

## Al/KNT Nanokompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması

Hasan SAFA<sup>1\*</sup>, Seval Hale GÜLER<sup>1</sup>, Mustafa AKSOY<sup>2</sup> Sema ŞEKER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

<sup>2</sup> Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>1</sup> hasansafa77@gmail.com <sup>2</sup>shguler@mersin.edu.tr <sup>3</sup>maksoy@firat.edu.tr <sup>4</sup>hasansafa88@gmail.com

(Geliş/Received: 07/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

**Öz:** Bu çalışmada karbon nanotüp takviyeli alüminyum (Al) matrisli kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Mühendislik uygulamalarında kullanılan malzeme grupları içerisinde kompozitler öne çıkan mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı vazgeçilmez bir yere sahiptirler. Örnek olarak karbon nanotüp (KNT) takviyeli kompozitler verilebilir. Polimer, seramik ve metal matrisli takviyelendirme için KNT'ler üzerinde birçok çalışma yapılmasına rağmen yüksek mukavemet ve rijitlikle birlikte hafif tasarım gerektiren otomotiv ve havacılık uygulamalarında KNT takviyeli kompozitlerin üretim ve işletme giderlerinin birim maliyeti düşürülmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada toz metalurjisi yöntemiyle alüminyum (Al) talaş içerisinde günümüz teknolojisinin en önemli malzemelerinden biri olan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇD-KNT) katılmasıyla istenilen bileşimde karışım olarak elde edilmiştir. Bu işlemlerin sonunda elde edilen kompozit tozları 14 mm'lik kalıp kullanılarak 600 MPa basınçta preslenmiştir. Elde edilen kompaktlanmış numuneler 600 °C'de (Fırın 10 °C/dak hızla ısıtılmıştır) 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme işlemi Ar + % 4 H<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon nanotüpler XRD difraksiyonu ve HR-TEM incelemeleri ile karakterize edilmişlerdir. Numunelerden Vickers sertlik alınmış ve ağı. % 0.50 KNT takviyeli numunede en iyi sertlik değeri elde edilmiştir. Numunelere öz iletkenlik testi yapılmış ve öz iletkenliği en iyi ağı. % 0.75 KNT takviyeli numunede sağlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Alüminyum, karbon nanotüp, kompozit malzemeler

## Investigation of the Production and Properties of Al/CNT Nanocomposites by Powder Metallurgy Method

**Abstract:** In this study, carbon nanotube reinforced aluminum (Al) matrix composite was produced. Composites have an indispensable place among the material groups used in engineering applications due to their outstanding mechanical and physical properties. Examples are carbon nanotube (CNT) reinforced composites. Although many studies have been carried out on CNTs to reinforce polymer, ceramic and metal matrix, the unit cost of manufacturing and operating costs of CNT reinforced composites is tried to be reduced in automotive and aviation applications that require a light design with high strength and rigidity. In this study, it was obtained as a mixture in the desired composition by adding a multi-walled carbon nanotube (MW-CNT), which is one of the most important materials of today's technology, into the aluminum (Al) sawdust by powder metallurgy method. The composite powders obtained at the end of these processes were pressed at 600 MPa pressure using a 14 mm mold. The compacted samples obtained were subjected to sintering at 600°C (Oven heated at 10 °C / min) for 2 hours. Sintering was carried out in an atmosphere of Ar + 4% H<sub>2</sub>. The carbon nanotubes obtained were characterized by XRD diffraction and HR-TEM examinations. Vickers hardness was taken from the samples. The best hardness value was obtained in 0.50 % weight CNT reinforced sample. Conductivity testing of the samples has been performed and the network with the best conductivity. Provided in 0.75% CNT reinforced sample.

**Keywords:** Aluminum, carbon nanotube, composite materials

### 1. Giriş

Günümüzde mühendislik uygulamalarında yeni malzemelere olan ihtiyaç, malzeme bilimi, enerji, iletişim, ulaşım, savunma ve uzay teknolojileri gibi birçok ana sanayi kollarında yeni atılımlar yapılması ihtiyacını doğurmuştur. Bu durum üstün özelliklere sahip kompozit malzemelerin üretilmesinin de temel nedenini oluşturmaktadır. Kompozit malzemeler geniş uygulama alanlarında kullanılmasından dolayı son zamanlarda kompozit üretimi büyük önem kazanmıştır.

Kompozit malzeme, birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle elde edilen yeni bir malzeme grubudur. Bileşimindeki malzemelerin tek başına gösteremeyeceği çoğu özelliği gösterebilen ve uygulama için daha uygun olan malzemelerdir. Genel olarak kompozitler, yüksek dayanım ve rijitlik gösteren bir

\* Sorumlu yazar: hasansafa77@gmail.com. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup>0000-0001-7889-5439, <sup>2</sup>0000-0001-5888-9437 <sup>3</sup>0000-0002-2971-1637

malzemenin başka bir ana malzeme tarafından çevrelenmesi sonucu elde edilen malzemeler olarak da tanımlanabilir [1].

Alüminyum alaşımları, düşük yoğunluk ve yüksek mekanik özelliklerinden dolayı otomotiv, havacılık ve savunma sanayi gibi birçok önemli üretim alanında kullanımları hızla artmaktadır. Duralümin olarak da bilinen 2024 Al-alaşımı, alüminyum alaşımları arasında en sert, elastisite modülü ve mukavemet değerleri en yüksek olanlarından biridir [2]. Spesifik mukavemet (akma gerilmesi/ yoğunluk) ve spesifik elastisite modülünün (elastisite modülü/yoğunluk) önemli olduğu yerlerde, otomotiv sanayinde, vagon yapımında, mühimmat sanayinde, uçak gövde ve kanatlarında, ortopedik taban, perçin ve çekici tekerlekleri yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyum ve alaşımlarının çok yaygın olarak kullanılmasının sonucunda, kompozit malzemelerin bir türü olan metal matrisli (esaslı) kompozitlerin üretiminde alüminyum en yaygın kullanılan metallere biri haline gelmiştir. Alüminyum ve alaşımları bu tip kompozitlerde ana eleman (matris) olarak yer almaktadır. Kompozitlerde matris malzemesi kadar önemli olan diğer elemanlar takviyelerdir [3]. Karbon nanotüpler (KNT), 1990'lı yılların başından itibaren olağanüstü özelliklerinin fark edilmesi ile yoğun olarak araştırmalara konu olmuş ve giderek bu alaka, KNT'nin başta nanobilimler olmak üzere çok sayıda farklı alanda bir "fenomene" dönüşmüştür. Hem deneysel hem de teorik birçok çalışmada KNT'ler, nanoteknoloji için bir model olmuştur. Bu alandaki ilerlemeler oldukça çarpıcı olmuştur ve bu malzemelerin bir özelliğinin keşfi, bu özellikten yola çıkan bir uygulamanın geliştirilmesi ve son olarak da uygulamanın ticari ürüne dönüşmesi ile sonuçlanmaktadır. Günümüzde, konu üzerinde dünya çapında yapılan sayısız araştırmanın yanında birçok dev şirket KNT esaslı ürünleri piyasaya sürmede birbiriyle yarışmaktadır [4-8].  $\sigma$  bağları doğadaki en güçlü bağlardır. Bu nedenle tamamen  $\sigma$  bağları içeren bir nanotüpün, şuna kadar üretilmiş en sert ve en güçlü fiber olduğu söylenebilir. Hem deneysel hem de teorik çalışmaların hepsi, daha yüksek Young modülü ve çekme dayanımı ile nanotüplerin sertliğinin elmasinkine eşit ya da daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır. En iyi yapıya sahip nanotüpün Young modülü 1000 GPa 14 mertebelerine ulaşabilmektedir ve bu değer çelikten yaklaşık 5 kat daha fazladır [9]. KNT üretiminde ark deşarjı yöntemi, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme gibi teknikler kullanılmaktadır [10].

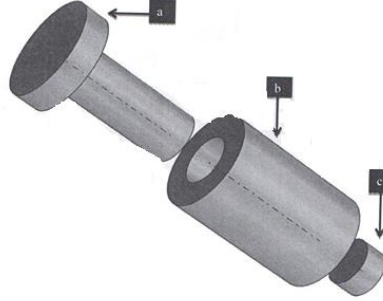
Yapılan literatür araştırmasında nano malzeme katkısının Al alaşımının özelliklerini olumlu yönde geliştireceği öngörülmektedir. Kompozit malzemelerin kullanım alanı mühendislik uygulamalarında büyük bir yer teşkil etmektedir. Özellikle havacılık, makine, savunma, ulaştırma, otomotiv gibi sektörler kompozit malzemelerin kullanımının çok yaygın olduğu alanlardır. Bu projenin diğer bir amacı da bu sektörlerde metalik malzemelere alternatif oluşturabilecek yeni bir nanomalzeme katkılı kompozit geliştirmektir. Ayrıca bu çalışmanın sonucunda elde edilecek veriler ışığında yeni çalışmaların önünün açılacağı ve daha üstün özelliklerde kompozitlerin geliştirilebileceği düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Al-KNT kompozitinin üretimi için öncelikle karbon nanotüpler CVD yöntemi ile üretilmiştir. Karbon nanotüpleri üretmek için P tipi Si (100) altlık kullanılmıştır. P tipi Si (100) altlık etanol ile yıkanmış ve daha sonra bir vakum haznesi yardımıyla kurutulmuştur. Bu işlemin ardından Si altlıklara katalizör tozu olarak Fe (Sigma-Aldrich, %99.5 saflıkta, 25 nm partikül boyutunda) kullanılarak iç çapı 25 nm uzunluğu 1000 mm alümina yatay bir tüp fırının merkezine yerleştirilmiştir. Altlığın yerleştirildiği tüp  $10^{-3}$  Torr'luk bir vakum ile 5 kez temizlenmiştir. Daha sonra fırın argon atmosferi altında (1 l/dak)  $650^{\circ}\text{C}$ 'e ısıtılmıştır. Isıtma işlemi fırının dakikada  $3^{\circ}\text{C}$  ile ısınması ile gerçekleştirilmiştir. Fırın  $650^{\circ}\text{C}$ 'e ulaştıktan sonra 1 saat boyunca  $\text{C}_2\text{H}_2$  gazı (1 l/dak) argon gazı (1 l/dak) ile sistemden geçirilmiştir. Ardından asetilen gazının akışı kesilerek sistem sadece argon gazı altında soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen toz içerisinde bulunan amorf karbon yapıların ortadan kaldırılması için nitrik asit (Sigma-Aldrich 438073) ve Hidroklorik asit (Sigma-Aldrich 258148) karışımı içerisinde 3 saat bekletilmiştir. Ardından tozlar saf su ile yıkanmış ve  $150^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki bir etüv içerisinde 10 saat kurutulmuştur. Sentezlenen karbon nanotüpler daha sonra Al matrisli kompozit üretiminde kullanılmıştır. Kompozit üretimde kullanılan alüminyum tozu (Acros 7429-90-5) %99 oranında saflığa sahip olup, toz boyutu 200 mesh'dir. Al-KNT kompozitinin üretimi için Al tozuna ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1 oranlarında karbon nanotüp ilave edilmiştir. Karbon nanotüplerin matris içerisine homojen bir şekilde dağılım edilebilmesi için uygun oranlarda tartılan karbon nanotüpler öncelikle 50 ml etanole eklenmiştir. Topak halindeki karbon nanotüpleri dağıtma için 125 Watt'lık ultrasonik homojenizer kullanılmıştır. Etanol-Karbon nanotüp karışımı ultrasonik homojenizer ile 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma belirlenen oranda Al tozu eklenmiş ve karışım  $30^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklıkta manyetik karıştırıcı karıştırılmış ve alkolün buharlaşması sağlanmıştır. Elde edilen toz karışımında tam kurumayı sağlamak için  $100^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde toz 24 saat bekletilmiştir. Bu işlemde sonra elde edilen toz karışımı değirmende argon atmosferi altında 300

dev/dak'da 5 saat öğütülmüştür. Öğütme işlemi sırasında Retsch PM 100 marka değirmen kullanılmıştır. Öğütme sırasında 8 mm çapa sahip çelik bilyeler tercih edilmiştir. Öğütme işlemi sayesinde daha etkili bir dağılım sağlanmıştır. Bu işlemlerin sonunda elde edilen kompozit tozları 14 mm'lik kalıp kullanılarak 600 MPa basınçta preslenmiştir.



Şekil 1. Presleme işlemi için kalıbın görüntüsü (a) Zimba, (b) Kalıp, (c) Altlık

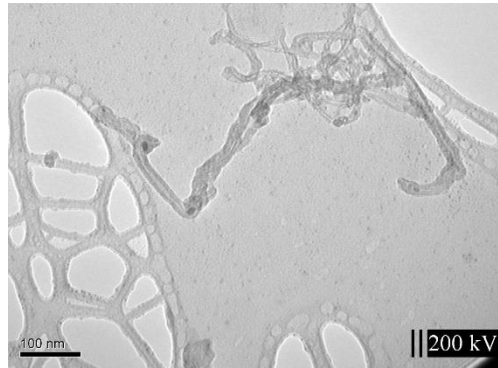
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Burada,  $\sigma$ : birim alana uygulanan kuvvet, F: Kuvvet, A: Alan

Uygulanan yük sonrasında kalıptan çıkarılan ham mukavemet sağlanmış numunelerde tozlar arasında bağlanmanın sağlanması için sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen kompaktlanmış numuneler 600 °C'de (Fırın 10 °C/dk hızla ısıtılmıştır) 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme işlemi Ar + % 4 H<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresince bu gaz sistemden 2 (l/dak) bir hız ile akmıştır. Sonuç olarak Al-KNT kompozitler üretilmiştir. Üretilen numuneler karakterizasyon için hazırlanmıştır. Üretilen karbon nanotüpler XRD ( Bruker Advance D8, CuK<sub>α</sub>) difraksiyonu ve HR-TEM (Jeol Jem 2100F) incelemeleri ile karakterize edilmişlerdir. Üretilen nanokompozit numunelerden sertlik alınmıştır. Emco marka sertlik cihazı kullanılmış olup, sertlik testleri Vickers sertlik skalasında yapılmıştır. Kompozit numunelerin oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçülmüştür.

### 3. Bulgular

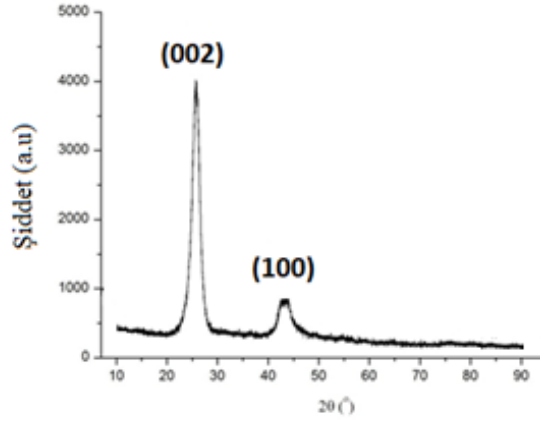
Metal matrisli kompozitin takviye elemanı olarak kullanılan KNT'leri karakterize etmek için takviye elemanının HR-TEM resmi Şekil 2'de görülmektedir. KNT'ler üretim sonrasında daha önce bahsedildiği gibi çeşitli asitlerle saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. HR\_TEM resmi verilmiş numunede görüldüğü gibi KNT yığın halinde bulunmaktadır. Bu nanotüplerin uçlarında katalizör partikülü görülmektedir. Karbon nano tüplerin çapları yaklaşık 20-30 nm boyları yaklaşık birkaç yüz µm'dir. Oluşan tüpler paralel duvarlı silindirik tiptedir.



Şekil 2. Üretilen KNT'lerin HR-TEM görüntüsü

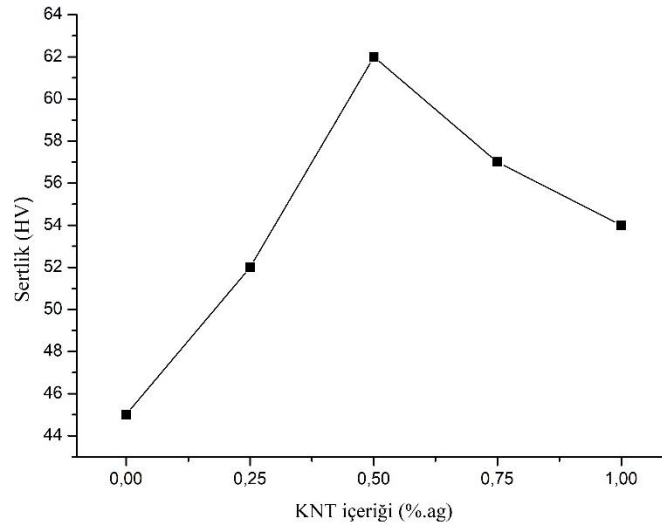
KNT'lerin oluşumunda bir çekirdeklenme ve büyüme mekanizması görülmektedir. Sıcaklığın etkisi ile ayrışan asetilen gazı ile serbest kalan karbon atomları Fe katalizör partikülü içine yerleşir. Fe katalizör partikülü içine yerleşen atomlar aşırı doymuş katı çözelti oluşturur ve fırının soğuması ile ortaya çıkan yerel ısı farkı ile katalizör partikülü üzerinde tüp şeklinde büyüme eğilimi gösterir. Katalizörler olarak çoğunlukla geçiş metalleri ve bunların oksitleri kullanılır [11].

Şekil 3'de verilen yaklaşık  $26^\circ$ 'deki pik KNT'leri temsil etmektedir. Bu pik (002) düzleminde ve hegzagonal grafiti de temsil etmektedir. Ayrıca  $42^\circ$ 'de (100) piki de bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre XRD analizi ile KNT'lerin varlığı desteklenmektedir.



Şekil 3. Üretilen KNT'lerin XRD analizi

Şekil 4'de numunelerin KNT miktarına göre sertlik değişimleri verilmiştir. Ölçümlere göre ağ. %0.25 oranında KNT takviye edilen numunenin sertliği 52 HV iken ağ. %1 KNT'li numunenin sertliği 53 HV çıkmıştır. Aradaki diğer sertlik değerlerinde en büyük değişim ağ. %0.50 KNT takviyeli numunede görülmüştür. Bu numunede sertlik değeri 62 HV dir. Genel olarak bakıldığında katkısız Al numunenin sertliği 45 HV iken ağ. %0.25 KNT katkılı numunenin sertliğinin 52 HV'ye arttığı görülmektedir. Bu durumda KNT katkısının sertliği geliştirdiği ve KNT oranının ağ. %0.50'ye çıkmasından sonra sertliği çok geliştirmediğini göstermektedir. Yani sonuçlar saf Al numunenin sertliğini ağ. %0.25 KNT olan numunenin %15, ağ. %0.50 olan numunenin %37 ve ağ. %1 olan numunenin sertliğini %8 geliştirdiğini göstermiştir.

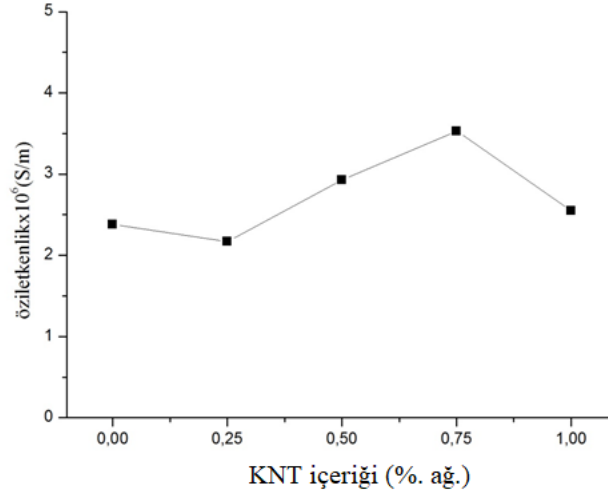


Şekil 4. KNT miktarına bağlı olarak sertlik değişim grafiği

Numunelerin öz iletkenlikleri oda sıcaklığında hesaplanmıştır.  
Öz iletkenlik için;

$$\sigma = \frac{L}{R} \cdot A \quad (2)$$

Denklemden, R Direnci (ohm),  $\sigma$  Öz iletkenliği (S/m), L Numunenin kalınlığı (m), A tesir kesit alanını (m<sup>2</sup>) temsil etmektedir.



Şekil 5. KNT miktarına bağlı olarak öz iletkenlik değişim grafiği

Şekil 5’de görüldüğü gibi genel olarak KNT miktarının %0.75’e kadar çıkmasıyla öz iletkenlik değeri artmaktadır. Ancak bu değerden sonra öz iletkenlik azalmaktadır. Bu sonuç ile KNT katkı oranının belli bir değerden sonra öz iletkenliği geliştirmediğini göstermektedir. Ayrıca numunenin T/M ile üretilmesi ve KNT’lerin dağılım oranı sonuçlarını etkilediği görülmektedir. Öz iletkenlik sonuçlarına göre ağırlık %0.25 KNT içeren numunede katkısız Al numuneye göre öz iletkenlik değerinin %20 azaldığı buna karşın ağırlık %0.50 ve ağırlık %0.75 KNT içeren numunelerde bu değer sırasıyla %20 ve %40 arttığı görülmüştür.

#### 4. Sonuçlar

Bu sonuçlara göre Al esaslı KNT takviyeli nano kompozitlerin üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerden sertlik ve öz iletkenlik testleri alınmıştır. Sertlik sonuçlarına göre en iyi sonuç ağırlık % 0.50 KNT içeriğine sahip numuneden elde edilmiştir. % 0.50 KNT oranına kadar artan KNT miktarı ile kompozitin sertliğinde önemli bir artış gözlenmesine karşın KNT oranının % 0.50’in üzerine çıkmasıyla sertlik miktarında azalma meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi, KNT miktarının belli bir optimum seviyenin üzerinde olması durumunda matris içerisinde homojen dağılamama problemi ve KNT yığınlarının bir birinden ayrılamama durumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. KNT yığının ayrılamaması durumunda, bu bölgeler kompozitte mukavemetin azaldığı zayıf bölgeler olarak davranırlar. Öz iletkenlik sonuçlarına göre en iyi sonuç ağırlık %0.75 KNT içeriğine sahip numuneden elde edilmiştir. Kompozit toz metalürji yöntemiyle üretildiği için gözeneklilik geleneksel üretim yöntemlerine göre fazladır. Yapı içinde bulunan gözeneklilik ise elektriksel iletkenliği olumsuz etkiler. KNT’lerin yüksek elektriksel iletkenliklerinden dolayı artan KNT miktarı elektriksel iletkenliği arttırmıştır. Bunun yanında yine artan KNT miktarı ile matristeki gözeneklilik miktarının azaldığı ve bunda elektriksel iletkenliği arttırdığı düşünülmektedir. Hatta matris içerisinde bulunan bir miktar KNT yığınlarının gözeneklilik miktarının azalmasında etkili olduğundan bahsedilebilir.

#### Kaynaklar

- [1] Gürbüz M, Mutuk T. Karbon Esaslı Malzeme Takviyeli Titanyum Kompozitler ve Grafen Üzerine Yeni Eğilimler. Engineering & The Machinery Magazine 2019; 60(695).

- [2] Muharrem PUL. Karbon Nanotüp (Knt) ve Nano Grafen (G) Takviyeli Al 2024 Kompozitlerin Vorteks Yöntemiyle Üretilerek Aşınma ve İşlenebilme Özelliklerinin İncelenmesi. Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi 2019; 11(1): 370-382.
- [3] Orhan A, Gür AK, Çalgılı U. Al Matrisli B4c Takviyeli Kompozitlerin Sıcak Presleme Yöntemiyle Üretimi. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2007; 4: 8-13.
- [4] Topcu İ, Güllüoğlu AN, Bilici MK, Gülsoy HÖ. Karbon Nanotüp Takviyeli Ti-6al-4v/Knt Kompozitlerin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Journal Of The Faculty Of Engineering & Architecture Of Gazi University 2019; 34(3).
- [5] Tanın M. Karbon Nanotüp ve Cam Elyaf Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen Hibrit Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans, İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [6] Aydın MR, Azimpour F, Acar V, Şakar G, Erzurum EEE, Akbulut H, Seydibeyoğlu MÖ. Grafen Nanopartikül ve Karbon Nanotüp Katkılı Elyaf Polimer Kompozitlerin Serbest Titreşim ve Burkulma Analizi. Uluslararası Katılımlı 17. Makina Teorisi Sempozyumu, İzmir, 14-17 Haziran 2015.
- [7] Küçükyıldırım BO, Eker AA. Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları. Engineer & The Machinery Magazine 2012; 630.
- [8] Örs A. Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 2009.
- [9] Dalkılıç Z. Dikey Karbon Nanotüp Üretimi ve Çeşitli Uygulamalar İçin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 2014.
- [10] Evin E, Güler Ö, Aksoy M, Güler SH. Effect of milling time on formation carbon nanotube by mechano-thermal method. Bulletin of Materials Science 2015; 38(4): 857-863.
- [11] Rummeli H. Oxide-Driven Carbon Nanotube Growth in Supported Catalyst Cvd. Journal of the American Chemical Society 2007; 129(51): 15772-15773.