



**BİLYELİ ÖĞÜTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN  
AL-20Sİ-5FE/KNT METAL MATRİS KOMPOZİTİNİN  
KARAKTERİZASYONU**

**SERKAN BOZUKLUOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANA BİLİM DALI  
DOÇ. Dr. Fikret YILMAZ  
Ocak - 2019  
Her hakkı saklıdır**

T.C.  
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİLYELİ ÖĞÜTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN AL-20Sİ-5FE/KNT  
METAL MATRİS KOMPOZİTİNİN KARAKTERİZASYONU

SERKAN BOZUKLUOĞLU

TOKAT  
Ocak - 2019

Her hakkı saklıdır



**Bu tez çalışması;**

**Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2018/13  
nolu proje ile desteklenmiştir.**

Serkan BOZUKLUOĞLU tarafından hazırlanan “Bilyeli Öğütme Tekniği ile Üretilen Al-20Si-5Fe/KNT Metal Matris Kompozitinin Karakterizasyonu” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 2 OCAK 2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü FİZİK ANA BİLİM DALI’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.


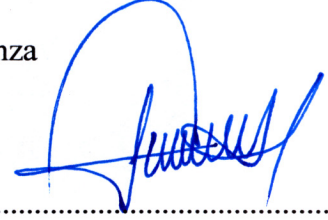
Jüri Üyeleri

Danışman  
Doç. Dr. Fikret YILMAZ  
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. İbrahim YİĞİTOĞLU  
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Barış AVAR  
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

İmza



ONAY

Prof. Dr. Çetin ÇEKİÇ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

03/01/2019



## **TEZ BEYANI**

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**SERKAN BOZUKLUOĞLU**

**2 Ocak 2019**

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### BİLYELİ ÖĞÜTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN AL-20Si-5Fe/KNT METAL MATRİS KOMPOZİTİNİN KARAKTERİZASYONU

SERKAN BOZUKLUOĞLU

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. FİKRET YILMAZ

Karbon nanotüpler (KNT), nanoteknoloji bilimindeki istisnai buluşlardan biridir. Yüksek yüzey/hacim oranı, çekme mukavemeti, ısı iletkenliği ve düşük yoğunluk gibi üstün malzeme özelliklerine sahiptirler. Bütün metallerden daha güçlü ve daha hafiftirler ve bu özellikleri sayesinde onları güçlendirmek için iyi bir adaydır. Bu çalışmada, son yıllarda otomotiv ve havacılık sanayinde kullanılmaya başlanan Al-20Si-5Fe alaşımına ağ.%0,5 ve 1 KNT katkılanarak metal matris kompozit üretimi gerçekleştirildi. Kompozitlerin üretiminde, bilyeli öğütme tekniği kullanıldı. Öğütme süresinin ve KNT katkısının, malzemenin kristal yapısı, parçacık morfolojisi, mikroyapısı, tane boyutu ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelendi. X-ışınları kırınımı analizleri, öğütme süresi arttıkça kristal boyutundaki azalma ve örgü gerinimlerinin artmasına bağlı olarak alüminyum (Al) fazına ait piklerin genişliklerinin arttığını gösterdi. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, tozların öğütmenin ilk aşamalarında topaklanma eğilimi gösterdiği, 240 dk.'dan sonra ise küçülerek daha homojen bir dağılım sergilediği görüldü. Enerji dağılımlı X-ışınları renkli haritalama görüntülerinden, iri Silisyum (Si) tanelerinin ilk 30 dk.'da ufalandığı, demir (Fe) tanelerinin ise 240 dk. sonunda incelemeye başladığı tespit edildi. Parçacık boyutu dağılımı analizleri, öğütülmemiş tozlarda görülen 3 modlu dağılım öğütme süresinin artmasıyla birlikte 1 modlu dağılıma dönüştüğünü gösterdi. Ayrıca, KNT katkısının tanecik boyutu inceltmesini olumlu yönde etkilediği gösterdi. Derinlik duyarlı çentik analizlerinden, öğütme süresinin artmasıyla birlikte malzemelerin sertlik ve indirgenmiş elastik modülü değerlerinin arttığı saptandı. KNT ilavesinin ise kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini olumlu yönde geliştirdiği görüldü. Mekanik özelliklerde görülen bu iyileşmeyi açıklamak için yeni bir model önerildi.

2019, 90 SAYFA

**ANAHTAR KELİMELELER:** Al-Si-Fe/KNT Kompozit, Bilyeli Öğütme, Öğütme Süresi, Parçacık Morfolojisi, Tane Boyutu Dağılımı, Mekanik Özellikler.

## **ABSTRACT**

### **MASTER THESIS**

#### **CHARACTERIZATION OF AL-20SI-5FE/CNT METAL MATRIX COMPOSITE PRODUCED BY BALL MILLING TECHNIQUE**

**SERKAN BOZUKLUOĞLU**

**TOKAT GAZIOSMANPASA UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. FİKRET YILMAZ**

Carbon nanotubes (CNT) are an extraordinary discovery in nanotechnology science. They have remarkable material features such as high surface-to-volume ratio, high tensile strength, high thermal conductivity, and low density. Carbon nanotubes are many times harder and yet lighter than all metals, and thus a good candidate for reinforcing them. In this research, Al-20Si-5Fe/xCNT (x=0.5 and 1 wt.%) metal matrix composites, which have been used in automotive and aerospace industry in recent years, were produced by ball milling technique. The effect of milling time and CNT content on the crystal structure, particle morphology, microstructure, particle size and mechanical properties of the material was investigated. X-ray diffraction analyzes showed that the width of aluminum peaks increase due to the decrease in crystallite size and the increase in lattice strain. From the scanning electron microscope images, it was observed that the powders tended to agglomerate at the early stages of milling and decreased in particle size with a more homogeneous distribution after 240 min. of milling time. Energy dispersive X-ray mapping images revealed that the coarse silicon particles fragmented into fine particles at 30 min. of milling time, while the fragmentation in iron particles began after 240 min. of milling time. The particle size distribution analyzes showed that the three-modal distribution seen in unmilled powders was transformed into a one-modal distribution with increasing in milling time. Also, CNT addition showed a positive effect on particle size refinement. From the depth sensing indentation analyses, the hardness and reduced elastic modulus of the composite materials were increased with increasing milling time. The addition of CNT also improved the mechanical properties of composite materials. A new model was proposed to explain this improvement in mechanical properties

2019, 90 PAGES

**KEYWORDS: Al-Si-Fe/CNT Composite, Ball Milling, Milling Time, Particle Morphology, Particle Size Distribution, Mechanical Properties.**

## ÖNSÖZ

Tez kapsamında yapılan çalışmaların, önemli bölümü Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fizik laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Deneilerin yürütülmesi esnasında numune üretim aşamasında belli güçlüklerle karşılaşıldı. Üretilen malzemeler, argon ortamında deneylere hazırlanamadığı için bir miktar oksitlenme sorunu yaşanıldı. Malzemelerin öğütülmesi esnasında topaklanma ve yapışmayı önleyici olarak kullanılan stearik asidin, ısıl işlem esnasında malzeme yüzeyinde kusurlara sebep olduğu görüldü. Bu bakımdan stearik asidi, malzemelerden uzaklaştırmak için iki aşamalı ısıl işlem uygulandı.

Başta, bu çalışmanın ortaya konmasında değerli bilgilerini benimle paylaşan, hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Fikret YILMAZ olmak üzere, elektron mikroskobu analizlerinde Dr. Öğr. Üyesi Cengiz TEMİZ'e, tane boyut analizlerinde Dr. Öğr. Gör. Derya KAHRAMAN DÖĞÜŞCÜ'ye emeklerinden dolayı, laboratuvar imkânlarından faydalanmamızı sağlayan Prof. Dr. Cemil ALKAN'a, engin bilgi ve tecrübelerini bizimle paylaşan değerli hocamız Prof. Dr. Uğur KÖLEMEN'e ve tez yazım sürecindeki yardımlarından ve desteklerinden dolayı arkadaşım Öğr. Gör. Emre ÇAM'a teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışması ile birlikte yürütülen projemize, verdiği maddi katkılardan dolayı Tokat Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:2018/13) birimine teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden bir an bile destek ve teşviklerini esirgemeyen, çok sevdiğim aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

**SERKAN BOZUKLUOĞLU**

**2 Ocak 2019**



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	5
2.1. Mekaniksel Alaşımın Tarihi .....	5
2.2. Öğütme.....	9
2.3. Mekaniksel Alaşımlamayı Etkileyen Faktörler .....	9
2.3.1 Değirmen çeşitleri .....	11
2.3.1.1 Yüksek enerjili bilyeli değirmenler ( <i>attritor ya da bilyalı sürtünme değirmeni</i> ).....	11
2.3.1.2. Gezegenel bilyeli değirmen .....	12
2.3.1.3. Titreşimli bilyeli değirmen. ....	12
2.3.1.4. Düşük enerjili tamburlu değirmen.....	14
2.3.1.5. Tamburlu çubuk değirmeni .....	15
2.3.2. Bilye/Toz Ağırlık Oranının Etkisi .....	17
2.3.3. Öğütme Atmosferinin Etkisi.....	19
2.4. Mekaniksel Alaşımlama Mekanizması .....	19
2.4.1. Bilye-toz-bilye çarpışması.....	20
2.5. Mekaniksel Alaşımlama Gereksinimi.....	21
2.6. Karbon Nanotüpler .....	22
2.6.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWKNT'ler).....	23
2.6.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWKNT'ler) .....	24
2.7. Karbon Nanotüp Özellikleri.....	25
2.7.1. Elektriksel iletkenlik.....	25
2.7.2. Sertlik ve elastisite.....	25
2.7.3. Termal iletkenlik ve genleşme.....	26
2.7.4. Elektron yayılımı .....	26
2.8. KNT nanokompozitler .....	27
2.8.1. Katkılama mekanizması .....	30

2.9. KNT-Al Kompozitleri.....	32
2.10. Güncel Zorluklar Ve Gelecekteki Araştırmalar.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Numunelerin Üretilmesi .....	40
3.2. Numunelerin Analizi.....	44
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....	45
3.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi .....	46
3.5. Derinlik Duyarlı Mikroçentme Testi .....	47
3.6. Parçacık Boyut Analizi .....	51
4. BULGULAR ve TARTIşMA .....	52
4.1. X-Işınları Kırınımı Analizleri .....	52
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri.....	55
4.3. Tane Boyutu Dağılımı Analizleri .....	71
4.4. Mekanik Analizler .....	77
5. SONUÇLAR.....	80
6. KAYNAKLAR .....	82
7. ÖZGEÇMİş .....	90

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Simge	Açıklama
A	Yüzey alanı
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Ar	Argon
C	Karbon
Co	Kobalt
Cu	Bakır
d	Yarıçap
E	Elastik modül
Fe	Demir
g	Gram
GPa	Giga paskal
h	Yer değiştirme
HV	Vickers sertliği
Hz	Hertz
K	Kelvin
mm	Milimetre
MPa	Mega paskal
Nb	Niobyum
Ni	Nikel
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
Si	Silisyum
Sn	Kalay
Ti	Titanyum
W <sub>b</sub>	Bilye ağırlığı
W <sub>t</sub>	Toz ağırlığı
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum

## Kısaltmalar

## Açıklama

ÇÖ	Çubuklu öğütme
BÖ	Bilyeli Öğütme
CVD	Kimyasal buharlı bırakım
MA	Mekaniksel alaşımlama
PCA	Islak öğütme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışınları kırınımı
KNT	Karbon nanotüp
INCO	Uluslararası nikel şirketi
ODS	Oksit dağılımlı güçlendirilmiş
SWKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
MWKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
MMK	Metal matris kompozit
TGK	Termal genişleme katsayısı
GLS	Evrensel yük kayması
DDÇ	Derinlik duyarlı çentik

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Mekaniksel alaşımlama oda sıcaklığında geniş çeşitlilikte alaşım ve bileşik üretmek için öncü bir işlemdir. Yüksek ısıya dayanıklı amorf alaşımları, nanoyapılı ve oda sıcaklığındaki nanokompozit malzemeler bu işlem için bir avantajdır. ....	7
Şekil 2.2. Mekaniksel alaşımlama işlemini etkileyen temel faktörlerin şematik sunumu .....	10
Şekil 2.3. Szigvari attritör değirmeninde 250 rpm hızına kadar yükselebilen diken bir şaft etrafında dönen çarklar aracılığıyla bilyelerin harekete geçmesi etkinleştirilir. ....	11
Şekil 2.4. Yüksek enerjili gezegensel bilyeli değirmenin şematik gösterimi. $w_d$ ve $w_v$ sırasıyla diskin ve haznenin açılma hızıdır. ....	12
Şekil 2.5. Yüksek enerjili titreşimli bilyeli değirmenin şematik çizimi .....	13
Şekil 2.6. Van der Waals-Zeeman Laboratuvarında kullanılan titreşimli bilyeli değirmenin şematik gösterimi .....	13
Şekil 2.7. Tamburlu bilyeli değirmenindeki yüklenmenin hareketi. ....	14
Şekil 2.8. Öğütme işleminin tekrarının bir fonksiyonu olarak mekaniksel alaşımlanmış $Al_{30}Ta_{70}$ tozlarının Fe bulaştırılmış katkı oranı (a) Çubuklu öğütülme zamanı (b) bilyeli öğütülme zamanı ( <i>El-Eskandarany ve ark.,1990</i> ).....	16
Şekil 2.9. ÇÖ ( çubuklu öğütme ) ve BÖ ( bilyeli öğütme ) zamanına bağlı fonksiyon olarak mekaniksel alaşımlanmış $Al_{30}Ta_{70}$ tozunun parçacık boyut dağılımı ( <i>El-Eskandarany ve ark.,1990</i> ) .....	17
Şekil 2.10. Bilye/toz ağırlık fonksiyonuna $W_b:W_t$ bağlı olarak 1440 ks (400 saat) boyunca bilyeli öğütülmüş $Al_{50}Ta_{50}$ tozlarının (XRD) x-ışını dağılımı modelleri. ( <i>El-Eskandarany ve ark.,1991</i> ) .....	18
Şekil 2.11. Bilyeli öğütme zamanı ve bilye/toz $W_b:W_t$ fonksiyonuna bağlı olarak bilyeli öğütülmüş $Al_{50}Ta_{50}$ tozlarının içindeki Fe bulaşma grafiği. ( <i>El-Eskandarany ve ark.,1991</i> ).....	19
Şekil 2.12. Mekaniksel alaşımlama boyunca toz karışımının bilye toz bilye çarpışması. ( <i>Gilman ve ark</i> ) .....	21
Şekil 2.13. Al-Ta ikili sisteminin faz ilişkisi ( <i>Subramanian ve ark., 1991</i> ) .....	22

Şekil 2.14. SWKNT'lerin şematik yapıları: (a) Zikzak, (b) Koltuk ve (c) İki farklı kiralite veya sarmallık. (Thiraphattaraohun, 2013).....	23
Şekil 2.15. Grafen'in KNT formunu nasıl aldığının şematik gösterimi. ....	24
Şekil 2.16. Çok duvarlı karbon nanotüp görseli (Thiraphattaraohun, 2013; Vilas, 2013) .....	25
Şekil 2.16 (a) Katkılama malzemesinin morfolojisine bağlı olarak metal matris malzemelerin sınıflandırılması; (b) optimize edilmiş KNT-metal/çelik matris kompoziti yaparak ayarlanabilen parametreler; Scopus aramasında anahtar kelime olarak sırasıyla 'KNT-nanokompozitler' ve 'KNT-metal nanokompozitler' aramaları yapılarak elde edilen son 27 yılda yapılan yayınlar (c) KNT-nanokompozit ve (d) KNT-metal nanokompozit (Radhamani ve ark., 2018). ....	29
Şekil 2.17a. Ni(OH) <sub>2</sub> -Al öncü oluşumunun kalsinasyon ve indirgemesi aracılığıyla oluşan aktif Ni nanoparçacıklarının Al yüzeyi üzerindeki dizilimi (Yang ve ark.,2016). ....	33
Şekil 2.17b. Kimyasal buharlı bırakım (CVD) yöntemi ile matris içersindeki KNT'lerin işbirlik sentezi (Yang ve ark.,2016) .....	33
Şekil 2.18.a. KNT içeriğinin mikrosertlik üzerine olan etkisi (Yang ve ark.,2016).....	35
Şekil 2.18.b. Gerginlik özellikleri (Yang ve ark.,2016) .....	35
Şekil 2.18.c. Termal genleşme katsayısı (Yang ve ark.,2016).....	36
Şekil 3.1. Gezegenel hareket yapan yüksek enerjili bilyeli öğütme (Retsch-PM400) cihazı .....	40
Şekil 3.2. Toz karışımında kullanılan elementlerin SEM görüntüleri .....	41
Şekil 3.3. Soğuk presleme (Retsch-PP25) cihazı.....	42
Şekil 3.4. (a) Öğütme sonrası çelik hazne içerisinde bulunan bilye ve tozların fotoğrafı, (b) Eleme işlemi ayrıştırılan tozların fotoğrafı, (c) Soğuk presleme yöntemiyle pelet forma getirilen tozlar. ....	43
Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık fırını.....	43
Şekil 3.6. Isıl işlem aşamaları .....	44
Şekil 3.7. Parlatma cihazı .....	45
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	46
Şekil 3.9. Yüksek sıcaklık çentme cihazının fotoğrafı. ....	47

Şekil 3.10.(a) Ucun numune yüzeyinde oluşturduğu deformasyon (b) Deformasyona bağlı olarak yükleme-boşaltma testinden elde edilen tipik bir P-h eğrisi şeması. ....	48
Şekil 4.1. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe tozlarının x-ışını kırınım desenleri. ....	53
Şekil 4.2. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının x-ışını kırınım desenleri. ....	53
Şekil 4.3. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının x-ışını kırınım desenleri. ....	54
Şekil 4.4. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarının düşük büyütme SEM görüntüleri (2000X). ....	58
Şekil 4.5. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X). ....	59
Şekil 4.6. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının düşük büyütme SEM görüntüleri (2000X). ....	60
Şekil 4.7. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X). ....	61
Şekil 4.8. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının düşük büyütme SEM görüntüleri (2000X). ....	62
Şekil 4.9. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X). ....	63
Şekil 4.10. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X). ....	65
Şekil 4.11. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X). ....	66
Şekil 4.12. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X). ....	67
Şekil 4.13. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X). ....	68
Şekil 4.14. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X). ....	69
Şekil 4.15. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X). ....	70

Şekil 4.16. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri. ....	72
Şekil 4.17. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri. ....	73
Şekil 4.18. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri. ....	73
Şekil 4.19. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri. ....	75
Şekil 4.20. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri. ....	75
Şekil 4.21. Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri. ....	76
Şekil 4.22. Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelerin d(0.5) değerleri. ....	76
Şekil 4.23. 180 dk. öğütme süresinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT kompozit malzemesine ait yük-yerdeğiştirme eğrileri ve her bir eğriye ait çentik izlerinin optik fotoğrafları. ....	77
Şekil 4.24. Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelere ait sertlik grafikleri. ....	79
Şekil 4.25. Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelere ait indirgenmiş elastik modülü grafikleri. ....	80
Şekil 4.26. KNT fiberlerinin Al-Si-Fe kompozit malzemesini güçlendirme mekanizmasının şematik gösterimi. ....	80



## TABLO LİSTESİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 2.1. Diğer benzer materyaller ile karşılaştırıldığında KNT'lerin özellikleri.....	27
Tablo 2.2. Bazı çok önemli metal matrisler için uygulama alanları, ilgi çeken mekaniksel özellikler ve kısıtlayan faktörler. ....	39
Tablo 3.1. Üretilen kompozit tozlar ve üretim süreleri.....	42
Tablo 3.2. Yaygın olarak kullanılan çenticiler için geometrik sabit ( $\epsilon$ ) .....	50
Tablo 4.1 Farklı öğütme sürelerinde üretilen malzemelerin Al(111) pikine ait XRD analiz sonuçları ( $2\theta$ kırınım açısı, FWHM). ....	55



## 1. GİRİŞ

Al-Si alaşımları sahip oldukları, yüksek dayanım /ağırlık oranı, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek aşınma ve korozyon direnci gibi üstün özelliklerden dolayı otomotiv endüstrisi, savunma ve havacılık sanayi gibi ileri teknoloji gerektiren alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Al-Si alaşımlarını içerdikleri silisyum (Si) miktarı bakımından ötektik altı, ötektik ve ötektik üstü kompozisyona sahip olanlar şeklinde gruplandırmak mümkündür. Si içeriği yaklaşık %11-13 arasında olanlar ötektik, %11 den daha az oranda Si içerenler ötektik altı ve %13 den daha fazla oranda Si içeren alüminyum (Al) alaşımları ise ötektik üstü mikro yapıya sahiptirler. Standart hale gelmiş alüminyum Si alaşımlarının içerdiği Si oranı %5 -23 arasında değişmektedir.

Son yıllarda otomotiv sektöründe motor yapımında, ötektik Al-Si alaşımlarının yerine ötektik üstü Al-Si alaşımlarının kullanılmasına yönelik giderek artan bir ilgi mevcuttur. Bunun sebebi, Si miktarının bu alaşımların özellikleri ile yakından ilgili olmasıdır. Si içeriği ne kadar artırılırsa yüksek sıcaklık dayanımı, elastiklik modülü, aşınma direnci v.b. özellikler o derece geliştirilmiş olur. Termal genleşme katsayısı azalır, termal iletkenlik, sertlik ve katılık (stiffness) artar. Ötektik üstü Al-Si alaşımlarının mikro yapısı genel olarak, birincil Si parçacıklarından ve ötektik  $\alpha$ -Al ve ötektik Si yapılarından oluşmaktadır. Bu alaşımların fiziksel ve mekaniksel özellikleri yapılarındaki birincil Si parçacıklarının boyutuna ve morfolojisine bağlıdır. Bu alaşımların sahip oldukları düşük termal genleşme katsayısı, yüksek dayanım /ağırlık oranı ve aşınma direnci gibi gelişmiş fiziksel ve mekaniksel özelliklerin Al matrisi içinde yüksek miktarda bulunan hem ötektik hem de birincil Si fazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak, Al-Si alaşımlarının özellikleri, tane boyutunun küçültülmesi, ötektik modifikasyon ve birincil Si fazlarının inceltilmesi işlemlerinden biri veya daha fazlasının uygulanmasıyla geliştirilebilir. Bu bakımdan, üstün fiziksel ve mekaniksel özellikler elde etmek amacıyla Al alaşımlarına yapılan yüksek Si katkısının işe yarayabilmesi için, yapı içerisinde oluşan bu büyük Si tanelerinin küçültülmesi ve şekillerinin modifiye edilmesi büyük bir önem arz etmektedir. İşte bu noktada mikro yapının inceltilmesi ve homojenliği açısından hızlı katılaştırma ve bilyeli öğütme/mekanik alaşımlama teknikleri büyük önem taşımaktadırlar. Hızlı katılaştırma ve bilyeli öğütme/mekanik alaşımlama yöntemleri mikro yapıyı inceltmek ve modifiye etmek için kullanılan çok etkin yöntemlerdir.

Bilyeli öğütme/mekanik alaşımlama yöntemi, herhangi bir ısı veya kimyasal işleme ihtiyaç duyulmadan yapılan bir alaşımlama sürecidir (Suryanarayana, 2001). Bu süreç çoğunlukla bir katı hal reaksiyonu şeklinde cereyan eder. Mekanik alaşımlama esnasında gerçekleşen yoğun bir öğütme işlemi dolayısıyla, alaşımlanan malzeme sürekli olarak plastik deformasyona, kırılmaya, soğuk kaynağa ve yeniden kırılma ve kaynaklanmaya maruz kalır. Böylelikle son derece homojen mikro yapılar elde edilebilir. Elementlerin mikro yapı içerisinde düzgün bir şekilde dağılması, çok sayıda yapısal kusura ve örgü içerisinde gerilmelere neden olur. Sonuç olarak kristal daha küçük parçalara ayrılır. Mekanik alaşımlama yöntemi, tüm ikili, üçlü ve çoklu sistemlere, hem deneysel hem de ticari olarak uygulanabilmektedir (Raihanuzzaman, 2014). Mekanik alaşımlamanın malzeme üretiminde sağladığı avantajları kısaca şöyle sıralayabiliriz (Suryanarayana, 2001).

- Katı çözünürlük sınırlarını genişletir.
- Birbirlerinden oldukça farkı erime sıcaklığına sahip olan malzemelerden metallere arası bileşiklerin üretilebilmesine olanak sağlar.
- Nano kristal malzemelerin üretilmesini mümkün kılar
- Amorf malzemelerin üretilebilmesini sağlar
- Mekanik Alaşımlama (MA) sonucu matris içerisinde parçacıkların homojen bir şekilde dağılması sağlanır ve böylece dislokasyon hareketleri için engeller oluşturulur.
- MA sonucu homojen dağılan parçacıklar, toparlanmayı ve yeniden kristalleşmeyi engeller veya yavaşlatır böylelikle malzeme yüksek sıcaklık kararlılığı kazanır.
- Böylece aşınma ve korozyon direnci yüksek termal kararlılığı gelişmiş malzemelerin üretilmesi mümkün olmaktadır.

Geçiş metali ihtiva eden ötektik üstü Al-Si alaşımları sahip oldukları özelliklerden dolayı ilgi çekmektedir (Chang ve ark., 1998). Ötektik üstü Al-Si alaşımlarına Fe gibi geçiş metallerinin eklenmesi, yüksek sıcaklıklarda, hem aşınma direncini hem de gerilme dayanımını artırmaktadır.

Fe, Al-Si alaşımlarında kullanılan en yaygın belki de en önemli alaşımlama ve safsızlık elementlerinden biridir. Çoğu zaman belirli bazı karakteristikleri elde etmek amacıyla kasıtlı olarak katılmasının dışında istenmeyen bir katkı maddesidir. Fe ilavesi alaşımların özelliklerini iki açıdan etkiler. Bunlardan birincisi; Fe, Al ve Si ile çeşitli metaller arası bileşikler oluşturmaktadır. Bu metaller arası bileşiklerin çoğu, son ürünün mekanik

özellikleri açısından zararlı olarak görülür (Wang ve ark., 2009). Fe ilavesinin alaşım özelliklerine ikinci etkisi ise, ergimiş Al alaşımının kalıp malzemesi ile etkileşimini (kaynaklanma ve yapışma) azaltmasıdır. Çünkü Fe katılaşma esnasında, kalıp ile döküm malzeme ara yüzeyinde ince bir metaller arası tabaka oluşumuna neden olmaktadır. Al alaşımlarına yapılan ana katkı maddelerinden birisi olan Fe, ticari alaşımlarda daima mevcuttur. Ekonomik açıdan da Al alaşımlarında Fe kullanılması tercih edilen bir durumdur. Fe, katılaşma difüzyon miktarı yüksek sıvı hal difüzyon oranı ise hem Al'dan hem de Si'den daha düşüktür. Bu özelliklerden dolayı Fe  $\alpha$ -Al içerisinde yüksek kimyasal homojenliğe sahiptir. Aynı zamanda Fe, hem işleme hem de servis sürecinde yüksek termal kararlılığa neden olur. Ayrıca Al-Si alaşımlarına yapılan %5 oranındaki Fe katkısının, esas alaşımın özelliklerinden feragat etmeksizin yüksek sıcaklık performansı elde edilmesine yol açtığı literatürden bilinmektedir (Cho ve ark., 1998). Fe, Al içerisinde çözünürlüğünün çok düşük olması yapı içerisinde Fe içerikli metaller-arası bileşiklerin oluşmasına neden olur. Yapı içerisinde oluşan sert Al-Si-Fe metaller-arası bileşiği aşınma direncini artırırken bu bileşik tanelerinin incilmesi ve Al matrisi içinde homojen bir şekilde dağılması ise yüksek sıcaklık dayanımının artmasına neden olur. Ancak, Fe içerikli metaller arası bileşikler büyük bloklar halinde ve iğnemsiz yapılar şeklinde oluşma eğilimindedirler. Bu da malzemenin mekaniksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumda, metaller-arası bileşiklerin, birincil Si tanelerine benzer bir şekilde, morfolojilerini değiştirmek ve boyutlarını küçültmek büyük önem taşımaktadır (Rajabi, 2008).

1991 yılında keşfedilen Karbon nanotüp (KNT) malzemesine, yapısal ve fonksiyonel uygulamalarda son yıllarda büyük ilgi gösterilmektedir (Iijima, 1991). Mükemmel mekanik ve ısı özelliklerinin yanı sıra hafif olması nedeniyle, kompozit malzemeler için güçlendirici olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır (Wong ve ark., 1997; Hout ve ark., 2009). Geçtiğimiz on yıl içerisinde, KNT'lerin seramik ve polimer kompozitlere etkisi üzerine odaklanılmıştır. Bununla beraber son yıllarda metal matris kompozit malzemelerde KNT kullanımına gösterilen ilgi giderek artmaktadır. Metaller arasında, hafif ve yüksek dayanımı nedeniyle Al'un ideal bir metal matris olduğu rapor edilmiştir (Pan, 2006). Liu ve ark. (2012), bilyeli öğütme tekniğiyle üretilen Al/KNT kompozit malzemesinde, KNT'nin Al içinde homojen bir şekilde dağıldığını ve mekanik özellikleri artırdığını bulmuşlardır. Başka bir çalışmada, KNT'nin Al'un sertliğini %43 ve çekme dayanımını ise %197 oranında artırdığı gözlemlenmiştir (Simoes ve ark., 2016).

Çok duvarlı KNT'ler AA 4032 metal matris kompozitinde güçlendirici olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, yüksek-enerjili bilyeli öğütme ile üretilen metal matris kompozitte, KNT'nin yüksek mekanik ve kimyasal kararlılığa sebep olduğu tespit edilmiştir (Saravanan ve ark., 2010).

Literatürden görüldüğü üzere, KNT'ler Al matris kompozitlerin özellikle mekanik özelliklerini iyileştirmede etkin olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, metal-matris kompozit üretiminde bilyeli öğütme tekniği etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, KNT'lerin ötektik üstü Al-Si-Fe toz alaşımların güçlendirilmesine yönelik her hangi bir çalışma henüz mevcut değildir. Bu bakımdan, planlanan tez çalışması hem literatürde mevcut olan eksikliği gidermesi hem de endüstriyel alanda yapılan çalışmaların geliştirilmesi açısından bir önem taşımaktadır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Mekaniksel Alaşımlamanın Tarihçesi

Temel olarak öğütme terimi kaba materyallerin nispeten temel inceliğe parçalanması olarak refere edilebilmektedir. Madenlerin öğütülmesinin yanı sıra, öğütme, quartz'ın öğütülüp ince toz hale getirilmesi (70 µm çapı altına ), Talk'ın öğütülmesi sonrası pudra üretimi, pelet hazırlanması için Fe madeninin öğütülmesi ve birçok diğer uygulamalar gibi endüstriyel uygulamalara malzeme hazırlanmak için kullanılmaktadır. Geçen 30 yıllık süre boyunca, bilyeli öğütme maden kaplamasında ve toz metalbiliminde standart bir teknik olarak değişiklik geçirmiştir, yükseltelen fiziksel ve mekaniksel özellikli her materyalin önceki durumunun materyal hazırlığı için önemli bir method olduğunu göstermek için öncelikli olarak parçacık boyut indirgemesi için kullanılmıştır. Dolayısıyla *Mekaniksel alaşımlama* terimi (MA) malzeme biliminde ve metalurji literatüründe giderek artan bir şekilde yaygın hale gelmektedir (Benjamin, 1970 ; Campbell ve ark.).

Bu zamana dek bilyeli öğütme (Benjamin, 1976) ve/veya çubuk öğütme (El-Eskandarany ve ark., 1990) teknikleri kullanılarak yapılan MA işlemleri çeşitli gelişmiş malzemelerin (Şekil. 2.1) içlerinde dengeli, dengesiz (örneğin amorf, yarı kristal, nanokristal, vb.) ve kompozit malzemelerin üretimi için güçlü bir araç olarak çok fazla ilgi görmüştür ( El-Eskandarany ve ark., 1991; El-Eskandarany ve ark., 1998). Ek olarak, oda sıcaklığında metalik indirgeme gereçleri ile oksit tozlarının öğütülmesi vesilesiyle bazı metalik oksitlerin indirgenmesi için kullanılmıştır (Schaffer ve ark., 1990; El-Eskandarany ve ark., 1995). Öyle ki, oda sıcaklığında etkileşen materyallerin taze toz yüzeyleri arasında gerçekleşen katihal reaksiyonundan dolayı MA emsalsiz bir işlemdir. Sonuç olarak, geleneksel eritme ve döküm teknikleri aracılığıyla elde edilmesi zor ya da imkânsız olan alaşım ve birleşikleri üretmede kullanılabilir. Mekaniksel alaşımlama oda sıcaklığındaki gelişmiş malzemeler ve çeşitli alaşımların üretimi için emsali bulunmayan bir işlemdir. (El-Eskandarany ve ark., 1990)

Mekaniksel alaşımlama işlemi 1966 yılında Uluslararası Nikel Şirketinde (INCO) gaz turbün uygulamalarına yönelik olarak nikel temelli süperalaşımda gama ilk çökeltme sertleştirilmesi ile oksit dağılım güçlendirilmesinin birleştirilmesiyle malzeme üretme programının bir parçası olarak geliştirilmiştir. Aslına bakılırsa orjinal MA işlemi diğer deneyler içerisinde olan araştırmanın bir ürünüdür. 1960'ların ilk yıllarında, INCO grafit alüminum alaşımları imalatı için eriyik yunağı içersine argon serpmeye aracılığıyla nikel

kaplı grafit parçacıklarının enjekte edildiği bir işlem geliştirdi. Aynı tekniğin değiştirilmiş şekli ise refrakter parçacık olan nikel temelli alaşımları nikel kaplamasının dağılımı ile aşılama çalışmasıydı. Nikel kaplamanın amacı normalde ıslanmaz olan oksit parçacıklarını nikel krom alaşımı ile ıslanabilir hale çevirmektir. Önceki deneylerde dış satıcıdan alınmış metal kaplı zirkonyum oksit kullanılmıştır. Bu üç materyalin incelemeleri aşılama materyalleri ve aşılama materyalleri arasında bir fark olmadığını ortaya çıkarmıştır. Aşılama materyalleri incelenmesi nikel kaplı zirkonyumdan ziyade zirkonyum kaplı nikel olduğunu ortaya çıkarmıştır. Oksit parçacıklarını nikel ile kaplama yoluyla dikkatli olarak bilyeli öğütmeye çevrilmiştir. Bilyeli öğütme tungsten karbür'ü kobalt ile kaplamak için 70 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Küçük miktarda nikel kaplı torya ve zirkonyum küçük yüksek hızlı karıştırıcı değirmende başarıyla üretilmiştir.



Şekil 2.1. Mekaniksel alaşımlama oda sıcaklığında geniş çeşitlilikte alaşım ve bileşik üretmek için öncü bir işlemdir. Yüksek ısıya dayanıklı amorf alaşımları, nanoyapılı ve oda sıcaklığındaki nanokompozit malzemeler bu işlem için bir avantajdır.

Bu işlem bilhassa reaktivitelerinden dolayı kimyasal işlem uygulanamayan oksitlerin metal kaplamasında kullanılmıştır. Küçük yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanıldığından dolayı her değirmen çalıştırmasında sadece 1cm<sup>3</sup> toz üretilebilir. Bu tozlar sadece oksit tozlarının eriyik alaşımlarından atık oranı çalışmaları için kullanılmıştır. Kompozit tozların kompaktlıkları ark eriticisinde kısmen eritilmiş,



bölgümlere ayrılmış ve metalografik bir şekilde incelenmiştir. 1966'lı yılların ortasında, gözler bilyeli öğütme işlemine çevrilmiştir. Sebebi ise bu işlemin sert fazlarının (örn. WC ya da ZrO<sub>2</sub>) yumuşak faz (Co ya da Ni) ile kaplanmasına dayandırılmıştır (Zbiral ve ark., 1922).

1970 yılında; Benjamin, jet motor parçaları gibi yüksek ısıda kullanılan yapısal uygulamalar olan karmaşık oksit dağılımlı güçlendirilmiş (ODS) alaşımların üretimi için öncülük eden bir bilyeli öğütme tekniği geliştirdi (Benjamin, 1970). Bu benzersiz method nikel temelli süper alaşımlarda, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>) oksit parçacıklarının kaliteli ve düzenli dağılımını hazırlamak için başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu malzemeler geleneksel toz metalurji methodu ile elde edilemez.

1970'li yıllar boyunca, araştırma programları MA mekanizması, doğası ve bu işlemi yürütecek özel ekipman dizaynı hakkında endişeliydi. Bu sürede MA, çeşitli ODS alaşımlarının üretimi için yaygın bir şekilde bilinen bir işlemdi (Wright ve ark., 1974; Gilman ve ark., 1983).

Bilyeli öğütme tekniği aracılığıyla ODS alaşımlarının üretiminin yanı sıra sonraki zenginleştirilmesi için White, saf Nb ve Sn tozlarını oda sıcaklığında bilyeli öğütürerek amorf fazının oluşumunu gözlemledi (White, 1979). 1983 yılında Koch ve arkadaşları saf Ni ve Nb tozlarını yüksek enerjili değirmende öğütürerek Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> amorf alaşımının oluşumu için ilk özgün tekniği rapor etmiştir (Koch ve ark., 1983). O zamandan beri MA methodu büyük sayıda amorf alaşımlarının oluşumu için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu teknik ikili sistemde likit metalurji tarafından hazırlanamayan Al-Ta (El-Eskandarany ve ark., 1992) ve Al-Nb (El-Eskandarany ve ark., 1991) alaşımları gibi çeşitli alaşımların oluşumuna rehberlik eder.

Bilyeli öğütme tekniğinin ilgi çeken bir uygulaması El-Eskandarany ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. El-Eskandarany ve arkadaşları (örneğin; Fe<sub>4</sub>N 27, AlTaN 28, TiN 29, NbN30) Nitrürlerini elde edebilmek için nitrojen gaz akışı altında saf tozları öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaktif bilyeli öğütme olarak adlandırılan bu yöntem çeşitli metal nitritleri ve hidritlerini hazırlamakta kullanılmıştır (El-Eskandarany ve ark., 1995).

Son 25 yıl içerisinde bilyeli öğütme tekniği oda sıcaklığında nanoyapılı malzemelerin oluşumu için önerilen bir teknik olmuştur. Öğütülen tozdan elde edilen son ürün tamamiyle anormal derecede eşsiz fiziksel ve mekaniksel özelliği olan sıkı nanoyapılı kipler ile birleştirilmiştir (El-Eskandarany ve ark., 1998).

1998 yılında El-Eskandarany, yüksek enerjili bilyeli değirmende saf Al ve  $\beta$ -SiC tozlarını öğütürerek homojen nanokompozit Al/SiC<sub>p</sub> materyallerini hazırladı (El-Eskandarany, 1998). Bu kompozit materyalinin SiC katkılı ve eriyik Al ya da Al alaşımları zayıf ısılabilirliğinden dolayı geleneksel sıvı metalurji methodu ile elde etmenin zor olduğu not edilmelidir. Ek olarak sıvı metalurjisinde genellikle Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ve Si'un kırılma fazlarını üretmek için SiC ve eriyik Al arasında istenmeyen bir reaksiyon göstermesine ön ayak olur. Yakın zamanda yüksek sertlik ve kırılma tokluğu gibi iki ilginç özelliği birleştiren seramik/seramik nanokompoziti WC-14 % MgO materyali 38 bilyeli öğütme tekniği ile üretilmiştir (El-Eskandarany ve ark., 2000).

## 2.2. Öğütme

Yukarıda da bahsedildiği gibi öğütmenin hedefleri parçacık boyut indirilmesi; ( her minareli, her parçacığın tamamen mineral ya da topraksı olana kadar parçalamak ), karıştırmak ve harmanlamak ve parçacık şekillendirmesidir. Bu tezde MA aracılığıyla mühendislik malzemelerinin üretimi için (bilyeli öğütme ve kollu öğütme) uygulamaları üzerine odaklanacağız. Benjamin, Mekaniksel alaşımlamanın kontrollü ince mikroyapılı kompozit metal tozu üretimi için bir yöntem olduğunu belirtmiştir (Benjamin, 1992). Bu yüksek enerjili öğütme değirmeninde toz parçacık karışımının tekrarlanan kırılma ve tekrar kaynaklanması sonucu meydana gelmektedir. Aslen yerine getirildiğinde, işlem host ya da binder gibi davranan en az bir tane düktil metal gereksinimi duymaktadır (Benjamin ve ark., 1977). Diğer bileşenler diğer düktil metallerden, kırılma metallerden, ara metaller ya da ametallerden ve refrakter bileşenlerden ibaret olabilir.

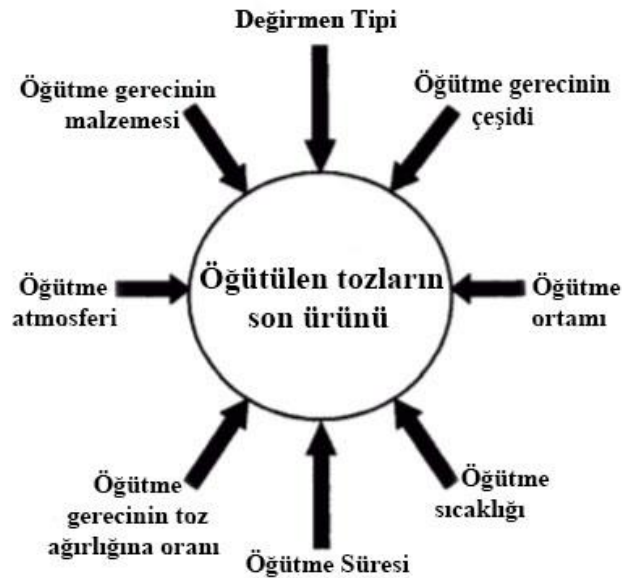
Mekaniksel alaşımlamada, iyi kontrol edilmiş mikroyapılı ve morfolojili bileşimler ve kaliteli alaşım tozları elde edebilmenin ana işlemi, tekrarlanan kaynaklama, kırma ve tepkiyen karıştırılmış tozların birleştirilmesidir. Bu amaç için çeşitli tiplerde değirmenler kullanılmıştır. Mekaniksel alaşımlama işlemi (atritör tipi, gezegensel tip, merkezkaç tip, ya da titreşim tipli) yüksek enerjili değirmenlerde ya da (bilye ve çubuk değirmeni) gibi düşük enerjili yuvarlanan değirmenlerde gerçekleştirilebilir.

### 2.3. Mekaniksel Alaşımamayı Etkileyen Faktörler

MA işlemi homojen materyallerin elde edilmesinde çok önemli rol oynayan çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Campbell ve ark., t.y.). Bilindiği gibi son ürünün öğütülmüş tozlarının parçacık boyut dağılımı, bozulma açısı ya da şekilsizleşme ve son stokiyometrisi gibi özellikleri öğütülme şartlarına bağlıdır ve böyle olunca da öğütme şartlarının görüntülenmesi ve kontrolünün tamamlanması sonucu daha iyi son ürün elde edilmektedir (Campbell ve ark., t.y.; Campbell ve ark., t.y.; El-Eskandarany, 1992) . Bu etmenler aşağıdaki listede sıralanmıştır:

- Değirmen tipi (örn. Yüksek enerjili değirmenler ve Düşük enerjili değirmenler)
- Öğütme gerecinin malzemesi (örn. Seramikler, paslanmaz çelik ve tungsten karbür)
- Öğütme gerecinin çeşidi (örn. Bilye ya da çubuk)
- Öğütme atmosferi (örn. Hava, nitrojen ve asal gaz)
- Öğütme ortamı (örn. Kuru öğütme ya da yağ öğütme)
- Öğütme gerecinin toz ağırlığına olan oranı
- Öğütme ısısı
- Öğütme süresi

Mekaniksel alaşımlama işlemini kontrol eden bu başlıca etmenlerin özeti şekil 2.2 de şematik olarak gösterilmiştir.



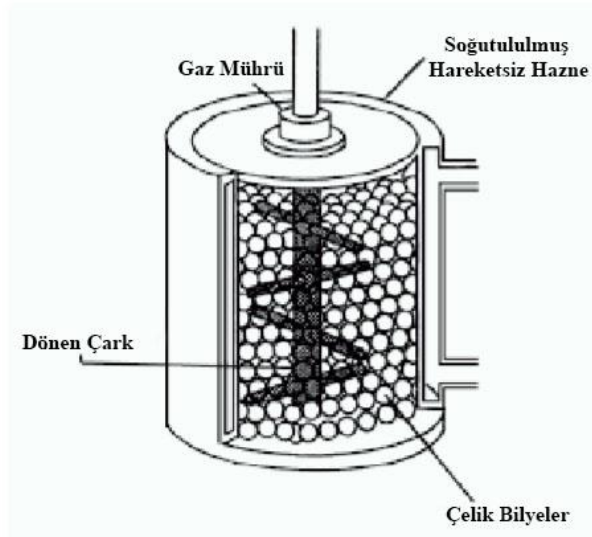
Şekil 2.2. Mekaniksel alaşımlama işlemini etkileyen temel faktörlerin şematik sunumu

### 2.3.1 Değirmen çeşitleri

#### 2.3.1.1 Yüksek enerjili bilyeli değirmenler (*attritör ya da bilyalı sürtünme değirmeni*)

Szigvari, 1922 yılında kauçuğun sertleştirilmesinde kullanılmasında çabucak düzgün sülfür dağılımı elde etmek için bu tipte bir değirmen tanıtmıştır (Gilman ve ark., 1983). Szigvari attritör öğütme değirmeni olarak da bilinen bu değirmenin resimli gösterimi Şekil 2.3. de gösterilmiştir. Bu değirmende prosedür yatay kolları olan (rotor, çark) dikey dönen merkez shaft bulunan bir karıştırıcının karıştırma eylemi yapmasıyla gerçekleşir. MA için kullanılan bu attritörün kapasitesi ( hacmi )  $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  to  $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  aralığındadır. Merkez shaftın dönme hızı yaklaşık 250 rpm (4.2 Hz) dir.

Kimura ve çalışma arkadaşı Japonya Ulusal Savunma Akademisinde yaklaşık 500 rpm hızında dönebilme kapasitesinde olan bir attritör değirmen geliştirdi (Kimura ve ark.,1988). Buna ek olarak cihaza MA işlemi sırasında uygulanan torku ölçmek ve kontrol etmek için çeşitli cihazlar eklediler. Sürekli argon gazı akışı sağlayarak ve haznenin sürekli tahliye etmesini sağlayarak (rotari ve difüzyon pompaları kullanarak) mekaniksel alaşımlama deneyleri boyunca oksijen bulaşmasını minimize edebildiler. Ek olarak öğütme sıcaklığı haznenin en dıştaki kabuğuna mevcut su püskürterek kontrol edilebilmektedir. Bu öğütme aracını çeşitli amorf alaşımlı tozların sentezlenmesi için ileri sürmüşlerdir.



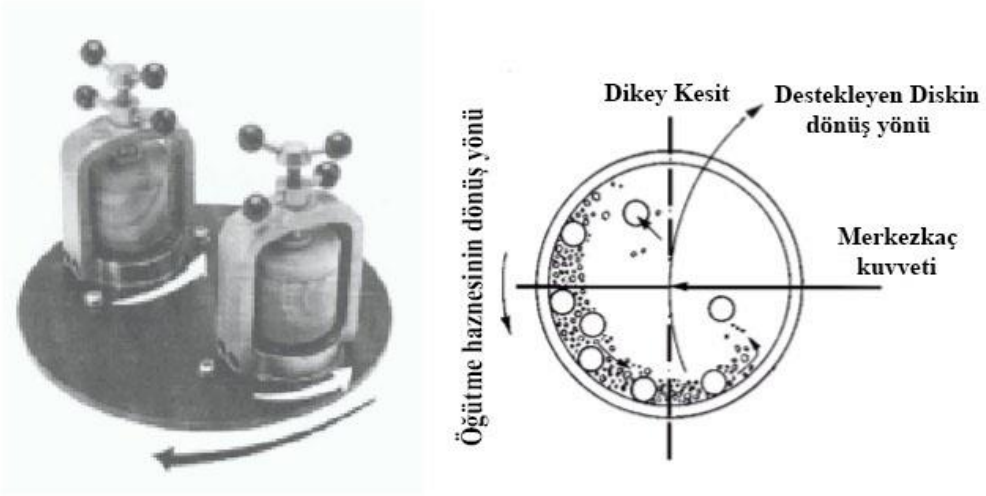
Şekil 2.3. Szigvari attritör değirmeninde 250 rpm hızına kadar yükselebilen diken bir shaft etrafında dönen çarklar aracılığıyla bilyelerin harekete geçmesi etkinleştirilir.

### 2.3.1.2. Gezegenel bilyeli değirmen

Gezegensel bilyeli değirmen neredeyse Şekil 2.1. de gösterilen tüm materyallerin sentezlenmesi için MA araştırmalarında kullanılan bilindik en popüler değirmenlerden biridir. Bu değirmen çeşidinde öğütme gereçleri kaydadeğer bir yüksek enerjiye sahiptir çünkü öğütme envanteri ve bilyeler haznenin iç duvarından düşer ve etkileyen merkezkaç kuvveti yer çekimi ivmesinin 20 katına kadar ulaşır.

Destekleyen diskin dönmesi ve haznenin öğütme öğeleri (bilyeler ve tozlar) üzerinde otonom (özerk) dönme davranışı sayesinde merkezkaç kuvvete sebebiyet verir. Destekleyen disk ve haznenin dönme yönleri farklı olduğundan merkezkaç kuvvetleri senkronize olmuştur ve zıttır. Böylelikle, Şekil 2.4. de görüldüğü üzere öğütme malzemesi ve yüklü tozlar haznenin iç duvarı üzerinde karşılıklı yuvarlanır ve yükselir ve haznenin karşı tarafına yüksek bir hızla (360 rpm) savrulur.

Bu çeşit değirmenlerin bir avantajı ise (45ml den 500ml hacmi arasında değişen) haznelerin rahatlıkla elle kullanılabilir olmasıdır.



Şekil 2.4. Yüksek enerjili gezegenel bilyeli değirmenin şematik gösterimi.  $w_d$  ve  $w_v$  sırasıyla diskin ve haznenin açısal hızıdır.

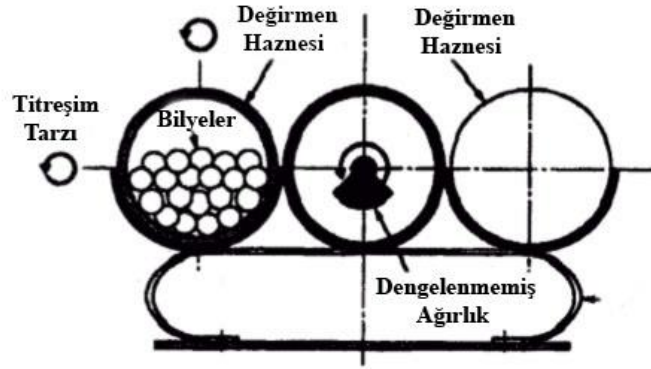
### 2.3.1.3. Titreşimli bilyeli değirmen.

Titreşimli bilyeli değirmen ağırlıklı olarak amorf alaşımların hazırlanması için kullanılan bir diğer yüksek enerjili bilyeli değirmendir. Titreşimli bilyeli değirmenlerin hazneleri önceki açıkladığımız değirmenlere nazaran daha az hacme sahiptir ( yaklaşık 10 ml

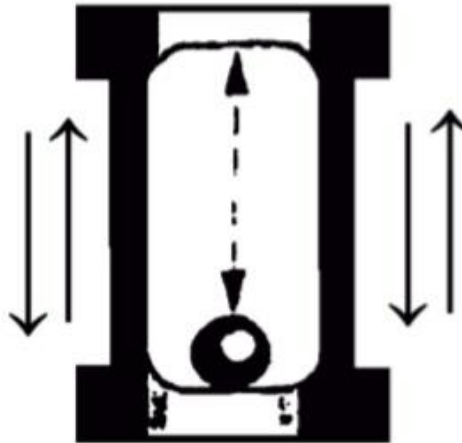
hacme sahip ). Bu değirmende toz yükü ve öğütme gereçleri 1200rpm gibi çok yüksek hızda üç dikey doğrultuda sallanmıştır (Şekil 2.5).

Titreşimli bilyeli değirmenin bir diğer çeşidi ise van der Waals-Zeeman Laboratuvarında kullanılan sertleştirilmiş çelik tabanı bulunan paslanmaz çelik hazneden oluşan ve 6 cm çapında sertleştirilmiş tek çelik bilyeden oluşmaktadır. (Şekil 2.6.)

Değirmen öğütme işlemi boyunca gaz atmosferi ile etkileşime girmekten kaçınmak için  $10^{-6}$  Torr basıncında boşaltılır (Bakker ve ark., 1988). Akabinde bu değirmen nadir yeryüzü elementleri gibi çevreleyen atmosfere yüksek reaksiyon gösteren bazı özel sistemlerin mekaniksel alaşımlaması için uygundur.



Şekil 2.5. Yüksek enerjili titreşimli bilyeli değirmenin şematik çizimi



Şekil 2.6. Van der Waals-Zeeman Laboratuvarında kullanılan titreşimli bilyeli değirmenin şematik gösterimi

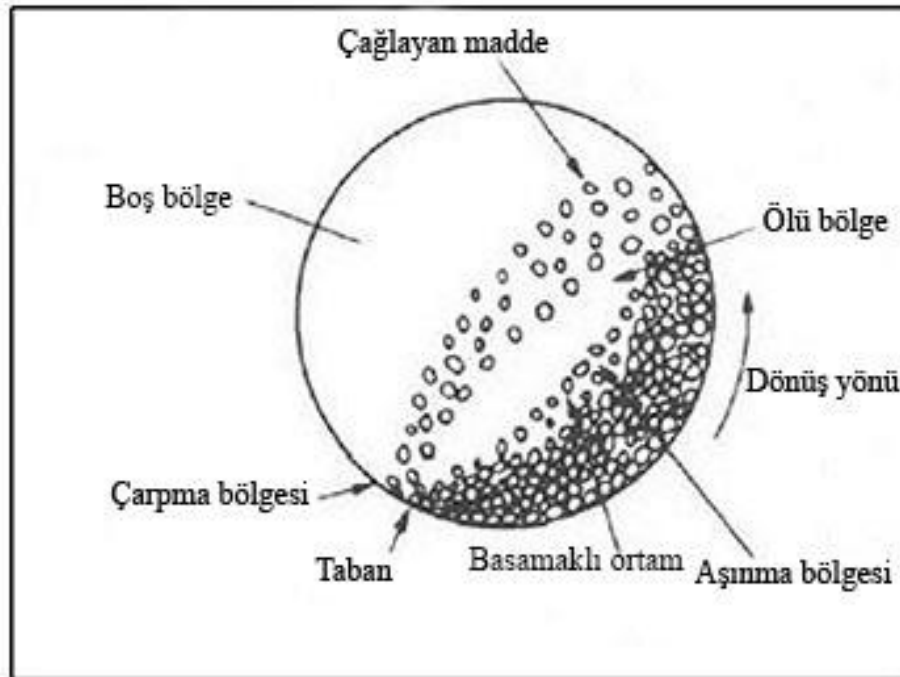
#### 2.3.1.4. Düşük enerjili tamburlu değirmen

Tamburlu bilyeli değirmenlerin geçmişi 1876'ya kadar dayanmaktadır ve öğütme aracı olarak ( demir, çelik ya da tungsten karbür) bilye kullanımı ile nitelendirilmiştir (Processing Handbook, American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985). Bu değirmenlerin kapasiteleri (değirmen uzunluğunun çapına olan oranı, değirmenin hızı, bilyelerin boyutu, parçacık boyutu vb.) gibi çeşitli değişkenler kullanılmıştır ve bu değişkenler ayarlanıp dengelenmelidir.

Bu değirmenlerde kullanışlı kinetik enerji tepkiyen materyallerin toz parçacıklarına uygulanabilir (Taggard, 1927).

- Bilyeler ve tozlar arasındaki çarpışma
- Öğütme gereci ya da öğütme gereci ile line arasına mihlanmış tozların baskı yüklemesi.
- Düşen öğütme gereçlerinin çarpması
- Hareket eden öğütme gerecinin arasındaki parçacıkların sürüklenmesi ile oluşan soyulma ve aşınma.

Tamburlu bilyeli değirmenler birçok çeşit mekaniksel alaşımly tozları hazırlamak için başarılı bir şekilde kullanılmıştır (El-Eskandarany, 1992).



Şekil 2.7. Tamburlu bilyeli değirmenindeki yüklenmenin hareketi.

Bununla beraber bu tür düşük enerjili değirmenler bütün MA işlemi için gerekli öğütme zamanını yükseltilmesine öncülük edebilir, homojen ve düzenli tozlar üretmektedir (El-Eskandarany, 1999). Ek olarak diğer yüksek enerjili değirmenlere nazaran daha ucuzdur ve düşük maliyetlere kendi kendini yapılandırabilir. Dahası tamburlu değirmenler düşük sürdürme gereksinimi ile basitçe çalışmaktadır.

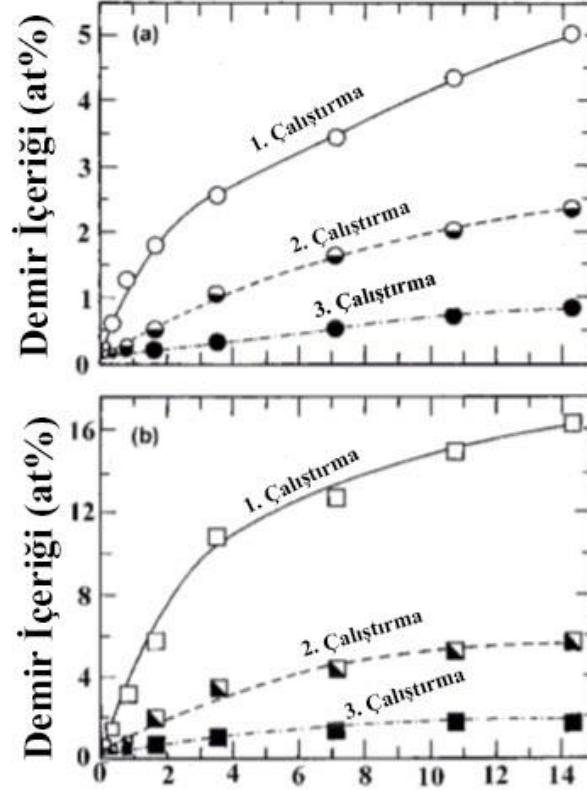
### **2.3.1.5. Tamburlu çubuk değirmen**

Mekaniksel alaşımlama ile üretilmiş materyaller hakkındaki bilgimiz göstermiştir ki; neredeyse tüm bilyeli öğütmeye maruz kalan alaşım tozları paslanmaz çelik bilyeler ve hazne kullanıldığında Fe bulaşmaktadır. Bu öğütme materyallerinin kendileri arasında çarpması oluşan doğal bir sonuçtur. Bu nedenle MA metodu işleme engel olan bu ciddi problem ile yüz yüze gelmiştir. Bilye toz bilye çarpmasından dolayı tamburlu, gezegensel ya da titreşen değirmen Fe bulaşmasının temel kaynağı olabilir. Öğütme malzemeleri arasında çarpışma olmayan farklı çeşitli değirmenler kullanılmalıdır.

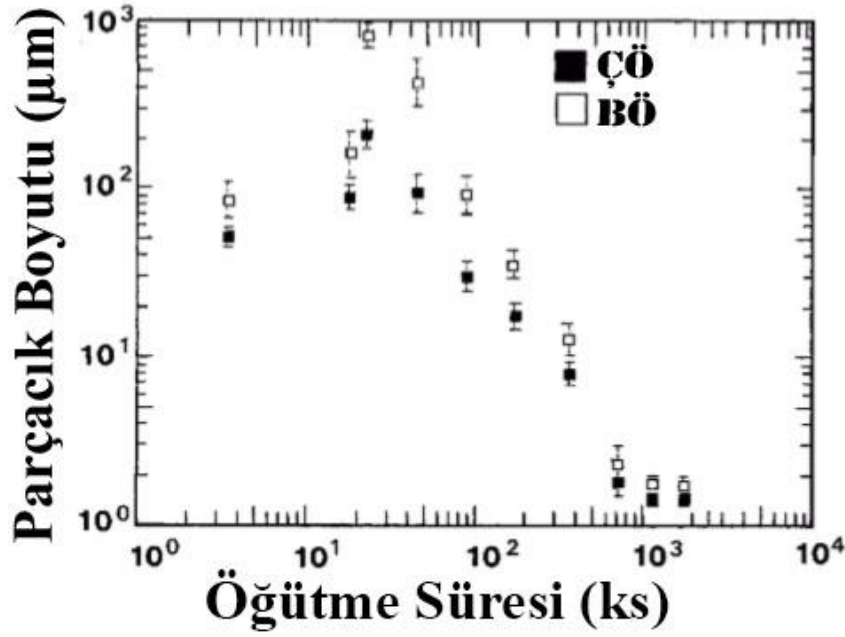
1990 yılında El-Eskandarany ve arkadaşları 30gr miktarında bir büyüklükte homojen  $Al_{30}Ta_{70}$  tozu hazırlamak için laboratuvar ölçekli çubuklu değirmen ile çalışmışlardır (El-Eskandarany ve ark., 1990). Deneylerinde silindirik kabuk olarak paslanmaz çelik (SUS 304) ve öğütme gereci olarak ise (SUS 304) paslanmaz çeliğinden oluşan 10 adet kol kullanmışlardır. Kabuğun içinde kolların karıştırma işleminin yapılmasını sağlamak için kabuk 250 mm uzunluğunda yapılmış ve bu uzunluk 120mm olan çapından daha büyüktür. Kollar 200mm uzunluğuna kesilmiştir, bu uzunluk kabuğun uzunluğundan daha azdır. Kabuğun içindeki kolların hareketi direkt olarak kabuğun penceresini kaplayan şeffaf kalın plastik levha aracılığıyla gözlemlenir. Bu gözlem göstermiştir ki öğütme kabuğun tüm uzunluğuna uzanan çubuk toz çubuk sıra teması aracılığıyla meydana gelmektedir. Sonuçlar göstermiştir ki düşük Fe bulaştırılmış içerikli (TM; Ti, Zr, Hf, Nb, and Ta) tek fazlı amorf  $Al_xTM_{100-x}$  tozları çubuklu öğütme yöntemi aracılığıyla oluşturulabilir (El-Eskandarany ve ark., 1992; El-Eskandarany ve ark.,1992). Çubuklu öğütme tekniğinin yüksek termal kararlılık düzenine, homojenliğe ve düşük Fe bulaştırılmış amorf alaşımlara öncülük ettiğini raporlamışlardır. Şekil 2.8. Tekrarlayan MA işleminin etkisi olarak mekaniksel alaşımlanmış  $Al_{30}Ta_{70}$  'deki Fe yoğunluğunun a) çubuklu öğütülme b) bilyeli öğütülme sürelerinin bir fonksiyonu olarak içeriğini göstermektedir. İlk öğütme çalıştırmasının başında öğütme gereçleri mekaniksel alaşımlanmış toz kaplamaların yokluğunda kullanılmıştır. Bu çalıştırmadan sonra tozlar ile kaplanmış öğütme gereçleri ikinci ve üçüncü değirmen çalıştırması sırasında



kullanılmıştır. Birinci çalıştırmadan üçüncü çalıştırmaya etkili bir Fe içerik düşüşü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda çubuklu değirmenden öğütülen tozların bilyeli değirmenlerde üretilen tozlara nazaran daha düşük olduğunu göstermektedir. Bilyeli öğütme (BÖ) işleminde başlangıçtaki saf tozlar öğütmenin ilk aşamalarında birçok yüz mikron kadar büyük çapta toz parçacıkları oluşturmak için topaklanır ve bu olayı takriben devamlı parçalanmalar sonucu parçacık boyutu bir kaç mikrondan az olana kadar devam eder. Şekil 2.9. da gösterildiği gibi Çubuklu öğütme (ÇÖ) çeşitli çaplı tozlar için aynı davranışı göstermektedir. ÇÖ’de bununla beraber topaklanan tozların ortalama çapı çok küçüktür ve sonraki ince tozlara parçalanması ensiz parçacık dağılımı sağlamak için yüksek oranda devam eder.



Şekil 2.8. öğütme işleminin tekrarının bir fonksiyonu olarak mekaniksel alaşımlanmış Al<sub>30</sub>Ta<sub>70</sub> tozlarının Fe bulaştırılmış katkı oranı (a) Çubuklu öğütülme zamanı (b) bilyeli öğütülme zamanı (*El-Eskandarany ve ark.,1990*)



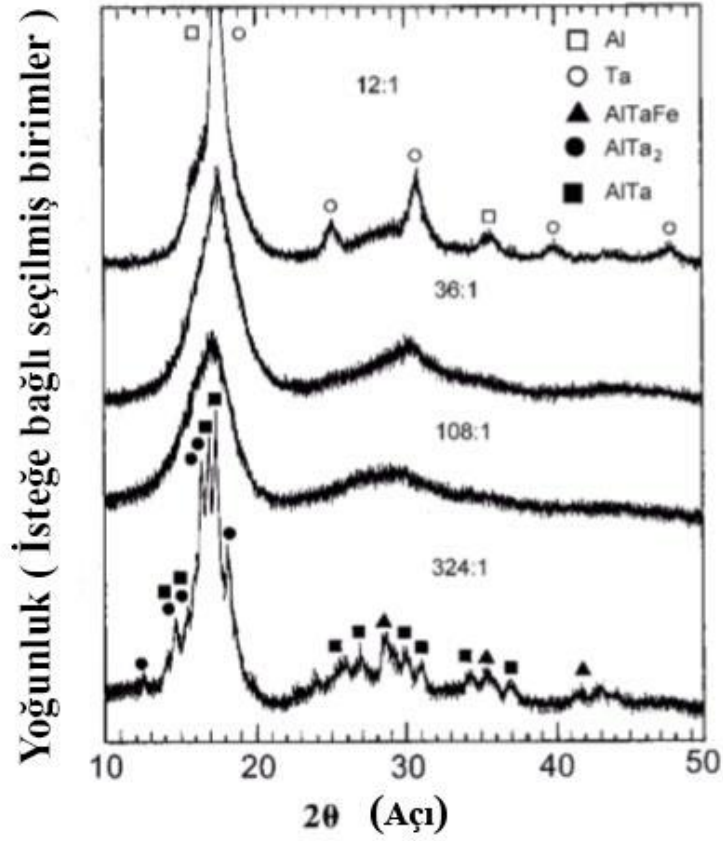
Şekil 2.9. ÇÖ ( çubuklu öğütme ) ve BÖ ( bilyeli öğütme ) zamanına bağlı fonksiyon olarak mekaniksel alaşımlanmış  $Al_{30}Ta_{70}$  tozunun parçacık boyut dağılımı ( *El-Eskandarany ve ark.,1990* )

### 2.3.2. Bilye/Toz Ağırlık Oranının Etkisi

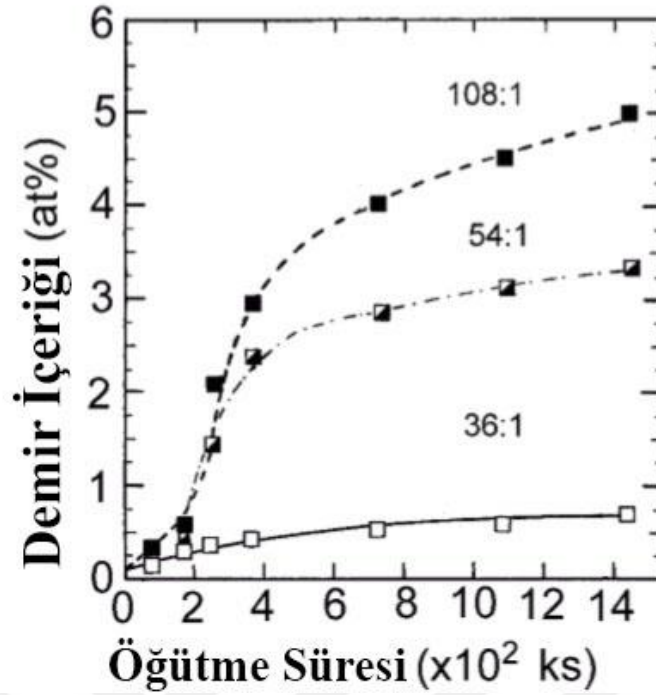
Düşük enerjili bilyeli değirmendeki  $Al_{50}Ta_{50}$  alaşım tozlarının amorfizasyon reaksiyonu üzerine bilye/Toz ağırlık oranının etkileri ( $W_b/W_t$ ) 1991 yılında El-Eskandarany ve ark. tarafından çalışılmıştır. 12:1, 36:1,51:1,108:1 ve 324:1  $W_b:W_t$  oranını yakalayabilmek için sırasıyla 90g, 30g, 20g, 10g, ve 3g toz kullandılar. (Şekil 2.10)

$W_b:W_t$ 'nin bir fonksiyonu olarak 1440ks (400 saat) bilyeli öğütülmüş mekaniksela alaşımlanmış  $Al_{50}Ta_{50}$  tozlarının (XRD) x-ışını dağılımı modelleri. 36:1 ve 108:1 oranları kullanıldığı zaman amorf alaşımların tek fazlı halleri elde edilmektedir. Saf Al ve Ta kristallerinin Bragg pikleri  $W_b:W_t$  oranı 12:1 olduğu zaman yine de oluşmaktadır ve bu amorfizasyon reaksiyonunun henüz tamamlanmadığını göstermektedir. Bunun aksine,  $W_b:W_t$  oranı 324:1 olduğunda amorf fazı AlTa,  $AlTa_2$  ve  $AlTaFe$  nin kristalize fazlarıyla aynı anda var olmaktadır. Sonuçlara dayanarak amorfizasyonun oranının güçlü bir şekilde bilyeli değirmen yüklemesinin kinetik enerjisine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (El-Eskandarany ve ark., 1991). Bu reaksiyon gösteren ve ara difüze olan toz parçacıkları için olan birkaç olanağa bağlıdır.  $W_b:W_t$  oranını yükseltmek amorfizasyon oranını ivmelendirir ki bu tozların her ünite kütlesi için bilyeli değirmen yüklemesinin kinetik enerjisindeki artış ile açıklanmıştır. Bu çalışma göstermiştir ki; artan  $W_b:W_t$  oranlı mekaniksel alaşımlanmış bilyeli öğütülmüş tozların amorf fazlarının hacim kesirleri

öğütmenin ilk aşamaları 86–173 ks (48 h) boyunca artmaktadır. Bu ağırlık oranındaki artışın kristalize fazların oluşmasına öncülük etmekte olduğu ve bilyeli değirmen yüklemesinin ısıya dönüştürülen yüksek kinetik enerjisi ile ilişkili olabileceği not edilmiştir.  $W_b:W_t$  oranı 12:1'e düşürüldüğünde gel gör ki amorfizasyon tamamlanamadı. Bu, değirmen yüklemesi kinetik enerjisinin kristalize fazdan amorf faza geçişini tamamlamak için yetersiz olduğuna işaret etmektedir. Yüksek  $W_b:W_t$  oranı kullanıldığı zaman toz parçacıkları minimum sınıra ulaşıyor ve bu da bir işe yaramaz. Bu denli yüksek ağırlık oranı kullanmanın bir dezavantajı da (Şekil 2.11.) de gösterildiği ve MA işlemi boyunca öğütülmüş tozlarla ileri sürülen Fe bulaştırmanın yüksek derişimidir.



Şekil 2.10 bilye/toz ağırlık fonksiyonuna  $W_b:W_t$  bağlı olarak 1440 ks (400 saat) boyunca bilyeli öğütülmüş  $Al_{50}Ta_{50}$  tozlarının (XRD) x-ışını dağılımı modelleri. (El-Eskandarany ve ark.,1991 )



Şekil 2.11 Bilyeli öğütme zamanı ve bilye/toz  $W_b:W_t$  fonksiyonuna bağlı olarak bilyeli öğütülmüş  $Al_{50}Ta_{50}$  tozlarının içindeki Fe bulaşma grafiği. (El-Eskandarany ve ark.,1991)

### 2.3.3. Öğütme Atmosferinin Etkisi

Değirmenin atmosferi doğal tozların bilyeli ya da çubuklu öğütülmesi sırasında önemli rol oynayan etkenlerden biri olarak farz edilmiştir. Çok ince tozlar buna bağlı olarak geniş yüzey alanına sahiptir ve dolayısıyla sadece oksijenle değil hidrojen ya da nitrojen gibi diğer gazlar ile de yüksek tepkime eğilimlidir (Campbell ve ark., t.y.). Bu reaktif bilyeli öğütme denilen bir yöntem olarak adlandırılır (El-Eskandarany ve ark., 1992).

Yavari ve ark tarafından  $\Delta H_{mix} < 0$  li karışmaz A-B ikilisi arasında olan ve değirmende gerçekleşen amorfizasyon reaksiyonu biraz oksijen varlığına (~5 at. %) mül edilmiştir ve  $\Delta H_{mix} < 0$  li üçlü karışımlar karışabilir bulunmuştur (Yavari ve ark., 1992).

### 2.4. Mekaniksel Alaşımlama Mekanizması

Daha önce de bahsedildiği gibi, kontrollü mikroyapılı kaliteli tozların üretimi için MA işlemi boyunca değirmende gerçekleşen ana işlem tekrarlanan kaynaklama, kırılma ve difüzyon çiftlerinin toz karışımına tekrar kaynaştırılmasıdır. Mekaniksel alaşımlama işlemini başarılı bir şekilde gerçekleştirmek için kırılma ve soğuk kaynaştırma arasındaki dengeyi tespit etmek ve oluşturmak kritik önem taşır. Gilman ve Benjamin (22) tarafından soğuk kaynaştırmayı daha basit hale dönüştürmek ve kırılmayı artırmak için iki teknik önerilmiştir. İlk teknik; bozulan parçacıkların yüzeyini uygun işlem kontrol elemanı

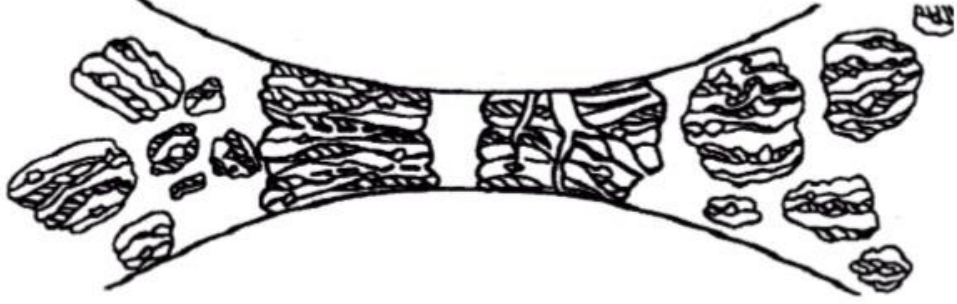
ekleyerek (PCA)(ıslak öğütme) düzenlemektir, bu soğuk kaynaştırma için gerekli olan temiz metal-metal temasına engel olmaktadır. İkinci teknik ise toz parçacıklarının deformasyon şeklini düzenlemektir; böylelikle yassılama ve soğuk kaynaştırma için gerekli olan büyük baskılı zorlanmaya bozunmadan önce kırılırlar. Değirmen haznesini soğutmak, kırılmayı ivmelendirmek için bir yaklaşımdır ve kararlı hal işleminin düzenidir ( öğütme sıcaklığının etkileri ) (White, 1979).

Şunun üstüne basarak söylemeliyiz ki; organik (PCA) etkenli kolaylıkla soğuk kaynaklanabilen ( örn. Ti, Zr, Al, Pb, Zn, Ag, vb.) gibi belirli metallerin tozlarının öğütülmesi PCA ve öğütülen tozlar arasında istenmeyen bir reaksiyona yol açabilir (Rairden ve ark., 1981). Özellikle bu saf metaller 4f ve 5f elementleriye.

#### **2.4.1. Bilye-toz-bilye çarpışması**

Mekaniksel alaşımlanmış başlangıç materyali, tozları arametal bileşimi ya da serpinti tozlarından meydana gelen iki ya da daha fazla metalik toz olabilir. MA işlemi iki ya da daha fazla ayrı tozları karıştırarak bileşiminin belirli saatler boyunca ( kuru ya da yaş) öğütülmesi sonucu nihai ya da son ürün olarak adlandırılan ürünü elde etmeyi amaçlamıştır. Tozların morfolojisi bilye çarpışmalarına maruz kaldıklarında değişikliğe uğramıştır. (Şekil 2.12) Öğütülmüş tozların üzerindeki çarpışmaların etkisi bileşen parçacıkların tipine bağlı olması hiçbir şey ifade etmemektedir.

Soğuk kaynaştırma yapıldığında ve ağır mekaniksel deformasyona uğratıldığında içsel bilye toz bilye çarpışmalarının düktil metal tozlarının düzleşmesine ve daha iyi çalışmasına sebebiyet verdiği gösterilmektedir. Dolayısıyla metal arayüzlerini atomik olarak temizler, düzler ve üst üste bindirirler. Şematik olarak Şekil 2.12.de de gösterildiği gibi başlangıç malzemelerinin çeşitli kombinasyonlarını içeren kompozit parçacıklarının katmanlı yapısını düzenleyerek sıkı bağ haline getirilmiştir.

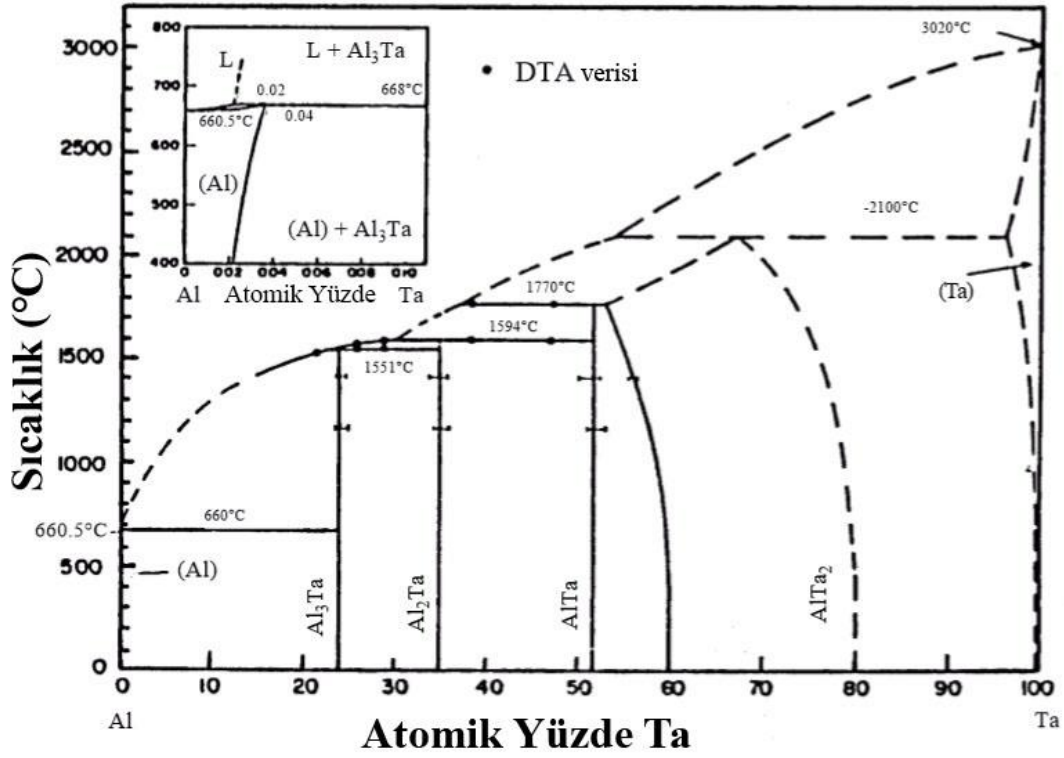


Şekil 2.12. Mekaniksel alaşımlama boyunca toz karışımının bilye toz bilye çarpışması. (Gilman ve ark)

İlave olarak soğuk kaynaştırmadaki öğütme sonuçları, katmanlı parçacıkların deformasyonu ve inceltilmiş mikroyapı elde edildi. Başlangıç saf tozlarının başlangıçtaki düşük sertliklerinden dolayı topaklanmış parçacıkların katman ara uzaklıkları önceki öğütme akabinde hızlıca indirgenir. İlave öğütme zamanı, toz parçacıklarının içinde bulunan sıkı katmanlardaki temiz ya da taze yüzeylerde alaşımın şekil almasına öncülük eden ara difüzyon reaksiyonuna yol açar.

### 2.5. Mekaniksel Alaşımlama Gereksinimi

Mekaniksel alaşımlama, geleneksel eritme ve döküm tekniği ile üretilmesi zor ya da imkânsız olan bileşimle ve çeşitli alaşımların oluşumu için eşsiz bir işlemdir. Örneğin Al-Ta ikili sistemi ( Şekil 2.13) Al(933K) ve Ta(3293K) erime noktaları arasında olağanüstü bir açıklık farkı olduğunu göstermektedir. Bu açıklık farkı endüstriyel uygulamalarda kapasitör olarak kullanılan bu denli gelecek vaad eden ileri materyallerin üretimini sınırlandırmaktadır. MA metodu böylesine geniş çaplı düzenli yeni amorf materyalin üretimine öncülük etmektedir.



Şekil 2.13. Al-Ta ikili sisteminin faz ilişkisi (Subramanian ve ark., 1991)

MA aynı zamanda birçok nanokristal ve nanokompozit malzemelerin üretiminde gelecek vaad eden bir method olarak da kullanılmaktadır.

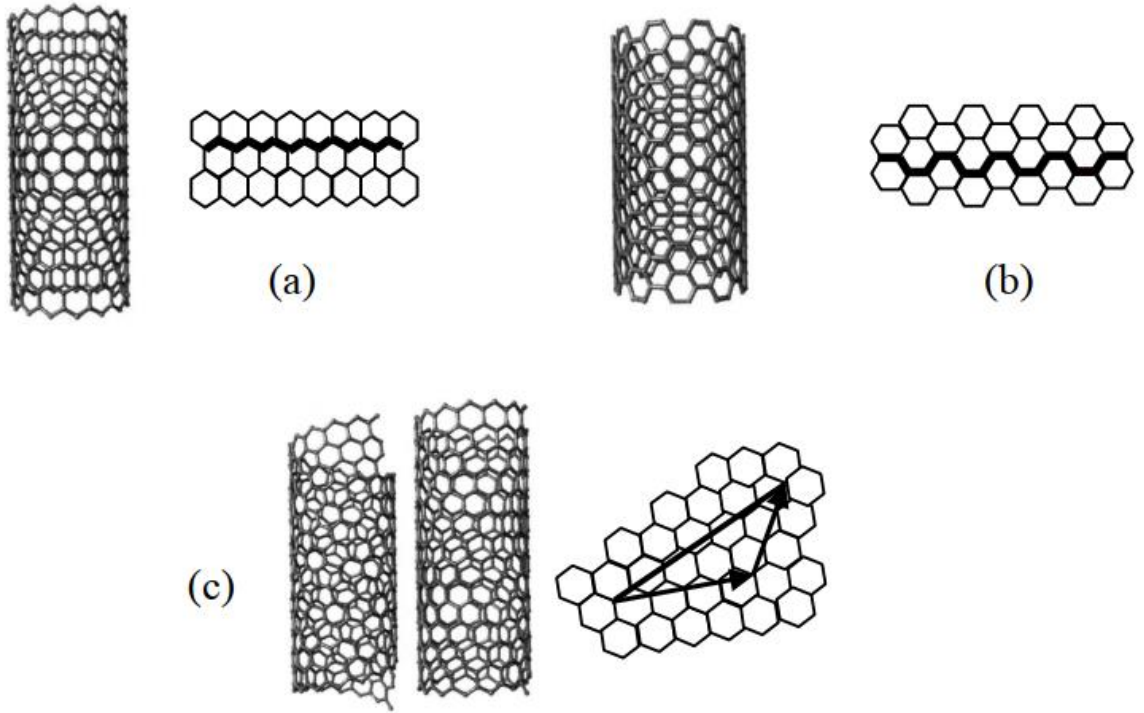
## 2.6. Karbon Nanotüpler

Karbon Nanotüpler (KNT) silindirik hale getirilmiş grafen levhalarıdır ve nanoteknoloji alanında olağanüstü bir buluştur. Yüksek yüzey hacim oranı, yüksek çekme direnci, yüksek termal iletkenliği ve düşük özkütlesi gibi birçok göze çarpan materyal karakteristiğine sahiptir. Karbon nanotüpler çelik ve diğer metallere birçok kat güçlü ve hafiftir dolayısıyla takviye edip sağlamlık artırmak için elverişli bir adaydır. Bununla beraber KNT'lerin metal ya da çelik anayapısına birleştirilmesi biraz uğraştırıcıdır ve dispersiyon eşit oranda işlem parametrelerine bağlıdır. Kompozit malzemenin özellikleri KNT dispersiyonunun düzenli dağılımı, ara yüzey bağlanması, KNT ağırlık yüzdesi, uzunluğunun ve anayapı ile olan uyumunun bir fonksiyonudur. KNT tipleri genellikle; Tek duvarlı KNT ve Çoklu Duvarlı KNT olarak referans edilmiştir. Her tipin de çok fazla çeşitliliği vardır. Saflık derecesi, uzunluk ve fonksiyonellik olarak

çeşitlendirilebilir. KNT metal ve KNT çelik nanokompozitlerini ve rapor edilmiş mekaniksel ve materyal özelliklerini inceleyeceğiz. (Radhamani ve ark., 2018)

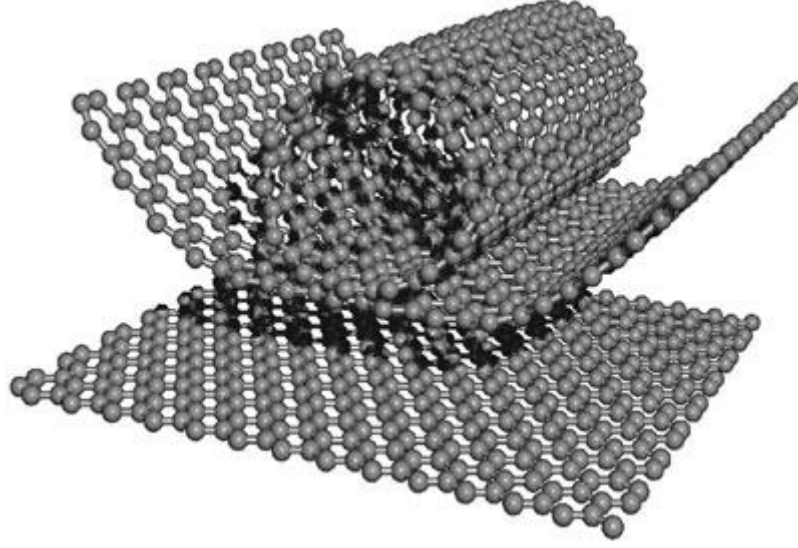
### 2.6.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWKNT'ler)

Yuvarlanmış tek bir grafen tabaka, tek duvarlı karbon nanotüp (SWKNT) olarak tanımlanmaktadır. SWKNT yapıları, Şekil 2.14'de görüldüğü gibi, zikzak bir yapı, koltuk yapısı ve kiral veya sarmal yapıya sahip olabilir. Ek olarak, SWKNT'ler 1-2 nm ve çeşitli mikron uzunlukları arasında değişen çapları sergiler (Luo ve ark., 2001; Thiraphattaraohun, 2013).



Şekil 2.14 SWKNT'lerin şematik yapıları: (a) Zikzak, (b) Koltuk ve (c) İki farklı kiralite veya sarmallık. (Thiraphattaraohun, 2013).



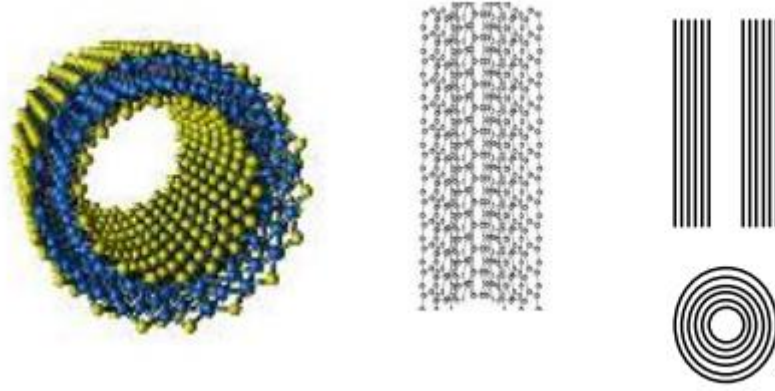


Şekil 2.15 Grafen'in KNT formunu nasıl aldığı şematik gösterimi.

### **2.6.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWKNT'ler)**

MWKNT'ler, 2 ila 25 nm ve çeşitli mikron uzunlukları olan dış çaplara sahip içi boş bir çekirdek (Şekil 2.16) boyunca iki veya daha fazla eş merkezli silindirik grafen tabakalarından oluşan bir eş eksenli diziden oluşur. Grafen tabakalarının tek tek silindirik katmanları, van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girer. Bununla birlikte, MWKNT'lerin her bir tabakasının eğriliği, zayıf van der Waals kuvvetlerine yol açar, böylece komşu MMNT katmanlarının (0.34 nm) ara katman aralığı, üç boyutlu kristal grafit (0.335 nm) 'den daha büyüktür. Ek olarak, her bir MWKNT katmanı farklı kiraliteler sergileyebilir (Mani ve ark., 2005).

KNT üretmek için üç ana yöntem vardır; ark-deşarjı, lazer ablasyon ve kimyasal buharlı bırakım (CVD). CVD metodu, üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle ark-deşarj ve lazer ablasyonuna göre sanayi ölçeğinde MWKNT'ler üretmek için en yaygın yöntemdir (Thiraphattaraohun, 2013).



Şekil 2.16 Çok duvarlı karbon nanotüp görseli (Thiraphattaraohun, 2013; Vilas, 2013)

## 2.7. Karbon Nanotüp Özellikleri

- Elektriksel iletkenlik
- Sertlik ve Elastisite
- Termal iletkenlik ve Genleşme
- Elektron Emisyonu

### 2.7.1. Elektriksel iletkenlik

KNT'nin iletkenliğine oldukça uygulamalı ilgi gösterilmiştir. Belirli N ve M kombinasyonlu KNT'ler yüksek derecede iletken olabilir ( yapısal parametreler ne kadar nanotüpün büküldüğünü göstermektedir ) ve bunun sonucu olarak metalik oldukları söylenebilir. İletkenlikleri, çaplarının yanı sıra ( bükülme açısı olan ) kiralitesinin bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. KNT'ler elektriksel davranışlarına göre metalik ya da yarı iletken olabilirler. MWKNT'lerde iletkenlik biraz karmaşıktır. Koltuk yapılı bazı KNT tipleri diğer metalik KNT'lere göre daha iyi iletildiği gibi görünmektedir.

### 2.7.2. Sertlik ve elastisite

Grafit tabakasındaki tek gragen'in karbon atomları her atomun diğer komşu üç atomla güçlü kimyasal bağ ile bağlandığı düzlemsel petek kafesi oluşturur. Bu güçlü bağlar sayesinde, grafitin taban düzlemi elastik modülü bilinen maddenin en büyüklerinden biridir. Bu nedenden dolayı, KNT'ler nihai yüksek sertlikli ribler olması

beklenmektedir. SWNTler çelikten daha sert ve fiziksel güçlerden oluşabilecek hasara karşı dayanıklıdır.

### **2.7.3. Termal iletkenlik ve genleşme**

Pensilvanya üniversitesinin yeni bir araştırması KNT'lerin bilinen en iyi ısı iletim materyali olabileceğini göstermektedir. Ultra küçük SWKNT'ler 20 K altında süperiletkenlik sergilemektedir. Araştırma bu egzotik katmanın daha şimdiden eşit bulunmaz sertlik ve yarı iletken ya da mükemmel metallerin elektriksel özelliklerini emsalsiz benimseme yeteneğini müjdelemekte, belki bir gün diğer bir yandan cihaz ve malzemelerin ana sistemlerindeki minyatür ısıtma boruları gibi uygulamalarda bulunabilir.

KNT polimer kompozitlerinin hazırlanışı ve mekaniksel karakterizasyonu üzerine yapılan yakın tarihteki deney raporları ortaya çıkarılmıştır. Bu ölçümler kaplamasız polimer kalıplar ile karşılaştırılan KNT-iliştirilmiş kalıpların sertlik karakteristiklerinin yalınlığının artırılmasını önermektedir. KNT'lerin termal özellikleri üzerindeki simülasyon ve ön deneyleri çok yüksek termal iletkenlik göstermektedir. Bu sebeple polimerik malzemelere nanotüp takviyesi önemli ölçüde kompozitlerin termal ve termo mekaniksel özelliklerini geliştirmektedir.

### **2.7.4. Elektron yayını**

Güçlü elektrik alan uygulaması altında metal uçtan vakuma elektronların tünellenmesi nedeniyle alan yayılımı sonuç verir. KNT'lerin küçük çapı ve yüksek en boy oranı alan yayılımı için çok elverişlidir. Azaltılmış voltajlar için bile desteklenen KNT'lerin serbest uçlarında keskinliklerinden dolayı güçlü elektrik alan gerçekleşir.

Bu olay 1995 yılında De Heer ve arkadaşları tarafından EPFL den gözlemlenmiştir. Aynı zamanda De Heer bu alan emitörlerinin bilinen elektron kaynaklarından daha üstün nitelikli olduğunu ve tüm çeşit uygulamalarda en önemlisi düz panel ekranlarında yolunu bulabileceğinin farkına varmıştır (De Heer, 1995).

KNT'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin diğer benzer ve yaygın bir şekilde kullanılan diğer materyaller ile olan karşılaştırılması Tablo 2.1'de tasnif edilmiştir. Her materyal için ortalama özkütle, çekme direnci ve Young modülü, belirli sertliği ve belirli modülü hesaplamak için kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Diğer benzer materyaller ile karşılaştırıldığında KNT'lerin özellikleri

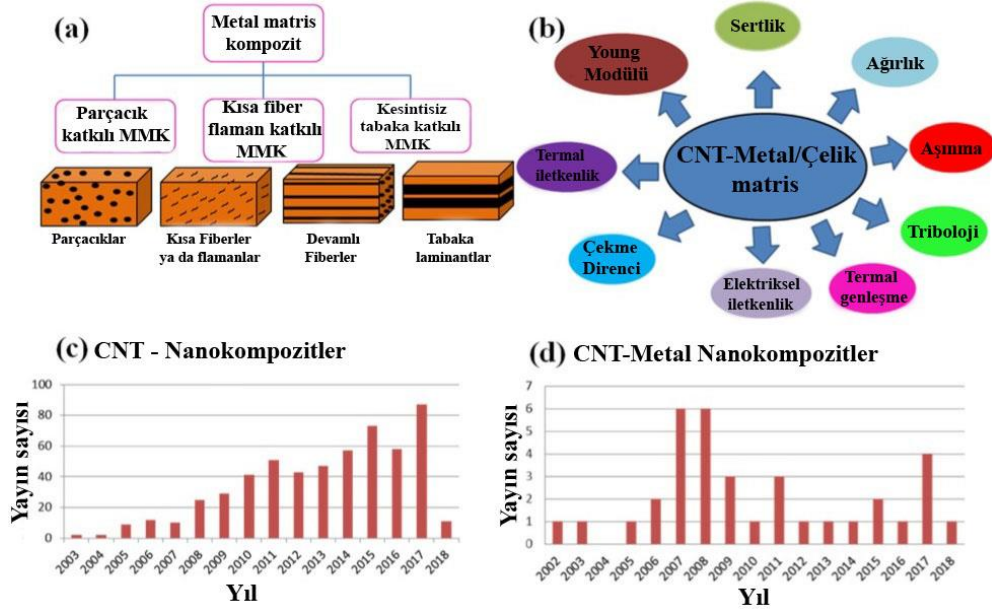
Materyaller	Özellikler				Referans
	Özgül Yoğunluk (gm/cc)	Çekme Direnci (GPa)	Young Modülü (GPa)	Termal İletkenlik (W/m/K)	
SWKNT	1.3-2	50-500	1000	3000	(Yu ve ark., 2000)
MWKNT	2.6	10-60	300-1000	3000	
Karbon fiber	1.7-2	2600-3600	200-400	21-180	(Yu, 2010)
Kevlar	1.44	3.5	150	0.04	(Yeung ve ark., 2012)
Elmas	3.52	20	1140	2200	(Fahrner, 2000)
Grafit	2.25	0.2	8	100-400	(Sun ve ark., 2009)
Grafen	0.99-1.09	130	1000	200-2000	(Lee ve ark., 2008)
Çelik	7.8	0.65-1	200	18	(Intech, 2011)
Gümüş	10.5	0.11-34	69-74	450	(Powell ve ark., 1966)
Tahta	0.6	0.008	16	0.13-016	(Barkas, 1953)

## 2.8. KNT nanokompozitler

20 yıl öncesine bakarsak karbon fiberler ve kevlar, kompozit malzemelere pekiştirme için takviye edilen birimler olarak kullanılmıştır (Harris, 1999). Son zamanlarda, KNT'nin yüksek Young modülü ve çekme direncine bağlı olarak KNT ekli ileri materyaller üzerindeki temel ve uygulamaya yönelik olan çalışmalar yapılmıştır. Karbon nanotüpler polimerler (Prusty ve ark., 2016), metaller (Bakshi ve ark., 2010; Choi ve ark., 2011) ve seramikler (Peigney ve ark., 2000; Sharma ve ark., 2015) için takviye malzemesi olarak yaygın bir biçimde kullanılmıştır. Birçok araştırma grubu, iletken ve yüksek mukavemetli polimerler elde etmek amacıyla KNT'leri polimer anayapısına ilave etmeyi denediler. Polimer anayapısındaki katkı maddesi olarak yer alan ve KNT'lerin kombinasyonun polimer özelliklerini geliştirdiği keşfedildi (Mittal ve ark., 2015). KNT katkılı seramikler; termal şok, çatlak büyüme direnci ve sertlik sağlamak için kullanıldı. Seramik malzemeler ısıtma ögesi ve elektriksel tetikleyici yapımı için kullanışlıdır dolayısıyla

KNT katkıları aracılığıyla elektriksel karşı koymayı kontrol etme olayı araştırma için ilgi çekici bir alandır (Curtin ve ark., 2004) . Bu zamana kadar birçok KNT katkılı kompozitlerin uygulaması yapıldı bununla beraber KNT katkılı metal anayapısı nadiren çalışıldı ve sadece çok belirli uygulamalarda kullanıldı (Agarwal ve ark., 2011). Henüz araştırma başlangıç aşamasındadır hazırlama aşamasında birçok problemle karşılaşmaktadır, özellikle KNT'lerin matris içersine hususunda. Tekrardan metal matris kompozitler içindeki KNT'lerin elastisite modülü ve yük taşıması her zaman iki parametreye bağlıdır bu parametreler KNT fiber uzunluğu ve KNT-metal ara fazıdır. (Wan ve ark., 2005) tarafından şekil değiştirme enerjisinin değiştiği süreklilik modeli kullanılarak yapılan simülasyon çalışmaları çeşitli SWKNT uzunluğu için hesaplanmış ve fiber uzunluğunun yük taşıma verimi ve kompozitin etkin modülü için kritik olduğunu göstermektedir. SWNT- matris arafazı sadece yük taşıma verimi için önemli rol oynar fakat elastik modülü için aynı şeyi söyleyemeyiz, elastik modüsü için minimum rol oynar. Yüksek performanslı KNT-metal nanokompozitler elde edebilmek için birçok sorunun üzerine düşülmelidir.

Metal matris kompozitler (MMK), (Şekil 2.16.a)'da gösterildiği üzere (i) parçacık katkılı (ii) kısa fiber katkılı ve (iii) devamlı fiber katkılı kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Metal matrisin birçok mümkün parametresi vardır ve bunlar KNT ile harçlanma sonucu farklılaştırılabilir (Şekil 2.16.b). 557 adet KNT- kompozit yayınları arasında (Scopus'da 'KNT-nanokompozitleri'' anahtar kelimesi aracılığıyla araştırılmıştır) sadece 35 tanesi KNT- metal nanokompozitlere ve sadece birkaçı (2 ya da 3 tanesi ) KNT-çelik nanokompozitlerine aittir. (Şekil 1.16.c ve d)



Şekil.2.16 (a) katkılama malzemesinin morfolojisine bağlı olarak metal matris malzemelerin sınıflandırılması; (b) optimize edilmiş KNT-metal/çelik matris kompoziti yaparak ayarlanabilen parametreler; Scopus aramasında anahtar kelime olarak sırasıyla ‘KNT-nanokompozitler’ ve ‘KNT-metal nanokompozitler’ aramaları yapılarak elde edilen son 27 yılda yapılan yayınlar (c) KNT-nanokompozit ve (d) KNT-metal nanokompozit (Radhamani ve ark., 2018).

Metal/çelik matris üzerinde ticari nitelik kazanmak için sırasıyla, deneme çalışması için bir protatip sağlama amaçlı metal/çelik matris üzerine KNT dağılımının daha sistematik çalışmaları gereklidir. KNT metal matris kompozitleri çeşitli endüstriyel ve yapısal uygulamalar için gereklidir ve çelik için bir yedek olarak rol oynayabilir. Çeşitli uygulamalarda kullanmak için durmadan büyüyen daha hafif ve daha güçlü metal talebi KNT katkılaması üzerine temel ve uygulama araştırması gereksinimi duymaktadır.

Kompozit malzemelerin özelliklerini yaklaşık olarak hesaplamak için, kompozit özellikleri hacim ağırlıklı matrisin ve katkı fazının ortalaması olduğundan, karışımların oranlaması varsayım olarak kullanılabilir (Amanullah ve ark., 2014). Bununla beraber deneysel olarak kompozit işlem tekniğinin sınırlamasına bağlı olarak bunun yüksek derişim için doğru olmadığı bulunmuştur (Bakshi ve ark., 2011). Metal nanokompozitlerin çeşitli hazırlama metotları üzerine kapsamlı inceleme, potansiyelleri, hazırlamadaki zorluklar ve endüstriyel uygulamaları literatürde yeterli değildir ve bu inceleme bunlardan bahsetme ve üzerine eğilme çalışmasıdır.

### 2.8.1. Katkılama mekanizması

Genel olarak kompozit materyallerde katkılama etkisini açıklamak için 4 mekanizma ileri sürülmüştür ve bu mekanizmalar aşağıda kısa bir şekilde açıklanmıştır.

- (i) **Yük aktarması:** En fazla kabul görmüş direkt sağlamlaştırma mekanizmasıdır. Kompozitlerdeki sağlamlaştırma, yükün arayüz boyunca zayıf matristen sert takviyeye aktarılmasıyla meydana gelmektedir. Nordon ve Prewo tarafından ileri sürülmüştür (Nordon ve ark., 1986). Yüksek sağlamlaştırma elde etmek için yük aktarması nanomalzemelerin yüksek en boy oranına sahip olmasını gerektirmektedir (Chen ve ark., 2015; Chen ve ark., 2017). Bunun sonucu olarak daha güçlü katkılama, yükün daha etkili aktarılacağı anlamına gelir.
- (ii) **Orowan mekanizması:** Orowan döngülemesi sistemi dislokasyon hareketi ile alakalıdır ve plastik deformasyon esnasında meydana gelir (Park ve ark., 2015). Bu katkılar arasında aralık bırakan küçük ara parçacıkları gereksinimi duyar ve çubuk yapıları katkılamaların küresel katkılamalardan daha fazla sağlamlaştırmaya sebebiyet verdiği bulunmuştur (Mirza ve ark., 2015). Orowan güçlendirme mekanizması metal matris kompozitlerde çok önemlidir, ve daha kısa iç parçacık boşluklu ince katkılama parçacıkları elde etmemizi sağlar.  $Al_2O_3$  katkılı Al kompozitleri üzerindeki çalışmalar Orowan mekanizmasının artan  $Al_2O_3$  içeriği ile daha büyük olduğu bulunmuştur (Ma ve ark., 2017).
- (iii) **Termal Uyumsuzluk:** Takviyenin etrafında daha yüksek dislokasyon yoğunluğu üretmek için orjinal matris ve takviyeler arasında termal genişleme katsayısında (TGK) büyük farklılık gereksinimi duymaktadır. Ne zaman kompozit termal değişikliğe maruz kalır o zaman katkılama parçacıkları ve matris arasında TGK'daki farklılık termal gerilme üretir ve iç gerinim durumunda değişikliğe yol açar. Bu termal uyumsuzluk etkisini uygun hale getirmek adına saklanmış enerjii indirgemek için matris içerisinde katkılanmış parçacıkların çevresinde dislokasyonlar oluşur. Termal zorlanmanın büyüklüğü kompozit içerisinde yaratılan dislokasyonların özkütle ölçütüdür. Artırılan dislokasyon özkütlesi kompozitlerin sağlamlaştırmasında

sonuç verir (Li ve ark.,2017; Zhao ve ark., 2016). Park ve arkadaşları KNT-Al kompozitlerinde sağlamlaştırma verimliliğini açıklamak için yukarıdaki üç mekanizmayı kullandılar (Park ve ark., 2015). KNT'lerin dâhil edilmesine bağlı birden çok sağlamlaştırma mekanizması (Bakshi ve ark., 2011)

$$\sigma_c = \sigma_M + \Delta\sigma_{L.T} + \Delta\sigma_{T.M} + \Delta\sigma_{Orowan} \quad (1)$$

$\sigma_c$  ve  $\sigma_M$  sırasıyla kompozitin ve matrisin sağlamlığıdır,  $\Delta\sigma_{L.T}$ ,  $\Delta\sigma_{T.M}$ ,  $\Delta\sigma_{Orowan}$  ise sırasıyla, yük aktarımı, termal uyumsuzluk ve orowan mekanizması sayesinde geliştirilen sertliktir. Mokdad ve ark bu yukarıdaki üç modele ek olarak KNT-Al kompozitlerinin baskılı sünme dayanıklılığındaki artışı açıklamak için Hall-Petch güçlendirme (tanecik sınır güçlendirme) yöntemi kullandılar (Mokdad ve ark., 2016) . Bu mekanizma kompozit ortalama tanecik boyutunun inceliğinde sağlamlaştırılırsa geçerli olmaktadır (Grain refinement assisted strenghtening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites, 2008) . Farklı üsretme methodu ile hazırlanan kompozitler farklı Hall-Petch katsayısına sahip olabilirler (Wang ve ark., 2015).

- (iv) **Kayma gecikmesi modeli:** Fiber gerilim dağılımının bu modeli Curtin tarafından evrensel yük-kayma (GLS) altındaki tek eksenli katkılı kompozitin sağlamlığını tahmin etmek için kullanılmıştır (Curtin, 1991) . 'kayma gecikmesi' terimi 1D-eksenel yük taşıma kaynakları gibi fiberleri temsil eden modelleri açıklar. Kayma gecikmesi modellerinin genel karakteristiği üç boyutlu fiberin tek boyutlu antite gibi davranmasının farzedilmesidir. Kayma gecikme modellerinin çeşitlenen açılarının karmaşıklığı kırılan fiber içindeki zorlanmayı tanımlamada kullanılmıştır (Landis ve ark., 1999).

KNT-Al kompoziti üzerindeki çalışmada (George ve ark., 2005) sağlamlaştırma işlemini açıklamak için üç mekanizma kullanıldı: termal uyumsuzluk, Orowan döngülemesi ve kayma gecikmesi. Kayma gecikmesi modeli, deneysel olarak gözlemlenen kompozitlerin elastik modülünü açıklamak için tamı tamına uyan modeldir. Bir karışım kuralının düzenlenmiş sürümüdür ve aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$E_c = K_1 V_{KNT} E_{KNT} + (1-V_{KNT})E_m \quad (2)$$



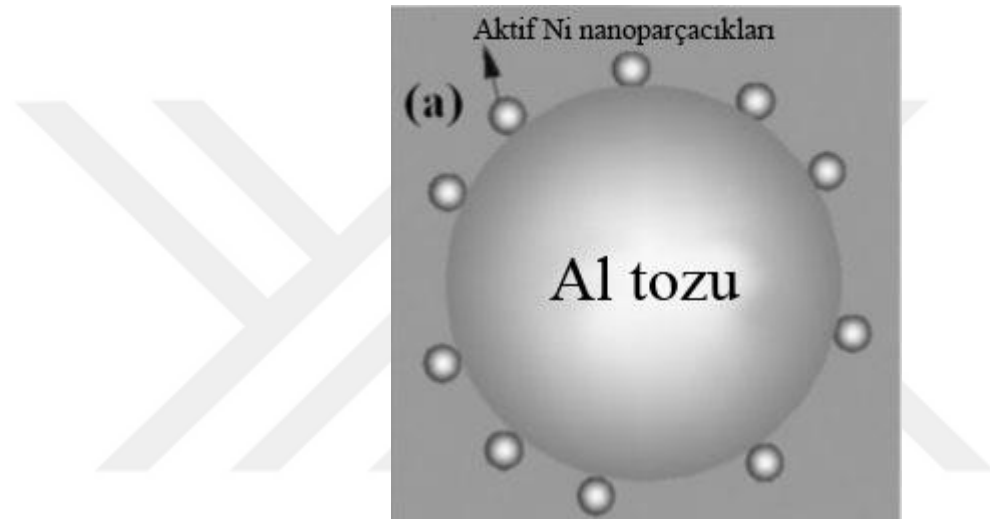
$E_c$  ,  $E_{KNT}$  ve  $E_m$  sırasıyla kompozitin, KNT'nin ve matrisin elastik modülüdür.  $V_{KNT}$  KNT'lerin hacimsel oranı ve  $K_1$  ise KNT'nin uzunluk ve çapına bağlı olan verimlilik parametresidir.

## 2.9. KNT-Al Kompozitleri

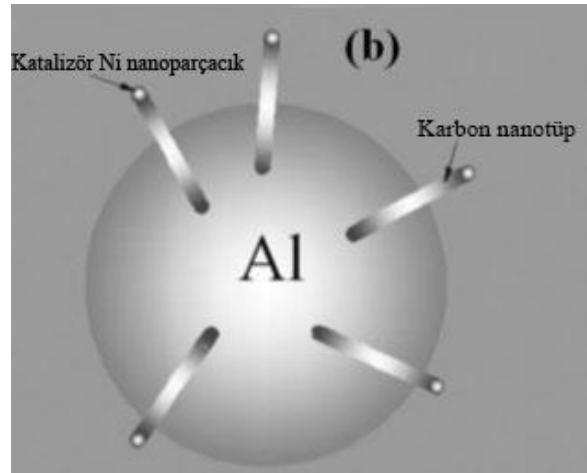
KNT katkılı Al matrisleri, hafif ağırlıkları ve potansiyel sertlik ve dayanıklılığı artışından dolayı otomotiv, spor ekipmanları ve roket uygulamaları gibi birçok uygulama için çok ilgi görmektedir. Al düşük özkütleyle sahip ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) dünya yer kabuğunda çok bol bulunan metaldir. Günümüzde hafif metal alaşımları düşük mekaniksel özelliklerinden dolayı endüstride güç bela kullanılmaktadır. Bu kısıtlamanın üstesinden gelebilmek için çeşitli işlem sorunlarına değinerek KNT-Al kompozitlerinin özelliklerini artırmak arzu edilmiştir. Kompozit hazırlama esnası boyunca KNT'lerin hasarının üstesinden gelebilmek için George ve ark. öğütme süresi ve öğütme yoğunluğunu optimize etti (George ve ark., 2005). Bununla beraber öğütme süresinin KNT morfolojisine nasıl tesir ettiği üzerine herhangi bir sistematik çalışma yapılmamıştır. Esawi ve ark Al matrisindeki KNT'nin homojen dağılımını üretmek için alaşımlama süresini ve dönme hızını kontrol ederek mekaniksel alaşımlamayı kullanmıştır (Esawi ve ark., 2007). 6 saat ve daha fazla yapılan mekaniksel alaşımlama KNT'lerin soğuk kaynaklanmış parçacıklara gömülmesine sebebiyet verir ve KNT'yi hasar almaktan korumak için güzel bir method olduğu açığa çıkmaktadır (Suryanayarana, 2001). Bu methodun tek dezavantajı, haddinden fazla soğuk kaynaklama ya sebep olan KNT-Al düktilitesinden dolayı geniş parçacık boyutu vermesidir. Bu genel olarak KNT katkılı metal matris kompozitlerinin yapımında mekaniksel alaşımlamanın uygun olduğunu önermektedir fakat büyük parçacıkların oluşumunu indirmek için bir yol gerekmektedir. Büyük parçacık oluşumu yüksek miktarda KNT kullanımı ya da işlem kontrol aracı kullanarak irdelenebilir (Shelbani ve ark., 2008).

KNT içeriği metal matris kompozitlerin mekaniksel özelliklerini fazlasıyla etkileyebilir. Esawi ve ark. Al matris içersindeki 5wt% KNT'nin mekaniksel dağılımı için bilyeli öğütme tekniğini kullandılar (Esawi ve ark., 2010). Karıştırılmış tozların sağlamaştırılması için soğuk sıkıştırma ve sıcak sıkma kullanıldı. Yalın Al ile karşılaştırıldığında yaklaşık %50 oranında çekme direnci artışı ve %23 oranında sertlik artışı gözlemlendi. Tıpkı matrisin içine KNT'lerin tamamen bozunması gibi bazı sorunlar KNT'lerin yüksek en boy oranından kaynaklı olarak 2 wt% den büyük olan KNT derişimi için gerçekleşmemiştir. Bu KNT içerikli mekaniksel özelliklerindeki beklenen gelişimine

engel teşkil etmiştir. Dispersiyon ile alakalı problemler ile başa çıkmak için daha gerçekçi yaklaşımlar bu nedenle gereklidir. He ve ark. Ni nanoparçacıklarının yardımı ile KNT-Al kompozit yapımının yeni yaklaşımı hakkında rapor hazırlamıştır (He ve ark., 2007). KNT-Al kompozitindeki ana kaygı hem dispersiyondaki zorluk hem de Al'un  $Al_2O_3$  içine tersinmez oksidasyonudur. Yüksek enerjili bilyeli öğütme, sinterleme, plazma püskürtme vb. düzensiz dağılıma sebep olur ve KNT'lerin kusursuz yapılarındaki indirgeme göz ardı edilebilir katkılama etkisinde neticelenir. Bu sorunları hafifletmek için kullanılan bu yeni yaklaşım metodlarının şeması (Şekil 2.17a) ve (Şekil 2.17b) de tarif edilmiştir.



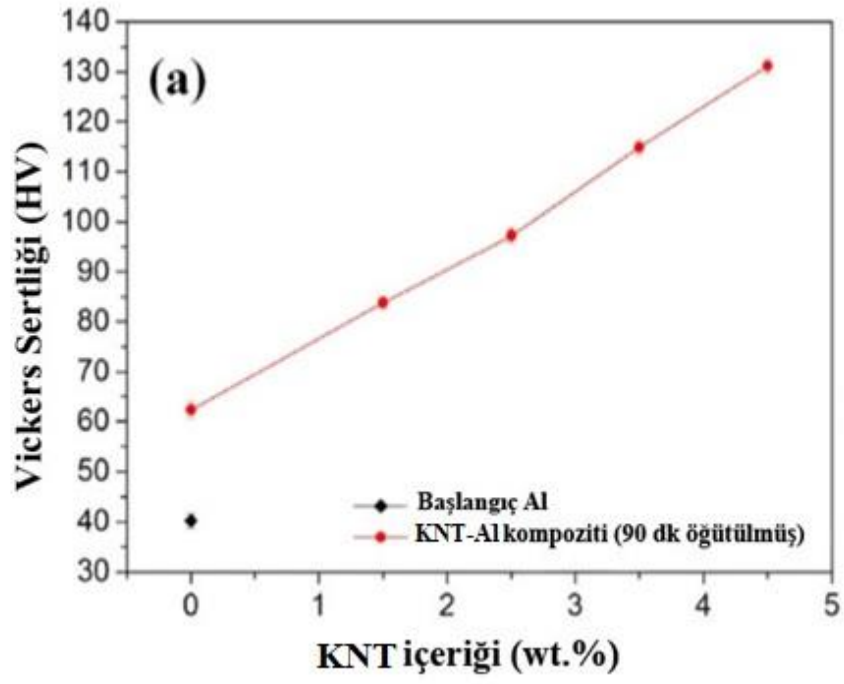
Şekil 2.17a.  $Ni(OH)_2$ -Al öncü oluşumunun kalsinasyon ve indirgemesi aracılığıyla oluşan aktif Ni nanoparçacıklarının Al yüzeyi üzerindeki dizilimi (Yang ve ark.,2016).



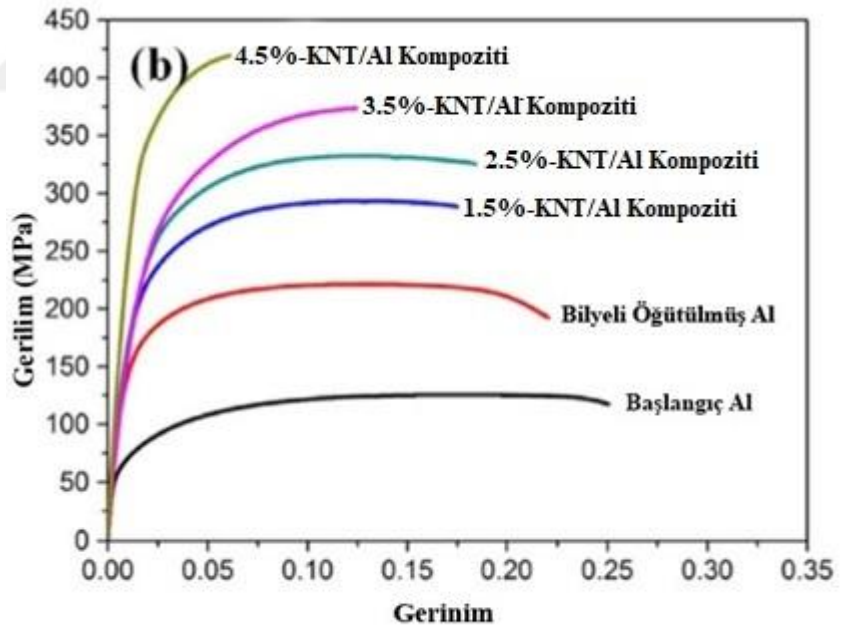
Şekil 2.17b. Kimyasal buharlı bırakım (CVD) yöntemi ile matris içersindeki KNT'lerin işbirlik sentezi (Yang ve ark.,2016)

Normal süreçte, Al tozlarının üzerinde düzenli dağılımlı Ni nanoparçacıklarını üretmek için  $Ni(OH)_2/Al$  öncü oluşumu kullanıldı. KNT'ler kimyasal buharlı bırakım (CVD) methodu aracılığı ile doğal durumunda Ni nanoparçacıkları üzerinde büyüyecektir. Mevcut işlem KNT(Ni)-Al kompozitini üretmektedir, yazarlar KNT'lerin Al matrisinde düzenli olarak dağıldığını iddia etmektedir. Böylesine bir kompozit, moleküler seviyede homojen karışıma bağlı olarak sinterleme ve presleme sonrasında yüksek mekaniksel özellikler ( çekme direnci= 398 Mpa, sertlik= 0.65Gpa ) sergilemektedir. Esawi ve ark. KNT-Al kompozitlerinin özelliklerini, üretimdeki çapı ve KNT morfolojisinin etkisini sistematik olarak çalışmıştır (Esawi ve ark., 2011). İki farklı morfoloji ' katı ve düz' ' çarpık ve karışık' olarak adlandırılmıştır ve iki farklı çap büyük çap  $\sim 140nm$  ve küçük çap  $\sim 50nm$  olarak adlandırılmış ve bunlar bilyeli öğütme işlemi boyunca Al matrisi bünyesine dâhil edilmiştir. Daha az yığılma olasılığından dolayı büyük çaplı katı ve düz olanlar matriste küçük çaplı, çarpık ve karışık KNT'lerden daha kolay saçılır. Dolayısı ile mekaniksel özelliklerinde büyük bir çeşitlilik her iki durum için gözlemlenmiştir. Tekrardan soğuk kaynaştırma ve karbür oluşumunun KNT'lerin çapına bağlı olduğu bulunmuştur. Daha küçük KNT'lerde büyük çaplı olanlara nazaran daha büyük arayüz temas alanı olduğundan, karbür oluşumu daha çok rastlanır.

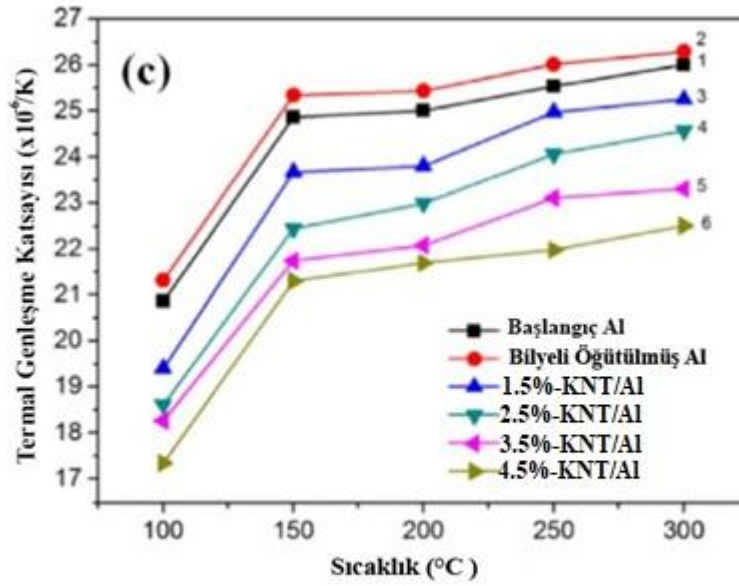
Phuong ve ark. yakın zamanda mikroyapının etkisini ve KNT-Al kompozitlerinin sertliği üzerindeki tavlama sıcaklığını incelemiştir (Phuong ve ark., 2014). Kompozit süreci için toz metalurji metodu ve yüksek basınçlı torsiyon tekniğini kullanmışlardır.  $150^{\circ}C$ 'den küçük tavlama sıcaklığının ikinci bir sertleştirmeye yol açtığı gözlemlenmiştir. Hâlbuki yüksek sıcaklıklar aslına bakılırsa nanokompozitleri yumuşatmaktadır. 1.5wt% ye kadar olan KNT içeriği için, KNT ve tanecik inceliğine bağlı olan güçlendirme sonucu mikro sertlik 900 MPa dan 1700 MPa ya yükselmiştir. Değiştirilmiş toz metalurji rotası kullanarak Yang ve grubu Al matrisi içersine büyük miktarda KNT'nin dağıldığını rapor etmiştir (Yang ve ark., 2016). Bu durumda KNT'nin yaklaşık 4.5wt%'i bilyeli öğütme işlemi takip eden CVD methodu vasıtasıyla Al matrisi içersine birleştirilmiştir. Sonuçta oluşan kompozit diğer yapılar ile karşılaştırsak en büyük sertliği  $\sim 130HV$  (Şekil.2.18.a) ve çekme dayanımını  $\sim 400 MPa$  (Şekil.2.18.b) sergilemektedir. Bununla beraber  $100-300^{\circ}C$  sıcaklık aralığında KNT içeriğinin artışı ile termal genişleme katsayısının (CTE) azaldığı (Şekil.2.18.c) gözlemlenmiştir.  $100^{\circ}C$  deki saf Al ile karşılaştırıldığında 4.5 wt% KNT-Al kompozitinde termal genişleme katsayısında %17lik azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 2.18.a. KNT içeriğinin mikrosertlik üzerine olan etkisi (Yang ve ark.,2016)



Şekil 2.18.b. Gerilim özellikleri (Yang ve ark.,2016)



Şekil 2.18.c. Termal genişleme katsayısı (Yang ve ark.,2016)

Hafif metal kompozitleri, CO<sub>2</sub> emilimini azaltma potansiyelinden dolayı daha hafif ağırlıklı otomobiller arasında ilgi kazanmaktadır. Erime karıştırma ve yüksek basınçlı kalıba döküm metodları KNT katkılı hafif metal kompozit yapımı için uygundur. Endüstriyel üretim için yöntem yükseltilebilir. KNT'lerin ve derişiminin hafif metal kompozitleri üzerindeki etkisi katkılama mekanizmasını anlamak için (Li ve ark.) tarafından sistematik olarak çalışılmıştır. Erime karıştırma ile hazırlanan KNT-Mg AZ91 alaşımı ve yüksek basınçlı kalıba dökümle hazırlanmış KNT-Al kompozitinin yüksek miktarda karmaşık şekilli bileşenin üretimi için uygun olduğunu gözlemlemişlerdir.

## 2.10. Güncel Zorluklar Ve Gelecekteki Araştırmalar

KNT'lerin kompozit içersindeki etkilerini tahmin etmek için yapılan tüm teorik hesaplamalarda, ilk varsayım KNT'lerin verilen tek fazlı matris ya da hibrit matris içersine düzgün dağılıp dağılmadığıdır. İkinci olarak, KNT'ler yükü matrisden KNT'lere etkili bir şekilde taşıdığı için çok yüksek en boy oranına sahip olduğu dikkate alınmıştır. Teori ve deney noktaları arasındaki uyumsuzluklar işlem hatalarına ve zorluklarına yol açar. KNT kompozit performansları tüm etkileyici karakteristiklerine rağmen bu nedenlerden dolayı yeterli bulunmamıştır: (i) Van der Waal kuvvetinden dolayı KNT topaklanma eğilimi, (ii) KNT ve matris malzemesi arasındaki zayıf bağ yüzünden

KNT/matris arayüzey kırınımı, (iii) KNT'lerin matris içinde hizalanması. Gelecekteki endüstriyel uygulamalarında nanokompozitleri anlamak için bu sorunlar çözülmelidir.

**(i) Metal/Çelik/Polimer kompozitleri içersine KNT'nin dağılımı**

Herhangi bir materyal matrisinde KNT'lerin geniş alanı ( $\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ) Van der Waals kuvvetlerinden dolayı topaklanmaya yol açtığından KNT'lerin düzenli dağılımı ana zorluktur. Topaklanma katkılamanın sadece bazı belirli bölgelerde gerçekleşmesine yol açar ve materyal özelliklerini bir uçtan diğer uca olumsuz olarak etkileyebilir. Kompozitin özkütlesindeki, mekaniksel, tribolojik ve termal özelliklerindeki iyileştirmeler metal matrisine eklenmiş olan KNT'lerin hacimsel oranına bağlıdır. Verilen çözücüde KNT süspansiyonunun ultrasonikasyonu bu dağılım probleminin üstesinden gelmek için bir yoldur (Thostenson ve ark., 2002; Liao ve ark., 2011). Karışımın eritme işlemi sırasındaki kayma kuvvetleri ise bir diğer yoldur (Thostenson ve ark., 2001; Poorgholami-Bejarpasi ve ark., 2015). Şimdi ise KNT'lerin dağılımını iyileştirmek için bazı sürfaktan maddeler kullanılmaktadır. Bununla beraber çözücünün kullanımı kompozitlerin mekaniksel özelliklerini etkilediği bulunmuştur. Dağılım sorununu çözmek için diğer methodların keşfedilmesi gerekmektedir. KNT/Metal matrisi üzerinde yüzey işlemi/işlevselleştirmesi KNT'ler ve matris arasındaki bağlanmayı artırabilir. KNT'leri sarım olarak geliştirmek mekaniksel kenetleme ve tüp içi kayma avantajı sağlar (Lau ve ark.,2006). Matris içersindeki KNT'lerin ölçümü nadiren bulunmuştur ve literatürün çoğu dağılımın birbirine benzerliğini sonuca bağlamak için mikroyapısal analiz kullanmıştır. Bazı araştırmacılar KNT'lerin ölçümü için Dirichlet mozaığını kullanmıştır (Ghosh ve ark., 1997; Scidel ve ark., 2006). Düzgün dağılımı onaylamak için, SEM görüntülerinden KNT dağılımının ikili görüntülerini ve bunun yerini tutan kontur grafiklerini kaydederek KNT'lerin üç boyutlu dağılımının tetkik edilmesi gereklidir (Bakshi ve ark., 2009).

**(ii) En-Boy oranı**

Nordon ve Prewo tarafından belirtildiği gibi kompozitlerdeki sertleştirme işlemi yükün arayüzleri boyunca zayıf matristen daha sert katkılayıcı malzemeye aktarılması ile meydana gelmektedir (Nordone ve ark., 1986). Yüksek sertleştirme etkisi elde etmek için; yük transferi, nanomateryallerin yüksek en boy oranına sahip olması gereksinimi duymaktadır. Bu olay yükün matristen KNT fazına etkin transferi için ispat edilmiştir. KNT uzunluğu verilen kritik uzunluk olan  $l_c$  'yi aşmalıdır (Shokrieh ve ark., 2010).

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (4)$$

' $\sigma_f$ ' nihai çekme direnci, 'd' KNT çapı ve ' $\tau_c$ ' KNT-matris bağ mesafesidir. KNT uzunluğu matriste sertleştirme üzerine önemli bir rol oynar ve böylelikle süregelen çatlaktan korunması gereklidir. Eğer fiber uzunluğu ' $l_c$ ' den kısa ise, matris KNT'leri etkili bir şekilde tutamaz ve iki faza kayması ile sonuçlanır ve bu olayı takiben başarısızlık ortaya çıkar. İstenen elastik modülü sağlamak adına verilen çap için kritik uzunluğun ne olduğunu anlamak gereklidir. Wan ve ark. kritik uzunluğu, verilen fiber uzunlukları için gerinim erki değişimini sayısal olarak değerlendirerek hesapladılar ve fiber uzunluğunun yük transfer yeterliliği için ve kompozitin etkin modülü için kritik olduğu sonucuna vardılar (Wan ve ark., 2005). Bai ve ark. MWKNT'lerin toplam uzunluğunun mekaniksel özellikler üzerine olan etkilerini incelediler (Bai ve ark., 2013). İşlerinin özetini; daha uzun nanotüpler ( $>0.5-5\mu\text{m}$ , ticari olarak bulmak mümkün) kompozitlere etkili bir şekilde katkılama yapmak için gereklidir. Tekrardan, daha güçlü KNT-matris bağı ( $>500\text{MPa}$ ) elde etmek için KNT matris içersine katılmadan önce işlevselleştirilmiş hale getirilmelidir. Bu durumda kritik uzunluk  $\sim 5\mu\text{m}$ 'den daha kısa olabilir. Bununla beraber eğer bağ kuvveti çok zayıf ise KNT'lerin daha uzun olması gereklidir. Daha uzun KNT uzunluklu ve küçük çaplı KNT fiberlerinin geliştirilmesi devam etmekte ve bu alana ekstra ilgi gösterilmesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2013).

### (iii) Arayüzey sorunları

Arayüzey bağlanması, arayüzey gerilim ve gerinim / yük transfer kapasitesini tanımlar. Güçlü arayüzey güçlü kompozit anlamına gelmektedir ve zayıf arayüzey KNT'lerin elverişsiz kullanımına neden olabilir ve böylelikle daha zayıf dayanıklılığa öncülük eder. Zayıf arayüz, arayüz kusurundan dolayı düşük yüklerde bile çekme olgusunu kolaylaştırır (Bakshi ve ark., 2010). KNT'lerin likit metal aracılığı ile ıslatılması güçlü arayüzey bağlanması için çok önemlidir (Landry ve ark., 1997).

### (iv) Karbür oluşumları

Karbür oluşumu KNT-metalde çok sıklıkla görülen borsal yapıyı sırasıyla bozan bir durumdur ve bu matrisin kimyasını değiştirerek veya KNT'lere kaplama uygulayarak ya da kompaksiyon ısısını optimize ederek indirgenebilir. Agarwal ve ark. karbür oluşumunun kinetik bakış açılarına ve termodinamiğine dikkat vererek KNT-metal nanokompozitlerindeki arayüzey olgusu detaylı olarak tartışmıştır (Agarwal ve ark.,

2010). Tekrardan KNT'lerdeki kusurlar matris ile daha hızlı tepki göstermesini sağlamakta ve dolayısıyla iyi kaliteli fiberlerin kullanımını aynı ölçüde önemlidir.

#### (v) KNT'lerin maliyeti

Çeşitli parametreleri ayarlamak için bir takım sentez metodları mevcuttur. Bununla beraber verilen matris için KNT'nin kesin türü gereklidir ve kesin uygulama, deneme ve hatalı deneysel methodlar sayesinde keşfedilmelidir. KNT'nin üretim maliyeti iyi kaliteli materyaller için çok yüksektir. Şimdiki zamanda, araştırmacılar geniş ölçekte gelecek vaad eden özellikli KNT'lerin üretimi için yeni methodlar araştırmaktadırlar. Geniş ölçekli endüstriyel KNT üretim stratejisi yakın zamanda Pirard ve ark. tarafından katalitik CVD metodu kullanılarak keşfedildi (Pirard ve ark., 2017). Sıvı tabanlı direkt eksfoliyasyon (LBE), 2 boyutlu yeni nanomateryalleri sentezlemek için bir diğer etkili yol olarak bulunmuştur (Niu ve ark., 2017).

Tablo 2.2. Bazı çok önemli metal matrisler için uygulama alanları, ilgi çeken mekaniksel özellikler ve kısıtlayan faktörler.

Metal	Uygulama alanları	İlgi çeken mekaniksel özellikler	Kısıtlayan faktörler	Referanslar
Al	Otomotiv, spor ekipmanları, roket	Düşük yoğunluk (2.7 g/cm <sup>3</sup> ), bolluk	Düşük mekaniksel özellikler	(Yang ve ark., 2016)
Cu	Yapı materyali, ısı ve elektrik iletkeni	Yüksek termal ve elektrik iletkenliği	Yüksek yoğunluk (8.9 g/cm <sup>3</sup> ), hafif ağırlıklı alternatif gereksinimi	(Subramaniam ve ark., 2013) (Wang ve ark., 2016)
Co	Toksik Cr kaplaması yerine kullanım Medikal uygulamalar	Cr kaplamasından daha kuvvetli	Yüksek yoğunluk (8.9 g/cm <sup>3</sup> ), mekaniksel özelliklerin geliştirilme gereksinimi	(Su ve ark., 2013) (Al Jabbari 2014)
Ni	Aşınma dirençli kaplama	Aşınmaya karşı yüksek direnç	Yüksek yoğunluk (8.9 g/cm <sup>3</sup> ), düşük mekaniksel özellikler	(Fratesi ve ark., 1996) (Chen ve ark., 2005)
Ti	Roket ve medikal implantasyon	Deniz suyu, klor ve altın suyunda aşınmaya karşı yüksek direnç	Yoğunluk= 4.5 g/cm <sup>3</sup> , az bulunur, yüksek ısı ve basınçlı çevrelerde kullanışsız	(Wang ve ark., 2015) (Gambogi ve ark., 1999)
Mg	Al-Mg alaşımları için alaşımlama elemanı	Alüminyum'dan daha hafif (1.7 g/cm <sup>3</sup> )	Zayıf aşınma direnci ve mekaniksel dayanım	(Ghali ve ark., 2004) (Fukuda ve ark., 2010)



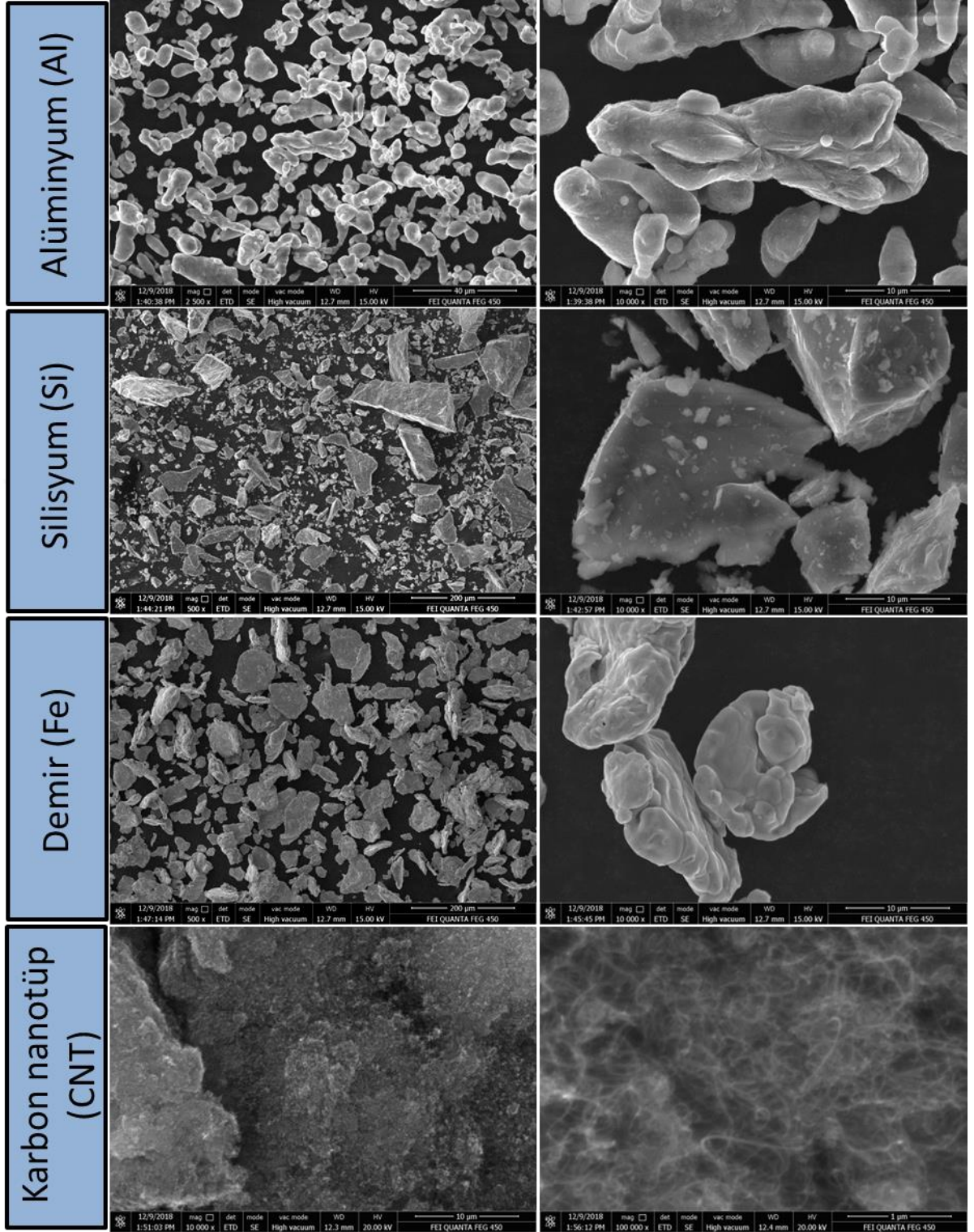
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Numunelerin Üretilmesi

Tez kapsamındaki toz numunesi, gezegensel hareket yapan yüksek enerjili bilyeli öğütme sisteminde (Retsch-PM400) üretilmiştir. Gezegensel hareket yapan öğütücü sistemi Şekil 3.1.'de verilmektedir. Üretimde paslanmaz çelik hazne ve tanesi 4 gr ağırlığında olan 50 adet bilye kullanılmıştır. Öğütme oranında bilye toz oranı 20:1 olarak belirlenmiştir. Dönme hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir ve ısınmayı önlemek için 30sn saat yönünde, 30sn bekleme ve 30sn saat yönünün tersine dönecek şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan Al-20Si-5Fe toz numunesi 7.5 g Al, 2 g Si, 0.5 g Fe base alınarak hazırlanmıştır. Al; -325 mesh = Al <44 µm boyutunda ve %99.5 saflıktadır. Si; -100 mesh = Si < 149 µm boyutunda ve %99.9 saflıktadır. Fe; -200 mesh = Fe < 74 µm ve %99 saflıktadır. Sonrasında ise aynı ölçüdeki toz numuneye 0.05 g ve 0.1 g KNT eklenerek belirlenen süre boyunca işlem görmüştür. KNT; 1 µm ve %95 saflıktadır. Başlangıç elementlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Tablo 3.1'de belirtilen oranlarda 10'ar gram toz numune tartılarak haznelere yerleştirilmiştir. Soğuk kaynağı önlemek için ağırlık %0.5 oranında stearik asit haznelere eklenmiştir. Tablo 3.1'de belirtilen sürelerde her numune için ayrı ayrı işlem yapılmıştır.



Şekil 3.1. Gezegensel hareket yapan yüksek enerjili bilyeli öğütme (Retsch-PM400) cihazı



Şekil 3.2 Toz karışımında kullanılan elementlerin SEM görüntüleri

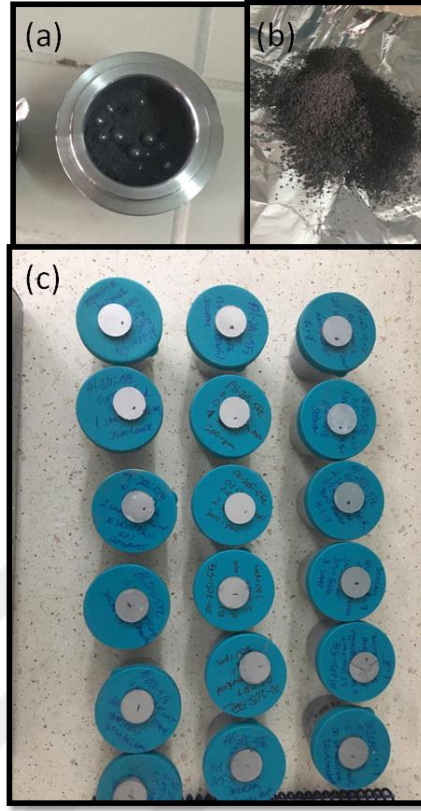
Tablo 3.1. Üretilen kompozit tozlar ve üretim süreleri

Numune (%ağ.)	Öğütme süresi (dk)
Al-20Si-5Fe	0
	30
	60
	120
	180
	240
	300
Al-20Si-5Fe-0.5KNT	0
	30
	60
	120
	180
	240
	300
Al-20Si-5Fe-1KNT	0
	30
	60
	120
	180
	240
	300

Üretim sonrasında, tozlar elenerek bilyelerden ayrıştırılmıştır. Daha sonra tozlar, 2'şer g tartılmış, Şekil 3.3'deki soğuk presleme sistemiyle 1 cm çapında ve 2 mm kalınlığında preslenerek pelet formuna getirilmiştir. Presleme işleminde 10 ton kuvvet kullanılmıştır. Şekil 3.4.'de üretilen toz ve pelet formunda kompozit malzemeler sergilenmektedir.



Şekil 3.3. Soğuk presleme (Retsch-PP25) cihazı

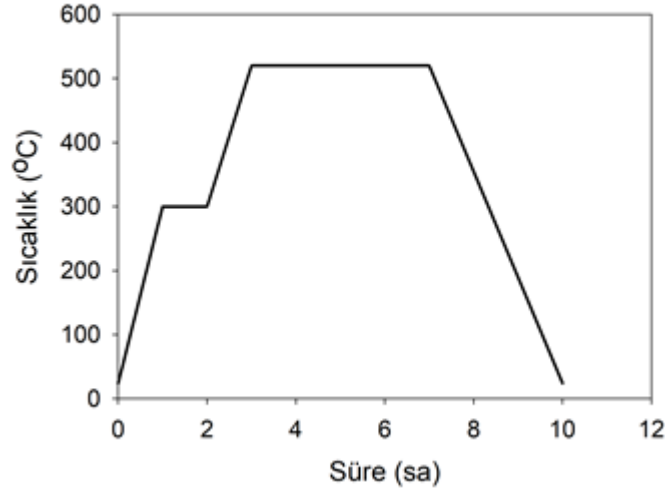


Şekil 3.4. (a) Öğütme sonrası çelik hazne içerisinde bulunan bilye ve tozların fotoğrafı, (b) Eleme işlemi ayrıştıran tozların fotoğrafı, (c) Soğuk presleme yöntemiyle pellet forma getirilen tozlar.

Pelet formuna getirilen bu numuneler, daha sonra ısıl işlem yapılarak pekleştirilmiştir. Isıl işlem Şekil 3.5’de gösterilen yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir ve ısıl işlem aşamaları Şekil 3.6’de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık fırını.



Şekil 3.6. Isıl işlem aşamaları

Grafikten de anlaşılacağı üzere yüksek sıcaklıklı fırın 1 saatte oda sıcaklığından 300 °C'ye yükseltilmiştir ve ardından işlem kontrol elemanı olan %5ağ stearik asitin buharlaşım numuneden kaybolması için 1 saat boyunca 300°C sıcaklıkta bekletilmiştir ardından 1 saatte 300 °C'den 520 °C'ye yükseltilmiş ve 520 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca ısıl işlem görmüştür ve sonrasında yüksek sıcaklıklı fırının işlem süresi bitmiş ve belirli bir süre sonra oda sıcaklığına indirgenmiştir.

### 3.2. Numunelerin Analizi

Numunelerin sertlik ve mikro yapı analizlerine hazır hale gelebilmeleri için, kalıplama, parlatma ve kimyasal dağlama olmak üzere üç işlemten geçmeleri gerekmektedir. Bu nedenle numuneler, ilk olarak epoksi reçinesiyle 3 cm çapında ve 1 cm yüksekliğinde tabletler halinde kalıplanmıştır. Daha sonra Metkon marka Gripo 2V parlatma cihazı ile (Şekil 3.7) çeşitli zımpara ve çuhalar kullanılarak parlatılmıştır.

Parlatma işlemlerinde önce sırasıyla 2400, 2800 ve 4000 mesh'lik zımparalar kullanılmıştır ve cihaz dönme hızı olarak 240 m/s olarak ayarlanmıştır. Her parlatma kademesinden sonra, numune yüzeyinde kalan parçacıkların bir sonraki kademedeki çizici etkisini engellemek için, numuneler bolsuyla yıkanmıştır. Son olarak numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron (SEM) analizleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.7. Parlatma cihazı

### 3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

İnsanların gözlerinin aşırı ince ayrıntıları görebilme yeteneği sınırlıdır. Bu sebepten ötürü görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek daha küçük detayların görülebilmesine imkân veren optik cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazların büyütme miktarlarının sınırlı oluşu ve görüntü üzerinde işlem yapma imkânı sunmayışından dolayı araştırmacılar yeni sistem arayışları içersine girmiştir. Optik ve elektronik sistemlerin birlikte kullanılması ile yüksek büyütme oranlarında üzerinde işlem imkânı sağlayan ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. Elektro optik prensipler ile tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965’de kullanılmaya başlanmıştır ve gelişmeler ardı ardına gelmeye başlamıştır.

Tez kapsamında üretilen numuneler, mikro yapılarının daha kesin ve düzgün şekilde görülebilmesi, mevcut fazlar ve bu fazların mikroyapı içersine dağılımlarını belirleyebilmek için optik mikroskoptan daha yüksek çözünürlük ve odak derinliğine sahip SEM ile inceleme sağlanmıştır. Bu mikroyapı analizi incelemeleri Bülent Ecevit Üniversitesi’nde yapılmış olup. SEM görüntüleri SEM QUANTA FEG 450 model Taramalı Elektron Mikroskobuyla 20 kV potansiyeli altında alınmıştır (Şekil 3.8.)



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

### 3.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

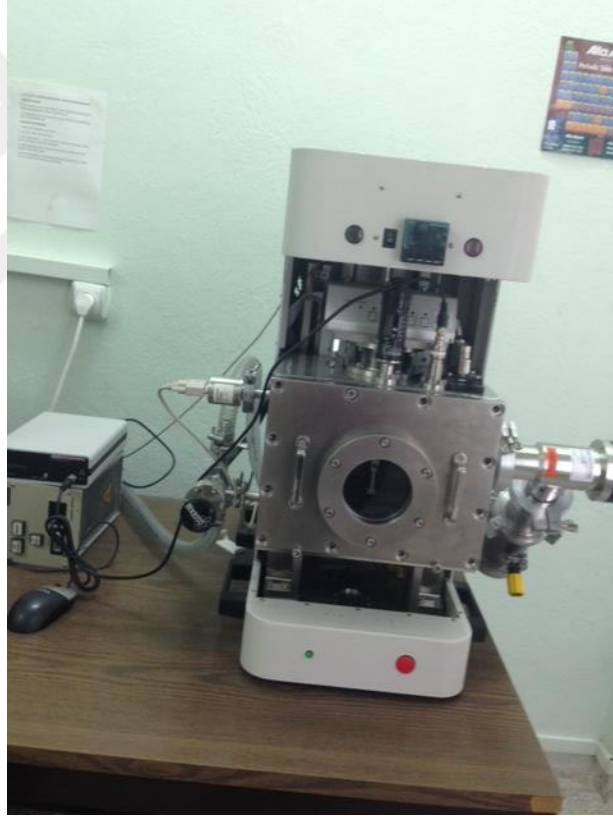
X-ışınları, ivmeli ve enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları dalga boyu  $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$  aralığındadır ve  $\gamma$  – ışınları ile ultraviyole (morötesi) bölge arasında yer alırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Kırınımında kullanılan x-ışınlarının dalga boyları yaklaşık  $0,5 \text{ \AA}$  ile  $2,5 \text{ \AA}$  arasındadır. XRD analizleri için kristal halindeki bir madde toz haline getirilerek, çok sayıda küçük kristallerden meydana gelmiş bir numune elde edilmektedir. Toz halindeki numune üzerine  $\lambda$  dalga boyunda ince bir monoklinik X-ışını dalgası düşürülür. Toz kristaller belli bir tarama hızı ile döndürüldüğünde Bragg kanununa ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) uygun olarak verilen açı değerlerine uygun düzlemlerden kırınım gerçekleşir. Bu şekilde elde edilen uygun açı ve şiddet değerleri bir grafiğe dökülerek  $2\theta$  açılarına karşılık şiddet pikleri elde edilir. Bu pikleri sağlayan (hkl) düzlemler belirlenerek yapı analizi gerçekleştirilir. Böylece X-ışını analiz yönteminde atomla etkileşen X-ışını dalgalarının oluşturduğu kırınım desenleri incelenerek kristalin yapısı hakkında bilgi sağlanabilmektedir. Yani bu teknik ile numuneye ait kristal örgü parametreleri, farklı sıcaklıklarda oluşan faz yapıları ve farklı faz bileşenleri belirlenebilmektedir (Ergen, 2014).

Tez kapsamında üretilen külçe alaşımların XRD analizleri Bülent Ecevit Üniversitesi'nde yapılmıştır. Kırınım desenleri, XRD EMPERİANS marka XRD cihazıyla, 40 kV ve 30

mA akım ve monokromatik  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=0,154$  nm) altında elde edilmiştir. Numuneler, oda sıcaklığında 20–90° aralığında 0,5 adım derece/s hızında taranmıştır.

### 3.5. Derinlik Duyarlı Mikroçentme Testi

Preslenerek pelet formuna getirilen alaşımların mekanik analizleri oda sıcaklığında Bruker UMT mikroçentik cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Analizlerde kullanılan yük sensörü 1 mN, derinlik sensörü ise 0,025  $\mu\text{m}$  hassasiyete sahiptir. Test yükü olarak 5000 mN seçildi ve her bir numune için en az 10 ölçüm yapılarak, sonuçların ortalamaları alınmıştır.

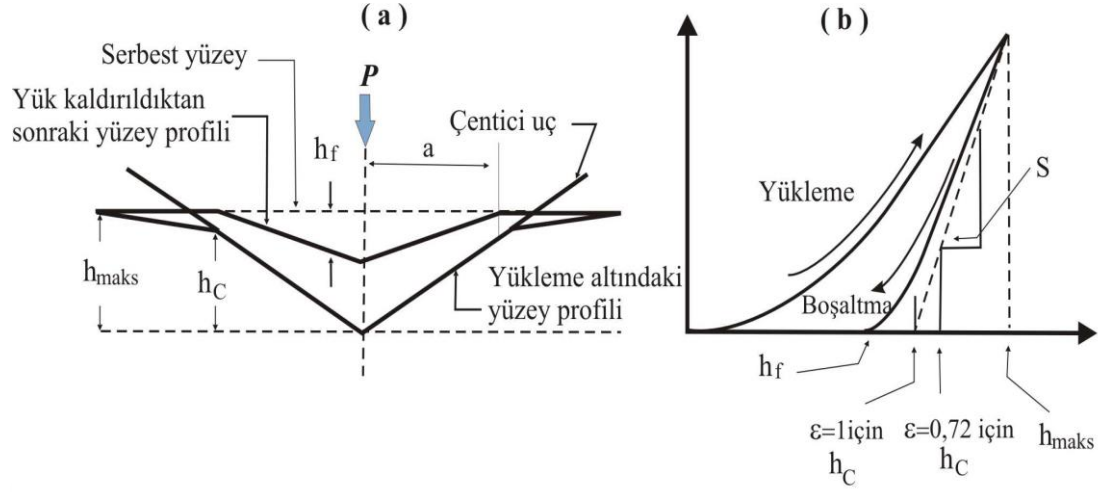


Şekil 3.9. Yüksek sıcaklık çentme cihazının fotoğrafı.

Şekil 3.10'da, derinlik duyarlı (dinamik) mikro sertlik testlerinde (çentik testi) yüzeyde oluşan deformasyon ve yükleme-boşaltma testinden elde edilen tipik bir yük-yer değiştirme ( $P-h$ ) eğrisi verilmiştir. Şekil 3.10b'de verilen  $P-h$  eğrisinden, başta sertlik ve



elastik modülü olmak üzere, incelenen numuneye ait pek çok mekanik özellik hakkında bilgi edinmek mümkündür.



Şekil 3.10. (a) Uçun numune yüzeyinde oluşturduğu deformasyon (b) Deformasyona bağlı olarak yükleme boşaltma testinden elde edilen tipik bir P-h eğrisi şeması.

Burada  $h_{maks}$ ; maksimum derinliği,  $h_{min}$ ; minimum derinliği,  $h_c$ ; kontak derinliğini,  $S$ ; kontak katılığını ve  $\epsilon$ ; geometrik faktörü göstermektedir.

P-h eğrisinin analizinde literatürde çoğu araştırmacı tarafından kabul görmüş olan Oliver ve Pharr yöntemi kullanılmıştır. Oliver ve Pharr (1992), Sneddon (1965)'un çalışması ışığında, malzemede çentik testi esnasında meydana gelen elastik geri kazanım ve işlem sertleşmesini de (work hardening) dikkate alarak bir analiz metodu geliştirmiştir. Bu metotta, çentici ucun batması ve kaldırılması esnasında numune yüzeyinde meydana gelen deformasyon Şekil 3.10'da şematik olarak gösterilen çizimdeki gibi gerçekleştiği kabul edilir. Şekildeki  $h_c$ , yükleme altındaki kontak derinliğidir. Yüzeyin elastik yer değiştirmesinin ( $h_s$ ), maksimum derinlikten çıkarılmasıyla kontak derinliği elde edilir (bkz. Şekil 3.10b).

$$h_c = h_{maks} - h_s \quad (1)$$

Şekil 3.9b'de görüldüğü gibi maksimum yükleme altında, yük  $P_{maks}$ , maksimum yer değiştirme  $h_{maks}$ , uç-numune arasındaki kontak alanının yarıçapı ise  $a$ 'dır. Yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra, numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin derinliği ise son derinlik;  $h_f$ 'dir.

Gerçek çentiklerin tamamıyla katı (rijit) olmayışı P-h eğrilerini etkilemektedir. Tabor (1948) ve Stillwell ve Tabor (1961)'un gözlemlerine göre, rijit olmayan bir uç,

numunenin ve ucun elastik modüllerini birleştirerek açıklanabilir. Böylece indirgenmiş elastik modülü ( $E_r$ );

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_\zeta)}{E_\zeta} + \frac{(1-\nu_n)}{E_n} \quad (2)$$

şeklinde hesaplanır. Burada,  $E_\zeta$  ve  $\nu_\zeta$  çenticiye,  $E_n$  ve  $\nu_n$  ise numuneye ait Young's modülü ve Poisson oranıdır.

Sneddon (1965) tarafından, kontak katılığı ( $S$ ), şekli belli, rijit bir çentici ile homojen izotropik bir yarı-boşluk (half-space) arasındaki kontak için aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (3)$$

Burada,  $A_c$ , uç-numune arasındaki kontak alanıdır ve  $A_c = \pi a^2$  şeklinde ifade edilebilir. Pharr ve ark. (1992), Eşitlik 3'ün farklı geometriye çenticiye uygulanabileceğini göstermiştir. King (1987), Vickers, Berkovich ve Küp köşeli çentimler için bir  $\beta$  faktörü ekleyerek bu denklemi genelleştirmiştir. Sonlu elemanlar analizinden Berkovich ve Küp köşeli çentimler için  $\beta$  faktörü 1,034 olarak hesaplanmıştır. Buna göre Eşitlik 3 tekrar düzenlenerek  $E_r$  ifadesi,

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4)$$

$S$ , Şekil 3.11b'de şematik olarak gösterildiği gibi boşaltma eğrisinin eğiminden elde edilebilir. Bununla beraber, Oliver ve Pharr (1992) bu yolla  $S$ 'yi elde etmenin sürünme etkilerine bağlı olabileceğini ve boşaltma eğrisinin ne kadarlık kısmının kullanılacağını bulmuşlardır. Sneddon (1965)'un elastik deformasyonlar için bulduğu üs yasasına (power law) benzer şekilde, bu denklemin boşaltma eğrisine fit edilebileceğini ortaya koymuşlardır.

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (5)$$

$\alpha$  ve  $m$  fit parametreleri,  $h_f$  ise boşaltmadan sonra geride kalan izin derinliğidir. Böylece  $S$ , Eşitlik 5'in maksimum girme derinliğinde türevi alınarak hesaplanır.

$$S = \frac{dP}{dh} (h = h_{maks}) = m\alpha(h_{maks} - h_f)^{m-1} \quad (6)$$

Eşitlik 5'e göre, tamamıyla elastik çentmeler için Sneddon,

$$\frac{dP}{P} = m \frac{dh}{h} \quad (7)$$

denklemini türetmiştir. Böylece çentik derinliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$h = m \frac{P}{S} \quad (8)$$

Kontak alanı  $A_c$ 'nin,  $h_c$ 'nin fonksiyonu olarak ifade edilebileceği gösterilmiştir (Pethica ve ark., 1983; Oliver ve ark., 1986; Oliver ve Pharr, 1992).

$$A_c = f(h_c) \quad (9)$$

$f$  fonksiyonu çentici geometrisine bağlıdır ve  $E_r$ 'si bilinen bir malzemeye çeşitli yükler altında çentik deneyleri yapılarak bulunur. Kontak derinliği  $h_c$ 'yi hesaplamak için Eşitlik 1 kullanılır. Bu denklemdeki  $h_{maks}$  değeri direkt olarak  $P-h$  eğrisinden elde edilebilir. Elastik geri kazanım çentici geometrisine bağlıdır. Var olan bir çentiğe Sneddon (1965) eşitliği uygulanırsa (Eşitlik 7),  $h_s$ ;

$$h_s = \varepsilon \frac{P}{S} \quad (10)$$

olarak bulunur.  $\varepsilon$  çentici şekline bağlı bir sabittir. Çeşitli çenticiler için  $\varepsilon$  değerleri Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Yaygın olarak kullanılan çenticiler için geometrik sabit ( $\varepsilon$ )

Çentici tipi	$m$	$\varepsilon$
Silindirik	1.0	1.0000
Konik	2.0	0.7268
Küresel	1.5	0.7500
Parabolit	1.5	0.7500

Eğer boşaltma işleminin başlangıcında tamamıyla elastik geri kazanım mevcutsa,  $h_c$ , Eşitlik 10'un Eşitlik 1'de yerine yazılmasıyla elde edilen denklemlerle hesaplanabilir.

$$h_c = h_{maks} - \varepsilon \frac{P_{maks}}{S} \quad (11)$$

Alan fonksiyonu  $f(h_c)$ 'nin uygun olarak belirlenmesi şartıyla, kontak alanı  $A_c$ , elde edilen  $h_c$ 'nin Eşitlik 11'de yerine yazılmasıyla bulunur. Eşitlik 6'dan elde edilen  $S$  ve  $h_{maks}$  yer değiştirme değerini kullanarak Eşitlik 4'ten numunenin  $E_r$ 'si hesaplanır.  $H$  ise,  $P_{maks}$ 'ın uç-numune arasındaki izdüşüm kontak alanına ( $A_c$ ) bölünmesiyle elde edilir.

$$H = \frac{P_{maks}}{A_c} \quad (12)$$

### 3.6. Parçacık Boyut Analizi

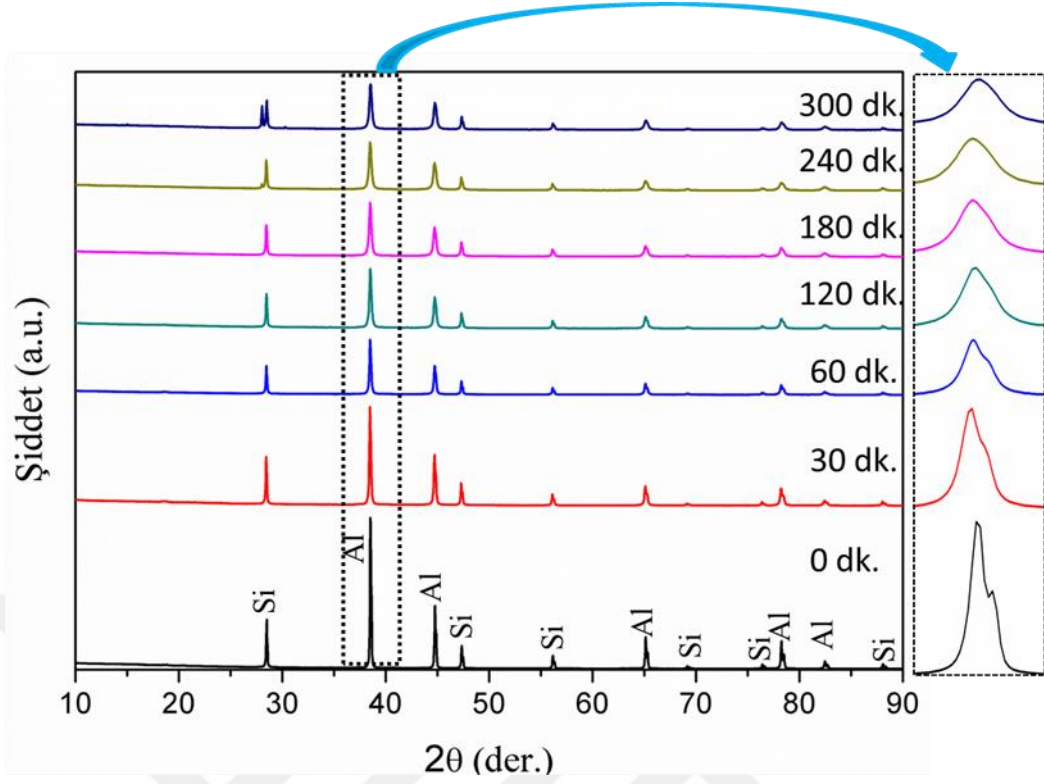
Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlıdır. Ürünlerin istenilen tanecik aralığında olup olmaması, fiziksel özellik olarak boyutlarının belirlenmesi gibi analizlerde kullanılmaktadır. Bu cihaz ile öğütülmüş tozlar, süspansiyonlar ve emülsiyonların partikül boyutları ölçülebilir. Düşük açılı lazer ışını saçılımı tekniğine göre cihaz çalışır. Toz numunelerimizin parçacık boyut analizi Gaziosmanpaşa Üniversitesi polimer kimya laboratuvarında bulunan Malvern marka MS2000E cihazı ile alınmıştır.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

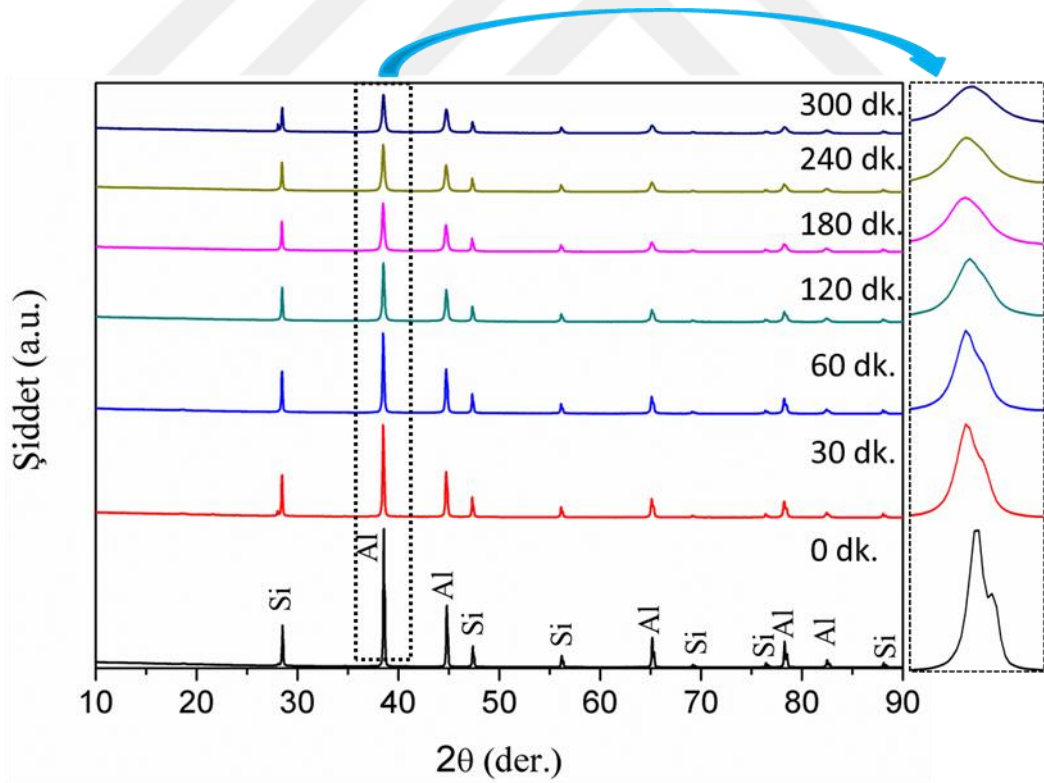
Tez kapsamında, bilyeli öğütme tekniği kullanılarak Al-20Si-5Fe/xKNT ( $x=0.5$  ve  $1$ ) kompozit malzemeleri farklı öğütme süreleri için üretildi. KNT ilavesi ve öğütme süresinin, malzemenin kristal yapısına, tane morfolojisine, mikroyapısına, parçacık boyutu dağılımına ve mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Bu bölümde elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların literatürle karşılaştırmalı tartışması verilecektir.

##### 4.1. X-Işınlari Kırınımı Analizleri

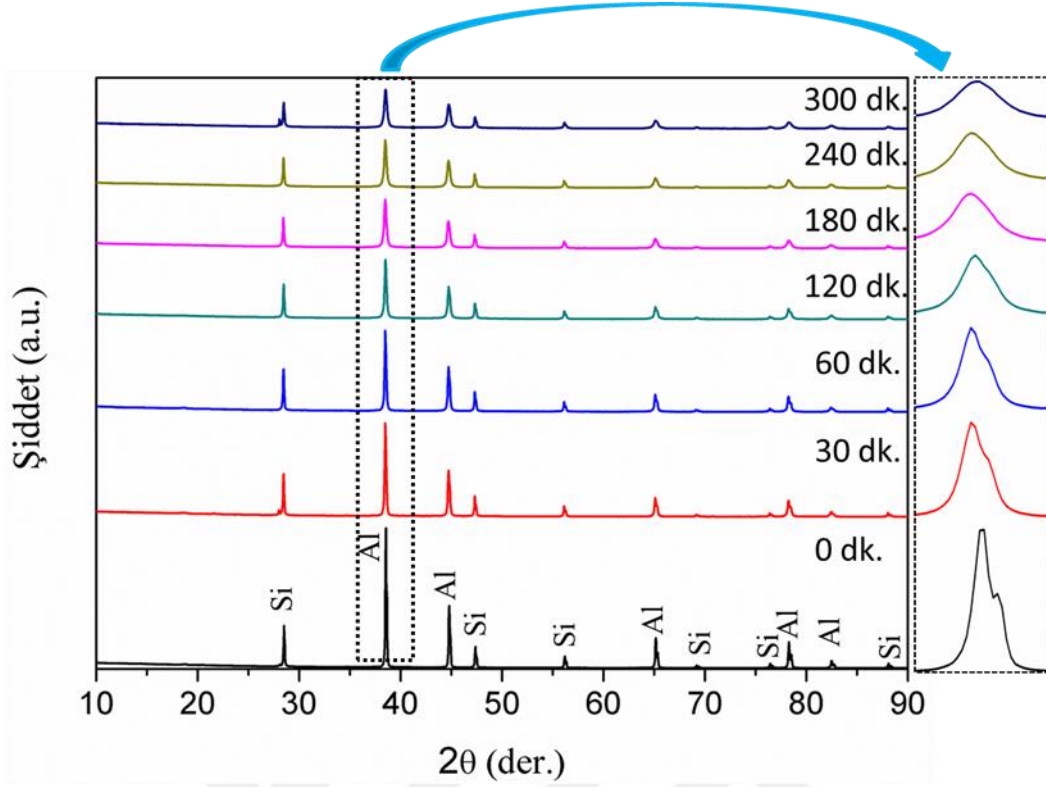
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de sırasıyla Al-20Si-5Fe, Al-20Si-5Fe-0.5KNT ve Al-20Si-5Fe-1KNT kompozit malzemelerinin farklı öğütme süreleri için X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Malzemelerin tamamında mümkün olan tüm Al (ICSD: 98-005-3772) ve Si (ICSD: 98-005-3783) pikleri tespit edilmiştir. Fe fazına ait pikler, Al pikleri ile aynı açılarda olduğundan üst üste binmiştir ve bu nedenle görülmemektedir. Yüksek öğütme sürelerinde,  $2\theta=28^\circ$ 'de Si pikinin solunda görülen pik  $Al_2O_3$  fazına aittir. Tespit edilen bu oksit piki, öğütme süresinin artmasıyla birlikte, Al parçacıklarının dağılarak oksijene duyarlı yüzeylerin açılmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu faz, öğütme ortamında inert bir gaz kullanılarak tamamen giderilebilir.  $Al_2O_3$  fazının dışında, herhangi bir metaller arası bileşiğe rastlanmadı. Bu durum, uygulanan 5 saatlik öğütme süresi ve 300 rpm'lik döndürme hızının, yeni bir faz oluşumunda yeterli enerjiyi sağlayamamasıyla açıklanabilir. Hausild ve ark. (2018), Fe-Al-Si toz karışımından metaller arası bileşik oluşturmak üzere, 400 rpm döndürme hızında ve farklı süreler için öğütme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 24 saatlik öğütme neticesinde,  $Fe_3Si$  metaller arası bileşiğinin oluşabildiğini tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, bilye-toz kütle oranının da bileşik oluşturmada önemli bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. 15:1 oranında üretilen tozlarda bileşik oluşumunun, 60:1 oranında üretilene kıyasla daha yüksek öğütme sürelerinde oluştuğu bulunmuştur.



Şekil 4.1 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe tozlarının x-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.2 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının x-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.3 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının x-ışını kırınım desenleri.

Tablo 4.1'de Al(111) pikine ait FWHM (Yarı maksimumdaki tam genişlik) değerleri ve  $2\theta$  kırınım açıları verilmektedir. Öğütme süresi artmasıyla birlikte,  $2\theta$  değerlerinde belirgin bir farklılık görülmedi. Öte yandan, FWHM değerlerinde ciddi farklılıklar saptandı. FWHM değerleri 0 ve 300 dk.'lar için Al-20Si-5Fe numunesinde 0,156 ve 0,230, Al-20Si-5Fe-0,5KNT numunesinde 0,125 ve 0,256, Al-20Si-5Fe-1KNT numunesinde ise 0,156 ve 0,230 olarak ölçüldü. Görüldüğü üzere, maksimum öğütme süresinde FWHM değerleri, öğütülmeyen tozlara kıyasla yaklaşık 2 kat artmıştır. Literatürden bilindiği üzere, FWHM değerlerinin ve  $2\theta$  değerlerinin birlikte artması, aşırı doymuş katı çözeltili oluşumuna atfedilir (Prusa ve ark., 2016). Öte yandan, bu çalışmada  $2\theta$  değerlerinin değişmediği görülmektedir. Bu nedenle, FWHM değerlerindeki artışın iki sebepten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlar, öğütme esnasında meydana gelen çarpışmalardan dolayı örgüdeki gerinimlerin artması ve kristal boyutunun azalmasıdır. Bu çalışmayla uyumlu olarak Chen ve ark. (2018), bilyeli öğütme yöntemiyle ürettikleri Al-ağ.%40Si kompozit malzemesinde benzer sonuçları elde etmişlerdir. Aynı çalışmada, 50 saatlik öğütme sonrasında, Al(111) pik şiddetindeki azalmanın Si(111)'a göre daha belirgin olduğu ve bu durumun kristal boyutundaki azalmadan ve örgü gerinimindeki artmadan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Şekil 4.1-4.3 incelendiğinde, 300 dk. öğütme

sonrasında Al(111) pik şiddetinin yaklaşık 3 kat artarken Si(111) pik şiddetinin çok az değişmesi literatürle uyumludur.

Tablo 4.1 Farklı öğütme sürelerinde üretilen malzemelerin Al(111) pikine ait XRD analiz sonuçları ( $2\theta$  kırınım açısı, FWHM).

Malzeme	Öğütme süresi (dk.)	$2\theta$ (°) Al(111)	FWHM Al(111)
Al-20Si-5Fe	0	38,51	0,156
	30	38,47	0,153
	60	38,48	0,093
	120	38,50	0,205
	180	38,49	0,205
	240	38,48	0,230
	300	38,52	0,230
Al-20Si-5Fe-0.5KNT	0	38,54	0,125
	30	38,49	0,128
	60	38,49	0,128
	120	38,51	0,205
	180	38,48	0,230
	240	38,49	0,205
	300	38,51	0,256
Al-20Si-5Fe-1KNT	0	38,49	0,156
	30	38,50	0,154
	60	38,49	0,179
	120	38,50	0,205
	180	38,48	0,205
	240	38,51	0,230
	300	38,51	0,230

#### 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Üretilen kompozit tozların SEM fotoğrafları düşük (2kX) ve yüksek (10kX) büyütme oranlarında elde edildi. Al-20Si-5Fe tozunun Şekil 4.4'de verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde, 30, 60 ve 120 dk.'lık öğütmelerde parçacık boyutunun bir miktar arttığı görülmektedir. Bu aşamada, yumuşak Al tanelerinin soğuk kaynak yaparak daha büyük boyutlu taneler oluşturduğu görülmektedir. 180 dk.'dan itibaren parçacık boyutunda

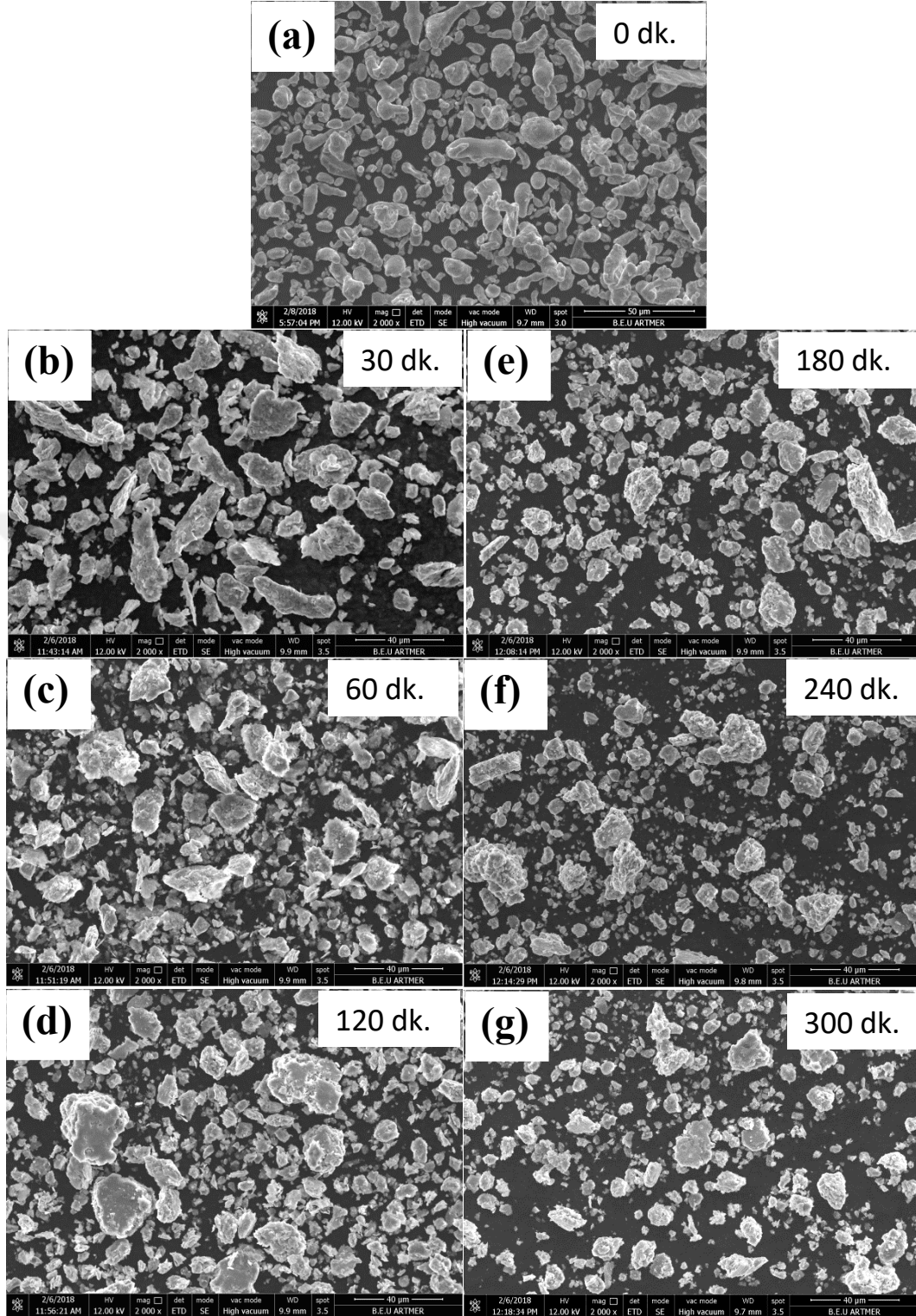


azalma görülmektedir. Sonraki öğütme sürelerinde (240 ve 300 dk.) parçacık boyutunda ciddi bir değişim gözlenmedi. Öte yandan parçacık boyutunun dağılımının daha homojen olduğu görüldü. Şekil 4.5'de Al-20Si-5Fe tozlarında tek bir taneden alınan SEM fotoğrafları verilmektedir. Buna göre, 30, 60 ve 120 dk.'larda tanelerin yassı formda birbirleri ile soğuk kaynak yaptığı açıkça görülmektedir. Sonraki öğütme sürelerinde ise, tanelerin daha çok küçük çaplı ikincil tanelerden oluştuğu tespit edildi. Şekil 4.6'da %0.5KNT ilaveli tozların SEM fotoğrafları verilmektedir. Ana bileşime benzer olarak, 120 dk.'ya kadar tane boyutunun arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir. Şekil 4.7'de %0.5KNT ilaveli Al-20Si-5Fe tozlarında tek bir taneden alınan SEM fotoğrafları verilmektedir. 120 dk.'ya kadar, tanelerin yassı formda, 180 dk.'dan sonra ise ikincil daha küçük tanelerin birleşiminden oluştuğu görülmektedir. Öte yandan, ana bileşimden farklı olarak, 300 dk.'lık öğütme sonunda tanelerin tekrar yassılaştığı görülmektedir. Şekil 4.8'de %1KNT ilaveli tozların SEM fotoğrafları verilmektedir. Diğer tozlardan farklı olarak, tane boyutundaki azalma 240 dk.'lık öğütme sonrasında başlamaktadır. Buradan KNT ilavesinin tane boyutundaki inceltme davranışını geciktirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.9'da %1KNT ilaveli Al-20Si-5Fe tozlarında tek bir taneden alınan SEM fotoğrafları verilmektedir. Şekil 4.8'le uyumlu olarak, tane boyutunun 120 dk.'lık öğütme sonrasında azaldığı görülmektedir. 300 dk.'dan sonra ise tane boyutunun oldukça azaldığı tespit edildi.

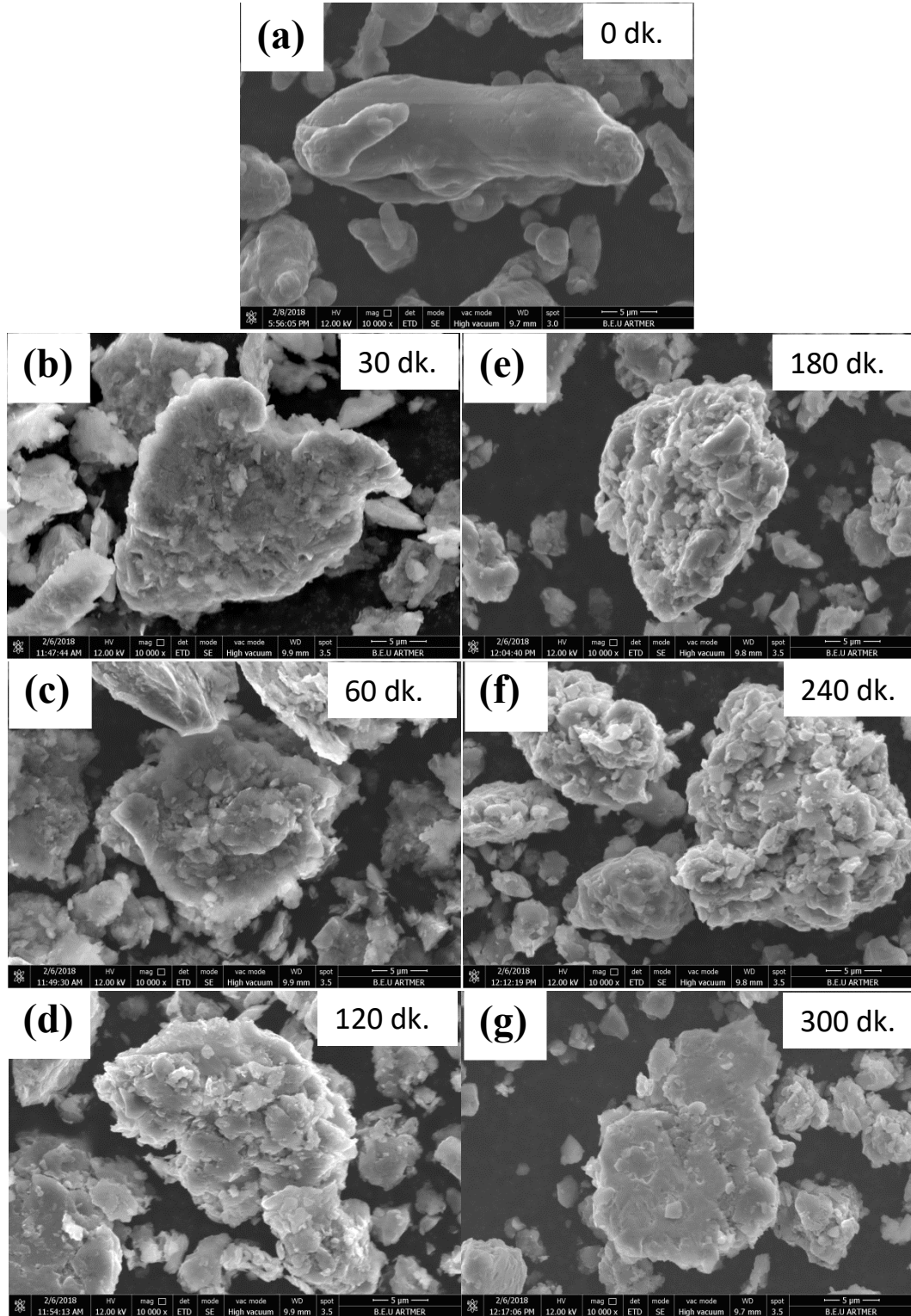
SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, öğütme işlemi boyunca küresel formdaki Al ve Fe parçacıklarının yassı forma dönüştüğü görüldü. Bu durum, Al ve Fe metallerinin sünek ve yumuşak doğasından kaynaklanmaktadır. Benzer olarak Ganjeh ve ark. (2015), ötektik Al-Si karışımında, 5 saatlik öğütme sonrasında Al parçalarının yassı forma dönüştüğünü rapor etmişlerdir. Öte yandan, özellikle 120 dk.'ya kadar, başlangıç tozlarına kıyasla daha büyük boyutlu tozların oluştuğu görüldü. Bu durum, 120 dk.'lık öğütmeye kadar, sünek ve yumuşak tanelerin soğuk kaynaklanması sonucu topaklanmasından kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar, Kang ve ark. (2012) tarafından Al-20Si karışımının yüksek enerjili bilyeli öğütme deneylerinde elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada, 1-60 dk arasında öğütülen tozlarda, 5 ve 10 dk.'lık öğütme sonrasında parçacık boyutunda artış saptanmıştır ve bu durum yumuşak Al tozlarının soğuk kaynak yaparak topaklanmasıyla açıklanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütme süresinin artmasıyla birlikte (180 dk ve sonrası), tane boyutundaki azalmanın daha baskın olduğu ve topaklanan tanelerinin

sayısının azaldığı görüldü. Bu durum, öğütme süresinin artmasıyla birlikte sünek malzemelerde dislokasyon yoğunluğunun artması ve buna bağlı olarak daha kırılabilir hale gelmesiyle açıklanabilir. Kamrani ve ark. (2018), yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniği ile ürettikleri Mg-SiC nano kompozit malzemesinde benzer sonuçları elde etmişlerdir. 1, 3, 5, 15, 20 ve 25 saat öğütme sürelerinde gerçekleştirdikleri deneylerde, 5 saate kadar yumuşak Mg tanelerinin yassılaşıp topaklanma eğiliminde olduğunu ve daha uzun sürelerde ise tane boyutunun azaldığını tespit ettiler. Bu durumu, öğütme süresinin artmasıyla birlikte yumuşak Mg malzemesinin sertliğinin artmasıyla ve daha kırılabilir forma dönüşmesiyle açıkladılar. Bu nedenle, daha kırılabilir hale gelen parçalar soğuk kaynak yapmak yerine ufalanma eğilimi göstermişlerdir.

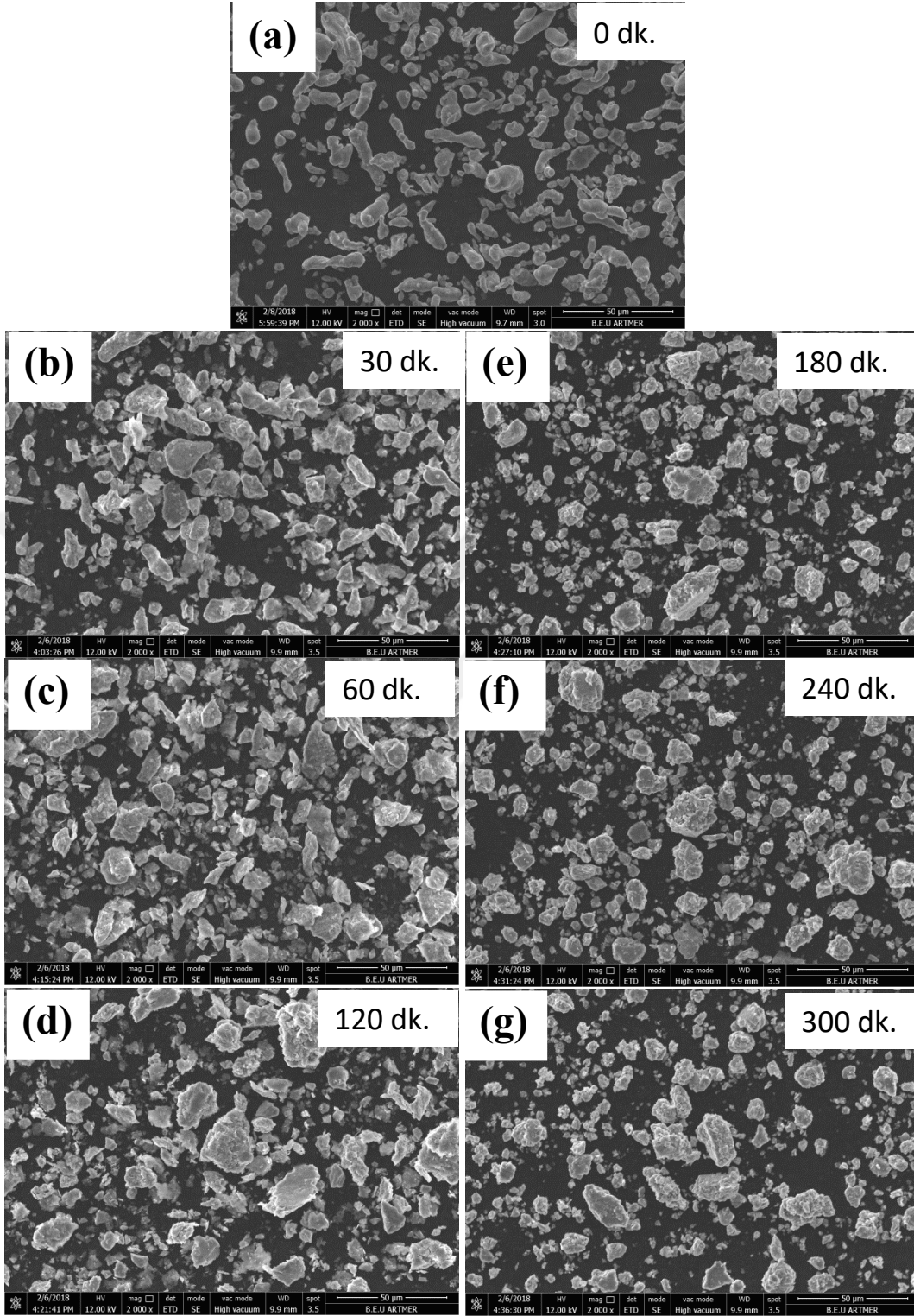
Bu kısma kadar yapılan SEM incelemelerinde daha çok tanelerin bir bütün olarak yapıları incelenmiştir. Ancak SEM görüntülerinden, malzeme içerisinde bulunan ikincil ve üçüncül fazlar olan Si ve Fe fazlarının dağılımı ve yapıları hakkında yorum yapmak güçtür. Bu nedenle bundan sonraki kısımda, kompozit tozların hem kesit hem de doğrudan parçacık formunda EDX-renkli haritalama görüntüleri incelenecektir.



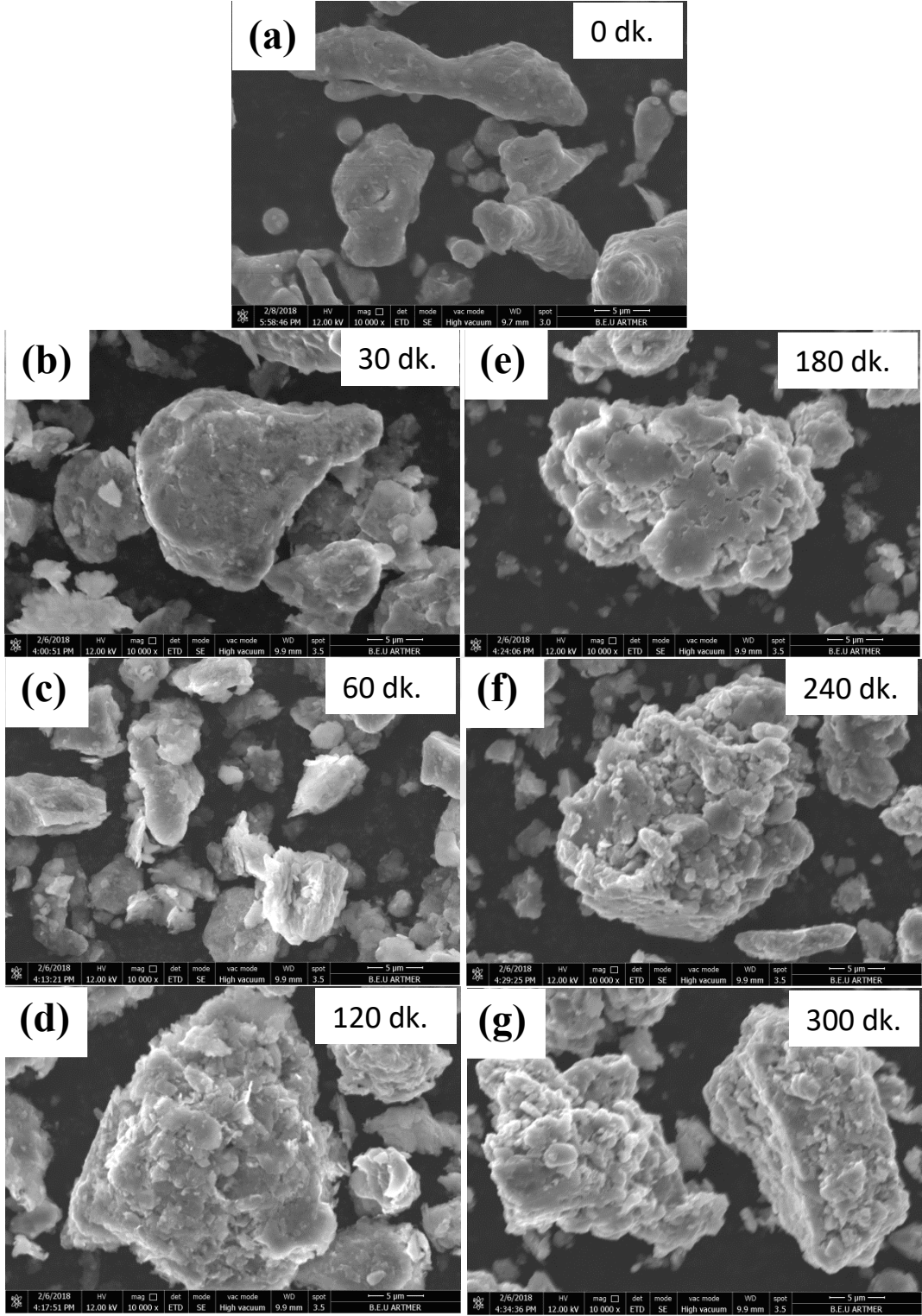
Şekil 4.4 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarının düşük büyütme SEM görüntüleri (2000X).



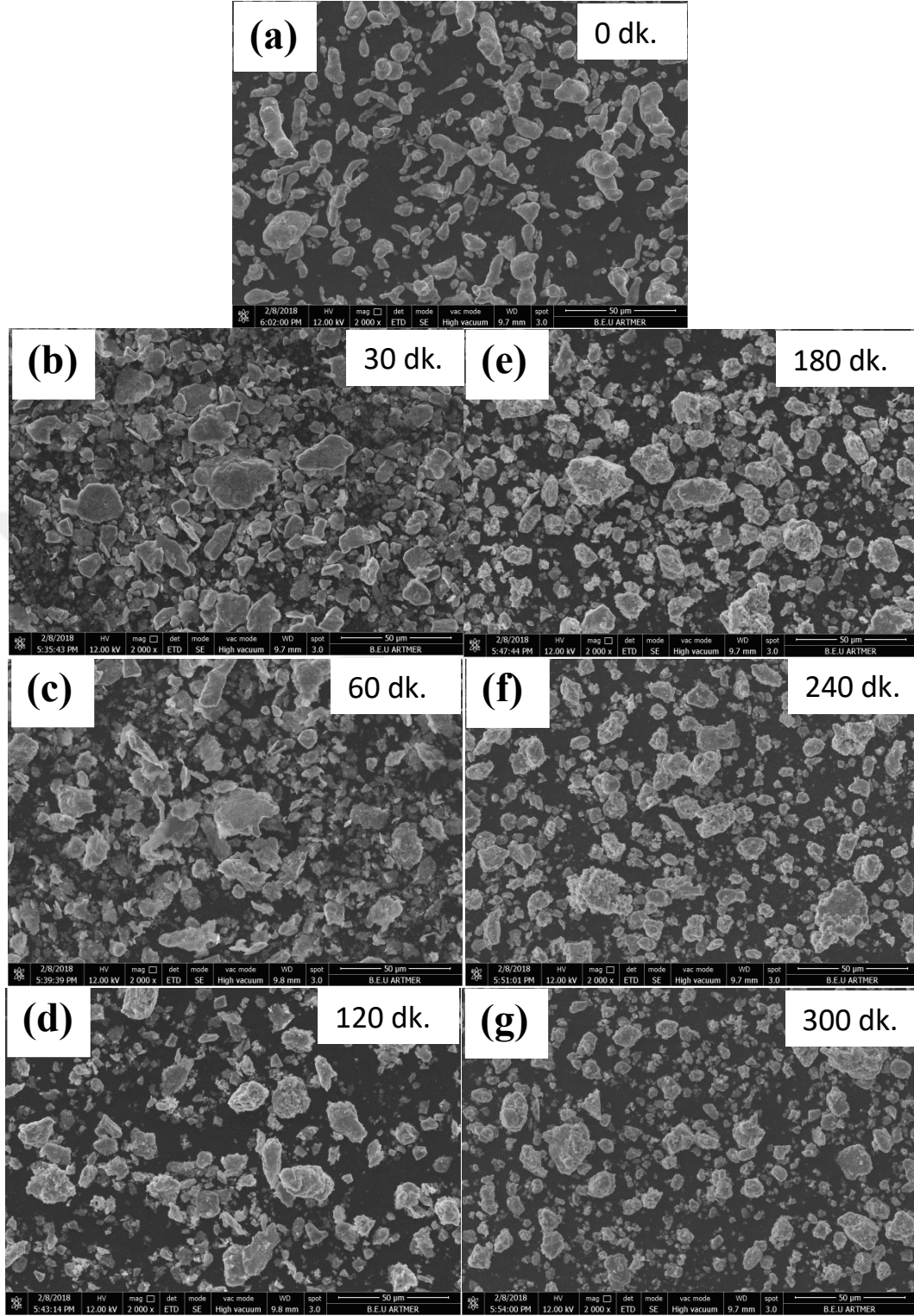
Şekil 4.5 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X).



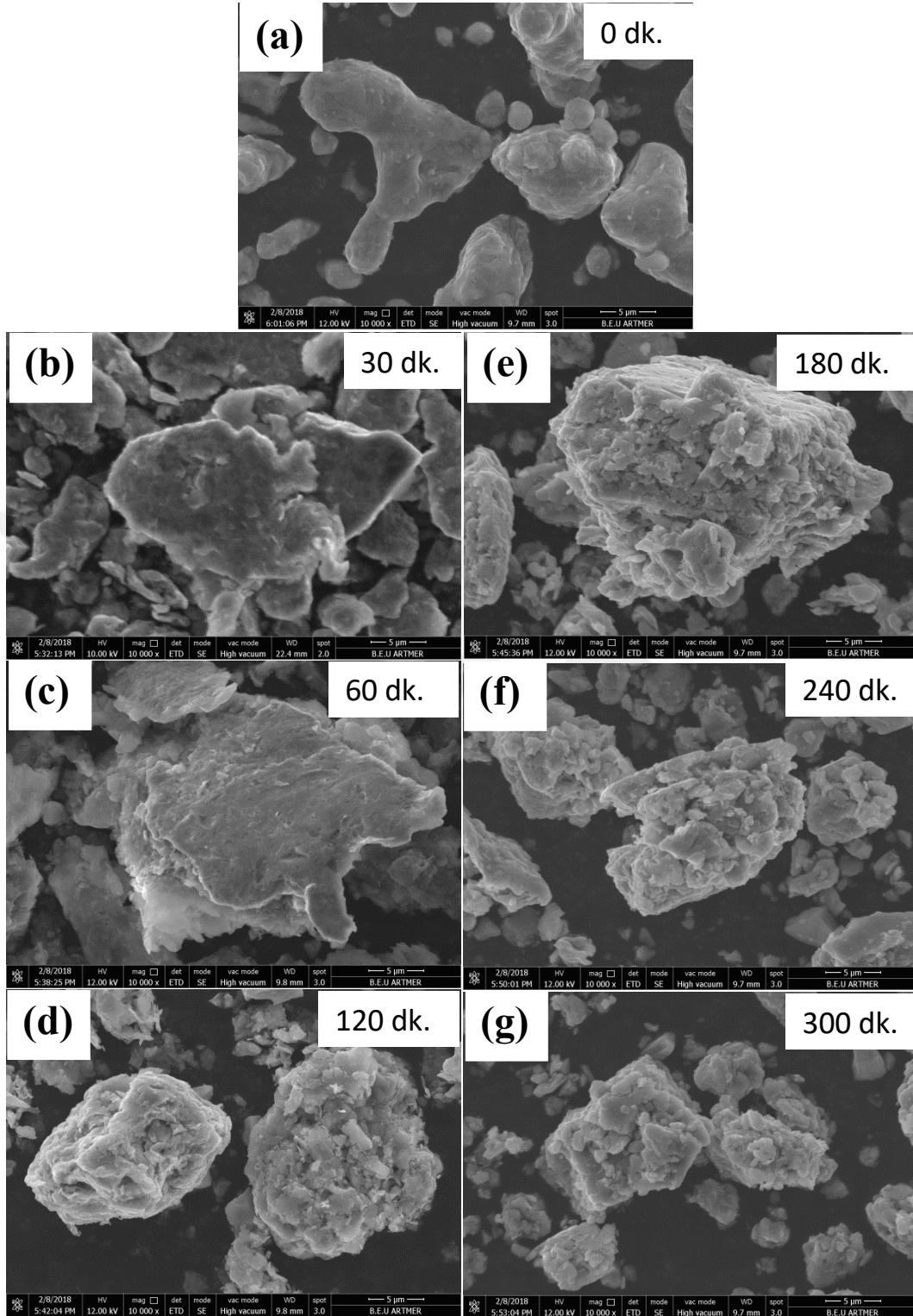
Şekil 4.6 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının düşük büyütmeli SEM görüntüleri (2000X).



Şekil 4.7 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X).



Şekil 4.8 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının düşük büyütmeli SEM görüntüleri (2000X).

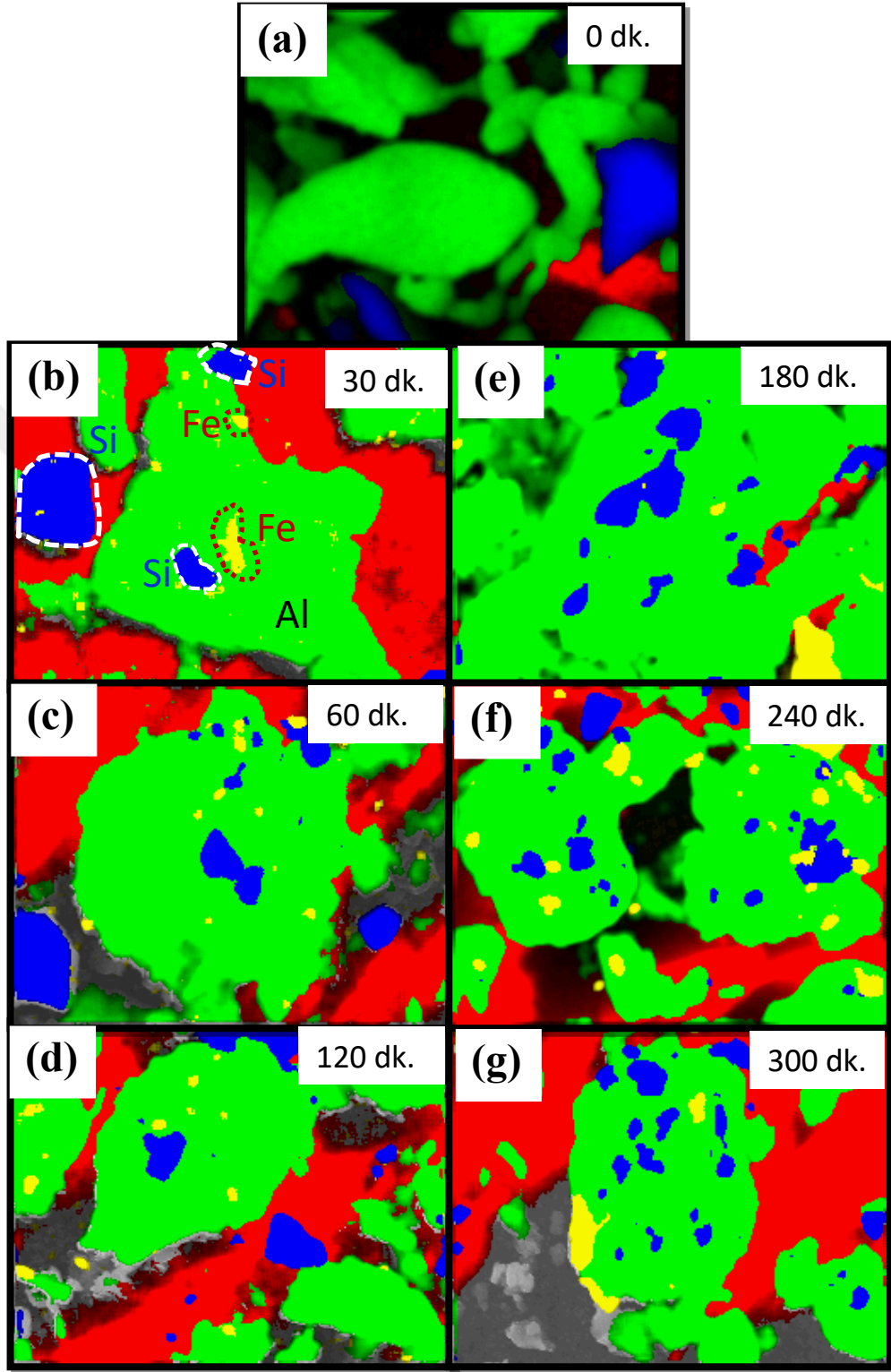


Şekil 4.9 Farklı öğütme zamanlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarında tek bir taneden alınan SEM görüntüleri (10000X).

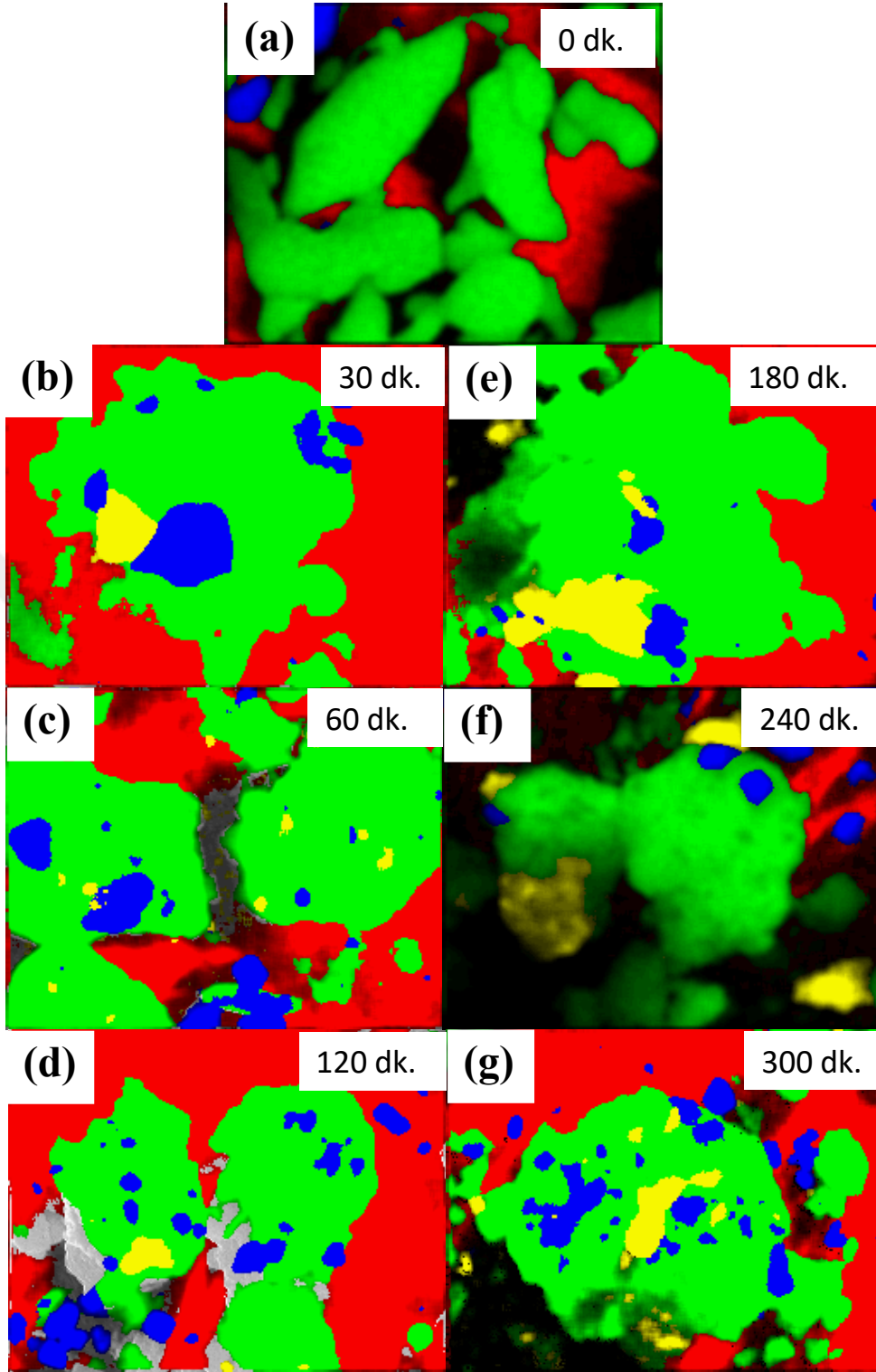


Şekil 4.10-12'de, sırasıyla farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe, Al-20Si-5Fe-0,5KNT ve Al-20Si-5Fe-1KNT kompozit tozlarında tek bir tane üzerinden alınan EDX-renkli haritalama görüntüleri verilmektedir. Görüntülerde, Al, Si ve Fe fazları farklı renklerde elde edilerek üst üste bindirildi. Kırmızı renkte görülen bölgeler, malzemelerin SEM analizlerine hazırlanması esnasında yüzey kaplamasında kullanılan karbon elementine aittir. Şekillerden görüldüğü üzere, ilk 30 dk'lık öğütme sonrasında Si fazının ufalanarak daha küçük boyutlu tanelere dönüştüğü görülmektedir. Si taneleri, Al'nin aksine kırılğan doğası sebebiyle topaklanma yerine ufalanma eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte, öğütme süresinin artmasıyla birlikte Si tanelerinin, yumuşak Al taneleri üzerine gömüldüğü tespit edildi. Söz konusu sonuçlar, Chen ve ark. (2018)'nın yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniği ile ürettikleri Al-40Si tozlarında da gözlenmiştir. Öğütme süresiyle birlikte Al parçacıklarının daha pürüzlü hale gelmesini ise bilyeler ve sert Si tanelerinin sürekli çarpışması neticesinde oluşan şiddetli plastik deformasyona atfetmişlerdir. Si fazlarına benzer olarak Fe fazlarının öğütme süresi arttıkça malzeme içerisinde daha homojen bir dağılım sergilediği gözlemlendi. Ancak Fe metali nispeten yumuşak olduğundan, öğütmenin ilk safhalarında plastik deformasyona uğrayarak yassı forma gelmiştir. 300 dk'lık öğütme sonunda daha küçük parçalara ufalanmıştır. Fe fazının ufalanma mekanizması Al ile aynı olmak beraber, ufalanma aşamasının daha uzun öğütme sürelerinde gerçekleştiği görüldü. Şekil 4.13-15'te farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit tozların kesit yapılarının EDX-renkli haritalama görüntüleri verilmektedir. Buna göre, öğütmenin ilk aşamalarında tanelerin topaklanma eğiliminde olduğu görülmektedir. Özellikle 30 ve 60 dk.'lık öğütmelerde, yassı Al tanelerinin birleşmesi ile oluşan lamelli yapılar açıkça görülmektedir. Söz konusu görüntülerden, Al-20Si-5Fe malzemesinde taneler arasında meydana gelen topaklanma davranışının 240 dk.'ya kadar devam ettiği görülmektedir. Öte yandan, KNT ilaveli tozlarda, topaklanma eğiliminin 180 dk.'dan sonra azaldığı ve parçacıkların boyutlarının daha homojen bir dağılım sergilediği açıkça görülmektedir. Her üç karışımda da, Si tanelerinin 30 dk.'lık öğütme sonrasında daha küçük tanelere ufalandığı ve mikroyapı içerisinde homojen biçimde dağıldığı tespit edildi. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte, tane boyutlarında azalma devam etmekle birlikte ciddi bir değişiklik görülmemektedir. Fe tozlarında, ilk 60 dk. boyunca ufalanma gözlenmedi. Bununla birlikte, yassılaşıma eğilimi görüldü. Bu durum, Fe elementinin sünek doğasından kaynaklanmaktadır. Fe tanelerinin incelenmesi,

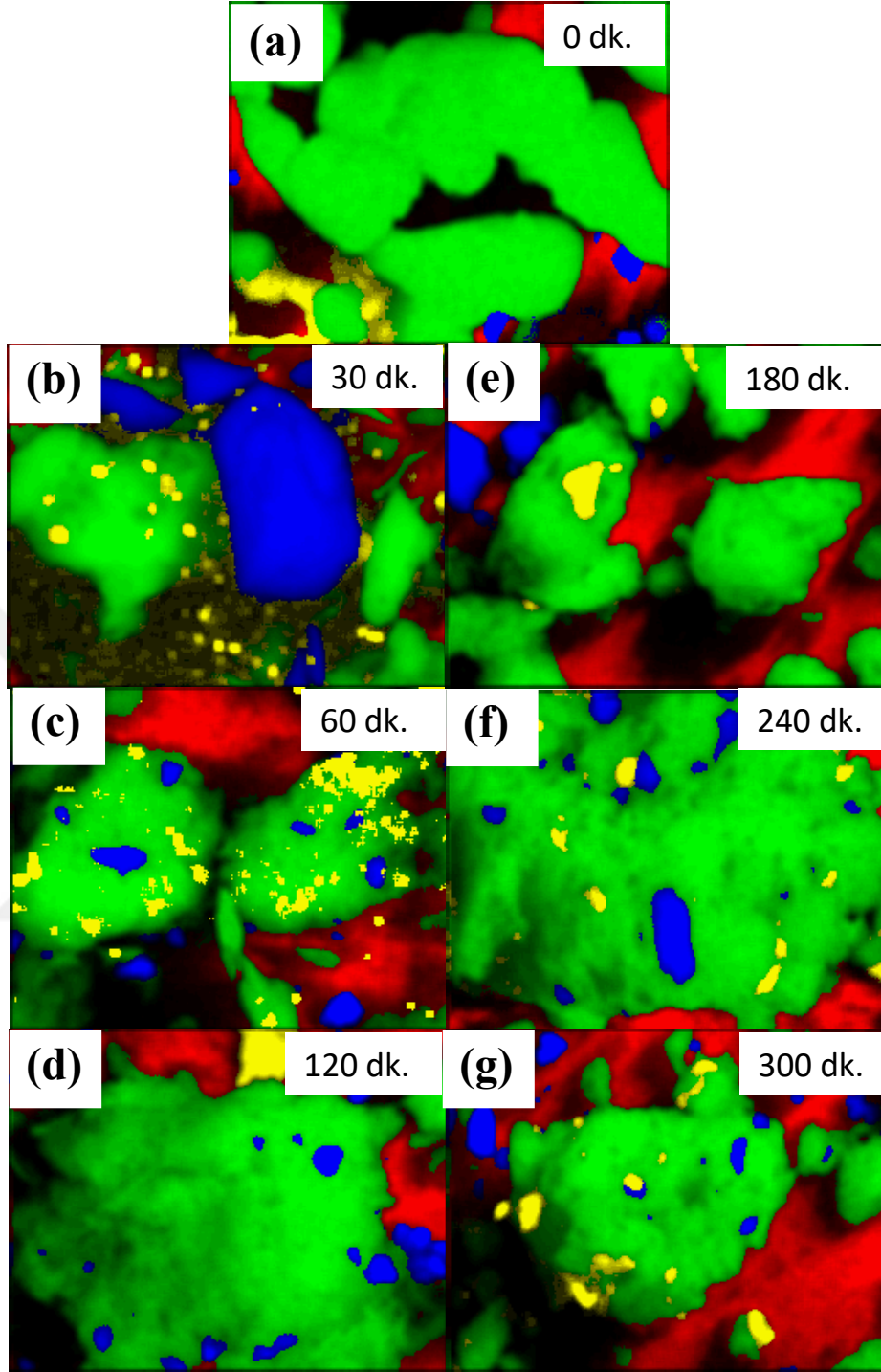
240 dk. öğütme sonrasında başladı ve 300 dk.'lık öğütme sonundan ciddi bir değişiklik sergilemedi.



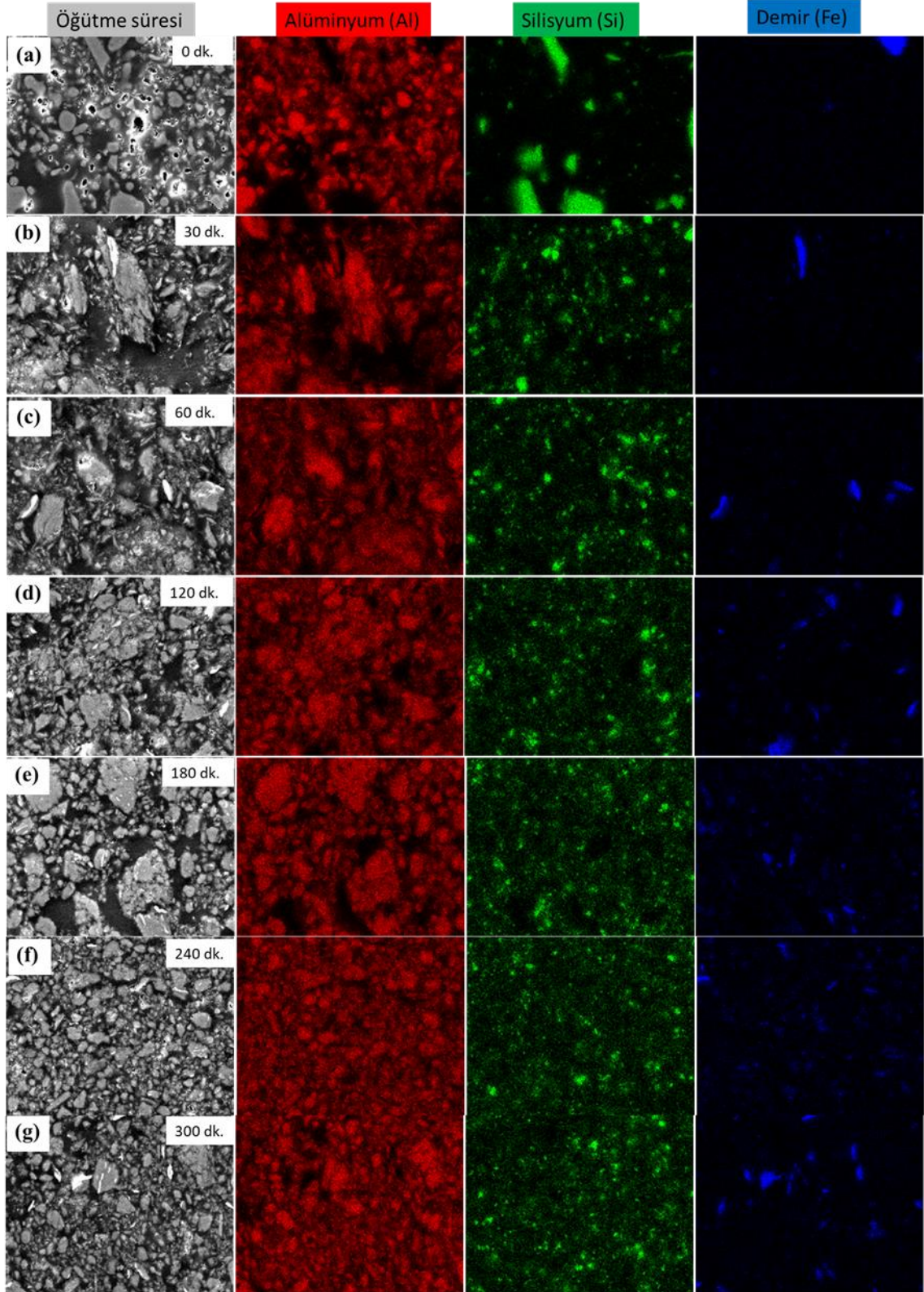
Şekil 4.10 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X).



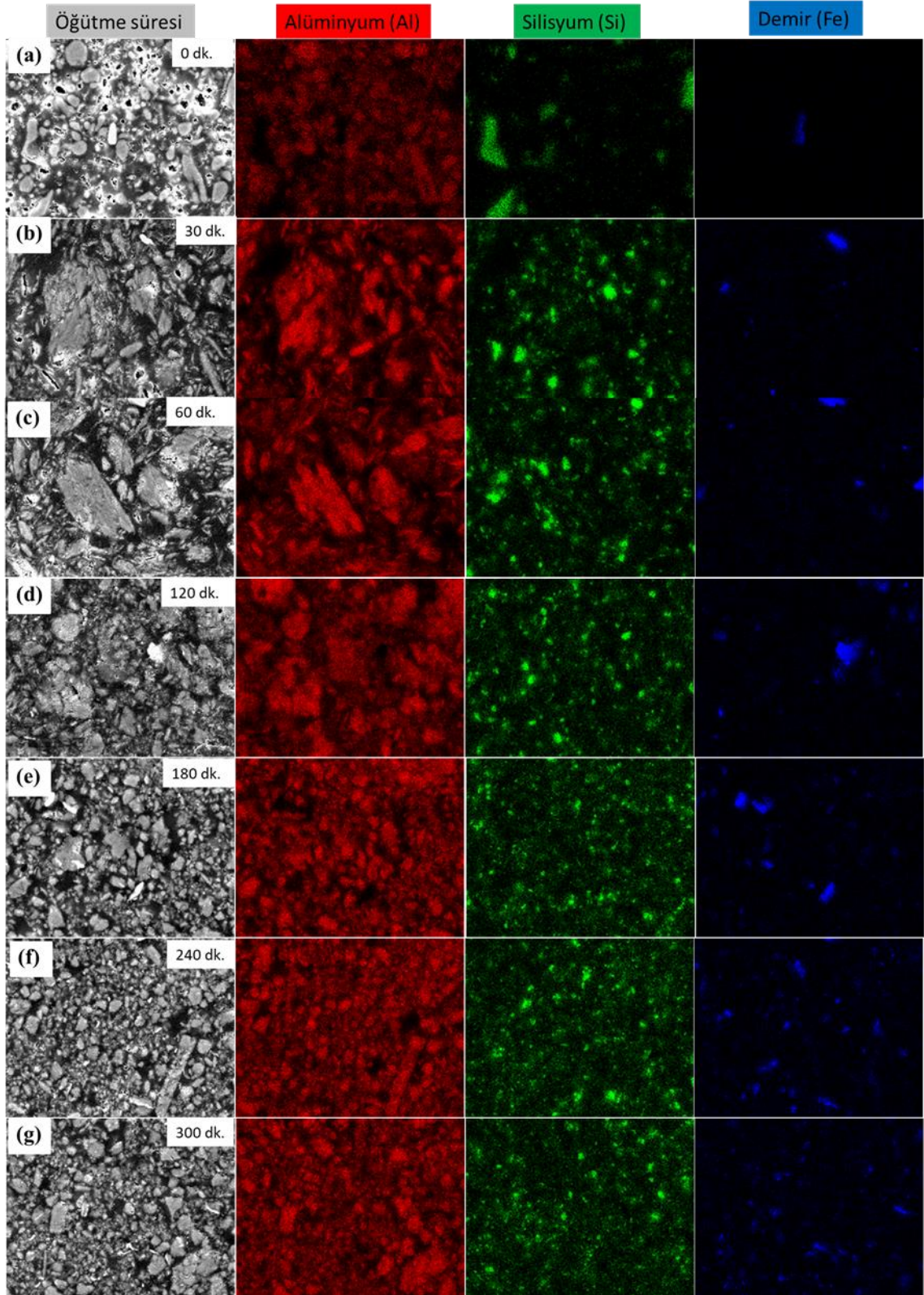
Şekil 4. 11 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X).



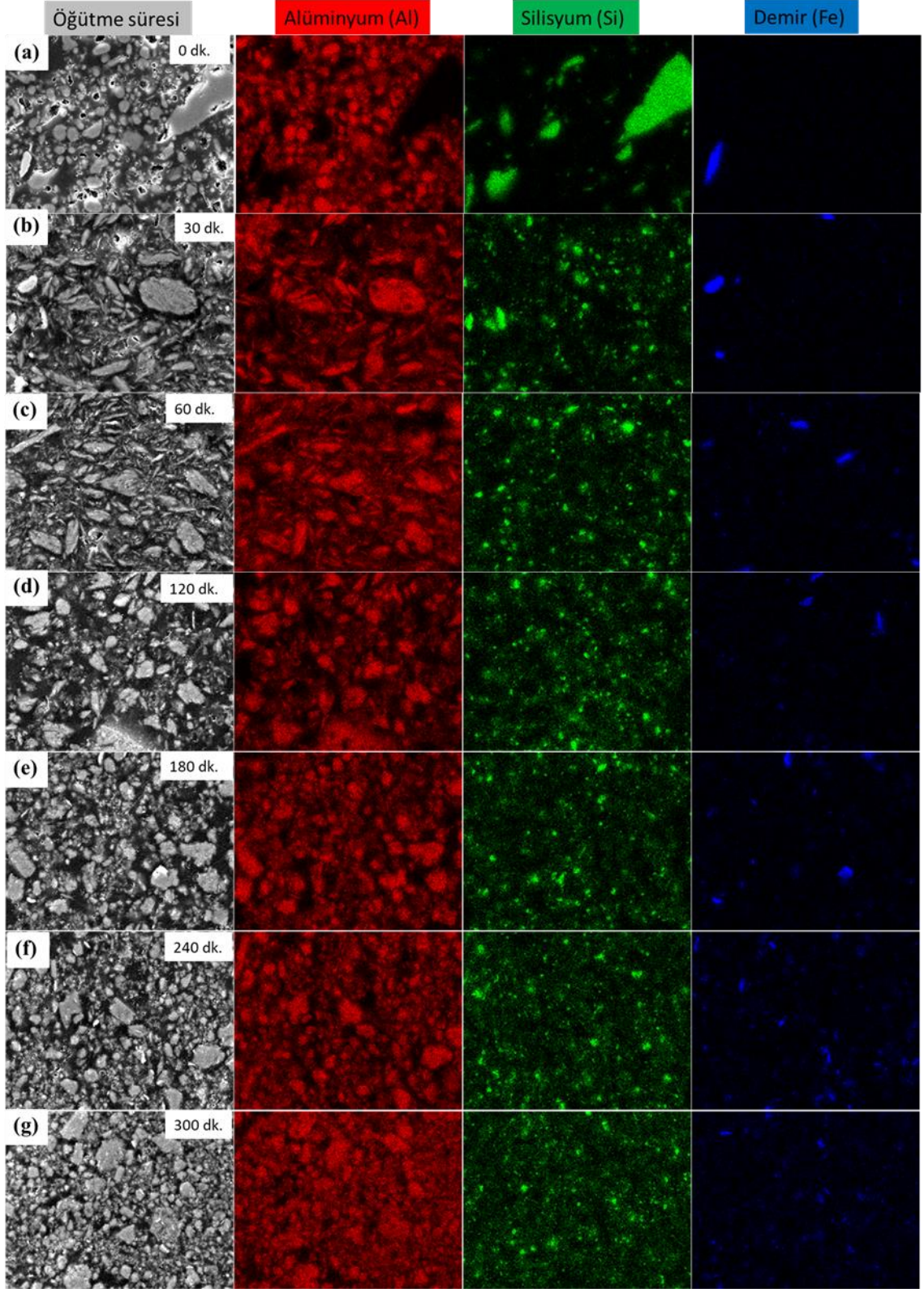
Şekil 4. 12 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarında tek taneden alınan EDX-haritalama görüntüleri (10000X).



Şekil 4.13 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X).



Şekil 4.14 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X).



Şekil 4. 15 Farklı öğütme hızlarından elde edilen Al-20Si-5Fe-1KNT numunesinde toz kesitlerinin EDX-haritalama görüntüleri (2500X).

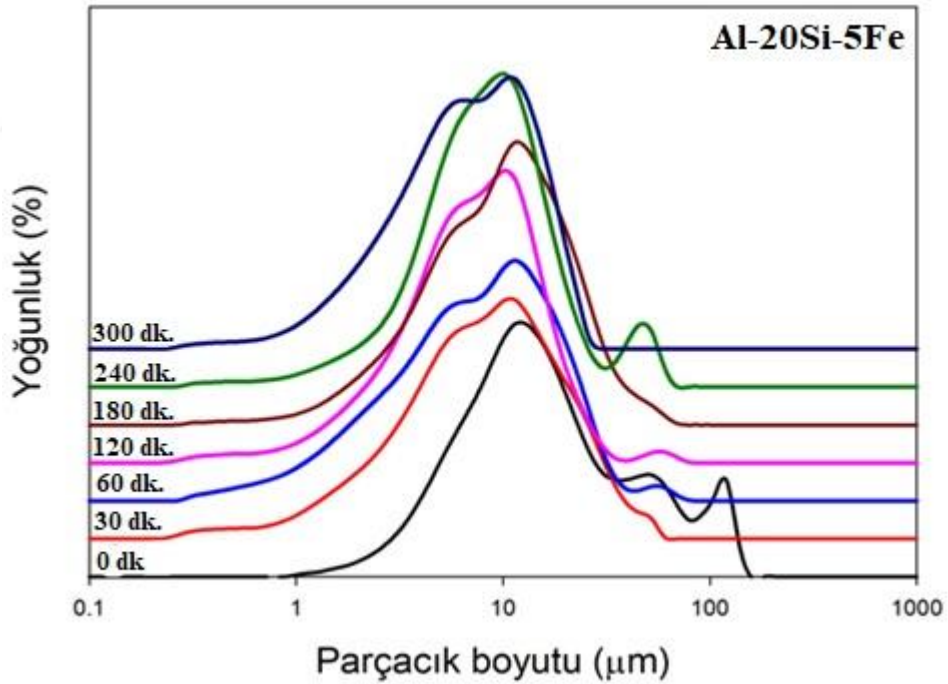
Bilyeli öğütme tekniğinde, sünek ve yumuşak malzemeler için plastik deformasyon ve soğuk kaynaklanma, kırılğan malzemeler için ise parçalanma baskın mekanizmalardır. Plastik deformasyon parçacıkların şeklini değiştirir. Soğuk kaynaklanma tane boyutunu artırırken, parçalanma tane boyutunun azalmasına sebep olur. Bu bağlamda, SEM ve EDX-renkli haritalama görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, öğütme aşamaları şu şekilde açıklanabilir. Öğütmenin ilk aşamalarında (30 dk.ya kadar), sünek Al ve Fe tanelerinde baskın mekanizma plastik deformasyon iken Si tanelerinde parçalanma mekanizması baskındır. İkinci aşamada ise soğuk kaynaklanma mekanizması baskındır (60 ve 120 dk.). Yassılaştan Al ve Fe taneleri soğuk kaynaklanarak birleşmiştir ve tabakalı yapılar meydana gelmiştir. Si taneleri, hem tabakaların arasına yerleşmiş hem de yumuşak Al taneleri üzerine gömülmüştür. Bu aşamada, toz karışımı topaklanma eğiliminde olduğundan, tane boyutu artmaktadır. Son aşamada ise topaklanan tanelerin ufalanması söz konusudur (240 dk.). Bu aşamada, uzun süreli çarpışmalar neticesinde, sünek Al ve Fe tanelerinde dislokasyon yoğunluğu artmış ve daha kırılğan hale gelerek ufalanması kolaylaşmıştır. 240 dk. öğütme sonrasında, parçalanma ve topaklanma arasındaki dengenin gerçekleşmesi sebebiyle, ortalama tane boyutunda ciddi bir değişiklik olmamıştır. Sünek ve kırılğan malzemelerin öğütülmesi esnasında tespit edilen bu aşamalar literatürle uyumludur.

### **4.3. Tane Boyutu Dağılımı Analizleri**

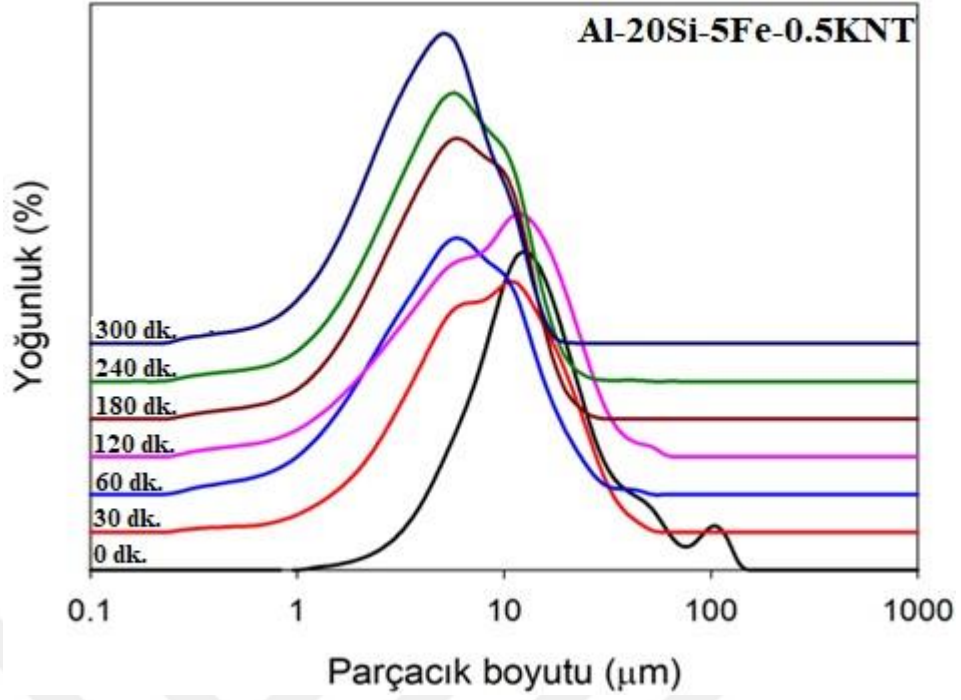
Kompozit tozların, tane boyutu değişimlerini daha ayrıntılı irdeleyebilmek için parçacık boyutu analizleri gerçekleştirildi. Şekil 4.16-17'de sırasıyla Al-20Si-5Fe, Al-20Si-5Fe-0.5KNT ve Al-20Si-5Fe-1KNT kompozit malzemelerinin farklı öğütme süreleri için parçacık boyutu dağılım eğrileri verilmektedir. Eğriler incelendiğinde, tüm malzemelerin öğütülmeyen tozlarının, üç modlu bir dağılım sergilediği tespit edildi. Bu dağılımlar 10, 50 ve 100 µm etrafında olup sırasıyla Al, Fe ve Si'ye aittir. Al'nin kütlece miktarı, diğer elementlerden fazla olduğundan 10 µm civarında gözlenen dağılım pikinin yoğunluğu daha fazladır. 30 dk.'lık öğütme sonunda, dağılımın iki modlu bir yapı sergilediği görülmektedir. Bu aşamada, 100 µm civarında gözlenen pik kaybolmaktadır. Bu pik Si'ye ait olup 30 dk. sonunda tanelerin incelendiğini göstermektedir ve EDX-renkli haritalama görüntüleri ile uyumludur (Şekil 4.13-15). Al-20Si-5Fe malzemesine ait eğriler incelendiğinde öğütme süresi artmasıyla birlikte dağılım eğrisinin bir miktar sola doğru kaydığı görülmektedir. Ancak kayma miktarı oldukça düşüktür. Bu durum öğütme



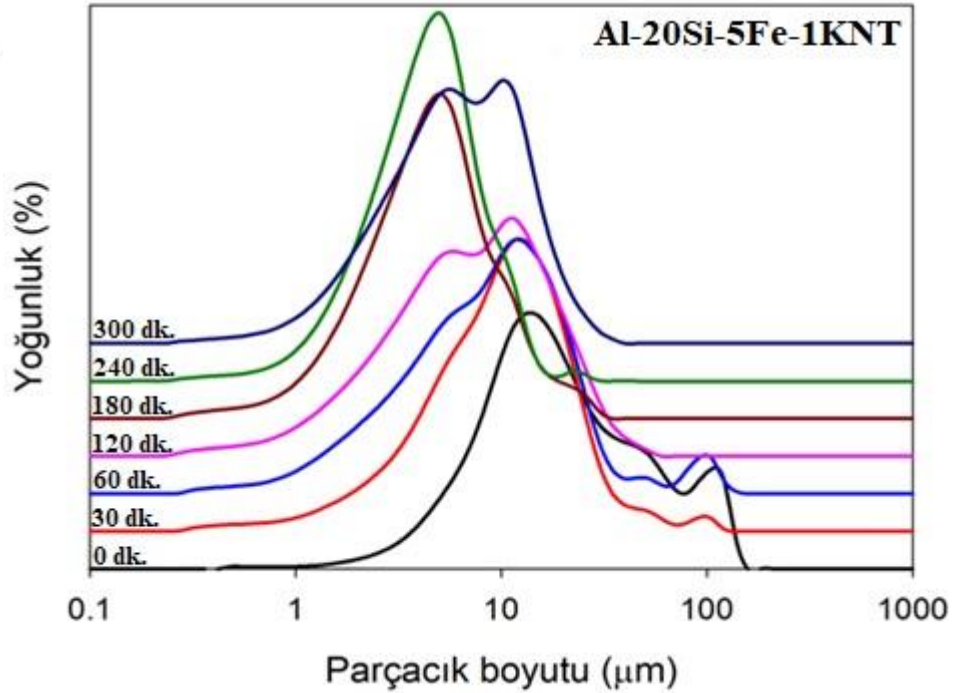
süresinin artmasıyla birlikte tane boyutunda gözlenen azalmadan kaynaklanmaktadır. Öte yandan, en yüksek öğütme süresinde dahi homojen bir dağılım elde edilememiştir. Al-20Si-5Fe-0.5KNT ve Al-20Si-5Fe-1KNT katkılı tozlarda ise sola kaymanın daha belirgin olduğu saptandı. Öğütme sürelerinin belli aşamalarında gözlenen (60 ve 180 dk) sağa kayma ise topaklanma eğilimini göstermektedir ve SEM görüntüleriyle uyumludur. KNT ilaveli malzemelerde, öğütme süresi arttıkça daha homojen bir dağılım olduğu görülmektedir. Buradan, KNT ilavesinin, parçacık boyutu dağılımını olumlu yönde etkilediği sonucuna varılabilir. Öte yandan, 1 KNT katkılı malzemeye ait 300 dk. öğütme süresinde üretilen tozların parçacık boyutu dağılımının tekrar sağa kayma eğilimi gösterdiği yani tane boyutunun arttığı görülmektedir (Şekil 4.18). Literatürde, 200 rpm döndürme hızında ağ.%2 ve 5 KNT katkılı Al-KNT kompozit malzemesinde benzer davranış rapor edilmiştir (Morsi ve Esawi, 2007). Ağ. %2 KNT ilaveli malzemede tane büyümesi gözlenirken, ağ.%5 KNT ilave malzemede ise 48 saatlik öğütme sonrasında tekrar tane büyümesi gözlenmiştir.



Şekil 4.16 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri.



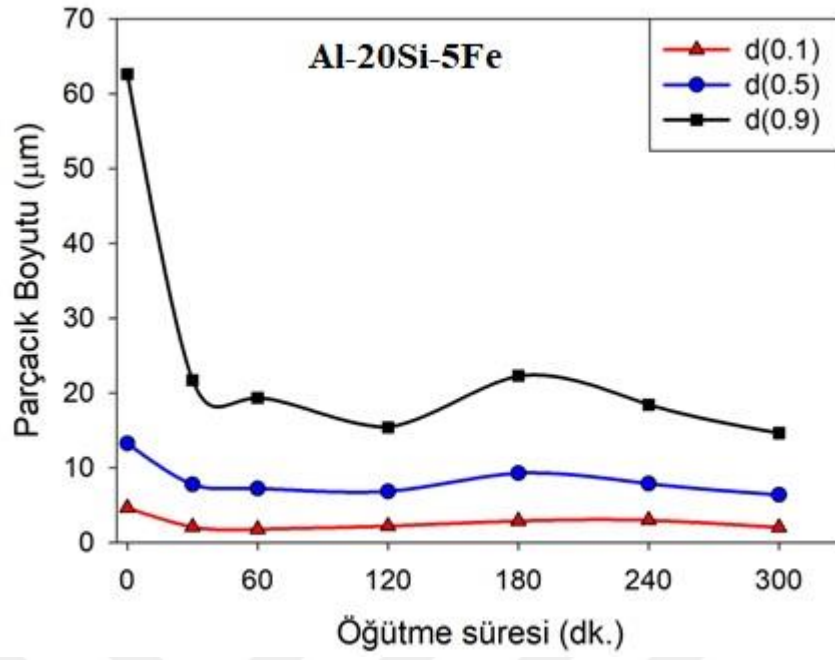
Şekil 4.17 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri.



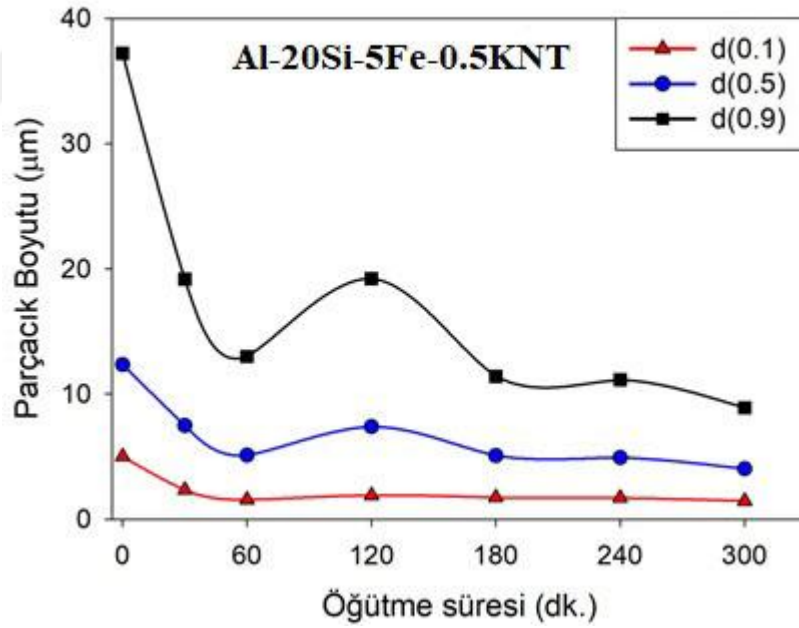
Şekil 4.18 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri.

Parçacık boyutu dağılımı eğrilerinden hesaplanan  $D(0.1)$ ,  $D(0.5)$  ve  $D(0.9)$  değerlerine ait grafikler Şekil 4.19-21'de verilmektedir. Öğütülmemiş tozlarının boyutunun 40-70  $\mu\text{m}$

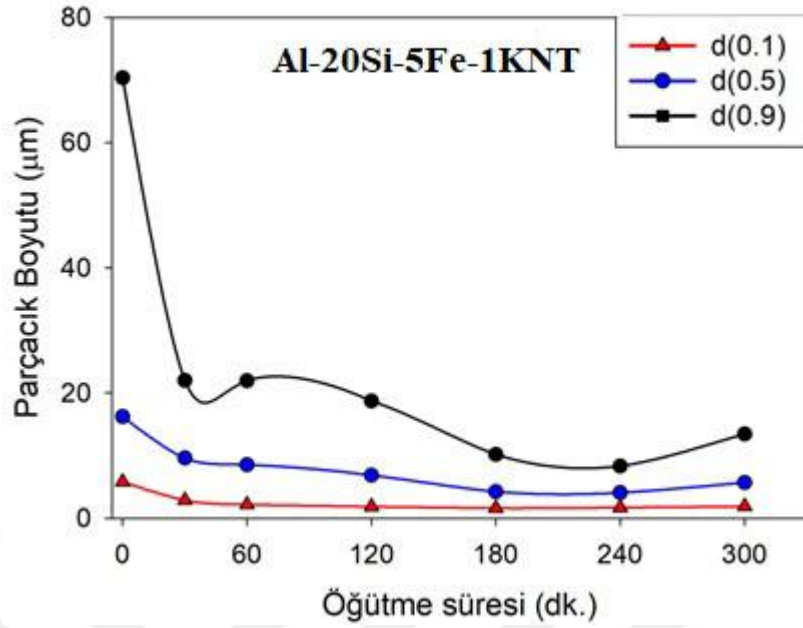
arasında değiştiği görülmektedir. 30 dk.'lık öğütme sonunda tozların ortalama tane boyutlarında ciddi bir azalma saptandı. SEM analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde, 30 dk. sonunda görülen bu azalma iri kırılğan Si tanelerinin parçalanmasıyla açıklanabilir. Öte yandan, SEM analizlerinde bahsedildiği üzere, 30 dk.'lık öğütme sonunda Al ve Fe tozlarının topaklanmasıyla oluşan iri tanelerin, bu aşamada ortalama tane boyutunu artırmadığı görülmektedir. Bu durum, parçalanan Si tanelerin yoğunluğunun topaklanan tanelere göre daha fazla olmasıyla açıklanabilir. 30 dk.'dan sonra Si tanelerinin boyutlarında ciddi bir değişiklik görülmediğinden, topaklanan tanelerin ağırlığı sonraki öğütme sürelerinde daha baskın olmuştur. Bu nedenle, 60 ve 120 dk.'larda ortalama tane boyutunun bir miktar arttığı saptandır. Elde edilen bu sonuçlar SEM ve EDX-renkli haritalama analizleri ile uyumludur. Şekil 4.22'de, malzemelere ait  $d(0.5)$  değerlerinin birlikte grafikleri verilmektedir. 120 dk.'ya kadar malzemeler arasında belirgin bir farklılık görülmedi. Ancak, 120 dk.'dan sonra KNT katkılı malzemelerdeki tane boyutundaki azalmanın daha belirgin olduğu tespit edildi. KNT malzemesinin, sünek malzemelerde görülen topaklanma davranışını azaltıcı yönde etkilediğini göstermektedir. Kwon ve ark. (2011), Al-KNT kompozit malzemesinin artan KNT miktarıyla birlikte daha ince parçacık boyutu dağılımı sergilediğini gösterdiler. Bunun ise bilyeli öğütme esnasında KNT'nin kayganlaştırıcı etkisinden dolayı enerji transferinin daha etkin olmasından kaynaklandığını rapor ettiler.



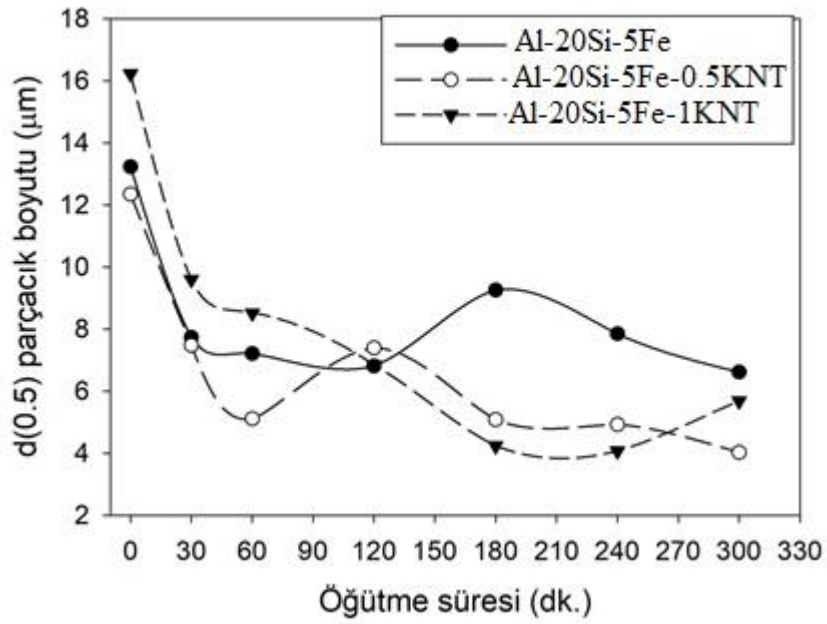
Şekil 4.19 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-05Si-5Fe tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri.



Şekil 4.20 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri.



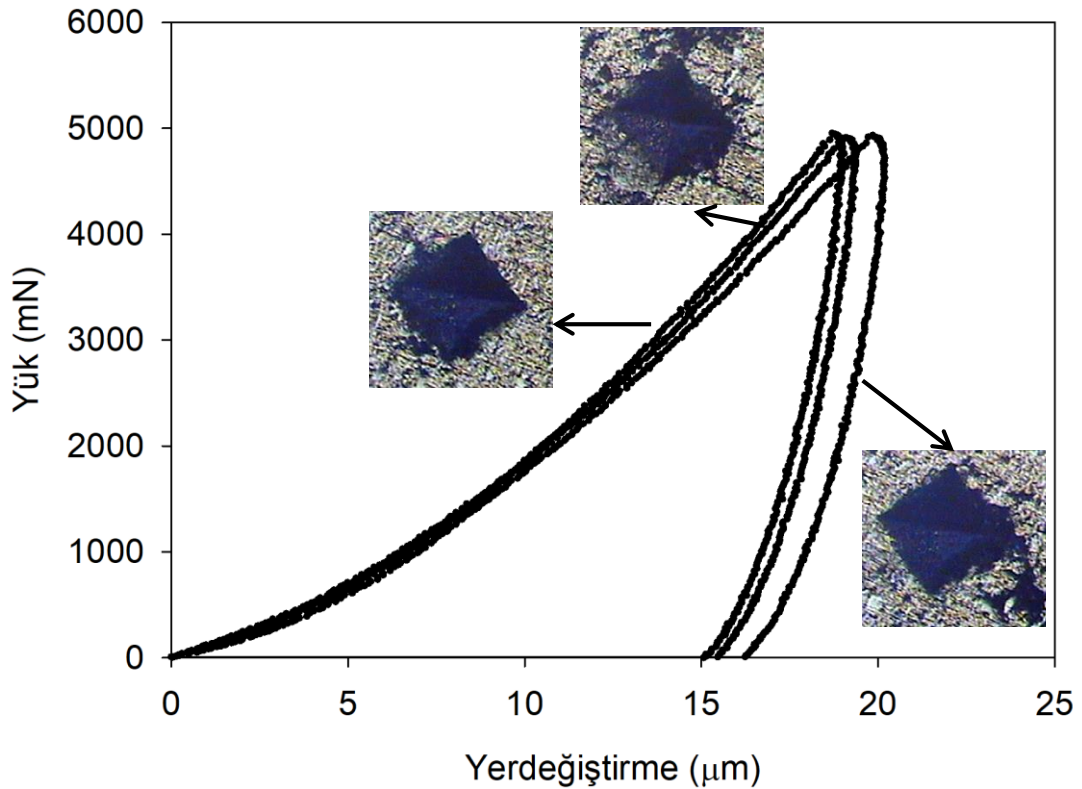
Şekil 4.21 Farklı öğütme sürelerinde üretilen Al-20Si-5Fe-1KNT tozlarının D(0.1), D(0.5) ve D(0.9) değerleri.



Şekil 4.22 Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelerin d(0.5) değerleri.

#### 4.4. Mekanik Analizler

Soğuk presleme ve sonrasında yapılan ısıl işlem ile külçe formuna getirilen kompozit malzemelerin mekanik karakterizasyonu derinlik duyarlı çentik metoduyla gerçekleştirildi. Testlerden elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri, Oliver-Pharr yaklaşımı ile analiz edilerek, malzemelere ait sertlik (H) ve indirgenmiş elastik modülü (Er) değerleri hesaplandı. Şekil 4.23'te Al-20Si-5Fe-0.5KNT malzemesinin mekanik analizlerinden elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri ve iz fotoğraflarının bir örneği verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, malzeme elasto-plastik bir deformasyon davranış sergilemektedir. Literatürde benzer davranış eriyik döndürme ile üretilen Al-12Si ve yüksek enerjili bilyeli öğütme ile üretilen Al-20Si-5Fe alaşımlarında gözlenmiştir (Uzun ve ark., 2011; Ergen ve ark., 2018).

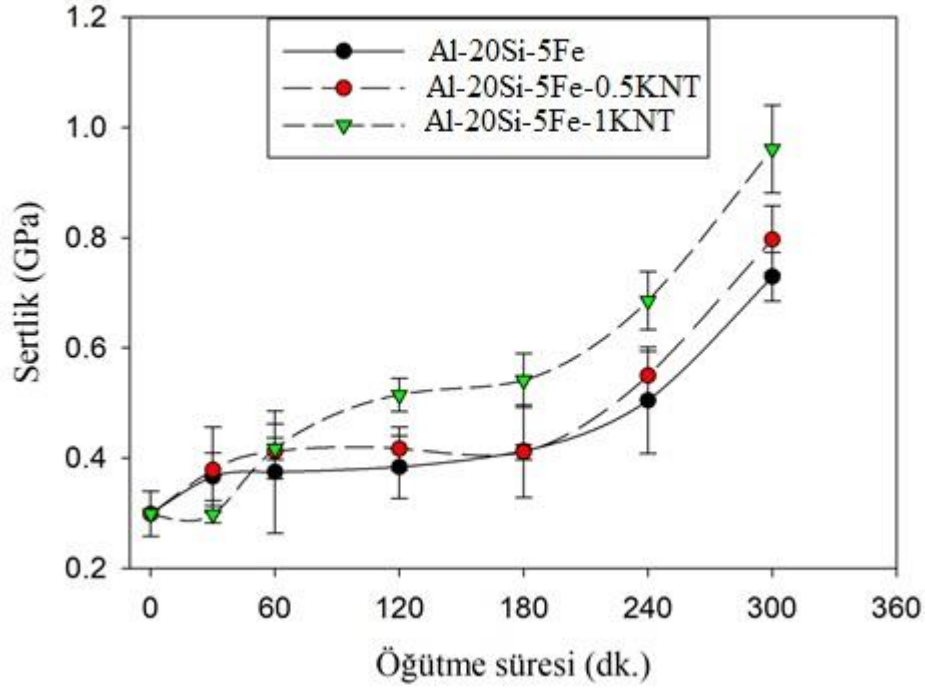


Şekil 4.23 180 dk. öğütme süresinde üretilen Al-20Si-5Fe-0.5KNT kompozit malzemesine ait yük-yerdeğiştirme eğrileri ve her bir eğriye ait çentik izlerinin optik fotoğrafları.

Şekil 4.24'te farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelere ait sertlik (H) grafikleri birlikte verilmektedir. Tüm malzemeler için, sertlik değerlerinin 120 dk.'lık öğütmeden sonra belirgin biçimde arttığı görüldü. Literatürden bilindiği üzere öğütme süresi ile birlikte sertlik değerlerindeki artış beklenen bir sonuçtur. Bilyeli öğütme ile

üretileen Fe-45Al malzemesinde, sertlik değęerlerinin artan öğütme süresi ile düzgün bir biçimde artış gösterdiği ve başlangıç tozlarına kıyasla yaklaşık 3 kat arttığı rapor edildi (Varin ve ark., 1999). Bu durum, tane incelmesiyle açıklandı. Aynı çalışmada, aşırı ince tanelerin olduğu bölgelerin, soğuk kaynak yapılan bölgelere kıyasla daha yumuşak olduğu da saptanmıştır. Chen ve ark. (2018), Al-40Si kompozit malzemesinde, sertlik değęerlerinin 2 ile 50 saat'lik öğütmeler arasında 73.2Hv'den 423.7 Hv'ye arttığını rapor ettiler. Bu davranışı, kristal boyutundaki azalma ve Fe, Cr safsızlıklarının artmasıyla açıkladılar. Bu çalışmada, literatürle uyumlu olarak sertlik değęerlerinde 120 dk.'dan sonra artış görölse de, öğütmenin ilk aşamalarında sertlik değęerlerinin çok fazla değışmediği görüldü. Dahası, 60, 120 ve 30 dk.'lık öğütmelerde sırasıyla Al-20Si-5Fe, Al-20Si-5Fe-0.5KNT ve Al-20Si-5Fe-1KNT malzemelerinin sertlik değęerlerinde bir miktar azalma tespit edildi. SEM görüntüleri dikkate alındığında bu durum, 120 dk.'ya kadar daha çok topaklanma mekanizmasının baskın olması ve dolayısıyla tane boyutundaki artışlarla açıklanabilir. 120 dk.'ya kadar yapılan öğütmede görülen bu davranış indirgenmiş elastik modülü (Er) grafiğinde daha belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.25). Sertlik değęerleriyle uyumlu olarak 120 dk.'dan sonra düzgün bir artış görülmektedir.

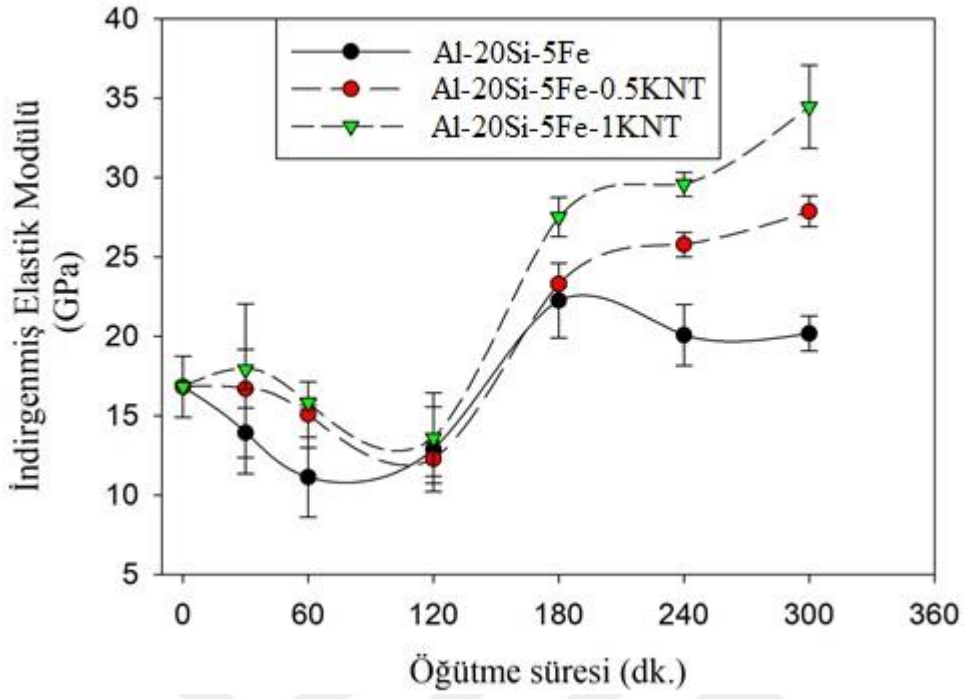
H ve Er değęerleri birlikte değęlendirildiğinde, KNT ilavesinin Al-20Si-5Fe malzemesinin mekanik özelliklerini önemli ölçüde artırdığı görüldü. 120 dk.'dan sonra, H ve Er değęerlerindeki artış daha belirgindir. Bu durum, yukarda yapılan açıklamaya ek olarak, KNT tanelerinin 120 dk.'dan sonra daha homojen dağılmasıyla açıklanabilir. %1 KNT ilavesinin etkisinin %0.5'e daha etkin olduğu saptandı. Literatürde, KNT katkısı arttıkça Al-matris kompozitinin sertliğinde gözlenen benzer artış rapor edilmektedir (Kwon ve ark., 2011). Bu artış, bilyeli öğütmenin sebep olduğu işlem sertleşmesine ve KNT'nin homojen dağılmasına dayandırılmaktadır. Öte yandan, yapılan çalışmalar, KNT miktarının belli bir oranın üzerine çıktığında Al'nin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymaktadır. Esawi ve ark. (2010) ağ.%5 KNT ilavesinin, Al'nin mekanik özelliklerini olumsuz etkilediğini gösterdiler. Belli bir oranın üstünde, KNT'nin topaklanma eğilimi sergilediği ve bu yüzden homojen olarak dağılmadığını gösterdiler.



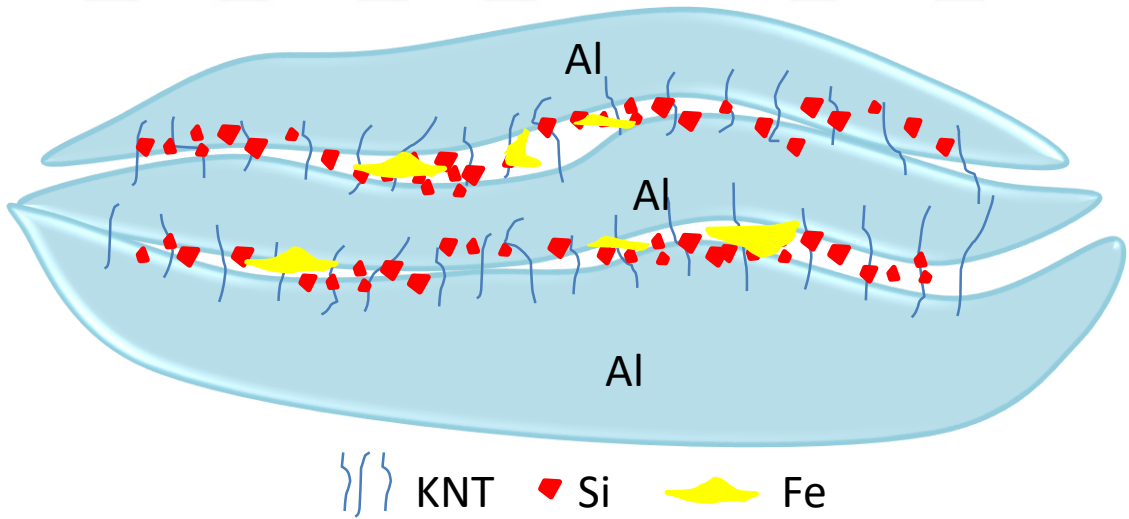
Şekil 4.24 Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelere ait sertlik grafikleri.

KNT'nin Al matrisi içerisinde homojen dağılmasının, kompozitin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği rapor edilmektedir (Radhamani ve ark., 2018). KNT'nin güçlendirme mekanizması için öne sürülen yaklaşımlar: yük transferi, Orowan mekanizması, ısıl uyumsuzluk ve makaslama gecikmesi modelidir. Öte yandan, KNT'nin kompozit malzemeleri güçlendirme mekanizması hala tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Bu bakımdan, önerilen modellere ek olarak, KNT'nin güçlendirme mekanizmasını Şekil 4.26'da verilen şematik bir model ile açıklayabiliriz. KNT malzemesi, Al'ye göre oldukça sert bir malzemedir. Bu nedenle, Al matrisi içerisine kolaylıkla gömülebilir. Bilyeli öğütmenin ilk aşamalarında, yuvarlak Al tozlarının yassı forma dönüşerek bir biri üzerine kaynak yaptığı SEM analizlerinde tespit edilmişti. Bu aşamada, Al tabakalarını bir arada tutan iki kuvvetten bahsedebiliriz. Bu kuvvetlerden birincisi, iki yüzey arasındaki atomlar arasında meydana gelen metalik bağ kuvvetidir. Diğeri ise her iki yüzeye de tutunan, KNT fiber ağlarının sağladığı birleştirme kuvvetidir. Söz konusu fiberler, mikroyapı içerisinde ilave kusur bölgeleri oluşturur ve bu bölgelerin plastik deformasyona karşı direnci artırır. Ayrıca söz konusu bölgeler, mikroyapı içerisinde yayılan ikincil Si ve Fe fazlarının, Al yüzeyleri üzerinde hareketini de zorlaştıracığından mukavemeti olumlu yönde artıracaktır.





Şekil 4.25 Farklı öğütme sürelerinde üretilen kompozit malzemelere ait indirgenmiş elastik modülü grafikleri.



Şekil 4.26 KNT fiberlerinin Al-Si-Fe kompozit malzemesini güçlendirme mekanizmasının şematik gösterimi.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ağırlık %0.5 ve 1 KNT katkılı Al-20Si-5Fe kompozit malzemesi farklı öğütme sürelerinde bilyeli öğütme tekniğiyle üretildi. KNT katkısının ve öğütme süresinin, kompozit malzemenin, kristal yapısı, parçacık morfolojisi, tane boyutu dağılımı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelendi ve yapılan analizler neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı.

- X-ışınları kırınımı analizlerinden, öğütme süresi artmasıyla birlikte, Al ve Si fazlarına ait 2θ değerleri değişmezken FWHM değerlerinin arttığı görüldü. FWHM değerlerindeki bu artış, kristal boyutundaki azalma ve bilyeler arası çarpışmalar sonucu Al metalinin kristal örgüsündeki gerinimlerin artmasıyla açıklandı.

- Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, öğütme süresi arttıkça başlangıçta tane boyutunun arttığını daha sonra azalarak daha homojen hale geldiğini gösterdi. Tane boyutundaki artma sünek Al ve Fe metallerinin soğuk kaynak yaparak topaklanmasıyla, azalma ise sünek malzemelerdeki dislokasyon yoğunluğunun artması ve buna bağlı olarak daha kırılabilir hale gelmesiyle açıklandı.

- Toz taneleri üzerinden alınan EDX-renkli haritalama görüntüleri, Si tanelerinin yumuşak Al taneleri üzerine gömüldüğünü gösterdi.

- Tozların kesit yapılarının EDX-renkli haritalama görüntülerinden, ilk 30. dk.'lık öğütmede Si tozlarının ufalandığı ve mikroyapı içerisinde homojen biçimde dağıldığı tespit edildi. Sonraki öğütme sürelerinde, Si'nin tane boyutu değişmezken, mikroyapı içerisindeki dağılımının daha homojen hale geldiği görüldü. Fe'nin incelme aşamasının ise 240 dk.'dan sonra başladığı tespit edildi. Ayrıca KNT katkılı malzemelerde, topaklanma eğiliminin daha az olduğu görüldü.

- Parçacık boyutu dağılımı eğrilerinden, başlangıçta üç modlu dağılıma sahip tozların, öğütme süresinin artmasıyla birlikte bir modlu dağılıma dönüştüğü tespit edildi. Bu durum, öğütme süresinin parçacık boyutu dağılımını daha homojen hale getirmesiyle açıklandı. KNT katkılı malzemelerde, tane boyutundaki azalmanın daha belirgin olduğu saptandı.

- Mekanik analizler, malzemelerin H ve Er değerlerinin, 120 dk.'lık öğütme süresinden sonra arttığını gösterdi. Bu durum, SEM ve parçacık boyutu analizleri ile uyumlu olarak, tane boyutundaki azalma ile açıklandı. KNT katkılı malzemelerin H ve Er değerlerinin, katkısız malzemeye kıyasla daha yüksek olduğu tespit edildi.. Mekanik özelliklerde

görülen bu iyileşme için, literatürde önerilen modellere ek olarak yeni bir model önerildi. Bu modele göre, KNT fiberlerinin, Al yüzeylerine gömülerek, tabakalar arasındaki yapışma kuvvetini artırarak malzemenin elastik ve plastik deformasyona karşı daha dirençli hale getirebileceği öne sürüldü.



## 6. KAYNAKLAR

- Agarwal A, Bakshi S, Lahiri D. (2010). Carbon nanotubes. Boca Raton: CRC Press;
- Agarwal A, Bakshi SR, Lahiri D. (2011). Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites. Boca Raton: CRC Press;
- Al Jabbari YS. (2011). Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont* 2014;6:138–45.
- Alloy steel – properties and use. Intech;
- Amanullah M, Ramasamy J. (2014). Nanotechnology can overcome the critical issues of extremely challenging drilling and production environments. In: Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference. Abu Dhabi, UAE: Society of Petroleum Engineers;
- Bai JB, Allaoui A. (2003). Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation. *Compos A* 2003;34:689–94.
- Bakker, H., Zhou, G. F., and Yang, T., (1995). Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Prog. Mat. Sci.*, 39:159
- Bakshi SR, Agarwal A. (2011). An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon* 2011;49:533–44.
- Bakshi SR, Batista RG, Agarwal A. (2009). Quantification of carbon nanotube distribution and property correlation in nanocomposites. *Compos A* 2009;40:1311–8.
- Bakshi SR, Lahiri D, Agarwal A. (2010). Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review. *Int Mater Rev* 2010;55:41–64.
- Barkas WW. (1953). Mechanical properties of wood and paper;
- Benjamin, J. S., and Bomford, (1977). Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. *M. J., Metall. Trans. A*, 8:1301
- Benjamin, J. S., and Schelleng, R. D., (1981). Dispersion strengthened aluminum-4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying. *Metall. Trans. A*, 12:1827
- Benjamin, J. S., and Volin, T. E., (1974). The mechanism of mechanical alloying. *Metall. Trans.*, 5:1929
- Benjamin, J. S., (1970). Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metall. Trans.*, 1:2943
- Benjamin, J. S., (1992). Fundamentals of mechanical alloying. *Sci. Forum*, 88–90:1
- Benjamin, J. S., (1976). Mechanical Alloying. *Scientific American*, 234:48
- Benn, R. C., Benjamin, J. S., and Austin, C. M., (1984). *High Temperature Alloys: Theory and Design*, Warrendale, PA, TMS-AIME
- Campbell, S. J., and Kaczmarek, W. A., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism*, (G. J. Long and F. Grandjean, eds.) Plenum Press, New York, 2:273
- Chen B, Li S, Imai H, Jia L, Umeda J, Takahashi M, et al. (2015). Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests. *Compos Sci Technol* 2015;113:1–8.

- Chen B, Shen J, Ye X, Jia L, Li S, Umeda J, et al. Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites. *Acta Mater* 2017;140:317–25.
- Chen XH, Chen CS, Xiao HN, Cheng FQ, Zhang G, Yi GJ. 2005 Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surf Coat Technol*;191:351–6.
- Chen, Y., Hu, Z., Xu, Y., Wang, J., Schützendübe, P., Huang, Y., Liu, Y. and Wang, Z., 2018. Microstructure evolution and interface structure of Al-40 wt% Si composites produced by high-energy ball milling. *Journal of Materials Science and Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.005>.
- Choi HJ, Bae DH. Strengthening and toughening of aluminum by single-walled carbon nanotubes. *Mater Sci Eng, A* 2011;528:2412–7.
- Curtin WA, Sheldon BW. CNT-reinforced ceramics and metals. *Mater Today* 2004;7:44–9.
- Curtin WA. 1991, Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites. *J Am Ceram Soc*;74:2837–45.
- Eckert, J., Holzer, J. C., Krill, C. E. III, and Johnson, W. L., Investigation of Nanometer-Sized FCC Metals Prepared by Ball Milling. *Mater. Sci. Forum*, 88–90:505 (1992)
- Eckert, J., Schultz, L., and Urban, K., Formation of quasicrystals by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 55:117 (1989)
- El-Eskandarany M.S., 2001, *Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials*
- Ergen, S., Yılmaz, F., Gul, S., Kölemen, U. Kilicaslan, M.F. and Uzun O., Structural and mechanical properties of hypereutectic AlSiFe powders and a new method for determination of sintering temperature. *Advanced Powder Technology* 29(3), 563–572.
- Esawi A, Morsi K. 2007, Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Compos A Appl Sci Manuf*;38:646–50.
- Esawi A., Morsi K, Sayed A, Taher M, Lanka S. 2010, Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Compos Sci Technol*;70:2237–41.
- Esawi AMK, Morsi K, Sayed A, Taher M, Lanka S. 2011, The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Compos A*;42:234–43.
- Esawi, A.M.K., Morsi, K., Sayed, A., Taher, M. and Lanka, S., 2010. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. *Composites Science and Technology* 70, 2237–2241.
- Fahrner WR. *Handbook of diamond technology*. Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications; 2000.
- Fratesi R, Roventi G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surf Coat Technol* 1996;82:158–64.
- Gambogi J, Gerdemann SJ. 1999, Titanium metal: extraction to application. *Review of extraction, processing, properties & applications of reactive metals*. John Wiley & Sons, Inc.; p. 175–210.

- Ganjeh, E., Khorsand, H. and Shahsavari, Sh., 2015. Study of mechanical milling mechanisms in Al-Si eutectic system. *Materials Letters* 143, 144-147.
- George R, Kashyap KT, Rahul R, Yamdagni S. 2005, Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. *Scr Mater*;53:1159–63.
- Gessinger, G. H., Mechanical alloying of IN-738. *Metall. Trans. A*, 7:1203 (1976)
- Ghali E, Dietzel W, Kainer K-U. 2004 General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *J Mater Eng Perform*;13:7–23.
- Ghosh S, Nowak Z, Lee K. Quantitative characterization and modeling of composite microstructures by Voronoi cells. *Acta Mater* 1997;45:2215–34.
- Gilman, G., and Nix, W. D., The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying: Powder processing and resultant powder structures. *Metall. Trans. A*, 12:813 (1981)
- Gilman, P. S., and Benjamin, J. S., *Ann. Mechanical Alloying. Rev. Mater. Sci.*, 13:279 (1983)
- Harris PJF. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. Cambridge: Cambridge University Press; 1999.
- Hashimoto, H., and Watanabe, R., Morphological Evolution and Amorphization of Ti/Cu and Ti/Al Powder Mixtures during Vibratory Ball Milling. *Mater. Sci. Forum*, 88–90:89 (1992)
- Hausild, P., Karlik, M., Cech, J., Prusa, F., Nova, K., Novak, P., Minarik, P. and Kopecek, J., 2018. Preparation of Fe–Al–Si Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Acta Physica Polonica A* 134 (3), 724-728.
- He C, Zhao N, Shi C, Du X, Li J, Li H, et al. 2007, An approach to obtaining homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing reinforced Al-matrix composites. *Adv Mater*;19:1128–32.
- Jones DA. 1996, Principles and prevention of corrosion. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ:Prentice Hal.
- Kamrani, S., Penther, D., Ghasemi, A., Riedel, R. and Fleck, C., 2018, Microstructural characterization of Mg-SiC nanocomposite synthesized by high energy ball milling. *Advanced Powder Technology* 29, 1742-1748.
- Kang, S. K., and Benn, R. C., Characterization of INCONEL alloy MA 6000 powder. *Metall. Trans. A*, 18:747 (1987)
- Kang, W.K., Yilmaz, F., Kim, H.S., Koo, J.M. and Hong, S.J., 2012. Fabrication of Al–20 wt%Si powder using scrap Si by ultra high-energy milling process. *Journal of Alloys and Compounds* 536S, S45-S49.
- Kim K.T, Eckert J, Menzel S.B, Gemming T. and Hong S.H., 2008 Grain refinement assisted strengthening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites. *Appl Phys Lett*;92:121901.
- Kimura, H., Kimura, M., and Ban, T., *Proceeding of the 2nd International Conference on Rapidly Solidified Materials*, San Diego, CA, published by ASM International, p. 172 (Mar. 7–8, 1988)
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., and Scarbrough, J. O., Preparation of “amorphous” Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 43:1017 (1983)

- Kuyama, J., Ishihara, K. N., and Shingu, P. H., Nano-Meter Ordered Grain Structure Formation by Mechanical Alloying. *Mater. Sci. Forum*, 88–90:521 (1992)
- Kwon, H., Christopher, R., Bradbury, R. and Leparoux, M., 2011. Fabrication of functionally Graded Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composite. *Advanced Engineering Materials* 13 (4), 325-329.
- Landis CM, McMeeking RM. 1999; A shear-lag model for a broken fiber embedded in a composite with a ductile matrix. *Compos Sci Technol* 59:447–57.
- Landry K, Rado C, Voitovich R, Eustathopoulos N. Mechanisms of reactive wetting. The question of triple line configuration. *Acta Mater* 1997;45:3079–85.
- Lau KT, Lu M, Hui D. Coiled carbon nanotubes: synthesis and their potential applications in advanced composite structures. *Compos B Eng* 2006;37:437–48.
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321:385–8.
- Li J, Liu B, Fang Q, Huang Z, Liu Y. Atomic-scale strengthening mechanism of dislocation-obstacle interaction in silicon carbide particle-reinforced copper matrix nanocomposites. *Ceram Int* 2017;43:3839–46.
- Li Q, Rottmair CA, Singer RF. 2010, CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting. *Compos Sci Technol*;70:2242–7.
- Liao J, Tan M-J. A simple approach to prepare Al/CNT composite: Spread Dispersion (SD) method. *Mater Lett* 2011;65:2742–4.
- Liu Y, Xie B, Zhang Z, Zheng Q, Xu Z. Mechanical properties of graphene papers. *J Mech Phys Solids* 2012;60:591–605.
- Ma P, Jia Y, Konda Gokuldoss P, Yu Z, Yang S, Zhao J, et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as reinforcement on the tensile behavior of Al-12Si composites. *Metals* 2017;7:359.
- Matteazzi, P., and Le Caër, G., Reduction of haematite with carbon by room temperature ball milling. *Mater. Sci. Eng. A*, 149:135 (1991)
- McClatchie DW, Reynolds HA, Walsh TJ, Lundberg C. Applications engineering for composite coiled tubing. In: SPE/ICoTA coiled tubing roundtable. Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers; 1999.
- Mirza FA, Chen DL. A unified model for the prediction of yield strength in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Materials* 2015;8:5138–53.
- Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park S-J, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *J Ind Eng Chem* 2015;21:11–25.
- Mokdad F, Chen DL, Liu ZY, Xiao BL, Ni DR, Ma ZY. Deformation and strengthening mechanisms of a carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Carbon* 2016;104:64–77.
- Morris, M. A., and Morris, D. G., Mechanical Alloying of Aluminium and Iron Powders to Produce Nanocrystalline Al<sub>3</sub>Fe. *Mater. Sci. Forum*, 88–90:529 (1992)
- Morsi, K. and Esawi, A., 2007. Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)–CNT composite powders. *J. Mater. Sci.* 42, 4954-4959.

- Nardone VC, Prewo KM. On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites. *Scr Metall* 1986;20:43–8.
- Niu L, Coleman JN, Zhang H, Shin H, Chhowalla M, Zheng Z. Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation. *Small* 2016;12:272–93.
- Ozgen B. Physical properties of Kevlar and Nomex plied and covered yarns. *Text Res J* 2013;83:752–60.
- Park JG, Keum DH, Lee YH. Strengthening mechanisms in carbon nanotube-reinforced aluminum composites. *Carbon* 2015;95:690–8.
- Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceram Int* 2000;26:677–83.
- Phuong DD, Trinh PV, An NV, Luan NV, Minh PN, Khisamov RK, et al. 2014, Effects of carbon nanotube content and annealing temperature on the hardness of CNT reinforced aluminum nanocomposites processed by the high pressure torsion technique. *J Alloy Compd*;613:68–73.
- Pierson HO. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, Pirard SL, Douven S, Pirard J-P. Large-scale industrial manufacturing of carbon nanotubes in a continuous inclined mobile-bed rotating reactor via the catalytic chemical vapor deposition process. *Front Chem Sci Eng* 2017;11:280–9.
- Poorgholami-Bejarpasi N, Sohrabi B. (2015). Role of surfactant structure in aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Fluid Phase Equilib* 2015;394:19–28.
- Powell RW, Ho CY, Liley PE. (1966). Thermal conductivity of selected materials. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards; for sale by the Superintendent of Documents, U.S. Govt. Print. Off.
- Processing Handbook, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., (1985)
- Prusa, F., Blahova, M., Vojtech, D., Kucera, V., Bernatikova, A., Kubatik, T.F. and Michalцова, A., (2016). High-Strength Ultra-Fine-Grained Hypereutectic Al-Si-Fe-X (X = Cr,Mn) Alloys Prepared by Short-Term Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Materials* 9, 973-987.
- Prusty RK, Rathore DK, Ray BC. CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments. *Adv Colloid Interface Sci* 2016.
- Rairden, J. R., and Habesch, E. M., (1981). Low-pressure-plasma-deposited coatings formed from mechanically alloyed powders. *Thin Solid Films*, 83:353
- Schaffer, G. B., and McCormick, P. G., (1990). Displacement reactions during mechanical alloying. *Metall. Trans. A*, 21:2789
- Seidel GD, Lagoudas DC. (2006). Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites. *Mech Mater* 2006;38:884–907.
- Sharma S, Kothiyal NC. (2015). Synergistic effect of zero-dimensional spherical carbon nanoparticles and one-dimensional carbon nanotubes on properties of cement-based ceramic matrix: microstructural perspectives and crystallization investigations. *Compos Interfaces* 2015;22:899–921.



- Sheibani S, Ataie A, Heshmati-Manesh S. (2008). Role of process control agent on synthesis and consolidation behavior of nano-crystalline copper produced by mechanochemical route.
- Shokrieh MM, Rafiee R. (2010). Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites. *Compos Struct* 2010;92:2415–20.
- Su F, Liu C, Guo J, Huang P. (2013). Characterizations of nanocrystalline Co and Co/MWCNT coatings produced by different electrodeposition techniques. *Surf Coat Technol*;217:94–104.
- Subramaniam C, Yamada T, Kobashi K, Sekiguchi A, Futaba DN, Yumura M, et al. (2013), One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube copper composite. *Nat Commun*;4:2202.
- Subramanian, P. R., Miracle, D. B., and Mazdiyasn, S., (1991). Phase relationships in the Al-Ta system. *Metall. Trans. A*, 21:539
- Suryanarayana C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci*;46:1–184.
- Taggart, A. F., *Handbook of Mineral Dressing: Ores and Industrial Minerals*, John Wiley & Sons Inc., New York (1927)
- Thostenson ET, Chou T-W. (2002). Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. *J Phys D Appl Phys* 2002;35:L77–80.
- Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol* 2001;61:1899–912.
- Troiani HE, Miki-Yoshida M, Camacho-Bragado GA, Marques MAL, Rubio A, Ascencio JA, et al. (2003). Direct observation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes and their junctions at the atomic level. *Nano Lett* 2003;3:751–5.
- Uzun, O., Yılmaz, F., Kölemen, U. and Basman, N., (2011). Sb effect on micro structural and mechanical properties of rapidly solidified Al–12Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (1), 21-26.
- Varin, R.A., Bystrzycki, J. and Calka, A., (1999). Characterization of nanocrystalline Fe±45 at% Al intermetallic powders obtained by controlled ball milling and the influence of annealing. *Intermetallics*, 7, 917-930.
- Wan H, Delale F, Shen L. (2005). Effect of CNT length and CNT-matrix interphase in carbon nanotube (CNT) reinforced composites. *Mech Res Commun* 2005;32:481–9.
- Wang F-C, Zhang Z-H, Sun Y-J, Liu Y, Hu Z-Y, Wang H, et al. (2015). Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites. *Carbon* 2015;95:396–407.
- Wang H, Zhang Z-H, Hu Z-Y, Wang F-C, Li S-L, Korznikov E, et al. (2016). Synergistic strengthening effect of nanocrystalline copper reinforced with carbon nanotubes. *Sci Rep*;6:26258.
- White, R. L., (1979). *The Use of Mechanical Alloying in the Manufacture of Multifilamentary Superconductor Wire*, Ph.D. Thesis, Stanford University

- Wright, I. G., and Wilcox, B. A. (1974). Observations On Strengthening and Oxidation Behavior of a Dispersion Hardened Fe-Cr-Base Alloy Prepared by Mechanical Alloying. *Metall. Trans.* 5: 957-960
- Yang X, Zou T, Shi C, Liu E, He C, Zhao N. (2016). Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. *Mater Sci Eng, A*;660:11–8.
- Yavari, A. R., and Desré, P. J., (1992). Thermodynamics and kinetics of amorphization during mechanical alloying. *Mater. Sci. Forum*, 88–90:43
- Yeung KKH, Rao KP. (2012). Mechanical properties of Kevlar-49 fibre reinforced thermoplastic composites. *Polym Polym Compos* 2012;20:411.
- Yu bai TK. 2010. High temperature performance of polymer composites. Wiley-VCH.
- Yu M.F, Files BS, Arepalli S, Ruoff RS. (1992). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys Rev Lett* 2000;84:5552–5.
- Zbiral, J., Jangg, and Korb, G., *Sci. Forum*, 88–90:19
- Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, Xie H, Qian W, Wei F.( 2013). Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. *ACS Nano* 2013;7:6156–61.
- Zhao X, Lu C, Tieu AK, Pei L, Zhang L, Cheng K, et al. (2016). Strengthening mechanisms and dislocation processes in textured nanotwinned copper. *Mater Sci Eng, A* 2016;676:474–86.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Serkan BOZUKLUOĞLU  
Doğum Tarihi ve Yer : 25.10.1989 / SAMSUN  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : (541) 354 28 27  
E -mail : serkan-tuncay@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Tokat Anadolu Lisesi	2007
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniv. Fizik Bölümü	2015