

MoN-Ag nanokompozit kaplamaların tribolojik özellikleri

Kadri Vefa EZİRMİK*, Mustafa ÜRGEN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Birbirleri ile temas halinde olan yüzeylerden, mekanik etkilerle oluşan malzeme kaybı, yüzyıllardır insanoğlunun mekanik problemlerinin başında gelmiştir. Dünyadaki mekanik enerjinin yüzde otuzunun mekanik kayıplara harcandığı düşünülürse, sürtünme ve aşınmanın önemi daha da iyi anlaşılabilir. Teknolojik ilerlemelerle birlikte sürtünme ve bunun neden olduğu aşınma problemlerinin aşılması için sert yüzey kaplamaları kullanılmıştır. TiN, CrN gibi ince film kaplamalar endüstriyel uygulamalar için en yaygın olarak kullanılan kaplamalardır. Molibden esaslı nitrid kaplamalarda, sürtünme ve aşınma açısından oldukça üstün özelliklere sahiptirler. Molibden esaslı kaplamalar da düşük sürtünme katsayısı elde edilmesine rağmen temel problem, karşıt malzemede meydana gelen aşınmadır. Çok sert olan molibden kaplamalara yumuşak Ag, Cu gibi elementlerin ilavesi ile elde edilen yapılar, kuru şartlarda ticari olarak kullanılan kaplamalardan daha üstün sürtünme-aşınma özelliklerine sahiptirler. Bu çalışmada katodik ark ve manyetik alanda sıçratma sistemlerinin hibrit kullanıldığı fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yüksek hız takım çeliği malzemelere üzerine kaplanan farklı Ag içeriğine sahip MoN-Ag kaplamaların Al_2O_3 karşıt malzeme kullanılarak atmosferik koşullardaki sürtünme ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Aşınma deneylerinde katkısız MoN kaplamaların yanı sıra düşük, orta ve yüksek (at.%1.4, %8, %24Ag) Ag içeriğine sahip kaplamalara sürtünme-aşınma deneyi yapılmıştır. MoN yapılarına Ag ilavesi ile sürtünme deneyleri sonucunda yüksek Ag içeren kaplamalar dışındaki kaplamalarda önemli bir aşınma görülmemesinin yanında Ag'ün yararlı etkisi özellikle at.%8 oranında Ag içeren kaplamalarda tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit kaplama, Mo-N-Ag, hibrit kaplama, mikro-Raman.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Kadri Vefa EZİRMİK ezirmik@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 54.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Mo-N-Ag nanokompozit kaplamaların üretimi ve tribolojisi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 03.04.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 23.06.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Tribological properties of MoN-Ag nanocomposite coatings

Extended abstract

Nanostructured coatings have been recently of great interest because of the possibility of synthesizing unique physical and chemical properties. Different approaches exist for the production of nanostructured coatings such as superlattice coatings, nano-scale multilayer coating, super lattice coating and nanocomposite coatings. The nanocomposite type coatings have attracted the greatest interest by the researchers.

Completely new properties are exhibited by nanocrystalline coatings with decreasing the grain size to about 10 nm. The mechanical properties of these materials are determined by processes in boundary regions because the number of atoms in grain is smaller than in the boundary regions. High fracture toughness can be obtained in the nanocomposite structure due to the nano size grain structure. Currently, two main practices exist for the production of nanocomposite coatings. In the first one, the nanocomposite structure is obtained by the combination of two hard and immiscible phases in one coating (e.g., nc-TiN/a-Si₃N₄; a-TiSi₂-nc-TiSi₂) while in the other practice, the mixture of one hard (MeN) and one soft (X) immiscible phase (e.g., Zr-Cu-N, Cr-N-Cu, Ti-Cu-N and Mo-Cu-N) are used. In these coatings, one metal may be converted into nitride as a nanocrystalline phase and the other participated in the growing film without any reaction. Nanocomposite coatings based on hard/hard phases have attracted in recent years and there are now numerous studies that deal with the production, characterization, and application of these coatings. The coatings with hard-soft structure have a very promising structure with respect to tribological applications. One can easily formulate these coatings by selecting the hard and soft phase combinations for the required tribological application. Examples of such formulations have been put forward in our research group especially for coating applications suitable for systems working under boundary lubrication conditions. The main approach used in these formulations relies on functioning of the hard phase (such as MoN) as load bearing material and soft phase (copper, silver, tin, antimony etc.) or their compounds.

In this study, further verification of this approach is aimed using a hard-soft nanocomposite system

based on Mo-N-Ag. MoN is selected as the hard phase because of its better tribological properties compared to other hard phases. On the other hand silver is an easily shearable soft material that is mainly used in high temperature applications as solid lubricant. Silver also has a potential of forming solid lubricant compounds with the oxides of the hard phase (such as silver molybdates) and it can also react with the formulated oil ingredients and form lubricious structures. For achieving this aim, not only the effect the composition of the coating material but also the effects of different sliding velocity on the tribological behavior is investigated and the results are correlated with the character of the debris that are determined with micro-Raman spectroscopy. Hence, this is a unique study, in which the tribological behavior of the Mo-N-Ag nanocomposite coatings is investigated in detail by taking into consideration both formulation of the coatings and the tribo-mechanical and -chemical properties of the system. Moreover, in this study a hybrid coating system based on cathodic arc and magnetron sputtering that is previously used extensively in our group for the production of other MeN-X type structures, is used for the first time for the production of MoN-Ag nanocomposite coatings.

Molybdenum nitride and MoN-Ag nanocomposite coatings were deposited using cathodic arc and cathodic arc + magnetron sputtering hybrid physical vapor deposition techniques. Hardened M2 discs were used as substrates. Hardness of the coatings were measured with a dynamic ultra micro-hardness tester (Fischerscope H 100) equipped with an elongated Vickers type indenter; a total load of 20 mN was applied in 120 steps with a time interval of 0.5s at each step. The phase structure of the coatings was analyzed by a glancing angle X-ray diffractometer. EDS equipped field emission scanning electron microscope (Jeol JSM 700F) was used for investigation of coating growth and wear tracks morphology. Wear tracks and chemical composition of wear debris were examined by 3D profilometer and micro-Raman, respectively. Observations of the wear traces with the micro-Raman investigation showed that formation of lubricious oxide and silver molybdate into the wear track caused decreasing the wear and friction. Silver addition showed its beneficial effect by lowering the wear of counter face material and decreasing the coefficient of friction.

Keywords: Nanocomposite coating, MoN-Ag, hybrid coating, micro-Raman.

Giriş

Günümüzde sürtünme ve aşınma problemlerinin çözümünde en çok başvurulan yöntemlerden birisi ince film kaplamalardır. Taban malzeme özelliklerinden çok farklı özelliklere sahip kaplama materyalleri kullanılarak malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirme temeline dayanan kaplama proseslerinin kullanımı ile üstün tribolojik özelliklerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Yirmi yıldan uzun bir süredir Fiziksel Buhar Biriktirme ya da Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemleri kullanılarak geçiş elementlerinin nitrürleri, yüzey koruma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde TiN kaplamalar endüstriyel uygulamalar için en yaygın olarak kullanılan kaplamalardır. Bununla birlikte molibden esaslı nitrür kaplamalarda sürtünme ve aşınma açısından oldukça başarılıdır.

Çok sert olan molibden kaplamalara yumuşak Ag, Cu gibi elementlerin ilavesi ile elde edilen kaplamalar, kuru şartlarda TiN den daha başarılı olmanın yanında, özellikle yağlı ortamlardaki sürtünme ve aşınma özellikleri açısından çok daha üstün özellikler göstermektedir. Molibden esaslı kaplamalar üstün özellikleri nedeniyle araştırma grubumuz tarafından oldukça detaylı olarak incelenmiştir (Ürgen vd., 1997, Kazmanlı, 2000, Eryılmaz, 2001, Türütoğlu vd., 2004, Öztürk vd., 2008). Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, Mo esaslı kaplamaların tribolojik özellikleri üzerine çok detaylı olarak çalışma yapılmadığı görülmektedir.

Mo-N esaslı kaplamaların oksitlenmesi sonucu oluşan MoO₃ ün üstün yağlama özellikleri, özellikle yüksek sıcaklıklarda (<550°C) katı yağlayıcı olarak kullanımına imkân verir. Fakat bu kaplamaların en büyük dezavantajı, oksidinin 550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uçucu olmasıdır.

Mo-N kaplamalara bakır ilavesi ile tribolojik olarak daha üstün kaplamalar elde edilmiştir. Katı yağlayıcı karaktere sahip olan gümüşün ilavesi ile molibden esaslı nitrür kaplamaların tribolojik özelliklerini geliştirmek ve özellikle yüksek sıcaklıklar için kullanılabilir katı yağlayıcı özelliğe sahip kaplamaların üretimi bu çalışmasının temel amacını oluşturmaktadır.

Materyal ve yöntem

Deneysel olarak kullanılan kaplamalar “Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme” ve “Manyetik Alanda Sıçratma” sistemlerinin birlikte kullanıldığı Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır. MoN yapılarının üretimi ile ilgili parametreler daha önce faz yapısı üzerine çalışma grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda veriler kullanılarak tespit edilmiştir (Kazmanlı, 2000 ve Eryılmaz, 2001). Kazmanlı, doktora tez çalışmasında, azot basıncının en az 1.35 Pa olması ve -100V bias uygulanması durumunda katodik ark kullanılarak üretilen molibden nitür kaplamaların yapısının MoN'den oluştuğunu tespit etmiştir. Kaplamaların üretim aşamasında Kazmanlı tarafından oluşturulan faz diyagramı kullanılarak, -100V bias için 1.6 Pa basınçta MoN kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sisteminde Mo kaynağı olarak katodik ark sistemine bağlı %99.999 saflıkta Mo katotlar, yapıya gümüş ilavesi için ise manyetik alanda sıçratma sistemine bağlı %99.999 saflığa sahip Ag hedef malzemeler kullanılmıştır.

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

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

Bu çalışmada altlık olarak AISI M2 kalite Yüksek Hız takım Çeliği (YHÇ) malzemeler kullanılmıştır. Kaplama sistemlerinin özellikleri altlık malzemeden önemli miktarda etkilenir. Özellikle yumuşak altlıklar üzerine sert kaplamaların biriktirilmesi, başta kaplamanın sertlik ölçümleri olmak üzere pek çok deneysel çalışmanın olumsuz yönde etkilenmesine neden olur. Bu nedenle altlık malzemesinin sertliğinin istenilen özellikleri sağlayacak seviyede olması gereklidir. YHÇ altlık malzemesi bu özelliklere sahip olduğu için kaplama araştırmalarında sık-

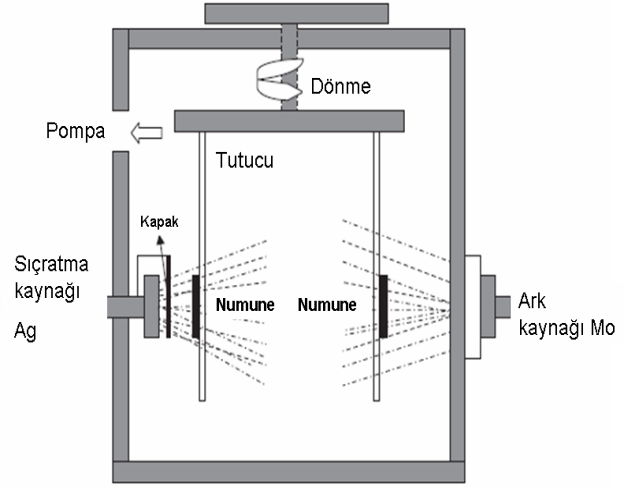
lıkla kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek hız takım çelikleri kullanım yeri olarak sürtünme ve aşınmanın etkilerinin en yıpratıcı olduğu koşullarda çalıştığından, sert kaplamalar kullanılarak aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi de endüstriyel bir uygulama alanıdır.

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

Kaplamalar çok amaçlı Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamalarda kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında ilk olarak yüksek vakum değerlerine inilerek kaplama cihazı içerisindeki kalıntı gazların dışarı atılması sağlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak basınç değeri 6×10^{-3} Pa değerine kadar indirilmiştir. Ardından 120A akım uygulanan molibden katot önüne yerleştirilen numunelere kademeli olarak -600V, -800V ve -1000V bias voltajı uygulanarak taban malzemenin iyon bombardımanı vasıtasıyla ısıtılması ve son yüzey temizliği yapılmış ve ısıtılmışlardır. MoN ve MoN-Ag kaplamalarda filmin taban malzemeye yapışmasını arttırmak amacıyla 1 dakika süre ile numune üzerine Mo kaplama yapılmış, ardından sisteme N₂ gazı verilerek 30 saniye süreyle bir geçiş katmanı oluşturulduktan sonra kaplama işlemine başlanmıştır. Tüm kaplama işlemlerinde yüksek saflıkta (%99.999) N₂ gazı kullanılmıştır. Tüm kaplamaların üretimi sırasında taban malzemeye -100V bias voltajı uygulanmış ve kaplama basıncı 1.6 Pa olarak seçilmiştir. Tüm kaplamalarda kaplama süresi 1 saattir. Kaplama sisteminde kullanılan parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Kaplamayı oluşturan fazların tespiti ve tane boyutu incelemeleri için düşük açılı X-ışını difrak-

siyon sistemi kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları taramalı elektron mikroskopunda kırık yüzeylerden ve ayrıca kalotest (top-krater testi) kullanılarak tespit edilmiştir.



Şekil 1. Kaplama sisteminin şematik gösterimi

Tablo 1. Kaplama parametreleri

Kaplama cinsi	Katot-hedef malzeme	Güç-Akım	Azot akışı (cm ³ /s)	Sıcaklık aralığı (°C)
MoN	Mo	125A	230	300-350
MoN+1.4Ag	Mo K. Ark Ag UBMS	125A 50W	220	300-350
MoN+8Ag	Mo K. Ark Ag UBMS	125A 100W	237	300-350
MoN+24Ag	Mo K. Ark Ag UBMS	125A 400W	236	300-350

Kaplamaların sertlik değerleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikro sertlik cihazında 20 mN yük kullanılarak ölçülmüştür. Deneysel hataların en aza indirilmesi amacıyla her bir kaplama için 30 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Ayna parlaklığında parlatılan numunelerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülükleri Veeco Wyko NT100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI)

modunda yapılmıştır. Ortalama pürüzlülük değerleri 2.5x büyütme kullanılarak elde edilen 1.8x2.4 mm² lik bir alandan alınan pürüzlülük değerlerinin ortalamasını ifade etmektedir.

Deneyel çalışmalarda disk üzeri top aşınma deneyleri CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılarak yapılmıştır. Disk üzeri top deneylerinde karşıt malzeme olarak 10 mm çapında Al₂O₃ toprakları kullanılmıştır. Deneylerden önce uygulanması gereken yükler Hertzian temas basıncı (Liu vd. 2004) hesaplamaları yapılarak tespit edilmiştir. Aşınma deneyleri sırasında inert malzeme kullanımındaki amaç, tribolojik olarak karşıt malzeme ile etkileşim sonucu meydana gelebilecek tribokimyasal reaksiyonları en aza indirerek, özellikle kaplamaya ait sürünme özelliklerinin tespitidir.

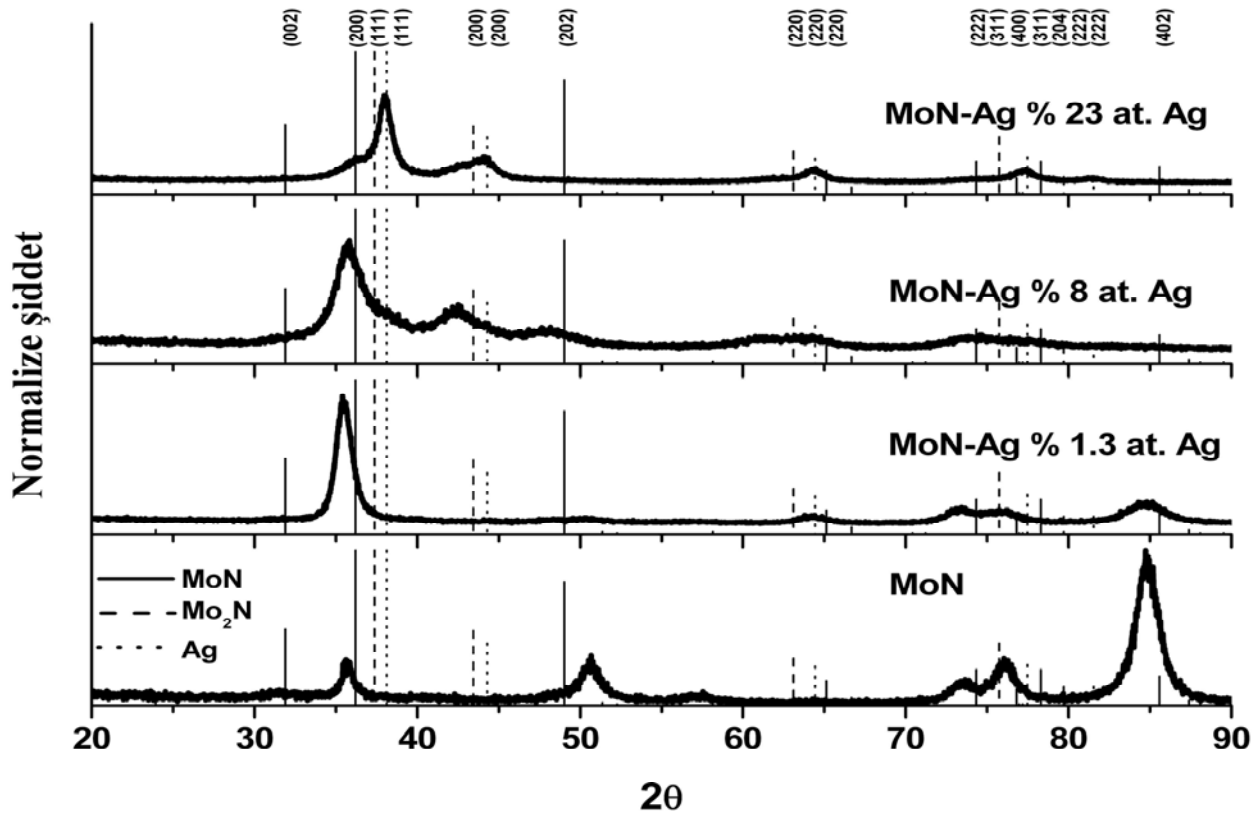
Aşınma sonucu yüzeylerde meydana gelen aşınmaların tespitinde de üç boyutlu optik profilometre kullanılmıştır. Optik interferometre mantığı ile çalışan bu cihazda dikey taramalı interferometre (Vertical Scanning Interferometer-

VSI) modu kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Aşınma sonucu oluşan aşınma ürünlerinin karakterizasyonu Horiba Jobin-Yvon HR 800 Mikro Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Raman kaymaları, 100-1200 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Kullanılan objektif türüne bağlı olarak lazer demetinin spot çapı 100x büyütme için 0.86µm, 50x büyütme için 1.03µm'dir. Raman çalışmaları sırasında arka plandan gelen gürültülerin giderilmesi ve Raman sinyallerinin daha düzgün görülebilmesi için veri alma işlemi 5 kere tekrarlı olarak ve 50 saniye sürede yapılmıştır. Genel analizlerde 50x, kopan aşınma parçacıklarının incelenmesinde ise 100x objektif kullanılmıştır.

Deneyel çalışma sonuçları

MoN-Ag kaplamalarda fazların belirlenmesi amacıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Her iki tür kaplamada da gümüş oranının ağırlıkça %20'nin üzerine çıkması ile yapıda metalik gümüşe ait pikler gözlemlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. MoN-Ag kaplamalara ait XRD grafikleri

Üretim şartlarına bağlı olarak MoN kaplamada 85.57°'de (402) düzlemine ait yönlenme görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda -50V (Ürgen vd. 1997) ve -150V bias (Eryılmaz, 2001) uygulanması durumunda buna benzer bir yapı görülmemiştir. Uygulanan bias ve farklı deney şartları (sıcaklık, kaplama süresi gibi) nedeniyle farklı yönlenmeler oluşmuştur. Aynı üretim koşullarında atomik olarak %1.3 ve %8'lik Ag ilavesi, MoN yapısındaki farklı yönlenmeleri ortadan kaldırmıştır. Atomik olarak %1.3 Ag ilavesi sonucunda MoN-Ag yapısında Ag'ye ait kırınımlara rastlanmamaktadır. Sadece XRD piklerinde nanokompozit oluşum nedeniyle bir miktar genişleme olduğu görülmektedir. Ag miktarının artması ile X-ışınları kırınımlarında Ag pikleri belirgin olarak görülmektedir. MoN'e ait piklerin genişlemesi, yapıdaki nanokompozit oluşumun bir göstergesidir.

MoN-Ag kaplamaların tane boyutları, XRD verileri yardımıyla Williamson-Hall yöntemi (Scardi vd., 2004) kullanılarak hesaplanmıştır. MoN yapısına Ag ilavesi tane boyutlarında azalma olduğu görülmektedir. Yüksek Ag içeriğinde kaplamalardaki temel yapıda Ag'nin baskın olması nedeniyle incelenen XRD verilerinde MoN yapılarının tane boyutları çok küçüktür. Sert nitrür nanokompozit kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, genellikle kaplamaların üretimi amacıyla manyetik alanda sıçratma yönteminin kullanıldığı görülür (Musil vd.,1999a, Musil vd. 1999b, Zeman vd.,2000). Bu yöntemle elde edilen Mo-N kaplamalarda baskın faz, Mo₂N yapısıdır. Bunun dışında Mo-N kaplama üretiminde kimyasal buhar biriktirme (CVD) sistemleride kullanılabilir. CVD sistemleri ile yapılan kaplamalarda MoN yapısına rastlanmasına rağmen bu yapıya ulaşmak için kaplama prosesinin 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gereklidir. Tez çalışması sırasında üretilen MoN kaplamaların benzeri kaplamalara literatürde rastlanmamıştır. Daha önce araştırma grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda da katodik ark sistemi kullanmasına rağmen kaplamalar yapılırken numuneler sabit tutulduğundan, oluşan yapı ve yönlenmeler bu çalışmada elde edilenden farklıdır. Özellikle MoN kaplamalarda (402) yönündeki yönlenme

bu kaplamalarda çok yüksek sertlik değerlerine çıkılmasına neden olmuştur. Bu yapıya Ag ilavesi ile yönlenmeler ortadan kalkmaya başlamıştır.

MoN kaplamalarda Ag'ün yapıya girmesi ile birlikte yüzey pürüzlülükleri artmıştır. Bu artış literatürdeki çalışmalara (Endrino vd., 2002) benzer olarak özellikle yüksek Ag içeriğinde en yüksek değerlerine ulaşmaktadır.

Tablo 2. Kaplamaların sertlik değerleri ve normalize elastisite modülleri

Kaplama	at.%Ag	E*	Sertlik (GPa)
MoN	-	434±3.0	54.3±0.6
MoN+1.4 Ag	1.35	337±3.6	39.9±0.7
MoN+8 Ag	8.00	261±2.5	26.9±0.4
MoN+24 Ag	24.20	176±1.4	13.9±0.3

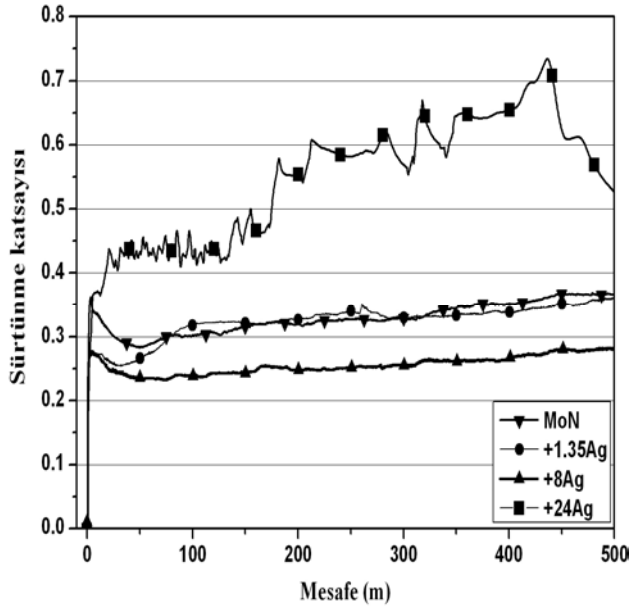
Yapıya Ag ilavesi ile sertlik değerleri ciddi miktarda azalmış, en yüksek Ag içeren MoN kaplamalarda 13GPa değerine inmiştir (Tablo 2.). Daha önce yapılan manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak üretilen Mo₂N-Ag kaplamalarda görülen (Türütoğlu vd., 2004) düşük miktarlarda Ag ilavesi ile sertlik artışı, MoN-Ag kaplamalarda görülmemiştir. Bunun temel sebebi kaplama sistemlerinin farklılığıdır.

Tane sınırlarında Cu, Ag gibi yumuşak fazların yüksek miktarda bulunması, tane sınırı alanını arttırır, tane sınırı kaymasına yardımcı olur ve lokal plastik deformasyonların oluşmasına izin verir. Bunun sonucu olarak sertlik değerlerinde azalma meydana gelecektir.

MoN kaplamanın 2N yük altında 10cm/s hızda yapılan sürtünme deneyinden elde edilen sürtünme katsayısı (SK)- mesafe grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

2N yük-10cm/s hızda yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.28$) at.%8 Ag içeriğine sahip MoN kaplamada gözlenmiştir. At.%24 Ag içeriğine sahip kaplamada sürtünme katsayısı, ilk 20 m mesafede 0.36 olmasına karşın yumuşak olan kaplamanın plastik deformasyonu ve daha sonra yüzeyden kopması sonucunda giderek artmış ve 0.7 gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Kaplamalardan elde edilen 3

boyutlu optik profilometre görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir.

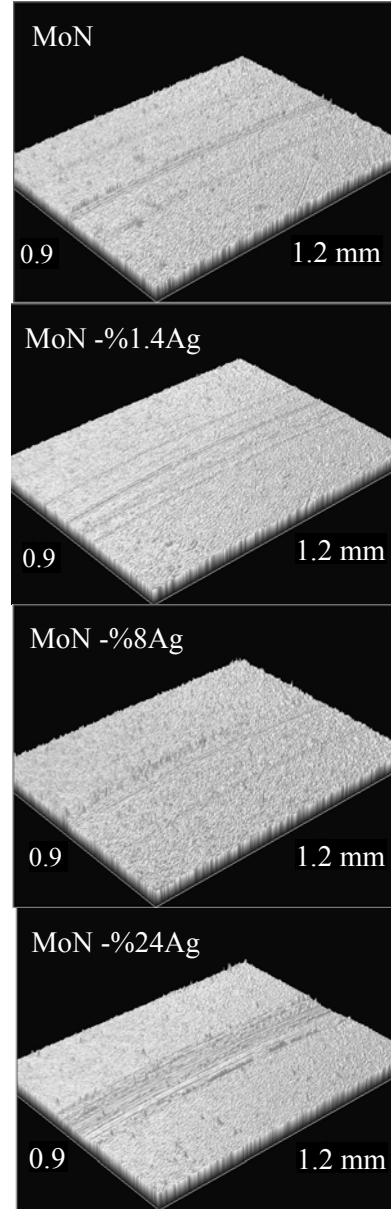


Şekil 3. MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 2N sabit, hız: 10cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$)

2N yük altında, MoN-%24 Ag dışında kalan kaplamalarda ciddi bir aşınma görülmemektedir. Disklerdeki aşınma izleri incelendiğinde en az zarar gören diskin aynı zamanda en düşük sürtünmeyi veren ve karşıt yüzeyde de minimum aşınmanın olduğu MoN-%8Ag yapısında sağlandığı (Şekil 4) görülmektedir.

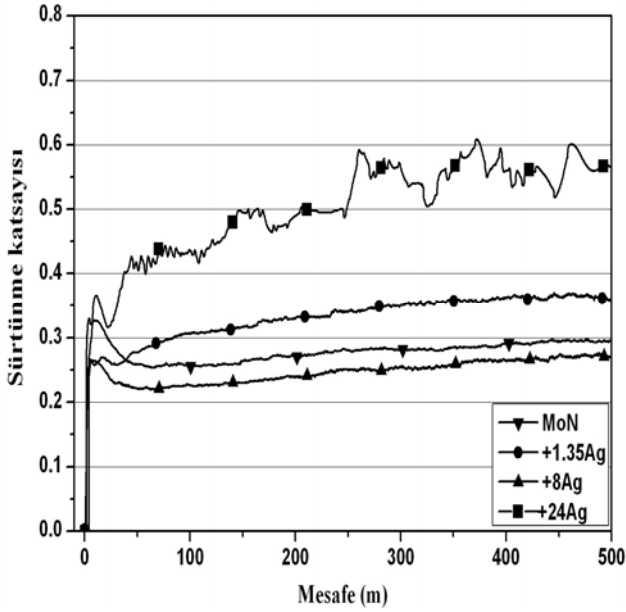
MoN kaplamaların 54 GPa gibi çok yüksek olan sertlik değerleri, yapıya yüksek miktarda Ag ilavesi ile 13 GPa'a kadar bir azalma görülmektedir. Literatürdeki çalışmalara benzer olarak yüksek Ag içeriğine sahip kaplamaların sertliğindeki ciddi azalma nedeniyle plastik deformasyon ve aşınma miktarları da diğer kaplamalardan fazladır (Mulligan ve Gall, 2005). Yükselen Ag içeriği ile birlikte karşıt yüzeye sıvayan Ag parçacıkları nedeniyle Ag-Ag teması sonucunda sürtünme katsayısı değerleri de yüksek Ag içeren kaplamalarda en yüksek değerdedir. Ag'ün karşıt malzeme yüzeyine sıvyanması sonucunda yüksek sürtünmeye neden olduğu görülmektedir. Literatürde Ag ve Pt malzemelerin karşılıklı olarak kullanıldığı sürtünme-aşınma

deneyleri sırasında ilk birkaç hareket sonucunda Pt yüzeyine sıvayan Ag'ün sürtünme katsayısının 0.5 değerinden 1.3'e kadar yükseldiği tespit edilmiştir (Bowden ve Tabor, 1954). Benzer bir davranış yüksek Ag içeren kaplamalarda gözlenmektedir.



Şekil 4. MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü

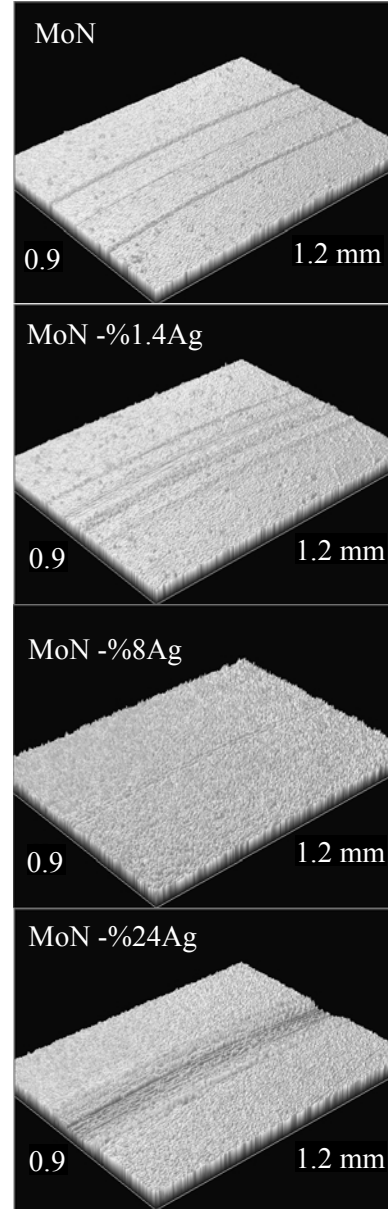
Hızın, aşınma üzerine etkisini incelemek amacıyla aynı gruptaki MoN-Ag kaplamalara aynı yükte hız iki katına çıkarılarak aşınma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen SK-mesafe grafiği Şekil 5'te verilmiştir.



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

2N yük ve 20cm/s hızda yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı yine ağırlıkça %8 Ag içeriğine sahip MoN-Ag kaplamada gözlenmiştir. Hıza bağlı olarak katkısız MoN kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinde bir azalma tespit edilmiştir. Artan hızla birlikte sıcaklığın da artması sonucu oluşan oksit filmi ve her iki yüzeyde de hıza bağlı olarak gelişen plastik deformasyon bu düşüşe sebep olabilir. %22 gümüş içeriğine sahip kaplamada da benzer şekilde hızın artmasına bağlı olarak sürtünme katsayısı değerinde çok az bir azalma görülmüştür. Kaplamalardan elde edilen 3 boyutlu optik profilometre görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir.

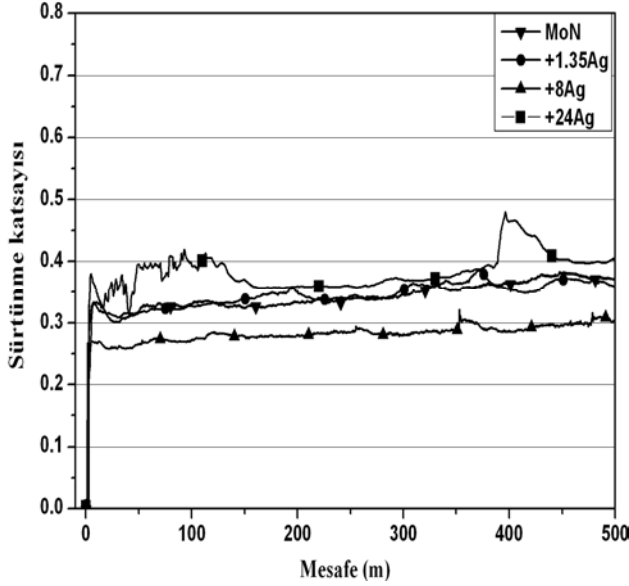
Her iki deney grubunda da at.%24 Ag içeren kaplama dışındaki kaplamaların SK eğrileri birbirine benzerdir. Gümüşün yumuşak karakterinden dolayı yüksek gümüş içeriğine sahip kaplamada başlangıçta 0.35 olan sürtünme katsayısı değeri belli aralıklarda artma-azalmalar göstermekte ve kararlı duruma ancak kaplama yüzeyden tamamen ayrılınca ulaşmaktadır. Aşınma izlerinin optik profilometre ile incelenmesi sonucunda maksimum aşınmanın beklenildiği gibi atomik olarak %24 Ag içeren kaplamada olduğu



Şekil 6. MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü

tespit edilmiştir. Bu deney grubunda da en az aşınmanın, en düşük sürtünme katsayısı veren atomik olarak %8 Ag içeren kaplamada oluşmuştur. Daha büyük büyütmelemlerde yapılan incelemeler sonucunda da at.%24 Ag içerikli kaplama hariç diğer tüm kaplamalarda sığ birkaç çizik dışında ciddi bir aşınmanın olmadığı görülmüştür. Bu deney grubunda karşıt malzemeler açısından en fazla aşınma, saf MoN kaplamaya karşı kullanılan topta meydana gelmiştir. MoN-Ag kaplamalar üzerine yapılan bir diğer deney grubu da 5N yük uygulanarak yine Al_2O_3

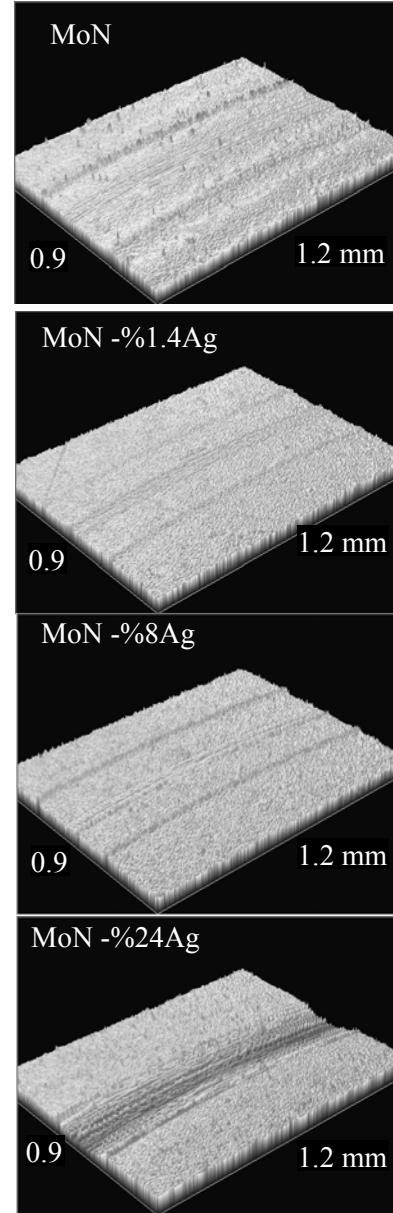
topa karşı yapılmıştır. Diğer deney gruplarında olduğu gibi en düşük sürtünme katsayısı yine at.%8 Ag içeren kaplamada görülmüştür. Saf MoN ve at.%1.4 Ag içeren kaplama içinde sürtünme katsayısı açısından önemli bir değişiklik görülmemektedir (Şekil 7).



Şekil 7. MoN-Ag kaplamalar için sürtünme katsayısı-mesafe grafiği (Yük: 5N sabit, hız: 20cm/s, karşıt yüzey: Al_2O_3 , sıcaklık: $22\pm 2^\circ C$, bağıl nem: $47\pm 4\%$)

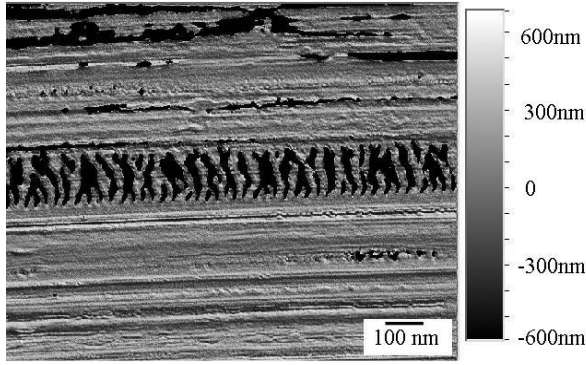
Bu deney grubunda diğer deneylerden farklı olarak %24 Ag içeren kaplamada oldukça düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Aşınma izleri (Şekil 8) incelendiğinde bu farklılığın nedeni ortaya çıkmaktadır. Yüksek Ag içeren kaplamada yüksek yükünde etkisi ile kaplamada plastik deformasyon meydana gelmekte (Şekil 9), deformasyon sonucu hareket yönünde sıvayan Ag parçacıkları sürtünme katsayısının düşmesine neden olmaktadır.

Benzer bir davranış literatürde %15.4Ag içeren TiC-Ag kaplamalarda da gözlenmiştir (Endrino vd., 2002). TiC-Ag kaplamalarda Ag hareket yönünde plastik deformasyona uğrayarak sürtünmeyi azaltmıştır. Bununla birlikte gümüşün mekanik özellikleri olumsuz etkilemesi nedeniyle aşınma miktarının yüksek Ag içeren kaplamada düşük Ag içeriklilere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 8. MoN-Ag kaplamalar için aşınma izlerinin 3 boyutlu görüntüsü

5N yük uygulanarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınmalar artmaktadır. Tüm deney sonuçlarından elde edilen aşınma değerleri Tablo 3'te sıralanmıştır. Yüksek yük altında en yüksek aşınma miktarı yine saf MoN kaplamaya karşı kullanılan topta, en az aşınma ise atomik olarak %8Ag içeren kaplamada görülmektedir. Yüksek gümüş içerikli kaplamada ise topta oldukça geniş bir iz görünmesine rağmen detaylı incelemeler bunun sıvayma olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. %24 Ag içeren MoN-Ag numunede 5N yük altında oluşan aşınma izinin 2 boyutta optik profilometre görüntüsü

Tablo 3. Kuru ortamda alumina topa karşı yapılan sürtünme-aşınma deneyi sonuçları

2N-10cm/s			
Kaplama	SK	A. ball (μm^3)	A. disk (μm^3)
MoN	0.36	5.1E-6	Çizik
+1.4Ag	0.35	2.5E-6	Çizik
+8Ag	0.28	4.8E-6	Çizik
+24Ag	0.55	0	2.1E+6
2N-20cm/s			
Kaplama	SK	A. ball (μm^3)	A. disk (μm^3)
MoN	0.29	3.7E-6	Çizik
+1.4Ag	0.35	2.1E-6	Çizik
+8Ag	0.27	2.0E-6	Çizik
+24Ag	0.56	0	3.7E+6
5N-20cm/s			
Kaplama	SK	A. ball (μm^3)	A. disk (μm^3)
MoN	0.37	2.5E-5	Çizik
+1.4Ag	0.36	8.6E-6	Çizik
+8Ag	0.30	1.6E-5	Çizik
+24Ag	0.40	0	5.5E+6

MoN-Ag kaplamalar üzerine yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısı açısından Ag'ün, atomik olarak %24 Ag içeren MoN-Ag kaplama dışında yüke ve hıza bağlı olarak önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Atomik olarak %24 Ag içeren kaplamada da sürtünme katsayısı, sadece yüke bağımlı olarak değişmektedir. Atomik olarak %24'den daha az Ag içeren ve katkısız MoN kaplamalarda meydana gelen aşınmalar açısından da yüke ve hıza bağlı olarak çok fazla farklılık görülmemektedir. tribolojik olarak

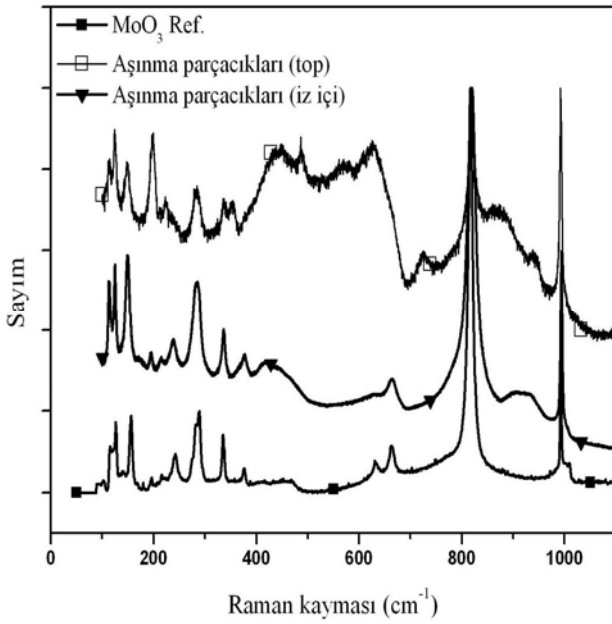
yaygın olarak kullanılan TiN kaplamalar üzerine aynı şartlar altında yapılan deneylerle karşılaştırıldığında, MoN ve MoN-Ag kaplamaların TiN kaplamalardan daha üstün tribolojik özelliklere (sürtünme katsayısı, kaplama ve karşıt yüzey aşınmaları açısından) sahip olduğu görülmektedir (Öztürk vd., 2008).

Karşıt malzeme olarak Al_2O_3 top kullanılarak yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınma izlerinin büyük çoğunluğunun α - MoO_3 ten meydana geldiği görülmektedir. Katı yağlayıcı özelliğe sahip olan α - MoO_3 yapısı çok düşük sertlik değerlerine sahiptir (Barbosa vd., 2006). Bu nedenle aşınma deneylerinde yüzeyden kopan parçacıkların tümünde α - MoO_3 yapısına ait Raman sinyalleri görülmektedir.

MoN yapısına Ag ilavesi ile elde edilen Raman kaymalarında da değişimler oluşmaktadır. MoN-at.%8Ag kaplamalarda, 5N yük ve 20cm/s hızda oluşan aşınma parçacıklarından alınan Raman analizinin grafiği Şekil 10'da görülmektedir. MoN kaplamada meydana gelen aşınma parçacıkları α - MoO_3 bakımından zengindir. Yapıya Ag ilavesi ile kaplamadan kopup kenara biriken aşınma parçacıklarının temel yapısında da α - MoO_3 ve β - MoO_3 yapısı bulunmaktadır. Temel değişim iz içerisinde kalan aşınma parçacıklarında daha belirgin hale gelmektedir. Yukarıda verilen deney şartlarında en düşük sürtünmeyi gösteren kaplama olan MoN-at.%8Ag içeren kaplamada iz içerisinde 800 cm^{-1} ila 1000 cm^{-1} aralığında birkaç pikin bileşiminden oluşan tümsek şeklinde bir çıkıntı görülmektedir. Literatürde 865 cm^{-1} , 903 cm^{-1} ve 953 cm^{-1} dalga sayılarında gümüş molibdat olarak tanımlanan (Gulbinski vd., 2003; Gulbinski ve Suszko, 2006a; 2006b) yapıya ait piklere yüksek aşınma ve sürtünme görülen MoN-at.%24Ag kaplamada rastlanmaktadır. Bu kaplamada aşınma izi içerisindeki yapı α - MoO_3 ve gümüş molibdattan meydana gelmektedir.

Aşınma ve sürtünme açısından en başarılı kaplama olan MoN-at.%8 Ag kaplamada ise oluşan Raman kaymalarında hem iz içinde hem de iz dışında α - MoO_3 yapısıyla beraber gümüş molibdatlara ait piklerde rastlanmaktadır. Dü-

şük sürtünme ve aşınma oluşumuna neden olan bu yapının, oluşan MoO_3 ve gümüş molibdat yapılarının yumuşak faz olan Ag içerisine gömülmesi sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir. Yüksek Ag içeriğine sahip kaplamada iz içerisinde sadece gümüş molibdata ait bileşik bir pik görülmesine rağmen bu yapıda Ag'ün yumuşak olması ve kolay aşınması sonucunda iz içinde MoO_3 yapısına ait herhangi bir belirti görülmemektedir. Sonuç olarak katı yağlayıcı özelliğe sahip MoO_3 ve gümüş molibdatların bir arada bulunduğu yapıda sürtünme ve aşınmalar minimumdur.



Şekil 10. %8 Ag içerikli MoN-Ag kaplamada 5N yük-20cm/s hızda yapılan sürtünme aşınma deneyi sonucunda oluşan izlerdeki yapıların mikro-Raman incelemesi

Oksidatif aşınma, hızın yüksek olması durumunda baskın mekanizmadır. Düşük hızlarda ise adeziv aşınma baskındır (Navas vd., 2006). Aşınma sırasında kaplamadan koparak kenarda biriken aşınma kalıntılarının mikro-Raman kullanılarak incelenmesi sonucunda, kaplamalardan kopan parçacılarda MoO_3 yapısının baskın olduğu görülmektedir. MoO_3 katı yağlayıcı karaktere sahip olmasına karşın sertliğinin düşük olması (Barbosa vd. 2006) nedeniyle sürtünmenin etkisiyle kolaylıkla yüzeyde kopmakta bunun sonucu olarak da katısız MoN kaplamalarda sürtünme katsayısı değerleri artmaktadır. Az

miktarda Ag ilavesi ile karşıt malzeme aşınmalarında azalma meydana gelmiş, en düşük aşınma değeri MoN-at.%8 Ag içeren kaplamada elde edilmiştir. Yüksek Ag içeriğine sahip kaplamalarda (MoN+at.%24) karşıt malzemelerde hiçbir aşınma oluşmamasına rağmen kaplamalarda önemli derecede aşınma meydana gelmiştir. Burada etken mekanizma, yüksek Ag içeren kaplamalarda karşıt malzeme üzerine Ag'ün sıvanması sonucu yüksek Ag-Ag adezyonunun meydana gelmesidir.

Sonuçlar

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- MoN kaplamalara Ag ilavesi ile kaplamaların büyüme morfolojileri değişmiş, kolonsal yapıdan kolonsal olmayan yoğun bir yapıya geçiş olmuştur. Yapıya ilave edilen Ag'nin kaplama sırasında topaklanması sonucunda yüzey pürüzlülüklerinde artış meydana gelmiştir.
- Mo-N yapısına yumuşak Ag'nin ilavesi ile tane sınırlarında Ag'nin oluşturduğu yumuşak fazların bulunması nedeniyle kaplamaların sertlik değerleri azalmıştır. Özellikle yüksek Ag içeren kaplamaların sertlik değerleri, MoN-Ag kaplamalarda 13 GPa değerine kadar düşmüştür. En yüksek sertlik değeri, katısız MoN kaplamada meydana gelen farklı yönlendirmelerinde bir sonucu olarak 54GPa değerine çıkmıştır.
- Al_2O_3 karşıt malzeme kullanılarak tek yönlü sürtünme-aşınma deneyleri sonucunda yüksek sertlik değerlerine sahip kaplamalarda herhangi bir aşınma olmadığı görülmektedir. Bu deney grubunda yalnızca yüksek Ag içeren kaplamalarda (MoN-at. %24Ag) aşınma görülmektedir. Deney sırasında çizgisel hızın artmasıyla karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarları azalmaktadır.
- MoN yapısına at.%1.4Ag ilavesi ile karşıt malzeme aşınmalarında azalma meydana gelmiş, en düşük aşınma değeri MoN-at.%8 Ag içeren kaplamada elde edilmiştir.

Kaynaklar

- Barbosa, J., Cunha, L., Rebouta, L., Moura, C., Vaz F., Carvalho, S., Alves, E., Bourhis E. L., Goudeau, P., Riviere, J.P., (2006). Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio, *Thin Solid Films*, **494**, 201 – 206.
- Bowden, F.P. ve Tabor, D., (1954). *The friction and lubrication of solids*, Oxford University Press, Amen House, London.
- Endrino, J.L., Nainaparampil, J. J., Krzanowski, J.E., (2002). Microstructure and vacuum tribology of TiC–Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition, *Surface and Coatings Technology*, **157**, 95–101.
- Eryılmaz, O.L., (2001). Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Üretimi Ve Karakterizasyonu, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gulbinski, W., Suszko, T., Sienicki, W., Warcholinski, B., (2003). Tribological properties of silver- and copper- doped transition metal oxide coatings, *Wear*, **254**, 129-135.
- Gulbinski, W. ve Suszko, T., (2006a). Thin films of MoO₃–Ag₂O binary oxides– the high temperature lubricants, *Wear*, **261**, 867–873.
- Gulbinski, W. ve Suszko, T., (2006b). Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite-the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 1469–1476.
- Kazmanlı, M.K., (2000). Mo-N kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Liu, C.S., Zheng, Z.Y., Wu, D.W., Ye, M.S., Gao, P., Peng, Y.G., Fan, X.J., (2004). Sliding friction and wear properties of CNX/TiN composite films, *Tribology International*, **37**, 721–725.
- Mulligan, C.P., Gall, D., (2005). CrN–Ag self-lubricating hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1495 – 1500.
- Musil, J., Leipner, I., Kolega, M., (1999a). Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu–N films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 32-37.
- Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H., (1999b). ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology*, **120–121**, 179–183.
- Navas, C., Garcia, I., Ye, X., Damborenea, J., Celis J.P., (2006). Role of contact frequency on the wear rate of steel in discontinuous sliding contact conditions, *Wear*, **260**, 1096–1103.
- 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.
- Scardi, P., Leoni, M., Delhez R., (2004). Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review, *Journal of Applied Crystallography*, **37**, 381-390.
- Türütoğlu, T., Ürgen, M., Çakır, A. F., Öztürk A., (2004). Characterization of Mo₂N/Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 489-492.
- Ürgen, M., Eryılmaz, O.L., Çakır, A.F., Kayalı, E.S., Nilüfer, B., Işık, Y., (1997). Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique, *Surface and Coatings Technology*, **94/95**, 501-506.
- Zeman, P, Cerstvy, R, Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J., (2000). Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering A*, **289**, 1-2, 189-197.