

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZIRH UYGULAMALARI İÇİN ALÜMİNA SERAMİKLERİN
SERT SERAMİK KATKILAR VE METAL FAZ İLE
TAKVİYELENDİRİLEREK ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

BETÜL KAFKASLIOĞLU YILDIZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZIRH UYGULAMALARI İÇİN ALÜMİNA
SERAMİKLERİN SERT SERAMİK
KATKILAR VE METAL FAZ İLE
TAKVİYELENDİRİLEREK ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU

BETÜL KAFKASLIOĞLU YILDIZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. YAHYA KEMAL TÜR

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**FABRICATION AND
CHARACTERIZATION OF ALUMINA
CERAMICS WITH HARD CERAMIC
ADDITIVES AND METAL PHASE
REINFORCEMENT FOR ARMOR
APPLICATIONS**

BETÜL KAFKASLIOĞLU YILDIZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. YAHYA KEMAL TÜR

GEBZE

2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/11/2019 tarih ve 2019/50 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/11/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Betül KAFKASLIOĞLU YILDIZ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yahya Kemal TÜR

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Ali Osman KURT

ÜYE

: Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Murat BÜYÜK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Seramik malzemeler, düşük özgül ağırlık ve yüksek mekanik özelliklerinden (sertlik, elastisite modülü, mukavemet) dolayı zırh uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Alümina (Al_2O_3), ileri seramik malzemeler içerisinde en yüksek fayda-fiyat oranına sahip olan malzemedir. Ancak silisyum karbür (SiC) ve bor karbür (B_4C) ile kıyaslandığında, daha düşük sertliğe sahiptir ve özgül ağırlığı da daha yüksektir. Düşük eğme mukavemeti ile de SiC ve B_4C 'e göre daha zayıf balistik performans sergilemektedir.

Bu tez çalışmasında, saf alüminanın çeşitli katkılarla mukavemet ve sertliğinde artış sağlayarak, araç ve personel zırhlarında kullanılmak üzere iyi bir alternatif aday zırh malzemesi olarak üretilmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Bunun için Al_2O_3 matrise seramik katkı olarak yitria ile stabilize zirkonya (YSZ) ve krom oksit (Cr_2O_3), metal faz olarak da heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak nano boyutta nikel (Ni) ilavesi yapılmıştır. En yüksek mukavemet saf alüminaya göre % 84'lük bir artış ile YSZ+Ni içeren alümina (ANZ) için elde edilmiştir. Bu artış Ni parçacıklarının tane sınırını mukavemetlendirmesi ile ilgilidir. Ni parçacıklarının varlığı Hall-Petch etkisi ile sertliği arttırmıştır, ANZ için en yüksek sertlik değeri ($25,5 \pm 1,0$ GPa) elde edilmiştir. Ağırlık düşürme test sonuçlarına göre en yüksek maksimum kuvvet değeri ANZ kompozisyonu için ortalama 26617 N olarak ölçülmüştür. En yüksek sertlik ve maksimum yük değeri ile ANZ kompozisyonu belli bir darbe enerjisi için kurşunun daha fazla tahrip edilmesini sağlayacaktır. Bu tez çalışmasından 3 adet SCI makale yayınlanmıştır ve tez kapsamında bir TUBİTAK 1002 (118M806) projesi tamamlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Seramik Zırh, Kompozit, Mikroyapı, Mukavemet, Ağırlık Düşürme.

SUMMARY

Ceramic materials are often preferred due to their low specific weight and high mechanical properties (hardness, elastic modulus, strength) in armor applications. Alumina (Al_2O_3) has the highest benefit cost ratio among the advanced ceramic materials. However, Al_2O_3 has lower hardness and higher specific weight when it is compared to silicon carbide (SiC) and boron carbide (B_4C). Also, its low bending strength results in lower ballistic performance in comparison with SiC and B_4C .

In this thesis, it is aimed to produce and characterize alumina as a good alternative candidate armor material for use in vehicle and personnel armor by increasing the tensile strength and hardness of the pure alumina with various additives. Accordingly, yttria stabilized zirconia (YSZ) and chromium oxide (Cr_2O_3) were added as ceramic additives to the Al_2O_3 matrix and nano-size nickel (Ni) was added as a metal phase by using heterogeneous precipitation method. The highest strength was obtained for alumina containing YSZ+Ni (ANZ) with an 84 % increase compared to the pure alumina. This increase is related to the grain boundary strengthening of Ni particles. The presence of Ni particles increased the hardness with Hall-Petch effect, and the highest hardness value (25.5 ± 1.0 GPa) was obtained for ANZ. According to the drop weight test results, the maximum force value was measured as 26617 N for ANZ composition. With the highest hardness and maximum load value, the ANZ composition will lead to further destruction of a bullet for a given impact energy. From this thesis, three SCI papers were published and a TUBİTAK 1002 (118M806) project was completed.

Key Words: Alumina, Ceramic Armor, Composite, Microstructure, Strength, Drop Weight.

TEŞEKKÜR

Gebze Teknik Üniversitesi'ne başladığım günden bugüne kadar olan tüm eğitimim süresince bilgi, yardım ve tecrübeleri ile her zaman beni destekleyen saygı değer danışmanım Prof. Dr. Yahya Kemal TÜR'e,

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana yardımcı olan bölümümüz öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ'a, tez çalışmam süresince sağladığı katkı ve ayırdığı zaman için tez izleme jüri üyem Sakarya Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ali Osman KURT'a, deneysel çalışmalarımda destekleri ve sunduğu imkanlar ile tezime katkı sağlayan Sabancı Üniversitesi, KORDSA kompozit teknolojileri mükemmeliyet merkezi mekanik test laboratuvarı koordinatörü sayın Dr. Öğr. Üyesi Murat BÜYÜK'e,

Laboratuvar çalışmalarım süresince verdikleri emekler için bölümümüz uzmanı sayın Öğr. Gör. Ahmet NAZIM, bölümümüz teknikeri sayın Âdem ŞEN ve KORDSA kompozit teknolojileri mükemmeliyet merkezi mekanik test laboratuvar sorumlusu sayın Gökhan İNAN'a,

Her zaman yanımda olan ve beni her koşulda destekleyen çok sevgili ve çok kıymetli annem Kadriye, babam Ahmet Sait ve ağabeyim Mustafa Ulvi KAFKASLIOĞLU'na,

Son olarak hayatıma girdiği günden itibaren her zaman yanımda olan ve beni destekleyen sevgili eşim Ali Suat YILDIZ'a,

Teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. SERAMİK ZIRH MALZEMELERİ	6
2.1. Seramik Zırhların Hasar Mekanizmaları	12
2.2. Seramik Zırh Malzemelerinin Mekanik Özellikleri	18
2.3. Malzemelerin Dinamik Davranışının Test Edilmesi	23
3. ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİTLER	28
3.1. Alümina Malzemeler	28
3.2. Zirkonyanın Takviye Fazı Olarak Kullanımı	32
3.2.1. Zirkonyanın Mekanik Özellikleri	34
3.2.2. Tetragonal Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina Kompozitler	36
3.3. Metal Parçacıkların Takviye Fazı Olarak Kullanımı	40
3.4. Metal ile Seramik Fazın Seramik Matrise Birlikte Takviye Edilmesi	47
4. ALÜMİNA-KROM OKSİT SERAMİK SİSTEMİ	50
5. DENEYSEL YÖNTEM	57
5.1. Malzeme ve Üretim Metodu	57
5.2. Kompozisyonlar için Katkı Oranlarının Belirlenmesi	59
5.2.1. Cr ₂ O ₃ İçeren Kompozisyonlar	59
5.2.2. ZrO ₂ ve Ni İçeren Kompozisyonlar	62
5.3. Kompozisyonların Hazırlanması	65
5.4. Kompozisyonların Karakterizasyonu	68
5.4.1. Numunelerin Mikroyapı Karakterizasyonuna Hazırlanması	68

5.4.2. Numunelerin Yoğunluklarının Ölçümü	70
5.4.3. X-ışını Kırınımı Metodu ile Faz Analizi	70
5.4.4. Mikroyapı Analizi	71
5.4.5. Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi	72
5.5. Ağırlık Düşürme Darbe Testleri	78
6. DENEYSEL SONUÇLAR	81
6.1. Ön Çalışma İçin Üretilen Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramiklerine Ait Sonuçların İncelenmesi	81
6.1.1. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramiklerinin XRD Analizi	82
6.1.2. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramiklerinin Yoğunluk Analizi	83
6.1.3. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramiklerinin Mikroyapı Analizi	85
6.1.4. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramiklerinin Vickers Sertlik Sonuçlarının Analizi	85
6.2. Ön Çalışma İçin Üretilen ZrO_2 ve Ni İçeren Kompozisyonlara Ait Sonuçların İncelenmesi	85
6.2.1. ZrO_2 ve Ni İçeren Kompozisyonlara Ait XRD Analizi	85
6.2.2. ZrO_2 ve Ni İçeren Kompozisyonların Mikroyapı Analizi	86
6.2.3. ZrO_2 ve Ni İçeren Kompozisyonların Yoğunlaşma Davranışının ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	90
6.3. ZrO_2 , Ni, ZrO_2 -Ni, Cr_2O_3 -Ni Katkı Kompozisyonlarına Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi	93
6.3.1. XRD Sonuçlarının İncelenmesi	93
6.3.2. Yoğunlaşma Davranışının, Tane Boyutu ve Elastik Modülüs Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi	94
6.3.3. ZrO_2 , Ni, ZrO_2 -Ni, Cr_2O_3 -Ni Katkı Kompozisyonlarına Ait Mikroyapı Analizi	97
6.3.4. Mekanik Özelliklerin Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi	99
6.4. Cr_2O_3 Tozundan Katkı Yapılan Kompozisyonlara Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi	107
6.4.1. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramik Sistemlerinin XRD Analizi	107
6.4.2. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramik Sistemlerinin Mikroyapı Analizi	109
6.4.3. Al_2O_3 - Cr_2O_3 Seramik Sistemlerinin Yoğunlaşma ve Mekanik Özellik Analizi	111

6.5. Cr ₂ O ₃ Kaynağı Olarak Krom Nitrat Nonahidrat ile Katkı Yapılan Kompozisyonlara Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi	118
6.6. Ağırlık Düşürme Darbe Testi için Hazırlanan Numunelerin Deneysel Sonuçları	119
6.6.1. Yoğunluk, Elastik Modül ve Sertlik Ölçüm Sonuçları	119
6.6.2. Ağırlık Düşürme Darbe Testi Sonuçlarının Analizi	122
7. GENEL SONUÇLAR	140
7.1. Öneriler	145
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ	161
EKLER	162

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat derece
~	: Yaklaşık
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
α	: Isıl Genleşme Katsayısı
Δ	: Delta
Θ	: Teta
λ	: Dalga boyu
μ	: Mikro
π	: Pi Sayısı
ρ	: Yoğunluk
σ	: Mukavemet
c	: Kübik
f	: Fiber
g	: Gram
k	: Kilo
m	: Metre
s	: Saniye
t	: Tetragonal
w	: Visker
$\text{\AA}$	: Angström
C	: Konsantrasyon
E	: Elastisite modülü
F	: Yük
J	: Joule
N	: Newton
V	: Volt

Y	: Yitria
Z	: Birim hücre başına atom sayısı
Ar	: Argon
Ce	: Seryum
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
H ₂	: Hidrojen
K_{Ic}	: Kırılma tokluğu
mA	: Miliamper
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir birim
μm	: Mikrometre
AP	: Zırh delici
ASTM	: Amerikan malzeme ve test derneği
BSE	: Geri saçınımlı elektron
CIP	: Soğuk izostatik presleme
DTA	: Diferansiyel ısı analiz
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
FWHM	: Yarı doruk genişliği
GPa	: Giga paskal
MgO	: Magnezyum oksit
MPa	: Mega paskal
SE	: İkincil elektron
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHPB	: Split Hopkinson basınç çubuğu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınımı
YSZ	: Yitria stabilize zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tüm zırh malzemeleri ailesi için Milne-de-Marre grafiği.	7
2.2: Kompozit zırh sisteminin ana bileşenleri.	8
2.3: Eğimli ön seramik yüzeyli zırh sistemleri, a) toplar, b) yuvarlak yumrular, c) konveks ön yüzey.	11
2.4: Gerilme dalgalarının şematik olarak gösterimi.	13
2.5: Seramik bir levhada farklı hasar hallerinin şematik olarak gösterimi.	15
2.6: Gevrek malzemede darbe yüzeyinde Hertzian çatlaklarının başlaması.	16
2.7: Arkadan destekli bir alümina levhada çelik küresel kurşun darbesiyle oluşabilecek dominant hasar mekanizmaları haritası.	18
2.8: Zırh seramiklerinin balistik direncine mikroyapısal ve temel mekanik etkilerin hiyerarşik düzeni.	21
2.9: Gerilme hızı rejimleri.	24
3.1: Alfa alümina (α -Al ₂ O ₃) kristal yapısının gösterimi.	28
3.2: Monolitik seramik ve seramik kompozitler için tipik gerilme-gerinme eğrileri.	31
3.3: Zirkonya polimorfik yapıları ve bağıl uzay grupları, a) Kübik, b) Tetragonal, c) Monoklinik.	33
3.4: Kübik, tetragonal ve monoklinik fazlar için hesaplanan hacme göre enerji verileri.	34
3.5: ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramı.	34
3.6: Tetragonal zirkonya parçacıkları içeren bir kompozitte dönüşüm toklaştırması mekanizması.	36
3.7: ZTA kompozitlere a) CeO ₂ (ağırlıkça %), b) Nb ₂ O ₅ ilavesi (hacimce %).	39
3.8: Farklı metal takviyelerinin kırılma tokluklarının kıyaslanması.	41
3.9: Sünek parçacığın gevrek matriste a) çatlağı köprülemesi, b) çatlak sapması.	41
3.10: Tane sınırlarında konumlanmış nikel yakınlarındaki artık gerilmeler.	44
3.11: Bakır metali nanoparçacık kümeleri boyutunun sertliğe etkisi.	45

3.12:	Nanokompozit malzemelerde nano metal parçacık oranının sertliğe etkisi, a) ZrO_2/Ni ve b) Al_2O_3/W .	46
4.1:	$Al_2O_3-Cr_2O_3$ sisteminin faz diyagramı.	51
5.1:	Krom nitrat nonahidratın kullanıldığı kompozisyonların hazırlanması ile ilgili üretim akış şeması.	59
5.2:	Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 kompozisyonu eldesi sağlamak için hidratından hazırlanan tozun hava ortamı için elde edilen TG/DTA eğrisi.	60
5.3:	Soğuk presleme sonrası $Al_2O_3-Cr_2O_3$ numuneleri, a) % 0,4, b) % 1, c) % 5, Cr_2O_3 içeren.	61
5.4:	Hava ortamında sinterlenen $Al_2O_3-Cr_2O_3$ numuneleri, a) % 0,4, b) % 1, c) % 5 Cr_2O_3 içeren.	61
5.5:	Hacimce % 5 YSZ ve % 1 Ni içeren Al_2O_3 kompozitlerinin üretimi.	63
5.6:	a) Sinterleme sonrası prizmatik numuneler, b) numunelerin taşlanma işlemi.	64
5.7:	Nano Ni içeren kompozisyonların üretimine ait akış şeması.	66
5.8:	Sinterleme sonrası a) Al_2O_3 , b) Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 , c) Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni numunelerinden bazıları.	68
5.9:	Numunelerin zımparalanmasında kullanılan lepleme makinesi.	69
5.10:	Dinamik elastik modülüs ölçümü test araçlarının şematik diyagramı.	73
5.11:	Disk numuneler için vuru ve algılayıcı noktalarının disk numune üzerinde gösterimi.	74
5.12:	Üç nokta eğme testinin şematik gösterimi, b) Üç nokta eğme testi sırasında basma ve çekme gerilmelerinin oluşumu.	75
5.13:	Eşikieksenli mukavemet ölçümüne ait test düzeneği.	76
5.14:	Vickers sertlik ölçme yönteminin şematik olarak gösterimi ve izin şekli.	78
5.15:	Ağırlık düşürme test cihazı.	79
5.16:	Ağırlık düşürme testinde kullanılan farklı geometrideki uçlar, a) düz tip, b) yarım küresel tip, c) yuvarlak şekilli konik (ogival) tip, d) konik tip uç.	80
5.17:	Numune koyulan destek alümina levhanın yerleşimi.	80
6.1:	Hava ortamında sinterlenen ve hacimce % 0,4, 1 ve 5 Cr_2O_3 içermesi için hazırlanan $Al_2O_3-Cr_2O_3$ seramiklerine ait XRD grafikleri.	81

6.2:	Hava ortamında sinterlenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramiklerine ait SEM-BSE modu görüntüleri, a) % 0,4, b) % 1, c) % 5 Cr_2O_3 katkılı.	84
6.3:	Hacimce % 5 ZrO_2 içeren ZTA ve % 5 ZrO_2 ile % 1 Ni içeren ZTA-Ni kompozitlerin XRD grafikleri.	86
6.4:	Isıl olarak dağlanmış numunelere ait SEM-BSE modu görüntüleri, a) ZTA, b) ZTA-Ni.	87
6.5:	a) Taneler arasındaki ZrO_2 ve Ni parçacıkların log-normal dağılım eğrileri ve histogram grafiği, b) ZTA-Ni kompozitte taneler arasındaki hem ZrO_2 hem de Ni için dağılım verisi ile iki ayrı log-normal dağılım eğrisi, c) Tane içindeki ZrO_2 ve Ni parçacıkların log-normal dağılım eğrileri ile beraber verilen histogram grafiği.	89
6.6:	Kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri, a) ZTA, b) ZTA-Ni.	92
6.7:	Al_2O_3 , Ni, ZrO_2 ve Cr_2O_3 ile hazırlanan kompozitlerin sinterleme sonrası XRD sonuçları.	93
6.8:	Relatif yoğunluğa bağlı Al_2O_3 tane büyüklüğü ölçüm sonuçları.	95
6.9:	Relatif yoğunluğun (%) fonksiyonu olarak relatif elastik modül (%) değerleri.	97
6.10:	Isıl dağlanmış numunelerin SEM-BSE modu görüntüleri, a) A, b) AZ, c) AN, d) ANZ, e) AC, f) ANC.	98
6.11:	Kompozisyonların relatif yoğunluğa bağlı olarak (%) eğme mukavemet değerleri.	100
6.12:	Kırılma yüzeyi SEM görüntüleri, a) A, b) AZ, c) AN, d) ANZ, e) AC ve f) ANC.	101
6.13:	Eşikieksenli eğme mukavemet testinde kırılan disk numuneler birer örnek, a) A, b) AZ, c) AC, d) AN, e) ANZ ve f) ANC.	103
6.14:	Depolanan enerjiye bağlı olarak toplam çatlak uzunlukları.	104
6.15:	Relatif yoğunluğa bağlı olarak kompozisyonlara ait sertlik değerleri.	106
6.16:	a) Farklı Cr_2O_3 içeriğine sahip sinterlenmiş seramiklerin XRD desenleri, b) Farklı Cr_2O_3 içeriği için $34^\circ\text{-}36^\circ$ arasındaki (104) piki.	108
6.17:	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramik sistemlerinin ısıl dağlama sonrası SEM-BSE modu görüntüleri a) A, b) 0.5CR, c) 1CR, d) 5CR.	109
6.18:	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramik sistemlerinin SEM-EDS sonuçları, a) A, b) 0,5CR, c) 1 CR, d) 5CR.	110

6.19:	Eşikieksenli eğme mukavemet testi ile kırılan disk formunda numuneler; a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.	113
6.20:	Tüm numuneler için depolanan enerjiye bağlı olarak toplam çatlak yüzey alanı.	114
6.21:	Numunelerin kırılma yüzeyi SEM görüntüsü, a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.	115
6.22:	Vickers iz yöntemi ile tokluk ölçümü esnasında oluşturulan çatlakların yayılması, a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.	117
6.23:	Tek eksenli kuru presleme öncesi tozların kalıba yayılması işlemi, a) titreşim tablası olmadan, b) titreşim tablası kullanılarak.	120
6.24:	Titreşim etkisi ile toz parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ve paketlenmesi ile ilgili şematik gösterim, a) titreşim öncesi, b) ve c) titreşim aşamaları.	120
6.25:	8 J enerji seviyesi için kırılan alümina numunesine ait, a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	125
6.26:	8 J enerji seviyesi için kırılan $Al_2O_3-Cr_2O_3$ numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	126
6.27:	8 J enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/Ni numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	127
6.28:	8 J enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/ZrO_2 numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	128
6.29:	8 J enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/Cr_2O_3-Ni numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	129
6.30:	8 J enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/ZrO_2-Ni numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.	130
6.31:	8 J (mavi) ve 10 J (kırmızı) enerji seviyesi için kırılmayan, 12 J (siyah) enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/ZrO_2-Ni numunesine ait , kuvvet/enerji-zaman grafikleri.	133
6.32:	8 J enerji seviyesi için kırılan A, AZ ve AC numunelere ait alt ve darbe yüzeyi görüntüleri.	134
6.33:	8 J enerji seviyesi için kırılan AN, ANC ve ANZ numunelere ait alt ve darbe yüzeyi görüntüleri.	135
6.34:	AC kompozisyonuna ait bir numunede ağırlık düşürme testi ile	138

meydana gelen radyal çatlaklar ve koni oluşumu.

- 6.35: ANC kompozisyonuna ait bir numunede koni çatlağının detaylı 138
olarak görünümü ve şematik gösterimi.

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Çeşitli zırh malzemelerinin karşılaştırılması.	6
2.2: Zırh uygulamaları için kullanılan seramik malzemelerin özellik ve görece maliyetlerinin kıyaslanması.	9
2.3: Malzeme özellikleri ve balistik performanstaki rolü.	19
2.4: Yüksek gerinme hızı incelemeye yönelik olarak kullanılan bazı testler.	26
3.1: ZTA kompozitlere Ni metal takviyelendirme üzerine örnekler.	49
4.1: Al_2O_3 ve zirkonya takviyeli alümina (ZTA) malzemelere Cr_2O_3 takviyelendirilmesi üzerine örnekler.	56
5.1: CIP sonrası numuneler için hesaplanan yaş yoğunluklar.	67
5.2: Yaygın testlere ait bilgiler.	77
6.1: Krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanıldığı seramik numunelerinin farklı oranları için elde edilen özellikler.	82
6.2: Basıncsız sinterleme sonrası ZTA ve ZTA-Ni kompozitlere ait relatif yoğunluk, alümina matris tane boyutu ve mekanik özellikler.	90
6.3: Relatif yoğunluklar, Al_2O_3 tane büyüklükleri, üretilen seramik ve kompozit numuneler için mutlak ve relatif elastik modülüs değerleri.	94
6.4: Relatif yoğunluk, eğme mukavemeti, toplam çatlak uzunluğu, depolanan enerjiye karşı toplam çatlak uzunluğu çizgisinin eğimi ve sertlik değerleri.	103
6.5: Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramik sistemlerinin relatif yoğunluk değerleri, mekanik özellik ve toplam çatlak yüzey alanı ölçüm sonuçları.	112
6.6: Krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanımıyla üretilen Al_2O_3 - Cr_2O_3 disk numunelerine ait yoğunluk, mekanik özellik ve toplam çatlak yüzey alanı ölçüm sonuçları.	119
6.7: Ağırlık düşürme testi için hazırlanan numunelere ait yoğunluklar.	121
6.8: Mukavemet ve ağırlık düşürme testi numunelerinin relatif hacimsel yoğunluk değerleri.	121
6.9: Relatif yoğunluk değerlerine bağlı olarak hesaplanan elastik modülüs değerleri.	122
6.10: Mukavemet ve ağırlık düşürme numunelerinin sertliklerinin	122

karşılaştırılması.

- 6.11: Tüm kompozisyon numunelerin ağırlık düşürme testine ait ortalama $F_{\max}$ değerleri. 131
- 6.12: Tüm kompozisyon numunelerinin ilgili enerji seviyesi için kırılırken ayrıldıkları parça sayısı. 136

1. GİRİŞ

İleri seramik malzemeler zırh sistemlerinde üstün mekanik özelliklerinden (yüksek basma mukavemeti, sertlik, rijitlik gibi) dolayı 1960'lı yıllardan günümüze artarak devam eden bir kullanım potansiyeline sahiptir. Oksit ve karbür seramikleri arasında alümina (Al_2O_3), bor karbür (B_4C) ve silisyum karbür (SiC) en fazla tercih edilen zırh seramikleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Seramik zırh bileşenleri hem fiyat hem de performansları göz önüne alınarak uygun koşullar altında tercih edilmektedirler. Ancak monolitik seramik malzemelerin gevrek karakterlerinden dolayı özellikle çoklu vuruş/darbe durumları altında performansları zayıftır ve bu koşullar için daha yüksek tokluk ve mukavemet sağlayan malzemelere ihtiyaç vardır. Yapısal sınırlamalar ve maliyetler, yeni sistemler üzerinde daha çok araştırma yapılmasını gerektirmektedir [Schuldies and Nageswaran, 2010].

Al_2O_3 , ileri seramik malzemeler arasında en yüksek fayda-fiyat oranına sahip olan malzemedir. Balistik uygulamalar için üretilen SiC yüksek sıcaklıklarda basınçsız sinterleme ($\sim 2000^\circ\text{C}$), sıcak presleme ve reaksiyonla (tepkimeyle) bağlama ile yoğunlaştırılırken, B_4C sıcak presleme ve reaksiyonla bağlama ile üretilir. Sıcak presleme maliyetli bir yöntemdir ve biçim sınırlaması da vardır. Reaksiyonla bağlama ekonomik bir yöntem olmasına rağmen balistik performans açısından görece zayıftır, kalıntı silisyum dezavantajı vardır. B_4C seramiği, çok yüksek sertlik (25-32 GPa) ve oldukça düşük yoğunluğuna ($2,5 \text{ g/cm}^3$) rağmen, çok yüksek dinamik basınçlar altında $\sim 20 \text{ GPa}$ (çok yüksek hızdaki zırh delici kurşunlar) amorfizasyona uğramakta, mukavemeti düşerek gevrek olarak kırılmaktadır [Chen et al., 2003].

Al_2O_3 seramiği düşük maliyetli üretime uygun bir malzemedir ve yüksek fiziksel özellikler sağlamaktır [Medvedovski, 2006]. Ancak Al_2O_3 , SiC (2300 HV sertlik ve $\sim 634 \text{ MPa}$ mukavemet) ve B_4C (2700 HV sertlik ve $\sim 450 \text{ MPa}$ mukavemet) ile kıyaslandığında yoğunluğu daha yüksektir (Al_2O_3 $3,98 \text{ g/cm}^3$, SiC $3,21 \text{ g/cm}^3$, B_4C $2,5 \text{ g/cm}^3$) ve 1800 HV sertliği, $\sim 400 \text{ MPa}$ mukavemeti ile daha zayıf mekanik özelliklere sahip olmaktadır, balistik performansı düşmektedir [Meyers and Chawla, 2009], [Silva et al., 2014].

Seramik matrisli kompozitler, monolitik seramiklerden daha iyi fiziksel, elektriksel vb. özellikler göstermesi için üretilmektedir. Örneğin alümina matrisle seramik fiberler katılarak ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_w$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_f$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_f$) mekanik

özellikleri geliştirilmektedir [Silva et al., 2014]. Ancak seramik matrisli kompozitlerde başlangıç malzemelerinin çoğu nispeten maliyetlidir, üretim süreç aşamaları ve ekipmanlarda ek olarak maliyeti arttırmaktadır. Üstelik sinterleme yöntemi olarak çoğunda tercih edilen sıcak presleme de maliyeti arttıran unsurlardandır [Medvedovski, 2006]. Bu gibi nedenlerle parçacık takviyeli veya katkılı seramik malzemelerin çalışılması daha uygun gözükmemektedir. Parçacık takviyeli seramik matrisli kompozitin iyi bir örneği olan zirkonya takviyeli alümina (ZTA) malzemelerde yüksek sertlik değerleri elde edilememekle beraber, monolitik alüminaya göre kırılma tokluğu artmaktadır [Nastic et al., 2015].

Zırh bileşeni olarak seramik veya seramik matrisli kompozit bir malzeme üretilirken maliyetin dışında bu malzemenin sahip olması gereken mekanik özellikler bakımından da bir değerlendirme yapılmalıdır. Seramik zırh bileşeni, kurşunun kinetik enerjisini azaltmak ve onu parçalara ayırmak için yeterince dayanıklı olmalıdır. Burada ilk mekanik özellik olarak sertlik ön plana çıkmaktadır. Kurşun seramiğin yüksek sertliği nedeniyle deforme olabilir, kırılabilir veya parçalanabilir. Ayrıca seramiğin sahip olduğu yüksek sertlik, penetrasyon (nüfuz) sürecinin geri kalanında kurşun üzerinde daha fazla hasara yol açmaktadır [Rahbek and Johnsen, 2015]. Sertlik kurşuna hasar verilmesi açısından büyük öneme sahipken seramik yapısal bütünlüğünün korunması istendiğinde, özellikle çok vuruşlu performans için yüksek dayanıma ihtiyaç duyulduğunda, kırılma tokluğu ve mukavemet ön plana çıkmaktadır [Karandikar et al., 2009]. Kurşunun seramik yüzeyiyle etkileşime girdiği ve nüfuz etmediği süre, "bekleme süresi" olarak ifade edilir. Seramiğin yüksek elastik modülü, bekleme süresi etkileşimini uzatarak balistik dayanım üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Ayrıca, yüksek elastik modül daha geniş çatlak aralıklarına imkân tanır ve daha yüksek atalet kuvvetlerine maruz kalan daha büyük parçalar sağlar. Daha büyük parçalar sert seramik bileşen için kurşuna daha fazla zarar verir [Krell and Strassburger, 2014]. Bu nedenle, bu mekanik özelliklerin bir kombinasyonu (sertlik, mukavemet, elastik modül) zırh seramiğinin performansı açısından önem taşımaktadır.

Zırh seramiklerinin kurşun çarpması/darbe koşulları altındaki davranışının incelenmesinde, çeşitli standartlara bağlı olarak gerçekleştirilen balistik testler tercih edilmektedir. Ayrıca balistik testlerin yanı sıra Split Hopkinson çubuk testleri ve ağırlık düşürme testleri ile de çarpma davranışı karakterize edilmeye çalışılmaktadır [Belenky and Rittel, 2011], [Barham et al., 2014], [Brennan et al., 2009], [Wade et

al., 2016]. Ağırlık düşürme testi sırasında darbe uygulayacak mekanizma üzerinde yer alan algılayıcılar sayesinde yük artışına bağlı malzemenin elastik deformasyonu, kalıcı deformasyonu ve kırılma aşamaları hakkında veri akışı sağlanabilmekte, bu sayede seramik malzemenin kırılma davranışı ve farklı malzemeler arasındaki davranış farkı ortaya konulabilmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Al_2O_3 malzemeler balistik uygulamalar için en iyi fayda-fiyat oranına sahip olmasına rağmen diğer yaygın olarak kullanılan rakiplerinin mekanik özellik-performans açısından gerisinde kalmaktadır. Bu çalışmada, Al_2O_3 monolitik seramiğinin mekanik özelliklerinde takviye ve katkılandırma yoluyla iyileştirme yaparak, balistik performansının artırılması amaçlanmıştır. Bunu gerçekleştiren birkaç faktör göz önünde bulundurulmuştur. Bunlar;

- Üretim maliyetinin nispeten düşük tutulması (başlangıç malzemelerinin ekonomik olacak şekilde üretim prosesine bağlı olarak seçilmesi ve basınçsız sinterleme metodunun yoğunlaştırmada tercih edilmesi),
- Al_2O_3 seramiğinin yoğunluğunu ($3,98 \text{ g/cm}^3$) fazla yükseltmeyecek şekilde kompozisyon ağırlık veya hacim oranlarının ayarlanması,
- Al_2O_3 monolitik seramiklerinin var olan yüksek mekanik özelliklerinden (sertlik, elastik modülüs) kayıp yaratmadan daha üstün özelliklerle yeni ürün sunulması.

Al_2O_3 monolitik seramiğine seramik katkı olarak % 3 mol yitria ile stabilize zirkonya (YSZ, yoğunluk $6,10 \text{ g/cm}^3$) ve krom oksit (Cr_2O_3 , $5,22 \text{ g/cm}^3$), metal faz olarak da nikel (Ni, $8,908 \text{ g/cm}^3$) ilavesi ayrı ayrı ve ikili kombinasyonlar halinde (YSZ-Ni ve Cr_2O_3 -Ni) yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan katkı miktarları YSZ için hacimce % 5, Cr_2O_3 için hacimce % 0,5, 1, 5 ve Ni için ise hacimce % 1'dir. İkili kombinasyonlar için Al_2O_3 /(% 5 YSZ + % 1 Ni) ve Al_2O_3 /(%1 Cr_2O_3 + % 1 Ni) hacim oranları tercih edilmiştir. Kompozisyonlara Ni faz ilavesi heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak nano boyutta olacak şekilde yapılmıştır. Çalışmada tercih edilen

sinterleme metodu basınçsız sinterlemedir ve diğ er yöntemlere göre (sıcak presleme, spark plazma vs.) düşük maliyetli bir tekniktir. Basınçsız sinterleme, oksit seramikler ve seramik kompozitler için karbürlere göre daha düşük sıcaklıklarda (< 1600 C) seri üretime imkân sağlar. Basınçsız sinterlenmiş alüminanın, 2000 C'de basınçsız sinterlenmiş silisyum karbürden ~4,5 kat ve sıcak preslenmiş silisyum karbürden ~9 kat daha düşük bir maliyeti vardır [Hazell, 2016].

Literatürde Al₂O₃ içerisine YSZ, Cr₂O₃ ve Ni katkısı yapılmış ve balistik uygulamalar dışında farklı uygulama alanları için gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada bu kompozisyonlar ve YSZ-Ni ile Cr₂O₃-Ni ikili kompozisyonlarının mikroyapı-mekanik özellik ilişkisi, sistematik ve karşılaştırmalı olarak zırh uygulamalarında (personel ve araç zırhı) kullanılmak üzere incelenmiştir. Bu incelemeler yapılırken yarı-statik mekanik testler balistik testlere tercih edilmiş, bu testlerin sonucunda elde edilen verilerden, darbe koşulları altındaki davranış hakkında çıkarımlarda bulunulmuştur. Çalışmada tercih edilen yarı-statik testlerden eşikieksenli eğme mukavemet testi, balistik olarak test edilen seramik malzemelerle benzer kırılma deseni ile sonuçlanıp, geniş kırılma yüzey alanı yaratmaktadır. Bu test verilerini elastik çözüm denklemlerinde kullanarak, numunelerdeki yer değiştirme (deplasman) ve hasara uğrayan malzemelerdeki depolanan enerji, tüm kompozisyon numuneleri için hesaplanmıştır. Toplam atlak uzunlukları veya kırık yüzey alanları ile enerji ilişkileri karşılaştırılarak, darbe altındaki olası parçalanma (ufalanma) davranışları yorumlanmıştır. Ayrıca üretilen kompozisyon numunelerine ağırlık düşürme darbe testleri yapılmıştır. Numuneler üzerinde etkili olan darbe kuvvetlerinin ve kırılma hasar mekanizmalarının kompozisyonlara bağlı olarak karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen verilerin ve ilişkilerin eşikieksenli eğme mukavemet testi ile paralellik içinde olup olmadığı incelenmiştir. Al₂O₃ seramiğinin, farklı katkı/takviye kombinasyonları ile alternatif bir zırh malzemesi olarak değerlendirilmesi sağlanmıştır.

Tez içeriğinde ikinci bölümde ileri seramik zırh malzemeleri hakkında genel bilgiler verilmiş, seramik zırhların hasar mekanizmaları ve ön plana çıkan mekanik özelliklerinin darbe koşullarına olan etkileri anlatılmıştır. Daha sonraki bölümde alümina esaslı kompozitler başlığı altında alümina ve zirkonya ile ilgili detaylı bilgi verilerek, seramik matrise zirkonya katkısının mekanik özelliklere olan etkisi ile zirkonya ile takviyelendirilmiş alümina kompozitler anlatılmıştır. Bu bölümde ayrıca seramik matrise metal fazın parçacıklar halinde takviyesi ve mekanik özelliklere olan

etkileri detaylıca açıklanmış, neden zirkonya ve nikel katkısının çalışmada tercih edildiği belirtilmiştir. Dördüncü bölümde alüminaya bir diğer katkı olarak ilave edilen krom oksit, alümina-krom oksit katı çözeltileri hakkında bilgi verilerek, katı çözelti oluşumunun yoğunlaşmaya, mikroyapıya ve mekanik özelliklere olan etkileri anlatılmıştır. Beşinci bölümde tez çalışmasında kullanılan üretim yöntemleri, ısı ve sinterleme işlemleri, mikroyapı ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler detaylıca açıklanmıştır. Elde edilen tüm deneysel sonuçların verileri ve açıklamaları altıncı bölüm içerisinde verilmiştir. Son bölümde ise genel sonuçların bir değerlendirilmesi yapılmış, üretilen ve karakterize edilen kompozisyonların zırh uygulamalarında değerlendirilip değerlendirilemeyeceği ve olası performansları tartışılmış, öneriler sunulmuştur.

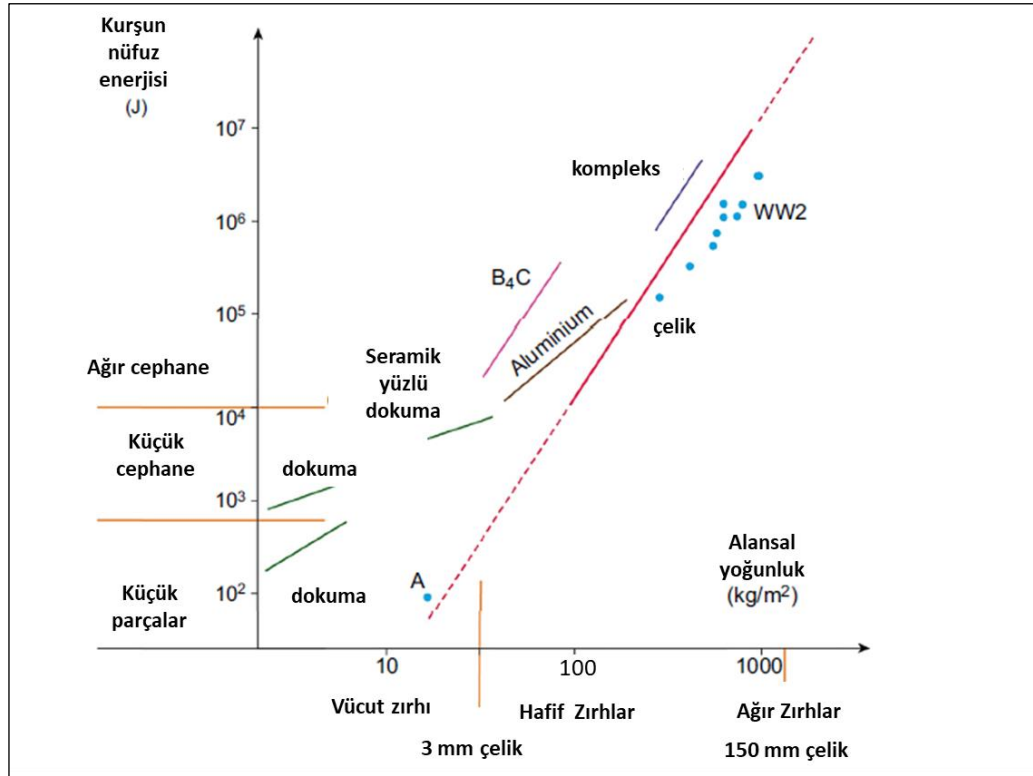
2. SERAMİK ZIRH MALZEMELERİ

Camlar ve seramikler zırh malzemelerinin önemli bir sınıfıdır [Crouch et al., 2017]. Seramiklerin zırh malzemesi olarak kullanımı 1960'lara kadar uzanmaktadır. Örneğin alüminanın ilk kullanımı o tarihlerde kurşun geçirmez yelekler ve helikopter koltukları olmuştur. 1998'den bu yana seramiklerin personel, araç ve yapısal balistik koruma uygulamaları için kullanımları giderek artmıştır [Schuldies and Nageswaran 2010]. Genel bir bakış açısı ile seramik malzemeler, yüksek sertlik ve düşük yoğunluklarından dolayı, en çok kullanılan metalik zırh malzemesi olan zırh çeliklerinden daha iyi bir alternatiftir [Rahbek and Johnsen, 2015]. Tablo 2.1'de çeşitli zırh malzemelerinin personel zırh olarak kullanımı için bazı avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması verilmiştir [Yadav et al., 2016].

Tablo 2.1: Çeşitli zırh malzemelerinin karşılaştırılması.

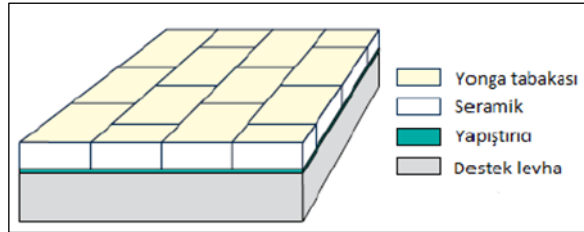
Zırh Malzemeleri	Avantajlar	Dezavantajlar
Metalik zırhlar (çelik zırh)	Kolay üretim, geniş kalınlık ve boyut aralıklarında modifikasyon, artan kalınlığıyla çeşitli mermilere karşı koruma sağlar	Malzemenin ağırlığını arttıran yüksek yoğunluk, çelikler son zamanlarda personel zırh malzemelerinde aktif değildir
Seramik zırhlar	Düşük yoğunluk, çok yüksek basma mukavemeti, yüksek sertlik, düşük balistik tehditler için en iyi malzeme	Katastrofik hasar, oldukça kırılğan, ilave bir destek malzeme gereksinimi, giyilebilirlik en büyük problem
Lifli zırhlar	Düşük yoğunluk, giyilebilirlik, 2 ve 3 boyutlu yapılar gibi geniş bir yapı yelpazesi, darbe sonrası daha hızlı ısı giderimi	Çevresel bozulma, fiberin bölgesel olarak erimesi, ıslak durumlarda balistik etkinliğin azalması
Ayrılmaz ve lamine zırhlar	Balistik tehditlere bağlı çeşitli malzemelerin entegrasyon imkânı, aynı ağırlıktaki metalik zırhlardan daha yüksek balistik etkinlik	Entegre malzemelerin delaminasyonu, iç ve dış katman ayrılması, matris çatlaması
Biyomimetik malzeme sistemleri	Çoklu vuruş dayanımı, diğer zırh malzemelerine kıyasla daha hızlı ısı giderimi, geniş çapta çatlak durdurma mekanizması sunar	Doğal yapının tam taklidinin henüz yapılamaması, geliştirilen malzemelerin araştırma evresinde olması, Üretim zorluğu

Zırh sistemleri için var olan dizayn kriterlerinin çeşitliliğinden dolayı tüm uygulamalar için tek bir en iyi zırh malzemesi yoktur. Örneğin bir sistem konfigürasyonunda belirli tehlikelere karşı koruma sağlayan bir malzeme, izin verilen sistem ağırlığı azaldığında yetersiz kalabilir. Personel zırhlar, yumuşak (dokuma esaslı sistemler; yüksek performanslı elyafları kullanan) ve sert zırhlar (metalik veya seramik dolgular içeren) olarak ayrılabilir. Yumuşak zırh belirli düşük seviye tehditler için yeterli iken daha yüksek seviye tehditler için metal veya seramikler gerekmektedir [Karandikar et al., 2009]. Şekil 2.1’de verilen Milne-de-Marre grafiği, hedef malzemenin alansal yoğunluğuna karşı kurşun nüfuz kinetik enerjisinin ilişkisini göstermektedir [Doig, 1998]. Grafik çok genel bir grafikdir ve gerçek zırh sistemlerini dizayn etmede fazla kullanışlı değildir. Öte yandan, geniş bir açıdan genel eğilim gözlemlenebilir. Örneğin, $\sim 10^4$ J darbe enerjili bir mühimmata karşı tasarlanan hafif araçlar için alüminyum esaslı çözümler, çelik esaslı olanlara göre daha hafif olacaktır.



Şekil 2.1: Tüm zırh malzemeleri ailesi için Milne-de-Marre grafiği (A noktası zincir zırha karşı ok saldırısını; WW2: 2.dünya savaşında kullanılan tanklara ait spesifik veriyi ifade etmektedir).

Seramik malzemeler genellikle bir zırh sistemi bileşeni olarak kullanılırlar. Şekil 2.2’de seramik kompozit zırhlar için tipik bir zırh sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Bu sistem, ön seramik bir levha ve arkada bir destek levhadan meydana gelir. Bu destek levha metal bir malzeme (alüminyum, titanyum) olabileceği gibi, polimer veya kompozit (aramid, cam elyaf gibi) bir malzeme de olabilir. Seramiğe kıyasla daha sünek/esnek olan bu destek levha çekme gerilmelerinden kaynaklı kırılmanın başlamasını ertelemek için seramiğe rijitlik katar ve hedefin delinmesini önlemede yakalayıcı/tutucu rol oynamaktadır. Çarpan kurşunun kinetik enerjisinin bir kısmını deformasyon yoluyla absorbe etmekte, deforme olan kurşunun ve seramik kırık parçalarının zırhı delmesini engellemektedir [Crouch et al., 2017]. Sert seramik ön levha ise kurşunun sert ucunu aşındırır ve körleştirir. Seramik levha destek levhaya elastomer bir yapıştırıcı ile birleştirilir. Gevrek karaktere sahip olan seramiğin darbe sırasında çatlayıp parçalara ayrılmasından dolayı, seramiğin tamamen parçalanmasını engellemek için genellikle seramik ön levha, ince kompozit veya balistik elyaf yonga tabakası ile kaplanır [Rahbek and Johnsen, 2015].



Şekil 2.2: Kompozit zırh sisteminin ana bileşenleri.

Alümina (Al_2O_3), bor karbür (B_4C), silisyum nitrür (Si_3N_4), titanyum diborür (TiB_2), silisyum karbür (SiC) gibi monolitik seramik malzemeler balistik koruma zırh sistemlerinde uygulanmak üzere çalışılmış; düşük ağırlık, yüksek mekanik özellikler (yüksek basma mukavemeti, sertlik, rijitlik) iyi korozyon direnci ve termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı seçilerek kullanılmıştır. Son yıllarda reaksiyonla bağlı seramikler RBSiC (reaksiyonla bağlı SiC) ve RBB₄C (reaksiyonla bağlı bor karbür) geliştirilmiştir ve özellikle personel zırh uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar [Karandikar et al., 2009]. İleri seramik malzemeler arasında alümina, bor karbür ve silisyum karbür en çok tercih edilen monolitik seramik zırh malzemeleridir [Rahbek and Johnsen, 2015]. Öte yandan monolitik seramik

malzemelerin kendinde var olan gevrek karakterlerinden dolayı özellikle çoklu vuruş/isabet durumlarına karşı sınırlamaları bilinmektedir ve bu daha ileri malzemelere gereksinim doğurmaktadır. Yapısal sınırlamalar ve maliyet gibi konular, daha yeni ve gelişmiş sistemler üzerinde daha çok araştırma yapılmasını gerekli kılmaktadır [Schuldies and Nageswaran, 2010].

Tablo 2.2’de Al_2O_3 , SiC, B_4C için fiziksel ve mekanik özellikler ile birlikte görece maliyetleri verilmiştir [Hazell, 2016]. Al_2O_3 , ileri seramik malzemeler içerisinde bir mihenk taşı olarak yıllardır kullanılmaktadır ve nispeten düşük maliyetli üretim teknikleri ile oksit olmayan rakiplerine kıyasla en yüksek fayda-fiyat oranına sahip olanıdır. Ancak, SiC ve B_4C ile kıyaslandığında daha düşük sertliğe ve yüksek özgül ağırlığa sahiptir. Yüksek saflıktaki alümina (~% 99,5) diğer alüminalara göre en sert olanıdır ve sert özlü AP mermilerine karşı en ağırlık-etkili korumayı sağlar [Hazell, 2016].

Tablo 2.2: Zırh uygulamaları için kullanılan seramik malzemelerin özellik ve görece maliyetlerinin kıyaslanması.

Seramik Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Sertlik (HV)	Kırılma Tokluğu K_c (MPa·m ^{1/2})	Görece Maliyet
% 98 saflıkta Al_2O_3	3800	1600	4,5	1,0
Reaksiyonla bağlı SiC	3100	1200/2200	~ 4,5	2,5
SiC	3150	2700	3,2	4,5
Sıcak preslenmiş SiC	3220	2200	5,0	9,0
Sıcak preslenmiş Bor Karbür	2520	3200	2,8	16,0

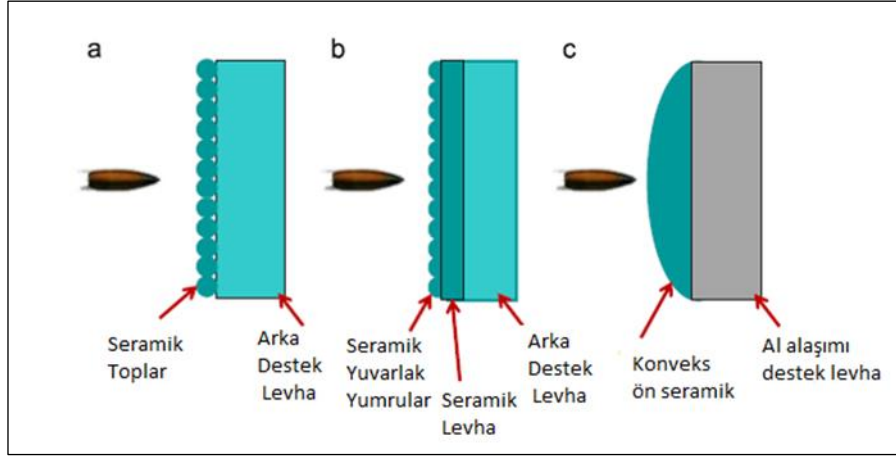
Zırh sistem dizaynında birkaç önemli faktör hesaba katılmalıdır; bunlar arasında maliyet, ağırlık, mekanik özellikler, üretilebilirlik/üretim kabiliyeti sayılabilir. SiC, zırh sistem dizaynlarında çokça tercih edilen ve Al_2O_3 ile kıyasla daha yüksek mekanik özelliklere (elastik modül, sertlik, eğme mukavemeti) sahip olan bir malzemedir. SiC tozlar ticari olarak SiO_2 (kum) ve kok kömürü karışımının reaksiyonuyla üretilir. Oluşan bileşim sinterlemeyi zorlaştıran çok kuvvetli kovalent bağlara sahip olduğundan yüksek yoğunlukta SiC üretimi kolay olmamaktadır. SiC balistik uygulamalar için üretilirken üç farklı yöntem ile yoğunlaştırılır; basınçsız sinterleme, sıcak presleme ve reaksiyonla (tepkimeyle) bağlama. Basınçsız sinterleme ile 2000°C gibi yüksek sıcaklıklar gerekmekte, sıcak presleme ise

maliyetli olmaktadır. Ayrıca sıcak preslemede biçim sınırlaması da vardır. Diğer taraftan reaksiyonla bağlama ekonomik bir metot olmasına rağmen, balistik performans açısından görece zayıftır, kalıntı silisyum dezavantajı da vardır [Hazell, 2016], [Rahbek and Johnsen, 2015].

B₄C zırh uygulamalarında kullanılan orijinal seramik malzemelerden bir tanesidir. Çok yüksek sertlik (25-32 GPa) ve oldukça düşük yoğunluğa (2,5 g/cm³) sahiptir. Ancak çok yüksek dinamik basınçlara maruz kaldığında (~20 GPa; çok yüksek hızdaki zırh delici kurşunlar) amorfizasyona uğramaktadır [Chen et al., 2003]. Böylelikle hızlı gevrek kırılma ve mukavemette düşüş meydana gelmektedir. Silisyum karbür gibi bor karbüründe yoğunlaştırılmasında sıcak presleme ve reaksiyon bağlama kullanılmaktadır. Tablo 2.2’de verildiği üzere B₄C’nin maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir [Hazell, 2016]. Ayrıca sıcak preslenmiş olan B₄C çok gevrek bir malzemedir, genellikle tek vuruş durumları için tercih edilir. Çoklu vuruş için reaksiyonla bağlı B₄C kullanılır ve performansı ayarlamak için sıklıkla SiC içerir [Rahbek and Johnsen, 2015].

Seramik zırh malzemelerinin balistik performansının artırılmasına yönelik olarak literatürde birçok katkı ve sistem modifikasyonları içeren örnekler bulunmaktadır. Örneğin Monteiro ve arkadaşları, Al₂O₃’e ağırlıkça % 4 Nb₂O₅ (niobyum oksit) katkılı konveks (dış bükey) eğimli malzemesinin, yüksek hızlı 7,62 mm kurşununa karşı davranışını incelemişlerdir. Nb₂O₅ katkı malzemesinin özelliği tercihen tane sınırlarına yerleşmesi ve de alüminanın gevrekliğini arttırmasıdır. Çalışmada 6061-T6 alüminyum alaşımı destek levha malzemesi olarak kullanılmıştır. Hedef malzeme disk şeklinde 57 mm çaplı, 10 mm kalınlığındadır. Destek alüminyum plaka 70 mm çaplı, 40 mm kalınlıktadır. Konveks yüzeyin eğrilik yarıçapı ise 80 mm’dir [Monteiro et al., 2016]. Zırh dizaynı için darbe açısının modifikasyonu ile balistik performans geliştirilebilir olduğu gösterilmiştir. Daha önceki ve mevcut çalışmalar, mermi gidişatına göre zarar gören yüzeylerin eğilmesiyle balistik performans arttırılabildiğini göstermektedir [Hohler et al., 2001], [Walley, 2010]. Medvedovski darbe açısı modifikasyonunun seramik zırhın ön yüzeyinde yuvarlak şekilli çoklu yumrular kullanılarak da elde edilebileceğini belirtmiştir [Medvedovski, 2010]. Öte yandan bu sistemler ağırlığı arttırmaktadır. Medvedovski’nin bir başka önerisi de zırh sisteminde seramik gövdelerin, darbe açısı modifikasyonu için, düzgün olmayan yumru şekilli mozaik gövdeler

içermesidir. Şekil 2.3’de önerilen çeşitli levha modifikasyonları görülmektedir [Monteiro et al., 2016].



Şekil 2.3: Eğimli ön seramik yüzeyli zırh sistemleri, a) toplar, b) yuvarlak yumrular, c) konveks ön yüzey.

Konveks seramikte daha fazla enerji kaybının nedenleri yatık (eğik) darbe sonucundan kaynaklanmaktadır. Geometrik olarak kurşunun konveks yüzeye doğru çarpması, yüzey çıkıntı noktasına tam olarak dik açılı vuruş hariç, her zaman eğik olacaktır. Konveks yüzeye dik darbe ihtimali bu yüzden istatistiksel olarak ihmal edilebilir. Walley tarafından belirtildiği üzere balistik performansı geliştirmek için basit bir yol darbeye maruz kalan yüzeylere açı vermektir. Çünkü bu kurşun üzerinde büyük eğme gerilmeleri uygulama etkisine sahiptir ve onu kırmaya eğilimlidir [Walley, 2010]. Kurşunun yönünde sapma meydana gelebilir, konveks yüzeyde çatlaklar asimetrik olarak ve daha büyük uzanım ile ilerler. Böylelikle ön seramiğe daha fazla hasar verilir ve sonuç olarak daha fazla enerji kaybıyla sonuçlanır [Monteiro et al., 2016]. Monteiro ve arkadaşlarının çalışmasında, düz seramik yüzeyle kıyaslandığında aynı kalınlığa göre hem simülasyonlarda hem de gerçek testlerde % 16-18 daha üstün performans elde edilmiştir.

Laminer (çok katlı) kompozitler zırh üretiminde önemli bir potansiyele sahiptirler. Übeyli ve arkadaşları, alümina/alüminyum ($Al_{2024}-T6$) laminar kompozitinin 7,62x51 mm (AP) kurşununa karşı balistik davranışını incelemişlerdir. Al_2O_3 levhalar, 5 cm x 5 cm boyutlarında ve 4, 6, 8, 10 mm kalınlıklarında % 99 saflıkta Kale porselen A.Ş den temin edilmiştir. 1-3 alümina-alüminyum kalınlık oranında en yüksek balistik performans elde edilmiştir. Öte yandan adhezif türünün

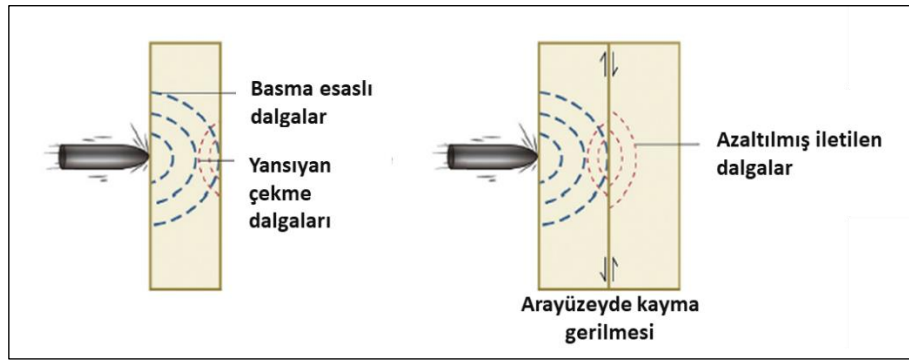
(poliüretan ve epoksi kullanılmış) balistik performansa fark edilir bir etkisi olmamıştır [Übeyli et al., 2008].

Mozaik zırhlar yüzeylere daha kolay uydurulabilirler, daha düşük maliyetlidirler ve darbe sonrası seramik levhaların korunmasını maksimize ederler. Mozaik levhalar arasındaki boşluklara dolgu malzemesinin koyulmasının seramiğin hasar görebilirliğini azaltabileceği kuramsallaştırılmıştır. Goel ve arkadaşlarının simüle ettikleri çalışmaya göre, seramikten farklı mekanik empedansa (akustik) sahip bir tabakanın varlığı dalgaın kısmi iletimini sağlamaktadır, bu da levhaya yansıtılan gerilimin şiddetini azaltmaktadır [Goel et al., 2014]. Dolgu malzeme aynı zamanda hapsetme etkisine sahiptir ve bu yüzden bitişik levhaların kırılmasını engeller. Jiusti ve arkadaşları, Al_2O_3 mozaiklerin balistik performansı üzerine dolgu malzemesinin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, altıgen alümina levhalar kullanılarak mozaik balistik panellerin performansı incelenmiştir. Maalesef bu konfigürasyonun (altıgen şekilli arayüzeyler) balistik performansı ile alakalı olarak literatürde yeterince çalışma bulunmamaktadır. Çalışmada farklı dolgu koşulları incelenmiştir; 1) dolgu olmadan 2) epoksi reçine dolgu 3) geopolimer kullanılarak. Mozaik levhalar 8 mm kalınlığında alümina (% 99) malzemedir. Bu levhalar 30 mm uzun kenarlı altıgenler şeklinde oluşturulmuştur ve mozaik levhalar arası boşluk uzunluğu $1,20 \pm 0,05$ mm'dir. Epoksi reçine ve quartz dolgulu geopolimer de sırasıyla % 9 ve % 20 gerilme dalgası iletimi sağlamışlardır. Dolgu malzeme kullanımı faydalı olmuştur çünkü darbe alan plakanın genleşmesini engellemiştir ve bu yüzden diğer plakaların hasarı azaltılmıştır. Geopolimer dolgu malzemesinde sökümler görülmüştür, epoksi dolgulu olan da ise dolgusuz mozaiklere göre daha üstün performans elde edilmiştir. Test sonuçlarına göre 8 mm levha kalınlığının yeterli olduğu görülmüş ve boşluk dolgu malzemesi kullanımıyla darbe sonrası zırh daha fazla koruma alanı ile sonuçlanmıştır. Epoksinin daha büyük elastikiyeti onun bitişik levhalara ve yapışkan tabakaya daha fazla bütünlük sağlamasına sebep olmuştur [Jiusti et al., 2017].

2.1. Seramik Zırhların Hasar Mekanizmaları

Kurşun, zırh malzeme sisteminin ön yüzüne çarptığı zaman zırh içerisinde meydana gelen ilk şey gerilme dalgalarının yaratılmasıdır ve bu durum şematik

olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Ortaya çıkan gerilme seviyesine bağlı olarak, gerilme dalgaları elastik, plastik veya şok dalgaları olacaktır. Elastik rejimde elastik dalgalar, (V) hızı ile zırh malzemesi boyunca yol alır, $V = [E/\rho]^{1/2}$ ifadesine göre malzemenin yoğunluğundan (ρ) ve elastik modülüsünden (E) etkilenirler. Böylelikle, elastik modülüs arttığı ve yoğunluk azaldığı zaman dalga hızı artmaktadır. Bu çoğu zırh malzemesi için yaratılan gerilme dalgalarının, kurşundan daha hızlı ilerlediği anlamına gelmektedir ve bu yüzden dalgalar zırha girerken mermi önünde ilerler. Merminin önündeki malzemenin değişiyor olma imkânı, malzemenin nüfuz direncini değiştirecektir [Crouch, 2017].

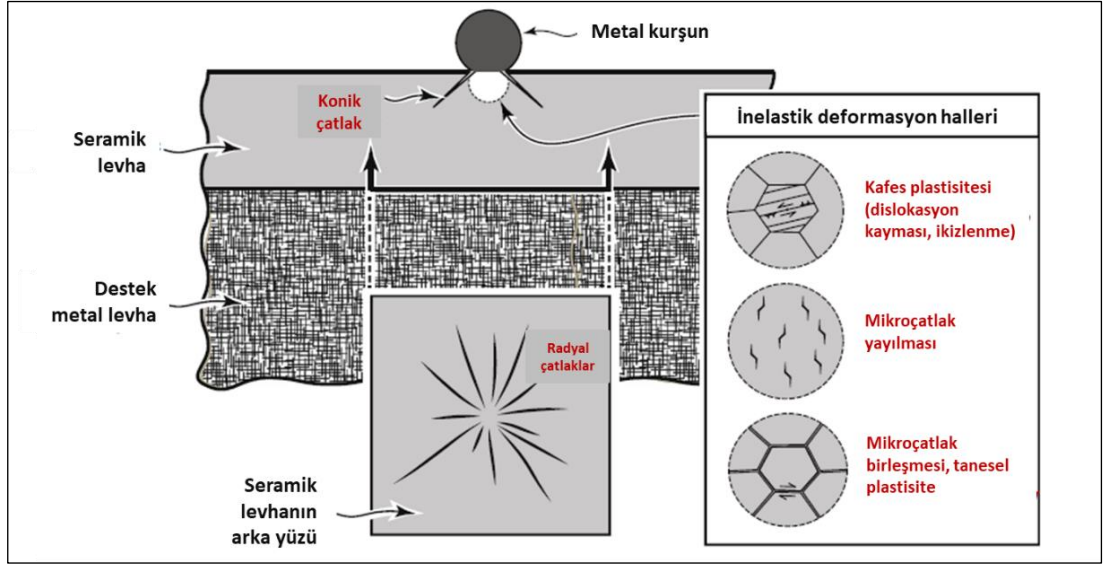


Şekil 2.4: Gerilme dalgalarının şematik olarak gösterimi.

Darbe sırasında seramik malzemelerde gözlemlenen hasar mekanizmalarının kronolojik sırası, malzeme özellikleri ve levha/delici kurşun boyutlarına bağlı olarak değişmektedir. Delicinin altındaki bölgede ezilme, kristal kafeslerdeki plastisite ve mikro-çatlamanın sonucudur. Yüksek çekme ve kayma gerilmeleri çatlamaya neden olur, bu yüksek basma gerilmelerinden kaynaklı ezilmeyle devam eder. Seramik malzemeler basma gerilmeleri altında daha dayanıklıdır. Delicinin hemen altındaki gerilme durumu doğrudan basma şeklindedir ve bu bölge daha fazla çekme gerilmelerine maruz kalan seramiğin daha derin bölgelerine kıyasla genellikle daha az hasar alır. Yüzey halka çatlağı oluşumu, delici ve seramik arasındaki temas bölgesinin sadece dışında meydana gelebilir. Seramiğin içerisinde büyük çekme gerilmeleri yüzeye açılı olarak daha fazla yayılır, koni şeklinde bir çatlağa sebep olur, dolayısıyla konik çatlak ismiyle belirtilir. Seramiğin arka tarafındaki yansıtılan basınç dalgaları, büyük çekme gerilmelerine neden olur, böylelikle seramik levhanın arka tarafında radyal olarak dışa doğru hareket eden çatlaklara yol açar. Orta delici

hızlarında (~ 400 m/s'nin altı) radyal çatlaklar ve konik çatlaklar dominant hasar halleridir. İnce plakalar için radyal çatlaklar daha belirginken, daha kalın plakalarda miktarı azalmaktadır. Daha yüksek darbe hızlarında ayrıca kafes plastisitesi ve mikro-çatlama öne çıkan hasar mekanizmalarıdır [Rahbek and Johnsen, 2015].

Hasar mekanizmalarının detayına inmek için, Compton ve arkadaşları darbe ile seramik malzemelerde gözlemlenen dört ortak hasar halini tanımlamışlardır; kafes plastisitesi, mikro-çatlama, radyal çatlaklar ve konik çatlaklar [Compton et al., 2013]. Söz konusu hasar halleri Şekil 2.5'te detaylı olarak gösterilmiştir. Dinamik darbe sırasında elde edilen gerinme hızları çok yüksektir ve hasar gelişimini kontrol eden mekanizmalar, yarı-statik gerinme hızlarında gözlemlenenenden daha karmaşıktır. Compton ve arkadaşları, tanımladıkları hasar durumlarından konik ve radyal çatlakların daha büyük ölçekte, mikro-çatlama ve kafes plastisitesinin ise delicinin hemen altındaki bölgede meydana geldiğini belirtmişlerdir. Kafes plastisitesi seramik tanelerindeki kristal yapı hasarı ile ilgilidir. Bir hasar modu, dislokasyon kayması/sürünme, uygulanan gerilmelerden dolayı kafeste dislokasyonların hareket etmesidir. Böyle bir dislokasyon kaymasında, atomlar tane sınırına veya bir nokta kusuruna ulaşınca kadar bir dizi kafes aralıklarında hareket edebilirler. Öte yandan ikizlenme diye isimlendirilen süreçte, bir kayma kuvveti homojen bir deformasyonla sonuçlanan atomik yer değiştirme sağlar, kafes yapısı yeniden düzenlenir. Mikro-çatlamada çatlaklar hem taneler arası hem de tane içi olabilir. Delicinin önündeki malzeme çekme ve kayma gerilmeleri tarafından ciddi ölçüde çatlatılır ve daha sonra basma gerilmeleri seramiğin ince kırık parçalar halinde ufalanmasına neden olur. Eğer nüfuz etme devam ederse bu ufak kırık parçalar dışarı doğru itilir ve deliciye karşı hareket etmeye zorlanır, bu da delicinin daha fazla aşınmasını/körleştirilmesini sağlar [Rahbek and Johnsen, 2015].



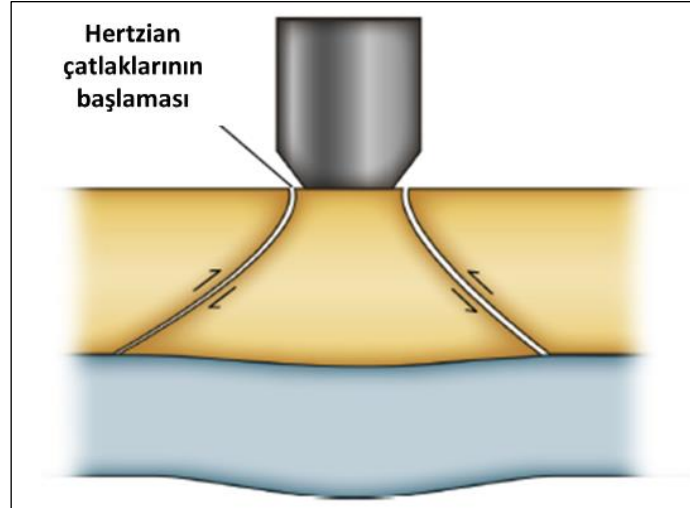
Şekil 2.5: Seramik bir levhada farklı hasar hallerinin şematik olarak gösterimi.

Lankford delicinin altındaki yanal yöndeki ufalanmış seramiğin hareketinin, bu bölge etrafındaki yetersiz sınırlamanın sonucu olduğunu ifade etmiştir [Lankford, 2004]. Nüfuz edicinin kenarı çevresinde, ufalanmış seramik parçaları sınırlayıcı malzeme eksikliğinden dolayı hareket edebilir ve malzeme artık ufalanmış parça halinden toz haline gelir. Ufalanmış seramik parçaları birbirine kenetli haldedir ve çevreleyen malzeme varlığından dolayı hareket etmesi engellenebilir ancak toz bu kenetlenmeyi kaybetmiştir. Dinamik yükleme altında ufalanmış parçalı seramiğin gerilme-gerinme tepkisi toz seramiğe kıyasla üç ila dört kat daha diktir bu da ufalanmış parçalı seramiğin toza göre çok daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Yani seramiğin performansının artırılması için, darbe sırasında seramik parçalarının dışa doğru (veya etkileşim bölgesinden uzağa) hareket etmesinin/fırlamasının önlenmesi önemlidir [Lankford, 2004], [Rahbek and Johnsen, 2015].

Şekil 2.5'te radyal çatlaklar gevrek seramiğin arka tarafında gösterilmiştir. Öte yandan, doğrudan merminin altında radyal çatlakların olma olasılığı da vardır. Bu medyan-radyal çatlaklar sıklıkla yarı statik iz testlerinde (Vickers ve Knoop) gözlenmektedir. Medyan çatlaklar kurşunun veya çentik açıcının altındaki çekme gerilmelerinden dolayı başlar, numunenin tepesinden arkaya doğru büyür, mutlaka arkaya da ulaşmaz. Diğer tip radyal çatlaklar çarpan kurşunun ön tarafta yarattığı eğme gerilmeleri (çekme gerilmeleri) nedeniyle gevrek malzemenin arka tarafında, doğrudan merminin altında başlar. Bu çatlaklar merkezden dışarıya doğru hareket eder, numunenin kenarlarında veya gerilmeler azaltılırsa daha önce kesintiye

uğrarlar. Dışarı doğru hareket etmenin yanı sıra bu radyal çatlaklar aynı zamanda levha bükülürken numunenin önüne doğru hareket ederler. Arka taraftaki radyal çatlakların sayısının seramik, cam ve kırılğan bir plastik için artan darbe hızı ile arttığı gösterilmiştir. Ayrıca radyal çatlakların başlaması için gerekli olan basıncın destek levhaya da bağlı olduğu belirtilmiştir [Sherman and Ben-Shushan, 1998].

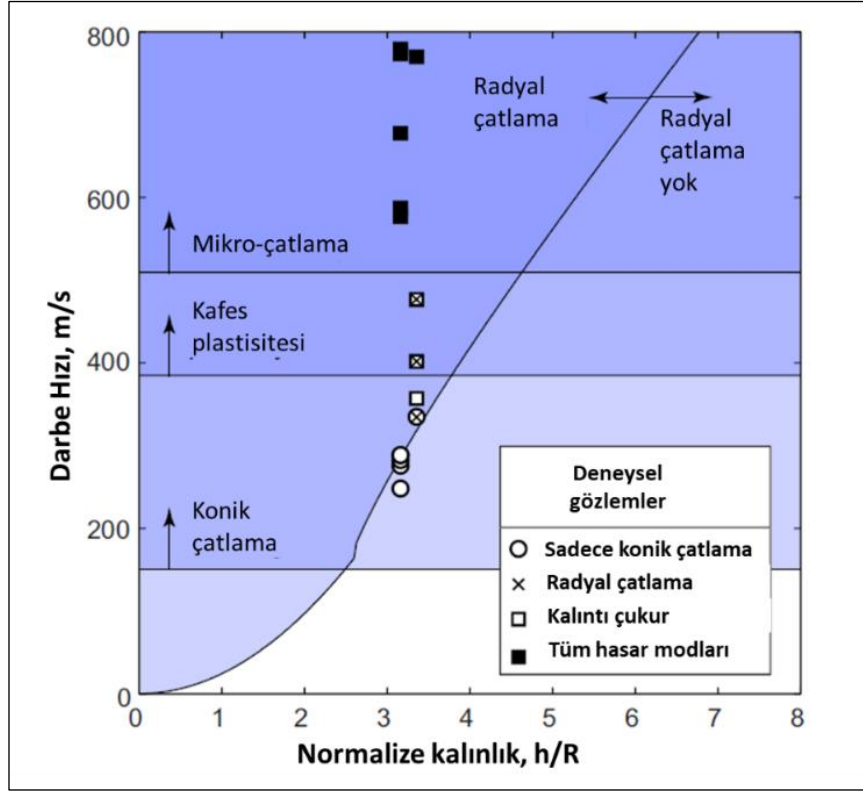
Daha kolay kontrol edilen yarı-statik deneylerde gözlenen özellik ve mekanizmaların birçoğu dinamik darbelerde de görülebilir. Bunlardan biri, Şekil 2.6'da gösterilen Hertzian adlı koni çatlaklarının yaratılmasıdır [Crouch, 2017]. Koni çatlakları genellikle sert çelik veya tungsten karbürden yapılmış kürenin ince seramik veya cam levhaya bastırılması ile gerçekleştirilen deneylerde gözlemlenmiştir. Bu girinti sürecinin ilk bölümünde küre hafifçe deforme olur, ancak seramikteki gerilme alanı kritik bir değere ulaştığında ince cam/seramik levhada, temas bölgesinin kenarına yakın bir yüzey halkası çatlağı oluşur. Sonra halka çatlağı ince numunede daha ileriye en büyük çekme gerilmesinin yolunu izleyerek koni çatlağı olarak devam eder [Lawn, 1993]. Bu konik çatlaklar, seramik levhalar üzerindeki darbe testlerinde çok sık görülmektedir ve darbe etkisini, seramik levhaların arka tarafında daha geniş bir alana yaymada çok önemlidirler [Rahbek and Johnsen, 2015].



Şekil 2.6: Gevrek malzemede darbe yüzeyinde Hertzian çatlaklarının başlaması.

Hasar mekanizmaları göstermektedir ki seramiklerde çatlak başlaması için ana sebep çekme gerilmeleridir. Seramikler çekme gerilmeleri altında zayıf, basma gerilmeleri altında güçlüdürler. Doğrudan merminin altında basma gerilmeleri,

seramiklere zarar verecek kadar büyük olabilir. Öte yandan, bu noktada, mermideki gerilmelerde mermiye ağır hasar verecek kadar yüksektir. Belirtilen hasar mekanizmaları, seramik ve kurşunun malzemesine, boyut ve şekillerine ve darbe hızına bağlı olarak aynı anda veya daha sonra ortaya çıkabilir. Hasar mekanizmalarının zamanı, seramik malzemenin bir malzeme ile kaplı olup olmamasından veya başka malzemelerle sınırlandırılıp sınırlandırılmamasından da etkilenmektedir [Rahbek and Johnsen, 2015]. Compton ve arkadaşları alüminaya uygulanan metal kürenin darbe hızının 0,5 m/s'den 850 m/s'ye ye değiştirilmesinin çatlak başlama zamanında değişikliğe neden olduğunu bulmuşlardır [Compton et al., 2013]. Şekil 2.7'de arkadan destekli bir alümina levhada çelik küresel kurşun darbesiyle oluşabilecek dominant hasar mekanizmaları haritası görülmektedir [Compton et al., 2013]. Grafikten çıkarılabilecek ilk sonuç radyal çatlakların oluşmasının normalize levha kalınlığına (h/R) bağlı olmasıdır. Daha yüksek normalize levha kalınlığı, seramiğin arka tarafında radyal çatlakları başlatmak için daha yüksek darbe hızı gerektirir. Diğer modlar (koni çatlakları, kafes plastisitesi ve mikro-çatlama) normalize levha kalınlığına aynı bağlılığı göstermez, öncelikle darbe hızına bağlıdır. Bunun nedeni, bu hasar modlarının levhanın önünde veya doğrudan merminin altında başlamasıdır. Ayrıca grafik, radyal çatlakların ince levhalar için baskın olmasına rağmen, normalize levha kalınlığı arttıkça daha az baskın olduklarını göstermektedir.



Şekil 2.7: Arkadan destekli bir alümina levhada çelik küresel kurşun darbesiyle oluşabilecek dominant hasar mekanizmaları haritası (h: levha kalınlığı, R: küre yarıçapı).

2.2. Seramik Zırh Malzemelerinin Mekanik Özellikleri

Metal ve seramik zırh malzemeleri kurşunun kinetik enerjisini absorbe eden mekanizmalar açısından farklıdırlar. Sünek metaller enerjiyi esasen plastik deformasyon ile absorbe ederler. Seramikler ise enerjiyi kırılma mekanizmaları ile yok ederler, bu mekanizma kurşunun deformasyonunu, seramikte çatlakların başlamasını, çatlak ilerlemesini ve seramiğin tahribatını içerir. Seramiklerin balistik koruma sağlama kabiliyeti hem fiziksel hem de mekanik özelliklerine (yoğunluk, porozite, sertlik, kırılma tokluğu, elastisite modülü, sesin seramikteki hızı, mukavemet) bağlıdır. Darbe sırasındaki çeşitli gerilme faktörlerinin etkileşimi ve çatlakların kısa süre içerisinde başlayıp ilerlemesinden dolayı bu sayılan özelliklerden hiçbiri tek başına balistik performans ile direkt olarak ilişkili değildir [Schuldies and Nageswaran, 2010].

Kurşunun başarılı bir şekilde engellenebilmesi için, seramik yeterli ölçüde dayanıklı olmalıdır. Kurşunu büyük oranda deforme edebilmeli veya parçalara

ayırabilmeli, kinetik enerjisini azaltabilmelidir. Böylelikle destek levha kendisi aşırı deforme olmadan kurşunu durdurabilecektir. Bunun için kurşunun seramik yüzeyiyle etkileşimde olacağı yeterli zamanın harcanması sağlanmalıdır. Kurşunun seramiğe nüfuz etmediği zaman aralığı “kalma zamanı” olarak ve engelleme mekanizması da “ara yüzey engellemesi” şeklinde ifade edilir. Eğer kurşun seramik yüzeyinde yeterince zarar görürse, zırh sisteminin daha fazla nüfuzu engellenir. Tablo 2.3’de çeşitli malzeme özellikleri ve bunların balistik performanstaki rolü verilmiştir [Karandikar et al., 2009].

Tablo 2.3: Malzeme özellikleri ve balistik performanstaki rolü.

Özellik	Balistik performanstaki rol/etkisi
Mikroyapı Tane boyutu Minör fazlar Faz dönüşümü veya amorfizasyon (gerilme ile uyarılmış) Porozite	Sol taraftaki sütunun altında listelenen tüm özellikleri etkiler
Yoğunluk	Zırh sisteminin ağırlığı
Sertlik	Kurşunun zedelenmesi/hasarı
Elastik modülüs	Gerilme dalgası ilerlemesi
Mukavemet	Çoklu vuruş/isabet dayanımı
Kırılma Tokluğu	Çoklu vuruş/isabet dayanımı, çatışma dayanımı
Kırılma Modu (taneler arası veya tane içi)	Enerji absorpsiyonu

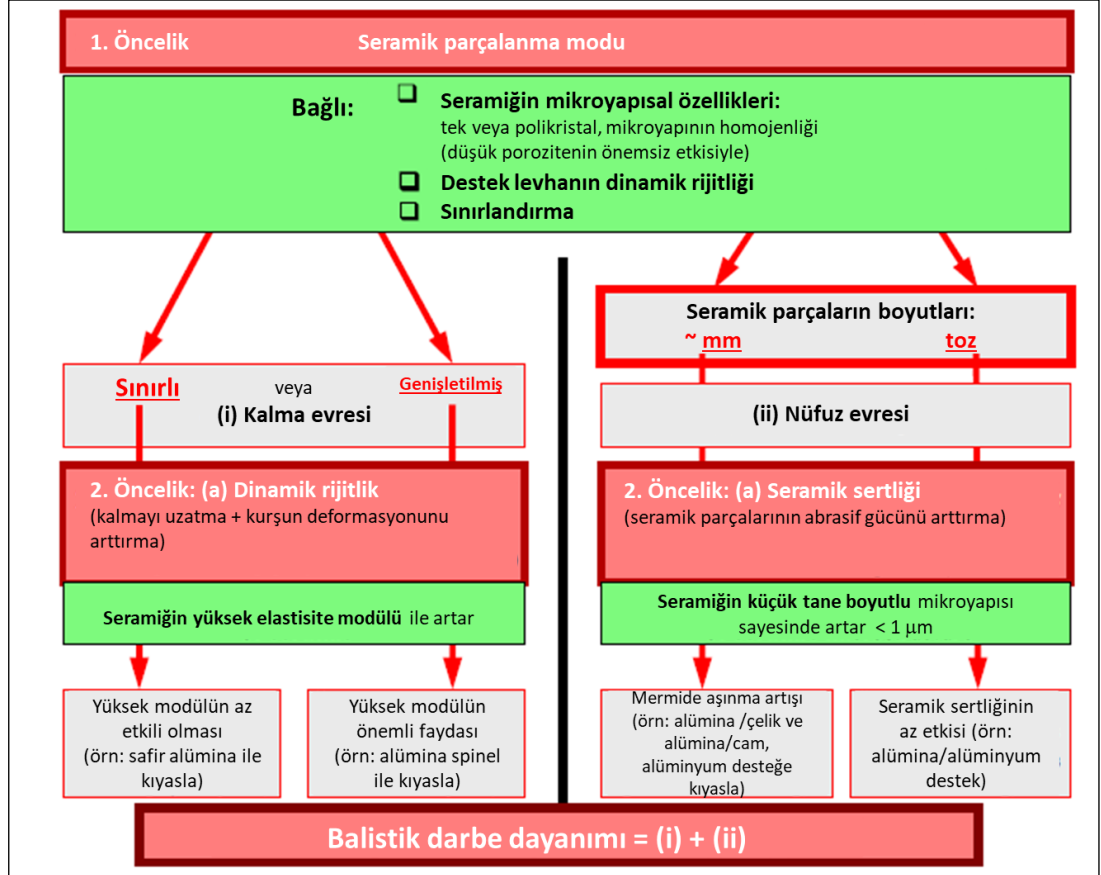
Balistik performans açısından önemli olan malzeme parametrelerinden birisi sertliktir [Swab, 2004]. Yüksek sertliğe sahip seramik çarpma anında kurşunu deforme edecek, kıracak veya parçalayacaktır [LaSalvia et al., 2010]. Üstelik seramik levha kurşun tarafından parçalanırsa, seramik parçalarının yüksek sertlikleri, nüfuz sürecinin kalan kısmı esnasında kurşunun daha fazla zarar görmesine sebep olacaktır [Krell and Strassburger, 2014]. Genel kabul “ne kadar

sert, o kadar iyi” şeklinde özetlenebilir [Swab, 2004]. Gelen kurşunu önlemesi açısından sertlik büyük önem taşırken, seramiğin yapısal bütünlüğünün korunmasının istendiği durumlarda mukavemet öne çıkmaktadır. İnce seramik levhaların ana hasar biçimlerinden biri gerinme dalgalarının ortaya çıkardığı çekme gerilmelerinden kaynaklı kırılmadır ve bu malzemenin Hugoniot elastik limiti ile ilişkilendirilmekte, artan sertlik ile değişmemektedir. Hugoniot elastik limit, tek eksenli dinamik yükleme altındaki malzemenin akma gerilmesidir [Crouch, 2017]. Sonuç olarak, seramik malzemelerin darbe direncinin karakterize edilmesini hedefleyen modellerde, sertlik, önemli bir parametre olarak yerini almaktadır.

Krell ve Strassburger yaptıkları çalışmada, monolitik seramik malzemeler için balistik dirence mikroyapısal ve temel mekanik özelliklerin etkilerini, hiyerarşik bir düzende incelemişlerdir. Çalışmalarında, çelik destek levha ile birlikte bulunan ince taneli yüksek saflıktaki alümina seramiği için sertlik artışı performans açısından pozitif bir etkiye sahiptir. Öte yandan bu etki, aynı malzeme alüminyum destek levha kullanıldığı zaman tamamen kaybolmaktadır. Çeliğin elastisite modülü 210 GPa, alüminyumun ise 85 GPa civarındadır. Elastisite modülündeki bu farkın böyle bir duruma neden olduğu düşünülebilir ancak, aynı şekilde cam destek levha (70 GPa elastisite modülü) kullanıldığında, alüminyum ile kıyaslandığında kurşunun çok daha fazla tahrip edildiği gözlenmiştir. Cam destek levha varlığında artan abrasif etkinin her zaman daha iri taneli seramik parçalanması sağladığı ve bu yüzden bu sonucun elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca camın daha yüksek dinamik sağlamlığı (kararlılığı) da bu durumun sağlanmasında, tahribatın arttırılmasında etkili olmuştur. Bu malzemeler için Hugoniot elastik limitlerin (GPa) büyükten küçüğe doğru sıralaması cam, çelik ve alüminyum alaşımları şeklindedir. Aynı sıralama dinamik parçalanma mukavemetleri (GPa) için de geçerlidir [Krell and Strassburger, 2014].

Sabit sertlikte, yüksek elastik modülüsü seramiklerin balistik direncinde çok güçlü bir etkiye sahiptir ve kurşunun kalma zamanı denilen süreci için önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek elastisite modülü, kurşunun kalma zamanını uzatır ve rijit destek levhaya benzer olarak, daha yüksek atalet kuvvetine maruz kalan daha büyük parçalara, daha geniş çatlak aralıklarına imkân tanır. Yüksek elastisite modülüne sahip bir seramik verilen bir gerilme için daha düşük gerinmeye sahip olacaktır. Böylelikle hem kurşun hem de seramikteki gerilmelerin daha hızlı artışıyla sonuçlanacaktır. Bu sert ve gevrek kurşun çekirdeğinin (özünün) daha fazla

parçalanmasına yol açabilir. Üstelik elastik modülünün yüksek değeri, seramikte yüksek ses hızı ile sonuçlanır, $V \sim E^{1/2}$. Daha yüksek ses hızı yükün daha hızlı yayılmasına izin verir, bu yüzden seramik levhada daha geniş bölgeyi aktive eder. Şekil 2.8 balistik darbe dayanımı için önemli olan mikroyapısal ve mekanik özelliklerin etkilerini aşamalı olarak göstermektedir [Krell and Strassburger, 2014], [Rahbek and Johnsen, 2015].



Şekil 2.8: Zırh seramiklerinin balistik direncine mikroyapısal ve temel mekanik etkilerin hiyerarşik düzeni.

Shockey ve arkadaşları seramiğin kurşun nüfuzuna karşı ilk direncinin seramiğin basma mukavemeti ile sağlandığını belirtmişlerdir [Shockey et al., 1990]. Uzun mermiler darbe sırasında hasar alabilirler ancak merminin sağlam arka kısmı ilerlemeye ve nüfuz etmeye devam eder. Bu yüzden seramiğin basma mukavemeti merminin yalnızca bir dereceye kadar yenilmesine yardımcı olabilir. Ayrıca seramik malzeme darbe sonucu meydana gelen çekme gerilmelerine, seramik levhanın arka tarafında oluşan eğme gerilmelerine dayanmak zorundadır. Genel olarak özetlemek gerekirse, bir seramiğin kabul edilebilir balistik performansı sunacağının iyi bir

göstergesi, yüksek sertliğe (kurşundan daha yüksek sertlik), düşük yoğunluğa ve hem çekme hem de basma altında yüksek mukavemete sahip olmasıdır [Crouch et al., 2017]. Düşük yoğunluk malzemeyi kullanımda daha hafif hale getirebileceği gibi aynı zamanda daha kalın seramik malzeme kullanımına imkân sağlar [Kaufmanna et al., 2003].

Seramiğe ait bazı mekanik özellikler balistik enerji yok etme kapasitesini ifade eden D-kriteri adı verilen bir ifadede birleştirilebilir [Medvedovski, 2010]:

$$D = 0,36 B V \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’de “0,36 = S” yapısal faktördür, B gevrekliktir ve birimi m^{-1} , V seramik malzemedeki ses hızıdır.

$$B = HV \frac{E}{K_c^2} \quad (2.2)$$

$$V = \left((1 - \nu) \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho} \right)^{0.5} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.2 ve 2.3’de E elastisite modülü (MPa), HV Vickers sertliği (MPa), K_c kırılma tokluğu $MPa \cdot m^{1/2}$, ν Poisson oranı, ρ ise yoğunluktur (kg/m^3). Bu denklemler yoğun homojen zırh seramikleri için başarılı bir şekilde uygulanabilir. D faktörü kompozisyona ve seramiğin yapısına bağlıdır. Hem yüksek sertlik hem de yüksek elastisite modülü balistik enerji yok etme kapasitesinin yüksek olması demektir. Tokluk ile ise ters orantılıdır. D -kriteri formülündeki en yüksek sertlik veya en düşük tokluk balistik performansını etkileyen dominant faktörler değildir. Bu ilgili faktörlerin optimal kombinasyonu zırh seramikleri için düşünülmelidir [Medvedovski, 2002]. İlgili D -kriteri formülü tokluğun düşük değerinde olmasının arzu edildiği tek vuruş performansı içindir. Çoklu vuruş performansı için yüksek tokluk istenmektedir [Rahbek and Johnsen, 2015]. Yüksek B değerine sahip (karbür esaslı seramikler) seramikler çoklu vuruş balistik durumlarında iyi performans gösteremezler. Kırılma tokluğunun seramiğin balistik performansı üzerine bahsedilen ayrı etkileri, balistik performans ile belli bir malzeme özelliğini direkt olarak ilişkilendirmenin zor olduğunun bir örneğidir. Bu sertlik ve elastisite modülü

için de geçerlidir. Zırh seramikleri için sertlik ve kırılma tokluğu seviyeleri arasında bir dengenin korunması gerekmektedir [Medvedovski, 2010].

Al_2O_3 yoğun homojen zırh seramiklerinde kabul edilebilir uygun balistik performans seviyesini elde etmek için Vickers sertliği HV10, 1220-1250 kg/mm²'yi (kurşunun sertliğinin önemli ölçüde üstünde olmalı) aşmalıdır. Sert seramiğin darbe bölgesinden enerji kaybı kabiliyetini gösteren ses hızı 10.000 m/s den daha fazla olmalıdır (tercihen 10.500-11.500 m/s). Elastisite modülü 325 GPa'dan daha büyük olmalıdır (alümina içeriğine bağlı olarak 350-450 GPa). Eğme mukavemeti 220 MPa'nın üzerinde olmalıdır. Birçok araştırmacı zırh seramiklerinin düşük kırılma tokluğuna sahip olması gerektiğini ifade ediyor olmasına rağmen, Kc değeri 3 MPa·m^{1/2}'den az olmamalıdır [Medvedovski, 2002].

2.3. Malzemelerin Dinamik Davranışının Test Edilmesi

Bir mermi veya delici bir malzemeye çarptığında ve nüfuz ettiğinde, merminin karşılaştığı deformasyon hızı, geleneksel yarı-statik malzeme testlerinde gözlenene göre çok daha yüksektir. Metalin (mermi) ve zırh malzemesinin yüksek yükleme hızlarındaki davranışı, düşük yükleme hızlarından farklıdır [Hazell, 2016]. Çoğu malzemeye ait özellikler (mukavemet, süneklik, kırılma tokluğu) gerilme, gerilme hızı ve sıcaklıkla önemli ölçüde değişir. Örneğin, dinamik yükleme koşulları altındaki düşük karbonlu çeliğin akma dayanımı, yarı statik yükleme altında olanın iki katına çıkabilir. Bu nedenle, bir tür dinamik yükleme biçiminde zırh malzemelerinin temel mekanik özelliklerini ölçmek tercih edilir [Ruan et al., 2017].

Yükleme hızının bir ölçümü gerinim hızıdır, $\dot{\epsilon}$, gerinimin artış değerinin, $d\epsilon$, zamanın artış değerine, dt , oranıdır (ϵ 'nin zamana göre türevidir) ve Eşitlik 2.4'te verilmiştir [Ruan et al., 2017].

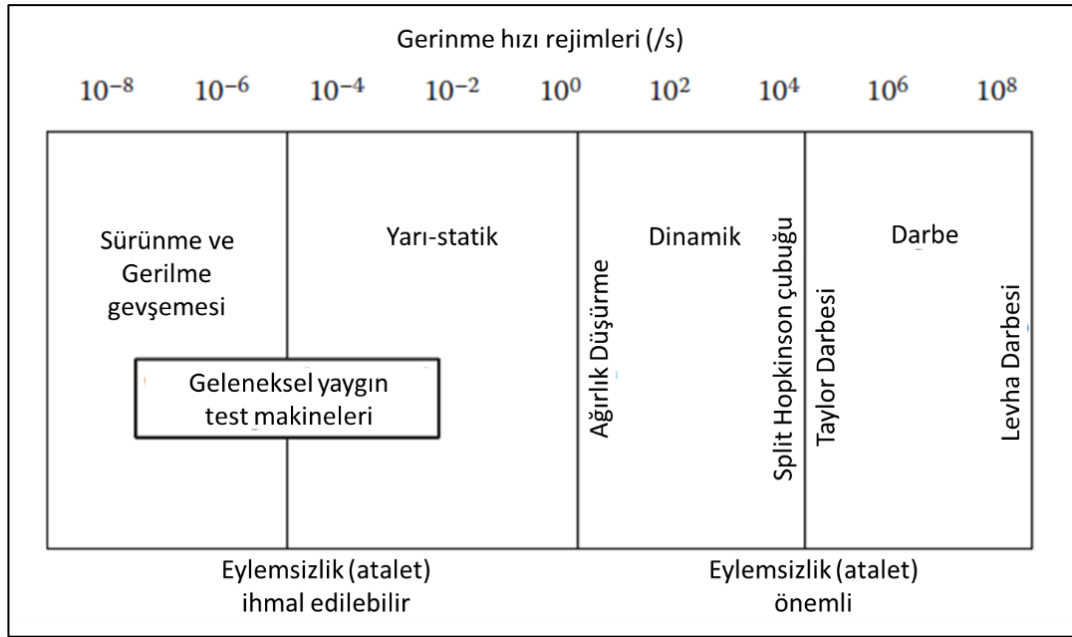
$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.4)$$

Meyers [1994] gerinim hızlarını aşağıda verildiği şekilde beş farklı bölgeye ayırmıştır:

- Sürünme ve gerilme gevşeme rejimi (10^{-5} sn^{-1} 'den daha düşük gerinme hızları)

- Yarı statik rejim (10^{-5} sn^{-1} ile 5 sn^{-1} arası gerinim hızları)
- Dinamik-düşük rejim (5 sn^{-1} ile 10^3 sn^{-1} arası gerinim hızları)
- Dinamik-yüksek rejim (10^3 sn^{-1} ile 10^5 sn^{-1} arası gerinim hızları)
- Yüksek hızlı darbe rejimi (10^5 sn^{-1} ile 10^7 sn^{-1} arası gerinim hızları)

Şekil 2.9 malzeme bilimci ve mühendislerin ilgilendiği gerinme hız aralıklarını göstermektedir [Hazell, 2016].



Şekil 2.9: Gerinme hızı rejimleri.

Genel olarak seramik malzemelerin mukavemeti yaklaşık $10^2/\text{s}$ - $10^3/\text{s}$ gerinme hızına ulaşıncaya kadar nispeten gerinme hızından etkilenmez. Bundan sonra seramiğin mukavemeti gerinme hızına oldukça duyarlı olur [Hazell, 2016]. Bunun nedeni belirsizdir, ancak bazı araştırmacılar çatlak ataletinin rol oynadığını (yani çatlak büyüme hızının, bu malzemelerin gerinme hızına duyarlı doğasını belirlediğini) öne sürmektedirler [Lankford, 1981], [Walley, 2010]. Öte yandan, seramik malzemelerin oldukça gevrek olmaları ve yüksek basma dayanımları nedeniyle yüksek gerinme hızı altındaki tepkisini test etmede çok sayıda sorunla karşılaşmaktadır [Walley, 2010].

Zırh malzemeleri ve zırhlı yapıların çeşitli dinamik koşullar altında performans sergilemesi gerekmektedir. Lokal nüfuzdan patlama yüklerine kadar bu yapıların bir darbe olayı sırasında nasıl davrandığının anlaşılması mühendislerin

dikkate alması gereken önemli bir husustur. Bununla birlikte, yeni zırh malzemeleri geliştirmek veya gerçek zırh sistemleri tasarlamak söz konusu olduğunda, kendine özgü testler mevcut bulunmaktadır. Bunlar tamamen gözlemsel, gerçek bileşenler üzerine düşen ağırlık testlerinden (yapısal bütünlüğü kontrol etmek için) bir malzemenin bir gerilme dalgasına veya şok dalgasına verdiği tepkiyi karakterize etmeye yardımcı olan ve zırh fiziğini anlamamanın özüne giden çok karmaşık testlere kadar uzanır [Ruan et al., 2017].

Her ne kadar birkaç farklı test yöntemi aynı gerinme hızında kullanılabilir olsa da bu test yöntemlerinde/makinelerinde farklılıklar vardır. Örneğin hem yüksek hızlı hidrolik makineler hem de düşen ağırlık test cihazları, 1 ile 10^2 sn^{-1} arasındaki (dinamik-düşük aralık) gerinim hızlarında kullanılabilir. Ağırlık düşürme test yöntemi kullanıldığında gerinme hızı testin başlangıcındaki ilk hızdan, testin sonunda sıfır değerine değişir. Yüksek hızlı hidrolik makine ile yapılan testlerde sabit gerinme hızı elde edilebilir. Benzer olarak dinamik-yüksek rejimde Split Hopkinson basınç çubuğu (SPHB) kullanılarak yapılan testlerde de sabit gerinme hızı elde edilebilir [Crouch, 2017]. Tablo 2.4, yüksek gerinme hızını incelemek için kullanılan bazı testleri göstermektedir [Hazell, 2016].

Dinamik düşük rejim aralığında verilen ağırlık düşürme testi, yapıların darbe davranışını taklit etmede/incelemedeki çok yönlülüğü nedeniyle oldukça yaygın bir yöntemdir. Malzemelerin düşük hızlı darbe hasarını araştırmak için zaman alıcı ve pahalı, düşük hızdaki gerçek balistik testlerin yerine kullanılabilme potansiyeline sahip olduğundan tercih edilebilmektedir [Übeyli et al., 2005]. Lu ve Yu, bu test metodunun hem malzemelerin hem de yapıların enerji emiliminin incelenmesinde temel bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir [Lu ve Yu, 2003]. Ağırlık düşürme testi yapılırken, kütle belirli bir yüksekliğe kadar kaldırılır ve bir numuneyi ezmek için serbestçe düşer [Ruan et al., 2017]. Ana veri toplama genellikle çarpma tertibatında bulunan piezo-elastik bir transdüser vasıtasıyla elde edilir. Aynı şekilde, şekil değiştirme (gerinim) verileri, numuneye uygulanan bir birim deformasyon ölçer veya yüksek hızlı bir kamera kullanılarak görsel araçlarla elde edilir [Hazell, 2016]. Daha sonra bir kuvvet-yer değiştirme eğrisi oluşturulabilir ve numune tarafından emilen toplam enerji, kuvvet yer değiştirme eğrisi altındaki alandan hesaplanabilir. Böyle bir ağırlık düşürme testinde, toplam enerji girdisi sabittir, yani mgh , m düşen ağırlık kütlesi, g yerçekimi ivmesi ($9,8 \text{ m/s}^2$) ve h düşme yüksekliğidir. Darbe prosesi süresince düşen ağırlık kütlelerinin hızı değişmektedir [Ruan et al., 2017].

Ağırlık düşürme darbe testi sonucu, bir numuneyi tamamen kırmak için ne kadar enerji gerektiği, numunede hasarın başlaması için gereken en az enerji miktarı ve numunenin ne kadar enerji absorbe ettiği bulunabilmektedir. Ağırlık düşürme testleri yapılırken özellikle plastik malzemeler ve polimer matrisli kompozitler için çeşitli standartlar mevcut bulunmaktadır. Bu standartlara örnek olarak ASTM D3763, D5628, D7136 sayılabilir.

Tablo 2.4: Yüksek gerinme hızı incelemeye yönelik olarak kullanılan bazı testler.

Test	Çarpma aygıtı hızı (m/s)	Gerilme/gerinme Durumu	Gerinme Hızı (/s)	Test sonucu
Yarı statik çekme/basma testi	Ölçüm yok	Tek eksenli gerilme	10^{-4} - 10^{-2}	Gerilme-gerinme eğrisi
Charpy darbe testi	Ölçüm yok	Birleşik gerilme	10^2 - 10^3	Çentikli numune kırmak için gerekli darbe enerjisi
Ağırlık düşürme	1-25	Değişken	10 - 10^2	Kuvvet-zaman eğrisi
Split-Hopkinson basınç çubuğu (SHPB) testi	5-40	Tek eksenli gerilme	10^2 - 10^3	Dinamik gerilme-gerinme eğrisi
Taylor Test	100-500	Birleşik gerilme	10^2 - 10^4	Dinamik mukavemet, hesaplamalı modellerin doğrulanması

Seramik malzemeler için ilk olarak yapılmış ağırlık düşürme testi çalışmalarından birisi, Sherman ve Brandon tarafından çelik ve alüminyum alaşımı ile desteklenen Al_2O_3 seramiklerin balistik hasar mekanizmalarının kapsamlı bir araştırması olmuştur [Sherman and Brandon, 1997]. Übeyli ve arkadaşları ağırlık düşürme testi ile Al_2O_3 /alüminyum tabakalı kompozitlerin alansal yoğunluğa ve tabaka kombinasyonuna bağlı olarak düşük hız darbe davranışlarını incelemişlerdir

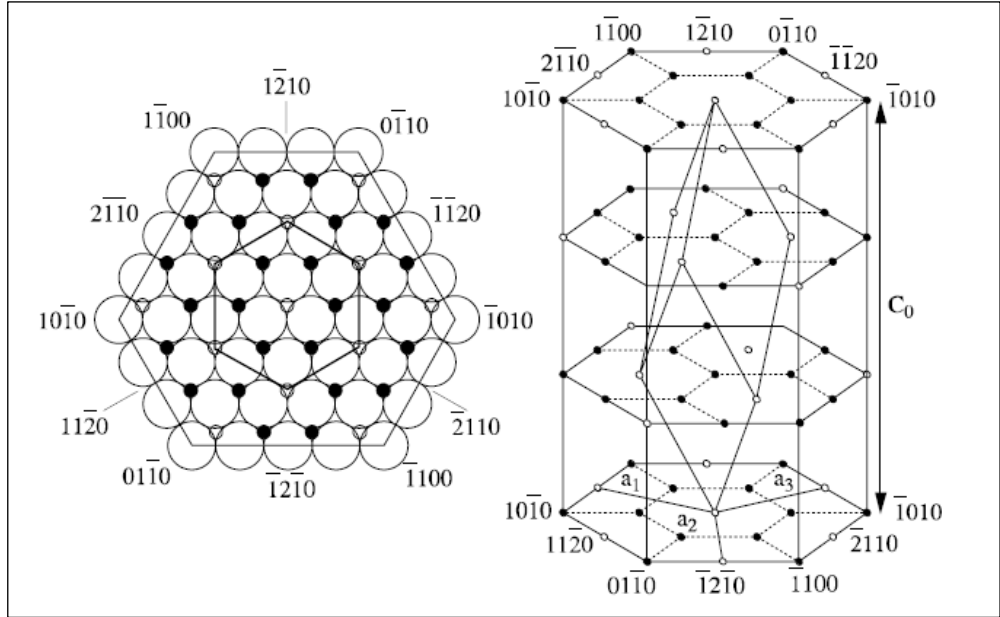
[Übeyli et al., 2005]. Evcı ve Gülgeç yaptıkları çalışma ile seramik kompozit zırh sisteminin ağırlık düşürme testi ile düşük enerji (3-60 J aralığında) darbe davranışını ve balistik testler ile yüksek enerjideki darbe davranışını incelemişlerdir. Seramik zırh bileşeni olarak 5x10x10 mm ebatlarında Al_2O_3 , SiC ve B_4C , kompozit destek malzemede olarak da cam/polyester kompozit malzeme kullanmışlardır [Evcı and Gülgeç, 2013].

Balistik test esnasında meydana gelen çok sayıda seramik kırık parça ve kırıntılarının varlığından dolayı balistik testler, hasar mekanizmalarının ve sıralarının incelenmesini elverişsiz hale getirmektedir [Sherman and Brandon, 1997]. Bu nedenlerle ağırlık düşürme testleri özellikle düşük enerji darbe hasar mekanizmalarının karakterize edilmesine imkân tanımaktadır.

3. ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİTLER

3.1. Alümina Malzemeler

Alümina (Al_2O_3 , alüminyum oksit), boksit kayalarına (boksit cevheri) bayer prosesi işlemi gerçekleştirilmesiyle üretilmektedir. Alüminyum üretimi kullanılan boksitlerin yaklaşık % 85'ini tüketmekte, metalürjik olmayan kullanımlar kalan % 15'ini oluşturmaktadır: alümina şeklinde olanlar % 10 ve alüminaya dönüştürülmeyen kalsine boksit şeklinde olanlar ise % 5. Alümina, safir monokristallerini oluşturmak için korundum yapısında kristalleşir. Korundum yapısı, rombohedral sisteme aittir. Oda sıcaklığında kafes parametreleri, hegzagonal eksenlerde $Z = 6$ ile, $a = 0,4759 \text{ nm}$ ve $c = 1,299 \text{ nm}$ 'dir. Kristal, Şekil 3.1'de gösterildiği üzere, O^{2-} anyonlarının kompakt hegzagonal şekilde istiflenmesi, oktahedral arayerlerin üçte ikisinin Al^{3+} katyonları tarafından işgal edilmesi olarak betimlenebilir. Şekil 3.1'de soldaki şekil yapının üst düzlemini, siyah ufak dolu halkalar katyonları, beyaz büyük halkalar anyonları ifade etmektedir [Kronberg, 1957]. Ufak boş halkalar, boş oktahedral arayerlerdir. Sağdaki şekilde katyon altkafesinin görünümü verilmiş, dolu siyah halkalar katyonları, boş olan halkalar ise boş atom yerlerini göstermektedir [Boch and Chartier, 2007].



Şekil 3.1: Alfa alümina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) kristal yapısının gösterimi.

Alfa alümina alüminyum oksidin kararlı halidir fakat başka yarı kararlı türleri ve çok sayıda sulu fazları mevcut bulunmaktadır. Alümina kimyasal bağının üçte ikisi iyonik ve kalan kısmı kovalent bağ halindedir. Mohs sertlik skalasında 9 numaradadır ve yüksek ergime sıcaklığına (2050°C) sahiptir. Alüminanın tek kristal hali olan safirin yoğunluğu 4 g/cm³'e çok yakındır. Güçlü iyonik-kovalent bağlar ve rombohedral yapı, dislokasyon hareketini sınırlandırır. Çok yüksek sıcaklıklara kadar safir tekkristali gevrek olarak kalır ve taban kayması (0001) <1120> sadece 900°C sıcaklığın ötesinde mümkündür. Çokkristalin plastisitesi esasen tanelerarası difüzyon veya camsı fazların akış etkilerinden gelmektedir. Bunlar malzemenin saflığına bağlı olan mekanizmalardır, oluşma sıcaklığı eşikleri, saf alüminalar için 800°C'nin altında ve saflığı % 99'u aşan alüminalar için 1100°C'nin üzerindedir [Boch and Chartier, 2007].

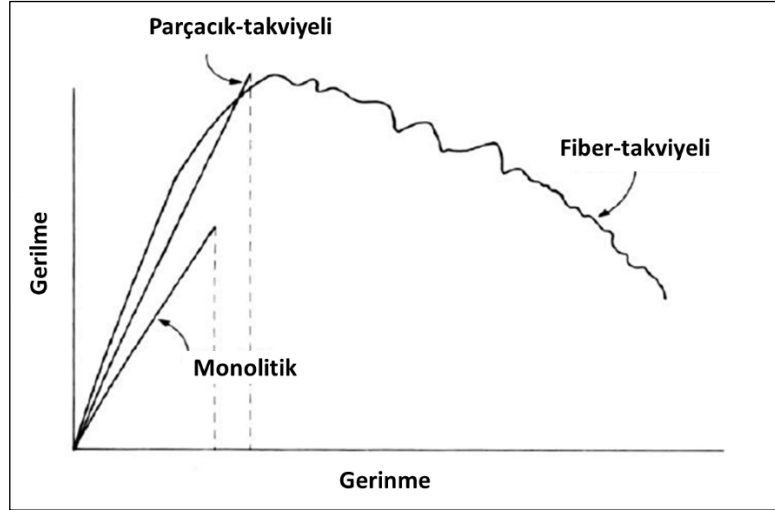
Mekanik özellikler mikro yapıya göre değişen hassas özelliklerdir ve bu özellikler için kesin değerler vermek yararsız olacaktır. Ancak yoğun ince taneli bir alümina seramik, ~ 400 GPa elastik modül (çelik için olan değer iki katı), ~ 0,25 Poisson oranı, ~ 20 GPa Vickers sertlik değeri ve 300 ile 500 MPa arasında değişen eğme mukavemetine sahiptir. 20°C sıcaklıktaki tokluk değeri ~ 3,5 MPa·m^{1/2}'dir, bu değer seramik bir malzeme için kabul edilebilir bir tokluk olmasına rağmen, alüminanın gevrek bir malzeme olduğunu gösterir. 20°C-1000°C arasındaki termal genleşme katsayısı 8,5 10⁻⁶ K⁻¹'dir. Bu nispeten yüksek olan termal genleşme katsayısı ve yüksek elastik modülüs değeri ile, termal şok direnci ($R = \sigma_f k / E \alpha$) parametresi düşer ($R \sim \sigma_f / E \alpha$); dolayısı ile alümina malzemeler termal şoka çok dirençli değildirler. Burada σ_f kırılma mukavemeti, k malzemenin termal iletkenliği, α termal genleşme katsayısı ve E elastik modülüdür [Boch and Chartier, 2007].

Alümina malzemeler söz konusu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü yapısal uygulamalardan, ısı dayanımı gerektiren uygulamalara kadar ayrıca elektriksel/optik uygulamaları da içine alan çok geniş bir kullanım ağına sahiptirler. Mekanik uygulamalarına örnek verilecek olursa, alümina silisyum karbürün yanı sıra en yaygın kullanılan aşındırıcıdır. Yassı alümina taneleri birçok refrakterin dolgusunu oluşturur. Alümina kesici takım aletleri etkileyici kesme hızlarını mümkün kılabilirler ve sert metallerin veya oksitlenmiş tabakalarla kaplanmış metallerin işlenmesine adapte edilmişlerdir. Alümina malzemeler zırh sistemlerinin bir bileşeni olarak yaygın bir şekilde tercih edilmektedirler. Alüminanın

biyomalzeme olarak kullanımı (kalça protezleri veya diş implantları), alümina seramiklerinin tribolojik performanslarını da göstermektedir. Elektriksel uygulamalar alanında, otomobiller için ateşleme bujileri, alüminalı seramikler ve alümina arasındaki sınır çizgisindeki materyalleri kullanan en eski uygulamayı göstermektedir; burada kompozisyon ~ % 94 Al_2O_3 içeriğine sahiptir. Sıkı seramik-metal sızdırmazlık gerektiren ürünler de dahil olmak üzere birçok alümina yalıtım ürünü bulmak mümkündür [Boch and Chartier, 2007].

21. yüzyıl için malzeme uygulamalarında karşılaşılan zorlukları ve talep edilen ihtiyaçları karşılamak için, inşaattan taşımacılığa ve enerjiye kadar çeşitli stratejik alanlarda daha dayanıklı ve yüksek tokluğa sahip yeni malzemeler geliştirmeye yönelik ihtiyaç vardır. Seramik matrisli kompozitler, mükemmel fiziksel ve mekanik özellikleri göz önüne alındığında potansiyel adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Bunlar ikinci bir fazın seramik bir matris içinde mevcut olduğu heterojen malzemelerdir. Söz konusu ikinci faz seramik veya metal parçacıklar, fiberler ve viskerler olabilir. Seramik özelliklerini (yüksek mukavemet, sertlik ve sıcaklık kararlılığı), takviye fazının yapısına bağlı olarak uygun hale getirilmiş belirli özelliklerle (örneğin tokluk, kendi kendini onarma veya işlevsellik vb.) birleştirirler [Low, 2014].

Alümina da dahil olmak üzere monolitik yani katkısız seramikler oldukça yüksek mukavemet ve rijitliğe sahiptirler ancak kırılgandırlar. Bu nedenle, seramik matris kompozitleri üretmedeki temel amaçlardan biri, tokluğu arttırmaktır. Şekil 3.2 seramik kompozitler için tipik gerilme-gerinme eğrilerini karşılaştırmaktadır [Rosso, 2006]. Monolitik bir seramik için gerilme-gerinme eğrisinin altındaki alan numunenin kırılma enerjisidir ve tokluğun bir ölçüsüdür. Bu şekilden, parçacıklar ve sürekli fiberle takviyenin toklukta bir artışa yol açtığı, ancak artışın fiber takviyeli kompozitler için daha büyük olduğu açıktır. Hem monolitik hem de parçacık takviyeli kompozit katastrofik olarak hasara uğramaktadır. Fiberler, parçacıklardan daha pahalı bir takviyedir ve üretim işlemi daha karmaşıktır, bu nedenle tokluktaki artış bir maliyet yüküyle ilişkilidir [Rosso, 2006].



Şekil 3.2: Monolitik seramik ve seramik kompozitler için tipik gerilme-gerinme eğrileri.

İncelenen parçacık takviyeli kompozit sistemler arasında alümina-zirkonya (ZrO_2) sistemleri (ZTA) oldukça ilgi görmüştür. Alümina ve zirkonya arasındaki çözünürlük oldukça düşüktür ($1450^\circ C$ 'de 2000 ppm) ve bu kompozitlerin mühendislik potansiyeli yüksektir [Majumdar et al., 1993]. Alümina-zirkonya ($Al_2O_3-ZrO_2$) seramikler dental vidalar, kalça eklemleri gibi protez bileşenleri yanı sıra kesme bıçakları, elektrocerrahi yalıtkanları, supap contaları, vücut zırhı, pompa bileşenleri, oksijen sensörleri, kalıplar ve çok çeşitli zorlu uygulamalar için de uygundur [Shin et al., 1999]. $Al_2O_3-ZrO_2$ sistemi üzerinde yapılan ilk çalışma, Al_2O_3 'ün tokluğunu arttırmak için minimum miktarda (% 2 hacim oranında) ZrO_2 seramik parçacıklarının kullanılması olmuştur [Claussen et al., 1977]. Çalışma, alüminanın tokluğunun ZrO_2 içeriği hacimce sadece % 5'in üzerinde olduğu zaman arttırılabileceğini göstermiştir. Çoğu çalışmada alüminaya hacimce % 5'ten fazla zirkonya ilave edilmiş, alüminanın hem mukavemetinin hem de tokluğunun arttırılabildiği tespit edilmiştir [Hannink et al., 2000]. Öte yandan, büyük miktarda ikinci faz eklendiğinde seramik matrisin sinterlenebilirliği azalmaktadır ve kompozitin maliyeti de artmaktadır. Literatürde düşük oranlarda zirkonya ilavesinin (hacimce % 5'in altı) alümina seramiğinin mekanik özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmalar da mevcut bulunmaktadır [Tuan et al., 2008].

Seramik kompozit sistemler arasında bir başka grup, seramik bir matriste mikro veya nano ölçekli metalik parçacıkları içeren seramik matrisli kompozitlerdir. En çok çalışılan malzemeler alümina matrise sahiptir; nikel, demir, molibden, bakır ve

gümüş sık kullanılan takviye metalleridir. Sürekli halde bulunan (birbirine bağlı) metalik faz içeren geleneksel sermetlerin ve kompozitlerin aksine, bu malzemeler için metal faz parçacıkları ayırık haldedir. Büyük metal parçacıkları (mikron düzeyde olan) plastik olarak deforme olarak ve ilerleyen bir çatlağı köprüleyerek toklukta artış sağlar. Nano boyutta parçacık içeren kompozitler için ise mukavemette ve sertlikte önemli artışlar sağlanmıştır. Elastik özelliklerde ve ısı iletkenlikteki değişikliklerle birleştğinde mukavemet ve toklukta iyileştirmeler, termal şok direncinin iyileştirilmesine ve bu malzemelerin aşınma uygulamaları için dikkate alınmasına neden olmuştur [Yeomans, 2008]. $Al_2O_3-ZrO_2$ kompozit sistemi ve metal parçacıklarla takviyelendirilen seramik matrisli kompozitler hakkında detaylı bilgi ve literatürden çalışmalar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

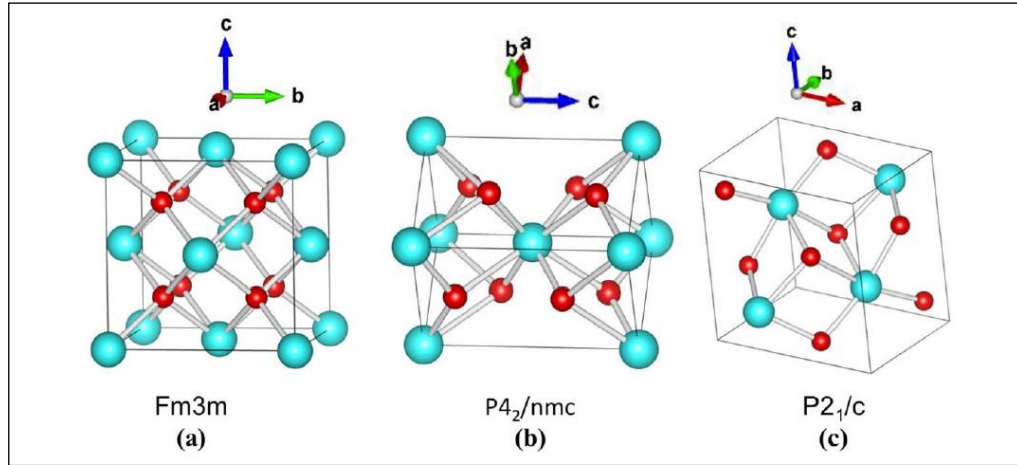
3.2. Zirkonyanın Takviye Fazı Olarak Kullanımı

Zirkonya, diğer seramiklere göre daha yüksek tokluk özelliğine sahip olmasından ötürü yapısal uygulamalar için çok önemli bir endüstriyel seramiktir. Oksijen pompalarında ve sensörlerinde, yakıt hücrelerinde, termal bariyer kaplamalarda ve bu malzemenin elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden yararlanan diğer uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur [Graeve et al., 2008]. Oda sıcaklığında malzemedeki bağlar iyonik ve kovalent bağların bir kombinasyonudur ve malzeme yüksek ergime sıcaklığına ($2880^{\circ}C$) sahiptir [Boch and Chartier, 2007]. Zirkonyanın üç düşük-basınç fazı (< 5 GPa), Şekil 3.3'te gösterilen, giderek artan yüksek sıcaklıklarda kararlı olan monoklinik, tetragonal ve kübiktir [Ricca et al., 2015], [Graeve et al., 2008]. Şekil 3.4'te sıfır mutlak sıcaklıkta hesaplanan hacme göre enerji verileri, monoklinik fazın daha yüksek stabilizesini (kararlılığını) göstermektedir [Stapper et al., 1999]. Bununla birlikte, çoğu mühendislik uygulaması, düşük sıcaklıklarda kararlılıkları oldukça düşük olsa da tetragonal ve kübik fazlardan yararlanır. Üç zirkonya fazının hepsinin saf biçimde kullanımı nadirdir. Kübik fazda (ZrO_2-c) katılan zirkonya seramiği daha sonra tetragonal faza (ZrO_2-t) dönüştür ($T < \sim 2370^{\circ}C$) ve son olarak $\sim 1170^{\circ}C$ 'nin altında monoklinik faz (ZrO_2-m) halini alır. Bu son meydana gelen ($t \rightarrow m$) dönüşümü, maksimum gerilme sınırını büyük ölçüde aşan, malzemenin parçalanmasıyla sonuçlanan önemli boyutsal değişiklikler eşliğinde gerçekleşir ($\sim 0,16$ kayma gerinimleri ve $\sim \% 4$ hacim artışı).

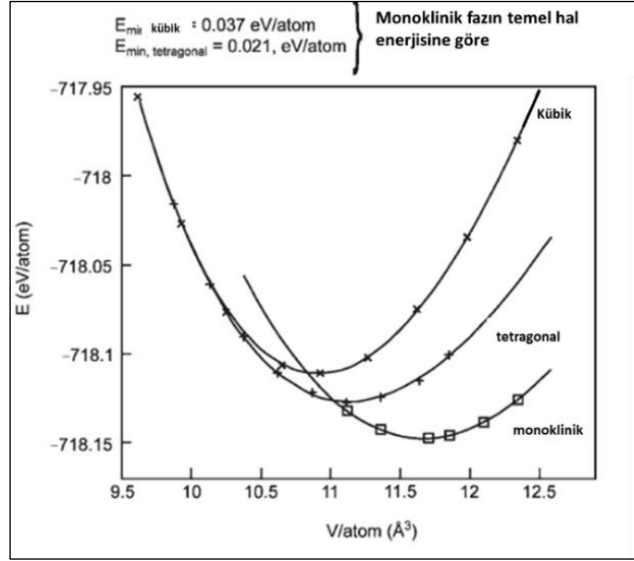
Zirkonya, sinterlenmiş parçalar halinde üretilebilmek için “stabilizatörler” (M_xO_y = başlıca CaO, MgO veya Y_2O_3) olarak bilinen diğer oksitler ile katkılandırılmalıdır [Boch and Chartier, 2007]. Tetragonal fazın oda sıcaklığında stabilizasyonu, aşağıdaki zirkonyanın genel formlarına yol açabilir [Graeve et al., 2008]:

- Kısmen stabilize zirkonya (PSZ): kırılğan bir seramik matrisinden veya saf halde olan ya da Ca^{2+} (Ca-PSZ) ve Mg^{2+} (Mg-PSZ) ile katkılı olabilen tetragonal çökelti dağılımından oluşan zirkonya.
- Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP): Ce^{4+} (Ce-TZP) ve Y^{3+} (Y-TZP) gibi katkıların eklenmesiyle tetragonal formda stabilize edilmiş bir stabilize ZrO_2 matrisinden oluşan zirkonya.
- Tamamen stabilize edilmiş zirkonya (FSZ): kübik formda tamamen stabilize edilmiş malzemeyi ifade eder.

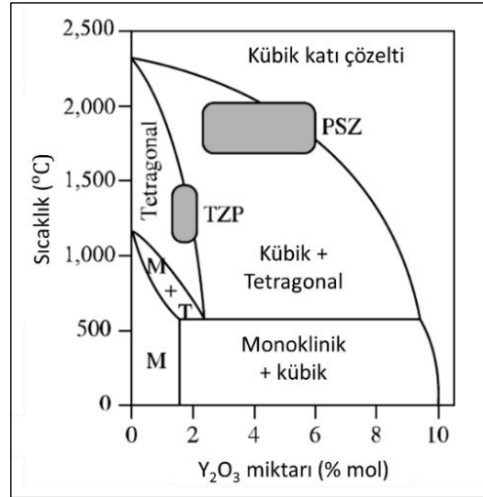
Şekil 3.5 ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramını ve PSZ ile TZP kompozisyonlarının konumlandıkları durumları göstermektedir [Hannink et al., 2000].



Şekil 3.3: Zirkonya polimorfik yapıları ve bağıl uzay grupları, a) Kübik, b) Tetragonal, c) Monoklinik, büyük mavi küreler ve küçük kırmızı küreler sırasıyla Zr ve O atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 3.4: Kübik, tetragonal ve monoklinik fazlar için hesaplanan hacme göre enerji verileri.



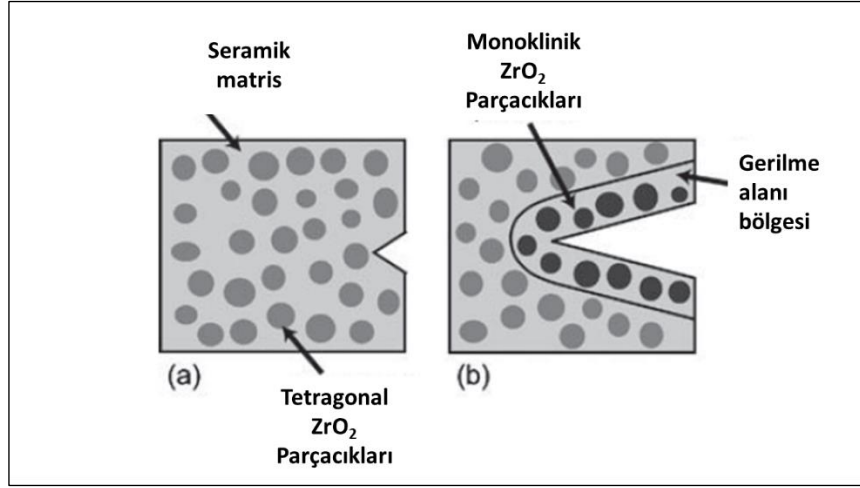
Şekil 3.5: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ faz diyagramı.

3.2.1. Zirkonyanın Mekanik Özellikleri

Zirkonya seramiklerin teorik yoğunlukları mevcut fazına ve stabilize edici katkıya bağlı olarak değişmekle beraber örneğin $\text{ZrO}_2\text{-m}$ ve $\text{ZrO}_2\text{-t}$ (% 3 mol yitria içeren) teorik yoğunlukları sırasıyla $5,56 \text{ g/cm}^3$ ve $6,10 \text{ g/cm}^3$ 'tür [Yi and Li, 1999], [Chevalier et al., 2009]. Zirkonya seramikler için (monoklinik ve tetragonal yapılar) elastik modülüs 200 GPa civarındadır [Fogaing et al., 2006], [Bahraminasab et al., 2013]. Monoklinik zirkonyanın sertliği $> \% 98$ yoğunluklar için yaklaşık 9,2 GPa'dır. % 1,5 mol yitria içeren tetragonal formdaki yitria stabilize zirkonya için

sertlik değeri 11 GPa'a yaklaşmaktadır [Bravo-Leon et al., 2002]. Daha fazla yitria ilavesi 15 GPa'a varan sertlik değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır [Sakuma et al., 1985]. % 95 yoğunluğun üzerindeki bir monoklinik zirkonya için ekstrapole edilen kırılma tokluğu değeri yaklaşık $3,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir Kübik zirkonya için de tokluk değeri oldukça düşüktür ve $\sim 1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür [Cutler et al., 1992]. Y^{3+} , Ce^{3+} ve Mg^{2+} ile katkılanırılan stabilize tetragonal zirkonyanın, dönüşüm toklaşması süreci ile kırılma tokluğunda artış meydana gelir. Artan miktarlarda stabilizatör elementlerin eklenmesi, kübik fazın stabilize olmasına neden olur ve dönüşüm toklaşması meydana gelmez. Toklaştırma, yarı kararlı tetragonal fazın varlığını gerektirir [Graeve et al., 2008].

Tetragonal yapının kararlılığı üç faktörle kontrol edilebilir: tane boyutu, yapının çevreleyen matris tarafından tutulması ve katkıların miktarı [Stefanic and Music, 2002], [Maiti et al., 1972]. Genellikle, tetragonal parçacıklar takviye edici faz olarak kırılma tokluğu olan başka bir malzemenin matrisine eklenir (örneğin saf kübik veya monoklinik zirkonya, alümina, silisyum nitrür vs.) ve bu, kompozit için daha yüksek bir toplam tokluğa neden olur [Graeve et al., 2008]. Örneğin Gupta ve arkadaşları saf monoklinik zirkonyaya kıyasla, monoklinik zirkonya matrisine tetragonal parçacıkların ilavesinin toklukta $\sim 6,0 - 9,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ arasında artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir [Gupta et al., 1978]. Bu toklaştırma mekanizması, tetragonalden monoklinik faza dönüşümün ardından hacmin artması ile ilişkilidir. Monoklinik faz tetragonal faz ile karşılaştırıldığında daha büyük bir hacim kapladığından, ilerleyen çatlakla kapatma etkisi sağlar. Buna ilaveten, tetragonalden monoklinik hale dönüşüm, enerji emilimi ile sonuçlanır. Dönüşüm, malzemeye uygulanan gerilme nedeniyle başlatılır. İlk olarak, bir seramik kompozit, bir gerilme uygulandığında yayılmaya başlayan bir çatlak içerebilir, Şekil 3.6.a) [Graeve et al., 2008]. Eğer kompozit yarı kararlı tetragonal parçacıklar içeriyorsa, çatlak ucundaki büyük gerilmeler, bu parçacıkların tetragonal-monoklinik yapı dönüşümüne neden olur, çatlak bölgesindeki malzeme hacminin artar ve çatlak kapanmaya zorlanır. Dönüşüm sırasında hacimdeki pozitif değişim küçük ama önemlidir. Eğer hacimdeki pozitif değişiklik büyükse, malzemenin parçalanmasına neden olabilir. Zirkonya monoklinik ve tetragonal yapıların yoğunluğunun çok yakın olması bakımından benzersizdir, öyle ki, abartılı hacim artışları dönüşüm sırasında önlenir. Katkı maddesi miktarı arttıkça tetragonal fazın kararlılığı artar ve dönüşüm daha durgun hale gelir [Graeve et al., 2008].



Şekil 3.6: Tetragonal zirkonya parçacıkları içeren bir kompozitte dönüşüm toklaştırması mekanizması.

Bravo-Leon ve arkadaşları ile Sakuma ve arkadaşları, yitria miktarı % 3 mol' den daha düşük olan numunelerde tokluğun daha yüksek olduğunu bulmuşlardır [Bravo-Leon et al., 2002], [Sakuma et al., 1985]. Bravo-Leon ve arkadaşları 90 nm tane büyüklüğüne sahip % 1 mol yitria içeren ve 110 nm tane büyüklüğüne sahip % 1,5 mol yitria içeren malzeme için $16-17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ tokluk değerlerine ulaşmışlardır. Bu durum, gerilme uygulandığında kolayca monoklinik faza dönüşebilen düşük katkı konsantrasyonlu tetragonal fazın daha düşük kararlılığına bağlanabilir [Graeve et al., 2008].

3.2.2. Tetragonal Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina Kompozitler

Alüminanın yüksek sertliği ile zirkonyanın yüksek tokluğunu bir araya getirmeyi amaçlayan tetragonal zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA) kompozitler, seramik kompozitler üzerine yapılan çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Alümina matris yüksek mukavemet ve sertlik sağlamakta, zirkonya ise dönüşüm toklaştırma mekanizması ile tokluğu arttırmaktadır [Casellas et al., 2003]. Kendiliğinden dönüşüm için gerekli olan kritik boyuttan ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) daha az zirkonya tane boyutu ile yoğun, ince taneli $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitlerin elde edilmesi için, yüksek mukavemet ve tokluk çoğunlukla optimize bir faz dönüşümü katkısına bağlıdır [Bocanegra-Bernal and Diaz De La Torre, 2002].

Çok fazlı gevrek bir malzemenin tokluğu genellikle aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$K_{Ic} = K_0 + \Delta K_c \quad (3.1)$$

Burada K_0 matris fazın tokluğu, ΔK_c ise tokluk artırıcı mekanizmaların katkısıdır. Çatlak ilerlemesi sırasında çatlak ucu bölgesinde t→m dönüşümü gerçekleşir. Daha önce de bahsedildiği üzere faz dönüşümü toklaşmasında, çatlak ucu gerilme alanında zirkonyanın tetragonalinden monoklinik yapıya geçişi sırasında hacim artışı meydana gelir, bu durum zorlanmış mikro yapıda çatlak yüzlerinde basma gerilmelerine sebep olur ve çatlak ucunun kapanmasıyla sonuçlanır. Bu dönüşümün tokluğa katkısı genellikle aşağıdaki ifade ile verilir [Gregori et al., 1999].

$$(1 - \nu)\Delta K_{cT} = \eta E^* e_T V_f \sqrt{h} \quad (3.2)$$

Burada η çatlak önü ve gerilme alanının karakteristik geometri sabiti, E^* kullanılan matris malzemesinin etkin elastik modülü, e_T hacimsel dönüşüm gerinmesi, V_f dönüşen zirkonyanın hacim oranı, h dönüşen bölgenin yarı genişliği, ν ise Poisson oranıdır. Matrisin elastikiyet özellikleri önemli rol oynamaktadır. Örneğin alümina matris ($E^*=380$ GPa, $\nu=0,2$) zirkonya bir matrise göre ($E^*=210$ GPa, $\nu=0,3$) dönüşebilir parçacıklara daha fazla gerilme uygular, dönüşen bölge “h” kalınlığında ve dönüşen hacim oranında “ V_f ” azalmaya neden olur [Boch and Chartier, 2007]. Daha sonra yapılan çalışmalar ZTA kompozitlerde i) mikro çatlak oluşumu toklaşması (çatlak etrafında faz dönüşümü sırasında mikro çatlak bölgesinin yaratılmasıyla çatlak ucu yakınında gerilmeler azalmasından kaynaklanan etki), ii) ısı genleşme farklarından doğan artık gerilmelerin yarattığı etkiden kaynaklanan toklaşma ve iii) çatlak sapması mekanizmalarının da tokluk artışına katkısı olduğunu ortaya koymuştur. Ancak bu mekanizmaların tokluğa katkısı, dönüşümün tokluğundan daha küçüktür. Literatürde bu mekanizmaların tokluğa katkısını inceleyen ve ifade eden denklemler mevcuttur [Tsukuma et al., 1985], [Cutler and Virkar, 1985], [Ritchie, 1988]. Mikroyapıya göre bu mekanizmalar bir arada toklaştırma etkisi sağlayabilirken, kimi yapılarda biri veya diğeri öne çıkabilmektedir.

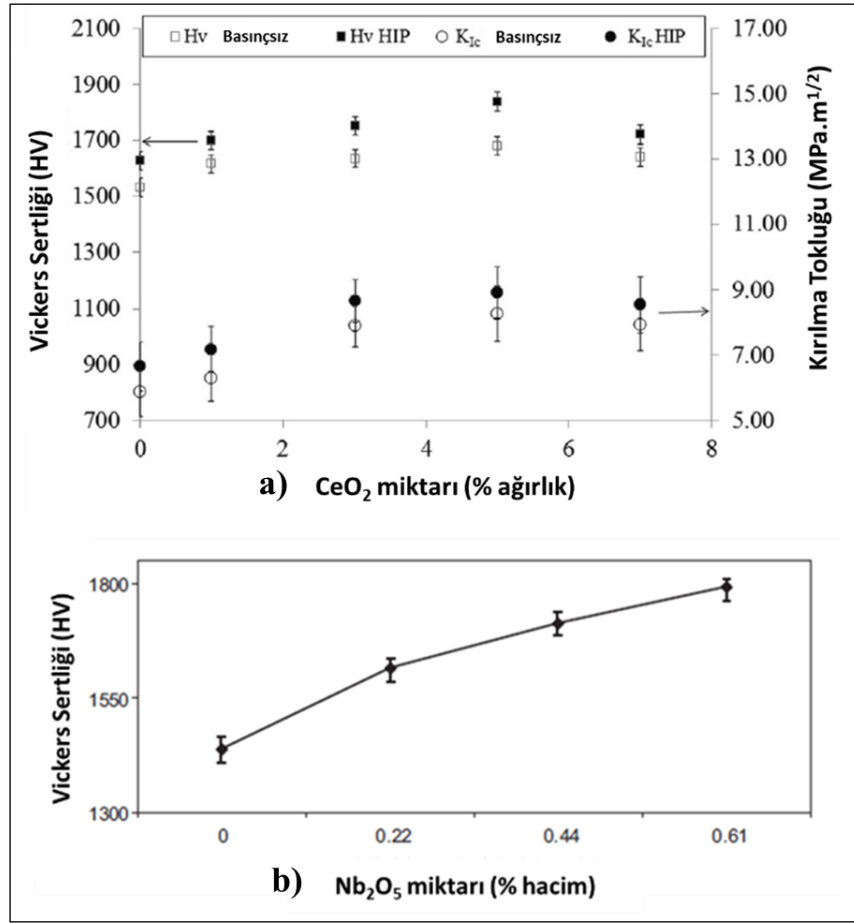
$$\sigma_f = \frac{K_c}{Y\sqrt{c}} \quad (3.3)$$

ZTA kompozitlerde ayrıca zirkonya taneler, sinterleme sırasında alümina tanelerin büyümesini engellemekte ve çok daha küçük tane boyutuna sahip bir seramik malzeme üretilmektedir [Rafferty et al., 2009]. Yapıdaki tanelerin küçülmesi ile birlikte özür boyutu da azalmakta, Eşitlik 3.3'ten de anlaşılabacağı üzere mukavemette artış sağlanmaktadır çünkü seramik bir malzemenin mukavemeti (σ_f) kırılma tokluğuna ve özür boyutuna (c) bağlıdır.

ZTA kompozitler alüminadan daha düşük sertlik ve daha düşük aşınma direncine sahip olmaktadır [Chen et al., 1990], [Casellas et al., 2003], [Zhang and Li, 2010]. ZTA kompozitlerin üstün mukavemet ve tokluk özelliklerini kaybetmeden, sertlik ve aşınma direncini arttırmak için yeni üretim yöntemleri üzerinde yapılan çalışmalar halen geniş araştırma konusudur [Kern et al., 2015], [Manshor et al., 2015]. Rejab ve arkadaşları, ZTA seramiklerin sertliklerinin artırılması için CeO₂ ilavesi yapmışlardır ve sıcak presleme ile elde edilen yüksek yoğunluğun etkisiyle özellikle ağırlıkça % 5 CeO₂ oranı için tokluk ile sertlikte bir miktar artış sağlamışlardır [Rejab et al., 2017]. Aynı şekilde Hassan ve arkadaşları da Nb₂O₅ ilavesi ile ZTA kompozitlerde oluşan Nb₂Zr₂O₁₇ fazının ve yüksek yoğunluğun da etkisiyle sertlikte artış elde etmişlerdir [Hassan et al., 2015]. İlgili sonuçlar Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

ZTA kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi üzerine bugüne dek çok sayıda çalışma yapılmıştır ancak balistik performansının değerlendirilmesi ile ilgili çok az çalışma vardır. Sun ve arkadaşları ile Zhang ve arkadaşları ZTA kompozitlerin bir kısım balistik test sonuçlarına çalışmalarında yer vermelerine rağmen, geliştirilen balistik performans ile tokluk ilişkisini aydınlatamamışlardır [Sun et al., 2005], [Zhang et al., 2007]. Zhang ve Li, hacimce % 10 zirkonya ile toklaştırılmış Al₂O₃ ve % 95 saflıkta alümina seramik hedefin balistik performanslarının karşılaştırmasını yapmıştır. Bu çalışmada yüksek saflıktaki alümina tozu, zirkonya ve magnezya gibi başka oksitlerle karıştırılmıştır, 100 mm x 100 mm ve 100 mm x 20 mm boyutlu levhalar şeklinde hazırlanmıştır. Deneylerde alümina seramiğinin ZrO₂ faz dönüşüm toklaşması sayesinde nüfuz direncinin

önemli ölçüde arttırıldığı gösterilmiştir. Ancak sınırlı balistik testlerden dolayı tokluk artışının etki mekanizması tanımlanamamıştır [Zhang and Li, 2010].



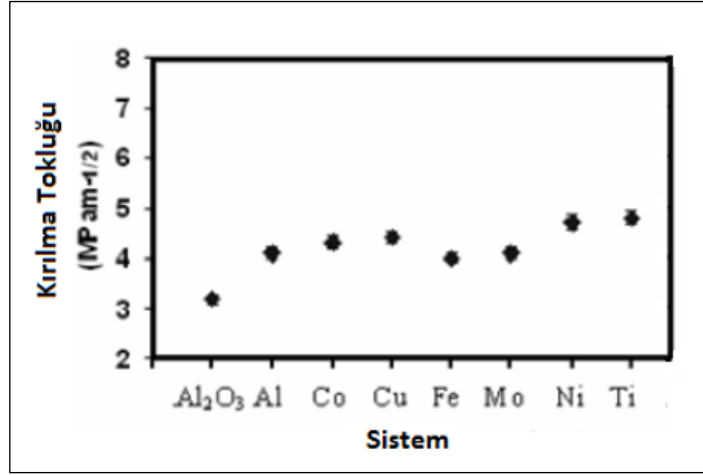
Şekil 3.7: ZTA kompozitlere a) CeO₂ (ağırlıkça %), b) Nb₂O₅ ilavesi (hacimce %) (HIP sıcak preslemeyi ifade etmektedir).

Huang ve arkadaşları, mikronaltı alümina matrise ağırlıkça % 10-20 nano yitria stabilize zirkonya ilave etmişlerdir. Yitria içeriğinin, zirkonya miktarının hem YSZ hem de alümina tane boyutunun mekanik özellikler ve yüksek gerinme hızı özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. % 15 1,5 yitria içeren-ZTA malzemesi hem yüksek sertlik hem de yüksek tokluk sağlamıştır. Buna ilaveten zirkonya tanelerinin irileşmesi artan dönüşümden dolayı tokluk artışına fayda sağlamıştır. ZTA kompozitin sertliği alümina miktarındaki artış ile beraber artmıştır. 1,5 yitria-ZTA, 3 yitria-ZTA ile kıyaslandığında daha yüksek dönüşebilirlik sebebiyle daha iyi tokluk değerleri göstermiştir. Split Hopkinson basınç çubuğu test sonucuna göre hacimce % 10, (ağırlıkça % 15) veya daha fazla zirkonya ilavesi, saf alümina ve

hacimce % 6 (ağırlıkça % 10) zirkonya içerikli ZTA kompozitlere göre gelişmiş yüksek gerinme hız performansı göstermiştir [Huang et al., 2011].

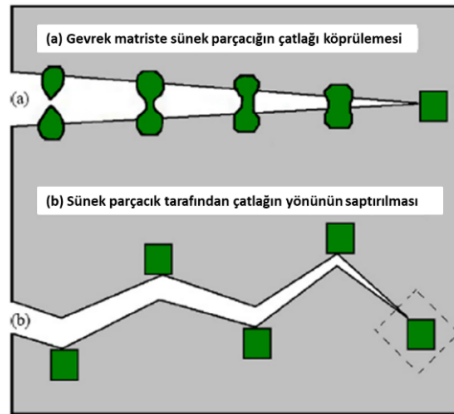
3.3. Metal Parçacıkların Takviye Fazı Olarak Kullanımı

Alümina seramiklerinin mekanik özelliklerini (mukavemet, sertlik, tokluk, aşınma direnci) arttırmak için 1980'lerin sonundan itibaren yapılan diğer bir grup çalışma, bu malzemenin ayrık parçacıklar halinde bulunan bir metal fazıyla takviye edilmesidir. Metal takviye fazı mevcut bulunduğu, bir taraftan sünek yapılarıyla tokluğa katkı yaparken, diğer yandan (Şekil 3.9) çatlak köprüleme ve çatlak sapması gibi mekanizmalarla toklukta önemli artışlar sağlayabilmektedirler [Liu et al., 2013], [Rocha-Rangela et al., 2009], [Chou and Tuan, 1995]. Seramik/metal kompozitlerin artan tokluğundan sorumlu olan asıl mekanizma, çatlak yolu boyunca metal faz köprüsü ile etkin hale getirilen elasto-plastik köprülemedir. Sünek fazlı seramik/metal kompozitler genellikle stabil çatlak büyüme direnci davranışı (R-eğrisi) sergiler. Köprü bağları çatlak ucundaki gerilme yoğunluğunu azaltan kapanma gerilmeleri uygular ve daha fazla çatlak açılmasına veya ilerlemesine karşı direnç sağlarlar. Çatlak gerisindeki çatlak kapanma gerilmelerinin büyüklüğü, takviye metalinin kendi özelliklerinden ve sınırlandırılmasından (örneğin fazın akma gerilmesi, çapı, oryantasyonu, hacim oranı ve seramik/metal ara yüzü) etkilenen metal bağların gerilme-gerinme ilişkisine dayanmaktadır [Rodriguez-Suarez et al., 2012]. Şekil 3.8'de aynı üretim yöntemi kullanılarak mikron boyutlu alümina matriste, hacimce % 10 oranında, mikron boyutta farklı metal takviyeleri ile (Al, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti) üretilmiş kompozitlerin kırılma tokluklarının karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. En yüksek değerler Ni ve Ti ile yapılan takviyelendirme sonucu elde edilmiştir. Bu durum iyi yoğunlaşmış, homojen mikroyapılar elde edilmesi ile sağlanmış ve çatlak köprüleme mekanizması toklukta artış sağlamıştır [Rocha-Rangela et al., 2009].



Şekil 3.8: Farklı metal takviyelerinin kırılma tokluklarının kıyaslanması.

Seramik ve metal faz arasındaki bağ eğer çok fazla güçlüyse, ayrılma olmaz ve parçacık neredeyse tamamen kısıtlanarak plastik uzama için fırsat bulamaz. Bununla birlikte, eğer bağ zayıfsa, parçacık matristen tamamen ayrılacaktır ve çatlak parçacığı atlayacak böylelikle toklaştırma etkisi sadece çatlak sapması mekanizmasıyla gerçekleşecektir [Yeomans, 2008]. Seramik kompozitlerin toklaştırılmasında sadece sünek metal fazın varlığı değil aynı zamanda tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında boşlukların var olması, çatlak enerjisinin dağıtılmasında önemli rol oynamaktadır. Çatlak ucundaki boşluklar çatlakın enerjisini dağıtmaktadır. Çatlak sapması sırasında yeni bir çatlak yolu başlatmak için ek enerji gerekli olacaktır böylelikle kırılma tokluğunda artış meydana gelecektir. Çatlak sapmasına dayanan teorik tahmin, homojen dağılmış parçacıklar için kırılma tokluğunda yaklaşık % 12’lik bir artışın sağlandığını ifade etmektedir [Lu et al., 2000].



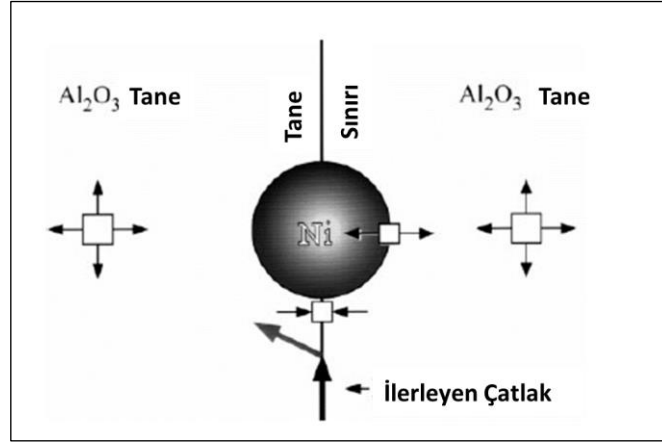
Şekil 3.9: Sünek parçacığın gevrek matriste a) çatlak köprülemesi, b) çatlak sapması.

Mikronaltı boyuttaki ikincil bir faz, mikron ve/veya mikronaltı tane boyutuna sahip seramik bir matrise takviye olarak katıldığında elde edilen kompozit malzeme nanokompozit olarak isimlendirilir. Genel olarak metal faz ile takviyelendirme yapıldığında metal parçacıklarının tane boyutunun azalmasıyla çatlak köprüleme mekanizmasının etkisini yitirmesi ve tokluk artışına katkısının azalması beklenebilir. Bunun sebebi ~ 30 nm'nin altındaki tane boyutlarında metallerde dislokasyon hareketinin sonucu olarak meydana gelen süneklik özelliklerinin gerçekleştirilemiyor olmasıdır. Sinterleme sonucunda elde edilen metal parçacık boyut dağılımları, özellikle parçacıkların büyümesine olanak veren basınçsız sinterleme gibi yöntemler kullanıldığında daha geniştir, yani ortalama boyuttan sapma yüksektir. Böyle durumlarda görece büyük olan parçacıklarda plastik olarak deformasyon söz konusu olabilmekte ve bu sayede tokluk artışı sağlanabilmektedir [Rodriguez-Suarez et al., 2011]. Diğer taraftan, nano boyutlu metal fazın çatlak önünde değişikliklere sebep olduğu ve bu değişikliklerin matrisin tokluğunu arttırabileceği ifade edilmiştir. İlgili tokluk arttırıcı etkiler i) seramik matris fazı içerisinde dislokasyonların meydana gelmesi, ii) Kalıntı gerilmelerin mikro çatlakların oluşumuyla azalması, iii) Asıl çatlağın nano boyutlu metal fazın çevresinden mikro çatlakları izleyerek ilerlemesi ve klivaj davranışı olarak özetlenebilir. Bu etkilerin birisinin veya birkaç tanesinin etkin hale gelmesi Eşitlik 3.1'de verilen ΔK_c 'yi yükseltmekte, nanokompozit malzemenin kırılma tokluğunda iyileştirme sağlayabilmektedir [Liu et al., 2013], [Yeomans, 2008].

Yapılan çalışmalar seramiklerin mukavemetinin, ~ 100 nm ve altında nano boyutlu seramik veya metal faz parçacıkları eklenerek önemli ölçüde arttırılabileceğini göstermiştir [Sekino et al., 1997], [Niihara, 1991], [Chou et al., 1996]. Al_2O_3/SiC sistemi incelenen nanokompozitler arasında çok dikkat çekmiştir ve parçacık takviyeli sistemler için üç mukavemetlendirme mekanizması önerilmiştir. Bunlar i) Özür boyutu azalması, ii) zımparalama etkisi, iii) tane sınırı mukavemetlendirme etkisidir [Niihara, 1991], [Zhao et al., 1993], [Jiao et al., 1997]. İlk mekanizma, kompozitin mukavemetinin, özür boyutu önemli ölçüde azaldığında artması şeklinde ifade edilebilir. Bu mukavemet-özür boyutu ilişkisi daha önce Eşitlik 3.3'te de belirtilmiştir. Gevrek seramikler için matris tane boyutu azaldığında özür boyutu da azalır ve mukavemet artışı meydana gelir [Lu et al., 2000]. İkinci bir fazın (metal veya seramik parçacıklarının) varlığı matris tane sınırlarının hareketini yavaşlatıp, tane büyümesini engelleyici etki yapar. Eğer malzemede yeterince

yoğunlaşma elde edilmişse bu mekanizmayla mukavemet artacaktır [Chen and Tuan, 1998], [Chen and Tuan, 2007], [Tuan et al., 2005]. İkinci mekanizma, aşındırıcı taşlama sırasında basma yüzey geriliminin sunulmasıyla ilgilidir. Nanokompozit içindeki basma gerilmeleri, tavlama gibi bir işlem sonrası giderilememekte; ancak, taşlama sırasında ortaya çıkan yüzey çatlakları iyileştirilebilmektedir. Nanokompozitin mukavemeti böylece tavlama işleminden sonra artırılabilir. Monolitik alüminanın kırılma modundan farklı olarak parçacık takviyeli nanokompozitlerin kırılma modu ağırlıklı olarak klivaj kırılması yani tane içi yarıma şeklindedir. Üçüncü mekanizma tane sınırının mukavemetlendirilmesiyle kırılma modunun bu şekilde değiştirilmesine dayandırılmıştır [Chen and Tuan, 1998].

Lieberthal ve Kaplan yaptıkları bir çalışmada, takviye ile tane büyüklüğünde önemli bir değişiklik olmamasına rağmen, ağırlıkça $\sim$ % 2 oranında, mikronaltı boyutta metal (nikel) takviyeli alümina seramiğinin monolitik alüminaya göre mukavemetinde artış olduğunu belirtmişlerdir [Lieberthal and Kaplan, 2001]. Nikel ($\alpha_{Ni} = 13,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) ve alümina ($\alpha_{Al_2O_3} = 8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu, metal parçacıkta ve çevresinde nanokompozitin mukavemetlenmesine neden olabilecek bir gerilme alanı oluşturur. Nanokompozit sinterleme sıcaklığından soğutulduğunda, ikinci faz parçacıkları (matrisinkinden daha yüksek bir termal genleşme katsayısına sahiptir) alümina tanelerinden daha fazla büzülür. Bu, Şekil 3.10'da şematik olarak da gösterilen, metal parçacıklarda hidrostatik çekme gerilmeleri ve alümina (matris) tanelerinde radyal çekme ve teğetsel basma gerilmeleri ile sonuçlanır. Tane sınırlarında bulunan parçacıkların etrafındaki basma teğetsel gerilmeleri, tane sınırları boyunca ilerleyen çatlaklar üzerinde bir kapatma kuvveti uygular. Bu kuvvet çatlak ilerlemesini yavaşlatabilir ya da bitişik alümina taneleri içindeki çekme gerilme alanına çatlakların yönünü saptırabilir. Yavaşlayan çatlak, parçacığın kendisine ulaştığında çeperi boyunca (arayüzeyi) ilerledikten sonra parçacığı atlayabilir veya plastik deformasyona neden olarak parçacığı köprüler (nikel için bir miktar deformasyon mümkündür). Bunların tümü, kompozitin kırılma mukavemetini arttırması gereken enerji dağıtma işlemleridir. Sonuç olarak metal fazın etkisiyle tane sınırı mukavemetlenmesi dolayısıyla çatlak köprülenmesi ve sapması burada etkin mekanizmalardır [Lieberthal and Kaplan, 2001].

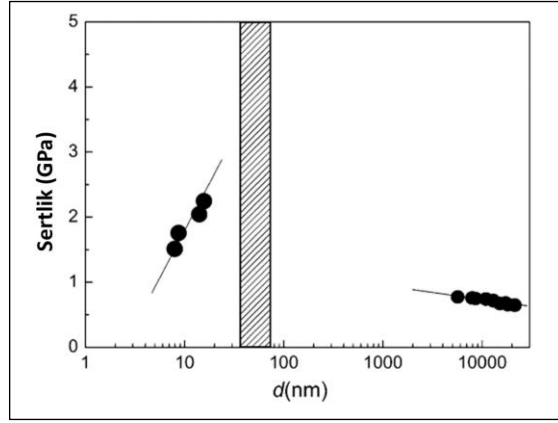


Şekil 3.10: Tane sınırlarında konumlanmış nikel yakınlarındaki artık gerilmeler.

Metalik nanoparçacıkların ilavesinin tüm mekanik özellikler içerisinde en dikkat çeken özelliği kompozit malzemenin sertliğinde ciddi miktarda artış sağlamasıdır [Rodriguez-Suarez et al., 2012]. Burada sertlik, dislokasyonların yer değiştirmesini engelleyen nanometre ölçekli bir yapının varlığıyla arttırılmaktadır. İnce taneli yapı Hall-Petch etkisi olarak bilinen bir sertleşme sağlamaktadır. Kristal boyutu azaldıkça, dislokasyon istifinin ucundaki gerilme (Burgers vektörüne, kayma modülüne, parçacığın arayüzeyine bağlı olan) artmaktadır. Bu davranış Hall-Petch etkisidir ve aşağıda verilen Eşitlik 3.4 ile özetlenebilir [Moya et al., 2007]:

$$\sigma_Y = \sigma_{Y0} + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3.4)$$

Bu ifade, plastisiteye sebep olan kritik gerilmeyi ifade etmektedir ve dolaylı olarak sertlik küçük parçacık boyutları için artmaktadır. Metal tane büyüklüğünün (d) azalması, dislokasyon hareketinin kısıtlanmasına ve akma mukavemetinde (σ_Y) artışa neden olur. Metaller için (örneğin nikel) $< 50-60$ nm'nin altında dislokasyon hareketi kısıtlanmakta, sertliğinde artış meydana gelmektedir. Metal malzemeler durumunda, Şekil 3.11'de görüldüğü üzere bakır nanoparçacıkları, kaba taneli Cu'dan 10 kat daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir [Moya et al, 2007].

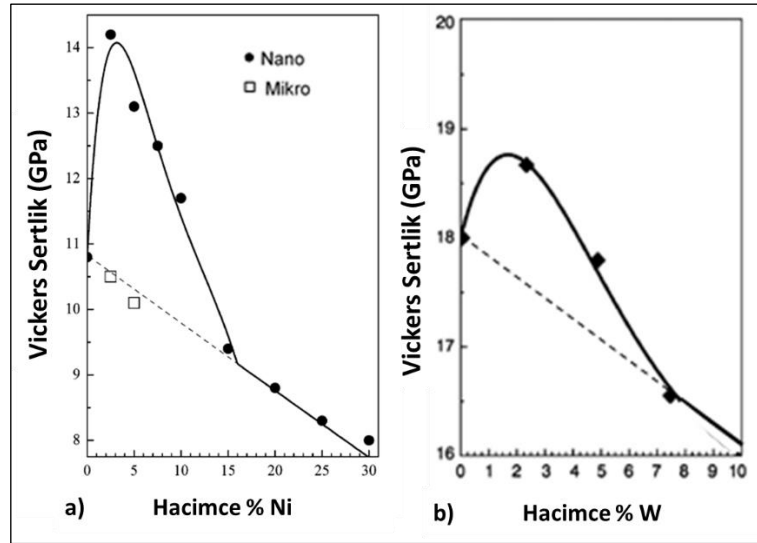


Şekil 3.11: Bakır metali nanoparçacık kümeleri boyutunun sertliğe etkisi.

Teter tarafından seramik malzemeler gibi plastik deformasyonun meydana gelmediği malzemeler için sertlik (H_v) ve kayma modülü (G) arasındaki ilişkinin doğrusal davranışa uydurulabileceği yani G modülü arttıkça sertliğin artacağı ifade edilmiştir. Bu nedenle, bilinen en rijit malzemeler (elmas, c-BN, WC vb.) aynı zamanda en sert olanlardır. Bu ilişki plastik deformasyonun mevcut olduğu metaller için geçerli olmamakla birlikte, nano boyutlu metaller için veriler seramiklerle aynı eğilimi göstermektedir yani daha yüksek G değeri (dolayısıyla elastik modülü, E değeri) daha yüksek sertlik anlamına gelmektedir. Bu model aynı zamanda ters Hall – Petch etkisini açıklamaktadır, yani metal nanoparçacık kümelerinde 20 nm’den daha küçük boyutlarda sertlikte azalma olmasıdır [Moya et al., 2007].

Şekil 3.12’de nano Ni içeren ZrO_2 ve nano tungsten (W) içeren Al_2O_3 nanokompozitleri için, metal faz oranına bağlı olarak Vickers sertlik değerleri verilmiştir [Pecharroman et al., 2004], [Niihara and Sekino, 1995]. Şekiller üzerinde her iki kesik çizgi, karışımlar kuralı kullanılarak hesaplanan sertlik değerleridir. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi, metal parçacık mikron boyutlarında ise ve metal faz belirli bir oranı geçiyorsa, karışımlar kuralı malzemenin sertlik değerini doğru olarak vermektedir. Ancak düşük oranlarda katılan nano metal parçacık, seramik malzemenin sertliğini arttırmaktadır. Bu artış, ZrO_2/Ni nanokompozit için % 30’lar oranındadır. Pecharroman ve arkadaşları (2004) Hall-Petch etkisini sertlik değerlerine uyarlayarak nano metal parçacık içeren nanokompozitlerin sertliği için bir model geliştirmişlerdir. Şekil 3.12’de görülen kavisli çizgi, bu modelin deneysel veriye uygulanması ile elde edilmiştir. Önerilen modele göre, ZrO_2/Ni kompoziti için nano metal fazın sertliğini 40 GPa olarak hesaplamışlardır [Pecharroman et al.,

2004]. Bir başka çalışmada nano Ni fazın sertliği 94 GPa yani elmasla karşılaştırılacak kadar yüksek olduğu bildirilmiştir [Moya et al., 2007].



Şekil 3.12: Nanokompozit malzemelerde nano metal parçacık oranının sertliğe etkisi, a) ZrO₂/Ni ve b) Al₂O₃/W.

Seramik matrisli mikro/nano metal parçacıklı kompozitler için bugüne kadar çok sayıda farklı metal takviye olarak kullanılmış olmasına rağmen, oldukça fazla tercih edilen ve üzerinde durulan metal takviye nikeldir. Yüzey merkezli kübik yapıda ve yoğunluğu 8,902 g/cm³ olan nikel oldukça yüksek ergime sıcaklığına (1453°C) sahiptir [Tuan et al., 2007]. Nikel oldukça sünek, korozyon direnci yüksek, yüksek sıcaklıkta kararlı bir metaldir [Cho et al., 2013]. Al₂O₃ ile arasındaki çözünürlük çok düşüktür. Kimyasal olarak değerlendirildiğinde nikel çok sayıda bileşiğe sahiptir (örneğin nikel oksit (NiO), nikel nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O), nikel karbonil Ni(CO)₄...). Yüksek ergime sıcaklığı ve farklı nikel öncülü olarak kullanılabilecek bileşiklerinin varlığı, kompozitler içinde farklı üretim yöntemlerinin çalışılmasına ve yüksek sıcaklıkta sinterleme yapılmasına imkân sağlamıştır.

Metal takviyeli seramik matrisli kompozitlerin statik mekanik özelliklerinin çalışıldığı birçok çalışma literatürde mevcuttur. Ayrıca, Yeomans yaptığı değerlendirmede, sünek metal takviyeli seramik matrisli kompozitlerin bilimsel bir merakın ötesinde olduğunu, yapı-özellik ilişkilerinin tam anlamıyla pekiştirilemediğini ve üzerinde durulması gerektiğini belirtmiştir [Yeomans, 2008]. Uygulama alanı olarak ele alındığında örneğin balistik uygulamalar açısından bir

değerlendirme yapan Medvedovski, seramik matrisli kompozitlerin (metal faz takviyelilerde dahil) işlem ve ekipman maliyetlerinin fazla olması ve imalatla sorunlara yatkın olmaları gibi problemlerinden ötürü monolitik seramikler gibi kullanım imkanlarının olmadığını ifade etmiştir [Medvedovski, 2010]. Mevcut değerlendirmeler dikkate alındığında, uygun maliyetli farklı üretim/takviye yöntemlerinin çalışılması ve uygulama koşullarına uygun sistematik araştırmaların sağlanması, metal takviyeli seramik matrisli kompozitlerin üstün özelliklerinden yararlanma imkânı sağlayabilir.

Metal parçacık takviyeli seramiklerin dinamik yükler altında davranışının tespitine yönelik olarak karşılaşılan bir çalışma Barham ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur. Barham ve arkadaşları, monolitik alümina seramiğinin ve mikron altı boyutlu nikel takviyeli (ağırlıkça % 1,6 ve 2) alümina nanokompozitinin statik ve dinamik özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Basınç filtrasyonu (pressure filtration) ve alçı kalıba döküm (slip casting) yöntemlerini kullanarak yaş seramik gövdeyi üretmişler ve nikeli daha sonra sistem içine yonteme göre dahil etmişlerdir. Statik mukavemet testlerini üç nokta eğme testi ile dinamik mukavemeti ise bir noktadan darbe testi - Split-Hopkinson basınç çubuğunu kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Statik mukavemet testinde gerinme hızları $\sim 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$ iken, dinamik yükleme altında $\sim 10^2 \text{ sn}^{-1}$ dolaylarındadır. Elde edilen mukavemet değerleri üretim yöntemine bağımlılık göstermiş, basınç filtrasyonu ile üretilen kompozisyonlarda nikel-alümina sistemi için monolitik alüminaya göre daha yüksek dinamik mukavemet değerleri elde edilmiştir. Ayrıca basınç filtrasyonu yöntemiyle daha üniform nikel parçacık dağılımı sağlanmıştır [Barham et al., 2014].

3.4. Metal ile Seramik Fazın Seramik Matrise Birlikte Takviye Edilmesi

Seramik matrise eş zamanlı olarak birden fazla fazın takviye edilmesi de mümkün olmaktadır. Böyle bir durumda her bir takviyenin tek başına sağladığı mekanik özellik (örneğin tokluk) değerlerinin oldukça üzerine çıkılabilmektedir. Bunun sebebi farklı toklaştırma mekanizmalarının birbirleri ile etkileşim içine girebilmeleridir, yani sinerjetik bir etkinin yaratılmasıdır [Becher and Tiegs, 1987]. Alüminanın tetragonal zirkonya ve mikron boyutunda metal parçacıklar ile eş zamanlı olarak takviyelendirilmesi ile tokluk artışının sağlanmasına yönelik

çalışmalar yapılmıştır [Chen et al., 2000]. Nikel ve tetragonal zirkonyanın ayrı ayrı katıldığı alümina matrisli kompozitlerde tokluk $\sim 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'de kalırken, bu iki takviyenin birlikte yarattığı toklaştırma etkisi ile bu değer $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'nin üzerine çıkmıştır. Bunun nedeni olarak Ni fazın kompozitin etkin elastik modülüsünü düşürerek t-zirkonyanın dönüşümünü kolaylaştırması gösterilmiştir. Ancak mikron boyutunda faz takviyesi ile sağlanan bu tokluk artışı, Ni tanelerin aşırı büyümesi nedeniyle ($\sim 2 \mu\text{m}$) beraberinde beklenen ölçüde mukavemet artışını sağlamamıştır.

Tuan ve arkadaşları, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Ni nanokompozitler üzerine bir çalışma yapmışlar ve dikkate değer sonuçlar elde etmişlerdir. Mikron altı boyutta alümina (210 nm) ve % 3 mol yittria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya (230 nm) toz karışımının, nikel nitrat sulu çözeltisi kullanılıp, uygun pH (9,2) değerinde Ni^{2+} iyonları ile kaplanması ve ardından 550°C ' de 1 saat süre ile saf hidrojenle indirgenmesi ile toz karışımlarını üretmişlerdir. Hazırladıkları hacimce % 5 ZrO_2 ve % 1 Ni içeren kompozit tozlarını karşılaştırma amaçlı olarak spark plazma ve basınçsız sinterleme ($1600^\circ\text{C}/1$ saat) kullanarak sinterlemişlerdir. Basınçsız sinterleme ile % 99,4 yoğunluğa, 900 MPa mukavemete ve $2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ tokluğa; spark plazma ile % 99 yoğunluğa, 970 MPa mukavemete ve $2,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ tokluğa ulaşmışlardır. Vickers Sertlik değerleri ise basınçsız sinterleme de 23-25 GPa, spark plazmada ise 18-22 GPa aralığında elde edilmiştir [Tuan et al., 2005]. Aynı şartlarda üretilmiş monolitik alümina ile karşılaştırıldığında mukavemet değerlerindeki artış yaklaşık 300 MPa'dır, ancak tokluk değerlerindeki artış sadece $0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ile sınırlı kalmıştır. Toklukta artış olmamasının nedeni düşük nano metal hacim oranının (% 1) tokluğa katkı sağlayamaması ve t-zirkonyanın t $\rightarrow$ m dönüşümünün kısıtlı kalmasıdır. Alümina gibi elastik modülüsü yüksek matris içerisinde zirkonyanın faz dönüşümü sınırlı kalmaktadır [McMeeking, 1986]. Tuan ve arkadaşlarının kullandığı üretim metodu olan kaplama metodunda, yüzeyin yüklenme durumu daha fazla Ni adsorbsiyonunu engellemekte ve metal hacim oranını kısıtlamaktadır. Bu da tokluğa etki edecek oran ve boyut dağılımında metal faz bulunmaması anlamına gelmektedir. Düşük Ni oranı zirkonyanın tokluğa olacak olası tokluk etkisini de engellemiştir. Çünkü yukarıda belirtildiği üzere $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Ni mikro kompozitlerde aktif olan toklaştırma mekanizmaları birbirleri ile etkileşim halindedirler. Ni parçacıklarının varlığından dolayı ZrO_2 parçacıklarının faz dönüşümü arttığı gibi, ZrO_2 parçacıklarının bulunması Ni parçacıklarının sünekliğini artırır [Tuan and Chen, 2002].

Tablo 3.1’de ZTA kompozitlere Ni metal takviyelendirme üzerine literatürden örnekler verilmiştir. Al_2O_3 matrise aynı anda hem zirkonya hem de Ni takviyesi ile toklukta ciddi miktarda artış sağlanmıştır ancak Ni parçacık boyutu 1 μm ’nin üzerindedir. Ni tane boyutunun azaltılması ile (100 nm civarı) Al_2O_3 ’nın mukavemetinde büyük bir artış gözlenmiştir. Mikron altı boyuttaki zirkonya ve nano metre boyutlarındaki Ni, Al_2O_3 tane sınırlarının hareketini ve dolayısıyla da matris tane büyümesini engeller. Böylelikle daha küçük kusur boyutu ve daha büyük mukavemet elde edilebilir.

Tablo 3.1: ZTA kompozitlere Ni metal takviyelendirme üzerine literatürden örnekler.

Kompozit		% Ni Hac.	Relatif yoğunluk %	Mukavemet MPa	Tokluk $MPa \cdot m^{1/2}$	Sertlik GPa	Elastik Modül GPa
Al_2O_3 - hac. % 5 ZrO_2 [Tuan et al., 2005]	1600- 1 saat Grafit kalıpta	0	99,8	672	2,8	-	375
Al_2O_3 -hac. % 5 ZrO_2 -Ni [Tuan et al., 2005]	1600- 1 saat Grafit kalıpta	1	99,4	905	2,8	24	380
Al_2O_3 -hac. % 5 ZrO_2 [Chen et al., 2000]	1600- 1 saat Grafit kalıpta	0	99,5	500	4	-	388
Al_2O_3 - % 5 ZrO_2)-Ni [Chen et al., 2000]	1600- 1 saat Grafit kalıpta	5	99,7	460	7,5	-	362

4. ALÜMİNA-KROM OKSİT SERAMİK SİSTEMİ

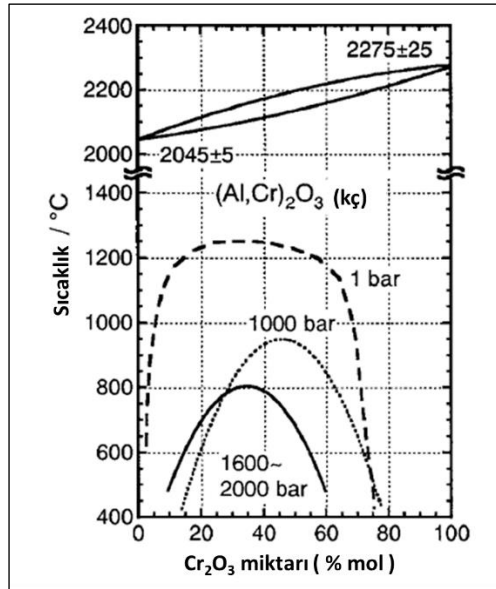
Krom (III) oksit (veya kromya), Cr_2O_3 formülüne sahip bir inorganik bileşiktir. Doğada, nadir mineral eskolaite şeklinde bulunmaktadır. Kromun başlıca oksitlerinden biridir ve pigment olarak kullanılır. Cr_2O_3 , oksit anyonların hegzagonal sıkı paket diziliminde olduğu ve oktahedral boşlukların üçte ikisinin krom katyonları tarafından işgal edildiği rombohedral kristal yapısına sahiptir. Korunduma benzer olarak, oldukça sert ve kırılğan bir malzemedir (Mohs sertliği 8-8,5). Yoğunluğu $5,22 \text{ g/cm}^3$ 'tür ve yüksek ergime sıcaklığından dolayı (2263°C) iyi bir refrakter malzemedir [Emblem and Davies, 1993].

Seramik oksitlerin oluşturdukları katı çözeltilerin yapısal özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları bu sistemlerin ilgi görmesine neden olmuştur. Bir atom veya iyonun, ana yapıdaki aynı yüke sahip bir atom veya iyonla yer değiştirdiği isovalent katı çözeltiler içerisinde $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 2$) sistemi yüksek refrakterlik ve kimyasal kararlılığından dolayı önemli bir yere sahiptir. Alümina-krom oksit refrakterler, yüksek fırınlarda dökme ve şekillendirilmiş refrakter olarak, elektrik ark fırınlarında, cam elyaf fırınlarında, gazlaştırıcılarda, karbon karası reaktörlerinde, çeşitli korozyon dirençli refrakterlerde, yüksek seviye nükleer atık vitrifikasyonunda, mekanik özellikleri, düşük çözünürlükleri, kimyasal kararlılıkları, cüruf / korozyon direnci ve ısıl şok dirençlerinden dolayı kullanılmaktadırlar. Ayrıca krom oksitin alüminadaki katı çözeltisi, metal endüstrisinde, kuyumculukta ve havacılık motorunda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir [Nath et al. 2013].

Al_2O_3 ve Cr_2O_3 aynı korundum kristal yapısına sahip seskioksitlerdir (Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının uygun oktahedral ara yer bölgelerinin üçte ikisini doldurduğu, hegzagonal sıkı paket oksit iyonları bulunan yapı) ve yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonuyla ($T > 1000^\circ\text{C}$) tüm kompozisyon aralıklarında hiç ötektik oluşturmadan yer alan katı çözeltisi oluşturmaktadırlar. Nispeten düşük sıcaklıklarda içinde iki kristal fazın bulunduğu (alüminaca zengin ve krom oksitçe zengin katı çözeltiler) karışabilirlik tepesine (miscibility dome) sahiptirler [Bondioli et al., 2000]. Şekil 4.1'de Al_2O_3 - Cr_2O_3 sistemine ait faz diyagramı verilmiştir ve görülmektedir ki kritik sıcaklık (T_c) ortam basıncına bağlıdır [Fujita et al., 2007].

Al_2O_3 - Cr_2O_3 sisteminin düşük çözünürlüğünden dolayı erimiş tuzlara karşı iyi korozyon direncine sahip olması beklenmektedir. Refrakterlerin korozyon dirençleri

sadece çözünürlüklerine bağlı değildir aynı zamanda yüksek relatif yoğunluğuna ve sinterlenmiş yapının düşük porozitesine bağlıdır [Nishida and Komeya, 1986]. Malzemelerin yoğunlaşması hammadde malzemelerinin tane boyutu, üretim yöntemi, sinterleme sıcaklığı, fırın atmosferi, katkı malzemelerinin ilavesi gibi çeşitli faktörlerle ilgilidir [Harabi and Davies, 1995]. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltilerinin elde edilebildiği çok sayıda yöntem vardır. Bazı araştırmacılar $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sistemini çeşitli hazırlama yöntemleriyle beraber araştırmış, katı çözelti oluşum mekanizmasını, mikroyapı gelişimini ve yoğunlaşma davranışını açıklamışlardır. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sisteminin yoğunlaşmasının, katyon difüzyonu sayesinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Öte yandan mikroyapısal özellikler hakkında bilgi çok sınırlıdır [Riu et al., 2000], [Cho et al., 1990].



Şekil 4.1: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltilerinin özellikleri büyük ölçüde kristal yapılarına bağlıdır [Bunting, 1931], [Zhao et al., 2018]. Bununla birlikte, Cr_2O_3 içeriğinin $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltilerinin kristal yapısı üzerindeki etkisi tartışma konusudur. Davies ve arkadaşları başlangıçta, artan Cr_2O_3 miktarı ile kafes parametrelerindeki değişimin tamamen doğrusal olmadığını belirtmişlerdir. Ancak, daha sonra değişikliklerin doğrusal ve Vegard yasası ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir [Harabi and Davies, 1995]. Vegard yasası, bir alaşımın kristal kafes sabiti ile bileşen elementlerinin konsantrasyonları arasında sabit bir sıcaklıkta doğrusal bir ilişkinin mevcut olduğunu belirten ampirik bir kuraldır. Bununla birlikte, Vegard yasası ikili

devamlı katı çözeltiler için nadiren geçerlidir. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltilisinin Vegard yasasını sağlayıp sağlamadığı hala tartışmalıdır [Zhao et al., 2018].

Hegzagonal kristal ailesi iki kafes sisteminden oluşur; hegzagonal ve rombohedral. Korundum, R-3c uzay grubunda trigonal simetri ile kristalleşir ve standart koşullar altında $a=4,75 \text{ Å}$ ve $c=12,982 \text{ Å}$ 'dır [Peng et al., 2015]. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 'ün katı çözeltilisi aynı korundum kristal yapısı sergilemektedir. Bununla birlikte, kafes parametreleri Rietveld düzenleme (Rietveld refinement) yoluyla hesaplanmaktadır. Hem a hem de c , Cr_2O_3 içeriği ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu ilişki aşağıdaki Eşitliklerle tanımlanmaktadır [Zhao et al., 2018]:

$$a = 0,204w + 4,7604 \quad (3.5)$$

$$c = 0,635w + 12,9655 \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.5 ve 3.6'daki "w" Cr_2O_3 miktarını ağırlıkça % olarak ifade etmektedir. Bu elde edilen doğrusal ilişki, Vegard yasası ile bir uyum içindedir. Cr^{3+} iyonlarının katkısı, c eksen yönünde daha şiddetli kafes gerinmesine neden olmaktadır (a 'nın eğimi 0,204, c 'nin eğimi 0,635). Kırınım piklerinin kırınım açıları artan Cr_2O_3 miktarı ile azalır ve pikler düşük açılara doğru kayar [Zhao et al., 2018]. (104) kristal yüzünün kırınım piki en belirgin ve en yüksek şiddete sahip piktir. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sisteminde, Cr_2O_3 'ün bir kısmı Al_2O_3 'te çözünerek katı bir çözelti oluştururken, geri kalan kısım ise serbest formunda bulunur. Bu iki form arasında ayırım yapmak oldukça güçtür. Zhao ve arkadaşları, (104) pikinin kırılma açısı (2 θ) ile Cr_2O_3 içeriği (ağırlıkça % w) arasındaki ilişkinin belirlenmesi durumunda, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltilisindeki Cr_2O_3 içeriğinin, (104) pikinin kırılma açısına göre hesaplanabileceğini belirtmişlerdir. Hegzagonal kristaldeki kristal aralığını ifade eden Eşitlik 3.7 ve Bragg's kanununu ifade eden Eşitlik 3.8 temel alındığında (104) pikinin kırınım açısı ile kafes parametreleri arasındaki ilişki Eşitlik 3.9 ile verilebilir.

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (3.7)$$

$$2\theta = 2\arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \quad (3.8)$$

$$2\theta = 2\arcsin\left(\left(\frac{\lambda}{2a}\right)\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}\right) \quad (3.9)$$

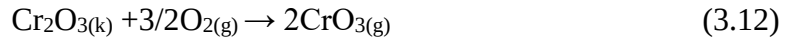
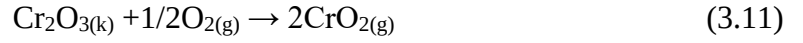
Verilen eşitliklerde d kristal aralığı, a ve c kafes parametreleri, λ dalga boyu (Cu: 1,5406 Å) ve h, k, l miller indisleridir. Eşitlik 3.9'daki a ve c parametreleri, Eşitlik 3.5 ve 3.6'dakilerle yer değiştirdiğinde (104) pikinin kırınım açısı ile Cr₂O₃ içeriği arasındaki nihai ilişkiyi verir. Bu ilişki Zhao ve arkadaşlarının çalışmaları için Eşitlik 3.10'da verilen şekilde bulunmuştur [Zhao et al., 2018].

$$w = 21,757 - \frac{2\theta}{1,617} \quad (3.10)$$

Cr₂O₃ içeriğindeki artışla birlikte özellikle düşük oranlarda (yaklaşık % 15 mole kadar olan oranlar için) Al₂O₃-Cr₂O₃ seramik sisteminin yoğunluklarında ve çekmesinde bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Yoğunlukların ve hacim küçülmelerinin azalmasının, Cr₂O₃'ün yoğunlaşma üzerindeki engelleyici etkisine bağlı olduğu ileri sürülmüştür [Harabi and Davies, 1995]. Oksitleyici/hava atmosferinde, Cr₂O₃ ilavesiyle Al₂O₃-Cr₂O₃ katı çözeltisinin relatif yoğunluğunda Cr₂O₃ buharlaşması nedeniyle azalma olmaktadır. Hem Al₂O₃ hem de Cr₂O₃'ün katı çözeltinin sinterlenebilirliğini karşılıklı olarak bozduğu, ancak her ikisinin de ayrı olarak daha iyi relatif yoğunluk gösterdiği bildirilmiştir [Cho et al., 1990]. Nath ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile Al₂O₃-Cr₂O₃ katı çözeltisinin oluşumunun 1400°C'de başladığını göstermişlerdir. Diferansiyel ısı analiz (DTA) sonucuna göre 1400°C civarındaki geniş endotermik pik, ekstra ısı enerjisi tüketerek daha az yoğun Al₂O₃-Cr₂O₃ numunelere yol açan katı çözelti oluşumuna denk gelmektedir [Nath et al., 2016].

Yoğun sinterlenmiş Al₂O₃-Cr₂O₃ numunelerini oksitleyici atmosfer altında (PO₂ = 10⁻²-10⁻⁵ Pa) elde etmek çok zordur çünkü Cr₂O₃ kısmi oksijen basıncı nispeten yüksek, örneğin hava gibi atmosferlerde 1000°C'nin üzerinde CrO₂ veya CrO₃'e oksitlenir [Graham and Davis, 1971]. CrO₃ ve CrO₂'nin buhar basıncının yüksek olmasından dolayı Cr₂O₃ içeren seramik bünyeler havada sinterlendiğinde gözenekli

olurlar. İlgili reaksiyonlar Eşitlik 3.11 ve 3.12’de verilmiştir [Nath et al., 2013]. Yoğun sinterlenmiş Cr_2O_3 elde etmek için, sinterleme, Cr_2O_3 ’ün kararlı kaldığı düşük oksijen kısmi basıncına sahip bir atmosferde (örneğin indirgeyici veya inert) gerçekleştirilmelidir [Hirata et al., 2000]. Uematsu ve arkadaşları Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramiklerini H_2 atmosferinde sinterlemişler ve molce % 10 veya daha fazla Cr_2O_3 içeren katı çözeltiler için % 90 relatif yoğunluk elde etmişler, daha düşük oranlar için yoğunluk % 85 civarında kalmıştır [Uematsu, 1981]. Yamaguchi % 90 mol Cr_2O_3 içeren katı çözeltiler için % 95 relatif yoğunlukları, daha az krom oksit içeriği içinse % 90 relatif yoğunlukları karbon tozunda sinterlemeyle elde edebilmiştir [Yamaguchi, 1982].



Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramik sistemi için Cr_2O_3 ’ün sinterleme esnasında yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasından dolayı son elde edilen bünyedeki Cr_2O_3 miktarının saptanması kolay değildir. Ayrıca, teorik yoğunluğun belirlenmesi, katı çözeltilere yönelik en önemli araştırma alanlarından birisidir. Zhao ve arkadaşları, her bir katı çözeltinin teorik yoğunluğu ile onun Cr_2O_3 içeriği arasındaki ilişkinin, ikinci dereceden bir polinom kullanılarak bağlanabileceği bulmuştur. Bu ilişki Eşitlik 3.13’de verilmiştir. Ağırlıkça yüzde Cr_2O_3 içeriği w ile ifade edilmiştir [Zhao et al., 2018].

$$\rho = 0,536 w^2 + 0,676w + 4,00 \quad (3.13)$$

Katı çözelti oluşumu, kütle taşınımını arttırarak yoğunlaşmayı destekleyebilir [Wang et al., 2012]. Eğer daha fazla miktarda Cr_2O_3 katı çözelti oluşturabilirse, Cr- içerikli türlerin buharlaşması şüphesiz baskılanmış olur bu da sinterleme sürecini destekleyebilir. Xia ve arkadaşları Cr_2O_3 kaynağı olarak krom nitrat içerikli bir öncü malzeme kullanımıyla genellikle daha küçük parçacık boyutu ve iyi sinterlenme etkinliği sağlanabileceğini göstermişlerdir. Katkı malzemesinin matriste homojen dağılımı, katı çözelti oluşumu ve yoğunlaşma üzerinde pozitif bir rol oynamaktadır [Xia et al., 2016].

Cr_2O_3 'ün sinterleme mekanizması Cr_2O_3 'ün buharlaşması ve yoğunlaşması olduğu için, saf Cr_2O_3 tam olarak yoğunlaştırılmaz [Graham and Davis, 1971]. Birçok araştırmacı Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramiklerinin sinterlenme sürecinin, katyonların difüzyonu ile kontrol edildiğini ifade etmiştir [Ownby and Jungquist, 1972], [Callister et al., 1979]. Yani, katyonların difüzyonunun hızlandırılmasıyla, daha yoğun sinterlenmiş Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramik bünyesi elde edilebilmektedir. Katyonların difüzyonunu hızlandırmak için katyon boşluklarını arttırmak gereklidir. Bunu yapmanın bir yolu, daha büyük değerliklere sahip katyon içeren safsızlıkların (örneğin TiO_2) ilave edilmesidir [Hirata et al., 2000]. W.D. Callister ve arkadaşları Cr_2O_3 'in yoğunlaşmasının TiO_2 ilavesiyle arttırıldığını göstermişlerdir [Callister et al., 1979]. TiO_2 ilave edildiği zaman Al^{3+} ve/veya Cr^{3+} iyonları daha yüksek valansa sahip Ti^{4+} iyonu ile yer değiştirmekte bu da katyon difüzyonunu dolayısıyla da yoğunlaşmayı arttıran katyon boşlukları yaratmaktadır [Nath et al, 2013].

Al_2O_3 ve ZTA malzemeler için Cr_2O_3 ilavesinin mekanik özellikler üzerine etkisinin incelendiği birçok çalışma literatürde mevcut bulunmaktadır. Cr_2O_3 ilavesinin Al_2O_3 malzemelerin sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü, kırılma tokluğu ve termal şok direncini arttırdığı bunun da mikroyapıdaki değişiminden kaynaklandığı belirtilmiştir [Seo et al., 2006], [Riu et al., 2000]. Tablo 4.1'de Al_2O_3 ve ZTA malzemelere Cr_2O_3 takviyelendirmesinin mekanik özellikler üzerine olan etkilerini gösteren literatür örnekleri verilmiştir. Riu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 1500°C 'de sıcak preslenmiş Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramik sisteminin mekanik özelliklerini incelemişler, % 2 mol Cr_2O_3 ilavesiyle kırılma tokluğunda artış elde etmişlerdir. Cr^{3+} iyonlarının Al_2O_3 taneleri yüzeyindeki difüzyon hızının fazla olmasından dolayı, sinterleme işleminin erken aşamasında Cr_2O_3 'e bitişik Al_2O_3 taneciklerinin yüzeyi Cr^{3+} iyonu bakımından daha zengindir. Cr^{3+} iyonunca daha zengin olan tanelerin diğer tanelere göre, tane sınırındaki bağdaşım gerinim enerjisinden dolayı daha hızlı büyüdüğü kabul edilmektedir. Katı çözelti oluşumuyla meydana gelen mikroyapısal değişimle elde edilen levha gibi uzun taneler, çatlak köprüleme mekanizmasıyla kırılma tokluğunda artış sağlamıştır. Elastik modülü ve sertlikte az bir miktar artış elde edilmesine rağmen, Cr_2O_3 ilavesi sonucu artan tane boyutunun etkisiyle mukavemette azalma meydana gelmiştir [Riu et al., 2000].

Tablo 4.1: Al₂O₃ ve zirkonya takviyeli alümina (ZTA) malzemelere Cr₂O₃ takviyelendirmesi üzerine literatürden örnekler.

Kompozisyon	Sinterleme	Cr ₂ O ₃ miktarı (Ağırlıkça) (%)	Relatif yoğunluk (%)	Sertlik HV veya GPa	Tokluk (MPa·m ^{1/2})
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ [Riu et al., 2000].	Sıcak presleme 1500°C, vakum	0	98	1681 ± 20	3,7 ± 0,05
		3	98	1738 ± 26	4,7 ± 0,18
Al ₂ O ₃ - (ağ. %15 YSZ) (ZTA), Cr ₂ O ₃ [Xia et al., 2016]	1540°C – 2 saat hava ortamında	0	95	17,6	3,30
Al ₂ O ₃ - (ağ. %15 YSZ) Cr ₂ O ₃ (Cr kaynağı olarak Cr ₂ O ₃ tozu) [Xia et al., 2016]		0,5	98,5	17,8	3,40
Al ₂ O ₃ - (ağ. %15 YSZ) Cr ₂ O ₃ (Cr kaynağı olarak Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O) [Xia et al., 2016]		0,5	99,5	18,10	4,70
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ [Seo et al., 2006].	Sıcak presleme 1400°C argonda	0	98	2100	3,40
		1	98	1914	5,30

Li ve arkadaşları sıcak presleme ile sinterledikleri % 0,1-10 mol Cr₂O₃ içeren Al₂O₃-Cr₂O₃ seramik sisteminin mekanik özelliklerini incelemişler, % 0,4 mol Cr₂O₃ ilavesiyle mukavemette artış elde etmişlerdir. Kırılma mukavemetindeki artış, daha büyük iyon yarıçapına sahip olan Cr³⁺ (0,076 nm) ile Al³⁺ (0,068 nm) iyonlarının yer değiştirmesi etkisiyle meydana gelen lokal basma gerilmelerinin yarattığı tane sınırı modifikasyonuna bağlanmıştır. Bu çok lokalize olan basma gerilmeleri tane sınırlarını mukavemetlendirme etkisi sağlamaktadır. Ancak % 1 molün üzerinde Cr₂O₃ ilavesiyle bu durumun etkisini yitirdiği belirtilmiştir [Li et al., 1999].

5. DENEYSEL YÖNTEM

5.1. Malzeme ve Üretim Metodu

Tez çalışması için saf alüminaya katkı yapılacak uygun seramik ve metal fazın seçimi, bölüm 3 ve bölüm 4 içerisinde açıklanan bilgiler de dikkate alınarak yapılmıştır. Saf alüminanın mekanik özelliklerinde iyileştirme yapılması amaçlandığı için mikroyapıda ve/veya seramik bünyede değişiklik yaratabilecek malzemeler seçilmiştir. Bunun için oksit seramiklerde, görece düşük sıcaklıklarda ($< 1600^{\circ}\text{C}$), düşük maliyeti ile seri üretime imkân sağlayan basınçsız sinterleme metodu kullanılarak sinterleme yapılabilecek katkılar araştırılmıştır. YSZ, alüminanın mukavemet ve kırılma tokluğunda artış sağlayabilen önemli bir katkı malzemesidir ve alümina içerisindeki çözünürlüğü çok düşüktür (1450°C , ~ 2000 ppm). Ni, yüksek ergime sıcaklığına sahip ve yüksek sıcaklıkta kararlılık gösteren bir metal olmasına ilaveten esas olarak yarattığı mikroyapısal etkiler ve Hall-Petch davranışı göstermesi sebebiyle seçilmiştir. Ayrıca Ni parçacık takviyeli alümina matrisli nanokompozit malzemeler daha önce Kafkaslıoğlu ve Tür tarafından çalışılmıştır [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016]. Tuan et al. Ni ve Al_2O_3 arasındaki çözünürlüğün çok düşük olduğunu ifade etmiştir. [Tuan et al., 2007]. Al_2O_3 - Cr_2O_3 seramik sistemi tam yer alan katı çözelti oluşturmakta ve oluşan katı çözeltinin mekanik özellikler üzerinde olumlu yönde etkileri olmaktadır. Aynı anda iki farklı katkının beraber yapıldığı kompozisyonlar için (YSZ+Ni) ve (Cr_2O_3 +Ni) katkıların beraber yaratacağı sinerjetik etkinin sonuçları incelenebilmiştir. ZrO_2 ve Cr_2O_3 içerisinde Ni çözünürlüğünün son derece az olduğu da literatürde bildirilmiştir [Young, 2016], [Wang et al., 2004].

Çalışma kapsamında hazırlanan seramik ve kompozit toz karışımları için kullanılan α - Al_2O_3 tozu Alfa Aesar'dan (% 99,95 saflıkta, 0,25-0,45 μm ortalama tane boyutu), % 3 mol yitria ile stabilize ZrO_2 tozu Inframat Advanced Materials'dan ($< 0,5$ μm), Cr_2O_3 tozu Alfa Aesar'dan (% 99 saflıkta, 200 nm ortalama tane boyutu), nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Alfa Aesar'dan (% 98 saflıkta, molekül ağırlığı: 290,80 g/mol), krom nitrat nonahidrat ($\text{Cr}_2\text{N}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich'den (% 99 saflıkta, molekül ağırlığı: 400,15 g/mol), amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) Sigma-Aldrich'ten (% 99 saflıkta, molekül ağırlığı: 79,06 g/mol),

poliakrilik asit (Darvan 821A) MSE Teknoloji'den ve polipropilen karbonat (PPC) (QPAC 40) Empower Materials'dan temin edilmiştir.

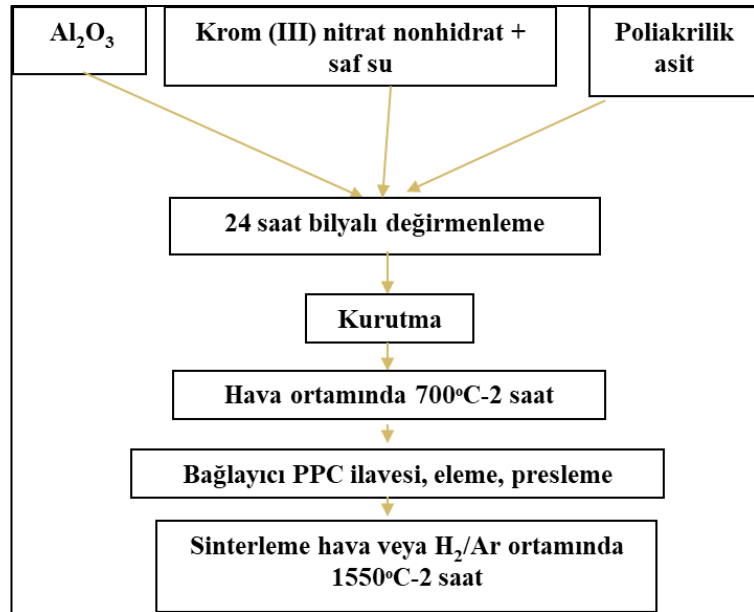
Çalışmalarda heterojen çöktürme yöntemi nano boyutta Ni içeren seramik matrisli kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Heterojen çöktürme yöntemi, seramik matriste nano boyuttaki metal fazın homojen bir şekilde dağılımını sağlayan bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir [Li et al., 2004]. Bu üretim yöntemi ilk olarak 2000'li yıllarda Li ve arkadaşları tarafından metal parçacık takviyeli seramik nanokompozitleri üretmede başarı ile uygulanmıştır [Li et al., 2001]. Bu yöntemde seramik matris toz yüzeyleri, heterojen çekirdeklenme bölgelerini oluşturmakta ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nikel öncülünün kullanımıyla elde edilen ve devamlı halde bulunan amorf bir faz ($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile kaplanmaktadır. Heterojen çöktürmeyi sağlayabilmek için amorf faz konsantrasyonu (C), amorf fazın sulu çözeltisindeki çözünürlüğü (C_s) ile kritik çekirdeklenme (C_{homo}) konsantrasyonunun arasında bir değerde ($C_s < C < C_{\text{homo}}$) olmalıdır [Nakamura and Kato, 1992]. Böylelikle kaplama veya parçacık büyümesi için gerekli olan çalışma konsantrasyon aralığı elde edilmektedir. Damla damla ilave edilen çöktürücü NH_4HCO_3 çözeltisi, konsantrasyonun yavaş yavaş artmasını sağlar ve ($C > C_s$) olduğunda amorf faz seramik matris yüzeyinde çökmeye başlar. $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazı ile kaplanmış seramik tozu ısıtılmalara tabi tutularak (kalsinasyon ve indirgeme), seramik matriste ayrı parçacıklar halinde bulunan, nano boyutta nikel metali eldesi sağlanır.

Nano boyutta Ni metali içermeyen kompozisyonlar hazırlanırken belirlenen miktarlarda tartılan seramik tozlarına, saf su ortamında (krom nitrat nonahidrat içerenler için ilgili hidratın sulu çözeltisinde) alümina bilyalar kullanılarak bilyalı değirmenleme yapılmıştır ve akabinde kurutulmuştur. Ardından ısıtılma işlemle dağıtıcısı poliakrilik asit uzaklaştırılarak, polimer bağlayıcı ilavesine (PPC) ve presleme işlemine hazır hale getirilmiştir. Her bir kompozisyonun hazırlanması ile ilgili detaylı prosedüre bölüm içerisinde başlıklar halinde değinilecektir.

5.2. Kompozisyonlar için Katkı Oranlarının Belirlenmesi

5.2.1. Cr₂O₃ İçeren Kompozisyonlar

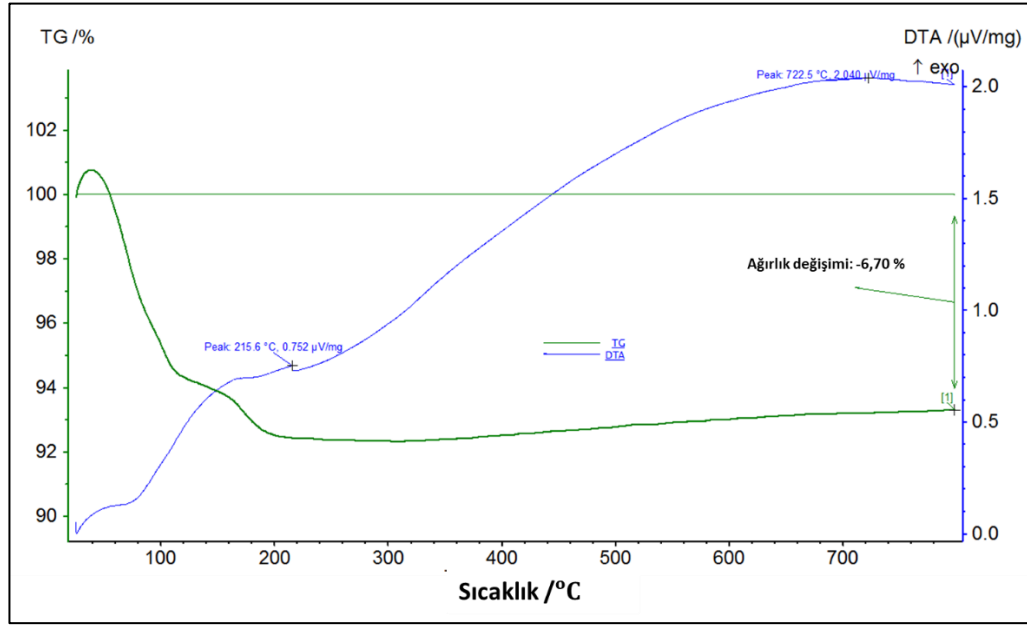
Saf Al₂O₃ seramiğine yapılacak uygun Cr₂O₃ katkı miktarlarının belirlenmesi için ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Cr₂O₃ kaynağı olarak krom nitrat nonahidratın kullanıldığı hacimce % 0,4, 1 ve 5 Cr₂O₃ içeren seramik tozları hazırlanmıştır. Üretim yöntemine ait akış şeması Şekil 5.1’de verilmiştir. İlgili miktarlar literatür çalışmaları da dikkate alınarak düşük oranlarda seçilmiştir.



Şekil 5.1: Krom nitrat nonahidratın kullanıldığı kompozisyonların hazırlanması ile ilgili üretim akış şeması.

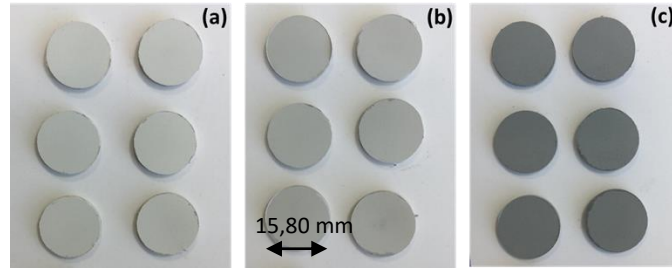
100 g α -Al₂O₃ tozu ve istenen Cr₂O₃ hacim oranını verecek şekilde hassas olarak tartılan krom nitrat nonahidratın saf su ortamında hazırlanan çözeltisi karıştırılarak, toz ağırlığının % 0,5'i miktarındaki dağıtıcı poliakrilik asit ilave edilmesinin ardından 24 saat süresince bilyalı değirmenleme yapılmıştır. Tüm değirmenleme işlemleri Nalgene® şişelerde, bilya/toz ağırlık oranı 7 olacak şekilde, 160 devir/dk çevirme hızında, Al₂O₃ bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değirmenleme sonrası şişeden alınan toz karışımı bilyalardan arındırıldıktan sonra 80°C civarında sıcak tabla üzerinde kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi sonrası her bir oran için sert macun kıvamında bir karışım elde edilmiş, ısıl işlem öncesi bu

sert karışım agat havanda iyice ezilmiş, toz haline getirilmiştir. Toz, 700°C’de 2 saat hava ortamında ısıtılarak maruz bırakılarak hem dağıtıcı yapıdan uzaklaştırılmış hem de krom nitrat öncülünden krom oksit eldesi sağlanmıştır. Isıl işlem parametreleri Şekil 5.2’de verilen TG/DTA analizine ve literatür verilerine göre seçilmiştir [Xia et al., 2016].



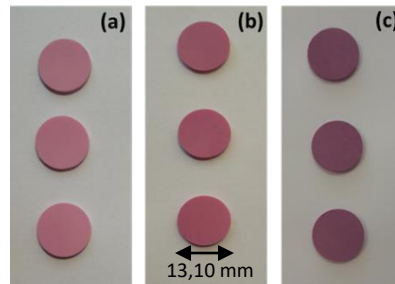
Şekil 5.2: Al₂O₃ - % 1 Cr₂O₃ kompozisyonu eldesi sağlamak için hidratından hazırlanan tozun hava ortamı için elde edilen TG/DTA eğrisi.

Isıl işlem sonrası seramik toz karışımlarına PPC bağlayıcı eklenmiştir. Bağlayıcı için önce 200 ml aseton içerisinde 5 g PPC ilavesiyle stok çözelti hazırlanmıştır. Toza ağırlıkça % 3 bağlayıcı ilavesi sağlayacak şekilde çözeltinin uygun bir miktarı, bir beherde tozla iyice karıştırılmış ve çeker ocak altında aseton uçurulmuştur. Kurutulan bağlayıcı ilaveli toz havanda iyice ezilmiş, 90 μ elekten geçirilerek granül haline getirilmiştir. Tozlar 0,85'er g tartılarak ve 16 mm çapındaki çelik silindir kalıp kullanılarak önce 40 MPa basınç altında tek eksenli preste basılmıştır. Ardından yaş yoğunluk ve mukavemeti arttırmak için peletlere 200 MPa basınç altında soğuk izostatik pres (CIP) yapılmıştır. CIP sonrası numunelerin yaş yoğunlukları % 58 dolaylarında bulunmuştur.



Şekil 5.3: Soğuk presleme sonrası $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ numuneleri: a) % 0,4, b) % 1, c) % 5, Cr_2O_3 içeren.

CIP yapılan numuneler ayrı ayrı hava ve % 90 argon + % 10 hidrojen indirgeyici atmosfer altında 1550°C 'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi önce $2^\circ/\text{dk}$ ile 25°C 'den 250°C 'ye çıkılıp yarım saat bekleme, sonra $1^\circ/\text{dk}$ ile 250°C 'den 350°C 'ye çıkılıp 1 saat bekleme şeklinde yapılarak PPC bağlayıcı uçurulmuştur. 350°C 'den 1550°C 'ye $5^\circ/\text{dk}$ ile çıkılarak 2 saat bekleme ile sinterleme işlemi yapılmış, numuneler fırın içerisinde $10^\circ/\text{dk}$ ile oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı $15\text{-}40^\circ\text{C}$ olan PPC hem hava ortamında hem de indirgeyici atmosfer altında uzaklaştırılabilen bir polimer olduğu için çalışmada tüm kompozisyon numunelerinin hazırlanmasında tercih edilmiştir.



Şekil 5.4: Hava ortamında sinterlenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ numuneleri: a) % 0,4, b) % 1, c) % 5 Cr_2O_3 içeren.

Bağlayıcı uçurma sıcaklığı ($\sim 350^\circ\text{C}$) üreticinin teknik verisinden sağlanmış, sinterleme ile ilgili olan parametreler literatür çalışmaları ile Kafkaslıoğlu ve Tür' ün alümina için gerçekleştirdiği önceki çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016]. Sinterleme sonrası tüm numunelerin yoğunlukları, alümina tane boyutları ve sertlikleri ölçülerek diğer kompozisyonlarla birlikte üretilcek daha büyük disk numuneler için uygun Cr_2O_3 miktarları belirlenmiştir.

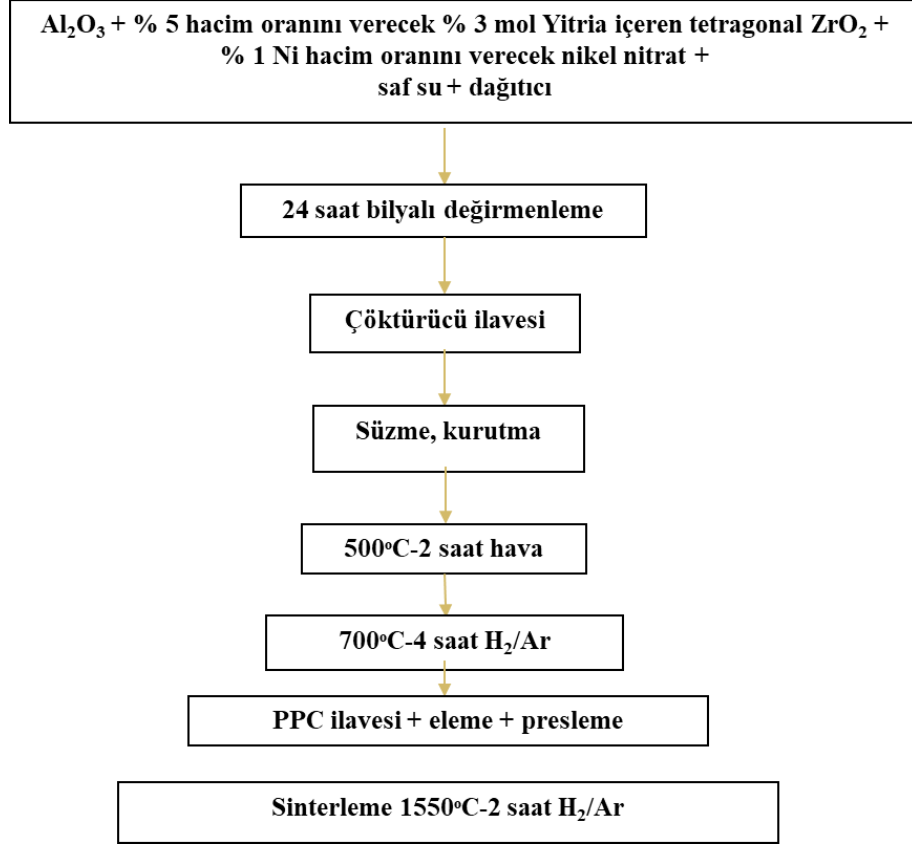
5.2.2. ZrO₂ ve Ni İçeren Kompozisyonlar

Al₂O₃ matriste aynı anda % 3 mol Y₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂ ile nano boyutta Ni içeren numunelerin hazırlanması öncesinde, bu katkıların oranlarının ve mekanik özelliklere olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Tuan ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışma örnek alınarak sırasıyla ZrO₂ ve Ni katkı oranları hacimce % 5 ve % 1 olacak şekilde belirlenmiştir [Tuan et al., 2005]. Ayrıca Kafkaslıoğlu ve Tür daha önce hacimce % 5, 3, ve 1 Ni katkılı alümina matrisli nanokompozitler üzerine yaptıkları çalışmada en iyi yoğunluk-sertlik değerlerini % 1 Ni içeren kompozisyon için elde etmişlerdir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016]. Belli kritik hacim oranı üzerindeki (% 10) ZrO₂ ilavesinin, ZrO₂ ve Ni katkılı Al₂O₃ kompozitlerin oksidasyon direncini önemli ölçüde azaltma etkisinden ötürü, hacimce ZrO₂ katkı miktarı % 10'nun altında tutulmuştur [Tuan et al., 2005]. Çalışma, prizmatik numuneler halindeki Al₂O₃ - % 5 ZrO₂ ile Al₂O₃ - % 5 ZrO₂ - % 1 Ni kompozisyonlarının karşılaştırılması üzerine kurulmuştur. Daha sonra disk formunda üretilen numunelerin özellikleri monolitik alümina ile karşılaştırılmıştır.

70 g Al₂O₃ tozu, son kompozitte hacimce % 5 oranında ZrO₂ katkısı sağlayacak miktarda YSZ ve toz ağırlığının % 0,5 oranındaki dağıtıcı poliakrilik asit, 100 ml saf su içerisinde Al₂O₃ bilyalar kullanılarak (bilya/toz ağırlık oranı 100) 24 saat değirmenleme yapılmıştır. Değirmenleme sonrası bilyalardan arındırılan toz karışımı sıcak tabla üzerine koyularak kurutulmuştur ve agat havanda iyice ezilmiştir. 500°C'de 2 saat hava ortamında bekletilen tozun dağıtıcısı uzaklaştırılmıştır ve toz bağlayıcı ilavesine hazır hale getirilmiştir.

Al₂O₃ - % 5 ZrO₂ - % 1 Ni kompozisyonlarının hazırlanması için heterojen çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Üretim yöntemine ait akış şeması Şekil 5.5'te verilmiştir. İlk aşamada son kompozitte hacimce % 1 oranında Ni metali eldesi sağlayacak miktardaki nikel nitrat heksahidratın saf su içerisindeki çözeltisi hazırlandıktan sonra, 70 g Al₂O₃ tozu, hacimce % 5 ZrO₂ oranını sağlayacak YSZ ve dağıtıcı (toz ağırlığının % 0,5'i), Al₂O₃ - % 5 ZrO₂ ile aynı şartlar altında değirmenlenmiştir. Değirmenleme sonrası bilyalardan arındırılan toz karışımına kuvvetli karıştırma altında çöktürücü amonyum bikarbonat sulu çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çöktürücü fazla miktarda olacak şekilde, son kompozitteki Ni mol miktarının yaklaşık 5 katı olacak bir miktarda seçilerek, 1 molar sulu çözelti

halinde hazırlanmıştır. Çöktürücü oranı yapılan ön çalışmalarla belirlenmiştir. Alümina ve zirkonya seramik toz karışımı heterojen çekirdeklenme bölgeleri görevi görerek $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amorf fazı ile kaplanmıştır.

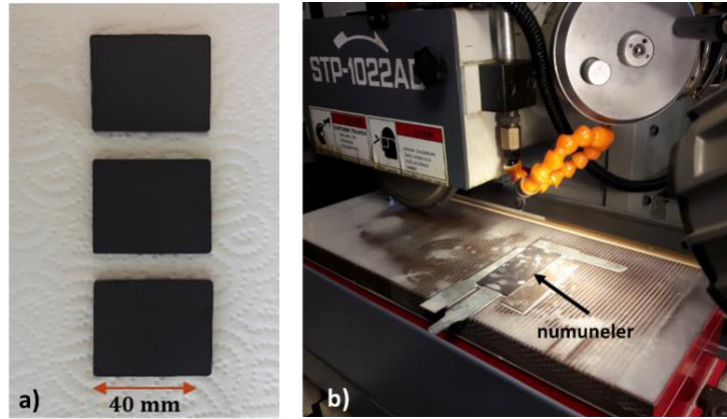


Şekil 5.5: Hacimce % 5 YSZ ve % 1 Ni içeren Al₂O₃ kompozitlerinin üretimi.

Çöktürücü ilavesinin ardından elde edilen karışım filtre kâğıdı kullanılarak vakum pompası yardımıyla süzölmüş, saf su ve ethanol ile yıkanıp hava ortamında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi sonrası havanda iyice ezilen kompozit toza önce 500°C’de 2 saat hava ortamında kalsinasyon ısıl işlemi yapılarak dağıtıcı poliakrilik asit uçurulmuş ve amorf fazdan, ayırık parçacıklar halinde bulunan nano boyutlu nikel oksit (NiO) eldesi sağlanmıştır. Kalsinasyon sonrası kompozit toz 700°C’de 4 saat % 10 H₂ + % 90 Ar atmosferi altında ısıl işlem görmüştür ve nano boyutlu NiO, Ni meteline indirgenmiştir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016]. Tüm bu işlemler sonrası elde edilen Al₂O₃-ZrO₂-Ni kompozit tozuna ağırlıkça % 3 miktarda stok çözeltiden PPC bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Asetonu uçurulduktan ve toz kurutulduktan sonra havanda ezilerek ve en son 90 µ elekten geçirilerek preslenmeye hazır hale getirilmiştir. 40 x 50 mm² olan dikdörtgen çelik kalıp kullanılarak tek

eksenli preste 30 MPa basınç altında 12'şer g tartılan kompozit tozlar preslenerek yaş numuneler hazırlanmıştır. Yaş numunelere daha sonra 200 MPa basınç altında CIP yapılmıştır. Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 kompozit yaş numunelerinin hazırlanması da aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemi yüksek sıcaklık kapasiteli Carbolite® marka yatay tip tüp fırın kullanılarak 1550°C'de 2 saat % 10 H_2 + % 90 Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. 2°/dk ile 25°C'den 250°C'ye çıkılıp yarım saat beklenmiş, sonra 1°/dk ile 250°C'den 350°C'ye çıkılıp 1 saat bekleme ile PPC bağlayıcı uzaklaştırılmıştır. 5°/dk ile 1550°C'ye çıkılarak 2 saat bekleme ile sinterleme işlemi sonrası numuneler fırın içerisinde 10°/dk ile soğumaya bırakılmıştır. Sinterleme sonrası ZrO_2 ve Ni içerikli numunelere ait fotoğraf Şekil 5.6.a)'da görülmektedir. Numuneleri mekanik testlere hazır hale getirmek amacıyla taşlama makinesinde iki taraflı olarak taşlama işlemi gerçekleştirilmiş, numunelerin boyutsal paralellikleri sağlanmıştır. Numunelerin taşlanmasına ait görüntü Şekil 5.6.b)'de verilmiştir. Sinterleme ve taşlama sonrası numuneler 3 mm genişlik, 2,5 mm kalınlık ve 40 mm uzunluğu olacak şekilde elmas disk kesici kullanılarak çubuklar halinde kesilmiştir.



Şekil 5.6: a) Sinterleme sonrası prizmatik numuneler, b) numunelerin taşlanma işlemi.

Çubuklar halinde kesilen numunelerin yoğunluk, X-ışını kırınımı, mikroyapı ve tane boyutu analizi yapılmış; elastik modülüs, sertlik, mukavemet ve tokluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bilgiler doğrultusunda aynı kompozisyon numuneleri disk formunda üretilmiştir ve detaylara sonraki başlıklar altında yer verilmiştir.

5.3. Kompozisyonların Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında disk formunda üretilen numunelere ait kompozisyonlar ve hacimsel oranları aşağıda listelenmiştir:

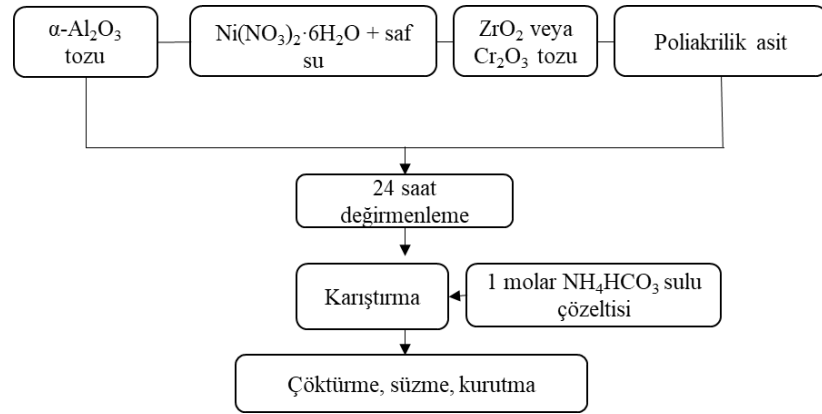
- Monolitik Al_2O_3
- Al_2O_3 - % 5 ZrO_2
- Al_2O_3 - % 1 Ni
- Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni
- Al_2O_3 - Cr_2O_3
 - Al_2O_3 - % 0,5 Cr_2O_3 (Cr_2O_3 kaynağı: tozu)
 - Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 (Cr_2O_3 kaynağı: tozu)
 - Al_2O_3 - % 5 Cr_2O_3 (Cr_2O_3 kaynağı: tozu)
 - Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 (Cr_2O_3 kaynağı: nitrati)
 - Al_2O_3 - % 5 Cr_2O_3 (Cr_2O_3 kaynağı: nitrati)
- Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 - % 1 Ni

Kompozisyonların verilen katkı miktarları, karşılaştırma yapmayı sağlamaya yönelik olarak hacimce yüzdeler cinsinden verilmiştir ve özellikle Cr_2O_3 için sinterleme öncesi toz aşamasındaki miktarları ifade etmektedir. Cr_2O_3 'in Al_2O_3 ile katı çözelti oluşturuyor olması ve sinterleme sırasında farklı oksitleri halinde buharlaşması gibi nedenlerden ötürü son seramik bünyedeki miktarını tam olarak belirlemek güç olacaktır. Bu nedenlere dayanarak, verilen hacim oranlarına göre hesaplamalar ve karşılaştırmalar yapılmıştır.

Disk formunda numuneler üretmek için kompozisyonların hazırlanmasına ilk olarak monolitik Al_2O_3 tozundan başlanmıştır. 100 g Al_2O_3 ve ağırlığının % 0,5'i dağıtıcı poliakrilik asit saf su içerisinde alümina bilyalar ile (bilya/toz ağırlık oranı 7 olacak şekilde) 160 devir/dk dönme hızında 24 saat değirmenlemeye koyulmuştur. Değirmenlenen toz bilyalardan arındırılarak, sıcak tabla üzerinde 80°C civarında kurutulmuştur. Kurutulan toz agat havanda iyice ezilmiş, 500°C 'de 2 saat hava ortamında ısıl işlem ile dağıtıcı uzaklaştırılmıştır. Hacimce % 5 oranında YSZ içeren Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 kompozit tozlarını üretmek için monolitik Al_2O_3 ile aynı prosedür

takip edilmiş, yalnızca ilk aşamada uygun miktardaki YSZ tozu da Al_2O_3 ile birlikte ilave edilerek değirmenlenmiştir.

Nano boyutta Ni içeren tüm kompozisyonların ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Ni}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2+\text{Ni}$) üretimi daha evvel anlatılan heterojen çöktürme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu yönteme ait akış şeması Şekil 5.7’de özetlenmiştir. Kurutma işlemi sonrası Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni ön çalışmasında da gerçekleştirilen sıcaklık ve atmosferlerde, kalsinasyon ve indirgeme işlemleri yapılmıştır. Ni katkı miktarı tüm kompozisyonlar için hacimce % 1 olacak şekilde seçilmiştir. Nikelin ergime sıcaklığının (1453°C) üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemi sırasında, tane büyümesinin olabildiğince önlenmesi açısından da düşük miktardaki metal oranı tercih edilmiştir.



Şekil 5.7: Nano Ni içeren kompozisyonların üretimine ait akış şeması.

Cr_2O_3 kaynağı olarak 200 nm ortalama tane boyutuna sahip Cr_2O_3 tozu kullanılan hacimce % 0,5, 1 ve 5 Cr_2O_3 içeren seramik tozları, 100'er g Al_2O_3 tozu ile uygun miktarlarda tartılan Cr_2O_3 tozunun, dağıtıcıyla birlikte saf su içerisinde değirmenlenmesi ve kurutulmasıyla üretilmiştir. Değirmenleme ve kurutma işlemi diğer kompozisyonlarla aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Kurutulan toz iyice ezildikten sonra, yine diğerleri ile aynı şartlar altında dağıtıcı uzaklaştırılmıştır.

Cr_2O_3 kaynağı olarak krom nitratın kullanıldığı kompozisyonlar Şekil 5.1’de verilen prosedüre göre üretilmişlerdir. Cr_2O_3 içeren kompozisyonlar için yapılan ön çalışma neticesinde optimum özellikleri sağlayan oranın hacimce % 1 olduğu görülmüş ve % 1 Cr_2O_3 oranı hem nitrat hem de Cr_2O_3 toz kaynağından seramik üretimi için tercih edilmiştir. % 1 katkı oranındaki Cr_2O_3 hacimce % 1 Ni ile birlikte Al_2O_3 ’ya katkı yapılarak, bu iki katkının seramiğin yoğunlaşma ve mekanik

özelliklerine olan ortak etkisi incelenmiştir. Karşılaştırma amaçlı olarak % 5 Cr_2O_3 oranına sahip kompozisyonlar da ayrıca her iki Cr_2O_3 kaynağı için üretilmişlerdir.

Tüm kompozisyonlar için en son ısıtıl işlem sonrası % 3 ağırlık oranında PPC bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Bağlayıcı, aseton içerisinde hazırlanan stok çözeltisinden uygun miktarda alınarak toz ile karıştırılmış, manyetik tabla üzerinde polimerin toz ile iyice karışması sağlanmış ve aseton uçurulmuştur. Daha sonra toz agat havanda iyice ezilmiş ve en son 90 μ elekten geçirilerek elenmiştir. Tüm kompozisyonlar için numuneler aynı şartlar altında preslenmiştir. 6'şar g olacak şekilde tartılan tozlar, hidrolik tek eksenli pres yardımıyla 35 mm çapa sahip çelik silindirik kalıp kullanılarak 40 MPa basınç altında basılmış, 200 MPa basınç altında ise CIP yapılmıştır. CIP sonrası numuneler için hesaplanan yaş yoğunluklar Tablo 5.1'de verilmiştir ve % 57-60 aralığında değişmektedir.

Tablo 5.1: CIP sonrası numuneler için hesaplanan yaş yoğunluklar.

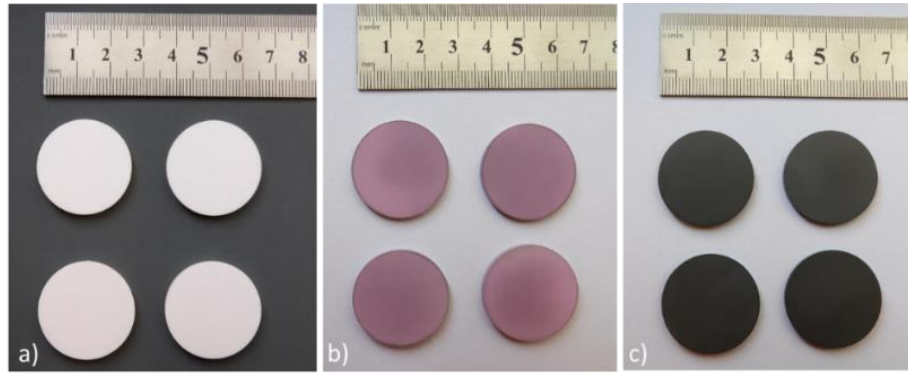
Kompozisyon	Yaş yoğunluk g/cm^3 ve (%)
Al_2O_3	2,32 (58)
Al_2O_3 - % 5 ZrO_2	2,37 (58)
Al_2O_3 - % 1 Ni	2,30 (57)
Al_2O_3 - % 1 Ni - % 5 ZrO_2	2,36 (57)
Al_2O_3 - % 0,5 Cr_2O_3 tozundan	2,33 (58)
Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 tozundan	2,37 (59)
Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 nitratından	2,41 (60)
Al_2O_3 - % 5 Cr_2O_3 tozundan	2,37 (59)
Al_2O_3 - % 5 Cr_2O_3 nitratından	2,32 (57)
Al_2O_3 - % 1 Ni - % 1 Cr_2O_3	2,30 (57)

Tabloda verilen yüzde yaş yoğunluklar, hesaplanan yaş yoğunluğun, Al_2O_3 , Ni, ZrO_2 ve Cr_2O_3 için yoğunlukların sırasıyla 3,98, 8,908, 6,10 ve 5,22 g/cm^3 alınarak, karışımlar kuralı ile bulunan teorik yoğunluklara oranı ile elde edilmiştir. Kompozit malzemeler için teorik yaş yoğunluğun bulunmasında karışımlar kuralı kullanılmakta ve bu kural örneğin üç bileşenden oluşan bir malzeme için Eşitlik 5.1 ile ifade edilmektedir.

$$d_{komp} = d_1V_1 + d_2V_2 + d_3V_3 \quad (5.1)$$

Burada d_{komp} kompozit malzemenin teorik yoğunluğunu, d her bir bileşenin yoğunluğunu ve V ise her bir bileşenin hacim oranını belirtmekte olup; tüm bileşenlerin hacim oranları toplamı $V_1 + V_2 + V_3 = 1$ 'dir.

CIP sonrası tüm kompozisyonlar basınçsız sinterleme ile 1550°C'de 2 saat sinterlenmiştir ve sinterleme işlemi ön çalışmalarda kullanılan koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Cr_2O_3 ve Ni içeren kompozisyonlar için krom oksitin buharlaşmasını (CrO_2 veya CrO_3 formunda) ve nikelin oksitlenmesini önlemek amacıyla % 10 H_2 + % 90 Ar atmosferi altında, diğer tüm numunelere ise aynı fırında hava ortamında sinterleme yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin boyutları kompozisyonlara ve yoğunluk farklılıklarına göre değişmekle beraber numuneler yaklaşık 28 mm çapında ve 2,5 mm kalınlığındadır. Yani tüm kompozisyonlar için sinterleme sonrası % 17 gibi bir çekme (CIP sonrası boyutlar dikkate alındığında) gözlenmiştir. Sinterleme sonrası Al_2O_3 , Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 ve Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni kompozisyon numunelerinin birkaçına ait görüntü Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8: Sinterleme sonrası a) Al_2O_3 , b) Al_2O_3 - % 1 Cr_2O_3 , c) Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni numunelerinden bazıları.

5.4. Kompozisyonların Karakterizasyonu

5.4.1. Numunelerin Mikroyapı Karakterizasyonuna Hazırlanması

Sinterlemenin ardından tüm kompozisyonlara ait numunelerin yüzeyleri mikroyapı analizi ve mekanik özelliklerin ölçümü için hazırlanmıştır. Al_2O_3 - % 5

ZrO₂ - % 1 Ni kompozisyonları için dikdörtgen prizmalar şeklinde hazırlanan numunelere taşlama ve kesme işlemi sonrası allegro (Struerts) ve 800 SiC kâğıt zımpara ile yüzey zımparalama işlemi yapılmıştır. Çubuk formunda kesilen numunelerin mukavemet testleri öncesi keskin kenarları kenar etkilerini azaltmak için 400 SiC kâğıt zımpara ile yuvarlatılmıştır. En son olarak sertlik ve tokluk testine tabi tutulacak olan numunelerin yüzeyleri numuneler bakalite alındıktan sonra sırasıyla 120-180 mesh SiC zımparaya denk gelen Cameo® Platinum disk, 800, 1200 ve 2000'lik SiC zımparalar kullanılarak zımparalanmış, 3 µm ve 1 µm elmas solüsyon ile parlatılmıştır.

Disk formunda hazırlanan numunelerin yüzeyleri Şekil 5.9'da verilen tek yüzölçüm lepleme makinesi kullanılarak zımparalanmış ve numunelerin kalınlıkları $\pm 0,03$ mm tolerans ile eşitlenmiştir. Zımparalama işlemi ilk olarak 30 µm ortalama toz boyutuna sahip SiC (F320) ile gerçekleştirilmiş, daha sonra mukavemet testi sırasında çekme gerilmesi etkisi altında kalacak yüzeylere 1200'lik SiC kâğıt zımparalar kullanılarak ince zımparalama yapılmıştır. Numunelerin sertlik ve tokluk ölçümleri için yüzeyleri 1200 SiC zımparadan sonra lepleme makinesinde ortalama toz boyutu 3 µm olan SiC (F600) ile zımparalanmıştır. Ardından 2000 SiC kâğıt zımpara ve 1 µm elmas solüsyon ile parlatılmıştır. Parlatma işlemi sonrası mikroyapı analizi yapılacak olan numuneler ısı olarak kompozisyonlara göre değişen farklı sıcaklıklarda dağlanmıştır. Monolitik Al₂O₃ ve Al₂O₃/ZrO₂ numuneleri 1400°C'de 2 saat hava ortamında, Ni içeren tüm kompozisyonlar 1400°C'de 1 saat % 10 H₂ + % 90 Ar atmosferinde, Cr₂O₃ içeren tüm kompozisyonlar da 1400°C'de 2 saat % 10 H₂ + % 90 Ar'da dağlanmıştır.



Şekil 5.9: Numunelerin zımparalanmasında kullanılan lepleme makinesi.

5.4.2. Numunelerin Yoğunluklarının Ölçümü

Sinterleme sonrası prizmatik numunelerin yoğunluğu Arşimet metodu ile ölçülmüş, 35 mm silindirik kalıp kullanılarak üretilen disk formundaki numunelerin yoğunluğu ise hem Arşimet yöntemi ile hem de hacimsel olarak boyutlara ve kütleye bağlı ölçülmüştür. Arşimet yönteminde ilk olarak numunelerin kuru ağırlıkları alınmaktadır ve numunelerin yüzeye açık gözeneklerinin hava yerine su ile doldurulması için numuneler saf su içeren beherlerde vakum altında yaklaşık 20 dk bekletilmektedir. Böylelikle atmosfere açık olan gözeneklerin ölçülebilmesi mümkün olmaktadır. Vakum işlemi biten numunelerin hazırlanan bir aparat yardımıyla saf suda askıdaki ağırlıkları alınmaktadır ve ölçüm tutarlılık açısından yeterli miktarda tekrarlanmaktadır. En son nemli bir bezle hafifçe fazla suyu alınan numunelerin ıslak ağırlıkları ölçülmektedir. Kuru ağırlığın, ıslak ve sudaki ağırlığın farkına oranının saf suyun yoğunluğu ile (1 g/cm^3) çarpılmasıyla Arşimet yoğunluklar bulunmuştur. Arşimet veya hacimsel yoğunlukların, Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanan teorik yoğunluklara oranı ise relatif yoğunluğu vermektedir. Her bir kompozisyon için ortalama yoğunluk değerleri ve relatif yoğunluklar ölçülmüştür.

5.4.3. X-ışını Kırınımı Metodu ile Faz Analizi

Kompozisyonlara ait hazırlanan tozların ve sinterlenmiş numunelerin içerdiği kristal fazlar ve yapıları X-ışını kırınımı (XRD) metodu kullanılarak incelenmiştir. X-ışınları analizi Bruker® D8 Advance marka cihaz kullanılarak (Cu-K_α ışıması ve $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), 40 kV tüp voltajı ve 40 mA akım altında yapılmıştır. Numunelerin hızlı tarama işlemi genellikle 10° - 70° veya 10° - 80° arasında ve tarama hızı $4^\circ/\text{dk}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiş, gerektiğinde bazı piklere odaklanılarak yavaş tarama hızları ($0,1^\circ/\text{dk}$) tercih edilmiştir.

Ayrıca ön çalışma olarak hazırlanan kompozisyonlardan Al_2O_3 - % 5 ZrO_2 - % 1 Ni numunesinin içerdiği Ni metal parçacıklarının kristal tane büyüklüğü, XRD verileri kullanılarak FWHM (yarı doruk genişliği) metodu ve Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. İlk olarak sinterleme öncesi Ni içeren tozlara, kristalit boyutunu ilgili denklem ile hesaplamak için nikelin en şiddetli piki olan (111) için yavaş tarama ($0,1^\circ/\text{dk}$) ile (43° - 47°) XRD yapılmıştır. Daha sonra sinterlenen

numunelerden aynı pik için aynı tarama hızında alınan XRD verileri kullanılmıştır. XRD cihazından kaynaklanan pik genişlemesini bulmak için referans olarak RSRP-43275G silikon tozu kullanılmıştır. Referans silikon ve numune pikinin FWHM değerini ölçmek için PeakFit yazılımı kullanılmıştır. Pik genişlemesi, aşağıdaki Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır [Web 1, 2019]:

$$B_{toplama}^2 = B_{Cihaz}^2 + B_{numune}^2 \quad (5.2)$$

Kristalit tane boyutunun hesaplanmasında da Eşitlik 5.3’de verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılmıştır. Eşitlikte λ nm cinsinden dalga boyu (0,154 nm), B_{numune} , FWHM yani radyan cinsinden XRD pikinin (111) yarı yüksekliği, θ ise pikin derece cinsinden yansıma açısıdır. Gerekli değerler yerine koyulduğunda D kristalit boyutu (nm) bulunmuştur.

$$D = 0,94 \frac{\lambda}{B_{numune} \cos \theta} \quad (5.3)$$

5.4.4. Mikroyapı Analizi

Numunelerin parlatma ve ısıtma işlemleri sonrası mikroyapısal özelliklerinin (tane boyutları, tane morfolojileri, katkıların matris içerisinde dağılımları gibi) incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL 30 SFEG marka) kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapı analizi dışında mukavemet testleri sonrasında kırık yüzey incelemeleri ve disk numuneler için Vickers iz tokluk yöntemiyle oluşturulan çatlakların uzunluklarının hassas bir şekilde ölçümü SEM kullanılarak yapılmıştır. SEM analizi sırasında gerektiğinde SE modu (ikincil elektron modu) veya BSE modunda (geri saçınımli elektron modu) görüntü alınmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile birlikte kullanılan enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) element analizi yapmak için tercih edilmiştir.

Mikroyapı analizi için ayrıca numunelerden alınan SEM görüntüleri üzerinden her bir kompozisyon için Al_2O_3 tanelerinin ortalama boyutu ölçülmüştür. Bu işlem doğrusal kesiştirme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş, SEM görüntüleri üzerine rastgele aynı uzunlukla düz çizgiler çizilmiştir. Her bir rastgele çizginin kestiği tane sınırı sayısı (her bir kompozisyon için 200’ün üzerinde tane sınırı

sayılmış) belirlenerek ortalaması alınmıştır. Çizilen çizgilerin uzunluğunun, SEM görüntüsü üzerinde verilen μm cinsinden ölçekteki karşılığı belirlenerek, bu belirlenen sayının ortalama tane sınırı sayısına olan oranı hesaplanmıştır. Elde edilen değerin 1,57 düzeltme faktörü ile çarpılmasıyla ortalama Al_2O_3 tane boyutu μm cinsinden bulunmuştur [Oel, 1967].

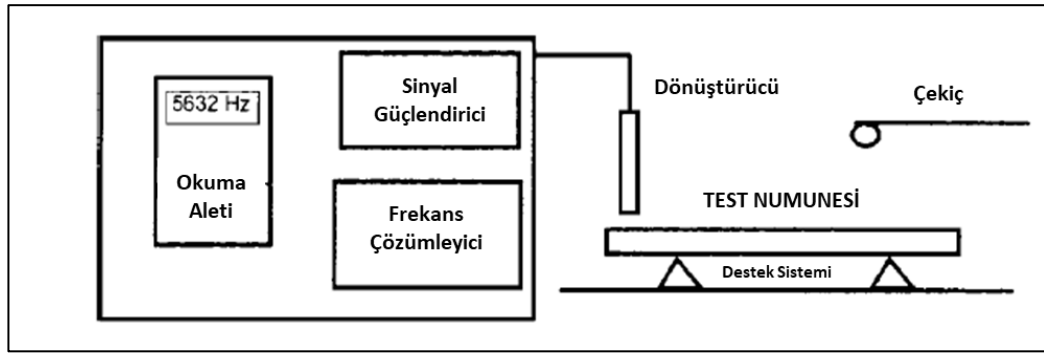
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ kompozisyonları için dikdörtgen prizma formunda hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri kullanılarak ayrıca tane boyut dağılımları belirlenmiştir. SEM görüntülerinden aynı kontrasta sahip ZrO_2 ve Ni katkılarının ayırt edilme zorluğundan dolayı, ImageJ yazılımı kullanılarak ZrO_2 ve Ni tane boyutları, ayrı ayrı hem tane içi hem de tane sınırında konumlanan parçacıklar için ölçülmüştür. Daha sonra OriginPro® 2016 programı ile verilerin histogram grafikleri parçacık boyutu-sayı (adet) için çizilmiş ve lognormal dağılım gösterdiği bilinen grafiklere eğri uydurma yöntemi uygulanmış, eğrinin tepe noktası ortalama tane boyutu olarak ifade edilmiştir.

5.4.5. Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi

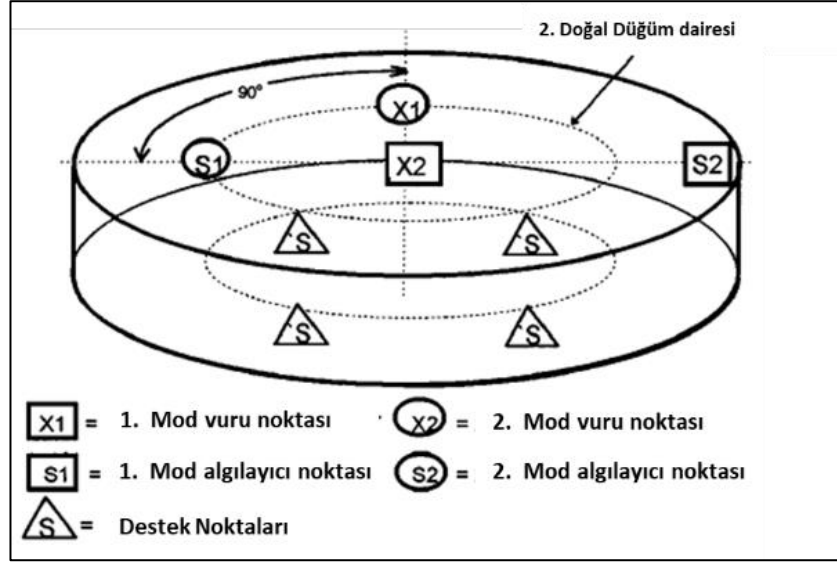
Yüzeyleri paralel hale getirilen numunelere dinamik rezonans tekniği kullanılarak elastik modülüs ölçümü yapılmıştır. Grindosonic® marka Mk5 model test cihazı kullanılarak ASTM C 1259 standardına göre oda sıcaklığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Numuneler elastik modülüs, kütle ve test numunesinin geometrisi tarafından belirlenen spesifik mekanik rezonans frekanslarına sahiptir. Bu sayede bir malzemenin dinamik elastik özellikleri geometrisi, kütlesi ve mekanik rezonans frekansı bilindiği zaman hesaplanabilir. Dinamik kayma modülü burulma rezonans titreşimi kullanılarak bulunmakta, dinamik elastik modülüs ve dinamik kayma modülüsü Poisson oranını hesaplamada kullanılmaktadır. Ölçüm mekanizmasına ait şematik gösterim Şekil 5.10'da verilmiştir [ASTM, 2001]. Çalışmada ön hazırlık olarak üretilen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ kompozisyonları prizmatik numunelerine ve disk formunda üretilen tüm kompozisyon numunelerine elastik modülüs ölçümü yapılmıştır. Prizmatik kesit geometrisine sahip çubuk şeklinde kesilen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ ön hazırlık numuneleri, temel düğüm noktalarında bulunan (L numune uzunluğu, her bir uçtan 0,224 L uzaklıkta düğüm

noktaları) desteklerin üzerine yerleştirilmiştir ve eğme durumu için numuneler test edilmiştir.

Disk geometrisinin kullanımı monolitik seramikler ve parçacık/visker takviyeli kompozit malzemeler için uygundur. Devamlı halde fiber içeren kompozitlerde mekanik özelliklerin anizotropisinden ötürü tavsiye edilmemektedir. Bu ölçüm metodunda disk numuneler için çap/kalınlık oranı en az 4 olmalıdır, tavsiye edilen değerler 10-20 arasındadır. Disk numuneler için vuru ile algılayıcı noktalarının konumuna ait şematik gösterim Şekil 5.11’de verilmiştir [ASTM, 2001]. Destek noktalarının kesin yeri için düğüm daire çapı, test numunesi ortalama çapının 0,681’i olarak hesaplanmaktadır. Al_2O_3/ZrO_2 ve Al_2O_3/ZrO_2-Ni prizmatik ön çalışma numuneleri için teorik elastik modülüs değerleri karışımlar kuralından hesaplanmıştır. Disk numuneler için teorik elastik modülüs değerleri ise parçacık takviyeli seramik matrisli kompozit malzemeler için daha doğru olan, VRH ortalaması olarak da adlandırılan, Voigt (karışımlar kuralı) ve Reuss (ters karışımlar kuralı) sınırlarının (Eşitlik 5.4 ve Eşitlik 5.5) ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Eşitliklerde verilen V ’ler hacim oranlarını, E ’ler ise elastik modülüsleri ifade etmektedir [Green, 1998].



Şekil 5.10: Dinamik elastik modülüs ölçümü test araçlarının şematik diyagramı.

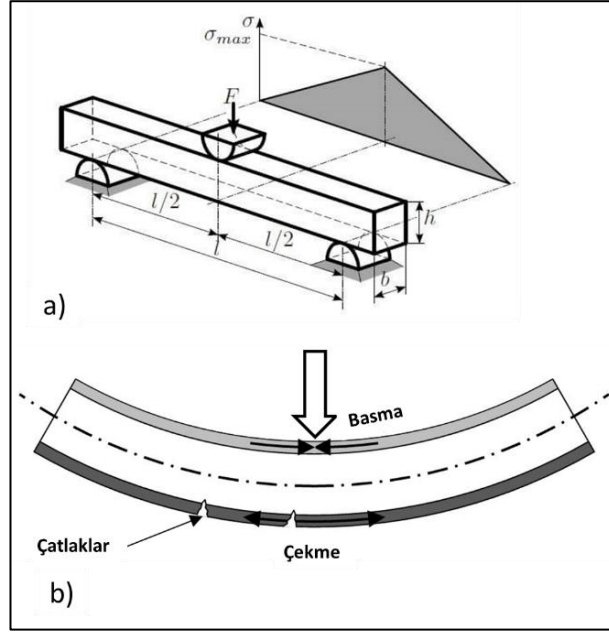


Şekil 5.11: Disk numuneler için vuru ve algılayıcı noktalarının disk numune üzerinde gösterimi.

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{E} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} \quad (5.5)$$

Ön çalışma olarak hazırlanan Al_2O_3 -% 5 ZrO_2 ve Al_2O_3 -% 5 ZrO_2 -% 1 Ni kompozisyonları için mukavemet, üç nokta eğme testi ile ASTM C 1161-02 standardına göre hesaplanmıştır. Mukavemet ölçümleri Instron® 5569 test cihazında, 5 kgN'luk yük hücresi kullanılarak, 34 mm destek mesafesi ve 0,4 mm/dk üst çene hızı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12'de üç nokta eğme testinin maksimum gerilme dağılımı ile beraber şematik gösterimi ve eğme testi sırasında basma ile çekme gerilmelerinin oluşumu verilmiştir [Web 2, 2019]. Hassas zımparalı yüzeyler çekme gerilmesi etkisi altında kalacak şekilde numuneler cihaza yerleştirilmiş ve kırılmıştır.



Şekil 5.12: a) Üç nokta eğme testinin şematik gösterimi, b) Üç nokta eğme testi sırasında basma ve çekme gerilmelerinin oluşumu.

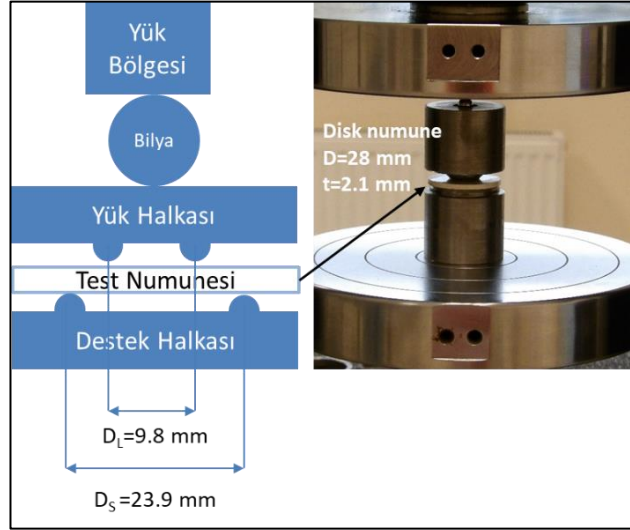
Test sırasında elde edilen maksimum yük değerleri aşağıda verilen Eşitlik 5.6'da yerine koyularak eğme mukavemet değerleri (σ_f) MPa cinsinden hesaplanmıştır. Denklemden F yükü (Newton), l destekler arası mesafeyi (mm), b numune genişliğini (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) vermektedir.

$$\sigma_f = \frac{3 F l}{2 b h^2} \quad (5.6)$$

Disk numunelere ait eğme mukavemet değerleri, eşikieksenli eğme testi (halka üstünde halka) ile ASTM C 1499-03 standardına göre ölçülmüştür. Bu test metodu monolitik ileri seramik malzemeler, visker/parçacık takviyeli kompozit seramikler için kullanılabilen bir yöntemdir. Testler, Instron® 5569 cihazı ile Şekil 5.13'te şematik olarak da gösterilen aparatlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Düzenekte destek halkanın çapı 23,9 mm, yük halkasının çapı ise 9,8 mm'dir. Şematik çizimde abartılı olarak çizilen bilya ise 6 mm çapa sahiptir. Yük halkası çapının D_L , destek halkası çapına D_S oranı $0,2 \leq D_L/D_S \leq 0,5$ aralığında olması gerektiği için, test düzeneği, numune boyutları da dikkate alınarak ve çelik malzemeden işlenerek ilgili çaplarda hazırlanmıştır. Test sırasında halkalar ile numune arasındaki sürtünme etkisini azaltmak için halkalara hafifçe yağ (oleik asit) sürülmüş ve numuneler halkalar arasına ortalanarak yerleştirilmiştir. Yükleme hızı

0,3 mm/dk olacak şekilde seçilmiş, numunelerin yük halkasına bakan tarafları kırılma sonrası parçaların dağılmaması için şeffaf bir bant ile numunenin çapını aşmayacak şekilde bantlanmıştır. Hassas parlatılan yüzeylerin çekme gerilmelerinin etkisi altında kalması istendiğinden bu yüzeyler destek halkası tarafına bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Numuneler kırıldığı andaki kuvvet değerleri kullanılarak, Eşitlik 5.7 ile kırılma mukavemet (σ_f) değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.13: Eşikieksenli mukavemet ölçümüne ait test düzeneği.

$$\sigma_f = \frac{3(1+\nu)F}{2\pi t^2} \left[\ln \frac{a}{b} + \frac{(1-\nu)(a^2-b^2)}{(1+\nu)2R^2} \right] \quad (5.7)$$

Eşitlikte F hasar yükü, ν Poisson oranı, t numune kalınlığı, a destek halka yarıçapı, b yük halkası yarıçapı ve R ise numune yarıçapıdır [Morrell, 2007].

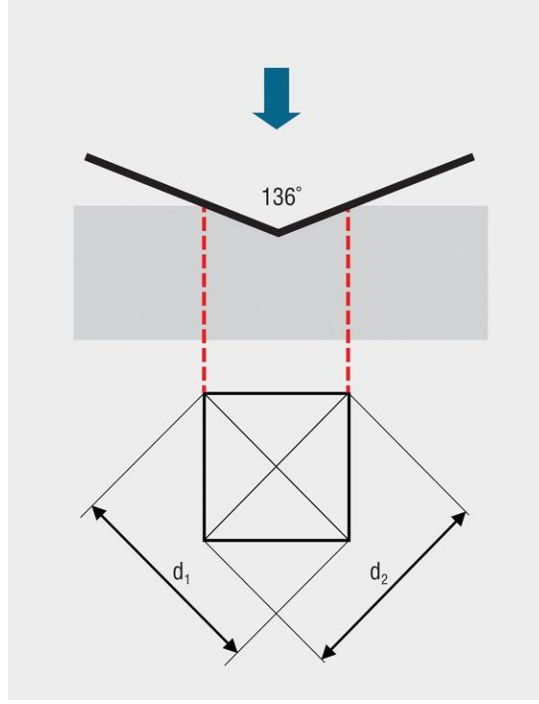
Seramik zırh levhalarının balistik darbe davranışının yorumlama ve çözümlenmesinin karmaşık olduğu birçok yöntem vardır. Bununla birlikte, “statik” mekanik testlerdeki kırılmayla bağlantıları olduğu görülen darbe olayına yönelik durumlar mevcuttur. Örneğin, merkezinden balistik olarak test edilen seramikler ile genellikle “statik” eşikieksenli eğme dayanımı testinde parçalanmış seramik numunelerin sonuçları, seramik zırh levhalarındaki kırılma desenleri bakımından benzerlik gösterirler. Bu gözlem, tüm balistik olayın, bölgesel bir kurşun/levha etkileşimi ile seramik levhanın mekanik yüklemeye makro-yapısal tepkisinin toplamı olarak kabul edilmesi durumunda makul olacaktır. Seramik “eğme dayanımı” verileri

genellikle balistik modellerde seramik levhaların performansını tahmin etmek için kullanılır. Ancak bu örnek için seramiklerin eğme dayanımı yanıltıcı olabilir. Monolitik seramiklerin çekme mukavemetlerinin mukavemet-boyut ölçekleme (zincirdeki en zayıf halka örnekseli) durumu gösterdiği bilinmektedir. Örneğin aynı malzemeye ait büyük bir seramik daha ufak olan numunesine göre daha düşük gerilmelerde hasara uğramaktadır [Wereszczak et al., 2005].

Tek eksenli eğilme dayanım testleri (üç ve dört nokta eğme) seramikler için en yaygın ve tanınan mukavemet testleridir. Ancak eşikieksenli eğme dayanımı testlerinde çok daha büyük bir yüzey ve hacim etkilenme halinde olduğundan, zırh levhalarının merkezden balistik yüklenmesinden kaynaklanan eğilmeyi tek eksenli eğilme testine göre daha iyi taklit ettiğine inanılmaktadır. Eşikieksenli eğme dayanımı testleri, balistik testlerle deformasyon ve yaratılan geniş kırık yüzey alanı bakımından benzerlikler göstermektedir. Ayrıca, özellikle balistik testlerle karşılaştırıldığında yaygın bir şekilde kullanılabilir ve gerçekleştirilmesi ekonomik bir testtir [Wereszczak et al., 2005], [Healey et al., 2017]. Tez çalışması kapsamında bu yüzden hazırlanan disk numunelerin zırh uygulamalarına yönelik olarak karakterize edilmesinde bu mukavemet ölçüm yöntemi tercih edilmiştir.

Mukavemet testleri sonrası numunelerin çekme gerilmeleri altında kırılan yüzeylerinden çatlak uzunlukları ölçülmüştür. Bu yüzeylerin her numune için ayrı ayrı fotoğrafları çekilmiş, bu fotoğraflar kullanılarak ImageJ yazılımı ile çatlak uzunluk ölçümü her numuneden ikişer kez tekrarlanmak suretiyle yapılmıştır. Her bir kompozisyon için bulunan bu çatlak uzunluklarının ortalamaları alınmıştır. Her numune için çatlak yüzey alanı ise bulunan çatlak uzunluğunun o numunenin kalınlığı ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.

Yüzeyleri hassas olarak parlatılan numunelerin sertlik ve tokluk ölçümleri, Instron® marka Mikrosertlik cihazında (Wolpert Testor 2100 model) Vickers elmas piramit uç kullanılarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri prizmatik numuneler için 10 kg, disk numuneler için 5 kg yük altında, tokluk ölçümleri ise prizmatik numuneler için 10 kg, disk numuneler için ise 20 kg yük altında 10 sn süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14'te verilen şekilde izler elde edilmiştir. Disk numunelerde sertlik için kompozisyon başına toplamda en az 10 tane izden ölçüm yapılmış, tokluk için ise 5 adet izden alınan toplam 10 tane ölçümün ortalaması alınmıştır. Sertlik değeri Eşitlik 5.8'de verilen ifade ile, tokluk ise Anstis ve arkadaşları tarafından önerilen Eşitlik 5.9'a göre hesaplanmıştır [Anstis et al., 1981].



Şekil 5.14: Vickers sertlik ölçme yönteminin şematik olarak gösterimi ve izin şekli.

$$H_v = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (5.8)$$

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right) \sqrt{\frac{E}{H_v}} \quad (5.9)$$

Eşitlik 5.8’de verilen H_v Vickers sertlik değeri, F yük (kg), d köşegen uzunluklarının (mm) toplamının ortalamasıdır. Elde edilen sayı 0,01058 ile çarpılarak bulunan değerler GPa birimine çevrilmektedir. Eşitlik 5.9’da verilen K_{Ic} ($Pa\sqrt{m}$) kırılma tokluğu, F (N) yük, çatlak ucundan izin merkezine olan uzaklık c (m), E elastik modülüs (GPa) ve H_v sertliği (GPa) ifade etmektedir. Disk formunda olan numuneler için tokluk testi sırasında 20 kg yük altında oluşturulan çatlakların hassas bir şekilde ölçümü için dağılanan numunelere SEM’ de bakılmıştır.

5.5. Ağırlık Düşürme Darbe Testleri

Düşük enerji altındaki darbe davranışlarının karşılaştırılması, hasar mekanizmalarının ve mukavemet testi ile elde edilen sonuçların paralellik gösterip göstermediğinin incelenmesi amacıyla bu tez çalışması kapsamında üretilen Al_2O_3 ,

$\text{Al}_2\text{O}_3/\% 5 \text{ ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\% 1 \text{ Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\% 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (krom oksit tozundan), $\text{Al}_2\text{O}_3/\% 5 \text{ ZrO}_2\text{-}\%1 \text{ Ni}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\% 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3\text{-}\% 1 \text{ Ni}$ kompozisyonlarının disk numunelerine ağırlık düşürme darbe testi yapılmıştır. Bunun için her bir ilgili kompozisyondan, mukavemet ölçümü için üretilen numunelerle aynı koşullar altında, 9 adet, sinterleme ve zımparalama sonrası 3,89 ile 4,30 mm kalınlık ve 27,15-28,93 mm aralığında da çapları olan (boyutlar kompozisyona ve numuneye bağlı olarak farklılıklar göstermektedir) numuneler hazırlanmıştır.

Ağırlık düşürme testleri Instron® marka Ceast 9340 model test cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.15). Cihazın enerji aralığı 0,30 – 405 J, darbe hız aralığı 0,77-4,65 m/s, düşürme yükseklik aralığı 0,03-1,10 m, düşürme ağırlık aralığı ise 1-37,5 kg aralığındadır. Seramik malzemelerin yüksek sertliğe sahip olmalarından dolayı test esnasında yaygın olarak kullanılan çelik uç yerine, 5 mm çapında WC (tungsten karbür) delici uç kullanılmıştır. Ağırlık düşürme testleri için Şekil 5.16'da da gösterildiği gibi farklı tip geometride uçlar bulunmaktadır [Evcı, 2009]. Bu çalışmada düz tip uç tercih edilmiştir.



Şekil 5.15: Ağırlık düşürme test cihazı.



Şekil 5.16: Ağırlık düşürme testinde kullanılan farklı geometrideki uçlar, a) düz tip, b) yarım küresel tip, c) yuvarlak şekilli konik (ogival) tip, d) konik tip uç.

Test sırasında numuneler cihaza, $3,80 \text{ g/cm}^3$ yoğunlukta, 50 mm kenar uzunluğu ve 12 mm kalınlığı olan kare formunda alümina destek levha üzerine ortalanacak şekilde, vakum gresi ile yapıştırılarak yerleştirilmiştir. Bu yerleşim düzeni, daha kalın seramik numuneler ile deney yapımını kısmen simüle edebilmek için tercih edilmiştir. Alümina destek levhası da uygun şekilde oyulan çelik bir tablaya (10 mm kalınlık) oturtulmuştur (Şekil 5.17). Test sırasında düşme ağırlığı toplamda 3,4040 kg olacak şekilde (burada ezme kafası tutucu kütlesi 2,5 kg, ezme kafası nominal kütlesi 0,9040) ayarlanmıştır. Numune kalınlığı cihaz yazılımına, çelik levha ile buna gömülü haldeki alümina destek levhasının toplam kalınlığına, her numunenin kendi kalınlığı eklenerek girilmiştir (örneğin; $18,30 + 3,93 = 22,23 \text{ mm}$). İlk etapta 5 J’de (150 mm düşme yüksekliği, 1,71 m/sn darbe hızı) tüm kompozisyonlara ait birer numuneye vuruş yapılmıştır. Daha sonra 8 J’de (240 mm, 2,17 m/s) tüm numuneler teste tabi tutulmuştur. Numunelerin kırılmama durumuna göre testler 10 J (300 mm, 2,42 m/s) veya 12 J’de (359 mm, 2,65 m/s) tekrarlanmıştır. Alümina destek levhasında çatlak oluştuğu durumda levha yenisi ile değiştirilerek testlere devam edilmiştir.



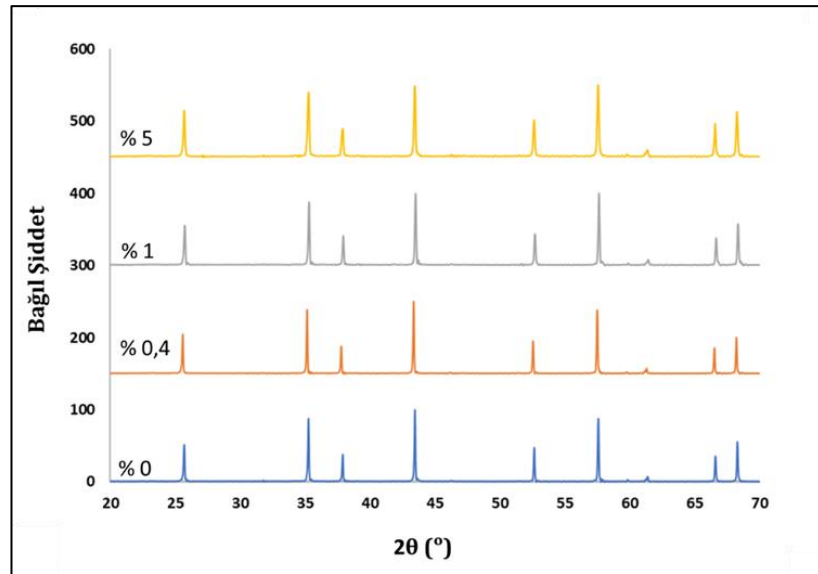
Şekil 5.17: Numune koyulan destek alümina levhanın yerleşimi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Ön Çalışma için Üretilen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Seramiklerine Ait Sonuçların İncelenmesi

6.1.1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Seramiklerinin XRD Sonuçlarının İncelenmesi

Al_2O_3 seramiğine katkı olarak eklenecek en uygun Cr_2O_3 miktarının belirlenmesi için ön çalışma olarak krom nitrat nonahidrat kullanılarak hazırlanan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramiklere ilk olarak XRD metodu ile kristal yapı analizi ve Arşimet metodu ile de yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Şekil 6.1’de alüminaya hacimce % 0,4, 1 ve 5 Cr_2O_3 katılarak hazırlanan ve hava ortamında sinterlenen (~13 mm çaplı) pelet numunelere ait XRD grafikleri verilmiştir. Aynı kristal yapıya sahip olan ve aralarında yüksek sıcaklıklarda (>1400°C) tam yer alan katı çözeltisi oluşturan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sistemi için sadece korundum yapısına ait olan piklerin görülmesi beklenmektedir. XRD verileri başka bir bileşik oluşmadığını ve tüm oranlar için sadece korunduma ait piklerin varlığını göstermektedir. Korundum yapısındaki katı çözelti oluşumu, XRD sonuçlarında Cr_2O_3 varlığının ayrı bir kristal yapı olarak gözükmemesine neden olmuştur.



Şekil 6.1: Hava ortamında sinterlenen ve hacimce % 0,4, 1 ve 5 Cr_2O_3 içermesi için hazırlanan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramiklerine ait XRD grafikleri.

6.1.2. Al₂O₃-Cr₂O₃ Seramiklerinin Yoğunluk Analizi

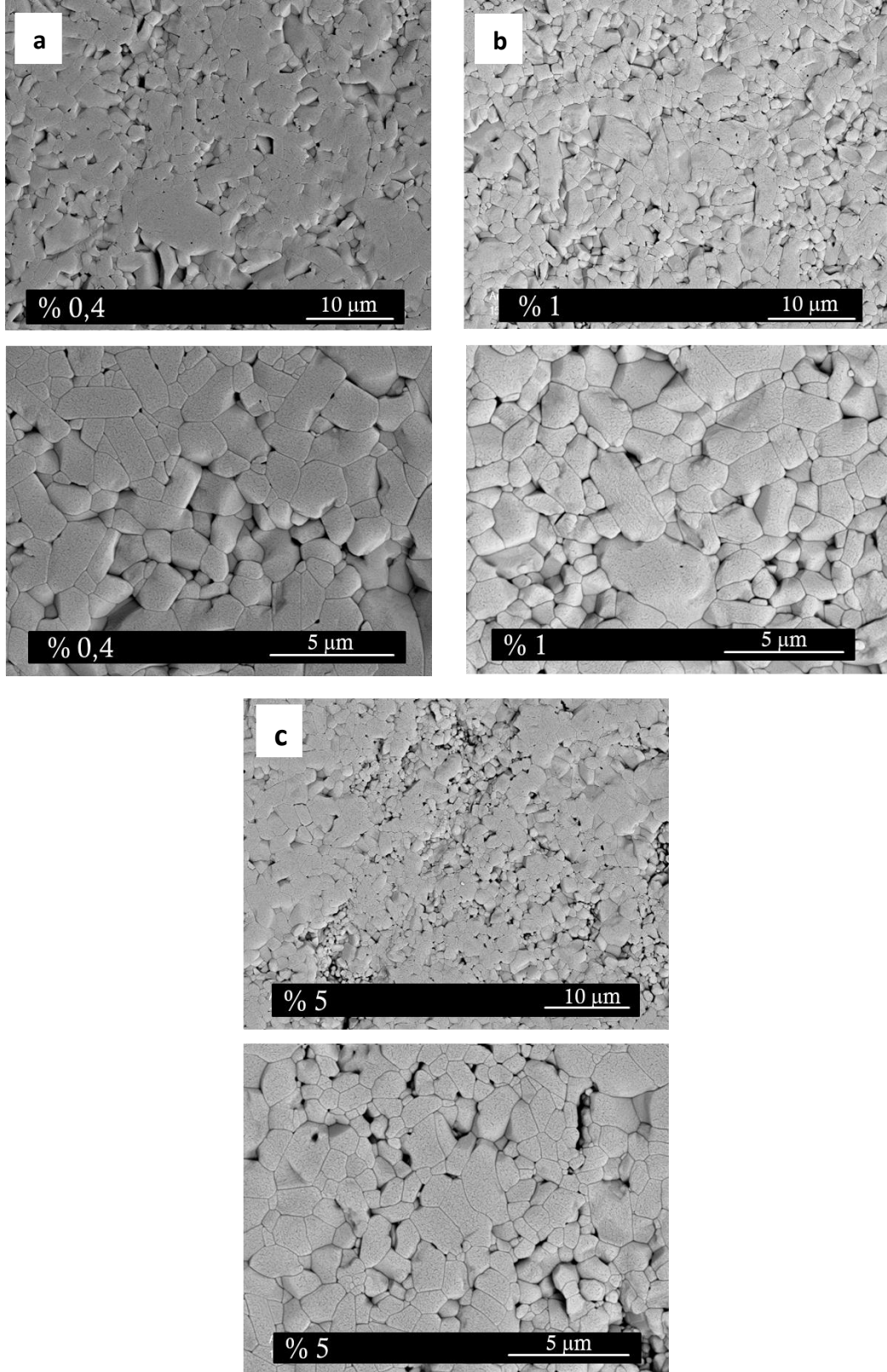
Tablo 6.1’de krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanımıyla üretilen Al₂O₃-Cr₂O₃ seramiklerine ait yoğunluk, tane boyutu ve Vickers sertlik değerleri (GPa) verilmiştir. Tüm oranlar için CIP sonrası benzer yaş yoğunluklarda (~ % 54) hazırlanan numunelerin, 1550°C’de 2 saat hava ve % 10 H₂/ % 90Ar atmosferinde sinterlenmelerinden sonra yoğunlaşma davranışlarında farklılıklar meydana gelip gelmediği incelenmiştir. Sinterleme esnasında özellikle kısmi oksijen basıncı yüksek olan atmosferde (örneğin hava ortamında) CrO₃ formunda buharlaşan Cr₂O₃ seramiklerinin yeterince yoğunlaştırılmadığı bilinmektedir. Karşılaştırma yapabilmek için malzemelerin teorik yoğunlukları hesaplanırken sinterleme sonrası katkıların hacim oranlarının sabit kaldığı ve buharlaşma olmadığı kabul edilmiştir. Görece daha yüksek miktarda Cr₂O₃ içeren (hacimce % 5) Al₂O₃-Cr₂O₃ seramik sistemi için % 10 H₂/ % 90 Ar atmosferinde sinterlenen numuneye göre hava ortamında sinterlenen numunenin relatif yoğunluk değerinde azalma görülmektedir. Farklı atmosferlerde sinterlenen % 0,4 ve 1 Cr₂O₃ oranı için hemen hemen benzer yoğunlaşma davranışı elde edilmiştir.

Tablo 6.1: Krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanıldığı seramik numunelerinin farklı oranları için elde edilen özellikler.

Hacimce Cr ₂ O ₃ oranı	% 0,4 Cr ₂ O ₃	% 1 Cr ₂ O ₃	% 5 Cr ₂ O ₃
Yaş yoğunluk (%)	55	53	54
Teorik yoğunluk (g/cm ³)	3,98	3,99	4,04
Arşimet yoğunluk (g/cm ³) hava	3,90	3,94	3,82
Relatif yoğunluk (%) hava	97,9	98,7	94,5
Al ₂ O ₃ tane boyutu (hava)	2,12	2,15	2,12
Arşimet yoğunluk (g/cm ³) H ₂ /Ar	3,90	3,92	3,85
Relatif Yoğunluk (%) H ₂ /Ar	97,9	98,2	95,2
Havada sinterlenen sertlik (GPa)	20,9 ± 1,7	22,1 ± 1,5	17,5 ± 1,6
H ₂ /Ar sinterlenen sertlik (GPa)	21,8 ± 0,6	22,5 ± 0,6	18,1 ± 0,6

6.1.3. Al₂O₃-Cr₂O₃ Seramiklerinin Mikroyapı Analizi

Şekil 6.2’de hava ortamında sinterlenen Al₂O₃-Cr₂O₃ seramiklerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. 5 µm ölçeğe sahip olan görüntülerde % 0,4 ve % 1 Cr₂O₃ oranları için oldukça benzer bir mikroyapı görülmektedir. Kullanılan Al₂O₃ tozunun sinterlemeyi kolaylaştırıcı bir katkı içermemesinden ötürü aşırı büyümüş taneler mikroyapıda mevcut bulunmaktadır. Bunun yanı sıra bölgesel olarak yoğunlaşma farklılıkları olduğu görülmekte ve Al₂O₃-Cr₂O₃ seramikleri için farklı bölgelerde farklı alümina tane büyüklüklerine yol açmaktadır. Bölgesel tane büyüklüğündeki en fazla değişkenlik % 5 Cr₂O₃ seramiğine aittir. Doğrusal kesiştirme metodu kullanılarak gerçekleştirilen ölçüm sonucu her üç kompozisyon içinde alümina tane boyutu 2,12 µm bulunmuştur. Ancak tane boyutunun bu kadar değişkenlik gösterdiği ve yoğunlaşma farklılıklarının bu kadar belirgin olduğu bu mikroyapılar için tane boyutu ölçümü sonucunun tüm kompozisyonlar için aynı olması yanıltıcıdır. Elde edilen mikroyapılar, Cr₂O₃ öncülü olarak krom nitrat nonahidratın kullanıldığı seramikler için toz hazırlama aşamasında sert balçık kıvamındaki karışımdan ezilerek elde edilen tozun sert yığınlarının parçalanamadığını göstermektedir. Bu sert yığınların varlığı, tozun paketlenme davranışını etkileyerek sinterleme sonrası farklı oranda yoğunlaşmış bölgeler meydana getirmiştir. Arşimet metodu ile elde edilen yoğunluklardan hesaplanan relatif yoğunluklar, mikroyapılar incelendiğinde bu yoğunluk ölçüm metodunun çok hassas bir sonuç vermediğini göstermiştir.



Şekil 6.2: Hava ortamında sinterlenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramiklerine ait SEM-BSE modu görüntüleri, a) % 0,4, b) % 1, c) % 5 Cr_2O_3 katkılı.

6.1.4. Al₂O₃-Cr₂O₃ Seramiklerinin Vickers Sertlik Sonuçlarının Analizi

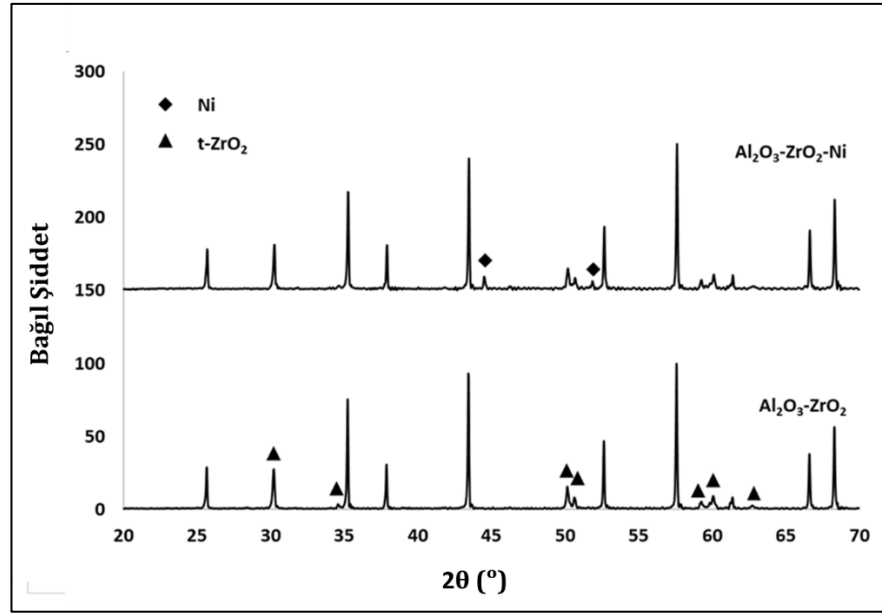
Tablo 6.1’de verilen Vickers sertlik sonuçlarına göre en yüksek sertlik hem hava hem de % 10 H₂/ % 90Ar atmosferinde sinterlenen numunelerde % 1 Cr₂O₃ seramiği için elde edilmiştir. % 10 H₂/ % 90 Ar’da sinterlenen numuneler için sertlik ölçümlerinde hesaplanan standart sapmalar hava ortamındakilere göre daha düşüktür. Bu durum yoğunluk ölçüm sonuçlarında kendini göstermese de hava ortamında sinterlenen numunelerde Cr₂O₃’in Cr içeren türleri halinde (CrO₂ veya CrO₃) buharlaşmasının etkin olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca bölgesel yoğunluk farklılıkları sertlik ölçümlerini de doğrudan etkilemektedir. Karşılaştırma amaçlı olarak üretilen monolitik alümina peletleri için % 99 civarında bir relatif yoğunluk elde edilmiş ve ortalama tane boyutu 2,38 µm olarak ölçülmüştür. Vickers sertlik değeri ise 21,8 ± 1,0 GPa olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Cr₂O₃ ilavesi yapılan seramikler içinde en iyi yoğunlaşma davranışının ve sertlik değerlerinin % 1 Cr₂O₃ ilavesi ile sağlandığını göstermektedir. Daha büyük disk numunelerden ve krom nitrat nonahidrat dışında direkt olarak Cr₂O₃ tozu ile de üretilecek olan numunelerin özelliklerinin incelenmesiyle, Cr₂O₃ varlığının alümina malzemenin özellikleri üzerine olan etkileri sonraki sonuçlar altında tartışılacaktır.

6.2. Ön Çalışma için Üretilen ZrO₂ ve Ni İçeren Kompozisyonlara Ait Sonuçların İncelenmesi

6.2.1. ZrO₂ ve Ni İçeren Kompozisyonlara Ait XRD Sonuçlarının İncelenmesi

Alümina matriste aynı anda hem seramik hem de metal parçacık takviyesinin malzemenin mekanik özelliklerinde yaratacağı sinerjetik etkinin incelenmesi için ön çalışma olarak prizmatik formda üretilen numunelere XRD, SEM-EDS, tane boyutu analizi yapılmış; elastik modülüs, sertlik, mukavemet ve tokluk değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.3’te 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunelere ait XRD grafikleri verilmiştir. Pikler her iki kompozisyon için de korundum formunda Al₂O₃ ve tetragonal yapıda zirkonya varlığını göstermektedir. 30,27° civarında konumlanan pik tetragonal zirkonyanın en şiddetli pikidir. Ni içeren ZTA kompozit için ise Ni pikleri belirgin olarak gözükmemektedir. Numunelerin zımparalanmış yüzeylerinden

alınan bu XRD sonuçlarına göre monoklinik zirkonya ve nikel alüminat spinel (NiAl_2O_4) oluşumu gözlenmemiştir.



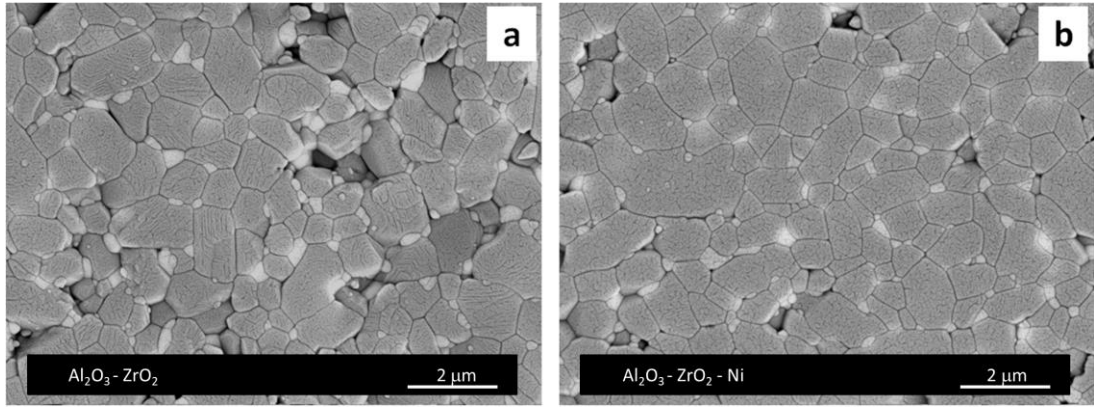
Şekil 6.3: Hacimce % 5 ZrO_2 içeren ZTA ve % 5 ZrO_2 ile % 1 Ni içeren ZTA-Ni kompozitlerin XRD grafikleri.

6.2.2. ZrO_2 ve Ni İçeren Kompozisyonların Mikroyapı Analizi

Şekil 6.4’de parlatma ve ısıtma işlemleri sonrası ZTA ve ZTA-Ni kompozisyonlarına ait BSE modunda çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerindeki beyaz parçacıklar zirkonya ve/veya nikel katkı fazına aittir. Gri taneler ise alümina matrisi göstermektedir. ZTA numuneden alınan mikroyapı görüntüsü zirkonya parçacıklarının alümina matriste homojen olarak dağıldığını kanıtlamaktadır. ZTA seramik kompozitine Ni metal parçacıklarının ilave edilmesi de parçacıkların homojen dağılımını etkilememiştir. Alümina tanelerin morfolojisine bakıldığında her iki kompozisyon için de ağırlıklı olarak eş eksenli tane yapısının hâkim olduğu görülmektedir ve aşırı tane büyümesi neredeyse meydana gelmemiştir. Doğrusal kesiştirme metodu kullanılarak ölçülen ortalama alümina tane boyutları ZTA ve ZTA-Ni kompozit için sırasıyla $1,23\ \mu\text{m}$ ve $1,28\ \mu\text{m}$ bulunmuştur.

ZTA kompozitte ZrO_2 parçacıklarının ağırlıklı olarak tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında konumlandığı, az bir kısmının ise tane içinde yer aldığı görülmektedir. Öte yandan ZTA-Ni kompozit için SEM görüntülerinde aynı

kontrasta sahip olan zirkonya ve nikelin ayırt edilmesi mümkün olmamaktadır. BSE modunda farklı bileşenler arasındaki kontrast farkının kaynağı olan atom numaralarındaki farklılığa rağmen bu iki faz arasında ayırım yapmak güçtür. Bu nedenle ImageJ yazılımı ile ZTA ve ZTA-Ni kompozitlerdeki ZrO_2 ve Ni katkılarının boyutları, ayrı ayrı hem tane içi hem de tane sınırlarında konumlanan parçacıklar için (en az 500 tane parçacık sayımıyla) ölçülmüştür ve histogram grafikleri ile ZrO_2 ve Ni fazlarına ait parçacık boyut dağılımları çizilmiştir.



Şekil 6.4: Isıl olarak dağılmış numunelere ait SEM-BSE modu görüntüleri, a) ZTA, b) ZTA-Ni.

Şekil 6.5.a)'da verilen histogram ZTA için taneler arasındaki ZrO_2 , ZTA-Ni kompozitler için ise taneler arası ZrO_2 ve Ni parçacıklarına ait boyut dağılımlarını göstermektedir. Ölçülen asimetric parçacık boyut dağılımı, log-normal dağılım fonksiyonuna uydurularak analiz edilmiştir. ZTA kompozitindeki taneler arası ZrO_2 boyut dağılımının, $\sim 0,47 \mu m$ parçacık boyutunda tepe değerini gösteren log-normal dağılım eğrisini takip ettiği görülmektedir. Öte yandan ZTA-Ni kompozitte ZrO_2 ve Ni parçacıkların boyut dağılımı, log-normal dağılım eğrisi ve histogramın tepe değeri örtüşmemektedir. Bu durum ZTA-Ni kompozitlerde ZrO_2 ve Ni parçacıkların birbirlerinden ayırt edilememesinden ötürü boyutlarının birlikte sayılmasından kaynaklanmaktadır. Sayılan parçacık boyutlarına göre çizilen bu histogram grafiği, ZTA-Ni kompozitindeki parçacık boyutlarının daha ufak kaldığını göstermektedir.

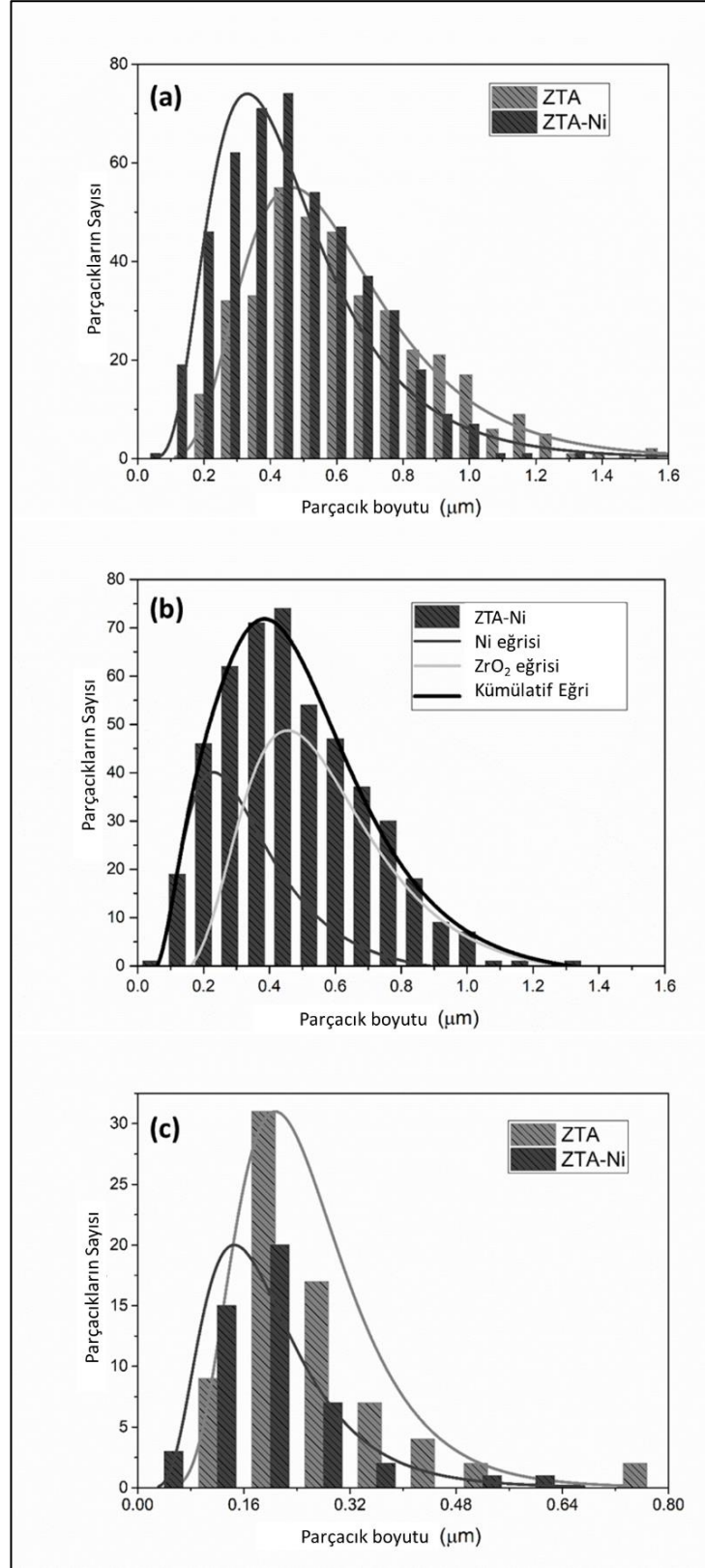
Her bir fazın boyut dağılımını elde edebilmek için Şekil 6.5.b)'de ZTA-Ni kompozitte (taneler arasında konumlanan) hem ZrO_2 hem de Ni için dağılım verisine iki ayrı log-normal dağılım fonksiyonu uydurulmuştur. Bu iki uydurulmuş dağılım fonksiyonuna ait kümülatif eğri, gözlemlenen dağılımı Şekil 6.5.a)'da sadece bir log-

normal fonksiyona uydurma için verilenle karşılaştırıldığında daha iyi temsil etmektedir. ZrO_2 ve Ni parçacıkların log-normal dağılım eğrilerinin tepe değerleri ZrO_2 ve Ni için sırasıyla $\sim 0,46 \mu m$ ve $\sim 0,23 \mu m$ 'dir. Bu değerler Ni parçacıkların ortalama tane boyutunun ZrO_2 parçacıklarının neredeyse yarısı olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak, ZTA ve ZTA-Ni malzemedeki ZrO_2 parçacıklarının boyutunun hemen hemen aynı olmasından dolayı, Ni fazın varlığının, ZrO_2 parçacıkların boyutu üzerine etkisi ihmal edilebilir.

Şekil 6.5.c)'de verilen histogram ise ZTA için tane içlerinde konumlanmış olan ZrO_2 , ZTA-Ni kompozitler için ise tane içlerindeki ZrO_2 ve Ni parçacıklarına ait boyut dağılımlarını göstermektedir. Benzer olarak ZTA kompozitlerin tane içindeki ZrO_2 parçacıklarının boyut dağılımları log-normal fonksiyona iyi uymaktadır. Sinterleme sırasında Zr^{4+} iyonlarının difüzyonunun, ZrO_2 parçacıklarının alümina tane sınırı hareketini izlemesine imkân verecek kadar hızlı olduğu düşünülmektedir. Böylelikle alümina taneleri büyürken ZrO_2 parçacıklarının birçoğu tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında kalabilmektedir [Lange and Hirlinger, 1984]. Öte yandan Şekil 6.4.a) ve Şekil 6.5.c)'de görüldüğü üzere ZrO_2 parçacıklarının küçük bir kısmı Al_2O_3 tanelerinin içine hapsolmuştur.

ZTA-Ni kompozitlerde ZTA'ya kıyasla tane içindeki parçacık sayısında daha fazla azalma gözlenmesine rağmen ZTA-Ni için toplamda 49, ZTA için ise 72 adet tane içi parçacık sayılmıştır. Gözlemlenen davranış, alümina matriste Zr^{4+} iyonlarının difüzyon karakteristiğinin modifikasyonuna atfedilmiştir. Kompozitte Ni parçacıklarının varlığının, ZrO_2 parçacıklarının alümina taneleri içinde sıkışıp kalmak yerine, sinterleme sırasında tane sınırlarını izlemesine izin vererek Zr^{4+} iyonlarının difüzyon hızını arttırdığı düşünülmektedir.

Uydurulan eğrinin niteliğine bakıldığında, biri ZrO_2 diğeri Ni için olmak üzere iki ayrı log-normal dağılım fonksiyonunun, ZTA-Ni kompozitlerde bulunan parçacık dağılım sayısına uyması önemlidir. Verilen şekilde (Şekil 6.5.c) gösterilmemesine rağmen, ZrO_2 ve Ni parçacık boyut dağılımlarına iki ayrı log-normal fonksiyon uydurulmuştur. ZrO_2 ve Ni parçacıkların log-normal dağılım eğrilerinin tepe değerleri sırasıyla $\sim 0,25 \mu m$ ve $\sim 0,15 \mu m$ bulunmuştur; yani Al_2O_3 tane içindeki ZrO_2 ve Ni parçacıklarının ortalama boyutlarının tane sınırında yer alanlara göre küçük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.5: a) Taneler arasındaki ZrO₂ ve Ni parçacıklarının log-normal dağılım eğrileri ve histogram grafiği, b) ZTA-Ni kompozitte taneler arasındaki hem ZrO₂ hem de Ni için dağılım verisi ile iki ayrı log-normal dağılım eğrisi, c) Tane içindeki ZrO₂ ve Ni parçacıklarının log-normal dağılım eğrileri ile beraber verilen histogram grafiği.

6.2.3. ZrO₂ ve Ni İçeren Kompozisyonların Yoğunlaşma Davranışının ve Mekanik Özelliklerinin Analizi

Arşimet metodu ile ölçülen deneysel yoğunluklara göre hesaplanan relatif yoğunluk değerleri Tablo 6.2’de verilmiştir. ZTA ve ZTA-Ni kompozit için % 99,1 ve % 98,8 olan relatif yoğunlukların neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığında, Al₂O₃ tanelerinin sıvı Ni tarafından ıslatılabilirliği yeterince iyi değildir, ıslatma açısı 128°’dir [Asthana et al., 2006]. Bu nedenle normal koşullar altında nikelin bu zayıf ıslatma davranışının, özellikle yüksek metal içeriğinde, alüminanın yoğunlaşmasını engellemesi beklenir. Hacimce % 1 Ni içeriği, numunelerin yoğunlaştırılmasının etkilenmemesi için yeterince düşük bir oran olarak kabul edilebilir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016].

Tablo 6.2: Basınçsız sinterleme sonrası ZTA ve ZTA-Ni kompozitlere ait relatif yoğunluk, alümina matris tane boyutu ve mekanik özellikler.

Kompozit	Relatif yoğunluk (%)	Al ₂ O ₃ tane boyutu, (µm)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Tokluk (MPa·m ^{1/2})
ZTA	99,1	1,23	397 ± 11	20,8 ± 0,7	507 ± 92	3,3 ± 0,5
ZTA-Ni	98,8	1,28	393 ± 4	22,5 ± 1,2	500 ± 71	4,9 ± 0,6

Prizmatik formda üretilen ve uygun ebatlarda kesilen numunelere ait mekanik özelliklerin ölçüm sonuçları da Tablo 6.2’de verilmiştir. ZTA ve ZTA-Ni kompozitleri için 10 adet numuneden alınan ölçüm sonucuna göre ortalama elastik modülüs değerleri sırasıyla 397 ± 11 and 393 ± 4 GPa bulunmuştur. Karışımlar kuralından, Al₂O₃, YSZ ve Ni’ in elastik modül değerleri sırasıyla 400, 200 ve 200 GPa olarak alındığında, elastik modül değerleri ZTA ve ZTA-Ni kompozitleri için sırasıyla 390 ve 388 GPa olarak hesaplanmıştır. Numuneler tam olarak yoğunlaştırılmamasına rağmen, elastik modülüsün ölçülen değerleri biraz daha yüksektir. Bu tutarsızlık, ölçümlerin doğru olması için numunelerin boyutsal paralelliğinin ve ölçümünün yüksek hassasiyet gerektirmesinden kaynaklanmaktadır. Burada % 1 hata (örneğin 2,5 mm kalınlık için 25 µm hata) elastik modül ölçümlerinde % 3 hatayla (400 GPa için 12 GPa hata) sonuçlanmaktadır.

Seramik kompozit malzemelerin sertliği sadece fazların varlığı ile değil aynı zamanda tane büyüklüğü ve nihai yoğunluğu ile de ilgilidir [Kuntz and Krüger,

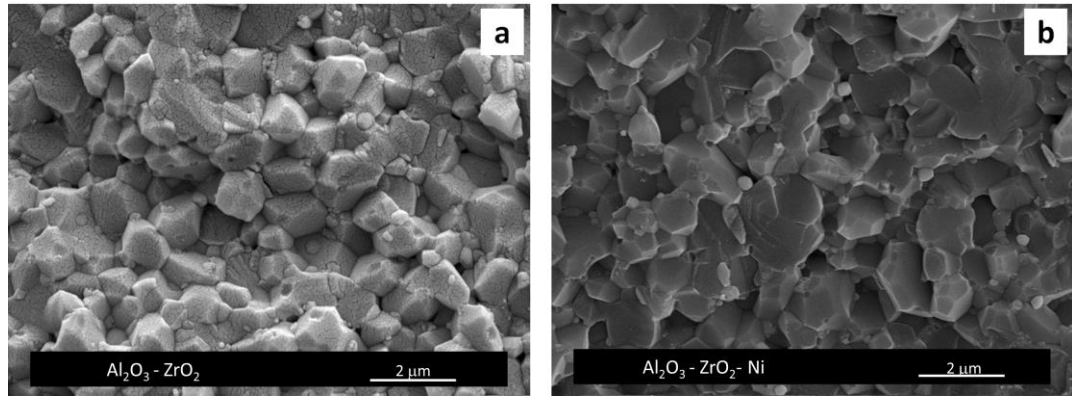
2018]. Tane boyutu küçüldüğünde seramiklerin sertliğinin arttığı belirtilmiştir [Bian et al., 2013]. Bu çalışma için hem ZTA hem de ZTA-Ni kompozitlerinin yoğunlukları hemen hemen aynı olduğundan, 20,8'den 22,5 GPa'a kadar olan sertlik artışı (% 8 artış) yoğunluğa bağlanamamaktadır. İlave olarak, doğrusal kesiştirme yöntemiyle ölçülen Al_2O_3 tane büyüklüğü hem ZTA hem de ZTA-Ni kompozitleri için oldukça benzerdir.

Metalik malzemelerin sertliği, tane boyutunun azalması ile beraber Hall-Petch olarak adlandırılan bir etki ile dislokasyonların tane sınırlarında yığılmalarından dolayı artar [Rodriguez-Suarez et al., 2012]. Pecharromán ve arkadaşları Hall-Petch etkisini seramik matristeki nano boyutlu metal parçacıklara genişletmek için, son derece yüksek sertlikte (~ 94 GPa) nanokristallerin hususi bir özelliğine dayanan bir sertleşme modeli öne sürmüşlerdir [Pecharromán et al., 2004]. Moya ve arkadaşları özellikle düşük metal içeriklerinde (hacimce % 2,5 Ni), spark plazma sinterlemesi ile üretilen Al_2O_3 /Ni kompozitlerinin sertliğinde (yaklaşık % 14) belirgin bir artış kaydetmişlerdir [Moya et al., 2007]. Bu durumu, nanometre aralığındaki (~ 100 nm) boyutlarda Ni parçacıklarının varlığının sertlikteki iyileşmeden sorumlu olmasına dayandırmışlardır. Rodriguez-Suarez ve arkadaşları çalışmalarında basınçsız sinterleme kullanılsa bile, Ni parçacıklarının bir kısmının istenen boyut değerlerine yakın kaldığını ve kimi metal parçacıkların boyutlarında artış olmasına rağmen Hall-Petch etkisinden dolayı sertlik artışı meydana gelebildiğini belirtmişlerdir [Rodriguez-Suarez et al., 2011]. Rodriguez-Suarez ve arkadaşlarının sonuçlarına benzer olarak bu çalışmada, 230 nm'nin altındaki boyutlarda ve hatta daha ufak olan tane içi Ni parçacıklarının varlığının bir sertleşme etkisine neden olabildiği ve ZTA-Ni kompozitlerinin sertliğini ZTA'ya kıyasla arttırabildiği görülmüştür.

Heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak üretilen ZTA-Ni kompozitine ait nikel kristalit boyutu, indirgeme ısı işlemi ve sinterleme sonrası FWHM metodu ve Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmak istenmiştir. İndirgeme ısı işlemi sonrası kompozit tozdan alınan XRD sonucuna göre elde edilen en şiddetli (111) pikinin, nikelin çok ufak kristalit boyutuna bağlı olarak XRD-amorf olmasından dolayı hesaplama yapılamamıştır. Ancak sinterlenen numuneden alınan ölçüm ile nikel kristalit büyüklüğü 50 nm olarak bulunmuştur. Bunlara dayanarak, toz üretimi aşamasında nano boyutta metalik parçacıkların seramik matris içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayan heterojen çökeltme yönteminin sert metal-seramik kompozitlerin üretilmesinde etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılabilir.

Mukavemet, seramik malzemelerde zırh uygulamalarında darbe etkisi altında hayatta kalma olasılığını artıran önemli bir mekanik özelliktir. Daha evvel de bahsedildiği üzere, Griffith denklemine göre, bir seramiğin mukavemeti kusur boyutu dolayısıyla da tane büyüklüğü ile ilgilidir [Tuan et al., 2008]. Tablo 6.2’de verilen mukavemet değerleri ZTA ve ZTA-Ni kompozitler için benzerdir. Benzer yoğunluğa ve Al_2O_3 tane boyutuna sahip olduklarından, mukavemet değerlerinin birbirine yakın olması beklenebilir. Soğuk izostatik presleme kullanılmasına rağmen, mukavemet değerlerinin yüksek standart sapmaları, numunelerdeki yoğunluk değişimine bağlanabilir.

Kırılma tokluğu değerlerine bakıldığında ZTA-Ni kompozitlerinin tokluklarında ZTA kompozitlerine göre yaklaşık % 50’lik bir artış meydana gelmiştir. Bu yüksek tokluk değeri, taneler arasındaki nikel parçacıklarının varlığı ile ilgilidir. Şekil 6.6’da görüldüğü üzere, kırılma modunda ZTA kompozitleri için taneler arası kırılmadan, ZTA-Ni kompozitleri için çoğunlukla tane içi kırılmaya (klivaj) yönelik bir değişiklik vardır. Literatür çalışmalarında alümina tane büyüklükleri $\sim 2 \mu m$ ’nin altında ve eş eksenli taneler halinde olduğunda, tokluk değerlerindeki iyileşme, tane içi ve taneler arası kırılma yolları arasındaki kırılma enerjisi farkına bağlanmıştır [Rodriguez-Suarez et. al., 2011]. Tane kafeslerinin kırılmasına karşı olan direnç genellikle tane sınırlarınınkinden daha yüksektir. ZTA-Ni kompozitteki taneler arası Ni parçacıkları, tane içi kırılmaya neden olan ara yüzey mukavemetlenmesi etkisi yaratmaktadır. Ayrıca, nispeten daha büyük Ni parçacıklarının plastik deformasyonu, çatlak ilerlemesi sırasında ZTA-Ni kompozitinin toklaşmasına katkıda bulunabilmektedir.

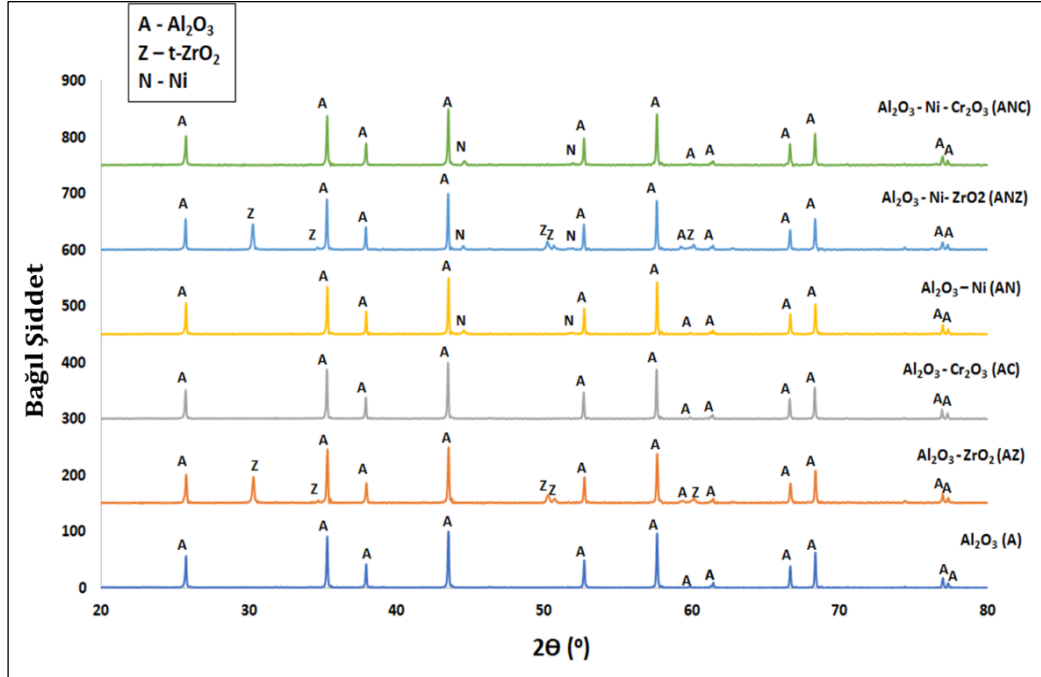


Şekil 6.6: Kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri, a) ZTA, b) ZTA-Ni.

6.3. ZrO₂, Ni, ZrO₂-Ni, Cr₂O₃-Ni İçeren Kompozisyonlara Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi

6.3.1. XRD Sonuçlarının İncelenmesi

İki saat boyunca 1550°C’de basınçsız olarak sinterlenmiş Al₂O₃, Al₂O₃/Ni, Al₂O₃/ZrO₂, Al₂O₃/Cr₂O₃, Al₂O₃/Ni-ZrO₂ ve Al₂O₃/Ni-Cr₂O₃ kompozisyonlarının X-ışını kırınım desenleri (bundan sonraki adlandırmalar sırasıyla A, AN, AZ, AC, ANZ ve ANC şeklinde) Şekil 6.7’de verilmiştir. Bu karşılaştırma için tüm kompozisyonlar, ZrO₂ hacim oranını % 5, Cr₂O₃ ve Ni hacim oranını % 1 elde etmek üzere hazırlanmıştır. XRD desenleri, AZ ve ANZ kompozitlerinde tetragonal zirkonya varlığını ortaya koymaktadır, monoklinik zirkonya varlığı belirlenememiştir. Ayrıca, Ni metal katkı fazının varlığı, tüm Ni içeren kompozitler için (AN, ANZ ve ANC) XRD kırınım desenlerinde belirgin olarak gözükmemektedir. Hem AC seramiklerde hem de ANC kompozitlerde Cr₂O₃ fazının varlığı, alümina ile aynı korundum yapısına sahip olan Cr₂O₃-Al₂O₃ katı çözelti oluşumundan dolayı ayrı pikler halinde elde edilememiştir. Numunelerin hiçbirinde katkı maddeleri ile α -Al₂O₃’ün oluşturduğu yeni bir bileşik bulunmamıştır.



Şekil 6.7: Al₂O₃, Ni, ZrO₂ ve Cr₂O₃ ile hazırlanan kompozitlerin sinterleme sonrası XRD sonuçları.

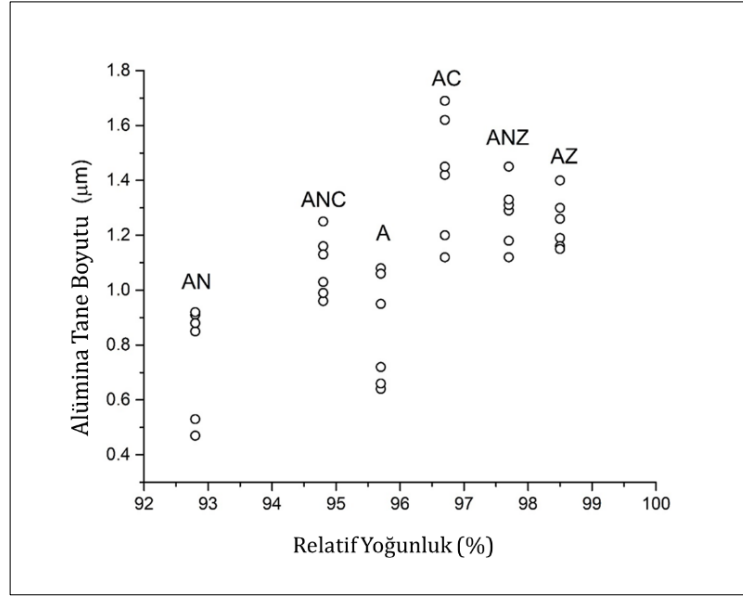
6.3.2. Yoğunlaşma Davranışının, Tane Boyutu ve Elastik Modülüs Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tablo 6.3, tüm kompozisyonlar için relatif yoğunluğu, Al_2O_3 tane büyüklüklerini ve elastik modül ölçüm sonuçlarını listelemektedir. Daha önce de değinildiği üzere sinterleme işlemi sırasında, Cr_2O_3 'ün Cr içeren türleri halinde (örn. CrO_3) buharlaşması, eğer atmosfer saflaştırılmamışsa hacimce % 10 H_2 / % 90 Ar içeren atmosferde dahi kaçınılmazdır ve sinterlenmiş gövdedeki katı çözelti içerisinde çözünmüş Cr_2O_3 'ün kesin miktarının belirlenmesi zordur [Hirata et al., 2000], [Zhao et al., 2018]. Yine de numunelerin yoğunlaşma davranışını karşılaştırmak için buharlaşma kaybını ihmal ederek relatif yoğunluk hesaplamaları Cr_2O_3 için ilk katılan hacim oranına (% 1) göre yapılmıştır.

Tablo 6.3: Relatif yoğunluklar, Al_2O_3 tane büyüklükleri, üretilen seramik ve kompozit numuneler için mutlak ve relatif elastik modülüs değerleri.

Kompozisyon	Relatif yoğunluk, %	Al_2O_3 tane boyutu (μm)	Elastik Modülüs, E, (GPa)	Relatif E, %
A	95,7	$0,85 \pm 0,20$	362 ± 6	86,2
AN	92,8	$0,76 \pm 0,20$	327 ± 18	78,6
AZ	98,5	$1,24 \pm 0,10$	386 ± 3	95,3
AC	96,7	$1,42 \pm 0,22$	373 ± 4	89,5
ANZ	97,7	$1,28 \pm 0,12$	377 ± 3	93,8
ANC	94,8	$1,09 \pm 0,11$	346 ± 14	83,5

Saf Al_2O_3 ile karşılaştırıldığında Ni metal fazın ilavesi AN kompozisyonunun yoğunlaşmasını, AC ile karşılaştırıldığında da ANC'nin yoğunlaşmasını engellemiştir. En yüksek relatif yoğunluk AZ kompozitleri için elde edilmiştir. Herhangi bir sinterlemeye yardımcı katkı içermeyen (örneğin MgO) Al_2O_3 matrise % 3 mol yitria ile stabilize edilmiş hacimce % 5 oranında ZrO_2 ilavesinin sinterlemeyi olumlu yönde etkilediği ve yoğunlaşmayı arttırdığı görülmüştür. ANZ kompozisyonun relatif yoğunluğu, AN ve ANC kompozitlerinde olduğu gibi belirgin olmasa da AZ'den biraz daha düşüktür. Kompozitlerin tane boyutlarında da benzer bir bağlantı görülmektedir. AN saf alüminaya, ANC'de AC'ye kıyasla daha küçük bir tane boyutuna sahiptir ancak ANZ ve AZ benzer tane boyutlarına sahiptir.



Şekil 6.8: Relatif yoğunluğa bağlı Al_2O_3 tane büyüklüğü ölçüm sonuçları.

Şekil 6.8, her bir kompozisyon için, ısıtma işlemi sonrası her disk numunenin farklı bölgelerinden alınan altı adet SEM görüntüsünden, doğrusal kesişme yöntemi kullanılarak bulunan Al_2O_3 tane büyüklüğü ölçüm sonuçlarını göstermektedir. A, AN ve AC bileşimleri için tane boyutlarında yüksek standart sapma gözlenmiştir. Y eksenindeki veri noktalarının geniş aralığı, özellikle veri noktalarının farklı tane boyutlarında toplanması, bölgesel olarak yoğunlaşmadaki farklılıkları göstermektedir. Bu durum, sinterleme öncesi yaş numunelerdeki homojen olmayan yoğunluk dağılımına bağlanmaktadır. Tüm kompozisyonlar aynı şartlar altında hazırlanmış olmasına rağmen, AZ, ANZ ve ANC'nin, daha dar veri noktaları aralığına sahip olduğu görülmektedir. Al_2O_3 matriste homojen zirkonya parçacık dağılımı, benzer boyutlardaki taneler ile sonuçlanmakta ve en yüksek relatif yoğunluğa paralel olarak, Al_2O_3 tane boyutunda A, AN ve AC'ye kıyasla düşük standart sapma elde edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan heterojen çöktürme metodu, seramik matriste homojen metal faz parçacıkları dağılımı sağlama avantajına sahiptir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2018]. Böylece, Ni içeren kompozisyonlar için homojen metal faz dağılımı elde edilebilir ve eğer yoğunlaşma ANZ ve ANC'de, AN'deki gibi zayıf değilse, nikel ilavesi yoğunluk dağılımı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip değildir. Ayrıca, Ni ilavesi, düşük oranlarda bile Al_2O_3 'ün tane büyümesini engeller ve Ni parçacık dağılımı, AC'ye kıyasla ANC kompoziti için Al_2O_3 tane boyutunu düşürür [Lieberthal and Kaplan, 2001].

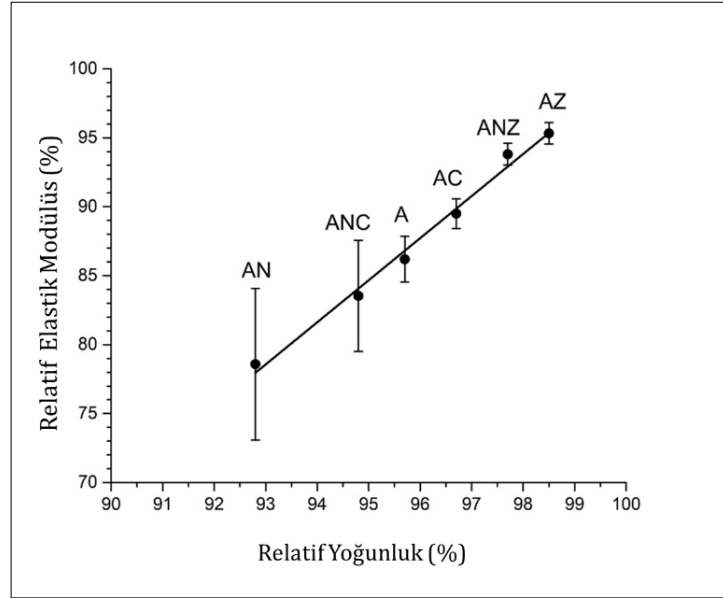
Çalışmalarda sinterleme sıcaklığı (1550°C) nikelin (1453°C) ergime noktasının üzerindedir. Sıvı nikelin alümina ve zirkonyayı ıslatması zayıftır (ıslatma açısı sırasıyla 128° ve 118°) ve bu durum nispeten zayıf bir arayüzey oluşturarak yoğunlaşma üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilmektedir [Li et al., 2004], [Asthana et al., 2006], [Nikolopoulos et al., 1989]. [Lu et al., 2000]. Literatürde zirkonya ilavesinin alüminanın sinterlenmesine ve yoğunlaşmasına yardımcı olarak ilave edildiği ve tane büyümesini engellediği belirtilmiştir [Wang and Stevens, 1989], [Meng et al., 2012]. Az bir miktar (1000-2000 ppm) zirkonyanın sinterleme yardımcısı olarak alümina içerisine ilavesi, kafes kusurları yaratarak, yoğunlaşma prosesini destekleyen katı çözelti oluşumuna imkân sağlamaktadır [Wang and Stevens, 1989]. Ayrıca yitria ilavesiyle YSZ takviyeli ZTA kompozitte (hacimce % 50 zirkonya içeren) oksijen boşlukları yaratılmasının, bu seramiklerde yoğunlaşmayı arttırdığı bildirilmiştir. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (% 3 mol Y_2O_3) kompozitlerde dominant yoğunlaşma mekanizmasının hacimsel difüzyon olduğu vurgulanmıştır [Rana, 2009].

Yapılan çalışma da görülmektedir ki, nikel varlığına rağmen ANZ, alüminaya YSZ ilavesiyle AN'ye göre daha iyi bir yoğunlaşma davranışı göstermiştir ve YSZ'de proste sinterlemeye yardımcı olarak rol almıştır. Bununla birlikte, zirkonyanın tane büyüme önleyici etkisi, monolitik alüminanın tek başına iken zayıf bir yoğunlaşma davranışı sergilemesinden ve dolayısıyla zaten ufak kalan tane boyutundan dolayı aktif değildir.

Cr_2O_3 ilavesi hem saf alüminanın hem de AN kompozitlerinin yoğunlaşmalarında artışa sebep olmuştur ve Tablo 6.3'de de görüldüğü üzere Al_2O_3 tane boyutu artmıştır. Cr^{3+} iyonlarının varlığı, tane sınırındaki bağdaşım gerinim enerjisinden dolayı alüminanın tane büyüme hızını arttırmaktadır [Lin et al., 2012]. Bağdaşım gerinim enerjisinin bir sonucu olarak tane sınırlarının hızlı yer değiştirmesi mikro yapıda değişikliklere neden olmaktadır. Eğer sıcaklık tane sınırı hareketliliği için yeterince yüksekse, kimyasal olarak uyarılmış tane sınırı yer değiştirmesi genellikle tüm katı çözeltilerde gerçekleşmektedir [Han et al., 1995], [Riu et al., 2000].

Relatif elastik modülüs değerleri, ölçülen elastik modül değerlerinin, Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 ve Ni'nin elastik modülüsleri sırasıyla 420, 210, 280 ve 200 GPa alınarak bulunan VRH ortalamasına oranı olarak hesaplanmıştır [Tuan et al., 2007]. Şekil 6.9, doğrusal fit çizgisiyle birlikte relatif yoğunluğa (% ρ) göre relatif elastik modülüs değerlerini (% E) standart sapmaları ile beraber göstermektedir. Relatif

yoğunluk ile % E arasındaki korelasyon, $R^2 = 0,97$ ile çok yüksektir. AZ kompozit için en yüksek yoğunluğundan beklendiği gibi en yüksek % E değeri ve AN kompozit için de en düşük % E değeri elde edilmiştir. Elde edilen veriler bir kez daha, seramik malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde yoğunlaşmanın önemini göstermektedir; daha yüksek relatif yoğunluk, daha yüksek elastik modülüs demektir. Bir başka elde edilen sonuç, relatif yoğunluğun azalmasıyla, standart sapmanın artmasıdır. AN kompozitlerinin düşük yoğunlaşma davranışı sadece mikroskobik ölçekte tane boyutlarının bölgesel değişikliklerine neden olmakla kalmamakta, aynı zamanda numunelerin elastik modülüsünün makroskobik ölçekte daha yüksek standart sapması ile sonuçlanmaktadır.

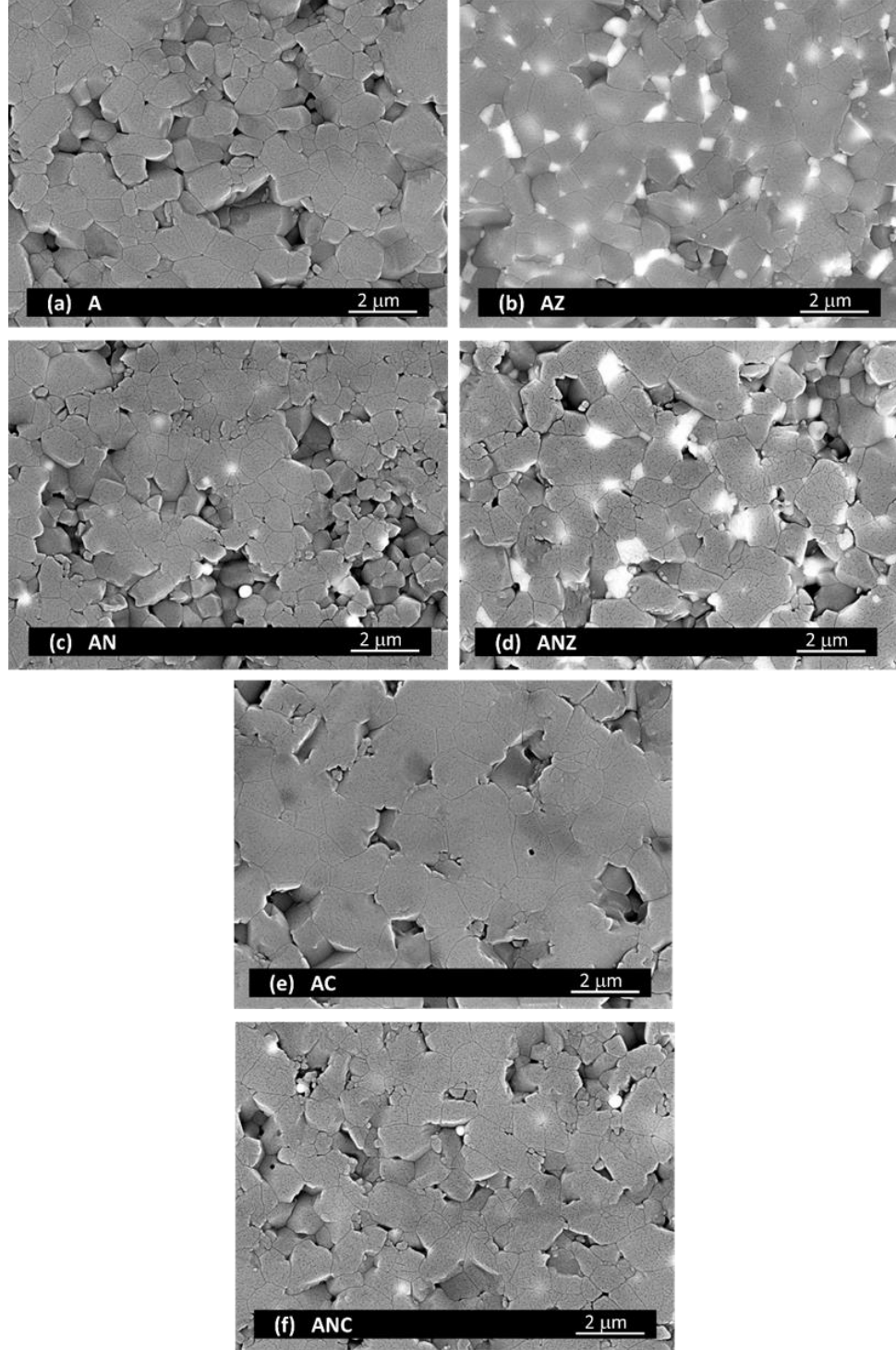


Şekil 6.9: Relatif yoğunluğun (%) fonksiyonu olarak relatif elastik modül (%) değerleri.

6.3.3. ZrO_2 , Ni, ZrO_2 -Ni, Cr_2O_3 -Ni Katkı Kompozisyonlarına Ait Mikroyapı Analizi

Şekil 6.10, tüm kompozisyonlar için termal olarak dağlanmış numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntülerinde Ni ve ZrO_2 parçacıkları parlak beyaz, Al_2O_3 taneleri koyu gri renktedir. Ni ve ZrO_2 parçacıkları, Al_2O_3 matriste homojen olarak dağılmıştır. AN'deki Ni parçacıkları ortalama $0,33 \pm 0,10$ μm tane büyüklüğü ile, üçlü bağlantı noktalarında ve tane sınırlarında yer almaktadır. İndirgeme ısı işlemi ile nanometre ölçeğinde elde edilen Ni parçacıklarının ergime

noktasının üzerinde sinterlendikten sonra büyüdüleri açıktır. AZ kompozisyonu için ZrO_2 parçacıklarının ortalama $0,47 \pm 0,20 \mu\text{m}$ tane büyüklüğüne sahip olanları çoğunlukla tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında, daha az olan $0,21 \pm 0,06 \mu\text{m}$ ortalama tane boyutuna sahip ZrO_2 parçacıkları da tane içinde yer almaktadır.



Şekil 6.10: Isıl dağlanmış numunelerin SEM-BSE modu görüntüleri, a) A, b) AZ, c) AN, d) ANZ, e) AC, f) ANC.

Benzer parlaklıklarından ve yakın parçacık boyutlarından dolayı, ANZ kompozitler için SEM görüntülerinde ZrO_2 ve Ni parçacıklarını ayırt etmek zordur. Parlak fazların ortalama tane boyutu $0,52 \pm 0,19 \mu m$ olarak ölçülmüştür, yapılan ön çalışma kompozisyonu da dikkate alındığında, disk formundaki bu numunelerde AZ'ye kıyasla ANZ kompozitlerinde ZrO_2 tane boyutunda bir artış olduğunu göstermektedir [López-Honorato et al., 2012].

AC ve ANC kompozisyonları için Al_2O_3 - Cr_2O_3 katı çözelti oluşumundan dolayı Cr_2O_3 ayrı bir faz olarak mikroyapıda görülmemektedir. ANC kompoziti için nikelin alümina matris içindeki dağılım karakteri değişmemiştir ancak ortalama Ni parçacık boyutu $0.40 \pm 0.09 \mu m$ olarak ölçülmüştür. Buradan Cr^{3+} iyonu bakımından zengin aktif Al_2O_3 tane yüzeylerinin sadece Al_2O_3 tane büyümesini etkilemediği aynı zamanda Ni difüzyonunu da etkilediği ve Ni parçacıklarının birleşmesine neden olduğu anlaşılmaktadır.

6.3.4. Mekanik Özelliklerin Ölçüm Sonuçlarının İncelenmesi

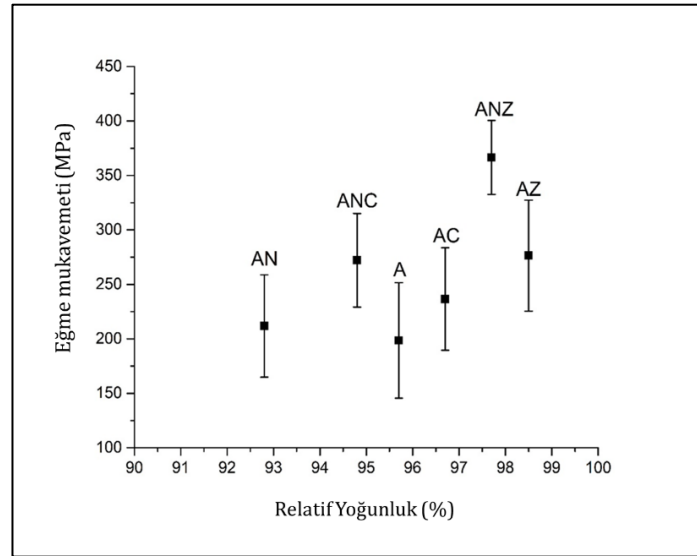
Tüm kompozisyonlar için eşikieksenli eğme mukavemet ölçüm sonuçları Şekil 6.11'de ve kırılma yüzeyleri Şekil 6.12'de gösterilmektedir. Hem Al_2O_3 hem de AN kompozit için çoğunlukla tane sınırı kırılma (taneler arası kırılma) modu görülmektedir. Ni ilavesi, alüminanın düşük yoğunlaşma davranışına rağmen, tane boyutunu yaklaşık % 10 azaltarak matris tane büyümesini engellemekte etkili olmuştur. Bu tane boyutu farklılığı A ve AN için kırılma yüzeylerinden (Şekil 6.12) kolaylıkla fark edilmektedir.

Yoğun seramik malzemeler için, yüzeydeki kusurlar elimine edilebilirse, mukavemet, mikroyapısal özür boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, daha yüksek mukavemet değerleri bu seramiklerdeki mikroyapısal incelmanın (tane boyutu azalması) bir sonucudur. AN kompoziti için, mikroyapısal incelme etkisi, zayıf yoğunlaşma ve yüksek gözeneklilik nedeniyle olası değildir. AN kompozitin saf alüminaya kıyasla mukavemetindeki hafif artış, sünek metal faz ilavesinden dolayı tokluk artışına bağlanabilir [Chen and Tuan, 1999].

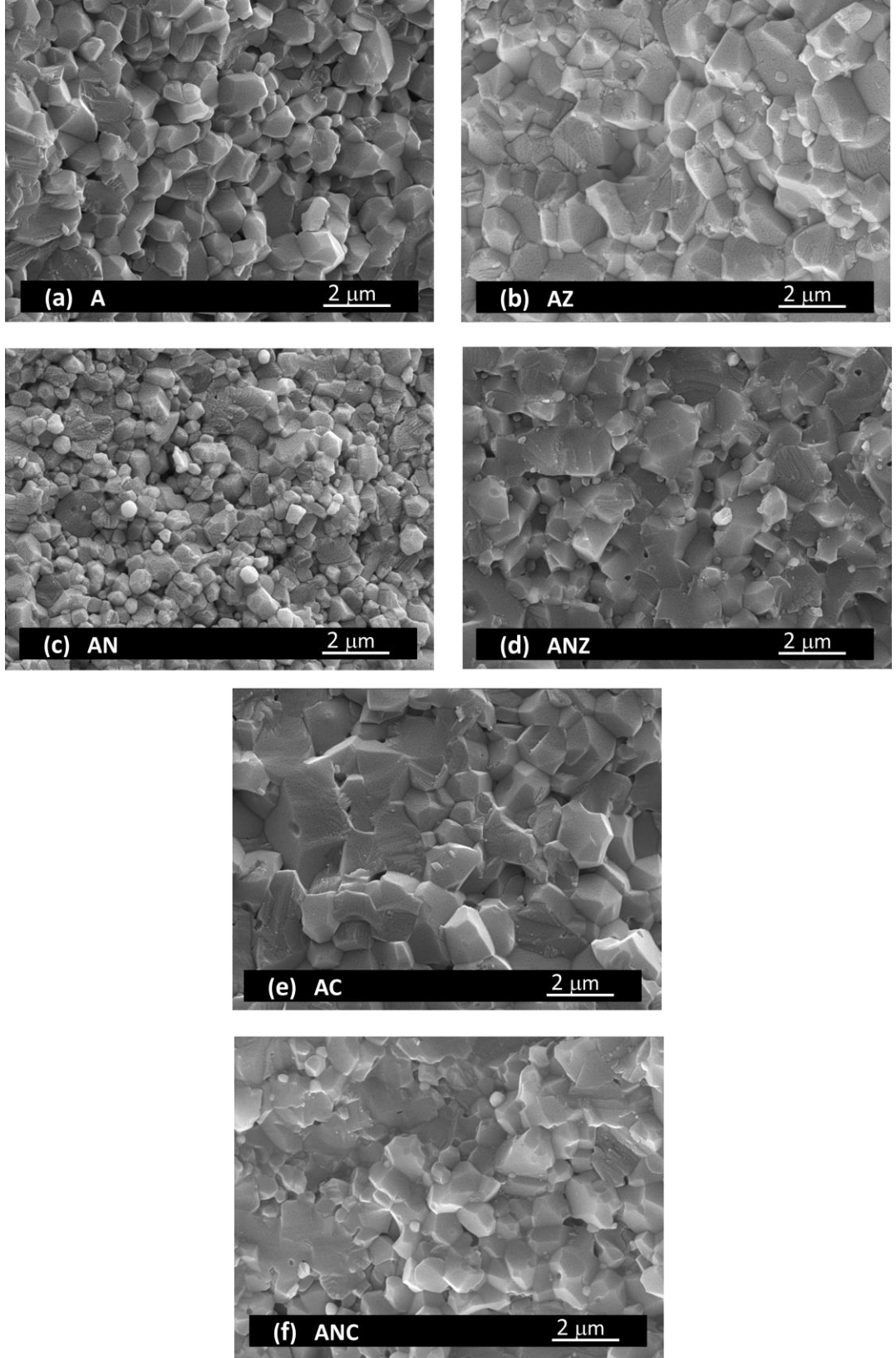
Al_2O_3 ve AN ile karşılaştırıldığında AZ'nin daha yüksek yoğunluğa sahip olması, Al_2O_3 ve AN'ye benzer olarak AZ kompozitlerinde de çoğunlukla taneler arası kırılma modu baskın olmasına rağmen, yüksek mukavemetinin (276 ± 51 MPa)

nedenidir. Eşzamanlı olarak yitria ile stabilize edilmiş zirkonya (% 5) ve nikelin (% 1) alümina matrise eklenmesinin kompozitin mukavemetini (367 ± 34 MPa) arttırmada çok etkili olduğu görülmüştür. AZ ile kıyasla biraz daha düşük olan relatif yoğunluğa rağmen en yüksek mukavemet değerleri ANZ kompoziti için elde edilmiştir. Ayrıca, mukavemet verilerinin daha dar olan standart sapması, ANZ’de mikroyapının diğer kompozisyonlara kıyasla daha homojen olduğunu göstermektedir.

ANZ kompozitinde kırılma modu, AZ’ye kıyasla çoğunlukla taneler arasından tane içi kırılmaya değişmiş ve AZ kompozitine göre ~ % 33 mukavemet artışı elde edilmiştir. Mukavemetteki bu artış, tane sınırlarında konumlanmış bulunan Ni parçacıklarının tane sınırı mukavemetlenmesi etkisi ile kırılma modunu taneler arasından tane içine değiştirmesinden kaynaklanmıştır. Tane içinde çatlağın ilerlemesi için gereken enerji, tane sınırları boyunca çatlak ilerlemesi için gereken enerjiden daha yüksektir, bu nedenle kırılma modu değişikliği malzemenin mukavemetini arttırabilmektedir [Li et al., 2003], [Rodriguez-Suarez et., 2011].



Şekil 6.11: Kompozisyonların relatif yoğunluğa bağlı olarak (%) eğme mukavemet değerleri.



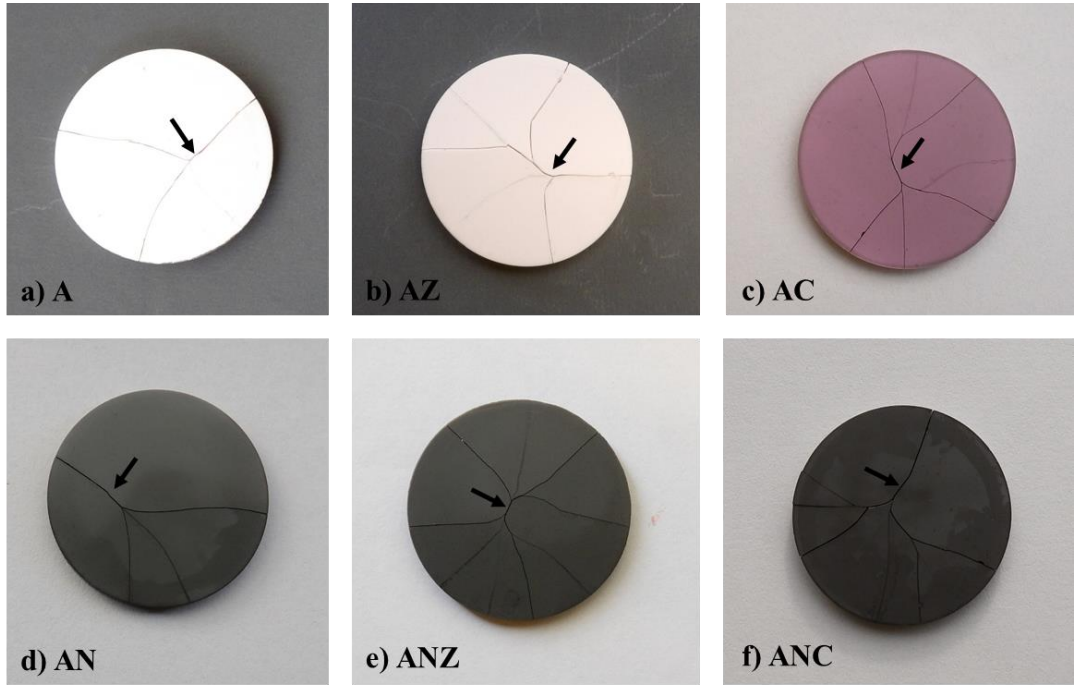
Şekil 6.12: Kırılma yüzeyi SEM görüntüleri, a) A, b) AZ, c) AN, d) ANZ, e) AC ve f) ANC.

AN kompozitine % 1 hacim oranında Cr_2O_3 ilave edildiğinde kırılma modu, Şekil 6.12’de görüldüğü üzere taneler arası ve tane içi kırılma modunun bir karışımı haline gelmiştir. AN ile kıyasla daha yüksek relatif yoğunluğa sahip ANC’de mukavemet % 28 artmıştır. Ayrıca, Al_2O_3 içerisine Cr_2O_3 ilavesiyle, yoğunluktaki artışa ilaveten taneler arasından karışık kırılma moduna geçiş (hem tane içi hem de taneler arası kırılma) ve % 19 mukavemet artışı sağlanmıştır. Cr^{3+} ve Al^{3+} iyonları arasındaki yarıçap farkı (sırasıyla 0,076 nm ve 0,068 nm), yer alan katı çözeltisi meydana getirirken lokal basma gerilmeleri yaratmaktadır. Bu lokalize basma gerilmeleri tane sınırlarının mukavemetlenmesini sağlar. Bu durum katı çözelti mukavemetlenmesi olarak ifade edilmektedir ve sonuç olarak seramik malzemenin mukavemeti artmaktadır [Lin et al., 2012]. Burada, söz konusu mukavemetlenme etkisi, bir dereceye kadar hem Al_2O_3 hem de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ kompozitlerinde Cr_2O_3 ilavesi ile kırılma modunda taneler arasından karışık kırılma moduna geçiş sağlamıştır.

Şekil 6.13, eşikieksenli eğme mukavemet testlerinden sonra her kompozisyon için tipik çatlak desenlerini göstermektedir. Her fotoğraftaki oklar ise, olası çatlak başlama noktalarını işaret etmektedir. Tablo 6.4, her kompozisyon için toplam çatlak uzunluklarının ortalamasını vermektedir. Her bir örnek için toplam çatlak uzunluğu, ilerleyen çatlakların dallanmasının artmasıyla artar ve ilk çatlağın dallanması kritik bir enerji seviyesine dayandırılmaktadır [Quinn, 2016]. Parçanın eğme mukavemetinin daha fazla olması, kırılmada depolanan enerjinin artması demektir ve daha fazla dallanma ve toplam çatlak uzunluğu elde edilir. A ve AN kompozisyonları sadece birkaç dallanma ile en düşük mukavemete sahiptir. AC, AZ ve ANC kompozisyonları benzer kırılma desenlerine sahiptirler ve bu malzemelerden orta mukavemet değerleri elde edilmiştir. ANZ kompoziti ise, aralarında dallanma sayısı en yüksek olan, en yüksek mukavemetli malzemedir.

Bir malzemede depolanan elastik enerji, kuvvetin yaptığı işe eşittir ve yük-deplasman ($P-\Delta$) eğrisinin altındaki alandan hesaplanabilir. Seramik malzemelerin yük-yer değiştirme ilişkisi doğrusal olduğu için, yük tarafından yapılan iş Eşitlik 6.1’de verilen şekilde bulunabilir:

$$W = \frac{1}{2}P\Delta \quad (6.1)$$



Şekil 6.13: Eşikieksenli eğme mukavemet testinde kırılan disk numunelere birer örnek, a) A, b) AZ, c) AC, d) AN, e) ANZ ve f) ANC. Oklar olası çatlak başlangıç noktalarını göstermektedir.

Tablo 6.4: Relatif yoğunluk, eğme mukavemeti, toplam çatlak uzunluğu, depolanan enerjiye karşı toplam çatlak uzunluğu çizgisinin eğimi ve sertlik değerleri.

Kompozisyon	Relatif yoğunluk, %	Eğme mukavemeti, (MPa)	Toplam çatlak uzunluğu, (mm)	Eğim, (m/J)	Sertlik, (GPa)
A	95,7	199 ± 53	$55,1 \pm 24$	3,0	$19,7 \pm 1,2$
AN	92,8	212 ± 47	$68,3 \pm 32$	3,0	$20,7 \pm 1,2$
AZ	98,5	276 ± 51	$77,3 \pm 38$	2,5	$22,1 \pm 1,0$
AC	96,7	237 ± 47	$87,1 \pm 31$	3,5	$23,1 \pm 0,9$
ANZ	97,7	367 ± 34	$106,4 \pm 19$	2,0	$25,5 \pm 1,0$
ANC	94,8	272 ± 43	$99,1 \pm 28$	2,8	$23,2 \pm 0,9$

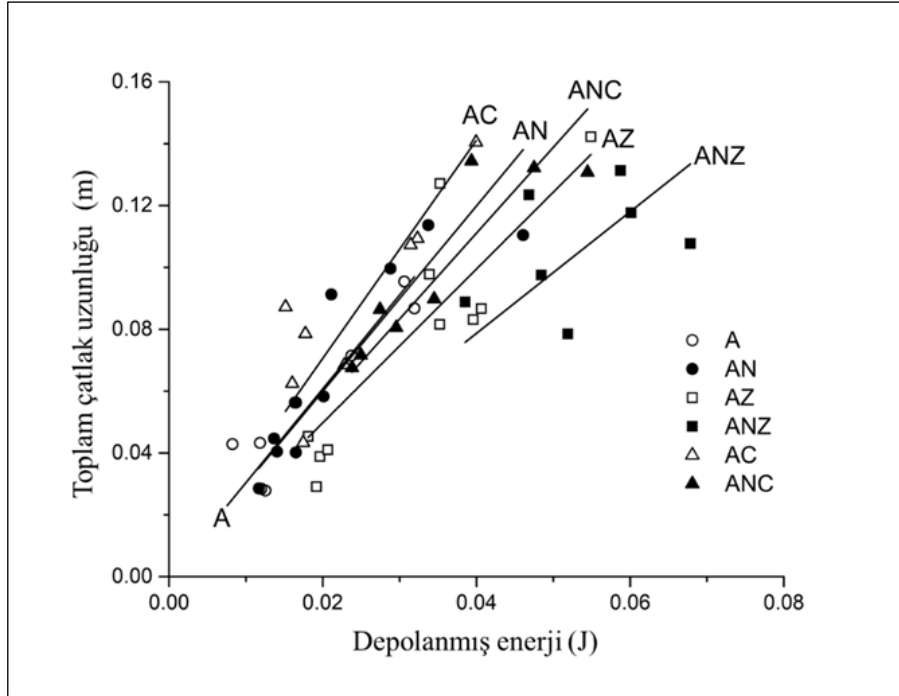
Eşitlik 6.1’de verilen P (N) uygulanan yüküdür ve Δ (m) yer değiştirir. Eşikieksenli eğme mukavemet (halka üstünde halka) testi sırasında disk numunenin eğilmesi (yer değiştirmesi), dairesel plakaların simetrik eğilmesi için verilen mevcut çözümler kullanılarak hesaplanabilir. Timoshenko eş merkezli olarak yüklenen basitçe desteklenmiş dairesel plakanın yer değiştirmesini türetmiştir ve Eşitlik 6.2’de yükleme halkası yarıçapına ($r = b$) eşit yarıçaptaki yer değiştirme verilmiştir [Timoshenko, 1959]:

$$\Delta = (w)_{r=b} = \frac{P}{8\pi D} \left[(a^2 - b^2) \left(1 + \frac{1-\nu}{2} \frac{a^2 - b^2}{a^2} \right) + 2b^2 \log \frac{b}{a} \right] \quad (6.2)$$

Eşitlik 6.2’de w dairesel plakanın yer değiştirmesi yani deplasman (m), a ve b sırasıyla destek ve yükleme halkası yarıçapları (m), ν , Poisson oranıdır. D ise Eşitlik 6.3’de verildiği şekilde tanımlanmıştır. E , elastik modülü (Pa) ve t , plakanın (m) kalınlığıdır.

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \quad (6.3)$$

Her kompozisyon için, kırılmada depolanan enerji Eşitlik 6.1 kullanılarak, yer değiştirmesi için verilen Eşitlik 6.2 yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil 6.14, her bir kompozisyon için (her simge bir test numunesini ifade etmekte) kırılmada depolanan enerjiye (J) bağlı olarak lineer uyum (fit) çizgisi ile birlikte toplam çatlak uzunluğunu (m) vermektedir. Çatlak uzunluğunun, sıfır depolanmış enerji için sıfır olması gerektiği varsayılarak, lineer fit çizgileri orijini kesecek şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 6.14: Depolanan enerjiye bağlı olarak toplam çatlak uzunlukları.

Hem depolanan enerjide hem de tüm numuneler için toplam çatlak uzunluğunda oldukça çok saçılma vardır, ancak artan depolanan enerjiyle toplam

çatlak uzunluğunun arttığı görülmektedir. Tablo 6.4'te görüldüğü üzere lineer fit çizgisinin eğimi AC için en büyük (3,5 m /J) ve ANZ için de en küçüktür (2,0 m /J), diğerleri hemen hemen birbirine yakın eğimlere sahiptirler. Başka bir deyişle, belirli bir kırılma enerjisi için AC, en uzun toplam çatlak uzunluğuna ve eşlik eden en küçük parça büyüklüğüne sahip olacaktır. ANZ ise en büyük parça büyüklüğüne ve en kısa toplam çatlak uzunluğuna sahip olacaktır.

Ni içeren kompozitler için, Ni parçacıklarının varlığı, tane sınırının mukavemetini arttırdığından depolanan enerji tane içi kırılma için kullanılır, bu durum çatlak ilerleme enerjisinin azalmasına yol açar ve dallanma baskılanmış olur. ZrO₂ içeren kompozitler için stabilize zirkonyanın tetragonalden monoklinik faza gerilme kaynaklı faz dönüşümü sırasında enerji tüketilmektedir. Bu durum çatlak dallanması için gerekli olan etkin çatlak ilerleme enerjisinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu, verilen bir depolanan enerji için toplam çatlak uzunluğunun azalmasına yol açacaktır. Ni ve ZrO₂'nin ortak etkisi, en yüksek mukavemete sahip olmasına rağmen ANZ'nin daha düşük olan eğimini açıklamaktadır.

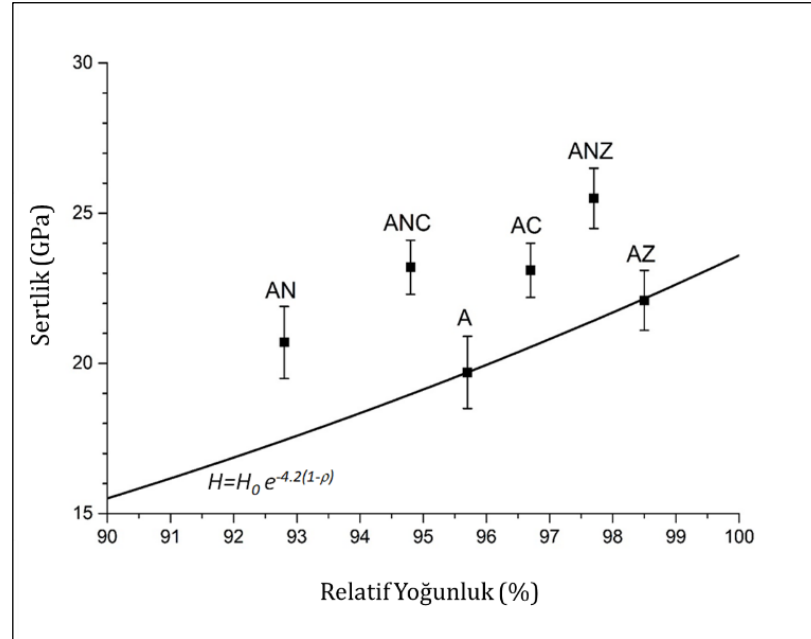
Cr₂O₃ içeren kompozisyonlar için, Cr³⁺ ve Al³⁺ iyonları arasında bir yarıçap farkı vardır ve bu fark nedeniyle, daha önce belirtildiği gibi Al³⁺ iyonlarının yerine Cr³⁺ iyonlarının geçmesiyle (yer alan katı çözelti oluşumu) Al₂O₃ kafesinde lokal basma gerilmeleri yaratılmaktadır. Bu nedenle, bu kompozisyonlarda, kırılma sırasında depolanan enerjiye katkıda bulunabilecek artık depolanmış enerji vardır, bu da çatlak önü dallanmasını destekleyen çatlak ilerleme itici gücünü arttırmaktadır. Dolayısıyla AC seramiklerinin grafikteki daha yüksek eğimi, katı çözelti oluşumundan dolayı alüminanın kristal kafesindeki bu basma gerilmelerine bağlanabilir.

Şekil 6.15, tüm kompozisyonların relatif yoğunluğuna (% ρ) bağlı olarak sertlikleri (GPa) arasındaki ilişkiyi göstermektedir ve Tablo 6.4, ölçülen ortalama sertlik değerlerini vermektedir. Kafkaslıoğlu ve Tür, Al₂O₃ esaslı kompozitlerin sertliğinin relatif yoğunluğun azalması ile azaldığını belirtmişler ve sertliği tahmin etmek için Eşitlik 6.4'te verilen üstel ilişkiyi önermişlerdir [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016]:

$$H = H_0 e^{-4.2(1-\rho)} \quad (6.4)$$

Buradaki H_0 , tamamen yoğun malzemenin sertliğidir. Regresyon analizi ile $H_0 = 23.6 \text{ GPa}$ olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.15 'de verilen eğri bu denklemi göstermektedir. AN ve ANC kompozitleri saf Al_2O_3 'ten daha düşük relatif yoğunluğa sahip olmalarına rağmen, sertlik değerleri eğrinin üzerindedir. Bu durum Ni ilavesinin sertlik üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ni parçacıklarının 100 nm boyut ölçeğine yakın olanları sertleştirme etkisi (Hall-Petch etkisi) sağlamaktadırlar. Bu ölçekteki parçacık boyutları dislokasyon hareketini kısıtlayarak, nano metalin sertliğini ve akma dayanımı arttırırlar [Rodriguez-Suarez et al., 2012].

ZrO_2 'nin kendi sertliği ($\sim 13 \text{ GPa}$) Al_2O_3 'ten daha düşüktür, bu nedenle AZ kompozitlerindeki sertlik artışı, saf Al_2O_3 'e kıyasla daha iyi yoğunlaşmaya ve bu kompozitlerin homojen tane boyut dağılımına bağlanabilir. AZ kompozitlerine Ni ilave edilmesi, AZ'ye kıyasla relatif yoğunlukta bir miktar azalma olmasına rağmen Ni parçacıklarının sertleşmesi etkisi ile % 15 gibi bir sertlik artışı meydana getirmiştir. Buradan, ortalama Ni parçacık boyutunun 100 nm'nin üzerinde olmasına rağmen, bu kritik değere yakın boyutlarda olup sertliğe katkıda bulunan bir kısım metal parçacığın mevcut olduğu anlaşılmaktadır [Kafkaslıoğlu and Tür, 2016], [Rodriguez-Suarez et al., 2011].



Şekil 6.15: Relatif yoğunluğa bağlı olarak kompozisyonlara ait sertlik değerleri.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı çözeltisi için yapılan bazı çalışmalarda sertlikte artışlar kaydedilmiştir. Ancak katı çözelti etkisinin malzemenin sertleşmesi için o kadar aktif olmadığını gösteren başka çalışmalar da literatürde bulunmaktadır [Riu et al., 2000], [Kuntz and Krüger, 2018]. Bu tez çalışmasında ise, saf alüminaya Cr_2O_3 ilavesi, relatif yoğunluk arttıkça malzemenin sertliğini arttırmıştır. Yine de ölçülen sertlik (Şekil 6.15’de) eğrinin üzerindedir, bu da yoğunlaşmanın yanı sıra Cr_2O_3 ilavesinin de sertleşmeye etkisini göstermektedir. Katı çözelti oluşumu, daha önce belirtildiği gibi alüminanın yoğunlaşmasına yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda yoğunlaştırmadan beklenen sertliğin üzerinde bir artışa yol açmıştır. AZ ile kıyaslandığında AC’nin daha yüksek olan sertliği, Cr_2O_3 katı çözeltisinin Al_2O_3 esaslı seramikler üzerindeki sertleşme etkisini, Ni parçacıkların sağladığı kadar olmamasına rağmen göstermektedir.

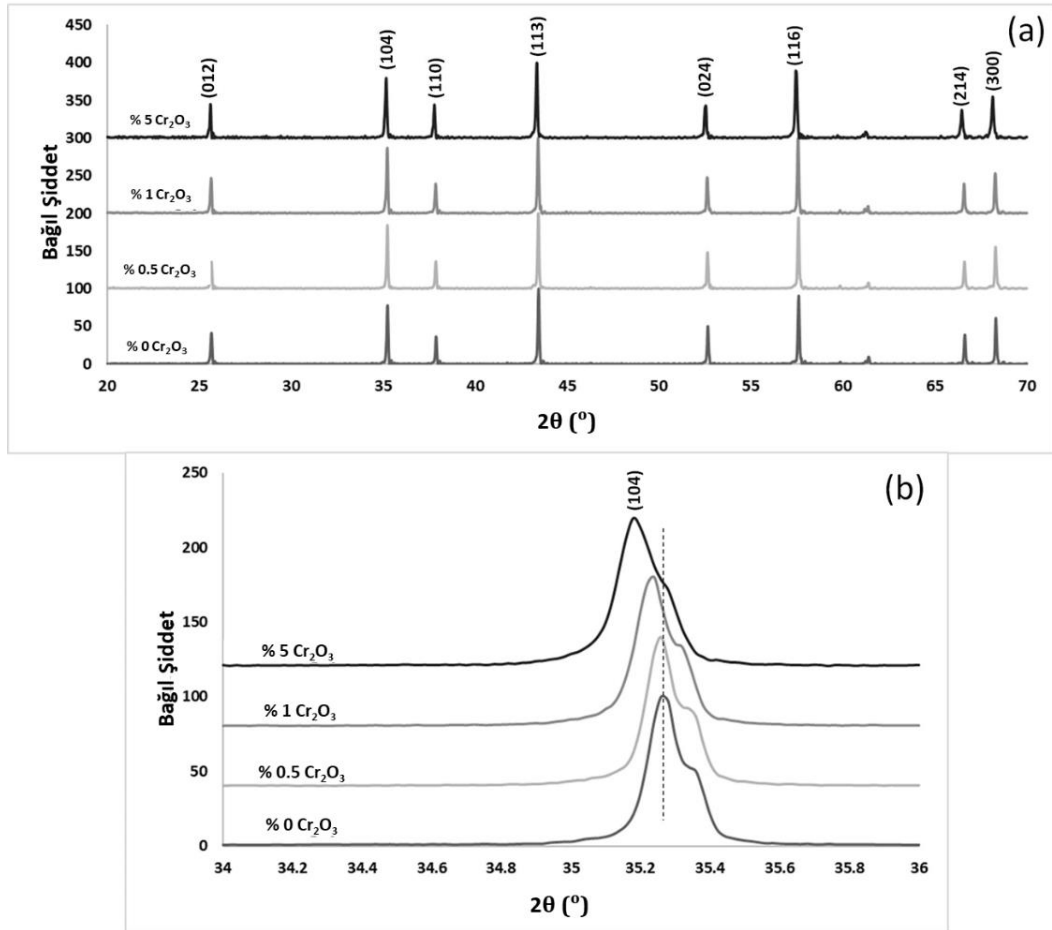
6.4. Cr_2O_3 Tozundan Katkı Yapılan Kompozisyonlara Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi

6.4.1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Seramik Sistemlerinin XRD Sonuçlarının İncelenmesi

Alümina seramiğine hacimce % 0,5, 1 ve 5 oranında direkt olarak Cr_2O_3 tozu (~ 200 nm ortalama tane boyutu) katılarak hazırlanan seramik sistemlerin yoğunlaşma davranışları ve mekanik özellikleri birbirleri ile karşılaştırma yapılarak incelenmiştir. Bölüm 6.3’de verilen Al_2O_3 ve % 1 Cr_2O_3 içeren Al_2O_3 ’ya ait sonuçların bir kısmı % 0,5 ve 5 Cr_2O_3 katkı oranı ile karşılaştırma amaçlı olarak bu bölümde tekrar verilmiştir. Saf alümina, % 0,5, 1 ve 5 Cr_2O_3 içeren kompozisyonlar sırasıyla A, 0,5CR, 1CR ve 5CR olarak isimlendirilmiştir. Farklı Cr_2O_3 içeriğine sahip sinterlenmiş seramiklerin XRD desenleri Şekil 6.16’da verilmektedir. Aynı korundum kristal yapısına sahip olan Cr_2O_3 ve Al_2O_3 katı çözeltilerinin XRD analizinde beklenildiği üzere sadece bu kristal yapıya ait pikler mevcut bulunmaktadır ve yeni bir bileşik oluşumu gözlenmemiştir. Literatürde korundum yapısının “a” ve “c” kafes parametrelerinin, Vegard’s yasası ile uyumlu olarak Cr_2O_3 miktarı ile birlikte lineer olarak arttığı belirtilmiştir. Cr^{3+} iyonunun yarıçapı (0,076 nm) Al^{3+} iyonundan (0,068 nm) daha büyük olduğu için, Cr_2O_3 ’ün çözünmesi

Al_2O_3 kafes boyutlarını arttırır, böylece kırınım tepe noktalarının açısı Bragg's kanununa göre azalır [Zhao et al., 2018], [Xia et al., 2016].

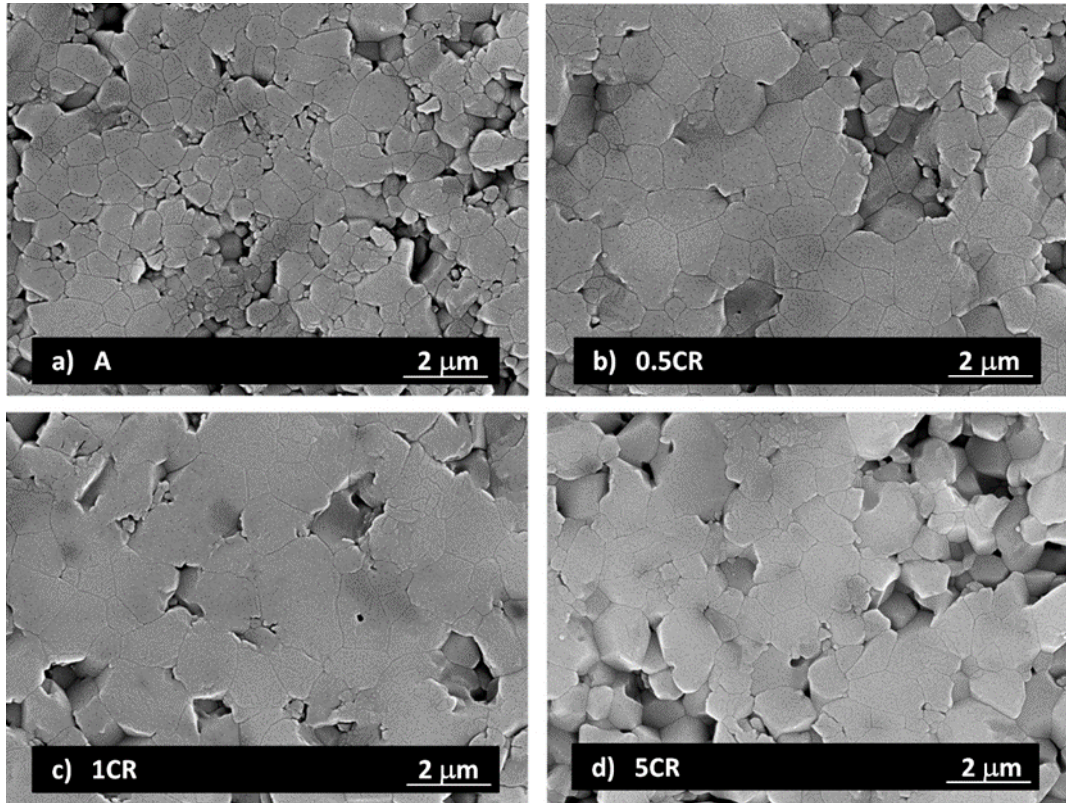
Katı çözelti içerisindeki Cr_2O_3 miktarı, yüksek şiddete sahip (104) pikinin konumunda (kırınım açısında) değişikliğe neden olduğu için, Cr_2O_3 miktarındaki farklılığı doğrulamak için, Şekil 6.16.b)'de gösterildiği gibi 34° - 36° arasındaki (104) pikine odaklanılmıştır [Zhao et al., 2018]. Dikey kesikli çizgi saf alüminanın pikinin tepe noktasından geçmektedir. (104) pikinin Cr_2O_3 içeriğindeki artış ile (özellikle % 5 Cr_2O_3 için) sola yani daha düşük açığa doğru kaydığı görülmektedir. Katı çözelti içerisindeki Cr_2O_3 miktarları tam olarak hesaplanmamış olmasına rağmen üç farklı oran için katı çözeltilerin katılan miktarlarla kabaca orantılı olacak şekilde Cr_2O_3 ihtiva ettiği anlaşılmaktadır.



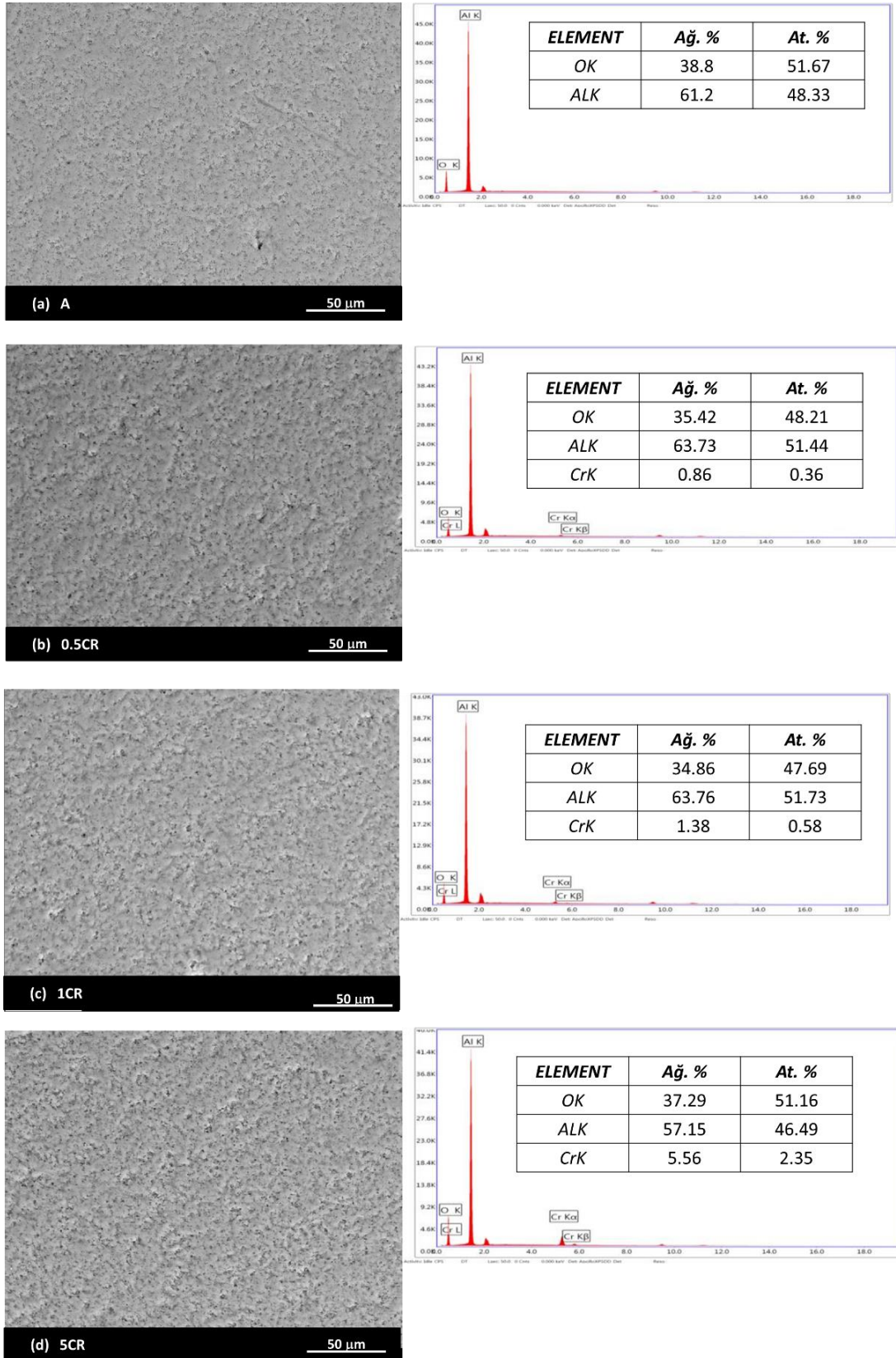
Şekil 6.16: a) Farklı Cr_2O_3 içeriğine sahip sinterlenmiş seramiklerin XRD desenleri, b) Farklı Cr_2O_3 içeriği için 34° - 36° arasındaki (104) piki.

6.4.2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Seramik Sistemlerinin Mikroyapı Analizi

Saf alümina ve farklı oranlarda Cr_2O_3 içeren parlatılmış ve ısıtılarak dağlanmış seramiklerin SEM-BSE modu görüntüleri Şekil 6.17’de verilmektedir. Gri renkli taneler korundum fazına aittir ve katı çözelti oluşumu nedeniyle, Cr_2O_3 ayrı bir faz olarak gözükmemektedir. Ayrıca, doğrusal kesiştirme yöntemi kullanılarak ölçülen Al_2O_3 tane büyüklükleri A, 0,5CR, 1CR ve 5CR için sırasıyla yaklaşık olarak 0,85, 1,31, 1,42, 1,30 μm ’dir. Yani tüm oranlar için Cr_2O_3 ilavesiyle Al_2O_3 tane büyümesi meydana gelmiştir. Bu durum daha önce de değinildiği üzere Cr^{3+} iyonlarının varlığında katı çözelti oluşumu meydana gelirken, tane sınırındaki bağdaşım gerinim enerjisinden dolayı alümina tane büyüme hızının artmasından kaynaklanmaktadır [Han et al., 1995]. Bağdaşım gerinim enerjisi nedeniyle tane sınırlarının hızlı yer değiştirmesi, mikroyapıda değişikliklere neden olmaktadır [Riu et al., 2000]. Üretilen seramik sistemlere ait relatif yoğunluk değerleri Tablo 6.5’de verilmiştir. En yüksek tane büyüklüğü, en yüksek relatif yoğunluğuna paralel olarak 1CR için ölçülmüştür.



Şekil 6.17: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramik sistemlerinin ısıtılma sonrası SEM-BSE modu görüntüleri a) A, b) 0.5CR, c) 1CR, d) 5CR.



Şekil 6.18: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramik sistemlerinin SEM-EDS sonuçları, a) A, b) 0,5CR, c) 1 CR, d) 5CR.

Şekil 6.18 saf alümina ile beraber tüm Cr_2O_3 hacim oranları için hazırlanan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramik sistemlerinin SEM-EDS sonuçlarını göstermektedir. 50 μm ölçeğe taranan SEM görüntülerine göre Cr_2O_3 ağırlık yüzdeleri, kompozisyonlarda farklı oranlarda mevcut bulunan Cr_2O_3 varlığını doğrulamaktadır. Katı çözelti oluşumunun yapının her yerinde tamamen homojen bir şekilde gerçekleşmediği düşünülerek elde edilen sonuçlardan Cr_2O_3 miktarı ile ilgili bir hesap yapılması uygun görülmemiştir.

6.4.3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Seramik Sistemlerinin Yoğunlaşma ve Mekanik Özellik Analizi

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ seramiklerinin ölçülen fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 6.5’de verilmektedir. Bir önceki bölümde de verildiği üzere araştırmada kullanılan Al_2O_3 tozu herhangi bir sinterleme yardımcısı (örn. MgO) ile katkılanılmamıştır ve % 95,7 relatif yoğunluğu ile zayıf bir yoğunlaşma davranışı göstermiştir. Katı çözelti oluşumunun kütle taşınımını arttırarak yoğunlaşmaya olumlu etki sağladığı literatürde belirtilmiştir [Wang et al., 2012]. Katı-hal çözeltisi toplam kütle taşınımına katkıda bulunacak itici güçlerden biridir. Bueno ve arkadaşları, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ikili çözeltisi için yoğunlaşma mekanizmasını açıklamışlardır. Buharlaşma-yoğunlaşma mekanizması katı çözelti oluşumuyla azalmakta (onların çalışması için SnO_2 ve mevcut çalışma için Cr_2O_3) ve tane sınırları boyunca kütle taşınımı gerçekleşmektedir [Bueno et al., 2003]. Bu durum $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sistemi için bir dereceye kadar geçerli olmaktadır. Cr_2O_3 , düşük oksijen kısmi basınçlarında bile buharlaşmaya yatkındır ve Cr_2O_3 ’ün buharlaşma-yoğunlaşma mekanizması tamamen yoğun olan saf Cr_2O_3 ’ün elde edilmesini önlemektedir. Ayrıca, katı çözelti oluşumu ekstra ısı enerjisi harcayarak sinterleme sonrası düşük yoğunluklu seramiklerin elde edilmesine neden olabilmektedir [Nath et al., 2016].

% 0,5 hacimde Cr_2O_3 ilavesinin yoğunlaşma üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır ve saf alümina ile aynı relatif yoğunluk elde edilmiştir. En iyi yoğunlaşma % 1 hacim oranı için elde edilmiş ve bu buharlaşma olmadan yoğunlaşmayı destekleyen yeterli miktarda katı çözelti oluşumuna bağlanmıştır. % 5 Cr_2O_3 ilavesinin ardından, sinterleme sırasında Cr_2O_3 ’ün beklenen buharlaşma davranışı nedeniyle iyi yoğunlaşmadığı (% 93,8 relatif yoğunluk) ve hatta saf

alüminadan daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir [Cho et al., 1990], [Nath et al., 2016].

Tablo 6.5: Al₂O₃-Cr₂O₃ seramik sistemlerinin relatif yoğunluk değerleri, mekanik özellik ve toplam çatlak yüzey alanı ölçüm sonuçları.

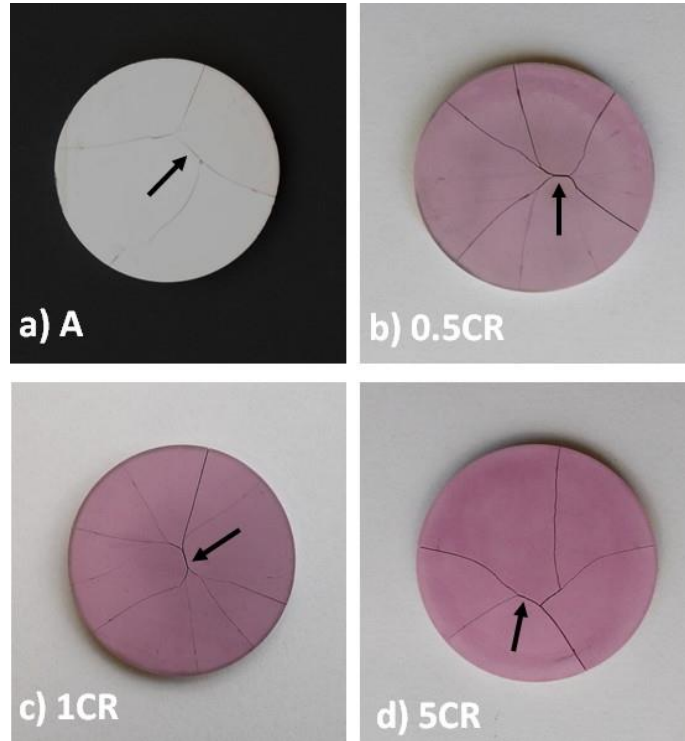
	% ρ	E (GPa)	% E	σ_f (MPa)	Toplam çatlak yüzey alanı (mm ²)	K_c (MPa $\sqrt{m}$)	Sertlik (GPa)
A	95,7	362 $\pm$ 6	90,5	199 $\pm$ 53	113 $\pm$ 53	3,73 $\pm$ 0,16	20,2 $\pm$ 1,1
0,5CR	95,8	364 $\pm$ 10	91,2	286 $\pm$ 47	231 $\pm$ 66	3,84 $\pm$ 0,35	21,4 $\pm$ 1,6
1CR	96,7	373 $\pm$ 4	93,6	237 $\pm$ 47	187 $\pm$ 65	3,81 $\pm$ 0,19	22,8 $\pm$ 1,3
5CR	93,8	341 $\pm$ 11	86,8	221 $\pm$ 50	173 $\pm$ 71	3,84 $\pm$ 0,35	19,0 $\pm$ 2,0

Seramiklerin relatif elastik modülüs değerleri, ölçülen elastik modülüsün VRH ortalamasına oranıyla hesaplanmıştır. VHR ortalama hesaplamalarında Al₂O₃ ve Cr₂O₃'ün elastik modül değerleri sırasıyla 400 ve 280 GPa olarak alınmıştır [Broniszewski et al., 2013], [Lu et al., 2003]. Relatif elastik modülüs değerleri yoğunlaşma ile artmış ve en yüksek elastik modül % 1 hacim oranında Cr₂O₃ ilavesi için elde edilmiştir. Buradan yüksek elastik modül değerinin elde edilebilmesi için yoğunluğun yüksek olması gerektiği tekrar görülmektedir.

Tablo 6.5'de verilen eşikieksenli eğme mukavemet değerlerine göre, saf alümina 199 $\pm$ 53 MPa ile en düşük mukavemete sahip olan kompozisyonudur. Bu düşük mukavemet saf alüminanın düşük yoğunlaşmasına başka bir deyişle daha büyük kusur büyüklüğüne bağlanabilir. Hacimce % 0,5 Cr₂O₃ ilavesi (0,5CR) alümina ile aynı relatif yoğunluğa sahip olmalarına rağmen eğme dayanımının 286 $\pm$ 47 MPa'a kadar artmasını sağlamıştır. Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada % 0,4 mol Cr₂O₃ (hacimce $\sim$ % 0,46) ilavesiyle birlikte alüminanın eğme mukavemetinde artış görmüşlerdir. Bu durumu katı çözelti oluşumu sırasında Al³⁺ iyonlarının yerine daha büyük boyutta Cr³⁺ iyonlarının gelmesinin bölgesel basma gerilmelerine neden olmasına ve böylece tane sınırı modifikasyonu etkisiyle kırılma mukavemetinin artmasına bağlamışlardır [Li et al., 1999]. Bu basma gerilmeleri, malzemenin

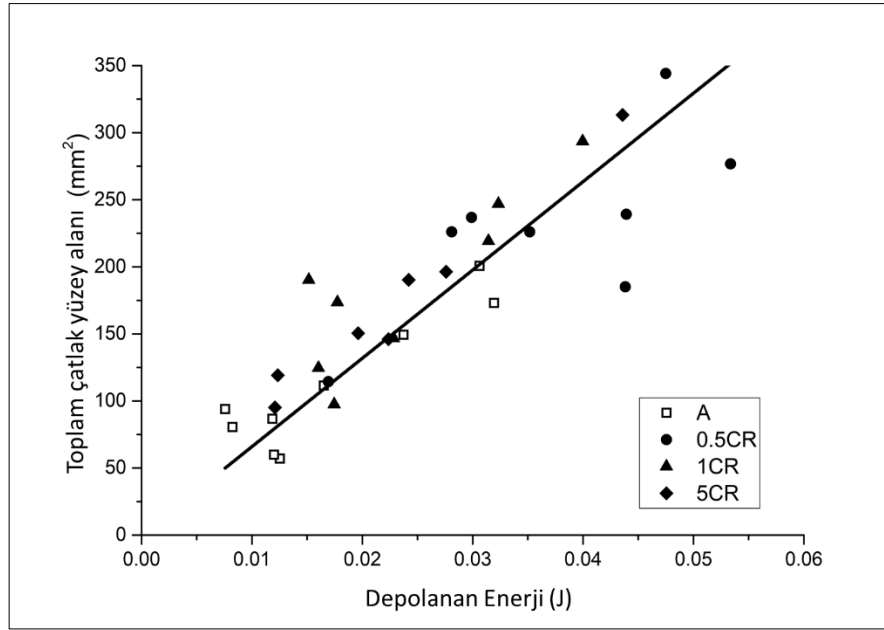
mukavemetlenmesine katkıda bulunacaktır çünkü çatlağın tane sınırı boyunca nüfuzu engellenecektir. İyon boyutları arasındaki bu uyumsuzluk, 0,5CR seramiklerinde mukavemette % 43'lük artış için bir mekanizma sağlamıştır. Söz konusu bölgesel basma gerilmeleri artan Cr_2O_3 içeriği ile artık üst üste gelmeye başlamakta ve etkisi azalmaktadır. Sonuç olarak, 1CR ve 5CR seramiklerinin mukavemeti 0,5CR'den daha düşük, ancak saf alüminadan daha yüksek olmaktadır.

Eşikieksenli eğme mukavemet testlerinden sonra farklı hacim oranlarında Cr_2O_3 katkısı içeren seramik sistemlere ait çatlak desenleri Şekil 6.19'da verilmiştir. Olası çatlak başlangıç yerleri her fotoğrafın üzerinde oklarla gösterilmiştir. Bilindiği üzere kırılma sırasında depolanan elastik enerji, numunenin mukavemeti ile artmaktadır. Daha büyük miktarda enerjinin serbest bırakılması ise çatlak önü kararsızlığını ve çatlak dallanmasını arttırmaktadır. Toplam çatlak uzunluğu da (dolayısıyla toplam çatlak yüzey alanı) artan dallanma ile artmaktadır. Alümina düşük mukavemetiyle birkaç dal ve düşük bir toplam çatlak yüzey alanına sahiptir (Tablo 6.5). Öte yandan, 0,5CR numuneleri yüksek mukavemete ve çok daha fazla dallamaya sahiptir (resimde bazı dallanmalar soluk olarak görülmektedir).



Şekil 6.19: Eşikieksenli eğme mukavemet testi ile kırılan disk formunda numuneler; a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.

Disk numunelerin mukavemet değerleri, seramik malzemelerden beklenebileceği gibi numuneden numuneye değişkenlik göstermektedir. Ayrıca toplam çatlak yüzey alanları da değişkenlik göstermektedir. Şekil 6.20 kırılma esnasında depolanan elastik enerjiye bağlı olarak (J) toplam çatlak yüzey alanını (mm^2) ve artan eğilimi göstermektedir. Grafikteki düz çizgi havuzlanmış veri seti için orijinden geçen kesişme noktasına sahip ve doğrusal olan en uygun çizgidir, yani sıfır depolanmış enerji artış eğiliminde sıfır çatlak yüzey alanına denk gelmektedir.

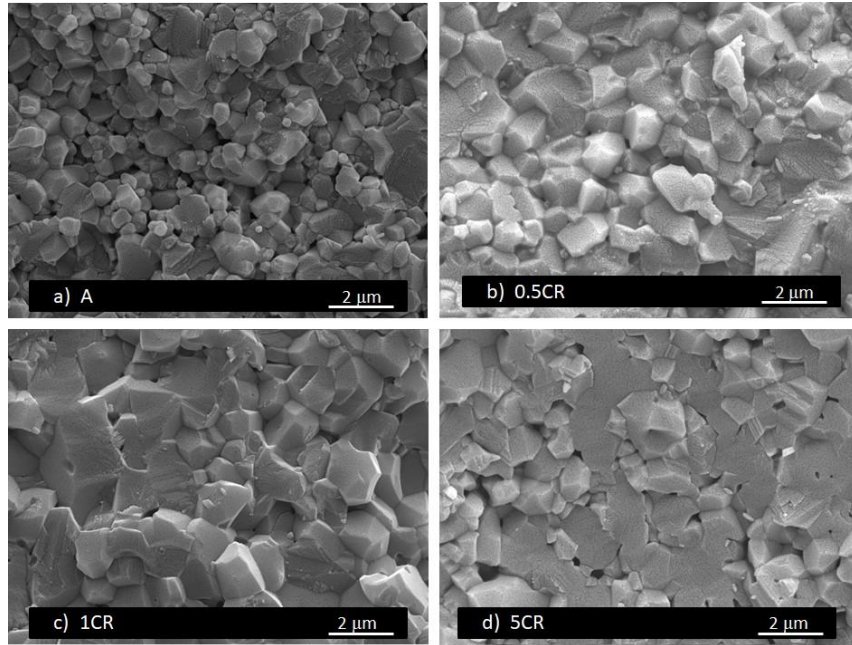


Şekil 6.20: Tüm numuneler için depolanan enerjiye bağlı olarak toplam çatlak yüzey alanı.

Kayda değer bir saçılma olmasına rağmen, 1CR ve 5CR veri noktalarının neredeyse tamamı uyum çizgisinin üzerinde bulunmakta ve bu bileşimler için verilen bir depolanan enerjiye karşılık, daha uzun çatlak uzunluğu olduğunu göstermektedir. Daha evvel de değinildiği üzere iyon boyutu uyumsuzluğundan kaynaklanan gerinim enerjisinin depolanan enerjiye katkıda bulunması olasıdır, bu da çatlak yayılması için tahrik enerjisini arttırmaktadır. Bu durum 1CR ve 5CR seramik sistemlerine dallanma eğilimi sağlamaktadır.

Şekil 6.21, eşikieksenli eğme mukavemet testinden sonra, farklı Cr_2O_3 içeriğine sahip tüm seramik sistemlerin kırılma yüzeyini göstermektedir. Levin ve arkadaşları, sinterlenmiş çok kristalli saf bir alümina seramiğinde, homojen olmayan termal genleşme katsayıları ve kristal eksenleri boyunca elastik modüllerinden ötürü

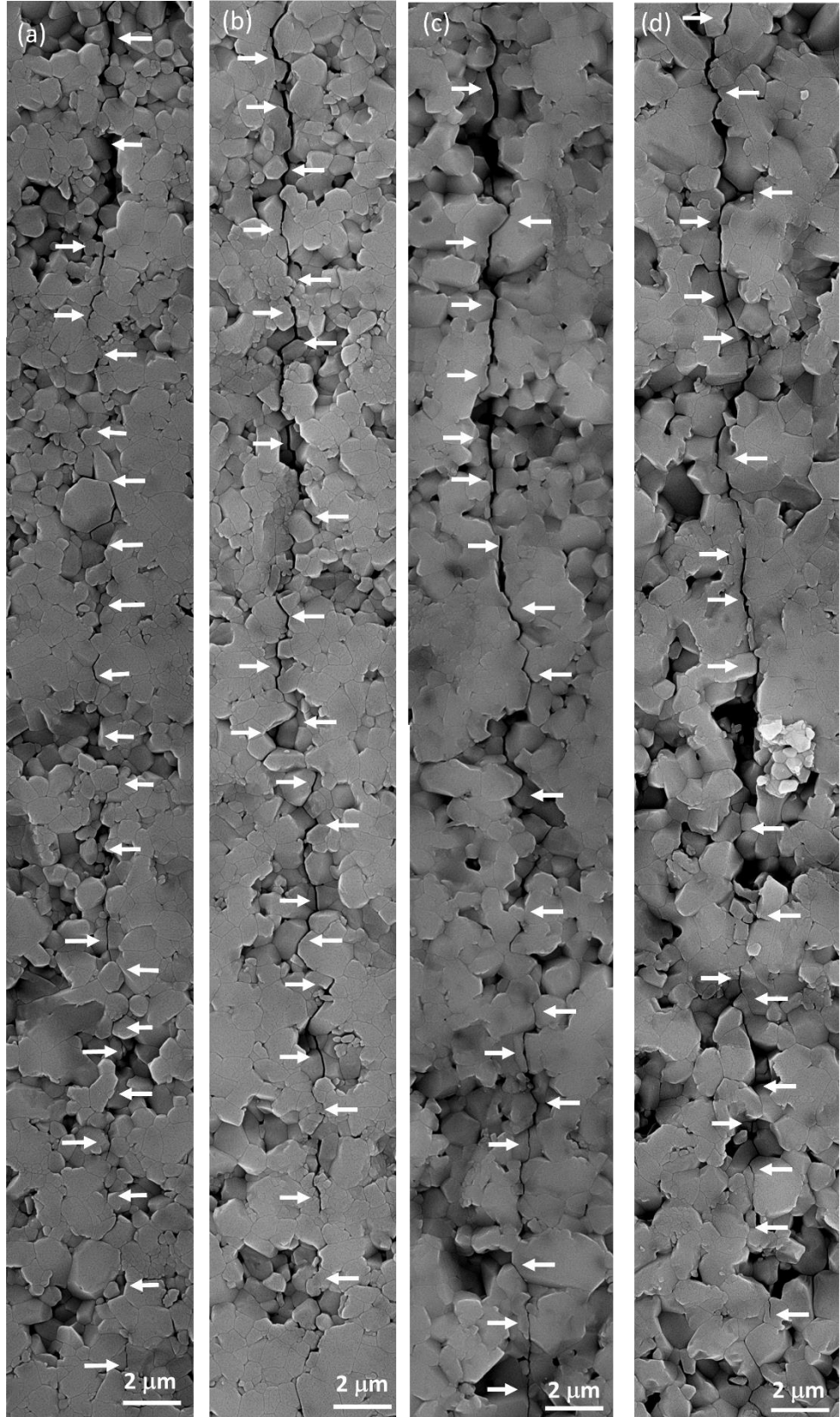
tanelerinde ve tane sınırlarında kendiliğinden çekme artık gerilmeleri içerdiklerini belirtmişlerdir [Levin et al., 1994]. Tane sınırlarının kırılma tokluğu, tane içlerinden daha düşüktür. Bu yüzden, çok kristalli alümina seramikleri, esas olarak tane sınırı kırılması yani taneler arası kırılma moduna sahiptir [Awaji et al., 2002]. Bu çalışmada da saf alümina için çoğunlukla taneler arası kırılma meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6.22, Al_2O_3 ve tüm Cr_2O_3 içeren kompozisyonlar için Vickers iz yöntemi ile tokluk ölçümü esnasında oluşturulan çatlakların yayılmasını göstermektedir. Sağ ve solu gösteren oklar, sırasıyla tane içi ve taneler arası çatlak yollarını işaret etmektedir. Taneler arası çatlak yayılma eğilimi, Şekil 6.22.a)'da taneler arası çatlak yayılımını gösteren okların çok daha baskın olmasından da anlaşılmaktadır. Cr_2O_3 ilavesiyle kırılma modu çoğunlukla taneler arasından karışık moda (hem taneler arası hem de tane içi) değişmiştir. Tüm kompozisyonlar için Cr_2O_3 varlığında alüminanın mukavemeti arttığı için kırılma modunda değişim olması beklenmektedir. Çünkü lokal olarak mevcut bulunan basma gerilmeleri tane sınırının mukavemetlenmesine yol açmıştır. Bu durumda çatlak tane sınırından değil tane içinden ilerlemek durumunda kalır. Cr_2O_3 içeren kompozisyonların karışık kırılma modu ayrıca Şekil 6.22'de de görülmektedir. Tane içi kırılmaya ve taneler arası kırılmaya uğrayan bölge sayısı hemen hemen birbirine eşittir.



Şekil 6.21: Numunelerin kırılma yüzeyi SEM görüntüsü, a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.

Çatlak yayılma davranışı saf alümina için taneler arasında ve Cr_2O_3 içeren bileşimler için ise karışık türde olmasına rağmen, kırılma tokluğu değerleri Tablo 6.5'de verildiği üzere birbirine çok yakındır. Saf alümina için taneler arası çatlak ilerlemesi çatlak yolu arttıkça kırılma tokluğunu arttırmakta, ayrıca tanelerin birbirine kenetlenmesi ve/veya tane sökülmesi kırılma tokluğuna katkıda bulunmaktadır [Freiman and Mecholsky, 2019]. Öte yandan, Cr_2O_3 içeren bileşimler için iyon uyumsuzluğu kaynaklı gerilmeler ara yüzeyin kuvvetlenmesini destekleyerek çatlak yolunu tane içine doğru zorlamaktadır. Al_2O_3 tane büyüklüğü $\sim 2 \mu\text{m}$ 'den küçük ve taneler eş eksenli ise kırılma modu taneler arasından tane içine geçerken tokluk değerlerinde bir artış gözlenmektedir [Rodriguez-Suarez et al., 2011]. Tane içi kırılmanın yüksek kırılma tokluğu tane sökülmesinin yerini tutmakta bu nedenle, Cr_2O_3 içeren kompozisyonlar saf alümina ile benzer tokluğa sahip olmaktadır.

Kompozisyonların ortalama sertlik değerleri de Tablo 6.5'de listelenmiştir. Hacimce % 1 Cr_2O_3 katılarak üretilen Al_2O_3 - Cr_2O_3 sistemi, $22,8 \pm 1,3 \text{ GPa}$ ile en yüksek Vickers sertliğine sahiptir. Yani saf alüminaya kıyasla $\sim$ % 13'lük bir sertlik artışı meydana gelmiştir. 5CR için sertlik 19,0 GPa düşmüş ve en yüksek standart sapma ($\pm 2,0$) bu kompozisyonda görülmüştür. Sertlik değerlerindeki artış ve azalış, esas olarak bileşimlerdeki yoğunlaşma farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Relatif yoğunluğun artmasıyla sertlik artmaktadır ancak saf alümina ile aynı bağıl yoğunluğa sahip olan 0,5CR seramiklerinde sertlikte hafif bir artış ($\sim$ % 5,7) katı çözelti oluşumunun sertlik üzerinde pozitif etkisinin mevcut olabileceğini tekrar göstermektedir. Cr^{3+} iyonları aracılığıyla yaratılan tane sınırı mukavemetlenme etkisi ayrıca tane sınırlarında mikro çatlamayı ve kalıcı deformasyonu önleyerek, seramiğin sertleşmesine de katkıda bulunabilmektedir.



Şekil 6.22: Vickers iz yöntemi ile tokluk ölçümü esnasında oluşturulan çatlakların yayılması, a) A, b) 0,5CR, c) 1CR, d) 5CR.

6.5. Cr₂O₃ Kaynağı Olarak Krom Nitrat Nonahidrat ile Katkı Yapılan Kompozisyonlara Ait Disk Numunelerin Sonuçlarının İncelenmesi

Cr₂O₃ kaynağı olarak krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanımıyla üretilen Al₂O₃-Cr₂O₃ ön çalışma numunelerinden farklı olarak disk numuneleri, yalnızca % 1 ve 5 Cr₂O₃ hacim oranları için hazırlanmışlardır. Numuneler direkt tozundan hazırlananlar ile birebir aynı koşullar altında üretilmiş ve 1550°C’de 2 saat % 10 H₂/ % 90Ar atmosferinde sinterlenmişlerdir. Numunelerin ölçülen hacimsel yoğunluk, elastik modülüs, relatif elastik modül, mukavemet, sertlik ve mukavemet testi sonrasındaki toplam çatlak yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 6.6’da verilmiştir.

Ön çalışma numunelerine benzer olarak, Cr₂O₃ öncülü olarak krom nitrat nonahidratın kullanıldığı seramikler için toz hazırlama aşamasında sert balçık kıvamındaki karışımdan elde edilen tozun sert yığınlarının parçalanamadığı görülmüş, tozun paketlenme davranışının olumsuz olarak etkilenmesi ile özellikle % 5 Cr₂O₃ içeren numuneler için yoğunlukta düşüş meydana gelmiştir. Bu iki kompozisyondan elde edilen elastik modülüs ve sertlik değerleri de saf alüminaya göre yetersiz kalmıştır. Direkt tozundan üretilen numunelere göre de mukavemet değerleri daha düşüktür (Tablo 6.5’e bakıldığında). Bu nedenlerle Cr₂O₃ kaynağı olarak ~200 nm tane boyutuna sahip olan Cr₂O₃ tozunun alüminaya katkı yapılmasının, krom nitrat nonahidratına göre daha iyi yoğunlaşma ve daha yüksek mekanik özellikler sağladığı görülmektedir. İlerde uygulanan ağırlık düşürme darbe testi için üretilen kompozisyonlardan biri bu sebeplerle en yüksek yoğunlaşma ve mekanik özellik değerleri veren, direkt tozundan üretilen Al₂O₃-% 1 Cr₂O₃ seramik sistemidir.

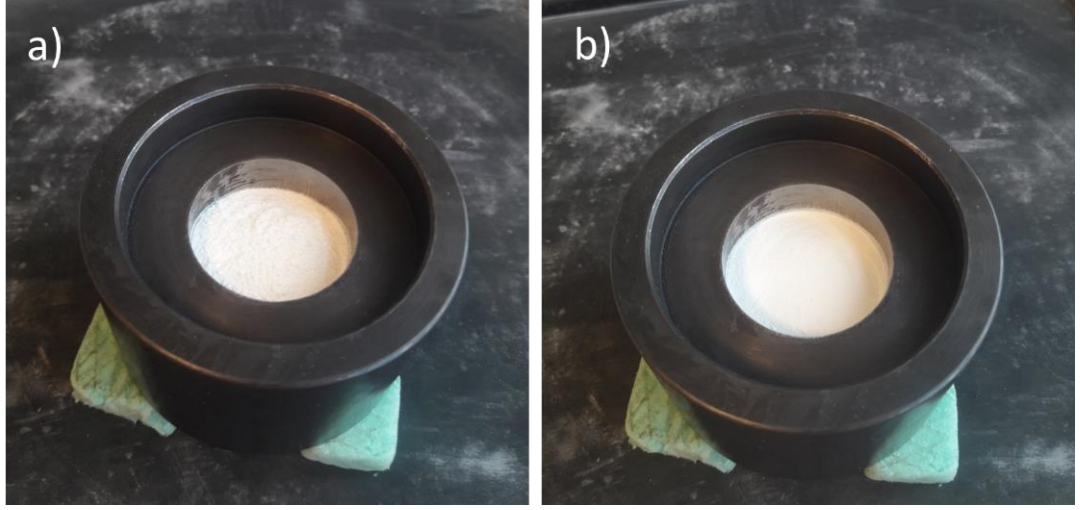
Tablo 6.6: Krom nitrat nonahidratın öncü malzeme olarak kullanımıyla üretilen Al_2O_3 - Cr_2O_3 disk numunelerine ait yoğunluk, mekanik özellik ve toplam çatlak yüzey alanı ölçüm sonuçları.

	% ρ	E (GPa)	% E	σ_f (MPa)	Toplam çatlak yüzey alanı (mm^2)	Sertlik (GPa)
Al_2O_3	95,7	362 ± 6	90,5	199 ± 53	113 ± 53	$20,2 \pm 1,1$
% 1	95,2	340 ± 5	85,2	216 ± 18	123 ± 24	$19,7 \pm 1,8$
% 5	92,5	303 ± 19	77,0	186 ± 27	122 ± 32	$19,4 \pm 0,9$

6.6. Ağırlık Düşürme Darbe Testi için Hazırlanan Numunelerin Deneysel Sonuçları

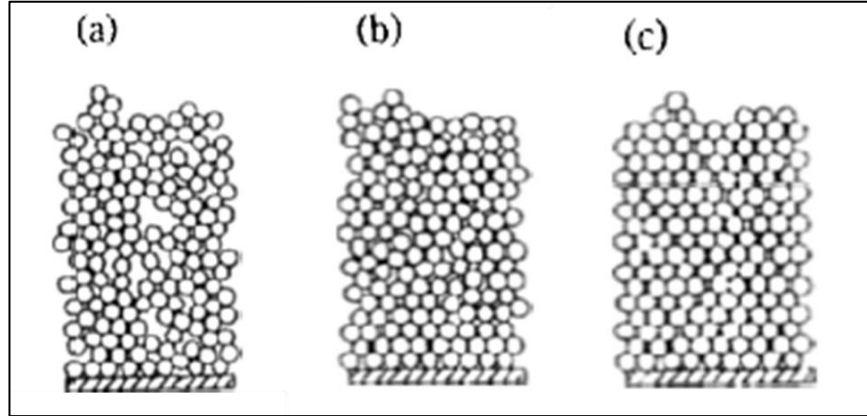
6.6.1. Yoğunluk, Elastik Modül ve Sertlik Ölçüm Sonuçları

Ağırlık düşürme testi yapılmak üzere üretilen Al_2O_3 , Al_2O_3 /% 5 ZrO_2 , Al_2O_3 /% 1 Ni, Al_2O_3 /% 1 Cr_2O_3 , Al_2O_3 /% 5 ZrO_2 -%1 Ni ve Al_2O_3 /% 1 Cr_2O_3 -% 1 Ni kompozisyonlarının numuneleri daha önce de bahsedildiği üzere mukavemet testleri için üretilen numunelerle aynı koşullar altında hazırlanmıştır. Ancak bir farklılık olarak, bu numunelere ait tozların kuru presleme öncesi kalıba boşaltıldıktan sonra kalıp içinde yayılması için titreşim tablası kullanılmıştır. Tozların kalıba döküldükten sonra titreşim tablası yardımıyla yayılmasından sonra daha düzgün/pürüzsüz bir yerleşim düzeni gösterdiğine ait görüntü Şekil 6.23.b)'de verilmiştir.



Şekil 6.23: Tek eksenli kuru presleme öncesi tozların kalıba yayılması işlemi, a) titreşim tablası olmadan, b) titreşim tablası kullanılarak.

Bilindiği üzere tek eksenli kuru presleme işleminin aşamaları; i) toz parçacıklarının birbiri üzerinden kayma ve yeniden düzenlenmesi, ii) toz parçacıklarının fragmentasyonu ve iii) boşlukların yok edilmesidir. Uygun polimer bağlayıcılar kullanılarak tozlara bir miktar plastisite verilir ve yaş mukavemet artırılır. Buna ilaveten titreşim ise tozların daha iyi paketlenmesini ve yeniden düzenlenmesini sağlamaktadır, Şekil 6.24 [Bengisu, 2001], [Kim and Pyun, 1995].



Şekil 6.24: Titreşim etkisi ile toz parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ve paketlenmesi ile ilgili şematik gösterim, a) titreşim öncesi, b) ve c) titreşim aşamaları.

Paketleme için titreşim kullanımının mukavemet numuneleri hazırlanırken kullanılan sallama yönteminden daha etkili bir yöntem olduğu sinterleme sonrası yoğunluk ölçüm sonuçlarından açıkça görülmektedir. Öte yandan yaş yoğunluk

değerlerinde mukavemet numunelerine göre belirgin bir fark olmamış, yine % 56-60 aralığında değerler elde edilmiştir. Tablo 6.7’de kompozisyon numunelerine ait yaş yoğunluklar, hesaplanan hacimsel ve ölçülen Arşimet yoğunluk değerleri verilmiştir. Tablo 6.8’de de verildiği üzere ağırlık düşürme testi için üretilen numuneler, mukavemet numunelerine göre daha iyi yoğunlaştırılmıştır. Bu durum sinterleme parametreleri (sıcaklık, süre) üzerinde değişiklik yapılmadan paketlenmenin titreşim ile iyileştirilmesi ile sağlanabilmiştir.

Tablo 6.7: Ağırlık düşürme testi için hazırlanan numunelere ait yoğunluklar.

Kompozisyon	Yaş yoğunluk (%)	Hacimsel Yoğunluk % ve (g/cm ³)	Arşimet Yoğunluk % ve (g/cm ³)
A	59,6	97,6 (3,88)	97,8 (3,89)
AZ	59,9	98,3 (4,02)	98,8 (4,04)
AN	59,4	95,3 (3,84)	95,7 (3,86)
AC	58,3	97,8 (3,90)	98,2 (3,92)
ANZ	57,6	98,6 (4,08)	99,1 (4,10)
ANC	56,4	96,3 (3,89)	96,7 (3,91)

Tablo 6.8: Mukavemet ve ağırlık düşürme testi numunelerinin relatif hacimsel yoğunluk değerleri.

Kompozisyon	Hacimsel Yoğunluk % (mukavemet)	Hacimsel Yoğunluk % (ağırlık düşürme)
A	95,7	97,6
AN	92,8	95,3
AZ	98,5	98,3
AC	96,7	97,8
ANZ	97,7	98,6
ANC	94,8	96,3

Ağırlık düşürme testi numunelerinin relatif elastik modülüs değerleri (Tablo 6.9), Şekil 6.9’da verilen relatif yoğunluğun (% ρ) fonksiyonu olarak relatif elastik modül (% E) değerleri grafiğinin lineer regresyon yöntemi ile bulunan doğrusal ilişkisine göre hesaplanmıştır (Eşitlik 6.5). Bu değer % E ile çarpılarak E bulunmuştur. Eşitlikte x % ρ , y % E’yi temsil etmektedir. Yoğunluk değerlerindeki artışa paralel olarak elastik modülüs değerlerinde de artışlar sağlanmıştır.

$$y = 3,05x - 205 \quad (6.5)$$

Tablo 6.9: Relatif yoğunluk değerlerine bağlı olarak hesaplanan elastik modülüs değerleri.

Kompozisyon	Arşimet'e göre hesaplanan % E ve E (GPa)	Hacimsel yoğunluğa göre hesaplanan % E ve E (GPa)
A	93,2 (391)	92,6 (389)
AZ	96,3 (390)	94,7 (384)
AC	94,4 (394)	93,2 (388)
AN	86,8 (361)	85,6 (356)
ANC	89,9 (372)	88,6 (367)
ANZ	97,2 (391)	95,7 (384)

Numunelerin ayrıca yoğunluk artışı sonrası sahip oldukları sertlik değerlerinin belirlenmesi için 5 kg yük altında, 10 sn süre ile Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Her kompozisyon için 9 adet ölçüm sonucuna bağlı olarak bulunan sertlik değerleri Tablo 6.10'da verilmiştir. Sertlik ölçüm değerlerine bakıldığında ve mukavemet numuneleri ile karşılaştırıldığında, yoğunluklarında daha fazla artış sağlanan Al_2O_3 , Al_2O_3/Ni ve $Al_2O_3/ Ni-Cr_2O_3$ kompozisyonlarında sertlik artışı meydana gelmiştir. Diğer kompozisyon numunelerinde ölçülen değerler, mukavemet numuneleri için ölçülenler ile birbirine daha yakındır. Özellikle yoğunluğundaki artışa paralel olarak ANC kompozisyonun, en yüksek sertlik değeri elde edilen ANZ kompozisyonu ile aynı sertlik değerine ulaştığı görülmektedir.

Tablo 6.10: Mukavemet ve ağırlık düşürme numunelerinin sertliklerinin karşılaştırılması.

Kompozisyon	Sertlik, GPa Mukavemet numuneleri	Sertlik, GPa Ağırlık düşürme numuneleri
A	$19,7 \pm 1,2$	$21,6 \pm 0,9$
AZ	$22,1 \pm 1,0$	$21,7 \pm 0,9$
AC	$23,1 \pm 0,9$	$22,6 \pm 1,0$
AN	$20,7 \pm 1,2$	$23,4 \pm 0,8$
ANC	$23,2 \pm 0,9$	$24,8 \pm 1,0$
ANZ	$25,5 \pm 1,0$	$24,8 \pm 1,0$

6.6.2. Ağırlık Düşürme Darbe Testi Sonuçlarının Analizi

Tez çalışması kapsamında A, AZ, AC, AN, ANZ ve ANC kompozisyon numunelerine (her kompozisyonundan 9'ar adet numune) düşük enerjili ağırlık

düşürme darbe testi yapılmış; elde edilen deneysel sonuçlar, numuneler üzerinde etkili olan darbe kuvvetleri, kırılma hasar mekanizmaları, enerji seviyelerine göre gerçekleşen kırılmaların kompozisyonlara bağlı olarak karşılaştırılması yönünden incelenmiştir. Cihaz yazılımından alınan ham deneysel verilerden, kuvvet/enerji-zaman ve kuvvet-enerji/deplasman grafikleri çizilmiştir.

İlk olarak tüm kompozisyonlardan birer numuneye 5 J'de (1,71 m/sn darbe hızı, 150 mm düşme yüksekliği) vuruş yapılmış, AZ, AC, AN kompozisyonlarına ait numuneler kırılmış, A, ANZ ve ANC numunelerinde ise kırılma olmamıştır. Daha sonra AZ, AN ve AC kompozisyonlarından birer numune daha aynı enerji seviyesinde kırılmış, böylelikle kırılma durumunun tekrar edip edilmediğine bakılmıştır. Kalan tüm kompozisyon numuneleri, cihaz 8 J için ayarlanarak (2,17 m/sn, 240 mm) sırayla teste tabi tutulmuştur.

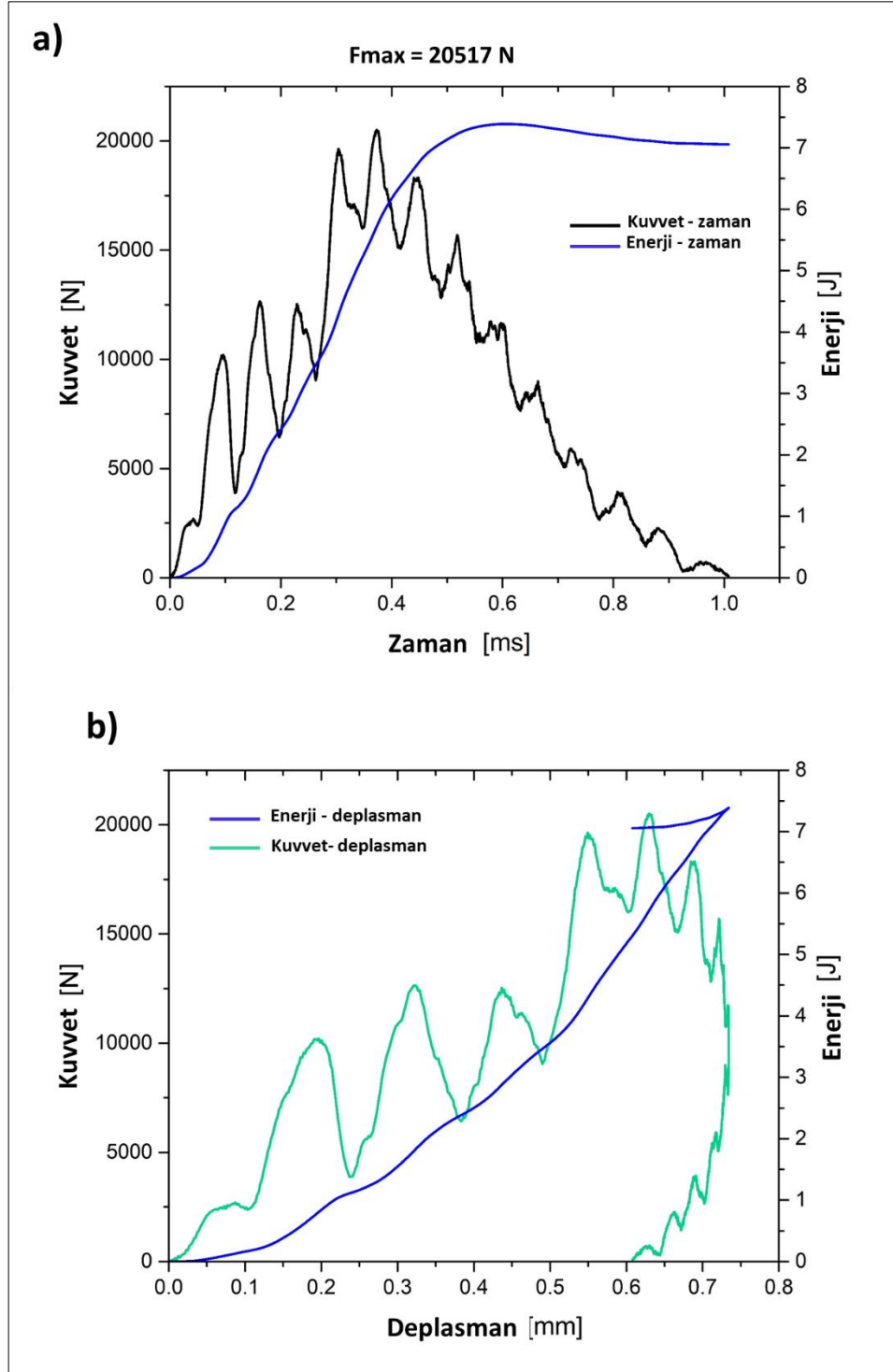
8 J'lik enerji seviyesi için (daha önce 5 J'de kırılmayan numune de dahil olmak üzere) alümina numunelerin tamamı kırılmıştır. 8 J enerji seviyesinde kırılmama durumuna göre sırasıyla 10 J (2,42 m/s, 300 mm) ve 12 J (2,65 m/s, 359 mm) enerji seviyesi için vuruş yapılmıştır. AZ, AC, ANC kompozisyonlarına ait numunelerin tümü 8 J enerji seviyesi için kırılabilmiştir. AN kompozisyonu için yalnızca bir numunede 8, 10 ve 12 J'de vuruş yapılmış ve bu numune kırılmamış, çatlak oluşumu görülememiştir. Kalan tüm AN numuneleri 8 J'de kırılabilmiştir. Diğer kompozisyonlardan farklı olarak ANZ kompozisyonuna ait numunelerden 3 tanesi 8 J, 3 tanesi 10 J, kalan 3 tanesi de 12 J enerji seviyesi için kırılabilmiştir.

Deneyler yapılırken WC uç kırıldığı için ucu yenisi ile değiştirmek durumunda kalınmış, uç kırıldıktan sonra alınan verilerin hatalı olmasından dolayı ilgili numune verileri iptal edilmiştir. Ayrıca birkaç kez yazılımdan kaynaklanan veri alamama hatası ile karşılaşmıştır. Bu nedenlerle kompozisyonların her 9 numunesinden de veri almak mümkün olmamıştır.

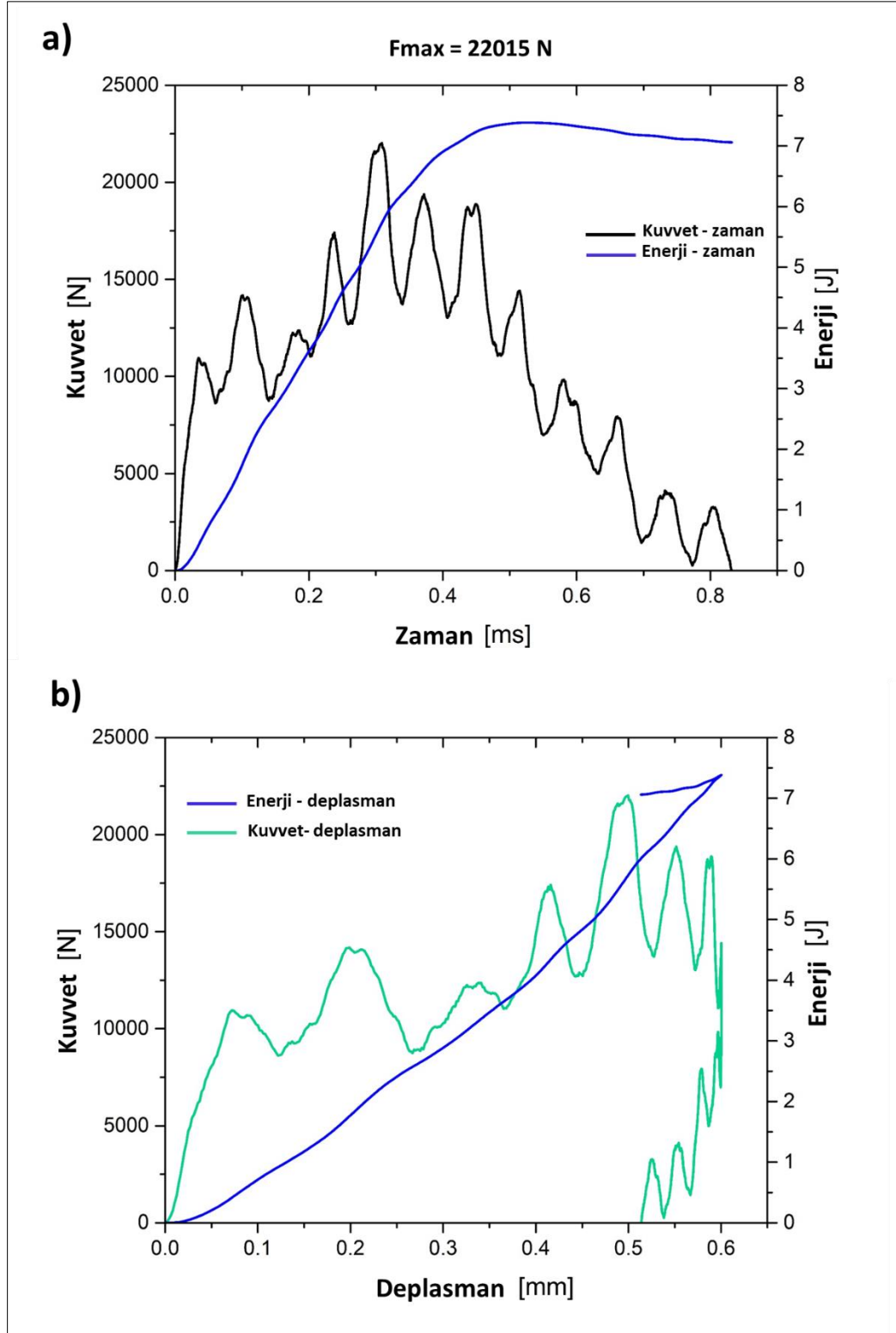
Şekil 6.25, 8 J enerji seviyesi için kırılan alümina numunesine ait kuvvet/enerji-zaman ve kuvvet/enerji-deplasman grafiklerini göstermektedir. Diğer kompozisyonlar için elde edilen kuvvet/enerji-zaman ve kuvvet/enerji-deplasman grafikleri de AC için Şekil 6.26'da, AN için Şekil 6.27'de, AZ için Şekil 6.28'de, ANC için Şekil 6.29'da ve ANZ için Şekil 6.30'da verilmiştir. Tüm kompozisyonlarda kuvvet/enerji-zaman ve kuvvet/enerji-deplasman grafikleri birbirine benzer şekildedir. Kuvvet-zaman grafiklerine bakıldığında sinüzoidal bir eğri davranışı görülmektedir. Bu eğrideki dalgalanmalar numuneye çarpan uç ile

numunede yaratılan basma gerilmelerine ve numune alt yüzeyinden yansıyan çekme gerilmelerine işaret etmektedir. Basma ve çekme gerilmesi dalgalarının girişim gösterdiği düşünülmektedir. Çok zayıf olarak görülen pikler dalgaların sönümlenme noktalarına denk gelmektedir. Dalgalar arası zaman dilimlerinin grafiklerden ortalaması alınarak kuvvet-zaman grafikleri için periyod yaklaşık 0,07 ms olarak hesaplanmıştır. Tüm kompozisyonlarda yükleme süresi ve hasar gelişim zamanı (0,8-0,9 ms) birbirine yakındır.

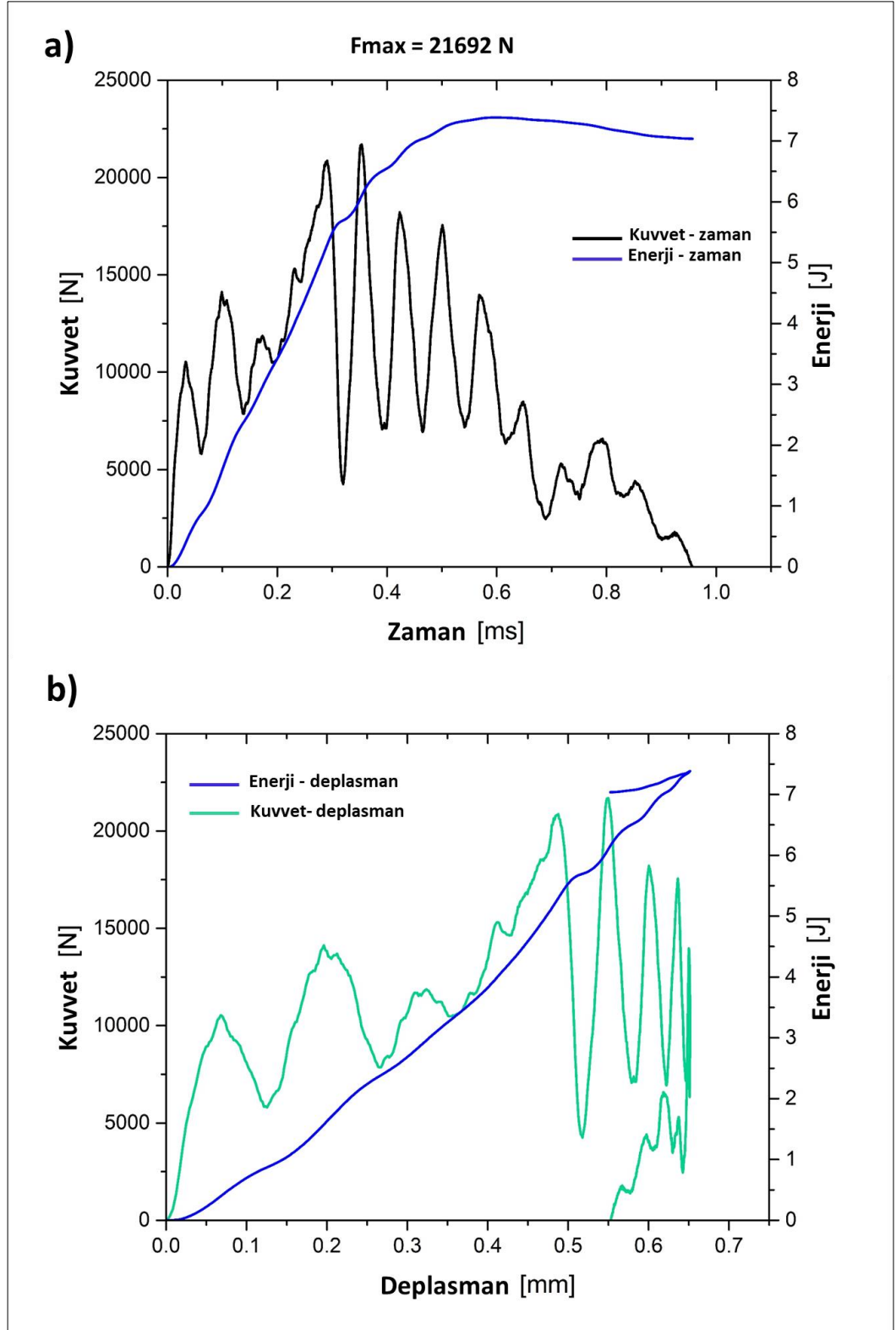
Numunelere ait kuvvet/enerji-deplasman grafiklerine bakıldığında maksimum deformasyon noktasından sonra geri sekme meydana gelmektedir. Bu sistemdeki elastik enerjinin geri kazanıldığını göstermektedir. Tüm deneylerde hedeflenen (5, 8, 10, 12 J) enerji seviyelerine kadar çıkılamadığı görülmektedir. Bu enerji farkı deneyler esnasında numunelerin altlık sisteminin (çelik plakaya oturtulan seramik levha) sabitlenmesi ve yerleşimine gitmiştir.



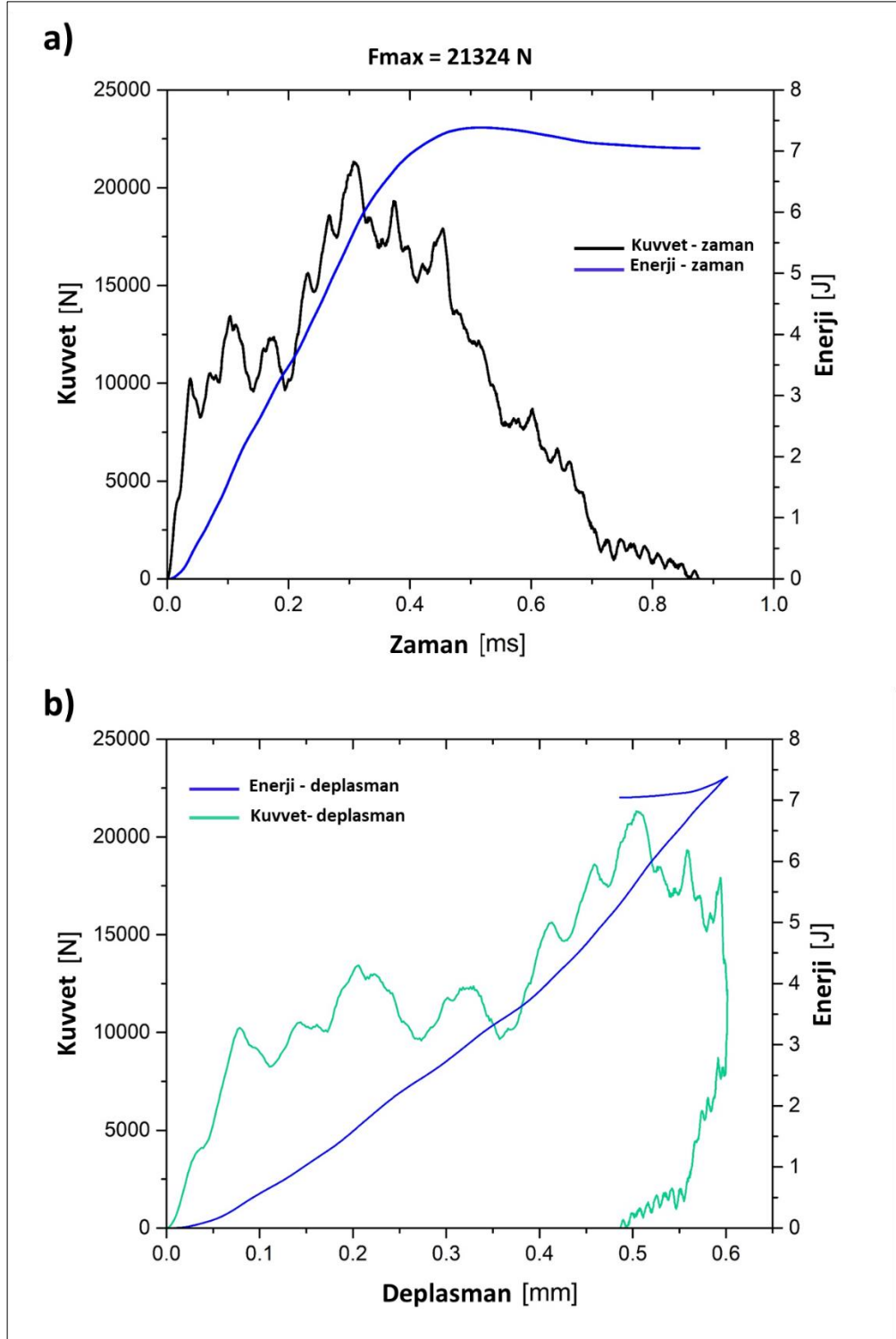
Şekil 6.25: 8 J enerji seviyesi için kırılan alümina numunesine ait, a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.



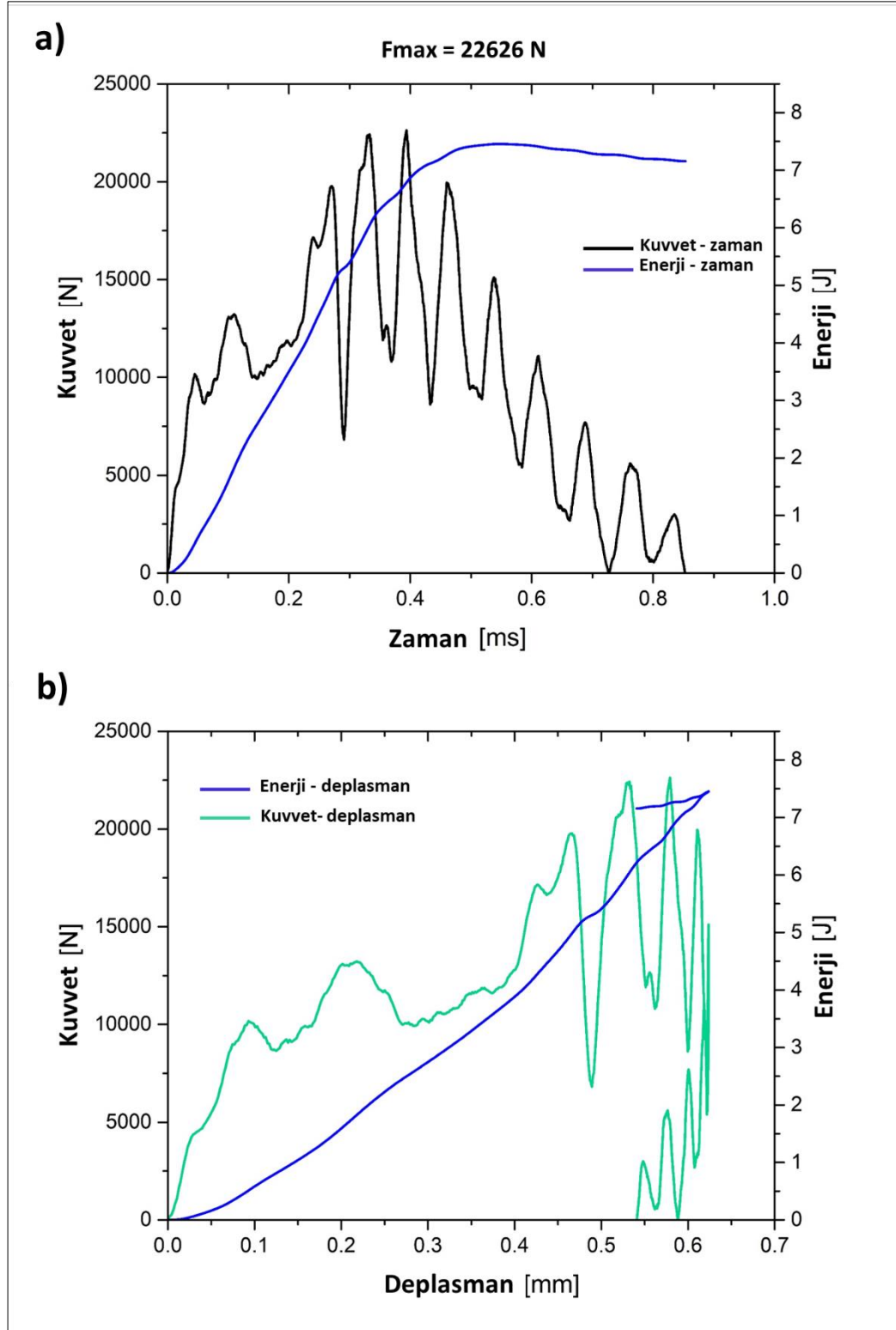
Şekil 6.26: 8 J enerji seviyesi için kırılan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ numunesine ait ,
a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.



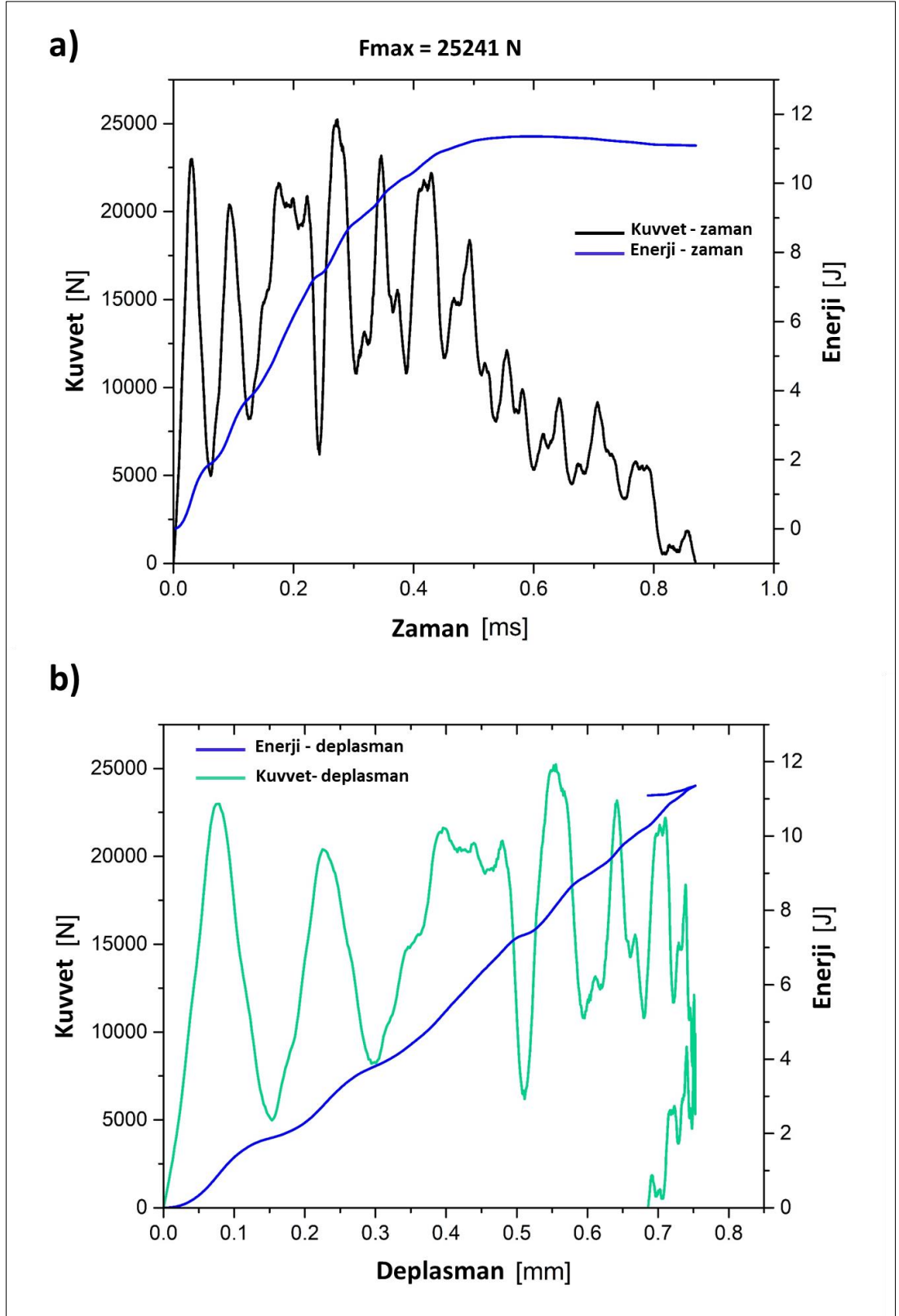
Şekil 6.27: 8 J enerji seviyesi için kırılan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ numunesine ait , a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.



Şekil 6.28: 8 J enerji seviyesi için kırılan Al_2O_3/ZrO_2 numunesine ait ,
a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.



Şekil 6.29: 8 J enerji seviyesi için kırılan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ numunesine ait ,
a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.



Şekil 6.30: 12 J enerji seviyesi için kırılan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ numunesine ait ,
a) kuvvet/enerji-zaman ve b) kuvvet/enerji-deplasman grafikleri.

Düşük enerjili darbe testi sonuçlarına göre tüm kompozisyonlar için elde edilen maksimum kuvvet ($F_{\max}$) değerleri Tablo 6.11’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde en yüksek ortalama $F_{\max}$ değeri ANZ kompozisyonu için 12 J enerji seviyesinde (26617 N) elde edilmiştir. Ayrıca ANZ kompozisyonu için 10 J enerji seviyesinde de en yüksek ikinci $F_{\max}$ değeri 25605 N olarak okunmuştur. Genel olarak tüm kompozisyonların 8 J enerji seviyesi için $F_{\max}$ değerleri alüminadan daha yüksektir. Seramik malzemedeki $F_{\max}$ değerinin büyük olması, zırh sisteminde kullanılan bu malzemenin kurşun üzerindeki aşındırıcı ve kırıcı görevi düşünüldüğünde istenilen bir özelliktir [Evci, 2009]. Belli bir darbe enerjisi için sahip olunan daha büyük kuvvet malzeme yeterince sert ise daha fazla kurşun/delici tahribatı yaratmaktadır. 24,8 GPa sertliği ile yüksek $F_{\max}$ değerleri okunan ANZ kompozisyonu tüm kompozisyonlar içinde daha fazla öne çıkmaktadır.

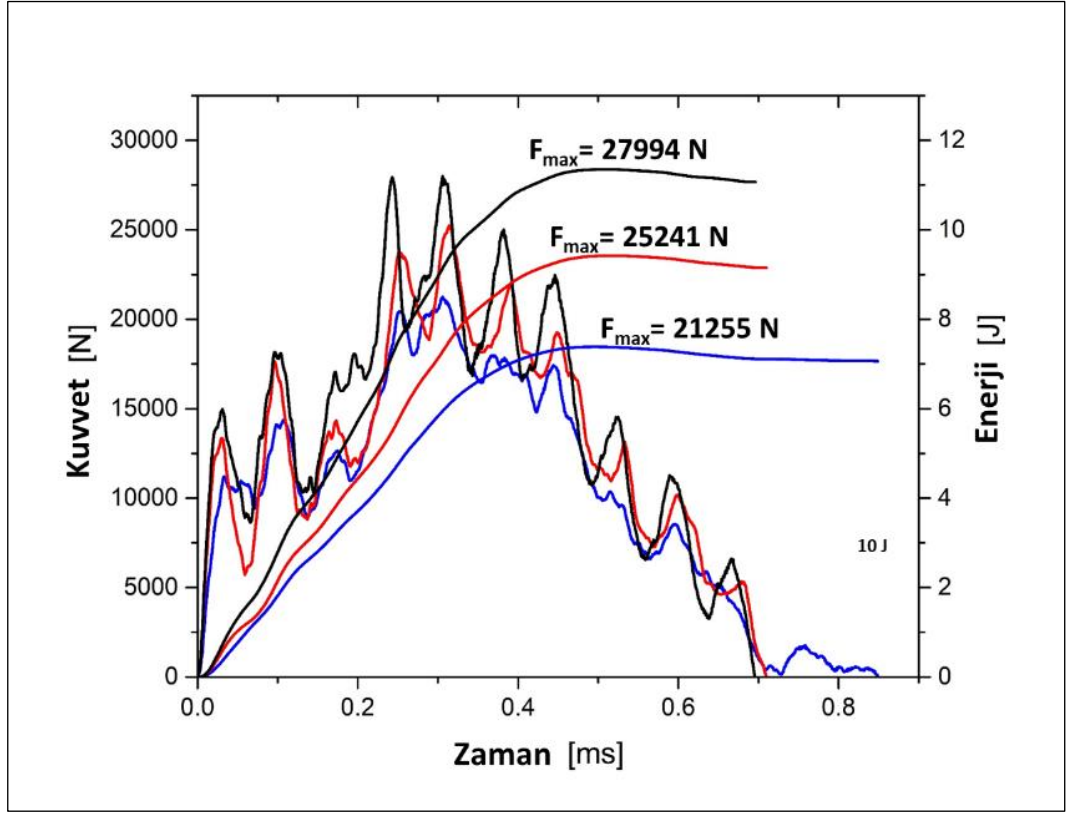
Tablo 6.11: Tüm kompozisyon numunelerin ağırlık düşürme testine ait ortalama $F_{\max}$ değerleri.

Kompozisyon	$F_{\max}$ (N)
A (8 J)	19566
AC (8 J)	21953
AC (5 J)	15989
AZ (8 J)	20260
AZ (5 J)	13525
AN (8 J)	21620
AN (5 J)	16906
ANC (8 J)	22014
ANZ (12 J)	26617
ANZ (10 J)	25605
ANZ (8 J)	21468

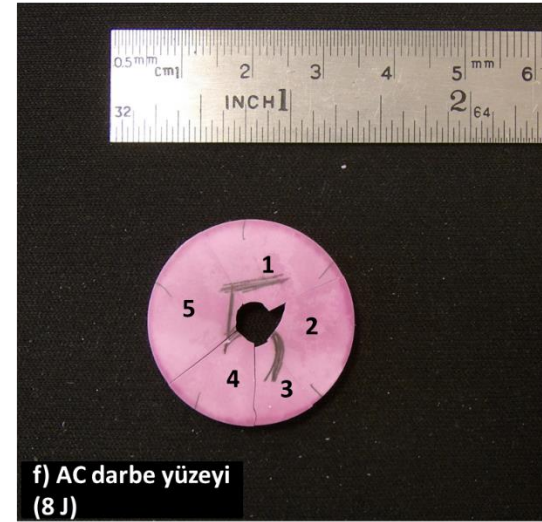
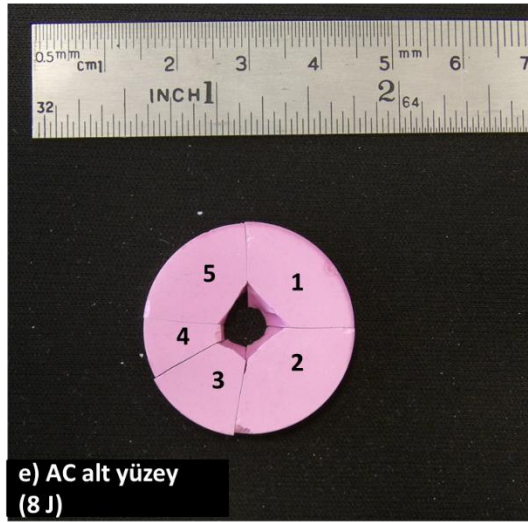
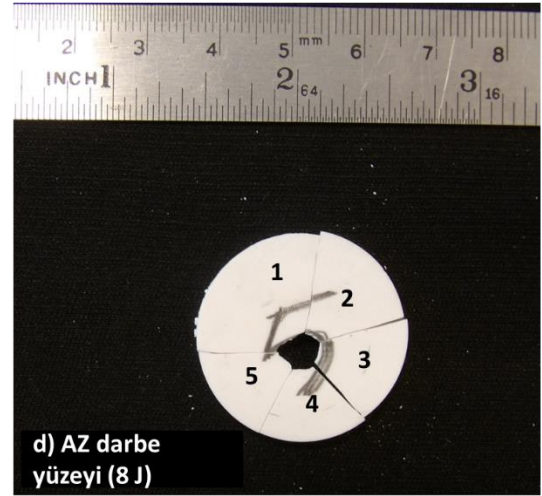
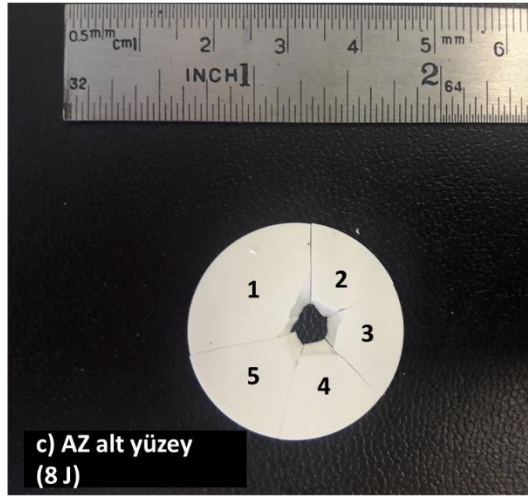
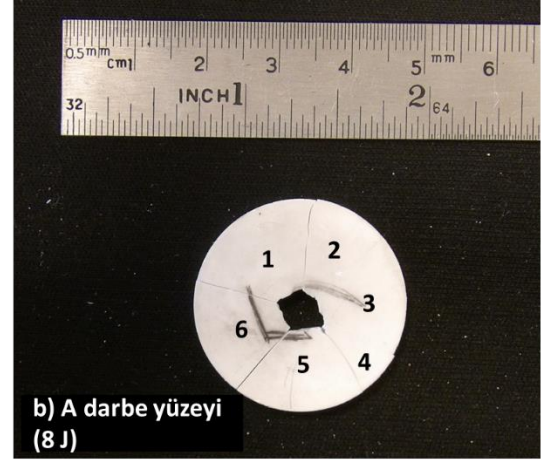
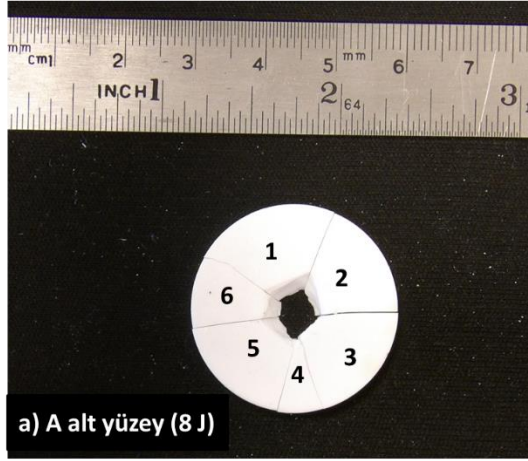
Aynı numunede kırılan ve kırılmayan durumların karşılaştırılması amacıyla ANZ kompozisyonu için Şekil 6.31’de 8 J ve 10 J enerji seviyesi için kırılmayan, 12 J enerji seviyesi için kırılan numuneye ait kuvvet/enerji-zaman ve kuvvet/enerji-deplasman grafikleri verilmiştir. Numunede hasar başlaması, oluşan çatlağın ilerlemesi ve malzemenin kırılarak bütünlüğünü kaybetmesi için gerekli enerji

seviyesinin bu numunede 12 J olduğu gör÷lmektedir. En yüksek F_{max} değeri 12 J enerji seviyesi için okunmaktadır. Bu enerji seviyesinde elde edilen kuvvet-zaman grafiğinde (Şekil 6.31’de siyah çizgi ile gösterilen), piklerdeki ani düşmeler daha keskin ve belirgindir. Kırılan ve kırılmayan grafiklerine ait bu farkın kırılan halinde yanal gerilme dalgası girişimlerinin bertaraf edilmesi olabilir.

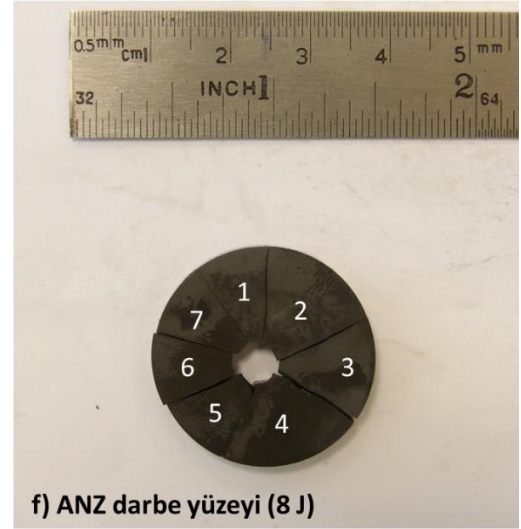
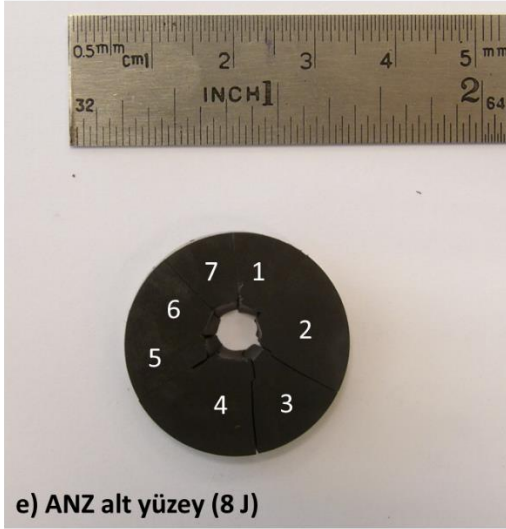
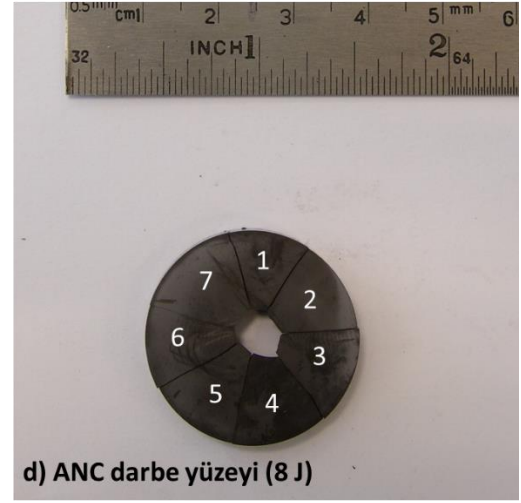
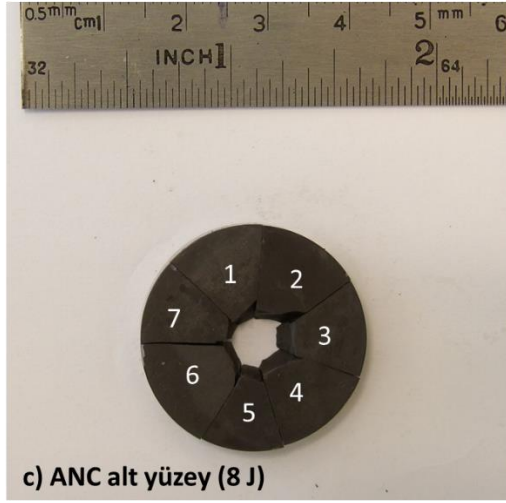
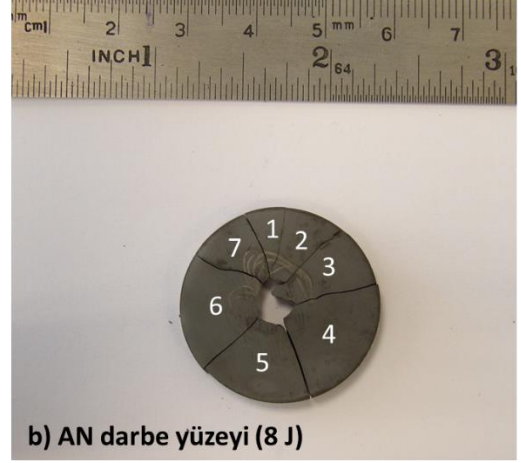
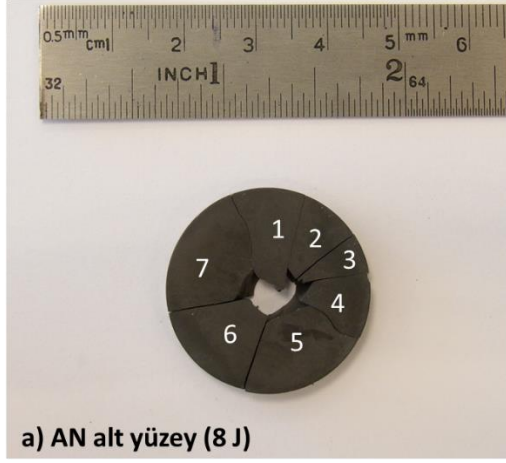
8 J enerji seviyesi için yapılan ağırlık düşürme darbe testi sonucu elde edilen, tüm kompozisyon numunelerinden birer örneğe ait kırılma desenlerinin hem darbe yüzeyine (WC uç ile temas eden) hem de alt yüzeyine ait görüntüleri Şekil 6.32 ve 6.33’te verilmiştir. Tüm numunelerde WC uç ile temas eden bölgede tam delik oluşumu meydana gelmiştir ve deliğin çapı yaklaşık olarak WC uç ile aynıdır. Tablo 6.12 tüm kompozisyon numuneleri için ilgili enerji seviyesinde kırılırken ayrıldıkları parça sayısını göstermektedir. Kompozisyonlar için kırılırken ayrıldıkları parça sayısı bakımından bir karşılaştırma yapılmak istendiğinde; 8 J enerji seviyesi için A numuneleri genel olarak 6 parça halinde, AZ numuneleri 7 parça, AN numuneleri 6 parça, AC numuneleri 5 parça, ANC numuneleri 6 parça, ANZ numuneleri ise 8 parça halinde kırılmıştır. Bu durum 5 J enerji seviyesi için kırılan AZ, AN ve AC için sırasıyla 8, 6 ve 5’tir. Yani enerji seviyesinde 5 J’den 8 J’ye bir değişim olması numunelerin kırılan parça sayısında değişiklik yaratmamıştır. Nitekim ANZ kompozisyon numunelerinde de ortalama olarak 8 J için 8, 10 J için 5, 12 J için ise 7 adet kırık parça sayılmıştır. Enerji seviyelerinin görece düşük ve birbirine yakın olması, mekanik davranışların seramik numunelerde numuneden numuneye bir miktarda olsa farklılık göstermesi durumları kompozisyonlar arasındaki enerji seviyesi-kırık parça sayısı ilişkisinin kurulamamasına neden olmuştur.



Şekil 6.31: 8 J (mavi) ve 10 J (kırmızı) enerji seviyesi için kırılmayan, 12 J (siyah) enerji seviyesi için kırılan $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ numunesine ait kuvvet/enerji-zaman grafikleri.



Şekil 6.32: 8 J enerji seviyesi için kırılan A, AZ ve AC numunelere ait alt ve darbe yüzeyi görüntüleri.



Şekil 6.33: 8 J enerji seviyesi için kırılan AN, ANC ve ANZ numunelere ait alt ve darbe yüzeyi görüntüleri.

Tablo 6.12: Tüm kompozisyon numunelerinin ilgili enerji seviyesi için kırılırken ayrıldıkları parça sayısı.

Numune No	A	AZ	AN	AC	ANC	ANZ
1	7 parça (8 J)	7 parça (5 J)	7 parça (5 J)	6 parça (5 J)	7 parça (8 J)	4 parça (10 J)
2	6 parça (8 J)	9 parça (5 J)	-	5 parça (5 J)	7 parça (8 J)	6 parça (12 J)
3	6 parça (8 J)	8 parça (5 J)	7 parça (8 J)	4 parça (8 J)	7 parça (8 J)	6 parça (10 J)
4	6 parça (8 J)	4 parça (8 J)	6 parça (8 J)	4 parça (8 J)	7 parça (8 J)	8 parça (12 J)
5	6 parça (8 J)	5 parça (8 J)	6 parça (8 J)	5 parça (8 J)	5 parça (8 J)	-
6	5 parça (8 J)	9 parça (8 J)	4 parça (8 J)	5 parça (8 J)	7 parça (8 J)	6 parça (10 J)
7	5 parça (8 J)	7 parça (8 J)	5 parça (8 J)	6 parça (8 J)	5 parça (8 J)	8 parça (8 J)
8	6 parça (8 J)	9 parça (8 J)	6 parça (8 J)	6 parça (8 J)	5 parça (8 J)	7 parça (8 J)
9	-	8 parça (8 J)	5 parça (5 J)	5 parça (8 J)	7 parça (8 J)	8 parça (8 J)
10	-	7 parça (8 J)	-	-	-	-

Ağırlık düşürme darbe testi, malzemenin hasar mekanizması ile hasar sıralamasının karakterize edilmesi ve anlaşılması açısından elverişli bir testtir. Test esnasında seramik malzemede gelişen ana hasar mekanizmaları ve sıralaması [Sherman and Brandon, 1997], [Übeyli et al., 2005];

- Çekme radyal çatlak ağı oluşumu (malzemenin alt yüzeyinde başlar ve üst yüzeye doğru yayılır)

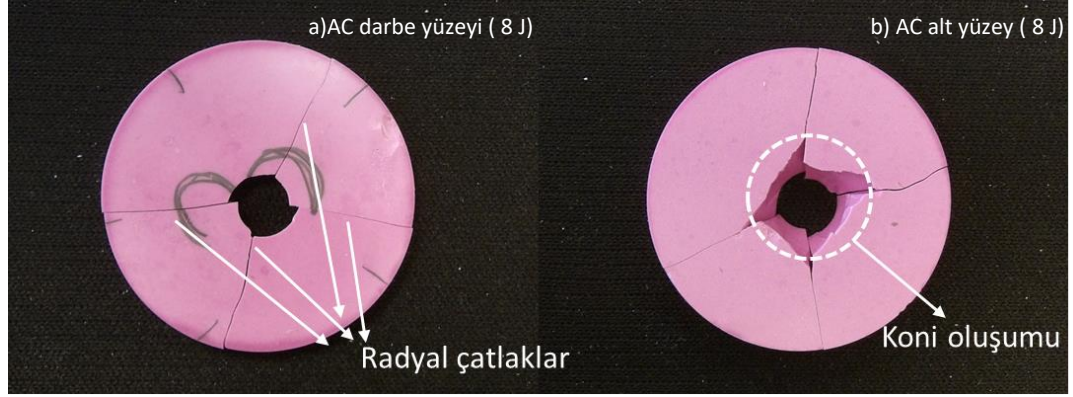
- Koni oluşumu
- Koni yapısının kırılması ve ufalanması

Seramik malzemede oluşan hasar, malzemenin kırılma doğası nedeniyle geniş bir aralıktadır. Delici malzemeye çarptıktan sonra, seramik malzemede çekme radyal çatlakları meydana gelir. Seramik malzemenin alt yüzeyinde başlayan radyal çatlaklar ağı, temas arayüzeyinde uygulanan “nokta” yüküne yol açan, bölgesel bir bükülme deformasyonu ile ilgili çekme gerilmelerinin bir sonucudur. Çekme gerilmeleri altında kırılma gerçekleşmektedir çünkü seramiklerin çekme dayanımları, basma dayanımlarından daha düşüktür. Radyal çatlaklar (eliptik çatlaklar gibi) üst yüzeye yayılırlar. Radyal çatlakların sayısı kaba seramik parçaların boyutunu belirler ve malzemenin çoklu darbeleri yenmedeki verimliliğini azaltan birincil nedendir. Ancak çekme radyal çatlaklarının oluşması yarı-statik hasarın başlangıcına işaret etmesine rağmen malzemenin nihai hasarını kesin olarak belirlememektedir [Sherman and Brandon, 1997].

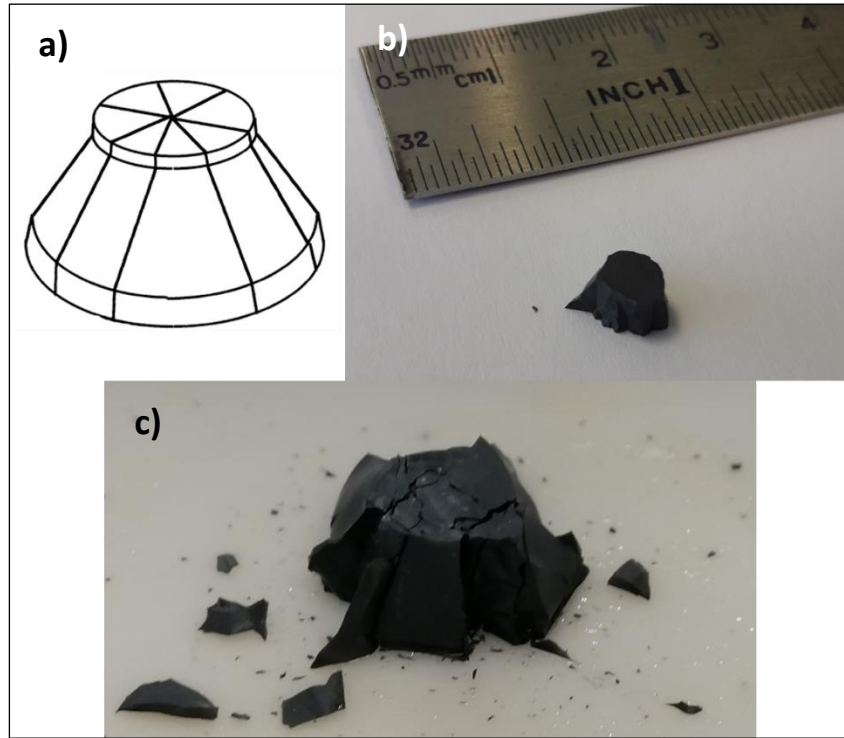
Koni çatlak oluşumu, çekme radyal çatlakları oluşumuna kıyasla daha yavaş bir mekanizmadır. Koni çatlaklarının başlatılması, kayma-dominant bir mekanizma iken, yayılması çekme etkisiyle yürütülür. Koni çatlak oluşumu, radyal çatlak oluşumunun ardından meydana gelmekte, temas bölgesinin kenarlarında uygun bir gerilme gradyanı üretilmektedir. Koni çatlakları, kayma-dominant bir gerilme alanında başlatılır. Kayma gerilmeleri, temas ara yüzünün altındaki yüksek basınçtaki basma bölgesi ile temas alanı dışındaki Hertz gerilmesi arasındaki bölgede, asal gerilme yanal gradyanları tarafından yaratılır. Koni çatlakları, ancak yeterince yüksek bir gerilme gradyanı üretildiğinde yayılmaktadırlar ve koni çatlaklarının yönü, maksimum bölgesel çekme gerilme yörüngesini izlemektedir. Koni çatlak açısı (veya alt yüzeyle çatlakların kesiştiği açı) koni içindeki hasarın derecesini belirlemede önemlidir. Çarpma tertibatındaki basma gerilmesi, malzemenin basma dayanımına ulaşamazsa malzemeye girmeye devam edecektir. Sonuç olarak, koni içindeki malzeme, çok ince, aşınmış seramik tozuna kadar çeşitli parça ebatlarında kırma ve ufalama işlemiyle kırılacaktır [Sherman and Brandon, 1997].

Ağırlık düşürme darbe testine tabi tutulan tüm kompozisyon numunelerinde radyal ve koni çatlakları oluşumu ile koni yapısının kırılıp ufalanması durumu meydana gelmiştir. Bu durumlara örnek olarak Şekil 6.34'te AC kompozisyonuna ait bir numunede ağırlık düşürme testi ile meydana gelen radyal çatlaklar ve koni

oluşumu gösterilmiştir. Şekil 6.35’de ise ANC kompozisyonuna ait bir numunede koni oluşumunun detaylı olarak görünümü ile koni yapısı ve çatlağının şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.34: AC kompozisyonuna ait bir numunede ağırlık düşürme testi ile meydana gelen radyal çatlaklar ve koni oluşumu.



Şekil 6.35: ANC kompozisyonuna ait bir numunede koni çatlağının görünümü, a) Şematik, b) Uzaktan görünüm, c) Yakından görünüm.

Seramik zırh uygulamaları bakımından dikkate alındığında, darbe etkisi altında seramiğin gösterdiği koni şeklinde kırılma durumu olumlu olarak düşünülmektedir. Kurşun seramik zırh ön yüzeyine çarptığında ufak bir alanda etkili olan darbe

kuvvetinin, seramiğin arkasındaki destek levhasına iletiminde daha geniş alana yayılmasını sağlamakta, malzemede oluşan gerilmeleri azaltmaktadır [Evcı, 2009].

Ağırlık düşürme testi ile normalde bir numuneyi tamamen kırmak için gerekli olan enerjinin ne kadar olduğu, malzemenin ne kadar enerji absorbe ettiği bilgisi alınabilmektedir. Tez çalışması için kullanılan seramik ve çelik altlık sistemli deney düzeneğinin varlığı, kırılan numuneye ait enerji bilgisinin yalın bir şekilde sadece numuneden alınmasını zorlaştırmaktadır. Çünkü enerjinin bir kısmı altlık sistemine aktarılmaktadır. Bu nedenle numuneler için ağırlık düşürme testi sonrası elde edilen verilerden birim kırık yüzey başına düşen enerji miktarı, malzemenin absorbe ettiği enerjinin ne kadar olduğu gibi bilgiler elde edilememiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, saf haldeki alümina tozuna farklı oranlarda ve ikili kombinasyonlar halinde yapılan ZrO_2 , Cr_2O_3 ve Ni katkı ilavesinin, yoğunlaşmaya ve mekanik özelliklere olan etkileri mikroyapıya bağlı olarak sistematik ve karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir. Genel sonuçlar başlığı altında, elde edilen deneysel verilerden kompozisyonların zırh uygulamalarında kullanılmak üzere değerlendirip değerlendirilemeyeceği tartışılmıştır. Mekanik testlere ilaveten yapılan düşük hızda ağırlık düşürme darbe testi de dikkate alınarak üretilen seramik kompozisyonların olası balistik performansları tartışılmıştır. Tez çalışması, üretilen ilgili kompozisyonların darbe koşulları altındaki performansının yarı-statik testlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi ve mukavemet test sonuçlarının balistik koşullar için yorumlanmasına bir yaklaşım getirmesi bakımından özgünlük taşımaktadır.

Monolitik alüminaya katkı yapılacak Cr_2O_3 miktarının ve öncülünün belirlenmesi için gerçekleştirilen ilk çalışma krom nitrat nonhidratın kullanılması üzerine olmuştur. En iyi yoğunluk-sertlik değerleri indirgeyici ortamda sinterlenen Al_2O_3 -% 1 Cr_2O_3 kompozisyonu için elde edilmiştir. Ancak SEM görüntülerinden yapılan mikroyapı incelemelerine göre proses sonucunda farklı oranda yoğunlaşmış bölgelerin meydana gelmiş olması, Cr_2O_3 öncülü olarak krom nitrat nonhidratın kullanımının ilgili üretim yöntemi ile iyi sonuç vermediğini göstermektedir. Cr_2O_3 kaynağı olarak yaklaşık 200 nm tane boyutuna sahip toz kullanıldığında ise daha homojen mikroyapılar elde edilebilmiştir.

Alümina matriste ZrO_2 ve Ni katkılarını aynı anda içeren kompozisyon için yapılan ön çalışmada, hacimce % 1 Ni ve % 5 ZrO_2 içeren prizmatik numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan heterojen çöktürme yöntemi ile nano boyutta elde edilebilen Ni metal parçacıkları ve mikron boyuttaki ZrO_2 parçacıkları seramik matriste homojen olarak dağılmıştır. Alümina matrisin ortalama tane boyutu ile taneler arasında konumlanan ZrO_2 parçacıklarının hem ZTA hem de ZTA-Ni kompozitleri için tane boyutu benzerdir. % 1 Ni ilavesi ile ZTA kompozite göre sertlikte % 8, toklukta yaklaşık % 50 gibi bir artış sağlanmış, mukavemet değerleri ise aynı kalmıştır. 100 nm boyut ölçeğine yakın olan Ni parçacıklarının varlığı sertleştirme etkisi (Hall-Petch etkisi) sağlamaktadır. Bu boyutlarda metalde

dislokasyon hareketi kısıtlanmakta (dislokasyonlar tane sınırlarında yığılırlar), nano metalin akma dayanımı ve sertliğinde artış meydana gelmektedir. Taneler arasında konumlanan Ni parçacıklarının varlığı ile kırılma modu ZTA kompozitte taneler arasından ZTA-Ni kompozitte tane içine değişmektedir. Ni parçacıklarının varlığı arayüzey mukavemetlendirme etkisi yaratmakta, çatlakların daha fazla enerji harcayarak tane içlerinden ilerlemesini sağlamaktadır. Plastik deformasyona katkı sağlayacak kadar büyük ölçekteki Ni parçacıkları da ilaveten tokluğa katkı sağlamaktadır.

Saf alümina ile beraber hacimce % 1 Ni, % 5 ZrO₂, % 1 Cr₂O₃, % 1 Ni + % 5 ZrO₂, % 1 Ni + % 1 Cr₂O₃ ilavesiyle disk formunda üretilen AN, AZ, AC, ANZ ve ANC kompozisyon numunelerinin mekanik özellikleri mikroyapıya bağlı olarak incelenmiştir. En düşük yoğunluk-elastik modülüs değeri AN kompozisyonu için elde edilmiştir. Bu durum Ni metalinin seramik yüzeylerini iyi ıslatamaması ve zayıf arayüzey oluşumuyla porozitelerin meydana gelmesi ile ilgilidir. En yüksek yoğunluk ve mikroyapısal homojenlik AZ ve ANZ kompozitleri için elde edilmiştir. Yüksek yoğunluklara paralel olarak en yüksek elastik modülüs değerleri de (en düşük standart sapmayla) yine aynı kompozisyon numunelerine aittir. Buradan bir malzeme için yüksek elastik modülüs değerine sahip olmanın yalnızca kompozisyona değil aynı zamanda yüksek yoğunlaşma oranına da bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Alüminaya göre daha düşük elastik modülüse sahip olan ($E_{ZrO_2}=210$ GPa) ZrO₂ katkısının ve aynı anda ZrO₂ ile Ni ($E_{Ni}= 200$ GPa) katkısının yoğunlaşmaya olan olumlu etkileri, saf alüminaya göre daha yüksek elastik modül ile sonuçlanmıştır.

A, AN, AZ, AC, ANZ ve ANC kompozisyon numunelerinden alınan eşikieksenli eğme mukavemet testi sonuçlarına göre tüm kompozisyonlarda saf alüminaya kıyasla mukavemet artışları sağlanmıştır. En yüksek mukavemet saf alüminaya göre % 84'lük bir artış ile ANZ için elde edilmiştir. ANZ kompozitinin mukavemeti AZ ile kıyasla % 33 daha fazladır. ANZ kompozitinin mukavemetindeki artış Ni parçacıklarının tane sınırını mukavemetlendirmesi ile ilgilidir. Bu etki kırılma modunun taneler arasından çoğunlukla tane içine değişmesiyle fark edilebilmektedir. Saf alüminaya ve AN kompozitine Cr₂O₃ ilave edilmesiyle kırılma modu, çoğunlukla taneler arasından, tane içi ve taneler arasını beraber içeren karışık moda değişmiştir. Ayrıca saf alüminaya Cr₂O₃ ilavesi ile mukavemette % 19, AN kompozitine Cr₂O₃ ilavesi ile de % 28'lik bir artış meydana gelmiştir. Bu durum Cr³⁺

ve Al^{3+} iyonları arasındaki yarıçap farkına bağlı olarak yer alan katı çözeltisi oluşurken oluşan lokal basma gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Lokalize basma gerilmeleri sayesinde (katı çözelti mukavemetlendirmesi) tane sınırı mukavemetlendirme etkisi yaratılmaktadır.

Disk formunda üretilen tüm kompozisyon numunelerinde Ni parçacıklarının varlığı sertliği arttırmıştır, diğer kompozisyonlara göre ANZ kompozisyonu için en yüksek sertlik değeri ($25,5 \pm 1,0$ GPa) elde edilmiştir. Sertlik artışı Hall-Petch etkisinden kaynaklanmaktadır. Ni ilavesinin yarattığı Hall-Petch etkisi kadar belirgin olmasa da $Cr_2O_3-Al_2O_3$ katı çözeltisinin sertleştirme etkisi, Al_2O_3 ve AZ ile kıyasla AC'nin (sırasıyla % 17 ve % 4'lük bir artışla) daha yüksek sertliğe sahip olması sayesinde doğrulanmıştır.

Seramik bir zırh bileşeninin optimum mekanik özelliklere (elastik modülüs, çekme mukavemeti, sertlik) sahip olması gerekliliği ve özellikle çoklu vuruş koşulları altında iri parçalar halinde ufalanmanın/parçalanmanın kurşunun aşındırılması açısından yararı dikkate alınarak elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Buna göre alüminaya Ni ilavesi, malzemenin sertliğini ve mukavemetini arttırmasına rağmen homojenliğini ve relatif yoğunluğunu düşürdüğü için güvenilirliğini azaltmaktadır. Öte yandan ZrO_2 ile Ni ve Cr_2O_3 ile Ni ilavesinin birlikte gerçekleştirildiği kompozisyonlar için mekanik özellikler Al_2O_3 -Ni kompozitine göre daha iyidir. Özellikle ANZ'de en yüksek sertlik ve mukavemet değerine ulaşılmıştır. Eşikieksenli eğme mukavemet testi sonucu elde edilen veriler doğrultusunda hesaplanan kırılmada depolanan enerjiye bağlı toplam çatlak yüzey alanı veya çatlak uzunluğu ilişkisinin, balistik koşullar altında kompozisyonların olası parçalanma davranışları hakkında bilgi vereceği düşünülmektedir. Mukavemet testlerinden sonra, her bir kompozisyon için kırılma esnasında depolanan enerji ve toplam çatlak uzunluklarına göre kurulan ilişkiye göre ANZ kompozisyonu, belirli bir kırılma enerjisi için en büyük parça büyüklüğüne ve en kısa toplam çatlak uzunluğuna sahiptir. Bu durum ANZ kompozisyonunun diğer kompozisyonlara göre bir darbe koşulu altında daha büyük parçalar halinde kırılabileceği ve özellikle çoklu vuruş koşulları altında daha verimli olabileceğini düşündürmektedir. Belirli bir kırılma enerjisi için en yüksek toplam çatlak uzunluğuna sahip olan AC kompozisyonu sahip olduğu optimum seviyedeki mekanik özellikleri ile tek vuruş darbe koşulları altında iyi bir aday malzeme olabilir.

Doğrudan Cr_2O_3 tozu kullanılarak farklı Cr_2O_3 hacim oranları (% 0,5, 1 ve 5) için hazırlanan disk numunelerin sonuçları incelendiğinde yoğunlaşma davranışının Cr_2O_3 oranına bağlı olarak değiştiği ve en yüksek relatif yoğunluğun hacimce % 1 Cr_2O_3 için elde edildiği görülmüştür. Bu durum ön çalışma olarak Cr_2O_3 eldesi için krom nitrat nonahidrat öncülü kullanılarak üretilen numunelerden elde edilen sonuçla paralellik göstermektedir. Elastik modülüs değerleri de doğrudan yoğunluk ile paralellik göstermektedir. Eşikieksenli eğme mukavemet testi sonuçlarına göre mukavemet değerlerinde % 0,5 Cr_2O_3 numuneleri için saf alümina ile kıyasla % 44'lük bir artış sağlanmıştır. Bu artış daha evvel de açıklandığı üzere katı çözelti oluştururken daha büyük yarıçapa sahip Cr^{3+} iyonlarının Al^{3+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yaratılan lokal basma gerilmelerinden doğan tane sınırı modifikasyonundan kaynaklanmaktadır. % 0,5 ve % 1 Cr_2O_3 kompozisyonları için saf alümina ile kıyasla sırasıyla % 6 ve % 13'lük sertlik artışı elde edilmiştir. Sertlik artışı hem relatif yoğunluktaki artışa hem de katı çözelti oluşumuna bağlı olarak gerçekleşmiştir. Tüm kompozisyonlar için ölçülen kırılma tokluğu değerleri birbirine yakın olmasına rağmen Cr_2O_3 ilavesi, lokal basma gerilmeleri ile yaratılan tane sınırı mukavemetlenmesi etkisi ile kırılma modunu çoğunlukla taneler arasından karışık moda (hem tane içi hem de taneler arası) değiştirmiştir.

Belirli bir depolanan enerjiye karşılık % 0,5 Cr_2O_3 kompozisyonu % 1 Cr_2O_3 ile karşılaştırıldığında daha büyük parçalar halinde kırılmaktadır. Bu durum ANZ kompozitlerine benzer olarak çoklu vuruş koşulları altında % 0,5 Cr_2O_3 kompozisyonunu yüksek mukavemeti ile beraber uygun bir malzeme haline getirmektedir. Neshpor ve arkadaşları tarafından ifade edilen ve tezin literatür kısmında tek vuruş performansı için tanımlanan D-kriterine göre ($D=0,36 (H_v E V)/K_{ic}^2$) Cr_2O_3 içeren kompozisyonların bir karşılaştırması yapılmıştır [Neshpor et al., 1994]. Buna göre saf alüminaya % 0,5 ve 1 Cr_2O_3 ilavesi malzemenin kırılma tokluğu üzerinde pek bir etki yaratmadan, mukavemetini ve sertliğini arttırdığı için D kriterleri birbirinden farklı olmaktadır. % 1 Cr_2O_3 kompozisyonu, saf alüminaya göre daha yüksek sertlik, elastik modülüs ve mukavemet değeri ile tek vuruş performansı için daha uygun bir malzemedir.

Mekanik özellik ölçümlerine ilaveten saf alümina ile beraber en iyi yoğunluk-sertlik değerleri elde edilen AZ, AN, AC, ANZ ve ANC kompozisyonları düşük enerjili ağırlık düşürme darbe testi ile de karakterize edilmiştir. Böylelikle eşikieksenli mukavemet testi ile elde edilen sonuçların düşürme testi sonuçları ile

karşılaştırılması sağlanmıştır. Darbe testi numuneleri hazırlanırken mukavemet testi numunelerinden farklı olarak daha kalın (4 mm) numuneler üretilmiş ve tozların presleme öncesinde daha iyi paketlenmesini sağlamak amacıyla titreşim uygulanmıştır. Titreşim uygulanması sayesinde sinterleme sonrası kompozisyonların yoğunlukları, sinterleme parametrelerinde herhangi bir değişiklik yapılmamasına rağmen arttırılabilmektedir. İlgili kompozisyonların artan yoğunluklara paralel olarak sertlik değerleri de artış göstermiş, ANC kompozisyonu için en yüksek sertliğe sahip ANZ kompozisyonu ile aynı sertlik ($24,8 \pm 1,0$ GPa) değeri elde edilebilmiştir. Bu değer saf alümina ile kıyasla yaklaşık % 15 daha fazladır. AC ve AN kompozisyonuna göre daha yüksek sertliğe sahip olan ANC kompozisyonu için iki farklı sertleştirme etkisinin bir arada yapıya katkı sağladığı görülmektedir. Bu etkiler Ni ilavesinden kaynaklanan Hall-Petch etkisi ve Cr_2O_3 ilavesinden kaynaklanan katı çözeltilerin sertleştirme etkisidir.

8 J enerji seviyesi için gerçekleştirilen düşük enerjili darbe testi sonuçlarına göre tüm kompozisyonların maksimum kuvvet değerleri saf alüminaya göre daha yüksektir. En yüksek maksimum kuvvet değeri ANZ kompozisyonu için 12 J'de ortalama 26617 N olarak ölçülmüştür. Bu değerler eşikieksenli mukavemet testi sonuçları ile paralellik göstermektedir. En yüksek mukavemet, en yüksek enerji seviyesi için kırılan ve en yüksek maksimum yükün elde edildiği ANZ kompozisyonuna aittir. En yüksek sertlik ve maksimum yük değeri ile ANZ kompozisyonu belli bir darbe enerjisi için kurşunun daha fazla tahrip edilmesini sağlayacaktır.

7.1. Öneriler

Bu tez çalışması ile saf alüminaya ZrO_2 , Cr_2O_3 ve Ni katkısı ile beraber ikili katkı kombinasyonları yapılarak elde edilen kompozisyonların mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş, düşük enerjide gerçekleştirilen ağırlık düşürme testi sonuçları da dikkate alınarak kompozisyonların darbe koşulları altındaki olası davranışları yorumlanmıştır. Ancak üretilen numunelerin gerçek darbe koşulları altında nasıl performans göstereceğinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için uygun şekilde üretilen numunelerin balistik testleri gerçekleştirilmelidir. Balistik testlere ilaveten veya bu testlere bir alternatif olarak tez çalışmasında üretilen ebatlarda üretilecek yeni set kompozisyon numunelerine, malzemenin dinamik davranışını anlamaya yarayan ve dinamik yüksek gerinme rejim aralığında uygulanan SHPB testi yapılmalıdır. Böylelikle yarı-statik testlerle elde edilen sonuçlar, darbe koşulları altında elde edilenlerle karşılaştırılabilir.

Yapılan çalışmada, Ni metal katkısı içeren kompozisyonlar için, Ni metalinin, kompozit malzemenin sertliğinde önemli artış sağladığı ve bu artışın Hall-Petch etkisine bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. Ancak bu etkinin nicel olarak karakterizasyonu çalışmada eksik kalmıştır. Çeşitli karakterizasyon teknikleri ile (atomik kuvvet mikroskobu veya nano sertlik cihazı gibi) Ni katkı fazının direk etkisinin ölçülmesi ile bu eksikliğin giderileceği düşünülmektedir.

Kompozisyonların mikroyapı incelemeleri için kullanılan SEM mikroskobu seramik matristeki nano boyutta Ni metalinin, Ni ile ZrO_2 parçacıklarının, Al_2O_3 - Cr_2O_3 katı çözelti oluşumunun mikroyapıya olan etkilerinin tam olarak incelenmesi için yeterli olmamıştır. Bu nedenle mikroyapı analizinde SEM mikroskobuna ilave olarak geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile daha detaylı analiz yapılmalıdır.

Bu çalışmada görece düşük ebatlı (28 mm çapında, 4 mm kalınlığında) numunelerle çalışılmıştır. Daha büyük ebatlarda (50 mm x 50 mm) numuneler üretilmesi ile ağırlık düşürme testinden daha fazla veri (malzemenin kırılırken ne kadar enerji absorbe ettiği, birim yüzey alanı başına düşen enerji gibi) sağlanmalıdır. Ayrıca en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği Al_2O_3 /Ni+ ZrO_2 kompozisyonu için farklı destek malzemeler ile ağırlık düşürme testi yapılarak bu malzemenin düşük enerjili darbe davranışı daha detaylı karakterize edilmelidir.

KAYNAKLAR

Anstis G. R., Chantikul T., Lawn B. R., Marshall D. B., (1981), “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements”, *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 533–538.

Asthana R., Mileiko S. T., Sobczak N., (2006), “Wettability and interface considerations in advanced heat-resistant Ni-base Composites”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*, 54, 2,147.

ASTM, (2001), *Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, ASTM E 1876-01, American Society for Testing and Materials.

Awaji H., Choi S. M., Yagi E., (2002), “Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites”, *Mechanics of Materials*, 34, 411-422.

Bahraminasab M., Sahari B. B., Edwards K. L., Farahmand F., Arumugam M., (2013), “Aseptic loosening of femoral components–materials engineering and design considerations”, *Materials and Design*, 44,155-163.

Barham N. L., Kaplan W. D., Rittel D., (2014), “Static and dynamic mechanical properties of alumina reinforced with sub-micron Ni particles”, *Materials Science and Engineering A*, 597, 1-9.

Becher P. F., Tiegs T. N., (1987), “Toughening behavior involving multiple mechanisms: whisker reinforcement and zirconia toughening”, *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 651-654.

Belenky A., Rittel D., (2011), “A simple methodology to measure the dynamic flexural strength of brittle materials”, *Experimental Mechanics*, 51, 1325–1334.

Bengisu M., (2001), “*Engineering Ceramics*”, 1st Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.

Bian H. M., Yang Y., Wang Y., Tian W., Jiang H. F., Hu Z. J., Yu W. M., (2013), “Effect of microstructure of composite powders on microstructure and properties of microwave sintered alumina matrix ceramics”, *Journal of Materials Science and Technology*, 29 (5), 429.

Bocanegra-Bernal M. H., Diaz De La Torre S., (2002), “Review Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics”, *Journal of Materials Science*, 37 (23), 4947- 4971.

Boch P., Chartier T., (2007), “Alumina, Mullite and Spinel, Zirconia”. In: P. Boch, J. C. Niepce, Editors, “*Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*”, ISTE Ltd.

Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C., Manfredini T., (2000), “Reaction mechanism in alumina/chromia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$) solid solutions obtained by coprecipitation”, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (8) 2036-2040.

Bravo-Leon A., Morikawa Y., Kawahara M., Mayo M. J., (2002), “Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content”, *Acta Materialia*, 50, 4555-4562.

Brennan R. E., Sands J. M., Green W. H., Yu J. H., (2009), “Nondestructive Damage Characterization of Alumina Ceramics”, Technical Report No: ARL-TR-4895, Army Research Laboratory.

Broniszewski K., Wozniak J., Czechowski K., Jaworska L., Olszyna A., (2013), “ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo}$ cutting tools for machining hardened stainless steel”, *Wear*, 303, 87-91.

Bueno P. R., Leite E. R., Bulh es L. O. S., Longo E., Paiva-Santos C. O., (2003), “Sintering, and mass transport features of (Sn , Ti) O_2 polycrystalline ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 887-896.

Bunting E. N., (1931), “Phase equilibria in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 6, 947-949.

Callister W. D., Johnson M. L., Cutler I. B., Ure Jr. R.W., (1979), “Sintering chromium oxide with the aid of TiO_2 ” *Journal of the American Ceramic Society*, 62, 208-211.

Casellas D., Nagl M. M., Llanes L., Anglada M., (2003), “Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects”, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 143-144, 148-152.

Chen M., McCauley J. W., Hemker K. J., (2003), “Shock-induced localized amorphization in boron carbide”, *Science*, 299 (5612), 1563-1566.

Chen R. Z., Chiu Y. T., Tuan W. H., (2000), “Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 1901-1906.

Chen R. Z., Tuan W. H., (1998), “Pressureless sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocomposites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 463-468.

Chen Y. M., Rigaut B., Armanet F., (1990), “Wear behaviour of partially stabilized zirconia at high sliding speed”, *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (6), 383-390.

Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R., (2009), “The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends”, *Journal of American Ceramic Society*, 92 (9), 1901-1920.

Cho D. G., Yang S. K., Yun J. C., Kim H. S., Lee J. S., Lee C. S., (2013), “Effect of sintering profile on densification of nano-sized $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite”, *Composites: Part B*, 45, 159-164.

Cho S. A., Arenas F. J., Ochoa J., (1990), "Densification and hardness of Al_2O_3 - Cr_2O_3 system with and without Ti addition", *Ceramics International*, 16, 301-309.

Chou I. A., Chan H. M., Harmer M. P., (1996), "Machining-induced surface residual stress behaviour in Al_2O_3 -SiC nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 2403-2409.

Chou W. B., Tuan W. H., (1995), "Toughening and strengthening of alumina with silver inclusions", *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (4), 291-295.

Claussen N., Steeb J., Fabst R. F., (1977), "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, 56, 559-562.

Compton B. G., Gamble E. A., Zok F. W., (2013), "Failure initiation during impact of metal spheres onto ceramic targets", *International Journal of Impact Engineering*, 55, 11-23.

Crouch I. G., Franks G. V., Tallon C., Thomas S., Naebe M., (2017), "Glasses and Ceramics". In: I. G. Crouch, Editor, "The Science of Armour Materials", Cambridge: Woodhead Publishing in Materials.

Crouch I. G., (2017), "Introduction to armour materials". In: I. G. Crouch, Editor, "The Science of Armour Materials", Cambridge: Woodhead Publishing in Materials.

Cutler R. A., Reynolds J. R., Jones A., (1992), "Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia", *Journal of American Ceramic Society*, 75 (8), 2173-2183.

Cutler R. A., Virkar A.V., (1985), "The effect of binder thickness and residual stresses on the fracture toughness of cemented carbides", *Journal of Materials Science*, 20 (10), 3557-3573.

Doig A., (1998), "Military Metallurgy", 1st Edition, Maney Publishing, London.

Emblem H. G., Davies T. J., (1993), "Solid-state chemistry of Alumina-Chrome Refractories", *Reviews in Inorganic Chemistry*, 13 (2), 103-124.

Evci C., (2009), "Seramik Kompozit Zırh Sistemlerinin Darbe ve Balistik Özelliklerinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.

Evci C., Gülgeç M., (2014), "Effective damage mechanisms and performance evaluation of ceramic composite armors subjected to impact loading", *Journal of Composite Materials*, 48 (26), 3215-3236.

Freiman S. W., Mecholsky Jr J. J., (2019), "The Fracture of Brittle Materials: Testing and Analysis", 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc.

Fujita M., Inukai K., Sakida S., Nanba T., Ommyoji J., Yamaguchi A., Miura Y., (2007), "Sintering of Al_2O_3 - Cr_2O_3 powder prepared by sol-gel process", *Journal of the Society of Materials Science*, 56, 6, 526-530.

Goel R., Kulkarni M. D., Pandya K. S., Naik N. K., (2014), “Stress wave micro–macro attenuation in ceramic plates made of tiles during ballistic impact”, *International Journal of Mechanical Sciences*, 83, 30-37.

Graeve O. A., (2008), “Zirconia”. In: J. F., Shackelford, R. H., Doremus, Editors, “Ceramic and Glass Materials, Structure, Properties and Processing”, Springer.

Graham H. C., Davis H. H., (1971), “Oxidation/vaporization wettability of nickel, nickel-titanium alloys and nickel- kinetics of Cr_2O_3 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 89.

Green D. J., (1998), “An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics”, 1st Edition, Cambridge University Press.

Gregori G., Burger W., Sergio V., (1999), “Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation”, *Material Science and Engineering A*, 271 (1-2), 401-406.

Gupta T. K., Lange F. F., Bechtold J. H., (1978), “Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase”, *Journal of Materials Science*, 13 (7), 1464-1470.

Han S. C., Yoon D. K., Brun M. K., (1995), “Migration of grain boundaries in alumina induced by chromia addition”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 977-984.

Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C., (2000), “Transformation toughening in zirconia-containing ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, 83, 461-487.

Harabi A., Davies T. J., (1995), “Densification and grain growth in sintered alumina–chrome powder mixtures”, *British Ceramic Transactions*, 94 (3), 97-102.

Harabi A., Davies T. J., (1995), “Mechanical-properties of sintered alumina chromia refractories”, *British Ceramics Transactions*, 94, 79-84.

Hassan A. M., Naga S. M., Awaad M., (2015), “Toughening and strengthening of Nb_2O_5 doped zirconia/alumina (ZTA) composites”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 48, 338–345.

Hazell P. J., (2016), “Armour: materials, Theory, and Design”, 1st Edition, Boca Raton: CRC Press.

Healey A., Cotton J., Maclachlan S., Smith P., Yeomans J., (2017), “Understanding the ballistic event: methodology and initial observations”, *Journal of Materials Science*, 52 (6), 3074-3085.

Hirata T., Akiyama K., Yamamoto H., (2000), “Sintering behavior of Cr_2O_3 - Al_2O_3 ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 195-199.

Hohler V., Weber K., Tham R., James B., Barker A., Pickup I., (2001), "Comparative analysis of oblique impact on ceramic composite systems", *International Journal of Impact Engineering*, 26 (1), 333-344.

Huang S., Binnerl J., Vaidhyanathanl B., Brownz P., Hampson C., Spacie C., (2011), "Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications", *Advances in Ceramic Armor VII: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 32, (5), 103.

Jiao S., Jenkins M. L. Davidge R. W., (1997), "Interfacial fracture energy-mechanical behaviour relationship in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ nanocomposites", *Acta Materialia*, 45, 149-156.

Jiusti J., Kammer E. H., Neckel L., Lóh N. J., Trindade W., Silva A. O., De Noni A., (2017), "Ballistic performance of Al_2O_3 mosaic armors with gap-filling materials", *Ceramics International*, 43 (2), 2697-2704.

Kafkaslıoğlu B., Tür Y. K., (2016), "Pressureless sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocomposites produced by heterogeneous precipitation method with varying nickel contents", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 57, 139-144.

Karandikar P., Evans G., Wong S., Aghajanian M. K., Sennett M., (2009), "A Review of Ceramics for Armor Applications". In: T., Ohji, A., Wereszczak, Editors, "Advances in Ceramic Armor IV", Wiley & Sons, Inc.

Kaufmann C., Cronina D., Worswicka M., Pageaub G., Bethc A., (2003), "Influence of material properties on the ballistic performance of ceramics for personal body armour", *Shock and Vibration*, 10, 51-58.

Kern F., Palmero P., Marro F. G., Mestra A., (2015), "Processing of alumina–zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance", *Ceramics International*, 41 (1), 889–898.

Kim H., Pyun M. S., (1995), "Densification of powder compacts by vibration", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 12 (4), 488-490.

Komeya K., Nishida K., (1986), "Corrosion resistivity of ceramics", *Boshoku Gijutsu*, 35, 646-655.

Krell A., Strassburger E., (2014), "Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals", *Materials Science and Engineering: A*, 597, 422-430.

Kronberg M. L., (1957), "Plastic deformation of single crystals of sapphire: basal slip and twinning", *Acta Metallurgica*, 5, 508-527.

Kuntz M., Krüger R., (2018), "The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina", *Ceramics International*, 44 (2), 2011.

Lange F. F., Hirlinger M. M., (1984), “Hindranced grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 inclusions”, *Journal of the American Ceramic Society*, 67, 3, 164.

Lankford J., (1981), “Mechanisms responsible for strain-rate-dependent compressive strength in ceramic materials”, *Journal of the American Ceramic Society*, 64 (2), C33-C34.

Lankford J., (2004), “The role of dynamic material properties in the performance of ceramic armor”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (3), 205-210.

LaSalvia J., Campbell J., Swab J., McCauley J., (2010), “Beyond hardness: ceramics and ceramic based composites for protection”, *JOM*, 62 (1), 16-23.

Lawn B., (1993), “Fracture of Brittle Solids”, 2nd Edition, Cambridge Solid State Science Series.

Levin L., Kaplan W. D., Brandon D. G., Wieder T., (1994), “Residual stresses in alumina–SiC nanocomposites”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, 1147-1154.

Li C. L., Riu D. H., Sekino T., Niihara K., (1999), “Fabrication and mechanical properties of Al_2O_3 solid solution with low addition of Cr_2O_3 ”, *Key Engineering Materials*, 161-163, 161-164.

Li G. J., Guo J. K., Huang X. X., (2001), “Fabrication of Ni-coated Al_2O_3 powders by the heterogeneous precipitation method”, *Materials Research Bulletin*, 36, 1307-1315.

Li G. J., Huang X. X., Guo J. K., (2003), “Fabrication and mechanical properties of Al_2O_3 -Ni composite from two different powder mixtures”, *Materials Science and Engineering A*, 352, (1-2), 23-28.

Li G. J., Ren R. M., Huang X. X., Guo J. K., (2004), “Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 /Ni composites”, *Ceramics International*, 30, 977-982.

Lieberthal M., Kaplan W. D., (2001), “Processing and properties of Al_2O_3 nanocomposites reinforced with sub-micron Ni and NiAl_2O_4 ”, *Materials Science and Engineering A*, 302 (1), 83-91.

Lin H. T., Nayak P. K., Liu B. Z., Chen W. H., Huang J. L., (2012), “Mechanical properties of Al_2O_3 – Cr_2O_3 /Cr₃C₂ nanocomposite fabricated by spark plasma Sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 77-83.

Liu Y., Zhou J., Shen T., (2013), “Effect of nano-metal particles on the fracture toughness of metal–ceramic composite”, *Materials and Design*, 45, 67-71.

López-Honorato E., Dessoliers M., Shapiro I. P., Wang X., Xiao P., (2012), “Improvements to the sintering of yttria-stabilized zirconia by the addition of Ni”, *Ceramics International*, 38, 6777-6782.

Low I. M., (2014), “Advances in Ceramic Matrix Composites”, 1st Edition, Woodhead Publishing Limited.

Lu F. H., Chen H. Y., Hung C. H., (2003), “Degradation of CrN films at high temperature under controlled atmosphere”, Journal of Vacuum Science and Technology A, 21, 671.

Lu G., Yu T. X., (2003), “Energy Absorption of Structures and Materials”, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.

Lu J., Gao L., Sun J., Gui L., Guo J., (2000), “Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ni}$ composites from coated powders”, Materials Science and Engineering A, 293, 223-228.

Maiti H. S., Gokhale K. V. G. K., Subbarao E. C., (1972), “Kinetics and burst phenomenon in ZrO_2 transformation”, Journal of American Ceramic Society, 55 (6), 317-322.

Majumdar R., Gilbert E., Brook R. J., (1993), “Kinetics of densification of alumina–zirconia ceramics”, British Ceramic Transactions, 85, 156-160.

Manshor H., Aris S. M., Zahirani A., Azhar A., Abdullah E. C., Ahmad Z. A., (2015), “Effects of TiO_2 addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina ceramic composite”, Ceramics International, 41 (3), 3961–3967.

McMeeking M., (1986), “Effective transformation strain in binary elastic composites” Journal of the American Ceramic Society, 69, C301-C302.

Medvedovski E., (2002), “Armor Alumina Ceramics”. In: J. W. McCauley, A. M. Rajendran, Gooch, W. A., Jr. S. J. Bless, S. Wax, A. Crowson, K. V. Logan, M. Normandia, Editors, Ceramic Armor Materials by Design, Ceramic Transactions, Volume 134.

Medvedovski E., (2006), “Alumina–mullite ceramics for structural applications”, Ceramics International, 32 (2006) 369-375.

Medvedovski E., (2010), “Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure, Part 1”, Ceramics International, 36, 2103-2115.

Meng F., Liu C., Zhang F., Tian Z., Huang W., (2012), “Densification and mechanical properties of fine-grained $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ composites consolidated by spark plasma sintering”, Journal of Alloys and Compounds, 512, 63-67.

Meyers M. A., (1994), “Dynamic Behaviour of Materials”, 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc.

Meyers M. A., Chawla K. K., (2009), “Mechanical Behavior of Materials”, 2nd Edition, Cambridge University Press.

Monteiro S. N., Louro L. H. L., Gomes A. V., Matos Chagas C. F., Caldeira A. B., Jr. É. P. L., (2016), “How effective is a convex $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ceramic armor?” *Ceramics International*, 42 (6), 7844-7847.

Morrell R., (2007), “Biaxial flexural strength testing of ceramic materials”, A National Measurement Good Practice Guide, No 12, National Physical Laboratory.

Moya J. S., Lopez-Esteban S., Pecharroman C., (2007), “The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites”, *Progress in Materials Science*, 52, 1017–1090.

Moya J. S., Rodriguez-Suarez T., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., Torrecillas R., Díaz L. A., Nygren M., (2007), “Diamond- like hardening of alumina/Ni nanocomposites”, *Advanced Engineering Materials*, 9 (10), 898.

Nakamura H., Kato A., (1992), “Effect of crystallization of alumina hydrate in preparation of alumina-coated composite particles”, *Ceramics International*, 18, 201-206.

Nastic A., Merati A., Bielawski M., Bolduc M., Fakolujo O., Nganbe M., (2015), “Instrumented and Vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al_2O_3 and SiC Armor”, *Journal of Materials Science and Technology*, 31 (8), 773-783.

Nath M., Kumar P., Maldhure A.V., Sinhamahapatra S., Dana K., Ghosh A., Tripathi H. S., (2016), “Anomalous densification behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ system”, *Materials Characterization*, 111, 8-13.

Nath M., Sen S., Banerjee K., Ghosh A., Tripathi H. S., (2013), “Densification behavior and properties of alumina-chrome ceramics: Effect of TiO_2 ”, *Ceramics International*, 39, 227-232.

Niihara K., (1991), “New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposites”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99, 974-982.

Niihara K., Sekino T., (1995), “Microstructural characteristics and mechanical properties for Al_2O_3 /Metal Nanocomposites”, *Nano Structured Materials*, 6, 663-666.

Nikolopoulos P., Ondracek G., Sotiropoulou D., (1989), “Wettability and interfacial energies between zirconia ceramic and liquid metals”, *Ceramics International*, 15, 201–206.

Oel H. J., (1967), “Crystal Growth in Ceramic Powders”, *International Symposium on Special Topics in Ceramics, Kinetics of Reactions in Ionic Systems*, Alfred University, June 18-24.

Ownby P. D., Jungquist G. E., (1972), “Final sintering of Cr_2O_3 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 55, 433.

Pecharroman C., Esteban-Betegon F., Bartolome J. F., Richter G., Moya, J. S., (2004), “Theoretical model of hardening in zirconia-nickel nanoparticle composites”, Nano Letters, 4, 747-751.

Peng N., Deng C., Zhu H., Li J., Wang S., (2015), “Effects of alumina sources on the microstructure and properties of nitrided Al_2O_3 -C refractories”, Ceramics International, 41, 5513-5524.

Quinn G. D., (2016), “Fractography of Ceramics and Glasses”, National Institute of Standards and Technology, Washington.

Rafferty A., Alsebaie, A. M., Olabi A. G., Prescott T., (2009), “Properties of zirconia-toughened-alumina prepared via powder processing and colloidal processing routes”, Journal of Colloid and Interface Science, 329 (2), 310–315.

Rahbek D. B., Johnsen B. B., (2015), “Dynamic Behaviour of Ceramic Armor Systems”, Technical Report No: 2015/01485, Norwegian Defence Research Establishment (FFI).

Rana R. P., (2009), “Powder Processing, Densification Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 -50 vol.% ZrO_2 Composites”, Doctor of Philosophy, National Institute of Technology Rourkela.

Rejab N. A., Lee W. K., Sktani Z. D. I., Ahmad Z. A., (2017), “Hardness and toughness enhancement of CeO_2 addition to ZTA ceramics through HIPping technique”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 69, 60-65.

Ricca C., Ringuede A., Cassir M., Adamo C., Labat F., (2015), “A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs”, Journal of Computational Chemistry, 36, 9-21.

Ritchie R. O., (1988), “Mechanisms of fatigue crack propagation in metals ceramic sand composites”, Material Science and Engineering A, 103 (1), 15-28.

Riu D. H., Kong Y. M., Kim H. E., (2000), “Effect of Cr_2O_3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al_2O_3 ”, Journal of the European Ceramic Society, 20, 1475-1481.

Rocha-Rangela E., Refugio-García E., Miranda-Hernández J. G., Terrés-Rojas E., (2009), “Fracture toughness enhancement for metal-reinforced alumina”, Journal of Ceramic Processing Research, 10 (6), 744-747.

Rodriguez-Suarez T., Bartolomé J. F., Moya J. S., (2012), “Mechanical and tribological properties of ceramic/metal composites: A review of phenomena spanning from the nanometer to the micrometer length scale”, Journal of the European Ceramic Society, 32 (15), 3887-3898.

Rodriguez-Suarez T., Bartolomé J.F., Smirnov A., Lopez-Esteban S., Torrecillas R., Moya J.S., (2011), “Sliding wear behavior of alumina/nickel nanocomposites processed by a conventional sintering route”, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (8), 1389–1395.

Rosso M., (2006) “Ceramic and metal matrix composites: routes and properties”, *Journal of Materials Processing Technology*, 175 (2006) 364-375.

Ruan D., Kariem M. A., Crouch I. G., (2017), “High Strain Rate and Specialized Testing, Introduction to Armour Materials”. In: I. G. Crouch, Editor, “The Science of Armour Materials”, Woodhead Publishing in Materials.

Sakuma T., Yoshizawa Y. I., Suto H., (1985), “The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting”, *Journal of Materials Science*, 20, 2399-2407.

Schuldies J. J., Nageswaran R., (2010), “Ceramic Matrix Composites for Ballistic Protection of Vehicles and Personnel”. In: N. Uddin, Editor, “Blast Protection of Civil Infrastructures and Vehicles using Composites”, Cambridge: Woodhead Publishing in Materials.

Sekino T., Nakajima, T., Ueda, S., Niihara K., (1997), “Reduction and sintering of a nickel–dispersed-alumina composite and its properties”, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 1139–48.

Seo M. Y., Kim H. S., Kim I. J., (2006), “Effect of Cr_2O_3 content on densification and microstructural evolution of the Al_2O_3 - polycrystalline and its correlation with toughness”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 43 (8), 469-471.

Sherman D., Ben-Shushan T., (1998), “Quasi-static impact damage in confined ceramic tiles”, *International Journal of Impact Engineering*, 21 (4), 245-265.

Sherman D., Brandon D. G., (1997), “The ballistic failure mechanisms and sequence in semi-infinite supported alumina tiles”, *Journal of Materials Research*, 12, 5, 1335-1343.

Shin Y., Rhee Y., Kang S., (1999), “Experimental evaluation of toughening mechanism in alumina-zirconia composites”, *Journal of American Ceramic Society*, 82, 1229-1232.

Shockey D. A., Marchand A. H., Skaggs S. R., Cort G. E., Burkett M. W., Parker R., (1990), “Failure phenomenology of confined ceramic targets and impacting rods”, *International Journal of Impact Engineering*, 9 (3), 263-275.

Silva M. V., Stainer D., Al-Qureshi H. A., Montedo O. R. K., Hotza D., (2014), “Alumina-based ceramics for armor application: mechanical characterization and ballistic testing”, *Journal of Ceramics*, Article ID 618154, 2014, 6 pages.

Stapper G., Bernasconi M., Nicoloso N., Parrinello M., (1999), “Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia”, *Physical Review B*, 59 (2), 797–810.

Stefanic G., Music S., (2002), “Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO_2 ”, *Croatia Chemica Acta*, 75 (3), 727-767.

Sun Y. X., Li Y. C., Liao G. X., (2005), “Comparison studies on the anti-penetration property of toughening ceramic and A95 Ceramic”, *Journal of Experimental Mechanics*, 20, 344-348.

Swab J. J., (2004), “Recommendations for determining the hardness of armor ceramics”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (3), 219-225.

Timoshenko S., Woinowsky-Krieger S., (1959), “Theory of Plates and Shells”, 2nd Edition, Singapore.

Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., (1985), “Strength and fracture toughness of isostatically hot-pressed Composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 ”, *Journal of American Ceramic Society*, 68 (1), C4-C5.

Tuan W. H., Chen J. R., Ho C. J., (2008), “Critical zirconia amount to enhance the strength of alumina”, *Ceramics International*, 34, 2129-2135

Tuan W. H., Chen J. R., Yang T. J., (2007), “Minimum amount of nano-sized nickel particles to enhance the strength of alumina”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4705-4709.

Tuan W. H., Chen R. Z., (2002), “Interactions between toughening mechanisms: transformation toughening vs. plastic deformation”, *Journal of Materials Research*, 17, 2921-2928.

Tuan W. H., Liu S. M., Ho C. J., Lin C. S., Yang T. J., Zhang D. M., Fu Z. Y., Guo J. K., (2005), “Preparation of Al_2O_3 – ZrO_2 –Ni nanocomposite by pulse electric current and pressureless sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3125–3133.

Übeyli M., Yıldırım O., Ögel B., (2005), “On the drop-weight testing of alumina/aluminum laminated Composites”, *Sadhana*, 30 (5), 673-686.

Übeyli M., Yıldırım R. O., Ögel B., (2008), “Investigation on the ballistic behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminated composites”, *Journal of Materials Processing Technology*, 196 (1), 356-364.

Uematsu et al., (1981), “Sintering behavior and mechanical properties of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 solid solution”, *Nippon Kagaku Kaishi*, 4, 509-515.

Wade J., Robertson S., Zhu Y., Wu H., (2016), “Plastic deformation of polycrystalline alumina introduced by scaled-down drop-weight impacts”, *Materials Letters*, 175, 143-147.

Walley S. M., (2010), “Historical review of high strain rate and shock properties of ceramics relevant to their application in armour”, *Advances in Applied Ceramics*, 109 (8), 446-466.

Wang J., Stevens R., (1989), “Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics”, *Journal of Materials Science*, 24, 3421–3440.

Wang T. C., Chen R. Z., Tuan W. H., (2004), “Effect of zirconia addition on the oxidation resistance of Ni-toughened Al_2O_3 ”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 833-840.

Wang X. G., Liu J. X., Kan Y. M., Zhang G. J., (2012), “Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M=V, Nb, and Ta) additions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 1795-1802.

Web 1, (2019), <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/broad.htm>, (Erişim Tarihi: 1/09/2019).

Web 2, (2019), <https://www.xyztec.com/en/news/newsletter-30/Fracture-strength-of-thin-wafers-and-die>, (Erişim Tarihi: 10/09/2019).

Wereszczak A. A., Swab J. J., Kraft R. H., (2005), “Effects of Machining on the Uniaxial and Equibiaxial Flexure Strength of CAP3 AD-995 Al_2O_3 ”, Technical Report No: ARL-TR-3617, U.S. Army Research Laboratory.

Xia J. F., Nian H. Q., Liu W., Wang X. G., Jiang D. Y., (2016), “Effect of Cr_2O_3 derived from $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor on the densification and mechanical properties of zirconia-toughened alumina (ZTA) composites”, *Ceramics International*, 42, 9116-9124.

Yadav R., Naebe M., Wang X., Kandasubramanian B., (2016), “Body armour materials: from steel to contemporary biomimetic systems”, *RSC Advances*, 6, 115145-115174.

Yamaguchi A., (1982), “Sintering of powder compacts containing Cr_2O_3 ”, *Yogyo-kyokai-Shi*, 90, 68-73.

Yeomans J. A., (2008), “Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials?”, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1543-1550.

Fogaing E. Y., Lorgouilloux Y., Huger M., Gault C. P., (2006), “Young’s modulus of zirconia at high temperature”, *Journal of Materials Science*, 41, 7663-7666.

Yıldız Kafkaslıoğlu B., Yılmaz H., Tür Y. K., (2018), “Processing and mechanical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ composites by pressureless sintering of nanocomposite powders”, *Processing and Application of Ceramics*, 12, 123-128.

Yi D., Li C., (1999), “ $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ composites-fabrication, microstructures and properties”, *Materials Science and Engineering A261*, 89-98.

Young D. J., (2016), “High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals”, 2nd Edition, Elsevier.

Zhang X. F., Li Y. C., (2010), “On the comparison of the ballistic performance of 10 % zirconia toughened alumina and 95 % alumina ceramic target”, *Materials & Design*, 31 (4), 1945-1952.

Zhang X. F., Li Y. C., Yu S. J., (2007), “An experimental study on anti-penetration process of zirconia toughened alumina ceramic target to shaped charge jet”, *Journal of Experimental Mechanics*, 22, 631-636.

Zhao J., Stearns L. C., Harmer H. P., Chan H. M., Miller G. A., Cook R. E., (1993), “Mechanical behavior of alumina-silicon carbide nanocomposite”, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 503-510.

Zhao P., Zhao H., Yu J., Zhang H., Gao H., Chen Q., (2018), “Crystal structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions with different Cr_2O_3 contents”, *Ceramics International*, 44, 1356-1361.

ÖZGEÇMİŞ

Betül KAFKASLIOĞLU YILDIZ 23/04/1990 yılında Amasya/Merzifon'da doğdu. 2008 yılında başladığı Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2012 yılında onur derecesi ve bölüm birinciliği ile tamamladı. 2013 yılı ocak ayında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı ve 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılı ağustos ayında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2014 ocak ayı – 2019 aralık ayları arasında aynı bölümde Seramik Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yıldız Kafkaslıoğlu B., Yılmaz H., Tür Y. K., (2019), “Evaluation of mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ceramic system prepared in different Cr_2O_3 ratios for ceramic armour components”, *Ceramics International*, 45, 20575–20582.

Yıldız Kafkaslıoğlu B., Tür Y. K., (2019) “An investigation of equibiaxial flexural strength and hardness properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocomposites based microstructures with ZrO_2 and Cr_2O_3 additives”, *Materials Science and Engineering: A*, 758, 103-111.

Yıldız Kafkaslıoğlu B., Yılmaz H., Tür Y. K., (2019), “Influence of nickel addition on the microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5vol\% ZrO}_2$ ceramic composites prepared via precipitation method”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 26 (7), 908-914.

