

T.C.
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBON TÜREVİ DOLGULU ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLI
POLİETİLEN (PE) KOMPOZİT VE HİBRİT KOMPOZİT KAPLAMALARIN
SÜRTÜNME VE AŞINMA DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL DERE

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2021

10400892

T.C.
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBON TÜREVİ DOLGULU ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLİ
POLİETİLEN (PE) KOMPOZİT VE HİBRİT KOMPOZİT KAPLAMALARIN
SÜRTÜNME VE AŞINMA DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL DERE

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2021

10400892

BEYAN

Karbon Türevi Dolgulu Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (PE) Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamaların Sürtünme ve Aşınma Davranışları adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	<input checked="" type="checkbox"/>	DESTEK ALINMAMIŞTIR	<input type="checkbox"/>
Destek alındı ise;			
Destekleyen Kurum: BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	<input checked="" type="checkbox"/>	2020-02.BŞEÜ.03-04	
2- TÜBİTAK	<input type="checkbox"/>		
Diğer;			

Hilal DERE

... / ... / 2021

İmza

ÖN SÖZ

En yaygın kullanılan biyopolimerlerden olan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (PE) birçok üstün özellikleri sayesinde 50 yılı aşkın süredir tıpta çeşitli kalça ve diz implantlarında kullanılmaktadır. Ancak PE'nin düşük yüzey sertliği ve düşük elastisite modülü nedeniyle uzun süreli işlemlerde aşınma sorunu ile karşılaşmaktadır. Bu çalışmada çeşitli karbon türevi dolgu malzemeleri kullanılarak PE'nin sürtünme ve aşınma özellikleri incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında büyük özveriyle bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ferda MİNDİVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Harun MİNDİVAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emek ve fedakârlık göstermiş olan, beni her konuda ve her daim destekleyen annem Saadet DERE'ye ve babam Hasan DERE'ye teşekkür ederim.

Hilal DERE

10/06/2021

ÖZET

KARBON TÜREVİ DOLGULU ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLIL POLİETİLEN (PE) KOMPOZİT VE HİBRİT KOMPOZİT KAPLAMALARIN SÜRTÜNME VE AŞINMA DAVRANIŞLARI

Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (PE) bileşenlerinin aşınması, kemik erimesine yol açan ve implantların ömrünü sınırlayan önemli bir dezavantaj olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle PE'nin tribolojik ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu amaçla, gelişmiş sürtünme ve aşınma özelliklerine sahip PE esaslı kompozit malzemeler üretmek için dolgu maddesi olarak çeşitli karbon türevi katkı maddeleri (GNP, GO, CNT ve GNP-GO) kullanılmıştır. Öncelikle GNP, GO, CNT ve GNP-GO dolgularının farklı miktarları (ağ. %0,7, 1,0, 2,0 ve 3,0) PE matrisine ilave edilerek PE/GNP, PE/GO, PE/CNT kompozit ve PE/GNP-GO hibrit kompozit tozları sıvı faz ultrasonik karıştırma yöntemiyle üretilmiştir. Daha sonra bu tozlar sıcak pres kalıplama ile toz PE üzerine kaplanmıştır. Kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların aşınma ve sürtünme davranışları, kuru kayma ve Hanks dengeli tuz çözeltisi ortamlarında, ileri-geri aşınma test cihazı ile karşı malzeme olarak paslanmaz çelik (316L) kullanılarak incelenmiştir. Kaplamaların mikroyapısal analiz sonuçları, kullanılan tüm dolguların polimer ile etkileşimini doğrulamıştır. En yüksek mikrosertlik değerleri ağ. %0,7 CNT, %3,0 GNP ve %1,0 GO içeriğine sahip kompozit kaplamalarda tespit edilmiştir. Kuru ve Hanks çözeltisi ortamlarında kaplamaların büyük çoğunluğu dolguların yağlayıcı etkisinden dolayı PE'den daha kararlı ve daha düşük sürtünme katsayısı değişimi göstermişlerdir. Kuru kayma koşullarında ağ. %3,0 GNP ve %1,0 GO, Hanks çözeltisi ortamında ise ağ. %0,7 CNT ilavesi PE'ye göre aşınma direncini geliştiren dolgu miktarları olmuştur. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların mikroyapısal ve tribolojik analiz sonuçları GNP ve GO dolgularının sinerjik etkisini göstermiştir, ancak kaplamaların mikrosertlik değerlerinde ve aşınma dirençlerinde herhangi bir iyileşme sağlanamamıştır. Bu çalışma, PE yerine biyomalzeme olarak yüksek mikrosertliğe ve en az aşınma kalıntısına sahip PE/0.7CNT kompozit kaplamanın kullanılmasını önermektedir.

Anahtar Kelimeler: Grafen Nanoplatelets, Grafen Oksit, Karbon Nanotüp, Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen, Triboloji.

ABSTRACT

FRICITION AND WEAR BEHAVIORS OF CARBON DERIVATIVE FILLED ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (PE) COMPOSITE AND HYBRID COMPOSITE COATINGS

The wear of ultra-high molecular weight polyethylene (PE) components is accepted as a major disadvantage leading to osteolysis and limiting the life of the implants. Therefore, the studies with regard to improve the tribological and mechanical properties of PE continues. For this aim, various carbon derivative additives (GNP, GO, CNT and GNP-GO) were used as fillers to produce PE based composites possessing advanced friction and wear properties. The PE/GNP, PE/GO, PE/CNT composite and PE/GNP-GO hybrid composite powders filled with different contents (0,1, 0,3, 1,0 and 2,0 wt.%) of GNP, GO, CNT and GNP-GO were fabricated by firstly liquid phase ultrasonic mixing. Then, these powders were coated on powder PE by hot press molding. The wear and friction behavior of composite and hybrid composite coatings were investigated in sliding against a stainless steel counterface (316L) and experiments carried out in a reciprocating friction testing machine in dry sliding and Hanks balanced salt solution environments. The microstructural analysis results of coatings confirmed that there was interaction between the all fillers and PE. The highest microhardness values were detected at composite coatings with 0,7wt.% CNT, 3,0 wt% GNP and 1,0 wt.% GO contents. The many majorities of coatings showed more stable and lower friction coefficient variation than the PE due to the lubricating effect of the fillers in dry sliding and Hanks solution environments. The coatings with 3,0 wt.% GNP and 1,0 wt.% GO under dry sliding condition and the coating with 0,7 wt.% CNT in the Hanks solution environment were the best filler amounts that improve wear resistance compared to PE. The synergistic effect of GNP and GO fillers were observed at the microstructural and tribological analysis results of PE/GNP-GO hybrid composite coatings, but any improvement was not achieved in their microhardness values and wear resistances. This study suggests the use of PE/0.7CNT composite coating that had high microhardness and the least wear debris as biomaterial instead of PE.

Keywords: Graphene Nanoplatelets, Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Ultra High Molecular Weight Polyethylene, Tribology.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLI POLİETİLEN (PE).....	3
3. GRAFEN.....	10
3.1. Grafen Sentez Yöntemleri.....	16
3.1.1. Mekanik Eksfoliasyon	16
3.1.2. GO'nun Kimyasal İndirgenmesi	17
3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	18
3.1.4. Epitaksiyel Büyütme	19
4. KARBON NANOTÜP (CNT)	20
4.1. Karbon Nanotüp (CNT) Sentez Yöntemleri	22
4.1.1. Ark Deşarjı	22
4.1.2. Lazer Ablasyonu	23
4.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	23
5. TRİBOLOJİ.....	24
6. KAYNAK ÖZETLERİ	31
7. MATERYAL VE METOT	36
7.1. Kullanılan Malzemeler.....	36

7.2. GF'den Modifiye Hummers Metodu ile GO Sentezi.....	36
7.3. PE/GNP, PE/GO, PE/CNT Kompozit Kaplama ve PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplama Üretimi	36
7.4. Karakterizasyon.....	39
7.4.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)	39
7.4.2. Fourier Dönüştürümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	39
7.4.3. Mikrosertlik Testi	39
7.4.4. Aşınma Testi.....	39
7.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM).....	40
7.4.6. Optik Mikroskop.....	41
7.4.7. UV-Vis Spektrofotometresi (UV).....	41
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
8.1. Kompozit Kaplamaların XRD Analizleri.....	42
8.2. FE-SEM, EDS ve OM ile Kompozit Kaplamaların Yüzey İncelemeleri	53
8.3. Kompozit Kaplamaların FTIR Analizleri.....	57
8.4. Kompozit Kaplamaların Mikrosertlik Analizleri.....	62
8.5. Kuru Ortamda Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	64
8.5.1. PE/GNP Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	64
8.5.2. PE/GO Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi	69
8.5.3. PE/CNT Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	74
8.5.4. PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi	79
8.6. Hanks Çözeltisi Ortamında Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	83
8.6.1. PE/GNP Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	83
8.6.2. PE/GO Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	87
8.6.3. PE/CNT Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi.....	91
8.6.4. PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi	95

8.7. UV-Vis Spektroskopi Analiz Sonuçları	100
9. SONUÇLAR	104
KAYNAKÇA	106



TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Eklem protezlerinde sürtünen farklı arayüzlerin aşınma dayanımları.	6
Tablo 2.2. Çapraz bağlı polietilenin özelliklerinde meydana gelen değişimler.	7
Tablo 7.1. Kompozit kaplamaların kodları ve ağırlık % GNP, GO ve CNT.	38
Tablo 7.2. Hibrit kompozitlerin kodları ve ağırlık % GNP ve ağırlık % GO.	38
Tablo 8.1. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri.	44
Tablo 8.2. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri.	47
Tablo 8.3. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri.	50
Tablo 8.4. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri.	52
Tablo 8.5. Kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların mikrosertlik sonuçları.	63
Tablo 8.6. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	66
Tablo 8.7. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	71
Tablo 8.8. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	76
Tablo 8.9. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	80
Tablo 8.10. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	84
Tablo 8.11. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	89
Tablo 8.12. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	92
Tablo 8.13. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.	97

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Etilen ve polietilenin kimyasal yapıları.	3
Şekil 2.2. PE'nin morfolojisi.....	3
Şekil 2.3. (a) Kalça protezi (b) Diz protezi.	4
Şekil 2.4. Tipik kalça protezinde meydana gelen aşınma görüntüleri.	5
Şekil 2.5. (a) Çapraz bağlı olmayan polimer zincirleri (b) Çapraz bağlı olan polimer zincirleri.	7
Şekil 3.1. Grafen.	10
Şekil 3.2. (a) Grafen, (b) Grafit, (c) Karbon nanotüpler, (d) Fullerenler (C60).....	11
Şekil 3.3. Grafenin altıgen örgülü petek yapısı ve dikkat çekici özellikleri (Siyah noktalar karbon atomlarıdır).....	12
Şekil 3.4. Tek, birkaç tabakalı grafen ve nano yapılı grafit kompozisyonundan oluşan, sıvı faz eksfoliasyon ve çözücü buharlaştırma ile elde edilen GNP.	13
Şekil 3.5. GO eldesinin şematik görüntüsü.	15
Şekil 3.6. Viculis ve arkadaşlarının eksfoliasyon çalışmasının şematik görüntüsü.	16
Şekil 3.7. Mikro mekanik olarak yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG) tabakasının izolasyonu.	17
Şekil 3.8. Bakır altlık üzerinde CVD yöntemi ile grafen sentezi.	18
Şekil 3.9. (a) SiC üstünde epitaksiyel grafen katmanı oluşumu (b) SiC altlık taban üstünde ısıtma işlemi neticesinde grafen sentezlenmesi.....	19
Şekil 4.1. SWCNT ve MWCNT.	21
Şekil 4.2. SWCNT'lerin koltuk, zikzak ve kiral kristalografik konfigürasyonları.	21
Şekil 5.1. Sürtünme çeşitleri.	24
Şekil 5.2. Aşınma sisteminin şematik görüntüsü.	25
Şekil 5.3. Farklı aşınma türleri.....	25
Şekil 5.4. Adhezif aşınmasının şematik gösterimi.	26

Şekil 5.5. PMMA (Polimetilmetakrilat) yüzeyinde adhezif aşınma izleri (kayma yönü soldan sağa).	27
Şekil 5.6. (a) PPA yüzeyinin abrazif aşınma izleri (b) Karşı malzeme olarak kullanılan çelik üzerine transfer olan PPA partikülleri.	27
Şekil 5.7. İki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınmanın şematik gösterimleri.....	28
Şekil 5.8. Yüzey altında oluşan çatlak ile meydana gelen yorulma aşınmasının şematik görüntüsü.	29
Şekil 5.9. Yüzey yorgunluğu neticesinde aşınan poliakrilat yüzeyinin görüntüsü.	29
Şekil 5.10. Korozyon aşınmasının şematik gösterimi.	30
Şekil 7.1. Deneysel çalışmalara ait genel akış ve polimer-dolgu etkileşim şemaları.	37
Şekil 7.2. (a) Numunelerin genel görüntüleri (b) PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların görselleri.....	38
Şekil 7.3. Aşınma test cihazı.	40
Şekil 8.1. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.	44
Şekil 8.2. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.	47
Şekil 8.3. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.	49
Şekil 8.4. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.	52
Şekil 8.5. Kaplama örneklerinin FE-SEM görüntüleri ve oksijen içeren kaplamaların EDS analizleri.	54
Şekil 8.6. Kaplama örneklerinin OM görüntüleri.	56
Şekil 8.7. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.....	58
Şekil 8.8. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.	59
Şekil 8.9. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.....	60
Şekil 8.10. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.	61
Şekil 8.11. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	65
Şekil 8.12. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	68
Şekil 8.13. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.....	70

Şekil 8.14. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	73
Şekil 8.15. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	74
Şekil 8.16. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	78
Şekil 8.17. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	79
Şekil 8.18. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	82
Şekil 8.19. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	84
Şekil 8.20. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	86
Şekil 8.21. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.....	88
Şekil 8.22. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	90
Şekil 8.23. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	91
Şekil 8.24. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	94
Şekil 8.25. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.	96
Şekil 8.26. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.	99
Şekil 8.27. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma sonrası ortamdan alınan Hanks çözeltilerinin görüntüsü.....	100
Şekil 8.28. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.	102
Şekil 8.29. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.	102

Şekil 8.30. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.	103
Şekil 8.31. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.	103



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

μm : Mikrometre

cm : Santimetre

nm : Nanometre

m^2 : Metrekare

g : Gram

dk. : Dakika

ağ. : Ağırlıkça

$^{\circ}\text{C}$: Celsius (Santigrat Derece)

Å : Angstrom

GPa : Gigapaskal

MPa : Megapaskal

TPa : Terapaskal

OM : Optik Mikroskop

XRD : X-Işını Difraktometre

FE-SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

EDS : Enerji Dağılım Spektrometresi

FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

PE : Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen

GNP : Grafen Nanoplatelet

GF : Grafit

GO : Grafen Oksit

rGO : İndirgenmiş Grafen Oksit

CNT : Karbon Nanotüp

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler insan vücudunda işlevini yerine getiremeyen veya hasar gören organları tedavi etmek amacıyla kullanılan doku, kan vb. gibi vücut sıvılarıyla temas eden doğal veya sentetik olarak elde edilen malzemelerdir. Amerikan Ulusal Sağlık Enstitüsü biyomalzemeleri, bireylerin yaşam standardını arttırmak amacıyla vücuttaki bir organ, doku ya da fonksiyonun işlevini belirli bir zaman periyodu boyunca ya da kalıcı olacak şekilde sağlayan doğal veya yapay olarak elde edilmiş ilaç dışındaki malzeme ve malzeme birleşimi olarak tanımlamıştır (Akyıldız, 2014: 3).

1900'lü yılların başlarında kullanılmaya başlanan biyomalzemeler, kırık kemiklerin hızla iyileşmesi için kullanılmış olup, 1950'li yıllarda suni damar çalışmalarında, 1960'lı yıllarda suni kalp kapakçıklarında ve suni kalça eklemlerinde üretilip kullanılmıştır (Sarsılmaz, 2003: 113). Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 grupta incelenmektedirler (Pasinli, 2004: 26).

Metaller; yüksek dayanımlı, kolay işlenebilmeleri ve aşınmaya karşı dirençli olmalarından dolayı biyomalzeme olarak tercih edilmektedirler. Ancak bu avantajlarının yanı sıra çok sert olmaları, düşük biyoyumluluğa ve yüksek yoğunluğa sahip olmaları, vücut içerisinde kimyasal reaksiyona girerek korozyona uğramaları gibi dezavantajlı özellikleri bulunmaktadır. Seramikler ise yüksek korozyon dayanımına sahip olmaları ve biyoyumluluklarının yüksek olmasının yanında sert, kırılabilir, işlenmeleri zor, yüksek yoğunluklu ve düşük mekanik özelliklere sahiptirler. Bu özellikler seramiklerin biyomalzeme alanında kullanımını kısıtlamaktadır (Güven, 2014: 305).

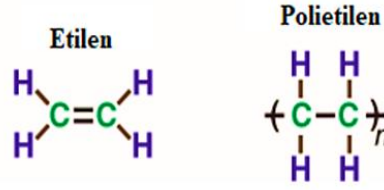
Vücut içerisinde kullanılacak olan malzemelerin deforme olmaması, korozyona uğramaması, mekanik etkilere dayanıklı ve vücut şartlarına uyumlu (biyoyumlu) olması istenmektedir. Biyoyumluluk, malzemenin vücut şartlarına sağladığı fiziksel, kimyasal ve biyolojik uyumdur. Ayrıca biyoyumlu malzeme vücudun mekanik davranışına da uyum sağlamalıdır (Güven, 2014: 304).

Yüksek biyoyumlu, düşük maliyetli, kolay şekillenebilen, hafif ve yapılarının dokuya benzerlik göstermesi gibi birçok avantajlı özelliklerinden dolayı polimerler biyomalzeme endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemeler içerisinde bulunan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (PE) üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir.

Yüksek darbe dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve iyi biyouyumluluk özelliği gösteren PE; savunma, boru hatları, biyomedikal vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Altay vd., 2019: 324). PE, insan vücudundaki yapay eklemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, düşük yüzey sertliği ve zayıf aşınma dayanımından dolayı aşınma sırasında ortaya çıkan aşınma ürünleri yapay eklemlerin ömrünü sınırlamaktadır. Bu nedenle, PE malzemeleri üzerine mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Şimdiye kadar, çapraz bağlı PE'nin (gama ışınması ile peroksitleme ya da ısı ile işleme oluşturulan), PE'ye kıyasla aşınma direncinin önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir. Fakat çapraz bağlı PE'nin süneklik, elastisite modülü ve yorulma dayanımı azalmıştır. Bu yüzden PE'nin hem aşınma direncini hem de mekanik özelliklerini iyileştirmenin bir başka yolu olarak inorganik dolgu maddelerinin katkıları ile kompozit malzeme oluşturma çalışmaları yapılmaktadır. Bu kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda dolgu maddesi olarak kuvars, kaolin ve zirkonyum parçacıkları kullanılmıştır (Chen vd., 2012: 1026). Ancak, dolgu malzemelerinin yüksek katkı miktarı, yüksek maliyetleri ve yetersiz performansları nedeniyle çeşitli alanlarda kullanımları sınırlı kalmıştır (Pang vd., 2015: 1). Bu nedenle, düşük maliyetli ve tatmin edici performansa sahip yeni PE kompozitleri geliştirmek amacıyla çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir. Bu çalışmada PE matrisine bazı karbon türevleri olan, grafen oksit (GO), grafen nanoplatelets (GNP) ve karbon nanotüp (CNT) dolgu maddeleri seçilerek kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerinin farklı ağırlıkça (ağ.) % değerlerinin ilaveleri ile üretilen kompozitlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine hem dolgu türünün hem de miktarlarının etkisi incelenmiştir.

2. ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLIL POLİETİLEN (PE)

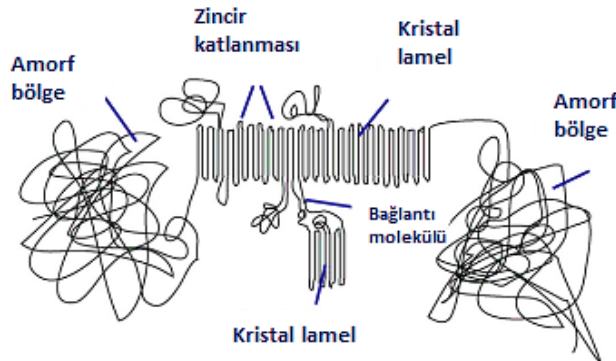
Polietilen, moleküler ağırlığı 28 olan bir gaz olan Etilen'den (C_2H_4) oluşan polimerdir. Polietilen'in kimyasal formülü $-(C_2H_4)_n-$ 'dir, burada n polimerizasyon derecesidir. Etilen ve polietilenin kimyasal yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. PE için moleküler zincir, 200.000'e kadar tekrar eden etilen birimlerinden oluşmaktadır. Başka bir deyişle, PE'nin moleküler zinciri 400.000'e kadar karbon atomu içermektedir (Kurtz, 2009: 2).



Şekil 2.1. Etilen ve polietilenin kimyasal yapıları.

Kaynak: (Kurtz, 2009: 2)

PE, çok basit kimyasal bileşime sahip bir polimerdir (yalnızca hidrojen ve karbon), ancak yapısının moleküler seviyedeki hiyerarşisi onu karmaşık hale getirmektedir. PE, doğrusal bir homopolimer olarak sınıflandırılmaktadır. PE, kristal (kristalin lameller olarak da adlandırılır) ve amorf olmak üzere iki tip bölge içeren çok uzun bir moleküler zincirine sahiptir. Kristaldeki moleküler formlar sıralı ve düzenli tabaka benzeri bölgelerden oluşurken, amorf bölgeler düzensizdir (Dayyoub vd., 2019: 1). Aşağıda, Şekil 2.2'de PE'nin yarı kristal yarı amorf morfolojisi gösterilmiştir.

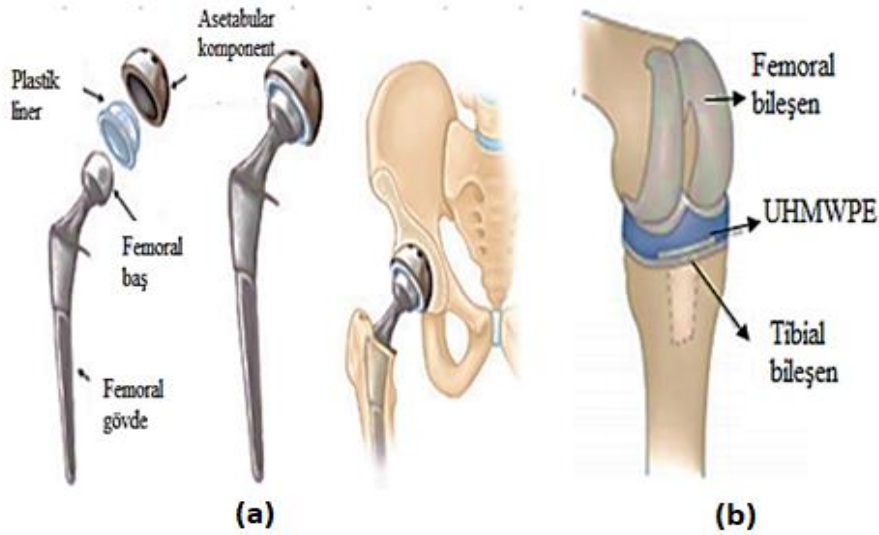


Şekil 2.2. PE'nin morfolojisi.

Kaynak: (Kurtz, 2009: 4)

PE, olağanüstü aşınma direnci, mükemmel kimyasal kararlılık, düşük sürtünme, kendi kendine yağlama ve biyouyumluluk özelliklerinin yanı sıra darbeye karşı yüksek direnci nedeniyle mevcut geleneksel polietilenin yerini alan bir mühendislik termoplastiğidir. Ulaşım, tarım, ilaç, gıda, kimyasallar, tekstil, kâğıt yapımı, havacılık endüstrisi ve askeri savunma teçhizatı vb. alanlarda kullanılmaktadır (Gu vd., 2015: 36334).

PE, olağanüstü fiziksel ve mekanik özelliklerinin bir sonucu olarak 1960'ların başında Sir John Charnley tarafından eklem protezinde (TJR) bir yatak malzemesi olarak tanıtılmıştır (Alam vd., 2019: 82). Ortopedik implantlar, diz, kalça ve omuz replasmanları gibi hasarlı yapıları değiştirerek veya güçlendirerek işlevlerini eski haline getirmek için tasarlanmış, vücuda cerrahi olarak yerleştirilen malzemeler olarak bilinmektedirler (Uwais vd., 2017: 4494). Tipik bir kalça protez bileşenleri; femura sabitlenen metalik bir stem, stem ucuna takılan femur başının yerine kullanılan top şeklinde olan seramik femur kafası ve seramik femur kafasının içine girdiği rahatça hareket edebildiği polimerden imal edilen asetabular kaptan oluşmaktadır (Güner ve Meran, 2020: 60; Bahçe vd., 2017: 204). Aşağıda, Şekil 2.3'te kalça ve diz protezinin bileşenlerinin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.3. (a) Kalça protezi (b) Diz protezi.

Kaynak: (a) (Atıcı, 2018: 11) (b) (Cobelli vd., 2011: 601)

İmplantların kullanımları sırasında büyük zorluklarla karşılaşmaktadır. Dizlerde, protez üzerindeki yükler normal yürüme koşullarında vücut ağırlığının üç katı değerlere ulaşabildiği ve yukarıya doğru yürümek gibi daha zor aktiviteler sırasında vücut ağırlığının dört ila beş katı arasında artabilmektedir. Temas gerilmeleri çoğu kez protez malzemesinin

akma gerilmesini aşabilmektedir. Protezin geometrisi ve yükleme tipi, temas alanını ve protez bileşenindeki temas gerilimlerinin boyutunu belirlemektedir. Öte yandan, protez malzemesinin tribolojik davranışı da önemli bir faktördür. Protezlerin çalışma koşullarında aşınma düşük olmalı ve oluşan aşınma ürünlerinin toksik olmaması beklenmektedir. Aşırı aşınma, protezlerin kemik içinde gevşemesine neden olarak ağrıya, ömrünün azalmasına ve kaymalara neden olabilmektedir (Kahyaoğlu vd., 2011: 1).

Metalik stem ile seramik top ara yüzeyinde meydana gelen yorulma aşınması implantın gevşemesine neden olabilmektedir. Diğer yandan Şekil 2.4'te gösterildiği gibi seramik topla polimer asetabular kap arasında aşınma meydana gelmektedir (Güner ve Meran, 2020: 60).



Şekil 2.4. Tipik kalça protezinde meydana gelen aşınma görüntüleri.

Kaynak: (Güner ve Meran, 2020: 60)

İmplant elemanlarının başarısızlığının başlıca nedenleri aşınma ve korozyon olarak bildirilmiştir (Hussein vd., 2015: 2750). Bu nedenle yapay eklem implantlarında biyomalzemelerin yüzeyini modifiye etmek çok önemlidir, bu da aşınma direncini ve mekanik özelliklerini iyileştirerek implantın ömrünü uzatabilmektedir. Yapay eklem değişimi sırasında aşınmaya karşı oldukça dirençli bir yüzey kullanılarak aşınma kalıntıları oluşumları da azaltılabilmektedir. Biyomalzemenin yüzey özellikleri, aşınmaya karşı oldukça dirençli uygun bir kaplama veya yüzey işleme teknikleri kullanılarak geliştirilebilmektedir (Uwais vd., 2017: 4493). Aşağıda Tablo 2.1'de farklı malzeme birleşimlerinin aşınma dayanımları karşılaştırılmıştır (Güner ve Meran, 2020: 60).

Tablo 2.1. Eklem protezlerinde sürtünen farklı arayüzlerin aşınma dayanımları.

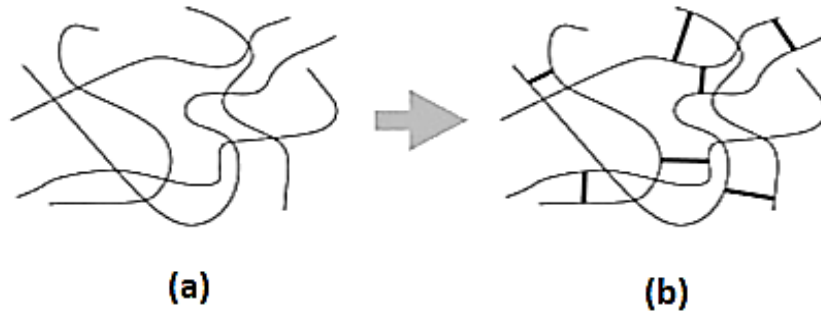
Top ve Soket	Aşınma Dayanımı
Seramik-Seramik (Alumina ya da Zirkonya)	Mükemmel
CoCrMo-CoCrMo	Çok iyi
Alumina-CoCrMo	Çok iyi
Alumina-UHMWPE	Çok iyi
CoCrMo-UHMWPE	İyi
Ti6Al4V-UHMWPE	İyi
Metal-Metal (Ti ya da Paslanmaz Çelik)	Kötü

Kaynak: (Güner ve Meran, 2020: 60)

PE, biyouyumluluk, kimyasal kararlılık, darbe mukavemeti, yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme gibi birçok mükemmel özelliğe sahip olduğu için kalça ve diz protezlerinde bir yatak malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, düşük Young modülü, düşük yük taşıma ve düşük yorulma aşınması direnci nedeniyle PE'nin kullanımı bazı durumlarda sınırlı kalmıştır (Tai vd., 2012: 55; Dangsheng, 2005: 175). PE bileşenlerinin aşınması, kemik erimesine yol açan ve implantların ömrünü sınırlayan önemli bir dezavantaj olarak kabul edilmektedir. PE'nin oksidasyonunun yüksek aşınma oranından sorumlu olduğu ve bunun protez çevresinde yüksek miktarda aşınma kalıntılarının neden olduğu belirlenmiştir (Melk ve Emami, 2018: 20). PE'nin tribolojik ve mekanik özelliklerinin anlaşılması ve iyileştirilmesi, protez bileşenlerinin ömrünü uzatmak açısından önemli olduğu bilinmektedir. Aşınma direncini arttırmak ve implantın ömrünü uzatmak için PE üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır (Kahyaoğlu vd., 2011: 2). Bunlar arasında PE'nin gama radyasyonu, iyon implantasyonu ve kendi kendine lif takviyesi ile değiştirilmesi, yüzey pürüzlülüğünün ve femur başının boyutunun optimize edilmesi, karşıt yüzlerin seçilmesi veya tasarlanması ve metal üzerine metal veya seramik yatak çiftlerinde seramik gibi PE dışında alternatif yatak malzemelerinin araştırılması bulunmaktadır (Dangsheng, 2005: 175). Son zamanlarda araştırmacılar, çapraz bağlama, inorganik dolgu maddelerinin ve nano boyuttaki karbon materyallerinin kullanımı dahil olmak üzere çeşitli çalışmalarla bu zorlukların üstesinden gelmede önemli ilerleme kaydetmişlerdir (Pang vd., 2015: 1).

Radyasyon yoluyla çapraz bağlanmanın, geleneksel PE'ye kıyasla PE bileşenlerinin aşınma direncinde çarpıcı bir iyileşme sağladığı başarılı bir şekilde kanıtlanmıştır (Melk ve Emami, 2018: 20; Muratoğlu vd., 2001: 149). PE'nin çapraz bağlanması, peroksitler ve silanların kullanımıyla birlikte iyonlaştırıcı radyasyon veya kimyasal yöntemlerle elde

edilebilmektedir (Muratoğlu vd., 2001: 149). PE'nin yüksek ışınlama ile çapraz bağlanması, polimerin amorf fazındaki çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak, zincir hareketliliğini azaltmak ve sonuç olarak aşınma yüzeylerinin plastik deformasyonunu azaltmak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, polietilendeki C-H ve C-C bağ kesilmesi nedeniyle PE'nin radyasyon işlemi sırasında serbest radikaller ortaya çıkmaktadır. Bu serbest radikaller, birbirleriyle yeniden birleşerek polimerin amorf fazında Şekil 2.5'te görüldüğü gibi çapraz bağlar oluşturmaktadır. Bununla birlikte, kristal fazda üretilen serbest radikallerin ortamda kalarak PE'nin uzun vadeli oksidasyon bozunmasına neden oldukları bilinmektedir (Melk ve Emami, 2018: 20). Çapraz bağlanma aşınma direncini arttırmasına rağmen, çekme ve akma mukavemeti, kopma uzaması, elastik modülü ve polimerin sertliğinde önemli azalmalar yani PE'nin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Muratoğlu vd., 2001: 150). Aşağıda, Tablo 2.2'de çapraz bağlı polietilenin özelliklerindeki değişimler verilmiştir.



Şekil 2.5. (a) Çapraz bağlı olmayan polimer zincirleri (b) Çapraz bağlı olan polimer zincirleri.

Kaynak: (Akgül, 2020: 12)

Tablo 2.2. Çapraz bağlı polietilenin özelliklerinde meydana gelen değişimler.

Özellik	Değişim
Yoğunluk	Değişmez/az düşer
Moleküler ağırlık	Artar
Çekme dayanımı	Değişmez/az artar
Yüzde uzama	Düşer
Darbe dayanımı	Artar
Aşınma dayanımı	Oldukça artar
Elastik özellikleri	Oldukça artar
Isıl direnç	Oldukça artar
Kimyasal direnç	Artar

Kaynak: (Akgül, 2020: 11)

Ergitme, serbest radikal konsantrasyonunu kabul edilebilir bir seviyeye düşürmek için radyasyon ile çapraz bağlanma işlemlerinden sonra bir ısıl işlem adımı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çapraz bağlama işlemi sonrası ergitme, PE'nin kristalliğini azaltmaktadır. Bu nedenle, azalan kristallik ve zincir hareketliliği, mekanik özellikleri olumsuz etkileyip, yorulma dayanımı ve kırılma tokluğunu azaltmaktadır. Ayrıca, PE'nin radyasyonla çapraz bağlanması kopma uzamasını, gerilme mukavemetini ve darbe dayanımını da azalttığı tespit edilmiştir. Şiddetli oksidasyona bağlı olarak PE bileşenlerinde yorulma sonucu hasar da yaygın olarak gözlenmiştir. Bu nedenle, PE malzemesinin oksidasyon direncinin ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur (Melk ve Emami, 2018: 20).

Oksidasyonu önlemek ve mekanik özellikleri iyileştirmek için etkili yöntemlerden biri, E vitamininin (a-tokoferol) PE'ye dahil edilmesidir. E vitamininin insan vücudundaki en etkili antioksidan olduğu bilinmektedir. E vitamini PE'deki serbest radikallerle reaksiyona girerek serbest radikallerin oksijenle bağlanmalarını engellemektedir. Bu nedenle E vitamini, PE'nin oksidasyona uğramasını önlemekte ve oksidasyon direncini arttırmaktadır. E vitamininin PE'ye ilave edilmesi, mekanik özelliklerdeki gelişmeler üzerinde de olumlu bir etki göstermiştir. E vitamini içeren PE'nin kristalliğinde gözlenen artışa bağlı olarak yorulma dayanımı artmıştır. E vitamini içeren PE aynı koşullar altında ışınlanmış PE ile karşılaştırıldığında çekme dayanımı 35 MPa'dan 46 MPa'a yükselmiştir. E vitaminli PE, ışınlanmış PE'den en az %22 daha yüksek yorulma çatlak yayılma direncine sahip olmuştur (Melk ve Emami, 2018: 21).

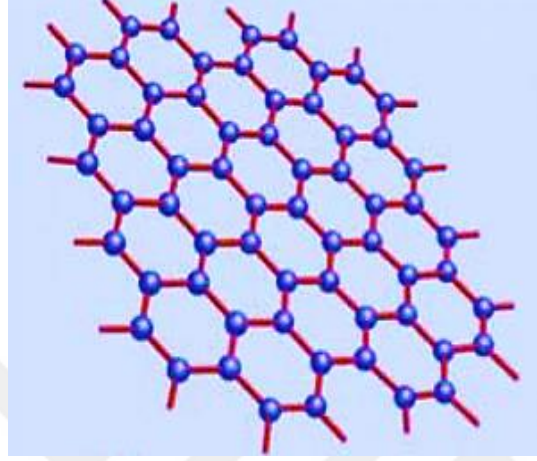
PE'nin aşınmasının ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin bir başka yolu da inorganik dolgu maddelerinin kullanılmasıdır. Bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Kompozitlerde dolgu maddesi olarak kuvars, kaolin ve zirkonyum ile çalışmalar yapılmıştır (Chen vd., 2012: 1026). Ancak bu inorganik dolgu maddelerinin PE kompozitlerinin yüksek performanslı yatak malzemesi olarak kullanımı, nispeten yüksek katkı maddesi miktarları, yüksek maliyet ve kompozitlerin yetersiz performansları gibi dezavantajları nedeniyle hala sınırlıdır. Karbon fiber ve karbon siyahı dahil olmak üzere çeşitli karbon içerikli malzemelerde, termal kararlılıkları ve üstün katı yağlama özellikleri nedeniyle PE matrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır (Tai vd., 2012: 55). Son zamanlarda nano dolgular, özellikle CNT ve grafen gibi karbon bazlı nano yapılar, biyomalzeme sınıfı PE'nin özelliklerini geliştirmek için dikkat çekmektedirler. CNT olağanüstü elektrik iletkenliğine ve mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu için daha sert ve iletken polimer

nanokompozitlerin üretimi için umut verici bir malzeme olarak bilinmektedir. Son on yılda, polimer nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılan CNT'nin yanı sıra, CNT'ye benzer özellikler sunan, ancak çok daha ucuz olan grafen büyük popülerlik kazanmıştır (Alam vd., 2019: 82).



3. GRAFEN

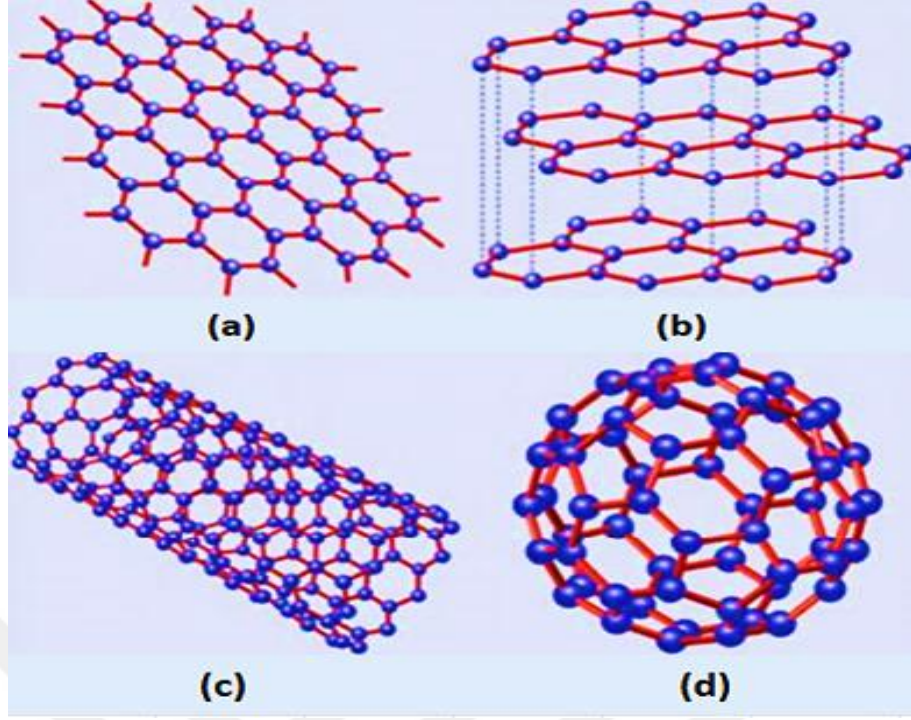
Grafen, iki boyutlu bal peteği yapısında, sp^2 -hibritleşmesi yapan tek bir karbon atomu tabakasıdır (Şekil 3.1) ve mükemmel termal, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir (Dayyoub vd., 2019: 2; Novoselov vd., 2005: 197).



Şekil 3.1. Grafen.

Kaynak: (Kuilla vd., 2010: 1353)

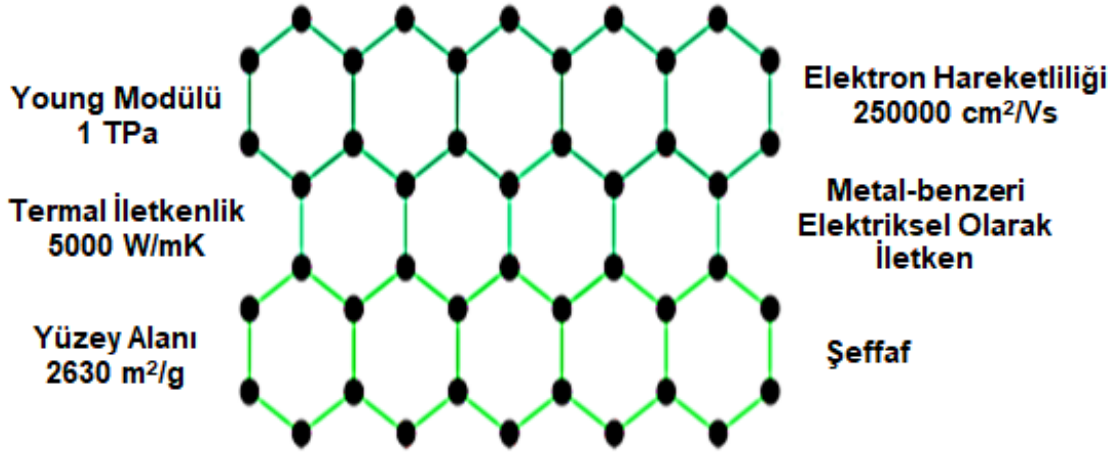
Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a, kurşun kalem içindeki grafit tabakalarından, Scotch bant yöntemi kullanarak tek tabaka grafen elde etmeleri üzerine 2010 Nobel Fizik Ödülü verilmiştir (Subaşı vd., 2017: 473). Grafen sadece bir atom kalınlığında, ortam koşullarında kararlı kalabilen ve mükemmel özellikler gösterebilen bir malzemedir (Novoselov vd., 2005: 197; Singh vd., 2011: 1182). Grafen tabakalarının üst üste gelip aralarında zayıf Van der Waals bağıyla bağlanması sonucu grafit oluşmaktadır (Subaşı vd., 2017: 473). Kâğıda yayılan yazı izlerini, grafitin sürtünmesi ile zayıf bağların kırılması sonucu oluşan grafen ve grafit tabakaları oluşturmaktadır (Subaşı vd., 2017: 473). Aşağıda, Şekil 3.2'de karbon esaslı malzemelerin yapısal şekilleri verilmiştir.



Şekil 3.2. (a) Grafen, (b) Grafit, (c) Karbon nanotüpler, (d) Fullerenler (C60).

Kaynak: (Kuilla vd., 2010: 1353)

Grafen, grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler dahil olmak üzere bazı karbon allotroplarının temel yapısal birimidir (Kuilla vd., 2010: 1352). Ancak grafen, karbon nanotüp ve fullerenlerden oldukça farklıdır. Grafenin yapısında bulunan C-C bağ uzaklığı yaklaşık $1,42 \text{ \AA}$ iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi sonucu oluşan grafitte ise iki grafen tabakası arasındaki uzaklık yaklaşık $3,35 \text{ \AA}$ 'dur (Mutuk ve Gürbüz, 2017: 2). Grafen yapısında bulunan güçlü karbon bağları sayesinde mukavemetli bir malzemedir (Mutuk ve Gürbüz, 2017: 2). Grafen, çelikten hafif ve yoğunluğu düşük bir malzeme olup çelikten daha sert aynı zamanda da 13 kat daha fazla esneme kabiliyetine sahiptir (Subaşı vd., 2017: 473). Grafen, oda sıcaklığında yüksek elektron hareketliliği ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) olağanüstü termal iletkenlik ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve 1 TPa Young modülü ile üstün mekanik özellikler dahil olmak üzere çeşitli ilgi çekici özelliklere sahiptir (Singh vd., 2011: 1181). Aşağıda, Şekil 3.3'te grafenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Grafenin ilgi çekici kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde, katalizör, piller, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, fotovoltaiik cihazlar, fotokataliz, nanokompozit malzemeler ve elektrokimyasal sensörler vb. gibi çeşitli alanlarda kullanım alanları bulunmaktadır (Bo vd., 2017: 169; Mindivan vd., 2019: 30).



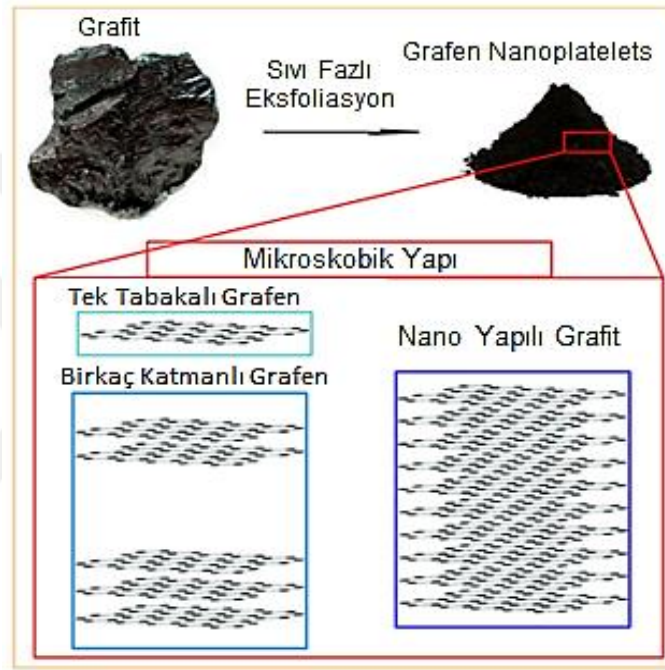
Şekil 3.3. Grafenin altıgen örgülü petek yapısı ve dikkat çekici özellikleri (Siyah noktalar karbon atomlarıdır).

Kaynak: (Cataldi vd., 2018: 2)

Mükemmel mekanik performansa sahip polimer matrisli nanokompozitleri üretmek için yaygın olarak bilinen iki sorun mevcuttur. Biri, nano dolgu maddelerinin polimer matris içinde homojen dağılımı, diğeri ise nano dolgular ile polimer matris arasında güçlü bir ara yüzey oluşturulmasıdır (Alam vd., 2019: 82). Grafen bu yönüyle dikkat çekicidir, çünkü güçlü bağlanma potansiyeli olan geniş bir yüzey alanına ve dolgu ile polimer matris arasında etkileşim sağlama özelliğine sahiptir (Alam vd., 2019: 83; Lahiri vd., 2012: 2235). Yüksek yüzey alanıyla, elektriksel olarak iletken bir ağın oluşumu da daha düşük miktarda grafenle mümkün olmaktadır (Alam vd., 2019: 83). Ayrıca grafenin düz yapısı nedeniyle, polimerik matriste farklı yönlerdeki dağılımı diğer karbon dolgulara göre daha iyidir. Tüm bu özellikler, grafeni polimer kompozitler için diğer karbon dolgu malzemelerine göre daha tercih edilen bir malzeme haline getirmiştir. Polimer matrisli nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak grafeni kullanan birçok çalışma, mekanik özelliklerde önemli gelişmeler olduğunu rapor etmiştir (Dayyoub vd., 2019: 2). Grafenin, grafen nanoplatelets (GNP), grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi türevleri bulunmaktadır (Tahriri vd., 2019: 172; Tiwari vd., 2020: 14).

GNP'ler, grafenin tek tabaka özelliklerinin çoğunu koruyan, genellikle 10-30 tabakadan oluşan, 0.34-100 nm kalınlığında (Wei vd., 2009: 2296) çok tabakalı malzemelerdir (Nieto vd., 2012: 4068). GNP'ler büyük ölçekli üretime ve düşük maliyete sahip olup bu avantajlarını mükemmel fiziksel özellikleri ile birleştirmektedir. Bu nanotabakalar, çok fazla santrifüjleme aşaması olmaksızın sıvı faz eksfoliasyon işlemi ile elde edilmektedir (Şekil 3.4). Üretim tekniklerine bağlı olarak, tabakaların en-boy oranları ve

kalınlıkları değişebilmektedir. Literatürde grafen bazlı malzemeler kalınlıklarına, yanıl boyutlarına ve karbon/oksijen atom oranına göre sınıflandırılmaktadır. Morfolojik özellikler göz önüne alındığında, grafen ailesi tek tabakalı grafen, az tabakalı grafen (2-10 tabaka) ve grafit nano-mikro tabakalar olarak sınıflandırılabilir. Ticari olarak temin edilebilen GNP'ler, tek tabaka, birkaç tabaka ve nano yapılı grafitin bir karışımıdır (Şekil 3.4). Başka bir deyişle, GNP'lerin tabaka kalınlığı 0.34 ila 100 nm arasında değişebilmektedir (Cataldi vd., 2018: 2).



Şekil 3.4. Tek, birkaç tabakalı grafen ve nano yapılı grafit kompozisyonundan oluşan, sıvı faz eksfoliasyon ve çözücü buharlaştırma ile elde edilen GNP.

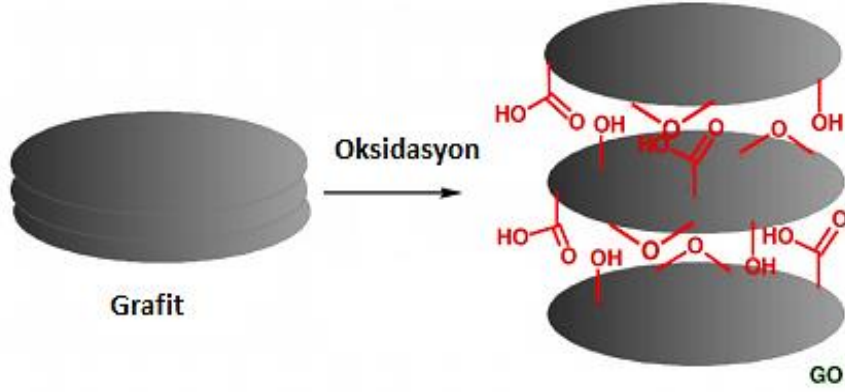
Kaynak: (Cataldi vd., 2018: 3)

GNP'ler, hafiflik, yüksek en-boy oranı, elektriksel ve ısııl iletkenlik, mekanik dayanıklılık, düşük maliyet ve düzlemsel yapı gibi önemli özellikler sergilemektedir. Bu nedenle, diğer karbon allotroplarının (yani karbon siyahı veya karbon nanotüpler), metalik nanopartiküllerin ve kil gibi malzeme bilimindeki farklı nano yapılı dolgu maddelerinin yerini almak için adaydır. Sıvı faz dispersiyonu veya eriyik harmanlama yoluyla polimer matrislere kolayca ve başarılı bir şekilde ilave edilebilmeleri, nanokompozit üretimi için tercih sebebidirler (Cataldi vd., 2018: 2). Tek tabakalı grafen veya karbon nanotüplerden daha ucuz ve üretilmesi daha kolay olduğundan GNP kullanımı arzu edilmektedir. Kompozit sentezindeki en büyük zorluklardan biri, ikincil fazın homojen dağılımı ve verimli

kullanımıdır. GNP'lerin dağıtılması, hem tek tabakalı grafenden hem de CNT'lerden daha kolaydır. Tek tabakalı grafen, dispersiyon sırasında kıvrılma, CNT'ler ise dolaşma eğilimindedir. Grafen, matrisle güçlü ara yüzey bağı oluşturmak için özellikle ümit vericidir, çünkü geometrisine özgü yüksek yüzey alanı nedeniyle çok yüksek yüzey enerjisine sahiptir. GNP'ler nispeten daha düşük bir yüzey alanına sahiptir; ancak yine de CNT'nin yüzey alanından çok daha yüksektir (Nieto vd., 2012: 4068). Dahası, GNP'lerin elektriksel iletkenliği, GO'dan daha fazladır. GNP tabanlı malzemeler, triboloji, mekanik, biyomedikal, gaz bariyeri, alev geciktirici ve ısı iletim özellikleri gösterdikleri için halihazırda çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadır (Cataldi vd., 2018: 2).

Grafenin diğer bir çeşidi olan GO, grafitin oksidasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 3.5). GO çok çeşitli biyo-uygulamalar için farklı molekül türlerine, özellikle biyomoleküllere bağlanmasına izin veren çeşitli fonksiyonel gruplara (örneğin, hidroksil, karboksil ve epoksi grupları) sahiptir. Bu nedenle GO, biyo-uygulamalardaki daha iyi mekanik ve biyoaktivitesi nedeniyle gelişmiş bir alternatif olarak ilgi çekmektedir (Tahriri vd., 2019: 172). GO genellikle Brodie, Staudenmaier, Hummers yöntemine dayanan konsantre sülfürik asit, nitrik asit ve potasyum permanganat içeren okside edici maddelerin kullanılmasıyla grafitin yükseltgenmesi yoluyla sentezlenmektedir (Yu vd., 2016: 1).

Brodie ilk olarak GO'yu, grafit tozuna nitrik asit (HNO_3) ve potasyum klorat (KClO_3) ekleyerek sentezlemiştir. Yaklaşık 40 yıl sonra Staudenmaier, HNO_3 ve klorat karışımını grafit tozuna kademeli bir şekilde ekleyip Brodie'den farklı olarak HNO_3 'ün yaklaşık üçte ikisini konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ile değiştirerek GO sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalara dayanarak, Hummers ve Offeman 1958'de, grafiti birkaç saat içinde grafen okside oksitlemek için konsantre H_2SO_4 içinde çözünen sodyum nitrat (NaNO_3) ve potasyum permanganatın (KMnO_4) kullanıldığı, genellikle Hummers yöntemi olarak adlandırılan alternatif bir oksidasyon yöntemi geliştirmiştir. Uygulama kolaylığı ve kısa süresi sayesinde, Hummers'ın yöntemi GO için geniş çapta benimsenmiştir, ancak yine de toksik gaz üretimi (azot dioksit (NO_2), diazot tetroksit (N_2O_4)), kalıntı nitrat ve düşük verim vb. dahil olmak üzere birçok kusurdan muzdariptir. Bu sorunları gidermek için, Hummers'ın yönteminde çeşitli değişiklikler yapılmış ve modifiye Hummers yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ile ilk olarak NaNO_3 'ün doğrudan Hummers yönteminden çıkarılması; ikinci olarak, KMnO_4 oksidasyonundan önce bir ön oksidasyon aşaması eklenmesi (NaNO_3 yokluğunda), üçüncü olarak NaNO_3 yerine KMnO_4 miktarının artırılması, dördüncü olarak NaNO_3 çıkarılırken KMnO_4 'ün potasyum ferrat (K_2FeO_4) ile değiştirilmiştir (Yu vd., 2016: 1).



Şekil 3.5. GO eldesinin şematik görüntüsü.

Kaynak: (Kuilla vd., 2010: 1354)

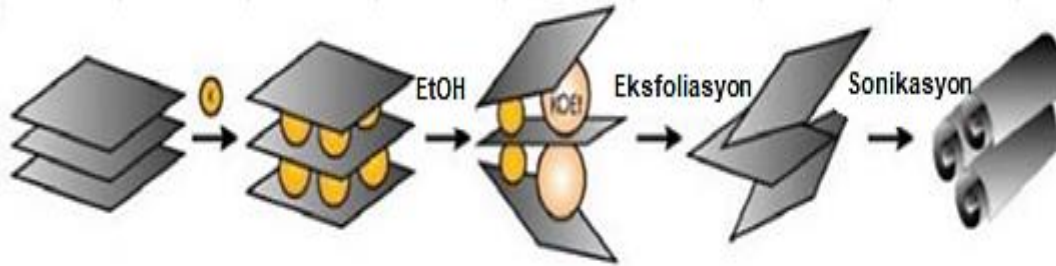
GO'nun oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde polimer matrislerle iyi uyum göstermesi büyük ilgi uyandırmıştır. Bu fonksiyonel gruplar nedeniyle polar çözücüler içinde iyi dağılır ve bu nedenle GO ile polimerler arasındaki etkileşimler artmaktadır (Pang vd., 2018: 274; Li vd., 2019: 459). Ayrıca GO, kompakt iki boyutlu düzlemsel yapısı ve mükemmel termal ve kimyasal kararlılığı sayesinde metal yüzeylerde difüzyon bariyeri ve antioksidan kaplama olarak kullanılmaktadır. Ek olarak, GO'nun pürüzlü ve buruşuk yüzey yapısı, polimer zincirleriyle güçlü mekanik kenetlenme oluşturmasına ve yük aktarım özelliklerini geliştirmesine olanak tanımaktadır. Işınlama işlemi uygulandığında GO'nun C-C bağları kırılıp serbest radikaller oluşmaktadır ve polimerlerin serbest radikalleri ile GO arasında yeni kovalent bağlar oluşmaktadır. Ayrıca, GO'nun C-C bağları koptuğunda GO yüzeyinde düzensiz kesici kenarlar ortaya çıkmaktadır. Bu yapılar, GO'nun sadece polimer matrislerle birbirine kenetlenen mikro yapılar oluşturmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini ve kararlılığını da geliştirmektedir (Li vd., 2019: 459).

Grafen sentezi, mikro mekanik olarak yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG) tabakasının izolasyonu, yüksek vakumda tek kristal üzerine epitaksiyel büyütme, metal altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme ve GO'nun kimyasal indirgenmesi olarak dört farklı yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir (Kuilla vd., 2010: 1352).

3.1. Grafen Sentez Yöntemleri

3.1.1. Mekanik Eksfoliasyon

Grafit, grafen tabakalarının üst üste gelip aralarında zayıf Van der Waals bağıyla bağlanması sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle, bu bağların kırılması sonucu yüksek saflıkta grafit tabakasından grafen elde edilebilmektedir (Choi vd., 2010: 56). Mekanik eksfoliasyon, tercih edilen substratlar üzerinde tek katmanlı grafen tabakalarının ayrılması için yapılan nadir ve en önemli işlem olup, bilinen ilk grafen sentez yöntemidir (Bhuyan vd., 2016: 67). Bu yöntemde, grafit ve potasyumu belli bir steometrik oranda karıştırarak potasyum atomlarının grafen tabakaları arasında bulunduğu bir malzeme sentezlenmiştir. Daha sonra karbon tabakalarını ayırmak için bu malzeme etanol içerisinde alınıp, etanol ile potasyumun reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Sonikasyon işlemi ile nano-karbon tabakalarından nanoscrollar oluşturmuşlardır. Bu nanoscrollar, birkaç tabakalı grafenden çok daha kalın olsada süreç, uygulamada da grafen tabakalarını grafitten ayırmanın mümkün olduğunu göstermiştir (Bedeloğlu ve Taş, 2016: 545; Choi vd., 2010: 56).



Şekil 3.6. Viculis ve arkadaşlarının eksfoliasyon çalışmasının şematik görüntüsü.

Kaynak: (Viculis vd., 2003: 1361)

2004 yılında Novoselev ve arkadaşları, ticari olarak temin edilebilen yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) tabakasından yapışkan bant kullanıp basit bir soyma işlemiyle birkaç atom inceliğinde grafen elde etmişlerdir (Şekil 3.7) (Singh vd., 2011: 1183; Choi vd., 2010: 56). Bu soyma/eksfoliasyon, ultrasonikasyon, elektrik alanı ve hatta transfer baskı tekniği vb. gibi çeşitli teknikler kullanılarak yapılabilmektedir (Bhuyan vd., 2016: 69). Mekanik eksfoliasyon, grafenin elektronik ve mekanik özelliklerinin sayısız heyecan verici keşfine yol açarken, bu yöntemden az miktarda grafen üretiminden dolayı kullanımı sınırlı kalmıştır (Singh vd., 2011: 1183).



Şekil 3.7. Mikro mekanik olarak yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG) tabakasının izolasyonu.

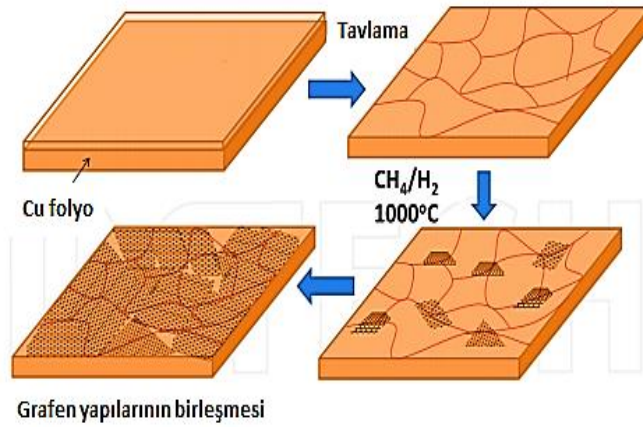
Kaynak: (Singh vd., 2011: 1183)

3.1.2. GO'nun Kimyasal İndirgenmesi

Grafen, 80-100 °C aralığında şiddetli karıştırma ile hidrazin (N_2H_4), sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve hidrokinon gibi kimyasal indirgeme maddeleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. GO'nun üzerinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenme reaksiyonu ile azaltılması için, solvotermal indirgeme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde indirgeme maddesi olarak hidrazin monohidrat ($N_2H_4H_2O$) kullanılarak, 180 °C'de N, N-dimetilformamit (DMF) içerisinde reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen rGO'nun Raman analizi ile grafenden daha düşük bir ortalama D/G oranı gösterdiği tespit edilmiştir. Solvotermal indirgemenin, kristalin grafen alanlarının ortalama boyutunu arttırdığı da görülmüştür. Ayrıca, indirgenmiş grafen tabakanın iletkenliğini de saf grafitte yakın değerlere arttırdığı da belirlenmiştir. Hidrazin ve sodyum borhidrür, güçlü kimyasal indirgeme maddeleri olarak bilinirler, ancak aynı zamanda hidrazin rGO'nun sertleşmesine, $NaBH_4$ ise rGO'nun kırılabilir olmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda bu kuvvetli indirgeyicilerin toksik özellikte olmaları kullanımlarında endişe yaratmaktadır. İndirgenme işlemi için zararsız ve etkili özelliklere sahip olan maddelerin kullanılması çevre ve insan sağlığı açısından oldukça önemli olduğu son yıllarda, aromatik olmayan amino asitler, doğal ürünlerin yaprak özleri, etilen glikol, sodyum karbonat, askorbik asit (vitamin C), şeker, yeşil çay vb. gibi toksik olmayan veya doğal ürünler GO'nun indirgenmesi için çevre dostu yaklaşımlar sunmaktadır (Liu vd., 2014: 1175).

3.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

CVD, tek veya birkaç tabakalı grafenin büyük ölçekli üretimi için en umut verici teknik olarak görülmektedir (Singh vd., 2011: 1186). CVD işleminden yüksek kaliteli grafenin biriktirilmesi genellikle Nikel (Ni), Paladyum (Pd), Rutenyum (Ru), İridyum (Ir) ve Bakır (Cu) gibi çeşitli geçiş metali altlıklar üzerinde yapılmaktadır. Grafenin CVD büyümesi esas olarak bakır ve nikel altlıklar üzerinde uygulanmıştır (Bhuyan vd., 2016: 71). Aşağıda Şekil 3.8’de bakır altlık üzerinde CVD yöntemi kullanılarak grafen büyütme prosesinin ısıtma, büyütme ve soğutma aşamalarından oluşumu verilmiştir. Bu yöntem ile kolay ve hızlı grafen sentezi yapılmasına karşın sentez sürecinde her üretim parametresinin optimizasyonunun sağlanması ve kullanılan gaz ve altlık malzemelerin yüksek saflıkta olması gerekliliği bu yöntemin dezavantajlı özellikleri olarak bilinmektedir (Zan vd., 2019: 264).

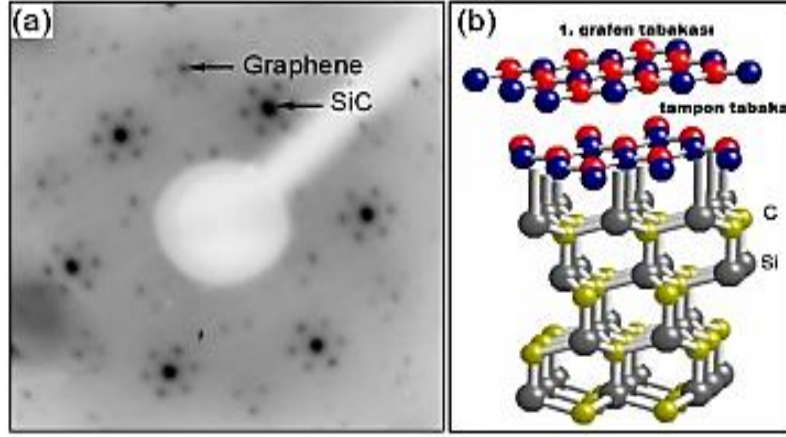


Şekil 3.8. Bakır altlık üzerinde CVD yöntemi ile grafen sentezi.

Kaynak: (Kumar ve Lee, 2013: 60)

3.1.4. Epitaksiyel Büyütme

Grafenin, Silisyum Karbür (SiC) yüzeyi üzerinde büyütülmesi işlemine epitaksiyel büyütme denir. Bu yöntemde ultra yüksek vakum (UHV) kullanılarak SiC yüzeyi 1150-2000 °C aralığında tavlanylabilir, SiC yüzeyinde grafen üretilmektedir (Şekil 3.9). SiC altlığının UHV altında ısıtılması sırasında, silisyum desorpsiyonu oluşmaktadır. Silisyum atomlarının uzaklaşmasıyla ortamdaki karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluşturmaktadır. Tavlama süresi ve sıcaklığı, SiC tabakasının kalınlığı üretilen grafen tabakasının sayısını etkileyebilmektedir. Bu işlemde ilk grafen katmanları oluştuğundan sonra ayrılan Si'nin kaçış yolu bulamaması büyüme işlemi bitirebilmektedir (Bedeloğlu ve Taş, 2016: 551; Liu vd., 2014: 1177; Singh vd., 2011: 1188).



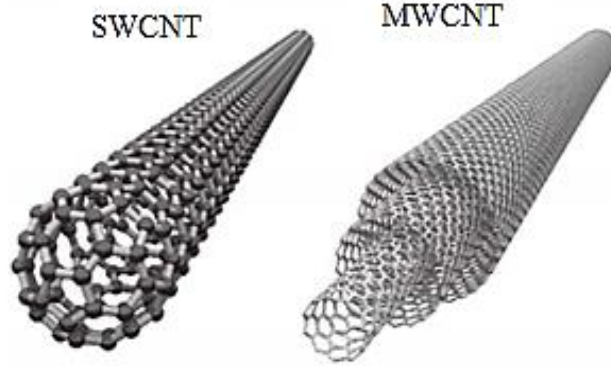
Şekil 3.9. (a) SiC üstünde epitaksiyel grafen katmanı oluşumu (b) SiC altlık taban üstünde ısıtılma işlemi neticesinde grafen sentezlenmesi.

Kaynak: (Sevinç, 2015: 27)

4. KARBON NANOTÜP (CNT)

CNT'nin nano boyutu, silindirik yapısı ve yüksek uzunluk/çap oranı (geniş boyut) nedeniyle benzersiz fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri dünyanın dört bir yanındaki bilim adamlarının ilgisini çekmeyi başarmıştır (Liu vd., 2014: 1172). Young modülünün yaklaşık 1 TPa olduğu ve maksimum çekme dayanımının 300 GPa'ya ulaşabildiği son derece dayanıklı malzemelerdir (Cividanes vd., 2014: 2461; Zoo vd., 2004: 305). CNT'nin maksimum çekme dayanımı çeliğinkinden yaklaşık 100 kat daha fazla (Cividanes vd., 2014: 2461; Kumar ve Ando, 2010: 3739), yoğunluğu ise yaklaşık altı kat daha düşüktür ($1100-1300 \text{ kg/m}^3$) (Özkan vd., 2018: 99). Elektriksel iletkenliği bakır ile termal iletkenliği elmasla karşılaştırılabilecek (3000 W/m/K) kadar yakındır (Özkan vd., 2018: 99). Elektriksel davranışları iletkenlere veya yarı iletkenlere benzerdir ve bu özellikler uzaysal yönelimlere ve kristal yapılarına bağlı olarak değişmektedir (Cividanes vd., 2014: 2461). CNT'lerin çeşitli uygulama alanları: elektromanyetik ve mikrodalga emici kaplamalar, termal ara yüz malzemeleri, iyonik ve elektronik taşıma cihazları, süper kapasitörler, piller, lifler, sensörler, enerji depolama ve enerji dönüştürme cihazları, radyasyon kaynakları ve nanometre boyutlu yarı iletken cihazlar, X-ışını tüpleri, gaz deşarj tüpleri, vakumlu mikrodalga amplifikatörleri, tarama prob uçları gibi oldukça fazla uygulamalar için tercih edilmektedirler (Shah ve Tali, 2016: 68).

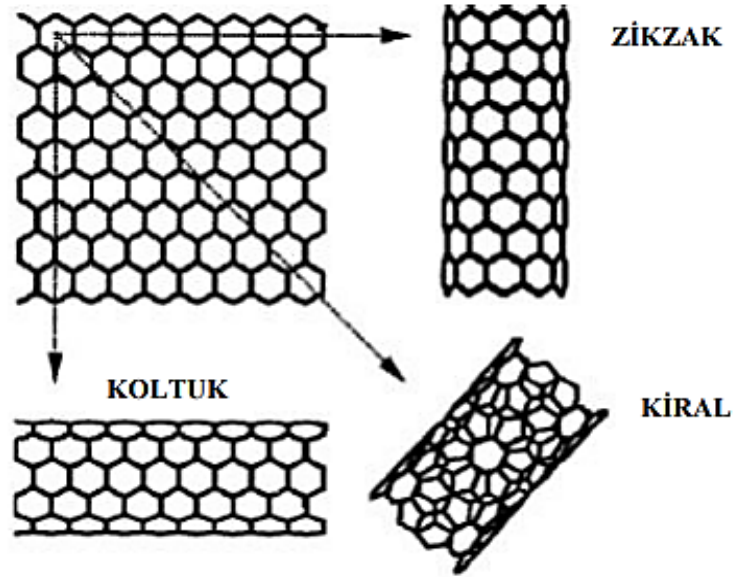
Sumio Iijima tarafından 1990'lı yılların başında keşfedilen karbon nanotüpler, bal peteği örgüsünde bir veya iki ucu kapalı, dikişsiz silindirik karbon yapılar olarak tanımlanmaktadır (Akçaeer, 2016: 1). Tek duvarlı (Single Walled Carbon Nanotube: SWCNT) ve çok duvarlı (Multi-Walled Carbon Nanotube: MWCNT) karbon nanotüpler olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır (SWCNT: 1–3 nm, MWCNT: 5 ila 100–200 nm) (Latorre vd., 2015: 79). SWCNT'ler tek tabakalı grafenden (Liu vd., 2014: 1172; Szabo vd., 2010: 3093), MWCNT'ler 3.4 Å tabaka aralığı ve 10-20 nm düzeyinde bir çapa sahip eş merkezli veya spiral şeklinde oluşturulmuş iki veya daha fazla grafen tabakasından oluşmaktadır (Liu vd., 2014: 1172; Cividanes vd., 2014: 2461; Trojanowicz, 2006: 480; Özkan vd., 2018: 99). Şekil 4.1'de SWCNT ve MWCNT'lerin yapısal görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. SWCNT ve MWCNT.

Kaynak: (Civitanes vd., 2014: 2462)

İdeal, grafen tabakasının nasıl sarıldığına bağlı olarak SWCNT'ler; koltuk, zikzak ve kiral olmak üzere üç kristalografik konfigürasyonda gösterilmişlerdir. Koltuk yapıda C-C bağları tüp eksenine dik iken, karşılıklı C-C bağlarının eksene paralel olduğu yapı zikzak olarak adlandırılmıştır. Sarmal nanotüp olarak adlandırılan kiral yapı ise, ters C-C bağlarının eksene bir açı yapması ile oluşmuştur (Özkan vd., 2018: 99).



Şekil 4.2. SWCNT'lerin koltuk, zikzak ve kiral kristalografik konfigürasyonları.

Kaynak: (Meyyappan, 2005: 5)

CNT'ler, geniş boyutları ve olağanüstü elektriksel ve mekanik özellikleri nedeniyle, yüksek performanslı polimerik nanokompozitlerin üretimi için önemli takviye veya dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır. Polietilen matrisine ilave edilmiş CNT ile üretilmiş kompozit veya nanokompozitler de çalışılmıştır (Amoli vd., 2012: 453). PE matrisine CNT'lerin ilavesi çok az araştırmacı tarafından araştırılmış olsada, bu çalışmalar sadece kompozitlerin Young modülünde ve akma mukavemetinde gözlenen iyileşmeler ile değil, aynı zamanda kompozitin kırılma tokluğunda da önemli gelişme potansiyeli olduğunu göstermiştir (Reddy vd., 2018: 958). Çoğu CNT içeren nanokompozitlerin hazırlanması için geleneksel yöntemler olan eriyik ve çözeltide harmanlama yöntemlerinin CNT'nin matris boyunca zayıf dağılımına yol açtığı rapor edilmiştir (Amoli vd., 2012: 453). CNT'lerin küçük boyutu nedeniyle, özellikle PE boyunca topaklanarak homojen dağılmaması, istenen özelliklerin elde edilmesini engelleyen ortak bir problem olarak bildirilmiştir (Esawi vd., 2010: 2237). Bununla birlikte dolgu-matris etkileşimi, yüksek maliyet, topaklanma gibi olumsuzluklar, CNT'nin birçok pratik uygulama için sınırlı kullanımına sebep olmuştur (Alam vd., 2019: 82). CNT sentezi için kullanılan üç ana yöntem ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirmedir (CVD) (Trojanowicz, 2006: 480; Liu vd., 2014: 1172; Mubarak vd., 2014: 1187). Başlangıçta ark deşarjı, karbon nanotüp üretmek için kullanılmıştır. Bu yöntem yeterince bilinmekte olup karbon filamentlerin ve liflerin sentezi için kullanılmıştır. Daha sonra, lazer ablasyonu veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi diğer teknikler, CNT'lerin üretiminde incelenmiştir (Szabo vd., 2010: 3093; Özkan vd., 2018: 99). Nanotüp üretimi için farklı teknikler de geliştirilmeye çalışılmış, ancak reaksiyonda kullanılacak aparatların ve katalizör malzemelerinin maliyetleri, yüksek basınç, sıvı azot sıcaklıkları gibi zor reaksiyon koşullarından dolayı istenen başarı oranı yakalanamamıştır (Szabo vd., 2010: 3093).

4.1. Karbon Nanotüp (CNT) Sentez Yöntemleri

4.1.1. Ark Deşarjı

Ark deşarjı ilk olarak Iijima tarafından CNT sentezlemek için kullanılmıştır. Bu teknik, 500 torr basınçta, inert gaz (helyum) atmosferinde, 50-120A akım (doğru akım) ve 20-25V gerilim ile birbirine yaklaşık 1 mm yakınlıkta bulunan iki grafit elektrot (biri anot ve bir diğeri katot) arasında bir ark meydana gelmesiyle üretilmektedir. Bu tekniğin dezavantajı rastgele uzunlukta ve kısa CNT'ler üretilme eğilimidir. Bununla birlikte, avantajı hem SWCNT'lerin hem de MWCNT'lerin kolay, düşük maliyet, yüksek verim ve yüksek saflıkta sentezlenebilmesidir (Liu vd., 2014: 1172). Yaklaşık 1-20 nm aralığındaki çaplarda üretim gerçekleştirilebilmektedir. Verim yaklaşık %30-90 arasındadır (Özkan vd., 2018: 99).

4.1.2. Lazer Ablasyonu

Lazer ablasyonu kuvars tüpte bulunan grafitin 800-1500 °C'de ısıtılan bir fırında buharlaşmasından oluşan karbon yığınlarının, 500 torr argon gazı geçirilen su soğutmalı bir Cu toplayıcı üzerinde biriktirilmesi ile MWCNT'ler üretilmektedir. Ni, Co ve Pt gibi farklı katalizör içeren grafit kullanıldığında ise SWCNT'ler oluşturulabilmektedir. Yüksek saflık ve ark deşarj işlemine göre daha yüksek akma dayanımı özelliklerine sahip SWCNT'ler elde edilebilmektedir. Yüksek güç gereksinimi nedeniyle ekipman maliyetinin çok yüksek olması ve üretim kapasitesinin düşük olması tercih edilmesini engelleyen unsurlardandır (Szabo vd., 2010: 3101; Liu vd., 2014: 1173; Akçaeer 2016: 7). Verim %60-70 civarında ve çap kontrolünün de sağlanabileceği rapor edilmiştir (Özkan vd., 2018: 99).

4.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

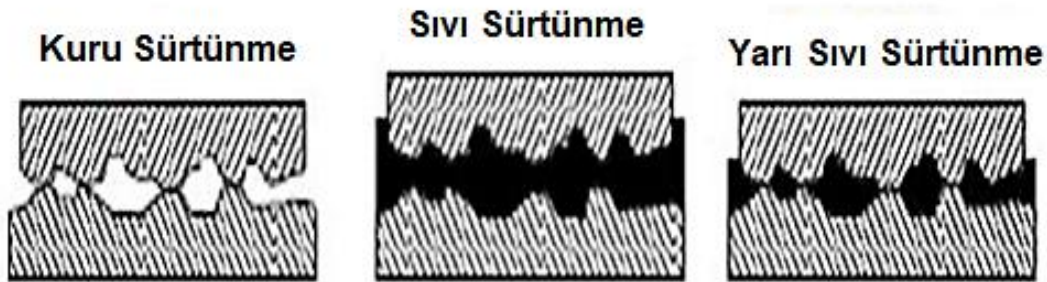
İlk olarak 1960-1970 yıllarında karbon fiber/nanofiber üretiminde kullanılan CVD yöntemi, şu an büyük ölçekli üretim ve çeşitli aletlere CNT entegrasyonunun sağlanması için kullanılan tek yöntem olarak kabul görmektedir. Reaktör içerisine yerleştirilen destek malzemesi, genellikle 600-1000 °C aralığında bir reaksiyon sıcaklığına ısıtıldıktan sonra 15-60 dakika arasında, hidrokarbon ve proses gaz karışımı ile birlikte reaksiyona sokulur ve katalizör üzerinde CNT'ler biriktirilerek yaklaşık %95 verimle elde edilmektedirler (Özkan vd., 2018). MWCNT'ler esas olarak daha düşük sıcaklıklarda (300-800 °C) oluşurken, SWCNT'ler daha yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) üretilmektedirler. SWCNT'lerin sentezi için karbon monoksit ve metanın etkili olduğu bilinmektedir. CNT üretmek için kullanılan en popüler metaller Demir, Nikel, Kobalt ve Molibden'dir. Silika, alümina ve magnezyum oksit en yaygın destek malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı, CNT'lerin büyümesine göre reaksiyon koşullarının kontrolünün kolaylığıdır, dezavantajı ise SWCNT ve MWCNT'lerin karışımının CVD sırasında birlikte üretilmesidir (Liu vd., 2014: 1173).

5. TRİBOLOJİ

Triboloji; sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalı olup, Yunanca “tribo” (sürtünme) ile “logos” (prensipte veya mantık) kelimelerinden türetilmiştir. Ayrıca triboloji birbirleriyle temasta olan ve birbirlerine göre izafi hareket halindeki yüzeyleri inceleyen bilim dalı olarak da tanımlanabilmektedir (Ergüler, 2005: 3; Kovarikova vd., 2009: 2).

Sürtünme, temasta olan ve birbirine göre relatif hareket yapan iki cismin temasta bulunan yüzeylerinin harekete karşı gösterdikleri dirence denir (Bağcı, 2005: 9; Hsu vd., 2014: 2). Birbiriyle temas halinde bulunan hareket eden parçalar arasında kayma, yuvarlanma veya kayma-yuvarlanma mevcut olabilir. Böylelikle sürtünme kinematik olarak kayma, yuvarlanma veya kayma-yuvarlanma sürtünmesi şeklinde olmaktadır (Bağcı, 2005: 9).

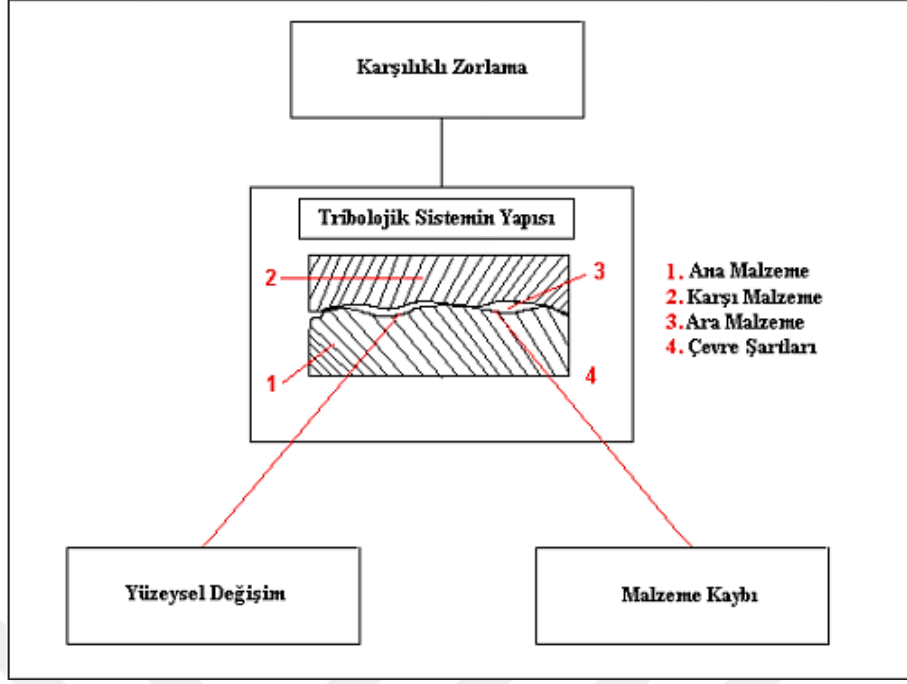
Sürtünme, izafi hareket eden cisimlerin yüzeyleri arasına yağlayıcı konulup konulmaması durumuna göre kuru, sıvı ve yarı sıvı sürtünme şeklinde üç durumda incelenmektedir (Şekil 5.1) (Poyraz, 2019: 34).



Şekil 5.1. Sürtünme çeşitleri.

Kaynak: (Poyraz, 2019: 34)

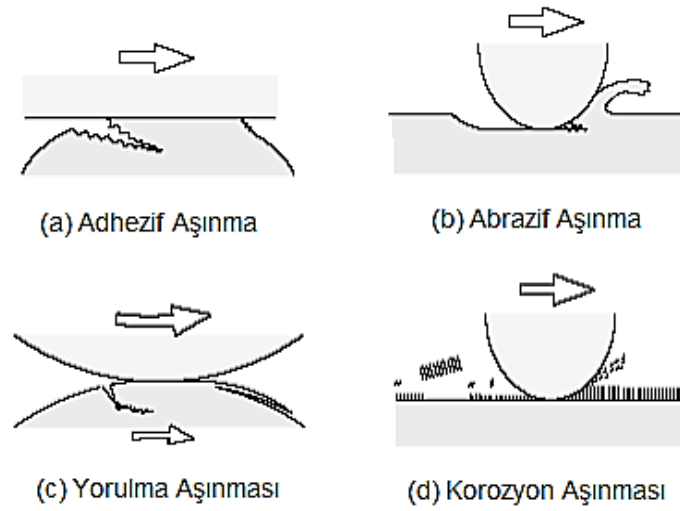
Aşınma, temas eden yüzeylerden birinin diğer yüzeye malzeme transferiyle veya aşınma parçalarının oluşması neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybıdır (Kovarikova vd., 2009: 4; Poyraz, 2019: 39; Hutchings, 2006: 1). DIN 50320 ve ASTM G40-93 standartlarına göre aşınma; kullanılmakta olan malzemelerin diğer malzemeyle teması sonucunda, yüzeyden ayrılan küçük parçacıkların meydana getirdiği yüzey tahribatı olarak tanımlanmaktadır (Poyraz, 2019: 39). Aşınma sistemi Şekil 5.2’de gösterildiği gibi, ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme, yük ve hareket olmak üzere beş temel unsur içermektedir.



Şekil 5.2. Aşınma sisteminin şematik görüntüsü.

Kaynak: (Ergüler, 2005: 6)

Dış etkilerin, fiziksel ve kimyasal farklılıkların fazla olması nedeniyle birçok aşınma türleri bulunmaktadır. Bunlar; adhezif aşınma, abrazif aşınma, yorulma aşınması ve korozyon aşınması olmak üzere 4 şekilde sınıflandırılabilir (Kovarikova vd., 2009: 4; Duru, 2005: 8; Poyraz, 2019: 43). Aşağıda, Şekil 5.3'te farklı aşınma türleri verilmektedir (Duru, 2005: 8; Poyraz, 2019: 43).

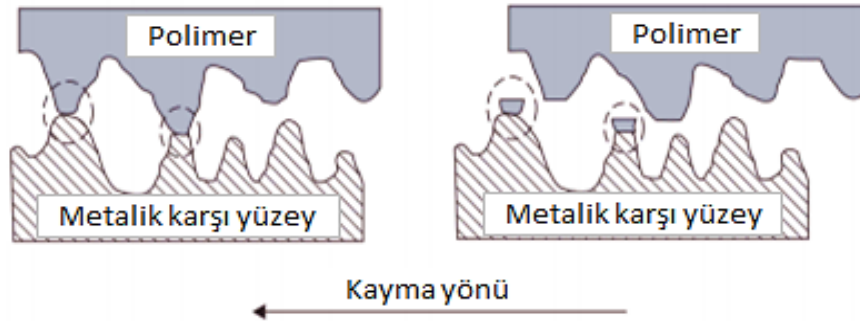


Şekil 5.3. Farklı aşınma türleri.

Kaynak: (Duru, 2005: 8)

Adhezif aşınma, temasta olan ve birbirlerine göre izafi hareket eden iki yüzeyden birisinin yüzeyinden kopan bir parçacığın diğer yüzeye yapışması neticesinde meydana gelen malzeme taşınımı olarak açıklanmaktadır (Kovarikova vd., 2009: 5; Duru, 2005: 8; Devaraju, 2015: 78). Birbirine temas eden yüzeylerdeki pürüzler sürtünme sonucu oluşan ısı etkisiyle kaynaşır ve iki yüzey arasında bağ meydana gelir. Basınç altında bir araya getirilmiş malzemelerde bulunan karşılıklı pürüzler, sürtünme ile oluşan ısı ve soğuk kaynaşma etkisi ile birbirlerine bağ yaparlar. Oluşan bağ, yüzeylerin bağıl hareketi ile en güçsüz olduğu noktadan kopar ve sonuç olarak bir yüzeyden diğerine malzeme taşınımı gerçekleşmektedir (Duru, 2005: 8; Kovarikova vd., 2009: 5).

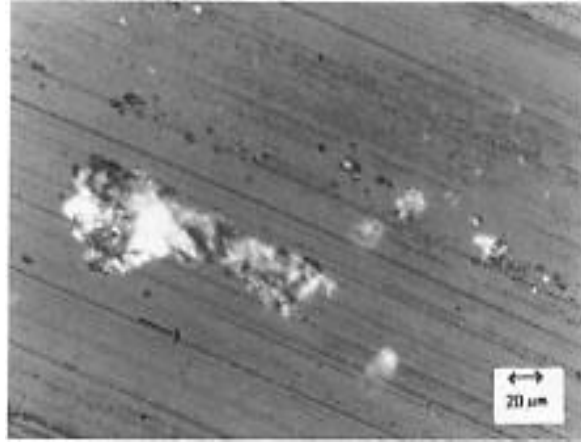
Temasta olan yüzeylere yük uygulandığında yüzeyde bulunan çıkıntılardaki basınç değerleri artar. Temas bölgelerinde mikroskobik düzeyde kaynak bağları meydana gelir ve izafi hareket esnasında oluşan kaynak bağları kopar. Bu sayede yeni birleşme noktaları meydana gelir. Bu prosesin tekrarlanması ile temasta olan yüzeyler arası malzeme transferi yani adhezif aşınma meydana gelir. Şekil 5.4'te adhezif aşınmanın oluşum mekanizması şematik olarak verilmiştir (Ergüler, 2005: 8).



Şekil 5.4. Adhezif aşınmasının şematik gösterimi.

Kaynak: (Atıcı, 2018: 16)

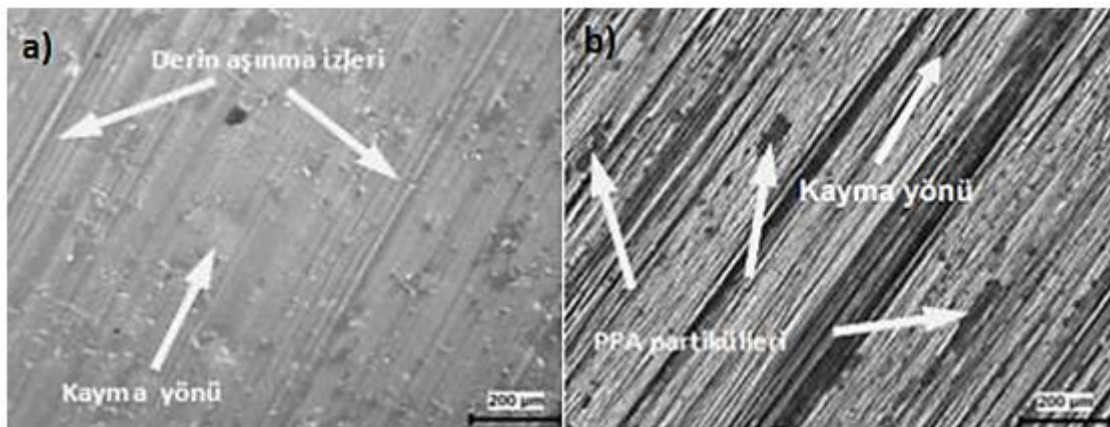
Polimer malzemelerde adezyon aşınma, en çok PA 66 (Polyamid 66), PA 6.6 (Polyamid 6.6), PA 6 (Polyamid 6) ve PTFE (politetrafloroetilen) kendinden yağlamalı polimer malzemelerde, sert katı yüzeye (metal) polimer malzemenin sıvanmasından sonra polimer-polimer sürtünmesi neticesinde meydana gelmektedir (Demirci, 2009: 28). Aşağıda, Şekil 5.5'te PMMA'nın (Polimetilmetakrilat) %1 akrilik asit ile aşınmış PE karşı malzemesi ile aşındırıldıktan sonra PMMA'nın aşınmış yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.5. PMMA (Polimetilmetakrilat) yüzeyinde adhezif aşınma izleri (kayma yönü soldan sağa).

Kaynak: (Lavielle, 1991: 69)

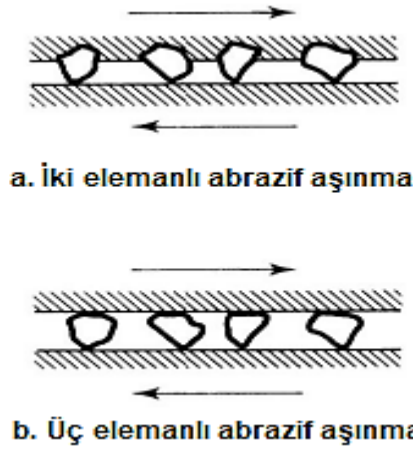
Abrazif aşınma, birbirine göre izafi hareket yapan malzeme yüzeylerinin arasına kendisinden daha sert parçacıkların girmesi ve bu sert parçacıkların malzeme yüzeyine gömülerek hareket yönünde yüzeyi çizip malzeme koparması ile meydana gelmektedir (Kovarikova vd., 2009: 6; Duru, 2005: 9). Dışarıdan yüzeyler arasında toz, talaş veya bunun gibi sert parçacıkların girmesi de abrazif aşınmaya neden olmaktadır. Bu sert parçacıklar yüzeyi eğelercesine ya da zımparalarcasına malzeme kaybının meydana gelmesine neden olurlar (Poyraz, 2019: 44). Aşağıda, Şekil 5.6'da PPA (poli-fital-amid) polimerin kuru ortamda çelik malzeme ile aşındırılması sonucunda, PPA'nın yüzeyinde oluşan aşınma yüzeyi ve karşı malzemenin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.6. (a) PPA yüzeyinin abrazif aşınma izleri (b) Karşı malzeme olarak kullanılan çelik üzerine transfer olan PPA partikülleri.

Kaynak: (Ünal vd., 2016: 174)

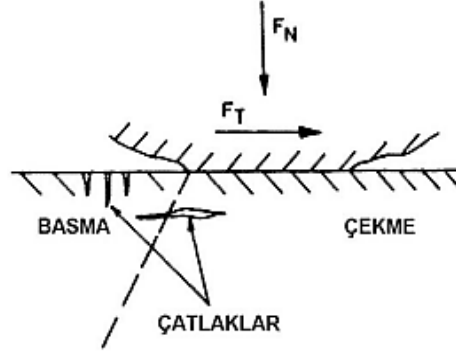
İki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınma türleri bilinmektedir. İki elemanlı abrazif aşınma, temas eden ve sürtünen yüzeylerin arasına herhangi bir ara malzeme girmeden doğrudan birbirleri ile etkileşimi neticesinde meydana gelmektedir. Üç elemanlı abrazif aşınma ise ana (aşınan) ve karşı (aşındıran) malzeme arasına ara malzeme girmesi ya da iki yüzeyin aşınması sonucu yüzeyden kopan parçacıkların ara malzeme gibi davranmaları neticesinde meydana gelmektedir (Briscoe ve Sinha, 2006: 232; Duru, 2005: 9). Aşağıda, Şekil 5.7’de iki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınmanın şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.7. İki elemanlı ve üç elemanlı abrazif aşınmanın şematik gösterimleri.

Kaynak: (Ergüler, 2005: 10)

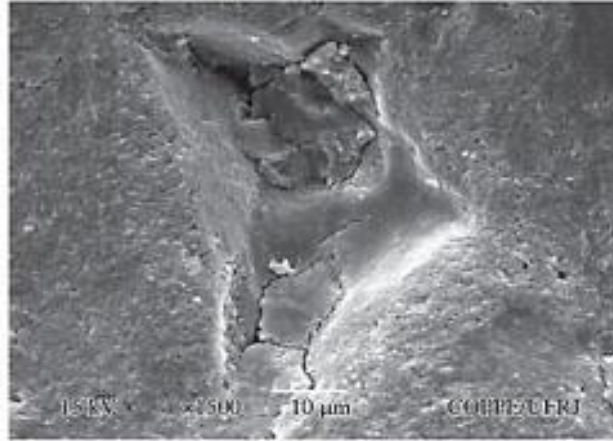
Yorulma aşınması, tekrarlı dinamik yüklemeler sonucunda malzemenin temas yüzeyinin altında ya da yakınında çatlak oluşumu ve daha sonrasında ise yüzeyden parçaların kopması ile gerçekleşen aşınma türüdür (Ergüler, 2005: 11; Devaraju, 2015: 80; Kovarikova vd., 2009: 5). Polimerlerde yorulma aşınması, bir çatlak oluşup oluşan çatlakın ilerlemesi sonucunda meydana gelmektedir (Demirci, 2009: 28). Aşağıda, Şekil 5.8’de, tekrarlı dinamik yükler neticesinde yüzey altında çatlak oluşumuyla gerçekleşen yorulma aşınması sisteminin şematik olarak görüntüsü verilmiştir (Ergüler, 2005: 11).



Şekil 5.8. Yüzey altında oluşan çatlak ile meydana gelen yorulma aşınmasının şematik görüntüsü.

Kaynak: (Ergüler, 2005: 12)

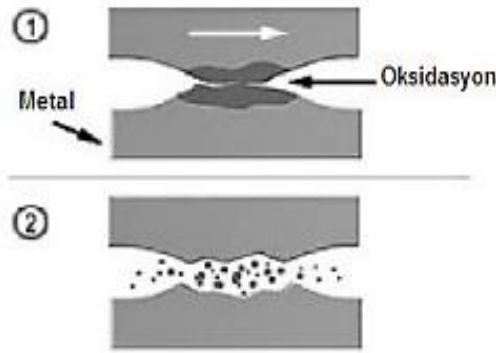
Yüzey yorgunluğundan meydana gelen aşınma polimerin tekrarlı yuvarlanma ve kaymaya maruz bırakılması neticesinde oluşan dairesel gerilme ile meydana gelir. Bu tarz aşınma yüzey altında çatlakların meydana gelmesine neden olur ve yüzeye paralel bir şekilde ortaya çıkan çatlaklar yüzeyin yığından kopmasına neden olur (Atıcı, 2018: 17). Aşağıda, Şekil 5.9'da yüzey yorgunluğundan meydana gelen poliakrilat aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.9. Yüzey yorgunluğu neticesinde aşınan poliakrilat yüzeyinin görüntüsü.

Kaynak: (Atıcı, 2018: 17)

Korozyon aşınması, kimyasal bir aşınma çeşididir. Birbiri üzerinde kayan ya da yuvarlanan yüzeyler arasındaki temas noktalarında mutlaka plastik deformasyon olmaktadır. Plastik deformasyon ile kristal kafes bozulup; buna bağlı olarak yüzey kimyasal yönden aktif duruma gelmektedir. Aktif duruma gelen yüzey ortamda bulunan oksijen ile reaksiyona girmektedir. Oksit tabakası, hareket devam ettikçe kırılmakta ve oluşan oksit parçacıkları yüzeyden ayrılarak aşınmayı meydana getirmektedir (Poyraz, 2019: 45; Devaraju, 2015: 80). Aşağıda, Şekil 5.10'da korozyon aşınmasının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.10. Korozyon aşınmasının şematik gösterimi.

Kaynak: (Bağcı, 2010: 22)

6. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada PE matrisine karbon türevi dolgu maddelerinin ilave edilmesi ile üretilen kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların yapısal ve tribolojik özellikleri üzerine dolgu maddesinin türü ve miktarının etkisi incelenmiştir. Aşağıda bazı karbon türevi dolgu maddeleri ile üretilmiş PE kompozitleri üzerine yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Lahiri vd.'nin (2012) çalışmalarında elektrostatik püskürtme tekniği ile farklı ağ. % (0,1 ve 1,0) oranlarında GNP dolgu maddesi kullanılarak PE/GNP kompozitleri üretilmiştir. Katkısız PE ve kompozitlere çekme testi yapılarak mekanik özellikleri belirlenmiştir. Katkısız PE, ağ. %0,1 ve ağ. %1,0 GNP ilave edilmiş kompozitlerin elastisite modülleri sırasıyla 0,53, 0,69 ve 1,19 GPa olarak tespit edilmiştir. Ağ. %0,1 ve ağ. %1,0 GNP ilavesiyle katkısız PE'nin elastisite modüllerinde sırasıyla %27 ve %124, akma mukavemetlerinde ise %59 ve %90 iyileşmeler olduğu belirlenmiştir. Katkısız PE'nin çekme mukavemeti 45 MPa iken ağ. %0,1 GNP ilavesi ile üretilen kompozitin çekme mukavemet değeri 77 MPa'ya kadar artması, ağ. %0,1 GNP ilavesinin katkısız PE'e göre %54'lük bir artış sağladığını göstermiştir. Ancak ağ. %1,0 GNP ilavesi ile çekme mukavemetinin azaldığı gözlenmiştir. Biyouyumluluk analizleri ise düşük GNP içeriğinde üretilen kompozitlerin daha iyi biyouyumluluk sergilediğini göstermiştir.

Alam vd.'nin (2019) çalışmalarında GNP/PE nanokompozitleri, sıvı faz dispersiyon ve ardından sıcak presleme yoluyla başarılı bir şekilde üretilmiştir. GNP/PE nanokompozitlerinin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri, GNP'nin farklı ağ. % (0,1, 0,5, 1,0, 3,0, 5,0, 8,0, 10,0) oranlarında karakterize edilmiştir. Kompozitlerin XRD analizleri ile uyumlu sonuçlar veren DSC analiz sonuçları kristallik derecesinin ağ. %0,5 GNP ilavesi ile yaklaşık %4 arttığı belirlenmiştir. Katkısız PE ile karşılaştırıldığında, ağ. %0,5 GNP ilavesinin elastisite modülünde %30 ve %1,0 GNP ilavesinin ise akma dayanımında %20 artış sağladığı belirlenmiştir. Ağ. %0,5 GNP içeriğinin üzerinde ilavelerde kompozitlerin mekanik özelliklerinin önemli ölçüde azaldığı, örneğin kırılma tokluğunun yanı sıra maksimum çekme mukavemeti, katkısız PE'nin yarı değerine kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, ağ. %0,5 GNP ilavesinin üzerindeki dolgu ilavelerinde dolgu-polimer matris arasındaki ara yüzey etkileşiminin zayıf kalmasına atfedilmiştir. Ayrıca üretilen bu nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması için CNT ve CNT-GNP hibrit dolguları ile PE kompozitleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Her üç dolgu türünde de PE nanokompozitlerinin elastisite modülleri maksimum ağ. %0,5 ve akma mukavemetleri maksimum ağ. %1,0 dolgu içeriklerine kadar artış göstermiştir.

An vd. (2014) çalışmasında katkısız PE ve kompozitleri farklı GO ağ. % (0,1, 0,3, 0,7 ve 1,0) içeriklerinde sıvı faz dispersiyonu, bilyalı değirmende yüksek hızda karıştırma ve sıcak presleme ile üretmiştir. GO/PE kompozitleri saf su ve tuzlu su çözeltileri ortamlarında, Zirkonyum dioksit (ZrO_2) karşı malzemesi kullanılarak sürtünme ve aşınma özellikleri incelenmiştir. GO dolgu içeriği ağ. %1,0 olan kompozitin mikrosertlik değeri katkısız polimere göre %13,80 artmıştır. Katkısız PE için ortalama sürtünme katsayısı (COF) değeri hem saf su hem de normal tuzlu su koşullarında yaklaşık 0,056 bulunmuştur. GO içeriği artırıldığında, kompozitin her iki ortamda ortalama COF değerleri önemli ölçüde artış sergilememiştir. Ancak GO içeriği arttıkça bu kompozitlerin aşınma oranı önemli ölçüde azalmıştır, aşınma dirençleri artmıştır. Katkısız PE'nin ve GO/PE kompozitlerinin aşınma sonrası yüzeyleri ve ZrO_2 karşı malzemenin temas yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Katkısız PE'nin aşınma mekanizması temel olarak mikro çatlaklar ve derin oluklarla yorulma aşınması izlerini taşıırken, GO'nun ilavesinden sonra kompozitlerinin aşınma mekanizması, yorulma aşınmasından abrazif aşınmaya dönüşmüştür. Tuzlu suda bulunan klor iyonlarının aşındırıcı etkisi nedeniyle, saf su koşullarında yapılan aşınma testi sonucunda aşınma kaybının çok daha az olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, artan GO içeriği ile kompozitlerin aşınma dirençleri, her iki aşınma ortamında önemli ölçüde iyileşmiştir ve bu iyileşme matriste iyi dağıtılmış GO tabakaların yük aktarımını sağlamasına atfedilmiştir.

Pang vd. (2015) GO/PE nanokompozitlerinin mekanik ve termal özellikleri üzerine çalışma yapmışlardır. Modifiye Hummers metodu kullanılarak üretilmiş GO, farklı ağ. % (0,1, 0,3, 0,5, 0,7 ve 1,0) oranlarında PE matrisine, sıvı faz dispersiyonu ile ilave edilerek, sıcak presleme yoluyla nanokompozitler hazırlanmıştır. GO tabakalarının polimer matris içerisinde homojen olarak dağıldığı, GO içeriğinin artmasıyla kristalliğin arttığı ve nanokompozitlerin termal performanslarının iyileştiği belirlenmiştir. GO'nun iki boyutlu yapısı ve olağanüstü mekanik özellikleri sayesinde nanokompozitlerin mikrosertlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Ağ. %0,1 GO ilavesinin çekme mukavemetini düşürdüğü, ancak ağ. %0,5 GO ilavesi ile maksimum değere ulaştığı belirlenmiştir. Nanokompozitlerin elastisite modülleri ve akma dayanımları ağ. %0,5 GO ilavesi ile en yüksek değerlere ulaşmış, GO içeriği arttıkça azalmıştır. Ağ. %0,5 değerinde gözlenen bu olumlu sonuçlar, GO ve PE matrisi arasındaki güçlü etkileşime atfedilmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin darbe dayanımlarının GO ilavesiyle arttığı görülmüştür. GO ilavesi ağ. %1,0'a ulaştığında, darbe dayanımı katkısız PE'ye kıyasla 17,27'den 90,96'ya kadar yükselmiştir. Darbe dayanımının artışı, iki boyutlu yapısı nedeniyle GO'nun büyük yüzey

alanı ve bu sayede daha etkili yük aktarımına atfedilmiştir. Katkısız PE'nin SEM görüntüleri kırık yüzeyin nispeten düz ve belirgin boşluklu bir yapı sergilediğini göstermiştir. Kırık yüzey, GO ilavesiyle önemli ölçüde değişmiş olup, ağ. %0,1 GO içeriğinde dalgalı ve düzensiz bir görüntü sunmuştur. GO içeriği ağ. %0,5 olduğunda kırık yüzey, ağ. %0,1'den daha düz bir şekilde yeniden değiştiği tespit edilmiştir. Yine Pang vd.'nin (2018) ağ. % 0,1, 0,5 ve 1,0 GO içeren nanokompozitleri seçerek farklı koşullarda (kuru, saf su ve deniz suyu) bu malzemelerin tribolojik özelliklerini inceledikleri başka bir çalışma da mevcuttur. Bu çalışmanın sonuçlarına göre: GO'nun polimer matrise ilavesi, nanokompozitlerin COF değerlerini az miktarda arttırdığı, ağ. %1,0 GO ilavesinin azalttığı tespit edilmiştir. Nanokompozitler kuru ortam koşullarına göre sulu ortamlarda (saf su ve deniz suyu) daha düşük COF değerleri sergilemişlerdir. Ayrıca, deniz suyu ortamının daha iyi yağlama performansı sayesinde nanokompozitlerin COF değerlerinin saf su ortamından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin tüm aşınma ortamlarında, mükemmel mekanik özellikleri ve yüksek yüzey alanı sayesinde yük taşıma kapasitesi olan GO'nun matris içerisinde ağ. % oranı arttıkça aşınma oranlarının azaldığı belirlenmiştir. Katkısız polimerin, saf su ve deniz suyu ortamındaki aşınma hızları benzer olmasına rağmen, GO'nun matrise ilavesiyle, deniz suyu ortamındaki kompozitlerin aşınma hızı saf su ortamında bulunan aşınma hızı değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Deniz suyu ortamında ağ. %1,0 oranında GO içeren nanokompozit, deniz suyunun iyi yağlama etkisi ve GO'nun etkili takviye özelliğinden dolayı en düşük aşınma hızı değerini sergilemiştir. Nanokompozitlerin aşınmış yüzeyleri incelendiğinde, katkısız polimerde görülen ciddi adhezif ve yorulma aşınması izlerinin önemli ölçüde azaldığı, nispeten pürüzsüz yüzey görüntülerinden anlaşılmıştır. Bu sonuç, dolgu ve polimer matris arasında etkileşim alanının büyüklüğü ve GO'nun bağlayıcı görev üstlenmesine atfedilmiştir.

Chen vd.'nin (2012) çalışmalarında GO/PE kompozitlerini, sıvı faz dispersiyonu ve ardından sıcak presleme ile hazırlamışlardır. Katkısız PE ve farklı ağ. % (0.1, 0.3, 0.5 ve 1.0) oranlarında GO ilavesi ile oluşan kompozitlerin mikroyapı, mekanik ve biyouyumluluk özellikleri incelenmiştir. Katkısız PE ve kompozitlerin kırılma yüzeylerinin farklılık gösterdiği ve GO tabakalarının belirgin topaklaşma olmadan PE matrisi içinde homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca GO/PE kompozitlerin mikrosertliğinin, GO'nun matris içerisinde ağ. % miktarlarının artmasıyla yavaş yavaş arttığı tespit edilmiştir. Ağ. %0,5 GO içeren GO/PE kompozitinin en iyi çekme dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, kısmi yük taşıyabilen ve yük aktarımı için önemli katkı yapan GO tabakalarının

mükemmel mekanik özelliklerine atfedilmiştir. GO/PE kompozitlerinin biyoyumluluğunu değerlendirmek için yapılan MTT (metil tiyazolil tetrazolyum) testi ile GO'nun PE matrisi içine eklenmesinin hücre büyümesi üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını göstermiştir. Bu mükemmel biyoyumluluk GO'nun hidrofilik doğasına atfedilmiştir.

Zoo vd.'nin (2004) çalışmalarında PE'nin tribolojik özelliklerini iyileştirmek için PE matrisine farklı ağ. % (0,1, 0,2 ve 0,5) oranlarında CNT eklenmiştir. Bu çalışmada kullanılan 10-50 nm çapında ve 3-5 nm uzunluğuna sahip olan CNT'ler, tüp fırın içerisinde asetilen gazının katalitik ayrışması ile üretilmiştir. CNT'lerin polimer matrise ilavesinin kompozitlerin sertliğinde kademeli olarak artış meydana getirdiği belirlenmiştir. Katkısız PE ve ağ. %0,5 CNT ilavesi ile üretilmiş kompozitin aşınmış yüzeyleri incelendiğinde, katkısız PE'nin aşınma izinin ağ. %0,5 CNT içeren kompozitten daha geniş ve daha derin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katkısız PE'nin sürtünme katsayısı yaklaşık 0,05 olarak bulunmuştur, kompozitlerin sürtünme katsayıları ise CNT ilavesiyle yavaşça artmıştır. Aşınma testi sonuçları, CNT'nin ağ. %0,5'e kadar matrise ilavesinin aşınma kaybını önemli ölçüde azalttığını ancak sürtünme katsayısını biraz arttırdığını göstermiştir. Ayrıca matrisin CNT ilavesi ile kristallik derecesi de incelenmiştir. CNT ilavesinin PE'nin iç yapısında hiçbir değişikliğe sebep olmadığı ve dolayısıyla CNT'nin önemli yapısal değişiklikler olmaksızın aşınma direncini arttırmada potansiyel bir dolgu malzemesi olduğu rapor edilmiştir.

Samad ve Sinha (2011) çalışmasında DF3 takım çeliği altlık malzeme üzerine PE kaplamaların, mekanik, termal ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için farklı ağ. % (0,05, 0,1 ve 0,2) oranlarında plazma ile işlenmiş SWCNT ilavesiyle kompozit malzemeler oluşturmuştur. SWCNT'ler polimer matrisinde herhangi bir yapısal değişikliğe neden olmadan filmin mekanik ve termal özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Nano indentasyon sonuçları, SWCNT'lerin PE filme ağ. %0,2'ye kadar eklenmesinin sertlik (%66) ve elastik modül (%58) gibi mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Bu sonuç, SWCNT ilavesinin kaplamanın artan yük taşıma kapasitesine atfedilmiştir. Katkısız PE matrisine SWCNT ilavesi arttıkça aşınma izinin genişliğinde ve karşı malzeme yüzeyine transfer edilen polimer miktarında azalma gözlenmesi plazma ile işlenmiş SWCNT'ler ile polimer matris arasındaki yapışma kuvvetindeki artışa bağlanarak açıklanmıştır.

Yukarıda literatür özeti verilen çalışmaların sonuçlarından GNP, GO ve CNT katkılarının, üretilen PE kompozit/nanokompozit malzemelerin yapısal, termal, mekanik, tribolojik ve biyoyumluluk özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkilerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada, karbon türevi dolgu malzemeleri olarak bilinen GNP, GO ve

CNT tozları PE matrisine farklı ağırlık % değerlerinde sıvı faz dispersiyonu yöntemi ile karıştırılarak, kompozit tozları (PE/GNP, PE/GO, PE/CNT) ve hibrit kompozit toz karışımları (PE/GNP-GO) üretilmiştir. Üretilen bu kompozit tozları PE üzerine sıcak pres kalıplama işlemi ile kaplanmıştır. Kompozit yerine kompozit kaplama yapılmasının amacı, endüstriyel uygulamalar için dolgu malzemelerinden oldukça fazla üretmek gerekliliğinin maliyeti arttırmasıdır. Bu yüzden kompozit üretmek yerine olabildiğince az miktarda kompozit tozları üretilip, onların kaplama malzemesi olarak kullanılması daha avantajlı görünmektedir. Ayrıca üretilen kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların mikroyapısal ve tribolojik özellikleri üzerine GNP, GO, CNT ve GNP-GO dolgu malzemelerinin değişen ağırlık % ilavelerinin etkisi incelenmiştir. Kaplamaların aşınma testleri kuru ve vücut sıvısını simüle eden Hanks çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, düşük yüzey sertliği ve zayıf aşınma dayanımından dolayı aşınma sırasında ortaya çıkan, yapay eklemlerin ömrünü sınırlayan aşınma ürünlerinin en aza indirilmesini ve PE'nin aşınma direncini karbon türevi dolgu maddelerinin ilavesi ile arttırmayı amaçladığından; en iyi tribolojik performansı sunan ve Hanks çözeltisi ortamında yapılan aşınma testi sonrası sıvı içerisinde en az aşınma ürününün bulunduğu kompozit veya hibrit kompozit kaplamanın belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca dolgu maddelerinin farklı ağırlık % değerlerinde ilave edilerek üretilen kompozit ve hibrit kompozit tozlarını kullanarak PE üzerine oluşturulan kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların aşınma testlerinin vücut ortamını simüle edecek şekilde (Hanks çözeltisi ortamında) gerçekleştirilmesi bu çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır.

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Kullanılan Malzemeler

Mevcut çalışmada kullanılan UHMWPE (PE), Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiştir. Toz PE'nin moleküler ağırlığı 3-6 milyon aralığında ve yoğunluğu 0.94 g/mL'dir. Bu çalışmada kullanılan ortalama partikül boyutu 5-8 nm ve yüzey alanı 120-150 m²/g olan grafen nanoplatelet (GNP) ve partikül boyutu 9,5 nm çapında ve 1,5 µm boyunda karbon nanotüp (CNT) tozları Graphene Chemical Industries Co.'dan satın alınmıştır. Grafen Oksit (GO) sentezi için kullanılan Grafit (GF) (45 µm), sülfirik asit (H₂SO₄), potasyum permanganat (KMnO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup tümü analitik saflıktadır. Kompozit karışımı hazırlama safhasından önce CNT'lerin yüzeyi modifiye edilmiştir. CNT tozları HNO₃/H₂SO₄ (1:1 hacim) asit karışımında, 80 °C sıcaklıkta ultrasonik banyoda, pH'sı 5 olana kadar saf su ile yıkandıktan sonra, 100 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulmuştur. Aşınma testi için bu çalışmada kullanılan yağlayıcı sıvı ortamı Hanks'in dengeli tuz çözeltisi (H8264-1L) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilerek kullanılmıştır.

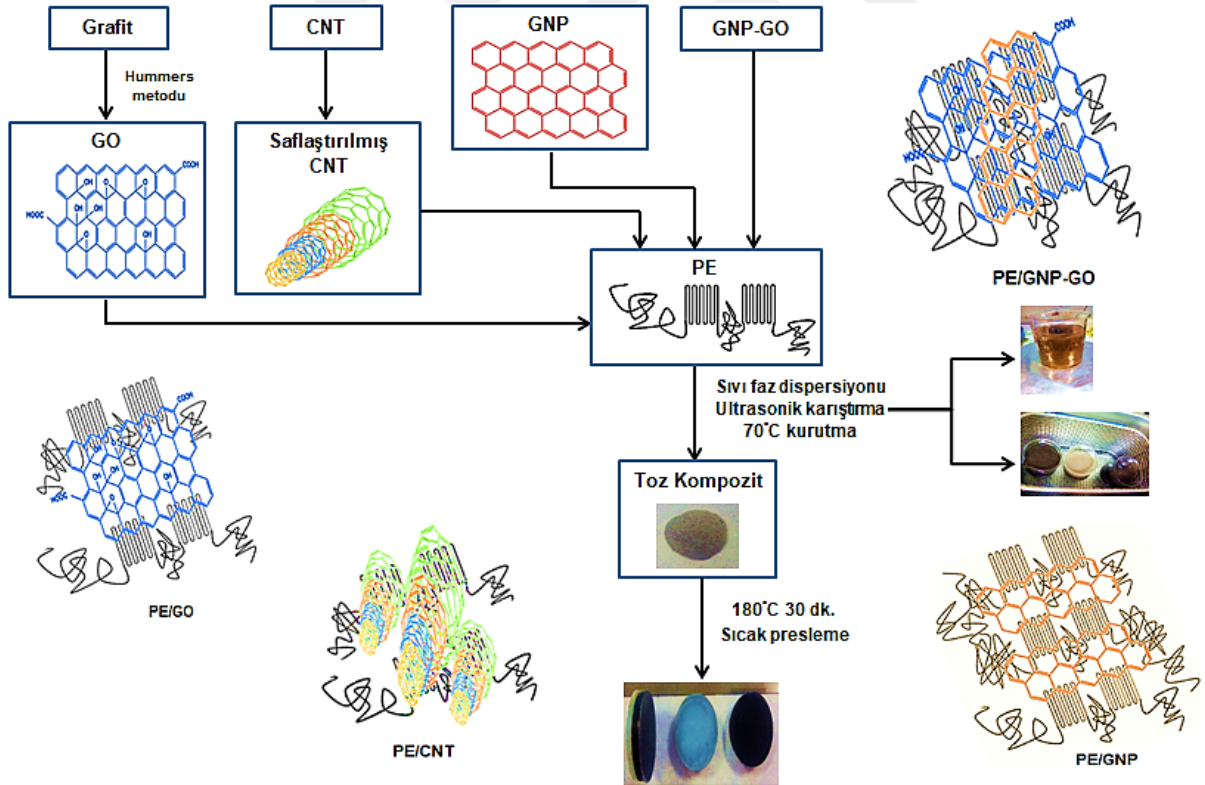
7.2. GF'den Modifiye Hummers Metodu ile GO Sentezi

1 g GF ve 69 mL H₂SO₄ 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra 8 g KMnO₄ yavaşça karışıma ilave edilmiştir. Oluşan karışım sırasıyla buz banyosunda ve ultrasonik banyoda 15'er dk. karıştırılmıştır. Daha sonra 35 °C'de yağ banyosunda yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır. Karışımın renginin değiştirmesine izin vermeden yavaşça saf su eklenip 2 saat şiddetli karıştırılmıştır. 2 saat sonunda reaksiyona 12 mL %30'luk H₂O₂ ilave edildiğinde karışım altın sarısı renge dönüşmüştür. Karışım süzildükten sonra metal iyonlarının uzaklaştırılması için %3'lük HCl ve saf su ile birkaç kez yıkanmış olup elde edilen GO örnekleri etüvde 65 °C'de 12 saat kurutulmuştur (Hummers ve Offeman, 1958: 1339; Mindivan, 2016: 32).

7.3. PE/GNP, PE/GO, PE/CNT Kompozit Kaplama ve PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplama Üretimi

GNP, GO ve CNT tozlarından iyi dağılmış bir süspansiyon oluşturmak için etil alkol içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 2 g PE tozu ise farklı bir beherde yine etil alkol içerisinde 30 dakika manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra GNP, GO ve CNT süspansiyonlarına PE tozları ilave edilerek hazırlanan karışım 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Etil alkol

yağ banyosunda 60-70 °C’de uzaklaştırıldıktan sonra, 60 °C’de etüvde kurularak kompozit tozları elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan kompozit tozları, PE üzerinde 10 MPa basınç altında 180 °C’de 30 dakika süre ile kalıplanmıştır. Tüm kaplamaların üretim akış ve yapısal karakterizasyon sonucu tespit edilen polimer-dolgu etkileşim şemaları Şekil 7.1’de verilmiştir. Kalıplama işleminden sonra katkısız PE, kompozit ve hibrit kompozitler sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200’lük zımpara kâğıdı ile zımparalanarak, alümina solüsyonu ile parlatılmıştır. Yüzey parlatma işlemi sonrasında örnekler saf su ve alkol ile temizlenmiştir. Kompozit kaplamaların kodları ve farklı ağ. % oranlarında ilave edilen GNP, GO ve CNT değerleri aşağıda, Tablo 7.1’de verilmiştir. Farklı ağ. % oranlarındaki PE/GNP-GO hibrit kompozit üretimi için ise GNP ve GO’nun eşit miktarları kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.2’de üretilen hibrit kompozitlerin kodları ve her bir ağ. % değeri için kullanılan GNP ve GO miktarları verilmiştir. Karakterizasyon için hazırlanan kaplama örneklerinin genel görüntüleri Şekil 7.2 (a)’da, PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların görselleri Şekil 7.2 (b)’de verilmiştir.



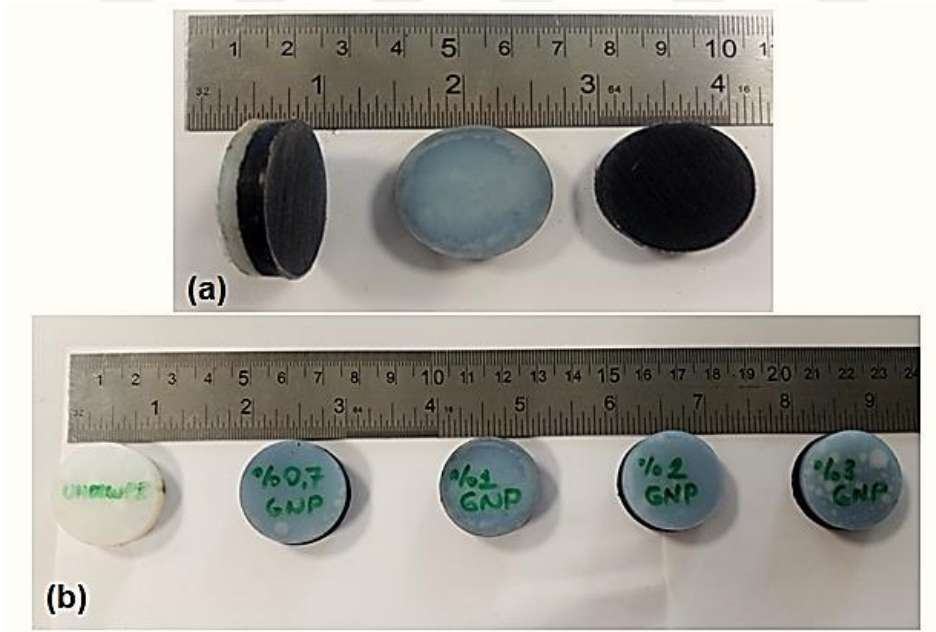
Şekil 7.1. Deneysel çalışmalara ait genel akış ve polimer-dolgu etkileşim şemaları.

Tablo 7.1. Kompozit kaplamaların kodları ve ağırlık % GNP, GO ve CNT.

Kompozit Kaplamaların Kodları	Ağırlık % GNP, GO, CNT
PE	----
PE/0.7GNP, PE/0.7GO, PE/0.7CNT	0,7
PE/1GNP, PE/1GO, PE/1CNT	1,0
PE/2GNP, PE/2GO, PE/2CNT	2,0
PE/3GNP, PE/3GO, PE/3CNT	3,0

Tablo 7.2. Hibrit kompozitlerin kodları ve ağırlık % GNP ve ağırlık % GO.

Hibrit Kompozit Kodları	Ağırlık % GNP	Ağırlık % GO
PE	----	----
PE/0.7GNP-GO	0,35	0,35
PE/1GNP-GO	0,5	0,5
PE/2GNP-GO	1,0	1,0
PE/3GNP-GO	1,5	1,5



Şekil 7.2. (a) Numunelerin genel görüntüleri (b) PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların görselleri.

7.4. Karakterizasyon

7.4.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)

PE'nin kristalografik yapısını ve dolgu maddelerinin PE'ye ilave edildikten sonra üretilen kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların kristallik derecesinde meydana gelen değişimleri incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Tüm kaplamaların analizleri 20° 5-50° açı aralığında ve 2°/dk.'lık tarama hızında yapılmıştır. Cu K α (λ :1,5404) radyasyonlu PAN analitik, Empyrean marka X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Kaplamaların kristalit boyut değerleri, aşağıda Denklem 7.1'de (Danilchenko vd., 2002: 1234) verilen Scherrer Denklemi ile, Mikro gerilme değerleri (ε) ise Denklem 7.2 (Monshi vd., 2012: 154) kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde yer alan L kristal boyut, K kristal şekille ilgili bir sabit, β analiz cihazı tarafından verilen FWHM değeri, λ dalga boyu ve θ Bragg açısıdır.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta} \quad (7.2)$$

7.4.2. Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

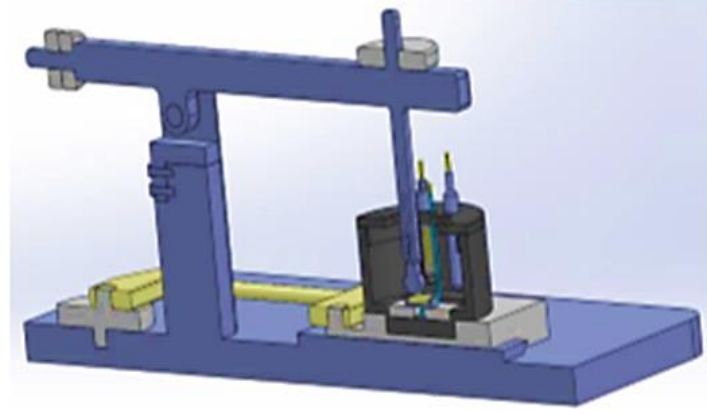
Tüm üretilen kaplamalarda dolgu maddeleri ile PE zincirleri arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sahibi olmak için 400 ve 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Spectrum 100, Perkin Elmer model FTIR cihazı kullanılmıştır.

7.4.3. Mikrosertlik Testi

Mikrosertlik deneyleri, polimere ilave edilen farklı ağ. % oranlarındaki dolgu maddeleriyle oluşturulan kaplamaların sertlik değerlerine olan etkisini incelemek için yapılmıştır. Hazırlanan kaplamaların vickers sertlik değerleri Shimadzu marka mikrosertlik ölçme cihazında 25 g yük altında ölçülmüştür. Sertlik değerleri, en az 10 ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

7.4.4. Aşınma Testi

Tüm kaplamaların aşınma deneyleri Şekil 7.3'te görülen ileri geri aşınma test cihazı kullanılarak kuru (25±2 °C, %45±5 nem) ve hanks çözeltisi ortamlarında yapılmıştır. Aşınma deneylerinde aşındırıcı olarak 5 mm çapında 316L karşı malzeme kullanılmıştır. Deneyler 5 N yük altında, 1,9 cm s⁻¹ kayma hızında ve 57,5 m kayma mesafesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.3. Aşınma test cihazı.

Kaynak: (Mindivan, 2016: 58)

Deneyler sırasında sürtünme kuvveti kaydedilerek, kararlı hal sürtünme katsayısı hesaplanmıştır. Aşınma hızı ve hacminin hesaplanması için kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin genişliği ve derinliği temaslı prob ucu profilometre (SJ400) yardımıyla ölçülmüştür. Aşağıda Denklem 7.3 kullanılarak aşınma hızı hesaplanmıştır.

$$A = \frac{\pi.W.D.Ç}{4.S.F} \quad (7.3)$$

A: Aşınma hızı, mm³/Nm

W: Aşınma izinin genişliği, mm

D: Aşınma izinin derinliği, mm

Ç: Aşınma izinin uzunluğu, mm

S: Toplam kayma mesafesi, m

F: Deney yükü, N olarak tanımlanmıştır.

7.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Aşınma öncesi ve sonrası katkısız PE ve kaplamaların yüzey morfolojileri FE-SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Örnekler numune tutucuya uygun boyutlara getirilip, altın/paladyum karışımı ile kaplandıktan sonra Supra 40VP, Zeiss cihazı ile incelenmiştir. Ayrıca GO içeren kompozit ve hibrit kompozit kaplamalarda oksijenin polimer matriste dağılımının homojen olup olmadığını kontrol etmek için aynı cihazda EDS haritalama analizi yapılmıştır.

7.4.6. Optik Mikroskop

Kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların aşınmış yüzeyleri ve aşınma sonrası 316L karşı malzemenin yüzey görüntülerini incelemek için Nikon-ECLIPSE LV150 marka Optik Mikroskop (OM) kullanılmıştır.

7.4.7. UV-Vis Spektrofotometresi (UV)

Bu çalışmada, aşınma deneyi sonrası hanks çözeltilerine geçen aşınma ürünlerinin miktarı AE-S60-4U UV-Vis Spektrofotometresi ile 1 cm uzunluğunda kuvars küvetler kullanılarak, ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon piklerinin dalga boylarına göre tespit edilmiştir.

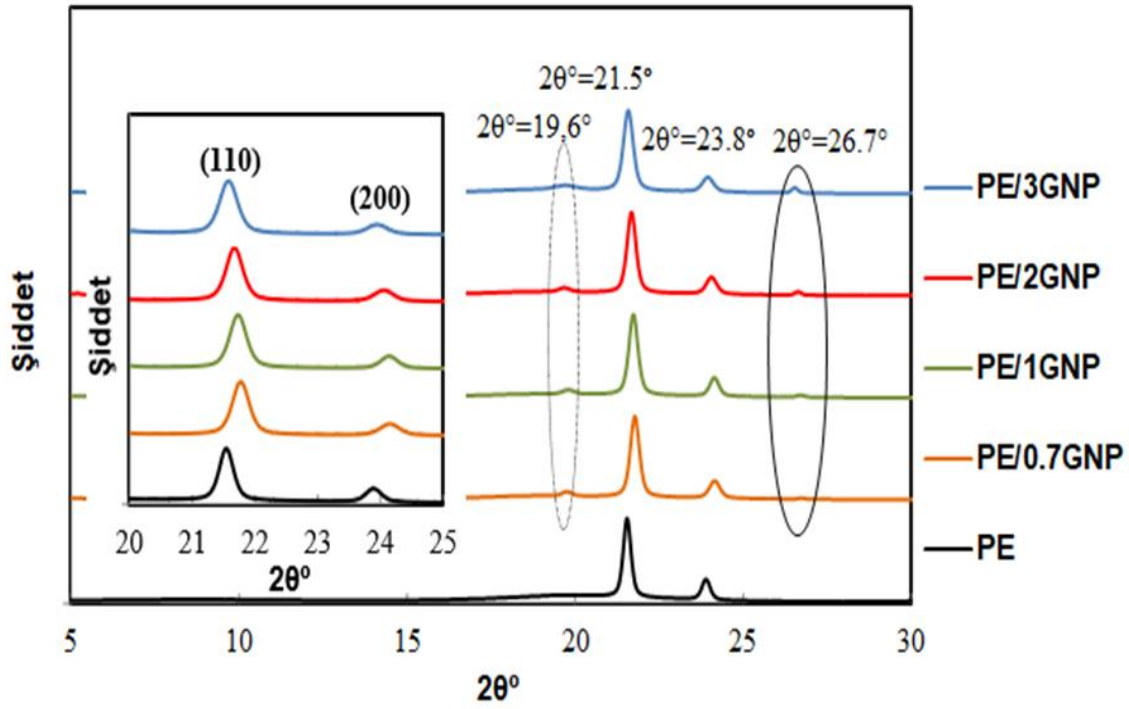


8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Kompozit Kaplamaların XRD Analizleri

PE ve PE/GNP kompozit kaplamalarının XRD difraktogramı Şekil 8.1’de verilmiştir. Farklı GNP içeriğine (%0,7, 1,0, 2,0 ve 3,0) sahip kompozit kaplamaların XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri Tablo 8.1’de gösterilmiştir. Şekil 8.1’de görüldüğü gibi, yarı kristal PE’nin ortorombik yapısını yansıtan (110) ve (200) düzlemlerine ait sırasıyla $2\theta^\circ=21,5^\circ$ ve $2\theta^\circ=23,8^\circ$ ’deki pikler açıkça görülmektedir (Alam vd., 2019: 84; Mohammed vd., 2017: 3). Tablo 8.1 ve Şekil 8.1’in içinde $2\theta^\circ=20-25^\circ$ aralığının ayrıntılı verildiği XRD difraktogramında görüldüğü gibi tüm kompozit kaplamalarda (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin sağa kaydıkları ve tabakalar arası mesafe değerlerinin de GNP miktarının artması ile arttığı tespit edilmiştir. Nejati vd. (2009) hidroksiapatit/polilaktik asit ile üretilen kompozitlerin XRD analizlerinde, piklerde görülen kaymaları ve kristalliklerinde görülen değişimleri dolgu matris arasında var olan etkileşimlerin varlığına atfetmişlerdir. Bu çalışmada GNP’nin matrise artan miktarda ilavesi, PE ve GNP arasında moleküler etkileşimin sağlandığının bir kanıtı olarak görülmektedir. Bu keskin piklerin yanı sıra PE’nin amorf yapısını yansıtan $2\theta^\circ=19,6^\circ$ ’de düşük yoğunluklu ve oldukça geniş bir pik GNP ilave edilen kompozitlerde mevcuttur. Katkısız polimer ile karşılaştırıldığında, üretilen kompozit kaplamaların GNP ilavesi ile polimere ait amorf bölgenin varlığını ortaya çıkardığına atfedilmektedir (Kolanthai vd., 2015: 22905). Ayrıca tüm kompozit kaplamalarda grafitik karbon (002) düzlemiyle ilişkili olan $2\theta^\circ=26,7^\circ$ ’de (Turan vd., 2017: 16) gözlenen pikler özellikle yüksek GNP içerikli kaplamalarda (PE/2GNP ve PE/3GNP) belirginleşmiştir. Daha önce yapılan kompozit çalışmalarında GNP miktarı arttıkça bu piklerin daha da şiddetlendiği rapor edilmiştir (Wagih vd., 2019: 1117; Mindivan vd. 2020: 3710). Örneğin Ma vd. (2014), yüksek miktarda GNP içeren epoksi matrisli nanokompozitlerde grafen tabakalarını gösteren, (002) düzlemine ait $2\theta^\circ=26,6^\circ$ ’deki pikin şiddetinin arttığını bildirmişlerdir. Tablo 8.1’de (110) ve (200) düzlemlerinin kristal boyut ve mikro gerilme değerleri incelendiğinde, tüm kompozit kaplamaların katkısız polimere göre kristal boyut değerlerinin azaldığı ve mikro gerilme değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Kompozit malzemelerde tüm yapının kristalliğinin azalması dolgu malzemelerinin polimer zincirini bağlamasıyla, kristalliğin artması ise dolgu malzemelerinin çekirdekleşme merkezleri gibi davranmalarına bağlı olduğu bilinmektedir (Uflyand vd., 2019: 182). (110) düzlemi için ağ. %0,7, 1,0 ve 2,0 GNP içerikli kompozit kaplamaların aynı kristal boyut ve mikro gerilme değerlerine sahip oldukları, ağ. %3,0 GNP

ilavesinin ise en düşük kristal boyut ve en yüksek mikro gerilme değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç ağ. %3,0 GNP ilavesinin (110) düzlemindeki kristal yapıda polimer zincirlerini bağladığını göstermektedir. (200) düzleminin kristal boyut ve mikro gerilme değerleri incelendiğinde ise, ağ. %0,7 ve 2,0 GNP ilavesiyle kristal boyut ve mikro gerilme değerlerinin aynı kaldığı, ağ. %1,0 GNP ilavesiyle kristal boyut değerinin arttığı ve mikro gerilme değerinin azaldığı, ağ. %3,0 GNP içeren kaplamanın ise en düşük kristal boyut ve en yüksek mikro gerilme değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ise yalnızca ağ. %1,0 GNP ilavesi (200) düzleminde çekirdekleşme etkisi yaparak kristal boyutun artmasına ve mikro gerilme değerinde azalmaya sebep olduğu anlaşılmaktadır. (200) düzlemi için, ağ. %1,0 GNP ilavesinin kristal boyutu arttıran maksimum ilave miktarı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Wei vd.'nin (2007) poliamid6 (PA6) matrisine nanoapatit (NA) ilave ederek ürettikleri bioaktif kompozit çalışmalarında, NA'yı tanımlayan XRD pikinin kompozite ait paternde aynı derecede ve şiddette kalmasını, NA'nın orijinal kristal yapısının kompozit yapısı içerisinde değişmeden kalmasına atfetmişlerdir. Ancak kompozitin kristal yapısını yansıtan diğer piklerin kristallik derecelerinde görülen azalmayı, dolgu ve polimer arasında meydana gelen bir ara yüzey kimyasal bağlanma sayesinde PA6'nın kristal yapısında meydana gelen değişim ile açıklamışlardır. Bu çalışmada (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerde görülen kaymalar (Şekil 8.1), tabakalar arası mesafede ve kristal boyut değerlerinde gözlenen değişimler (Tablo 8.1), GNP ile PE arasında moleküler etkileşimlerin muhtemel varlığını göstermektedir. Bu etkileşimlerin varlığı kompozitlerin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerinde de etkili olacağı yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir (Wei vd., 2007: 303).



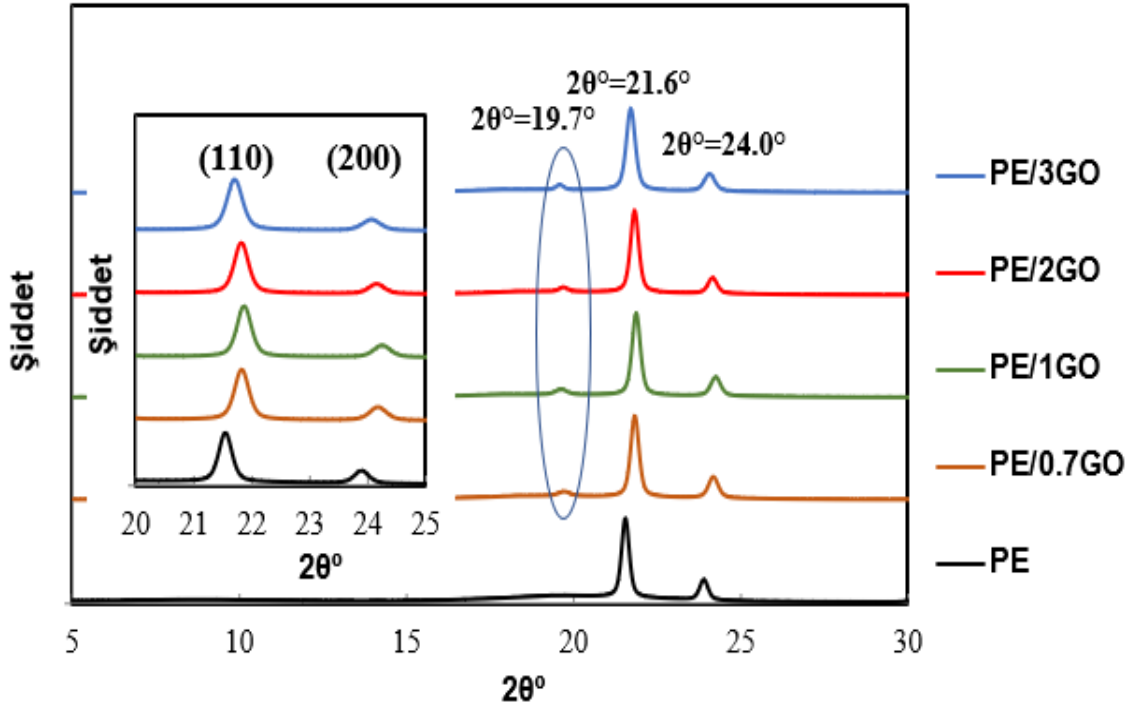
Şekil 8.1. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.

Tablo 8.1. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (\AA), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (\AA) değerleri.

	$2\theta^\circ$	Kristal boyut (\AA)	Mikro gerilme (%)	Tabakalar arası mesafe (\AA)
PE	21.52	368.12	0.5607	4.13
	23.87	334.02	0.5580	3.73
PE/0.7GNP	21.75	303.76	0.6725	4.08
	24.12	259.85	0.7097	3.69
PE/1GNP	21.71	303.74	0.6738	4.09
	24.11	↑304.99	↓0.6049	3.69
PE/2GNP	21.65	303.71	0.6756	4.10
	24.03	259.81	0.7126	3.70
PE/3GNP	21.56	↓279.36	0.7377	4.12
	23.92	↓241.92	0.7686	3.72

PE ve PE/GO kompozit kaplamalarının XRD analizi Şekil 8.2’de, farklı GO içeriğine (% 0,7, 1,0, 2,0 ve 3,0) sahip kompozit kaplamaların XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri Tablo 8.2’de verilmiştir. Katkısız PE’ye ait XRD analizi Şekil 8.1’de açıklanmıştır. Şekil 8.2 ve Tablo 8.2’de, GO içeren kompozit kaplamaların (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen iki keskin pik (Bahrami vd., 2015: 4; Mohammed vd., 2017: 3) ve amorf yapıya atfedilen (Kolanthai vd., 2015: 22905) $2\theta^\circ=19.7^\circ$ ’de düşük yoğunluklu geniş piklere sahip oldukları görülmektedir. Bu pikler kompozit kaplamaların katkısız polimer gibi yarı kristal yarı amorf yapı sergilediklerini göstermektedir (Shi vd., 2000: 33). Bu pikler dışında GO’ya ait hiçbir difraksiyon pikinin gözlenmemesi, GO’nun tüm içeriklerinde polimer matriste homojen dağılımının kanıtlarından biridir. Pang vd. (2018) ve Bahrami vd.’nin (2015) yaptıkları çalışmalarda, GO içeren kompozitlerin XRD difraktogramlarında yaklaşık $2\theta^\circ=10^\circ$ ’de GO’nun tipik difraksiyon piki gözlenmiş olup PE matrisine GO ilave edildikten sonra pik kaybolmuştur yani PE/GO kompozitlerin XRD difraktogramlarında PE’ye ait difraksiyon pikleri ((110) ve (200) düzlemlerine ait) dışında başka difraksiyon pikleri tespit edilmemiştir. Bu durum GO’nun tabakalar halinde matriste tamamen eksfoliye olmasına yani polimer matris içinde homojen bir şekilde dağılmasına atfedilmiştir. Yine de XRD difraktogramında GO’ya ait pikin görülmemiş olması GO’nun matriste homojen dağıldığının kesin kanıtı değildir. Bu yüzden EDS analizi ile GO içeren kompozit kaplamaların elementel haritalama analizi sayesinde oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olan GO’nun matriste dağılımı incelenmiştir (Şekil 8.5). Tablo 8.2’den görüldüğü gibi, GO içeriği arttıkça, $2\theta^\circ$ değerlerinde ve tabakalar arası mesafelerde önemli bir değişim olmadığı anlaşılmıştır. Ancak Şekil 8.2’nin içerisinde (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin daha ayrıntılı difraktogramlarına bakıldığında her iki düzleme ait piklerin sağa kaydığı açıkça görülmektedir. GNP katkılı kompozit kaplamaların XRD analiz sonuçlarında da bahsedildiği gibi (Şekil 8.1), bu kayma polimer ile dolgu malzemesi arasındaki etkileşimin bir kanıtı olarak görülmektedir (Nejati vd., 2009: 947). Tablo 8.2’de (110) ve (200) düzlemlerinin kristal boyut ve mikro gerilme değerleri incelendiğinde, tüm GO içeren kompozit kaplamaların katkısız polimere göre kristal boyut değerlerinin azaldığı ve mikro gerilme değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Bu durum GO katkısının tıpkı GNP dolgu malzemesi gibi polimer zincirlerini bağladığı sonucunu ortaya çıkarmıştır (Uflyand vd., 2019: 182). Kompozit kaplamalar kendi içerisinde değerlendirildiğinde; (110) düzlemi için ağ. %0,7, 1,0 ve 2,0 GO içerikli kompozit kaplamaların aynı kristal boyut ve mikro gerilme değerlerine, ağ. %3,0 GO içeren kompozit kaplamanın ise en düşük kristal boyut ve en yüksek mikro gerilme değerlerine sahip olduğu

tespit edilmiştir. Ağ. %3,0 GO içeriğine kadar GO'nun polimer matrise ilave edilmesinin kristal yapıyı önemli derecede etkilemediği, ancak ağ. %3,0 GO ilavesinin polimer zincirlerinin bağlanması üzerindeki etkisinin artmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır. (200) düzlemine ait kristal boyut ve mikro gerilme değerleri incelendiğinde ağ. %0,7 ve 1,0 GO içerikli kompozit kaplamaların aynı kristal boyut ve mikro gerilme değerlerine, ağ. %2,0 GO içeriğinde ise kristal boyut değerinin arttığı ve mikro gerilme değerinin azaldığı ve yine en düşük kristal boyut ve en yüksek mikro gerilme değerlerinin ağ. %3,0 GO içeren kompozit kaplamaya ait olduğu Tablo 8.2'den görülmektedir. Bu sonuçlara göre, ağ. %0,7 ve 1,0 GO içeriklerinin kristal yapı üzerinde aynı etkiye sahip olduğu, ağ. %2,0 GO içeriğinin çekirdekleşme etkisi yaratarak en yüksek kristal boyut değeri sunduğu, ağ. %3,0 GO içeriğinin ise (110) düzleminde olduğu gibi polimer zincirlerinin daha çok bağlanmasına sebep olduğu kristal boyutta görülen azalma ve mikro gerilme değerinde gözlenen artış ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak, (200) düzlemi için, ağ. %2,0 GO ilavesinin kristal boyut değerini arttıran maksimum ilave miktarı olduğu belirlenmiştir. GNP içeren kompozit kaplamalar (Tablo 8.1) ile GO içeren kaplamaların (Tablo 8.2) kristal boyut ve mikro gerilme değerlerini karşılaştırdığımızda, her iki düzlem için ortaya çıkan sonuçlar oldukça dikkat çekmektedir. (110) düzlemi için ağ. %3,0 GNP ve GO içeriklerine kadar kristal boyut ve mikro gerilme değerleri aynı kalıp, ağ. %3,0 GNP ve GO içeriklerinde kristal boyut değerleri en düşük, mikro gerilme değerleri en yüksek sonuçları vermiştir. Bu sonuç kristal boyut değerlerinin değişiminde GNP ve GO'nun benzer davranış sergilediğini göstermiştir. Boyutları ve yapıları farklı olmasına rağmen PE ile etkileşimleri aynı ağ. % değerlerinde aynı olmuştur. (200) düzlemi için ise, Tablo 8.1'de ağ. %1,0 GNP katkısı ile elde edilen kristal boyut ve mikro gerilme değerlerinin, Tablo 8.2'de GO içeren kompozit kaplamalarda ağ. %2,0 GO katkısında elde edilebildiği, ağ. %3,0 GNP ve GO içeriklerinde ise yine en düşük kristal boyut ve en yüksek mikro gerilme değerleri sergiledikleri belirlenmiştir. GO katkısına göre daha düşük GNP ilavesi ile tespit edilen kristal boyut değerleri, GNP'nin nano boyut etkisinin PE içerisinde çekirdekleşme merkezi olarak davranışına katkıda bulunduğu anlamına gelmektedir.



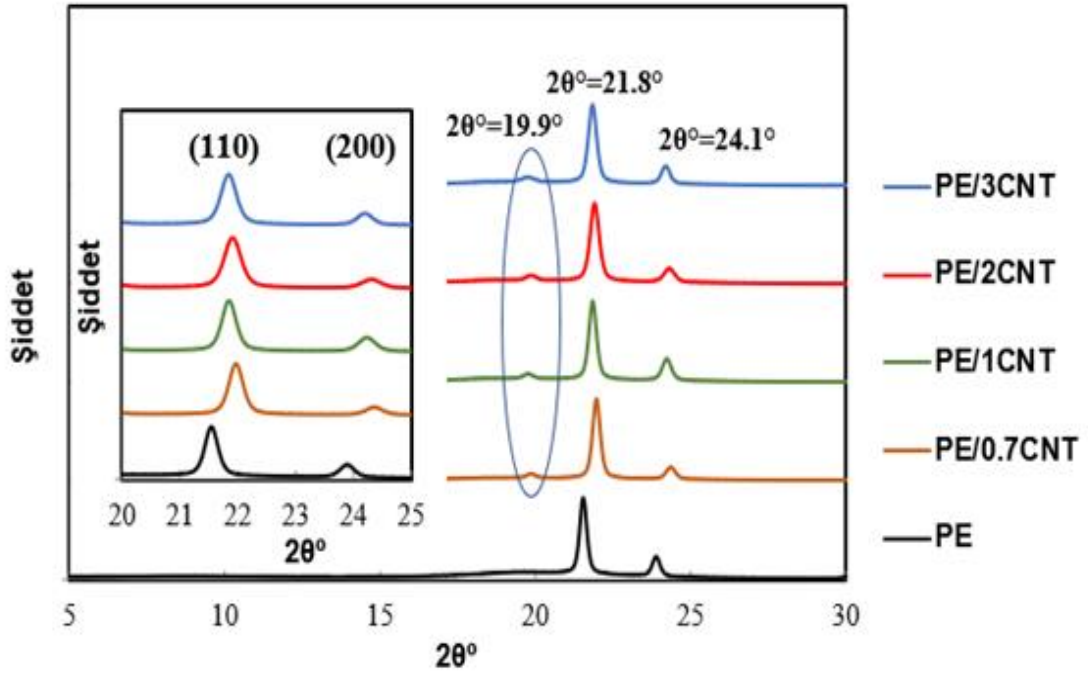
Şekil 8.2. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.

Tablo 8.2. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (\AA), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (\AA) değerleri.

	$2\theta^\circ$	Kristal boyut (\AA)	Mikro gerilme (%)	Tabakalar arası mesafe (\AA)
PE	21.52	368.12	0.5607	4.13
	23.87	334.02	0.5580	3.73
PE/0.7GO	21.80	332.86	0.6122	4.07
	24.15	280.59	0.6565	3.68
PE/1GO	21.85	332.88	0.6110	4.07
	24.22	280.63	0.6546	3.67
PE/2GO	21.80	332.86	0.6124	4.08
	24.13	↑ 304.99	↓ 0.6046	3.69
PE/3GO	21.68	↓ 303.73	0.6746	4.09
	24.04	↓ 259.81	0.7124	3.70

PE ve PE/CNT kompozit kaplamalarının XRD analizi Şekil 8.3'te, farklı CNT içeriğine (% 0,7, 1,0, 2,0 ve 3,0) sahip kompozit kaplamaların XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri Tablo 8.3'te verilmiştir. Şekil 8.3 ve Tablo 8.3'te, CNT içeren kompozit kaplamaların, (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen iki keskin pik ile amorf yapıya atfedilen $2\theta^\circ=19,9^\circ$ de düşük yoğunluklu geniş piklere sahip oldukları görülmektedir. Bu pikler GNP (Şekil 8.1) ve GO (Şekil 8.2) dolgularının matrise ilave edilmesi ile elde edilen XRD analizlerinin sonuçlarında olduğu gibi kompozit kaplamaların yarı kristal yarı amorf yapı sergilediklerini göstermektedir. Yani tüm dolgu türlerinde baskın olan iç yapının PE'ye ait yarı kristal yapı olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçla benzer şekilde Showkat vd.'nin (2006) poli (difenil amin) (PDPA) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) ile hazırladıkları kompozitlerin kristal yapılarını inceledikleri çalışmalarında, MWNT'nin altıgen yüzey kafesinden ziyade PDPA'nın düzlemsel yapısının baskın olduğunu XRD analiz sonucu ile rapor etmişlerdir. Tablo 8.3'te görüldüğü gibi, her iki düzlem için kristal boyut değerleri katkısız polimere göre azalmış olup, en düşük değer ağ. %2,0 CNT içerikli kompozit kaplamada ortaya çıkmıştır. GNP ve GO dolguları için, yukarıda Tablo 8.1 ve Tablo 8.2'de incelendiği üzere en yüksek dolgu içeriklerinde en düşük kristal boyut değerlerinin elde edildiği tespit edilmişti. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi yüksek dolgu miktarlarının özellikle ağ. %1,0 içeriğinden daha büyük miktarlarının ilavesi daha düşük kristal boyut değerlerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Reddy vd. (2018) yaptıkları çalışmalarında ağ. %1,0 dolgu içeriğinden daha büyük miktarlarda dolgu ilavesinin polimer zincirlerin hizalanmasını engelleyerek daha düşük kristallik derecesi sunduğu rapor edilmiştir. CNT içeren kompozit kaplamalarda ağ. %0,7 ve %1,0 CNT içeriklerinde yani düşük içerikte en yüksek kristal boyut değerleri gözlenmiştir. Bu kristal boyut değerleri ağ. %0,7 ve %1,0 GO içeren kompozit kaplamalar ile benzer, ancak her iki düzlem için ağ. %0,7 ve %2,0, (110) düzlemi için de ağ. %1,0 GNP içeren kompozit kaplamanın değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç GO ve CNT dolgu malzemelerinin, GNP'ye göre daha fazla çekirdekleşme etkisi yarattığını göstermektedir. Bu durum GNP, GO ve CNT dolgu malzemelerinin yapıları ile açıklanabilir. GNP ve CNT nano boyutta olmalarına rağmen, GNP'nin daha yüksek yüzey alanı, onun matriste dağılımını ve polimer ile etkileşimini kolaylaştırdığından, polimer zincirlerini GO ve CNT'ye nazaran daha fazla bağladığını düşündürmektedir. CNT'nin çok duvarlı yapısı ve GO'nun sahip olduğu fonksiyonel gruplardan dolayı matriste çekirdekleşme etkisi yaratarak kristal boyutu arttırdıkları düşünülmektedir. Aynı düzlemler için CNT içerikli kompozit kaplamalarda kristal boyut değerlerine bağlı olarak mikro gerilme değerleri ters orantılı olarak değişmiştir. Şekil

8.3'ün içerisinde yer alan (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin daha ayrıntılı verildiği difraktogramlara bakıldığında, her iki düzleme ait piklerin sağa kaydığı ancak tabakalar arası mesafelerde ise ciddi bir değişimin gözlenmediği anlaşılmaktadır. Tablo 8.3'te verilen $2\theta^\circ$ değerleri ve tabakalar arası mesafe değerleri de bu sonuçları desteklemektedir. GNP ve GO katkılarında da gözlemediği gibi (Şekil 8.1 ve 8.2), her iki düzleme ait piklerde görülen sağa kaymalar CNT ile PE etkileşiminin varlığına atfedilebilir (Nejati vd., 2009: 947).



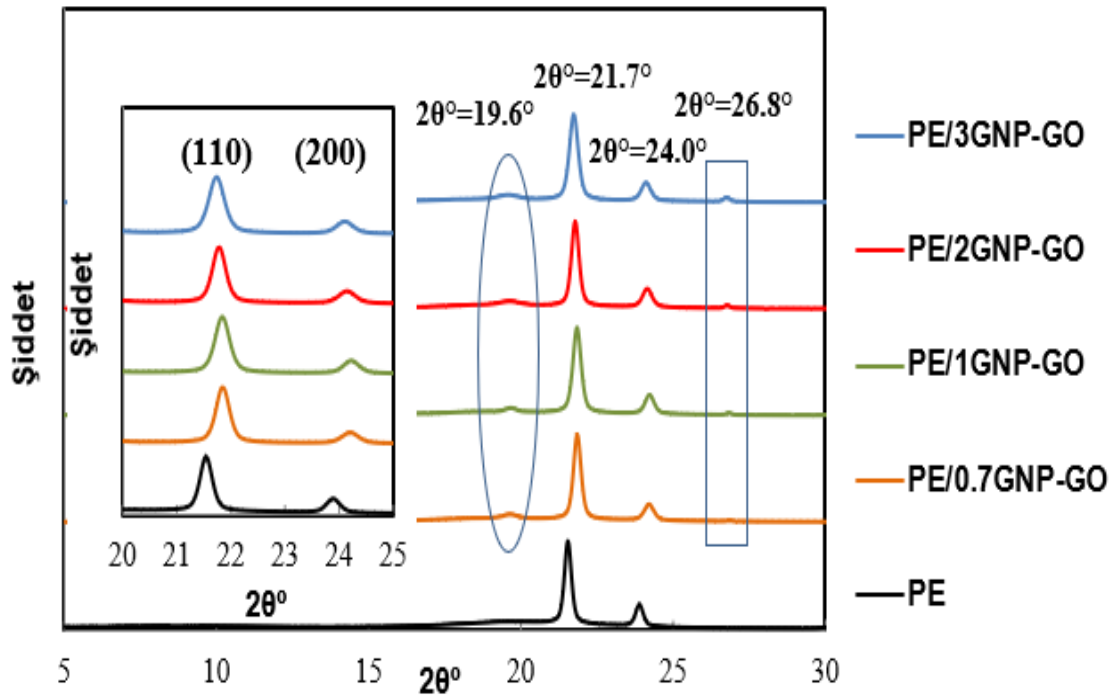
Şekil 8.3. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.

Tablo 8.3. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (Å), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (Å) değerleri.

	$2\theta^\circ$	Kristal boyut (Å)	Mikro gerilme (%)	Tabakalar arası mesafe (Å)
PE	21.52	368.12	0.5607	4.13
	23.87	334.02	0.5580	3.73
PE/0.7CNT	21.95	332.94	0.6081	4.05
	24.34	280.69	0.6514	3.66
PE/1CNT	21.83	332.87	0.6116	4.07
	24.21	280.63	0.6549	3.67
PE/2CNT	21.89	↓ 279.51	0.7263	4.06
	24.29	↓ 242.08	0.7568	3.66
PE/3CNT	21.82	303.79	0.6703	4.07
	24.18	305.02	0.6034	3.68

PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamalarının XRD analizi Şekil 8.4'te, farklı GNP-GO içeriğine (%0,7, 1,0, 2,0 ve 3,0) sahip kompozit kaplamaların XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (Å), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (Å) değerleri Tablo 8.4'te verilmiştir. Şekil 8.4 ve Tablo 8.4'te, GNP-GO içeren hibrit kompozit kaplamaların, katkısız polimerde de görülen (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen iki keskin piklere sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak Şekil 8.4'ün içerisinde aynı düzlemlerine ait piklerin daha ayrıntılı verildiği difraktogramlara bakıldığında, her iki düzleme ait piklerin sağa kaydığı, tabakalar arası mesafelerde ise ciddi bir değişimin gözlenmediği anlaşılmaktadır (Tablo 8.4). Amorf yapıya atfedilen $2\theta^\circ=19,6^\circ$ 'de düşük yoğunluklu geniş pikler ve grafitik karbonun (002) düzlemi ile ilişkili olan $2\theta^\circ=26,8^\circ$ 'de piklerin varlığı Şekil 8.4'te açıkça görülmektedir. (002) düzlemine ait pikin GNP-GO içeriğinin artması ile daha belirgin hale geldiği yani şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç matrise GNP ilavesinden kaynaklanmaktadır çünkü yalnızca GNP kullanılan kompozit kaplamaların XRD difraktogramlarında aynı pik gözlenirken (Şekil 8.1), GO içeren kompozit kaplamaların XRD difraktogramlarında aynı pik gözlenmemiştir. Alam vd.'nin (2019) yaptığı çalışmada GNP dolgululu PE kompozitlerin XRD difraktogramında grafitik karbonun (002) kırınım düzlemini gösteren $2\theta^\circ=26,5^\circ$ 'de piklerin gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu grafitik karbonun pik şiddetinin düşük olmasından dolayı belli-belirsiz görünmesinin nedenini Reddy vd. (2018)

katkısız polimerin baskın düzlemsel piklerinin şiddetlerinin grafitik karbonunkinden daha büyük olmasına atfetmişlerdir. Tablo 8.4'ten görüldüğü gibi, her iki düzlem için kristal boyut değerleri matrise ilave edilen dolgu miktarı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Mikro gerilme değerleri ise kristal boyut değerlerinde gözlenen azalmalara bağlı olarak artış göstermiştir. GNP ve GO dolgu malzemelerinin tek başlarına ilave edilerek üretilen kompozit kaplamalarda da tespit edilen sonuçlar ile uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Tablo 8.1 ve 8.2). Her iki dolgu maddesinde olduğu gibi, GNP ve GO'nun birlikte kullanıldığı hibrit kompozit kaplamalarda da ağ. %3,0 hibrit dolgu içeriğinde, (110) ve (200) düzlemlerinde en düşük kristal boyut değeri ve en yüksek mikro gerilme değeri gözlenmiştir. (200) düzlemi için, en yüksek kristal boyut değerinin ağ. %1,0 GNP-GO içeriğinde elde edildiği tespit edilmiştir. Ancak bu değer Tablo 8.1'de ağ. %1,0 GNP katkısı ve Tablo 8.2'de ağ. %2,0 GO katkısı ile elde edilen kristal boyut değerlerinden düşüktür. Bu durum her iki dolgu malzemesinin matriste bir arada bulunduğu çekirdekleşme etkisini azalttığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.




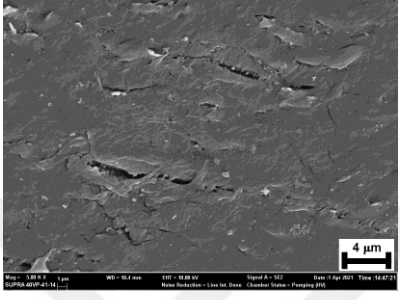
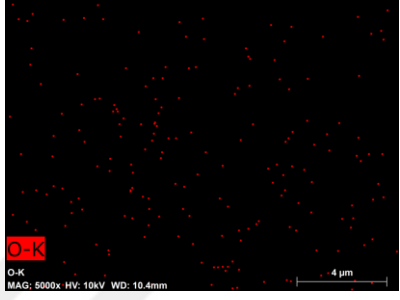

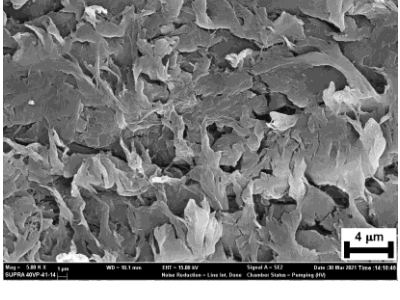
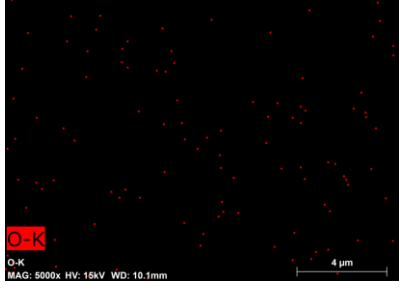
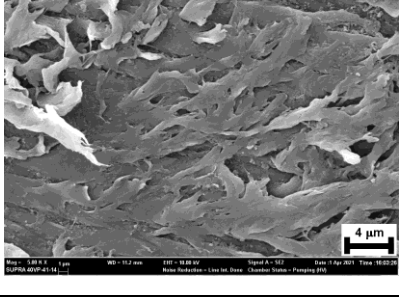
Şekil 8.4. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların XRD difraktogramı.

Tablo 8.4. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların $2\theta^\circ$, kristal boyut (\AA), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (\AA) değerleri.

	$2\theta^\circ$	Kristal boyut (\AA)	Mikro gerilme (%)	Tabakalar arası mesafe (\AA)
PE	21.52	368.12	0.5607	4.13
	23.87	334.02	0.5580	3.73
PE/0.7GNP-GO	21.83	332.87	0.6115	4.07
	24.19	259.88	0.7079	3.68
PE/1GNP-GO	21.82	303.79	0.6703	4.07
	24.20	↑ 280.62	0.6551	3.68
PE/2GNP-GO	21.76	332.84	0.6134	4.08
	24.13	259.85	0.7097	3.69
PE/3GNP-GO	21.72	↓ 279.43	0.7322	4.09
	24.09	↓ 259.83	0.7109	3.69

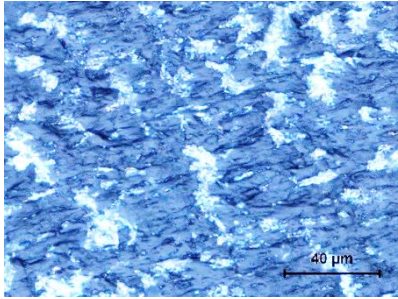
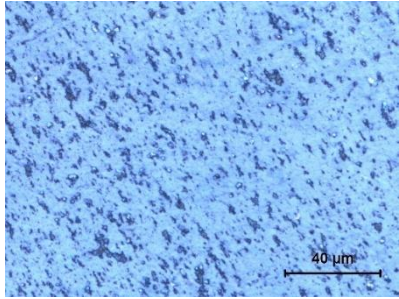
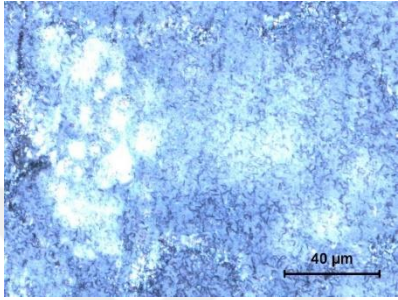
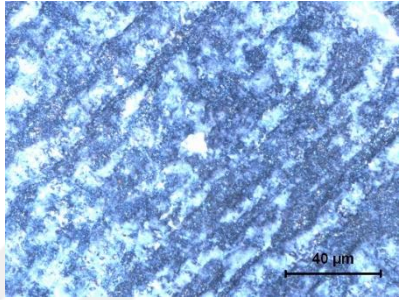
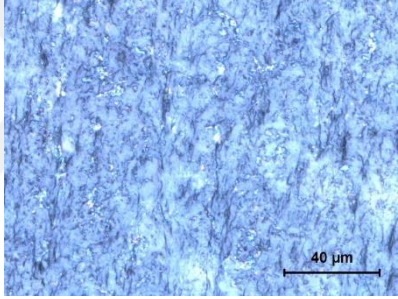
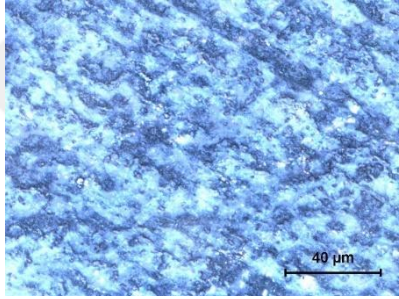
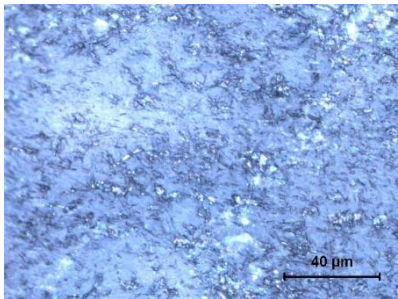
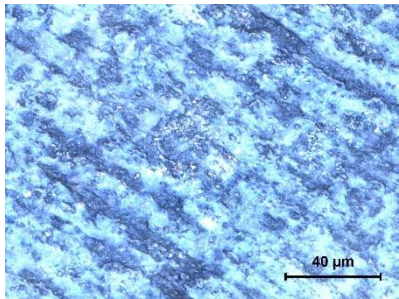
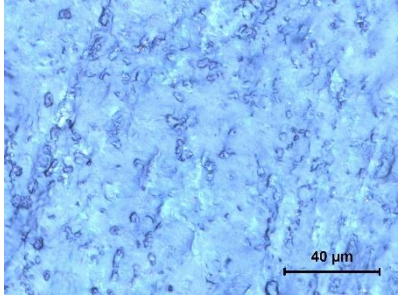
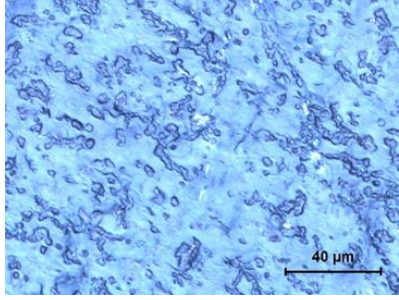
8.2. FE-SEM, EDS ve OM ile Kompozit Kaplamaların Yüzey İncelemeleri

PE, kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların yüzeylerini incelemek için FE-SEM analizi ve oksijen gruplarına sahip dolgu malzemesi içeren PE/GO ve PE/GNP-GO kaplamalarda polimer matriste dolgu malzemesinin dağılımını incelemek için EDS analizi yapılmıştır. PE ve XRD analizinde kristal boyut değerlerinde önemli değişikliklerin görüldüğü kompozit ve hibrit kompozit kaplamalardan seçilen örneklerin FE-SEM ve EDS analizleri Şekil 8.5'te verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre tüm kaplamalara nazaran en yüksek kristal boyut değerine sahip olan PE'nin yüzey morfolojisi incelendiğinde, genel olarak düz ancak kırışık görünümlü bölgelerin varlığı görülmektedir. Ayrıca PE'nin kristal yapısını yansıtan yüzeyde bir çizgi boyunca, küçük ve parlak renkte dairesel noktalar dikkat çekmektedir. Literatürde katkısız PE'nin yüzey görüntüleri, bu çalışmada gözlenen PE'nin kristal yapısını yansıtan parlak dairesel yapılara benzemektedir (Pang vd., 2018: 277). Üretilen kaplamalar içerisinde her iki düzlemde de en yüksek kristal boyut değerine sahip olan PE/2GO kompozit kaplamaya ait yüzey görüntüsünün PE'ye benzer şekilde çoğunlukla düz, ancak belli bölgelerde kırışık yüzeylerden oluştuğu Şekil 8.5'ten açıkça görülmektedir. Ancak parlak beyaz noktaların PE'nin yüzey görüntüsündeki gibi bir çizgi üzerinde ve yoğun bir şekilde olmadığı, matrise rastgele dağılmış ve az sayıda varlıkları belirlenmiştir. PE/1GNP kompozit kaplamanın yüzey morfolojisi heterojen şekilde kristal bölgeleri açıkça gösteren PE ve PE/2GO kompozit kaplamadan farklı olarak kaba bir yüzey sergilemiştir. PE/1GNP-GO hibrit ve en düşük kristal boyut değerine sahip PE/2CNT kompozit kaplamalar ise tamamen düzensiz ve kristal bölgelerin izlerini taşımayan yüzey görüntüleri sunmuşlardır. Kristal boyut değerlerinin giderek azaldığı kaplamaların sırasıyla verilen FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey yapısının daha heterojen, daha kaba ve kristalliği gösteren parlak beyaz noktaların izlerinin kaybolduğu yüzey görüntüleri sunduğu Şekil 8.5'ten açıkça görülmektedir. PE/1GNP kaplamadan itibaren beliren kaba yüzey yapısı farklı dolgu türlerinin ve bunların çeşitli miktarlarının polimer zincirlerini bağlayarak kristalliğin azalmasına sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak XRD analizinde elde edilen kristal boyut değerlerinde görülen değişimler ile FE-SEM görüntülerinin birbirini desteklediği anlaşılmaktadır. Kompozitlerin EDS analizine bakıldığında ise kırmızı renkle temsil edilen oksijenli fonksiyonel gruplar içeren GO'nun, PE/2GO ve PE/1GNP-GO kaplamalar içerisinde homojen dağıldıkları açıkça görülmektedir. EDS analizi ile GO'nun polimer matriste homojen dağıldığını gösteren XRD analizi, birbirlerini doğrulayan sonuçlar vermiştir (Şekil 8.2 ve 8.4).

Örnekler	FE-SEM Görüntüleri	EDS Analizi
PE		
PE/2GO		
PE/1GNP		
PE/1GNP-GO		
PE/2CNT		

Şekil 8.5. Kaplama örneklerinin FE-SEM görüntüleri ve oksijen içeren kaplamaların EDS analizleri.

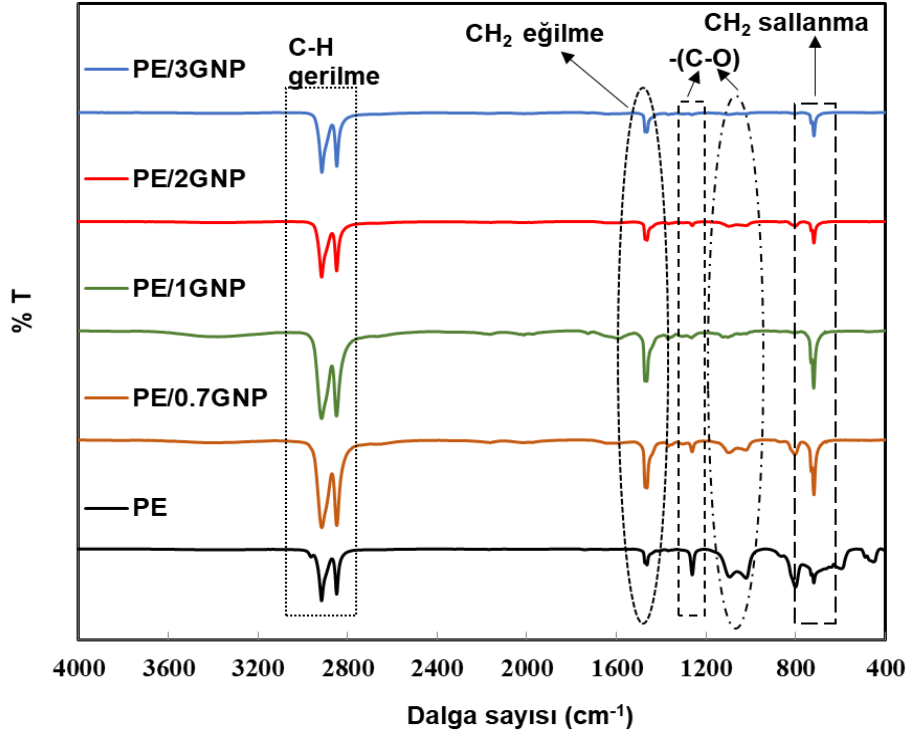
PE ve XRD analizinde kristal boyut değerlerinde önemli değişikliklerin görüldüğü kompozit ve hibrit kompozit kaplamalardan seçilen örneklerin dağlanmadan önce ve dağlandıktan sonra OM yüzey görüntüleri Şekil 8.6'da verilmiştir. Şekil 8.6'dan görüldüğü gibi PE'nin yüzeyinde diğer kaplamalar ile karşılaştırıldığında belirgin ve daha fazla parlak bölgeler bulunmaktadır. Dağlandıktan sonraki görüntüsü incelendiğinde ise tüm yüzeyde koyu ve genelde noktasal şekilde kristal bölgelerin varlığını gösteren izler mevcuttur. XRD analiz sonuçlarında tüm kompozit ve hibrit kompozit kaplamalardan daha yüksek kristal boyut değerlerine sahip olan PE'nin (Tablo 8.1) dağlanmış yüzey görüntüsü bu sonuçları desteklemektedir. GNP, GO, CNT ve GNP-GO dolgu içerikleri ile üretilen kaplamaların dağlanmamış yüzey görüntüleri PE ile karşılaştırıldığında parlak beyaz görünen bölgelerin çok net görünmediği anlaşılmaktadır. Ancak dağlandıktan sonra koyulaşan bölgeler belirginleşmiştir. Bu durum matrise ilave edilen dolgu malzemelerinden kaynaklanmaktadır. Kaplama örneklerinin dağlanmış OM görüntülerinde, PE'nin noktasal olarak görüldüğü dağlanmış yüzey görüntüsünden farklı olarak, belirli bölgelerde yoğunlaşmış koyu renkli izler tespit edilmiştir. XRD analizinde (110) ve (200) düzlemlerinde belirlenen kristal boyut değerlerine göre seçilen kaplama örnekleri Şekil 8.6'da yüksek kristal boyut değerlerinden düşük kristal boyut değerlerine göre sıralanmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre en yüksek kristal boyut değerine sahip olan PE/2GO kaplamanın (Tablo 8.2) en fazla koyu renkli bölgelere sahip olduğu, daha sonra sırasıyla PE/1GNP ve PE/1GNP-GO kaplamaların koyu renkli bölgelerinin giderek azaldığı ve dağlanmamış ve dağlanmış yüzey görüntülerinin benzer olduğu görülmektedir. XRD analiz sonuçlarından her iki düzlem için de en düşük kristal boyut değerine sahip olan PE/2CNT kaplamanın dağlanmamış ve dağlanmış yüzey görüntüleri incelendiğinde, PE/1GNP-GO kaplamanın da dağlanmamış yüzey görüntüsünde daha net görünen, benzer dairesel bölgeler içeren ve dağlandıktan sonra bu dairesel bölgelerin koyulaştığı görüntüler Şekil 8.6'dan açıkça görülmektedir. Bu gözenek benzeri dairesel noktalar PE/1GNP-GO ve PE/2CNT kaplamaların FE-SEM görüntülerinde görülen kaba ve düzensiz yüzey yapısından (Şekil 8.5) kaynaklanabileceğini düşündürmektedir.

Örnekler	Yüzey OM Görüntüleri	Dağlanmış OM Yüzey Görüntüleri
PE		
PE/2GO		
PE/1GNP		
PE/1GNP-GO		
PE/2CNT		

Şekil 8.6. Kaplama örneklerinin OM görüntüleri.

8.3. Kompozit Kaplamaların FTIR Analizleri

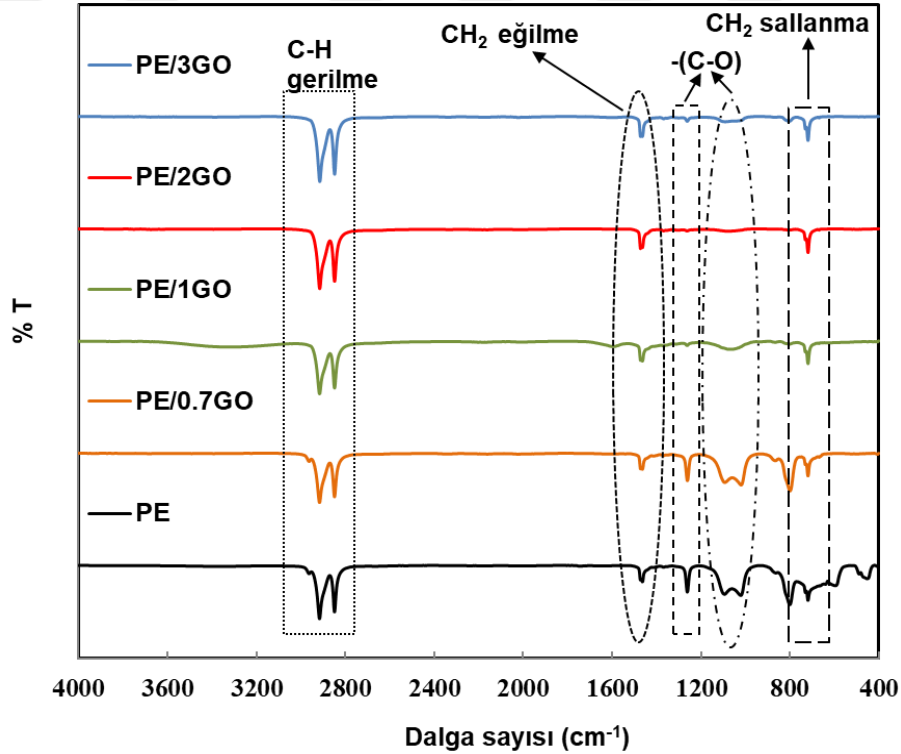
PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların FTIR spektrumları Şekil 8.7'de verilmiştir. PE'nin FTIR spektrumunda görülen 2917,42-2849,37 cm^{-1} deki bantlar, polimerde bulunan CH_2 grubunun sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Macuvele vd., 2019: 415). 1464,04 ve 719,27 cm^{-1} deki bantlar sırasıyla CH_2 eğilme ve CH_2 sallanma gerilme titreşimlerini göstermektedir (Meng vd., 2018: 56). PE literatürde bu pikler ile tanımlanmaktadır (Chang vd., 2015: 255). Ancak bu çalışmada 1262,27 cm^{-1} , 1092,65 cm^{-1} ve 1025,35 cm^{-1} de C-O grubuna ait (Poljansek vd., 2006: 2018) gerilme titreşim piklerinin mevcudiyeti spektrumda açıkça gözlenmektedir. PE'nin üretiminden kaynaklanan oksijen gruplarının yapıdaki varlığı, spektrumdaki piklerden anlaşılmaktadır. CH_2 asimetric ve simetric gerilme, CH_2 eğilme ve CH_2 sallanma gerilme titreşimlerine denk gelen bantların PE/0.7GNP ve PE/1GNP kompozit kaplamaların gerilme titreşimlerinin, PE ve PE/2GNP, PE/3GNP'ye kıyasla daha şiddetli olduğu Şekil 8.7'den görülmektedir. Bu gerilme titreşimlerine ait piklerin şiddetlenmesi, ağ. %0,7 ve 1,0 GNP miktarının polimer ile etkileşiminde artışına atfedilmektedir (Wu vd., 2018: 990). Ayrıca C-O gruplarına ait karakteristik bantların şiddetleri ise GNP içeriğinin artışı ile belirgin şekilde azalmış ve 1262,27 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} dalga sayılarına denk gelen bantlar 1260,56 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} 'e kaymıştır. Spektrumda görülen bantların daha düşük dalga sayısı değerlerine kayması ve bantlarda görülen ciddi şiddet azalması matris dolgu etkileşiminin sağlanması (Macuvele vd., 2019: 415) sebebi ile mevcut bağların bozulup, yeni bağların kurulmasına atfedilmiştir (Kandhol vd., 2019: 386). Bu sebeple ağ. %2,0 ve %3,0 GNP içeriklerinin matriste hem CH_2 gruplarının hem de C-O grupları ile etkileşiminin fazla olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 8.7. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.

PE ve PE/GO kompozit kaplamaların FTIR spektrumları Şekil 8.8’de verilmiştir. PE/GO kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında görülen 2916,12-2849,49 cm^{-1} ’deki bantlara denk gelen CH_2 bağının sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme, 1464,18 cm^{-1} ’de CH_2 eğilme ve 719,64 cm^{-1} ’de ise CH_2 sallanma titreşim pik şiddetlerinin GO ilavesi ile değişmediği belirlenmiştir. Bu durum GO’nun, PE’nin özellikle bu gerilme titreşimleri üzerinde büyük bir etkisi olmadığını göstermektedir. Belirli GNP ilavelerinde bu titreşim piklerinde artış gözlenmesi (Şekil 8.7), ancak tüm GO ilavelerinde herhangi bir değişimin gözlenmemiş olması GNP’nin nano boyutu ve yüksek yüzey alanı sayesinde GO’ya nazaran polimerin CH_2 grupları ile etkileşiminin daha fazla olduğunu göstermektedir. GNP’nin GO’ya göre PE ile etkileşiminde daha üstün olduğu, GNP ve GO’nun XRD analizinden tespit edilen kristal boyut değerlerinde gözlenen değişimler ile de desteklenebilir (Tablo 8.1 ve 8.2). Ağ. %0,7 GO içeren kaplamanın 1260,42 cm^{-1} , 1085,15 cm^{-1} ve 1019,73 cm^{-1} dalga sayılarına denk gelen C-O gerilme titreşimlerini yansıtan pik şiddetlerinin ağ. %1,0 GO içeriğinden sonra belirgin şekilde azaldığı, özellikle 1085,15 cm^{-1} ve 1019,73 cm^{-1} ’e denk gelen iki pikin 1090,35 cm^{-1} dalga sayısında tek bir pik şekline dönüştüğü Şekil 8.8’den görülmektedir. Bu sonuç oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olan GO’nun polimer zincirleri arasına girmeyi başararak etkileşimin veya yeni bir bağın oluşmasına sebep olabildiğinin bir göstergesidir. Daha önce organokil tabakalarının fenolik reçine içerisinde dağılımının

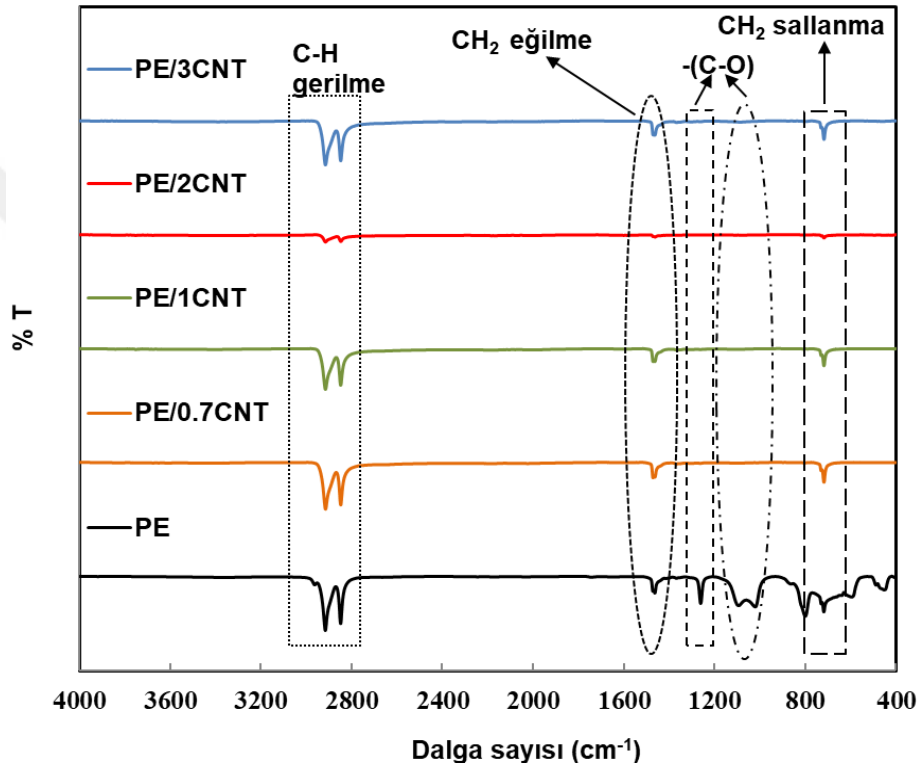
incelendiği bir çalışmada, hidrokarbon zincirinin C-H titreşimlerine ait iki keskin pikin, kompozitlerde tek ve küçük bir pik olarak görülmesi organokil sentezlemek için kullanılan iyonların kil tabakaları arasına girebilmesine atfedilmiştir (Mindivan, 2013: 85). Ayrıca bahsedilen dalga sayılarına ait pik şiddetlerinde görülen azalmalar ve daha düşük dalga sayılarına kaymalar ile özellikle ağı. %1,0 GO ilavesinden sonra etkileşimlerin arttığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar PE/GNP kompozit kaplamaların FTIR sonuçları ile karşılaştırıldığında, aynı gerilme titreşimlerini gösteren piklerin şiddetlerinde ağı. %0,7 GNP ilavesi ile başlayan şiddet azalmaların (Şekil 8.7), GNP'nin GO dolgusuna nazaran daha düşük miktarının polimer ile etkileşimin artmasında daha etkili olduğu ancak iki ayrı pikin tek bir pik şeklinde görüldüğü GO ilavesiyle oksijen içeren grupların etkileşiminin daha kolay sağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 8.8. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.

PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların FTIR spektrumları Şekil 8.9'da verilmiştir. PE/CNT kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında görülen 2915,52-2849,38 cm^{-1} 'deki bantlara denk gelen CH_2 bağının sırasıyla asimetric ve simetric gerilme, 1464,71 cm^{-1} 'de CH_2 eğilme ve 719,44 cm^{-1} 'de ise CH_2 sallanma (Chang vd., 2015: 255) titreşim pik şiddetlerinin ağı. %2,0 CNT ilavesi ile neredeyse kaybolduğu fakat diğer ağı. % değerlerinde katkısız polimere göre çok az bir şiddet azalması olduğu gözlenmiştir. CNT ilaveli kaplamaların XRD

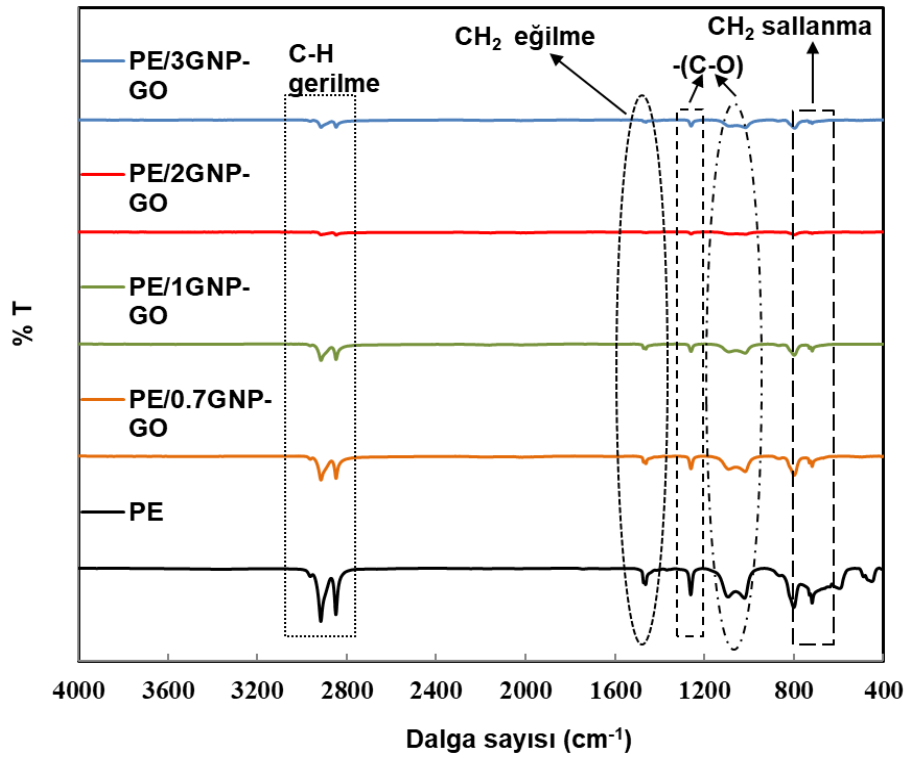
analiz sonuçlarında da en düşük kristal boyut değeri (Tablo 8.3) veren kaplama örneğinin de aynı olması, bu dolgu türünün ve bu miktarının polimer matraste kristal bölgeleri etkilediği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. PE'de $1262,35 \text{ cm}^{-1}$, $1092,54 \text{ cm}^{-1}$, $1025,36 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlenen C-O gerilme titreşimlerine ait piklerin ise tüm ağ. % CNT içeriklerinde tamamen kaybolduğu Şekil 8.9'dan görülmektedir. Bu sonuç tüm ağ. % CNT ilavelerinin oksijen gruplarının bağlı olduğu polimer zincir kısımlarını da sarmaladığı ve titreşimleri yok denecek kadar azalttığını göstermiştir.



Şekil 8.9. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.

PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumları Şekil 8.10'da verilmiştir. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında görülen $2917,52-2849,51 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen CH_2 grubunun sırasıyla asimetric ve simetric, $1462,34 \text{ cm}^{-1}$ 'de CH_2 eğilme, $1260,83 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme ve $719,44 \text{ cm}^{-1}$ CH_2 sallanma titreşim pik şiddetlerinin ağ. %2,0 GNP-GO ilavesi ile tamamen kaybolduğu, diğer ağ. %GNP-GO değerlerinde de katkısız polimere göre dikkate değer şiddet azalmaları Şekil 8.10'dan açıkça görülmektedir. GNP ve GO'nun birlikte kullanıldığı hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında CH_2 grubuna ait titreşim piklerinin Şekil 8.7'de yalnız GNP ilavesi ve Şekil 8.8'de yalnız GO ilaveleri ile oluşturulan kompozit kaplamaların aynı titreşim pikleri ile karşılaştırıldığında, bu gruba ait dalga sayılarında görülen piklerde çok daha fazla şiddet

kaybına sebep oldukları tespit edilmiştir. Özellikle ağ. %2,0 ve %3,0 GNP-GO ilavesinde gözlenen şiddet kayıpları yalnız GNP ile hazırlanan kompozit kaplamaların FTIR spektrumu (Şekil 8.7) ile uyumlu sonuçlar vermesi, hibrit kompozitin mevcut yapısında GNP'nin GO'dan daha baskın olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Hatta bu sonuç spektrumda gözlenen C-O gruplarına ait piklerde görülen değişimler ile de desteklenebilir. Çünkü yalnız GNP ilavesiyle hazırlanan kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında bahsedilen piklerin GNP ilavesinin artmasıyla şiddet kaybına uğramaları (Şekil 8.7), GNP-GO ilavesiyle üretilen hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarıyla benzer şekilde ortaya çıkmıştır. Ancak GO ilave edilen kompozit kaplamaların FTIR spektrumlarında C-O gruplarına ait $1085,15\text{ cm}^{-1}$ ve $1019,73\text{ cm}^{-1}$ 'e denk gelen iki pikin $1090,35\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında tek bir pik şeklinde olduğu tespit edilmişti (Şekil 8.8). GNP-GO ilavesiyle bu gruba ait dalga sayılarında gözlenen pik şiddetleri oldukça fazla azalmalarına rağmen, tek pik şeklinde görünmeyip, çift halde gözlemlenen pikler şekillerini muhafaza etmişlerdir.



Şekil 8.10. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların FTIR spektrumu.

8.4. Kompozit Kaplamaların Mikrosertlik Analizleri

Tablo 8.5, farklı dolgu içeriklerine sahip kompozit kaplamaların mikrosertlik değerlerini göstermektedir. Tablo 8.5'ten PE/GNP kaplamaların mikrosertlik değerlerine bakıldığında katkısız polimere göre maksimum, ağ. %3,0 GNP ilavesi ile %4,7, PE/GO kompozit kaplamalarda ağ. %1,0 GO ilavesi ile %1,0, PE/CNT kompozit kaplamalarda ağ. %0,7 CNT ilavesi ile %6,1 artış tespit edilmiştir. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamalarda ise tüm dolgu içeriklerinde katkısız polimerden daha düşük sertlik değerleri elde edildiği belirlenmiştir. Diğer kompozit kaplamalar ile karşılaştırıldığında en yüksek mikrosertlik değerlerinin en düşük (ağ. %0,7) CNT ilavesi ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile GNP ve GO içeren kaplamaların FTIR analiz sonuçları (Şekil 8.7 ve Şekil 8.8) karşılaştırıldığında etkileşimlerin en fazla olduğu ağ. % değerlerinde en yüksek sertlik değerlerinin tespit edildiği belirlenmiştir. CNT içeren kaplamalarda ise XRD analiz sonuçlarından en yüksek kristal boyut değeri sunan ağ. % değerinde (Tablo 8.3) en yüksek sertlik sonucuna ulaşıldığı anlaşılmıştır. Meng vd. (2009) PA6 matrisine CNT ilave ederek ürettikleri kompozitlerinin, PA6'dan daha yüksek mukavemet, elastik modül, kristallik ve mikrosertliğe sahip olmalarını CNT'nin yüksek yük taşıma kapasitesine atfetmişlerdir. Bu çalışmada da matrise ilave edilen CNT tabakaları aracılığıyla yük aktarımına bağlı olarak mekanik tepkide GO ve GNP dolgularına nazaran daha iyi bir gelişme ve kristal boyut değerinde gözlenen artış ile de uyumlu sonuç gösterdiği tespit edilmiştir. Pang vd. (2018) PE matrisine GO ilave ettikleri çalışmalarında PE'nin rijitlik ve sertliğinin esas olarak kristalliğine bağlı olduğunu ve GO ilavesinin PE'nin kristalliğini arttırıp, ardından PE'nin sertliğinin artmasına neden olduğu rapor edilmiştir. GNP'nin dolgu maddesi olarak kullanıldığı polimer matrisli kompozit malzemelerde sertlik artışı, GNP'nin iki boyutlu yapısına ve matris ile dolgu maddesi arasındaki güçlü ara yüzey bağına bağlı olarak verimli yük aktarım mekanizmasına atfedilmiştir (Aliyu vd., 2019: 1305; Pang vd., 2018: 277). Bu çalışmada GNP katkısının GO'dan daha yüksek sertlik artışı sağlamanın, GNP'nin nano boyutundan dolayı polimerle kurduğu etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sertlik artışının ve düşüşünün farklı dolgu türleri ve bunların çeşitli miktarları kullanılarak üretilen kaplamaların aşınma dirençleri üzerindeki etkilerini belirlemede faydalı olması beklenmektedir (Pang vd., 2018: 277).

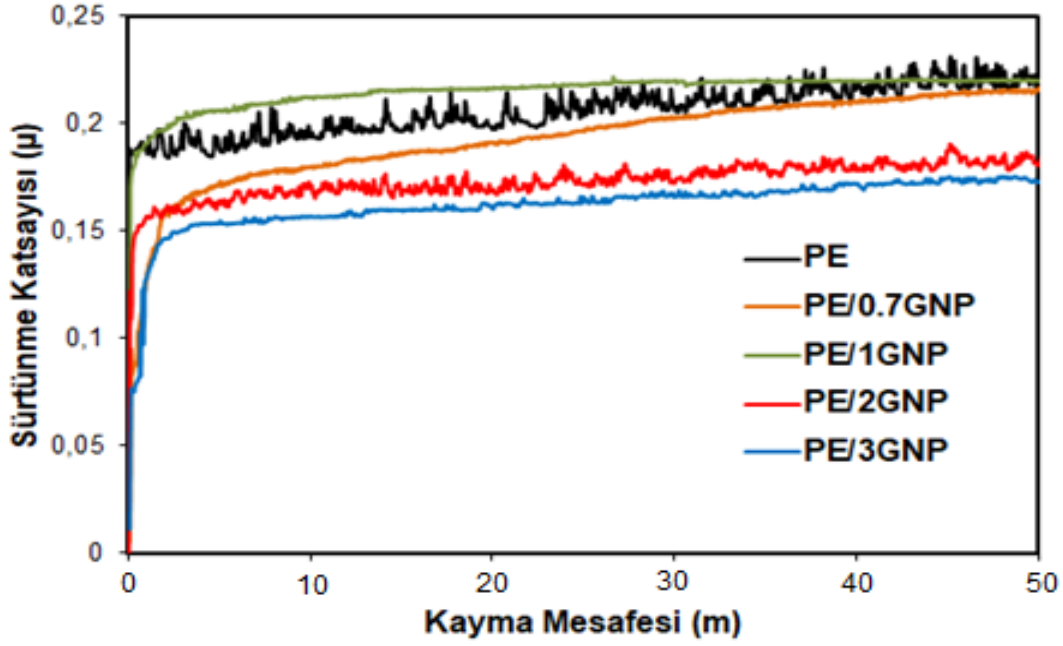
Tablo 8.5. Kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların mikrosertlik sonuçları.

Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamalar	PE	Ağ. %0,7	Ağ. %1,0	Ağ. %2,0	Ağ. %3,0
PE/GNP	38,70	39,06	38,64	38,68	40,45
PE/GO	38,70	33,49	39,06	38,63	36,23
PE/CNT	38,70	40,99	36,43	40,15	38,88
PE/GNP-GO	38,70	37,65	33,44	36,92	37,16

8.5. Kuru Ortamda Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

8.5.1. PE/GNP Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.11’de gösterilmiştir. Şekil 8.11’den görüldüğü gibi PE/1GNP kompozit kaplama hariç diğer tüm kompozit kaplamaların sürtünme katsayılarının değişimi katkısız polimere göre daha düşük ve daha az salınımlı şekilde ortaya çıkmıştır. PE’nin sürtünme davranışının oldukça kararsız olduğu, kayma mesafesinin artmasıyla daha yüksek bir seviyeye yükselmesinden anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, kayma mesafesi ile temas alanının artması ve PE’nin yüzeyinin sürtünme ısısı ile yumuşaması, dolayısıyla sürtünme katsayısının artmasına neden olmasıdır (Dangsheng, 2005: 178). PE’nin ortalama sürtünme katsayısı 0,197 iken, PE/0.7GNP, PE/1GNP, PE/2GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamaların ortalama sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,190, 0,218, 0,172 ve 0,163 olduğu tespit edilmiştir. PE’nin tespit edilen bu sürtünme katsayısı değeri literatürle uyumludur (Kanagaraj vd., 2010: 314). Ancak PE/0.7GNP, PE/2GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamalarda gözlenen düşük sürtünme katsayısı değerleri, daha önce PE/GNP kompozit malzemeler için yapılan Aliyu vd.’nin (2019) çalışmalarında elde edilememiştir. PE’nin sürtünme katsayısı 0,15 olarak tespit edilmişken, GNP’nin matrise ilavesiyle sürtünme katsayısı 0,24’e yükselmiştir. Bu artışı GNP takviyesinin polimer zincirlerinin birbiri üzerinden kaymasını engellemesine atfetmişlerdir. Bu çalışmada ağ. %0,7, 2,0 ve 3,0 GNP ilavelerinin polimer zincirlerinin hem birbiri üzerinden hem de GNP-polimer etkileşimine bağlı olarak GNP’nin ek bir yağlayıcı etki göstermesinden dolayı sürtünme katsayısı azalmıştır. Ancak PE/1GNP kompozit kaplama katkısız polimerden daha yüksek sürtünme katsayısı değeri vermiştir. Huang vd.’nin (2016) GO ile ürettikleri PE kompozitlerinin tribolojik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, kompozitin buruşuk ve kaba yüzey görüntüsünün mekanik özellikleri etkileyebileceğinden dolayı yüksek sürtünme katsayısı değerleri bulduklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da, muhtemelen ağ. %1,0 GNP içeriği için aynı sonuç ortaya çıkmıştır. Çünkü PE/1GNP kompozit kaplamanın Şekil 8.5’te verilen FE-SEM yüzey görüntüsü PE’nin yüzey görüntüsüne nazaran oldukça kaba bir yüzey görüntüsü sergilemişti.



Şekil 8.11. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.6'da verilmiştir. Tablo 8.6'da görüldüğü gibi, kompozit kaplamaların aşınma hacimlerinin ağ. %2,0 GNP içeriğine kadar katkısız polimerden fazla olduğu belirlenmiştir. Aşınma hızı değerleri de aşınma hacimleri ile uyumlu sonuçlar göstermiştir. Aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerinin her ikisine birlikte bakıldığında, ağ. %3,0 GNP içeren kompozit kaplamanın PE'nin aşınma direncini geliştiren en iyi dolgu miktarı olduğu belirlenmiştir. Daha önceki araştırmalarda üretilen PE kompozit örneklerinin aşınma hızlarında gözlenen azalmanın; grafenin yağlayıcı özelliklerine (Pang vd., 2018: 278), GNP'nin yüksek en-boy oranına ve geniş yüzey alanına (Aliyu vd., 2019: 1306) atfetmişlerdir. Bu çalışmada ağ. %3,0 GNP ilavesinde, grafenin mükemmel özellikleri ile sağlanan etkili bir yük aktarımı ile en yüksek mikrosertlik değerinin tespit edilmiş olması (Tablo 8.5), FTIR analiz sonuçlarında polimer-dolgu etkileşiminin en yüksek ağ. %2,0 ve 3,0 GNP ilavesinde elde edilmiş olması (Şekil 8.7) ve en düşük sürtünme katsayısı değerinin de ağ. %3,0 GNP içeriğinde gözlenmiş olması aşınma direncindeki iyileşmeyi destekleyen diğer sonuçlardır.

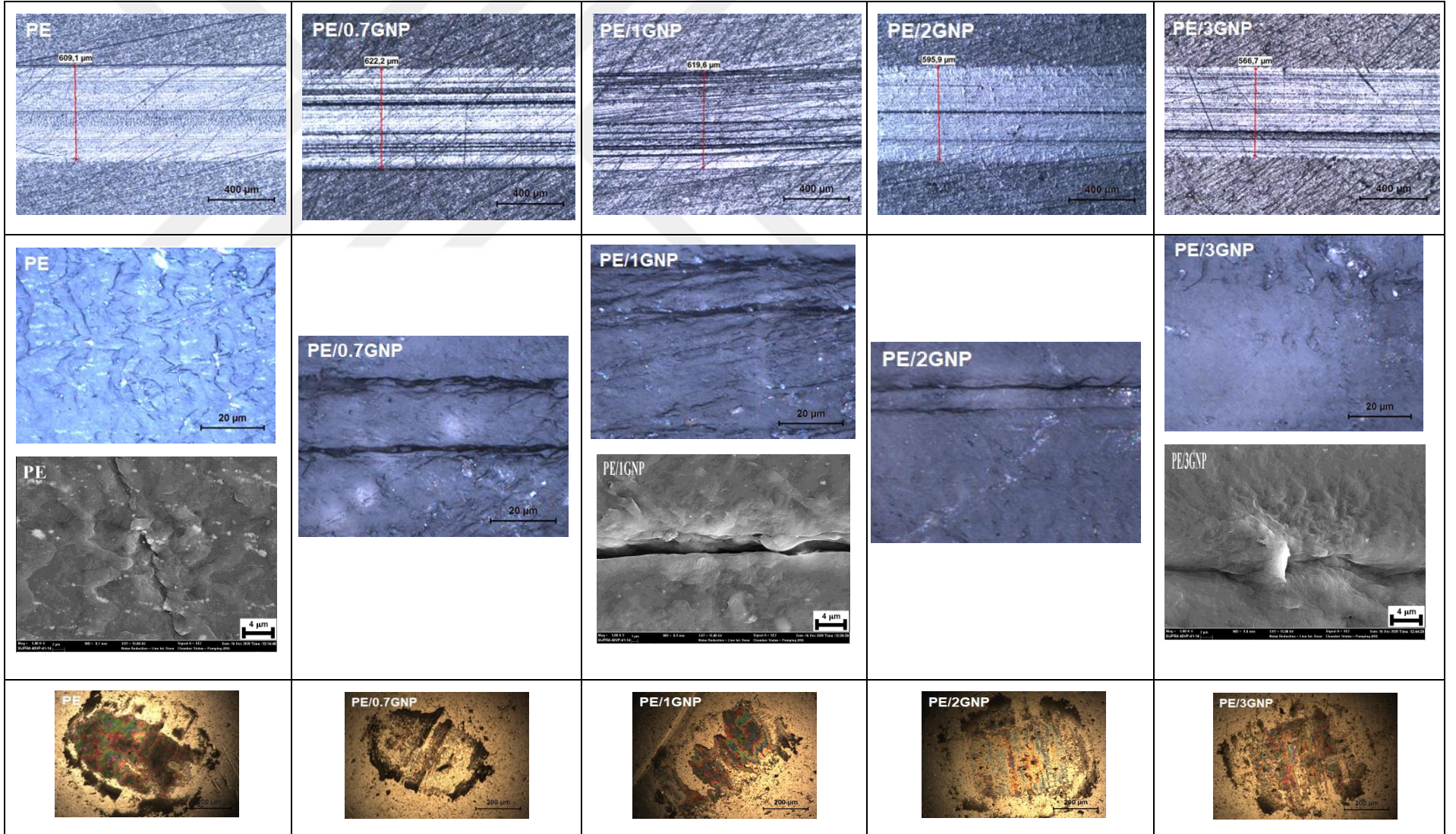
Tablo 8.6. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)
PE	0.02378	8.10 ⁻⁵
PE/0.7GNP	0.03101	11.10 ⁻⁵
PE/1GNP	0.02592	9.10 ⁻⁵
PE/2GNP	0.02323	8.10 ⁻⁵
PE/3GNP	0,02073	7.10 ⁻⁵

PE, PE/GNP kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.12’de verilmiştir. Şekil 8.12’den PE ve GNP içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında PE/0.7GNP (622,2 µm) ve PE/1GNP (619,6 µm) kompozit kaplamaların PE’nin (609,1 µm) aşınma izi genişliğinden daha büyük oldukları tespit edilmiştir. Ancak PE/2GNP kompozit kaplamada aşınma izi (595,9 µm) küçülmeye başlamış ve PE/3GNP kompozit kaplamada ise en küçük aşınma izi genişliğine (566,7 µm) ulaşılmıştır. Bu sonuçların Tablo 8.6’da verilen kaplamaların aşınma hacmi sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. PE’nin aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde, yorulma aşınmasının tipik göstergesi olan kayma yönüne dik, derin oluklu, dalgalı bir yapı dikkat çekmektedir. PE’nin kuru aşınma koşullarında aşınmış yüzeyinde birçok mikroskobik dalgalanma olduğu ve bu görüntünün polimer matrisin sürtünme sırasında oluşan ısı ile yumuşamasından kaynaklandığına atfedilmiştir (Dangsheng, 2005: 178). Ayrıca görüntülerde derin olukların diplerinde mikro çatlakların varlığı da gözlemlenmiştir. Katkısız polimerin aşınmış yüzey görüntüleri ve karşı malzemenin OM görüntüsü incelendiğinde topun hem merkezinde hem de etrafına dağılmış halde bulunan oldukça fazla miktarda aşınma parçaları ile yorulma aşınmasının katkısız polimerde baskın aşınma mekanizması olduğunu göstermektedir (Pang vd., 2018: 279). PE/0.7GNP ve PE/1GNP kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntülerinden, plastik deformasyonun neden olduğu şiddetli abrazif aşınmanın baskın mekanizma olduğu görülmektedir. Çünkü bu kompozit kaplamalarda kayma yönüne paralel derin oluklar içerdikleri her iki kaplama örneğinde de açıkça görülebilmektedir. Bu kaplamaların karşı malzemelerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde, PE/0.7GNP’ye ait topun çevresinde, PE/1GNP’ye ait topun ise PE’ye benzer şekilde hem merkezinde hem de kenarlarında ve diğer kaplamaların görüntüleri ile karşılaştırıldığında oldukça fazla aşınma parçaları mevcuttur. Bu aşınma artıkları PE/0.7GNP kompozit kaplamalarda derin olukların

içinde kalırken, PE/1GNP’de daha az derin görünen aşınma izlerinin içine gömülmeyip, bu aşınma kalıntılarının ikinci bir aşındırıcı görevi üstlendiği düşünüldüğünde, aynı kompozit kaplamanın sürtünme katsayısındaki artışın da sebebi olabileceği muhtemel sonucunu doğurmuştur (Şekil 8.11). PE/2GNP kompozit kaplamanın aşınmış yüzey görüntüsünden, abrazif aşınma izlerinin PE/0.7GNP ve PE/1GNP kaplamaların aşınma izlerine kıyasla azalma gözlenmiştir. PE/3GNP kompozit kaplamanın aşınmış yüzeyinde ise abrazif aşınma ve yorulma aşınma izlerinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. GNP-polimer etkileşiminin en iyi olduğu PE/3GNP kompozit kaplamanın nispeten pürüzsüz aşınma yüzeyi, en yüksek mikrosertlik ve en düşük aşınma hızı sonuçları ile ağı. %3,0 GNP miktarının PE matrisi için en avantajlı sonuçları sunan ilave miktarı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır (Pang vd., 2018: 279).

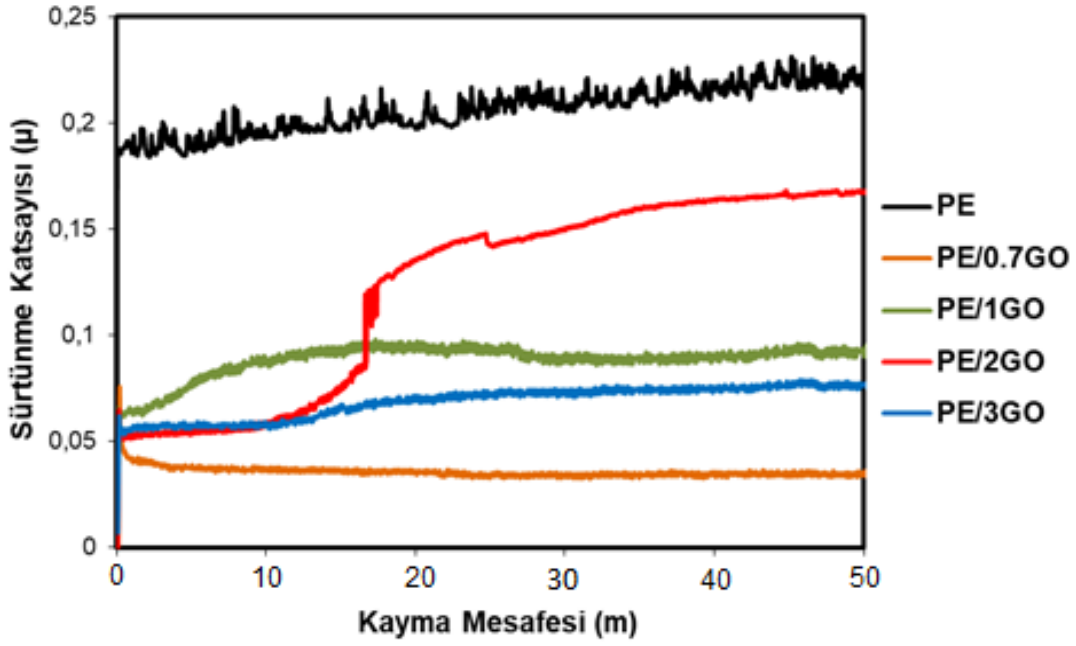




Şekil 8.12. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.5.2. PE/GO Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.13'te gösterilmiştir. Tüm kaplamaların katkısız polimerden daha düşük sürtünme katsayısı değerleri sundukları Şekil 8.13'ten görülmektedir. GO içeren kompozit kaplamalar içerisinde en düşük sürtünme katsayısı değeri en düşük GO içeriğine sahip PE/0.7GO (0,033) kompozit kaplamada görülmüştür. PE/1GO (0,086) ve PE/3GO (0,072) kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri katkısız polimerden (0,068) düşük bulunmuştur. Bu durum matriste homojen dağılan GO dolgusunun yağlayıcı etkisi olduğunu göstermiştir (An vd., 2014: 5). PE/2GO kompozit kaplamanın kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişiminde kararsız bir değişim gözlenmesine rağmen, Şekil 8.5'te verilen kaplama örneklerinin FE-SEM görüntülerinden PE/2GO kaplamanın diğer dolgu türlerinin kullanıldığı kaplamaların yüzeylerine göre daha düz bir görüntü sunmuş olmasından dolayı sürtünme katsayısı değerleri katkısız polimere göre düşük seyretmiştir (Huang vd., 2016: 3). Huang vd. (2016) ve Tai vd. (2012) GO ile ürettikleri PE kompozitlerinin tribolojik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında GO'nun iyi bir katı yağlayıcı olması nedeniyle temas yüzeyleri arasındaki yapışma ve sürtünme kuvvetini azaltabildiğini rapor etmişlerdir. Ancak ürettikleri kompozitlerin aşınma testleri sonucunda katkısız polimerden daha yüksek buldukları sürtünme katsayısı değerlerini Huang vd.'nin (2016) çalışmasında yanal kuvvetin artmasından dolayı GO'nun yağlayıcı özellik göstermediğini ve kompozitin buruşuk ve kaba yüzey görüntüsünün mekanik özellikleri etkileyebilmesine atfetmişlerdir. Tai vd. (2012) ise GO'nun polimer matriste homojen dağılmamasından dolayı sürtünme katsayısının arttığını rapor etmişlerdir.



Şekil 8.13. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.7’de verilmiştir. PE kompozit kaplamaların aşınma hacmi sonuçları incelendiğinde PE/0.7GO ve PE/1GO kompozit kaplamaların katkısız polimere göre düşük, PE/2GO ve PE/3GO kompozit kaplamaların ise daha yüksek aşınma hacmi değerleri verdikleri Tablo 8.7’den görülmektedir. Aynı kaplamaların aşınma hızı değerlerine bakıldığında ise en düşük aşınma hızı değerinin PE/1GO kompozit kaplamanın sahip olduğu belirlenmiştir. Bahrami vd. (2016) grafen varlığının aşınma hızını azalttığını ve bu azalmanın, polimerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kristalliğin artması ve ayrıca sürtünme katsayısının düşmesi gibi faktörlere bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada tüm kaplamalarda sürtünme katsayısı düşmüştür ancak aşınma hızı ağ. %1,0 GO içeren kaplamada azalmıştır. Ayrıca PE/1GO kompozit kaplamanın farklı ağ. % GO içeren kaplamalar arasında en yüksek mikrosertlik değerine sahip olması bu sonucu desteklemektedir.

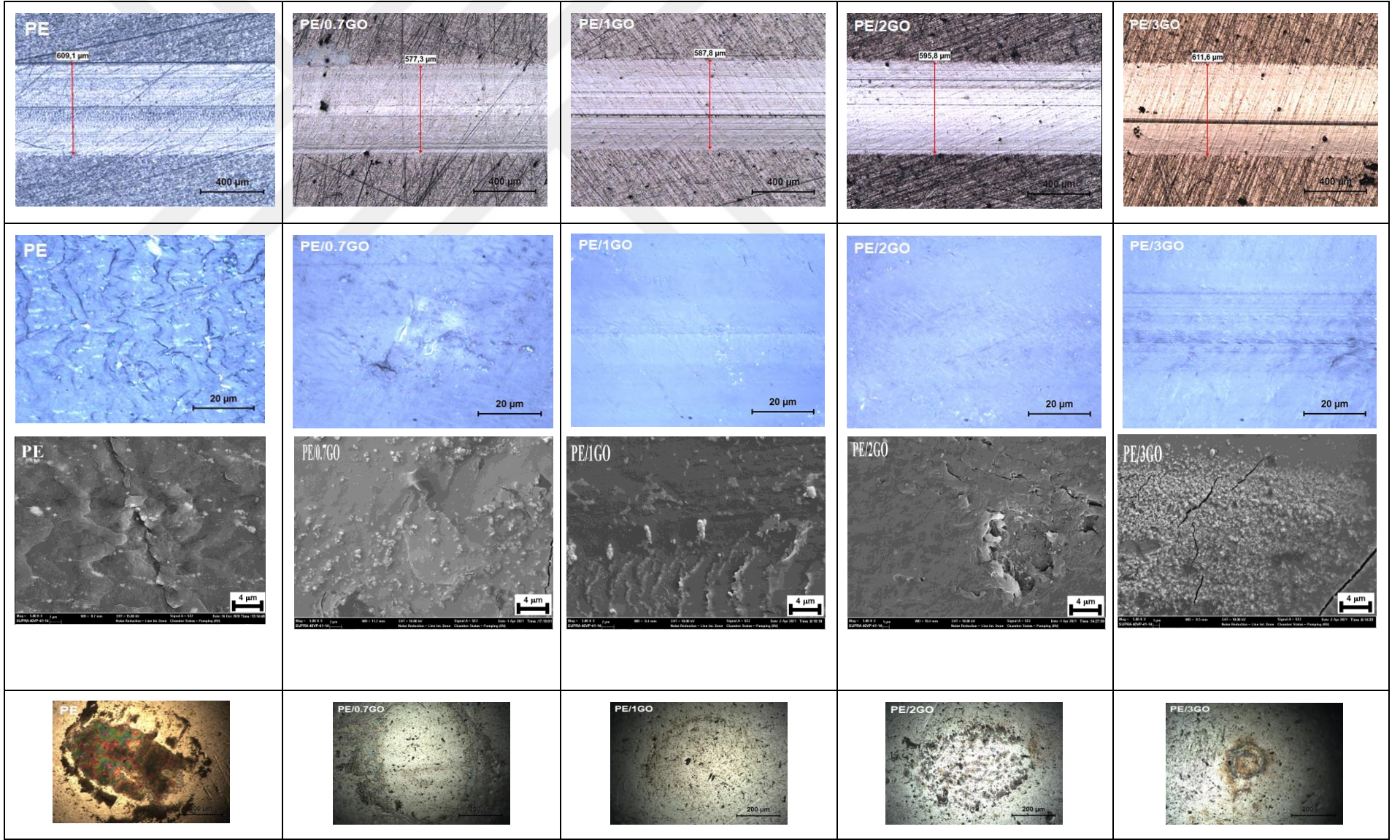
Tablo 8.7. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)
PE	0.02378	8.10 ⁻⁵
PE/0.7GO	0.02275	8.10 ⁻⁵
PE/1GO	0.02111	7.10 ⁻⁵
PE/2GO	0.02462	9.10 ⁻⁵
PE/3GO	0,02484	9.10 ⁻⁵

PE, PE/GO kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.14'te verilmiştir. Şekil 8.14'ten PE ve GO içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında PE/0.7GO (577,3 µm), PE/1GO (587,8 µm) ve PE/2GO (595,8 µm) kaplamaların aşınma izi genişlikleri, katkısız polimerin (609.1 µm) aşınma izi değerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ancak PE/3GNP kompozit kaplamasının ise en büyük aşınma izi genişliğine (611,6 µm) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların Tablo 8.7'de verilen kaplamaların aşınma hacmi sonuçlarını büyük ölçüde karşılamaktadır. PE'nin baskın aşınma mekanizmasının yorulma ve adhezif aşınma olduğu GNP ilaveli kaplamaların aşınmış yüzey görüntüleri incelenirken açıklanmıştı (Şekil 8.12). GO içerikli kaplamaların net olmayan OM görüntülerini yorumlamak zor olduğundan tüm kaplamaların FE-SEM görüntüleri alınmıştır. PE/0.7GO kompozit kaplamasının FE-SEM görüntüsünde adhezif ve yorulma aşınmasını gösteren çatlakların yüzeyde varlığı açıkça görülmektedir. Bu kaplamasının aşınmış yüzey görüntüsü PE ile benzerlik göstermese bile her ikisinin aşınma hızı değerleri aynı sonucu vermiştir. PE/0.7GO kaplamasının aşınma hacminde çok büyük miktarda olmayan azalma ve karşı malzemenin kenarlarında bulunan çok az aşınma ürünleri PE matrisinde homojen olarak dağılan GO dolgusunun polimerle etkileşimine atfedilmiştir (An vd., 2014: 7; Othman vd., 2019: 95). PE/2GO ve PE/3GO kompozit kaplamaların yorulma aşınması izlerini taşıyan çatlaklar ve özellikle PE/2GO kaplamasının yüzeyinde meydana gelmiş delaminasyon aşınması izi, aşınma hacmi ve aşınma hızındaki artışı desteklemektedir. PE/2GO kompozit kaplamasının kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimindeki kararsız değişim yani yaklaşık 18 m civarında görülen ani artış, aşınma sırasında yüzeyinde ani bir değişimin izi olarak kendini göstermiştir (Şekil 8.13). Bu iki kompozit kaplamasının karşı malzemeleri üzerinde diğer kaplamalara nazaran daha fazla aşınma ürününün mevcudiyeti Şekil 8.14'ten görülmektedir. En düşük aşınma hızı değeri sunan PE/1GO kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntüsünde

adhezif aşınma izleri mevcutken, yorulma aşınması izlerine rastlanmamıştır. Ayrıca karşı malzeme yüzeyi de aşınma ürünlerinden oldukça noksan görünmektedir. Sonuç olarak ağ. %1,0 GO ilavesinin aşınma direncini geliştiren maksimum miktar olduğu anlaşılmıştır. Li vd. (2019) tarafından GO'nun iki boyutlu yapısı sayesinde, malzemenin maruz kaldığı yüklerin daha geniş alana aktarılmasına neden olarak daha büyük kuvvetleri taşıyabilecek duruma getirebileceği rapor edilmiştir.

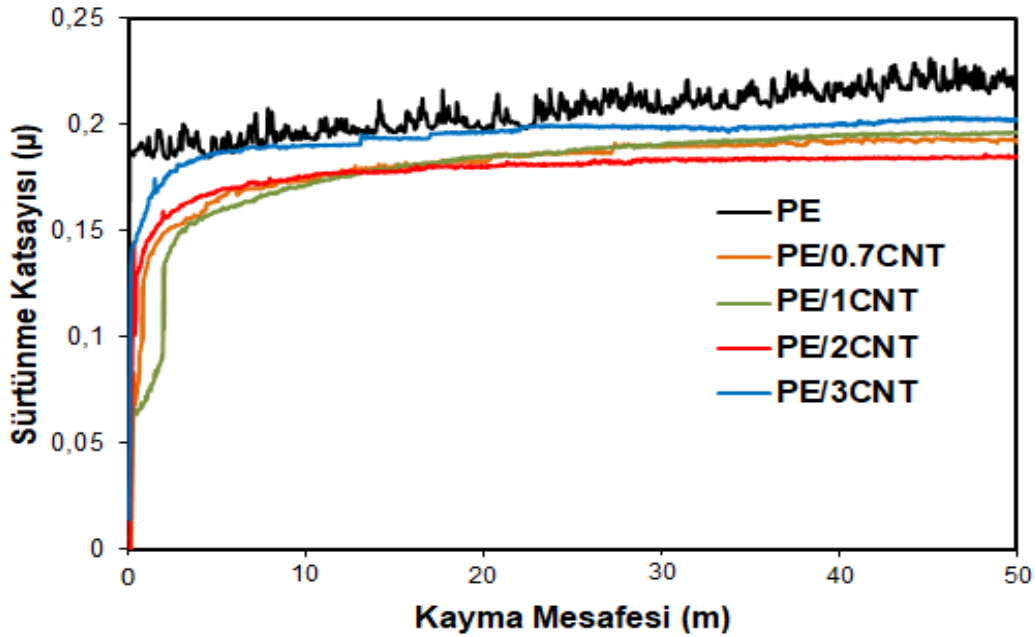




Şekil 8.14. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.5.3. PE/CNT Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.15'te gösterilmiştir. Tüm kaplamaların katkısız polimerden daha düşük ve birbirlerine çok yakın sürtünme katsayısı değerleri verdikleri Şekil 8.15'ten görülmektedir. CNT içeren kompozit kaplamalar içerisinde en düşük sürtünme katsayısı değeri PE/2CNT (0,182) kaplamada görülmesine rağmen, PE/0.7CNT (0,186) ve PE/1CNT (0,188) kompozit kaplamaların da sürtünme katsayıları birbirlerine çok yakındır. En yüksek sürtünme katsayısı değeri ağ. %3,0 CNT içeren PE/3CNT (0,194) kaplamada katkısız polimerin sürtünme katsayısı değeri ile (0,197) neredeyse aynı sonucu vermiştir. CNT ilavesiyle sürtünme katsayısındaki bu azalma, CNT'lerin aşınma sırasında yuvarlanma hareketini sağlayan pürüzsüz silindirik yüzeyleri sayesinde katı yağlayıcı görevi üstlenmelerine atfedilmiştir (Kumar vd., 2015: 70). GNP ve GO kaplamaların sürtünme katsayıları ile CNT içeren kaplamaların sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında, nano boyutta olan CNT ve GNP ilaveleri ile katkısız polimere yakın değerler elde edilirken, GO ile yapılan kaplamalarda çok daha küçük sürtünme katsayısı değerleri verdikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak GO'nun her iki nano katkıya nazaran yağlayıcı etkisinin daha güçlü olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 8.15. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.8’de verilmiştir. PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacmi sonuçları incelendiğinde, tüm kaplamaların aşınma hacmi sonuçlarının katkısız polimerden yüksek olduğu, özellikle PE/3CNT kompozit kaplamanın aşınma hacmi değerleri bu çalışmada üretilen tüm kompozit ve hibrit kompozit kaplamalar arasında en yüksek değere ulaşmıştır. Aynı kaplamaların aşınma hızı değerlerine bakıldığında aşınma hacmi sonuçlarıyla benzerlik gösterdiği yani PE/0.7CNT, PE/1CNT ve PE/2CNT kompozit kaplamaların birbirine yakın, PE/3CNT kaplamanın ise bu çalışmada karşılaşılan en yüksek aşınma hızı değerine sahip olduğu Tablo 8.8’den görülmektedir. Bu çalışmada üretilen tüm kompozit ve hibrit kompozit kaplamalar arasında katkısız polimere göre en yüksek mikrosertlik değeri veren PE/0.7CNT kaplamanın en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerini vermesi beklenmekteydi ancak katkısız polimerden bile daha yüksek aşınma hızı değeri verdiği tespit edilmiştir. PE/1CNT kaplamada bir miktar PE/0.7CNT kaplamaya göre aşınma hacmi azalmış ancak daha sonra CNT miktarı arttıkça artmaya devam etmiştir. Kanagaraj vd. (2010) CNT ilaveli polimer kompozitlerin aşınma hacminde görülen azalmayı polimer-CNT ara yüzey mukavemetine bağlı olarak yük aktarımının sağlanmasına atfetmişlerdir. Kumar vd. (2019) ise CNT ilavesinin, yapının kristalliğini arttırarak tribolojik performansta önemli bir rol oynayacağı rapor edilmiştir. Kristal fazın uygulanan yükü dağıtarak iyi bir sönümleme sağlayacağı bu sebeple artan kristalliğin enerji yayma mekanizmasını kolaylaştırıp, aşınma hızını azalttığı sonucunu ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışmada aşınma hızının artışının, CNT ile polimer arasında etkileşimin sağlanamadığına atfetmenin doğru olmadığı düşünülmektedir. Çünkü CNT içeren kaplamaların FTIR analiz sonuçları etkileşimlerin varlığını (Şekil 8.9) kanıtlamaktaydı. Ancak kaplamaların kristalliği hakkında bilgi sahibi olmak için incelenen FE-SEM yüzey görüntüleri, dağlanmamış ve dağlanmış OM yüzey görüntüleri diğer kaplamalara nazaran en az kristal yapıya sahip olan kaplamanın CNT içeren kaplama olduğunu göstermişti (Şekil 8.5 ve Şekil 8.6). Bu yüzden aşınma hızındaki artışın sebebi CNT’nin yapının kristalliğini artıracak kadar etki etmediğini göstermektedir.

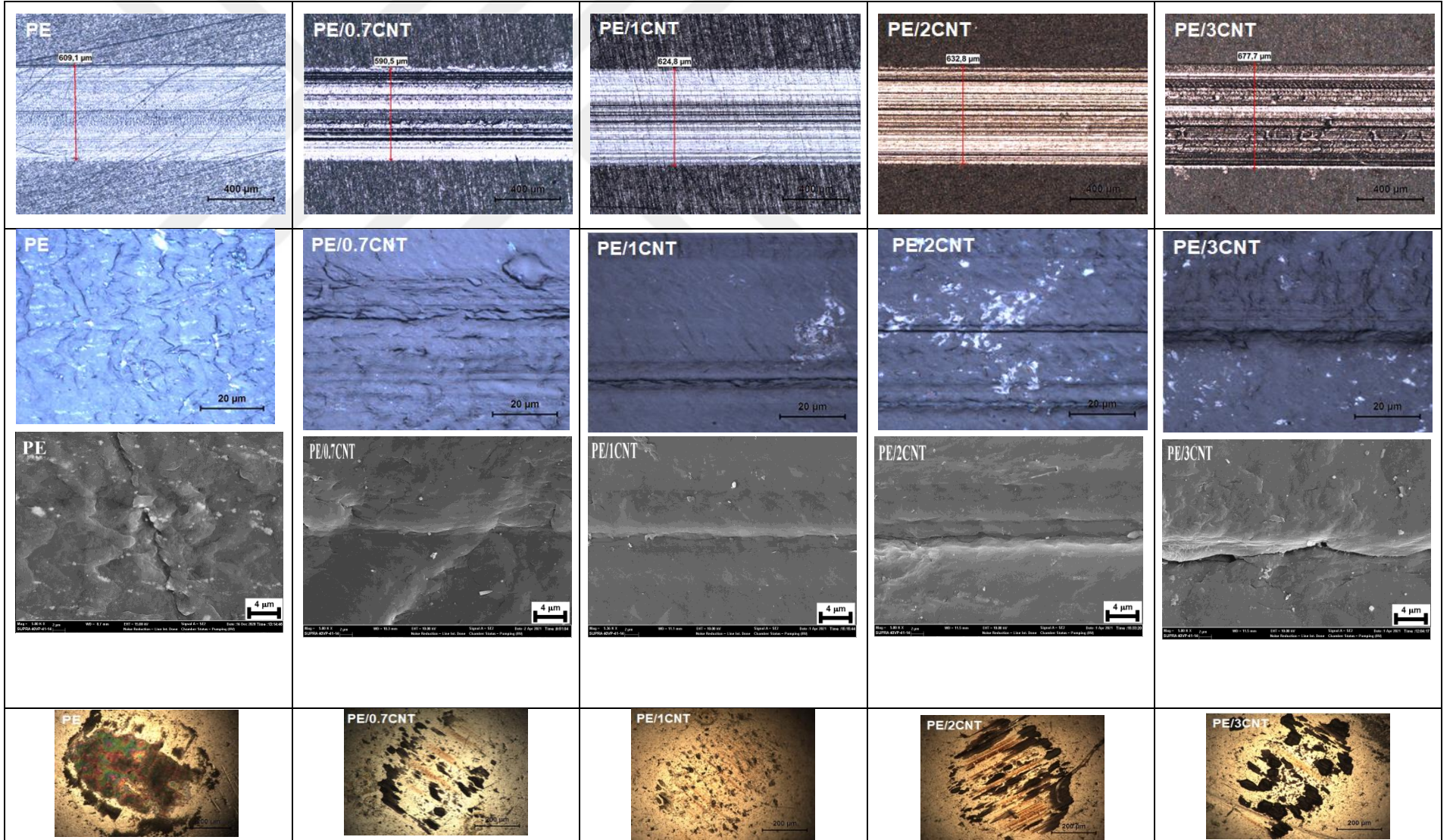
Tablo 8.8. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma hızı (mm ³ /N.m)
PE	0.02378	8.10 ⁻⁵
PE/0.7CNT	0.02690	9.10 ⁻⁵
PE/1CNT	0.02611	9.10 ⁻⁵
PE/2CNT	0.02893	10.10 ⁻⁵
PE/3CNT	0,04044	14.10 ⁻⁵

PE, PE/CNT kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.16'da verilmiştir. Şekil 8.16'dan PE ve CNT içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında kaplamalar içerisinde en az aşınma hacmine sahip olan PE/0.7CNT kaplamanın aşınma izi genişliği (590.5 µm), PE'nin aşınma izi genişliğinden (609.1 µm) daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Diğer kaplamaların (PE/1CNT (624.8 µm), PE/2CNT (632.8 µm) ve PE/3CNT (677.7 µm)) aşınma iz genişlikleri ise CNT miktarı arttıkça tıpkı aşınma hacimleri ve aşınma hızlarındaki artış gibi giderek artmıştır. Tüm kompozit kaplamaların aşınmış yüzeylerinin OM ve FE-SEM görüntülerinden, kayma yönüne paralel oluklar içeren abrazyif aşınma izlerinin baskın olduğu görülmektedir. Tıpkı sürtünme katsayısı sonuçlarında olduğu gibi CNT içeren kaplamaların aşınmış yüzey görüntüleri GNP içeren kaplamaların yüzey görüntülerine benzemektedir ve aşınma mekanizmaları abrazyif aşınma olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar iki nano boyuta sahip dolgu malzemelerinden üretilen kompozit kaplamaların benzer tribolojik davranış sergilediklerinin bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır. Kumar vd. (2015) tarafından CNT'lerin sürekli yağlama etkisi sayesinde daha pürüzsüz bir aşınmış yüzeye neden oldukları rapor edilmiştir. Bu çalışmada da literatüre benzer olarak hem GNP hem de CNT içeren kaplamaların aşınmış yüzey görüntüleri, GO içeren kaplamaların aşınmış yüzeylerinden daha pürüzsüz görünmektedir. Ancak GO içeren kaplamaların hem sürtünme katsayıları hem de aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerine bakıldığında CNT ve GNP içeren kaplamalardan çok daha düşük değerler sergiledikleri tespit edilmiştir. CNT içeren kaplamaların karşı malzemelerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde ise, PE/0.7CNT'ye ait topun çevresinde, PE/1CNT kaplamaya ait topun ise hem çevresinde hem de merkezinde çok az aşınma kalıntıları görülmektedir. PE/2CNT ve PE/3CNT kaplamalara ait topların ise CNT miktarı arttıkça özellikle topun çevresine yayılan aşınma kalıntılarının arttığı görülmektedir. Meng vd. (2009) PA6/CNT kompozitlerin aşınma testi sonucunda karşı malzeme olarak

kullanılan paslanmaz çeliğin üzerinde gözlenen ve CNT'nin yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanan, kompozit ile karşı malzeme yüzeyinin doğrudan temasını engelleyen, belirgin ve oldukça dirençli bir transfer tabakası oluşturduğu rapor edilmiştir. Ayrıca kuru sürtünme işlemi sırasında meydana gelen büyük sürtünme ısısının polimer kompozitlerin kayma yüzeyini yumuşatarak karşı yüzeyde transfer tabakasının oluşumuna yol açmaktadır. Ve bu transfer tabakasının bir kısmı, belirli bir yükte sürekli devam eden aşınma işleminin ciddi abrazif aşınmaya neden olduğu rapor edilmiştir (Min vd., 2014: 136). Bu yüzden mevcut çalışmada GNP ve CNT'nin benzer sürtünme katsayısı, aşınma hacmi ve aşınmış yüzey görüntüleri sonuçlarından sonra karşı malzeme görüntülerinin de benzerliğinin sebebinin ara yüzeyde oluşan transfer tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

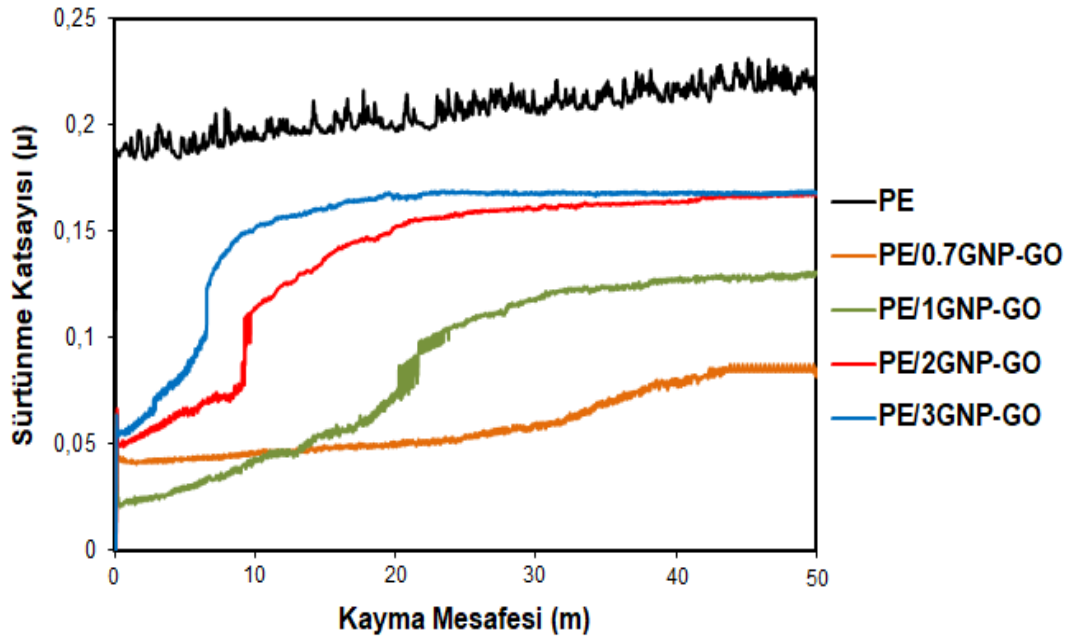




Şekil 8.16. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.5.4. PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.17’de gösterilmiştir. Şekil 8.17’den görüldüğü gibi tüm hibrit kompozit kaplamaların sürtünme katsayıları katkısız polimere göre daha düşük ancak farklı boyutlara sahip iki dolgu maddesinin karışımını içerdiği için PE ve kompozit kaplamalara nazaran kararsız bir değişimin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ancak bu kararsız değişim ilave miktarının artışı ile uyumlu sonuçlar vermiştir. PE/0.7GNP-GO, hibrit kompozit kaplama en düşük ve en kararlı sürtünme katsayısı değişimini gösteren örnek olmuştur. Yaklaşık 33 m sonra ani bir artışla değişim gözlenmiştir. Ancak diğer hibrit kompozitlerde dolgu miktarının artışı ile hem sürtünme katsayısı artmış hem de giderek daha düşük mesafelerde ani değişimlerin yaşandığı Şekil 8.17’den açıkça gözlenmiştir. Bu sonuçlar hibrit kompozit kaplamada en düşük miktarda ilave edilen dolgu içeriğinin sinerjik etkisinin daha güçlü olduğu anlaşılmıştır. GNP ve GO’nun tek tek veya birlikte kullanıldığı kompozit ve hibrit kompozit kaplamalarda her ikisinin de yağlayıcı özellik gösterdikleri belirlenmiştir (Liu vd., 2014: 217).



Şekil 8.17. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

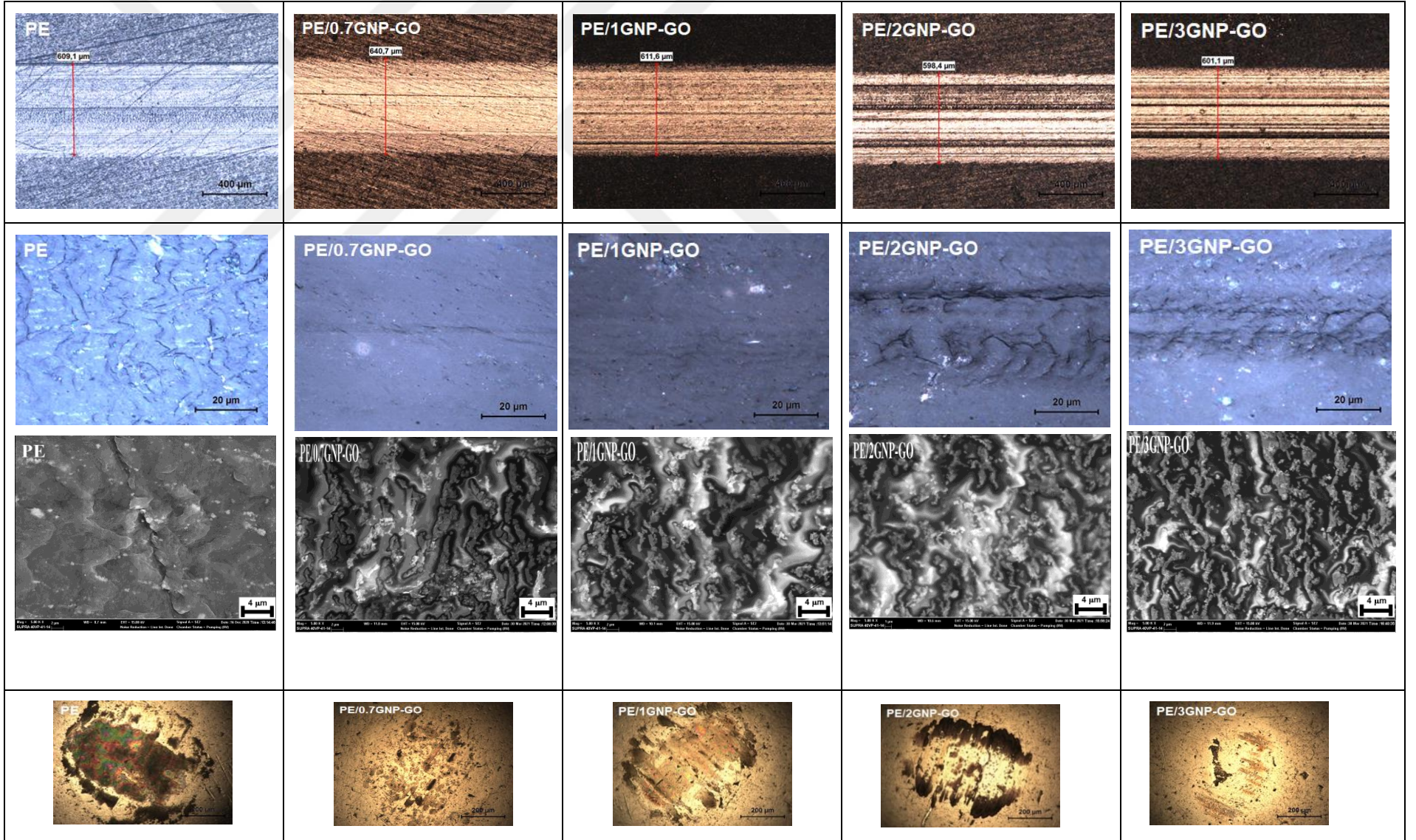
PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.9’da verilmiştir. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma hacmi sonuçları incelendiğinde tüm hibrit kompozit kaplamaların katkısız polimere göre yüksek aşınma hacmi değerleri verdikleri Tablo 8.9’dan görülmektedir. Aynı kaplamaların aşınma hızı değerlerine bakıldığında ise katkısız polimerle aynı, en düşük aşınma hızı değerine PE/1GNP-GO hibrit kompozit kaplamanın sahip olduğu belirlenmiştir. Hibrit kompozitlerin aşınma hacmi ve aşınma hızı değerleri yalnız GO ve GNP’nin kullanıldığı kompozit kaplamalar ile karşılaştırıldığında, tüm GO içeren kaplamaların değerlerinden yüksek, ağ. %0,7 ve %1,0 GNP içeren kaplamalardan düşük ancak ağ. %2,0 ve 3,0 GNP içeren kaplamalara nazaran yüksek değerler sergilemişlerdir. Bu sonuçlara göre aşınma özellikleri üzerinde hem GO hem de GNP’nin sinerjik etkisinin var olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Tablo 8.9. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma hızı (mm ³ / N.m)
PE	0.02378	8.10 ⁻⁵
PE/0.7GNP-GO	0.02796	10.10 ⁻⁵
PE/1GNP-GO	0.02423	8.10 ⁻⁵
PE/2GNP-GO	0.02600	9.10 ⁻⁵
PE/3GNP-GO	0,02740	10.10 ⁻⁵

PE, PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.18’de verilmiştir. Şekil 8.18’den PE ve GNP-GO içeren hibrit kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında PE/0.7GNP-GO (640,7 µm) hibrit kompozit kaplamanın aşınma izi katkısız polimerin (609.1 µm) aşınma izi değerinden daha büyük, PE/1GNP-GO’nun (611,6 µm) ise yakın aşınma hacmi değeri gibi yakın aşınma izi genişliği değerine sahip olmuştur. PE/2GNP-GO (598,4 µm) ve PE/3GNP-GO (601,1 µm) hibrit kompozit kaplamalar ise katkısız polimerden daha küçük aşınma izi genişlik değerleri göstermişlerdir. PE/0.7GNP-GO ve PE/1GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların OM görüntülerinde hafif abrazyif ve adhezif aşınma izleri mevcutken, PE/2GNP-GO ve PE/3GNP-GO kaplamaların görüntülerinde ise daha şiddetli abrazyif ve adhezif aşınma izleri açıkça görülmektedir. Karşı malzeme

görüntülerinde ise şiddetli aşınmanın gözlemlendiği PE/2GNP-GO kaplamanın karşı çelik topun etrafına yayılmış aşınma parçalarının varlığı açıkça görülmektedir. Kaplamaların OM görüntülerinde görülen izlerin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde ise ne GNP ne de GO içeren kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntülerine benzemeyen, oldukça buruşuk görüntüler dikkat çekmektedir. Ayrıca dolgu miktarı arttıkça bu buruşuk yapının daha da sıklaştığı görülmektedir. Buruşuk görüntü literatüre göre GO varlığının bir göstergesi olarak tanımlanmakta ve buruşuk pürüzlü yüzeylerin hidroksil, karboksil ve epoksi grupları içeren GO'nun polimerle mekanik kenetlenme mekanizmasıyla etkileşimlerinin bir kanıtı olarak bildirilmektedir (Shen vd., 2014: 123). Yalnızca GO'nun kullanıldığı kompozit kaplamalarda ağ. %1,0 GO içeriği ve yalnızca GNP'nin ilave edildiği kompozit kaplamalarda ise ağ. %3,0 GNP katkısı polimerin aşınma direncini yükselten maksimum miktarlar olduğu tespit edilmişti. Aynı zamanda bu dolgu miktarları en yüksek mikrosertlik sonuçları veren değerler olduğu belirlenmişti. Ancak GNP ve GO'nun bir arada kullanıldığı hibrit kompozitlerin mikrosertlik değerleri katkısız polimerden daha düşük olması aşınma özelliklerine de yansıyor, tüm hibrit kompozit kaplamaların polimerin aşınma direncini iyileştirmediği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden üretilen hibrit kaplamalarda dolgu-matris arasındaki etkileşimin, GNP ve GO'nun tek başlarına kullanıldıkları kaplamalarda gerçekleşen dolgu-polimer etkileşiminden daha zayıf olduğu görülmektedir. Hibrit kompozit kaplamaların XRD analizlerinde (Şekil 8.4) de aşınma testleri sonuçlarına benzer şekilde her iki dolgunun bir arada kullanılması kristal düzlemlerin kristal boyut değerlerini oldukça düşürmüş ve bu sonuç her iki dolgu malzemesinin matriste bir arada bulunduğu çekirdekleşme etkisini azaltmasına atfedilmişti. FTIR analiz sonuçlarından (Şekil 8.10) ise hibrit kompozit yapısında GNP'nin etkisinin GO'dan daha fazla olduğu tespit edilmişti. FE-SEM yüzey görüntüsü de (Şekil 8.5) GNP katkılı kompozit kaplamaya benzerlik gösterdiği tespit edilmişti. Ancak aşınma sonuçlarında sürtünme katsayısı, aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerine ve aşınmış yüzeylerin OM görüntülerine göre her iki dolgunun sinerjik etki yarattığı belirlenmiştir. Aşınmış yüzeylerin FE-SEM görüntüleri ve karşı malzeme görüntülerine bakıldığında ise GO'nun etkisi de açıkça belirginleşmiştir (Şekil 8.18).

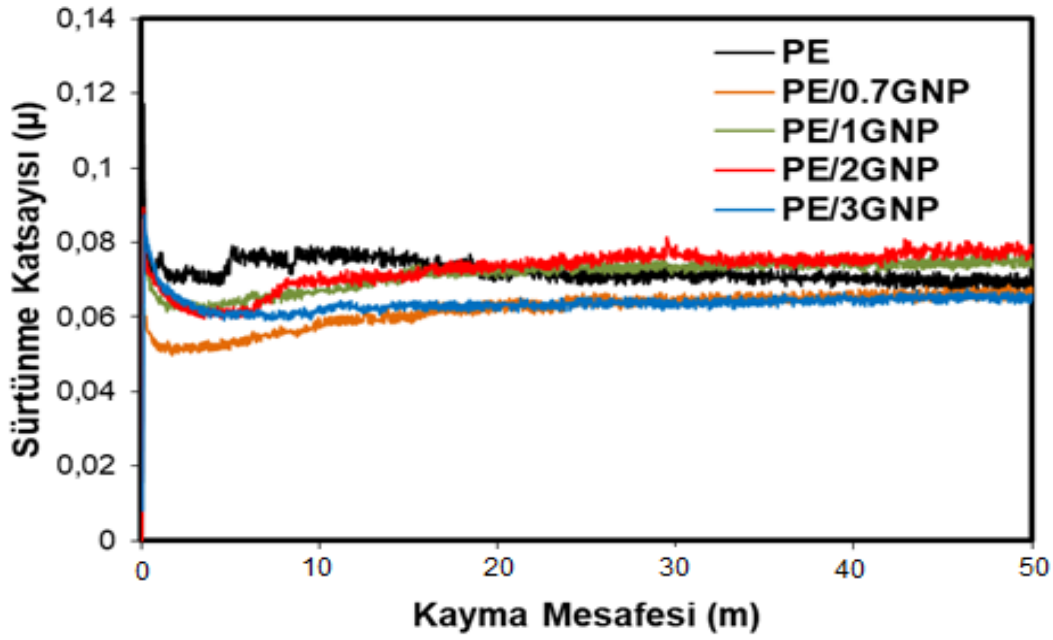


Şekil 8.18. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların kuru ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.6. Hanks Çözeltisi Ortamında Kompozit ve Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

8.6.1. PE/GNP Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.19'da gösterilmiştir. Şekil 8.19'dan görüldüğü gibi başlangıçta (yaklaşık 20 m) tüm kompozit kaplamaların sürtünme katsayıları katkısız polimerden düşük seyrederken, 20 m mesafeden sonra PE/0.7GNP ve PE/1GNP kompozit kaplamaların katkısız polimerden yüksek, PE/2GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamaların ise kayma mesafesinin sonuna kadar düşük seyretmeye devam ettiği belirlenmiştir. PE'nin Hanks çözeltisi ortamında ortalama sürtünme katsayısı 0,068 olarak tespit edilmiştir. PE'nin kuru ortam sürtünme katsayısına (0,197) göre azalan sürtünme katsayısı Hanks çözeltisinin polimer ile karşı malzeme arasında bulunan doğrudan teması engelleyip, sürtünme sırasında oluşan ısıyı azaltarak daha düşük ve kayma mesafesi ile daha kararlı bir değişim göstermesine yardımcı olmuştur (Dangsheng, 2005: 178). PE/0.7GNP, PE/1GNP, PE/2GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamaların ortalama sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,066, 0,070, 0,076 ve 0,063 olduğu tespit edilmiştir. PE'nin tespit edilen bu sürtünme katsayısı değeri deniz suyu ortamında bulunan literatür değeri ile uyumludur (Pang vd., 2018: 279). Hanks çözeltisi ortamında ağ. % en düşük ve en yüksek GNP ilavelerinde düşük sürtünme katsayısı gözlenmesi bu kaplamalarda hem GNP hem de Hanks çözeltisinin yağlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Ağ. %1,0 ve %2,0 GNP katkılı kaplamalarda ise 20 m kayma mesafesinden sonra sürtünme katsayılarının artışı, aşınma sırasında yüzeyde meydana gelen hasarlı bölgenin Hanks sıvısı ile teması sonucunda aşınma hızının artmasıyla ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Kuru ortama göre sıvı ortamın yağlayıcı etkisinin GNP ilaveli kompozit kaplamaların tümünün azalan sürtünme katsayılarından açık bir şekilde anlaşılmıştır. Kuru ortama göre her türlü sıvı ortamında yapılan aşınma testlerinde temas halinde olan yüzeylerin doğrudan temasının engellenmesinden dolayı sürtünme katsayısının keskin bir şekilde azalmasına neden olduğu sıklıkla rapor edilmiştir (Chen vd., 2011: 24). Ayrıca yüzeyler arasında sürtünmeden dolayı oluşan ısının sıvıya transfer olmasıyla birlikte sıvı ortamda yapılan aşınma testlerinde sürtünme katsayısının kuru ortama göre daha kararlı bir değişim gösterdiği daha önce yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir (Dangsheng, 2005: 178).



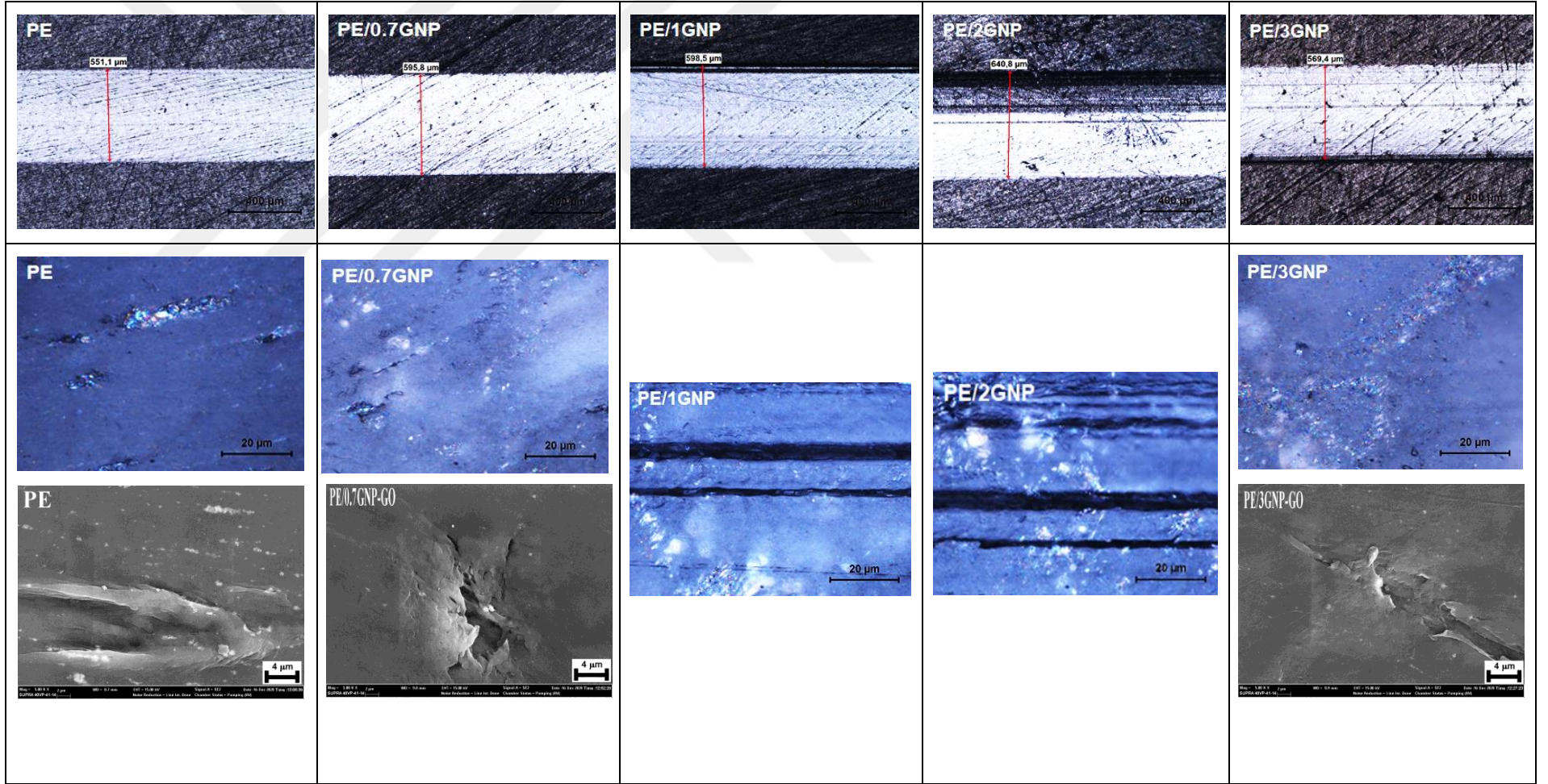
Şekil 8.19. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.10'da verilmiştir. Tablo 8.10'da görüldüğü gibi, kompozit kaplamaların aşınma hacimlerinin ağ. %3,0 GNP içeriğine kadar arttığı, PE/0.7GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamalarda aşınma hızı değerlerinin katkısız polimer ile aynı kaldığı tespit edilmiştir. Kuru ortamda en düşük aşınma hızı değeri sunan kaplamanın, Hanks çözeltisi ortamında da katkısız polimerden daha düşük olmasa dahi aynı sonucu vermiş olması GNP katkısı için ağ. %3,0 ilavesinin kompozit kaplamanın aşınma direncini geliştirmede, her iki ortamda en iyi miktar olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Tablo 8.10. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm^3)	Aşınma hızı ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
PE	0.01883	7.10^{-5}
PE/0.7GNP	0.02104	7.10^{-5}
PE/1GNP	0.02181	8.10^{-5}
PE/2GNP	0.02508	9.10^{-5}
PE/3GNP	0.02023	7.10^{-5}

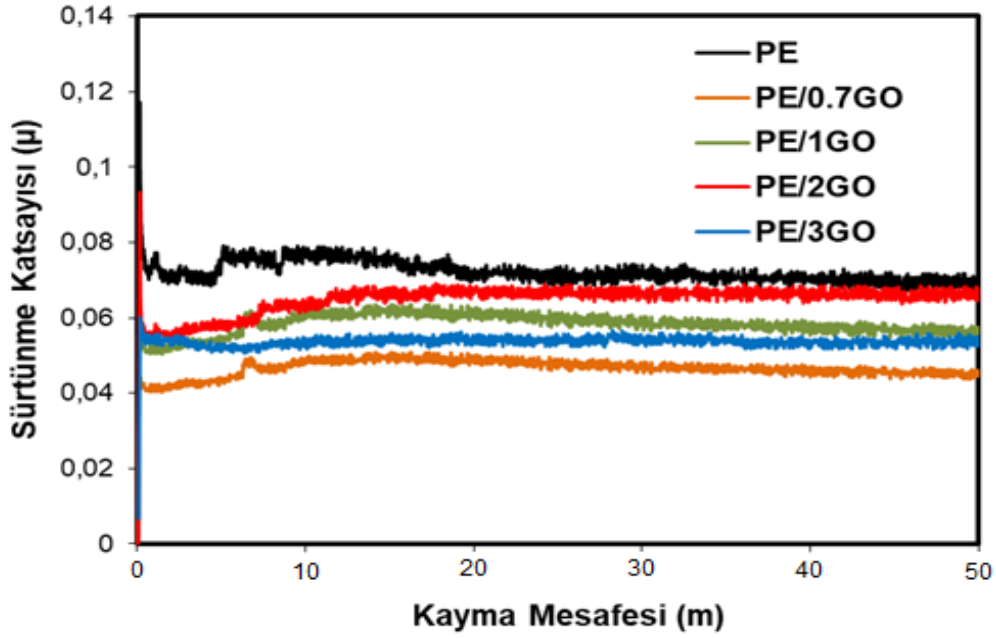
PE, PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.20’de verilmiştir. Şekil 8.20’den PE ve GNP içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında tüm kaplamaların aşınma izi genişlikleri tıpkı aşınma hacmindeki değişim gibi, ağırlık %3,0 GNP ilaveli kaplamaya kadar sürekli artış gösterip (PE/0.7GNP (595,8 µm), PE/1GNP (598,5 µm), PE/2GNP (640,8 µm)), PE/3GNP (569,4 µm) kompozit kaplamada ise PE’nin (551,1 µm) aşınma izi genişliğine yakın bir genişlik değeri göstermiştir. PE’nin aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde, aşınmış yüzeyin genel olarak pürüzsüz ve sadece çizgisel izlerden oluşan bir görüntü sergilediği görülmektedir. Dangsheng’in (2005) çalışmalarında saf su ortamında yapılan aşınma testi sonrasında katkısız PE için benzer bir görüntü elde edilmiştir. Kuru ortamda PE’nin aşınmış yüzey görüntüsünde mevcut yorulma aşınması izlerinin Hanks ortamında yapılan aşınma testinde gözlenmediği, yalnızca adhezif aşınma izinin mevcut olduğu görülmektedir. PE/1GNP ve PE/2GNP kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntüleri kayma yönüne paralel derin oluklar şeklinde, şiddetli abrazyon aşınma izlerini OM görüntüleri göstermektedir. OM görüntülerinde şiddetli aşınma izleri görüldüğü için bu kaplamaların FE-SEM görüntüleri alınmamıştır. PE/0.7GNP ve PE/3GNP kompozit kaplamaların OM ile elde edilmiş aşınmış yüzey görüntülerinde pürüzsüz yüzeyler ortaya çıkmıştır. Bu kaplama örneklerinin aşınma mekanizmasının daha net anlaşılması için FE-SEM görüntüleri alınmış ve PE/0.7GNP kompozit kaplamanın yüzeyinde derin bir çukur, PE/3GNP kompozit kaplamanın yüzeyinde ise bir sıyrık şeklinde adhezif aşınmayı gösteren iz ile diğer kaplamalara nazaran PE/3GNP kaplamanın aşınmaya daha dirençli olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.20. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.6.2. PE/GO Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.21'de gösterilmiştir. Şekil 8.21'den görüldüğü gibi GO içeren kaplamaların tümü kararlı bir sürtünme katsayısı değişimi göstermiştir. Kuru ortamda ağ. %2,0 GO içeren kaplamanın kararsız değişimin Hanks çözeltisi içerisinde düzeldiği görülmektedir. Ayrıca kuru ortamda kaplamaların içerdikleri ağ. % değerlerine göre sürtünme katsayılarında gözlenen değişimin aynı kaldığı ancak kuru ortama göre daha düşük sürtünme katsayısı değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Yani en düşük sürtünme katsayısı değeri yine en düşük GO içeriğine sahip PE/0.7GO (0,047) kompozit kaplamada görülmüştür. PE/1GO (0,059), PE/2GO (0,066) ve PE/3GO (0,053) kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri katkısız polimerden (0,068) düşük bulunmuştur. Hanks çözeltisi ortamında tüm kaplamalarda düşük sürtünme katsayısı gözlenmesi bu kaplamalarda hem GO'nun hem de Hanks çözeltisinin yağlayıcı etkisinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Pang vd.'nin (2018) PE/GO kompozitlerinin sulu (saf su ve deniz suyu) ve kuru ortam aşınma testleri sonucunda kuru ortam koşullarına göre sulu ortamda daha düşük sürtünme katsayıları sergiledikleri belirlenmiştir. Ayrıca deniz suyu ortamında kompozitlerinin sürtünme katsayılarının saf su ortamına göre daha düşük olmaları deniz suyu ortamının saf su ortamına göre daha iyi yağlama performansı sergilediğini göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan Hank çözeltisinin özelliklerinin deniz suyuna daha yakın olmasından dolayı, kullanılan çözeltinin sürtünme katsayısını azaltıcı yağlayıcı etkisi görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan GO'nun diğer dolgulardan farklı en önemli özelliklerinden biri oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olmasıdır. Bu gruplar GO'ya hidrofilik özellik kattığı için sulu ortamda kaplama yüzeyinde kayganlaştırıcı bir film oluşturmak için GO diğer GNP ve CNT dolgularına göre daha uygun bir yapıya sahiptir (Lu vd., 2021: 252). Bu yüzden diğer kaplamalara nazaran en düşük sürtünme katsayısı değerlerinin GO içeren kaplamalarda olacağı beklenmektedir.



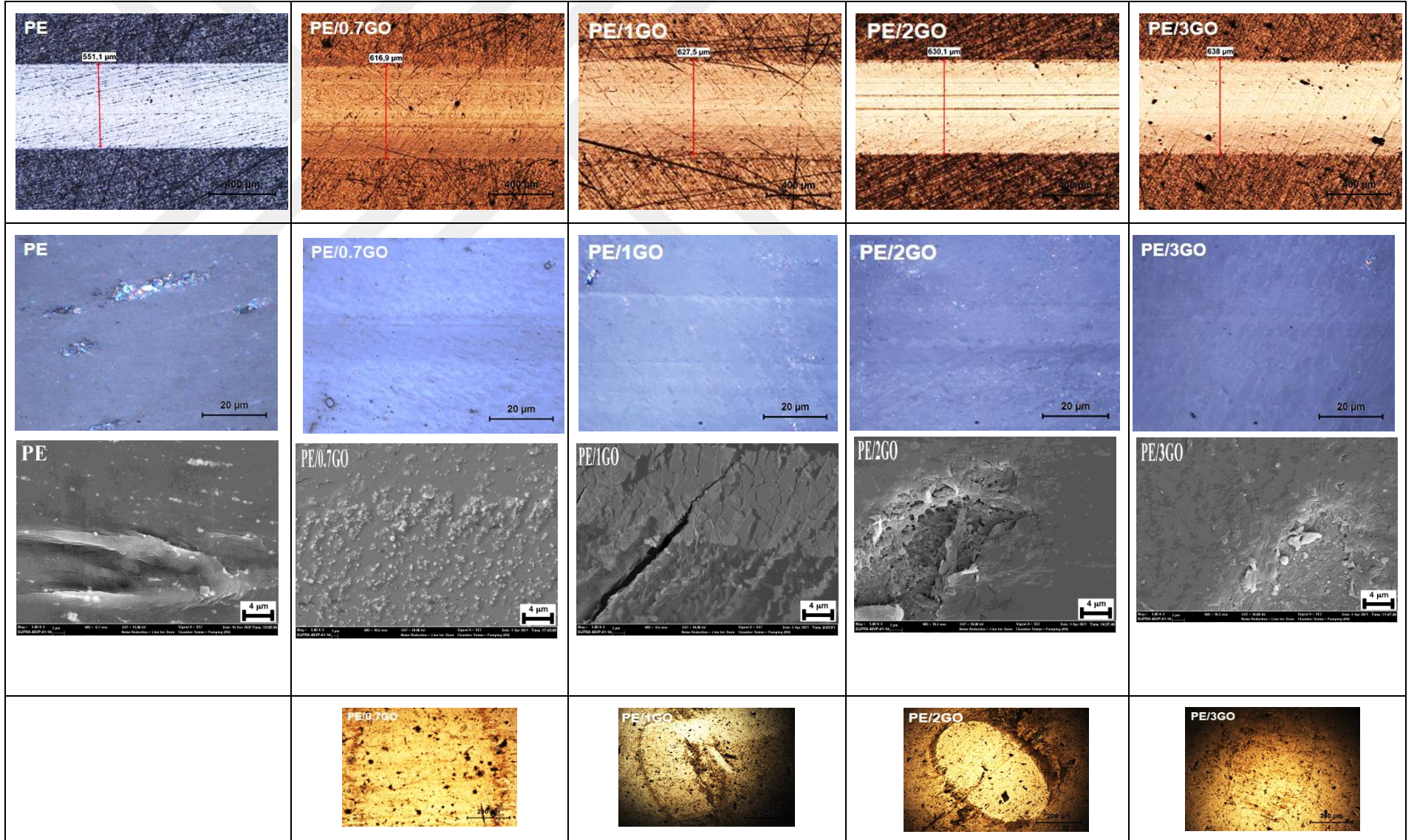
Şekil 8.21. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.11’de verilmiştir. Tablo 8.11’de görüldüğü gibi, kompozit kaplamaların aşınma hacimleri GO ilavesinin artan miktarıyla artmıştır. En düşük sürtünme katsayısı değeri veren PE/0.7GO kaplama en düşük aşınma hacmi ve katkısız polimerle aynı aşınma hızı değeri vermiştir. PE/1GO ve PE/2GO kompozit kaplamalarda aşınma hacmi değerlerinin yakın ve aşınma hızı değerlerinin ise aynı olduğu, PE/3GO kompozit kaplamanın ise en yüksek aşınma hacmi ve aşınma hızı değeri verdiği tespit edilmiştir. Kuru ortamda en düşük aşınma hızı değeri sunan PE/1GO kaplamanın Hanks çözeltisi ortamında da katkısız polimerden daha düşük aşınma hızı değerine sahip olması beklenen bir sonuçtur. Ancak PE/1GO kaplama dahil tüm kaplamalar katkısız polimerden daha yüksek aşınma hızı değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sonucun Hanks çözeltisinin yüksek tuz oranından kaynaklanabilecek küçük moleküller veya iyonlu maddelerin ara yüzeye girmeleri ile aşınma hızını arttırabilecekleri düşünülmektedir. Çünkü hidrofilik GO kaplamanın suyu çekip polimerin şişmesine neden olmaktadır. Polimerin şişmesinin aşınma hızını arttırabileceği rapor edilmiştir (Nie vd., 2015: 11). GO’nun dolgu maddesi olarak kullanıldığı benzer bir çalışmada tuzlu su ve saf su ortamlarında yapılan aşınma testleri sonucunda tuzlu su ortamında aşınma hızının katkısız polimerin aşınma hızından daha yüksek bulunduğu rapor edilmiştir (An vd., 2014: 5).

Tablo 8.11. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma hızı (mm ³ /N.m)
PE	0.01883	7.10 ⁻⁵
PE/0.7GO	0.02029	7.10 ⁻⁵
PE/1GO	0.02241	8.10 ⁻⁵
PE/2GO	0.02286	8.10 ⁻⁵
PE/3GO	0,02456	9.10 ⁻⁵

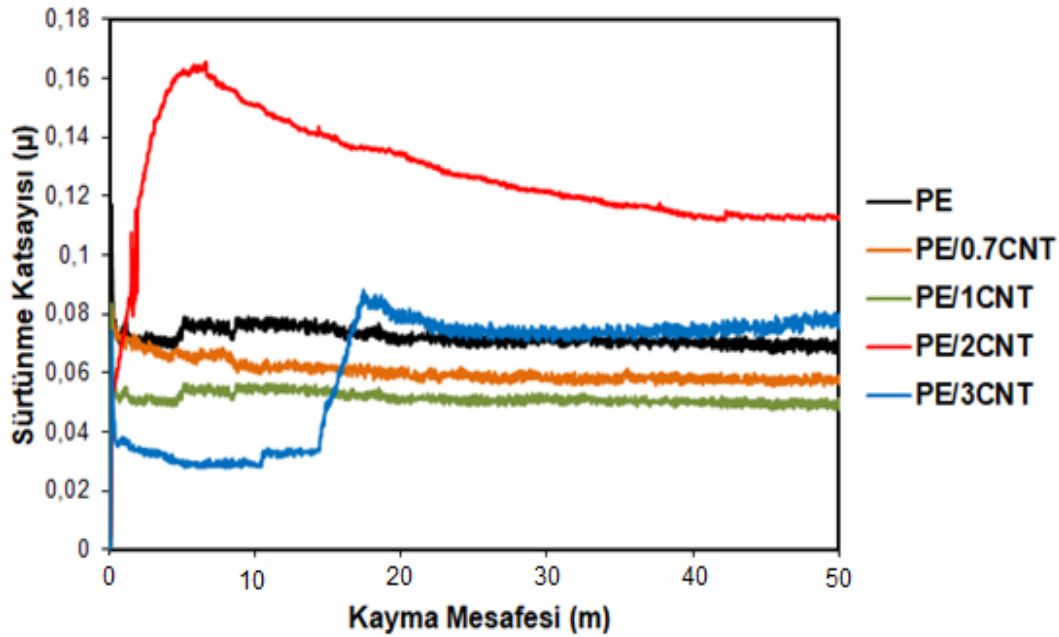
PE, PE/GO kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.22’de verilmiştir. Şekil 8.22’den PE ve GO içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında GO ilavesi arttıkça kompozit kaplamaların aşınma izi genişlikleri de giderek arttığı görülmektedir. PE/0.7GO (616.9 µm), PE/1GO (627.5 µm), PE/2GO (630.1 µm) ve PE/3GO (638 µm) kaplamaların aşınma genişliği değerleri PE’nin aşınma izi genişliğinden (551.1 µm) daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların aynı kaplamaların Tablo 8.11’de verilen aşınma hacmi sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. GO içerikli kaplamaların OM görüntüleri aşınma mekanizmalarını inceleyecek kadar net olmadığından tüm kaplamaların FE-SEM görüntüleri alınmıştır. PE/0.7GO kompozit kaplamanın FE-SEM görüntüsünde, adhezif ve yorulma aşınmasını gösteren çatlaklar tespit edilmiştir. PE/1GO kompozit kaplamanın yüzey görüntüsünde ise adhezif aşınma izleri ve yüzeyde boylu boyunca oluşmuş bir çatlak varlığı açıkça görülmektedir. PE/0.7GO ve PE/1GO kompozit kaplamanın yüzey görüntüleri kuru ortamda yapılmış aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma görüntüleri ile karşılaştırıldığında çok daha kaba ve daha fazla aşınmaya maruz kalmış yüzeyler olduğu görülmektedir. PE/2GO ve PE/3GO kompozit kaplamaların yorulma aşınması izlerini taşıyan çatlaklar ve delaminasyon aşınması izlerinin mevcudiyeti Şekil 8.22’den açıkça görülmektedir. Tüm kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntüleri aşınma hacmi ve aşınma hızındaki artışları desteklemektedir. Ayrıca tüm kompozit kaplamanın karşı malzemelerin kenarlarında çok az aşınma ürünü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.22. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.6.3. PE/CNT Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.23'te gösterilmiştir. Katkısız polimer, PE/0.7CNT ve PE/1CNT kompozit kaplamaların kararlı bir sürtünme katsayısı değişimi gösterirken, PE/2CNT daha aşınmanın başlangıcında ani bir yükseliş ile ve PE/3CNT yaklaşık 14 m sonra gözlenen ani yükseliş ile kararsız değişimler göstermişlerdir. Hanks çözeltisi ortamında PE/1CNT (0,051) kaplamada en düşük sürtünme katsayısı değeri gözlenirken, PE/0.7CNT (0,059) kompozit kaplamada da tespit edilen sürtünme katsayısı değerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Kuru aşınma ortamında tüm kaplamalar kararlı ve katkısız polimerden daha düşük sürtünme katsayıları sonuçları gösterirken, Hanks çözeltisi ortamında düşük CNT ilavesiyle daha düşük sürtünme katsayıları değerleri gözlenmiştir. Sulu ortamda sürtünme ısısının çoğu soğutulduğundan dolayı sürtünme katsayısı, kuru ortamda tespit edilen sürtünme katsayısı değerlerinden daha düşük bulunduğu rapor edilmektedir (Meng vd., 2009: 608).



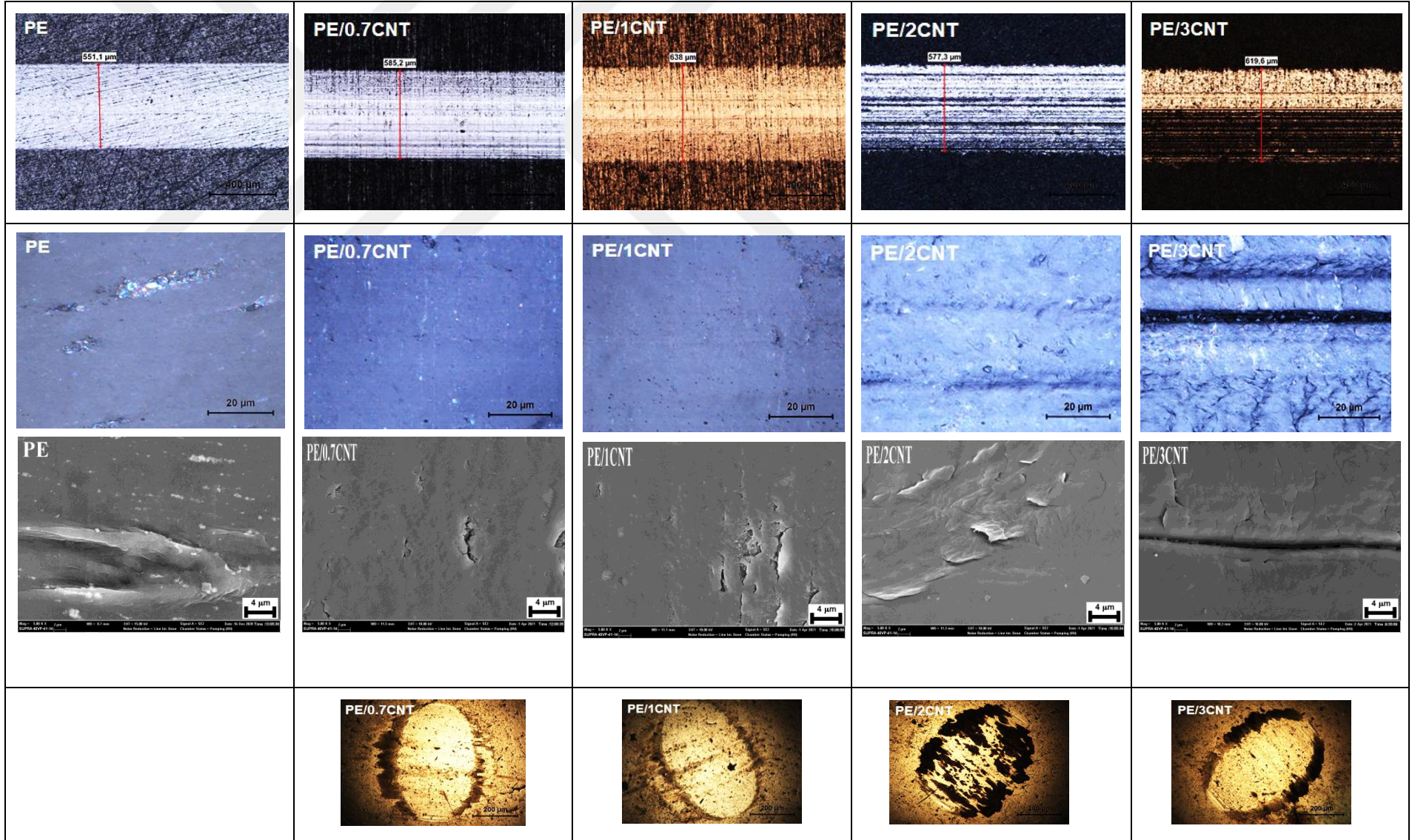
Şekil 8.23. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.12’de verilmiştir. PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacmi sonuçları incelendiğinde, PE/0.7CNT kompozit kaplamanın aşınma hacminin az miktarda katkısız polimerden düşük olduğu ancak aşınma hızı sonucunun aynı değeri verdiği belirlenmiştir. Diğer tüm kaplamaların aşınma hacmi sonuçlarının ise CNT miktarının artışı ile arttığı, aşınma hızı değerlerine bakıldığında ise aşınma hacmi sonuçlarıyla uyumlu olduğu Tablo 8.12’den görülmektedir. Bu çalışmada üretilen tüm kompozit ve hibrit kompozit kaplamalar arasında katkısız polimere göre en yüksek mikrosertlik değeri veren PE/0.7CNT kaplamanın hem kuru ortamda hem de Hanks çözeltisi ortamında en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerini vermesi beklenmekteydi ancak kuru ortamda katkısız polimerden yüksek, Hanks çözeltisi ortamında ise aynı aşınma hızı değeri verdiği tespit edilmiştir. Kuru ortamda aşınma hızındaki artışın sebebi CNT içeren kaplamaların kristalliklerinin düşük olmasına atfedilmişti. Hanks çözeltisi yalnızca ortamın sürtünme ısını ortadan kaldırmakla kalmaz, aynı zamanda iki yüzey arasındaki doğrudan teması da etkili bir şekilde azaltmaktadır. Aynı zamanda kompozit kaplamanın kendi kendine yağlama özelliği sürtünme katsayılarını ve kaplamaların aşınma hızlarını azaltabilmektedir. Bu nedenle, kaplamanın kendi kendine yağlama özelliği ile Hanks çözeltisinin yağlayıcı etkilerinin birleşimi, kompozit kaplamaların daha düşük aşınma hızı değerlerine sahip olmalarına neden olmaktadır (Nei vd., 2015: 9). Bu çalışmada kuru ortam koşullarında sürtünme katsayısında azalmalar üretilen kompozit kaplamaların yağlayıcı etki gösterdiklerini ancak aşınma hızında azalma sağlayacak kadar bir etki göstermedikleri belirlenmişti. Kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında daha düşük sürtünme katsayıları ve aşınma hacmi sonuçlarıyla Hanks çözeltisinin de yağlayıcı etki gösterdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 8.12. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma hızı (mm ³ / N.m)
PE	0.01883	7.10 ⁻⁵
PE/0.7CNT	0.01799	7.10 ⁻⁵
PE/1CNT	0.02115	8.10 ⁻⁵
PE/2CNT	0.02215	8.10 ⁻⁵
PE/3CNT	0,02759	10.10 ⁻⁵

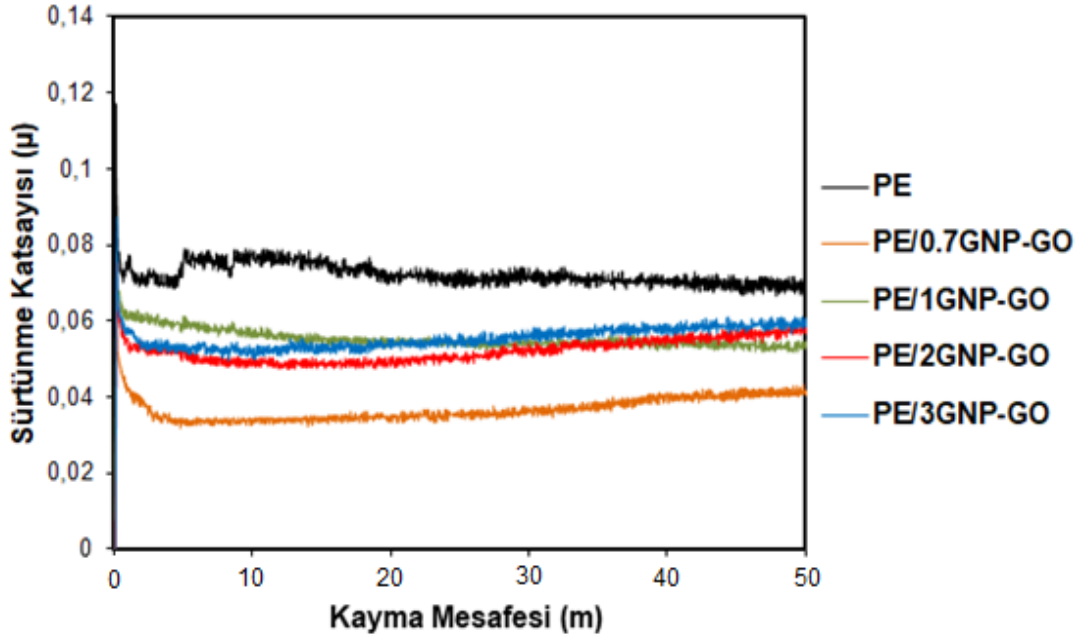
PE, PE/CNT kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.24'te verilmiştir. Şekil 8.24'ten PE ve CNT içeren kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında, PE/0.7CNT (585,2 µm), PE/1CNT (638 µm), PE/2CNT (577,3 µm) ve PE/3CNT (619,6 µm) kaplamaların aşınma izi genişlik değerleri, PE'nin aşınma izi genişliği değerinden (551.1 µm) büyük olduğu tespit edilmiştir. CNT içerikli kaplamaların OM görüntüleri aşınma mekanizmalarını inceleyecek kadar net olmadığından tüm kaplamaların FE-SEM görüntüleri alınmıştır. PE/0.7CNT ve PE/1CNT kompozit kaplamaların FE-SEM görüntülerinde, yorulma aşınmasının ciddi göstergeleri olan aşınma yönüne dik çatlaklar tespit edilmiştir. PE/2CNT kompozit kaplamanın yüzey görüntüsünde ise adhezif aşınma izleri ile birlikte yüzeyde oluşan irili ufaklı deformasyonların varlığı açıkça görülmektedir. PE/3CNT kaplamada ise hem abrazif hem de yüzeyde görülen çatlaklardan yorulma aşınması meydana geldiği anlaşılmıştır. Tüm kompozit kaplamaların yüzey görüntüleri kuru ortamda yapılmış aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma görüntüleri ile karşılaştırıldığında yorulma aşınması izlerinin arttığı, abrazif aşınma izlerinin azaldığı belirlenmiştir. Srinath ve Gnanamoorthy'nin (2007) yaptıkları çalışmada, su ortamında PA6 ve PA6/kil kompozitlerinin aşınma testleri sonrasında suyun PA6'nın amorf bölgelerine nüfuz ederek plastikleşme, şişme ve yumuşamaya yol açtığını, bu yüzden malzemenin sertliğinin ve mukavemetinin azalmasından dolayı PA6'nın aşınmaya direncinin azalmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada CNT ilaveli kaplamaların FTIR analizinden CNT'lerin polimerin kristal bölgelerini etkilediği özellikle ağ. %2,0 CNT içeren kaplamada bu etkileşim belirtilmişti. Bu yüzden CNT içeren kaplamalarda Hanks çözeltisi ortamında yapılan aşınma testi sırasında sıvının kaplamanın amorf bölgelerine nüfuz ederek aşınma hızını ve yorulma aşınmasını arttırdığına atfedilebilir. Hatta PE/2CNT kaplamanın sürtünme katsayısındaki kararsızlığın sebebi olarak da kabul edilebilir. Ayrıca tüm kompozit kaplamanın karşı malzemelerin kenarlarında PE/2CNT kaplama hariç aşınma ürünleri olduğu görülmektedir. PE/2CNT kompozit kaplamanın sürtünme katsayısında kayma mesafesi ile olan kararsız değişimin bir sonucu olarak paslanmaz çelik topun yüzeyinde fazlaca aşınma ürünü gözlenmiştir.



Şekil 8.24. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamda yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.6.4. PE/GNP-GO Hibrit Kompozit Kaplamaların Aşınma Analizi

PE ve PE/GNP-GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.25'te gösterilmiştir. Şekil 8.25'ten görüldüğü gibi GNP-GO içeren kaplamaların tümü kararlı bir sürtünme katsayısı değişimi göstermiştir. Kuru ortamda tüm kaplamaların kararsız değişiminin Hanks çözeltisi ortamında düzeldiği açıkça görülmüştür. En düşük sürtünme katsayısı değeri yine en düşük GNP-GO içeriğine sahip PE/0.7GNP-GO (0,035) kompozit kaplamada görülmüştür. PE/1GNP-GO kaplamasının sürtünme katsayısında kayma mesafesine göre başlangıçta tüm kaplamalardan daha fazla, 15-40 m aralığında PE/3GNP-GO kaplama ile çok yakın, son 10 metrede ise PE/2GNP-GO ve PE/3GNP-GO kaplamalardan daha düşük sürtünme katsayısı değişimi gözlenmiştir. PE/2GNP-GO (0,049) ve PE/3GNP-GO (0,054) kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri katkısız polimerden (0,068) daha düşük bulunmuştur. Hanks çözeltisi ortamında tüm kaplamalarda katkısız polimere göre düşük sürtünme katsayıları gözlenmesi bu kaplamalarda Hanks çözeltisinin yağlayıcı etkisinden kaynaklandığı belirlenmiştir. GO'nun sulu ortamda kaplama yüzeyinde kayganlaştırıcı bir film oluşturduğu, GNP'nin nano boyutundan dolayı matriste kolay dağılımı özelliklerinin birleşimi ile, dolguların tek başına kullanıldıkları diğer kaplamalara nazaran en düşük sürtünme katsayısı değerlerine hibrit kompozit kaplamaların sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle ağ. %0,7 GNP-GO içeriğinin oldukça düşük sürtünme katsayısı değerine sahip olmasıyla, hem GNP içeren kaplamalarda hem GO içeren kaplamalarda en düşük sürtünme katsayısının gözlendiği içerikle uyumlu bir sonuç bulunmuştur.



Şekil 8.25. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı değişimleri.

PE ve PE/GNP-GO kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Tablo 8.13'te verilmiştir. Tablo 8.13'te görüldüğü gibi, kompozit kaplamaların aşınma hacimleri GNP-GO ilavesinin artan miktarıyla PE/1GNP-GO kaplama dışında çok az artış olmuştur. En düşük sürtünme katsayısı değeri veren PE/0.7GO kaplama en düşük aşınma hacmi değeri vermiştir. PE/1GNP-GO kaplamanın aşınma hacmi değerinin ise en yüksek olduğu belirlenmiştir. Aynı kaplamanın sürtünme katsayısı-kayma mesafesi değişiminde görülen değişimle alakalı olduğu düşünülen aşınma hacmindeki artış Hanks çözeltisinin etkisinden kaynaklanmıştır. Çünkü PE/1GNP-GO kaplamanın kuru ortamda en düşük aşınma hacmi değeri verdiği belirlenmişti ve GNP ve GO'nun bu kaplamanın aşınma özellikleri üzerindeki sinerjik etkisinin varlığına atfedilmişti. Hanks çözeltisi ortamında başlangıçta yüzeyde GO'dan kaynaklanabilecek transfer tabakasının yüzeyden uzaklaşmasına neden olarak, temas yüzeyini arttırmasından dolayı aşınma hacminde artış gözlenmiş olabilir. Veya yine GO'dan kaynaklı Hanks çözeltisinde bulunan küçük molekül ve iyonların oksijen içeren gruplar ile etkileşimi sonucu ara yüzeyde bulunmaları aşınmayı arttırabilmektedir. Yen (1996) tarafından oksijenin, çeşitli yüzey kompleksleri oluşturmak için karbon atomları ile kolayca reaksiyona girebildiğinden, karbon/grafit türü malzemelerin yüzey kimyasında değişikliklere neden olup malzemenin sürtünme ve aşınma davranışını değiştirebileceği rapor edilmiştir.

Bu yüzden yukarıda bahsedilen iki mekanizmadan biri aşınma hacminde görülen artışı açıklayabilir. PE/2GNP-GO ve PE/3GNP-GO hibrit kompozit kaplamalarda aşınma hacmi değerlerinin aynı ortamda yalnız GNP ve yalnız GO içeren kaplamaların değerleri ile uyumlu sonuçlar tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla kaplamalarda her iki dolgunun sinerjik etkisi bir kez daha vurgulanmıştır.

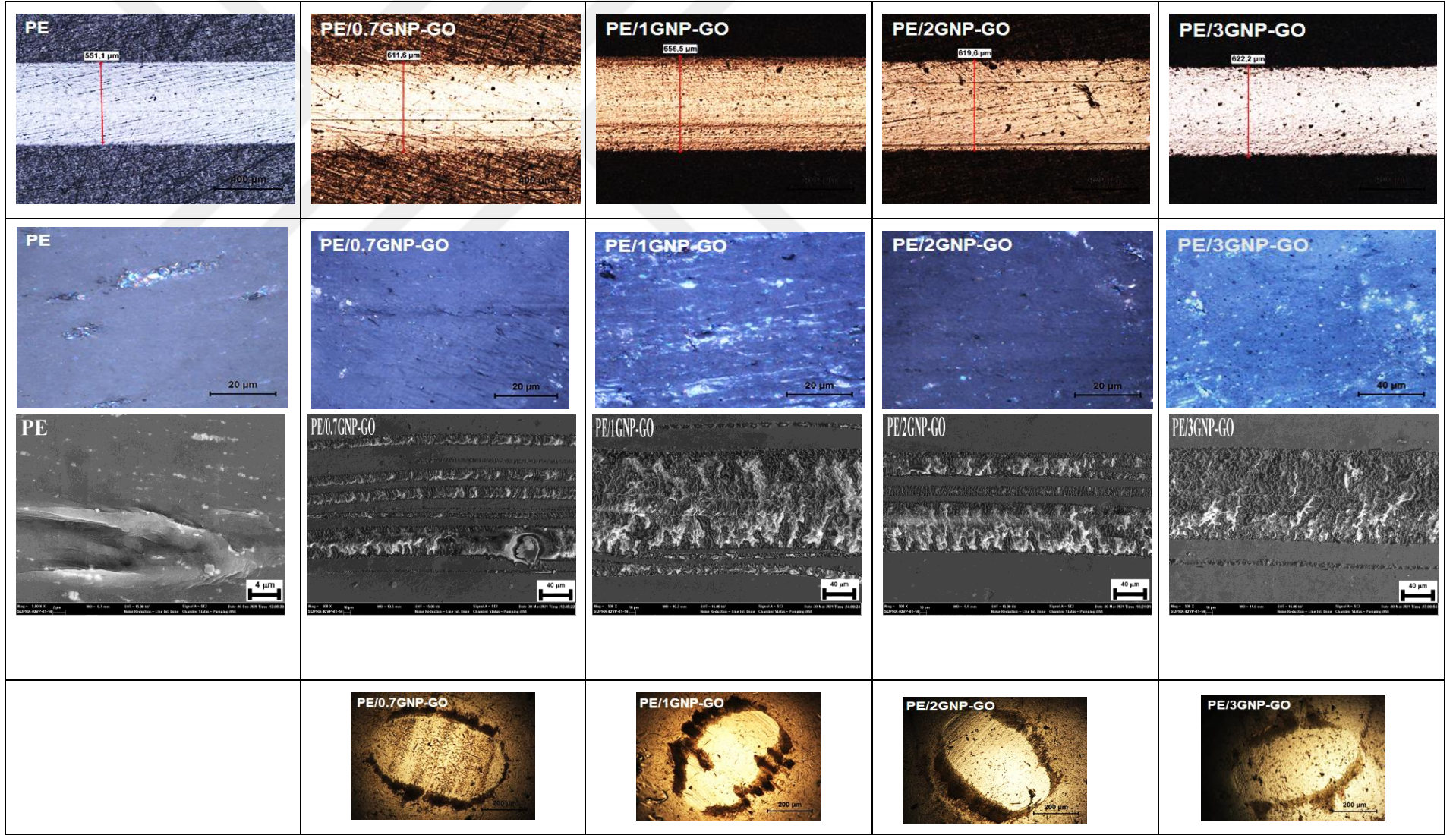
Tablo 8.13. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları.

Örnekler	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma hızı (mm ³ / N.m)
PE	0.01883	7.10 ⁻⁵
PE/0.7GNP-GO	0.02270	8.10 ⁻⁵
PE/1GNP-GO	0.02724	9.10 ⁻⁵
PE/2GNP-GO	0.02356	8.10 ⁻⁵
PE/3GNP-GO	0,02468	9.10 ⁻⁵

PE, PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların ve karşı malzeme olarak kullanılan çelik topun aşınma testi sonrası OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 8.26'da verilmiştir. Şekil 8.26'dan PE ve GNP-GO içeren hibrit kompozit kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında, PE/0.7GNP-GO (611.6 µm), PE/1GNP-GO (656.5 µm), PE/2GNP-GO (619.6 µm) ve PE/3GNP-GO (622.2 µm) kaplamaların aşınma izi genişlik değerleri katkısız PE'den (551.1 µm) daha büyük oldukları ve aşınma hacim sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Kaplamaların OM görüntülerinde de en fazla aşınmanın PE/1GNP-GO kaplamalara ait olduğu açıkça görülmektedir. FE-SEM görüntüleri ise aşınma hacimleriyle uyumlu görüntüler gözlenmiştir. En fazla aşınma hacmine sahip PE/1GNP-GO kaplamanın aşınmış yüzey görüntüsü en geniş abrazyon ve adhezyon aşınma iz görüntüsü sunmuştur. En düşük aşınma hacimli PE/0.7GNP-GO kaplama aralıklı aşınma izlerine sahip olmuştur. PE/1GNP-GO kaplama ile uzun bir kayma mesafesi boyunca aynı sürtünme katsayısı değişimi gösteren PE/3GNP-GO kaplamanın aşınmış yüzey görüntüsü PE/1GNP-GO kaplamanın görüntüsüyle benzer bir görüntü vermiştir. Hanks çözeltisi ortamında yalnız GNP ve GO'nun kullanıldığı kaplamalarda görülen yorulma aşınması izlerinin hibrit kompozit kaplamalarda görülmemesi bu kaplamalarda GNP ve GO karışımının farklı bir kompozit yapı sunmasından kaynaklanmaktadır. PE/1GNP-GO, PE/2GNP-GO ve PE/3GNP-GO kaplamaların karşı malzeme görüntüleri incelendiğinde aşınma hacimlerine uygun miktarda toprakların kenarlarında

birikmiş aşınma ũrũnleri mevcuttur. En az aşınma hacmine sahip olan PE/0.7GNP-GO kaplamanın karşı malzeme gŕrntũsũnde diğer kaplamalar gibi kenarlarında gŕrũlen aşınma izlerinin yanında topun merkezinde ince bir transfer tabakası gŕrntũsũ tespit edilmiştir.

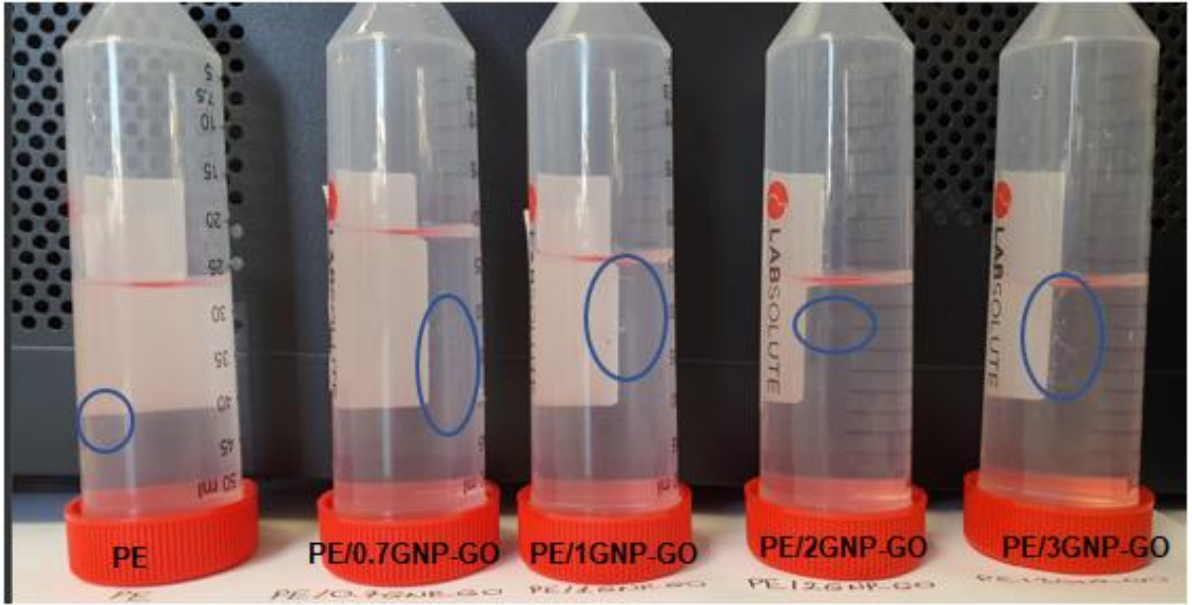




Şekil 8.26. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların Hanks çözeltisi ortamında yapılmış aşınma testi sonucu OM ve FE-SEM yüzey görüntüleri.

8.7. UV-Vis Spektroskopi Analiz Sonuçları

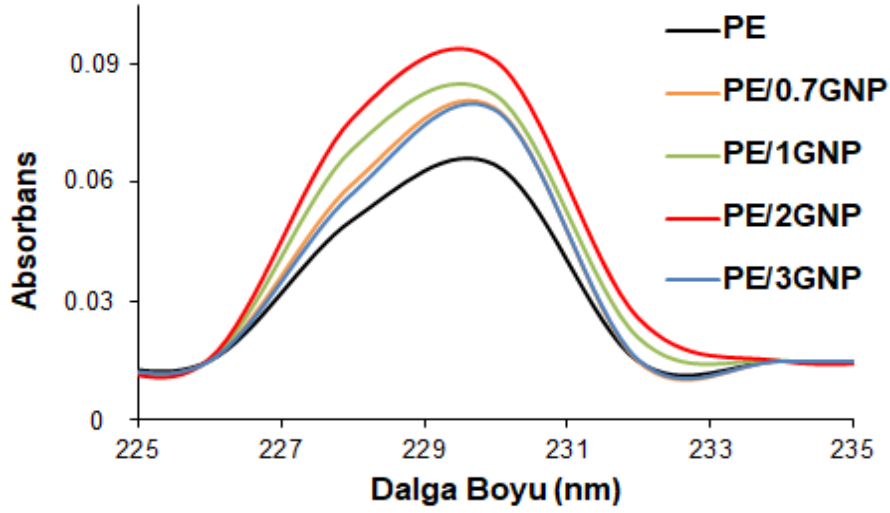
PE esaslı kompozitler eklem yerlerindeki sinoviyal sıvı ortamlarda destek, hareket ve yatak görevini yapmaktadırlar. Ancak PE'nin düşük yüzey sertliği ve zayıf aşınma direnci nedeniyle uzun süreli işlemlerde aşınma sorunu ile karşılaşmaktadır. Aşınma ve aşınma parçacıkları son yıllarda üzerinde çalışılan önemli konular arasındadır. Çünkü PE aşınma parçacıkları eklemlerin ömrünü sınırlayabilmekte ve vücutta aşınma ürünleri birikimi büyük problemlere yol açabilmektedir. Bu çalışmada üretilen kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların vücut sıvısını simüle eden ortamda, yani Hanks çözeltisi içerisinde yapılan aşınma testleri sonucunda aşınma ürünlerinin miktarını belirlemek için UV-Vis analizi yapılmıştır. Aşınma testlerinden elde edilen sonuçlara göre en fazla aşınma hacmi değerleri veren PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma sonrası ortamdaki Hanks çözeltilerinin bir görüntüsü Şekil 8.27'de gösterilmiştir. Şekil 8.27'den görüldüğü gibi tüm sıvıların içerisinde beyaz renkte irili ufaklı aşınma ürünleri mevcuttur. Ancak görüntülerde özellikle PE/1GNP-GO ve PE/3GNP-GO kaplamaların aşınma parçaları açıkça görülmektedir.



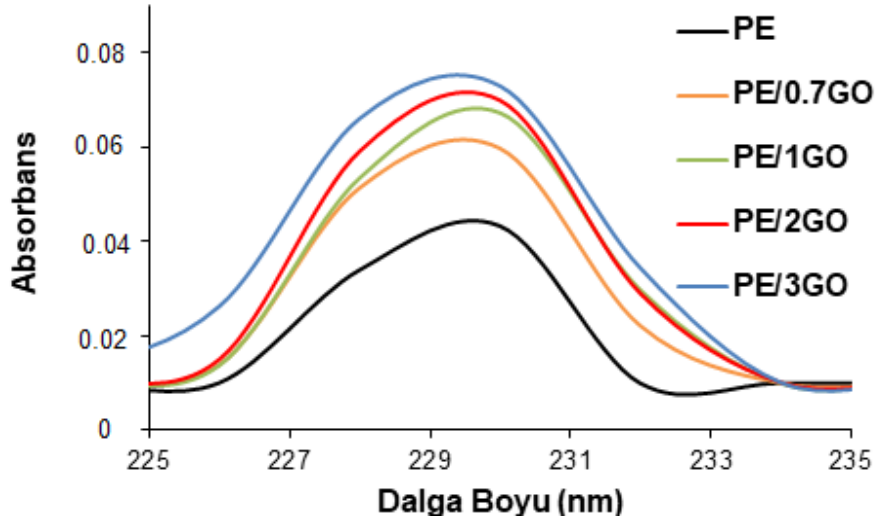
Şekil 8.27. PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma sonrası ortamdaki Hanks çözeltilerinin görüntüsü.

Ayrıca Şekil 8.28, 8.29, 8.30 ve 8.31’de sırasıyla PE/GNP, PE/GO, PE/CNT kompozit ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma ortamlarından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları verilmiştir. Şekil 8.28’den görüldüğü gibi aşınma hızı yüksek olan PE/1GNP ve PE/2GNP kompozit kaplama örneklerinden diğer kaplamalara nazaran daha fazla aşınma ürünü olduğu belirlenmiştir. En az aşınma ürünü en az aşınma hacmine sahip olan PE’de gözlenirken, aşınma hızı PE ile aynı olan PE/0.7GNP ve PE/3GNP kompozit kaplama örneklerinin yakın absorbans değerleri verdiği belirlenmiştir. Elde edilen UV-Vis spektrumu GNP içerikli kaplama örneklerinde aşınma hızı ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Şekil 8.29’da PE/GO kompozit kaplamalar için yine PE en düşük absorbans değeri verirken, PE ile aynı aşınma hızı değeri veren ancak aşınma hacmi daha fazla olan PE/0.7GO kaplamanın PE’den daha fazla aşınma ürünü içerdiği yüksek absorbans değerinden anlaşılmaktadır. PE/1GO ve PE/2GO kompozit kaplamalar hemen hemen aynı aşınma hacmi ve aynı aşınma hızı değerlerine sahip olmalarına rağmen PE/2GO kompozit kaplamanın daha fazla aşınma ürününe sahip olduğu spektrumdan anlaşılmaktadır. Bu sonucun sebebi PE/2GO’nun FE-SEM ile görüntülenmiş aşınmış yüzey görüntüsünde (Şekil 8.22) mevcut delaminasyon aşınmasının varlığından kaynaklanmıştır. Aynı kaplamanın karşı malzeme görüntüsünde aşınmış yüzeyine göre çok az aşınma ürünü görüntüsü, aşınma parçalarının daha çok aşınmanın olduğu sıvı ortama dağılmasından kaynaklanmıştır. PE/3GO kaplamanın aşınmış yüzey görüntüsünde büyük bir parçanın koptuğunu gösteren FE-SEM görüntüsü (Şekil 8.22) ve karşı malzeme yüzeyinin temizliği, bu kaplamada da çözelti ortamında aşınma ürünlerinin varlığına kanıt olarak gösterilebilir. Bu yüzden en yüksek absorbans değerinin gözlemlendiği spektrumda, en fazla aşınma hızına sahip olan kaplamanın PE/3GO kompozit kaplama olduğu bir kez daha tespit edilmiştir. Şekil 8.30’dan görüldüğü gibi en düşük absorbans değerine sahip olan kaplamanın PE/0.7CNT kaplama olduğu, katkısız polimerle aynı aşınma hızı değeri vermesine rağmen bu kaplamaya ait çözeltinin daha az aşınma ürünü içerdiği spektrumdan anlaşılmaktadır. PE/1CNT ve PE/2CNT kaplamaların spektrumda absorbans değerleri aşınma hacimlerindeki yakınlık ve aşınma hızlarının aynı olması ile uyumlu sonuç vermiştir. PE/3CNT kaplamada en yüksek absorbans değeri ile en fazla aşınma ürününe sahip çözelti olduğu belirlenmiştir. PE/GNP-GO kaplamalara ait Şekil 8.31’de görülen spektrumda en düşük aşınma hızına sahip PE en düşük absorbans değeri sergilemiştir. GNP-GO katkılı kaplamalar içerisinde aşınma hacimleri farklı olsa bile aşınma hız değerleri aynı olan PE/0.7GNP-GO ve PE/2GNP-GO kaplamaların spektrumda yakın absorbans değerleri gösterdikleri Şekil 8.31’den görülmektedir. En yüksek aşınma hacmine sahip olan PE/1GNP-GO kaplama, PE/3GNP-GO kaplamadan daha düşük absorbans değeri göstermiştir.

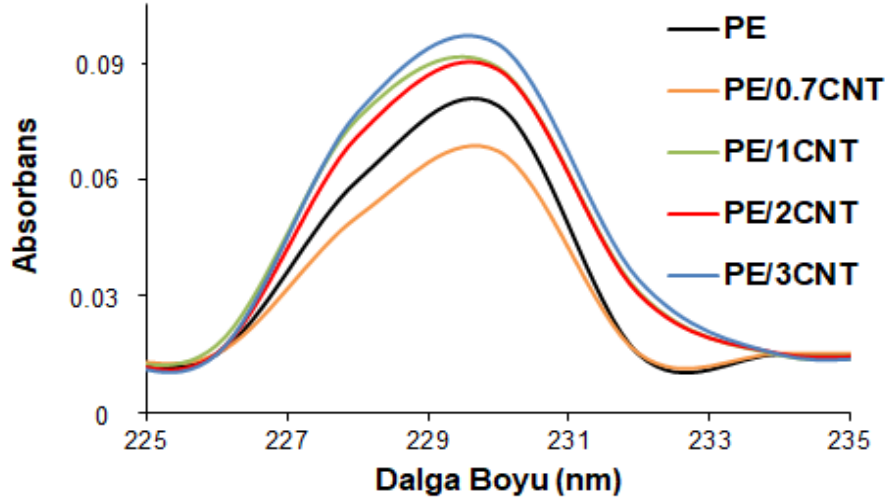
Her iki kaplamanın aşınma hızı aynı olmasına rağmen, en fazla aşınma ürününe sahip olması beklenen PE/1GNP-GO kaplamanın OM ile görüntülenen karşı malzeme görüntüsüne bakıldığında, PE/3GNP-GO'nun karşı malzemesinden daha fazla aşınma ürünü yüzeye yapışmıştır. Bu durum PE/3GNP-GO kaplamanın çözeltisine daha fazla aşınma ürünü geçtiğinin bir sonucudur.



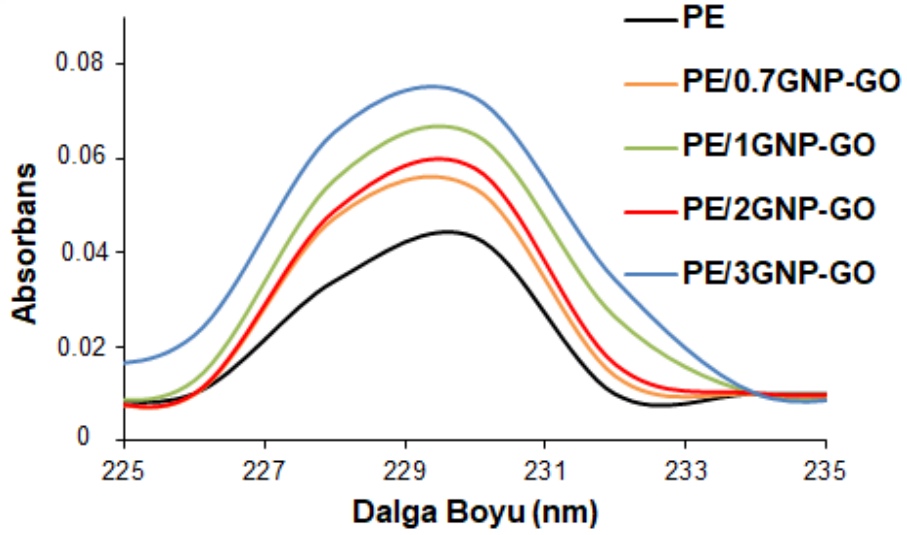
Şekil 8.28. PE ve PE/GNP kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 8.29. PE ve PE/GO kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 8.30. PE ve PE/CNT kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 8.31. PE ve PE/GNP-GO hibrit kompozit kaplamaların aşınma ortamından alınan Hanks çözeltilerinin UV-Vis spektrumu.

9. SONUÇLAR

PE'nin aşınma direncini iyileştirmek için GNP, GO, CNT ve GNP-GO dolgu malzemelerinin değişen ağ. % ilaveleri ile üretilen kompozit ve hibrit kompozit kaplamaların mikroyapısal analizleri, kuru ve vücut sıvısını simüle eden Hanks çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen aşınma testleri ile elde edilen sonuçlar her bir kaplama örneği için aşağıda özetlenmiştir.

- GNP katkılı kompozit kaplamaların içerisinde XRD ve FTIR analiz sonuçlarında GNP-PE etkileşiminin en iyi olduğu PE/3GNP kompozit kaplamanın en yüksek mikrosertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kuru kayma ve Hanks çözeltisi ortamlarında abrazyon ve yorulma aşınma izlerinin önemli ölçüde azaldığını gösteren pürüzsüz aşınma yüzeyi, en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hızı sonuçları ile ağ. %3,0 GNP miktarının katkısız polimerin aşınma direncini iyileştiren dolgu içeriği olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar nano boyutlu grafenin etkili bir yük aktarımı ve yağlayıcı etki sağladığını ortaya koymuştur.
- GO içeren kompozit kaplamalar içerisinde PE/1GO kompozit kaplamanın yüksek sertlik değeri ile kuru ortamda katkısız polimerin aşınma direncini geliştiren maksimum miktar olduğu tespit edilmiştir. Aynı kaplamaların XRD difraktogramlarında PE'ye ait difraksiyon pikleri dışında GO'ya ait difraksiyon pikinin tespit edilmemesi ve EDS analizi ile oksijenin polimer matriste homojen dağılımı kaplamaların mekanik ve aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisine atfedilmiştir. Hanks çözeltisi ortamında ise aşınma hızı değerlerinin yüksek sonuçlar vermesi hidrofilik özelliğe sahip GO içeren kaplamaların ortamdaki suyu çekerek, polimerin şişmesine neden olup aşınma hızını arttırmasına neden olduğu kaplamaların aşınmış yüzey görüntülerindeki büyük deformasyonlardan anlaşılmıştır.
- CNT ilavesiyle elde edilen kompozit kaplamaların kayma mesafesi ile sürtünme katsayısı arasında kararlı değişim ve katkısız polimerden düşük sürtünme katsayıları, CNT'lerin aşınma sırasında yuvarlanma hareketini sağlayan pürüzsüz silindirik yüzeyleri sayesinde katı yağlayıcı görevi üstlenmelerine atfedilmiştir. Hanks çözeltisi ortamında iki yüzey arasındaki doğrudan teması etkili bir şekilde azaltan sıvı ortamın yağlayıcı etkisi ve kaplamanın kendi kendine yağlayıcı özelliklerinin birleşiminden dolayı PE/0.7CNT kaplama katkısız polimerden daha düşük aşınma hacmi sergilemiştir. En yüksek mikrosertlik değerine ve en az aşınma ürününe sahip olan PE/0.7CNT kompozit kaplamanın sürtünme ve aşınma davranışları ile bu çalışmada

Üretilen tüm kompozit ve hibrit kompozit kaplamalar arasında tercih edilebilecek en uygun kaplama olduğu belirlenmiştir.

- GNP-GO içeren hibrit kompozit kaplamaların mikroyapısal ve tribolojik analiz sonuçları her iki dolgunun sinerjik etkisinin varlığını özellikle ağ. %0,7 GNP-GO içeren kaplamada ortaya koymuştur. Tüm kompozit kaplamalar ve tüm ağ. % oranları içerisinde Hanks zltisi ortamında PE/0.7GNP-GO hibrit kompozit kaplama en düşük sürtünme katsayısı değerine sahip olmuştur. Ancak kaplamaların mikrosertlik değerleri katkısız polimerden daha düşük sonuçlar vermesi kaplamaların aşınma özelliklerine de yansiyarak, tüm ağ. %GNP-GO içeriklerinde ve her iki ortamda PE'nin aşınma direncini iyileştirmediği belirlenmiştir. Bu yüzden üretilen hibrit kompozit kaplamalarda dolgu-matris arasındaki etkileşimin, GNP ve GO'nun tek başlarına kullanıldıkları kaplamalarda gerçekleşen dolgu-matris etkileşiminden daha zayıf olduğu anlaşılmıştır. Hanks zltisi ortamında yalnız GNP ve GO içeren kompozit kaplamaların aşınmış yüzey görüntülerinde tespit edilen yorulma aşınması izlerinin hibrit kompozit kaplamalarda görülmemesi bu kaplamalarda GNP ve GO karışımının farklı bir kompozit yapı sunmasından kaynaklanmıştır.

KAYNAKÇA

Akcaer, E. (2016). Karbon Nanotüp Takviyeli A356 Matirslı Kompozitin Mekanik ve Morfolojik Özelliklerine Karbon Nanotüp Oranının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.

Akgül, Y. (2020). Ortopedik Uygulamalar İçin Polimer Matirslı Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.

Akyıldız, E. (2014). Ticari Hidroksiapatit Esaslı Üç Bileşenli Kompozit Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Alam, F., Choosri, M., Gupta, T. K., Varadarajan, K.M., Choi, D., & Kumar, S. (2019). Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Graphene Nanoplatelets Reinforced UHMWPE Nanocomposites. *Materials Science & Engineering B*, 241, 82-91.

Aliyu, I. K., Mohammed, A. S., & Al-Qutub, A. (2019). Tribological Performance of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoplatelets. *Polymer Composites*, 40, (S2), E1301-E1311. <https://doi.org/10.1002/pc.24975>

Altay, L., Atagür, M., Erbektaş M., & Sarıkanat, M. (2019). Grafit Nanoplaka Takviyeli Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen Tabanlı Nano-Kompozit Malzeme Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. *DEUFMD*, 21(62), 323-330.

Amoli, B. M., Ramazani, S. A. A., & Izadi, H. (2012). Preparation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Carbon Nanotube Nanocomposites with a Ziegler-Natta Catalytic System and Investigation of Their Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E453-E461.

An, Y., Tai, Z., Qi, Y., Yan, X., Liu, B., Xue, Q., & Pei, J. (2014). Friction and Wear Properties of Graphene Oxide/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites Under the Lubrication of Deionized Water and Normal Saline Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(1), 39640 (1-11). <https://doi.org/10.1002/app.39640>

Atıcı, A. B. (2018). Kalça Eklem Protezleri Yapımında Kullanılacak Olan Ultra Molekül Ağırlıklı Polietilen (UMAPE) Yüzeyle Kayganlık Kazandırmak İçin Kontrollü Olarak Poli(akrilik asit) (PAA) Aşılması. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Bağcı, M.** (2005). CuZn₁₀ Pirinç Malzemede Kayma Hızının Aşınmaya Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bağcı, M.** (2010). Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerin Erozyon Aşınma Davranışının İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bahçe, E., Aslan, A. K., Güler, M. S., Çakır, N., & Emir, E.** (2017). Kalça Protezinin Aşınma Özellikleri Üzerinde Çoklu Tabakalı Kaplanması Etkilerinin Sonlu Elemanlar Metoduyla Nümerik Analizi. Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(2), 201-214.
- Bahrami, H., Ramazani, S. A. A., Kheradmand, A., Shafiee, M., & Baniasadi, H.** (2015). Investigation of Thermomechanical Properties of UHMWPE/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In situ Ziegler–Natta Polymerization. Advances in Polymer Technology, 34(4), 21508(1-7). <https://doi.org/10.1002/adv.21508>.
- Bedeloğlu, A., & Taş, M.** (2016). Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(031203), 544-554.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S.** (2016). Synthesis of Graphene. International Nano Letters, 6, 65-83.
- Bo, X., Zhou, M., & Guo, L.** (2017). Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Less Aggregated Graphene. Biosensors and Bioelectronics, 89(1), 167-186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.002>
- Briscoe, B. J., & Sinha, S. K.** (2006). Tribology of Polymeric Solids and Their Composites. Gwidon W. Stachowiak (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Tribology in Practice Series, England, s. 223-267. <https://doi.org/10.1002/9780470017029.ch10>
- Cataldi, P., Athanassiou, A., & Bayer, I. S.** (2018). Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. Applied Sciences, 8(9), 1438(1-35). <https://doi.org/10.3390/app8091438>
- Chang, B. P., Akil, H. M., Nasir, R. B., & Khan, A.** (2015). Optimization on Wear Performance of UHMWPE Composites Using Response Surface Methodology. Tribology International, 88, 252-262.
- Chang, K., ve Chen, W.** (2011). L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. ACS Nano, 5(6), 4720-4728.

Chen, B., Wang, J., & Yan, F. (2011). Friction and Wear Behaviors of Several Polymers Sliding Against GCr15 and 316 Steel Under the Lubrication of Sea Water. *Tribology Letters*, 42, 17-25.

Chen, Y., Qi, Y., Tai, Z., Yan, X., Zhu, F., & Xue, Q. (2012). Preparation, Mechanical Properties and Biocompatibility of Graphene Oxide/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites. *European Polymer Journal*, 48, 1026-1033.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35:1, 52-71. DOI: 10.1080/10408430903505036

Cividanes, L. S., Simonetti, E. A. N., Moraes, M. B., Fernandes, F. W., & Thim, G. P. (2014). Influence of Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Cure Reaction Using Different Techniques: A Comprehensive Review. *Polymer Engineering & Science*, 54 (11), 2461-2469. DOI:10.1002/pen.23775

Cobelli, N., Scharf, B., Crisi, G. M., Hardin, J., & Santambrogio, L. (2011). Mediators of the Inflammatory Response to Joint Replacement Devices. *Nature Reviews Rheumatology*, 7, 600-608. DOI:10.1038/nrrheum.2011.128

Dangsheng, X. (2005). Friction and Wear Properties of UHMWPE Composites Reinforced with Carbon Fiber. *Materials Letters*, 59, 175-179.

Danilchenko, S. N., Kukhareno, O. G., Moseke, C., Protsenko, I. Y., Sukhodub, L. F., Sulkio-Cleff, B. (2002). Determination of the Bone Mineral Crystallite Size and Lattice Strain from Diffraction Line Broadening. *Crystal Research Technology*, 37(11), 1234-1240.

Dayyoub, T., Maksimkin, A. V., Kaloshkin, S., Kolesnikov, E., Chukov, D., Dyachkova, T. P., & Gutnik, I. (2019). The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline. *Polymers*, 11(1), 23, 1-14. DOI:10.3390/polym11010023

Demirci, M. T. (2009). Polimer Esaslı Kaymalı Yatakların Tribolojik Özelliklerinin Deneysel İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Devaraju, A. (2015). A Critical Ritical Review On Different Types of Wear of Materials. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 6(11), 77-83.

- Du, J., Zhao, L., Zeng, Y., Zhang, L., Li, F., Liu, P., & Liu, C.** (2011). Comparison of Electrical Properties Between Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanosheet/High Density Polyethylene Composites with a Segregated Network Structure. *Carbon*, 49, 1094-1100.
- Duru, İ. N.** (2005). Buzdolabı Kompresör Yatakları İçin Aşınmaya Dayanıklı Malzemelerin Seçimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ergüler, M.** (2005). Buzdolabı Kompresörlerinin Aşınma Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Esawi, A. M. K., Morsi, K., Sayed, A., Taher, M., & Lanka, S.** (2010). Effect of Carbon Nanotube (CNT) Content on the Mechanical Properties of CNT-Reinforced Aluminium Composites. *Composites Science and Technology*, 70, 2237-2241.
- Forster, A. L., Forster, A. M., Chin, J. W., Peng, J. S., Lin, C. C., Petit, S., Kang, K. L., Paulter, N., Riley, M. A., Rice, K. D., & Al-Sheikhly, M.** (2015). Long-Term Stability of UHMWPE Fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 114, 45-51.
- Gu, J., Li, N., Tian, L., Lv, Z., & Zhang, Q.** (2015). High Thermal Conductivity Graphite Nanoplatelet/UHMWPE Nanocomposites. *RSC Advances*, 5, 36334-36339.
- Güner, A. T., & Meran, C.,** (2020). Ortopedik İmplantlarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(1), 54-67.
- Güven, Ş. Y.** (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hsu, S., Ying, C., & Zhao, F.** (2014). The Nature of Friction: A Critical Assessment. *Friction*, 2(1), 1-26.
- Huang, G., Ni, Z., Chen, G., & Zhao, Y.** (2016). The Influence of Irradiation and Accelerated Aging on the Mechanical and Tribological Properties of the Graphene Oxide/Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 2016, 1-9.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E.** (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Hussein, M. A., Mohammed, A. S., & Al-Aqeeli, N.** (2015). Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, 8, 2749-2768. doi:10.3390/ma8052749

Hutchings, I. M. (2006). The Challenge of Wear. Gwidon W. Stachowiak (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Tribology in Practice Series, England, 1-7.
<https://doi.org/10.1002/9780470017029.ch1>

Jiang, K., Lia, J., & Liu, J. (2014). Electrochemical Codeposition of Graphene Platelets and Nickel for Improved Corrosion Resistant Properties. RSC Advances, 4, 36245-36252.

Kahyaoglu, O. K., Unal, H., Mimaroglu, A., & Yetgin, S. H. (2011). Tribological Behavior of an Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Lubricated Environments. e-Polymers, No. 062, 1-8.

Kanagaraj, S., Mathew, M. T., Fonseca, A., Oliveira, M. S. A., Simoes, J. A. O., & Rocha, L. A. (2010). Tribological Characterisation of Carbon Nanotubes/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites: The Effect of Sliding Distance. International Journal of Surface Science and Engineering, 4(4-6), 305-321.

Kandhol, G., Wadhwa, H., Chand, S., Mahendia, S., & Kumar, S. (2019). Study of Dielectric Relaxation Behavior of Composites of Poly (vinyl alcohol) (PVA) and Reduced Graphene Oxide (RGO). Vacuum, 160, 384-393.

Kolanthai, E., Bose, S., Bhagyashree, K. S., Bhat, S. V., Asokan, K., Kanjilal, D., & Chatterjee, K. (2015). Graphene Scavenges Free Radicals to Synergistically Enhance Structural Properties in a Gamma Irradiated Polyethylene Composite Through Enhanced Interfacial Interactions. Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 22900-22910. DOI: 10.1039/C5CP02609A

Kovarikova, I., Szewczykova, B., Blaskovits, P., Hodulova, E., & Lechovic, E. (2009). Study and Characteristic of Abrasive Wear Mechanisms. Slovak University of Technology, Institute of Production Technologies, Slovak.

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D. Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010). Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. Progress in Polymer Science, 35, 1350-1375.

Kumar, A., & Lee, C. H. (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. Advances in Graphene Science, 55-75.
<http://dx.doi.org/10.5772/55728>

- Kumar, M., & Ando, Y.** (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739-3758. DOI:10.1166/jnn.2010.2939
- Kumar, R. M., Sharma, S. K., Kumar, B. V. M., & Lahiri, D.** (2015). Effects of Carbon Nanotube Aspect Ratio on Strengthening and Tribological Behaviour of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 62-72.
- Kumar, M. R., Rajesh, K., Haldar, S., Gupta, P., Murali, K., Roy, P., & Lahiri, D.** (2019). Surface Modification of CNT Reinforced UHMWPE Composite for Sustained Drug Delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, 748-759.
- Kurtz, S. M.** (2009). *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Elsevier Academic Press, USA, 531.
- Lahiri, D., Dua, R., Zhang, C., Socarraz-Novoa, I., Bhat, A., Ramaswamy, S., & Agarwal, A.** (2012). Graphene Nanoplatelet-Induced Strengthening of Ultra High Molecular Weight Polyethylene and Biocompatibility in Vitro. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 2234-2241.
- Lahiri, D., Hec, F., Thiesse, M., Durygin, A., Zhang, C., & Agarwal, A.** (2014). Nanotribological Behavior of Graphene Nanoplatelet Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites. *Tribology International*, 70, 165-169.
- Latorre, C. H., Méndez, J. A., García, J. B., Martín, S. G., & Crecente, R. M. P.** (2015). Characterization of Carbon Nanotubes and Analytical Methods for Their Determination in Environmental and Biological Samples: A Review. *Analytica Chimica Acta*, 853, 77-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.008>
- Lavielle, L.** (1991). Polymer-Polymer Friction: Relation to Adhesion. *Wear*, 151, 63-75.
- Li, C., Shi, Y., Zhang, R., Wang, G., & Jia, J.** (2019). Effect of Surface Modifications on the Properties of UHMWPE Fibres and Their Composites. *e-Polymers*, 19, 40-49.
- Li, X., Yue, F., Pang, W., Wu, J., & Kong, B.** (2019). Mechanical and Wear Properties of GO-Enhanced Irradiated UHMWPE with Good Oxidation Resistance. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27, 459-467. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1608437

- Liu, T., Wang, Y., Eyler, A., & Zhong, W. H.** (2014). Synergistic effects of hybrid graphitic nanofillers on simultaneously enhanced wear and mechanical properties of polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*, 55, 210-221.
- Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., & Hashim, U.** (2014). Synthesis and Characterization of Graphene and Carbon Nanotubes: A Review on the Past and Recent Developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1171-1185. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jiec.2013.08.028>
- Lu, P., Ni, Z., Chen, G., & Wu, M.** (2021). Influence of SBF-Induced Degradation on Surface and Tribological Properties of Irradiated GO/UHMWPE Nanocomposites. *Iranian Polymer Journal*, 30, 247-255.
- Ma, J., Meng, Q., Zaman, I., Zhu, S., Michelmore, A., Kawashima, N., Wang, C. H., & Kuan, H.C.** (2014). Development of Polymer Composites Using Modified, High-Structural Integrity Graphene Platelets. *Composites Science and Technology*, 91, 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.017>.
- Macuvele, D. L. P., Colla, G., Cesca, K., Ribeiro, L. F. B., da Costa, C. E., Nones, J., Breitenbach, E. R., Porto, L. M., Soares, C., Fiori, M. A., & Riella, H. G.** (2019). UHMWPE/HA Biocomposite Compatibilized by Organophilic Montmorillonite: An Evaluation of the Mechanical-Tribological Properties and Its Hemocompatibility and Performance in Simulated Blood Fluid. *Materials Science and Engineering C*, 100, 411-423. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.102>.
- Maçan, B.** (2019). Nano Grafen İçeren $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Perovskit Kompozitlerin Üretimi ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Melk, L., & Emami, N.** (2018). Mechanical and Thermal Performances of UHMWPE Blended Vitamin E Reinforced Carbon Nanoparticle Composites. *Composites Part B*, 146, 20-27.
- Meng, H., Sui, G. X., Xie, G. Y., & Yang, R.** (2009). Friction and Wear Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Polyamide 6 Composites Under Dry Sliding and Water Lubricated Condition. *Composites Science and Technology*, 69, 606-611.

- Meng, L., Li, W., Ma, R., Huang, M., Wang, J., Luo, Y., Wang, J., & Xia, K.** (2018). Long UHMWPE Fibers Reinforced Rigid Polyurethane Composites: An Investigation in Mechanical Properties. *European Polymer Journal*, 105, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.021>.
- Meyyappan, M.** (2005). *Carbon Nanotubes Science and Applications*. CRC Press LLC, USA, 279.
- Min, C., Nie, P., Song, H. J., Zhang, Z., & Zhao, K.** (2014). Study of Tribological Properties of Polyimide/Graphene Oxide Nanocomposite Films Under Seawater-Lubricated Condition. *Tribology International*, 80, 131-140.
- Mindivan, F.** (2013). Fenolik Reçine ve Modifiye Edilmiş Kil/Reçine Kompozitlerinin Hazırlanması ve Yapısal, Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Mindivan, F.** (2016). The Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (RGO). *Machines, Technologies, Materials*, 10(6), 32-35.
- Mindivan, F.** (2018). Poliamid 6/Grafen Nanotabakalı (PA6/GNP) Kompozitlerin Termo-Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 443-450. DOI: 10.28948/ngumuh.368631
- Mindivan, F., Aydın, K., & Mindivan, H.** (2019). Elektrolitik Kaplanmış Nikel/Grafen Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(IMSMATEC Özel Sayı), 29-36.
- Mindivan, F., Göktaş, M., & Dike, A. S.** (2020). Mechanical, Thermal, and Micro-and Nanostructural Properties of Polyvinyl Chloride/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites. *Polymer Composites*, 41(9), 3707-3716. <https://doi.org/10.1002/pc.25669>.
- Mindivan, H.** (2016). Comparative Study of Tribocorrosion Properties of Some Biobased Materials in Simulated Artificial Saliva. *Machines, Technologies, Materials*, 10(12), 58-60.
- Mohammed, A. S., Ali, A. B., & Nesar, M.** (2017). Evaluation of Tribological Properties of Organoclay Reinforced UHMWPE Nanocomposites. *Journal of Tribology*, 139(1), 012001 (6 pages). <https://doi.org/10.1115/1.4033188>.
- Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R.** (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154-160.

- Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N.** (2014). An Overview on Methods for the Production of Carbon Nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1186-1197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.001>
- Muratoğlu, O. K., Bragdon, C. R., O'Connor, D. O., Jasty, M., & Harris, W. H.** (2001). A Novel Method of Cross-Linking Ultra High Molecular Weight Polyethylene to Improve Wear, Reduce Oxidation, and Retain Mechanical Properties. *The Journal of Arthroplasty*, 16(2), 149-160.
- Mutuk, T., & Gürbüz, M.** (2017). Grafen Takviyesi Miktarının Titanyum Matrisli Kompozitlerin Özelliklerine Etkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 6(Özel ISMSIT2017), 01-09.
- Nejati, E., Firouzdor, V., Eslaminejad, M. B., & Bagheri, F.** (2009). Needle-Like Nano Hydroxyapatite/Poly(L-lactide acid) Composite Scaffold for Bone Tissue Engineering Application. *Materials Science and Engineering C*, 29, 942-949.
- Nie, P., Min, C., Song, H. J., Chen, X., Zhang, Z., & Zhao, K.** (2015). Preparation and Tribological Properties of Polyimide/CarboxylFunctionalized Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposite Films Under Seawater Lubrication. *Tribology Letters*, 58:7, 1-12.
- Nieto, A., Lahiri, D., & Agarwal, A.** (2012). Synthesis and Properties of Bulk Graphene Nanoplatelets Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Carbon*, 50, 4068-4077. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.054>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A.** (2005). Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, 438, 197-200. DOI:10.1038/nature04233
- Othman, N. H., Ismaila, M. C., Mustapha, M., Sallih, N., Kee, K. E., & Jaal, R. A.** (2019). Graphene-Based Polymer Nanocomposites as Barrier Coatings for Corrosion Protection. *Progress in Organic Coatings*, 135, 82-99.
- Özkan, A., Yapıcı, E., Günkaya, Z., & Banar, M.** (2018). Plastik Atıklardan Karbon Nanotüp (CNT) Üretimi Üzerine Bir Değerlendirme. *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi - B Teorik Bilimler*, 6(1), 98-107.
- Pang, W., Ni, Z., Chen, G., Huang, G., Huang, H., & Zhao, Y.** (2015). Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanocomposites. *RSC Advances*, 5, 63063-63072. <https://doi.org/10.1039/C5RA11826C>

- Pang, W., Ni, Z., Wu, J., & Zhao, Y.** (2018). Investigation of Tribological Properties of Graphene Oxide Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Under Artificial Seawater Lubricating Condition. *Applied Surface Science*, 434, 273-282. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.115>
- Pasinli, A.** (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (4) 25-34.
- Poljansek, I., Sebenik, U., & Krajnc, M.** (2006). Characterization of Phenol-Urea-Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2016-2028.
- Poyraz, M.** (2019). RF Magnetron Saçtırma Tekniği ile AISI440C Çeliğe Yapılan Ara Tabakasız ve Ara Tabakalı MoS₂ İnce Film Kaplamaların Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Reddy, S. K., Kumar, S., Varadarajan, K. M., Marpu, P. R., Gupta, T. K., & Choosri, M.** (2018). Strain and Damage-Sensing Performance of Biocompatible Smart CNT/UHMWPE Nanocomposites. *Materials Science & Engineering C*, 92, 957-968.
- Samad, M. A., & Sinha, S. K.** (2011). Mechanical, Thermal and Tribological Characterization of a UHMWPE Film Reinforced with Carbon Nanotubes Coated on Steel. *Tribology International*, 44, 1932-1941.
- Sarsılmaz, F., & Sarsılmaz, C.** (2003). Ortopedide Kullanılan Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi* 3, 113-117.
- Sevinç, B.** (2015). İletken Polimer-Nanopartikül Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Shah, K. A., & Tali, B. A.** (2016). Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapour Deposition: A Review on Carbon Sources, Catalysts and Substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67-82.
- Shen, X. J., Pei, X. Q., Liu, Y., & Fu, S. Y.** (2014). Tribological Performance of Carbon Nanotube-Graphene Oxide Hybrid/Epoxy Composites. *Composites: Part B*, 57, 120-125.
- Shi, W., Dong, H., & Bell, T.** (2000). Tribological Behaviour and Microscopic Wear Mechanisms of UHMWPE Sliding Against Thermal Oxidation-Treated Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering*, A291, 27-36.

- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S.** (2011). Graphene Based Materials: Past, Present and Future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- Showkat, A. M., Lee, K. P., Gopalan, A. I., Kim, S. H., Choi, S. H., & Sohn, S.H.** (2006). Characterization and Preparation of New Multiwall Carbon Nanotube/Conducting Polymer Composites by In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3721–3729.
- Srinath, G., & Gnanamoorthy, R.** (2007). Sliding Wear Performance of Polyamide 6-Clay Nanocomposites in Water. *Composites Science and Technology*, 67, 399-405.
- Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoglu, A., & Demir, E.** (2017). Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(3), 472-481.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., & Nagy, J. B.** (2010). Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials*, 3, 3092-3140. DOI:10.3390/ma3053092
- Şenel, M. C., Gürbüz, M., & Koç, E.** (2015). Grafen Takviyeli Alüminyum Matrisli Yeni Nesil Kompozitler. *Mühendis ve Makina*, 56 (669), 36-47.
- Tahriri, M., Del Monico, M., Moghanian, A., Yarakı, M. T., Torres, R., Yadegari, A., & Tayebi, L.** (2019). Graphene and Its Derivatives: Opportunities and Challenges in Dentistry. *Materials Science & Engineering C*, 102, 171-185.
- Tai, Z., Chen, Y., An, Y., Yan, X., & Xue, Q.** (2012). Tribological Behavior of UHMWPE Reinforced with Graphene Oxide Nanosheets. *Tribology Letter*, 46, 55-63. DOI 10.1007/s11249-012-9919-6
- Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N., & Huczko, A.** (2020). Graphene Research and Their Outputs: Status and Prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 10-29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>.
- Trojanowicz, M.** (2006). Analytical Applications of Carbon Nanotubes: A Review. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(5), 480-489.
- Turan, M. E., Sun, Y., Akgül, Y., Türen, Y., & Ahlatci, H.** (2017). The Effect of GNPs on Wear and Corrosion Behaviors of Pure Magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.022>.

- Uflyand, I. E., Droган, E. G., Burlakova, V. E., Kydralievа, K. A., Shershneva, I. N., & Dzhardimalieva, G. I.** (2019). Testing the Mechanical and Tribological Properties of New Metal-Polymer Nanocomposite Materials Based on Linear Low-Density Polyethylene and Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ Quasicrystals. *Polymer Testing*, 74, 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.004>.
- Uwais, Z. A., Hussein, M. A., Samad, M. A., & Al-Aqeeli, N.** (2017). Surface Modification of Metallic Biomaterials for Better Tribological Properties: A Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4493-4512. DOI 10.1007/s13369-017-2624-x
- Ünal, H., Hatipoğlu, G., & Yetgin, S. H.** (2016). Poli-Fital-Amid (PPA) Polimerinin Tribolojik Özelliklerine Karbon Fiber ve Kayma Hızının Etkisinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4, 167-175.
- Viculis, L. M., Mack, J. J., & Kaner, R. B.** (2003). A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361. DOI: 10.1126/science.1078842.
- Wagih, A., Abu-Oqail, A., & Fathy, A.** (2019). Effect of GNPs Content on Thermal and Mechanical Properties of a Novel Hybrid Cu-Al₂O₃/GNPs Coated Ag Nanocomposite. *Ceramics International*, 45(1), 1115-1124. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.001>
- Wei, J., Li, Y., & Lau, K. T.** (2007). Preparation and Characterization of a Nano Apatite/Polyamide6 Bioactive Composite. *Composites: Part B*, 38, 301-305.
- Wei, T., Luo, G., Fan, Z., Zheng, C., Yan, J., Yao, C., Li, W., & Zhang, C.** (2009). Preparation of Graphene Nanosheet/Polymer Composites Using In Situ Reduction-Extractive Dispersion. *Carbon*, 47(9), 2296-2299.
- Wu, H., Li, T., Liu, B., Chen, C., Wang, S., & Crittenden, J. C.** (2018). Blended PVC/PVC-g-PEGMA Ultrafiltration Membranes with Enhanced Performance and Antifouling Properties. *Applied Surface Science*, 455, 987-996.
- Yen, B. K.** (1996). Influence of Water Vapor and Oxygen on The Tribology of Carbon Materials With sp² Valence Configuration. *Wear*, 192, 208-215.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R.** (2016). High-Efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 6, 36143. DOI: 10.1038/srep36143

Zan, R., Utku, G., & Altuntepe, A. (2019). Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Grafen Sentezine Tavlama ve Büyütme Sürelerinin Etkisi. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(2), 263-271.

Zoo, Y. S., An, J. W., Lim, D. P., & Lim, D. S. (2004). Effect of Carbon Nanotube Addition on Tribological Behavior of UHMWPE. Tribology Letters, 16(4), 305-309.

