



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ FE ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN
YÜKSEK ENERJİLİ BİLYELİ DEĞİRMENLER İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

İsmail Emre CANBOLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

**Aralık-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

İsmail Emre CANBOLAT tarafından hazırlanan “KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ FE ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK ENERJİLİ BİLYELİ DEĞİRMENLER İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması .././2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Murat DİLMEÇ

.....

Danışman

Doç. Dr. Hasan KOTAN

.....

Üye

Doç. Dr. Murat DİLMEÇ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Emre Burak ERTUŞ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ../././20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

İsmail Emre CANBOLAT

Tarih: .. /.. / 20..

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ FE ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN YÜKSEK ENERJİLİ BİLYELİ DEĞİRMENLER İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail Emre CANBOLAT

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan KOTAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2020, 60 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hasan KOTAN

Doç. Dr. Murat DİLMEÇ

Dr. Öğr. Üyesi Emre Burak ERTUŞ

Günümüzde gelişmekte olan sanayileşmeye bağlı olarak geleneksel yöntemlerle üretilen malzemeler istenilen performansı karşılayamamaktadır. Bu nedenle son yıllarda katma değeri yüksek, yüksek performanslı ve fonksiyonel, yüksek teknoloji malzemelerin üretimleri oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada yüksek enerjili bilyalı değirmenler ile üretilen çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) takviyeli demir (Fe) esaslı nano-kompozit malzemelerin öğütme zamanına, karbon nanotüp miktarına ve tavlama sıcaklığına göre mikroyapısal gelişimi ve mekanik özelliklerindeki değişimi incelenmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal karakterizasyonu; X – ışını kırınım (XRD) tekniği ile araştırılmıştır. ÇDKNT'nin yüksek enerjili bilyalı değirmen ile öğütmeden önceki ve sonraki mikroyapısal özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile tespit edilmiştir. ÇDKNT'nin öğütme süresi ve ÇDKNT içeriğinin bir fonksiyonu olarak yapısal hasarı, Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen kompozit tozların kimyasal özellikleri X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın literatüre katkısı Fe esaslı ÇDKNT takviyeli nanokompozit üretiminde ÇDKNT'nin Fe'nin termal kararlılığına ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmak olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bilyalı öğütme, çok duvarlı karbon nanotüp, Fe esaslı malzemeler, nanokompozitler.

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBE REINFORCED FE BASED NANOCOMPOSITES BY HIGH ENERGY BALL MILLING

İsmail Emre CANBOLAT

**The Graduate School of Natural and Applied Science of
Necmettin Erbakan University
The Degree of Master of Science
in Mechanical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan KOTAN

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2020, 60 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Hasan KOTAN

Assoc. Prof. Dr. Murat DİLMEÇ

Assist. Prof. Dr. Emre Burak ERTUŞ

Depending on the developing industry, producing materials with conventional methods has not been achieved the required performance. Therefore, recently, the production of high technology materials with high added value, high performance, and functional has captured much attention. In this study, microstructural development and the change in mechanical properties of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) reinforced iron (Fe) based nanocomposite materials produced by high energy ball mills were investigated as a function of the milling time, carbon nanotube content and annealing temperature. The structural characterization of the samples was performed by X-ray diffraction (XRD) technique. The microstructural features of MWCNT before and after high energy ball milling were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The structural damage of MWCNT as a function of milling time and MWCNT content was studied using Raman spectroscopy. The chemical properties of the synthesized composite powders were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The important contribution of the study was to investigate the effect of MWCNT on the thermal stability and mechanical properties of Fe-MWCNT nanocomposites.

Keywords: Ball milling, multi-wall carbon nanotube, Fe based materials, nanocomposites.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının başından sonuna kadar, tüm bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, çalışmalarına yön veren, deneysel çalışmalarda her zaman desteğini benimle paylaşan, laboratuvar ve cihaz kullanımları için beni yönlendiren ve her şeyden önemlisi insanlığıyla bana örnek olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Hasan KOTAN'a minnetlerimi sunuyorum.

Gerek bilgi konusunda gerekse deneysel çalışmalarda bana destek olan ve bilgi paylaşımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU, Dr. Gökhan POLAT ve Arş. Gör. Ahmet Burçin BATIBAY hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca beni bu zamana kadar yetiştiren aileme ve en önemlisi bana her zaman her konuda desteğini esirgemeyen değerli eşim Ayşe Nur CANBOLAT'a ve değerli kızım Zeynep CANBOLAT'a teşekkürlerimi sunuyorum.

İsmail Emre CANBOLAT
KONYA-2020

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Fe-KNT YEED Öğütme Oranları(%), Miktarları(gr) ve Öğütme Süresi(sa) 13	
Tablo 4.1. 20 sa YEED ile öğütmeden sonra nanokristal saf Fe ve Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin hesaplanan kafes parametresi, tane boyutu ve kafes gerilimi.....	30



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz etkileşimi. a) Gezegen tipli öğütücüler b) SPEX öğütücüler (Zolriasatein ve ark 2017)	2
Şekil 1.2. YEBD ile öğütme sırasında nanokristal tanelerin oluşumunun şematik gösterimi (Xun ve ark 2004).....	3
Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama şematik gösterimi (a) öğütme sırasında bilya-toz hareketi (b) bilya- toz etkileşimi (c) çelik kap ve çelik bilyalar (d) SPEX 8000 öğütücü	12
Şekil 3.2. Koruyucu atmosfer ortamı (Glove box)	13
Şekil 3.3. Koruyucu atmosfer ortamı gaz arıtma haznesi ve iç bölme giriş kapakları ...	14
Şekil 3.4. a) Fe tozlarının hazırlanması b) ÇDKNT tozlarının hazırlanması	14
Şekil 3.5. Spex 8000 öğütücü içerisine çelik kapların yerleştirilmesi	15
Şekil 3.6. YEBD cihazının soğutulması	15
Şekil 3.7. a) Öğütülmüş numunelerin numune kaplarına alınması b) Öğütülmüş numunelerin kaptan çıkarılması.....	16
Şekil 3.8. a) 1 saat süreli öğütülmüş bilya-toz etkileşimi, b) 12 saat öğütülmüş bilya-toz etkileşimi.....	16
Şekil 3.9. Tavlama fırını	17
Şekil 3.10. Öğütülmüş numunelerin mikro sertlik testleri için soğuk preslenmesi	18
Şekil 3.11. Öğütme sonrası preslenmiş metalografik numunelerin bakalite alınması a)Bakalite cihazı b) Bakalite alma işlemi c)Bakalite alınmış numune	20
Şekil 3.12. Bakalite alınan metalografik numunelerin yüzey parlatma işlemi	20
Şekil 3.13. Mikro sertlik test cihazı (yüzeyleri parlatılan numunelerin mikro sertlik ölçümleri).....	21
Şekil 4.1. SEM işlenmemiş mikroyapı görüntüleri A) ÇDKNT B) saf Fe. TEM görüntülerinin büyütülmüş görüntüleri C) ÇDKNT ile D) ÇDKNT çok duvarlı yapı. ..	22
Şekil 4.2. 20 sa YEBD ile öğütmeden önce ve sonra saf Fe'nin XRD desenleri.....	23
Şekil 4.3. 20 sa YEBD ile öğütme öncesi ve sonrası ÇDKNT'lerin XRD desenleri.	24
Şekil 4.4. TEM aydınlık alan ve seçili alan kırınım deseni görüntüleri (A) işlenmemiş ÇDKNT ve (B) 20 saat YEBD ile öğütülmüş ÇDKNT. (C) İşlenmemiş ve 20 sa YEBD öğütme sonrası ÇDKNT'lerin XRD desenleri.....	25
Şekil 4.5. Çeşitli zamanlar içinde YEBD öğütmeden sonra Raman spektrumları	26
Şekil 4.6. Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak Fe-%1ÇDKNT'nin XRD grafikleri	28
Şekil 4.7. Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak Fe-%1ÇDKNT'nin sertlik grafiği..	28
Şekil 4.8. Fe-%1ÇDKNT karışımının öğütme zamanına göre SEM görüntüleri a) Saf Fe 20 sa, b) Fe-%1ÇDKNT 15 dk c) Fe-%1ÇDKNT 30 dk ç) Fe-%1ÇDKNT 1 sa d) Fe-%1ÇDKNT 2sa e) Fe-%1ÇDKNT 4 sa f) Fe-%1ÇDKNT 8 sa g) Fe-%1ÇDKNT 12 sa h) Fe-%1ÇDKNT 20 sa	29
Şekil 4.9. 20 sa YEBD öğütmesi sonrası Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin artan %ÇDKNT ağırlıkça XRD desenleri	31
Şekil 4.10. 20 Sa YEBD öğütmesinden sonra XPS sonuçları A (A) XPS araştırması, (B) C1s ve (C) Fe2p yansımaları.	33
Şekil 4.11. 600 °C'de tavlamadan sonra Fe-ÇDKNT kompozitlerinin XRD desenleri..	35
Şekil 4.12. Fe %1ÇDKNT 'nin tavlama ve öğütme sonrası farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları	35
Şekil 4.13. Fe-%10ÇDKNT 'nin öğütme sonrası 600 °C tavlamadan sonra ve tavlama öncesi Raman spektrumları.....	36
Şekil 4.14. 600 °C tavlamadan sonra TEM görüntüleri. A) Aydınlık alan (Bright field-BF) ve B) Karanlık alan (Dark field-DF) görüntüleri. Bu tür birkaç TEM görüntüsü üzerinde istatistiksel analiz sonuçları yaklaşık olarak ortalama 52nm'lik tane boyutu verir.	

C) İkincil karbür fazlarının varlığını gösteren indekslenmiş seçilmiş alan kırınım (SAD) şablonu D) Küçük ikincil fazlar görünürdür ve mikroyapı boyunca homojen olarak dağılmıştır.	38
Şekil 4.15. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak saf Fe ve Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin sertliği.	39



SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

Fe	: Demir
Al	: Alüminyum
Mg	: Magnezyum
Cu	: Bakır
C	: Karbon
Co	: Kobalt

Kısaltmalar

KNT	: Karbon Nanotüp
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MMNK	: Metal Matrisli Nanokompozit
SMNK	: Seramik Matrisli Nanokompozit
PMNK	: Polimer Matrisli Nanokompozit
XRD	: X- ışınımı Kırınım Tekniği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SAD	: Seçilmiş Alan Kırınımı
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
BİTAM	: Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
YEBD	: Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmen
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
MA	: Mekanik Alaşımlama
HV	: Vicker's Sertliği
m	: Metre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
g	: Gram
dk	: Dakika
sa	: Saat
ppm	: Milyonda bir

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	iv
TABLOLAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Fe Esaslı Nanokristal Yapılı Malzemeler	1
1.2. Nanokompozit Malzemeler	1
1.3. Bilyeli Değirmenler ile Nanokompozit Malzeme Üretimi.....	2
1.4. Nanokristal Yapılı Malzemelerde Termal Kararlılık	4
1.5. Karbon Nanotüp Takviyesi ve Önemi.....	4
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	7
2.1. İleri Malzemeler	7
2.2. Fe Esaslı Nanokristal Yapılı Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	7
2.3. KNT İlavesiyle Üretilen Kompozit Malzemeler.....	8
2.4. Literatür Analizi	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Nanokristal Yapıda Fe-ÇDKNT Malzeme Üretimi	12
3.2. Tavlama İşlemleri.....	16
3.3. Metalografik Numune Hazırlama	17
3.4. Mikroyapısal Karakterizasyon	18
3.4.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM).....	18
3.4.2. X- ışınları kırınımı (XRD) tekniği.....	18
3.4.3. Geçirimli elektron mikroskop (TEM).....	19
3.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	19
3.4.5. Raman spektroskopisi	19
3.5. Mekanik Özellikler.....	19
3.5.1. Mikrosertlik Ölçümleri	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. YEBD ile Öğütmeden Önce ve Sonra Saf Fe ve İşlenmemiş ÇDKNT'nin Karakterizasyonu	22
4.2. Fe-ÇDKNT Nanokompozit Tozlarının YEBD ile Öğütmeden Sonra Karakterizasyonu	27
4.3. Tavlama Sonrası Fe-ÇDKNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	33
4.4. Fe-ÇDKNT Kompozitlerinin Tane Büyümesi ve Sertliği	37

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	40
5.1. Sonuçlar.....	40
5.2. Öneriler	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	48



1. GİRİŞ

1.1. Fe Esaslı Nanokristal Yapılı Malzemeler

Nano-kristal yapıları metal ve alaşımları büyük taneli eş değerlerine göre sahip oldukları üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler nedeniyle yeni nesil mühendislik malzemesi üretiminde ön plana çıkmaktadır (Gleiter 1989, Suryanarayana 1995). Nano-kristal malzeme üretiminde birçok farklı teknik kullanılmaktadır. Bunlar arasında soy gaz yoğunlaşması, plazma işleme, mekanik alaşımlama ve benzeri birçok teknik bulunmaktadır (Gleiter 1989, Suryanarayana 1995, Koch 2007). Ancak diğer yöntemlerde üretim sırasında proses sınırlandırmaları olması sebebiyle mekanik alaşımlama yöntemi nanokristal yapıları malzeme üretiminde en popüler üretim tekniklerinden biri olmuştur (Suryanarayana ve Ivanov 2013). Mekanik alaşımlama (MA) yöntemi ile saf metaller, alaşımlar ve metaller arası bileşikler nano boyutlarda üretilebilmekte, mekanik alaşımlama koşullarına ve alaşım sistemine bağlı olarak 5 nm ile 50 nm arasında ortalama tane boyutu elde edilebilmektedir. Yapısal uygulamalar için nanokristal yapıları mukavemet ve sünekliği optimize edilmiş küçük taneli metaller ve alaşımlar ile yapılan çalışmalar günümüzde umut verici olmuştur (Koch 2003). Sunulan bu çalışmada doğada en çok bulunan dördüncü element olan ve kullanımı çok geniş alanlara yayılan demir (Fe) matris malzemesi olarak kullanılmış ve çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) takviyesi ile hem mikroyapısı nano boyuttaki tanelerden oluşan hem de takviye fazı nano boyutta olan nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen bu nanokompozit malzemeler mekanik alaşımlama süresi, ÇDKNT miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına göre mikroyapısal ve mekanik olarak karakterize edilmiştir.

1.2. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozit malzemeler içerisinde iki veya daha fazla bileşenin bir araya gelmesi ve bileşenlerden en az birinin nano seviyede birbirleri içerisinde çözünmeyecek şekilde birleşmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Üretilen malzemenin nanokompozit olarak adlandırılabilmesi için mikroyapıdaki fazlardan en az birinin nano boyutta ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) olması gerekmektedir (Roy ve ark 1986). Partikül takviyeli kompozit malzeme üretiminde özellikle partikül boyutu belirli bir değerin altına düştükten sonra malzemenin mekanik özelliklerinde önemli iyileşmeler beklenmektedir (Kamigaito 1991). Bu bağlamda kullanılan takviye malzemelerinin yüzey alanı/hacim oranı

nanokompozitlerin hazırlanmasında ve bu malzemelerin mikroyapısal özelliklerinin anlaşılmasında büyük önem kazanmaktadır.

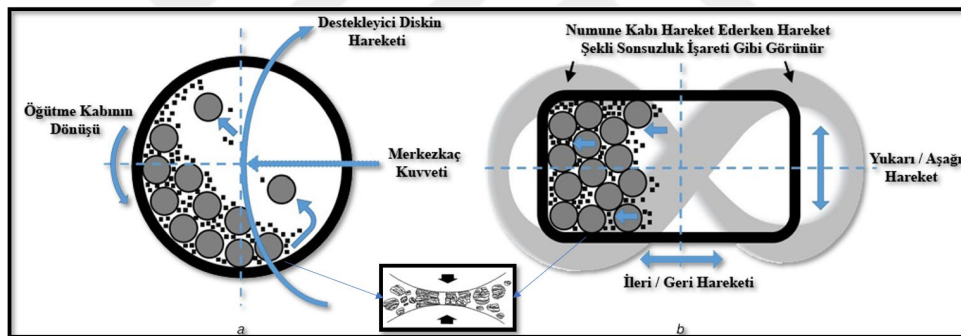
Mikrokompozitlerde olduğu gibi nanokompozitlerde de matris malzemelerine göre 3 farklı kategori belirlenmiştir. Bunlar;

- Seramik Matrisli Nanokompozitler (SMNK)
- Metal Matrisli Nanokompozitler (MMNK)
- Polimer Matrisli Nanokompozitler (PMNK)

olarak bilinmektedir.

1.3. Bilyeli Değirmenler ile Nanokompozit Malzeme Üretimi

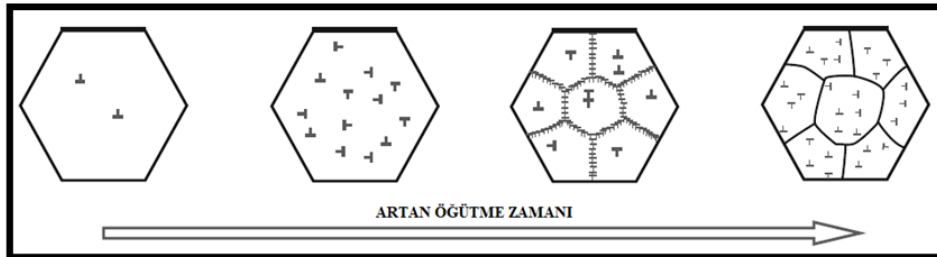
Yüksek enerjili bilyeli değirmenler (YEBD) ile öğütme elemental haldeki tozların alaşımlanması, katı hal toz işleme ve toz parçacıklarının Şekil 1.1’de gösterilen bilye toz etkileşimi ile kaynaklanması ve tekrar kırılmasıyla nanokristal yapıda malzeme üretiminde kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 1.1. Mekanik alaşımlama sırasında bilye-toz etkileşimi. a) Gezegen tipli öğütücüler b) SPEX öğütücüler (Zolriasatein ve ark 2017)

Bu yöntem literatürde mekanik alaşımlama yöntemi olarak adlandırılmakta olup (Suryanarayana 2001, Guo ve Liu 2011) başlangıçta havacılık sanayi için nikel (Ni) ve demir (Fe) bazlı oksit dağılımlı güçlendirilmiş süper alaşımlar üretmek için geliştirilmiştir (Weissgaerber ve Kieback 2000). Daha sonra MA'nın nanokristal üretiminde denge ve denge dışı fazların çeşitliliği üzerine sentezleme yeteneğine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Son zamanlarda MA'nın çok yönlü olduğu ve nanokristal yapılı malzemelerin üretimi için ekonomik, basit, düşük maliyetli ve büyük miktarda üretim için uygun olduğu gözlemlenmiştir (Zdujid 1994, Suryanarayana 2001, Guo ve Liu 2011). Yüksek enerjili bilyeli değirmen (YEBD) ile öğütme sırasında toz malzemeye bilyeler tarafından enerji aktarımı gerçekleşmektedir. Bu enerji aktarımı sırasında toz

deformasyona maruz kalmakta ve toz yapısı içerisinde kırılma, kaynama ve akabinde difüzyona neden olmaktadır. Bu durumda YEBD'ler önemli boyutlarda tane incelmeye (Şekil 1.2) (Xun ve ark 2004) ek olarak atom düzeyinde alaşımlamaya yol açmaktadır (Suryanarayana 2001, Guo ve Liu 2011).



Şekil 1.2. YEBD ile öğütme sırasında nanokristal tanelerin oluşumunun şematik gösterimi (Xun ve ark 2004).

En yaygın olarak kabul gören YEBD mekanizması tarafından nanokristal yapı malzeme oluşturulmasında 3 aşama bulunmaktadır. Bunlar (Fecht 1995);

- Aşırı plastik deformasyonun artması neticesinde malzeme içerisinde oluşan kayma bantları yüksek yoğunluklu bir dislokasyon dizisi oluşuma yol açar,
- Yüksek deformasyon sonucu tane içerisinde bulunan dislokasyon yoğunluğu aşırı derecede artar ve bir süre sonra tane boyutunu küçültmek için öğütme sırasında tekrar yapı dengeye gelmeye çalışır. Bu durumda tane içi dislokasyonlar tekrar düzene girer ve yeniden birleşir. YEBD ile öğütme süresinin artmasıyla alt tabakalar hacim boyunca yayılır ve alt tanelerin boyutu daha fazla küçülebilir,
- Tek kristalli tanelerin komşu taneciklerine göre yönelimleri tamamen rastgele hale gelir, bu da tanecik dönüşümü göstermekte olup yüksek açılı tane sınırlarının oluşmasına yol açar.

Yakın zamanda nanokristal yapı metallere ve alaşımların sentezlenmesinde YEBD'ler öncü bir teknik haline gelmiştir (Zdujid 1994, Murty ve ark 1995, Murty ve Ranganathan 1998, Suryanarayana 2001, Guo ve Liu 2011). Ayrıca YEBD ile öğütme yönteminde kullanılacak parametreler kritik olup bu yöntem ile üretilen malzemelerin niteliğine göre seçilmelidir. Bunlar; yüksek enerjili bilyalı değirmen tipi, öğütme kabı, bilye ağırlık oranı, öğütme hızı, öğütme ortamı, öğütme kabının doluluk derecesi,

atmosfer şartları, proses kontrol parametreleri, öğütme sıcaklığı, malzeme tipi, katkı malzemesi tipi şeklindedir (Suryanarayana 2001).

1.4. Nanokristal Yapılı Malzemelerde Termal Kararlılık

Mekanik alaşımlama işlemi sırasında malzeme tane yapısında sürekli kırılma, soğuk kaynak ve tekrar kırılmalar toz parçalarının tane boyutlarının nano ölçeğe indirgenmesine, tane sınırlarının artmasına, tane içi enerjinin yükselmesine ve sonuç olarak tane içi gerilme seviyesinin yükselmesine yol açmaktadır (Suryanarayana 2001). Tüm bu işlemler sonucunda üretilen malzemelerde oluşan yüksek tane sınırı alanı bu malzemelerin enerjilerini arttırarak yüksek sıcaklıklarda malzemeleri kararsız hale getirmektedir (Kotan ve ark 2012, Kotan ve Darling 2017). Üretilen malzemelerin tane büyümesi eğilimleri olduğundan mekanik özelliklerinde kayıp yaşanmaması için nanokristal yapı malzemelerin kullanım alanları düşük sıcaklıklarla sınırlı olmaktadır (Kotan 2018). Bu durum malzeme biliminde tane sınırlarının artması, tane içi enerjinin artması ile açıklanmakta ve malzemeyi termal olarak kararsız hale getirmektedir (Weissmuller 1993). Malzemedeki tane boyutu azaldıkça tane sınırları artar ve tane içi enerji artış gösterir. Dolayısı ile üretimi gerçekleştirilen malzemeler başlangıç tane boyutu ve sıcaklığına bağlı olarak tane büyümesi eğiliminde bulunacaktır. Meydana gelen bu eğilim neticesinde malzemenin üretim aşamasında nanokristal yapılarından dolayı kazandığı mekanik özellikler kayıp olacaktır (Saber ve ark 2013). Son yıllarda termal kararlılığın arttırılması konusunda teorik olarak (Weissmuller 1993, Saber ve ark 2013) ve deneysel olarak (Roy ve ark 1986, Atwater 2012) pek çok çalışma yapılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar, nanokristal yapı malzemelerde üretim aşamasında ilave edilen elementlerin ve oluşan ikincil fazların termal kararlılığı arttırdığı ve yüksek sıcaklıklarda tane büyümesini engellediğini göstermiştir. Bu nedenle malzemenin üretim sırasında tane boyutunun kontrolü ve sınırlandırılması ve bu yönde bir takviye malzeme kullanılması çalışmanın verimli şekilde sonuçlandırılması açısından büyük önem taşımaktadır (Suryanarayana 2001).

1.5. Karbon Nanotüp Takviyesi ve Önemi

Fe-C alaşımları, yüksek mukavemetleri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında en yaygın kullanılan metalik malzemelerden biridir. Yapısal uygulamalarını genişletmek için, Fe matrisine katılacak takviye bileşeni olarak karbon nanotüp (KNT) içeren Fe-C metal matris nanokompozitler, KNT'nin elastiklik

modülü ve çekme dayanımı gibi teorik özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça ilgi görmüştür (Zuhailawati ve ark 2010, Boshko ve ark 2017). Katı toz işleme yöntemi olarak mekanik öğütme/bilyeli öğütmenin Fe-KNT nanokompozitlerini imal etmek için etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Suryanarayana 2001, Suryanarayana ve Aqeeli 2013). Bilyalı öğütme işleminin ham maddeleri ergitmeye gerek kalmadan Fe-KNT nanokompozit üretme kabiliyetine sahip olduğu KNT'lerin Fe matrisine homojen bir dağılım sağladığı gösterilmiştir (Rochman ve ark 1999). Ayrıca bu yöntemle, geliştirilmiş tokluk ve sertlik (Mani ve ark 2014, Parswajinan 2018) ile mükemmel aşınma direncine sahip homojen ve çok ince mikroyapılar üretilebilmektedir.

Son çalışmalar çoğunlukla Fe-KNT'lerin ara yüzey reaksiyonunun etkisine ve mekanik özellikleri nasıl etkilediğine odaklanmıştır. Örneğin, Suh ve Bae (Suh ve Bae 2013), Fe matrisinde ÇDKNT takviyesinin verimliliğini mekanik öğütme ve ardından sıcak presleme yoluyla araştırmıştır. Araştırmacılar, matris ve takviye elemanı arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanan, Fe matrisli ÇDKNT takviyeli kompozitin 2,2 GPa'lık basma dayanımına sahip olduğunu bildirmektedir. Ancak aynı çalışmada, 850 °C'de sinterlenen numunelerin Fe-C ikincil fazlarının oluşması nedeniyle akma dayanımında sinterleme sonrasında 450 MPa değerine bir düşüşe uğradığını göstermişlerdir. Parswajinana ve ark. (Parswajinan 2018) tarafından yürütülen bir çalışmada ağırlıkça %0,75KNT ilavesinin Fe matrisine yapılmasıyla elde edilen malzemenin basma dayanımının 745 MPa'ye yükseldiğini ortaya çıkarmıştır. Yapılan çalışmalar, ÇDKNT'lerin mekanik öğütme yöntemiyle yapıya eklendikleri durumda boyutlarının küçüldüğünü, nano boyutta amorf karbonların oluştuğunu, karbon nanotüplerin bozunarak karbon katı çözelti oluşturduğunu ve mikroyapıda homojen dağılan karbür fazlarının oluştuğunu göstermektedir (Pierard 2004, Slipenyuk ve ark 2004).

Mekanik öğütme esnasında Fe tozlarının dönüşümlü olarak kaynaklanması, kırılması ve yeniden kaynaklanmasından oluşan bilyalı öğütme işleminin tane boyutunu 100 nm'nin altında düşürdüğü gösterilmiştir (Shaw 2000). Bununla birlikte, elde edilen tozların oldukça büyük bir kütle şeklinde konsolidasyonu, bazı mekanik testlerin gerçekleştirilmesi ve ayrıca potansiyel uygulamaları için gereklidir (Koch 1997). Nanokristal mikroyapıların sahip oldukları yüksek tane sınırı alanları bu malzemelerin iç enerjilerini arttırmakta, artan bu serbest enerjiyi azaltmak için ise yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan tane büyümesi, nanokristal Fe'nin gerek işleme (sıcak presleme) gerekse uygulama (yüksek sıcaklık) esnasında mekanik özelliklerinin

zayıflamasına neden olmaktadır (Chookajorn ve ark 2012, Saber ve ark 2013). Nanokristal saf Fe'nin tane büyüme davranışı önceki çalışmalarda araştırılmış olup öğütülmüş saf Fe'nin nanokristal mikroyapısının tavlama sonrası yoğun bir tane büyümesi geçirdiği ve 600 °C 'de tavlama sonrasında yaklaşık 4 mm'lik bir değere ulaştığı bildirilmiştir (Malow ve Koch 1998, Kotan ve ark 2012).

Son zamanlarda KNT'ler, alüminyum (Bastwros 2014), bakır (Yue 2017), demir ve paslanmaz çelik (Parswajinan 2018, Chen 2020) gibi metalik malzemelerdeki mekanik ve manyetik davranışlar üzerindeki etkisini incelemek üzere çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Ancak, KNT takviyesinin termal kararlılığı sağlaması için nanokristal Fe matrisine etkisi ayrıntılı olarak araştırılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada, ÇDKNT ilavesinin YEBD ile öğütülerek sentezlenen Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin yapısı, mekanik özellikleri ve termal kararlılığı üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Çalışmanın ilk kademesi olarak, öğütmenin ÇDKNT yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci olarak, öğütme süresinin fazlar ve sertlik üzerindeki etkisi Fe-%1ÇDKNT numuneleri için incelenmiştir. Daha sonra, ÇDKNT miktarının YEBD ile üretilen nanokompozit malzemenin sertlik ve tane boyutu kararlılığı üzerindeki etkisi uygulanan farklı tavlama sıcaklıklarına göre ayrıntılı olarak tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İleri Malzemeler

İleri malzemeler, zorlu uygulamalar için tam olarak uyarlanmış bir özellik kümesi sağlamak amacıyla kristal yapı ve malzemelerin mikroyapısının sistematik sentezine ve kontrolüne ilk önem verilen malzemeler olarak tanımlanmıştır (Bloor ve ark 1994). İleri malzemelerin birçok araştırmada tercih edilebilirliği, bu malzemelerin gelişmiş özellikler ve performans ile üretilebilmeleri ve buna bağlı olarak da daha yüksek mukavemet, sertlik ve yüksek sıcaklık dayanımlarına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu durum, malzeme üretiminde ve prosesinde kullanılan yenilikçi yaklaşımlar ile mikroyapısal boyutta malzemelerin kontrol edilmesi ve özelliklerinin optimize edilmesiyle mümkün olmaktadır (Froes ve ark 1990).

İleri malzemelerin yapısının denge dışı koşullar altında işlenerek daha iyi kontrol edilebildiği yapılan araştırmalar neticesinde iyi bilinmektedir (Suryanarayana 1999). Bu durum yirminci yüzyılın ikinci yarısında denge dışı işlem tekniklerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bunlar arasında hızlı katılaştırma işlemi (Suryanarayana ve Jones 1988, Suryanarayana 1999), mekanik alaşımlama (Benjamin 1970, Suryanarayana 2001), plazma işleme (Upadhy 1993, Suryanarayana 1999), buhar biriktirme (Bickerdike ve ark 1984-1985, Suryanarayana 1999) ve spreyci şekillendirme (Lavernia ve Wu 1996, Suryanarayana 1999) gibi yöntemler gelişmiştir. Her yıl artan yayın sayısının ve çeşitli konferansların da gösterdiği gibi bu çalışmalar için önemli derecede araştırma çabaları harcanmaktadır.

2.2. Fe Esaslı Nanokristal Yapılı Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Demirin sahip olduğu yaygın özelliklerinden ve doğada çok bulunmasından dolayı, demir alaşımları endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Agarwal ve ark 2011). Fe esaslı nanokristal yapıları malzemeler ise, yüksek mukavemetleri ve iyi manyetik özellikleri olması nedeniyle teknolojinin birçok farklı alanında kullanılmaktadır (Willard ve Daniil 2013). Kotan ve ark. (Kotan ve Darling 2015) mekanik alaşımlama ile üretilmiş Fe esaslı ferritik alaşımların termal kararlılığını incelemiştir. Nanokristal yapıda üretilen malzemelerin yüksek sıcaklıklara maruz bırakmaları sonucunda, tavlamanın ilk birkaç dakikasında mikrometre ölçeğine kadar tane büyümesinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte mikroyapıda

meydana gelen tane büyümesine rağmen tavlama sırasında yapıda oluşan ikinci fazların malzeme dayanımını arttırmada önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Oksit ve KNT takviyesi ile üretilen malzemeler incelendiğinde, bu ilave fazların kullanılmasıyla güçlendirilmiş metal matrisli kompozitlerin (MMK) üzerine yapılan pek çok çalışmanın mevcut olduğu görülmektedir. Örneğin, Ding ve ark. (Ding ve ark 2004) mekanik alaşımlama yöntemi kullanarak Al_2O_3-Fe , Al_2O_3-Co ve Al_2O_3-Ni gibi nanokompozit malzeme üretmişlerdir. Yapılan çalışmada yüksek enerjili öğütme ile oksit fazlarının homojen bir şekilde mikroyapıda dağıldığı ve malzeme özelliklerinde önemli derecede iyileşmelere neden olduğu görülmüştür.

2.3. KNT İlavesiyle Üretilen Kompozit Malzemeler

Yüksek saflıkta karbon nanotüpleri imal etmek için araştırma tekniklerinin ve süreçlerinin durmaksızın geliştirilmesi ve yüksek performanslı matris malzemeleri üretmek için mevcut tekniklerin iyileştirilmesi, kompozit malzemeleri ve bunların mekanik, termal, elektriksel, optik ya da manyetik özelliklerini geliştirme yolunu bulmaya teşvik etmiştir. KNT takviyeleri, polimerlere, seramiklere, çimento esaslı malzemelere ve metallere dahil edilmiştir. Günümüzde, KNT takviyeli kompozitlerin birçok uygulaması mevcut olmakla beraber, KNT ile güçlendirilmiş metaller hala sınırlı olup yalnızca çok özel uygulamalarda kullanılmıştır. Araştırmalarda genel olarak asıl amaç hafif ve daha güçlü, metal bazlı kompozit malzeme üretmektir. Bu incelemeler, bu alandaki en son teknolojiyi açıklar nitelikte olup KNT ile güçlendirilmiş MMK'lerin gelecek vaat eden mekanik özelliklerini ortaya çıkarmıştır. KNT'ler, Iijima (Iijima 1991) tarafından keşfedilmelerinden bu yana, birçok malzemenin mekanik performansını iyileştirmek için ideal bir güçlendirilmiş malzeme olarak kabul edilmiştir. KNT'ler, hafif ve yüksek mukavemetli kompozitler için ümit verici takviyelerdir. Bunun nedeni ise, bu malzemelerin sahip oldukları küçük çapları ve yüksek elastisite modülü, yüksek gerilme mukavemeti ve kimyasal kararlılığıdır (Iijima 1991). KNT takviyeli MMK'ler ile ilgili bazı araştırmalar aşağıda sıralanmıştır.

a) Alüminyum (Al)-KNT

Alüminyum (Al) Dünya'nın kabuğunda (oksijen ve silikondan sonra) en çok bulunan metaldir. Al, düşük yoğunluğu ve yüksek korozyona dayanım kabiliyeti nedeniyle dikkat çekici bir metaldir. Al ve alaşımlarından üretilen malzemeler uzay endüstrisi ve diğer ulaşım alanları için hayati öneme sahiptir (Harrigan 2018). Tarihsel

olarak, Al bazlı alaşımlar açısından MA, sertleştirilmiş Al alaşımları üretmek için kullanılmıştır (Hansen 1965, Benjamin ve Bomford 1977). Al matrisi, KNT ile güçlendirilmiş metal matrisli kompozitler (MMK) için yaygın olarak kullanılmaktadır. Zhong ve ark. (Zhong ve ark 2003) tarafından yapılan çalışmalardan beri Al-KNT nanokompozitleri üzerinde birçok başarılı çalışma yapılmıştır. Cha ve ark. (Cha 2005) Al esaslı KNT takviyeli nanokompozitlerin üretimi için spark plazma sinterlemesi yöntemini kullanmıştır. Üretilen Al-KNT nanokompozitlerinde KNT'lerin yük transfer mekanizması sayesinde sertlikte artış gözlemlenmiştir. Daha sonra George ve ark. (George ve ark 2005) tarafından Al-KNT nanokompozitleri ile ilgili mukavemet artırma araştırmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile elastisite modülü de dahil olmak üzere Al-KNT kompozitinin mekanik özelliklerinde büyük oranda gelişme gösterdiği görülmüştür.

b) Bakır (Cu)-KNT

Bakır (Cu), çok yüksek termal ve elektrik iletkenliğine sahip sünek bir metaldir. Cu'nun metal ve metal alaşımları ısı ve elektrik iletkeni yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Srivatsan ve ark 2018). KNT takviyesi Cu matrisli MMK malzemelerin üretiminde de tercih edilmiştir (Kim ve ark 2007, Tsai ve Jeng 2013). Kim ve ark. (Kim ve ark 2007) Cu esaslı KNT takviyeli malzemenin sertlik ve aşınma direnci araştırmıştır. Sonuç olarak Cu-KNT kompozitinin sertliği ve aşınma direnci, Cu matrisine kıyasla iki ila üç kat arasında artmıştır. Sertliğin artmasını, Cu matrisinde KNT'lerin homojen dağılımının etkisine, Cu-KNT ara yüzlerinde iyi bağlanmaya ve kompozitlerin yüksek nispi yoğunluğuna bağlanmıştır. Cu-matris kompozit içinde dağılmış KNT'ler, aşınma işlemi sırasında aşınmayı geciktirerek önemli ölçüde geliştirilmiş aşınma direnci sağlamıştır.

c) Kobalt (Co)-KNT

Kobalt (Co), manyetik, aşınmaya dayanıklı ve yüksek mukavemetli alaşımların hazırlanmasında kullanılır. Co matrisi, KNT ile güçlendirilmiş MMK malzemeler üretmek için kullanılmıştır, ancak esas olarak kaplamalar ve pillerdeki elektrokimyasal performansı arttırmak için kullanılmıştır (Srivatsan ve ark 2018). Chen ve ark. (Chen ve ark 1999), Co'ın KNT'lerin yüzeylerine elektriksiz kaplama ile kaplanabileceğini göstermişlerdir. Bu şekilde, KNT'lerin yüzeyinde nano partiküller olarak bir kobalt tabakası oluşturulmuştur. Daha iyi kaplama elde etmek için aktivasyon sürecinin ve

düşük biriktirme oranının kritik olduğu bulunmuştur. Ek olarak, kaplanmış KNT'lerin ısıtılmasının, biriken kaplama katmanını iyileştirmenin çok etkili bir yolu olduğu bulunmuştur. Chen ve ark. (Chen ve ark 1999), tek boyutlu nano ölçekli bir kompozitin hazırlanması için elektriksiz kaplamanın teknik fizibilitesini göstermişlerdir.

d) Magnezyum (Mg)-KNT

Magnezyum (Mg) matrisi genellikle KNT ile güçlendirilmiş MMK'lerin üretimi için kullanılmıştır. Son yıllarda Mg-KNT nanokompozitlerinin geliştirilmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Thakur ve ark 2007, Schaller ve ark 2009). Thakur ve ark. (Thakur ve ark 2007) alüminanın nanopartikülleri ile hibritlenmiş Mg-KNT kompozitlerinin sentezini ve mekanik davranışını araştırmıştır. Mg-KNT kompozitleri, hızlı mikrodalga sinterleme ile birleştirilmiş bir toz metalurjisi yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanometre boyutundaki alümina parçacıkları, Mg matrisindeki KNT takviyesini hibritlemek ve kompozitin mekanik davranışı üzerindeki etkisini arttırmak için kullanılmıştır. Mg-KNT kompozitlerinin akma dayanımı, gerilme mukavemeti ve çekme mukavemetinin, kompozit matrise nanometre boyutlu alümina partiküllerinin eklenmesiyle arttığı bulunmuştur.

e) Titanyum (Ti)-KNT

Titanyum (Ti), düşük yoğunluklu ve yüksek dayanıma sahip parlak bir geçiş metalidir. Deniz suyunda yüksek korozyon direncine sahiptir. Ti ile Fe, Al, V, Mo gibi elementler ile havacılık sanayi için (jet motorları, füzeler ve uzay aracı), askeri endüstriyel hafif alaşımlar, otomotiv sanayi, kimyasal ve petro-kimyasal tuzdan arındırma tesisleri, tarım ve gıda sanayi, tıbbi protezler, diş implantları, spor malzemeleri, mücevher, cep telefonları elektronik malzemeleri ve diğer uygulamalar gibi birçok alanda malzeme üretilmektedir (Gupta ve ark 2018). Bu yönüyle çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ti'nin en üstün özelliği metaller ile alaşım oluşturulduğunda üstün korozyon direncine ve yüksek mukavemete sahip olmasıdır. Bu durumda bazı çeliklerden hem daha hafif hem de daha dayanımlı hale gelebilmektedir (Gupta ve ark 2018). Ti esaslı KNT takviyeli malzemeler Al ve Mg gibi yaygın olarak kullanılmaz. Ancak bu konuda yeni araştırmalar mevcuttur (Xue ve ark 2010, Li ve ark 2013). Xue ve ark. (Xue ve ark 2010) Ti esaslı KNT takviyeli spark plazma sinterlemesi yöntemini kullanarak üretilen Ti-KNT kompozit malzemesinde, partiküllerinin morfolojisini ve faz yapılarını incelemiştir. KNT'lerin Ti parçacıkları üzerinde iyi bir

şekilde dağıldığını ve bir katı hal reaksiyonu nedeniyle spark plazma sinterlemesinden sonra arayüz boyunca bazı kısımlarının TiC'ye dönüştüğü gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber basma yükü altında akma dayanımında önce azalma daha sonra artma tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise ilave edilen takviye fazı yoğunluğun artmasıyla açıklanmıştır.

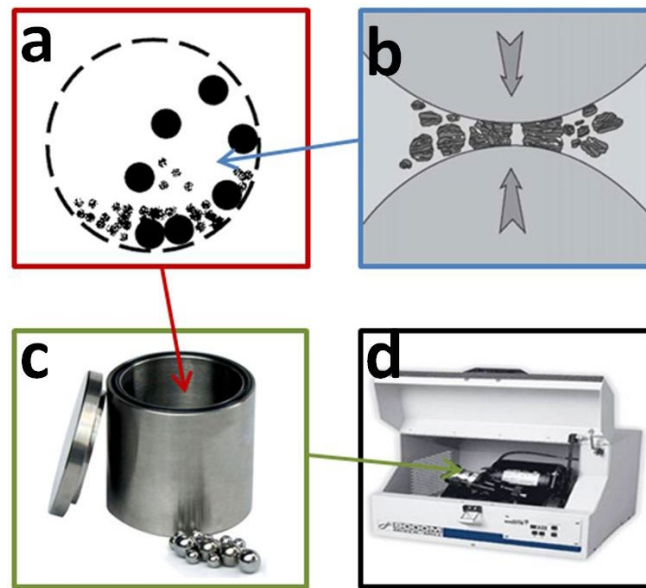
2.4. Literatür Analizi

Yapılan literatür analizinde metal ve alaşımlarının mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için farklı oranlarda KNT takviyesinin yapıldığı bu şekilde de KNT takviyeli metal matrisli kompozitlerin rüetildiği görülmektedir. Bununla birlikte KNT takviyesinin nanokristal tane boyutuna sahip Fe için termal kararlaştırıcı olarak eklenip kapsamlı olarak araştırıldığı çalışmalara literatürde rastlanmamıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmada Fe esaslı KNT takviyeli nanokompozitlerin üretimi, mikroyapısal karakterizasyonu ve mekanik testleri yapılarak KNT takviyesinin nanokristal Fe matrisinin termal kararlılığına etkisi incelenmiştir. Fe esaslı KNT takviyeli nanokompozit malzemeler üzerine çeşitli araştırmalar (Kumar ve ark 2019) yapılmış olsa da literatürde Fe-KNT takviyesinin Fe matrisinin termal kararlılığı etkisi üzerine bir araştırma bulunmamaktadır. Dolayısı ile bu çalışmada motivasyon kaynağımız literatürde oluşan bu boşluğu kapatmada önemli derecede katkı sağlamamız olmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Nanokristal Yapıda Fe-ÇDKNT Malzeme Üretimi

Bu çalışmada bir mekanik alaşımlama yöntemi olan yüksek enerjili bilyalı değirmenler kullanılarak 10 µm'den daha küçük partikül boyutuna ve %99,9 saflığa sahip elemental demir tozları ile 10 nm'den daha küçük %90 saflığa sahip KNT tozları nanokompozit malzeme üretimi için kullanılmıştır. Başlangıçta toz numuneleri ve paslanmaz çelik bilyalar (Şekil 3.1c) özel olarak üretilmiş çelik kap (Şekil 3.1c) içerisine argon atmosferi ortamı altında ($O_2 < 2$ ppm) alınmıştır. Koruyucu atmosfer ortamı (Şekil 3.2) sağlayan glove box numunelerin hazırlanmasından deneyler tamamlanincaya kadar her aşamada kullanılmıştır. Bu işlemlerde koruyucu atmosfer ortamı kullanımının amacı, numuneleri soy gaz ortamına alarak içerisine farklı bir bileşenin girmesine engel olmaktır. Koruyucu atmosfer ortamında başlangıçta karışım oranı Tablo 3.1'de gösterildiği şekilde Fe-ÇDKNT karışım oranında seçilmiş ve bilya toz ağırlık oranı 10:1 olacak şekilde toplam 50 gram bilya-toz karışımı ile nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. İşlem Fe-%1ÇDKNT karışım oranları sabit tutularak, öğütme süresinin etkisini araştırmak için 15 dk, 30 dk, 1 sa, 2 sa, 4 sa, 8 sa, 12 sa, 20 sa olarak mekanik öğütme süresi parametresini değiştirerek tekrarlanmıştır. Daha sonra ÇDKNT'lerin öğütme işlemindeki oranlarının etkisini araştırmak için 20 sa öğütme süresi sabit tutularak ÇDKNT oranları ağırlıkça %0,25, %0,5, %1 ve %10 olarak öğütme işlemi YEBD'de tekrarlanmıştır. Öğütme işlemi Şekil 3.1d'de gösterilen SPEX 8000 model yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama şematik gösterimi (a) öğütme sırasında bilya-toz hareketi (b) bilya- toz etkileşimi (c) çelik kap ve çelik bilyalar (d) SPEX 8000 öğütücü (Kotan ve ark 2013)



Şekil 3.2. Koruyucu atmosfer ortamı (Glove box)

Tablo 3.1. Fe-ÇDKNT YEBD Öğütme Oranları(%), Miktarları(gr) ve Öğütme Süresi(sa)

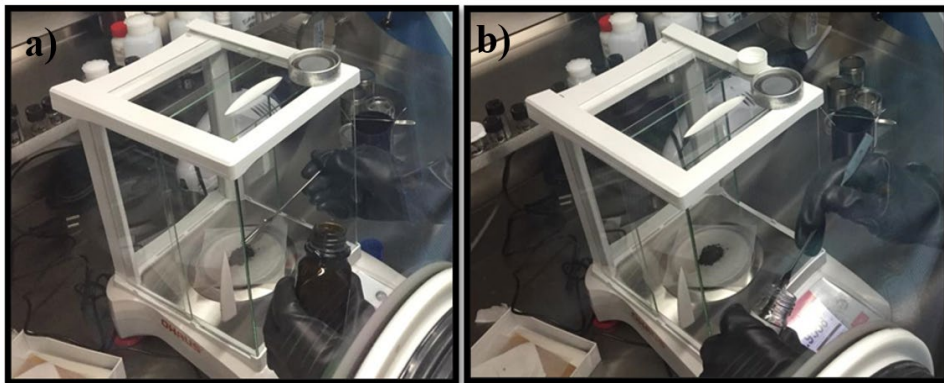
Demir (Fe)	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT)	Öğütme Süresi(sa)
%99.75-4,9875 gr	%0,25-0,0125 gr	20 sa
%99,5-4,975 gr	%0,5-0,025 gr	20 sa
%99-4,95 gr	%1-0,05 gr	15 dk, 30 dk, 1 sa, 2 sa, 4 sa, 8 sa, 12 sa, 20 sa
%90-4,5 gr	%10-0,5 gr	20 sa

Glove Box, laboratuvar ortamında atmosfer kontrollü nem ve oksijen duyarlı malzemelerle çalışırken kullanılan eldiven sistemi ve saflaştırma sistemlerinden oluşan bir cihazdır. Deney öncesinde, Şekil 3.3'te gösterildiği üzere sağ kısımda bulunan saflaştırma haznesine gerekli tüm malzemeler (deney nunume tüpleri, kullanılacak Fe tozu, ÇDKNT tozu, çelik kap, çelik bilya vd.) Şekil 3.3'te gösterilen hazne giriş kapağından hazne içerisine alınmıştır. Bu kısımda hazne giriş kapağı kapatıldıktan sonra hazne altında bulunan vana yardımıyla ortama vakumlama yapılmış daha sonra içeriye argon gazı verilmiştir ve haznede bulunan O₂ ve diğer gazlar 2 ppm seviyesinin altına düşürülmüştür. Daha sonra glove box içerisinde dışarıdan işlem yapmak için eldivenler giyilmiştir. Şekil 3.3'te glove box iç bölme kapağı açılmış ve deney için kullanılacak malzemeler glove box içerisine alınmıştır.



Şekil 3.3. Koruyucu atmosfer ortamı gaz arıtma haznesi ve iç bölme giriş kapakları

Fe ve ÇDKNT tozları Tablo 3.1'de gösterilen oranlar ve miktarlarda her deney için bütün işlemler tekrar edecek şekilde çelik kap içerisine alınmıştır. Burada ÇDKNT çok hafif bir malzeme olduğu için olası ağırlık kayıpları ve deneysel parametrelere etki edebilecek dış etkiler kontrol edilerek bu işlem titizlikle yapılmıştır (Şekil 3.4a ve Şekil 3.4b). Çelik kaplara Tablo 3.1'de gösterilen oranlar ve miktarlarca doldurulan tozlar her işlem için koruyucu atmosfer ortamı içerisinde hazırlanmış ve çelik kabın sızdırmaz kapağı kapatılarak koruyucu atmosfer ortamından çıkarılmıştır. Hazırlanan numune kapları SPEX 8000 YEBD cihazına yerleştirilerek Tablo 3.1'de belirtilen malzemeler üretilmiştir.



Şekil 3.4. a) Fe tozlarının hazırlanması b) ÇDKNT tozlarının hazırlanması

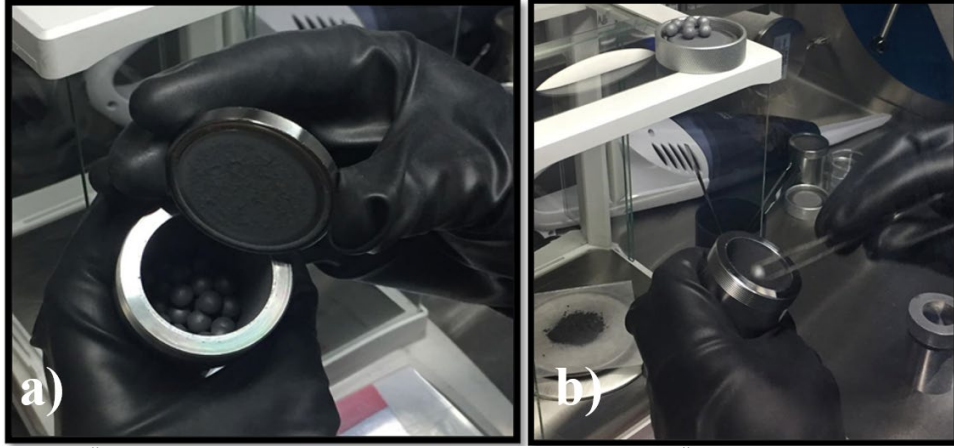


Şekil 3.5. Spex 8000 öğütücü içerisine çelik kapların yerleştirilmesi

Atmosfer ortamında öğütme sırasında cihazın aşırı ısınmasını engellemek için laboratuvar tipi soğutucu fan kullanılarak öğütücü soğutulmuştur (Şekil 3.6) Belirlenen öğütme süresi tamamlanan numune tekrar glove box içerisine alınmış ve dış etkenlerden korunmak için glove box içerisinde açılmıştır (Şekil 3.7a). Öğütülmüş toz numuneleri sırasıyla önce çelik bilyalar daha sonra öğütülmüş toz çelik kaptan çıkarılmış ve bir sonraki işlem için numune tüplerine alınmıştır (Şekil 3.7b)



Şekil 3.6. YEBD cihazının soğutulması



Şekil 3.7. a) Öğütülmüş numunelerin numune kaplarına alınması b) Öğütülmüş numunelerin kaptan çıkarılması

Şekil 3.8a'da 1 sa öğütülmüş bilya-toz etkileşimi ve Şekil 3.8b'de 12 sa öğütülmüş bilya-toz etkileşimi gösterilmiştir. görüldüğü üzere kısa süreli öğütmelerde bilya toz etkileşimi daha az görülmüştür. Bunun sebebi başlangıç tozlarının daha yumuşak olması ve ilerleyen öğütme sürelerinde tozun sertliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.8. a) 1 saat süreli öğütülmüş bilya-toz etkileşimi, b) 12 saat öğütülmüş bilya-toz etkileşimi

3.2. Tavlama İşlemleri

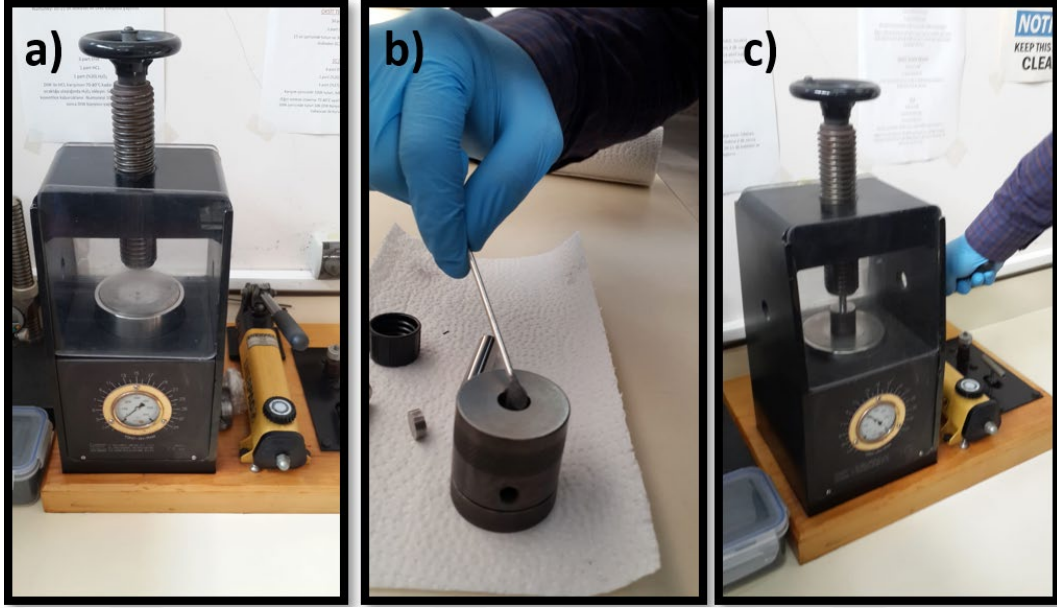
Öğütme süresinin 20 sa olarak sabitlendiği karışım oranlarının Fe-%0,25ÇDKNT, Fe-%0,5ÇDKNT, Fe-%1ÇDKNT, Fe-%10ÇDKNT öğütülmüş numuneleri eş zamanlı olarak 400 °C ve 600 °C sıcaklıklarda 1 sa tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülmüş tozlar, her sıcaklıkta başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve tavlama işleminden sonra numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Tavlama işlemi Necmettin Erbakan Üniversitesi bünyesindeki Şekil 3.9'da gösterilen Protherm marka tavlama fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Tavlama fırını

3.3. Metalografik Numune Hazırlama

Yüksek enerjili bilyalı değirmenler kullanılarak öğütülen numuneler çelik kap içerisinde koruyucu atmosfere alınmıştır. Daha sonra öğütülmüş bu numuneler daha önceden hazırlanmış ve isimlendirilmiş numune tüplerine öğütme işlemi bitirdikçe işlem tekrarlanacak şekilde doldurulmuştur. Sırasıyla 20 sa sabit süreli ve ÇDKNT karışım oranlarının değiştirildiği öğütülmüş numuneler tavlama işlemi için ve yalnızca öğütülmüş olarak numune tüplerine ayrılmıştır. Bu numunelerin bir kısmı tavlama işlemi için, bir kısmı mikroyapısal analizleri için bir kısmı da mikro sertlik için olmak üzere 3 farklı tüplere ayrıştırılmıştır. Numune tüpleri daha önceden alkol yardımı ile temizlenip kurutularak koruyucu atmosfere ortamına kapakları açık şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra mikrosertlik testleri için hazırlanan numuneler koruyucu atmosfere ortamından çıkarılarak tek eksenli laboratuvar el presi yardımı ile Şekil 3.10'da gösterildiği şekilde soğuk olarak preslenmiş ve yaklaşık 3 mm kalınlığında ve 1 cm çapında disk haline getirilmiştir.



Şekil 3.10. Öğütülmüş numunelerin mikro sertlik testleri için soğuk preslenmesi
 a) Hidrolik presleme cihazı b) Toz numunesinin kalıba doldurulması c) Numunelerin soğuk preslenmesi

3.4. Mikroyapısal Karakterizasyon

3.4.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları, alınan saf Fe tozlarını ve işlenmemiş ÇDKNT'leri görüntülemek için FEI Nova Nano 430 alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. X- ışınları kırınım (XRD) tekniği

Öğütülmüş ve tavllanmış numuneler, Cu-K α ($\lambda = 0.1542$ nm) radyasyonlu Rigaku X-ışını difraktometresi kullanılarak X-ışını kırınım deneyleri (XRD) ile incelenmiştir. 2θ 'nin bir fonksiyonu olarak enstrümantal genişlemeyi kaldırmak için standart bir LaB $_6$ numunesi kullanılmıştır. Tane boyutu ve kafes parametresi sırasıyla Scherrer denklemi (3.1) (Langford ve Wilson 1978) ve Cohen yöntemi (Cohen 1935) kullanılarak hesaplanmıştır. YEBD ile öğütme ve tavlama sonrası gerinim değerleri Williamson-Hall analizlerinden tespit edilmiştir (Williamson ve Hall 1953).

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada, D tane boyutunu, k şekil faktörü sabitini, λ x-ışını dalga boyunu, β (FWHM) tane boyutu ölçülen XRD pik değerindeki yarı yükseklikteki genişlik değerini ve θ tane boyutu ölçülen XRD pik değerinin maksimum açı değerini belirtmektedir.

3.4.3. Geçirimli elektron mikroskop (TEM)

ÇDKNT'lerin morfolojisini YEED ile öğütme işleminden önce ve sonra belirlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları yapılmıştır. 600 °C'de tavlama sonrası ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT kompozitinin ayrıntılı mikroyapı araştırması da TEM tarafından yapılmıştır. TEM araştırmaları için elektron geçirgenliğine sahip incelikteki numune odaklanmış iyon demeti (FIB) mikroskobu yardımıyla hazırlanmıştır. Daha sonra TEM analizi 300 kV'de çalışan FEI-Tecnai G2 F30 mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) deneyleri, bir Al- K_{α} radyasyon kaynağı olan bir PHI 5000 VersaProbe X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hem numunelerin kimyasal bileşimini hem de elementlerin kimyasal durumunu belirlemek için genel ve yüksek çözünürlüklü araştırmalar toplanmıştır.

3.4.5. Raman spektroskopisi

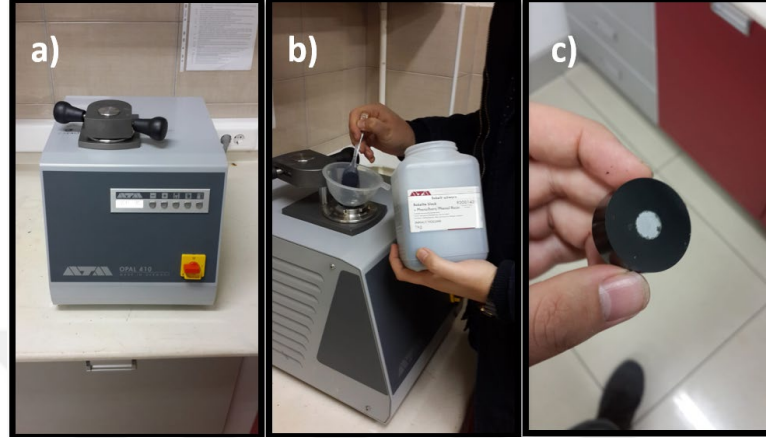
Raman spektrumları, bağ yapısını araştırmak için 532 nm radyasyonla donatılmış bir Renishaw-INVI Refleks Raman Spektrometresi kullanılarak toplanmıştır.

3.5. Mekanik Özellikler

3.5.1. Mikrosertlik Ölçümleri

Malzemelerin akma noktası ile sertlikleri arasında orantılı bir ilişki bulunmaktadır. Böylece sertlik testleri malzemelerin mekanik özelliklerini saptamak için kullanılmıştır. Mikro sertlik ölçümleri için tavllanmış tozlar, 3-3,5 GPa'lık tek eksenli basınç altında 3 mm disklerle soğuk olarak preslenmiştir. Oluşturulan bu diskler mikrosertlik ölçümü yapılmak üzere Şekil 3.11a'da gösterilen bakalite alma cihazı yardımı ile sabitlenmiş ve 400, 600, 800, 1000 ve 1200 kalınlıktaki zımparalarla sırasıyla kalından inceye olacak şekilde zımparalama işlemi yapılmıştır. Numunelerin

yüzeyindeki kılcal çizikleri gidermek amacıyla da Şekil 3.12a’da gösterilen yüzey parlatma cihazında parlatma işlemi yapılmıştır. Daha sonra mikrosertlik testleri, Şekil 3.13’te gösterilen Vickers sertlik cihazı ile 50 gr yük kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart sapma 6-8 ölçümden sonra hata olarak alınmış ve testlerin ortalaması numunelerin ortalama sertliği olarak belirtilmiştir.



Şekil 3.11. Öğütme sonrası preslenmiş metalografik numunelerin bakalite alınması a)Bakalite cihazı b) Bakalite alma işlemi c)Bakalite alınmış numune



Şekil 3.12. Bakalite alınan metalografik numunelerin yüzey parlatma işlemi a) Parlatma cihazı b) Parlatma işlemi yapılmış numune

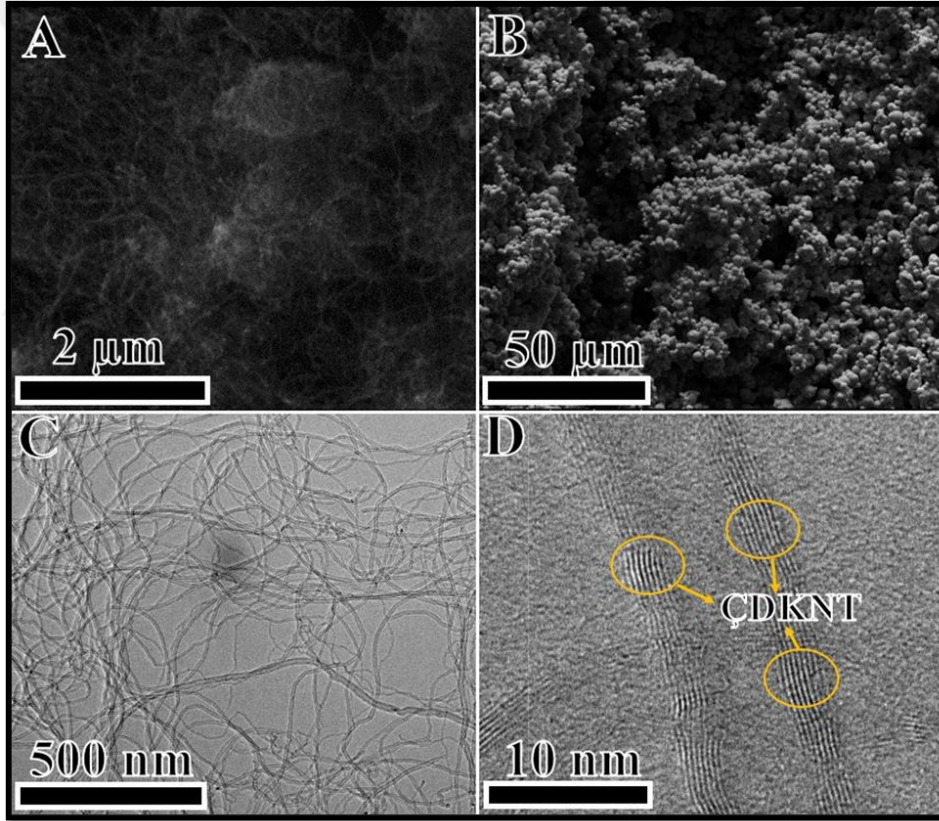


Şekil 3.13. Mikro sertlik test cihazı (yüzeyleri parlatılan numunelerin mikro sertlik ölçümleri)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

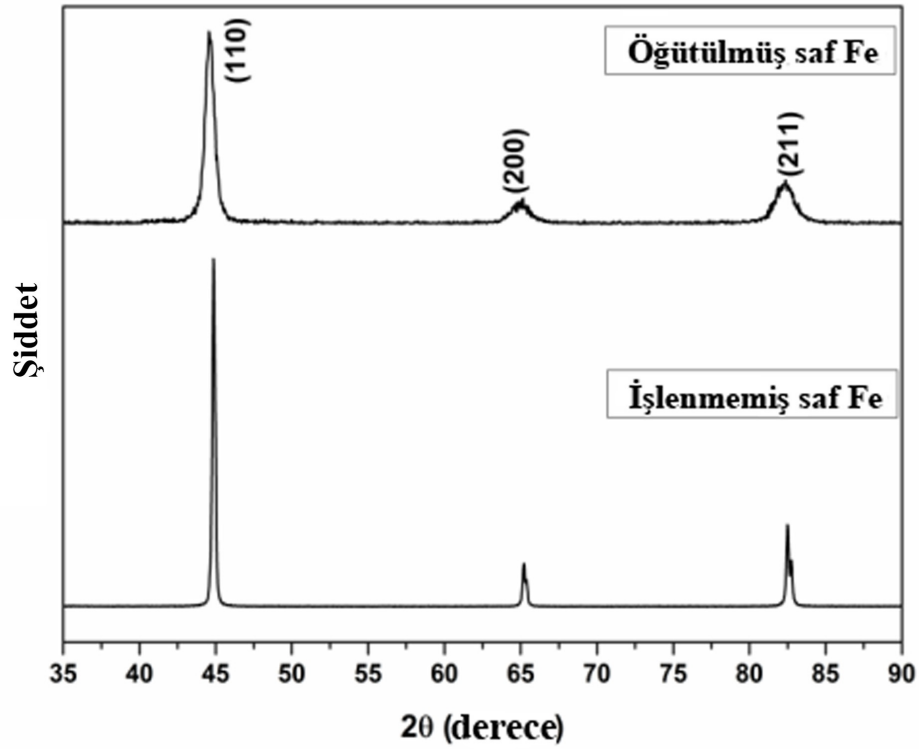
4.1. YEBD ile Öğütmeden Önce ve Sonra Saf Fe ve İşlenmemiş ÇDKNT'nin Karakterizasyonu

Sırasıyla Şekil 4.1a ve Şekil 4.1b'de verilen işlenmemiş ÇDKNT'lerin ve saf Fe tozlarının SEM görüntüleri görünmektedir. Şekil 4.1a'da ÇDKNT'lerin dağıtılmış bir fiber dağılımlı biçime sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.1b'de Fe tozları ise mikrometre seviyesinde küresel şekillere sahip yapıda olduğu görülmektedir. TEM analizlerinde ise, işlenmemiş ÇDKNT'lerin detaylı morfolojik araştırması gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1c'de görüldüğü gibi ÇDKNT'lerin spagetti benzeri yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1d'de ÇDKNT'lerin duvar yapısı ve duvar sayısı gösterilmektedir.



Şekil 4.1. SEM işlenmemiş mikroyapı görüntüleri A) ÇDKNT B) saf Fe. TEM görüntülerinin büyütülmüş görüntüleri C) ÇDKNT ile D) ÇDKNT çok duvarlı yapı.

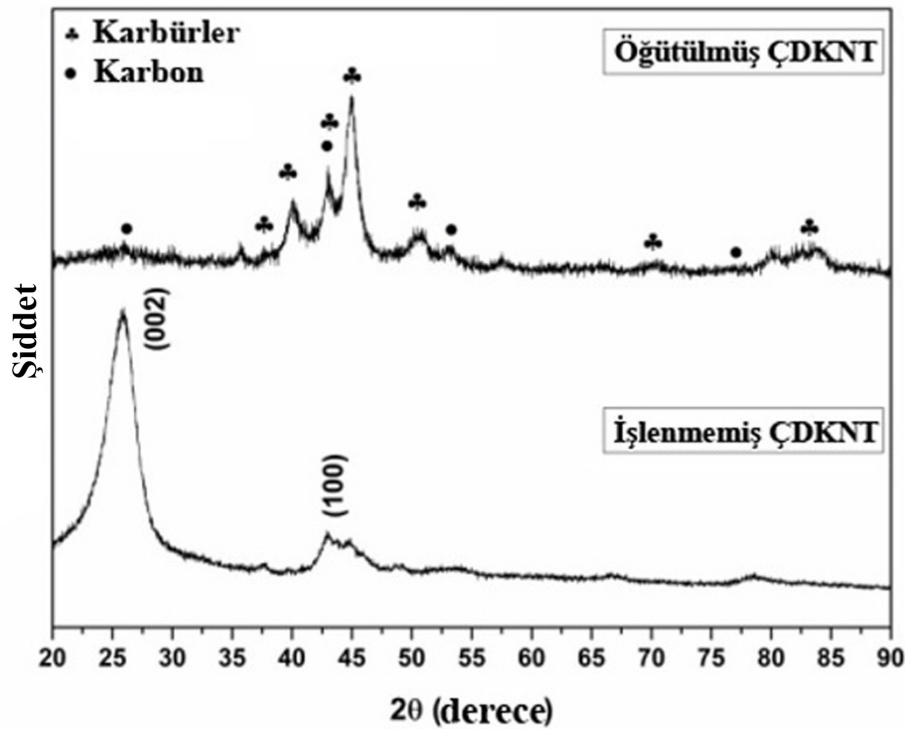
YEED ile öğütme işleminden önce ve sonra saf Fe'nin XRD spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Alınan XRD sonuçlarında saf Fe'nin keskin ve yoğun pik değerleri, büyük taneli demirin temel yansımalarına sahip olduğunu gösterir. XRD desenlerinin öğütme öncesi ve sonrası göreceli olarak karşılaştırması YEED ile öğütme sırasındaki tane boyutundaki azalma ve oluşan kusurlar nedeniyle öğütmeden sonra genişlediğini göstermektedir (Kotan ve Darling 2017). Saf Fe'nin 20 saatlik mekanik öğütmeden sonraki tane boyutu ve kafes sabiti, sırasıyla yaklaşık 30 nm ve $1,2181 \times 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. 20 sa YEED ile öğütmeden önce ve sonra saf Fe'nin XRD desenleri.

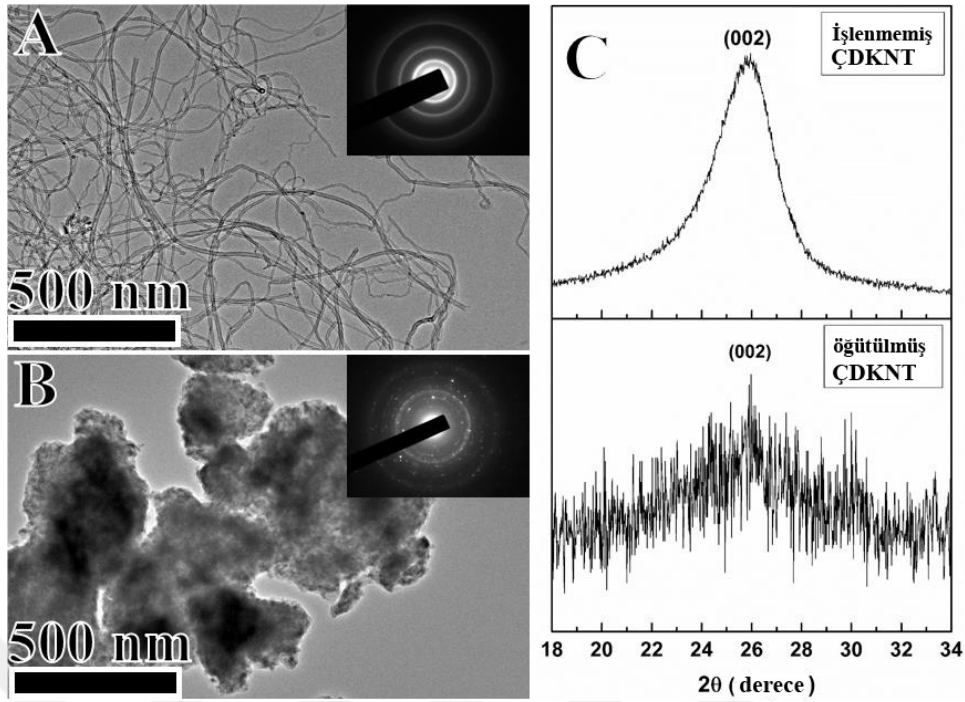
İşlem görmemiş ÇDKNT ve YEED ile öğütme sonrası ÇDKNT'nin XRD desenleri de Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu şekilden, ÇDKNT'lerin başlangıçta sahip olduğu (002) ve (100) düzlemlerine ait karakteristik kırınım çizgilerinin öğütmeden sonra kaybolduğu, karbürler ve karbonla ilgili yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Böylece, 20 sa YEED ile öğütme işleminden sonra ÇDKNT piklerinin yok olduğu görülmektedir. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir: İlk olarak, YEED ile öğütme sırasında ÇDKNT'nin amorfizasyonu meydana gelebilir ve bu da ÇDKNT piklerinin karakteristiğinin yokluğuna neden olabilir. İkinci olarak, kimyasal enerjinin

mekanik enerjiye dönüştürülmesi YEED ile öğütme sırasında gerçekleşebilir ve mikroyapıda karbür oluşumunu tetikleyebilir. XRD taramalarında karbür spektrumlarının varlığı, öğütme ortamı (çelik kap ve çelik bilyalar) ile ÇDKNT'ler arasında öğütme işlemi sırasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. 20 sa YEED ile öğütme öncesi ve sonrası ÇDKNT'lerin XRD desenleri.

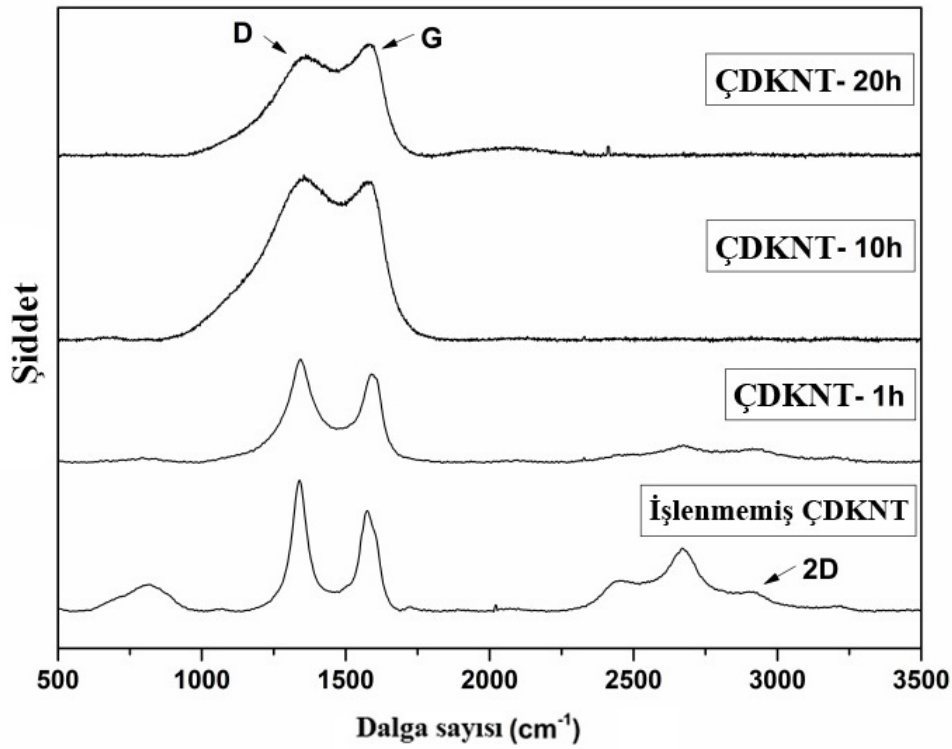
YEED öğütme sürecinden sonra ÇDKNT'lerden daha detaylı bilgi almak için TEM incelemeleri yapılmıştır. Şekil 4.4a ve b, sırasıyla, 20 sa YEED işleminden önce ve sonra ÇDKNT'lerin seçilen alan kırınımı (SAD) desenleriyle TEM aydınlık alan görüntülerini göstermektedir. ÇDKNT'lerin karakteristik (002) kırınımını gösteren XRD taramaları, karşılaştırma için YEED işleminden önce ve sonra olacak şekilde Şekil 4.4(c)'de verilmiştir. Bu şekilden, saf ÇDKNT'lerin lif benzeri morfolojisinin kaybolduğu ve YEED'den sonra amorf benzeri karbon yapılarının görünür hale geldiği açıkça görülmektedir. Ayrıca, TEM seçili alan kırınım desenleri, işlenmemiş ÇDKNT'lerin kristal yapısının özelliğini yitirmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. TEM aydınlık alan ve seçili alan kırınım deseni görüntüleri (A) işlenmemiş ÇDKNT ve (B) 20 saat YEBD ile öğütülmüş ÇDKNT. (C) İşlenmemiş ve 20 sa YEBD öğütme sonrası ÇDKNT'lerin XRD desenleri.

ÇDKNT'lere karşılık gelen kırınım halkaları yüksek oranda dağıldığı için YEBD öğütme işleminden sonra öğütülmüş ÇDKNT'lerin TEM analizlerinde seçilen alan kırınım deseninde görülen kırınım noktaları, Şekil 4.3'de verilen öğütmeden sonra yeni kristal fazların oluştuğunu gösteren XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. Bu gözlemler, YEBD ile öğütme işleminin bazı yapısal değişiklikleri tetiklediğini ve güçlendirici bileşen olarak ÇDKNT'lerin 20 sa YEBD ile öğütme işleminden sonra yapısal özelliklerini korumadıklarını göstermektedir.

YEBD'nin ÇDKNT'lerin yapısal kararlılığı üzerindeki etkileri, YEBD işlemi sırasında ÇDKNT'nin bağ yapısını ve kusur kimyasını araştırmak için Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Öğütme işleminin ÇDKNT'lerin yapısı üzerindeki etkisini anlamak için, ilk bölümde, işlenmemiş ÇDKNT'lerin çeşitli süreler için (1 sa, 10 sa ve 20 sa) öğütülmüş ve bu numunelerden Şekil 4.5'te verildiği gibi Raman spektrumları toplanmıştır.



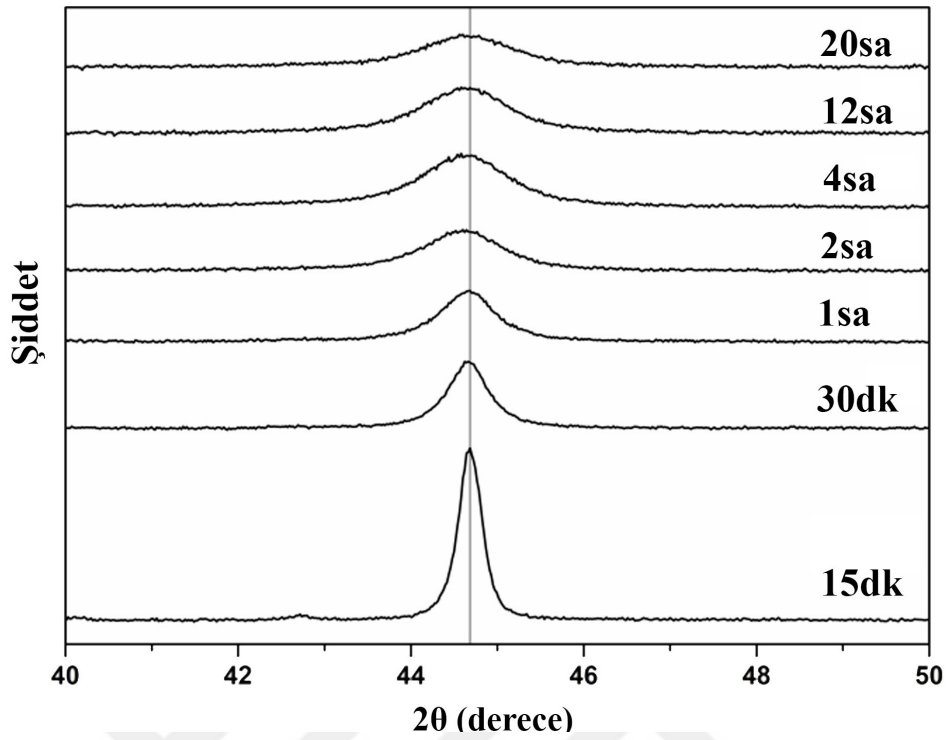
Şekil 4.5. Çeşitli zamanlar içinde YEBD öğütmeden sonra Raman spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi, işlenmemiş ÇDKNT'lerin, sp² bağlarından ve ikinci dereceden Raman saçılmasından (Hodkiewicz 2010, Merlen ve ark 2017) kaynaklanan, 1580 ve 2680 cm⁻¹'de bulunan iki ana grafit bandı oluşmuştur. 1345 cm⁻¹'de gözlemlenen Raman bandı YEBD işlemi sonrasında oluşan iç kusurlardan ve bozuk grafit yapıdan kaynaklanmaktadır. Zayıf bantlar 2455 ve 2939 cm⁻¹'de ortaya çıkmış ve yüksek düzeyde yönlendirilmiş pirolitik grafit ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Saf numuneden elde edilen spektrumların, mevcut literatürle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Yakemseva 2014). Karbon bazlı malzemelerdeki kusur konsantrasyonunun derecesini belirlemek için yaygın olarak uygulanan kusur ve karbon yoğunluğu (ID/IG) oranı, yüksek oranda kusurlu ÇDKNT yapısını gösterir nitelikte 1,32 olarak hesaplanmıştır. Bu oran, 1 sa YEBD ile öğütüldükten sonra, 1,16'ya düşmüştür. Önemli bir husus olarak, YEBD işlemi sırasındaki faz değişiklikleri ile açıklanabilen ID/IG oranı, işlenmemiş ÇDKNT'den daha düşük olarak hesaplanmıştır (Xing ve ark 2013). 1 sa öğütmeden sonra, ÇDKNT'deki C atomları arasındaki kimyasal bağlar yok edilmiş ve bu da D bandı yoğunluğunda bir düşüşe neden olmuştur. Bunun nedeni ise, sp² bağ halkalarının sayısının D bant yoğunluğunu etkilemesidir (Xing ve ark 2013). 10 sa ve 20 sa için öğütülmüş ÇDKNT'lerden hesaplanan ID/IG oranları sırasıyla 1,02 ve

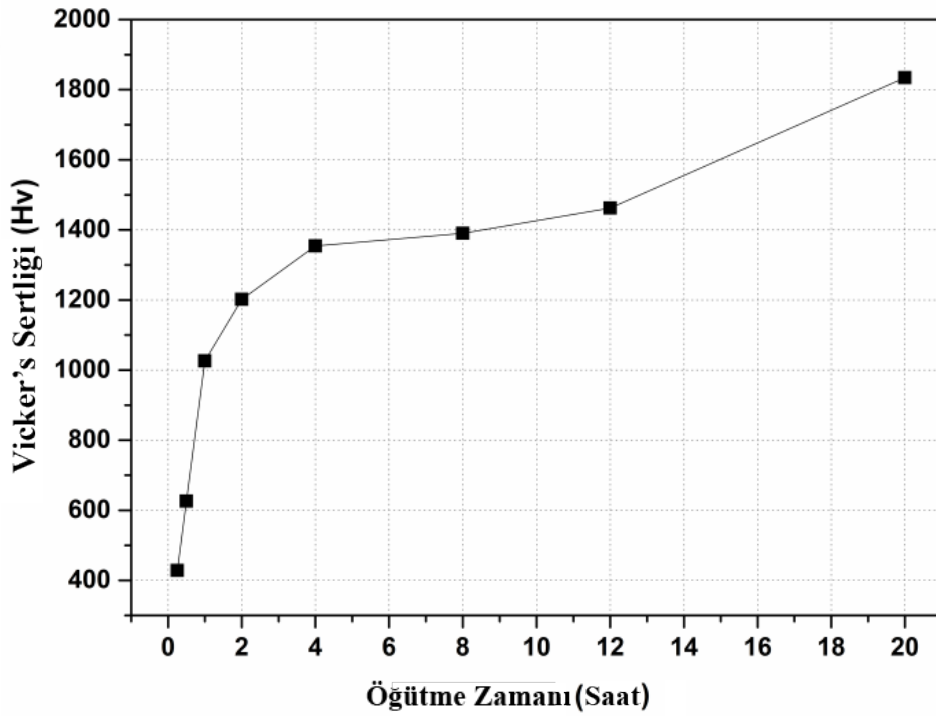
0,89 olarak bulunmuştur. YEBD ile öğütme süresinin uzatılması ile ID/IG oranlarındaki önemli düşüş, sadece ÇDKNT yapısının değil, aynı zamanda C atomları arasındaki kimyasal bağın da bozulduğunu doğrular nitelikte olmuştur. Bu bulgu, Şekil 4.4'te verilen TEM ve XRD sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir ve 20 sa öğütme işleminden sonra karbon bağlarının tahrip edilmesinden kaynaklanan amorf karbon fazlarının varlığını göstermektedir. Kırık karbon bağları, öğütülmüş numunelerde ID/IG oranlarında bir düşüşe neden olmuştur. Ayrıca YEBD ile öğütme işleminden sonra işlenmemiş ÇDKNT'de gözlenen 2D (2680 cm^{-1}) bantları kaybolmuştur. D bandının aşırı ton modu olan 2D bandının numunenin kristallliği ile ilişkili olabileceği ifade edilebilir (Xing ve ark 2013).

4.2. Fe-ÇDKNT Nanokompozit Tozlarının YEBD ile Öğütmeden Sonra Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci bölümünde, bilyalı öğütme işleminin ve süresinin Fe-ÇDKNT kompozitlerinin yapısı ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. YEBD ile öğütme süresinin kompozit tozların yapısı üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça Fe-%1 KNT toz karışımı oda sıcaklığında 20 sa kadar çeşitli sürelerde öğütülmüştür. YEBD ile öğütmenin bir fonksiyonu olarak kompozit tozların XRD sonuçları ve sertlikleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.6'da artan öğütme süresinin, düşük açı tarafına doğru demirin (110) kırınımında hafif bir kaymaya neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, YEBD ile öğütme sırasında demirde karbonun çözünmesine, dolayısıyla artan öğütme süresiyle demirin kafes parametresinde bir artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca, öğütülmüş kompozit tozların kırınım pikleri, YEBD ile öğütme sırasında tane büyüklüğünün azalması ve kafes gerilimindeki artış nedeniyle önemli bir genişleme sergilemektedir. Hesaplanan tane boyutu ve kafes gerilmesi, 20 sa öğütmeden sonra sırasıyla 11 nm ve $10,7804 \times 10^{-3}$ civarında bulunmuştur. Ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT nanokompozit tozlarının sertliği de öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, öğütme süresi arttıkça, tane inceltme, karbür oluşumu ve YEBD ile öğütme işleminin bir sonucu olarak kusur konsantrasyonundaki artış nedeniyle sertlik yaklaşık 400 HV 'den yaklaşık 1800 HV 'ye yükselmektedir.

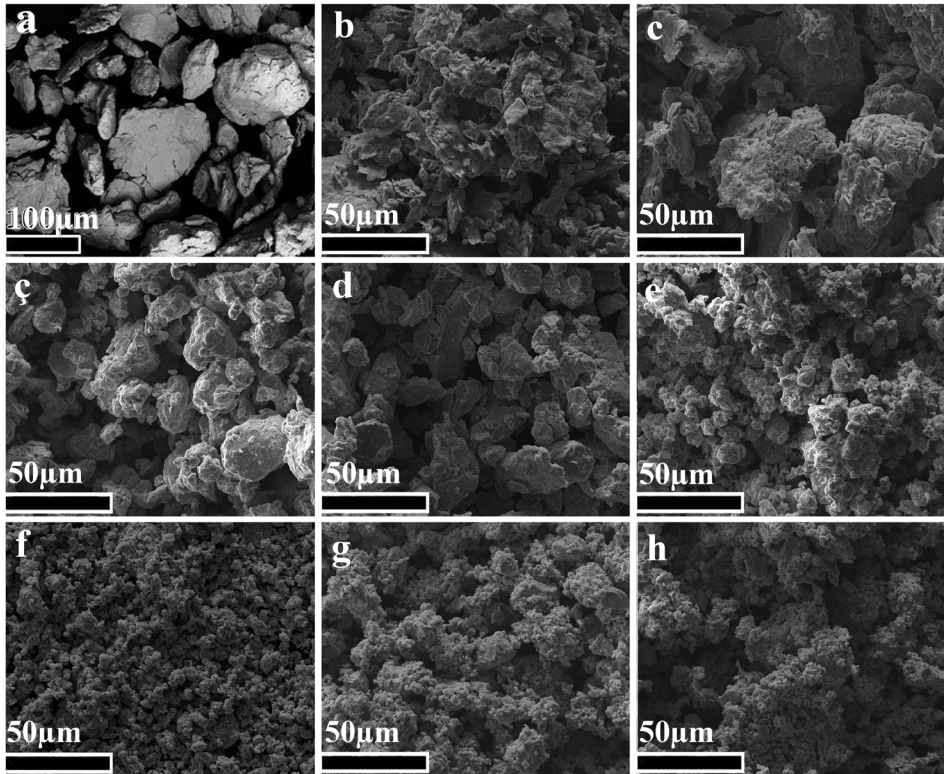


Şekil 4.6. Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak Fe-1%ÇDKNT'nin XRD grafikleri



Şekil 4.7. Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak Fe-1%ÇDKNT'nin sertlik grafiği

YEDB işleminin ilk aşamalarında, Fe metal tozları sünek yapıda olduğu için öğütme süresinde ÇDKNT toz parçacıklarına kaynak yapma eğilimi baskınlık göstermiştir (Soni 2001). İlk süreçte geniş bir parçacık aralığı gelişmiş ve bazı parçacıkların çapı orijinal olanlardan iki ila üç kat daha büyük seviyeye ulaşmıştır. İşlem devam ettikçe parçacıkların kaynaşması zorlaşmış ve kırılmadan deformasyona uğrama kabiliyeti zayıflamıştır (Koch 2007). Öte yandan, dislokasyon yoğunluğunun artması sebebiyle bilyalar çarptığından parçalanma olasılığı daha yükselmiştir. Zaman içerisinde kaynaklanma eğilimi ve kırılma eğilimi dengelenerek ve parçacıkların boyutu bu süre içerisinde artık sabit hale gelmiştir (Suryanarayana 2001, Koch 2007). YEDB ile öğütme sonrası Fe-%1ÇDKNT karışımının öğütme zamanına göre SEM görüntüleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Süreç sonunda toz parçacıklarının boyut aralığı 10-100 μm aralığına gelmiş ve nanokristalin mikroyapısı yaklaşık 8 ile 12 nm boyutlarına ulaşmıştır.



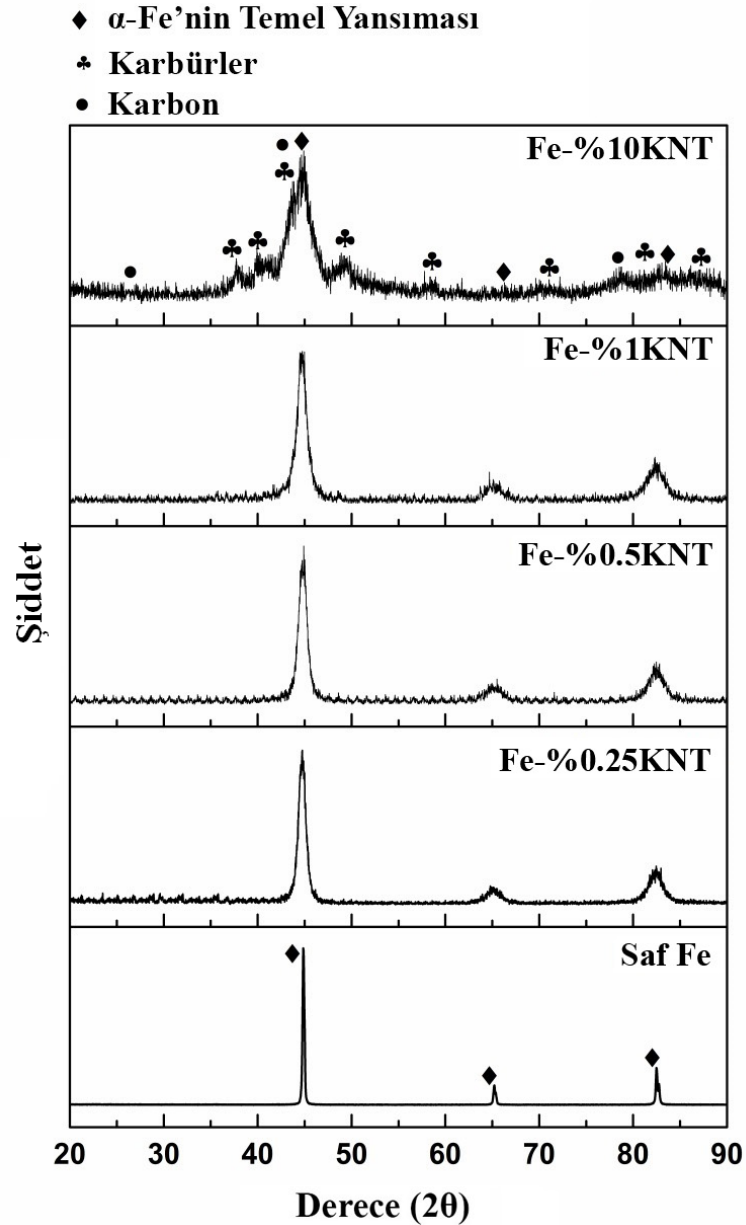
Şekil 4.8. Fe-%1ÇDKNT karışımının öğütme zamanına göre SEM görüntüleri a) Saf Fe 20 sa, b) Fe-%1ÇDKNT 15 dk c) Fe-%1ÇDKNT 30 dk ç) Fe-%1ÇDKNT 1 sa d) Fe-%1ÇDKNT 2sa e) Fe-%1ÇDKNT 4 sa f) Fe-%1ÇDKNT 8 sa g) Fe-%1ÇDKNT 12 sa h) Fe-%1ÇDKNT 20 sa

Fe matrisinde ÇDKNT içeriğinin etkisini araştırmak için ağırlıkça %0,25 ile ağırlıkça %10 arasında değişen ÇDKNT içerikleri dahil edilmiştir ve değişen ÇDKNT içeriğine sahip Fe-ÇDKNT kompozit tozları için öğütme süresi, daha önceki Fe esaslı malzemelerin mekanik alaşımlama ile üretildiği çalışmalar baz alınarak 20 sa olarak tutulmuştur (Kotan ve ark 2012). Saf Fe ve Fe-ÇDKNT (ağırlıkça %0,25, 0,5, 1 ve 10 ÇDKNT içeren) kompozit tozlarının XRD desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. İlgili tozların hesaplanan tane boyutu, kafes gerilimi ve kafes parametresi de Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.9'dan, XRD taramalarında Fe'nin yalnızca temel kırınımları mevcut olduğundan, ağırlıkça %0,25, %0,5, %1, ÇDKNT ilaveli öğütülmüş Fe-ÇDKNT kompozitlerinde ÇDKNT'nin karakteristik kırınım çizgilerinin olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verildiği gibi işlenmemiş ÇDKNT'lerin YEBD ile öğütülmesi sırasında oluşan karbürlerin kırınımlarının, ağırlıkça %0,25, %0,5 ve %1ÇDKNT ilavesi ile XRD taramalarında fark edilemediğine de dikkat edilmelidir. Bunun nedeni, XRD'nin tespit limitinin altında olan ve bu nedenle XRD deseninde görülemeyen çok ince formlarda küçük miktarlarda karbür oluşumudur. Bununla birlikte, ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT durumunda, Fe'nin temel kırınım taramasında karbürlerin belirgin pikleri gözlemlenebilir. XRD taramalarında karbür spektrumlarının varlığı, öğütme sırasında Fe tozları ile ÇDKNT arasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Zuhailawati ark. (Zuhailawati ve ark 2010) bilyalı öğütme işleminin Fe₃C fazının oluşumuna neden olduğunu ve öğütme işlemi sırasında tozların soğuk kaynaklanması ve kırılması nedeniyle öğütme süresinin artmasıyla bu fazın miktarının arttığını bildirmiştir. Tablo 4.1'de verilen Fe-ÇDKNT'lerin hesaplanan kafes parametreleri, YEBD ile öğütme işlemi sırasında Fe içerisindeki ÇDKNT içeriği ağırlıkça %0,25'ten %10'a çıkartılarak yapıda çözünmesi nedeniyle saf Fe'ye kıyasla artan ÇDKNT oranına bağlı olarak kafes parametresinde bir artış olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. 20 sa YEBD ile öğütmeden sonra nanokristal saf Fe ve Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin hesaplanan kafes parametresi, tane boyutu ve kafes gerilimi

	Saf Fe	Fe-%0,25ÇDKNT	Fe-%0,5ÇDKNT	Fe-%1ÇDKNT	Fe-%10ÇDKNT
Kafes Parametresi (nm)	0,28637	0,28645	0,28666	0,28638	0,29738
Tane Büyüklüğü (nm)	30	17	17	11	7
Kafes Gerilimi ($\epsilon \times 10^{-3}$)	1,2181	10,2109	12,7828	10,7804	10,5888

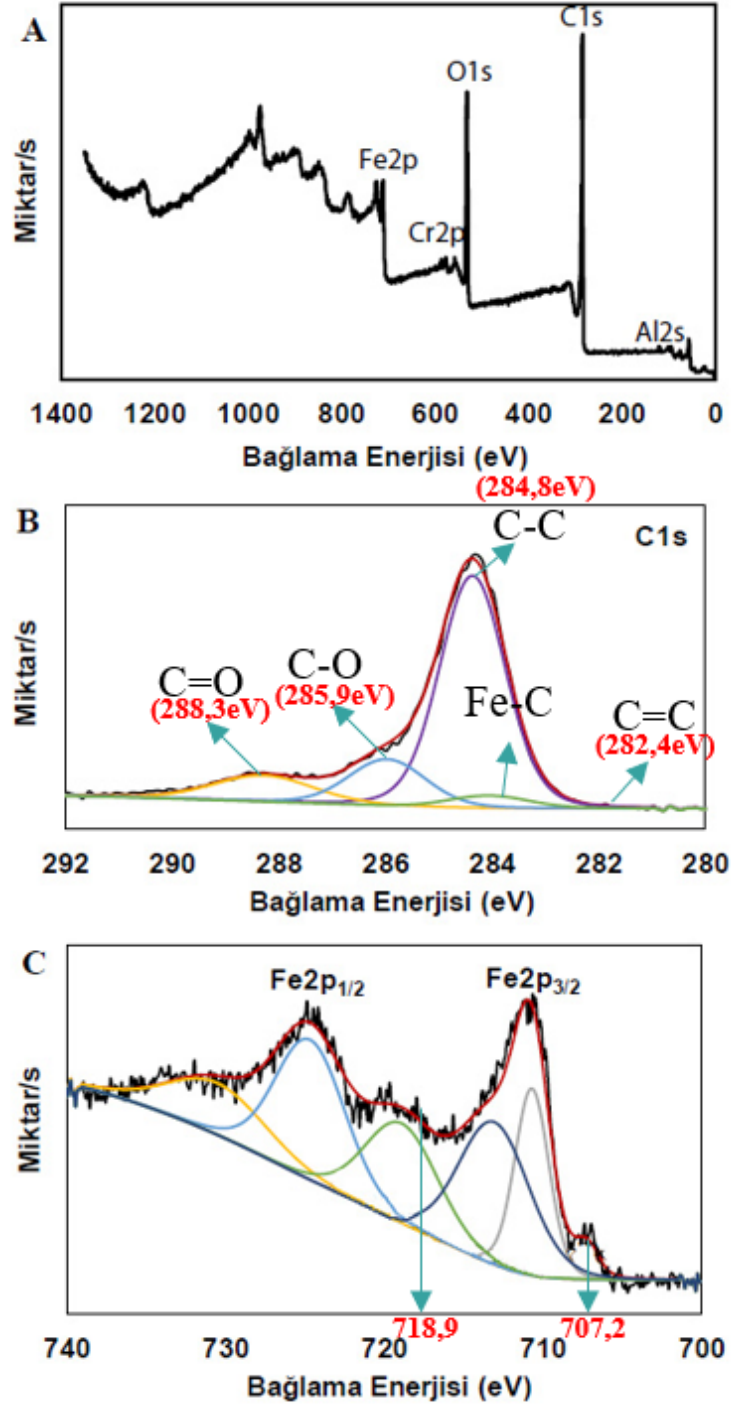
Bu sonuçlar, ağırlıkça artan ÇDKNT içeriğinin kafes parametresini artırdığı yönündeki literatürle oldukça uyumludur (Kumar ve ark 2019). 20 sa öğütmeden sonra ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT numunesinde zayıf bir amorf karbon piki de gözlemlenmiştir. Bu durum ise, Fe matrisinin içerisindeki C atomlarının doygunluğuna ilişkili olduğuna bağlanmıştır. Benzer bir bulgu, Kumar ve ark. (Kumar ve ark 2019) tarafından yayınlanan bir çalışmada da bildirilmiştir.



Şekil 4.9. 20 sa YEBD öğütmesi sonrası Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin artan %ÇDKNT ağırlıkça XRD desenleri

Ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT kompozitlerinin yüzey analizi, elementlerin kimyasal bileşimini ve kimyasal durumunu çözmek için XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Numunede bulunan tüm elementleri görüntüleyen genel XPS taraması Şekil 4.10'da verilmiştir. Beklendiği gibi, numunelerin Fe, C ve O içerdiği Şekil 4.10a'da verilen Fe2p, O1s ve C1s piklerinin varlığı ile doğrulanmaktadır. C1s ve Fe2p 'nin çekirdek spektrum seviyeleri sırasıyla Şekil 4.10b ve Şekil 4.10c'de gösterilmektedir. C1s'nin ayrışması, 4 tane alt pikin varlığını göstermiştir. Alt pikler olan 282,4, 284,8, 285,9 ve 288,3 eV, sırasıyla C = C, C-C, C-O ve C = O gruplarının varlığına karşılık gelmektedir (Hodkiewicz 2010). Ayrıca, yaklaşık 284,0 eV'de ortaya çıkan zayıf alt pik, Fe-C bağlanması ile ilişkili ve demir karbür fazının varlığından kaynaklanmıştır (Hodkiewicz 2010). Fe2p çekirdek seviyesi spektrumları, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi altı alt pik noktasına bölünmüştür. Elde edilen alt XPS pikleri literatürle iyi bir uyum içinde olup Fe³⁺ ve Fe²⁺ türlerinin varlığını doğrulamaktadır (Hodkiewicz 2010). Dahası, 718,9 ve 707,2 eV'de iki küçük pik gözlemlenmiş ve bunlar da C1s spektrumlarında görüntülenen demir karbür türlerinin varlığına bağlanmıştır (Tian 2019). Bu nedenle, Şekil 4.9'da verilen XRD sonuçları ile de teyit edilen demir karbür yapılarının 20 sa YEED ile öğütme işleminden sonra oluştuğu söylenebilmektedir.

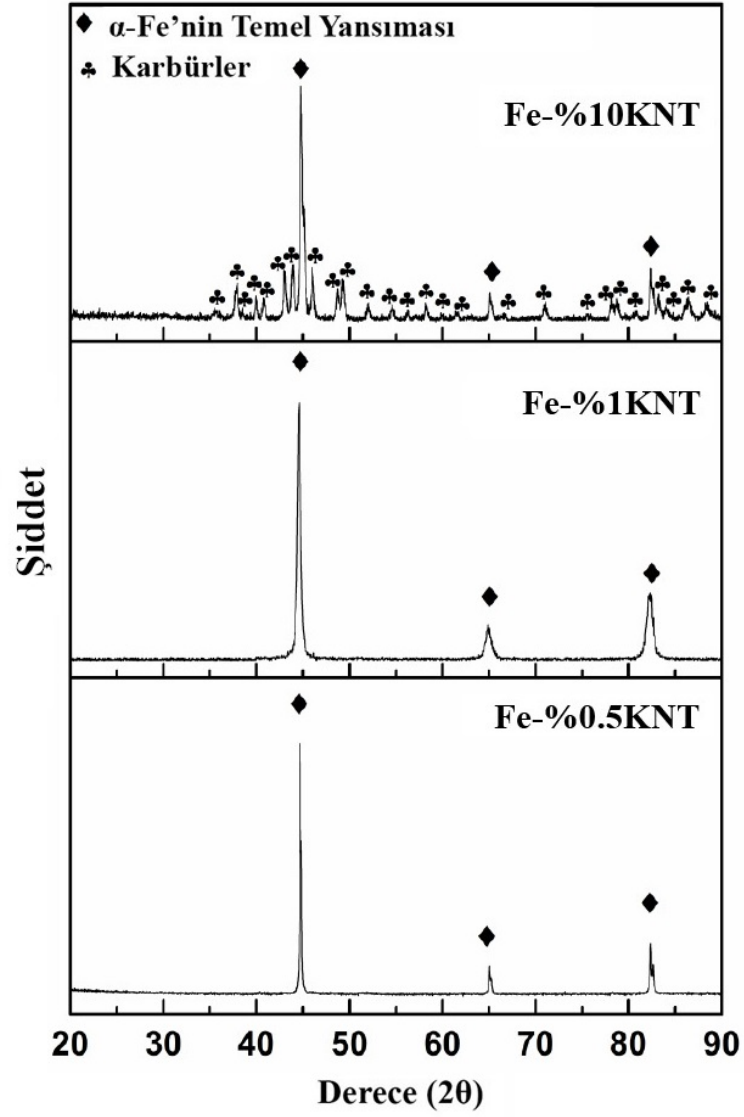


Şekil 4.10. 20 Sa YEBD öğütmesinden sonra XPS sonuçları (A) XPS araştırması, (B) C1s ve (C) Fe2p yansımaları.

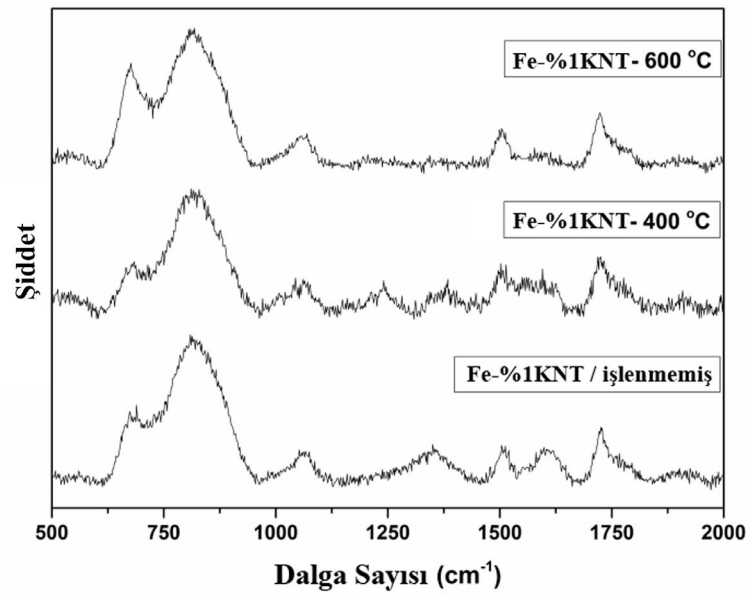
4.3. Tavlama Sonrası Fe-ÇDKNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Öğütülmüş saf Fe ve Fe-ÇDKNT kompozit tozları 400 ve 600 °C'de tavllanmış ve 600°C'de tavlama olmadan sonra Fe-ÇDKNT'lerin karşılık gelen XRD desenleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu verilerdeki keskin pikler, ilk olarak, Şekil 4.9'da numunelerin öğütülmüş haldeki sonuçlarını içeren XRD analizleriyle ile kıyaslanmıştır. Burada

piklerin öğütülmüş haldeki numuneler kıyasla daha keskin hale gelmesi, tavlamadan sonra tane büyümesin ve iç kafes gerilmesinin azalmasını ifade etmektedir. Daha büyük tane boyutu için Scherrer denklemindeki sınırlamalar nedeniyle, yüksek sıcaklıkta tane boyutunun tahmini yanıltıcı olabilmektedir (Kotan ve ark 2013). Bununla birlikte, hesaplanan ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT kafes gerilimi, YEED ile üretim esnasında oluşan dislokasyonların ve nokta kusurlarının ortadan kaldırılması nedeniyle, öğütme ve tavlamadan sonra sırasıyla $10,5888 \times 10^{-3}$ 'ten $1,3263 \times 10^{-3}$ 'e düşmüştür (Ashby 2006). Ayrıca, öğütülmüş ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT'nin kafes parametresi 0,29738 nm'den 0,28666 nm'ye düştüğü için tavlamanın mikroyapıdaki hataları azalttığı ve buna bağlı olarak da kristal kafesini küçülttüğü de tespit edilmiştir. YEED ile öğütme işlemi sırasında Fe matrisinde çözünen karbon atomlarının, C'nin Fe'deki sınırlı çözünürlüğü nedeniyle 600 °C'de tavlamadan sonra kafesten çıkması ve hesaplanan kafes parametresinde azalmaya neden olması beklenmiştir. Bu durum, tavlamadan önceki ve sonraki XRD desenlerinin karşılaştırılması neticesinde, artan karbür oluşumu ve öğütülmüş haldeki ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT XRD taramalarında karbon piklerinin kaybolması ile doğrulanmıştır. Yani YEED ile öğütme işlemi sırasında Fe matrisinde çözünmüş karbon atomları sinterleme sırasında ek karbürler oluşturmuştur. Arık ve Türker (Arık ve Turker 2007), sinterleme sırasında karbür fazlarının oluşumunu kolaylaştıran yüksek iç enerji nedeniyle karbon atomlarının öğütme sırasında matriste homojen dağıldığını öne sürmüştür. Bu tür XRD pikleri, karbürlerin hacimsel oranlarının küçük olması sebebiyle ağırlıkça Fe-%0,5ÇDKNT ve ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT için XRD sonuçlarında ayırt edilememiştir. Isıl işlemin, ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT öğütülmüş kompozitinin Raman sonuçları üzerindeki etkisi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

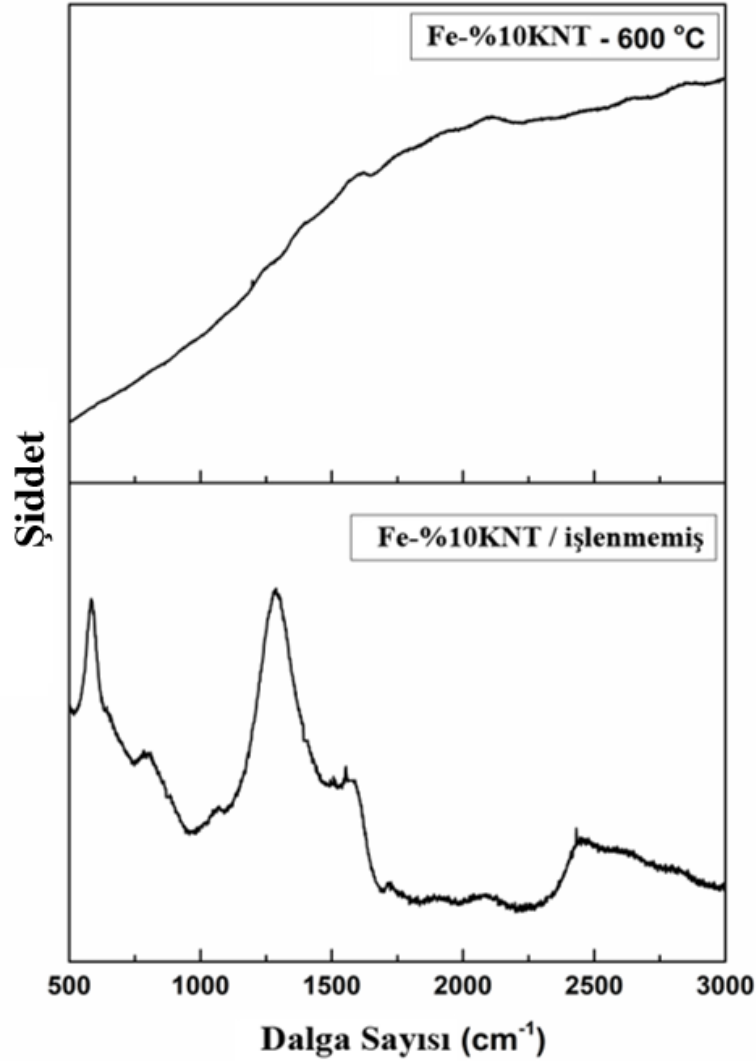


Şekil 4.11. 600 °C'de tavlama sonrası Fe-ÇDKNT kompozitlerinin XRD desenleri.



Şekil 4.12. Fe %1ÇDKNT 'nin tavlama ve öğütme sonrası farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları

Tipik karbon bantları, öğütülmüş haldeki ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT için çok düşük yoğunlukta görülebilmemesine rağmen, tavlama sonrası karbon bantları tavlama sıcaklığına bakılmaksızın görünmez hale gelmiştir. Çok daha yüksek ÇDKNT içeriğine sahip ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT nanokompozitleri, tavlamanın karbon bantları üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak için üretilmiştir ve ilgili Raman sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Fe-%10ÇDKNT 'nin öğütme sonrası 600 °C tavlama sonrası ve tavlama öncesi Raman spektrumları.

Ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT sisteminin aksine, tipik D ve G bantları artan ÇDKNT içeriği ile görünür hale gelmiştir. Bu nedenle, yetersiz ÇDKNT içeriğinden dolayı ağırlıkça Fe-%1ÇDKNT nanokompozit içindeki karbon-karbon bağlarını tespit etmenin mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır. ID/IG oranı, öğütme işleminden sonra yüksek kusur yoğunluğu gösteren bir değer olarak 3,28 şeklinde hesaplanmıştır. Bilyalı öğütülmüş ÇDKNT'nin (Fe içermeyen) Raman spektrumlarından hesaplanan ID/IG

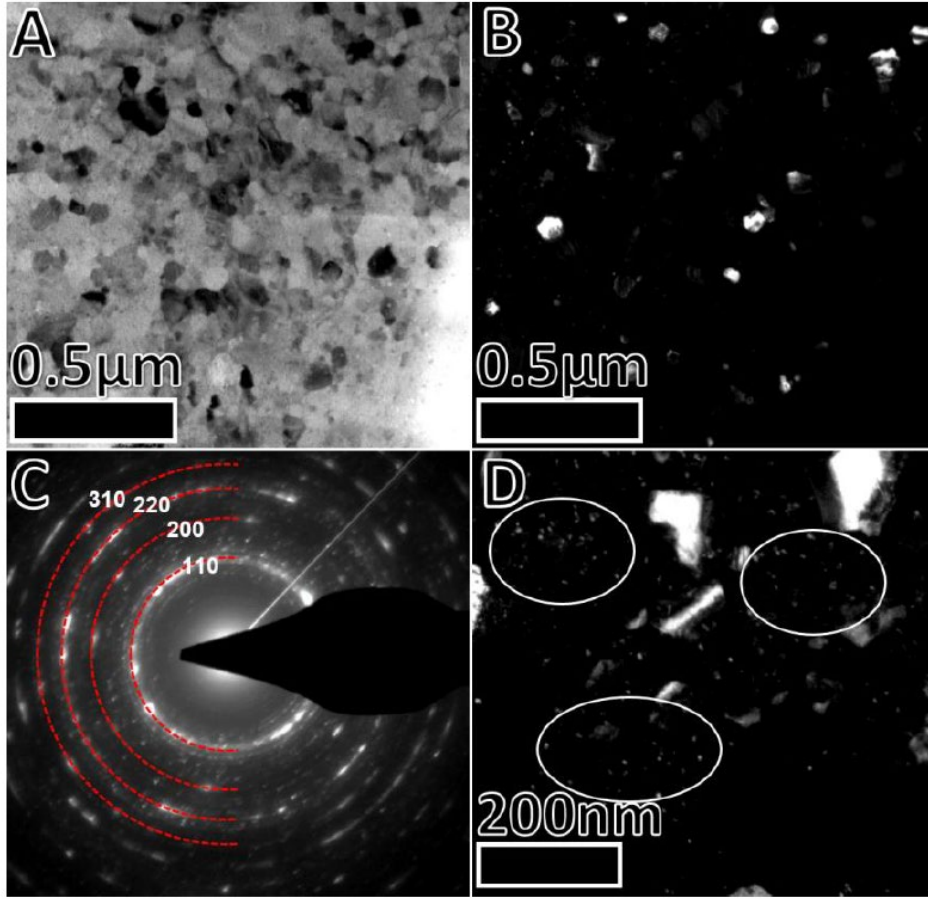
oranı 1,16 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5'ten elde edilen ile karşılaştırıldığında, öğütme ortamındaki Fe parçacıklarının varlığının etkisi daha net anlaşılabilmiştir. Bu durum, öğütme işlemi sırasında Fe partiküllerinin çelik bilyelerin yanı sıra öğütme ortamında hareket ederek öğütme enerjisinde bir artışa neden olmasıyla açıklanabilmiştir (Li ve ark 1999). Şekil 4.13'te verilen ısı işlem öncesi belirgin olan Raman bantlarının ısı işleminden sonra yok olması, Şekil 4.9'da verilen XRD sonuçları ve Şekil 4.14'te verilen TEM sonuçlarıyla teyit edilmiştir ve Fe ile C atomlarının karbür fazları oluşturmak için birbiri ile etkileşimde olduğunu göstermiştir.

4.4. Fe-ÇDKNT Kompozitlerinin Tane Büyümesi ve Sertliği

Şekil 4.14, 600 °C'de tavlamadan sonra ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT'nin SAD (seçilmiş alan kırınımı) deseniyle birlikte TEM aydınlık alan ve TEM karanlık alan görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.14c'de verilen SAD deseni, farklı kristalografik yönelmeye sahip birçok küçük tanenin varlığını ve buna bağlı olarak da sürekli halkaların oluştuğunu göstermektedir. TEM analizi ile elde edilen görüntülerden belirlenen ortalama tane boyutu, 600 °C'de 1 sa tavlamadan sonra yaklaşık 52 nm civarındadır. TEM analizinde seçilmiş alan kırınım desenleri sonucuna göre ikincil fazların oluşumu görülmüştür. Bu sonuçlarda küçük ikincil fazların bulunduğu tespit edilmiş ve Şekil 4.14d'de görüldüğü gibi mikroyapı boyunca homojen olarak dağılmıştır. Nanokristal yapıya saf Fe'nin tane büyüme davranışı önceki çalışmalarda incelenmiştir. Saf Fe'nin nanokristalin mikroyapısının tavlamadan sonra yoğun tane büyümesine uğradığı ve 600 °C'de tavlamadan sonra yaklaşık 4 µm'lik bir değere ulaştığı bildirilmiştir (Kotan ve ark 2012). Bununla birlikte, Şekil 4.14'te görüldüğü gibi nanokristal Fe'ye karşı %10ÇDKNT, tane büyümesini önemli ölçüde azalttığı görülmektedir. Saf Fe ile karşılaştırıldığında gözlemlenen bu termal kararlılık, karbürlerin tane sınırları üzerindeki etkisine (Zener pinning) bağlanmıştır. Sıcaklığa maruz kalma sırasında bir tane sınırı hareket ettiğinde, matristeki ikinci fazın, parçacıkların hacimsel oranına ve boyutlarına bağlı olarak tane sınırlarının hareketini engelleme yönünde bir kuvvet uygulayacağı bilinmektedir (Thompson ve ark 1987, Humphreys ve Hatherly 2004). Zener denkleminde (eşitlik 4.1), tane boyutu kararlılığı olarak matriste ikinci fazın etkinliğinin daha büyük hacimsel oranlarda artacağı öne sürülmektedir (Humphreys ve Hatherly 2004).

$$D_p \alpha = 0.75df \quad (4.1)$$

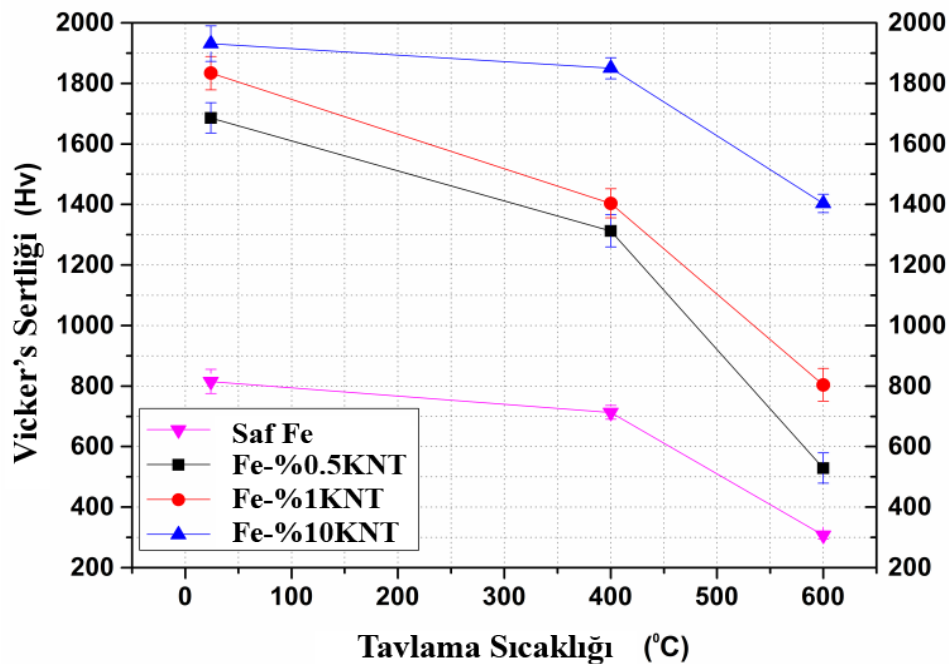
Burada D_p , ikinci fazın çapıdır, α bir faktördür, d , stabilize edilmiş tanecik boyutu ve f , ikinci faz partikül hacmi oranlarıdır. Bu nedenle, Fe matrisindeki takviyenin daha fazla karbür oluşturması beklendiğinden, ÇDKNT içeriği ağırlıkça %0,25'ten ağırlıkça %10'a yükseltilir, bu da birleştirilmiş Fe-ÇDKNT yapısının daha küçük tane boyutunda olmasını kararlı kılmıştır.



Şekil 4.14. 600 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. A) Aydınlanma alanı (Bright field- BF) ve B) Karanlık alan (Dark field-DF) görüntüleri. Bu tür birkaç TEM görüntüsü üzerinde istatistiksel analiz sonuçları yaklaşık olarak ortalama 52nm'lik tane boyutu verir. C) İkincil karbür fazlarının varlığını gösteren indekslenmiş seçilmiş alan kırınım (SAED) şablonu D) Küçük ikincil fazlar görünürdür ve mikroyapı boyunca homojen olarak dağılmıştır.

Sertlikteki değişim, ÇDKNT içeriği ve tavlama sıcaklığına göre araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Oda sıcaklığındaki sertlik sonuçları, saf Fe ve Fe-ÇDKNT kompozitlerinin YEBD ile öğütülmüş sertlik sonuçlarıdır. Şekilden Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin öğütülmüş sertlik değerlerinin saf Fe'den çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, tane küçültmesi, karbon dahil etme ile katı çözelti sertleşmesi ve XRD ve TEM analizleri ile doğrulandığı üzere karbür fazlarının oluşumu

ile Orowan sertleşmesidir. Şekil 4.15'te öğütülmüş nanokristal yapıya sahip saf Fe'nin 400 °C'de tavlama sıcaklığının sertlikte küçük bir azalmaya yol açtığı, buna karşılık sertlikteki düşüşün hızlı ve yoğun tane büyümesi nedeniyle 600 °C'de tavlama sıcaklığından sonra daha fazla olduğu görülmektedir (Shen 2007, Darling 2011, Kotan ve ark 2012). Ayrıca 400 ve 600 °C'de tavlama işlemi, Fe-ÇDKNT kompozitlerde sertlikte azalmaya neden olsa da kompozitlerin sertliği saf Fe'ye göre daha yüksek kalmıştır. Ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT kompozitlerinin sertliği, 600 °C'de tavlama sıcaklığından sonra yaklaşık 1400 HV'dir. Bunun sebebi ise ÇDKNT ilavesiyle çökelmiş karbür fazları nedeniyle elde edilen daha küçük tane boyutu ve karbür fazlarının sertlikte meydana getireceği etkidir. Tavlama sıcaklığının artan ÇDKNT içeriği ile arttığı da şekilden açıkça görülmektedir. Orowan-Ashby denklemi (Bacon ve ark 1973), mikroyapılardaki ikinci fazdan kaynaklanan malzeme dayanımındaki artışın, kayma düzlemindeki ortalama parçacıklar arası boşlukla ilişkili olduğunu öne sürmüştür. Bir başka ifadeyle, ikinci fazların artan hacimsel oranı veya ikinci fazların çapındaki azalma ile malzemenin mukavemetinin daha fazla artacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada artan ÇDKNT miktarının hem YEBD ile öğütme işlemi sırasında hem de tavlama sırasında daha fazla karbür oluşmasına neden olacağı ve Şekil 4.15'te görüldüğü gibi daha yüksek bir sertliğe yol açacağı beklenmiştir. Fe₃C içeren Fe-C kompozit malzemeleri sahip oldukları yüksek mukavemetleri nedeniyle günümüzde otomotiv endüstrisinde ve takım parçalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Suh ve Bae 2013).



Şekil 4.15. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak saf Fe ve Fe-ÇDKNT nanokompozitlerin sertliği.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında YEBD kullanılarak nanokristal yapılu saf Fe ve Fe/ÇDKNT nanokompozitleri üretilmiştir. Üretilen nanokristal yapılu saf Fe ve Fe-ÇDKNT nanokompozitleri, ÇDKNT'nin tane boyutu kararlılığı üzerindeki etkisini araştırmak için 400 °C ve 600 °C'de tavlansmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- YEBD ile öğütme işlemi, Fe matrisinde ÇDKNT'lerin çözünmesine neden olup öğütme işlemi sırasında Fe tozu ile ÇDKNT'ler arasında kimyasal bir reaksiyon meydana gelmiştir. YEBD ile öğütme süreci üretilen Fe-ÇDKNT kompozitlerinin yapısal olarak değişikliğini tetiklemiştir.
- Raman spektroskopi sonuçları, ÇDKNT'nin sadece yapısının değil, aynı zamanda karbon-karbon bağlarının da YEBD öğütme işlemi sırasında yok olduğunu göstermekte ve bu sonuç, XRD ve TEM sonuçları ile kanıtlanmış amorf karbon fazının oluşumu ile de teyit edilmiştir.
- Öğütme sürecinden sonra Fe-C bağlarının oluşumu C1s ve Fe2p piklerinin ayrışması sonucu görülmüş ve bu da Fe₃C oluşumunu doğrulamıştır.
- Tavlama çalışmaları, saf Fe'deki mikrometre boyutlu tanelere kıyasla, 600 °C'de tavlama sonrası ağırlıkça Fe-%10ÇDKNT'un mikroyapısının nanometre mertebesinde (52 nm) tanelere sahip olduğunu göstermektedir. Saf Fe'ye kıyasla elde edilen bu artırılmış termal kararlılık ve elde edilen nanometre mertebesindeki tane boyutu, karbürlerin oluşumu ile tane sınırlarında oluşan Zener mekanizmasına bağlanmıştır.
- Mikro sertlik testlerinden elde edilen sonuçlar, Orowan partikül sertleştirmesinin ve tane boyutu sertleştirmesinin Fe-ÇDKNT kompozitlerinde mukavemetin artmasında önemli bir katkı sağladığını ve 600 °C'de tavlama sonrasında 1400 HV'ye kadar bir sertlik değeri elde edildiğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

- Fe esaslı partikül takviyeli malzemeler literatürde otomotiv sanayisinde ve takım çeliklerinde sıklıkla kullanıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen ve YEBD ile üretilen nanokompozit tozlar spark plazma sinterleme gibi yöntemler kullanılarak minimum gözenek içerecek şekilde preslenerek ileri mekanik özellikleri tespit edilebilir.

- Farklı öğütme sürelerinde KNT yapısının bozulmasıyla oluşan farklı karbon yapıların nanokristal yapılardaki tane büyümesine etkisi araştırılabilir.
- KNT takviyesi yerine grafit eklenerek YEBD ile üretim sonrasındaki mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Agarwal A, Bakshi SR, Lahiri D, 2011. Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites Nanomaterials and their Applications
- Arık H, Turker M, 2007. Production and characterization of in situ Fe–Fe₃C composite produced by mechanical alloying. *Materials & Design*, 28, 1, 140-146.
- Ashby MF, 2006. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 21, 170, 399-424.
- Atwater MA, 2012. The thermal stability of nanocrystalline copper cryogenically milled with tungsten. *Materials Science and Engineering: A*, 558, 226-233.
- Bacon DJ, Kocks UF, Scattergood RO, 1973. The effect of dislocation self-interaction on the orowan stress. *Philosophical Magazine*, 28, 6, 1241-1263.
- Bastwros M, 2014. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering. *Composites Part B: Engineering*, 60, 111-118.
- Benjamin JS, 1970. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying.
- Benjamin JS, Bomford MJ, 1977. Dispersion strengthened aluminum by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*, 8A, 1301/1305.
- Bickerdike RL, Clark D, Easterbrook JN, Hughes G, Mair WN, Partridge PG, Ranson HC, 1984-1985.
- Bloor D, Brook RJ, Flemings MC, Mahajan S, 1994. The Encyclopedia of Advanced Materials. Oxford, UK: Pergamon.
- Boshko O, Nakonechna O, Belyavina N, Dashevskiy M, Revo S, 2017. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Advanced Powder Technology*, 28, 3, 964-972.
- Cha SI, 2005. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process. *Scripta Materialia*, 53, 7, 793-797.
- Chen X, 2020. Effect of Temperature on the Mechanical Properties and Deformation Mechanism of a High Mn Steel With Composite Structure. *Frontiers in Materials*, 7.
- Chen X, Xia J, Peng J, Li W, Xie S, 1999. Carbon nanotube metal matrix composites prepared by electroless plating. *Composites Science and Technology* 60 301-306.
- Chookajorn T, Murdoch HA, Schuh CA, 2012. Design of stable nanocrystalline alloys.
- Cohen MU, 1935. Precision Lattice Constants from X-Ray Powder Photographs. *Review of Scientific Instruments*, 6, 3, 68-74.

- Darling KA, 2011. Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 13-14, 4365-4371.
- Ding J, Liu BH, Dong ZL, Zhong ZY, Lin JY, White T, 2004. The preparation of Al₂O₃/M (Fe, Co, Ni) nanocomposites by mechanical alloying and the catalytic growth of carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 35, 2, 103-109.
- Fecht HJ, 1995. Nanostructure formation by mechanical attrition. *NanoStructured Materials*, 6, 33-42.
- Froes FH, Barbadillo JJ, Suryanarayana C, 1990. Structural Applications of Mechanical Alloying. *Materials Park*, OH: ASM International, 1-14.
- George R, Kashyap KT, Rahul R, Yamdagni S, 2005. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. *Scripta Materialia*, 53, 10, 1159-1163.
- Gleiter H, 1989. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33, 223-315.
- Guo S, Liu CT, 2011. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21, 6, 433-446.
- Gupta S, Giri A, Adhikari S, Srivastava V, 2018. Development and Characterization of In-situ Aluminum–Titanium Carbide Composites Prepared by Pneumatic Powder Injection Route. The Minerals, Metals & Materials Society, *Metal-Matrix Composites Innovations, Advances and Applications*, 59-68.
- Hansen N, 1965. Microstructure and flow stress of aluminium and dispersion strengthened aluminium aluminium-oxide products drawn at room temperature. *Metall Soc AIME Trans* 245, 2061-2068.
- Harrigan WC, 2018. Aluminum Matrix Composites 1970–2017. The Minerals, Metals & Materials Society, *Metal-Matrix Composites Innovations, Advances and Applications*, 3-30.
- Hodkiewicz J, 2010. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. *Thermo Fisher Scientific*, 1-5.
- Humphreys FJ, Hatherly M, 2004. Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Second Edition. *Pergamon*.
- Iijima S, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 6348, 56-58.
- Kamigaito O, 1991. What can be improved by nanometer composites? *Journal of Japan Society of Powder Metallurgy*, 38, 315- 321.
- Kim KT, Cha S, H.Hong S, 2007. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 449-451, 46-50.

- Koch CC, 1997. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problem and opportunities. *Nanostructured mater.*, 9, 13-22.
- Koch CC, 2003. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals. *Scripta Materialia*, 49, 7, 657-662.
- Koch CC, 2007. Nanostructured materials. processing, properties, and applications 2nd edition, Norwich, NY, U.S.A, *William Andrew Publishing*
- Kotan H, 2018. Mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal yapılı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarında Y ve nano - Y₂O₃ ilavelerinin tane büyümesi ve sertliğe etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2018, 18-2.
- Kotan H, Darling KA, 2015. Isothermal Annealing of a Thermally Stabilized Fe-Based Ferritic Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, 9, 3271-3276.
- Kotan H, Darling KA, 2017. Phase transformation and grain growth behavior of a nanocrystalline 18/8 stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 686, 168-175.
- Kotan H, Darling KA, Saber M, Koch CC, Scattergood RO, 2013. Effect of zirconium on grain growth and mechanical properties of a ball-milled nanocrystalline FeNi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 621-629.
- Kotan H, Saber M, Koch CC, Scattergood RO, 2012. Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 552, 310-315.
- Kumar A, Banerjee U, Chowrasia MK, Shekhar H, Banerjee MK, 2019. Effect of MWCNT Content on the Structure and Properties of Spark Plasma-Sintered Iron-MWCNT Composites Synthesized by High-Energy Ball Milling. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 5, 2983-3000.
- Langford JI, Wilson AJC, 1978. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102-113.
- Lavernia EJ, Wu Y, 1996. Spray Atomization and Deposition.
- Li S, Sun B, Imai H, Mimoto T, Kondoh K, 2013. Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 48, 57-66.
- Li YB, Wei BQ, Liang J, Yu Q, Wu DH, 1999. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon*, 37, 493-497.

- Malow TR, Koch CC, 1998. Mechanical properties, ductility and grain size of nanocrystalline iron produced by mechanical attrition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29, 2285-2295.
- Mani MK, Viola G, Reece MJ, Hall JP, Evans SL, 2014. Fabrication of carbon nanotube reinforced iron based magnetic alloy composites by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 601, 146-153.
- Merlen A, Buijnsters J, JPardanaud C, 2017. A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7, 10.
- Murty BS, Ranganathan S, 1998. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Review*, 43, 101-141.
- Murty BS, Rao MM, Ranganathan S, 1995. Milling maps and amorphization during mechanical alloying. *Acta Metallurgica*, 43, 2443-2450.
- Parswajinan C, 2018. Determination of Mechanical Behaviour of Fe-CNT MMC. *Materials Today: Proceedings*, 5, 1, 1176-1185.
- Pierard N, 2004. Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes.
- Rochman NT, Kawamoto K, Sueyoshi H, Nakamura Y, Nishida T, 1999. Effect of milling temperature and additive elements on an Fe-C system alloy prepared by mechanical alloying. *J. Mater. Process. Technol.*, 89-90, 367-372.
- Roy R, Roy RA, Roy DM, 1986. Alternative perspectives on "quasicrystallinity": non-uniformity and nanocomposites. *Materials Letters*, 4(8-9), 323-328.
- Saber M, Kotan H, Koch CC, Scattergood RO, 2013. A predictive model for thermodynamic stability of grain size in nanocrystalline ternary alloys. *Journal of Applied Physics*, 114, 10.
- Saber M, Kotan H, Koch CC, Scattergood RO, 2013. Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys. *Journal of Applied Physics*, 113, 6.
- Schaller R, Mari D, Santos SMD, Tkalcec I, Carreño-Morelli E, 2009. Investigation of hydrogen storage in carbon nanotube–magnesium matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 521-522, 147-150.
- Shaw LL, 2000. Processing nanostructured materials: *An overview*. *Jom*, 52, 41-45.
- Shen T, 2007. Effect of solute segregation on the strength of nanocrystalline alloys: Inverse Hall–Petch relation. *Acta Materialia*, 55, 15, 5007-5013.
- Slipenyuk A, Kuprin V, Milman Y, Spowart JE, Miracle DB, 2004. The effect of matrix to reinforcement particle size ratio (PSR) on the microstructure and mechanical properties of a P/M processed AlCuMn/SiCp MMC. *Materials Science and Engineering: A*, 381, 1-2, 165-170.

- Soni PR, 2001. Mechanical Alloying. *Cambridge International Science Publishing*.
- Suh JY, Bae DH, 2013. Mechanical properties of Fe-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 582, 321-325.
- Suryanarayana C, 1995. Nanocrystalline materials. *International Materials*, 40, 41-64.
- Suryanarayana C, 1999. Nonequilibrium Processing of Materials. Oxford, UK: Pergamon.
- Suryanarayana C, 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana C, Aqeeli N, 2013. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 58, 4, 383-502.
- Suryanarayana C, Ivanov E, 2013. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline metal powders. *Advances in Powder Metallurgy*, 42-68.
- Suryanarayana C, Jones H, *Internat J Rapid Solidification*, 1988;3:253-293
- Thakur SK, Srivatsan TS, Gupta M, 2007. Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube–magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina. *Materials Science and Engineering: A*, 466, 1-2, 32-37.
- Thompson CV, Frost HJ, Spaepen F, 1987. The relative rates of secondary and normal grain growth. *Acta metall.* , 35, 887-890.
- Tian Z, 2019. Effect of a potassium promoter on the Fischer–Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon. *Catalysis Science & Technology*, 9, 11, 2728-2741.
- Tsai PC, Jeng YR, 2013. Experimental and numerical investigation into the effect of carbon nanotube buckling on the reinforcement of CNT/Cu composites. *Composites Science and Technology*, 79, 28-34.
- Upadhyaya K, 1993. Plasma Synthesis and Processing of Materials. Warrendale, PA: TMS.
- Weissgaerber T, Kieback B, 2000. Dispersion Strengthened Materials Obtained by Mechanical Alloying - An Overview. *Materials Science Forum*, 343-346, 275-283.
- Weissmuller J, 1993. Alloy thermodynamics in nanostructures.
- Willard MA, Daniil M, 2013. Nanocrystalline soft magnetic alloys two decades of progress, *Elsevier B.V.*

- Williamson GK, Hall WH, 1953. X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, 1, 22-31.
- Xing T, Li LH, Hou L, Hu X, Zhou S, Peter R, Petravic M, Chen Y, 2013. Disorder in ball-milled graphite revealed by Raman spectroscopy. *Carbon*, 57, 515-519.
- Xue F, Jiehe S, Yan F, Wei C, 2010. Preparation and elevated temperature compressive properties of multi-walled carbon nanotube reinforced Ti composites. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 6, 1586-1589.
- Xun Y, Lavernia EJ, Mohamed FA, 2004. Synthesis of Nanocrystalline Zn-22 Pct Al Using Cryomilling. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 35A, 573-581.
- Yakemseva M, 2014. Dispersions of multi-wall carbon nanotubes in ferroelectric liquid crystals. *Eur Phys J E Soft Matter*, 37, 2, 7.
- Yue H, 2017. Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 755-762.
- Zdujid M, 1994. Intermetallic phases produced by the heat treatment of mechanically alloyed Al-Mo powders. *Materials Science and Engineering A*, 185 77-86.
- Zhong R, Cong H, Hou P, 2003. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 41, 4, 848-851.
- Zolriasatein A, Shokuhfar A, Safari F, Abdi N, 2017. Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles. *Micro & Nano Letters*.
- Zuhailawati H, Geok TC, Basu P, 2010. Microstructure and hardness characterization of mechanically alloyed Fe-C elemental powder mixture. *Materials & Design*, 31, 4, 2211-2215.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail Emre CANBOLAT
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Seyhan 14.12.1989
Telefon : 0 (552) 569 55 80
Faks : -
e-mail : canbolatemreismail@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sinop Gerze Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2008
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Makine Mühendisliği	2014
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Makine Müh.	2021

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-2016	Filkar A.Ş.	Üretim Planlama Müh.
2016-Halen	Hidrokon A.Ş.	Teknik Dokümantasyon Müh. (Entegre Lojistik Destek Mühendisi)

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

- Polat G., Canbolat I., Uzunoglu A., Kotan H., Effect of Milling Time, MWCNT Content, and Annealing Temperature on Microstructure and Hardness of Fe/MWCNT Nanocomposites Synthesized by High-Energy Ball Milling, 2020 (Değerlendirme aşamasında)
- Canbolat I., Kotan H., Mekanik öğütme yöntemi ile karbon nanotüp (KNT) takviyeli Fe esaslı nanokompozit malzemelerin üretiminde öğütme zamanının partikül boyutu ve sertliğe etkisi, The International Aluminium-Themed Engineering and Natural Sciences Conference, 2019, 606-609