

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN-TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN İÇYAPI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül ASLAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT 2022

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN-TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN İÇYAPI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Betül ASLAN
(181212872017)**

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Osman BAYRAK

ŞUBAT 2022



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı : Betül ASLAN

İmzası :

[Handwritten signature of Betül Aslan]



Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürem boyunca hiçbir zaman benden desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesi ile bana her daim yol gösteren ve beni hep daha iyisi için teşvik eden değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Osman BAYRAK'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmamda kullandığım MSC Marc Mentat yazılımının lisansı için verdiği destekten dolayı Bias Mühendislik'e teşekkür borçlu olduğumu belirtmek isterim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili annem Tülin ASLAN'a, babam Nevzat ASLAN'a, ablam Büşra ASLAN ÇİĞİR'a ve kardeşim Beyza ASLAN'a göstermiş oldukları sevgi ve destek için teşekkür ediyorum.

ŞUBAT 2022

Betül ASLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Seramik Malzemeler.....	2
1.2 Silisyum Nitrür Seramikler	3
1.3 Grafen.....	5
1.3.1 Grafenin yapısı.....	6
1.3.2 Grafenin özellikleri	7
1.3.2.1 Mekanik özellikler	7
1.3.2.2 Diğer özellikleri	8
1.4 Grafenin Sentezi.....	9
1.4.1 Aşağıdan yukarıya yöntemler (Bottom up method's).....	10
1.4.2 Yukarıdan aşağıya yöntemler (Top down method's).....	11
1.5 Grafen Modifikasyonu	12
1.5.1 Kovalent modifikasyon	12
1.5.2 Kovalent olmayan modifikasyon	12
1.6 Grafenin Türevleri.....	13
1.7 Grafenin Uygulama Alanları.....	14
1.7.1 Kompozit malzemeler	14
1.8 Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler (SMK).....	16
1.9 Grafen Takviyeli Seramik Matris Kompozitler.....	17
2. LİTERATÜR TARAMASI	19
3. SONLU ELEMALAR YÖNTEMİ	23
3.1 Sonlu Elemanlar Yönteminin Kompozit Malzemelerde Kullanımı	24
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
4.1 Materyal	26
4.2 Yöntem.....	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
6. KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
CMC	: Seramik Matrisli Kompozit
CNT	: Karbon Nanotüp
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
GNPs	: Grafen Nanoplakalar
GO	: Grafen Oksit
GNR	: Grafen Nanoşerit
GQDs	: Grafen Kuantum Noktalar
GPS	: Gaz Basıncı Sinterleme
GANs	: Grafen Takviyeli Nanoyapılar
GPL	: Grafen Plakalar
HG	: Hegzagonal Grafit
HV	: Vickers Sertlik Değeri
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
MMC	: Metal Matrisli Kompozit
MLG	: Tek Katmanlı Grafen
PMC	: Polimer Matrisli Kompozit
RNA	: Ribonükleik Asit
r-GO	: Azaltılmış Grafen Oksit
SPS	: Kıvılcım Plazma Sinterleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGG	: Tabakalar Arası Genişletilmiş Grafen

SEMBOLLER

Al_2O_3	: Alüminyum
B_3C	: Bor Karbür
E	: Elastisite Modül
E_{matris}	: Matrisin Elastisite Modül Değeri
E_{grafen}	: Grafenin Elastisite Modül Değeri
G	: Kayma Modülü
G_{matris}	: Matris Kayma Modülü
g	: Gram
l	: Uzunluk
MgO	: Magnezya
Si_3N_4	: Silisyum Nitrür
SiC	: Silisyum Karbür
TiB	: Titanyum Borür
TiC	: Titanyum Karbür
t	: Kalınlık
V_{matris}	: Matrisin Hacmi
V_{grafen}	: Grafenin Hacmi
Y_2O_3	: İtiryum Oksit
ZrO_2	: Zirkonyum Oksit
π	: Valans Bantı
π^*	: İletim Bantı
γ	: Poisson Oranı
μ_{of}	: Uzunluk Faktörü
μ_{if}	: Oryantasyon Faktörü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bazı ileri teknolojik seramik malzemelerin özellikleri [6].....	3
Çizelge 1.2 : Si_3N_4 seramik malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri [9].....	4
Çizelge 1.3 : Tek tabakalı grafenin genel özellikleri [20].	6
Çizelge 4.1 : Matris ve takviye elemanı olarak kullanılan grafenin baz alınan ölçüleri.	30
Çizelge 4.2 : Si_3N_4 ve grafenin mekanik özellikleri.....	31
Çizelge 4.3 : Modellerin elastisite modül değerleri (eleman boyutu $0.1\mu\text{m}$).	35
Çizelge 4.4 : Modellerin elastisite modül değerleri (eleman boyutu $0.025\mu\text{m}$).	35
Çizelge 4.5 : Her bir model için hesaplanan elastisite modül değerleri.	38
Çizelge 4.6: Si_3N_4 /grafen kompozit malzemesinin elastisite modül değerleri.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : (a, b) Si_3N_4 kristal yapısı şematik gösterimi [10].	4
Şekil 1.2 : Grafenin petek yapısı [22].	7
Şekil 1.3 : Grafenin TEM görüntüsü [23].	7
Şekil 1.4 : Grafen düzlüğünün band yapısı [33].	9
Şekil 1.5 : Grafen sentezinin bir proses akış şeması [35].	9
Şekil 1.6 : Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi [36].	10
Şekil 1.7 : Kimyasal buhar biriktirme yöntemi akış şeması (CVD) [37].	10
Şekil 1.8 : Sıvı faz eksfolasyon akış şeması [42].	12
Şekil 1.9 : Grafen ve türevleri şematik gösterimi [50].	13
Şekil 1.10 : Matrislerin türlerine göre sınıflandırılması [55].	14
Şekil 1.11 : Grafen takviyeli polimer matris kompozitlerin akış şeması [62].	15
Şekil 1.12 : Monolitik seramikle fiber takviyeli seramik kompozitin mukavemet karşılaştırılması [65].	16
Şekil 3.1 : Sonlu eleman modelinde eleman ve nod noktaları [87].	23
Şekil 4.1 : (a,b,c) Si_3N_4 'ün kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları [93].	27
Şekil 4.2 : Si_3N_4 seramik matris kompozit malzemelerdeki grafenin oryantasyon açısı dağılımı [93].	28
Şekil 4.3 : Net aç-igrafen sayısı grafiği.	28
Şekil 4.4 : 1/3 oranında azaltılmış yeni dağılım grafiği.	29
Şekil 4.5 : (a, b, c) Üç farklı dağılım ile oluşturulan modeller.	30
Şekil 4.6 : (a, b, c) Matris içerisindeki grafenlerin boşluk olarak görünümü.	32
Şekil 4.7 : Modellere uygulanan kısıtlamalar ve sınır koşulları gösterimi.	34
Şekil 4.8 : (a, b, c) Modellerin toplam deformasyon görüntüleri.	34
Şekil 4.9 : Kontak tanımlı modelin eleman ve nod görünümü.	37
Şekil 4.10 : Ortak nodlu modelin eleman ve nod görünümü.	37
Şekil 4.11 : (a, b) Si_3N_4 ve grafen arasındaki kontakın kopmaya başladığı andanki görüntüsü.	39
Şekil 4.12 : X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.	40
Şekil 4.13 : (a, b) X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.	41
Şekil 4.14 : (a, b) X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.	42
Şekil 4.15 : X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.	43

GRAFEN-TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN İÇYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Seramikler, metallerin ve polimerlerin sağlayamadığı bir takım fiziksel özellikleri dolayısıyla mühendislikte özel kullanım alanlarına sahip malzemelerdir. Seramik malzemelerin en bilinen özelliği olan kırılabilirliği en aza indirmek veya önlemek amacıyla tercih edilen kritik işlemlerden bir tanesi seramik bazlı kompozit malzeme elde edilmesidir. Seramik malzemeler arasında silisyum nitrür (Si_3N_4) dünya üzerinde pek çok araştırmacı tarafından tercih edilen bir malzeme olmuş ve seramik bazlı kompozit malzemeler için matris bileşeni olarak tercih edilmiştir. Ancak düşük kırılma tokluğu ve düşük elektrik iletkenliği silisyum nitrürün bazı alanlarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Titiz üretim yöntemleri ile, seramik malzemelerin kırılabilirlik özelliği düşürülebilmektedir. Silisyum nitrür bazlı seramikler yüksek sıcaklık dayanımı, ısı şok direnci, korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, kimyasal kararlılık gibi çeşitli özelliklere sahiptir.

Son yıllarda, seramik matrisli kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak grafen veya grafen bazlı nano malzemeler denenmektedir. Silisyum nitrür matrisli kompozit malzemelerde grafen ve türevleri güçlendirici bileşen özelliği sergileyebilmektedir. Bunun nedeni, grafenin yüksek mekanik ve elektriksel değerlere sahip olması ile birlikte yüzey alanı/hacim oranının çok büyük olmasıdır. Fakat bazı durumlarda, seramik matrisli kompozit malzemeler de, grafen, seramik matris malzemeleri güçlendirmek yerine seramik matrisli malzemeleri mekanik özellikleri açısından zayıflatmış belirlenmiştir. Bu zayıflatıcı etkinin nedenlerinden birisi olarak grafen fazı ile matris fazı arasındaki arayüzey etkileşiminin zayıflığı öngörülmektedir.

Silisyum nitrür matrisi ve grafen nanopulları (GNP) arasındaki arayüz özelliklerinin daha iyi anlaşılması, kompozitin mekanik özelliklerindeki zayıflamanın önüne geçmek için ileride yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkı sunacaktır. Bunu başarmak için, öncelikle GNP takviyeli silisyum nitrür nano kompozitleri hakkında genel bir literatür taraması yapılmıştır. GNP'lerin kalınlığı, ortalama düzlemsel boyutları, oryantasyon dağılımları gibi geometrik özelliklere ilişkin veriler toplanmıştır. Silisyum nitrür ve GNP/silisyum nitrür nano kompozitlerin mekanik özellikleri ile ilgili literatür çalışması gerçekleştirilmiştir. Nano kompozitlerin sonlu elemanlar modellemesinin, yukarıda belirtilen etkileşimin ve malzemenin deformasyon mekanizmasının anlaşılmasına katkıda bulunması öngörülmektedir. Bu çalışmada sonlu elemanlar analizleri ile fazlar arasındaki arayüzey özelliklerindeki değişimin kompozitin elastik davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Nano kompozitler, seramik matris kompozitler, silisyum nitrür, grafen, mikroyapı, mekanik özellikler.

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN INTERNAL STRUCTURE AND MECHANIC PROPERTIES OF GRAPHENE- REINFORCED NANOCOMPOSITES

SUMMARY

Ceramics are used in special application fields of engineering due to their physical properties that are not provided by metals and polymers. One of the most important processes preferred in order to minimize or prevent the brittleness characteristic of ceramic materials is to obtain a ceramic-based composite material. Among the ceramic materials, silicon nitride (Si_3N_4) has been a subject preferred by many researchers in the world and it is preferred as a matrix component in the ceramic-based composite. Meticulous production processes of composite materials reduce the brittleness of ceramic materials. Silicon nitride-based ceramics have remarkable properties such as high temperature resistance, high thermal shock resistance, good corrosion resistance, good wear resistance, chemical stability and outstanding mechanical strength.

Graphene and graphene-based materials were used as reinforcement phases in ceramic-matrix composite materials. Graphene and its derivatives can exhibit reinforcing effect in silicon nitride matrix composite materials. However, in some cases, it has been determined that graphene in ceramic matrix composite materials weakens ceramic matrix materials in terms of mechanical properties instead of reinforcing it. One of the reasons behind this weakening effect is foreseen to be the weak interphase between the matrix and graphene phases.

Understanding the interface properties between the silicon nitride matrix and graphene nanoplatelets (GNPs) will contribute to future scientific studies to prevent deceleration in the mechanical properties of the composite. To achieve this, a general literature review was conducted on GNP/silicon nitride nano composites. Data on geometric properties such as thickness, mean lateral dimensions, orientation distributions of GNPs were collected. Literature study on mechanical properties of silicon nitride and GNP/silicon nitride nano composites was conducted. It is anticipated that finite element modeling of nanocomposites will contribute to the understanding of the aforementioned interaction and the deformation mechanism of the material. In this study, effect of changes of the interface properties to the elastic properties of the composites is analysed using finite element analyses.

Keywords: Nano composites, ceramic matrix composites, silicon nitride, graphene, microstructure, mechanical properties.

1. GİRİŞ

Grafen ve grafen bazlı malzemeler, polimer matrislerde ilave edilen malzeme olarak kullanıldığında çoğunlukla takviye edici malzeme özelliği gösterirler. Bu takviye edici etki metal ve seramik esaslı matrislerde daha düşük olabilir. Fakat, bu ihtimalin ortadan kalkmasıyla grafen takviyesinin etkinliği yükseltirirse, grafen seramik ve metaller için mekanik performansları artırıcı etkiye sahip olabilir. Bunun nedeni, grafenin 1 TPa elastik modül değerine ve 130 GPa mukavemet değerine sahip olmasıdır.

Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramikler dünya üzerinde pek çok araştırmacı tarafından üzerinde durulan çalışma konularından biri olmuştur. Grafen ve türevlerinin ilave edildiği seramik matrislerden biri olarak da ilgi görmektedir.

Grafen nanoplakalar (GNP), kalınlıkları 5-10 nanometre arasında değer alan ve boyutları 50 mikrona kadar ulaşabilen karbon plakalardır. Grafen nanoplakalar, benzersiz boyut ve morfolojileri sayesinde takviye elemanı olarak kullanıldıkları malzemeye başta kırılma tokluğu olmak üzere geliştirilmiş mekanik özellikler kazandırmaktadır.

Silisyum nitrür taneleri ve grafen nanoplakalara arasındaki etkileşim özelliklerinin belirlenmesi, grafen takviyeli seramik matris kompozitler üzerinde grafenin kötü etkisinin hafifletilmesine yardımcı olacaktır. Bu tez çalışmasında, bunu başarabilmek için grafen nanoplatelet/silisyum nitrür nano kompozitleri hakkında genel bir literatür taraması yapılmıştır. Nano kompozitlerin sonlu elemanlar modellemesinin belirtilen etkileşimin ve malzemenin deformasyon mekanizmasının anlaşılmasına katkıda bulunması öngörülmektedir. Ayrıca, sonlu elemanlar metodu kullanılarak grafen takviyeli nano kompozit içerisindeki grafenin dağılım karakteristiğinin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır ve grafen-silisyum nitrür nano kompozitlerle ilgili literatürde yayınlanmış olan elektron mikrograflarından yararlanılmıştır.

1.1 Seramik Malzemeler

Dünya genelinde kırılğan bir yapıya sahip olmalarına rağmen seramik malzemelere olan ilgi ve üzerinde yapılan araştırmalar giderek artmaktadır [1]. Seramikler iki veya daha fazla metal dışı katı haldeki elementlerin metal veya metal olmayan katı haldeki bir veya daha fazla elementlerle ısı ya da basınç yoluyla birleştirilerek oluşturulan katı haldeki bileşiklerdir. Diğer bir söyleyiş ile seramikler, yarı halde iletken, polimer veya metal dışı malzemelerdir [2].

Seramik malzemeler, yüksek seviyede kimyasal bir dirence ve ergime sıcaklığına, yüksek derecede sertliğe, düşük elektrik iletkenliği, iyi bir termal kararlılık ve sürünme direnci, yüksek elastisite modül değeri ve gibi özelliklere sahiptirler. Seramiklerde hasar çoğunlukla içyapı süreksizlikleriyle eş zamanlı olarak çekme gerilmeleriyle oluşur. Bu sebeple seramik malzemelerin çekme dayanımları basma dayanımlarıyla kıyaslandığında oldukça küçüktür [3].

Seramik malzemelerin kırılma toklukları, metallerle ve mühendislik plastikleri gibi değer malzemelerle karşılaştırıldığında düşük değerdedir. İleri teknolojik seramiklerin kırılma tokluk değeri $1-12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerleri aralığındayken seramik matrisli kompozit malzemelerin kırılma tokluğu $20 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerine kadar ulaşabilir. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerini yükseltmek amacıyla yapılan işlemlerde seramiklerin aşınma direnci düşerken mikro çatlakların meydana gelmesi önlenmiştir [4].

Seramik malzemeler iki sınıfa ayrılırlar:

a) Geleneksel ve konvansiyonel seramikler: Bu seramik türü çoğunlukla monolitik bir yapıya sahiptirler ve tuğla, kiremit, fayans ve birçok sanatsal nesneler örnek olarak verilebilir.

b) İleri teknolojik seramikler: Genellikle sofistike kimyasal üretim yöntemleri kullanılarak üretilirler. Yüksek derecede saflığa ve kaliteye sahiptirler. Bu seramikler alüminyum, nitrür ve silisyum, oksit, zirkonyum ve titanyum içerikli olabilir [5]. Bu malzemeler ağırlıkça hafif ve yüksek oranda sert olmalarının yanı sıra yüksek ısı ve korozyon dayanımları ve yüzey özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel alanlarda tercih edilmektedir. Çizelge 1.1’de bazı yapısal amaçla kullanılabilen ileri teknoloji seramik malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1 : Bazı ileri teknolojik seramik malzemelerin özellikleri [6].

Malzeme	Ergime Sıc. (°C)	Yoğunluk (g/cc)	Mukavemet (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (kg/mm ²)	Tokluk (K _{ic})
AL ₂ O ₃	2050	3.96	250-300	36-40	1000-1600	4.5
ZrO ₂	2700	5.6	113-130	17-25	1200	6-9
SiC	3000	3.2	310	40-44	2800	3.4
Si ₃ N ₄	1900	3.24	410	30.7	1300	5.0
WC	2700	15.7	350-550	54-70	2000	5-8

Teknolojik seramiklerin önemini sağlayan üstün özelliklerinden bazıları;

- Sıcaklıklara karşı dayanımlarının yüksek olması,
- Kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip olmaları,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Yüksek sertlik değeri,
- Metallerle kıyaslandığında hafif olmaları,
- Aşınmaya karşı dayanıklı oluşları,
- Hammadde kaynaklarının doğada bol miktarda bulunması olarak sıralanabilir.

Seramik malzemeler için bu üstün özelliklerin yanında yapılarında meydana gelen gözenek ve katmanları nedeniyle kırılgan bir yapıya sahip olmaları da dezavantajı olarak gösterilir.

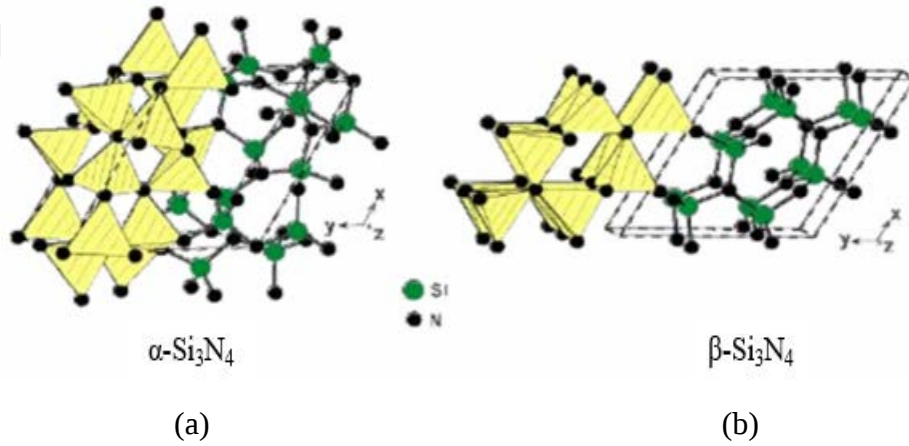
1.2 Silisyum Nitrür Seramikler

Silisyum nitrür farklı prosesler kullanılarak sentetik olarak üretilen bir malzemedir. Silisyum nitrür, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir. Yüksek aşınma direnci ve mekanik özellikleri nedeniyle gaz türbinlerinde, valflerde ve kesici uçlarda kullanıma uygundur [7]. Silisyum nitrür seramikler (Si₃N₄) mekanik karalılıkları ve yüksek korozyon direnci sayesinde yüksek sıcaklıklarda mukavemeti fazla olan pek çok malzemedен daha iyidir [8]. Çizelge 1.2’de silisyum nitrür seramik malzemesinin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.2 : Si₃N₄ seramik malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri [9].

Özellik	Büyükölük
Teorik yoğunluk	α fazı: 3.118-3.168 g/cm ³ β fazı: 3.19-3.202 g/cm ³
Malzeme yoğunluğu	%95-100
Maksimum çalışma sıcaklığı	1573 K
Termal genişleme katsayısı (293 K)	2.9-3.6x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Elektrik direnci (25°C)	10 ¹³ Ω cm
Mikro Vickers sertliği	1400-1700 MNm ⁻²
Eğme dayanımı (25°C, 4 nokta eğme)	600-1000 MPa
Kırılma tokluğu (25°C)	5-8 MPa.m ^{1/2}
Elastisite modülü	280-320 GPa
Termal iletkenliği	15-30 W.m ⁻¹ K ⁻¹

Toz halde üretilen silisyum nitrür malzemeler α ve β Si₃N₄ olmak üzere iki farklı poliformik yapıdadır. α ve β Si₃N₄, normal azot basıncı altında üretilebilir ve hegzagonal kristal kafes yapısına sahiptir. α ve β -Si₃N₄ c-eksenindeki kafes uzunluğu bakımından birbirinden farklıdır. α -Si₃N₄'ün c eksenı yönündeki tekrar uzunluğu β -Si₃N₄ 'ün nerdeyse iki katı kadar büyüktür. Şekil 1.1'de Si₃N₄ kristal yapıları verilmiştir.



Şekil 1.1 : (a, b) Si₃N₄ kristal yapısı şematik gösterimi [10].

Silisyum nitrür bazlı seramik malzemeler pek çok önemli mekanik, termal ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle büyük ilgi çeken bir malzemedir. Bu özellikler aşağıda sıralanmaktadır:

- Yüksek sıcaklık dayanımı,
- Büyük termal şok direnci,
- Olağanüstü mekanik dayanım,
- İyi kimyasal kararlılık,

- İyi aşınma direnci,
- Mükemmel korozyon direnci [11].

Silisyum nitrür kullanımına yüksek aşınma direnci ve mekanik özelliklerinden dolayı her geçen zaman daha çok gereksinim duyulmaktadır ve bazı kullanım alanlarını kesici takımlar, gaz türbinlerinde özel refrakter malzemesi olarak, elektrik, elektronik ve pek çok yüksek sıcaklığa sahip uygulamalar ve otomobil motor valfleri olarak sıralanabilir [12].

Silisyum nitrür (Si_3N_4) tozları yüksek teknoloji uygulamaları için en önemli seramik malzeme hammaddesidir. Silisyum nitrür kovalent bağ yapısına sahip olduğu için birçok özellikleri kovalent bağ yapısının getirmiş olduğu yüksek bağ enerjisi sayesinde oldukça iyidir. Fakat ergime sıcaklığının yüksek oluşu silisyum nitrürün erimiş halden döküm teknikleri yardımıyla üretilmesini engeller. Bunun sonucunda silisyum nitrür tozları üretilip daha sonra toz metalürjisi yöntemleri kullanılarak bu tozların şekillendirilmesi silisyum nitrür esaslı malzemelerin üretilmesinde kullanılan tek yol kabul edilir.

Günümüzde silisyum nitrür üretimi için tercih edilen yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (RBSN)
- Sinterlenmiş Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür (SRBSN)
- Sıcak Preslenmiş Silisyum Nitrür (HPSN)
- Sıcak İzostatik Preslenmiş Silisyum Nitrür (HIPSIN)
- Basıncısız Sinterlenmiş silisyum nitrür (SSN)
- Son sinterlemeli (Post-sintering) reaksiyon bağlı silisyum nitrür (PSRBSN)
- Gaz Basıncılı Sinterleme (GPS)
- Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS)

1.3 Grafen

Grafen, son yıllarda birçok bilimsel araştırmanın konusu olmuştur [13]. Grafen, tek atom kalınlığına sahip iki boyutlu (2D) bir karbon allotropudur [14]. Grafene karbon atomları, altıgen bal peteği örgü dokusu ve sp^2 hibritleşmesi ile birbirine bağlanmaktadır [15,16]. Grafende karbon-karbon atomları arasındaki bağ yaklaşık olarak 0.142 nm uzunluğundadır ve iki veya ikiden fazla katman sayısına sahip yapı

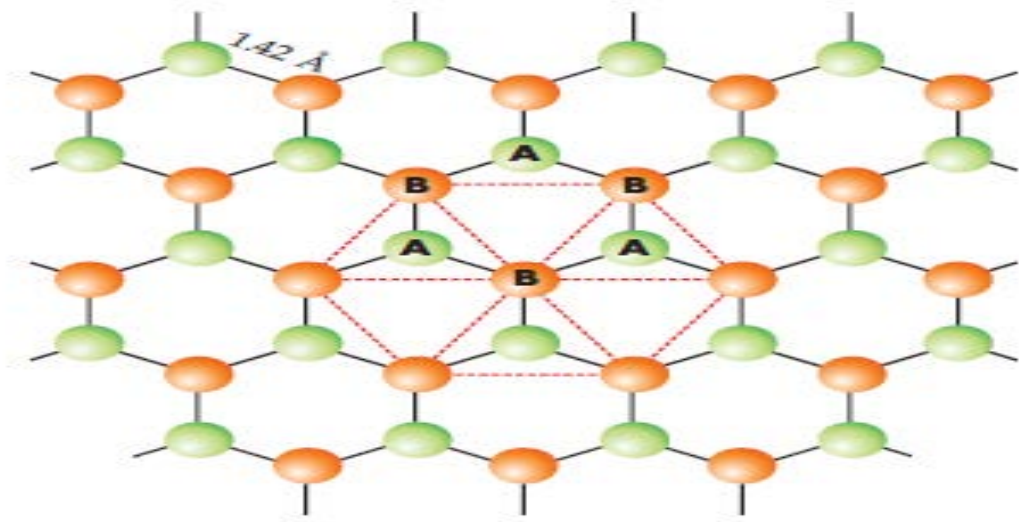
için ara katman mesafesi 0.34 nm'dir [17]. 2004 yılında Geim ve Novoselov'un ilk makalelerinin yayımlanmasıyla medyanın da dikkatini çeken grafen, birçok benzersiz ve olağanüstü özellikleri nedeniyle "mucize malzeme" kabul edilmektedir [18,19]. Tek tabakalı grafenin genel özellikleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3 : Tek tabakalı grafenin genel özellikleri [20].

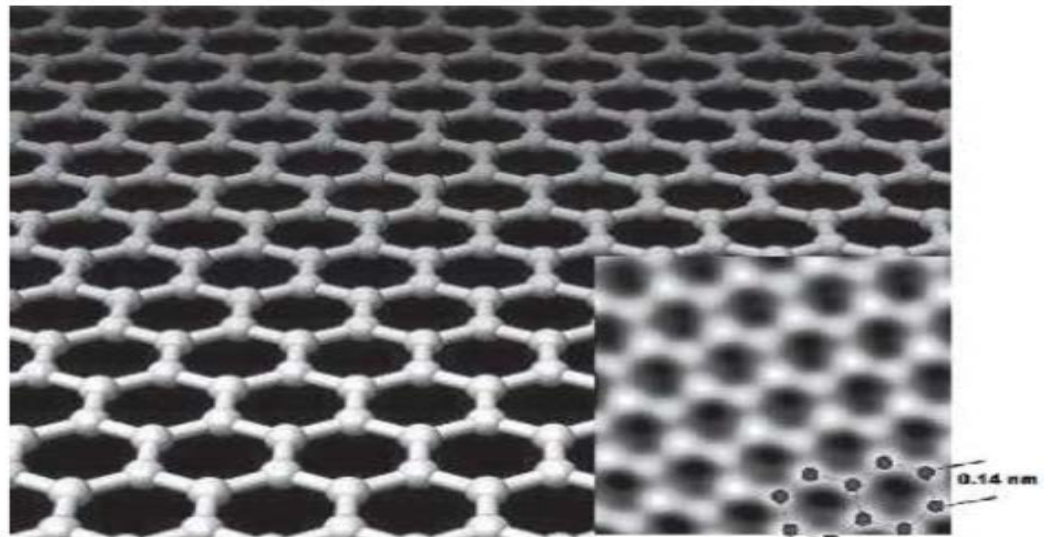
Özellikler	Değer
Hibrit şekli	sp^2
Tabaka sayısı	Tek tabaklı
Kristal yapısı	Hegzagonal
Boyut	İki
Saflık derecesi (%)	99
Kütlesel (bulk) yoğunluk (g/cm^3)	-0.3
Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	2.25
Kalınlık (nm)	-1-2
Yüzey alanı (m^2/g)	2600
Yüksek sıcaklık direnci	-75+200 °C
Termal iletkenliği (WK^{-1}/m)	4800-5300
Elektron hareketliliği ($cm^2/(V.s)$)	-2.5×10^5
Elastisite modülü (TPa)	1

1.3.1 Grafenin yapısı

Grafen karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesindeki tek tabakasının kapsayan iki boyutlu bir nano-malzemedir. İki boyutlu olduğu için grafenin her bir atomu yüzey atomu olarak kabul edilebilir. 1 g grafen ile çeyrek futbol sahası kadarlık bir alanın kaplanabilir olması grafenin mucize olarak nitelendirilmesinin en açık göstergesidir [21]. Şekil 1.2'de gösterilen grafenin petek kafesi iki tane iç içe geçmiş üçgen alt tabaklarından oluşur ve bu kafes yapıdan dolayı grafenin birim hücresi iki tane karbon atomu içerir ve 120° 'lik ters simetri sahibidir. Her bir karbon atomu bir tane s ve üç tane p orbitaline sahiptir. Bir s ve düzlemde iki p orbitalleri grafenin sağlam kovalent bağına bağlanır ve iletkenliğine katkıda bulunmaz. Bir s orbitali ve iki düzlem içi p orbitalleri grafenin güçlü kovalent bağına bağlanır ve iletkenliğine katkıda bulunmaz. Kalan p orbitali moleküler düzleme diktir ve π (valans) ve π^* (iletim) bantlarını oluşturmak için hibritleşirler [22]. Grafende C-C arası bağ uzunluğu yaklaşık 0.142 nm'dir. Şekil 1.3'de grafende iki boyutlu karbon atomlarının bel peteği yapısı yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.2 : Grafenin petek yapısı [22].



Şekil 1.3 : Grafenin TEM görüntüsü [23].

1.3.2 Grafenin özellikleri

Grafen keşfedildiğinden beri olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Grafenin tek katmanının 0.42 nm olduğu düşünüldüğünde, çelikten 30 kat güçlü olması araştırmacılar için etkileyici bir unsurdur. Grafenin mekanik, elektrik, elektronik, optik ve manyetik gibi birçok özelliği vardır [24].

1.3.2.1 Mekanik özellikler

Grafenin etkileyici mekanik özellikleri hem tek başına hem de kompozit malzemelerde takviye edici bir malzeme olarak onu diğerlerinden ayırt eden nedenlerden biridir. Lee ve arkadaşları askıda tek tabaka grafenin, mekaniksel özelliklerini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla nanoindentasyon yöntemi ve sayısal simülasyon

programları kullanarak “ölçülebilinen en güçlü malzeme” olarak tanımlamışlardır [25]. 0.335 nm kalınlığa sahip grafenin elastisite modülü $E = 1.0 \pm 0.1$ TPa olarak hesaplanmıştır. Ayrıca oldukça yüksek esnekliğe sahip olan grafen balon kadar esneyebilir ve birkaç atmosfer basınç farkına bile dayanabilir. Grafenin hekzagonal yapısı Helyum gibi küçük atomlara bile geçirmezlik özelliği göstermektedir. Grafen oldukça hafif bir malzeme olmakla birlikte yüksek kopma veya kırılma dayanımına (130 GPa) sahiptir. Bu özelliğiyle çelikten 200 kat daha fazla sağlam ve bilinen en sağlam malzemedir [26].

1.3.2.2 Diğer özellikleri

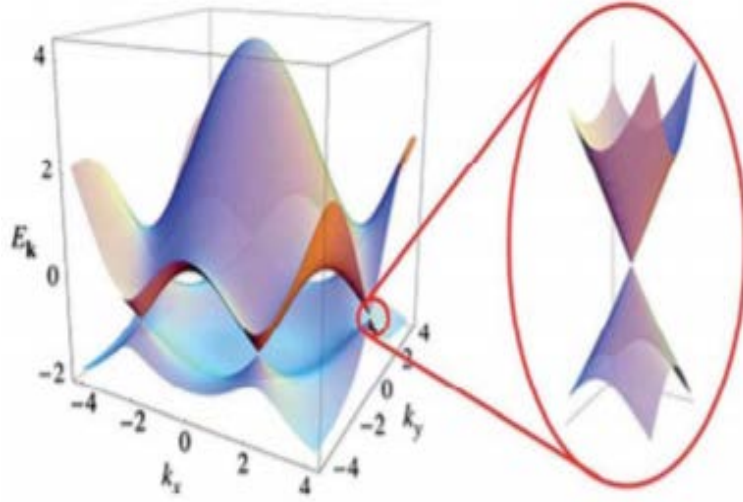
Grafen, üstün elektriksel iletkenlik ($106 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), görünür ışıktaki neredeyse şeffaflık (% 97.7), yüksek iç taşıyıcı hareketliliği ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$), yüksek yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) gibi ilgi çekici özelliklere de sahiptir. Bu özellikler grafeni elektronik, fotonik ve diğer pek çok alanda potansiyel bir uygulama malzemesi haline getirir [27,28].

Grafen, karbon-karbon bağlarının güçlülüğünden dolayı termal ve elektriksel olarak yüksek iletkenliğe sahiptir. Grafen, tek katmanlı kusursuz yapısından dolayı yüksek ısı iletkenliğine sahiptir. Grafenin kimyasal modifikasyon sırasında ortaya çıkan kusurları nedeniyle elektriksel iletkenliği azalır. Grafenin bu ayırt edici termal ve elektriksel özelliği onun biyomedikal ve elektronik aletlerde kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Grafen, adsorpsiyon özelliği sebebiyle RNA ve DNA'nın iletiminde ve tespitinde kullanılabilir. Grafenin pozitif şarjı, negatif yüklü nükleotidlerle etkileşime girmesine neden olur ve bu da onu nükleaz enzimlerinden korumaya yol açar [29].

Grafen, elektriksel yük taşıma ve optik özellikleri bakımından da mükemmel bir malzemedir. Grafen neredeyse saydamdır; elektronlar kütsüz parçacıklar gibi hareket ettiği için gelen ışığın % 97.7'sini geniş bir dalga boyu aralığında ilettiği görülmektedir [30]. Grafen, fotoluminesan ve yüksek ışık geçirgenliğinin yanı sıra, yük hareketliliği özelliği nedeniyle manyetik rezonans görüntüleme ve biyomedikal görüntüleme de kullanılabilir.

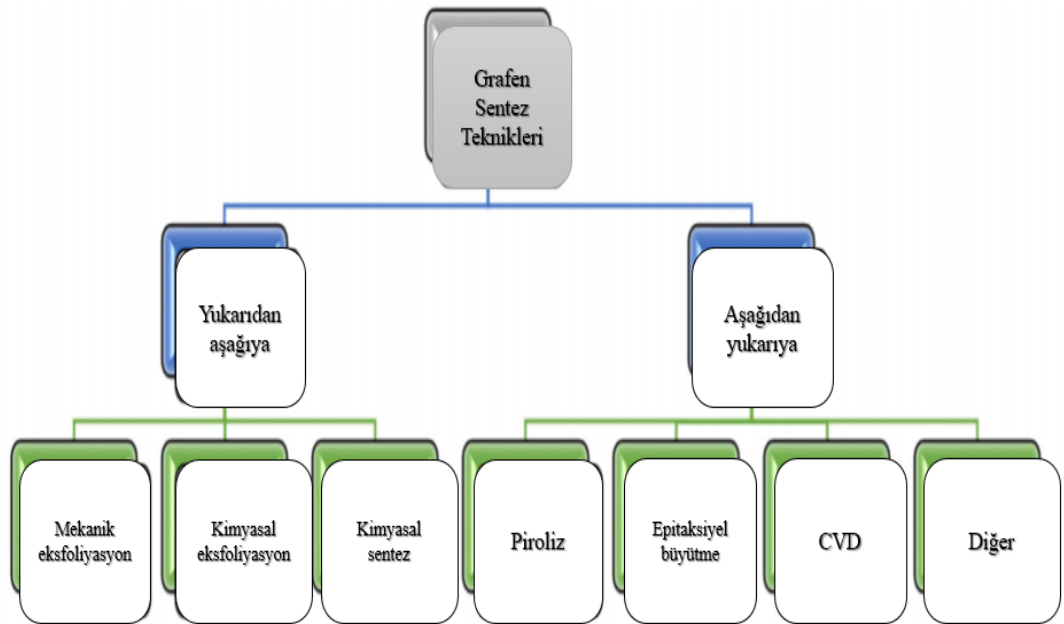
Grafen, sıfır band aralığı nedeniyle, teorik ve deneysel açıdan mükemmel yakın bir elektronik iletken malzemedir [31]. Grafenin band yapısı ilk kez 1947 yılında sıkı-bağ modeli kullanılarak elde edilmiştir [32]. Bir grafen düzlüğünün band yapısı Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 : Grafen düzlüğünün band yapısı [33].

1.4 Grafenin Sentezi

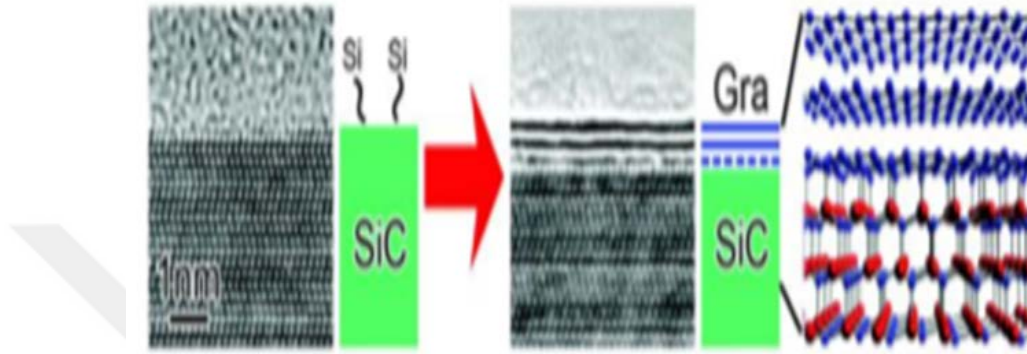
Grafen sentezi, belirli bir ürünün istenen boyutuna ve saflığına bağlı olarak grafen üretimi veya ekstraksiyonu için herhangi bir işlemi ifade eder. Bugüne kadar grafen üretmek için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler aşağıdan yukarıya (bottom-up method) veya yukarıdan aşağıya (top-down method) olmak üzere iki alt sınıfa ayrılabilir [34]. Şekil 1.5’deki akış şemasında grafen sentezi tekniklerine genel bir bakış gösterilmiştir.



Şekil 1.5 : Grafen sentezinin bir proses akış şeması [35].

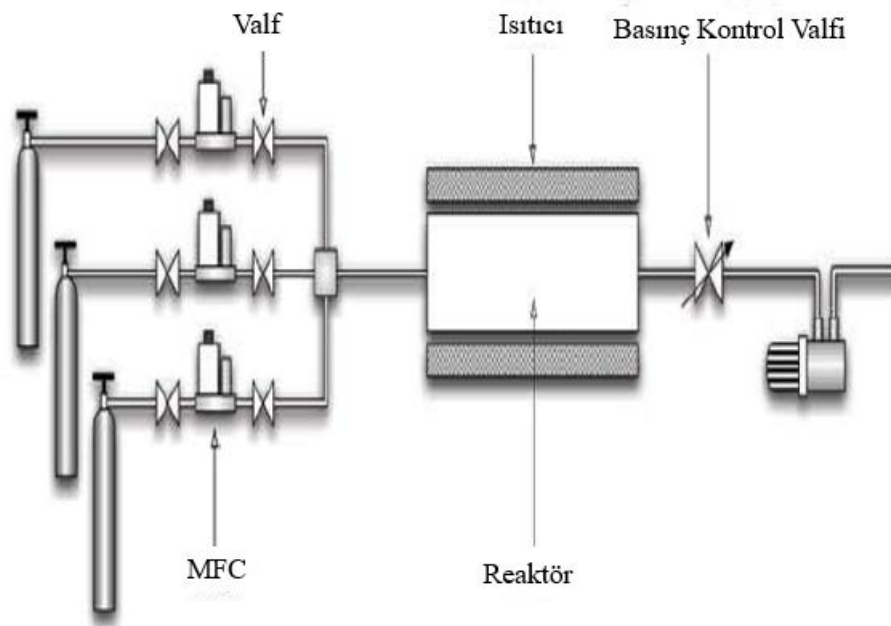
1.4.1 Aşağıdan yukarıya yöntemler (Bottom up method's)

Epitaksiyel büyütme yöntemi, silisyum karbür (SiC) yöntemi olarak da bilinmektedir. Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000 derece arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar. Şekil 1.6'da epitaksiyel grafen büyütme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6 : Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi [36].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde (CVD), yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon gazına maruz kalan ve buhar fazı olarak bulunan nikel, paladyum, iridyum ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine karbon kaynağı gönderilir ve böylece CVD yöntemi ile grafen sentezi gerçekleştirilmiş olur. Şekil 1.7'de CVD yöntemi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.7 : Kimyasal buhar biriktirme yöntemi akış şeması (CVD) [37].

1.4.2 Yukarıdan aşağıya yöntemler (Top down method's)

Yukarıdan aşağıya grafen üretim yöntemleri (top down method) çoğunlukla toz haline getirilmiş ham grafitin azalmasını veya pul pul dökülmesini içerir. Mekanik ayrıştırma yönteminde genellikle grafeni grafitten ayırmak için scotch bant kullanılması esasına dayanır. İlk uygulama birçok grafen grafitten ayrılır. Farklı katmanlarda (tek, iki veya daha fazla) grafen elde etmek için bant işlemi tekrarlanır. En son aşamada bant bir tabaka üzerine yapıştırılır ve bir çözücü (aseton vb.) yardımıyla çözdürülerek çıkarılır. Mekanik ayrışma yöntemi elektrik alanı, ultra sonikasyon, transfer baskı tekniği ve scotch bant gibi tekniklerle gerçekleştirilebilir [38].

Kimyasal ayrıştırma yöntemi büyük ölçekli üretim için temel yöntemlerden biridir. Grafen oksit (GO) ve sıvı faz eksfoliyasyonu en bilinen kimyasal ayrıştırma yöntemlerindendir. Bu yollarla üretilmiş olan grafenler ek işlem gerektirmeden doğrudan kullanıma uygun olduğu için polimer veya seramik matrisli kompozit malzemelerde de tercih sebebidir [39]. Grafen oksit yolu ile grafen tozlarından grafen oksit (GO) veya azaltılmış grafen oksit (r-GO) üretimine olanak sağlar. Bu yöntem oksitleyiciler yardımıyla grafitin oksidasyonuna ve hazırlanan grafit oksitin uygun bir çözücüde (su vb.) sonikasyon yolu yardımıyla GO tabakalarına ayrışması esasına dayanır [40].

Sıvı faz eksfoliyasyon üst üste dizilmiş katmanlı tabakadan meydana gelen hegzagonal grafitteki (HG) tabakaların birbirlerinden ayrılmasına dayanır. Bu olay, birbirinden ayrılan bu tabakalar arasında bazı kimyasal atomlarının yerleşmesi ile meydana gelir. Hegzagonal grafitlerde tabakalar arasındaki uzaklık yaklaşık 0.334 nm'dir ve tabakaları ayıran kimyasal atomlarının çapları 0.334 nm'den daha büyük olduğu için bu tabakalar arasında giremezler. Bu yüzden ilk aşama olarak tabakalar arası uzaklığın genişletilmesi gerekir. Genişletilen tabakalara tabakalar arası genişletilmiş grafen (TGG) ismi verilir. Bu işlem sonucunda elde edilmiş olan tabakalar arası grafen (TGG) dimetil formamid gibi organik bir çözücü içerisinde bir miktar karıştırılır. Bu işlem sırasında organik çözücü atomları tabakalar arası genişletilmiş grafen (TGG) katmanları arasında konularak arda var olan bağın kopmasına neden olurlar ve böylece birbirinden ayrı grafen tabakaları elde edilmiş olur [41]. Şekil 1.8'de sıvı faz eksfoliyasyon akış şeması verilmiştir.



Şekil 1.8 : Sıvı faz eksfolasyon akış şeması [42].

1.5 Grafen Modifikasyonu

Saf grafen kimyasında oksijen grupları bulundurmaz. π - π istiflenmesi, grafen tabakalarının güçlü şekilde birbirlerine bağlanmalarına sebep olmaktadır [43]. Bu durumun grafenin suda dağılımının zayıflamasına neden olmaktadır. Bu nedenle, grafenin başta biyolojik uygulamalar olmak üzere birçok uygulamada kullanımı için yüzey modifikasyonuna ihtiyacı vardır. Grafenin kovalent ve kovalent olmayan yöntemler olmak üzere iki tane modifikasyon yöntemi bulunmaktadır [44].

1.5.1 Kovalent modifikasyon

Grafenin kovalent bağ modifikasyonu, performans seviyesini yükseltmek ve iyileştirmek amacıyla grafenin oksijen grupları ile kovalent bağ olarak bağlanması esasına dayanır. Grafen oksitin yüzeyindeki oksijen grupları kovalent bağların modifikasyonunu kolaylaşmasına yardımcı olurlar. Grafen oksit grupları fazla oranda hidroksil, karboksil ve epoksi grubu içerir [45]. Kovalent modifikasyon yöntemiyle yüzey fonksiyonelleştirme, bir veya birden çok sp^2 karbon atomlarının sp^3 yapılandırmasına senkronik olarak elektronik yapı kaybı ile beraber tekrardan hibritleşmesi ile ilişkilidir.

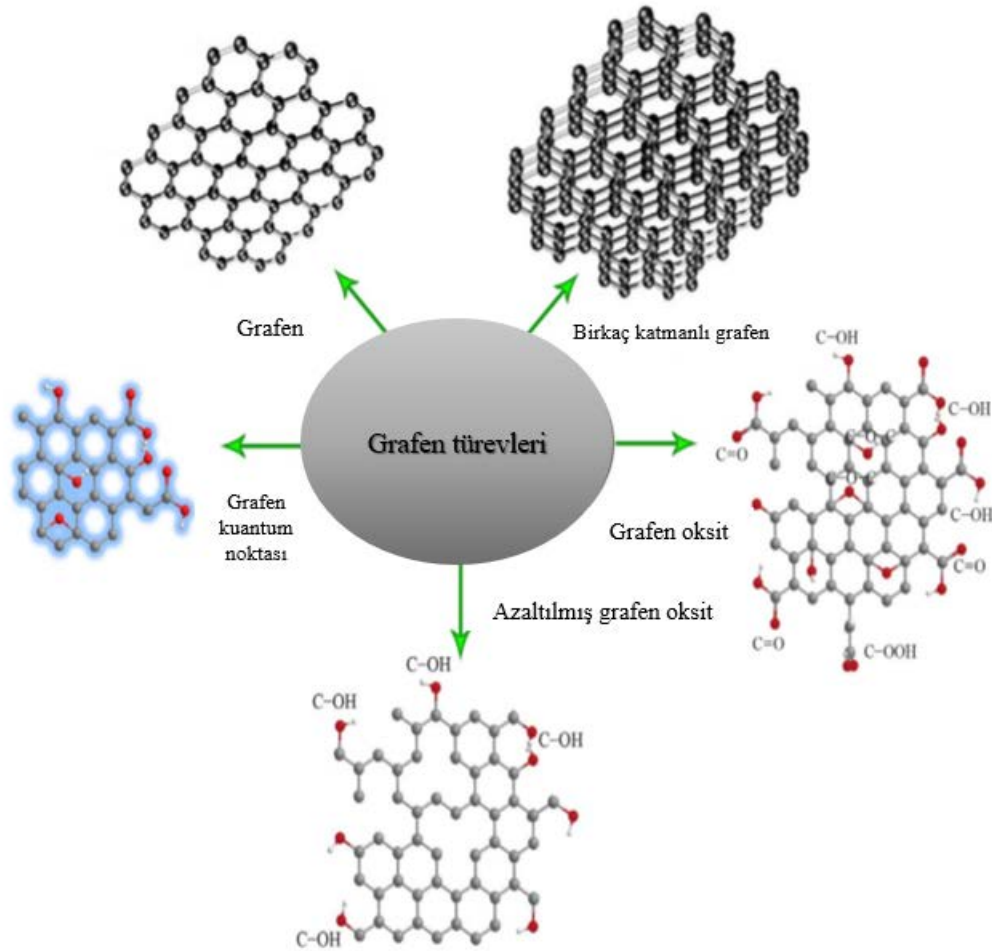
1.5.2 Kovalent olmayan modifikasyon

Grafenin kovalent olmayan modifikasyonu, π - π istiflenmesi de dahil olmak üzere yüzey aktif maddeler ile grafen ve hidrojen bağı etkileşimleri ile gerçekleştirilmektedir. Grafen ve organik moleküller arasındaki kovalent olmayan etkileşimler grafenin özelliklerini koruyarak grafenin yüzeyini değiştirir [46]. π - π

istiflenmesi en etkili kovalent olmayan modifikasyon yöntemidir. π - π istiflenmesi ile hem organik hem de inorganik bileşenler absorbe edilir [47]. Grafenin bütün yüzeyine kovalent olmayan modifikasyon işlemi kolayca uygulanabilir fakat bazen bu durum geri dönüşümlüdür [48]. Fakat dış ortama bağlı olarak kompleks kararsız hale gelebilir.

1.6 Grafenin Türevleri

Grafen ve türevleri yapısındaki katman sayısı ve kimyasal modifikasyonlarına göre gruplandırılırlar. Grafen ve türevlerine örnek olarak tek tabakalı grafen, çift veya daha fazla tabakalı grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (r-GO), grafen nanoşeritleri (GNRs), grafen nanolevhalar (GNPs) ve grafen kuantum noktalar (GQDs) örnek olarak verilebilir [49]. Şekil 1.9’da bazı grafen türevlerinin yapıları şematik olarak verilmiştir.



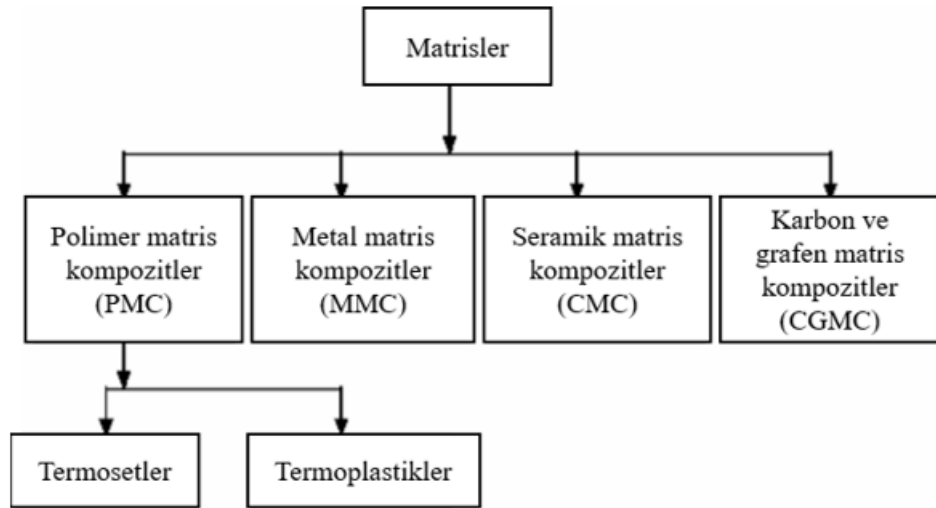
Şekil 1.9 : Grafen ve türevleri şematik gösterimi [50].

1.7 Grafenin Uygulama Alanları

Grafenin, elektronik, fotonik, sensörler, enerji depolama ve kompozit malzemeler gibi pek çok uygulama alanı vardır [51]. Fakat grafen malzemesinin fonksiyonellik kazanması grafenin kompozit malzeme alanındaki kullanımını hızlandırmıştır [52].

1.7.1 Kompozit malzemeler

Kompozit malzemeler, büyük oranda farklı kimyasal ve fiziksel niteliklere sahip iki veya daha fazla bileşenden oluşan ve öncekinden farklı özelliklere sahip olan malzemelerdir [53]. Kompozit malzemeler genel olarak mukavemeti, sağlamlığı ve yararlılığı artırmak amacıyla tasarlanmaktadır [54]. Şekil 1.10'da matrislerin türlerine göre sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.10 : Matrislerin türlerine göre sınıflandırılması [55].

Polimer matrisli kompozitler (PMCs), yapısal uygulamalarda kullanılmalarının yanı sıra makroskobik ve mikroskobik seviyedeki hasarlara karşı dayanıksızlardır. Makro boyuttaki hasarı darbeler sonucunda malzemede meydana gelen kusur, mikro boyuttaki hasarı ise malzeme tipine bağlı olarak mukavemet, boyutsal kararlılık ve sertlik gibi mekanik özelliklerin değişimi olarak sıralayabiliriz [56].

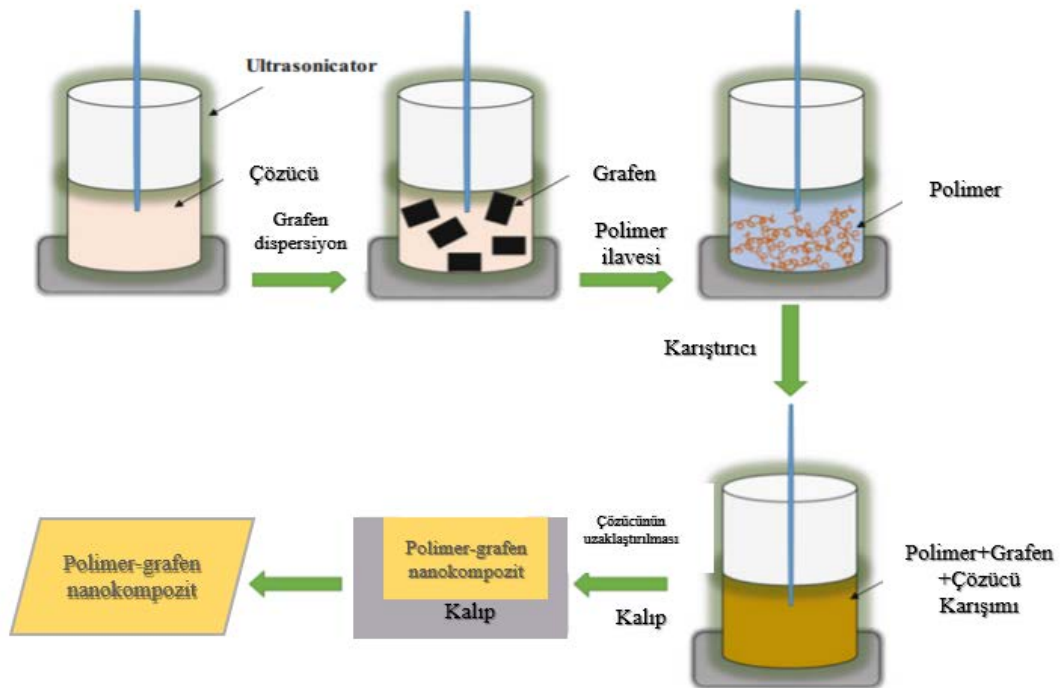
Metal matrisli kompozitler (MMCs), istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla en az bir tanesi metal olmak zorunda olan iki veya daha çok malzeme ile üretilen kompozit malzemelerdir. Metal matrisli kompozitleri partikül takviyeli, kısa fiber ve sürekli fiber metal matrisli kompozitleri olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar [57].

Seramik matrisli kompozitler (CMCs), yoğunluğu düşük olduğu için daha hafif ve yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu için de yüksek sıcaklarda kullanıma dayanıklıdır. Seramik matrisli kompozit malzemeleri sürekli fiber takviyeli ve süreksiz fiber takviyeli seramik kompozitler olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir [58].

Kompozit malzemelerin daha hafif ve metallerden daha dayanıklı olması sebebiyle yüksek sıcaklık söz konusu olduğunda metallerle değişimi daha iyi performansa sebep olabilir [59].

Nano kompozitler malzemeler bir matris içerisine nanometre boyutunda parçacıkların ilave edilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Nano kompozitlerin malzemeye kattıkları elastisite modül değerini yükseltmesi, ısı direnci artırması, dayanıklılığı artırması gibi pek çok madde ile sıralanabilir [60].

Olağanüstü özelliklere sahip olan grafen, daha iyi özellikli malzemeler geliştirmek açısından polimer matrisli kompozit malzemeler için tercih edilen bir nanofillerdir. Nanofillerin malzemeye takviye edilmesi nano kompozitlerin hem termal hem de mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Son zamanlarda, grafen oksit (GO), grafen nanolevhalar (GNPs) ve grafit levhalar gibi nanofiller mekanik ve termal özellikleri değiştirmek amacıyla kullanılmaktadır [61]. Şekil 1.11’de grafen takviyeli polimer matris kompozitlerin hazırlanış şeması verilmiştir.

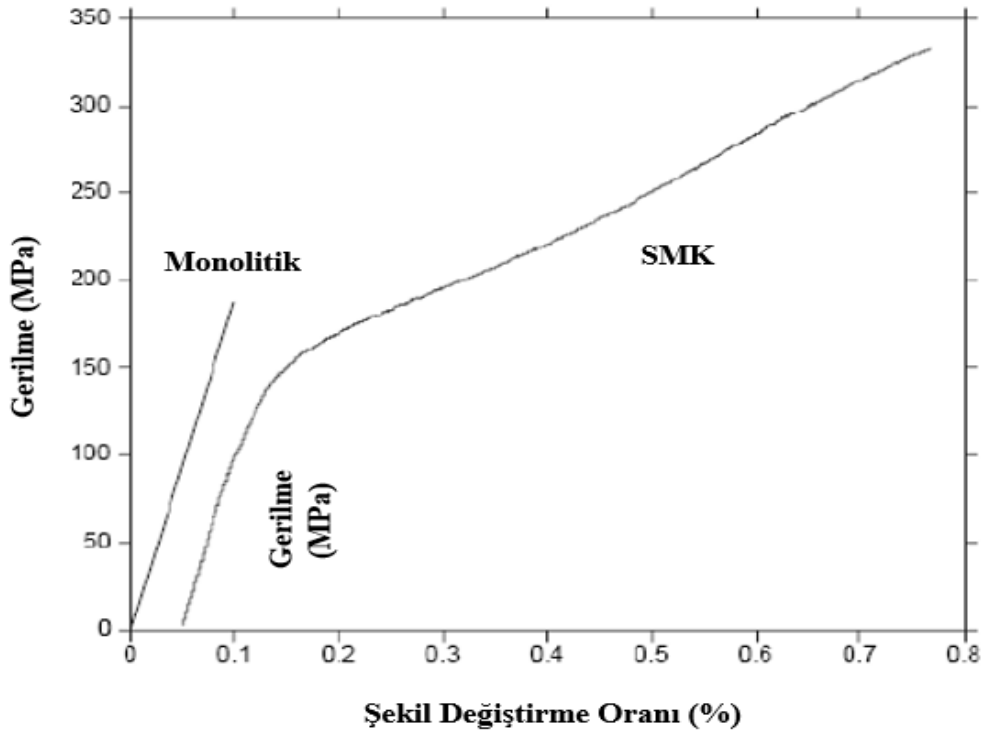


Şekil 1.11 : Grafen takviyeli polimer matris kompozitlerin akış şeması [62].

1.8 Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler (SMK)

Seramik malzemelerin en bilinen olumsuz özelliği olan kırılganlığı engellemek amacıyla yapılan işlemlerden bir tanesi seramiğe takviye bir faz ekleyerek meydana getirilen seramik matrisli kompozitlerdir. Seramik bazlı kompozit malzemelerde matris yapısı olarak Silisyum Nitrür (Si_3N_4), Alumina (Al_2O_3), Bor Karbür (B_4C), Titanyum Borür (TiB), Titanyum Karbür (TiC) ve Silisyum Karbür (SiC) kullanılırken takviye malzemesi olarak da metallerin elyaf, plakacık, parçacık ve kıl kristal şekli kullanılmaktadır. Seramik matris kompozit malzemeler uzay ve havacılık sektöründe, gaz türbinlerinde, sandviç zırh ve çeşitli askeri amaçlı parçaların üretimlerinde ve nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır [63].

Seramik matris kompozitlerin dikkatli bir şekilde üretilmesi sonucu mukavemet ve tokluk açısından daha dayanıklı malzemelerin meydana geldiği belirlenmiştir [64]. Şekil 1.12’de monolitik seramik malzemeler ile seramik matrisli kompozit malzemelerin mukavemet yönünden karşılaştırılması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.12 : Monolitik seramikle fiber takviyeli seramik kompozitin mukavemet karşılaştırılması [65].

Seramik matris kompozitlerin en önemli üstün özellikleri aşağıdaki gibi sıralanır:

- Yüksek setlik değeri,

- Yüksek elastik modülü,
- Düşük yoğunluk oranı,
- Yüksek sıcaklık mukavemeti,
- Korozyon ve oksidasyona karşı yüksek direnç,
- Aşınma ve erozyon direnci,
- Düşük ısı genleşme katsayısı ve iletkenlik.

Seramik matrisli kompozit malzemelerin üretimi iki aşamalı bir olaydır. Birincisi; takviye malzemesinin matris içerisine yerleştirilmesi ve ikincisi de matrisin yoğunlaştırılmasıdır [66]. Seramik matris kompozitler, küçük partiküllerle takviye edilmiş kompozitler, tabakalı kompozitler ve küçük fiber veya viskelerle takviye edilmiş kompozitler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Üretilen kompozit malzemelerin performansı, matris ve takviye faz arasındaki fiziko-kimyasal ilişkiye ve arayüze bağlıdır. İkincil fazın seramik matrisli kompozitlerdeki etkileri aşağıdaki gibidir sıralanır:

- Boşluk fazları ile ısı şok direnci gibi mekanik ve termofiziksel özellikler etkilenir.
- Polikristal seramik matris içerisinde homojen bir biçimde dağılmış olan monokristal partiküller kompozit malzemelerin sertlik, mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini artırır.
- Yüksek modüle sahip fiberlerin veya viskerlerin seramik matrise ilave edilmesi dinamik mukavemette, ısı şok direncinde ve kırılma tokluğunda artış meydana getirir.
- İkincil faz olarak kullanılacak malzemenin seramik matris içerisindeki dağılımı anizotropikliğine veya yönüne göre değişken özelliklere neden olur.
- İletken safsızlıkların dielektrik bir matrise veya yalıtkan safsızlıkların iletken bir matrise eklenmesi ile elektrofiziksel özelliklerde değişim meydana gelir.

1.9 Grafen Takviyeli Seramik Matris Kompozitler

Teknolojide meydana gelen ilerlemelerle birlikte, doğal yapıdaki malzemeler ürün yeterliliğinde ve fonksiyonlarında meydana gelen talepleri karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Yeni teknolojiler yeni malzemelerin gelişimini teşvik edebilir [67].

Yüksek sertlik ve mukavemet değerine, kimyasal olarak kararlı bir yapıya, düşük seviyede ısı iletkenliğine, iyi oksidasyon ve korozyon direncine sahip olduklarından dolayı, monolitik seramik malzemeler sanayi sektörü, makine, kimya ve metalürji mühendisliği gibi birçok alanda gelecek vaat eden bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Son yıllarda, biyomedikal ve havacılık gibi uygulamalarda da tercih edilmesi monolitik seramik malzemelere olan ilgiyi artırmaktadır. Fakat, doğal olarak kırılğan bir yapıya sahip olmaları, mekanik olarak güvenilmezlikleri ve zayıf elektrik iletkenliği gibi özellikler monolitik seramik malzemeler için bir dezavantaj olarak kabul edilmektedir [68]. Silisyum nitrürde (Si_3N_4) yüksek mukavemet, olağanüstü aşınma direnci ve düşük orandaki yoğunluk değerinden dolayı en yaygın kullanılan gelişmiş seramiklerdendir. Fakat, monolitik seramiklerde kabul edilen dezavantajlar silisyum nitrür içinde geçerlidir [69]. Seramik matris malzemelerin içerisine takviye edici maddelerin eklenmesi bu dezavantajları çözmek için etkili bir yöntemdir. 2 boyutlu bir malzeme olarak nitelendirilen grafen, olağanüstü mekanik özellikleri, yüksek elektrik iletkenliği ve ısı iletkenliği gibi sıra dışı özelliklerinden dolayı seramik malzemeler için tercih edilen bir takviye maddesidir [70].

Son yıllarda, grafen üzerine yapılan çalışmaların artmasıyla birlikte seramik malzemelere de grafit eklenerek mekanik özellikleri geliştirilmiştir. L. Kvetkova ve arkadaşları, Si_3N_4 'ün kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla seramik matris içerisine 1 wt % oranında grafen levhaları ilave ederek bir kompozit hazırlamışlardır. Sonuçlarda, kırılma tokluğunun tüm kompozit malzemelerde monolitik yapıdaki Si_3N_4 seramiğinden açık bir şekilde daha yüksek olduğu belirlenmiş ve en yüksek değerinde $9.92 \text{ MPa.m}^{0.5}$ olduğu belirlenmiştir [71].

Karbon nanotüplerin (CNTs, tek boyutlu karbon atomları) ve grafenin (iki boyutlu karbon atomları) keşfedilmesiyle birlikte birçok fırsat ortaya çıkmıştır [72]. Bu karbon türevleri yüksek derecede mekanik kuvvet göstermektedir. Buna ilaveten CNTs ve grafenin seramiklere eklenmesi tokluklarını da önemli derecede iyileştirmektedir [73].

Grafen nanolevhalar (GNPs) seramik malzemelerin tribolojik performansını artırmak için mükemmel bir nano boyutta takviye elemanıdır. GNPs/ Si_3N_4 kompozit malzemeleri, monolitik seramik malzemelerden neredeyse % 235'e kadar daha sert bir yapıya sahiptir [74].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bilimsel çalışmalarda, grafen bazlı malzemelerin takviye elemanı olarak kullanıldığı seramik matrislerden biri silisyum nitrürdür. Grafen takviyeli silisyum nitrür kompozit malzemeleri üzerine literatürde yayınlanan çalışmalar, grafen nanoplateletler gibi grafen türevlerinin silisyum nitrür matrisleri iyileştirmek yerine mekanik özellikler bakımından zayıflattığını bildirmektedir [75]. Bunun nedeni olarak silisyum nitrür atomları ile grafen atomları arasındaki bağın zayıf olması gösterilir. Bazı durumlarda grafen atomları boşluk olarak görülmektedir.

Kun ve diğ., başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 90 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak % 6 oranında Al_2O_3 ve % 4 oranında Y_2O_3 malzemelerini, polietilen glikol ve iyonsuzlaştırılmış su ilavesiyle 3000 devir ve 4.5 saat sürtünmeli aşındırma değirmeni yöntemi ile silisyum nitrür matrisini ve aynı devir ve saatte mekanik öğütme yöntemini kullanarak takviye malzemesi olan tek katmanlı grafeni (MLG) hazırlamışlardır. Daha sonra ağırlıkça % 97 oranında Si_3N_4 'ü ve % 3 oranında grafeni sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir. Çalışma sonunda ~297 GPa elastik değere sahip olan silisyum nitrür malzemesinin grafen takviyesiyle elastik değerinin ~235 GPa' a kadar düştüğü belirlenmiştir [76].

Senier ve diğ., başlangıç malzemesi $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak ağırlıkça % 2 oranında Al_2O_3 ve % 5 oranında Y_2O_3 malzemelerini kullanarak silisyum nitrür matrisini elde etmişlerdir. Daha sonra ağırlıkça % 97 oranında silisyum nitrür seramik ve % 3 oranında grafen nanoflakesi plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir ve kompozitin elastisite modül değerini ~308 GPa olarak hesaplamışlardır [77].

Rutkowski ve diğ., başlangıç malzemesi olarak küçük partiküllü silisyum nitrür ve yardımcı malzeme olarak ağırlıkça % 2.5 alüminyum nitrür ve % 4 oranında itriyum malzemelerini, döner titreşimli öğütme ve silisyum nitrür öğütme ortamı kullanarak propanolde 6 saat homojen hale getirmişlerdir. Daha sonra ağırlıkça % 90-99 oranında Si_3N_4 'ü ve % 1-10 oranında grafen nanoplakalar (GNPs) takviye malzemesini sıcak

izostatik presleme (HIP) ve plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompoziti elde etmişlerdir ve % 1 oranında grafen takviyeli seramik matris kompozitin elastik modül değerini ~311 GPa hesaplamışlardır [78].

Michalkova ve diğ., başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 88.6 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak %3.4 oranında aliminyum ve % 8 oranında iterbium oksit malzemelerini kullanarak silisyum nitrür matrisini ve izopropanolde ball milling yöntemini kullanarak takviye malzemesi olan grafen türevini hazırlamışlardır. Daha sonra ağırlıkça % 93 oranında Si_3N_4 'ü ve % 7 oranında grafen nanoplateletli plazma basınç sıkıştırma (SPS), sıcak izostatik presleme (HIP) ve gaz basıncı sinterleme (GPS) yöntemiyle seramik matrisli kompoziti elde etmişlerdir ve kompozitin elastisite modül değerini ~260 GPa olarak hesaplamışlardır [79].

Senier ve diğ., başlangıç malzemesi $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak ağırlıkça % 2 oranında Al_2O_3 ve % 5 oranında Y_2O_3 malzemelerini kullanarak silisyum nitrür matrisini elde etmişlerdir. Si_3N_4 'ün elastisite modülü 324 GPa, kayma modülü 129 GPa, poisson oranı 0.26 olarak elde edilmiştir. Daha sonra ağırlıkça % 97 oranında Si_3N_4 'ü ve % 3 oranında grafen nanoplateletli plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemini kullanarak kompozit malzemeyi elde etmişlerdir ve kompozitin elastisite modül değerini ~308 GPa olarak hesaplamışlardır [80].

Balazsi ve diğ., başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 90 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak % 4 oranında Al_2O_3 ve % 6 oranında Y_2O_3 malzemelerini, etanol ve polietilen glikol ilavesiyle 3000 devirde 4.5 saat attritor mill yöntemi ile silisyum nitrür matrisini ve 600 devirde 0.5 saat mekanik milling yöntemi ile takviye malzemesi olan grafen türevini hazırlamışlardır. Daha sonra ağırlıkça % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarına tek katmanlı grafen (MLG) takviyesiyle % 97-100 yoğunluk oranına sahip kompozit malzeme elde etmişlerdir. Vickers sertlik (HV) değerleri, MLG içeriğinin 18.86 GPa'dan 9.69 GPa'a yükselmesiyle azalmıştır. Sonuçlar, geliştirilmiş tribolojik özelliklerin, daha kararlı sürtünme davranışının ve MLG içeriğindeki aşınma direncinde % 5 wt'nin üzerinde önemli bir artışın elde edilebileceğini göstermektedir [81].

Zhang ve diğ., başlangıç malzemesi olarak Si_3N_4 ve grafenplatelets (GPLs) ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak % 2 oranında Al_2O_3 ve % 4 oranında Y_2O_3 ve % 2 oranında MgO malzemelerini, izopropil alkolde ultrasonik işleme ve mekanik

gerginlik yöntemi ile silisyum nitrür matrisini hazırlamışlardır. Daha sonra Si_3N_4 ve ağırlıkça farklı oranlarda (% 0, 0.5, 1, 1.5 ve 2) grafen türevi (GPLs) ile grafen takviyeli seramik matrisli kompozit malzemeyi sıcak izostatik sinterleme ile (HIP) hazırlamışlardır. Çalışma sonunda matris ile takviye elemanı arasında herhangi bir tepki olmadığını belirlemişlerdir. Aynı zamanda grafenin içsel anizotropisi, grafenin anizotropik dağılımına dayanan çatlaklar ve zayıf termal genleşme uyumsuzluğuna sebep olan grafen ve Si_3N_4 arasındaki sınır bağının mekanik özelliklerin anizotropisine yol açtığını belirlemişlerdir [82].

Tapaszto ve diğ., başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 90 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak % 6 oranında Al_2O_3 ve % 4 oranında Y_2O_3 malzemelerini, etanol ilavesiyle 4000 devirde 5 saat attritor mill yöntemi ile silisyum nitrür matrisini ve 225 devir ile 30 dakikada melamin ilaveli grafen nanotabaklar (GNP) takviye malzemesini hazırlamışlardır. Daha sonra ağırlıkça %97 oranında Si_3N_4 'ü ve % 3 oranında grafen nanoflakesi plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir ve kompozitin elastisite modül değerini ~250 GPa olarak hesaplamışlardır [83].

Cygan ve diğ., % 99.95 kimyasal saflığa sahip olan α -silisyum nitrür tozu ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak % 2 oranında MgO ve % 2 oranında Y_2O_3 malzemeleri ile silisyum nitrür matrisini ve tek katmanlı grafen nanoplaka (MLG) takviye malzemesini hazırlamışlardır. Daha sonra plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir ve kompozitin elastisite modül değerini ~275 GPa olarak hesaplamışlardır [84].

Bódis ve diğ., başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 90 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak ağırlıkça % 4 oranında Al_2O_3 ve % 6 oranında Y_2O_3 malzemeleri ile silisyum nitrür matrisini ethanolde attritor mill yöntemi ile karıştırmışlardır. Karıştırma işleminden sonra Si_3N_4 malzemeye ağırlıkça farklı oranlarda (% 1, 3, 5) tek katmanlı grafen nanoplakalar (MLG) ilave edilerek grafen takviyeli seramik matrisli kompozit malzemeyi hazırlamışlardır. Daha sonra kompozit malzemeyi plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir ve Si_3N_4 /MLG kompozitin elastisite modül değerini ~ 226 GPa olarak hesaplamışlardır [85].

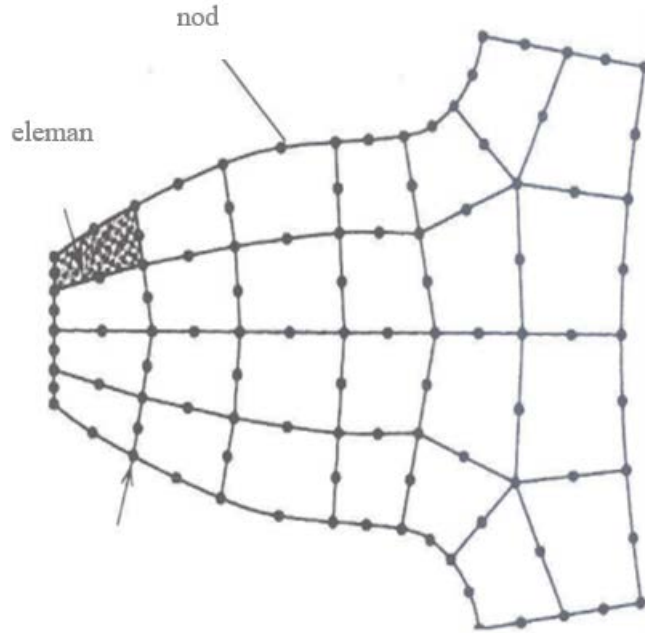
Balazsi ve diğ., α -silisyum nitrür tozunu ortalama 0.6 mikrometre partikül boyutu ve $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ile matris malzemesi olarak kullanmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak ağırlıkça % 90 oranında Si_3N_4 ve sinterlemeye yardımcı malzeme olarak ağırlıkça % 4 oranında Al_2O_3 ve % 6 oranında Y_2O_3 malzemeleri ile silisyum nitrür matrisini attritor mill yöntemi ile elde etmişlerdir. Daha sonra, Si_3N_4 malzemeye ağırlıkça % 5 oranında tek katmanlı grafen nanoplakalar (MLG) ilave edilerek grafen takviyeli seramik matrisli kompozit malzemeyi hazırlamışlardır. Ardından, kompozit malzemeyi plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemiyle seramik matrisli kompozit olarak elde etmişlerdir. Ve $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MLG}$ kompozitin elastisite modül değerini ~ 169 GPa olarak hesaplamışlardır [86].



3. SONLU ELEMALAR YÖNTEMİ

Sonlu elemanlar yöntemi, gerilme, gerinim, yer değiştirme analizi ve büyük boyuttaki diğer alan problemleri için kullanılmakta olan dijital bir problem çözme tekniğidir. Sonlu elemanlar yöntemi, deplasman veya gerilme fonksiyonunun seçimine bağlı olarak üç sınıfa ayrılmaktadır; yer değiştirme metodu, denge metodu ve karma yöntem. Yer değiştirme metodunda, yer değiştirmeler birinci bilinmeyen olarak kabul edilir, denge metodunda, gerilme birinci bilinmeyen olarak kabul edilir ve karışık yöntemde ise gerilmeler ve yer değiştirmeler bilinmeyen olarak kabul edilir.

Sonlu elemanlar metodunda öncelikle geometri oluşturulur. Daha sonra oluşturulmuş olan geometri benzer alt birimlere bölünür ve bunlar ‘element/mesh’ olarak isimlendirilir. Her bir mesh birbiri ile bağlantılıdır ve bu bağlantı noktaları ‘nod/düğüm’ olarak isimlendirilir. Şekil 3.1’de sonlu eleman modelinde eleman ve nod noktaları gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Sonlu eleman modelinde eleman ve nod noktaları [87].

Elementin nod sayısı ve dolayısıyla serbestlik derecesi çözümün doğruluğunu belirler. Ne kadar fazla nod var ise yapılan çözümün doğruluğu o kadar artar. Ama aynı zamanda nod sayısına bağlı olarak analiz süresi de artmaktadır. 2-D model olarak

üçgen, kare elemanlar farklı nod sayısı ile kullanılabilir. 3-D model olarak hexagonal ve tetrahedral mesh tipleri farklı nod sayısı ile kullanılabilir.

Analiz için sonlu elemanlı modele mekanik özellikler atanır. Bu özellikler genellikle elastisite modülü ve poisson oranını içerir. Model tanımlandıktan sonra, kısıtlamalar ve yüklemeler mesh ya da düğüm noktaları üzerine uygulanır. Statik analiz; tasarımını sabit yük şartları altında çalışabileceği sistemlerde gösterdiği davranışları inceler. Dinamik analiz; statik analizlerin tersine zamana bağlı olarak titreşim, harmonik, rastgele, sismik yüklerinin değişmesiyle oluşan davranışları incelemek için kullanılır.

3.1 Sonlu Elemanlar Yönteminin Kompozit Malzemelerde Kullanımı

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, polimerlerde, seramiklerde ve metal alaşımlarında olmayan eşsiz özelliklere sahip malzemelere olan ilgi artmıştır. Bu ilgiyi karşılamak için kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Kompozit malzemeler, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip iki veya daha fazla ayırt edici ve karışmaz malzemelerden meydana gelirler [88,89].

Kompozit malzemelerin otomotiv, havacılık ve uzay gibi birçok çeşitli sektörde kullanımı artmaktadır. Kompozit malzemelerin benzersiz özelliklerinin yanı sıra yüksek maliyete sahip olmaları üzerlerinde inceleme yapmakta bazı zorluklar oluşturur. Bu sebeple sonlu elemanlar yöntemi, belirgin durumlara maruz kalan kompozit malzemeleri analiz etmenin bir yolu olarak kullanılmaktadır. Sonlu elemanlar yöntemi ile, kompozit malzemeler, statik ve dinamik yüklere veya farklı sıcaklık ve basınç gibi koşullara maruz kaldığı zaman matriste oluşan kusurları anlamak mümkün olur [90]. Kompozit malzemelerin sonlu elemanlar yöntemi ile simülasyonu için çoğunlukla üç farklı yaklaşım kullanılmaktadır: Mikromekanik temelli bir yaklaşım, eşdeğer homojen malzeme temelli bir yaklaşım ve iki yaklaşımın bir kombinasyonu [91].

Grafen ve grafene takviyeli nanoyapılar (GAN) son yıllarda sayısal ve deneysel yöntemlerle araştırılmaktadır. Grafen takviyeli nanoyapıları analiz etmek için kullanılan çeşitli sayısal yöntemler arasında sonlu elemanlar yönteminin önemli bir yeri vardır. Birçok araştırmacı 2003 yılından beri grafene dayalı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini tahmin etmek için sonlu eleman yöntemini kullanmışlardır [92]. Bu bağlamda, elastisite modülü, poisson oranı, kesme modülü,

mekanik dayanım ve gerilme, burkulma dayanımı, kırılma özellikleri gibi pek çok parametre belirlenmektedir.



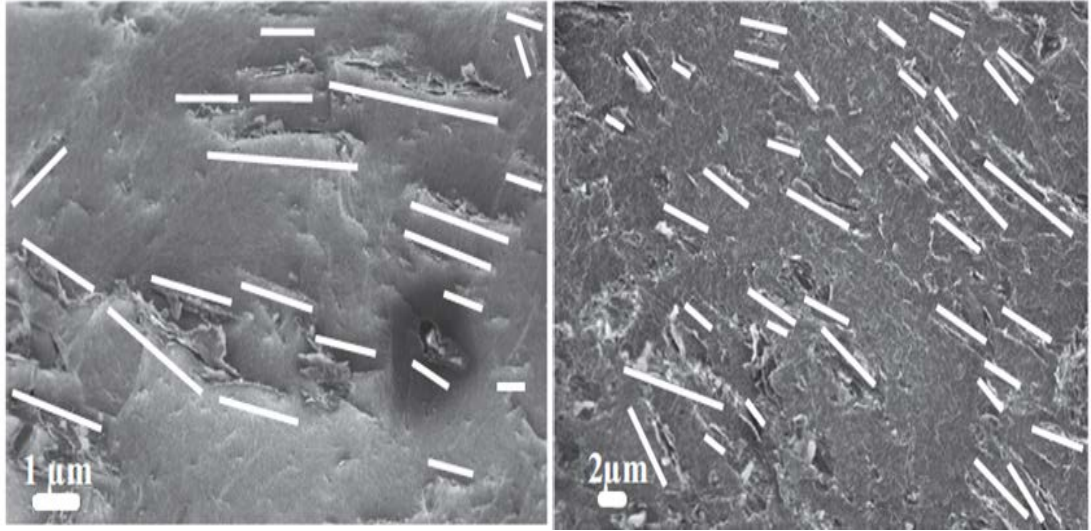
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Grafen ve grafen türevleri, polimer matris malzemelere ilave edildiğinde çoğunlukla kuvvetlendirici özellikler sağlarlar. Bu kuvvetlendirme özelliği seramik ve metal matris malzemeler için düşük oranda olabilir. Seramik matrisli kompozit malzemelerde grafen ve grafen türevlerinin ilavesi bazı durumlarda takviye etkisi göstermez. Yani grafenin olağanüstü mekanik özelliklerinin matris malzemesini mekanik performans açısından iyileştirmesi beklenirken; seramik ve grafen arasındaki etkileşim zayıflığından dolayı mekanik özelliklerinin azalmasına neden olabilir. Bunun nedeni, grafen ve türevleri ile seramik malzeme arasındaki zayıf bağ veya seramik malzemenin grafeni boşluk olarak görmesi olabilir.

Bu tez çalışmasının amacı seramik matris malzemelere eklenen grafenin zayıflatıcı etkisini, literatürde grafen dağılımlarını veren mikrograflar ve literatürde yayımlanan deneysel özelliklerden faydalanılarak matris ve takviye malzemesi arasındaki arayüz özelliklerini belirlemektir.

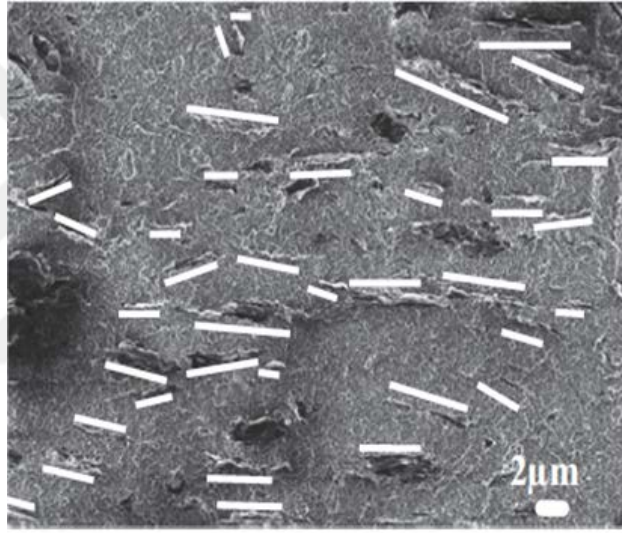
4.1 Materyal

Bu tez çalışmasında ilk olarak, literatürde yayınlanmış olan mikrograf resimlerinden ve oryantasyon dağılım grafiklerinden faydalanılarak Si_3N_4 matris malzemesi içerisine yerleştirilecek olan takviye elemanı grafenin sayısı ve oryantasyon dereceleri belirlenmiştir. Şekil 4.1’de plazma basınç sıkıştırma (SPS) yöntemi kullanılarak hazırlanmış ağırlıkça yüzde 3 oranında grafen nanopulu içeren Si_3N_4 kompozit malzemenin kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları verilmiştir.



(a)

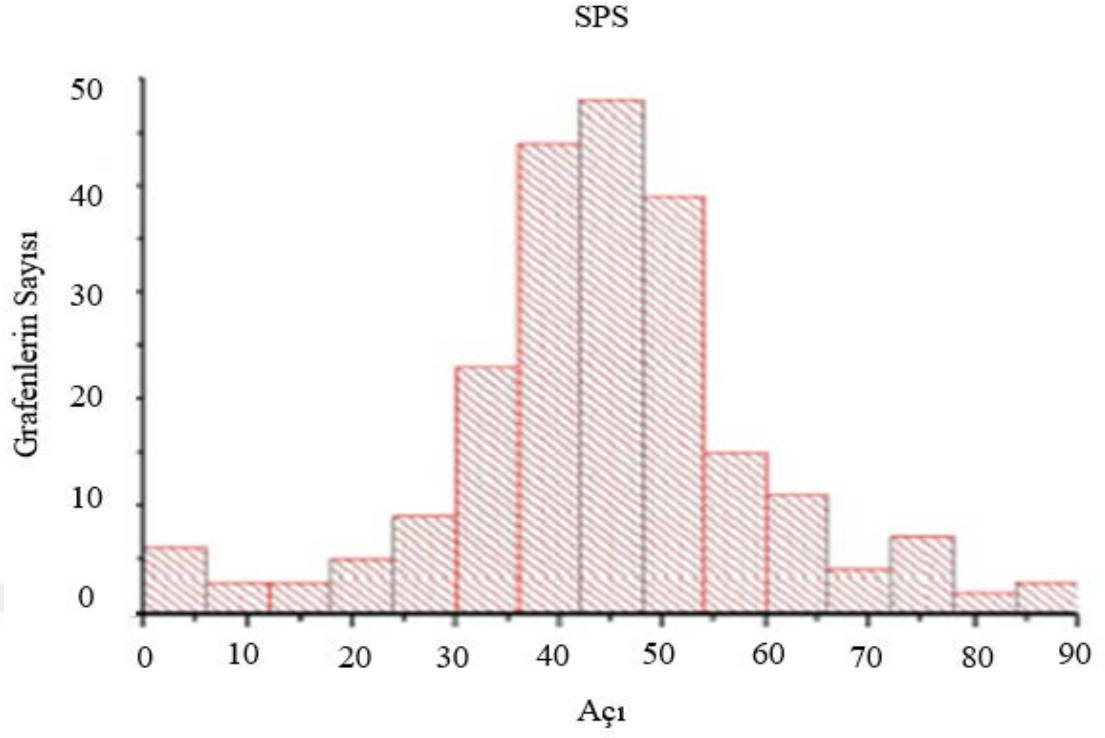
(b)



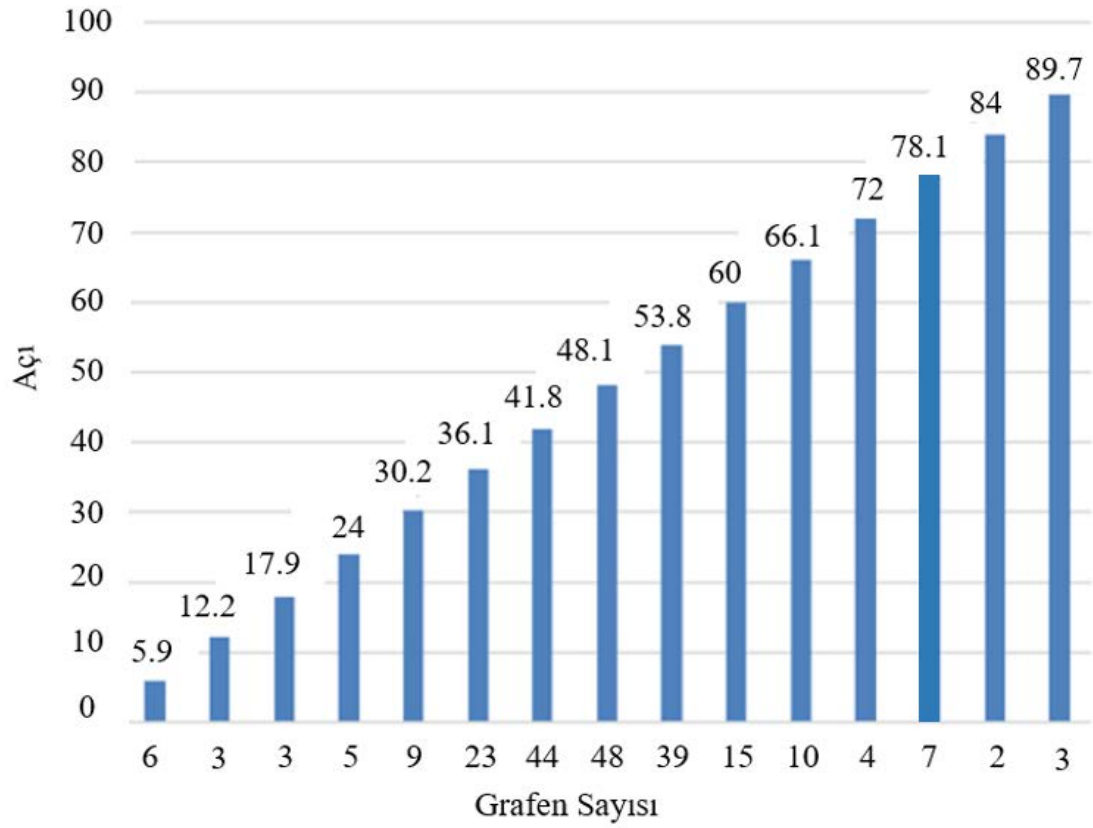
(c)

Şekil 4.1 : (a,b,c) Si_3N_4 'ün kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları [93].

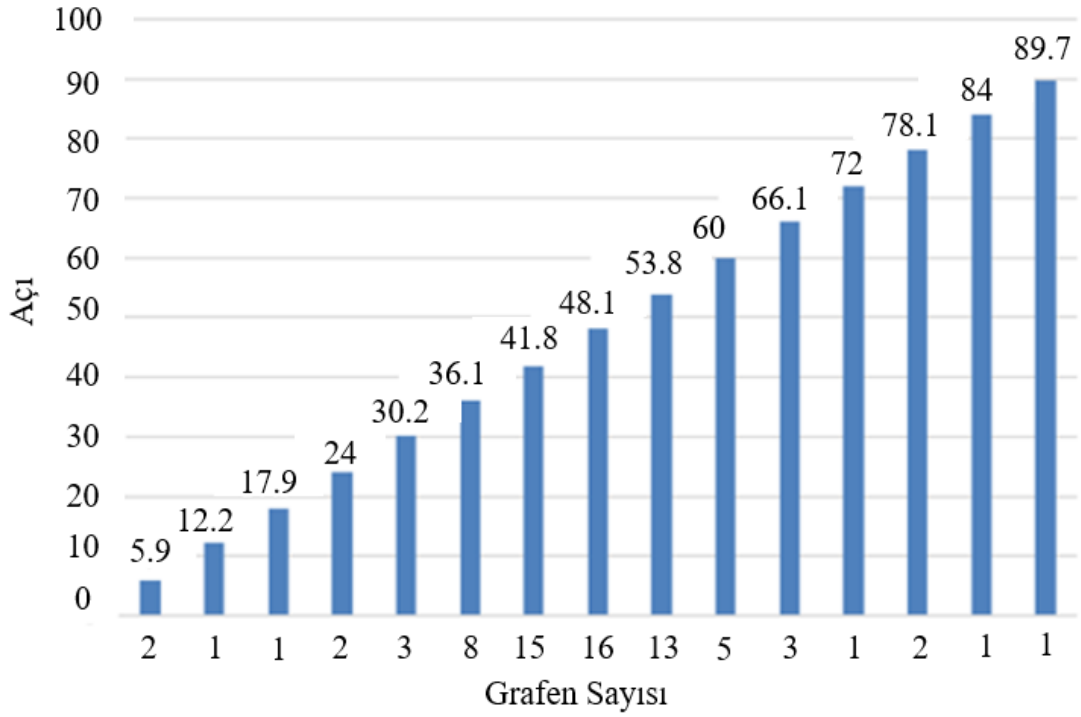
Literatürde yayımlanmış olan makaleden, plazma basınç sıkıştırma yöntemiyle elde edilen modellerin oryantasyon dağılım grafiği yardımıyla hazırlanacak modellere yerleştirilecek olan grafen sayısı belirlenmiştir. Şekil 4.2'de Si_3N_4 seramik matris kompozit malzemelerdeki grafenin oryantasyon açısı dağılım grafiği verilmiştir. Daha sonra, şekil 4.2'deki değerler kullanılarak net değerli dağılım belirlenmiştir. Şekil 4.3'de net açı-grafen sayısı grafiği verilmektedir. Belirlenen değerler 1/3 oranında azaltılmış ve yeni dağılım belirlenmiştir. Bu işlemin gerçekleştirilme sebebi, iki boyutlu takviye edilmiş bir kompozit malzeme minimum 30 adet takviye malzemesinin yeterli olması ve sonlu elemanlar yönteminde daha basit model oluşturabilmektir. Şekil 4.4'de 1/3 oranında azaltılmış yeni dağılım verilmektedir.



Şekil 4.2 : Si_3N_4 seramik matris kompozit malzemelerdeki grafenin oryantasyon açısı dağılımı [93].



Şekil 4.3 : Net açı-grafen sayısı grafiği.



Şekil 4.4 : 1/3 oranında azaltılmış yeni dağılım grafiği.

Daha sonra, literatürde yayımlanmış olan mikrograf resimleri yardımıyla oluşturulacak olan matris yüzeyinin uzunluk ve genişlik boyutlandırılması gerçekleştirilmiştir. Matris yüzeyinin uzunluğu 10.831 mikrometre ve genişliği 7.62953 mikrometre olarak belirlenmiştir. Matris içerisine yerleştirilecek olan grafen çubuklarının uzunluk ve genişlik ölçüsünü belirlemek için ise literatürde yayımlanmış olan ve referans olarak belirlenen mikrograflar üzerinde toplam grafen uzunluğu toplam grafen sayısına bölünerek ortalama grafen uzunluğu 2 mikrometre olarak belirlenmiştir. Grafen genişliği ölçüsünü belirlemek için ise yine en az sayıda grafen çubuklarına sahip olan mikrograf resimlerinden faydalanılmış ve ortalaması alınarak grafen genişliği ölçüsü 0.01 mikrometre olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4’de belirlenen her biri farklı oryantasyon derecesine sahip olan grafen çubukları kendi aralarında belirli dağılımlar ile matris içerisinde tek yönlü dağılımı engellemek amacıyla X eksenine göre simetrisi de alınarak rastgele yerleştirilmiştir.

4.2 Yöntem

Bu tez çalışmasında, öncelikle sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak, literatürde önceden yayımlanmış olan mikrograf resimlerinden faydalanılmıştır. Bunu başarmak için ilk olarak ANSYS WorkBench Sonlu Elemanlar Programı kullanılarak 2D CAD

modelleri oluşturulmuştur. Oluşturulmuş olan modeller için matris elemanı olarak kullanılan silisyum nitrür ve takviye elemanı olarak kullanılan grafenin baz alınan ölçüleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 : Matris ve takviye elemanı olarak kullanılan grafenin baz alınan ölçüleri.

Faz	X (μm)	Y(μm)	Kalınlık(μm)
Matris (Si_3N_4)	10.831	7.6295	0.01
Takviye Elemanı (Grafen)	2	0.01	0.01

Belirlenen ölçüler ve değerler doğrultusunda ANSYS WorkBench Design Modeler arayüzü kullanılarak üç farklı dağılım ile geometri oluşturulmuştur. Şekil 4.5’de oluşturulmuş her bir 2D CAD modelin fotoğrafları verilmektedir. Model içerisindeki her bir dikdörtgen matris içerisindeki grafenleri temsil etmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.5 : (a, b, c) Üç farklı dağılım ile oluşturulan modeller.



(c)

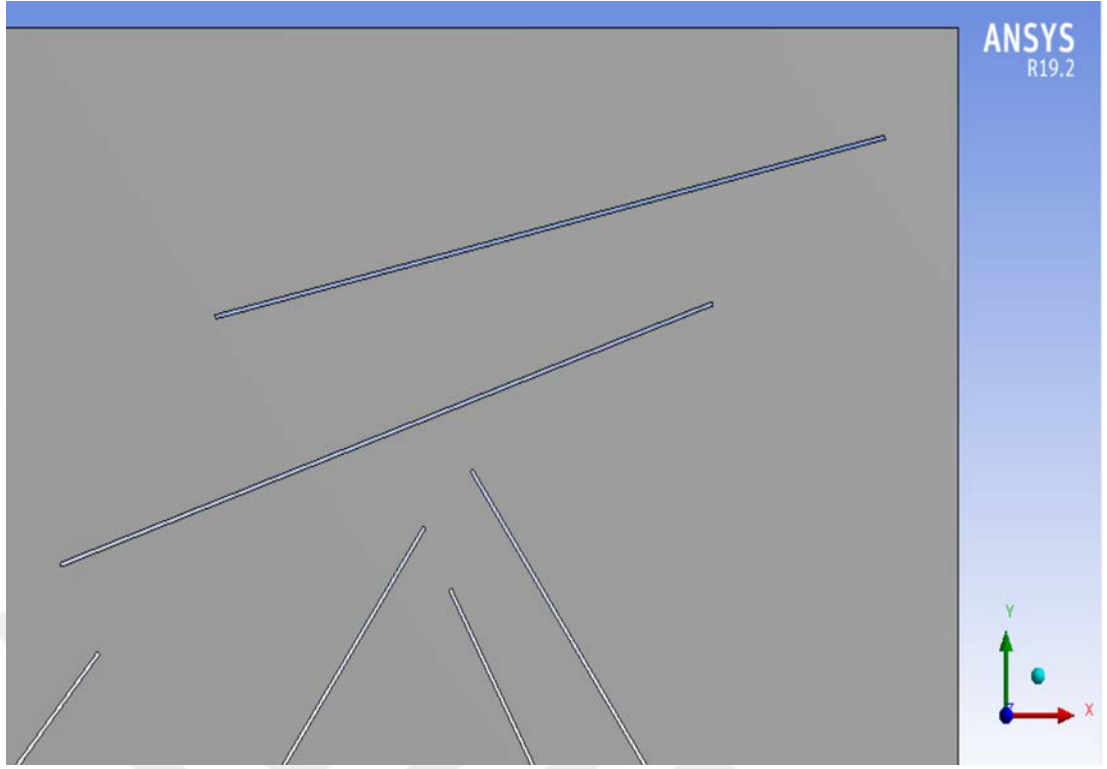
Şekil 4.5 (devam) : (a, b, c) Üç farklı dağılım ile oluşturulan modeller.

Oluşturulan her bir model için sonlu elemanlar programı üzerinde farklı özellik atamaları yapılarak grafen takviyeli silisyum nitrür kompozit malzeme için elastisite modül değeri hesabı yapılmıştır. Aşağıda oluşturulan her bir model için ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

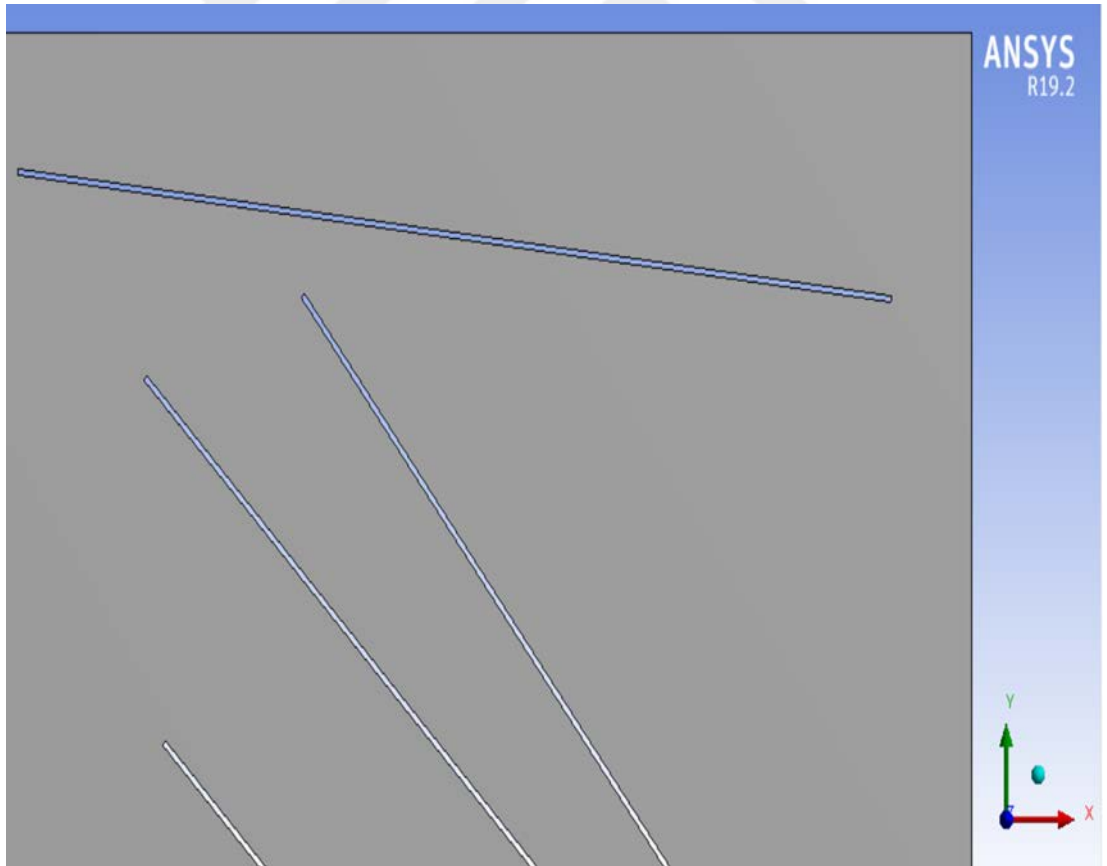
İlk olarak, seramik matris kompozit malzemeler içerisindeki grafen takviyesinin matris içerisinde boşluk etkisi yaptığı kabul edilerek 2D CAD modeli oluşturulan üç farklı dağılımda, grafen olarak belirlenen dikdörtgen çubuklar boşluk olarak tanımlanmış ve matrise ise silisyum nitrür özellikleri tanımlanmıştır. Çizelge 4.2’de Si_3N_4 ve grafenin mekanik özellikleri verilmiştir. Şekil 4.6’da farklı grafen dağılımlarına sahip olan üç ana boşluklu modelin geometrilerinden kesitler verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Si_3N_4 ve grafenin mekanik özellikleri.

Matris Malzemesi	Elastisite Modül (E) (GPa)	Poisson Oranı (γ) (m/m)
Si_3N_4	297	0.28
Grafen	1000	0.18

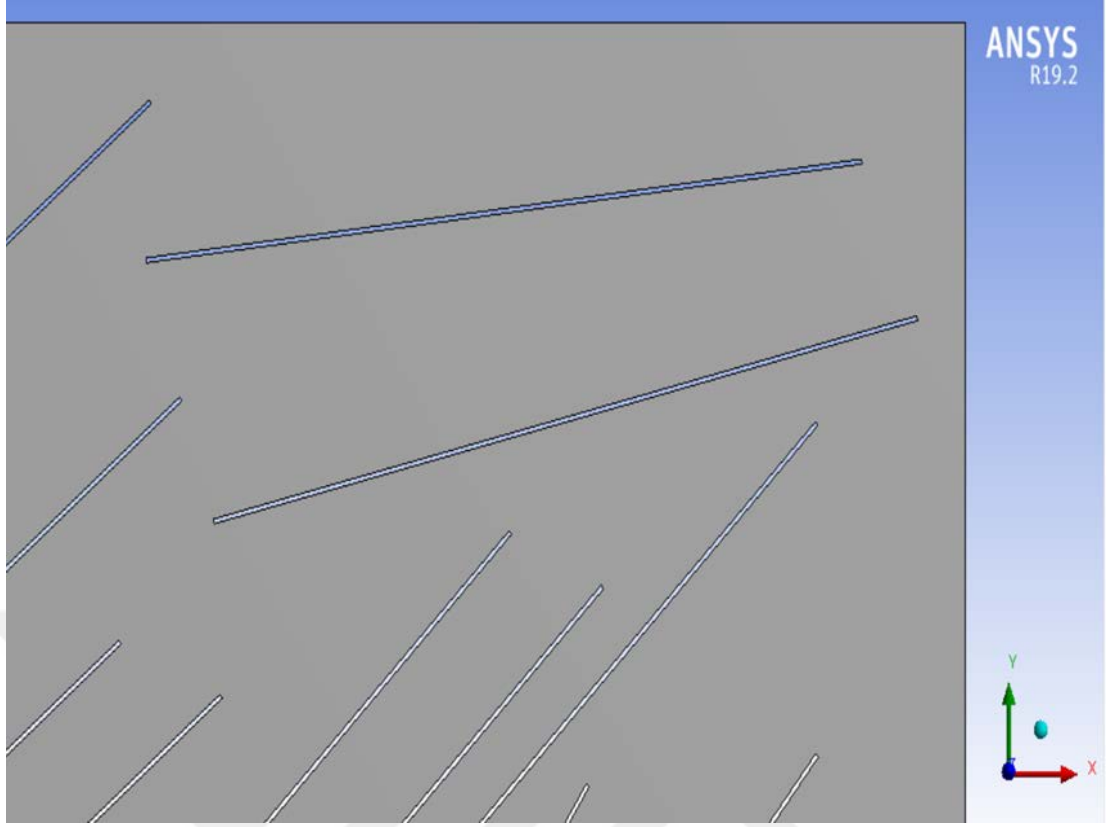


(a)



(b)

Şekil 4.6 : (a, b, c) Matris içerisindeki grafenlerin boşluk olarak görünümü.

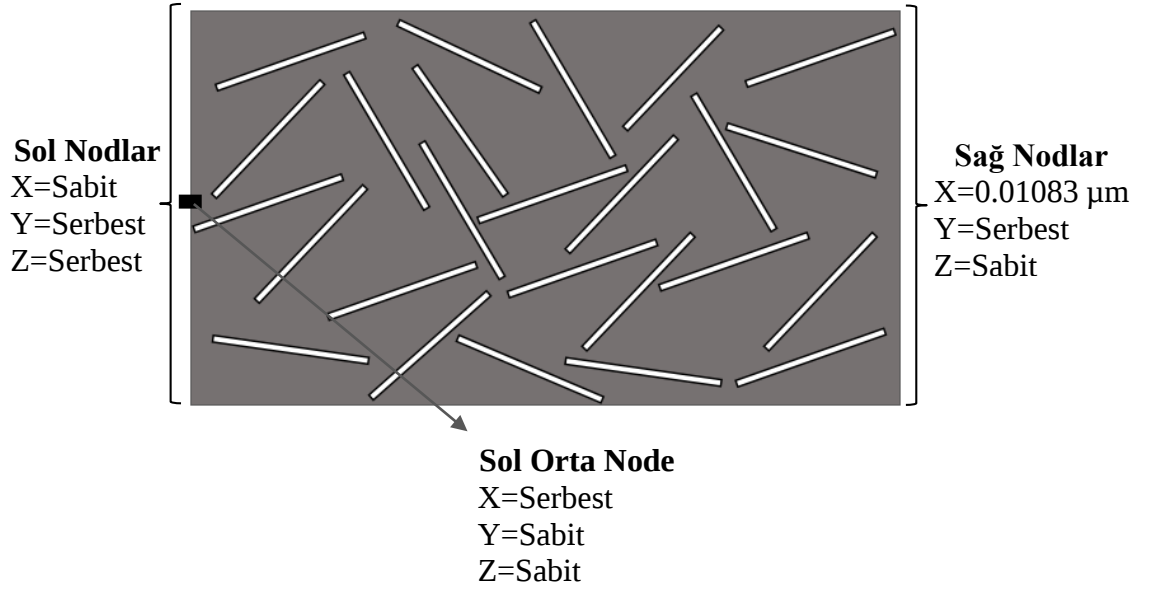


(c)

Şekil 4.6 (devam) : (a, b, c) Matris içerisindeki grafenlerin boşluk olarak görünümü.

Daha sonra, oluşturulan boşluklu geometriler için sonlu elemanlar metodu kullanılarak mesh yapısı oluşturulmuştur. Mesh eleman boyutu 0,1 μm olarak ayarlanmış ve mesh işlemi gerçekleştirilmiştir. Mesh atma işlemi bittikten sonra analiz süresince kullanılması gereken parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler, kısıtlamalar ve sınır koşullarını içermektedir.

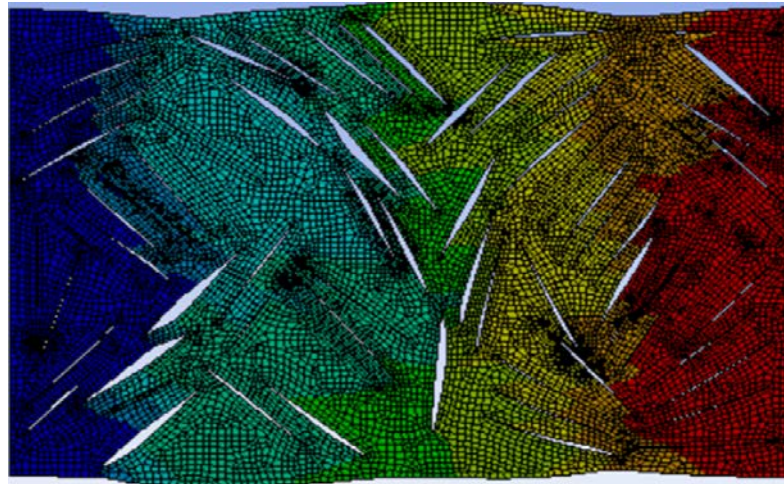
Mesh yapıları oluşturulmuş modeller için kısıtlamalar ve sınır koşulları atanmıştır. Modellerin sol kenardaki bütün nodları X yönünde sabitlenmiş, Y ve Z yönünde ise serbest bırakılmış ve sol kenardaki orta nod ise X yönüne ilaveten Y ve Z yönünde de sabitlenmiştir. Modellerin sağ kenardaki bütün nodlar Y yönünde serbest bırakılmış ve Z yönünde sabitlenmiş olup X yönünde 0.00001083 mm'lik yer değiştirmesi uygulanarak toplam deformasyon miktarları ve tepki kuvvetleri hesaplanmıştır. Modellerin sağ kenarındaki nodlardan alınan tepki kuvveti ve sonrasında gerilme-şekil değiştirme bağıntısı ($\sigma=E.\epsilon$) yardımıyla elastisite modül değerleri her bir model için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Şekil 4.7'de modellere uygulanan kısıtlamalar ve sınır koşulları basitleştirilmiş bir model üzerinde gösterilmektedir. Şekil 4.8'de modellerin X yönündeki yer değiştirmesi sonrası toplam deformasyon görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.7 : Modellere uygulanan kısıtlamalar ve sınır koşulları gösterimi.



(a)



(b)

Şekil 4.8 : (a, b, c) Modellerin toplam deformasyon görüntüleri.



(c)

Şekil 4.8 (devam) : (a, b, c) Modellerin toplam deformasyon görüntüleri.

Yapılan analizler sonucu hesaplanan değerler ile her bir dağılım için, matris içerisindeki grafenler boşluk olarak tanımlandığı zaman kompozit malzemenin elastisite modül değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3’de her bir dağılım için hesaplanan elastisite modül değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.3 : Modellerin elastisite modül değerleri (eleman boyutu 0.1 μm).

Dağılım	Elastisite Modül (GPa)
a	38.282
b	50.703
c	55.551

Her bir dağılım için mesh boyutu dörtte bir oranında düşürülerek 0.025 μm olarak ayarlanmış ve mesh yakınsama analizi yapılmıştır. Çizelge 4.4’de her bir model için mesh boyutu küçültüldükten sonra kompozit malzemenin elastisite modül değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.4 : Modellerin elastisite modül değerleri (eleman boyutu 0.025 μm).

Dağılım	Elastisite Modül (GPa)
a	36.880
b	49.751
c	54.968

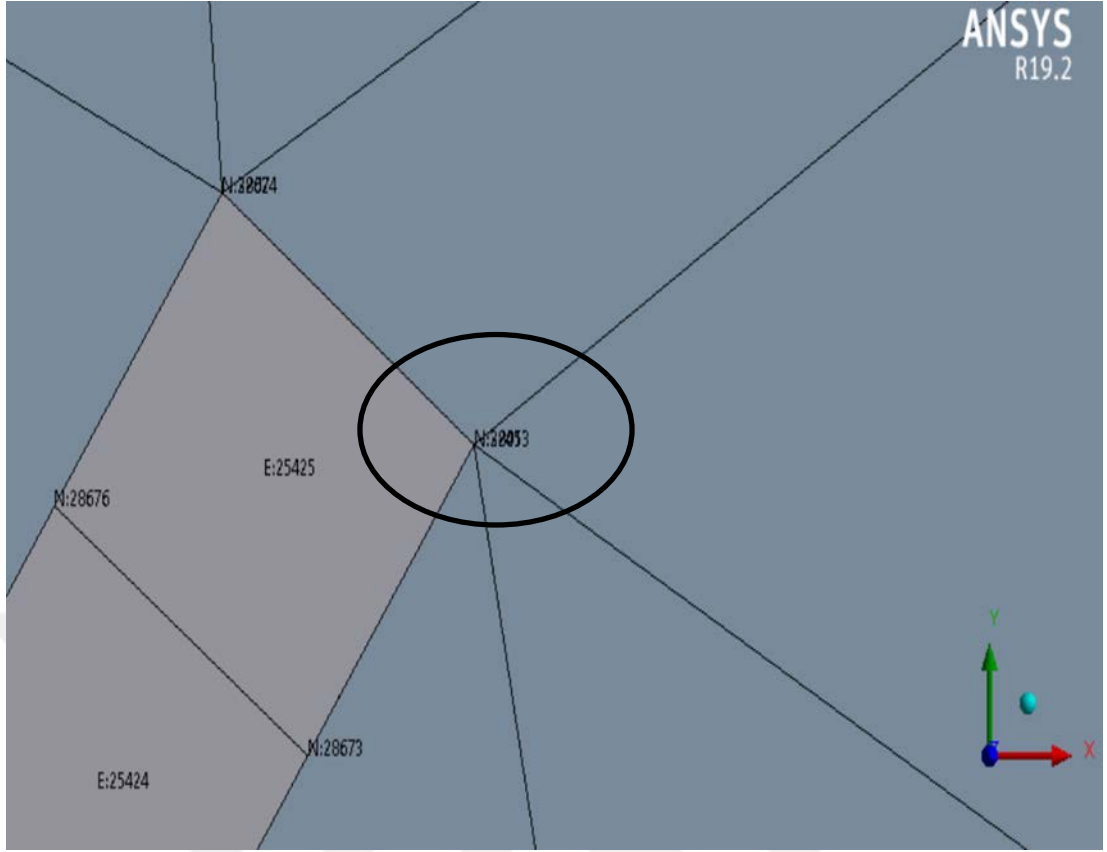
Yapılan analizlerin doğruluğunu anlamak için boşluk olarak tanımlanan yerler matris malzemesi silisyum nitrür ile doldurulduğunda 297 GPa elastisite modül değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'den elde edilen elastisite modül değerlerine göre, Si_3N_4 matris fazı, takviye fazı grafeni boşluk olarak gördüğü zaman 297 GPa elastisite modül değerine sahip olan Si_3N_4 üzerinde grafenin yaklaşık % 87 oranında zayıflatıcı etkisi olmuştur.

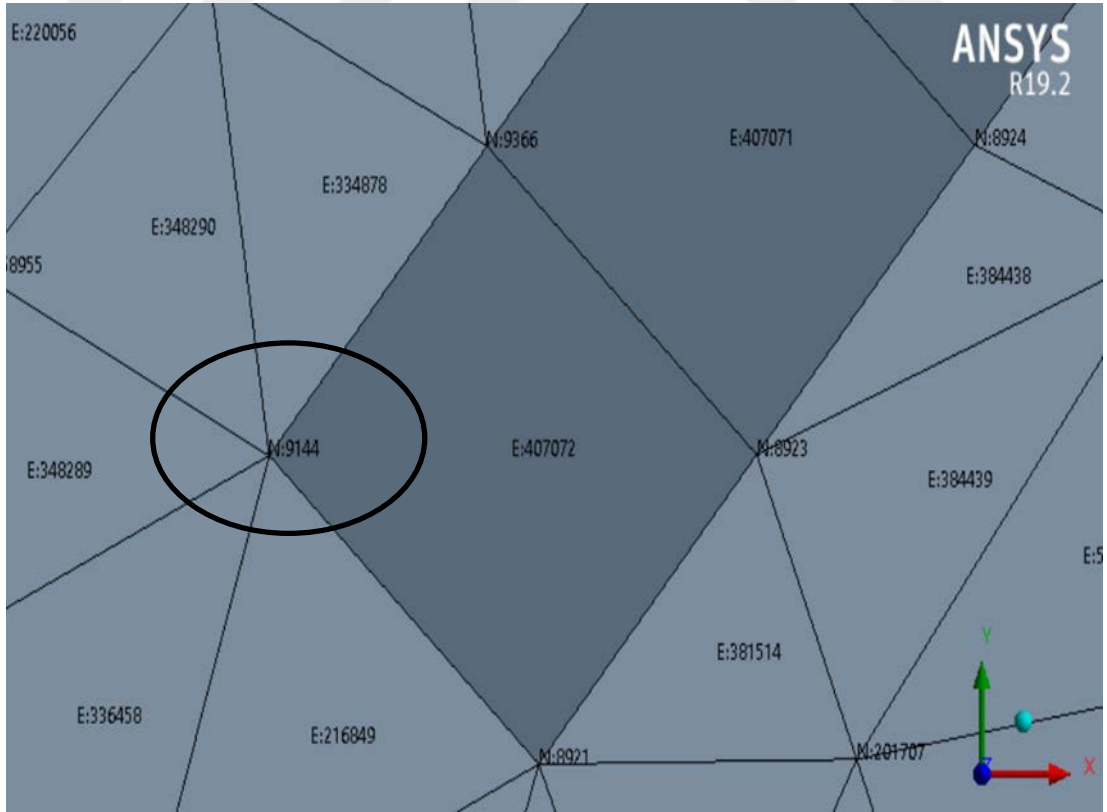
Daha sonra, üç modelin sonuçlarının ortalamasına en yakın model referans model olarak kabul edilmiştir. Referans model olarak belirlenen ‘‘b’’ dağılımına sahip model için, iki farklı analiz modeli planlanmıştır. İki modelde de grafen ve silisyum nitrür malzemeleri ile kompozit oluşturulmuştur. Planlanan modellerden birincisinde iki faz arasında kontak tanımlanmış ve ikincisinde iki faz arasında kontak tanımlanmamış ve ortak nodlu model oluşturulmuştur.

Kontak modelin arayüzeylerinde nodlar ortak olmayacak şekilde yani her fazın elemanının nodu kendine ait olacak şekilde tasarlanmıştır. Kontak tanımlanmayan modelde ise arayüzey nodları ortak olacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 4.9'da kontak tanımlı modelin elemanlarının ve nodlarının görünümü verilmektedir. Şekil 4.10'da ortak nodlu modelin elemanlarının ve nodlarının görünümü verilmektedir.

Daha sonra, mesh yapıları oluşturulmuş modellere sınır koşulları belirlendiği şekilde yapılmıştır. Daha önceden de belirtildiği gibi modellerin sol kenardaki bütün nodları X yönünde sabitlenmiş Y ve Z yönünde serbest bırakılmış ve sol kenardaki orta nodu Y ve Z yönünde de sabitlenmiştir. Modellerin sağ kenardaki bütün nodları Z yönünde sabitlenip X yönünde yer değiştirmesi uygulanarak toplam yer değiştirme miktarları ve tepki kuvvetleri hesaplanmıştır. Seramik matrisli kompozit malzemelerin çekme testlerinde % 0.1 gerinim değerinden sonra kırıldığı bilinmektedir. Bu nedenle bu aşamada, kompozit malzemeye uygulanacak gerinim değeri % 0.05 olarak belirlenmiştir ve modellere $5.415265\text{e-}06$ mm'lik yer değiştirme uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucu belirlenen değerler ile her bir dağılım için, kompozit malzemenin elastisite modül değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'de her bir dağılım için hesaplanan elastisite modül değerleri verilmektedir.



Şekil 4.9 : Kontak tanımlı modelin eleman ve nod görünümü.



Şekil 4.10 : Ortak nodlu modelin eleman ve nod görünümü.

Çizelge 4.5 : Her bir model için hesaplanan elastisite modül değerleri.

Model	Elastisite Modül (GPa)
Kontak Tanımlı Model	300.757
Ortak Nodlu Model	300.700

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi farklı fazların birbirleriyle olan kontak durumunun iyi olması kompozit malzemenin dayanıklılığı üzerinde takviye elemanının iyileştirici etkisini göz önüne sermektedir.

Daha sonra, grafenin seramik malzemeler üzerindeki zayıflatıcı etkisini belirlemek için kontak tanımlı model üzerinde, grafen ve matris arasındaki bağın mekanik özellikleri değiştirilerek zayıflatıcı arayüz özellikleri belirlenmiştir. Bunun için literatürde yayınlanmış olan makalelerden yardım alınmıştır.

Conley ve arkadaşları, grafen ve silisyum nitrür arasındaki arayüzey kayma gerilmesi değerinin, grafen tek katmanlıyken yaklaşık 1 GPa değerinde olduğunu belirlemişlerdir. Fakat, grafenin katman kalınlığı arttıkça arayüzey gerilme değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir [94].

Li ve arkadaşları, grafen ve bor nitrür seramik matrisi arasındaki arayüzey maksimum normal gerilme değerinin 350 MPa civarı ve arayüzey maksimum kayma gerilmesi değerinin ise 60 MPa civarı olduğunu gözlemlemişlerdir [95].

Xia ve arkadaşları, tek katmanlı grafen ve PMA arasındaki arayüzey kayma gerilmesi değerinin yaklaşık 50 MPa civarında olduğunu gözlemlemişlerdir [96].

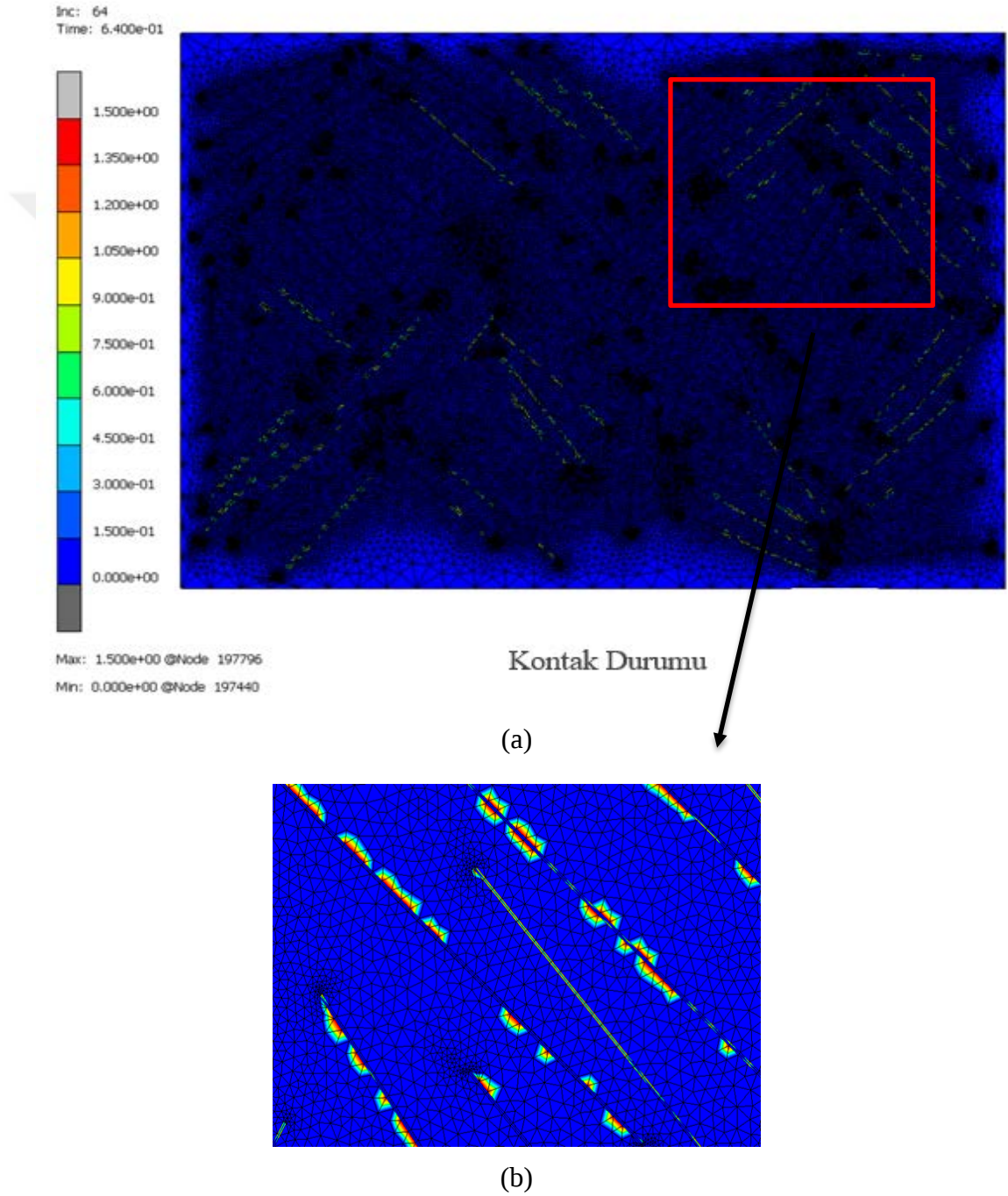
Literatürde yayımlanmış yukarıdaki makalelere dayanarak bu tez çalışmasında kontak tanımlı modelde, grafen ve seramik malzeme arasındaki kontak için arayüzey özellikleri belirlenmiştir. Bu analizler için de Marc Mentat Sonlu Elemanlar Programı kullanılmıştır. Matris ve grafen arasındaki arayüzeyler için gerilme kriteri tanımlanmıştır. Maksimum normal gerilme sınırı hesaba dahil edilmemiştir. Çünkü maksimum normal gerilme sınırı ve maksimum kayma gerilmesi sınırı arasındaki farkın yüksek olması normal gerilme sınırının etkisini göz ardı edilebilir düzeye getirmiştir.

Daha sonra, kompozit malzemeye uygulanacak olan $5.415265e-06$ mm’lik gerinim değeri modele uygulanmıştır. Uygulanan yer değiştirme sonrasında matris ile takviye elemanı arasındaki kontağın 60 MPa kayma gerilmesi değerinden sonra kopması planlanmıştır. Gerçekleştirilecek olan analiz için adım sayısı 100 olarak ayarlanmıştır

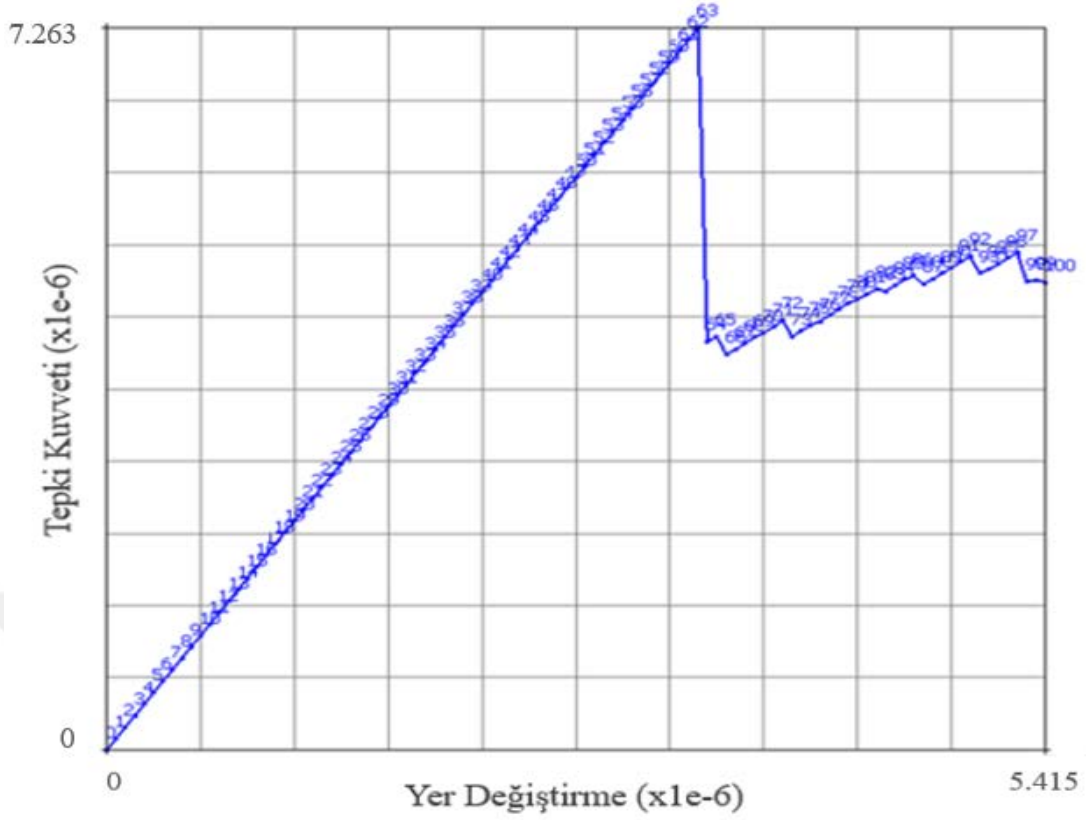
ve maksimum kayma gerilmesi kriteri 60 MPa olarak ayarlandıktan sonra belirli bir anda kontakın kopmaya başladığı ve sonrasında tamamen koptuğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.11'de 60 MPa'lık kayma gerilmesi limiti için silisyum nitrür ve grafen arasındaki kontakın kopmaya başladığı andanki görüntüsü verilmektedir.

Şekil 4.12'de ise X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği verilmiştir.

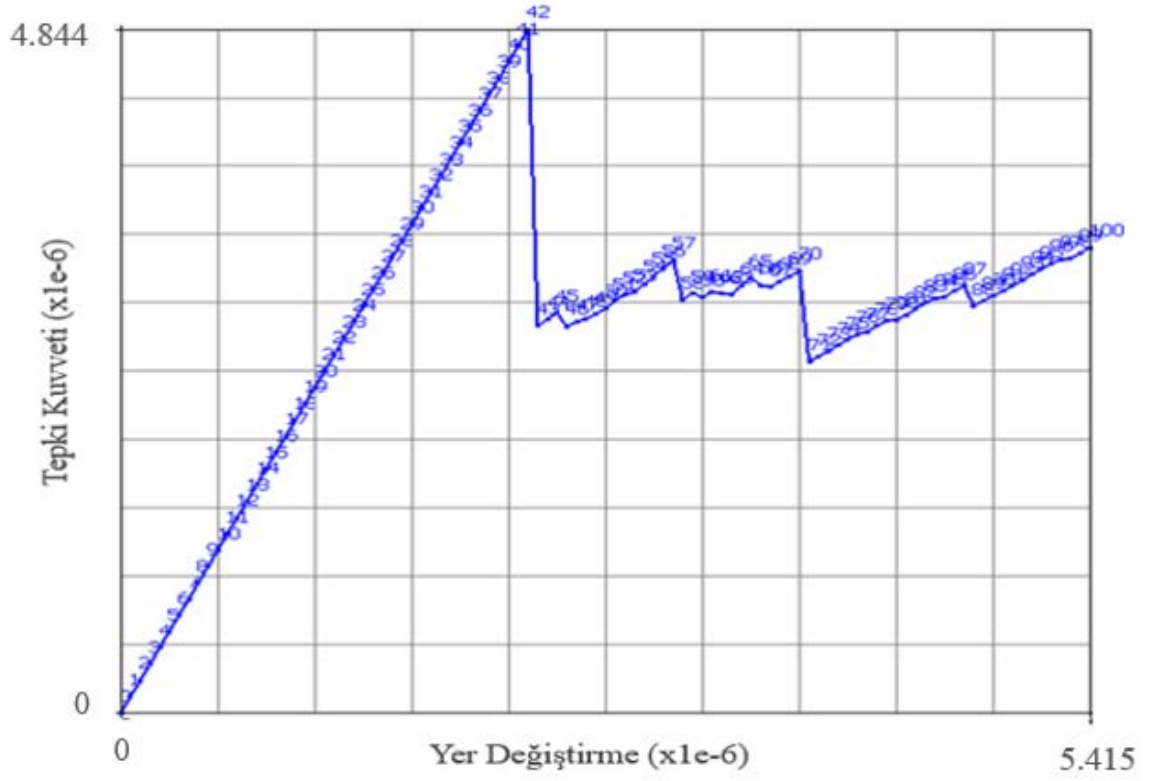


Şekil 4.11 : (a, b) Si₃N₄ ve grafen arasındaki kontakın kopmaya başladığı andanki görüntüsü.

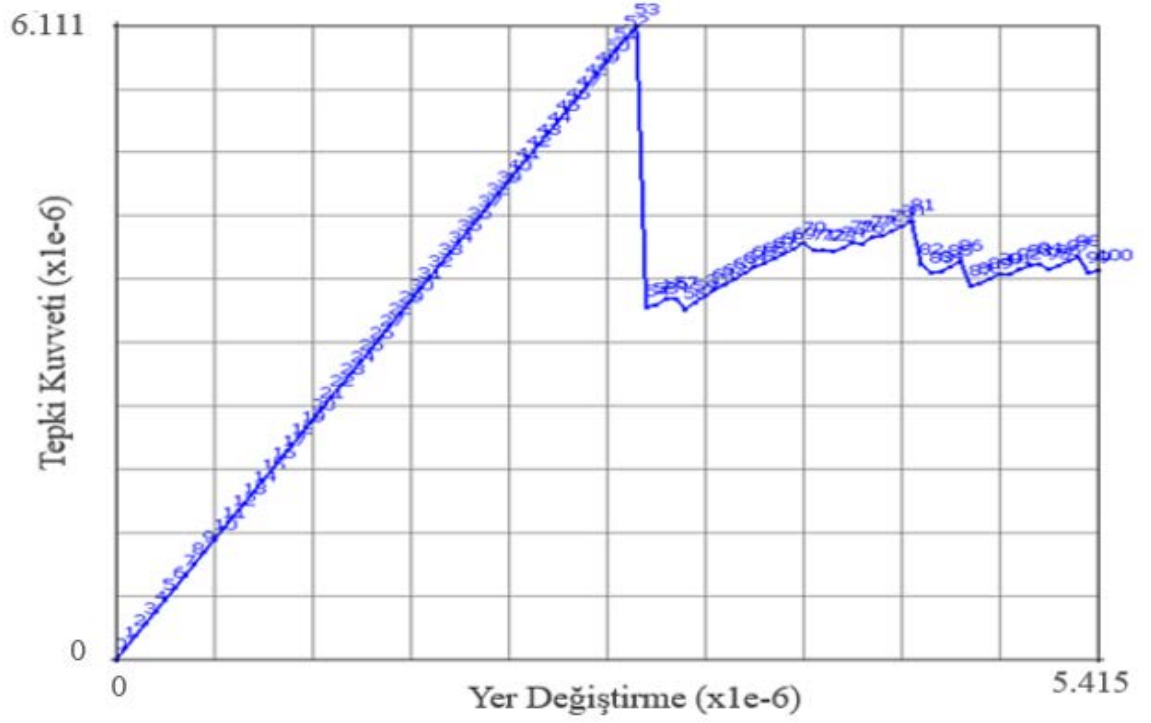


Şekil 4.12 : X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.

Daha sonra, grafen takviyeli seramik matrisler üzerinde grafenin zayıflatıcı etkisini göstermek üzere matris ile takviye elemanı arasındaki kontağın belirli bir gerilme değerinde kopması için kayma gerilmesi kriteri değeri 40 MPa, 50 MPa, 70 MPa, 80 MPa ve 90 MPa olarak ayarlanıp her bir değer için kontağın kopma durumu gözlemlenmiştir. Belirlenen bütün değerler için X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.13’de sırasıyla 40 MPa ve 50 MPa kayma gerilmesi değerleri için yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği verilmektedir. Şekil 4.14’de sırasıyla 70 MPa ve 80 MPa kayma gerilmesi değerleri için yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği verilmektedir. Şekil 4.15’de 90 MPa kayma gerilmesi değeri için yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği verilmektedir.

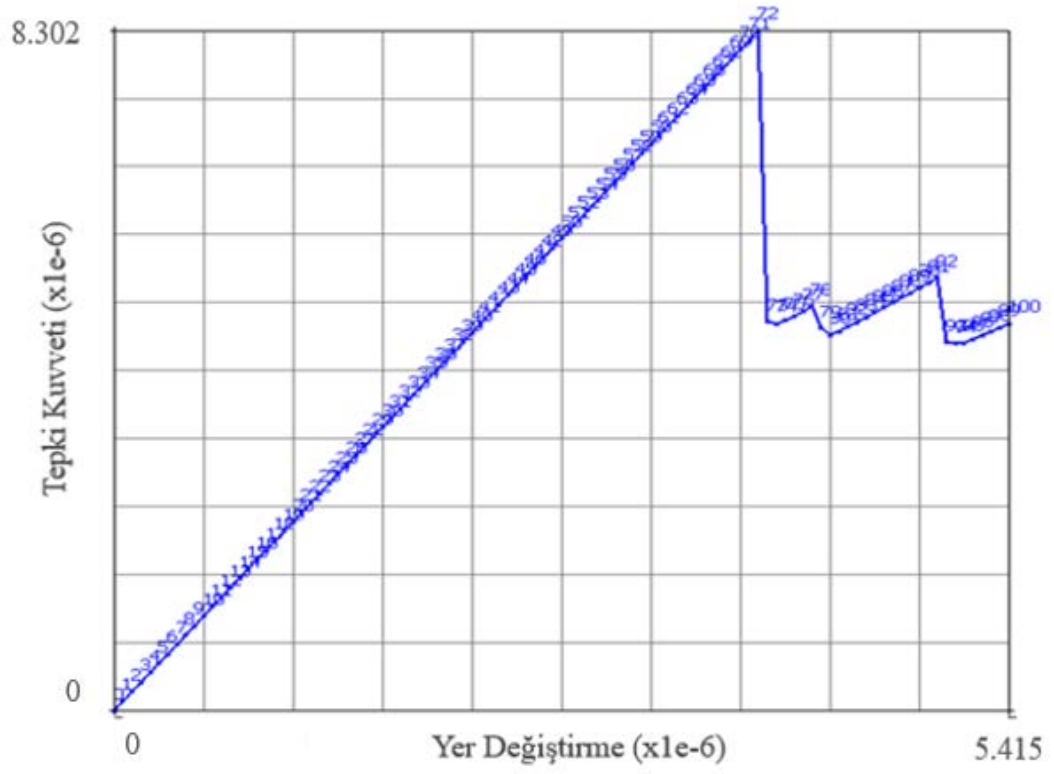


(a)

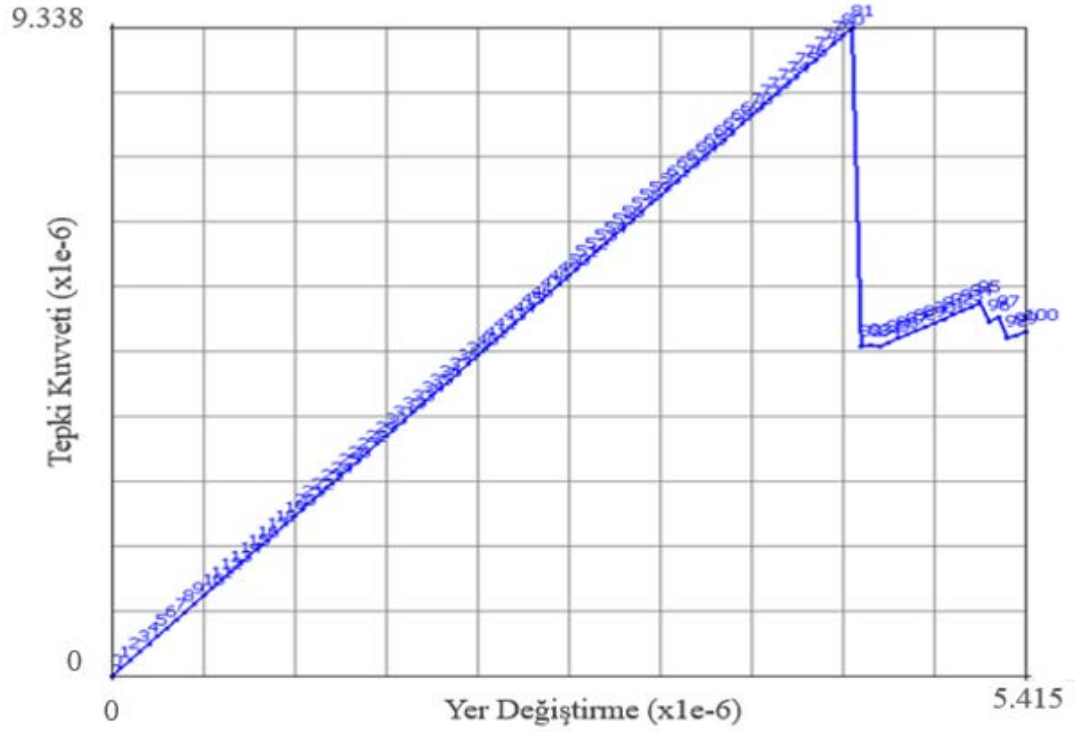


(b)

Şekil 4.13 : (a, b) X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.

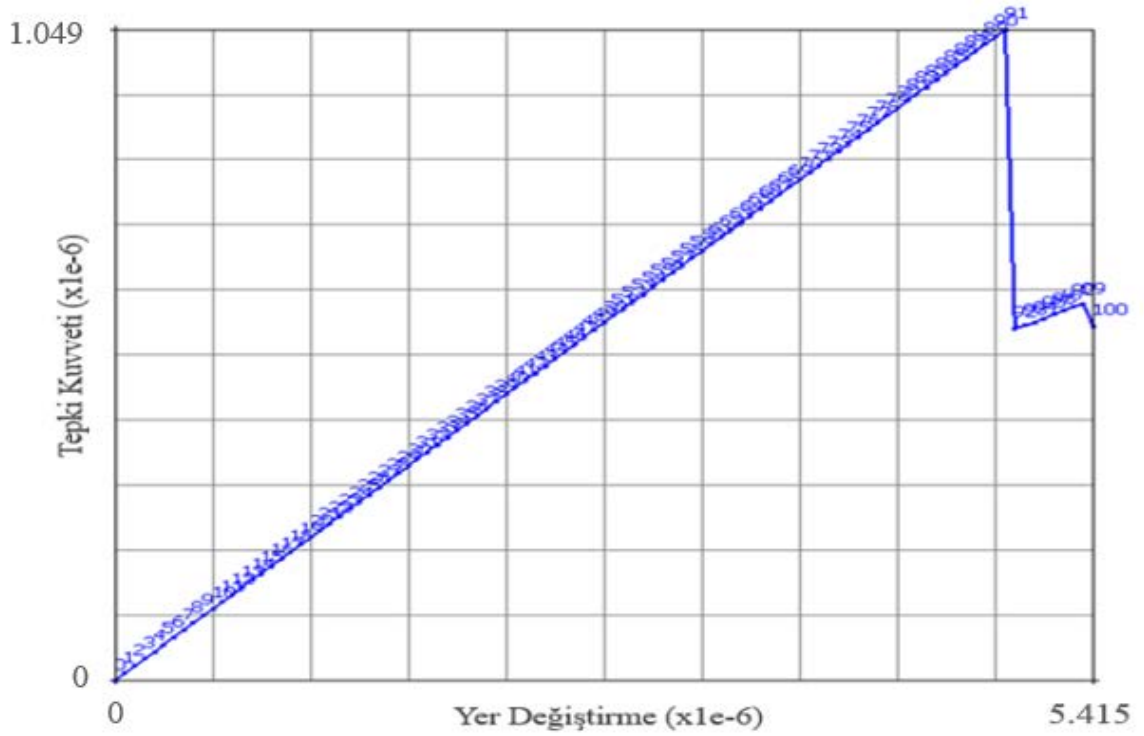


(a)



(b)

Şekil 4.14 : (a, b) X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.



Şekil 4.15 : X yönünde uygulanan yer değiştirme sonrası yer değiştirme-tepki kuvveti grafiği.

Yer değiştirme-tepki kuvveti grafiklerinde de görüldüğü üzere, kayma gerilmesi limiti arttıkça kompozit malzemenin kopma anı değişmektedir. Belirlenen yer değiştirme-tepki kuvveti grafikleri yardımı ile her biri farklı kayma gerilmesi kriterine sahip olan modeller için elastisite modül hesabı yapılmıştır. Çizelge 4.6’da her bir değer için Si_3N_4 /grafen kompozit malzemesinin hesaplanan elastisite modül değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.6: Si_3N_4 /grafen kompozit malzemesinin elastisite modül değerleri.

Kayma Gerilmesi (MPa)	Elastisite Modül (GPa)
40	86.45
50	98.23
60	123.39
70	123.85
80	130.14
90	149.73

Seramik malzemelere grafen takviyesi bazı durumlarda zayıflatıcı etkiye sahip olabilir. Matris malzemesi ile takviye elemanı arasındaki bağ kuvvetinin zayıflığının bu durumu doğrudan etkilediği belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında topaklanma, takviye elemanının yapısı ve boyutları gibi pek çok parametre sabit tutulmuş ve sadece arayüzey kayma gerilmesi parametresi ile işlem yapılarak arayüzey kayma gerilmesi

sınırının elastisite modül üzerinde bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere, Si₃N₄/grafen kompozit malzemesi arasındaki kontak arayüzü için kayma gerilmesi değer limiti 60 MPa olarak girildiğinde kompozit malzemenin elastisite modül değeri 123.39 GPa elde edilirken, 40 MPa kayma gerilmesi değer limiti için bu sonuç % 30 oranında düştüğü ve 90 MPa kayma gerilmesi değer limiti için bu sonucun % 22 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda elastisite modül değerinin 250 GPa, 226 GPa ve 169 GPa vb. sonuçlarının elde edildiği görülmüştür [83,85,86]. Bu tezde yapılan analizlerle elde edilen sonuçlar ile literatür de bulunan çalışmalar da elde edilen sonuçlar yakınsanmıştır ve seramik malzemelerde grafenin zayıflatıcı etkisinin Si₃N₄/grafen kompozit malzemesindeki matris ve takviye elemanı arasındaki kontak özellikleriyle ilişkili olduğu gösterilmiştir.

Elde edilen elastisite modül değeri sonuçları analitik yöntem ile kıyaslanmıştır. Bunun için ‘‘Modifiye Edilmiş Karışım Kuralı’’ yöntemi kullanılarak mikromekanik modelin malzeme elastik davranışını modelleyebilme yeteneği araştırılmıştır. Aşağıda ‘‘Modifiye Edilmiş Karışım Kuralı’’ ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilmektedir.

Denklem 4.1’de modifiye edilmiş karışım kuralı formülü verilmektedir.

$$E = (E_{\text{matris}} \times V_{\text{matris}}) + \mu_{\text{of}} \mu_{\text{lf}} (E_{\text{grafen}} \times V_{\text{grafen}}) \quad (4.1)$$

Denklem 4.1’de görüldüğü üzere, E_{matris} matrisin elastisite modül değerini, V_{matris} matris hacmini, μ_{of} uzunluk faktörünü, μ_{lf} oryantasyon faktörünü, E_{grafen} grafenin elastisite modül değerini ve V_{grafen} grafen hacmini ifade etmektedir.

$$q = \frac{l}{t} \times \sqrt{\frac{G_{\text{matris}} V_{\text{grafen}}}{E_{\text{grafen}} V_{\text{matris}}}} \quad (4.1a)$$

Denklem 4.1a’da, l grafenlerin ortalama uzunluğunu, t grafenlerin kalınlığını, G_{matris} matrisin kayma modül değerini, V_{grafen} grafen hacmini, E_{grafen} grafenin elastisite modül değerini, E_{matris} matrisin elastisite modül değerini ifade etmektedir.

$$\mu_{\text{lf}} = 1 - \frac{\tanh q}{q} \quad (4.1b)$$

$$\mu_{\text{of}} = \sum_n a_n \cos^4 \theta_n \quad (4.1c)$$

Denklem 4.1b’de, μ_{lf} oryantasyon faktörünü ifade etmektedir. Denklem 4.1c’de, α_n grafenlerin oranı ve θ_n her bir orandaki grafenlerin oryantasyon açılarını ifade etmektedir.

Literatürde yayımlanan mikrograflar ve yukarıda verilen formülasyonlar yardımıyla her bir model için elastisite modül hesabı yapılmıştır. Yapılan işlemler sonucu Si_3N_4 /grafen kompozit malzemesi için elastisite modül değeri 318 GPa elde edilmiştir. Kullanılan analitik yöntemde arayüzey özellikleri tanımlanamadığı için hesaplamalarla elde edilen sonuçlar gerçek sonuçlardan uzak değerler ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla, söz konusu analitik yöntemlerin, grafen-matris arası oluşabilen zayıf arayüzey özelliklerinin tanımlanabileceği bir şekilde geliştirilmesi gerekmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, grafen takviyeli silisyum nitrür seramik malzemeleri arasındaki kontak mekanizmasını daha iyi anlamak için silisyum nitrür/grafen kompozit malzemesinin arayüzey özelliklerini araştırmak amaçlanmıştır. Kompozit malzemeler sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak mekanik test simülasyonları ile karakterize edilmiştir.

Grafen nanoyapıları içeren seramik kompozitler, polimer kompozitler kadar beklenti yaratmamıştır, ancak grafenin seramik malzemelere takviye edilmesi, bu yeni kompozitlerin çeşitli özellikleri üzerinde önemli etkiler göstermiştir. Grafenin 1 TPa elastisite modül değerine ve 130 GPa mukavemet değerine sahip olması, seramik matris malzemesi üzerinde takviye elemanı olarak kullanıldığı zaman, grafenin mekanik özellikler açısından kuvvetlendirici etkisini göz önüne sermektedir. Fakat bazı durumlarda bu kuvvetlendirici etkinin zayıflatıcı etkiye dönüştüğü görülmektedir. Bu zayıflatıcı etkinin sebeplerinin; seramik matris malzemelerin, yapılarına ilave edilen grafen ve grafen türevlerini boşluk olarak görmesi veya seramik matris malzemeler ile grafen arasındaki kontak bağlarının zayıflığı olduğu düşünülmüştür.

Grafen ve grafen türevlerinin ilave edildiği seramik malzemelerden birisinin silisyum nitrür olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasında, grafen takviyeli Si_3N_4 kompozitlerde, grafenin zayıflatıcı etkisi gösterilmiştir.

Grafenin silisyum nitrür üzerindeki zayıflatıcı etkisi göstermek amacıyla grafen ve grafen türevleri ile silisyum nitrür parçacıkları arasındaki etkileşim özellikleri belirlenmiştir. Silisyum nitrür parçacıkları ve grafen arasındaki etkileşim özelliklerinin anlaşılması, Si_3N_4 /grafen kompozit malzemelerdeki istenmeyen sonuçların ortadan kaldırılmasına olanak sağlaması planlanmıştır.

297 GPa elastisite modül değerine sahip olan Si_3N_4 matris yapısına 1 TPa elastisite modül değerine sahip olan grafen ilave edildiğinde Si_3N_4 /grafen kompozit malzemelerin mekanik dayanımının yükselmesi beklenirken, silisyum nitrür malzemesinin, yapısına ilave edilen grafen nanoparçacıklarını boşluk olarak görmesi

halinde kompozit malzemenin elastik dayanımının yaklaşık % 86 değerine kadar düşürdüğü belirlenmiştir.

Si_3N_4 /grafen kompozit malzemelerdeki grafen ve silisyum nitrür arasındaki kontak bağlarının zayıflığının da kompozit malzemenin elastik dayanımı üzerinde doğrudan etkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca topaklanma, takviye elemanının yapısı ve boyutları gibi pek çok parametre sabit tutulmuş ve sadece arayüzey kayma gerilmesi parametresi ile işlem yapılarak arayüzey kayma gerilmesi sınırının elastisite modül üzerinde bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi Si_3N_4 ile grafen arasındaki kontak bağı için belirlenen kayma gerilmesi limitinin artışıyla kompozit malzeme elastisite modül değerinin arttığı gösterilmiştir.



6. KAYNAKLAR

- [1] **Steinbrech ve R. W.** (1992). Toughening mechanisms for ceramic materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 10 (3), 131-142.
- [2] **Barsoum M. W.** (2003). *Fundamentals of Ceramics*. IOP Publishing Ltd.
- [3] **Url-3** < <http://web.hitit.edu.tr/dosyalar/materyaller/eminerdin@hititedutr> >, erişim tarihi: 3.01.2022.
- [4] **Wachtman ve J.B.** (1996). *Mechanical Properties Of Ceramics*, John Wiley, USA.
- [5] **Chawla ve K.K.** (2003). *Ceramic Matrix Composites*, Kluwer Academic Publishers, USA.
- [6] **Url-1** < <https://services.tubitak.gov.tr/edergi/yazi.pdf;jsessionidNZOcpW0bWd8OJNwtMupQuhmVdergiKodu4&cilt=25&sayi=293&sayfa=6&yaziid=6412> >, erişim tarihi: 3.01.2022.
- [7] **Petzow, G. E.** (1995). Tailored microstructures of silicon nitride ceramics, *Advances and Applications in the Metallography and Characterization of Materials and Microelectronic Components*, 3-12.
- [8] **Carrasquero, E., Bellosi, A. ve Staia, M. H.** (2005). Characterization and wear behavior of modified silicon nitride, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23 (4-6), 391-397.
- [9] **Şenel, M. C., Gürbüz, M. ve Erdem, K. O. Ç.** (2018). Toz Metalürjisi Metoduyla Üretilen Al-Si₃N₄ Metal Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makina*, 59 (693), 33-46.
- [10] **Fayomi, J., Popoola, A.P., Popoola, O.M., Oladijo, O.P. ve Fayomi, O.S.** (2020). Understanding the microstructural evolution, mechanical properties, and tribological behavior of AA8011-reinforced nano-Si₃N₄ for automobile application, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 111, 1-10.
- [11] **Url-4** < https://www.touchdown.com.tw/tr/material-property/material-property_silicon-nitride.html >, erişim tarihi 17.12.2021.
- [12] **Ribeiro, S. ve Strecker, K.** (2004). Si₃N₄ ceramics sintered with Y₂O₃/SiO₂ and R₂O₃(ss)/SiO₂: a comparative study of the processing and properties, *Materials Research*, 7, 377-383.
- [13] **Zhou, C., Chen, S., Lou, J., Wang, J., Yang, Q., Liu, C. ve Zhu, T.** (2014). Graphene's cousin: the present and future of graphane, *Nanoscale research letters*, 9 (1), 1-9.
- [14] **Geim, A. K. ve Novoselov, K. S.** (2010). The rise of graphene, In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (11-19).

- [15] **Dixit, A., Dixit, D., Chandrodaya, V. V. ve Kajla, A.** (2013). Graphene: A new era of technology, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, 3, 4-7.
- [16] **Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. ve Lee, J. H.** (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57 (7), 1061-1105.
- [17] **Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N. ve Huczko, A.** (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5 (1), 10-29.
- [18] **Garg, R., Dutta, N. K. ve Choudhury, N. R.** (2014). Work function engineering of graphene, *Nanomaterials*, 4 (2), 267-300.
- [19] **Suvarnapaet, P. ve Pechprasarn, S.** (2017). Graphene-based materials for biosensors: a review, *Sensors*, 17 (10), 2161.
- [20] **Şenel, M. C., Gürbüz, M. ve Erdem, K. O. Ç.** (2015). Grafen takviyeli alüminyum matrisli yeni nesil kompozitler, *Mühendis ve Makina*, 56 (669), 36-47.
- [21] **Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V. ve Firsov, A. A.** (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [22] **Abbott's ve I. E.** (2007). Graphene: exploring carbon flatland, *Phys. Today*, 60 (8), 35.
- [23] **Rafiee ve M. A.** (2011). *Graphene-based Composite Materials* (Doctoral dissertation). Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/258543003_Graphene-based_Composite_Materials
- [24] **Wei, W. ve Qu, X.** (2012). Extraordinary physical properties of functionalized graphene, *Small*, 8 (14), 2138-2151.
- [25] **Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. ve Hone, J.** (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (5887), 385-388.
- [26] **Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. ve Young, R. J.** (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- [27] **Cui, Y., Kundalwal, S. I. ve Kumar, S.** (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, 98, 313-333.
- [28] **Nguyen, B. H. ve Nguyen, V. H.** (2016). Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2), 023002.
- [29] **Sanchez, V. C., Jachak, A., Hurt, R. H. ve Kane, A. B.** (2012). Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review, *Chemical research in toxicology*, 25 (1), 15-34.
- [30] **Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T. ve Geim, A. K.** (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320 (5881), 1308-1308.

- [31] **Avouris ve P.** (2010). Graphene: electronic and photonic properties and devices, *Nano letters*, 10 (11), 4285-4294.
- [32] **Wallace ve P. R.** (1947). The band theory of graphite, *Physical review*, 71 (9), 622.
- [33] **Wang, X. ve Shi, G.** (2015). An introduction to the chemistry of graphene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (43), 28484-28504.
- [34] **Yi, M. ve Shen, Z.** (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (22), 11700-11715.
- [35] **Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A. ve Hossain, S. S.** (2016). Synthesis of graphene, *International Nano Letters*, 6 (2), 65-83.
- [36] **Bedeloğlu, A. ve Mahmut, T. A. Ş.** (2016). Grafen ve grafen üretim yöntemleri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (3), 544-554.
- [37] **Zhang, Y. I., Zhang, L. ve Zhou, C.** (2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Accounts of chemical research*, 46 (10), 2329-2339.
- [38] **Lim, J. Y., Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S. ve Khalid, M.** (2018). Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals—A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 29-44.
- [39] **Jaber-Ansari, L. ve Hersam, M. C.** (2012). Solution-processed graphene materials and composites, *MRS bulletin*, 37 (12), 1167-1175.
- [40] **Brodie ve B. C.** (1859). XIII. On the atomic weight of graphite, *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.
- [41] **Güler, Ö. ve Güler, S. H.** (2017). Sıvı Faz Eksfolasyon Yöntemiyle Grafen–Karbon Nanotüp Hibrit Yapısının Oluşumu, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29 (1), 67-72.
- [42] **Hogan, B. T., Kovalska, E., Craciun, M. F. ve Baldycheva, A.** (2017). 2D material liquid crystals for optoelectronics and photonics, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (43), 11185-11195.
- [43] **Zhang, Q., Wu, Z., Li, N., Pu, Y., Wang, B., Zhang, T. ve Tao, J.** (2017). Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application, *Materials Science and Engineering C*, (77), 1363-1375.
- [44] **Liu, J., Cui, L. ve Losic, D.** (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta biomaterialia*, 9 (12), 9243-9257.
- [45] **Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y. ve Jie, L.** (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review, *RSC Advances*, 10 (26), 15328-15345.

- [46] **Lonkar, S. P., Deshmukh, Y. S. ve Abdala, A. A.** (2015). Recent advances in chemical modifications of graphene, *Nano Research*, 8 (4), 1039-1074.
- [47] **Yang, Y., Zhang, Y. M., Chen, Y., Zhao, D., Chen, J. T. ve Liu, Y.** (2012). Construction of a graphene oxide based noncovalent multiple nanosupramolecular assembly as a scaffold for drug delivery, *Chemistry – A European Journal*, 18 (14), 4208-4215.
- [48] **Ji, X., Cui, L., Xu, Y. ve Liu, J.** (2015). Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites, *Composites Science And Technology*, 106, 25-31.
- [49] **Saleem, J., Wang, L. ve Chen, C.** (2017). Immunological effects of graphene family nanomaterials, *NanoImpact*, 5, 109-118.
- [50] **Ramezani, M., Alibolandi, M., Nejabat, M., Charbgoon, F., Taghdisi, S. M. ve Abnous, K.** (2019). Graphene-based hybrid nanomaterials for biomedical applications, *Biomedical applications of graphene and 2D nanomaterials*, 119-141.
- [51] **Novoselov, K. S., Fal, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G. ve Kim, K.** (2012). A roadmap for graphene, *nature*, 490 (7419), 192-200.
- [52] **Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S. ve Karataş, Ş.** (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu, *Sakarya University Journal of Science*, 20 (2), 349-357.
- [53] **Url-5** <<https://sciencing.com/types-composite-materials-5868282.html>>, erişim tarihi 17.12.2021.
- [54] **Url-6** <<http://compositeslab.com/composites-101/what-are-composites/>>, erişim tarihi 17.12.2021.
- [55] **Miracle, D. B. ve Donaldson, S. L.** (2001). *Introduction to composites: ASM handbook*, 21, 3-17.
- [56] **Dry, C.** (1996). Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials, *Composite structures*, 35 (3), 263-269.
- [57] **Chawla ve K. K.** (2012). Metal matrix composites, *In Composite materials (197-248)*. Springer, New York, NY.
- [58] **Kalemtaş, A.** (2015). *Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler*, Bursa: Putech and Composites.
- [59] **Sharma, P., Bhanot, V. K., Singh, D., Undal, H. S. ve Sharma, M.** (2013). Research work on fiber glass wool reinforced and epoxy matrix composite material, *Int. J. of Mech. Eng. & Robotics Res.* 2, 106-124.
- [60] **Url-7** <<https://nanokar.com/blog/makale/Nanokompozit-Nedir-Kullanim-Alanlari-165.html>>, erişim tarihi 17.12.2021.
- [61] **Ha, H. W., Choudhury, A., Kamal, T., Kim, D. H. ve Park, S. Y.** (2012). Effect of chemical modification of graphene on mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide/graphene nanocomposites, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (9), 4623-4630.

- [62] **Shen, B., Zhai, W., Lu, D., Zheng, W. ve Yan, Q.** (2012). Fabrication of microcellular polymer/graphene nanocomposite foams, *Polymer international*, 61 (12), 1693-1702.
- [63] **Özcömert, M.** (2005). İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu (Rapor No.2005), İstanbul: İstanbul Ticaret Odası.
- [64] **Lee, W., Rainforth ve W.M.** (1994) *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*, Chapman&Hall, London.
- [65] **URL-8** < <http://mx1.waveequation.com/MIL-HDBK-17-5%20%20Ceramic%20Matrix%20Composites.pdf200> >, erişim tarihi 17.12.2021.
- [66] **Tekeli S. ve Tetik O.,** (2007), *Örgülü Kompozit Malzemenin (Glass Epoxy) ANSYS ve ABAQUS ile Gerilme Analizleri ve Deneysel Kırılma Tokluğunun Hesaplanması*, (Lisans Bitirme Projesi). Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [67] **Rosso, M.** (2006). Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, *Journal of materials processing technology*, 175 (1-3), 364-375.
- [68] **Zhou, B. Y., Fan, S. J., Fan, Y. C., Zheng, Q., Zhang, X., Jiang, W. ve Wang, L. J.** (2020). Recent progress in ceramic matrix composites reinforced with graphene nanoplatelets, *Rare Metals*, 39 (5), 513-528.
- [69] **Bódis, E., Cora, I., Németh, P., Tapasztó, O., Mohai, M., Tóth, S. ve Szépvölgyi, J.** (2019). Toughening of silicon nitride ceramics by addition of multilayer graphene, *Ceramics International*, 45 (4), 4810-4816.
- [70] **Huang, Y. ve Wan, C.** (2020). Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites, *Journal of Advanced Ceramics*, 9, 271-291.
- [71] **Kvetková, L., Duszová, A., Hvizdoš, P., Dusza, J., Kun, P. ve Balázs, C.** (2012). Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si₃N₄ composites, *Scripta Materialia*, 66 (10), 793-796.
- [72] **Rincón, A., Chinelatto, A. S. ve Moreno, R.** (2014). Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (7), 1819-1827.
- [73] **Tjong ve S. C.** (2013). Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74 (10), 281-350.
- [74] **Walker, L. S., Marotto, V. R., Rafiee, M. A., Koratkar, N. ve Corral, E. L.** (2011). Toughening in graphene ceramic composites, *ACS nano*, 5 (4), 3182-3190.
- [75] **Belmonte, M., Ramirez, C., González-Julián, J., Schneider, J., Miranzo, P. ve Osendi, M. I.** (2013). The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics, *Carbon*, 61, 431-435.

- [76] **Kun, P., Tapasztó, O., Wéber, F. ve Balázs, C.** (2012). Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites, *Ceramics International*, 38 (1), 211-216.
- [77] **Seiner, H., Sedlak, P., Koller, M., Landa, M., Ramirez, C. ve Belmonte, M.** (2013). Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites, *Composites science and technology*, 75, 93-97.
- [78] **Rutkowski, P., Stobierski, L., Zientara, D., Jaworska, L., Klimczyk, P. ve Urbanik, M.** (2015). The influence of the graphene additive on mechanical properties and wear of hot-pressed Si_3N_4 matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (1), 87-94.
- [79] **Micháľková, M., Kašiarová, M., Tatarko, P., Dusza, J. ve Šajgalík, P.** (2014). Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (14), 3291-3299.
- [80] **Seiner, H., Ramirez, C., Koller, M., Sedlák, P., Landa, M., Miranzo, P. ve Osendi, M. I.** (2015). Elastic properties of silicon nitride ceramics reinforced with graphene nanofillers, *Materials & Design*, 87, 675-680.
- [81] **Balázs, C., Fogarassy, Z., Tapasztó, O., Kailer, A., Schröder, C., Parchoviansky, M. ve Balázs, K.** (2017). Si_3N_4 /graphene nanocomposites for tribological application in aqueous environments prepared by attritor milling and hot pressing, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (12), 3797-3804.
- [82] **Zhang, Y., Xiao, G., Yi, M. ve Xu, C.** (2018). Effect of graphene orientation on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics, *Processing and Application of Ceramics*, 12 (1), 27-35.
- [83] **Tapasztó, O., Puchy, V., Horváth, Z. E., Fogarassy, Z., Bódis, E., Károly, Z. ve Tapasztó, L.** (2019). The effect of graphene nanoplatelet thickness on the fracture toughness of Si_3N_4 composites, *Ceramics International*, 45 (6), 6858-6862.
- [84] **Cygan, T., Wozniak, J., Kostecki, M., Adamczyk-Cieslak, B. ve Olszyna, A.** (2016). Influence of graphene addition and sintering temperature on physical properties of Si_3N_4 matrix composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 57, 19-23.
- [85] **Bódis, E., Cora, I., Németh, P., Tapasztó, O., Mohai, M., Tóth, S. ve Szépvölgyi, J.** (2019). Toughening of silicon nitride ceramics by addition of multilayer graphene, *Ceramics International*, 45 (4), 4810-4816.
- [86] **Balazsi, K., Furkó, M., Klimczyk, P. ve Balázs, C.** (2020). Influence of Graphene and Graphene Oxide on Properties of Spark Plasma Sintered Si_3N_4 Ceramic Matrix, *Ceramics*, 3 (1), 40-50.
- [87] **Url-9** < <https://docplayer.biz.tr/41369322-Sonlu-elemanlar-metodu-gemiinsaati-sektorundeki-uygulamalari.html> >, erişim tarihi: 3.01.2022

- [88] **Rezende, M.C., Costa, M.L. ve Botelho, E.C.** (2011). *Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática*, 1st ed.; Artliber: São Paulo, Brazil.
- [89] **Callister Junior, W.D. ve Rethwisch, D.G.** (2013). *Materials Science and Engineering: An. Introduction*, 8th ed.; LTC: São Paulo, Brazil.
- [90] **Tenek ve L.T.** (1998) Argyris, J. Finite Element Analysis for Composite Structures, In Solid Mechanics and Its Applications; *Gladwell, G.M., Ed.; Springer: Dordrecht*, The Netherlands, 59.
- [91] **David Müzel, S., Bonhin, E. P., Guimarães, N. M. ve Guidi, E. S.** (2020). Application of the finite element method in the analysis of composite materials: A review, *Polymers*, 12 (4), 818.
- [92] **Chandra, Y., Adhikari, S. ve Flores, E. S.** (2020). Advances in finite element modelling of graphene and associated nanostructures, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 140, 100544.
- [93] **Tapasztó, O., Tapasztó, L., Lemmel, H., Puchy, V., Dusza, J., Balázs, C. ve Balázs, K.** (2016). High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 42 (1), 1002-1006.
- [94] **Conley, H., Lavrik, N. V., Prasai, D. ve Bolotin, K. I.** (2011). Graphene bimetallic-like cantilevers: probing graphene/substrate interactions, *Nano letters*, 11 (11), 4748-4752.
- [95] **Li, Y., Zhang, W., Guo, B. ve Datta, D.** (2017). Interlayer shear of nanomaterials: Graphene—graphene, boron nitride—boron nitride and graphene—boron nitride, *Acta mechanica solida sinica*, 30 (3), 234-240.
- [96] **Xia, W., Song, J., Meng, Z., Shao, C. ve Keten, S.** (2016). Designing multi-layer graphene-based assemblies for enhanced toughness in nacre-inspired nanocomposites, *Molecular Systems Design & Engineering*, 1 (1), 40-47.