

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler III

Editörler:

Prof. Dr. Murat YAZICI

Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU

ÖZGÜR
YAYINLARI

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler III

Editörler:

Prof. Dr. Murat YAZICI

Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU



Published by

Özgür Yayın-Dağıtım Co. Ltd.

Certificate Number: 45503

📍 15 Temmuz Mah. 148136. Sk. No: 9 Şehitkamil/Gaziantep

☎ +90.850 260 09 97

📞 +90.532 289 82 15

🌐 www.ozgurayinlari.com

✉ info@ozgurayinlari.com

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler III

Composite Materials with Different Engineering Approaches III

Editörler: Prof. Dr. Murat YAZICI • Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU

Language: Turkish-English

Publication Date: 2023

Cover design by Mehmet Çakır

Cover design and image licensed under CC BY-NC 4.0

Print and digital versions typeset by Çizgi Medya Co. Ltd.

ISBN (PDF): 978-975-447-773-3

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub251>



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
This license allows for copying any part of the work for personal use, not commercial use, providing author attribution is clearly stated.

Suggested citation:

Yazıcı, M. (ed), Boztoprak, Y. (ed), Pazarlıoğlu, S. S. (ed) (2023). *Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler III*. Özgür Publications. DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub251>. License: CC-BY-NC 4.0

The full text of this book has been peer-reviewed to ensure high academic standards. For full review policies, see <https://www.ozgurayinlari.com/>



Önsöz

Sevgili okuyucular,

Hayatta kullandığımız her ürün bir malzemeden üretilmekte ve günümüz teknolojileri ile birlikte kompozit malzemeler hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. Bu kitap, kompozit alanındaki bilimsel çalışmaları farklı mühendislik perspektiflerinden incelemektedir. Kompozit malzemeler üzerinde çeşitli malzemeler kullanarak yeni ürünler ve yenilikçi teknolojiler geliştirmek ve sürdürülebilir çözümler sağlamak için bu çalışmaları farklı mühendislik yaklaşımlarıyla incelemek önemlidir ve bu kitapta kompozit malzemeler bu bakış açısıyla incelenmiştir.

Okuyucular, günümüzde kompozit alanında yapılan çeşitli çalışmalara erişebilecekler. Kitapta ayrıca farklı matris ve takviye elemanları kullanılarak polimer, seramik ve elastomer matrisli kompozit malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar hakkında bilgiler yer almaktadır.

Bu kitap akademisyenler, mühendisler, araştırmacılar ve öğrenciler için bir kaynak olarak tasarlanmıştır. İleride kompozit malzemeler üzerine yapacağınız araştırma ve çalışmalara büyük fayda sağlayacağına inanıyorum.

Saygılarımla.

Preface

Dear readers,

Every product we use in life is manufactured from a material, and composite materials hold an important place in our lives with today's technologies. This book examines scientific studies in the composite field from different engineering perspectives. It's important to examine these studies with different engineering approaches to develop new products and innovative technologies using a variety of materials on composite materials and provide sustainable solutions, and composite materials are examined in this book from such a perspective.

Readers will be able to access the diverse work being done today in the field of composites. The book also includes information on studies carried out on polymer, ceramic, and elastomer matrix composite materials using different matrix and reinforcing elements.

This book is designed as a resource for academics, engineers, researchers, and students. I believe that it will highly benefit your research and work on composite materials down the road.

Yours sincerely,

İçindekiler

Önsöz	iii
Preface	v

Bölüm 1

Polimer ve Polimer Kompozit Yapılarda Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri	1
<i>Eslem Şahin</i>	
<i>Yalçın Boztoprak</i>	
<i>Murat Yazıcı</i>	

Bölüm 2

Termoplastik Matrisli Kompozit Malzemelerde Yorulma Davranışı	15
<i>Oğuzhan Taş</i>	
<i>Aslıhan Hayırkuş</i>	
<i>Adem Onat</i>	
<i>Murat Yazıcı</i>	

Bölüm 3

Piezo-Polimer Nano Kompozit Enerji Üretici Geliştirilmesi ve Mekanik Titreşimden Enerji Hasadı	33
<i>Harun Güçlü</i>	
<i>Emir Eminoglu</i>	
<i>Murat Yazıcı</i>	

Bölüm 4

Koyun Hidroksiapatit-Alumina Kompozitine Kalsiyum Florür İlavesinin Etkisi 51

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu

Anıl Zorlu

Bölüm 5

The Effect of Yttria on the Properties of Olivine 71

Suleyman Serdar Pazarlioglu

Ebru Sumen

Hasan Gokce

Bölüm 6

Elektriksiz MgB₂/SiO₂ Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu 87

Ferhat Bülbül

Selçuk Arıcı

Polimer ve Polimer Kompozit Yapılarda Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri

Eslem Şahin¹

Yalçın Boztoprak²

Murat Yazıcı³

Özet

Yapısal uygulamalarda kullanılan polimerler ve polimer kompozitler, mekanik ve yapısal etkenlerin neden olduğu zorlamalara maruz kalır. Bu etkiler malzeme içerisinde mikro ve makro boyutlu çatlakların oluşmasına neden olur. Malzemenin kullanım süresini ve dayanımını önemli ölçüde etkileyen bu hasarları onarmak için biyolojik sistemlerle benzerlik gösteren kendi kendine iyileşen malzemeler geliştirilmiştir. Otonom ve otonom olmayan iyileşme mekanizmaları özellikle 2000'li yıllardan itibaren oldukça hızlı bir gelişme göstermiştir. Sektörde geniş bir kullanım alanına sahip olan termoset ve termoplastik malzemelerde de hem moleküler hem de yapısal yaklaşımlara yer verilmiştir. Bu çalışmada kendi kendine iyileşme mekanizmaları ve stratejileri açıklanmıştır.

1. Polimer Yapılarda Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri

Doğadan esinlenen kendi kendini iyileştiren malzemeler (self healing), biyolojik iyileşme süreciyle benzerlik göstererek bilim ve mühendislik uygulamalarında önemli bir yere sahip olmuştur [1,2]. Akıllı ve fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi, bu uygulamaların geliştirilmesine de değer kazandırmıştır. Akıllı malzemeler, şekil hafızalı polimerler veya uyarlanabilir polimer yüzeyler gibi belirli uyarılara bağımsız olarak yanıt veren yapılardır [3]. Kendi kendini iyileştiren polimerler, dış etkenlere ihtiyaç duymadan küçük hasarları bağımsız olarak onarabilen başka bir akıllı malzeme sınıfıdır

1 Doktora Öğr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., kuzueslem@gmail.com, 0000-0002-0067-0931

2 Dr. Öğr. Üyesi, Marmara Ü., yboztoprak@marmara.edu.tr, 0000-0003-1714-7394

3 Prof. Dr., UMİMAG Lab. Bursa Uludağ Ü., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

[4,5]. Kendi kendini iyileştiren polimer malzemeler ve yapısal kompozitler 1980'lere dayanan bir geçmişe sahiptir [6]. Bu malzemeler,



Şekil 1. Kendi kendine iyileşmenin anahtar kavramları [10].

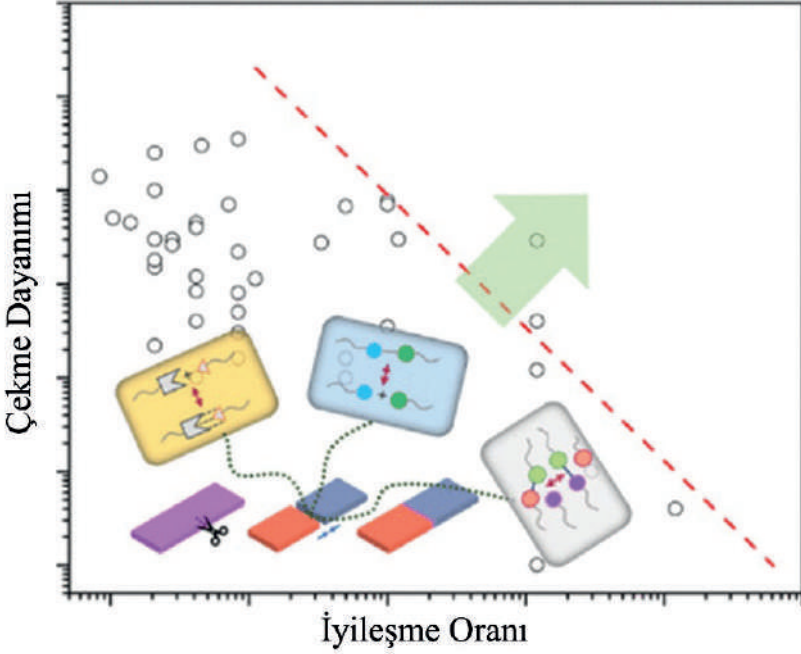
otomobiller, uçaklar, gemiler, uzay araçları gibi araçlarda, spor malzemelerinde, inşaat sektöründe, elektronik yapıları içeren çeşitli uygulamalarda kullanılır [7, 8, 9].

Birçok mühendislik malzemeleri, maruz kaldıkları yükler altında oluşan gerilme veya şekil değiştirmelerden kaynaklanan hasarlar nedeniyle kullanım süreleri kısalmakta ve mukavemetleri azalmaktadır. Bu doğrultuda yapılardaki deformasyon ve çatlakların oluşur oluşmaz kendiliğinden giderilmesini sağlayabilen, biyolojik yapılardan ilham alan malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır.

Van der Zwagg, kendi kendine iyileşme yönteminin başarılı olmasını lokalizasyon, zamansallık ve hareketlilik olarak üç kavram ile açıklamıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla birlikte

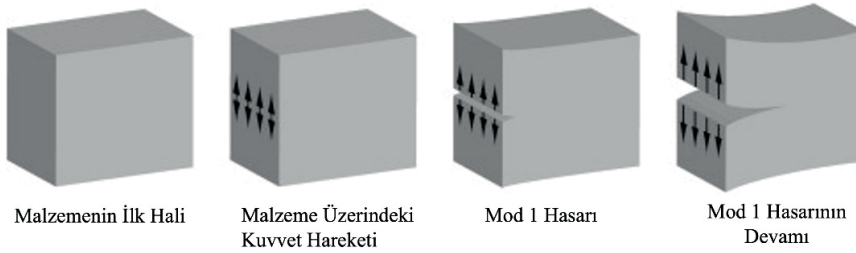
malzemelerin niteliklerinin de sınıflandırılmasıyla mekanizma olarak adlandırılan dördüncü bir kavram daha eklenmiştir (Şekil 1). Akıllı malzemeler, kimyasal reaksiyonlarla veya kimyasal olmayan etkilerle iyileşme özelliği gösterirler. Mikrokapsül, mikrovasküler ve içsel özellikler gibi çeşitli kavramlarla öne çıkmıştır [11,12,13].

Kendi kendine iyileşme mekanizmaları, çeşitli hidrojen bağlarından dinamik kovalent bağlara kadar farklı dinamik bağ türlerine sahip olan sistemlerle açıklanabilir. Farklı dinamik bağ türleriyle oluşturulan sistemler, hızlı kendi kendine iyileşme oranıyla birlikte yüksek tokluk özelliği göstermesiyle önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Kendi kendini iyileştirme oranı ile malzemelerin mekanik modülü arasında açık bir denge ilişkisi vardır. Polimerlerin farklı tasarım yaklaşımlarıyla bu ilişki açıklanabilir [14].



Şekil 2. İyileşme oranıyla malzemelerin mekanik özellikleri arasındaki ilişki [14]

Polimerler ve kompozit sistemler mekanik, kimyasal, termal, radyasyon gibi birçok farklı nedenle hasara uğrayabilir. Hasar gören bu malzemeler, fonksiyonelliğini zamanla kaybeder. Bunun önüne geçmeyi sağlayan onarım yöntemleri hızlı ve etkili şekilde uygulanarak, oluşan hasarı minimuma indirir. Self healing malzemelere yönelik yaklaşımların birçoğu dış enerji, iyileştirici maddeler, çözücü veya plastikleştirici girdilerini gerektirir [15]. Farklı bileşenlerle gerçekleştirilen yöntemler, hasar moduna bağlı olarak seçilmelidir. Bir mod için geçerli olan yöntem, diğer bir hasar modu için işe yaramayabilir [16].

Şekil 3. *Malzemede görülen Mod-1 hasarı [17]*

Polimerik bir malzemenin iyileşmesi; kırılma tokluğu, gerilme mukavemeti, yüzey düzgünlüğü, moleküler ağırlık gibi özelliklerin yeniden kazanılması anlamına gelir. Bu malzemelerde iyileşen özelliklerin çeşitliliği nedeniyle, iyileşmenin kapsamını karşılaştırmak zor olabilir. Wool ve O'Connor [18], bir dizi özellik için polimerik sistemlerde iyileşme derecesini tanımlamak için temel bir yöntem önermiştir (Eşitlik 1-4). Bu yaklaşım, araştırmalarda yaygın olarak benimsenmiş olup farklı kendiliğinden iyileşen polimerik sistemlerin iyileşme verimliliğini (Eşitlik 5) tek bir özelliğe bağlı olmadan tespit etmek için kullanılmaktadır.

$$R(\sigma) = \frac{\sigma_{healed}}{\sigma_{initial}} \quad (1)$$

$$R(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_{healed}}{\varepsilon_{initial}} \quad (2)$$

$$R(E) = \frac{E_{healed}}{E_{initial}} \quad (3)$$

$$R(I) = \frac{I_{healed}}{I_{initial}} \quad (4)$$

$$\text{İyileşme verimliliği} = 100 \times \frac{\text{Property value}_{healed}}{\text{Property value}_{initial}} \quad (5)$$

Burada R, σ , ε , E ve I sırasıyla kırılma gerilmesi, kopma uzaması, kırılma enerjisi ve moleküler parametrelere ilişkin geri kazanım oranlarını ifade etmektedir [17].

2. Kendi Kendine İyileşen Malzemelerin Sınıflandırılması

Kendi kendine iyileşme vasfına sahip malzemeler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda iyileşme davranışları iki ana başlıkta değerlendirilebilir [10, 19, 20].



Şekil 4. Kendi Kendine İyileşen Malzemelerin Sınıflandırılması [21-22]

2.1. Otonom (Dışsal) İyileşme

Otonom iyileşme, kapsül [23–25] veya vasküler sistemler gibi harici iyileştirme bileşenlerinin matrise ilavesiyle gerçekleştirilir.

2.1.1. Kapsülleme

Kendi kendini iyileştirme stratejisi üzerine birçok araştırma yapılmış olsa da en başarılı ve çok yönlü yaklaşımlardan biri, reaktif iyileştirici ajan içeren gömülü mikrokapsüllerin kullanımudur [26]. Kapsüllerin matris içerisine yerleştirilmesiyle uygulanan bu yöntem, içerisinde iyileştirici ajanların bulunduğu makro, mikro ve nano kapsül yapılarını içerir. Kapsül içerisinde bulunan iyileştirme ajanları, kapsülün kırılması ile çatlağın olduğu bölgeye sızar. Böylece o bölgede yama şeklinde bir yapı oluşturarak iyileşme sağlar [27]. Kapsül bazlı iyileştiriciler ilk olarak White ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [12]. Kapsülleme yöntemi; uygulama kolaylığı ve seri üretim potansiyeli sayesinde araştırmaların önemli konusu haline gelmiştir [28].

Bu yöntem malzemede iki bağımsız etki sağlar: Genel sertleşmeden kaynaklanan orjinal malzemenin kırılma tokluğunda artış ve orijinal malzemedeki çatlağı kendi kendine iyileştirme yeteneği.

Brown ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada epoksi matrise ilave edilen mikrokapsüllenmiş disiklopentadien (DCPD) iyileştirici ajan ve Grubbs' Ru katalizörü kullanılarak kendi kendini iyileştirebilen bir polimer kompozit üretilmiştir. Hem işlenmemiş hem de iyileşmiş kırılma tokluğu, epoksiye eklenen mikrokapsüllerin boyutuna ve konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlıdır. Saf epoksi yüksek kırılma tokluğu gösterir. Epoksi içerisine eklenen mikrokapsüller, kırılma tokluğunu %127'ye kadar artırmıştır [29].

Literatürde yapılan bir çalışmada matrise mikrokapsül eklenmesi, iyileşme verimliliğini arttırmıştır. Çalışmada iyileşme verimliliğini belirlemek için konik çift konsol kiriş (TDCB) numunesinin kullanıldığı ve kırılma tokluğunda %70'e kadar iyileşme elde edildiği görülmektedir [29]. Sandviç yapılarda da kullanılan kapsül bazlı kendi kendini onaran sistemler mevcuttur. Özer ve ark. epoksi dolgulu makrokapsüller içeren sandviç yapı geliştirmiştir. Alüminyum (Al) petek sandviç yapısındaki hücrelerin içine doldurulan kapsüller, malzemenin iyileşme performansını artırmıştır. Statik ve dinamik testlerle malzemede oluşturulan çatlaklar, matris içerisindeki kapsüllerin kırılmasıyla doldurularak iyileşme sağlamıştır [24]. Özer ve arkadaşlarının geliştirdiği başka bir çalışmada ise kapsüllere iyileştirici ajan olarak köpüklenme oranı 17 kat olan poliüretan eklenmiştir. Penetrasyon testi ile lokal bölgede büyük bir delik açılarak hasarın otonom olarak iyileştiği gözlemlenmiştir [23].

2.1.2. Vasküler Sistem

İçi boş fiber, cam veya plastik boru kullanılarak bir polimer matris yoluyla oluşturulan gömülü sistemler vasküler yapılardır. İyileştirici ajanlar, vasküler ağ yapılarında depolanır ve matristeki kılcal itici güç yoluyla bir dağılım gösterir [30]. Vasküler iyileşme, iyileştirici maddenin içi boş elyaftan salınarak iç kusurları doldurması ve ardından yerinde sertleşmesiyle gerçekleşir.

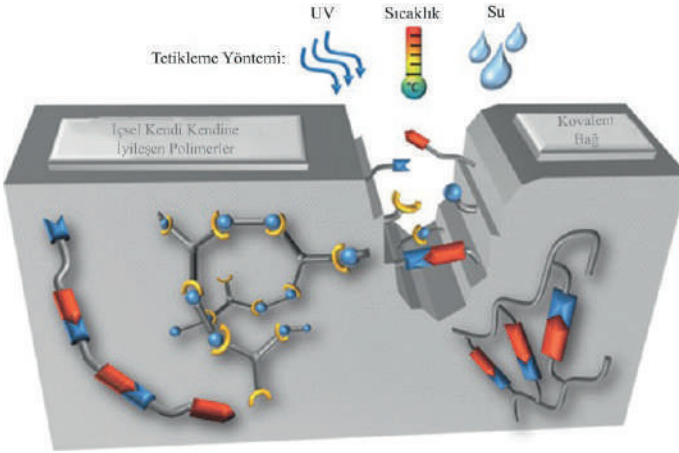
Dry ve Sottos [13], hasarı onarmak için içi boş liflerde depolanan iyileştirici kimyasalların serbest bırakılması kavramına öncülük etmiştir. Bu konsept ilk olarak çimento matrisi geçirgenliğini değiştirmek, çatlakları onarmak, korozyonu önlemek ve iyileştirici eylemler için sensörler olarak çimentolu malzemelere uygulanmıştır. Bu yaklaşım daha sonra polimerik malzemelere uygulanarak genişletilmiştir [9].

2.2. Otonom Olmayan (İçsel) İyileşme

Otonom olmayan kendi kendine iyileşme, malzemenin Diels-Alder (DA) reaksiyonları, sol-jel geçişleri (SG) veya moleküler reaksiyonlar gibi içsel faaliyetleri uyarmak için yalnızca çevresel koşulları değiştirerek iyileştirilebileceği anlamına gelir. [31] Harici bir girdi olmadan başlangıçtaki özellikleri tamamen yeniden kazanmaya yönelik gerçekleştirilen bu yöntem ile yeniden kullanılabilir polimerlerin oluşturulması önemli bir noktaya ulaşmıştır. İyileştirici ajan görevi gören matris fazında sıcaklık, ışık gibi koşullarla bağların tersinir olarak görev yapmasıyla hasarın onarımı gerçekleştirilir [28].

Otonom olmayan kendi kendine iyileşen polimerlerin geliştirilmesinde hidrojen bağı [32], π - π istifleme [33], iyonik etkileşim [34, 35], metal-ligand etkileşimleri [36] dahil olmak üzere farklı kovalent olmayan etkileşimler kullanılmıştır. Bu sistemler, dinamik kovalent bağlı sistemlerle karşılaştırıldığında çevresel uyarılara karşı daha hassas ve duyarlı özellikler sergiler. Bu nedenle kendi kendine iyileşme mekanizmaları tasarlanırken kovalent olmayan etkileşimler tercih edilir. Otonom olmayan sistemler, 2011 yılında koordinasyon bağları üzerine yapılan ilk çalışmaların ardından günümüzde de hızlı bir şekilde gelişmeye devam etmektedir [37].

Malzemenin kendi kendini onarımı sırasında öne çıkan iki kritik olay bulunur. Bunlardan ilki hasar gören alanda veya çevresinde moleküler segmentlerin fiziksel akışı, diğeri ise mekanik hasarın ardından bağların yeniden bağlanmasıdır. Bu olaylar kinetik ve termodinamik arasındaki etkileşime bağlı olarak sürekli bir şekilde gerçekleşebilir. Zincir uçlarının difüzyonu ve sonrasında re-bonding'ler oluşabilir [38].



Şekil 5. Otonom olmayan kendi kendine iyileşme yönteminin şematik gösterimi [39]

Matris içerisinde oluşan mikro çatlaklar, yapıdaki hem fiber hem de matris özelliklerini etkileyebilir. Hasarın onarılmasını sağlayan polimerizasyonun başlatılmasını sağlayan ajanlar, mikro etki alanlarına temas ederek iyileşme gösterir.

Yukarıdaki bahsedilen yöntemler tersinir sistemler veya tersinir olmayan sistemler olarak gerçekleştirilir. Potansiyel bir avantaj sağlayan tersinir sistemler, malzemenin geri dönüşümüne izin verir. Bu durum tersinir sistemlerin araştırılmasında artan bir ilgiye dönüşmüştür [17].

3. Termoplastik ve Termoset Malzemelerde Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri

Mevcut kendi kendine iyileşen polimerler tarafından somutlaştırılan kavramlar; kaplamalar, elektronik, ulaşım ve enerji dahil olmak üzere endüstrilerin geniş bir kesitinde daha güvenli, daha uzun ömürlü, hataya dayanıklı ürünlere ve bileşenlere doğru yeni bir yol sunuyor.

Termosetlerden termoplastiklere ve elastomerlere kadar tüm polimer sınıfları kendi kendine iyileşme potansiyeline sahiptir. Termoplastik ve termoset malzemelerin kendi kendini iyileştirmesi için hem moleküler hem de yapısal yaklaşımların araştırıldığı, ancak araştırma ilgisinin son yıllarda termoset bazlı sistemlere kaydığı görülmektedir [17].

Polimer kompozit yapılarda amorf, yarı kristal, blok kopolimerler ve elyaf takviyeli yapılar üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Aynı polimerin iki parçası camsı geçiş (T_g) sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta temas ettirildiğinde ara yüzeyin kademeli olarak kaybolduğu ve ara yüzey boyunca moleküler difüzyon nedeniyle çatlak iyileştikçe polimer-polimer ara yüzeyindeki mekanik mukavemetin arttığı keşfedilmiştir [16].

3.1. Termoset Malzemelerdeki Uygulamalar

Termosetlere dayalı kendi kendine iyileşen sistemlerde genel olarak moleküler, yapısal, mikrokapsülasyon ve mikrovasküler yaklaşım kullanılmaktadır [17]. Vasküler sistemler, tekli veya çoklu damar yapısı şeklinde matris içerisine yerleştirilerek elde edilir. Polimer mikrokapsüller ise aktif bir ajanın bir polimer kabuk yapısıyla çevrili bir çekirdek içerisine kapatılarak uygulandığı bir sistemdir. Çekirdek içerisinde yer alan ajanın kapsüllenmesi; iyileştiriciyi katı bir rezervuarda fiziksel olarak sınırladığı, matris ile reaktivitesini azalttığı ve kompozit işleme sırasında bozulmasını ve kaybını önlediği için avantajlı bir yöntemdir. Kapsül kabuğu, uygun bir uyarıcı tarafından aktif hale getirildiğinde matris içerisine dağılan iyileştirme ajanları tarafınsan otonom bir iyileşme göstermiş olur.

Yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kendi kendine iyileşen termoset malzemeler, termal stabilitesi ve sert yapısıyla farklı onarım yaklaşımlarının izlenmesine yol açmıştır. Kendi kendine iyileşme yaklaşımı; hasarın niteliğine ve konumuna, kendi kendini onaran reçinenin türüne ve operasyonel ortamın etkisine bağlıdır [16].

Otonom iyileşmeye sahip termoset polimerlerin geliştirilmesi biyomalzemeler, doku mühendisliği, boya ve kaplama teknolojileri, elektronik ve robotik gibi çeşitli alanlara fayda sağlama potansiyeline sahip olduğundan önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [40].

3.2. Termoplastik Malzemelerdeki Uygulamalar

İyileştirici ajan olarak kullanılan termoplastik polimerler, gelişmiş kompozit yapılarda 2008'den beri kullanılmaktadır [41]. Kompozitlerde görülen mikro çatlakları iyileştirmek amacıyla geliştirilen bu yapılarda, iyileştirici ajanlar mikroçatlakların yüzeyine difüzyon işlemi yoluyla nüfuz eder. Bu bölgeyi kimyasal olarak bağlayıp hasar oluşturan kırılmaları iyileştirir. Tao ve arkadaşları [41] tarafından gerçekleştirilen ilk çalışmalarda dokuma cam kumaş takviyeli epoksi kompozit laminatlar kullanılmıştır. Kompozit matriste yer alan yeni bir onarım sisteminin çatlğa önceden dağılmasıyla hasarda büyük ölçüde iyileşme özelliği elde edilmiştir.

Termoplastik iyileştirme sistemleri genel olarak moleküler (termal ve çözücü moleküler interdifüzyon, tersinir bağ oluşumu, zincir uçlarının rekombinasyonu, foto kaynaklı iyileşme, yaşayan polimer) ve yapısal yöntemler olmak üzere iki metotla gerçekleştirilir [17].

Termoplastik iyileştirme sistemleri etkili bir yöntem olmasına rağmen, termoplastik malzemeyi eritmek için harici aktivasyonun gerekli olması bu yönüme sınırlama getirmektedir.

Termoplastik elastomerik bir sistem üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan birinde, çok fazlı tasarım yöntemiyle sertlik ve kendi kendine iyileşme birleştirilebilmiştir. Termoplastik elastomerler, mikrofazın yumuşak kauçuk bir matrise gömülmüş camsı veya kristalin alanlardan oluşan blok veya fırça kopolimerleridir. Camsı bölgeler, fiziksel çapraz bağ görevi yaparak kauçuk elastikiyetini sağlar. Bu alanlar arasındaki yumuşak bölgeleri de kovalent bağlar oluşturur. Kovalent bağlar, klasik termoplastik elastomerlerde camsı geçiş (T_g) veya erime sıcaklığının (T_m) altındaki sıcaklıklarda kendi kendi iyileşmeyi engeller. Bu bölgelerdeki kovalent bağlantıları, supramoleküler yumuşak bir matrisle değiştirildiğinde kendi kendine iyileşen termoplastikler elde edilebilecektir. Tersinir hidrojen bağı bulunan matris kullanılarak tasarlanan çok fazlı supramoleküler tasarımıyla kendi kendine iyileşme özellikleri gözlemlenmiştir [15].

4. Sonuç

Kendi kendine iyileşebilen malzemeler, gelecekte her tür yapı ve ürünlerin daha uzun ömürlü ve daha güvenli olması açısından gelecek vaad etmektedir. Mevcut iyileşme mekanizmalarının etkinliklerinin artırılması için yeni bilimsel çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Bunların başlıcaları arasında aynı performansta mükerrer iyileşme yapabilen çözümler sayılabilir. Ayrıca endüstriyel uygulamalara dönük yapılması gereken pek çok yenilik ve iyileştirmelere ihtiyaç bulunmaktadır. Böylece özellikle uzay istasyonları,

uydular veya tamiri pek çok zorluk içeren deniz altı boru hatları ve araçları vb. gibi ekstrem uygulamalar açısından büyük bir potansiyel barındırmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Tübitak-Teydeb 1505 programı tarafından desteklenen 5220011 nolu proje kapsamında gerçekleşmiştir. Yazarlar, verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür etmektedir.

Referanslar

- [1] L. Yuan, G. Liang, J. Q. Xie, L. Li, and J. Guo, "Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 15, pp. 5338–5349, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
- [2] S. Wang and M. W. Urban, "Self-healing polymers," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 8. Nature Research, pp. 562–583, Aug. 01, 2020. doi: 10.1038/s41578-020-0202-4.
- [3] J. D. Rule, N. R. Sottos, and S. R. White, "Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 12, pp. 3520–3529, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.04.008.
- [4] K. R. Reddy, A. El-Zein, D. W. Airey, F. Alonso-Marroquin, P. Schubel, and A. Manalo, "Self-healing polymers: Synthesis methods and applications," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 23. Elsevier B.V., Jul. 01, 2020. doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100500.
- [5] N. Wen *et al.*, "Recent advancements in self-healing materials: Mechanicals, performances and features," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 168. Elsevier B.V., Nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105041.
- [6] K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, "Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers," 1981.
- [7] Y. Cheng, X. Xiao, K. Pan, and H. Pang, "Development and application of self-healing materials in smart batteries and supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122565, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122565.
- [8] C. I. Idumah, "Recent advancements in self-healing polymers, polymer blends, and nanocomposites," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, no. 4, pp. 246–258, May 2021, doi: 10.1177/0967391120910882.
- [9] C. Naga Kumar, M. N. Prabhakar, and J. il Song, "Result of vascular tube design on the curative and mechanical performance of modified carbon fibers/hybrid resin self-healing composites," *Polym Compos*, vol. 41, no. 5, pp. 1913–1924, May 2020, doi: 10.1002/pc.25507.
- [10] S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, and M. Hernández Santana, "Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: A review," *Materials Horizons*, vol. 7, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 2882–2902, Nov. 01, 2020. doi: 10.1039/d0mh00535e.
- [11] J. A. Syrett, C. R. Becer, and D. M. Haddleton, "Self-healing and self-mendable polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 1, no. 7. pp. 978–987, Sep. 2010. doi: 10.1039/c0py00104j.
- [12] S. R. White *et al.*, "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794–797, Feb. 2001, doi: 10.1038/35057232.

- [13] C. M. Dry and N. R. Sottos, "Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials," in *Smart Structures and Materials 1993: Smart Materials*, SPIE, Jul. 1993, pp. 438–444. doi: 10.1117/12.148501.
- [14] B. Li, P.-F. Cao, T. Saito, and A. P. Sokolov, "Intrinsically Self-Healing Polymers: From Mechanistic Insight to Current Challenges," *Chem Rev*, vol. 123, no. 2, pp. 701–735, Jan. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00575.
- [15] Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, and Z. Guan, "Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers," *Nat Chem*, vol. 4, no. 6, pp. 467–472, Jun. 2012, doi: 10.1038/nchem.1314.
- [16] B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad, and W. Jamroz, "Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/854203.
- [17] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, "Self-healing polymeric materials: A review of recent developments," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 5, pp. 479–522, May 2008. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001.
- [18] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory crack healing in polymers," *J Appl Phys*, vol. 52, no. 10, pp. 5953–5963, Oct. 1981, doi: 10.1063/1.328526.
- [19] W. Wang, N. G. Moreau, Y. Yuan, P. R. Race, and W. Pang, "Towards machine learning approaches for predicting the self-healing efficiency of materials," *Comput Mater Sci*, vol. 168, pp. 180–187, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.commatsci.2019.05.050.
- [20] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 47, pp. 5424–5430, Dec. 2010, doi: 10.1002/adma.201003036.
- [21] M. O. H. Cioffi, A. S. C. Bomfim, V. Ambrogi, and S. G. Advani, "A review on self-healing polymers and polymer composites for structural applications," *Polymer Composites*, vol. 43, no. 11. John Wiley and Sons Inc, pp. 7643–7668, Nov. 01, 2022. doi: 10.1002/pc.26887.
- [22] A. Azevedo do Nascimento, "Self-Healing Polymers and Composite Materials," in *Fiber-Reinforced Plastics*, M. A. Masuelli, Ed., IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.100908.
- [23] H. Özer, E. Kuzu, Ç. Özada, M. Ünal, H. Kasım, and M. Yazıcı, "A sandwich panel that autonomously repairs sudden large holes and defects for tankers and pipelines carrying hazardous matter," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 236, no. 10, pp. 2002–2016, Oct. 2022, doi: 10.1177/14644207221092581.

- [24] H. Özer, E. Kuzu, Ç. Özada, M. Ünal, and M. Yazıcı, “The self-healing sandwich panel: Production of epoxy based self-healing capsules, self-healable sandwich panel development, and experimental measurement of self-healing performance,” *Constr Build Mater*, vol. 310, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125303.
- [25] Ç. Özada, M. Ünal, E. Kuzu Şahin, H. Özer, A. R. Motorcu, and M. Yazıcı, “Development and characterization of self-healing microcapsules, and optimization of production parameters for microcapsule diameter and core content,” *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, vol. 18, no. 6, pp. 1049–1077, Nov. 2022, doi: 10.1108/MMMS-08-2022-0145.
- [26] A. Kontiza *et al.*, “Double cantilever beam test and micro-computed tomography as evaluation tools for self-healing of CFRPs loaded with DCPD microcapsules,” *Compos Struct*, vol. 279, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114780.
- [27] Q. He, H. L. Dai, C. C. Cheng, and Z. Zhang, “Investigation on dynamic hygro-thermo-elastic response of cylindrical shells with a porous microcapsule coating,” *Compos Struct*, vol. 243, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112146.
- [28] D. G. Bekas, K. Tzirka, D. Baltzis, and A. S. Paipetis, “Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 87. Elsevier Ltd, pp. 92–119, Feb. 15, 2016. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.09.057.
- [29] E. N. Brown, S. R. White, and N. R. Sottos, “Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite.”
- [30] H. Jin, C. L. Mangun, D. S. Stradley, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, “Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry,” *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 2, pp. 581–587, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.005.
- [31] Q. Li, C. Liu, J. Wen, Y. Wu, Y. Shan, and J. Liao, “The design, mechanism and biomedical application of self-healing hydrogels,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 28, no. 9, pp. 1857–1874, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ccl.2017.05.007.
- [32] R. Araya-Hermosilla *et al.*, “Intrinsic self-healing thermoset through covalent and hydrogen bonding interactions,” *Eur Polym J*, vol. 81, pp. 186–197, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.004.
- [33] R. Ikura, J. Park, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada, and Y. Takashima, “Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks,” *NPG Asia Materials*, vol. 14, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2022. doi: 10.1038/s41427-021-00349-1.

- [34] Z. Gao, L. Kong, R. Jin, X. Liu, W. Hu, and G. Gao, "Mechanical, adhesive and self-healing ionic liquid hydrogels for electrolytes and flexible strain sensors," *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 32, pp. 11119–11127, 2020, doi: 10.1039/D0TC01094D.
- [35] W. Zhang *et al.*, "Recent achievements in self-healing materials based on ionic liquids: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 28. Springer, pp. 13543–13558, Oct. 01, 2020. doi: 10.1007/s10853-020-04981-0.
- [36] J. Pignanelli *et al.*, "Imine and metal–ligand dynamic bonds in soft polymers for autonomous self-healing capacitive-based pressure sensors," *Soft Matter*, vol. 15, no. 38, pp. 7654–7662, 2019, doi: 10.1039/C9SM01254K.
- [37] C. H. Li and J. L. Zuo, "Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 27. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201903762.
- [38] Y. Yang, X. Ding, and M. W. Urban, "Chemical and physical aspects of self-healing materials," *Prog Polym Sci*, vol. 49–50, pp. 34–59, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.06.001.
- [39] J. Dahlke, S. Zechel, M. D. Hager, and U. S. Schubert, "How to Design a Self-Healing Polymer: General Concepts of Dynamic Covalent Bonds and Their Application for Intrinsic Healable Materials," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 17. Wiley-VCH Verlag, Sep. 07, 2018. doi: 10.1002/admi.201800051.
- [40] A. P. Fugolin and C. S. Pfeifer, "Engineering a new generation of thermoset self-healing polymers based on intrinsic approaches," *JADA Foundational Science*, vol. 1, p. 100014, 2022, doi: 10.1016/j.jfscie.2022.100014.
- [41] T. Yin, M. Z. Rong, J. Wu, H. Chen, and M. Q. Zhang, "Healing of impact damage in woven glass fabric reinforced epoxy composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 39, no. 9, pp. 1479–1487, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.05.010.

Termoplastik Matrisli Kompozit Malzemelerde Yorulma Davranışı

Oğuzhan Taş¹

Aslıhan Hayırkuş²

Adem Onat³

Murat Yazıcı⁴

Özet

Otomotiv endüstrisi ve havacılık sanayisinde ağırlık azaltma çalışmalarının hız kazanması ile üretimde hafif yapıların kullanımı artmaktadır. Bu gibi yapıların kullanılabilirliği için ağırlık azaltılırken mukavemet değerlerinin düşmemesi ve işlenebilirlik, geri dönüşüm, maliyet gibi parametrelerin de istenilen özelliklerde olması gerekmektedir. Kompozit malzemeler özgül mukavemet özelliklerinin yüksek olması hafif malzemeler arasında en çok tercih edilen malzemelerdir. Termoplastik matrisli kompozit malzemeler ise geri dönüştürülebilir özellikleri sebebiyle kompozit malzemeler arasında en çok tercih edilen polimer malzemelerdir. Termoplastik matrisli kompozit malzemelerin birçok üstün özelliğinin bulunması kullanım alanı genişliği sağlamaktadır. Bu kullanım alanlarından birisi de sürekli yük altında çalışma durumudur. Sürekli yük altında çalışan termoplastik matrisli kompozit malzemelerde yorulma davranışı önemli bir konudur. Bu çalışma durumunda malzemede oluşan moleküler düzeyinde iç sürtünmeye bağlı olarak artan sıcaklık malzeme üzerinde olumsuz etkilere neden olarak malzemenin yorulma ömrünün düşürür. Bu durumun çözülebilmesi açısından malzemeye nano boyutta katkı malzemeleri katarak termal iletkenliğin artırılması ve artan termal iletkenlik sayesinde de yorulma ömrünün uzatılmasına

1 Doktora öğrencisi, UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., oguzhantas2967@gmail.com, 0000-0002-5726-3368

2 Doktora öğrencisi, UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., aslihanhayirkus@gmail.com, 0000-0003-2818-3198

3 Prof. Dr., Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, ademonat@subu.edu.tr, 0000-0003-4834-0648

4 Prof. Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

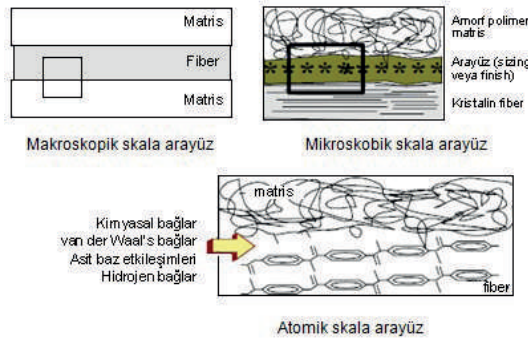
yönelik çalışmalar günümüzde devam edilmektedir. Bu çalışmada kompozit malzemelerde yorulma davranışı konusunda temel bilgilendirme yapmak amaçlanmıştır.

1. Giriş

Günümüzde birçok alanda hafif yapılara yönelik çalışmalar artmaktadır. Yeni yapılan bu çalışmalarda düşük ağırlığın yanında düşük maliyet ve yüksek yük taşıma kapasitesine sahip olan malzemeler kullanılmaktadır. Termoplastik matrisli kompozit malzemeler bu talepleri karşılayabilecek formdadır. Ayrıca termoset kompozitlerle karşılaştırıldıklarında benzer mekanik özellikler gösterebilirler de geri dönüşüme elverişli olmalarıyla endüstriyel kullanımlarda daha cazip hale gelmektedirler.

Termoplastik matrisli kompozit malzemeler ile elde edilmek istenen özellikler genellikle eğilme rijitliği, mukavemet, ağırlık, yüksek sıcaklık performansı, korozyon direnci, sertlik ve yalıtkanlıktır [1,2]. Kompozit malzemede kalıcı yapısal gerilmelerin oluşmaması için, takviye elemanı ile matris elemanının ısıl genişleme katsayıları arasında da uyum olması zorunludur. Aynı zamanda kullanılacak takviye elemanından, yüksek elastik modül, yüksek dayanım, düşük yoğunluk, kimyasal uyum, üretim kolaylığı ve ısıl direnç gibi özellikler istenmektedir. [3,4]

Kompozit bir malzemede, matris ve takviye elemanlarının fiziksel, kimyasal veya mekanik olarak etkileştiği, gerilimi matristen takviye elemana transfer eden ara faz da denilen bir arayüzey bulunmaktadır (Şekil 1). Bir kompozitte arayüzey bölgesi, kompozitin son özelliklerinin belirlenmesinde son derece önemlidir. Matris ve fiber arasındaki yükün aktarımında arayüz kuvvetli bağlanma olmalı, aşındırıcı veya çözücü kimyasalların girişini azaltmalı ve bağlanmanın kopmasını kontrol edebilmelidir. Kompozitin kesilmesi, rijitliği, darbe direnci, kırılmanın ilerlemesi ve fiberlerin dizilişleri gibi özellikler üzerinde de arayüzün önemli katkıları bulunur. [4,5]



Şekil 1. Değişik skalalarda arayüzler [5]

Kompozit malzeme kuvvete maruz kaldığında, yük matris fazından yükü esas taşıyacak olan takviye fazına sağlam bağlanmış bir arayüz vasıtasıyla aktarılır. Malzeme bu bölgede ne matris fazı gibi ne de takviye fazı gibi davranır. Bu bölge her iki elemandan da farklı davranış sergiler. Yapıda kullanılan elyafların çapının küçülmesiyle arayüz bölgesi daha fazla önem kazanmaktadır.[6]

2. Termoplastik Kompozit Malzemeler

Termoplastikler ısıtılarak yumuşatılıp şekil verilebilir hale geçen, soğutulduklarında katılaşsalar dahi tekrar ısıtıldıklarında yine kullanılabilen plastik malzemelerdir. Termosetlerin aksine, ısıtma ve soğutulma işlemleri yapılarında sadece fiziksel değişim meydana getirir. Bu özellikleri sayesinde geri dönüştürülebilir üretim özelliği gösterirler.

Günümüzde hafif konstrüksiyonlara yönelik uygulamalar arttırılmak istenmektedir. Yüksek yük taşıma kapasitesiyle birlikte, hafif ve düşük maliyetli malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu noktada termoplastik kompozitler, metallerin çoğundan ve termosetlerden daha hafif bir yapıya sahip oldukları için otomotiv endüstrisi ve havacılık sanayisinde sıklıkla tercih edilmektedir. Termoplastik matrisli kompozitler, termoset kompozitlerle benzer mekanik özellikler göstermelerinin yanında üstün kimyasal dirence sahiptirler ve maliyetleri de daha uygundur. PP, PBT, PPS, PA, POM, vb. birçok uygulamada tercih edilen başlıca termoplastik matris malzemeleridir. Bu matris malzemeleri cam ve karbon gibi çeşitli fiberlerle ve tercihen özel uyumlaştırıcı ilaveleriyle takviyelendirilebilmektedir. [5,23,24]

Bu termoplastik matris malzemeleri arasından PP (polipropilen); düşük fiyatı, iyi yorulma ve darbe mukavemeti ve iyi kimyasal direnci ile özellikle tercih edilmektedir. Günümüzde homopolimer, blok-kopolimer ve rasgele-kopolimer olmak üzere PP' nin üç temel çeşidi kullanılmaktadır. [1,6,8]

Tüm bu avantajlarının yanında termoplastiklerin iki temel dezavantajı vardır. Bu dezavantajlar üretiminde ısı ve basınç uygulamalarının yapılabilmesi için kaliteli donanım gerektirmesi ve elyaflın termoset kompozit malzemelere oranla daha zor ıslanmasıdır. [3,5,23,24]

Termoplastik kompozit malzemelerin üretimi sürekli fiber takviyeli kompozitler ve süreksiz fiber takviyeli kompozitler olarak ikiye ayrılır. Sürekli fiber takviyeli kompozit üretim teknikleri termo şekillendirme, şerit sarma, basınçlı döküm, otoklav ve diyafram şekillendirme. Süreksiz fiber takviyeli termoplastik kompozitler ise enjeksiyonla döküm ve üflemlerli döküm teknikleriyle üretilir. [2,6]

2.1. Termoplastik Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Termoplastik malzemeler, mühendislik amaçlı termoplastikler ve genel amaçlı termoplastikler olarak ikiye ayrılırlar. Çizelge 1 ve Çizelge 2'de bu termoplastiklerden bazılarının mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. Genel amaçlı termoplastiklerin bazı özellikleri [1]

Malzeme	Yoğunluk	Çekme Dayanımı	Darbe Dayanımı (Izod)	Dielektrik Gücü	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (Yüksüz)
	(g/cm ³)	(MPa)	(J/m)	(V/mm)	(°C)
Polietilen (düşük yoğunluk)	0,92-0,93	6,2-17,2		18912	82-100
Polietilen (yüksek yoğunluk)	0,95-0,96	20-37,2	21,35-747,3	18912	80-120
Bükülmez PVC	1,49-1,58	51,7-62,1	53,38-298,9		110
Genel maksatlı PP	0,90-0,91	33-38	21,35-117,4	25610	107-150
Stiren akrilonitril (SAN)	1,08	69-82,8	21,35-26,69	69935	60-104
Genel maksatlı (ABS)	1,05-1,07	40,7	320,28	15169	71-93
Genel maksatlı akrilik	1,11-1,19	75,9	122,7	17730-19700	54-110
Selüloz, asetat	1,2-1,3	20,7-55,2	133,45-213,52	9850-23640	60-104
Plitetrafloretilen	2,1-2,3	6,9-27,6	64,05-362,98	15760-19700	288

Çizelge 2. Mühendislik amaçlı termoplastiklerin bazı özellikleri [1]

Malzeme	Yoğunluk	Çekme Dayanımı	Darbe Dayanımı	Dielektrik Gücü	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (Yüksüz)
	(g/cm ³)	(MPa)	(J/m)	(V/mm)	(°C)
Naylon 6.6	1,13-1,15	62,1-82,8	106,76	15169	82-150
Poliasetat	1,42	69	74,73	12608	90
Polikarbonat	1,2	62,1	640,56-854,08	14972	120
Polyester (PET)	1,37	71,7	42,7		80
Polyester (PBT)	1,31	55,2-56,5	64,05-69,39	23246-27580	120
Polifenilen oksit	1,06-1,10	53,8-66,2	266,9	15760-19700	80-105
Polisülfon	1,24	70,3	64,05	16745	150

3. Yorulma Davranışı

Yorulma, değişken gerilme ve şekil değiştirme altındaki malzemelerdeki her geçen döngüde hasar biriktirme işlemi olarak tanımlanır. Yorulmanın en önemli özelliği, yükün ani bir arızaya neden olacak kadar büyük olmamasıdır. Yorulma çatlakları genellikle bir bileşenin, kristalografik kayma düzlemlerinde kesme çatlaklarının başladığı yorulma hasarının olduğu yüzeyden başlar. Daha sonra çatlaklar ilerleyerek yorulma kırılmasının oluşmasına neden olur. Mühendisliğin bütün alanlarında birçok mekanik hasar gerçekleşmektedir. Yorulmadan kaynaklanan hasarlar, örneğin tekrarlanan yüklemeler, multidisipliner ve çok yaygın mekanik hasarlardır. Yorulma davranışı ve yorulma tasarım prensipleri, Wöhler'in ilk çalışmasından beri yaklaşık 150 yıldır açık ve kesin olarak belirtilmektedir. Bu prensipler, pek çok yerde ve disiplinde bilim adamları tarafından geliştirilmiş, kullanılmış ve test edilmiştir. Günümüzde ise gelişmiş olanaklarla birlikte incelenmeye devam edilmektedir. [8,21,22]

3.1. Yorulmanın Temel Prensipleri

Yorulma olayının açıklanmasında kullanılan temel prensipler aşağıda belirtilmiştir:

- **Stres Konsantrasyonu:** Malzemenin veya yapının belirli bölgelerinde stres konsantrasyonları oluşabilir. Bu bölgelerde gerilme yoğunluğu daha yüksektir ve çatlakların başlamasına yol açabilir.
- **Gerilme Döngüleri:** Yorulma çatlakları, gerilme dalgalanmalarının tekrarlanmasına bağlı olarak büyür. Her gerilme döngüsü, çatlak büyümesine katkıda bulunabilir.
- **Çatlak Büyüme Hızı:** Çatlak büyüme hızı, malzemenin özelliklerine, stres düzeyine ve çevresel faktörlere bağlıdır. Bu hız, yorulma mukavemetini etkiler.
- **Ömür Tahmini:** Yorulma ömrü, yorulma testleri ve matematiksel modeller kullanılarak tahmin edilebilir. Bu, mühendislerin yapıların veya malzemelerin ne kadar süre dayanabileceğini değerlendirmelerine yardımcı olur.

3.2. Yorulma Mekanizmaları

Yorulma, çeşitli mekanizmalar tarafından tetiklenebilir. Bunlar şunları içerir:

3.2.1. Kırılma Yorulması (Crack Growth Fatigue)

Yorulma çatlaklarının başlangıcı, malzemenin yüzeyinde meydana gelir ve zaman içinde büyüyerek malzeme içinde ilerler. Bu, gerilme dalgalanmalarının tekrarlanması ve malzeme içinde gerilme yoğunluğunun odaklanmasından kaynaklanır.

3.2.2. Yüzey Yorulması (Surface Fatigue)

Malzemenin yüzeyinin yorulması, sürtünme, aşındırma veya çizilme gibi dış etkenlere maruz kaldığında meydana gelir. Bu, malzemenin yüzeyinin yıpranması ve nihayetinde çatlamasıyla sonuçlanır.

3.2.3. Yorulma Kırılması (Fatigue Fracture)

Yorulma kırılması, malzemenin veya yapının yorulma altındayken çatlayarak kırılması durumunu ifade eder.

3.3. Yorulma Ömrünü Etkileyen Faktörler

Yorulma, tekrarlanan yüklemeye maruz kalan bir bileşenin zarar görmesine neden olan bir olaydır. Periyodik yüklemeye maruz kalan parçaların mukavemeti azalır ve bu olay sonunda malzemenin kopma ve akma sınırlarının çok altında bile hasar meydana gelebilir. Yorulma olayı

farklı faktörlerin rol oynadığı bir olaydır. Mikroskobik seviyede doğru şekilde tanımlanması ve modellenmesi zor olan karmaşık bir metalürjik işlem olup yapıların ya da bileşenlerinin tasarımları için yorulma hasarı değerlendirmesi mutlaka yapılmalıdır. Bu değerlendirme sentez, analiz ve testi içermelidir. [27,28,29]

Günümüzde tasarım aşamasında bilgisayar destekli analizlerden faydalanılmaktadır. Fakat bu analizlerle sıcaklık, korozyon, artık gerilmeler gibi faktörler incelenememektedir. Bu nedenle yapılan analizler test sonuçları ile doğrulanmalıdır. Çalışma durumunda bileşenlerin yorulma performansını etkileyen birçok etken vardır. Yorulma mukavemetine etkileyen faktörler, temel faktörler ve ek faktörler olarak başlıca iki grupta incelenebilir.[8,21,22]

a) Temel faktörler

- Yeterince yüksek değerlere sahip maksimum çeki gerilmesi
- Uygulanan gerilmenin büyük miktarda değişmesi
- Uygulanan gerilmenin çok sayıda tekrar edilmesi

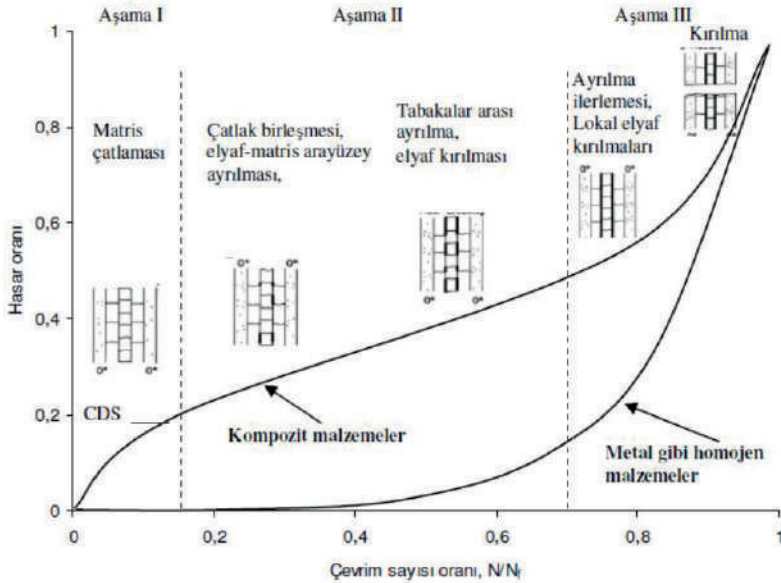
b) İlave Faktörler

- Sıcaklık
- Korozyon
- Mikro Yapı
- Yüzey İşleme Kalitesi
- Çentik Etkisi
- Soğuk Deformasyon

3.4. Kompozit Malzemelerde Yorulma

Tekrarlı yükler altındaki malzemeler, uygulanan yüke karşılık malzemenin güvenli gerilme sınırının altındaki gerilmelere maruz kalsa da; uygulanan yükün tekrarlı dinamik karakterine bağlı olarak başlayan çatlak oluşumu ve ilerlemesi, malzemede meydana gelen yorulma hasarlarının başlıca nedenidir. Sürekli elyaf polimerik kompozitler, elyaflar doğrultusunda, metallerle karşılaştırıldığında üstün performans göstermektedir. Fakat, kompozit malzemeler anizotrop ve heterojen özelliklerinden ötürü homojen ve izotrop malzemelerden daha karmaşık elyaf uyumları ve yükleme yönüne göre hasar mekanizmalarında değişik özellikler sergilemektedir.[9,10,13,21]

Şekil 2’de, kompozit ve metal malzemeler için yorulma ömrü süresince meydana gelen hasar miktarı/boyutu ve kompozit malzemelerde yorulma ömrü süresince meydana gelen hasar çeşitleri şematik olarak gösterilmektedir.



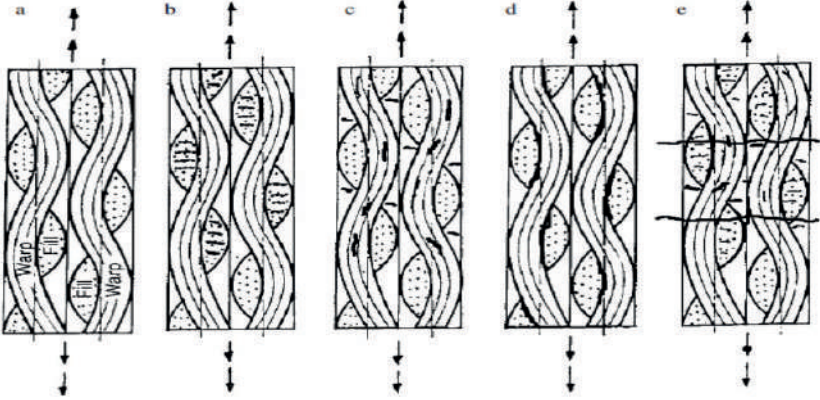
Şekil 2. Kompozit malzemeler ve metal gibi homojen malzemeler için yorulma ömrü boyunca oluşan hasar miktarı/boyutu ve kompozit malzemelerde yorulma ömrü boyunca oluşan hasar tipleri [9]

Metal parçalarda yorulma hasarları, ilk olarak düşük hızda ortaya çıkıp daha sonra genel olarak tek bir çatlak biçiminde çevrimsel yüklemeye eksenine dik olarak ilerlemektedir. Kompozit malzemelerde ise ilk olarak çeşitli hasar tipleri (elyaf kırılması, matris çatlama, tabaka ayrılması, elyaf-matriks ara yüzey ayrılması vb.) daha hızlı bir biçimde meydana gelmekte ve bu hasarlara parçanın bütününde rastlanabilmektedir.

Hasar oluşumu, kompozit malzemelerde yorulma ömrününün bir işlevi olarak üç farklı fazda incelenmektedir: İlki daha çok matriks çatlaklarından meydana gelen hasar, yorulma ömrününün yaklaşık %10-25’inde oluşmaktadır. Bu süreçte malzeme mukavemetindeki düşüş göz ardı edilebilir seviyede azdır. Fakat, rijitlik azalması, malzeme rijitliğinin yaklaşık %8’i düzeyindedir. Süregelen yük çevrimlerinde oluşacak hasar süreci ilk olarak oluşan bu matriks çatlaklarına bağlıdır. İkinci aşamada, elyaf matris ara yüzey ayrılması, tabakalar arası ayrılma başlangıcı, çatlakların birleşmesi ve elyaf kırılması gibi

birçok sayıda hasar çeşidi oluşmaktadır. Bu evrede hasarların oluşumu ve ilerlemesi ilk aşamaya nazaran çok yavaştır ve yorulma ömrünün yaklaşık %70-80'i harcanmaktadır. Son aşamada ise tabaka ayrılmaları ve elyaf kırılmalarının meydana geldiği üçüncü aşamadır. Hasar bu bölümde hızlı bir biçimde ilerlemekte ve parça kırılmaktadır. [9,26,28]

Çevrimsel yükleme esnasında dokuma kumaş kompozitlerde hasar oluşum sırası Şekil 3'te gösterilmiştir. Dokuma kumaş kompozitler, enine elyaf demeti, boyuna elyaf demeti ve reçine zengin alan olarak isimlendirilen 3 yapısal eleman ihtiva etmektedir. Çevrimsel yükleme esnasında reçine zengin alanlarda enine çatlaklar, enine elyaf demetinde (weft) çatlak meydana gelmesi, boyuna elyaf demetinde (warp) kesme hasarları, tabakalar arası ayrılma, enine ve boyuna elyaf demeti arasında ayrılma, elyaf demetlerinin kopması ve son olarak kırılma oluşmaktadır. [10,11,12]



Şekil 3. Çevrimsel yükleme sırasında dokuma kumaş kompozitlerde oluşan hasarlar; a) test başlangıcı (basarsız), b) enine elyaf demetinde (weft) çatlak oluşumu, c) boyuna elyaf demetinde (warp) kesme hasarları ve reçine zengin bölgelerde enine çatlaklar, d) enine ve boyuna elyaf demeti arasında ayrılma, e) tabakalar arası ayrılma ilerlemesi ve elyaf demetlerinin kopması [10].

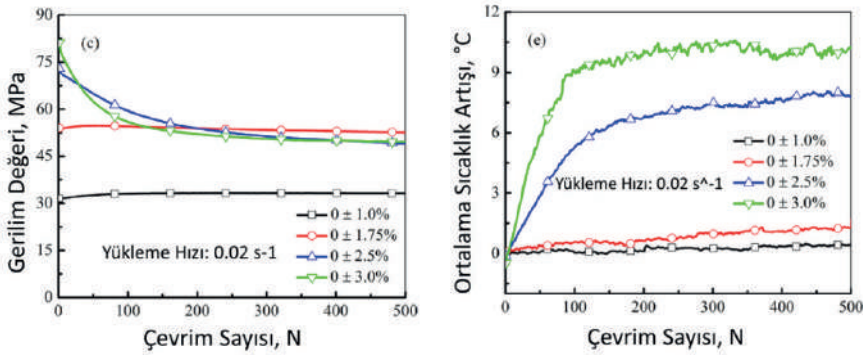
3.5. Döngüsel Yüklemler Altında Polimer Matrisli Kompozitlerin Yorulma Davranışı

Döngüsel yüklemeler altında polimer matrisli kompozitlerde yorulma davranışı sırasında parça içinde bir ısı oluşur ve buna self-heating (kendi kendini ısıtma) denilir. Bu ısı sürekli çalışma sırasında parçayı ısıtarak parçanın yorulma ömrünü olumsuz etkiler. Self-heating (kendi kendini ısıtma) etkileyen faktörler ise;

- ✓ S-N (Stress-Number of cycles)
- ✓ Histerezis döngüsü (Histeretik ısınma)
- ✓ Fiber-matris arasındaki iç sürtünme

3.5.1. S-N Eğrisi

Döngüsel deformasyon sırasında, polimerin viskozitesinden dolayı önemli bir içsel ısı üretimi meydana gelebilir ve bu, yükleme frekansı veya yükleme hızı yeterince yüksekse polimerde bir sıcaklık artışına neden olur (Şekil 4).



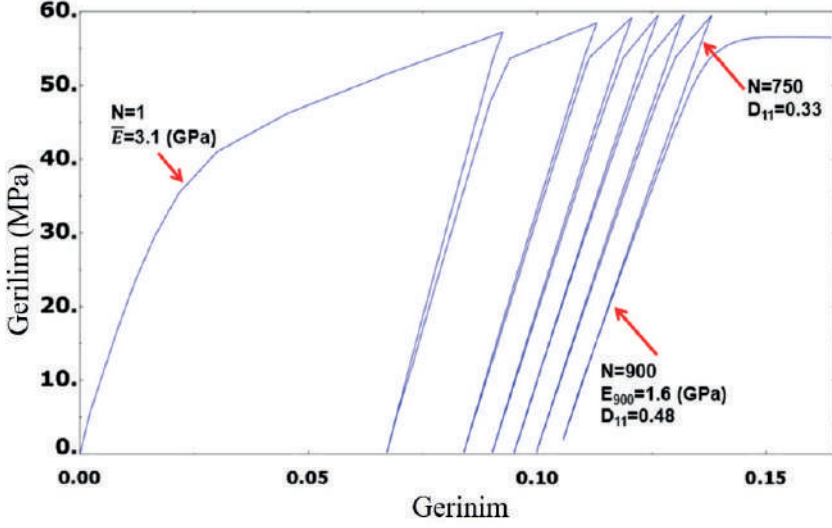
Şekil 4. Farklı gerinim genliklerinde S-N grafiği ve sıcaklık artışı [13]

Malzemenin ısınmasını engellemek için; yükleme modu, yükleme seviyesi, yükleme hızı (yükleme frekansı), döngü sıklığı değiştirilmesi şeklinde çalışmalar yapılmıştır.[13,14,15]

3.5.2. Histerezis Döngüsü

Gerilim ve gerinim arasındaki faz gecikmesinin bir sonucu olarak her döngü sırasında bir histeretik döngü oluşturulur. Döngü içinde bulunan mekanik enerji kısmen mikro yapıya depolanır ve kısmen ısı olarak dağılır. Bir döngü sırasında malzeme tarafından absorbe edilen toplam iş W , gerilim-gerinim eğrisindeki histerezisten belirlenebilir (Şekil 5).

Döngüsel yüklemeye tabi tutulan polimerlerin, yükleme ilerledikçe kendi kendine (histeretik) ısınma geliştirmesinin nedeni, malzemenin ister elastik ister plastik olsun, viskoz yapısıdır. Tipik olarak, gerilimler ve gerinim aynı fazda değildir, bu nedenle kapalı bir döngü üzerinde bir histerezis döngüsü oluşturur. Döngü içinde bulunan mekanik enerjinin bir kısmı modifiye edilmiş mikro yapıya depolanırken kalan kısmı ısı olarak salınır.[18,19]



Şekil 5. Gerilim kontrollü tek eksenli dögüsel yüklemeye altında histerezis eğrilerinin evrimi [18]

3.5.3. Moleküler İç Sürtünme (MIF)

Saf termoplastikler için, sıcaklık artışı yalnızca matristeki histerezis ısınmasından kaynaklanır. Güçlendirilmiş termoplastikler için, fiberlerin ve fiber-matris arayüzlerinin varlığı, fiber uçlarındaki stres konsantrasyonu etkisi ve fiber ile matris arasındaki sürtünme nedeniyle kompozitlerde üretilen ısıyı arttırır. Sabit bir malzeme hacminde, düşük sayıda ortalama lif uzunluğuna sahip bir kompozit, yüksek sayıda ortalama lif uzunluğuna sahip bir kompozit ile karşılaştırıldığında daha fazla sayıda lif ucuna sahiptir. Sonuç olarak, lif uzunluğu daha kısa olan kompozitte, lif uzunluğu daha uzun olan kompozite göre sürtünme ısınmasından dolayı daha yüksek sıcaklık artışı gözlemlenmiştir. [19,20]

3.5.3.1. Termoplastik Malzemelerde Moleküler İç Sürtünme

Moleküler iç sürtünme, dögüsel yüke maruz kaldığında termoplastik malzemelerin moleküler yapısında meydana gelen enerji dağılımını ifade eder. Polimer zincirleri ile malzemenin diğer bileşenleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır, bu da ısı oluşumuna ve potansiyel malzeme bozulmasına neden olur. [21,22]

3.5.3.2. *Moleküler İç Sürtünmenin Termoplastik Malzemelerin Yorulma Ömrüne Etkisi*

Moleküler iç sürtünme, termoplastik malzemelerin yorulma ömrünün belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar. Daha yüksek iç sürtünme seviyeleri, döngüsel yüklenme sırasında artan enerji kaybına yol açarak zarar verici stres ve gerilme birikimini azaltabilir. Bu ilişkiyi anlamak, araştırmacıların gelişmiş yorulma direncine ve daha uzun çalışma ömrüne sahip termoplastikler tasarlamasına olanak tanır. [21,22]

3.5.3.3. *Termoplastik Malzemelerde Moleküler İç Sürtünmeyi Etkileyen Faktörler*

Evet, termoplastik malzemelerde moleküler iç sürtünmeyi çeşitli faktörler etkileyebilir. Bunlar, polimerin moleküler ağırlığını, kristallik derecesini, sıcaklığı ve katkı maddelerinin veya dolgu maddelerinin varlığını içerir. Araştırmacılar, bu faktörleri manipüle ederek iç sürtünmeyi modüle edebilir ve ardından termoplastik malzemelerin yorulma direncini artırabilir. [21,22]

3.5.3.4. *Moleküler İç Sürtünme ile Yorulma Ömrü Arasındaki İlişkinin Nicel Olarak Ölçülmesi*

Termoplastik malzemelerde moleküler iç sürtünme ve yorulma ömrü arasındaki ilişkiyi ölçmek için deneysel yöntemler geliştirildi. Dinamik mekanik analiz (DMA) ve yorulma testi gibi teknikler, malzemenin mekanik özelliklerini ölçmek, iç sürtünme davranışını belirlemek ve çeşitli döngüsel yüklenme koşulları altında yorulma ömrünü değerlendirmek için kullanılabilir. Bu nicel ölçümler, termoplastik malzemelerin performansını anlamak ve optimize etmek için değerli veriler sağlar. [21,22]

3.6. **Yorulmaya Dayanıklı Termoplastik Malzemelerin Tasarımı ve Geleceği**

Malzeme bilimcileri, iç sürtünmenin neden olduğu enerji dağılımını en aza indirerek, malzemenin döngüsel yüklemeye dayanma yeteneğini artırabilir ve yorulma ömrünü uzatabilir.

Farklı katkı maddelerini, polimer yapılarını ve işleme tekniklerini keşfetmek, moleküler iç sürtünmeyi azaltmaya ve termoplastik malzemelerin yorulma direncini artırmaya yardımcı olabilir. Optimize edilmiş moleküler düzenlemelere ve daha düşük iç sürtünme özelliklerine sahip malzemeler tasarlamak, uzun ömürlü ve güvenilir ürünler geliştirmede hayati önem taşıyacaktır. [21,22]

Geleceğe baktığımızda, gelişmiş yorulma direncine sahip termoplastik malzemeler tasarlamak için umut verici stratejiler ortaya çıkmaktadır. Karbon nanotüpler veya cam elyaflar gibi takviye edici dolgu maddelerinin polimer matrisine dahil edilmesi, malzemenin mekanik özelliklerini ve dolayısıyla yorulma performansını iyileştirebilir.

Ek olarak, eriyik karıştırma ve kockstrüzyon gibi gelişmiş işleme teknikleri, özel moleküler yapılar ve azaltılmış iç sürtünmeye sahip malzemelerin üretilmesine yardımcı olabilir. Bu teknikler, diğer arzu edilen özelliklerden ödün vermeden gelişmiş yorulma direnci sergileyen termoplastik malzemeler oluşturmak için fırsatlar sunar.

Araştırmacılar, moleküler iç sürtünme ve yorulma ömrü arasındaki ilişkiye dair anlayışımızı derinleştirmeye devam ederek, daha dayanıklı, güvenilir ve yorulmaya dayanıklı termoplastik malzemelerin geliştirilmesinin önünü açabilirler. Bu da çeşitli endüstrilerde çok sayıda ürün ve uygulamanın performansının ve uzun ömürlülüğünün iyileştirilmesine katkıda bulunacaktır.

Genel olarak, termoplastik kompozit malzemelerde moleküler iç sürtünme ile yorulma ömrü arasında güçlü bir ilişki vardır. Nano katkı maddeleri, MIF'yi azaltarak termoplastik kompozit malzemelerin yorulma ömrünü uzatmak için kullanılabilir. Nano katkı maddeleri, MIF'yi azaltmak için aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli şekillerde hareket edebilir:

- Matrisin sertliğinin artırılması
- Matris ve takviye lifleri arasındaki arayüzey yapışmasının artırılması
- Serbest radikalleri temizlemek
- Nem ve diğer zararlı maddelerin yayılmasına karşı bir bariyer sağlamak

Bir dizi çalışma, nano katkı maddelerinin termoplastik kompozit malzemelerin yorulma ömrünü iyileştirmede etkili olabileceğini göstermiştir. Örneğin, bir çalışma, cam elyaf takviyeli epoksi kompozitine karbon nanotüplerin eklenmesinin yorulma ömründe %50'lik bir artışa yol açtığını göstermiştir. [27]

Başka bir çalışma, karbon fiber takviyeli bir polikarbonat kompozitine grafen nanoplatelet eklenmesinin yorulma ömründe %30'luk bir artışa yol açtığını göstermektedir. [28,29]

Termoplastik kompozit malzemelerin yorulma ömrünü artırmak için nano katkı maddelerinin kullanılması umut verici yeni bir araştırma alanıdır. Bununla birlikte, belirli uygulamalar için nano katkı sistemleri geliştirmek

ve optimize etmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Termoplastik kompozit malzemelerin yorulma ömrünü iyileştirmek için nano katkı maddelerinin nasıl kullanılabileceğine dair bazı örnekler:

- Karbon nanotüpler, epoksi matrislerin sertliğini ve arayüzey yapışmasını artırmak için kullanılabilir. Bu, MIF'de bir azalmaya ve yorulma ömründe bir artışa yol açabilir.
- Grafen nanoplateletler, polikarbonat matrislerin sertliğini ve arayüzey yapışmasını artırmak için kullanılabilir. Bu aynı zamanda MIF'de bir azalmaya ve yorulma ömründe bir artışa yol açabilir.
- Silika nanopartikülleri, serbest radikalleri temizlemek ve nem ve diğer zararlı maddelerin difüzyonuna karşı bir bariyer sağlamak için kullanılabilir. Bu, MIF'yi azaltmaya ve yorulma ömrünü iyileştirmeye yardımcı olabilir.

Sonuç olarak, moleküler iç sürtünmenin ve bunun termoplastik malzemelerde yorulma ömrü ile ilişkisinin incelenmesi, malzeme bozunma ve kırılma mekanizmaları hakkında değerli bilgiler sağlar. Araştırmacılar ve mühendisler, moleküler iç sürtünmenin etkilerini anlayarak ve kullanarak, daha uzun ömürlü ve daha güvenilir bileşenlere yol açan, gelişmiş yorulma direncine sahip termoplastikler tasarlayabilir. Bu ilişkinin daha fazla araştırılması, gelişmiş deneysel tekniklerin geliştirilmesiyle birlikte, çeşitli uygulamalar için termoplastik malzemelerin gelecekteki tasarımı ve optimizasyonu için umut vaat etmektedir. Bu alanda devam eden araştırmalarla, modern endüstrilerin taleplerini karşılayan daha güvenli ve daha dayanıklı ürünlerin önünü açabiliriz. [21,22,28,29]

Teşekkür

Bu çalışma, TÜbitak-Teydeb 1505 programı tarafından desteklenen 5220011 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür etmektedir.

KAYNAKÇA

- [1]. Hayırkuş, A.(2021). Sürekli Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzeme Esaslı Çok Hafif Sandviç Plakların Sonlu Elemanlar Analiz Yöntemi Ve Deneysel Olarak İncelenmesi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [2]. Özer, H. (2015). Sürekli Cam Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi Ve Mekanik Özelliklerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [3]. Asi, D. (2008). Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerin Aşınma Performanslarının İncelenmesi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [4]. İşlek, H. İ. (2020). Takviye Nedir?. Erişim adresi: <http://kompozithayalleri.com/takviye-nedir/>
- [5]. Beşergil, B. (2016). Kompozitler. Erişim adresi: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/kompozitler_18.html
- [6]. Türkoğlu, İ. K. (2020). 3boyutlu Eklemeli Üretim Yöntemiyle Üretilmiş Termoplastik Esaslı Ökzetik Çekirdek Geometrilik Sandviç Yapıların Statik Ve Dinamik Yükler Altında Davranışının İncelenmesi (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [7]. Kaya, A. İ. (2016). Kompozit Malzemeler ve Özellikleri. Erişim: <https://abs.mehmetakif.edu.tr>
- [8]. Zerkin, D. (2019). Binek Araçlardaki Rot Başlarında Yorulma Davranışının İncelenmesi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [9]. İmak, A. (2015). Tabakalı Hibrit Kompozit Malzemelerin Yorulma Davranışlarının Analizi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [10]. Karcı, A. (2009). Uçak Yapısal Parçalarında Kullanılan Karbon/Epoksi Kompozit Malzemelerin Yorulma Davranışı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran,2009 Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>
- [11]. Naik, N.K., “Woven-fibre thermoset composites,” Fatigue in Composites- Science and Technology of The Fatigue Response of Fibre-Reinforced Plastics, (Ed: Harris, B.), CRC press, 296-313, 2003.
- [12]. Gdoutos, E.E., Pilakoutas, K., & Rodopoulos, C.,A., (2000). “Failure analysis of industrial composite materials”, New York :McGraw-Hill.
- [13]. Chen, Kaijuan, Guozheng Kang, Fucong Lu, Jia Chen, ve Han Jiangb. “Effect of relative humidity on uniaxial cyclic softening/hardening and intrinsic heat generation of polyamide-6 polymer.” *Polymer Testing*, 2016: 19-28.

- [14]. Mortazavian, Seyyedvahid, ve Ali Fatemi. “Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites: A literature review”. *International Journal of Fatigue*, 2015: 297-321.
- [15]. Almajid, Klaus Friedrich. «Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications.» *Applied Composite Materials*, 2012: 107-128.
- [16]. K.Shojaei, Amir, ve Pieter Volgers. «Fatigue damage assessment of unfilled polymers including self-heating effects.» *International Journal of Fatigue*, 2017: 367-376.
- [17]. Moisa, S., G. Landsberg, D. Rittel, ve J.L. Halary. “Hysteretic thermal behavior of amorphous semi-aromatic polyamides”. *Polymer*, 2005: 11870-11875.
- [18]. Rittel, D., N. Eliash, ve J.L. Halary. “Hysteretic heating of modified poly(methylmethacrylate)”. *Polymer*, 2005: 2817-2822.
- [19]. Shojaei, Amir K., ve Pieter Volgers. “Fatigue damage assessment of unfilled polymers including self-heating effects”. *International Journal of Fatigue*, 2017: 367-376.
- [20]. Steinberger, R., T. I. Valadas Leitão, E. Ladstätter, G. Pinter, W. Billinger, ve R.W. Lang. “Infrared thermographic techniques for non-destructive damage characterization of carbon fibre reinforced polymers during tensile fatigue testing”. *International Journal of Fatigue*, 2006: 1340-1347.
- [21]. Fatemi, A., Mortazaviana, S., Khosrovaneh, A. “Fatigue behavior and predictive modeling of short fiber thermoplastic composites”. 6th Fatigue Design Conference, Fatigue Design 2015.
- [22]. Katunin, A. “Thermal fatigue of polymeric composites under repeated loading”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 31(15) 1037-1044
- [23]. Sommer, J., Hajikazemi, M., De Baere, I., Van Paepegem, W. “Experimental and numerical fatigue damage characterization in multidirectional thermoplastic glass/polypropylene laminates based on in-situ damage observations” *Composites Part B*, 2023.
- [24]. Sioutis, I., Tserpes, K. “A mixed-mode fatigue crack growth model for co-consolidated thermoplastic joints”. *International Journal of Fatigue*, 2023.
- [25]. Almushaikeh, A., Alaswad, S., Alsuhybani, M. “Manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastics and its recovery of carbon fiber: A review”. *Polymer Testing*, 2023.
- [26]. Sharma, A., C. Joshi, S. “Enhancement in fatigue performance of FRP composites with various fillers: A review”. *Composite Structures*, 2023.
- [27]. Ding, J., Cheng, L., Chen, X., Chen, C., Liu, K. “A review on ultra-high cycle fatigue of CFRP”. *Composite Structures*, 2020.

- [27]. Brüll, R., Gries, T. “Using Nanoscale Fillers To Improve The Thermal Properties Of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites Regarding Processing Times” 2. Lehrstuhl für Innovation, Strategie und Organisation (ISO) der RWTH Aachen University Conference, 2015.
- [28]. Shokrieh, MM ; Esmkhani, M .; Şahverdi, HR ; Vahedi, F “Effect of Graphene Nanosheets (GNS) and Graphite Nanoplatelets (GNP) on the Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites”. Science of Advanced Materials, Volume 5, Number 3, March 2013
- [29]. Zanjani, J.S.M.; Okan, B.S.; Pappas, P-N.; Galiotis, C.; Menciloglu, Y.Z.; Yildiz, M. “Tailoring viscoelastic response, self-heating and deicing properties of carbon-fiber reinforced epoxy composites by graphene modification”. Compos. Part A 2018, 106, 1–10.

Piezo-Polimer Nano Kompozit Enerji Üretici Geliştirilmesi ve Mekanik Titreşimden Enerji Hasadı

Harun Güçlü¹

Emir Eminoğlu²

Murat Yazıcı³

Özet

Enerji çağımızın en önemli ihtiyaç kaynağıdır. Alternatif enerji kaynaklarına yönelim her geçen gün artmaktadır. Mikro/nano sistemlerin enerji ihtiyaçları elektrokimyasal piller ile karşılanmaktadır. Piller, sürekli değiştirilme ihtiyacı, geri dönüştürülme zorlukları ile çevre kirliliğine neden olmaktadır. Piezoelektrik enerji hasadı sayesinde mikro/nano yapıların enerji ihtiyaçları harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan karşılanabilmektedir. Piezoelektrik özelliğe sahip yapılar çevremizde mevcut durumda bulunan enerji kaynaklarını faydalı enerjiye çevirebilmektedirler. Piezoelektrik nano üreteçler vasıtası ile piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma da piezoelektrik nano kompozit enerji üreteçleri geliştirilmiş ve üretilmiştir. PVDF (polivinilden florür) Piezo polimer, PVDF/BaTiO₃ (Baryum titanat) ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT (Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp) Piezo polimer nano kompozit nano enerji üreteçleri üretilmiştir. Mekanik titreşimlerden piezoelektrik enerji hasadı sağlanmıştır. Çalışma kapsamında piezoelektrik yapı içerisindeki nano katkılarının piezoelektrik enerji hasadına etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda % 0.01 MWCNT içeren PVDF/BaTiO₃/MWCNT piezoelektrik nano üreticinin 0.36 μ W değeri ile en yüksek piezoelektrik güç çıktısı verdiği elde edilmiştir.

- 1 Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., harunguculu@uludag.edu.tr, 0000-0002-5679-313X
- 2 Doktora Öğrencisi, UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., 502125007@ogr.uludag.edu.tr, 0009-0001-9775-4276
- 3 Prof. Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

1. Giriş

Enerji, günümüzün dünyasında vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Son yıllarda mikro-nano elektronik yapıların harici bir güç kaynağı olmadan nasıl çalıştırılabileceğini ve enerji ihtiyaçlarının nasıl karşılanabileceğini belirlemeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Piezoelektrik etki sayesinde piezoelektrik özelliğe sahip yapılar deformasyona uğradıklarında, bu anlık deformasyonlar elektrik enerjisine çevrilmektedir. Tersine etki ise (uygulanan gerilime göre deforme olabilme) ters piezoelektrik etki olarak bilinmektedir. Piezoelektrik özelliğe sahip yapılar doğada var olan titreşimleri faydalı enerjiye dönüştürmek için kullanılmaktadırlar. Piezo kristallerin ve Piezo seramiklerin kırılğan doğasından dolayı, yüksek genlikli titreşimlerin veya gerinimlerin mevcut olduğu durumlarda kullanımları sınırlıdır. Piezo polimerler ise sünek ve esnek olduğundan titreşim yükleri ve yüksek deformasyonlar altında uzun ömürlü olmakta aynı zamanda daha yüksek Piezoelektrik özellik göstermektedirler. Ayrıca Piezo-polimerler, Piezo seramiklerle karşılaştırıldığında üretim maliyetleri düşük fakat çalışma sıcaklıkları düşüktür. Poli (viniliden florür) (PVDF), en yaygın olarak bilinen piezoelektrik özelliğe sahip polimerdir. PVDF'nin piezoelektrik özelliklerini keşfeden 1969 yılında Japon bilim adamı Kawai'dir [1]. PVDF'nin yaygın olarak kullanılmasının temel nedeni monomer birimleri arasındaki güçlü dipol momentleridir ($5-8 \times 10^{-30}$ cm) [2]. Yarı kristal yapıda olan PVDF polimerinin beş farklı kristal fazı vardır. Bu fazlar zincir yapılarına göre farklılık gösterir. TTT (düzlem zigzag) formatındaki β fazı, hücre başına en yüksek dipol momentine sahip fazdır [3]. β fazında PVDF ince film yapıları üretmek için farklı teknikler vardır. Değişken sıcaklıklarda ince film PVDF yapı üzerine tek eksenli çekme yapılarak β fazında PVDF ince filmler elde edilmektedir [4]. Bu proses birçok adımdan meydana gelmektedir. Piezoelektrik PVDF ince film üretimi için bir diğer yaygın imalat tekniği, dönel kaplama tekniğidir. Bu kaplama tekniği ile istenilen kalınlıkta ve yüksek β fazı oranlarında PVDF ince filmler üretilebilmektedir [5,6]. Bahsedilen iki üretim tekniğinde de β fazına sahip kristal yapıların dipol momentlerini tek bir yönlendirmek için polarizasyon işlemi gerekmektedir. Elektro eğirme tekniği ise, piezoelektrik ince film elde etmede daha efektif bir yöntemdir. Piezoelektrik özellikli nano fiber ince film membran yapıları elde etmek için yaygın olarak elektro eğirme işlemi tercih edilmektedir [7,8]. Elektro eğirme prosesinin en önemli avantajı mekanik germe ve polarizasyon işlemlerinin tek bir işlemde birleştirilebilmesidir. Sistem bir şırınga pompası, şırınga, iğne ucu, yüksek voltaj kaynağı ve toplayıcıdan oluşur. Polimer çözeltisi elektrik alanı altında iğne ucundan toplayıcıya saçılarak nanolifler halinde toplanır. Bu sayede nanolifler elektrik alanı altında gerilir ve β fazın oluşumu sağlanır aynı

zamanda toplayıcı üzerinde ise nano liflerin içerisindeki dipol momentler tek bir yöne yönelmiş olur. Piezo-polimer yapılardan oluşturulan enerji üreteçlerinden daha verimli enerji çıktısı elde etmek için Piezo seramik katkı maddeleri veya nano katkı maddeleri kullanılmaktadır. BaTiO₃ (Baryum Titanat), KNN (potasyum sodyum niyobat), PZT (kurşun zirkonat titanat), ZnO (Çinko oksit) gibi Piezo nanopartiküller genellikle nano üreteçlerin piezoelektrik etkisini arttırmak için kullanılmaktadır [9,13].

Çalışma da Piezo-polimer nano kompozit enerji üretici geliştirilme aşamaları anlatılmış ve testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano kompozit enerji üreteçleri elektro eğirme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Piezo seramik nano katkısı (Baryum titanat) nano üreticinin piezoelektrik özelliklerini arttırmak için kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) katkısı ile piezoelektrik yapının dipol momentleri üzerinde bulunan elektron iletimine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. İki farklı oranda MWCNT katkı oranı kullanılmış ve piezoelektrik enerji hasadı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Geliştirilen ve üretilen Piezo polimer nano kompozit enerji üreteçlerinin mekanik titreşimler altındaki piezoelektrik enerji hasadı değerleri incelenmiştir. Bu değerlendirme için bir dinamik test sistemi kurulmuştur. Bu dinamik test sistemi üzerinde nano üreteçlerin piezoelektrik güç çıktıları ve yoğunlukları hesaplanmıştır.

2. Deneysel Yöntem

2.1. Malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan piezoelektrik özellikli polimer Polivinildin Florürdür (PVDF). Çözücüler ise DMF (Dimetilformamid) ve Aseton olarak seçilmiştir. Çalışmalarda kullanılan PVDF elektro aktif polimer Sigma Aldrich firmasından toz olarak temin edilmiştir. Çözücü olarak Dimetilformamid ve Aseton kullanılmıştır. Piezo-seramik nano katkı olarak kullanılan Baryum titanat toz olarak 500 nm çaplarında Entekno firmasından alınmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT saflık>95%, çap = 10-20 nm, uzunluk = 5-10 µm) ise Emsa Nano Teknoloji Enerji firmasından temin edilmiştir

2.2. Karışım Oranları ve İsimlendirilmesi

Çalışma kapsamında kullanılan karışımların ve bu karışımlardan elektro eğirme sonrası elde edilen piezoelektrik ince filmlerin isimlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan saf PVDF ve çözücü oranları aynı zamanda Baryum Titanat oranının %5 seçilmesi daha önce aynı yazar tarafından yapılan çalışma referans alınarak belirlenmiştir [14]. Bu

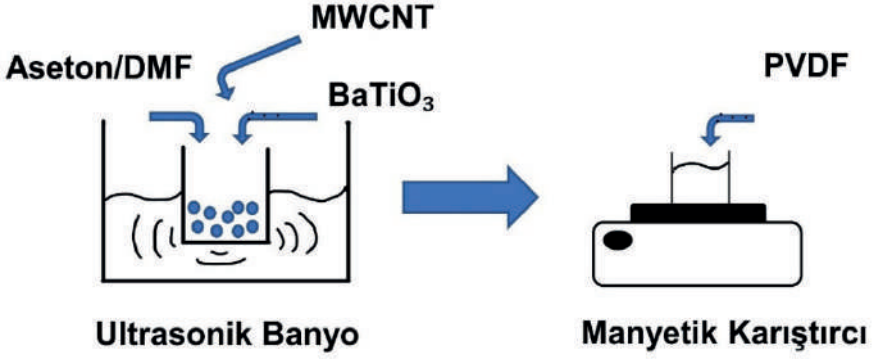
çalışmada Çok duvarlı karbon nano tüp etkisi incelendiğinden ötürü iki farklı karbon nano tüp etkisinin piezoelektrik enerji hasadına etkisi incelenmiştir. Bunlar sırasıyla ağırlıkça %0.01, %0.03 MWCNT katkı oranlarıdır. Kullanılan karışımların ihtiva ettiği içerikler ve isimlendirmesi sırasıyla, P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) olarak belirlenmiştir. Tablo 4'te isimlendirme listesi verilmiştir.

Tablo 1. PVDF/BaTiO₃/MWCNT solüsyonları ve isimlendirilmesi

Solüsyonların İçeriği	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4)	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO ₃	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO ₃ , %0.01 MWCNT	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO ₃ , %0.03 MWCNT
İsimlendirilmesi	P	T	M	N

2.3. Karışımların Hazırlanması

Polimer karışımlarının hazırlanması için ultrasonik banyo, hassas terazi ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Her bir solüsyon için 10 ml karışımlar hazırlanmıştır. Baryum titanat nano partiküllerin ve çok duvarlı karbon tüplerin çözücülerin içinde düzgün dağılımı sonikasyon işlemi ile sağlanmaktadır. Sadece saf PVDF karışımları hazırlanırken ultrasonik banyo kullanılmamıştır. Hazırlanan saf PVDF karışımı için sonikasyon işlemi yapılmamış sadece 45°C 1400 d/dk manyetik karıştırıcıda işlem yapılmıştır (24 saat). PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT karışımlarını hazırlamak sonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik banyoda baryum titanat nano partiküllerinin ve çok duvarlı nano tüplerin, Aseton/DMF çözücülerini içerisinde düzgün bir şekilde dağılımının sağlanması için üç saat süresince 40 Hz frekansta, oda sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. Bu işlem elektro eğirme prosesinde nano lifler içerisinde Baryum titanat partiküllerin ve MWCNT'lerin homojen bir şekilde dizilimin gerçekleşmesi için son derece önemlidir. Banyo işleminden sonra 10 ml'lik PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT karışımları manyetik karıştırıcı ya alınmış burada saf PVDF için uygulanan işlem tekrar edilmiştir. Polimer karışımları elektro eğirme işlemine hazır hale getirilmiştir. Şekil 1'de temsili karışım hazırlama işlemi gösterilmiştir.



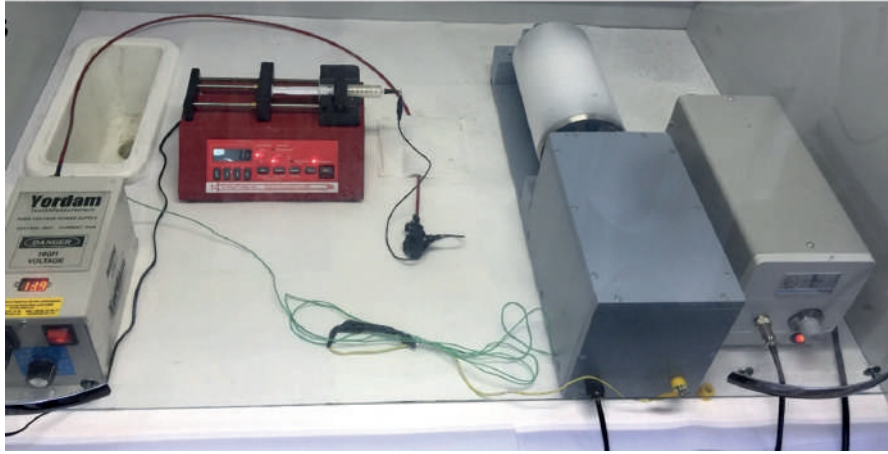
Şekil 1. Karışımların hazırlanma aşaması

2.4 . Elektro Eğirme prosesi ve üretim parametreleri

PVDF ve nano kompozit PVDF/BaTiO₃, PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano fiber ince filmlerinin üretiminde elektro eğirme tekniği tercih edilmiştir. Hazırlanan tüm karışımlar elektro eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Elektro eğirme prosesinde kullanılan ekipmanlar, 10 ml'lik şırıngalar, 22 g (iç çapı 0,46 mm, dış çapı 0,72 mm) tipinde çelik iğne uçları, şırınga pompası, Yüksek voltaj (20 kV'ya kadar) doğru akım güç kaynağı, dönel alüminyum toplayıcı ve kontrol sistemidir. Elektro eğirme prosesinde herhangi bir hava dalgalanması ve yabancı madde girişine karşılık kapalı bir kabinde tüm üretimler gerçekleştirilmiştir. Çalışma da laboratuvarda kurulan dönel toplayıcıya sahip elektro eğirme sistemi ile PVDF/BaTiO₃/MWCNT karışımları elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Dört farklı polimer karışımı elektro eğirme işlemi ile Piezoelektrik nano lif yapılar elde edilmiştir.

UMİMAG (Bursa Uludağ Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu Nano Kompozitler, Akıllı Yapılar ve Sensör Teknolojileri Laboratuvarı) laboratuvar alt yapısında bulunan dönel toplayıcıya sahip elektro-eğirme sistemi ile PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano lifli yapılar üretilmiştir. Dönel toplayıcı alüminyum folyo ile sarılmıştır. Elektro eğrilmiş membran yapılar alüminyum folyo üzerinde toplanmaktadır. Proses bitiminde üretilen piezoelektrik özellikli ince filmler folyo üzerinden narın bir şekilde alınmaktadır. İlk olarak polimer karışımları 10 ml'lik şırıngalara emdirilmiştir. 10 ml'lik karışımlar şırınga pompasına şırınga tutucu vasıtası ile yerleştirilmiştir. Elektro eğirme prosesi süresinde iğne ucu ve dönel toplayıcı uzaklığı, besleme hızı, proses zamanı ve DC voltaj parametreleri tüm üretimler için sabit alınmıştır. Elektro eğirme parametreleri üretilen ince

film yapıların piezoelektrik performansı direkt olarak etkilemektedir. Dört farklı piezoelektrik polimer nano kompozit ince film üretilirken, elektro eğirme parametreleri, pompa besleme hızı, 0.8 ml/h, voltaj, 14 kV, iğne ucu ve dönelel toplayıcı mesafesi, 15 cm ve proses süresi ise 5 saat olarak uygulanmıştır. Bu parametreler piezoelektrik ince filmlerin β fazını mümkün olacak şekilde en yüksek değerde tutması için literatürde daha önce yapılan optimizasyon çalışmaları baz alınacak şekilde seçilmiş ve uygulanmıştır. Kullanılan elektro eğirme sisteminin resmi şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Dönelel toplayıcıya sahip elektro eğirme sistemi

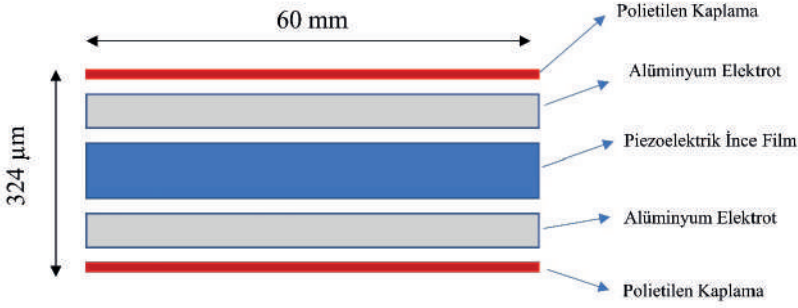
2.5. Karakterizasyon Yöntemleri

Elektro eğirme prosesi sonucunda ortaya çıkan PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano kompozit ince filmlerin iç yapı incelemeleri(morfolojik) taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. SEM görüntülerinin incelenmesi için tüm numuneler iletken ile kaplanmıştır. SEM görüntüleri nano kompozit ince filmler için 2000x büyütmede alınmıştır. Fiber yapılarının SEM-EDX görüntülerinin incelenmesi çalışma kapsamında Bursa Teknoloji Koordinasyon ve Ar-GE Merkezinde (BUTEKOM) gerçekleştirilmiştir. Elektro eğrilmiş PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT ince film lif yapılarının kristal faz analizleri için FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve XRD (X-Işınları Difraktometresi) gerçekleştirilmiştir. FTIR testleri, Perkin-Elmer Spectrum model cihaz ile Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde yapılmıştır. XRD testlerinde, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan Shimadzu

marka XRD-6000 model cihaz kullanılmıştır. FTIR test sonuçları 600-4000 cm^{-1} dalga boylarında, 32 taramada yapılmıştır. XRD test sonuçları ise 10° ile 80° arasında gerçekleştirilmiştir. Analizler neticesinde Piezo-elektrik nano lif yapılarının β faz oranları belirlenmiştir.

2.6. Piezo polimer nano kompozit enerji üretici ve test sistemi

Piezoelektrik enerji hasadı yapılabilmesi için ilk olarak bir enerji üretici paket yapısı oluşturulmalıdır. Bu paket yapının hazırlanırken merkeze elektro eğrilmiş piezo polimer ince filmler yerleştirilmiştir. İnce filmin altı üstü alüminyum elektrot ile kaplanmıştır. Son olarak nano üreteç yapısının esnekliğinin

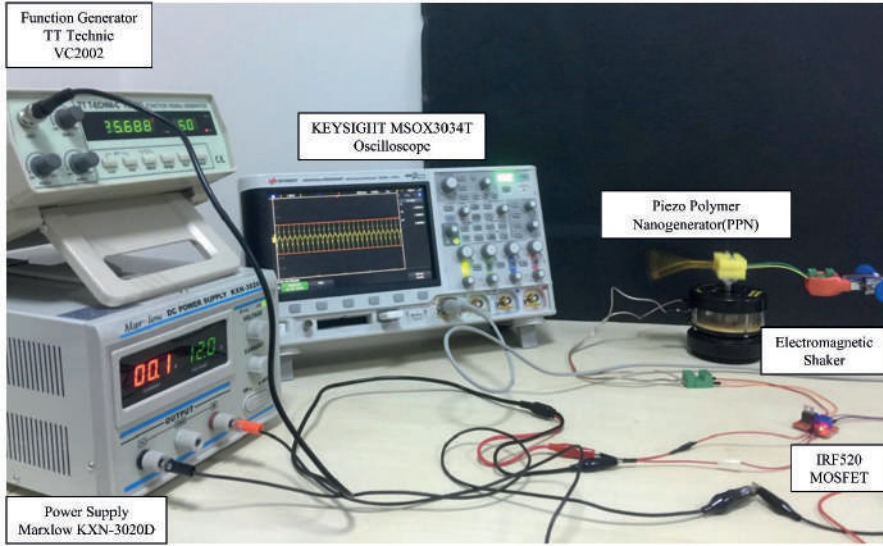


Şekil 3. Piezo polimer nano kompozit enerji üretici paket yapısı

sağlanması amacıyla yapı polietilen kaplama ile lamine edilmiştir. Sonuç olarak Polietilen kaplama/Elektrot/PVDF tabanlı ince film/elektrot/Polietilen kaplama şeklinde bir kompozit yapı nano üreteç olarak elde edilmiştir. Nano üreteç yapının toplam boyutları 60 mm x 20 mm x 324 μm olarak belirlenmiştir. Piezoelektrik nano üreticinin toplam yüzey alanı 12 cm^2 'dir. Nano üreteç yapısının temsili yapısı Şekil 3'te verilmiştir.

Üretilen enerji üreticilerinin mekanik titreşimler altındaki piezoelektrik enerji hasat değerlerini incelemek için bir test sistemi kurulmuştur. Test sistemi bir elektro manyetik sarsıcıdan, bu sarsıcıyı sürmek için bir güç yükselticiden, güç yükselticiyi aynı zamanda sarsıcıyı çalıştırmak için gerekli olan bir DC güç kaynağından, sarsıcıyı belirli frekanslarda tetiklemek için bir sinyal üreticiden oluşmaktadır. Test sırasında piezoelektrik çıktı değerlerini toplamak için ise bir osiloskop kullanılmıştır. PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT tabanlı piezoelektrik nano üreteçlerin piezoelektrik enerji hasat davranışlarının belirlenmesi için nano üreteçler ile uç kütsüz bir

ankstre giriş sistemi oluşturulmuş ve bu sistem sarsıcıya bağlanmıştır. Sistemin 1. Doğal frekans değerlerinde testler gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik enerji hasadı değerleri osiloskop yardımı ile toplanmış ve herhangi bir yükün bağlı olmadığı durumda açık devre voltajı kaydedilmiştir (V_0). Güç ve güç yoğunluk değerlerinin belirlenmesi için $0.6 \text{ M}\Omega$ ile $30 \text{ M}\Omega$ arasındaki değişen yük dirençleri kullanılmıştır. Şekil 4'te dinamik sistem ve sistemde kullanılan tüm ekipmanların detayları gösterilmiştir. Aynı sistem yazar tarafından yapılan bu çalışmanın ön çalışması niteliğinde Piezo polimer nano lif yapılar için optimum çözücü oranlarının bulunması kullanılmıştır.



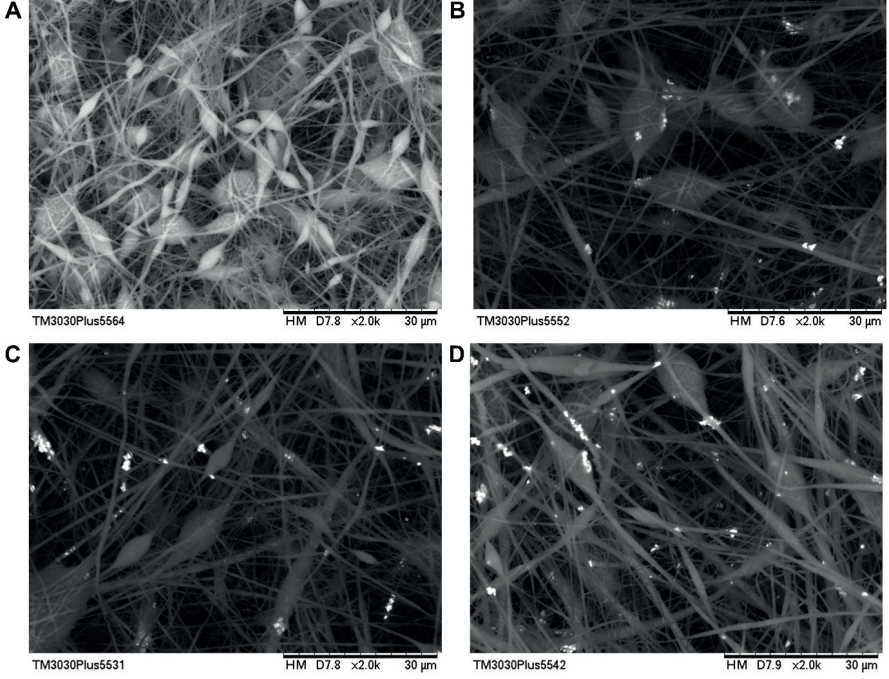
Şekil 4. Nano üreteç test sistemi [14]

3. Bulgular

3.1. Morfolojik Analiz Bulguları

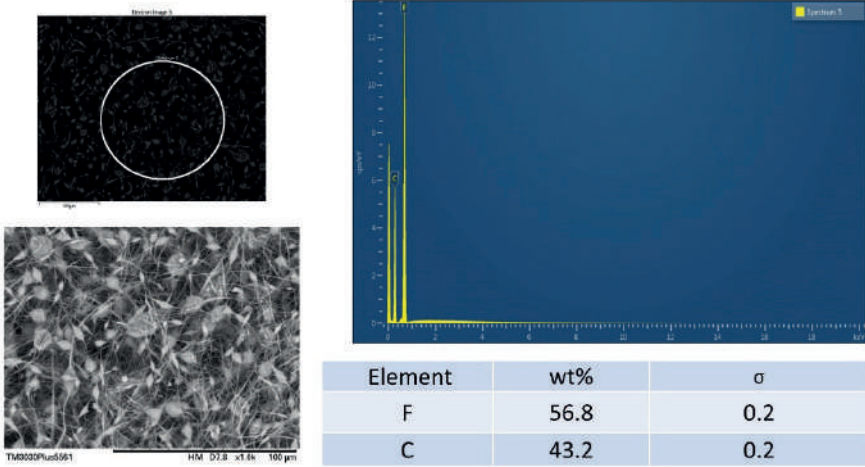
Elektro eğrilmiş PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano fiber ince yapılarının morfolojik incelenmesi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. SEM görüntüleri ile iç yapılar görüntülenmiş EDX ile BaTiO₃ nano partikül dağılımları gözlemlenmiştir. Ayrıca elemental analiz sonuçları paylaşılmıştır. Şekil 5'te sırasıyla, P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5

BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 2000x büyütmedeki SEM görüntüleri tek bir şekil üzerinde gösterilmiştir.

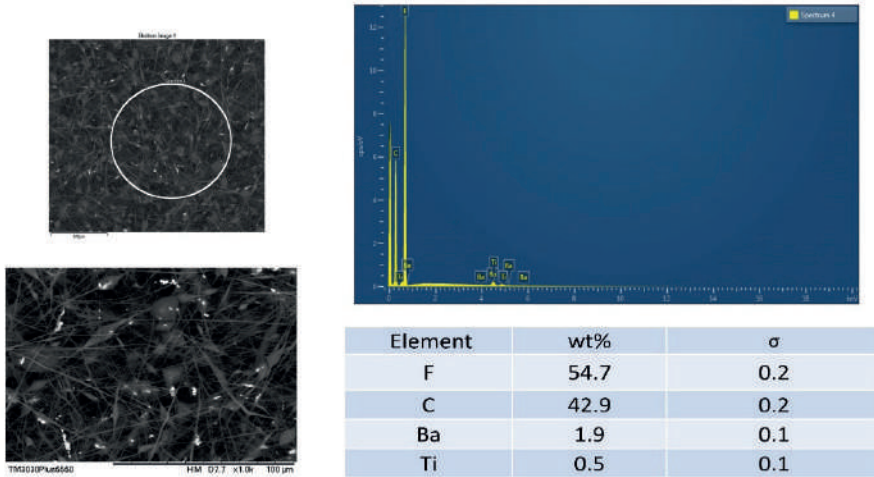


Şekil 5. Elektro eğrilmiş A) P B) T C) M D) N için SEM görüntüleri

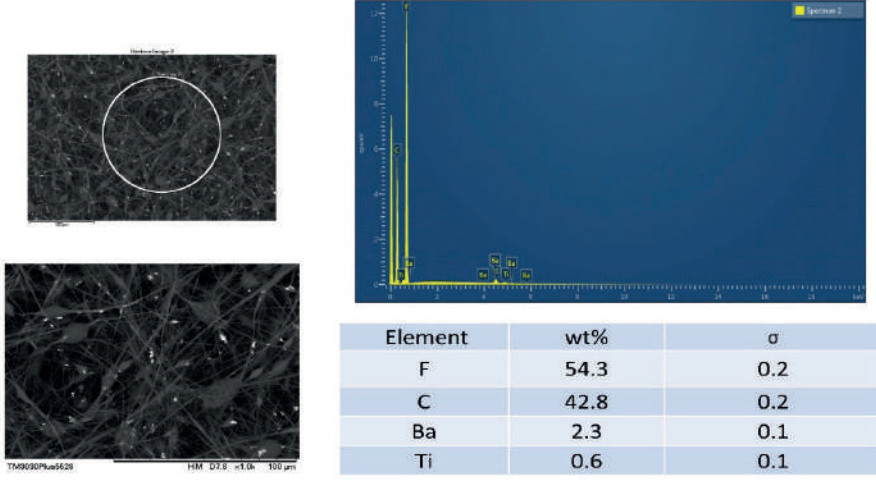
Şekil 5'te görüleceği üzere nano partikül ilavesi ve çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin boncuksuz yapıya olumlu katkı sağladığı gözlemlenmektedir. Dönel elektro eğirme sistemi için üretim parametrelerin optimize edilmediğinden dolayı boncuklu yapılar meydana gelmiştir. Fakat çalışma kapsamında asıl incelenmek istenen Piezo seramik ilavesinin ve çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin piezoelektrik çıktı performansı üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında hedef olarak belirlenen çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin dipol momentlerden kaynaklı elektron transferini daha iyi bir şekilde elektrot yüzeylerine aktararak piezoelektrik performans üzerinde olumlu bir etkiye sahip olacağı beklenmektedir. Burada üretilen dört farklı nano üreteç ile bu durum incelenmiştir ve piezoelektrik enerji hasadı bölümünde sonuçlar paylaşılmıştır. Şekil 6'te P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için SEM-EDX sonuçları verilmiştir.



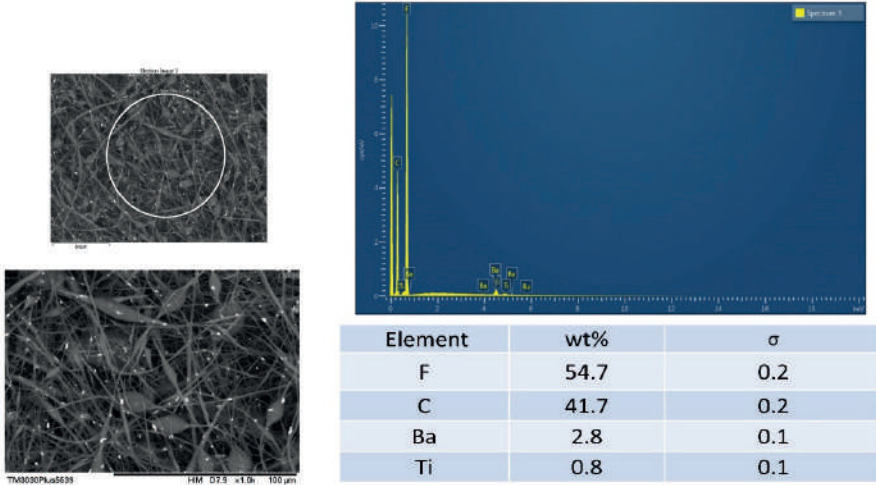
Şekil 6. Elektro eğrilmiş P için SEM-EDX sonuçları



Şekil 7. Elektro eğrilmiş T için SEM-EDX sonuçları



Şekil 8. Elektro eğrilmiş M için SEM-EDX sonuçları



Şekil 9. Elektro eğrilmiş N için SEM-EDX sonuçları

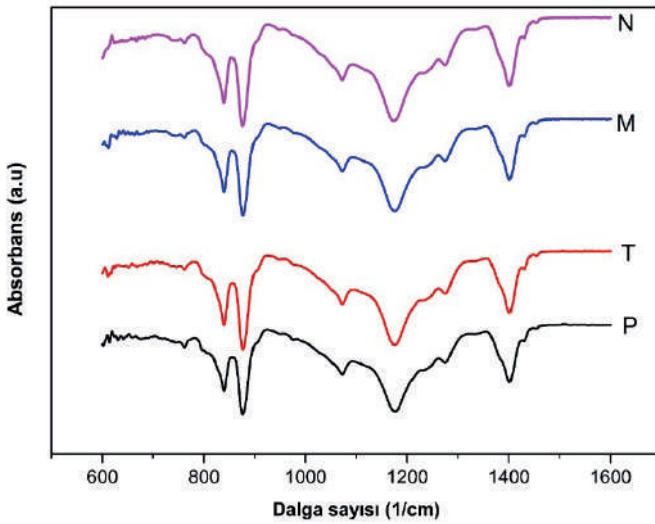
Şekil 7, şekil 8 ve şekil 9’da ise sırasıyla T, M ve N için SEM-EDX sonuçları verilmiştir. Her üç nano kompozit fiber yapıdaki nano partiküllerinin dağılımı ve belirli alan içindeki dağılım oranları belirlenmiştir. SEM sonuçlarına göre M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) yani çok duvarlı karbon nano tüp içeren nano fiber yapılar içerisindeki Baryum titanat partiküllerinin dağılımı

T₃'ye (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) göre oran olarak daha yüksek bir dağılım göstermiştir. SEM-EDX sonuçlarına göre, MWCNT ilavesi nano kompozit fiber yapıda nano partiküllerinin dağılımına olumlu katkı sağlamaktadır.

3.2. Kristal Yapı İnceleme Bulguları

Elektro eğrilmiş Piezo polimer nano kompozit PVDF/BaTiO₃/MWCNT ince film nano fiber yapıların kristaller yapılarının incelenmesi için FTIR ve XRD testleri gerçekleştirilmiştir. PVDF/BaTiO₃/MWCNT ince filmlerinin piezoelektrik özellikleri doğrudan yapıda oluşan β fazı oranına bağlıdır. FTIR analizlerine göre β fazı oranları denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Şekil 10'da FTIR sonuçları gösterilmiştir.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

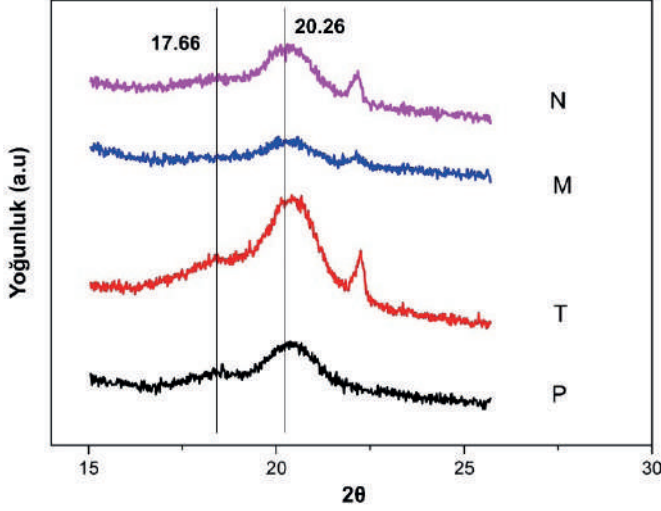


Şekil 10. Elektro eğrilmiş P, T, M ve N için FTIR sonuçları

Tablo 2. P, T, M ve N nano fiber yapıların β fazı oranları

	P	T	M	N
β fazı oranı (%)	73	78	78	75

PVDF nano fiber yapı içerisindeki $BaTiO_3$ nano partiküllerinin ve MWNCNT katkısının β fazını daha fazla indüklediği gözlemlenmiştir. Tablo 2’de β fazı oranları verilmiştir. Şekil 11’de P, T, M ve N için XRD sonuçları gösterilmektedir.



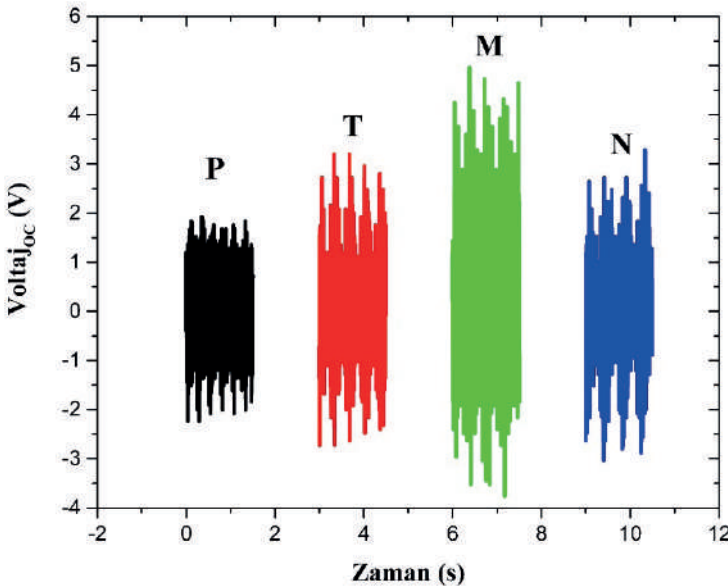
Şekil 11. Elektro eğrilmiş P, T, M ve N için XRD sonuçları

XRD sonuçlarına göre P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve T (PVDF/ $BaTiO_3$, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) nano fiber yapılarında α fazı için tepe noktalarının görülmektedir. Fakat M (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için bu tepe noktaları görülmemektedir. Her numune için $2\theta = 20.26^\circ$ da β fazı için belirgin bir tepe noktası bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin kristalleşme oranı üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

3.3. Piezoelektrik Enerji Hasadı Bulguları

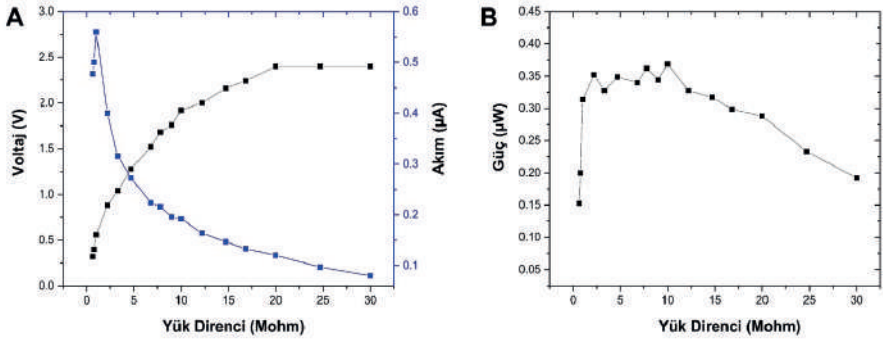
PVDF, PVDF/ $BaTiO_3$ ve PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT nano üreteçlerin mekanik titreşim altında piezoelektrik güç çıktıları karşılaştırılmıştır. Elektro eğrilmiş PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT nano kompozit enerji üreteçleri P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/ $BaTiO_3$, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) M (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 $BaTiO_3$, %15 PVDF, Aseton/

DMF (6:4)) için piezoelektrik enerji hasadı testleri 15.17 Hz titreşimde ve 1 M Ω 'dan 30 M Ω 'a kadar farklı yük direncinde gerçekleştirilmiştir. Optimum yük direnci tespit edilmiştir. Elektro eğrilmiş piezo polimer nano üreteçler için yapılan testler sonucunda elde edilen açık devre voltaj değerleri şekil 12'de gösterilmiştir. Açık devre voltaj sonuçlarına göre M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 5 Volt pozitif voltaj ile en yüksek piezoelektrik çıktı değerini vermiştir. T (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 3.2 Volt ve N'de ise (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 3 volt pozitif açık devre voltajı ölçülmüştür. En düşük piezoelektrik çıktı voltaj değerinin ise 1.8 Volt ile P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı nano üreteçten elde edildiği yapılan testlere göre belirlenmiştir. Yüksek piezoelektrik çıktının temel sebebi nano fiberler içerisinde indüklenen dipol momentlerin MWCNT ilavesi ile yüzeylere daha fazla elektron aktarmasıdır. Sonuçlara göre MWCNT ilavesinin fiber yapı içerisinde %0.01'den %0.03'e yükselmesi ile piezoelektrik çıktı değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi nano fiber yapıdaki MWCNT dağılımının artarak karmaşıklaşması, birbirlerine temaslarının artması ve elektron ağına olumsuz yönde etki etmesidir.



Şekil 12. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano üreteçler için açık devre voltaj değerleri

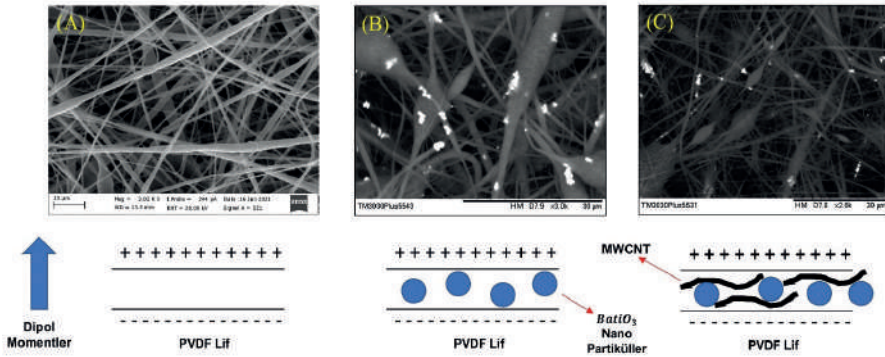
Açık devre voltaj sonuçlarına göre en yüksek piezoelektrik çıktı veren %0.01 MWCNT katkılı M nano üretici için güç değerleri ve optimum yük direnci hesaplanmıştır. Şekil 13'te farklı yük dirençleri kullanılarak M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) nano üretici için voltaj, akım ve optimum güç değerleri hesaplanmıştır. Optimum yük direnci 7.8 MΩ olarak tespit edilmiştir. Bu yük direncinde optimum piezoelektrik güç değeri ise 0.36 μW olarak hesaplanmıştır. Optimum güç değerleri için piezoelektrik çıkış gerilimi 1.68 V, akım değeri 0.215 μA olarak hesaplanmıştır. Güç yoğunluğu değeri ise 0.03 μW/cm² olarak belirlenmiştir.



Şekil 13. M nano üretici için A) Voltaj ve akım değerleri B) Optimum Güç değeri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT Piezo polimer nano kompozit enerji üreticileri kullanılarak enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı saf PVDF nano fiber yapının piezoelektrik performansının Piezo seramik nano partiküller ile arttırmak aynı zamanda dipol momentlerinin elektrot yüzeylerine ilettikleri elektron yük transferlerini çok duvarlı karbon nanotüpler ile daha üst seviyelere çıkarmaktadır. Bu hipotez yapılan deneyler ile doğrulanmıştır.



Şekil 14. Elektro eğrilmiş A) PVDF B) PVDF/BaTiO₃ C) PVDF/BaTiO₃/MWCNT için dipol momentler

Şekil 14'te PVDF, PVDF/BaTiO₃ ve PVDF/BaTiO₃/MWCNT nano fiber yapıları için bir nano lif içindeki dipol momentler gösterilmiştir. PVDF nano lifinde bulunan dipol momentlerine BaTiO₃ piezo nano partiküllerinden kaynaklı dipol momentler eklendiğinde tek bir fiberdeki toplam dipol moment sayısı yükselmektedir. BaTiO₃ nano partiküllerinde yardımıyla nano fiberlerdeki tüm dipol momentler elektrot yüzeylerine aktarılır piezoelektrik enerji hasat performansı yükselmiş olur. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) ilavesi ile elektro eğrilmiş nano üreteçte ise MWCNT'lerin fonksiyonu baryum titanat partiküllerinden kaynaklı dipol momentlerindeki yüklerin nano lif yüzeylerine daha fazla sayıda elektron aktarması için bir iletken ağ yolları oluşturmasıdır. Bu durum şekil 14C'de şematik olarak gösterilmiştir. Nano lifler içerisinde oluşturulan bu iletken ağ yolları sayesinde dipol momentlerden kaynaklı elektron yük transferleri tüm nano üreteç için artmış ve piezoelektrik çıktı performansı bir üst seviyeye çıkmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) ilavesi ile üretilen nano üreteç M (PVDF/BaTiO₃/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için piezoelektrik çıktı performansı 0.03 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak deneyler sonucunda elde edilmiştir. Bu değer saf PVDF ile üretilen nano üretece kıyasla %200'lük bir piezoelektrik performans iyileşmesi sağlamıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Tübitak-Ardeb-1002 programı tarafından desteklenen 122M172 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür etmektedir.

6. Kaynaklar

- [1] Kawai, H. (1969). The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*. 8(7): 975–76. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- [2] Nunes-Pereira, J., Sencadas, V., Correia, V., Rocha, J.G., & Lanceros-Mendez, S. (2013). Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 196: 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.023>.
- [3] Gomes, J., Serrado Nunes, J., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2010). Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, 19(6): 1-7. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/6/065010>.
- [4] Ribeiro, C., Costa, C.M., Correia, D.M., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Martins, P., Gonçalves, R., Cardoso, V.F., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications. *Nature Protocols*, 13(4): 681-704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- [5] Mendes, S.F, Costa, C.M., Caparros C., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2012). Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 47(3): 1378–1388. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5916-7>.
- [6] Martins, P., Lopes A.C., & Lanceros-Mendez, S. (2014). Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4): 683–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [7] Nunes-Pereira, J., Sencadas, V., Correia, V., Rocha, J.G., & Lanceros-Mendez, S. (2013). Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 196: 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.023>.
- [8] Mokthari, F, Shamshirsaz, M., Latifi, M., & Foroughi, J. (2020). Nanofibers-Based Piezoelectric Energy Harvester for Self-Powered Wearable Technologies. *Polymers*, 12(11): 2697. <https://doi.org/10.3390/polym12112697>.
- [9] Sezer, N., & Koç, M. (2021). A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*. 80: 105567. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.
- [10] Chen, C., Bai, Z., Cao, Y., Dong, M., Jiang, K., Zhou, Y., Tao, Y., Gu, S., Xu, J., Yin, X., & Xu, W. (2020). Enhanced piezoelectric performance of BiCl₃/PVDF nanofibers-based nanogenerators. *Composi-*

- tes Science and Technology, 192: 108100. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108100>.
- [11] Kalani, S., Kohandani, R., & Bagherzadeh, R. (2020). Flexible electrospun PVDF-BaTiO₃ hybrid structure pressure sensor with enhanced efficiency. *RSC Advances*, 10(58): 35090-35098. <https://doi.org/10.1039/D0RA05675H>.
- [12] Liao, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Mohr, M., Zhang, Y., & Fecht, H.J. (2014). Flexible piezoelectric nanogenerators based on a fiber/ZnO nanowires/paper hybrid structure for energy harvesting. *7(6)*: 917-928. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0453-8>.
- [13] Surmenev, R.A., Orlova, T., Chernozema, R.V., Ivanova, A.A., Bartasyte, A., Mathurb, S., & Surmeneva M.A. (2019). Hybrid lead-free polymer-based nanocomposites with improved piezoelectric response for biomedical energy-harvesting applications: A review. *Nano Energy*. 62: 475-506. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.090>.
- [14] Güçlü, H., Kasım, H., & Yazıcı, Murat. (2023). Investigation of the optimum vibration energy harvesting performance of electrospun PVDF/BaTiO₃ nanogenerator. *Journal of Composite Materials*. 57(3): 409-242. <https://doi.org/10.1177/00219983221144696>.

Koyun Hidroksiapatit-Alumina Kompozitine Kalsiyum Florür İlavesinin Etkisi

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu¹

Anıl Zorlu²

Özet

Bu çalışmada ağırlıkça %0.5-2.5 aralığında olmak üzere kalsiyum florür (CaF_2) ilavesinin koyun hidroksiapatit-%2.5alumina (KHA-2.5A) ikili sistemine etkileri incelenmiştir. KHA-2.5A ikili sisteminde elde edilen yoğunluk ($2.990 \pm 0.003 \text{ g/cm}^{33}$ den $2.995 \pm 0.064 \text{ g/cm}^{33}$ e), kısmi yoğunluk ($\%94.294 \pm 0.125$ ' den $\%94.546 \pm 1.020$ ' ye), sertlik ($4.437 \pm 0.292 \text{ GPa}$ ' dan $4.638 \pm 0.251 \text{ GPa}$ ' a), kırılma tokluğu ($1.709 \pm 0.154 \text{ MPam}^{1/2}$ ' den $1.832 \pm 0.277 \text{ MPam}^{1/2}$ ' e) ve basma mukavemeti ($207.85 \pm 5.859 \text{ MPa}$ ' dan $231.64 \pm 5.394 \text{ MPa}$ ' ya) özelliklerinin artan CaF_2 ilavesi ile artırılabilirdiği belirlendi.

1. Giriş

Kemik, yara izi bırakmadan yenilenme ve yeniden şekillenme konusunda benzersiz bir yeteneğe sahip olup, hayati organların desteklenmesi ve korunması için gerekli mekanik stabiliteyi sağlar. Kemikğin kendine has bu yetenekleri olmasına rağmen, kırılmaya ve dejeneratif hastalıklara karşı hassastır. Kemik kırıldığında ve/veya restorasyona ihtiyaç duyulduğunda, transplantasyon ve/veya implantasyon yoluyla onarımı gerçekleştirilir. Transplantasyon yöntemi, konakçı bölgeye nakledilecek bir donörden kemik dokularının toplanmasını içerir. Ancak, bu yöntemin kullanımı maliyet, defektin boyutu, greftlerin mevcudiyeti, viral ve bakteriyel enfeksiyonlara eğilim de dahil olmak üzere donör dokularının potansiyel olarak zarar görmesi gibi hususlar nedeniyle karmaşıktır. Buna karşın implantasyon

1 Dr. Öğr. Üyesi, Marmara Üniversitesi, spazarlioglu@marmara.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-7870-8418

2 Mühendis, Konveyör Beyaz Eşya Cam Sanayii, anil.zorlu@konveyor.com, ORCID ID: 0000-0002-1967-2320

yöntemi, kolay bulunabilen, tekrarlanabilir ve güvenilir olan sentetik malzemelerin kullanımını içermektedir [1]. Bu malzemelerden birisi olan hidroksiapatit (HA) kemik apatit yapısına benzerliği ve osteokonduktivite özelliğine sahip olması nedeniyle kemik defektlerinin onarılmasında yaygın olarak kullanılmakta olup katı hal reaksiyonu, sulu kimyasal sentezleme ve hidrotermal çöktürme yöntemleri gibi çeşitli sentezleme yöntemleri ile üretilmektedir [2]. Ancak bu yöntemlerle elde edilen HA' ler biyolojik kaynaklı olarak üretilen HA' lardan daha düşük seviyede biyolojik özelliklere sahiptir. Bunun nedeni kemik onarımını hızlandıran bazı önemli eser elementleri yeterli seviyede olmak üzere içermemeleridir [3]. Bunun dışında HA' in bol miktarda bulunduğu kemiklerden ekstraksiyonu diğer yöntemlere oranla daha basit, daha ekonomik ve biyolojik güvenliği daha yüksektir. Bu türden ekstraksiyon için şu ana kadar üç yöntem rapor edilmiştir: 1) Kemik tozunun organik fazının, kemiğin 250°C' deki deiyonize suya daldırılmasıyla ortadan kaldırıldığı kritik altı su işlemi 2) 250°C sıcaklıkta %25 (ağırlık) konsantrasyonda sodyum hidroksit çözeltisinin içerisinde 5 saat süreyle bekletilme yoluyla üretimin sağlandığı alkalın hidrotermal hidroliz yöntemi ve 3) 500-1000°C aralığında farklı sürelerde ön işlem görmüş kemiklerin ısı işlemi (kalsinasyon) yoluyla [4]. Bu biyolojik kaynaklardan üretimi sağlanmış HA' lardan birisi olan koyun HA üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda şu sonuçlar elde edilebilmiştir: Nermin Demirkol ve diğerleri yapmış oldukları çalışmada koyun HA' ya ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında niobium oksit ilave etmiş ve 1000, 1100, 1200 ve 1300°C' lerde sinterleyerek, sinterleme sıcaklıkları ve niobium oksit ilavesinin koyun HA' in mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. XRD analizleri neticesinde HA, Niobiyum kalsiyum oksit, whitlockite, kalsiyum fosfat ve niobium oksit fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. Yoğunluk testleri neticesinde, %5 oranında niobiyum oksit ilavesi ile 2.13 gr/cm³ ile 2.64 gr/cm³ arasında değiştiğini, %10 oranında niobiyum oksit ilavesi ile 2.19 gr/cm³ ile 2.66 gr/cm³ arasında değiştiğini, basma testleri neticesinde %5 oranında niobiyum oksit ilavesi ile 31 MPa ile 80 MPa arasında, %10 oranında niobiyum oksit ilavesi ile 58 MPa ile 88 MPa arasında değiştiğini, sertlik değerlerinin ise %5 oranında niobiyum oksit ilavesi ile 49 ile 189 MPa arasında, %10 oranında niobiyum oksit ilavesi ile ise 68 ile 165 MPa arasında değiştiğini belirlemişlerdir [5]. Nermin Demirkol ve diğerleri yapmış oldukları bir başka çalışmada koyun HA' e ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında magnezyum oksit ilavesi yapmış ve 1000, 1100, 1200 ve 1300°C' lerde sinterleyerek, sinterleme sıcaklıkları ve magnezyum oksit ilavesinin koyun hidroksiapatitin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. XRD analizleri neticesinde HA ve periclase fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir.

Yoğunluk testleri neticesinde, %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 2.11 gr/cm^3 ile 2.96 gr/cm^3 arasında değiştiğini, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 2.13 gr/cm^3 ile 2.99 gr/cm^3 arasında değiştiğini, basma testleri neticesinde %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 32 MPa ile 109 MPa arasında, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 42 MPa ile 116 MPa arasında değiştiğini, sertlik değerlerinin ise %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 72 ile 263 HV arasında, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile ise 79 ile 458 MPa arasında değiştiğini belirlemiştirler [6]. Ümit Karacaylı ve diğerleri, koyun femur kemiklerini 850°C sıcaklıkta kalsine ederek ürettikleri Koyun HA' yı $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ arasında 4 saat süre ile sinterlemişler ve sinterleme sonrası koyun HA' ya ait mekanik özellik değerlerinin yoğunluk için $2.019\text{-}2.861 \text{ gr/cm}^3$, basma mukavemeti değerlerinin $30.1\text{-}180.7 \text{ MPa}$, sertlik değerlerinin ise $95\text{-}331 \text{ HV}$ arasında değiştiğini belirtmişlerdir [7]. Nazmi Ekren, yapmış olduğu çalışmada koyun HA' nın üretimi için koyun femur kemiklerini 850°C sıcaklıkta kalsine etmiş ve üretmiş olduğu koyun HA' ya ağırlıkça %5 ve %10 oranlarda 45S5 biyocamı katmıştır. Koyun HA ve 45S5 biyocamından oluşturduğu kompozitleri $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ arasında 4 saat boyunca açık atmosfer ortamında sinterlemiş ve sinterlemiş olduğu numuneler ait mekanik özellik değerlerinin KHA-%5 45S5 için $2.15\text{-}2.65 \text{ gr/cm}^3$ (yoğunluk değerleri), $60.47\text{-}99.14 \text{ MPa}$ (basma dayanımı değerleri), $165.33\text{-}1612 \text{ HV}$ (sertlik değerleri) arasında, KHA-%10 45S5 için ise $2.13\text{-}2.35 \text{ gr/cm}^3$ (yoğunluk değerleri), $33.26\text{-}63.14 \text{ MPa}$ (basma dayanımı değerleri), $488\text{-}1310 \text{ HV}$ (sertlik değerleri) arasında değiştiğini ve artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bu değerlerin arttığını belirtmiştir [8]. Pazarhoğlu ve Gökçe yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında %3yttria stabilize zirkonyum oksit ilavesinin koyun hidroksiapatite etkisini incelenmiştir. Saf koyun hidroksiapatit için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk, kısmi yoğunluk, sertlik ve kırılma hızı indeksinin arttığını, en yüksek yatay ($8.23 \pm 0.28 \text{ MPa}$) ve dikey basma ($82.48 \pm 5.50 \text{ MPa}$) mukavemeti ile kırılma tokluğu ($0.70 \pm 0.11 \text{ MPam}^{1/2}$) değerlerinin 1200°C ' de elde edildiğini belirtmişlerdir. Saf koyun hidroksiapatitin 1300°C ' de sinterlenmesi neticesinde beta trikalsiyum fosfat ($\beta\text{-TCP}$), alfa trikalsiyum fosfat ($\alpha\text{-TCP}$) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarına dekompoze olduğunu bulmuşlardır. Bu sıcaklık için saf koyun hidroksiapatitteki dekompoze olma oranının %4.1 olduğunu belirtmişlerdir. Koyun hidroksiapatit-zirkonyum oksit kompozitlerinde dekompoze olma oranının, artan sinterleme sıcaklığı ve ZrO_2 oranı ile %48.1'e kadar arttığı ve bu kompozitlerde iki farklı kalsiyum zirkonat (CaZr_4O_9 ve CaZrO_3) fazının dedekte edildiğini belirtmişlerdir. 1200°C ' de sinterlenen koyun hidroksiapatit-2.5zirkonyumoksit kompozitinin $1.25 \pm 0.08 \text{ MPam}^{1/2}$ lik

kırılma tokluğu, 122.0 ± 2.12 MPa ve 11.21 ± 0.42 MPa'lık dikey ve yatay basma mukavemeti ile en yüksek özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir [9]. Pazarlıoğlu, yapmış olduğu çalışmada ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında alümina ilavesinin koyun hidroksiapatite etkisini incelenmiştir. Al_2O_3 ilaveli koyun hidroksiapatitin dekompoze olma oranının artan Al_2O_3 ve sinterleme sıcaklığı ile %60.1'e arttığını ve ilgili kompozitler içerisinde %2.5 oranında Al_2O_3 ilavesi ve $1200^\circ C$ 'de gerçekleştirilen sinterleme ile 1.70 ± 0.15 MPa $m^{1/2}$ 'lik kırılma tokluğu, basma 207.85 ± 5.85 MPa'lık basma mukavemeti değerlerine ulaşılabilirdiğini belirtmiştir. Bunun dışında koyun hidroksiapatit için kırılma indeksi artan sıcaklıkla arttığını ve 1.70 ± 0.27 'den $7.10 \pm 0.50 \mu^{-1/2}$ 'ye ulaştığını, Al_2O_3 ilaveli numularda maksimum değer olarak $3.56 \pm 0.18 \mu^{-1/2}$ 'lik kırılma indeksi elde edildiği ve 28 günlük daldırma süresi sonunda koyun hidroksiapatitin yüzeyinin büyük bir kısmının, SHA-2.5 Al_2O_3 kompozitinin yüzeyine ise tamamının apatit tabakası ile kaplandığını bildirmiştir [10]. Literatürde sentetik HA- Al_2O_3 ikili sistemine ilave bir ek malzeme eklenerek, HA- Al_2O_3 sistemlerinin mekanik güvenilirliklerinin artırılabilirliği ve hatta dekompozisasyon oranlarının azaltılabileceği belirtilmiştir ve bu bağlamda kullanılan malzemeler şunlardır: Y_2O_3 [11,12], Biyocam [13], La_2O_3 [14], AlF_3 , MgF_2 ve CaF_2 [15]. Bu ilaveler içerisinde kalsiyum florür (CaF_2) HA bünyesinde bulunan OH^- 'in yüksek sıcaklıklarda kararsız davranış sergileyerek sistemden uzaklaşmasını engellemesi nedeniyle dekompoze olma oranının azalmasına en fazla etkisi olan malzemedir, ancak ilave oranının ağırlıkça %5'in altında tutulması gerekir. Aksi takdirde belirtilen bu pozitif etkisi azalmaktadır [16].

Bu sebeple bu çalışmada KHA-%2.5 Al_2O_3 sistemine maksimum ağırlıkça %2.5 oranında olmak üzere CaF_2 ilave edilerek, CaF_2 'ün KHA-%2.5 Al_2O_3 ikili sisteminin sinterlenebilme, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda hazırlanan ikili ve üçlü sistemler 5 farklı sıcaklıkta 4 saat boyunca sinterlenmiş ve yoğunluk, porozite, kısmi yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, basma ve kırılma indeksi incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Oluşan fazlar ve türleri ile sinterlenmiş ikili ve üçlü sistemlerde meydana gelen mikroyapısal değişimler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir.

2. Deneysel İşlemler

Bu çalışmada ilk olarak Ref [10]'da açıklandığı üzere, koyun hidroksiapatit-2.5alümina (KHA-2.5A) ikili sistemi üretildi ve takriben üç farklı x CaF_2 -KHA-2.5A kompoziti (x= ağırlıkça %0,5, ağırlıkça %1,5 ve ağırlıkça %2,5) hazırlanıp, hazırlanan karışımlar zirkonya bilya ve etil alkol ilavesiyle 2 saat boyunca 180 rpm' de bilyalı öğütme cihazı kullanılarak homojenize

edildi. Hazırlanan karışımlardaki CaF_2 oranına bağlı olarak oluşturulan üçlü sistemler sırasıyla KHA-2.5A-0.5C, KHA-2.5A-1.5C ve KHA-2.5A-2.5C olarak kodlanmıştır. Bu aşamadan sonra homojenize edilen kompozit karışımları, 105°C ' de yeterli süre bekletilerek kurutulduktan sonra 350 MPa ' da peletlenerek $11.00 \pm 0.2 \text{ mm}$ boyutlarında yükseklik ve uzunlukta ham mamüller elde edildi ve sinterleme işlemi öncesi kurutuldu. Sinterleme işlemi $1100, 1150, 1200, 1250$ ve 1300°C sıcaklıklarda 4' er saat süre ile gerçekleştirildi. Yoğunluk, porozite ve kısmi yoğunluk ölçümleri destile suda Arşimet Yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sertlik ölçümlerinden önce sinterlenen numunelerden birer adetinin yüzeyi $800\text{-}5000$ mesh aralığında olmak üzere zımparalanmış, 0.5μ ' luk elmas pasta ile parlatılmış ve Future Tech FM 301 marka mikrosertlik cihazında 200 gram yük altında 20 saniye bekletilerek 10 farklı noktadan sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri 300 gram yük altında 10 saniye süre ile gerçekleştirilmiş ve Formül 1 kullanılarak ölçülmüştür. Kırılma indeksi hesaplamalarında Formül 2 kullanılmıştır.

$$K_{1c} = 0.203(c/a)^{-1.5}(H_V)(a)^{0.5} \quad (\text{E.1})$$

Burada; K_{1c} kırılma tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), c indentasyon sonrası oluşan izin merkezinin oluşan çatlağın uç kısmına olan mesafe (m), H_V sertlik (MPa) ve a indentasyon izinin merkezinden diğer ucuna olan uzaklığı (m).

$$BI = (HV/K_{1c}) \quad (\text{E.2})$$

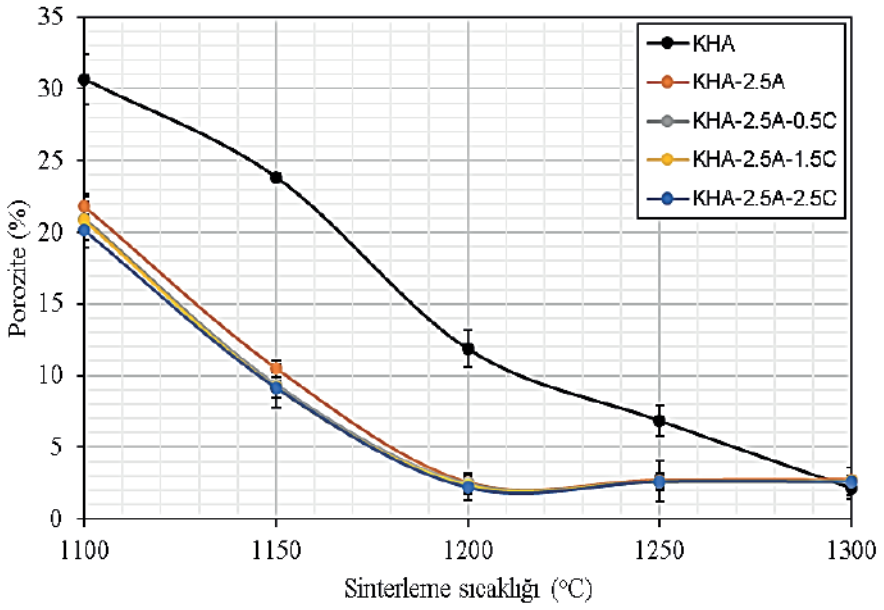
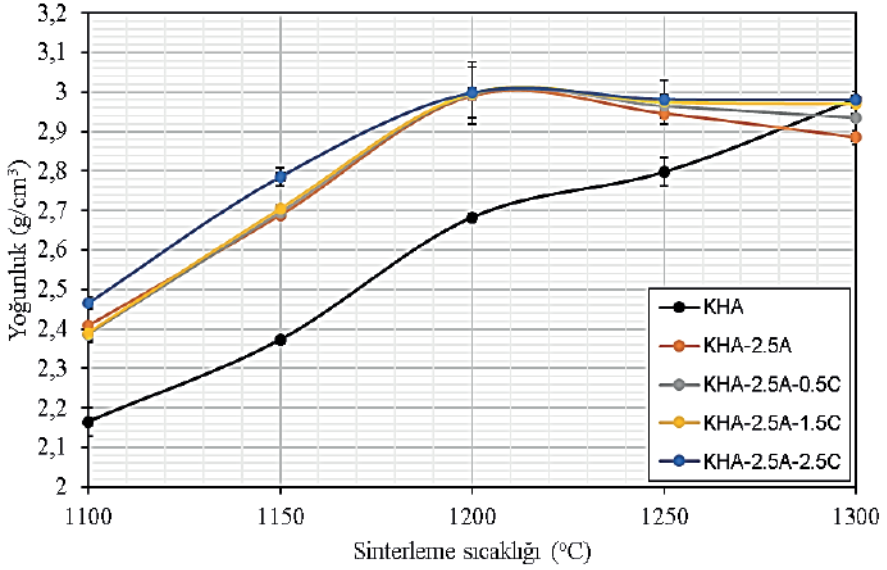
Burada; B kırılma indeksi, H_V sertlik ve K_{1c} kırılma tokluğudur.

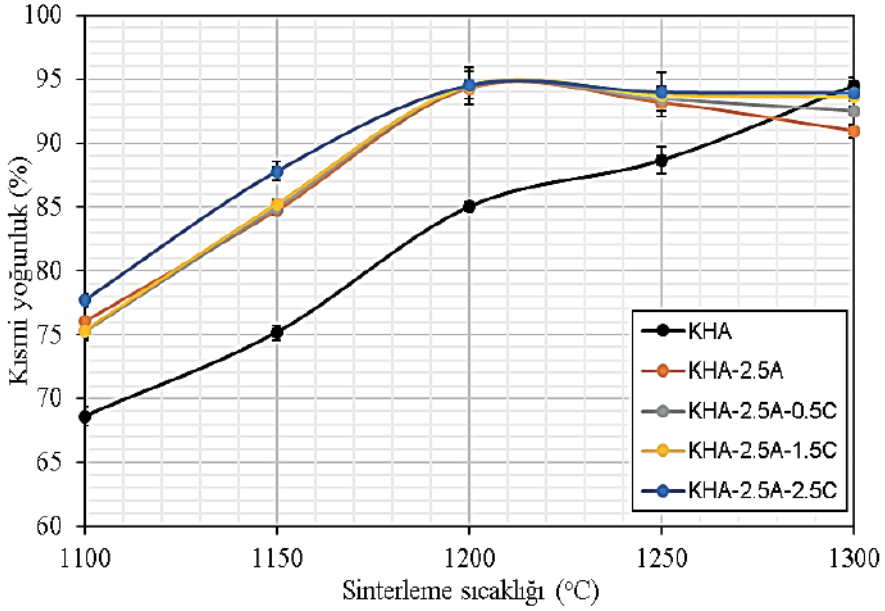
Basma deneyleri 2 mm/dakika hızda ve $5'$ er adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi sonrası, sinterlenmiş olan numunelerden basma testine tabii tutulanlar seramik havanda ezilerek toz haline getirildi ve toz haline getirilmiş olan numuneler, $20\text{-}60^\circ$ lik 2θ aralığında Philips X'Pert marka XRD cihazında 0.02° lik ilerleme hızı ile analiz edildi. Sinterleme sıcaklıklarına ve yapılan ilavelere bağlı olarak mikroyapısal değişimler Zeiss-Evo | MA10 marka SEM cihazında tespit edildi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1 KHA ve kompozitlere ait fiziksel özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile KHA'nın yoğunluk ($2.164 \pm 0.035 \text{ g/cm}^3$ den $2.982 \pm 0.020 \text{ g/cm}^3$ e) ve kısmi yoğunluğu ($\%68.584 \pm 0.747$ den $\%94.488 \pm 0.645$ ' e) artmış, porozite oranı ise $\%30.669 \pm 1.760$ ' dan $\%2.174 \pm 0.814$ ' e gerilemiştir. KHA-2.5A için en yüksek yoğunluk ($2.990 \pm 0.003 \text{ g/}$

cm³) ve kısmi yoğunluk (%94.294±0.125) değerleri 1200°C’ de elde edilmiş, ancak; artan sıcaklıkla yoğunluğu 2.885±0.017 g/cm³ ve kısmi yoğunluğu ise %90.961±0.540’ e gerilemiştir. KHA-2.5A için 1100°C’ de %21.814±0.691 olarak ölçülen porozite oranı 1200°C’ de %2.533±0.426’ ya kadar gerilemiş, ancak; artan sıcaklıkla sırasıyla %2.701±0.413 ve %2.746±0.180’ e artmıştır. Bu artışın nedeni, dekompoze olma oranındaki artıştır (**Şekil 5**). CaF₂ ilaveli numunelerin yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri tüm sinterleme sıcaklıkları için artan CaF₂ oranı ile artmış, ancak; tıpkı KHA-2.5A kompozitinde olduğu gibi bu kompozitler içinde en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri 1200°C’ de elde edilmiştir. CaF₂ ilaveli numunelerin fiziksel özellikleri artan sıcaklıklarla ve artan CaF₂ oranı ile tıpkı sentetik HA-hacimce %20Al₂O₃-CaF₂ [17] ve sentetik HA-hacimce %20ZrO₂-CaF₂ [18] üçlü sistemlerinde olduğu gibi artmıştır. Ağırlıkça %2.5CaF₂ ilavesi ile sentetik HA-%40TiO₂ ikili sistemine ait yoğunlaşma oranında artırılabilceği belirtilmiştir [19]. KHA-2.5A-C sisteminde en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri KHA-2.5A-2.5C’ ye ait olup, sırasıyla 2.999±0.064 g/cm³ ve %94.546±1.020 olarak ölçülmüştür. Azalan CaF₂ ilavesi ile bu değerler sırasıyla 2.994±0.008 g/cm³ ve %94.413±0.272’ ye kadar gerilemiştir. Ancak bu değerlerden görüleceği üzere KHA-2.5A için elde edilen en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluğunda CaF₂ ilavesiyle artış sağlanabildiği görülmektedir. KHA-2.5A-C sistemi için en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerlerinin 1250°C’ de 2.982±0.006 g/cm³ ve %94.007±0.193, 1300°C’ de ise 2.981±0.002 g/cm³ ve %93.966±0.071 olduğu belirlendi. KHA-2.5A-C üçlü sisteminden KHA-2.5A-0.5C için 1100°C’ de ölçülen %20.921±0.309 porozite oranı 1200°C’ de %2.502±0.711’ e kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.627±0.430 ve %2.644±0.929’ a artmıştır. KHA-2.5A-1.5C için 1100°C’ de %20.805±1.88 olan porozite oranı 1200°C’ de %2.366±0.214’ e kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.617±0.489 ve %2.639±0.373’ e artmıştır. KHA-2.5A-2.5C için 1100°C’ de %20.135±0.696 olarak ölçülen porozite oranı 1200°C’ de %2.211±0.882’ ye kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.611±0.592 ve %2.604±0.245’ e artış göstermiştir.

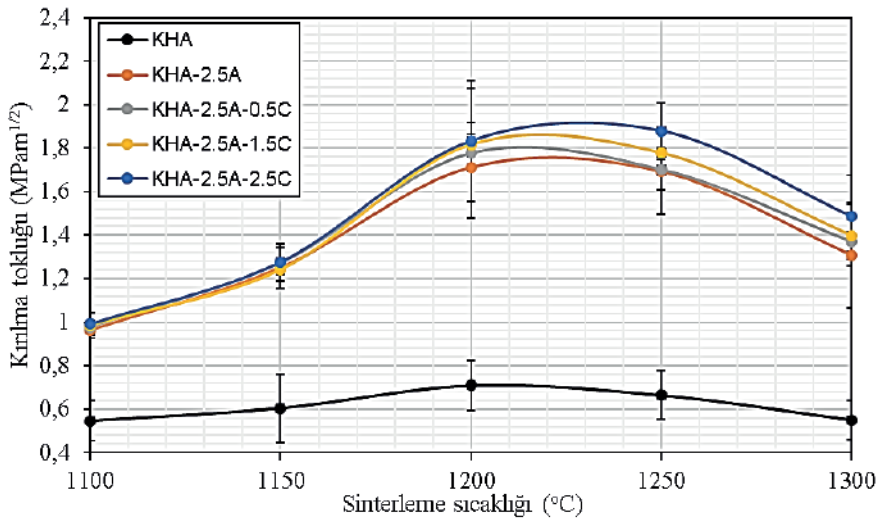
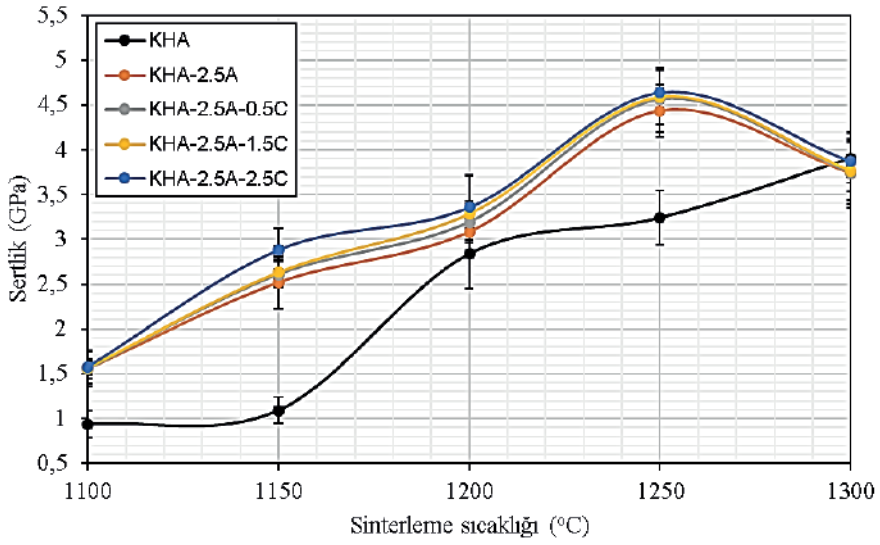


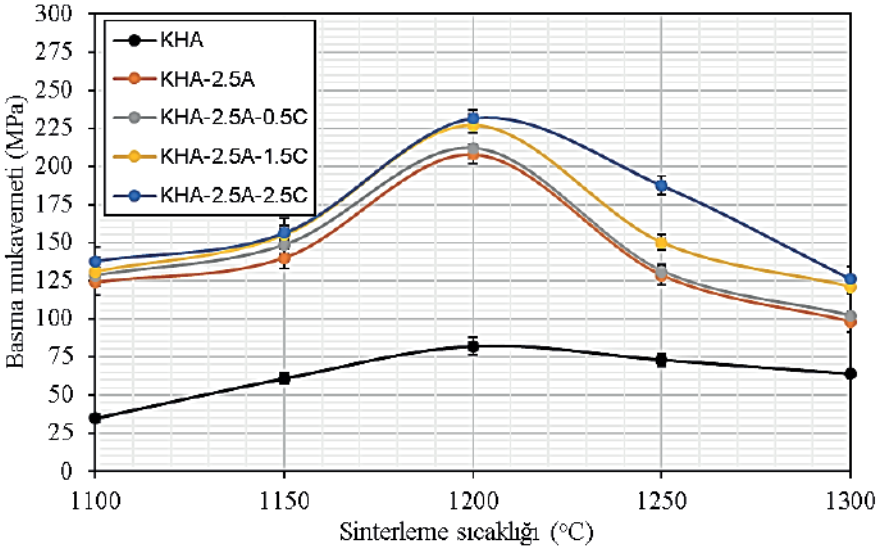
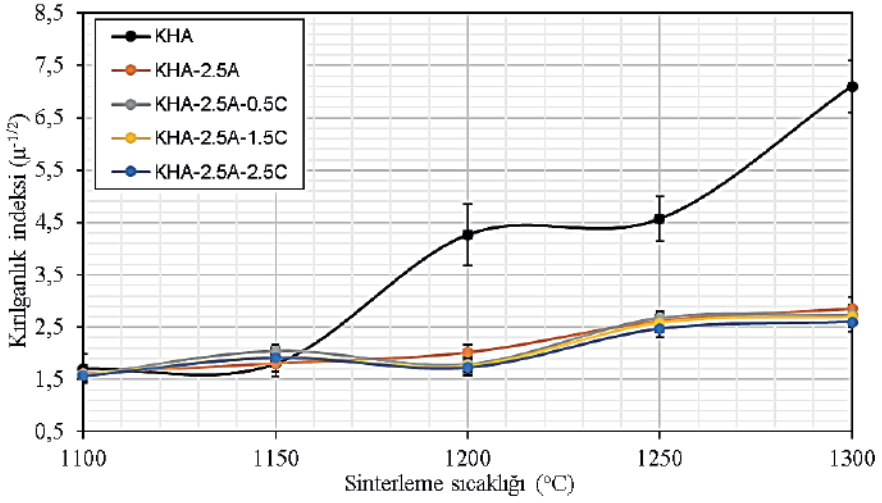


Şekil 1 KHA ve kompozitlere ait fiziksel özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

Şekil 2 KHA ve kompozitlere ait mekanik özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Saf KHA'nın sertliği artan sıcaklıkla artış göstermiş ve 0.933 ± 0.151 GPa'dan 3.906 ± 0.276 GPa'ya çıkmıştır. Bununla birlikte saf KHA için en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri 1200°C 'de ölçülmüş olup, sırasıyla 0.708 ± 0.116 MPam^{1/2} ve 82 ± 5.507 MPa olarak hesaplanmıştır. Ancak artan sıcaklıkla saf KHA'ya ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri 1300°C 'de 0.550 ± 0.090 MPam^{1/2} ve 64 ± 3.055 MPa'ya kadar gerilemiştir. Kırılmalık indeksi ise tıpkı sertlik verilerinde olduğu üzere artan sinterleme sıcaklığı ile artmış ve 1.708 ± 0.277 $\mu^{-1/2}$ den 7.101 ± 0.502 $\mu^{-1/2}$ e kadar yükselmiştir. KHA-2.5A ve CaF₂ ilaveli numunelerin sertlikleri 1250°C 'ye kadar artış göstermiş, ancak 1300°C 'de azalmıştır. KHA-2.5A için en yüksek sertlik 4.437 ± 0.292 GPa iken, KHA-2.5A-C kompozitleri için ise artan CaF₂ ile sırasıyla 4.560 ± 0.360 GPa, 4.589 ± 0.311 GPa ve 4.638 ± 0.251 GPa olarak ölçülmüştür. CaF₂ ilaveli numuneler için elde edilen en yüksek sertlik değeri, kemik içi kullanımlar için planlanan implantlarda aranan 4.8 GPa'lık sertlik değerine daha yakın olduğu belirlenmiştir [20]. KHA-2.5A'nın 1100°C 'de ölçülen 0.962 ± 0.034 MPam^{1/2} lik kırılma tokluğu 1200°C 'de 1.709 ± 0.154 MPam^{1/2} a kadar artmış, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda ise sırasıyla 1.691 ± 0.197 MPam^{1/2} ve

1.308±0.241 MPam^{1/2} ye gerilemiştir. Benzer davranış CaF₂ ilaveli numuneler içinde gözlemlenmiş ancak KHA-2.5A' ya ait en yüksek kırılma tokluğu değeri artan CaF₂ oranı ile 1.832±0.277 MPam^{1/2} a çıkmıştır. KHA-2.5A-C üçlü sisteminde elde edilen bu değer in altında yatan temel etken Şekil 4' de ve Tablo 1' de görüleceği üzere ortalama tane boyutundaki azalma ile ilgilidir. KHA-2.5A-C üçlü sistemi için ölçülen en yüksek kırılma tokluğunun HA-Zn-F (1.23±0.16 MPam^{1/2} [21]) üçlü sisteminden daha yüksek nano HA-Y-F (2.1 MPam^{1/2} [22]) üçlü sisteminden ise daha düşük olduğu belirlendi. Bununla birlikte insan vücudunda kullanım için yeterli kırılma tokluğu değerine yani 2-12 MPam^{1/2} aralığında olmadığı gözlemlendi [23]. KHA-2.5A' nın basma mukavemeti artan sinterleme sıcaklıklarına göre sırasıyla 124±8.653, 140±7.312, 207.85±5.859, 128.5±6.532 ve 98±6.603 MPa olarak ölçülmüştür. CaF₂ ilaveli numunelerin basma mukavemeti artan sinterleme sıcaklığı ile sırasıyla KHA-2.5A-0.5C için 128.5±2.121, 148.5±0.707, 212±2.132, 131.2±4.725 ve 102±1.527 MPa, KHA-2.5A-1.5C için 131±8.082, 155±6.027, 227±5.135, 150±5.033 ve 121±5.131 MPa, KHA-2.5A-2.5C için ise 138±9.218, 156.48±9.834, 231.64±5.394, 187.5±6.169 ve 126±8.493 MPa olarak ölçülmüştür. Belirtilen bu değerlerden görüleceği üzere KHA-2.5A sistemine CaF₂ ilavesi tüm sinterleme sıcaklıklarında basma mukavemetinde artışa ve insan vücudundaki kullanımının basma yükü etkisi altında daha güvenli hale gelmesine katkıda bulunmuştur. KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait kırılma indeksi değerlerinin saf KHA' ya kıyasla 1200°C ve üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemleri neticesinde bir hayli düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Saf KHA için sırasıyla 1200, 1250 ve 1300°C' de ölçülen 4.268±0.581, 4.570±0.429 ve 7.101±0.502 $\mu^{-1/2}$ lik kırılma indeksi değerleri, KHA-2.5A ikili sisteminde 2.015±0.157, 2.622±0.158 ve 2.857±0.221 $\mu^{-1/2}$ ye kadar gerilemiştir. KHA-2.5A-C üçlü sisteminde ise bu değerler, KHA-2.5A-0.5C için 1.795±0.114, 2.676±0.134 ve 2.727±0.114, KHA-2.5A-1.5C için 1.761±0.134, 2.581±0.176 ve 2.690±0.184, KHA-2.5A-2.5C için ise sırasıyla 1.7932±0.160, 2.467±0.162 ve 2.7598±0.178 $\mu^{-1/2}$ olarak ölçülmüştür. Belirtilen bu değerler flor ilaveli HA' den bir hayli düşük olup (7.6 $\mu^{-1/2}$ [24]), karbon fiber takviyeli HA (2.59 $\mu^{-1/2}$ [25]) ve en önemlisi işlenebilir biyoseramiklerde aranan kırılma indeksi (4.3 $\mu^{-1/2}$ [26]) ile uyumludur. Bunun nedeni; CaF₂ ilavesinin HA seramiklerin daha kararlı hale gelmesine ve dolayısıyla kırılma dayanımının azalmasına katkıda bulunmasıdır [27].

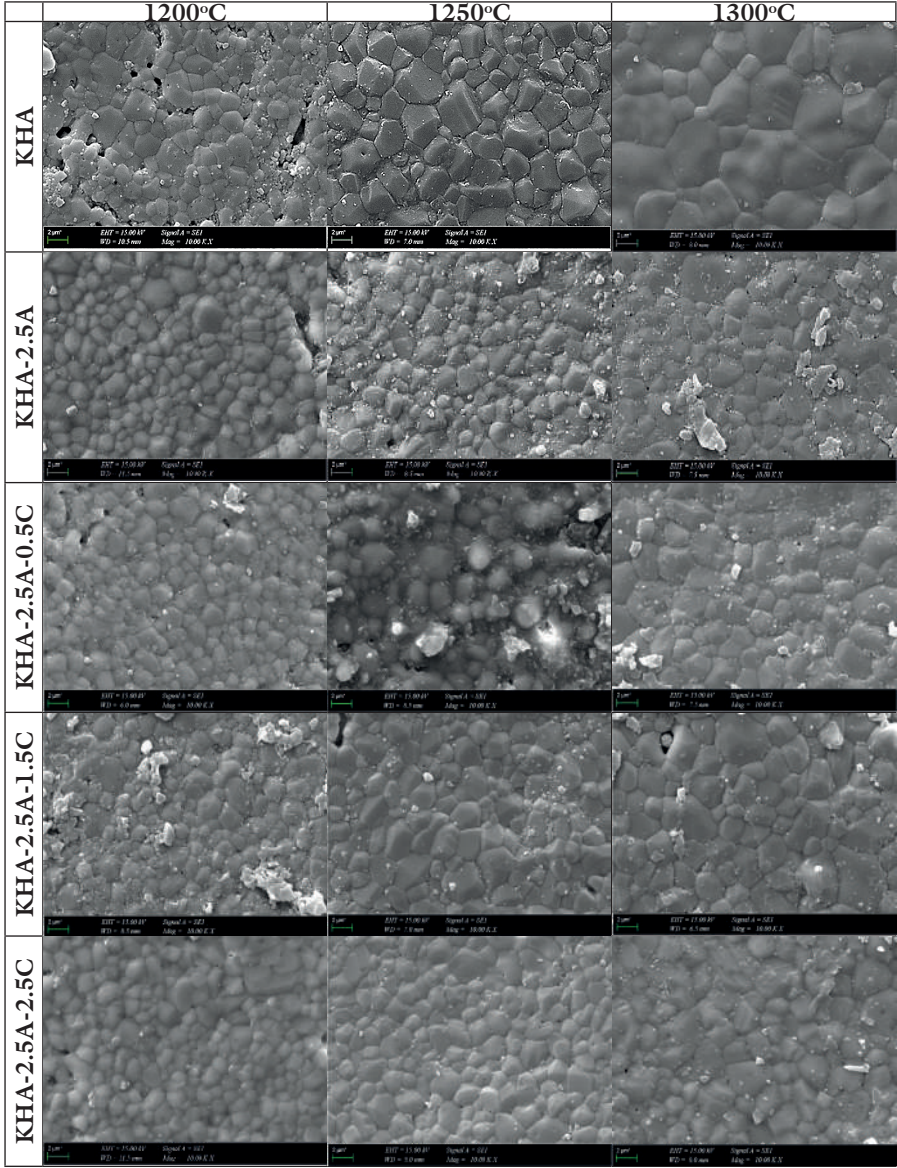




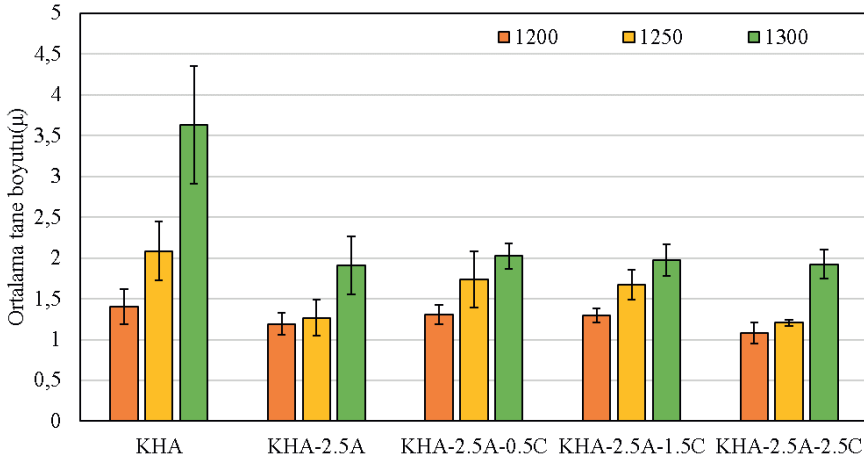
Şekil 2 KHA ve kompozitlere ait mekanik özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

Şekil 3 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin SEM görüntülerini ve Şekil 4 belirtilen sıcaklıklar için ortalama tane boyutlarını göstermektedir. Şekil 3' te görüleceği üzere saf KHA ve kompozitlerin 1200°C' de sinterlenmesi bir miktar gözeneklilik içermekle birlikte, artan sinterleme sıcaklığı ile saf KHA' ya ait tanelerde büyümeler, KHA-2.5A kompozitinde ise tane sınırlarında ve/veya

tane içlerinde dekompozisasyonu nedeni ile oluşan gaz boşluklarının oluşturduğu gözenekler bulunmaktadır. Bu durum literatürde bulunan ve Al_2O_3 takviyeli HA' lar tarafından da doğrulanmıştır [28]. Ancak bu yapılar rağmen, Şekil 4' te görüleceği üzere, KHA-2.5A için belirtilen sıcaklıklardaki ortalama tane boyutlarının saf KHA' ya oranla daha düşük olduğu yani Al_2O_3 ilavesi ile KHA' nın sinterlemenin etkisi ile oluşan tane büyümesinin azaltılabildiği belirlendi. Saf KHA için ortalama tane boyutları sırasıyla 1.404 ± 0.212 , 2.084 ± 0.359 ve $3.632 \pm 0.716 \mu$, KHA-2.5A için ise 1.194 ± 0.132 , 1.268 ± 0.222 ve $1.911 \pm 0.355 \mu$ olarak ölçülmüştür. KHA-2.5A ikili sisteminin saf KHA' ya oranla daha düşük ortalama tane boyutuna sahip olması Şekil 6' da görülen ara fazlar ve Al_2O_3 ' ün, HA' ya kıyasla daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olması ile ilgilidir (HA: $13.6 \times 10^{-6}/K$ [29], Al_2O_3 : $8.3 \times 10^{-6}/K$ [30]). CaF_2 ilaveli numunelerden KHA-2.5A-0.5C için ortalama tane boyutları 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda sinterleme sonrası sırasıyla 1.305 ± 0.120 , 1.737 ± 0.348 ve $2.026 \pm 0.157 \mu$, KHA-2.5A-1.5C için 1.297 ± 0.089 , 1.677 ± 0.183 ve $1.977 \pm 0.193 \mu$, KHA-2.5A-2.5C için ise 1.107 ± 0.128 , 1.206 ± 0.034 ve $1.924 \pm 0.178 \mu$ olarak ölçülmüştür. Belirtilen değerlerden görüleceği üzere artan CaF_2 oranı ile KHA-2.5A' ya ait ortalama tane boyutlarında azalma yani tane küçültücü etkinin artması söz konusudur. Bunun iki nedeni vardır: Birincisi; Reaksiyon 1' de görüleceği üzere flor apatit yapısının oluşumu ile dekompoze olma oranının azalmasıdır. İkincisi ise; azalan dekompozisasyon nedeni ile HA' ya kıyasla daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip β -TCP ($15 \times 10^{-6}/K$ [31]) taneciklerinin büyüme oranlarının baskılanmasıdır.

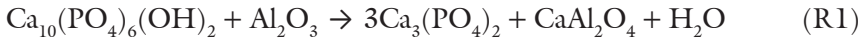


Şekil 3 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin ortalama tane boyutlarının değişimi

Şekil 5 Saf KHA, KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait XRD analizlerini göstermektedir. Saf KHA'nın 1100°C' den itibaren β -TCP, 1250°C' den itibaren ise β -TCP' ye ek olarak α -TCP' ye dekompoze olduğu görülmektedir. Benzer durum sığır [32], domuz [33] ve tavuk [34] gibi biyolojik ve hatta sentetik HA [35]' lar içinde doğrulanmıştır. Bunun nedeni HA'nın yüksek sıcaklıktaki kararsızlığı ile ilgilidir. Saf KHA' da dedekte edilen α -TCP KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerinde dedekte edilmemiş olup, ilgili kompozitlerden KHA-2.5A' da HA ve β -TCP' ye ilave olarak CaAl_2O_4 ve $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{O}_{13}$ fazları dedekte edildi. CaAl_2O_4 fazının oluşumu Reaksiyon 1' de görüleceği üzere gerçekleşmektedir [15].

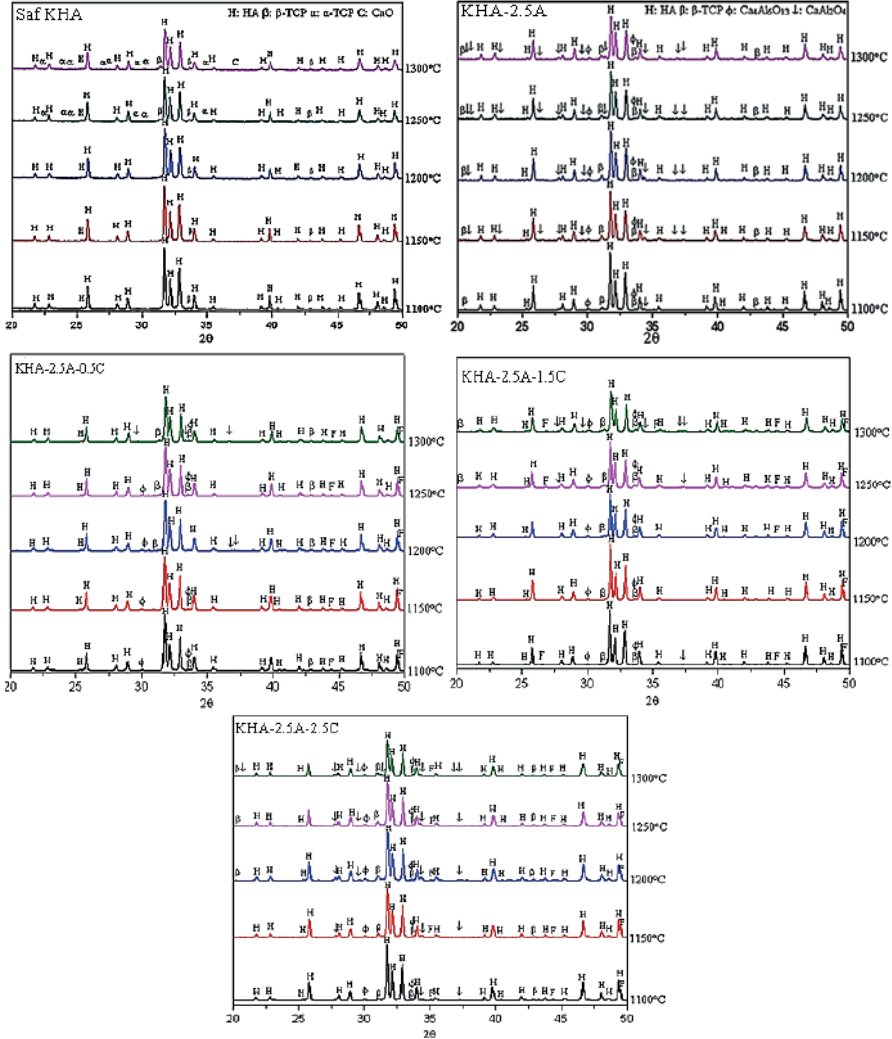


KHA-2.5A-C kompozitlerinde ise bu fazlara ek olarak flor apatit (F) fazı dedekte edildi. F fazının dedekte edilmesinin nedeni Reaksiyon 2' de görüleceği üzere florür iyonunun HA içerisindeki OH^- ile yer değiştirmesidir [15].



Stokiyometrik HA, P21/b monoklinik bir yapıya sahipken, doğada diğer iyonlarla çok sayıda yer değiştirme nedeniyle P63/m altıgen yapısı ortaya çıkar. FA, P63/m' lik altıgen bir yapıya sahiptir. Birim hücre a ve c' nin parametreleri her iki mineralde de benzerdir ve HA için sırasıyla a = 9.43, c = 6.88 ve FA için sırasıyla a = 9.37, c = 6.87' dir [36]. HA ile karşılaştırıldığında FA çok daha yüksek termal ve kimyasal stabiliteye

sahiptir ve 1400°C' ye kadar karardır [37]. FA, bünyesinde bulunan florürün HA' in biyoçözünürlüğünü artırması, basma mukavemetini artırması ve tek başına HA' e kıyasla HA+FA yapısının bir arada bulunması kemik dokularının uyarılmasını daha fazla artırdığından dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir [38]. $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{O}_{13}$ fazının oluşumunun Reaksiyon 2' de görüldüğü üzere CaO' nun Al_2O_3 ile reaksiyona girmesi ile ilgili düşünülmektedir.



Şekil 5 Saf KHA, KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait XRD analizleri

Değerlendirme

Bu çalışmada atık kalsiyum florür ilavesinin koyun hidroksiapatit-%2.5alumina ikili sistemine etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde artan kalsiyum florür ilavesiyle koyun hidroksiapatit-%2.5alumina ikili sisteminin fiziksel ve mekanik özelliklerinde artışların sağlanabileceği en optimum özelliklerin 1200°C de sinterleme ile sağlanabildiği belirlendi. Ancak oluşturulan üçlü sistemlerde elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri nedeniyle koyun hidroksiapatit-alumina-kalsiyum florür sisteminin yüksek oranda yüke dayanım gerektiren uygulamalarda kullanımından kaçınılması gerektiği belirlendi.

Kaynakça

- [1] S. Ramesh, K. L. Aw, R. Tolouci, M. Amiriyar, C.Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, M. A. Hassan, W.D. Teng, Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods, *Ceramics International*, 39[1], (2013), 111-119.
- [2] C. Kothapalli, M. Wei, A. Vasiliev, M.T. Shaw, Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite, *Acta Materialia*, 52, (2004), 5655-5663.
- [3] S. Aarthy, D. Thenmuhil, G. Dharunya, P. Manoha, Exploring the effect of sintering temperature on naturally derived hydroxyapatite for bio-medical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (2019), 30:21.
- [4] E. Hosseinzadeh, M. Davarpanah, N.H. Nemati, S.A. Tavakoli, Fabrication of a hard tissue replacement using natural hydroxyapatite derived from bovine bones by thermal decomposition method, *International Journal of Organ Transplantation Medicine*, 5[1], (2014), 23-31.
- [5] N. Demirkol, F.N. Oktar, E.S. Kayali, Influence of niobium oxide on the mechanical properties of hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 529-530, (2013), 29-33.
- [6] N. Demirkol, O. Meydanoglu, H. Gokce, F.N. Oktar, E.S. Kayali, Comparison of mechanical properties of sheep hydroxyapatite (SHA) and commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA)-MgO composites, *Key Engineering Materials*, 493-494, (2012), 588-593.
- [7] U. Karacayli, O. Gunduz, S. Salman, L.S. Ozyegin, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, Effect of sintering temperature on mechanical properties and microstructure of sheep-bone derived hydroxyapatite (SHA), 13th International Conference on Biomedical Engineering. IFMBE Proceedings, Vol. 23. Springer, Berlin, Heidelberg (2008).
- [8] N. Ekren, Reinforcement of sheep-bone derived hydroxyapatite with bioactive glass, *Journal of Ceramic Processing Research*, 18[1], 2017, 64-68.
- [9] S.S. Pazarlıoğlu, H. Gokce, The effect of zirconium oxide on sheep hydroxyapatite, *Composite Materials with Different Engineering Approaches- I*, Yalçın Boztoprak (ed), Özgür Publications, (2023), 69-86, DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub131>
- [10] S.S. Pazarlıoğlu, Alumina ilavesinin koyun hidroksiapatitin özelliklerine etkisi, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 12[3], (2023), 118-127.
- [11] S. Pazarlıoğlu, S. Salman, Effect of yttria on thermal stability, mechanical and in vitro bioactivity properties of hydroxyapatite/alumina composite, *Journal of Ceramic Processing Research*, 20[1], (2019), 99-112.

- [12] A. Özer, K.E. Öksüz, The effect of yttrium oxide in hydroxyapatite/aluminum oxide hybrid biocomposite materials: Phase, mechanical and morphological evaluation, *Materialwiss. Werkstofftech*, 50, 2019, 1382-1390.
- [13] A. Yelten, S. Yilmaz, A novel approach on the synthesis and characterization of bioceramic composites, *Ceramics International*, 45, (2019), 15375-15384.
- [14] S. Pazarlioglu, S. Salman, Effect of lanthanum oxide additive on the sinterability, physical/mechanical, and bioactivity properties of hydroxyapatite-alpha alumina composite, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55, (2019), 1195-1209.
- [15] Z. Evis, R.H. Doremus, Effect of AlF_3 , CaF_2 and MgF_2 on hot-pressed hydroxyapatite-nanophase alpha-alumina composites, *Materials Research Bulletin*, 43, (2008), 2643-265.
- [16] L.S. Ozyegin, F.N. Oktar, S. Agathopoulos, S. Salman, Y. Bozkurt, N. Eruslu, Improvement of microstructure of bovine hydroxyapatite (BHA) by doping with calcium fluoride, *Key Engineering Materials*, 330-332, 2007, 43-46.
- [17] H.W. Kim, Y.H. Koh, S.B. Seo, H.E. Kim, Properties of fluoridated hydroxyapatite-alumina biological composites densified with addition of CaF_2 , *Materials Science and Engineering C*, 23, (2003), 515-521.
- [18] H.W. Kim, Y.J. Noh, Y.H. Koh, H.E. Kim, H.M. Kim, Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 23, (2002) 4113-4121.
- [19] I. Kutbay, B. Yilmaz, Z. Evis, M. Usta, Effect of calcium fluoride on mechanical behavior and sinterability of nano-hydroxyapatite and titania composites, *Ceramics International*, 40[9], (2014), 14817-14826.
- [20] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24, (2013), 2161-2175.
- [21] I. Uysal, F. Severcan, A. Tezcaner, Z. Evis, Co-doping of hydroxyapatite with zinc and fluoride improves mechanical and biological properties of hydroxyapatite, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, (2014), 340-349.
- [22] B. Basar, A. Tezcaner, D. Keskin, Z. Evis, Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride, *Ceramics International*, 36, (2010), 1633-1643.
- [23] E. S. Akpan, M. Dauda, L. S. Kuburi, D.O. Obada., A facile synthesis method and fracture toughness evaluation of catfish bones-derived hydroxyapatite. *MRS Advances*, 5, (2020), 1357-1366.
- [24] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: Thermal stability,

- sintering behaviour and mechanical properties, *Ceramics International*, 36, (2010), 313-322.
- [25] X. Zhao, X. Chen, Z. Gui, J. Zheng, P. Yang, A. Liu, S. Wei, Z. Yang, Carbon fiber reinforced hydroxyapatite composites with excellent mechanical properties and biological activities prepared by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 46[17], (2020), 27446-27456.
- [26] S. Pazarlioglu, O. Algan, A.M. Isikogullari, H. Gokce, The effect of lanthanum addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-modified hydroxyapatite ceramics, *Processing and Application of Ceramics*, 15[3], (2021), 226-237.
- [27] K.A. Gross, K.A. Bhadang, Sintered hydroxyfluorapatites. Part III: Sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite, *Biomaterials*, 25, (2004), 1395-1405.
- [28] M. Aminzare, A. Eskandari, M.H. Baroonian, A. Berenov, Z. Razavi Hesabi, M. Taheri, S.K. Sadrnezhad, Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties, *Ceramics International*, 39, (2013), 2197-2206.
- [29] E.S. Thian, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder, *Biomaterials*, 23, (2002), 2927-2938.
- [30] Z.C. Wang, Y.J. Ni, J.C. Huang, Fabrication and characterization of HAP /Al₂O₃ composite coating on titanium substrate, *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 1, (2008), 190-194.
- [31] D.S. Seo, J.K. Lee, Dissolution-Resistance of Glass-Added Hydroxyapatite Composites, *Metals and Materials International*, 15[2], (2009), 265-271.
- [32] M.K. Herliansyah, M. Hamdi, A. Ide-Ektessabi, M.W. Wildan, J.A. Toque, The influence of sintering temperature on the properties of compacted bovine hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C*, 29, (2009), 1674-1680.
- [33] C.F. Ramirez-Gutierrez, S.M. Londoño-Restrepo, A. del Real, M.A. Mondragón, M.E. Rodríguez-García, Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of hydroxyapatite derived from pig bone, *Ceramics International*, 43[10], (2017), 7552-7559.
- [34] S.L. Bee, Z.A.A. Hamid, Characterization of chicken bone waste-derived hydroxyapatite and its functionality on chitosan membrane for guided bone regeneration, *Composites Part B: Engineering*, 163[15], (2019), 562-573.
- [35] D. Malina, K. Biernat, A. Sobczak-Kupiec, Studies on sintering process of synthetic hydroxyapatite, *Acta Biochimica Polonica*, 60[4], (2013), 851-855.

- [36] K. Pajor, L. Pajchel, J. Kolmas, Hydroxyapatite and Fluorapatite in Conservative Dentistry and Oral Implantology-A Review. *Materials* (Basel). 2019 Aug 22;12(17):2683. doi: 10.3390/ma12172683
- [37] S. Djouallah, H. Belhouchet, A. Kenzour, D. Kherifi, Sintering behavior of fluorapatite-based composites produced from natural phosphate and alumina, *Ceramics International*, 47[3], (2021), 3553-3564.
- [38] D. Kherifi, H. Belhouchet, S. Ramesh, K.Y.S. Lee, A. Kenzour, S. Djouallah, M.K.G. Abbas, Y.H. Wong, S. Ramesh, Sintering behaviour of fluorapatite-silicate composites produced from natural fluorapatite and quartz, *Ceramics International*, 47[12], (2021), 16483-16490.

The Effect of Yttria on the Properties of Olivine

Suleyman Serdar Pazarlioglu¹

Ebru Sumen²

Hasan Gokce³

Abstract

Due to the increasing trend in the use of olivine, in this study, mixtures were prepared by adding Y_2O_3 at the rates of 1, 2.5, 5, 10 and 20 percent by weight to olivine obtained from a facility and these mixtures were gradually sintered at temperatures of 1100, 1200, 1300, 1400, 1450 and 1500 °C for 3 hours. The findings showed that Y_2O_3 additives improved the mechanical properties of olivine. The effect of the interphase observed in the microstructure of composite structures increased the strength by reducing the glassy phase and caused grain thinning. The best results in each group studied were achieved at the sintering temperature of 1400°C, and it was observed that these values decreased at temperatures above this. It was observed that the reason for this decrease was due to increasing average grain size and crack formation in the microstructure.

Introduction

Olivine group minerals that crystallize in the orthorhombic system mainly consist of Mg^{2+} and Fe^{2+} silicates and are in the ortho-silicate group [1]. Developed countries have started to ban the use of minerals and raw materials containing free silica through the laws they have enacted in order to prevent risks that may arise in terms of occupational and environmental health [2]. Another important reason why the use of olivine increases from year to year is that dunites found in masses are suitable for open mining. Additionally, they are obtained directly as by-products during the enrichment

1 Dr. Öğr. Üyesi, Marmara University, spazarlioglu@marmara.edu.tr
ORCID ID: 0000-0002-7870-8418

2 Student, Marmara University, ebrusumen2@gmail.com ORCID ID: 0000-0001-9575-3627

3 Dr, Istanbul Technical University, gokceh@itu.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-7892-5642

of chrome ore. These features can provide significant reductions in operating and production costs. Türkiye has rich reserves of olivine. However, it is one of the minerals that we cannot adequately utilize in production or use due to reasons such as lack of studies, lack of investment or lack of market [3]. In addition to its resistance to thermal shocks and easy shaping, its reusability rate is higher than silica. Olivine is widely used as refractory mortar sand in all sectors requiring high temperature insulation and resistance [4]. The initial sintering temperature of olivine with high forsterite content is 1450°C and its high melting temperature, resistance to thermal shock and slag corrosion make olivine a refractory material. Olivine is used especially in the production of fire-resistant forsterite bricks and in the lining of concrete in high-temperature furnaces. Fire-resistant forsterite bricks are preferred for lining the inner walls of cement kilns and metallurgical furnaces with high heat treatments. Olivine, which can keep harmful gas formation at a low level, is also used in hospital waste and toxic substance disposal and in the burner lining of silos [5]. In a study by Furlani and Maschio, olivine sand was tested for tile production. Olivine sand and kaolin clay were used in certain proportions and sintered at temperatures such as 1250°C and many properties such as hardness, toughness, bending strength, water absorption and deformation were examined. They stated that 60% olivine sand and 40% kaolin content provided optimum properties, but the produced product could be used as industrial tiles [6]. In their study, Çolak et al. evaluated the addition of 10, 20, 30 and 40% MgO by weight to investigate the suitability of Ağla-Köyceğiz dunites for olivine brick production, but as a result of their study, they stated that MgO-added olivine could be used as industrial tiles [7]. Furlani et al. studied the sintering behavior of olivine or olivine/alumina powder mixtures. For this purpose, the powders were ground, uniaxially pressed into samples, and sintered at temperatures ranging from 1100 to 1300 °C. The obtained samples were characterized by water absorption, shrinkage, phase composition and density. They stated that compositions containing 5%, 10% and 20% Al₂O₃ had a sintering behavior similar to that of pure olivine and low residual porosity occurred when fired at 1300°C [8]. İlker Acar examined an olivine sample obtained as final residue from the chromite enrichment plant in terms of its sintering properties and potential for use as a refractory raw material. For this purpose, the cylindrical samples were prepared and then sintered in the laboratory oven at temperatures of 1300, 1400, 1450 and 1500°C for 2 hours. The refractoriness property was evaluated with some physical and mechanical tests such as density, water absorption, porosity, firing shrinkage and compressive strength after sintering. Additionally, phase developments and microstructural changes

due to sintering were determined in detail by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses, respectively. According to experimental results, density and firing shrinkage values increased with increasing temperature, while porosity and water absorption values decreased. Specifically, the bulk density and shrinkage values ranged from 2.33 to 2.60 g/cm³ and 1-5%, respectively. Porosity values of 24.10% and 15.68% were obtained after sintering at 1300 and 1500 °C, respectively. After sintering between 1300 and 1450 °C, the compressive strengths gradually increased from 46.90 to 55.86 MPa. Then, a sudden increase to 93.44 MPa was observed. Accordingly, thermo-optical analysis showed that olivine exhibited a sintering point of 1478°C and no softening until 1500°C. However, the formation of enstatite with a low melting temperature was detected by XRD and SEM analysis, which also indicated the crystallization of forsterite and spinels with increasing amorphous phase and increasing temperature. The overall results showed that the olivine sample used had a promising potential as a refractory raw material, mainly due to its high MgO content, low loss on ignition (LOI) value and suitable particle size [9]. In his study, Nuri A. aimed to examine the usability of olivine powder as a plasma coating powder to work against wear and to examine its microstructure and properties after coating. For this purpose, olivine mineral was coated on the steel surface to improve the working performance of 316L stainless steel, which is widely used in industry [10]. Furlani et al. investigated the sintering performance of a series of samples containing olivine and cerium oxide powder in the range of 3-40% by weight, and they stated that samples containing 40% by weight cerium oxide shrank at lower temperatures than the others [11]. Emre S. and others investigated the corrosion protection effectiveness of the reinforced concrete reinforcement embedded in the concrete produced by using olivine waste in concrete. In order to investigate this effect, C30 class concrete, which is widely used, was chosen as the target compressive strength. Concrete samples were produced using olivine waste (OW) ground to cement fineness to be compared with reference concrete. Olivine waste (OW) was replaced with cement in concrete at the rates of 5%, 10%, 20% and 40% by volume, and 150x150x150 mm cube samples were produced and subjected to normal water curing at 21±1°C for 7 and 28 days. At the end of the curing process, density and compressive strength tests were applied to OW concrete samples. There has been a certain decrease in the density and compressive strength values of hardened concrete. However, samples containing 5%, 10% and 20% waste reached strength above the target compressive strength [12]. Dobrzhinetskaya et al. investigated the solubility of titanium oxide in olivine, but did not examine

its microstructural and mechanical effects on olivine [13]. As a result, the following conclusion was reached in the studies on olivine in the literature:

- The effects of alumina, magnesium oxide, cerium oxide, basalt and kaolin additions on the microstructural properties of olivine were studied, and the sintering temperature of olivine, which has a sintering temperature of 1478°C due to sintering processes carried out between 1000-1300°C.
- It is used industrially as sand and/or lining material in electric arc furnaces and as industrial tiles.

However, the properties of refractory bricks used in the ceiling, wall and floor of electric arc furnaces used in the production of products from scrap in the iron and steel industry are as can be seen in Table 1-3 [14].

Table 1 Types and properties of refractory bricks used in the ceiling of electric arc furnaces

Property	High Alumina Bricks			Simple brick	High alumina precast		
	A	B	C	D	E	F	G
Apparent density	3.40	3.62	3.66	3.47	3.14	3.09	3.65
Bulk density (g.cm ⁻³)	2.73	3.02	3.18	3.05	2.77	2.69	3.15
Apparent porosity (%)	19.9	16.8	13.1	12.1	14.0	12.9	13.7
Cold crushing strength (kg.cm ⁻²)	340	770	780	870	340	400	500
Refractoriness (SK)	≥37	≥37	≥38	-	≥37	≥38	≥38

Table 2 Types and properties of refractory bricks used in the walls of electric arc furnaces

Property	MgO-C brick				MgO-Cr ₂ O ₃	
	K	L	M	N	O	P
Apparent density	3.06	3.09	2.65	2.81	3.75	3.78
Bulk density (g.cm ⁻³)	2.98	2.99	2.83	2.72	3.25	3.27
Apparent porosity (%)	2.5	3.3	3.9	3.2	13.4	13.4
Cold crushing strength (kg.cm ⁻²)	448	507	352	270	883	953

Table 3 Specifications of the wall refractor around the EBT(Z) tap hole

Property	MgO	Al ₂ O ₃ -SiC-C	MgO	MgO-Cr ₂ O ₃
	Pipe	Terminal	Arm	Bottom and round pipe
Apparent density	2.85	2.98	3.00	> 2.85
Cold crushing strength (kg.cm ⁻²)	390	600	872	> 400

Yttrium oxide (Y_2O_3) is a highly refractory material with a fusion point of about 2400-2680°C. It is quite well sintered to a high density, and the ceramics based on it have excellent strength and dielectric properties, and a relatively low coefficient of thermal expansion [15]. Because of its superior inertness to chemical attack from molten Ti alloys during investment casting, yttria has been widely used as a face-coat material in the investment casting of titanium aluminide alloys for a number of years [16]. It helps to increase the sinterability of Al_2O_3 [17], tungsten [18], ZrO_2 [19] and etc.

Due to the increasing trend in the use of olivine, in this study, mixtures were prepared by adding Y_2O_3 at rates of 1, 2.5, 5, 10 and 20 by weight% to olivine, and these mixtures were gradually mixed and then sintered for 3 hours at temperatures of 1100, 1200, 1300, 1400, 1450 and 1500 °C. Additionally, olivine without Y_2O_3 was sintered at these temperatures to provide comparison.

Experimental Procedure

The olivine used in the current study was supplied from Beykrom Madencilik A.Ş. Y_2O_3 in spherical form and with an average grain size of 5 μ , purchased from Nanografi Nano Technology company, were used as reinforcement material. It was added to olivine at the rate of 1, 2.5, 5, 10 and 20% by weight. In the first stage of the experimental stage, mixtures were prepared in the mentioned proportions by weight on a precision balance, and these mixtures were ground and homogenized in a Retsch PM100 model ball mill device at 180 rpm for 2 hours. Ethyl alcohol (C_2H_5OH) used in this process; CAS number: 64-17-5, density is 0.805 - 0.812 g/cm³ at 20 °C and purity is 96%. In each mixture, 7 samples for 6 different temperatures (1100, 1200, 1300, 1400, 1450 and 1500°C) were obtained by pressing method. A mixture of 30 ml of ethyl alcohol and approximately 1.5 grams of zinc stearate ($Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) was used as mold lubricant during the sample pressing process. The samples were pressed at 3 tons in a Compac Hydraulic A/S brand 6-ton capacity hand-held hydraulic press, with a sample length of 10.8-11.2 mm in order to prevent lamination between olivine powders. In the pressing process, a mold made of 2347 quality heat-treated steel with a hardness over HRC 50 and with dimensions of 60 mm height, 60 mm outer diameter and 11 mm inner diameter was used. Before sintering, the samples were subjected to moisture removal and the furnace temperature increase rate (ramp) was set as 5°C/minute in order to prevent the formation of residual and thermal stress fields from causing cracks in micro and macro dimensions. The symbol Y was used for Y_2O_3 in defining the mixtures, and pure olivine, apart from olivine- Y_2O_3 mixtures, was also sintered at these

temperatures for comparison. 36 different working groups are defined in Table 4.

Table 4 Working groups created in the current study with composition and sintering temperature

Working Groups (Composition-Sintering Temperature)					
Olivine-1100°C	Olivine+ 1Y-1100°C	Olivine+ 2.5Y-1100°C	Olivine+ 5Y-1100°C	Olivine+ 10Y-1100°C	Olivine+ 20Y-1100°C
Olivine-1200°C	Olivine+ 1Y-1200°C	Olivine+ 2.5Y-1200°C	Olivine+ 5Y-1200°C	Olivine+ 10Y-1200°C	Olivine+ 20Y-1200°C
Olivine-1300°C	Olivine+ 1Y-1300°C	Olivine+ 2.5Y-1300°C	Olivine+ 5Y-1300°C	Olivine+ 10Y-1300°C	Olivine+ 20Y-1300°C
Olivine-1400°C	Olivine+ 1Y-1400°C	Olivine+ 2.5Y-1400°C	Olivine+ 5Y-1400°C	Olivine+ 10Y-1400°C	Olivine+ 20Y-1400°C
Olivine-1450°C	Olivine+ 1Y-1450°C	Olivine+ 2.5Y-1450°C	Olivine+ 5Y-1450°C	Olivine+ 10Y-1450°C	Olivine+ 20Y-1450°C
Olivine-1500°C	Olivine+ 1Y-1500°C	Olivine+ 2.5Y-1500°C	Olivine+ 5Y-1500°C	Olivine+ 10Y-1500°C	Olivine+ 20Y-1500°C

In order to determine the mechanical properties, samples selected from 7 samples were determined and separated to be used in density, compressive strength and hardness tests for each mixture. The Archimedes method was used in the density test, and the formula stated below and a Precisa brand XB 320M model precision scale with an accuracy of 0.001 g constituted the basic functions of this test.

$$d = \frac{Mk}{Ma - Ms} \quad (1)$$

Here; d: Density (g/cm³), Mk: Dry weight (g), Ma: Suspended weight (g), Ms: Weight in water (g)

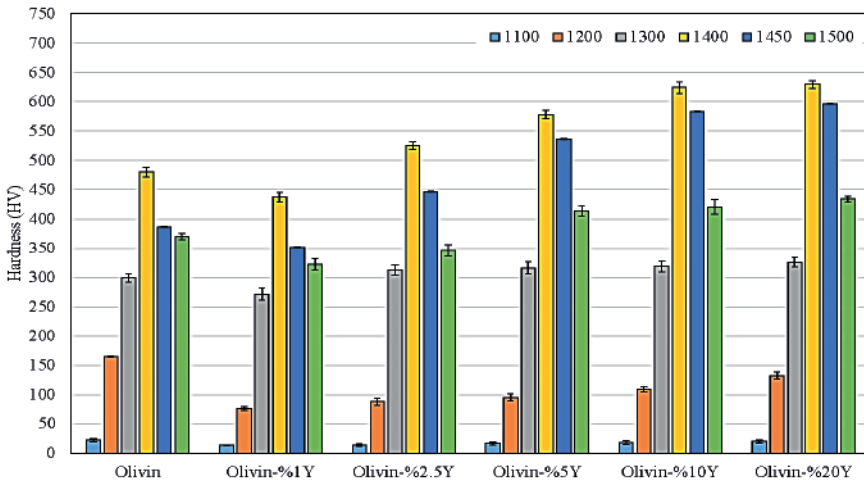
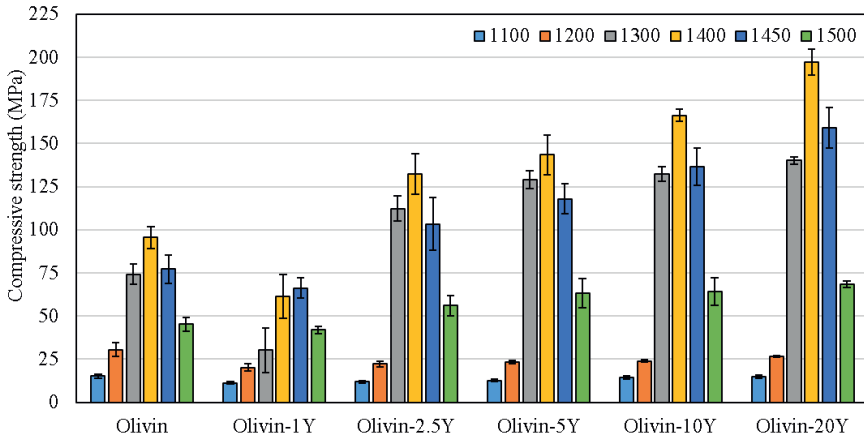
In the compression test, Devotrans brand DVT FU 50KN YBS model device was used and after the test, the broken and fragmented samples were beaten in a ceramic mortar until they were powdered suitable for XRD analysis. Additionally, no pre-load was applied during the test and the test speed was 2 mm/min. Hardness measurement was made with a Future-Tech brand and FM-310e model micro hardness tester. During the test, a load of 200 grams was applied for 10 seconds and the average of the hardness results taken from 5 different points. PANalytical X'Pert Pro brand XRD device was used for phase identification. The device allows phase identification from

powder diffraction data and uses a ceramic insulated tube (3kW) as the x-ray source and Cu K α (1.5405 Å) as the wavelength. The percentages of the phases formed as a result of XRD analysis were determined by Rietveld analysis. Finally, a ZEISS EVO-MA10 brand high-resolution scanning electron microscope (SEM) was used for internal structure analysis.

Results and Discussion

Figure 1 shows the mechanical properties of olivine with and without Y₂O₃ additives. In the comparison of pure olivine and olivine-yttrium oxide group, the highest compressive strength value, with an increase of 106% and a value of 197.14 ± 7.505 MPa, was seen in the composition with 20wt% Y₂O₃ at the sintering temperature of 1400°C. Except for the composite structure containing 1wt% Y₂O₃, all mixtures exhibited a similar structure, reaching the highest compressive strength value at 1400°C. Except for the 1wt%Y₂O₃ contributing, in general, as the Y₂O₃ ratio increases, an increasing compressive strength is observed compared to pure olivine, starting from 1300°C. In addition, it is seen that Y₂O₃ additives do not cause a positive effect on the compressive strength values of olivine at sintering temperatures of 1100 and 1200°C, and even reduce its strength in some compositions. The highest hardness value was observed with a 31% increase and a hardness value of 629.38 ± 7.04 HV at the sintering temperature of 1400°C, but only in the composition with 20wt%Y₂O₃ added. Additionally, from this graph, it can be mentioned that there is a continuous increase in hardness values as the Y₂O₃ ratio increases. From the hardness chart evaluations, it can be interpreted that, just like the compressive strength, additives do not have a positive effect on the hardness values of pure olivine at sintering temperatures of 1100 and 1200°C. When all evaluations are taken into consideration, it is seen that the compressive strength and hardness graphs give approximately similar results. In the olivine-Y₂O₃ graph, an increase of 18% compared to pure olivine and the highest density with a density value of 3.359 ± 0.008 g/cm³ was seen in the 20% Y₂O₃-doped composite structure sintered at 1450°C. In addition, the highest density in 1wt%, 2.5wt% and 10wt% Y₂O₃ is seen at 1400°C, while there is a significant decrease in the 20wt% Y₂O₃ added structure sintered at 1500°C. The highest density (2.845 ± 0.014 g/cm³), hardness (479.44 ± 8.220 HV) and compressive strength (95.52 ± 6.36 MPa) for pure olivine were obtained at 1400°C, and these values decreased with increasing temperature and they were calculated as 2.786 ± 0.012 g/cm³, 369.78 ± 5.370 HV and 45.18 ± 4.04 MPa, respectively. The addition of Y₂O₃ at amount of 20wt% contributed to an increase of 18%, 31% and 106% in the density, hardness and compressive strength values of olivine,

respectively. The reason for this is due to the intermediate phases formed (Figure 3) and the decrease in average grain size (Figure 4 and 5). The smallest grain size, with a value of 15.759 ± 2.484 , was observed in the structure with 20% Y_2O_3 addition at the sintering temperature of $1400^\circ C$. The density and mechanical property data appear to be consistent with the composition and temperature at which grain size gives its smallest value. The phase naming and percentages at the composition and temperature of 20wt% Y_2O_3 - $1400^\circ C$, where the best compressive strength and hardness values are achieved, are as follows: Forsterite: %73.9, Enstatite ($Fe_{0.498}Mg_{1.502}Si_2O_6$): %14.4 Y_2SiO_5 : %1.2, Fe_2YO_4 : %1.7 $Fe_{2.454}Si_{0.546}O_4$: %1.4, Fe_2SiO_4 : %2.3, Y_2O_3 : %2.2, β - $Y_2Si_2O_7$: % 2.9. It is seen that the resulting interphase percentages reach their highest values in olivine composite structures with 20% Y_2O_3 added. These structure formations prevented grain growth and caused an increase in the strength of olivine.



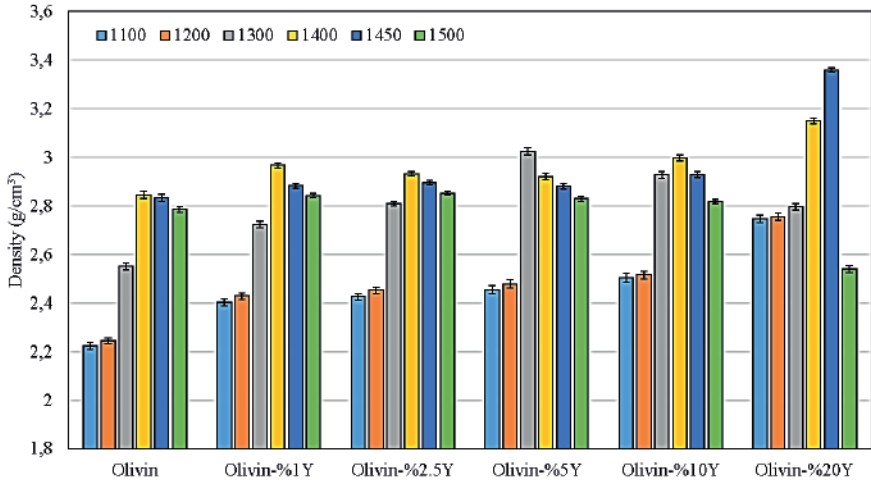


Figure 1 The mechanical properties of olivine with and without γ_2O_3 additives

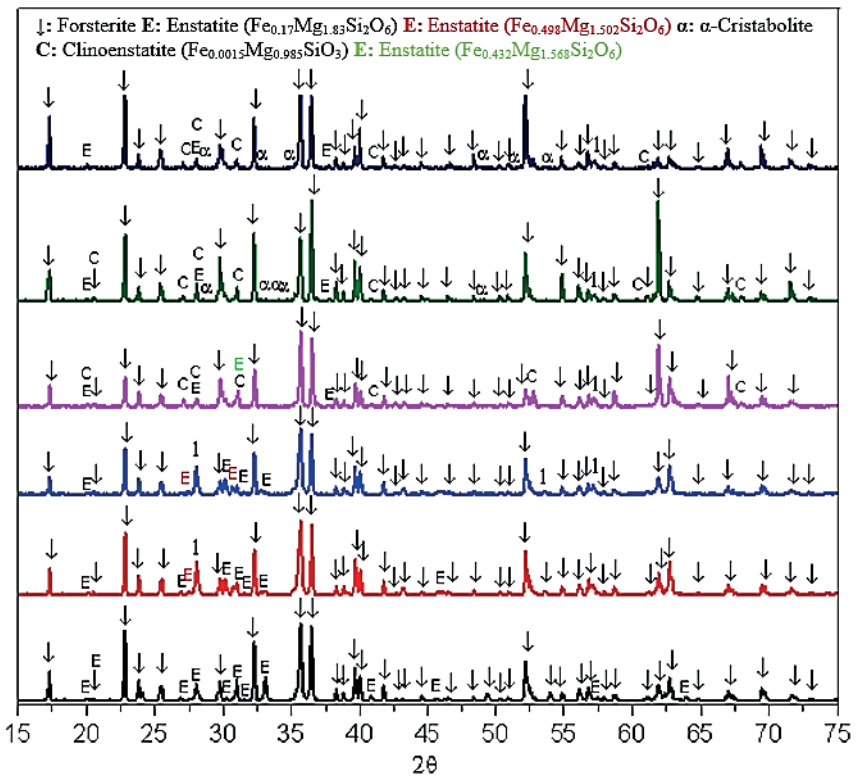


Figure 2 XRD analysis of pure olivine

Table 4 *Chemical composition and percentages of the phases formed by pure olivine at the 6 sintering temperatures subject to the experiment*

Temperature (°C)	Chemical composition (%)
1100	↓: Forsterite: %72.4, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %27.6
1200	↓: Forsterite: %61.7, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %37.8, Enstatite ($\text{Fe}_{0.498}\text{Mg}_{1.502}\text{Si}_2\text{O}_6$): %0.5
1300	↓: Forsterite: %63.6, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %36.2, Enstatite ($\text{Fe}_{0.498}\text{Mg}_{1.502}\text{Si}_2\text{O}_6$): %0.2
1400	↓: Forsterite: %67.5, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %4.0, C: Clinoenstatite ($\text{Fe}_{0.0015}\text{Mg}_{0.985}\text{SiO}_3$): %27.4, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.432}\text{Mg}_{1.568}\text{Si}_2\text{O}_6$): %1.1
1450	↓: Forsterite: %79.0, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %1.9, C: Clinoenstatite ($\text{Fe}_{0.0015}\text{Mg}_{0.985}\text{SiO}_3$): %18.2, α : α -Cristobalite (SiO_2): 0.9
1500	↓: Forsterite: %76.6, E: Enstatite ($\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{1.83}\text{Si}_2\text{O}_6$): %1.5, C: Clinoenstatite ($\text{Fe}_{0.0015}\text{Mg}_{0.985}\text{SiO}_3$): %20.5, α : α -Cristobalite (SiO_2): 1.4

Figure 2 and **Table 4** show the XRD analysis of pure olivine and chemical composition and percentages of the phases formed by pure olivine at the 6 sintering temperatures subject to the experiment, respectively. Pure olivine contains forsterite, enstatite, clinoenstatite, and α -cristobalite phases. The structure of olivine, formulated as Mg_2SiO_4 , consists of isolated SiO_4 tetrahedra in which each of the oxygen atoms of the tetrahedra is shared by three octahedral cations. Magnesium orthosilicate, whose chemical formula is Mg_2SiO_4 and whose chemical name is Forsterite, has a variety of applications due to its high thermal expansion coefficient close to that of zirconia and many superior properties [20]. The enstatite phase, which is the other most important phase observed in the study after forsterite, is a pyroxene mineral, as will be stated. Pyroxenes are commonly found in volcanic rocks because they are anhydrous silicates and are unstable in the presence of water. Pyroxenes are classified as inosilicates because their structure is based on the interlocking of silicon chains surrounded by four oxygen atoms. Orthoenstatite is an important component of basic and intermediate grade igneous rocks, usually associated with augite, olivine and plagioclase. Protoenstatite transforms to orthoenstatite in the absence of shear stress and requires slow cooling rates; this is indicative of a reconstructive phase transition. Under shear stress, protoenstatite transforms into lower clinoenstatite, and this transformation is much faster. Instead, a direct phase

transition between ortho- and lower-clinoenstatite is not observed. High clinoenstatite at high temperature and high pressure gradually turns into orthoenstatite [21]. Cristobalite is a common silica polymorph in ceramics because it can crystallize in SiO₂-rich systems during high-temperature processes. Cristobalite is stable at high temperatures and low pressures, and upon cooling it spontaneously transitions into the displacement phase towards tetragonal α -cristobalite. The transition is accompanied by a 5% decrease in volume, causing the crystals to crack on cooling. The resulting fish-scale texture is indicative of cristobalite undergoing a displacement transition [22]. **Figure 3** shows the XRD analysis of Y₂O₃ added samples. The FeSiO₃ phase, which forms in a composite structure with only 1% Y₂O₃ added at all sintering temperatures starting from 1300 °C, is a synthetic high-pressure phase called ferrosilite and does not exist in nature. Just as forsterite and fayalite are defined as two solid solution intervals in olivine, enstatite and ferrosilite form a solid solution interval as extremes [21]. The percentage of the ferrosilite phase increases as the temperature increases in this composition, and it is involved in the formation of magnesioferrite (Fe_{2.454}Si_{0.546}O₄) and fayalite (Fe₂SiO₄) phases, which have a spinel structure and are formed for the first time in a 2.5% Y₂O₃-doped composite structure. The percentage of this two-phase structure increases with temperature. While the phases at 2.5% are nominally preserved in 5% Y₂O₃-doped structures, the Y₂O₃ phase was formed in the structure starting from the 1300 °C sintering temperature of the 10% Y₂O₃-doped composite structure and continued its existence until 20% Y₂O₃- 1500 °C. The β -Y₂Si₂O₇ phase first formed at 10% Y₂O₃-1450°C. When the mechanical properties and phase structures of Y₂O₃-Olivine composite structures were examined, it was seen that as the Y₂O₃ reinforcement increased, the strength increased due to the proportional increase in Fe-rich oxide structures such as Fe₂YO₄, Fe_{2.454}Si_{0.546}O₄ and Fe₂SiO₄. It is thought that high density enstatite and β -Y₂Si₂O₇ phase are effective in reaching the highest density at 1450°C with the addition of 20% Y₂O₃. Additionally, the Y₂O₃ phase also provided an increase in density with a density of 5.1 g/cm³ [23]. It is seen that the resulting interphase percentages reach their highest values in olivine composite structures with 20% Y₂O₃ added. These structure formations prevented grain growth and caused an increase in the strength of olivine. The Y₂SiO₅ phase formed at all Y₂O₃ doping ratios has a low elastic modulus, low oxygen permeability and a relatively high coefficient of linear thermal expansion ($(8.36 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [24].

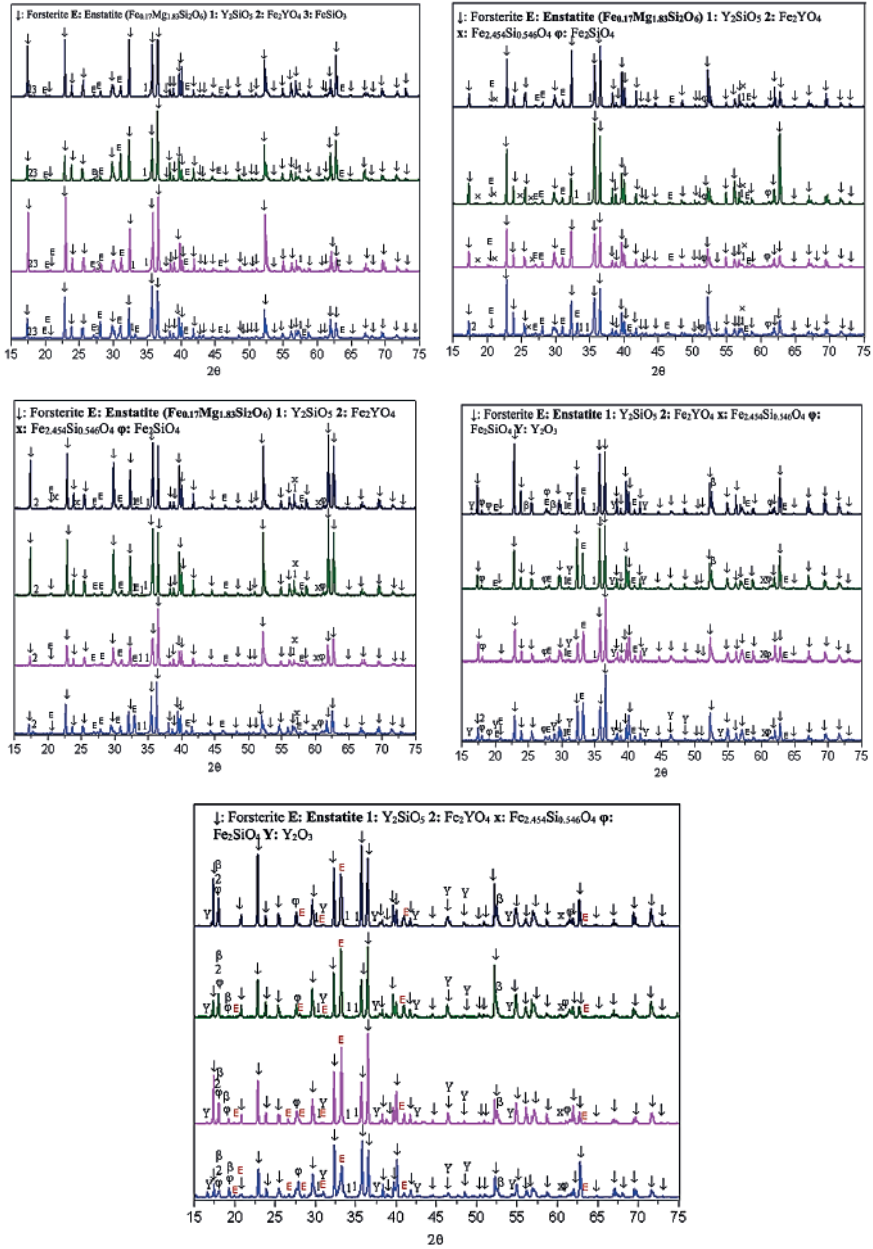


Figure 3 XRD analysis of Y_2O_3 added samples.

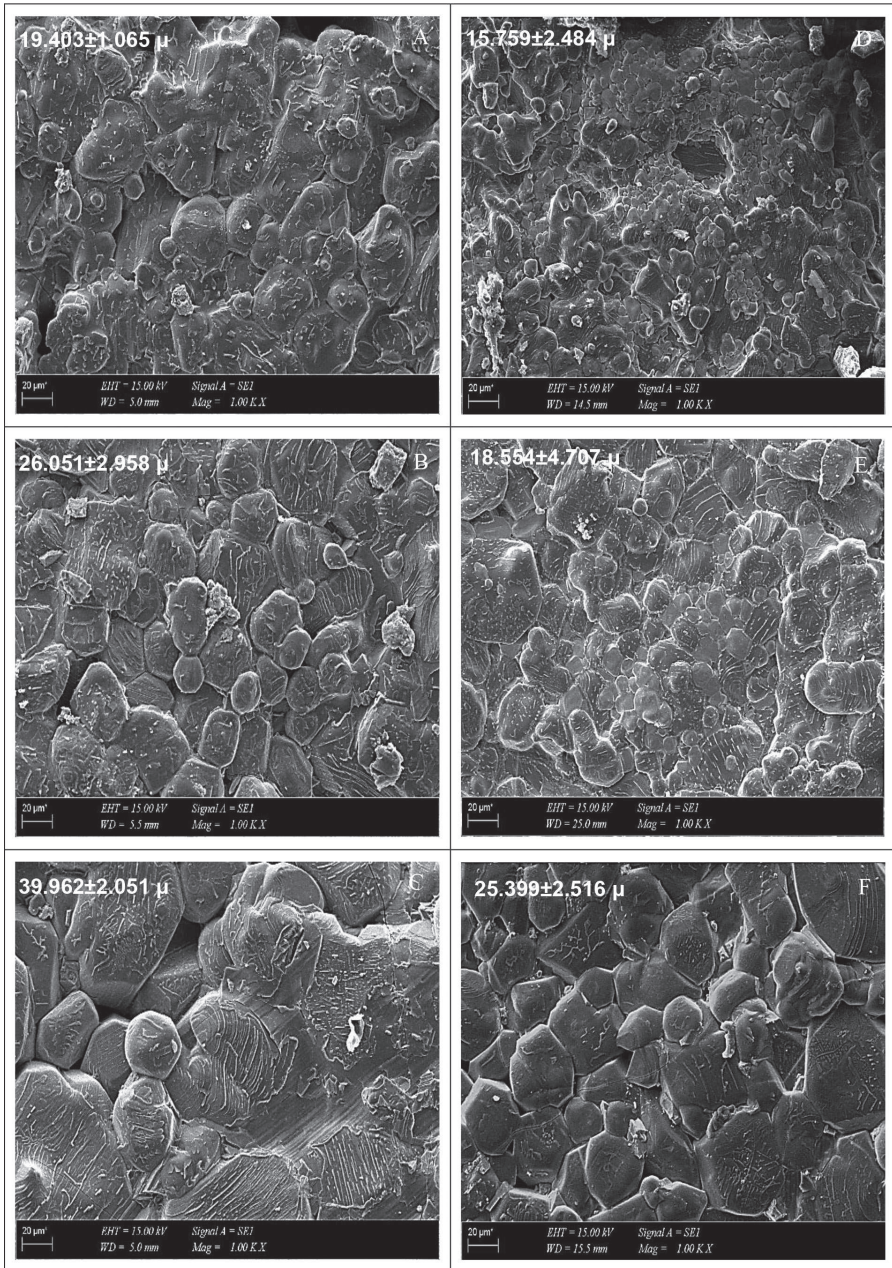
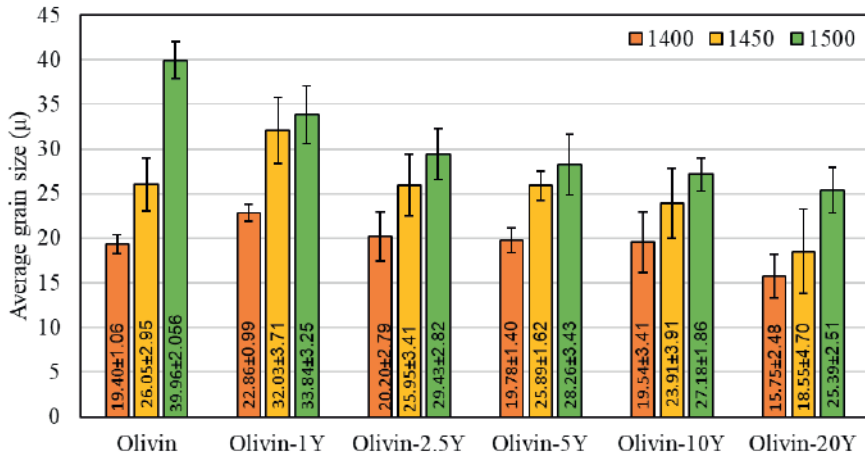


Figure 4 SEM images and average grain size values of pure olivine at (a) 1400, (b) 1450 and (c) 1500°C and Olivine-20Y at (d) 1400, (e) 1450 and (f) 1500°C temperatures



Conclusion

In this study, the effects of adding yttria to olivine at 1, 2.5, 5, 10 and 20 weight ratios were examined. The best mechanical properties were achieved with the addition of 20% yttria to olivine and a temperature of 1400°C.

Acknowledgement

The authors would like to thank Marmara University BAPKO unit for providing support within the scope of the project no: FYL-2023-10867.

References

- [1] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Olivin, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/olivin> (Erişim Tarihi:10.05.2022)
- [2] Erkrom Madencilik, Olivin, <http://erkrommaden.com.tr/olivin.html> (Erişim Tarihi:10.05.2022)
- [3] Devlet Planlama Teşkilatı, 2007, Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu (No:690,
- [4] ORE-MET Olivine Sands, Refractory Mixes, <http://www.oremet.net/content/mining> (Erişim Tarihi:11.05.2022)
- [5] Örgün, Y., 2012, 21. Yüzyılda Olivin ve Türkiye'nin Olivin Potansiyeli, Madencilik ve Türkiye Dergisi, 23:62-74.
- [6] Furlani, E. and Maschio, S. Mechanical properties and microstructure of fast fired tiles made with blends of kaolin and olivine powders, *Ceramics International*, 39, (2013), 9391-9396.
- [7] Çolak, M. Refractory Olivine Bricks Application from the Ağla-Köyceğiz (Turkey) Dunite. *Key Engineering Materials*, 264-268, (2004), 1799-1802.
- [8] Furlani, E., Aneggi, E., Maschio, S. Sintering Behaviour of Waste Olivine and Olivine/Alumina Blends. *Materials*, 7, 2014, 4773-4788.
- [9] Acar, I. Sintering properties of olivine and its utilization potential as a refractory raw material: Mineralogical and microstructural investigations. *Ceramics International*, 46, (2020), 28025-28034.
- [10] Aydınli, N. Plazma Sprey Kaplamada Olivinin Değerlendirilmesi ve Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, 2008.
- [11] E. Furlani, E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, S. Maschio, Sintering behaviour of olivine-ceria blends, *Ceramics International*, 41[5], (2015), 6293-6298.
- [12] Sancak, E., Çoban, Ö. Olivin Atıklarının Betonda Kullanımının Betonarme Donatısının Korozyon Özelliklerine Etkisi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2, (2014), 26-41.
- [13] Dobrzhinetskaya, L., Bozhilov, K.N., Green, H.W. The solubility of TiO in olivine: implications for the mantle 2 wedge environment. *Chemical Geology*, 163, (2000), 325-338.
- [14] Ghosh, B.N. Refractories for electric arc furnace, chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://eprints.nmlindia.org/2822/1/37-51. PDF (Erişim Tarihi:11.11.2022)
- [15] Borovkova, L.B., Lukin, E.S., Poluboyarinov, D.N., Sapozhnikova. E. B. Sintering and properties of yttrium oxide ceramics. *Refractories*, 11, (1970), 717-722.

- [16] Cheng, X., Yuan, C., Green, N.R., Withey, P.A. Sintering mechanisms of Yttria with different additives. *Ceramics International*, 39[5], (2013), 4791-4799.
- [17] Zhao, Z., Yang, Z., Yu, Z., Fan, M., Bai, J., Yu, J., Ren, Z. Influence of yttrium oxide addition and sintering temperature on properties of alumina-based ceramic cores. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17[2], (2020), 685-694.
- [18] Youngmo, K., Moon-Hee H., Sung-Ho, L., Eun-Pyo, K., Seong, L., Joon-Woong, N. The effect of yttrium oxide on the sintering behavior and hardness of tungsten. *Metals and Materials*, 12[3], (2006), 245-248.
- [19] Flegler, A.J., Burye, T.E., Yang, Q., Nicholas, J.D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study. *Ceramics International*, 40[10], (2014), 16323-16335.
- [20] Michel, R., Ammar, M.R., Poirier, J., Simon, P. Phase Transformation Characterization of Olivine Subjected to High Temperature in Air. *Ceramics International*, 39[5], (2013), 5287-5294.
- [21] Nespolo, M. Pyroxenes. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. (2020). doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.12409-1
- [22] Pagliari, L., Dapiaggi, M., Pavese, A., Francescon, F. A Kinetic Study of the Quartz–Cristobalite Phase Transition. *Journal of the European Ceramic Society*, 33[15-16], (2013). 3403-3410
- [23] <https://nanografi.com/nanoparticles/yttrium-oxide-y2o3-nanopowder-nanoparticles-purity-99-999-size-25-50-nm/>, 05 Ekim 2023.
- [24] Sun, Z., Li, M., Zhou, Y. Thermal Properties of Single-Phase Y_2SiO_5 . *Journal of the European Ceramic Society*, 29[4], (2009), 551–557.

Elektriksiz MgB₂/SiO₂ Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu

Ferhat Bülbül¹

Selçuk Avcı²

Özet

Elektriksiz kaplamalar düşük maliyetli bir proses sunması ve pürüzlü ve karmaşık geometriye sahip parçalarda üniform bir film kalınlığına sahip sert yüzeyler sunması nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yöntemle genellikle elektriksiz nikel kaplama olarak bilinen Ni-P ve Ni-B kaplamalar üretilmekte ve alternatif diğer kaplama türleri için de arayışlar devam etmektedir. Arayışa konu olan kaplama yapılarından biri de MgB₂'dir. Fakat MgB₂ kaplamalar genellikle elektriksiz kaplama yöntemleri dışında farklı daha pahalı yöntemlerle üretilmekte ve bu kaplamaların özellikle süper iletkenlik ve diyamanyetiklik özellikleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. MgB₂ kaplamaların elektriksiz kaplama yöntemiyle üretilmesine yönelik çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, elektriksiz kaplama yöntemi kullanılarak AISI 1020 çelik taban malzemeler üzerinde 95°C'lik bir banyo sıcaklığında takviyesiz olarak MgB₂ kaplama seramik kaplama ve 5, 10 ve 15 g/l SiO₂ nanopartikül miktarlarında takviyeli olarak MgB₂/SiO₂ kompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaların yapısal ve ıslanabilirlik karakteri, mekanik ve sürtünme davranışı araştırılarak, MgB₂ kaplamalara eklenen SiO₂ takviyelerinin bu özellikler üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. SiO₂ takviyeli MgB₂/SiO₂ kompozit kaplamalarda, artan SiO₂ takviye miktarı, kristalografik anlamda kaplamalarda amorflaştırma yönünde bir etkisi olduğu, sertliği artırırken ve sürtünme katsayısında bir azalmaya sebep olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca üretilen takviyesiz ve takviyeli kaplamaların süperhidrofilik karakterde olduğu tespit edilirken, her iki durumda da süperhidrofilik yapı elde edildiğinden

1 Prof. Dr., Erzurum Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, ferhat.bulbul@erzurum.edu.tr, 0000-0003-3060-1619

2 Arş. Gör., Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, savci.1106@gmail.com, 0000-0002-8696-4016

dolayı, SiO₂ takviyesinin ıslanma açısına bariz bir etkisinin olup olmadığı net olarak tespit edilememiştir. Fakat çelik taban malzeme ile kaplanmış yüzeyler bakımından bir kıyaslama yapıldığında, sürtünme katsayısındaki azalma ile düşük temas açısı birbirlerini destekleyici niteliktedir.

1. Giriş

Uzun zamandan beri, metaller, seramikler ve polimerler dahil olmak üzere katı yüzeyleri fiziksel ve kimyasal olarak değiştirmek için yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmıştır. Çeşitli modifikasyon yaklaşımları sayesinde malzeme özellikleri geliştirilmiş ve uygulanabilirliği önemli ölçüde genişletilmiştir[1]. Karbon çelikleri, öncelikle seramik veya kompozit malzemelerden üretilmiş tribolojik kaplamalar kullanılarak aşınmaya karşı korunabilir[2]. Yüksek sertlik, mükemmel korozyon direnci ve iyi tribolojik özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda Ni-B bazlı seramik veya kompozit kaplamaların kullanımı giderek artmaktadır. Elektriksiz kaplama, çelik yüzeylerin kaplanması için popüler bir yöntem olup verimliliği ve basitliği nedeniyle birçok uygulamaya sahiptir. Elektriksiz işlem, bir metalin çözünmüş iyonlarının başka bir metalin yüzeyine çöktürülmesidir. Bu işlem ile aktifleştirilmiş metal yüzey üzerinde bir elektrik potansiyeline ihtiyaç duyulmadan kaplama katmanları oluşturulabilmektedir [3]. Elektriksiz kaplamadaki ilerlemeler, yeni alaşımların ve prosedürlerin oluşturulması nedeniyle uygulama alanının genişlediği ve genişlediği hem bileşenlerin üretiminde hem de bakımda endüstride iyi tanınmaktadır.

Nanoyapılarla ilişkili özelliklerin kullanılması, halihazırda havacılık, biyomedikal, kimya endüstrisi ve otomotivde geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan elektriksiz kaplamaların performansını ve dayanıklılığını artırabileceğinden, nano-kristalin tozlar kullanılarak seramik nanoyapılı kaplamaların üretimi daha da yaygınlaşmıştır. Geleneksel muadillerine göre mükemmel özellikleri nedeniyle son yıllarda teknolojik açıdan ilgi çekicidir.

Genel olarak elektriksiz kaplamalar dört gruba ayrılabilir: saf nikel ve siyah nikel kaplamalar, alaşımlı ve çok unsurlu alaşım kaplamalar, kompozit kaplamalar ve elektriksiz nanokaplamalar [4]. Kaplama banyosunda kullanılan maddelere göre elektriksiz nikel kaplama teknikleri saf Ni, Ni-B ve Ni-P olarak sınıflandırılmaktadır. Elektriksiz nikel kompozit kaplamalar, küçük, ikinci faz parçacıklarının elektriksiz bir çözeltilen metal bir matrise aynı anda dahil edilmesiyle üretilir. Bu parçacıklar, artan sertlik ve mukavemete sahip yüzeyler sağlamak için PTFE, grafit, HBN ve MoS₂ gibi yumuşak bir katı yağlayıcı veya SiC, WC, Al₂O₃, Si₃N₄, TiO₂ ve diğerleri gibi sert bir seramik olabilir [5]. Böylece elektriksiz Ni-B kaplamanın sertliğinin ve aşınma direncinin artmasına katkıda bulunur. AISI 304 paslanmaz çelik

üzerine Ni-B/SiO₂ kaplamanın yapısal ve sertlik özelliklerinden daha önceki çalışmamızda kısaca bahsedilmişti [6].

Magnezyum diborür (MgB₂), 39 K gibi nispeten yüksek bir kritik sıcaklık, geniş bir kritik alan, uzun bir tutarlılık uzunluğu, derin bir manyetik penetrasyon ve yüksek bir kritik akım gibi üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmüştür [7]–[13]. Film tabanlı sistemlerde olası kullanımları konusunda araştırmacılar arasında büyük ilgi oluştu. MgB₂ filmlerinin sentezi için, elektrokimyasal sentez, elektroforez bazlı yöntemler, sol-jel sentezi, moleküler ışın epitaksisi, iyon ışın sentezi ve darbeli lazer kaplama dahil olmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [14]–[22]. Bu tekniklerin, yüksek sıcaklıklara ve yüksek basınçlara duyulan ihtiyaç, tekdüze olmayan kaplama üretimi potansiyeli ve ürettikleri yüksek işlem maliyetleri dahil olmak üzere birtakım dezavantajları vardır [7]. MgB₂ seramik malzemesi kullanılarak yüksek kaliteli süper iletken MgB₂ filmleri üretilmeye çalışıldı. Ancak MgB₂ kaplamaların elektriksiz kaplama yöntemiyle üretilmesine yönelik çalışmaların sayısı birkaçı geçmemiştir [7], [23]–[25] ve zaten herhangi bir takviye ile kaplama çalışması da şu ana kadar mevcut değildir.

Bu çalışmanın amacı, AISI 1020 çelik taban malzemeler üzerinde üretilen elektriksiz MgB₂/SiO₂ kompozit kaplamaların yapısal özelliklerini, mekanik davranışını, tribolojik davranışını ve ıslanabilirlik özelliklerini karakterize etmek ve böylece MgB₂ kaplamalara eklenen SiO₂'nin bu özellikler üzerindeki etkilerini değerlendirmektir.

2. Malzeme ve yöntem

2.1. Malzeme

Taban malzeme olarak AISI 1020 çelik numuneler (15x15x5mm) kullanıldı. Bu taban malzemeler, 1200 mesh SiC zımpara kâğıdı ile ve ardından 0,05 m parçacık boyutlu alümina tozu ile parlatılarak R_a < 0,1'den daha düşük bir yüzey pürüzlülüğüne ulaştırıldı. Kullanılan çelik taban malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. AISI 1020 çeliğine ait kimyasal kompozisyon

Taban malzeme	C	Si	S	Mo	Al	Cu	Mn	P	Cr	Ni
AISI 1020	0.207	0.102	0.006	0.019	0.017	0.1	0.441	0.007	0.095	0.078



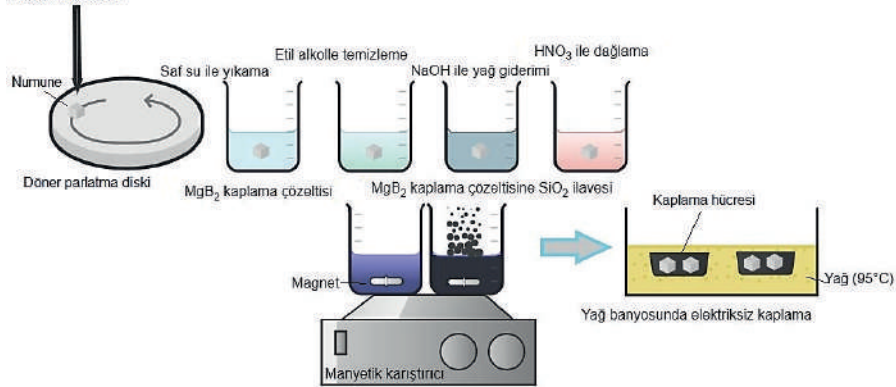
2.2. Kaplama işlemi

Çizelge 2’de AISI 1020 çelik taban malzemeler üzerine yapılan kaplama öncesi işlemler ve bu işlemlerden sonra takviyesiz ve SiO₂ takviyeli MgB₂ kaplama sürecindeki şartlar verilmiştir.

Çizelge 2. Kaplama öncesi ve sırasında uygulanan deneysel şartlar

Bileşenler	İşlevi
Metalik iyonlar	Kaplanacak metal kaynağı
İndirgeyici madde	Elektron kaynağı
Bileşik yapıcı madde	Metalle bir bileşik (kompleks) oluşturur, metalik iyon kararlılığı artırır.
Dengeleyici	Kararlılığı artırır
Kaplama öncesi yapılan işlemler	
Mekanik parlatma	$R_a \leq 0,1 \mu\text{m}$ olacak şekilde 1200 mesh zımpara ve alümina ile parlatma ve temizleme (saf su ile durulama)
Alkol ile yüzey temizleme	Yaklaşık 1 dakika boyunca oda sıcaklığında (25°C) saf etanol içinde karıştırma
Alkalin çözeltisinde temizleme	2 d 25°C’de 50g/L NaOH çözeltisi içerisinde bekletme
Asitle dağlama	10-30 s 25°C’de 50 ml/L HNO ₃ çözeltisi içerisinde bekletme
Kaplama çözeltisi bileşenleri ve şartları	
Miktar (100 ml)	Çözelti Bileşeni
1.2 g	Magnezyum diborür (MgB ₂)
2.08 g	Sodyum hipofosfit (NaPO ₃ H ₂)
0.5 g	Sodyum suksinat (C ₄ H ₄ Na ₂ O ₄)
2.4 g	Sodyum asetat (C ₂ H ₃ NaO ₂)
8 ml	Dimetil sulfoksit ((CH ₃) ₂ SO)
pH	~7
Banyo Sıcaklığı, °C	95
Kaplama Süresi, d	60
Takviye edilen SiO ₂ miktarı, g/l	5, 10 ve 15

(Zımpara ve alümina ile) mekanik parlatma



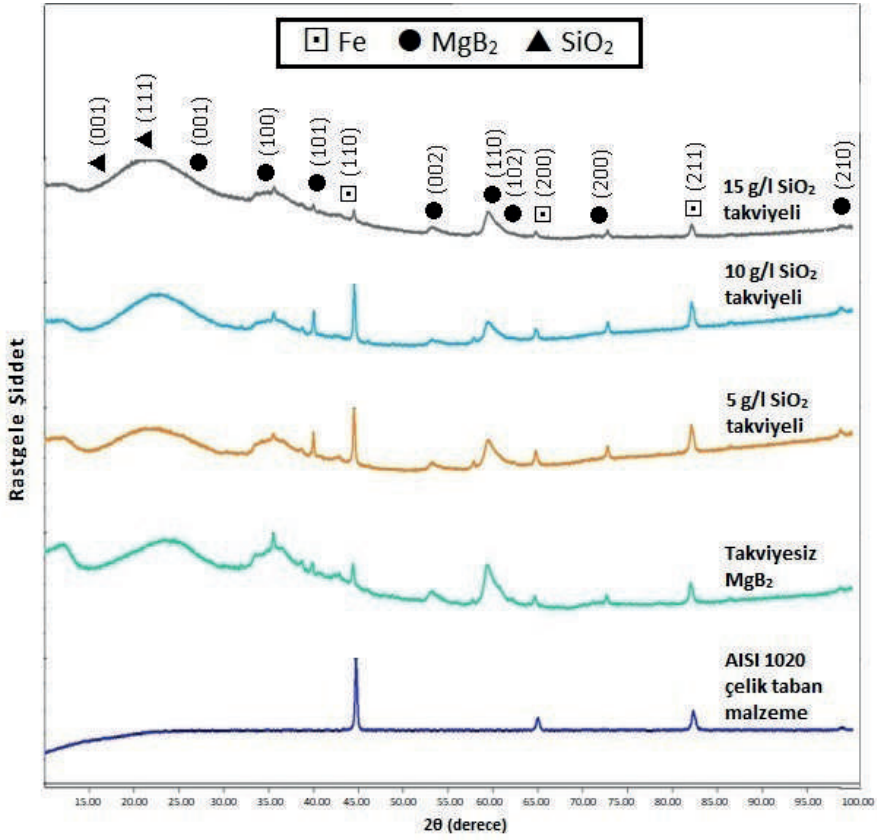
2.3. Karakterizasyon işlemleri

Üretilen kaplamaların kristalografik analizi $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Pananalytical Empyrean XRD (X ışını kırınım ölçer) cihazı ile, morfolojik analiz, film kalınlıklarının ölçülmesi ve elementel analiz Taramalı elektron mikroskop (SEM- Zeiss, Sigma 300)-EDS ile, numunelerin yüzey sertlikleri Hardway MHVD 1000 IS marka ve model mikrosertlik cihazı (25 gr yük, 7 s yükleme süresi) ile, tribolojik analizler TRD aşınma test cihazı ile (2 N yük) ve kaplama yüzeylerinin ıslatma açıları, KSV CAM-101 optik temas açısı ölçer kullanılarak araştırılmıştır.

3. Araştırma bulguları

3.1. XRD analizi

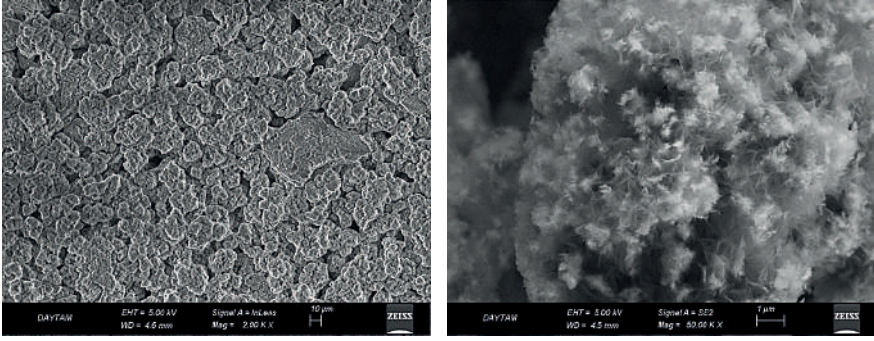
Şekil 1'de elektriksiz kaplama yöntemi ile üretilen kaplamaların XRD spektrumu verilmiştir. Taban malzeme olarak kullanılan AISI 1020 çeliğinde üç tane yüksek şiddetli karakteristik demir piki elde edilmiş ve piklerin düzlemleri sırasıyla yaklaşık $2\theta=45^\circ$ de (110), 65° de (200) ve 83° de (211)'dir. Sonuç literatürle uyumludur [26]–[29]. Çelik taban malzeme üzerine kaplanan takviyesiz MgB₂ seramik kaplamada, tabandan gelen sinyallerin azaldığı ve sırasıyla artan dereceye bağlı olarak MgB₂ esaslı (001), (100), (101), (002), (110), (102), (200) ve (210) düzlemlerine sahip kristal yapıların oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu karakteristik pikler ilgili literatürde de elde edilmiştir [8], [30]–[42] SiO₂ seramik nanoparçacıkların matris yapıya girişiyle, $2\theta=20$ ile 30° derece arasındaki yayvan pikin tepe noktasında kısmen sola doğru kayma ve biraz daha genişleme gözlenmektedir. 15 g/l'ye kadar SiO₂ takviyesinin kaplama kristal yapısına belirgin etkisi çok net bir şekilde görülmemesine rağmen, 15 g/l takviyesinde hem çelik taban malzemedan gelen hem de MgB₂ esaslı fazların şiddet olarak bariz bir şekilde azaldığı ve MgB₂/SiO₂ kompozit yapısının amorf bir karakter sergilediği anlaşılmaktadır.



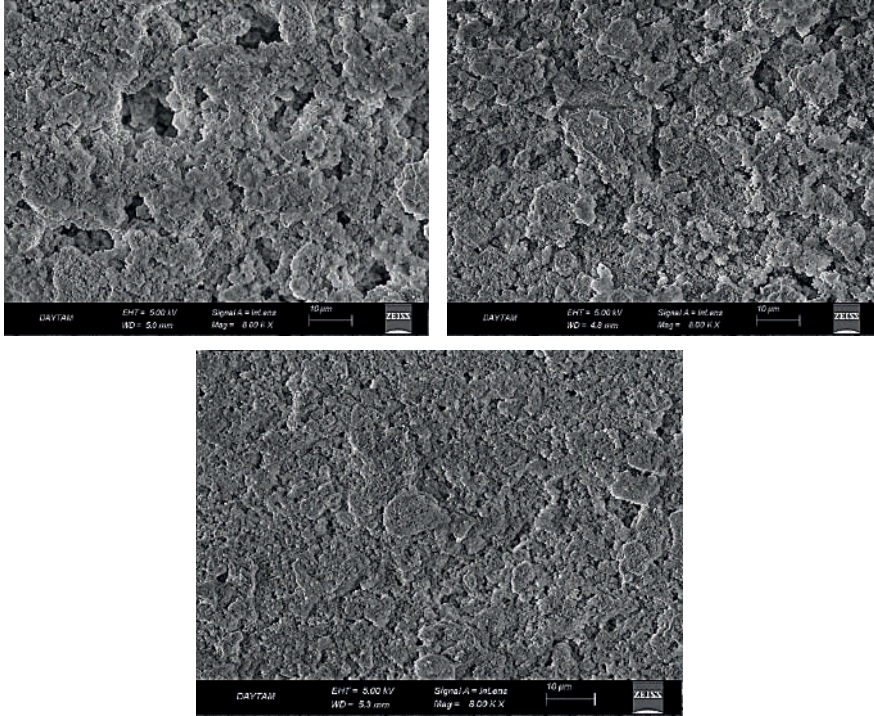
Şekil 1. Üretilen takviyesiz ve SiO₂ takviyeli kaplamaların karşılaştırmalı XRD spektrumları

3.2. SEM mikroyapı

Şekil 2'de SiO₂ nanoparçacıklar ile takviye edilmeyen MgB₂ seramik kaplamaya ait ve Şekil 3'te SiO₂ takviyeli kaplamalara ait SEM mikroyapıları görülmektedir. Şekil 2a'da elde edilen MgB₂ mikroyapısına benzer mikro yapılar, birçok araştırmacı tarafından elde edilmiştir [36], [41]–[48]. Şöyle ki, mikroyapı gözenekli (gözenekler yaklaşık 10 nm) olup yuvarlak ve rastgele yönlendirilmiş taneler içermektedir. Daha yüksek büyütme görüntüde (Şekil 2b) ise, bu taneler üzerindeki tüsü görünümü yapılar dikkat çekmektedir. Takviye miktarının artışıyla gözenekliliğin azaldığı daha yoğun bir yapıya bir geçiş fark edilmektedir (Şekil 3).



Şekil 2. SiO_2 nanoparçacıklar ile takviye edilmeyen MgB_2 seramik kaplamaya ait (a) 200X ve (b) 5000X büyütmede alınan SEM-mikroyapı görüntüleri



Şekil 3. SiO_2 takviyeli MgB_2 kaplamaların SEM görüntüleri

3.3. Sertlik testi

Çizelge 3'te üretilen kaplamaların mikrosertlik değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre çelik taban malzeme üzerinde MgB_2 seramik kaplamanın 1,5 kattan daha fazla bir sertlik artışına sebep olduğu ve takviye miktarı

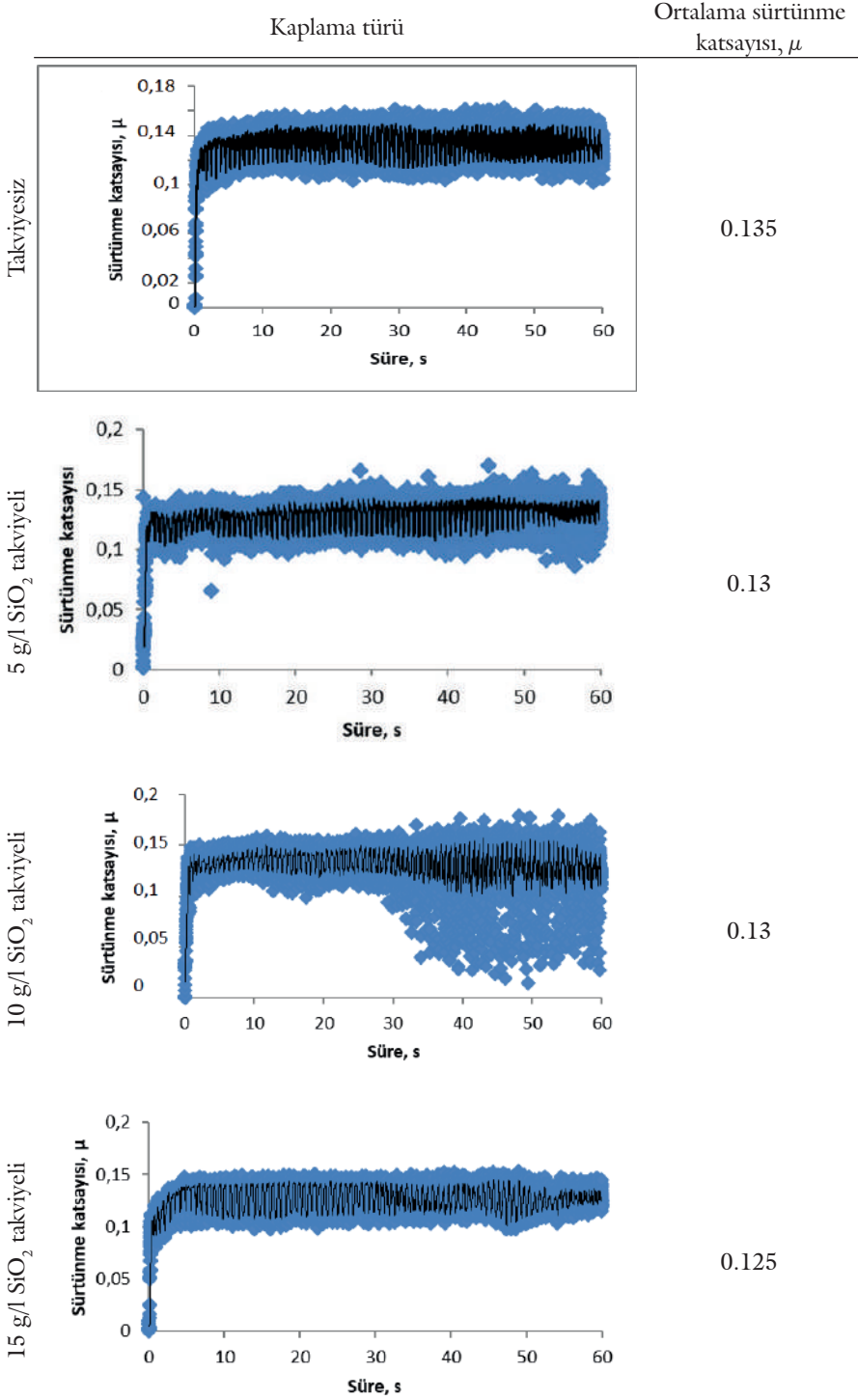
artışının da sertlik değerlerini artırdığı anlaşılmaktadır. Şöyle ki, 5 g/l'lik en düşük takviye miktarında, taban malzemeye göre yaklaşık 2 kat; 10 g/l'lik orta seviyeli takviye miktarında 2 kattan daha fazla ve 15 g/l'lik yüksek seviyeli takviye miktarında ise 3 kattan daha fazla olan bir sertlik artışı elde edilmiştir. Bu artış, Mg_xB_y matrisi içerisinde kovalent bir seramik bileşik olan SiO₂'nin birlikteliği ile oluşan yoğun seramik matrisli kompozit yapıya atfedilmektedir. Literatürde MgB₂'nin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yönelik araştırmalar yok denecek kadar azdır. Zira süperiletken özelliği tanınan MgB₂'nin üzerinde çalışıldığı konular elektronik hedefli olmuştur. Fakat öte yandan, Koparan ve arkadaşları, geleneksel katı hal reaksiyon yöntemini kullanarak, farklı miktarlardaki Bi-2212 parçacıklarını ham MgB₂'a ilave ederek mekanik özelliklerdeki değişimi araştırmışlar ve ilave edilen parçacık miktarının artışına bağlı olarak, sertlikte artma olduğunu tespit etmişlerdir [36].

Çizelge 3. Kaplamaların sertlik değerleri

İşlem durumu	Taban malzeme	Seramik kaplama	Kompozit kaplama		
Numune	AISI 1020 çeliği	Takviyesiz MgB ₂ kaplama	5 gr SiO ₂ takviyeli MgB ₂ kaplama	10 gr SiO ₂ takviyeli MgB ₂ kaplama	15 gr SiO ₂ takviyeli MgB ₂ kaplama
Mikrosertlik (HV0.1)	135	220	285	320	445

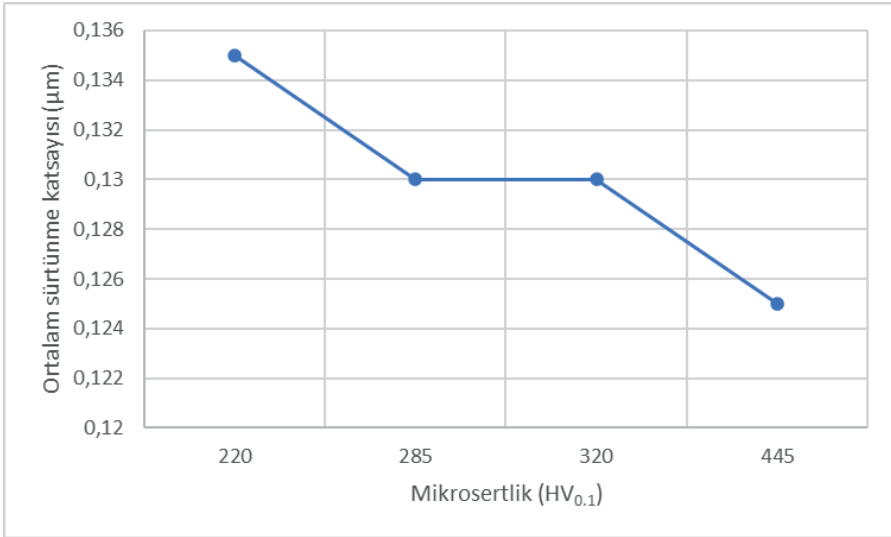
3.4. Aşınma testi

Şekil 4'te takviyesiz ve takviyeli kaplamalara ait sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. Grafikleri oluşturan verilerin ortalaması alındığında takviyesiz MgB₂ seramik kaplamada 0,135 değerinde en yüksek sürtünme katsayısı elde edilirken, 15 g/l'lik takviye miktarında SiO₂ içeren kompozit filmde ise 0,125 değerinde bir sürtünme katsayısı değeri görülmüştür. Takviye miktarının artışıyla kaplamaların sürtünme değerlerinde azalmaya bir eğilim olduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca eğriler incelendiğinde, 10 g/l'lik SiO₂ takviyesinde, sürtünme eğrisinde kararsız bölgeler göze çarpmaktadır. Bu kararsızlıkların arkasında ise, pin ile kaplama arasında aşınma ile kopan parçacıkların sürtünme açısından bir direnç oluşturması vardır.



Şekil 4. AISI 1020 çelik taban malzeme üzerine kaplanan MgB_2 ve MgB_2/SiO_2 kaplamaların sürtünme katsayısı-süre grafikleri

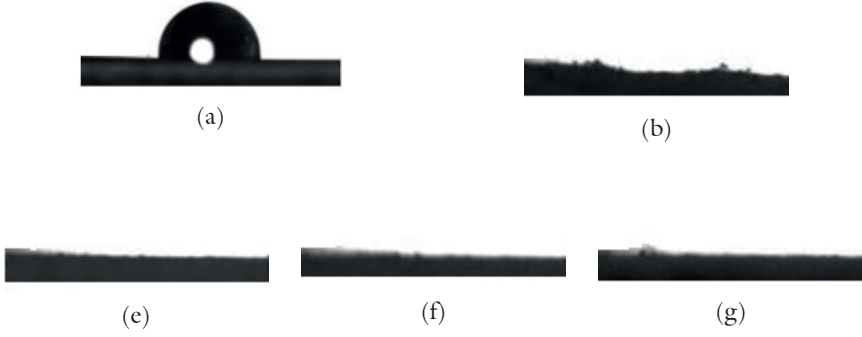
Kompozit yapılarda sertlik ve sürtünme katsayısı arasındaki ilişki, malzemenin bileşimi, yapısı ve yüzey özellikleri gibi bir dizi faktöre bağlı olarak değişebilir. Örneğin yapıyı oluşturan takviye ve matris malzemelerin türü ve oranları sertlik ve sürtünme katsayısı üzerinde etkili olabilir. İç yapının düzenliliği veya karışımın homojenliği, bu özellikleri etkileyebilir. Pürüzlü bir yüzey, genellikle daha yüksek bir sürtünme katsayısına neden olabilir. Yine malzeme yüzeylerinin birbirine temas ettiği koşullar (yağlayıcı, kimyasal ortam vs.) ve yük, hız, sıcaklık gibi test koşulları da önemli parametrelerdir. Şekil 5'te üretilen kaplamalarda sertlik ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Buna göre sertlik artışıyla sürtünme katsayısında kısmen azalma gözlenmektedir. Geleneksel sürtünme ve sertlik arasındaki ters orantı ilişkisini ortaya koyan bu sonuç, dolayısıyla ilgili literatürle [49]–[54] uyumludur.



Şekil 5. Sertlik-sürtünme katsayısı ilişkisi

3.5. Temas açısı ölçümü

Şekil 6'da üretilen kaplamaların ıslanabilirlik özelliklerini ifade eden görüntüleri verilmiştir. Taban malzeme olarak kullanılan AISI 1020 çeliğinde yaklaşık olarak 93° bir temas açısı ölçülürken takviyesiz ve takviyeli kaplamaların hepsinde 5°den düşük temas açıları ölçülmüş kaplamaların hepsinin süperhidrofilik özellikte olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. İslanma açısı ölçümleri

a) AISI 1020 taban malzeme, b) Takviyesiz MgB_2 kaplama, c) 5 g/l SiO_2 takviyeli MgB_2 kaplama, d) 10 g/l SiO_2 takviyeli MgB_2 kaplama, e) 15 g/l SiO_2 takviyeli MgB_2 kaplama

Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalar neticesinde, sürtünme katsayısı ile ıslanabilirlik ilişkisi değerlendirilmiş ve ıslanabilirliğin artması ile sürtünme katsayısının azaldığı ifade edilmiştir [55], [56]. Zhang ve arkadaşları, hidrofilik yüzeylerde temas açısının artışıyla sürtünme katsayısının arttığı, hidrofobik yüzeylerde ise temas açısının artışıyla sürtünme katsayısının azaldığını not etmişlerdir [56]. Bu çalışmada takviyesiz ve takviyeli kaplamaların hepsi için ıslanabilir bir özellik elde edildiğinden, takviye miktarına göre bir karşılaştırma yapmak mümkün değildir. Fakat ıslanabilirliği kaplanmış malzemelere göre düşük olan çelik taban malzemede daha yüksek sürtünme katsayısı elde edildiği ve azalan temas açısına göre sürtünme katsayısının azaldığı kaplamalar için benzer bir ilişkiden söz edilebilir. Fakat öte yandan sürtünme katsayısı ve temas açısı arasındaki ilişki, yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerine, sıvının türüne ve koşullarına da bağlıdır. Genel olarak, yüksek sürtünme katsayısına sahip bir yüzey, daha az ıslanabilir olma eğilimindedir ve sıvı bu yüzeyde daha az yayılır, yani hidrofobik bir yüzey eğilimi gösterir. Düşük sürtünme katsayısına sahip bir yüzey ise daha fazla ıslanabilir olma eğilimindedir ve sıvı bu yüzeyde daha fazla yayılır. Ancak bu ilişki karmaşık olabilir ve yüzeyin mikro yapıları, kimyasal kaplamaları ve yüzey enerjisi gibi faktörler de etkileyici olabilir. Bu nedenle, spesifik bir uygulama veya sistem için sürtünme katsayısı ile temas açısı arasındaki ilişkiyi daha ayrıntılı bir şekilde incelemek gerekir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, elektriksiz kaplama yöntemi kullanılarak AISI 1020 elik taban malzeme üzerine kaplanan seramik MgB₂ kaplamanın özellikleri ve MgB₂ kaplamalara ilave edilen SiO₂ nanoparaık takviyesinin araştırılan yapısal, sertlik, sürtünme ve ıslanama özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir:

- SiO₂ takviyesinin, kaplamaların yapısını etkileyerek amorfľařmaya neden olduğu, sertliği artırdığı ve sürtünme katsayısını azalttığı anlaşılmıştır.
- Hem takviyesiz hem de takviyeli kaplamaların ıslanabilirlik özellikleri sperhidrofiliktir, fakat ve bu yüzden SiO₂ takviyesinin ıslanma açısına etkisi tam olarak tespit edilememiştir.
- elik taban malzemesi ile kaplanmış yüzeylerde sürtünme katsayısındaki azalma ve ıslanabilirlik özelliği birbirini destekler yönde olmuştur.
- Sonuç olarak, elektriksiz kaplama yönteminin sadece nikel kaplamalar değil, MgB₂ kaplamaların üretiminde de potansiyel bir yöntem olabileceği ve farklı nanoparaıkların katılmasının bu kaplamaların mekanik ve tribolojik vd. zelliklerinin daha da iyileştirilmesi yönünde bir potansiyel olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] V. Shibe and V. Chawla, "A Review of Surface Modification Techniques in Enhancing the Erosion Resistance of Engineering Components," *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, vol. 4, no. 2, 2014.
- [2] S. D. Cramer and B. S. Covino, *ASM Handbook Vol. 13c: Corrosion: Environments and Industries*, vol. 13. 2006.
- [3] V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, S. Yazdani, M. Yunacti, and L. Bonin, "Recent advances in electroless nickel-boron coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 429. 2022. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127937.
- [4] J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571. 2013. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.107.
- [5] A. Sharma and A. K. Singh, "Electroless Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ nanocomposite coatings and their corrosion and wear resistance," *J Mater Eng Perform*, vol. 22, no. 1, 2013, doi: 10.1007/s11665-012-0224-1.
- [6] D. Ekmekci and F. Bülbül, "Preparation and characterization of electroless Ni-B/nano-SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and CuO composite coatings," *Bulletin of Materials Science*, vol. 38, no. 3, 2015, doi: 10.1007/s12034-015-0912-1.
- [7] K. S. Vijayaragavan, S. K. Putatunda, A. Dixit, and G. Lawes, "Electroless deposition of superconducting MgB₂ films on various substrates," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.08.107.
- [8] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, vol. 410, no. 6824, 2001, doi: 10.1038/35065039.
- [9] D. C. Larbalestier *et al.*, "Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB₂," *Nature*, vol. 410, no. 6825, 2001, doi: 10.1038/35065559.
- [10] M. Kambara *et al.*, "High intergranular critical currents in metallic MgB₂ superconductor," *Supercond Sci Technol*, vol. 14, no. 4, 2001, doi: 10.1088/0953-2048/14/4/101.
- [11] V. Ferrando *et al.*, "Upper critical fields of MgB₂ thin films," in *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2004. doi: 10.1016/j.physc.2004.02.059.
- [12] C. B. Eom *et al.*, "High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB₂ thin films," *Nature*, vol. 411, no. 6837, 2001, doi: 10.1038/35079018.

- [13] S. H. Moon *et al.*, “High critical current densities in superconducting MgB₂ thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 79, no. 15, 2001, doi: 10.1063/1.1407854.
- [14] A. B. Jadhav and S. H. Pawar, “Electrochemical synthesis of superconducting magnesium diboride films: A novel potential technique,” *Supercond Sci Technol*, vol. 16, no. 7, 2003, doi: 10.1088/0953-2048/16/7/303.
- [15] Y. Bin Zhu *et al.*, “Fabrication of MgB₂ superconducting thick films by electrophoresis technique,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 371, no. 1, 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)01138-3.
- [16] M. Nath and B. A. Parkinson, “A simple sol-gel synthesis of superconducting MgB₂ nanowires,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 14, 2006, doi: 10.1002/adma.200600122.
- [17] K. Ueda and M. Naito, “As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy,” *Appl Phys Lett*, vol. 79, no. 13, 2001, doi: 10.1063/1.1405421.
- [18] N. Peng *et al.*, “Ion beam synthesis of superconducting MgB₂ thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 82, no. 2, 2003, doi: 10.1063/1.1537870.
- [19] S. F. Wang *et al.*, “Superconducting MgB₂ thin films grown by pulsed laser deposition on Al₂O₃(0001) and MgO(100) substrates,” *Supercond Sci Technol*, vol. 14, no. 11, 2001, doi: 10.1088/0953-2048/14/11/301.
- [20] W. Dai *et al.*, “High-field properties of carbon-doped MgB₂ thin films by hybrid physical-chemical vapor deposition using different carbon sources,” *Supercond Sci Technol*, vol. 24, no. 12, 2011, doi: 10.1088/0953-2048/24/12/125014.
- [21] A. V. Pogrebnnyakov *et al.*, “Carbon-doped MgB₂ thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition,” in *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2005. doi: 10.1109/TASC.2005.848871.
- [22] P. Kúš, A. Plecenik, L. Satrapinsky, Y. Xu, and R. Sobolewski, “Superconducting properties of MgB₂ thin films prepared on flexible plastic substrates,” *Appl Phys Lett*, vol. 81, no. 12, 2002, doi: 10.1063/1.1507828.
- [23] V. R. Nagarajan, S. K. Putatunda, P. Kharel, and G. Lawes, “Synthesis of superconducting thin films of Magnesium Diboride by electroless plating,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 24, no. 6, 2009, doi: 10.1080/10426910902769046.
- [24] S. K. Putatunda, K. S. Vijayaragavan, and G. Lawes, “Deposition of superconducting thin films of magnesium di-boride on various substrates by electroless plating process,” in *Materials Science Forum*, 2010. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1840.
- [25] F. Bülbül, M. Güney, and S. Jafarpour, “The synthesis of super-hydrophilic and hard MgB₂ coatings as an alternative to electroless nickel coatings,” *Kovove Materialy*, vol. 56, no. 4, 2018, doi: 10.4149/km_2018_4_223.

- [26] D. M. Marulanda Cardona, J. Wongsan-Ngam, H. Jimenez, and T. G. Langdon, "Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 6, no. 4, 2017, doi: 10.1016/j.jmrt.2017.05.002.
- [27] A. Galiotto, A. R. Rosso, E. A. Dos Santos De Almeida, A. P. Krelling, J. C. G. Milan, and C. E. Da Costa, "Characterization of different surface layers produced by solid boron-nitro-carburizing thermochemical treatment on AISI 1020," *Materials Research*, vol. 22, no. 5, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0316.
- [28] D. Aryanto, T. Sudiro, and A. S. Wismogroho, "Correlations between Structural and Hardness of Fe-50%Al Coating Prepared by Mechanical Alloying," *PISTON: Journal of Technical Engineering*, vol. 1, no. 2, 2019, doi: 10.32493/pjte.v1i2.3185.
- [29] U. K. Chanda, S. P. Padhee, A. K. Pandey, S. Roy, and S. Pati, "Electrodeposited Ni-Mo-Cr-P coatings for AISI 1020 steel bipolar plates," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 41, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.014.
- [30] U. Lamichhane, G. C. Dannangoda, M. A. Hobosyan, R. A. Shohan, A. Zakhidov, and K. S. Martirosyan, "Twisted laminar superconducting composite: MgB₂ embedded carbon nanotube yarns," *Bulletin of Materials Science*, vol. 44, no. 4, 2021, doi: 10.1007/s12034-021-02571-7.
- [31] Z. Q. Ma and Y. C. Liu, "Low-temperature synthesis of MgB₂ superconductors," *International Materials Reviews*, vol. 56, no. 5-6, 2011. doi: 10.1179/1743280411Y.0000000002.
- [32] P. P. S. Bhadauria, A. Gupta, H. Kishan, S. Sharma, and A. V. Narlikar, "Band Modification Effect on the Normal and Superconducting State Properties of Bulk MgB₂," *J Supercond Nov Magn*, vol. 30, no. 2, 2017, doi: 10.1007/s10948-016-3809-3.
- [33] J. Longji Dadiel, M. Muralidhar, and M. Murakami, "Flux Pinning and Superconducting Properties of MgB₂-Diamond Nanocomposites," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2018. doi: 10.1088/1742-6596/1054/1/012052.
- [34] H. R. Liu *et al.*, "The effect of graphene coated Si, Ti and Nb additions on the superconducting properties of MgB₂ bulks," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 9, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8773-1.
- [35] M. Muralidhar and M. Murakami, "Progress in Critical Current Density (J_c) in Sintered MgB₂ Bulks," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 9, 2018. doi: 10.1007/s10948-018-4777-6.
- [36] E. T. Koparan *et al.*, "Changes in mechanical and structural properties of Bi-2212 added MgB₂ superconductors," *Journal of Materi-*

- als Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 6, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4531-4.
- [37] E. Sadeghi, N. S. Peighambaroust, M. Khatamian, U. Unal, and U. Aydemir, "Metal doped layered MgB₂ nanoparticles as novel electrocatalysts for water splitting," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83066-7.
- [38] Y. Yang, M. D. Sumption, and E. W. Collings, "Influence of Metal Diboride and Dy₂O₃ Additions on Microstructure and Properties of MgB₂ Fabricated at High Temperatures and under Pressure," *Sci Rep*, vol. 6, 2016, doi: 10.1038/srep29306.
- [39] M. Rafieezad, Ö. Balcı, S. Acar, and M. Somer, "Review on magnesium diboride (MgB₂) as excellent superconductor: Effects of the production techniques on the superconducting properties," *Journal of Boron*, vol. 2, no. 2, 2017.
- [40] Q. Cai, Y. Liu, J. Xiong, and Z. Ma, "Enhancement of critical current density in MgB₂ bulks burying sintered with commercial MgB₂ powder," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 12, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9088-y.
- [41] M. Higuchi, M. Muralidhar, M. Jirsa, and M. Murakami, "Microstructure and critical current density in MgB₂ bulk made of 4.5 wt% carbon-coated boron," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2017. doi: 10.1088/1742-6596/871/1/012059.
- [42] E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina, M. V. Degtyarev, and Y. V. Blinova, "Structure of MgB₂ Ceramics Synthesized with Excess of Magnesium after Cold Deformation and Annealing," *Physics of Metals and Metallography*, vol. 120, no. 9, 2019, doi: 10.1134/S0031918X19090060.
- [43] S. S. Arvapalli, M. Muralidhar, and M. Murakami, "High-Performance Bulk MgB₂ Superconductor Using Amorphous Nano-boron," *J Supercond Nov Magn*, vol. 32, no. 7, 2019, doi: 10.1007/s10948-018-4919-x.
- [44] H. Liu *et al.*, "Improved Superconducting Properties in Graphene-Doped MgB₂ Prepared by Coating Method," *J Supercond Nov Magn*, vol. 31, no. 4, 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4309-9.
- [45] Q. Zhao *et al.*, "Analysis of the co-doping effect of graphene and nano-Ni on grain connectivity and critical current density in MgB₂ superconductors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 10, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01326-9.
- [46] A. Bateni, E. Erdem, W. Häßler, and M. Somer, "High-quality MgB₂ nanocrystals synthesized by using modified amorphous nano-boron powders: Study of defect structures and superconductivity properties," *AIP Adv*, vol. 9, no. 4, 2019, doi: 10.1063/1.5089488.

- [47] S. D. Yudanto *et al.*, "Improvement in the Crystallographic Phase Content and Superconducting Properties of Mechanically Alloyed MgB₂," *J Supercond Nov Magn*, vol. 32, no. 9, 2019, doi: 10.1007/s10948-019-5061-0.
- [48] M. Capra *et al.*, "Weak acid leaching of MgB₂ to purify magnesiothermic boron powder," *Mater Today Commun*, vol. 26, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101731.
- [49] S. C. Bellemare, M. Dao, and S. Suresh, "Effects of mechanical properties and surface friction on elasto-plastic sliding contact," *Mechanics of Materials*, vol. 40, no. 4–5, 2008, doi: 10.1016/j.mechmat.2007.07.006.
- [50] M. Chandross and N. Argibay, "Friction of Metals: A Review of Microstructural Evolution and Nanoscale Phenomena in Shearing Contacts," *Tribology Letters*, vol. 69, no. 4, 2021. doi: 10.1007/s11249-021-01477-z.
- [51] "Relation between friction and hardness," *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, vol. 212, no. 1111, 1952, doi: 10.1098/rspa.1952.0234.
- [52] S. Li, X. Yang, Y. Kang, Z. Li, and H. Li, "Progress on Current-Carry Friction and Wear: An Overview from Measurements to Mechanism," *Coatings*, vol. 12, no. 9, 2022. doi: 10.3390/coatings12091345.
- [53] C. Trevisiol, A. Jourani, and S. Bouvier, "Effect of hardness, microstructure, normal load and abrasive size on friction and on wear behaviour of 35NCD16 steel," *Wear*, vol. 388–389, 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.05.008.
- [54] A. Li and I. Szlufarska, "How grain size controls friction and wear in nanocrystalline metals," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 92, no. 7, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.075418.
- [55] M. Pang, X. Liu, and K. Liu, "Effect of wettability on the friction of a laser-textured cemented carbide surface in dilute cutting fluid," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 9, no. 12, 2017, doi: 10.1177/1687814017738154.
- [56] Z. Zhang, Z. Cui, H. Wang, C. Jiang, J. Zhao, and L. Ren, "Tribological performance of microstructured surfaces with different wettability from superhydrophilic to superhydrophobic," *Biosurf Biotribol*, vol. 6, no. 4, 2020, doi: 10.1049/bsbt.2020.0023.

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler III

Editörler:

Prof. Dr. Murat YAZICI

Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU

 ÖZGÜR
YAYINLARI

ISBN 978-975-447-773-3

9 789754 477733