



**MAGNETRON SICRATMA YÖNTEMİ İLE
BÜYÜTÜLEN MoS₂ FİMLERE UYGULANAN
TERMAL OKSİDASYON İŞLEMİNİN YAPISAL VE
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Özkan GÖZÜBÜYÜK

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Üyesi Hikmet ÇİÇEK**

2021

Her hakkı saklıdır.



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN MoS₂ FİMLERE
UYGULANAN TERMAL OKSİDASYON İŞLEMİNİN YAPISAL VE
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Özkan GÖZÜBÜYÜK

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Üyesi Hikmet ÇİÇEK

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2021

Her hakkı saklıdır

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

07 / 07 / 2021

Özkan GÖZÜBÜYÜK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAGNETRON SICIRATMA YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN MoS₂ FİMLERE UYGULANAN TERMAL OKSİDASYON İŞLEMİNİN YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Özkan GÖZÜBÜYÜK

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK

Bu çalışmanın amacı son yıllarda katı yağlayıcı olarak kullanımı oldukça yaygınlaşan MoS₂ filmlerin farklı sıcaklıklarda yapılan termal oksidasyonu ile oluşan yeni modifiye filmin yapısal, mekanik ve tribolojik değişimlerinin araştırılmasıdır. Bu yeni filmin MoS₂ filminden daha düşük sürtünme katsayılı, fazla gevrek olmayan, yüksek sertliğe, düşük aşınma hızına sahip olması amaçlanmıştır. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi (CFUBMS) kullanılarak söz konusu MoS₂ kaplamalar AISI D2 takım çeliği taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Dört farklı sıcaklıkta termal oksidasyonu yapılan MoS₂ filmlerin yapısal özellikleri XRD, SEM cihazları ile tribolojik özellikleri atmosfer ortamında Pin-on-disc aşınma testi ile ve mekanik özellikleri ise Vickers mikro sertlik test cihazıyla tespit edilmiştir. Termal oksidasyon sıcaklıklarının MoS₂ filmlerinin kimyasal kompozisyonunu etkilediğini ancak, film kalınlığında ise herhangi bir değişikliğe yol açmadığı belirlenmiştir. Numunelerin aşınma hızları oksidasyon sıcaklığına ve uygulanan yüke bağlı olarak farklılık gösterdiği, en düşük aşınma hızının 350 °C’de okside olan filmde 4 N yük uygulanmak suretiyle 1.97x10⁻⁸ mm³/Nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca en yüksek sertlik değeri 400 °C’de okside olan filmde 655 Vickers ve en düşük sürtünme katsayısının ise 350 °C’de okside olan filmde 1 N yükte $\mu= 0.005$ olduğu tespit edilmiştir.

2021, 75 Sayfa

Anahtar Kelimeler: MoS₂, Katı yağlayıcı, CFUBMS, Termal Oksidasyon, Triboloji

ABSTRACT

MS. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THERMAL OXIDATION TREATMENT APPLIED TO MoS₂ FILMS GROWN BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD ON STRUCTURAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Özkan GÖZÜBÜYÜK

Erzurum Technical University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

The purpose of this work is to investigate the structural, mechanical and tribological changes of the newly modified film formed by the thermal oxidation at different temperatures of MoS₂ films, which are widely used as solid lubricants in recent years. It is aimed that the new film has lower friction coefficient, less brittle, high hardness, low wear speed than MoS₂ film. The MoS₂ films were deposited on D2 tool steel substrates via using the closed field unbalanced magnetron sputtering system (CFUBMS). Structural analyzes of MoS₂ films were determined by XRD, SEM, tribological properties were investigated in atmospheric environment by Pin-on-disc wear test, and mechanical properties were obtained by Vickers microhardness test. Our results revealed that the wear speeds of the films differ depend on the oxidation temperature and load applied. The lowest wear speed was $1.97 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ by applying 4 N load at 350°C. Additionally, while the highest hardness of the film was observed with 655 Vickers at 400°C, the lowest coefficient of friction was recorded as $\mu = 0.005$ under 1N load in oxidized film at 350°C

2021, 75 page

Keywords: MoS₂, Solid lubricant, CFUMBS, Thermal oxidation, Tribology



TEŞEKKÜR

Tez alıŐmamn bütün aŐamalarında sonsuz desteği, ilgisi, önerisi, çabaları ve eleŐtirileriyle yol gösteren, katkıda bulunan daha iyi çalışmalar ortaya koymam için yoğun çalışma temposunda bana vakit ayırıp her türlü yardımda bulunan saygıdeğer danıŐmanım ve hocam sayın Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e en içten duygularıyla teŐekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan ve laboratuvar çalıŐmamda yardımını ve deneyimlerini aktaran Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOęLU'na teŐekkürlerimi sunarım.

Beni yetiŐtiren ve hayatım boyunca duaları ile bana destek olan kıymetli anneme hayatımın her aşamasında sonsuz yardımlarını gördüğüm değerli abim Zinnur GÖZÜBÜYÜK'e ve tüm geniş aileme Őükranlarımı sunarım. Ayrıca gösterdiği destek, sabır ve anlayıŐıyla her zaman yanımda olan değerli eŐim Tuęçe GÖZÜBÜYÜK'e teşekkür ederim.

Özkan GÖZÜBÜYÜK
Temmuz 2021

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ ve KURUMSAL TEMELLER	5
2.1. Oksit Kaplamalar.....	12
2.2. Katı Yağlayıcılar.....	14
2.3. MoS ₂ kaplamalar.....	20
2.3.1 MoS ₂ 'nin yapısı ve özellikleri.....	20
2.3.2. MoS ₂ 'nin kullanım alanları.....	22
2.4. Oksit katı yağlayıcılar.....	23
2.5. Yüzey Kaplama Yöntemleri.....	25
2.5.1. Buhar fazında kaplama yöntemleri.....	27
2.5.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	28
2.5.3. Sıçratma ile PVD.....	31
2.5.4. Manyetik alanda sıçratma.....	33
2.5.5. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma.....	34
2.5.6 Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma.....	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM	38
3.1. Materyal.....	38
3.2. MoS ₂ Filmlerin Termal Oksidasyonu.....	41
3.3.Yapısal Özelliklerin Analizi.....	42
3.3.1.XRD analizleri.....	43
3.4. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	45
3.5. Tribolojik özelliklerin belirlenmesi.....	45
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	48
4.1. Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	48

4.2. Filmlerin Mekanik Özellikleri	54
4.3. Filmin Tribolojik Özellikleri.....	55
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	70



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Akım Birimi, Amper
°C	Santigrat derece
D	XRD’de paralel düzlemler arasındaki mesafe
HV	Vickers sertlik birimi
K	Kelvin
Pa	Basınç birimi, Pascal
RPM	Bir Dakikada Atılan Devir Sayısı
V	Gerilim birimi, Volt
μ	Sürtünme katsayısı
μm	Mikrometre
θ	XRD’de gelen ışın ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
λ	X ışını dalga boyu

Kisaltmalar

CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
XRD	X Işını Kırınımı Ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bazı oksitlerin elektronegatifite ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki	14
Şekil 2.2. Tribolojik kaplamaların ve katı yağlayıcının tarihsel gelişimi	15
Şekil 2.3. (a) MIRI cihazının JWST üzerindeki filtre tekerleği grubu; (b) Filtre çarkı tertibatında kullanılan yatak; (c) Yatakta yer alan MoS ₂ kaplamalı rulman yatağı	18
Şekil 2.4. İki kat kükürt atomu (sarı) arasına sıkıştırılmış bir molibden atomu (mavi) tabakasını gösteren tek tabakalı MoS ₂ ' nin kristal yapısı	22
Şekil 2.5. MoO ₃ 'ün kristal yapısı: sırasıyla ab ve bc düzlemlerinden bakıldığında (a) birim hücre, (b) köşeye bağlı ve (c) kenar paylaşılan oktahedral. (d) 2x1x2 supercell içinde bir hidrojen atomu (yeşil top) içeren H katmanlı MoO ₃ 'ün kristal yapısı.....	25
Şekil 2.6. Yüzey Kaplama Yöntemi Seçimi	26
Şekil 2.7. Vakum biriktirme teknikleri araştırması.....	27
Şekil 2.8. PVD işleme teknikleri (Mattox 1998).	28
Şekil 2.9. Fiziksel buhar fazında kaplama prosesi.....	29
Şekil 2.10. İnce film büyüme morfolojisinde birikimi (a) Çekirdek oluşumu (b) Kristal büyüme, (c) Oluşan Çekirdeklerin bir araya gelmesi, (d) Oluşan bu çekirdeklerin birleşerek devamiyeti olan film oluşturması ve (e) Bu film katmanının artması.	30
Şekil 2.11. Sıçratma sisteminin şematik gösterimi.	32
Şekil 2.12. Sıçratma Prosesinin Şematik Gösterimi.	32
Şekil 2.13. Magnetron sıçratma yönteminin şematik gösterimi	34
Şekil 2.14. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alan sıçratma metodundaki plazma oluşumu.....	35
Şekil 2.15. Çoklu dengelenmemiş magnetron düzenleri	36
Şekil 2.16. Kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma(Dört Magnetrona sahip) CFUBMS	37
Şekil 3.1. Parlatma işlemi yapılmış taban malzeme örnekleri.....	39
Şekil 3.2. Zımparalama ve Parlatma Cihazı.....	39
Şekil 3.3. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi.....	40
Şekil 3.4. Vakum ve gaz kontrollü ısı işlem fırını	41

Şekil 3.5. Termal oksidasyon süre ve sıcaklıkları.....	42
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskopları FEG-250 SEM-EDA.....	43
Şekil 3.7. XRD cihazı ve sisteminin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.8. Bragg yasası, X ışınlarının atomik düzleme kırınımı	44
Şekil 3.9. Mikro sertlik cihazı.....	45
Şekil 3.10. Tribometre test cihazı	46
Şekil 3.11. 3D yüzey profilometre analizlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü	47
Şekil 4.1. AISI D2 taban malzemeler üzerine büyütülmüş MoS ₂ filmler.....	48
Şekil 4.2. İşlemsiz ve dört farklı sıcaklıkta termal oksidasyon işlemine tabi tutulan MoS ₂ filmlerin XRD grafikleri.....	48
Şekil 4.3. 250 °C sıcaklıklarda termal oksidasyona işleme tabi tutulan MoS ₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri	50
Şekil 4.4. 300 °C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan MoS ₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri	51
Şekil 4.5. 350 °C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan MoS ₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri	51
Şekil 4.6. 400 °C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan MoS ₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri	52
Şekil 4.7. D2 çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların sırası ile 1N Yük altında 250-300-350-400 °C deki sürtünme katsayısı (CoF) değerleri.....	56
Şekil 4.8. D2 çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların sırası ile 4N Yük altında 250-300-350-400 °C deki sürtünme katsayısı (CoF) değerleri.	57
Şekil 4.9. D2 takım çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri	61
Şekil 4.10. D2 takım çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.....	61
Şekil 4.11. D2 Takım çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.....	62
Şekil 4.12. D2 Takım çeliği üzerine büyütülen MoS ₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. En çok kullanılan katı yağlayıcıların bazı özellikleri.	3
Çizelge 2. 1. Sert ve Yumuşak kaplamaların sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2. 2. Sürtünme katsayısının iyonik potansiyel ile olan ilişkisi	13
Çizelge 2.3. Katı yağlayıcı sınıfları.	15
Çizelge 2.4. Bazı sürtünme katsayıları ile katı yağlayıcılar.....	16
Çizelge 2.5. Tribolojik uygulamalarda kullanılan katı ve sıvı yağlayıcıların kullanımlarına göre karşılaştırılması	17
Çizelge 2.6. MoS ₂ 'nin karakteristik özellikleri.	21
Çizelge 2.7. PVD Metodunun Temel Uygulama Alanları.....	31
Çizelge 3.1. AISI D2 takım çeliğinin (%at.) kimyasal bileşimleri	38
Çizelge 3.2. MoS ₂ kaplamalar için belirlenen kaplama parametreleri.....	40
Çizelge 3. 3. Aşınma parametreleri.....	46
Çizelge 4.1. MoS ₂ filminin ve Termal oksidasyon yapılan MoS ₂ filmlerin Enerji Dağılım Spektroskopisi.....	53
Çizelge 4.2. MoS ₂ filmlerin termal oksidasyon sonrası mikro sertlik değerleri.....	54
Çizelge 4. 3. MoS ₂ kaplamaların termal oksidasyon sonrası hesaplanan aşınma hızları	65

1. GİRİŞ

Dünyada yapılan araştırmalar elde edilen enerjinin üçte birlik kısmının sürtünme ile kaybolduğunu ortaya koymuş ve bu olayın ekonomik olarak azımsanmayacak kayıplara yol açtığı tespit etmiştir. Bu sebeple sanayileşmiş toplumlarda mühendislik malzemelerinin sürtünme ve aşınmasını kontrol etme veya azaltma zorunluluğu da giderek artmaktadır (Carvalho 2001). Artan aşınmaların ciddi oranda malzeme kaybına ve malzemelerin mekanik performansının azalmasına neden olmaktadır. Bu olay makina sistemlerinin güvenilirlik ve ömür koşullarının daha dar toleranslara sokulması, aşınmanın sınırlandırılmasını ve kontrol altında tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Aşınmanı herhangi bir şekilde azaltılması ile enerji kaybının önüne geçilerek, önemli oranda bir tasarrufun sağlanacağı mümkündür (Stachwiak and Batchelor 1993). Birbirileri ile izafi kayma veya yuvarlanma hareketi yapan iki yüzey arasında sürtünme, aşınma ve yağlama konuları ve aralarındaki ilişkiyi inceleyen bilim dalı kurulmuştur. 1967’de *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD) komitesi tarafından Yunanca kayma anlamına gelen tribos’tan türetilen Triboloji” veya “Triboteknik” olarak adlandırılan bu bilim tanımlanmıştır.

Tribolojinin kronolojisinde, tekerlek keşfedilmeden önce ağır yükler silindir haline getirilmiş üzeri ıslatılan kalaslar kullanılarak farklı yerlere götürülebilmştir, bu şekilde sürtünmeyi ve aşınmayı önlemek için bir başlangıç yapmıştır. Sümerler tarafından tekerleğin icadıyla birlikte gözlenen sürtünme ve aşınmanın azaltılması için araştırmaların yapılması tribolojiye ait ilk örneklerden sayılabilir. İnsanlık dönел elemanların yataklarındaki aşınma problemleriyle Orta çağda tanışmış ve bu konuda bilinen ilk sistematik araştırmayı Leonardo da Vinci tarafında yapılmış ve küçük sürtünme dirençli yatak konstrüksiyonu ve alaşımları için belirlenen prensipler halen uygulanmaktadır. Yine aynı yıllarda İstanbul’un fethinde gemilerin Haliç’e indirilmesinde de tribolojik sistemler kullanılmıştır.

Sürtünme, birbirleriyle bağlantılı olan izafi kayma ve yuvarlanma hareketi yapan iki yüzey arasındaki harekete göstermiş oldukları dirençtir. Birçok durumda sürtünmenin sayısal değeri çok küçük olmasına rağmen, pratikte daima mevcuttur. Birbirine göre izafi hareket yapan ve sürtünme gibi faktörlerle yüzeylerden parça ayrılması veya bu

1. GİRİŞ

yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesi olarak tanımlanır. Yağlama ise birbirleriyle bağlantılı hareketli yüzeylerde sürtünmeleri azaltıp, aşınmaları en aza indirerek ömürlerini uzatmak için kullanılan bir işlemdir. Bu konu ilk kez Reynolds tarafından ele alınmış, daha sonraları Beauchamp Tower tarafından 1880’li yıllarda yürütülen çalışmalar ile günümüz modern yağ ve yağlama mühendisliğinin temeli oluşturulmuştur. Bu kapsamda yağlayıcılar Makina elemanlarının hareketli yüzeylerin bir yağlayıcı ilavesiyle;

- Temas eden yüzeylerin yatak ve benzeri elemanların arasındaki sürtünmeyi ve aşınmayı azaltmada,
- Yeterli yağlama ile fonksiyon yüzeylerine yabancı madde girişini önlemede,
- Korozyon ve paslanmaya karşı koruyucu olmada,
- Hidrostatik güç aktarımında mekanik enerji aktarmada ve bazı durumlarda yalıtkan görevi yapmakta,
- Sürtünmeden dolayı yükselen sıcaklık değerlerini istenilen sınırlar içerisinde tutmak ve oluşan ısıyı yatak bölgesinden uzaklaştırmada kullanılırlar. (Bhushan and Gupta 1991; Mihoshi 1998; Hutter et al. 2001).

Yağlayıcılar katı, sıvı veya gaz halinde olabilirler. Yağlayıcı ile yüzey arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimler sürtünme ve aşınma, adezyon mekanizması ve yüzey pürüzlülüğünün rolü uygun değer performans ve güvenilirlik için çok iyi anlaşılmalıdır. Birbirleriyle bağlantılı parçaların doğrudan doğruya sürtünmelerini önlemede en etkin yöntem şüphesiz yağlamadır. Yağlamanın asıl amacı sürtünmeleri azaltıp, makina parçalarının ömrünü uzatarak maksimum performansı sağlamaktır. Ancak yağlamada kullanılan sıvı yağlayıcılar günümüz modern teknolojinin ihtiyaçlarını, özellikle uzay çalışmalarında ve vakum ortamında çalışan makine elemanlarında tam olarak karşılayamamaktadır.

Sıvı yağlayıcılara alternatif olabilecek katı yağlayıcılar, ekstra bir yağlayıcıya ihtiyaç duymadan yağlama özelliklerini doğrudan bünyesinde barındıran ve temas halindeki makina parçalarında düşük sürtünme ve aşınma oluşturabilen maddelerdir. Bu bağlamda en çok MoS₂, PTFE, Grafit, katı yağlayıcı olarak kullanılır. En yaygın kullanılan katı yağlayıcıların bazı özellikleri Çizelge 1. 1.’de gösterilmektedir.

1. GİRİŞ

Çizelge 1. 1. En çok kullanılan katı yağlayıcıların bazı özellikleri (Baran 2007).

Malzeme	Uygun Kullanım Sıcaklıkları (°C)				Ortalama Sürtünme Katsayısı	
	Min. Hava	Min. Azot Veya Vakum	Max. Hava	Max. Azot veya vakum	Hava	Azot veya vakum
MoS ₂	-240	-240	370	820	0,10-0,25	0,05-0,10
Grafit	-240	-	540	Vakumda karasız	0,10-0,30	0,02-0,45
PTFE	-70	-70	290	290	0,02-0,15	0,02-0,15
BaF ₂ -CaF ₂	430	430	820	820	0,10-0,25 t>540 °C 0,25-0,40 t<540 °C	Hava ile aynı

Katı yağlayıcılar arasında MoS₂ ve grafit kafes tabakalı olup, en önemli inorganik katı yağlayıcılardır. Bu materyaller tabakaların içindeki atomlar arasında güçlü kovalent veya iyonik bağlar tarafından, tabakaların arasında ise nispeten zayıf Van der Waals bağları ile karakterize edilirler. Zayıf Van der Waals bağları tabakaların birbiri üzerinde kolaylıkla kaymasını sağlar.

Elektroteknikte ve yataklama da çok geniş kullanım alanı bulan grafit kayma yüzeyindeki yağlayıcının su buharını absorbe etmesi özelliğinden dolayı nem veya su buharının olduğu durumlarda çok etkin bir yağlayıcıdır. Ancak vakumlu veya az nemli ortamlarda iyi olmayan sürtünme özelliği gösterebilmektedir. Molibden Disülfür (MoS₂) su buharı adsorbsiyonunu gerektirmez ve bu özelliğinden dolayı çoğunlukla vakum ortamında ve uzay çalışmalarında kullanılırlar. Aya iniş yapan ilk araçta bulunan taş toplama manipülatörünün mafsal yatakları fenol reçinesine emdirilmiş MoS₂ burçlarına sahipti ve bunlar -157°C da herhangi bir arıza göstermeden fonksiyonlarını yerine getirmişlerdir. En yaygın kullanılan organik katı yağlayıcı ise PTFE (Polytetrafluoroethylene) dir. PTFE yapışmayan kaplamalardan olup, ara ve son kaplama olmak üzere iki kat tabakadan oluşmaktadır. Bu kaplamalar 290 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Düşük sürtünme katsayısından dolayı aşınma ve kimyasal dirence sahip bir malzemedir. PTFE'nin kimyasal tepkime vermeye yatkın olmaması, onu kimya ve gıda sanayinde cazip hale getirmiştir. Isıtma merkezleri ve uzay çalışmaları gibi yüksek sıcaklığa maruz uygulamalar için ise yeni seramik tabanlı katı

1. GİRİŞ

yağlayıcılar geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi kalsiyum floridbaryum florid ötektiğidir ve 800°C üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir (Kreith 2000).

Bu çalışmada AISI D2 çeliği üzerine Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering - CFUMS) tekniği kullanarak biriktirilmiş. MoS₂ filmleri 250°C, 300°C, 350°C, 400°C ve 60 dk sürede sabit debili oksijen atmosferi altında oksitlenmesi ile oluşan kaplamanın yapısal ve tribolojik özellikleri araştırılmıştır. Film yapısı ve kalınlığının saptanmasında taramalı elektron mikroskop (SEM), EDS, kristalografik yönelmenin araştırılmasında X ışını kırınım ölçer (XRD), 3D yüzey profilometre, mekanik özellikleri Mikro sertlik cihazı ile tribolojik özellikleri ise pin-on-disk aşınma cihazı kullanılarak incelenmiştir. Termal oksidasyonu yapılan MoS₂ filmlerden beklenen düşük sürtünmeli, gevrek olmayan, fakat yüksek sertlikte, iyi adezyona sahip, kusur miktarı asgari düzeyde yoğun bir film yapısı sunmasıdır. Elde edilen MoS₂ filmlere farklı sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon işlemi çalışmamızın ayırıcı özelliğidir bu sayede filmin yapısal ve tribolojik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır. Modifiye edilmiş bu yeni filmin özellikle vakumlu ortamlarda etkin çalışma yeteneği MoS₂ havacılık ve uzay uygulamalarında aranılan bir yağlayıcı durumuna gelmesini destekler niteliktedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ ve KURUMSAL TEMELLER

Wahl et al .(1997) toz halinde $CuMoO_4$ ve CuO oksit tozlarını kullanan grup daha sonra Cu ve Mo kaplamalar yapıp, ürettikleri kaplamaların yüksek sıcaklıkta oksitleyerek aşınma deneyleri yapmışlardır. İyon destekli kaplama yöntemi ile alumina taban malzeme üzerine yaptıkları Cu-Mo kaplamaları 25 ila 650°C sıcaklık aralığında aşınma deneyleri yapmış, arttan sıcaklıkla beraber $CuMoO_4$ ve MoO_3 oluştuğunu, buna bağlı olarakta sürtünme katsayısı değerlerinin 0,5 'ten 0,2 değerine kadar indiğini tespit etmişlerdir. Bu düşüşün nedenini ise Wahl oluşan oksitlerde sünek gevrek geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda malzemede meydana gelen yumuşamalar olduğunu savunmuştur.

Teer et al. (1997), yaptıkları çalışmalarında kullandıkları standart (CFUBMS-Kapalı Alan Dengesiz Magnetron Sıçratma) donanımıyla DC magnetron sıçratmayla MoS_2/Ti kaplamaları, AISI M42 takım çeliği matrisler üzerinde biriktirmişlerdir. Kaplamaların niteliğini ortaya konulması ve analizleri; 100 N yüklemde ve dakikada 150 mm doğrusal hızla karşılıklı aşınma testleriyle, aşınma izi 2 mm, pin-on-disc aşınma testleri 10 N, 40 N ve 80 N yüklemeler yapılmıştır. Saf yüksek yoğunluklu MoS_2 kaplamalarla iyi yapışma ve aşınma direnci elde edilmiş olup, 100 N yüklemde 0.02 civarında düşük sürtünme katsayısı ve düşük aşınma hızları elde edilmiştir. Molibden disülfüre (MoS_2) Ti ilave edilmesi, kaplama sertlik değerinin 400 HV değeri üzerine çıkmasıyla sonuçlanmıştır. Böylece kaplamanın yüksek nem durumunda yüksek sürtünme ve daha az ömür problemi, önemli bir oranda azaltılması sağlanmıştır.

M. Suziki (1998) farklı sıçratma metotları ile 45 mm çapında ve 8 mm kalınlığındaki silindirik numuneleri MoS_2 ile kaplamıştır. Bu numuneleri ayrı ayrı vakum, nitrojen ve kuru hava ortamlarında hem pim-disk hem de roll-slide test cihazlarında aşınma deneylerine tabi tutmuştur. Bu deneylerde pim-disk için 0,5 m/s kayma hızı ve 10 N yük, roll-slide düzeneği için ise 0,5 m/s kayma hızı ve 150 N yük uygulamıştır. Paslanmaz çelikten üretilen silindir ve pim numunelerin MoS_2 kaplama kalınlıkları 0,7 – 1, 1 μm arasındadır. Sonuç olarak MoS_2 'ün farklı oranlarda oluşturulan oranların ve sıçratma tekniklerinin aşınma ömrünü değiştirdiğini, aynı şartlarda nitrojenin kuru hava ve vakum durumuna göre aşınma ömrünün daha uzun olduğunu ve buna göre, 1,78/1,82 Mo/S oranına ve 0,6 μm kalınlığına sahip numunenin roll-slide düzeneğinde pim-disk

2. KAYNAK ÖZETLERİ

düzeneğine göre daha yüksek aşınma ömrüne sahip olduğunu ve diğer numunelerde belirgin farkların olmadığını belirlemiştir.

Lugscheider et al. (2000), Fiziksel Buhar Biriktirme ile kaplamış oldukları tungsten oksit ve vanadyum oksit kaplamalarının tribolojik özelliklerini, yüksek sıcaklıklarda oluşan fazları ve faz stabilitelelerini incelemiştir. Araştırmacıların oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri sürtünme deneylerinde oksit kaplamaların sürtünme temel prensibinin abrazyon veya adezyonu azaltmak olduğunu ve yüksek sıcaklık uygulamaları içinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Miyoshi (2000), yaptığı çalışmada, manyetik alan sıçratma yöntemiyle AISI 440C çeliği yüzeyine kaplanan MoS_2 için, sürtünme katsayılarının kaplama yapılan ortam şartlarına göre farklılık gösterdiğini azot ortamında 0,015, hava ortamında 0,1, vakum ortamında ise 0,070, değerlerine sahip olduğunu hesaplamıştır.

Gulbinski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada MoO_3 ve V_2O_5 kaplamalarla birlikte $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$, Cu, V_2O_5 Ag- V_2O_5 kaplamaların sürtünme özelliklerini 100-700°C sıcaklıklar arasında incelemiştir. Tespit ettikleri en düşük sürtünme katsayısı değerinin 450-650°C sıcaklıklar arasında Ag_2MoO_4 ve vanadyum oksit bronzunda elde edildiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca ısıtma ve soğutma ile yapılan sürtünme ve aşınma deneylerinde en başarılı sonuçların, gümüş ilave edilmiş MoO_3 kaplamada tespit etmiştir. Buna göre gümüşün, molibden oksit sistemi içerisine girmesi ötektik sıcaklığının düşmesine ve buna bağlı olarak meydana gelen yumuşamanın sürtünme katsayısı değerlerini azalttığını tespit etmişlerdir (Gulbinski et al.2003)

Bülbül (2002), yaptığı çalışmada; 440C, 52100 ve D2 çelik taban malzemeleri, kapalı dengesiz manyetik alanda sıçratma ile darbeli-DC güç kaynağı kullanarak, (MoS_2 -Ti) film tabakaları oluşturulmuştur. Film tabakalarının yapısal, tribolojik ve mekanik özellikleri (X-ışını) kırınım ölçer, optik ve taramalı elektron mikroskop, enerji dağılım spektrometresi, pin-on-disc aşınma cihazı ve mikro sertlik cihazı kullanarak araştırmıştır. Molibden disülfür ve titanyum (MoS_2 -Ti) kompozit film tabakalarının, literatürlerde belirtilen saf MoS_2 film tabakalarına göre çok daha iyi tribolojik özellikler ve düşük sürtünme katsayıları elde edilmiştir.

Arslan (2003), çalışmasında MoS₂ katı yağlayıcının tribolojik özellikleri, MoS₂ ve Ti kompozit filmlerinin farklı taban malzemeler üzerine magnetron sıçratma yöntemiyle iyileştirilmiştir. Film tabakalarının yapısal, tribolojik ve mekanik özelliklerini etkileyecek olan kaplama parametreleri 9 farklı seviyede belirlemiştir. MoS₂ ve Ti kompozit filminin yapısal özellikleri XRD ve SEM yardımıyla normal hava ve azot ortamlarındaki tribolojik özellikleri de aşınma testiyle ve mekanik özellikleri de Vickers mikrosertlik cihazı vasıtasıyla belirlemiştir. Üretilen MoS₂-Ti kompozit filmlerinin kimyasal bileşiminin farklı sıçratma parametreleriyle gözle görülür miktarlarda etkilendiği belirlenmiştir. Üretilen filmlerin tamamıyla amorf ya da tamamıyla kristal mikro yapıya sahip olmadığı belirlenmiştir. Yani bu filmler yarı kristal yarı amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. MoS₂'ün kristal yapıda olduğu ve 2 farklı düzlemin kısmen oluştuğu gözlemlenmiştir. Kimyasal kompozisyonun Titanyum miktarı artışında sürtünme katsayısının az miktarlarda da olsa arttığını, fakat aşınma hızlarında bir düşüş tespit edildiği vurgulanmaktadır. Molibden disülfür'ün titanyum oranına göre ince filmlerinde neme karşı hassasiyetinin azaldığını ve azotlu ortamda ise filmlerinin dayanımı arttığı gözlenmiştir.

Donnet ve Erdemir (2004). Yapmış oldukları çalışmada farklı katı yağlayıcıların oksit katı yağlayıcılar ile kullanımında yeni ürünlerin katı yağlayıcı olarak kullanılabileceğini ve yağlamanın devamlı olacağını belirtmişlerdir.

Yang et al. (2006). Mo ilavesi ile elde edilen TiMoN kaplamaların aşınma özelliklerini Mo içeriğine bağlı olarak incelemişlerdir. TiMoN kaplamaların aşınma hızını TiN kaplamanın aşınma hızının %2,5'inin altına düşürür. Ayrıca TiN kaplamalara nazaran çok daha yüksek olduğunu ve aşınma hızı açısından 25 ila 40 kat daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Bunun nedeninin daha iyi yağlayıcı özelliğine sahip molibden trioksit (MoO₃) yapısının oluşumuna bağlamışlardır.

Baran (2007). Çalışmasında magnetron sıçratma yöntemiyle MoS₂-Niobium kompozit filmleri üretmiş ve tribolojik özellikleri, farklı tribotestler yardımıyla farklı ortamlarda incelemiştir. Kompozit filmin yapısal ve mekanik özelliklerini EDS, SEM, XRD ve mikro sertlik test analizleriyle belirlemiştir. MoS₂ filmleri için kayma olayının en kolay olduğu bazal düzlemi belirlemiştir. Ayrıca neme duyarlı olan NbS₂ fazını elde

2. KAYNAK ÖZETLERİ

ederek çizik testleri yardımıyla da ilk bin tekerrür sonucunda sürtünme katsayısında artış olurken, daha sonraki bin tekerrürden sonra sürtünme katsayısının azaldığını vurgulamıştır.

Ilie vd. (2007), oda sıcaklığında silikon taban malzeme üzerine MoS₂/metal (Ti, Mo) filmleri magnetron sıçratma ile kaplamışlardır. MoS₂/metal (Ti, Mo) kaplamaların tribolojik özelliklerini, nemli ve normal ortamlar için pin-on-disc tribometre cihazı kullanılarak araştırmışlardır. Yapılan testlerde 10 mm çapında çelik, 1 N yükleme ve 0,2 m/s kayma hızında gerçekleşmiştir. Sürtünme katsayısının normal ortamda, 1 N yüklemede ve 0,2 m/s kayma hızında, saf MoS₂ 36000 çevrimdeki değişimini olup, 0.05 sürtünme katsayısını elde etmiştir. Ayrıca MoS₂'e Ti eklemesiyle ortalama sürtünme katsayısı 0.03'e düşürmüştür.

Vadiraj et al. (2011), pin-on-disc tribometre cihazı kullanarak MoS₂, grafit, TiO₂ ve borik asit' nin aşınma ve sürtünme davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan analizlerde MoS₂ ve grafitin, diğer yağlayıcılara göre %30-50 az aşındığını, artan devirlerde MoS₂ ve grafitin sınır yağlama durumunda yüzeylere daha iyi tutunduğunu böylece daha az sürtünme katsayılarına sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhu vd. (2012), AISI1045 malzemesi üzerine kaplanan MoS₂ filmlerinin nanoindentasyon test cihazı ile belirlemişlerdir. 1.5 GPa olarak MoS₂ filmlerin sertliğini ölçmüşlerdir. Ara tabaka olmaksızın kaplanan MoS₂ filmlerin 0.790 GPa ile 3.797 GPa arasında sertliklerinin değiştiği belirlenmiştir.

Vierneusel et al. (2013) MoS₂ katı yağlayıcıların oksijen ve su buharı bulunmayan ortamlar için çok uygun bir katı yağlayıcı olduğunu belirtmiştir. Nemli havanın aşınmayı arttırdığı ve sürtünme katsayısını yükselttiği belirlenmiştir. Çalışmalarında değişen çevre koşullarına karşın MoS₂ filmlerin neme karşı direncini daha da arttırmak istemişlerdir. Kaplama parametreleri örneğin; voltaj, sıcaklık, argon gazı basıncı hedef ve numune mesafesi gibi özellikler değiştirilerek optimum parametreler araştırılmıştır. Bu parametre değişimleri biriktirme işlemleri ve MoS₂ filmlerin özellikleri arasında bir ilişki belirlenmesini sağlamaktadır. Oda şartlarında ve vakum ortamında aşınma deneyleri yapılmış. Sertlik, elastisite modülü ve kalıntı gerilmeler gibi mekanik özellikler

belirlenmiştir. Çalışmaları sonucunda filmlerde ki kalıntı gerilme durumu ve sertlik elastisite modülü oranlarının oda şartlarındaki ve vakum ortamlarında ki tribolojik performansları çok önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Biriktirme parametreleri ve film özellikleri arasındaki ilişki incelendiğinde bazal düzlemlerin aşınma direncini yükselttiği belirlenmiştir. Fakat ani yüklerde ve bir noktadan yüklenme durumlarında kaplamanın çatlamasına ve kırılmasına neden olduğunu mikro yapısal analizler sonucu gözlemlenmiştir.

Gao et al. (2015), radyo frekansı yöntemi ile elde edilmiş MoS₂ filmleri, Çin Shenzhou-7 insanlı uzay gemisini uzay ortamı oluşturma cihazı (Space Environment Exposure Device: SEED) ile 43,5 saat süreyle gerçek olarak oluşturulan alçak dünya yörüngesine maruz bırakmışlardır. Bu sürede film tabakalarının bileşimi, morfolojisi, faz yapısı ve sürtünme özellikleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı alan emisyonu elektron mikroskopu (FESEM), X-İŞİNİ enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) ve disk üzerinde bilye tribometresi kullanılarak incelemiştir. Çalışmada AISI 440C çelik parçalar alt taş olarak kullanılmış ve XRD ve EDS sonuçları, depolanmış MoS₂ filmlerinin MoS_xO_y faz yapısı ile karakterize edildiğini edindiği belirlemiştir. Burada x ve y değerleri sırasıyla -0,65 ve 1,24 olarak belirlenmiş, XPS analizi, uzay atomik oksijen saldırısı nedeniyle, film yüzeyinin daha yüksek oksijen konsantrasyonu ile MoO₃ ve Mo(S_xO_y) katmanının oksitlendiğini, kısmi kükürt ün ise kaybolduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, Etkilenen derinlik, oksidasyon tabakasının koruyucu işlevi nedeniyle yüzey tabakası içinde sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak, sürtünme katsayısı, kayma sürtünmesinin ilk aşamasında sadece çok az bir artış göstermiştir.

Colas et al. (2015), MoS₂, vakum uygulamaları için iyi bilinen yağlayıcı olmasına rağmen endüstriyel uygulamalarda, düşük sürtünme ve uzun aşınma ömrü elde etmede kirlenmenin rolü literatürlerde bazı çelişkiler olduğu için belirsizliğini korumaktadır. Çok yüksek vakumda yapılan önceki bir çalışmada, kayan bir makro temasta, düşük sürtünmenin temelini, 3. gövde tabakasının oluşumundan, hapsolmesinden ve temas içinde plastik olarak akma kabiliyetinden kaynaklandığını malzemenin kimyasal element bileşiminin ve iç kaplama kirleticilerinin homojenleştiğini göstermiştir. Bu homojenleştirmeyi incelemek ve sürtünme altında moleküler düzeyde kimyasal bir

yeniden düzenlemenin meydana gelip gelmediğini doğrulamak için Uçuş Süresi İkincil İyon Kütle Spektroskopisi analizleri yapılır. Sürtünme altında moleküler düzeyde kimyasal yeniden düzenleme meydana geldiğini doğrulamak ve bu homojenizasyonu incelemek için farklı kütledeki iyonları ayırmakta kullanılan Tayf Ölçüm Yöntemi analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, Fiziksel Buhar Birikimi ile yapılan MoS₂ kaplamanın bir “MoS₂” değil, karmaşık bir Mo_xS_yO_z yapısı olduğunu vurgulamışlardır. İkinci olarak, malzemenin dâhili kirleticilerle kimyasal olarak yeniden düzenlenmesinin çok yüksek vakumda etkili bir şekilde gerçekleştiğini ve benzersiz bir MoS_xO_y fazının oluşumuna yol açtığını belirlemişlerdir.

Huang et al. (2016) MoS₂ filmi saçtırtma yöntemi ile farklı sürelerde kaplanmış daha sonra sülfür tozları ile büyütme sonrası ısıl işlem uygulanmıştır (Huang et al. 2016). Bu çalışmada MoS₂ filmlerinde 20 cm²'nin üzerinde büyüme alanı sağlanmış ve katman katman büyümenin kontrol edilebilirliği gösterilmiştir. Katmanlı MoS₂'nin yüksek kristallliği Raman, foto-lüminesans (PL) ve transmisyon elektron mikroskopi (TEM) analizleri ile gösterilmiştir. Kaplama sıcaklığı ve tavlama ortamının film kalitesinde önemli bir rol oynadığı bulunmuştur.

Zhang et al.(2018) farklı kalınlıktaki NbN-MoS₂ çok katmanlı filmleri magnetron sıçratma yöntemiyle sentezlemişlerdir. MoS₂ filminin mekanik ve tribolojik özelliklerini XRD, SEM, HRTEM (yüksek çözünürlüklü transmisyon mikroskobu) yardımıyla incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda NbN- MoS₂ çok katmanlı ince filmlerin NbN fazının (111) oryantasyonunda oluştuğunu belirtilmiştir. MoS₂ ince film kalınlığı arttıkça, NbN fazının kristalleşmesi belirli bir süre iyileşir ve daha sonra kristalleşme özelliği azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sertlik ve elastisite modülü en başta artarken sonradan tekrar azalma eğiliminde olduğu vurgulanmıştır. MoS₂ kalınlığı 0. 8 mikrometre olduğunda NbN-MoS₂ filminde sertlik ve elastiklik modülünün arttığını göstermektedir. NbN-MoS₂ filmler maksimum sertliği 30. 4 GPa ve elastiklik modülü 431 GPa 'a kadar ulaşmaktadır. Aynı koşullar altında üretilen NbN filmlerin sertliği 22. 8 GPa bulunurken elastiklik modülü ise 354 GPa değerlerinde kalmıştır. NbN- MoS₂ çok katmanlı filmlerin sürtünmeye katsayısı aynı şartlarda üretilen NbN filmlerine göre çok daha düşük olup 0,2-0,3 Aralığında bir değer almıştır

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Wang et al. (2018), çelik malzeme üzerine MoS₂ dengesiz magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak yapılan kaplamaların bilyelere(Cu) karşı sürtünme katsayıları ve aşınma hızlar belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda Ti/MoS₂ kaplamaların sürtünme katsayıları 0.10 ve aşınma hızları ise 1.23x10⁻⁶ mm³/Nm olarak ölçülmüştür. MoS₂ kaplamalarda sürtünme katsayısı 0.17 ve 0 aşınma hızı 45x10⁻⁶ mm³/Nm olduğu belirlenmiştir.

Daha yumuşak bir taban malzeme üzerine kaplanmış sert tabakalar, taban malzeme yüzeyini sert parçacıklardan çizilmeye karşı korumaktadır. Bu sebeple, sert kaplamalar özellikle abrasif veya erozif aşınma içeren uygulamalarda yarar sağlamaktadır. Kesici takımlar üzerine kaplanan seramik kaplamalar en başarılı uygulamalardır. Bu kaplamalar yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve abrazif aşınmaya karşı iyi koruma sağlarlar. Böylece takımların ömrü 10 kat veya daha fazla iyileştirilebilir. Fakat nispetten yumuşak taban malzemeler üzerine kaplanan sert seramik kaplamalar, kaplama ve taban malzeme arasında yüksek gerilmelere sebep olurlar. Kaplama sıcaklığı, çalışma sıcaklığından daha yüksek olursa genellikle iç gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler genellikle bası gerilmeleridir, bu nedenle aşınma ve yorulmaya karşı faydalı olabilirler (Holmberg and Matthews 1994).

Taban olarak kullanılan malzemenin sertliği ve kimyası üzerine yapılacak olan kaplamanın sertliğine etkisi oldukça fazladır. Yumuşak ve set kaplamaların sınıflandırılması Çizelge 2. 2'deki gibidir

Çizelge 2. 1. Sert ve Yumuşak kaplamaların sınıflandırılması (Donnet ve Erdemir, 2004)

Sert Kaplamalar	Yumuşak Kaplamalar
Karbürler (TiC, WC, CrC, B ₄ C ve SiC gibi)	Sn, Au, Cu, Ag, Pb, In, Ni, gibi yumuşak metallere
Nitrürler (TiN, CrN, ZrN, C-BN gibi)	(MoS ₂ , grafit, H ₃ BO ₃ , WS ₂ , H-BN, GaSe) gibi lamelli olan katılar
Oksitler (Al ₂ O ₃ , PbO ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CdO, ZnO, CS ₂ O, Re ₂ O ₇)	Polimerler (PTFE, PE, Polimit, Polimerik DLC)
Boritler (TiB ₂ , ZrB ₂ gibi)	(BaF ₂ , PbS, CaF ₂ , BaSO ₄ , CaSO ₄) gibi halojen sülfatlar ve sülfürler
Elmas ve DLC (Elmas benzeri karbon)(a-Cta-C, A-C:H, CN _x , a-C(:H), (nc-elmas)	

*X: bir metal

Sert kaplamalar tribolojik özellikleri iyi olan ve mekaniksel olarak yüksek sertlikte kaplamalar olarak tanımlanmaktadır. Optik, optoelektronik ve savunma uygulamaları ile ilgili modern teknolojilerin gelişimi ile birlikte sert kaplama teriminin tanımı genişlemiştir. Çoğu seramik alaşımlar, karbürle oksitler, nitrürler olan sert kaplamaların, elmas ve BN gibi yarı kararlı malzemelerden oluşan seramik bileşiklerdir. Bu seramik bileşiklerin özellikleri; kompozisyon, stokiyometri, kirlilikler, mikro yapı, kusurlar ve kaplama esnasındaki tercihli yönelmelere bağlıdır (Bunshah 2001).

Termal oksidasyonda süre ve sıcaklık artışı ile kaplamanın yüzeyinde oksijen konsantrasyonunu yükseltmekte ve oksijeni daha çok iç kısımlara itmektedir. Böylece numunelerin yüzey sertlik değerlerini artırmaktadır. Bu artış hiçbir işlem yapılmamış haldeki kaplamanın sertlik değerlerinden 4-5 kat fazla olmaktadır. Bunun nedeni artan zaman ve sıcaklık ile oksijenin yüzeydeki miktarının artması ve difüzyon bölgesinin yüzeyden daha aşağılara doğru ilerlemesi ile sağlanmıştır.

2.1. Oksit Kaplamalar

Spesifik olarak, yüksek sıcaklıklarda bir oksit veya oksit karışımının kayma reolojisini veya kayganlığını tahmin etmeyi sağlayan bir kristal-kimyasal modeli açıklar. Bu model, yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme sağlayabilen yeni alaşım bileşimleri veya kompozit oksit yapıları formüle etmek için kullanılabilir. Kompozit oksitler söz konusu olduğunda model, birinin çözünürlük limitlerinin, kimyasal reaktivitenin, bileşik oluşturma eğilimlerinin ve ayrıca ikinci bir oksit bulunduğu bir oksidin erime noktasının düşmesinin tahmin edilmesine izin verir. Tribolojik bir bakış açısından, Bu ayrıntılar hakkında önceden bilgi sahibi olmak önemlidir çünkü bunlar yapışkan etkileşimlerinin kapsamı, kesme reolojisi ve dolayısıyla oksitlerin kayganlığı ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Belirli kristal-kimyasal hususların ışığında, yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme sağlayabilen oksitlerin seçimi için genel yönergeler sağlanmıştır (Erdemir 2000).

Yüksek sıcaklıklarda oluşan düşük sürtünmeler, Mo, B, W, V, Ti, V, Re, W gibi oksitlerinin ve bazı metal oksitlerinde yağlayıcı özelliklerini ortaya çıkarır. Oksit içerikli kendinden yağlayıcılar alaşım şeklinde olabildiği gibi, uygun kaplama ya da karma

2. KAYNAK ÖZETLERİ

yapılar içerisinde de bulunabilir. Yüzeyin oksidasyonu ile oluşan oksit içerikli tabakalar, katı yağlayıcılara göre üstün avantaj oluştururlar. Kristal kimyasal yaklaşımı ile yüksek sıcaklıklarda sürtünme ara yüzeylerde ihtiyaç duyulan yağlayıcı oksitlerin türleri belirlenebilir. Yüksek sıcaklıklarda sürtünme ara yüzeyinde oluşan oksitlerin kristal kimyasal kayma reoljisi ve oksitlerin yağlayıcılığı ile yakından ilgilidir (Erdemir, 2000).

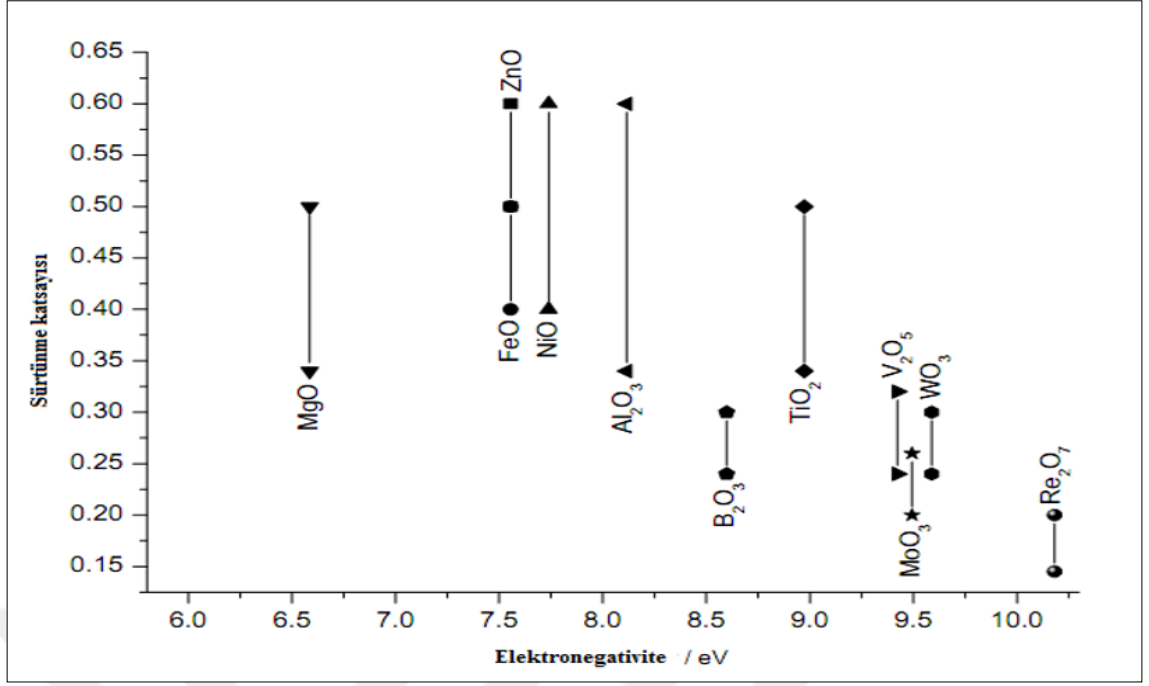
Kristal kimyasal yaklaşımı aslında oksidin iyonik potansiyeliyle bağdaştırılır ve iyonik potansiyel, elektron değerliliğinin katyon yarıçapına bölünmesiyle hesaplanır (Erdemir 2005).

$$(\varphi=Z/r) \quad (2.1)$$

Katyonun perdelenme derecesini belirlemek için kullanılan bir katyonun alan kuvveti ve yüksek iyonik potansiyel değeri ile belirlenen perdelenmiş katyonları, fazla olan oksitler (MoO_3 , Re_2O_7 , WO_3 ve V_2O_5) yumuşak olur ve yüksek sıcaklıklarda sürtünme katsayıları ise az olurlar (Erdemir 2005).

Çizelge 2. 2. Sürtünme katsayısının iyonik potansiyel ile olan ilişkisi (Erdemir 2000)

Oksit	İyonik potansiyel (Z/r)	Sürtünme Katsayısı Sıcaklık Aralığı (Kelvin)
ReO3	11,7	-
Re2O7	12,5	0,2-0,15 (273-600)
B2O3	12,0	0,3-0,15 (823-1000)
V2O5	8,4	0,32-0,3 (873-1273)
MoO3	8,9	0,27-0,2 (873-1073)
WO3	8,8	0,3-0,25 (873-1073)
TiO2	5,8	0,55-0,35(1073-1273)
Al2O3	6,0	0,5-0,3 (1073-1273)
SnO2	5,6	0,5 (1273)
ZrO2	5,0	0,5 (1073)
MgO	3,2	0,5-0,35 (773-973)
NiO	2,8	0,6-0,4 (773-1073)
CoO	2,7	0,6-0,4 (573-973)
ZnO	2,7	0,7 (873)
FeO	2,7	0,6 (573-1073)



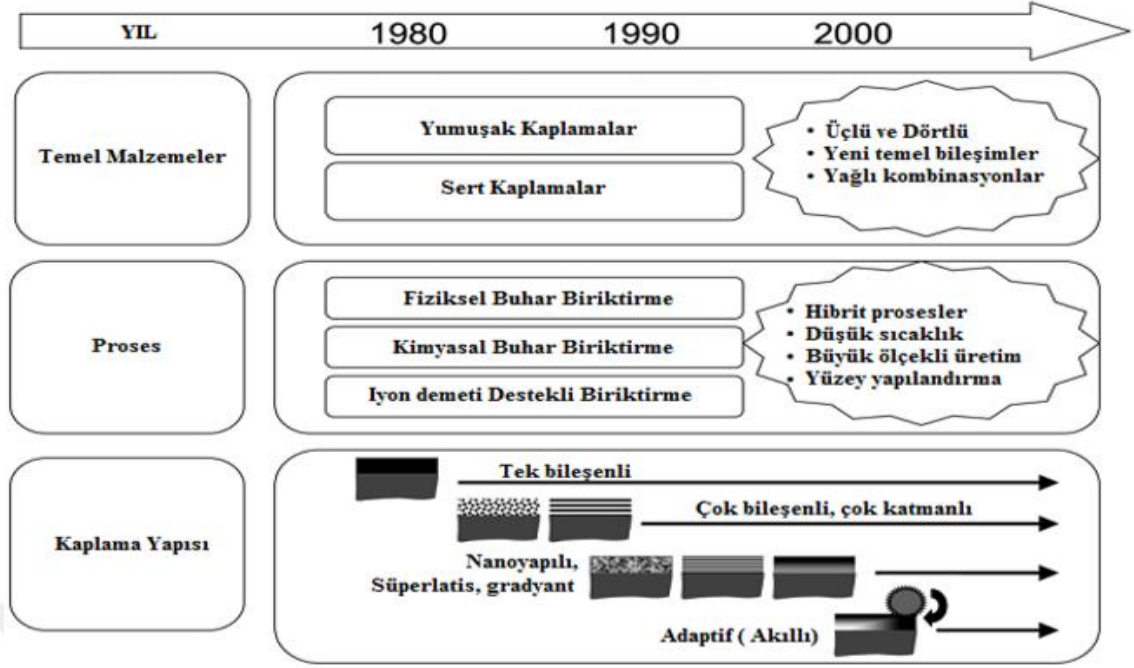
Şekil 2.1. Bazı oksitlerin elektronegatifite ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki (Erdemir vd. 2005).

2.2. Katı Yağlayıcılar

Yağlayıcılar esas olarak hayvansal veya bitkisel kökenlidirler. İlk olarak M.Ö. üçüncü milenyumda piramitlerin inşasında yağlayıcıların kullanılması yağlayıcılara ilişkin en ilginç tarihi olaylardan biridir. Bu piramitlerin inşasında hidratlı kalsiyum sülfat, ince yapışkan bir harç tabakası olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu harç, çok büyük taş blokları düzgün bir şekilde yerleştirmede büyük ölçüde kolaylıklar sağlamıştır.

Tribolojik kaplamaların ve katı yağlayıcıların 1980-2000 yılları arasındaki süreçte (Şekil 2.2), kullanılan malzeme, proses ve kaplamalarda yıllar içerisinde değişimler meydana gelmiş, aynı anda birçok prosesin ve malzemeden faydalanılarak oluşturulan tribolojik uygulamalar yaygınlaşmıştır (Donnet ve Erdemir 2004)

2. KAYNAK ÖZETLERİ



Şekil 2.2. Tribolojik kaplamaların ve katı yağlayıcının tarihsel gelişimi

Katı yağlayıcılar ve kendinden yağlayıcı katılar, dışardan yağlayıcı ilavesi olmaksızın, kayma esnasında düşük sürtünme veya aşınma gösteren katı malzemelerdir. Katı yağlayıcılar ve kendinden yağlayıcı katılar, karbon, grafit, molibden disülfür ve diğer dichalcogenitler, polimer ve polimer kompozitler gibi geniş bir malzeme topluluğunu kapsar. Bu malzemeler, düşük yükleme ve kayma hızlarında, yüksek sıcaklıklarda yağlama amacıyla kullanılırlar. Katı yağlayıcılar kuru olarak kullanıldığı gibi, bir taşıyıcı (yağ veya gres) ile birleştirilerek veya bağlayıcı bir malzeme ile yüzeyler üzerine tatbik edilerek de kullanılırlar. Bazen bu malzemeler kendi kendine yağlama karakteristiğini oluşturmak için, sinterlenmiş metaller ve polimeriler ile karıştırılabilirler (Bhushan and Gupta 1991).

Çizelge 2.3. Katı yağlayıcı sınıfları (Hironaka 1984).

	Metaller ve İnorganik Bileşikler	Organik Bileşikler
Tabakalı Bileşikler	Grafit, MoS ₂ , BN	Lityum stered Sabunlar, Mumlar
Tabakasız Bileşikler	PbO, CaF ₂	PTFE, Polimerler
Yumuşak Metaller	Au, Cu, Pb, Ag, Sn	Şekillendirilebilir malzemeler

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Katı yağlayıcıların kimyasal bileşimleri ve sürtünme katsayıları ile yapılan bir diğer sınıflandırma Çizelge 2.4’de verilmiştir. Sürtünme katsayısı çok hassas olup, ortam koşullarına bağlı olarak büyük değişimler gösterebildiğinden, sürtünme katsayısı değerleri aralığı geniş tutulmuştur. Sürtünme katsayısını etkileyen bir diğer etkide katı yağlayıcı olarak kullanılan malzemenin şekli ve ortam sıcaklığıdır. (Bhushan 1991).

Çizelge 2.4. Bazı sürtünme katsayıları ile katı yağlayıcılar (Bhushan 1991)

Sınıflandırma	Temel Örnekler	Sürtünme Katsayısı
Tabakalı Katılar	MoS ₂ , WS ₂ , HBN, Grafit, CF, GaSe, GaS, H ₃ BO ₃	0,002-0,70
Yumuşak Metaller	Ag, Pb, Au, In, Sn	0,15-0,35
Karışık Oksitler	CuO-Re ₂ O ₇ , CuO-MoO ₃ , PbO-B ₂ O ₃	0,10-0,30
Tek Oksitler	B ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇ , MoO ₃ , ZnO	0,10-0,60
Toprak Alkali Metallerin Sülfat ve Halojenleri	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂ , CaSO ₄ , BaSO ₄	0,15-0,40
Karbon Esaslı Katılar	Elmas, Elmas benzeri karbon, Fullerenler	0,02-1,00
Organik Malzemeler/Polimerler	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ (Stearite), Sabun, Mum, PTFE	0,04-0,40
Kütlesel veya Kalın Kompozit Filmler	WS ₂ , MoS ₂ , Ag Vb. Katkılı metal, Polimer veya seramik matris kompozitler	0,05-0,40
İnce Kompozit Filmler	PTFE, Grafit, Elmas, vb. İlaveli elektrolit kaplama, Nanokompozit Kaplamalar	0,05-0,50

Genellikle katı yağlayıcılar, sıvı yağlayıcıların belirli bir uygulamanın gelişmiş gereksinimlerini karşılamadığında kullanılır. Örneğin, uygulama, sızdırmazlık sorunları, ağırlık veya çevre koşulları ile ilgili sorunlar nedeniyle yağlar veya gresler birçok uygulamada kullanılamaz. Katı yağlayıcılar ağırlığı azaltır, yağlamayı kolaylaştırır ve bazı durumlarda yağ ve gres yağlama sistemlerinden daha ucuzdur. Çizelge 2. 5 standart gresler ve yağlarla ilişkili sınırlamaların üstesinden gelmek için katı yağlayıcıların kullanılabileceği koşulları ve karşılık gelen uygulamaları özetlemektedir (Donnet ve Erdemir 2001).

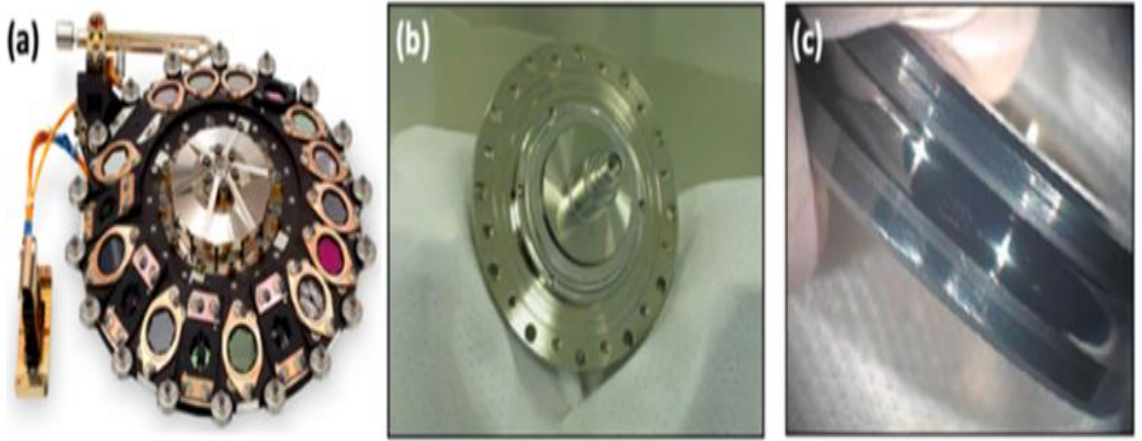
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.5. Tribolojik uygulamalarda kullanılan katı ve sıvı yağlayıcıların kullanımlarına göre karşılaştırılması

Uygulama Ortamı ve/veya Durumu	Katı Yağlayıcılar	Sıvı ve Gres yağlayıcılar
Vakum	Bazı katı yağlayıcılar (Örneğin; Geçiş metali kalkojenleri) çok düşük buhar basıncında ve yüksek vakum da çok iyi yağlayıcı özelliğine sahiptirler	Sıvı yağlayıcıların çoğu buharlaşırken, Perfloropolialkalieter (PFPE) ve Polialfaoletin (PAO) daha iyi dayanıma sahiptir
Basınç	Yüksek basınçlara dayanabilirler	İlave yağlayıcılar eklenmezse aşırı basıncı kaldıramayabilirler
Sıcaklık	Sürtünmeden dolayı düşük ısı üretimine sahip olup, düşük ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilirler	Düşük sıcaklıklarda katı hale gelebilir, yüksek sıcaklıklarda ise parçalanabilir ve oksitlenebilirler.
Elektriksel İletkenlik	Bazıları çok iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir	Genelde yalıtkandırlar
Radyasyon	Nispeten, nükleer radyasyona duyarlıdır	Zaman içerisinde bozulabilir ya da parçalanabilirler
Aşınma	Düşük hızlarda ve sürtünme durumlarında aşınmaya dayanım performansı mükemmeldir	Düşük hızlarda ve sürtünme durumunda aşınma dayanımları çokta iyi olmayıp, ilave yağlanmaya ihtiyaç duyarlar
Sürtünme	Sürtünme katsayıları son derece düşüktür	Akışkanlığı, film katmanına ve sıcaklığa bağlıdır
Depolama	Çok uzun süre depolanabilirler (Kalkojenler nem ve oksijene karşı hassastır)	Depolama sırasında buharlaşma ve kuruma görüldüğünden malzeme kaybı olabilir
Hijyen	Tehlikeli emisyonları yok denecek kadar az olduğundan endüstriyel olarak daha iyi hijyene sahiptirler. Katı haldeyken çevreyi kirletecek tehlikeli atıkları yoktur	Sıvı yağlayıcılar damlama ya da dökülme yaparak çevreyi kirletebilir. Hatta bazı yağ ve greslerin yangın çıkarma tehlikesi vardır
Tribolojik Yüzeylerle Uyumluluk	Yağlanması zor yüzeylerle uyumludur (Örneğin; Al, Ti, Paslanmaz çelik ve seramikler)	Metal ya da seramik yüzeyler üzerinde kullanımı uygun değildir
Sulu ve Kimyasal Ortamlara Direnç	Sulu ortamlara, kimyasal çözücülere, yakıtlara, bazı asit ve bazlara duyarlıdır	Asidik ve diğer sulu ortamlardan etkilenir ve özelliği değişim gösterebilir

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Vazirisereshk et al. (2019) bildirdiğine göre; MoS₂'nin uzay mekanizmalarında en yaygın olarak kullanılan katı yağlayıcı olduğu gerçeğine dayanarak, 2021'de fırlatılması planlanan ve Hubble Uzay teleskopunun kendisinden sonra gelecek olan James Webb Uzay Teleskobu (JWST) için kullanılacaktır. MoS₂, Yakın Kızılötesi Spektrograf (NIR Spec) ve Orta Kızılötesi Cihazlar (MIRI) (Şekil 2. 3) (Krause et al 2010) dâhil olmak üzere JWST üzerindeki bir dizi hassas cihazda kullanılan hassas mekanizmalar için tercih edilen katı yağlayıcı olarak belirlenmiştir. Bu yüksek hassasiyetli ve önemli cihazlar için tercih edilen katı yağlayıcı olarak MoS₂'nin seçiminde kritik olan nokta, yağlama özelliklerini kriyojenik sıcaklıklara (30 K= -243,15 °C JWST'nin (James Webb Uzay Teleskopu) etrafında çalışacağı sıcaklık) (Gould et al 1989). Mikron altı kalınlıklardaki hassas yataklarda kullanılan kararlı çalışmayı sağlayan yüksek homojenliğe sahip malzemelerdir.



Şekil 2.3. (a) MIRI cihazının JWST üzerindeki filtre tekerleği grubu; (b) Filtre çarkı tertibatında kullanılan yatak; (c) Yatakta yer alan MoS₂ kaplamalı rulman yatağı (Krause, O et al 2010; Roberts, E.W. 2012)

Katı bir yağlayıcının sahip olması istenen özellikleri;

- Kontrol edilebilen değişken ve az olmayan bir sürtünme,
- Kimyasal kararlılığını çalışma koşullarında muhafaza edebilmesi,
- Tabana zarar vermemeli,
- Tabana adezyonunun iyi olması üzerinden güç uzaklaşmalı
- Aşınmaya karşı dayanıklılık,
- Rahat ve kolay uygulanabilirlik
- Maliyetinin ve zararlı etkisinin az olması. (Lansdown 2004).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Uçak sanayisinde jet motorunun geliştirilmesi aşamasında 1950'lerde yüksek sıcaklıklara dayanabilecek bir katı yağlayıcı elde etmek için birçok araştırma laboratuvarları kurulmuş ve buralarda yapılan çalışmalarda istenilen özelliklerde yağlayıcılar elde edilmiştir. 1960'lı yıllarda gelindiğinde ise katı yağlayıcıların uzay şartlarında daha etkili olacağını belirlenmesi uzay endüstrisinde katı yağlayıcıların kullanımının önünü açmıştır. 1940'lı yıllarda kullanımı başlayan MoS₂ (Molibden Disülfür) günümüze gelindiğinde diğer katı yağlayıcılara göre daha fazla kullanım alanına sahip olduğu gözlenmektedir (Miyoshi 1998).

MoS₂ lamelli bir katı yağlayıcı olmasından dolayı, ekseriyetle uzay çalışmalarında kullanılır. MoS₂'ün yağlama performansı grafitten genellikle fazladır, nemli ortamlara gereksinim duymaz ve grafitin etkin olmadığı vakum ortamında da etkilidir. Geniş bir sıcaklık aralığında (kriyojenik rejimden birkaç yüz santigrat dereceye kadar) güvenilir bir şekilde çalışma kabiliyetine sahiptir. Vakumlu ortamlarda da etkili bir şekilde çalışma yeteneği ile birleştiğinde MoS₂ havacılık ve uzay uygulamalarında aranan bir yağlayıcı durumuna gelmiştir. MoS₂ 315°C (600°F)'ye kadar yavaşça oksitlenmeye başlar bu durum 400°C (752°F)'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise oksitlenir ve kuru, oksijensiz atmosferlerde 700°C (1300°F)'a kadar yağlayıcılık özelliğini devam ettirir. MoS₂'ün oksit ürünleri Molybdenum trioxide (MoO₃) ve sülfür dioxiddir.

Sıvı yağlayıcılar göre düşünüldüğünde MoS₂, düşük gaz basıncı ve gaz çıkarması sebebiyle vakum ortamlarından kullanıma sıvı yağlayıcılardan çok daha elverişlidir (Hilton and Fleischaur 1992). Anizotropik bir kristal tabakalı yapıya sahip olan MoS₂, üçgen prizmanın köşelerinde bulunan 6 tane sülfür atomu ve eşit uzaklıktaki molibden atomlarından oluşmaktadır. Sandviç yapıya sahip olan MoS₂ güçlü bir kovalent bağa sahip olup sandviçler arasında ise zayıf olan Van de Waals bağlarına sahiptir. MoS₂ tabakaları arasında bulunan zayıf bağ düşük kayma gerilmesine neden olur. Bunun sonucunda düşük kayma gerilmesi kayma doğrultularında düşük sürtünmeye sebep olur. Bu durumun sonucunda şöyle bir çıkarım söz konusudur; çok kristalli yapıya sahip filmlerde, yağlamadan iyi bir sonuç almak için bazal düzlemler kayma yönünde (kayma yönüne paralel) yönlendirilmelidir.

MoS₂ film ile taban malzeme arasındaki adezyonu kenar düzlemleri boyunca oluşturur ve bu da filmin aşınma ömründen önemli miktarlarda iyileşme sağlar. Film ve taban malzeme arasında adezyonun artışı aşınma ömrünün de arttığını göstermiştir ve MoS₂ film yönlenmesi olduğu durumlarda sürtünme katsayısının azalmasında etkin bir rol oynadığı gözlemlenmiştir (Aubert et al. 1990; Monge et al. 1994; Jayaram et al. 1994; Waghay et al. 1995).

2.3. MoS₂ kaplamalar

2.3.1 MoS₂'nin yapısı ve özellikleri

Genel olarak katı yağlayıcılar, sıvı yağlama koşullarda çalışan birçok uygulama için uygundur. Halen kullanılmakta olan katı yağlayıcılar arasında molibden disülfür (MoS₂) (Song, I, et al. 2015) özel bir önem taşımaktadır. Birbirlerine kolayca kayabilen atomik olarak ince tek tek düzlemlerden oluşan katmanlı bir katı malzeme olan MoS₂'nin modern teknolojiye katı bir yağlayıcı olarak kullanımı bir önceki yüzyıla kadar uzanmaktadır (Koehler, W 1929)

Vakum altında ve geniş bir sıcaklık aralığında MoS₂'nin etkileyici tribolojik özellikleri, uzaydaki uygulamalar için katı bir yağlayıcı olarak doğal bir seçim olmasını sağlar; bununla birlikte, nemli koşullar altında kayganlığının hızla kötüleşmesi, zorlu karasal uygulamalarda yaygın kullanımı için önemli bir engel teşkil etmektedir. Öte yandan, kaplama teknolojisindeki son gelişmeler, özellikle kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma iyon kaplama (CFUBMS) kullanımı, MoS₂'nin mekanik özelliklerde ve direncinde kayda değer bir iyileşme ile kaplamalarının sürtünme katsayısının düşümüne neden olmuştur. (Renevier, N.M. et al. 2000, Teer, D.G, 2001) Bu gelişmeler, MoS₂'nin başarılı bir şekilde kullanılmasına neden olmaktadır

MoS₂ tabakalı, iki boyutlu bir geçiş metali dikalkojenidler (TMDS) familyasına aittir. Bu malzemeler, M'nin bir geçiş metal atomu (periyodik tablodaki 4-12 grupları) ve X'in bir kalkojendir (grup 16) olduğu MX₂ kimyasal formülüne sahiptir. Molibden disülfürün kimyasal formülü MoS₂'dir. Molibden disülfürün (MoS₂) kristal yapısı, Mo atomlarının altıgen düzleminin her iki tarafında S atomlarının altıgen düzlemi şeklini

2. KAYNAK ÖZETLERİ

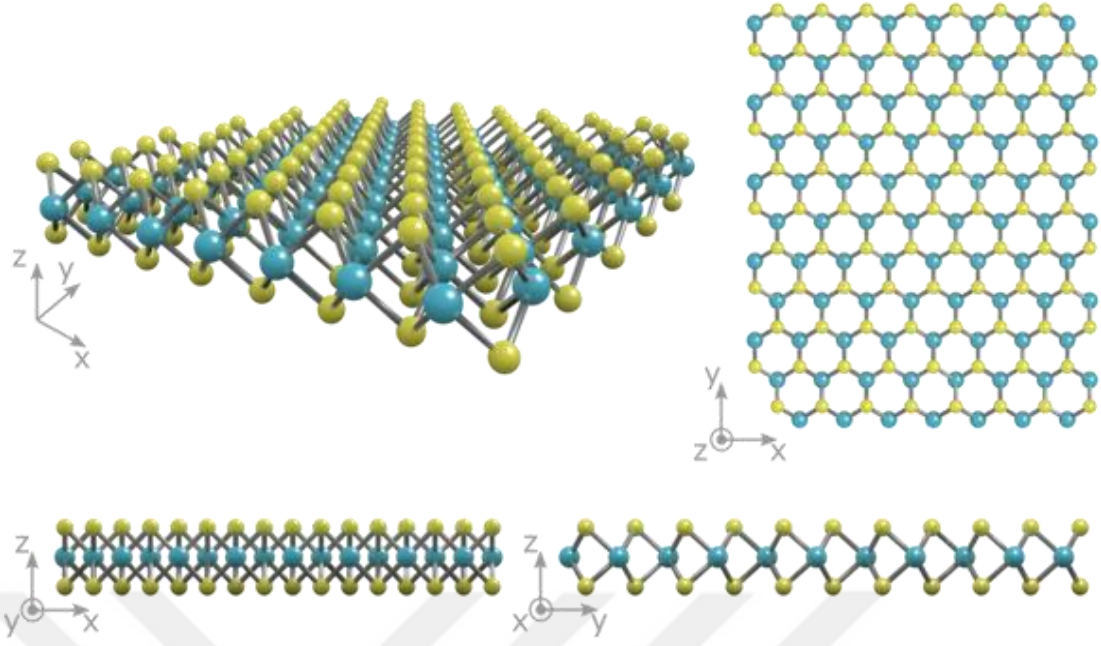
alır. Bu üçlü düzlemler, Mo ve S atomları arasında güçlü kovalent bağlarla üst üste yığılır, ancak zayıf van der Waals katmanları bir arada tutmaya zorlar. Bu, 2 boyutlu MoS₂ tabakaları oluşturmak için mekanik olarak ayrılmasına izin verir (Holinski and Gansheimer 1972; Fleischauer 1987; Bhushan and Gupta 1991; Teer 1997).

Siyah bir katı tozu, sabunlu bir his, kokusuz, altıgen veya ortorombik bir sistem olup metalik parlaklığa sahiptir ve özellikleri grafitte benzerdir. Fiziksel özellikleri: Kimyasal formül: MoS₂, erime noktası: 1185 °C, yoğunluk: 4.80g / cm³ (14 °C), Mohs sertliği: 1,0-1,5. Kimyasal özellikleri şunlardır: su, seyreltik asit ve yoğunlaştırılmış sülfürik asitte çözülmez, ancak sıcak sülfürik asitte çözünür. Diğer asitlerde alkaliler, solventler, petrol, sentetik yağlayıcılar da çözülmez. 400 °C molibden trioksit dönüşür



Çizelge 2.6. MoS₂'nin karakteristik özellikleri (Arslan 2003).

Özellikler	
Kimyasal Formül	MoS ₂
Molar Kütle	160.07 g/mol
Görünüm	Siyah / Kurşun-Gri Katı
Yoğunluk	4,5-4,8 gr/cm ³
Erime Noktası	1185 °C
Kristal Yapısı	Hegzagonal kristal sistem
Sürtünme Katsayısı	0,03-0,09 (havada 400 °C altında)
Bant Aralığı	1,23 eV ila 1,8 eV aralığındadır
Spesifik Direnç	851 ohm. Cm
Isı İletimi	0,13 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (40 °C); 0,19 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (430 °C)
Isıl Genleşme Katsayısı	10,7x10 ⁻⁶ 1/ °C
Mikrosertlik	3136x10 ⁵ HV/Pa (Ana Düzlem) 882x10 ⁷ HV/Pa (Prizma Düzlemi)
Yüzey Enerjisi	24x10 ⁻³ j.m ⁻² (Ana Düzlem) 0,7 j.m ⁻² (Prizma Düzlemi)



Şekil 2.4. İki kat kükürt atomu (sarı) arasına sıkıştırılmış bir molibden atomu (mavi) tabakasını gösteren tek tabakalı MoS₂' nin kristal yapısı

MoS₂ filmlerin yağlama kabiliyetleri çok iyidir. Sürtünme katsayıları 0,01 hatta daha düşük olabilir bu diğer katı yağlayıcılar arasında iyi bir seviye demektir buz üzerindeki buzun kayması esnasında sürtünme katsayısı 0,025 dir. Bu suretle çalışma şartları uygun ve uygun elde edilmiş MoS₂ filmler, çok düşük sürtünme katsayısına sahiptirler.

2.3.2. MoS₂' nin kullanım alanları

Molibden disülfid, genellikle düşük sürtünme çözümlerinde kullanılan karışımların ve kompozitlerin bir bileşeni olarak tercih edilmektedir. Sürtünmeyi azaltmak için çeşitli yağlar ve gresler kullanılabilir, bu çözümlerden molibden disülfitli çözüm kullanıldığı takdirde tamamen yağ kaybı durumlarında bile yağlama özelliğini korurlar, böylece uçak motorları gibi kritik uygulamalarda kullanım sağlarlar. MoS₂ sıklıkla iki aşamalı motorlarda kullanılır (motosiklet vb.). Plastiklere eklendiğinde, MoS₂ azaltılmış sürtünmenin yanı sıra, geliştirilmiş mukavemete sahip bir kompozit oluşturur. MoS₂ ile doldurulmuş olan polimerler arasında naylon ve teflon da bulunur

Ayrıca MoS₂ kaplamalar, mermilerin tüfek namlusu içinden daha kolay geçişini sağlar ve daha az namlu tıkanmasına neden olur ve namlunun balistik doğruluğunu çok daha uzun süre korumasını sağlar. MoS₂ malzemeleri düşük sürtünme katsayısına, yüksek sertlik değerine ve düşük toksisiteye sahiptir. MoS₂ ayrıca kayak takımlarının kayma özelliğini etkileyen kayak mumlarında kullanılması ile kuru kar koşullarında statik birikmeyi önlemek ve kirli kar koşullarında ise kayma özelliğini arttırmak için kullanılır.

Molibden disülfid (MoS₂) katmanları, elektro-hidrostatik aktüatör (Zhao vd.2016), foto dedektör (Guo vd. 2017), lityum iyon piller (Feng vd. 2009), transistörler (Radisavljevic vd. 2011), süper kapasitörlerde (Pujari vd. 2017) yaygın olarak kullanıldıkları gibi yüksek termal mukavemet, esnek elektronik ve tek foto dedektör olarakta kullanılabilirler (Novoselov et al. 2016; Lin et al. 2016; Hempel et al. 2012).

2.4. Oksit katı yağlayıcılar

Oksit yağlayıcılar, özellikle katı yağlayıcıyı yüksek sıcaklıklarda bozunması ihtimalinden dolayı ve akışkan yağlayıcının ise kullanılabilirliğinin sınırlı olduğu yerler için çok idealdir. Oksit yapının yüksek sıcaklıklarda kararlı ve çevresi ile hiçbir reaksiyona girmemesi, adeziv etkilerin oluşturduğu sürtünmenin azalması anlamına gelmektedir Ayrıca kayma düzlemlerinin hareketini kolaylaştırmaları da bu azalmada etkin rol oynamaktadır

Meydana gelen oksidin, adezyon özelliği, yapısının yumuşak/sert olması, yağlayıcı özelliğe sahip olması yada olmaması, aşınması esnasında kendi kendini rejenere etme kabiliyeti ve meydana gelme süresi gibi sistem özellikleri oksidatif aşınmada süreci belirleyen parametrelerdir

Yüksek sıcaklıklarda Mo, Re, B, Zn, Ti, W, Ni, V elementlerinin oksit bileşikleri, düşük sürtünme katsayılarına sahiptirler. Fakat bu oksitlerin her biri için katı yağlayıcı olarak kullanılacakları belli bir sıcaklık aralığı vardır. Bu aralığı genişletmek amacıyla CuO-MoO₃, PbO-B₂O₃, Al₂O₃-NiO gibi karışık oksitlerin kullanılabilir. İkili oksit yapılar hem daha geniş bir kullanım aralığı sağlar hem de daha sağlam yapılar oluşturmak için kompozit olarak hazırlanabilir (Bhushan 1991).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

1988 de TiO₂'in iyi bir sürtünme sağladığını belirleyen Gordos oksitli yapıların katı yağlayıcı özellikte olduğunu ilk belirleyenlerdendir. (Gordos 2000). Woydt yaptığı çalışmalarda Magneli yapıdaki oksitlerin düzenli olmaması ve azlığı kristalografik kayma düzlemlerinin bağ kuvvetini eksiltir. Böylece yarı-oksit faza sahip materyallerin istenirse katı yağlayıcı formunda da kullanılabileceğini göstermiştir.

Oksitler malzemenin erime sıcaklığının (Kelvin) 0,4 – 0,7 katı aralığının üzerinde yumuşamaktadır. MoO₃ ergime sıcaklığı 795°C'dir. Bu hesap ile MoO₃ yumuşaması 155-475°C sıcaklıklarda meydana gelir. Deneysel çalışmalar neticesinde 250-400°C 'de oksitlerin kaplamanın sürtünme değerlerinin azalttığı belirlenmiştir. Fakat aşınma topunun hareketinin doğası gereği oluşan oksit yapısının (oksit yapıların gevrek özelliği bir problem olarak görülmektedir) deforme olarak yüzeyden ötelenmesi, sürtünme özelliklerini olumsuz etkilemiştir.

MoO₃, yüksek atom / molekül hareket kabiliyeti ve MoO₃'ün yüksek buhar basıncı nedeniyle yüksek oksidasyon sıcaklığında trombosit şekilli ve pürüzsüz bir parçacık oluşturma eğilimindedir; düşük oksidasyon sıcaklığında, oluşan MoO₃ daha büyük ve kaba aglomera parçacıkları haline geldi. Fakat bu kaplamaların en büyük dezavantajı, oksidinin yüksek sıcaklıklarda (>550°C) uçucu olmasıdır (Solak vd 2003).

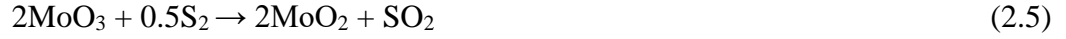
MoS₂ filmleri ısı oksidasyon, işlemi nispeten kolay uygulanabilen pahalı olmayan, şekil kısıtlaması olamayan sürtünmeyi düşürerek aşınmayı azaltan bir işlemdir. MoS₂'nin MoO₃'e dönüşümü geri dönüşümü olmayan bir reaksiyondur bu olay oksijen miktarının az olması durumunda bile gerçekleşme ihtimalindedir.



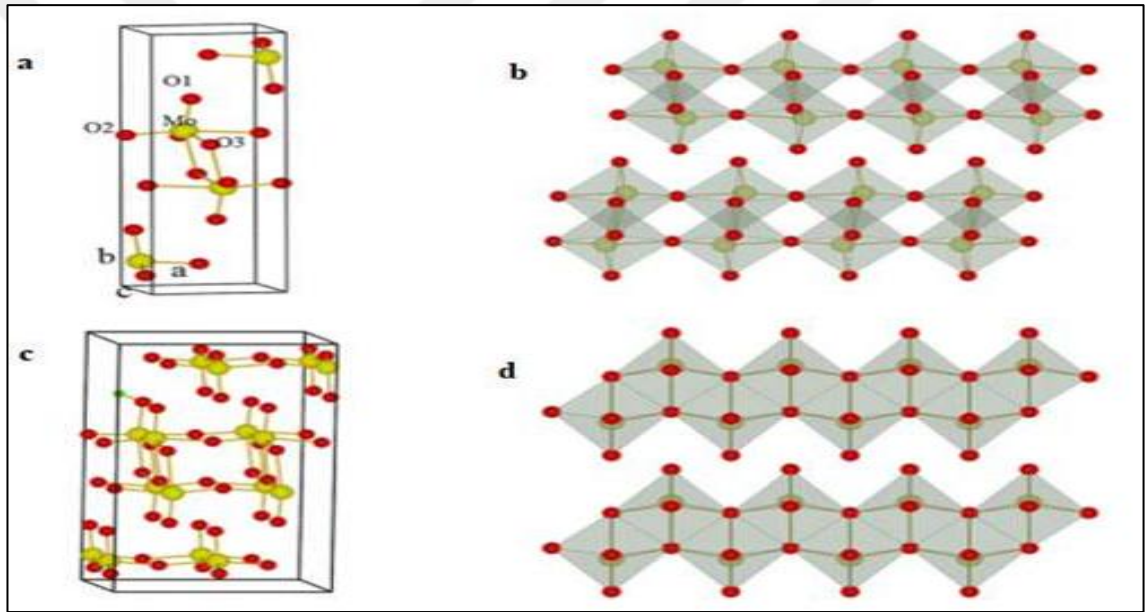
Bunun dışında yeteri sıcaklığın ve konsantrasyonun sağlanması halinde MoS₂, MoO₂'e dönüşür.



Ürünler tarafına oluşan MoO₂ reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



MoO_2 'nin MoO_3 'e oksitlenmesi aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir.



Şekil 2.5. MoO_3 'ün kristal yapısı: sırasıyla ab ve bc düzlemlerinden bakıldığında (a) birim hücre, (b) köşeye bağlı ve (c) kenar paylaşılan oktahedral. (d) $2 \times 1 \times 2$ supercell içinde bir hidrojen atomu (yeşil top) içeren H katmanlı MoO_3 'ün kristal yapısı (Peng-Ru et al. 2014).

2.5. Yüzey Kaplama Yöntemleri

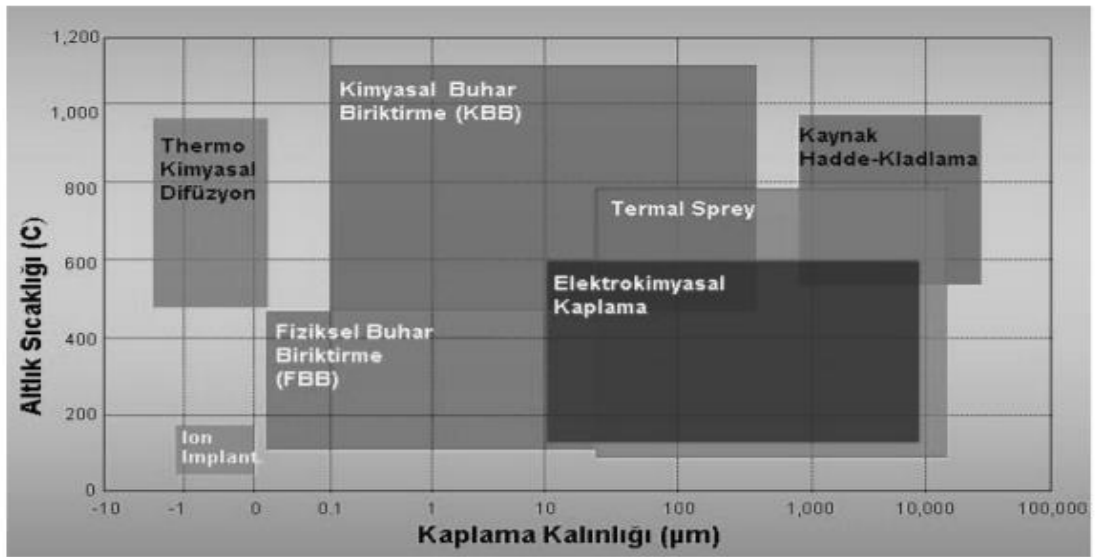
Gelişen teknoloji, malzemelerden beklenen yüksek performans talebini artırmıştır. Bu yüksek performans özellikleri yüzey modifikasyon teknikleriyle artırılmaktadır. Malzemelerin yüzeyleri, bazı özelliklerin kazandırılması amacıyla çeşitli yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bazı yüzey işlemleri ve uygulama sebepleri ise şu şekilde sıralanabilir: korozyonu önlemek için boyama ve kaplama, bası artık gerilmesi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

oluşturmak ve yüzey sertliğini artırmak için bilye püskürtme, martenzit tabakası oluşturmak için su verme, tribolojik ve korozif özellikleri iyileştirmek için ince film kaplama ve yüzeyin kimyasını değiştirme. Çizelge 2. 7'de yüzey işlemlerinin bir sınıflandırılması yapılmıştır.

Yüzey kaplama; mevcut olan yüzey üzerinde farklı yöntem ve malzemeler kullanılarak ana malzeme yüzeyinden farklı fiziksel özellik ve kimyasal bileşimlerde yeni bir yüzey tabakası oluşturma işlemidir. Yüzey kaplama işlemi; aşınmanın, yıpranmanın, erozyonun ve oyulmanın azaltılması, darbe dayanımının, iletkenliklerinin ve korozyon dirençlerinin artırılması ve manyetik özellik kazandırılması gibi amaçlar için yapılabileceği gibi, bozulan orijinal parçanın tamiri ve dekoratif bir görünüm kazandırabilmek amacıyla da kullanılabilir.

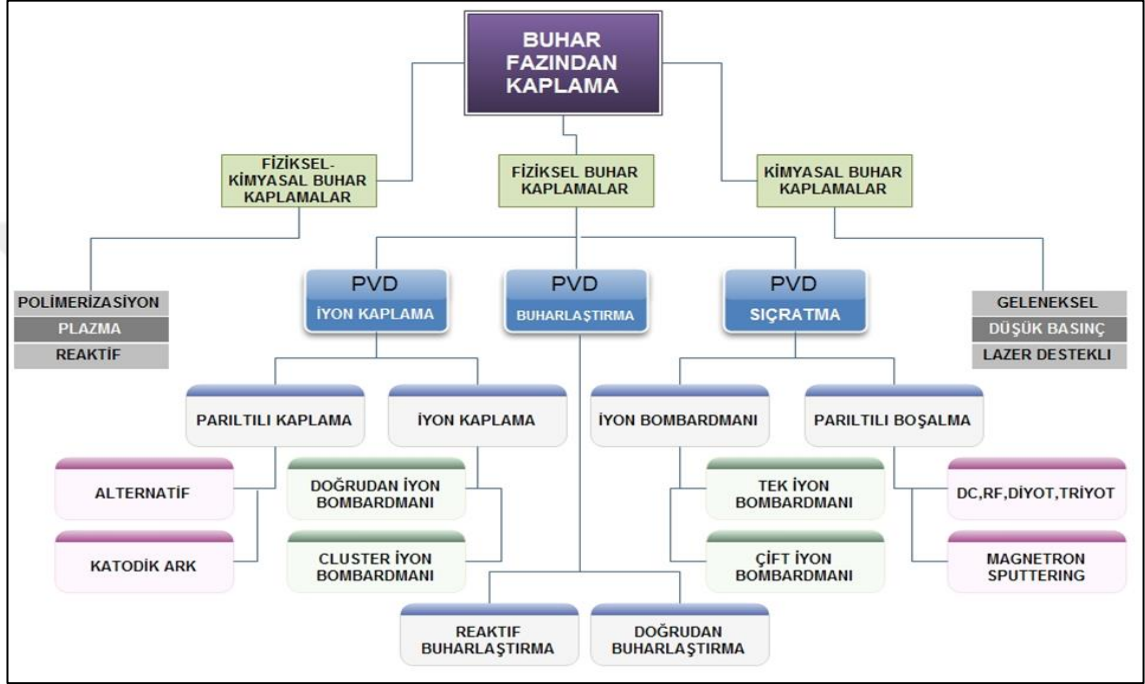
Yüzey kaplama işleminin hangi yöntem ile yapılacağı seçilirken, malzemenin çalışma koşulları, kaplamadan beklenen özellikler, kaplama kalınlığı ve kaplama yapılacak altlık malzemenin yüzey sıcaklığı gibi faktörler dikkate alınır. Uygun yöntem seçimi kaplamanın etkin olarak çalışmasını arttıracacağı gibi maliyetleri de azaltmaktadır. Şekil 2. 5'de kaplama kalınlığı ve altlık malzeme yüzey sıcaklığına göre uygun kaplama yöntemi seçiminin nasıl yapılabileceği görülmektedir



Şekil 2.6. Yüzey Kaplama Yöntemi Seçimi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Gaz fazda kaplama yöntemleri, kaplama malzemesinin fiziksel durumu gaz halinde olmasından dolayı buhar fazda kaplama yöntemleri olarak da isimlendirilebilirler. Bu kaplama yöntemi ile yapılan kaplama işlemi sonucunda oluşan tribolojik-mekanik özellikleri iyi, dekoratif, korozyona karşı dayanımlı olmalarından dolayı endüstride önemli bir kullanım alanı vardır. Bu kaplamalar; gemi üretimi, kimya sektörü, makine imalatı, havacılık ve uzay sanayi ve otomotiv gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır



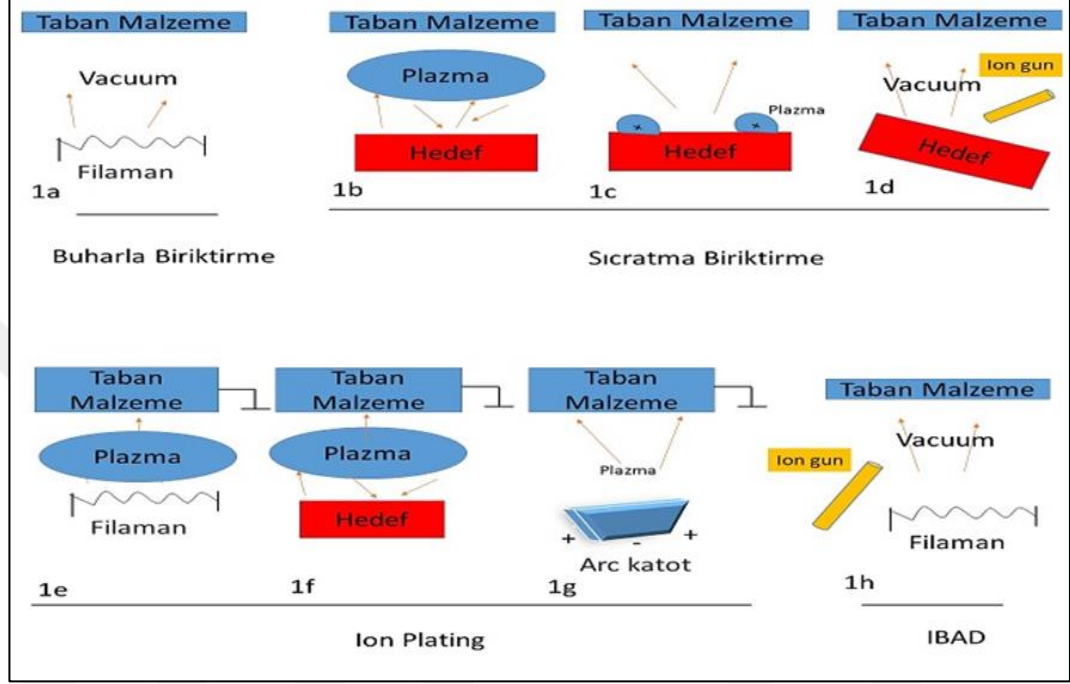
Şekil 2.7. Vakum biriktirme teknikleri araştırması (Schiller et al. 1977).

2.5.1. Buhar fazında kaplama yöntemleri

Buhar fazında yapılan kaplamalar alttaş ve kaplanan filmde kısıtlamalara gitmediği için istenilen özelliklerde kaplamaların yapılmasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Buhar kaplama teknikleri prensip olarak üç gruba ayrılabilir. Bunlar; fiziksel buhar kaplama, kimyasal buhar kaplama ve ikisinin beraber kullanıldığı fiziksel-kimyasal buhar kaplama yöntemleridir (Bunshah 2001). Çizelge 2. 2’de buhar kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması verilmiştir. Bu kaplama yöntemleri hassas makine elamanları için ince kaplama yapmaya uygundur. PVD yöntemi ile metal, seramik ve plastik kaplamaların çok iyi ve kolay bir şekilde yapılabilmesi nedeniyle bu yöntem son yıllarda yaygınlaşmaya başlamıştır (Powell et al. 1966; Stachowiak and Batchelor 1993; Bunshah 1994; Mattox 1998).

2.5.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar kaplama proseslerinde başlıca üç yöntem kullanılır. Bu prosesler Sıçratma, Buharlaştırma ve İyon kaplama şeklindedir



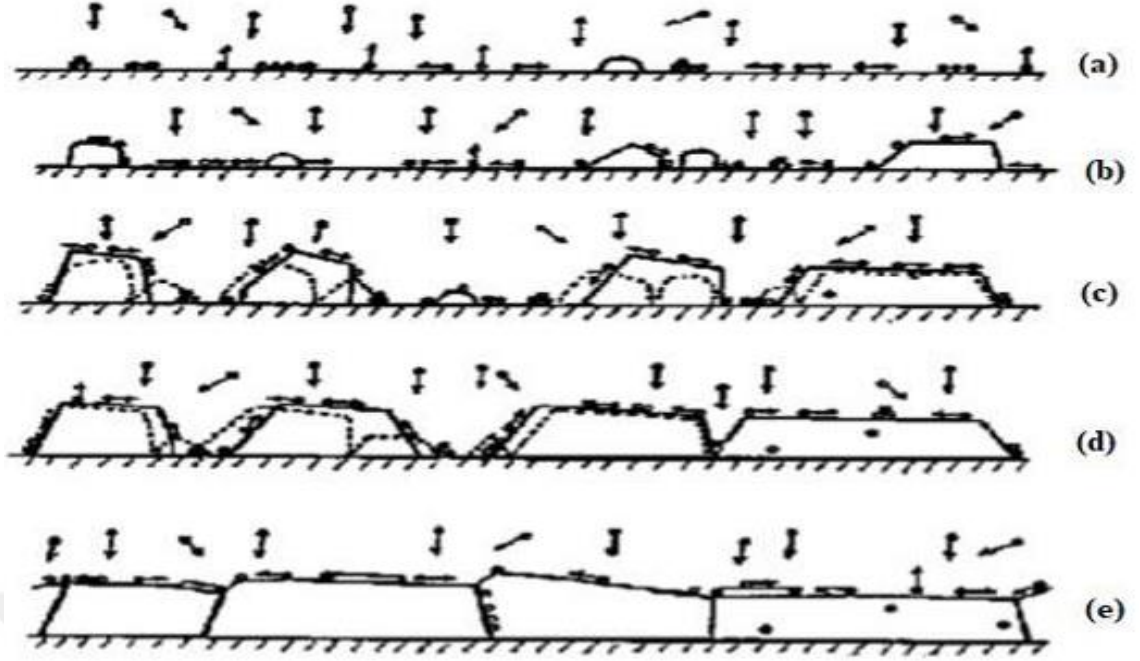
Şekil 2.8. PVD işleme teknikleri (Mattox 1998).

Geniş bir kullanım alanı bulunan PVD kaplamada, uygulama yapılan malzemelerin aşınma ve sertlik direncini artırması söz konusudur. Öte yandan malzemelerin dış yüzeyinde sürtünme katsayısının düşük olması için de PVD kaplama uygulamaları tercih edilmektedir. PVD kaplama yapılırken uygulamanın kapsamı, kaplanacak hedef materyalin fiziksel koşullarına göre belirlenmektedir. Bu malzemenin özellikleri temel alınarak 200 ile 500 °C aralığında PVD kaplama uygulaması gerçekleştirilebilir. Fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemlerini daha kolay anlamak için 3 adımdan oluşan bir modelleme yapılabilir.



Şekil 2.9. Fiziksel buhar fazında kaplama prosesi

1. Adım: Film malzemesinin buhar fazında oluşturulması; Film olarak kaplanacak materyal buhar fazına geçirilir. Burada termal buharlaştırma, sıçratma, lazer ile buharlaştırma yöntemleri kullanılabilirken materyal direkt gaz veya buhar şeklinde de kullanılabilir.
2. Adım: Hedeften taban malzemeye iletim; Buhar fazına geçirilen film malzemesi kaplama yapılacak taban malzeme üzerine iletilir. İletim sırasında atomlar ve moleküller arasında çarpışmalar olabilir ve oluşan plazmada bazı atomlar iyon haline gelebilir.
3. Adım: Filmin taban malzeme üzerinde büyümesi; Taban malzemeye ulaşan atom, iyon veya moleküller burada birikir ve filmin türüne göre çekirdeklenme ve büyüme süreci başlar.



Şekil 2.10. İnce film büyüme morfolojisinde birikimi (a) Çekirdek oluşumu (b) Kristal büyüme, (c) Oluşan Çekirdeklerin bir araya gelmesi, (d) Oluşan bu çekirdeklerin birleşerek devamiyeti olan film oluşturması ve (e) Bu film katmanının artması (Şener 2005).

PVD teknolojisinin önemi ve avantajlar bir yere sahip olmasının nedenleri şu şekilde sıralanabilir;

- Yüksek aşınma direnci gösterdiği için, malzemelerin mukavemeti artar. Sertleşen malzemeler yüksek korozyona dayanıklı hale gelir.
- Kaplamanın inceliği çok düşük seviyelerde (1 ile 5 mikron arası) olduğu için, kaplama yapılan malzemelerin boyutunda herhangi bir değişikliğe neden olmaz.
- Fiziksel yapısı değişmeyen malzemeler sebebiyle köşe ve sivri uçların görselliği bozulmaz.
- Geleneksel kaplama yöntemlerine göre çok daha çevreci ve dayanıklı bir kaplama türüdür.
- Kaplanacak materyalin yüzey dokusuna göre istenilen estetik görüntüye sahip olmak çok kolaydır. (Parlak veya mat görünüm avantajı)
- Yüksek basınçlı olduğu için homojen kaplama yapısına sahiptir.
- Malzemenin bir süre sonra yeniden kaplanması gerektiğinde eski formu bozulmadan sökülüp yeniden kaplama yapılabilmesine olanak tanır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

- Film kalınlığı ayarlanabilir. Model değişim ve ayarları az olduğundan birçok malzeme kaplanabilir.

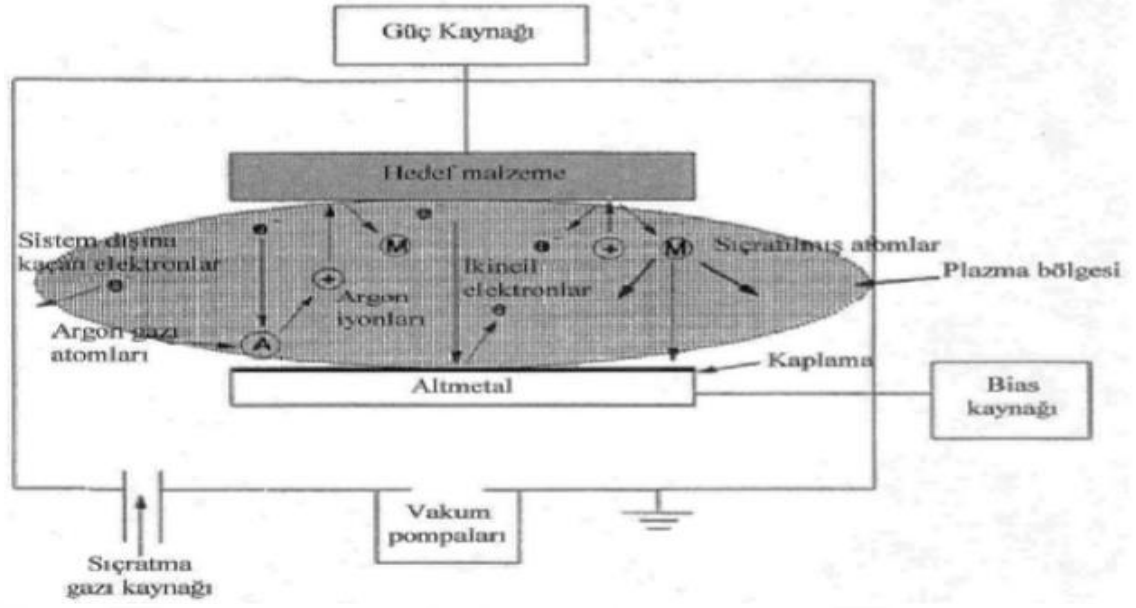
Çizelge 2.7. PVD Metodunun Temel Uygulama Alanları (Savaş 2004).

Uygulama Sahası	Örnek Uygulamalar
Dekoratif uygulamalar	Takılar, gözlük çerçeveleri, saatler, oyuncaklar.
Optik uygulamalar	Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları vb.
Elektrik uygulamaları	Yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süper iletkenler, güneş pilleri.
Tribolojik uygulamalar	Kesici takımlar, kalıplar, kayma veya dönme hareketi yapan ve yüksek aşınma direncinin gerekli olduğu makina parçalar
Kimyasal uygulamalar	Gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları, korozyona karşı dirençli olması istenilen parçalar.
Mekanik uygulamalar	Jet motorlarının türbinlerinde, askeri amaçla, kesici takımlarında, kalıp parçalarında, kullanılmaktadır

Fiziksel buhar kaplama yöntemi (PVD) ile atomik veya nano boyuttaki parçacıkları kontrol ederek çok yönlü ve kapsamlı ince filmler büyötmek mümkündür. PVD yöntemi sıçratma, buharlaştırma ve iyon kaplama yöntemlerini içermektedir.

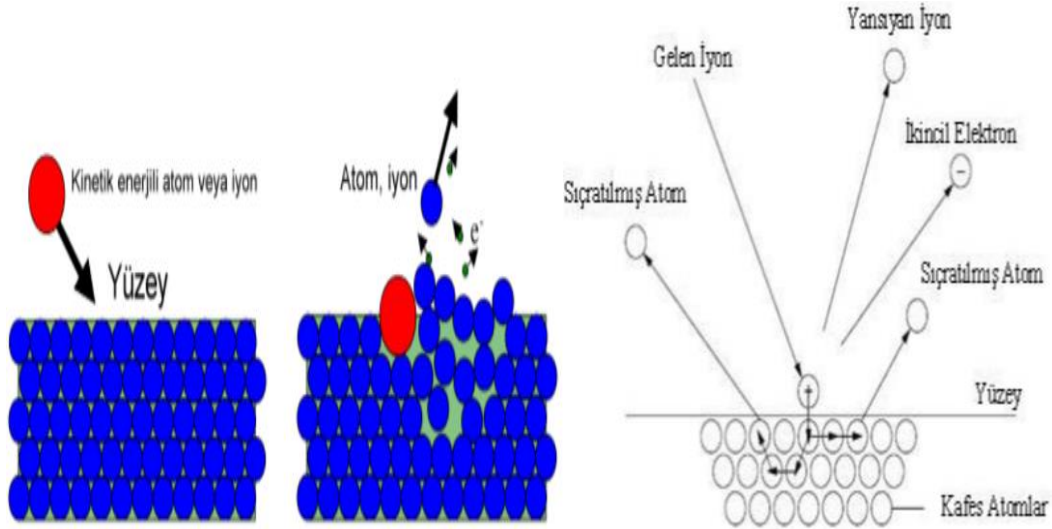
2.5.3. Sıçratma ile PVD

Sıçratma, iyon tabancası veya plazma vasıtası ile soy gaz iyonlarının bombardıman edilerek, hedef malzemedan koparılan atom veya moleküllerin, taban yüzeyine yapışması ve birikmesi ile olur. Buharlaştırmaya alternatiftir.1852’de keşfedilmiştir. Langmuir tarafından film kaplama tekniği olarak kullanılmıştır. Sıçratmada kullanılanlar genelde Ar, O₂, N₂ gazlarından biridir. Amaç, manyetik alan altında hızlanan gaz atomlarının hedef malzemeye çarparak enerji ve momentum transferi ile atomları koparmak. Hedeften koparılıp yüzeye yapışan atomlar sayesinde kaplamayı oluşturur.



Şekil 2.11. Sıçratma sisteminin şematik gösterimi (Arnell and Kelly 1997).

Geniş alanlı hedef malzemeler kullanılarak altlık yüzeyinde düzgün kalınlıkta depozisyon. Derinlik ve zaman parametreleri ile kalınlık tayini. Film yapısını ve kimyasını kontrol edebilme (Negatif Bias voltajı ile)Vakum öncesi yüzey temizleme işlemleri gerçekleştirilebilmesi avantajları olarak sayılabilir. Prosesin mekanizması Şekil 2. 11 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Sıçratma Prosesinin Şematik Gösterimi (Gencoa 2006).

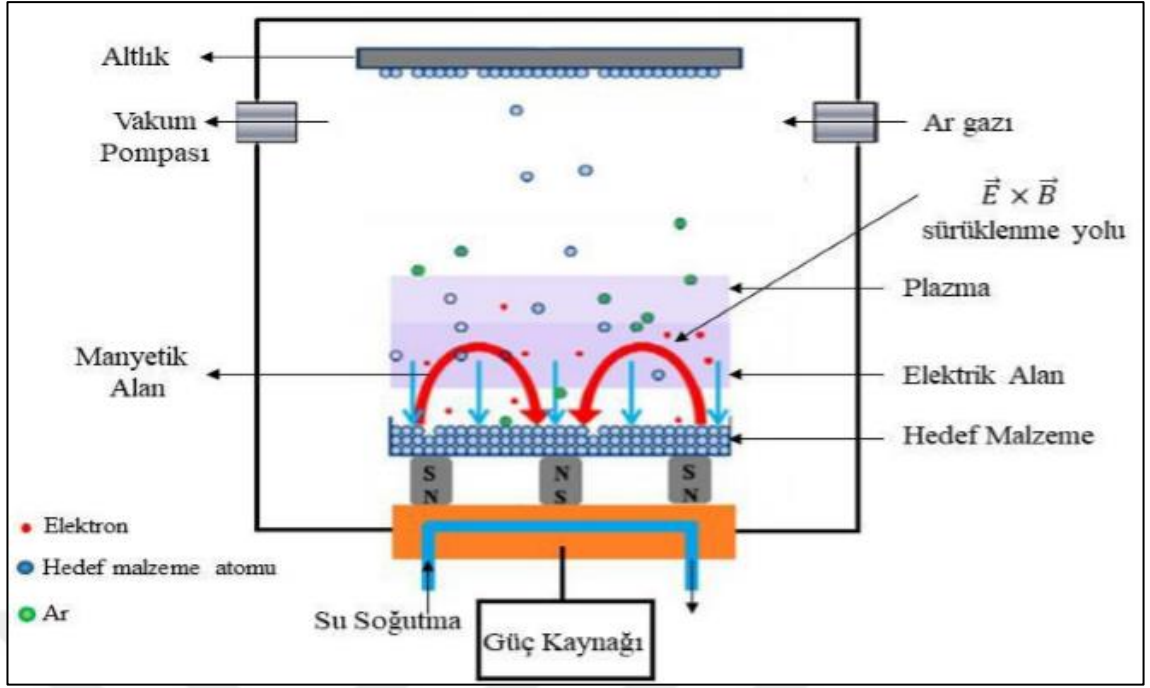
Püskürtme parametrelerine bağlı olarak kaplamalar ya yağlayıcı olmayan sert ya da yağlayıcı yumuşak filimler olabilir. Ayrıca yine püskürtme parametrelerine bağlı

olarak amorf ya da kristal yapıya sahip olabilir. Kimyasal yapı veya film kompozisyonu yada her ikisi birçok proses değişkenleriyle etkilenir. Bunlar:

- Çalışma basıncı,
- İyon hızlandırma gerilimi.
- Hedef taban malzeme arasındaki uzaklık,
- Taban malzeme sıcaklığı,
- Pompalama basıncı ve sızdırmazlık oranı,
- Hedef sıcaklığı,
- Taban malzeme ön gerilimi (substrate bias voltage), Püskürtme türü (dc bias, rf, pulsed-dc),

2.5.4. Manyetik alanda sıçratma

Bu yöntemde, hedefe paralel yerleştirilerek manyetik bir alan oluşturan magnetronlar hedefin çevresindeki ikincil elektronları sıkıştırır. Mıknatıslar, bir kutbun hedefin merkezi eksenine konumlandırılacak şekilde düzenlenir ve ikinci kutup hedefin dış kenarı etrafındaki mıknatısların bir halkası tarafından oluşturulur. Elektronların bu şekilde tuzaklanması, elektron atom çarpışmasından oluşan iyonlaşma olasılığını önemli ölçüde artırır. Magnetronun artan iyonlaşma verimi hedef çevresinde yoğun plazmaya sebep olur. Bu, sırayla, hedefin iyon bombardımanının ve yüksek sıçratma oranlarının artmasına yol açar ve bununla birlikte, taban malzemede daha yüksek kaplama oranlarına sebep olur.



Şekil 2.13. Magnetron sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Sıçratma yönteminin diğer yöntemlerle oluşturulan ince film kaplama yöntemlerine kıyasla üstünlükleri aşağıdaki gibidir,

- Taban malzemelerin ve hedef malzemelerin çok geniş aralıklarda olması,
- Taban malzemelerin etkisi,
- Düşük sıcaklıklarda refraktör malzemelerin kaplanmasının kolaylığı,
- Çok tabakalı ve çok bileşenli filmleri kolaylıkla kaplayabilme,
- Filmlerin kalınlığının üniform olması,
- Filmlerin adezyonunun çok yüksek olması,
- Oldukça düzgün ve kompakt yüzey özellikleri,

Manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanım amacına göre dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçrama olarak ayrılır.

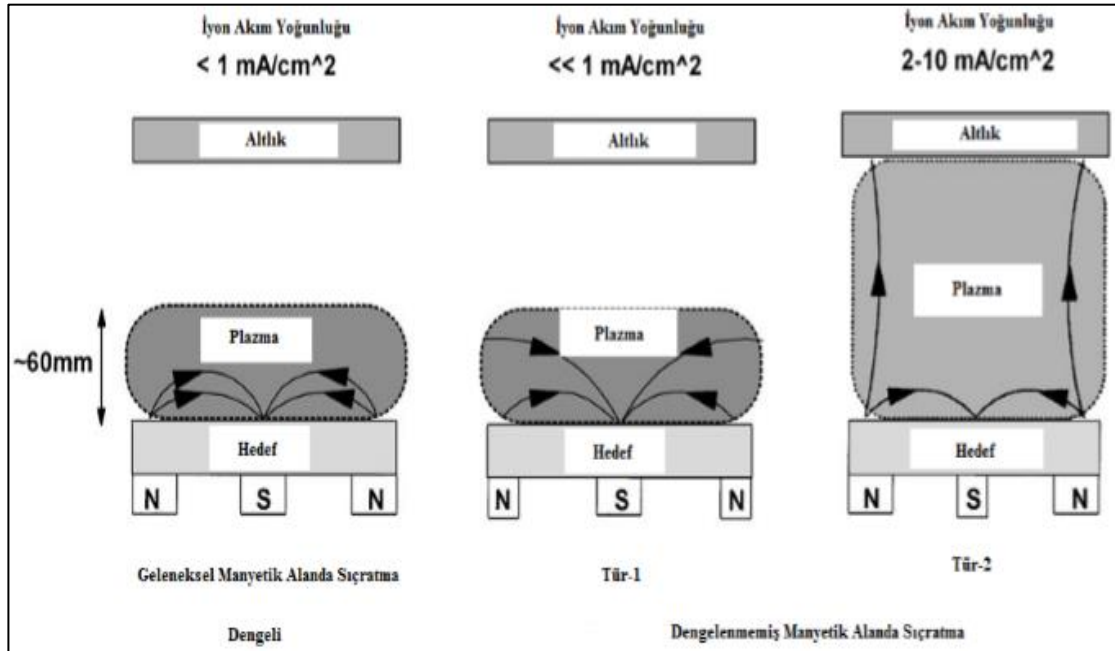
2.5.5. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma

Dengelenmiş alan yönteminde, ortamda bulunan elektronlar plazma yoğunluğunu hedef metalinin ön kısmında oluştururlar Plazma taban malzemeye daha uzaktır. Yoğun

2. KAYNAK ÖZETLERİ

plazma bölgesi içerisinde bulunamayan taban malzemedeki film istenilen derecede iyon bombardımanına maruz kalmaz ($<1\text{mA/cm}^2$) bu da kimyasal ve fiziksel özellikleri istenilen şekle getiremez. Plazma bölgesinin dışına yerleştirilen taban malzeme, plazma yoğunluğu burada az olacağından iyon bombardımanı yetersiz olacak bu ise filmin mikro yapısını ve özelliklerini etkileyecektir. Bundan dolayı karmaşık ve büyük parçaların dengeli sıçratma yöntemi ile yoğun ve kaliteli kaplamalarını yapmak oldukça zor olacaktır (Kelly 1994).

Geleneksel manyetik alanda sıçratma yönteminin yukarıda bahsedilen olumsuz taraflarını gidermek için dengelenmemiş alan yöntemi kullanılmıştır. Bu sistemde merkezdeki mıknatıslara nazaran daha kuvvetli seçilen manyetik alanın dış mıknatısları plazmanın bu manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve taban malzemeye kadar yayılmasını sağlanmakta ve taban malzemedeki iyon akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 değerine ulaştırabilmektedir. Böylece dengesiz manyetik alanda sıçratma sırasında üretilen ikincil elektronların çoğu hedeften taban malzemeye doğru iletilirler. Pozitif iyonlar da elektrostatik çekim kuvvetiyle elektronları takip edeceğinden taban malzeme yakınlığında iyon bombardımanı artar.

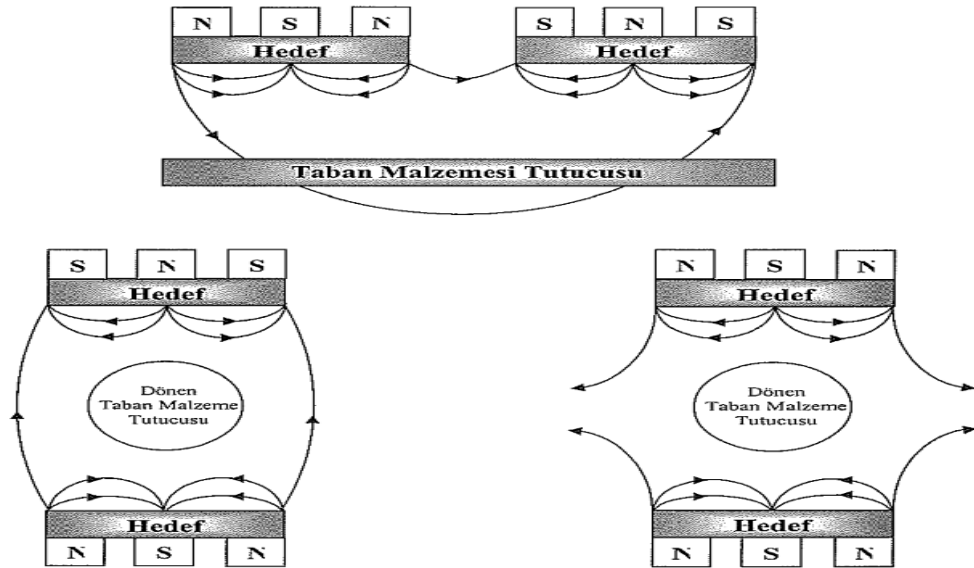


Şekil 2.14. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alan sıçratma metodundaki plazma oluşumu (Kelly and Arnell 2000).

Dengesiz manyetik alanda sıçratma yönteminde bir çok konfigürasyon oluşturulabilmektedir. Bunlardan en yaygın olanı ise kapalı, dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemidir.

2.5.6 Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma

Kapalı alan dengesiz magnetron püskürtme (CFUBMS) işlemi artık çok çeşitli metal ve seramiklerin yüksek kaliteli, iyi yapıştırılmış kaplamalarını kaplamak için rutin olarak kullanılabileceği bir aşamaya geliştirilmiştir. Bu işlemin başarısındaki kilit faktör, büyük iyon akımlarını alt tabakaya taşıma yeteneğidir. Bu, diğer püskürtme sistemlerine kıyasla nispeten düşük homolog sıcaklıklarda tamamen yoğun kaplama yapılarının oluşumunu artırabilir. Çoklu bir Magnetron sisteminde, komşu magnetronlar oluşturulan manyetik düzenler, aynı ya da zıt manyetik kutuplanmalar ile oluşturulabilir. Başlangıçta bu düzenleme önce "mirrored" daha sonra "closed Field" olarak tanımlanmıştır (Sproul et al. 1990). Bu düzenlemenin şematik görünüşleri şekil 2.14 'te verilmiştir.

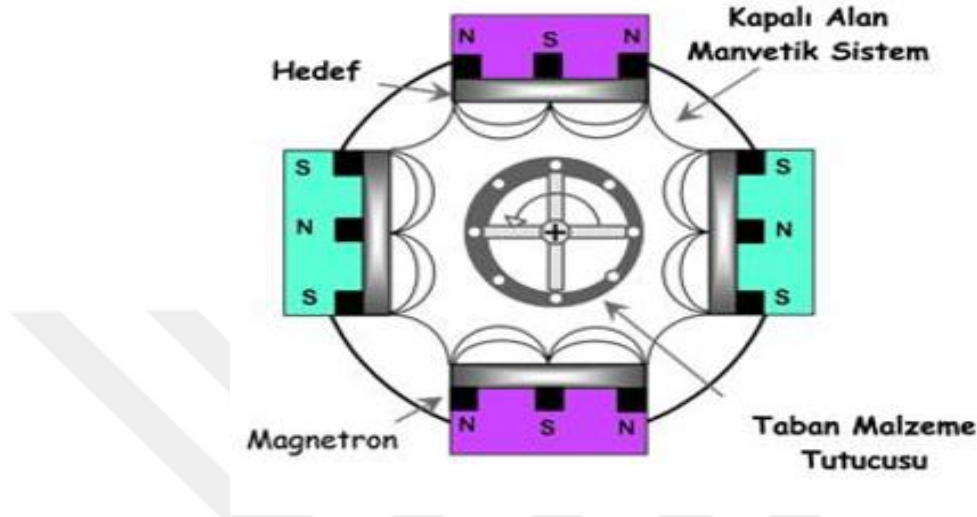


Şekil 2.15. Çoklu dengelenmemiş magnetron düzenleri

Teer ve ark. Tarafından geliştirilen çoklu manyetik alan düzenleri, karmaşık parçalar üzerine titanyum nitrür, alaşım nitrürler, elmas benzeri karbon ve molibden disülfid biriktirmek için kullanılmıştır. Homojen bir birikme sağlamak için dönen parçanın etrafına dörtlü dengesiz manyetik alan yerleştirilmiştir. Böyle bir düzende,

2. KAYNAK ÖZETLERİ

komşu manyetik alanlardaki farklı mıknatıs polariteleri, manyetik alanın kapanmasını sürekli yaparak kapalı alan oluşmasını sağlar.(P.J.Kelly et al.1993). Teer' in 1991 yılında geliştirdiği dört magnetrona sahip kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma konfigürasyonu Şekil 2.16'de verilmektedir.



Şekil 2.16. Kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma(Dört Magnetrona sahip) CFUBMS (Teer 1991) .

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, taban malzeme olarak alaşımlı yüksek karbonlu AISI D2 soğuk iş takım çeliği üzerine MoS₂ filmleri kaplanmış ve bu filmlere termal oksidasyon uygulanmıştır. Oluşan bu yeni filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. D2 takım çeliği genellikle merdane, kasnak ve hadde silindiri gibi yuvarlanan yatak elemanlarında, matkap ve zımbalarda, ayarlama, kesme, bükme, şekil verme, kalıplama, düzeltme yapan makinelerde ve kesme bıçaklarında kullanılan aşınmaya karşı dirençli yüksek karbonlu soğuk iş takım çeliğidir. Çizelge 3,1’de D2 soğuk iş takım çeliğinin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. AISI D2 takım çeliğinin (%at.) kimyasal bileşimleri

Taban Malzeme	C	Mn	Ni	Si	Mo	Co	Cu	Cr	V
AISI D2	1,45	0,62	0,33	0,66	0,91	1,05	0,27	11,42	1,08

Çelik taban malzemeler 30 mm çapında ve 3 mm kalınlığında tel erozyon yöntemi ile boyutlandırılmıştır. Taban malzemelerin yüzeyleri pasif tabakanın kaldırılması, mevcut kontaminasyonların giderilmesi ve kaplamaya hazır hale getirilmesi için kaba ve ince parlatmaya tabi tutulmuştur. Taban malzemeler, kalın taneli zımparadan ince taneli zımparaya doğru sırasıyla 220, 400, 600, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatılmaya tabi tutulduktan sonra, $R_a \leq 0,05 \mu\text{m}$ pürüzlülük değerine ulaşınca kadar $0,05 \mu\text{m}$ tane boyutundaki α -alüminalar ile ince parlatma işlemi yapılmıştır. Daha düşük pürüzlülük değerleri kaplamaların taban malzemelere tutunmasını (adezyon) azaltacağı için bu değer yeterli görülmüştür (Çicek ve Efeoglu 2016). Mekanik yüzey hazırlama işleminden sonra kaplama işlemine başlamadan taban malzemeler %5 nital çözeltisi içerisinde 15 sn süreyle dağlamaya tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1. Parlatma işlemi yapılmış taban malzeme örnekleri



Şekil 3.2. Zımparalama ve Parlatma Cihazı

MoS₂ filmlerin sentezlenmesinde Şekil 3. 3'de gösterilen Teer Coating Ltd. tarafından üretilmiş Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS), MoS₂ kaplamaların üretilmesi için de bir adet MoS₂ hedef kullanılmıştır. İnert gaz olarak Argon kullanılırken reaktif gaz ise kullanılmamıştır. Kaplama işleminden önce hedeflere inert gaz ile sıçratma yapılarak yüzey temizliği yapıldı. Daha üniform bir film elde etmek için proses esnasında taban malzemeler dairesel hareket ile uygun bir hızda (2 dev/dk.) plazma içinde döndürülmüştür

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Sıçratma ile büyütülmüş MoS₂ filmlerin tam anlamıyla yağlayıcı özellik gösterebilmesi için kaplama-taban malzeme arasında güçlü bir yapışkanlık (adezyon) sağlanabilmeli, uygun taban malzeme seçilmeli ve filmin mümkün olduğunca doğal MoS₂' ye yakın stokiyometrilik uygun kimyasal kompozisyonda olması gerekmektedir. (Stupp 1981; Rigato et al.1999; Bertoti et al. 2000). Yürütülen ön çalışmalar ve yapılan literatür araştırması sonunda CFUBMS kaplama sisteminin kontrol edilebilen parametreler çalışma basıncı, taban malzeme gerilimi, magnetron akımıdır. (Kelly and Arnell 1996, 1997), Bu çalışma kapsamında; kaplama parametreleri Çizelge 3. 2'de

Çizelge 3.2. MoS₂ kaplamalar için belirlenen kaplama parametreleri

MoS ₂ Hedef Akımı (Amper)	Taban malzeme DC (Volt)	Argon gaz akışı (sccm)	Süre (Dakika)	Çalışma basıncı(Pa)	Taban malzeme dönme hızı(Rpm)
1	100	25	40	0,33	2



Şekil 3.3. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi (CFUBMS)

MoS₂ kaplamaların üretilmesinde hazırlanan taban malzemeler vakum çemberin içerisinde numune tutucularına yerleştirilmiştir. Kaplamaya başlamadan önce taban

3. MATERYAL ve YÖNTEM

malzemelere vakum ortamında ve argon gaz atmosferinde 800 volt gerilim uygulanarak iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İyon temizleme işlemi ile taban malzeme yüzeylerinde olması muhtemel kontaminasyonlar uzaklaştırılmış olup bu işlem 20 dakika sürmektedir. Kaplamaların daha homojen bir yapıda büyümesi için taban malzemeler vakum çemberinin içerisinde 2 Rpm hızında döndürülmektedir. Taban malzemeler ile hedefler arasındaki mesafe ise 90 mm olarak ayarlanmıştır.

3.2. MoS₂ Filmlerin Termal Oksidasyonu

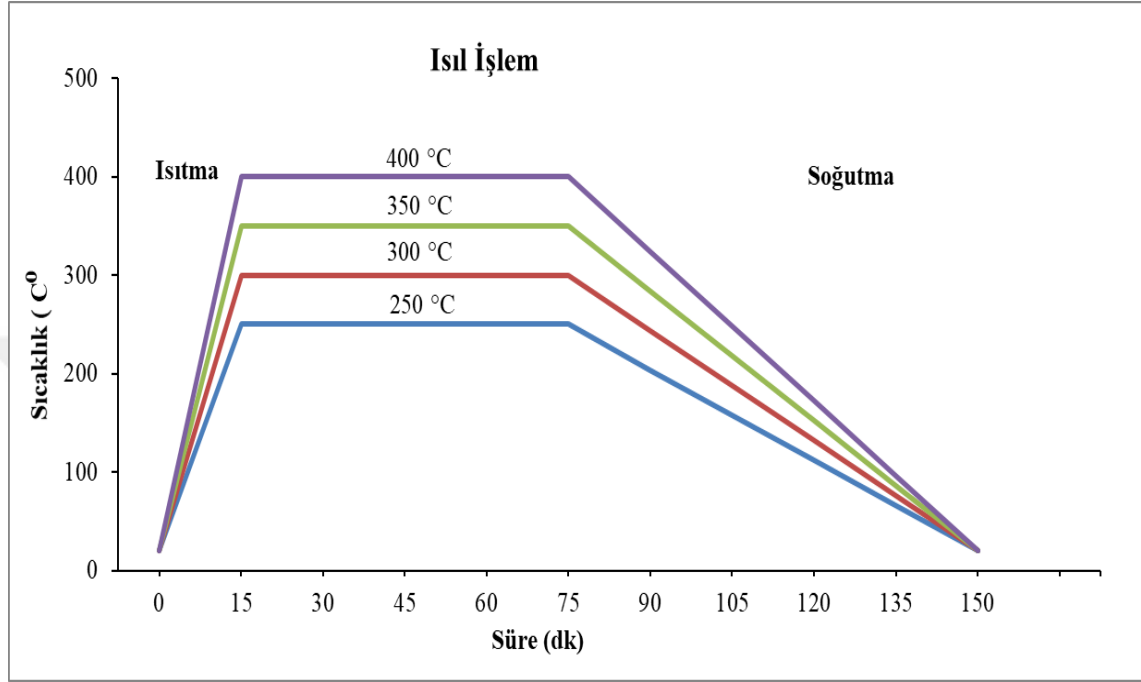
CFUBMS yöntemi ile büyütülen kristal yapıya sahip MoS₂ filmler uygun sıcaklık ve sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada hazırlanan numuneler 4 farklı sıcaklıkta 60 dakika süre ile farklı ısıtılma işlemlerine maruz bırakılarak farklı sıcaklıkların oluşturacağı oksit yapılarının etkisi tespit edilmiştir. Termal oksidasyon işleminin gerçekleştirildiği Erzurum Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü malzeme laboratuvarındaki tüp fırın Şekil 3. 4’da verilmiştir



Şekil 3.4. Vakum ve gaz kontrollü ısıtılma işlem fırını

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada MoS₂ filmler tüp fırına yerleştirildikten sonra tüp vakum pompası ile vakumlanarak mevcut atmosfer temizlenmiş ve daha sonra içeriye yüksek saflıkta oksijen gazı verilerek bu şartlar altında termal oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Termal oksidasyon işlem sıcaklık ve parametreleri Şekil 3.5’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Termal oksidasyon süre ve sıcaklıkları

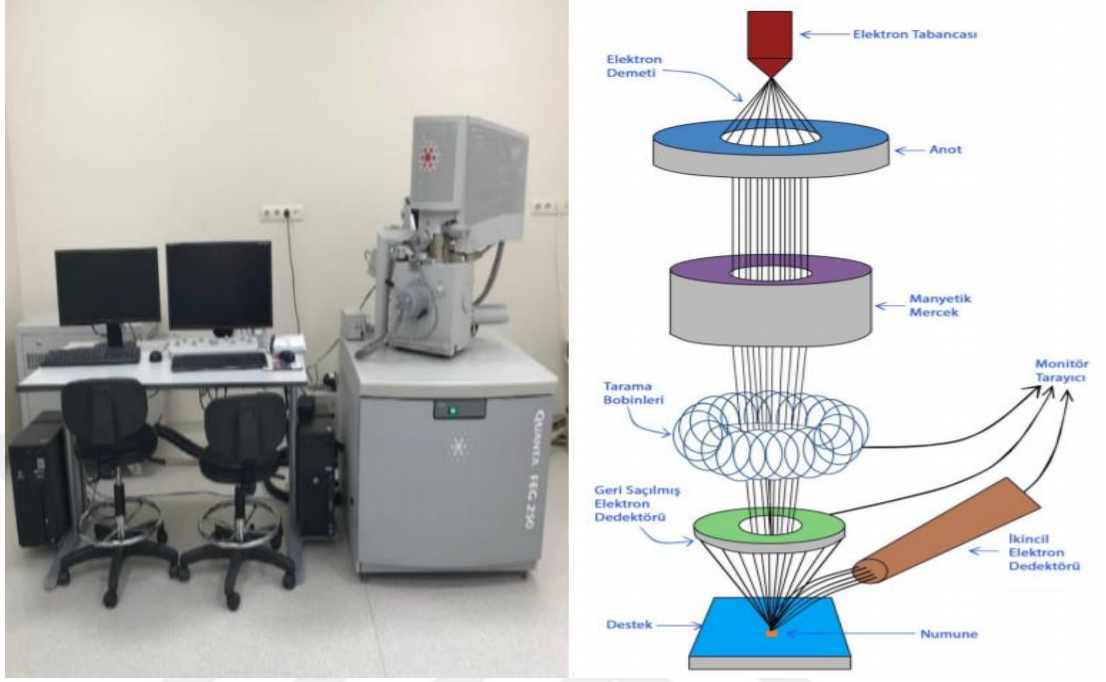
Oksidasyon bir katı-gaz reaksiyonu şeklindedir ve oksijenin katı olan sülfürün yüzeyi ile teması sonucu gerçekleşir. Yüzeyde oluşan bu reaksiyonlar sonucu zamanla oksit tabakası oluşacaktır. Oluşan SO₂ gazının oksit tabakasını aşır çıkmasını, oksijenin oluşan bu oksit tabakasını geçip sülfür atomuna bağlanması dolayısı ile zorlaşır. Oluşan oksidin yoğunluğu fazla tane boyutu ise büyükse oksidasyonun oluşumu o denli az olur. (Bor 1989). Molibdenin zayıf oksidasyonu ise 300 °C'de başlar; 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda toplu oksidasyon meydana gelir ve molibden trioksit ile sonuçlanır.

3.3.Yapısal Özelliklerin Analizi

D2 takım çeliği taban malzemesi üzerine kaplanmış MoS₂ filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri ise Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, oksidasyona tabi tutulmuş tüm numune yüzeylerinde

3. MATERYAL ve YÖNTEM

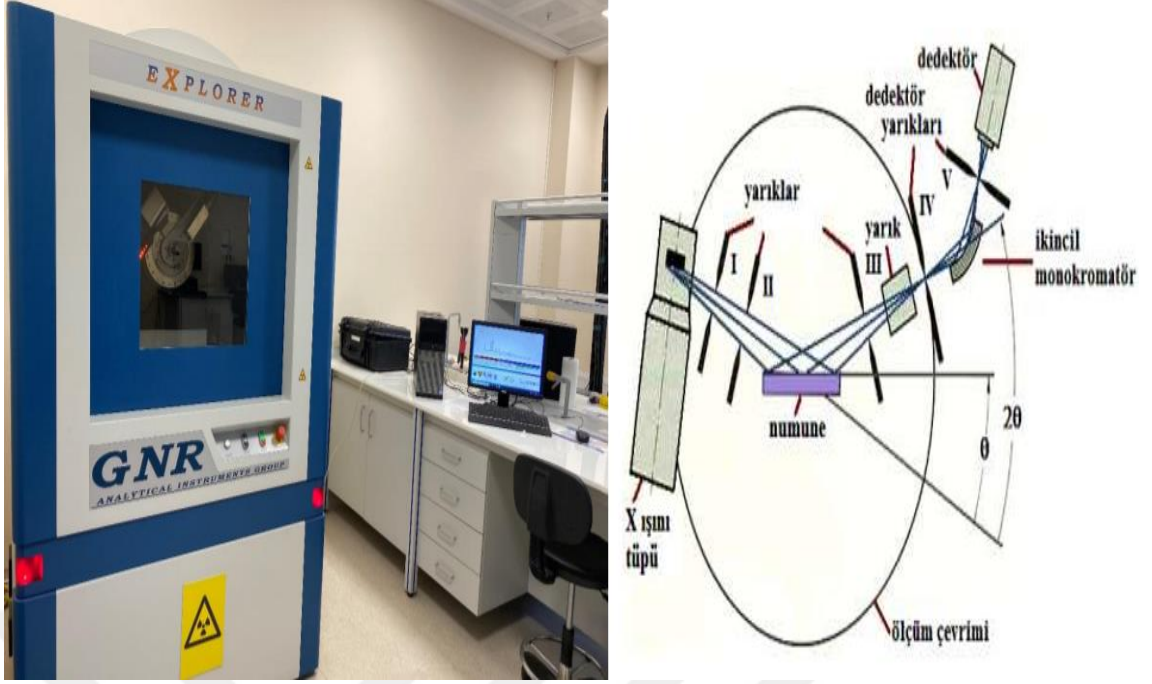
elementel kompozisyonun tespiti için SEM cihazında bulunan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskopları FEG-250 SEM-EDA (Anonymous-V 2016)

3.3.1.XRD analizleri

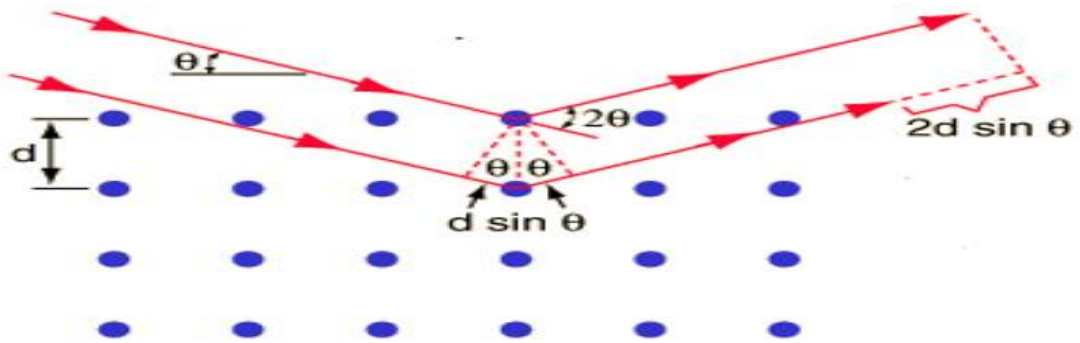
Magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen MoS₂ filmlerin kristal yapılarının belirlenmesi için X-Ray difraktometre analizleri yapılmıştır. GNR-Explorer markalı cihaz (Şekil 3. 7) bakır K α (dalga boyu 1.54 Angström) X-ışını kaynağı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7. XRD cihazı ve sisteminin şematik gösterimi

XRD analizinde temel prensip, λ dalga boyu, 2θ yansıma açısı ve kristal yapıdaki atom düzlemleri arası mesafe olan d mesafesi değerlerini kullanan Bragg Kanununa dayanır. X-ışınları yapı içerisinde bir atom üzerine düştüğünde ya absorbe edilir ya da yansıtılır. XRD ile yapılan bu analizlerde yansıyan X-ışınları esas alınacaktır.

$$N \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (n: \text{bir tam sayı}) \dots\dots\dots \text{Bragg Prensibi (Bragg 2013).}$$



Şekil 3.8. Bragg yasası, X ışınlarının atomik düzleme kırınımı

XRD tarama parametreleri belirlenirken, literatürde benzer özellikteki kaplama türleri göz önünde bulundurularak 10° - 90° tarama açısı aralığı ve $2,0^\circ/\text{dk}$ tarama hızı seçilmiştir. XRD işlemi sonucunda elde edilen piklerin hangi kristalin faz yapısına

tekabül ettiği belirlenirken, JCPDS pik verileri ve literatürde yer alıp tez konusu kaplamalarda çıkması muhtemel kristalin fazların mukayesesi yapılmıştır.

3.4. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

AISI D2 taban malzeme üzerine büyütülen MoS₂ filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için mikro sertlik ölçümleri SHIMADZU HMW-G20 markalı cihaz kullanıldı (Şekil 3. 9). Analizler 136° sath açılı Vickers elmas kare piramit uç, 10 gf lik bir yükte 15 saniye süreyle film yüzeyine bastırılarak yüzeyde deformasyon izleri oluşturuldu. 15 saniyelik bir yükleme sonrasında kaplama yüzeyinde meydana gelen izler bir CCD kamera ile izlendi Daha sonra bu değer universal değerlere çevrildi. Her bir numune için en az 5 ölçüm yapıldı.



Şekil 3.9. Mikro sertlik cihazı

3.5. Tribolojik özelliklerin belirlenmesi

Büyütülen filmlerin aşınma deneylerini Şekil 3.10'de verilen Bruker-UMT tribometre test cihazı vasıtasıyla yapılmıştır. Aşınma testlerinde kullanılan parametreler Çizelge 3,3'de verilmiştir. Ayrıca numunelerin aşınma hızları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır



Şekil 3.10. Tribometre test cihazı

$$\text{Aşınma Oranı} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) = \frac{\text{Aşındırılan Hacim (mm}^3\text{)}}{\text{Uygulanan Yük (N)} \cdot \text{Aşınma Mesafesi (m)}} \quad (3.1.)$$

Çizelge 3. 3. Aşınma parametreleri

Parametreler	Değerler
Test Türü	Pin-on-disk
Uygulan Yük (N)	1 ve 4
Aşınma İzi Çapı (mm)	3
Aşınma Hızı (RPM)	150
Sıcaklık (°C)	22±2
Karşı Bilye Malzemesi	Al ₂ O ₃
Aşınma Mesafesi (m)	30
Aşınma Süresi (sn)	1260

Aşınma deneyleri sonrası aşınma hacmini hesaplamak ve kaplama yapıldıktan sonra numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri belirlemek için ETÜ YÜTAM bünyesindeki Bruker Contour GT markalı 3D profilometre (Şekil 3.11) cihazı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

kullanılmıştır. Aşınma hacmi hesaplanırken aşınma izinin homojen olduğu varsayılarak numunenin üzerindeki aşınma izinin herhangi bir yerinden izin kesit alanı bulunmuştur. Bulunan kesit alanı aşınma izinin çevresi ile çarpılarak aşınma hacmi elde edilmiştir.

$$\text{Aşınma Hacmi (mm}^3\text{)} = \text{Kesitin Aşınma Alanı (mm}^2\text{)} \times \text{Aşınma İzinin Çevresi (mm)}$$



Şekil 3.11. 3D yüzey profilometre analizlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

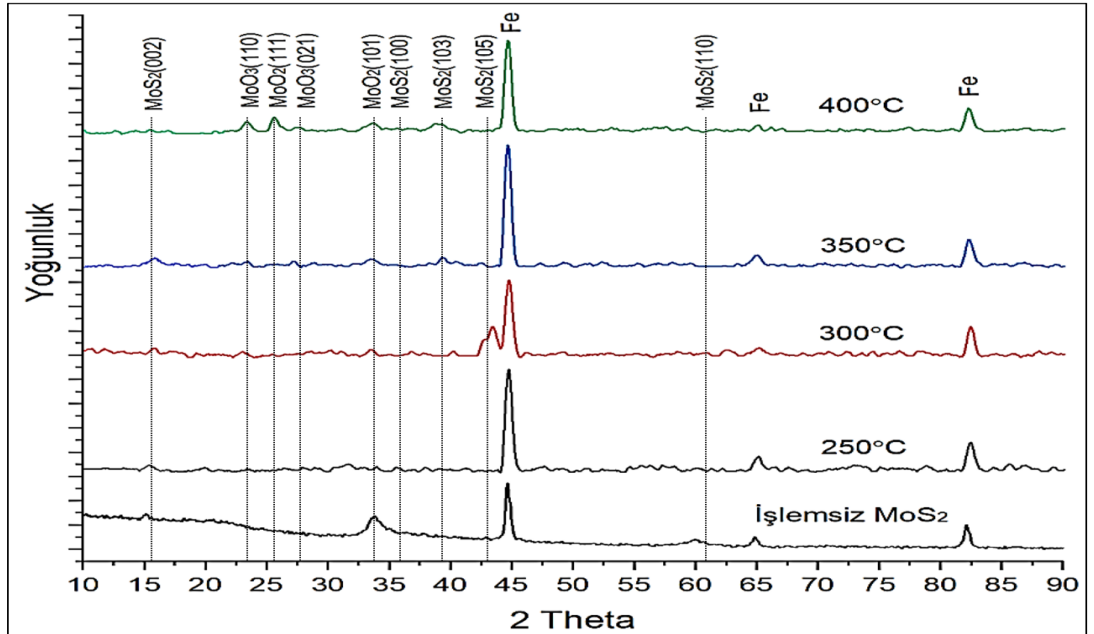
4.1. Filmlerin Yapısal Özellikleri

Kapalı Alan Dengelenmemiş Magnetron Sıçratma yöntemiyle büyütülen MoS₂ filmlere ait örnek resim Şekil 4. 1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. AISI D2 taban malzemeler üzerine büyütülmüş MoS₂ filmler

CFUBMS yöntemi ile büyütülen MoS₂ filmlerin XRD grafikleri Şekil 4. 2’de görülmektedir.



Şekil 4.2. İşlemsiz ve dört farklı sıcaklıkta termal oksidasyon işlemine tabi tutulan MoS₂ filmlerin XRD grafikleri

XRD grafikleri incelendiğinde, herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış MoS₂ filminde pik şiddetleri genelde düşüktür. Bununla birlikte MoS₂'yi karakterize eden yansımaların varlığı da tespit edilmiştir Tribolojik uygulamalar için tercih edilen, c ekseninin taban malzemeye dik olduğu düşük enerjili, kimyasal olarak inert (002) düzleminin kısmen oluştuğu tespit edilmiştir. Filme termal oksidasyon işlemi uygulanmaya başladığında MoO_x pikler ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu pikler MoO₂, MoO₃ pikleridir. Ayrıca XRD grafiğinde görüldüğü gibi işlem sıcaklığı arttıkça pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda bu pik şiddetindeki artış ince filmlerin kristalliğinde ve yapıda yeni oksit fazların oluştuğunu göstermektedir.

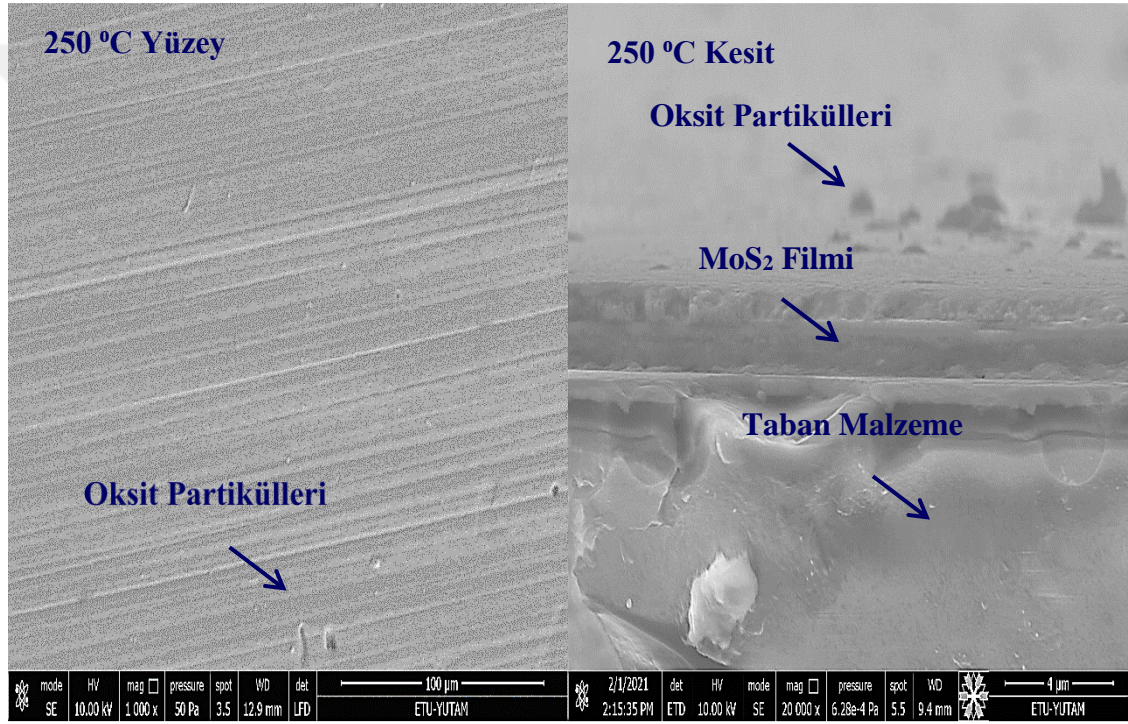
Lince ve arkadaşları (1990) oksijenin MoS₂'nin trigonal prizma yapısını distorsiyona uğrattığını ve buna bağlı olarak saf MoS₂'e ait piklerin farklı açılarda yansıdığını ifade etmişlerdir. Pikler daha geniş aralıklarda yansıma vermektedir. Bu çalışmada da benzer değişim görülmektedir.

XRD desenlerinden, filmin kristal bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, α-MoO₃ fazının oluştuğu rapor edilmiştir (Epifani vd. 2004). Bu fazın birim hücresi, biri molibden diğer üçü oksijen olmak üzere 4 atomdan meydana gelmektedir. α-MoO₃ fazına ait pikler XRD deseninde 350-400 °C de yapılan işlemler sonrasında elde edilmiştir. Bununla birlikte, 400 °C'de, α-MoO₃ fazının yanı sıra, MoO₂ fazının da varlığı tespit edilmiştir. Katı yağlayıcı karaktere sahip olan MoO₃ fazının sertliğinin düşük olmasından dolayı sürtünme esnasında yüzeyden kopmakta ve bu kopan parçalar ise sürtünme katsayısını artırmaktadır. Bu fazlar filmin 400 °C'de sertliğin en yüksek ama sürtünme katsayısının 350 °C'ye göre daha yüksek olmasının nedenidir. Molibden sahip olduğu yüksek koordinasyon sayısı ve oksijen duyarlılığından dolayı pek çok farklı stokiyometride oksit bileşik meydana getirebilmektedir. (L. Wang et al. 2016). Bunlar XRD grafiğinden de görüleceği üzere MoO₃ (110), MoO₃ (021), MoO₂ (111), MoO₂ (101)'dir. Taban malzemedan gelen yansımalar ise Fe olarak grafik üzerinde gösterilmiştir.

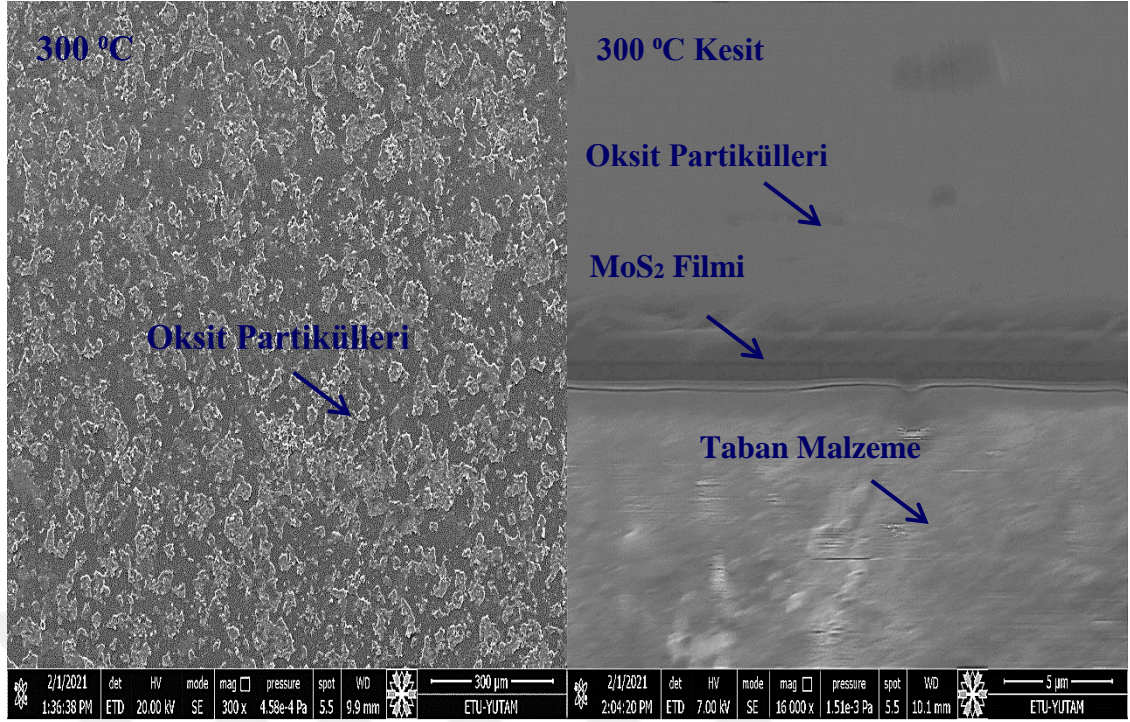
MoO₃ yapısının tabakalı yapısı düşük sürtünme göstermesine sebep olmasına rağmen düşük mekanik özellikleri nedeniyle kolaylıkla aşınabilir. Kaplamalardan kopan aşınma parçacıkları incelendiğinde temel yapının α-MoO₃ açısından zengin olduğu

görülmektedir. Özellikle düşük sürtünme katsayısı ve aşınma görülen kaplamalarda MoO_3 yapısına uyan pikler görülmektedir.

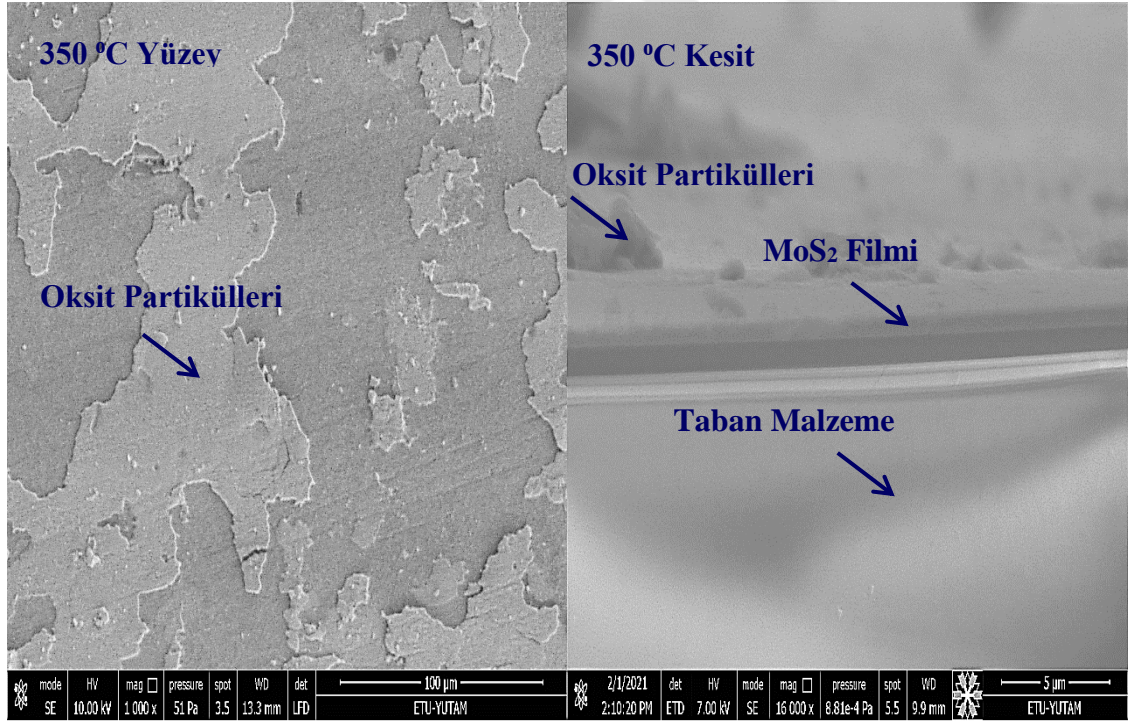
Tabanın yüzeyinde manyetik alanda sıçratma yöntemi ile büyütülen MoS_2 filmlerinin mikroyapısal karakteristiği taramalı elektron mikroskobundan (SEM) alınan görüntüler ile belirlendi. SEM görüntüleri incelendiğinde AISI D2 takım çeliği üzerine büyütülmüş MoS_2 filmlerin homojen ve yoğun yapıda olduğu görülmektedir. Yapılan kesit incelemelerinde oluşturulan filmin kalınlığının 1,7 mikron olduğu ve bu kalınlığın filmlere yapılan termal oksidasyon sonrası da değişmediği belirlenmiştir.



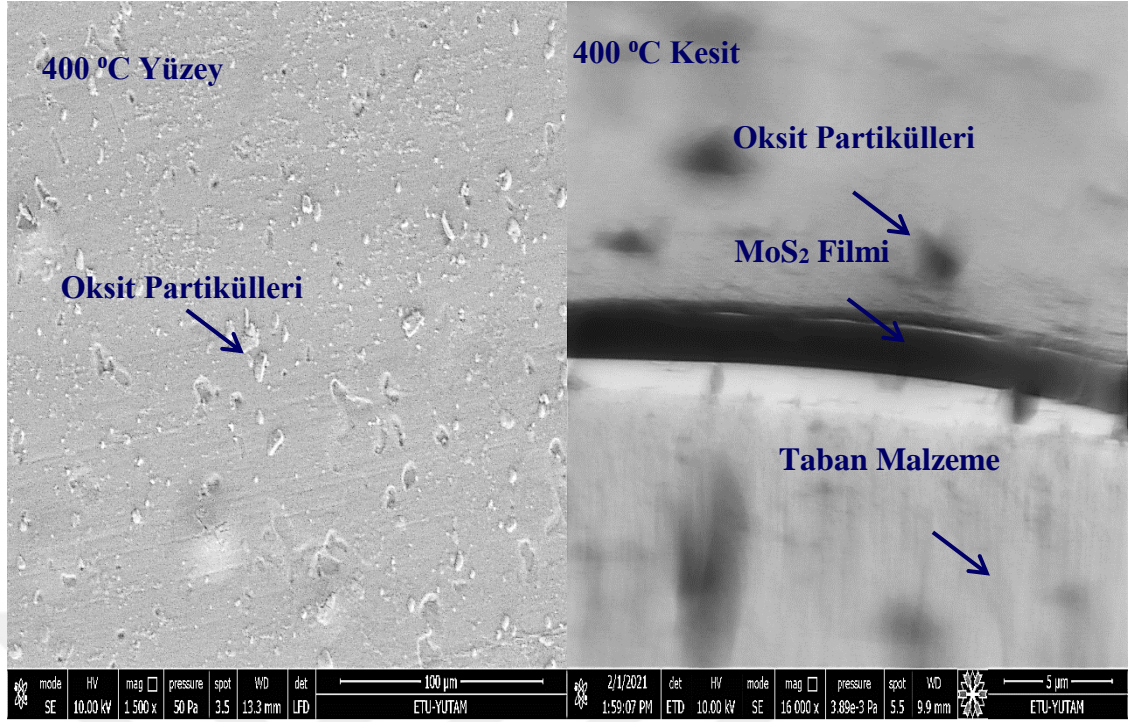
Şekil 4.3. 250 °C sıcaklıklarda termal oksidasyona işleme tabi tutulan MoS_2 kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri



Şekil 4.4. 300 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan MoS₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri



Şekil 4.5. 350 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan MoS₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri



Şekil 4.6. 400 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan MoS₂ kaplamaların yüzey ve kesit SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, oksitleme işlemi sonrasında, elde edilen tabakalarda taban malzemededen herhangi bir şekilde ayrılma olmadığı ve film/tabaka yapısında çatlak, çok büyük boşluk, çukur, vs. oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durumda, tabakaların homojen olduğunu ve taban malzeme ile adezyonunun yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca oksidasyon işlemi sonucu sıcaklığının artışı ile numunelerin yüzey morfolojisi değişmiş ve yüzey pürüzlülükleri 3D profilometre görüntülerinden görüleceği üzere artmıştır.

Bazı oksitler (Re₂O₇, MoO₃, PbO, B₂O₃, NiO vb.) katı yağlayıcı olabilirler çünkü yüksek sıcaklıklarda bu oksitler yumuşak ve kayması kolaydır. Bu sebepten dolayı yüksek sıcaklıklarda metal oksitler sürtünme katsayısındaki azalmaya bağlı olarak katı yağlayıcı gibi davranırlar, MoO₃ gibi (Stachowiak and Batchelor, 2001). Kalınlıklarına bakılmaksızın yağlayıcı özellik gösteren oksitler kabul edilebilir aşınma ömrü ve sürtünme katsayısı değerleri oluşturur. Sıcaklık aralıkları geniş olduğunda ihtiyacı karşılamak üzere başka katı yağlayıcılarla da karıştırılabilir. Hızlı aşınmaya neden olan oksit temelli yağlayıcılar kırılabilir olması bir dezavantajdır. (Donnet ve Erdemir 2001).

Çizelge 4.1. MoS₂ filminin ve Termal oksidasyon yapılan MoS₂ filmlerin Enerji Dağılım Spektroskopisi

	EDS: at%		
	Molibden	Sülfür	Oksijen
İşlemsiz	32	68	0
250 °C	30	48	22
300 °C	29	41	30
350 °C	25	39	36
400 °C	24	36	40

Manyetik sıçratma ile büyütülen MoS₂ kaplamaların sürtünme katsayısı, büyük ölçüde stokiometriye yani sülfür atomlarının molibden atomlarına oranının (N_S/N_{Mo}) düşüklüğüne bağlıdır. EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre 400 °C de oluşan filmdeki N_S/N_{Mo} en düşüktür. Artan sıcaklık ve sürenin, filmdeki kükürt miktarına azaltıcı bir etki yaptığı gözlemlenmiştir. Başlangıçta at.% 68 kükürt içeriğine sahip MoS₂ filminin termal oksidasyon sonucunda elde edilen MoO₃ ürünlerinin kükürt içeriği % 36'ya kadar düşmüştür.

Yüksek sıcaklıklarda yapılan oksidasyon neticesinde MoS₂'nin aşağıdaki tersinir olmayan reaksiyonlar neticesinde MoO₂ ve MoO₃'e dönüşür ve ortaya çıkan SO₂ ortamdan uzaklaşır



Yaptığımız çalışmada aldığımız Enerji Dağılım Spektroskopi değerleri bunu destekler niteliktedir.

4.2. Filmlerin Mekanik Özellikleri

MoS₂ filmlerin sertlik değerleri Çizelge 4. 2’de verilmiştir. En yüksek sertlik değeri 655 HV olarak 400 °C’de termal oksidasyona tabi tutulan filmlerde elde edilmiştir. Filmlerin sertlik değerleri ile termal oksidasyon parametreleri değerlendirildiğinde, artan sıcaklık değerleri ile oksijen atomlarının MoS₂ filmin yapısını distorsiyona uğrattığı ve yeni oksit fazları oluşturduğu için filmin sertlik değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. MoS₂ filmlerin termal oksidasyon sonrası mikro sertlik değerleri

Filmler	Sertlik HV (Vickers)
İşlemsiz	345
250 °C	480
300 °C	538
350 °C	615
400 °C	655

Kaplanan yüzeylerin tribolojik davranışını etkileyen en önemli parametreden biri film sertliği ve taban malzeme sertliği arasındaki ilişkidir. Yumuşak filmler kullanmanın avantajını, Bowden and Tabor (1950) açıkladığı gibi sürtünmeyi azaltmaktadır. Ayrıca yumuşak filmler istenmeyen yüzey altı çatlak oluşumun ve bunun sonucunda oluşan yüksek aşınmalara neden olan yüzey çeki gerilmelerini de azaltmaktadır. Yumuşak taban malzeme üzerine büyütülen sert filmler ise koruyucu tabaka vasıtasıyla sürtünme ve aşınmayı düşürebilmektedir. (Holmberg et al. 2000). Çalışmamızda taban malzeme üzerine kapladığımız MoS₂ filmi lamelli yumuşak bir kaplamadır (Donnet ve Erdemir 2004). Sonrasında bu filme uyguladığımız termal oksidasyondan sonra filmin sertlik değerlerinin arttığı sürtünme ve aşınmayı ise düşürdüğü belirlenmiştir.

Burada MoS₂ kaplamanın başarılı bir şekilde görevini yerine getirdiği ve termal oksidasyon sonrası oksijen atomu ara yer konumlarına yerleşerek oluşan MoO_x (MoO₃ yapısının tabakalı yapısı düşük sürtünme göstermesine sebep olmuştur) fazını oluşturmuş ve kafes yapısını çarpıtarak sertliğin artmasını sağlamıştır. Bu sebeplerle, numunelerin

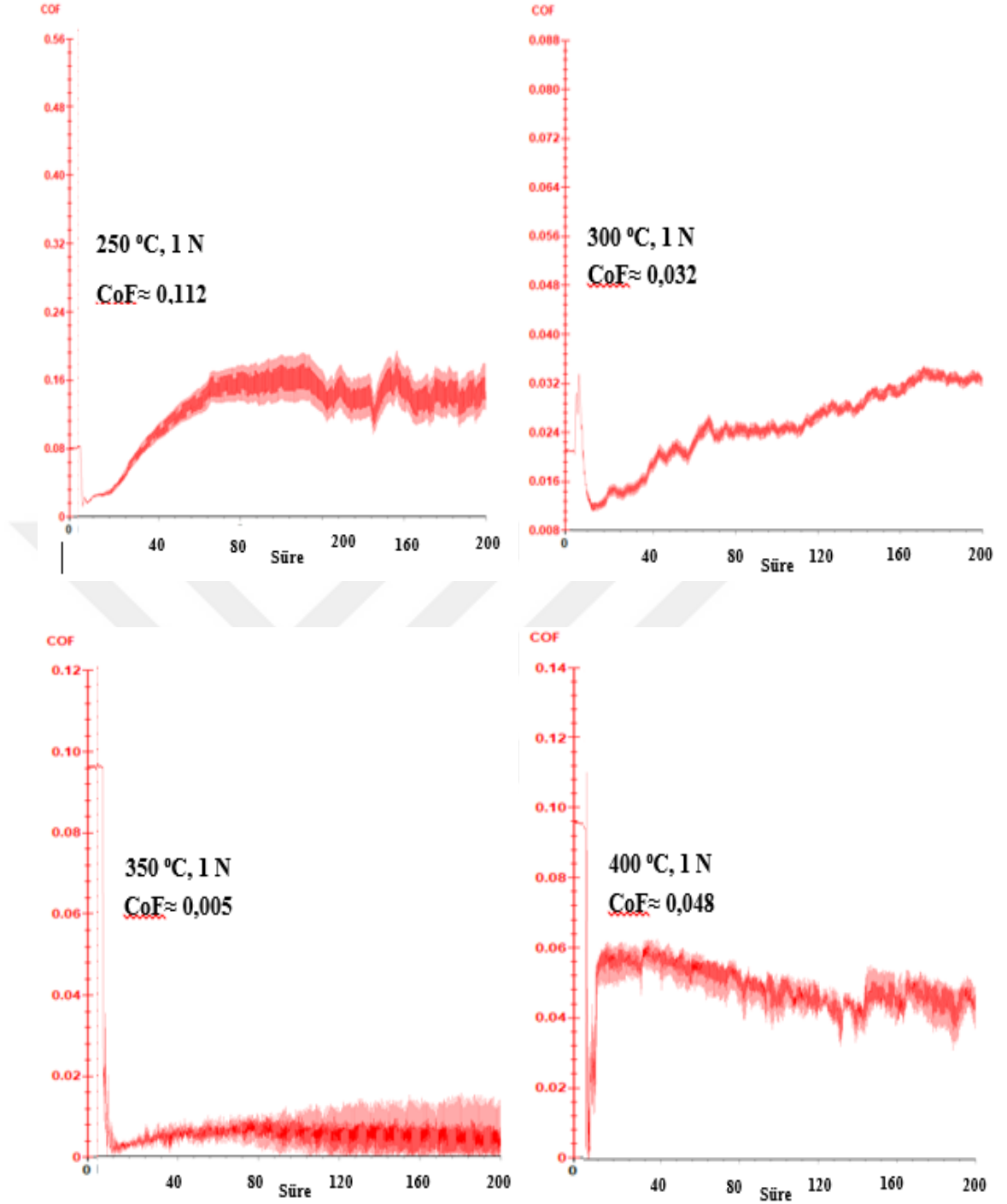
yüzeyinde oluşan oksit tabakaları ve difüzyon bölgelerinin ortak etkisi ile malzemelerin yüzey setliği işlemsiz numunelerden daha yüksektir ve bu sertlik düşük sürtünme katsayısının devam etmesini sağlamıştır.

(Miyake and Wang 2011). Termal oksidasyon sonrası elde edilen oksijen difüzyon tabakalarının, malzeme için alternatif bir yüzey modifikasyon tekniği olduğu ve oksijen difüzyon sertleşme prosesini keşfetmek amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda; oksitlenme sıcaklığı veya zamanın artmasıyla birlikte oksit tabakasının ve oksijen içeren difüzyon tabakasının kalınlığı arttığı ve bundan dolayı sertlik değerleri de arttığı belirlenmiştir. Benzer durum bu çalışmada da elde edilmiştir (Yan and Wang 2004).

Büyük oranda sertlik değerleri, yük ile ters orantılıdır. Vickers ucunun küçük yüklerde oksijen difüzyon bölgesinin göstermiş olduğu direncin fazla olmasıdır, yükün artırılması durumunda oksijen difüzyon bölgesini aşan batıcı ucun metal içerisinde daha yumuşak bölgelere ulaşmasıdır. Böylelikle yükün artması neticesinde yüzeydeki sert tabaka aşılmış dolayısı ile aşınma hızı artmıştır. Artan sıcaklık değerlerine bağlı olarak sırasıyla sertlik değerleri 345, 480, gelmesidir 538, 615, 655 HV kadar çıkmıştır. Yüzey sertliğini oksidasyon işlemi kayda değer bir şekilde arttırmıştır (İşlemsiz MoS₂ filmi ile 400 °C oksidasyonu yapılan filmin sertliği yaklaşık 1,9 kat artmıştır).

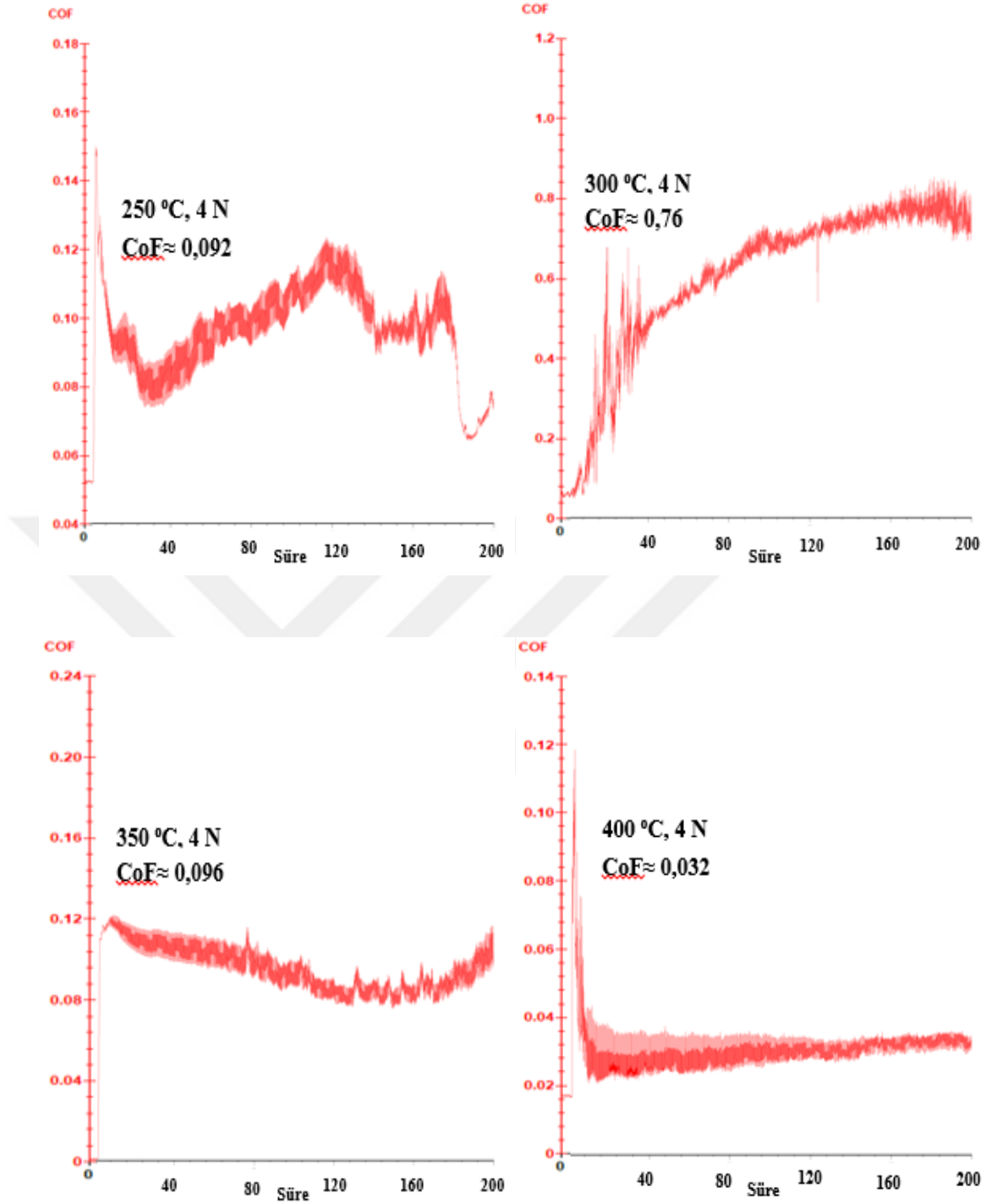
4.3. Filmin Tribolojik Özellikleri

Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış MoS₂ filmlerin termal oksidasyon sonrası sürtünme ve aşınma özellikleri pin-on-disk aşınma cihazı kullanılarak atmosfer şartları altında araştırılmıştır. Tribolojik test sonuçları ve görüntüleri (Sürtünme katsayısı-zaman grafiği, aşınma hızı grafiği, 3D profilometre grafiği, SEM görüntüleri) aşağıda verilmiştir. 250-300-350-400 °C de termal oksidasyona tabi tutulan MoS₂ filmlerin pin-on-disk aşınma testleri yapılmış ve sürtünme katsayıları (CoF) grafiği Şekil 4. 7’de verilmektedir



Şekil 4.7. D2 çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların sırası ile 1N Yük altında 250-300-350-400 °C deki sürtünme katsayısı (CoF) değerleri

4N sabit yükte 250-300-350-400 °C oksidasyon yapılan MoS₂ kaplamalara pin-on-disk aşınma testleri yapılmış ve D2 çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların sürtünme katsayıları (CoF) grafiği Şekil 4. 8’de verilmektedir.



Şekil 4.8. D2 çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların sırası ile 4N Yük altında 250-300-350-400 °C deki sürtünme katsayısı (CoF) değerleri.

Oksit yağlayıcılarda temel yağlama prosesi özellikle çıkılan yüksek sıcaklıkla oluşan yumuşama olayıdır. Yüksek sıcaklıklarda oksit yapısının kararlı olması ve çevresi ile reaksiyona girmemesi, adeziv kuvvetlerden dolayı oluşan sürtünme kuvvetlerinin azalması sonucunu getirir. Ayrıca özellikle tribolojik uygulamalarda karşılaşılan Magneli

fazların kayma düzlemlerinin hareketini kolaylaştırmaları da, sürtünmenin azalmasına neden olur

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

AISI D2 takım çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların sürtünme katsayıları genel anlamda değerlendirildiğinde çalışma kapsamında hedeflenen çok düşük sürtünme katsayılarına (<0,1) ulaşıldığı açıkça görülmektedir. 1N yük 250 °C oksidasyon kaplamaları hariç sürtünme katsayısı değerleri 0,1'in altında seyrettiği görülmektedir. 1N yükün uygulandığı numunelerde en düşük sürtünme katsayısı (CoF) 0,007 ile 350 °C termal oksidasyon işleme maruz kalan numunede belirlenmiştir. 4N uygulanan numunelerde ise en iyi sürtünme katsayısının (COF) 0,032 ile 400 °C termal oksidasyon işlemi yapılan numunelerde olduğu tespit edilmiştir.

Sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde, testin başlangıcında sürtünme katsayısının hızla arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi, sürtünme testi başlangıcında, bilye ile numune yüzeyindeki pürüzlülüklerinin üst noktasının temas etmesiyle, temas yükünün yüksek, yüzey alanının ise çok düşük olmasıdır. Bu ilk temas esnasında oluşan Hertzian teması nedeniyle sürtünme katsayısının değeri artmakta, daha sonra temas eden yüzeylerin birbirine alışması sonucu, azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ile abrazyon etkisi sürtünme ve aşınma açısından önemlidir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü arttıkça sürtünme katsayısı artmaktadır. Sürtünme katsayısı - zaman grafiklerinin kararlı durum (steady - state) bölgelerinde sürtünme katsayısındaki salınımlar dikkati çekmektedir. Bu durumun sebebi, aşınma bölgesinde meydana gelen üç gövde etkisi (three body effect) olarak yorumlanmıştır (Bartolomeu et al. 2017). İlerleyen çevrim sayılarında artan aşınma ile sürtünme katsayıları da bir sınır değere kadar artış eğilimine girmekte, aşınma hızındaki azalma ile (temas alanının artması, oksidasyon vb. sebeplerle) sürtünme katsayılarındaki değişim de düşük seviyelere inmektedir. Elde edilen sürtünme katsayı değerleri literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur (Wendler and Pawlak 2008; Chen et al. 2014; Bartolomeu et al. 2017)

Sürtünme katsayıları (CoF) grafiklerinde gözlenen zikzaklar ise yüzeyden ayrılan malzemenin birikerek direnç oluşturduğunu ve aşınmanın homojen olmadığını gösterir, ancak kısa süre sonra bu durum ortadan kalkarak normale dönüldüğü anlaşılmaktadır.

Termal oksidasyon sonucunda oluşan film kalınlığının değişmemesi yüzeyde çok ince bir oksit tabakası oluştuğunu gösterir ki buda bize oksijenin nispeten küçük bir miktarının filmin yüzeyleri üzerinde absorbe edildiğini ve oksijenin çoğunun film malzemesinin kütlesi içinde sıkıca bağlandığını göstermektedir. Kesitlerin ve yüzeylerin SEM görüntülerine bakıldığında film kalınlığının değişmemesi ve yüzeyde oluşan oksit tabakası bunu destekler niteliktedir. Ayrıca bazal yüzeylerdeki oksijenin ek ikamesi, yüzeyi bir şekilde atomik olarak "düzleştirme" ve elektron yoğunluğunu ve kafes aralığını değiştirme gibi birleşik etkiye sahiptir; her iki faktör de bitişik nano kristal bazal yüzeylerin çekiciliğini azaltma ve CoF' yi azaltma eğilimindedir. (Donnet ve Erdemir 2004).

Oksit filminin bileşimi ile oksijen difüzyon bölgesinin derinliği alaşım, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir. Termal oksidasyonu sırasında oksijen, içeriye doğru yayılır ve oksijen, metal-oksit ara yüzeyinde çözünme ve oksidin büyümesi ile tüketilir. Bu nüfuz etme MoS₂ içinde oksijenin yüksek çözünürlüğünün ve ara yer difüzyonunun kolay olmasının sonucudur. Azot ve karbon atomları gibi oksijenin difüzyonu da, çözünen atomların bir ara yer boşluğundan diğer ara yer boşluğuna başarılı bir şekilde atlaması ile olur.

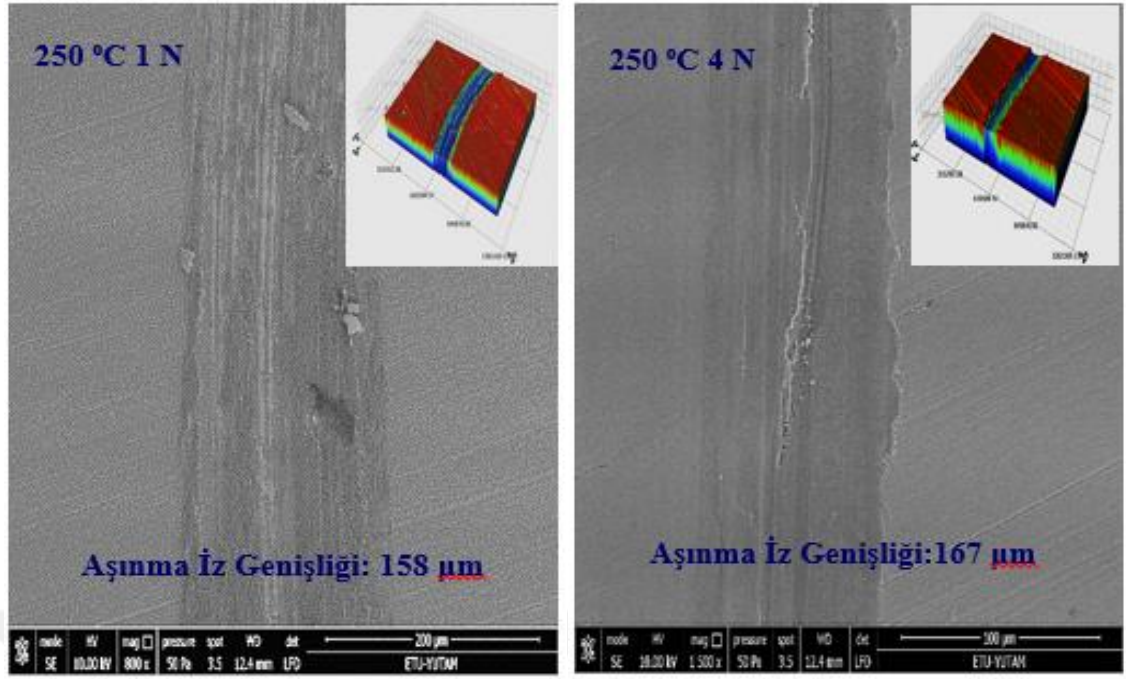
İlie vd. (2007), MoS₂/metal (Ti, Mo) kaplamaları; silikon matrisler üzerinde, oda sıcaklığında magnetron sıçratma ile biriktirmiştir. MoS₂/metal (Ti, Mo) nanokompozit kaplamaların tribolojik özellikleri, pin-on-disc tribometre kullanılarak, ortam havasında ve nemli koşullarda incelenmiştir. Tüm testler 10 mm çapında bir çelik pim kullanılarak, 1 N yükleme ve 0,2 m/s kayma hızında gerçekleştirilmiştir. Sürtünme katsayısının ortam havasında, 1 N yüklemedeki ve 0,2 m/s kayma hızında, 36000 çevrimdeki değişimi verilmiş olup, saf MoS₂ 0.05 sürtünme katsayısı göstermiştir. Termal oksidasyon işlemi ile yüzeyde yüksek miktarda oksijenin tutunduğu belirlenmiştir. Yüksek miktarda oksijen numunelerde MoO_x oluşumu sağlaması sebebiyle düşük sürtünme katsayısı oluşturduğu

görülmüştür. Yapmış olduğumuz çalışmamızda elde ettiğimiz filmler termal oksidasyon ile sürtünme katsayılarını (CoF) 0,005'e kadar düşürmüştür

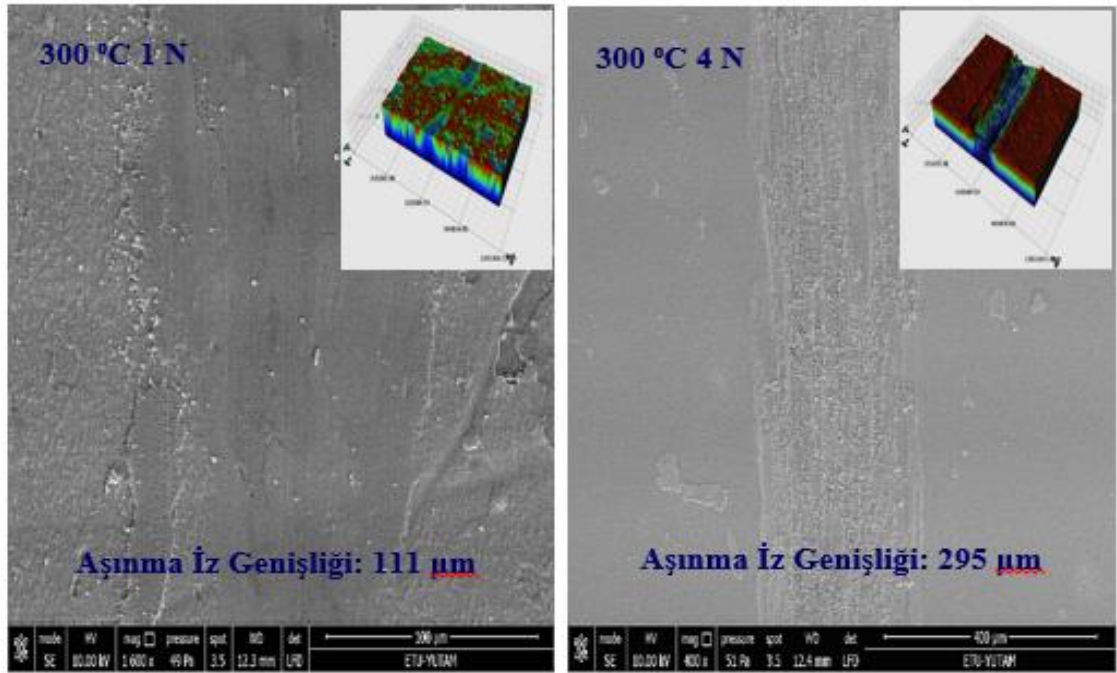
Wang vd. (2018), dengesiz magnetron sıçratma ile paslanmaz çelik taban malzemelere MoS₂ içerikli kaplamalar biriktirmişlerdir. Kaplamaların aşınma toplarına karşı sürtünme katsayısı eğrileri ve aşınma hızlar gösterilmiştir. Deney sonuçlarında Ti/MoS₂ içerikli kaplamalar, ~0.10 gibi düşük sürtünme katsayısı ve 1.23x10⁻⁶ mm³/Nm gibi yüksek aşınma hızı sergilemişlerdir. MoS₂ kaplamalar ise ~0.17 sürtünme katsayısı ve 0,45x10⁻⁶ mm³/Nm aşınma hızı sergilemişlerdir. Tez çalışmasında Bu çalışmada üretilen termal işlemsiz MoS₂ film kaplamaların tribolojik testlerinden sürtünme katsayısının literatürlerden (MoS₂'in sürtünme katsayıları 0,002-0,7 (Brushan 1991)) elde edilen sürtünme katsayıları ile uyumluluk gösterecek değer aralıkları elde edilmiştir.

Oksijenin MoS₂ kristalindeki sülfürün yerine geçebilir. Kükürtle karşılaştırıldığında oksijenin daha yüksek elektronegatifliğinin, a1 9 (esas olarak dz²) yörüngesindeki elektron yoğunluğunu azaltması ve kristalografik a yönünde kafesin sıkıştırılmasına izin vermesi beklenir. Eşzamanlı olarak, kafes c yönünde genişleyecektir. Bu tür bir genişleme, komşu bazal düzlemlerin çekiciliğini azaltma etkisine sahip olabilir ve sonuç olarak sürtünme azaltılabilir.

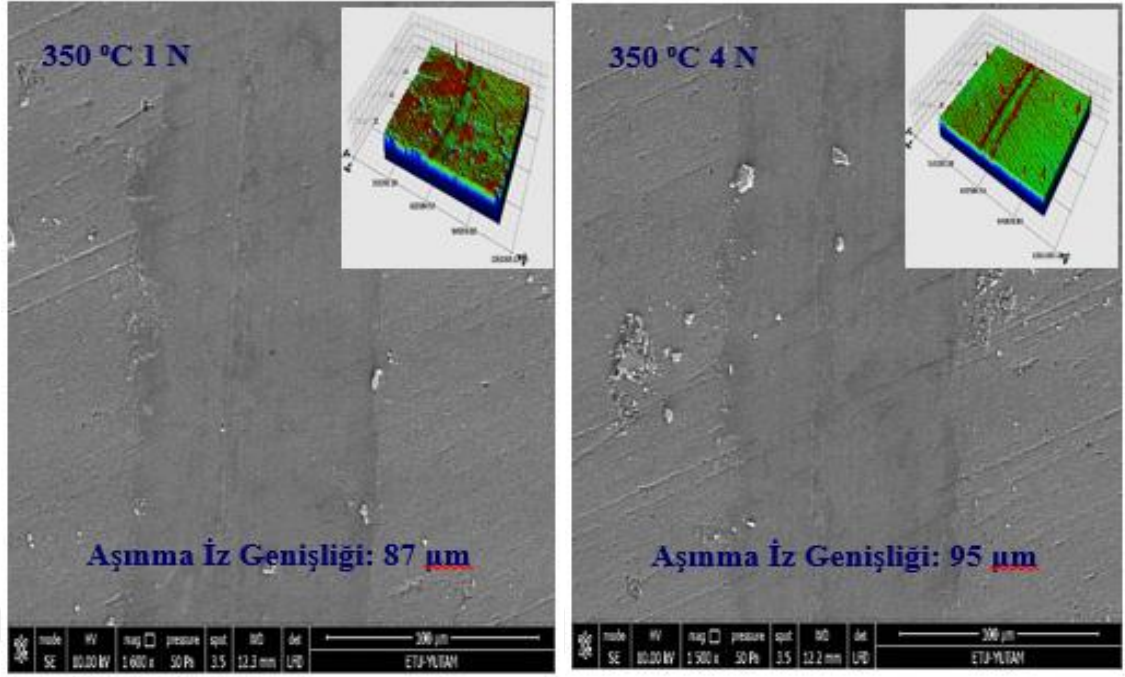
Filmlerin Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri Şekil 4. 9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12.'de verilmektedir.



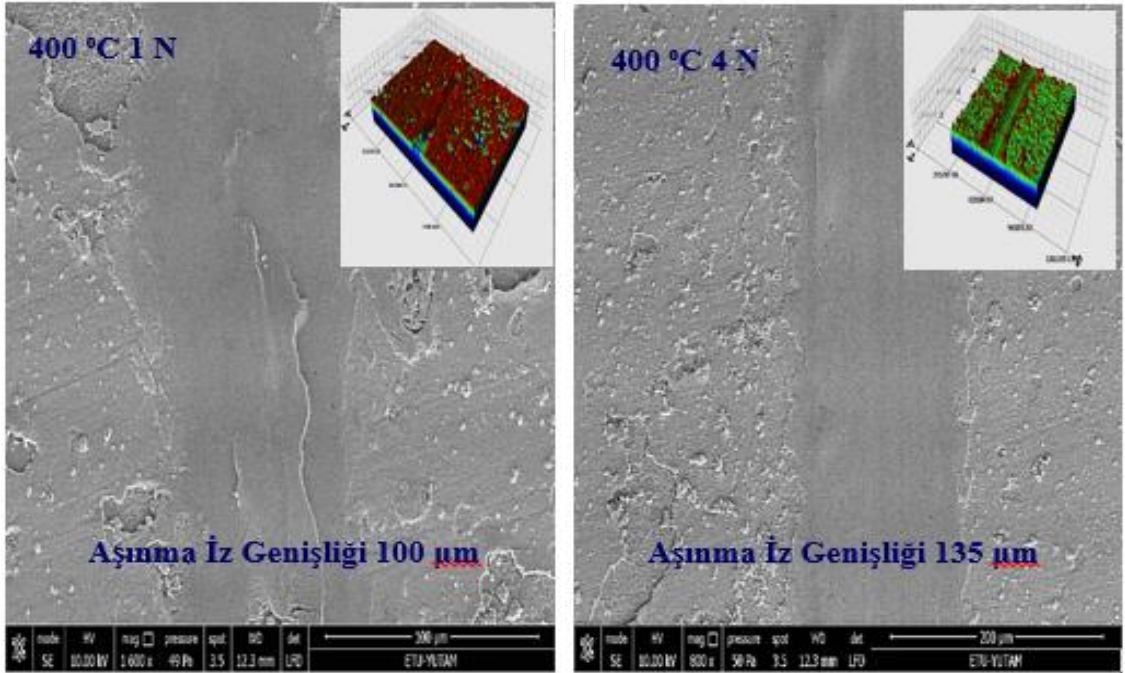
Şekil 4.9. D2 takım çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri



Şekil 4.10. D2 takım çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri



Şekil 4.11. D2 Takım çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri



Şekil 4.12. D2 Takım çeliği üzerine büyütülen MoS₂ kaplamaların Termal oksidasyon sıcaklıklarındaki aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri

Aşınma izlerinin 3D ve SEM görüntüleri aşınma bölgesinin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Düşük sürtünme katsayısına sahip filmler ile yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlere ait aşınma izleri kıyaslandığında, düşük sürtünme

katsayısına sahip filmlerin (350 °C ve 400 °C de Termal oksidasyon uygulanan MoS₂ filmler) düzgün aşınma izleri ve oldukça az aşınma birikintileri sergilemiştir. Bu düzgün aşınma sonucu aşınma izi kenarlarında çok az miktarda ince aşınma tanecikleri olduğu belirlenmiştir. Yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlerde ise aşınma izi içerisinde gevrek davranış gösteren çatlaklar ve aşınma birikintileri gözlemlenmektedir. Ayrıca aşınma izi genişliği ve derinliği de düşük miktarlarda kaldığı SEM ve 3 D optik mikroskop görüntüleri yardımıyla tespit edilmiştir. Bu kaplamaların (350 ve 400 °C) zaten en düşük sürtünme katsayıları (0.007-0.032) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Filmlerde aşınma sonrası iz genişliği incelendiğinde 1N'luk yük ile aşındırılan filmlerin sıcaklığın artması ile iz genişliğinin azaldığı, 4N'luk yük ile aşındırılanların ise yine sıcaklığın artması ile iz genişliğinin azaldığı fakat en küçük iz genişliğinin her iki yük de 350 °C de olduğu tespit edilmiştir. Böylece iz genişliği azalması aşındırıcı top ile yüzey arasındaki temasın azaldığını göstermektedir.

Kaplamanın aşınma davranışı sürtünme katsayısı, kuvveti ve aşınma iz görüntüleri ile analiz edilmiştir. Filmlerin aşınma izi genişliği yüzey sertlik değerinin artmasıyla azalmıştır. Bu durum tribotester aşındırma cihazında aşındırıcı uç tarafından filme uygulanan noktasal yüke karşı filmin gösterdiği direncin daha büyük olması ve böylece daha küçük elastik deformasyonla açıklanabilir. Filmde daha küçük deformasyon ve buna uyumlu deforme olan filmde daha küçük aşınma izi oluşmaktadır. Bu durum kaplamanın daha düşük sürtünme katsayısı göstermesine neden olmaktadır. Bu ise aşınma izi genişliğinin kaplama sonrası belirlenen sürtünme katsayısının birbirini destekler olduğunu göstermektedir.

İz genişliği en fazla olan 250 °C oksidasyon filmlerin iz derinliği de en fazladır bu olay sürtünme katsayısının fazla olmasıyla açıklanmaktadır. Aşınması en az olan numunenin ise en az aşınma oluşturan ve en düşük sürtünmeyi veren 350 °C oksidasyon filmlerinin sağladığı görülmektedir.

Uygulanan kuvvet düşük sıcaklıklarda oluşturulan oksidasyon ürünlerinde kopmalar meydana getirmiştir. Bu oksidasyon ürünleri yüksek gerilmeye sahiptir ve yükleme sonucunda gevrek davranış gösterip kırılmışlardır. Böylece debri şeklinde sert abrazif parçacık görevi yapmışlardır. Yükleme sonucunda adezyonla başlayan mekanizma ortaya çıkan debri ile abrazif özellik kazanmıştır (Wang et al. 1999).

Artan yüke bağlı olarak izlerde abrazif aşınma oldukça belirgindir. Aşınma deneyinden sonra SEM görüntüleri incelendiğinde 250 °C ve 300 °C ile termal oksidasyon yapılmış numuneye ait görüntüde çizgisel yüzey çukurları abrazif aşınma mekanizmasının varlığını göstermektedir. Buna ek olarak malzemenin plastik deformasyon sonucu iz kenarlarına biriktirildiği de görülmektedir. Sürtünme katsayısı değerlerinin yüksek olduğu şartlarda kopan oksit tabakaları abradif aşındırıcı etki yaparak sürtünme katsayısında artışa sebep olmuştur (Long 1998).

350 °C de hem abradif aşınma hem de adeziv aşınma görülmektedir. 400 °C ise kuvvetli plastik deformasyon sonucu; malzemenin yüzeye sıvanmasıyla sonuçlandığı düşünülmektedir. 350 °C ve 400 °C’de oluşan oksit filmin, oksit bir aşındırıcı olan alümina bilyenin kullanılması ile aşındırılması test süresince sürtünme katsayılarında önemli bir değişiklik olmaması yüzeydeki tabakanın kararlı olup, aşınma esnasında taban malzemeye ulaşılmadığını göstermektedir

Aşınma sırasında bilye ile numune arasında oluşan aşınma ürünlerinin varlığı, aşınma mekanizmasının ikili temas aşınmasından (two-body) üçlü temas aşınmasına (three-body) dönüştürür (Li and Bell 2004). SEM görüntüsü incelendiğinde kaplamada aşınma hasarının olmadığı sadece incelleme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aşınma testi sonrası çok düşük genişlikte bir iz olduğu ve taban malzemeye inilmediği gözlenmiştir. Bu noktada en yüksek aşınma direnci 350 °C termal oksidasyon yapılmış film için elde edilmiştir.

300 ve 350 °C deki numunelerin aşınma izleri incelendiğinde yapışma-kayma (stick-slip) davranışının oluştuğunu görülmektedir. Belirli koşullar altında iki yüzey arasındaki kayma hareketi her zaman sabit bir sürtünme kuvveti oluşturmaz, iki yüzey arasında ki salınımlı sürtünmeye yapışma-kayma olayı denir. Bu yapışma-kayma olayının

gerçekleşmesiyle görüntünün bazı yerlerinde renk geçişleri görülmektedir burada sürtünme kuvvetinin değişmesinden dolayı yığılma meydana gelmiştir.

En iyi aşınma hızının 350 °C 'deki sıcaklıkta elde edilmesi, yüzeydeki oksit tabakasının kararlılığı, kalınlığı ve içerdiği fazlarla ilişkilidir. XRD ve sertlik sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, 350-400 °C'de ısıtıl işlem yapılmış MoS₂ filminin yoğun bir şekilde MoO_x içermesi ve sertliğinin yüksek oluşu yüzeyde kararlı ve yüksek sertlikteki oksit fazı aşınma hızının da önemli bir şekilde azalmasına neden olmuştur.

D2 çelik taban malzemesi üzerine kaplanan MoS₂ 'ün termal oksidasyonu sonucu filmlerinin aşınma yüzey profillerinden yararlanarak hesaplanan yaklaşık aşınma hızları Çizelge 4. 3 'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. MoS₂ kaplamaların termal oksidasyon sonrası hesaplanan aşınma hızları.

AISI D2 TAKIM ÇELİĞİNİN	Aşınma hızı 1N (mm³/Nm)	Aşınma hızı 4N (mm³/Nm)
Isıl İşlem 250 °C	1,65 x10 ⁻⁶	5,24 x10 ⁻⁷
Isıl İşlem 300 °C	4,60 x10 ⁻⁷	3,94 x10 ⁻⁶
Isıl İşlem 350 °C	5,35 x10 ⁻⁸	1,97 x10 ⁻⁸
Isıl İşlem 400 °C	2,45 x10 ⁻⁷	7,14 x10 ⁻⁷

D2 çeliği üzerine büyütülen MoS₂'ün termal oksidasyon sonrası filmlerin çok derin seviyede aşındırılmadığı belirlenmiştir. Bu bize MoS₂ filminin katı yağlayıcı özelliğinin iyi derecede olduğu gözlemlenmiştir. 350 °C de termal oksidasyon uygulanan kaplamada ise en düşük ve kararlı sürtünme katsayı elde edilmiştir. Bunu sebebi olarak EDS analizi sonucu Molibden, Sülfür ve Oksijen atomu oranının yüksek olması MoO_x oluşumu etkilemiştir. Bununla beraber en iyi sürtünme katsayısının yanında en düşük aşınma hızlarından biri olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4. 3). MoO₃ gibi oksitlerin sınır filmi oluşturarak, bu ince filmlerin kaplamanın dayanımında fayda sağlayacağı ileri süren Xu et al. (1999) ifadeleri ile desteklenmiştir.

Termal oksidasyon uygulanan filmlerin en dűŐk ve en yűksek sűrtűnme katsayısının saęlandığı Őartlarda elde edilen sűrtűnme grafikleri incelendięinde, dűŐk sűrtűnme gűsteren deney Őartlarında bűyűtűlen filmlerin çok kararlı bir sűrtűnme davranıŐı sergiledięi, yűksek sűrtűnme katsayısı gűsteren filmlerin ise kararsız bir sűrtűnme eęrisi sergiledięi gűzlenmektedir. Bu kararsızlıęın, aŐınan sert seramik film ile karŐı çiftin teması neticesinde ortaya çıkan abrazyif aŐınma űrűnlerinden kaynaklandığı dűŐnűlmektedir. Bu sert abrazyif parçacıklar, hem aŐınan film ile aŐındırıcı pin arasında uygun transfer filmi oluŐumunu engellemektedirler, hem de kaymaya karŐı direnci artırmaktadır.

Elde edilen veriler genel anlamda deęerlendirildięinde aŐınma hızı deęerlerinin sűrtűnme katsayısı deęerleri ile paralel olduęu açıkça gűrűlmektedir. Őűyle ki yűksek sűrtűnme katsayısına sahip filmlerden yűksek aŐınma hızı, dűŐk sűrtűnme katsayısına sahip filmlerden ise dűŐk aŐınma hızı elde edilmiŐtir. Bu sonuç, Suh and Saka (1980); Holmberg et al. (2000); Fouvry and Kapsa (2001).’nin bulguları ile desteklenmektedir. Bu sonuçlara gűre elde edilen aŐınma hızı sonuçlarının sűrtűnme katsayısı sonuçları ile uyum içerisinde olduęu deęerlendirilmiŐtir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

AISI D2 takım çeliği üzerine MoS₂ filmler Kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yöntemi (CFUBMS) ile başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu SEM, EDS, XRD, 3D yüzey profilometre ve Mikro sertlik, cihazları kullanılarak yapılmıştır. Tüm kaplamaların aşınma deneyleri oda sıcaklığında yapılmış ve aşınma davranışları karşılaştırılmıştır.

- Kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yöntemi ile büyütülen MoS₂ filmlerin SEM analizi sonucunda, genelde yoğun (dense), kolonlu ve düzgün (smooth) bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yapı, beklenildiği gibi, CFUBMS sisteminin kendine tabii özelliğinden kaynaklanmaktadır.
- Yapılan analizlerde termal oksidasyon uygulanan MoS₂ filmlerin kesit görüntüleri incelendiğinde kalınlıklarının ~1,7 µm olduğu ve artan sıcaklık değeriyle değişmediği belirlenmiştir. Ancak tane yapısında değişim söz konusudur. Oksijenin nispeten küçük bir miktarının film yüzeyleri üzerinde absorbe edildiğini ve oksijenin çoğunun filmin içinde sıkıca bağlandığını göstermektedir. Buda film yüzeyinin artan sıcaklıkla pürüzlendiğini açıklamaktadır. 3D profilometre ve SEM kesit görüntüleri bu olayı destekler niteliktedir.
- XRD grafiklerine göre herhangi bir ısı işlem uygulanmamış MoS₂ filminde pik şiddetleri düşüktür. Oluşan pikler ise MoS₂ (002), MoO₂ (101), MoS₂ (110)' dir. Tribolojik uygulamalar için tercih edilen, c ekseninin taban malzemeye dik olduğu düşük enerjili, kimyasal olarak inert (002) düzleminin kısmen oluştuğu tespit edilmiştir. Filme termal oksidasyon işlemi uygulanmaya başladığında MoO_x pikler ortaya çıkmaya başlamıştır. Ayrıca ısı işlem sıcaklığı arttıkça pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.

- α -MoO₃ fazına ait pikler XRD deseninde 350-400 °C de elde edilmiştir. Bununla birlikte, 400 °C’de, α -MoO₃ fazının yanı sıra, MoO₂ fazının da varlığı tespit edilmiştir. Molibden sahip olduğu yüksek koordinasyon sayısı ve oksijen duyarlılığından dolayı pek çok farklı stokiyostride oksit bileşik meydana getirebilmektedir, bunlar XRD grafiğinden de görüleceği üzere MoO₃ (110), MoO₃ (021), MoO₂ (111), MoO₂ (101)’dir.
- Sürtünme katsayısının düşüklüğü (N_S/N_{Mo}) oranının az olmasına bağlıdır ve EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre 350 °C oluşan filmdeki N_S/N_{Mo} en düşüktür. Artan sıcaklık ve sürenin, filmdeki kükürt’ü oksijen ile birleştirip ortamdan uzaklaştırarak miktarını azaltıcı bir etki yaptığı belirlenmiştir.
- En yüksek sertlik değeri 655 HV olarak 400 °C oksidasyon filmlerde elde edilmiştir. Filmlerin sertlik değerleri ile termal oksidasyon parametreleri değerlendirildiğinde artan sıcaklık değerleri ile oksijen atomlarının MoS₂ filmin yapısını distorsiyona uğrattığı ve bu sebebiyle filmin sertlik değerlerinin arttığı, buna paralel olarak 1N ve 4N’ luk yüke maruz kalan kaplamalarda aşınma iz genişliğinin ve aşınma hızının ise artan sıcaklık ile azaldığı ve her iki yük için en düşük değer 350 °C de olduğu tespit edilmiştir.
- MoS₂ kaplamaların sürtünme katsayıları genel anlamda değerlendirildiğinde çalışma kapsamında hedeflenen çok düşük sürtünme katsayılarına (<0,1) ulaşıldığı açıkça görülmektedir. 1N 250 °C kaplamaları hariç sürtünme katsayısı değerleri 0,1’in altında seyrettiği görülmektedir. 1N yükün uygulandığı numunelerde en iyi sürtünme katsayısı (CoF) 0,005 ile 350 °C termal oksidasyon işleme maruz kalan numune olduğu belirlenmiştir. 4N uygulanan numunelerde ise en iyi sürtünme katsayısının (CoF) 0,032 ile 400 °C termal oksidasyon işlemi yapılan numunelerde olmuştur.
- Düşük sürtünme katsayısına sahip filmlerin (350 °C ve 400 °C Termal oksidasyon uygulanan MoS₂ kaplamalar) düzgün aşınma izleri ve oldukça az aşınma birikintileri sergilemiştir. Bu düzgün aşınma sonucu aşınma izi kenarlarında çok az miktarda ince aşınma tanecikleri olduğu gözlemlenmiştir.

Yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlerde ise aşınma izi içerisinde gevrek davranış gösteren çatlaklar ve aşınma birikintileri gözlemlenmiştir.

- MoS₂ filmlerin yağlayıcı özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan termal oksidasyonun, filmin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerine olumlu katkılar sağladığı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Alsaran, A. 2001. Dupleks yüzey işlemleri uygulanmış AISI 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Anonim, 2008. Web Sitesi: [http:// www.webelements.com](http://www.webelements.com) Son ziyaret tarihi 1-1-2008.
- Anonymous-V, 2016, [çevrimiçi], Scanning Electron Microscope, <https://www.purdue.edu/ehts/rem/rs/sem.htm>, [Ziyaret Tarihi: 6.5.2016].
- Arnell, R.D.Kelly, P.J. 1999. Recent Advances in Magnetron Sputtering. Surface and Coatings Technology, (112), 170-176. Advances in surface engineering. Process Technology, 2 (14), 19-30.
- Arslan, Ersin. 2003. MoS₂-Ti Kompozit İnce Filmin Farklı Çelik Türleri Üzerine PVD İle Kaplanması: Mekanik-Tribolojik-Yapısal Özelliklerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 153, Erzurum
- Arslan, E. Bulbul, F. Efeoglu, I. 2004. The structural and tribological properties of MoS₂-Ti composite solid lubricants. Tribology Transactions, (47), 218-226.
- ASM Metals Handbook Volume-2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 9th Edition, (2000), ASM International Handbook Committee, Ohio.
- Baran, Özlem. 2007. Kapalı Alan Dengelenmemiş Magnetron Sıçratma (CFUBMS) Yöntemiyle Büyütülmüş MoS₂ - Nb Kompozit Filmlerin Farklı Ortamlarda Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 56, Erzurum.
- Bertoti, I. Mohai, M. Renevier, N. M. Szilagyı, E. 2000, XPS investigation of ion beam treated MoS₂-Ti composite coatings. Surface and Coatings Technology, 125, 173-178.
- Bhushan, B. Gupta B.K. 1991. Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments.
- Bor, F.Y. (1989). Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II, Gümüşsuyu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası
- Bragg, W.L. 1913. The Diffraction Of Short Electromagnetic Waves by A Crystal. Cambridge University Press, 17 (1), 43-57. Bowden, F. P. and Tabor, D. 1950, Friction and lubrication solids, Part II, Clarendon Press. Oxford, England.

- Bunshah, R.F. 2001. Handbook of hard coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications, University of California, Los Angeles Los Angeles, California, Noyes publications
- Cicek, Hikmet, and Ihsan Efeoglu. 2016. Fatigue and Adhesion Properties of Martensite 91 and Austenite Phases of TiNi Shape Memory Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology* 308: 174–81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.101>.
- Carvalho, N.J.M. 2001. Low friction and wear resistant coatings,
- Donnet, C. ve Erdemir, A. (2001). Solid Lubricants and Self-Lubricating Films, *Modern Tribology Handbook*, ABD
- Donnet, C. ve Erdemir, A. (2004). Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface and Coatings Technology* 180-181, 76–84
- Erdemir, A. (2000). A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribology Letters* 8, 97-102
- Erdemir, A. (2005). A crystal chemical approach to the formulation of selflubricating nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 200, 1792-1796.
- Erdemir, A. Li, S. Jin, Y. (2005). Relation of Certain Quantum Chemical Parameters to Lubrication Behavior of Solid Oxides, *Int. J. Mol. Sci*, 6, 203–218/1796.
- Fedenrv, S.B. Alekseev. I.M. Gonchai-enko, N.N.K oval', E.I. Lipatov. V.M.Orlovskii, V.F. Tarasenko. M.A. 2003. Shdepov, High Current Electronics Instiltzte, 4 Academicheskii Ave. Tomsk, 634055, Russia
- Fleischauer, P.D. 1987. Fundamental Aspects of Electronic structure, Materials Properties and Lubrication Performance of Sputtered MoS₂ Films. *Thin Solid Films*, (154), 309-322
- Fox, V. Hampshire, J. Teer D. 1999. MoS₂/metal composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering: tribological properties and industrial uses. *Surface and Coatings Technology*, (112), 118-122.
- Gardos, M.N. 1988. The Synergistic Effect of Graphite on the Friction and Wear of MoS₂ Films in Air. *Tribology Transactions*, (31), 214-227.
- Gardos, M.N. 2000. Magneli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (Ti_nO_{2n-1}), *Tribology Letters*, 8, 65-78.
- Gencoa Ltd. Physics Road, Liverpool, United Kingdom, <http://www.gencoa.com>, 2006.
- Grainger, S. Blunt, J. 1998. *Engineering Coatings-Design and Application*, Woodhead Publishing Ltd.England, 194-214

- Gulbinski, W. Suszko, T. Sienicki, W. Warcholinski, B. 2003. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings, *Wear*, 254, 129–135.
- Grund, S.C. Hanusch, K. Breuning, H.J. Wolf, H.U. (2006). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, NY, ABD, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Heinke, W, Leyland A, Matthews A, Berg G, Friedrich C, Broszeit E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. *Thin Solid Films*. 1995; 270:431-438.
- Hempel, Marek, Daniel Nezich, Jing Kong, and Mario Hofmann. 2012. 'A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2D materials', *Nano letters*, 12: 5714-18.
- Hironaka, S. (1984). *Boundary Lubrication and Lubricants*, Three Bond Technical News, Japan.
- Holinski, R. Gansheimer, J. 1972. A Study of Lubricating Mechanism of MoS₂, *Wear*, (19), 329-342
- Holmberg, K. Ronkainen, H. Matttehs, A, 2000, Tribology of thin coatings. *Ceramics international*, 26, 787-795
- Holmberg, K. Matthews, A. 1994. *Coating Tribology*, Elsevier Tribology Series, (11), 172-189.
- Hutter, H. Heinisch, C. 2001. SIMS investigation of MoS₂ based sputtercoatings. *Applied Surface Science*, (179), 269-274.
- Ilie, F. Tita, C.M. 2007. Tribological Properties of Solid Lubricant Nanocomposite Coatings Obtained By Magnetron Sputtered of MoS₂/Metal(Ti/Mo) Nanoparticles. *The Publishing House of The Romanian Academy*, 8(3), 1-5.
- Kelly, P.J. 1994. *The Theory and Applications of Unbalanced Magnetron Sputtering*.
- Kelly, P.J. Arnell, R.D. 1999. Control of the Structure and Properties of Aluminum Oxide Coatings Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering. *J.Vac. Sci. Technol. A* 17 (3), 945-953.
- Kelly, P.J. ve Arnell, R.D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56, 159-172
- Koehler, W. Antifriction and Antiabrasive Metal. U.S. Patent 1714564A, 28 May 1929.
- Krause, O. Muller, F. Birkmann, S. Bohm, A. Ebert, M. Grozinger, U. Henning, T. Hofferbert, R. Huber, A. Lemke, D. et al. High-precision cryogenic wheel mechanisms of the JWST/MIRI instrument: Performance of the flight models. *Proc. SPIE* 2010, 7739, 773918

- Kreith, F. 2000, Fluid Mechanics, (8) 150-151. Lansdown, A.R. (2004). Dry bearings and solid lubrication, Lubrication and Lubricant Selection, 153-155
- Li, H. 2018. Effect of process parameters on tribological performance of 316L stainless steel parts fabricated by selective laser melting. Manufacturing Letters. (16), 3639
- Lin, Zhong, Amber McCreary, Natalie Briggs, Shruti SubRAMANian, Kehao Zhang, Yifan Sun, Xufan Li, Nicholas J Borys, Hongtao Yuan, and Susan K FullertonShirey. 2016. '2D materials advances: from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications', 2D Materials, 3: 042001.
- Lince, J. R and Hilton, M. R, 1990, Oxygen substitution in sputter-deposited MoS₂ films studied by extended X-ray absorption fine structure, X-ray photoelectron spectroscopy and X- ray diffraction. Surface and Coatings Technology, 43-44, 640-651.
- Long, M. Rack, H.J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, Biomaterials, 19, 1621, (1998).
- Lang O. R. Geschichte des Gleitlagers, Daimler-Benz AG, Stuttgart, 1982.
- 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
- Mattox, D.M, 1998. Handbook of physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film formation, Adhesion, Surface preparation and contamination control.
- Mihoshi, K. 1998. Solid Lubricant Fundamentals and Applications: Characterizasyon of Solid Surfaces, NASA, 80, Cleveland, Ohio.
- Miyake, S. and Wang, M. (2011) “Deposition and tribology of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer hard and solid lubricating films”, New Tribological Ways, ed. Taher Ghrib, Intech Open, Croatia
- Miyazaki, S. Fu, Y. Q. Huang, W. M. 2009. Thin Film Shape Memory Alloys, Fundamentals and Device Applications. New York, Cambridge University Press. New York.
- Musil J, Zeman P. 1999. Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N film, Vacuum, 523,269-275.
- Novoselov, KS, A Mishchenko, A Carvalho, and AH Castro Neto. 2016. '2D materials and. van der Waals heterostructures', Science, 353: aac9439.
- Panchal, J.N. 2014. Fabrication and applications of indium tin oxide ITO thin film vapour sensors. Ph. D thesis. Department of Electronics, Sardar Patel University.

- P.J. Kelly, R.D. Armell, W.Ahmed, Some Recent Applications of Materials Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface Engineering*, 9, (4), 287#291,1993
- Powell, C.F. Oxley, J.H. Blocher, Jr. J.M.,1966. Vapor Deposition,(113),266- 269
- Renevier, N.M., Hampshire, J., Fox V.C, Witts J., Allen, T. and Teer D.G., 2001.Advantages of using self-lubricating,hard,wear-resistant MoS₂-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, (142), 67-77.
- Renevier, N.M. Fox, V.C. Teer, D.G. Hampshire, J. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 127, 24–37
- Rigato, V. Maggioni, G. Boscarino, D. Sangaletti, L. Depero, L. Fox, V. C. Teer, D. Roberts, E.W. Space tribology: Its role in spacecraft mechanisms. *J. Phys. D- Appl. Phys.* **2012**, 45, 503001
- Santini, C. 1999, A study of structural and mechanical properties of TiMoS₂ coatings deposited by closed magnetron sputter ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 176-183.
- Saloman G. Gee, A.W.J. and Zaat, J.H. 1964. Mechano-Chemical Factors in MoS₂ film lubrication. *Wear*, (7), 514-521.
- Savaş, S. PVD Metodu ile TiN Kaplanmış S 6-5-2 Yüksek Hız Çeliğinin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2004.
- Solak, N., Üstel, F., Ürgen, M., Aydın, S., Cakir,A.F., 2003. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 713-719.
- Spalvins, T. 1991. Lubrication with Sputtered MoS₂ Films: Principles, Operation, Limitations, Cleveland, Ohio.
- Stachowiak, G.W. S,Batchelor, A.W. 1993. Engineering tribology, ChapterI,210
- Stachowiak, G.W. , Batchelor, A.W. (2001). Solid Lubrication and Surface Treatments, Engineering Tribology, Buterworth-Heinemann, USA
- Stupp, B.C. 1981, Synergistic effects of metals co-sputtered with MoS₂. *Thin Solid Films*, 84, 257-266.
- Suzuki, M. “Comparasion of tribological characteristics of sputtered MoS₂ films coated with different apparatus”, *Wear*, 218: 110-118 (1998).
- Şener, Y. A. (2005). Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi

- Taguchi, G. 1987, Taguchi techniques for quality engineering. Quality Resources, New York.
- Teer, D.G. Hampshire, J.H. and Bellido, V. 1996. EU Patent
- Teer, D.G. New solid lubricant coatings. *Wear* **2001**, *251*, 1068–1074.
- Tjong, S.C. Chen, H. 2004. Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering*, (R 45). 1-88
- Vadiraj, A. Kamaraj, M. Sreenivasan, V.S. “Wear and friction behavior of alloyed gray cast iron with solid lubricants under boundary lubrication”, *Tribology International*, 44-168–1173 (2011).
- Vierneusel, Bernd, Thomas Schneider, Stephan Tremmel, Sandro Wartzack, and Thomas Gradt. 2013. Humidity Resistant MoS₂ Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology* 235: 97–107. Hallauer, A. R. 2001. *Specialty corns.* Marcel and Dekker, 469, London.
- Yildiz, F. A. F. Yetim, A. Alsarar, and A. Çelik. 2008. “Plasma Nitriding Behavior of Ti6Al4V Orthopedic Alloy.” *Surface and Coatings Technology* 202(11): 2471–76
- Zhang, Ergeng, Jingjing Liu, and Wei Li. 2019. Microstructures, Mechanical and Tribological Properties of NbN/MoS₂ Nanomultilayered Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Vacuum* 160 (November 2018): 205–9.
- Wang, D.Y. Chang, C.L. and Ho, W.Y. 1999. Microstructure analysis of MoS₂ deposited on diomand-like carbon films for wear improvement. *Surface and Coatings Technology*, (111), 123-127
- Wang, L. Zhang, G. H. ve Chou, K. C. (2016). Study on oxidation mechanism and kinetics of MoO₂ to MoO₃ in air atmosphere. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 57, 115–124.
- Wang, P. Yue, W. Lu, Z. Zhang, G. Zhu, L. 2018. Friction and Wear Properties of MoS₂-based Coatings Sliding Against Cu and Al under Electric Current. *Tribology International*, 127, 379-388.
- Woydt, M. Skopp, A. Dörfel, I. Witke, K. 1998. Wear engineering oxides/anti-wear oxides, *Wear*, 218, 84-95