


Alüminyum-Magnezyum-Zirkonyum Alaşımına Grafen-Nano Karbon Esaslı Takviyelerin, Fiziksel ve Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi

Levent Cenk Kumruoğlu
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Sivas, Türkiye
kumru@cumhuriyet.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 18.07.2018

Kabul Tarihi: 10.10.2018

Öz

Bu çalışmada, metal-karbon nano-kompozit üretimi hedeflenmiştir ve katkı malzemesi olarak kullanılacak olan nano-karbon formları (grafen), elektro eksfoliasyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilmiş olan grafen, alkol ve polimer bazlı çözücülerde çözülüp, hidrofilik özellik elde edilmiştir takiben metal tozları bu çözeltiye ilave edilerek homojen bir Grafen-Metal tozu karışımı elde edilmiştir. Üretilmiş olan bu karışım tozlar direkt olarak tek eksenli pres ve soğuk isostatik pres ile peş peşe preslenmiştir, daha sonra argon ve azot atmosferinde sinterlenmiş ve nihai olarak da mikroyapı tekstürü, mekanik (sertlik, v.b) ve fiziksel özellikler (porozite, yoğunluk) ölçülmüştür ve karakterizasyon sonuçları tartışılmıştır. İlave edilen ağırlık %3 Mg ve %1 Zr, Alüminyumun başlangıç sertlik değerini 20-30 Hv den 80 HV ye yükselmiştir. Artan pres kuvveti ve artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertliğin 80 HV ve üzeri seviyelerine yükseldiği ölçülmüştür ancak belirli bir değerden sonra mekanik değerlerde azalma olduğu ölçülmüştür. Bu alaşıma ilave edilen ağırlık % 0,05, 0,15, 0,3, 0,45 g grafen takviyesi de yine sertlikte ve mukavemette artış sağlamıştır. Sertlik ve mukavemet değeri sırası ile 100 HV ve 250 MPa daha üst değerlere üzerine yükselmiştir. Grafenin üretimi, kompozit takviye yöntemi ve sinterleme süreci ile ilgili sistematik yeni bir yöntem elde edilmiştir ve bunun sonucunda grafen ilave edilmesinin, matris içinde dolgu etkisi yaparak, mukavemet ve sertlik değerlerinde artışa yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca grafen takviyeli, Al-3Mg-1Zr alaşımında aşınma direncinin arttığı gözlemlenmiş ve toz sıkıştırma sürecinde sürtünmenin azaldığı ve sıkıştırılabilirliğin arttığı tespit edilmiştir. Böyle bir sonucun özellikle ekstrüzyon veya derin çekme gibi işlemlerde, şekil verme işlemleri sırasında sürtünme kuvvetlerini azaltarak ve deformasyon kabiliyetini artırarak, mühendislik fayda sağlayacağına inanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Al-Mg3-1Zr Alaşımı, Grafen, Hafif Alaşımlar, Nanokompozit, Mekanik Özellikler

Investigation of the Effect of Graphene-Nano Carbon Based Reinforcement on Physical and Mechanical Properties Added to Aluminum-Magnesium-Zirconium Alloy

Levent Cenk Kumruoğlu
Sivas Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Dept. Of. Metallurgy and Materials, Sivas, Turkey
kumru@cumhuriyet.edu.tr

Abstract

In this work, metal-carbon nanocomposite production is targeted and nanocarbon forms (graphene) to be used as additive material are produced by electro exfoliation method. The produced graphene was dissolved in alcohol and polymer-based solvents to obtain a hydrophilic property, followed by the addition of metal powders to this solution to obtain a homogeneous Grafen-Metal powder mixture. This powder mixture is directly pressed by single-axis press and cold isostatic press, then sintered in argon and nitrogen atmosphere and finally microstructure textural, mechanical (hardness, etc.) and physical properties (porosity, density) are measured and characterization the results are discussed. The added wt.% 3 Mg and 1% Zr increased the initial hardness value of Aluminum from 20 to 30 Hv to 80 HV. It has been measured that the hardness increases to 80 HV and above depending on the increased pressing force and the increased sintering temperature, but a decrease in mechanical values is measured after a

*Sorumlu Yazar: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Sivas, Türkiye; kumru@cumhuriyet.edu.tr

certain value. The graphene reinforcement added to this alloy at wt% 0.05, 0.15, 0.3, 0.45 g also provided increased hardness and strength. The hardness and strength values increased above the values of 100 HV and 250 MPa, respectively. A systematic new method of graphene production, composite reinforcement method and sintering process has been obtained and it has been observed that the addition of graphene causes a filling effect in the matrix, leading to an increase in strength and hardness values. In addition, it was observed that wear resistance in Al-3Mg-1Zr alloy with graphene reinforcement was observed to be increased, and in the powder compacting process, friction decreased and compressibility increased. Such a result is believed to provide engineering benefit, particularly in extrusion or deep drawing, by reducing the frictional forces and increasing the deformation capability during forming operations.

Keywords: Al-Mg3-1Zr Alloy, Graphene, Light Alloys, Nanocompoziet, Mechanical Properties

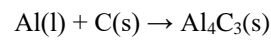
1. GİRİŞ

Otomotiv endüstrisinde kullanılan metal ve alaşımlarının mevcut dayanımdan ödün vermeden hafifletilmesi, gerek CO₂ salınımı (2020 Hedefi 95 g CO₂/km) gerekse yakıt tüketiminin azaltılması açısından yasal düzenlemelere bağlı olarak Avrupa ve Amerika'da en önemli araştırma konularından birini oluşturmaktadır. Bu bağlamda birçok üniversite ve otomotiv sanayi tarafından araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan araştırmalar, tasarım, hafif metaller ve karbon tabanlı malzemeler üzerine yoğunlaşmaktadır. Hafif metaller üzerine olan çalışmalarda adres olarak Ti, Al ve Mg alaşımları, bunların kompozit uygulamaları ve alternatif üretim teknolojileri ön plana çıkmaktadır [1]. Bunun sonucu olarak otomotiv endüstrisi, son yıllarda yenilikçi malzeme arayışlarına yönelmiştir ki bunun sonucunda vazgeçilmez olan en önemli özellikler arasında hafiflik, yüksek spesifik mukavemet, iyi korozyon direnci, şekil verilebilirlik, dekoratif görsellik, geri dönüşüme uygunluk gelmektedir. Bu vazgeçilmez özellikler Alüminyum (Al) ve alaşımlarında toplanmaktadır [2]. Alüminyum alaşımlarından daha hafif bir metal alaşımı olan Magnezyum (Mg) ve Mg alaşımları da mükemmel spesifik mukavemet, ses sönümleme kapasitesi, dökülebilirlik, tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile yine cazibeli bir metal olarak ön plana çıkmaktadır [3,4]. Yukarıda hafiflik, dayanımın ve ekonomikliğin üçlü olarak değerlendirilmesi sonucu titanyumun yüksek maliyeti nedeni ile otomotiv sektöründe kullanılmadığı ve yine korozyon dayanımındaki bariz üstünlüğü nedeni ile Al alaşımları üzerine yoğunlaşmanın rasyonel bir tercih olacağı düşünülmektedir. Ancak burada hangi üretim yönteminin veya hangi elementlerin ne oranda seçilmesi sorusu ortaya çıkmaktadır. Jenerik bir malzeme bilgisi, saf metallerin alaşım elementi ilavesi ile mukavemetlerinin artırabileceğidir. O halde Al içerisinde yine hafif olan Mg ile alaşımlama doğru bir tercih olacaktır, nitekim alaşım elementleri ilavesi latis içerisinde "pinning" mekanizması gereği dislokasyon hareketini engelleyerek mukavemet artırmaktadır. Al-Mg alaşımında çözünürlük sınırı 450 °C de %17.4 Mg şeklindedir ve bir solvüs eğrisi içermektedir aynı zamanda Al₃Mg₂ ve Al₁₂Mg₁₇ gibi intermetalik yapı oluşumları söz konusudur [5]. Bu durum Mg'un çok geniş bir aralıkta alaşım elementi olarak kullanılabilmesini ve çözeltiye alınıp çökeltme sertleşmesi ile mukavemet artırma termal işleminin mümkün olduğunu işaret etmektedir. Ancak genel anlamda 5000 serisi alaşımların Mg içerikleri incelendiğinde, Mg ilavesinin Al'un intrinsik bir malzeme özelliği olan Stacking fault

enerjisini, 200 γ (mJ m⁻²) den 30 γ (mJ m⁻²) değerlerine kadar düşürmektedir (MorishigeaT,2011). Bu düşüş malzemeni sürtünme ve galling direncini artırmakta ve aynı zamanda ergime veya toz metalürjisi boyutundan bakarsak sinterleme sıcaklığını düşüreceklerdir. Mg ilavesinin artması %6 ya kadar olabilmekte bu durumda üçüncü bir alaşım elementi ilavesi, Al-Mg intermetaliklerinin azaltılması ve keskin köşeli yapı veya tane sınır birikmelerini önlemek amacıyla kaçınılmaz olmaktadır. Yine bir diğer problem ise Mg un oksijene olan yüksek afinitesine bağlı olarak meydana gelen oksitlenme problemi ve ergitme güçlüğü olarak ortaya çıkmaktadır. Nitekim Mg alaşımlarının dökümü ve ısıtma işlemi çoğunlukla atmosfer kontrollü hatta ağır elektrik kesme gazları kullanarak gerçekleştirilmektedir. Aksi takdirde izabe işlemi yeteri kadar verimli olmayıp, MgOAl₂O₃ gibi oksidasyon ürünleri sıvı banyoya veya tane içlerine yerleşmektedir. O halde Mg ilavesi için %2-4 Aralığı ideal görünmektedir. Bu sebeple bu çalışmada Al içine ilave edilen Mg seviyesi ağırlık % 3 olarak tercih edilmiştir. Ancak üçüncü bir alaşım elementi ilavesi ile çözünürlük sınırlarında ince disperse olmuş yeni intermetalik fazlar veya çökeltilerin elde edilmesi ile ilgili bilinen bir uygulama ise Al-Mg alaşımına karbon ilavesidir.

Son yıllarda Mg-Al alaşımlarına Al-C master alaşımı şeklinde tane inceltme ile ilgili çalışmalar yapılmış, Al(c) - Al₄C₃ formunda karbürlerin oluştuğu ve tercihen tane sınırlarında biriktiği, ve %1 ila %2.5 arasında kullanıldığı ve artan tane inceltici oranına bağlı olarak, tanelerin incelendiği Epma analizleri ile detekte edilmiştir [6]

İlave edilen Al-C master alaşımının, ergimiş Al içinde aşağıdaki reaksiyona göre 705 °C'de oluştuğu iddia edilmektedir.



Burada, aşılama (tane inceltme) işleminin döküm ile yapılması sonucu dentritik bir yapı husule gelmiş olsa da, master alaşım sıvı metal bünyesinde 30 dakika süre ile bekletilip, daha sonra karıştırılması gerekmektedir veya döküm esnasında akan metale ilave edilmelidir. Bu iki sistemde gerek çözünen gaza bağlı oksidasyon - segregasyon ve tekrarlanabilirlik açısından riskler taşımaktadır. Özellikle otomotiv sektörü gibi kalite öncelikli sektörlerde limitler içinde ürün üretmek için çok fazla deneme yapılmaya sebep verecek veya yüksek oranda fireli imalat yapılacaktır. Bunlar ise ürünü ekonomik olmaktan uzaklaştıracaktır. Ancak,

EPMA analizleri detaylı incelendiğinde, tanelerin kavşakları arasında çözünmüş karbonun yerleştiği anlaşılmakta ve bunun kontrol edilebilirliği açısından master alaşım hazırlanmasında Toz metalürjisi yöntemi uygulanmaktadır. Toz metalürjisi ile baştan sona kadar karbon takviyeli bir Kompozit üretimi, daha kontrol edilebilir bir proses olup, grafit yerine nano-grafen (G) veya karbon tüplerin (CNT) kullanılabilme olasılığı artacaktır. Nitekim döküm yönteminde ilave edilen grafenin gerek homojen dağılıma sorunu ve gerekse yüksek sıcaklıklarda oksijenle reaksiyona girerek oksitlene ve hatalı bir yapıya dönüşme sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durum maalesef göz ardı edilmekte ve grafenin termal stabilitesinin 500 °C den itibaren bozulmaya başlaması [7] sonucu güçlendirici olması amacı ile ilave edilen grafen bir fayda sağlamakta, hatta oksijenle reaksiyona girerek gaz formu oluşturabilmektedir. Grafenin termal dekompozisyonu Raman spektral analiz aracılığı ile izlenebilmektedir.

Bu çalışmada toz metalürjisi yöntemi ile Al-3Mg-1Zr alaşımı %0.05, % 0.15 , % 0.3 ve % 0.45 nano-grafen ile takviye edilerek fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Toz metalürjisi ve Grafen üretimindeki izlenen yöntemlerinin tercih edilme nedenleri ise makale boyunca gerekçelendirilmiştir. Yüzyılın malzemesi olarak adlandırılan grafen, sp² bağlı karbon atomlarından oluşmuş, bir atom kalınlığında 2-boyutlu (2D) planar bir tabakadır. Olağanüstü mekanik, elektrik, termal ve optik özellikleri ile bilimde çığır açan ve başlıca materyal bilimi, nano-elektronik ve yoğun madde fiziği sahasında önem kazanan grafen, grafitin, nanotüpün ve C60'ın asıl yapıtaşı olan karbon allotropudur. Grafenin muhteşem özellikleri, asıl olarak karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş bu formundan kaynaklanmaktadır. Grafene dayalı malzemeler doğal olarak toksik olmayıp, kimyasal ve termal olarak toleranslı ve mekaniksel yönden de güçlüdürler. Grafen, yapısında göreceli hızlarda elektron hareketine izin veren elektron tünellenmenin gerçekleşmesi sebebiyle üstün elektriksel iletkenlik ve yüksek bir yük-taşıyıcı hareketliliği sergilemektedir (20 m²V⁻¹s⁻¹). Ayrıca çok yüksek bir spesifik yüzey alanına (2630 m²g⁻¹, gram başına yarım bir futbol sahası alanına benzetecek bir büyüklüktedir), mükemmel mekanik güce ve sertliğe (Young modülü ~1.0 TPa), iyi elastisiteye, ısıl kondüktiviteye (~5000 Wm⁻¹K⁻¹), üstün ısıl iletkenliğe, yüksek geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptirler ve hem optik transparanlık (~ % 97.7) hem de yüksek elektriksel iletkenlik sunabilmektedirler [8,9]. Grafen ve türevleri başlıca enerji-depolanması ve enerji dönüşüm materyalleri, ısıl ve elektriksel olarak iletken güçlendirilmiş nanokompozitler, nanoelektronikler ve sensörler gibi birçok uygulama alanında gelecek vaat eden bileşenlerdir [10].

Bahsi geçen bu mühendislik uygulamaları grafenin büyük ölçekte elde edilebilmesini gerektirmekte ve bu sebeple buna uygun etkili metodların geliştirilmesi gerekmektedir. Literatürde günümüze kadar farklı çalışma gruplarının grafen, grafen oksit nano-plaka ve nano-şerit üretiminde kullanılan ve/ya önerilen sentezler 3 farklı yöntem başlığı altında toplanmaktadır. Bunlar, kimyasal buhar çöktürme

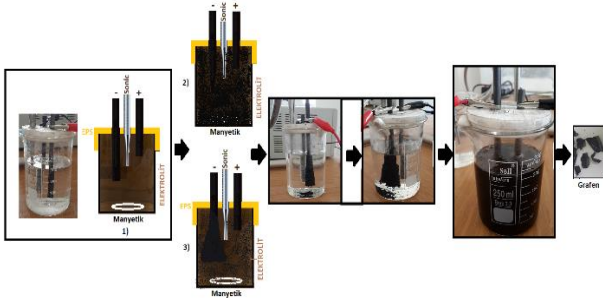
metodu, grafit oksidin eksfoliasyonu ve elektrokimyasal sentezleme yöntemleridir. Diğer sentezleme metodları da rapor edilmesine rağmen, GO grafit tozlarından literatürde genellikle Hummers' veya modifiye Hummers' metoduyla sentezlenmektedir [11]. Grafit oksit üretmek için grafitin elektrokimyasal oksidasyonu ve GNs (grafen nano plakalar) üretmek için indirgenmesini takiben eksfoliasyonun, kimyasal oksidasyonu takiben yüksek sıcaklıkta indirgenmeyle hazırlanan grafen nano plakalarından daha üstün elektriksel özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir. Elektrokimyasal olarak eksfoliye grafen nano-plakalardan yapılan geçirgen iletken filmler mükemmel bir iletkenlik sergilemektedirler (% 96 geçirgenlikte grafen nano plakaların birim alanı başına plaka direnci 210 Ω'dur [12,13]. Bu makalede kimyasal süreçlere bağlı olarak kullanılan kimyasal ve inorganiklerin sonucu olan kirlenme ve safsızlıklardan etkilenmeden GO sentezlenmesi için, düşük konsantrasyonlardaki asitlerin elektrolit olarak kullanıldığı ve elektrokimyasal olarak çözünme sırasında ultrasonik etki ile eksfoliasyon işleminin ve çözelti içindeki katmanlı grafenin ayrıştığı daha çevreci, daha kolay, daha kısa sürede sonuçlanan elektrokimyasal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilecek grafitin oksidasyon derecesi de elektrokimyasal sentez sırasında uygulanan voltaj ve elektroliz zamanı ayarlanarak kontrol edilmiştir. Burada elde edilen Grafen plakalar, yukarıda belirtildiği üzere toz metal üretim prensiplerine göre, bulk ürün haline getirilmiş ve karakterize edilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Grafen Üretimi

Çalışmalar, elektrokimyasal eksfoliasyon tekniği kullanılarak yapılmış ve Grafen üretimi, 6 mm çapında 200 mm uzunluğunda % 99,99 safiyetteki, grafit elektrotların anodik eksfoliasyonu ile sürdürülmüştür. Anot ve katot olarak aynı grafit elektrotlar kullanılmış olup, aralarındaki mesafe 25 mm olarak belirlenmiştir. Anot olan elektrot elektrolit içine 3 cm, katot ise 6 cm daldırılıp, yüzey/akım yoğunluğu etkisi hedeflenmiştir. Deneyler 250-500 ml lik cam beherlerde gerçekleştirilmiştir ve üzerleri EPS ile kapatılmıştır. Elektrolitik eksfoliasyon deneylerinde, elektrolit olarak farklı konsantrasyonlarda (%0.1- %0.5- %0.25 M konsantrasyonlarında) hazırlanmış Hummers' çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çözelti için H₂SO₄ (Sigma-Aldrich,) H₃PO₄ (Merck), H₂O₂ (Sigma-Aldrich), KMnO₄, HCl (Sigma-Aldrich)'ten temin edilerek kullanılmıştır. Elektro-eksfoliasyon işlemleri sırasında anot-katot arasına sonikasyon işlemi yapılmış bu sayede, hem anodun eksfoliasyon işlemi hızlanmış hem de, anottan çoklu katmanlar şeklinde kopan Grafen türleri ayrışmaya devam etmiştir. Asidik konsantrasyonun artması ile de yine 3 lü sinerjik bir eksfoliasyon işlemi yapılmış olup, grafit çubuğun grafene ayrışması, bir hücrede 1-3 g/saat mertebelerine ulaşmıştır. Elektrolitik eksfoliasyon tertibatı Şekil 2 de verilmektedir.



Şekil 1. Elektro-ultrasonik sinerjisi ile grafit elektrotun grafene ayrıştırılması

Elektro eksfoliasyon işlemlerinde anodik olarak bias edilen grafit elektrota 10 V- 30 V arasında gerilim uygulanmış ve 1-10 Amper akım çekilmiştir. Sonikasyon işlemleri % 80 güçte darbeleri olarak uygulanmıştır. Sonik işlem her iki elektrot arasına yerleştirilmiş olup hem elektrotlara hem de kopan grafit parçalarına etki göstermiştir. Artan voltaj ile akımın da arttığı ve toplamda anotdaki azalmanın arttığı gözlemlenmiştir, ancak burada çözünmenin Grafen yaprakları şeklinde değil zaman zaman grafit şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda Anot grafit Şekil 1'deki 1 numaralı rota ile gösterilen yöntemdekine benzer bir anot çözünme karakteri sergilemiştir. Düşük gerilimlerde ise 2 numaralı eksfoliasyon tipi hakim olmuştur. Artan sonikasyon ve asit konsantrasyonu ile 1 numarada meydana gelen mikronize grafit kopmaları önlenmiş, tam bir konik prizma şeklinde katman katma ayrışma gerçekleşmiştir. Sonikasyonun etkisi ile Grafen katmanlarını hem elektrokimyasal etkileşimle hem de elektrolitteki asit ile daha yoğun ve yüzeyli bir temas alanı oluşturulduğu düşünülmektedir. Yine sonik destek ile, akımın sürekli geçişi sağlanmış lokal olarak difüzyona bağlı bir polarizasyonun olması önlenmiştir. Bu sayede lokal aşırı akım çekilmesine bağlı kopma yarışma gibi çözünme hataları bertaraf edilmiştir. Elektrolit hücresinin üst yüzeyi kapatılarak, elektroliz ürünü gazların sistemden çıkışı yavaşlatılmış ve kısmi bir basınç oluşturulması hedeflenmiştir. Deneyin ilerlemesi ile disperse olarak ayrışan grafit elektrotun boyutsal olarak küçüldüğü ve sistemden çekilen akımın azaldığı, bunun ise sürekli bir proses olma zorluğu ortaya çıkarabileceği tespit edilmiştir. Bunun için grafit çubuk sürekli olarak çözelti içine doğru ittirilmiş ve bu sayede toplam yüzey sabitlenmeye çalışılmıştır. Yine işlem sonucunda ayrışan karbon formları filtreleme, yıkama ve merkezkaç ile temizlenmiş ve ayrıştırılmıştır. Bu sayede 25V-5A çalışma formunda ne ideal Grafen layer formu elde edilmiştir. Grafenin karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM, UVVis, Kararlılık Tayini gibi yöntemler Bruker Alpha Model 1003271/06 FTIR-ATR, Rigaku, Jeol 6000, Tescan Mira3 Shimadzu UV spektrofotometresi, Malvern Zetasizer Nano Z potansiyel cihazları ile tespit edilmiştir. Elektrokimyasal eksfoliasyon sonucu elde edilen koyu renkli dispersiyondan büyük ve kalın Grafen katmanlarının veya partiküllerini uzaklaştırmak için 20000 rpm' de 5 dakika boyunca yapılan santrifüj 6 kez tekrar edilmiştir. Çökme hızını artırmak için santrifüj dönme hızı artırılmıştır. Nanopartiküller ve grafit partiküller sıvı süspansiyondan bariz

çökme hızıyla ayrılmışlardır. Dönme hızı ve santrifüj zamanı böylelikle farklı uygulamalar için grafit nanopartiküllerinin istenilen boyut dağılımını kesin bir şekilde kontrol etmek için ayarlanabilmektedir [14].

2.2. Toz Metalürjisi İşlemleri ile Grafen takviyeli alaşım üretimi

Grafen üretimini takiben yapılması gereken en önemli iş, Grafenin nasıl fonksiyonel bir bulk malzeme olarak kullanılmasını tespit etmektir. Bu noktada üretilen Grafenin dispersant bir sıvı içerisinde (Etanol) dağıtılmasını takiben bu sıvıya Al, %3 Mg ve %1 Zr (ağırlıkça) tozları ilave edilmiş ve bir miktarda PVA gibi polimer ilave edilmiştir. Grafen toplama metal ağırlığına oranla ağırlıkça %0.05, 0.15, 0.3 ve 0,45 oranlarında ilave edilmiştir. Grafen, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) içeren etanollü çözeltiye ilave edilecek 20 dk boyunca ultrasonik işleme tabi tutulup 1 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Burada zamanla hem sonik karıştırma hem de ısıtma işlemi yapılmıştır. Buradaki amaç Grafenin sıvı bir faz içinde tamamen eksfoliyasyonu olmasıdır. Kurutma ile sıvı faz buharlaşırken diğer Al, Mg, Zr metal tozları ile Grafen birbirini bir sarıp iyi bir dağılım göstermesi amaçlanmıştır. Nihayetinde tüm sıvı çözücü buharlaştığında çok iyi dağılmış Grafen ve metal tozları karışımı elde edilmiştir. Bu Kompozit karışım, artık toz metalürjisi adımlarına hazır hale gelmiştir. Bu aşamadan sonra tozlar farklı gramajlarda (1-10 g) pres kalıbına yerleştirilmiştir. Kalıplarda 15 mm ve 5 mm çapında numuneler üretilmiştir. Burada 200 MPA basınç uygulanmış, 5 dakika beklenmiş sonra numuneler çıkartılmıştır. Daha sonra azot gazı ile atmosfer koruması yapılan bir tüp fırında 500-750 °C arasındaki sıcaklıklarda Sinterleme işlemleri yapılmıştır, işlem süresi 2 saat seçilmiştir. Sonrasında yoğunluk, mikroyapı, kesit inceleme, sertlik, XRD, elektron mikroskopisi, sürtünme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

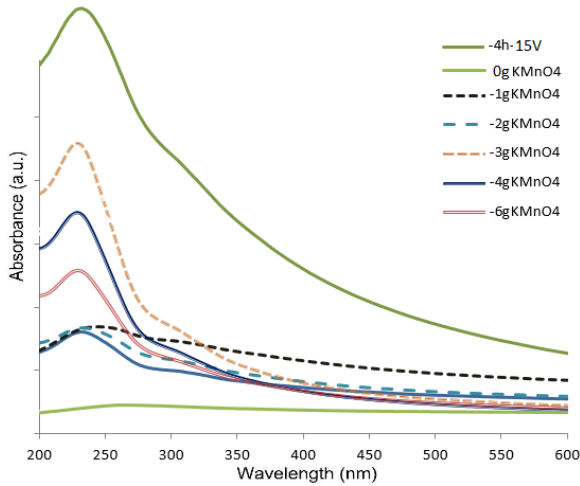
Farklı gerilimler altında elektrokimyasal olarak ekfolye edilen grafit çubukların, elektrolit içine disperse edildikten sonra sırası ile belirtilen Grafen üretim rotası takip edilmiştir. Grafen üretimi için aşağıda verilen gerilim değerleri ve süreleri başlangıç kontrolleri için kullanılmıştır. Artan gerilim değerlerine karşılık zaman sabit tutulmuştur. 10 volttan daha düşük gerilimlerde ekfolye edilen Grafen tabakalarının sedimente olduğu ve ekstra asit ile açma işlemi gerektirdiği gözlemlenmiştir. Artan gerilim değerlerinin tepkisi öncelikle 300 Voltan aşağı doğru düşülmüştür. 300 voltan 80 volt değerine kadar olan aralıklarda katot üzerinde glow discharge formunda sparklar teşekkül etmiş bu ise grafit üzerinde mikro krater ve deforme grafit pulları şeklinde bir oluşuma sebep olmuştur. Bu nedenle 50 V dan daha yüksek gerilimlerde hem grafit pulları, tozları, pelteleri şeklinde düzensiz bir ekfoliyasyonu işlemi gerçekleşmektedir. 50 ve 30 gerilim değerlerinde ise üretilen grafit Grafen lamel formları daha makul ve stabil olmakla beraber 30 V gerilim değerleri üzerinde flokülasyon gerçekleşmiştir. Bu nedenle gerilim

Aralığı 10-30 V arasında seçilmiştir, seçilen bu aralıkta ekfoliyeye edilen Grafen formlarının Zeta potansiyelleri Tablo 1.de verilmektedir. Ancak üretilen Grafen formlarında gerilim değerinin artması ile sonraki süreçlerde daha kararlı bir yapı elde etmek için elektrokimyasal ekfoliasyon sürelerinin artırılması ve sisteme eş zamanlı sonikasyon eklenmesi sayesinde uygulanan gerilim değerlerinin azaltılması sağlanmıştır. 3 V gerilim 4 saat sürelerde grafit çubuklar yüksek bir verimle uygun zeta değerleri arasında kalmak kaydı ile elektrokimyasal yöntemle ile üretilebilmiştir.

Tablo 1. Gerilime karşı Zeta potansiyeli

Zeta Potansiyel (mV)	Uygulanan Gerilim (V)	Süre (Saat)
Sediment	10	0.5 saat
18-23	15	0.5 saat
20-25	20	0.5 saat
24-34	25	0.5 saat
Flocculation	30	0.5 saat

Elektrokimyasal yöntemle üretilen Grafen ve Grafen oksit formları kendi içinde tasnif edilmiş, hatta klasik asit liçi ve $KMnO_4$ (potasyumpermanganat) ilavesi ile yapılan indirgeme yöntemi ile kıyas edilmiştir. Buradan elde edilen Grafen formlarının UV-Vis spektrumları Şekil 2 de verilmektedir. Bu şekilde göre 260 nm dalga boylarında Grafen formları elektrokimyasal yöntemle üretilmiş ve öte yandan artan $KMnO_4$ oranının ise yine indirgeme de etkin olduğu, piklerin şiddetinin artması ve sağa doğru kayması ile gözlenmiştir. Ancak yüksek oranlarda kullanılan permanganatın hem şiddetlerde azalmaya sebep olduğu hem de sonrası yıkama işlemlerinde ekstra temizleme süreci getirdiği bu süreç için bilinmektedir.



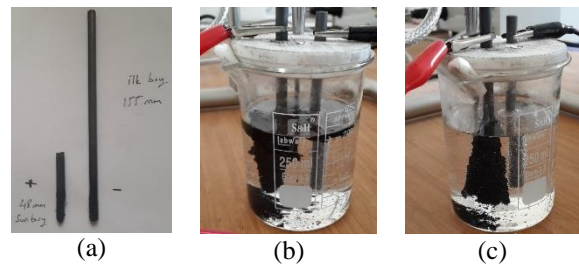
Şekil 2. Farklı $KMnO_4$ içerikleri ile ve elektrolitik olarak üretilmiş Grafen yapılarının UV-Vis spektrumu.

Ayrıca sabit gerilim değerinde sürenin etkisi incelenmiş 30 dk ila 240 dakika arasında eksfoliasyon yapılmıştır. Sonuç olarak sabit gerilim altında artan işlem sürelerinde Grafen katmanlarının daha az olarak üretildiği ve UV-Vis absorban değerlerinde pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir.

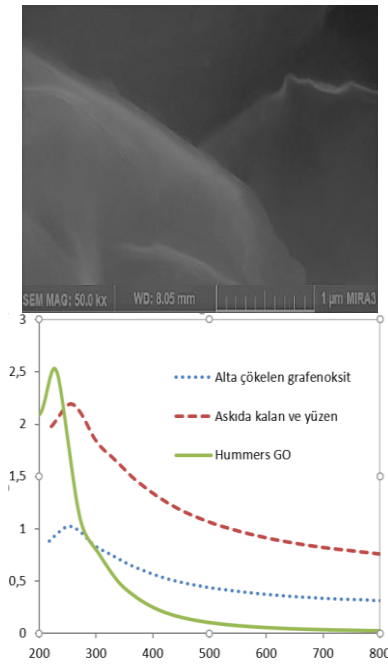
Yukarıda yapılan çalışmalar elektrokimyasal olarak grafiten ekfoliyeye edilen Grafenin geleneksel asidik ve indirgeme süreci üretimi alternatif olduğunu göstermektedir. Nitekim Şekil 2 de 4 saat ve 15 volt gerilim altında yapılan çalışmalarda elde edilen Grafenin UV-Vis spektrasının yüksek şiddeti ve açılım hali karakteristik Grafen ve indirgenmiş Grafen formları ile uyum göstermiştir.

Uygulanan potansiyelin elektrokimyasal eksfoliasyonla elde edilen nanoyapılar üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit 10-100 V aralığında uygulanan potansiyelin etkisi gözlenmiştir. 10 V' tan düşük potansiyellerin eksfoliasyon prosesi verimsiz olduğu 70 V potansiyelden daha yüksek potansiyelerde grafit elektrotların kısa sürede yüzeyde oluşan aşırı gerilim ve gaz çıkışına bağlı mikro ark ve spark oluşumu gözlenmiş ve elektrotlar hasar görmüştür, bu hasar elde dispersiyonda GO nano-parçacıklarının aglomere olması ve SEM ile yapılan yüzey incelemelerinde yüksek potansiyelin oluşan grafen oksit nano-yapılarında hasarlara ve plakalarda kırılmalara, açılan katmanların uç yüzeylerindeki gerilimin katlanma ve buruşma gibi hasarlara yol açması şeklindedir.

30-70 V aralığında ise elektrolitin ısınma sürecinin hızlandığı ve verimin düştüğü kayıt edilmiştir. Verim hem üretilen Grafenin tartımı, hem grafit elektrot ağırlık kaybı hem de üretilen Grafen formlarının gerek fiziksel çökme testleri, UV Vis aralıkları ve Zeta potansiyelleri ile tespit edilmiş ve doğru üretim için hızlı deney-kontrol mekanizması tesis edilmiştir. Bu bilgiler ışığında tezde 20V çalışma potansiyelinin en verimli olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 3. (a) Elektrokimyasal Grafen eksfoliasyon öncesi 155 mm boyda olan iki elektrottan anodik etkileşime girendeki azalan grafit miktarı (b) 20 V gerilim altında anotta meydana gelen huni formunda grafit elektrotun açılması (c) 30 V gerilim altında anotta meydana gelen huni formunda grafit elektrotun açılması

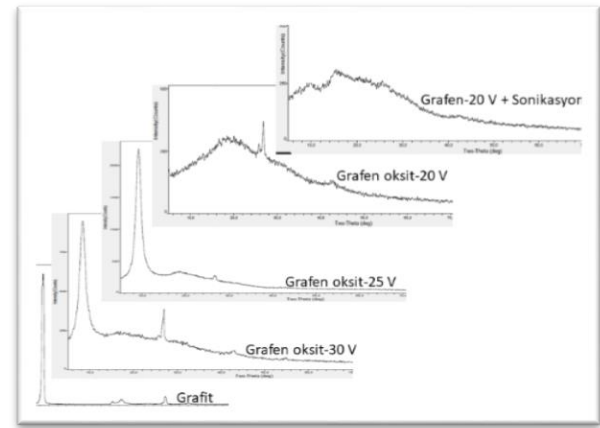


Şekil 4. 20 V gerilim altında ekfolye edilen Grafen formlarında beherin Alt kısmına çökelen, beherde askıda kalan, ve Hummer's ile üretilip askıda kalan Grafen yapılarının UV-Vis spektrumu ve Askıda kalan ve sonrası temizleme işlemlerinden geçen grafene ait elektron mikroskop görüntüsü

Şekil 4 ve verilen spektrumlarda elektrolitik yöntem ile üretilen ve askıda kalan Grafen formlarının UV-Vis spektrumlarının hafif sola doğru kaydığı ve Hummer's ile üretilen Grafen kıyasla yukarı doğru çıktığı gözlemlenmiştir. Bu tür bir karakteristik eğrinin indirgenmiş ve birkaç tabaka Grafen spektrasına uyum gösterdiği düşünülmektedir. Aynı zamanda bu tür üretim yöntemlerinde üretilen ürün birçok farklı geometrik şekil gösterebilmektedir. Bazı durumlarda üretilen Grafen grafit elektrot yüzeyinden açılırken eğer ortam oksitleyici ise oluşan Grafenin oksitli olduğu, bazı durumlarda uygulanan parametreye bağlı ince grafit yaprakları, karbon tüp ve sarmallar, topaklanmış Grafen yumruları şeklinde olabilmektedir. Bazı durumlarda ise bu yapılar birlikte bulunmaktadır. Bu durumun tespiti ve Grafen formunun atomlar arası mesafe ve dizilimleri ile ilgili X ışınları teknikleri kullanılmaktadır. Üretilen grafenlerin kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır ve grafen/grafen oksit katmanlarının sayısı, tabaka ara mesafeleri ve kristal boyutlarının belirlenmesinde faydalı olmuştur. Farklı gerilimler eşit sürelerde üretilen ürünlere ait XRD grafikleri Şekil 5'de verilmektedir. Kıyaslama olması açısından başlangıçta kullanılan grafit elektrotun XRD grafiği de deneysel üretilen Grafen formları ile beraber sunulmuştur.

XRD tekniğinde gördüğümüz piklerin şiddetinin azalması, ters orantılı olarak d-mesafesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca d-mesafesi arttıkça pik kısalıp genişlemekte, şiddeti düşmektedir, bu durum grafitin, grafit oksite ve sonrasında grafene dönüşmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Şekil 5 de

verilen pikler grafit için en şiddetli pikin 26.5 derece ve diğer şiddetli piklerin ise 2θ 44 ve 55 değerlerindedir. Grafen oksit olarak tanımlanan ve üretim sırasında oksitlenen Grafenoksit için karakteristik pik 2θ 10 derecede şiddetli bir pik ve 20-25 arası daha düşük şiddetli bir pikin eşliği şeklindedir (Lee 2017). Ancak Şekil 5 de 30 V gerilim altında üretilen Grafen oksit için anılan pikler ile beraber 2θ 27 derecede bir pik de görülmektedir. Bu pik Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki bulunmamakla beraber, deney sırasında elektrottan yer yer kopan nano grafit partiküllerinin tekrar aglomere olmasında kaynaklı olduğu düşünülmektedir, yani 30 V gerilim altında yapılan çalışmada elektrolit içine bir miktar grafit veya 1 nm de kalın grafit yaprakları karışmış ve sonrasında ayrışmamıştır (Lee 2017).



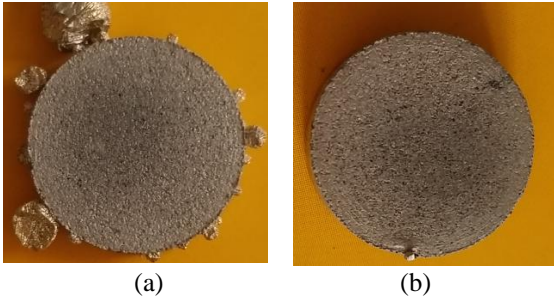
Şekil 5. Elektrolitik üretilen Grafen formlarının XRD grafikleri ve grafit ile karşılaştırılması

Uygulanan gerilim 25 V seviyesine gerilemesi ile mevcut grafit kirlenmesi azaltılmış ve x ışınları çekilen toz içindeki grafit seviyesi azalmıştır, bu durum ilgili grafit pikinin şiddetinin önemli seviyede azalması ile izah edilebilmektedir. Uygulanan gerilimin 20V seviyesine düşmesi ile Grafen formu ciddi bir şekilde ortaya çıkmakta ve literatür ile uyumlu pikler elde edilmektedir. Bu sonuç gerilim azalması ile üretilen Grafenin daha az hatalı olduğuna işaret etmekle beraber yine bir miktar grafit katmanlarının olduğu anlaşılmaktadır. Ancak yine bu makalede denenilen ve sürekli bir Grafen üretim prosesi olması için tasarlanan kademeli Sonikasyon işlemi ile tamamen Grafen formu üretilebilmiştir. Bu durum 20v gerilim ile beraber 1/10 puls seviyesinde iki elektrot arasına %75 güç ile Sonikasyon işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile iki elektrot arasında açılarak bir balerin eteği formuna dönüşen grafit elektrotların ara yüzeylerinde sıkışan ve gerekli iletim ve iyon iletimi sağlamama durumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda Sonikasyon ile iki elektrot arasında sürekli elektrot bulunmakta ve ekfolye işlemi daha verimli hale gelmekte ve elektro ayrışmaya Sonikasyon asist etmektedir. Elbette multi layer grafenlerin de yine elektrolit içinde ayrışmasını da sağlamaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda üretilen Grafenin ortalama 0.4 nm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir, bu tespit için düzlemler arası mesafe ve XRD verileri kullanılmıştır.

Üretilen Grafenin toz metalürjisi yöntemi ile bir bulk ürün haline getirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin detayları 2.2.

Toz Metalürjisi İşlemleri bölümünde verilmiştir. İşlemler sonucunda üretilen ve 500°C derece ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiştir bu işlemler 2 saat sürecinde argon atmosferi altında kontrollü ısıtma ve soğutma ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme için 4 farklı sıcaklık kullanılmış ve bu sıcaklıklarda numunelerin fiziksel olarak stabilitesi incelenmiştir. Sinterlemede argon seçimi hem alüminyum, magnezyum gibi son derece oksitlenme eğilimi yüksek tozların oksit formuna dönüşümünü engellemek hem de Grafen formunun oksit veya yanma ile boşluk yapısına dönüşmesini engellemektir.

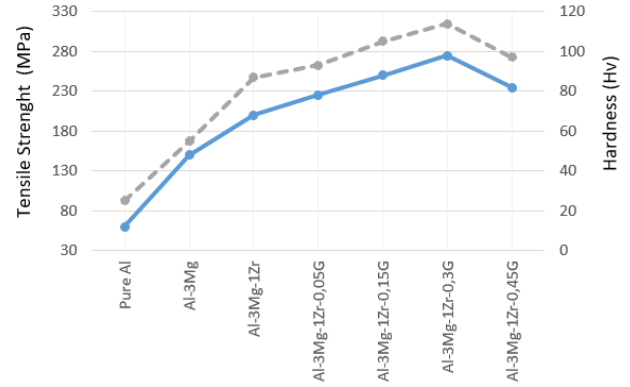
Sinterleme sürecinde yapılan ısıl işlemlerde maliyet ve mekanik özellik ikilisinin beraber optimum olduğu bir çalışma ve ürün kontrol stratejisi izlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 600 °C den yüksek olması durumunda, işlem süresinin kısalması gerekliliği aşikârdır. Nitekim 2 saat 700 °C yapılan Sinterleme sürecinde disk şeklinde basılan numunenin yanal bölgelerinde Şekil 6 da gösterilen türde dışa doğru sıvı metal basınç farkından kaynaklanan itici güç ile dış yüzey baloncuğu yapmıştır (Şekil 6), bu durum sinter sıcaklık veya süre parametrelerinin yüksek olduğu sonucunu akla getirmektedir [15,16].



Şekil 6. (a) 700 C de Sinterleme işlemi sonrasında numune yüzeyinde meydana gelen sıvı fazın oluşturduğu balon (b) Sinter sıcaklığının 100 °C azalması ile baloncuk oluşumunun önlenmesi

Kapiler sıvı faz akışı ile dışa doğru oluşan bu balonun önlenmesi için işlem sıcaklığı 600 °C ye düşürülmüştür, bu sayede Şekil 6b de görülen durum ortaya çıkmış ve balon oluşumu önlenmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki 100 derecelik düşüş Sinterleme süresini kısaltmayı gerektirmemekle beraber, uzun Sinterleme sürelerinde şiddetli oksidasyon riski de bu sayede bertaraf edilmiştir.

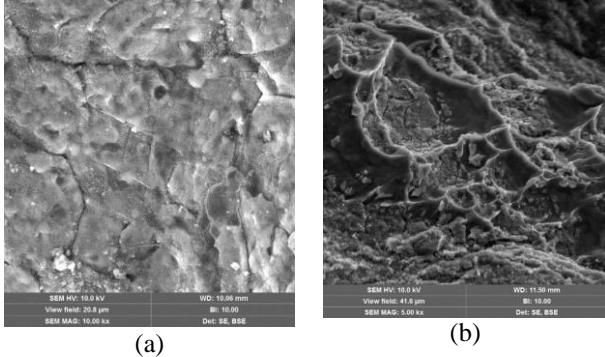
Benzer şekilde numune et kalınlığının artırılması ile de benzer şekilde balon oluşumu önlenmiştir. Bu şekilde tespit edilen yüksek yoğunluklu numunelerin sertlikleri ve mekanik deneyleri icra edilmiştir ve sonuçlar Şekil 7 de verilmiştir.



Şekil 7. Sinterlenen numunelerin sertlik ve çekme değerleri

Şekil 7, Sinterleme süresi, yoğunluk ve mekanik dayanım açısından optimize edilmiş ve 600-650 °C de 2 saat argon altında sinterlenmiş numunelerin ortalama mekanik değerlerini göstermektedir. İlave edilen Grafen, Grafen oksit, çok duvarlı karbon nano tüp gibi bileşenlerin nano-dolgu olarak takviye edilmesi ile mukavemet artırıcı görev yaptığı ve hatta ilave diğer bazı özelliklerinde geliştirmesinde fayda sağladığı düşünülmektedir. Literatürde, Grafenin bilyeli öğütme, sıcak pres ve sıcak ekstrüzyon gibi yöntemler ile Kompozit üretiminde dahi iç özelliklerini kaybetmediği ve matris ile iyi bir bağlanma gösterdiği belirtilmiştir. Bu sayede mekanik özelliklerin arttığı ifade edilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için kullanılan çekme testlerinde gerilim değerinin arttığı ve süneklikte ise kısmi bir artma olduğu gözlemlenmiştir [17]. Şekil 7 de gösterilen çekme testinde de gerilim değerinin artan Grafen yüzdesi ile arttığı sonrasında ise tekrar azaldığı görülmüştür. Literatür bu noktada iki farklı test sonuçları arz etmektedir veya deneysel çalışmalar, ilave edilen Grafen yüzdesinin belirli bir yüzdeden sonra daha fazla ilave edilmediğini göstermektedir. Hongyan Yue ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bakıra %ağ. 0,5, 1 ve 2 grafen ilave etmişler ve %1 ve daha fazlasının hem çekme deneyinde gerilme ve gerilme değerini hem de sertliği düşürdüğünü ölçmüşlerdir [18]. Yaptığımız çalışma yine Hongyan ve arkadaşlarının sonuçlarına benzer şekilde eğilim göstermiştir. Sünek %0.3 grafen ilave seviyesine kadar sertlik ve mukavemet artarken daha yüksek seviyelerde ilave edilen Grafen miktarı için mekanik özellikler gerileme göstermiştir. AlMg1Zr+0.15 Grafen kodu ile gösterilen numuneye ait elektron mikroskop görüntüleri Şekil 8 de verilmektedir. Şekil 8a. SE mod ve sinter sonrası yüzey, Şekil 8.b de ise mekanik test sırasında kırılan numuneye ait kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntüleri Sinterleme ile tanelerin birbirine mekanik olarak ve metalürjik olarak iyi bir kenetlenme yaptığını ve Grafen nano formların tane sınırlarında kaymayı engelleyici ve aynı zamanda kayma yönünün değiştirilmesi için yağlayıcı etki yaptığı düşünülmektedir. Şekil 8B ile gösterilen resimde ise yine sünek bir davranış emaresi olan küçük kraterler oluşmaktadır. Bu durum gerilim ile beraber sünekliğin de paralel arttığıyla akla getirmektedir. Metal matris içerisindeki al, mg ve zr tozlarının gerek soğuk presleme ve gerekse Sinterleme sırasında Grafen ile muntazam bir

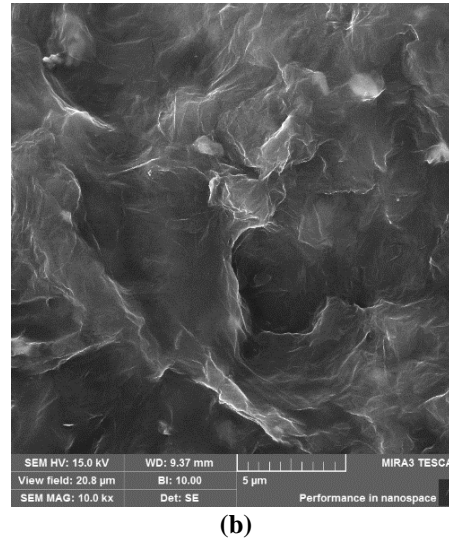
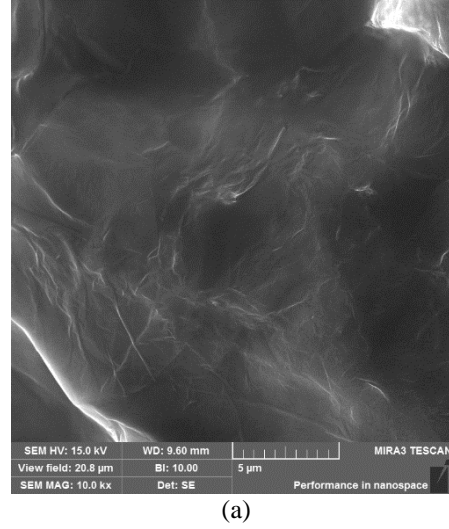
şekilde sarılarak ve özellikler pres esnasında oluşan basınca bağlı olarak Grafenin metal tozlar arasındaki boşlukları doldurmak sureti ile mikro yapıyı daha yoğun hale getirmektedir.



Şekil 8. Sinterleme işlemi sonrası tane ve alt tanelere ait elektron mikroskop görüntüsü ve kırık yüzey görüntüsü Bu durum ise mekanik etkisi sırasında tanelerin kaymasını önleyerek gerilim değerini artırmaktadır benzer yaklaşım sertlik ölçümü için de geçerlidir. Grafenin mikro yapıda diğer metalik taneleri çepeçevre sarmasına ve dolgu olarak görev yapmasına bir yaklaşım olarak Şekil 9 da verilmektedir.

Şekil 9. da Grafenin bir uygun bir açıda açılması sonrasında ve Kompozit imalatı sırasında metal tozlarının etrafına sarılmasına ait görüntüler verilmiştir. Grafenin metal etrafına veya kavşaklara homojen bir şekilde yerleşmesi arzu edilmekte nitekim bu işlem mekanik, fiziksel ve termal özellikleri dahi artırmaktadır. Ancak bu işlem için de bir optimizasyon değeri tespit etmek gerekli olacaktır. Belirli bir seviye sonrası ilave edilen Grafen mekanik özelliklerin düşmesine ve hatta başlangıç aşım değerlerinden daha düşük seviyelere gerilemesine sebep olabilmektedir. Bu durum gerilme değerinden ölçüleceği gibi kırık yüzeyden de mikro yapı tekstürünün değişmesi şeklinde de anlaşılmaktadır [18].

Yapılan çalışmada da Grafenin artan oranlarının matris tozları arasında homojen bir şekilde dağılma zorluğu ise karşılaşılan bir diğer mühendislik problemidir. Genel olarak mühendislik anlamda sorunsuz bir Kompozit imalatı yapıldığı varsayılırsa, mukavemetin artış sebebi a) Orowan dayanımı, b) tane inceltme, c) dislokasyon jeneratörü, d) yük aktarımı prensipleri ile izah edilmektedir. Grafenin partikül etrafına sarılması Sinterleme sırasında sınır göçünü engelleyerek tane büyümesini önlemektedir. Benzer şekilde Grafenin yaptığı arayüzey bağı ise yüklem sırasında yükün bu arayüzeydeki bir köprü misali aktarılmasına neden olmakta ve dayanıma etki etmektedir. Ancak ilave edilen fazla miktarda Grafen ise aglomerasyon yaparak, matrisin kırılmasını gevrek bir kırılma davranışı şekline çevirmektedir. Ancak bu olumsuz yönün yanında, tesadüfi olarak artan Grafen oranının sıkıştırılma için gerekli toplam işin azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Grafen nano-karbon fillerlere ait SEM görüntüleri (a) ,(b)

Bu durum ise yüksek yüklerde sıkıştırılan metalin kalıp içinde hareketinden dolayı kalıp duvarlarına uyguladığı basınç, karşı hareket ile sürtünme kuvvetlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu deney düşük yüklü aşınma cihazından ölçülmüş aşınma direncinin arttığı, sürtünme kuvvetinin azaldığı anlaşılmıştır. Ancak bu konu başka bir makale konusu olarak irdelenecektir. Ancak, yüksek basınçlar altında Grafenin yağlama etkisinin olduğu, toplam sıkıştırılabilirliğin %10 arttığı tespit edilmiştir. Grafen ilave edilmiş numunenin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi neticesinde mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği fiziksel incelemeler sonucunda anlaşılmıştır. Sinterleme işlemlerinde süpürme gazı olarak azotun da kullanılabilmesi, bu durumda boşluğun daha da azaldığı Arşimet deneyi ile tespit edilmiştir.

4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

Yeni nesil elektrokimyasal ayrıştırma yöntemi ile klasik yöntemlere nazaran, son derece hızlı ve ekonomik bir Grafen üretim sistemi geliştirilmiştir. Elektrolit olarak kirlilik arz

etmeyecek elektrolitler ve Grafenin kendisi kullanılmıştır. Anodik ve katodik çözündürme yapılmış anodik çözüdüremde verimin daha yüksek olduğu ancak oksitlenmenin de mümkün olduğu anlaşılmıştır. 20-25 V gerilim altında 30 dk. Sürelerde Grafen üretildiği anlaşılmıştır. Basit bir ayırıştırma ile üretilen Grafenin ideal özelliklere yaklaştığı görülmüştür.

Alüminyum metali önce magnezyum ile alaşımlanmış ve sonrasında zirkonyum ile mekanik özellikler artırılmıştır. Sonrasında bu 3 lü alaşım Grafen takviyeli Al-Mg-Zr hafif metal Kompozit alaşımı haline, soğuk baskı ve akabinde atmosfer kontrollü Sinterleme işlemleri rutininde getirilmiştir.

% 0.3 grafen ilave edilmiş 3 lü alaşımda mekanik özelliklerin pik yaptığı artan değerler için, bu yöntemde olumsuz bir etki başlangıç gösterdiği gözlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 600-650 °C aralığında olması, mühendislik anlamda en ideal yanıtı vermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu proje, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, BAP tarafından, Alüminyum-Magnezyum Alaşımlarına Nano-Karbon Türevli Takviyelerin Etkisi başlıklı ve M-627 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Ayrıca makalede destek veren Merve Sarı, Kübra İnce, Dr. Ali Özer, Duygu Anaklı ve diğer Cumhuriyet Üniversitesi Bölüm Mensuplarına teşekkür ederim.

KAYNAKÇA

- [1] S.C. Tjong “Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets” *Materials Science and Engineering R* 74 281–350, 2013
- [2] L. Liu, D. Ren and F. Liu, “A Review of Dissimilar Welding Techniques for Magnesium Alloys to Aluminum Alloys”, *Materials*, 7(5), 3735-3757; doi:10.3390/ma7053735, 2014
- [3] H. Haferkamp, M. Niemeyer, U. Dilthey, G. Trager, “Laser and electron beam welding of magnesium materials”. *Weld. Cutt.*,52, 178–180. 2000
- [4] G. Yarkadaş, L.C. Kumruoğlu, H. Şevik, “The effect of Cerium addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast Mg-5Sn alloy” *Materials Characterization* Volume 136, , Pages 152-156, February 2018
- [5] G.S. Ashuri. M. Emamy, M. Bidel, F. Khoshshout “Effect of Mn alloy element on microstructural features and mechanical performance of Al-6%Mg commercial casting alloy” *Conference 9th Joint Congress of Iranian Metallurgical Engineering society & Iranian Foundrimans society At: İran DOI10.13140/RG.2.1.1464.6646* (November 2015)
- [6] T. Morishigea, T. Hiratab, T. Uesugia, Y. Takigawaa,

M. Tsujikawaa, H. Higashia, “Effect of Mg content on the minimum grain size of Al–Mg alloys obtained by friction stir processing” *Scripta Materialia* Volume 64, Issue 4, Pages 355-35, February 2011

[7] H. Guang, L. Xiangfa, D. Haimin “Grain refinement of Mg–Al based alloys by a new Al–C master alloy” *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 467, Issues 1–2, 7, Pages 202-207, January 2009

[8] H. Y. Nan, Z. H. Ni, J. Wang, Z. Zafar, Z. Xiang S. Ying Wang, “The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy” <https://doi.org/10.1002/jrs.4312>, 29 April 2013

[9] C.T.J. Low., F.C. Walsh, M.H Chakrabarti. M.A. Hashim, M.A. Hussain, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications”, *Carbon*, 54, 1-21, (2013)

[10] B.Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruof, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, 22, 3906–3924, (2010).

[11] G.M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martinez, C. Barbero H.J. Salavagione, “High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite”, *Carbon*, 49, 2809-2816, (2011).

[12] Y. Matsumoto, H. Tateishi, M Koinuma, Y. Kamei, C. Ogata, K. Gezuhara, K. Hatakeyama, S. Hayami, T. Taniguchi, A. Funatsu, “Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties”, *Electro. Chem.*, 704, 233-241, (2013).

[13] C.Y. Su, A.Y. Lu, Y. Xu, F.R. Chen, A.N. Khlobystov, L.J. Li, “High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation”, *ACSNANO*, 5 (3), 2332-2339, (2011)

[14] C.Y. Yang, C.L. Wu, Y.H. Lin, L.H. Tsai, Y.C. Chi, J.H. Chang, C.I. Wu, H.K. Tsai, D.P. Tsai, ve G.R. Lin, “Fabricating graphite nano-sheet powder by slow electrochemical exfoliation of large-scale graphite foil as a mode-locker for fiber lasers”. *OSA Publishing*, 3, 1792-2002. (2013).

[15] H. C. Lee et al. “Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene” *RSC Advances* 7(26):15644-15693DOI:10.1039/C7RA00392G, March 2017

[16] R. Surace, L.A.C. De Filippis, A.D. Ludovico, G. Boghetich “Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique” *Materials and Design* 30, 1878–1885, (2009)

[17] S.J. Yan et al, “Investigating aluminum alloy reinforced by graphene nanoflakes”, *Materials Science & Engineering A* 612, 440–444, (2014)

[18] H. Yue et. al. “Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds* 691, 755-762, (2017)