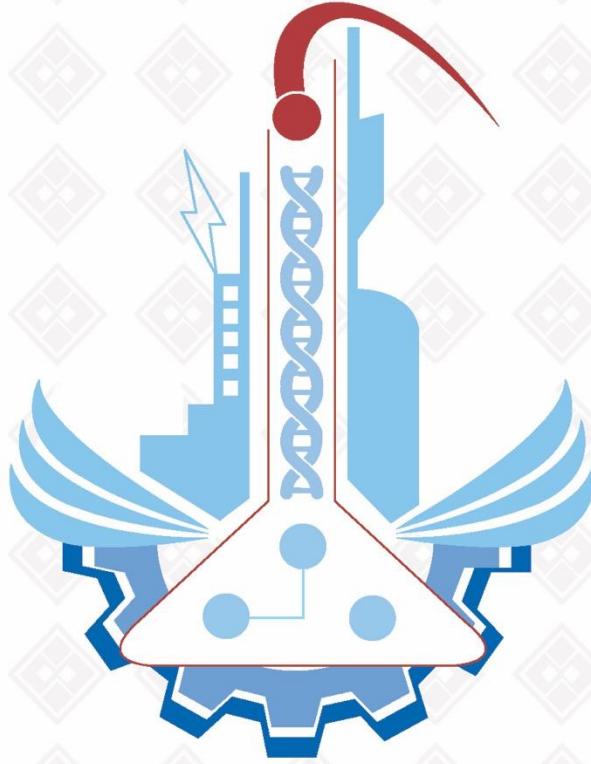


ISSN: 1308-9064

Cilt: 32 / Sayı: 2 / Yıl: 2020

FIRAT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ



F ı r a t Ü n i v e r s i t e s i
Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
Cilt:32, Sayı:2, Yıl:2020
ISSN: 1308 - 9064

İ l e t i Ő i m

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
23119, ELAZIĞ

Tel: 0 424 212 27 07
Faks: 0 424 236 99 55
e-posta: fenbilimdergi@firat.edu.tr

Baskı: Fırat Üniversitesi Matbaası

Bu dergi yılda 2 kez ve hakemli olarak yayımlanır.

Derginin Eski Adı: Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Derginin Eski ISSN Numarası: 1300-2708

<http://dergipark.gov.tr/fufbd>

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi (FBD)

Sahibi

Prof Dr. Fahrettin GÖKTAŞ
Fırat Üniversitesi Rektörü

Genel Yayın Yönetmeni

Doç. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Baş Editör

Doç. Dr. Fatih ÖZKAYNAK
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

Editör

Doç. Dr. Emrah YILMAZ
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

DANIŞMA KURULU

Leyla AÇIK	Gazi Ü., Biyoteknoloji	Turgay SEÇKİN	İnönü Ü., Kimya
Haluk KORALAY	Gazi Ü., Fizik	İbrahim KARATAŞ	Selçuk Ü., Kimya
Mahmut ELP	Kastamonu Ü., Su Ürünleri	Zihni DEMİRBAĞ	K.T.Ü., Biyoloji
Yusuf AYVAZ	S.Demirel Ü., Biyoloji.	Seyfettin ÇAKMAK	S.Demirel Ü., Fizik
Mikail ET	Fırat Ü., Matematik	Orhan ERMAN	Fırat Ü., Biyoloji
Hikmet GEÇKİL	İnönü Ü., Biyoloji	Ömer AKIN	T.O.B.B. Matematik
Kenan GÜLLÜ	Muğla S.K.Ü. Su Ürünleri	Sinan AKPINAR	Fırat Ü., Fizik
Mehmet KAYA	Fırat Ü., Kimya	Ahmet ŞAHİN	Erciyes Ü., Biyoloji
İlhami KIZIROĞLU	Hacettepe Ü., Biyoloji	Kadir DEMİRELLİ	Fırat Ü., Kimya
S.Güneş KÜRKÇÜOĞLU	Osmangazi Ü., Fizik	Kenan GÜLLÜ	Muğla Ü., Su Ürünleri
Dursun ŞEN	Fırat Ü., Su Ürünleri	Vedat ASİL	Fırat Ü., Matematik
Serdar SALMAN	Marmara Ü. Metal. Müh.	Ertan GOKALP	K.T.Ü. Harita. Müh.
İzzet KARA	Pamukkale Ü., Fizik	Ekrem ARTUNÇ	S.Demirel Ü., Fizik

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
32-2, 2020

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- | | |
|---|--------------|
| <p>1. Farklı Yaşlandırma Parametreleri ile Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımda Meydana Gelen Yapısal ve Kinetik Parametrelerin Analizi
<i>Analysis of Structural and Kinetic Parameters in Ni-Ti Shape Memory Alloy with Different Aging Parameters</i>
İskender ÖZKUL, Canan AKSU CANBAY, Ece KALAY</p> | 7-19 |
| <p>2. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Katot Malzemelerinin Üretimi, Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi
<i>Production of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Cathode Materials, Investigation of Structural and Electrochemical Properties</i>
Sebahat-ALTUNDAĞ, Serdar ALTIN, Abdurrahman YOLUN, Canan AKSU CANBAY</p> | 21-30 |
| <p>3. Al/Knt Nanokompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması
<i>Investigation of the Production and Properties of Al/Knt Nanocomposites by Powder Metallurgy Method</i>
Hasan SAFA, Seval Hale GÜLER, Mustafa AKSOY, Sema ŞEKER.....</p> | 31-36 |
| <p>4. Cu-Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Fiziksel Parametrelerin Alaşım Elementlerine Duyarlılığı
<i>Sensitivity of Physical Parameters According to Alloy Elements in Cu-based Shape Memory Alloys</i>
Ş. Nevin Balo.....</p> | 37-44 |
| <p>5. Yüksek Enerjili Öğütme İşlemi Uygulanan 316L Paslanmaz Çeliğinin Özelliklerinin İncelenmesi
<i>Investigation of the Characteristics of 316L Stainless Steel with High Energy Milling Process</i>
Hasan SAFA.....</p> | 45-51 |
| <p>6. PVA/GO ve PVA/rGO Polimerik Nanokompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu
<i>Production and Characterization of PVA/GO and PVA/rGO Polymeric Nanocomposite Materials</i>
Canan AKSU CANBAY, Nihan ÜNLÜ.....</p> | 53-60 |

Farklı Yaşlandırma Parametreleri ile Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımda Meydana Gelen Yapısal ve Kinetik Parametrelerin Analizi

İskender ÖZKUL^{1*}, Canan AKSU CANBAY², Ece KALAY³

¹ Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

² Fizik, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

³ Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

*1 iskender@mersin.edu.tr, ² caksu@firat.edu.tr, ³ eecekalay@gmail.com

(Geliş/Received: 06/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Gelişmekte olan teknolojiye paralel olarak yeni malzemelerin elde edilmesi ile bu malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu gelişmeler yalnızca malzeme elde etmeye yönelik olmamalı, malzemelere yeni işlevler katarak fonksiyonellik arttırmalıdır. Bu felsefe sonucu ortaya çıkan akıllı malzemelerden şekil hafızalı alaşımlar yeni bir malzeme sınıfını oluşturmuştur. Şekil hafızalı alaşımlar, zorlanma etkisi ve sıcaklık değişimleri ile şekil değiştiren ve ters dönüşüm göstererek orijinal şekillerine geri dönebilen akıllı malzemelerdir. Şekil hatırlama etkisi olarak adlandırılan bu dönüşüm birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil hafızalı alaşımların bu özelliğinden yola çıkılarak çalışmamızda; atomikçe Ni_{46,84}Ti_{53,16} kimyasal kompozisyonuna sahip şekil hafızalı alaşımına termal yaşlandırma uygulanmış, bu yaşlandırma işlemi sonrasında alaşımların mikro yapılarında ve faz dönüşüm sıcaklıklarında meydana gelen değişiklikler analiz edilmiştir. Çalışmanın amacına yönelik, Ni-Ti alaşımına sıcaklık, zaman ve soğutma ortamı parametreleri değiştirilerek ısı işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmış alaşımlar karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerlerinin tespiti için Diferansiyel Tarama Kalorimetresinde (DSC) analiz edilmiştir. Metalografik incelemeler sonucunda numunelerde gözlemlenen çökeltilerin martensit faz dönüşüm sıcaklıklarını etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ni-Ti, şekil hafızalı alaşımlar, martensitik faz dönüşümü, DSC, şekil hafıza etkisi.

Analysis of Structural and Kinetic Parameters in Ni-Ti Shape Memory Alloy with Different Aging Parameters

Abstract: Parallel to the developing technology, it is of great importance to obtain new materials and to develop these materials. These developments should not only be aimed at obtaining materials, they should increase functionality by adding new functions to the materials. Shape memory alloys from smart materials that emerged as a result of this philosophy formed a new class of materials. Shape memory alloys are smart materials that change shape with the effect of strain and temperature changes and return to their original shape by reversing. This transformation, called the shape memory effect, is widely used in the industry. Based on this feature of shape memory alloys, in our study; Thermal aging was applied to the shape memory alloy with Ni_{46,84}Ti_{53,16} chemical composition, after this aging process, changes in microstructures and phase transformation temperatures of the alloys were analyzed. For the purpose of the study, heat treatment was applied to the Ni-Ti alloy by changing the temperature, time and cooling medium parameters. Heat treated alloys were analyzed in Differential Scanning Calorimeter for determination of characteristic transformation temperatures, enthalpy and entropy values. As a result of metallographic examinations, it was determined that the precipitations observed in the samples affected the martensite phase transformation temperatures.

Key words: Ni-Ti, shape memory alloys, martensitic phase transformation, DSC, shape memory effect.

1. Giriş

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte fonksiyonel ve kullanılabilirliği yüksek olan malzemelere ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bronz ve demir çağlarından beri alaşımlama, eritme ve dövme teknikleri kullanılmaktadır. Bilim ve teknolojideki gelişmeler ile mikro yapı ve işleme tekniklerinin malzeme davranışı üzerindeki etkilerinin daha net anlaşılması ile malzeme bilimi alanı da hızla gelişim göstermiştir. Çeşitli uygulamalar ile farklı malzeme oluşturma yeteneği, yeni alaşımların ve kompozitlerin gelişmesine olanak sağlamıştır. Ek mühendislik işlevselliği sağlayan özel özelliklere sahip daha hafif ve daha güçlü malzemelere olan talep, çok işlevli malzemeler olarak adlandırılan yeni bir malzeme dalını oluşturmuştur [1].

Bazı metal ve alaşımlar uygulanan sıcaklık, basınç, ışık, manyetik alan gibi etkilere maruz kaldığında belirli özellikler sergilediklerinden teknolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Dışarıdan uygulanan bu etkilere karşı istenilen tepkilerin alınabildiği bu malzemeler akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemelerden

* Sorumlu yazar: iskender@mersin.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-4255-0564, ² 0000-0002-5151-4576, ³ 0000-0003-2470-7791.

şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) üstün özellikleri ile ilgi çekmektedir. Hem sanayide hem de akademik alanda şekil hafızalı alaşımlar önemli bir yere sahiptir. Havacılık, makine, elektronik, uzay araçları, medikal ve inşaat sektörlerinde, güneş panelleri ve jet motoru parçalarında ŞHA'lar önemli bir yere sahiptir. Havacılık sanayinde titanyum boruların birleştirilmesi ve sızdırmazlıklarının sağlanması Ni-Ti şekil hafızalı bağlantı elemanlarının kullanılması ile sağlanır. Sağlık alanında kullanımı oldukça yüksek olan ŞHA'lar ortodonti alanında süperelastiklik özelliği gösterdiğinden diş bozukluğu tedavisinde, kardiyovasküler cerrahisinde ise damar tıkanıklıklarının giderilmesi, kalp krizi riskinin düşürülmesi açısından takılan stentlerde kullanılmaktadır. Kırık kemiklerin tedavisinde, kırık bölgeye takılan klips formundaki malzemeler ile vücut sıcaklığı ile hafıza ettiği şekline dönmeye çalışarak kırık bölgeler arasındaki boşluğu hızlı bir biçimde kapatma özelliği göstermektedir [2].

Şekil hafızalı alaşımlar, termomekanik ve manyetik varyasyonlar gibi belirli uyarılara maruz bırakıldıklarında önceki şekillerini koruma yeteneğine sahip malzemelerdir. Geçmişten günümüze malzeme ve mühendislik alanlarında bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. İlk olarak 1932'de Arne Ölander tarafından keşfedilen şekil hafızalı alaşımların gelişimi 1938 yılında Greninger ve Mooradian'ın çalışmalarında Cu-Zn alaşımında martensitik fazın oluşması ve kayıp olması gözlemlenmesi ile devam etmiştir. Ardından 1941 yılında ise şekil hafızalı alaşımlar Vernon tarafından diş tedavilerinde kullanılmaya başlanmıştır [3]. 1962' de ise nitinol (Ni-Ti) olarak bilinen malzeme bileşimi Naval Ordnance Laboratuvarında keşfedilmiş ve mühendislik, teknik uygulamalar için şekil hafızalı alaşımların ticari alanlarda kullanımı artış göstermiştir [4]. 1968 yılında ise Ni-Ti şekil hafızalı alaşımının önemi Johnson ve Alicandri tarafından anlaşılmıştır. Çalışma sonucunda Ni-Ti şekil hafızalı alaşımının geleneksel metal alaşımlarında olmayan şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik özellikleri keşfedilmiştir [5].

Üç çeşidi olan şekil hafızalı alaşımlarda demir bazlı ve bakır bazlı şekil hafızalı alaşımlar ticari olarak kullanılabilme potansiyelleri olmasına rağmen kararsızlıklarından ve kırılabilirliklerinden dolayı nikel bazlı ŞHA'lara oranla daha az tercih edilirler. Güncel olarak özellikle sağlık alanındaki uygulamalar ile bilinen Ni-Ti revaçtadır. ŞHA'ların detayına inildikçe bu malzemelerin kendilerine ait eşsiz özelliklere sahip olduğu görülür [6].

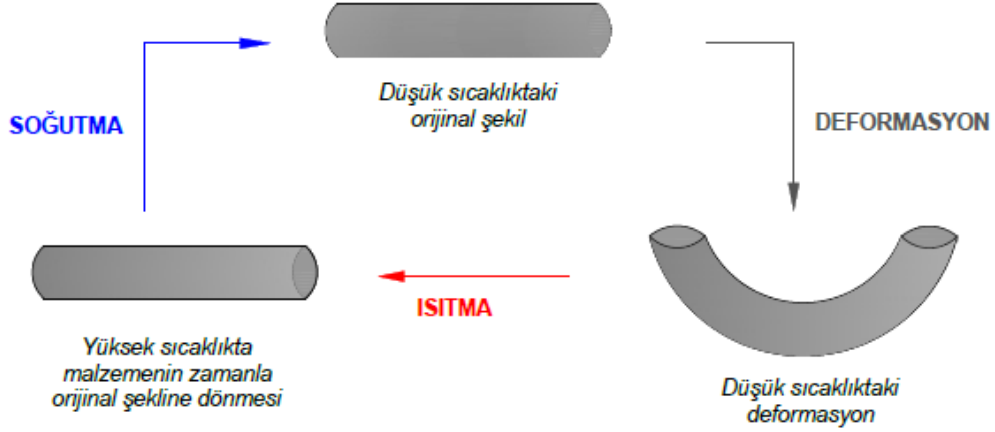
ŞHA'lar, sıcaklık, zor veya manyetik alana bağımlı olarak martensit ve östenit olarak isimlendirilen iki faz arasında ezberleme işlemine tabi tutulduğunda orijinal biçimine dönebilen bir metal alaşım grubudur. Termoelastik martensit dönüşüm gösterirler. Martensitik dönüşüm difüzyonsuz bir katı hal faz dönüşümüdür. Yani etkisinde kaldığı sıcaklık, dışarıdan uygulanan kuvvet veya her ikisinin tatbiki sonucunda alaşımdaki atomlar birbirlerine olan komşuluklarını kaybetmezler. Ancak bu etkiler ile şekil hafızalı alaşımların iç yapısının değişmesine ve neticesinde faz değişimine neden olur [7, 8].

ŞHA'lar kritik dönüşüm sıcaklığının üstünde veya altında iki farklı şekil ya da kristal yapıda bulunurlar. Kararlı iki fazı bulunan şekil hafızalı alaşımların yüksek sıcaklık fazı östenit faz (ana faz), düşük sıcaklık fazı martensit faz (ürün fazı) olarak adlandırılır. Östenit fazda hafızaya alınan şekil ve boyut, martensit fazda dışarıdan uygulanan gerilim ile deformasyona maruz bırakılıp daha sonra tekrardan östenit fazına ısıtıldığında hafızaya aldığı formu tekrar kazanırlar. Mühendislik uygulamalarına tasarlanan sistemlerde veya kullanılan malzemelerde yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, absorbe etme gibi özellikler istenmektedir. Bu tür özelliklerin sağlanması için martensitik dönüşüm yapabilen malzemelere ihtiyaç vardır ve şekil hafızalı alaşımlar bu özellikler için harika bir seçimdir.

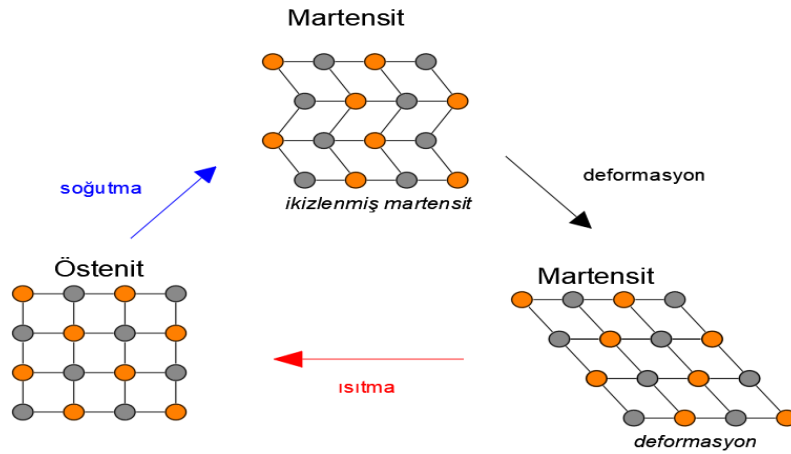
2. Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri

Termomekanik yüklerin bir sonucu olarak şekil hafızalı alaşımlar faz dönüşümlerine uğrayabilen ve belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında kalıcı biçimlerini geri kazanabilen metalik alaşımlardır. Östenit evrede kristal kafes yapısı yüksek simetri göstermektedir. Martensitik dönüşüm, martensitik fazın ana östenit fazdan çekirdeklenmesi ve büyümesi ile meydana gelen difüzyonsuz bir katı-hal faz dönüşümüdür [9]. Şekil hafızalı alaşımları geleneksel malzemelerden ayrı kılan özelliği şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranış göstermesidir. Her martensitik kristal, varyant adı verilen farklı yönelim gösterir. ŞHA martensitik dönüşüme maruz kaldığında, genellikle kübik östenit fazdan martensitik fazın monoklinik varyantları gibi düşük simetrikli martensitik faza dönüşürler. Uygulanan gerilmeler kaldırıldığında martensitik fazın varyantları genellikle kendilerine uygun şekilde düzenlenirler ancak gözlemlenebilir makroskopik bir şekil değişikliği oluşmaz. Mekanik yüklemeye uygulandığında martensitik varyantlar tek bir varyant halinde yeniden yönelirler. Belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtmadan sonra, martensitik faz östenit faza geri döner ve uygulanan deformasyon geri kazanılır. Bu davranış şekil hafıza etkisi olarak bilinir. ŞHA'larda martensitik dönüşümün östenit sıcaklığı üzerinde ve belirli mekanik yükler altında oluşması sonunda, malzemede gerilmenin sebep olduğu martensit fazı ortaya çıkar. Böylelikle, tamamen östenit yapıdaki şekil hafızalı alaşım gerilmeye maruz bırakılırsa, alaşımda martensitik dönüşüm sırasında deformasyon meydana gelir. Gerilmenin ortadan kaldırılmasıyla malzemede tekrar östenit fazı oluşur ve malzeme elastik olarak tekrar eski haline döner. Bu süperelastik davranış sonucunda malzemede kalıcı değişim olmaksızın

%4-8 oranında şekil değişimleri görülebilir [10]. Şekil hafızalı alaşımlardaki faz dönüşüm işleminin makroskobik gösterimi Şekil 1’de mikroskobik gösterimi ise Şekil 2.’de sunulmuştur [11, 12].



Şekil 1. Faz dönüşümünün makroskobik gösterimi

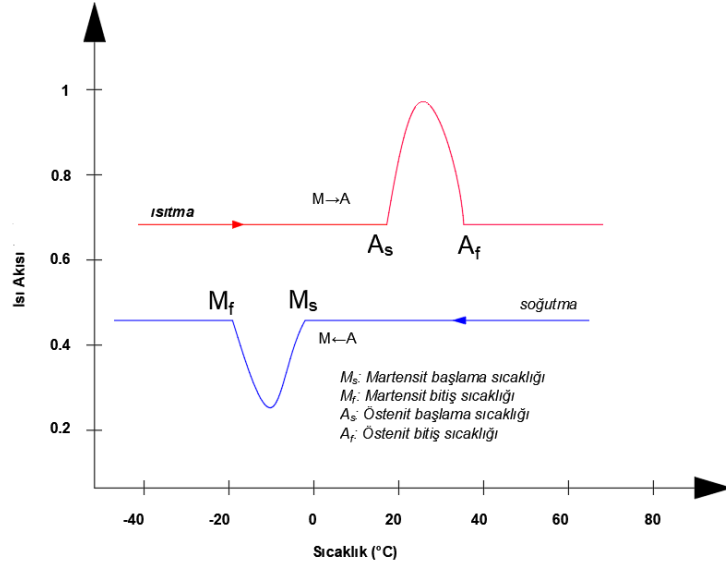


Şekil 2. Faz dönüşümünün mikroskobik gösterimi

2.1. Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü

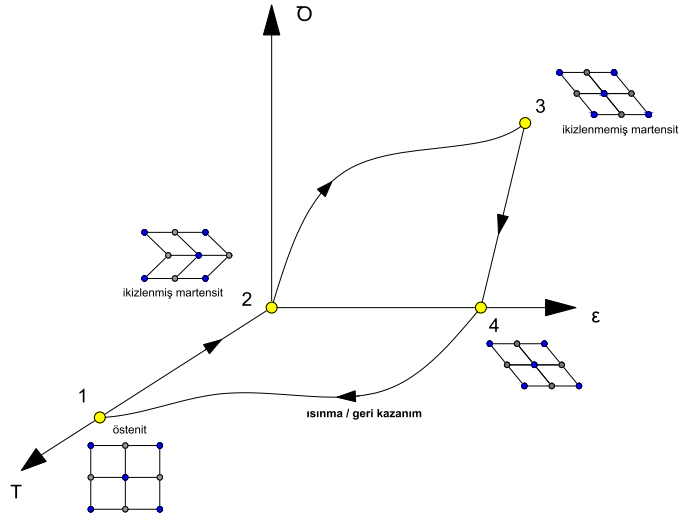
Martensitik dönüşümü (östenit-martensit), martensitin serbest enerjisi, iki fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu kritik bir T_0 (termodinamik denge sıcaklığı) sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta, östenitin serbest enerjisinden daha az olduğu durumda meydana gelir. Bununla birlikte dönüşüm tam olarak T_0 'da başlamaz. Malzemeye dışarıdan uygulanan herhangi bir etki olmadığında T_0 'dan daha düşük bir sıcaklıkta (M_s : martensit başlangıç sıcaklığı) başlar. Dönüşüm, M_f (martensit bitiş sıcaklığı) ile gösterilen bir sıcaklığa ulaşılan kadar sıcaklık düşürüldükçe gelişmeye devam eder. Şekil hafızalı alaşımlar, gerilmeler söz konusu olmadığında martensitik fazdan ısıtıldığında, martensit fazdan östenit faza dönüşüm T_0 'dan daha yüksek bir sıcaklıkta başlar ve malzeme tamamen östenit fazda olana kadar devam eder [13]. Şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıkları M_s (martensit başlangıç sıcaklığı), M_f (martensit bitiş sıcaklığı), A_s (östenit başlangıç sıcaklığı) ve A_f (östenit bitiş sıcaklığı) olarak isimlendirilir. Burada M_s - M_f ve A_s - A_f sıcaklıklarındaki farklar şekil hafıza davranışını karakterize etmede önemli faktörlerdir. Dönüşüm sıcaklıkları esas olarak alaşımın kompozisyonuna, üçüncü veya dördüncü bir elementin tatbikine, uygulanan ısıl işlemlere ve alaşımın işlenmesine bağlıdır. Mikro yapısal kusurlar, ana fazdaki düzen derecesi ve ana fazın tane büyüklüğü de dönüşüm sıcaklıklarını birkaç derece değiştirebilir [14]. Gizli ısı dönüşüm esnasında ısı dönüşüm yönüne bağlı olarak emilir ya da serbest bırakılır. Östenit fazından martensit fazına dönüşüm entalpisindeki değişime karşılık gelen ısı salınımı ekzotermik bir faz dönüşümü iken, martensit fazından östenit fazına dönüşüm ise termal enerjinin emildiği endotermik bir faz dönüşümüdür.

Tanımladığımız bu faz dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) ile ölçülmektedir. Bu sıcaklıklar şekil hafızalı alaşımların karakterizasyonunun belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Şekil 3'te örnek bir DSC grafiğinde martensitik faz dönüşüm sıcaklıkları gösterilmektedir [15].



2.2. Şekil hafıza etkisi

Şekil hafızalı alaşımlar, M_f sıcaklığının altında bir sıcaklıkta martensitik fazda deforme edilir ve A_f sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa çıkarıldığında östenit faza geri dönüşerek orijinal şeklini geri kazanır. Şekil 4'te görüldüğü üzere ana (östenit) fazın soğutulması sırasında (1→2) ikizlenmiş martensit oluşur ve daha sonra malzemeye uygulanan yük ile deformasyon gerçekleşir (2→3). Uygulanan yük ortadan kaldırıldığında gerilmeler geri kazanılmaz (3→4). Eğer malzeme A_f sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa alaşım ana fazına dönerek deformasyon geri kazanılır (4→1). Östenit fazının, gerilme söz konusu değilken soğutulması ile martensitik varyantlar kendi kendilerine büyürler ve makroskobik dönüşüm gerilmeleri oluşmaz (1→2). İkinci aşamada, (2→3), mekanik yüklemeye varyantların yeniden yönlendirilmesine yol açar ve büyük gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler (3→4) işlemi esnasında geri kazanılmaz. Son aşamada (4→1) malzemenin A_f sıcaklığına yaklaşması ile martensitik faz dışarıdan uygulanan bir zorlama söz konusu olmadığında kararsız hale gelir. Bu durum ana faz tam dönüşümle sağlanır ve sonuçta alaşım östenit fazdaki orijinal şekline geri döner [16].



Şekil hafıza olayları tek yönlü, çift yönlü ve süperelastik etkisi olarak üçe ayrılmaktadır. Tek yönlü şekil hafıza olayı en basit yapıları dönüşüm biçimidir. Alaşım martensit bitiş sıcaklığının altında bir sıcaklıkta plastik deformasyona maruz bırakılıp yüksek sıcaklık fazının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa, plastik deformasyonu yok ederek hafızasındaki şekle geri döner. Fakat alaşım tekrar martensit fazına soğutulursa, daha önceki martensit bitiş sıcaklığının altında malzemeye uygulanan plastik deformasyondaki şekline geri dönemez. Kısacası alaşım sadece östenit fazda tek bir şekli hatırlama özelliğine sahiptir [17]. Çift yönlü şekil hafıza etkisinde, alaşım hafızasında hem östenit fazdaki hem de martensit fazdaki iki şeklini de hatırlama özelliği gösterir. Östenit yapıdaki ŞHA, gerilmeye maruz bırakılırsa alaşımda martensitik dönüşüm sırasında deformasyon meydana gelir. Gerilmenin ortadan kaldırılması ile malzeme tekrar östenit fazı oluşturur ve elastik olarak eski haline döner. Bu tür süperelastik davranış sonucunda malzemede kalıcı şekil değişimi olmaksızın %8'e kadar elastik şekil değişimleri görülebilir. Süperelastik olayı ters dönüşüm oluşturur. Bu olay östenitten martensite ve martensitten östenite şeklinde gelişme göstermektedir. Özellikle sağlık alanında şekil hafızalı alaşımın süperelastislik özelliklerinden kalplere takılan stent, bazı gözlük çerçeveleri gibi araçlarda yararlanılmaktadır [18].

3. Materyal ve Yöntem

Şekil hafızalı alaşımların davranışını belirlemede dönüşüm sıcaklıklarının termal karakterizasyonu çok önemli bir rol taşımaktadır. Termal olarak aktive olan bu akıllı malzemelerin sergileyeceği kararlılık çok önemlidir. Bundan dolayı ısı işlemler sonrasında malzemenin göstereceği her türlü termal kararsızlık uygulama alanını kısıtlayıcı bir faktör olmaktadır. Çalışmamız kapsamında Ni-Ti şekil hafızalı alaşım teline sıcaklık, süre ve soğutma ortamı parametreleri değiştirilerek termal yaşlandırma uygulanmıştır. Ardından faz dönüşüm sıcaklıklarının termal ve yapısal karakterizasyonunu incelemek amacıyla DSC ve mikro yapı analizleri yapılmıştır [19-21].

3.1. Yaşlandırma deneyleri

Tablo 1'de kimyasal kompozisyonu verilen çok kristalli 1 mm çapında Ni-Ti şekil hafızalı alaşım teli yaşlandırma işlemlerinin uygulanabilmesi için her biri 6 mm uzunluğunda olacak şekilde 26 eş parçaya ayrılmıştır. Bütün numuneler yüksek sıcaklıklara dayanabilme kapasitesi oldukça yüksek olan krom magnezit taşı üzerine yerleştirilerek kül fırınında 1000°C'de 1 saat homojenize edilip tuzlu buzlu suda soğutulmuştur. Bu parçalardan 10 tanesine 2 saatlik farklı sıcaklıklarda, 10 tanesine 300°C'de farklı sürelerde termal yaşlandırma yapılmıştır. 6 tanesi ise 400°C'de 5 saat yaşlandırıldıktan sonra buzlu su, kaynar su, kaynar yağ, oda sıcaklığı, sıvı azot ve tuzlu buzlu su ortamlarında soğutulmuştur. Yaşlandırma işleminden sonra numuneler işlem görmeyen referans (R₀) numunesi ile karşılaştırılmıştır. Numunelere uygulanan termal yaşlandırma işlemleri Tablo 2.'de bir arada gösterilmektedir.

Tablo 1. Ni-Ti ŞHA kimyasal kompozisyonu

Element	% atomik	% ağırlık
Nikel (Ni)	46.84	51.93
Titanyum (Ti)	53.16	48.07

Tablo 2. Deney numunelerine uygulanan yaşlandırma işlemleri

Numuneler	Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)	Süre	Soğutma ortamı
Değişken sıcaklıklarda uygulanan yaşlandırma işlemleri			
A ₁	50°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₂	100°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₃	150°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₄	200°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₅	250°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₆	300°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₇	350°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₈	400°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₉	450°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₁₀	500°C	2 saat	Oda sıcaklığı
Değişken sürelerde uygulanan yaşlandırma işlemleri			
B ₁	300°C	1 saat	Oda sıcaklığı
B ₂	300°C	2 saat	Oda sıcaklığı
B ₃	300°C	3 saat	Oda sıcaklığı
B ₄	300°C	4 saat	Oda sıcaklığı
B ₅	300°C	5 saat	Oda sıcaklığı
B ₆	300°C	6 saat	Oda sıcaklığı
B ₇	300°C	7 saat	Oda sıcaklığı
B ₈	300°C	8 saat	Oda sıcaklığı
B ₉	300°C	9 saat	Oda sıcaklığı
B ₁₀	300°C	10 saat	Oda sıcaklığı
Değişken soğutma ortamlarında uygulanan yaşlandırma işlemleri			
C ₁	400°C	5 saat	Buzlu su
C ₂	400°C	5 saat	Kaynar su
C ₃	400°C	5 saat	Kaynar yağ
C ₄	400°C	5 saat	Oda sıcaklığı
C ₅	400°C	5 saat	Sıvı azot
C ₆	400°C	5 saat	Tuzlu buzlu su

3.2. DSC ve mikro yapı analizleri

Faz yapılarında meydana gelen değişiklikler esnasında ısı enerjisi kullanımı veya ortaya çıkışı olmaktadır. Bu değişimlerin sıcaklıklarının belirlenmesi faz değişimlerinin tespit edilmesi açısından önemlidir. Alaşımın endotermik ve ekzotermik dönüşüm entalpilerinin tespit edilebilmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılmaktadır. Nikel titanyum numunelerinin DSC analizi Shimadzu DSC-60A cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kalorimetrik analizler için cihaza yerleştirilen numuneler azot gazı atmosferinde 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızında 15°C'den 120°C'ye çıkarılıp belirli bir süre beklendikten sonra tekrar 15°C'ye dönülecek şekilde elde edilmiştir.

Yaşlandırma uygulanan numuneler daha sonra mikro yapı incelemelerinin yapılabilmesi için bakalite alınmıştır. Metkon Grip 2V marka zımparalama-parlatma cihazında mikroskop incelemesi için hazır hala getirilmiştir. Numuneler sırası ile 360, 600, 800, 1200 ve 2500 numaralı zımparalar ile parlatılmıştır. Ardından 1 mikron elmas pasta ve çuha ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Detaylı yapı incelemesi için numunelere 1HF; 5HNO₃; 5CH₃COOH oranında dağlama çözeltisi ile dağlama yapılmıştır. Dağlama işlemi sonrasında mikroskop ile mikro yapılar elde edilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

T₀ değeri östenit ve martensit fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu kritik bir sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Doğrudan veya tersinir dönüşümlerde $\Delta S_{A \rightarrow M}$ ve $\Delta S_{M \rightarrow A}$ entropi değerlerinin hesaplanması için kullanılır. DSC grafiklerindeki endotermik ve ekzotermik tepelerin altında kalan alan ile hesaplanan entalpi değerleri ($\Delta H_{M \rightarrow A}$, $\Delta H_{A \rightarrow M}$) kullanılarak, entropi değerleri ($\Delta S_{M \rightarrow A}$, $\Delta S_{A \rightarrow M}$) Denklem 1'de verilen formülle hesaplanmıştır [22]. Wayman ve Tong metodu ile T₀ değeri Denklem 2'de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır [23, 24]. Isıtma işlemine karşılık A_f, A_s, M_f, M_s dönüşüm sıcaklıkları, A_{max}, M_{max} değerleri ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında numuneye uygulanan yaşlandırmaya bağlı olarak faz dönüşüm sıcaklıklarının değişebildiği gözlemlenmiştir.

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad (1)$$

$$T_0 = (A_f + M_s) / 2 \quad (2)$$

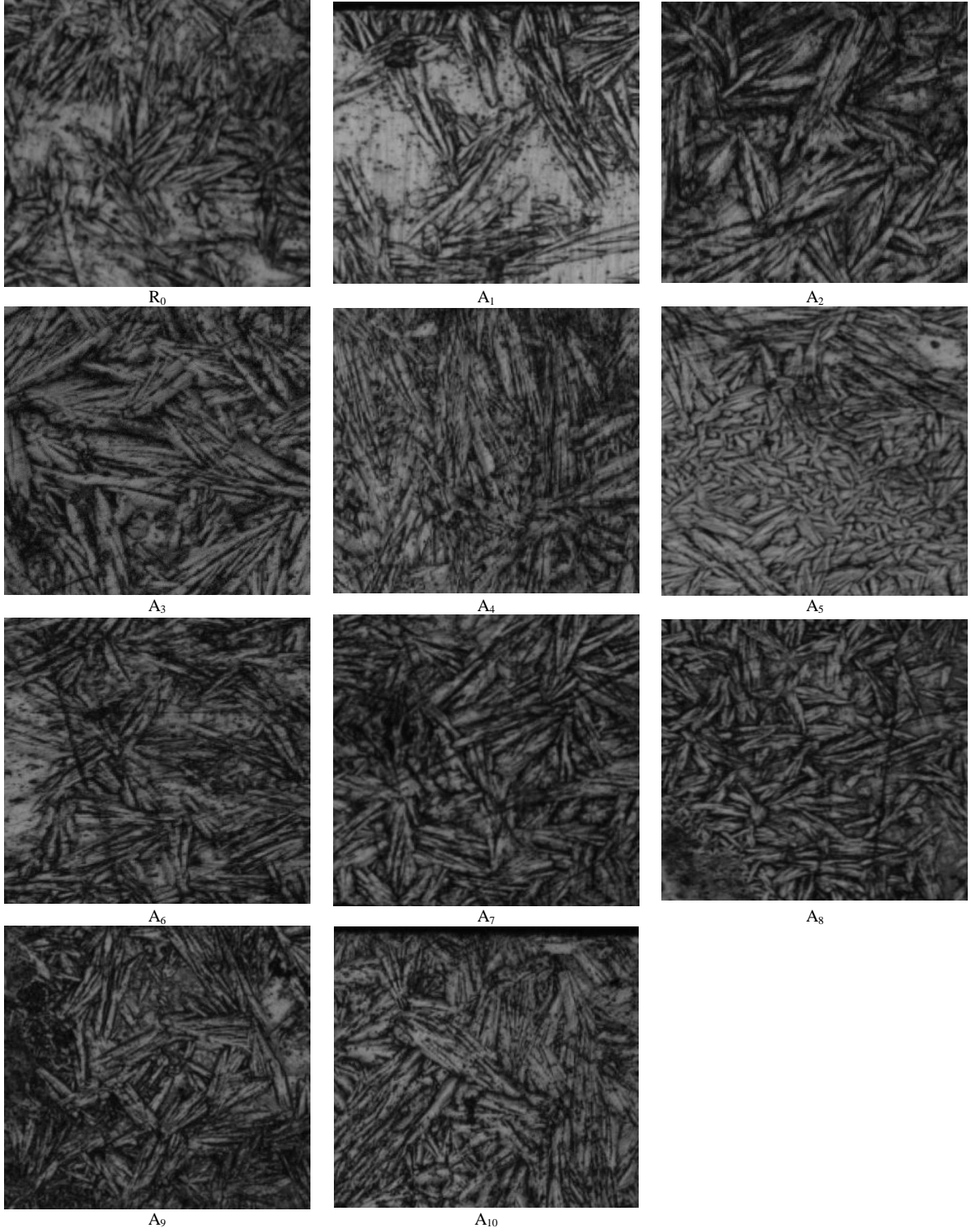
İşlem görmemiş referans numunesinin (R_0) DSC eğrilerinde dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri belirlenerek, denge sıcaklıkları ve entropi değerleri Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır. R_0 referans numunesinin 5°C/dakika ısıtma soğutma hızında yapılan DSC analizinde martensit başlama sıcaklığının 39.68°C'de, martensit bitiş sıcaklığının 34.16°C'de faz değişimi gösterdiği, östenit fazın başlangıç sıcaklığının 56.67°C ve faz bitiş sıcaklığının 67.26°C olduğu görülmüştür. A serisi (A_1 - A_{10}) deney numunelerinin ve R_0 referans numunesinin faz dönüşüm sıcaklıkları, A_{max} , M_{max} değerleri ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. A serisi deney numunelerinin 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

	A_{max} (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/gK)	M_{max} (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/gK)	T_0 (K)
R_0	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
A_1	62.45	55.41	65.52	-26.27	-0.08	33.9	37.41	31.45	22.6	0.07	324.615
A_2	62.7	56.07	65.8	-27.74	-0.09	34.87	38.59	32.51	23.22	0.07	325.345
A_3	62.03	56.93	64.8	-25.49	-0.08	35.69	38.63	33.52	19.8	0.06	324.865
A_4	63.8	56.52	66.87	-25.64	-0.08	34.98	38.66	32.69	22.22	0.07	325.915
A_5	62.79	55.83	65.93	-27.5	-0.08	33.51	37.01	30.96	22.96	0.07	324.62
A_6	62.4	55.52	65.43	-25.87	-0.08	33.63	37.32	31.03	23.53	0.07	324.525
A_7	62.19	55.11	65.25	-28.75	-0.09	33.74	37.34	31.24	23.96	0.07	324.445
A_8	63.59	56.23	66.65	-26.39	-0.08	33.57	37.84	30.94	24.65	0.08	325.395
A_9	66.43	59.66	69.43	-28.71	-0.09	35.73	40.52	33.34	28.05	0.09	328.125
A_{10}	68.63	61.67	72.11	-27.45	-0.08	37.27	42.74	34.78	27.08	0.08	330.575

A serisi deney numunelerinin ve işlem görmemiş R_0 numunesinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.'te sunulmuştur. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

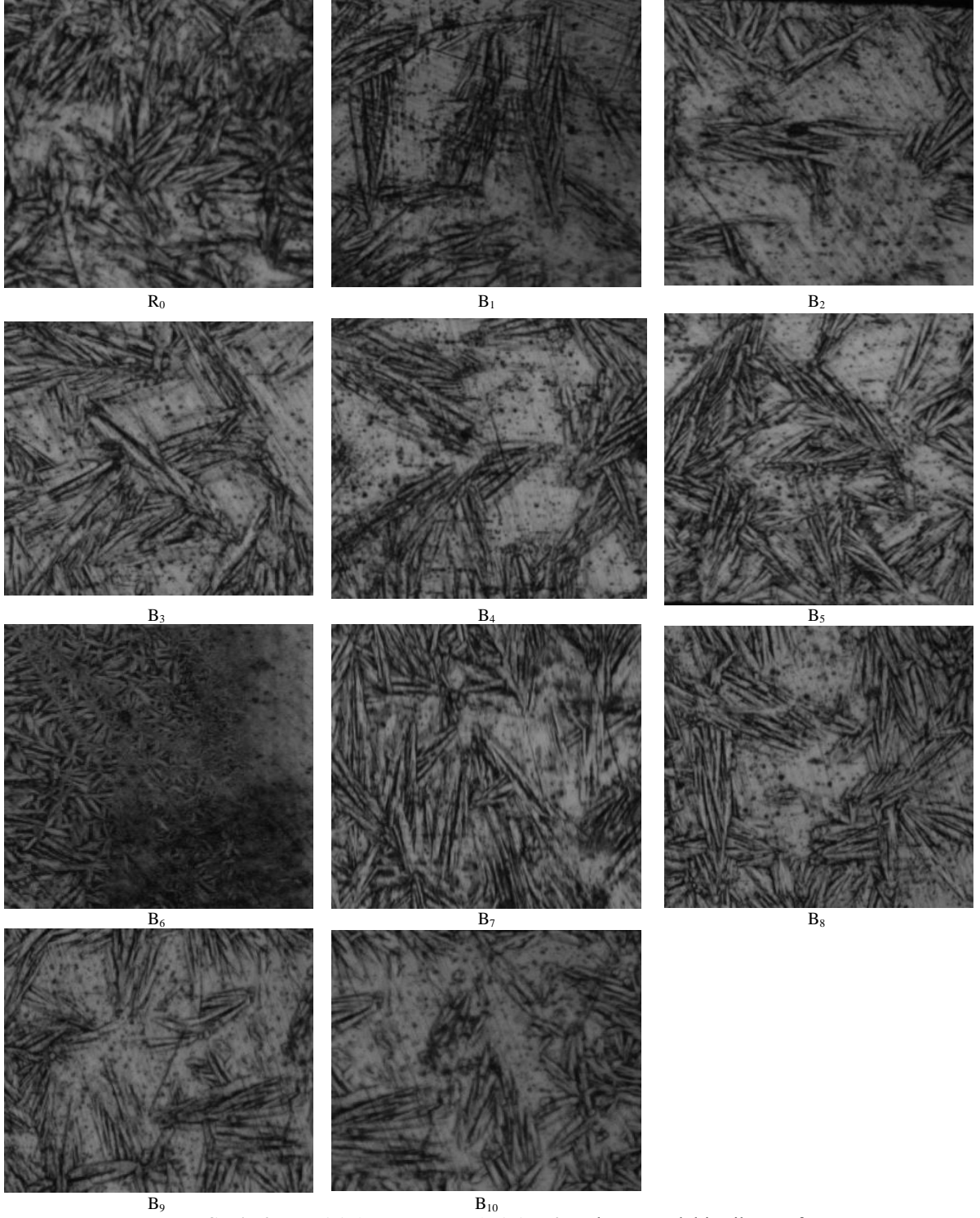
Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımında Termal Yaşlandırmanın Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi



Şekil 5. A serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografı

Farklı bekletme sürelerinde yaşlandırma uygulanan B serisi (B₁-B₁₀) deney numuneleri ve R₀ referans numunesinin dönüşüm sıcaklıkları A_{max} , M_{max} değerleri, ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC eğrilerinden ve Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4'te bir arada gösterilmektedir. Bu numunelerin mikro yapıları incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiş ve bekletme sürelerinin artması ile martensit plakaların yerini çökeltilerin aldığı görülmüştür. Mikroyapı gözlemlerinde

matrisin fazla plakaların nispeten daha az olan kısımları görüntülenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. B serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografi

Tablo 4. B (B₁-B₁₀) serisi deney numunelerinin 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

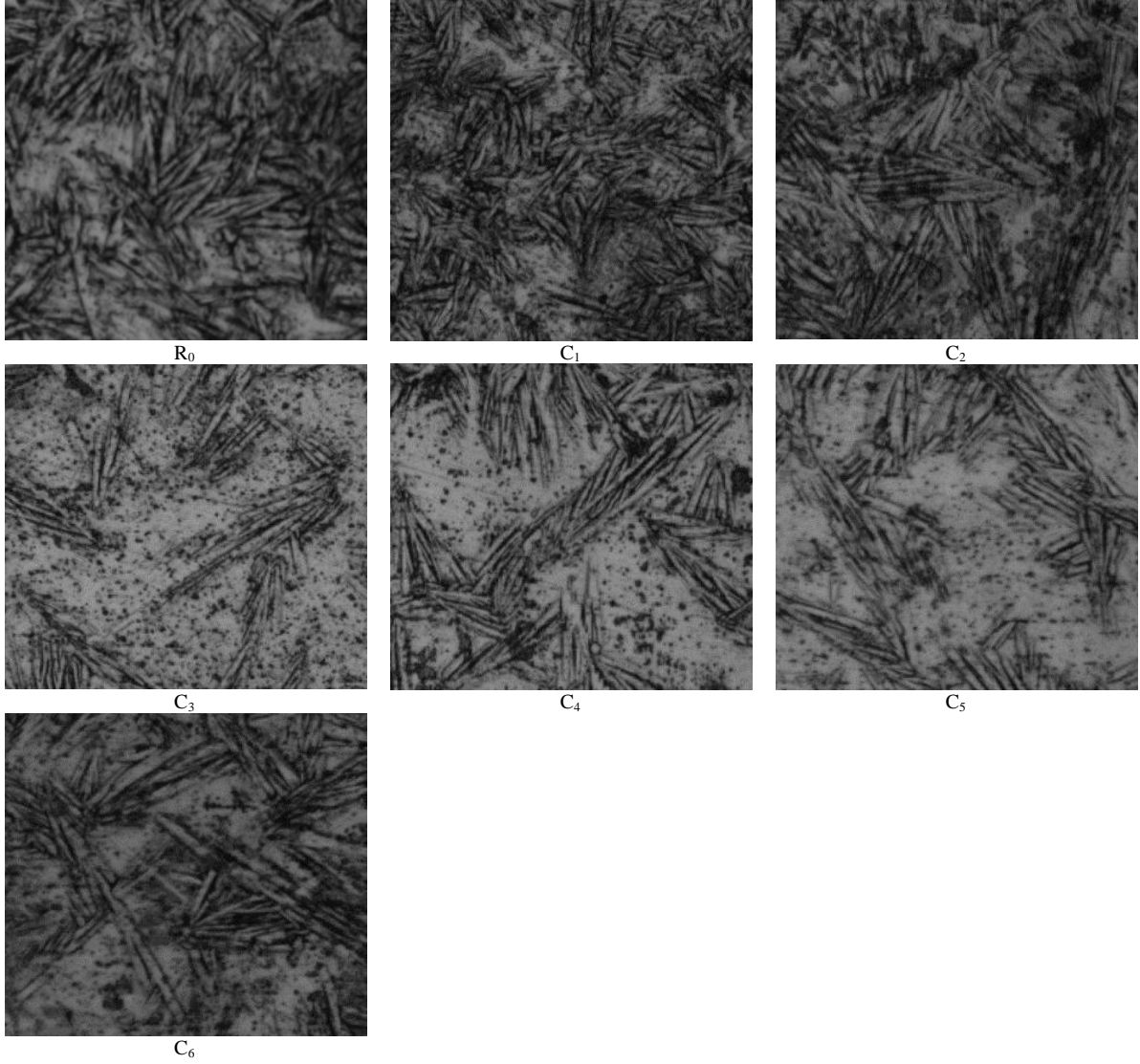
	A _{max} (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔS _{M→A} (J/gK)	M _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	ΔH _{A→M} (J/g)	ΔS _{A→M} (J/gK)	T ₀ (K)
R ₀	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
B ₁	62.06	55.12	65.22	-28.66	-0.09	34.46	37.76	31.51	18.77	0.06	324.64
B ₂	63.41	56.39	66.35	-30.25	-0.09	34.69	38.79	32.35	25.52	0.08	325.72
B ₃	61.88	55.01	64.83	-26.16	-0.08	33.49	37.18	30.98	22.98	0.07	324.155
B ₄	62.18	54.85	65.3	-27.23	-0.08	32.98	36.74	30.28	24.47	0.08	324.17
B ₅	61.9	55.53	64.85	-28.74	-0.09	33.04	36.66	30.35	23.01	0.07	323.905
B ₆	63.57	56.27	66.76	-27.5	-0.08	24.21	38.27	31.64	22.92	0.07	325.665
B ₇	62.42	55.13	65.36	-27.77	-0.09	33.54	37.03	31.04	22.52	0.07	324.345
B ₈	62.69	55.7	65.59	-26.85	-0.08	33.69	37.49	31.16	22.52	0.07	324.69
B ₉	61.76	55.32	64.65	-26.15	-0.08	33.89	37.2	31.45	22.91	0.07	324.075
B ₁₀	63.62	56.76	66.66	-27.61	-0.08	34.24	38.24	31.66	22.78	0.07	325.6

400°C'de 5 saat yaşlandırılıp farklı ortamlarda soğutulan C serisi (C₁-C₁₀) numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları, A_{max}, M_{max} değerleri, ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC eğrileri, Denklem 1 ve Denklem 2'den yararlanılarak hesaplanmış ve Tablo 5'de bir arada sunulmuştur. Bu numunelerin mikro yapıları incelendiğinde en fazla çökelti oluşumunun C₅ numunesinde en az çökeltinin ise C₁ numunesinde olduğu görülmüştür. Bütün numunelerde iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiştir. C numunelerinin matris bölgesinin B numunelerinin matris bölgelerinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 7'de sunulmuştur.

Tablo 5. C serisi deney numunelerinin 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

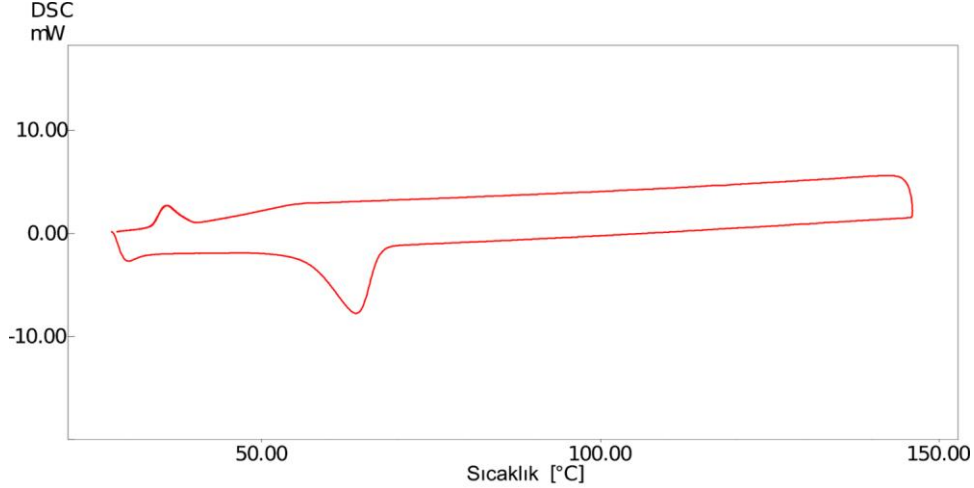
	A _{max} (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔS _{M→A} (J/gK)	M _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	ΔH _{A→M} (J/g)	ΔS _{A→M} (J/gK)	T ₀ (K)
R ₀	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
C1	64.3	57.78	67.14	-28.05	-0.09	34.09	38.69	31.38	26.1	0.08	326.065
C2	64.52	57.73	67.33	-28.00	-0.09	34.37	38.61	31.81	24.31	0.07	326.12
C3	63.34	56.28	66.21	-29.70	-0.09	33.03	37.36	30.22	25.83	0.08	324.935
C4	63.17	56.55	65.9	-28.65	-0.09	33.35	37.33	30.61	25.09	0.08	324.765
C5	65.38	58.14	68.41	-29.23	-0.09	34.68	39.12	32.07	25.3	0.08	326.915
C6	63.77	56.9	66.43	-30.36	-0.09	35.14	38.73	32.69	24.39	0.07	325.73

Martensitik dönüşümde şekil hafızalı alaşımlar yüksek sıcaklık fazında bulunurlar ve soğutma ile düşük sıcaklık fazına geçerler [25]. Dönüşüm esnasında kafes boşluklarının meydana getirdiği atom hacimleri az miktarda değişkenlik gösterirler [26]. Martensit dönüşümler yaşlandırma gibi bazı ısıl işlemler sonrasında hassasiyet gösterebilmektedir [27]. Ek olarak sıcaklık, faz dönüşümlerini kontrol edebilmek için sıklıkla kullanılan bir parametredir. Faz dönüşümlerine dış enerji sağlamaktadırlar ancak uzun süre sıcaklık uygulanan numunelerin yaşlanma etkisi sebebiyle orijinal özelliklerini kaybettiğine yapılan çalışmalarda rastlanmıştır [15, 28].



Şekil 7. C serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografi

Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlarında bazen faz dönüşümlerinin $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ şeklinde meydana geldiği literatür araştırmalarında görülmüştür. DSC deneylerinde tek ve iki aşamalı veya çok aşamalı faz dönüşümleri olarak adlandırılan farklı dönüşüm türleri mevcuttur. Yüksek sıcaklık fazından düşük sıcaklık fazına soğutma sırasında sadece bir tane pik görülmesi faz dönüşümünün tek aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İki aşamalı ve çok aşamalı faz dönüşümlerinde ise DSC cihazında en az iki pik görülür. Yaşlandırma uygulanan numunelerin ve referans numunenin pikleri incelendiğinde sadece bir pik görülmesi faz dönüşümünün tek aşamada ($B2 \rightarrow B19'$) gerçekleştiğini göstermiştir. Literatür araştırmalarında nikel bakımından zengin Ni-Ti şekil hafızalı alaşımına 450°C 'de farklı sürelerde uygulanan yaşlandırma işlemi ile faz dönüşümünün $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ şeklinde iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür [29]. İşlem görmemiş referans R_0 numunesinin $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma-soğutma hızında gerçekleştirilen DSC analizinin sonucu Şekil 8'de sunulmuştur. Referans numunede ve deney numunelerinde R fazına rastlanmamıştır. Alaşımın ikili bir alaşım olması üçüncü bir elementin olmaması R fazının oluşmasına neden olmuştur [5].



Şekil 8. İşlem görmemiş R₀ numunesine ait 5°C/dk ısıtma/soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrisi.

A serisi deney numunelerine uygulanan yaşlandırma işleminden sonra A_s, A_f ve M_s sıcaklıklarında artma eğilimi, B ve C serisi deney numunelerine uygulanan yaşlandırma sonucunda ise A_f, M_s ve M_f sıcaklıklarında azalma eğilimi görülmüştür.

A, B ve C serisi deney numunelerine uygulanan termal yaşlandırma işlemi sonucunda çökelti ve çökelti fazlarının dislokasyon engelleme etkisi yaratmasından dolayı faz dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

A serisi deney numunelerinin mikro yapıları incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiş ve yaşlandırma sıcaklığının artırılması ile çökeltilerin oluştuğu görülmüştür. B serisi deney numunelerinde ise yaşlandırma sürelerinin artması ile martensit plakaların arasında çökeltilerin yer aldığı görülmüştür. C serisi deney numuneleri incelendiğinde ise en fazla çökeltinin sıvı azot ortamında yapılan soğutmada en az çökeltinin ise buzlu su ortamında yapılan soğutmada meydana geldiği görülmüştür.

5. Sonuçlar

Numunelerin DSC analizleri karşılaştırıldığında yaşlandırma sıcaklıklarının artması ile dönüşüm sıcaklıklarının $\Delta H_{M \rightarrow A}$, $\Delta H_{A \rightarrow M}$, $\Delta S_{M \rightarrow A}$ ve $\Delta H_{A \rightarrow M}$ kinetik parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak çökelti fazlarının oluşması üzerinde yoğunlaşarak bütün numunelerin faz dönüşümleri referans numunedeki gibi tek aşamalı (B₂→B_{19'}) olarak gerçekleşmiştir ve R fazına rastlanmamıştır. Termal yaşlandırma uygulamaları faz dönüşüm aşamasını etkilememiştir. Alaşımın ikili bir alaşım olması üçüncü bir elementin olmaması R fazının oluşmamasına sebep olmuştur. Dislokasyon hareketlerinin engellenmesi sıcaklığa bağlı deneylerde faz dönüşüm sıcaklıklarını artırırken, zamana ve soğutma ortamına bağlı deneylerde dönüşüm sıcaklıklarını düşürerek dislokasyon hareketlerini kolaylaştırıcı etki yapmış ve atomların yeniden yerleşimini sağlamıştır. Dolayısı ile bu atomik etkiler dönüşüm sıcaklıklarına etki etmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince 2018-2-TP2-2993 Proje Numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Özkul İ, Kurgun M, Kalay E, Canbay C, Aldaş K. Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields. The European Physical Journal Plus, 2019; 134(12): 585.
- [2] Otsuka K, Kakeshita T. Science and technology of shape-memory alloys: new developments. Mrs Bulletin, 2002; 27(2): 91-100.
- [3] Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. Journal of the American Chemical Society, 1932; 54(10): 3819-3833.
- [4] Buehler J, Gilfrich J, Wiley R. Effect of low- temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. Journal of applied physics, 1963; 34(5): 1475-1477.

- [5] Ryhänen J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy. Oulun yliopisto, 1999.
- [6] Cederström J, Van Humbeeck J. Relationship between shape memory material properties and applications. *Le Journal de Physique IV*, 1995; 5(C2): C2-335-C2-341.
- [7] Turabi A, Lazpita P, Sasmaz M, Karaca H.E, Chernenko V.A. Magnetic and conventional shape memory behavior of Mn–Ni–Sn and Mn–Ni–Sn (Fe) alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016; 49(20): 205002.
- [8] Özkul İ, Kalay E, Canbay C.A. The investigation of shape memory recovery loss in NiTi alloy. *Materials Research Express*, 2019; 6(8): 0865a5.
- [9] Olson G, Cohen M. Stress-assisted isothermal martensitic transformation: application to TRIP steels. *Metallurgical Transactions A*, 1982; 13(11): 1907-1914.
- [10] Cahn R, Haasen P. *Physical Metallurgy*. North-Holland. 1983. pp. 2740.
- [11] Jani J.M, Leary M, Subic A, Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014; 56: 1078-1113.
- [12] Kauffman G.B, Mayo I. The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *The chemical educator*, 1997; 2(2): 1-21.
- [13] Tong H, Wayman C. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, 1974; 22(7): 887-896.
- [14] MacQueron J, Morin M, Guenin G, Planes A, Elgueta J, Castan T. Atomic Ordering and Martensitic Transition in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. *Le Journal de Physique IV*, 1991; 1(C4): C4-259-C4-263.
- [15] Rao A, Srinivasa A.R, Reddy J.N. Design of shape memory alloy (SMA) actuators. Vol. 3. 2015: Springer.
- [16] Saburi, T, Wayman C.M, Takata K, Nenno S. The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys. *Acta Metallurgica*, 1980; 28(1): 15-32.
- [17] Gopinath S, Mathew S, Nair P.R. Shape Memory Actuators. *Actuators: Fundamentals, Principles, Materials and Applications*. 2020. pp. 139-158.
- [18] Ziolkowski A. Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [19] Kalay E. Ni-Mn Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Elementlerin Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi. Master, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye, 2019.
- [20] Kalay E, Özkul İ, Canbay C.A. Effect of Aging Time on Phase Transformation Temperature in NiTi Shape Memory Alloys. 2. International Mediterranean Symposium; 23-25 Mayıs 2019; Mersin, Türkiye. pp. 207-215.
- [21] Kalay E, Özkul İ, Canbay C.A. Effect of Heat Treatment on Phase Transformation Temperature of NiTi Shape Memory Alloys. 2. International Mediterranean Symposium; 23-25 Mayıs 2019; Mersin, Türkiye. pp. 198-206.
- [22] Ortin J, Planes A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta metallurgica*, 1988; 36(8): 1873-1889.
- [23] Salzbrenner R, Cohen M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 1979; 27(5): 739-748.
- [24] Wayman C, Tong H. On the equilibrium temperature in thermoelastic martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 1977; 11(5): 341-343.
- [25] Olson G, Cohen M. Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 1975; 9(11): 1247-1254.
- [26] Caneiro A, Chandrasekaran M. Thermoelastic martensitic transformation in β Cu-Zn-Al studied by density changes. *Scripta metallurgica*, 1988; 22(11): 1797-1800.
- [27] Matsushita K, Okamoto T, Okamoto T. Effects of manganese and ageing on martensitic transformation of Cu-Al-Mn alloys. *Journal of materials science*, 1985; 20(2): 689-699.
- [28] Brinson L.C. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys: thermomechanical derivation with non-constant material functions and redefined martensite internal variable. *Journal of intelligent material systems and structures*, 1993; 4(2): 229-242.
- [29] Eggeler G, Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Schmahl W.W, Somsen C. On the effect of aging on martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Smart materials and structures*, 2005; 14(5): S186.

Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Katot Malzemelerinin Üretimi, Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sebahat-ALTUNDAĞ^{1*}, Serdar ALTIN², Abdurrahman YOLUN³, Canan AKSU CANBAY⁴

^{1,2,3} Fizik, Fen-Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversite, Malatya, Türkiye

⁴ Fizik, Fen Fakültesi, Fırat Üniversite, Elazığ, Türkiye

*¹ sebahat.altundag@inonu.edu.tr, ² serdar.altin@inonu.edu.tr, ³ abdurrahmanyolun@gmail.com, ⁴ caksu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 30/06/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Sodyum tabakalı geçiş metalli piller, yüksek kapasiteleri ve düşük maliyetlerinden dolayı Li-iyon pillere alternatif olarak yakın gelecekte ümit vadetmektedirler. Bu çalışmada katı hal reaksiyon yöntemiyle Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katot malzemesi farklı sıcaklık ve sürelerde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu malzemelerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve FTIR analizleri ile yapılmıştır. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodunun elektrokimyasal özelliklerini ve pil performansını araştırmak için bu katotlar Cr2032 pil formunda kullanılarak CV, EIS ve döngü performansları incelenmiştir. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodu 1.5-4 V aralığında 100 döngülük kapasitesi ölçülmüş ve katodunun ilk deşarj kapasitesi 121 mAh/g iken 100. döngüden sonraki deşarj kapasitesi 72 mAh/g olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektronik, Na-iyon pil, Mn, Fe

Production of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Cathode Materials, Investigation of Structural and Electrochemical Properties

Abstract: Sodium layered transition metal batteries are promising batteries alternative to Li-ion batteries due to their high capacity and low cost. In this study, Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode was prepared by solid state reaction method with different heat treatment conditions. Structural properties of these materials were made by XRD, SEM and FTIR analysis. To investigate the electrochemical properties and battery performance of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode, these cathodes were used in Cr2032 battery form and their CV, EIS and loop performances were examined. The Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode was measured in a range of 100 cycles in the range of 1.5-4 V and the discharge capacity of the cathode was 121 mAh / g, and the discharge capacity after the 100th cycle was observed as 72 mAh / g.

Key words: Na-ion battery, Mn, Fe

1. Giriş

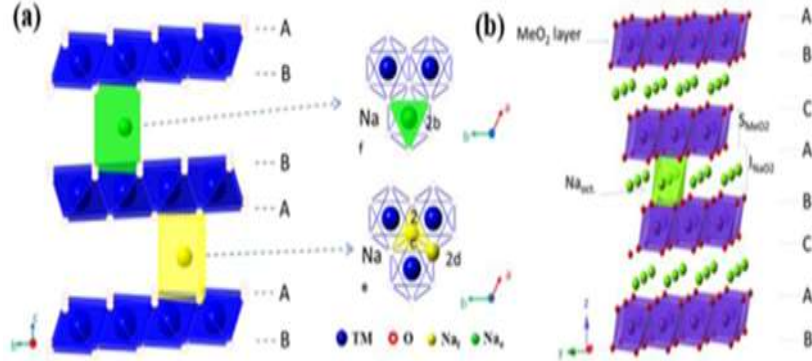
Enerji depolaması ve enerji dönüşümü, günlük hayatımızla ilgili temel problemin yanı sıra temel ihtiyaç haline gelmiştir. Fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili artan endişe ile yenilenebilir ve daha temiz enerji kaynakları; güneş ışınımı, rüzgar ve dalgalar gibi enerji depolama cihazları modern şebeke için geliştirilmiştir. Varyasyonlarını, kararlılığını, güvenilirliğini ve verimliliğini arttırmak için, az maliyetli etkin elektrik enerjisi depolama cihazları tüm dünyada her zaman asıl amaç haline gelmiştir [1,2].

1991 yılında Li-ion pillerin (LIB) satışından bu yana, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda enerji depolamada muazzam başarılar elde edilmiştir [3]. LIB'lerin teknolojik gelişimiyle birlikte Lityumun doğada az bulunması ve maliyetinin fazla olması gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. LIB'lere alternatif olarak sodyum iyon piller (NIB) ler kullanılmaya ve yaygınlaşmaya başlamıştır [5].

1980'lerin başında NIB'ler için katmanlı geçiş metali oksitlerden bazılarının pil performans özelliği gösterebileceği öngörülmüş ve yapılan çalışmalarda elektrokimyasal aktivite gösteren kompozisyonların kristal yapı açısından başlıca üç farklı şekilde sınıflandırılabilir olduğu görülmüştür, bunlar O3, P2 ve P3 tipi yapılarıdır [2]. Şekil 1. de P2 ve O3 tipi tabakalı yapılar gösterilmiştir. O3 oktahedral bölgelerde sodyum içeren üç katmanlı yapıyı, P2 (iki katmanlı) ve P3'ü (üç katmanlı) prizmatik bölgelerde sodyum içeren yapıları belirtir. Tabakalı sodyum geçiş metal oksitleri için P2 tipinin genellikle O3 tipi yapılardan daha fazla kapasite gösterdiği görülmüştür [5].

* Sorumlu yazar: sebahat.altundag@inonu.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-4777-8376, ² 0000-0002-4590-907X, ³ 0000-0001-5938-3534, ⁴ 0000-0002-5151-4576

İkinci tip pillerde (SIB) uygun katot materyallerini geliştirmek için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şekil 1.'de olduğu gibi daha çok tabakalı sodyum geçiş metali oksitlerinin Na_xMO₂ (M = Mn, Co, Cr, Fe ve V) ve Na_x[M₁xM₂(1-x)] O₂ (M1 ve M2) gibi katotların elektrokimyasal performanslarını incelemek için genellikle geçiş metalleri üzerinde durulmuştur. Ayrıca, geçiş metallerinin yeryüzünde bolca bulunması, bu katot malzemelerinin maliyetini düşürdüğü için daha çok tercih edilmesini sağlamıştır [5].



Şekil 1. P2 ve O3 tipi katmanlı malzemelerin yapısal şematik diyagramı a). P2 tipi katmanlı yapı; b). O3 tipi katmanlı yapı [2].

Na_xMO₂ şeklindeki sodyum katmanlı oksitler (burada M geçiş metali veya geçiş metallerinin bir birleşimidir), yüksek spesifik kapasiteleri, sentez kolaylığı ve çeşitli metal bileşenlerinin seçimi nedeniyle üzerinde en çok çalışılan katotlardan biridir. Mn ve / veya Fe (Na_xFe_{1-y}Mn_yO, x ≤ 1 ve 0 ≤ y ≤ 1) temelli olanlar yoğun olarak araştırılmaktadır, çünkü bu elementler doğada bol miktarda bulunabilmekte ve toksik değildirler [6].

NIB'ler, LIB'lere kıyasla güvenliği, ucuzluğu ve doğadaki bolluğu nedeniyle önemlidir ve yakın gelecekte büyük ölçekli enerji depolama cihazları için kullanılabileceği düşünülmektedir. NIB'ler için keşfedilen elektrot malzemeleri incelendiğinde, bu malzemelerin çoğu Li-elektrot malzemeleri ile benzer olduğu görülmektedir. Bu malzemeler arasında NaFeO₂ [7] ve NaMnO₂ [8] gibi düşük maliyetli ve çevre dostu ayrıca dikkat çekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda NIB'lerde geçiş metali oksitleri içeren kompozisyonlarda elektrokimyasal performans parametrelerinin daha da iyileştirildiği görülmektedir. En son teknoloji ürünü LIB'lerle rekabet eden yüksek elektrokimyasal özellikli NIB'lere ulaşmak kolay olmasa da, NIB'ler için bu mükemmel çalışmalar gelecekteki pil sistemlerinde kullanılmasını daha da mümkün kılmaktadır. NIB'lerin yakın gelecekte enerji depolama cihazlarında ve günlük yaşamımızda önemli bir rol oynayacağına inanılmaktadır.

Sodyum bazlı katot malzemeleri arasında Na-Fe-Mn-O içeren kompozisyonlar ayrı bir öneme sahiptir. Çünkü hem Fe ve Mn iyonlarının doğada bol bulunması hem de maliyetlerinin diğer geçiş elementlerine göre daha az olması ticari açıdan önemlidir.

Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ ile ilgili literatürde farklı yöntemlerle yapılan çalışmalar incelenmiştir. İlk olarak J. Chen vd tarafından yapılan çalışma baktığımızda Na₂CO₃, C₆H₅O₇Fe-xH₂O ve C₄H₆MnO₄-4H₂O giriş malzemeleriyle ve katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan malzeme 0.1C'de ilk deşarj kapasitesi 230 mAh/g olarak ölçülmüştür [9]. M. Guan vd tarafından yapılan çalışmada P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneği manyetik destekli elektro spinning yöntemi ile hazırlanmış ve 0.1C'de ilk deşarj kapasitesi 211.7 mAh/g olarak ölçülmüştür [10]. M. H. Han tarafından yapılan çalışmada P2 fazındaki Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örnek 25 °C'de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu malzeme 4-2 V aralığında 25 döngülük şarj-deşarjın kapasitesi incelenmiştir. P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğinde 25 döngüye kadar kademeli olarak kapasite kaybının olduğu görülmüştür. 25 döngü sonunda % 82.02 kapasite tutma oranı göstermiştir [11]. Y. Sui vd tarafından yapılan çalışmada P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğini hazırlamak için sprey kurutma yöntemi kullanılmıştır. 700 °C'de Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğinin 0.1 C hızında kapasitesi 217.9 mAh/g şeklinde ölçülmüştür [12].

Literatüre bakıldığında Na-Mn-Fe bazlı katotların oldukça iyi pil performansları gösterdikleri görülmektedir. Bu çalışmamızın amacı ise katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ katodunun yapısal, elektrokimyasal ve pil performanslarının incelenmesidir.

2. Deneysel Metot

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneği katı hal reaksiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri x-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi(SEM), FTIR spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Ayrıca üretilen saf ve katkılı malzemelerden jeton pil yapılarak pilin şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Üretim, karakterizasyon ve pil performans ölçümlerinin detayları ilerleyen kısımlarda verilecektir.

2.1. Malzemeler ve hazırlama teknikleri

Na_2O_2 , MnO_2 ve Fe_2O_3 kimyasal bileşikler stokiometrik oranlarda hassas terazide ayrı ayrı tartılarak agant havanda yaklaşık yarım saat karıştırılmıştır. Bu karışım 70 bar basınç altında pelet haline getirilmiş ve farklı sıcaklık ve sürelerde hava ortamında ısıl işleme uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlem sonucunda sıvı azot kullanılarak ani soğutma yapılmıştır.

Isıl işlem uygulanmış olan malzemelerin karakterizasyon analizleri yapılması her birinden bir miktar alınarak bu örneklerin XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

Elde edilen katot malzemeleri Cr2032 hücresi kullanılarak pil üretmek için glove-box içerisine alındıktan sonra Şekil 2'deki gibi sırasıyla pil bileşenleri yerleştirilmiş ve özel olarak üretilen hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir.



Şekil 2. Pil bileşenleri ve pil basımında izlenen sıra.

Anot malzemesi olarak Na-metal kullanılmış ve membran için ise $1.0 \mu\text{m}$ gözenek genişliğine sahip 1 mm kalınlıklı GF/B membran ve elektrolit olarak ise 1M EC/PC çözeltisi pil üretiminde kullanılmıştır.

2.2. Malzemelerin karakterizasyonu

X-ışını analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=2-800$ aralığında 30/dk sabit tarama hızında alınmıştır. Örneklerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans PDF kartları (pattern diffraction file) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Kristal yapı parametreleri açık kaynak kodlu GSAS-II programı ile hesaplanmıştır.

Üretilen numunelerin FTIR ölçümleri alınmadan önce sonuçların daha güvenilir olması için toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışımdaki numune miktarının %5'i geçmemesine dikkat edilmiştir. Karışım homojen şekilde karıştırıldıktan sonra 4 ton basınç altında 1 cm çapında peletler hazırlanmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılmıştır.

Üretilen ham tozların DTA analizleri Fırat Üniversitesi Fen fakültesinde var olan $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksijen atmosferinde SHIMADZU DTG-60AH ile incelenmiştir..

Üretilen örneklerin yüzey görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve

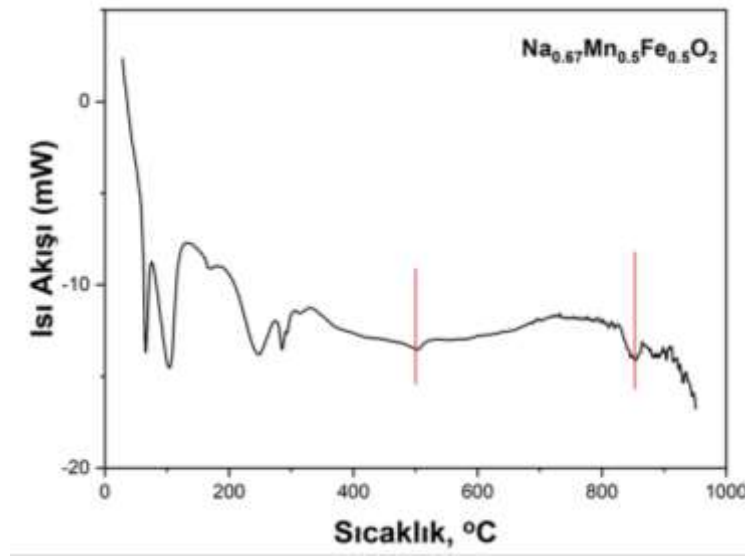
XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopuyla alınmıştır.

Voltametri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan Zive marka SP1 model cihaz ile 1.5-4,0 V potansiyel aralığının da 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Pillerin şarj-deşarj döngüleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde Fizik Bölümü Enerji Sistemleri Araştırma laboratuvarında MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 4.0 -1.5 V voltaj aralığında şarj vedeşarj işlemleri 100 kez tekrarlanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Öncelikle stokiyometrik oranlarda Na₂O₂, MnO₂ ve Fe₂O₃ malzemeleri tartılarak bir agat havanda yarım saat boyunca homojen olarak karıştırılmıştır. P2- Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin hangi sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasına karar vermek için elde edilen homojen karışımdan bir miktar alınarak DTA ölçümü alınmıştır.



Şekil 3. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin DTA grafiği.

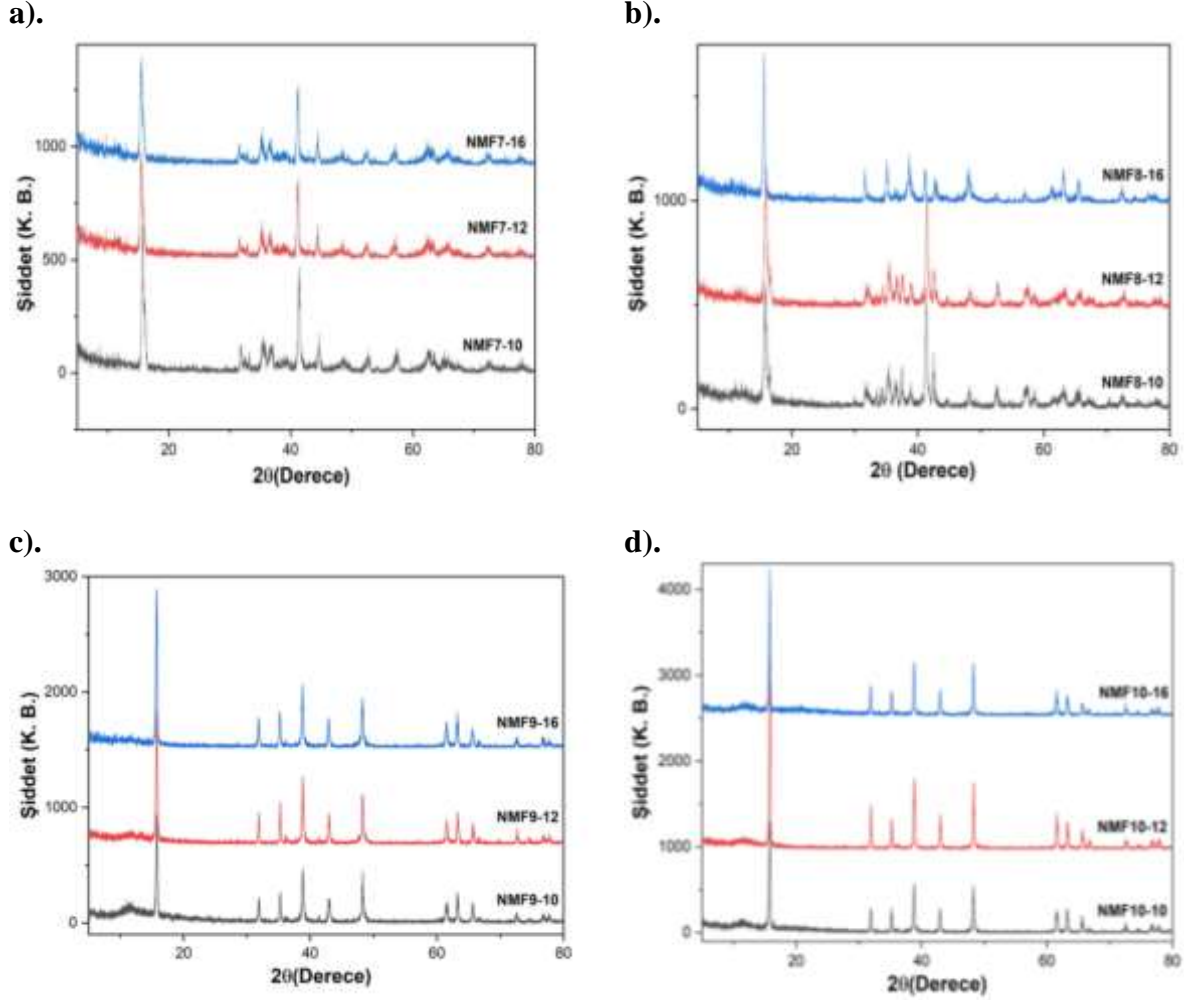
Şekil 3.'teki DTA sonuçlarına göre düşük sıcaklıklardaki tepkimeler ham tozların bozunumu ve nemin uzaklaşması ile ilgilidir. Benzer şekildeki 500 °C ve 850 °C civarında endotermik reaksiyonlar gözlemlenmiştir. 850 °C'den sonraki sıcaklıklarda herhangi bir tepkime gözlemlenmemiştir. 500 °C'deki reaksiyon stokiyometrik olmayan Na-Mn-Fe-O fazının oluşumu ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ malzemesinin optimum üretim koşullarının belirlenmesi için Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğini 700, 800, 900, 1000 °C 'lerde ve her biri için 10, 12, 16 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Bu ısıl işlemler sonucunda her bir numunenin XRD analizi yapılmıştır.

700, 800, 900, 1000 °C'de ve sırasıyla 10, 12, 16 saat ısıl işlem görmüş Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD analiz sonuçları Şekil 4.'te verilmektedir.

700, 800, 900, 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD verileri karşılaştırıldığında 700 ve 800 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerin XRD grafiğinde safsızlık piklerin olduğu ve örneklerin istenilen fazda oluşmadığı görülmektedir. 900 ve 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerinde ise herhangi bir safsızlığın olmadığı ve istenilen fazda oluştuğu görülmektedir. Fakat bu iki sıcaklıktaki örnekleri karşılaştırdığımızda ise en iyi kristaliteyi 900 ve 1000 °C'deki örnekler göstermektedir.

900 ve 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerin 10, 12 ve 16 saatlik ısıl işlemi sonundaki sıcaklıktaki örgü parametreleri ise Tablo 1.'de verilmektedir. Bu verilere göre örgü parametrelerinde çok az bir değişimin olduğu görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte a). 700 °C, b). 800 °C, c). 900 °C, d). 1000 °C'de ısıtılmış örneklerin XRD sonuçları.

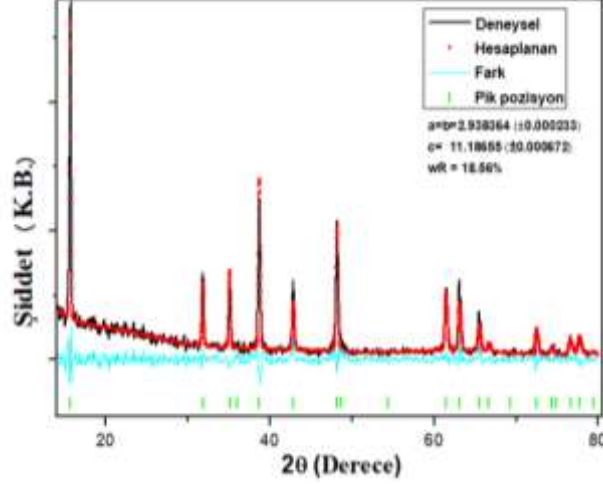
Yapılan çalışmada 900 ve 1000 °C'de örneklerin ısıtılmış örneklerin istenilen kristal oluşumunu sağladığı fakat özellikle 1000 °C'de ısıtılmış örneklerde ısıtılmış örneklerin kısa olmasının özellikle Na iyonlarının buharlaşma riskinden dolayı tercih sebebi olarak görülmektedir. Fakat 1000 °C'de kaç saat ısıtılmış uygulanacağına karar vermek için farklı saatlerdeki XRD'leri incelendiğinde her hangi bir değişiklik görülmediğinden zamandan ve enerjiden tasarruf etmek için 5 saat ısıtılmış uygulanmıştır. Şekil 5'te 1000 °C'de 5 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin XRD grafiği verilmiştir. Bu örneğin sonucu da diğer örnekler ile arasında herhangi bir fark görülmemiştir.

Tablo1. Üretilen örneklerin örgü parametreleri

Numune Adı	a=b (Å)	c (Å)	Hacim	wR%
NMF-900-10	2.936087(± 0.000620)	11.206976 (± 0.001957)	83.668 (±0.030)	49.09
NMF-900-12	2.934764 (±0.000568)	11.211303 (±0.001877)	83.624 (±0.029)	52.94
NMF-900-16	2.937192 (±0.000397)	11.204817 (±0.001145)	83.714 (±0.014)	52.32
NMF-1000-10	2.938474 (±0.000341)	11.199665 (±0.001041)	83.749 (±0.012)	47.55
NMF-1000-12	2.938454 (±0.000388)	11.201226 (±0.001199)	83.760 (±0.018)	47.91
NMF-1000-16	2.937348 (±0.000422)	11.204615 (±0.001533)	83.722 (±0.022)	43.13

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin örneklerin toz formda x-ışınımı kırınımı ölçümleri alınarak faz analizleri ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Üretilen örneklerin birim hücre

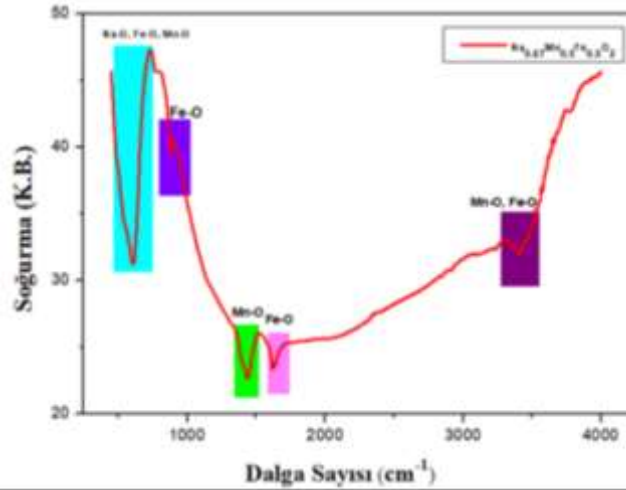
parametreleri GSAS-II açık kaynak kodlu program yardımı ile Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin parametreleri [13] kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır ve Şekil 4'te Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin deneysel, teorik hesaplanan ve deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark grafikleri gösterilmektedir. Deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması hata payının az olduğunu gösterir.



Şekil 5. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.

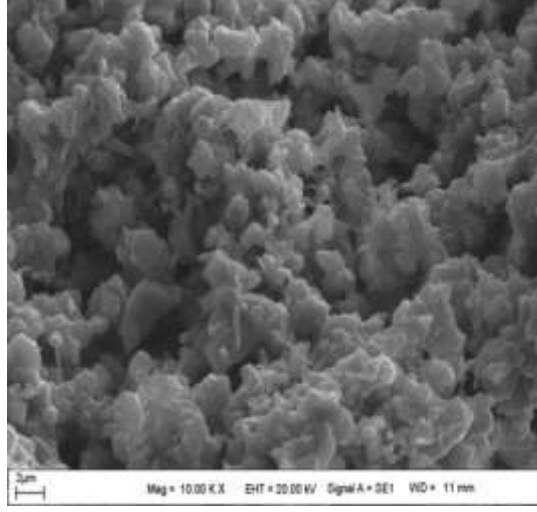
Üretilen katkısız Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD kırınım deseninin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [8]. Elde edilen P2- Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ fazının uzay grubu P63/mmc ve a=b= 2.938364 Å, c=11.18655 Å'dur.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için örnekler standart KBR (%5) ile karıştırılarak saydam renkte tabletler üretilmiştir ve FTIR ölçümü yapılmıştır ve bu ölçüm Şekil 6'da verilmektedir. Bu sonuçlara göre 450-700 cm⁻¹ bandındaki geniş pikin görüldüğü ve bu piklerin Na-O [14], Fe-O [15,16] ve Mn-O [17] titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. 860 cm⁻¹ Fe₂O₃'ten kaynaklandığı [18], 1430 cm⁻¹ deki bandın Mn-O ve 1628 cm⁻¹'deki bandın Fe-O'dan kaynaklandığı [19] bilinmektedir. Son olarak 3420 cm⁻¹'deki bandın Mn-O [20] ve Fe-O'dan [21] kaynaklandığı bilinmektedir.



Şekil 5. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin FTIR spektrumları sonuçları.

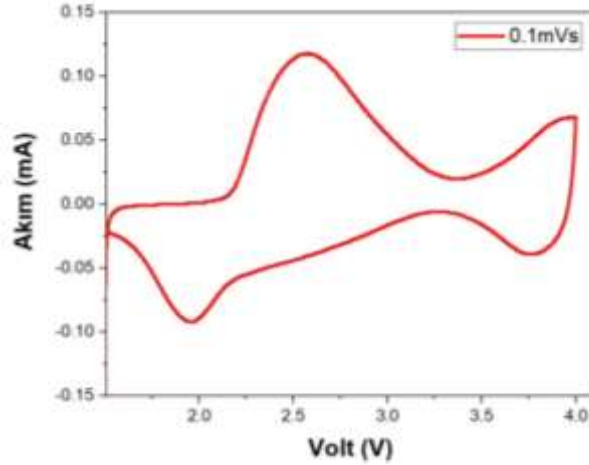
Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Bu örneğin yüzey oluşumları 10 00 kx büyütmedeki SEM ile incelenmiştir.



Şekil 7. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü.

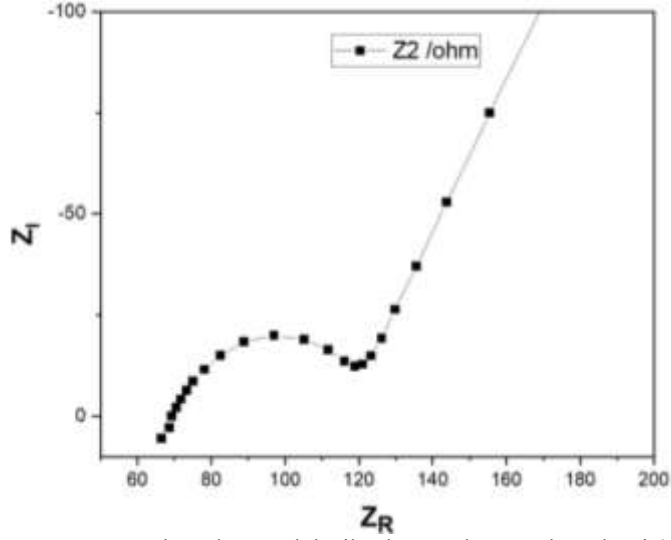
Şekil 7’de verilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin SEM görüntüsü literatür ile uyumlu olduğu [8] ve tane boyutunun $1\ \mu\text{m}$ altında olduğu ölçülmüştür. Tane boyutlarının küçük olması ve yapının boşluklu bir yapıda olması difüzyon hızı üzerinde pozitif etkisi vardır ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin iyi bir pil performansı göstermesi beklenmektedir. M. Guan vd tarafından elektro spinning yöntemi kullanılarak yapılan malzemenin nano tellerin ortalama çapı yaklaşık $200\text{-}400\ \text{nm}$ ’dir. Tane boyutunun bu kadar küçük olması $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin kapasitesini oldukça arttırmıştır [10].

Hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemelerinin katotları kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Bu pillerin şarj edilebilir olup olmadığını anlamak için CV ölçümü alınmıştır. Şekil 8’de $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin $0.1\ \text{mVs}$ tarama hızındaki CV grafiği verilmektedir. Bu redoks reaksiyonuna göre bir anodik ve iki katodik pik oluşmuştur. Bu veriler literatürle uyumlu olup [22] $2.5\ \text{V}$ ’ta anodik pik, 1.95 ve $3.8\ \text{V}$ ’ta ise katodik pik çıkmıştır. Bu pikler Na^+ iyonun yapı içerisine giriş/çıkışını ve Na ikamesini gösterir.



Şekil 8. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodu için uygun bir model yardımıyla elektriksel empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü yapılmıştır. Şekil 9’da bu katodun EIS ölçüm sonucu verilmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun literatürde olduğu [22] gibi yüksek frekanslarda pil bileşenlerinin arasındaki difüzyon hızının dikkate değer bir şekilde iyi olduğu görülmüştür.

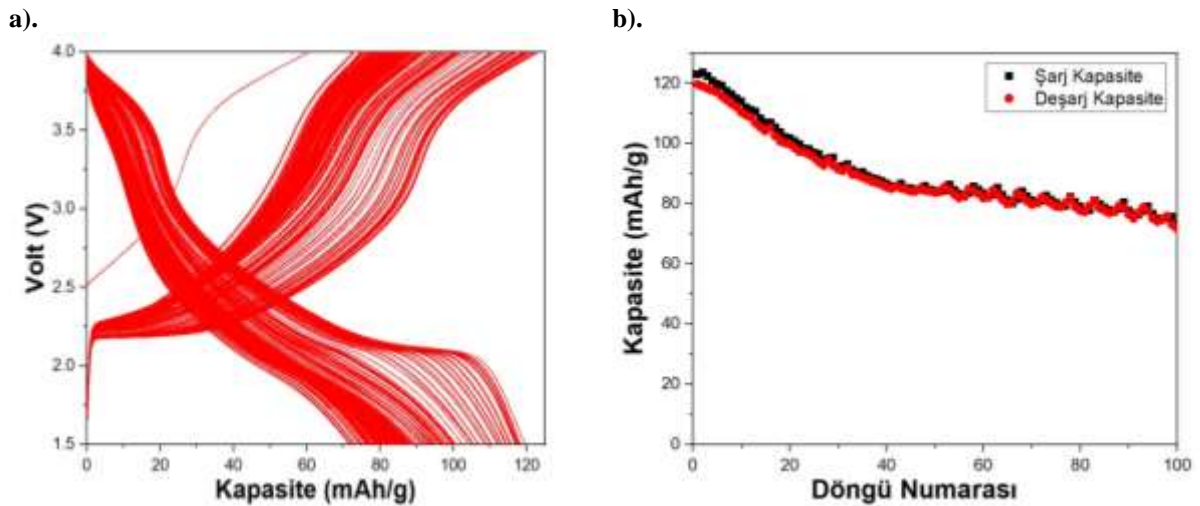


Şekil 9. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodunun elektriksel empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü.

Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katotlar kullanılarak Cr2032 pil hücreleri hazırlanmış ve çevrim performansı analizi C/3 tarama hızında incelenmiştir. Saf örneğe ait voltaj-kapasite ve kapasite çevrim sayısı analiz sonuçları Şekil 10.a ve b’de verilmektedir. Bu sonuçların bakıldığında literatür ile uyumlu olduğu görülmekte [23]. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodunun ilk deşarj kapasitesi 121 mAh/g iken 100. döngüden sonraki deşarj kapasitesi 72 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100 döngülük şarj-deşarjdan sonra kapasitede % 40.5 bir kapasite kaybı görülmüştür. Bu kısa döngü aralığında bu kadar kapasite kaybının olması istenmeyen bir durumdur.

Şekil 10.a incelendiğinde elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan voltaj değişim bölgelerinin yüksek döngülerde yavaş yavaş belirginliğini kaybettiği gözlemlenmektedir. Bu durum sodyumun katottan ayrılması ve geri gelmesi sırasında beklenen elektrokimyasal reaksiyonlar istenilen verimde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bu durum ise Şekil 1.b de görüldüğü gibi 40. döngüden sonra stabil bir trend göstermiştir.

Ticari olarak önemli olan Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodu Şekil 10’da görüldüğü gibi yüksek bir kapasite göstermesine rağmen % 40.5 gibi yüksek bir kapasite kaybı vardır. Literatürde yapılan çalışmalarda ki gibi farklı elementler eklenerek kapasite kaybı azaltılabilir. Örneğin S. Altın vd yaptığı çalışmada Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ yapısına Al elementi ekleyerek kapasite kaybı oldukça azaltılmıştır [24].



Şekil 10. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ örneğinin a). 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasitesi, b). Bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiğini göstermektedir.

4. Sonuçlar

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneği P2 fazında elde edebilmek için hangi sıcaklıkta ve kaç saatte ısıtma işlemi uygulanmasına karar vermek için DTA analizi yapılmış ve istenilen en iyi fazın 5 saatlik $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olduğuna karar verilmiştir. Bu örneğin XRD, FTIR ve SEM analizi incelenmiş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin katodunu kullanarak CR2032 pilleri elde edilmiş ve bu pillerin elektrokimyasal pil performanslarını incelemek için EİS, CV ve 100 döngülük kapasite şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır. 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük kapasite değerlerine bakıldığında oldukça yüksek olan 121 mAh/g'lik başlangıç kapasitesinin olduğu fakat 100 döngü sonunda kapasite stabilitesinin çok iyi olmadığı görülmektedir. Doğada bol bulunan Fe ve Mn göz önüne alındığında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun ticari olarak uygun olduğundan farklı çalışmalarla bu örneğin elektrokimyasal pil performansı artırılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK-119M169 numaralı proje kapsamında yapılmış olup, projenin maddi imkanları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan TÜBİTAK 'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Kubota K, Komaba S. Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2538-A2550 (2015)
- [2] Su H, Jaffera S, Yu H. Transition metal oxides for sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials* 5 (2016) 116–131
- [3] Zhang R, Cui Y, Fan W, He G, Liu X. Ambient stable $\text{Na}_{0.76}\text{Mn}_{0.48}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$ as anode for Na-ion battery, *Electrochimica Acta* 295 (2019) 181e186
- [4] Pontiroli D, Scaravonati S, Sidoli M. Magnani G, Fornasini L, Milanese C, Riccò M, Fullerene mixtures as negative electrodes in innovative Na-ion batteries, *Chemical Physics Letters* 731 (2019) 136607
- [5] Nayak D, Sarkar T, Chaudhary NVP, Bharadwaj MD, Ghosh S, Adyam V. Electrochemical properties and first-principle analysis of $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$ (M=Fe, Ni) cathode, *J Solid State Electrochem* December 2017
- [6] Dose WM, Sharma N, Pramudita JC, Brand HEA, Gonzalo E. Teofilo Rojo. Structure–Electrochemical Evolution of a Mn-Rich P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ Na-Ion Battery Cathode, *Chem. Mater.* 2017, 29, 7416–7423
- [7] Blesa MC, Moran E, Leon C, Santamaria J, Torner JD, Menendez N. α -NaFeO: ionic conductivity and sodium extraction, *Solid State Ionics* 126 (1999) 81–87
- [8] Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 2011 158(12): A1307-A1312
- [9] Chen J, Zhong S, Zhang X, Liu J, Shi S, Hu Y, Wu L. High performance of hexagonal plates P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by an improved solid-state method, *Materials Letters* 202 (2017) 21–24
- [10] Guan M, Chen J, Zhang X, Yang L, Wang B, Zhong S. Yarn-ball-shaped P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ nanofibers prepared by magnetic-assisted electrospinning method as high-performance cathode material for Na-ion batteries. *Materials Letters* 254 (2019) 24–27
- [11] Han M.-H, Acebedo B, Gonzalo E, Fontecoba P.-S, Clarke S, Saurel D, Rojo T. Synthesis and Electrochemistry Study of P2- and O3-phase $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$. *Electrochimica Acta* 182 (2015) 1029–1036
- [12] Sui Y, Hao Y, Zhang X, Zhong S, Chen J, Li J, Wu L. Spray-drying synthesis of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ with improved electrochemical properties, *Advanced Powder Technology* 31 (2020) 190–197
- [13] Duffort V, Talaie E, Black R, Nazar LF. Uptake of in Layered P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: Insertion of Carbonate Anions, *Chem. Mater.* 2015, 27, 2515-2524
- [14] Nigam B, Mittal S, Prakash A, Satsangi S, Mahto PK, Swain BP. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles for nanofluid applications—a review. *Mater. Sci. Eng.* 377, 012187 (2018)
- [15] Le VT, Pham TM, Doan VD, Lebedeva OE, Nguyen HT. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVA}/\text{spent coffee grounds}$, 019 Taylor & Francis Group, LLC 2019.1565770
- [16] Ribeiro VGP, Barreto ACH, Denardin JC, Mele G, Carbone L, Mazzetto SE, Sousa EMB, Fecine PBA. Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid, *J Mater Sci* (2013) 48:7875–7882
- [17] Julien CM, Massot M, VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES III. OXIDE FRAMEWORKS, Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing" 4 – 9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria
- [18] Liang J, Wei D, Cheng Q, Zhu Y, Li X, Fan L, Zhang J, Qian Y. Cycling of Fe_2O_3 Nanorice as an Anode through Electrochemical Porousness and the Solid–Electrolyte Interphase Thermolysis Approach, *ChemPlusChem* 2014, 79, 143 – 150143

- [19] Ren L, Qiu H, Qin W, Zhang M, Li Y, Wei P. Inhibition mechanism of Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺ in fine cassiterite flotation using octanoic acid, *R. Soc. open sci.* 5:180158
- [20] Yuan A, Wang X, Wang Y, Hu J. Textural and capacitive characteristics of MnO₂ nanocrystals derived from a novel solid-reaction route, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1021–1026
- [21] Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microspheres by silane coupling agent, *International Nano Letters* 2013, 3:23
- [22] Kong W, Wang H, Sun L., Su C., Liu X. Understanding the synergistic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143814
- [23] Wang H, Gao R, Li Z, Sun L, Hu Z, Liu X. Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe on the Structure and Electrochemical Properties of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ as a Sodium Ion Battery Cathode Material, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 5249–5257
- [24] Altin S, Altundağ S, Altin E, Harfouche M, Bayri A. An investigation of the improvement in energy storage performance of Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ by systematic Al-substitution, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, s10854-020-04042-x

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

Hasan SAFA^{1*}, Seval Hale GÜLER¹, Mustafa AKSOY² Sema ŞEKER²

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

² Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

¹ hasansafa77@gmail.com ²shguler@mersin.edu.tr ³maksoy@firat.edu.tr ⁴hasansafa88@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 H₂ 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% H₂. 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: ¹0000-0001-7889-5439, ²0000-0001-5888-9437 ³0000-0002-2971-1637

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]. σ bağları doğadaki en güçlü bağlardır. Bu nedenle tamamen σ 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].

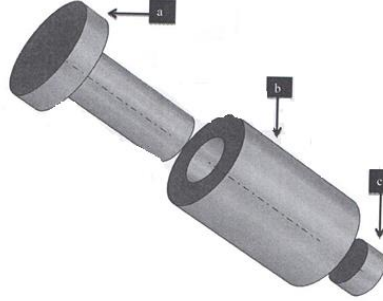
Yapılan literatür araştırmasında nano malzeme katkısının Al alaşımının özelliklerini olumlu yönde geliştireceği öngörülmektedir. Kompozit malzemelerin kullanım alanı mühendislik uygulamalarında büyük bir yer teşkil etmektedir. Özellikle havacılık, makine, savunma, ulaştırma, otomotiv gibi sektörler kompozit 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°C 'e ısıtılmıştır. Isıtma işlemi fırının dakikada 3°C ile ısınması ile gerçekleştirilmiştir. Fırın 650°C 'e ulaştıktan sonra 1 saat boyunca C_2H_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°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°C 'de sıcaklıkta manyetik karıştırıcı karıştırılmış ve alkolün buharlaşması sağlanmıştır. Elde edilen toz karışımında tam kurumayı sağlamak için 100°C 'deki etüvde toz 24 saat bekletilmiştir. Bu işlemden 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

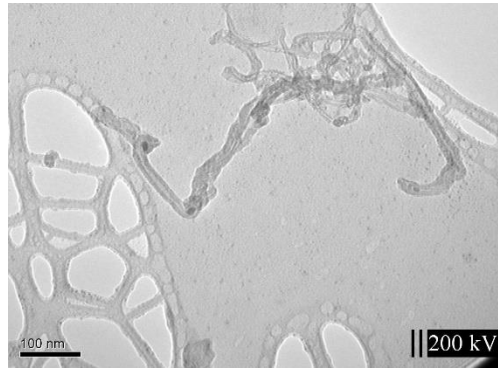
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Burada, σ : 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 H₂ 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_α) 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

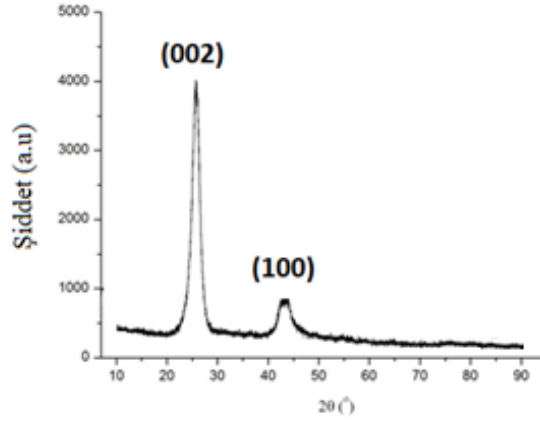
Metal matrisli kompozitin takviye elemanı olarak kullanılan KNT'leri karakterize etmek için takviye elemanının HR-TEM resmi Şekil 2'de görülmektedir. KNT'ler üretim sonrasında daha önce bahsedildiği gibi çeşitli asitlerle saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. HR_TEM resmi verilmiş numunede görüldüğü 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

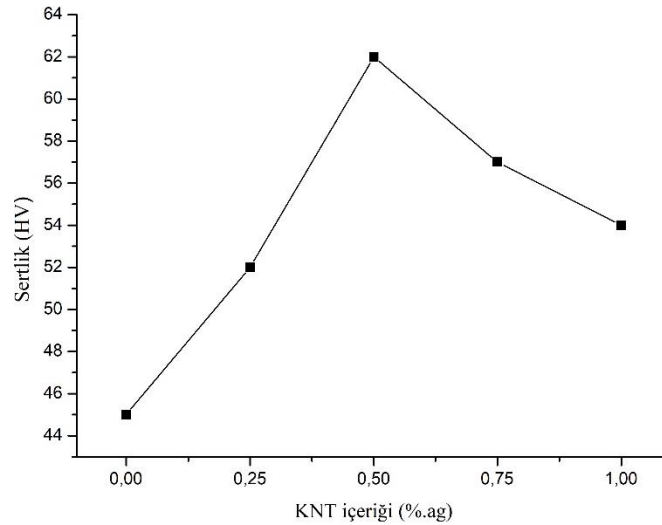
KNT'lerin oluşumunda bir çekirdeklenme ve büyüme mekanizması görülmektedir. Sıcaklığın etkisi ile ayrışan asetilen gazı ile serbest kalan karbon atomları Fe katalizör partikülü içine yerleşir. Fe katalizör partikülü içine yerleşen atomlar aşırı doymuş katı çözelti oluşturur ve fırının soğuması ile ortaya 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° 'deki pik KNT'leri temsil etmektedir. Bu pik (002) düzleminde ve hegzagonal grafiti de temsil etmektedir. Ayrıca 42° '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.

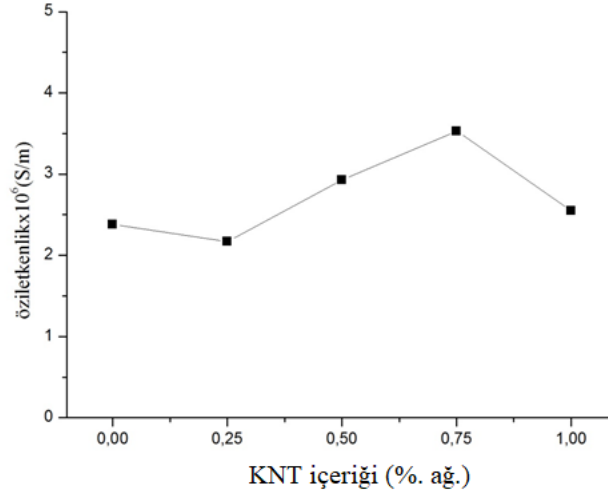


Şekil 4. KNT miktarına bağlı olarak sertlik değişim grafiği

Numunelerin öz iletkenlikleri oda sıcaklığında hesaplanmıştır.
Öz iletkenlik için;

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

Denklemden, R Direnci (ohm), σ Öz iletkenliği (S/m), L Numunenin kalınlığı (m), A tesir kesit alanını (m²) 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.

Cu-Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Fiziksel Parametrelerin Alaşım Elementlerine Duyarlılığı

Ş. Nevin Balo ^{1*}

¹ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ/Türkiye
¹ nbalo@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 07/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Yapılan çalışmada, CuAlBe ve CuAlNi şekil hafızalı alaşımlarında Al ve Be alaşım elementlerinin ağırlık yüzdelerindeki değişimin fiziksel parametrelere duyarlılığı incelendi. Alaşımların dönüşüm sıcaklığındaki değişimler diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile mikroyapısal değişimler X-ışını analizi ile belirlendi ve sonuçlar metalografik gözlemler ile desteklendi. Mikrosertlik ölçümleri alındı. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların önemli parametrelerinin alaşım elementlerine bağlı olarak ne ölçüde değiştiği tartışıldı.

Anahtar kelimeler: CuAlBe ve CuAlNi şekil hafızalı alaşımlar, Mikro sertlik, Kristal boyutu.

Sensitivity of Physical Parameters According to Alloy Elements in Cu-based Shape Memory Alloys

Abstract: In this work the sensitivity in weight percentage variations of Al and Be alloy elements to physical parameters in CuAlBe and CuAlNi shape memory alloys were examined. Variations in the transformation temperature of alloys were determined by differential scanning calorimetry (DSC), microstructural changes were determined by X-ray analysis and the results were supported by metallographic observations. Microhardness measurements were taken. It was discussed how important parameters of Cu-based shape memory alloys change depending on alloy elements.

Key words: CuAlBe and CuAlNi shape memory alloys, Microhardness, Crystallite size.

1. Giriş

Son yıllarda, şekil hafızalı alaşımlar, çok yönlü ve benzersiz özelliklerinden dolayı tıptan uzay uygulamalarına kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Şekil hafıza alaşımlar, sıcaklık (şekil hafızası etkisi) ve/veya gerilme alanı (yalancı esneklik veya süper esneklik) değişiminin neden olduğu malzemedeki difüzyonsuz faz dönüşümü ile orijinal şekillerini geri kazanabilen metalik alaşımlardır [1-6].

Martensitik faz dönüşüm olayı metal ve metal alaşımlarına termoelastiklik, süperelastiklik, şekil hafıza etkisi gibi fiziksel ve teknolojik özellikler kazandırır. Bu faz dönüşümü iki faz arasındaki yani östenit ve martensit faz arasındaki serbest enerji farkının oluşturduğu sürücü kuvvetin etkisiyle gerçekleşir. Alaşımlar T_0 denge sıcaklığının altında kritik bir sıcaklık değerinde martensit faza dönüşmeye başlar. Bu sıcaklığa martensit başlama sıcaklığı (M_s) denir. $T_0 - M_s$ sıcaklık farkı kimyasal serbest enerjiyi oluşturur. Bu enerji ise dönüşümün başlaması için gerekli sürücü kuvveti doğurur. Sıcaklık düşüştüyle dönüşüm devam eder ve belirli bir sıcaklıkta dönüşüm tamamlanır. Dönüşümün tamamlandığı bu sıcaklığa martensit bitiş sıcaklığı (M_f) denir. Alaşımın sıcaklığı T_0 denge sıcaklığının üzerine çıktığında kritik bir sıcaklık değerinde martensit faz içerisinde östenit faz oluşmaya başlar. Bu sıcaklık (A_s) östenit başlama sıcaklığıdır. Sıcaklık artışıyla dönüşüm devam eder ve belirli bir sıcaklıkta tamamlanır. Bu sıcaklığa östenit bitiş sıcaklığı (A_f) denir [7-9]. Bu bir izotermal martensitik dönüşümdür. Şekil hafıza olayı izotermal martensitik faz dönüşümüyle birlikte şekil değişiminin de eşlik ettiği dönüşümler ile gerçekleşir. Yani, şekil hafızalı alaşımlar, termoelastik martensitik faz dönüşümü sergiler [10]. T_0 denge sıcaklığının altında M_f sıcaklığına soğutulan malzeme deforme edilir. Deforme edilen malzemenin sıcaklığı T_0 denge sıcaklığının üzerinde A_f sıcaklığına yükseltilir. Plastik deformasyon ortadan kalkar ve malzeme deformasyon öncesi şeklini alır. Tekrar M_f sıcaklığına soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini almıyorsa tek yönlü, deforme edilmiş şeklini almıyorsa çift yönlü şekil hafıza olayı olarak isimlendirilir [10,11].

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar üç tip ikili alaşım sisteminden üretilir. Cu-Zn, Cu-Al ve Cu-Sn. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar arasında Cu-Al tabanlı şekil hafızalı alaşımlar, düşük maliyetleri, makul şekil hafızası yetenekleri ve iyi sönümlenme özellikleri nedeniyle hem araştırmacılar tarafından hem de pratik uygulamalarda

* Sorumlu yazar: nbalo@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-5632-9559.

büyük ilgi görmektedir. Cu-Sn alaşımlarında martensitik dönüşüm ideal olarak termoelastik değildir ve bu da şekil hafıza özelliklerinin hızla kaybolmasına izin verir. Bu nedenle, şekil hafızalı alaşımlar ticari potansiyele sahip olduğundan dolayı daha çok yaşlanma çalışmalarında bir laboratuvar merakı uyandırır. Cu-Zn tabanlı üçlü alaşımlar Al, Si, Sn, Ga ve Mn ve Cu-Al tabanlı üçlü alaşımlar Ni, Be, Zn ve Mn alaşım elementlerini ihtiva eder [12].

β -fazın martensitik dönüşümü, CuAl alaşımlarının sergilediği şekil hafıza özelliklerinden sorumludur. Bununla birlikte, martensitik dönüşüm başlangıç sıcaklığı (M_s), pratik uygulamalar için çok yüksektir. Be, Mn, Zn ve Ni gibi üçüncü elementlerin eklenmesinin, fazın stabilize edilmesinde ve daha düşük dönüşüm sıcaklıklarında şekil hafızalı malzeme elde etmeyi mümkün kılmaktadır [12].

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların şekil hatırlama özellikleri, martensitin dönüşüm sıcaklıklarını ayarlamak ve mekaniksel özellikler kadar iyi bir şekilde termal kararlılığı sağlamak için ilave edilen alaşım elementlerine tamamen duyarlıdır. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli bcc β -fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklık β - fazı düzensiz A2 yapıya sahiptir, fakat soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süper örgü yapı meydana gelir. İlave olarak soğutma en yakın komşu düzenini meydana getirir ve yapı alaşım kompozisyonuna ve soğutma hızına bağlı olarak DO₃ ya da L2₁ süper yapı olur [9,12].

Bu çalışmada üç farklı ağırlık yüzdeye sahip CuAlBe ve iki farklı ağırlık yüzdeye sahip CuAlNi şekil hafızalı alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları, denge sıcaklıkları, mikro yapıları, mikro sertlikleri, kristal boyutları gibi fiziksel parametrelerin alaşım elementlerine duyarlılığı incelenmiştir.

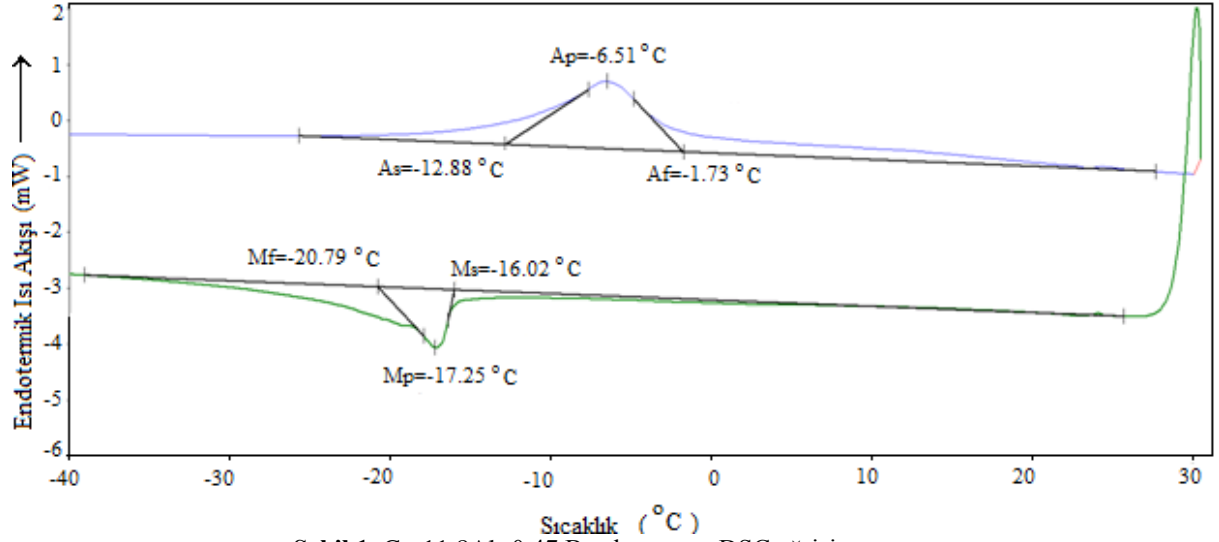
2. Materyal ve Metot

Farklı ağırlık yüzdeliklere sahip CuAlBe ve CuAlNi alaşımları Fransa'dan TREFIMETAUX Centre de Recherche'den temin edildi. Alaşımlardan kesilen parçalar, CuAlBe ve CuAlNi alaşımlarına ait denge diyagramlarından belirlenen β faz bölgesindeki sıcaklıkta ısı işleme tabi tutuldular. Isıl işlemin ayrıntıları daha önceki çalışmalarda verilmiştir [13,14]. Numunelerin dönüşüm sıcaklıkları Perkin Elmer 8000 diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak belirlenmiştir. Isıl işlemler alaşım numunelerinin DSC ölçümleri, uygun sıcaklık aralığında atmosferik basınç altında 10°C/dak'lık bir tarama hızı ile gerçekleştirildi. Numunelerin X-ışını kırınım modelleri, Bruker AXS D8 Advance Model kırınım ölçer ile 30°-90° aralığında alınmıştır. Alaşım numunelerinin X-ışını analizi, oda sıcaklığında CuK α radyasyonu ile yapıldı. Alaşım numunelerinin parlatma ve kimyasal dağıtma işlemlerinden sonra optik mikroskop gözlemleri yapıldı. Mikro sertlik ölçümleri alındı.

3. Sonuçlar

3.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ölçümleri

Isıl işlemler alaşım numunelerinin DSC ölçümleri uygun sıcaklık aralıklarında 10 °C/dak'lık tarama hızı ile yapıldı. Bu çalışmada kullanılan alaşımların ağırlık yüzdeleri ve dönüşüm sıcaklıkları Tablo-1'de verilmiştir. Alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_f , M_s ve M_f teget metodu kullanılarak belirlenmiştir. 1 nolu alaşımın A_s östenit başlama sıcaklığı -100°C olarak numunelerin temin edildiği şirket tarafından verilmiştir. A_f , M_s ve M_f sıcaklıkları ölçülememiştir. Alaşım-2'nin DSC eğrisi Şekil-1'de verilmiştir. Tablo-1'de verilen 1 ve 2 nolu alaşımda Al'un ağırlık yüzdesi %11.8'dir. Be yüzdesinin %0.10 azalması dönüşüm sıcaklıklarını yükseltmiştir. Alaşım-3'de hem Al hem de Be yüzdesi daha düşüktür. Dönüşüm sıcaklıkları artı sıcaklık değerlerine yükselmiştir. Berilyum elementinin etkisi alüminyumun etkisinden çok daha güçlüdür. Alaşım-4 ve Alaşım-5 CuAlNi alaşımlarıdır ve Ni yüzdesi sabittir. Al yüzdesi azaldığında dönüşüm sıcaklıkları artmıştır. CuAlBe alaşımlarında da Al ve Be yüzdesi arttıkça dönüşüm sıcaklıklarını düşürmektedir. Al ve Be yüzdelilerindeki artış T_0 denge sıcaklığına da düşürmüştür.



Şekil 1. Cu-11.8Al- 0.47 Be alaşımının DSC eğrisi.

Tablo 1. Isıl işlemlenmiş Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları.

Alaşımlar	% (Ağırlık)	Ms (°C)	Mr (°C)	Ms-Mr (°C)	As (°C)	Ar (°C)	Ar-As (°C)	Ar-Ms (°C)	To (°C)
1	Cu-11.8Al-0.57Be	-	-	-	-100	-	-	-	-
2	Cu-11.8Al- 0.47Be	-16.02	-20.79	4.77	-12.88	-1.73	11.15	14.29	-8.87
3	Cu-11.6Al- 0.42Be	65.66	57.23	8.43	74.28	91.23	16.95	25.57	78.44
4	Cu- 13.5 Al-4Ni	61.27	45.42	15.85	68.22	81.18	12.96	19.91	71.22
5	Cu-13.0Al- 4Ni	158.63	141.64	16.99	155.38	185.87	30.49	27.24	172.25

3.2. X-Işını Difraksiyon analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlarının X-ışını analizi oda sıcaklığında CuK α radyasyonu ile yapıldı. X-ışını desenleri ısıl işlemlenmiş alaşım numunelerinin yapılarını analiz etmek için kullanıldı. Alaşım-1'e ait X-ışını difraksiyon analizi Şekil-2'de verilmiştir. Östenit yapının (220) temel piki görülmektedir. Bunun yanı sıra martensit yapının (202) ve (0018) piki de yer almaktadır. Şekil-3'de ki Alaşım-2'ye ait difraksiyon deseninde de östenit yapıya ait (200), (220), (400) ve (331) pikleri ve (122), (320) martensit pikleri görülmektedir.

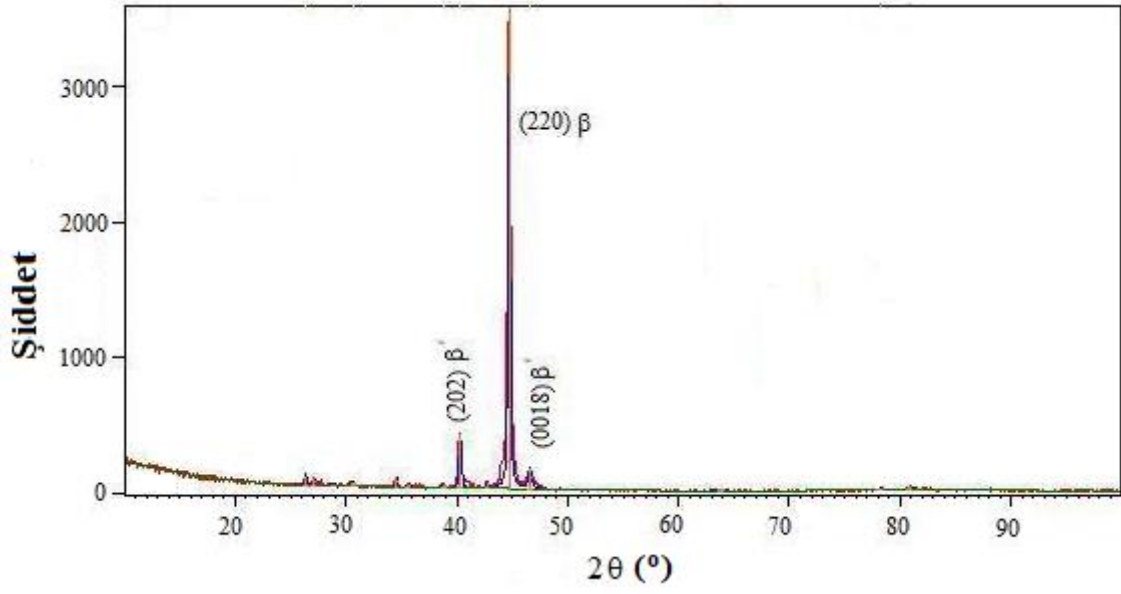
Alaşım-3'ün difraksiyon deseninden de görüldüğü gibi Al ve Be miktarının düşmesi ile yapıya martensit yapının pikleri hâkim olmuştur.

Alaşım-4 ve Alaşım-5 in difraksiyon desenlerinden de görüldüğü gibi her iki alaşımda martensit yapıdadır. Al miktarının azalması ile martensit yapıya ait yeni pikler oluşmuştur. Alaşımlara ait XRD difraktogramları sırası ile Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.

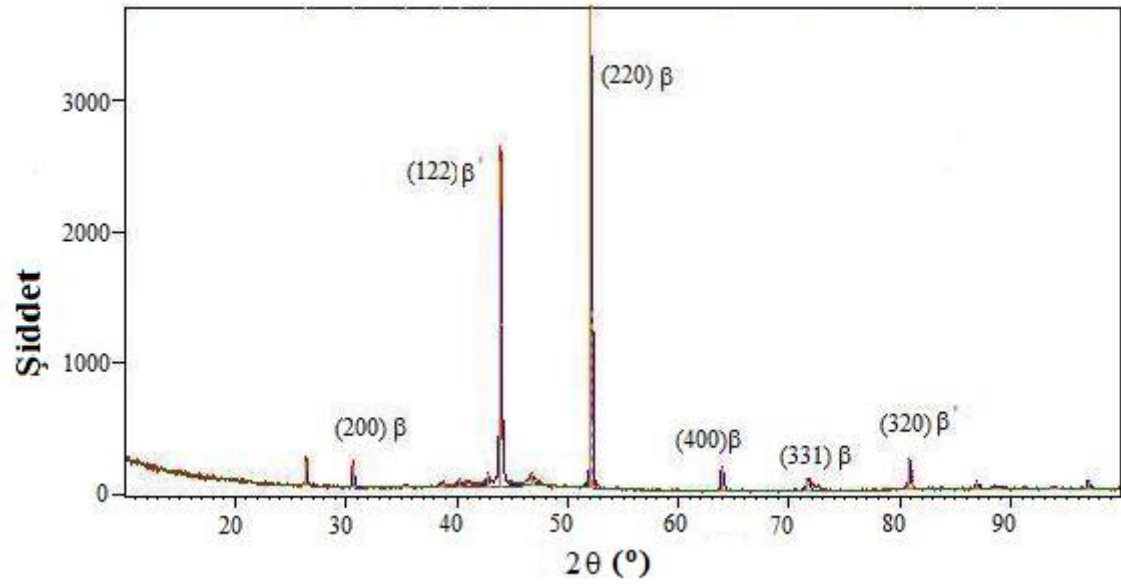
Alaşım numuneleri için kristal boyutu, Debye Scherrer bağıntısı ile hesaplandı [15,16,17].

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (1)$$

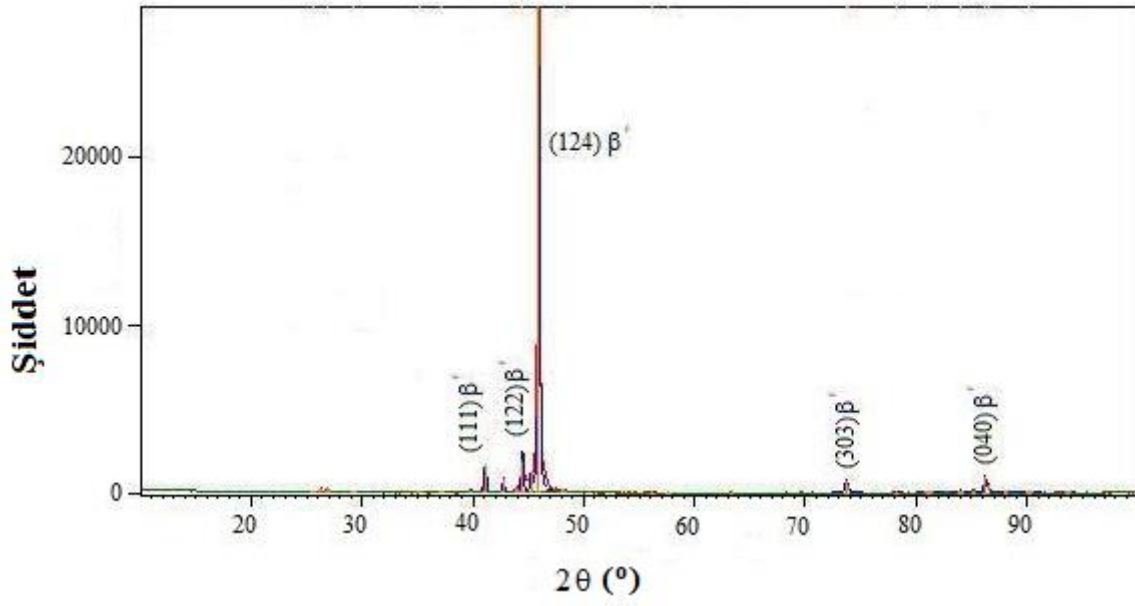
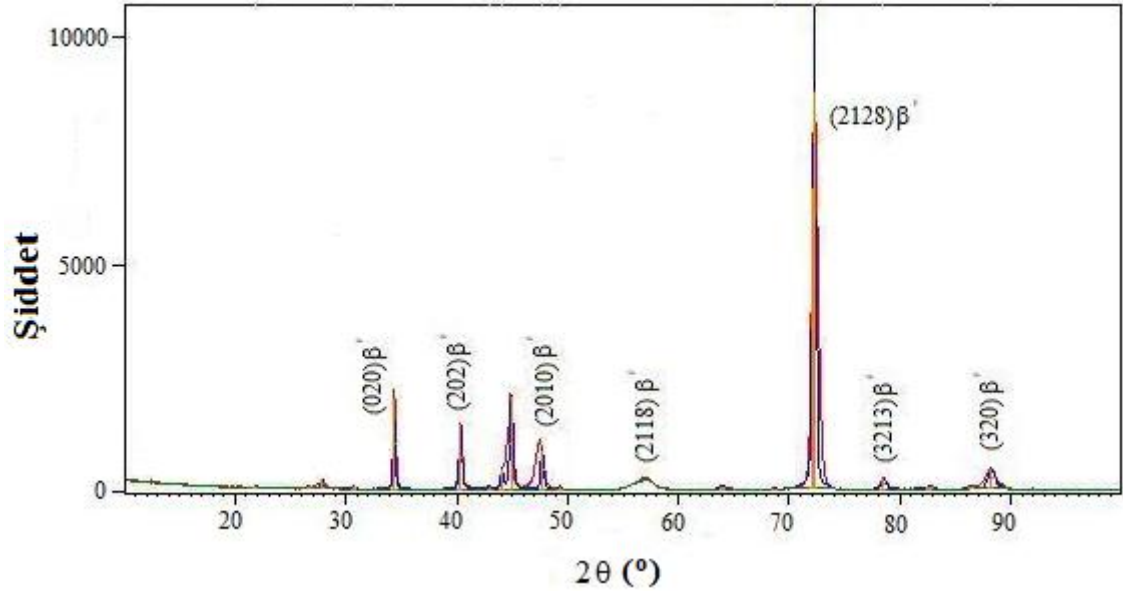
İfadede D kristalin boyutu, λ X-ışını dalga boyu, FWHM maksimum pikin yarısındaki tam genişlik, θ Bragg açısıdır. Alaşım numunelerinin kristal boyutları Tablo-2'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi Alaşım-1 ve Alaşım-2'de sadece Be oranı azaltılmıştır kristal boyutu büyümüştür. Alaşım-1 ve Alaşım-3 karşılaştırılırsa hem Al oranının hem de Be un azalması da kristal boyutunu büyütüştür.

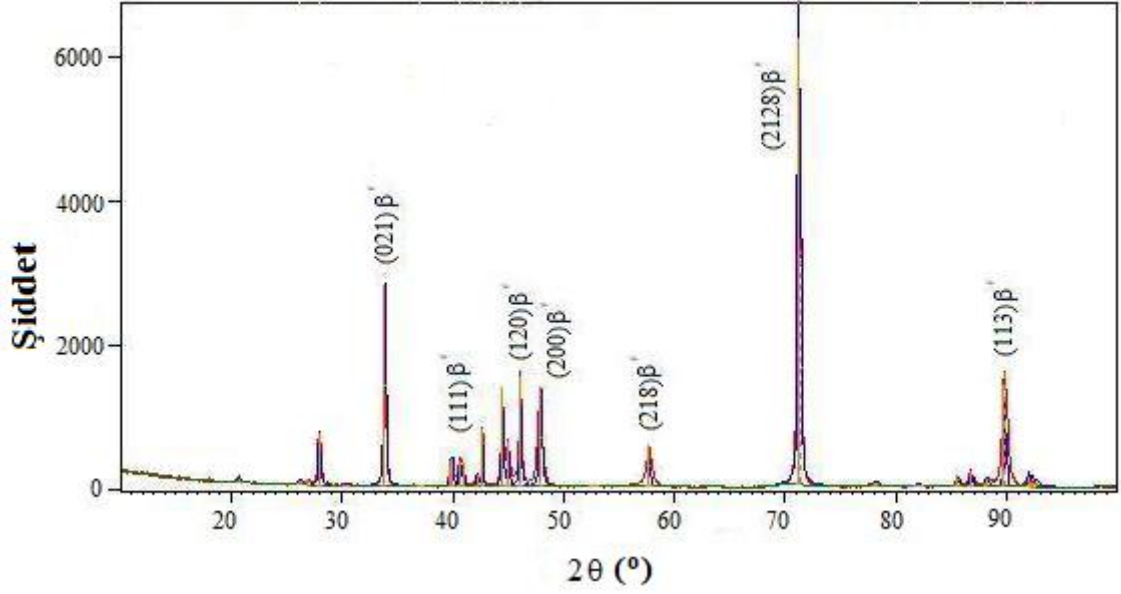


Şekil 2. Alaşım-1'in X-ışını difraksiyon deseni.



Şekil 3. Alaşım-2'nin X-ışını difraksiyon deseni.

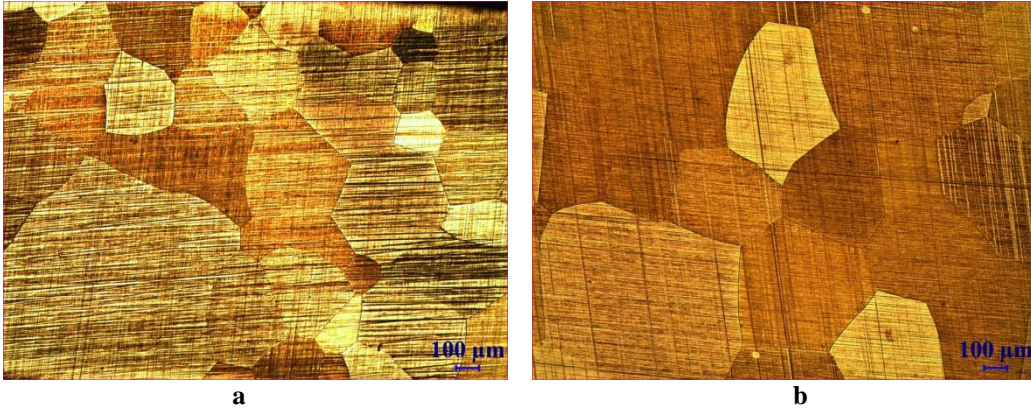




Şekil 6. Alaşım-5'in X-ışını difraksiyon deseni.

3.3. Metalografik gözlemler ve mikrosertlik sonuçları

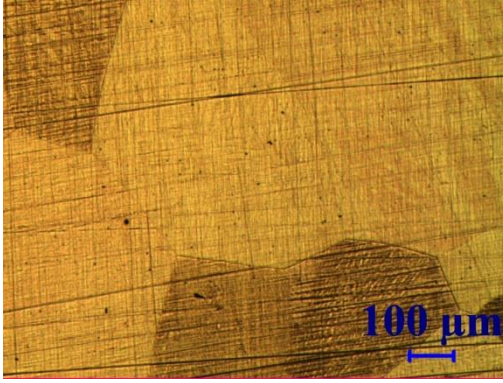
Cu-bazlı CuAlBe ve CuAlNi şekil hatırlama alaşımlarının optik fotoğrafları Şekil-7 ve 8. de görülmektedir. Şekil-7 a, b ve c sırasıyla Alaşım-1, Alaşım-2 ve Alaşım-3'e ait fotoğraflardır. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi Be ve Al oranındaki küçük miktarda bir azalma yapıyı tamamen değiştirmiştir. Alaşım-1 ve Alaşım-2 oda sıcaklığında östenit yapıya sahip iken Alaşım-3 martensit yapıdadır. Aynı büyütmeye sahip optik fotoğraflardan da görüldüğü gibi alaşımlar polikristal yapıya sahiptir ve Be ve Al miktarının azalmasıyla polikristal taneleri büyümüştür. Alaşım-4 ve Alaşım-5'in optik fotoğrafları Şekil-8'a ve b'de verilmiştir. Alaşımlar polikristaldir ve Al miktarının azalmasıyla polikristal tanelerde küçülme görülmektedir. Cu-bazlı alaşım numunelerinin mikrosertlik ölçümleri için 10 saniye 300 gf uygulandı. Ortalama mikro sertlik değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Alaşım elementlerinin ağırlık yüzdelerindeki küçük değişimler yapıyı, tane boyutunu ve mikrosertlik değerlerini etkilemiştir.



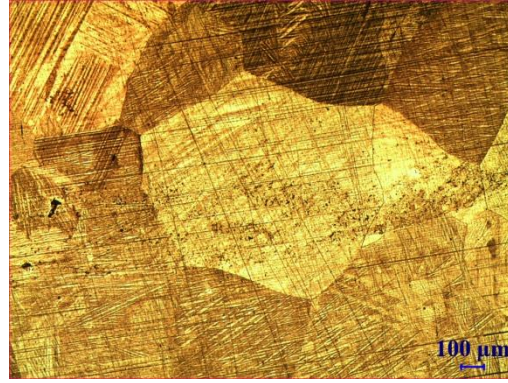


c

Şekil 7. Isıl işlemlili; a) Alaşım-1, b) Alaşım-2, c) Alaşım-3 optik fotoğrafları.



a



b

Şekil 8. Isıl işlemlili; a) Alaşım-4, b) Alaşım-5 optik fotoğrafları.

Tablo 2. Cu-bazlı alaşımların ortalama Vickers sertlik ve kristalin boyutu

Alaşımlar	% (Ağırlık)	Ortalama HV _{0.3} ölçümleri	Kristalin Boyut (nm)
1	Cu-11.8Al-0.57Be	328.2	37.5595
2	Cu-11.8Al- 0.47Be	265.5	94.4686
3	Cu-11.6Al- 0.42Be	201.6	64.0784
4	Cu- 13.5 Al-4Ni	252.4	48.1742
5	Cu-13.0Al- 4Ni	267.4	44.7306

4. Tartışma

Alaşımların dönüşüm sıcaklıkları, Be ve Al içeriğinin azalmasıyla artmıştır. Alaşımların DSC ölçümlerinden elde edilen östenit↔martensit dönüşüm sıcaklıkları bunu doğrulamaktadır. CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin 0.42'ye düşmesiyle dönüşüm sıcaklıkları $M_s=65.66^\circ\text{C}$, $M_f=57.23^\circ\text{C}$, $A_s=74.28^\circ\text{C}$ ve $A_f=91.23^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. 57.23°C 'nin altındaki sıcaklıklarda yani oda sıcaklığında martensit fazdadır. CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin %13'e düşürülmesi ile alaşımların dönüşüm sıcaklıkları yükselmiştir. Oda sıcaklığında Alaşım-4 ve Alaşım-5 martensit yapıya sahiptir. Bunu hem optik fotoğrafları hem de X-ışını analiz sonuçları doğrulamaktadır.

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar alaşım elementlerine oldukça duyarlıdır. Bu çalışmada kullanılan CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin 0.42'ye düşmesiyle yapı tamamen martensite dönüşmüştür. CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin azalması ile oda sıcaklığında yapı yine martensittir. Optik fotoğraflarda da görülmektedir.

Ayrıca optik fotoğraflardan da görüldüğü gibi CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin azalması ile tane boyutu büyümüş, CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin azalması ile tane boyutu küçülmüştür. Tablo-2'de verilen ve X-ışını difraksiyon analiz sonuçlarından faydalanarak hesaplanan kristal boyutu CuAlBe alaşımlarında Be miktarının azalmasıyla artmış, CuAlNi alaşımında ise Al içeriğinin azalmasıyla kristal boyutu azalmıştır. Mikrosertlik değerleri de tane boyutuna bağlı olarak CuAlBe alaşımında Be miktarının azalmasıyla azalmış, CuAlNi alaşımında Al miktarının azalmasıyla artmıştır.

Be miktarının azalması CuAlBe alaşımının, Al miktarının azalması CuAlNi alaşımının mikro yapısını ve faz dönüşüm sıcaklıklarını etkiler. Sonuçlar Be ve Al yüzdesindeki azalmanın veya artışın şekil hafıza etkisini ve tane boyutunda doğrudan etkili olduğunu göstermiştir. Tane ne kadar küçük olursa östenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Şekil hafızası uygulamaları için kullanım amacına göre alaşım element miktarı kontrolü ile istenilen fiziksel özelliklere ve uygun dönüşüm sıcaklık aralığına sahip şekil hafızalı alaşımlar üretilebilir.

Teşekkür

Yapılan çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi **FÜBAP; FF.19.09** numaralı proje ile desteklemiştir.

Kaynaklar

- [1] Vrsalovic L, Ivanic I, Kozuh S, Gudic S, Kosec B, Gojic M. Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc China* 2018; 28: 1149–1156.
- [2] Kumar P, Kumar S. Shape Memory Alloy (SMA) A Multi-Purpose Smart Material. National Conference on Synergetic Trends in Engineering and Technology (STET-2014). *International Journal of Engineering and Technical Research* ISSN: pp. 2321-0869.
- [3] Niedbalski S, Durán A, Walczak M, Ramos-Grez JA. Laser-Assisted Synthesis of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys: Effect of Inert Gas Pressure and Ni Content. *Materials* 2019; 12: 794-810, 1-17.
- [4] Canbay CA, Karaduman O, Unlu N, Baiz SA, Ozkul I. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. *Composites Part B* 2019; 106940: 1-10.
- [5] Ergen S, Uzun O, Yilmaz F, Kilicaslan MF. Shape memory properties and microstructural evolution of rapidly solidified CuAlBe alloys. *Materials Characterization* 2013; 80: 92–97.
- [6] Pourkhorshidi S, Parvin N, Kenevisi MS, Naeimi M, Khaniki HE. A study on the microstructure and properties of Cu-based shape memory alloy produced by hot extrusion of mechanically alloyed powders. *Materials Science & Engineering A* 2012; 556: 658–663.
- [7] Nishiyama Z. *Martensitic Transformation* Academic Press. Newyork, 1978.
- [8] Funakubo H. *Shape Memory Alloys*. Kennedy JB, Garden and Breach Science Publishers, London, 1987.
- [9] Canbay CA, Polat T. Thermal and structural alternations in CuAlMnNi shape memory alloy by the effect of different pressure applications. *Physica B* 2017; 521: 331–338.
- [10] Delaey L, Krishnan RV, Tas H, Warlimont H. Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects associated with Martensitic Transformations Part1. *Journal of Materials Science*, 1974; 9: 1521-1535.
- [11] Tautzenberger P. *Termal Actuators; A Comparison of Shape Memory Alloys with Thermoelastic Bimetals and Wax Actuators Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Edited by Duering, TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CMS, Butter Worth - Heinemann Ltd. p.3, 1990.
- [12] Wu MH. *Cu-Based Shape Memory Alloys Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Edited by Duering, TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CMS, Butter worth - Heinemann Ltd. p.3, 1990
- [13] Balo SN, Ceylan M, Aksoy M. Effects of deformation on the microstructure of a Cu-Al-Be shape memory alloy. *Materials Science and Engineering* 2001; A311: 151–156.
- [14] Balo SN, Sel N. Effects of thermal aging on transformation temperatures and some physical parameters of Cu–13.5 wt.%Al–4 wt.%Ni shape memory alloy. *Thermochimica Acta*, 2012; 536: 1–5.
- [15] Ozkul İ, Kurgun MA, Kalay E, Canbay CA, Aldas K. Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields. *European Physical Journal Plus*, 2019; 134(12): 1-15.
- [16] Degeratu S, Rotaru P, Rizescu S, Bizdoaca NG. Thermal study of a shape memory alloy (SMA) spring actuator designed to insure the motion of a barrier structure. *J. Therm Anal Calorim* 111, 2013; 1255-1262.
- [17] Canbay CA, Karaduman O, Unlu N, Aziz SB, Ozkul I. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. *Composites Part B-Engineering*, 2019; 174: 106940. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106940>.

Yüksek Enerjili Öğütme İşlemi Uygulanan 316L Paslanmaz Çeliğinin Özelliklerinin İncelenmesi

Hasan SAFA*

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye
^{*1} hasansafa77@gmail.com

(Geliş/Received: 06/07/2020);

Kabul/Accepted: 22/08/2020)

Öz: 316L paslanmaz çelik göstermiş olduğu üstün korozyon özelliklerden dolayı pek çok uygulamada kullanılabilirler. Özellikle, son yıllarda toz metalürji metotlarıyla 316L paslanmaz çelik tozları kullanılarak metal parçalar üretilmektedir. Yüksek enerjili değirmen kullanılarak öğütülmesi ve öğütülen tozların özelliklerindeki değişim toz metalürjisi metoduyla üretilen parçaların üretim şartlarının iyileşmesine neden olabilecektir. Bu amaçla, bu çalışmada ticari olarak temin edilen 316L paslanmaz çelik tozları yüksek enerjili değirmende öğütme işlemine tabi tutularak ve bu tozlardan parça üretilerek elde edilen numunelerin özelliklerindeki değişimler ortaya konulmuştur. Öğütme süresi olarak 12 ve 24 saat seçilmiştir. Aşırı öğütme sürelerinde yapı içerisinde intermetalik fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında tozların oksijene olan afinitelerinde artışlar meydana gelmiştir. Öğütme süresindeki artış toz boyutlarının nanometre seviyelerine düşmesine neden olmuştur. Bunun yanında, 12 saat öğütme uygulanmış tozun ergime sıcaklığı, uygulanmamış tozun ergime sıcaklığına göre %20 daha düşük çıkmıştır. Elde edilen 12 ve 24 saat öğütülen 316L tozlarının partikül boyutunda artan öğütme süresiyle beraber artış meydana gelmiştir. İdeal öğütme süresinin 12 saat olduğu görülmüştür. 12 saat öğütme sonunda 316L paslanmaz çeliğin ergime sıcaklığında % 20'lik bir azalış meydana geldiği görülmüştür. 12 saat öğütülmüş numunenin sinterlenmesi başarıyla gerçekleştirilmiş ve bulk numune elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yüksek enerjili öğütme, 316L, paslanmaz çelik, toz metalürjisi

Investigation of the Characteristics of 316L Stainless Steel with High Energy Milling Process

Abstract: 316L stainless steel can be used in many applications due to its superior corrosion properties. Especially in recent years, metal parts have been produced by using 316L stainless steel powders with powder metallurgy methods. Grinding using high energy mill and change in properties of grinded powders may cause the production conditions of the parts produced with powder metallurgy method to improve. For this purpose, in this study, the changes in the properties of the samples obtained by subjected to commercially available 316L stainless steel powders grinding in high energy mill and by producing parts from these powders have been revealed. 12 and 24 hours were chosen as the grinding time. It was observed that intermetallic phases were formed in the structure during excessive grinding times. In addition, there has been an increase in the affinity of powders to oxygen. The increase in grinding time caused the powder sizes to fall to nanometer levels. In addition, the melting temperature of the powder applied for 12 hours was 20% lower than the melting temperature of the unapplied powder. The particle size of 316L powders, which were milled for 12 and 24 hours, increased with the increasing grinding time. It was observed that the ideal grinding time was 12 hours. It was observed that after 12 hours of grinding, a 20% decrease occurred in the melting temperature of 316L stainless steel. The sintering of the ground sample for 12 hours was successfully performed and a bulk sample was obtained.

Key words: High energy grinding, 316L, stainless steel, powder metallurgy

1. Giriş

Toz metalürjisi işlemi, ana matris ve takviye malzemelerinin (metal ve/veya alaşım tozları) karıştırılması, elde edilen karışımın isteğe bağlı olarak soğuk veya sıcak presleme işlemine tabi tutulması, preslenmiş parçaların mukavemet özelliklerini arttırmak için sinterlenmesi prosesine dayanır. Toz metalürjisiyle üretilen parçalarda sinterlemeyle %80 civarında yoğunluk artışı sağlanmaktadır. Sinterleme sonrası parçalar ikincil işlemler olarak adlandırılan bazı uygulamalar (Gaz giderme, yağ emdirme, ilave presleme, haddeleme, ekstrüzyon) yapılarak nihai şekline getirilir [1,2]. Toz metalürjisinin en iyi yanı uygulamalardaki devrimsel gelişmedir. Toz metalürjisi kullanılmasındaki amaç uzun süreçte değişmiştir. İlk zamanlarda toz metalürjisi ile üretilen malzemeler düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilmekteydiler. Günümüze gelindikçe toz metalürjisi yönteminin tercih

* Sorumlu yazar: hasansafa77@gmail.com. Yazarların ORCID Numarası: 0000-0001-7889-5439.

edilmesindeki amaç arttırılmış kalitesi, homojenizasyon ve özelliklerin çekici maliyetler ve üretim kolaylığı ile birleşmesinden kaynaklıdır [3]. Metalik tozların üretim yöntemlerini bilmek, gerek son ürün gerekse de başlangıç tozların özelliklerini anlamak açısından temel teşkil eder. Tüm malzemeleri toz haline getirmek mümkünse de toz üretimi için seçilen yöntem ve üretim süreçleri malzemenin bazı spesifik özelliklerine bağlıdır. Metal tozlarının üretiminde genel olarak dört yöntem vardır. Kimyasal tepkimelerle toz üretimi [4], elektroliz Yöntemi [5], atomizasyon yöntemi [6], mekanik öğütme ve mekanik alaşımlamadır [7]. Döküm, plastik şekillendirme gibi geleneksel yöntemlerle üretilemeyen parçaların üretiminde yaygın olarak toz metalurjisi yöntemleri kullanılmaktadır ve bu yöntemler son zamanlarda teknolojinin de gelişmesiyle hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. Özellikle son yıllarda nanoteknolojiye olan ilginin artması ve nanoteknolojideki hızlı gelişme toz metalurjisini, özellikle de toz metalurjisinin yeni yöntemlerinden biri olan mekanik alaşımlama (MA) yöntemini daha önemli hale getirmiştir [8]. Öğütme aynı kimyasal bileşime sahip tozların partikül boyutlarının küçültülmesidir. Karıştırma ise farklı kimyasal bileşime sahip tozların karıştırılarak alaşımlanması işlemidir. Mekanik alaşımlama öğütme işlemleri arasında en başarılı yöntemlerden biri olarak bilinir. Bilyalar ile atritor etkisi yaparak alaşımlanmış bir kompozit üretme tekniğidir. İşlem bir miktar bilya ve elementel tozun karıştırıcı içerisinde karıştırılmasıdır. Bu karışıma esnasında mikroskopik boyutta tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynama ve kırılma işlemleri istenilen kompozit tozunun üretilmesini sağlamaktadır [9]. Mekanik alaşımlama yöntemi ilk olarak 1966 yılında International Nickel Company (INCO) şirketinden Benjamin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [10]. Bu çalışma ilk olarak oksit dağılımıyla sertleştirilmiş (ODS) alaşımların üretimi amacıyla yapılmış ancak daha sonraki çalışmalar ticari olarak uygulama alanına sahip olan Fe, Ni, Al esaslı süper alaşımların üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemin en önemli avantajı; normal eritme teknikleriyle alaşım haline getirilmesi güç olan (birbiri içerisinde sıvı veya katı fazda çözünmeyen) sistemler bu yöntem sayesinde alaşımlanabilmektedir. Ayrıca son zamanlarda bu yöntem ile nano boyutlu malzemelerde üretilebilmektedir [11]. Mekanik alaşımlama, yüksek enerjili bir değirmende yapılan ve tane boyutu küçülmüş kompozit tozların elde edildiği katı hal alaşımlama yöntemidir [12]. Alaşımı yapılmak istenen toz kompozisyonu hazırlanarak bilyalar ile birlikte yüksek enerjili değirmene yerleştirilir ve belirlenen sürede alaşımlanır. Bu işlem tek toz çeşidi kullanıldığında, parçacık boyutu küçültme işlemi olup, parçacık büyüklüğü kırılma yoluyla düşer fakat parçacık kimyası değişmez. Mekanik alaşımlamayı diğer bilyalı öğütme işlemlerinden ayıran en önemli özellik, farklı toz çeşitleri kullanıldığında parçacık kırılmasının sürekli olarak sağlanması ve mekanik alaşımlama işlemi boyunca farklı toz parçacıkların birbiriyle kaynaklaşarak tekrar kırılması sayesinde alaşımlanmasıdır. Mekanik alaşımlamanın sağladığı faydalar şöyle sıralanabilir;

- 1) Katı çözünürlük sınırlarını genişletir.
- 2) Birbirlerinden oldukça farklı erime sıcaklığına sahip olan malzemelerden metaller arası bileşiklerin üretilebilmesine olanak sağlar.
- 3) Nano kristal malzemelerin üretilmesini mümkün kılar.
- 4) Amorf malzemelerin üretilebilmesini sağlar.
- 5) MA sonucu matris içerisinde parçacıkların homojen bir şekilde dağılması sağlanır ve böylece dislokasyon hareketleri için engeller oluşturulur [13].

Mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen fiziksel değişimi anlamak amacıyla bu alaşımlama prosesini üç aşamada incelemek uygun olacaktır [14].

Başlangıç kademelerinde tozlar daha yumuşaktır ve birbiri ile kaynarak daha büyük boyutlu parçalar oluşturma eğilimleri daha yüksektir. Bu aşamada başlangıç tozlarına oranla üç kat daha büyük boyutlu parçalar meydana gelebilir. Kompozit partiküllerinin bu aşamada karakteristik olan katmanlı görüntüsü oluşur [15].

Metalik faz bu çarpışmalar esnasında düzleşip üst üste bindikçe atomik düzeyde temiz yüzeyler birbiri ile temas eder ve birbirine soğuk şekilde kaynar. Aynı aşamada kırılma fazlar bu kaynayan yüzeyler arasında sıkışarak kaplanır ve yapıya karışır.

Orta kademede devamlı olan kırılma ve kaynama aşamalı sonucu tozlar deformasyon sertleşmesine maruz kalmış ve pekiştirici fazlar sürekli bir hal almıştır. Partikül boyutunda meydana gelen azalma mikro yapıdaki karışmayı hızlandırır. Mekanik alaşımlamada bilyalar tarafından absorblanan kinetik enerjinin etkisi ve ısı artışı ile metalik matriste çözünme meydana gelir. Bu kademede atomik düzeyde difüzyonun artması sonucu yeni fazlar meydana gelebilmektedir [14]. Son kademe düzenli yapı elde edilmiş ve partikül boyutunun yükselmesine sebep olan kaynama seviyesi ile partikül boyutunu düşürücü etkiye sahip kırılma mekanizmaları arasında dengeye ulaşılmıştır. Sonuçta küçük partiküller ile büyük boyutlu partiküller birbiri ile karışarak boyutsal olarak homojenleşmiş bir yapıyı oluştururlar [15].

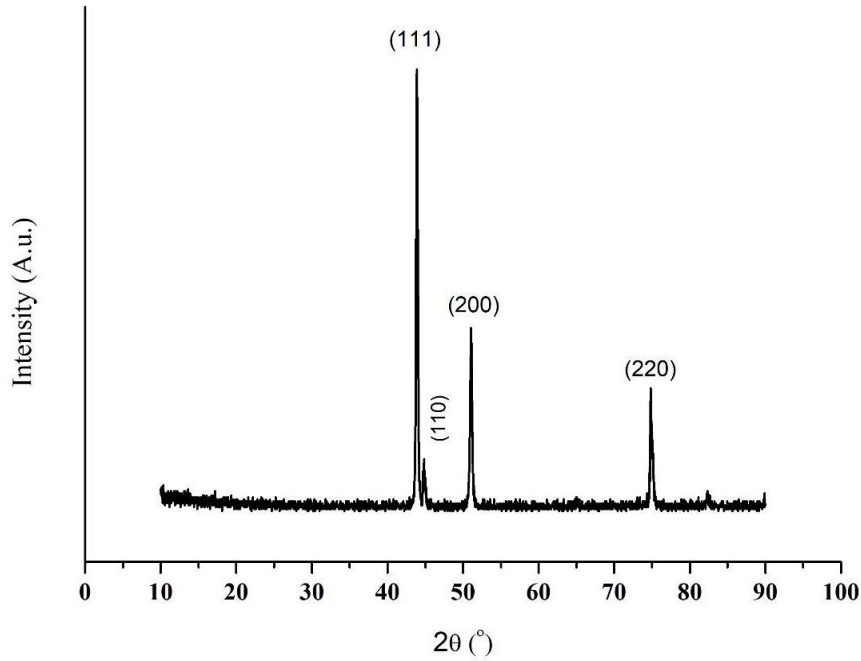
Bu çalışmada yüksek enerjili bilyalı değirmende mekanik alaşımlama yöntemi ile öğütülen 316L paslanmaz çelik tozunun özellikleri incelenmiştir. Elde edilen numune X-ışını spektroskopisi (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerine tabii tutulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu paslanmaz çelik tozunun analizi Tablo 1’de verilmiştir. Söz konusu paslanmaz çelik tozunun partikül boyutu ortalama 50 μ m’dir. Temin edilen paslanmaz çelik tozundan alınan X-ışını spektroskopisi (XRD) Şekil 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Ticari olarak temin edilen 316L paslanmaz çeliğin kimyasal analizi.

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
316 L	0.03	2	0.045	0.03	1	17	12	2.5



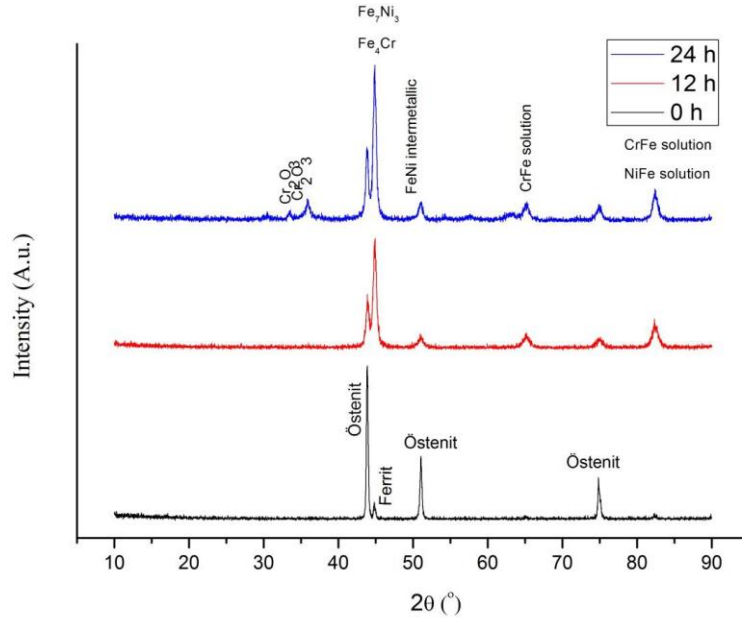
Şekil 1. Ticari olarak temin edilen 316L paslanmaz çeliğin XRD analiz sonucu.

Ticari olarak temin edilen paslanmaz çelik tozu Retsch PM 100 marka yüksek enerjili değirmen kullanılarak 500 d/d’de 10/1 Bilya/Toz oranında ve argon atmosferinde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 30 dakika çalışma 30 dakika durma şeklinde 24 saat yapılmıştır. Elde edilen tozların XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen tozların DTA sonuçları alınmıştır. Elde edilen tozların SEM incelemesi yapılmıştır. Öğütme işlemi sonunda elde edilen tozlar sinterleme işlemine tabi tutularak elde edilen kütleli numunenin mikroyapı incelemesi yapılmıştır.

3. Bulgular

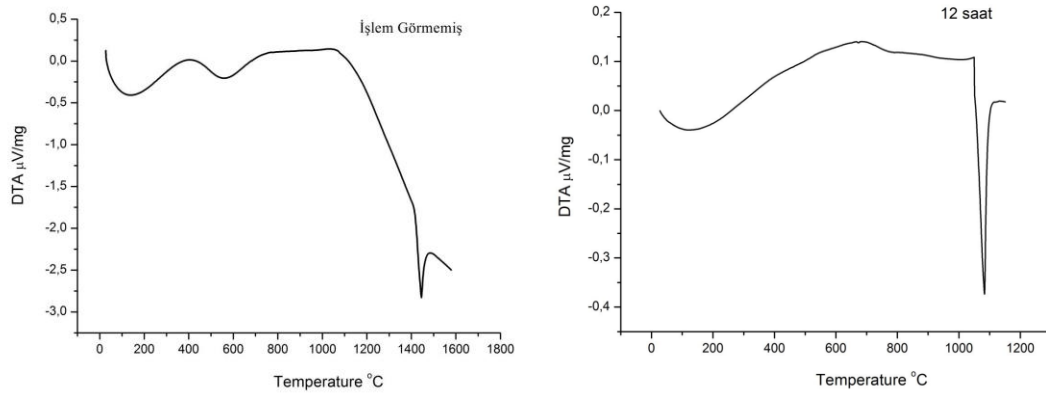
Şekil 2’de öğütme işlemi sonunda elde edilen tozlardan alınan XRD sonuçları verilmiştir. XRD analizinden de görüleceği gibi artan öğütme süresiyle piklerde genişlemeler ve şiddetlerinde düşmeler görülmektedir. Bu durum tozun amorflaşmış olduğunu gösterir. Daha önce yapılan pek çok çalışmada da piklerin şiddetlerinde düşme ve genişliklerinin artması gibi sonuçlar görülmüştür. Fakat burada diğer çalışmalarda farklı olan, 12 saat ve 24 saatlik öğütme sonunda tozlarda yeni piklerin ortaya çıkmasıdır. Tozların yüksek enerjili değirmende öğütülmesi sonucu uygulanan gerilmeler tozlara bir iç stress kazandırmıştır. Öğütmenin hava atmosferinde yapılması ise, tozların oksitlenmesine neden olmuştur. Kısmi oksitlenme sırasında ortaya çıkan enerji ise yapıda farklı fazların oluşmasını ve metaller arası bazı yapıların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Söz konusu fazların dönüşümü veya bazı intermetaliklerin oluşumu için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Kısmi oksitlenmenin vermiş olduğu ısıyla bu dönüşümlerin gerçekleşmesi yapıda çok yüksek oranda gerilmelerin olduğunu gösterir.

Havaya açık şekilde yapılan veya argon atmosferinde yapılan öğütme işlemi sonucunda tozların havayla nihai temasında bu durum tozların kontrolsüz dönüşümüne neden olmuştur. Bu yüzden öğütme sırasında argon atmosferinin kullanılmasının bile bu sorunu çözemeyeceği düşünülmüş ve bu sorunun ancak tozların kontrollü bir atmosferde kaplı olarak alınmasıyla veya başka bir deyişle toz partikülleri ile oksijenin temasının kesilmesi ile mümkün olacağına karar verilmiştir. Söz konusu problem, tozların kaptan alınmasının veya toza uygulanan tüm işlemlerin glove box'da yapılarak çözülebilir. Fakat, üretilecek tozun ticarileşebilmesi için böyle bir çözüm gerçekçi değildir. Bu sorunu çözebilmek için öğütme işlemi sırasında tozlara bir katkı katılmasına karar verilmiştir. Tozlara katılan polimerik bir katkı öğütme işlemi sırasında toz partiküllerinin etrafını sararak aşırı aktif hale gelen tozun kaptan alındıktan sonra oksijenle temasını kesmiştir. Böylece toz istenildiği gibi hava atmosferinde işleme tabi tutulabilecek ve aktif tozlar havadaki oksijenden etkilenmeyeceklerdir. Bu amaçla tozun içerisine polimerik katkı ilave edilerek 12 saat öğütme işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen tozlardaki değişimleri tespit edebilmek için DTA-TG analizi yapılmıştır.



Şekil 2. Numunelerden alınan XRD sonuçları

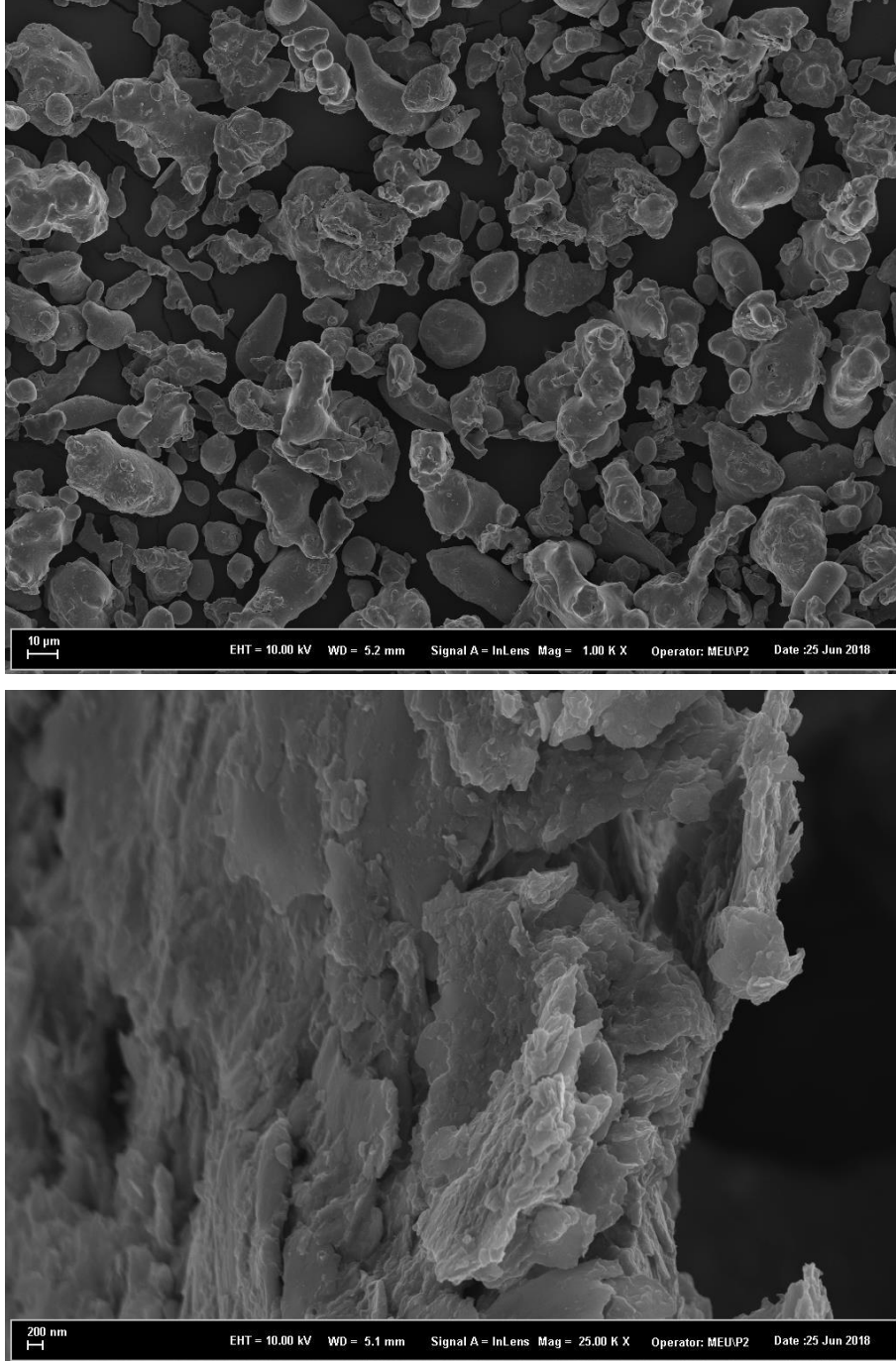
Şekil 3'de öğütülmüş ve öğütülmemiş tozlardan alınan DTA analiz sonucu verilmiştir. Şekil 2'den de görüldüğü gibi, işlem görmemiş 316L tozunun ergime sıcaklığı 1430°C civarındadır. Tozun yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütülmesi sonucunda ergime sıcaklığında %20'lik bir azalış gerçekleşmiştir. İşlem sonunda yapılan TG analizinde ise tozlardaki kütle kaybının %2 civarında olduğu görülmüştür.



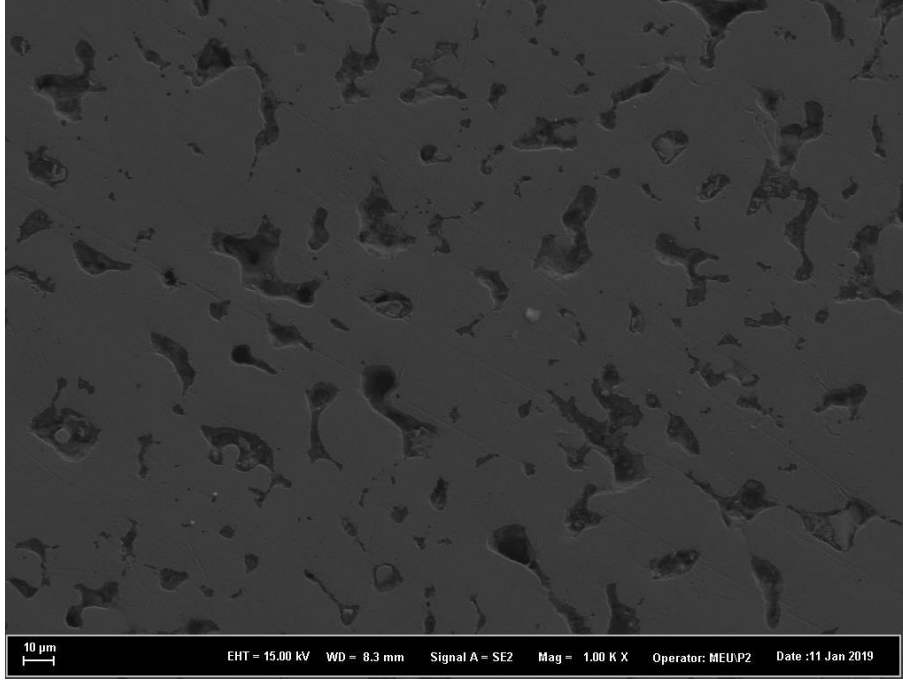
Şekil 3. İşlem görmemiş ve 12 saat öğütülmüş paslanmaz çelik tozlarından alınan DTA sonuçları

Öğütme işlemi sırasında bilyalar arasında ve bilya-kap arasında kalan tozlara mekanik enerji yüklenir. Bu mekanik enerji tozun iç enerjisini artırırken, kafes yapısının da bozulmasına neden olur. Tüm bunlardan dolayı tozun aktivitesi artarken, ergime sıcaklığında azalmalarda meydana gelir.

Şekil 4'de 316 L tozunun taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü verilmiştir. Başlangıç tozlar gayet homojen bir boyut dağılımına sahiptir. Tozlar küresel formdadır. 24 saatlik öğütme işleminin ardından şekil 4.b'den görüleceği gibi tozların partikül boyutları nanometre seviyelerine düşmüştür. Ayrıca öğütmeden dolayı tozlarda bir birine yapışma meydana gelmiştir. Tozlar, küresel formdan levhasal bir forma dönüşmüştür. Bu da bilya darbelerinin etkisiyle olmuştur. Şekil 5'de öğütülmüş tozun sinterleme sonucunda elde edilen bulk numunenin mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. a) Öğütülmemiş tozun, b) öğütülmüş tozun SEM görüntüsü



Şekil 5. Öğütülmüş tozun sinterlenmesi sonucunda elde edilen bulk numunenin SEM görüntüsü

Elde edilen öğütülmüş tozların sinterlenmesi sonucunda bulk numune başarıyla üretilmiştir. Üretilen bulk numune içerisinde yer yer poroziteler olmasına karşın bu beklenen bir durumdur. Üretim yönteminin TM olması ve yoğunluk artırıcı son işlemlerin bu numunelere uygulanmaması bu duruma sebep olmuştur.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada yüksek enerjili öğütme işleminin 316L paslanmaz çeliğin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 12 ve 24 saat öğütülen 316L tozlarının partikül boyutunda artan öğütme süresiyle beraber artış meydana gelmiştir. Bunun yanında artan öğütme süresiyle beraber, yapı içerisinde bazı intermetalik fazların oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. İdeal öğütme süresinin 12 saat olduğu görülmüştür. 12 saat öğütme sonunda 316L paslanmaz çeliğin ergime sıcaklığında % 20'lik bir azalış meydana geldiği görülmüştür. 12 saat öğütülmüş numunenin sinterlenmesi başarıyla gerçekleştirilmiş ve bulk numune elde edilmiştir.

Teşekkür

2170711 nolu bu proje TÜBİTAK 1512 destek programı ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'ın sağlamış olduğu bu destekten ötürü teşekkürü borç biliriz.

Kaynaklar

- [1] Li Oyd DJ. Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites. Journal of Materials Science 1994; 39: 1-23.
- [2] Huda MD, Hamsi MS. Materials, Manufacturing and Mechanical Properties. Metal Matrix Composites Part I, Application and Processing, Hobb the Printers Ltd., UK, 1995.
- [3] German RM. Powder Metallurgy Science. Princeton, New Jersey, 1994.
- [4] Çolak NY, Turhan H. Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilen Al-Si/B4C Kompozit Malzemenin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 2016; 28(2): 259-266.
- [5] Akkaş M, Çetin T, Boz M. Gaz Atomizasyon Yöntemi ile Am60 Magnezyum Alaşım Tozu Üretimi ve Karakterizasyonu. SDU International Journal of Technological Science 2018; 10(3).
- [6] Akpınar İŞ. Atomizasyon Yöntemiyle Toz Metal Üretimi ve Tozların Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

- [7] Tekin M. Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Nanokristal Yapılı Metal Alaşımlarının Üretimi ve Karakterizasyonu. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [8] Karabulut H, Çıtak R, Çinici H. Mekanik Alaşımlama Süresinin Al%10 Al₂O₃ Kompozitlerde Eğme Dayanımına Etkisi. Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2013.
- [9] Newkirk JW, Kosher RA. Designing with Powder Metallurgy Alloys. In Handbook of Mechanical Alloy Design, Ed. Totten GE, Xie L, Funatani KM, Dekker, New York, 2004.
- [10] Söyler AU. Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı Sic ve Y2O3 Pekiřtiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [11] Őimşek İ, Yıldırım M, Tunçay T, Özyürek D, Őimşek D. Mekanik Alaşımlama/Öğütme Yöntemi ile Üretilen Al-Sic Kompozitlerin İncelenmesi. Technological Applied Sciences 2018; 13(2): 165-171.
- [12] Őimşek İ. Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Üretilen Farklı Miktarlarda ZrO₂ Takviyeli Al-2Gr Matrisli Kompozit Malzemelerin Aşınma Performanslarının İncelenmesi. El-Cezeri Journal of Science and Engineering 2019; 6(3): 594-605.
- [13] Ataç MA, Güral A. Çinko-Alüminyum (ZA) Alaşımlarının Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilbilirlięi Üzerine Bir Çalışma. Politeknik Dergisi 2013; 16(4): 147-154.
- [14] Keçeli Z. Characterization Investigations Of Powder and Sintered Al-Sic and Al-B4C Composites Developed Via Mechanical Alloying, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [15] Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev VV. The Science and Technology of Mechanical Alloy. Science and Engineering 2001; 304-306: 151-158.

PVA/GO ve PVA/rGO Polimerik Nanokompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Canan AKSU CANBAY^{1*}, Nihan ÜNLÜ²

^{1,2} Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE

¹ caksu@firat.edu.tr, ² nhnunlu@gmail.com

(Geliş/Received: 08/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Son yıllarda çeşitli yapılarıdaki kompozit malzemeler içerisinde, özellikle polimerik nanokompozit malzemelerin önemi ve kullanım alanı giderek artmaktadır. Bu çalışmada Hummers metoduyla sentezlenen GO ve GO'nun indirgenmesiyle elde edilen rGO katkı maddeleri aynı oranda kullanılarak, PVA matrisli nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Malzemelerin kimyasal analizi XRD ve EDX cihazları, morfolojik özellikleri ise SEM cihazı ile belirlenmiştir. FT-IR analizi malzemelerin yapısal karakterizasyonu, DSC/TGA ise termal karakterizasyonu için kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: rGO, GO nanomalzemesi, polimerik kompozitler, PVA.

Production and Characterization of PVA/GO and PVA/rGO Polymeric Nanocomposite Materials

Abstract: In recent years, the importance and usage of polymeric nanocomposite materials among the composite materials in various structures have been increasing. In this study, nanocomposite materials with PVA matrix were produced by using rGO additive obtained by reduction of GO and GO additive synthesized by Hummers method. Chemical analysis of materials was determined by XRD and EDX devices, and morphological properties were determined by SEM device. FT-IR analysis was used for structural characterization of materials, DSC/TGA analyses were used for thermal characterization.

Key words: rGO, GO nanomaterial, polymeric composites, PVA.

1. Giriş

Nanomalzemesi yapılarında karbon atomu bulundurup bulundurmamalarına göre organik veya inorganik nanomalzemesi olmak üzere iki ayrı grupta incelenirler. Örneğin grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde dizilmesiyle oluşan düzlemsel ve bilimde çığır açan organik bir nanomalzemesidir. Yüksek mukavemeti, iyi iletkenliği ve yüksek termal kararlılığı sayesinde polimer kompozitlerinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [1]. 19.yy başlarından beri Hummers-Offeman, Brodie ve Staundenmaier gibi yöntemlerle sentezlenebilen grafen oksit (GO) nanomalzemesinin yapısında oksijen ve hidroksil grupları var olduğundan dolayı yüksek derecede hidrofilik özellik gösterir. Bu özellik sayesinde dengeli sulu kolloitler oluşturabilen GO, endüstriyel alanda oldukça avantajlı bir malzemedir [2]. Uygun çözücü içerisinde kolay dağılabilen GO dielektrik yapıda ve üstün mekanik özelliklere sahip bir materyaldir. "sp²" bağlarının kopmasıyla GO, elektriksel iletken özelliğinden yalıtkan özelliğe geçiş yapabilmektedir. Grafen oksitinin sahip olduğu üstün özelliklerden birisi de yapısındaki oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla grafen benzeri yapıya indirgenbilmesidir. Bu yöntemle elde edilen grafen benzeri yapı, indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak bilinmektedir. Hidrofobik özellik gösteren indirgenmiş grafen oksit, az katmanlı yapıya sahip olması sebebiyle grafen ile benzerlik gösterir [3]. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit nanomalzemesi sensörler, fotodetektörler, güneş panelleri ve enerji depolama aygıtları gibi birçok uygulama alanında yer almakla beraber polimerik kompozitlerde de dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Kompozit malzemelerin üretiminde matris olarak metal ve seramiklerden çok polimerler, özellikle de termoplastik yapıdaki polimerler kullanılmaktadır [4]. Polimerlerin kolay işlenebilmesi, esnek yapıya ve düşük yoğunluğa sahip olması, bu duruma sebep olarak düşünülmektedir [5]. Polimerik nanokompozit malzemelerin termal, elektriksel, yapısal gibi bazı özellikleri farklılık gösterebilir. Bu farklılaşma, polimerin ve dolgu malzemelerinin kimyasal özelliklerine, kullanılan polimerin kristalin oranına ya da polimer zincirlerinin düzenine bağlıdır [6].

Polimerik nanokompozitler, temelde dolgu maddesi ve matris olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Dolgu maddesi olarak genellikle nano boyutlu tanecik, lif veya tüp formundaki bileşenler kullanılmaktadır. Matris

* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-5151-4576, ² 0000-0002-5410-6551.

olarak adlandırılan nanokompozit bileşeni ise dolgu maddelerinin yerleştiği yapılardır. Polimer matrisli nanokompozit malzemelerin sentezinde yaygın olarak eriyikten harmanlama, çözücü metodu ve yerinde polimerizasyon olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır [7, 8]. Eriyikten harmanlama metodunda, genellikle çift vidalı ekstrüder makinası kullanılmaktadır. Ekstrüder cihazının içerisine giren polimer, basınç ve sıcaklık gibi bazı faktörlerin etkisiyle eritilerek nanotanecek, nanotüp ve nanolif gibi nanomalzemeler ile karıştırılır. Bu yöntem ile oluşan polimerik nanokompozit şerit, lif veya tüp formundadır [9]. Çözücü metodunda ise polimer malzemenin yapısına göre farklı çözücüler kullanılarak elde edilen polimer çözeltileri ile dolgu maddeleri karıştırılır ve nanokompozitler üretilir [10]. Yerinde polimerizasyon yönteminde dolgu maddesi olarak kullanılan nanomalzemeler, polimerizasyon sırasında sıvı haldeki polimer monomerine direkt olarak ilave edilir. Dolgu maddesi ile birlikte gerçekleştirilen polimerizasyon işleminde, dolgu maddelerinin polimerin yapı taşı olan monomerler ile bağlanmaları sağlanmaktadır [11].

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA) matrisine aynı kompozisyonlarda farklı dolgu maddeleri {grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)} eklenerek PVA/GO (100/0.03) ve PVA/rGO (100/0.03) polimerik nanokompozitler elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal, termal, morfolojik ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, dolgu malzemesi olarak kullanılan grafen oksit (GO) nanomalzemesinin sentezi, önceki çalışmamızda tarif edildiği gibi Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [12]. Yine dolgu malzemesi olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanomalzemesi, Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksitten kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [13]. İndirgenmiş grafen oksit nanomalzemesinin üretimi için GO/Hidrazin Hidrat karışımı, 1/100 oranında alınmıştır.

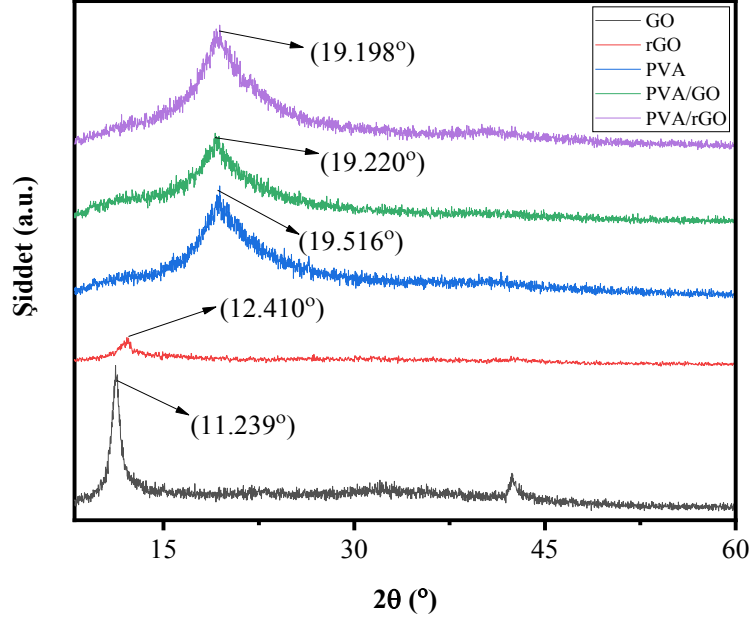
Üretilen nanokompozit malzemelerde matris olarak kullanılan PVA çözeltisi, önceki çalışmamızda bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır [14]. PVA/GO nanokompozit malzemesinin üretimi için, hazırlanan 100 ml PVA çözeltisine 0.03 g GO ilave edilmiştir. Daha sonra karışım, bir ultrasonik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak, elde edilen homojen karışımın kurumması için çözelti, 48 saat boyunca oda sıcaklığında bırakılmıştır. Bu işlemlerden sonra 100/0.03 oranındaki PVA/GO nanokompozit malzemesi elde edilmiştir. PVA/GO nanokompozitinin üretiminde kullanılan bu sentez adımları, PVA/rGO (100/0.03) nanokompozitinin sentezi için de uygulanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen sonuçlar dört ayrı bölümde verilmiştir.

3.1. X-ışını kırınım (XRD) analizi

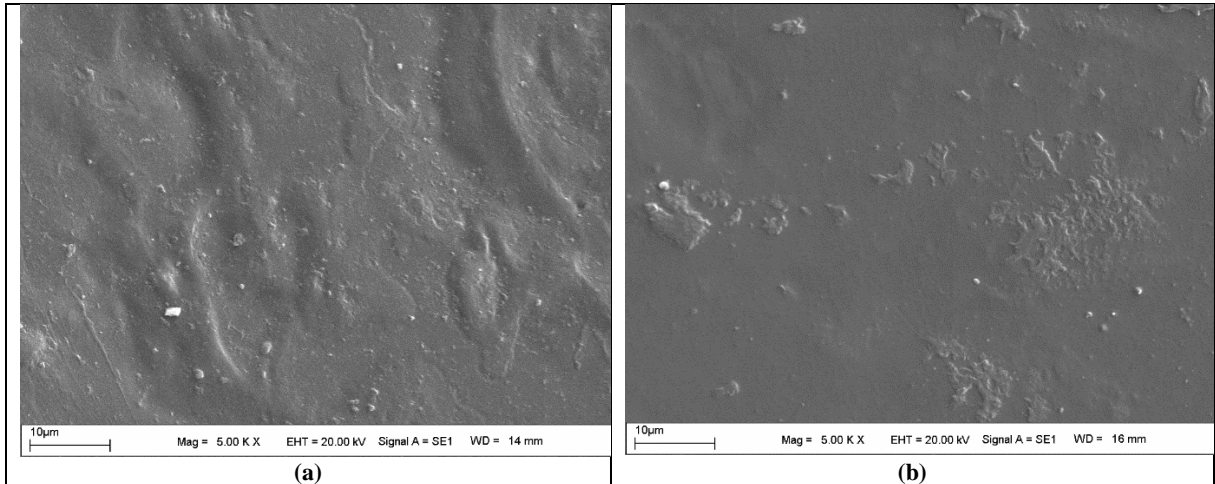
Sentezlenen nanomalzemelerin ve polimerik nanokompozitlerin düzlemler arası mesafesini ve kristal özelliklerini belirleyebilmek için Bruker marka, D8 Advance model X-ışını difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD spektroskopisinden elde edilen karakteristik pikler Şekil 1'de verilen grafik üzerinde gösterilmiştir. GO nanomalzemesinin $2\theta = 11.239^\circ$ 'de gözlenen kırınım piki (001) düzlemine aittir ve bu düzlemler arası mesafe $d = 0.79$ nm olarak tespit edilmiştir [15, 16]. rGO nanomalzemesi için bu değer $2\theta = 12.410^\circ$ 'de görülmüştür ve $d = 0.41$ nm'dir. Elde edilen bu sonuç, GO katmanları arasındaki mesafenin, rGO katmanları arasındaki mesafe kadar yakın olmadığını ifade etmektedir [17]. Bu duruma, oksidasyon işlemi esnasında oluşan fonksiyonel grupların ve su moleküllerinin, GO katmanları arasına girerek d mesafesini artırması sebep olarak gösterilebilir. İndirgenmiş grafen oksit katmanları arasındaki bu mesafenin GO katmanları arasındaki mesafeye oranla küçük çıkması, GO'nun indirgenme işleminden sonra yapısında bulunan COOH, CO, OH, H₂O gibi fonksiyonel grupların tamamen yok olmamakla birlikte uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [18, 19]. GO nanomalzemesi için yaklaşık $2\theta = 42^\circ$ 'de oluşan (100) düzlemine ait kırınım pikinin daha az yoğunlukta olması literatür ile uyumludur [17, 20]. PVA polimerinin karakteristik piki $2\theta = 19.516^\circ$ 'de gözlenmiştir. Bu pik (101) düzlemine ait olup düzlemler arası d mesafesi 0.45 nm olarak belirlenmiştir [21]. Düzlemler arası d mesafesi sırasıyla 0.46141 ve 0.46194 nm olan PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinin kırınım pikleri 19.220° ve 19.198° 'de gözlenmiştir. GO ve rGO nanomalzemelerinin PVA matrisine dâhil edilmesi ile GO ve rGO karakteristik pikinin tamamen kaybolduğu ve tek bir pikin oluştuğu Şekil 1'de görülmektedir. Bu sonuç, GO ve rGO parçacıklarının PVA matrisine homojen bir şekilde dağıldığını ifade eder. GO ve rGO eklenmesiyle karakteristik piklerin genişlemesi ve keskinleşmesi kristalitenin arttığını göstermektedir [22].



Şekil 1. GO, rGO, PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerinin XRD spektrumları.

3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)/enerji yayımlı X-ışını (EDX) analizi

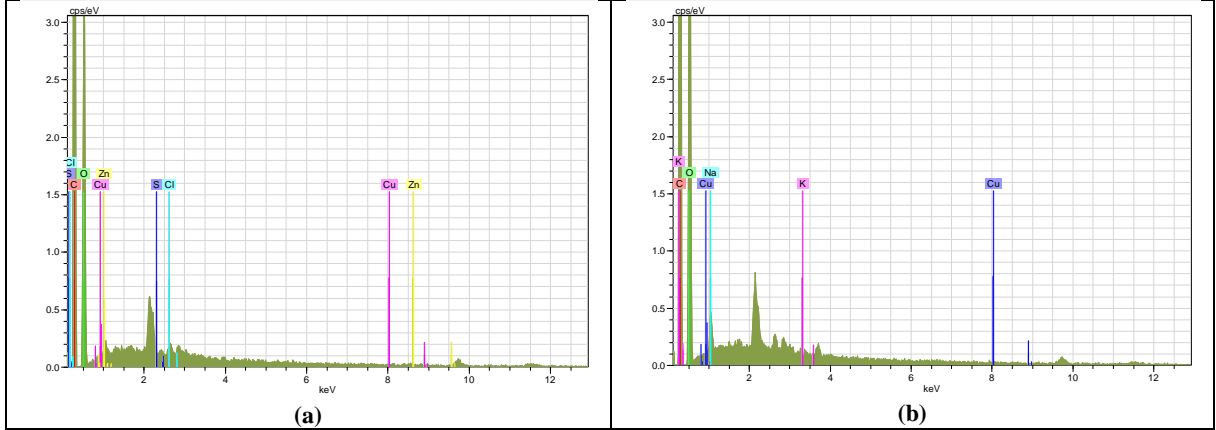
Sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisini incelemek için Zeiss marka, EVO MA10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ayrıca bu malzemelerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi ve kimyasal bileşim elementlerinin doğrulanması SEM'e bağlı enerji dağılımlı X-ışını analizi ile yapılmıştır. PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla 5.00 KX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2a ve 2b'de verilmiştir. Elde edilen bu görüntüler her iki malzemenin de PVA matrisinde hemen hemen homojen dağıldığını, fakat PVA/GO nanokompozit malzemenin yüzey pürüzlülüğünün diğer malzemeye göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. PVA/GO (a) ve PVA/rGO (b) malzemelerinin SEM görüntüleri.

Malzemelerin EDX ile yapılan elemental analiz sonuçları Şekil 3'te verilmektedir. Daha önceki bir çalışmamızda verilen PVA polimerinin EDX analiz sonuçlarına göre, ağırlıkça %55.81 ve %43.13 olan karbon

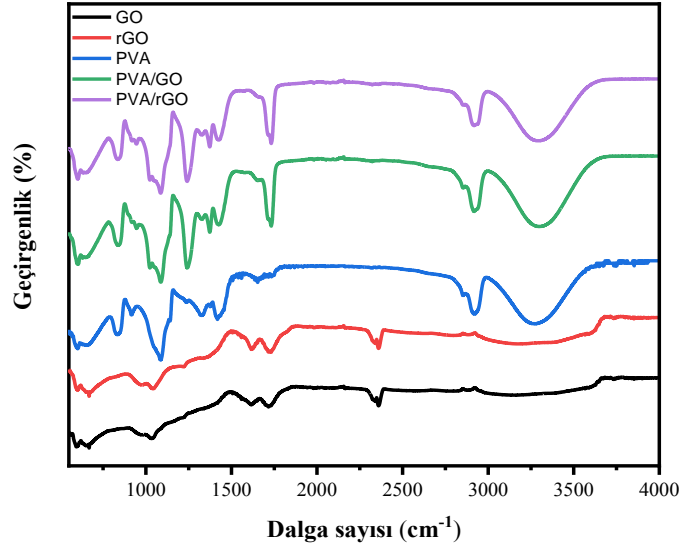
(C) ve oksijen (O) atomu varlığı PVA/GO nanokompozitinde %49.88 ve %46.54, PVA/rGO nanokompozitinde ise %47.83 ve %50.52 olacak şekilde belirlenmiştir [14]. PVA polimerinde ağırlıkça %1.06 olan kükürt (S) atomu, PVA/GO nanokompozitinde %0.89'a düşerken bu atom PVA/rGO nanokompozitinde gözlenmemiştir. Ayrıca bakır (Cu) atomu her iki nanokompozit malzemede de ağırlıkça %0.41 değerinde tespit edilmiştir. Sadece PVA/GO malzemesinde ağırlıkça %1.81 oranında çinko (Zn) atomu, %0.41 oranında klor (Cl) atomu gözlenirken, sadece PVA/rGO malzemesinde ağırlıkça %0.92 oranında sodyum (Na) atomu, %0.26 oranında potasyum (K) atomu belirlenmiştir.



Şekil 3. PVA/GO (a) ve PVA/rGO (b) malzemelerinin EDX spektrumları.

3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre (FT-IR) analizi

Üretilen malzemelerin kimyasal karakterizasyonu ve yapılarındaki fonksiyonel grupların analizi için Thermo Scientific marka, ID5 ATR model örnek tutuculu FT-IR cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen grafikler Şekil 4'te toplu bir şekilde verilmektedir. Şekle göre GO ve rGO nanomalzemeleri için 3000-3500 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik, absorbe edilen suya ait -OH gerilmesini ifade etmektedir [23]. PVA ana zincirindeki hidroksil gruplarına ait -OH grubu germe bandı, 3270 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. PVA/GO nanokompoziti için bu değer 3263 cm^{-1} , PVA/rGO için 3255 cm^{-1} dalga sayısına kaydıği görülmektedir. Bu durum GO ve rGO ilavesiyle, PVA zincirindeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağının azaldığını göstermektedir [24]. Karbonil grubundaki C=O bağına ait gerilme titreşimi GO'nun FT-IR spektrumunda 1733 cm^{-1} 'de, rGO nanomalzemesi için 1711 cm^{-1} 'de, PVA için ise 1730 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [25]. Bu pik PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitleri için sırasıyla 1722 ve 1711 cm^{-1} dalga sayısında meydana gelmiştir. Nanokompozit malzemelerde görülen bu gerilme pikinin PVA'da oluşan pike göre daha şiddetli çıkması C=O ve -OH arasındaki hidrojen bağının kurulduğunu ifade eder. Dolayısıyla PVA matrisindeki hidroksil grubu ile GO ve rGO yapılarında kalan oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağının oluştuğunu söyleyebiliriz [26, 27]. C=C bağına ait gerilme titreşimi rGO için 1614 cm^{-1} 'de olup, GO için 1626 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlenen pike göre daha güçlüdür. Bu durum, sp^2 kafesinin iyileşmesini gösterir [23, 28]. PVA'nın karakteristik bantlarından olan C=C gerilme bandı (1630 cm^{-1} dalga sayısında), PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitleri için sırasıyla 1638 ve 1635 cm^{-1} 'de oluşmuştur. Bu gerilme bandının hemen hemen aynı dalga sayısı civarında gözlenmesi sebebiyle eklenen GO ve rGO katkı malzemelerinin, PVA yapısını bozmadığı anlaşılmaktadır [29]. Epoksi grubuna ait olan C-O gerilmesi GO ve rGO malzemeleri için sırasıyla 1227 ve 1226 cm^{-1} dalga sayısında geniş bir pik verirken, alkoksil gruplarına ait olan C-O gerilmesi 1021 ve 1027 cm^{-1} civarında daha belirgin bir pik gözlenmektedir. Tüm bu sonuçlar, indirgenme reaksiyonundan sonra indirgenmiş grafen oksidin başarıyla elde edildiğini göstermektedir [30, 31]. C-O gerilme titreşimi PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için 1080 cm^{-1} civarında gözlenmiştir [32]. Ayrıca alkil gruplarından olan C-H bağına ait gerilme titreşimi GO, rGO, PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için sırasıyla 2897, 2903, 2910, 2907 ve 2899 cm^{-1} 'de meydana gelmiştir [32, 33].



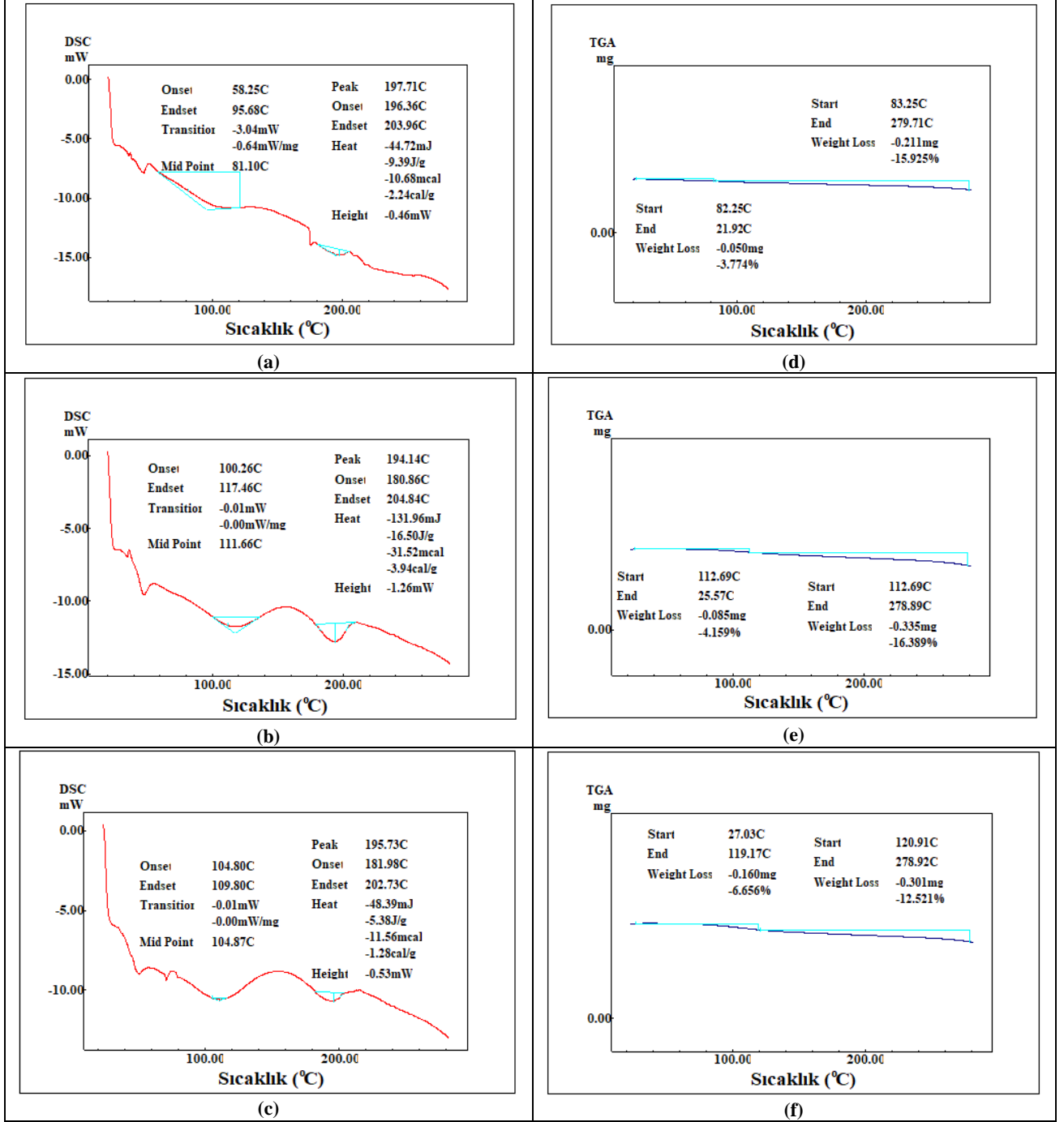
Şekil 4. Sentezlenen malzemelerin FT-IR spektrumları.

3.4. Termal analiz (DSC, TGA)

Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi termal özelliklerini tayin etmek amacıyla DSC-60A model, Shimadzu marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı, bu malzemelerin T_g ve T_m sıcaklıklarına kadar yaşadıkları kütle kayıplarını incelemek için Shimadzu marka, DTG-60AH model termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Malzemelerin termal ölçümleri aynı ısıl koşullar altında $10\text{ }^\circ\text{C}$ artış hızı ile $280\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar, argon atmosferinde alınmıştır.

PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerine ait DSC diyagramları sırasıyla Şekil 5a, 5b ve 5c'de verilmektedir. GO nanomalzemesi, PVA matrisine dâhil edildiğinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $81.10\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $111.66\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye, rGO nanomalzemesi ilavesiyle ise bu değer $104.87\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıktığı tespit edilmiştir. PVA zincirlerinin hareketliliğinin, kristal yapıdaki rGO ve GO tabakaları ile kısıtlanması bu değer artmasına sebep olarak düşünülmektedir. Bu sebeple, PVA zincirlerinin hareketini kısıtlayan rGO ve GO levhaları ile PVA matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşiminin olduğu söylenebilir [34]. PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinde, erime sıcaklıkları sırasıyla $205.90\text{ }^\circ\text{C}$ ve $195.73\text{ }^\circ\text{C}$ iken, PVA polimerinde bu değer $197.71\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 5d, 5e ve 5f'de verilen TGA eğrileri sırasıyla PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemelerine aittir. Şekil 5d'deki grafiğe göre başlangıçta 1.325 mg alınan PVA polimeri T_g sıcaklığına kadar kütlesinin %3.774 kadarlık bir kısmını kaybetmiştir. Şekil 5e'de, 2.044 mg PVA/GO nanokompozit malzemesinin T_g sıcaklığı olan $111.66\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar %4.159'luk bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Şekil 5f'de ise TGA ölçümü için 2.404 mg alınan PVA/rGO nanokompoziti T_g sıcaklığına gelene kadar yaklaşık %6.656 değerinde bir kütle kaybı yaşamıştır. Bu kütle kayıpları, polimer içerisinde fiziksel olarak tutulmuş su moleküllerinin meydana getirdiği nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı analizi, malzemelere ait olan T_m sıcaklıklarının da içerisinde olduğu aralıklarda alınmıştır. PVA, PVA/GO ve PVA/rGO malzemeleri için erime sıcaklıkları civarında yaşanan kütle kayıpları sırasıyla %15.925, %16.389 ve %12.521 olarak belirlenmiştir. PVA yapısının bozunmasıyla alakalı olan bu kütle kaybı bölgesinde, PVA polimerindeki ana ve yan zincirler birbirlerinden ayrılmaktadır [35, 36].



Şekil 5. Sentezlenen malzemelerin termal analiz (DSC, TGA) eğrileri.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada Hummers yöntemiyle sentezlenen GO nanomalzemesi ve bu malzemenin indirgenmesi ile elde edilen rGO nanomalzemesi polimerik nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. PVA matrisli nanokompozitler, çözücü metodu kullanılarak üretilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD, SEM/EDX, FT-IR ve TGA/DSC analiz yöntemleri kullanılmıştır. XRD analizi ile üretilen malzemelere ait karakteristik pikler ve düzlemler arası mesafeler belirlenmiştir ve bu verilerin literatür ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu analiz sonucuna göre kullanılan her iki nanomalzemenin de PVA matrisine dâhil edilmesiyle nanomalzemelere ait olan karakteristik pikin kaybolduğu ve PVA polimerinin (101) düzlemine ait olan $2\theta=19-20^\circ$ de tek bir pikin oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla dolgu maddesi olarak kullanılan GO, rGO nanomalzemelerinin PVA matrisi ile uyum sağladığı ve bu malzemelerin PVA yapısını bozmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Polimerik nanomalzemelerin SEM görüntüleri de polimer matris ile dolgu malzemeleri arasında hemen hemen homojen bir dağılım elde edildiğini göstermektedir. Aynı oranda (100/0.03) üretilen PVA/GO ve PVA/rGO nanokompozitlerinin yapısındaki elementler ve kimyasal/fiziksel bağlar EDX ve FT-IR ile analiz edilmiştir. Elde edilen EDX analiz sonucuna göre malzemelerin yapılarında tespit edilen elementler ve bulunma oranları beklentilerimiz doğrultusundadır. FT-IR analiziyle belirlenen fonksiyonel gruplar, elde edilen tüm malzemelerin başarı ile sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca son olarak termal analiz ile malzemelerin termal parametreleri incelenmiştir. PVA matrisli nanokompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı, PVA polimerininkine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, PVA zincirlerinin hareketini kısıtlayan rGO ve GO levhaları ile PVA matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşiminin oluştuğunu ifade etmektedir. Elde edilen tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PVA polimerinin hidrofilik yapısından dolayı GO ve rGO dolgu malzemeleri ile yeteri kadar etkileşip nanokompozit oluşturabileceği ve oluşan bu nanokompozitin uygun endüstriyel alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi **FÜBAP; FF.20.11** numaralı proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Miller JC, Seratto R. ve Cardences JMR. The handbook of nanotechnology. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] Park S ve Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes, Nature nanotechnology, 2009; 4 (4): 217-224.
- [3] Topçu A. A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation, Master of Science, Koç University, Material Science and Engineering, İstanbul, 2012.
- [4] Bağcı İ. Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2006.
- [5] Şen F. Palancıoğlu, H. Aldaş, K., Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2010; 7(1): 111-118.
- [6] Ajayan PM, Schadler, L.S. Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, Newyork, USA, Wiley, 2003.
- [7] Chen B. Polymer-Clay Nanocomposites: an Overview with Emphasis on Interaction Mechanisms, British Ceramic Transactions, 2004; 103 (6): 241-249.
- [8] Brody AL. Nano, Food Packaging Technology, Food Technology, 2003; 57 (12): 52-54.
- [9] Erdem N, Erdoğan UH ve Akşit A. Nanokompozit polipropilen filamentlerin üretimi ve özellikleri, Tekstil ve Mühendis, 2008; 15(96): 14-22.
- [10] Kim HW, Lee HH, Knowles JC. Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxylapatite/poly (lactic acid) for bone regeneration, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006;79A (3): 643-649.
- [11] Yang F, Ou Y, Yu Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization Journal of Applied Polymer Science, 1998; 69(2): 355-361.
- [12] Ünlü N, Aksu Canbay C. The production and characterization of graphene oxide. AIP Conference Proceedings, Bodrum, 2178, 030031 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5135429>.
- [13] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y,... Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, 2007;45(7):1558-1565. doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [14] Ünlü N, Aksu Canbay C. Production of Cross-linked Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) and Its Spectroscopic, Thermal and Superficial Characterization, Journal Of Materials And Electronic Devices, Niğde, 2020; 3(1): 28-32.
- [15] Zhao C, Xing L, Xiang J, Cui L, Jiao J, Sai H, Li Z, Li F. Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method, Particuology, 2014,17: 66–73.

- [16] Huizar-Félix AM, Cruz-Silva R, Barandiarán JM, García-Gutiérrez DI, Orue I, Merida D, Sepúlveda-Guzmán S. Magnetic properties of thermally reduced graphene oxide decorated with PtNi nanoparticles, *J. Alloy. Comp.* 678, 2016; 541–548.
- [17] Tiyek İ, Dönmez U, Yıldırım B, Karataş Ş, Alma MH, Yazıcı M, ve Ersoy MS. Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2016; 20(2): 349-357.
- [18] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'Homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA. “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006; 110 (17): 8535–8539.
- [19] Pandey D, Reifengerger R, Piner R. “Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets”, *Surface Science*, 2008; 602 (9): 1607.
- [20] Saxena S, Tyson TA, Shukla S, Negusse E, Chen H, Bai J. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide, *Appl. Phys. Lett* 2011, doi:10.1063/1.3607305.
- [21] Aslam M, Kalyar MA, Raza ZA. Synthesis and structural characterization of separate graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets. *Mater. Res. Express* 3, 105036, 2016.
- [22] Feng Y, Zhang X, Shen Y, Yoshino K, Feng W. A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite, *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 644.
- [23] Luo X, Wang C, Luo S, Dong R, Tua X, Zeng G. “Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, 2012; 187: 45–52.
- [24] Yang X, Li L, Shang S, Tao X-M. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. *Polymer*, 2010; 51: 3431–3435.
- [25] Li N, Zheng M, Chang X, Ji G, Lu H, Xue L, Pan L, Cao J. “Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011; 184: 953–958.
- [26] Gahlot S, Sharma PP, Kulshrestha V and Jha PK. SGO/SPES-Based Highly Conducting Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014; 6:5595–5601.
- [27] Cano M, Khan U, Sainsbury T, O'Neill A, Wang Z, McGovern IT, Maser WK, Benito AM and Coleman JN. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains, *Carbon*, 2013; 52: 363–371.
- [28] Eko Andrijanto, Shoerya Shoelarta, Gatot Subiyanto, Sadur Rifki. “Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent”, *AIP Conference Proceedings* 1725, 020003 (2016); doi: 10.1063/1.4945457.
- [29] Tang G, Jiang ZG, Li X, Zhang HB, Dasari A, Yu ZZ. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites. *Carbon* 2014; 77: 592–599.
- [30] Zhao Y, Zhan L, Tian J, Nie S and Ning Z. Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole-graphene in alkaline emdium, *Electrochim. Acta.*, 2011, 56: 1967–1972.
- [31] Shen J, Shi M, Li N, Yan B, Ma H, Hu Y and Ye M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano. Res.*, 2010, 3: 339–349.
- [32] Chhatri A, Bajpai J, Bajpai AK, Sandhu SS, Jain N, Biswas J. Cryogenic fabrication of savlon loaded macroporous blends of alginate and polyvinyl alcohol (PVA). Swelling, deswelling and antibacterial behaviors. *Carbohydr Polym* 2011; 83: 876–82.
- [33] Mino Naebe, Jing Wang, Abbas Amini, Hamid Khayyam, Nishar Hameed, Lu Hua Li, Ying Chen, Bronwyn Fox. “Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/ Epoxy Nanocomposites”, *Scientific Reports*, 2014, DOI: 10.1038/srep04375.
- [34] Li C, Vongsvivut J, She X, Li Y, She F, Kong L. New insight in non-isothermal crystallization of PVA–graphene composites, *Phys. Chem.Chem. Phys.* 16 (2014) ;22145–22158.
- [35] Anbarasan R, Pandiarajaguru R, Prabhu R, Dhanalakshmi V, Jayalakshmi A, Dhanalakshmi B, Nisha SU, Gandhi S, Jayalakshmi T. Synthesis, characterizations, and mechanical properties of structurally modified poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 2010; 117: 2059–2068.
- [36] Shao C, Kim HY, Gong J, Ding B, Lee DR, Park SJ. Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 2002;57:1579– 1584.



Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

Biz aşağıda gerekli bilgileri bulunan,

[Yazarların Adı / Author names]

.....

.....tarafımızdan yazılmış,

[Makale Adı / Article title]

.....

.....

başlıklı makale içeriği, sunduğu sonuç, bilgi, bulgu ve yorumları konusunda, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'nün hiç bir sorumluluk taşımadığını kabul ederiz.

Sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; herhangi bir başka dergiye yayınlanmak üzere gönderilmediğini; daha önce yayınlanmadığını; tümüyle yada bir bölümü herhangi bir kongre/sempozyum da sunulup fakat tam metin olarak basılmadığını ve orijinal telif hakkı devri formu ile birlikte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstlenir ve imza ederiz. Bu vesileyle makalenin telif hakkı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne devredilmiştir. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazarların aşağıdaki hakları saklıdır:

Aşağıdaki ve diğer bütün durumlarda makalenin Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi tarafından yayınlandığına dair referans verilmelidir.

1. Telif Hakkı dışında kalan patent v.b. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.
3. Yazarın gelecekteki kitaplar ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü ya da bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names

İmzası / Signature

Tarih / Date

1

2

3

4

5

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Lütfen formu doldurunuz, imzalayınız ve aşağıdaki adrese metinle birlikte gönderiniz.

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 23119-Elazığ.