



GRAFEN NANO PLAKALARLA TAKVİYE EDİLMİŞ Al-5,5Cu-0,5Mn MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nazlı AKÇAMLI

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Yıldırım, Bursa, TÜRKİYE
nazli.akcamli@btu.edu.tr

(Geliş/Received: 15.12.2020; Kabul/Accepted in Revised Form: 01.02.2021)

ÖZ: Bu çalışmada, grafen nano plakalar (GNP) ile takviye edilmiş Al-ağ.%5,5 Cu-ağ.%0,5 Mn matrisli kompozitler toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Başlangıç tozlarının 8 saate kadar mekanik alaşımlanması ile üretilen Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP (x: ağ.% 0, 0,5 1 ve 2) kompozit tozları, 650 MPa altında ön şekillendirilmiş ve takiben 600 °C'de 2 saat Ar atmosferi altında basınçsız olarak sinterlenmiştir. Üretilen Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozit numunelerinin mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin belirlenmesi için X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS), mikrosertlik ve korozyon testleri yapılmıştır. Üretilen Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin mikroyapısında Al₂Cu intermetalik fazı tespit edilmiş ve mekanik alaşımlanmış numunelerde karbür fazı oluşumuna rastlanmıştır. Optimum mekanik alaşımlama süresi 4 saat olarak belirlenmiş ve bu numunelerde grafen katkısı ile sertlik değerlerinin artarak Al-5,5Cu-0,5Mn-2GNP kompozit numunesi için 123 HV'e ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca, grafen katkısının Al esaslı matrisin korozyon direncini düşürdüğü belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Al-Cu matris kompozit, Grafen, Mekanik Özellikler, Korozyon Direnci.

Powder Metallurgical Fabrication and Characterization of Graphene Nano Platelets Reinforced Al-5.5Cu-0.5Mn Matrix Composites

ABSTRACT: In this study, graphene nano platelets (GNPs) reinforced Al-5.5wt.%Cu-0.5wt.%Mn matrix composites were produced by the powder metallurgy method. Al-5.5Cu-0.5Mn-xGNP (x: 0, 0,5 1 ve 2 wt.%) composite powders produced by mechanical alloying of the starting powders up to 8 h were pre-compacted via uniaxial pressing under 650 MPa and subsequently pressurelessly sintered at 600 °C for 2 hours under Ar atmosphere. The microstructural, mechanical and corrosion properties of Al-5.5Cu-0.5Mn-xGNP composites were investigated via X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), microhardness and corrosion tests, respectively. Al₂Cu intermetallic phase was detected in the microstructure of the composites and carbide phase formation was observed in the mechanically alloyed composites. The optimum mechanical alloying duration was determined as 4 hours and it was observed that the hardness of these composites increased by the increasing graphene amount and reached to 123 HV for Al-5.5Cu-0.5Mn-2GNP sample. Moreover, the corrosion resistance of Al-based matrix worsened by the graphene addition.

Key Words: Al-Cu matrix composite, Graphene, Mechanical Properties, Corrosion Resistance.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yüksek üretim kapasiteleri, hafiflik, iyi elektriksel-termal iletkenlik ve korozyon direnci, alüminyum ve alaşımlarını pek çok yapısal uygulama, alt yapı ve elektronik endüstrileri için uygun bir malzeme

haline getirmektedir [Davis, 1993; Kumar ve Kumar, 2015]. Diğer taraftan, havacılık, otomotiv ve savunma endüstrileri tarafından talep edilen ileri malzeme ihtiyaçlarını karşılamada alüminyum ve alaşımları mekanik özellikleri ve aşınma dayanımları nedeniyle sınırlı kalmaktadır [Kumar ve Kumar, 2015; Saravanan ve diğ., 2015]. Çeşitli alüminyum alaşımları içerisinde, Al-Cu-Mn-Mg (Al 2XXX) sistemine dayanan alüminyum alaşımları yüksek mekanik dayanımları ve ısı ile sertleştirilebilir özellikleri nedeniyle yüksek performanslı alüminyum alaşımı grubuna dahildirler. Bu alaşımlar, havacılık ve otomotiv uygulamalarında düşük yoğunlukları, yüksek mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri sayesinde kullanılmakta olup, bu özelliklerin geliştirilmesi durumunda demir esaslı malzemelerin yerini alma potansiyeline sahiptirler [Lawrance ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2013; Meng ve diğ., 2016].

Mekanik alaşımlama (MA), homojen yapıya sahip bir malzeme üretmek için karışım halindeki başlangıç toz partiküllerinin yüksek enerjili bir değirmen içerisinde sürekli kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanmasına dayanan bir katı hal toz işleme tekniğidir [Suryanarayana, 2001]. Geleneksel alaşımlama metodlarına kıyasla mekanik alaşımlama (MA), örneğin çok ince taneli alaşımların elde edilmesi yanında kristal kafes içerisinde alaşım elementlerinin çözünürlüğünün artırılması ile aşırı doymuş katı çözeltilerin elde edilebilmesi gibi önemli avantajlar sağlamaktadır [Suryanarayana, 2001]. MA'nın ayırt edici özelliklerinden biri elementel tozlardan artan çözünürlük limitlerine sahip katı çözeltilerin oluşmasıdır. Yüksek enerjili değirmenlerde MA ve takiben sinterleme kademelerini içeren ileri toz metalurjisi teknikleri, geleneksel ergitme metodlarına göre daha düşük sıcaklıklar kullanarak matris fazı ve takviye elemanları arasında istenmeyen fazların oluşmasının önüne geçer [Suryanarayana, 2001]. Ayrıca, metal matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde karşılaşılan en büyük zorluklardan biri olan ikincil fazın matris içerisinde homojen olarak dağıtılamaması ve takviye elemanının topaklanması bu yöntemle önenebilir [Suryanarayana, 2001].

Son yıllarda, örneğin Al₂O₃ gibi nano yapıya sahip alüminyum alaşımları ile yapılan çalışmalar mekanik alaşımlama ve süreçleri üzerinde yoğunlaşmıştır [Bustamante ve diğ., 2011; Woo ve Zhang, 2004; Yazdian ve diğ., 2010]. Bustamante ve diğerleri, 30 saate kadar mekanik alaşımlama ile %5'e kadar karbon nano tüp (KNT) içeren Al₂O₃-KNT kompozit tozlarını hazırlamış ve basınçsız sinterleme ile kompozit numuneler üretmiştir. Üretilen kompozitlerin yapısında Al₂Cu ve Al₄C₃ fazları belirlenmiş ve kompozit numunelerin sertliklerinde önemli bir artış elde edildiği belirtilmiştir [Bustamante ve diğ., 2011; Bustamante ve diğ., 2013]. Bu çalışmalar dışında, literatürde çoğunlukla ticari olarak temin edilen Al alaşımlarına mekanik öğütme uygulanarak mikron altı veya nano boyutta Al toz alaşımlarının hazırlanması üzerine yapılmış bazı çalışmalar mevcuttur [Fogagnolo ve diğ., 2003; Jafari ve diğ., 2009; Hosseini ve diğ., 2009; Zhou ve diğ., 2001]. Diğer taraftan, Al-esaslı alaşımların elementel tozlardan mekanik alaşımlama ile üretilmesi üzerinde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, genellikle 500 devir/dakika hızlarına kadar çıkabilen nispeten düşük enerjili sayılabilecek öğütücüler kullanılmıştır. Ayrıca, mekanik alaşımlama ile üretilen bu tozlardan elde edilmiş yığın yapıdaki alaşımların detaylı mekanik ve korozyon testlerini içeren çalışmalar oldukça az sayıdadır.

Bugüne kadar oksitler, karbürler, grafit ve karbon nano tüpler (KNT) gibi çeşitli formlardaki karbon esaslı malzemeler takviye elemanı olarak alüminyuma ilave edilerek birçok araştırma yapılmıştır [Bodunrin ve diğ., 2015; Doel ve Bowen, 1996; Latief ve diğ., 2011; Kaczmar ve diğ., 2000]. Bu takviye malzemelerine kıyasla, grafit üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikleri ile öne çıkmaktadır. Grafit, karbon atomları arasındaki güçlü kovalent sp² bağları sayesinde yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Young modülü ve kırılma tokluğu sırasıyla 1,0 TPa ve 130 GPa olarak verilen grafit birim ağırlık başına en mukavemetli malzemelerden biridir [Edwards ve Coleman, 2013; Prashantha ve diğ., 2014; Rafiee ve diğ., 2010].

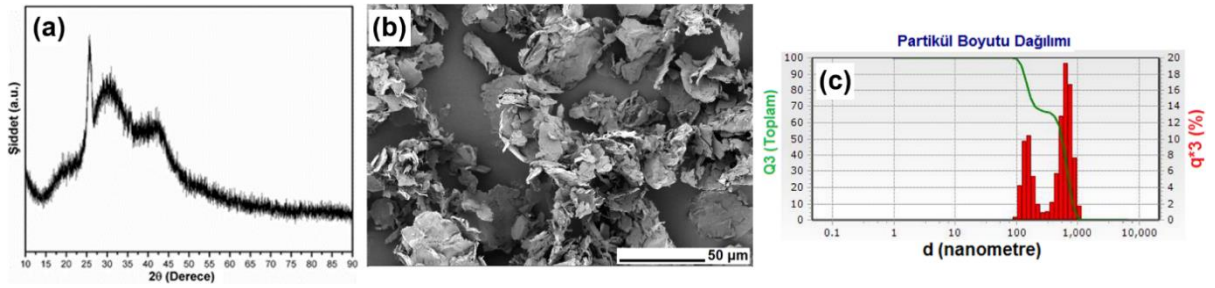
Bu çalışmada, Al- ağı. %5,5 Cu- ağı. %0,5 Mn matrisli ve grafit ile takviye edilmiş kompozitler mekanik alaşımlama, soğuk presleme ve basınçsız sinterleme kademelerinden oluşan toz metalurjisi prosesi ile üretilmiş ve mekanik alaşımlama süresi ve grafit takviyesi miktarının mikroyapısal ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elementel tozlardan başlanarak Al-5,5Cu-0,5Mn bileşimindeki alaşımların ve grafit takviyeli kompozitlerin yüksek enerjili mekanik alaşımlama ile üretimi ulaşılabilir

literatürde daha önce yer almamıştır. Bu nedenle, bu çalışmanın gelişmiş özelliklere sahip Al matris kompozitlerin üretimine katkı vereceği düşünülmektedir.

MALZEME VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Kullanılan Malzemeler (Raw Materials)

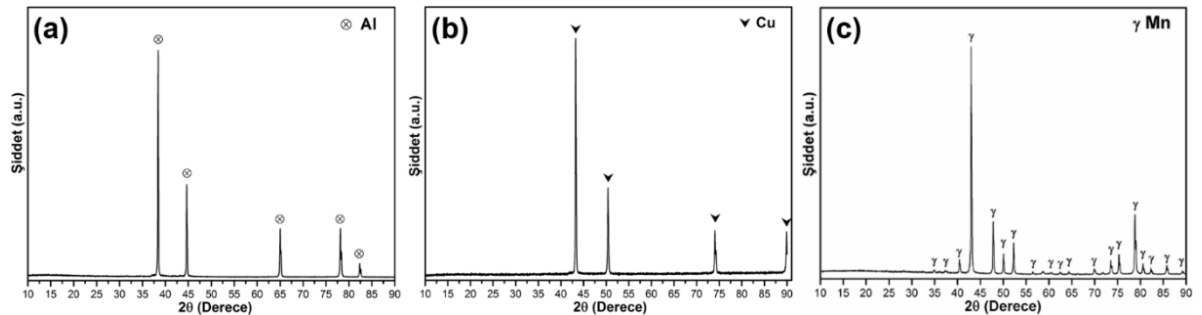
Bu çalışmada kullanılan grafen nano plakalar (GNP)'ın (Sigma Aldrich, 25 μm) X-ışınları difraktometresi (XRD, Bruker D8)) ile belirlenen faz yapıları Şekil 1a'da verilmiştir. Buna göre GNP'lerin yüksek safiyette ve amorf yapılı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, GNP'lerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss/Gemini 300) kullanılarak incelenmiş ve grafen tozlarının kırışık yüzeyli levhasal partiküllerden oluştuğu ve boyutlarının 20 ila 50 μm arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 1b). GNP'lerin ortalama partikül boyutları, Nano-Flex Zeta Potansiyeli/Nano Partikül Ölçüm Cihazı ile yapılan ölçümlere göre 549,7 nm'dir (Şekil 1c).



Şekil 1. Grafen nano plakaların: (a) XRD deseni, (b) SEM görüntüsü ve (c) partikül boyutu ölçüm grafiği.

Figure 1. (a) XRD pattern, (b) SEM image, and (c) particulate size distribution of graphene nano platelets (GNPs).

DeneySEL çalışmalarda Al (Alfa Aesar, -325 mesh, %99,5), Cu (Alfa Aesar, -325 mesh, %99) ve Mn (Alfa Aesar, -325 mesh, %99,3) tozları başlangıç hammaddeleri olarak kullanılmıştır. Başlangıç tozlarının Şekil 2a-c'de verilen XRD desenleri, Al, Cu ve Mn tozlarının herhangi bir kirlilik içermeyen saf hammaddeler olduğunu göstermektedir. Al tozlarının Carl Zeiss/Gemini 300 cihazı ile belirlenen Şekil 3a'daki SEM görüntüsünden yaklaşık 5-25 μm partikül boyutuna sahip düzensiz şekilli partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Al-5,5Cu-0,5Mn esaslı kompozitlerin üretimi için kullanılan başlangıç Al, Cu ve Mn tozlarının Malvern Mastersizer 3001 cihazında belirlenen partikül boyutları sırasıyla 10,9, 121 ve 36 μm 'dir.

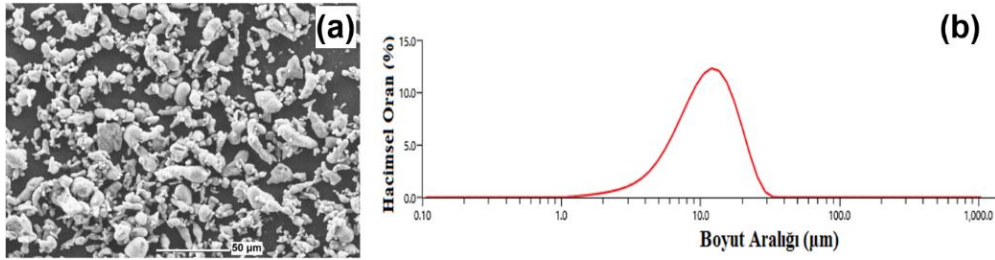


Şekil 2. Metalik hammadde tozlarının XRD desenleri: (a) Al, (b) Cu ve (c) Mn.

Figure 2. XRD patterns of the metallic raw materials: (a) Al, (b) Cu, and (c) Mn.

GNP ile Takviye Edilmiş Al-5,5Cu-0,5Mn Matrisli Kompozitlerin Üretimi (Production of GNPs Reinforced Al-5.5Cu-0.5Mn Matrix Composites)

Al-5,5Cu-0,5Mn alaşım tozları ve ağırlıkça %2'e kadar GNP ile takviye edilmiş kompozit tozlar 0, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanarak üretilmiştir. Kuru toz karıştırma cihazında 2 saat süreyle karıştırılarak homojen hale getirilen tozlar karışım halindeki tozlar olarak isimlendirilmiştir. MA prosesinde ise karışım halindeki tozlar Ar atmosferi altındaki kapalı ortam kutusu içerisinde çelik öğütme kaplarına (hacim: 55 ml) alınmış ve Spex tipi yüksek enerjili bilyeli öğütücüde 1200 devir/dak öğütme hızı ve ağırlıkça 7:1 bilye:toz oranı ile 8 saate kadar öğütülmüştür. MA sırasında sünek metalik tozların topaklanmasını ve öğütücü ortama sıvanmasını önlemek için toz karışımlarına ağırlıkça %2 stearik asit (Merck, %97) ilave edilmiştir.



Şekil 3. Başlangıç Al tozlarının: (a) SEM görüntüsü ve (b) partikül boyutu dağılım grafiği.

Figure 3. (a) SEM images and (b) particulate size distribution of starting Al powders.

Mekanik alaşımlama ile üretilen Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozit tozları sinterleme prosesi ile yığın yapılar haline getirilmiştir. Karışım halindeki ve mekanik alaşımlanmış tozların tek eksenli pres (MSE LP/M2S10) ile 650 MPa altında ön şekillendirilmesi ile silindirik şekilli (çap: 16 mm) yaş numuneler hazırlanmıştır. Sinterleme işlemlerinde, öncelikle stearik asidin giderilmesi için yaş numuneler tüp fırın içerisinde Ar atmosferinde 420°C'de 2 saat bekletilmiş ve takiben Ar atmosferinde 600 °C'de 2 saat sinterlenmiştir. Bu çalışmada, üretilen toz ve yığın yapıları ürünler MA süresi ve GNP miktarına göre kısa isimlerle kodlanmış ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Üretilen kompozit numuneler ve kısaltılmış isimleri.

Table 1. The produced composite samples and their short names.

	Numune İsmi	MA Süresi (saat)	GNP miktarı (ağ. %)
1	AlCuMn-0sa	0	0
2	AlCuMn-2sa	2	0
3	AlCuMn-4sa	4	0
4	AlCuMn-8sa	8	0
5	AlCuMn-0,5GNP-0sa	0	0,5
6	AlCuMn-0,5GNP-2sa	2	0,5
7	AlCuMn-0,5GNP-4sa	4	0,5
8	AlCuMn-0,5GNP-8sa	8	0,5
9	AlCuMn-1GNP-0sa	0	1
10	AlCuMn-1GNP-2sa	2	1
11	AlCuMn-1GNP-4sa	4	1
12	AlCuMn-1GNP-8sa	8	1
13	AlCuMn-2GNP-0sa	0	2
14	AlCuMn-2GNP-2sa	2	2
15	AlCuMn-2GNP-4sa	4	2
16	AlCuMn-2GNP-8sa	8	2

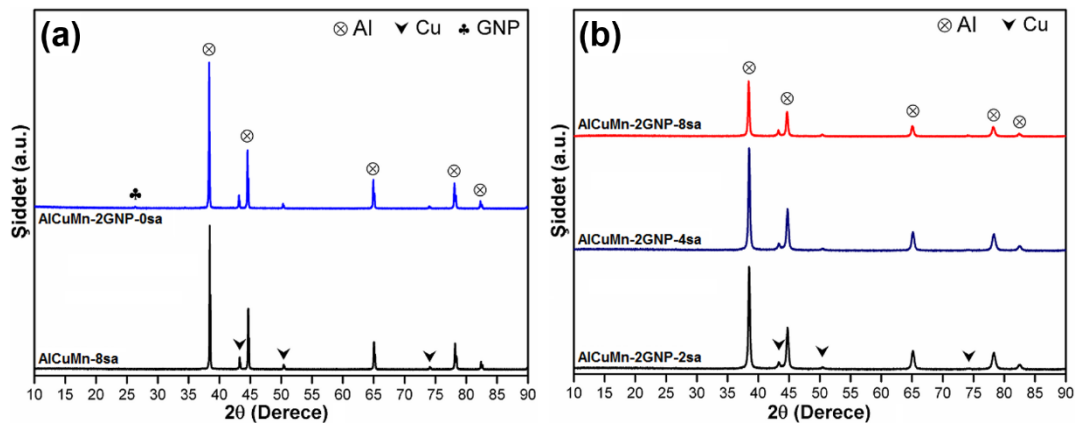
GNP ile Takviye Edilmiş Al-5,5Cu-0,5Mn Matrisli Kompozit Tozların ve Yığın Yapılı Ürünlerin Karakterizasyonu (Characterization of GNPs Reinforced Al-5.5Cu-0.5Mn Composite Powders and Sintered Products)

Toz ve yığın yapıları ürünlerin faz analizleri Bruker™ D8 Advanced Series X-ışını difraktometresinde (XRD) $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) radyasyonu ile yapılmıştır. Ayrıca, alüminyumun öğütme süresine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu ve örgü gerinimi değerleri Williamson-Hall metodu ve Lorentzian kuralına göre Bruker™-AXS TOPAS 4.2 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Toz numunelerin termal davranışları, sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesi için Linseis™ STS PT 1600 diferansiyel termal kalorimetre (DSC) cihazında N_2 atmosferi altında $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ hız ile 700°C 'e kadar ısıtılarak incelenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet yoğunluk yöntemine göre belirlenmiştir. Sinter ürünlerin mikroyapıları Carl Zeiss/Gemini 300 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında gözlenmiştir. AlCuMn-xGNP kompozitlerinin sertlik değerleri Qness™ HV5 Mikrosertlik Cihazı ile 100 g yükün 10 s boyunca uygulanması ile en az 15 ölçümün ortalaması olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal korozyon testleri CH Instruments™ Electrochemical Analyzer/Workstation (CHI608E) cihazında, %3,5'lik NaCl çözeltisinde yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Mekanik Alaşımlanmış Tozların Mikroyapısal ve Termal Özellikleri (Microstructural and Thermal Properties of MAed Powders)

Karışım halindeki ve mekanik alaşımlanmış bazı tozların sırasıyla Şekil 4a ve b'de verilen XRD desenlerinde Al (ICDD Kart No: 04-0787, Bravais kafesi: yüzey merkezli kübik, $a=b=c=0.405$ nm), Cu (ICDD Kart No: 27-1402, Bravais kafesi: yüzey merkezli kübik, $a=b=c=3.62$ nm) ve grafit (ICDD Kart No: 56-0159, Bravais kafesi: basit hekzagonal, $a=b=0.246$ nm, $c=0.671$ nm) fazları belirlenmiştir. GNP fazı mekanik alaşımlanmış tozlarda XRD tespit limitlerine (\sim ağ. %2) yakın düşük miktarı, amorf yapısı ve şiddetli Al pikleri tarafından baskılanması nedeniyle belirlenememiştir. Mn fazı benzer şekilde tespit limitleri altındaki miktarı nedeniyle izlenememiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlanmış tozlarda Al ve Cu arasında herhangi bir intermetalik faz oluşumuna rastlanmamıştır. Bununla birlikte, Şekil 4a ve b'den artan mekanik alaşımlama süresi ile birlikte pik şiddetlerinin azalarak genişliklerinin arttığı gözlenmektedir. Mekanik alaşımlama sırasında partikül boyutunun azalması ve latis deformasyonu nedeniyle XRD piklerinde bu değişimler gözlenmiştir.

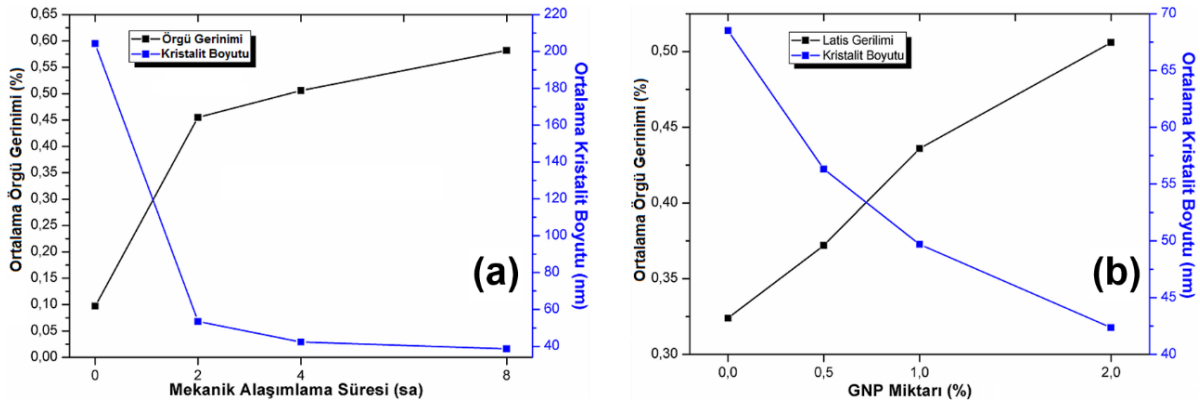


Şekil 4. (a) karışım halindeki ve (b) mekanik alaşımlanmış bazı tozların XRD desenleri.

Figure 4. XRD patterns of some powders: (a) as-blended and (b) MAed.

Şekil 5a, AlCuMn-2GNP tozlarının mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak ortalama örgü gerinimi ve kristalit boyutu değerlerinin değişimini göstermektedir. Şekil 5a'ya göre mekanik alaşımlanmış Al-5,5Cu-0,5Mn esaslı tozların kristalit boyutları öğütme süresi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, artan öğütme süresi ile birlikte örgü gerinimi değerlerinin de giderek arttığı görülmektedir. MA prosesi partiküllerin

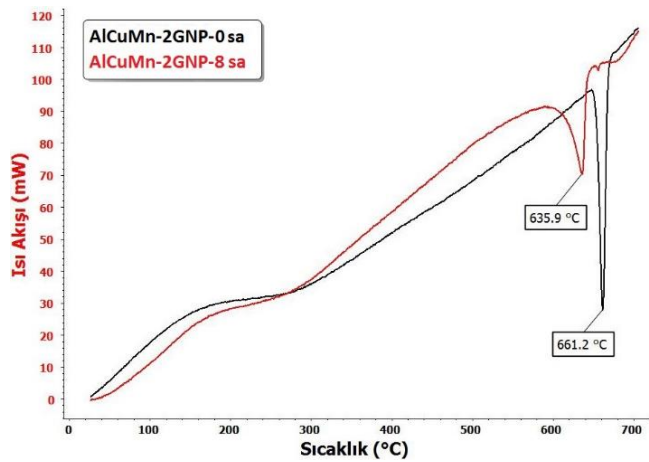
sürekli kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanması yoluyla partikül ve kristalit boyutlarında azalma meydana gelmesine neden olmaktadır. Ayrıca, maruz kaldıkları mekanik deformasyon nedeniyle partiküllerin örgü gerinimleri artmaktadır [Suryanarayana, 2001]. Örgü gerinimi ve kristalit boyutu değerlerine grafen miktarının etkisi sabit süre (4 saat) mekanik alaşımlanmış AlCuMn-xGNP-4sa tozları için incelendiğinde (Şekil 5b), artan grafen miktarı ile birlikte örgü gerinimi değerleri artarken, kristalit boyutu değerlerinin azaldığı görülmektedir. Mekanik alaşımlama sırasında sert seramik partiküllerin öğütücü unsur olarak davranarak çatlak oluşumu başlangıcını ve böylece ufalanmayı hızlandırdığı bilinmektedir [Varol ve Çanakçı, 2015]. Bu nedenle, grafen plakalar benzer şekilde partikül boyutu düşüşünü ve örgü gerinimi artışını belirli ölçüde hızlandırmıştır.



Şekil 5. Mekanik alaşımlanmış tozların: (a) öğütme süresine ve (b) GNP miktarına bağlı olarak kristalit boyutu ve örgü gerinimi değerlerindeki değişim.

Figure 5. Change of crystallite size and lattice strain values of the MAed powders according to: (a) milling duration and (b) GNPs amount.

Sinterleme sıcaklığının belirlenmesi için 0 ve 8 saat öğütülmüş AlCuMn-2GNP tozlarına 700 °C'e kadar DSC analizi uygulanmıştır. Karışım halindeki (0 saat) ve 8 saat öğütülmüş AlCuMn-2GNP tozlarının Şekil 6'da verilen DSC eğrilerinde sırasıyla yaklaşık 661,0 °C ve 635,9 °C'de endotermik pikler gözlenmektedir. Buna göre, mekanik alaşımlanmış AlCuMn-2GNP tozları alaşım davranışı göstermekte iken karışım halindeki tozlar bağımsız davranarak saf Al'un ergime noktasına oldukça yakın bir sıcaklıkta ergimektedir.

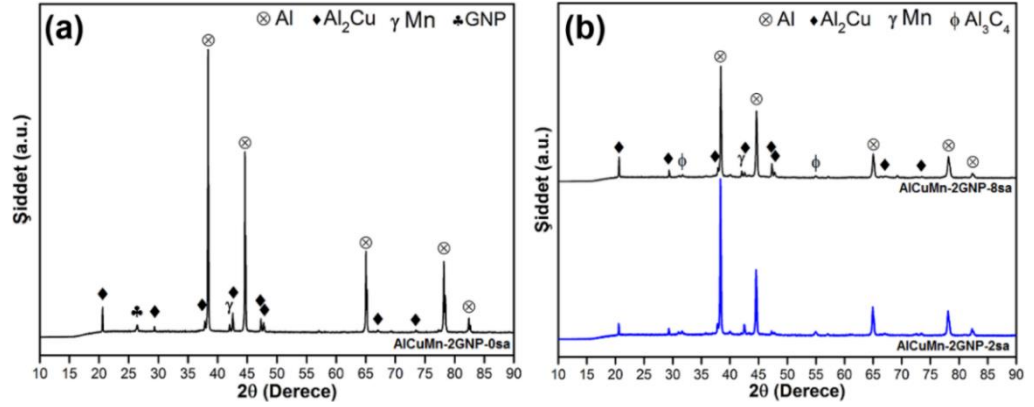


Şekil 6. AlCuMn-2GNP-0sa ve AlCuMn-2GNP-8sa tozlarının DSC eğrileri.

Figure 6. DSC curves of the AlCuMn-2GNP-0h and AlCuMn-2GNP-8h powders.

Yığın Yapılı Kompozitlerin Mikroyapısal, Mekanik ve Elektrokimyasal Özellikleri (Microstructural, Mechanical and Electrochemical Properties of Sintered Composites)

Karışım halindeki ve mekanik alaşımlanmış (2 ve 8 saat) tozlardan üretilen AlCuMn-2GNP kompozitlerinin sinter sonrası XRD desenleri sırasıyla Şekil 7a ve b'de verilmiştir. AlCuMn-2GNP-0sa kompozit numunesinin XRD desenlerinde Al, Mn, grafen ve Al₂Cu (ICDD Kart No: 01-089-1989, Bravais kafes: hacim merkezli tetragonal, a=b=0,6063 nm, c=0,4872 nm) fazları belirlenmiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen AlCuMn-2GNP kompozitlerinde ise Al, Mn, Al₂Cu ve Al₄C₃ (ICDD Kart No: 79-1736, Bravais kafes: rombohedral, a=b=0,3335 nm, c=2,4967 nm) fazları dedekte edilmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası AlCuMn-2GNP kompozitlerinin XRD desenlerinde (Şekil 4) yer almayan Al₂Cu fazının sinterleme sırasında oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, yapıda Cu fazına rastlanmaması, Cu fazının Al matris içerisinde çözüldüğünü ve büyük ölçüde Al₂Cu fazına dönüştüğünü göstermektedir. Bunun yanında, mekanik alaşımlanmış kompozitlerin yapısında örneğin oksidasyon sonucu oluşabilecek herhangi bir kirliliğe rastlanmamıştır.



Şekil 7. (a) Karışım halindeki ve (b) mekanik alaşımlanmış tozlardan üretilen (2 ve 8 sa) AlCuMn-2GNP kompozitlerinin XRD desenleri.

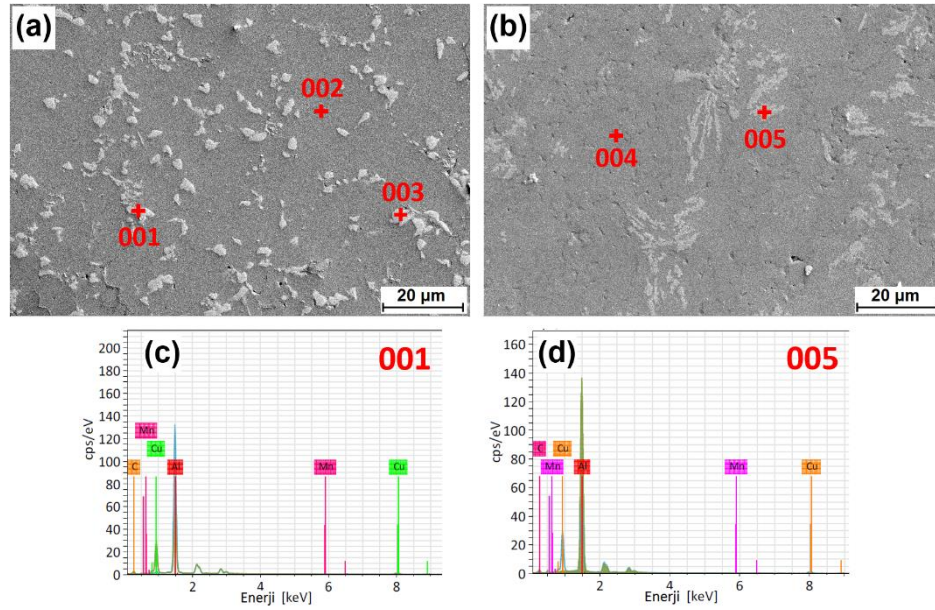
Figure 7. XRD patterns of the Al-5.5Cu-0.5Mn-2GNP composites fabricated from as-blended and MAed (2 and 8 h) powders.

Al-5,5Cu-0,5Mn alaşımlarının ve ticari grafen ile takviye edilmiş kompozitlerin teorik ve Arşimet yoğunlukları ile sinterleme işlemleri sonrası ulaştıkları relatif yoğunluk değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen numunelerin relatif yoğunluklarının %89,7 ile %99,0 arasında değiştiği ve relatif yoğunlukların öğütme süresine ve GNP miktarına bağlı olarak farklı değerler gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 2. Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin teorik, Arşimet ve relatif yoğunlukları.*Table 2. Theoretical, Archimedes and relative density values of Al-5.5Cu-0.5Mn-xGNP composites.*

Numune Adı	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Arşimet Yoğunluğu (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
AlCuMn-0sa	2,8171	2,6825	95,2
AlCuMn-2sa		2,6697	94,8
AlCuMn-4sa		2,5841	91,7
AlCuMn-8sa		2,6462	93,9
AlCuMn-0,5GNP-0sa	2,8104	2,6565	94,5
AlCuMn-0,5GNP-2sa		2,7052	96,3
AlCuMn-0,5GNP-4sa		2,6049	92,7
AlCuMn-0,5GNP-8sa		2,6896	95,7
AlCuMn-1GNP-0sa	2,8038	2,6755	95,4
AlCuMn-1GNP-2sa		2,7738	98,9
AlCuMn-1GNP-4sa		2,6096	93,1
AlCuMn-1GNP-8sa		2,6675	95,1
AlCuMn-2GNP-0sa	2,7907	2,6091	93,5
AlCuMn-2GNP-2sa		2,7773	99,5
AlCuMn-2GNP-4sa		2,6423	94,7
AlCuMn-2GNP-8sa		2,5018	89,6

Karışım halindeki ve 4 saat mekanik alaşımlanmış tozlardan sinterlenen AlCuMn-2GNP kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenen mikroyapıları sırasıyla Şekil 8a ve b'de verilmiştir. Sinterlenmiş kompozitlerin mikroyapılarında Al-Cu ikili faz diyagramına göre oluşması beklenen α -Al ve Al₂Cu fazları ile uyumlu olarak iki farklı faz dikkati çekmektedir [Lyman, 1973]. Matris içerisinde dağılmış ikincil fazların bileşimleri EDS analizleri ile incelenmiş ve Şekil 8a ve b'de 001 ve 005 olarak işaretlenen açık renkli fazların EDS spektrumları sırasıyla Şekil 8c ve d'de gösterilmiştir. Ayrıca, Şekil 8a ve b'de işaretlenen noktaların EDS analizleri ile belirlenen bileşimleri Çizelge 3'de verilmiştir. Buna göre, matris içerisinde bulunan bu fazların Al₂Cu intermetalik bileşiği olduğu anlaşılmaktadır. Mekanik alaşımlama uygulanmayan ve uygulanan kompozitlerde, bu fazların morfolojik özelliklerinde belirgin bir farklılık gözlenmektedir. AlCuMn-2GNP-0sa kompozit numunesinde Al₂Cu fazları yaklaşık 1-5 μ m arasında çapa sahip yuvarlağa yakın şekilli ve yuvarlatılmış köşeli bir yapıya sahipken (Şekil 8a), AlCuMn-2GNP-4sa numunesinde ise aynı faz çiçeksi bir şekil oluşturan kümeler (Şekil 8b) halinde bulunmaktadır. Literatürde, mekanik alaşımlama içeren toz metalurjisi yöntemi ile üretilen Al-ağ.%4Cu-xTiB₂ kompozitlerinin yapılarında benzer şekle sahip çiçeksi görünümlü Al₂Cu fazlarına rastlanmıştır [Kaftelen ve diğ., 2011].



Şekil 8. (a)-(c) AlCuMn-2GNP-0sa ve (b)-(d) AlCuMn-2GNP-4sa kompozitlerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

Figure 8. SEM images and EDS spectrums of (a)-(c) AlCuMn-2GNP-0h and (b)-(d) AlCuMn-2GNP-4sa composites.

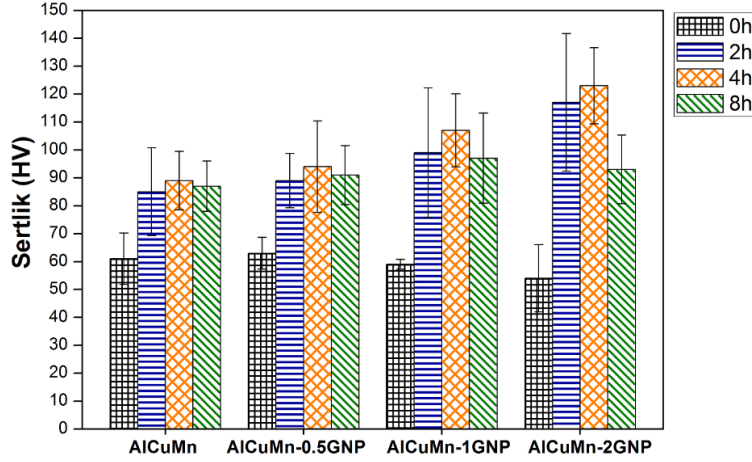
Çizelge 3. Şekil 8a ve b’de gösterilen noktaların EDS analizleri ile belirlenen bileşimleri.

Table 3. EDS compositional analyses results of the points in Fig. 8a and b.

Şekil 8a ve b’deki noktalar	Miktar (ağ. %)			
	Al	Cu	Mn	C
001	41,88	57,56	-	0,56
002	95,86	1,12	0,37	3,25
003	54,46	45,01	0,09	0,14
004	96,25	1,15	0,45	2,85
005	74,44	25,28	0,07	0,21

Şekil 9, Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin grafen miktarı ve öğütme süresine bağlı olarak sertliklerinin değişimini göstermektedir. Karışım halindeki tozlardan hazırlanmış numunelere göre mekanik alaşımlama ile üretilenlerin sertlik değerlerinin önemli oranda arttığı görülmektedir. Ayrıca, 4 saat mekanik alaşımlama uygulanmış ağ. % 0,5, 1 ve 2 GNP içeren kompozitlerin sertlik değerleri sırasıyla 94±16 HV; 107±13 HV ve 123±14 HV iken 8 saat mekanik alaşımlanmış numunelerin sertlikleri ise sırasıyla 91±11 HV, 97±16 HV ve 93±12 HV olarak ölçülmüştür. Buna göre, 4 saat mekanik alaşımlanmış tozlardan üretilen numunelerin sertlik değerleri artan grafen miktarı ile belli bir miktar artmıştır. Fakat 8 saat mekanik alaşımlanmış numunelerde grafen miktarına bağlı bu artış tam olarak belirgin değildir. Bu durumun, optimum süre üzerindeki öğütmelerde görülen partikül boyutu kabalaşması ve grafen plakaların topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alüminyum gibi sünek metallerin öğütülmesi sırasında soğuk kaynaklanma ve kopma arasındaki dengenin bozulması ile topaklanma oluşmasının önlenmesi için öğütme süresi gibi parametrelerin dikkatle kontrol edilmesi gerektiği bilinmektedir [Jones, 2001; Tekoğlu ve diğ., 2020]. Buna göre, mekanik alaşımlama için optimum süre 4 saat olarak belirlenmiş ve en yüksek sertlik değeri AlCuMn-2GNP-4sa numunesi için elde edilmiştir. Böylelikle, ağ. %2 grafen ilavesi ile AlCuMn-4sa alaşımının sertlik değeri 89 HV’den 123 HV’e ulaşmıştır. Mekanik alaşımlanan tozların artan öğütme süresi ile ortalama kristalit boyutlarının azaldığı ve örgü gerinimlerinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 5). Başlangıç tozlarının ortalama kristalit boyutları 4 saat MA sonrasında yaklaşık olarak 205 nm’den 66 nm’e düşmüştür. Buna göre, MA prosesinin tane incelmeye ve deformasyon sertleşmesi mekanizmaları ile sertlik artışına katkıda bulunduğu söylenebilir. İlave olarak, yığın yapıları ürünlerin XRD analizlerinde (Şekil 7) belirlenen Al₂Cu intermetalik fazı ve yapıya ilave edilen

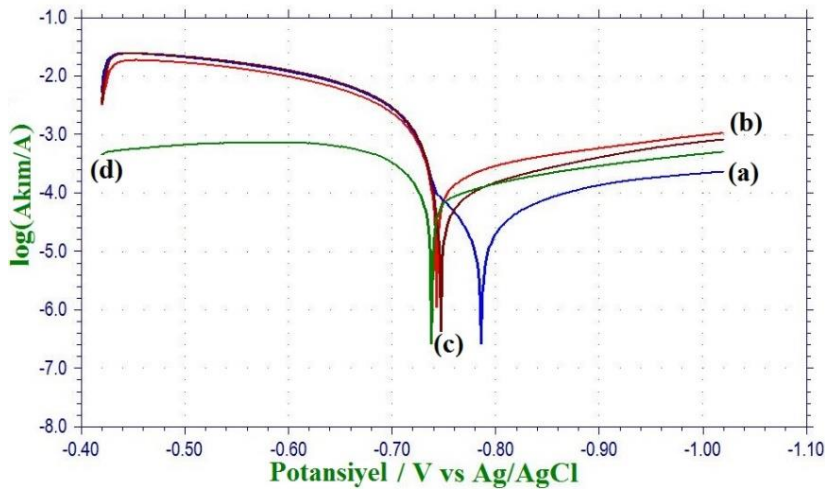
grafen partikülleri sırasıyla ikincil faz partikülleri ve Orowan mekanizması yoluyla sertlik artışı sağlamaktadır [Zhang ve diğ., 2018]. Ayrıca, yığın yapıli kompozitlerin SEM incelemelerinde (Şekil 8) gözlemlendiği gibi MA prosesi ile yapıda bulunan ikincil fazın (Al_2Cu) ve takviye malzemesinin homojen dağıtılması sağlanmıştır.



Şekil 9. Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin MA süresi ve GNP miktarına bağlı olarak mikrosertlik değerleri.

Figure 9. Microhardness values of the Al-5.5Cu-0.5Mn-xGNP composites according to the GNP amount and MA time.

4 saat mekanik alaşım uygulama uygulanmış Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin korozyon testi ile elde edilen Tafel Polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 10'da verilmiştir. Çizelge 4, kompozitlerin korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerlerini göstermektedir. Şekil 10 ve Çizelge 4'den grafen miktarındaki artışla birlikte genel olarak I_{kor} ve E_{kor} değerlerinin arttığı görülmektedir. Matris fazının korozyon hızı 12,9 mm/yıl iken artan grafen miktarı ile birlikte AlCuMn-2GNP-4sa numunesi için bu değer 85 mm/yıl'a çıkmıştır. Buna göre, grafen miktarındaki artışla birlikte kompozitlerin korozyon direnci azalmaktadır. Bu nedenle, grafen katkısının Al-5,5Cu-0,5Mn alaşımlarının korozyon direncini zayıflattığı söylenebilir. Ayrıca, literatürde Al yüzeyinde oluşan koruyucu Al_2O_3 tabakasının takviye partiküller tarafından kesintiye uğratılmasıyla korozyona açık zayıf noktaların oluştuğu ve grafenin çevresinde yer alan Al matrise göre katodik davranış sergilemesiyle alüminyumun korozyon direncini olumsuz etkilediği belirtilmiştir [Akçamlı ve diğ., 2019; Eisenhauer ve Gan, 2019; Latief ve diğ., 2011].



Şekil 10. AlCuMn-xGNP-4sa kompozitlerinin polarizasyon eğrileri (a) x: 0, (b) x: 0,5, (c) x: 1, (d) x: 2.

Figure 10. Polarization curves of the AlCuMn-xGNP-4h composites: (a) x: 0, (b) x: 0.5, (c) x: 1, and (d) 2.

Çizelge 4. AlCuMn-xGNP-4sa kompozitlerinin E_{kor} , I_{kor} ve korozyon hızı değerleri.

Table 4. E_{corr} , I_{corr} and corrosion rate values of the AlCuMn-xGNP-4h composites.

Numune	E_{kor} (V)	I_{kor} (A)	Korozyon Hızı (mm.yıl ⁻¹)
AlCuMn-4sa	-0,787	$2,489 \times 10^{-5}$	$0,0129.10^3$
AlCuMn-0,5GNP-4sa	-0,744	$2,258 \times 10^{-4}$	$0,118.10^3$
AlCuMn-1GNP-4sa	-0,748	$7,687 \times 10^{-5}$	$0,040.10^3$
AlCuMn-2GNP-4sa	-0,739	$1,614 \times 10^{-4}$	$0,085.10^3$

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada grafen nano plakalar ile takviye edilmiş Al-5,5Cu-0,5Mn matrisli kompozitler mekanik alışım ve basınçsız sinterleme kademelerinden oluşan bir toz metalurjisi prosesi ile üretilerek mekanik alışım süresi ve grafen miktarının mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Artan mekanik alışım süresi ve GNP miktarı ile mekanik alışımlanmış tozların ortalama kristalit boyutu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Karışım halindeki tozların ortalama kristalit boyutları yaklaşık 205 nm iken AlCuMn-2GNP-8sa tozlarında bu değer 38 nm'e düşmüştür.
- Yığın yapıları Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin mikroyapılarında Al₂Cu intermetalik fazı ile birlikte düşük oranda Al₄C₃ fazı tespit edilmiştir.
- Mekanik alışımlanmış Al-5,5Cu-0,5Mn-xGNP kompozitlerinin sertlik değerleri karışım halindeki numunelere göre oldukça artmıştır. Optimum öğütme süresi olarak belirlenen 4 saat mekanik alışımlanmış AlCuMn-4sa ve AlCuMn-2GNP-4sa numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla 89 ve 123 HV olarak belirlenmiştir.
- Grafen takviyesi ile kompozitlerin korozyon dirençlerinin bir miktar azaldığı görülmüş ve matris fazının korozyon hızı 12,9 mm/yıl iken ağırlık %2 grafen içeren kompozit için bu değer 85 mm/yıl'a çıkmıştır.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 118M185 nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca, sağladığı araştırma altyapısı ve imkanlarından dolayı Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (BTÜ-MERLAB)'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akçamlı, N., Küçükelyas, B., Kaykılarlı, C., Uzunsoy, D., 2019, "Investigation of microstructural, mechanical and corrosion properties of graphene nanoplatelets reinforced Al matrix composites", *Mater Res Express*, Vol. 6, No. 11, pp. 115627.
- Bodunrin, M.O., Alaneme, K.K., Chown, L.H., 2015, "Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics", *J Mater Res Technol*, Vol. 4, No. 4, pp. 434-445.
- Davis, J.R., 1993, *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys (2. Basım)*, ASM International.
- Doel, T.J.A., Bowen, P., 1996, "Tensile properties of particulate-reinforced metal matrix composites", *Composites Part A*, Vol. 27, No. 8, pp.655-665.
- Edwards, R.S., Coleman, K.S., 2013, "Graphene synthesis: relationship to applications", *Nanoscale*, Vol. 5, No. 1, pp. 38-51.
- Eisenhauer E.M. and Gan Y.X., 2019, Corrosion behavior of a carbon network/aluminum matrix porous composite in salinated and acidic environments, *Chem Eng*, Vol. 3, No. 2, pp. 54.

- Tekoğlu, E., Ağaogulları, D. Öveçoğlu, M.L., 2020. Characterization investigations of the mechanically alloyed and sequentially milled Al-12.6 wt.% Si eutectic alloy powders, *Particul Sci Tech*, Vol. 38, No. 1, pp.15-22.
- Fogagnolo, J.B., Velasco, F., Robert, M.H., Torralba, J.M., 2003, "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders", *Mater Sci Eng, A*, Vol. 342, No. 1-2, pp. 131-143.
- Hosseini, N., Abbasi, M. H., Karimzadeh, F., Enayati, M. H. 2009, "Structural evolution and grain growth kinetics during isothermal heat treatment of nanostructured Al6061", *Mater Sci Eng, A*, 525 (1-2), 107-111.
- Jafari, M., Enayati, M.H., Abbasi, M.H., Karimzadeh, F., 2009, "Thermal stability and structural changes during heat treatment of nanostructured Al2024 alloy", *J. Alloys Compd.*, Vol. 478, No.1-2, pp. 260-264.
- Jones, A.R., 2001, "Mechanical Alloying", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Editör: Greg, P., Encyclopedia of materials: science and technology, Elsevier BV, 1-5.
- Kaczmar, J.W., Pietrzak, K., Włosiński, W., 2000, "The production and application of metal matrix composite materials", *J Mater Process Technol*, Vol. 106, No. 1-3, pp. 58-67.
- Kumar, A., Kumar, P., 2015, "A review on the mechanical properties, tribological behavior and the microstructural characterization of Aluminium metal matrix composites (AMMCs)", *Int J Sci Eng Res*, Vol. 6, No. 6, 1234-1245.
- Latief, F.H., Sherif, E.S.M., Almajid, A.A., Junaedi, H., 2011, "Fabrication of exfoliated graphite nanoplatelets-reinforced aluminum composites and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior", *J Anal Appl Pyrolysis*, Vol. 92, No.2, pp. 485-492.
- Lawrance, C.A., Suresh Prabhu P., 2015, "Al 6061-TiB₂ metal matrix composite synthesized with different reaction holding times by in-situ method", *Int J Compos Mater*, Vol. 5, No. 5, pp. 97-101.
- Lyman T., 1973, *Metallography, structures and phase diagrams*, *Metals handbook*, Vol. 8, Metals Park, OH: American Society for Metals.
- Meng, F., Wang, Z., Zhao, Y., Zhang, D., Zhang, W., 2017, "Microstructures and properties evolution of Al-Cu-Mn alloy with addition of vanadium", *Metals*, Vol. 7, No. 1, pp. 10.
- Pérez-Bustamante, R., Pérez-Bustamante, F., Estrada-Guel, I., Santillán-Rodríguez, C.R., Matutes-Aquino, J.A., Herrera-Ramírez, J.M., Miki-Yoshida, M., Martínez-Sánchez, R., 2011, "Characterization of Al2024-CNTs composites produced by mechanical alloying", *Powder Technol*, Vol. 212, No. 3, pp. 390-396.
- Pérez-Bustamante, R., Pérez-Bustamante, F., Estrada-Guel, I., Licea-Jiménez, L., Miki-Yoshida, M., Martínez-Sánchez, R., 2013, "Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying", *Mater Charact*, Vol. 75, pp. 13-19.
- Prashantha, H.G., Kumar, M., Xavior, A., 2014, "Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): A Review", *Procedia Eng*, Vol. 97, 1033-1040.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, H.H., Yu, Z.Z., Koratkar, N., 2010, "Fracture and fatigue in graphene nanocomposites", *Small*, Vol. 6, No. 2, pp. 179-183.
- Saravanan, C., Subramanian, K., Ananda Krishnan, V., Sankara Narayanan, R., 2015, "Effect of particulate reinforced Aluminum metal matrix composite", *Mech Mech Eng*, Vol. 19, No. 1, 23-30.
- Suryanarayana, C. M., 2001, "Mechanical alloying and milling", *Prog Mater Sci*, Vol. 46, No. 1-2, pp. 1-184.
- Varol, T., Çanakçı, A., 2015, Microstructure, electrical conductivity and hardness of multilayer graphene/copper nanocomposites synthesized by flake powder metallurgy, *Met Mater Int*, Vol. 21, No. 4, 704-712.
- Woo, K. D., Zhang, D.L., 2004, "Fabrication of Al-7wt%Si-0.4wt%Mg/SiC nanocomposite powders and bulk nanocomposites by high energy ball milling and powder metallurgy", *Curr Appl Phys*, Vol. 4, No. 2-4, pp. 175-178.
- Yazdian, N., Karimzadeh, F., Tavoosi, M., 2014, "Fabrication and precipitation hardening characterization of nanostructure Al7075 alloy", *Indian J Eng Mater Sci*, Vol. 21, pp. 30-34.

- Zhang, W., Lin, B., Zhang, D., Li, Y., 2013, "Microstructures and mechanical properties of squeeze cast Al-5.0 Cu-0.6 Mn alloys with different Fe content", *Mater Des (1980-2015)*, Vol. 52, No. 1993, pp. 225-233.
- Zhang, X., Li, S., Pan, B., Pan, D., Zhou, S., Yang, S., Jia, L. and Kondoh, K., 2018, "A novel strengthening effect of in-situ nano Al₂O₃w on CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites and the matched strengthening mechanisms", *J Alloys Compd*, Vol. 764, pp.279-288.
- Zhou, F., Lee, J., Lavernia, E.J., 2001, "Grain growth kinetics of a mechanically milled nanocrystalline Al", *Scr Mater*, Vol. 44, No. 8-9, pp. 2013-2017.