction behaviour of engineering materials can show different properties according to their chemical composition and structure. Today it is aimed to implement solid lubrication properties to their high hardness in order to increase their usage in other industrial areas away from cutting tools. This approach of implementing solid lubrication properties consists of creating lubricant thin films that is formed by tribochemical reactions during wear and friction of these coatings. Solid lubricant behaviour can be created through formation of lubricant oxide of the metallic component of a compound (eg. MoN) or doping various elements (eg. V) that can create this behavior. One of the oxides that are expected to show solid lubrication is rhenium. Rhenium oxides are potential solid lubricants with their low melting temperatures and layered structures.

The aim of this study is to deposit and characterize the nitrides of Re, W-Re and Re-Mo by Physical Vapour Deposition (PVD) techniques and investigate the solid lubrication properties of these coatings by tribological measurements. Re-N, W-Re-N and Re-Mo-N coatings were produced by reactive Physical Vapour Deposition techniques from pure Re, W-Re with at.25% Re and Re-Mo with at.50% Re alloys. Their structure and mechanical properties were also investigated. Wear behaviour of these coatings were determined by ball on disc and reciprocating tests, properties of tribofilms formed during wear tests are analyzed by micro Raman spectroscopy. Reciprocating wear tests were carried between 25-200 °C in order to understand the role of temperature on wear properties and to define relationships between temperature and tribofilm chemistry. Nitride coatings of Re, W-Re and Re-Mo were produced and characterized for the first time within this study.

Ball on disc tests of Re-N (1 Pa) coatings conducted against Al₂O₃ ball with a velocity of 20 cm/s gave very low coefficient of friction values (0.15) and it is observed that the coatings are not worn or cause any wear on the counterbody. The temperature dependent wear tests of the same coatings showed that they started to get worn at 50 °C and a strong increase in wear rate is observed with the increase of temperature above 100 °C. The reason for this increase is high rate of oxidation of Re above 100 °C. Re-Mo-N coatings with 50% Re showed similar wear behaviour as Re-N coatings. W-Re-N coatings with 25% Re gave higher coefficient of friction values in ball on disc wear tests and in temperature dependent wear tests. However, they didn't show any wear signs even above 100 °C. This can be explained by the controlling role of W oxides because of the low Re content.

These results showed that Re-N and Re-Mo-N with high Re show excellent wear and friction properties at room temperature. However, wear rate increased

catastrophically with increasing temperature because of faster oxidation and soft characteristics of rhenium oxides. In order to benefit from the solid lubrication properties of Re oxides' and preventing the wear process to be controlled by them, small amount of Re was doped to Cr-N, Ti-N and Al-Ti-N coatings which are already widely used in industry. At 8% Re doped Ti-N coating was showed superior improvements than Ti-N in ball on disc and reciprocating tests. Significant improvements were observed in temperature dependent wear behaviour of at 2.52% Re doped Al-Ti-N coatings. Re doped (at 6.8%) Cr-N coatings did not exert an appreciable improvement both in ball on disc and reciprocating tests.

The original results accomplished in this study can be summarized as follows:

Production and characterization of Re-N, Re-Mo-N, W-Re-N, Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N and Cr-Re-N coatings by Physical Vapour Deposition techniques (cathodic arc, magnetron and hybrid).

Comprehensive investigation of wear behaviour of the coatings and presenting the important effects of oxides (formed with temperature dependence) on the friction behaviour.

1. GİRİŞ

Geçiş metal nitrürlerinin, üstün mekanik özellikleri (sertlik ve elastisite modülleri), aşınma ve korozyon dayanımları, yüksek ergime sıcaklıkları, iyi kimyasal dayanımları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri ile mühendislik uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4].

Çeşitli Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri kullanarak geçiş metal nitrürleri (W-N [1, 5], Mo-N [6-8], Cr-N [9-27], V-N [28], Ti-N [8, 28-32], Ta-N [33-36], Nb-N [36-38], Zr-N [39-43] vs.) ile yapılan kaplamalar bulunmaktadır. Ayrıca geçiş metal nitrürleri içine sert (Mo, W, Ta, V vs.) veya yumuşak (Ag, Cu, vs.) elementler katkılanarak yapılan nanokompozit kaplamalar, yaygın olarak tribolojik performans iyileştirme amaçlı mühendislik uygulamalarında yer almaktadır [9, 44-52]. Bu geçiş elementleri içerisinde, üzerinde en az çalışmanın bulunduğu metal renyumdur. Re metali, ergime sıcaklığı en yüksek metallere biridir ve tüm geçiş elementleri gibi nitrür oluşturabilme kapasitesine sahiptir. Renyum metali en düşük sürtünme ve aşınma özelliği veren metaldir, bu özelliklerini üzerinde kolaylıkla oluşan renyum oksitlerin katı yağlayıcı özelliklerine borçlu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca renyum, yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek korozyon direnci ve oda sıcaklığındaki sünekliğinin mükemmel olması ile aşınmaya ve erozyona dayanıklılığı, termal şoka dayanıklılığı ile yüksek sıcaklık yapısal malzemesinin sahip olması gereken tüm özelliklere sahiptir. Ancak kendisi ile aynı grupta olan diğer metaller gibi oksidan ortamlarda ergime ve buharlaşma sıcaklığı düşük oksitler oluşturması nedeni ile oksidasyon direnci düşüktür ve nadir bulunan bir metal olması nedeni ile de fiyatı çok yüksektir.

Metalik renyum ve renyum nitrür kaplamaların tribolojik özellikleri ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde bu konu ile ilgili tek çalışmanın bir yüksek lisans tezi kapsamında metalik renyum kaplamalar kullanılarak yapıldığı görülmektedir [53]. Metalik renyum kaplamalar, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile argon atmosferinde üretilen Re ve W-Re alaşımlarının tribolojik özellikleri incelenmiş ve oda sıcaklığında çok iyi tribolojik özellik sergileyen kaplamaların

sıcaklığın artışı ile bu özelliklerini kaybetmeye başladıkları, bunun da yüzeylerine oluşan yumuşak oksitlerin kolaylıkla aşınması ile ilintili olduğu ortaya konmuştur.

Renyum oksitlerin düşük sürtünme yaratma potansiyel ve özellikleri ile bu özelliği sergileme nedenleri kristal kimyası yaklaşımı kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Erdemir tarafından geliştirilen “kristal kimyası yaklaşımına” uygun olarak yağlayıcı katı oksitler oluşturabilme potansiyeline sahip metallerin bileşikleri ile yapılan kaplamalar en iyi aşınma ve sürtünme özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kaplamalarda, kullanım yerine bağlı olarak değişen mekanik hareketler, değişen çevre koşulları (sıcaklık, nem vs.) ile aşınma ve sürtünme sırasında temas yüzeyinde oluşan ısınma sonucu oksitlenme meydana gelmektedir. Oluşan oksidin niteliğine bağlı olarak aşınma kontrol edilir hale gelmektedir. Oksitler kristal kimyası yaklaşımı açısından incelendiğinde, renyum oksitleri katı yağlayıcı özelliği en yüksek oksitlerdir [54-56].

Renyum oksitlerin, düşük ergime sıcaklıkları ve kolay kayma özellikleri nedeni ile benzer özellik sergileyen diğer oksit, sülfür, florürler gibi katı yağlayıcı olarak kullanılabilme potansiyelleri yüksektir. Endüstriyel tribolojik uygulamalarda genellikle sıvı ve gres yağlayıcılar kullanılmaktadır. Sıvı yağlayıcıların, zor çalışma koşullarında (örneğin yüksek sıcaklık, vakum ortamı gibi) kullanımları sınırlı kalmaktadır. Ayrıca çevre kaygıları yağ kullanımını mümkün olduğu kadar sınırlama eğilimindedir. Çalışma koşullarında olabildiğince az yağ veya hiç yağ kullanmamak ileriye yönelik önemli hedefler arasında yer almaktadır. Bu konudaki en anlamlı çözümler kitlesel malzeme değişiklikleri yerine yüzeylerin değiştirilmesi yolu ile üretilebilir.

Daha önce grubumuzda gerçekleştirilen metalik Re, W-Re ve Re-Mo metalik kaplamaların tribolojik üretimi ve tribolojik özelliklerinin belirlendiği çalışmanın sonuçları ışığında, bu çalışma kapsamında ilk olarak Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N üretimi ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Söz konusu yapıların nitrürler halinde üretilmesi halinde nanokompozit yapıların oluşturulabilme potansiyelinin yüksek olması beklenmektedir. Bu yapıların da metalik kaplamalara oranla mekanik ve tribolojik özellikler açısından avantajlar sağlama olasılığı bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Ayrıca ticari olarak hali hazırda yaygın kullanılmakta olan Cr-N, Ti-N ve Al-Ti-N yapıların içerisine düşük miktarlarda renyum katkılanarak (sırasıyla at.%6.8, at.%8 ve at.%2.52) bu yapıların sıcaklığa

bağlı tribolojik davranışı üzerinde düşük ergime sıcaklıklı renyum oksitlerin katkılarının incelenmesi de amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, Re-N, W-Re-N kaplamalar reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemi, Re-Mo-N kaplamalar ise reaktif katodik ark yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. Re-N kaplamalarda saf Re hedef, W-Re kaplamalarda at.%75W-%25Re hedef, Re-Mo kaplamalarda ise at.%50Mo-%50 Re içeren hedef kullanılmıştır. Düşük oranda Re ile katkılanan CrN, TiN ve AlTiN kaplamalar da ise hibrit kaplama yöntemi kullanılmış, Cr, Ti ve AlTi hedefler katodik ark yöntemi ile buharlaştırılırken, renyum manyetik alanda sıçratılmıştır.

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri ile yapılan tüm kaplamaların yüzey karakteristik özellikleri kalotest, XRD, SEM, EDS, optik profilometre, mikrosertlik kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ardından kaplamaların tribolojik bakımdan davranışlarını incelemek üzere, disk üzeri top (Ball on Disc) ve karşılıklı aşınma (Reciprocating) deneyleri ile oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda (50°C, 100°C, 150°C ve 200°C) yapılmıştır. Farklı değişkenler ile yapılan disk üzeri top (farklı döndürme hızları ile) ve karşılıklı aşınma deneyleri (farklı deney sıcaklıkları ile) sonucu kaplama numune yüzeyleri ile karşıt top yüzeylerinde oluşan değişimleri incelemek için de SEM, optik profilometre kullanılmıştır. Ayrıca aşınma, sürtünme sonucu oluşan izlerin içinden ve dışından mikro Raman incelemelerinde özellikle renyum oksitlerinin (ReO_2 , ReO_3 ve Re_2O_7) katı yağlayıcı özelliklerini tespiti için detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır.

2. RENYUM METALİ

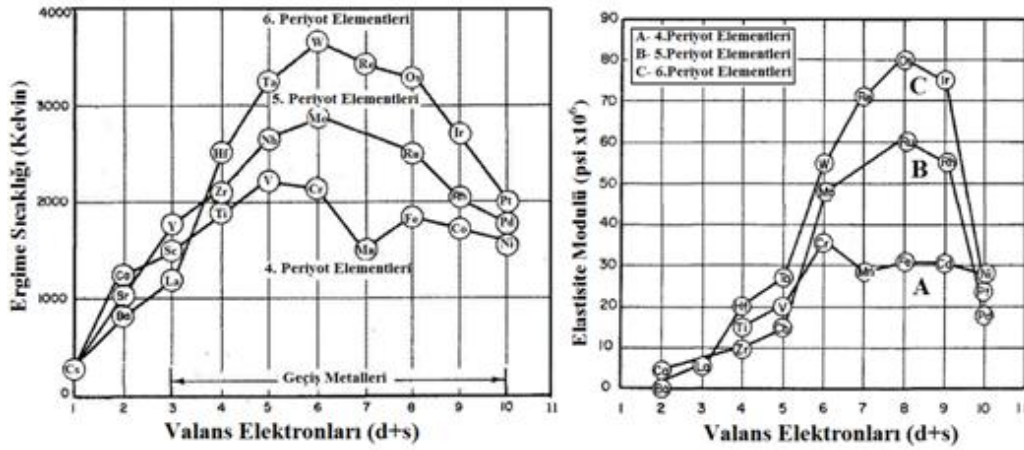
Çok stratejik bir metal olan Renyum ilk olarak Almanya'da 1925 yılında bulunmuştur. Renyumun, alaşım özellikleri ve faz diyagramları ile ilgili çalışmalara ancak 1960 yıllarda birkaç ülkede başlanılmıştır. Renyum, periyodik tabloda 75 atom numarası ile geçiş metalleri içinde VIIB grubunda altıncı sırada yer almaktadır. Renyum gümüş-beyaz renginde katı ve gri-siyah renginde toz halinde görülmektedir. Valans elektron durumu +7 ve -1 arasındadır. Renyum metalinin kaplama malzemesi olarak seçilmesinin tek nedeni katı yağlayıcı oksitlere sahip olma potansiyelinin yüksek olması değildir. Ayrıca renyumun birçok üstün özellikleri bulunmaktadır. Renyumun başlıca özellikleri şunlardır;

- Çok yüksek ergime sıcaklığına (3180 °C) sahip olması (W'den sonra ikinci en yüksek ergime sıcaklığına sahip metal),
- Yüksek korozyon direnci,
- Yüksek sıcaklık mukavemeti
- Oda sıcaklığındaki sünekliğinin mükemmel olması ile aşınmaya ve erozyona dayanıklılığı,
- Yüksek yoğunluğu olması (20.5 g/cm³, Pt, İr ve Os'dan sonra en yoğun dördüncü element)
- Termal şoka dayanıklılığı

ile refrakter metal grubu içinde önemli bir yere sahiptir.

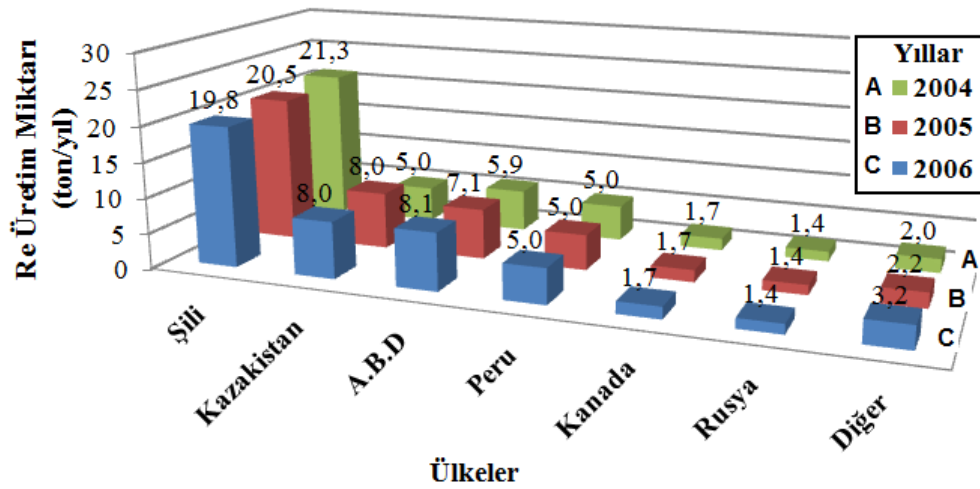
Geçiş metalleri içinde sadece renyum hekzagonal sıkı pakete (HSP) sahip iken diğer tüm geçiş metalleri hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahiptirler [57].

Renyum elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve Elastisite Modülü değerlerinin karşılaştırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Renyum elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve Elastisite Modülü değerlerinin karşılaştırılması [58].

Günümüzde toplam renyum üretimi dünya da yaklaşık 50 ton/yıl olduğu ve yıllık tüketim miktarı 75 ton'a çıkacağı tahmin edilmektedir. Şili, Kazakistan, A.B.D, Kanada, Peru ve Rusya dünyadaki başlıca renyum kaynaklarına sahip ülkelerdir. Şili yıllık yaklaşık 20 ton üretim ile en fazla üretime sahip iken A.B.D ve Kazakistan ise 8 ton ile Şili'nin ardından gelmektedirler [59]. Ünelere göre yıllık renyum üretim miktarları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

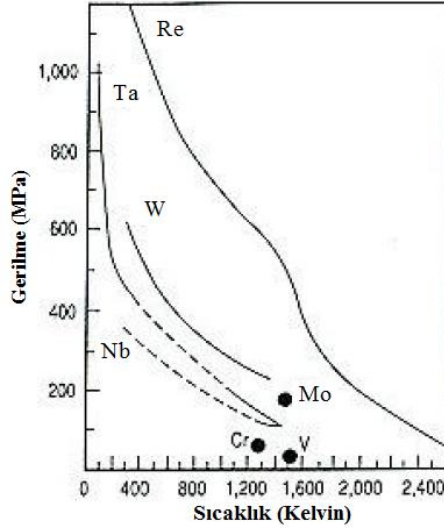


Şekil 2.2 : Ünelere göre yıllık Re üretim miktarları [59].

Renyum geçiş metalleri içerisinde, yüksek sıcaklıkta en yüksek çekme mukavemeti ve sürünme direncine sahip metaldir. Yüksek Elastisite Modülü'ne (450 GPa) sahip renyum, çok direngen bir malzeme özelliği de gösterir. Metalik malzemeler içerisinde Os'dan sonra aşınmaya en dayanıklı metaldir. HCl ve HF asitlere karşı dayanıklıdır ve soğuk sülfirik asitten az etkilenmektedir. Ayrıca nitrit asitte kolaylıkla çözünebilmektedir [60].

Renyum metalinde sünek-gevrek geçiş sıcaklığı yoktur, dolayısı ile her sıcaklıkta tok olarak davranır. Renyum refrakter metaller içerisinde yüksek sıcaklıkta en yüksek çekme mukavemeti ve sürünme direncine sahip metaldir.

Renyum metalini Şekil 2.3’de belirtilen diğer geçiş elementleri ile kıyaslandığında özellikle gerilme dayanımının artan sıcaklıkla beraber gösterilen geçiş elementlerinden daha üstün özellikler göstermektedir.



Şekil 2.3 : Re ve geçiş metallerinin gerilme-sıcaklık ilişkileri [61].

Tüm bu özelliklerine karşın renyum doğada az bulunan bir element olması nedeni ile fiyatı o derece yüksektir. Talaşlı imalatla, dökümle şekillendirilmesinin mümkün olmaması nedeni ile yaygın kullanım alanı bulan yapısal bir malzeme değildir. Ayrıca renyum oksidan sıcak atmosferlerde kolayca oksitlenir ve bu özellik amaçlanan tez çalışması için bir avantajdır çünkü yağlayıcı karakterde renyum oksitlerin aşınma bölgesinde oluşan koşullar altında oluşmasına imkan verecektir. Renyum parça üretiminde kullanılan iki temel üretim şekli toz metalurjisi ve buhar fazından biriktirmedir. Renyum toz metalurjisi yöntemi ile çubuk, tel, şerit, folyo, tüp ve disk üretimlerinde kullanılmaktadır.

Renyumun potansiyel kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

- Filamentlerde, elektron tüpleri içinde yaygın olarak,
- Uzay endüstrisinde, jet motoru bıçaklarında, askeri roketlerde, uydularda ve uzay araçlarında ısı kalkanı olarak,
- Havacılıkta F16 ve Boeing 777 serilerinde süper alaşım olarak,

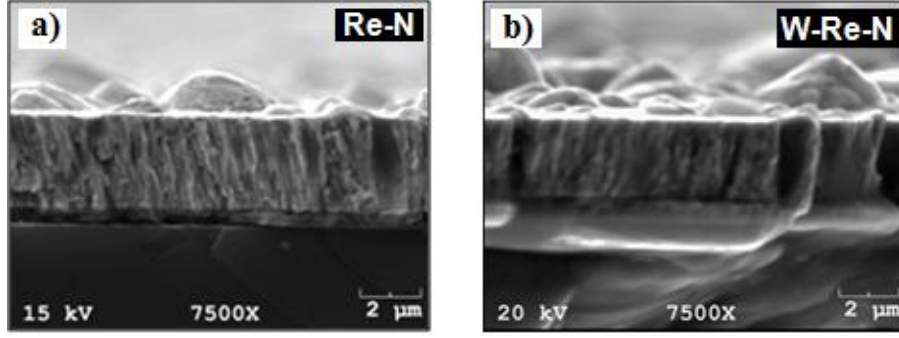
- W ve Mo esaslı alaşımların özelliklerini geliştirmek amacı ile alaşım elementi olarak,
- kütle spektrometreleri ve iyon gage filamanları olarak,
- Ni esaslı süper alaşımlarda alaşım elementi olarak gaz tribün motorlarında yükselen sıcaklıklarda,
- Yüksek ark ve aşınma dirençleri nedeni ile elektriksel kontak malzemesi olarak,
- 2200°C sıcaklığa kadar ölçüm yapabilen Re-W alaşımı termoçiftlerde,
- Flaş lambalarında Re tel olarak,
- Azot, kükürt ve fosfor zehirlenmesine karşı olan üstün dirençleri nedeni ile katalitik amaçlı olarak,
- Re metalinden KBB veya vakumda elektron demeti ergitme ile istenilen şekilde parça üretilerek uzay araçları, roketlerin yanma odalarında, nozüllerinde vb. yüksek sıcaklık ve mukavemetin bir arada gerektiği sistemlerde,

kullanılmaktadır. Ayrıca Re-Mo alaşımlarının 10 K'de (-263°C) süper iletken olarak davranış göstermektedirler [57, 62, 63].

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi ile üretilen Re metalik kaplamalarıyla ilgili literatür incelemelerinde çok kısıtlı çalışmalara rastlanılmıştır.

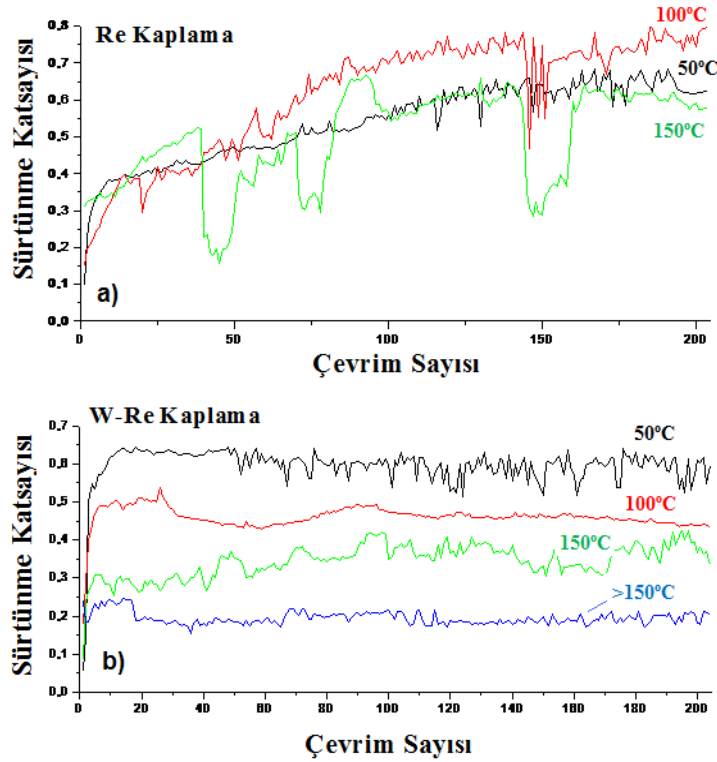
Saf Re ve W-Re (at.%75 W, at.%25 Re) kaplamaların manyetik alanda üretimini ve tribolojik özelliklerini Göçkan yüksek lisans tezinde incelemiştir [53]. Kaplama haznesinde Ar basıncı ayarlanarak üç farklı basınçta (0.5, 1 ve 1.5 Pa) ve üç farklı sıçratma gücünde (200, 300 ve 400 Watt) saf Re ve W-Re kaplamaları yapmıştır. Kaplamalar sonucunda, en ideal şartları 1 Pa ve 300 Watt'da gerçekleştirilen kaplamalarda sağlandığını tespit etmiştir.

Kaplamaların büyüme morfolojileri değerlendirmek için kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Her iki kaplamanın da Zone-1 yapısına sahip olduğunu belirtmiştir. Saf Re ve W-Re kaplamaların taramalı elektron mikroskobu incelemeleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Kaplamaların (300 Watt ve 1 Pa) taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) Re kaplama, b) W-Re kaplama [53].

Aşınma deneyleri ise oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda (50, 100 ve 150°C) yapılmıştır. Saf Re kaplamalarda sıcaklığın artması ile birlikte sürtünme katsayısı artarken, W-Re kaplamalarda artan sıcaklıkla beraber sürtünme katsayısı değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Re oksitlerin katı yağlayıcı karakteristiğinden oda sıcaklığında uçucu olması ve aşınmayı azaltıcı etkisi öne çıkarken artan sıcaklıklarda Re ve W oksitleri karışımının “kristal kimyası yaklaşımı” açısından sürtünme katsayısını azaltıcı etki yaptığını belirtmiştir [53]. Saf Re ve W-Re kaplamalarda sıcaklığa bağlı yapılan kazımalı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 : Farklı sıcaklıklarda yapılan kazımalı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi a) Re kaplama, b) W-Re kaplama [53].

3. KRİSTAL KİMYASI YAKLAŞIMI

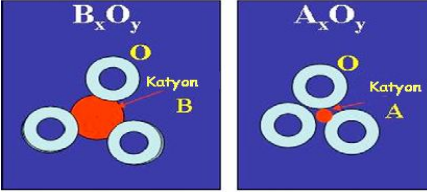
Kristal kimyası yaklaşımı oksitlerin, sülfürlerin, klorürlerin iyonik potansiyelleri (ϕ) ile ilişkilendirilerek kurulmuştur. Bu iyonik potansiyel değeri, Denklem 3.1’de gösterilen biçimde hesaplanır. Genellikle yüksek iyonik potansiyel, oksit içinde katyonun yayılma alanının etrafındaki anyonlar yardımı ile daha geniş olması durumudur. Katyonun alan dayanımı, ($F = Z/a^2$ olarak tanımlanır; a, bir oksidin katyon-anyon mesafesi), katyonun yayılma derecesini belirleyen faktörlerden biridir.

$$\phi = Z/r \quad (3.1)$$

ϕ : İyonik potansiyel, Z: elektron değerliliği, r: katyon çapı

Oksit içinde yayılma alanı geniş olan katyonlara sahip oksitler (V_2O_5, WO_3 ve Re_2O_7) genellikle yumuşaktır ve yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme verir. Bu oksitlerin katyonları oksijen anyonları tarafından korunur (Şekil 3.1). Böylece diğer katyonlarla kimyasal etkileşime girmesi büyük ölçüde önlenmiştir. Düşük iyonik potansiyele sahip oksitler ise, oksijen anyonlarıyla kuvvetli bağlar kurarlar ve zor ayrılırlar. Katyonlar birbirleriyle etkileşim halindedir ve güçlü kovalent veya iyonik bağlarla bağlıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda dahi bunların birbirinden ayrılması mümkün olamaz.

Oksit	Katyonik Yük (Z)	Katyonik Yarıçap (r) Å	İyonik Potansiyel (ϕ)
B_xO_y	3	0.5	6
A_xO_y	3	0.2	15



$x = 2, y = 3$

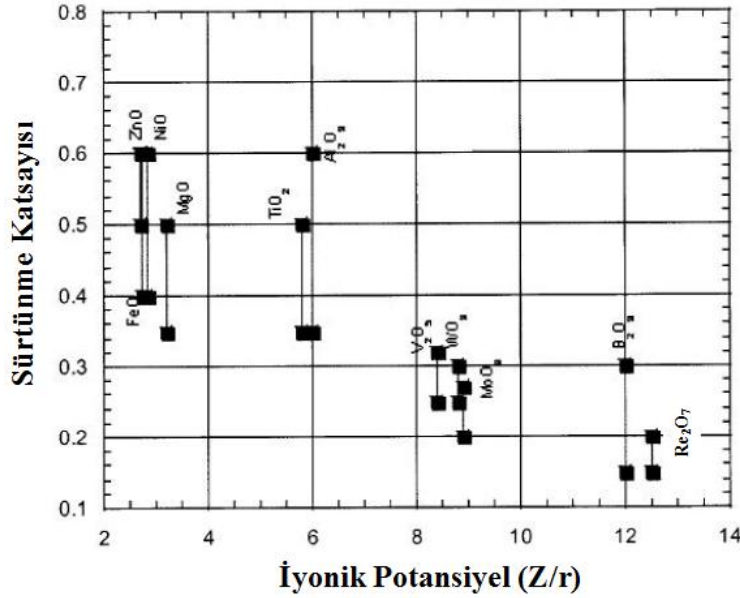
Şekil 3.1 : Aynı katyonik yüke fakat farklı katyon yarıçaplarına sahip iki oksidin iyonik potansiyelleri [54].

Kimyasal olarak birbirinden farklı iki katının birlikte olduğu malzemeler, kendilerine veya bir başka malzemeye karşı sürtündüklerinde, birden fazla türde oksit oluşacaktır. Kristal kimyası yaklaşımı, bu tür karmaşık oksit sistemlerinin yağlayıcı bir etkisi olup olmaması beklentisini açıklayabilir [54, 55].

Oksitlerin birbirleri arasındaki iyonik potansiyel farkı arttıkça, yağlayıcı etki genellikle artmaktadır. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, iyonik potansiyel farkı

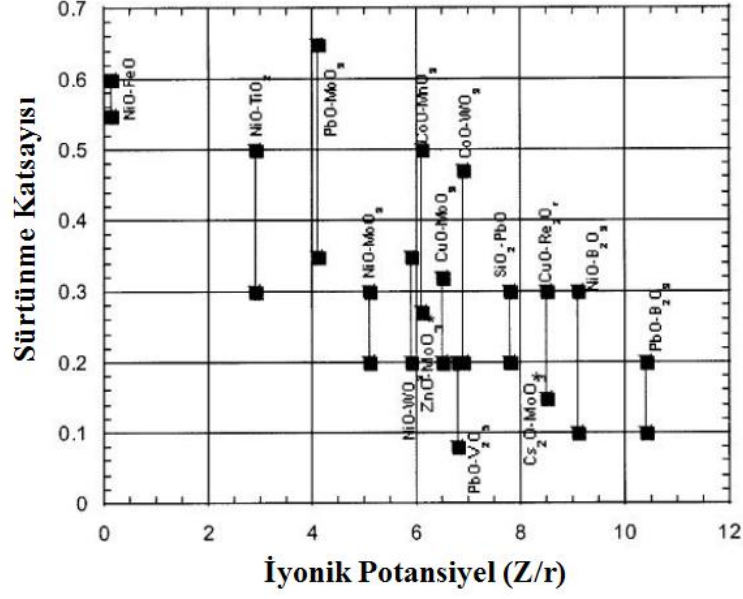
arttıkça karmaşık ergime noktasına ve sertliğe sahip oksitlerin oluşum ihtimali artar. Bu özellik, anyonların katyonlara kalkan görevi görmesi komşu katyonlarla etkileşime girmeyi önleyebilmesinden kaynaklanır. İkincisi, iyonik potansiyel arttıkça, iyonların kararlı bileşikler oluşturma afinitesi artar. Ara yüzeyde bu bileşiklerin oluşumu sayesinde kayan yüzeylerin birbiriyle etkileşimi azalır ve sürtünme düşer. Ag_2O-MoO_3 , $CuO-V_2O_5$, Cs_2O-MoO_3 , Cs_2O-SiO_2 ve $CuO-MoO_3$ sistemleri bu etkiye örnek gösterilebilir.

Erdemir tarafından iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki incelenmiştir. Oksit yapılara ait iyonik potansiyel-sürtünme katsayısı ilişkisi grafikleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. İyonik potansiyelleri (ϕ) yüksek olan oksit yapıların sürtünme katsayılarının diğerlerine oranla daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirtmiştir [55].



Şekil 3.2 : Çeşitli oksit yapılara ait iyonik potansiyel-sürtünme katsayısı ilişkisi grafiği [55].

Çeşitli ikili oksit yapılarının iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki ise Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Çeşitli ikili oksit yapılarının iyonik potansiyel ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkisi [55].

Yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri incelendiğinde, özellikle Re oksitlerinin iyonik potansiyel değerleri diğer oksitlere nazaran yüksek olduğu görülmektedir. Bazı yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Bazı yağlayıcı oksitlerin iyonik potansiyelleri [54, 55].

Yağlayıcı Oksitler			
Oksit Türü/ Koordinasyon #	$\varphi = Z/r$	Oksit Türü/ Koordinasyon #	$\varphi = Z/r$
Re ₂ O ₇ /4	13.46	V ₂ O ₅ /6	7.35
ReO ₃ /6	11.7	B ₂ O ₃ /6	7.37
Re ₂ O ₇ /6	10.44	Al ₂ O ₃ /3	6
B ₂ O ₃ /4	12	TiO ₂ /4	5.8
MoO ₃ /6	8.9	VO ₂ /6	5.5
V ₂ O ₅ /4	10.2	V ₂ O ₃ /6	3.8
WO ₃ /6	8.8	FeO/2	2.7

3.1 Katı Yağlayıcılar

Endüstriyel tribolojik uygulamalarda genellikle sıvı ve gres yağlayıcılar kullanılmaktadır. Sıvı yağlayıcılar, üstün çalışma koşullarında (örneğin yüksek sıcaklık, vakum ortamı gibi) kullanımları sınırlı kalmaktadır [56, 64]. Ayrıca çevre kaygıları yağ kullanımını mümkün olduğu kadar sınırlama eğilimindedir. Çalışma koşullarında olabildiğince az yağ veya hiç yağ kullanmamak ileriye yönelik önemli hedefler arasında yer almaktadır. Bu konudaki en anlamlı çözümler kitlesel malzeme değişiklikleri yerine yüzeylerin değiştirilmesi yolu ile üretilebilir [65].

Katı yağlayıcılar yüksek sıcaklıklarda, havacılıkta, vakum ortamında, nükleer radyasyonlu çevrelerde, sıvı ve gres yağların uyum göstermediği şartlarda düşük aşınma ve düşük sürtünme özellikleri göstermeleri ile yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Katı yağlayıcıların, sıvı ve gres yağlarına göre üstünlükleri şunlardır;

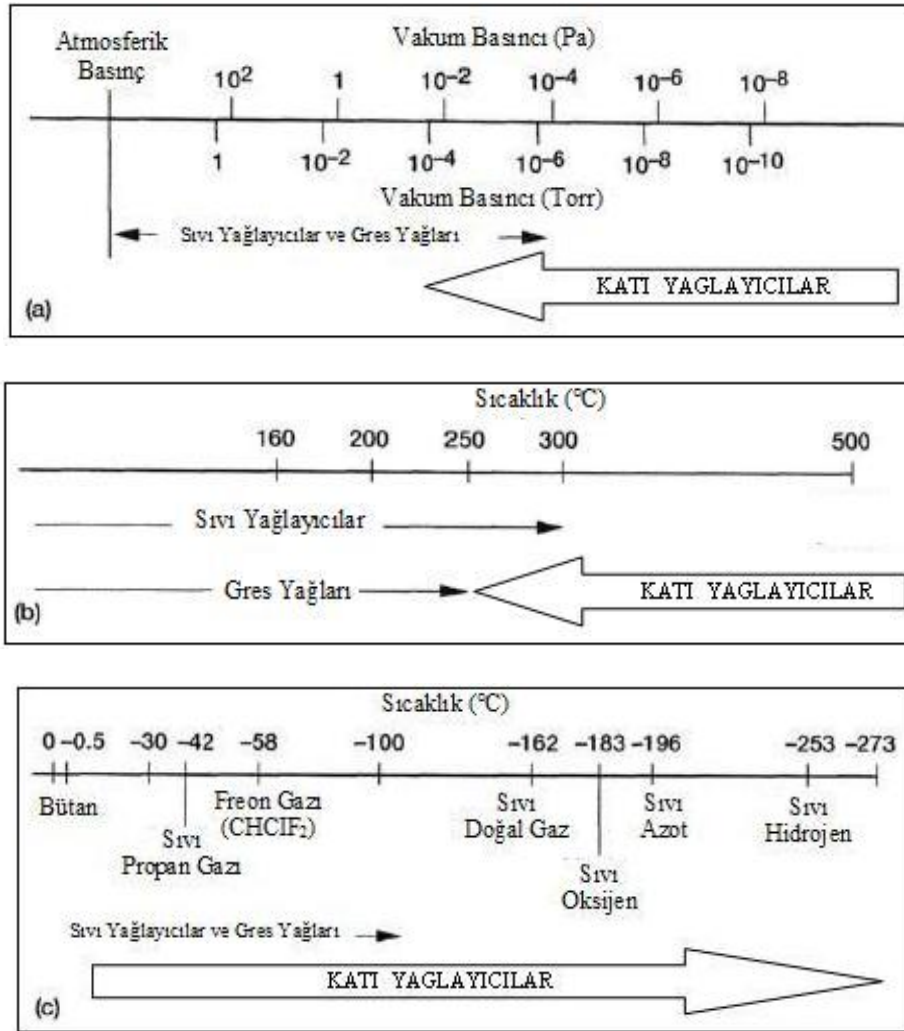
- Akmaya, sürünmeye veya yer değiştirmeye eğilimli olmadıklarından, yerlerinde kalma konusunda güvenilir olmaları,
- Temas halindeki sistemleri veya ürünleri kirletme yönünde eğilimleri çok az olması,
- Çok düşük uçuculukları, yüksek vakumda kullanılabilmelerine olanak tanınması,
- Çok yüksek veya çok düşük sıcaklıklarda kullanılabilmeleri,
- Diğer kimyasallara karşı kimyasal ilgi göstermemeleri,
- Genellikle radyoaktiviteye karşı kararlı olmalarıdır.

Katı yağlayıcılar, sıvı yağlayıcıların kullanımının sınırlı olduğu ve istenilmediği koşullarda kendilerine önemli kullanım alanları bulmaktadırlar. Fakat çok yüksek veya düşük sıcaklıklar, vakum, radyasyon, çok yüksek temas basıncı gibi ağır çalışma koşullarında sürtünme ve aşınma problemlerinin çözümü için katı yağlayıcıların kullanımı mecburiyeti ortaya çıkmaktadır. Birbirlerine karşı hareket yapan iki yüzey arasındaki katı yağlayıcının fonksiyonu, temelde sıvı yağlayıcılara benzemektedir. Temas yüzeyleri üzerinde düşük sürtünme sağlamak ve aşınma hasarlarını en aza indirmek için kolay kaymayı sağlayan malzemeler, katı yağlayıcı olarak kullanılırlar [66].

Katı yağlayıcılar, temel olarak beş ana gruba ayrılırlar. Bunlar;

- lameller katı yağlayıcılar,
- yumuşak metaller,
- polimerler,
- kompozitler,
- oksit katı yağlayıcılarıdır.

Katı yağlayıcıların farklı ortam koşullarında (vakum ve sıcaklık) sıvı ve gres yağları ile birlikte kullanım aralıkları Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4 : Katı yağlayıcıların uygulama aralıkları a)yüksek vakum, b)yüksek sıcaklıklar, c) düşük sıcaklıklar [67].

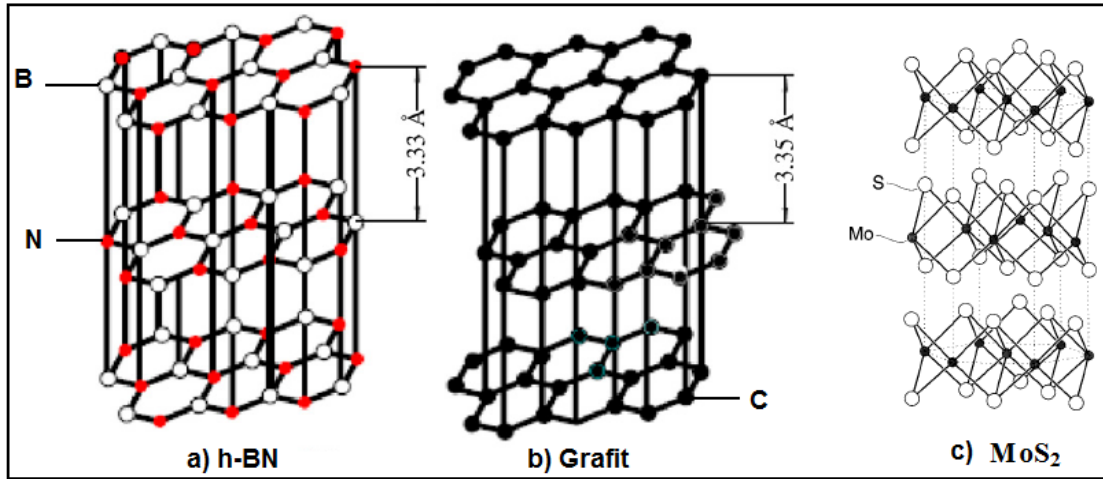
Birçok katı yağlayıcı sahip olduğu lamelli veya katmanlı kristal yapısı yardımı ile yağlayıcılık sağlamaktadır. Katı yağlayıcılarda katmanın bulunduğu düzlem

içerisinde atomlar arasında güçlü bağlar bulunmaktadır. Düzlemler ise birbirlerine Van Der Waals gibi zayıf bağlarla bağlanmışlardır. Yapı harekete maruz kaldığında, düzlemler kendilerini hareket yönüne doğru düzenleyerek ve birbiri üzerinde kolaylıkla kaymayı sağlayarak sürtünmeyi azaltmaktadırlar [65, 66, 68]. Kristal kimyası yaklaşımı açısından bakıldığında renyum oksitleri katı yağlayıcı özelliği en yüksek oksitlerdir.

Katı yağlayıcılar buldukları ortamda, aşınmayı ve enerji kaybını önlemek için sürtünen yüzeylere kuvvetli olarak yapışan bir yağlayıcı tabaka oluştururlar. Katı yağlayıcılar tek başlarına kullanıldıkları gibi sıvı yağlayıcıların içinde katkı maddesi olarak da kullanılabilirler.

Katı yağlayıcılar içinde özellikle molibden disülfid (MoS_2) [69-77], grafit [76-79], teflon (PTFE) [81-84] en çok tercih edilen yağlayıcılardır. Ayrıca hekzagonal BN de katı yağlayıcı olarak sahip olduğu lamelli yapı ile kendine geniş kullanım alanı bulmaktadır [75, 80, 85].

Katı yağlayıcı olarak kullanılan farklı malzemelerin kristal yapıları Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Katı yağlayıcıların kristal yapıları a) h-BN [80], b) Grafit [80], c) MoS_2 [77].

Katı yağlayıcının ideal bir yapıda olması için çok düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direncine sahip olması istenilmektedir. Bu nedenle birbirinden çok farklı özelliğe sahip malzemeleri birleştirerek tribolojik uygulama alanlarının ihtiyacı olan farklı kaplamaların üretilmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaca yönelik olarak aşınma direncini yüksek tutmak için sert faz ve içine dağıtılmış yağlayıcı malzemeler ile düşük sürtünme katsayısı hedeflenmektedir. Başka bir düşünce ile sürtünme özelliği iyi olan bir kaplamanın sertliği artırılması sağlanabilir [66].

Atmosfer ortamlarında ve 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki sürtünme ve aşınma uygulamalarında, lameller katılar yağlama özelliklerini kaybetmektedirler ve bu nedenle kullanılamaz hale gelirler. Bu gibi ortamlarda kullanılan katı yağlayıcılar oksitler, florürler ve sülfatlar yer almaktadır. Katı yağlayıcıların sınıflandırılması ve sürtünme katsayıları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Katı yağlayıcılar ve sürtünme katsayıları [66].

Sınıflandırma	Örnekler	Sürtünme katsayısı
Tabakalı katılar	MoS ₂ , WS ₂ , hegzagonal BN, Grafit, CF, GaSe, GaS, SnSe, H ₃ BO ₃	0.002-0.7
Yumuşak metaller	Ag, Pb, Au, In, Sn	0.2-0.35
Karışık oksitler	CuO-Re ₂ O ₇ , CuO-MoO ₃ , PbO-B ₂ O ₃	0.1-0.3
Tek oksitler	B ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇ , MoO ₃ , ZnO	0.1-0.6
Toprak alkali metallerin sülfat ve halojenleri	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂ , CaSO ₄ , BaSO ₄	0.15-0.4
Karbon esaslı katılar	Elmas, elmas benzeri karbon, fullerenler	0.02-1
Organik malzemeler/polimerler	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ (stearite), sabun, mum, PTFE	0.04-0.4
Kütlesel veya kalın kompozit filmler	WS ₂ , MoS ₂ , Ag vb. katkılı metal, polimer veya seramik matris kompozitler	0.05-0.4
İnce kompozit filmler	PTFE, grafit, elmas vb. ilaveli elektrolitik kaplamalar	0.05-0.5

Oksit yağlayıcıların kullanımdaki temel sakıncaları gevrek olmalarıdır. Bu nedenle de oksit yağlayıcılar kolayca kırılıp, yüzeyden ayrılmaktadırlar. Ayrıca çoğu oksit yağlayıcı oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda yağlama özelliğini göstermezler.

Modern yüzey kaplama teknolojileri ile katı yağlayıcıları biriktirmek için geniş seçenekler sunulmaktadır. Çeşitli Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri kullanarak

katı yağlayıcılar ile ilgili yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Kaplama mikro yapısındaki küçük bir değişiklikle filmin mekanik özelliklerinde, sürtünme katsayısında, aşınma ömründe ve yapışmasında makroskopik değişiklikler yapılabilmektedir [66].

Bazı katı yağlayıcıların yaygın kullanım sıcaklıkları Çizelge 3.3'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.3: Katı yağlayıcıların yaygın kullanım sıcaklıkları [86].

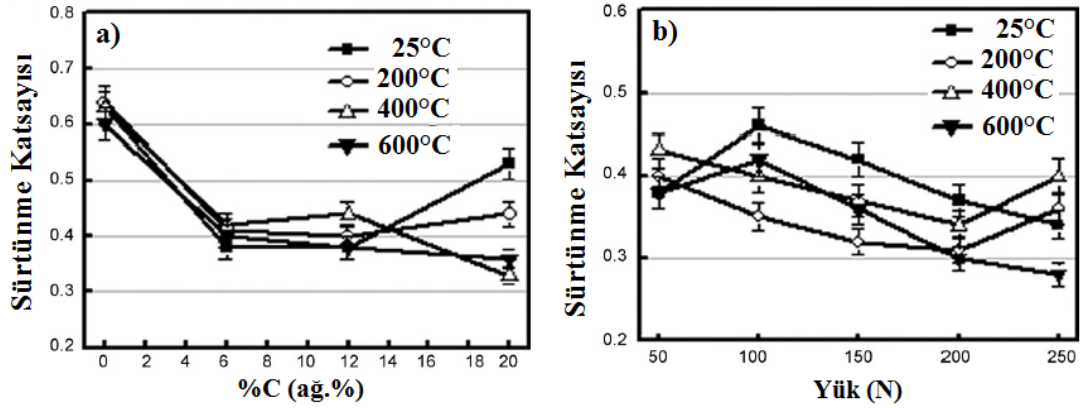
	Yaygın Kullanım Sıcaklıkları			
	En Düşük Sıcaklık (°C)		En Yüksek Sıcaklık (°C)	
Katı Yağlayıcı	Hava Ortamı	Azot veya Vakum Ortamı	Hava Ortamı	Azot veya Vakum Ortamı
MoS ₂	-240	-240	370	820
Grafit	-240	-	540	Vakumda kararsız
PTFE	-70	-70	290	290

3.1.1 Katı yağlayıcılarla ilgili literatür araştırması

Tribolojik bakımından oksitlerin farklı bileşimleri (örneğin PbO-MoO₃, ZnO-WO₃, CuO-MoO₃, NiO-TiO₂ vs.) içeren çalışmaları literatür incelemelerinde bulmak mümkündür. Katı yağlayıcılar ile ilgili literatür araştırmalarında elde edilen çeşitli sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Ni esaslı grafit içeren kompozitleri toz metalurjisi yöntemi ile Li ve grubu yapmışlardır [78]. Mekanik özellikler oda sıcaklığında, sürtünme ve aşınma özellikleri ise oda sıcaklığından 600°C'ye kadar disk üzeri pin deneylerinde alümina, silikon nitrit ve Ni esaslı alaşıma sahip karşıt yüzeyler ile incelenmiştir. Grafit miktarına bağlı olarak sıcaklık, yük, kayma hızı ve karşıt malzemelere göre tribolojik özellikler değerlendirilmiştir. Kompozitlerin ağırlık %6-12 grafit içermesi ile sürtünme ve aşınma özelliklerinde iyileşmeler tespit edilirken, sertlik değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ve kayma hızları ile aşınma oranları artarken, sürtünme katsayısı değerlerinin oda sıcaklığından 600°C'ye kadar azalma gösterdiğini belirtilmişlerdir. Grafit içeren kompozitlerin sürtünme katsayısı değerini oda sıcaklığından 600°C'ye kadar ~0.4 bulmuşlardır. Grafit yüksek sıcaklıkta yağlayıcılık özelliğini oksidasyondan dolayı kaybettiğini ve aşınma parçacıkları ile temas yüzeyi arasında bir koruyucu tabaka oluştuğunu belirtmişlerdir. Aşınmış yüzeylerin EDS analizleri ile 400°C üzerindeki sıcaklıklarda grafit yerine

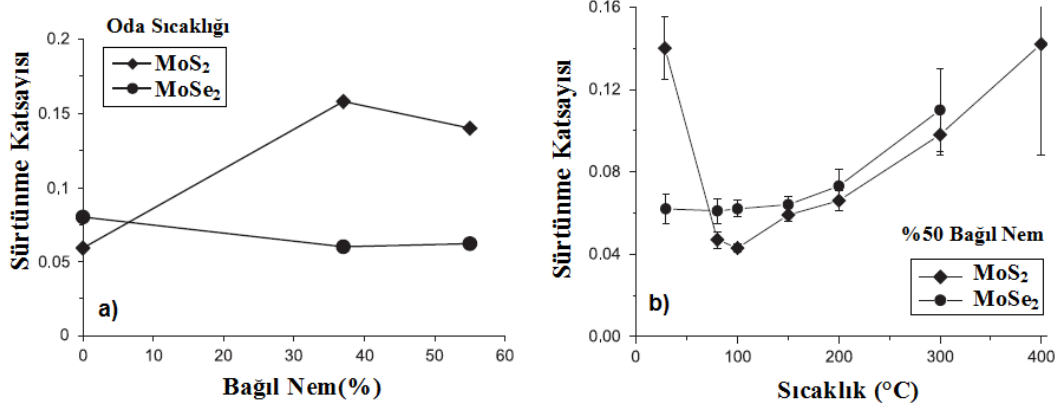
yağlamanın ana rolünü Ni ve Mo oksitlerin gösterdiğini belirtmişlerdir. Ni esaslı grafitli kompozitlerin disk üzeri pin deneylerinde, Al_2O_3 karşıt yüzey 0.8 m/s döndürme hızında ve 50 N yük altında farklı grafit bileşimleri (ağ.%0-20) ve sıcaklıklarda sürtünme katsayısı değışimleri Şekil 3.6-a'da verilmiştir. Ni-C (ağ.%12 C) yapısının farklı yük ile sıcaklıklarda sürtünme katsayısı değışimleri ise Şekil 3.6-b'de verilmiştir.



Şekil 3.6 : Ni-C yapılarının disk üzeri pin deneyleri (Al_2O_3 karşıt yüzey) ile farklı sıcaklıklarda elde edilen sürtünme katsayısı değeri a) Farklı grafit içerikleri (ağ.%0-20 C), b) Ni-C (ağ.%12 C) farklı yükler (50 – 250 N) [78].

MoS_2 ve $MoSe_2$ kaplamaların sıcaklığa bağı tribolojik özelliklerini karşılaştırmalı olarak Kubart ve grubu incelemişlerdir [87]. MoS_2 özellikle endüstride, vakum ortamında inert gazlar ile katı yağlayıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. MoS_2 'in yağlayıcılık özelliği nemli hava ile sınırlı kalmaktadır. $MoSe_2$ de aynı kristal yapısına sahip iken yağlayıcılık özellikleri üzerine bilgiler sınırlıdır. Her iki kaplama da DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Ar ortamında üretilmiştir. Kaplamalar disk üzeri top deneyleri ile artan sıcaklıklarda tribolojik bakımından bağıl nem ile ilişkileri incelenmiştir. $MoSe_2$ kaplamalarda sürtünme katsayısı nemden fazla bir değışim göstermediğı tespit edilirken, MoS_2 kaplamalarda ise artan nem oranına bağı olarak, %40 bağıl neme kadar sürtünme katsayısı yükselme gösterirken daha sonra sürtünme katsayısı hafif bir azalma gösterdiğini belirtmişlerdir. Kuru havada $MoSe_2$ kaplamanın aşınma oranı, MoS_2 kaplamaya göre oldukça fazla olduğu tespit edilmiştir. Nemli havada ise $MoSe_2$ kaplamanın aşınma oranı değışim göstermezken, MoS_2 kaplamada aşınma oranı hızlıca yükselmiştir. $MoSe_2$ kaplamada artan sıcaklıklar ile sürtünme katsayısının yükselme nedeni olarak, $MoSe_2$ 'nin lameller arasında güçlü bağlar olmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Her iki

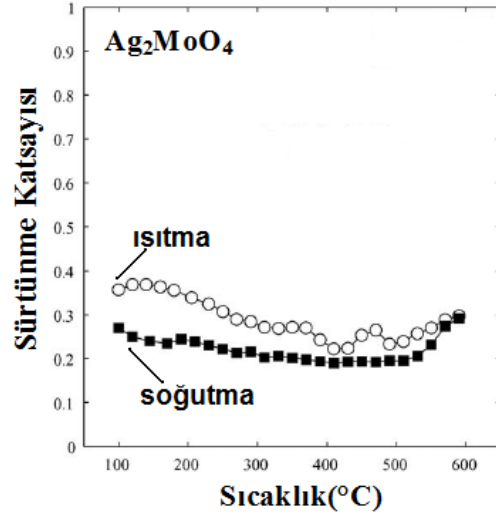
kaplamanın da çalışma sıcaklığı yaklaşık 350°C ile sınırlı kalmaktadır. MoS₂ ve MoSe₂ kaplamaların farklı parametrelere göre sürtünme katsayısı değerlerinin bağıl neme ve sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 : MoS₂ ve MoSe₂ kaplamaların farklı parametrelere göre sürtünme katsayısı ilişkisi a) bağıl nem, b) sıcaklık [87].

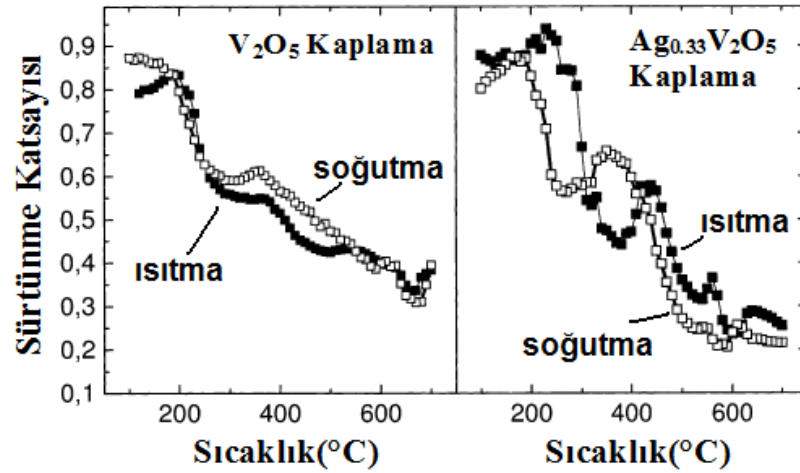
FBB yöntemiyle üretilen tungsten oksit ve vanadyum oksit kaplamaları, Lugscheider ve grubu incelemiştir [88]. W-O kaplamaların sertlik değerlerinin (15-22 GPa), V-O kaplamaların sertlik değerlerinden (13-18 GPa) yüksek olduğu bulunmuştur. Vanadyum oksit 600°C’ye kadar faz kararlılığı korurken, tungsten oksitin 800°C’ye kadar kararlılığını korumakta olduğunu belirtmişlerdir. Tungsten oksit kaplamalar, çeliğe (St52.3) karşı oda sıcaklığında vanadyum oksit kaplamalara nazaran daha iyi aşınma dayanımı gösterdiğini belirtmişlerdir. Katı yağlayıcı olarak bu oksitlerin gelecekte artan sıcaklıklarda kullanımları önem kazanacağını belirtmişlerdir. Bu kaplamaların çalışma prensibi açısından abrazyon veya adhezyonu azaltıcı etkisi olduğunu açıklamışlardır.

Gulbinski [89], yüksek sıcaklık yağlayıcıları olarak MoO₃ ve Ag₂O’leri manyetik alanda sıçratma yönteminde Ag ve Mo hedef malzemeler kullanarak Ar/O₂ ortamında üretmişlerdir. Karakterizasyon işlemleri (XRD ve Raman) ile artan Ag içeriklerinde Ag₂O ve MoO₃ etkileşimleri sonucu üç molibdat fazı (Ag₂Mo₄O₁₃, Ag₂Mo₂O₇ ve Ag₂MoO₄) tespit edilmiştir. Ag₂MoO₄’nın üstün tribolojik özellikleri ve termal kararlılığı ile yüksek sıcaklık tribolojik uygulamalarda avantaj sağladıklarını bulmuşlardır. Tribolojik deneylerde Al₂O₃ top kullanılarak 100°C ve Ag₂MoO₄’nin ergime sıcaklığı (574°C) arasında sürtünme katsayısı değerinin 0.2-0.4 arasında dar bir aralıkta değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Ag₂MoO₄ kaplamanın sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değişimi Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8 : Ag_2MoO_4 kaplamanın sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değerleri [89].

Ayrıca Gulbinski ve grubu [90], Ar/O_2 atmosferinde metalik hedef malzemeler (Mo ve V) kullanarak saf oksitleri (MoO_3 ve V_2O_5) içeren Ag_2O-MoO_3 , $Cu-V_2O_5$ ve $Ag-V_2O_5$ kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretmişlerdir. Katmanlı olarak (2 ve 12 arasında) üretilen kaplamaların $100^\circ C-700^\circ C$ arasında sürtünme ve aşınma özelliklerini disk üzeri top deneyleri ile incelemişlerdir. Çalışmalar sonucu Ag_2MoO_4 ve $Ag_{0.33}V_2O_5$ kaplamalarda sürtünme katsayısı açısından en iyi performans ($400^\circ C$ 'de Ag_2MoO_4 ve $600^\circ C$ 'de $Ag_{0.33}V_2O_5$ kaplamaların sürtünme katsayıları 0.2) gözlenmiştir. $Ag_{0.33}V_2O_5$ kaplamalarda, $200^\circ C$ 'den itibaren sürtünme katsayısı değeri oksit tabakasının $660^\circ C$ 'de ergimesine kadar azalma gösterdiğini bulmuşlardır [90]. V_2O_5 ve $Ag_{0.33}V_2O_5$ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : V_2O_5 ve $Ag_{0.33}V_2O_5$ kaplamaların sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [90].

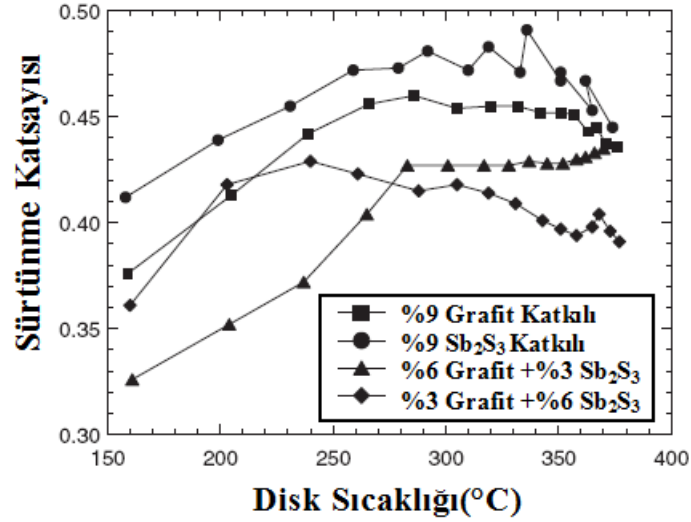
Mo₂N/MoS₂/Ag nanokompozit kaplamaların yüksek katı yağlayıcı (MoS₂ ve Ag) içerikle üretimleri, dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Aouadi ve grubu gerçekleştirmişlerdir [91]. XRD incelemeleri ile yapı içinde β-Mo₂N, Ag ve MoS₂ fazları tespit edilmiştir. Tribolojik deneyler oda sıcaklığı, 350°C ve 600°C’de Si₃N₄ toplara karşı yapılmıştır. Oda sıcaklığındaki sürtünme katsayısı değerleri (0.4 - 0.6 arasında), 350°C’de (0.3) ve 600°C’de (0.1) elde edilen değerlerden yüksek olduğu bulunmuştur. 600°C’de 0.1 sürtünme katsayısı değerinin elde edilmesi sebebi araştırıldığında, Raman analizleri ile aşınma izlerinde üç farklı tip gümüş molibdat (Ag₂Mo₄O₁₃, Ag₂Mo₂O₇ ve Ag₂MoO₄) yapılarının olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin doğal yağlayıcı olarak ortaya çıkması, Ag-O bağlarının yükselen sıcaklıklarda zayıflaması sonucu olduğunu belirtmişlerdir.

Ni esaslı kompozitleri (Ag, MoS₂ ve CeO₂ içeren) toz metalurjisi ile üretimini ve oda sıcaklığından 600°C’ye kadar Li ve grubu incelemiştir [92]. Sürtünme katsayısı değerleri, yapıya Ag ilave edilmesiyle oda sıcaklığından 400°C’ye kadar azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir. Fakat 500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda Ag’ün yumuşaması ile bu etkinin ortadan kalktığı görülmüştür. Yapıya CeO₂ ilavesi ile 600°C’de yapılan çalışmalarda sürtünme ve aşınmayı azaltmada olduğunu bulmuşlardır. Ag-MoS₂ Ni esaslı kompozitlere CeO₂ katkılanması ile en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranları elde etmişlerdir.

Taylor ve grubu [93], Sol-Jel yöntemi kullanılarak silisyum, titanyum ve nikel içerikli nano kaplamaların üretimini ve kaplamaların oda sıcaklığı ile 500°C aralığında tribolojik özelliklerini incelemiştir. SiO₂-TiO₂ ve SiO₂/NiO kaplamaların yüksek aşınma oranlarına neden olduğunu belirtirken, TiO₂/NiO kaplamaların ise sürtünme/aşınma özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Bunun sebebi olarak karışık metal oksit NiTiO₃ oluşmasını göstermişlerdir. Özellikle %67TiO₂/%33NiO bileşiminin, oda sıcaklığı ve 500°C’de en iyi sürtünme ve aşınma davranışları gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kim ve grubu ise katı yağlayıcıların (grafit ve Sb₂S₃) otomobil fren balatalarına etkilerini tribolojik açıdan incelemiştir [94]. Fren balatalarında yaygın olarak grafit ve MoS₂ kullanırken Sb₂S₃, ZnS, PbS ve Cu₂S ilave edilmesiyle performans özellikleri iyileşme gösterdiğini belirtmişlerdir. Yapı içinde diğer katkı maddeleri (ZrSiO₄, Ca(OH)₂, BaSO₄ vs.) ile birlikte toplam hacimleri %9’u geçmemek üzere farklı oranlarda grafit ve Sb₂S₃ kullanmışlardır. Katı yağlayıcıların miktarına bağlı

olarak sürtünme katsayısı değerleri sıcaklık, hız, uygulanan yüküle değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bütün fren balatalarında 300°C'ye kadar sürtünme katsayıları yükselme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.10). Fakat 300°C üzerindeki sıcaklıklarda katı yağlayıcı bileşimine göre sürtünme katsayısı değişim gösterdiği tespit etmişlerdir. Grafit yapısında 700°C'ye kadar ağırlık değişimi yok iken, 700-1000°C aralığında oksidasyondan dolayı ağırlık kaybı olduğu belirtilmiştir. Sb₂S₃, 300-450°C arasında hava ortamında ısıtıldığında ağırlık kaybı olduğu fakat 550°C'den 600°C'ye kadar ağırlık artışı olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi olarak, Sb₂O₃ veya Sb₂O₅'in uçucu olması ile Sb₂O₃ veya Sb₂O₅'in 300-450°C aynı şekillerini korumaları ve 570°C'de Sb₂O₄ içinde tekrar okside olmaları biçiminde açıklamışlardır. Fren balatalarında deneyler (basınca, hıza ve sıcaklığa bağlı) sonucunda en uygun bileşimin %6 grafit +%3 Sb₂S₃ olduğu görülmüştür [94].

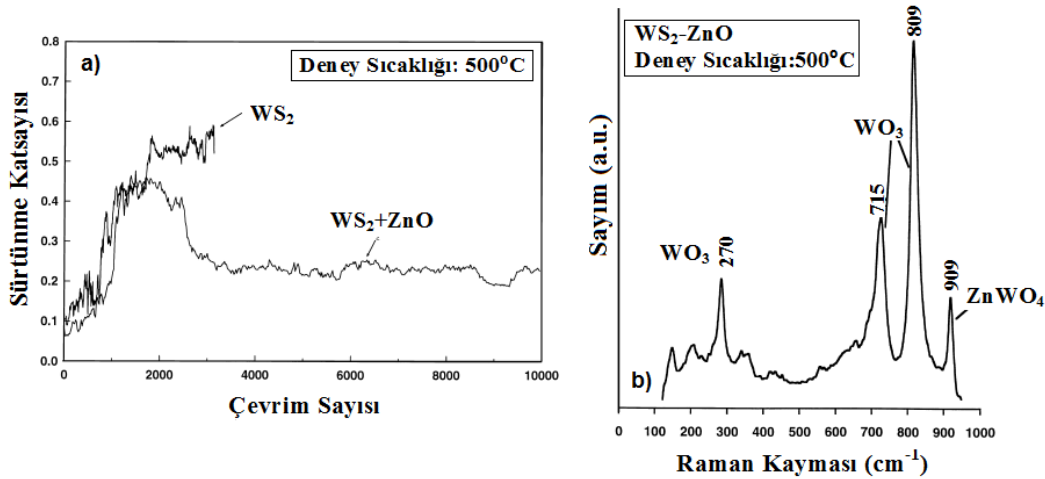


Şekil 3.10 : Farklı içerikli katı yağlayıcıların (grafit ve Sb₂S₃) disk sıcaklığına bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [94].

Pb-Mo-S katı yağlayıcı kaplamaların aşınma davranışlarını Wahl ve grubu incelemişlerdir [95]. Çelik ve Si numuneler üzerine iyon demeti ile kaplamalar yapılmıştır. Pb-Mo-S kaplamaların önemli bir biçimde aşınma dayanımlarının olduğu tespit edilmiştir. Kaplamaların aşınma deneyleri ardından yapılan mikro Raman incelemelerinde çeşitli çevrim sayılarında (9 çevrim sayısı da dahil olmak üzere) MoS₂ tespit edilmiştir. Aşınma mekanizmasının iki kademedden oluştuğunu açıklamışlardır. MoS₂'nin ilk olarak kaplama yüzeyinde değişimi gerçekleşmiş olduğu ardından tabaka tabaka MoS₂ uzaklaştığını tespit etmişlerdir. Pb-Mo-S

kaplamaların uzun süre dayanım özellikleri gösterdiğinden, kaplamaların aşınmalarını azaltıcı yönde olumlu etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir.

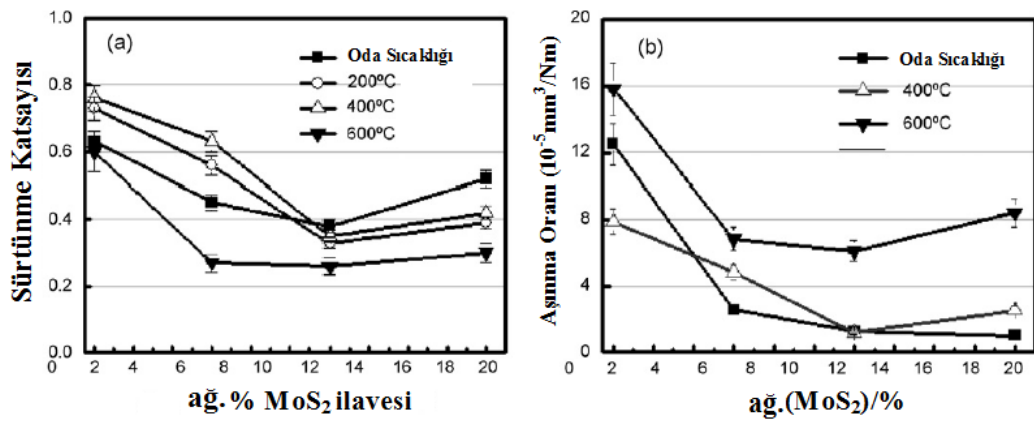
WS₂ yapı içine ZnO katkılanması ile oluşturulan kompozit kaplamaların tribolojik özelliklerini 25-500°C arasında Prasad ve grubu incelemişlerdir [96]. WS₂-ZnO nanokompozitlerin sürtünme katsayısı, saf WS₂ ile karşılaştırıldığında, farklı sıcaklıklarda (300°C ve 500°C) azalma gösterdiği belirtilmiştir. Saf WS₂ 500°C'de gerçekleştirilen tribolojik deneylerde olumlu sonuç sağlamazken, WS₂-ZnO nanokompozitlerinin 500°C'de sürtünme katsayısı değeri 0.22 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.11-a). Bunun nedeni olarak da tribokimyasal bileşimde ZnWO₄'ün bulunması ile sürtünme katsayısını değeri üzerinde olumlu etki yaptığını belirtmişlerdir. WS₂-ZnO nanokompozitlerinin katı yağlayıcı olarak geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilineceğini belirtmişlerdir. Ayrıca WS₂ yapısı içinde nanokristalin ZnO bulunması çatlak yayılmasını engelleyici bir etki yaptığı ve bunun sonucunda da tribolojik davranış üzerinde iyi yönde etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Raman incelemelerinde ise WO₃ (270, 715, 809 cm⁻¹) ile ZnWO₄'ün (909 cm⁻¹) birlikte bulunduğu tespit edilmesiyle, bu oksit karışımının sürtünme katsayısı değerini azaltıcı yönde olumlu etki yaptığı bahsedilmiştir (Şekil 3.11-b).



Şekil 3.11 : WS₂-ZnO kaplamaların 500°C deney sıcaklığındaki tribolojik özellikleri a) WS₂ ile karşılaştırmalı sürtünme katsayıları, b) Aşınma izlerinden alınan Raman analizleri [96].

Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS₂ yapısı içine farklı oranlarda MoS₂ (ağ.% 6-20 arasında) ilavesi ile toz metalurjisi yöntemiyle üretimini ve oda sıcaklığından 600°C'ye kadar tribolojik özelliklerin pin üzeri disk deneyleri ile incelenmesini Li ve grubu gerçekleştirmişlerdir [97]. Tribolojik uygulamalar açısından yapı içine ağ.%12 MoS₂

ilavesi ile en düşük sürtünme katsayısı değerlerini (0.2 ve 0.4 arasında) oda sıcaklığından 600°C'ye kadar ulaşılmıştır. Aşınma oranları bakımından yapı içinde çok düşük veya çok yüksek oranlarda MoS₂ olması olumlu etki yapmadığı tespit edilmiştir. Yapıya farklı oranlarda ağ.% MoS₂ ilavesi ile sıcaklığa bağlı olarak Al₂O₃'e karşı, 50N yük altında ve 0.8 m/s döndürme hızında elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değişimi Şekil 3.12'de verilmiştir. Ayrıca Ni-Cr-W-Al-Ti-ağ.%12 MoS₂ yapılar artan yük ile hızlarda aşınma deneyleri yapılmıştır ve sülfidler bu artış ile birlikte yumuşama gösterdiğinden bahsetmişlerdir. Temas yüzeyindeki sıcaklık, krom sülfidin ergime sıcaklığını aşarsa, sülfid ergimeye başlamasıyla yağlayıcı olarak ana rolü oynayacağını belirtmişlerdir. Yükselen sıcaklıklarla beraber Cr_xS_y bileşiminin karşıt yüzeye transferi ile yağlayıcılık özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Yükselen sıcaklıklarda sürtünme katsayısı ile aşınma oranları arasında ters orantı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta, düşük sürtünme katsayısı elde edilirken yüksek aşınma oranları sülfidin tüketimi ile ilişkilidir. Düşük ergime sıcaklığına sahip sülfidler yüksek sıcaklıklarda erimekte ve böylece sürtünme katsayısını azaltmakta fakat aşınma kayıplarını arttırdığını açıklamışlardır. Nikel, krom ve sülfidlerin bir arada bulunması sürtünme katsayısını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Karşıt yüzey olarak kullanılan Al₂O₃ pin temas yüzeylerinde WO₃, Cr₃S₄ ve NiMoO₄ tespit edilmesi bu oksit karışımının pin yüzeylerinde yağlayıcılık özellik göstermesini ve böylece sürtünme katsayısını azaltıcı yönde davranış sağladığını belirtmişlerdir [97].

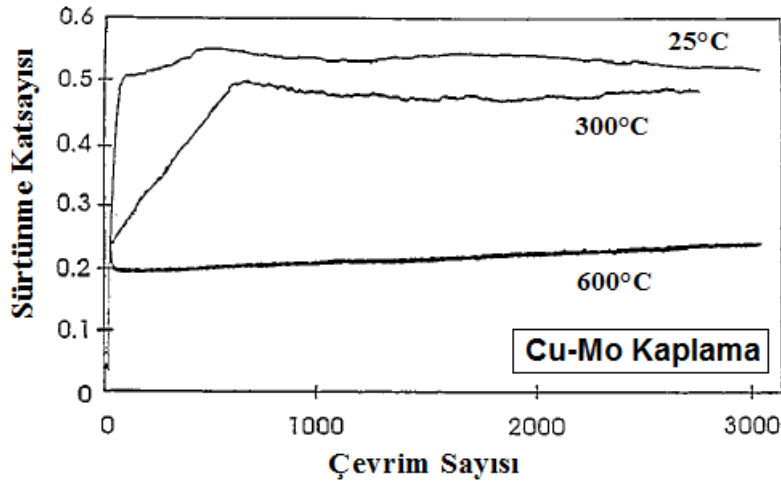


Şekil 3.12 : Ni-Cr-W-Al-Ti-MoS₂ yapısı içine farklı oranlarda ağ.% MoS₂ ilavesi ile sıcaklığa bağlı a) sürtünme katsayısı, b) aşınma oranları değişimleri [97].

Cu-Mo kaplamaları, alümina numuneler üzerinde iyon destekli kaplama yöntemiyle üretimleri ile 25-650°C arasında kaplamaların tribolojik davranışlarını Wahl ve

grubu incelemiştirler [98]. Artan sıcaklıkla beraber sürtünme katsayısı değerlerinin yaklaşık olarak 0.5'den 0.2'ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Artan sıcaklıklarda (~530°C) aşınma izlerinde CuMoO_4 ve MoO_3 oksit karışımların birlikte tespit edilmesi sürtünme katsayısı değerini azaltıcı yönde olumlu etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Sürtünme katsayısı değerinin azalma sebebi olarak, oluşan oksitlerde sünek-gevrek sıcaklığı üzerinde malzemelerde meydana gelen yumuşamalardan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Oksitlerin sünek-gevrek sıcaklığının üzerinde yumuşadığı bilinmektedir ve oksitlerin yumuşama sıcaklıkları yaklaşık olarak $0.4-0.7 T_m$ 'dir (T_m , Kelvin cinsinden ergime sıcaklığını göstermektedir). Cu ve Mo içeren kaplamalarda oluşan CuMoO_4 ve MoO_3 oksit karışımların yaklaşık 800°C civarında T_m değerine sahiptirler. Bu bakımdan 200-550°C aralığında oksit yapısının yumuşaması beklenildiğini belirtmişlerdir. Cu-Mo kaplamalarda artan sıcaklıklarda elde edilen sürtünme katsayıları değerleri bu öngörüye desteklediğini tespit etmişlerdir [98]. Cu-Mo kaplamaların artan sıcaklıklarla ilgili sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 3.13'de gösterilmiştir.

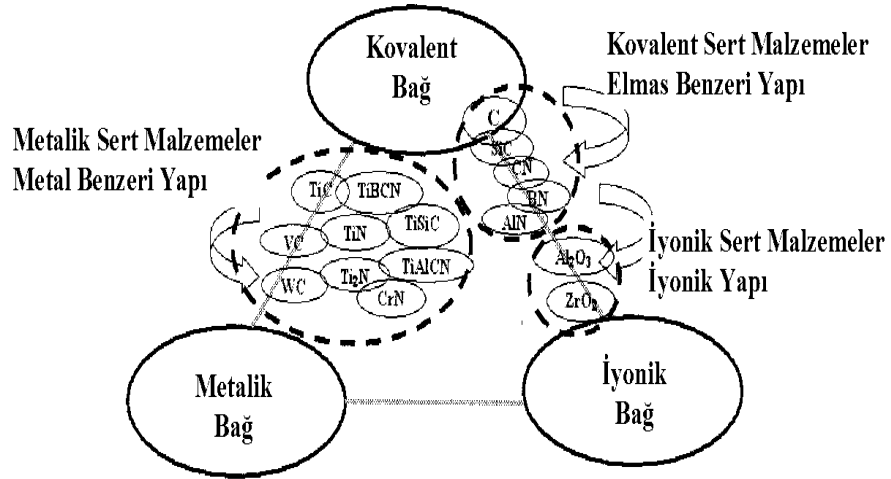


Şekil 3.13 : Cu-Mo kaplamalarda sıcaklığa bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [98].

4. NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Malzemelerde, bir taneyi oluşturan atomların çoğu tane sınırları yerine tanenin içinde yer almaktadır. Malzemelerin plastik deformasyonunda etkili olan mekanizma dislokasyon hareketleridir.

Malzemelerin tane boyutları 10 nm'nin altına düşürülüp nanometre mertebesine ulaşıldığında yeni özellikler elde edilebilmektedir. Malzemelerin manyetik, elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde büyük oranda değişimler gözlenebileceği gibi nanokristalin yapılarla yeni özellikler kazanmaları da mümkündür. Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin kovalent, metalik ve iyonik bağların değişimine göre özellikleri değişim göstermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Nanokompozit kaplamalardaki sert malzemelerin bağ yapıları ilişkisi [99].

Kovalent bağlı yapılarda yüksek sertlik değeri ve yüksek sıcaklık dayanımı, metalik bağlarda iyi yapışma ve tokluk değerleri, iyonik bağlarda ise iyi kararlılık ve dengeye ulaşılabilir [99].

Tane sınırlarındaki atomların, tane içindekilerden fazla olması sebebiyle tane sınırları malzemenin özelliklerinde belirleyicidir. Bu durumda tane sınırları dislokasyonların ilerlemesini engellemektedir. Burada dislokasyon hareketlerinin yerini tane sınırlarının kayması almaktadır. Bu değişimler nanokristalin yapıdaki malzemelerin özelliklerindeki değişimin nedenleridir.

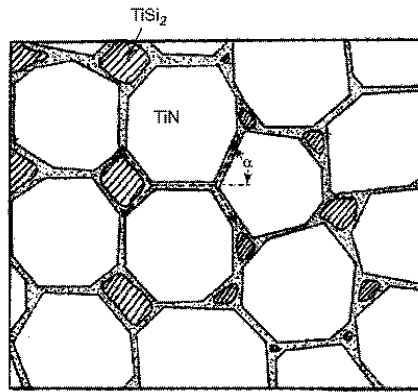
Nanokompozit kaplamalarda nasıl çok yüksek sertlik değerlerine ve mukavemete sahip olduğunu Hall-Petch etkisi ile açıklanmaktadır.

Nanokompozitler, ince amorf matriks içerisine gömülmüş nanokristallerden oluşmaktadır. Bu yapı, bir fazın ikinci bir fazın tane sınırlarına segregasyonu ile oluşmaktadır. Bu segregasyon tanelerin büyümesini engellemekte ve nanokristalin yapı oluşmaktadır. Bazen amorf matriks yerine yine nanokristalin faz söz konusu olabilmektedir. Genellikle bu tip çok fazlı malzemeler kompozit oluşturan her bir faza göre daha yüksek sertliğe ve tokluğa sahiptir. Kristaller arasındaki amorf yapının çatlak oluşumuna ve yayılmasına karşı güçlü bir engel oluşturmasına, yüksek sertlik değerlerinin sebep olduğu düşünülmektedir [100].

Nanokompozit kaplamaların ana özellikleri şunlardır:

- Nanokompozit kaplamaların oluşumunda ve gelişiminde, sınır bölgeler atomik düzenlemede önemli bir rol oynarlar.
- Nanofaz bölgelerinin boyutları, malzemenin özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır.
- Tane sınırları, dislokasyon hareketini engeller ve belirleyici deformasyon mekanizması tane sınırlarının kayması olmaktadır.
- Tane boyutu küçüldükçe metallerin mukavemeti artarken, seramiklerinki azalır [49].
- Nanokristalin taneler, amorf matrikse gömülüdür [99, 101].

Nanokompozit nc-TiN/a-Si₃N₄/a- & nc-TiSi₂ yapısının şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Nanokompozit malzemenin şematik gösterimi [99].

Amorf Si_3N_4 yapı içinde TiN nanokristalleri yerleşmiştir. Ayrıca tane sınırlarında amorf TiSi_2 ve kristalin TiSi_2 bulunmaktadır. TiN kristalin tane boyutu yaklaşık olarak 3-4 nm ve kristaller ile 1 nm'dan az bir mesafe ile ayrılmaktadır. Bu sistem içinde çok yüksek sertlik değerlerine (100 GPa) ulaşılabilir [99].

Nanokompozit kaplamaların üretimi ile ilgili iki tür yaklaşım bulunmaktadır:

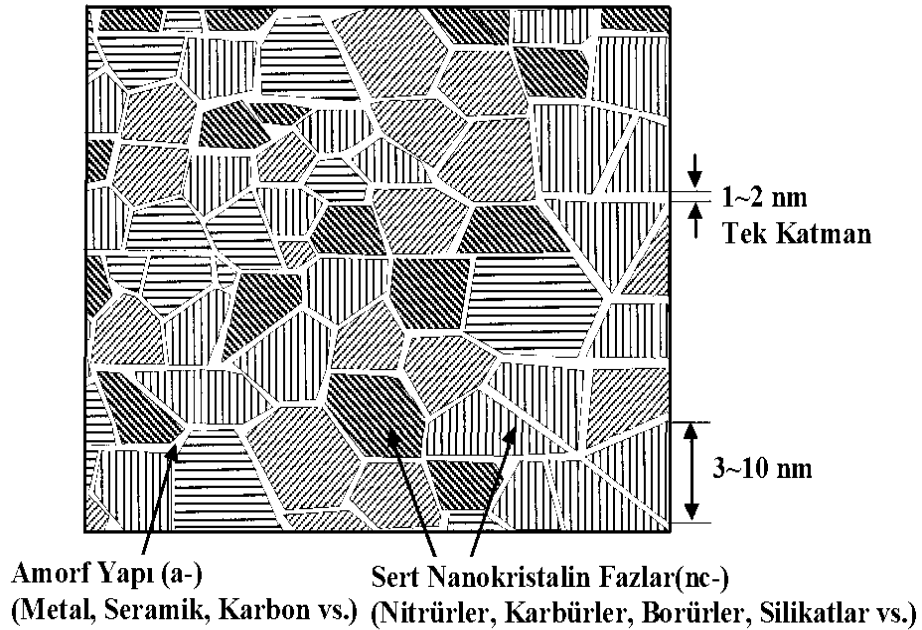
1) Musil'in yaklaşımı (nc-MeN/metal)

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

2) Veprek'in yaklaşımı (nc-MeN/nitrür)

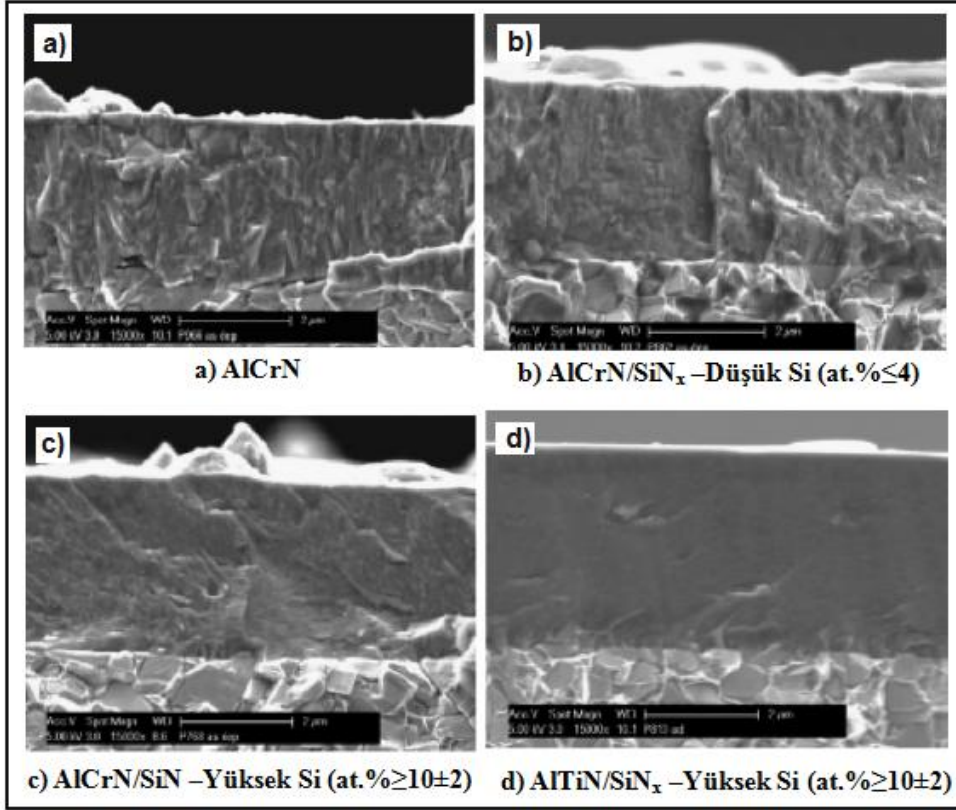
- Kompoziti oluşturan iki fazdan biri kristalin diğer faz ise amorf yapıdadır (Şekil 4.3).
- Kristalin fazda kristalografik olarak güçlü bir yönelme söz konusudur [99].

Veprek nanokristalin tanelerin 3~10 nm olması gerektiğini ve amorf fazda 1~2 nm ara ile bulunmaları belirtmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Veprek yaklaşımı nanokompozit yapı içeriği gösterimi [99].

Çeşitli kaplamaların kesit morfolojileri incelemeleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



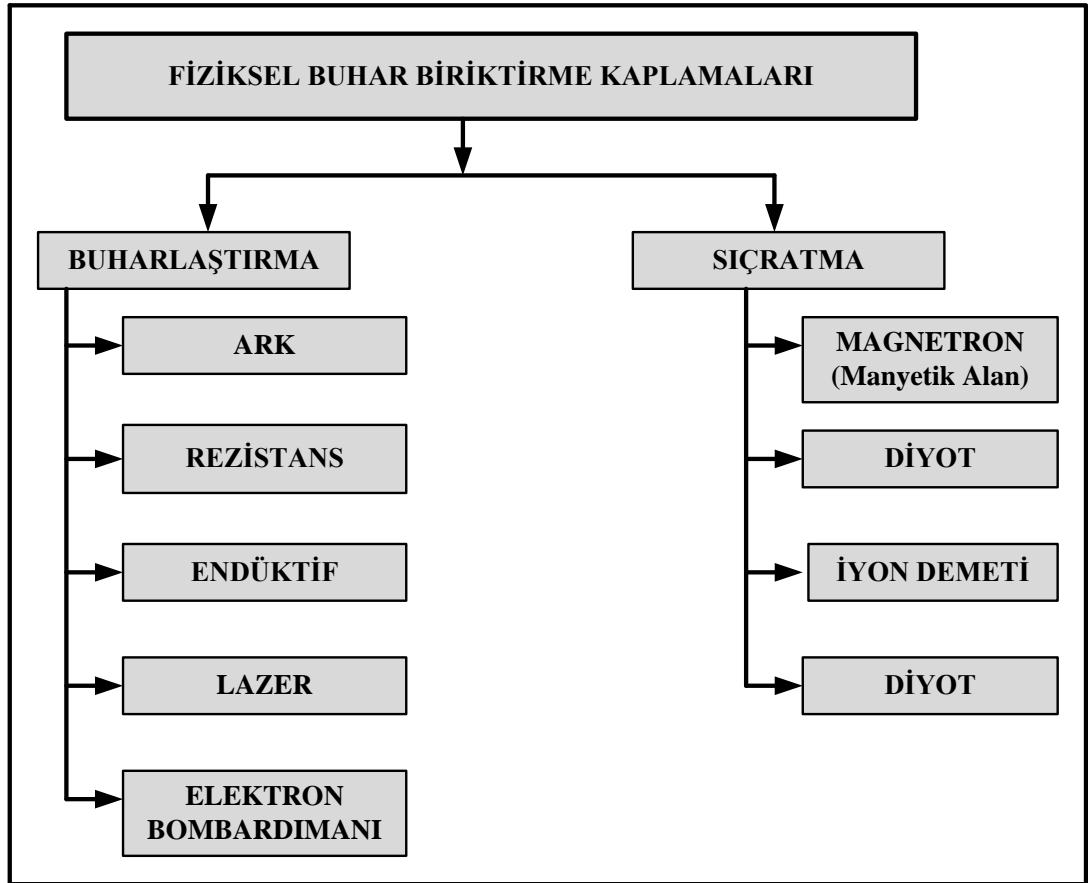
Şekil 4.4 : $(Al_{1-x}Cr_x)N$ kaplamalarına Si ilavesi ile morfoloji incelemeleri nc- $(Al_{1-x}Cr_x)N/a-Si_3N_4$ ve nc- $(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si_3N_4$ nanokompozitleri [102].

Nanokompozit yapıları kaplamalar konvansiyonel olarak kullanılan kaplamalar ile karşılaştırıldığında daha yoğun bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Nanokaplamalar, taneler arasındaki yüksek kohezif kuvvetler ile tribolojik uygulamalarda üstün dayanım özellikleri göstermektedirler. Ayrıca bu kaplamalar, kırılma mukavemetlerinin yüksek olmasıyla çatlak oluşumuna karşı dayanıklıdır. Normal kaplamalarda görülen kolonsal yapıların, kolonlar arası bağların zayıf olması nedeniyle kolay kırılma meydana gelebilme olasılığı vardır. Fakat nanokompozit kaplamalarda taneler çok küçük olduğundan tanelerin kırılması oldukça güç olmaktadır [99-104].

5. SERT SERAMİK ve NANOKOMPOZİT YAPILI KAPLAMALARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN FBB YÖNTEMLERİ

Kaplama yöntemleri temel olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (KBB) ile fiziksel buhar biriktirme (FBB) olarak iki ana gruba ayrılır. Tez kapsamında yapılan kaplamaların üretiminde, çeşitli FBB yöntemleri kullanılmıştır.

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemlerinden manyetik alanda sıçratma, katodik ark, katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemleri öne çıkmaktadır. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri buharlaştırma ve sıçratma olarak iki ana gruba ayrılır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 : Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri [105].

Tez kapsamında gerçekleştirilen kaplamaların üretimi, Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama türüne uygun olarak manyetik alanda

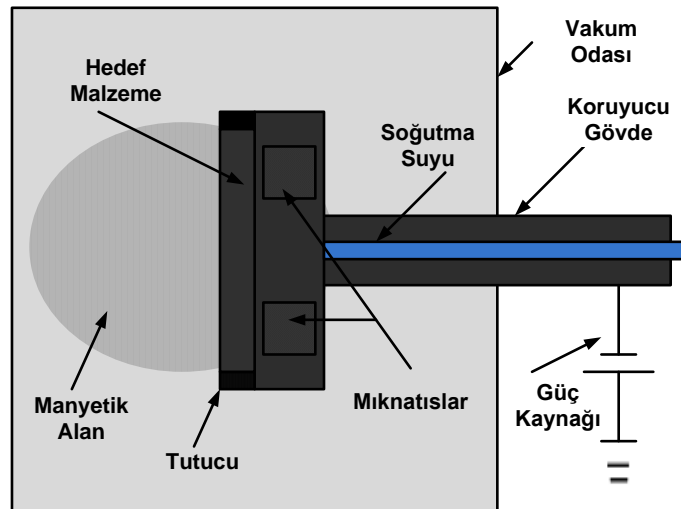
sıçratma (Re-N ve W-Re-N kaplamalar), katodik ark (Re-Mo-N, Al-Ti-N, Cr-N kaplamalar) ve hibrit (Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N ve Cr-Re-N kaplamalar) kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Tüm kaplamalar N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir.

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) sistemi, vakum ortamında bulunan malzemelerin buharlaştırılarak ve/veya sıçratma ile atomların yüzeyden koparılmasıyla kaplanacak olan taban malzeme yüzeylerine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi işlemine dayanmaktadır. Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri ile yapılan kaplamalar farklı üstün özellikleri ile kaplama teknolojilerinde geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu yöntem ile yapılan kaplamalarda biriktirme hızı aralığı geniş olduğu için yüksek hızda kaplamalar yapılabilmektedir.

5.1 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Manyetik alanda sıçratma yöntemi, Fiziksel Buhar Biriktirme sistemleri arasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Plazma kullanılarak yapılan sıçratma yöntemlerinin temel amacı katottan çıkan elektronların anot yüzeyine doğru yol alırken ortamdaki gaz atomları ile çarpışarak iyonizasyonu sağlamaktır.

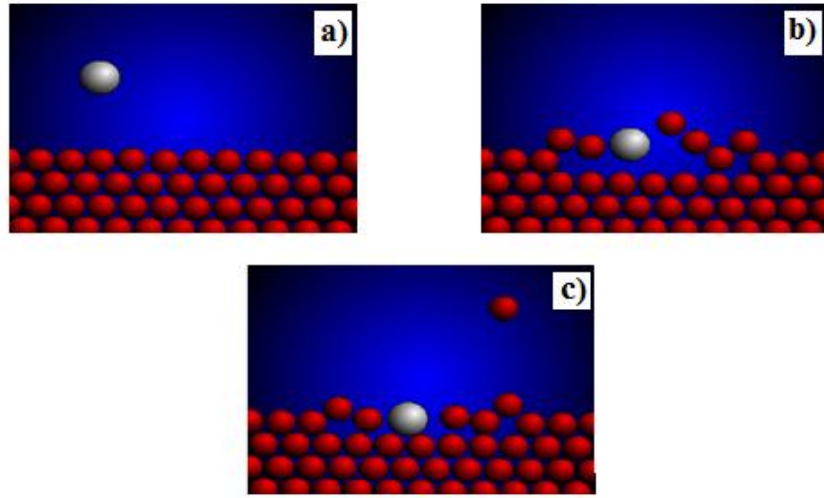
İyonizasyonun katot yüzeyine yakın bölgelerde olması sıçratma verimini artıracaktır. Katot malzemesi arkasına yerleştirilen mıknatıs veya elektro mıknatıslar sayesinde yaratılan manyetik alan elektronların yollarını değiştirmekte ve çarpışmaların daha çok katot yüzeyine yakın yerlerde olmasını sağlamaktadır. Manyetik alanda sıçratma sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 : Manyetik alanda sıçratma sisteminin şematik olarak gösterimi.

Manyetik alanda sıçratma sistemi diğer FBB sıçratma yöntemlerinden farklı olarak; sıçratma verimini ve biriktirme hızını artırmak için hedef malzeme üzerinde ve vakum odası içinde manyetik alanlar yaratılmıştır.

Vakum odasında yaratılan manyetik alanlar yardımı ile sıçrayan atomlar yönlendirilebilmektedir. Bu nedenle büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında düzgün bir kaplama kalınlığı elde edilmesi sağlanabilir. Manyetik alanda sıçratma sisteminde hedef atomun saçılması Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 : Manyetik alan sıçratma sisteminde hedef atomun saçılması [106].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedefe çarpan elektronlar, ikincil elektronların da saçılmasına neden olur. Oluşan ikincil elektronlar plazmanın sürekliliğini sağlamakta etkilidir. Bu yöntemin başlıca dezavantajları kaplama hızının yavaş olması, plazmanın iyonizasyonun düşük olması ve taban malzemesinin aşırı ısınması olarak belirtilebilir. Dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma sisteminin geliştirilmesi ile bu dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır.

Manyetik alanda sıçratma sisteminde mıktanıslar, bir kutubu merkezde diğeri ise çevrede olacak şekilde yerleştirilmektedir. Böylece sistem içinde iyonize elektron atom çarpışma ihtimali artırılır. İyonizasyonun verimliliğini artırarak daha yoğun bir plazma alanı oluşturarak, hedefe olan iyon bombardımanı ve sıçratma miktarı artarak, kaplama hızını artırır. Artan iyonizasyon verimliliği ile daha düşük basınç ve voltaj değerlerinde de çalışılmasına olanak verir.

Konvansiyonel (dengeli) ve dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemleri arasındaki fark çok küçük olmasına rağmen hedef malzeme önünde oluşturulan plazmanın

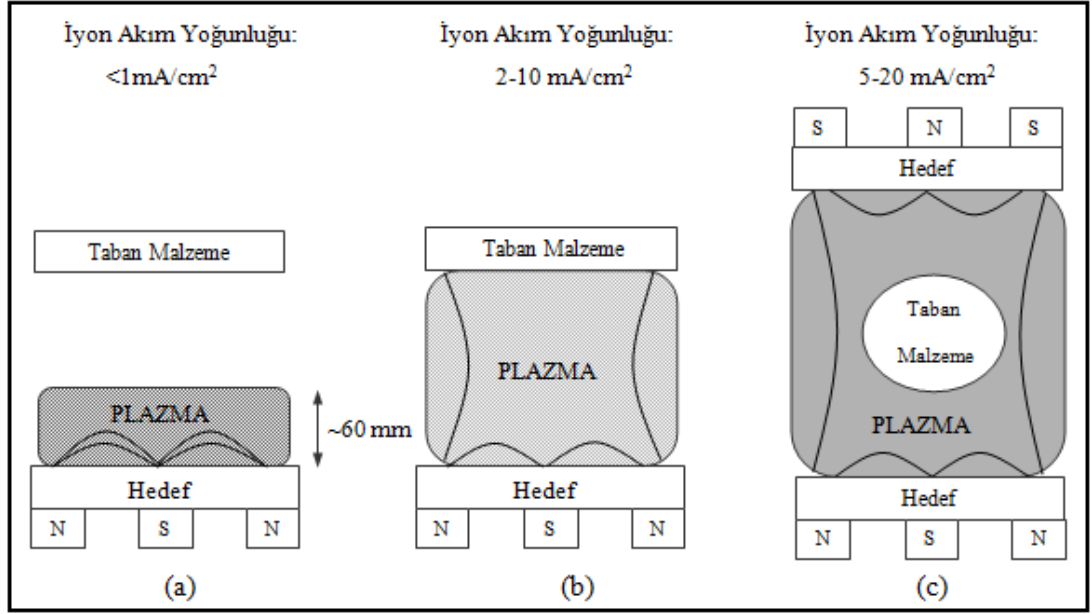
kapanma şeklindeki farklılık nedeni ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Konvansiyonel sistemde plazma hedef bölgesine çok yakındır ve sistemdeki yoğun plazma yaklaşık 60 mm ile sınırlı bir bölgede yer almaktadır. Bu mesafenin uzağında yer alan taban malzemede oluşacak kaplamaların yapı özellikleri farklı olacaktır ve iyon akım yoğunluğu 1 mA/cm^2 'nin altında kalması durumunda yapının gelişmesi için yetersiz olacaktır. Sıçrayan iyonların enerjilerini artırmak, taban malzemeye uygulanan negatif potansiyel ile sağlanır. Fakat yapıdaki hataları ve iç gerilmeleri artırarak kaplama özellikleri de etkilenmektedir. Bu yöntem ile büyük ve karmaşık yapıları malzemelerin kaplanması zor olmaktadır [107].

Dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yönteminde daha yüksek iyon akım yoğunluğu olduğu için genellikle dış mıknatısın gücü merkezdekine göre artırılır. Böylelikle tüm alan çizgileri iki mıknatıs arasında kapanmamış olur ve plazma hedef malzemeye yakın bölgede sınırlı kalmamaktadır. Uygulamada negatif potansiyelle ihtiyaç duyulmadan yüksek iyon akımı sağlanır. Teknolojinin endüstriyel alanda kullanımını yaygınlaştırmak için çoklu manyetik alanda sıçratma sistemleri geliştirilmiştir.

Darbeli manyetik alanda sıçratma sistemi ile yalıtkan kaplamaların yapılması mümkün olmaktadır. Kaplama hızının yavaşlığı ve sistemin karmaşıklığı nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın değildir. Sistemde güç kaynağı olarak radyo frekansı (RF) kullanılması ile yalıtkan hedefle kaplama yapılabilmektedir.

Darbeli manyetik alanda sıçratma sistemiyle reaktif sıçratmada güç kaynağına zarar verebilecek arkın oluşmasını engellemek için iyi bir yöntemdir. Bu sistemde alternatif akım uygulamaları da bulunurken güç kaynağı olarak doğru akım kullanılmaktadır. Darbeli akım sistemi, tek kutuplu ve çift kutuplu olmak üzere iki farklı çalışma biçiminde uygulanabilmektedir [107].

Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak oluşturulan plazma bölgeleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 : Farklı manyetik alanda sıçratma yöntemleri kullanılarak oluşturulan plazma bölgeleri a) konvansiyonel (dengeli), b) dengelenmemiş, c) kapalı alan dengelenmemiş sistem [108].

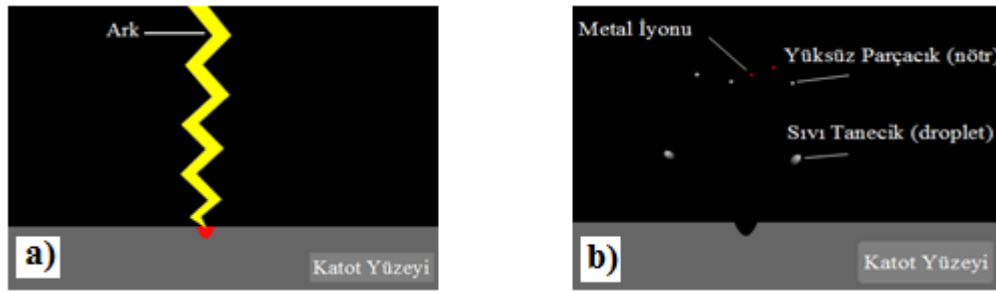
Geliştirilen çoklu manyetik alanda sıçratma sistemlerinde alan çizgilerinin mıknatıslar arasında kapanmasından dolayı vakum haznesi yüzeyine çarparak kaybedilen ikincil elektronların sayısı azaltılmakta ve böylelikle daha yoğun bir plazma alanı sağlanmaktadır [108].

5.2 Katodik Ark Kaplama Yöntemi

Katodik ark kaplama yöntemi ile buhar fazının elde edildiği Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) sistemi, diğer FBB teknikleri arasında endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Katodik ark yönteminde buharlaştırılarak kaplanacak olan malzeme vakum haznesinde katot olarak ve kaplanacak olan taban malzeme de anot olarak yerleştirilir. Kaplama işleminin temel prensibi yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerine tetikleme yapılarak ark oluşturulmasına dayanır. Katot üzerinde tetikleme ile oluşturulan arkin olduğu noktalar sabit değildir ve katot yüzeyinde hızla yer değiştirerek katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, yüksek elektron yoğunluğuna sahip katot önündeki bölgede çarpışmalar sonucu iyonize olurlar ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar [109].

Katodik ark ile üretilen kaplamalarda uygun mikro yapıya ve çok yüksek yapışma özelliğine sahip kaplama yüzeylerine ulaşılabilmektedir. Katodik ark kaplama yönteminin temel dezavantajı ise metal kaynağından çıkan makro sıvı parçacıkların (droplet), kaplama yüzeyinde kaplamanın kalitesini düşüren makro tanecikler oluşturma riskidir. Makro sıvı taneciklerin (droplet) sayısını etkileyen en önemli etkenler ark akımı, kaplama süresi, taban malzeme yüzeyi ile katot arası mesafe ve açı, azot kısmi basıncı, taban malzemeye uygulanan bias voltajı olarak belirtilebilir[107]. Katodik ark FBB sisteminde katot yüzeyinde oluşan etkileşim Şekil 5.5’de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 : Katodik ark Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminde katot yüzeyinde oluşan etkileşim a) ark oluşumu, b) metal iyonlarının saçılması [110].

Katodik ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) sisteminin avantajları şunlardır;

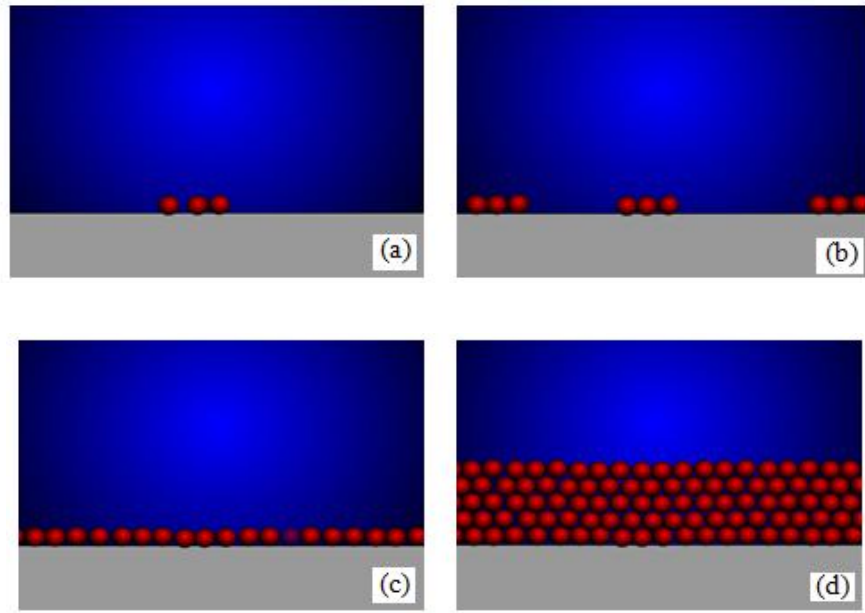
- Biriktirme hızı, sıçratma yöntemine göre daha fazladır.
- Bu yöntem ile iletken malzemeler yüksek verimlilikle buharlaştırılabilir.
- Sıçratma yöntemine göre daha geniş kaplama yüzeyleri elde etmek mümkündür.
- Katodun katı fazdan buhar fazına direkt olarak geçebilmesidir.
- Uygun taban malzemesi ile kaplamanın yapışabilirliğinin iyi olmasıdır.
- Katot malzemesi uzun süre kullanılabilir.
- Sistemin ilk yatırım maliyeti sıçratma yöntemlerine göre daha ucuzdur.

Katodik ark sistemleri uygulanan akıma göre, sürekli (DC) ve darbeli (pulsed) olarak iki ana gruba ayrılırlar. Endüstride DC katodik ark sistemleri, yüksek biriktirme hızlarından dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntem ise yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş olarak ikiye ayrılır. Yönlendirilmiş katodik ark sisteminde katodun

arkasında yerleştirilmiş olan bobinler vasıtasıyla manyetik alan değiştirilerek katodun yüzeyinin ve oluşan arkın kontrolü yapılabilir. Böylece bu yöntem, taban malzeme yüzeylerinde makro sıvı parçacıklarının miktarını en aza indirme olanağını sağlar. Yönlendirilmemiş katodik ark sistemlerinde ise makro sıvı parçacıkların sayısının, büyüklüklerinin ve yoğunluklarının taban malzeme üzerinde oluşturabileceği yüzey pürüzlüklerinin kontrol edilmesini sınırlamasıdır.

Darbeli katodik ark sistemlerinin, DC katodik ark sistemlerinden farkı oluşan arkın kesik kesik olmasıdır. Böylece katodun aşırı ısınmasının önüne geçilirken, biriktirme hızlarının yavaş olması nedeniyle de kaplama kalitesinde farklıklar olmaktadır [111-115].

Katodik ark sisteminde, taban yüzeyinde oluşan tabaka büyümesinin şematik gösterimi Şekil 5.6'da verilmiştir.



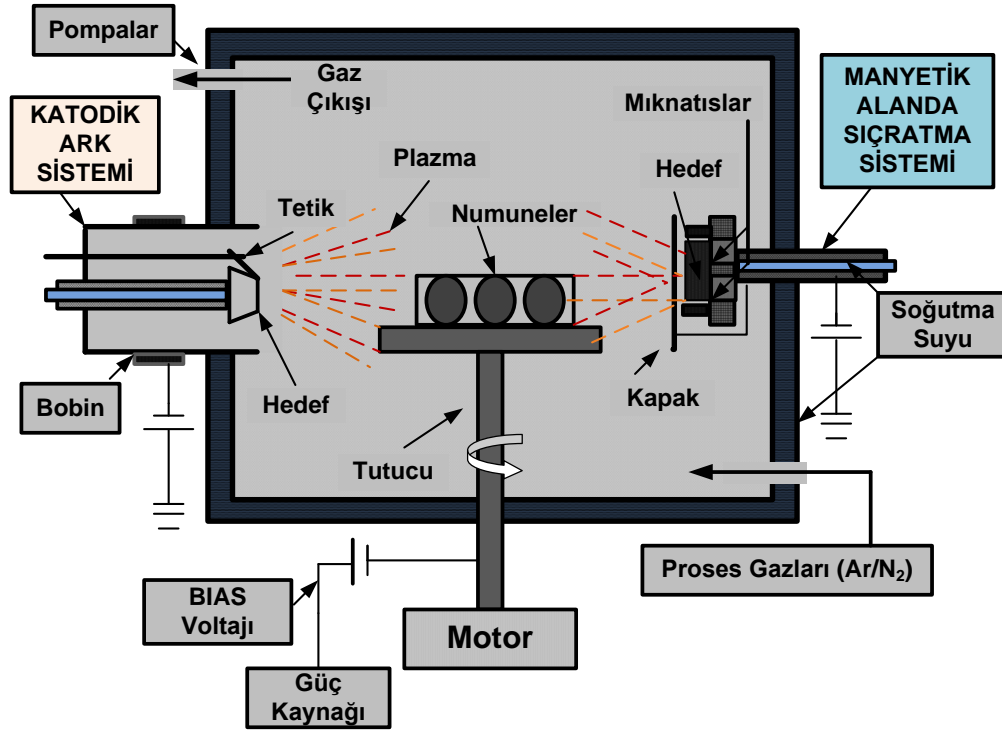
Şekil 5.6 : Kaplama sırasında taban malzeme üzerinde tabaka büyümesi [116].

Birikme sırasında sadece taban malzemesinin yüzey serbest enerjisi değil ara yüzey serbest enerjisi ve film yüzey serbest enerjisi de etkili olmaktadır. Yüzey difüzyonunun yeterli olduğu durumlarda yüzeydeki atomlar yüzey serbest enerjisini düşürmek için yeniden düzenlenebilirler.

5.3 Hibrit Kaplama Yöntemleri

Hibrit kaplama yöntemi ile çeşitli yapıların üretiminde, daha önceden belirttiğimiz kaplama yöntemlerinin birbirlerine göre üstün olduğu noktalardan daha iyi faydalanmak için iki ya da daha fazla kaplama sistemi birleştirilerek kullanılabilir. Bu yöntemlere hibrit kaplama yöntemleri olarak adlandırılır.

Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7 : Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.

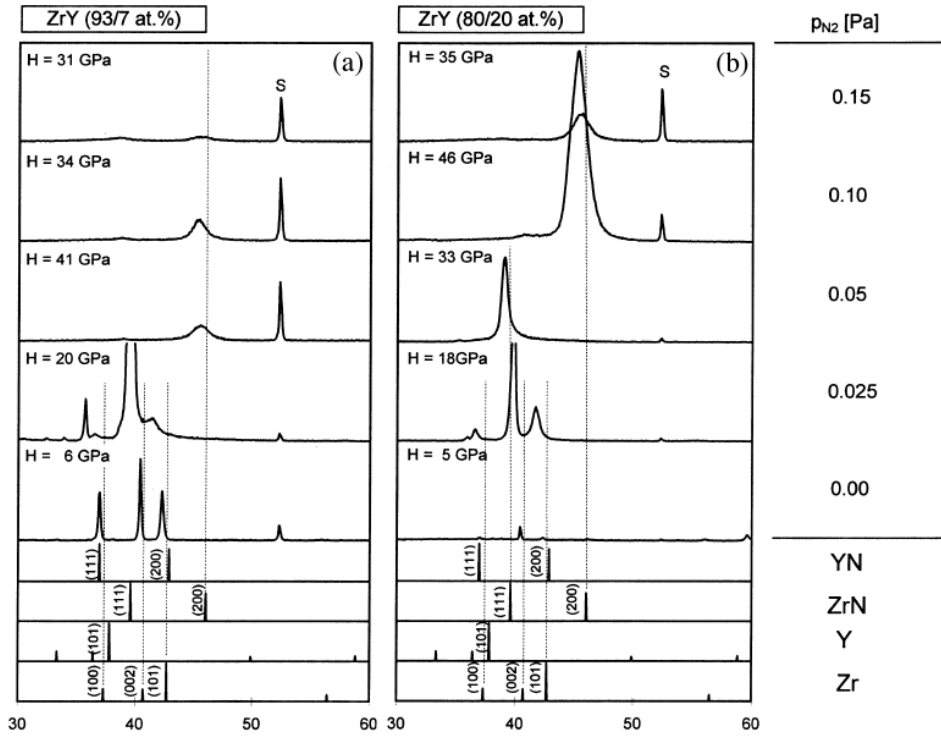
Hibrit kaplama yöntemlerinde, buharlaştırılacak malzemenin kullanılan buharlaştırma sistemine farklılığı nedeniyle iki veya daha fazla buharlaştırma kaynağı kullanılarak farklı bileşim ve özelliklere sahip (oksit-nitrür-metal gibi) çok bileşenli kaplamaların üretimi mümkün olmaktadır. Katodik ark ile manyetik alanda sistemlerinin beraber kullanıldığı hibrit kaplamalarda, biriktirme hızlarının farkından dolayı katodik ark ile oluşturulan ana yapının içine manyetik alanda sıçratma ile daha az oranlı ikinci bileşenin yapıya gönderilmesi daha uygun olmaktadır.

Nanokompozit kaplamaların üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde literatürde çok farklı hibrit kaplama yöntemleri bulunmuştur. Hibrit kaplama yöntemleri ile üretilen kaplamalar, üstün tribolojik özelliklere sahip olmaktadır. Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama sistemi, endüstride kullanım açısından kaplama hızları, istenilen bileşimi oluşturmanın ve kullanılabilirliğinin kolaylığı gibi çeşitli avantajlarından dolayı geniş alanda tercih edilmektedir [117]. Hibrit kaplama yöntemi kullanılarak ve nanokompozit yapıları kaplamalar ile ilgili literatür araştırmalarından elde edilen çeşitli sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Co-Ti-N nanokompozit kaplamaların reaktif ark kullanılarak üretimini Chen ve grubu yapmıştır [46]. Nanokompozit kaplamaların manyetik özelliklerini incelemişlerdir. N₂ kısmi basıncının, yapı ve manyetik özellikleri üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Manyetik özelliklerin iyileştirilmesi için özellikle 400°C’de tavlama yapılması ile birlikte faz ayrışması sonucu Co-TiN yapısının oluştuğunu böylece oluşan yapının kuvvetli bir manyetik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Sert nanokompozit Zr-Y-N kaplamaların üretimi ile kaplamaların sertlik ve mekanik özelliklerini Musil ve Polakova araştırmışlardır [47]. Kaplamalar manyetik alanda sıçratma yöntemi ile iki farklı hedef (at.% Zr₈₀Y₂₀ ve Zr₉₃Y₇) ile N₂ ve Ar atmosferinde yapılmıştır. Yapı içine N₂ ilavesi ile ZrY alaşımının mekanik özellikleri belirgin bir şekilde değişim göstermektedir. Zr₈₀Y₂₀ katot kullanılarak yapılan ZrY kaplaması, N₂ atmosferinde yapılmadan önce sertlik değeri 5 GPa iken N₂ kısmi basıncına bağlı olarak sertlik değeri 46 GPa’ya kadar yükseldiğini belirtmişlerdir. Kaplama yapısının özellikleri açısından azot basıncının kritik bir rol oynadığı tespit edilmiştir.

Kaplamaların sertlik değerleri ile faz yapısının, farklı ZrY hedef bileşimine ve N₂ kısmi basıncına bağlı olarak XRD incelemelerinde değişim Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 : Farklı ZrY hedef bileşimine ve N₂ kısmi basıncına bağlı olarak kaplamaların sertlik değerleri ile faz yapısının değişimi [47].

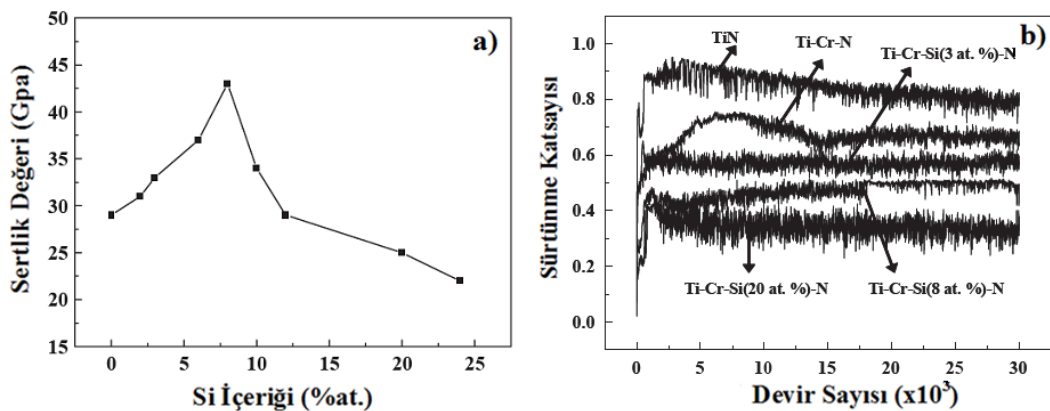
Sert ve çok sert Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalar dengesiz reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretimi Zeman, Musil ve grubu ile gerçekleştirilmiştir [48]. Manyetik alanda sıçratma yönteminde, katot malzemesi olarak Zr₆₂Cu₃₈ (at.%) kullanılmıştır ve kaplamalar Ar+N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit yaklaşımına göre nc-ZrN/Cu, bir sert faz (ZrN) ve bir yumuşak faz (Cu) ile oluşmaktadır. Sert nanokompozit Zr-Cu-N kaplamalarda, Cu içeriği %2'den fazla olması ile birlikte kaplamanın sertlik değeri 40 GPa'dan az olmaktadır. Fakat çok sert Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarda düşük Cu içeriği (at.%1-2) ile sertlik değeri 55 GPa'a artmaktadır. Farklı oranlarda Cu ilavesinin, yapının mekanik özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı belirtilmiştir.

Ti-Cr-Si-N kaplamaların, Ti-N ve Ti-Cr-N kaplamalar arasındaki mekanik ve mikro yapı özelliklerini karşılaştırılmalı olarak Lee ve grubu incelemiştir [118]. Kaplamaların üretiminde, çoklu katodik ark (Cr ve Ti hedef malzemeler) ve sıçratma yönteminin (Si hedef malzeme) bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kaplama haznesinde 1.8×10^{-1} Pa değeri N₂/Ar gaz karışımı kullanılarak ayarlanmış ve numuneler döndürülerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisi açısından Si ilavesi ile Ti-Cr-Si-N

kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Si ilavesi yapının daha düzgün olmasına ve amorf SiN fazının yapı içinde dağılması sonucu pürüzlülük değeri üzerinde olumlu bir etki yaptığını açıklamışlardır.

Ti-Cr-Si-N kaplamalara farklı içeriklerde Si ilavesiyle sertlik değeri değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Kaplamalara at.%8 Si ilavesi ile sertlik değeri en yüksek değere (~42 GPa) çıkmaktadır. Kompozit içeriğinin amorf Si_3Ni_4 ile kristalinleri kapsaması ile sertlik değeri yükselmektedir. Mo-Si-N kaplamalarda olduğu gibi daha sonra Si oranı artıkça sertlik değeri azalma göstermektedir. Si oranının %8'i geçmesi ile sertlik azalması, Si_3Ni_4 'un hacimsel genişlemesine bağlanmıştır. Sertlik ve mikro yapı üzerinde Si'un etkisi benzer araştırmalar ile desteklenmektedir. Bu araştırmalar, süper sert Ti-Al-Si-N ve Ti-Si-C-N kaplamalarda Si etkisinin benzer şekilde değişikliklere neden olduğunu ve sertlik üzerinde amorf Si_3Ni_4 etkisinden bahsetmişlerdir [118].

Ti-Cr-Si-N kaplamaların disk üzeri top deneylerinde karşıt yüzey olarak çelik top ($\text{Ø}6.34$ mm) kullanılmıştır. Döndürme hızının 0.157 m/s ayarlanarak 1 N yük altında yapılan deneylerde Ti-Cr-N kaplamalara at.%20 Si ilavesi ile ortalama sürtünme katsayıları değerlerinin (0.7 'den 0.35 'e) yarı yarıya düştüğünü belirtmişlerdir. Sürtünme katsayısının azalması nedeni olarak yüzey pürüzlülüğü değerinin azalması ile birlikte Si_3Ni_4 'un H_2O ile etkileşimiyle tribo kimyasal reaksiyonlar SiO_2 veya $\text{Si}(\text{OH})_2$ oluşmasıyla yarı yağlayıcılık etkisine dayandırılmıştır [118]. Farklı Si içeriklerine göre Ti-Cr-Si-N kaplamaların, sertlik ve sürtünme katsayısı değerleri Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : Ti-Cr-Si-N kaplamalarda farklı Si içeriklerine göre a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [118].

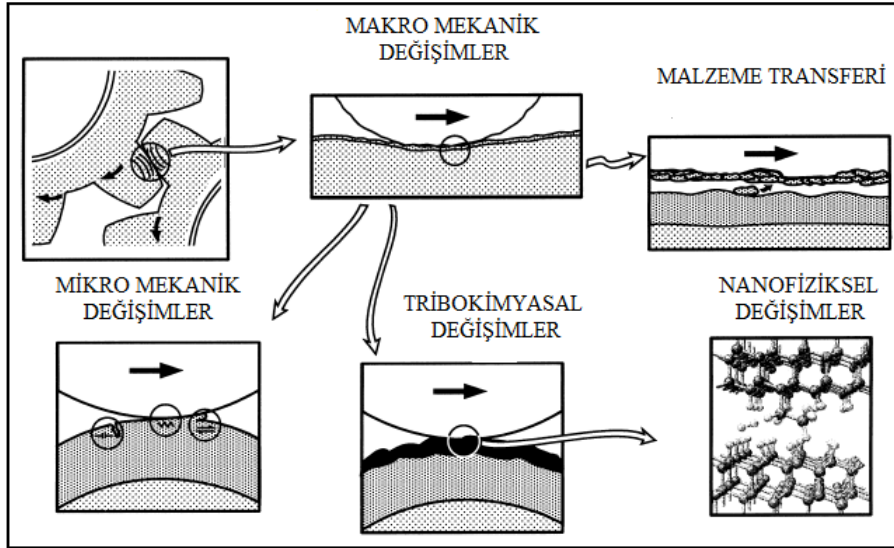
Hibrit kaplama yöntemleri içinde özellikle manyetik alanda sıçratma sistemi ile katodik ark sisteminin beraber kullanıldığı hibrit yöntemi en yaygın kullanılan sistemdir [8, 44, 119, 120, 136, 140, 141].

6. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER

Birbirleri üzerinde hareket eden yüzeylerin, kullanım sürelerini artırmak amacı ile uygulanan kaplamaların kullanımı giderek artmaktadır. Yüksek sertlikleri, iyi yapışma özellikleri, geniş bir aralıktaki sürtünme katsayıları ve aşınma dayanımları ile fiziksel buhar biriktirme yöntemleri tribolojik uygulamalarda önem kazanmaktadır.

Kaplamaların tribolojik davranışları; kullanım koşulları, kaplama mikro yapısı, temas geometrisi, temas basıncı, altlık malzeme ve fiziksel durumu gibi birçok etkenden etkilenmektedir [66, 121].

Tribolojik bir sistemde katı bir madde yüzeyinden, hareketli ve temas eden katı, sıvı veya gaz halindeki karşı madde tarafından mekanik etki ile madde taşınması olayına aşınma denir. Tribolojik sistemde aşınma genellikle sürtünme ve yağlama ile birlikte kullanılmaktadır [122]. Şekil 6.1’de tribolojik temas mekanizmaları ile oluşan değişimler gösterilmiştir.

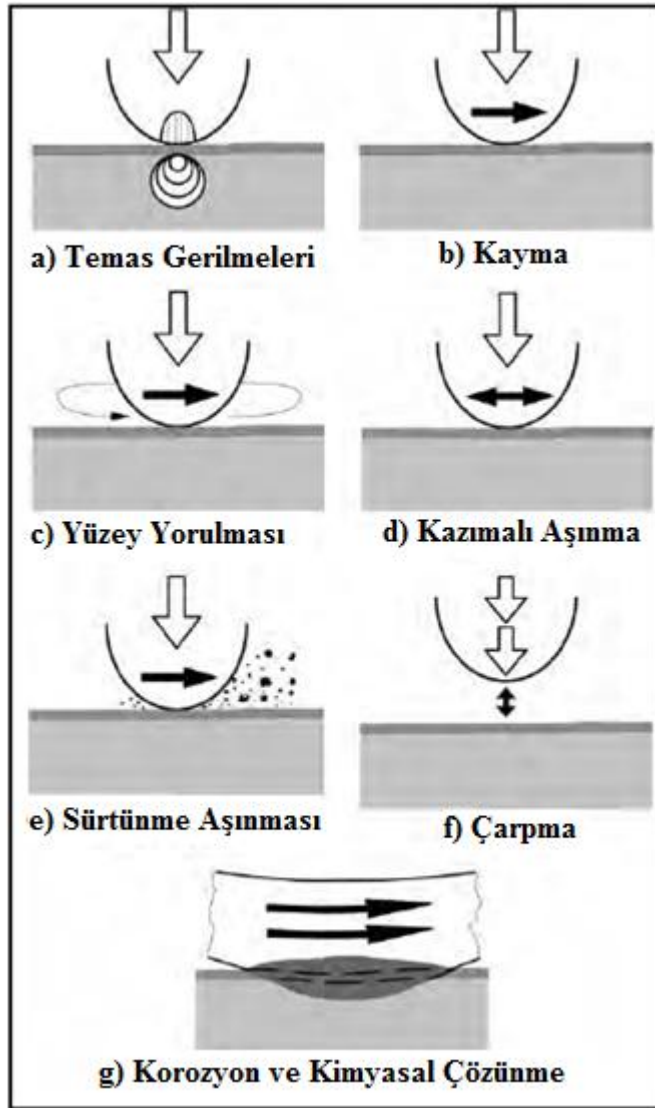


Şekil 6.1 : Tribolojik temas mekanizmaları ile oluşan değişimler [122].

İki yüzeyin birbiri ile teması sonucu tribolojik değişimler, yüzeylerde makromekanik, mikromekanik, malzeme transferi ve nanofiziksel değişimler gözlenmektedir.

Aşınma, katı yüzeylerden olan malzeme azalması, malzeme kaybı ya da bu yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesidir. Ülke ekonomileri, aşınma nedeniyle büyük ölçüde madde ve enerji tüketimi kaybına uğramaktadırlar. Aşınma türleri ve mekanizmaları bilgisi, bu kayıpları asgariye indirmede önemli bir rol oynayacaktır. Aşınma, genel olarak abrazyon, erozyon, adezyon ve yüzey yorulması olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, aşınan yüzeye gelen yük, aşındırıcı parçacığın boyutu ve türü, temas şekli ve temas geometrisi gibi etkenler dikkate alınarak yapılmıştır. En fazla aşınma kaybı, genellikle abrazyon aşınması türlerinde görülmektedir [122-125].

Tribolojik temas şekilleri Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2 : Tribolojik temas çeşitleri [123].

7. NİTRÜRLÜ SERT SERAMİK KAPLAMALAR İLE İLGİLİ LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Farklı Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri ile üretilen Re-N, W-Re-N, Mo-Re-N, Cr-Re-N, Ti-Re-N ve Al-Ti-Re-N kaplamalar ile ilgili yapılan literatür araştırmaları aşağıda verilmiştir.

7.1 Nitrürlü Geçiş Metalleri Kaplamalarının Literatür Araştırması

Geçiş metallerin nitrürleri ile çeşitli FBB yöntemi kullanılarak W [1, 5], Mo [6-8], Cr [9-27], V [28], Ti [8, 28-32], Ta [33-36], Nb [36-38], Zr [39-43] vs. içeren nitrürlü kaplamalar literatürde bulunmaktadır.

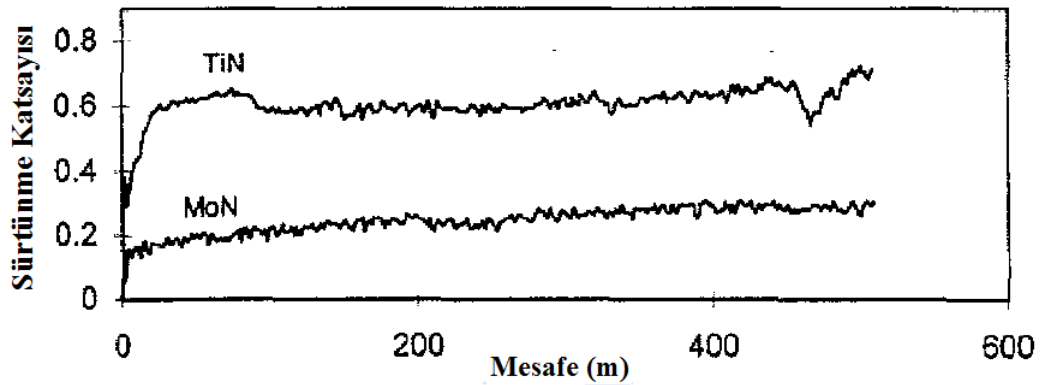
ReN kaplamalarla ilgili literatür araştırmalarında Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemlerinden katodik ark ve manyetik alanda sıçratma yöntemleri ile üretim bulunmamaktadır. Yalnızca darbeli lazer buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen ReN kaplamalar bulunmuştur ve bu çalışma da yayınma bariyeri olarak kullanımına yönelik yapılmıştır [126].

Literatür araştırmalarında, çalışma grubumuz tarafından Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri kullanılarak, çeşitli parametrelerin değiştirilmesi sonucu farklı yapıların üretimi ile elde edilen kaplamalar (örneğin MoN, Mo₂N, TiN, CrN, TiN-Cu, CrN-Cu, CrN-Ag, TiN-Sb vs.) bulunmaktadır [6-10, 44, 136, 234].

Ayrıca çalışma grubumuz üyelerinden Prof. Dr. Mustafa Ürgen ve Doç Dr. Kurşat Kazmanlı, diğer İ.T.Ü'lü araştırmacılar Prof. Dr. Ali Fuat Çakır ve Yrd. Doç. Dr. Özgül Keleş, Argonne Milli Laboratuvar'ındaki Dr. Ali Erdemir ve Dr. O. Levent Eryılmaz ile beraber süper sert ve kaygan kaplamaları kristal kimyası yaklaşımına göre üreterek A.B.D'de "2009 R&D 100 Ödülleri" kapsamında nano teknoloji alanındaki ince film dalında ödül almışlardır.

Kazmanlı doktora tez çalışmasında [6], katodik ark FBB yöntemiyle farklı azot basınçlarında üretilen Mo-N kaplamaların faz yapıları ile bias voltajı arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Kaplamalarda azot basıncının 1.9 Pa ve -150 V bias voltajı ayarlandığında yapıda δ -MoN (hekzagonal) faz tespit edilirken azot basıncını 1.5 ve

voltajı ve 10 dk. kaplama süresinde yapılmıştır. Kaplamalara disk üzeri top deneylerinde 0.2 m/s döndürme hızı, 500 m kayma mesafesi, normal yük olarak 7 ve 10 N uygulanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve yağlamasız ortamda yapılmıştır. Mo-N kaplamalarla karşılaştırma yapabilmek için TiN kaplanmış (ark-FBB) YHÇ numuneleri de aynı koşullar altında aşınma deneyleri yapılmıştır. MoN ve TiN kaplamalar (1.5 Pa) disk üzeri top deneylerinde, sürtünme katsayıları bakımından karşılaştırıldıklarında TiN kaplı numunelerdeki sürtünme katsayıları değerleri MoN kaplamalara nazaran 2-3 kat daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 7.2). Kaplamaların aşınma izleri optik profilometre ile incelendiğinde, TiN kaplamalarda 1 µm derinliğinde izler tespit edilirken, tüm MoN kaplamalarda aşınma izleri tespit edilmemiştir. Kaplamalarda azot içeriğine bağlı olarak, sertlik değerinin farklılık gösterdiğini açıklamışlardır. Azot içeriği bakımından en düşük (0.4 Pa) Mo-N kaplamada sertlik değeri 32.4 GPa iken azot basıncının en yüksek değere (1.5 Pa) çıkması ile sertlik değeri de 38.5 GPa'a arttığını tespit etmişlerdir. Azot içeriğinin artması ile kaplamalara sertliği de artış göstermektedir. Yükselen azot içeriği Mo-N kaplamaların aşınma davranışı üzerinde olumlu yönde etki yaptığı belirtilmiştir.



Şekil 7.2 : MoN ve TiN (1.5 Pa) kaplanmış numunelerin mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değerleri [7].

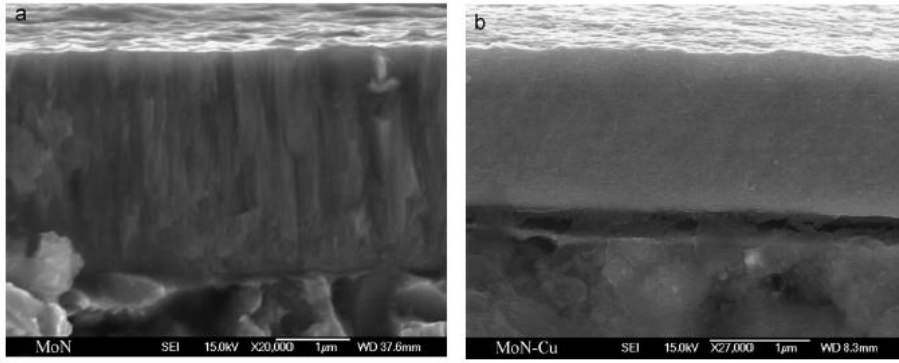
Öztürk ve grubu [8], CrN, TiN ve MoN kaplamalara Cu katkılanması ile tribolojik özellikleri kristal kimyası yaklaşımı bakımından incelemişlerdir. Cu katkılanması CrN TiN ve MoN nanokompozit kaplamaların üretiminde hibrit kaplama olarak katodik ark ve manyetik alanda sıçratma birlikte kullanılmıştır. Kaplamalara Cu ilavesi ile tribolojik davranış üzerinde, TiN kaplamalarda olumsuz, CrN kaplamalarda fazla bir değişime neden olmadığı ve MoN kaplamalarda ise olumlu yönde (aşınma ve sürtünme azalması) etki yaptığı açıklanmıştır. MoN kaplama kesit görüntüsü incelendiğinde kolonsal yapı olduğu gözlemlenirken Cu

ilavesi ile kolonsal yapının ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Kaplamalardaki Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ve sertlik değerleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : MoN, TiN ve CrN kaplamalara katkılanırılan Cu içerikleri, kaplama kalınlıkları ile sertlik değerleri [8].

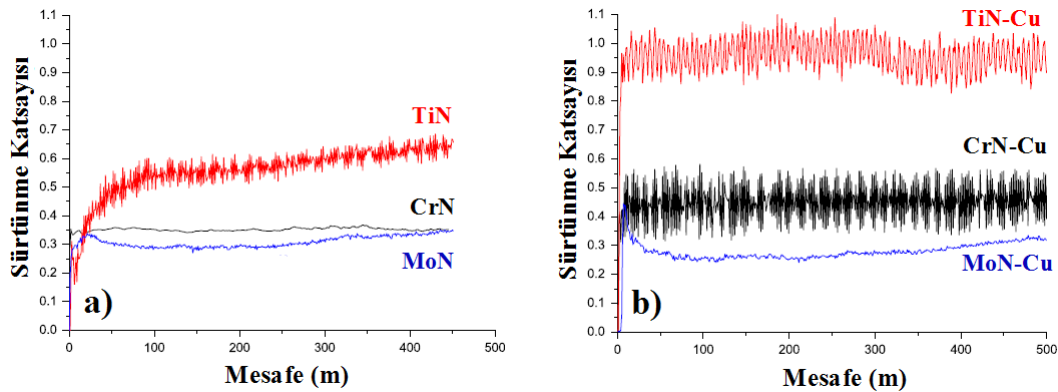
Kaplama	Cu (at.%)	Cu (ağ.%)	Kalınlık (μm)	Sertlik (GPa)
MoN	-	-	2.5	37±0.6
MoN-Cu	5.5	3.7	2.4	42±0.7
TiN	-	-	2.5	32±0.6
TiN-Cu	12.8	16.3	1.8	30±0.6
CrN	-	-	3	28±0.5
CrN-Cu	11.2	13.3	3.8	27±0.5

MoN ve Cu katkı kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.3 : SEM kesit görüntüleri a) MoN kaplama, b) MoN-Cu kaplama [8].

Kaplamaların disk üzeri top deneyleri, 5N normal yük altında, Al₂O₃ top (Ø10 mm) kullanılarak 0.2 m/s döndürme hızında, 500 m mesafede yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değerleri Şekil 7.4’de verilmiştir.



Şekil 7.4 : Disk üzeri top deneyi ile elde edilen sürtünme katsayıları a)MoN, CrN ve TiN kaplamalar, b) Cu içerikli kaplamalar [8].

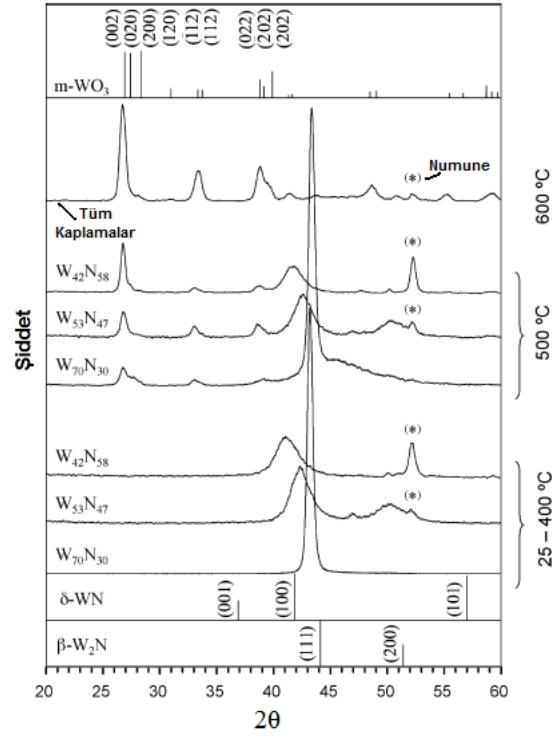
Tribolojik özellikler kristal kimyası yaklaşımı açısından incelendiğinden TiN kaplamalarda aşınma izlerinden alınan Raman verilerinde titanyum oksit karışımları tespit edilmiştir.

Kristal kimyası açısından titanyum oksitlerin iyonik potansiyel değerleri düşük olduğundan aşınma davranışı üzerinde olumsuz etki yapmaktadırlar. CrN kaplamalarda Raman incelemeleri sonucu krom oksit karışımları (Cr_2O_3 ve CrO_2) ortaya çıktığı, CrN-Cu kaplamalarda ise CuO ($250\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ arasında) oluştuğu tespit edilmiştir. MoN kaplamalarda ise MoO_3 net olarak gözlemlenirken yapı içine Cu ilave edilmesiyle Raman analizinde $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında CuO geniş piki bulunduğunu açıklamışlardır [8].

Kristal kimyası bakımından MoO_3 , diğer oksitlere (TiO_2 , CuO, Cr_2O_3 ve CrO_2) nazaran daha yüksek iyonik potansiyel değeri (8.2) olduğundan daha düşük sürtünme katsayısı sağladığı belirtilmiştir. MoN yapı içine Cu katkılanması sonucu aşınma izlerinden alınan Raman spektrumları incelendiğinde MoO_3 ve CuO karışımları fark edilmiştir. Bu karışımlar (örneğin CuMoO_4) katı yağlayıcılık özellikleri ve kristal kimyası açısından iyonik potansiyelleri arasındaki farklardan dolayı tribolojik davranış üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir [8].

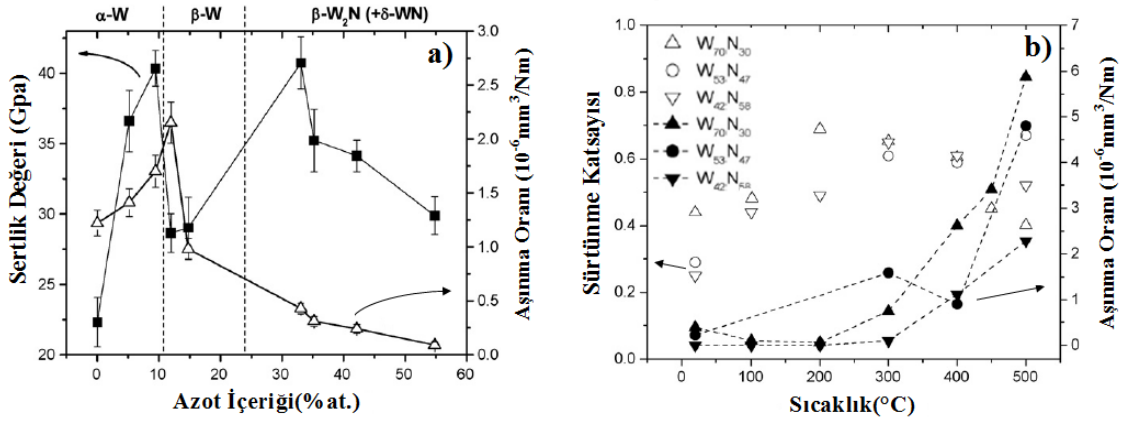
Kaplama grubumuzun yukarıda belirtilen nitrürlü kaplama çalışmalarına [6-8] ilaveten diğer literatür çalışma örnekleri de aşağıda verilmiştir [1, 5, 28, 33, 37, 39].

Polcar ve grubu [1], W-N kaplamaların farklı sıcaklıklarda ve farklı azot içeriklerinde kaplamaların XRD incelemelerini yapmışlardır ve kaplamalardan elde edilen XRD grafikleri Şekil 7.5'de gösterilmiştir. Bu çalışmada kaplamalardaki $\beta\text{-W}_2\text{N}$ fazının at.%55 azot içeriklerine kadar bulunduğunu fakat azot içeriğinin at.%55'den fazla olması durumunda hekzagonal $\delta\text{-WN}$ fazının bulunduğunu belirtmişlerdir.



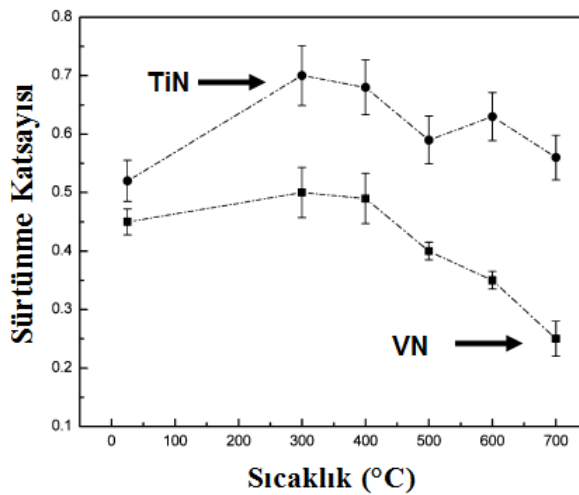
Şekil 7.5 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı azot içeriklerinde W-N kaplamaların XRD grafikleri [1].

WN kaplamaların artan sıcaklıkla beraber tribolojik özelliklerini Polcar ve grubu incelemişler [5]. Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile azot ortamında, farklı azot bileşimlerinde (at.%30, %47 ve %58) oluşturulan WN kaplamaların oda sıcaklığından 600°C'ye kadar tribolojik davranışları değerlendirilmiştir. Tüm kaplamaların XRD incelemelerinde β -W₂N fazı bulunmakla beraber %58 azot içeriğinde ayrıca δ -WN (hekzagonal) fazı belirgin duruma gelmektedir. Sürtünme katsayısı oda sıcaklığında en düşük değerde (0.25-0.44) iken 200-300°C aralığında en yüksek değerine ulaşmıştır. Sıcaklığın 400°C'ye kadar yükselmesi, yapı üzerinde aşınma oranları bakımından önemli değişime neden olmamıştır. Tribolojik davranış açısından 300°C'ye kadar önemli aşınma tespit edilememiştir. Fakat artan sıcaklıklarda WO₃ etkisi ile aşınma izlerinin ortasında önemli aşınmalar tespit edilmiştir. Farklı azot içeriklerine göre WN kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri, sürtünme katsayıları ve aşınma oranları Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6 : Farklı azot içeriklerine göre WN kaplamalarda a) sertlik değerleri, faz yapıları ve aşınma oranları, b) sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları ve aşınma oranları [5].

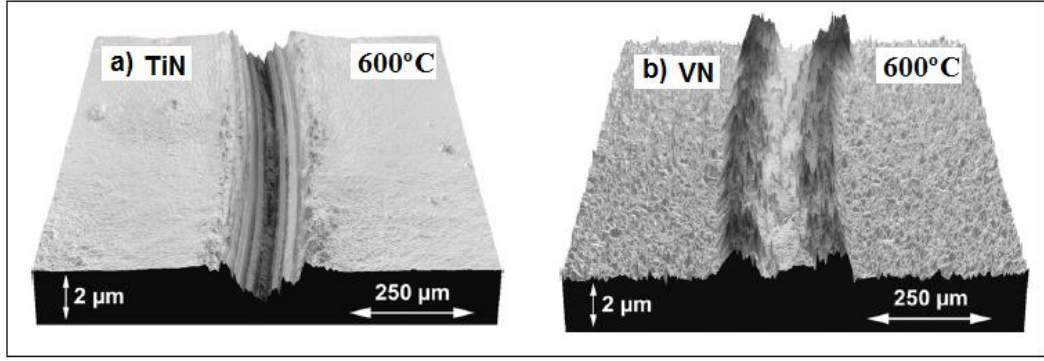
TiN ve VN kaplamaları, dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretimini Fateh ve grubu yapmışlardır [28]. Kaplamaların oda sıcaklığı ve 700°C arasında oksidasyon davranışları ile oluşan oksitlerin tribolojik özellikler üzerindeki etkileri incelemiştir. Disk üzeri top deneyleri, YHÇ üzerine kaplanan TiN ve VN numunelerine 5 N yük altında, 0.1 m/s hızda döndürme ile Al₂O₃ topa (Ø6 mm) karşı 100 m mesafede yapılmıştır. TiN kaplamalarda tüm sıcaklıklarda elde edilen sürtünme katsayıları, VN kaplamalara nazaran yüksek olduğunu net bir biçimde tespit etmişlerdir (Şekil 7.7). VN kaplamalarda 400°C'den sonra sürtünme katsayısı belirgin bir şekilde azalma gösterdiğini ve 700°C'de sürtünme katsayısı 0.25 ile en düşük değer olarak bulunduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 7.7 : TiN ve VN kaplamaların disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [28].

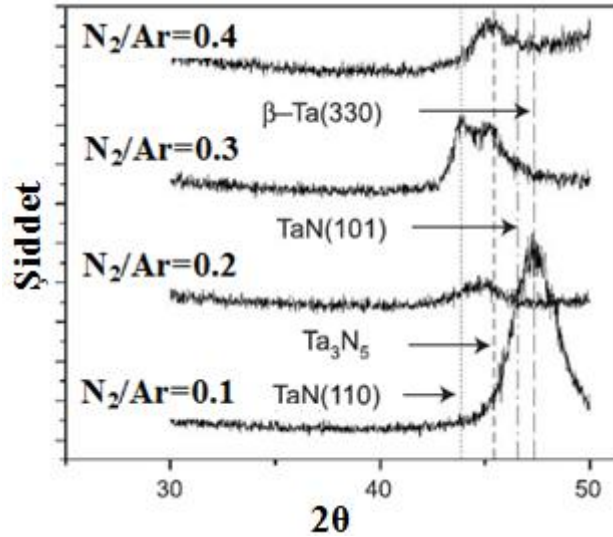
VN kaplamaların XRD incelemelerinde ise 400°C'ye kadar belirgin olarak kübik VN tespit edilmiştir. Tribolojik deneyler sonrası 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kaplama yüzeylerinde çeşitli vanadyum oksitler bulunduğunu açıklamışlardır. Yağlayıcı magneli vanadyum oksit serileri V_nO_{2n-1} ve V_nO_{3n-1} (n:1, 2, 3 vs.) biçimindedir. Belirgin olarak V_2O_5 ve VO_2 görülürken az miktarda da V_6O_{13} bulunmuştur. Sıcaklığın 600°C'ye kadar yükselmesi ile VO_2 ve V_6O_{13} daha belirgin olarak ortaya çıktığı tespit etmişlerdir [28].

TiN kaplamalarda 700°C'ye kadar aşınma kalıntıları sürekli olarak artış göstermekte ve kaplamanın aşınmış olduğu optik profilometrede tespit edilirken, VN kaplamaların yüzeyinde oda sıcaklığında aşınma olurken 300°C'de TiN ile benzerlik göstermekte fakat diğer tüm sıcaklıklarda aşınma tespit edilmediğini bahsetmişlerdir. Kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan disk üzeri top deneyleri ardından kaplama yüzeyleri ve aşınma izlerinde Raman incelemeleri yapmışlardır. TiN kaplamaların 400°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kaplama yüzeyi ve aşınma izlerinde önemli bir değişim tespit edilemezken 400°C üzerinde yaklaşık olarak 443 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} 'de belirgin dalga sayıları belirlenmiş ve bunlar TiO_2 (rutil) olarak belirtilmiştir. TiN kaplamaların 700°C'de oluşan aşınma izlerinde TiO_2 'ye ilave olarak Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bulunması nedeniyle kaplamanın tamamen aşındığını belirtmişlerdir. VN kaplamalarda da 400°C'ye kadar önemli bir değişim görülmezken sadece kaplama yüzeylerinde çok düşük V_2O_5 tespit etmişlerdir. Fakat 400°C üzerindeki sıcaklıklarda aşınma izlerinde V_2O_5 ve $AlVO_4$ (800 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} aralığında) belirlenmiştir. $AlVO_4$ 'ün V_2O_5 ile Al_2O_3 topun etkileşiminden ortaya çıktığı düşünülmüştür ve artan sıcaklıklarda her iki oksidin etkileşimi aşınma üzerinde olumlu etki yaptığı görülmüştür. VN ve TiN kaplamalarda, aşınma deneyleri sonucu ortaya çıkan oksitlerden vanadyum oksitlerinin yağlayıcı özellikleri artan sıcaklıklarda titanyum oksitlerine nazaran daha önemli bir katkı yaptığını bulmuşlardır [28]. Kaplamaların 600°C'de Al_2O_3 topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde ardından kaplama yüzeylerinin optik profilometre görüntüleri Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.8 : TiN ve VN kaplamaların 600°C’de Al₂O₃ topa karşı yapılan disk üzeri top deneyleri ardından kaplama yüzeylerinin optik profilometre görüntüleri [28].

TaN kaplamaları dört farklı N₂/Ar gaz oranlarında (0.1’den 0.4’e kadar) takım çelikleri üzerine 200 Watt sıçratma gücü uygulanarak, numuneler ve hedef arası mesafe 55 mm ayarlanarak, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretimini Kim ve Cha yapmışlardır [33]. TaN kaplamaların XRD incelemelerinde düşük N₂/Ar oranlarında tetragonal β-Ta ve heksagonal TaN tespit edilirken, artan N₂/Ar oranlarında ortorombik TaN ve ortorombik Ta₃N₅ tespit etmişlerdir. Yüksek N₂ gaz oranına sahip kaplamada sertlik değeri belirgin bir biçimde düşmekte olduğunu açıklamışlardır. TaN kaplamalar arasında en iyi aşınma dayanımı ve yapışma özelliğini N₂/Ar oranı 0.3 olan kaplama sağlamıştır. Farklı N₂/Ar oranlarında üretilen TaN kaplamaların XRD incelemeleri Şekil 7.9’da verilmiştir.



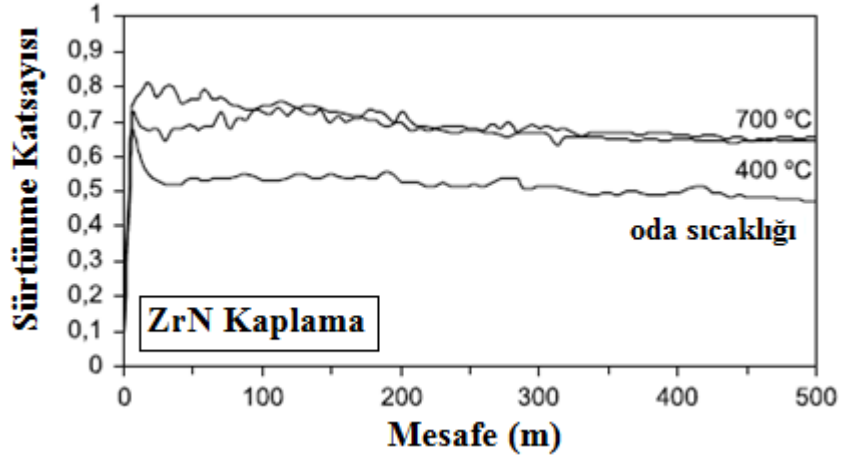
Şekil 7.9 : Farklı N₂/Ar oranlarında üretilen TaN kaplamaların XRD incelemeleri sonuçları [33].

NbN kaplamaları, üç farklı azot basınçlarında (4×10^{-4} , 6×10^{-4} ve 8×10^{-4} Torr) ve farklı bias voltajları (-50,-100,-150 V) ayarlanarak 440C numuneler üzerinde manyetik alanda sıçratma ile üretimini Havey ve grubu gerçekleştirmişlerdir [37]. Değişen parametrelere göre NbN kaplamaların sertlik değerleri 26-33 GPa arasında değiştiği tespit edilmiştir. XRD incelemelerinde, -100V bias voltajı uygulanmasıyla 4×10^{-4} Torr basınç değerinde kübik NbN yapısı gözlemlenirken artan azot basınçlarında kübik ve hekzagonal karışımları gözlemişlerdir.

Aşınma deneylerinde karşıt malzeme olarak Si_3N_4 ve paslanmaz çelik toplar kullanılmıştır ve sürtünme katsayıları sırasıyla 0.6 ve 0.7 bulunmuştur. Toplardaki aşınmalar karşılaştırıldığında paslanmaz çelik toplar, Si_3N_4 toplara nazaran daha fazla aşındığını tespit etmişlerdir. Karşıt malzeme olarak kullanılan Si_3Ni_4 toplarda elde edilen daha düşük sürtünme katsayısı nedeni olarak Nb_2O_5 oksit tabakasının varlığının neden olabileceğini belirtmişlerdir [37].

Lopez ve Staia [39], ZrN kaplamaları karbon çeliği (AISI 1045) üzerine dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapmışlardır. ZrN kaplamaların yağlamasız ortamda aşınma sürtünme özelliklerini oda sıcaklığı, 400°C ve 700°C'de kaplamasız yüzeyler (AISI 1045) ile karşılaştırılmalı olarak incelemişlerdir. Kaplamaların aşınma davranışları disk üzeri top deneyi ile 2 N yük altında, Al_2O_3 topa karşı 500 m mesafede yapılmıştır.

Artan sıcaklıklarda ZrN kaplama yüzeyinde Zr parçacıkları, Fe_xO_y , Mo_xO_y ve diğer metal oksitleri bulunması abrasif aşınmaya neden olduğunu ve böylece sürtünme katsayısının arttığını belirtmişlerdir. ZrN kaplamalar oda sıcaklığında kaplamasız yüzeylere nazaran yaklaşık %31 oranında aşınma performansını iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [39]. Oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda (400°C ve 700°C'de) sürtünme katsayısı değerlerinin yükseldiğini tespit etmişlerdir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 : ZrN kaplamalarının disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [39].

7.2 W-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması

W-X-N (X=Alaşım elementi) içeren kaplamaları çeşitli FBB yöntemleri kullanılarak üretimleri ile ilgili sınırlı çalışmalara ulaşılmıştır. Alaşım elementi olarak Si [127], Ti [128, 129], B [130], Ge [131] gibi çeşitli elementlerle ilgili çalışmalar bulunmuştur. Ayrıca Ni, Ti, Al içeren metallere elektrokimyasal özellikler üzerine yapılan çalışmalar bulunmaktadır [132].

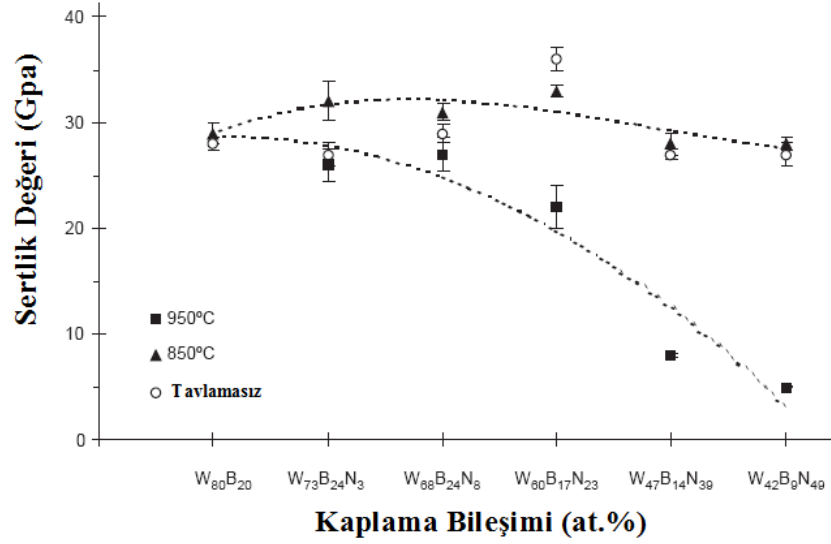
Yüksek Si içeren (\leq at.%20 Si) W-Si-N kaplamaları, WS_2 hedef kullanarak Ar+N₂ ortamında (toplam basınç 0.7 Pa) DC manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretimini Musil ile grubu yapmışlardır [127]. Azot basıncının azalması ile $WSi_2+W+Si_3N_4$ yapısı, azot basıncının artması ile de $Si_3N_4+WN_x$ farklı faz karışımları elde etmişlerdir. W-Si-N sertlik değerleri ise artan azot miktarının artışı ile artış göstermekte olduğunu, Si_3N_4 ve $WN_{x>1}$ fazları ile sağlandığını belirtmişlerdir. W-Si-N oksidasyon dayanımlarının, yapıya ve faz bileşimine bağlı olarak 800°C'de en yüksek oksidasyon dayanımı sağladıklarını açıklamışlardır.

Silva ve grubu [128], W-Ti-N kaplamaları ağırlık % W₈₀-Ti₂₀ hedef ile N₂ ve Ar ortamında (P_{N_2}/P_{Ar} oranı 0'dan 0.5'e) iyon tabancası yardımıyla ve iyon tabancasız olarak sıçratma yöntemleri ile üretmişlerdir. Kaplamaların sertlik değerleri azot içeriğinin yaklaşık at.%43'e çıkması ile artış göstermekte olduğunu fakat daha sonra azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir. Azot içeriğinin at.%40-43 aralığında bulunmasıyla en düşük sürtünme katsayısı (~0.4) ve en düşük aşınma hacimlerine ulaşmışlardır. Yüzey pürüzlülüklerinin pin üzeri disk deneylerinde önemli bir

etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. İyon tabancası yardımıyla yapılan kaplamalarda azot oranının yaklaşık at.%35'den at.%42'e çıkmasıyla sertlik değeri 45 GPa'ı geçtiği belirlenirken, iyon tabancası kullanılmayan kaplamaların sertlik değeri ise 47 GPa olarak belirlenmiştir.

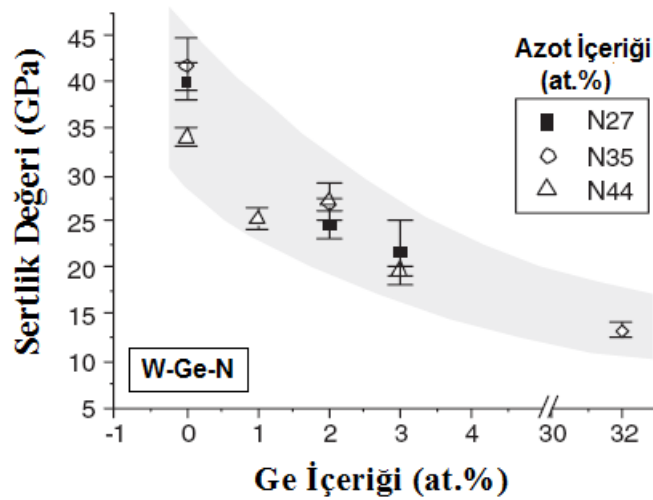
W-Ti-C/N kaplamalar Cavaleiro ve grubu [129], DC manyetik alanda sıçratma yöntemiyle W-Ti hedef malzemeler (ağ.%Ti bileşimleri 0, 10, 20 ve 30) ile Ar+CH₄(N₂) ortamında (CH₄(N₂)/Ar kısmi basınç oranı 0-1 aralığında) YHÇ numuneleri üzerine kaplamalar yapılmıştır. Yükselen sertlik değerleri (~50GPa), at.%40-45 azot içeren ve W-ağ.%20 Ti hedef bileşimi ile N₂ atmosferinde elde edilmiştir. Fakat bu kaplamalar, numuneler üzerinde düşük yapışma özelliği gösterdikleri belirtilmiştir. W-Ti-N kaplamalarının düşük azot ve titanyum içeriklerinde en iyi sertlik ve yapışma özellikleri sağlanacağını tespit etmişlerdir.

W-B-N kaplamaları sıçratma yöntemi ile farklı azot içeriklerinde (at.%0-50 arasında) Louro ve grubu gerçekleştirmişlerdir [130]. Kaplamalar, N₂/Ar kısmi basınç oranı 0-1 arasında olacak şekilde, 0.3 Pa kaplama basıncında, W₂B hedef malzeme ile yapılmıştır. W-B-N kaplama işleminden sonra 850°C ve 950°C'lerde kaplamalara Ar/H₂ atmosferinde 30dk süre ile tavlama işlemi uygulanmıştır. Yapıda B ve N içeriklerindeki değişimlerine bağlı olarak, latis parametrelerinin ve faz bileşiminin farklılıklar gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sadece W₆₀B₁₇N₂₃ yapısı nanokompozit olarak, tavlamasız en yüksek sertlik değerine (36 GPa) sahip olduğu belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının 850°C'de olmasıyla kaplamaların sertlik değerleri çok az artış sağlarken, 950°C'de sertlik değeri keskin bir azalma göstermiştir. Tavlama sıcaklığının 950°C ve azot içeriğinin artmasıyla yumuşak BN yapısı belirgin hale gelmesiyle sertlik değeri azalma gösterdiği belirtmişlerdir. W-B-N kaplamalara tavlama işleminin sertlik değerleri üzerinde çok olumlu bir etki yapmadığı tespit edilmiştir. Fakat h-BN fazının kaplama içinde bulunması yağlamasız talaşlı imalat uygulamalarında önemli bir katkı sağlanacağını belirtmişlerdir [130]. Kaplama bileşimine ve tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak değişen sertlik değerleri Şekil 7.11'de gösterilmiştir.



Şekil 7.11 : W-B-N bileşimine ve farklı tavlama sıcaklıklarındaki sertlik değerleri değişimi [130].

W-Ge-N kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemiyle, artan germanyum (%35'e kadar) ve artan azot içeriğine (%60'a kadar) göre Ar/N₂ ortamında Piedade ve grubu incelemiştir [131]. Hedef malzemesi olarak kullanılan tungsten üzerine germanyum parçacıkları yerleştirilmiştir. Farklı azot ve germanyum içeriklerine göre W-Ge-N kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri Şekil 7.12'de verilmiştir. Germanyumun yapı içinde artan oranlarda bulunması sertlik değerini azaltıcı yönde davranış gösterdiğini belirtmişlerdir. Yapıda çok düşük veya germanyum içermeyen durumlarda YMK α -W faz tespit edilmiştir. Yükselen azot içeriklerinde YMK β -W₂N bulunurken, en yüksek azot içeriklerinde hegzagonal WN fazı olduğu bahsedilmiştir.



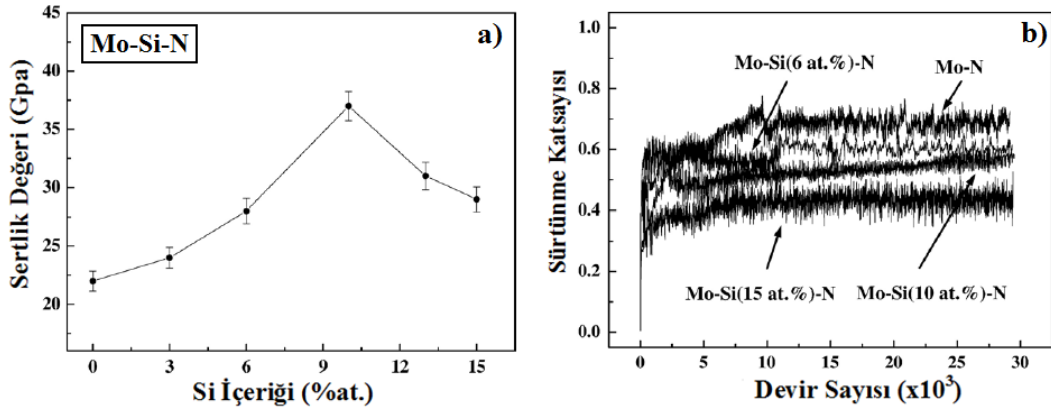
Şekil 7.12 : W-Ge-N kaplamalarda farklı Ge içeriklerinde sertlik değerlerinin değişimi [131].

7.3 Mo-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması

Mo-X-N kaplamalara çeşitli oranlarda farklı elementler katkılandırılarak FBB yöntemleri ile yapılan kaplamalarda tribolojik özelliklerin daha da iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak literatür incelemelerinde Cu [8], Si [133], W [134], Al [135], Ag [136] katkılandırılarak yapılan kaplamalar bulunmuştur.

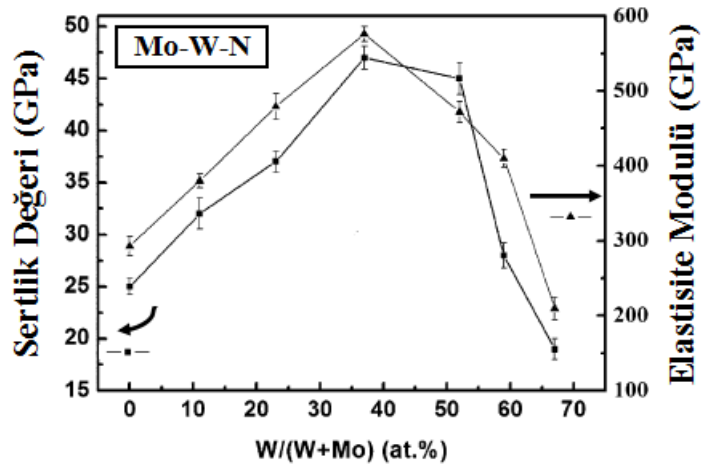
Heo ve grubu [133] Mo-Si-N kaplamaları, ark ve manyetik alanda sıçratma yönteminin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi ile N₂/Ar gaz ortamında 1.3x10⁻³Pa'da gerçekteştirmişlerdir. Ark katot malzemesi Mo (%99.99 saflıkta) ve manyetik alanda sıçratma katot malzemesi olarak Si (%99.99 saflıkta) kullanmışlardır. Kaplamalarda Si içeriğinin at.%10 bulunması sonucu sertlik değerini en yüksek değere (37 GPa) arttığını belirtmişlerdir. Sertlik değerinin bu derece yükselmesinin nedeni olarak kompozit mikro yapı içeriğinde Mo₂N kristalin yapıları ile beraber amorf Si₃Ni₄ bulunmasıyla açıklamışlardır. Tane sınırlarında yer alan Si₃Ni₄, Mo₂N yapısını çevrelemekte ve tane boyutunun artmasını engelleyici etki yapmakta böylece sertlik değerinin artma olasılığının bulunduğunu belirtmişler. Diğer olası bir sebep olarak da Si'un Mo₂N yapı içinde katı çözünürlülüğün olmaması şeklinde düşünölmüştür. Fakat yapı içinde Si içeriğinin %10 değerini geçmesi durumunda sertlik değerini azalma yönünde etki yaptığını açıklamışlardır. Bu sertlik azalmasını ise amorf Si₃Ni₄ fazının hacimsel genişlemesinden dolayı olabileceğini bahsetmişlerdir.

Mo-Si-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri, 1 N yük altında çelik toplar kullanılarak yapılmıştır. Si içeriğine bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısı değerini farklılık göstermektedir. Si içeriğinin %15'e yükselmesi ile sürtünme katsayısı değerini 0.4'e düşmektedir. Farklı Si içeriklerine göre Mo-Si-N kaplamaların, sertlik değerleri ve sürtünme katsayısı değerleri Şekil 7.13'de gösterilmiştir. Tribo-kimyasal reaksiyonlar sonucu Si₃Ni₄'un H₂O etkileşimi ile tribo tabakasında SiO₂ veya Si(OH)₂ oluşmasıyla yarı yağlayıcı tabaka meydana gelmesi ve bunun da sürtünme katsayısı değerini azaltıcı yönde etkisi olduğunu bahsetmişlerdir [133].



Şekil 7.13 : Farklı Si içeriklerine göre Mo-Si-N kaplamaların a) sertlik değerleri b) sürtünme katsayısı değerleri [133].

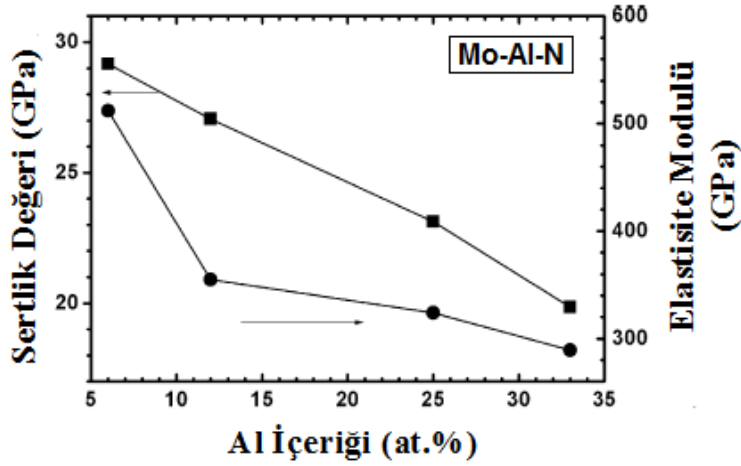
Mo-W-N nano yapıli sert kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak Si ve YHÇ numuneleri üzerine Yang ve grubu yapmışlardır [134]. $Mo_{1-x}W_xN_y$ ($x=0-0.67$) bileşiminde üretimin yapıldığını, W bileşiminin (x) 0-0.52 aralığında olması durumunda YMK $(Mo,W)N_y$ tek fazın olduğunu ve YMK MoN_y yapı içinde Mo atomlarının yerine genişleyen W atomlarının yer aldığını bahsetmişlerdir. Artan x değerlerinde ($x>0.52$) YMK $(Mo,W)N_y$ ve saf HMK W fazı olmak üzere iki faz yapısının bulunduğunu tespit etmişlerdir. Kaplamalarda en yüksek sertlik değeri yaklaşık 47 GPa olarak $x=0.37$ içeren kaplamada olduğunu belirtmişlerdir. Mo-W-N kaplamaların sertlik ve Elastisite Modülü değerlerinin değişimi Şekil 7.14'de verilmiştir.



Şekil 7.14 : $Mo_{1-x}W_xN_y$ kaplamaların sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [134].

Yang ve grubu [135], Mo-Al-N kaplamaları da manyetik alanda sıçratma yöntemiyle N_2 ortamında yapmışlardır. Yapı içinde Al oranının %6'dan %33'e yükselmesi ile tane boyutunun 8 nm'den 30 nm'ye çıktığını belirtmişlerdir. $Mo_{0.94}Al_{0.06}N$

kaplamalarda sertlik değerini 29 GPa tespit etmişlerdir (şekil 7.15). Mo-Al-N kaplamaların Al içeriği %6 artması ile oksidasyon dayanım sıcaklığı Mo-N kaplamalardan daha dayanıklı olduğu ve yükselen Al ilavesiyle $Mo_{1-x}Al_xN$ ($x=0.33$) kaplamalarda 700°C'ye kadar oksidasyon dayanım sıcaklığı artış göstermektedir. Saf Mo_2N kaplamalarda oksidasyon dayanım sıcaklığı 450-500°C'de iken Mo-Al-N kaplamalarda ise 650-700°C'ye kadar yükseldiğini belirtmişlerdir.



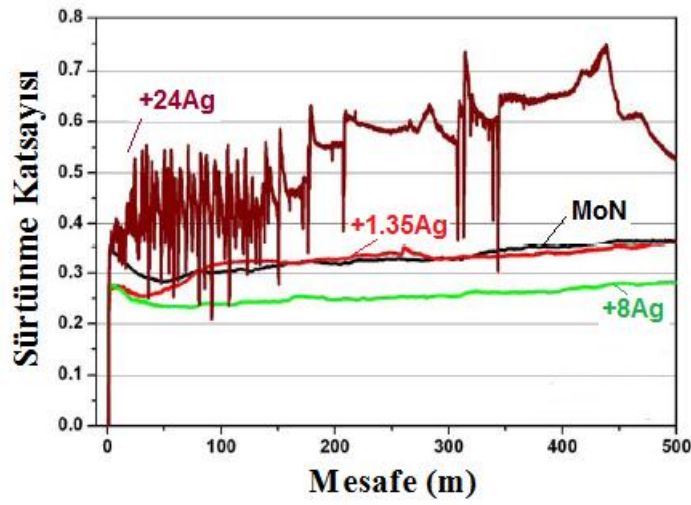
şekil 7.15 : Mo-Al-N kaplamaların farklı Al içeriklerine göre sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [135].

Ezirmik doktoru tezinde [136], Mo-N-Ag nanokompozit kaplamaların üretimi katodik ark (Mo hedef malzemesi) ve manyetik alanda sıçratma (Ag hedef malzemesi) yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemiyle yapmıştır. Çalışmalarda sert MoN ve Mo_2N yapılar Ag katkılanması ile kaplamaların sertlik değerleri sırası ile 13 GPa ve 11 GPa değerlerine kadar düştüğünü tespit etmiştir. Yapı içersine Ag katkılanması ile yumuşak olan Ag fazı tane sınırlarında bulunması ile tane sınırı alanını artırmakta ve tane sınırı kayması olarak plastik deformasyon oluşmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bunun sonucu Ag katkılı kaplamaların sertlik değerlerinde bir azalma olduğunu açıklamıştır.

Aşınma deneyleri sonrası izlerin mikro Raman incelemeleri ile molibden oksit ve gümüş molibdat tespit edilen izlerde aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı etki yapabileceği belirtilmiştir. Çelik toplara karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde, kaplamalarda artan gümüş oranı ile birlikte çelik toplardaki aşınma miktarının da azalma gösterdiğini bahsetmiştir. Kazımalı aşınma deneylerinde yapıda yüksek oranda bulunan Ag içerikli kaplamalardaki aşınma miktarı, artan sıcaklıklarla birlikte azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Kazımalı aşınma deneyinde sıcaklığın 100°C'ye

artırılması ile at.%20'den fazla Ag içeren kaplamalarda gümüşün yumuşaması nedeni ile oluşan aşınma miktarı azalma gösterdiğini açıklamıştır [136].

Farklı oranlarda Ag içeriklerine göre oda sıcaklığında, Al₂O₃ topa karşı, 2 N yük altında, 10 cm/s döndürme ile 500 m yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları grafiği Şekil 7.16'da verilmiştir. MoN-Ag yapıda at.%24 Ag içeriği en yüksek sürtünme katsayısı değerine ulaşılırken en düşük sürtünme katsayısı ise at.%8 Ag içeriğinde elde edilmiştir. Yapı içerisindeki Ag miktarının tribolojik davranışın olumlu yönde etkilenmesi için belli bir kritik değerde olmasının gerektiğini tespit etmiştir [136].



Şekil 7.16 : Farklı oranlarda Ag ilavesi ile MoN-Ag kaplamaların Al₂O₃ topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayısı [136].

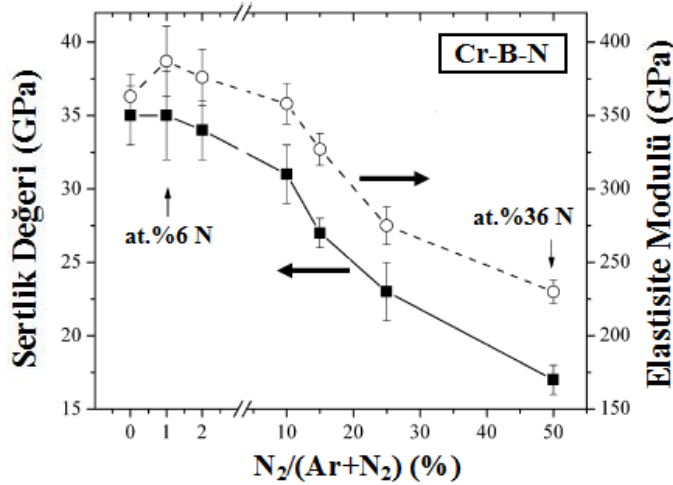
Farklı gümüş ilavesine bağlı olarak Al₂O₃ kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalar dışındaki kaplamalarda, önemli bir aşınma görülmediğini belirtmiştir [136].

7.4 Cr-X-N (X= Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması

CrN kaplamaların literatürde çeşitli FBB yöntemlerinden katodik ark, manyetik alanda sıçratma, iyon demeti ile sıçratma gibi yaygın üretimleri bulunmaktadır. Fakat CrN kaplamaların kimyasal ve mekanik özellikleri ile ilgili çalışmalar sınırlı olarak bulunabilmektedir. Literatür araştırmalarında çok bileşenli Cr-X-N içeren kaplamalara (X= alaşım elementi) B [137-139], Mo [140-142], Nb [142], Ti [142, 153], Si [143-152], W [142, 154-156], Ag [156,157], Cu [8, 158-161], C [141, 162-

164], Ta [165], V[166], Al [137, 168-173], Ni [174, 175] vs. katkılandırarak CrN kaplamaların tribolojik özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan çalışmalar bulunmuştur.

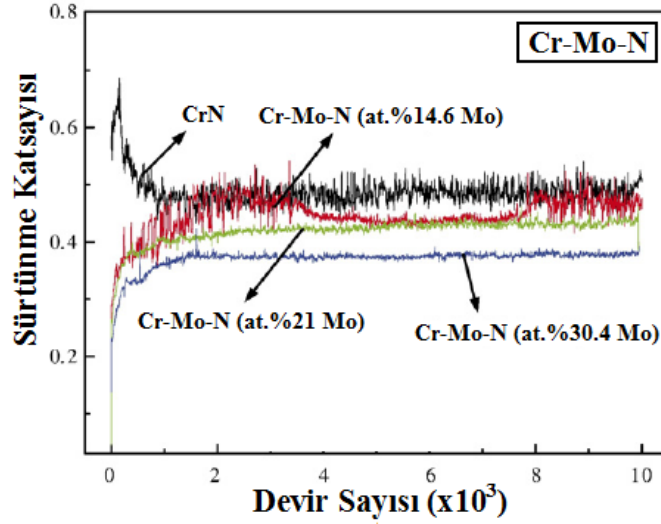
Cr-B-N kaplamaları, Cr₂B hedef ile farklı Ar/N₂ atmosferinde, dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemiyle Lin ve grubu yapmışlardır [137]. Cr-B-N kaplama yapısı değişimi (yüksek N içeriklerinde) ile sertlik değerleri ve aşınma dayanımlarının birlikte azaldığını belirtmişlerdir. Kaplamaların en yüksek sertlik değerleri (34-35 GPa) düşük N içeriğinde (at.%6) tespit edilirken, en düşük sertlik değeri (17 GPa) yüksek N içeriğinde (at.%36) tespit etmişlerdir. Cr-B-N kaplamaları düşük N içeriklerinde amorf BN fazı içinde nanokristalin CrB₂ fazı bulunduğunu ve artan N içeriklerinde ise artan amorf BN fazı içinde sert CrB₂ fazının azaldığını belirtmişlerdir. Böylece artan N içeriklerinde sertlik ve Elastisite Modülü değişimlerini bu şekilde azaldığını açıklamışlardır. Cr-B-N kaplamalarda farklı N içeriklerinde sertlik ve Elastisite Modülü değişimleri Şekil 7.17’de verilmiştir.



Şekil 7.17 : Cr-B-N kaplamalarda farklı N içeriklerinde sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [137].

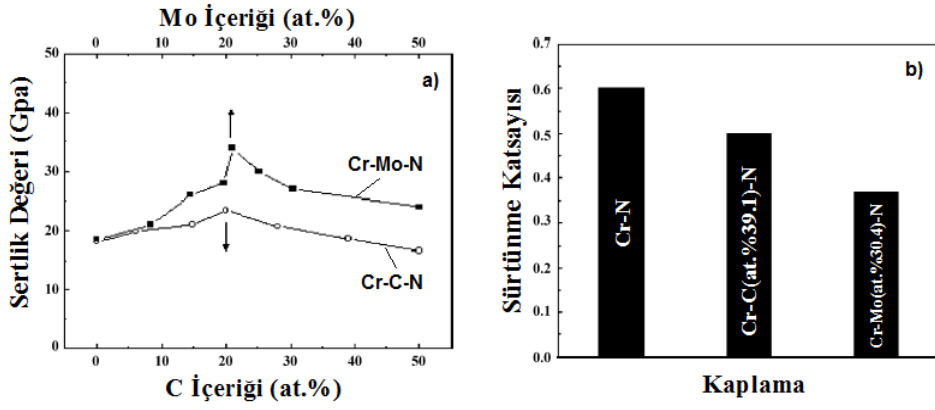
Cr-N kaplamalara Mo ilavesi ile mekanik ve mikro yapı üzerine etkilerini Kim ve grubu incelemiştir [140]. Cr-Mo-N kaplamalar, ark (Cr) ile manyetik alanda sıçratma (Mo) yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi ile N₂/Ar karışımı ortamında yapılmıştır. Cr-Mo-N kaplamaların (at.%21 Mo) sertlik değeri yaklaşık olarak 34 GPa olarak ölçülmüştür. Saf Cr-N kaplamaların sertlik değeri ise 18 GPa olarak ölçülmüştür. Cr-Mo-N kaplamaların (at.%30.4 Mo) sürtünme katsayısı değeri, Cr-N kaplamalara nazaran 0.49’den 0.37’ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Cr-N kaplamalara Mo ilavesi ile sürtünme katsayısı değerleri azalma göstermiştir. Farklı Mo içeriklerine göre Cr-Mo-N kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri Şekil

7.18'de verilmiştir. Tribo film tabakasında MoO_3 'ün katı yağlayıcı olarak ortaya çıkması ile sürtünme katsayısının düştüğü düşünülmüştür. Yapı içinde Mo içeriğinin artması ile birlikte MoO_3 'ün ortaya çıkması kolaylaşacaktır ve sürtünme katsayısı bakımından olumlu bir etki yapacağını belirtmişlerdir [140].



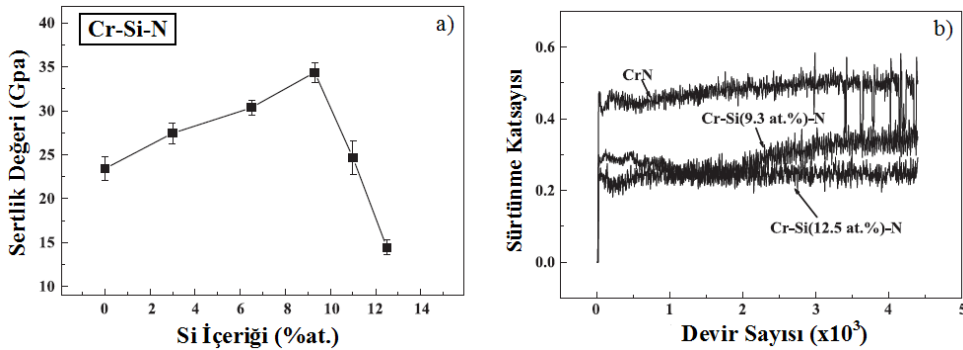
Şekil 7.18 : Farklı Mo içeriklerine göre Cr-Mo-N kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri değişimi [140].

Cr-N yapısı içine C ve Mo katkılandırılarak oluşturulan Cr-C-N ve Cr-Mo-N kaplamaları, hibrit kaplama (Cr ark ve Mo manyetik alanda sıçratma) yöntemi ile CH_4/N_2 ortamında, 1.8×10^{-1} Pa kaplama basıncında numuneleri döndürerek Choi ve grubu yapmışlardır [141]. Kaplamaların karşılaştırmalı olarak mikroyapı ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Cr-N kaplamaların sertlik değerleri 18 GPa iken yapı içine C katkılandırılmasıyla en yüksek 23 GPa ve Mo katkılandırılması ile 34 GPa değerleri tespit edilmiştir (Şekil 7.19-a). Disk üzeri top deneyleri, 1 N yük altında, 0.157 m/s döndürme hızında karşıt malzeme olarak çelik top kullanılarak yapılmıştır. Kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri karşılaştırıldığında, en düşük sürtünme katsayısı değerine Cr-Mo(at.%30.4)-N kaplamada, ardından Cr-C(at.%39.1)-N kaplamada ve en yüksek sürtünme katsayısı değeri ise Cr-N kaplamada bulunmuştur (Şekil 7.19-b). Cr-N kaplamalar C ve Mo katkılandırılması sonucu sürtünme katsayılarının azalması nedeni olarak Cr-C-N kaplamada karbonca zengin tabakanın yüzeyde (veya amorf karbon tabakasının) oluşması ve Cr-Mo-N kaplamada ise MoO_3 tabakasının yarı yağlayıcı olarak bulunmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [141].



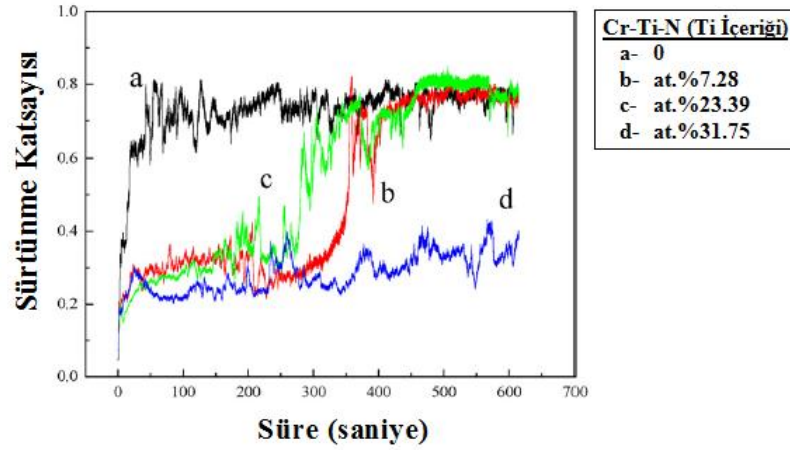
Şekil 7.19 : Cr-N kaplamalara C ve Mo katkılandırılması ile elde edilen a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [141].

Park ve grubu [143] ise Cr-N kaplamalara çeşitli oranlarda Si ilave edilmesi ile Cr-Si-N kaplamaların mekanik özelliklerini incelemiştir. Cr-Si-N kaplamalar da hibrit kaplama yönetimi (Cr ark ve Si sıçratma tekniği) kullanılarak yapılmıştır. Cr-N kaplamaların sertlik değeri ~22 GPa iken yapı içine at.%9.2 Si ilave edilmesi ile sertlik değeri ~34 GPa'a yükselmiştir. Farklı Si içeriklerine göre Cr-Si-N kaplamaların, sertlik değerleri ve sürtünme katsayısı değerleri Şekil 7.20'de verilmiştir. Cr-Si-N kaplamadaki bu sertlik artışı, kompozit yapı içinde CrN kristalin yapıları ve amorf Si_3N_4 bulunması ile açıklanmıştır. Cr-N kaplamalara Si ilavesi artmasıyla ortalama sürtünme katsayısı da azalma göstermektedir. Fakat sertlik değeri en yüksek değere ulaştıktan sonra düşme eğilimine girmiştir. Bunun sebebi olarak amorf Si_3N_4 fazının hacimsel genişlemesinden kaynaklanacağı düşünülmüştür. Sürtünme katsayısında azalma sebebi ise Si ile çevredeki nemin tribo-kimyasal etkileşimi sonucu SiO_2 veya $\text{Si}(\text{OH})_2$ tribo-tabakası oluşturması ve bu tabakanın yarı yağlayıcılık özelliği göstermesi ile açıklamışlardır.



Şekil 7.20 : Farklı Si içeriklerine göre Cr-Si-N kaplamaların a) sertlik değerleri, b) sürtünme katsayısı değerleri [143].

Cr-N kaplamalara Ti ilave edilmesi ile kaplamaların tribolojik özelliklerini Zhang ve grubu incelemiştir [153]. Cr-Ti-N kaplamalar manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojisi ve aşınma davranışları değerlendirilmiştir. Cr-Ti-N kaplamaların yüzey morfolojisi Cr-N kaplamalara nazaran daha düz olduğu görülmüştür. Cr-Ti-N kaplamalarda en düşük sürtünme katsayısı değeri ve aşınma oranı, at.%31.75 Ti içeren kaplamada tespit etmişlerdir. Katı olarak çözünen Ti içeren (%30'dan %50'ye) nitrür kaplamaların, aşınma izlerinde oluşan kalıntıların plastik deformansından dolayı çatlak oluşumunu ertelediği ve kaplamaların aşınma ilerlemesini engellemesiyle sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalma gösterdiğini düşünmüşlerdir. Cr-N kaplamalara farklı oranlarda Ti katkılandırılması ile çelik toplara karşı 1 N yük altında yapılan aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları Şekil 7.21'de gösterilmiştir.



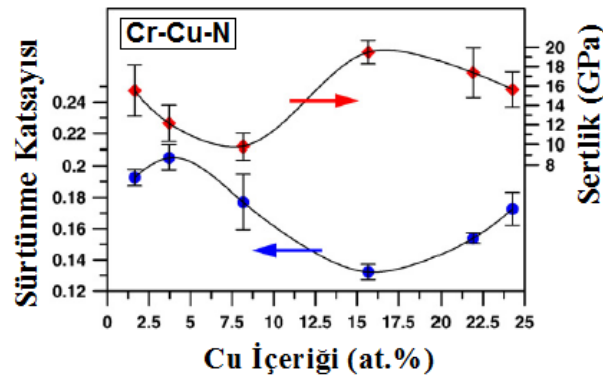
Şekil 7.21 : Cr-N kaplamalara farklı oranlarda Ti katkılandırılması ile elde edilen sürtünme katsayıları [153].

Cr-N kaplamalara çeşitli oranlarda W ve Ag katkılandırılarak, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile nanokompozit kaplamaların üretimini Yao ve grubu yapmıştır [156]. Cr-W-N kaplamalarda artan W içeriği ile birlikte sertlik değeri artış gösterirken Cr-Ag-N kaplamalarda artan Ag içeriği ile sertlik değeri azalma göstermektedir. Cr-W-N kaplamaların aşınma dayanımı Cr-Ag-N kaplamalara göre daha iyi sonuç verdiğini bulmuşlardır. Cr-W-N kaplama içerisinde at.%6.8 W içeriği en iyi tribolojik açıdan aşınma dayanım özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Kaplamaların XRD incelemelerinde ise her iki kaplamada da CrN fazları tespit edilirken, Ag içeren kaplamalarda (at.%5 ve %20) Ag fazı ve W içeren kaplamalarda (at.%15 ve %30) WN fazları tespit edilmiştir. CrN kaplama içine daha düşük

oranlarda Ag (at.%2 ve %4) ve W (at.%5 ve %10) katkılandırılması durumunda bu fazların (Ag ve WN) tespit edilemediğini açıklamışlardır [156].

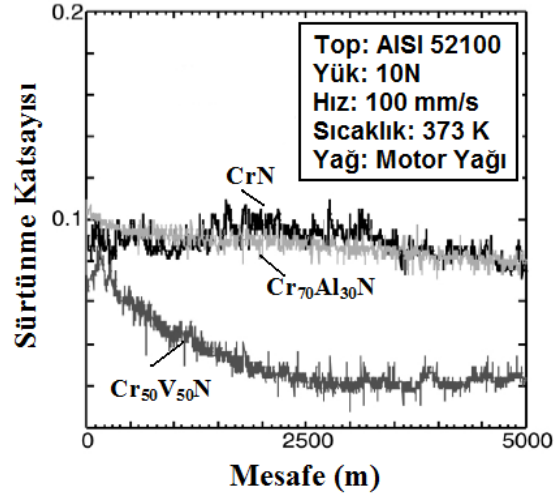
Mulligan ve Gall [157], CrN-Ag nanokompozit kaplamalarda yüzeyde gümüş katı yağlayıcı tabakası mevcut olduğu durumda, katı yağlayıcı tabaka olarak karşı yüzeye transfer edildiğinde, gümüş matriks dışına yüzeyi yeniden doldurmak için difüze olduğunu belirtmişlerdir. Düşük sürtünme katsayısı sağlanarak bu tür kaplamaların, yüksek ve düşük çalışma şartlarında kaplamanın ömrünü arttırıldığını açıklamışlardır. Ayrıca CrN yapısı içine farklı oranlarda Ag katkılandırılması (at.%3, at.%12 ve at.%22) ile en düşük sürtünme katsayısı değerine Ag (at.%22) ile ulaştıklarını belirtmişlerdir. Yüzeyde mevcut olan Ag karşıt yüzeye sıvanmakta bu nedenle de sürtünme katsayısı üzerinde düşürücü etki yaptığı belirtilmiştir [157].

Nanokompozit Cr-Cu-N kaplamaları Kuo ve grubu [158], manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanarak Cu içerikleri at.%1.6-24.3 arasında değişen oranlarda N₂/Ar ortamında yapılmışlardır. Cr-Cu-N kaplamaların tribolojik ve antibakteriyel özellikleri çeşitli Cu içeriklerinde incelemiştir. Kaplama kesitlerinin SEM incelemelerinde, Cu içeriğinin at.%8.2'den fazla olması durumunda kolonsal yapının kaybolduğu ve yerine daha yoğun bir yapı oluştuğu görülmüştür. Kaplamaların at.%15.7 Cu içermesi durumunda en düşük sürtünme katsayısı (0.13), en yüksek sert değeri (21 GPa) ve iyi antibakteriyel özellikleri tespit etmişlerdir. Kaplamaların farklı Cu içeriklerine göre sürtünme katsayısı ve sertlik değerleri değişimi Şekil 7.22'de gösterilmiştir. Medikal ve yiyecek endüstrisinde kullanılan çeşitli donanımlarda nanokompozit Cr-Cu-N kaplamalarının yeterli sertlikleri ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle kullanılabilirliğinden bahsetmişlerdir [158].



Şekil 7.22 : Cr-Cu-N kaplamalarda farklı Cu içeriklerine göre sürtünme katsayısı ve sertlik değeri değişimi [158].

CrN, CrAlN ve CrVN kaplamaları katodik ark yöntemi ile Uchida ve grubu üretmişlerdir [166]. CrN kaplamalarına özellikle V katkılandırılması ile tribolojik özelliklerin iyileştirildiğini açıklamışlardır. Ayrıca CrN kaplamalarına Al ve V katkılandırılması sertlik ve tokluk değerlerini arttırdığını belirtmişlerdir. Cr₅₀V₅₀N içeren kaplamaların, motor yağı ile 373 K (100°C) sıcaklıkta, 10 N yük altında 100 mm/s döndürme hızında, AISI 52100 topa karşı ve 5000 m mesafe ile yapılan disk üzeri top deneylerinde hem Cr₇₀Al₃₀N hem de CrN kaplamalara göre sürtünme katsayısı bakımından üstün oldukları tespit etmişlerdir. Cr₇₀Al₃₀N ve CrN kaplamaların sürtünme katsayısı (~0.1) hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Aynı biçimde Cr₅₀V₅₀N kaplamaların aşınma hacimleri diğer kaplamalara nazaran düşük olarak bulunmuştur [166]. CrN, Cr₅₀V₅₀N ve Cr₇₀Al₃₀N kaplamaların disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi Şekil 7.23’de verilmiştir.



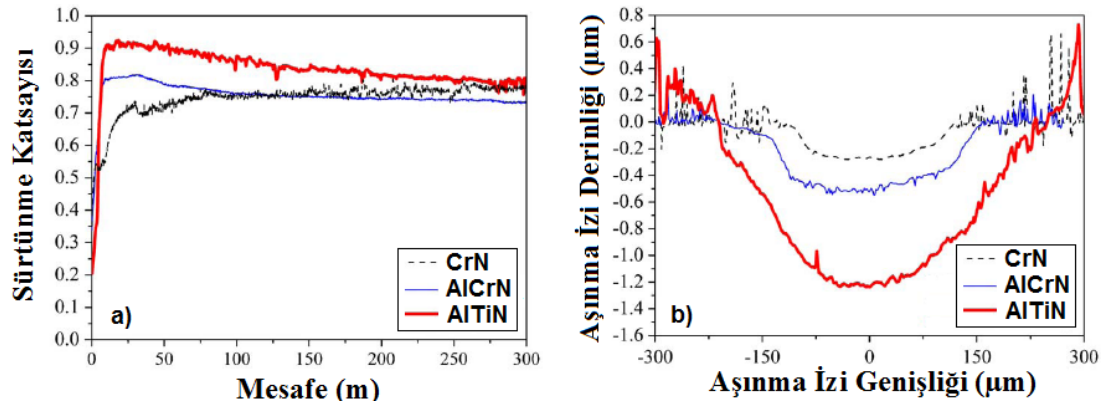
Şekil 7.23 : CrN, Cr₅₀V₅₀N ve Cr₇₀Al₃₀N kaplamaların disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları değişimi [166].

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemiyle üretilen sert CrN, AlCrN ve AlTiN kaplamaların aşınma davranışlarını ile oksidasyon dayanımlarını Mo ve Zhu incelemiştir [169]. Kaplamalarda kullanılan hedef malzemelerinin bileşimi olarak saf Cr, Al₇₀Cr₃₀ ve Al₆₇Ti₃₃ kullanılmıştır. Kaplamaların disk üzeri top deneyleri, 5 N yük altında, 10 m/dk döndürme hızında, 300 m mesafe ile oda sıcaklığında ve karşıt malzeme Si₃N₄ top (Ø4 mm) kullanılarak yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde en yüksek sürtünme katsayısı AlTiN kaplamalarda tespit etmişlerdir (Şekil 7.24-a).

Oluşan aşınma izlerinin incelenmesi ile AlTiN kaplamalarda en fazla aşınma saptanmıştır. CrN kaplama en düşük sertlik değerine (20.7 GPa) sahip olmasına

rağmen en iyi aşınma dayanımı gösterdiğini, AlTiN kaplama ise en yüksek sertlik değerine (35.7 GPa) sahip olmasına rağmen en kötü aşınma dayanımı gösterdiğini açıklamışlardır (Şekil 7.24-b).

Kaplamayı oluşturan kimyasal bileşim ve tribolojik oksidasyon davranışlarının aşınma üzerinde etkilerinin öneminden bahsetmişlerdir. AlCrN ve AlTiN kaplamaların tribolojik oksidasyon dayanımlarında ortaya çıkan Cr_2O_3 ve TiO_2 önemli rol oynadığı belirtilmiştir. AlCrN kaplamaların oksidasyon dayanımlarının AlTiN kaplamalara göre daha iyi olmasının nedeni olarak, Cr_2O_3 'ün TiO_2 'ye göre tribolojik bakımdan üstünlüğünden kaynaklandığını ve TiO_2 'nin kuru çevre koşullarında sürtünme ile aşınmayı artırıcı etkisi olduğunu belirtmişlerdir [169].



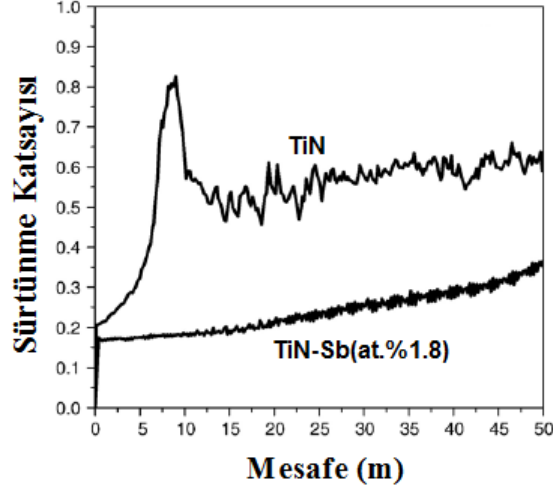
Şekil 7.24 : CrN, AlCrN ve AlTiN kaplamaların disk üzeri top deneylerinde elde edilen a) sürtünme katsayıları b) aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri değişimi [169].

7.5 Ti-X-N (X=Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması

Ti-N kaplamalara FBB yöntemleri kullanılarak farklı alaşım elementleri katkılanarak yapılan çeşitli kaplamalar literatür incelemelerinde bulunmuştur. Ti-X-N kaplamalara (X=alaşım elementi) Sb [44], Cr [45], Si [119, 120, 185-194], Mo [175], B [176-184], C [195-200], Ni [201], Cr [202, 203], W [203], Zr [203-205], V [206], Mg [207], katkılanarak elde edilen kaplamalar ile Ti-N kaplamaların tribolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Kazmanlı ve grubu [44], hibrit FBB yöntemi (katodik ark ile manyetik alanda sıçratma) kullanılarak beş farklı Sb içeriklerine (en az at.%0.8 ve en fazla at.%12.6) göre TiN-Sb nanokompozit kaplamaları ve TiN kaplamaların üretimini yapmışlardır. TiN kaplamalara Sb ilavesinin tribolojik özellikler üzerinde etkilerini belirlemek için disk üzeri top deneyleri Al_2O_3 topa karşı, 2 N yük altında, 50 m mesafede ve 2 cm/s

hızda yapılmıştır. TiN kaplama içersine at.%1.8 Sb katkısı sürtünme katsayısını belirgin olarak düşürdüğünü (0.17-0.35 aralığında) tespit etmişlerdir (Şekil 7.25). Bunun nedeni olarak Sb'in katı yağlayıcılık özelliği göstermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.



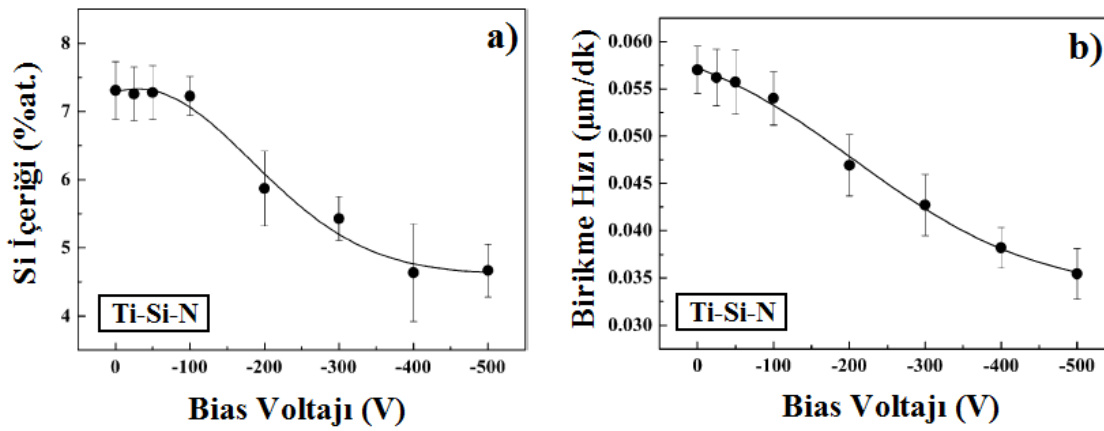
Şekil 7.25 : TiN ve TiN-Sb (at.%1.8) kaplamaların disk üzeri top deneylerinde mesafeye bağlı sürtünme katsayısı değişimleri [44].

TiCrN nanokompozit kaplamaları Aouadi ve grubu [45], iyon demeti ile N₂ ortamında üretilmiştir. Tribolojik özellikleri değerlendirmek amacıyla kaplamalara disk üzeri top deneyleri mineral yağ kullanılarak yapılmış ve kaplanmamış numuneler ile kaplanmış numuneler (440C) karşılaştırılmıştır. Deneyler ardından kaplanmamış numunelerde 4 µm derinliğinde izler tespit edilirken kaplanmış numune yüzeylerinde belirgin izler tespit edilmemiştir. Kaplama kalınlıkları 1.5±0.4 µm olarak ölçülmüştür. Kaplanmış numunelerin sertlik değerleri 23-25 GPa arasında ölçülmüştür.

Ti-Si-N kaplamaların üretimini, ark buharlaştırma ve sıçratmanın beraber kullanıldığı hibrit kaplama yöntemiyle Choi ve grubu yapmıştır [119]. Kaplamalarda farklı bias voltajları kullanılarak yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bias voltajının -100V'a ayarlanması ile yapı üzerindeki makro parçacıkların yok olduğu ve böylece yüzey morfolojisinin düzeldiği tespit edilmiştir.

Numuneye uygulanan bias voltajının yükseltilmesi ile birikme hızı 0.058 µm/dk'dan 0.035 µm/dk'ya inmiştir. Bias voltajının artmasıyla birikme hızının azalması iyonların çarpışma enerjileri ile ilişkilidir. Katodik ark plazmasında Ti iyonlarının kinetik enerjileri (~59eV), Si iyonlarının kinetik enerjilerinden (~34eV) yüksektir. Ti

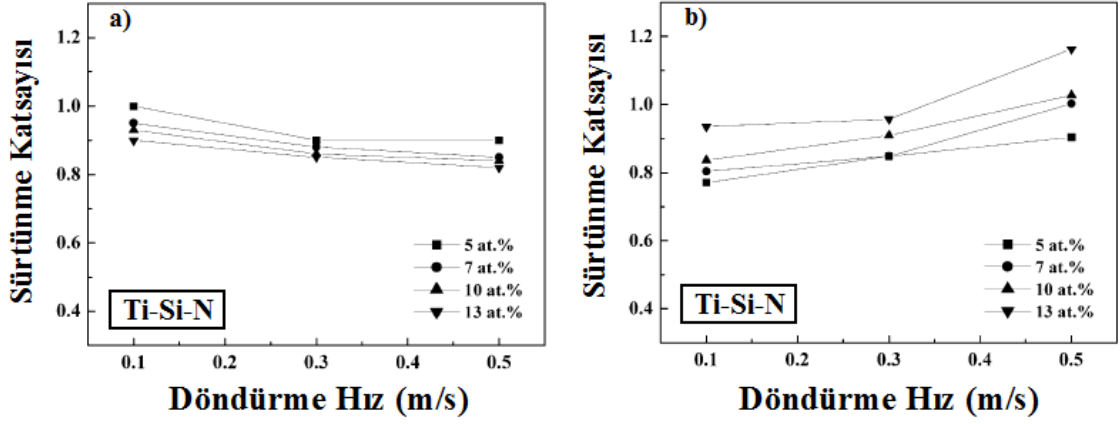
iyonlarının kinetik enerjileri, malzemenin en az yer değiştirme enerjilerini (~10-40eV) aşmasıyla yzeyde birikmeye başlarlar. Ti iyonlarının kinetik enerjileri, Si iyonlarının kinetik enerjilerine göre kıyaslandığında, Ti iyonları ile daha iyi tercihli yönlenme yapılabilir olduğunu açıklamışlardır. Böylece düşük Si içeriklerine bağlı olarak yapı değişmektedir. Ti-Si-N kaplamalarda sertlik değeri Si içeriğine göre değişim göstermektedir. Si içeriği belli bir değerin altına düştüğünde TiN tane boyutu genişlemekte ve yapı nanokompozit özelliğini kaybetmekte olduğunu belirtmişlerdir [119]. Ti-Si-N kaplamalarda bias voltajı etkisi ile Si içeriği ve birikme hızı arasındaki ilişkiler Şekil 7.26'da verilmiştir.



Şekil 7.26 : Ti-Si-N kaplamalarda bias voltajı etkisi a) Si içeriği, b) birikme hızı [119].

Hibrit kaplama yöntemi ile üretilen Ti-Si-N kaplamaların farklı Si içeriklerindeki tribolojik davranışlarını ise Park ve grubu incelemiştir [120]. Disk zeri top deneylerinde, Ti-Si-N kaplı WC-Co disk numuneler kullanılmıştır. Deneyler farklı hızlarda (0.1, 0.3 ve 0.5 m/s) elik ve Al₂O₃ toplar kullanılarak yaklaşık 500 m mesafede gerçekleştirilmiştir.

Farklı Si içeriklerine ve kullanılan farklı toplara göre Ti-Si-N kaplamalarda yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları değerleri Şekil 7.27'de verilmiştir.

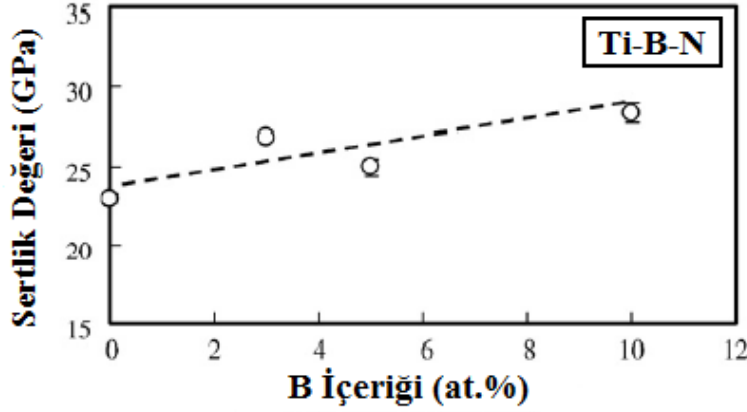


Şekil 7.27 : Farklı Si içeriklerine göre Ti-Si-N kaplamalarda yapılan disk üzeri top deneyleri a) çelik topa karşı, b) Al₂O₃ topa karşı [120].

Disk üzeri top deneylerinde, çelik top kullanılması durumunda Si içeriğinden bağımsız olarak döndürme hızının artması ile beraber ortalama sürtünme katsayısı azalmakta olduğu görülmüştür. Ti-Si-N kaplama yüzeyi ile çelik top arasındaki aşınma davranışını adhesif özellik ile açıklamışlardır. Fakat sabit döndürme hızlarında Si içeriğinin artmasıyla ortalama sürtünme katsayısı azalmakta olduğu görülmüştür. Bu davranış üzerinde, yarı yağlayıcı SiO₂ veya Si(OH)₂ tribo tabakasının etkisinin olduğunu belirtmişlerdir [120].

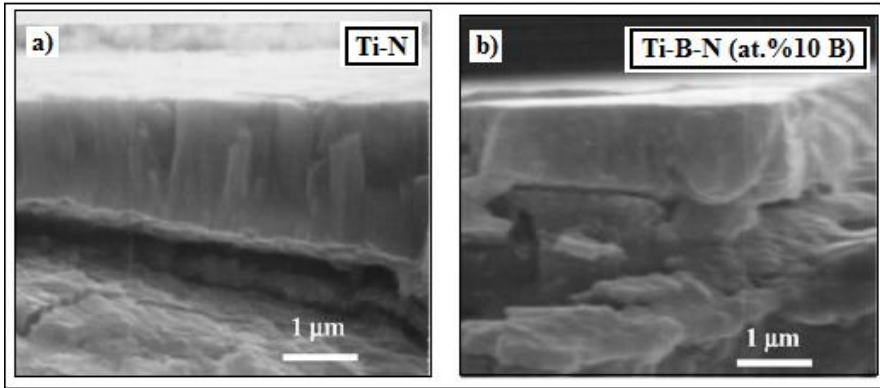
Ti-Si-N kaplamaların disk üzeri top deneylerinde Al₂O₃ top kullanılması ile Si içeriğinden bağımsız olarak döndürme hızının artmasıyla ortalama sürtünme katsayısı da artış gösterdiğini açıklamışlardır. Bu etkileşimde ise kaplama yüzeyi ile Al₂O₃ top arasında abrasif aşınma davranışının baskın olduğu belirtilmektedir. Ti-Si-N kaplamaların tribolojik davranışları üzerinde karşıt yüzey malzemesi, döndürme hızı ve Si içeriği faktörlerinin etkili olduğu belirtmişlerdir [120].

Ti-N ve Ti-B-N (at.%3, at.%5 ve at.%10 B) kaplamaları, ark Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi ile -200V Bias voltajı uygulanarak N₂ atmosferinde Tanno ve grubu üretmişlerdir [176]. Kaplamaların sertlik değerleri 23-28 GPa arasında olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 7.28).



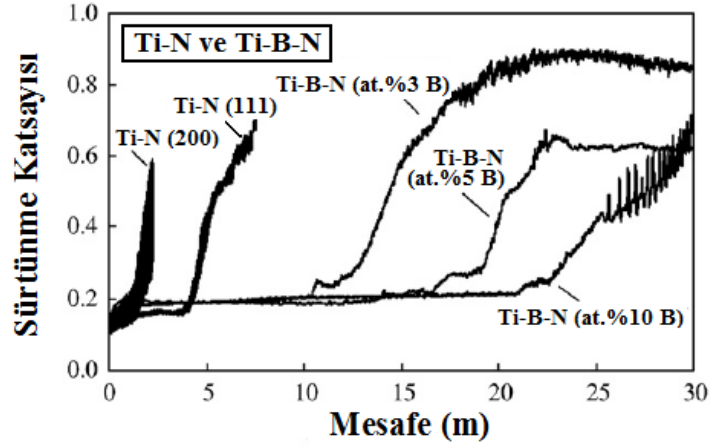
Şekil 7.28 : Ti-B-N kaplamaların farklı B içeriğine göre sertlik değerleri [176].

Kaplamalarda at.%B oranı yükseldikçe sertlik değerinde yükselme tespit etmişlerdir. Kaplamaların SEM kesit incelemelerinde Ti-N kaplamalarda kolonsal yapı görülürken Ti-B-N (at.%10 B) kolonsal yapının ortadan kalktığını açıklamışlardır (Şekil 7.29).



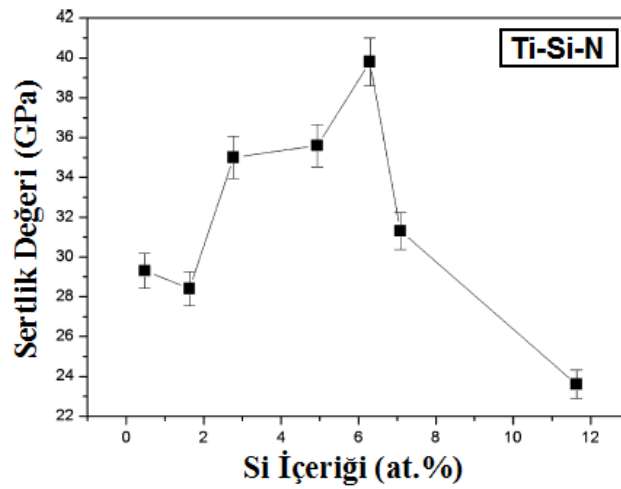
Şekil 7.29 : Kaplamaların SEM kesit görüntüleri a) Ti-N b) Ti-B-N (at.% 10 B) [176].

Ti-N ve Ti-B-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri, Ø6 mm SUJ2 topa (topun sertliği 700 HV) karşı, oda sıcaklığında, farklı yüklerde (1, 5 ve 10 N), farklı döndürme hızlarında (0.2 ve 2 cm/s), farklı mesafelerde (10 ve 30 m) ve yağlamasız ortamda yapmışlardır. Ti-N ve Ti-B-N kaplamalarda 2 cm/s döndürme hızında, 5 N yük altında ve 30 m mesafe bağlı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 7.30'da verilmiştir. Disk üzeri top deneylerinde, kaplamalarda at.% B içeriği artmasıyla sürtünme katsayısı değerleri daha uzun mesafede daha düşük sürtünme katsayısı değerleri sağladığını belirtmişlerdir. Ti-B-N kaplamaların Ti-N kaplamalara karşı, disk üzeri top deneylerinde daha üstün (düşük sürtünme katsayısı) tribolojik davranışlar sağladıklarını tespit etmişlerdir [176].



Şekil 7.30 : Ti-N ve Ti-B-N kaplamaların disk üzeri top deneyinde (2 cm/s döndürme hızı ve 5 N yük altında SUJ2 topa karşı) mesafeye bağlı sürtünme katsayıları değişimi [176].

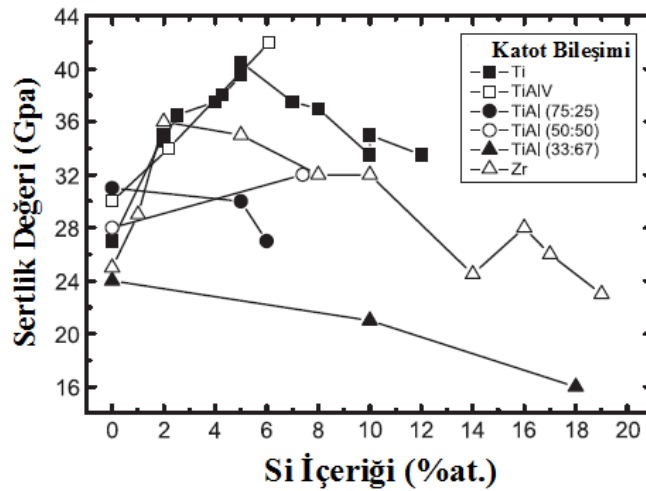
Yang ve grubu [185], Ti-Si-N kaplamaları katodik ark (Ti hedef) ve manyetik alanda sıçratma (Si hedef) yöntemleri kullanarak N_2/Ar atmosferinde, 0.4 Pa kaplama basıncı ile -150V Bias voltajında farklı Si içeriklerinde yapmışlardır. Ti-Si-N kaplamalarda farklı Si içeriklerine göre elde edilen sertlik değerleri Şekil 7.31’de gösterilmiştir. Kaplamalarda Si içeriğinin at.%6.3’e yükselmesi ile sertlik değerinin en yüksek değeri 40 GPa’a çıktığı tespit edilmiştir. Ti-Si-N kaplamalar, Ti-N kristalinler ve amorf faz Si_3N_4 bulunduğunu açıklamışlardır. Kaplamaların mikro yapısı ve sertlik değerleri farklı Si içeriklerine göre değişim gösterdiğini belirtmişlerdir [185]. Ti-Si-N kaplamaların farklı Si içeriklerine göre sertlik değerleri Şekil 7.31’de verilmiştir.



Şekil 7.31 : Ti-Si-N kaplamaların farklı Si içeriklerine göre sertlik değerleri [185].

Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N ve Ti-Al-V-Si-N nanokompozit kaplamaları ark buharlaştırma FBB yöntemiyle metal katotlar ve azot $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS-Tetrametilsilan) kullanılarak Martin ve grubu gerçekleştirmiştir [191]. Kaplamaların Si içeriğine (en fazla at.%19) bağlı olarak mikro sertlik değerleri Şekil 7.32’de gösterilmiştir.

Ti-Al-V-Si-N kaplamaların sertlik değeri, Si içeriği sıfır olduğu durumda 30 GPa iken Si içeriği at.%6’ya yükseldiğinde 42 GPa’a çıktığını belirtmişlerdir. TiAlN kaplamalar arasında $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ katodunun kullanıldığı kaplamada en yüksek sertlik değerine (32 GPa) ulaşılmıştır. ZrN kaplamalarda ise Si ilavesi olmadığı durumda sertlik değeri 25 GPa olarak ölçülürken ZrSiN kaplamada Si içeriği at.%2 olması durumunda sertlik en yüksek değerine 36 GPa’a ulaşmaktadır. Si ilavesi ile birlikte TiN, ZrN ve TiAlN kaplamaların sertlik değerleri farklılıklar göstermektedir. ZrN kaplamalarda çok az miktarda Si ilavesi (at.%2-3) ile tane boyutları da azalma göstermekte bu durum ise yapıda bulunan Si_3N_4 ’un genişlemesi ile açıklamışlardır.

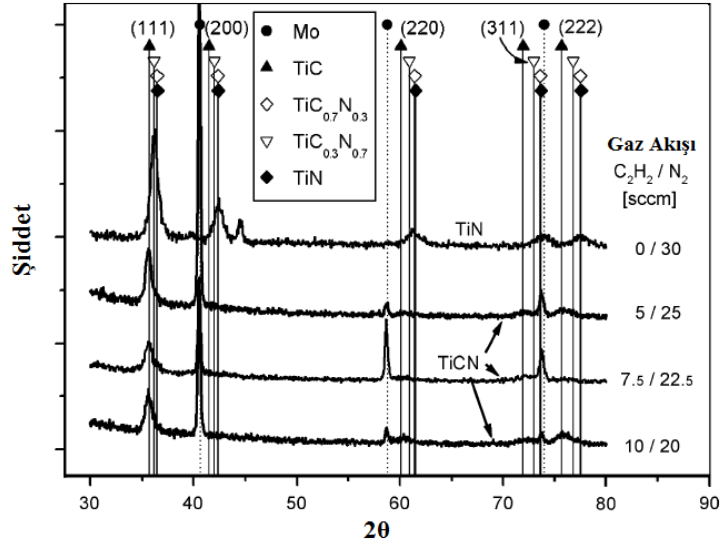


Şekil 7.32 : Kaplamaların, katot bileşime ve ilave edilen Si içeriğine bağlı olarak sertlik değeri [191].

$\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ve Ti-N kaplamaları, farklı $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ gaz akışlarında darbeli lazer FBB yöntemi ile çelik (AISI D2) ve Mo numuneler üzerine Lackner ve grubu yapmışlardır [195]. Kaplamalarda farklı $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ gaz akışları ile mikro yapı, mekanik ve tribolojik özelliklerin önemli ölçüde değişimleri gösterdiğini tespit etmişlerdir

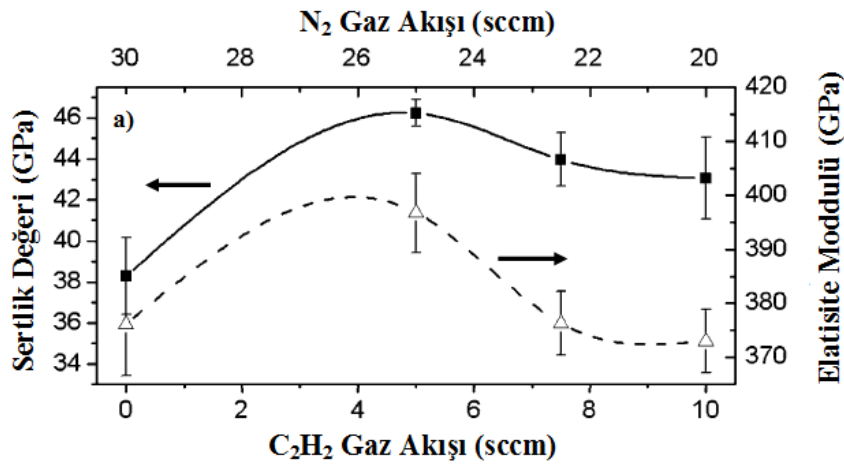
XRD incelemelerinde C_2H_2 gaz akışları yükselmesi ile difraksiyon piklerinin düşük açılarda yükseldiği görülmüştür ve kaplamaların kimyasal bileşiminin değişimi gözlenmiştir. $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ kaplamalar saf Ti-N, Ti-C ve NaCl tip YMK latis yapısına

sahip olduğu görülür. Ti-N ve Ti-C-N kaplamaların farklı C₂H₂ ve N₂ gaz akışlarına göre Mo numuneler üzerindeki XRD incelemeleri Şekil 7.33’de verilmiştir.



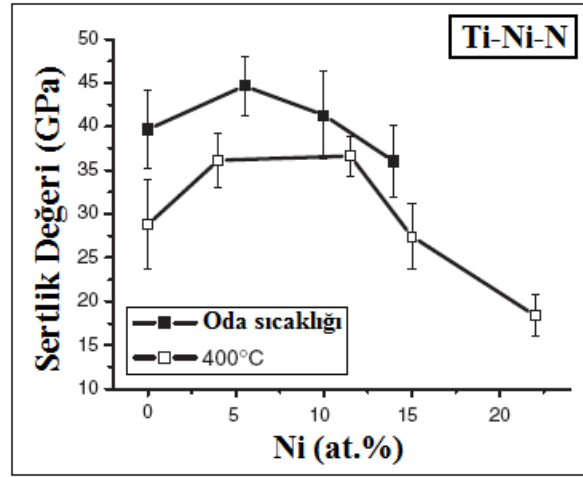
Şekil 7.33 : Ti-N ve Ti-C-N kaplamaların farklı C₂H₂ ve N₂ gaz akışlarına göre Mo numuneler üzerindeki XRD incelemeleri [195].

Kaplamaların disk üzeri top deneyleri 10 cm/s hızda, 2 N ve 10 N yük altında AISI 52100 toplara karşı yapılmıştır. Ti-N kaplamaların N₂ atmosferinde kaplanması ile yüksek sürtünme katsayısı (~0.8) elde edilirken, TiC_xN_{1-x} kaplamalarda sürtünme katsayısı (~0.2) belirgin olarak azalmasının nedenini yapı içindeki C’un yağlayıcılık özelliğini tabakalar şeklinde göstermesi ile açıklamışlardır. Kaplamalarda farklı C₂H₂/N₂ gaz oranlarına göre mikroyapının değişerek mekanik ve tribolojik özellikleri etkilediğini belirtmişlerdir [195]. Farklı C₂H₂/N₂ gaz oranlarına bağlı olarak TiC_xN_{1-x} ve Ti-N kaplamalarda sertlik ve Elastisite Modülü değerleri Şekil 7.34’de verilmiştir.



Şekil 7.34 : TiC_xN_{1-x} ve Ti-N kaplamaların farklı C₂H₂ ve N₂ gaz akışlarına göre sertlik ve Elastisite Modülü değerleri [195].

Ti-Ni-N kaplamaları Akbari ve grubu [201], silikon ve 304L paslanmaz çelik numuneleri üzerine iyon demeti yöntemi ile farklı Ni içeriklerinde (at.%0-22 Ni) 3.33×10^{-2} Pa'da gerçekleştirmişlerdir. Kaplamaların sertlik değerleri at.%11 Ni içeren değere kadar bir miktar artarken daha sonra azalış eğilimine girdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 7.35). Disk üzeri top deneylerinde Ti-Ni-N (at.%15 Ni) kaplamaların, Ti-N kaplamalara nazaran üstün tribolojik özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Ti-Ni-N kaplamalarda farklı Ni içeriklerine ve sıcaklığa göre sertlik değerlerinin değişimi Şekil 7.35'de verilmiştir.

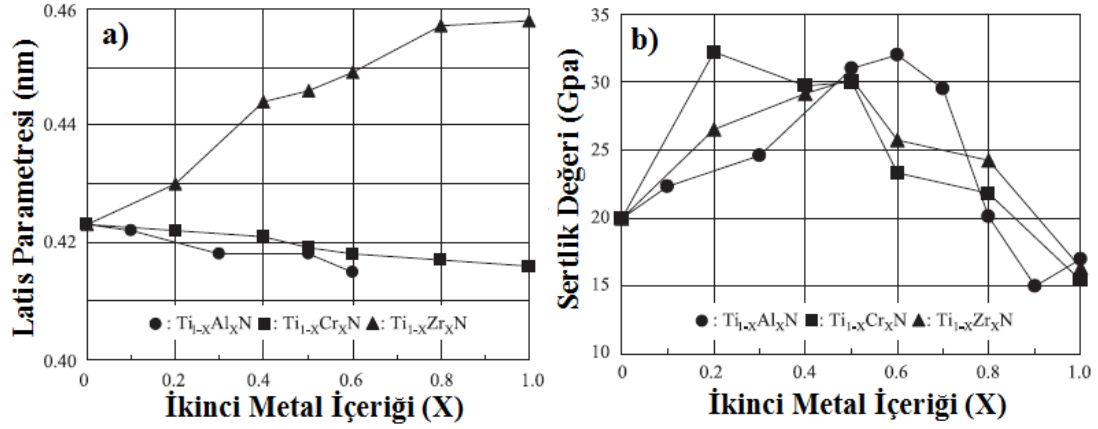


Şekil 7.35 : Ti-Ni-N kaplamalarda farklı Ni içeriklerine ve sıcaklığa göre sertlik değerlerinin değişimi [201].

Hasegawa ve grubu [203], $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$ ve $Ti_{1-x}W_xN$ kaplamaları farklı x içeriklerinde katodik ark yöntemi ile üretmişlerdir. Kaplamalar 3.3 Pa basınç altında, 100 A katot akımı ve -20V Bias voltajı ile yapılmıştır. $Ti_{1-x}Al_xN$ (x=0.6) kaplamalarda en yüksek sertlik değeri 32 GPa, $Ti_{1-x}Cr_xN$ (x=0.2) kaplamalarda sertlik değeri 32 GPa ve $Ti_{1-x}Zr_xN$ (x=0.5) kaplamalarda ise 30 GPa ölçülmüştür. $Ti_{1-x}Al_xN$ kaplamalarda x=0.6-0.7 Al içeriklerinde kristal yapının NaCl tipten würzite (würzite) dönüştüğü ve $Ti_{1-x}Cr_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$ kaplamalarda ise tüm x içeriklerinde NaCl tip yapıya sahip olduklarını açıklamışlardır. $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$ latis parametreleri artan x içeriklerinde (x=0, 0.423 nm), azaldığını (x=0.6, 0.415 nm ve x=1, 0.416) tespit etmişlerdir. Fakat $Ti_{1-x}Zr_xN$ latis parametresinin artan x içeriklerinde 0.423 nm'den (x=0) 0.458 nm'ye (x=1) yükseldiğini belirtmişlerdir. $Ti_{1-x}Al_xN$ (x<0.6) , $Ti_{1-x}Cr_xN$ ve $Ti_{1-x}Zr_xN$ kaplamaların tüm x içeriklerinde kolonsal yapı tespit etmişlerdir.

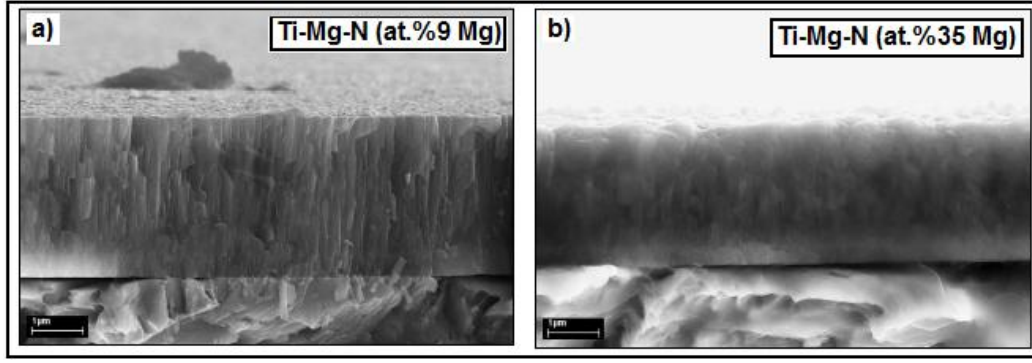
$Ti_{1-x}W_xN$ ($x=0.5$) kaplamalarda, NaCl yapı faz ayrışımı olmadan ve 35 GPa sertlik değeri ölçülmüştür. TiN yapı içine W katkılanırılması ile $Ti_{0.5}W_{0.5}N$ latis parametresinin 0.423 nm'dan ($x=0$) 0.422 nm'ye ($x=0.5$) değıştiğini belirtmişlerdir [203].

$Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$ kaplamalarda farklı ikinci metal içeriklerine (x) göre latis parametreleri ve sertlik değeri değışimi Şekil 7.36'da verilmiştir.



Şekil 7.36 : $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$ kaplamalarda farklı ikinci metal içeriklerine (x) göre a) latis parametreleri, b) sertlik değeri değışimi [203].

Ti-Mg-N kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemi (Ti ve Mg hedefler) ile farklı Mg içeriklerine göre üretimini Fenker ve grubu yapmışlardır [207]. Ti-Mg-N kaplamalarda Mg içeriği at.%0-35 arasında değışim göstermiştir. Kaplamalarda at.%24 Mg içeriğine kadar kolonsal yapı bulunurken Mg içeriğinin artması ile birlikte kolonsal yapının ortadan kalktığını belirtmişlerdir. Kaplamaların sertlik değeri yükselen Mg içeriklerine göre değışim gösterdiğini ve Ti-Mg-N (at.%35 Mg) kaplamaların sertlik değeri 12.6 GPa'a kadar azaldığını açıklamışlardır. Ti-N kaplamalar altın sarısı renkten Mg içeriğinin artması ile birlikte bakır renginden, mavi menekşe ve mavi-gri metalik renklere doğru değışimler gözlemişlerdir. Ti-N kaplamaların açık havada oksidasyon dayanımı 750°C'de iken Mg ilavesi ile oksidasyon dayanımının arttığı tespit edilmiştir ve bunun nedeni olarak da MgO kaplamaların yüzey tabakasında bulunması ile Ti-Mg-N kaplamaları koruduğunu belirtmişlerdir [207]. Ti-Mg-N kaplamalarda iki farklı Mg (at.%9 ve at.%35 Mg) içeriklerine göre morfoloji görüntüleri Şekil 7.37'de verilmiştir

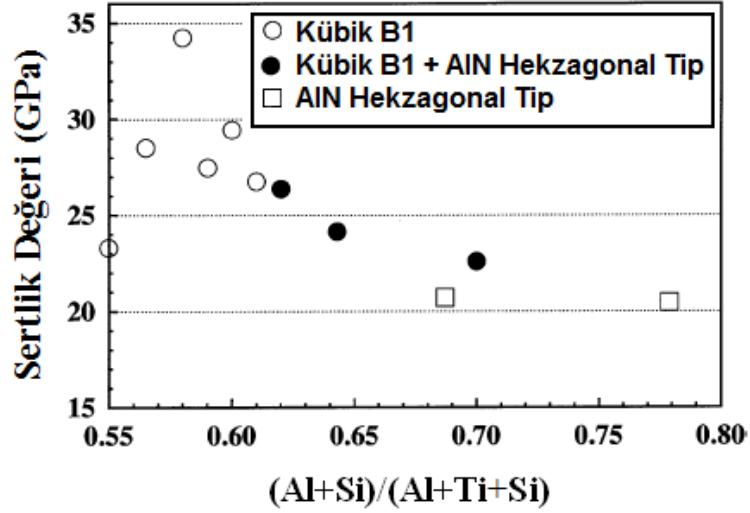


Şekil 7.37 : Farklı Mg içeriklerine göre Ti-Mg-N kaplamaların SEM kesit görüntüleri a) Ti-Mg-N (at.%9 Mg), b) Ti-Mg-N (at.%35 Mg) [207].

7.6 Al-Ti-X-N (X= Alaşım Elementi) Kaplamaların Literatür Araştırması

Al-Ti-X-N (X=alaşım elementi) kaplamalara yönelik literatür araştırmalarında çoğunlukla yapı içindeki Ti oranı yüksek çalışmalara rastlanılmıştır. Yapı içinde Al oranı yüksek olan çalışmalar oldukça sınırlı olduğu görülmüştür [208]. Ayrıca FBB yöntemleri kullanılarak farklı bileşimlerde üretilen Ti-Al-N kaplamaları ile ilgili literatür çalışmaları da incelenmiştir.

Al-Ti-Si-N kaplamaları, farklı Al/Ti/Si oranlarında katodik ark yöntemi kullanarak Tanaka ve grubu yapmışlardır [208]. Al-Ti-Si-N kaplamaların kübik B1 kristal yapısına sahip olması ile (Al,Ti)N kaplamalara göre daha yüksek sertlik değerlerine ulaştıklarını belirtmişlerdir. B1 kristal yapısı ile sertlik değeri 23 GPa'dan $(Al+Si)/(Al+Ti+Si)=0.58$ olması ile 34 GPa'a artmıştır. Fakat AlN-hekzagonal tip yumuşak kristal yapı nedeniyle sertlik değerlerinin düştüğünü de belirtmişlerdir. Kübik B1 yapısının $(Al+Si)/(Al+Ti+Si) \leq 0.61$ ile $Si/(Al+Ti+Si) \leq 0.05$ arasında oluştuğunu ve bileşim içinde Al ve Si içeriklerinin artması durumunda ise yumuşak AlN-hekzagonal yapısının ortaya çıktığını tespit etmişlerdir. Ayrıca yapı içindeki Ti oranının da en az 0.39 olması durumunda kübik B1 yapısının korunacağından bahsetmişlerdir. Böylece Al-Ti-Si-N kaplamalarda farklı Al/Ti/Si oranlarda oluşan sertlik değişimlerini açıklamışlardır [208]. Al-Ti-Si-N kaplamaların farklı Al ve Si içeriklerine göre sertlik değerlerinin değişimi Şekil 7.38'de verilmiştir.



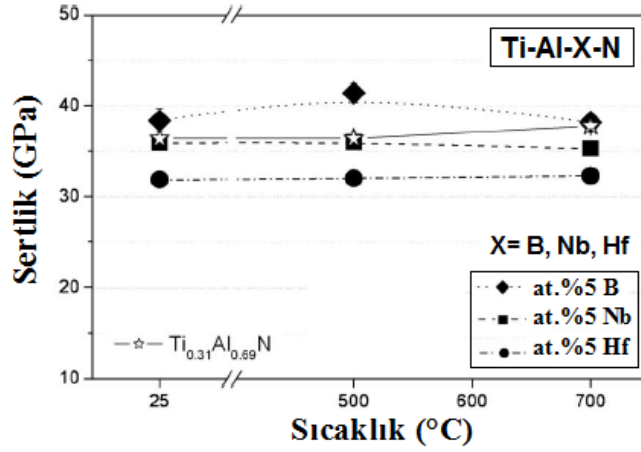
Şekil 7.38 : Al-Ti-Si-N kaplamaların farklı Al ve Si oranlarında sertlik değerleri değişimi [208].

Al-Ti-Si-N kaplamaların benzer şekilde, Al-Ti-N kaplamalara nazaran oksidasyon dayanımlarını iyileştirerek 1100°C'ye kadar dayanım sağladıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca talaşlı imalatta yükselen kesme hızlarında sertleştirilmiş çeliklere göre Al-Ti-Si-N kaplamaların önemli performans dayanımı sağladıklarını tespit etmişlerdir [208].

Ti-Al-X-N yapısı içine çeşitli alaşım elementleri (X=Hf, Nb ve B) katkılanması ile DC manyetik alanda sıçratma yöntemiyle yapılan kaplamaları Kutschej ve grubu incelemiştir [209]. $Ti_{1-x}Al_xN$ kaplamaların içinde Al/Ti oranı 2 ve at.%5 X olacak şekilde Ar+N₂ ortamında, kaplama hedef malzemeleri Al-Ti-X kullanarak üretim yapılmıştır. Kaplamaların tribolojik performanslarını incelemek için disk üzeri top deneylerini, 5 N yük altında, 0.1 m/s döndürme hızında, 100 m mesafe ile yağlamasız ortamda, paslanmaz çelik topa (Ø7 mm) karşı oda sıcaklığından 700°C'ye kadar yapmışlardır.

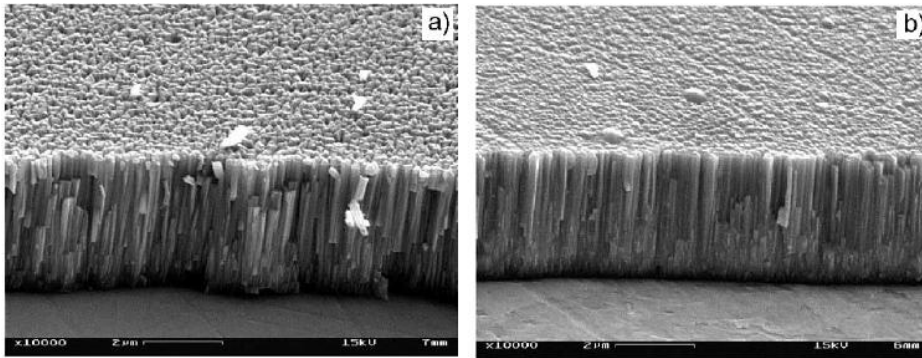
Disk üzeri top deneylerinde Ti-Al-Hf-N kaplamalar, alaşımsız $Ti_{1-x}Al_xN$ kaplamalar ile kıyaslandığında en düşük sertlik değerine (32 GPa) sahip olması nedeni olarak Ti-Al-Hf-N kaplamalar içinde hekzagonal sıkı paketi (HSP) hacimsel oranının yükselmesi ile sertlik değerinde azalma olduğu belirtmişlerdir. Nb katkılanmasında ise sertlik değerinin (36 GPa) çok az değişim göstermesinin nedeni ise yapının HSP-NbN fazı içermesine bağlanmıştır. En yüksek sertlik değerlerinin ise B içeren kaplamalarda (39 GPa), aşırı derecede doymuş HSP Al-Ti-B-N fazının yapıda bulunması ile açıklamışlardır. Ti-Al-X-N kaplamaların sertlik

değerleri oda sıcaklığından 700°C'ye kadar fazla bir değişim göstermediğini tespit etmişlerdir [209]. Ti-Al-X-N (X=B, Nb ve Hf) kaplamaların, farklı sıcaklıklar ile disk üzeri top deneylerinde elde edilen sertlik değerleri Şekil 7.39'da verilmiştir.



Şekil 7.39 : Ti-Al-X-N (X=B, Nb ve Hf) kaplamaların Al/Ti oranı 2 ve at.%5 X ile farklı sıcaklıklarda paslanmaz çelik topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sertlik değerleri [209].

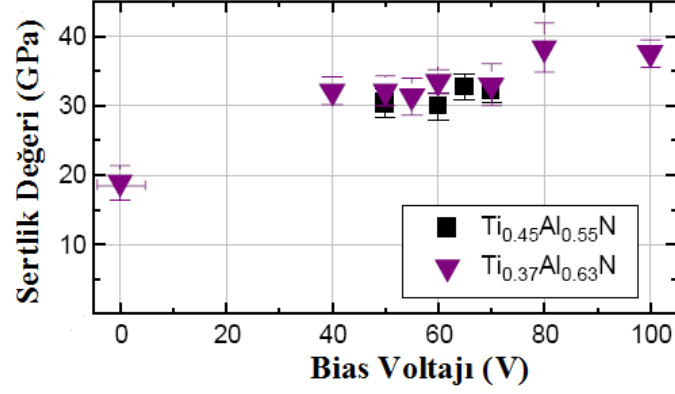
Klostermann ve grubu [210], manyetik alanda sıçratma yöntemi ile TiAlN nanokompozit kaplamaların üretimini farklı $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0.5 \leq x \leq 0.7$) bileşimlerde gerçekleştirerek mikro yapıyı ve sertlik değerlerini incelemişlerdir. $Ti_{0.49}Al_{0.51}N$ kaplamaların sertlik değeri 15 GPa ve $Ti_{0.47}Al_{0.53}N$ kaplamaların sertlik değeri ise 28 GPa olarak ölçmüşlerdir. TiAlN kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 7.40'da gösterilmiştir.



Şekil 7.40 : TiAlN kaplamaların SEM görüntüleri a) $Ti_{0.49}Al_{0.51}N$ kaplama kesit görüntüsü, b) $Ti_{0.47}Al_{0.53}N$ kaplama kesit görüntüsü [210].

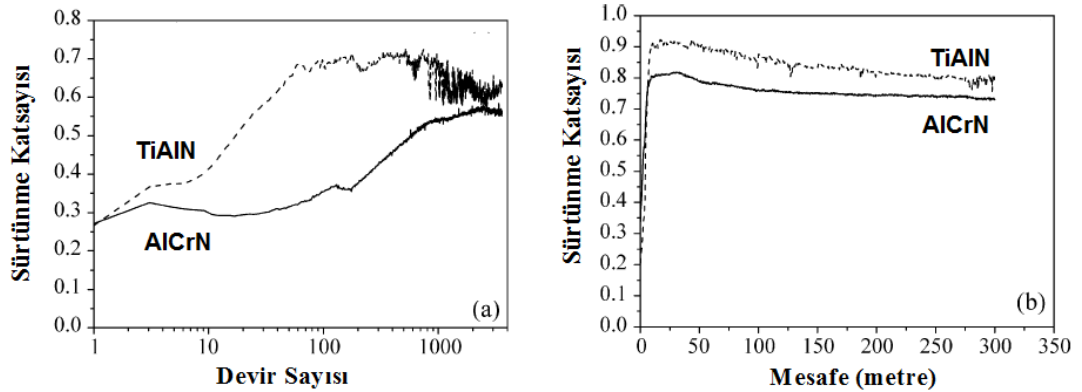
N_2 sistemi içinde nc-TiAlN/nc-AlN kaplamalarda uygun bias voltajı ve bileşim ayarlandığında sertlik değerleri 30-34 GPa aralığına çıktığını açıklamışlardır. Farklı bileşimlerde ($x=0.55$ ve $x=0.63$) ve farklı negatif uygulanan bias voltajları ile yapılan çalışmalarda en yüksek sertlik değerine (38 GPa) -80V uygulanan bias voltajında

elde edildiği belirtilmiştir. Yapıda kübik (Ti,Al)N bileşiminin ve çok az da hegzagonal AlN iki fazın bulunması ile tane boyutunun da 15 nm olduğu tespit edilmiş ve böylece nanokompozit yapı elde edildiğini belirtmişlerdir [210]. TiAlN kaplamaların bias voltajına bağlı olarak sert değerleri Şekil 7.41’de gösterilmiştir.



Şekil 7.41 : Farklı bileşimlerdeki TiAlN kaplamaların bias voltajına bağlı olarak sertlik değerleri [210].

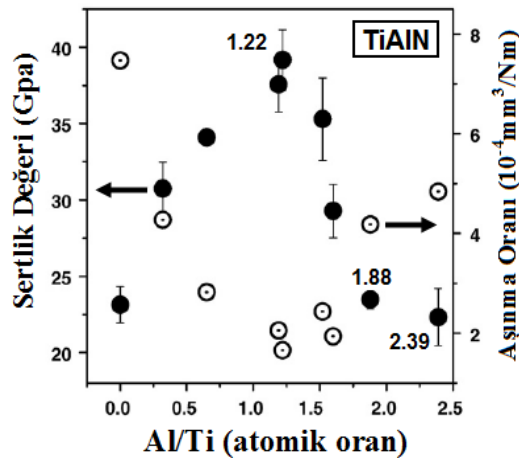
Mo ve grubu [211] ark Fiziksel Buhar Biriktirme ile üretilen AlCrN ve TiAlN kaplamaları tribolojik açıdan karşılaştırmışlardır. Al₇₀Cr₃₀ ve Al₆₇Ti₃₃ hedef malzemesi kullanılarak N₂ atmosferinde kaplamaları yapmışlar ve kaplamalara disk üzeri top ile karşılıklı aşınma deneyleri uygulamışlardır. AlCrN kaplamaların, TiAlN kaplamalara nazaran hem karşılıklı aşınma hem de disk üzeri top deneylerinde daha düşük sürtünme katsayısı sağladığını tespit etmişlerdir. AlCrN kaplamalar aynı şekilde daha az aşınma hacim kayıpları vermiştir ve bunun nedeni olarak AlCrN kaplamaların TiAlN kaplamalara nazaran daha yüksek oksidasyon dayanımı olduğunu belirtmişlerdir [211]. Kaplamaların tribolojik deneylerde elde edilen sürtünme katsayıları değişimleri Şekil 7.42’de verilmiştir.



Şekil 7.42 : AlCrN ve TiAlN kaplamaların tribolojik davranışları a) karşılıklı aşınma deneyleri, b) disk üzeri top deneyleri [211].

Kalss ve grubunun [212] yapmış olduğu çalışmada Al esaslı kaplamaların (AlTiN ve AlCrN) katodik ark yöntemi ile üretimi yapılarak, aşınma davranışları ve artan sıcaklıklarda oksidasyon dayanımı incelenmiştir. Kaplamalarda en iyi oksidasyon direncinin AlCrN kaplamada 1100°C sıcaklıkta bile 150 nm ince oksit tabakası bulunduğu tespit edilmiştir. TiAlN ve AlTiN kaplamalarda benzerlik göstererek 800°C'ye kadar dayanıklı fakat 900°C'de tamamen okside oldukları tespit edilmiştir. TiAlN kaplamalar 900°C'de 350 nm ve AlTiN kaplamalar ise 250 nm kalınlıkta oksit tabakası oluşturduğunu tespit etmişlerdir [212].

Ti_{1-x}Al_xN (0≤x≤0.7) kaplamaları, Ti ve Al katotlar kullanarak N₂ ortamında YHÇ numuneleri üzerine katodik ark FBB yöntemiyle Ding ve grubu yapmışlardır [213]. TiAlN kaplamalarda Al/Ti atomik oranının yükselmesi ile sertlik değeri en yüksek 40GPa değerine (Al/Ti=1.22) yükselirken daha sonra Al içeriğinin artmasıyla sertlik değeri hızlıca düştüğünü belirtmişlerdir. TiAlN kaplamalarının bileşimi ve kaplama sertliğinin, abrasif aşınma dayanımı üzerinde önemli rol oynadığını açıklamışlardır. Kaplamalarda Al içeriğinin (Al/Ti≥1.60) yükselmesi ile abrasif aşınma dayanımının, azalan Al içeriğine (Al/Ti≤0.32) göre sertlik değerlerine benzer şekilde daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Yapı içinde h-AlN fazının yükselen Al içeriğine göre ortaya çıkması mekanik özellikler üzerinde olumsuz etki yaptığını bahsetmişlerdir. Al/Ti içeriğinin yükselmesi (2.39 ve 1.88) ile kaplamaların sertlik değeri 21-23 GPa arasında TiN kaplamalara benzer olduğunu fakat TiN kaplamalara nazaran daha az aşınma gösterdiklerini belirtmişlerdir. TiAlN kaplamalarda Al/Ti atomik oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin ve aşınma oranlarının değişimi Şekil 7.43'de verilmiştir [213].



Şekil 7.43 : TiAlN kaplamalarda Al/Ti atomik oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin ve aşınma oranlarının değişimi [213].

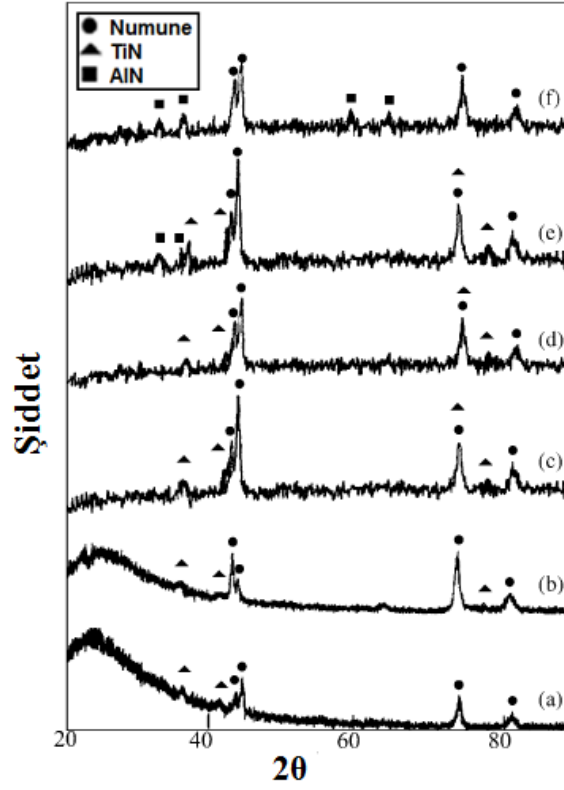
Singh ve grubu [214] , manyetik alanda sıçratma yöntemiyle farklı oranlarda N₂ gaz kullanarak kompozit Al-Ti hedef malzemesi ile (Ti-Al)N kaplamaları paslanmaz çelik numuneleri üzerine yapmışlardır. Kaplamalarda en yüksek sertlik değeri %26 N₂ akış oranına sahip iken hekzagonal AlN fazının tespiti ile sertlik değeri keskin bir düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir. EDX analizine göre (Ti-Al)N kaplamalarda elde edilen Ti ve Al içerikleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : (Ti-Al)N kaplamalarında N₂ akış oranına bağlı olarak EDX analizi ile Al ve Ti oranlarının tespiti [214].

N ₂ Akış Oranı(%)	Ti (at.%)	Al (at.%)
0	32.97	67.03
4	20.58	79.42
9	19.94	80.06
17	26.46	73.54
23	34.32	65.68
26	44.98	55.02
29	28.70	71.30

Farklı N₂ akış oranlarına göre (Ti-Al)N kaplamaların XRD incelemelerinde, düşük oranda (%4 ve %9) N₂ akış oranlarında amorf yapıya benzer biçimde bir yapı ortaya çıktığını, yükselen N₂ akışında ise B1 TiN kübik yapı oluştuğunu belirtmişlerdir. Kübik TiN ve B4 hAlN ise %26 N₂ ortamında görülmeye başlandığını, %29 N₂ akış oranında ise hAlN yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Hekzagonal yapıdaki AlN, aşınma dayanımı uygulamalarında olumsuz sonuç verdiğini ve yapının sertlik değerini azaltıcı yönde olumsuz etki yaptığını belirtmişlerdir. Ayrıca XRD değerlendirmelerinde numuneden gelen fazların da görüldüğünü açıklamışlardır [214]. (Ti-Al)N kaplamaların farklı N₂ gaz akış oranlarına göre XRD incelemeleri Şekil 7.44’de gösterilmiştir.

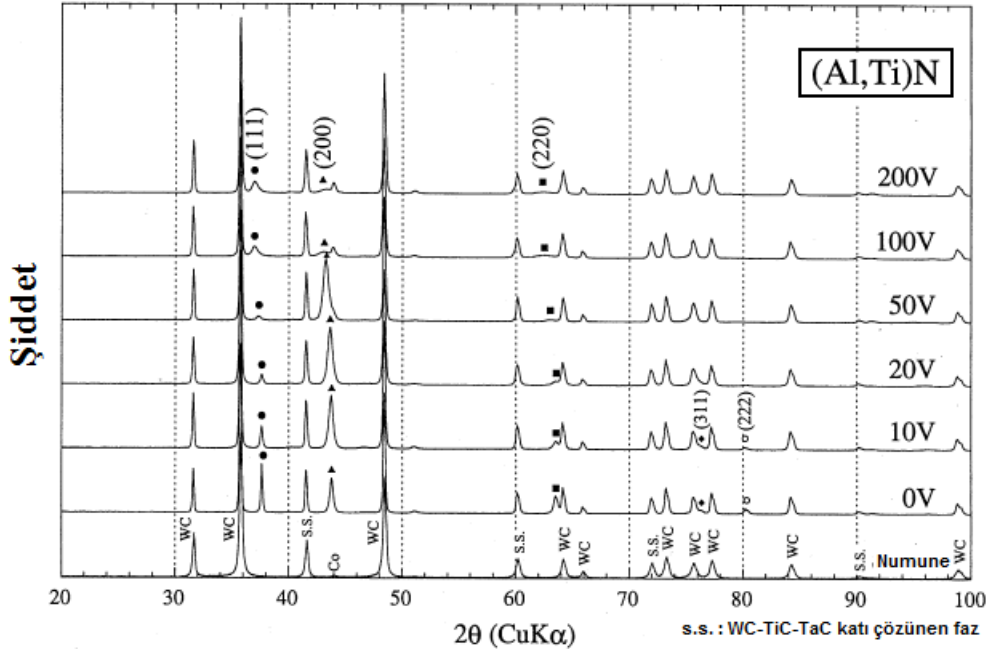


Şekil 7.44 : (Ti-Al)N kaplamaların farklı N₂ gaz akış oranlarına göre XRD incelemeleri a)%4 N₂ b)%9 N₂ c)%17 N₂ d)%23 N₂ e)%26 N₂ f)%29 N₂ [214].

Farklı bias voltajları ile katodik ark yöntemi kullanarak (Al,Ti)N kaplamaları WC-Co numuneler üzerine Sato ve grubu yapmışlardır [215]. Kaplamaların mikroyapı ve mekanik özellikler arasındaki ilişkileri incelemişlerdir.

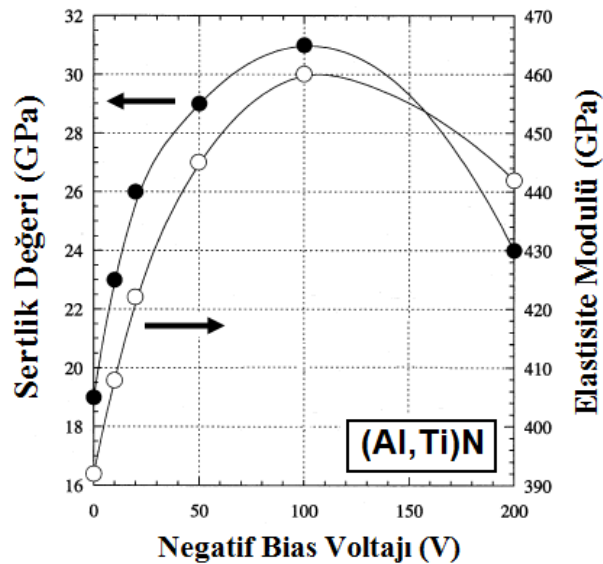
Kaplama işleminde toz metalurjisi ile üretilen Al-Ti hedef malzemesinin Al-at.%40Ti bileşimine sahip olduğu belirtilmiştir. (Al,Ti)N kaplamaları 4 Pa N₂ ortamında, 0 ile -200 bias voltajları arasında 100 A katot akımı ile yapılmıştır. XRD incelemeleri ile tüm kaplamalarda B1 (NaCl tip) yapılarının görüldüğünü fakat hekzagonal (Al,Ti)N veya AlN yapılarının bulunmadığını açıklamışlardır [215].

(Al,Ti)N kaplamalarının farklı negatif bias voltajları ile XRD incelemeleri Şekil 7.45’de gösterilmiştir.



Şekil 7.45 : (Al,Ti)N kaplamaların farklı negatif bias voltajları ile XRD incelemeleri [215].

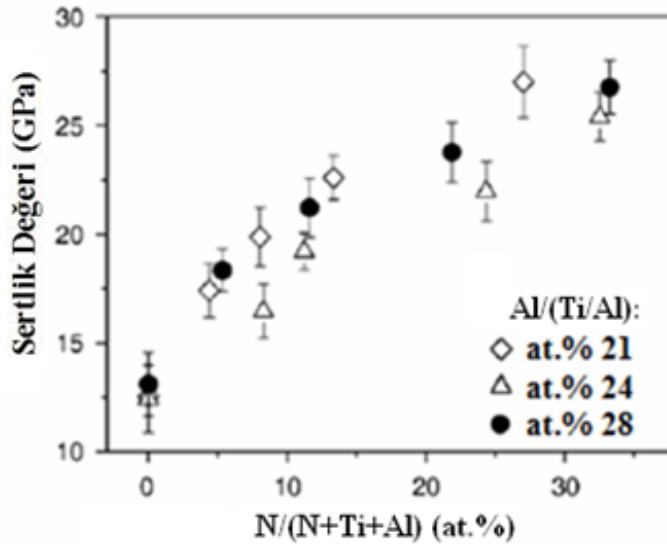
Kaplamalarda sertlik değeri, 100 V bias voltajına kadar yükselirken, en yüksek sertlik değeri 31 GPa (bias voltajı 100 V) olarak tespit etmişlerdir. Bias voltajının daha da artması ile sertlik değerinin azalma gösterdiğini açıklamışlardır. (Al,Ti)N kaplamalarının farklı negatif bias voltajına bağlı sertlik ve Elastisite Modülü değerlerinin değişimi Şekil 7.46’da gösterilmiştir.



Şekil 7.46 : (Al,Ti)N kaplamalarının farklı negatif bias voltajına bağlı sertlik ve Elastisite Modülü değerlerinin değişimi [215].

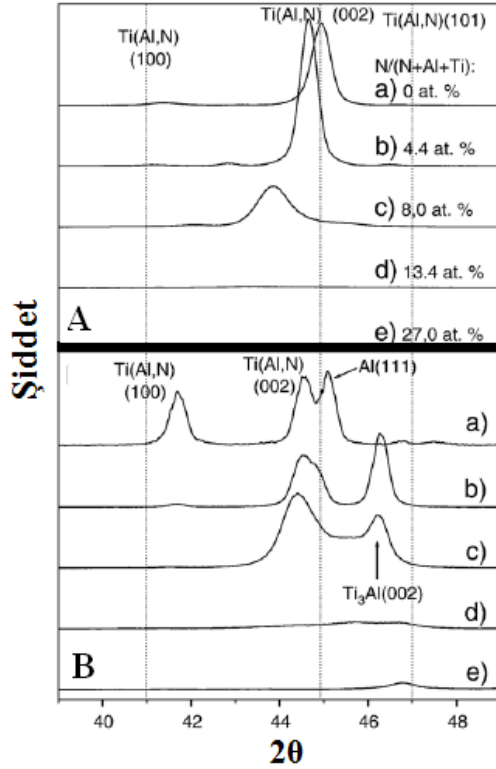
Negatif bias voltajının yükselmesi ile (Al,Ti)N kaplamalarda Al/(Al+Ti) oranının azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Kaplama süresince Al iyonlarının Ti iyonlarına göre daha fazla saçıldığını açıklamışlardır. (Al,Ti)N kaplamalarda düşük negatif bias voltajında (20 V) 4 µm kalınlığında yoğun kolonsal yapı tespit edilirken, bu özelliğin en iyi kesme dayanımını sağladığını belirtmişlerdir. Böylece bu kaplamaların delme uygulamalarında avantaj sağladığını belirtmişlerdir [215].

Oliveira ve grubu da [216] Ti-Al-N kaplamaları dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemiyle düşük N₂ ortamında (0-12 sccm arasında) üretmişlerdir. Kaplamaların sertlik, yapı ve termal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Kaplamaları Al/(Al+Ti) oranı at.%21-28 ve N/(Al+Ti+N) oranı da at.%0-33 arasında değişen biçimlerde yapmışlardır. Ayrıca kaplamalara Ar ortamında 1 saat süresince 957 K sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulamışlardır. XRD incelemelerinde yalnızca hekzagonal α-Ti fazı tespit etmişlerdir. Al ilavesi ile birlikte α-Ti içinde c parametresi azaldığını ve N₂ ilavesi ile de c latis parametresinin artmasıyla kristallığın aşamalı olarak amorf benzeri yapı tespit edilinceye kadar kaybolduğunu belirtmişlerdir. Kaplamaların N₂ içermeyen durumda sertlik değeri ~13 GPa olarak ölçüldüğünü, en yüksek sertlik değerinin de 27 GPa'a kadar amorf benzeri kaplamalarda ölçüldüğünü açıklamışlardır [216]. Ti-Al-N kaplamalarda değişen N₂ içeriklerine göre elde edilen sertlik değerleri Şekil 7.47'de gösterilmiştir.



Şekil 7.47 : Ti-Al-N kaplamalarda değişen N₂ içeriklerine göre elde edilen sertlik değerleri [216].

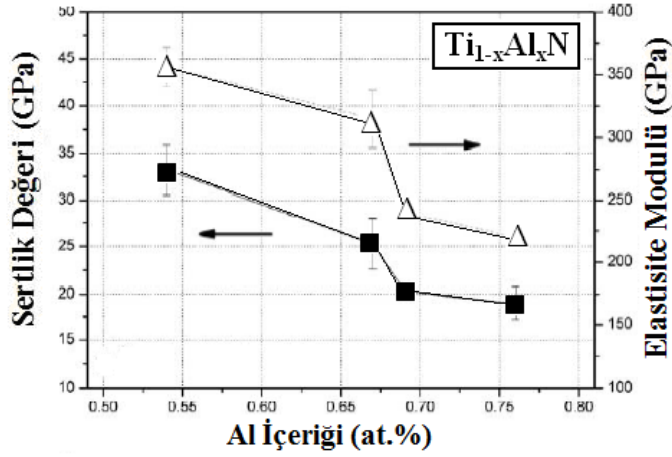
Kaplamaların ısıl işleminden sonra düşük Al içerikli ($Al/Al+Ti \approx \text{at.}\%21$) yapılarda hekzagonal Ti fazı belirgin olarak bulunduğunu ve yüksek Al içeriklerinde ($Al/Al+Ti \approx \text{at.}\%24$ ve 28) ise yapılarda YMK Al veya Ti_3Al bulunmasıyla, Al içeriğinden dolayı kaplamaların termal dayanımının azaldığını tespit etmişlerdir [216]. TiAlN kaplamaların $\text{at.}\%28$ ($Al/Al+Ti$) oranında, değişen N_2 içeriklerine ($\text{at.}\%0-27$) göre kaplama ve 975 K sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılan ısıl işlem sonrası yapı incelemeleri Şekil 7.48’de gösterilmiştir.



Şekil 7.48 : TiAlN kaplamaların $\text{at.}\%28$ ($Al/Al+Ti$) oranında, değişen N_2 içeriklerine ($\text{at.}\%0-27$) göre kaplama (A) ve 975 K sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılan ısıl işlem (B) sonrası yapı incelemeleri [216].

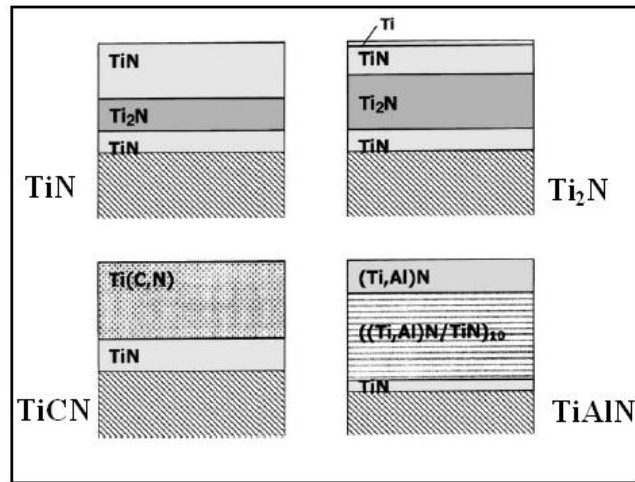
$Ti_{1-x}Al_xN$ kaplamaları, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile $Ar+N_2$ atmosferinde farklı $Al/(Al+Ti)$ atomik oranlarda ($x= 0.54, 0.67, 0.69$ ve 0.76) içeriklerine göre YHÇ numuneleri üzerine $Ti_{1-x}Al_x$ hedeflerle Kutschej ve grubu yapmışlardır [217]. Düşük Al içerikli ($x=0.54$ ve 0.67) kaplamalarda YMK yapı belirgin olarak bulunurken artan Al içeriklerinde ikili faz (YMK+HSP, $x=0.69$) veya tez faz HSP yapı ($x=0.76$) tespit etmişlerdir. YMK faz yapısının olduğu ($x=0.54$ ve 0.67) kaplamaların sertlik değeri ($x=0.54$ için 33 GPa), tez faz HSP yapısına sahip kaplamaların sertlik değerinden ($x=0.74$ için 19 GPa) yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 7.49). YMK faz yapısına sahip kaplamalar yükselen

sıcaklıklarda sertlik değeri değişmezken, 500°C'nin üzerinde çift fazlı kaplamalarda sertlik değerlerinde azalmalar tespit edilmiştir. Tek fazlı kaplamalarda en yüksek sertlik değerine Al/(Al+Ti) at.%0.5-0.65 arasında diğer literatür çalışmalarında benzer şekilde elde edildiğini açıklamışlardır [217].



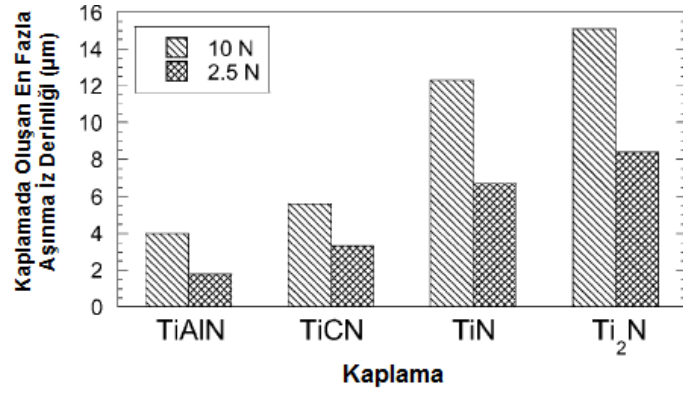
Şekil 7.49: Ti_{1-x}Al_xN kaplamaların farklı Al (at.%) içeriklerine göre sertlik değerleri ve Elastisite Modülü değişimi [217].

Imbeni ve grubu [218], FBB katodik ark yöntemi ile kaplanan farklı nitrürleri (TiN, Ti₂N, Ti(C,N), (Ti,Al)N) çok katmanlı olarak AISI M2 takım çeliği üzerine kaplamışlardır ve bu kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemişlerdir. Ayrıca çok katmanlı yapıların en üst katmanına MoS₂ katkılandırılarak yapılan kaplamaların aşınma davranışını incelemişlerdir. TiAlN kaplamalarda kaplama kalınlığı 5.5±0.5 µm bulunurken diğer kaplamalarda ise 3.5±0.5 µm ölçülmüştür. FBB katodik ark yöntemi ile kaplanan çok katmanlı kaplama tipleri Şekil 7.50'de gösterilmiştir.



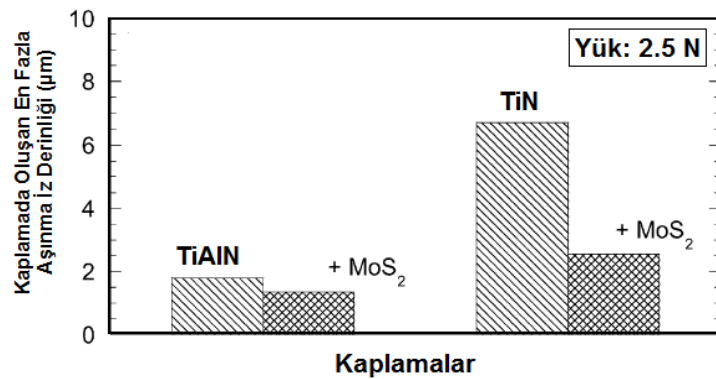
Şekil 7.50 : FBB katodik ark yöntemi ile üretilen çok katmanlı kaplamalar [218].

Çok katmanlı kaplamaların aşınma davranışlarını, sert krom çelik topa karşı iki farklı yük altında (2.5 N ve 10 N), 0.3 m/s hız ve 1000 m mesafede incelemiştir. TiAlN kaplamaların aşınma davranışı bakımından en az aşınma iz derinliğini her iki yük altında da sağladığını belirtmişlerdir (Şekil 7.51). Çok katmanlı kaplamalarda sertlik değerinin artması ile kaplamalarda oluşan iz derinliklerinin azalma gösterdiğini açıklamışlardır [218].



Şekil 7.51 : Çok katmanlı olarak M2 takım çeliği üzerindeki nitrürlü kaplamalarda, aşınma deneyi ile farklı yüklerde oluşan aşınma izi derinlikleri değişimi [218].

MoS₂ katmanının, çok katmanlı nitrürlerde en üst katmanda bulunması kaplamaların aşınma dayanımı bakımından olumlu bir etki yaptığını tespit etmişlerdir. AlTiN ve TiN kaplamalara MoS₂ katkılandırılarak 2.5 N yük ile yapılan aşınma deneylerinde elde edilen aşınma iz derinlikleri Şekil 7.52’de gösterilmiştir. MoS₂ katmanının, yağlayıcılık özelliği ile aşınma iz derinliklerinin azalmasını sağladığını açıklamışlardır [218].



Şekil 7.52 : TiAlN ve TiN kaplamalar ile bu kaplamalara MoS₂ katkılandırılmasıyla elde edilen kaplamaların, aşınma deneylerindeki aşınma iz derinlikleri değişimi [218].

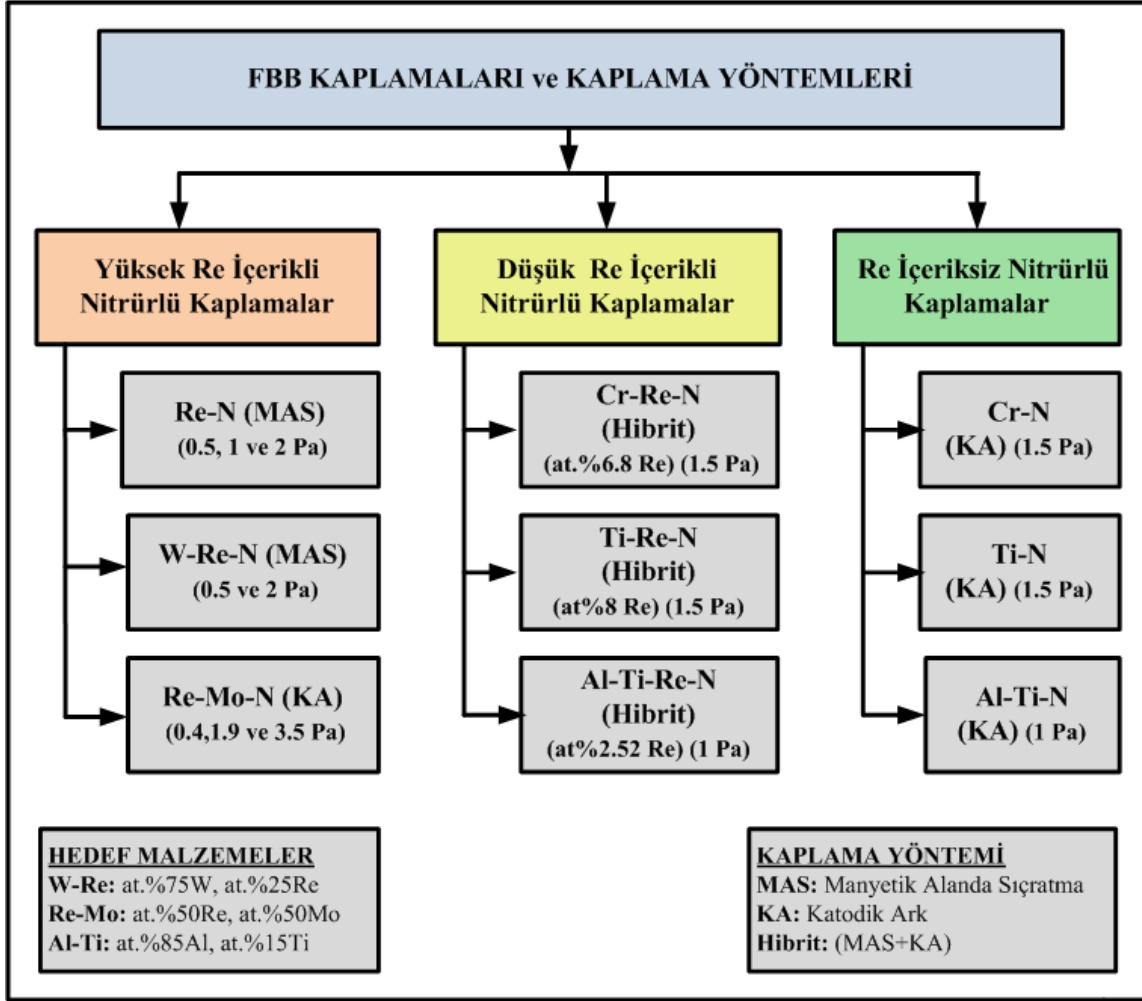
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sert seramik ve nanokompozit yapılı kaplamaların deneysel çalışmaları üç ana bölüm altında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yüksek Re içeren Re-N ve W-Re-N kaplamalar, manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilirken, Re-Mo-N kaplamalar ise katodik ark yöntemi ile farklı N₂ ortamlarında ve farklı hedef malzemeler kullanılarak üretilmiştir.

Tüm yüksek Re içeren kaplamalar farklı N₂ basınçlarında üretilerek öncelikle kaplama basıncının yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yüksek Re içeren kaplamaların tribolojik davranışları ise disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneyleri ile oda sıcaklığından itibaren 200°C'ye kadar artan sıcaklıklarda değerlendirilmiştir.

Yüksek Re içeren kaplamaların tribolojik deneyler sonucu değerlendirmeleri ile daha düşük oranda Re içeren kaplamalar Cr-Re-N (at.%6.8 Re), Ti-Re-N (at.%8 Re) ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) hibrit kaplama yöntemi (manyetik alanda sıçratma + katodik ark sistemi) ile üretilmişlerdir. Re katkılandırmadan yapılan nitrürlü kaplamalar da (Cr-N, Ti-N ve Al-Ti-N) katodik ark yöntemi ile yapılarak birbirleri ile ayrıntılı olarak kıyaslanmıştır.

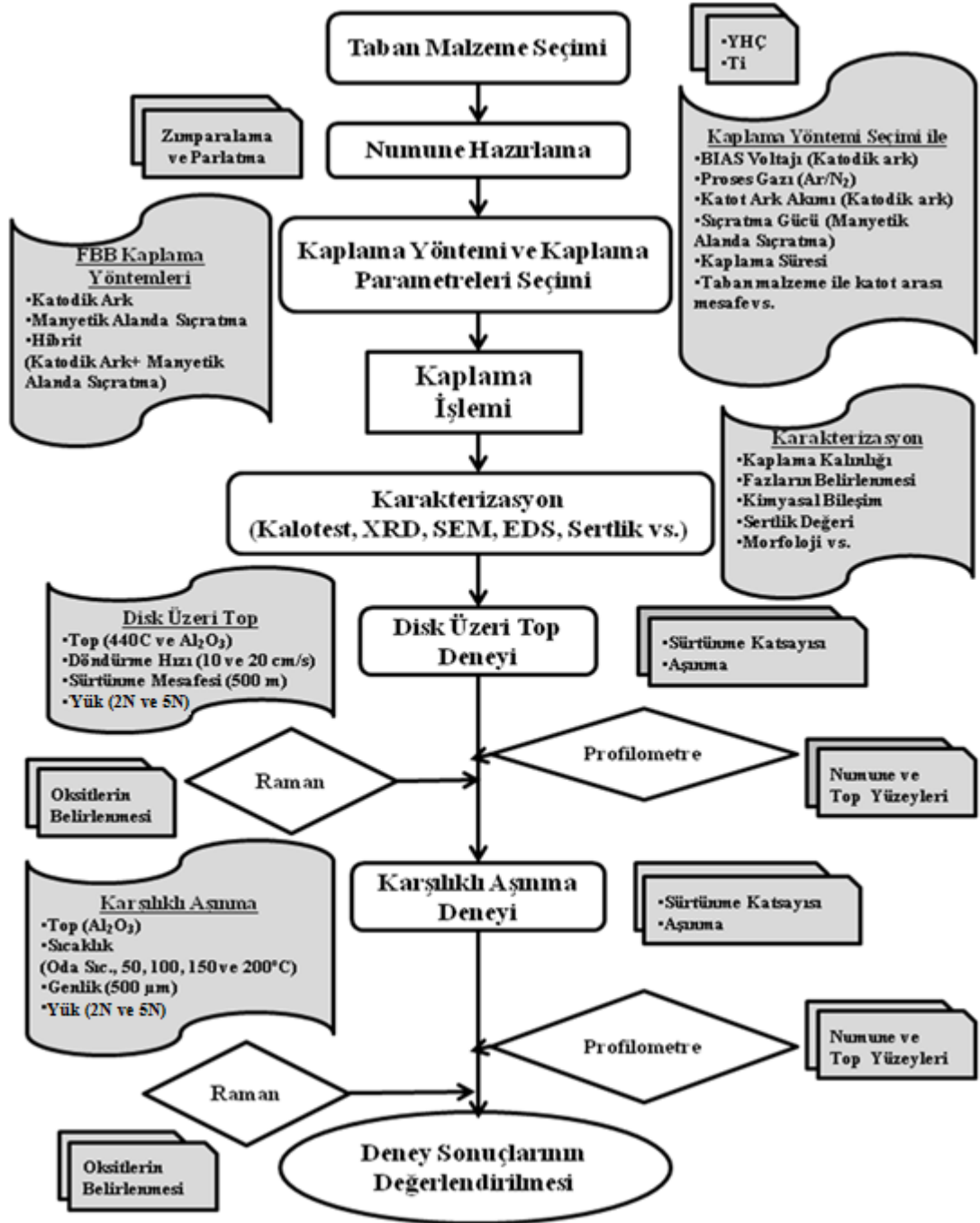
Kaplamaların tribolojik davranışa olan etkileri incelemek amacıyla disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneyleri farklı parametreler ile yapılmış ve farklı karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Farklı renyum içerikli FBB kaplama özellikleri ve kaplama yöntemleri Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1 : Farklı renyum içerikli FBB kaplamaları ve kaplama yöntemleri.

Tüm kaplamaların tribolojik olarak kristal kimyası yaklaşımına uyumluluğu incelenmesi amacıyla, kaplamalara farklı koşullarda triboloji deneyleri (disk üzeri top, karşılıklı aşınma) uygulanmıştır. Kaplamaların tribolojik davranışları SEM, EDS, optikprofilometre ve mikro Raman analizleri ile incelenmiştir.

Kaplama işlemi yapılmadan öncelikle taban malzeme seçimi önem teşkil etmektedir. Ayrıca seçilen taban malzemesinin zımparalanması ve parlatılması kaplama kalitesi için önemlidir. Tüm kaplamalar, kullanılan hedef malzemeye, yöntem seçimine (manyetik alanda sıçratma, katodik ark sistemi veya hibrit) ve birçok değişken parametre değerlerine bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan genel sistematik Şekil 8.2’de verilmiştir.



Şekil 8.2 : Deneysel çalışmalarda sistematik olarak izlenen süreç.

8.1 Numune Hazırlama

Kaplamalarda taban olarak AISI M2 kalite yüksek hız takım çeliği (YHÇ) ve Ti plaka (%99.9 saflıkta) malzemeler kullanılmıştır. YHÇ tabanlar ve Ti plakalar, kaplama öncesinde metalografik olarak parlatma işlemlerine tutulmuşlardır. Bu amaçla numune yüzeyleri, Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde 240 numaralı SiC zımparadan başlanarak sırasıyla 320-600-800-1000-

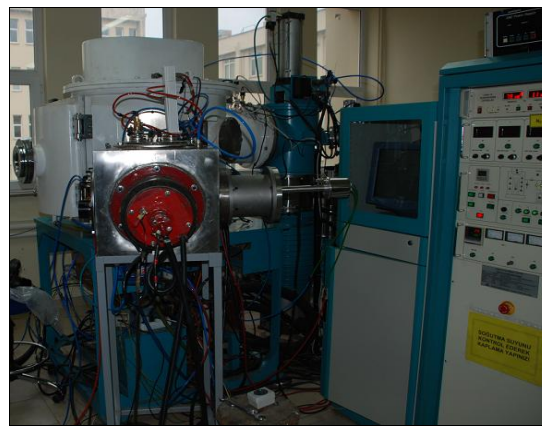
1200 numaralı zımparalar kullanılarak ön parlatma işlemi yapılmış, ardından 1 µm ve 0.5 µm elmas süspansiyonlar kullanılarak yüzeyler çuhada parlatılmıştır. Kaplama işleminde kullanılacak tüm taban malzemeleri mümkün olduğunca düz ve parlak olması sağlanmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra numuneler ultrasonik banyoda aseton (C₃H₆O) çözeltide 10 dk ultrasonik temizliğe tutularak kaba yağdan arındırılmıştır. Bu sürenin sonunda numuneler ilk olarak bol su ile yıkanmıştır. Son aşamada 5 dk süre ile izopropil alkol (C₃H₈O) ile tüm numuneler temizlenmiştir. Kaplamalarda kullanılan YHÇ taban malzemesinin kimyasal bileşimi Çizelge 8.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1: Yüksek hız çeliği (M2) taban malzemenin kimyasal bileşimi.

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

8.2 Re Katkılı Nitrürlü Kaplamaların Üretimi

Re kaplamaların manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Si ince altlık ve yüksek hız çeliği malzemeleri üzerine kaplanmasında çıkan yapışma sorunu Re’un değişik taban malzemeler üzerine kaplanması ile çözülmüştür. Yapılan ön çalışmalar sonucunda, Re’un titanyum altlık üzerine iyi yapışmaya sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle iyi bir yapışmanın sağlanabilmesi için ara katman olarak titanyum kaplanmasına karar verilmiş ve daha sonra yapılan kaplamalarda titanyum ara katman veya titanyum plakalar kullanılmıştır. Kaplamaların yapıldığı sistem Şekil 8.3’de gösterilmiştir.



Şekil 8.3: Yüzey Kaplama Laboratuvarındaki Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminin görünümü.

8.2.1 Re-N kaplamaların üretimi

Re-N kaplamalar manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Kaplamalar farklı Re-N fazlarını elde etmek amacıyla 0.5 Pa, 1 Pa ve 2 Pa olmak üzere üç farklı N₂ basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi metalik kaplamalarda olduğu gibi Ar plazmasında 10 dk temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Re kaplamaların taban malzemeye yapışmasını iyileştirmek amacıyla kullanılan Ti ara katmanında ortaya çıkan yüzey pürüzlülüğü problemini ortadan kaldırmak için taban malzemesi olarak 30x30x1 mm boyutlarında saf Ti plakalar kullanılmıştır. Ti numuneler ile Re hedef malzemesi mesafesi 55 mm'dir. Kaplama ile ilgili parametreler Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.2: Re-N kaplama parametreleri.

N ₂ Gaz Geçişi (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	Sıçratma Gücü, (W)	Kaplama Süresi (dk)
21	0.5	300	30
92	1		
188	2		

8.2.2 W-Re-N kaplamaların üretimi

W-Re-N kaplamalar at.% 75 W ve at.% 25 Re hedef malzemesi kullanılarak Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi ile üretilmiştir. Re-N kaplamalarında olduğu gibi bu kaplamalarda da Ti levhalar (30x30x1 mm) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama öncesi diğer kaplamalarda olduğu gibi taban malzemelerine standart olarak Ar plazmasında ön temizlik işlemi uygulanmış ve ardından W-Re-N kaplamaları yapılmıştır. Bu bölümde kaplamalar 0.5 Pa ve 2 Pa olmak üzere iki farklı N₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. Numuneler ile W-Re hedef malzemesi arası mesafe 55 mm olarak ayarlanmıştır. Kaplama ile ilgili veriler Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Çizelge 8.3 : W-Re-N kaplama parametreleri.

N ₂ Gaz Geçişi (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	Sıçratma Gücü, (W)	Kaplama Süresi (dk)
24	0.5	300	30
65	2		

8.2.3 Re-Mo-N kaplamaların üretimi

Deneysel çalışmaların bu bölümünde Re-Mo-N kaplamalar at.%50 Re ve at.%50 Mo içeren katot kullanılarak Katodik Ark FBB yöntemi ile üretilmiştir. Taban malzemesi olarak YHÇ ve saf Ti plakalar kullanılmıştır. Grubumuzun Mo-N kaplamaları üzerine şu ana kadar yapmış olduğu çalışmalarda, Mo içeren nitrür temelli kaplamalarda azot basıncına bağlı olarak Mo-N fazlarının farklılaşabileceği ve bu fazların kaplama özelliklerini etkilediği anlaşılmıştır [6]. Bu bilgiler ışığında, farklı Mo-N fazları elde edebilmek için, üç farklı kaplama basınç değerlerinde (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) ve 120-140 A katot akımı kullanarak kaplamalar üretilmiştir.

Kaplama öncesi taban malzemeleri (Ti ve Yüksek Hız Çeliği) 1000 V'a kadar yüksek ön gerilim (Bias) uygulanarak 1'er dakika ısıtılmış, daha sonra Bias -100 V ve -150 V'a indirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Düşük Bias gerilimine geçildiği andan itibaren 1 dk boyunca ara katman kaplaması yapılmış ve ardından sisteme N₂ gazı verilerek nitrür kaplama aşamasına geçilmiştir. Toplam 15 dk süre ile kaplama yapılmıştır. Kaplama parametreleri Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.4 : Re-Mo-N kaplama parametreleri.

N ₂ Gaz Geçişi (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	Bias Voltajı (V)	Katot Akımı (A)	Kaplama Süresi (dk)
45	0.4	-150	140	15
235	1.9	-100	120	
325	3.5	-100	120	

8.2.4 Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların üretimi

Ti-N kaplamalar katodik ark FBB yöntemi ile üretilirken, Ti-Re-N kaplamalar ise hibrit kaplama yöntemi (Ti katodik ark + Re manyetik alanda sıçratma) ile üretilmişlerdir. Kaplamalar Ø20x4 mm YHÇ numuneleri üzerine yapılmıştır.

Kaplama işlemine başlanılmadan önce Ti-N ve Ti-Re-N kaplamalarda kullanılan numuneler, 600V ve 800V'da 1'er dakika, 1000V'da 3 dakika ısıtılmıştır. Ti-N kaplamada numuneler, Ti katot karşısında 40 dk süresince döndürme işlemi yapılmadan N₂+Ar atmosferinde (N₂=120 sccm + Ar=20 sccm), -150V Bias voltajı uygulanarak, 1.5 Pa kaplama basıncında, 80 A katot (Ti) akımı ile kaplamalar yapılmıştır.

Numuneler döndürülerek Ti-Re-N kaplamalar yapılmıştır. Ti-Re-N kaplamaların üretimi için kullanılan parametreler Çizelge 8.5’de verilmiştir.

Çizelge 8.5: Ti-Re-N kaplama parametreleri.

N ₂ Gaz Geçişi (sccm)	Ar Gaz Geçişi (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	Bias Voltajı (V)	Ti Katot Akımı (A)	Re Sıçratma Gücü, (W)	Kaplama Süresi (dk)
120	20	1.5	-150	80	100	60

8.2.5 Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların üretimi

Al-Ti-N kaplamaların üretiminde katodik ark FBB yöntemi kullanılmıştır. Kaplamada kullanılan Al-Ti katot, EDS analizine göre at.%85 Al ve at.%15 Ti bileşimden oluşmaktadır. Al-Ti-Re-N kaplamaların üretimi ise katodik ark (Al-Ti katot) ve manyetik alanda sıçratma (Re hedef) yönteminin bir arada kullanıldığı hibrit kaplama yöntemi ile yapılmıştır.

Her iki kaplamada, kaplama işlemine geçilmeden önce numuneler 600V, 800V ve 1000V olmak üzere 1’er dk ısıtılmış ve ardından ön gerilim voltajı (Bias) -150V uygulanarak N₂ ortamında kaplama işlemine başlanılmıştır. Kaplama süresince numuneler döndürülmüştür. Numuneler ile Al-Ti katot arası mesafe 240 mm ve Re hedef arası ise 55 mm olarak ayarlanmıştır. Kaplamalar 70 A katot akımı (Al-Ti) ile yapılmıştır. Al-Ti-N kaplamada 85 sccm N₂ ve Al-Ti-Re-N kaplama da ise 105 sccm N₂ kullanılarak kaplama basıncı 1 Pa olarak düzenlenmiştir. Kaplama işlemi 60 dk süreyle yapılmıştır.

8.2.6 Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların üretimi

Cr-N kaplamaların üretimi de katodik ark FBB yöntemiyle yapılmıştır. Cr-Re-N kaplamaların üretimi ise hibrit kaplama (Cr-katodik ark ve Re-manyetik alanda sıçratma) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki kaplama da Ø20x4 mm YHÇ numuneleri üzerine yapılmıştır.

Kaplama işlemine başlamadan Ti-N ve Al-Ti-N kaplamalarda olduğu gibi numunelere ısıtılma işlemi yapılmıştır. Cr-N kaplamalar, -150V ön gerilme voltajı (Bias) ile Cr katoda 80 A akım uygulanarak yapılmıştır. Kaplama basıncı 1.5 Pa ayarlanarak ve numuneler sabit tutularak kaplama işlemi 40 dk süre ile yapılmıştır.

Cr-Re-N kaplamaların üretiminde ise numuneler kaplama işlemi süresince döndürülmüştür. Cr-Re-N kaplamaların üretimi için kullanılan parametreler ise Çizelge 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.6: Cr-Re-N kaplama parametreleri.

N ₂ Gaz Geçışı (sccm)	Ar Gaz Geçışı (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	Bias Voltajı (V)	Cr Katot Akımı (A)	Re Sıçratma Gücü, (W)	Kaplama Süresi (dk)
120	20	1.5	-150	80	100	60

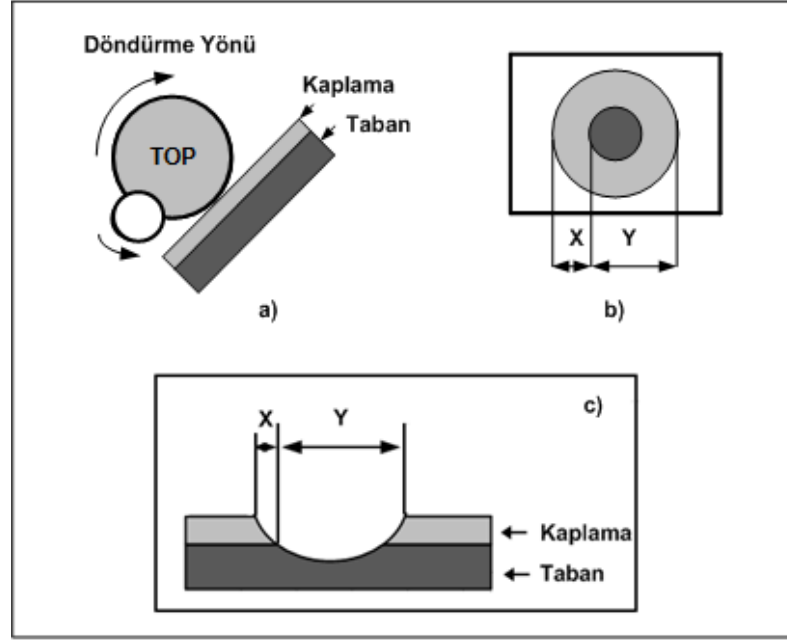
8.3 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri

8.3.1 Kaplamaların bileşimi, morfolojisi ve oluşan fazların tespiti

Bileşim ve kaplama morfolojisinin saptanması amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Enerji Dağılım Spektrometresi - EDS) kullanılmıştır. Kaplamaların morfolojilerinin tayininde numunelerin elektron mikroskobunda elde edilen kırık yüzey görüntüleri kullanılmıştır. Faz yapılarının tayininde ise düşük açılı x-ışınları cihazı (Philips PW-3710 model) kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışını malzeme giriş açısı 2°'de sabit tutulmuştur. 10-15 kV hızlandırma voltajı kullanılarak analizler yapılmıştır. X-ışını radyasyonu olarak Cu-K α kullanılmıştır (40kV, 40 mA). Elde edilen x-ışını paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılarak kaplama içerisindeki faz yapısı tespit edilmiştir.

8.3.2 Kaplama kalınlık ve sertliklerinin ölçümü

Kaplamaların kalınlık ölçümleri için kalotest (top-krater testi) cihazı ve taramalı elektron mikroskobu kırık yüzey görüntüleri kullanılmıştır. Kalotest deneyinde numunelerin kaplama yüzeyleri Ø10 mm bir çelik bilyenin 30 devir/dk. hızla 15 saniye süre ile döndürülmesi ile aşındırmıştır. Kaplama ile çelik bilye arasına 1µm elmas süspansiyon aşındırıcı ilave edilmiş ve meydana gelen aşınma izinin iç ve dış çapı kaplama yüzeyinden optik mikroskopla ölçülerek kaplama kalınlığı hesaplanmıştır. Kalotest deney sistemi Şekil 8.4'de gösterilmiştir.



Şekil 8.4 : Kalotest sistemi a) test düzeneği, b) oluşan izin üstten görünüşü, c) kesit görüntüsü.

Kaplamaların sertlik değerleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikro sertlik cihazında ölçülmüştür. İnce filmlerin sertlik ölçümlerinde taban etkisinden kurtulmak amacıyla sertlik ucunun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10'u kadar bir derinliğe girmesine izin verilir. Bu amaçla kaplama sertlikleri 20 mN en fazla yük altında 0.5 sn. ve 120 adım uygulanarak her bir kaplama için 30 tekrarla ölçülmüştür.

8.3.3 Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izleri ölçümleri

Tribolojik aşınma deneyleri (disk üzeri top ve karşılıklı aşınma) sonucu kaplama yüzeyleri ve toplarda meydana gelen değişimler Veeco Wyko NT100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI) modunda yapılmıştır.

Yüzeyde oluşan aşınmaların iki ve üç boyutlu görüntüleri optik profilometre ile ± 5 μm aralığında incelenmiştir ve aşınma meydana gelen numune yüzeylerinde (karşılıklı aşınma deneyi) aşınma hacimleri optik profilometre ile tespit edilmiştir. Ayrıca farklı kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinlikleri ve genişlikleri de optik profilometre ile ölçülerek değerlendirilmiştir.

Kaplamalarda karşıt yüzey olarak kullanılan toplarda meydana gelen aşınma kayıpları için optik profilometre ile aşınma izlerinin X ve Y eksenleri tespit edilerek ASTM Standart G99-05'e göre belirtilen denklemler (8.1-8.4) ile hesaplanmıştır.

$$V_B = \frac{\pi}{6} \cdot h \cdot \left(3 \cdot \frac{d^2}{4} + h^2 \right) = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h^2 \cdot (3r \cdot h) \quad (8.1)$$

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{4}} \quad (8.2)$$

$$\frac{h}{r} \leq 1 \Rightarrow h \cong \frac{d^2}{8r} \quad (8.3)$$

$$V_B = \frac{\pi \cdot d^4}{64r} \quad (8.4)$$

Denklemlerdeki kısaltmalar;

V_B : Topta meydana gelen aşınma hacmi (mm^3)

d: top aşınma çapı (mm)

r: top yarıçapı (mm)

h: top aşınma yüksekliği (mm)

simgelemektedir.

8.3.4 Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi

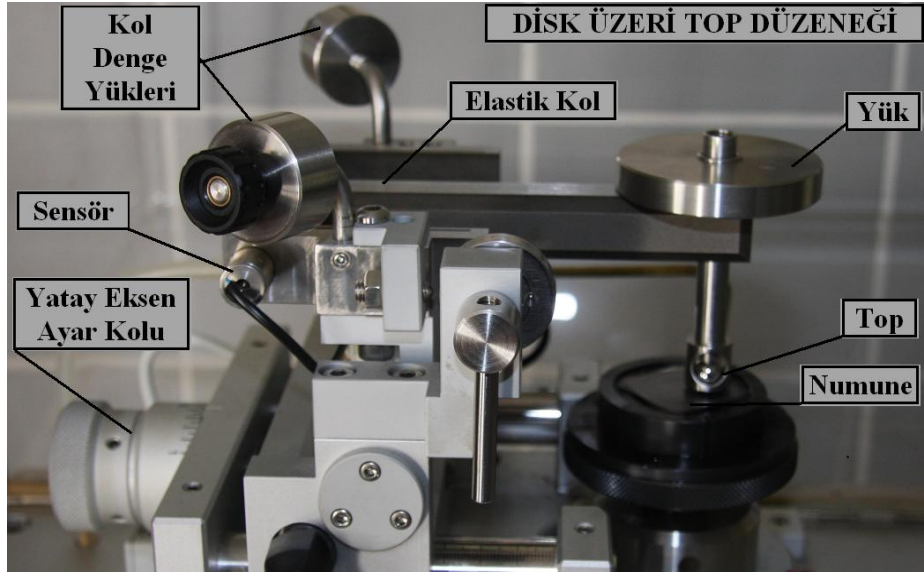
Numunelerin tribolojik davranışlarını tespit etmek amacıyla “Disk üzeri Top – Ball on Disc” ve “Karşılıklı Aşınma - Reciprocating” olmak üzere iki tip aşınma deneyi yapılmıştır.

8.3.4.1. Disk üzeri top (Ball On Disc) deneyleri

Disk üzeri top deneyleri Al_2O_3 ve 440C toplarına ($\text{Ø}10$ mm) karşı yağlamasız ortamda (22°C sıcaklık ve %45 bağıl nem) 2 N ve 5 N (yalnızca Ti-N, Ti-Re-N, Cr-N ve Cr-Re-N kaplamalar) yük altında yapılmıştır. Aşınma deneyleri topun aldığı mesafe toplam 500 m olacak şekilde yapılmıştır.

Farklı sürtünme hızlarında artan hızla birlikte top ile disk ara yüzeyinde sıcaklığın artması ve bunun da ara yüzeyde oluşacak tribokimyasal reaksiyonları tetikleyerek yağlayıcı oksitlerin oluşumuna etki yapması beklendiğinden, sürtünme hızı 10 ve 20 cm/s olacak şekilde iki farklı hızda deneyler yapılmıştır.

Al₂O₃ toplar tüm kaplamalarda, 440C toplar ise Re, W-Re ve Re-Mo kaplamalar ile bunların nitrür içeren kaplamalarında (Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N) kullanılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın şematik olarak gösterimi Şekil 8.5’de verilmiştir.



Şekil 8.5: Disk üzeri top deneyi düzeneği.

Disk üzeri top deneylerinde uygulanması gereken yükün hesaplanması için Denklem 8.5 ve Denklem 8.6’da verilen Hertzian temas basıncı formülleri kullanılmıştır [219]. Aşınma deneyleri sırasında inert top (Al₂O₃) kullanımındaki amaç, meydana gelen tribokimyasal reaksiyonları en aza indirerek, özellikle kaplamaya-top sistemine ait sürtünme özelliklerinin tespitidir. Bu durumda kaplamaların birbirlerine göre kıyaslanması daha kolay olacaktır. Ayrıca çelik malzeme (440C) kullanıldığında, kaplama malzemesi ile çelik topun reaksiyonu sonucu oluşan aşınma parçacıkları, sürtünme ve aşınma özelliklerini önemli derecede etkiler. Bu durumda tribokimyasal reaksiyonlar daha karmaşık hale gelir. Bu deneyler, kaplamaların demir esesli alaşımlarla olan tribolojik ilişkisini tespit etmek açısından önemlidir.

$$\sigma = 0.583 \sqrt{\frac{L}{R^2} \left(\frac{1}{(1-\nu_1^2/E_1) + (1-\nu_2^2/E_2)} \right)^2} \quad (8.5)$$

Denklemden sırasıyla,

σ : En fazla temas basıncını

ν_1 ve ν_2 : sırasıyla malzeme ve topun Poisson oranını

E_1 ve E_2 : malzeme ve topun Elastisite Modülü'nü,

L: uygulanan normal kuvveti

v: Poisson oranı (Denklem 8.6)

R: topun yarıçapını ifade etmektedir.

Yukarıdaki denklemden yola çıkılarak uygulanması gereken yük miktarı;

$$L_v = \left(\frac{R(E_1 + E_2)}{E_1 E_2} \right)^2 \times \left(\frac{\sigma}{0.58} \right)^3 \times ((1 - \nu^2))^2 \quad (8.6)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan yükün kaplamada plastik deformasyon oluşturmaması için uygulanan yük değerleri hesaplanan L_v yükünden daha az olarak seçilmiştir.

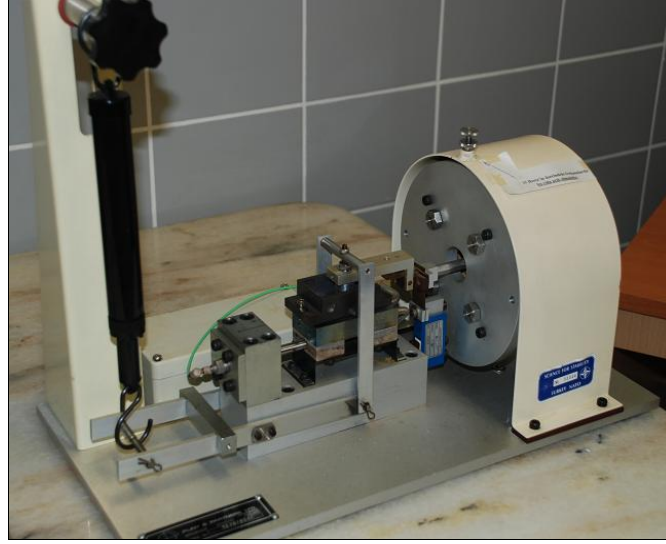
8.3.4.2. Karşılıklı aşınma (Reciprocating) deneyleri

Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri Plint & Partners T70 Micro Friction marka aşınma test cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaza bağlı olan ısıtma sistemi kullanılarak oda sıcaklığından itibaren 200°C'ye kadar atmosferik ortamda aşınma deneyleri yapılmıştır. Karşılıklı aşınma deneylerinde kullanılan parametreler Çizelge 8.7'de ve kullanılan test cihazının görünümü Şekil 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.7: Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri parametreleri.

Test Sıcaklıkları (°C)	Oda Sıcaklığı, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C
Kullanılan Top	Al ₂ O ₃
Frekans (Hz)	10
Genlik (µm)	500
Süre (dk)	34
Yağlama	Yok
Yük (N)	2 /5*

*Ti-N, Ti-Re-N (at.%8 Re), Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalarda yalnızca 5N yük uygulanmıştır.



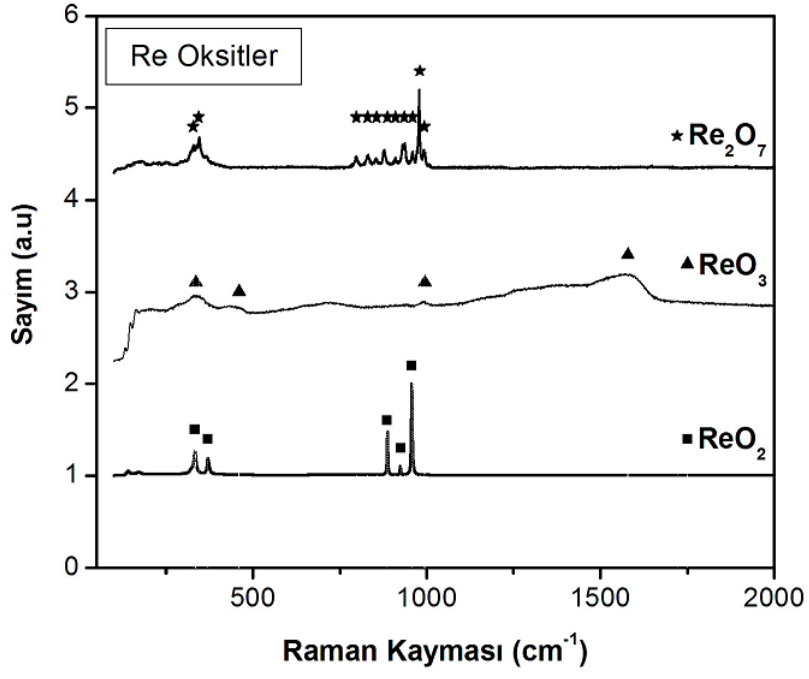
Şekil 8.6 : Karşılıklı aşınma deneyi cihazının görünümü.

8.3.5 Mikro Raman incelemeleri

Kaplamaların aşınma deneyleri sonrasında (disk üzeri top ve karşılıklı aşınma) kullanılan topta ve kaplama numunesi üzerinde aşınma sonucu oluşan aşınma ürünlerinin karakterizasyonu Horiba Jobin-Yvon HR 800 Mikro Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe lazeri (632.8 nm) kullanılmaktadır. Aşınma sonucu oluşan aşınma parçacıkları ve aşınma izi içerisinde, 50x ve 100x objektifler kullanılarak Raman incelemeleri yapılmıştır. Raman kaymaları, 100-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Kullanılan objektif türüne bağlı olarak lazer demetinin spot çapı 100x büyütme için 0.86 μm , 50x büyütme için 1.03 μm 'dir.

Raman çalışmaları sırasında arka plandan gelen gürültülerin giderilmesi ve Raman sinyallerinin daha düzgün görülebilmesi için veri alma işlemi 3 kere tekrarlı olarak ve 30 saniye sürede yapılmıştır.

Re oksitlere ait standart veriler mikro Raman cihazının kütüphanesinde mevcut olmadığı için Re oksitler (ReO_2 %99.9 saflıkta, ReO_3 %99.9 saflıkta ve Re_2O_7 %99.99 saflıkta) tozları üzerinde mikro Raman analizi yapılarak standartlar oluşturulmuştur. Re oksit tozlarından alınan Raman spektrumları Şekil 8.7'de gösterilmiştir.



Şekil 8.7 : Re oksitlerin Raman spektrumları.

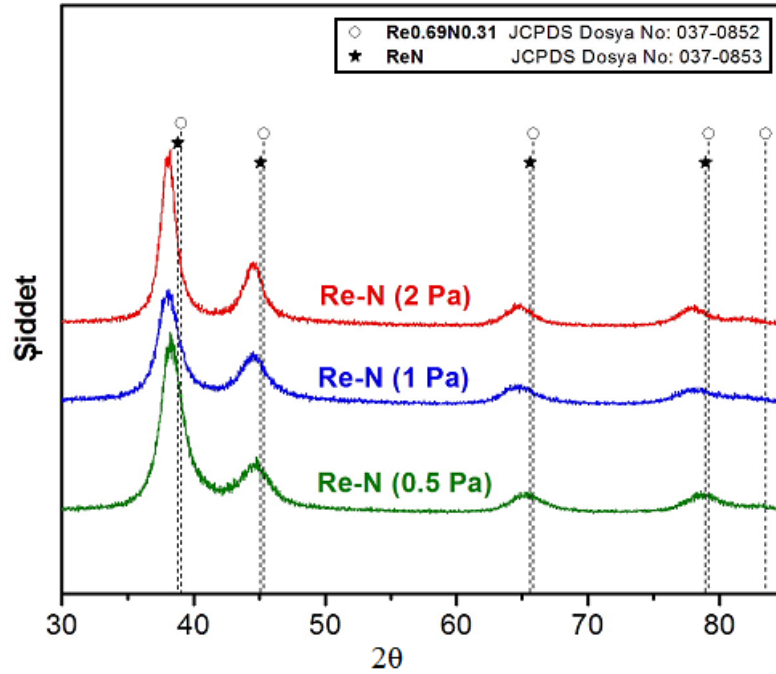
9. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Deneysel çalışmalar temel olarak deney sistematığında belirtilen süreç (Şekil 8.2) üzerinden incelenmiştir.

9.1 Nanokompozit Yapılı Sert Seramik Kaplamaların Karakterizasyonu

9.1.1 Re-N kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti

Re-N kaplamaların XRD grafikleri incelendiğinde, difraksiyon piklerinde artan azot basıncıyla çok fazla bir değişim olmamasıyla birlikte, düşük difraksiyon açlarına doğru kayma gözlenmektedir. Piklerdeki kayma, kaplamada ortaya çıkan iç gerilimlerden kaynaklanabilir. ReN ve $\text{Re}_{0.69}\text{N}_{0.31}$ fazlarının pik pozisyonlarına bakıldığında, bu iki fazın kristal yapısının ve parametrelerinin birbirlerine çok yakın olmasından dolayı ayırt edilmeleri oldukça zordur (Şekil 9.1).



Şekil 9.1 : Re-N kaplamaların XRD grafikleri.

Renyumun azotla yaptıkları bileşiklerin XRD verileri çok sınırlıdır ve güvenilirlikleri de tartışmalıdır. Re-N yapılarına ait bulunan JCPDS dosyaları

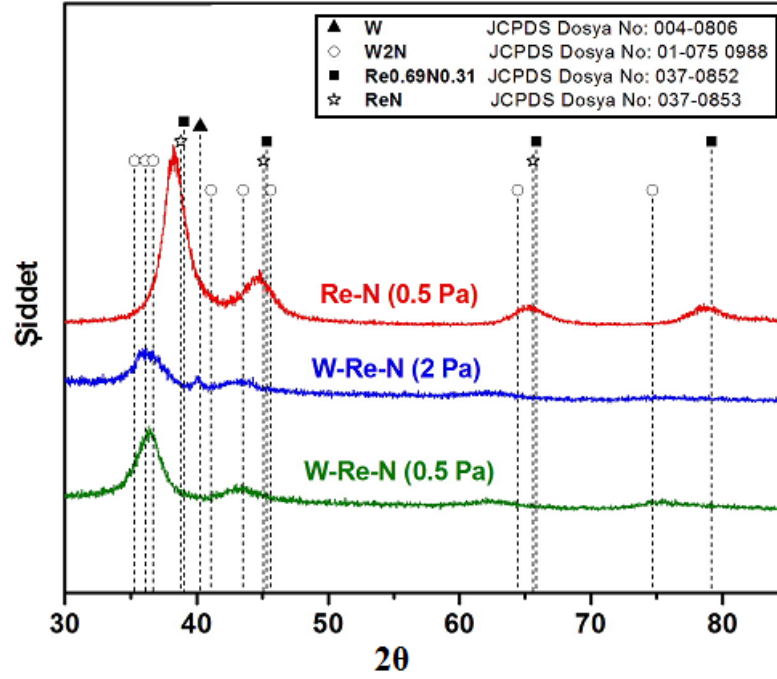
şunlardır; ReN0.43 (JCPDS No: 005-0750), ReN0.09 (JCPDS No: 037-0851), Re0.68N0.31 (JCPDS No: 037-0852), ReN (JCPDS NO: 037-0853). Sonuç olarak elde edilen yapıların kullanılan azot basıncı aralıklarında yapılarında yapısal olarak önemli farklar meydana gelmemektedir.

9.1.2 W-Re-N kaplamaların kimyasal yapısı ve faz yapılarının tespiti

W-Re-N (0.5 Pa ve 2 Pa) kaplamaların EDS analiz sonuçları ile XRD grafikleri, Çizelge 9.1 ve Şekil 9.2’de verilmiştir. W-Re-N kaplamaların XRD spektrumları incelendiğinde her iki kaplamanın da ReN ve W₂N fazlarının bulunduğu pik pozisyonlarını içeren çok geniş pikler halinde olduğu gözlenmektedir. Re-W birbiri içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir (at.%30 Re) ancak W₂N yapısının hekzagonal Re-N yapısının ise kübik olması nedeni birbirleri içerisinde çözünme olasılıkları yoktur. Ancak her iki bileşimde piklerinin yakın pozisyonlarda olması nedeni ile geniş pikler halinde kendilerini gösterdikleri düşünülmektedir. Literatürde W-Re-N bileşiklerine ait XRD verilerine rastlanmadığından literatür bulguları ile elde edilen sonuçların birlikte değerlendirilmesi mümkün olamamıştır. W-N kaplamalarla ilgili olarak literatürde bulunan kaynaklarda [1, 5] farklı azot içeriklerinde manyetik alanda sıçratma yöntemi ile (toplam N₂ basıncı 0.3 Pa ve N₂/Ar oranı 0.25-1.5) üretilen W-N kaplamalarda W₂N fazının olduğu ve kaplama içerisinde azot oranının at.%58 olması durumunda da W₂N+WN fazının beraber bulunduğu bahsetmişlerdir. Bu iki fazında beraber bulunduğu durumda kaplamalarda en az aşınma hacimleri tespit edildiğini de açıklamışlardır [5]. Bu çalışmada elde edilen x-ışınları spektrumunda piklerin, çok geniş olması yapının nanokristalin olduğunu da göstermektedir. Kaplamaların kırık yüzeylerine kolonsal yapının gözlenmemesi de bu varsayımı desteklemektedir (Şekil 9.7). EDS analizlerine göre kaplama içerisinde yaklaşık olarak 0.5 Pa N₂ kısmi basıncında at.%34 Re ve 2 Pa N₂ kısmi basıncında ise at.%23 Re bulunduğu görülmektedir (Çizelge 9.1). Ayrıca bu N₂ basınçlarında Re-N fazlarının oluşabildiği Şekil 9.1’de görülmektedir.

Çizelge 9.1 : W-Re-N kaplamaların EDS analizleri.

Kaplama Basıncı (Pa)	W		Re	
	% Atomik	%Ağırlık	% Atomik	%Ağırlık
0.5	65.8	65.5	34.2	34.5
2	76.7	76.5	23.3	23.5



Şekil 9.2 : W-Re-N ve Re-N kaplamaların karşılaştırmalı XRD grafikleri.

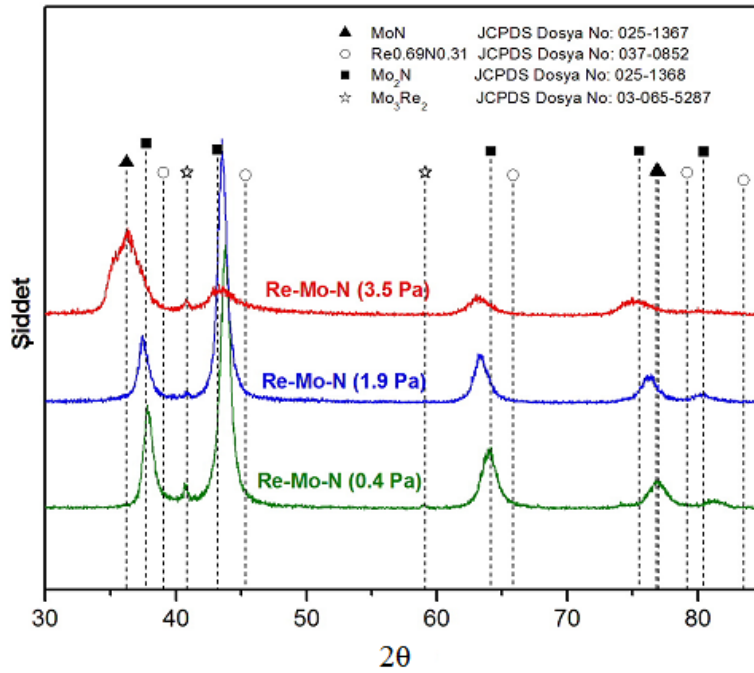
9.1.3 Re-Mo-N kaplama kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti

Re-Mo-N kaplama numunelerinin yapılan EDS analiz sonuçlarına göre kaplamalarda Mo at.%70-76, Re- at %29-23 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9.2). Artan kaplama basıncı ile birlikte kaplamadaki at.% Mo oranları da artmaktadır. Re-Mo-N kaplamalı numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde azot basıncının artışı (0.4 Pa'dan 3.5 Pa'a yükselmesi) ile kaplama yapısında bir farklılık tespit edilmiştir. Re-Mo-N kaplamaların (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) kesit yüzeyinden elde edilen EDS değerleri Çizelge 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9.2 : Re-Mo-N kaplamaların EDS analizleri.

Kaplama Basıncı (Pa)	Re		Re/Mo (Atomik Oran)
	Ağırlık %	Atomik %	
0.4	45	29.65	0.42
1.9	40	25.45	0.34
3.5	37.5	23.63	0.32

Literatür araştırmalarında Re-Mo-N bileşiklerine ait XRD verilerine rastlanmadığından literatür bulguları ile elde edilen sonuçların birlikte değerlendirilmesi mümkün olamamıştır. Re-Mo çok geniş aralıkta birbirleri içerisinde çözünebilir özellik göstermektedir. Nitrürlerinin de aynı kristal yapıya sahip olmaları halinde birbirleri içerisinde çözünmesi beklenebilir. Yapılan kaplamaların 0.4 ve 1.9 Pa azot basıncında üretilenleri Mo_2N + Re-N oluşturduğu katı eriyik yapısında olma olasılıkları her ikisinin de kübik yapıda olmaları nedeni ile mümkündür. Elde edilen XRD spektrumu incelendiğinde her iki spektrumda da Re-N ve Mo_2N yapılarına yakın değerlerde kırınım pikleri verdikleri gözlenmektedir. Yapıda hegzagonal MoN'ün oluşmasına neden olabilecek azot basınçlarına ıkıldığına ise ayrı bir faz olarak MoN pikleri XRD spektrumunda belirlemeye başlamaktadır. Bu koşullarda hegzagonal MoN ve Re-Mo-N katı eriyik yapısının birlikte yer aldığı bir yapının ortaya çıktığı düşünölmektedir (şekil 9.3). Ayrıca yapı içerisinde az miktarda Mo_3Re_2 intermetalliğine rastlanmaktadır. Bunun nedeninin kullanılan katodik ark tekniği ile buharlaştırma sırasında metalik damlacık kaynaklı olduğu düşünölmektedir.

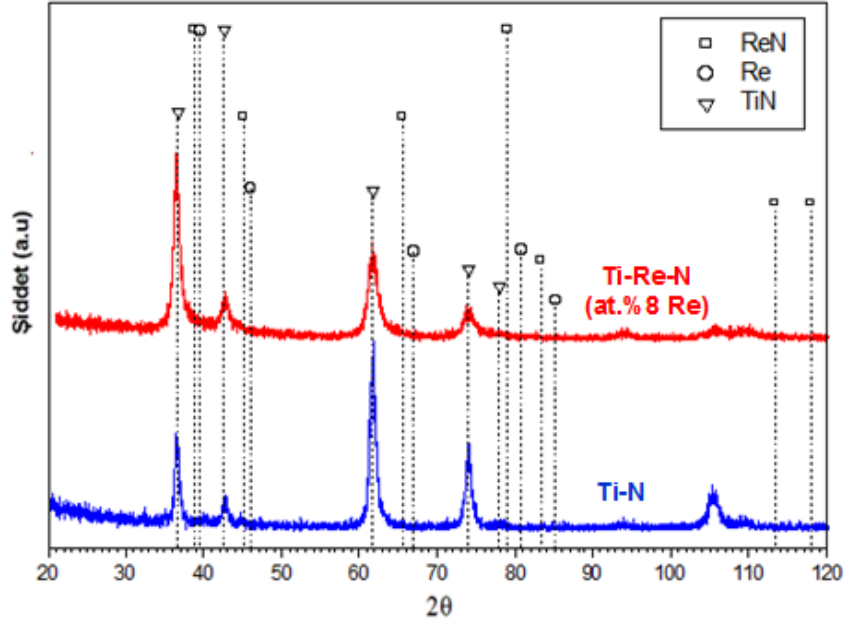


şekil 9.3 : Re-Mo-N kaplamaların XRD grafikleri.

W-Re-N kaplamalara benzer şekilde yapıya Re'un girmesi ile yapı nanokristalin hale dönüşmektedir. Numunelerin kırık yüzey incelemelerinde de yapının kolonsal özellik göstermemesi de bu savı desteklemektedir (şekil 9.9).

9.1.4 Ti-N ve Ti-Re-N kaplama kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti

Ti-Re-N kaplamalarda EDS analizi ile at.%8 Re içeriği tespit edilmiştir. Ti-N ve düşük oranda Re içeren (at.%8 Re) Ti-Re-N kaplamalarda Ti-N fazı XRD incelemelerinde görülmüştür. Ti-Re-N Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların XRD grafikleri Şekil 9.4’de verilmiştir.



Şekil 9.4 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların XRD grafikleri.

9.1.5 Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplama kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti

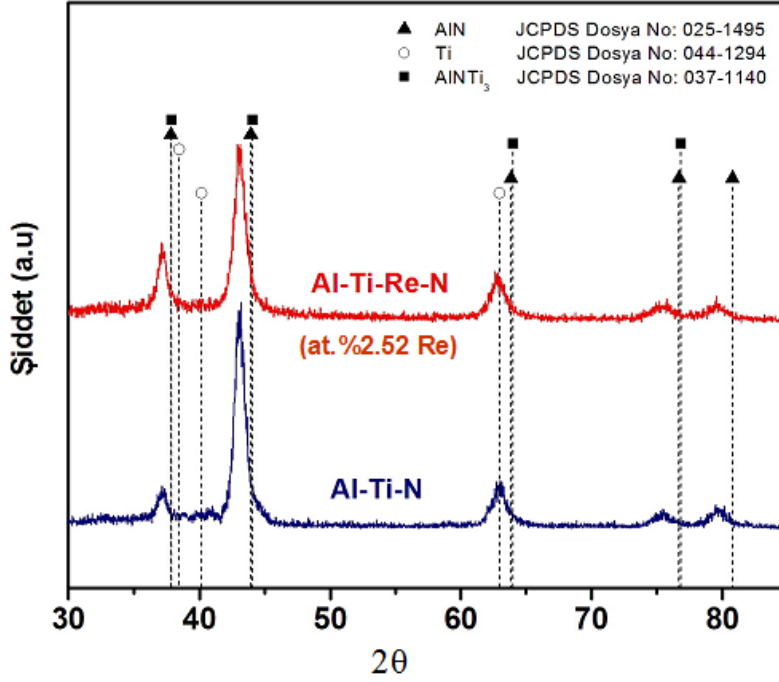
Al-Ti-N kaplamalara oldukça düşük oranda Re (at.%2.52) katkılandırılarak, Al-Ti-Re-N kaplamalar elde edilmiştir. Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamalardan elde edilen EDS değerleri Çizelge 9.3’de verilmiştir.

Çizelge 9.3 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların EDS analizleri.

Kaplama Bileşimi	Al		Ti		Re	
	% Atomik	%Ağırlık	% Atomik	%Ağırlık	% Atomik	%Ağırlık
Al-Ti-N	65.05	51.2	34.95	48.8	-	-
Al-Ti-Re-N	68.2	49.57	29.28	37.75	2.52	12.68

Al-Ti-N kaplamalara Re katkılandırılarak elde edilen kaplamaların XRD incelemelerinde (Şekil 9.5), Re oranının çok düşük olması (at.%2.52 Re) nedeni ile Re fazlarına ait bir pik bulunamamıştır. AlN ve AlNTi₃ fazları ise tam olarak piklerle çakışmamaktadır. Ti-Al-N kaplamalar ile ilgili yapılan çalışmalarda [213, 214], yapı

içinde hekzagonal AlN fazının bulunması halinde kaplamanın yumuşadığı ve bu nedenle mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği sonucuna varılmıştır. Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamalarında XRD incelemeleri, kaplamalarda AlN fazının bulunduğunu göstermektedir. Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların XRD spektrumları Şekil 9.5’de gösterilmiştir.



Şekil 9.5 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların XRD grafikleri.

Bu sonuçlara uyumlu olarak, söz konusu kaplamalar üzerinde yapılan sertlik ölçümleri, kaplamaların sertlik değerlerinin (19.7 GPa) düşük olduğunu göstermektedir.

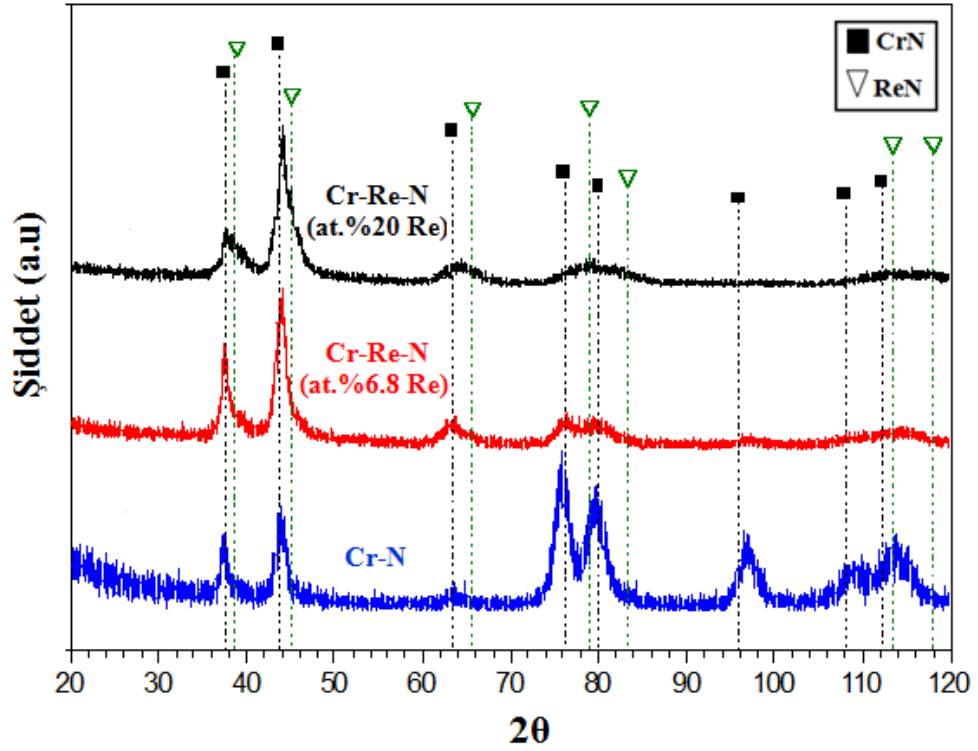
9.1.6 Cr-N ve Cr-Re-N kaplama kimyasal bileşimi ve faz yapılarının tespiti

EDS incelemeleri sonucunda, Cr-Re-N kaplamaların içindeki Re oranı at.%6.8 olarak tespit edilmiştir. Cr-Re-N kaplamaların EDS değerleri Çizelge 9.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.4 : Cr-Re-N kaplamaların EDS analizleri.

Cr		Re	
% Atomik	%Ağırlık	% Atomik	%Ağırlık
93.2	88.66	6.8	11.34

Cr-N ile Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların XRD grafikleri benzerlik göstermektedir. Her iki kaplamada da CrN faz yapısı bulunmuştur. Yapı içinde renyumun çok düşük oranda (at.%6.8 Re) bulunması nedeniyle renyum fazlarına ait pikler belirgin olarak gözlenememiştir (Şekil 9.6). Ayrıca Cr-N yapı içinde yüksek oranda Re (at.%20 Re) katkılandırılarak yaptığımız kaplamalarda ReN pikleri tespit edilmiştir. Cr-N kaplamalar ile Cr-Re-N kaplamaların karşılaştırmalı olarak XRD incelemeleri Şekil 9.6’da verilmiştir.



Şekil 9.6 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların XRD grafikleri.

9.2 Kaplama Kalınlıkları ve Büyüme Morfolojilerinin İncelenmesi

9.2.1 Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplama kalınlıkları ve büyüme morfolojilerinin incelenmesi

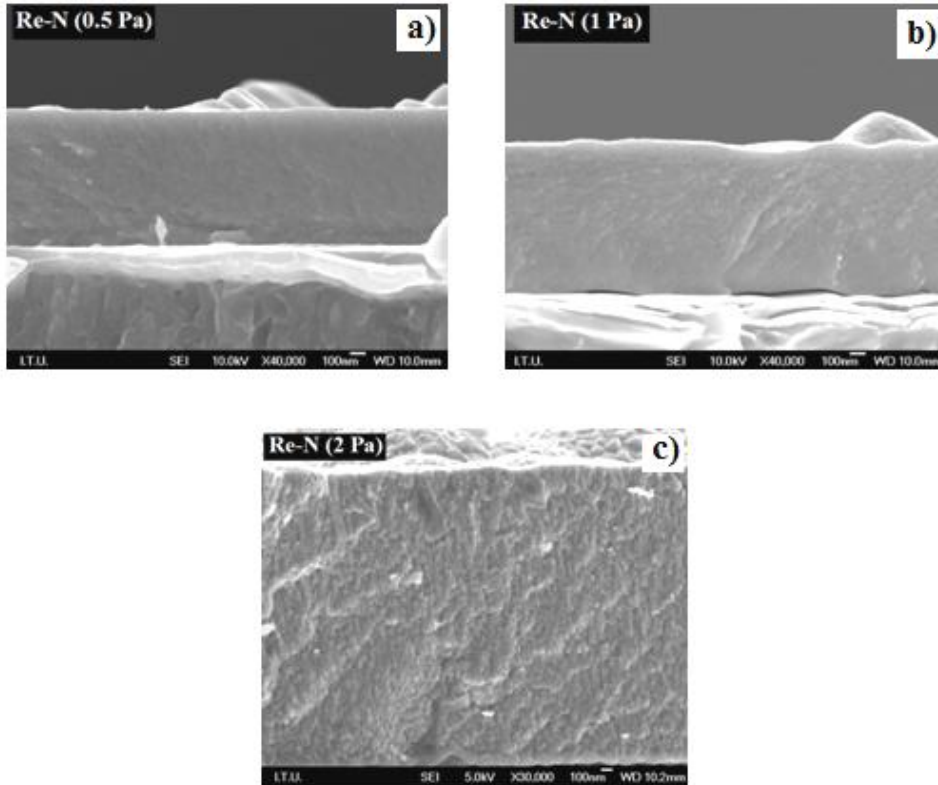
Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların kaplama kalınlığı değerleri Çizelge 9.5’de verilmiştir. Re-N kaplamalarda ara kesit yüzeyler incelendiğinde, Re kaplamalardan farklı olarak Re-N kaplamalarda kolonsal büyüme yerine eş eksenli büyüme görülmüştür (Şekil 9.7). Re-N kaplamalara benzer şekilde W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamalar da, kolonsal yapı yerine eş eksenli büyüme göstermektedir (Şekil 9.8 ve Şekil 9.9).

Bu kaplamaların XRD grafiklerinde oldukça geniş piklerin bulunması, küçük taneli bir yapının varlığını göstermektedir. Geniş XRD pikleri, genel olarak ince film kaplamalarda kolonsal yapının yok olarak eş eksenli büyümenin oluşumuna neden olmaktadır. Arakesit SEM incelemelerinde gözlenen kolonsal olmayan eş eksenli büyüme morfolojisi ve XRD grafikleri uyum içindedir. Bu durum, kaplamadaki tane boyutunun küçülerek nanokompozit oluşumunun bir göstergesidir.

Çizelge 9.5 : Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların kalınlıkları.

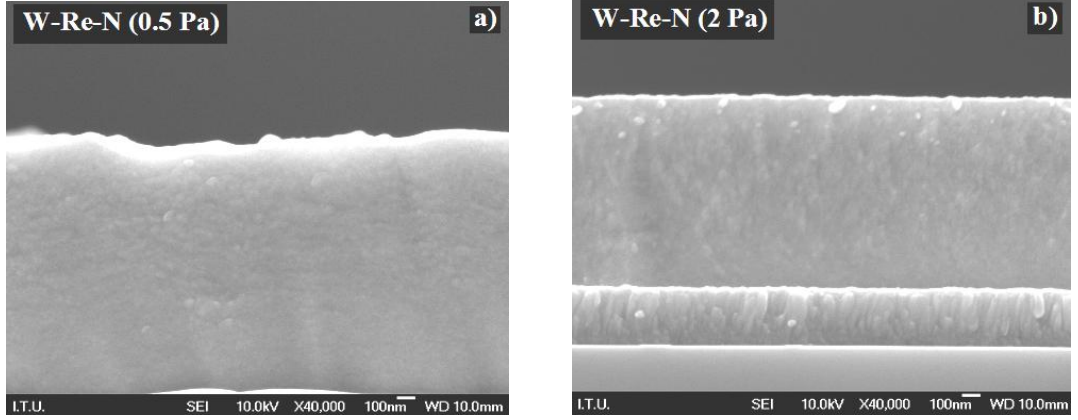
Kaplama Cinsi	Kaplama Basıncı (Pa)	Kaplama Kalınlıkları (μm)
Re-N	0.5	1.47
	1	1.6
	2	2.65
W-Re-N	0.5	1.44
	2	2.1
Re-Mo-N	0.4	5.6
	1.9	2.16
	3.5	2.58

Üç farklı basınçta (0.5, 1 ve 2 Pa) üretilen Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri Şekil 9.7’de verilmiştir.



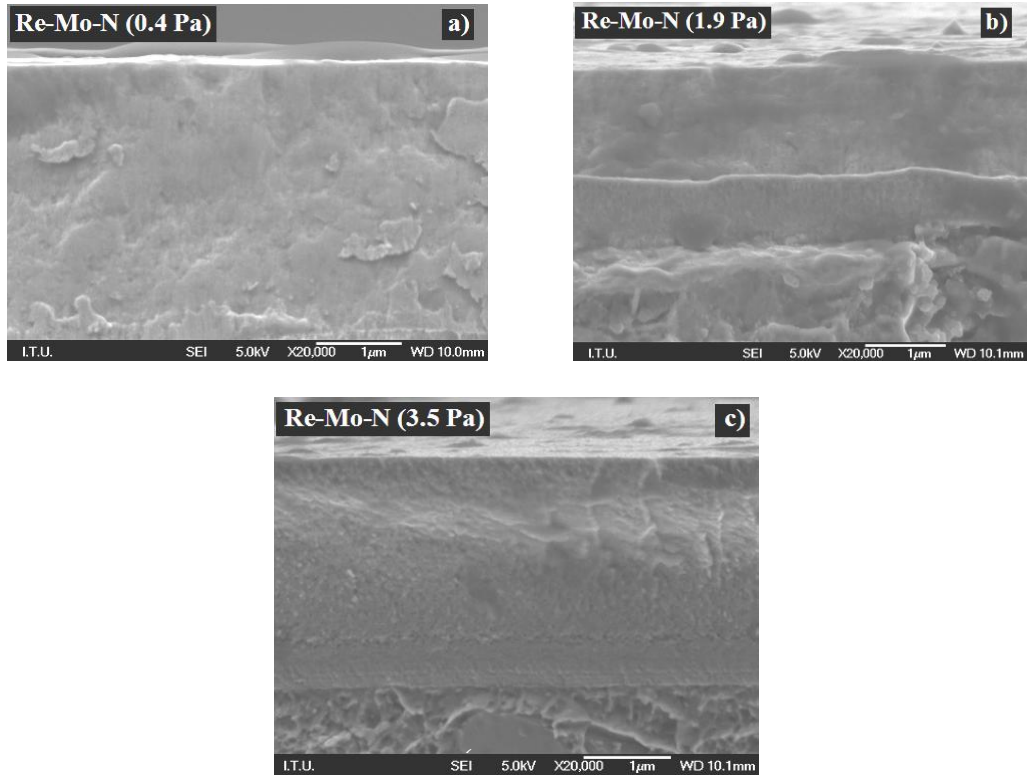
Şekil 9.7 : Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa.

0.5 ve 2 Pa kaplama basınçlarında üretilen W-Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri ise Şekil 9.8’de verilmiştir.



Şekil 9.8 : W-Re-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.5 Pa, b) 2 Pa.

Üç farklı basınçta (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri Şekil 9.9’da verilmiştir.



Şekil 9.9 : Re-Mo-N kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) 0.4 Pa, b)1.9 Pa, c) 3.5 Pa.

9.2.2 Ti-N ve Ti-Re-N, Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N ile Cr-N, Cr-Re-N kaplama kalınlıkları ve büyüme morfolojilerinin incelenmesi

Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamalara düşük oranda Re katkılandırılarak elde edilen Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N ve Cr-Re-N kaplamaların kaplama kalınlıkları Çizelge 9.6'da verilmiştir.

Çizelge 9.6 : Ti-N, Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-N, Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re), Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplama kalınlıkları.

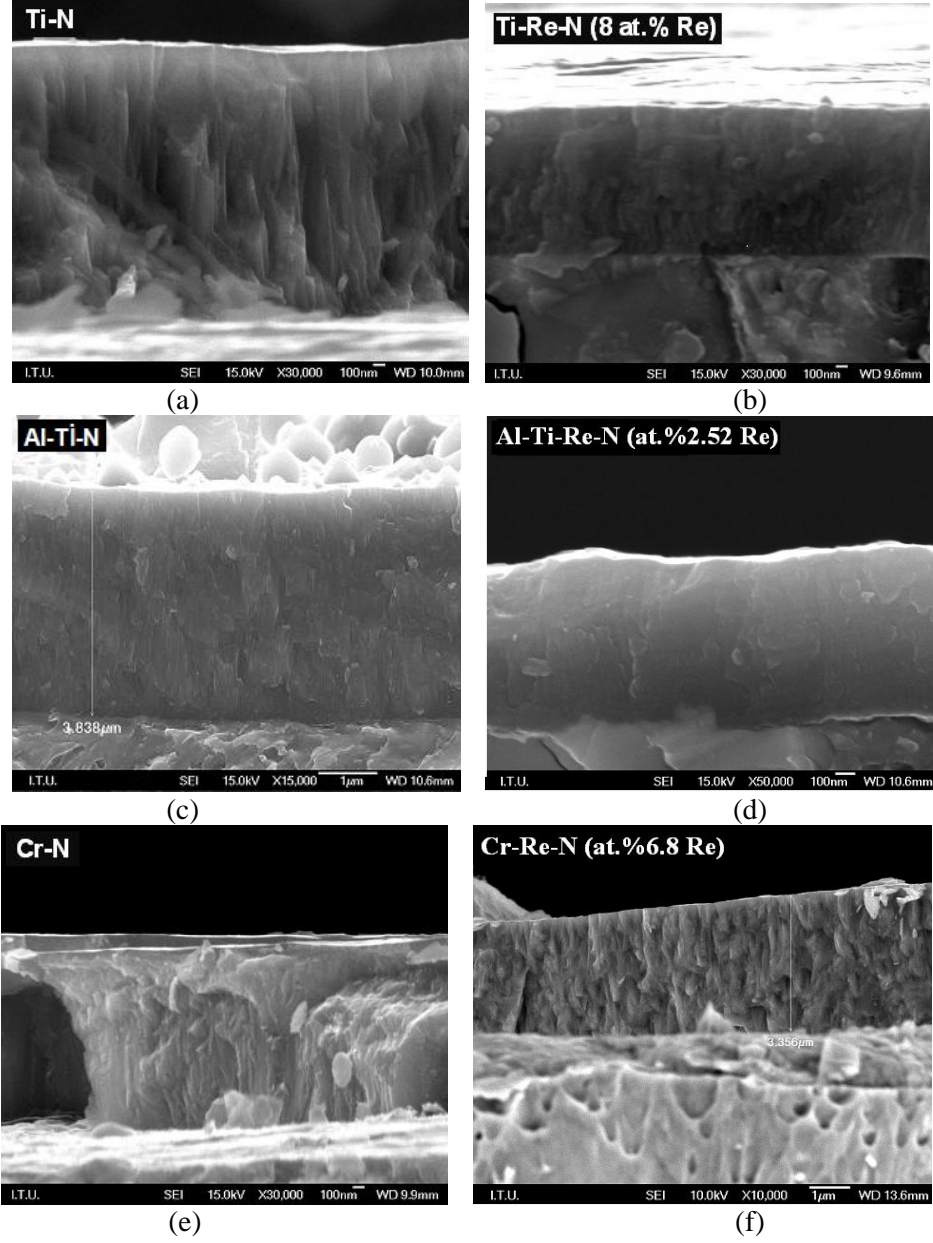
Kaplama Cinsi	Kaplama Kalınlıkları (µm)
Ti-N	2.18
Ti-Re-N (at.%8 Re)	1.81
Al-Ti-N	3.83
Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re)	1.74
Cr-N	2.85
Cr-Re-N (at.%6.8 Re)	3.35

Tüm kaplamalarda kaplama kalınlıklarının 1.74-3.85 µm arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Düşük oranda Re katkılı ve Re katkısız kaplamaların taramalı elektron mikroskobu ile kesit görüntüleri incelendiğinde, Ti-N kaplamalarda kolonsal yapı görülürken, at.%8 Re katkılandırılması ile kolonsal yapının ortadan kalktığı gözlenmiştir (Şekil 9.10-a ve Şekil 9.10-b).

Al-Ti-N kaplamalarında kesit yüzeylerinin tam olarak düz olmadığı görülmüştür. Bu kaplamalara düşük oranda Re (at.%2.52 Re) katkılandırıldığında daha düz bir yapı ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Cr-N kaplamalara at.%6.8 Re katkılandırılması ile kesit görüntüleri değerlendirildiğinde iki kaplama arasında da pek bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri Şekil 9.10'da verilmiştir.



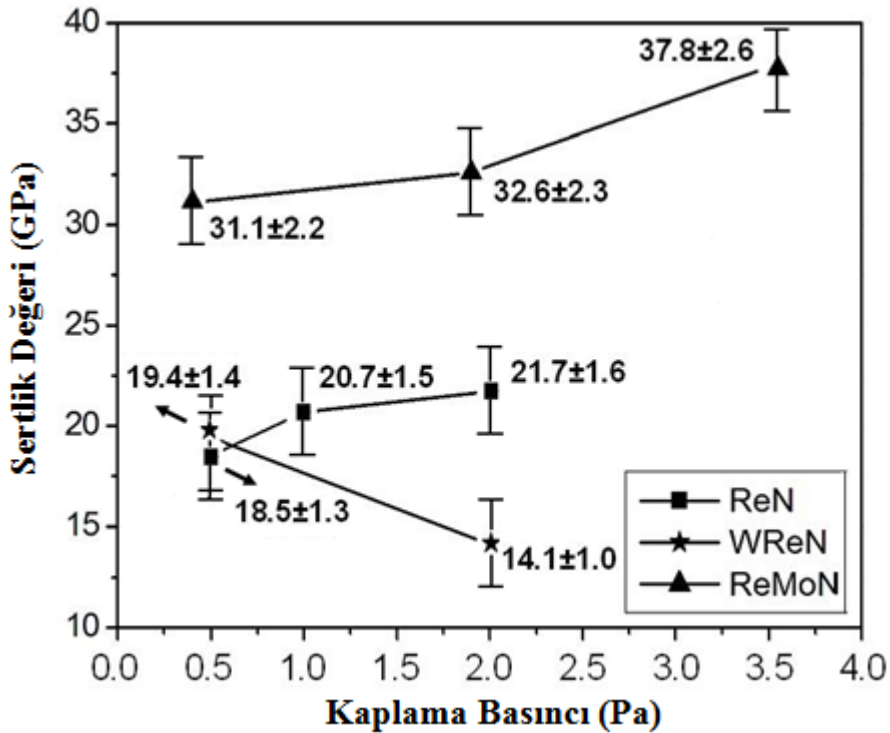
Şekil 9.10 : Kaplamaların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri a) Ti-N, b) Ti-Re-N (at.% 8 Re), c) Al-Ti-N, d) Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re), e) Cr-N, f) Cr-Re-N (at.%6.8 Re).

9.2.3 Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamalarının sertlik değerleri incelenmesi

Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların sertlik değişimleri Şekil 9.11’de gösterilmektedir. Re-N kaplamalarda azot basıncının etkisiyle kaplama sertliğinde az bir miktar artış gözlenmiştir. Bununla beraber Re-N kaplaması içerisine W eklenmesi düşük basınçlarda kaplama sertliğini değiştirmemesine rağmen, yüksek basınç kaplamasında W eklenmesi sertlikte düşmeye neden olmuştur. W-Re-N kaplamaların XRD grafiklerinde (Şekil 9.2) yüksek basınçta üretilen kaplamanın difraksiyon piklerinde çok önemli bir genişleme ve şiddette azalma gözlenmektedir. Bu durumda

kristal boyutları çok küçülmüştür. Nano kompozit kaplamalarda tane boyutunun çok küçülmesiyle beraber tane sınırlarının arttığı ve tane sınırlarında yumuşak fazların oluşmasıyla tane sınırı kayması mekanizmasının Hall-Petch mekanizmasına nazaran daha baskın olduğu bilinmektedir [101, 102]. Sertlik düşüşünün bu şekilde açıklanması mümkündür. Literatür incelemelerinden de elde edilen bulgular bu görüşü destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Musil [101] ve Veprek [102] yaptığı çalışmalarda tane boyutunun belirli bir değerin altına inmesiyle beraber kaplama sertliğinin de düştüğünü rapor etmişler ve bu düşüşün artan tane sınırı kaymasının bir sonucu olduğu yorumunu yapmışlardır.

Re-N kaplamasıyla karşılaştırıldığında Re-Mo-N kaplamasının sertliği oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca azot basıncının artmasıyla beraber Re-Mo-N kaplamasının sertliğinde bir artış gözlenmiştir. Temelde Mo-N fazlarının sertliğinin yüksek olması ve düşük basınçlarda oluşan Mo₂N fazına göre daha sert olan MoN fazının yüksek basınçlara gidildikçe oluşması nedeniyle bu yüksek sertlik değerleri beklenen bir değer olmaktadır.



Şekil 9.11 : Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaların sertlik değerleri.

9.2.4 Düşük Re katkı Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamaların sertlik değerleri incelenmesi

Re katkı ve katkısız Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamaların sertlik değerleri Çizelge 9.7'de verilmiştir. Re katkılandırılmasının Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N ve Cr-Re-N kaplamalarda sertlik değeri üzerinde çok önemli bir fark oluşturmadığı tespit edilmiştir. Ti-N kaplamaların sertlik değeri literatür incelemelerinde elde edilen değerler ile benzetilmektedir [8, 185].

Cr-N kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri de literatür incelemeleri ile benzerlik göstermektedir [141, 143]. Al-Ti-N kaplamalarında XRD analizleri (Şekil 9.5) ile yapıda AlN fazının tespit edilmesiyle literatürde belirtilen sertliklerinin bu değerlerde olduğu görülmüştür [213, 214].

Çizelge 9.7 : Ti-N, Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-N, Al-Ti-Re-N (at%2.52 Re), Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların sertlik değerleri.

Kaplama	Sertlik Değeri (GPa)
Cr-N	27.1±1.9
Cr-Re-N (at.%6.8 Re)	25.3±1.8
Ti-N	32.2±2.3
Ti-Re-N (at.%8 Re)	30.2±2.1
Al-Ti-N	19.7 ±1.4
Al-Ti-Re-N (at.%2.52)	18.6 ±1.3

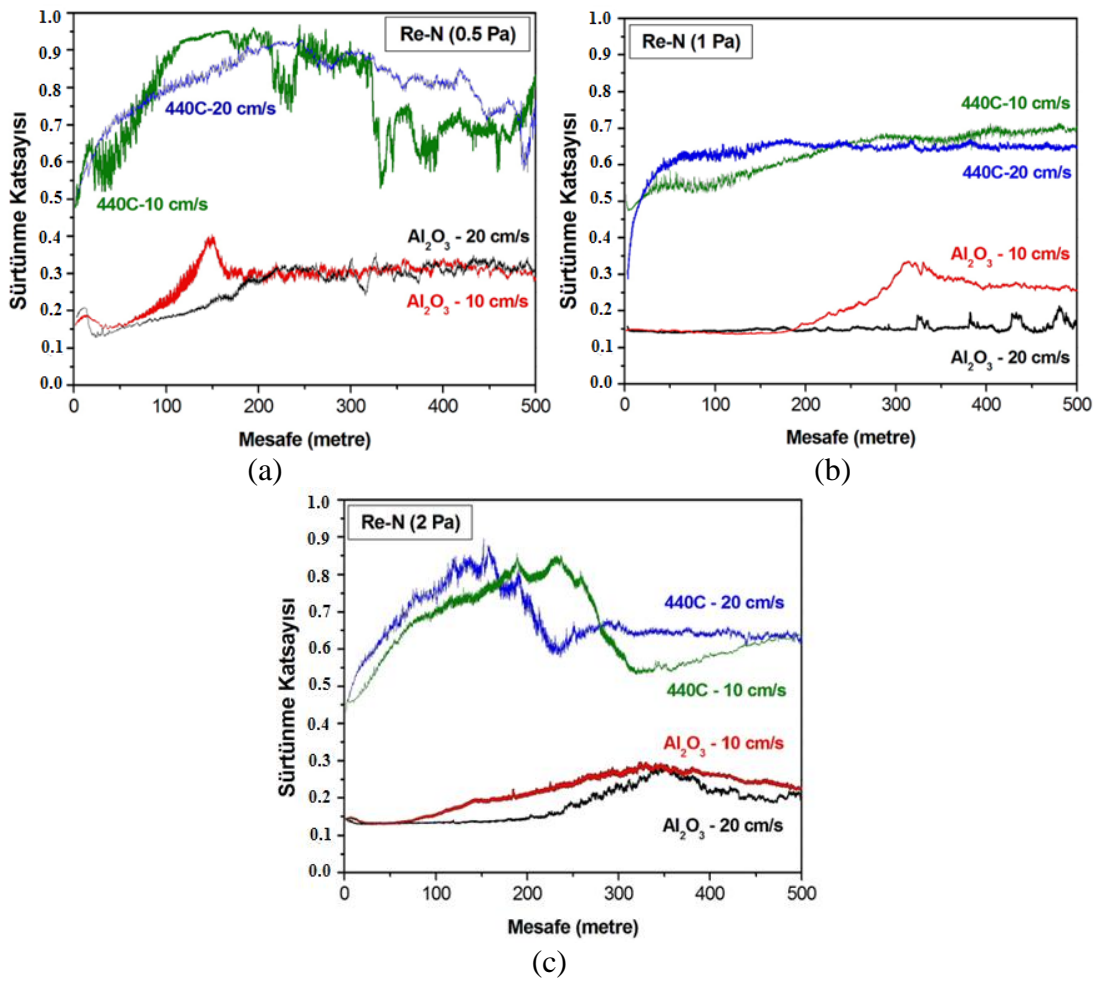
Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamalara düşük oranda Re katkılandırılması sertlik değerleri üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığı tespit edilmiştir.

9.3 Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek için disk üzeri top deneyleri yapılmış ve yüzeyler optikprofilometre ile incelenmiştir. Deneyler sonucu kaplama ve top yüzeylerinde meydana gelen oksitlerin incelenmesi için Raman spektrumları çekilmiştir.

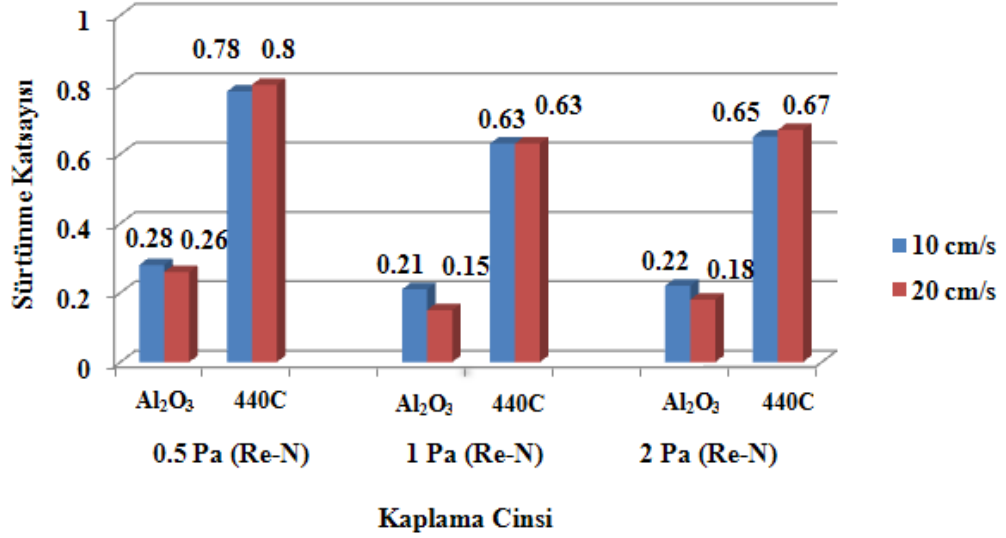
9.3.1 Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

Re-N kaplamaların Al_2O_3 ve 440C toplara karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye göre değişimi Şekil 9.12'de ve bu grafiklerdeki sürtünme katsayılarının ortalama değerleri Şekil 9.13'de verilmiştir. Re-N kaplamalar metalik Re kaplamalarda olduğu gibi 440C toplara karşı yüksek sürtünme katsayısı vermektedir. En düşük sürtünme katsayısı 1 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamanın Al_2O_3 topa karşı sürtünmesiyle elde edilmiştir. Değer taraftan, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0.5 Pa basınçta yapılan Re-N kaplamanın 440C topa karşı sürtünmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 9.12 : Re-N kaplamalarda yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları a) Re-N kaplama (0.5 Pa), b) Re-N kaplama (1 Pa), c) Re-N kaplama (2 Pa).

Tüm deney koşulları göze alındığında 0.5 Pa basınçta yapılan kaplamalar diğer Re-N kaplamalardan (1 Pa ve 2 Pa) daha yüksek sürtünme katsayısına sahip olmuştur. Ayrıca sürtünme sırasında triboloji sisteminde mevcut demir oksit fazları sürtünme katsayısını arttırıcı etki yapması nedeniyle, 440C toplara karşı yapılan deneylerde Al_2O_3 topa nazaran çok daha yüksek sürtünme katsayıları gözlenmiştir.

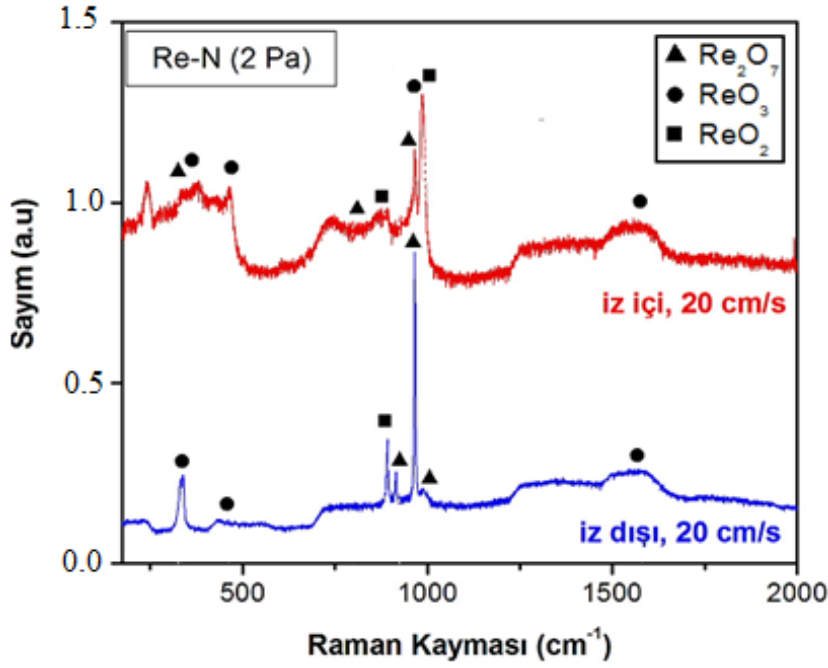


Şekil 9.13 : Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları.

Al_2O_3 topa karşı sürtünen kaplamalarda top yüzeyleri incelendiğinde aşınma olmadığı anlaşılmış fakat belirgin bir sıvanma tabakası gözlenmiştir. Diğer taraftan kaplama yüzeylerine bakıldığında (Şekil 9.15) sadece 0.5 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamalarda bir miktar aşınma gözlenirken, 1 Pa ve 2 Pa kaplamalarda aşınma gözlenmemiştir. Bu durum sürtünme katsayısı değişimiyle uyum içerisindedir.

Sürtünme katsayısının yüksek olduğu 0.5 Pa kaplamasında aşınma gözlenmiş ve düşük sürtünme katsayısı veren kaplamalarda ise aşınma gözlenmemiştir. Aşınma davranışları açısından kaplama ve toplardaki aşınma miktarları sürtünme hızına bağlı olarak bir değişim göstermemektedir.

Raman analizleri sonucunda, Al_2O_3 topa karşı sürtünen Re-N kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma ürünlerinin renyum oksitlerin (ReO_2 , ReO_3 ve Re_2O_7) karışımı olduğu tespit edilmiştir. Re-N (2 Pa) kaplamaların Al_2O_3 topa karşı, 20 cm/s döndürme hızında yapılan disk üzeri top deneyleri ardından kaplama yüzeyinde iziçi ve iz dışından (debri) tespit edilen Raman spektrumu değişimleri Şekil 9.14'de verilmiştir.

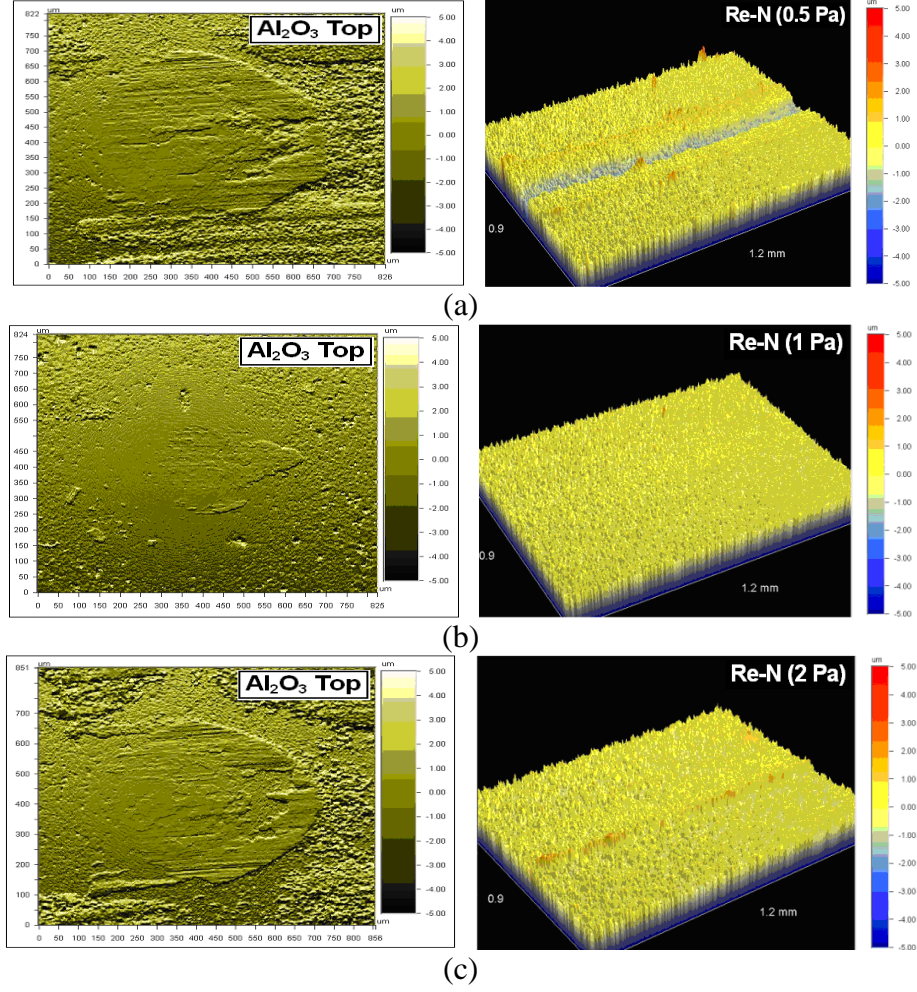


Şekil 9.14 : Re-N (2 Pa) kaplamaların Al₂O₃ topa karşı, 20 cm/s döndürme hızında yapılan disk üzeri top deneyi ardından farklı noktalardan (iz dışı ve iz içi) alınan Raman spektrumu değişimleri.

Re-N (2 Pa) kaplamalarda Al₂O₃ topa karşı 20 cm/s hızda yapılan disk üzeri top deneyleri ardından oluşan izlerden (iz içi ve iz dışı) elde edilen Raman spektrumları incelendiğinde renyum oksit piklerinin özellikle 800-1000 cm⁻¹ arasında yoğunlaştığı görülmektedir. ReO₃ Raman piklerinin 335 cm⁻¹ ve 460 cm⁻¹ değerlerinde tespit edilmesi literatürde tespit edilen değerlerle benzerlik göstermektedir [220-222].

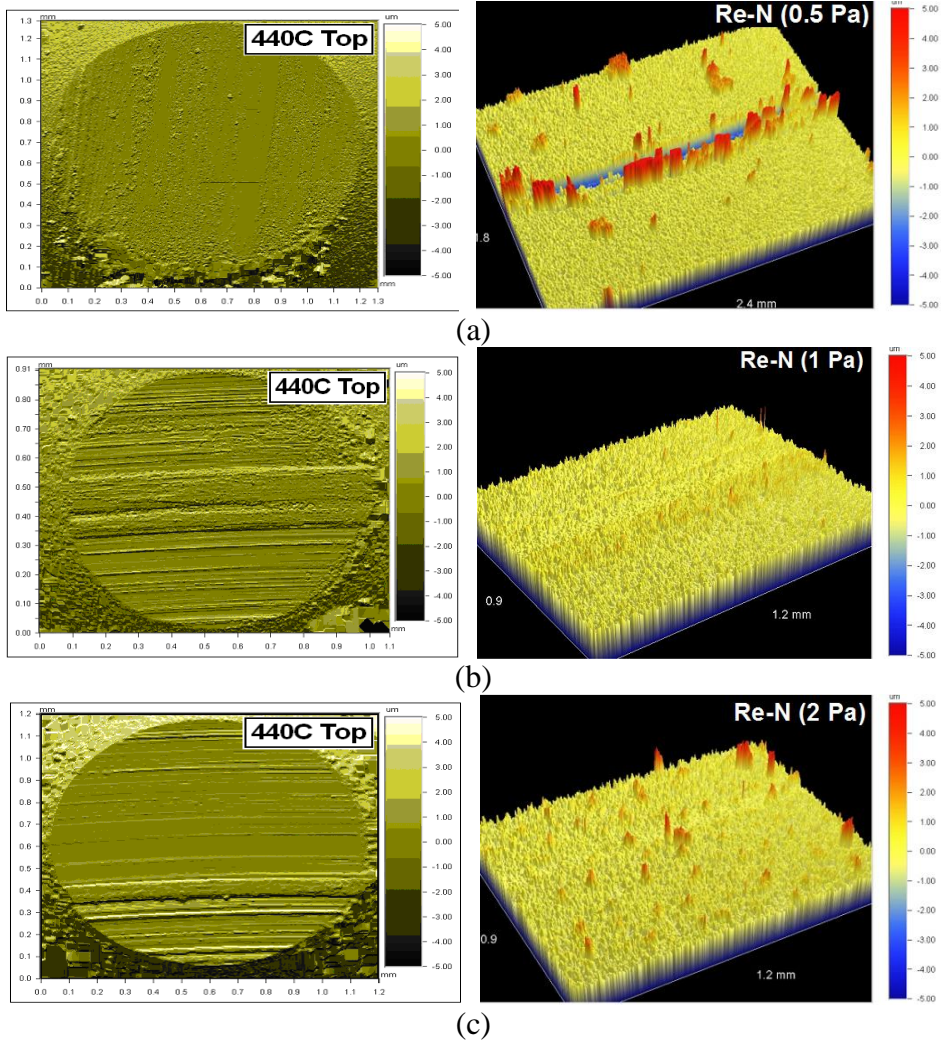
Re-N kaplamalarda disk üzeri top deneylerinde Al₂O₃ toplar kullanılmasıyla, top yüzeyleri ve kaplama yüzeyleri optik profilometre ile incelenmesi ile sadece 0.5 Pa basınçta üretilen Re-N kaplama yüzeyinde aşınma izi tespit edilmiştir (Şekil 9.15). Disk üzeri top deneylerinde kullanılan Al₂O₃ top yüzeylerinde bir miktar oksit kalıntıları Raman incelemelerinde tespit edilmiştir.

Re-N (0.5 Pa) kaplamalarda Al₂O₃ topa karşı ve 20 cm/s hızda yapılan disk üzeri top deneylerinde sürtünme katsayısı 0.26 olarak tespit edilirken, diğer basınçlarda (1 ve 2 Pa) sürtünme katsayıları sırasıyla 0.15 ve 0.18 olarak bulunmuştur.



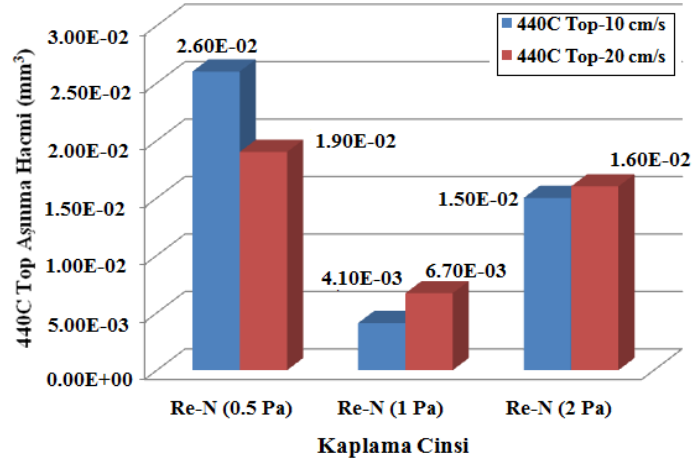
Şekil 9.15 : Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s sürtünme hızı), kaplama (sağ sütun) ve Al_2O_3 top (sol sütun) yüzeylerinde elde edilen aşınma izleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamalar.

Re-N kaplamalara karşı kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınmalar incelendiğinde, 440C toplarda belirgin bir şekilde aşınmalar olduğu ve dolayısıyla sürtünme katsayılarının arttığı gözlenmiştir. 440C toplarda meydana gelen aşınma türü abradif olduğu görülmüştür. 440C toplar kullanılması ile her 3 farklı basınca (0.5, 1 ve 2 Pa) ait kaplamalarda sürtünme katsayısı 0.63-0.8 değerlerine ulaşmıştır (Şekil 9.13). 440C toplarda hızın artırılması sonucu toplarda aşınma hacimleri arasında çok büyük bir farkın bulunmadığı bulunmuştur. 440C top döndürülmesi ile aşınan demir, hızla oksitlenerek abradif karakterli demir oksitlere dönüşmektedir ve ara yüzeyde aşındırıcı bir etki oluşturmaktadır. 440C topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde, top yüzeylerindeki aşınma izleri belirgin olduğu görülürken sürtünme katsayısı değerleri yüksek çıkmaktadır. Re-N (0.5Pa) kaplamalar üzerinde sadece 20 cm/s hızda yapılan disk üzeri top deneyinde aşınma tespit edilirken diğer Re-N (1 ve 2 Pa) kaplamalar üzerinde herhangi bir aşınma gözlenmemiştir (Şekil 9.16).



Şekil 9.16 : Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s sürtünme hızı), kaplama (sağ sütun) ve 440C top (sol sütun) yüzeylerinde elde edilen aşınma izleri a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa basınçta üretilen Re-N kaplamalar.

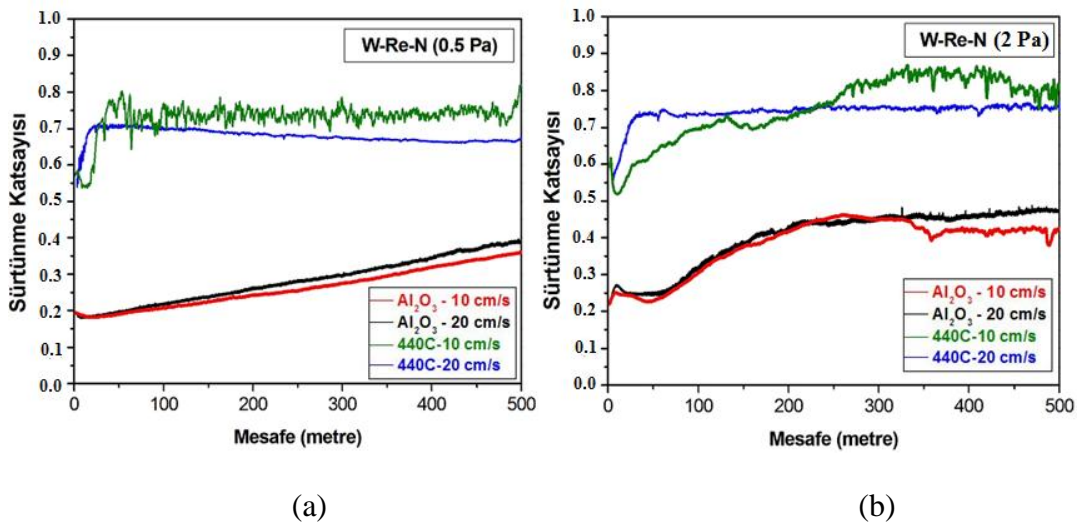
Re-N kaplamalarda disk üzeri top deneylerinde kullanılan 440C toplarda oluşan aşınma hacimleri Al_2O_3 toplara nazaran belirgin olarak fazladır. Düşük azot basıncında (0.5 Pa) üretilen Re-N kaplamaların çelik toplar üzerindeki aşındırıcı etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Döndürme hızlarının kaplamalardaki aşınma hacimleri üzerinde farklı etki (artma veya azalma yönünde) yaptığı görülmüştür. Re-N kaplamalarda 440C topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen top aşınma hacimleri Şekil 9.17’de verilmiştir.



Şekil 9.17 : Re-N (0.5, 1 ve 2 Pa) kaplamaların disk üzeri top deneyi ile 440C top yüzeylerindeki aşınma hacimleri.

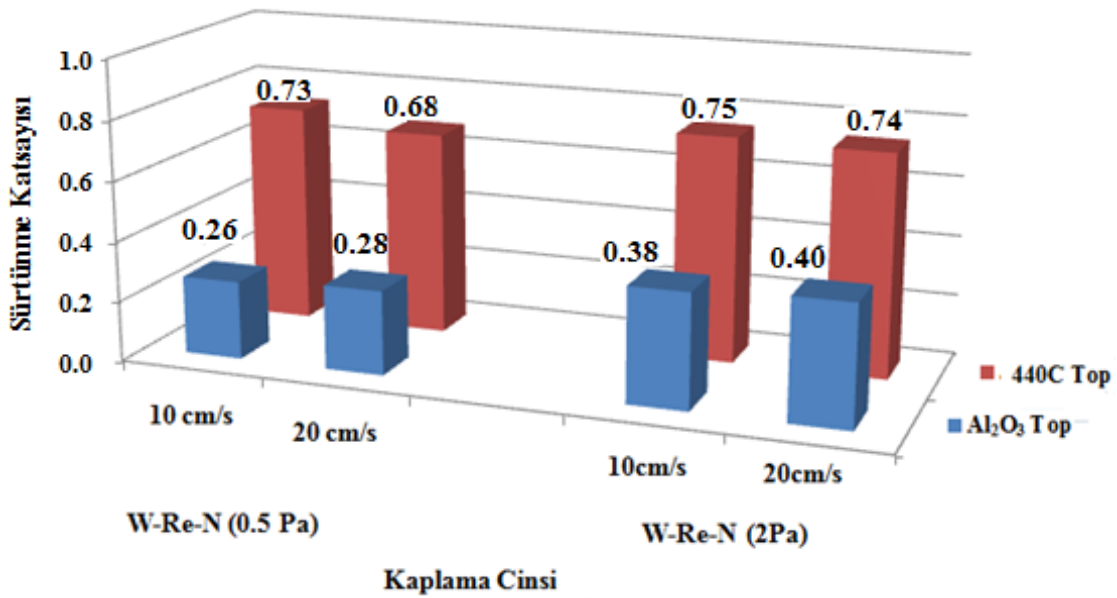
9.3.2 W-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

W-Re-N kaplamalarda disk üzeri top deneylerinde diğer deneylerde olduğu gibi iki farklı top (Al_2O_3 ve 440C toplar) kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin (Şekil 9.18) ortalaması Şekil 9.19’da verilmiştir. Sürtünme katsayıları beklenildiği gibi Al_2O_3 toplarda 440C toplara nazaran daha az olduğu bulunmuştur. 440C toplarda elde edilen sürtünme katsayıları 0.68 – 0.75 arasında değişirken, Al_2O_3 toplarda ise 0.26 – 0.40 arasında bulunmuştur. Kaplama türüne göre sürtünme katsayıları değerlendirildiğinde, özellikle Al_2O_3 toplar için sürtünme katsayıları, 2 Pa basınçta üretilen kaplamaların 0.5 Pa kaplamalarına nazaran her iki hızda da daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 9.18 : W-Re-N kaplamalarda Al_2O_3 ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) W-Re-N kaplama (0.5 Pa), b) W-Re-N kaplama (2 Pa).

Kaplama ve topların sürtünme yüzeylerine bakıldığında 0.5 Pa W-Re-N kaplamasına karşı kullanılan Al_2O_3 topunda aşınma gözlenirken 2 Pa kaplamasında aşınma azalmıştır (Şekil 9.21). Bununla beraber, bu toplara karşı çalışan kaplama yüzeylerine bakıldığında, 0.5 Pa kaplamasında aşınma görülmezken 2 Pa kaplamasında pürüzlülüklerin düzelmesi şeklinde bir miktar aşınma izine rastlanmıştır. Bu kaplamaların sertliklerine bakıldığında 0.5 Pa kaplamasının daha sert olması bu davranışa neden olduğu düşünülmektedir. Kaplama ve topların bu aşınma davranışı, sürtünme katsayısı davranışını belirleyen bir etken olarak gözükmektedir.



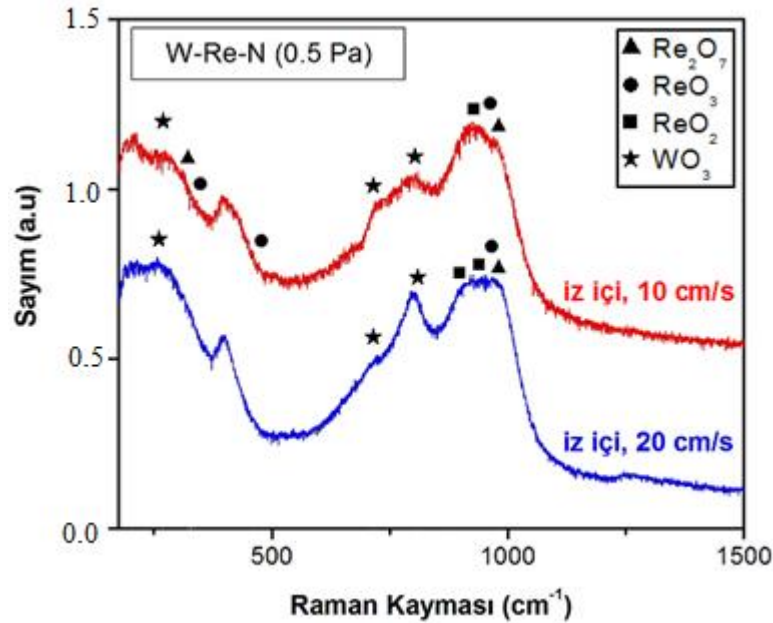
Şekil 9.19 : W-Re-N kaplamalarda disk üzeri top deneyinde elde edilen sürtünme katsayıları.

440C topların aşınma davranışlarına bakıldığında (Şekil 9.22), beklenildiği gibi Al_2O_3 toplardan daha fazla aşınma gözlenmiş ve kaplama yüzeylerinde ise belirgin bir aşınma izine rastlanılmamıştır. W-Re-N kaplamaların Al_2O_3 ve 440C toplara karşı yapılan deneylerde gözlenen top aşınma izi ebatları ve hacim kayıpları Çizelge 9.8’de verilmiştir. Metalik W-Re kaplamalarda 20 cm/s döndürme hızında Al_2O_3 top yüzeyinde $\varnothing 0.322$ mm aşınma izi tespit edilirken, aynı hızda yapılan deneylerde W-Re-N kaplamalar karşıt Al_2O_3 top yüzeyinde daha az aşınma izi oluşturduğu tespit edilmiştir (Çizelge 9.8).

Çizelge 9.8 : W-Re-N (0.5 ve 2 Pa) kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ ve 440C toplarda meydana gelen aşınma izi ebatları ve hacim kayıpları.

Kaplama	W-Re-N (0.5 Pa)		W-Re-N (2 Pa)	
Döndürme Hızı (cm/s)	10	20	10	20
Al ₂ O ₃ Top Aşınma İzi Çapı (mm)	0.327	0.316	0.195	0.187
Al ₂ O ₃ Top Hacim Kaybı (mm ³)x10 ⁻⁴	1.10	0.97	0.14	0.12
440C Top Aşınma İzi Çapı (mm)	0.805	0.671	0.866	0.677
440C Top Hacim Kaybı (mm ³) x10 ⁻⁴	41.0	19.0	55.0	20.0

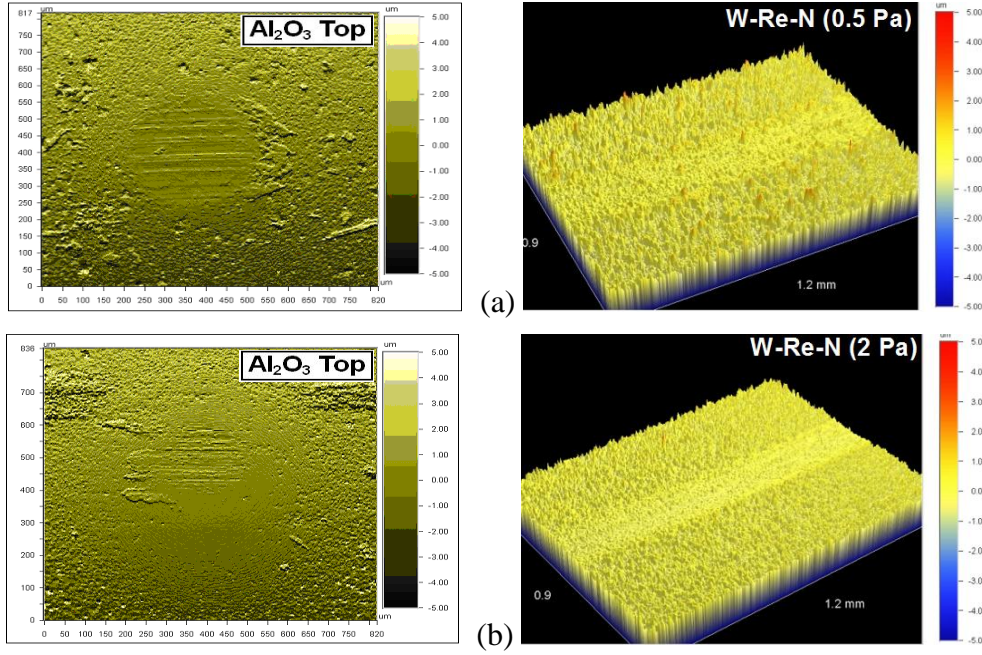
Raman analizleri diğer aşınma deneylerinde olduğu gibi aşınma ürünlerinin ReO₂, ReO₃, Re₂O₇ ve WO₃ oksitlerin karışımı olduğu tespit edilmiştir. Ortaya çıkan WO₃'ün kaplamaların sürtünme katsayısını arttıran diğer bir faktör olduğu söylenebilir. W-Re-N (0.5 Pa) kaplamaların disk üzeri top deneyinde farklı hızlarda Al₂O₃ topa karşı kaplanmış numune yüzeylerinden alınan Raman analizleri Şekil 9.20'da gösterilmiştir.



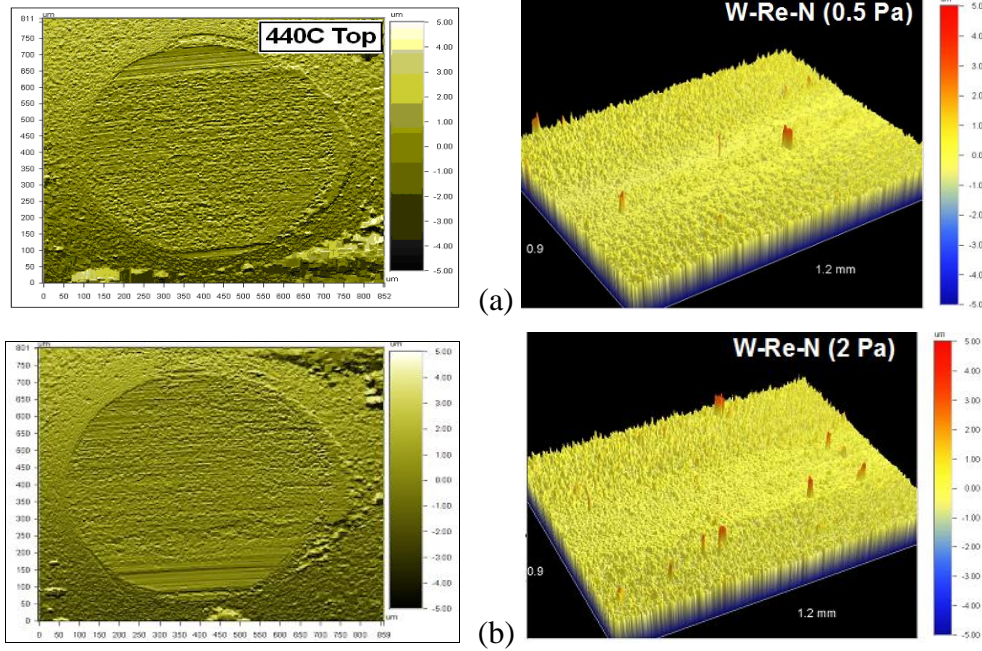
Şekil 9.20 : W-Re-N (0.5 Pa) kaplamaların Al₂O₃ topa karşı farklı hızlarda (10 cm/s ve 20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneyinde, kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin içinden alınan Raman spektrumu değişimleri.

Raman analizinde WO₃ oksitleri özellikle 715 cm⁻¹ ve 807 cm⁻¹'de belirgin olarak tespit edilmiştir (Şekil 9.20). Tespit edilen WO₃ oksit pikleri literatürde elde edilen değerler ile benzerlik göstermektedir [96, 223 – 228].

W-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri ardından topların ve kaplama yüzeylerinin görüntüleri Şekil 9.21 ve Şekil 9.22’de verilmiştir.



Şekil 9.21 : Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s hızda) Al₂O₃ top (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) 0.5 Pa ve b) 2 Pa basınçta üretilmiş W-Re-N kaplamalar.

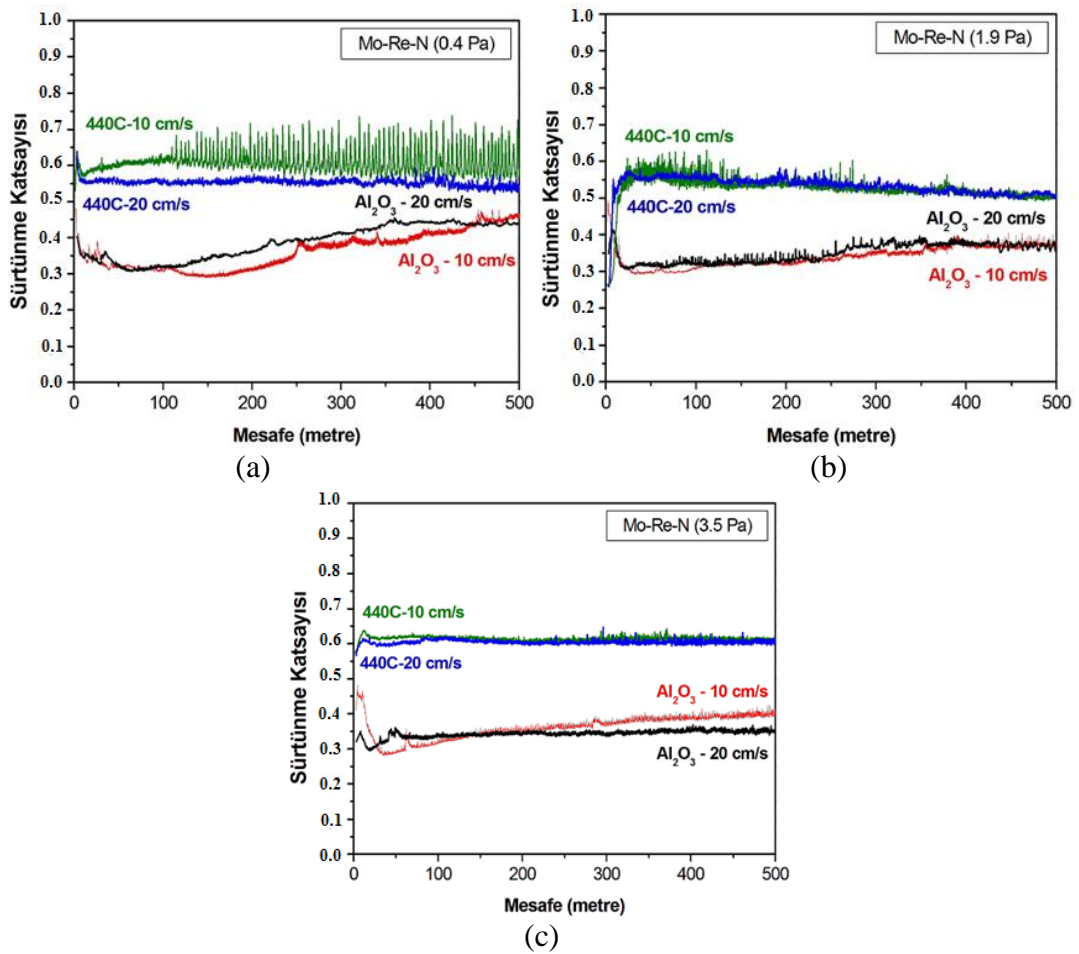


Şekil 9.22 : Disk üzeri top deneyinde (20 cm/s hızda) 440C top (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) 0.5 Pa ve b) 2 Pa basınçta üretilmiş W-Re-N kaplamalar.

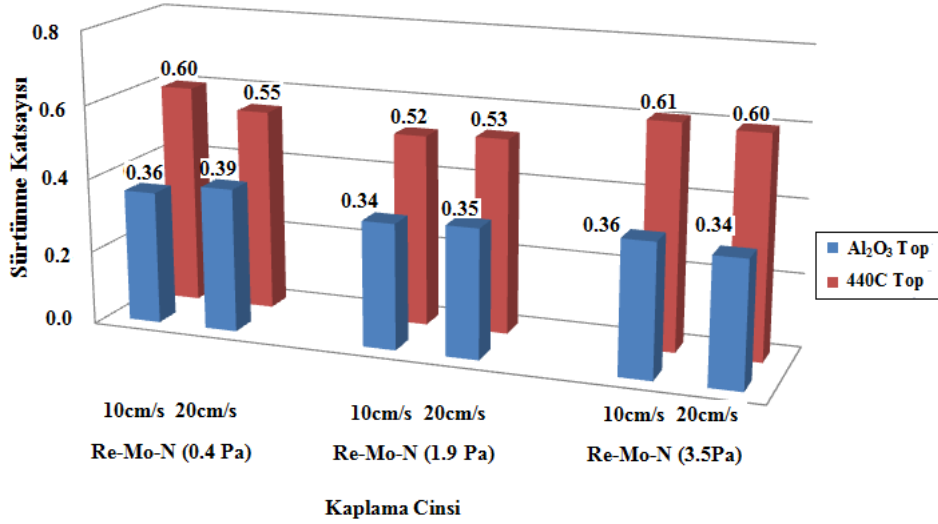
9.3.3 Re-Mo-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

Re-Mo-N (0.4, 1.9 ve 3.5Pa) kaplamalarda, disk üzeri top deneyleri 440C ve Al_2O_3 top kullanılarak yapılmıştır. Re-Mo-N kaplamaların sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimler Şekil 9.23'de verilmiştir. Disk üzerine top deneyi ile döndürme hızının değişmesi ile sürtünme katsayısı değerlerinde çok az değişiklikler tespit edilmiştir. Kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri 0.34 ile 0.39 arasında değişim göstermektedir. 440C topa karşı yapılan deneylerde sürtünme katsayısı 0.52 – 0.61 arasında değişmiştir. Döndürme hızının sürtünme katsayısı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmektedir.

Farklı kaplama basınçlarındaki Re-Mo-N kaplamaların disk üzeri top deneylerinde, döndürme hızının değiştirilmesi ile sürtünme katsayılarının çok büyük değişiklikler göstermediği tespit edilmiştir. Re-Mo-N kaplamaların karşılaştırılmalı sürtünme katsayısı değerleri Şekil 9.24'de gösterilmiştir.

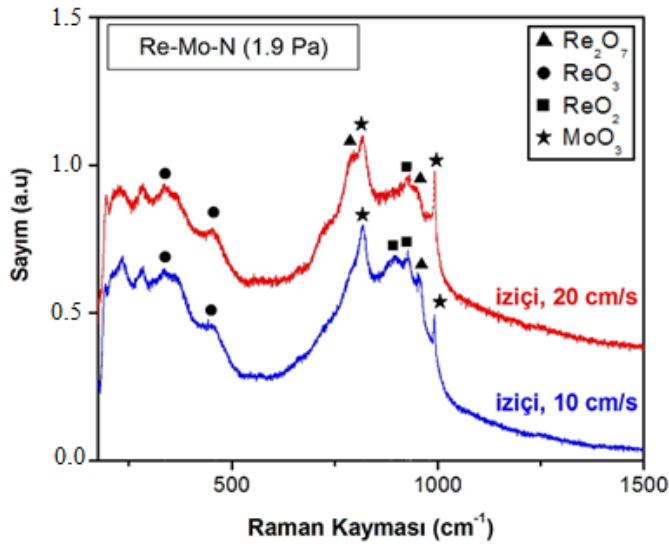


Şekil 9.23 : Re-Mo-N kaplamalarda 440C ve Al_2O_3 top ile yapılan disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Re-Mo-N kaplama (0.4 Pa), b) Re-Mo-N kaplama (1.9 Pa), c) Re-Mo-N kaplama (3.5 Pa).



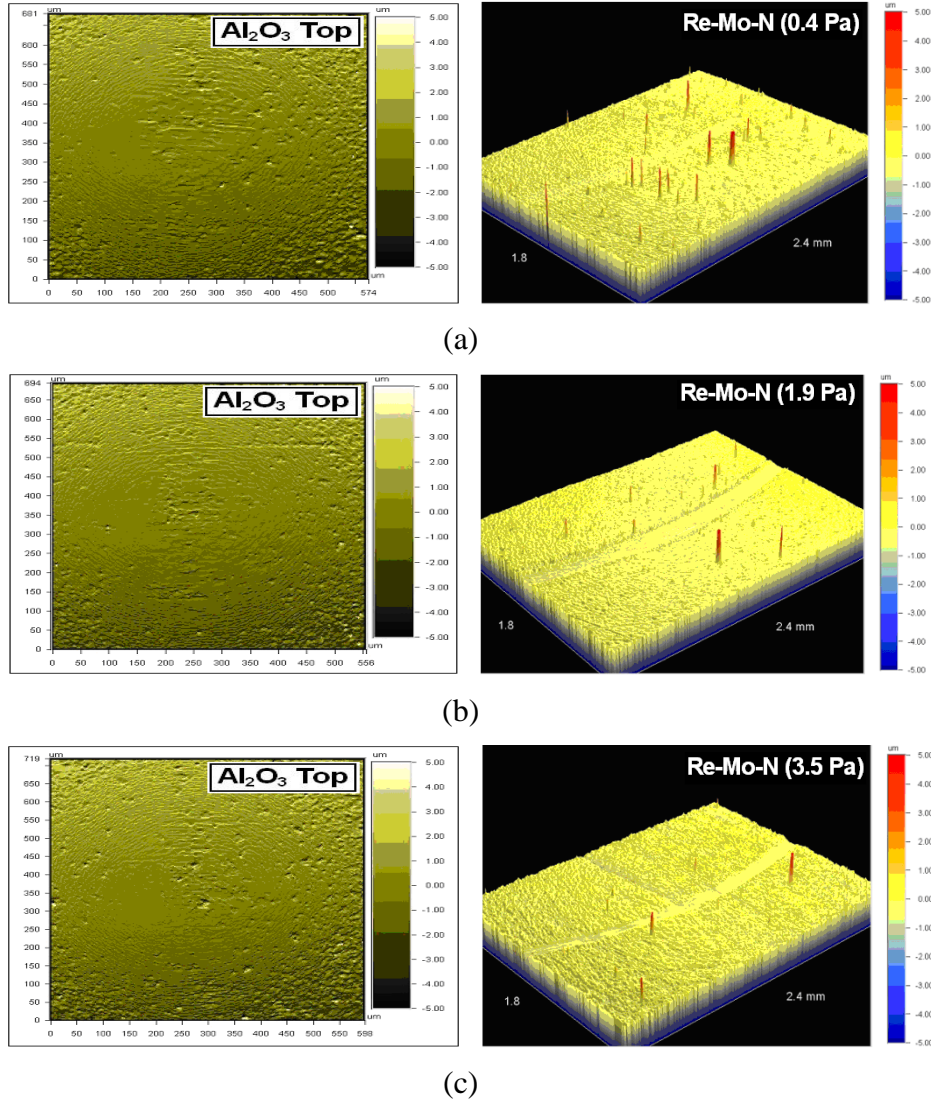
Şekil 9.24 : Re-Mo-N kaplamaların Al₂O₃ ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.

Re-Mo-N kaplı numuneler üzerindeki aşınma ürünlerinden (iziçi ve iz dışı) alınan Raman spektrumları Şekil 9.25’de verilmiştir. Kaplamalarda disk üzeri top deneyinde oluşan Re ve Mo oksitlerin Raman spektrumları incelendiğinde her iki hız değerinde de Re oksitler (ReO₂, ReO₃ ve Re₂O₇) ve MoO₃ karışımları gözlenmiştir. MoO₃ Raman spektrumları özellikle 820 cm⁻¹ ve 997 cm⁻¹’de belirgin olarak tespit edilmiştir. MoO₃ Raman spektrumları literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir [228–231]. Re oksitlerle karşılaştırıldığında Mo oksitlerin katı yağlayıcılık karakteri daha azdır.



Şekil 9.25 : Re-Mo-N (1.9 Pa) kaplamasının Al₂O₃ topa karşı farklı hızlarda (10 cm/s ve 20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneyinde, kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin içinden alınan Raman spektrumu değişimleri.

Re-Mo-N kaplamaların disk üzerinde top deneyinde Al_2O_3 top kullanılarak elde edilen top ve kaplama sürtünme yüzeyleri Şekil 9.26’da verilmiştir. Şekildeki yüzey görüntüleri 20 cm/s sürtünme hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden alınmıştır ve 10 cm/sn hızındaki deneylerde oluşan yüzeyler de benzer bir görüntü vermektedir. Şekil 9.26’daki Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde, ölçülebilir derinlikte bir iz tespit edilememiştir ve yalnızca yüzey pürüzlüklerinin düzleştiği gözlenmiştir.



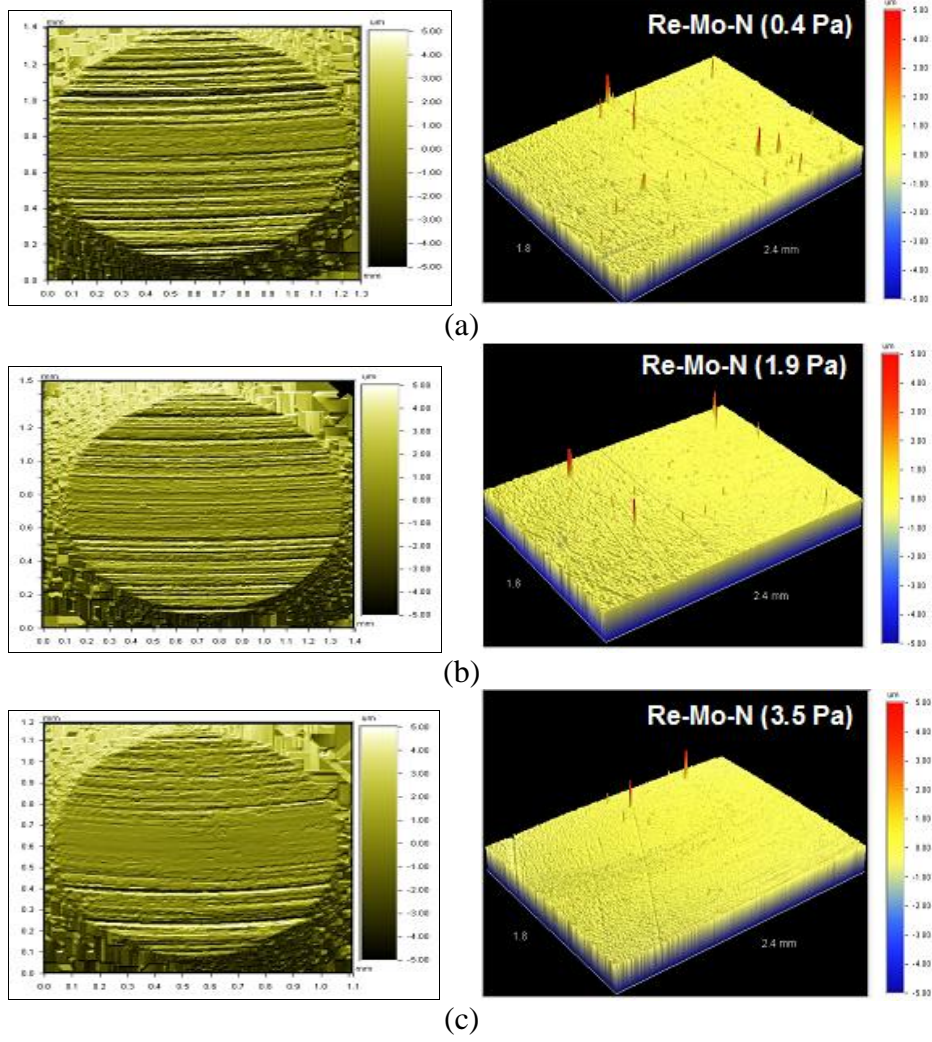
Şekil 9.26 : Farklı basınçlarda üretilen Re-Mo-N kaplamaların 20 cm/sn sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al_2O_3 top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 0.4 Pa, b) 1.9 Pa ve c) 3.5 Pa.

Literatürde Mo-N kaplamalarına karşı kullanılan Al_2O_3 top yüzeylerinde belirgin aşınma izleri görülürken [6], Re-Mo-N kaplamalarda ise Al_2O_3 top yüzeylerinde yalnızca küçük çizik şeklinde ihmal edilebilir aşınma izleri tespit edilmiştir (Şekil 9.26).

Disk üzeri top deneylerinde, Mo-N yapısı içine Re katkılanırılmasının olumlu etkisi Al_2O_3 topların yüzeylerinde aşınma izlerinin azaltılması biçimde belirgin olarak görülmüştür. Re oksitlerinin MoO_3 ile karışımının, aşınma davranışında karşıt yüzey üzerinde olumlu etkisi görülmüştür.

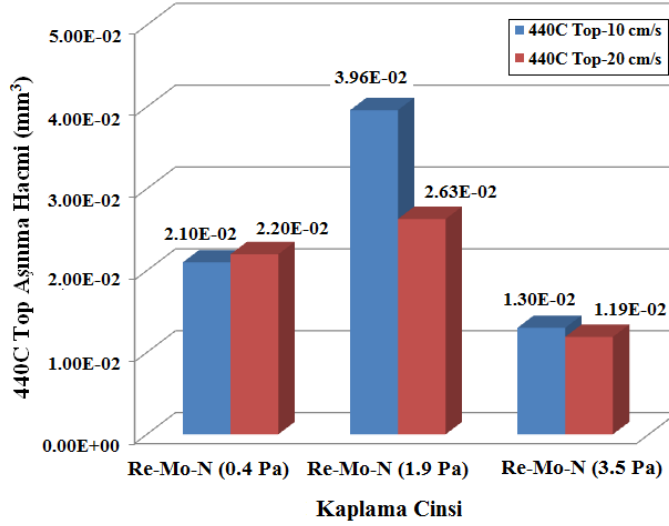
Re-Mo-N (1.9 Pa) kaplamalarda numune yüzeyleri incelendiğinde yüzeylerde 0.4 Pa olan kaplamalara nazaran belirgin fakat derin olmayan bir aşınma izi tespit edilmiştir. Re-Mo-N (1.9 Pa) kaplamalarda 10 cm/s döndürme hızında numune yüzeyinde oluşan aşınma izi genişliği 204 μm ve aşınma iz derinliği ise 0.157 μm olarak ölçülmüştür. Re-Mo-N (1.9 Pa) kaplamalarda 20 cm/s döndürme hızında ise numune yüzeyinde oluşan aşınma izi genişliği 269 μm ve aşınma iz derinliği ise 0.517 μm olarak ölçülmüştür.

Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamalarda 10 cm/s döndürme hızında kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi genişliği 135 μm ve aşınma iz derinliği ise 0.14 μm olarak ölçülmüştür. Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamalarda 20 cm/s döndürme hızında ise kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi genişliği 127 μm ve aşınma iz derinliği ise 0.16 μm olarak ölçülmüştür. Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamalarda hızın değişmesi sonucu numune yüzeylerinde oluşan aşınma iz derinliği ve genişliğini değerlerinde fazla bir değişkenlik göstermemektedir.



Şekil 9.27 : Farklı basınçlarda üretilen Re-Mo-N kaplamaların 20 cm/sn sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen 440C top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 0.4 Pa, b) 1.9 Pa ve c) 3.5 Pa.

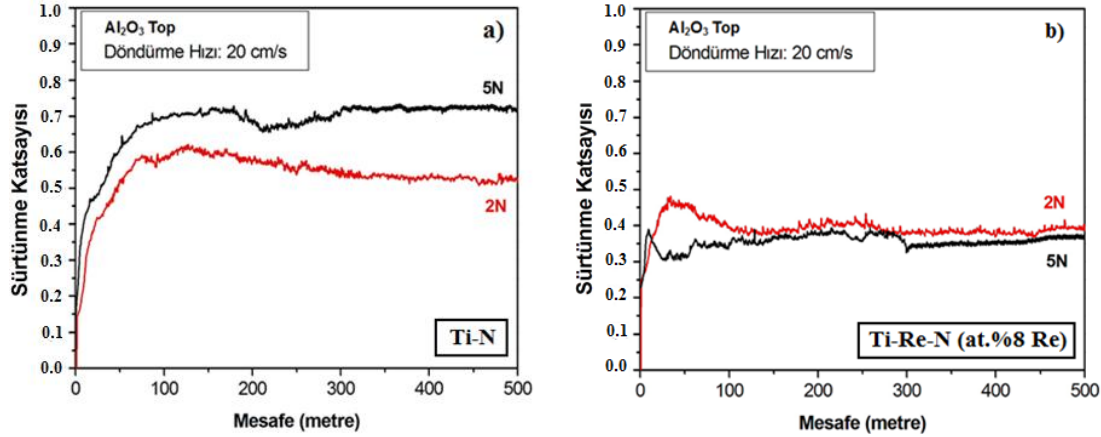
Re-Mo-N (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) kaplamaların disk üzeri top deneyinde 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.28’de verilmiştir. Toplarda en yüksek aşınma 1.9 Pa kaplamasına karşı 10 cm/s sürtünme hızında elde edilmiştir. Bununla beraber en düşük aşınma hacmi 3.5 Pa kaplamasına karşı sürtünme durumunda elde edilmiştir. Kaplama basıncı 0.4 Pa ve 3.5 Pa olan kaplamalara karşı sürtünen 440C topların aşınma hacmi sürtünme hızından çok fazla etkilenmemesine rağmen 1.9 Pa kaplamasına karşı sürtünen 440C toplarda sürtünme hızının artmasıyla top aşınma hacminde azalma olduğu bulunmuştur.



Şekil 9.28 : Re-Mo-N kaplamalarında disk üzeri top deneyi ile 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimleri.

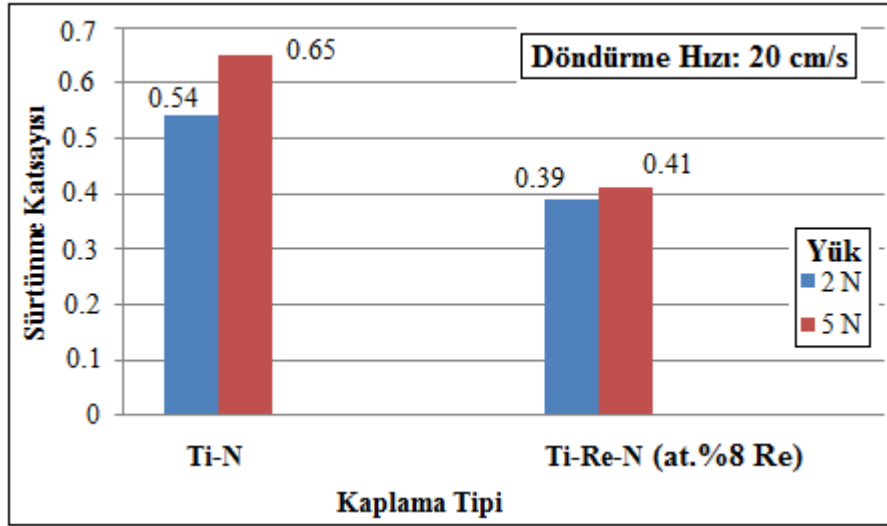
9.3.4 Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların disk üzeri top deneyleri Al_2O_3 topa karşı, 20 cm/s döndürme hızında ve iki farklı yük altında (2 N ve 5 N) yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayılarının değişimi Şekil 9.29'da verilmiştir.



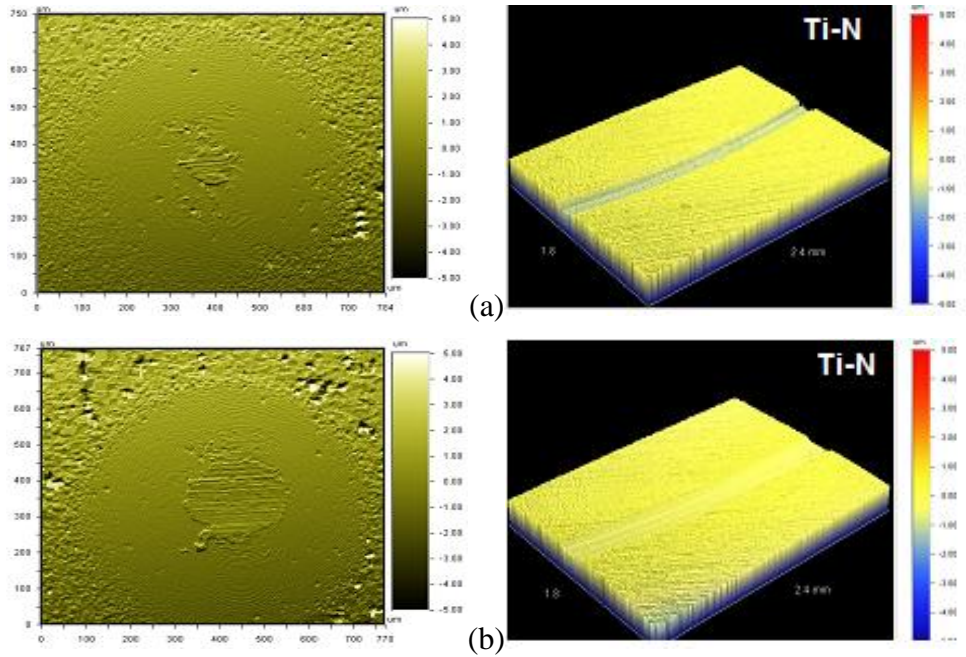
Şekil 9.29 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Ti-N kaplama, b) Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplama.

Ti-N kaplamalara at.%8 Re katkılandırılması disk üzeri top deneylerinde sürtünme katsayısı değerleri üzerine belirgin bir azalma sağladığı tespit edilmiştir. Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalarda her iki yük altında sürtünme katsayısı değeri ~0.4 tespit edilmiştir (Şekil 9.30).



Şekil 9.30 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların Al_2O_3 top kullanılarak iki farklı yük altında (2N ve 5N) yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.

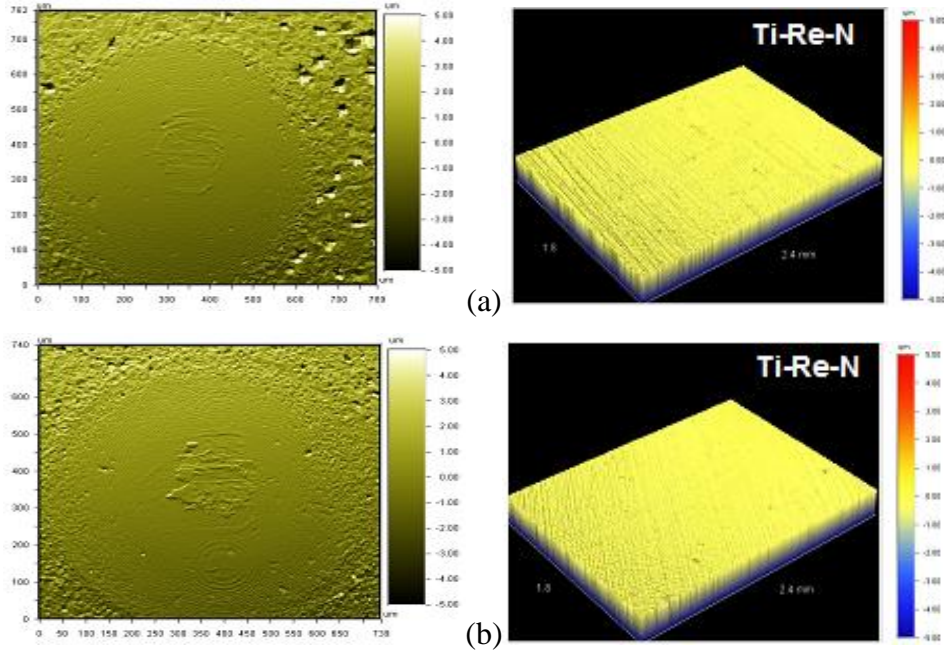
Ti-N kaplamalarda disk üzeri top deneyleri ardından kaplama yüzeylerinin optikprofilometrede incelenmesi ile kaplama yüzeylerinde aşınma izleri tespit edilmiştir (Şekil 9.31).



Şekil 9.31 : Ti-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al_2O_3 top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.

Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalarda iki farklı yük altında yapılan disk üzeri top deneylerinde Ti-N kaplamalara nazaran aşınma izleri bulunmamıştır. Aynı şekilde karşıt yüzey olarak kullanılan Al_2O_3 top yüzeylerinde de aşınma tespit edilmemiştir.

Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların, 20 cm/s sürtünme hızında ve iki farklı yük altında (2 N ve 5 N) yapılan disk üzeri top deneylerinde karşıt yüzeyde (Al_2O_3 top) ve kaplama yüzeylerinin incelemeleri Şekil 9.32’de verilmiştir.



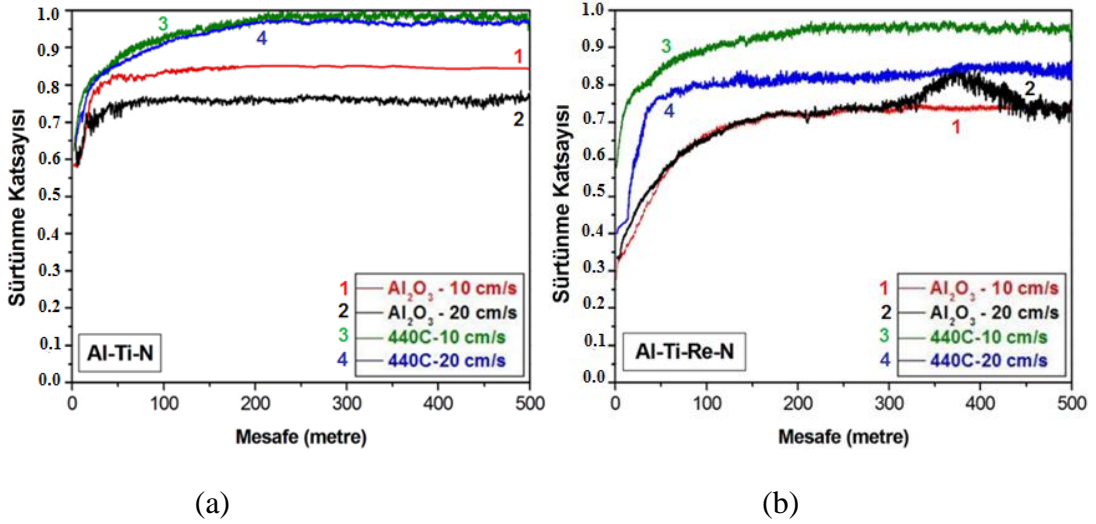
Şekil 9.32 : Ti-Re-N (at.% 8 Re) kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al_2O_3 top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.

Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalarda disk üzeri top deneylerinde yükün artırılmasının her iki yüzeyde (top ve kaplama) aşınma davranışı bakımından olumsuz bir etki yapmadığı tespit edilmiştir.

9.3.5 Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

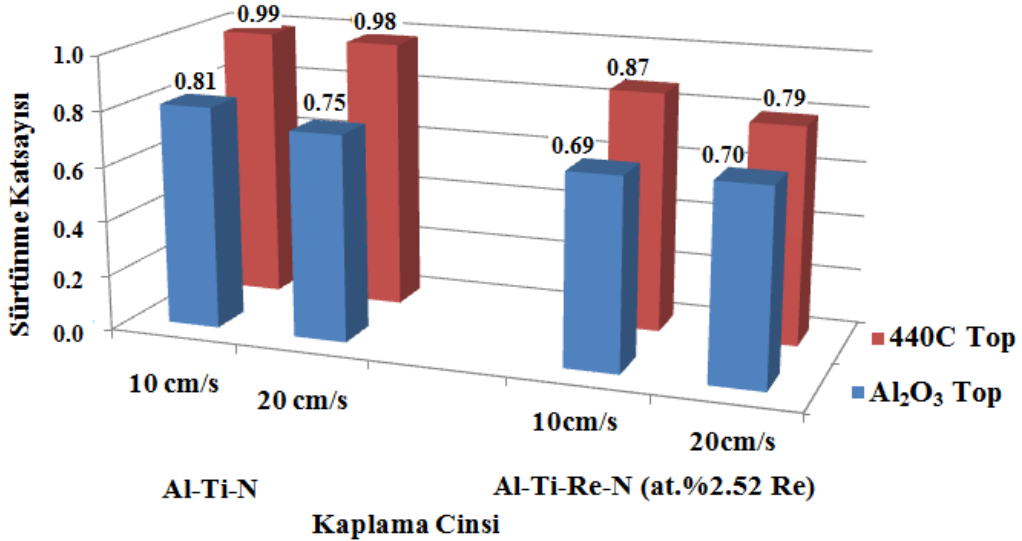
Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalarda disk üzeri top deneyleri 440C ve Al_2O_3 topraklar ile yapılmıştır. Re katkılandırılarak elde edilen kaplamalarda sürtünme katsayısı değerleri, hem 440C top hem de Al_2O_3 top kullanıldığı durumda Al-Ti-N kaplamalara nazaran daha düşük olduğu görülmüştür.

Her iki top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde, Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamadaki sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 9.33’de verilmiştir.



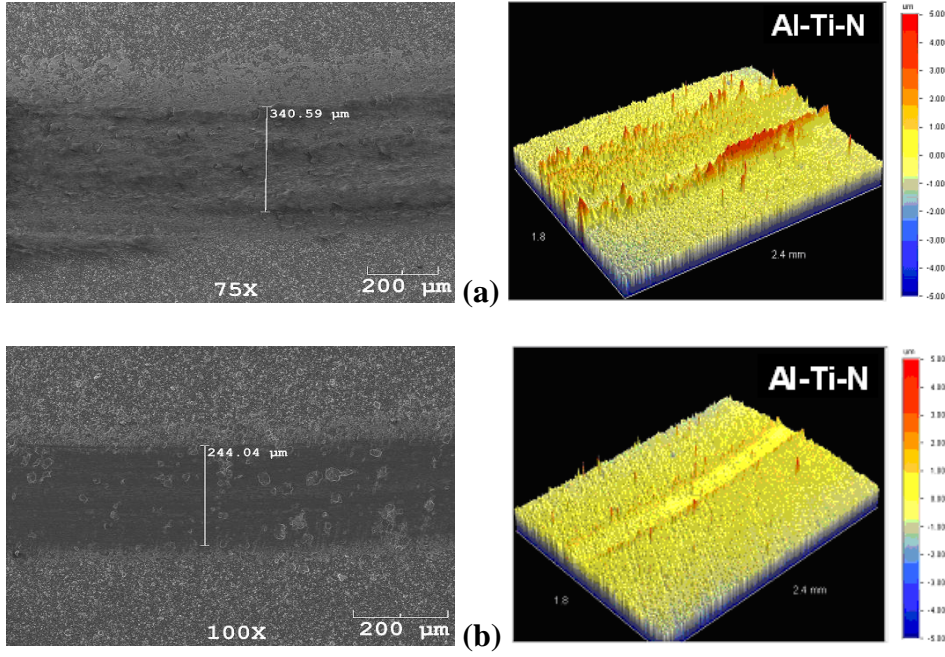
Şekil 9.33 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Al-Ti-N kaplama, b) Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplama.

Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalarının disk üzeri top deneylerinde, yaklaşık olarak ilk 50 m’de Al-Ti-N kaplamalara göre sürtünme katsayısı değerleri belirgin olarak düşük tespit edilmiştir. Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalarda 440C topların kullanılması ile elde edilen sürtünme katsayısı değerleri, Al_2O_3 toplardan elde edilen değerlerden yüksektir (Şekil 9.34). Yapı içinde Re katkılandırılmasıyla 440C toplar ile yapılan disk üzeri top deneylerinde sürtünme katsayısı değerleri her iki hız değerinde de azalma göstermiştir.



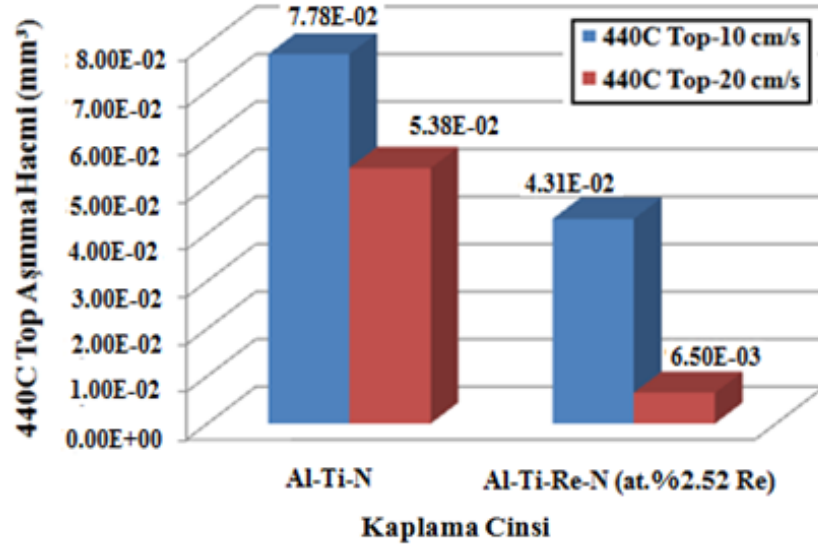
Şekil 9.34 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların Al_2O_3 ve 440C top kullanılarak yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.

Al-Ti-N kaplamalarda iki farklı top ile yapılan disk üzeri top deneylerinde topların aşınma davranışları farklılık göstermiştir. Disk üzeri top deneylerinde 20 cm/s hızda karşıt malzeme olarak kullanılan 440C toplar aşınarak kaplama yüzeyine $\sim 340 \mu\text{m}$ genişliğinde sıvanmış oldukları SEM ve optik profilometre görüntülerinde belirgin olarak tespit edilmiştir. Al_2O_3 toplar ile aynı hızda yapılan deneylerde ise kaplama yüzeylerinde sıvanmaların olmadığı ve $\sim 244 \mu\text{m}$ genişliğinde ve $0.632 \mu\text{m}$ derinliğinde aşınma izleri tespit edilmiştir.



Şekil 9.35 : Al-Ti-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen kaplama yüzey görüntüleri (sol sütun-SEM, sağ sütun- optik profilometre) a) 440C topa karşı, b) Al_2O_3 topa karşı.

Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalarda karşıt yüzey olarak kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimleri, Al-Ti-N kaplamaların her iki hız değerine nazaran azalma göstermektedir. 440C toplarda oluşan aşınma hacim kayıpları Şekil 9.36'da verilmiştir.



Şekil 9.36 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalara karşı kullanılan 440C toplarda meydana gelen aşınma hacimleri.

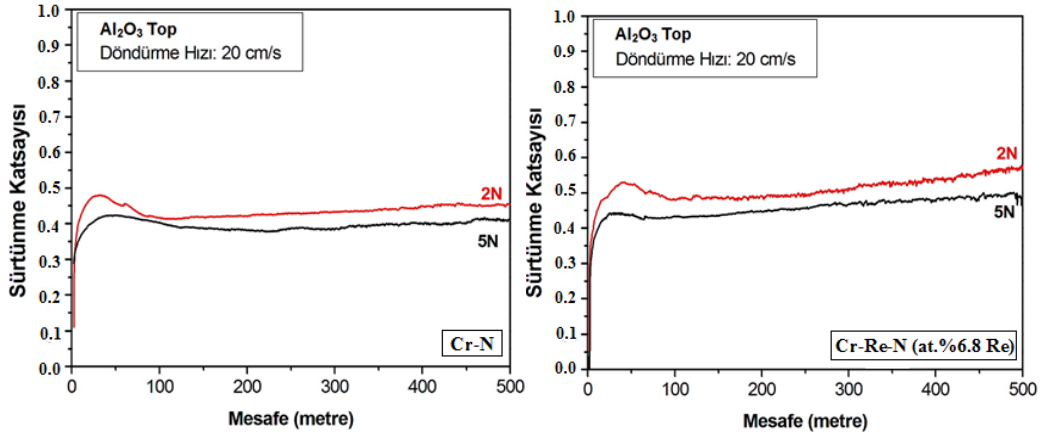
Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda, 10 cm/s hızlarda top yüzeylerinde aşınma izleri tespit edilmemiştir. Fakat hızın artması ile top yüzeylerinde aşınmalar olduğu tespit edilmiştir. Kaplamalara karşı Al_2O_3 top kullanılması ile toplarda meydana gelen aşınma izi ebatları ve aşınma hacim kayıpları Çizelge 9.9'da verilmiştir.

Çizelge 9.9 : Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma izi ebatları ve hacim kayıpları.

Kaplama	Al-Ti-N		Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re)	
	10	20	10	20
Döndürme Hızı (cm/s)	10	20	10	20
Al_2O_3 Top Aşınma İzi Çapı (mm)	-	0.347	-	0.364
Al_2O_3 Top Hacim Kaybı (mm^3) $\times 10^{-4}$	-	1.4	-	1.7

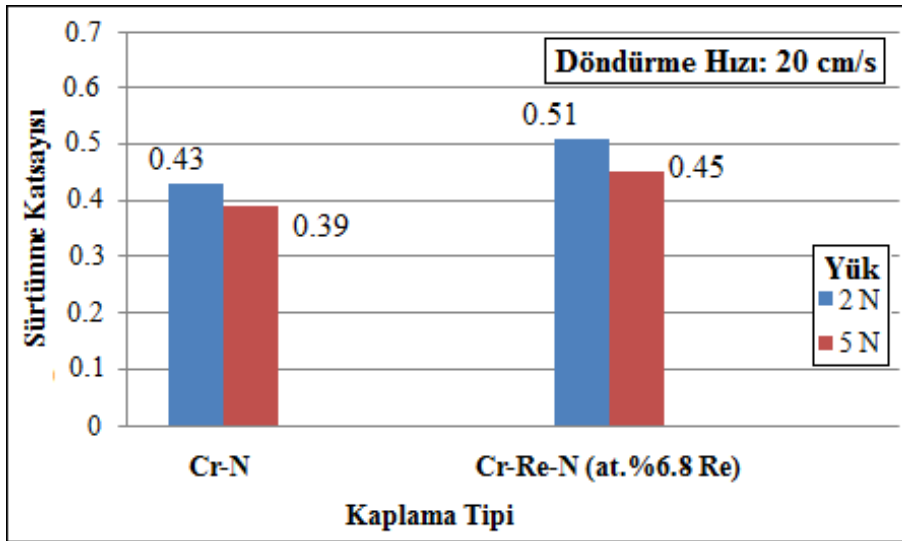
9.3.6 Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri

Cr-N kaplamalara düşük oranda Re (at.%6.8 Re) katkılanması ile elde edilen Cr-Re-N kaplamaların disk üzeri top deneyleri Al_2O_3 topa karşı, 20 cm/s sürtünme hızında, 2 N ve 5 N yüklere karşı yapılmıştır. Kaplamalarda mesafeye göre elde edilen sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 9.37'de gösterilmiştir.



Şekil 9.37 : Disk üzeri top deneylerindeki sürtünme katsayıları a) Cr-N kaplama, b) Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplama.

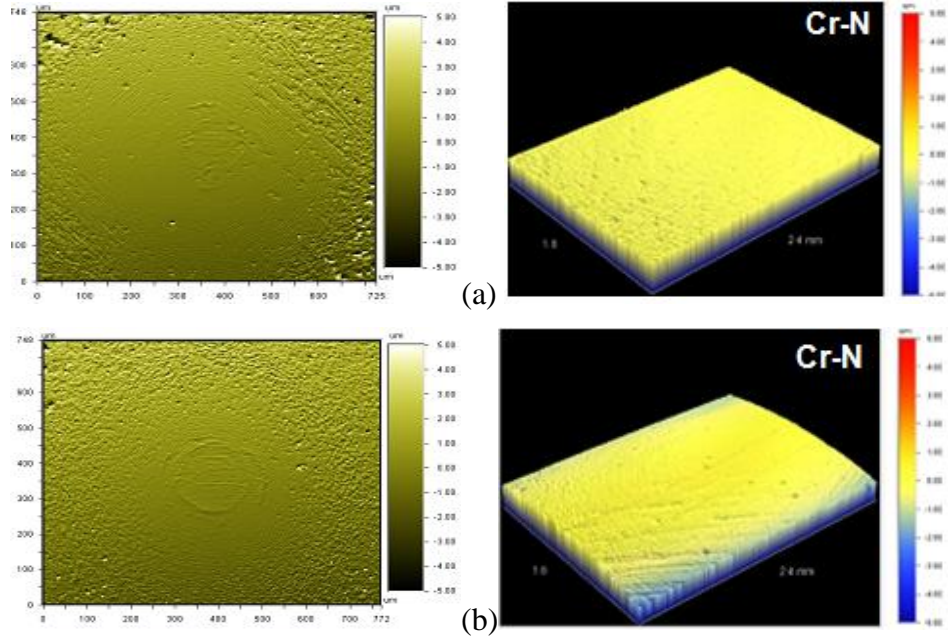
Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların, iki farklı yük altında yapılan disk üzeri top deneylerinde Cr-N kaplamalara nazaran daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri (0.45-0.51) sağladığı tespit edilmiştir. Bu nedenle Cr-N kaplamalara at.%6.8 Re katkılılandırılmasının sürtünme katsayısı değerleri bakımından olumlu bir etki yaptığı görülmektedir. Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri Şekil 9.38’de verilmiştir.



Şekil 9.38 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların Al_2O_3 top kullanılarak iki farklı yük altında (2 N ve 5 N) yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları.

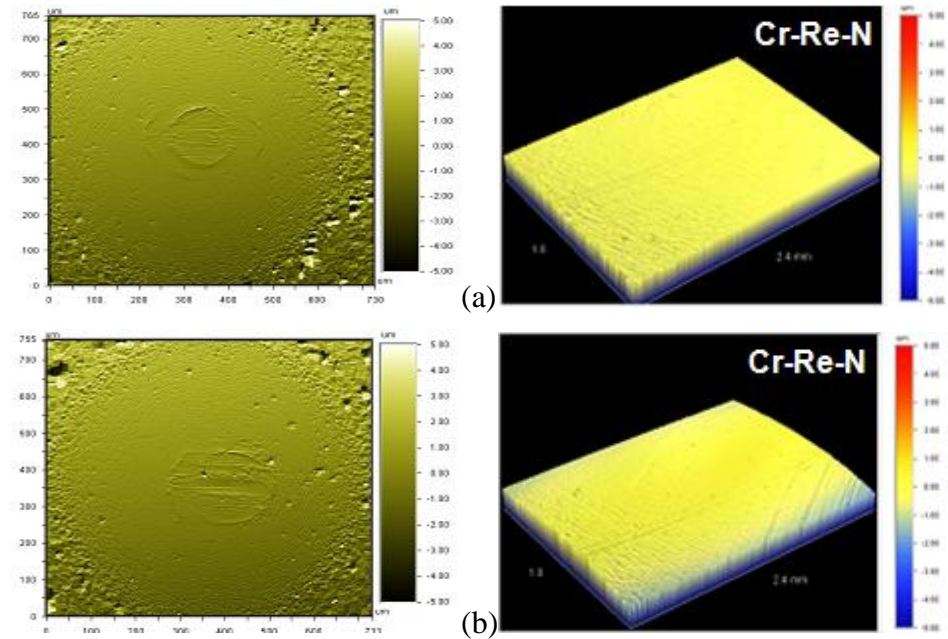
Disk üzeri top deneylerinde Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 top yüzeyleri ve kaplama yüzeyleri profilometre ile incelendiğinde, Al_2O_3 top ve kaplama yüzeylerinde belirgin bir aşınma izi tespit edilmemiştir.

Cr-N kaplamaların, Al_2O_3 topa karşı, iki farklı yük altında yapılan disk üzeri top deneyleri ardından top yüzeyleri ve kaplama yüzeylerinin görüntüsü Şekil 9.39'da verilmiştir.



Şekil 9.39 : Cr-N kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al_2O_3 top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.

Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların disk üzeri top deneyi ardından Al_2O_3 top ve kaplama yüzeylerinin görüntüsü ise Şekil 9.40'da verilmiştir.



Şekil 9.40 : Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 20 cm/s sürtünme hızında yapılan disk üzeri top deneyinde elde edilen Al_2O_3 top (sol sütun) ve kaplama (sağ sütun) sürtünme yüzey görüntüleri a) 2 N, b) 5 N.

9.4 Kaplamaların Karşılıklı Aşınma Deneyi Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri ile oda sıcaklığından 200°C'ye kadar tribolojik davranışları sonucu elde edilen sürtünme katsayıları, toplarda ve kaplama numune yüzeylerinde oluşan aşınma hacimleri, oluşan oksitler Raman spektrumları ile beraber değerlendirilmiştir.

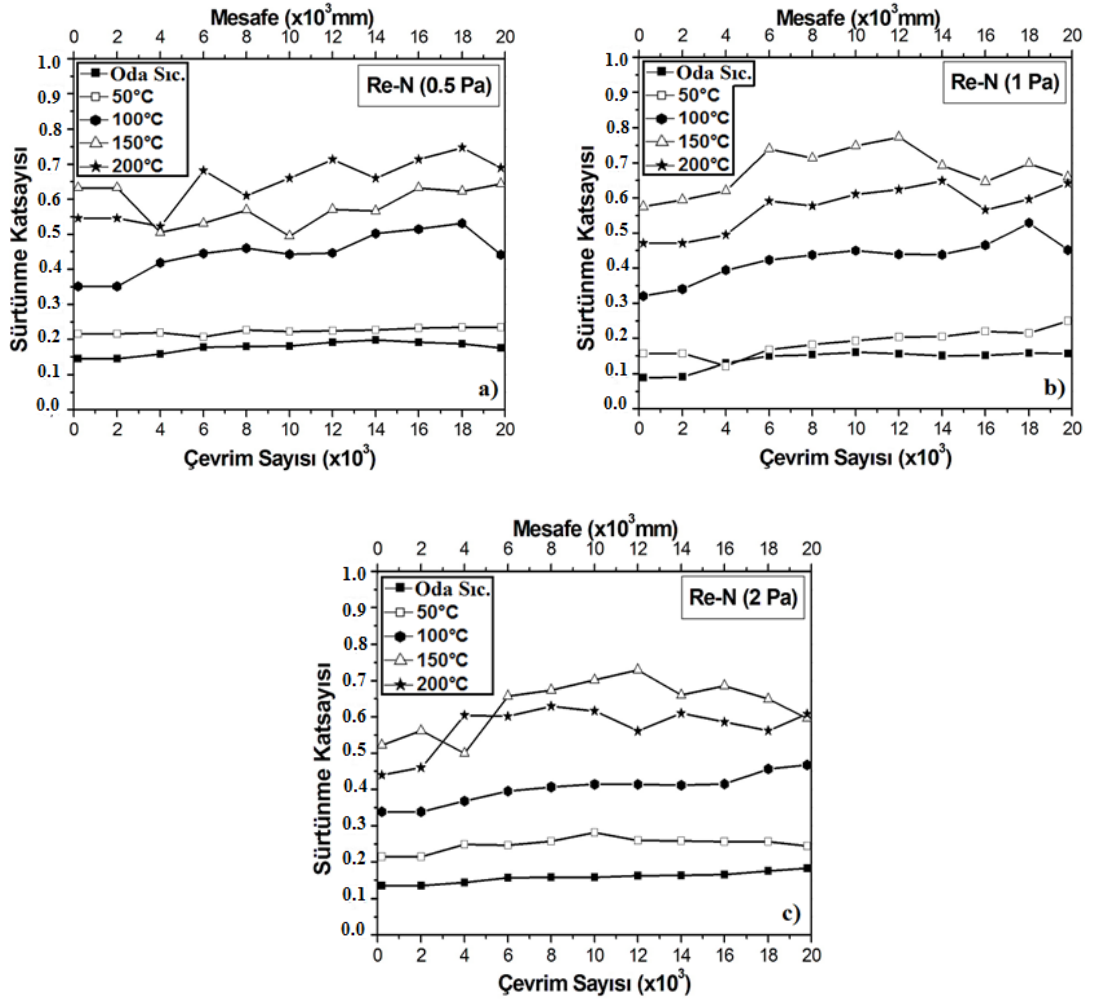
9.4.1 Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

Farklı kaplama basınçlarında (0.5, 1 ve 2 Pa) üretilen Re-N kaplamaların Al₂O₃ topa karşı sürtünme katsayılarının değişimi Şekil 9.41'de verilmiştir. Re-N (1 Pa) kaplamalarda oda sıcaklığında sürtünme katsayısı 0.12 civarında değişirken 50°C sıcaklıkta 0.2 değerine kadar çıkmıştır. Diğer taraftan sıcaklığın artmasıyla beraber 100°C ve yukarısında sürtünme katsayısı yükselerek 0.7 değerlerine kadar çıkmıştır.

Bu kaplamaların sürtünme yüzeylerine bakıldığında (Şekil 9.42), sürtünme katsayılarıyla uyumlu olarak, düşük sürtünme veren oda sıcaklığında, kaplama yüzeyinde herhangi bir aşınma gözlenmemiş ve 50°C sıcaklığında küçük bir aşınma izine rastlanmıştır.

Yüksek sıcaklıklara gidildikçe 100°C ve üzerinde, artan sürtünme katsayısıyla beraber kaplama yüzeylerindeki aşınma miktarı da orantılı olarak artmıştır. Tüm deneylerde Al₂O₃ toplarda ise herhangi bir aşınma olmamıştır.

Ayrıca kaplama yüzeylerinde aşınmanın başladığı sıcaklıklarda top yüzeyinde aşınmanın şiddetine bağlı olarak sıvanmalar olmuştur. Diğer Re-N kaplamalarında (0.5 ve 2 Pa) da oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda, sürtünme katsayısı değerleri benzerlik göstererek artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.

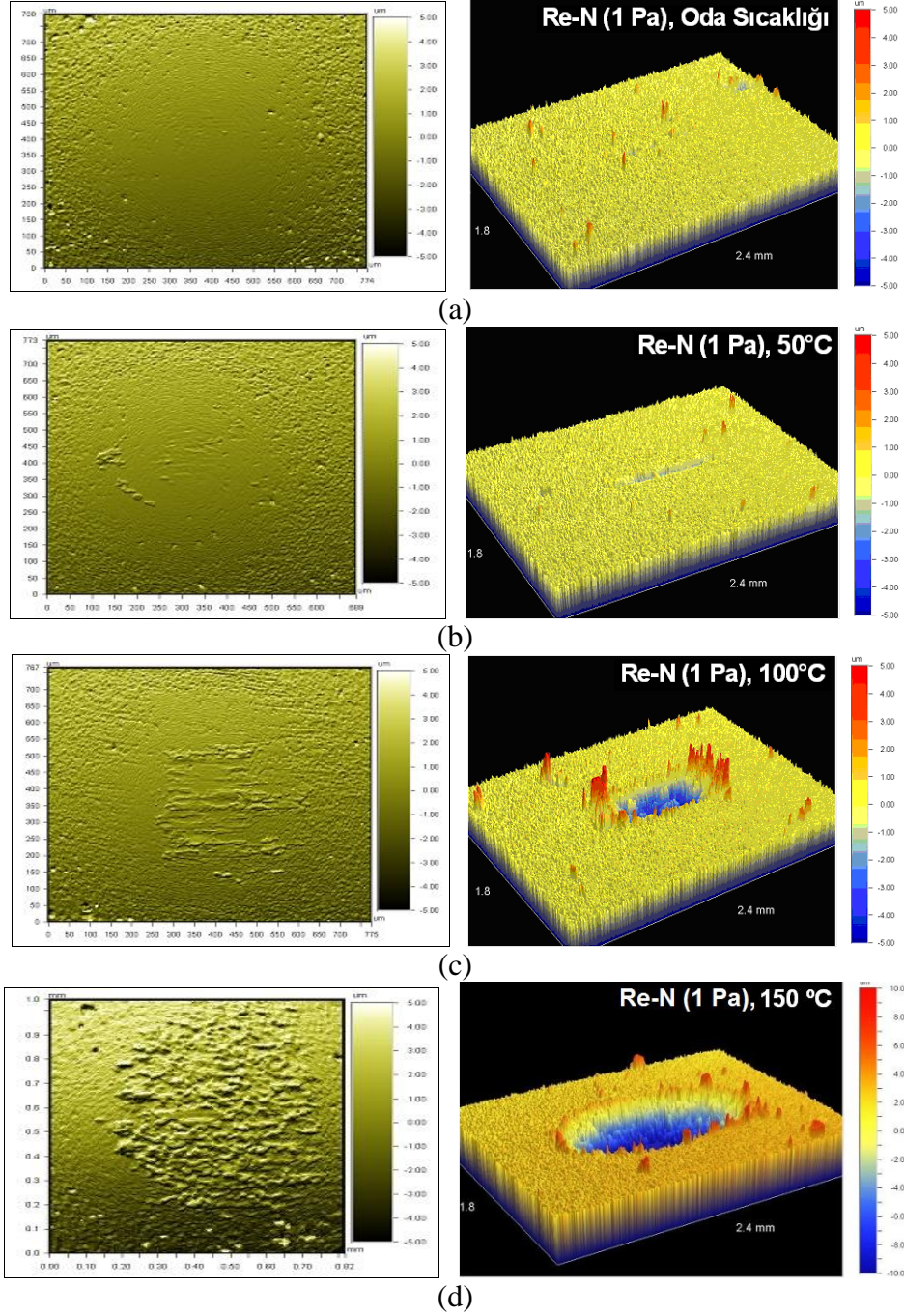


Şekil 9.41 : Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.5 Pa, b) 1 Pa, c) 2 Pa.

Farklı kaplama basınçlarında üretilen Re-N kaplamaların Al_2O_3 topa karşı davranışları benzerlik göstererek artan sıcaklıkla beraber sürtünme katsayısı değerlerinin de artış eğiliminde oldukları tespit edilmiştir.

Re-N kaplamaların oda sıcaklığı ve 50°C'de yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen düşük sürtünme katsayıları, metalik Re kaplamalar ile benzerlik göstermektedir [53, 236].

Re-N (1 Pa) kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al_2O_3 top ve kaplama yüzeylerinin optik profilometre incelemeleri verilmiştir.

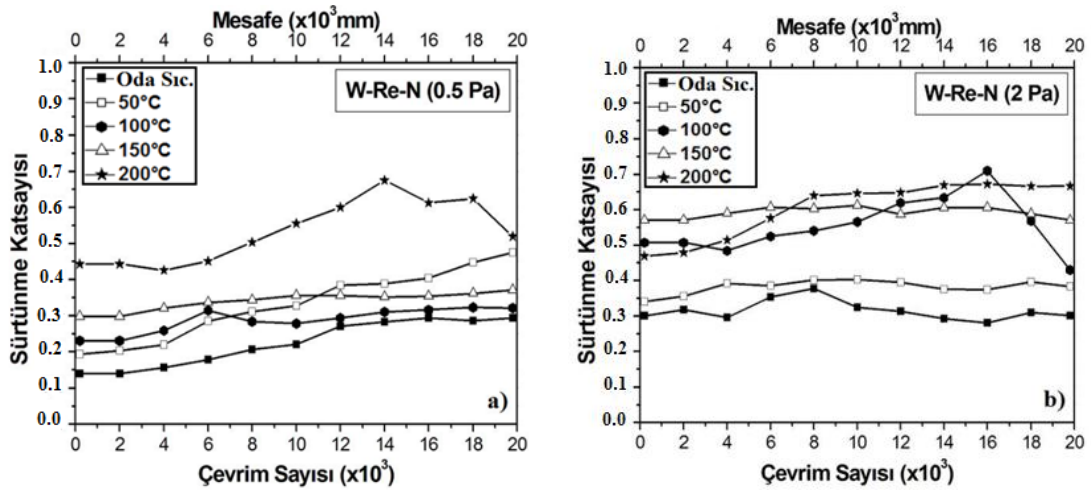


Şekil 9.42 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından Re-N (1 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al_2O_3 top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) $50^\circ C$, c) $100^\circ C$, d) $150^\circ C$.

Re-N kaplamaların sürtünme bölgesinden alınan Raman spektrumlarında Re oksitlerin varlığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, $100^\circ C$ ve üzerinde kaplama yüzeyinde aşınmanın etkisiyle tabandan gelen TiO_2 'e rastlanılmıştır. Yapıda bulunan TiO_2 abrasif karakterli olduğu için aşınma dayanımı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

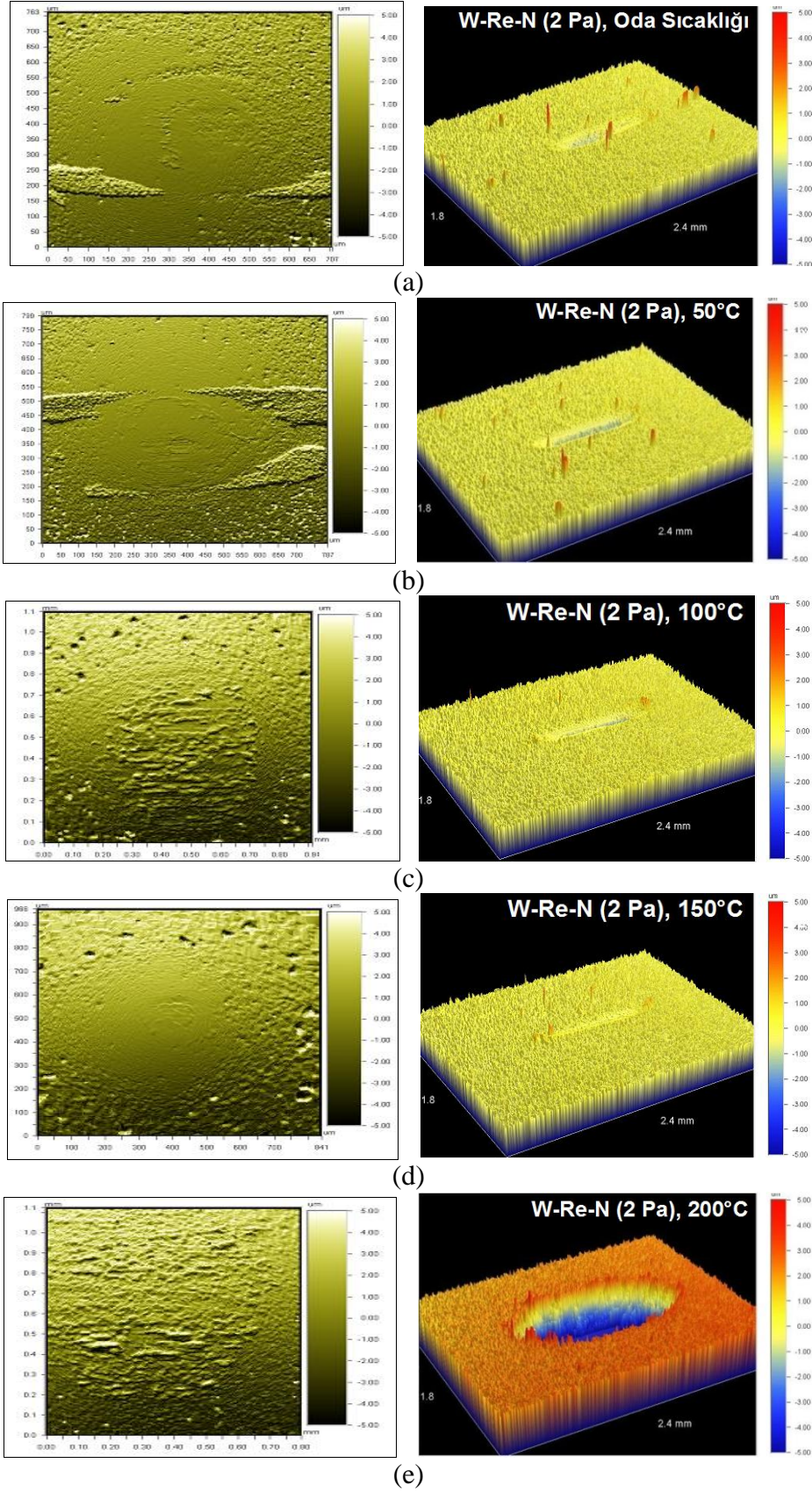
9.4.2 W-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

W-Re-N kaplamaların (0.5 ve 2 Pa) karşılıklı aşınma deneylerinde, Al_2O_3 topa karşı elde edilen sürtünme katsayılarının deney sıcaklığına göre değişimi Şekil 9.43'de verilmiştir. Düşük basınçta üretilen (0.5 Pa) kaplamaların oda sıcaklığındaki sürtünme katsayısı 0.12'den başlayıp 200 metrenin sonunda ~0.22 değerine çıkarken sıcaklık arttıkça sürtünme katsayısı artmış ve 200°C'de ~0.6 ile en yüksek değere ulaşmıştır. Yüksek basınçta üretilen kaplamalarda (2 Pa) ise oda sıcaklığı ve 50°C sıcaklığında sürtünme katsayısı 0.3 – 0.4 aralığında değişirken, 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda sürtünme katsayısı yükselerek 0.5 – 0.7 aralığında değişim göstermiştir. Bu kaplamaların sürtünme katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi göz önüne alındığında, 0.5 Pa basınçta üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 9.43 : W-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.5 Pa, b) 2 Pa.

W-Re-N (2 Pa) kaplamaların aşınma yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 9.44) özellikle 100°C ve 150°C sıcaklıklarda kaplama yüzeylerinde aşınma izlerinin azaldığı tespit edilmiştir. 200°C sıcaklıklarda ise tüm kaplama yüzeylerinde olduğu gibi çok belirgin aşınma izleri oluşmuştur. Al_2O_3 toprakları incelendiğinde ise top yüzeylerinde aşınmaya ve kalıntıya rastlanılmamıştır. Fakat 200°C'de Al_2O_3 top yüzeylerinde kaplama yüzeyinden gelen parçacıkların sıvandığı tespit edilmiştir. Ayrıca 0.5 Pa'da yapılan W-Re-N kaplama yüzeyleri ve Al_2O_3 top yüzeyleri de aynı davranışı göstermiştir.



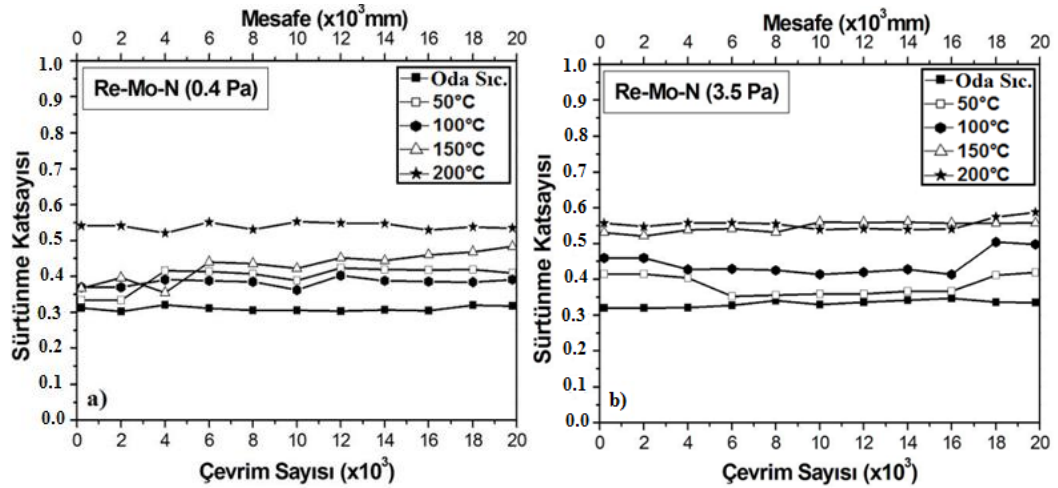
Şekil 9.44 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından W-Re-N (2 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al₂O₃ top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.

W-Re-N kaplama üzerinde karşılıklı aşınma deneyi sonucunda oda sıcaklığından itibaren 150°C’lerde Re oksitlerin ve WO₃ oksit karışımları tespit edilmiştir. Ayrıca, 200°C sıcaklıktaki Raman spektrumlarında tabandan gelen TiO₂ piklerine rastlanmıştır.

9.4.3 Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

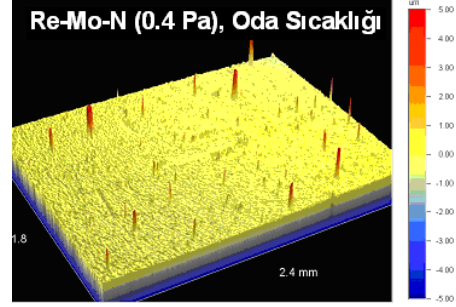
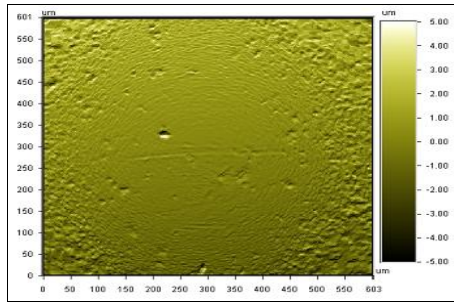
Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi ile sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması Şekil 9.45’de verilmiştir. Re-Mo-N kaplamaların sıcaklığa bağlı karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayısı değerleri karşılaştırıldığında, oda sıcaklığından itibaren 200°C’ye kadar artan sıcaklıkta sürtünme katsayısı değerlerinde bir yükselme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Re-Mo-N kaplamalar tüm basınç değerlerinde benzerlik göstermektedir (Şekil 9.45).

Re-Mo-N kaplamaların sıcaklığa bağlı karşılıklı aşınma deneylerinde, aynı sıcaklıktaki farklı azot basınç değerlerindeki kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Kaplamalarda oda sıcaklığından sonra en düşük sürtünme katsayısı değerinin en düşük azot basıncına ait 0.4 Pa Re-Mo-N kaplamaya ve daha sonra da 1.9 Pa kaplamaya ait olduğu gözlenmiştir.

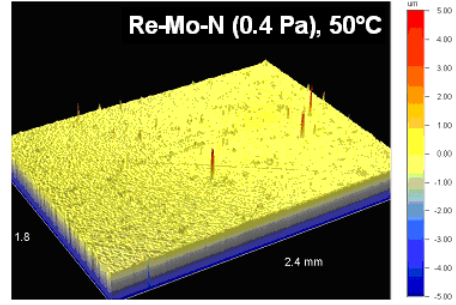
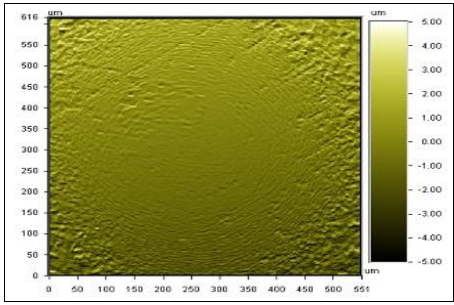


Şekil 9.45 : Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) 0.4 Pa, b) 3.5 Pa.

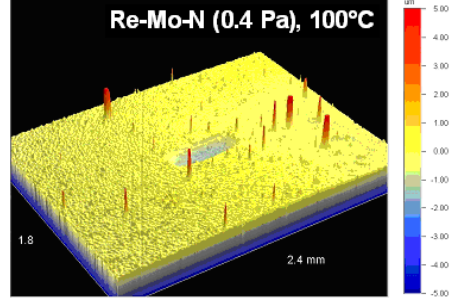
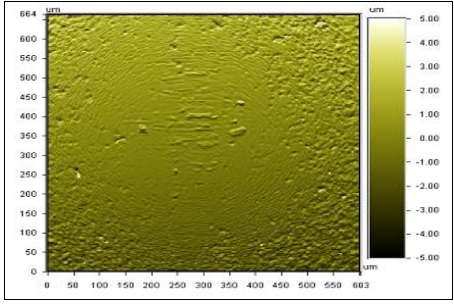
Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi ile Al₂O₃ top ve kaplama yüzeylerinin optikprofilometre de görüntüleri Şekil 9.46’da verilmiştir.



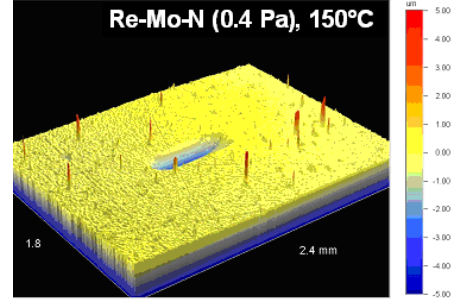
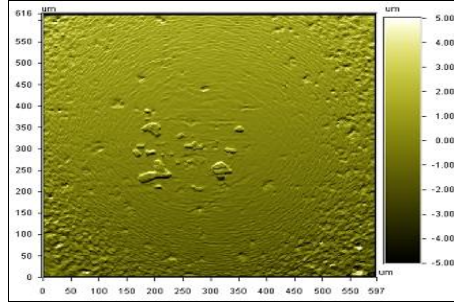
(a)



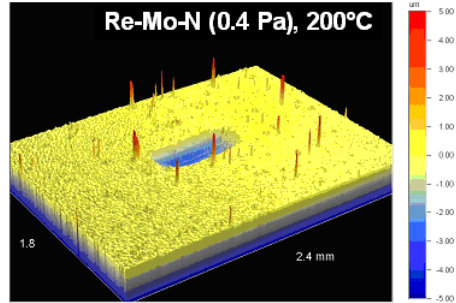
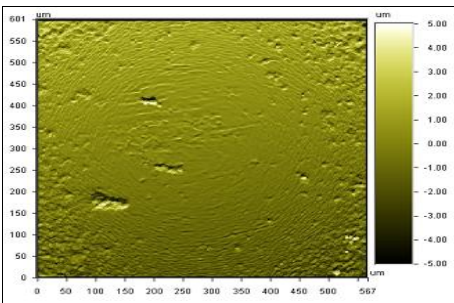
(b)



(c)



(d)

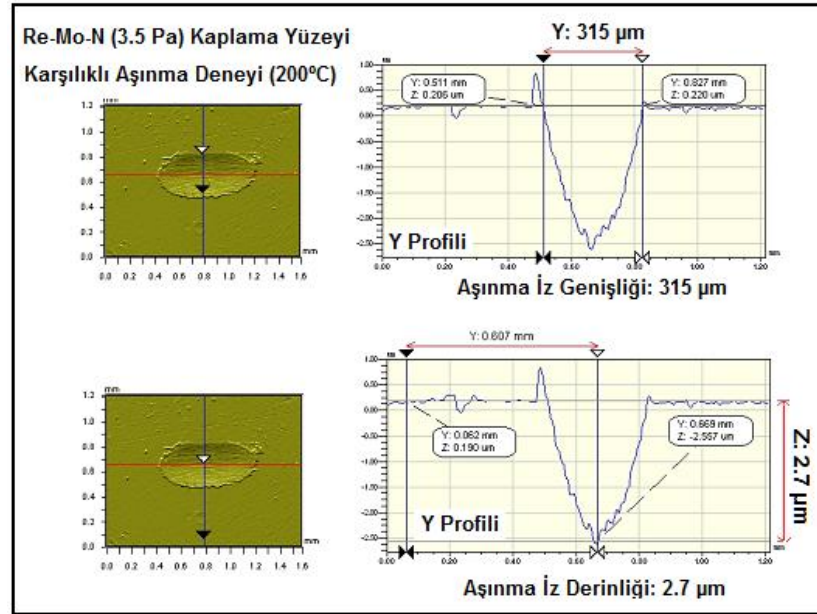


(e)

Şekil 9.46 : Karşılıklı aşınma deneyi ardından Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplama (sağ sütun) ve Al₂O₃ top (sol sütun) yüzeylerindeki aşınma izleri a) Oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.

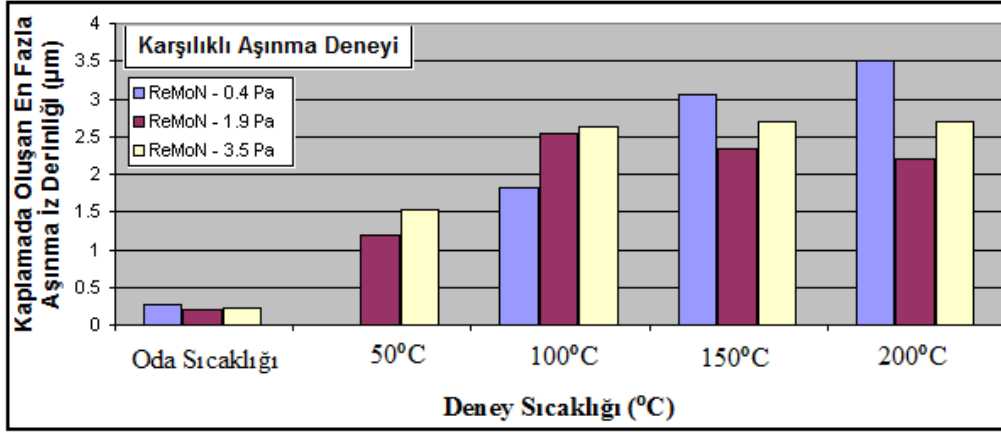
Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplamaların karşılıklı aşınma deneylerinde Al_2O_3 top yüzeylerinde belirgin bir aşınma izi tespit edilmemiştir. Fakat Re-Mo-N (0.4 Pa) kaplamalı numune yüzeylerinde ise oda sıcaklığı ve $50^\circ C$ 'den sonra artan sıcaklıklarda aşınma izleri belirgin şekilde tespit edilmiştir. Re-Mo-N (1.9 ve 3.5 Pa) kaplamaların karşılıklı aşınma deneylerinde Al_2O_3 top yüzeylerinde belirgin bir aşınma izi tespit edilmemiştir. Re-Mo-N (1.9 ve 3.5 Pa) kaplamalı numune yüzeylerinde ise oda sıcaklığından sonra artan sıcaklıklarda aşınma izleri 0.4 Pa ile benzerlik göstererek artma eğilimine oldukları tespit edilmiştir.

Re-Mo-N kaplamaların üzerinde karşılıklı aşınma deneyi ile numune yüzeylerinde aşınma iz genişliği ve iz derinliğinin artan sıcaklıkla bir artış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Örneğin oda sıcaklığında Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamada numune yüzeyinde iz genişliği $150 \mu m$ ve iz derinliği $0.229 \mu m$ ölçülürken, $200^\circ C$ 'deki Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamada ise numune yüzeyinde iz genişliği $315 \mu m$ ve iz derinliği $2.7 \mu m$ olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9.47).



Şekil 9.47 : Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplama yüzeyinde $200^\circ C$ 'de yapılan karşılık aşınma deneyi ardından oluşan aşınma izi genişliği ve derinliğinin optikprofilometre ile tespiti.

Farklı kaplama basınçlarında (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri ardından kaplama yüzeylerinde oluşan en fazla iz derinlikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 9.48'de gösterilmiştir. Genel olarak Re-Mo-N kaplamalarda artan sıcaklıklar ile aşınma iz derinliklerinin artma eğiliminde oldukları tespit edilmiştir.

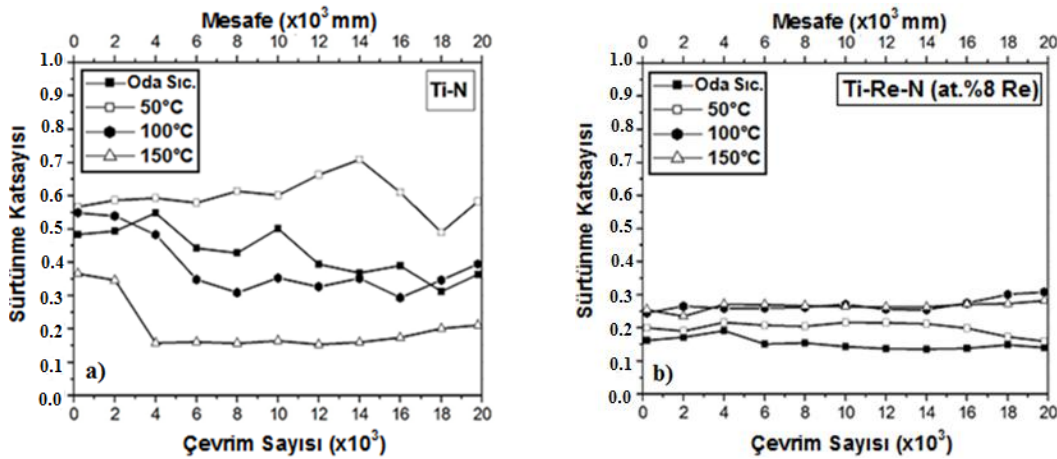


Şekil 9.48 : Farklı kaplama basınçlarında (0.4, 1.9 ve 3.5 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri ardından kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma iz derinliklerinin karşılaştırılması.

Farklı basınçlarda (0.4, 1.9 ve 3.5Pa) Re-Mo-N kaplamaların üzerinde farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde Re ve Mo oksitlerin Raman spektrumları karşılaştırıldığında Re oksitler (ReO_2 , ReO_3 ve Re_2O_7) ve MoO_3 karışımları benzerlikler gösterdiği tespit edilmiştir.

9.4.4 Ti-N ve Ti-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

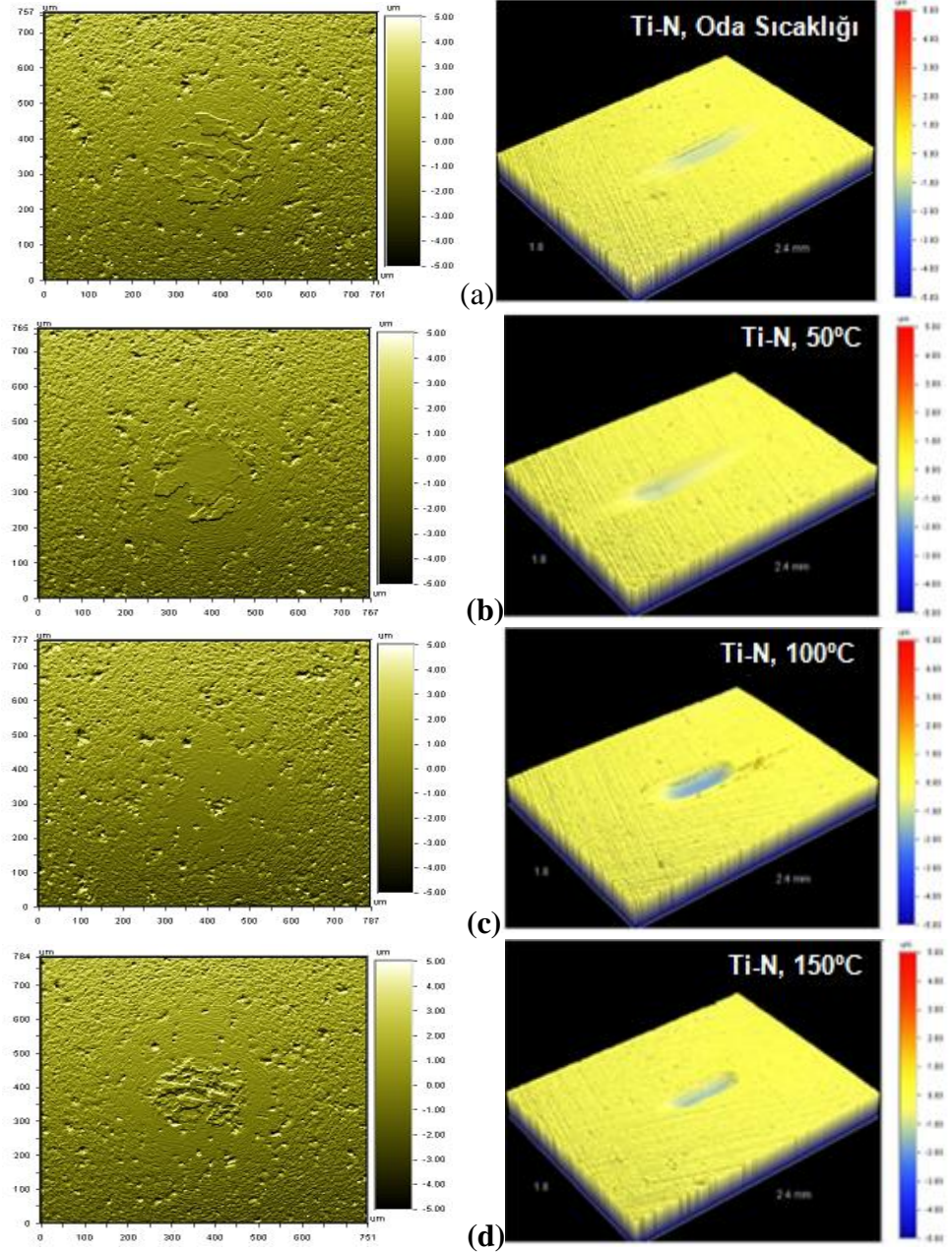
Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri 5 N yük altında oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda yapılmıştır. Ti-N kaplamalara at.%8 Re katkılanırılmasının sürtünme katsayısı değerleri bakımından olumlu etkisi görülmektedir (Şekil 9.49).



Şekil 9.49 : Karşılıklı aşınma deneyi (5 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Ti-N kaplamalar, b) Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalar.

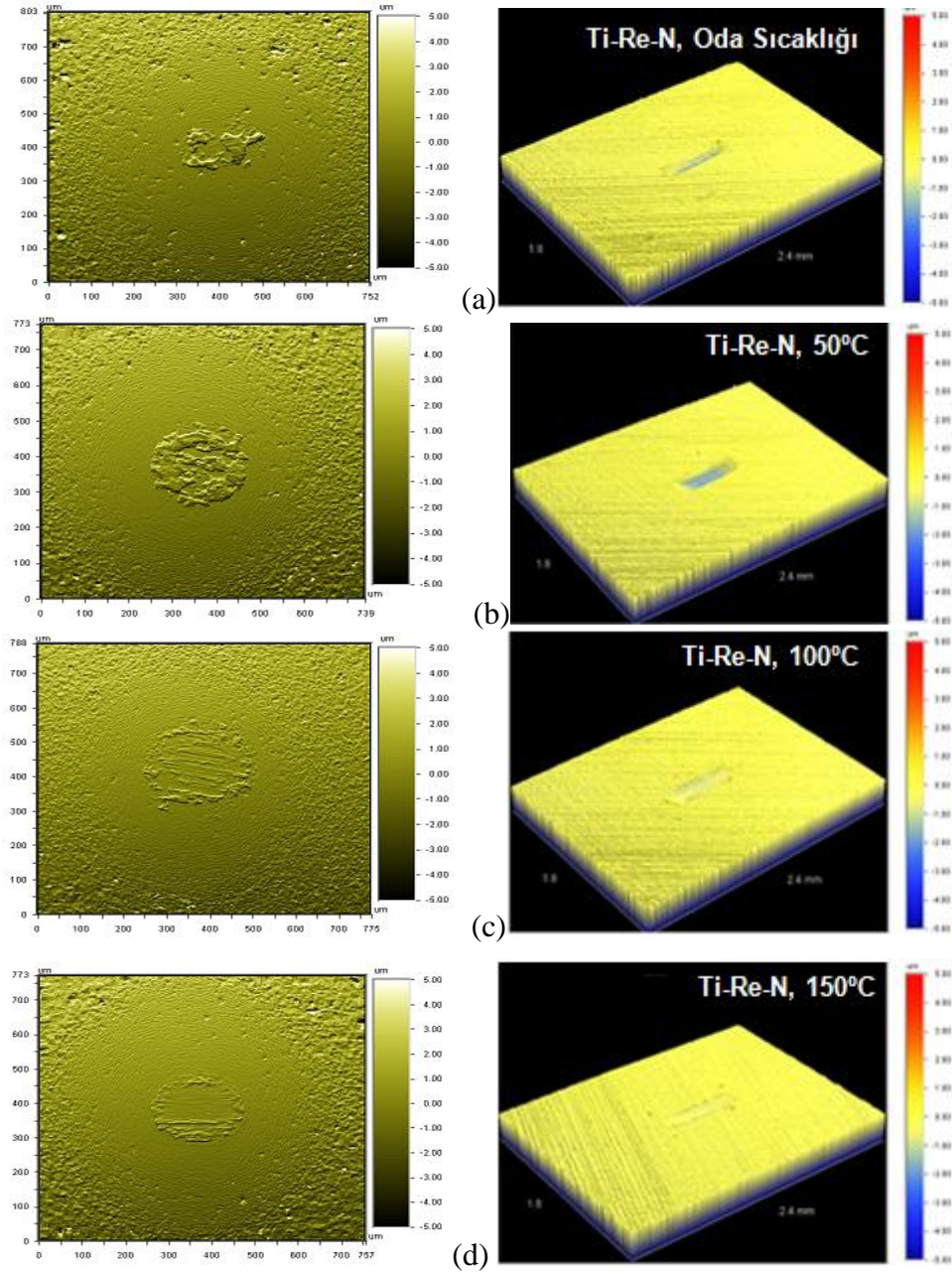
Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalarda karşılıklı aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı değerlerinin artan sıcaklıklarla beraber $\sim 0.15 - 0.25$ arasında dar bir aralıkta değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Ti-N kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından karşıt yüzey (Al_2O_3 top) ve kaplama yüzey görüntüleri Şekil 9.50’de verilmiştir.



Şekil 9.50 : Ti-N kaplamaların 5 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al_2O_3 top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.

Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda ve 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al_2O_3 top ve kaplama yüzeylerinin optikprofilometre incelemeleri Şekil 9.51’de gösterilmiştir.



Şekil 9.51 : Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 5 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al_2O_3 top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.

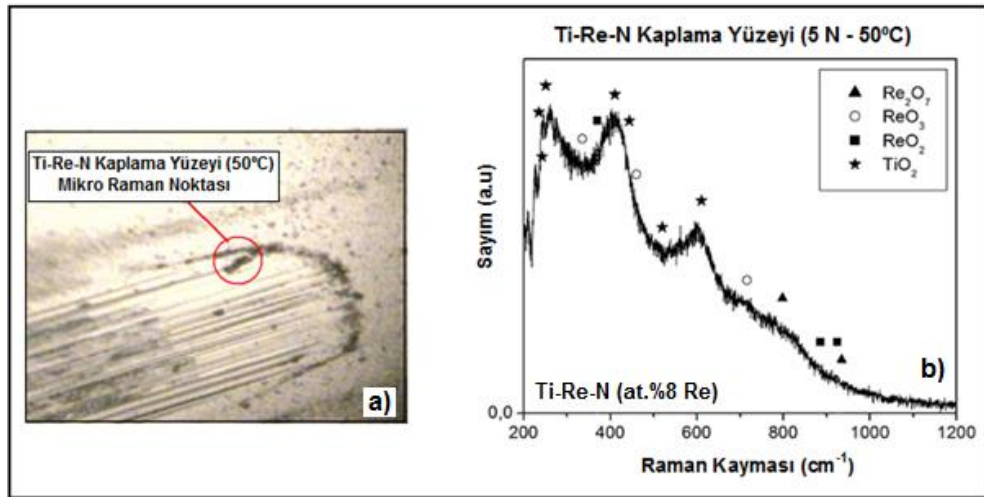
Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma izi genişliği, iz derinliği ve aşınma hacimleri Çizelge 9.10’da verilmiştir. Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların, tüm sıcaklıklarda Ti-N kaplamalara göre daha az aşınma hacmi sağladığı tespit edilmiştir.

Ayrıca Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalarda oluşan aşınma iz genişlikleri de tüm sıcaklıklarda daha az olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.10 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma izi genişliği, iz derinliği ve aşınma hacimleri.

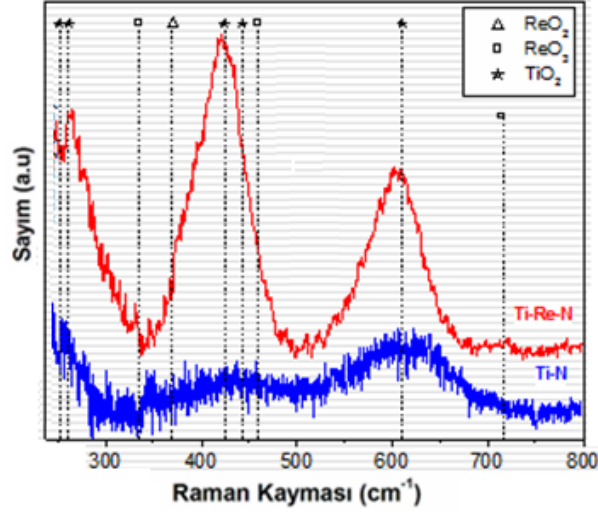
Kaplama	Ti-N				Ti-Re-N (at.%8 Re)			
	Oda Sıcaklığı	50°C	100°C	150°C	Oda Sıcaklığı	50°C	100°C	150°C
Aşınma İz Genişliği (µm)	292	338	315	265	127	207	238	200
En Fazla Aşınma İz Derinliği (µm)	1.13	1.08	1.87	1.33	1.45	1.71	0.5	0.4
Aşınma Hacmi (µm ³) x10 ⁴	9.91	12.1	12.8	9.85	3.82	9.47	4.08	1.23

Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamanın 50°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi görüntüsü ve bu iz içinden alınan mikro Raman analizi Şekil 9.52'de verilmiştir.



Şekil 9.52 : Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamanın 50°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri a) kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi içinden alınan mikro Raman noktası, b) mikro Raman spektrumu.

Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 100°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izlerinden alınan mikro Raman analizi Şekil 9.53'de verilmiştir.

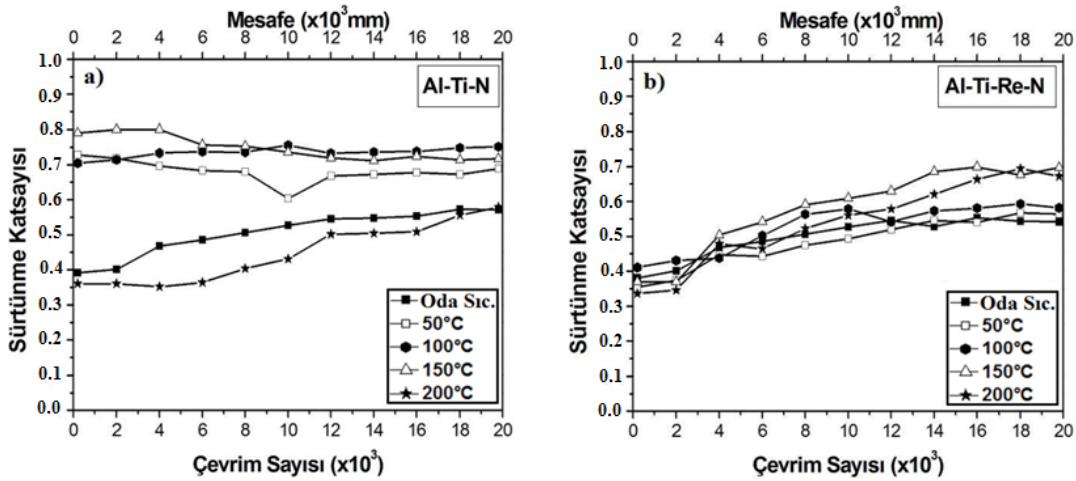


Şekil 9.53 : Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 100°C’de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından oluşan aşınma izlerinden alınan mikro Raman analizi.

Ti-N ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların 100°C’de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Raman spektrumları incelendiğinde Re ve Ti oksit karışımları birbirinden tam olarak ayrı analiz imkanı vermemektedir.

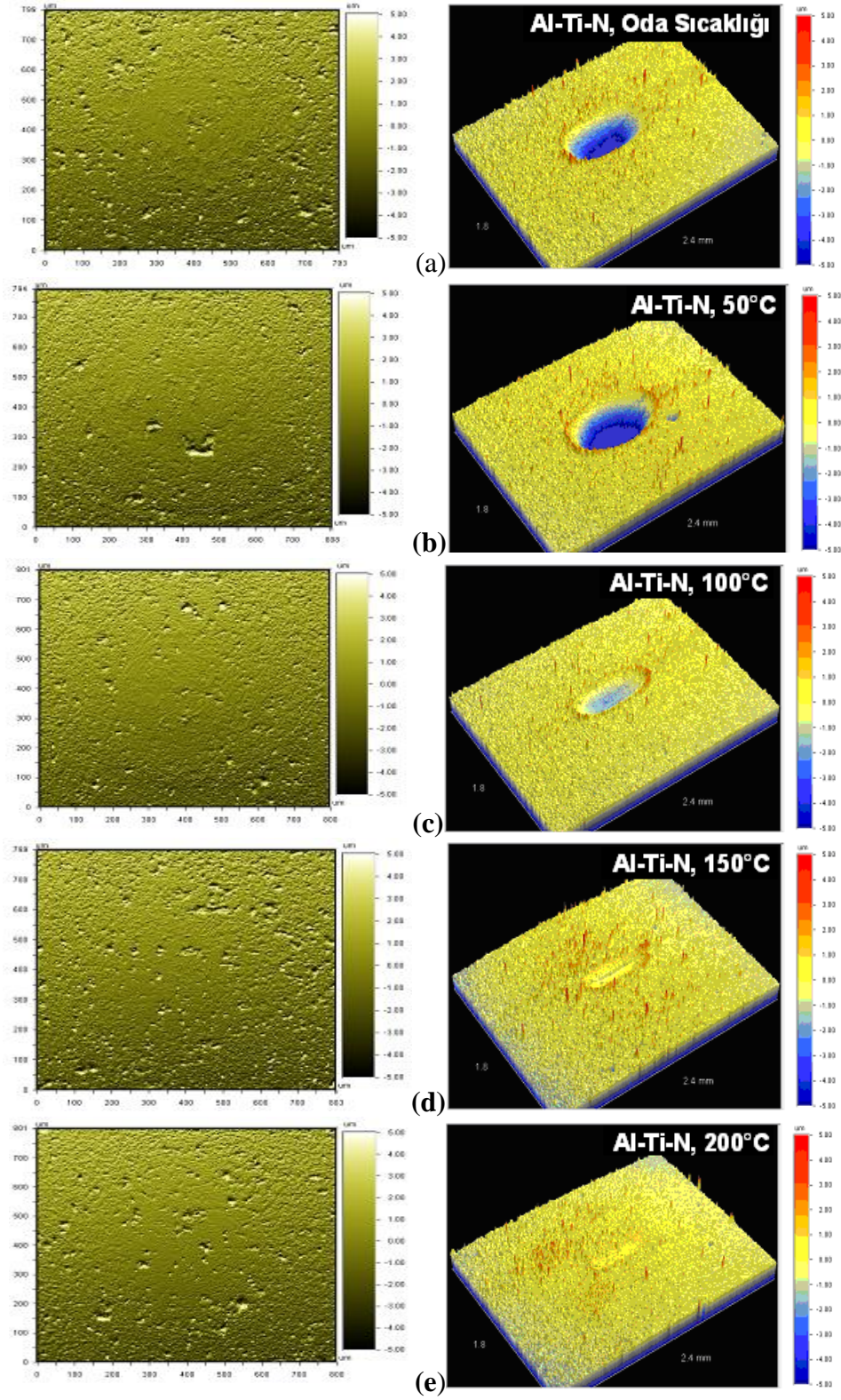
9.4.5 Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

Al-Ti-N kaplamalara at.%2.52 Re katkılandırılmasına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 9.54’de gösterilmiştir.



Şekil 9.54 : Karşılıklı aşınma deneyi (2 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Al-Ti-N kaplamalar, b) Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalar.

Al-Ti-N kaplamaların 2 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından elde edilen Al₂O₃ top ve kaplama yüzeyleri Şekil 9.55’de gösterilmiştir.



Şekil 9.55 : Al-Ti-N kaplamaların 2 N yük altında karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al₂O₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C.

Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N kaplamaları, karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları bakımından incelendiğinde, yapı içine Re katkılandırılmasının (at.%2.52) artan sıcaklıklarda olumlu etkisi tespit edilmiştir.

Al-Ti-N kaplamalarda oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda kaplama yüzeylerinde aşınmalar azalma göstermektedir. Fakat en fazla aşınma 50°C’de gerçekleştirilen karşılıklı aşınma deneyinde tespit edilmiştir. Top yüzeylerinde ise sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir aşınma izleri tespit edilememiştir.

Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalar, Al-Ti-N kaplamalara göre aşınmaların özellikle oda sıcaklığı, 50°C ve 100°C’lerde azaldığı net olarak görülmektedir. Fakat 200°C’de Al-Ti-Re-N kaplama yüzeyinin Al-Ti-N kaplamaya nazaran daha fazla aşındığı tespit edilmiştir. Al₂O₃ toprakların yüzeylerinde ise Al-Ti-N kaplamalarda olduğu gibi aşınma izleri tespit edilememiştir.

Karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamalarda oluşan aşınma hacimleri optikprofilometre ile incelendiğinde, özellikle oda sıcaklığı ve 50°C’lerde Re katkılı kaplamaların belirgin olarak aşınma davranışı bakımından üstünlük sağladığı görülmüştür.

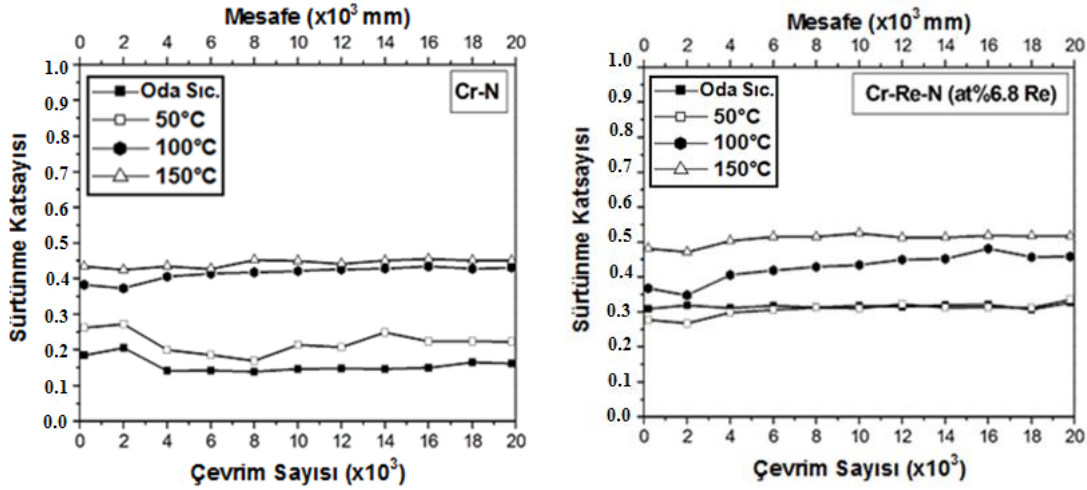
Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma hacimleri Çizelge 9.11’de verilmiştir.

Çizelge 9.11: Al-Ti-N ve Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oluşan aşınma hacimleri.

Kaplama	Kaplama Aşınma Hacimleri (µm ³)				
	Oda Sıcaklığı	50°C	100°C	150°C	200°C
Al-Ti-N	4.32 x10 ⁵	8.14 x10 ⁵	3.51 x10 ⁴	1.51 x10 ⁴	-
Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re)	6.81 x10 ⁴	6.66 x10 ⁴	2.44 x10 ⁴	1.81 x10 ⁴	1.37 x10 ⁵

9.4.6 Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

Cr-N kaplamalara at.%6.8 Re katkılandırılması ile elde edilen Cr-Re-N kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları ile sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 9.57’de gösterilmiştir.

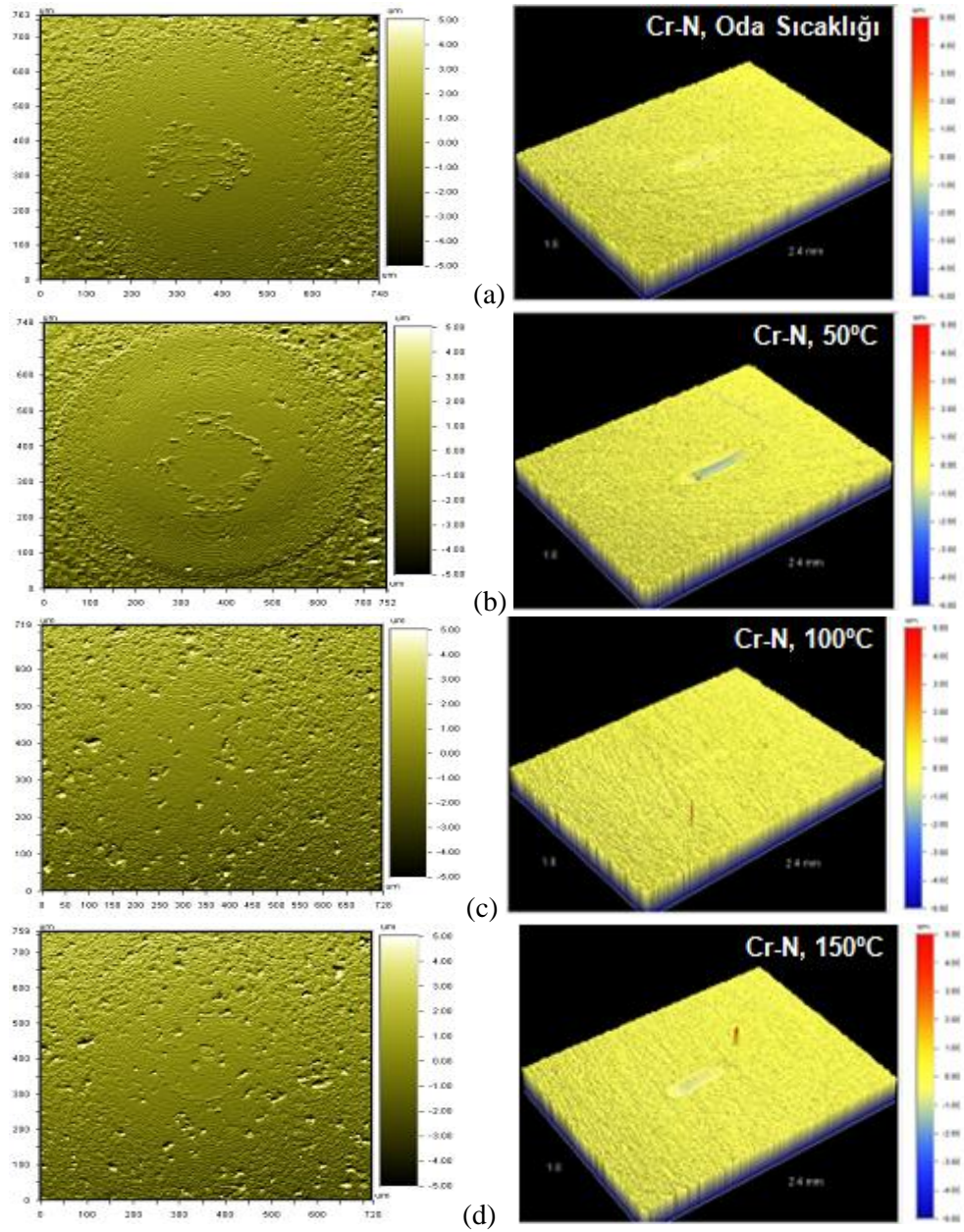


Şekil 9.57 : Karşılıklı aşınma deneyi (5 N yük altında) ardından elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılması a) Cr-N kaplamalar b) Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalar.

Cr-N kaplamaları karşılıklı aşınma deneylerinde özellikle oda sıcaklığı ve 50°C’de düşük sürtünme katsayısı değerleri (0.15 -0.25) göstermektedir. Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların karşılıklı aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı değerleri 0.25-0.5 arasında değişim gösterdiği Şekil 9.57’de belirtilmiştir.

Cr-N kaplamalara at.%6.8 Re katkılandırılmasının sürtünme katsayısı değerleri bakımından olumlu bir etkisi görülmemektedir. Karşılıklı aşınma deneylerinde tüm sıcaklıklarda elde edilen sürtünme katsayıları deney süresince çok fazla bir dalgalanma göstermemiştir.

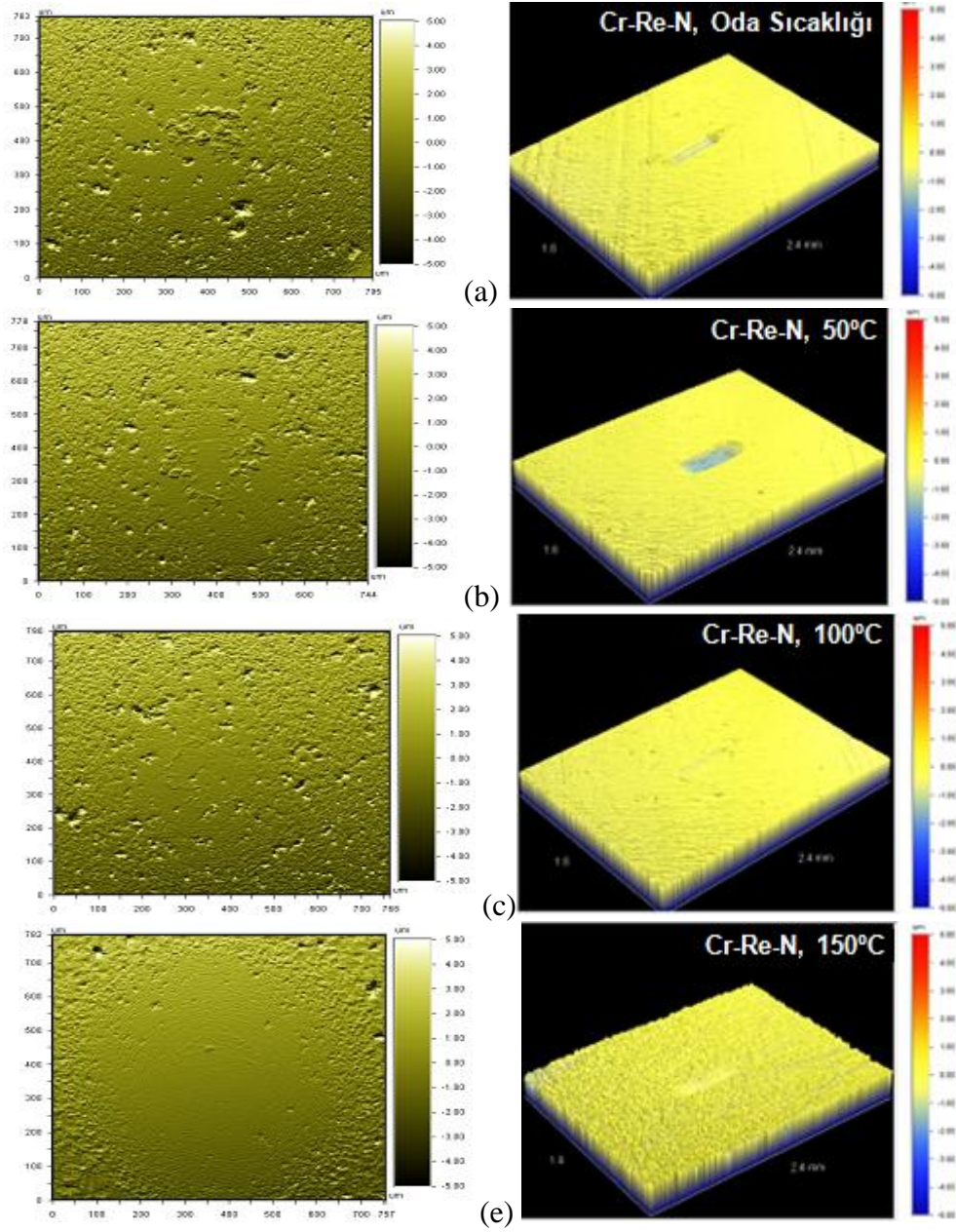
Cr-N kaplamaların 5 N yük altında karşılıklı aşınma deneylerinde artan sıcaklıkla beraber Al₂O₃ toprakların ve kaplama yüzeylerinin optikprofilometre görüntüleri Şekil 9.58’de gösterilmiştir. Cr-N kaplamalarda, karşıt yüzeylerin (Al₂O₃ top) tüm sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde aşınmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 9.58 : Cr-N kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al₂O₃ top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.

Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 5 N ile yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından farklı sıcaklıklarda Al₂O₃ toparın ve kaplama yüzeylerinin görüntüleri Şekil 9.59'da verilmiştir.

Karşılıklı aşınma deneylerinin tüm sıcaklık değerlerinde Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalara karşı kullanılan Al₂O₃ top yüzeylerinde, Cr-N kaplamalarda olduğu aşınma tespit edilmemiştir.



Şekil 9.59 : Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından Al_2O_3 top yüzeyleri (sol sütun) ve kaplama yüzeyleri (sağ sütun) a) oda sıcaklığı, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C.

Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalarda karşılıklı aşınma deneylerinde, kaplama yüzeyinde oluşan aşınma hacimleri Çizelge 9.12’de verilmiştir. Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların farklı sıcaklıklarda Cr-N kaplamalara nazaran daha iyi aşınma dayanımı göstermediği tespit edilmiştir.

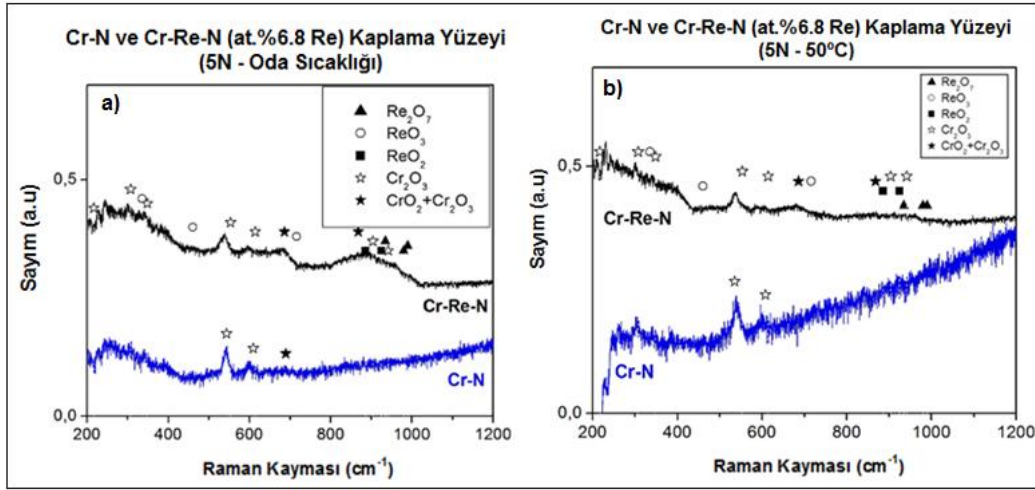
Çizelge 9.12 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların 5 N yük altında ve farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ile kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma hacimleri.

Kaplama	Cr-N				Cr-Re-N (at.%6.8 Re)			
Sıcaklık (°C)	Oda Sıcaklığı	50°C	100°C	150°C	Oda Sıcaklığı	50°C	100°C	150°C
Aşınma İz Genişliği (µm)	154	165	-	215	157	277	69.4	-
En Fazla Aşınma İz Derinliği (µm)	0.36	0.97	-	0.66	1.02	1.58	1.52	-
Aşınma Hacmi (µm ³) x10 ⁴	1.2	2.5	-	1.86	2.45	6.75	1.57	-

Cr-N kaplamalarda 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde özellikle oda sıcaklığı ve artan sıcaklıklarda (50°C ve 100°C) aşınma hacmi kayıpları Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalara göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

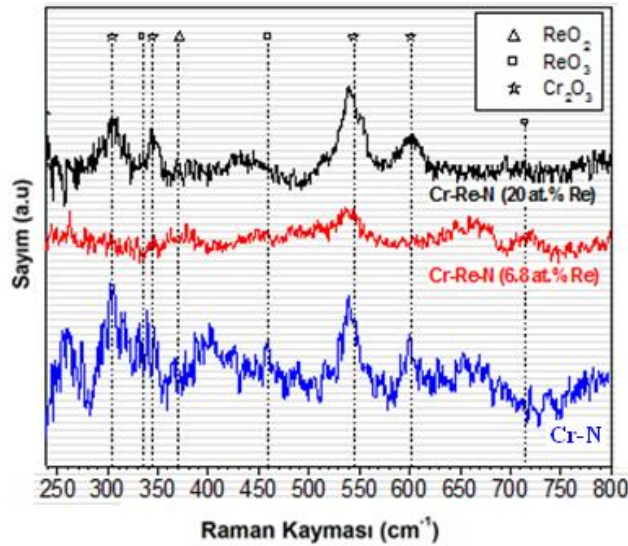
Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalarda oda sıcaklığında 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri ile birlikte Cr-N kaplamalarda Cr₂O₃ ve CrO₂+Cr₂O₃ karışımları tespit edilirken Cr-Re-N kaplamalarda bu oksitlere ilaveten Re oksitler (Re₂O₇, ReO₃ ve ReO₂) tespit edilmiştir (Şekil 9.60-a). Her iki kaplamanın 50°C'deki karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman analizleri ile Cr-N kaplamalarda Cr₂O₃ tespit edilirken Re katkılı kaplamalarda ise oda sıcaklığına benzer Re ve Cr oksitleri karışımları tespit edilmiştir (Şekil 9.60-b). Literatür incelemelerinde, katodik ark yöntemi ile Cr-N kaplamaların üretimlerinde Raman analizleri elde edilen sonuçlarla tespit ettiğimiz sonuçlar benzerlik göstermektedir [232-234].

Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalarda oda sıcaklığı ve 50°C'de yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri Şekil 9.60'da gösterilmiştir.



Şekil 9.60 : Cr-N ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların karşılıklı aşınma deneyi ardından kaplama yüzeylerinden alınana mikro Raman spektrumları a) oda sıcaklığı, b) 50°C.

Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların 100°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemelerinde özellikle düşük 300 - 400 cm^{-1} dalga sayılarında olmak üzere Cr ve Re oksitlerinin farklı oksit karışımları oluşturma ($\text{Cr}_x\text{Re}_{1-x}\text{O}_2$) ihtimalleri durumunda literatürde belirtildiği üzere oluşan oksit etkileşimine bağlı olarak aşınma davranışlarını olumlu ya da olumsuz etkileme ihtimalinin olduğu belirtilmiştir [235]. Bu nedenle Cr-Re-N kaplamalarda mikro Raman incelemelerinde mevcut Cr ve Re oksitleri haricinde çok farklı piklerin bulunması bu durumu desteklemektedir (Şekil 9.61).



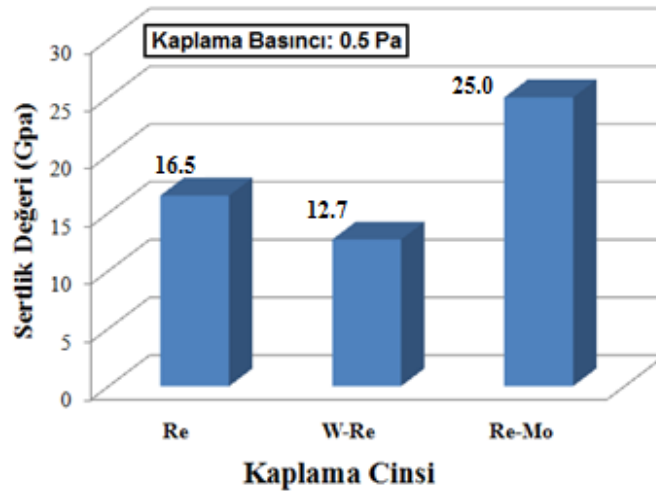
Şekil 9.61 : Cr-N ve Cr-Re-N kaplamaların 100°C'de 5 N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman incelemeleri.

Ayrıca Cr-N ve Cr-Re-N kaplamalarda 200°C'de gerçekleştirilen karşılıklı aşınma deneyleri ardından mikro Raman analizleri ile Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ karışımlarının tespit edilmiştir. Bu Fe oksitler kaplamaların aşınma davranışlarını olumsuz yönde etkileyerek aşınma hacimlerinin artmasına neden olmuşlardır.

10. METALİK RENYUM VE NİTRÜRLÜ RENYUM KAPLAMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI

TÜBİTAK projesi kapsamında (Proje No: 105M146) yapılan çalışmalarda metalik renyum katkıli üretilen (saf Re, W-Re ve Re-Mo) kaplamalar ile nitrürlü renyum kaplamalarından elde edilen sonuçların karşılaştırılması aşağıda verilmiştir. Yapılan çalışmalarda metalik yapıdaki filmlerin sertliklerinin artırılması ve aşınma özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamaları FBB yöntemleri ile üretilmiştir ve kaplama sırasında kullanılan farklı azot basınçlarına bağlı olarak kimyasal ve yapısal özellikler incelenmiştir [236].

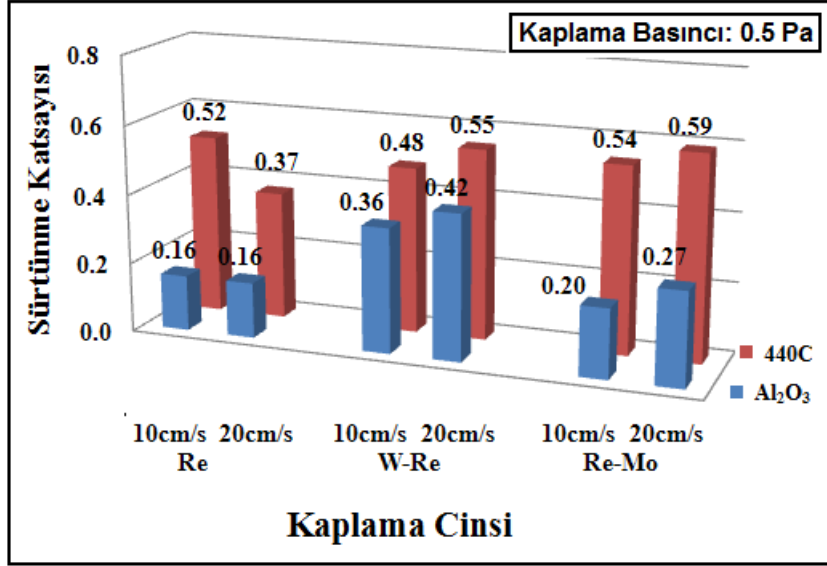
Aynı kaplama basınç altında üretilen Re-N, W-Re-N ve Re-Mo-N kaplamalarının sertlik değerleri (sırasıyla 18.5 ± 1.3 , 19.4 ± 1.4 ve 31.1 ± 2.2 GPa), metalik renyum içeren kaplamalarından yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 10.1).



Şekil 10.1 : Re, W-Re, Re-Mo kaplamaların sertlik değerleri [236].

Metalik renyum içerikli kaplamalarda büyüme morfolojisinin incelenmesi için kesit görüntülerinden yararlanılmıştır. Metalik renyum içeren yapıların SEM’de kesit görüntülerinin incelenmesi ile kaplamaların kolonsal büyüme morfolojisine sahip olduğu görülürken, nitrürlü yapılan kaplamalarda kolonsal yapının ortadan kalkması ile daha nanokristalin yapı oluştuğu görülmüştür. Bu veriler nitrürlü kaplamalarda daha yüksek sertlik değerlerini elde ettiğimizi destekler niteliktedir.

Metalik renyum kaplamaların (Re, W-Re ve Re-Mo) aşınma ve sürtünme davranışlarını değerlendirmek için yapılan disk üzeri top deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 10.2’de verilmiştir.



Şekil 10.2 : Re, W-Re ve Re-Mo kaplamaların disk üzeri top deneylerinde elde edilen sürtünme katsayıları [236].

Saf renyum kaplamaların Al₂O₃ topa karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde, diğer metalik kaplamalardan (W-Re ve Re-Mo) daha düşük sürtünme katsayısı (0.16) sağladığı görülmüştür. Saf Re kaplamalarda, her iki sürtünme hızlarında elde edilen aşınma ürünleri ReO₂, ReO₃ ve Re₂O₇ oksitlerinin karışımından oluşmuştur. Al₂O₃ topa karşı elde edilen düşük sürtünme katsayısı yumuşak renyum oksitlerin yağlayıcılık özelliklerinden kaynaklanmakta olduğu belirtilmiştir. Nitrürlü yapılan kaplamalarda ise özellikle 440C topa karşı yapılan deneylerde daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Nitrürlü yapıların daha sert olması nedeniyle bu kaplamalar, 440C çelik malzemesini daha fazla aşındırır hale getirdikleri tespit edilmiştir.

Karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen tribolojik bulgular yüzeylerde oluşan ve mikro Raman spektroskopisiyle tanımlanan tribofilmlerin kimyası ile ilişkilendirilmiştir. Re, W-Re ve Re-Mo kaplamalarda Al₂O₃ top kullanılarak yapılan sıcaklığa bağlı (oda sıcaklığından 200°C'ye kadar) karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda ise sıcaklığın kaplamaların aşınma davranışı üzerinde çok önemli etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Saf Re ve Re-Mo kaplamalar, sıcaklığın 100°C'ye çıkması ile hızla aşınmaya başladıkları görülmüştür. Aşınma izleri içerisinde yapılan Raman

analizleri karışık renyum oksitlerin varlığını göstermiştir. Renyumun kolay ve düşük sıcaklıklarda oksitlenen bir metal olduğu bilinmektedir. Bu oksitler çok iyi yağlayıcı karakter göstermelerine karşın çok yumuşak olmaları nedeni ile kolayca aşınmaktadır. W-Re alaşımlarında ise bu sıcaklık aralığında aşınmada artış gözlenmemektedir. Bunun nedeninin kaplamaların daha düşük oranda (at.%25) Re içermeleri veya renyum oksitler ile tungsten oksitler arasında oluşabilecek daha sert yeni bileşikler olduğu düşünülmüştür [236].

Renyum içeren nitrürlü kaplamaların sıcaklığa bağlı aşınma davranışları azot içermeyen kaplamalarla benzer karakter sergilemiştir. Yüksek Re katkılı yapının nitrür halinde olması (Re-N ve Re-Mo-N kaplamalar) oksidasyon davranışı üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı görülmüştür. Bu nedenle düşük Re katkılı Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaların üretimi yapılarak düşük orandaki renyumun tribolojik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir.

11. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Yüksek Re katkılı (Re-N, W-Re-N, Re-Mo-N) ve düşük Re katkılı Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaları, Fiziksel Buhar Biriktirme (manyetik alanda sıçratma, katodik ark ve hibrit) yöntemleri kullanılarak ilk defa bu çalışma kapsamında üretimleri yapılmıştır. Kaplama karakterizasyonları için kalotest, SEM, EDS, XRD, optikprofilometre ve mikro Raman kullanılarak tüm kaplamalar detaylı olarak incelenmiştir. Disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneyleri ile kaplamaların tribolojik davranışları değerlendirilmiştir. Tüm kaplamaların, farklı N₂ basınçlarında ve farklı Re içeriklerine göre karşılıklı aşınma deneylerinde tribolojik özellikleri oda sıcaklığından 200°C'ye kadar karşılaştırılmıştır.
2. Re metalinin tek başına kullanılmasının oda sıcaklığı koşullarında çok iyi tribolojik özelliklere göstermesine (sürtünme katsayısı 0.16) rağmen, renyumun pahalı olması nedeni ile tek başına kullanımı ekonomik bakımdan uygun olmaması sebebi ile Re metali alaşım elementi olarak farklı oranlarda diğer geçiş elementleri (örneğin W, Mo, Cr, Ti) yapıları içine katkılandırılarak, bunların nitrürleri ile oluşturulan sert seramik ve nanokompozit yapıları kaplamalar, metalik kaplamalara kıyasla üstün özellikler sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca çok düşük oranlarda Re katkılandırılarak yapılan Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) ve Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların, tribolojik bakımdan farklı sıcaklıklarda aşınma davranışları üzerinde çeşitli olumlu etkileri renyumun alaşım olarak kullanılmasında hem tribolojik hem de ekonomik bakımdan avantaj sağlayabileceğini göstermiştir.
3. Re-N kaplamalarının oda sıcaklığında yapılan disk üzeri top deneyinde (Al₂O₃ topa karşı) diğer geçiş metal nitrürlerine (Mo-N, Cr-N, Ti-N vs.) göre daha düşük sürtünme katsayısı (0.15) değeri sağladığı tespit edilmiştir. 440C toplara karşı yapılan disk üzeri top deneylerinde ise yüksek sürtünme katsayısı değerleri bulunmuştur. Kaplamalarda yapıda bulunan Re bileşimi ile diğer metal bileşiğin türüne bağlı olarak artan sıcaklıklarda farklı tribolojik davranışlar göstermiştir.

4. Re ve W-Re kaplamaları kesitlerinin SEM ile incelemeleri sonucu bulunan kolonsal yapı, bu kaplamaların azot ortamında yapılması ile oluşan Re-N ve W-Re-N kaplamalarda ortadan kalktığı ve yapının nanokristalin hale dönüştüğü görülmüştür. Bununla birlikte nitrürlü kaplama sertlik değerlerinin de metalik kaplamalara nazaran artış sağladığı tespit edilmiştir.
5. Re katkılı kaplamaların farklı N₂ ortamlarında üretimleri ile sertlik değerlerinde artış sağlanmıştır. Kaplama sertliği bakımından Re-Mo-N (3.5 Pa) kaplamalar en yüksek sertlik değerine (37.8±2.6 GPa) sahip olduğu tespit edilmiştir. Düşük kaplama basıncında (0.4 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamalarda yapıda Mo₂N fazı tespit edilirken, yüksek kaplama basıncında (3.5 Pa) üretilen Re-Mo-N kaplamalarda ise XRD incelemeleri ile MoN fazının yapıda bulunduğu tespiti sertlik değerinin artışı desteklemektedir. Ti-N, Al-Ti-N ve Cr-N kaplamaların içine sırasıyla düşük oranda at.%8, at.%2.52 ve at.%6.8 Re katkılandırılması ile elde edilen Ti-Re-N, Al-Ti-Re-N ve Cr-Re-N kaplamaların sertlik değerlerinin çok fazla bir değişim göstermediği bulunmuştur.
6. Tüm Re katkılı kaplamaların, farklı döndürme hızlarında (10 cm/s ve 20 cm/s) yapılan disk üzeri top deneylerinde, 440C toplar kullanılması ile Al₂O₃ toplara nazaran yüksek sürtünme katsayısı değerleri tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak 440C toplar kullanarak yapılan disk üzeri top deneylerinde, kaplama yüzeylerinin mikro Raman incelemelerinde Fe oksitler (Fe₂O₃ ve Fe₃O₄) tespit edilirken, Al₂O₃ toplarda ise kaplama türüne bağlı olarak Re oksitler (ReO₂, ReO₃ ve Re₂O₇), WO₃, MO₃, TiO₂, Cr₂O₃, CrO₂+Cr₂O₃ ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bu oksitlerin, Fe oksitlere göre üstün katı yağlayıcılık özelliği göstermesi tribolojik açıdan olumlu sonuçlar sağlamıştır. Fe oksitlerin abrasif karakterli davranması kaplama üzerinde olumsuz etki yaptığı görülmüştür. Özellikle Re oksitlerin kristal kimyası yaklaşımına göre en iyi yağlayıcı oksit gruplarından biri olması ile katı yağlayıcı karakterinin kaplamaların aşınma davranışına da yansıdığını Raman spektrumlarının incelemelerinde tespit edilmiştir.
7. W-Re-N kaplamaların yapısal olarak W ağırlıklı olması nedeniyle tribo-film tabakasında WO₃ ile Re oksitlerin etkileşimi, Re-N kaplamalarda yalnızca Re oksitlerin ortaya çıkmasına nazaran artan sıcaklıklarda aşınma davranışı üzerinde olumlu etki yaptığı görülmüştür.

8. Karşılıklı aşınma deneylerinde, kaplama içeriğine bağlı olarak oda sıcaklığından 200°C'ye kadar kaplamaların farklı davranışlar gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle yüksek renyum katkılandırılarak yapılan Re-N ve Re-Mo-N kaplamalarda artan sıcaklıklarla beraber aşınma hacimlerinde de artışlar tespit edilmiştir. Kaplama yüzeylerindeki aşınma izlerinin mikro Raman incelemelerinde karışık renyum oksitler (ReO₂, ReO₃ ve Re₂O₇) bulunmuştur. Renyum oksitler en iyi katı yağlayıcılık özellikleri göstermesine rağmen çok yumuşak olmaları nedeni ile çok kolay aşınmaktadır. W-Re-N kaplamalarda diğer iki kaplamaya (Re-N ve Re-Mo-N) kıyasla artan sıcaklıkla beraber kaplama yüzeylerinde aşınma artmamaktadır. Bunun nedeni olarak W-Re-N kaplamada kullanılan W-Re hedef bileşiminde daha az renyum bileşimi olması veya renyum oksitler ile tungsten oksitlerin arasında oluşması muhtemel daha sert yeni oksit bileşikler olduğu düşünülmüştür. Böylece düşük renyum katkılı kaplamaların yapılması hem daha ekonomik olması bakımından hem de artan sıcaklıklarda oksit davranışı bakımından üstün özellikleri sağlayabileceği göz önüne alınarak Ti-Re-N (at.%8 Re), Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re) ve Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaları yapılmıştır.
9. Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamaları, Cr-N kaplamalar ile disk üzeri top ve karşılıklı aşınma davranışları incelendiğinde ise yapı içinde at.%6.8 Re katkılandırılmasının çok önemli olumlu etkileri görülmemiştir. Literatür incelemelerinde Cr ve Re oksitlerinin temas yüzeyinde yeni karışımlar oluşturabileceğinden bahsedilmiştir. Oluşan oksit karışımlarının bileşime bağlı olarak olumlu veya olumsuz etki yapabileceği açıklanmıştır. Düşük renyum katkılı Cr-Re-N (at.%6.8 Re) kaplamalarda tribolojik davranışlarda Cr-N kaplamalara göre olumsuz etki tespit edilirken renyum katkılandırılmasını artması ile elde edilen Cr-Re-N (at.%20 Re) kaplamalarda Cr ve Re oksit karışımlarının olumlu etkisi gözlenmiştir.
10. Al-Ti-N kaplamalara renyum katkılandırılması (at.%2.52) ile farklı sıcaklıklarda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde, oda sıcaklığı ve 50°C sıcaklıklarda renyum katkısının olumlu etkisi belirgin bir şekilde görülmüştür. Bu iki sıcaklıklarda Al-Ti-Re-N kaplamaların aşınma hacimleri (oda sıcaklığında 6.81 x10⁴ µm³), Al-Ti-N kaplamalara (oda sıcaklığında 4.32 x10⁵ µm³) nazaran daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Böylece oda sıcaklığı ve 50°C sıcaklıklarda renyumun katı yağlayıcılık özelliğini göstermesi ile Al-Ti-Re-N (at.%2.52 Re)

kaplamalar, Al-Ti-N kaplamalara kıyasla üstün tribolojik özellikler sağladığı tespit edilmiştir.

11. Ti-N kaplamalar ile Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamaların tribolojik davranışları disk üzeri top ve karşılıklı aşınma deneyleri ile incelendiğinde Ti-Re-N (at.%8 Re) kaplamalar her iki aşınma deneylerinde Ti-N kaplamalara nazaran daha iyi aşınma davranışları gösterdikleri ve düşük sürtünme katsayısı değerleri sağladığı görülmüştür. Ti-N kaplamalara düşük oranda renyum (at.%8 Re) katkılandırılmasının olumlu etkisi tespit edilmiştir. Yüksek ve düşük oranlı Re katkılı kaplamaları birbirleri ile kıyasladığımızda, özellikle düşük Re içerikli kaplamalardan Al-Ti-Re-N ve Ti-Re-N kaplamaların tribolojik davranışlar bakımından üstün özellikler sağladığı tespit edilmiştir. Özellikle düşük oranda Re katkılandırılmasının Al-Ti-N ve Ti-N kaplamalara farklı sıcaklıklarda aşınma davranışı üzerinde olumlu etkiler göstermiştir.
12. Nitrürlü renyum katkılı kaplamalar, metalik renyum (saf Re, W-Re ve Re-Mo) içeren kaplamalara nazaran daha yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür ve metalik renyum kaplamalarında da 440C toplara karşı yapılan disk üzeri top aşınma deneylerinde daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri tespit edilmiştir. Metalik renyum kaplamalar ile nitrürlü renyum kaplamaların karşılıklı aşınma deneylerinde artan sıcaklıkla beraber aşınma davranışları benzerlik göstermiştir. Re ve Re-Mo kaplamalar ile nitrürlü kaplamalarda (Re-N ve Re-Mo-N) artan sıcaklıklarla beraber kaplama yüzeylerinde aşınma hacimlerinin artış eğiliminde oldukları bulunmuştur.
13. Renyumun farklı elementlerle (W, Mo, Cr, Ti, Al-Ti) farklı oranlarda oluşturduğu kaplamaların farklı koşullar altında tribolojik özelliklerinin incelemeleri sonucu, Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen diğer yaygın kaplamaların (Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N vs.) genel kullanım alanı olan talaşlı imalat sektörünün dışında (Re metalinin fiyatının yüksek olması nedeniyle) kullanımları uygun olabileceği düşünülmektedir. Ülkemizde gelişmekte olan ileri teknoloji endüstrisinde (havacılık ve savunma sanayinde yeralan uçak, uydu, roket vs. yapımında) renyumun kullanım açısından diğer geçiş elementleri ile oluşturacağı farklı nitrürlü bileşiklerin Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri kullanılarak kaplanması tribolojik ve ekonomik anlamda katkı sağlayacağı görülmektedir. Bu nedenle özellikle düşük renyum katkılı nitrürlü

Çeşitli geçiş elementleri ile farklı oranlarda yapılacak kaplamalar üzerine yapılacak tribolojik çalışmalar artarak devam etmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Polcar, T., Parreira, N. M. G., Cavaleiro, A., 2008. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature, *Wear*, **265**, 3-4, 319-326.
- [2] Patil, S. K. R., Mangale, N. S., Khare, S. V., Marsillac, S., 2008. Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation, *Thin Solid Films*, **517**, 2, 824-827.
- [3] Abadias, G., 2008. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 11, 2223-2235.
- [4] Lévy, F., Hones, P., Schmid, P. E., Sanjinés, R., Diserens, M., Wiemer, C., 1999. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides, *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 284-290.
- [5] Polcar, T., Parreira, N. M. G., Cavaleiro, A., 2007. Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Wear*, **262**, 5-6, 655-665.
- [6] Kazmanlı, M. K., 2000. Mo-N kaplamaların ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] 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.
- [8] Solak, N., Ustel, F., Urgen, M., Aydın, S., Cakir, A. F., 2003. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 713-719.
- [9] Öztürk, A., Ezirmik, K. V., Kazmanlı, K., Ürgen, M., Eryılmaz, O. L., Erdemir, A., 2008. Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings, *Tribology International*, **41**, 49-59.
- [10] Bozyazı, E., Ürgen, M., Çakır, A. F., 2004. Comparison of reciprocating wear behaviour of electrolytic hard chrome and arc-PVD CrN coatings, *Wear*, **256**, 7-8, 832-839.
- [11] Cunha, L., Andritschky, M., Pischow, K., Wang, Z., 1999. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques, *Thin Solid Films*, **355-356**, 465-471.
- [12] Pradhan, S. K., Nouveau, C., Vasin, A., Djouadi, M. A., 2005. Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 141-145.

- [13] Navinsek, B., Panjan, P., Milosev, I., 1997. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surface and Coatings Technology*, **97**, 1-3, 182-191.
- [14] Hurkmans, T., Lewis, D. B., Paritong, H., Brooks, J. S., Münz, W. D., 1999. Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrN_x coatings, *Surface and Coatings Technology*, **114**, 1, 52-59.
- [15] Barata, A., Cunha, L., Moura, C., 2001. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques, *Thin Solid Films*, **398-399**, 501-506.
- [16] Tricoteaux, A., Jouan, P. Y., Guerin, J. D., Martinez, J., Djouadi, A., 2003. Fretting wear properties of CrN and Cr₂N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 440-443.
- [17] Odén, M., Almer, J., Håkansson, G., Olsson, M., 2000. Microstructure-property relationships in arc-evaporated Cr-N coatings, *Thin Solid Films*, **377-378**, 407-412.
- [18] Mayrhofer, P. H., Tischler, G., Mitterer, C., 2001. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 78-84.
- [19] Tu, J. N., Duh, J. G., Tsai, S. Y., 2000. Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr-N films, *Surface and Coatings Technology*, **133-134**, 181-185.
- [20] Wan, X. S., Zhao, S. S., Yang, Y., Gong, J., Sun, C., 2010. Effects of nitrogen pressure and pulse bias voltage on the properties of Cr-N coatings deposited by arc ion plating, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 11, 1800-1810.
- [21] Ortmann, S., Savan, A., Gerbig, Y., Haefke, H., 2003. In-process structuring of CrN coatings, and its influence on friction in dry and lubricated sliding, *Wear*, **254**, 11, 1099-1105.
- [22] Broszeit, E., Friedrich, C., Berg, G., 1999. Deposition, properties and applications of PVD Cr_xN coatings, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 1, 9-16.
- [23] Broitman, E., Hellgren, N., Wänstrand, O., Johansson, M. P., Berling, T., Sjöström, H., Sundgren, J. E., Larsson, M., Hultman, L., 2001. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering, *Wear*, **248**, 1-2, 55-64.
- [24] Mo, J. L., Zhu, M.H., 2009. Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc, *Applied Surface Science*, **255**, 17, 7627-7634.
- [25] Ehiasarian, A. P., Münz, W. D., Hultman, L., Helmersson, U., Petrov, I., 2003. High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films, *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, 267-272.

- [26] Elangovan, T., Kuppusami, P., Thirumurugesan, R., Ganesan, V., Mohandas, E., Mangalaraj, D., 2010. Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering: B*, **167**, 1, 17-25.
- [27] Olaya, J. J., Rodil, S. E., Muhl, S., Sánchez, E., 2005. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **474**, 1-2, 119-126.
- [28] Fateh N., Fontalvo G. A., Gassner G., Mitterer C., 2007. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings, *Wear*, **262**, 9-10, 1152-1158.
- [29] Vaz, F., Machado, P., Rebouta, L., Mendes, J. A., Méndez, S. L., Cunha, L., Nascimento, S. M. C., Goudeau, P., Rivière, J. P., Alves, E., Sidor, A., 2002. Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films, *Thin Solid Films*, **420-421**, 421-428.
- [30] Lou, H. Q., Axén, N., Somekh, R. E., Hutchings, I. M., 1997. Effect of deposition conditions on the characteristics of reactively sputtered titanium nitride films, *Surface and Coatings Technology*, **90**, 1-2, 123-127.
- [31] Wilson, S., Alpas, A. T., 2000. Tribo-layer formation during sliding wear of TiN coatings, *Wear*, **245**, 1-2, 223-229.
- [32] Chawla, V., Jayaganthan, R., Chandra, R., 2008. Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN thin films, *Materials Characterization*, **59**, 8, 1015-1020.
- [33] Kim S. K., Cha B. C., 2005. Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **475**, 1-2, 202-207.
- [34] Riekkinen, T., Molarius, J., Laurila, T., Nurmela, A., Suni, I., Kivilahti, J. K., 2002. Reactive sputter deposition and properties of Ta_xN thin films, *Microelectronic Engineering*, **64**, 1-4, 289-297.
- [35] Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S., Bhat, D. G., 2006. Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4401-4405.
- [36] Baba, K., Hatada, R., Udoh, K., Yasuda, K., 1997. Structure and properties of NbN and TaN films prepared by ion beam assisted deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **127-128**, 841-845.
- [37] Havey K. S., Zabinski J. S., Walck S. D., 1997. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, *Thin Solid Films*, **303**, 1-2, 238-245.
- [38] Cansever, N., 2007. Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **515**, 7-8, 3670-3674.
- [39] López G., Staia M. H., 2005. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 7, 2092-2099.

- [40] Gruss, K. A., Zheleva, T., Davis, R. F., Watkins, T. R., 1998. Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **107**, 2-3, 115-124.
- [41] Deng, J., Liu, J., Ding, Z., Niu, M., 2008. Unlubricated friction and wear behaviors of ZrN coatings against hardened steel, *Materials & Design*, **29**, 9, 1828-1834.
- [42] Auger, M. A., Araiza, J. J., Falcony, C., Sánchez, O., Albella, J. M., 2007. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique, *Vacuum*, **81**, 11-12, 1462-1465.
- [43] Türküz, M. C., 2006. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrid ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] Kazmanli, K., Daryal, B., Urgen, M., 2007. Characterization of nano-composite TiN–Sb coating produced with hybrid physical vapor deposition system, *Thin Solid Films*, **515**, 7-8, 3675-3680.
- [45] Aouadi, S. M., Wong, K. C., Mitchell, K. A. R., Namavar, F., Tobin, E., Mihut, D. M., Rohde, S. L., 2004. Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings, *Applied Surface Science*, **229**, 1-4, 387-394.
- [46] Chen, C. C., Shi, J., Hashimoto M., 2002. Preparation of Co–Ti–N nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, **151-152**, 59-62.
- [47] Musil, J., Poláková, H., 2000. Hard nanocomposite Zr–Y–N coatings, correlation between hardness and structure, *Surface and Coatings Technology*, **127**, 1, 99-106.
- [48] Zeman, P., Cerstvý, R., Mayrhofer, P. H., Mitterer, C., Musil, J., 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering A*, **289**, 1-2, 189-197.
- [49] Musil, J., Leipner, I., Kolega, M., 1999. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu–N films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 1, 32-37.
- [50] Andreasen, K. P., Jensen, T., Petersen, J. H., Chevallier, J., Böttiger, J., Schell, N., 2004. The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN–Cu nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, **182**, 2-3, 268–275.
- [51] Li, Z. G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., Muramatsu, Y., 2004. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering *Surface and Coatings Technology*; **183**, 1, 62–68.
- [52] Yao, S.H., Su, Y. L., Kao, W.H., Cheng, K. W., 2006. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6, 2520-2526.

- [53] **Göçkan, N.**, 2007. Production and characterization pure renyum and W-Re coatings for tribological applications, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Erdemir, A.**, 2005. A crystal chemical approach to formulation of self-lubricating nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1792-1796.
- [55] **Erdemir, A.**, 2000. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribology Letters*, **8**, 97-102.
- [56] **Donnet, C., Erdemir, A.**, 2004. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface and Coatings Technology*, **180-181**, 76-84.
- [57] **Gonser, B.W.**, 1962. *Rhenium*, 24-29,U.S.A .
- [58] **Semchyshen, M., Harwood, J. J.**, 1960. *Refractory Metals and Alloys* , **11**, 384-385.
- [59] **Url-1**<<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/index.html#myb>> alındığı tarih 20.05.2010.
- [60] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu 633, *Metal Madenler Alt Komisyonu İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu*, Ankara: **DPT 2622**, 68-72. 2001.
- [61] **Kaoumi, D.**, 2001. Investigations of the chemical compatibility of rhenium with uranium dioxide at elevated temperatures, *Master Thesis*, Univesity of Florida, U.S.A.
- [62] **Prabbhu, V. V., Indraneel, V. F, Sohyung, C., and Jogender, S.**, 2005. Rapid manufacturing of rhenium components using EB-PVD, *Rapid Prototyping Journal*, **11**, 2, 66–73.
- [63] **Shaternik, V.E., Belogolovskii, M. A.**, 2003. Barrier properties of superconducting structures based on niobium nitride and a molybdenum-rhenium alloy, *Low Temperature Physics*, 29 (12), 993-995.
- [64] **Żórawski, W., Chatys, R., Radek, N., Jamrozek, J. B.**, 2008. Plasma-sprayed composite coatings with reduced friction coefficient, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 18, 4578-4582.
- [65] **Beall, C.J.**, *Solid film lubricants*, 2001. Metal Finishing, **99**, 1, 510-513.
- [66] **Bhushan, B., Gupta, B.K.**, 1991. *Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments*, McGraw-Hill, New York.
- [67] **Miyoshi, K.**, 2001. *Solid lubrication Fundamentals and applications*, 11-13, New York.
- [68] **Prasad, B. K.**, 2006. Sliding wear response of a cast iron under varying test environments and traversal speed and pressure conditions, *Wear*, **260**, 11-12, 1333-1341.
- [69] **Muratore, C., Voevodin, A. A.**, 2006. Molybdenum disulfide as a lubricant and catalyst in adaptive nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4125-4130.

- [70] **Fleischauer, P. D., Lince, J. R.**, 1999. A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS₂ solid film lubricants, *Tribology International*, **32**, 11, 627-636.
- [71] **Basnyat, P., Luster, B., Muratore, C., Voevodin, A. A., Haasch, R., Zakeri, R., Kohli, P., Aouadi, S. M.**, 2008. Surface texturing for adaptive solid lubrication, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 1-2, 73-79.
- [72] **Cardinal, M. F., Castro, P. A., Baxi, J., Liang, H., Williams, F. J.**, 2009. Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni–W–MoS₂ composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 1-2, 85-90.
- [73] **Rapoport, L., Moshkovich, A., Perfilyev, V., Gedanken, A., Koltypin, Y., Sominski, E., Halperin, G., Etsion, I.**, 2009. Wear life and adhesion of solid lubricant films on laser-textured steel surfaces, *Wear*, **267**, 5-8, 1203-1207.
- [74] **Chromik, R. R., Baker, C. C., Voevodin, A. A., Wahl, K. J.**, 2007. In situ tribometry of solid lubricant nanocomposite coatings, *Wear*, **262**, 9-10, 1239-1252.
- [75] **Mayrhofer, P. H., Mitterer, C., Hultman, L., Clemens, H.**, 2006. Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science*, **51**, 8, 1032-1114.
- [76] **Cho, M. H., Ju, J., Kim, S. J., Jang, H.**, 2006. Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials, *Wear*, **260**, 7-8, 855-860.
- [77] **Stachowiak, G.W., Batchelor, A. W.**, 2006. *Solid lubrication and surface treatments, Engineering Tribology* (Third Edition), 419-459.
- [78] **Li, J., Xiong, D.**, 2009. Tribological behavior of graphite-containing nickel-based composite as function of temperature, load and counterface, *Wear*, **266**, 1-2, 360-367.
- [79] **Bares, J. A., Argibay, N., Dickrell, P. L., Bourne, G. R., Burris, D. L., Ziegert, J. C., Sawyer, W. G.**, 2009. In situ graphite lubrication of metallic sliding electrical contacts, *Wear*, **267**, 9-10, 1462-1469.
- [80] **Chen, B., Bi, Q., Yang, J., Xia, Y., Hao, J.**, 2008. Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites, *Tribology International*, **41**, 12, 1145-1152.
- [81] **Burris, D. L., Sawyer, W. G.**, 2006. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles, *Wear*, **260**, 7-8, 915-918.
- [82] **Xu, J., Zhu, M. H., Zhou, Z. R.**, 2004. Fretting wear behavior of PTFE-based bonded solid lubrication coatings, *Thin Solid Films*, **457**, 2, 320-325.
- [83] **Khedkar, J., Negulescu, I., Meletis, E. I.**, 2002. Sliding wear behavior of PTFE composites, *Wear*, **252**, 5-6, 361-369
- [84] **Lu, X., Wong, K. C., Wong, P. C., Mitchell, K. A. R., Cotter, J., Eadie, D. T.**, 2006. Surface characterization of polytetrafluoroethylene (PTFE) transfer films during rolling–sliding tribology tests using X-ray photoelectron spectroscopy, *Wear*, **261**, 10, 1155-1162.

- [85] **Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., Nishikawa, H.,** 1999. Boron nitride as a lubricant additive, *Wear*, **232**, 2, 199-206.
- [86] **Kragelsky, I. V., Alisin, V. V.,** 2001. *Tribology -lubrication, friction and wear*, London, UK: Professional Engineering Publishing.
- [87] **Kubart T., Polcar T., Kopecký L., Novák R., Nováková D.,** 2005, Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings, *Surface and Coatings Technology*, **193**, 1-3, 230-233.
- [88] **Lugscheider, E., Knotek, O., Bobzin, S., Barwulf, S.,** 2000. Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications, *Surface and Coating Technology*, **133-134**, 362-368.
- [89] **Gulbinski, W., Suszko, T.,** 2006. Thin films MoO₃-Ag₂O binary oxides-the high temperature lubricants, *Wear*, **254**, 867-873.
- [90] **Gulbinski, W., Suszko, T., Sienicki, W., Warcholinski, B.,** 2003. Tribological properties of silver- and copper- doped transition metal oxide coatings, *Wear*, **254**, 129-135.
- [91] **Aouadi, S. M., Paudel, Y., Simonson, W. J., Ge, Q., Kohli, P., Muratore, C., Voevodin, A. A.,** 2009. Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 10-11, 1304-1309.
- [92] **Li, J., Xiong, D., Huang, Z., Kong, J., Dai, J.,** 2009. Effect of Ag and CeO₂ on friction and wear properties of Ni-base composite at high temperature, *Wear*, **267**, 1-4, 576-584.
- [93] **Taylor, D. J., Fleig, P. F., Schwab, S. T., Page, R. A.,** 1999. Sol-gel derived, nanostructured oxide lubricant coatings, *Surface and Coating Technology*, **120-121**, 465-469.
- [94] **Kim, S. J., Cho, M. H., Cho, K. H., Jang H.,** 2007. Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining, *Tribology International*, **40**, 1, 15-20.
- [95] **Wahl, K. J., Dunn, D. N., Singer I. L.,** 1999. Wear behavior of Pb–Mo–S solid lubricating coatings, *Wear*, **230**, 2, 175-183.
- [96] **Prasad, S. V., McDevit, N. T., Zabinski, J. S.,** 2000. Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500°C, *Wear*, **237**, 186-196.
- [97] **Li J. L., Xiong D. S., Huo M. F.,** 2008, Friction and wear properties of Ni–Cr–W–Al–Ti–MoS₂ at elevated temperatures and self-consumption phenomena, *Wear*, **265**, 3-4, 566-575.
- [98] **Wahl, K. J., Seitzman, L. E., Bolster, R. N., Singer, I. L., Peterson, M. B.,** 1997. Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricant, *Surface and Coating Technology*, **89**, 245-251.
- [99] **Zhang, S., Ali N.,** 2007. *Nanocomposite thin films and coatings : processing, properties and performance*, London , Imperial College Pres.

- [100] **Voevodin, A. A., Zabinski, J. S., Muratore, C.,** 2005. Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings, *Tsinghua Science & Technology*, **10**, 6, 665-679.
- [101] **Musil, J.,** 2000. Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322–330.
- [102] **Veprek, S., Maritza J. G., Veprek-Heijman,** 2008. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 21, 5063-5073.
- [103] **Veprek, S., Jilek, M.,** 2002. Superhard nanocomposite coatings. From basic science toward industrialization, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 3, 475–481.
- [104] **Veprek, S., Maritza, G. J. V. H., Karvankova, P., Prochazka, J.,** 2005. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, *Thin Solid Films*, **476**, 1 – 29.
- [105] **Holmberg, K. and Matthews, A.,** 1994. “*Coatings Tribology*”, Tribology Series 28.
- [106] **Url-2**<<http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-magnetron-sputtering.htm>> alındığı tarih 20.05.2010.
- [107] **Musil, J., Vlček, J.,** 2001. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 557-566.
- [108] **Kelly, P. J., Arnell, R. D.,** 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, **56**, 3, 159-172.
- [109] **Anders, A.,** 1999. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review, *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 319-330.
- [110] **Url-3**< [http :// www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-arc-evaporation. htm](http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-arc-evaporation.htm)> alındığı tarih 20.05.2010.
- [111] **Bunshata, R. F.,** 1980. “High Rate Physical Vapour Deposition Processes”, Agard Lecture Series No: 106, *Material Coating Techniques*, Hardford Hous, pp. 21-26.
- [112] **Karpov, D. A.,** 1997. Cathodic arc sources and nanoparticle filtering, *Surface and Coatings Technology*, **96**, 23-33.
- [113] **Martin, P. J., Bendavid A.,** 2001. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition, *Thin Films*, **394**, 1-15.
- [114] **Sanders, D. M., Anders, A.,** 2000. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surface and Coatings Technology*, **133-134**, 78-90.
- [115] **Johnson, P. C.,** 1989. “Physical Vapour Deposition of Thin Films”, *Plating and Surface Finishing*, 30-33.
- [116] **Url-4**<<http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-nucleation-and-coating-growth.htm>> alındığı tarih 20.05.2010.

- [117] **Daryal, M. B.**, 2005. TiN-Sb nanokompozit ince filmlerin hibrit yöntemle kaplanması ve karakterizasyonu, *Y.Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [118] **Lee, D. K., Kang, D. S., Suh, J. H., Park, C. G., Kim, K. H.**, 2005. Synthesis and mechanical evaluation of quaternary Ti–Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid method of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5-6, 1489-1494.
- [119] **Choi, S. R., Park, I. W., Park, J. H., Kim, K. H.**, 2004. Influence of substrate bias voltage on deposition behavior and micro-indentation hardness of Ti–Si–N coatings by a hybrid coating system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, **179**, 1, 89-94.
- [120] **Park, O. N., Park, J. H., Yoon, S. Y., Lee, M. H., Kim, K. H.**, 2004. Tribological behavior of Ti–Si–N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, **179**, 1, 83-88.
- [121] **Matthews, A., Leyland, A., Holmberg, K., Ronkainen, H.**, 1998. Design aspects for advanced tribological surface coatings, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 1-6.
- [122] **Holmberg, K., Ronkainen, H., Matthews, A.**, 2000. *Tribology of thin coatings*, *Ceramics International*, **26**, 7, 787-795.
- [123] **Holmberg, K., Matthews, A.**, 2009. *Coating Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Tribology and Interface Engineering Series No:56, Second Edition, 731-737.
- [124] **Stachowiak, G. W.**, 2006. *Wear-Materials, Mechanisms and Practice*, Tribology Practice Series, 126-127.
- [125] **Hogmark, S., Jacobson, S., Larsson, M.**, 2000. Design and evaluation of tribological coatings, *Wear*, **246**, 1-2, 20-33.
- [126] **Soto, G., Rosas, A., Farias, M. H., Cruz, W. D., Diaz, J.A.**, 2007. Characterization of rhenium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition, *Materials Characterization*, **58**, 6, 519-526.
- [127] **Musil, J., Daniel, R., Soldán, J., Zeman, P.**, 2006. Properties of reactively sputtered W–Si–N films, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 12–13, 3886–3895.
- [128] **Silva, P. N., Dias, J. P., Cavaleiro, A.**, 2005, Tribological behaviour of W–Ti–N sputtered thin films, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 186-191.
- [129] **Cavaleiro, A., Trindade, B., Vieira, M. T.**, 2003. Influence of Ti addition on the properties of W–Ti–C/N sputtered films, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 68-75.
- [130] **Louro, C., Lamni, R., Lévy, F.**, 2005. W-B-N sputter-deposited thin films for mechanical application, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1–4, 753–759.

- [131] **Piedade, P., Gomes, M. J., Pierson, J.F., Cavaleiro, A.,** 2006. Characterization of W–Ge–N coatings deposited by sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 22-23, 6303-6307.
- [132] **Brett, C. M. A., Cavaleiro A.,** 1998. A comparison of the electrochemical behaviour of W–M–N (M=Ni, Ti, Al) thin film coatings on high speed steel, *Thin Solid Films*, **322**, 1-2, 263-273.
- [133] **Heo, S. J., Kim K. H., Kang, M. C., Suh J. H., Park, C. G.,** 2006. Syntheses and mechanical properties of Mo–Si–N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4180-4184.
- [134] **Yang, J. F., Yuan, Z. G., Zhang, G. G., Wang, X. P., Fang, Q. F.,** 2009. Manufacture, microstructure and mechanical properties of Mo–W–N nanostructured hard films, *Materials Research Bulletin*, **44**, 10, 1948-1953.
- [135] **Yang, J. F., Yuan, Z. G., Liu, Q., Wang, X. P., Fang, Q. F.,** 2009. Characterization of Mo–Al–N nanocrystalline films synthesized by reactive magnetron sputtering, *Materials Research Bulletin*, **44**, 1, 86-90.
- [136] **Ezirmik, K.V.,** 2008. Mo-N-Ag Nanokompozit Kaplamaların Üretimi ve Tribolojisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [137] **Lin, J., Moore, J.J., Moerbe, W.C., Pinkas, M., Mishra, B., Doll, G. L., Sproul, W. D.,** 2010. Structure and properties of selected (Cr–Al–N, TiC–C, Cr–B–N) nanostructured tribological coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **28**, 1, 2-14.
- [138] **Zhang, G., Wang, L., Yan,P., Xue, Q,** 2009. Structure and mechanical properties of Cr–B–N films deposited by reactive magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 1-2, 227-232.
- [139] **Polychronopoulou, K., Baker, M. A., Rebholz, C., Neidhardt, J., Sullivan, M. O., Reiter, A. E., Kanakis, K., Leyland, A., Matthews, A., Mitterer, C.** 2009. The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 3, 246-255.
- [140] **Kim, K. H., Choi, E. Y., Hong, S. G., Park, B. G., Yoon, J. H., Yong, J. H.,** 2006. Syntheses and mechanical properties of Cr–Mo–N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4068-4072.
- [141] **Choi, E. Y., Kang, M. C., Kwon, D. H., Shin, D. W., Kim, K. H.,** 2007. Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr–C–N and Cr–Mo–N coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, **187-188**, 566-570.
- [142] **Hones, P., Sanjinés, R., Lévy, F.,** 1998. Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings, *Thin Solid Films*, **332**, 1-2, 240-246.

- [143] **Park, J. H., Chung, W. S., Cho, Y. R., Kim, K. H.**, 2004. Synthesis and mechanical properties of Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, **188-189**, 425-430.
- [144] **Lee, H. Y., Jung, W. S., Han, J. G., Seo, S. M., Kim, J. K., Bae, Y. H.**, 2005. The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 1026-1030.
- [145] **Shin, S. H., Kim, M. W., Kang, M. C., Kim, K. H., Kwon, D. H., Kim, J. S.**, 2008. Cutting performance of CrN and Cr–Si–N coated end-mill deposited by hybrid coating system for ultra-high speed micro machining, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 22-23, 5613-5616.
- [146] **Shah, H. N., Jayaganthan, R., Kaur, D.**, 2010. Influence of silicon content on the microstructure and hardness of CrN coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics*, **121**, 3, 567-571.
- [147] **Azzi, M., Benkahoul, M., Szpunar, J. A., Sapiha, J. E. K., Martinu, L.**, 2009. Tribological properties of CrSiN-coated 301 stainless steel under wet and dry conditions, *Wear*, **267**, 5-8, 882-889.
- [148] **Lee, S. Y., Kim, B. S., Kim, S. D., Kim, G. S., Hong, Y. S.**, 2006. Effect of Si doping on the wear properties of CrN coatings synthesized by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **506-507**, 192-196.
- [149] **Castaldi, L., Kurapov, D., Reiter, A., Shklover, V., Schwaller, P., Patscheider, J.**, 2007. High temperature phase changes and oxidation behavior of Cr–Si–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 4-7, 781-785.
- [150] **Mercs, D., Briois, P., Demange, V., Lamy, S., Coddet, C.**, 2007. Influence of the addition of silicon on the structure and properties of chromium nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering assisted by RF plasmas, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 16-17, 6970-6976.
- [151] **Martínez, E., Sanjinés, R., Karimi, A., Esteve, J., Lévy, F.**, 2004. Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr–Si–N sputtered thin films, *Surface and Coatings Technology*, **180-181**, 570-574.
- [152] **Zhang, G., Wang, L., Wang, S. C., Yan, P., Xue, Q.**, 2009. Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films, *Applied Surface Science*, **255**, 8, 4425-4429.
- [153] **Zhang, G. A., Yan, P. X., Wang, P., Chen, Y. M., Zhang, J. Y.**, 2007. The structure and tribological behaviors of CrN and Cr–Ti–N coatings, *Applied Surface Science*, **253**, 18, 7353-7359.
- [154] **Yau, B. S., Chu, C. W., Lin, D., Lee, W., Duh, J. G., Lin, C. H.**, 2008. Tungsten doped chromium nitride coatings, *Thin Solid Films*, **516**, 8, 1877-1882.

- [155] **Su, Y. L., Liu, T. H.**, 2005. Effects of tungsten on the microstructures and tribological properties of CrN–W_x% coatings, *Materials Science and Engineering A*, **395**, 1-2, 241-250.
- [156] **Yao S. H., Su Y. L., Kao W. H., Cheng K. W.**, 2006. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6, 2520-2526.
- [157] **Mulligan, C. P., Gall, D.**, 2005. CrN–Ag self-lubricating hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5-6, 1495-1500.
- [158] **Kuo, Y. C., Lee, J. W., Wang, C. J., Chang, Y. J.**, 2007. The effect of Cu content on the microstructures, mechanical and antibacterial properties of Cr–Cu–N nanocomposite coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 4-7, 854-860.
- [159] **Lee, J. W., Kuo, Y. C., Chang, Y. C.**, 2006. Microstructure and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered nanocomposite Cr–Cu–N thin films, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4078-4082.
- [160] **Baker, M. A., Kench, P. J., Joseph, M. C., Tsotsos, C., Leyland, A., Matthews, A.**, 2003. The nanostructure and mechanical properties of PVD CrCu (N) coatings, *Surface and Coatings Technology*, **162**, 2-3, 222-227.
- [161] **Ezirmik, V., Senel, E., Kazmanli, K., Erdemir, A., Ürgen, M.**, 2007. Effect of copper addition on the temperature dependent reciprocating wear behaviour of CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 4-7, 866-870.
- [162] **Almer, J., Odén, M., Håkansson, G.**, 2001. Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr–C–N coatings, *Thin Solid Films*, **385**, 1-2, 190-197.
- [163] **Polcar, T., Vitu, T., Cvrcek, L., Vyskocil, J., Cavaleiro, A.**, 2010. Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings, *Tribology International*, **43**, 7, 1228-1233.
- [164] **Warcholiński, B., Gilewicz, A., Kukliński, Z., Myśliński, P.**, 2008. Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN coatings, *Vacuum*, **83**, 4, 715-718.
- [165] **Cekada, M., Panjan, P., Navinsek, B., Cvelbar, F.**, 1999. Characterization of (Cr,Ta)N hard coatings reactively sputtered at low temperature, *Vacuum*, **52**, 4, 461-467.
- [166] **Uchida, M., Nihira, N., Mitsuo, A., Toyoda, K., Kubota, K., Aizawa T.**, 2004. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method, *Surface and Coatings Technology*, **177-178**, 627-630.
- [167] **Spain, E., Batista, J. C., Letch, M., Housden, J., Lerga, B.**, 2005. Characterisation and applications of Cr–Al–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5-6, 1507-1513.

- [168] **Dopita, M., Rafaja, D., Wüstefeld, C., Růžička, M., Klemm, V., Heger, D., Schreiber, G., Šíma, M.**, 2008. Interplay of microstructural features in $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Cr}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ nanocomposite coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 14, 3199-3207.
- [169] **Mo, J.L., Zhu, M.H.**, 2009. Sliding tribological behaviors of PVD CrN and AlCrN coatings against Si_3N_4 ceramic and pure titanium, *Wear*, **267**, 5-8, 874-881.
- [170] **Bobzin, K., Lugscheider, E., Nickel, R., Bagcivan, N., Krämer, A.**, 2007. Wear behavior of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ PVD-coatings in dry running conditions, *Wear*, **263**, 7-12, 1274-1280.
- [171] **Romero, J., Gómez, M. A., Esteve, J., Montalà, F., Carreras, L., Grifol, M., Lousa, A.**, 2006. CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias, *Thin Solid Films*, **515**, 1, 113-117.
- [172] **Chim, Y. C., Ding, X. Z., Zeng, X. T., Zhang, S.**, 2009. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films*, **517**, 17, 4845-4849.
- [173] **Mo J. L., Zhu M. H.**, 2009. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings, *Tribology International*, **42**, 11-12, 1758-1764.
- [174] **Zhang, Z. G., Rapaud, O., Allain, N., Mercs, D., Brien, V., Dong, C., Coddet, C.**, 2009. Influence of Ni content on the structure and properties of Cr–Ni–N coatings prepared by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **517**, 11, 3304-3309.
- [175] **Regent, F., Musil, J.**, 2001. Magnetron sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N films: comparison of mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 146-151.
- [176] **Tanno, Y., Azushima, A.**, 2009. Frictional property of Ti–B–N coating with preferred grain orientations deposited by arc ion plating under dry condition, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 23, 3631-3637.
- [177] **Lu, Y. H., Shen, Y. G., Li, K. Y., Chen, H.**, 2006. Effects of nitrogen content on nanostructure evolution, mechanical behaviors and thermal stability in Ti–B–N thin films, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 3–4, 1228–1235.
- [178] **Neidhardt, J., Czirány, Z., Sartory, B., Tessadri, R., Mitterer, C.**, 2010. Wear-resistant Ti–B–N nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **28**, 1, 23–31.
- [179] **Neidhardt, J., Sullivan, M. O., Reiter, A. E., Rechberger, W., Grogger, W., Mitterer, C.**, 2006. Structure–property–performance relations of high-rate reactive arc-evaporated Ti–B–N nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 6, 2553-2559.

- [180] **Rebholz, C., Leyland, A., Larour, P., Charitidis, C., Logothetidis, S., Matthews, A.**, 1999. The effect of boron additions on the tribological behaviour of TiN coatings produced by electron-beam evaporative PVD, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, 648-653.
- [181] **Mayrhofer, P. H., Willmann, H., Mitterer, C.**, 2003. Recrystallization and grain growth of nanocomposite Ti–B–N coatings, *Thin Solid Films*, **440**, 1–2, 174–179.
- [182] **Luis, A. G., Brizuela, M., Oñate, J. I., Lopez, J.C., Martínez, D., Cartes, C. L., Fernández, A.**, 2005. Mechanical properties of nanocrystalline Ti–B–(N) coatings produced by DC magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1–4, 734–738.
- [183] **Wiedemann, R., Weihnacht, V., Oettel, H.**, 1999. Structure and mechanical properties of amorphous Ti–B–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **116–119**, 302–309.
- [184] **Shtansky, D. V., Sheveiko, A. N., Petrzhik, M. I., Korneev, F. V., Levashov, E. A., Leyland, A., Yerokhin, A. L., Matthews, A.**, 2005. Hard tribological Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1–4, 208–212.
- [185] **Yang, Z. T., Yang, B., Guo, L. P., Fu, D. J.**, 2009. Synthesis of Ti–Si–N nanocomposite coatings by a novel cathodic arc assisted middle-frequency magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, **255**, 9, 4720–4724.
- [186] **Zhang, X. D., Meng, W. J., Wang, W., Rehn, L. E., Baldo, P. M., Evans, R. D.**, 2004. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti–Si–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **177–178**, 325–333.
- [187] **Chawla, V., Jayaganthan, R., Chandra, R.**, 2010. A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti–Si–N thin films, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 9–10, 1582–1589.
- [188] **Zou, C.W., Wang, H. J., Li, M., Yu, Y. F., Liu, C. S., Guo, L. P., Fu, D. J.**, 2010. Characterization and properties of TiN-containing amorphous Ti–Si–N nanocomposite coatings prepared by arc assisted middle frequency magnetron sputtering, *Vacuum*, **84**, 6, 817–822.
- [189] **Nose, M., Deguchi, Y., Mae, T., Honbo, E., Nagae, T., Nogi, K.**, 2003. Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti–Si–N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **174–175**, 261–265.
- [190] **Shtansky, D. V., Lyasotsky, I. V., D'yakonova, N. B., Korneev, F. V., Kulinich, S. A., Levashov, E. A., Moore, J. J.**, 2004. Comparative investigation of Ti–Si–N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃+Ti and Ti₅Si₃+TiN targets, *Surface and Coatings Technology*, **182**, 2–3, 204–214.

- [191] **Martin, P. J., Bendavid, A., Cairney, J. M., Hoffman, M.**, 2005. Nanocomposite Ti–Si–N, Zr–Si–N, Ti–Al–Si–N, Ti–Al–V–Si–N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 7, 2228–2235.
- [192] **Meng, W. J., Zhang, X. D., Shi, B., Jiang, J. C., Rehn, L. E., Baldo, P. M., Tittsworth, R. C.**, 2003. Structure and mechanical properties of Ti–Si–N ceramic nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **163–164**, 251–259.
- [193] **Tang, F., Gault, B., Ringer, S. P., Martin, P., Bendavid, A., Cairney, J. M.**, 2010. Microstructural investigation of Ti–Si–N hard coatings, *Scripta Materialia*, **63**, 2, 192–195.
- [194] **Tung, S. C., Jiang, N., Shen, Y. G., Li, L., Mai, Y. W., Chan, T.**, 2003. Tribological characteristics of Ti–Si–N films deposited by unbalanced DC magnetron sputtering, *Tribology and Interface Engineering Series*, **43**, 673–687.
- [195] **Lackner, J. M., Waldhauser, W., Ebner, R.**, 2004. Large area high rate pulsed laser deposition of smooth $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ coatings at room temperature – mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **188–189**, 519–524.
- [196] **Huang, S. W., Ng, M. W., M. Samandi, M., Brandt, M.**, 2002. Tribological behaviour and microstructure of $\text{TiC}_x\text{N}_{(1-x)}$ coatings deposited by filtered arc, *Wear*, **252**, 7–8, 566–579.
- [197] **Figueiredo, M. R., Neidhardt, J., Kaindl, R., Reiter, A., Tessadri, R., Mitterer, C.**, 2008. Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc-evaporated $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ hard coatings, *Wear*, **265**, 3–4, 525–532.
- [198] **Su, Y. L., Yao, S. H., Leu, Z. L., Wei, C. S., Wu, C. T.**, 1997. Comparison of tribological behavior of three films–TiN, TiCN and CrN–grown by physical vapor deposition, *Wear*, **213**, 1–2, 165–174.
- [199] **Forn, A., Picas, J. A., Fuentes, G. G., Elizalde, E.**, 2001. Mechanical and tribological properties of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ wear resistant coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **19**, 4–6, 507–513.
- [200] **Dobrza ski, L. A., Adamiak, M.**, 2003. Structure and properties of the TiN and Ti(C,N) coatings deposited in the PVD process on high-speed steels, *Journal of Materials Processing Technology*, **133**, 1–2, 50–62.
- [201] **Akbari, A., Riviere, J. P., Templier, C., Bourhis, E.**, 2006. Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti–Ni–N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 22–23, 6298–6302.
- [202] **Budzynski, P., Sielanko, J., Surowiec, Z., Tarkowski, P.**, 2009. Properties of (Ti,Cr)N and (Al,Cr)N thin films prepared by ion beam assisted deposition, *Vacuum*, **83**, 1, 186–189.
- [203] **Hasegawa, H., Suzuki, T.**, 2004. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method, *Surface and Coatings Technology*, **188–189**, 234–240.

- [204] **Uglov, V. V., Anishchik, V. M., Khodasevich, V. V., Prikhodko, Z. L., Zlotski, S. V., Abadias, G., Dub, S. N.,** 2004. Structural characterization and mechanical properties of Ti–Zr–N coatings, deposited by vacuum arc, *Surface and Coatings Technology*, **180–181**, 519–525.
- [205] **Niu, E. W., Li, L., Lv, G. H., H. Chen, H., Li, X. Z., Yang, X. Z., Yang, S. Z.,** 2008. Characterization of Ti–Zr–N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias, *Applied Surface Science*, **254**, 13, 3909-3914.
- [206] **Ichimiya, N., Onishi, Y., Tanaka, Y.,** 2005. Properties and cutting performance of (Ti, V)N coatings prepared by cathodic arc ion plating, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5–6, 1377–1382.
- [207] **Fenker, M., Balzer, M., Kappl, H., Banakh, O.,** 2005. Some properties of (Ti,Mg)N thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 227-231.
- [208] **Tanaka, Y., Ichimiya, N., Onishi, Y., Yamada, Y.,** 2001. Structure and properties of Al–Ti–Si–N coatings prepared by the cathodic arc ion plating method for high speed cutting applications, *Surface and Coatings Technology*, **146-147**, 215-221.
- [209] **Kutschej, K., Fateh, N., Mayrhofer, P. H., M. Kathrein M., Polcik, P., Mitterer, C.,** 2005, Comparative study of Ti_{1-x}Al_xN coatings alloyed with Hf, Nb, and B, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 1, 113-117.
- [210] **Klostermann H., Böcher B., Fietzke F., Modes T., Zywitzki O.,** 2005. Nanocomposite oxide and nitride hard coatings produced by pulse magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1-4, 760-764.
- [211] **Mo, J. L., Zhu, M. H., Lei, B., Leng, Y. X., Huang, N.,** 2007. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings-Deposited by physical vapor deposition, *Wear*, **263**, 7-12, 1423-1429.
- [212] **Kalss, W., Reiter, A., Derflinger, V., Gey, C., Endrino, J. L.,** 2006. Modern coatings in high performance cutting applications, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **24**, 5, 399-404.
- [213] **Ding, X. Z., Bui, C. T., Zeng, X. T.,** 2008. Abrasive wear resistance of Ti_{1-x}Al_xN hard coatings deposited by a vacuum arc system with lateral rotating cathodes, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 5-7, 680-684.
- [214] **Singh, K., Limaye, P.K., Soni, N. L., Grover, A. K., Agrawal, R. G., Suri, A. K.,** 2005. Wear studies of (Ti–Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Wear*, **258**, 11-12, 1813-1824.
- [215] **Sato, K., Ichimiya, N., Kondo, A., Tanaka, Y.,** 2003. Microstructure and mechanical properties of cathodic arc ion-plated (Al,Ti)N coatings, *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, 135-143.

- [216] **Oliveira, J. C., Manaia, A., Cavaleiro, A., Vieira, M. T.**, 2006. Structure, hardness and thermal stability of Ti(Al,N) coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7, 4073-4077.
- [217] **Kutschej, K., Mayrhofer, P. H., Kathrein, M., Polcik, P., Tessadri, R., Mitterer, C.**, 2005. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 7, 2358-2365.
- [218] **Imbeni, V., Martini, C., Lanzoni, E., Poli, G., Hutchings, L. M.**, 2001. Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings, *Wear*, **251**, 1-12, 997-1002.
- [219] **Franco, A. J., Roberts, S. G.**, 2004. Surface mechanical analyses by Hertzian indentation, *Ceramica*, **50**, 94-108.
- [220] **Purans, J., Kuzmin, A., Cazzanelli, E., Mariotto, G.**, 2007. Disorder-induced Raman scattering in rhenium trioxide (ReO_3), *Journal of physics-condensed matter*, (Article number: 226206), **19**, 22, 1-8.
- [221] **Castriota, M., Cazzanelli, E., Das, G., Kalendarev, R., Kuzmin, A., Marino, S., Mariotto, G., Scaramuzza, N.**, 2007. Proton presence and motion in rhenium-oxide films and their application to liquid-crystalline cells, *Molecular crystals and liquid crystals*, **474**, 1-15.
- [222] **Cazzanelli, E., Castriota, M., Marino, S., Scaramuzza, N., Purans, J., Kuzmin, A., Kalendarev, Mariotto, G., Das, G.**, 2009. Characterization of rhenium oxide films and their application to liquid crystal cells, *Journal of applied physics*, (Article number: 114904), **105**, 11, 1-7.
- [223] **Cazzanelli, E., Vinegoni, C., Mariotto, G., Kuzmin, A., Purans, J.**, 1999. Low-temperature polymorphism in tungsten trioxide powders and its dependence on mechanical treatments, *Journal of Solid State Chemistry*, **143**, 1, 24-32.
- [224] **Cazzanelli, E., Vinegoni, C., Mariotto, G., Kuzmin, A., Purans, J.**, 1999. Raman study of the phase transitions sequence in pure WO_3 at high temperature and in H_xWO_3 with variable hydrogen content, *Solid State Ionics*, **123**, 1-4, 67-74.
- [225] **Cazzanelli, E., Papalino, L., Pennisi, A., Simone, F.**, 2001. Spatial variation of structural order in sputtered WO_3 films, *Electrochimica Acta*, **46**, 13-14, 1937-1944.
- [226] **Gotic, M., Ivanda, M., Popovic, S., Music, S.**, 2000. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties, *Materials Science and Engineering B*, **77**, 2, 193-201.
- [227] **Yamamoto, S., Inouye, A., Yoshikawa, M.**, 2008. Structural and gasochromic properties of epitaxial WO_3 films prepared by pulsed laser deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **266**, 5, 802-806.

- [228] **Poniatowski, E. H., Jouanne, M., Morhange, J. F., Julien, C., Diamant, R., Guasti, M. F., Fuentes, G. A., Alonso, J. C.**, 1998. Micro-Raman characterization of WO_3 and MoO_3 thin films obtained by pulsed laser irradiation, *Applied Surface Science*, **127-129**, 674-678.
- [229] **López, M. A. C., Poniatowski, E. H., Rojas, L. L., Livage, J., Julien, C. M.**, 2006. Amorphous–crystalline transition studied in hydrated MoO_3 , *Materials Science and Engineering: B*, **135**, 2, 88-94.
- [230] **Ding, Q. P., Huang, H. B., Duan, J. H., Gong, J. F., Yang, S. G., Zhao, X. N., Du, Y. W.**, 2006. Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidization of molybdenum, *Journal of Crystal Growth*, **294**, 2, 304-308.
- [231] **Lee, S. H., Seong, M. J., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Pitts, J. R., Deb, S. K.**, 2002. Raman spectroscopic studies of electrochromic a- MoO_3 thin films, *Solid State Ionics*, **147**, 1-2, 129-133.
- [232] **Barshilia, H. C., Rajam, K. S.**, 2008. Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, **255**, 5, 2925-2931.
- [233] **Maslar, J. E., Hurst, W. S., Bowers W. J., Hendricks, J. H., Aquino, M. I., Levin, I.**, 2001. In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under hydrothermal conditions, *Applied Surface Science*, **180**, 1-2, 102-118.
- [234] **Urgen, M., Ezirmik, V., Senel, E., Kahraman, Z., and Kazmanlı, K.**, 2009. The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr–O–N coatings, *Surface and Coating Technology*, **203**, 16, 2272–2277.
- [235] **Mikhailova, D., Ehrenberg, H., Trots, D., Brey, G., Oswald, S., Fuess, H.**, 2009. $\text{Cr}_x\text{Re}_{1-x}\text{O}_2$ oxides with different rutile-like structures: changes in the electronic configuration and resulting physical properties, *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 6, 1506-1514.
- [236] **Urgen, M., Kazmanlı, K., Erdemir, A., Çakır, A. F., Göçkan, N., Kahraman, Z.**, 2009. Tribolojik amaçlı üstün özellikli renyum esaslı sert ve nanokompozit yapıları kaplamaların geliştirilmesi, *TÜBİTAK Projesi (105M146)*. İ.T.Ü., İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Zafer Kahraman

Doğum Yeri ve Tarihi: Çerkezköy – 09.12.1975

Adres: İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – Y.T.Ü., 1998.

Yüksek Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – İ.T.Ü., 2002.

Yayın Listesi:

- Urgan, M., Ezirmik, V., Senel, E., **Kahraman, Z.**, and Kazmanlı, K., 2009. The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr–O–N coatings, *Surface and Coating Technology*, 203, 16, 2272–2277
- **Kahraman, Z.**, Kazmanlı, K., Erdemir, A., Urgan, M., The effect of rhenium on the tribological properties Ti-Re-N and Cr-Re-N coatings, *37th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF)*, San Diego CVA, USA, 26–30 April 2010