

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

GRAFENİN KAYMALI YATAKLARA UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAYRAM YILDIZ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2016

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



GRAFENİN KAYMALI YATAKLARA UYGULNMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAYRAM YILDIZ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

BAYRAM YILDIZ tarafından hazırlanan “Grafenin Kaymalı Yataklara Uygulanması” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.07.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Ahmet Çetin CAN

Eş Danışman

Yrd. Doç. Dr. C. Gökhan ÜNLÜ

Üye

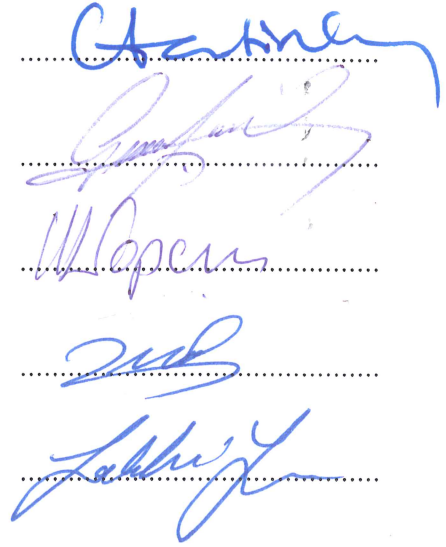
Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU

Üye


Prof. Dr. Osman ASİ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Gökhan YILMAZ



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01.07.2016 tarih ve ...27/19... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP) tarafından desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.


BAYRAM YILDIZ

ÖZET

**GRAFENİN KAYMALI YATAKLARA UYGULANMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BAYRAM YILDIZ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AHMET ÇETİN CAN)
(EŞ DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. C. GÖKHAN ÜNLÜ)
DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

Eski çağlardan beri önemli bir konu olan sürtünme halen hareketli mekanik sistemlerin verimliliği ve dayanıklılığını etkileyen önemli bir etmendir. Sürtünme ve buna bağlı olarak meydana gelen aşınmanın etkilerinin en aza indirilmesi insanlığa ve teknolojiye çok faydalar sağlayacaktır. Günümüze kadar birbirine göre kayan yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltma yağlayıcılar kullanılarak başarılmış ancak en etkili yağlayıcının hangi malzeme olduğu belirlenememiştir. 2004 yılında keşfedilen ve tek atom kalınlığındaki iki boyutlu karbon malzeme olan grafen diğer malzemelerde görülmeyen eşsiz tribolojik özellikleri nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında tek katmanlı grafen kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle bakır folyolar üzerinde üretilmiş ve araçların biyel kolunda bulunan kaymalı yataklara aktararak otomotiv alanında sürtünmeden dolayı meydana gelen kayıpların azaltılması amaçlanmıştır. Piyadasan tedarik edilen ticari kaymalı yataklar transfer metodu kullanılarak tek katmanlı ve iki katmanlı grafen ile kaplanmıştır. Grafen ve tribolojik özellikleri optik mikroskobu, Raman spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ve pim-disk aşınma testi yardımıyla araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Grafen, Kimyasal Buhar Biriktirme, Kaymalı Yatak.

ABSTRACT

**APPLICATION OF GRAPHENE ON JOURNAL BEARINGS
MSC THESIS
BAYRAM YILDIZ
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
MECHANICAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. AHMET ÇETİN CAN)
(CO-SUPERVISOR:ASST. PROF. DR. C. GÖKHAN ÜNLÜ)
DENİZLİ, JULY 2016**

Friction which is an important issue from ancient times still prevalent factor that affect moving mechanical systems efficiency and durability. Minimizing the effects of friction and wear that occurs correspondingly, will provide many benefits to humanity and technology. Reducing friction between sliding surfaces is achieved using lubricants until today however it was not determined which lubricant is most influent. Graphene -one atom thick- two dimensional carbon material discovered in 2004 has drawn attention due to its fascinating tribological features which is not seen in other materials. Within this scope in this thesis study monolayer graphene was synthesized on copper (Cu) foils by Chemical Vapour Deposition (CVD) and its aimed to decrease the loses that occur due to friction in the field of automotive by transferring graphene onto journal bearing which exist in the connecting rod. Commercial journal bearings supplied from market are coated with single layer and bilayer graphene by transferring method. Graphene and its tribological characteristics were investigated by optical microscopy, Raman spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM) and pim on disc wear tests.

KEYWORDS: Graphene, Chemical Vapour Deposition, Journal Bearing.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1 Triboloji.....	3
2.2 Kaymalı Yataklar	5
2.3 Karbon Elementi; yapısı ve allotropları	6
2.4 Grafen	10
2.4.1 Grafenin Özellikleri	14
2.4.1.1 Mekanik Özellikleri	14
2.4.1.2 Termal Özellikleri	15
2.4.1.3 Optik Özellikleri.....	15
2.4.1.4 Elektriksel Özellikleri	15
2.4.1.5 Tribolojik Özellikleri	16
2.4.2 Grafen Üretim Yöntemleri.....	17
2.4.2.1 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımları	18
2.4.2.1.1 Mekanik Soyma	18
2.4.2.1.2 Grafit Oksitin Soyulması	19
2.4.2.1.3 Ark Boşalması Yöntemi.....	21
2.4.2.1.4 Karbon Nanotüplerin Açılması.....	21
2.4.2.1.5 Kimyasal Soyma	22
2.4.2.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımları	23
2.4.2.2.1 SiC Üzerinde Epitaksiyel Büyütme	23
2.4.2.2.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	25
2.4.2.2.3 Diğer Yöntemler	29
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	30
4. MATERYAL VE METOT	37
4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Düzenegi	37
4.2 Grafen Filmlerin Üretilmesi	38
4.3 Grafen Filmlerin Kaymalı Yataklara Aktarılması.....	39
4.4 Optik Mikroskop Analizi.....	40
4.5 Raman Spektroskopisi Analizi	42
4.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi.....	44
4.6.1 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi.....	46
4.6.2 Kuvvet Kalibrasyonu	48
4.7 Pim-Disk Aşınma Testi	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
5.1 Raman Spektroskopisi Ölçümleri.....	51
5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri	53
5.3 Pim-Disk Aşınma Testi Ölçümleri	58

6. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
7. KAYNAKLAR.....	66
8. ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Mısır' da bulunan ve M.Ö. 1800 yılına ait olduğu belirlenen büyük bir heykelin taşınması sırasında heykelin tabanının kayması için altına sıvı döküldüğünü gösteren figür.....	5
Şekil 2.2: Biyel kolunda kullanılan kaymalı yatak.	6
Şekil 2.3: Karbon atomunun orbital diyagramı. sp, sp ² ve sp ³ hibritleşmesi durumlarında elektronların kullanımı.....	7
Şekil 2.4: Karbonun hibritleşme çeşidine göre oluşturduğu geometriler (Peschel 2011).	7
Şekil 2.5: Grafitin kristal yapısı.	8
Şekil 2.6: Elmasın kristal yapısı (Krueger 2010).	8
Şekil 2.7: En kararlı yapıya sahip 60 karbonlu fullerene, C ₆₀ (Soysal 2009).	9
Şekil 2.8: a) TDKNT yapısı, b) ÇDKNT yapısı(Han ve diğ. 2014).	10
Şekil 2.9: Grafenin yapısı (Arseven 2011).	11
Şekil 2.10: Diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapıtaşı olan 2D grafen (Geim ve Novoselov 2007).	12
Şekil 2.11: Grafen örgünün oluşumu. Altıgen yapı karbon atomlarının sp ² hibritleşme gerçekleştirilmesiyle oluşur (Biró ve diğ. 2012).	13
Şekil 2.12: Grafenin altıgen yapıdaki kafes sistemi ve ilkel birim hücresi.....	13
Şekil 2.13: Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlarına göre üretim şematığı (Edwards ve Coleman 2013).	18
Şekil 2.14: Selobant kullanımının şematik gösterimi. (a) bantın yığın grafitte bastırılması, (b) ince bir grafit tabakasının soyulması, (c-d-e) bantın katlanması ve kendi üzerine yapıştırılması, grafit bantın iki ve daha çok bölgesine yayılır, (f) bant üzerinde inceltilmiş grafit tabası (grafen) (Arseven 2011).	19
Şekil 2.15: Grafit oksitten grafen üretimini gösteren akış şeması (Das ve Choi 2011).	20
Şekil 2.16: Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle (fermuar gibi) açılması ile grafen eldesi (Terrones 2010).	22
Şekil 2.17: Grafitin ara tabakalarının katkılanıp ayrıştırılmasının şematik gösterimi (Viculis ve diğ. 2010).	23
Şekil 2.18: SiC'ün termal bozunması yöntemiyle grafenin epitaksiyel büyütme ile eldesinin şematik gösterimi (Babayiğit 2013).	24
Şekil 2.19: Grafen üretmek üzere kurulmuş tipik bir KBB düzeneği (Kumar ve Lee 2013).	25
Şekil 2.20: Farklı metal katalist tipleri üzerinde grafenin büyüme mekanizmasının şematik gösterimi. a) Düşük karbon çözünürlüğü olan Cu gibi metallerde üniform tek katmanlı grafen oluşumu, b) Yüksek karbon çözünürlüğüne sahip Ni, Co gibi metallere üzerinde homojen olmayan çok katmanlı grafen oluşumu.	28
Şekil 4.21: Tez çalışması kapsamında kullanılan KBB cihazı.....	38
Şekil 4.22: Bakır üzerinde büyütülen grafen filmin başka bir yüzeye aktarılması için izlenen yol.	39

Şekil 4.23: Kaymalı yatak üzerine grafen kaplanması sırasında izlenen adımlar a) Grafen kaplanmış bakırın $FeCl_3$ çözeltisine bırakılması, b) Birkaç saat sonra bakır folyoda görülen değişiklik, c) Bir gün sonunda bakır folyo tamamen ortadan kaybolması ve şeffaf grafen/PMMA tabakası, d) Kirliliklerden arındırılan grafen/PMMA filminin deiyonize suya alınması, e) deiyonize sudan kaymalı yatak üzerine taşınımı.	40
Şekil 4.24: Optik mikroskopta görüntü eldesinin şematik gösterimi.	41
Şekil 4.25: Tavlama öncesi bakır folyo ve tavlama sonrası tanecik sınırlarının üzerinde ve yakınlarında oluşan dislokasyon halkalarının optik mikroskop görüntüsü.	41
Şekil 4.26: Raman spektroskopisinin temel bileşenleri.	43
Şekil 4.27: Grafen ve grafit yapının Raman spektroskopisi.	43
Şekil 4.28: İYTE Laboratuvarında bulunan ve tez kapsamında kullanılan Raman mikroskobu (Monovista CRS 750/BX51).	44
Şekil 4.29: Atomik kuvvet mikroskobunu oluşturan temel bileşenler.	45
Şekil 4.30: Tez çalışmasında sürtünme kuvveti ölçümlerinde kullanılan AKM (PSIA XE-100E).	46
Şekil 4.31: Düz, pozitif eğimli ve negatif eğimli yüzeylerin aynı yükleme altındaki sürtünme döngü şematığı. W ve Δ eğimi bilinen yüzeye uygulanan belirli bir yük aralığında hesaplanır ve yatay kuvvet kalibrasyon sabiti bulunurken kullanılır.	47
Şekil 4.32: Yatay kuvvet kalibrasyon sabitini belirlemede kullanılan TGF11 silikon kalibrasyon ızgarasının yüzey yapısını gösteren şematik diyagram.	49
Şekil 4.33: Aşınma deneylerinin yapıldığı pim-disk tipi tribometre cihazı.	50
Şekil 5.34: Yüzeyinde grafen üretilen Cu folyo üzerinde iki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.	51
Şekil 5.35: 1T grafen ile kaplanmış kaymalı yatak üzerinde iki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.	52
Şekil 5.36: 2T grafen ile kaplanmış kaymalı yatak üzerindeki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.	52
Şekil 5.37: a) Yalın metal yüzeyin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü, b) 1T grafen ile kaplanmış metalin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü, c) 2T grafen ile kaplanmış metalin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü.	53
Şekil 5.38: 1T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.	55
Şekil 5.39: 2T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.	56
Şekil 5.40: 1T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.	57
Şekil 5.41: 2T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.	57
Şekil 5.42: Tek tabaka grafen kaplı kaymalı yatak için adhezif sürtünme katsayısı grafiği.	58
Şekil 5.43: Yüzeyinde kaplama olmayan yalın kaymalı yatak için adhezif sürtünme katsayısı grafiği.	59
Şekil 5.44: Tek tabaka grafen kaplı kaymalı yatakta farklı yüklemeler altında kayma mesafesine bağlı olarak ağırlık kayıpları.	60

Şekil 5.45: Yüzeyinde kaplama olmayan yalın kaymalı yatakta farklı yüklemeler altında kayma mesafesine bağlı olarak ağırlık kayıpları.....	60
Şekil 6.46: Üç farklı yükleme durumu için grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyde kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.	62
Şekil 6.47: 10N yükleme altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.....	63
Şekil 6.48: 15N yükleme altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.....	64
Şekil 6.49: 30N yükleme altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.....	64

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: AKM deneylerinde kullanılan Si probuna ait bilgiler.	49
Tablo 5.2: Grafen ile kaplanmış metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri... 54	54
Tablo 5.3: Yalın metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri.....	54
Tablo 5.4: Grafen ile kaplanmış metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri (2TG).....	54
Tablo 5.5: Yalın metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri (2TG).....	55

SEMBOL LİSTESİ

KBB	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
Cu	:	Bakır
Ni	:	Nikel
Si	:	Silisyum
SiC	:	Silisyum Karbür
1B	:	Bir boyutlu
2B	:	İki boyutlu
3B	:	Üç boyutlu
KNT	:	Karbon Nanotüp
C	:	Karbon
N₂	:	Nitrojen
TDKNT	:	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	:	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
AKM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
1TG	:	Bir tabakalı grafen
2TG	:	İki tabakalı grafen
3TG	:	Üç tabakalı grafen
SPG	:	Solüsyon Prosesli Grafen
SKM	:	Sürtünme Kuvvet Mikroskobu
YBA	:	Yüksek Basınç Altında
YYPG	:	Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit
GO	:	Grafen Oksit
İGO	:	İndirgenmiş Grafen Oksit
MEMS	:	Mikroelektromekanik sistemler
NEMS	:	Nano elektromekanik sistemler
KAD	:	Kütle Akış Denetimi
SiO₂	:	Silisyumdioksit
F_n	:	Normal Kuvvet
F_y	:	Yatay Kuvvet
PMMA	:	Polimetilmetakrilat

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi, beceri ve deneyimlerini benimle paylaşarak bilimsel gelişimim hususunda en büyük paya sahip olan çok kıymetli danışman hocalarım Prof. Dr. Ahmet Çetin CAN'a ve Yrd. Doç. Dr. C. Gökhan ÜNLÜ'ye maddi ve manevi her türlü desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans deneylerini gerçekleştirirken yardımlarını benden esirgemeyen sevgili dostlarım ve iş arkadaşlarım Arş. Gör. Yunus Emre TANIŞ'a, Arş. Gör. Hasan TÜRKMEN'e ve Arş. Gör. Yavuz KAPLAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasındaki Raman analizlerinde her daim yardımcı olan İYTE'de lisansüstü eğitimlerine devam etmekte olan sevgili Dilce ÖZKENDİR ve Alper YANILMAZ'a teşekkür ederim.

Tezimdeki AKM ile sürtünme deneylerini gerçekleştirmemde ve bu konuda bilgi temininde çok yardımcı olan Bilkent Üniversitesi Makine Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. M. Zeyyad BAYKARA'ya ve yüksek lisans öğrencisi Arda BALKANCI'ya çok teşekkür ederim.

Pim-disk yöntemiyle sürtünme davranışlarının incelenmesi konusunda çok emeği geçen Pamukkale Üniversitesi İmalat Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. İsmail OVALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Triboloji bilimi ve grafen malzeme ilgili bilgilerini benimle paylaşan ve kaynak temin etmemde yardımcı olan Pamukkale Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Yılmaz ÖZMEN'e teşekkür ederim.

Tezin yazım sürecinde çeşitli yardımlarda bulunan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğrencisi İlkay KİNAŞ'a çok teşekkür ederim.

Son olarak lisans üstü eğitimim döneminde bana olan desteği, güveni, anlayışlı davranış ve yapmış olduğu fedakarlıklardan dolayı biricik eşim Aysun YURDUNUSEVEN YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Hayatın birçok alanında önemli rolü olan sürtünme beraberinde aşınmaya da sebep olduğundan çalışan mekanik aksamlarda büyük bir sorun olarak kabul edilmektedir. Son yıllarda hareketli mekanik sistemlerdeki sürtünme ve aşınmayla alakalı mekanik bozuklukları azaltma düşüncesi, sürtünmenin verimlilik, devamlılık/dayanıklılık ve çevresel uyumluluklara olumsuz etkilerinden dolayı giderek artan bir dikkat kazanmıştır. Başka bir malzeme ile etkileşim halinde olan malzemelerin sürtünme sonucunda çalışma ömürlerinin azalması ve performanslarının düşmesinin önüne geçilmesi için sürtünme ve aşınma mekanizmasının kontrol altına alınması gerekmektedir. Bu probleme yönelik yapılan çalışmalarda sürtünmenin azaltılması, temas eden yüzeylerin kayganlaştırılması ile başarılı ve kayganlaştırıcı malzeme olarak sıvı ve katı formda yağlayıcı maddeler kullanılmıştır.

Katı yağlayıcı olarak onlarca yıldır en yaygın şekilde kullanılan malzeme karbonun allotropu olan grafitir (Bhushan 2013). Grafit karbon atomlarının altıgen düzende dizilerek meydana getirdikleri tabakaların üst üste istiflenmesiyle oluşan bir yapıya sahiptir. Grafiti oluşturan tabakalar kendi aralarında zayıf van der Waals bağlarıyla bağlı olduğundan birbirleri üzerinde kolayca kayabilmektedir. Tabakaların kolayca kayabilmesi sayesinde grafit iyi derecede yağlayıcı özellik ve düşük sürtünme göstermektedir. 2004 yılında grafit tabakalarının birbirinden izole edilmesi sonucunda üretilen iki boyutlu yapıya grafen denilmektedir. Grafitin tek tabaka hali olan bu yeni malzeme üstün fiziksel özelliklerinin yanında göstermiş olduğu tribolojik özellikleri nedeniyle oldukça önemli bir çalışma malzemesi haline gelmiştir. Triboloji uygulamalarında en iyi örneklerden birisi otomobillerdir. Bir otomobil birçok tribo-bileşenden meydana gelmektedir. Araçların biyel kolunda bulunan kaymalı yataklar bu bileşenlerden biridir. Biyel kolunda bulunan kaymalı yataklar harekete başladıktan sonra hidrostatik yağlama prensibine göre çalışır. Yani kaymalı yatakta yeterli miktarda yağ bulunduğu takdirde, mil dönmeye başladığında içerideki yağ mil tarafından harekete geçirilir ve milin yöneldiği kesite doğru itilir. Yağda oluşan bu basınç mili taşıyacak kapasiteye sahiptir ve mil bu durumda sıvı

sürtünme ile döndüğünden yatakta aşınma oluşumu yok denecek kadar azdır. Hidrodinamik yağlamanın milin dönme hareketine bağlı olmasından dolayı hareketin başlangıç ve bitiş anında hem sıvı hem de kuru sürtünme meydana gelmektedir. Bundan dolayı kaymalı yataklarda oluşan aşınmaların çoğu aslında hareketin başlama ve bitiş anında meydana gelmektedir (Can 2005).

Tüm bu bilgiler ışığında literatürde yavaş yavaş en ince katı yağlayıcı olarak kabul görmeye başlayan grafen tabakalarının kaymalı yataklardaki sürtünme ve aşınma davranışlarına etkisini incelemek adına kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Cu folyolar üzerinde grafen numuneler üretilmiş ve kaymalı yataküzerine transferi sağlanmıştır. Kaymalı yatakların üzerinde oluşan ince katı filmin kaymalı yatağın tribolojik davranışlarını nasıl etkilediği atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) ve pim-disk tipi tribometre vasıtasıyla araştırılmıştır. Yapılan bu tez araştırmasında birinci kısmı oluşturan giriş bölümünden sonraki temel bilgiler başlığı altındaki ikinci kısımda triboloji, kaymalı yataklar, karbon elementi ve grafen ile ilgili detaylı bilgiler verilmiş, üçüncü kısımda literatür araştırması başlığı altında grafenin tribolojik özelliklerine dair yapılan araştırmalar irdelenmiş, materyal ve metot başlığındaki dördüncü kısımda yapılan deneyler ve deneysel parametreler ayrıntılı bir şekilde anlatılmış, deneysel çalışmada kullanılacak olan analiz yöntemleri tanıtılmış, bulgular ve tartışma adı altındaki beşinci kısımda grafenin yapısal analizi ve tribolojik davranışlarının belirlendiği Raman mikroskobu, AKM ve pim-disk aşınma testlerinden elde edilen veriler sunulmuş olup, sonuç ve öneriler kısmında yapılan araştırmaya dair bulguların literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması yapılmış ve gerekli öneriler/öngörüler bildirilmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Triboloji

Triboloji, birbirine göre bağıl hareket halinde olan yüzeyler arasındaki sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen ve bahsedilen bu kavramlardan kaynaklanan kayıpları azaltmaya yönelik çözümler arayan çok disiplinli bir bilim, teknoloji ve mühendislik alanı olarak tanımlanmaktadır. Triboloji ismi ilk kez 1966 yılında türetilmiş ve kullanılmış olmasına rağmen aslında insanoğlunun varlığından beri hayatın tüm ünitelerinde önemli bir konuma sahiptir. 1950 li yıllara kadar sürtünme, aşınma ve yağlama olayları birbirinden bağımsız olarak araştırılmış ve elde edilen neticeler yalnız deney şartlarına bağlı kalmıştır. Ancak 1950'den sonraki yıllarda bu üç konunun ortak bir paydaya sahip olduğunun farkına varılmış ve araştırmalarda bütünleştirici bir modellemeye yönelme söz konusu olmuştur. Bu araştırmalar sonucunda triboloji adı verilen yeni bir bilim dalı ortaya çıkmıştır (Soydan 2013).

Sürtünme temas halindeki malzemelerden birinin diğeri üzerinde teğetsel olarak hareket ederken kayma veya dönme sırasındaki harekete karşı gösterdikleri dirençtir. Sürtünme malzemenin bir özelliği değil, sistemin tepkisidir. İyi yağlanmış yüzeylerde genellikle zayıf yapışma ve düşük sürtünme gözlenmiştir. Sürtünme kuvvetleri hem iyi hem kötü olabilir. Sürtünme olmaksızın yürümek, yolda araç kullanmak ve herhangi bir nesneyi tutmak imkansızdır. Ancak kaymalı yataklar gibi kayan ve rulmanlı yatak gibi dönen parçalarda sürtünme arzu edilmez. Sürtünme enerji kaybına ve temas halindeki hareketli yüzeylerin aşınmasına neden olur. Bu durumlarda sürtünme en aza indirilmelidir (Bhushan 2013).

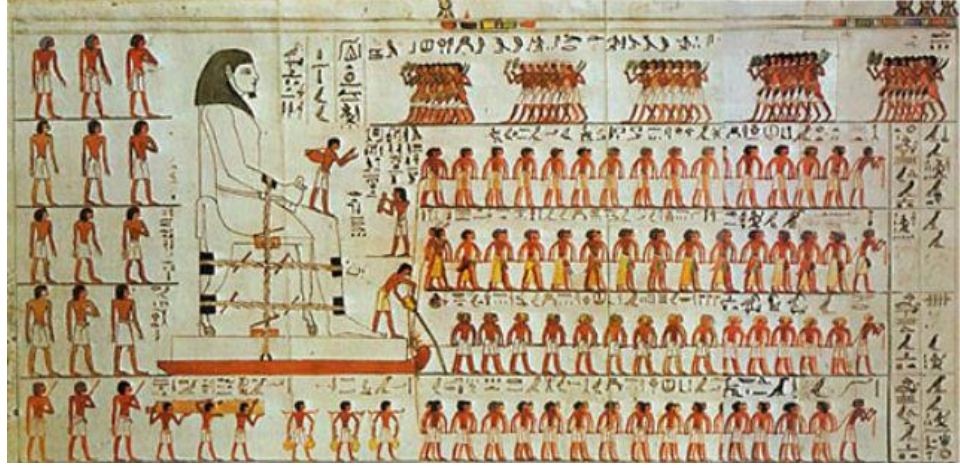
Sürtünme kavramı statik sürtünme ve dinamik sürtünme olmak üzere iki kola ayrılır. Kayma işlemini başlatmak için gerekli kuvvet statik sürtünmeyi, kayma hareketinin devamını sağlayabilmek için gerekli olan kuvvet ise dinamik sürtünmeyi ifade etmektedir.

Aşınma birbirine göre bağıl kayma, dönme veya çarpma hareketi yapan iki katı yüzeyin birinden veya her ikisinden malzeme ayrılması yada yüzeyin zarar görmesidir (Bhushan 2013).Makinelerde ortaya çıkan arızaların ve konstrüksiyon elemanlarının hasar görerek kullanım dışı kalmalarının en önemli sebebi aşınmadır.

Sürtünen yüzeylerde aşınma olayı oldukça farklı şekillerde ortaya çıkmaktadır. Çoğu zaman bu mekanizmaları keskin bir biçimde birbirinden ayırmak pek mümkün olmamaktadır. Aşınma türleri; adhezif aşınma, abrazif aşınma, erozif aşınma, korozif aşınma, yorulma aşınması, sürtünme oksidasyonu ve yenme, pulcuk kalkması (pitting) olarak sıralanabilir. Belirtilen bu aşınma türleri bir sistemde yalnız başlarına etkili olabildikleri gibi genellikle ikili olarak veya birçoğu aynı anda ve zamanda etkili olmaktadır. Bahsedilen bütün bu nedenler aşınma olaylarına her zaman geçerliliğe sahip net bir çözüm bulmayı güç kılmaktadır.

Sürtünme ve aşınma olayları insanlığın uzun zamandır gözlemlediği ve azaltmak veya üstesinden gelmek için çok çaba sarf ettikleri meselelerdir. Eskiçağlara ait tarihi eserlerin meydana çıkması bunun göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için bulunan en etkili yöntem şüphesiz temas eden yüzeylerin kayganlaştırılması işlemidir. Bunun sağlanması adına yağlayıcı özelliği olan malzemeler kullanılmıştır. Nitekim Sümerlere ait olduğu belirlenmiş bir tekerlek muylusunda don yağı kalıntıları olduğu bulunmuştur (Soydan 2013). Yine antik Mısırdaki M.Ö. 1880 tarihinde yapıldığı belirlenen bir resimde büyük bir heykelin taşınması sırasında heykelin önüne hareketi kolaylaştıracak bir kaygan malzeme döküldüğü görülmektedir (Demirbaş 2015).

Teknolojinin ilerlemesi, endüstrideki hızlı gelişim ve bunlara bağlı olarak kayıpların çok büyük boyutlara çıkması, daha düşük sürtünme direncine ve daha yüksek aşınma dayanımına sahip malzeme arayışlarını oldukça hızlandırmıştır. Kuşkusuz birçok üstün özelliği sebebiyle grafen aranan malzeme olabile potansiyeline yeterince sahip görünmektedir.



Şekil 2.1: Mısır' da bulunan ve M.Ö. 1800 yılına ait olduğu belirlenen büyük bir heykelin taşınması sırasında heykelin tabanının kayması için altına sıvı döküldüğünü gösteren figür.

Sürtünme ve aşınma kaynaklı olan problemlerin iyileştirilmesi sayesinde birbirini ardına faydalar zinciri oluşacaktır. Bu sorunun en aza indirilmesiyle enerji kayıplarının azaltılması, parça ve sistemlerin ömürlerinin uzaması, işçi maliyeti düşüşü, yağlayıcı çeşitliliğinden dolayı satın alma fiyatının düşmesi, çevresel bozuklukların (gürültü vs.) giderilmesi ve insanlara daha olumlu şartlar getirebileceği gibi kazanımlarından dolayı üzerinde en çok çalışılması gereken alanlardan biridir.

2.2 Kaymalı Yataklar

Yataklar, makine ve teknik sistemler içerisinde göze çok fazla çarpmayan ama bağıl hareketin söz konusu olduğu birçok uygulamada, sistemin işlevini arzulan verimlilikte yerine getirmesi bakımından çok önemli bir eleman olma özelliğine sahiptir (Soydan 2013).

Bir milin yüzeyi üzerinde kayarak dönmesini sağlayan elemanlar kaymalı yatak olarak adlandırılır. Kaymalı yatakların kullanımında, mil ile yatak arasında kalın bir yağ filmi oluşturularak metalin metale temasını engellemek, böylece sürtünmeyi düşürmek ve aşınmayı ortadan kaldırmak amaçlanmaktadır. Bunun gerçekleştirilemediği durumlarda ise kaymalı yatağın küçük sürtünmeler ve düşük aşınma özellikleri göstererek uzun süre görev yapması beklenir. Kaymalı yataklar, basit ve ucuz yapıları, radyal yönde az yer kaplamaları, iki parça halinde yapılabilmeleri, darbe ve titreşimlere dayanabilmeleri gibi sebeplerle tercih edilirler.

Yeterli miktarda yağ bulunan ortamda çalıştıklarında aşırı yüksek performans göstermektedirler. Kaymalı yataklar beyaz metal, kalay bronzu, kurşun bronzu, grafit, alüminyum alaşımları gibi çok çeşitli malzemeler kullanılarak üretilmektedir.



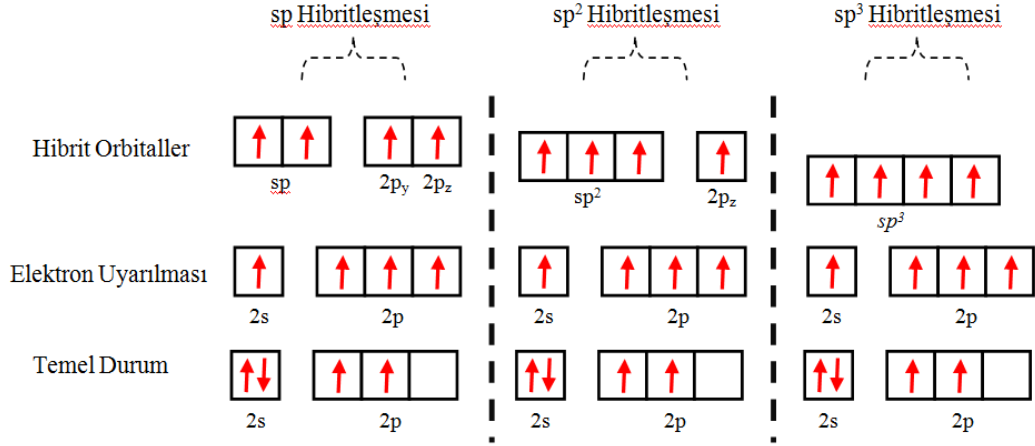
Şekil 2.2: Biyel kolunda kullanılan kaymalı yatak.

2.3 Karbon Elementi; yapısı ve allotropları

Atom numarası 6 olan, periyodik cetvelin IV grubunda yer alan ve ametal özellik gösteren karbon tablodaki en dikkat çekici elementtir. Karbon evrende altıncı en bol bulunan elementtir. Moleküler bileşikler ve kristal katılar üretmede çok aktif bir yapıya sahiptir. Canlılığın devamı açısından çok önemli bir rol üstlenen karbon eski çağlardan beri insanoğlunun kullandığı bir malzemedir. Eski çağlarda ısınma vb. önemli işler için kullanılan karbon günümüz teknolojisine de yön vermektedir (Zhou ve diğ. 2014).

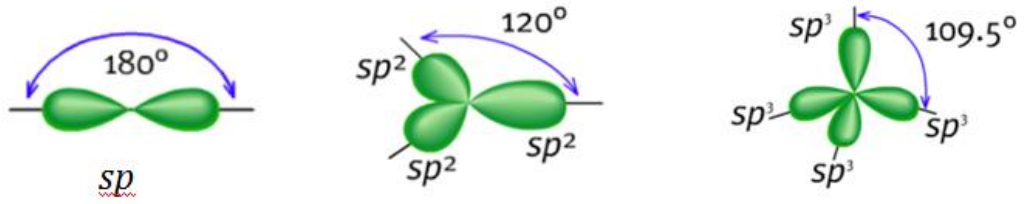
Karbonu bu derece önemli yapan özellikleri atom çekirdeği etrafındaki elektronların diziliminden kaynaklanmaktadır. Karbonun 6 elektronu vardır ve bunlar 1s, 2s, 2p orbitallerinde paylaşılır. 2p yörüngeleri 6 elektron alabildiğinden 4 değerlik elektronu olan karbon 4 bağ yapabilmektedir. Karbon molekül oluştururken sigma ve pi bağlarıyla diğer atoma bağlanmaktadır. Karbon atomlarının bir araya gelerek kristal yapı oluşturması esnasında 2s yörüngesinde bulunan elektronlardan biri sistemin enerjisini azaltacak şekilde 2p_z yörüngesine uyarılır. Son periyottaki tam dolu ve yarı dolu yörüngeler arasında elektron paylaşımı hibritleşme olarak

adlandırılır. Karbon bu şekilde sp , sp^2 , sp^3 olmak üzere üç hibritleşme çeşidi gösterebilmektedir.



Şekil 2.3: Karbon atomunun orbital diyagramı. sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi durumlarında elektronların kullanımı.

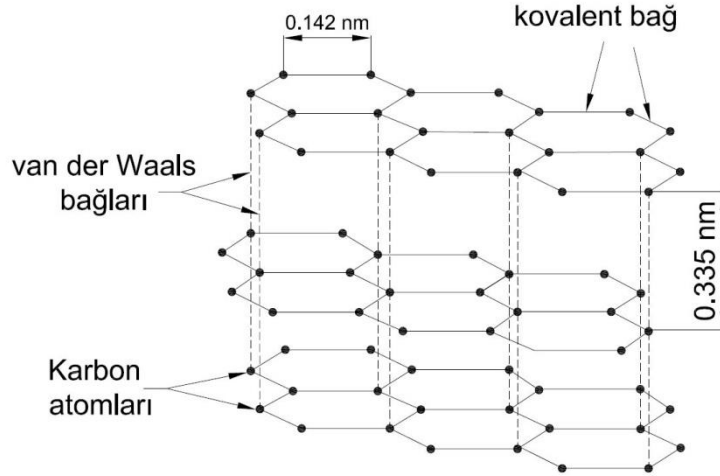
Oluşan nihai moleküler yapı karbon atomlarının hibritleşme seviyesine bağlıdır. sp hibritleşmesi yapan bir karbon atomu 2σ ve 2π bağı yapar, sp^2 hibritli karbon 3σ ve 1π bağı oluşturur, sp^3 hibritleşmesinde ise karbon 4σ bağı meydana getirir. Bağların sayısı ve doğası oluşan karbon allotroplarının özelliklerini ve geometrisini belirlemektedir (Hennrich ve diğ. 2006).



Şekil 2.4: Karbonun hibritleşme çeşidine göre oluşturduğu geometriler (Peschel 2011).

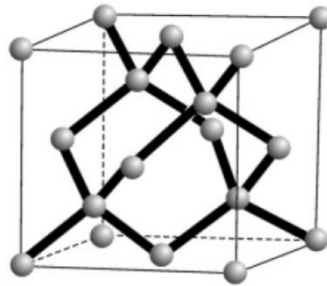
Karbonun grafit yapısındaki formu 1779 yılında keşfedilmiştir (Paradise 2007). Grafit sp^2 hibritleşmesi gösteren karbon atomlarının altıgen örgüde birbirine bağlandığı düz tabakaların (grafen) üst üste gelen katmanlarının oluşturduğu yapıdır. Grafit yapıda komşu atomlar arasındaki uzaklık 1.421 \AA ve tabakalar arası mesafe de 3.354 \AA dür. Grafit tabakalarındaki her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuna bağlıdır ve elektronlar hibritleşmemiş bir p orbitalinden bir diğerine serbestçe geçebilir. Bu sayede yapının elektriksel iletkenliğini artıran sonsuz lokalleşmiş

(yörelmiş) pi bağ örgüsü oluşturur. Grafitin tabakalı yapısı paralel grafen katmanların kayma hareketi yapmasına olanak sağlar. Yapıyı oluşturan katmanlar birbirine van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır. Bu zayıf bağlanma grafitte yumuşak olma ve kendinden yağlayıcılık özelliği verir. Mükemmel elektriksel ve ısı iletkenlik, yağlayıcılık, kimyasal kararlılık vb. özelliklerinden dolayı grafit batarya elektrotları, kalem üretimi, atomik reaktörler gibi birçok alanda kullanılabilir.



Şekil 2.5: Grafitin kristal yapısı.

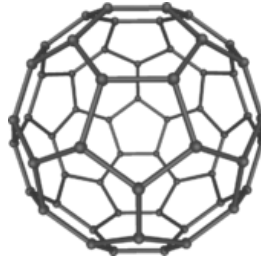
Elmas, grafit yapının bulunuşundan yaklaşık on yıl sonra keşfedilen karbonun doğal bir diğer allotropudur (Paradise ve Goswami 2007). Elmas sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının tetrahedral (dört yüzlü) dizilimde dört tane diğer karbon atomuna bağlanmasıyla oluşan kristalin yapısıdır. Bu kristal örgü elmasa sertliğini ve mükemmel ısı iletkenlik özelliğini kazandırmaktadır. Yapısını oluşturan sp^3 hibritli bağlar ise elmasa elektriksel olarak yalıtkanlık ve optiksel geçirgenlik özelliği katmaktadır. Bilinen en sert malzeme olmasından dolayı elmas kesme ve parlatma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır (Henrich ve diğ. 2006).



Şekil 2.6: Elmasın kristal yapısı (Krueger 2010).

Amorf karbon, kendine özgü herhangi bir kristal yapısı olmayan serbest, reaktif karbona denilir. Yüksek düzensizliğe sahip madde olarak tanımlanabilen amorf karbon bir yapıyı büyük oranda sp^2 bağları ve düşük yüzdeye sahip sp^3 bağları oluşturur. Genel olarak kömür, kurum ve karbid türevi karbon yapıları tanımlanırken amorf karbon olarak bahsedilir.

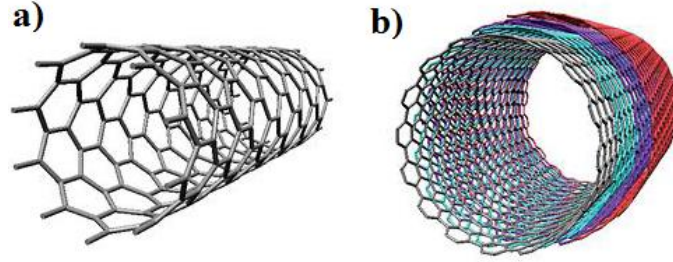
Fulleren, tüm karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı küresel moleküldür. Fullerenler ilk defa 1985 yılında R. Smalley ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Diğer önemli birçok buluş gibi kazara gerçekleştirilen bu keşif mucitlerine 1996 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmıştır. 60 tane karbon atomundan oluşan ve C_{60} simgesiyle gösterilen ilk fulleren yapı 12 beşgen ve 20 altıgen içeren futbol topu şekline sahiptir. C_{60} fullerenin sp^2 hibritli karbon atomları arasındaki bağların gergin bir hal alması karbondan oluşan yapıya yeni özellikler kazandırmıştır. Sp^2 hibrit yapısında olan grafit yarı metal iken C_{60} yarı iletken bir malzemedir. 1985 yılından itibaren farklı karbon sayısına sahip çok sayıda fulleren (C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{240} vb.) üretilirken en yaygın olanı C_{60} ve C_{70} fullerenlerdir (Henrich ve diğ. 2006).



Şekil 2.7: En kararlı yapıya sahip 60 karbonlu fulleren, C_{60} (Soysal 2009).

Karbonun silindirik formdaki allotropu olarak bilinen karbon nanotüpler 1991 yılında Sumio Iijima tarafından grafit elektrotlar arasından ark geçirilerek elde edilmiştir. İdeal nanotüpler karbon atomlarının altıgen örgülerinin kaynaksız silindir şeklinde dürülmesi olarak tanımlanır. Bu tüplerin uç kısımları yarım bir fullerenle kaplanmıştır. Bu yapı insan saçından yaklaşık 10.000 kat daha incedir. Karbon nanotüplerin çapı nanometre mertebesinde ve boyları da mikrometre mertebesinde olduğundan nanotüpler bir boyutlu (1B) yapı olarak nitelendirilir. Karbon nanotüpler kendisini oluşturan grafen tabakaların sayısına göre tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) veya çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olarak sınıflandırılır. Keşfedilen ilk nanotüp ÇDKNT olmuş ve TDKNT ancak iki yıl sonra 1993 yılında

üretilebilmiştir. Karbon nanotüpler kristal yapısına göre koltuk, zigzag ve kiral olmak üzere üçe ayrılır. Bu kristal yapıların cinsine göre nanotüpler metalik ya da yarı iletken özelliği sergiler (Henrich ve diğ. 2006). Karbon nanotüpler iletişim, taşıma, sağlık, çevre gibi birçok sahada uygulanma potansiyeline sahip olduğunu üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde göstermiştir.



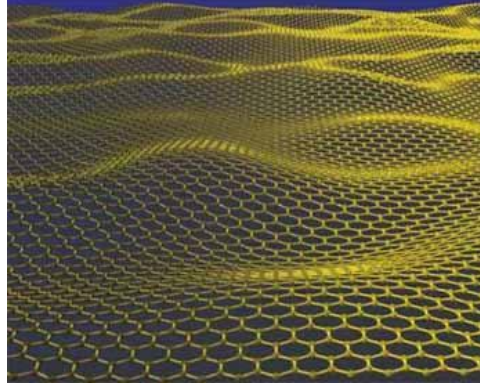
Şekil 2.8: a) TDKNT yapısı, b) ÇDKNT yapısı(Han ve diğ. 2014).

2.4 Grafen

Grafen karbon atomlarının altıgen yapı düzeninde bir araya gelmesiyle oluşan tek atom kalınlığında iki boyutlu malzemedir ve tüm grafitik malzemelerin temel yapıtaşıdır (Geim ve Novoselov 2007). Manchester Üniversitesi araştırmacıları Andre Geim ve Kostas Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilmiştir. Keşfedilen ilk 2D malzeme olması ve yapısından kaynaklanan eşsiz fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bilim dünyasının ilgi odağı olmuştur. Nanokarbon ailesinin yeni üyesi olan grafen sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı mükemmel malzeme olarak nitelendirilmektedir. Bu büyük keşif, 2B malzemelerin kararlı bir yapıda bulunabileceğini ispatladığından ve tek kristalin grafitik filmleri somut bir şekilde tanımladığından dolayı mucitlerine 2010 Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır.

2B örgüde hegzagonal sıkı paketlenmiş karbon atomlarının tek tabakası olarak tanımlanan grafen grafitin en düşük (az) tabaka limiti olarak da görülebilir. Geleneksel karbon malzeme olarak bilinen grafit, insanoğlunun günlük yaşantısında çok uzun zamandan beri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yazma işlemi için kurşun kalem olarak kullanımı grafitin evrensel olarak en bilinen uygulamasıdır. Kurşun kalem ile yazım esnasında kalemdeki grafit ile kağıt arasındaki mekanik

sürtünmeden dolayı grafit tabakaları kurşun uçtan ayrışır ve yazı izlerini oluşturmak üzere kağıda tutunur. Bu sebeple grafenin ilk kez bundan yüzyıllar önce yazma işlemi için kurşun kalem kullanan ilk kişi tarafından üretildiği ancak fark edilemediği söylenebilir (Zhou ve diğ. 2014).



Şekil 2.9: Grafenin yapısı (Arseven 2011).

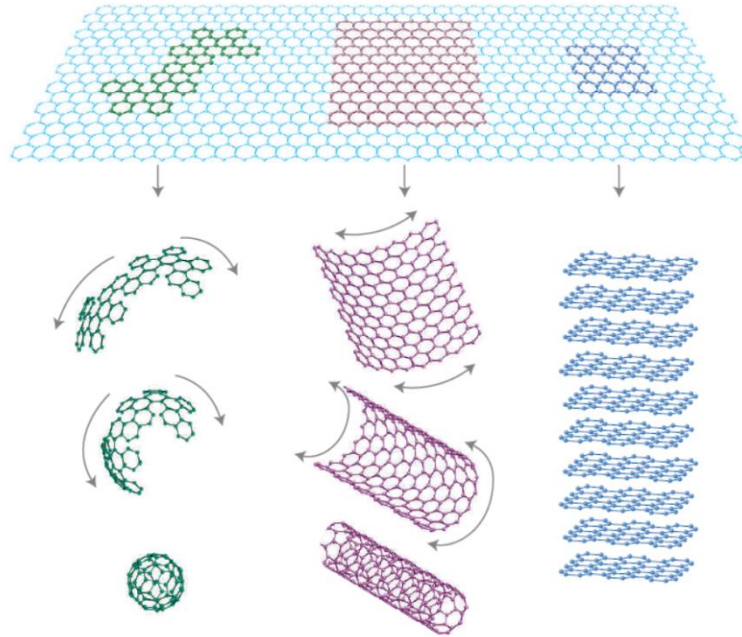
Grafitin inşasında 2B birim yapısı ilk kez 1947'de teorik bir araştırmada 3B grafitte elektronik özellikleri anlamada başlangıç noktası olarak düşünülmüştür. Ancak Peierls ve Landau'nun termal dalgalanmaların 2B örgülerin bozunumunu artırarak uzun erimli düzene zarar verdiğini göstermesinden dolayı 2B kristallerin teorik olarak kesinlikle var olamayacağı öngörülmekteydi (Zhou ve diğ. 2014). İlerleyen zamanlarda deneysel olarak da ince filmlerin ergime sıcaklığının, kalınlığının düşmesiyle hızla azaldığı ve filmlerin birkaç düzine atomik tabaka kalınlığına inildiğinde kararsız (adacıklara ayrışmakta veya dağılmakta) hale geldikleri görülmüştür. Bu sebeple atomik tek tabakalar uzun süredir sadece geniş 3B yapıların bütünlük parçaları olarak bilinmekteydi. Bu tabakalar genellikle 3B bir malzeme üzerinde kristal örgülerin eşleştirilmesiyle epitaksiyel olarak büyütülmüştür ve 2004 yılına kadar 3B bir baz (alttaş) olmaksızın 2B malzemelerin var olamayacağı düşüncesi hakim olmuştur (Geim ve Novoselov 2007).

Novoselov ve çalışma arkadaşları selobant kullanarak 1 mm kalınlığındaki yüksek yönelimli pirolitik grafit (YYPG)'den mekanik soyma yöntemiyle tek grafen tabakasını üretmeyi başarmışlardır. Grup önce grafit plaka üzerinde oksijen plazma yardımıyla birkaç milimetre kalınlığında grafit tepciği oluşturmuş ve oluşan yüzey fotorezist tabakayla sıkıştırılmıştır. Ardından bant yardımıyla grafit katmanları soyulmuş ve grafen tabakası Si altlık üzerine alınmıştır. Si altlık üzerine

aktarılan grafenin optik mikroskopla varlığı teyit edilmiş ve elektronik özellikleri karakterize edilmiştir (Novoselov ve diğ. 2004).

Grafen terimi ilk kez 1986'da grafiti oluşturan 2B tekli tabakaları tanımlamak için kullanılmıştır. Bu tarihe kadar grafit tabakaları olarak ifade edilen 2B yapı grafen olarak literatüre geçmiştir. 2B bu yapıya grafitten (graphite) gelen graph- ön eki ve C-C çift bağından dolayı polisiklik aromatik hidrokarbonlar için kullanılan -ene eki birleştirilmesi sonucunda grafen (graphene) adı verilmiştir.

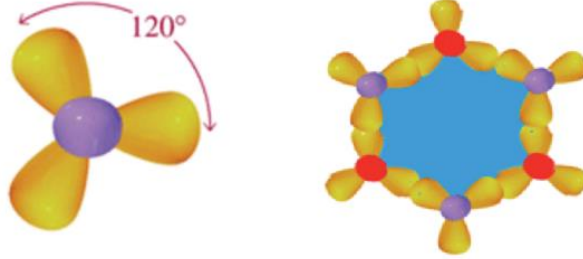
Grafenin yapısı incelendiğinde üç karbon allotropunun temel yapıtaşı olduğu kolaylıkla görülebilir. Şekilde de gösterildiği üzere grafen tabakasının küre şeklinde sarılması ile fulleren, silindir şeklinde katlanması ile KNT ve tabakaların üst üste zayıf van der Waals bağlarıyla birleşerek istiflenmesi ile grafit yapısı meydana gelmektedir (Geim ve Novoselov 2007).



Şekil 2.10: Diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapıtaşı olan 2D grafen (Geim ve Novoselov 2007).

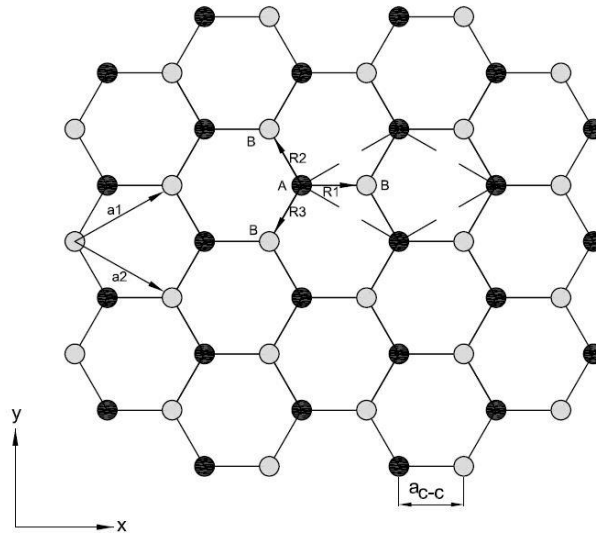
Grafende 2s orbitali $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleriyle 3 tane sp^2 şeklinde elektron diziliminde hibrit orbitali oluşturmak üzere etkileşimde bulunmaktadır. sp^2 etkileşimleri sigma (σ) bağları denilen ve en güçlü kovalent bağ tipi olan üç bağla sonuçlanır. Sigma (σ) bağları karbon atomlarını bağlayan düzlem boyunca yerleşmiş elektronlara sahiptirler ve grafenin müthiş dayanımı ile mekanik özellikleri bu bağlardan kaynaklanmaktadır. $2p_z$ elektronları pi (π) bağları denilen

kovalent bağları oluşturur. $2p_z$ elektronları çekirdeğe zayıf bir şekilde bağlı olduğundan lokalleşmemişlerdir. Bu yerelleşmemiş elektronlar grafenin elektronik özelliklerini belirlemede pay sahibidir (Wongve Akinwande 2011).



Şekil 2.11: Grafen örgünün oluşumu. Altıgen yapı karbon atomlarının sp^2 hibritleşme gerçeğiyle oluşur (Biró ve diğ. 2012).

Grafen şekil 2.12'de görüldüğü üzere altıgen kafes sistemine sahip bir malzemedir. Grafenin kristal yapısı şekildeki gibi top-çubuk modeli ile gösterilmiştir. Şekildeki gibi tasarlanan bu kafes sisteminde toplar karbon atomlarını, çubuklar ise karbon atomları arasındaki σ bağlarını temsil eder. Karbon-karbon atomları arası bağ uzunluğu yaklaşık olarak 1.42\AA dır. Bal peteği şeklindeki bu örgü farklı iki renkteki atomu (A ve B) esas alan Bravais örgüsüyle karakterize edilebilir.



Şekil 2.12: Grafenin altıgen yapıdaki kafes sistemi ve ilkel birim hücresi.

Bravais örgüsü altıgen örgüdür ve ilkel birim hücre bir kenarı $a = \sqrt{3} a_{C-C} = 2.46\text{\AA}$ olan bir eşkenar dörtgen olarak düşünülebilir. Şekilde \mathbf{a}_1 ve \mathbf{a}_2 olarak verilen ilkel birim vektörler $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$ olmak üzere aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

Grafen yapıda her bir karbon atomu en yakın üç komşusuna bağlıdır. Burada bir A tipi atomla en yakınındaki B tipi komşu atomu ayıran vektörler, $|\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3| = a_{c-c}$ olmak üzere aşağıdaki eşitliklerle verilirler.

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \mathbf{R}_2 = -\mathbf{a}_2 + \mathbf{R}_1 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \\ \mathbf{R}_3 &= -\mathbf{a}_1 + \mathbf{R}_1 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

2.4.1 Grafenin Özellikleri

2.4.1.1 Mekanik Özellikleri

Grafen çok esnek yapıda ve mekanik olarak çok dayanıklı bir malzemedir. Grafenin mekanik özelliklerinin araştırılması AKM kullanarak nanoindentasyon ile ölçülmüş veya simülasyonlarla teorik olarak hesaplanmıştır. Tek tabakalı grafenin Young modülü ~ 1 TPa ve kırılma dayanımı ise 130 GPa olarak ölçülmüştür. Bu yüksek değerler grafeni çok dayanıklı ve rijit yapmaktadır. Bu mükemmel mekanik performans grafenin hegzagonal yapısından ve C-C bağlarının yüksek dayanımından kaynaklanmaktadır. Aynı hegzagonal örgüye sahip olmasına rağmen grafit ise grafenin aksine oldukça dayanıksızdır. Bu söz konusu fark ise grafen katmanlarını birleştiren bağların kolayca kopmasından kaynaklanmaktadır.

Grafen oldukça hafif bir malzemedir. 1 m^2 grafenin ağırlığı yaklaşık olarak 0.77 mg olarak ölçülmüştür. Bu değer 1 m^2 kağıdın % 0.001 ine karşılık gelmektedir. Grafen bugüne kadar elde edilen en ince malzeme olmasına rağmen S235 yapı çeliğinin yaklaşık 350 katı çekme dayanımına sahiptir.

Olağanüstü mekanik özellikleri grafeni, basınç sensörü, rezonatör ve yüksek gerilime maruz kalan mühendislik malzemelerine dair çeşitli uygulamalar için uygun bir malzeme yapmaktadır(Zhou ve diğ. 2014).

2.4.1.2 Termal Özellikleri

Tek tabakalı grafen tüm malzemeler içinde en yüksek termal iletkenliğe sahip olma özelliği taşımaktadır. Grafenin termal iletkenliği $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dir. Grafenin termal iletkenliği allotropu olan KNT'ten, altın, gümüş, bakır gibi iyi termal performans gösterdiği bilinen metallere iletkenlik değerlerinden oldukça yüksektir. Grafenin eşsiz elektronik ve topografik özellikleri ona yüksek termal iletkenliği kazandıran ana etmenlerdir. İki boyutlu grafende fonon saçılımı çok düşüktür veya hiç yoktur (Zhou ve diğ. 2014).

Ancak grafen herhangi bir alttaş üzerine yerleştirildiğinde termal iletkenliğin ciddi bir şekilde düştüğü ve $600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ seviyelerine indiği gözlenmiştir. Grafenin tabaka sayısının da termal iletkenliğin değişmesinde etkisi olduğu düşünülmektedir (Shinohara ve diğ. 2015).

2.4.1.3 Optik Özellikleri

Tek tabakalı grafen beyaz ışığın % 2.3'ünü soğurmaktadır. Yani grafen % 97.7 şeffaflığa sahip bir malzemedir. Grafenin şeffaf yapıda olması grafenin sıra dışı düşük enerjili yapısının doğrudan bir sonucudur. Çok tabakalı grafende geçirgenlik tabaka sayısı ile doğrusal olarak artmaktadır. Her bir grafen tabakasının bir diğerine % 2.3 değerinde opaklık eklediği deneysel olarak ispatlanmıştır. Bundan dolayı 10 tabakadan daha az katmana sahip grafenin katman sayısı üzerine beyaz ışığın düşürülmesi ile belirlenebilmektedir. Ancak grafenin kalınlığı 10 tabakayı geçtiğinde ise grafen şeffaf olmaktan çıkmakta ve daha koyu bir hal alarak grafitinkine benzer optiksel özellikler sergilemektedir (Nair ve diğ. 2008).

Grafenin şeffaf yapısı onu dokunmatik ve esnek ekranlarda yüzey malzemesi olarak kullanıma uygun hale getirmektedir.

2.4.1.4 Elektriksel Özellikleri

Grafen yarımetal veya sıfır boşluk yarıiletken davranışı sergileyen bir malzemedir. Bu sayede grafen mükemmel elektronik özelliklere sahiptir. Grafendeki

valans ve iletkenlik bantlarının Dirac noktası denilen sıfır durumların tek noktasında kesişmesi, grafeni sıfır boşluklu yarıiletken özellik gösteren bir malzeme yapmaktadır. Ayrıca grafenin çok yüksek elektron/boşluk mobilitesine ve çok düşük Johnson gürültüsüne sahiptir. Grafenin taşıyıcı mobilitesi $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Grafendeki elektron mobilitesi ticari silikon plakadan (wafer) yaklaşık 10 kat daha hızlıdır. Sıcaklığın mobilite üzerindeki etkisi de son derece azdır. Elektron/boşluk taşıyıcıları çevresel şartlarda balistik taşınım sergilemektedir. Grafendeki elektriksel iletim, 10^{13} cm^{-2} gibi çok yüksek elektron veya boşluk konsantrasyonu ile sağlanmaktadır. Grafenin elektriksel özellikleri grafenin kalınlığına göre değişkenlik göstermektedir.

Elektriksel özelliklerindeki üstünlük ve düşük gürültü grafeni çok iyi bir sensör adayı yapmaktadır.

2.4.1.5 Tribolojik Özellikleri

İki boyutlu malzeme olan grafen diğer malzemelerde görülmeyen eşsiz sürtünme ve aşınma özellikleri sunmaktadır. İyi bilinen termal, elektriksel, optiksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra grafen katı veya kolloidal sıvı yağlayıcı olarak kullanılma özelliğine sahiptir. Sıkı paketli ve atomik olarak düz yüzeyinin yüksek kimyasal kararlılığı, olağanüstü dayanımı, kolay kayabilme yetisi sebebiyle çarpıcı tribolojik davranışlar sergileyebilmektedir. Her şeyden önce grafenin olağanüstü mekanik dayanımı malzemenin aşınmasını önlemektedir. Tek tabakalı kusursuz grafenin Young modülü $\sim 1 \text{ TPa}$ olarak ölçülmüştür. Tribolojik bakış açısından bu kadar aşırı mekanik dayanım aşınma korunumu için oldukça arzulanan bir durumdur. Ayrıca sıvı ve gazlara karşı sızdırmazlık özelliği göstermektedir. Bu özellik sürtünen yüzeylerde daha fazla zararların oluşmasına neden olan korozyif ve oksidatif süreçleri yavaşlatır. Aynı zamanda grafen atomik olarak düz iki boyutlu düşük yüzey enerjisine sahip bir malzemedir. Böylece çeşitli yüzeylerin adhezyonu ve sürtünmesini azaltmada sıklıkla kullanılan ince katı filmlerin yerine geçebilme durumundadır. Yukarıda belirtilen tüm özellikler grafeni, düşük sürtünme ve aşınma rejimleri başarmak için arzulanan tribolojik uygulamalarda ilgi çekici yapmaktadır.

Grafenin üretim süreçlerine bağlı olarak tanecik boyutu, şekli, kalınlığı ve kusur yoğunluğu değişkenlik göstermektedir. Bunlar grafenin tribolojik özelliklerini etkilemektedir (Berman 2014).

2.4.2 Grafen Üretim Yöntemleri

Günümüz teknolojisine yön veren ve birçok araştırma alanının en değerli konusu olan nanomalzemelerin üretimi aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) adı altında iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı : Mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak büyük boyutta malzemelerden nano boyutta malzemelerin fabrikasyonu ifade eden tekniktir.

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı : Malzemenin maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom inşa edilmesi söz konusudur.

Grafenin 2004 yılında basit mekanik soyma tekniğiyle ilk kez üretilişinden itibaren geçen 12 yıllık süre zarfında farklı birçok metot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemler ham malzemeye ve reaksiyon süreçlerine göre aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımları altında toplanır. Yukarıdan aşağıya yöntemlerinde tek grafen tabakası elde etmek için grafitin istiflenmiş katmanları bozularak ayrıştırılır. Tabakalar arası düşük bağlanma enerjisine rağmen basit bir iş olmayan istiflenmiş grafit katmanlarını ayırmak, tabakaları bir arada tutan van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelmek demektir. Bu kısımdaki temel zorluklar ayırma işlemini tabakalara zarar vermeden etkili bir biçimde gerçekleştirme ve tabakaların ayrıldıktan sonra tekrar bir araya gelmelerini önleme işlemleridir. Yukarıdan aşağı yaklaşımı genellikle düşük verimde üretim yapılması, sayısız işlem adımı içermesi, ham maddenin kullanımından önce maddeden çıkarılması ve işlenmesi gibi dezavantajlarasahiptir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımının esas alındığı yöntemlerde de alternatif karbon içeren kaynaklardan grafen sentezlenmesi hedeflenmektedir. Aşağıdan yukarı yöntemlerinde kaliteli malzeme üretilebilmesi için yüksek seviyede grafitizasyon desteği olmalıdır bu yüzden bu tekniklerde yüksek sıcaklık kullanımı gerekmektedir. Bu yöntemlerde malzeme gözlenenden daha fazla kusur içerebilmesine rağmen izlenmesi gereken işlem adımları basittir. Ayrıca bu

yaklaşım ile grafen nanotabakaların yanısıra belirli alttaşlar üzerinde geniş yüzey alanına sahip grafen filmlerde elde edilebilmektedir.



Şekil 2.13: Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlarına göre üretim şematiği (Edwards ve Coleman 2013).

2.4.2.1 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımları

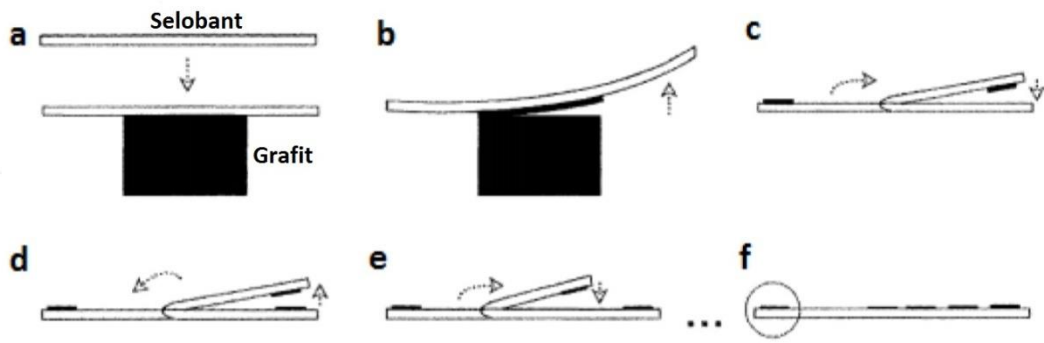
2.4.2.1.1 Mekanik Soyma

Mekanik soyma birçok grafen katmanından meydana gelen yığın grafitten grafen tabakalarını ayırmak için mekanik kuvvet uygulanmasını ifade eden süreçtir. 2004 yılında grafenin mucidi Novoselov ve Geim tarafından geliştirilen bu yöntem üretim kolaylığı ve düşük maliyetinden dolayı grafen hazırlanmasında en popüler yol olarak karşımıza çıkmaktadır (Warner ve diğ. 2012). Bu teknikle grafen sentezlemek için ilk önce selobant grafit üzerine yapıştırılıp kaldırılır ve bant üzerinde çok sayıda tabakadan oluşan grafen elde edilir. Bu çok tabakalı yapıyı bir, iki veya birkaç tabakaya indirmek için yapışkan bant kendi üzerine katlanarak veya başka bir bant vasıtasıyla çoklu grafen tabakalarından tekrar soydurulur. Ard arda yapılan bu işlemler sonucunda tek tabaka grafen elde edildiğinde yapışkan bantla birlikte grafen herhangi bir yüzeye yapıştırılır ve aseton vb. çözücülerle yapışkanın çözdürülür (Shinohara ve diğ. 2015)

Selobant ile mikromekanik soyma basit ve hızlı olmasının yanısıra birçok deneysel çalışma içinde kullanışlı olan yüksek kalitede geniş alana sahip grafen tabakaları elde edilmesi olanağını da sunmaktadır. Ancak uygulama alanı hususunda yeterli ürün verimi sağlayamaması bu yöntemin temel sıkıntısı olmuştur. Bunun yanı sıra üretilen saf malzeme genellikle soyma ajanı (maddesi) kalıntılarını içermektedir.

Ayrıca mikro-mekanik soyma alttaş üzerindeki birikim süresince grafen tabakalarına gerilim uygulayabilir bu da üretilen malzemede atomik kusurlar, buruşukluk, kırışıklık ya da mikroskobik dalgalanmalar içeren çeşitli bozukluklara sebebiyet verebilir.

Grafitin mikro-mekanik soyulması AKM ucuna dayanan teknikler vasıtasıyla da başarılabilir. AKM ucu baz alınan metot zorluğu, çok zaman harcaması, düşük verim sağlaması ve üretilen grafenin tabaka sayısının kontrol edilememesinden dolayı oldukça kısıtlı bir yaklaşımdır (Warner ve diğ. 2012).



Şekil 2.14: Selobant kullanımının şematik gösterimi. (a) bantın yığın grafitte bastırılması, (b) ince bir grafit tabakasının soyulması, (c-d-e) bantın katlanması ve kendi üzerine yapıştırılması, grafit bantın iki ve daha çok bölgesine yayılır, (f) bant üzerinde inceltilmiş grafit tabası (grafen) (Arseven 2011).

2.4.2.1.2 Grafit Oksitin Soyulması

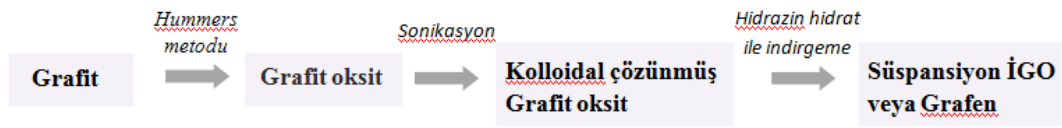
Grafit oksitin soyulması ve indirgenmesi grafen elde etmede en çok dikkat çeken yöntem olmuştur. 1962 yılında Boehm vd. şuan ki üretimde izlenen işlem basamaklarını izleyerek yapmış oldukları çalışmada tek katmanlı indirgenmiş grafen oksit yapraklarını göstererek grafenin elde edilmesi hususunda büyük ihtimalle ilk çalışmaya imza attılar (Das ve Choi 2011).

Bu yöntem vasıtasıyla grafen, grafit oksitin soyulmasını takiben oluşan grafen oksitin indirgenmesiyle elde edilir. Üretilen bu malzeme genellikle tam indirgenme başarısız olduğundan grafenden ziyade indirgenmiş grafen oksit veya fonksiyonlaştırılmış grafen olarak isimlendirilir.

Günümüze kadar üç farklı yöntemle, konsantre asit ve güçlü oksidanlar kullanarak, grafitin oksidasyonu sağlanıp grafit oksit elde edilmiştir. Brodie,

Straudenmaier ve Hummers metodu olarak bilinen bu üç yöntem arasında Hummers metodu en yaygın şekilde kullanılan yöntemdir (Edwardsve Coleman 2013). 1958 yılında Hummers ve Offeman tarafından geliştirilen Hummers metodu olarak bilinen ve diğerlerine nazaran daha güvenli bu alternatif yöntemde susuz konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat karışımı kullanılmaktadır. Üretim işlemi 45 °C 'de ve toplamda da 2 saat gibi kısa bir zaman diliminde tamamlanmaktadır. Hummers metodu günümüzde grafen oksit üretimi hususunda birçok reçetenin temelini oluşturmaktadır (Warner ve diğ. 2012).

Grafit, grafit oksite dönüştüğünde grafiti oluşturan tabakalar arası boşluk ilk baştaki grafitinkine göre 2-3 kat artar. Bu ara tabakanın mesafesinin daha da genişlemesiyle yığın halinde bulunan grafit oksitte katmanlarına ayrışma meydana gelir. Grafen oksit olarak tabir edilen bu yeni malzeme polimer ya da yüzey aktif malzeme varlığında dimetilhidrazin veya hidrazin kullanılarak indirgenme işlemine tabi tutulduktan sonra grafene/homojen kolloidal grafen süspansiyonuna indirgenir (Arseven 2014).



Şekil 2.15: Grafit oksitten grafen üretimini gösteren akış şeması (Das ve Choi 2011).

Grafitin doğada bol miktarda bulunmasından dolayı bu yöntem düşük maliyetli bir yöntemdir. Bunun yanında grafenin bu şekilde gerçekleştirilen kimyasal sentezinin düşük verimli oluşu, kusurlu grafen ve kısmen indirgenmiş grafit oksit gibi grafenin özelliklerini bozan yapıların mevcut olması yöntemin bazı dezavantajlarıdır. Üstelik yöntem zorlu birçok adımdan oluşup hidrazin gibi tehlikeli patlayıcı malzemelerin kullanımını gerektirmektedir. Grafit oksitin kimyasal indirgenmesi sırasında tamamlanmamış indirgenme grafenin taşıyıcı mobilitesi, yük taşıyıcı konsantrasyonu, iletkenlik vb. birçok özelliğin bozulmasına sebep olabilir (Warner ve diğ. 2012).

2.4.2.1.3 Ark Boşalması Yöntemi

Son 20-30 yıl içinde nanotüp, fulleren gibi karbonun allotropu olan nano malzemeleri üretmede ark boşalması tekniği oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Karbon ailesinin yeni üyesi olan grafeni de bu yöntemi kullanarak üretmek mümkündür. Bu yöntemde grafen üretimi yüksek kalitede grafit elektrodları arasından doğru akım geçirilerek sağlanmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda özellikle hidrojenli ark boşalmayla üretilen karbon nanotüplerin hidrojenin amorf karbon üzerindeki dağlama etkisi ve yüksek plazma sıcaklığının kusur giderici etkisinden dolayı iyi kristal yapı ve yüksek termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Bu veriler göz önünde bulundurularak ve sıcaklığın ark boşalma sürecinde aniden 2000 °C'den daha yukarıya çıkabilmesi neticesinde grafit oksitin kayda değer deoksidasyonu, etkili bir şekilde soyulması ve üretilen grafenin kusurlarının giderimi için ark boşalma tekniği oldukça makul görülen bir yöntemdir (Wu ve diğ. 2009). Bu bağlamda ark boşalmayla grafen sentezlenmesi adına yapılan çalışmalarda hidrojenin karbonların bağlanmasını sınırlayarak grafitik katmanların kapanması ve yuvarlanmasını önlediği görülmüştür (Subrahmanyam ve diğ. 2009). Birçok farklı tampon gaz denemesiyle yapılan çalışmada H₂ ve He gazları karışımıyla en iyi kristal yapıya sahip grafen üretildiği bulunmuştur (Edwards ve Coleman 2013).

2.4.2.1.4 Karbon Nanotüplerin Açılması

Prensip olarak karbon nanotüp grafenin rulo şeklinde sarılmış ya da düz bir şekilde bağlanmış hali olarak düşünülebilir. Bu yüzden karbon nanotüplerin açılmasıyla grafen elde etmeyi yani geriye doğru gitme işlemi araştırmak oldukça mantıklı bir yaklaşımdır. Grafen katmanlarını elde etmek için bugüne kadar kullanılan yöntemleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür:

a) ıslak kimyasal yöntemler; C-C bağlarını kırmayı başlatan reaksiyonlardan meydana gelir (H₂SO₄ ve KMnO₄ gibi yükseltgen maddelerle).

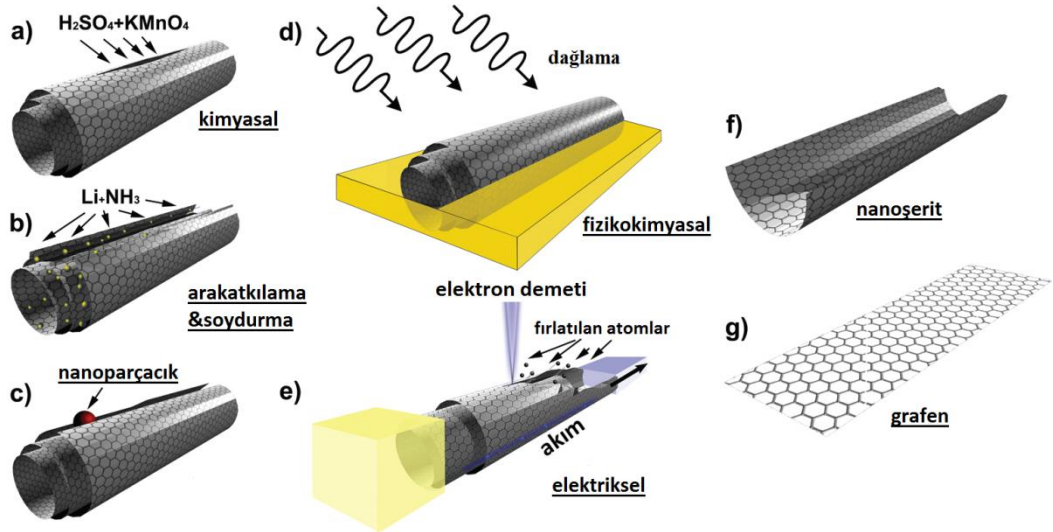
b) fizikokimyasal yöntemlerle; karbon nanotüpler polimer matriks içine yerleştirildikten sonra Ar plazma işlemine tabi tutulur.

c) ÇDKNT'lerin tabakalarının arasının katkılanması ve soydurulması; sıvı NH_3 ve Li içerisinde işleme maruz bırakılır ve takiben HCl kullanarak katmanlara ayırma ve ısı işlemleri içerir.

d) katalitik metod; karbon nanotüpler nanoparçacıklar yardımıyla makas benzeri şekilde boylamasına kesilir.

e) elektriksel metod; karbon nanotüp içerisinde elektrik akımı geçirilir (Terrones 2010).

Günümüzde yüksek kalitede geniş ölçekte karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilebildiğinden karbon nanotüplerin boylamasına açılması grafenin seri imalatının başarılabilmesi adına umut vaat eden bir stratejidir. Ancak karbon nanotüplerin yarıçapı, kiralitesi ve eş merkezli silindirleri elde edilen grafenin genişlik, kalınlık ve kenar yapılarını fazlasıyla etkilemektedir (Ma ve diğ. 2013).

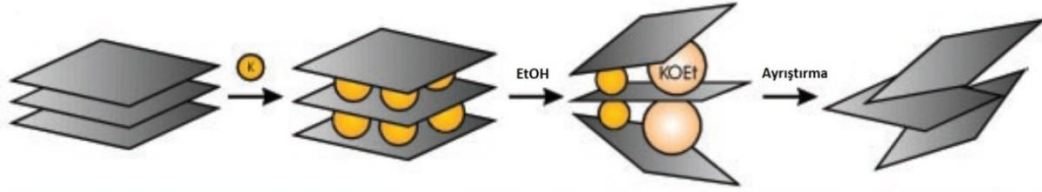


Şekil 2.16: Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle (fermuar gibi) açılması ile grafenin elde edilmesi (Terrones 2010).

2.4.2.1.5 Kimyasal Soyma

Mekanik soyma gibi kimyasal soyma da grafen üretiminde kullanılan köklü bir yöntemdir. Kimyasal soyma alkali metallerin grafit yapısının tabakalar arası boşluklarına sokularak çözelti içinde kolloidal çözülmüş birkaç tabakalı grafenin elde edilebildiği yöntemdir. Alkali metallerin iyonik yarıçapları grafitin katmanları arasındaki boşluktan daha küçük olduğundan bu boşluklara kolaylıkla yerleşebilirler

(Das ve Choi 2011). Bu yöntem kullanılarak birkaç tabakalı grafen üretimi 2003 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle ilk kez grafenin üretildiği çalışmada Viculis vd. tabakalar arası katkı elementi olarak potasyumu kullanmıştır. Deneyde ilk önce vakuma alınmış bir tüp içinde inert helyum atmosferinde 200 °C'de potasyum ve yüksek saflıkta grafit tepkimeye sokularak grafit katmanları arasında KC_8 ara katkı bileşenin oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra potasyum metaliyle katkılanan grafit etanol içerisinde çözdürülmüştür. Katkılanmış grafit ile çözücü arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon neticesinde oluşan potasyum etoksit ve hidrojen gazı grafitik tabakaların ayrışmasını sağlamıştır (Viculis ve diğ. 2010).



Şekil 2.17: Grafitin ara tabakalarının katkılanıp ayrıştırılmasının şematik gösterimi (Viculis ve diğ. 2010).

Grafit tabakalarının genişletilmesini esas alan kimyasal soyma işlemi, grafitin güçlü asitlerle etkileşime girmesi sağlanarak grafit tabakaları arası bileşen elde edilmesi ve ardından hızlı termal ısıtmaya veya mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmasıyla da yapılabilmektedir (Edwards ve Coleman 2013).

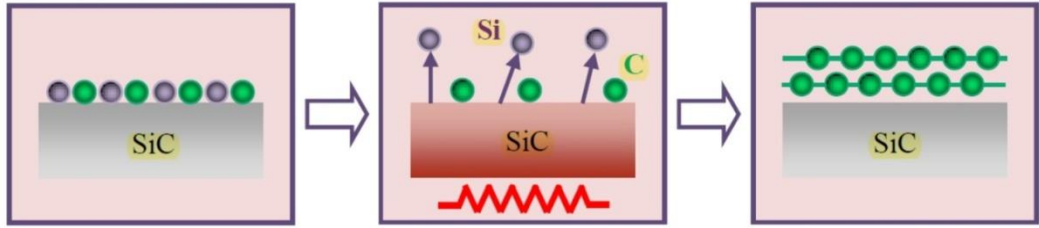
2.4.2.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımları

2.4.2.2.1 SiC Üzerinde Epitaksiyel Büyütme

Bu teknikle grafitik tabaka üretimi aslında 1960'ın ilk yıllarına dayanmaktadır. Badami ve arkadaşlarının yapmış olduğu x-ışınları saçılımı çalışmalarında SiC'ü çok yüksek vakum koşullarında 2150 °C'ye kadar ısıttıktan sonra SiC üzerinde grafit oluştuğunu gözlemlemiştir (Warner ve diğ. 2012).

SiC üzerinde epitaksiyel büyütme ile grafen üretimi tek kristal SiC yüzeyinden kontrollü bir şekilde Si'un süblimleşmesine dayanmaktadır. Tipik bir prosedürde Si(veya C) ile sonlanan (0001) yüzü atomik düz yüzeyler elde etmek için H₂'ye maruz bırakılır. Daha sonra kalan oksit tabakalarının giderilmesi amacıyla numune çok yüksek vakum altında 1000 °C'ye kadar ısıtılır. Ardından 1-20 dakikalık süre zarfında sıcaklık 1250-1450 °C'ye yükseltilir. Bu süreçte SiC'deki Si atomları süblimleşir ve SiC'ün yüzeyi birkaç faz değişikliğine uğrar. Son olarak karbon atomları enerjiyi minimize edecek şekilde (amacıyla) yüzey üzerinde tekrar düzenlenerek grafen tabakasını oluşturur.

Molar yoğunluklar üzerine yapılan hesaplamalar tek tabakalı grafen elde edilmesinde serbest yeterli karbon atomlarının sağlanabilmesi için yaklaşık 3 tane iki tabaka SiC gerektiğini göstermiştir. Bu şekilde epitaksiyel grafen oluşturmak için genellikle 4H ve 6H α -SiC waferların silisyumlu (0001) ve karbonlu (000 $\bar{1}$) yüzleri kullanılmaktadır (Warner ve diğ. 2012).



Şekil 2.18: SiC'ün termal bozunması yöntemiyle grafenin epitaksiyel büyütme ile eldesinin şematik gösterimi (Babayiğit 2013).

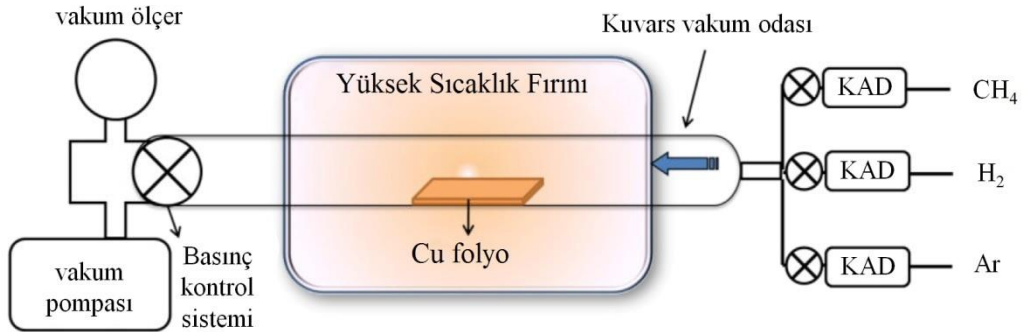
SiC üzerinde grafen büyütme işlemi genellikle elektronik aygıtlar gibi wafer bazlı uygulama üzerine araştırmalar için üretildiğinden grafeni çoğunlukla alttaş üzerinden kaldırmaya gerek yoktur (Edwards ve Coleman 2013). Ayrıca üretim sürecinde epitaksiyel eşleşmenin kendisi karbon tedarik etmesi sebebiyle metal veya hidrokarbon gerektirmemesi bu yöntemi temiz bir yöntem haline getirir (Warner ve diğ. 2012).

Si'un süblimleştirme işlemi kesikli (adımlı) elektron ışınımı yardımıyla da yapılabilmektedir (Edwards ve Coleman 2013).

2.4.2.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi oldukça yaygın bir şekilde kullanılan malzeme işleme teknolojisidir. Uygulamalarının çoğu yüzey kaplamaları için katı ince film üretimi olmasına rağmen bu teknik kompozit malzeme, yüksek saflıkta yığın malzeme ve toz üretiminde de faydalanılan bir yöntemdir. Bugüne kadar oldukça geniş ölçekte malzeme üretimi için kullanılmış olup bazısı saf element formunda ancak çoğunlukla bileşik malzeme şeklinde periyodik tablodaki elementlerin yaklaşık olarak % 70 KBB tekniği ile üretilmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme basitçe gaz reaktantların aktifleştirilip kimyasal reaksiyon vasıtasıyla uygun alttaş üzerinde kararlı katı malzeme elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Kimyasal reaksiyon için gereksinim duyulan enerji ısı, ışık veya elektrik boşalımı gibi farklı enerji kaynakları vasıtasıyla sağlanabilir. Yöntem kullanılan bu enerji kaynağına göre de sırasıyla termal, lazer destekli veya plazma destekli kimyasal buhar biriktirme olarak isimlendirilir (Muñoz ve Gómez-Aleixandre 2013).



Şekil 2.19: Grafen üretmek üzere kurulmuş tipik bir KBB düzeneği (Kumar ve Lee 2013).

KBB yöntemiyle genellikle 900-1080 °C gibi yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon kaynağından metal katalist üzerinde katalitik olarak grafen ve benzeri malzeme üretilir. Grafit tabakalarının Pt(100), (111), (110) yüzeylerinde C₂H₂ ve C₂H₄'ün termal dekompozisyonuyla KBB yöntemi kullanılarak üretimi 1969 yılında John May tarafından gerçekleştirilmiştir. Ancak etkili transfer etme tekniğinin bilinmemesi büyütülmüş grafit tabakalarının o dönemde anlaşılmasını kısıtlamıştır. Bundan bağımsız olarak birkaç tabakalı grafen KBB yöntemiyle ilk kez 2006'da

sentezlenmiştir. Ni folyo üzerinde grafen üretmek için yapılan bu ilk çalışmada doğal, çevre dostu ve düşük maliyetli kafur ($C_{10}H_{16}O$) prekürsörü ilk önce 180 °C'de buharlaştırıldı ve daha sonra 700-850 °C'de başka bir KBB çemberinde Ar gazı eşliğinde pirolize edilmiştir. Sistemin oda sıcaklığına soğutulmasının ardından Ni folyolar üzerinde birkaç tabakalı grafenin oluştuğu gözlenmiştir (Choi ve diğ. 2010). Daha sonra gerçekleştirilen bir çok deneysel çalışmada Cu, Ni, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir gibi farklı geçiş metallerinin ve alaşımlarının farklı koşullar altında grafen büyütmede etkili katalist olarak kullanılabildiği kanıtlanmıştır. Bu metaller arasında maliyet, grafenin arzu edilen başka bir altlığa taşınmasında altlığın dağılmasının kolaylığı ve grafenin ticari açıdan somut hale getirilmesi hesaba katıldığında Ni ve Cu folyoların en iyi altlık olduğu kabul edilmiştir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle grafen üretiminde genel olarak aşağıdaki adımlar izlenir:

Isıtma Adımı: Kontrollü atmosferde işlem öncesi sıcaklığa kadar katalist-altaş ve gazlar ısıtılır.

Tavlama Adımı: Sıcaklığı ve gaz atmosferini koruyarak katalist yüzey indirgenir. Bu işlem bütün sürecin ilk kimyasal reaksiyonudur. Katalist yüzeyleri temizlemek için ve mümkün olduğunca metalin tane boyutu, pürüzlülüğü ve kristal dağılımını içeren yüzey morfolojisini değiştirmek için gerçekleştirilir. Metalin buharlaşmasında olabildiğince kaçınılır.

Büyüme Adımı: Yeni prekürsörlerin girişi ve katalist altaşta grafenin büyütülmesi sürecidir.

Soğutma Adımı: Grafenin büyütülmesi adımının ardından reaktör uygun atmosferde soğutulur. Kullanılan atmosfer genellikle, kaplanmayan katalitik yüzeyin oksidasyonunu ve grafenin oksijen içeren gruplarla fonksiyonlaşmasını önlemek için reaktör sıcaklığı 200 °C'nin altına inene kadar, tavlama ya da büyütme adımındaki ile aynıdır.

Son Adım: Atmosferik basınca gelinceye kadar inert gazlarla geri doldurulur ve reaktör odası açılır (Muñoz ve Gómez-Aleixandre 2013).

Kimyasal buhar biriktirme ile grafen üretiminde özel bir karbon kaynağına gerek yoktur. Grafen metan, asetilen, etilen gibi birçok karbon içeren gaz kullanılarak elde edilebilir. Bugüne kadar en çok tercih edilen karbon prekürsörü ise metandır. Üretim esnasında Ar yüksek kararlı yapısından ve yüksek termal iletkenliğinden dolayı sistemde taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Hidrojen yüzeydeki metal oksiti temizlemede indirgeyici gaz olarak görev alır ve aynı zamanda hidrokarbon numunelerin ayrışmasını dengelemede ve grafen morfolojisini modifiye etmede önemli rol oynar.

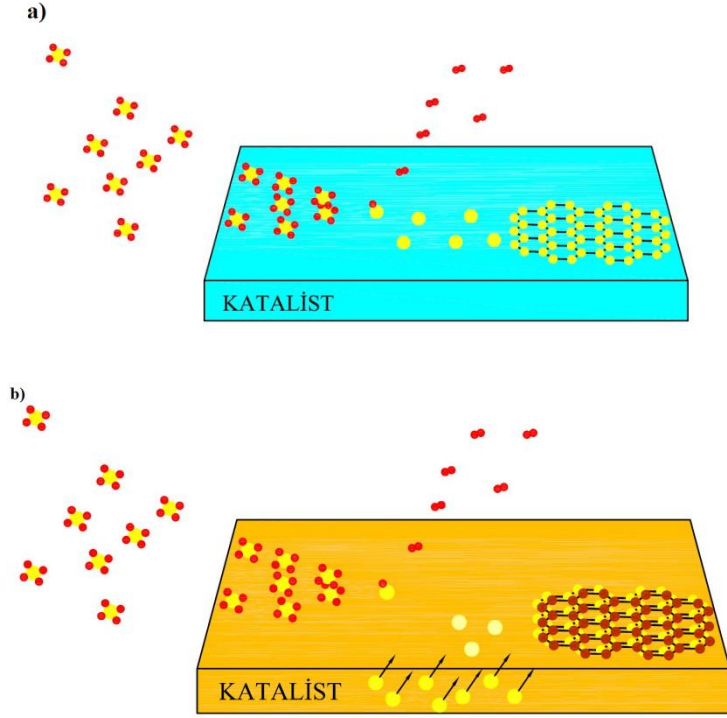
Grafenin KBB ile geçiş metalleri üzerinde oluşumunda iki farklı mekanizma önerilmiştir.

A) Çökelmiş Büyüme: Ayrışmış C atomları ilk önce katalist içinde çözünür ve daha sonra soğutma esnasında grafeni oluşturmak üzere metal yüzeyine çöker.

B) Difüzyif (Yayıngan) Büyüme: Ayrışan C atomları metal yüzeyinde kalır ve sonra doğrudan grafen haline gelir.

A mekanizması C atomlarıyla kuvvetli bir şekilde etkileşen ve metal-karbid fazına sahip metallerinkine(yani yüksek karbon çözünürlüğü olan Ni, Co, Mo vb.) karşılık gelirken B mekanizması C atomlarıyla zayıf etkileşim gösteren ve stabil metal-karbid fazı olmayan metallere (karbon çözünürlüğü çok düşük olan Cu, Au vb.) karşılık gelir. A mekanizması için C atomlarının katalist yığınınından sürekli çökmesi kontrol edilemeyen çok tabakalı grafen büyümesine olanak sağlarken, B mekanizması tek tabakalı grafen sentezinde en iyi olmakla bilinir. Çünkü katalist yüzeyinde grafen oluşumu ham madde gazın katalistle etkileşimini durdurur ve bundan dolayı ikinci ya da daha fazla tabakanın oluşması oldukça zordur. Son zamanlarda çok ince katalist folyo kullanılarak tek tabakalı ve birkaç tabakalı grafen sentezi A mekanizması çerçevesinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

KBB ile grafen sentezi üzerine dünya çapında yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen oluşum mekanizması halen tam olarak anlaşılamamıştır.



Şekil 2.20: Farklı metal katalist tipleri üzerinde grafenin büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.

- a) Düşük karbon çözünürlüğü olan Cu gibi metallerde üniform tek katmanlı grafen oluşumu, b) Yüksek karbon çözünürlüğüne sahip Ni, Co gibi metaller üzerinde homojen olmayan çok katmanlı grafen oluşumu.

KBB kullanılarak grafen üretilmesi 8-10 yıllık bir teknoloji olmasına rağmen düşük maliyetle yüksek kalitede, geniş yüzeye sahip grafen sentezinde çok umut vadeden yöntem olarak görülmektedir. Diğer üretim teknikleriyle kıyaslandığında KBB yöntemi aşağıdaki avantajlara sahiptir.

1. Oldukça düşük sıcaklıklarda başarılabilmektedir. Yani ~ 1300 K ve aşağısındaki bu SiC'ün süblimleşmesi için gereken 1900-2300 K den bir hayli düşüktür.
2. Tek katmanlı veya birkaç katmanlı yüksek kalitede grafen kataliz destekli kusur iyileştirme yoluyla kolaylıkla üretilebilmektedir.
3. Çok geniş yüzey alanına sahip grafen kolayca sentezlenebilmektedir.
4. Üretilen grafen metal katalistin kimyasal veya elektrokimyasal dağlanması neticesinde bir sonraki işlemler için başka yüzeylere rahat bir şekilde taşınabilmektedir.

5. Yöntem katalist tipi, basınç, hammadde, taşıyıcı gaz türleri, sıcaklık vb. gibi birçok değiştirilebilir deneysel parametreye sahiptir. Grafenin özellikleri bu parametrelerle oynanarak istenilen hale getirilebilir.

2.4.2.2.3 Diğer Yöntemler

Farklı kalınlık ve morfolojiye sahip grafen katmanları yukarıda anlatılan bilindik yöntemlerin dışında birkaç farklı metotla da elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerden en iyi bilineni ise sodyum etoksidin pirolizidir. İlk olarak laboratuvar sınıfı etanol ve sodyum, sodyum etoksit üretmek üzere kullanılır ve daha sonra hafif sonikasyonla kolaylıkla disperse edilebilen bir yığın grafen tabakasıyla sonuçlanan piroliz işlemi gerçekleştirilir (Das ve Choi 2011). Bu yöntemle elde edilen grafenin gözenekli yapıda tekli grafen katmanlarından oluşan ve etanol içinde birkaç dakika sonikasyonla tekli tabakalara ayrışabilen köpüğümsü bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir.

Bundan başka magnezyumun kuru buzla yanması, kalsiyum karbonatın magnezyum tozuyla kalsine edilmesi ve alüminyum sülfidi (Al_2S_3) karbon monoksit içinde kalsine edilmesi gibi karbon içeren numunelerin indirgenmesi vasıtasıyla birkaç katmanlı grafen üretimi gerçekleştirilmektedir (Edwards ve Coleman 2013).

Transparan grafen filmlerin aşağıdan yukarı yaklaşımıyla sentezlenmesi kloroform içinde poliaromatik hidrokarbon çözeltileriyle döndürme ile kaplanmış yalıtılmış alttaşların (quartz, SiO_2/Si) 1100 °C'ye ısıtılmasıyla başarılmıştır. Bu teknikte üretilen grafen filmlerin kalınlığını kullanılan PAH çözeltilerinin konsantrasyonu belirlemektedir (Edwards ve Coleman 2013).

Mikrodalga sentezi grafen elde etmede bir diğer yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kolay, zaman tasarruflu ve ölçeklendirilebilir bir yaklaşım olan bu metot da yaklaşık 450 °C'de mikrodalgayla sentezlenen metal pitalosiyanın karbonlaştırılmasıyla yüksek kristalliliğe sahip grafit elde edilir ve daha sonra yüksek sıcaklıktaki malzemenin hızlı soğutulmasıyla termal gerilmeler oluşturularak grafit grafen tabakalarına ayrıştırılır. Tüm bu işlemler yaklaşık olarak yarım saat içinde tamamlanmaktadır (Xu ve diğ. 2011).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kim ve ark. yaptıkları çalışmada KBB yöntemiyle ürettikleri grafenin adhezyon ve sürtünme özelliklerini inceleyip grafenin temas halindeki yüzeyler arasında ince-katı yağlayıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Mikrotribometre ve AKM kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde yalın SiO₂/Si altlığın sürtünme katsayısı 0.68 iken Cu ve Ni üzerinde büyütülen grafen transfer edildiğinde sürtünme katsayısı sırasıyla 0.22 ve 0.12'ye düşmüştür. Doğrudan Ni üzerindeki üretilen grafen için sürtünme katsayısı ölçüldüğünde ise yaklaşık 0.3 değerinde olduğu görülmüştür. Sonuçlar Ni üzerine büyütülen çok katmanlı grafenin altındaki amorf karbon tabakasının grafenin tribolojik karakteristiklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Grafen kaplamanın tribolojik özelliklerinin kaplama ile yüzey arasındaki adhezyona bağlı olduğu bulunmuştur.

Shin ve ark. grafenin sürtünme katsayısının grafenin tabaka sayısına bağlılığını belirlemek için çevre şartlarında mikro-skala çizdirme testleri gerçekleştirmiştir. 1 μm 'lik konik elmas uçla yapılan deneyler SiC üzerinde epitaksiyel büyütülen grafen ve SiO₂/Si üzerine taşınan soydurulmuş grafen kullanılarak yapılmıştır. Grup sürtünme katsayısının katman sayısından bağımsız olduğunu göstermiştir. Bir, iki ve üç tabakalı grafen için sürtünme katsayısı değeri 0.03 olarak ölçülmüştür. Çalışmanın devamında grafen yapısında oksijen plazma yardımıyla kusurlar oluşturulmuş ve kusurların grafenin tribolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlarda oluşan kusurların sürtünme katsayısını yaklaşık iki kat oranında artırdığı görülmüştür.

Lin ve ark. tarafından yapılan çalışma kapsamında Si alttaş üzerinde mekanik soyuma ile biriktirilen çok katmanlı(6-15) grafenin aşınma ve sürtünme karakteristikleri AKM (Si prob) ile incelenmiştir. Tüm deneysel çalışmalar 24°C'de ve % 15'lik bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir. AKM ucundan uygulanan 3 ile 30 nN kuvvet aralığında sürtünme yalın Si yüzeyi 1.1-4.3 nN olarak ölçülürken 6 nm kalınlığındaki grafen filmler için bu değer 0.36-0.62 nN aralığında değişmiştir. Grafenin aşınma direncini ölçmek için AKM probuna 5-10 μN aralığında yüklemeler verilmiştir. Tek katmanlı grafenin 5 μN yük altında 100 döngüde tamamına yakınının aşındığı, 2TG'nin 7-9 μN da 100 döngüde aşındığı ve 3TG'nin ise 10 μN da aşındığı

bildirilmiştir. Grafenin aşınma mekanizması karbon atomları arasındaki düz bağlardaki kırılmalardan ve katmanların ara yüzeylerindeki kaymalardan olduğu görüşünü önermişlerdir.

Berman ve ark. yaptıkları çalışmada çelik yüzey üzerine kapladıkları tek atom kalınlığındaki grafen kaplamanın makroskopik aşınma direnci pim-disk aşınma testiyle araştırılmıştır. Hidrojen atmosferinde yapılan triboloji testlerinde çelik üstündeki tek katmanlı grafenin 6400 kayma döngüsüne kadar dayanabildiği, birkaç (3-4) katmanlı grafenin ise 47000 döngüye kadar dayanabildiği görülmüştür. Grafen yokluğunda çelik yüzeyin sürtünme katsayısı ilk 300 döngülük süreçte hızla artmış ve $\mu = 1$ değerinde sabit bir şekilde devam etmiştir. Grafen kaplandıktan sonra sürtünme sabit bir değerde seyretmiş ve $\mu = 0.22$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu grafen katmanlarının temas basıncının 0.5 GPa olduğu ciddi kayma koşullarında bile aşınmayı tamamen durdurduğu gözlenmiştir. Aynı deneyler kuru nitrojen ortamında da gerçekleştirilmiş ancak tek katman grafenin uzun süre hayatta kalamadığını ve çelikteki aşınma izlerinden grafen koruma katmanının kalktığı anlaşılarak sürtünme katsayısının birkaç yüz döngüden sonra arttığını bulmuşlardır. Sonuçların diğer malzemelerle kıyaslanması neticesinde bilinen en kuvvetli malzeme olması sebebiyle grafenin en iyi aşınma direnci gösteren malzeme olduğunu ispatlayan bir çalışma olmuştur.

Berman ve ark. bu çalışmada grafenin anti-korozyon ve doğal yağlayıcı özelliği sayesinde sürtünme ve aşınmayı azaltacağı düşüncesiyle çelik-çelik çiftlerinde grafen kaplamanın tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. Deneyler top ve plaka şeklinde karşıt numunelerin oluşturduğu tribometre ile yaklaşık %30 bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Karşıt malzeme olarak 9.5 mm paslanmaz çelik kullanılan deneyde 2 N'luk yük 9cm/s lik hızla dönem plakaya 2000 döngülük (190 m) periyot boyunca uygulanmıştır. Çeliğin grafenle kaplanması işlemi, grafenin etanol içinde çözündürülmesiyle oluşan solüsyonun çelik üzerine uygulanıp ardından etanolun buharlaştırılmasıyla başarılmıştır. Grup testleri çelik-çelik, çelik-SPG kaplı çelik, çelik-SPG kaplı çelik (her 400 döngüde SPG ilaveli) çiftlerinde gerçekleştirmiştir. 2. numune için sürtünme katsayısı 0.2 civarında ölçülürken, 3. Numune için bu değer 0.15 ölçülmüştür. Deney sonuçları grafenle kaplanmış çeliğin aşınma miktarının yalın çeliğe nazaran 3-4 kat daha az olduğunu ve çelik üstünde grafen tabakasının varlığının sürtünmeyi 6 kat kadar azalttığını göstermiştir.

Won ve ark. KBB ile Cu yüzeyler üzerinde ürettikleri birkaç tabakalı grafen kaplamanın dayanımını ve bozunma(aşınma) mekanizmasını kuru kayma durumunda sürtünme ölçer yardımıyla irdelenmişlerdir. Tüm testler çevre koşullarında 20 mN yük uygulanarak, 1 mm/s kayma hızında, karşıt prob olarak 1.6 mm çapında paslanmaz çelik kullanımıyla 9000 döngüde gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar altında ise temas basıncı yaklaşık olarak 220 MPa olarak belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı yalın Cu numunesi için ilk 1500 döngüde 0.2'den 0.7'ye yükselip bu seviyede değerini korurken, grafen kaplı Cu numunesi için 0.18 olarak ölçülmüş ve yaklaşık 6000 döngüye kadar sabit seyretmiştir. 6000 döngülük periyottan sonra ise aşınma izinde oluşan amorf karbon tabakası sürtünme katsayısının artışına neden olmuştur. Grafen kaplı Cu ile yalın Cu karşılaştırıldığında aşınma izi genişliği ve pürüzlülüğünün yalın Cu'da daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Marchetto ve ark. argon atmosferinde SiC üzerinde epitaksiyel olarak üretilen grafenin sürtünme ve aşınma değerlerini küre-plaka tipi karşıt malzemelerin oluşturduğu mikrotribometre ve SKM ile ölçmüş ve değerleri SiC ve grafitin verdikleri sonuçlarla kıyaslamışlardır. 30°C'de % 40-60 bağıl nem ortamında yapılan deneylerde sonuçlara nemin etkisinin olmadığı görülmüştür. Testler 0.1-1 mN yükler altında karşıt malzeme olarak 500 μm çapında yakut küre kullanımıyla gerçekleştirilmiş ve 1 mN'un yaklaşık 350 MPa temas basıncı oluşturduğu belirlenmiştir. Kayma uzunluğunun 400 μ , kayma hızının 50 $\mu\text{m/s}$ olarak ayarlandığı deney her bir örnek için 100 döngüde tamamlanmıştır. Sonuçlar grafenin sürtünme katsayısının 0.02'lik bir değerden başlayıp yavaş yavaş 0.05' e ulaştığını ve grafenin sürtünme katsayısının grafitten 2 kat ve SiC'den 5 kat daha düşük olduğunu göstermiştir. Aşınma iz genişliğinin 0.3 μm olarak bulunduğu deneyde grafenin uzun zamanlı yağlama etkisinin oluşum sürecinde arkasında bıraktığı karbon zengini ara tabakanın düşük sürtünmesi ve stabilitesinden olduğu sonucuna varılmıştır.

Berman vd. kuru nitrojen atmosferinde farklı yükler altında (1-5 N) grafenle kaplanmış 440C çeliğin sürtünme ve aşınma davranışlarını araştırmışlardır. Yüksek vakum altında pim-disk tipi tribometre kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde karşıt malzeme olarak 9.5 mm çapında 440C paslanmaz çeliğin kullanılmıştır. 600 döngülük (60 m) periyotta yalın çeliğin sürtünme davranışları kararsız ve dalgalı seyrederken, grafen kaplı çelikte ise değer 0.18 olarak sabit kalarak çelikten 6 kat daha düşük bir sonuç göstermiştir. 2000 döngüde (190 m) gerçekleştirilen deneylerde

ise yalın çeliğin sürtünme katsayısı 0.3 - 1.0 aralığında değişmiş, grafen kaplı çelik ise 0.2 - 0.6 aralığında bir değer vermiştir. Grafen kaplı çelikteki bu yüksek değer grafenin uzun süreli döngüde tamamen aşınmasına ve çelik-çelik etkileşiminin gerçekleşmesine dayandırılmıştır. Ayrıca uygulanan yük değeri arttıkça grafenin aşınmasının hızlandığı görülmüştür.

Bhowmick vd. yaptıkları çalışmada çevresel şartlar altında çok tabakalı grafenin kayma sürtünmesini araştırmışlardır. KBB yöntemi ile Ni folyo üzerinde üretilen grafen karbon bant yardımıyla çelik üzerine yapıştırılmış, %10, 32, 45 bağıl nem düzeylerinde ve N₂ atmosferinde (% 0 bağıl nemde) pim-disk tipi tribometre ile grafenin sürtünme davranışı incelenmiştir. 1 N yük altında gerçekleştirilen deneylerde nem miktarının artmasıyla sürtünme katsayısının azaldığı gözlenmiş ve %10, 32, 45 bağıl nem ortamlarında sürtünme katsayısı sırasıyla 0.17, 0.16 ve 0.11 olarak ölçülmüştür. Nitrojen ortamında ise sürtünme katsayısı en yüksek değere ulaşmış ve 0.52 olarak belirlenmiştir. Nem arttıkça sürtünme katsayısının azalmasının nemden ayrılan H ve OH moleküllerinin grafen tarafından absorblanarak sp³ C-C atomlarının oluşumundan ve grafen altında amorflaşmanın gerçekleşmesinden kaynaklandığı savunulmuştur.

Wählich ve ark. yaptıkları çalışmayla SiC üzerinde termal bozunma ile üretilen grafenin tribolojik özelliklerini mikrotribometre ve AKM kullanarak araştırmışlardır. Aşındırıcı malzeme olarak yakut kürenin kullanıldığı deneyler % 40-60 bağıl nem ve 22 °C sıcaklıkta karşıt malzeme numune yüzeyinde 3.2 m yol (100 döngü) alacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney boyunca sürtünme katsayısı 0.06 - 0.25 aralığında değişkenlik göstermiştir. AKM sonuçları iki tabakalı grafende tek tabakalı grafene nazaran daha düşük sürtünme olduğunu göstermiştir. Deney sonucunda alttaşın ve grafenle alttaş arasındaki katmanın zarar görmediği belirlenmiş ve temas yüzeyi arttıkça sürtünme kuvvetinin doğrusal olarak arttığı fark edilmiştir. Bu çalışmayla grafenin SiC bazlı MEMS ve NEMS lerde düşük yükler altında yağlayıcı madde olarak kullanılabilmesi ancak grafenin kırılmasının (bozulmasının) engellenmesi için çok pürüzsüz karşıt maddelerin kullanılması gerektiği önerilmiştir.

Lee ve ark. tarafından yapılan çalışmada aynı şartlar altında grafen ve grafit üzerine etki eden sürtünme kuvvetleri araştırılmıştır. Aşındırıcı malzeme olarak Si₃N₄ bir probun kullanıldığı deneyde sürtünme kuvvetleri yatay kuvvet mikroskobu

ile ölçülmüştür. Malzemelere 0-0.5 nN aralığında yük uygulanmış ve bu durumda en yüksek sürtünme kuvvetinin Si malzemede daha sonra grafende ve en az olarak da grafitte meydana geldiği bulunmuştur. Si, grafen ve grafit için elde edilen sürtünme kuvveti değerlerinin artan kuvvetle birlikte sırasıyla 12-14, 9-10, 2-3 pN aralıklarında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda sürtünme kuvvetinin grafen için kalınlığa bağlı bir fonksiyon olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca prob ile yüzeyi tarama hızı arttırıldıkça sürtünme kuvvetinin de logaritmik olarak arttığı deneyler neticesinde tespit edilmiştir. Grafen ile grafit yüzeylerinde bu kadar farklı sürtünme kuvveti oluşmasının kaynağı van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığı öngörülmüştür.

Marchetto vd. SiC üzerinde epitaksiyel büyütülen grafen filmlerin YBA'da sürtünme özelliklerini araştırmışlardır. Grafenin sürtünme özellikleri 0.5 ve 1.0 mN yükler altında aşındırıcı malzeme olarak yakut kürenin kullanıldığı mikrotribometre ile ölçülmüş ve sürtünme katsayısının 0.02-0.05 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Grafen kaplı yüzeyde ölçülen sürtünme SiC yüzeyine göre 5-8 kat daha düşük değerler vermiştir. Çevresel şartlarda aynı deneyler tekrarlanmış ve grafenin sürtünme özelliklerinin YBA'da 5 kat daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir. Daha sonra sürtünmenin yöne olan bağlılığını araştırmak üzere grafen film ve SiC vakum çemberi içinde çeşitli açılarda döndürülmüştür. Bu şartlarda SiC'ün sürtünme özelliklerinde değişim gözlenirken grafenin yöneliminin değiştirilmesi sürtünme özelliklerinde herhangi bir değişim meydana getirmemiştir. Bu çalışma neticesinde grafenin uzay uygulamaları gibi alanlarda mükemmel bir yağlayıcı malzeme potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir.

Egberts ve ark. KBB ile Cu üzerine üretilen grafenin sürtünme özelliklerini çevresel şartlar altında AKM ile araştırmışlardır. Cu yüzeyin grafenle kaplanmasının ardından sürtünme katsayısının 1.5 ile 7 kat arasında azaldığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen grafen için sürtünme katsayısının değişmediği ve grafen üretim sıcaklığının sürtünme özelliklerine etkisinin olmadığı bulunmuştur. Yapılan deneylerde uygulanan tüm yükler altında 2T grafen 1T grafene göre yaklaşık % 65 daha az sürtünme göstermiştir. Sürtünme özelliklerinin tabaka sayısına göre değişimi grafenin büzülme etkisinden (puckering effect) kaynaklanmakta ve bu etki grafenin alttaşa zayıf bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Sonuç olarak grafen ile alttaş arasında güçlü bağlanma sağlanması ve böylece aşındırıcı malzemenin yapışmasının

azaltılması ve çok tabakalı grafen kullanımıyla sürtünmenin azaltılıp, önlenileceği saptanmıştır.

Filleter vd. SiC üzerinde epitaksiyel büyütülen 1T grafen ve 2T grafen filmlerdeki sürtünme ve yayınımları araştırmışlardır. Sürtünme özellikleri polikristalin aşındırıcı malzeme kullanılarak SKM yardımıyla belirlenmiştir. Grafenle kaplanan yüzeyde sürtünme 8-10 kat azalma göstermiştir. Enerji yayınımlı oranı, dolayısıyla sürtünme, uygulanan tüm yüklerde 2T grafen kaplanmış yüzeyde 1T grafen kaplanmış yüzeye göre 2 kat daha düşük değerlerde sonuçlanmıştır. Sürtünmenin kalınlığa bağlı bu değişimin 1T grafen üzerinde kayan aşındırıcı malzemenin mekanik enerjisiyle uyarılan fononların elektronlarla daha sık çarpıştığı ve böylece daha etkin enerji yayınımlı gerçekleştirdiğinden olduğu düşünülmüştür.

Cho vd. yaptıkları çalışmada grafenin SiO₂, h-BN, grafit ve mika üzerindeki yapışma seviyelerine bağlı olarak sürtünme davranışını incelemiştir. Sürtünme özellikleri destek (alttaş) malzemeye göre bağıllık göstermiş, pürüzlülüğü çok az olan yüzeylerde sürtünme düşük değerlerde seyretmiştir. SiO₂ üzerinde grafen kalınlığı arttıkça sürtünmenin azaldığı belirlenmiş ancak yüzeyleri daha düz olan diğer malzemelerde grafen yeterli yapışmayı sağladığı için sürtünme davranışında kalınlığa (tabaka sayısına) bağlı herhangi bir değişim görülmemiştir. Hem grafenin hem de oldukça pürüzsüz olan alttaşın uyumlu morfolojisinin grafen ile alttaş arasındaki teması arttırdığı bundan dolayı güçlü yapışma (bağlanma) ve düşük sürtünme ile sonuçlandığı tespit edilmiştir. Aşırı düz yüzeylerdeki grafenin grafit ile kıyaslanacak derecede iyi yağlayıcılık özelliği olduğu bulunmuştur.

Lee vd. tarafından yapılan çalışmada tek tabaka ve çok tabakalı grafenin elastik özellikleri AKM nanoindentasyon (nano seviyede batırma) tekniği ile ve sürtünme özellikleri de SKM ile araştırılmıştır. Elastik özelliklerin tayini için Si/SiO₂ alttaş üzerinde dairesel çukurlar oluşturulmuş ve grafen bu alttaş üzerinde üretilmiştir. Tek tabaka grafenin elastik modülü 1.04 TPa ve dayanımı ise 130 GPa olarak ölçülerek bir malzeme için bugüne kadar ölçülen en büyük mekanik değerleri vermiştir. Mikro ölçekte sürtünme deneyleri çevresel şartlar altında AKM'da Si uç ile 1nN uygulanarak belirlenmiştir. Tabaka sayısı arttıkça (1'den 4'e kadar) sürtünme kuvvetinin azaldığı görülmüştür. Alttaştaki boşluklar üzerindeki grafenin sürtünme özellikleri de incelenmiş olup, sürtünmenin bir alt destek malzemesinin varlığına bağlı olmadığı belirlenmiştir.

Berman vd. KBB ile üretilen ve SiO₂' ye aktarılan grafenin ve oksitli grafenin sürtünme davranışlarını araştırmışlardır. SiO₂ üzerine grafen aktarıldığında sürtünme davranışlarında yaklaşık 10 kat iyileşme gözlenmiştir. Oksitli grafen kaplı malzemede ise sürtünmenin çok aşırı arttığı fark edilmiştir. Grafenin yüzeye yapışma oranının sürtünme davranışlarını oldukça etkilediği ve zayıf bağlanma durumlarında büzülme etkisinden dolayı sürtünmenin fark edilebilir ölçüde arttığı gözlenmiştir.

Li ve ark grafenin SiO₂ üzerindeki, mika üzerindeki ve altında herhangi bir destek malzemesi olmaksızın sürtünme davranışlarını sürtünme kuvvet mikroskopuyla deneysel olarak incelemiş ve sonlu elemanlar modellemesi ile de grafenin sürtünme davranışını etkileyen faktörleri araştırmışlardır. SiO₂ üzerinde ve altaş olmaksızın grafenin sürtünme davranışlarının kalınlığa göre değiştiği ve kalınlık azaldıkça sürtünmenin arttığı bulunmuştur. Mika üzerine kaplanan grafenin sürtünme davranışının kalınlıktan bağımsız olduğu bulunmuş, bunun sebebi olarak ta mikanın aşırı pürüzsüz morfolojiye sahip olması gösterilmiştir. Yapılan modelleme ile grafenin ince tabakalarının daha düşük bükülme direnci gösterdiği ve dolayısıyla daha fazla büzüldüğü tespit edilerek kalınlık azalmasının sürtünmeyi neden arttırdığı saptanmıştır. Ayrıca büzülme etkisinin grafenin yüzeye sıkı bağlandığı aşırı düz yüzeylerde oluşmadığı bulunmuştur.

Sandoz-Rosado vd. grafenin aşınarak bozunma mekanizmasını ve yağlayıcı olarak kullanılıp kullanılmayacağını atomik simülasyon vasıtasıyla araştırmışlardır. Simülasyon ile 8x19 nm boyutlarında grafen film üretilmiş 2 nm lik sert küresel bir karşıt malzeme ile aşındırılmıştır. Grafenin aşınma analizi kopan bağ sayısının belirlenmesi yani atomik koordinasyon sayısının tahmini ile yapılmıştır. Grafenin altaşa yapışma oranının değişiminin aşınmaya olan etkisi irdelenmiş ve yapışma dayanımı arttıkça indenterin kesme oranı ile grafenin aşınma miktarı artmıştır. Aynı zamanda aşınma karşıt malzemenin grafen filmi çizme hızına göre de değişim göstermiştir. Grafen film üzerinde oluşan büzülme etkisinin (puckering effect) sürtünme davranışlarında bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Ayrıca bu şartlar altındaki grafenin aşınmaya elmas benzeri karbondan 8.5 kat daha dayanıklı olduğu bulunmuştur.

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Düzeneği

Bu tez çalışmasında grafen filmler Makine Mühendisliği Mekanik Laboratuvarında bulunan KBB cihazı kullanılarak üretilmiştir. Kullanılan KBB deney düzeneği;

1. Kimyasal reaksiyonlarının gerçekleşeceği oda olan yüksek sıcaklığa dayanıklı 1 m uzunluğunda, 100 mm çapında kuvars tüp,
2. Reaksiyon odası olan tüpün içerisine gönderilen gazların ayrışmasını sağlayan yüksek sıcaklık fırını,
3. Atmosfer şartlarının deney üzerindeki etkisini gidermek ve ortam kirliliklerini azaltmak için kurulan vakum sistemi,
4. Deney süresince kullanılacak gazların bulunduğu tüpler,
5. Tepkime odasında grafen haricinde oluşan yan ürünleri ve tepkimeye girmemiş gazların dışarı atılmasını sağlayan egzoz sistemi,
6. Tüm sistemin kontrol edildiği bilgisayar sisteminden oluşmaktadır.

KBB ile grafen sentezlemede metal alttaş seçimi üretilecek malzemenin kalitesi, tabaka sayısı açısından önemlidir. Bu tezde tek tabakalı grafen üretimi hedeflendiğinden bu işlem için en uygun metal alttaş olan bakır tercih edilmiştir. KBB ile grafen üretiminde metal alttaşın pürüzlülüğü, kalınlığı, ortamın sıcaklığı, üretim için kullanılacak gazların akış hızları, vakum değerı çok önemli parametrelerdir. Bu yüzden istenilen kalitede üretim yapılabilmesi için bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Bakır folyolar üzerinde grafen üretilebilmesi adına gerçekleştirilen denemeler ve optik görüntü analizinden sonra optimum parametreler belirlenmiş ve üretim bu parametrelere göre gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler grafen filmlerin üretilmesi başlığında detaylı bir şekilde verilmiştir.

4.2 Grafen Filmlerin Üretilmesi

Bu tez çalışmasında grafen filmler şekildeki KBB düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafen filmin üzerinde büyütülmesi için bakır alttaş seçilmiş ve $20\mu\text{m}$ kalınlığında, $> \%99.8$ saflığa sahip polikristalin bakır folyolar Sigma Aldrich şirketinden temin edilmiştir. Satın alınan bakır folyolar $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ölçülerinde kesilmiş ve yüzeyde olması muhtemel kirlilikleri gidermek için ultrasonik banyoda aseton ve izopropanol ile temizlenerek saf sudan geçirilmiştir. Bakır folyoların üzerindeki nemin giderilmesi işlemini takiben folyolar kuvars kayık içerisine dizilmiş ve kayık reaksiyon odasına yerleştirilmiştir. Deneyde bakır folyolar tüp içerisine yerleştirildikten sonra yüksek sıcaklık fırını $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır. Böylelikle bakırın ergime sıcaklığına yakın olan bu sıcaklıkta tavlanması ile bakır folyoların üzerindeki kusurların giderilmesi sağlanmış ve bakırın yüzey morfolojisinin yeniden düzenlenmesi gerçekleştiğinden yüzeyde geniş alana sahip grafen filmlerin oluşmasına olanak sağlamıştır. Sıcaklığın $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşması ile birlikte reaksiyon odasından 30 dakika boyunca 100 sccm H_2 geçirilmiştir. Ardından tüp içerisinden 200 Torr basınç altında 30 dakika boyunca 30 sccm CH_4 geçirilmiştir. Daha sonra grafenin oluşmasında en önemli parametrelerden biri olan hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilerek bakır folyolar üzerinde grafen filmler elde edilmiştir. Grafen filmlerin oluşup oluşmadığı ilk önce optik mikroskop ve ardından Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve bakır folyo üzerinde filmlerin sentezlendiği görülmüştür.

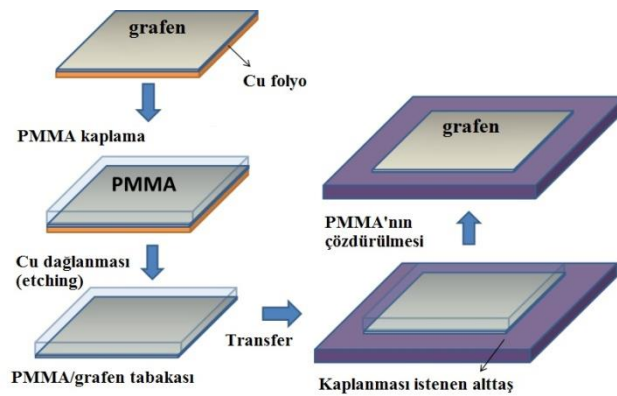


Şekil 4.21: Tez çalışması kapsamında kullanılan KBB cihazı.

4.3 Grafen Filmlerin Kaymalı Yataklara Aktarılması

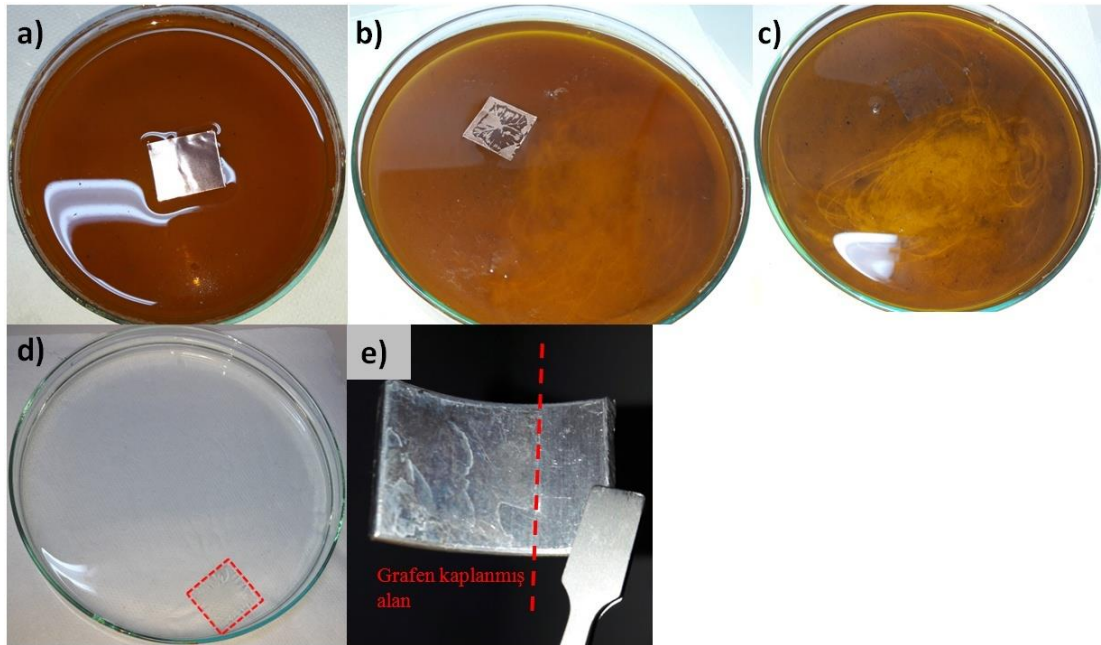
Grafen filmlerin kaymalı yataklara transfer işleminin gerçekleştirilmesine de önce uygulanacak parametrelerin belirlenmesi ile başlanmıştır. Bakır folyo üzerine kaplanan grafen filmin başka bir yüzeye aktarılabilmesi için bakır altınaın dağlanması (etching) gerekmektedir. Ancak bakırın dağlanması sırasında grafen filmler de zarar görebileceğinden grafen tabakaların koruma altına alınması gereklidir. Bu açıdan literatür araştırması yapılmış olup en etkili korumanın PMMA olduğunda karar kılınmıştır.

Grafen filmlerin yüzeyinin PMMA ile kaplanması işlemi homojen kaplamanın elde edilebilmesi için döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama cihazında 1 dk süreyle PMMA ile kaplanan bakır folyolar PMMA'nın kurutulması için 180 °C'ye ayarlanmış ısıtıcı tablada (hot plate) 5-10 dk bekletilmiştir. PMMA'nın kurumasının ardından numuneler 6 ml saf su-2 ml nitrik asit çözeltisinde 3 dk bekletilerek bakırın alt yüzeyinde dağlama işleme gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından PMMA kaplı bakır folyo sulu FeCl₃ çözeltisine bırakılarak bakırın çözdürülmesi gerçekleştirilmiştir. 2x2 cm² büyüklüğündeki bakır folyonun 150 ml saf su - 8.5 g FeCl₃ çözeltisinde 24 saat içerisinde tamamen çözüdüğü ve çözeltide sadece şeffaf grafen/PMMA filminin kaldığı gözlenmiştir. Film üzerinde FeCl₃ parçacıklarının kalma ihtimaline karşılık çözelti içerisinde bir lam ile alınan grafen/PMMA filmi saf su - HCl asit çözeltisinde 8-10 dk bekletilmiş ve ardından yine lam yardımıyla saf su içerisinde aktarılarak herhangi bir yüzeye transfer etmeye hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.22: Bakır üzerinde büyütülen grafen filmin başka bir yüzeye aktarılması için izlenen yol.

Piyasadan tedarik edilen 6 cm çapında, 2 cm genişliğindeki kaymalı yataklar (Federal Mogul) 2x2.5 cm boyutlarında olacak şekilde laboratuvarında kesilmiştir. Kesilen kaymalı yatakların üzerinde olabilecek kirliliklerin giderilmesi için 5 dk asetonda, 5 dk izopropanol içerisinde ultrasonik banyoda temizlenmiş ve saf sudan geçirilmiştir. Kirlilikten arındırılan kaymalı yatak üzerine grafen/PMMA film tabakası aktarılmış ve malzeme kurumaya bırakılmıştır. Yüzeyi kurutulan kaymalı yatak aseton içerisinde geçirilerek en üst tabaka olan PMMA'nın ortamdan kaldırılması sağlanmış ve sadece grafen tabakasıyla kaplanmış kaymalı yatak elde edilmiştir. Daha sonra kaymalı yatak üzerine kaplanan grafenin karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

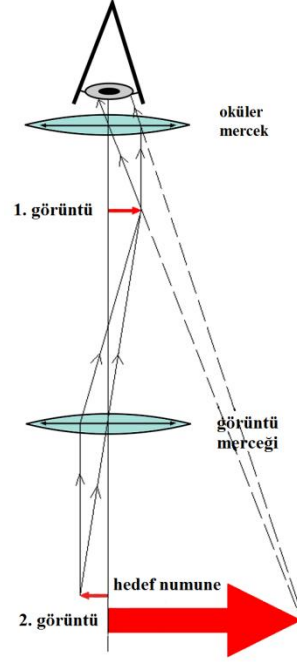


Şekil 4.23: Kaymalı yatak üzerine grafen kaplanması sırasında izlenen adımlar a) Grafen kaplanmış bakırın $FeCl_3$ çözeltisine bırakılması, b) Birkaç saat sonra bakır folyoda görülen değişiklik, c) Bir gün sonunda bakır folyo tamamen ortadan kaybolması ve şeffaf grafen/PMMA tabakası, d) Kirliliklerden arındırılan grafen/PMMA filminin deiyonize suya alınması, e) deiyonize sudan kaymalı yatak üzerine taşınımı.

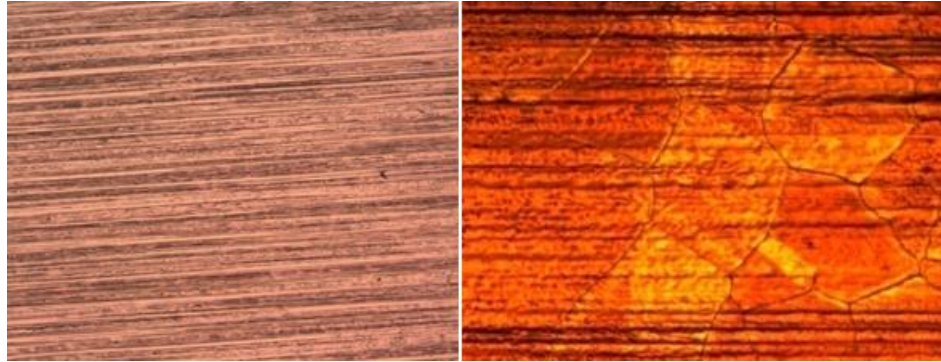
4.4 Optik Mikroskop Analizi

Optik mikroskop küçük cisimlerin mercekler vasıtasıyla büyütülerek görüntülenmesine ve analizine olanak sağlayan cihazdır. Mikroskop içindeki nesnenin gerçek görüntüsüne odaklanan ışığı toplamak üzere lens numuneye yaklaştırılır. Daha sonra resim ikinci bir lens veya lens gruplarıyla (oküler lens)

büyütülür ve görüntü alan kişiye nesnenin genişletilmiş ters sanal bir görüntüsünü verir. Objektif/göz merceği bileşimi daha fazla büyütmeye, renk sapmalarının azalmasına olanak sağlar. Objektif lenslerin değişimiyle büyütme oranı ayarlanabilmektedir. Şekil 4.25'te Cu folyonun ısıtılma işlemi görmemiş hali ve grafen kaplanmış Cu folyodaki tanecik sınırları gösterilmiştir.



Şekil 4.24: Optik mikroskopta görüntü eldesinin şematik gösterimi.



Şekil 4.25: Tavlama öncesi bakır folyo ve tavlama sonrası tanecik sınırlarının üzerinde ve yakınlarında oluşan dislokasyon halkalarının optik mikroskop görüntüsü.

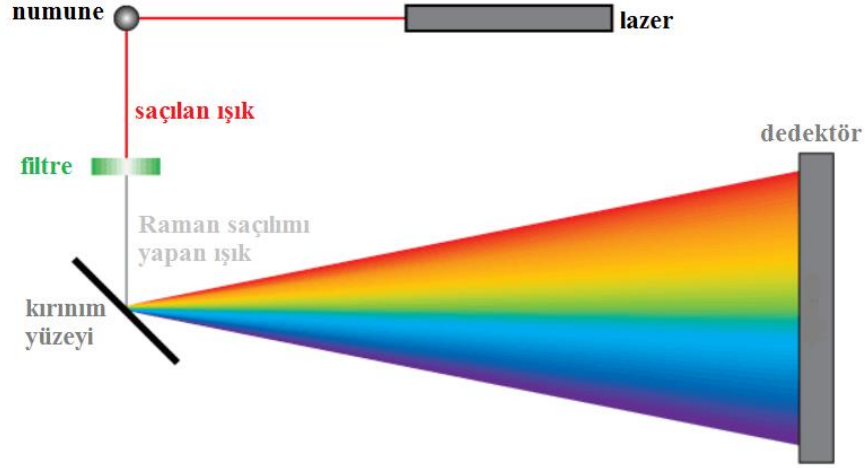
4.5 Raman Spektroskopisi Analizi

Raman Spektroskopisi 1928 yılında Hintli fizikçi Chandrashekhara Venkata Raman tarafından geliştirilmiş olan ve adını mucidinden alan malzemenin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumlarının çalışıldığı bir spektroskopi metodudur.

C. V. Raman 1928'de, Raman etkisi olarak da bilinen ışığın elastik olmayan saçılımı olayını keşfetmiştir. Bu olay moleküllerden gelen ışıktan farklı frekansa sahip saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyundaki kaymayı açıklamaktadır. Dalga boyundaki bu kayma saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlıdır. Raman spektroskopisi saçılan ışığı kullanarak kristal yapı, simetri, elektronik çevre ve molekül bağlanmasına bağlı olarak moleküler titreşimler hakkında bilgi sağlar. Bu da tek tek bileşenlerin nitel ve nicel analizine izin verir.

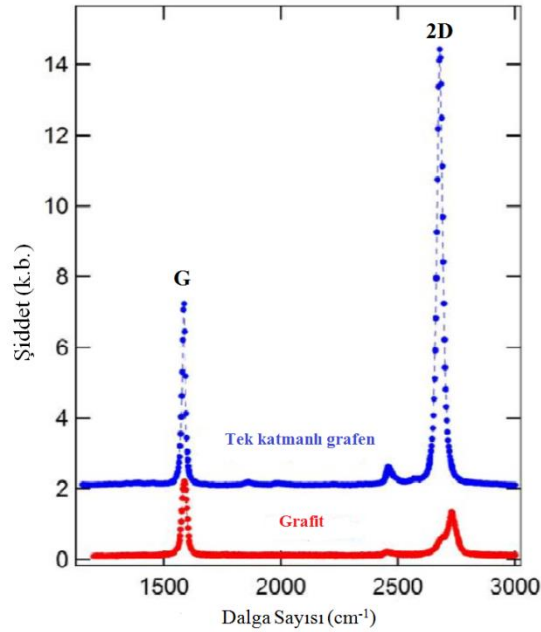
Molekülün monokromatik ışıkla ışınımına uğratılması genellikle elastik ve elastik olmayan iki tip ışık saçılması ile sonuçlanır. Elastik saçılmada foton frekansında veya dalga boyunda ve enerjisinde hiç bir değişiklik meydana gelmez. Aksine elastik olmayan saçılmada foton frekansında, uyarılma sebebiyle veya moleküler titreşimlerin etkisizleştirilmesiyle fotonun biraz enerji kazanması ya da kaybetmesinden dolayı kayma olur. Her malzeme için farklı olan saçılan foton kaynaklı enerji kaymasının belirlenmesi ile malzemenin kimyasal yapısı belirlenebilir.

Bir Raman spektrometresi ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu ve dedektörden meydana gelir. Yüksek sinyal-gürültü oranı, cihaz stabilitesi ve yeterli çözünme Raman spektrum analizini etkileyen faktörlerdir. Uyarıcı kaynak olarak argon iyonu (488 ve 514.5 nm), kripton iyonu (530.9 ve 647.1 nm), helyum-neon (632.8 nm), diyot lazer (630 ve 780 nm) gibi birçok tipte lazer kullanılabilir.



Şekil 4.26: Raman spektroskopisinin temel bileşenleri.

Grafenin Raman spektrumu incelendiğinde 3 ana pik olduğu görülmektedir. D, G ve 2D piki olarak bahsedilen bu pikler sırasıyla 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} konumunda görüntülenmektedir. D piki grafenin kusurlu olduğunu belirten piktir ve ideal grafen yapısı incelendiğinde kristal simetrilerinden dolayı bu pik görülmez. Grafendeki kusur arttıkça bu pikin kaydığı görülür. G piki grafitik örgü olduğunu belirten durumdur ve 2D piki ise ikincil saçılmalardan dolayı oluşan piktir. 2D piki ile G piklerinin şiddet değerleri kullanılarak grafen filmlerin tabaka sayısı tespit edilebilir. I_{2D}/I_G oranı ≥ 2 ise tek tabakalı grafen, ~ 1 ise iki tabakalı grafen ve < 1 ise çok tabakalı grafen olarak nitelendirilir.



Şekil 4.27: Grafen ve grafit yapının Raman spektroskopisi.

Bu tez kapsamında Cu folyo üzerinde üretilen ve daha sonra kaymalı yatak üzerine transfer edilen grafen filmlerin varlığı İYTE Laboratuvarlarındaki Yüksek Çözünürlüklü Raman Mikroskobu (Monovista CRS 750/BX51) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm esnasında 488 nm dalgaboyunda lazer kullanılmıştır.

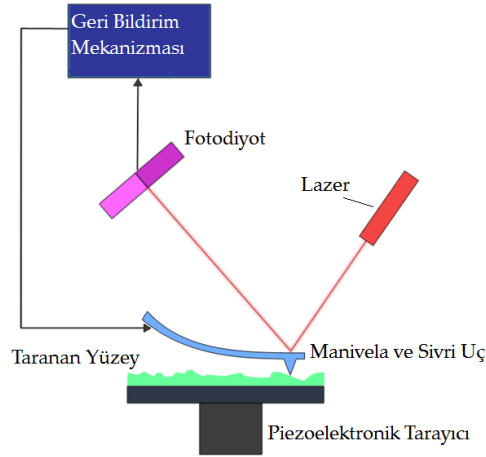


Şekil 4.28: İYTE Laboratuvarında bulunan ve tez kapsamında kullanılan Raman mikroskobu (Monovista CRS 750/BX51).

4.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM), nanometre mertebesinde ölçümler yapan ve optiksel kırınım limitinden 1000 kat daha iyi çözünürlüğün elde edilebildiği kuvvet ölçümü, görüntüleme ve manipulasyon yapılabilen bir mikroskoptur. Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. 1986 yılında IBM mühendisleri tarafından geliştirilmiş bir cihazdır. Bir AKM dört temel elemanın birleşiminden oluşur. 1) küçük yay benzeri bir manivela, 2) manivelayı titreştiren piezoelektrik bir eleman, 3) manivelanın serbest ucuna tutturulmuş sivri bir prob, 4) manivelanın hareketini ve sapmasını kaydeden 4-kuadrant detektörden oluşmaktadır. AKM'deki sivri uçlu manivela numune yüzeyini taramak için kullanılır. Bu manivela genellikle nanometre mertebesinde eğrilik yarıçapı olan silikon ve silikon nitrit malzemeden yapılmaktadır. Sivri uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirildiğinde uç ile numune arasındaki kuvvetler manivelanın Hooke kuralına göre eğilmesini sağlar. Maniveladaki bükülme manivelanın ucundan detektöre yansıtılan lazer ışını ile

ölçülür. AKM tapping mod, non-kontak mod ve kontak mod gibi çeşitli işlem modlarına olanak sağlayan bir sistemdir.

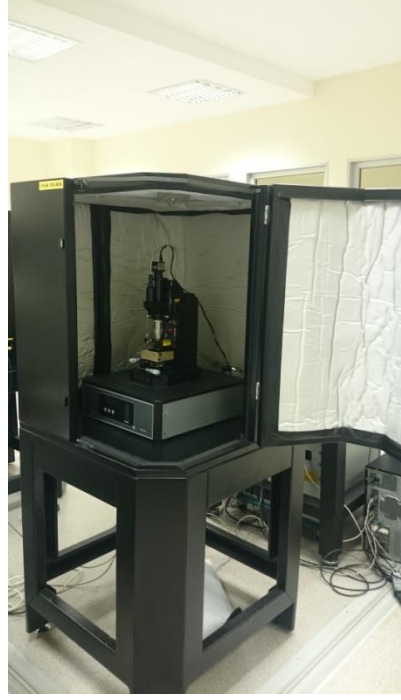


Şekil 4.29: Atomik kuvvet mikroskopunu oluşturan temel bileşenler.

Atomik kuvvet mikroskopu sadece numune yüzeylerinin topografya haritalarını elde etmede değil aynı zamanda mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz etmede kullanılabilir. Bu özellikler arasında bu tez çalışmasında yalnız numunenin sürtünme davranışları incelenmiştir. AFM nin ilk kez sürtünme kuvveti ölçüm deneyleri 1987 yılında Mate vd. tarafından başarılmıştır. Mate vd. AKM'na prob tarafından manivelanın burulması ile elde edilen yatay kuvvetlerin kayıt edilmesine dayanan SKM modunu kazandırmışlardır. AKM na yapmış oldukları bu önemli ekleden sonra SKM nanotriboloji araştırmalarında çok önemli bir rol üstlenmiştir.

Bu tez çalışmasında grafen numunelerin sürtünme kuvvet ölçümleri Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) Taramalı Uç Mikroskopu Laboratuvarında mevcut olan ticari AKM (PSIA XE-100E) kullanılarak yapılmıştır.

AKM ölçümleri kontak modda sırtı Al kaplı Si prob kullanılarak 10 $\mu\text{m/s}$ tarama hızında ve toplamda 10 μm x 10 μm alan taranarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.30: Tez çalışmasında sürtünme kuvveti ölçümlerinde kullanılan AKM (PSIA XE-100E).

4.6.1 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi

AKM probu manivelanın sonuna yerleştirilmiş hassas ve keskin bir uçtur. AKM da genel olarak y-ekseni manivelanın boylamasına paralel ve x-ekseni de manivelanın yatayına paralel olacak şekilde alınır. z-ekseni ise yüzeye dik olacak şekilde ayarlanır. Kontak-mod taraması esnasında manivelanın eğilme ve burulma miktarları manivelanın arka kısmından yansıyan ve konuma duyarlı dört kuadrantlı (A, B, C,D) fotodetektöre çarpan lazer ışınının konumu takip edilerek belirlenir. Bu bağlamda manivelanın normal etkileşim kuvvetlerinden (F_n) dolayı dikey olarak saptığı ve yatay etkileşim kuvvetlerinden dolayı (F_y) burulduğu dikkate alınmalıdır. Numune ile prob arasındaki normal kuvvet ölçümü için fotodetektörün yukarı (A ve B) ve aşağı (C ve D) kuadrantlarının voltaj sinyal şiddetlerinin farkının belirlenmesi gerekmektedir. Fotodetektörün aşağı ve yukarı kısımlarının voltaj sinyali şiddeti farkı ile normal yük arasında lineer bir ilişki vardır ve θ_z dikey kuvvet kalibrasyon sabiti olmak üzere normal yük (F_n) aşağıdaki gibi belirlenir:

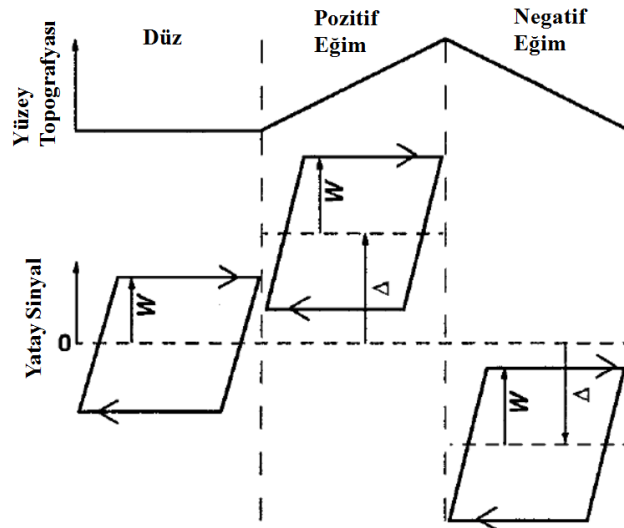
$$F_n = (\theta_z((A+B)-(C+D))) \quad (4.1)$$

Aynı şekilde fotodetektörün sağ ve sol kuadrantları arasındaki voltaj sinyal şiddeti farkı da yatay kuvvet (F_y) ile ilgili bilgiyi vermektedir. Yatay kuvvet sol ve sağ kuadrantların voltaj sinyal şiddeti farkıyla doğrusal olarak orantılıdır ve θ_x yatay kuvvet kalibrasyon sabiti olmak üzere aşağıdaki gibi belirlenir.

$$F_y = (\theta_x ((A+C) - (B+D))) \quad (4.2)$$

Tipik bir AKM ölçümünde 4.2 eşitliğindeki voltaj sinyal şiddeti farkının izlenmesi satır satır tarama esnasında numune yüzeyindeki yatay kuvvetler haritasını voltaj biriminde vermektedir. Toplanan veri θ_x 'in literatürde tartışılan (Ogletree ve diğ. 1996, Sader ve diğ. 1995) kalibrasyon metodu yoluyla belirlenmesiyle kuvvet birimine dönüştürülür.

AKM ölçümlerinin başında, lazer nokta fotodetektörün dört kuadrantının merkezinde konumlandırılır böylece hem F_n hem de F_y in başlangıç değerleri 0 alınır. Ancak ölçümler sırasında foto detektör üzerindeki lazer noktanın referans konumu termal etkilerden veya manivela tarafından yansımanın ve burulmanın çiftlenmesinden dolayı kayabilir. Bunun yatay kuvvet ölçümlerini etkilemesini önlemek için sürtünme kuvveti (F_f) aynı bölgenin ileri ve geri taraması sırasında kaydedilen yatay kuvvetler tarafından oluşturulan yarım-genişlik sürtünme döngüleri alınarak hesaplanır.



Şekil 4.31: Düz, pozitif eğimli ve negatif eğimli yüzeylerin aynı yüklemeye altındaki sürtünme döngü şematigi. W ve Δ eğimi bilinen yüzeye uygulanan belirli bir yük aralığında hesaplanır ve yatay kuvvet kalibrasyon sabiti bulunurken kullanılır.

4.6.2 Kuvvet Kalibrasyonu

AKM ile triboloji araştırmalarında kesin kuvvet bilgisini sağlamak için yatay kuvvet kalibrasyon sabitinin (θ_x) yanı sıra manivelanın Hooke sabitinin de belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan dikdörtgen manivelanın Hooke sabiti literatürdeki metoda göre belirlenmiştir. Kullanılan bu metod manivelanın kütlesi ve rezonans frekansının belirlenmesine dayanmaktadır ve denklemde verildiği gibi hesaplanır.

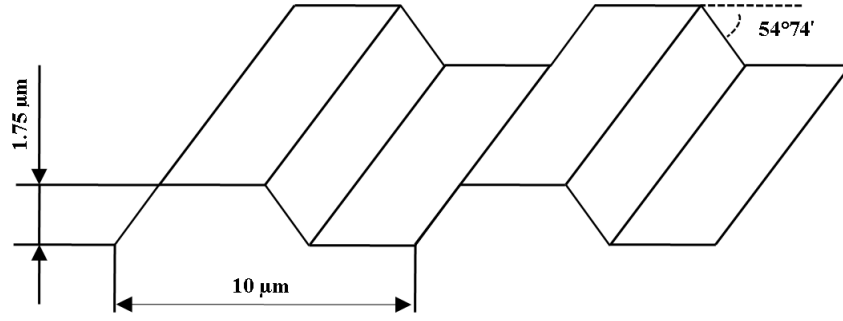
$$m = \rho_c h b l ,$$

$$k = \rho_c h b l M_e w_{vak}^2 \quad (4.3)$$

Yukarıdaki denklemde ρ_c manivelanın yoğunluğunu (Si için 2.329 g/cm^3), h , b ve l ise sırasıyla manivelanın kalınlık, genişlik ve uzunluğunu ($2 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m}$, $450 \text{ }\mu\text{m}$), M_e normalize edilmiş etkin kütlesini ($M_e = 0.2427$) ve w_{vak} ise manivelanın vakum ortamında açısal rezonans frekansını vermektedir.

Burada bulunan k değeri Si manivelanın vakum ortamındaki değerini vermektedir. Hava ortamında $k_{hava} = 1.04 * k_{vak}$ ve sırtı alüminyum kaplı Si manivela için ise bu değer $k = 1.05 * k_{hava}$ olarak belirlenmektedir.

Yay sabiti değerlerinin belirlenmesine ilave olarak her bir AKM manivelası yatay kuvvet ölçümleri için kalibre edilmelidir. Bu tez çalışmasında manivela kalibrasyonu bilinen bir yapıya sahip olan standart referans numune üzerine uygulanan yatay kuvvetlerin artan normal yükün bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi ve alttaşın eğimlerdeki normal ve yatay kuvvetler arasındaki çiftlenmenin araştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında kullanılan referans numune ise şekilde görülen TGF11 silikon kalibrasyon ızgarasıdır (MikroMasch).



Şekil 4.32: Yatay kuvvet kalibrasyon sabitini belirlemede kullanılan TGF11 silikon kalibrasyon ızgarasının yüzey yapısını gösteren şematik diyagram.

Tez çalışmasında gerçekleştirilen AKM deneylerinde tek tabaka grafen kaplı ve iki tabaka grafen kaplı kaymalı yatak üzerini taramak için kullanılan manivelalara ait çeşitli bilgiler Tablo da verilmiştir.

Tablo 4.1: AKM deneylerinde kullanılan Si probuna ait bilgiler.

Manivela No.	Hooke Sabiti (N/m)	Yatay Kuvvet Kalibrasyon Sabiti (nN/V)	Rezonans Frekansı (Hz)
1	0.1305	5.65	10910
2	0.17	2.89	12500

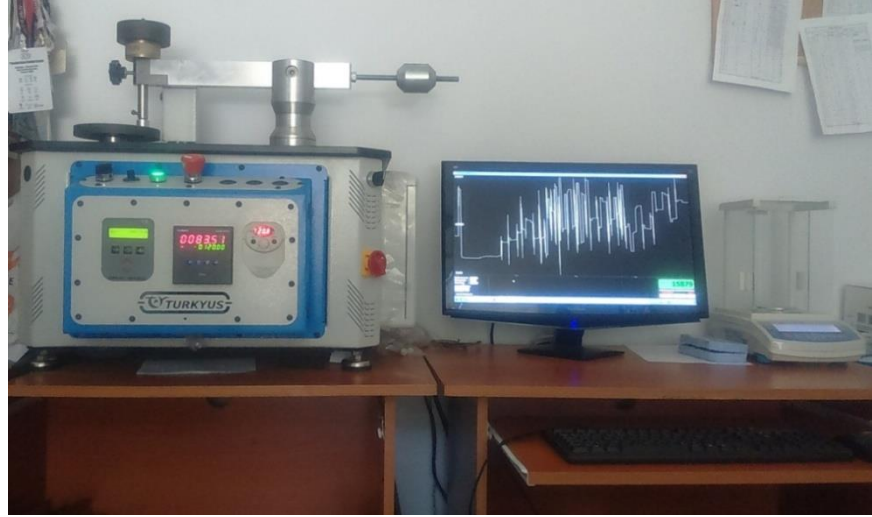
4.7 Pim-Disk Aşınma Testi

Pim-disk veya disk üzerinde pim yöntemi olarak bilinen bu metot birçok makine elemanı ve tribolojik parça için en uygun ve basit test sistemidir. Bu yüzden sürtünme-aşınma deneylerinde sıklıkla başvurulan bir yöntemdir.

Tipik bir pim-disk deney düzeneğinde tribolojik özellikleri incelenecek olan numune pime sabitlenir ve pimin üst kısmından kuvvet yüklemesi gerçekleştirilir. Uygulanan bu kuvvet mekanik, pnömatik veya hidrolik olabilmektedir. Alt kısımda bulunan disk ile teması sağlandıktan sonra disk belirlenen bir hızda döndürülerek örneğin aşındırılması sağlanır. Bu deney sistemiyle adhezif veya zımpara disk kullanımıyla abrazif aşınma davranışları incelenebilmektedir.

Bu tez kapsamındaki pim-disk aşınma testleri Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Turkyus pim-disk tribometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tek tabaka grafen ile kaplanmış numune ve kaplanmamış numuneye adhezif aşınma testleri uygulanmıştır.

Yapılan aşınma deneylerinde numunelere 10 N, 15 N ve 30 N olmak üzere üç farklı yükleme yapılmıştır. Deneyde aşındırıcı karşıt malzemenin dönme hızı 2.8 m/s ye sabitlemiş ve her bir yük için 252 - 336 - 700 m kayma mesafesinde (90-120-250 s olacak şekilde) gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı karşıt malzeme olarak AISI 52100 çeliği kullanılmıştır.

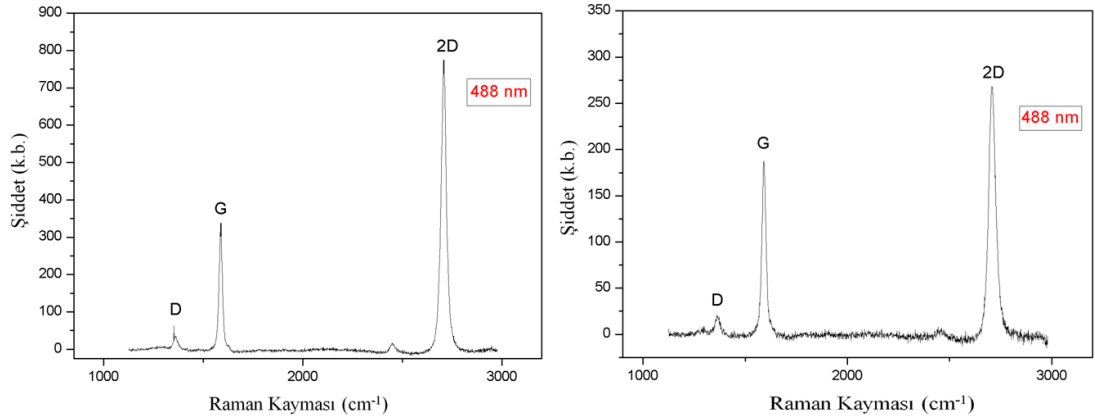


Şekil 4.33: Aşınma deneylerinin yapıldığı pim-disk tipi tribometre cihazı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

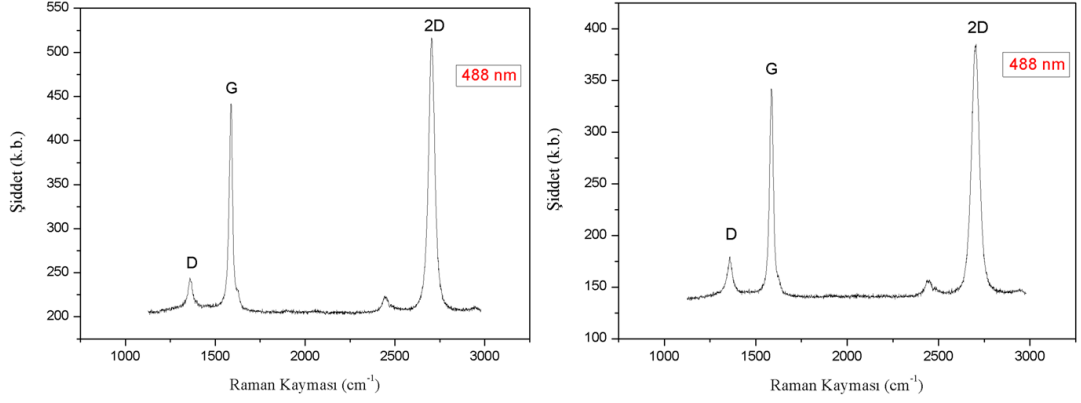
5.1 Raman Spektroskopisi Ölçümleri

Şekil 5.34'te Cu folyo üzerine KBB yöntemiyle biriktirilen grafen filmin Raman analizi verilmiştir. Önceki bölümde de bahsedildiği üzere grafen yapının Raman spektrumunda 1500'de G piki ve 2700'de 2D pikinin görülmesi grafen filmin Cu folyo üzerinde başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca I_{2D}/I_G oranı incelendiğinde oluşan grafen yapının tek tabakalı olduğu belirlenmiştir.



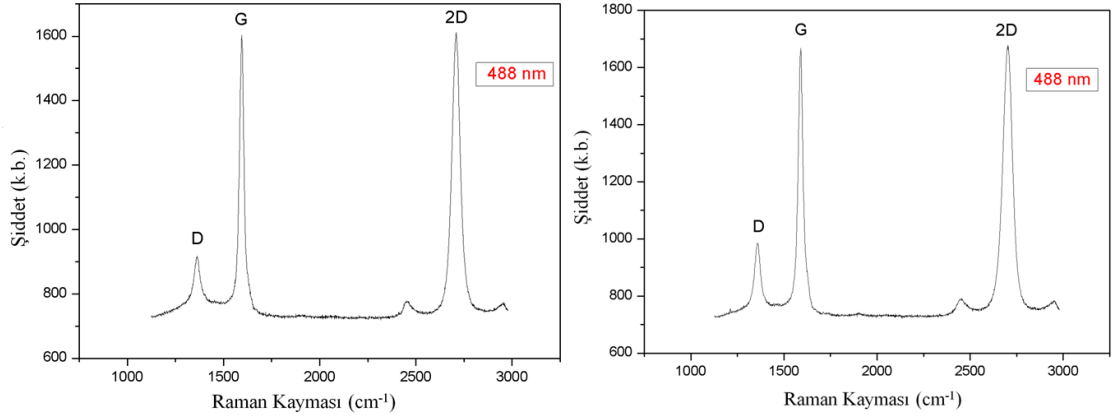
Şekil 5.34: Yüzeyinde grafen üretilen Cu folyo üzerinde iki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.

Şekil 5.35'te Cu folyo üzerinde üretildikten sonra çeşitli işlem basamaklarını takiben kaymalı yatak üzerine transfer edilen grafen filmin Raman analizi verilmiştir. Ölçüm sonuçları grafen filmin kaymalı yatak üzerine başarılı bir şekilde aktarıldığını ve yüzeyin film tabakasıyla kaplı olduğunu göstermektedir. Yine grafen pikleri incelendiğinde Cu folyo üzerindeki grafen tek tabakalı olduğundan kaymalı yatak üzerinde de tek tabaka grafen oluştuğu keskin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.35: 1T grafen ile kaplanmış kaymalı yatak üzerinde iki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.

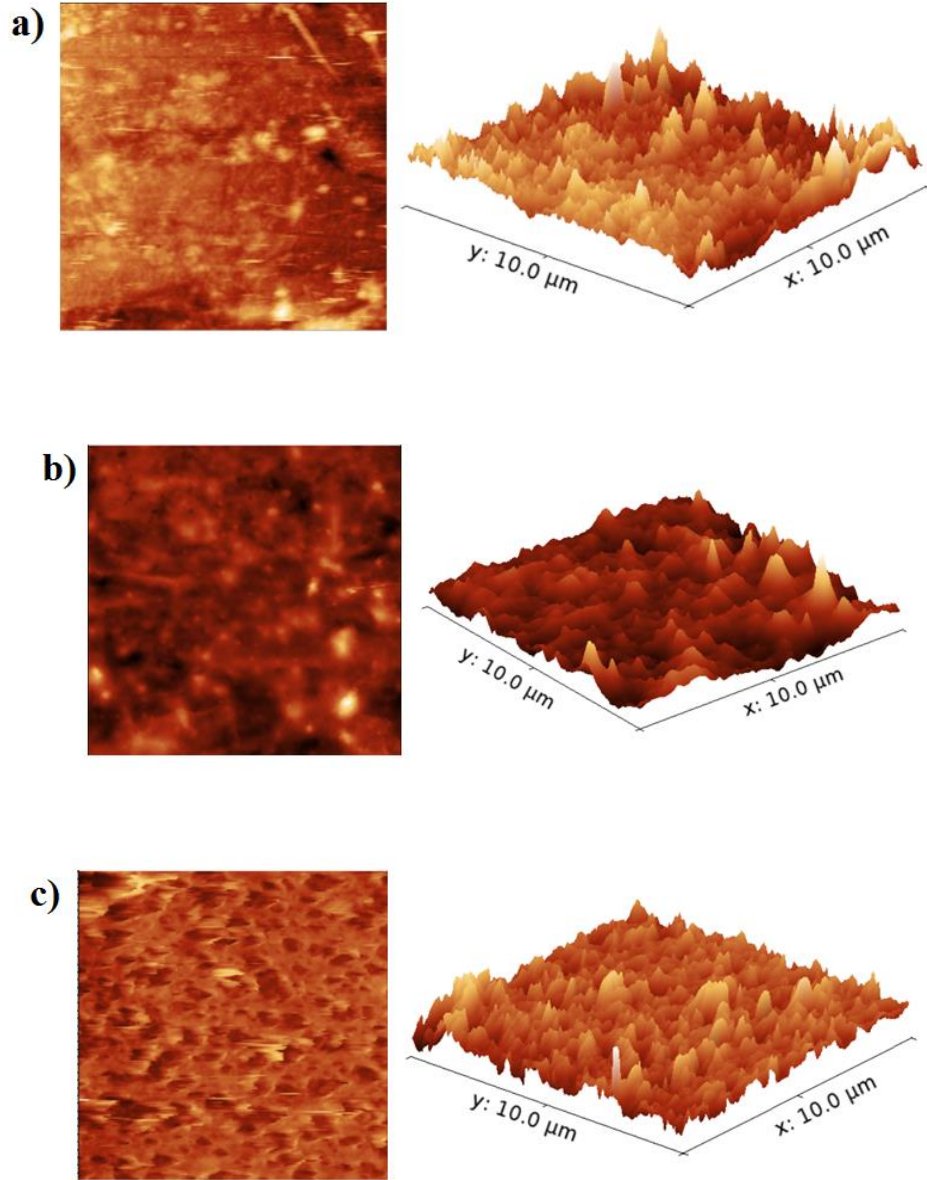
Şekil 5.36'da tek tabaka grafen ile kaplanmış kaymalı yatak üzerine aynı işlem basamakları uygulanarak ikinci bir grafen filmin taşınmasından sonra elde edilen iki tabakalı grafen malzeme ile kaplanmış kaymalı yatağın Raman analizi verilmiştir. Literatürdeki bilgiler ışığında iki tabakalı grafen varlığından söz edebilmek için I_{2D}/I_G oranının yaklaşık olarak 1 değerine sahip olması beklenmektedir. Bu örneğe dair yapılan Raman ölçümleri 2D ve G piki şiddet oranının yaklaşık olarak 1 olduğunu ve sonuç olarak kaymalı yatak üzerinde iki tabakalı grafen olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.36: 2T grafen ile kaplanmış kaymalı yatak üzerindeiki farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi görüntüleri.

5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri

Aşağıda Şekil 5.37'de AKM'nda sürtünme davranışları incelenen kaymalı yatak, 1T grafen kaplı kaymalı yatak ve 2T grafen kaplı kaymalı yatak üzerinden alınan $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ topografya görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde kaymalı yatak yüzeyindeki pürüzlülük miktarının çok fazla olduğu kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 5.37: a) Yalın metal yüzeyin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü, b) 1T grafen ile kaplanmış metalin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü, c) 2T grafen ile kaplanmış metalin AKM yüzey haritası ve 3D görüntüsü.

Aynı şekilde 1T grafen kaplı kaymalı yatak ve 2T grafen kaymalı yatakta da bu pürüzlülüklerin devam ettiği görülmektedir. Dolayısıyla grafen malzeme girintilerin üzerinde kalıp düz bir zemin oluşturmamış bütün pürüzlü yüzeyi tarayacak şekilde yapışma sağlamıştır.

Tablo 5-2, Tablo 5-3, Tablo 5-4, Tablo 5-5 te yalın kaymalı yatak, 1T grafen kaplı kaymalı yatak ve 2T grafen kaplı kaymalı yatak üzerinde farklı yüklemeler altında araştırılan sürtünme davranışlarından elde edilen veriler sunulmuştur.

Tablo 5.2: Grafen ile kaplanmış metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri.

Uygulanan Kuvvet (nN)	Sürtünme Kuvveti (nN)	Sürtünme Katsayısı
5	0.710	0.142
10	1.280	0.128
15	1.963	0.131
20	2.259	0.126
25	3.132	0.125
30	3.698	0.123

Tablo 5.3: Yalın metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri.

Uygulanan Kuvvet (nN)	Sürtünme Kuvveti (nN)	Sürtünme Katsayısı
5	0.990	0.198
10	1.498	0.149
15	1.884	0.126
20	2.427	0.121
25	2.767	0.111
30	3.004	0.100

Tablo 5.4: Grafen ile kaplanmış metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri (2TG).

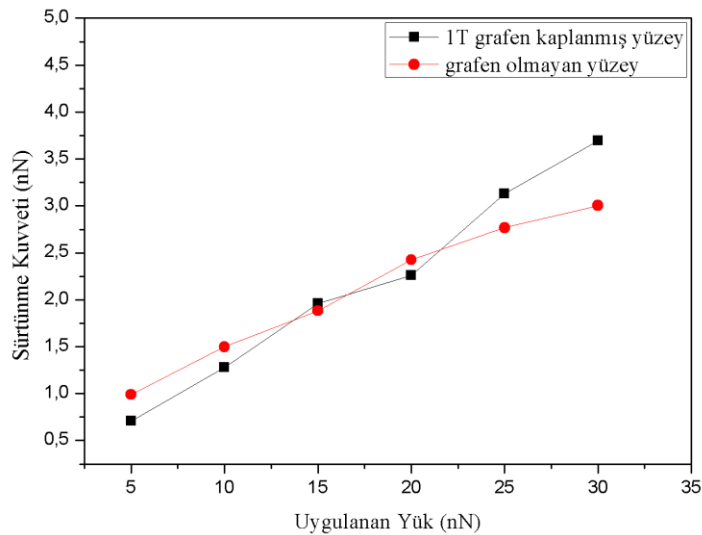
Uygulanan Kuvvet (nN)	Sürtünme Kuvveti (nN)	Sürtünme Katsayısı
5	1.38	0.276
10	1.73	0.173
15	2.34	0.156
20	3.15	0.157
25	4.47	0.179
30	5.34	0.178

Tablo 5.5: Yalın metal yüzeyin sürtünme kuvveti ölçümleri (2TG).

Uygulanan Kuvvet (nN)	Sürtünme Kuvveti (nN)	Sürtünme Katsayısı
5	0.3841	0.0768
10	0.555	0.0555
15	0.709	0.0473
20	0.873	0.0436
25	1.061	0.0424
30	1.186	0.0395

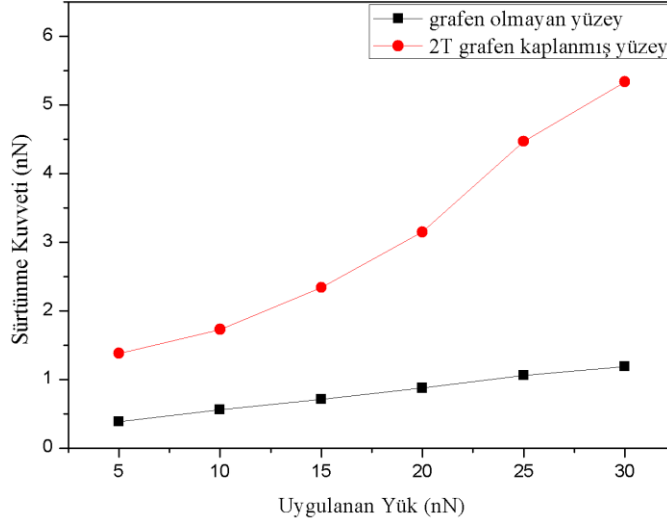
Şekil 5.38, 5.39, 5.40 ve 5.41'de tablo 5-2, tablo 5-3, tablo 5-4, tablo 5-5'ten elde edilen veriler uygulanan yüke göre sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayısının değişiminin karşılaştırıldığı grafik haline getirilmiştir.

Şekil 5.38'de 1T grafen kaplanmış yüzey ile kaplanmayan kaymalı yatak yüzeyinin uygulanan yüke göre oluşan sürtünme kuvveti değerleri karşılaştırılmıştır. Grafikte her iki ölçüm içinde oluşan değerlerin hemen hemen doğrusal olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak 20 nN yüklemeye kadar oluşan sürtünme kuvveti 1T grafen ile kaplanmış yüzey için daha düşük değerlerde iken uygulanan yük 20 nN'u geçtiğinde grafen film ile kaplanmış yüzeydeki sürtünme kuvveti yalın kaymalı yatağa göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır.



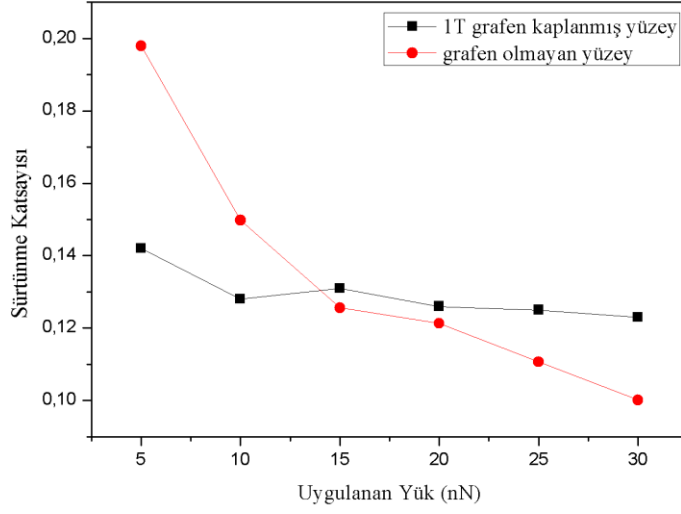
Şekil 5.38: 1T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.

Şekil 5.39'da 2T grafen kaplanmış yüzey ile yüzeyinde kaplama olmayan kaymalı yatak için uygulanan yüke göre oluşan sürtünme kuvveti değerleri karşılaştırılmıştır. Grafikte 2T grafen filmi ile kaplanmış kaymalı yatak yüzeyinde oluşan sürtünme kuvvetinin her yükleme değeri için yalın kaymalı yataktan daha fazla olduğu görülmektedir.



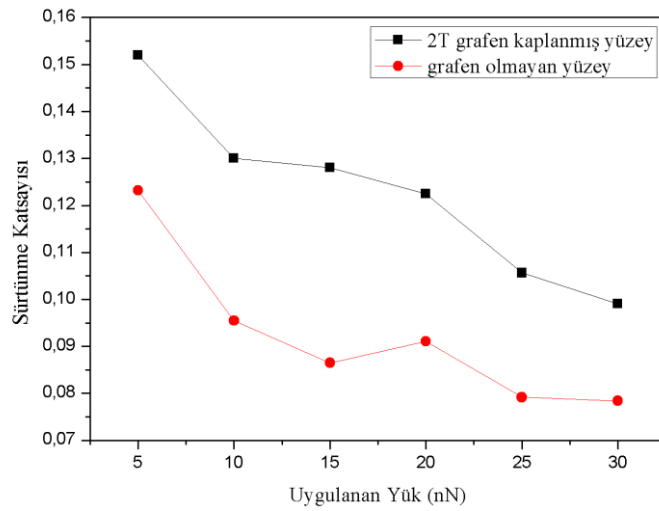
Şekil 5.39: 2T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.

Şekil 5.40'da 1T grafen kaplanmış yüzey ile kaplanmayan kaymalı yatak yüzeyinin sürtünme katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Grafikten anlaşılacağı üzere grafen kaplanmış yüzey için artan yükle sürtünme katsayısının yavaş bir şekilde azaldığı ancak yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatak için hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Düşük yüklemeler altında grafen kaplı yüzey için sürtünme katsayısı kaplanmamış yüzeye göre daha düşük değerlerde seyrederken uygulanan yük 15 nN'u geçtiğinde grafen malzemenin sürtünme katsayısının kaymalı yatağa nazaran daha yüksek değerlerdedir.



Şekil 5.40: 1T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.

Şekil 5.41'de 2T grafen kaplanmış kaymalı yatak ile kaplama yapılmamış kaymalı yatak için elde edilen verilerin grafiği verilmiştir. Uygulanan bütün yüklemeler altında kaplama olmayan kaymalı yatak 2T grafen kaplı kaymalı yatağa göre daha düşük sürtünme katsayısı değerleri vermiştir. Aynı zamanda 1T grafen kaplanmış yüzeyin de sürtünme katsayısı 2T grafen kaplanmış yüzeye göre daha düşük değerlerdedir.

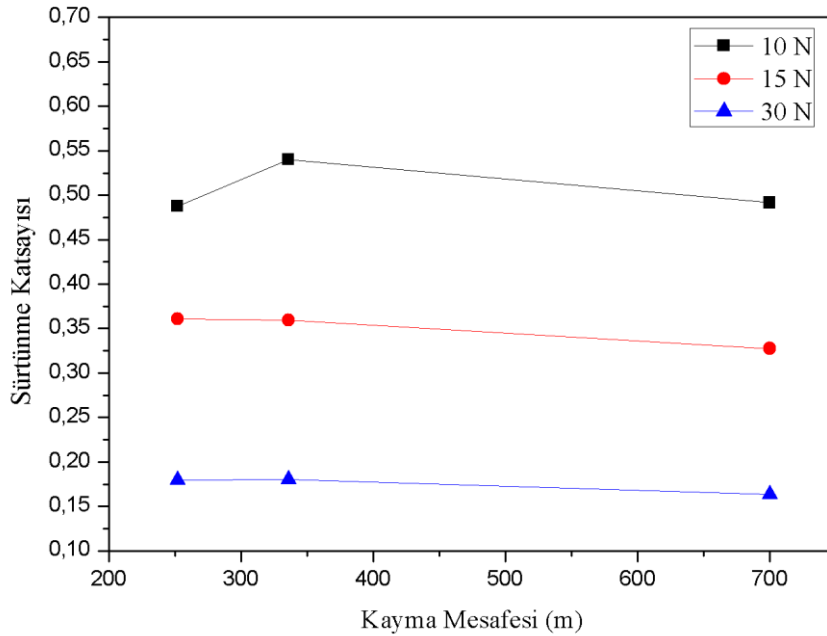


Şekil 5.41: 2T grafen kaplanmış ve yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın uygulanan yüke göre sürtünme katsayısı değişim grafiği.

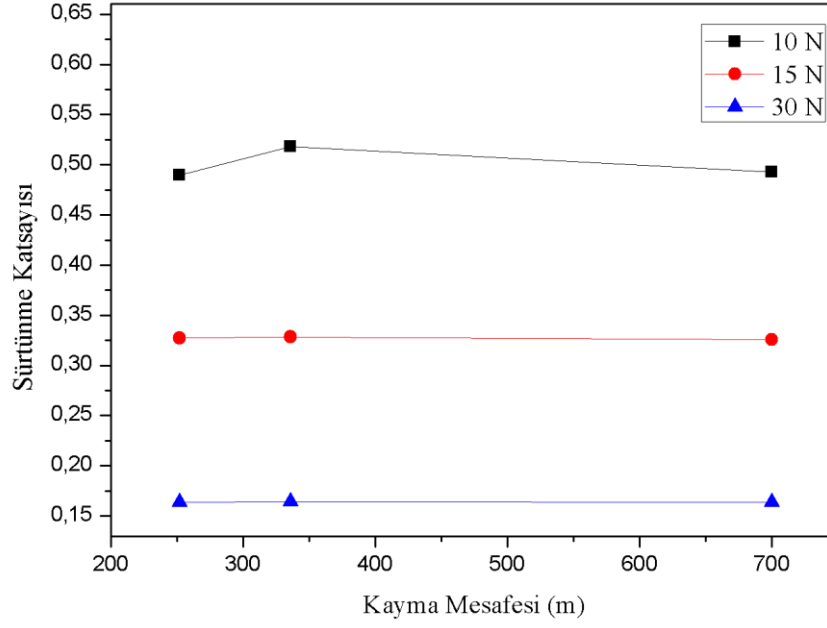
5.3 Pim-Disk Aşınma Testi Ölçümleri

1T grafen kaplanmış kaymalı yatağın AKM ile nanotribolojik özelliklerinin araştırılmasının yanı sıra makro ölçekte davranışını incelemek için pim-disk tipi tribometre ile de sürtünme davranışları incelenmiştir. 10N, 15N ve 30N yüklemeler altında 1T grafen kaplanmış kaymalı yatak ve grafen kaplanmamış kaymalı yatağın sürtünme ve aşınma davranışları her yük için 252 m, 336 m ve 700 m'lik döngüler boyunca irdelenmiştir. Bu parametrelere göre toplanan veriler aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

Şekilde 5.42 ve 5.43'te görüldüğü üzere 1T grafen kaplanmış kaymalı yatak için sürtünme katsayısı her yükleme değerinde grafen kaplanmamış kaymalı yatak için sürtünme katsayısı değerlerinden daha yüksek seviyede başlamıştır. Ancak 700 m'lik döngüde her ikisi de yaklaşık olarak aynı değerde gözlenmiştir. Buna göre grafikler incelendiğinde 336 metrelik periyottan sonra grafen filminin aşınmaya başladığı ve bu yüzden karşıt malzemenin yalın kaymalı yatakla etkileştiği ve sürtünme katsayısının aynı değerlere ulaştığı söylenebilir.

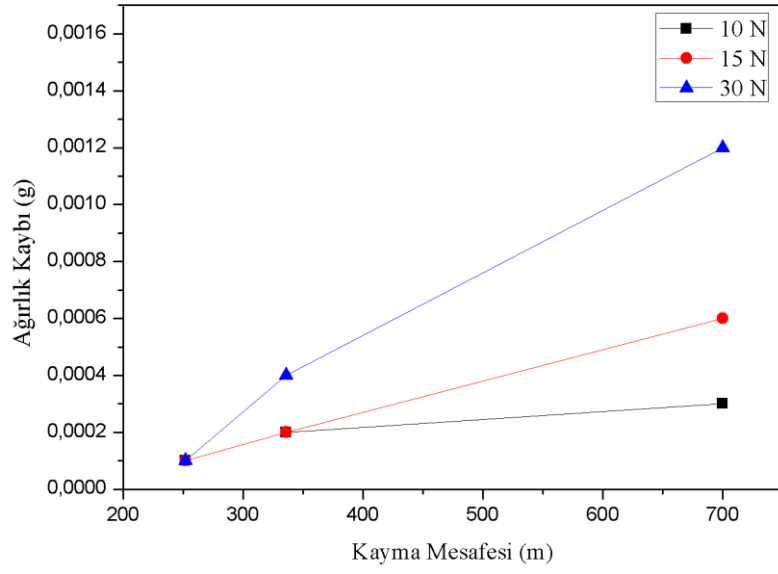


Şekil 5.42: Tek tabaka grafen kaplı kaymalı yatak için adhezif sürtünme katsayısı grafiği.

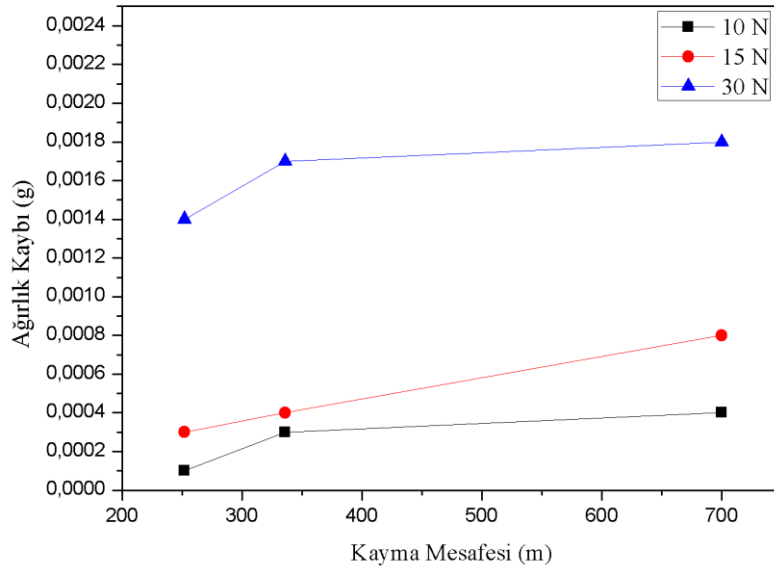


Şekil 5.43: Yüzeyinde kaplama olmayan yalın kaymalı yatak için adhezif sürtünme katsayısı grafiği.

Şekil 5.44 ve şekil 5.45'te pim-disk deneyleri sırasında farklı yüklemeler ve kayma mesafelerinde numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları verilmiştir. Grafikler incelendiğinde her yüklenme durumu için 1T grafenle kaplanmış kaymalı yataktaki aşınma miktarının yüzeyi kaplanmamış kaymalı yatağın aşınma miktarından daha az olduğu görülmektedir. Sürtünme katsayısı değerleri daha fazla olmasına rağmen grafen kaplandığı malzemenin aşınma miktarını azaltıcı yönde etki etmektedir.



Şekil 5.44: Tek tabaka grafen kaplı kaymalı yatakta farklı yüklemeler altında kayma mesafesine bağlı olarak ağırlık kayıpları.



Şekil 5.45: Yüzeyinde kaplama olmayan yalın kaymalı yatakta farklı yüklemeler altında kayma mesafesine bağlı olarak ağırlık kayıpları.

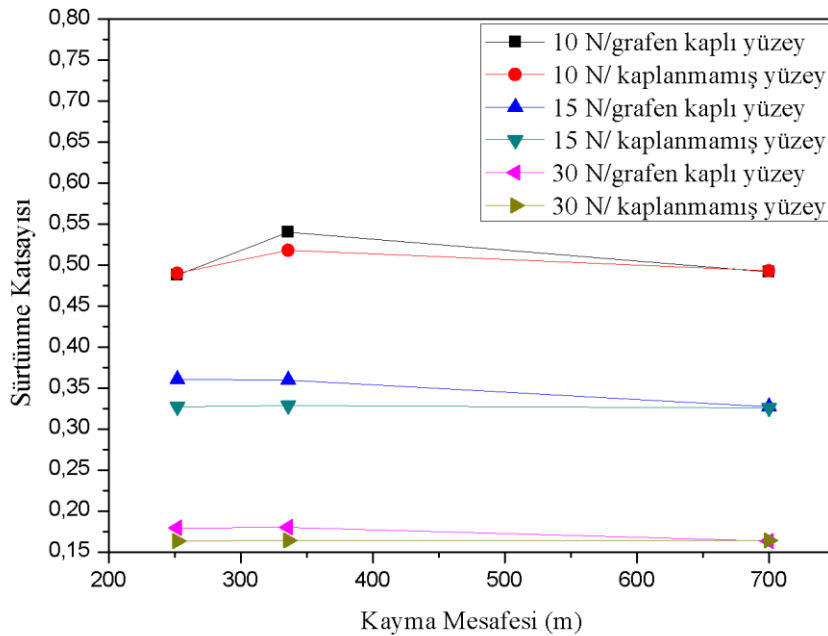
6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Grafene dair tribolojik araştırmalarda uygulama alanı çoğunlukla laboratuvar tipi malzemeler olmuş ve nano boyuttaki etkileri araştırılmıştır. Sadece birkaç çalışmada makro ölçekteki kullanılabilirliği araştırıldığından bu hususta çalışmaya oldukça açık bir konudur. Literatürdeki bu eksiklik ve aslında iki boyutlu grafen malzemenin makro hayata aktarılabilirliğinin belirlenmesi için otomotivde en bilinen aşınan parçalardan biri olan kaymalı yataklar üzerindeki tribolojik davranışları hem AKM hem de pim-disk tipi tribometre ile araştırılmıştır.

Bu çalışmada ilk önce grafen filmler Cu folyo üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiş ve üretilen grafen tabakası ticari kaymalı yatak üzerine taşınmıştır. Yapılan Raman spektroskopisi analizleri Cu folyo üzerindeki grafen filmlerin tek katman olduğunu ve kaymalı yatak üzerine de transferinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir.

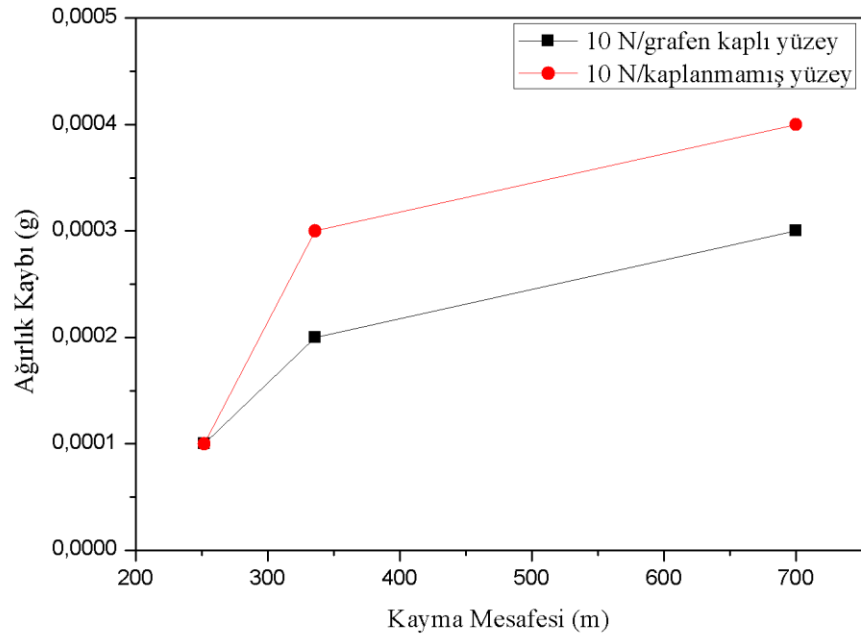
Hazırlanan grafen numunelerin sergilediği nanotribolojik davranışlar AKM ile incelenmiştir. AKM analizlerinden elde edilen veriler grafen malzemenin kaymalı yatağın tribolojik davranışını genel düşük yüklemeler altında olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Uygulanan yükün artırılması ile grafenin daha az etkili olduğu görölmüştür. Bu çalışmada kullanılan kaymalı yatak piyasadan tedarik edildiği ve laboratuvar ortamında herhangi bir işlemden geirilmediğinden yüzeyinde pürüzlölükler bulunmaktadır. Literatür araştırmaları incelendiğinde AKM ile yapılan ölçümlerde yüzey pürüzlölüğünün grafenin nanotribolojik davranışlarını önemli ölçüde etkilediği anlaşılmaktadır. Cho vd. tarafından yapılan çalışmada pürüzlölüğü daha az olan yüzeylerde sürtünmenin daha düşük olduğu gösterilmiştir. Grafenin pürüzsüz (düz) yüzeylere daha sıkı yapıştığı ve pürüzlü yüzeylerde ise sağlam bir yapışma olmadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla pürüzsüz yüzeylerde grafen yağlayıcı etkisini gösterirken, pürüzlü yüzeylerde sıkı yapışma sağlanmadığı için grafendeki bozunmanın daha kolay olduğu ve yağlayıcı etkisinin azaldığı bulunmuştur. Buna bağlı olarak yapılan bu çalışmada da kullanılan alttaş malzemenin aşırı derecede pürüzlü yapıya sahip olması grafen malzemenin uygulanan yük arttıka daha yüksek sürtünme kuvveti değerlerine ulaşmasını açıklamaktadır.

Grafenin makro skaladaki sürtünme katsayısı ve aşınma karakteristikleri pim-disk tipi tribometre testleri ile araştırılmıştır. 10N, 15N ve 30N yüklemeler altında grafen kaplanmış yüzey için ve yalın kaymalı yatak yüzeyi için elde edilen sürtünme katsayısı değerleri şekil 6.46'da verilmiştir. Uygulanan yüklemeler artırıldığında kaymalı yatak için sürtünme katsayısı sabit iken grafen kaplanmış yüzeyin sürtünme katsayısının azaldığı kolaylıkla görülmektedir. Grafen ile kaplanmış numunelerde bu değerler daha yüksek olarak görülmekte ancak kayma mesafesi ~700 m'ye ulaştığında grafen malzeme için ölçülen sürtünme katsayısı ile yalın kaymalı yatak için ölçülen sürtünme katsayısı değerleri birbirine hemen hemen eşit çıkmıştır. Normalde yüzeyde herhangi bir değişim yok ise sürtünme katsayısının sabit seyretmesi beklenir. Berman vd. tarafından yapılan çalışmada da grafenin çelik üzerindeki tribolojik etkileri araştırılmış ve grafenin uzun süreli döngüde tamamen aşındığı çelik-çelik etkileşmesi gerçekleştiği için sürtünme katsayısı değerlerinde artış olduğu bulunmuştur. Buna göre yukarıdaki veriler neticesinde grafen malzemenin aşındığı ve karşıt malzemenin artık yalın kaymalı yatağa temas ettiği için 700 m civarında sürtünme katsayısında aynı değerlere ulaşıldığı belirlenmiştir.

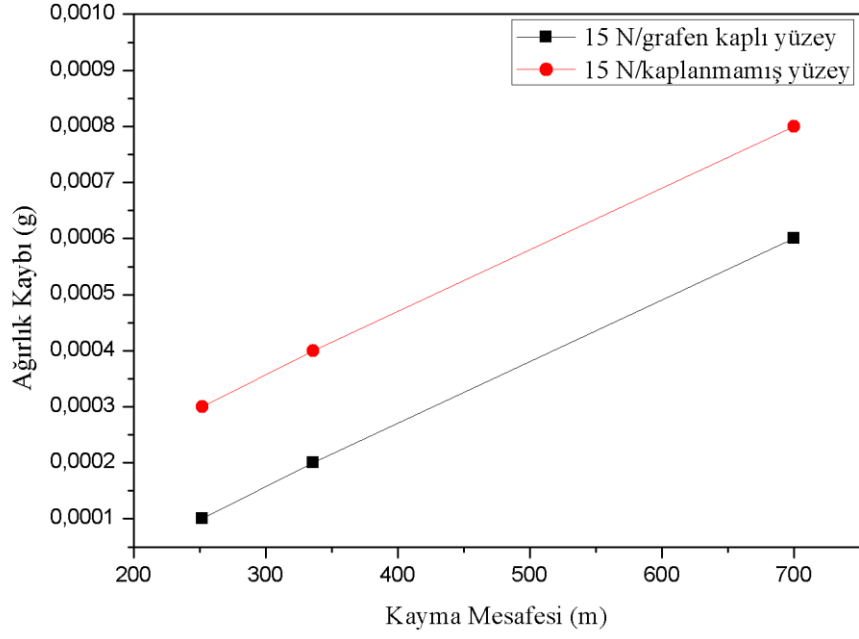


Şekil 6.46: Üç farklı yükleme durumu için grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyde kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.

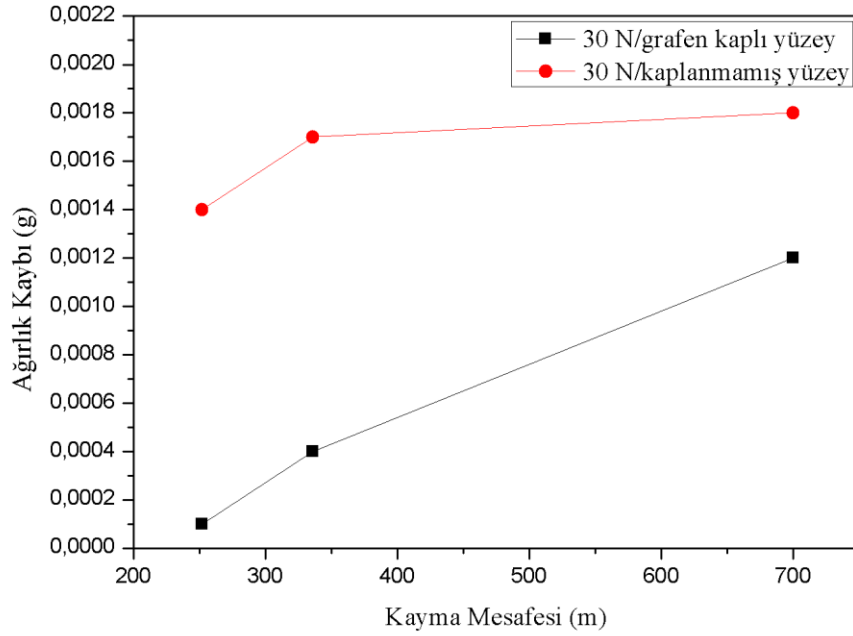
10N, 15N ve 30N yüklemeler altında grafen kaplanmış yüzey için ve yalın kaymalı yatak yüzeyi için elde edilen ağırlık kayıpları şekil 6.47, 6.48 ve 6.49'da verilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde kayma mesafesine göre ağırlık kayıpları incelendiğinde grafen ile kaplanmış kaymalı yatakta üç farklı yükleme durumu için de ağırlık kaybının kaplanmamış kaymalı yatağa göre daha az olduğu görülmektedir. Grafen ile kaplanmış yüzeyin sürtünme katsayısının yüksek olmasına rağmen alttaki malzemenin aşınmasını geciktirdiği belirlenmiştir.



Şekil 6.47: 10N yükleme altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.



Şekil 6.48: 15N yüklemeye altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.



Şekil 6.49: 30N yüklemeye altında grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey için elde edilen ağırlık kayıpları.

Sonuç olarak KBB ile grafen üretimini geniş skalada yapılabilmesi ile grafenin makro düzeydeki uygulamalarda yer almasını sağlamaktadır. Bu alışma ile grafenin birçok alanda en çok kullanılan malzeme olan kaymalı yatak üzerine kaplanabileceği bir kere daha gösterilmiştir. Tribo parça olarak kaymalı yatakların kullanıldığı uygulamalarda yatak yüzeyindeki pürüzlülüklerin çeşitli işlemler vasıtasıyla giderilmesi veya en aza indirilmesi ile grafen kaplama yapılarak tribolojik iyileştirmeler sağlanabilir.

7. KAYNAKLAR

Arseven, M., “Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Ankara, (2011).

Babayiğit, M., “Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Büyütülmüş Grafenin Elektriksel Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2013).

Berman, D., Erdemir, A., and Sumant, A. V., “Reduced wear and friction enabled by graphene layers on sliding steel surfaces in dry nitrogen”, *Carbon*, 59, 167-175, (2013).

Berman, D., Erdemir, A., and Sumant, A. V., “Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces”, *Carbon*, 54, 454-459, (2013).

Berman, D., Deshmukh, S. A., Sankaranarayanan, S. K., Erdemir, A., and Sumant, A. V., “Extraordinary macroscale wear resistance of one atom thick graphene layer”, *Advanced Functional Materials*, 24(42), 6640-6646, (2014).

Berman, D., Erdemir, A., Zinovev, A. V., and Sumant, A. V., “Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide”, *Diamond and Related Materials*, 54, 91-96, (2015).

Bhowmick, S., Banerji, A., and Alpas, A. T., “Role of humidity in reducing sliding friction of multilayered graphene”, *Carbon*, 87, 374-384, (2015).

Bhushan, B., *Introduction to tribology*, New York, John Wiley & Sons, (2013).

Biró, L. P., Nemes-Incze, P., and Lambin, P., “Graphene: nanoscale processing and recent applications”, *Nanoscale*, 4 (6), 1824-1839, (2012).

Can, İ., Kurşun Esaslı Krank Mili Kaymalı Yatak Malzemesinin Aşınma Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Elazığ, (2005).

Cho, D. H., Wang, L., Kim, J. S., Lee, G. H., Kim, E. S., Lee, S., Lee, S. Y., Hone, J., and Lee, C., “Effect of surface morphology on friction of graphene on various substrates”, *Nanoscale*, 5 (7), 3063-3069, (2013).

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., and Kang, Y. S., “Synthesis of graphene and its applications: a review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52-71, (2010).

Das, S., and Choi, W., “Graphene Synthesis”, (eds: W. Choi and J.-W. Lee), *Graphene: Synthesis and Applications*, Boca Raton, Florida, ABD: CRC Press Taylor & Francis Group, 27-64, (2011).

Demirbaş, T., “Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Büyütülen ve Silisyum Oksit Alttaş Üzerine Transfer Edilen Grafenin Nanotribolojik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2015).

Edwards, R. S., and Coleman, K. S., “Graphene synthesis: relationship to applications”, *Nanoscale*, 5 (1), 38-51, (2013).

Egberts, P., Han, G. H., Liu, X. Z., Johnson, A. C., and Carpick, R. W., “Frictional behavior of atomically thin sheets: hexagonal-shaped graphene islands grown on copper by chemical vapor deposition”, *ACS nano*, 8 (5), 5010-5021, (2014).

Filleter, T., McChesney, J. L., Bostwick, A., Rotenberg, E., Emtsev, K. V., Seyller, T., Horn, K., and Bennewitz, R., “Friction and dissipation in epitaxial graphene films”, *Physical review letters*, 102 (8), 086102, (2009).

Geim, A. K., and Novoselov, K. S., “The rise of graphene”, *Nature materials*, 6 (3), 183-191, (2007).

Han, Z. J., Rider, A. E., Fisher, C., Laan, T. V. D., Kumar, S., Levchenko, I., Ostrikov, K., “Biological Application of Carbon Nanotubes and Graphene”, (eds: K. Tanaka and S. Iijima), *Carbon Nanotubes and Graphene*, Amsterdam: Elsevier, 279-312, (2014).

Henrich, F., Chan, C., Moore, V., Rolandi M., and O’Connell, M., “The element carbon”, (ed: M. O’Connell), *Carbon Nanotubes-Properties and Applications*, Boca Raton, Florida, ABD: CRC Press Taylor & Francis Group, 1-18, (2006).

Kim, K. S., Lee, H. J., Lee, C., Lee, S. K., Jang, H., Ahn, J. H., Kim, J. H., and Lee, H. J., “Chemical vapor deposition-grown graphene: the thinnest solid lubricant”, *ACS nano*, 5(6), 5107-5114, (2011).

Krueger, A., *Carbon Materials and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, 2010.

Kumar, A., and Lee, C. H., “Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends”, *Advances in Graphene Science, InTech*. (2013).

Lee, C., Wei, X., Li, Q., Carpick, R., Kysar, J. W., and Hone, J., “Elastic and frictional properties of graphene”, *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2562-2567, (2009).

Lee, H., Lee, N., Seo, Y., Eom, J., and Lee, S., “Comparison of frictional forces on graphene and graphite”, *Nanotechnology*, 20 (32), 325701, (2009).

Li, Q., Lee, C., Carpick, R. W., and Hone, J., “Substrate effect on thickness-dependent friction on graphene”, *physica status solidi (b)*, 247(11-12), 2909-2914, (2010).

Lin, L. Y., Kim, D. E., Kim, W. K., and Jun, S. C., “Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy”, *Surface and Coatings Technology*, 205(20), 4864-4869, (2011).

Ma, L., Wang, J., and Ding, F., “Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis”, *ChemPhysChem*, 14 (1), 47-54, (2013).

Marchetto, D., Held, C., Hausen, F., Wählisch, F., Dienwiebel, M., and Bennewitz, R., “Friction and wear on single-layer epitaxial graphene in multi-asperity contacts”, *Tribology Letters*, 48(1), 77-82, (2012).

Marchetto, D., Feser, T., and Dienwiebel, M., “Microscale study of frictional properties of graphene in ultra high vacuum”, *Friction*, 3(2), 161-169, (2015).

Muñoz, R., and Gómez-Aleixandre, C., “Review of CVD synthesis of graphene”, *Chemical Vapor Deposition*, 19 (10-11-12), 297-322, (2013).

Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K., “Fine structure constant

defines visual transparency of graphene”,*Science*, 320(5881), 1308-1308, (2008).

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science*, 306(5696), 666-669, (2004).

Ogletree, D. F., Carpick, R. W., Salmeron, M., “Calibration of frictional forces in atomic force microscopy”, *Review of Scientific Instruments*, 67(9), 3298-3306, (1996).

Paradise, M., and Goswami, T., “Carbon nanotubes-production and industrial applications”, *Materials & Design*, 28 (5), 1477-1489, (2007).

Peschel, G., “Carbon-Carbon bonds: Hybridization”. http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Gina_Peschel-Handout.pdf, (2011).

Sader, J. E., Larson, I., Mulvaney, P., White, L. R., “Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers”, *Review of Scientific Instruments*, 66(7), 3789-3798, (1995).

Sandoz-Rosado, E. J., Tertuliano, O. A., and Terrell, E. J., “An atomistic study of the abrasive wear and failure of graphene sheets when used as a solid lubricant and a comparison to diamond-like-carbon coatings”, *Carbon*, 50 (11), 4078-4084, (2012).

Shin, Y. J., Stromberg, R., Nay, R., Huang, H., Wee, A. T., Yang, H., and Bhatia, C. S., “Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene”, *Carbon*, 49(12), 4070-4073, (2011).

Shinohara, H., Tiwari, A., Sharon, M., and Sharon, M., *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, (2015).

Soydan, Y., ve Ulukan, L., *Temel Triboloji*, Sakarya: Tagem Kopisan Ltd., (2013).

Soysal, F., “Kimyasal Buhar Çökeltimi ve Buhar Fazı Sentezi Yöntemleri ile Karbon Nanotüp Üretiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2009).

Subrahmanyam, K. S., Panchakarla, L. S., Govindaraj, A., and Rao, C. N. R., “Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method”, *J. Phys. Chem. C*, 113 (11), 4257-4259, (2009).

Terrones, M., “Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: crystalline graphene nanoribbons”, *ACS nano*, 4 (4), 1775-1781, (2010).

Viculis, L. M., Mack, J. J., and Kaner, R. B., “A chemical route to carbon nanoscrolls”, *Science*, 299 (5611), 1361-1361, (2003).

Wählich, F., Hoth, J., Held, C., Seyller, T., and Bennewitz, R., “Friction and atomic-layer-scale wear of graphitic lubricants on SiC (0001) in dry sliding”, *Wear*, 300(1), 78-81, (2013).

Wang, W., Cao, H., Zhou, X., and Liu, Z., “Synthesis of Graphene”, (eds: Z. Liu and X. Zhou), *Graphene: Energy Storage and Conversion Applications*, Boca Raton, Florida, ABD: CRC Press Taylor & Francis Group, 21-63, (2014).

Warner, J. H., Schaffel, F., Rummeli, M., and Bachmatiuk, A., *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*, Newnes, (2012).

Won, M. S., Penkov, O. V., and Kim, D. E., “Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding”, *Carbon*, 54, 472-481, (2013).

Wong, H. S. P., and Akinwande, D., *Carbon nanotube and graphene device physics*, USA: Cambridge University Press, 47-72, (2011).

Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., Tang, D., Yu, B., Jiang, C., and Cheng, H. M., “Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation”, *ACS nano*, 3 (2), 411-417, (2009).

Xu, Z., Li, H., Li, W., Cao, G., Zhang, Q., Li, K., Fu, Q., and Wang, J., “Large-scale production of graphene by microwave synthesis and rapid cooling”, *ChemComm*, 47(4), 1166-1168, (2011).

Zhang, X., Yuan, Q., Shu, H. and Ding, F., “Mechanisms of Graphene Chemical Vapor Deposition (CVD) Growth”, (eds: D.-E. Jiang and Z. Chen), *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, 255-290, (2013).

Zhou, X., Wang, W., and Liu, Z., “Graphene Overview”, (eds: Z. Liu and X. Zhou), *Graphene: Energy Storage and Conversion Applications*, Boca Raton, Florida, ABD: CRC Press Taylor & Francis Group, 1-20, (2014).

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : BAYRAM YILDIZ

Doğum Yeri ve Tarihi : ESKİŞEHİR, 09/12/1988

Lisans Üniversite : DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ/FİZİK

Elektronik posta : bayramyildiz@pau.edu.tr

İletişim Adresi : PAÜ Teknoloji Fakültesi Ofis: A0121

Yayın Listesi :

Konferans listesi :