

**ÇOK KRİSTALLİ TRANSPARAN $MgAl_2O_4$ SERAMİK
ZIRHLARINDA MİKROYAPI KONTROLÜ**

Çetin Meriç GÜVENÇ

YÜKSEK LİSANS YETERLİLİK TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. İ. Özgür ÖZER

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak, 2018

Bu tez çalışması TUBİTAK 114M232 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Çetin Meriç Güvenç'in "Çok Kristalli Transparan $MgAl_2O_4$ Seramik Zırhlarında Mikroyapı Kontrolü" başlıklı tezi 04/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı):

Yard. Doç. Dr. İ. Özgür ÖZER

.....

Üye :

Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

.....

Üye :

Doç. Dr. Güray KAYA

.....

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

ÇOK KRİSTALLİ TRANSPARAN $MgAl_2O_4$ SERAMİK ZİRHALARINDA MİKROYAPI KONTROLÜ

Çetin Meriç GÜVENÇ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2018

Danışman: Yard. Doç. Dr. İ. Özgür ÖZER

Bu tez çalışmasının temel amacı, basınçlı sistemler için $MgAl_2O_4$ seramiklerinde mekanik özellikleri geliştirmek üzere hassas mikroyapı kontrolünü hedef alan uygun sinterleme protokollerini geliştirmektir. Bu amaç doğrultusunda $MgAl_2O_4$ 'ün basınçlı sinterleme sistemlerindeki dominant sinterleme mekanizmalarının anlaşılması gerekmektedir. Bahsedilen bu dominant mekanizmaları saptamak adına modifiye edilmiş sürünme denklemi kullanılarak nicel sinterleme analizi çalışmaları yapılmıştır. 1200 ve 1250°C sıcaklıklarda yürütülen bu çalışmalarda düşük yoğunluklar (%80'in altındaki) için stres üsteli değeri $n \geq 3$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer dominant sinterleme mekanizmasının plastik akış olduğunu göstermektedir. Yüksek yoğunluklar (%80-90) için ise stres üsteli değeri $n=2$, sinterleme için gereken aktivasyon enerjisi ise 530kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında, bu bölge için dominant sinterleme mekanizmasının oksijen difüzyonu eşliğindeki tane sınırı kayması olduğu düşünülmektedir.

Diğer bir yandan, tezin çalışmasının temel hedeflerinden biri olan, SPS (spark plazma sinterleme), HP (sıcak presleme) gibi düşük çözünürlüklü boyut değişimi ölçüm sistemi (PMS, path measurement system) kullanan basınçlı sistemlerde nicel sinterleme analizi yaklaşımı değerlendirilmiş bu analiz metodunun getirebileceği olası hataların ve sapmaların nasıl giderileceği üzerine çalışılmış ve hata payını en aza indirgenecek nicel sinterleme analiz metodolojisi geliştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Transparan seramik, Spark Plazma Sinterleme (SPS), Yoğunlaşma kinetikleri.

ABSTRACT

MICRO-STRUCTURE CONTROL IN POLYCRYSTAL MgAl_2O_4 TRANSPARENT CERAMIC ARMOURS

Çetin Meriç GÜVENÇ

Department of Material Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, January, 2018

Supervisor: Assist. Prof. Dr. İ. Özgür ÖZER

The main objective of this thesis is to develop a sintering protocol for pressure assisted sintering systems that will allow to control the microstructure of MgAl_2O_4 ceramics to achieve high mechanical properties. For this purpose, it is necessary to understand the dominant sintering mechanisms of MgAl_2O_4 . Quantitative sintering analysis were carried out by using modified creep equation to determine the sintering mechanisms. In these studies, performed at temperatures between 1200 and 1250 °C, the stress exponent value for low densities (below 80%) was calculated as $n \geq 3$, indicating the dominant mechanism is plastic flow. For high densities (80-90%), the stress exponent is calculated as $n=2$, and the activation energy required for sintering is 530kJ/mol. The obtained data indicate that the dominant sintering mechanism for this region is the grain boundary sliding induced by oxygen diffusion.

On the other hand, quantitative sintering analysis approach has been evaluated in pressure assisted sintering systems such as SPS (spark plasma sintering), HP (hot pressing). It has been studied how to eliminate possible errors and deviations that this analysis method causes, and a methodology has been developed to reduce the error margin to a minimum.

Keywords: Transparent ceramic, Spark Plasma Sintering (SPS), Densification kinetics.

....../....../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Çetin Meriç GÜVENÇ

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım sırasında desteğini, zamanını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen malzeme bilimi ve mühendisliği alanında kayda değer bir gelişme ve vizyon kazanmamı sağlayan saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. İ. Özgür ÖZER'e teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamın kaleme alınışı sırasında yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli eşim Tuğçe Aybüke ARICA GÜVENÇ ve tüm aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çetin Meriç GÜVENÇ

Ocak-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL LİTERATÜR.....	3
2.1. Optik.....	3
2.1.1. Optik açıdan transparanlık ve transparan Mg-spinel	3
2.1.2. Transparanlık ölçüm metotları	10
2.2. Mekanik	11
2.3. Mg-spinel Toz Sentezi.....	16
2.4. Nicel Sinterleme Analizi	18
3. AMAÇ	25
4. YÖNTEM.....	26
4.1. Başlangıç Tozu.....	26
4.2. Sinterleme Analizi	26
4.3. Sürünme Modeli.....	27
4.4. Yoğunluk Ölçümü	27

4.5. Mikroyapı ve Tane Boyut Analizleri için Numune Hazırlanması.....	28
4.5.1. Hassas kesme.....	28
4.5.2. Soğuk kalıplama	28
4.5.3. Parlatma	28
4.5.4. Termal Dağlama	28
4.5.5. Kaplama	28
4.6. Mikroyapı Analizi	28
4.7. Tane Boyutu Analizi	29
4.8. Sertlik Ölçümü	29
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
5.1. Veri analizi.....	30
5.1.1. Boyut Değişimi Ölçüm Sistemi (PMS)	30
5.1.2. Sıcaklık Ölçümü.....	30
5.1.3. Basınç Ölçümü	30
5.1.4. Veri Seçim Metodolojisi	33
5.2. Dominant Sinterleme Mekanizmaları.....	38
5.3. Tane Sınırı Mikro Çatlakları.....	43
5.3.1. Mikro çatlakların basınca bağlı alansal yoğunluğu	46
5.3.2. Basınç ve transparanlık	50
5.3.3. Oluşturulan Sinterleme Protokolü ile Üretilen Numunelerin Mekanik ve Optik Özellikleri	52
KAYNAKÇA.....	56
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Mg- spinel in ve rakibi zırh malzemelerinin bazı mekanik özelliklerinin tablosu.....	15
Tablo 2.2. Mg-spinel iyonlarının deneysel olarak saptanmış yayılım katsayıları (*EM-Elektron mikroprob analizi, EC-Elektriksel iletkenlik, RT-Radyo aktif element, GS-Gaz katı izotop değişimi.).....	23
Tablo 5.1. Yoğunlaşma mekanizmalarının, stres ve tane boyutu üstelleri ile ilişkisi.	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Önemli ışık saçılım mekanizmalarının gösterimi	4
Şekil 2.2. %0.1 porozite ve 0.8 mm kalınlığa sahip numune için 600nm dalga boyuna sahip ışık geçiriminin (TFT ve RIT) por çapına bağlı olarak değişimi.....	5
Şekil 2.3. (a) İri tane boyutuna sahip çok kristalli alüminada (transludent) düşük RIT geçirimi. (b) İnce taneli çok kristalli alüminada (transparan) yüksek RIT geçirimi.	6
Şekil 2.4. Transparan alümina için ortalama tane boyutuna karşı RIT geçirim değerleri.	7
Şekil 2.5. 0.4–0.92µm dalga boyu arasında ALON® laminantların cam laminantlara karşı geçirim değerleri.....	9
Şekil 2.6. Mg-spinel ve ALON®’un kızılötesi bölgedeki geçirimlerinin karşılaştırılması.	9
Şekil 2.7. Transparanlık ölçümü cihaz kurulumları (a)TFT, (b) TR ve (c) RIT.	10
Şekil 2.8. Cam, Mg-spinel, safir ve alüminanın tokluğa karşı Young modülü ve Vickers sertlik grafikleri.....	13
Şekil 2.9. Transparan tabakalı kompozit zırh; transparan seramik (C), cam (G), poliüretan (PU) ve polikarbonat (PC).	13
Şekil 2.10. Çok kristalli transparan seramiklerde tane boyutuna bağlı olarak Vickers serliği değişimi	15
Şekil 2.11. Çok kristalli nano Mg-spinel de tane boyutuna bağlı olarak Vickers serliği değişimi.....	16
Şekil 2.16. 1450°C’’de sıcak presleme sırasında uygulanan strese karşı yoğunlaşma miktarlarının Mg-spinel kompozisyonuna bağlı olarak değişim; (a) x=0.92, (b) x=0.99, (c) x=1.15.	22
Şekil 5.1. SPS grafit baskı elemanı tasarımı ve pirometrenin ölçüm aldığı bölge.	31
Şekil 5.2. 10, 20 ve 30kN basınçlarının zamana karşı gösterdikleri sapma miktarları. .	31
Şekil 5.3. Basınç kalıp çapının fonksiyonu iken % hata miktarını gösteren grafik.....	32
Şekil 5.4. Zamana göre yer değiştirme grafiği. PMS’nin çözünürlüğü yer değiştirme eğrisinde 10 µm lik basamaklar halinde görülmektedir.	34

Şekil 5.5. Çekme hızına karşı zaman grafikleri; a) 50 veriden 1 veri alınarak seyreltilmiş b) 100 veriden 1 veri olarak seyreltilmiştir.....	35
Şekil 5.6. Çekme hızının zamana karşı grafiği. Çekme hızı değerleri açıklanan ikinci metodolojiye göre hesaplanmıştır.	36
Şekil 5.7. 1200°C için hesaplanan stres üstelleri; a) ilk veri seçme metodu, b) ikinci veri seçme metodu.	37
Şekil 5.8. Termal dağlama işlemi sonrası SEM ikincil elektron modunda görüntülenen mikroyapıda oluşan etch pitler.	38
Şekil 5.9. 1200°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği ve düşük yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri.....	40
Şekil 5.10. 1200°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği. ve yüksek yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri.	40
Şekil 5.11. 1250°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği ve yüksek yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri.	42
Şekil 5.12. 1250°C için çekme hızı değişiminin tane boyutu ile ilişkisini gösteren grafik.	42
Şekil 5.13. Çekme hızı değişimine karşı 1/T grafiği. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmıştır.	43
Şekil 5.14. Yüzeyde oluşan deformasyon çizgilerinin optik mikroskopta elde edilen resmi.	44
Şekil 5.15. Yüzeyde oluşan deformasyon çizgilerinin SEM ikincil elektron modu görüntüsü.	45
Şekil 5.16. SEM ile görüntülenen malzeme kesitinin mikroyapısı.	46
Şekil 5.17. 65 (a), 55 (b), 45 (c), MPa basınç altında sinterlenen numune yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri.	48
Şekil 5.18. Vickers sertlik ucu ve oluşturduğu indent izinin geometrik şekli.....	49
Şekil 5.19. İndentasyon işleminin tekrarlanmasına karşı deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğundaki değişim.....	50
Şekil 5.20. 45, 55, 65 MPa basınçlar altında sinterlenmiş ve yüzey parlatma işlemleri tamamlanmış numuneler.	51
Şekil 5.21. 45, 55 ve 65MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin dalga boyuna karşı geçirim miktarı değişimi.	52

Şekil 5.22. Geliştirilen sinterleme protokolü kullanılarak üretilen numuneler. Soldan ilk üç numunenin kalınlığı 0.9 mm, son numunenin kalınlığı 1.4 mm'dir.....	53
Şekil 5.23. Numunelerin görünür bölgedeki yüzde geçirimlerinin dalga boyuna bağlı olarak değişimi.	53
Şekil 5.24. Numunelerin kızıl ötesi bölgedeki yüzde geçirimlerinin dalga boyuna bağlı olarak değişimi.	54
Şekil 5.25. Geliştirilen sinterleme protokolü kullanılarak üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü.	55

1. GİRİŞ

Günümüzde transparan seramikler birçok uygulama alanında farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar. Bu uygulama alanları; Na-buhar lambaları, optik lensler, mücevherat, lazer seramikleri, kızıl ötesi kubbeler ve transparan zırhlar şeklinde özetlenebilir [1]. Bu tez çalışmasının ilgi odağı transparan zırhlardır. Bu alanlarda kullanılan başlıca transparan malzemeler şunlardır; Al_2O_3 (AlON°), Safir (tek kristal Al_2O_3), MgAl_2O_4 (Mg-spinel) [4].

Bilindiği üzere balistik özellik sertliğin bir fonksiyonudur. Bu nedenle sertlik değeri transparan zırh olarak kullanılacak bir malzeme için balistik performansın değerlendirilmesi açısından önemlidir. Öte yandan, bu alanda kullanılacak olan transparan seramik malzemelerden görünür bölgede üstün optik geçirime sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle seçilecek malzeme optik özellikler açısından da ele alınmalıdır. Optik açıdan bu malzemeler arasında en belirgin farkı çift kırılım mekanizması yaratmaktadır. Transparan zırh seramik malzemelerinin optik özellikleri ve sertlik değerlerine kısaca değinecek olursak bu çalışmada kullanılmak üzere neden Mg-spinel' in seçildiğini anlayabiliriz. Bu malzemelerden çok kristalli Al_2O_3 , diğer transparan zırh malzemelerine göre daha yüksek sertlik değerlerine (22GPa) sahip olmasına rağmen malzemenin trigonal kafes yapısı çift kırılım göstermesine neden olmaktadır. Malzemenin çift kırılım göstermesi yukarıda bahsedilen diğer malzemelere Al_2O_3 (AlON°), MgAl_2O_4 'e (Mg-spinel) göre daha düşük transparanlık değerlerinde üretilmesine neden olmaktadır [2]. Yaklaşık olarak 18GPa sertliğe sahip olan AlON° , kübik kristal yapısı sayesinde optik açıdan izotropik bir davranış sergiler ve çift kırılım göstermez ve görünür bölgede yaklaşık olarak %84 transparanlığa sahiptir [16]. Dolayısı ile malzeme optik geçirim açısından Al_2O_3 den daha iyi performans göstermektedir. Ancak AlON° tozunun ticari olarak elde edilememektedir ve bu nedenle malzemenin üretilmesi tozun sentezine bağımlı kalmaktadır [5]. Safir ise 16GPa ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$ yönünde) sertlik değerine sahiptir. Tek kristal olarak üretiminde yaşanan zorluklar ve bir diğer yandan malzemenin yöne bağlı bir davranış göstermesi bu malzemeler arasında geride kalmasına neden olmuştur [6]. Mg-spinel'in ise kübik kristal yapıya sahip olması. Orta kızıl ötesi (mid infra-red) spektrumda (tayf) üstün optik geçirimi ve 12-15GPa sertlik değerine sahip olmasının yanında ticari olarak Mg-spinel tozuna erişilebilir olmasından dolayı. Bu malzemeler arasında ön plana çıkmaktadır [6]. Benzeri malzemeler karşısında

yukarıda bahsedilen konulardaki üstünlüğü, sağladığı ekonomik avantaj ve göreceli olarak daha kolay bir prosese sahip olmasından dolayı Mg-spinel bu çalışmada kullanılmak üzere seçilmiştir.

Yukarıda bahsedilen transparan seramik malzemelerin üstün mekanik ve optik özelliklerde üretilebilmesi için geleneksel seramik üretim süreçlerinin dışında kalan basınçlı sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin transparan çok kristalli malzemeler için, malzemenin %0,1'den daha düşük bir porozite değerlerine sahip olması beklenmektedir. Bu üstün özelliklerin sağlanması amacıyla son dönemde çalışmalar mikroyapı kontrolü üzerine yapılmıştır [2]. Ancak, yapılan çalışmaların hiçbiri nicel sinterleme ve tane büyümesi kinetiğine dayanmamaktadır. Bu çalışmada sıcak pres için oluşturulmuş sürünme ve deformasyon modelleri kullanılarak, sinterleme sırasında gerçekleşen aktif mekanizmalar saptanmıştır. Dolayısı ile Mg-spinel için bir sinterleme haritası oluşturulmuştur. Bu deneylerin gerçekleştirilebilmesi için SPS cihazı kullanılmıştır. Ancak kinetik analizler sonucunda elde edilen sinterleme protokolleri sadece SPS için değil SPS benzeri basınçlı sinterleme metotları içinde uyarlanabilir.

Bu tez kapsamında transparan zırh uygulaması için kullanılacak olan Mg-spinel ilk olarak kullanılacağı alan için çok önemli olan optik ve mekanik özellikleri açısından değerlendirilecektir. Daha sonra malzemenin sinterleme davranışından, bu davranışın inceleneceği sürünme modelinden ve daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan bahsedilecektir. Son olarak bu çalışmanın temel amacı olan transparan seramik zırhların üstün mekanik ve optik özelliklerle üretimi için $MgAl_2O_4$ 'nın sinterleme mekanizmaları ve tane büyümesi kinetikleri nicel sinterleme analizi yöntemleri kullanılarak incelenecek. Elde edilen veriler ışığında uygun bir sinterleme protokolü geliştirilecektir.

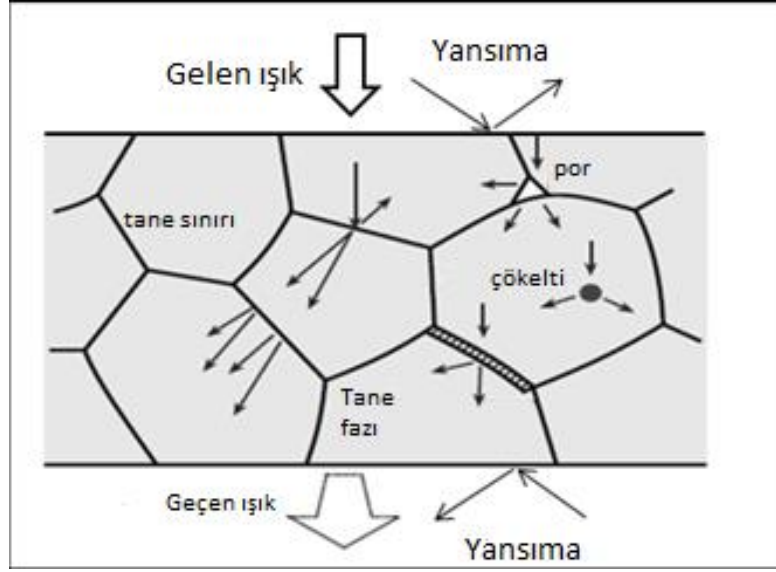
2. GENEL LİTERATÜR

2.1. Optik

2.1.1. Optik açıdan transparanlık ve transparan Mg-spinel

Bir malzemenin optik açıdan transparan olabilmesi için, transparanlık özelliğinin istendiği elektromanyetik dalga aralığında, malzeme ile elektromanyetik dalganın minimum seviyede etkileşime girmesi gerekmektedir. Bu etkileşim başta malzemenin elektronik bant yapısı olmak üzere gelen ışığın dalga boyu, malzemenin kristal kafesindeki nokta hataları, yapıdaki ikincil fazlar, porozite ve yüzey pürüzlülükleri gibi birçok mekanizmadan etkilenmektedir. Bahsedilen bu mekanizmaların bir kısmı Şekil 2.1’de gösterilmiş olup aşağıdaki paragraflarda açıklanacaktır [8].

Gelen ışığın dalga boyuna bağlı olarak geniş bant aralığına sahip (yalıtkan) seramiklerde bile transparanlık kayıpları oluşmaktadır. Kısa dalga boylarındaki ultraviyole (UV) ışınının yüksek enerjisi, orbitallerde bulunan değerlik elektronların daha yüksek enerji seviyelerine geçmesine neden olur [18]. Bu foto uyarım UV ışınının dalga boyunun sahip olduğu enerji miktarı ile bu enerjiyi emecek olan elektronun daha üst seviyelere geçebilmesi için alması gereken enerji miktarının çakışması durumunda gerçekleşmektedir. Spektrumun kızılötesi (IR) tarafında ise ışıınım, UV de olduğu gibi elektronik geçişleri gerçekleştirmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu bölgede ışığın emilmesi malzemenin kristal kafesleri veya amorf ağları tarafından moleküllerin vibrasyonu ile gerçekleştirilebilir. Bunun nedeni IR bölgedeki ışığın enerji miktarının yarattığı farkın daha düşük olmasıdır. Görünür bölgede kızıl ötesi bölge gibi elektronik geçişleri sağlayabilecek enerjiye sahip değildir. Bu nedenle seramik malzeme ile etkileşime girmeden malzemedan geçebilirler.



Şekil 2.1. Önemli ışık saçılım mekanizmalarının gösterimi [8]

Malzemenin kristal kafesinde yer alan nokta hataları ışığın emilmesine neden olabilmektedir. Yüksek miktarda toplam geçirimin (total transmission) sağlanabilmesi için gelen ışığın düşük miktarda emilmesi gerekir. Bunun yanında ışığın düşük miktarda emilimi yüksek toplam geçirimin sağlanması için yeterli değildir. Ancak düşük absorpsiyon kaybı ile birlikte düşük saçılım kaybı sağlanması ile birlikte yüksek toplam geçirim (in-line transmission) sağlanabilir. Gelen ışığın saçılımı iki farklı nedenden kaynaklanıyor olabilir:

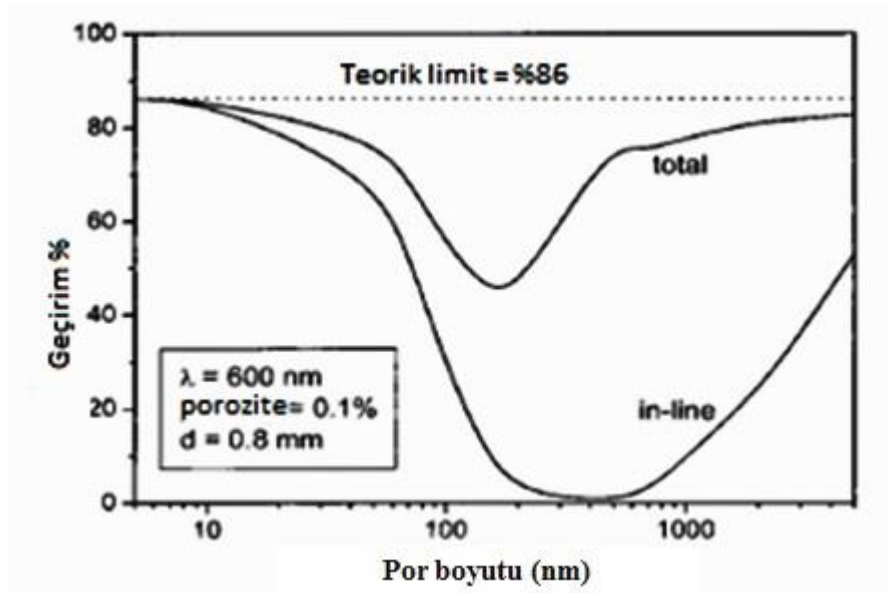
İlk olarak, optik açıdan homojen olmayan yani farklı bir kırılma indeksine sahip olan ikincil fazlar veya porozite saçılıma neden olabilir. Yaklaşık olarak 50ppm ve üzerindeki miktarlarda bulunan ikincil fazlar (metaller veya yarı metaller) transparanlığı olumsuz olarak etkilemektedir. [10]

Örneğin Mg-spinel için kırılma indeksi 1.72 iken por için 1'dir. Porların oluşturdukları saçılım için saçılım sabiti Eş.2.1'de verilmiştir.

$$\alpha_{sp} = \frac{P_o}{(3/4\pi)(\phi_p/2)^3} C_{sp} \quad (2.1)$$

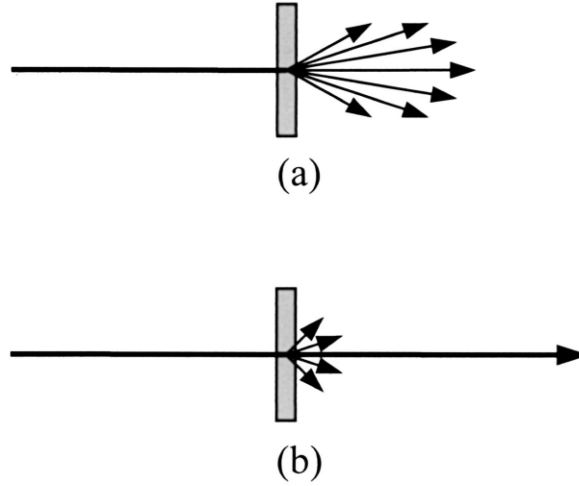
Burada; P_o yüzde porozite miktarı, ϕ_p por çapı ve C_{sp} bir küresel porun saçılım yüzeyidir.

Diğer bir yandan, malzeme içerisinde oluşabilecek por çapının da transparanlık üzerinde etkisi vardır. Transparanlık kayıplarını azaltabilmek için por ile gelen ışığın dalga boyu arasındaki ilişki en az $\frac{\lambda}{\phi_p} \geq 8$ olmalıdır. Por çapının 40nm civarına düşürülmesi görünür bölge için transparanlık kayıplarını düşürmektedir. Bu da yaklaşık olarak $\frac{\lambda}{\phi_p} \approx 10$ değerine denk gelmektedir. Ancak bu seviyedeki düşük porozite bile UV bölgesinde büyük transparanlık kayıplarına neden olmaktadır [18]. $\phi_p \gg \lambda$, por boyutunun gelen ışığın dalga boyundan çok büyük olduğu, durumda ise transparanlıkta artış gözlenmektedir. Bu durumun sebebi porların ışık ile etkileşime girmemeleridir. Açıklanan bu durum Apetz ve Bruggen [8] çalışması ile örneklendirilebilir. Şekil 2.2’te gösterildiği üzere çok kristalli alümina için yapılan deneylerde, yaklaşık olarak %0,1 poroziteye sahip olan numunelere 600nm dalga boyuna sahip ışık gönderilerek yapılan deneylerde por boyutunun 300nm’ye ulaşması ile real in-line geçirimin (RIT, optik kısmının ilerleyen bölümünde açıklanacaktır.) neredeyse sıfırlandığı gözlemlenmiştir. Ardından por çapındaki artışa bağlı olarak geçirim değerinde tekrar bir artış gözlemlenmiştir.

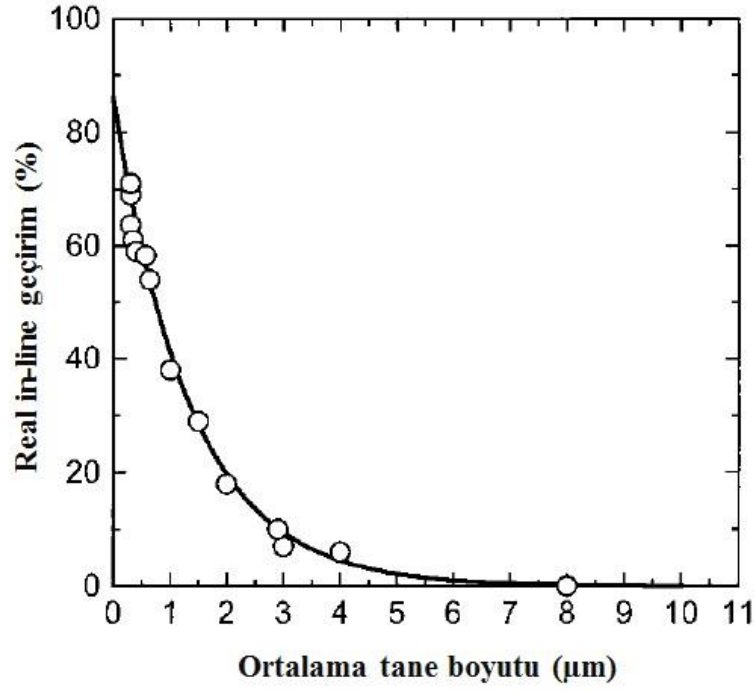


Şekil 2.2. %0,1 porozite ve 0.8 mm kalınlığa sahip numune için 600nm dalga boyuna sahip ışık geçiriminin (TFT ve RIT) por çapına bağlı olarak değişimi [8]

İkinci olarak, optik açıdan izotropik davranış göstermeyen kristallerde çift kırılım mekanizması ile saçılım kayıpları oluşabilir. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere optik açıdan izotropik olmayan yapıdaki malzemelerde saçılım kayıplarının azaltılabilmesi için nihai tane boyutunun malzemenin kullanılacağı ışık spektrumunun dalga boyundan küçük olması gerekmektedir. Örneğin, çift kırılım gösteren ve trigonal kristal yapıya sahip olan korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 300nm nihai tane boyutunda sinterlense dahi %71 optik geçirim gösterebilmektedir (alümina için ulaşılabilecek en yüksek transparanlık değeri %86'dır.) [8]. Malzeme sinterlenme sonrasında daha iri nihai tane boyutlarına ulaşırsa transparanlık değeri çift kırılım gösteren malzemeler için giderek düşer. Şekil 2.4'te transparan alüminanın tane boyutuna karşı RIT geçirim değerlerinde görüleceği üzere malzeme 8 μm nihai tane boyutuna ulaştığında optik açıdan transparanlık sıfıra düşmektedir. Malzeme her ne kadar ince tane boyutu ve yüksek yoğunlukta sinterlense de alümina çift kırılım gösterdiği için yüksek transparanlık değerlerine (%75'ten büyük) ulaşmak güçtür.



Şekil 2.3. (a) İri tane boyutuna sahip çok kristalli alüminada (translusent) düşük RIT geçirimi. (b) İnce taneli çok kristalli alüminada (transparan) yüksek RIT geçirimi [8]



Şekil 2.4. Transparan alümina için ortalama tane boyutuna karşı RIT geçirim değerleri [8]

Peelen ve Metselaar [17] ise yaptıkları çalışmalarda $2\mu\text{m}$ 'den daha küçük tane boyutuna sahip olan alümina numunelerinin daha yüksek transparanlık değerine sahip olduklarını göstermişlerdir. Bu durumu, iri tane boyutuna sahip çok yoğun bir numune de bile ışığın por ile etkileşme olasılığının ince tane boyutuna sahip ($<2\mu\text{m}$) bir malzemeye göre daha fazla olması ile ilişkilendirmişlerdir. Sonuç olarak ince tane boyutuna sahip bir malzemede porların daha ince olacağını dolayısı ile ışığın bu porlara rastlamadan malzemeden geçme olasılığının daha fazla olduğunu savunmuşlardır. Bunun yanında Bruggen ve Apetz [8] yaptıkları çalışmada $1\mu\text{m}$ 'nin altında tane boyutuna sahip olan numunelerde optik geçirimin daha yüksek olduğunu deneysel olarak göstermişlerdir.

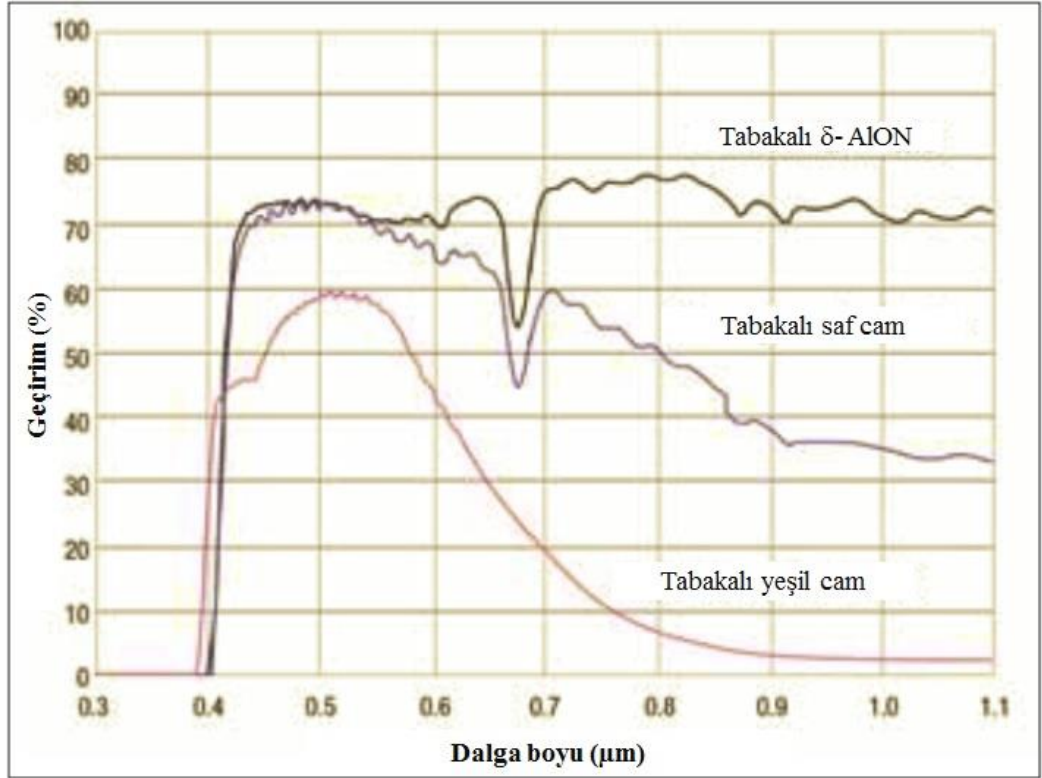
Bunların yanında, malzeme yüzeyinin pürüzlü olması gelen ışığın malzeme yüzeyinde difüz saçılıma uğramasına neden olmaktadır. Ayrıca, temiz tane sınırlarının transparanlığı çok az etkilediği veya ihmal edilebilir olarak kabul edildiği de bilinmektedir [8].

Geçtiğimiz yüzyıl boyunca yüksek sertlik ve transparanlık gerektiren uygulama alanlarının birçoğunda tek kristal alümina (safır) kullanılmıştır. Günümüze gelindiğinde ise çok kristalli transparan seramikler üretim kolaylıkları ve performansları nedeniyle ön

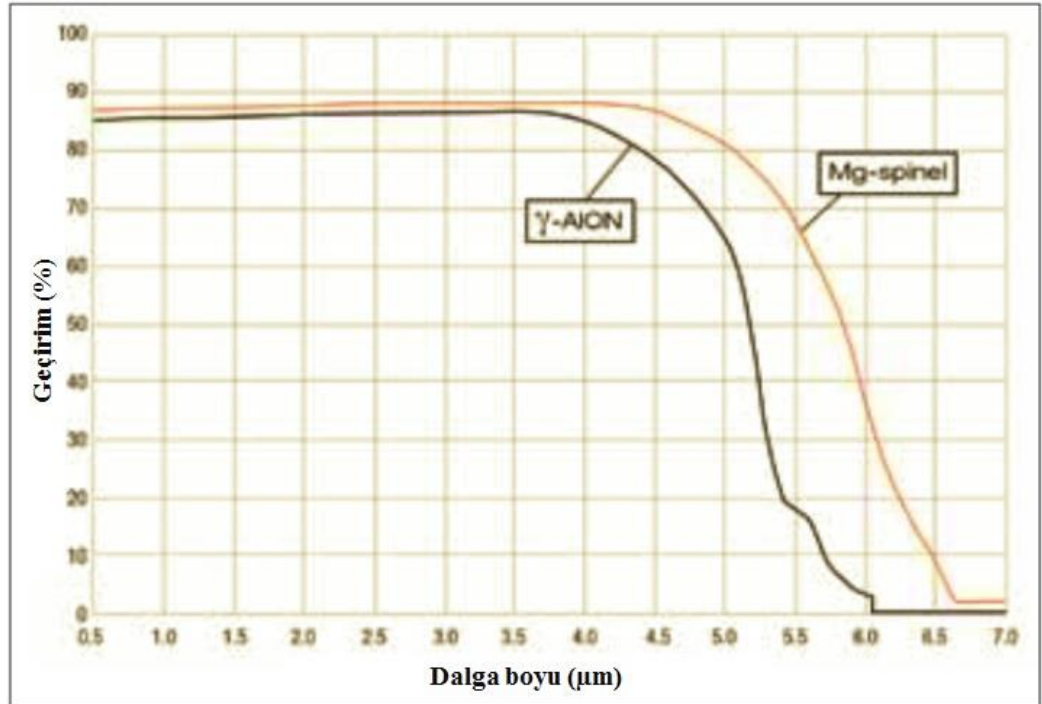
plana çıkmışlardır. Devam eden kısımda bu çalışmada kullanılan Mg-spinel optik açıdan incelenecektir.

Genel formülü AB_2X_4 şeklinde olan yapılar spinel grubuna aittir. $Fd3m$ uzay grubuna sahip olan bu malzemeler, her kübik birim hücrelerinde 32 anyon, 24 katyon olmak üzere 56 atom içermektedirler ve yüzey merkezli kübik (fcc) kafes yapısına sahiptirler [7]. Mg-spinel ($MgAl_2O_4$) bahsedilen gruba aittir. Malzeme kübik kristal yapısı sayesinde optik açıdan görünür ve IR bölgede izotropik özellikler sergilemektedir. Malzemenin bu özelliği transparan seramikler arasında bir adım öne çıkmasına neden olmaktadır. Çünkü Mg-spinel kristal yapısı sayesinde çift kırılım göstermemekte ve muadili olan ancak optik açıdan izotropik davranış göstermeyen malzemelere göre daha yüksek transparanlık değerlerine ulaşabilmektedir. Mg-spinel için ILT (in-line transmission) değerleri %75'ten fazla olanlar yüksek oranda transparan, %50-75 aralığında kalanlar transparan ve %50-20 aralığındakiler ise yarı transparan olarak tanımlanabilir [10]. Bu denli yüksek transparanlık değerlerine ulaşmaktaki, üst kısımda da bahsedildiği üzere, en önemli etkenlerden biri düşük porozite miktarıdır. Poroziteyi bu denli azaltmak transparan spinel üretimindeki ana zorluktur.

Şekil 2.6'dan görülebileceği üzere Mg-spinel, transparan zırh malzemelerinden olan ALON®'a görünür ve kızıl ötesi bölgede üstünlük sağlamaktadır. Şekil 2.5'te ise tabakalı yapıda üretilmiş, ALON®'nin tabakalı camlara göre görünür bölge ve gece görüş dürbünlerinin kullanım aralığı olan $0.4-0.92\mu m$ dalga boyları aralığında, sağladığı optik geçirim üstünlüğü görülmektedir [16].



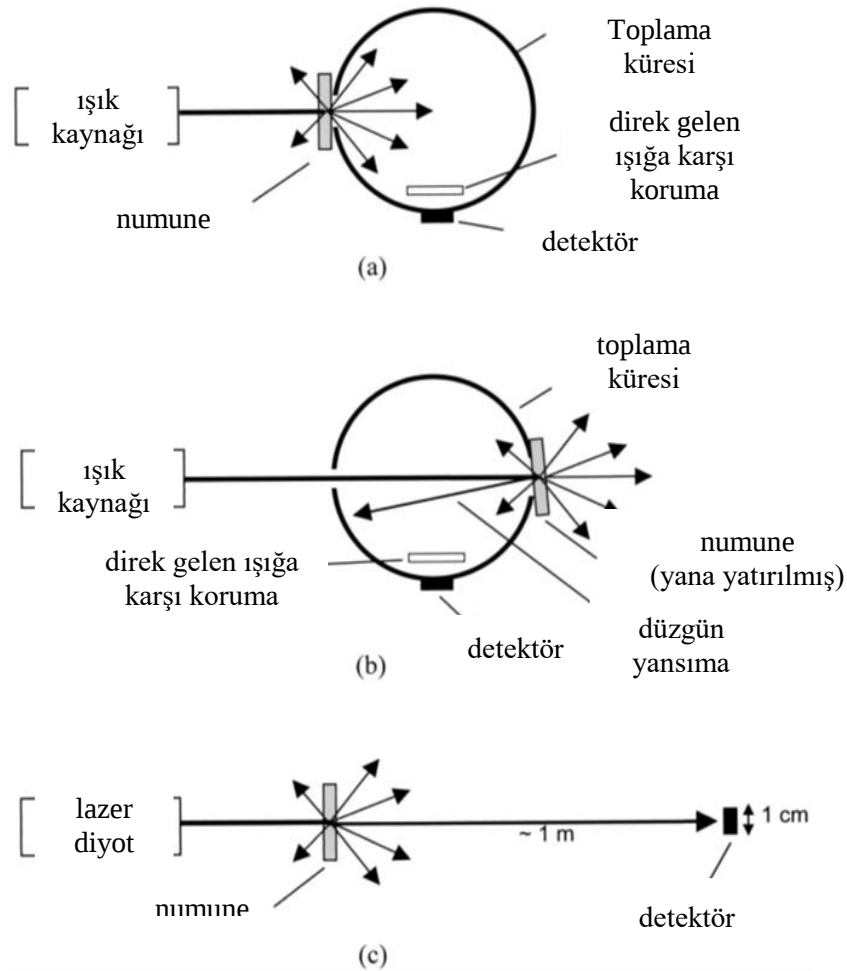
Şekil 2.5. 0.4–0.92μm dalga boyu arasında AlON® laminantların cam laminantlara karşı geçirim değerleri [16]



Şekil 2.6. Mg-spinel ve AlON®'un kızılötesi bölgedeki geçirimlerinin karşılaştırılması [16]

2.1.2. Transparanlık ölçüm metotları

Oluşabilecek genel transparanlık kayıpları ve nedenlerinden bahsedildikten sonra bu malzemelerde transparanlığın nasıl ölçülmesi gerektiği ve hangi yöntemin çok kristalli malzemeler için daha uygun olduğunu değerlendirmek gerekmektedir. Transparanlık ölçümü için birçok yaklaşım vardır. Bunlar, toplam ileri geçirim (TFT, total forward transmission), doğrusal geçirim (ILT, in line transmission) ve gerçek doğrusal geçirim (RIT, real in line transmission)'dır. Şekil 2.7'de TFT, toplam yansıma (TR, total reflection) ve RIT ölçümü için oluşturulan düzenekler verilmiştir.



Şekil 2.7. Transparanlık ölçümü cihaz kurulumları (a) TFT, (b) TR ve (c) RIT [8]

Numunelerin TFT ölçümü bir küre içerisine yerleştirilmiş spektrometre yardımı ile yapılıp ışık kaynağından gelen ışık ilk olarak numune ile etkileşime girer. Geçen ışık

toplama küresi yardımı ile toplanır ve detektöre iletilir. Bu yöntem geniş açılarda kırılıma uğrayan ışınlar toplama küresi yardımı ile toplandığı için pratikte elde edilecek geçirime göre daha yüksek geçirim değerleri elde edilir. TR ölçümü TFT'ye benzer bir düzeneğe sahiptir ancak bu yöntemde toplam yansıma yüzdesi elde edilir. ILT ölçümünde ise 3-5° arasında açıklığa sahip olan standart spektrometreler kullanılmaktadır bu nedenle ölçüm verisi çok fazla kırılıma uğrayan ışığı da içerdiği için gerçeği yansıtmamaktadır. RIT yönteminde ise ölçüm sırasında tek dalga boyuna sahip kırmızı lazer kullanılmaktadır ve dedektör ile numune arasındaki mesafe TFT ölçüm yöntemlerine göre çok daha fazladır. Bu nedenle sadece kırılmadan gelen ışık detektöre ulaşabilmektedir. Örneğin; 0.5° den büyük açılarda kırılan ışınlar detektöre ulaşamamaktadır. Bahsedilen sebeplerden dolayı RIT yöntemi malzemelerin transparanlık değerlerinin ölçülmesi açısından en doğru sonuçları verecek metot olarak değerlendirilebilir [8]. RIT, Eş.2.1'de verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$RIT = (1 - R_s) \exp\left(-\frac{3\pi^2 r_1 \Delta n_1^2 d}{\lambda_0^2}\right) \exp\left(-N \frac{8\pi^3 r_2^4 \Delta n_2^2 d}{\lambda_0^2}\right) \quad (2.2)$$

Burada; R_s yüzeylerden dağınık yansıma sonucu oluşan kayıp, Δn_1 çift kırılım gösteren malzemelerde en düşük ve en yüksek indeks arasındaki fark, r_1 matris tane boyutu, d kalınlık, λ dalga boyu, N ikincil faz ya da gözenek konsantrasyonu, r_2 ikincil faz ya da gözenek boyutu ve Δn_2 ikincil faz veya gözenek ve matris arasındaki kırılım indeksi farkıdır.

2.2. Mekanik

Malzemenin balistik dayanımını etkileyen faktörler; direkt etkiler ve dolaylı etkiler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Örneğin, malzemenin ince tane boyutuna sahip olmasından dolayı gösterdiği yüksek sertlik veya aşınma dayanımı özellikleri dolaylı etki, malzemenin karakteristik özelliklerine dayalı olan etmenler (seramiklerin darbe dayanımı gibi) ise direkt etkilerdir [9].

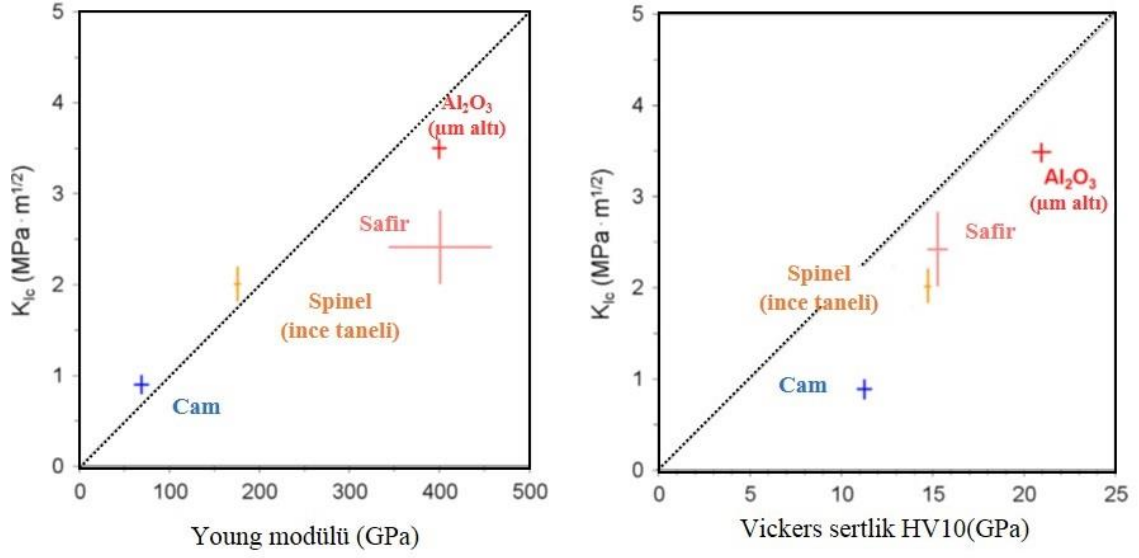
Seramik malzemelerin yüksek balistik performans göstermelerinin nedeni, malzemenin diğer malzemelere kıyasla daha yüksek sertlik ve Young modülüne sahip olmalarıdır [1-3]. Bunun yanında kırılma tokluğu, dinamik basma stresleri, elastik limit gibi mekanik özellikler malzemenin balistik performansı açısından oldukça önemlidir. Seramik malzemenin mermi ile etkileşimi sırasında, merminin kinetik enerjisinin çok düşük bir miktarı ($\sim 0,2\%$) seramik malzemenin kırılması sırasında harcanır. Merminin

kinetik enerjisindeki kayda değer düşüş (~%40-70) merminin parçalanmış seramik bünye içerisinde ilerlemesi sırasında gerçekleşir. Bu durum mermi veya mermi çekirdeğinin durdurulmasında sert seramik parçalarının aşındırıcı etkisinin çok fazla olduğunu göstermektedir. Daha sonra yapılan çalışmalar da bu etkiyi destekler nitelikte olup merminin en çok hasar aldığı sürecin penetrasyon sırasında gerçekleştiğini. Bu hasarın ise transparan seramiğin mermiyi çatlatması ve aşındırmasından kaynaklandığı gözlemlenmiştir [35]. Malzemenin mermi ile ilk etkileşimi sırasında göstereceği plastik davranış Young modülü tarafından belirlenmektedir. İçeriye doğru penetre eden merminin erozyonu ise malzemenin sertlik değeri ile ilişkilidir [9].

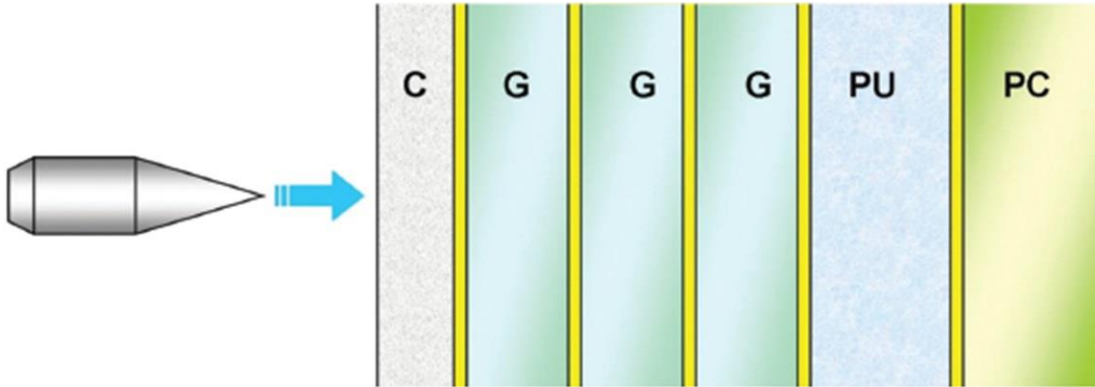
Yukarıda bahsedilen ve zırh üretimi için önemli parametreler olan sertlik değeri ve Young modülü arasında basitçe açıklanabilecek bir ilişki yoktur. Çünkü bahsedilen iki özellikte seramik malzeme içerisindeki kovalent ya da iyonik bağların gücüne bağlı olarak artış göstermektedir. Buna rağmen, tane boyutunun sertlik üzerinde büyük bir değişime neden olduğu ancak Young modülü üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı bilinmektedir [9].

Balistik açıdan önemli bir diğer mekanik özellik ise malzemenin kırılma tokluğudur (K_{1c}). Birden fazla darbe karşısında zırhın performansını arttırmak için yeterince yüksek tokluğa sahip olması beklenir [35, 36]. Ayrıca kırılma tokluğunun malzemenin Young modülü ve sertlik özellikleri üzerinde etkili olduğu Şekil 2.8'den görülebilmektedir. Şekil 2.8'de verilen grafikler özel toklaştırma mekanizması uygulanmamış seramikler için geçerlidir [9].

Transparan zırh malzemeleri tek başına sadece seramik plakalar halinde değil tabakalı kompozit yapılar olarak destek malzemeleri ile beraber kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da transparan tabakalı kompozit bir zırh yapısı örnek olarak verilmiştir. Bu sebeple gelen balistik etkiyi sadece transparan seramik bölge karşılamaz. Kompozit yapıda mermi çekirdeğinin seramik plaka ile etkileşimi kullanılan arkalık malzemesine göre de değişmektedir. Aynı zamanda bu arkalık malzeme yapıda seramik malzemenin görevi olan merminin aşınması ve parçalanması durumunu da etkilemektedir. Hatta seramik plakanın kırılma şekli bile mermi çekirdeğinin aşınması üzerinde etkilidir [9].



Şekil 2.8. Cam, Mg-spinel, safir ve alüminanın tokluğa karşı Young modülü ve Vickers sertlik grafikleri [9]



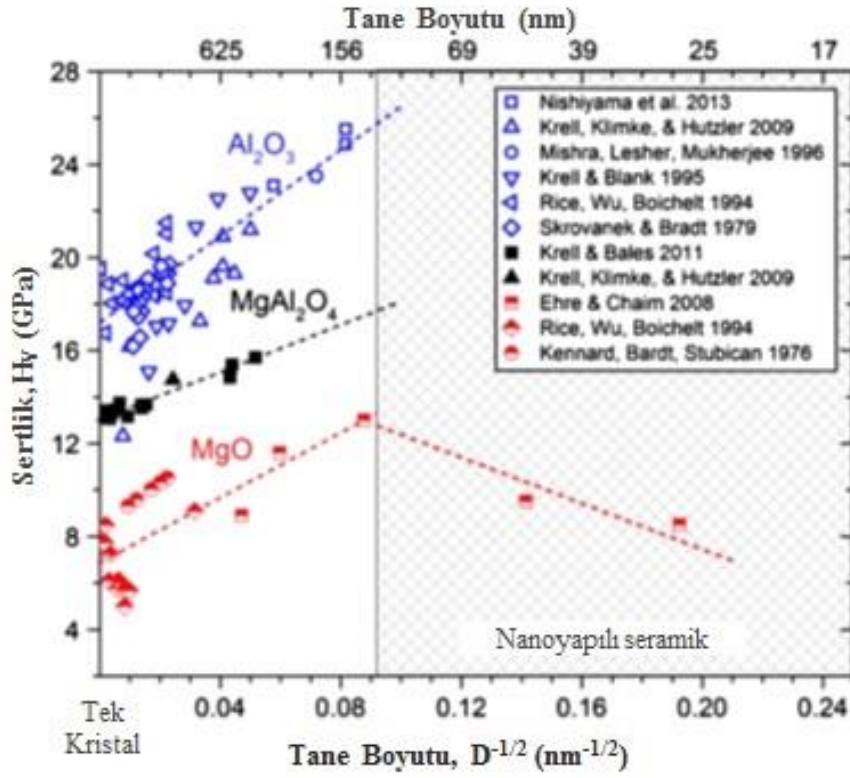
Şekil 2.9. Transparen tabakalı kompozit zırh; transparan seramik (C), cam (G), poliüretan (PU) ve polikarbonat (PC) [43]

Yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı transparan zırh seramikler için malzemenin mekanik özellikleri arasında tam olarak hiyerarşik bir sıralama yapmak güçtür. Çünkü malzeme balistik etki ile karşılaştığında dinamik ve statik etkilere birlikte maruz kalmaktadır. Ancak Krell ve Strassburger [9] yaptıkları çalışmada malzemenin balistik etkiye karşı olan davranışının yüksek yük uygulandığı taktirde statik sertlik değeri ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Malzemelerin dinamik ve statik basma mukavemetleri

arasında da herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Örneğin yüksek yoğunluk ve saflıktaki alümina ve cam için dinamik ve statik basma mukavemetleri neredeyse aynı iken transparan Mg-spinel için dinamik basma mukavemeti alümina ile neredeyse aynıdır ancak statik basma mukavemeti alüminanın dörtte biri kadardır.

Mg-spinel'in transparan olarak üretilmesi 1960'lı yıllara dayanmaktadır [10]. İlk olarak malzeme optik açıdan yüksek transparanlık değerlerine ulaştırılmış ancak bu durum gerçekleşirken malzemenin mekanik özellikleri göz ardı edilmiştir. Uygun sinterleme protokolleri geliştirilmeden elde edilen transparan Mg-spinel ortalama 12GPa sertliğe ulaşabilmektedir ve malzemenin ortalama tane boyutu 50-300µm olarak rapor edilmiştir [10]. Günümüzde ise uygun sinterleme protokolleri uygulanarak malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesini ve nihai tane boyutunun incelttilmesini amaçlayan çalışmalara daha çok önem verilmiştir. Bu çalışmalarda malzemenin tane boyutu 300nm civarına kadar incelttilmiş ve sertlik değeri 15GPa'a kadar çıkarılmıştır [19]. Şekil 2.10'da transparan zırh uygulamalarında kullanılabilecek malzemeler için Wollmershauser ve ark. tarafından literatürden derlenen sertliğe karşı tane boyutu değişim grafiği verilmiştir [14]. Tablo 2.1'de Mg-spinel'in ve rakibi zırh malzemelerinin bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

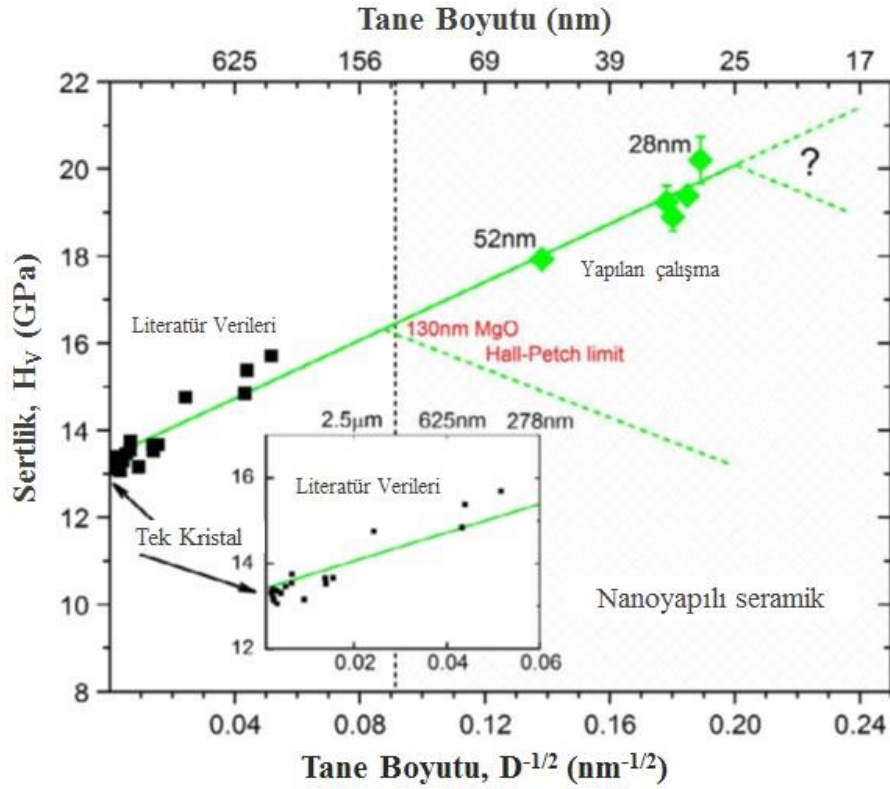
Tane boyutu mekanik özelliklerin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Wollmershauser ve ark. [14] Mg-spinel üzerinde yaptıkları çalışmada düşük sinterleme sıcaklıkları ve basınçlı sinterleme teknikleri kullanarak 28nm nihai tane boyutu ile %100 yoğunlukta sinterledikleri numunelerinde yaklaşık olarak 20GPa sertlik değerine ulaşmışlar (Şekil 2.11). Bununla beraber, Mg-spinel için Hall-Petch ilişkisinin doğru olduğunu savunmuşlardır.



Şekil 2.10. Çok kristalli transparan seramiklerde tane boyutuna bağlı olarak Vickers serliği değişimi [14]

Tablo 2.1. Mg- spinel in ve rakibi zırh malzemelerinin bazı mekanik özelliklerinin tablosu

	Mg-spinel [2,19]	ALON® [37]	Alümina [2,6]	Safir [6]	Düz cam [38-40]
Sertlik (HV, GPa)	13-15	16-1	20	16	5-6
Elastik modülü (GPa)	275	323	400	400	70-90
Eğilme Mukavemeti (MPa)	200-250	380	600-700	400-600	70
Kırılma Tokluğu (MPa.m^{1/2})	1.8-2.2	2-2.3	≈3.5	2-2.8	1.7-1
Yoğunluk (g/cm³)	≈ 3.58	≈ 3.67	3.98	3.98	≈2.5



Şekil 2.11. Çok kristalli nano Mg-spinel de tane boyutuna bağlı olarak Vickers serliği değişimi [14]

Mekanik özelliklerin geliştirilebilmesi için malzeme süreç hatalarından (çatlaklar, porlar, kalıntı stres vb.) arındırılmalı ya da bu hatalar minimum seviyeye indirilmelidir. Bilindiği üzere malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi AP (armor piercing, örneğin tungsten çekirdekli mermiler) çekirdekli mermilere karşı daha iyi koruma sağlayacaktır. Yukarıda bahsedilen koşulların sağlanması durumunda malzeme yüksek hızda ($\approx 1335\text{m/s}$) gelen mermi çekirdeklerini erozyona uğratabilecek veya parçalanmasını sağlayabilecektir [6].

2.3. Mg-spinel Toz Sentezi

Çoğu seramik malzeme gibi, Mg-spinel bünne üretimi de ticari kaynaklardan elde edilen tozlardan başlar. Bunun ardından ham bünne üretimi, şekillendirme ve yüzey işlemleri gelir. Nihai ürünün özellikleri açısından başlangıç tozu büyük önem taşımaktadır. Sinterleme sırasında başlangıç tozundan kaynaklanan hatalar giderilemez ve mevcut hatalar daha büyük sorunlara neden olabilir. Bu nedenle başlangıç tozunun kimyasal bileşimi, homojenlik derecesi, saflığı, tane boyutu, tane boyut dağılımı, yüzey

alanı ve aglomerasyon derecesi oldukça önemlidir. Bu nitelikler tozun üretim sürecinde kullanılan yöntemlerle doğrudan ilişkilidir. Seramik tozların üretim yöntemleri kimyasal ve fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel yöntemler malzemelerin tane boyutlarının azaltılması ve öğütme ile ilgilidir. Bu yöntemler genellikle, doğal seramik minerallerinden geleneksel seramiklere toz hazırlamak için kullanılırlar. Kimyasal yöntemler ise istenilen özelliklere sahip tozların üretilebilmesi için kontrollü koşullar altında kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesiyle elde edilir. Bu tip tozlar genellikle ileri seramikler için kullanılır.

Magnezyum alüminat spinel doğal olarak oluşabilen bir mineral olmasına rağmen, bu mineral içerdiği safsızlıklardan dolayı transparan zırhlar ve kızıl ötesi kubbelerin üretiminde direk olarak kullanılamaz [20]. Bu safsızlıklar görünür ve kızıl ötesi bölgede ışık emilimine ve saçılımlarına neden olurlar. Mg-spinel tek kristaller ise kristalin büyümesinin zaman alıcı, masraflı ve kontrol edilmesi zor süreçlere sahip olduğundan tercih edilmemektedir [21]. Kimyasal yöntemlerle Mg-spinel tozunun sentezi daha ucuz ve kontrol edilebilir bir işlemdir. Ticari olarak bulunan Mg-spinel tozları, refrakter agregaları ve yüksek saflıkta spinel tozları olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Refrakter üretimi için kullanılacak olan Mg-spinel tozlarının üretimi boksit ve magnezya tozunun fırınlanması ile başlar ve çıkan tozun öğütülmesi ile devam eder [22]. Tozun saflığı refrakterin mekanik özellikleri açısından bir miktar önem taşımaktadır ancak bu saflık değeri transparan zırh veya kızıl ötesi kubbe yapımında kullanılacak Mg-spinel tozunun saflığı kadar önemli değildir. Transparan uygulamalarında kullanılacak Mg-spinel tozunun saflığı çok önemli olduğundan yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri ve kontaminasyonsuz teknikler gerekmektedir. Örneğin, Mg-spinel tozu sol-jel yöntemi ile sentezlenebilmektedir. En sık kullanılan başlangıç maddeleri alkoksitler, nitratlar ve sülfattır. Wang ve ark. alüminyum izopropoksit ve magnezyum metoksit başlangıç maddelerini kullanarak freze-drying (dondurarak kurutma) yöntemi ile Mg-spinel tozu sentezlemişlerdir [23]. Cook ve arkadaşları, alüminyum 2-bütoksit ve magnezyum asetilasetonat ile yüzey modifikasyonu yöntemini kullanmışlar [24]. Debsikdar kristalin olmayan stokiometrik magnezyum alüminat jel monolitini alüminyum alkoksit ve magnezyum tuzunun kimyasal polimerizasyon işlemiyle bu tozu üretmiştir [25]. Gromov ve arkadaşları ise Mg-spinel tozunu magnezyum nitrat, alüminyum nitrat, üre, glisin ve şekeri yakarak sentezlemiştir [26]. Nakagava ve arkadaşları sulu eş-molar magnezyum ve

alüminyum sülfat çözeltisini freze-drying metodu ile Mg-spinel tozu sentezlemişlerdir [27].

2.4. Nicel Sinterleme Analizi

Coble'e göre [29,30], sinterleme üç aşamaya ayrılabilir. Başlangıç aşaması parçacıklar arası difüzyon ile başlar ve temas yüzeyi 0'dan yaklaşık olarak 0.2 ye çıkana kadar devam eder. Ara basamak tane büyümesinden sonra başlar ve son basamak ise porların küçülmesi ile başlamaktadır.

Braton [31] ise çalışmalarında Mg-spinel tozlarının sinterlenmesinin hacim difüzyonu kontrolünde olduğunu belirtmiş ve D difüzyon sabitini Eş 2.6'daki gibi göstermiştir.

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.6)$$

Burada; D_0 difüzyon sabiti, E aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

D_0 ve E değerleri sinterlemenin hangi basamakta ve hangi dominant mekanizmaya bağlı olarak ilerlediğine göre değişmektedir. Sinterlemenin başlangıç safhasında $D_0=18.6\text{cm}^2/\text{s}$ ve $E=116\text{kcal/mol}$ [31] iken sinterlemenin ara safhasında (tane büyümesi) bu değerler $D_0 = 157\text{cm}^2/\text{s}$ ve $E=118\text{kcal/mol}$ [32] olarak değişmektedir. Bu çalışmalar farklı tane boyutuna sahip ve farklı kaynaklardan gelen tozlardan yapılmış olmasına rağmen, hesaplanan aktivasyon enerjileri oldukça tutarlıdır. Böylece yoğunlaşmanın basınçsız sistemlerde iki basamak içinde hacim difüzyonu mekanizmasına bağlı olarak gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır [31]. Banemur ve arkadaşları yaptıkları araştırmada tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini $E = 1100 \pm 50 \text{ kJ/mol}$, sinterleme için gerekli olanı ise $E=915 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplamışlar ve basınçsız sistemler için tane büyümesinin tane sınırları tarafından kontrol edilirken, sinterlemenin hacim veya tane sınırı difüzyonundan sadece birine bağlı olarak ilerlediğini söylemenin yanlış olacağını ve herhangi bir ayırım yapılamayacağını savunmuşlardır [33].

Mg-spinel'in yüksek sıcaklık deformasyon davranışının çoğu, tek kristal formunda yapılan sürünme deneyleri ile gösterilmiştir. Gerilim üstellerinin $n=3-5$ arasında olduğunu ve sürünmenin dislokasyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermişlerdir. Ancak bu deneylerde stokiometrik olmayan kompozisyonlar gözden geçirilmemiştir [11].

Bunun yanısıra, yapılan çalışmalarda Mg-spinel'in gerilme altında aktif mekanizmalarını değiştirdiği ve dislokasyona bağlı mekanizmaların aktifleştiği belirtilmiştir. Ting ve Lu'nun [11] yaptığı çalışmalarda düşük gerilme değerlerinde baskın mekanizma olarak Nabarro-Herring difüzyonuna bağlı sürünme mekanizmasının, yüksek gerilmelerde ise tırmanma kontrollü sürünme mekanizmasının (climb-controlled dislocation creep) aktif mekanizma olduğu belirtilmiştir. Burada yüksek ve düşük gerilmeler olarak adlandırılan gerilme değerleri sistemin difüzyon kontrollü sinterleme mekanizmasından dislokasyon kontrolü mekanizmaya geçtiği kritik gerilme değerleridir. Bu kritik gerilme değerleri için n katsayısı 3'ten büyük değerlere ulaşmaktadır [11]. Aynı kritik gerilme değerleri Rummler ve Palmaur [41] tarafından ~34.5MPa (n=4) ve Barraton ve ark. [15] tarafından ~27MPa (n=3.8) olarak bildirilmiştir. Ting ve Lu tarafından ise Mg-spinel stokiometrisine bağlı olarak 25-40MPa değerleri arasında değişebileceği gösterilmiştir [11]. Diğer bir yandan, Bernard-Granger ve ark. [12] stokiometrik Mg-spinel tozu kullanarak SPS ile yürüttükleri çalışmalarında sinterlemenin tane sınırı kayması ile ilerlediği göstermişlerdir. Ancak yapılan çalışmanın 25MPa sabit basınç altında olması ve yukarıda bahsedilen araştırmada bulunan kritik gerilme değerleri göz önüne alındığında uygulanan gerilmenin kritik gerilme değerinin altında kalmış olduğu bu nedenle dislokasyona bağlı yayılım mekanizmalarının gözlenemediği söylenebilir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan biri olan Bernard-Granger ve ark. [12] tarafından yürütülen çalışma 25MPa sabit basınç altında 1200-1300°C sıcaklıkları arasında yürütülmüş ve bu çalışmada Mukherjee'nin [28] yoğun metaller için kullandığı modele benzer bir sürünme modeli kullanılmıştır. Önerdikleri kinetik model Eş 2.7, 2.8 ve 2.9 da gösterilmiştir. Q_d , p , n değerleri etkin mekanizmaların bulunabilmesi için gereken anahtar parametrelerdir.

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (2.7)$$

Burada; D anlık yoğunluk, t zaman, μ_{eff} anlık kayma modülü, K sabit, T mutlak sıcaklık, Q_d yoğunlaşmayı kontrol eden mekanizmanın aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, b Burgers vektörü, G tane boyutu ve σ_{eff} anlık streştir.

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+V_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad (2.8)$$

$$\sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac} \quad (2.9)$$

Burada; E_{th} teorik yoğunluktaki Mg-spinel'in Young modülü, V_{eff} etkin Poisson oranı, D_0 ham yoğunluk ve σ_{mac} makroskopik basınçtır

Ayrıca Bernard-Granger ve ark. [12] etkin stresin doğru olarak hesaplanabilmesi için, basınçsız sinterleme içinde kullanılan $2\gamma/r$ 'nin (γ yüzey enerjisi ve r por çapı) oluşturduğu itici gücün, porların kapanması sırasında oluşan gaz basıncının etkin stres ile ilişkilendirilmesi gerektiğini ancak bu konuyla ilgili yeterli çalışma bulunmadığını belirtmişlerdir.

Bernard-Granger ve ark. yaptıkları sinterleme analizleri sonucunda n değerinin 2 ve 1 arasında değiştiğini ve aktif mekanizmanın tane sınırı kayması ile birlikte gerçekleşen ara yüz reaksiyonları, kafes veya tane sınırı yayılımı gerçekleştiğini söylemişlerdir. 1300°C'de yapılan deneylerde ise granül içi deformasyon gözlemlenmişler ancak bu deformasyonun miktarının numune genelinde çok az olduğu için aktif bir deformasyon mekanizması olarak gösterilemeyeceğini belirtmişlerdir.

Kullanılan ikinci model ise literatürde Ting ve Lu [11] tarafından kullanılmıştır. Bu model basıncın oluşturduğu itici gücün, eğrilik gradyanının oluşturduğu itici güce göre çok büyük olduğunu savunmaktadır.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A_1 \sigma^n \left(\frac{D}{kT} \right) G^{-p} \quad (2.10)$$

Burada; A_1 sabit, D yayılım sabiti, T mutlak sıcaklık, G tane boyutu, n stres üstseli ve p tane boyut üstelidir.

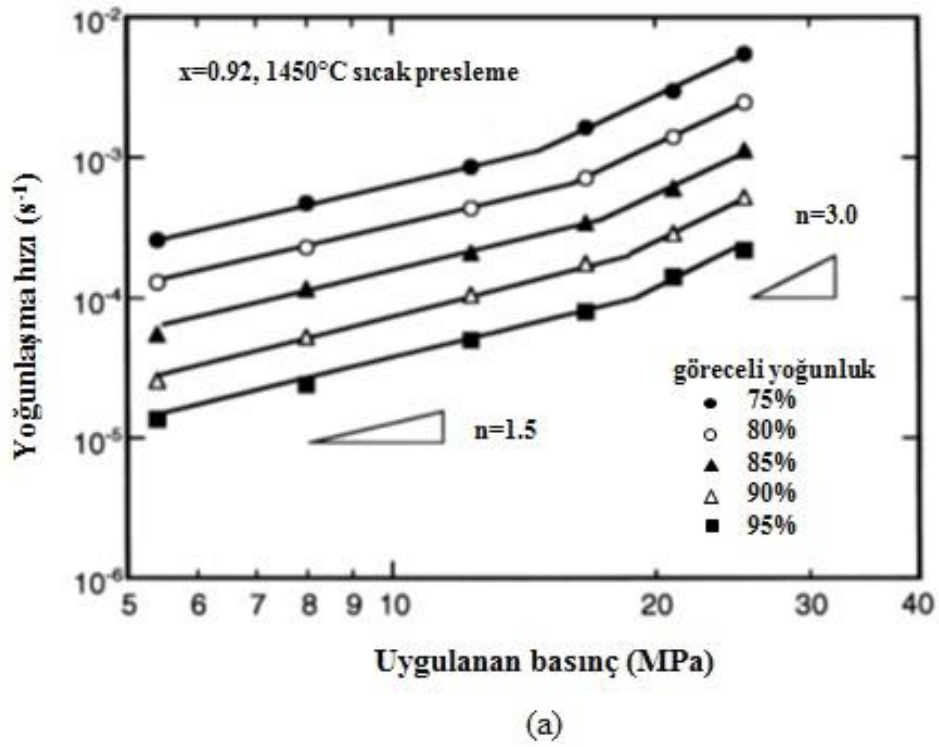
$$\phi = \frac{(1-\rho_0)}{\rho_{rel}^2(\rho_{rel}-\rho_0)} \quad (2.11)$$

Burada; ϕ etkin stres katsayısı, ρ_0 ham yoğunluk ve ρ_{rel} anlık yoğunluktur.

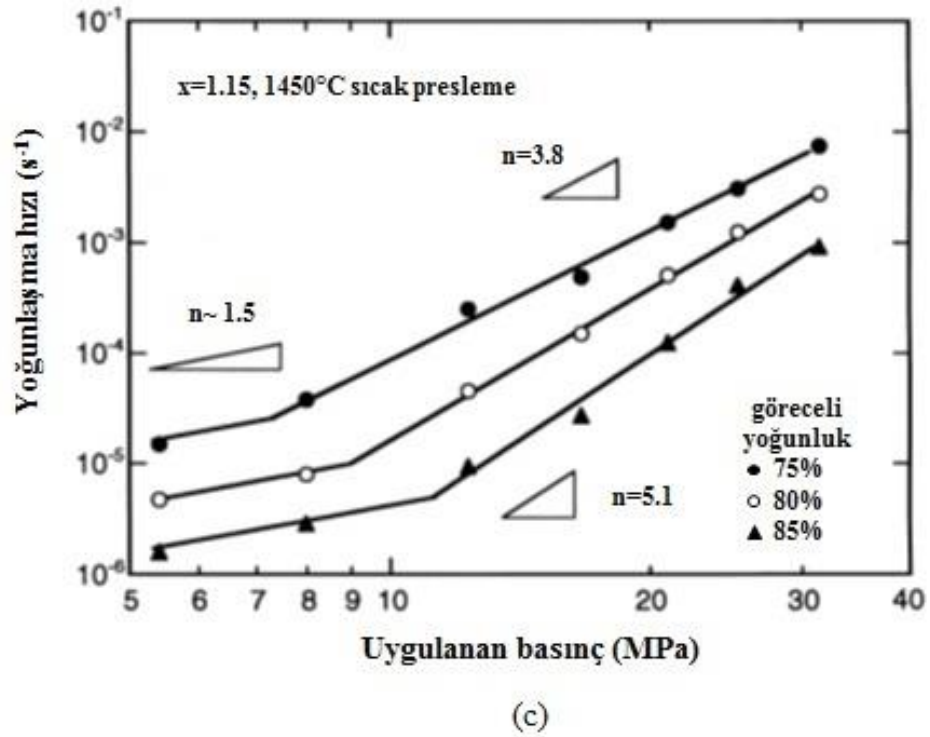
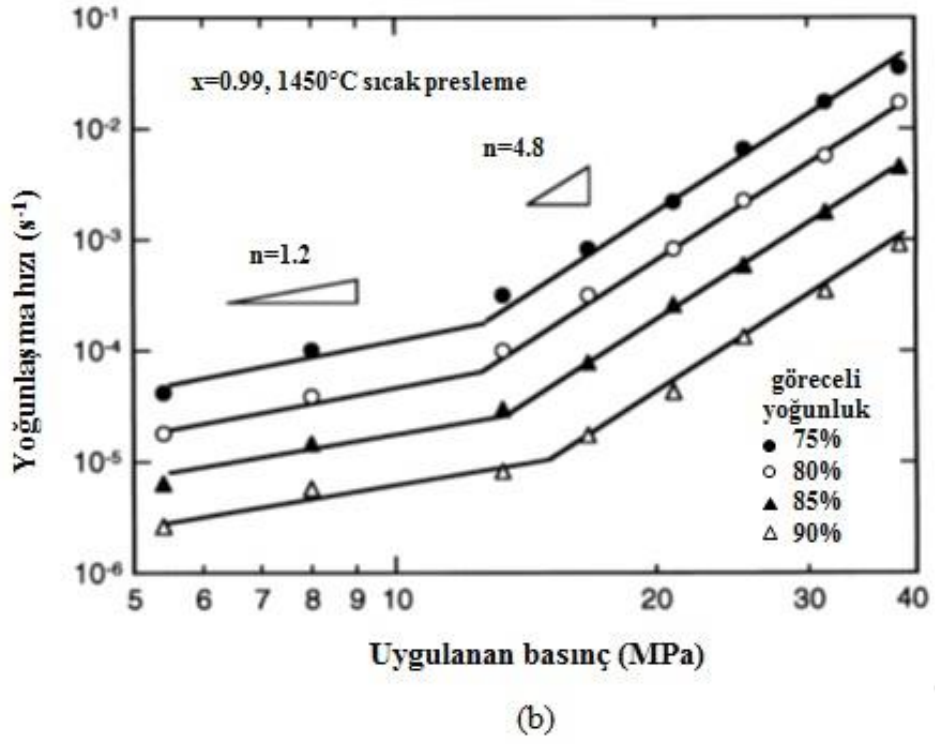
$$\frac{d(\ln \rho_{rel})}{dt} = A_2 \left(\frac{D}{kT} \right) (G^{-p}) (\sigma_{eff})^n \quad (2.12)$$

Eş 2.12, Eş 4.2'de verilen sürünme modelinin basitleştirilmiş halidir.

Ting ve Lu [11] yaptıkları çalışmalar sonucunda Şekil 2.16’da görüldüğü gibi, farklı stokiometriye sahip Mg-spinel tozlarında uygulanan basınca bağlı yoğunlaşma hızı eğrilerinden Mg-spinel’in düşük gerilme değerlerinde tane sınırı kayması etkin olarak sinterlendiğini, n değerinin Mg-spinel kompozisyonuna bağlı olarak 1,2-1,5 arasında değiştiğini. Kritik gerilme değerinden sonra ise dislokasyona bağlı mekanizmaların aktifleştiğini ve n değerinin 3 ile 4,8 arasında yine kompozisyona bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.12. 1450°C’de sıcak presleme sırasında uygulanan strese karşı yoğunlaşma miktarlarının Mg-spinel kompozisyonuna bağlı olarak değişim; (a) $x=0.92$, (b) $x=0.99$, (c) $x=1.15$ [11]



Şekil 2.13. (devamı) 1450°C 'de sıcak presleme sırasında uygulanan strese karşı yoğunlaşma miktarlarının Mg-spinel kompozisyonuna bağlı olarak değişim; (a) $x=0.92$, (b) $x=0.99$, (c) $x=1.15$ [11]

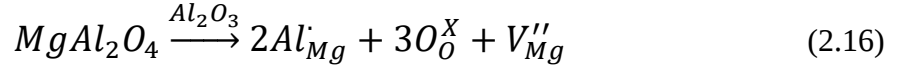
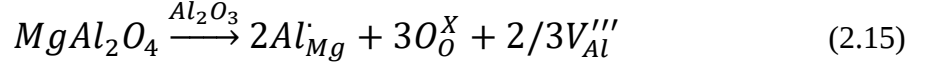
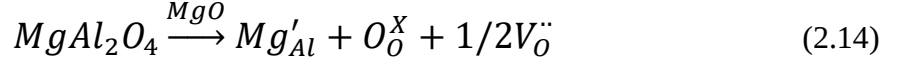
Braton [31] Mg-spinelde oksijen difüzyonunun Mg^{2+} ve Al^{3+} katyonlarının difüzyon hızlarına göre daha yavaş olduğunu (Tablo 2.2.) [42]. Bu durumun ise oksijen iyonunun yapıdaki katyonlardan daha büyük olması ile açıklamıştır. Sinterleme hızını en yavaş olan iyon hareketi belirlemektedir. Kröger-Vink notasyonu ile gösterilecek olursa O_i'' ve V_O şeklinde gösterilebilir. O^{2-} 'nin yoğunlaşma sırasındaki difüzyon hızı $D_O(O^{2-}) \approx 10^{-4}$ m²/s'dir ve O^{2-} 'nin difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi 400-500 kJ/mol'dür. Mg-spinel'in sinterlemesi için gereken aktivasyon enerjisi ise $Q=430-490$ kJ/mol'dür. Bu iki aktivasyon enerjinin birbirine bu denli yakın olması sinterleme hızının oksijen iyon hareketine bağlı olduğunu destekler niteliktedir [10].

Tablo 2.2. Mg-spinel iyonlarının deneysel olarak saptanmış yayılım katsayıları (*EM-Elektron mikroprob analizi, EC-Elektriksel iletkenlik, RT-Radyo aktif element, GS-Gaz katı izotop değişimi.) [42]

İyon	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	Sıcaklık Aralığı	*Ölçüm Yöntemi
Al	2.2×10^{-2}	292	170-2013	Tek Kristal-EM
Al	1.63×10^{-2}	250	NA	Tek Kristal-EC
²⁸ Mg	2×10^{-2}	360.5	1173-1603	Çok Kristal-RT
¹⁸ O	8.9×10^{-5}	440	1703-2013	Tek Kristal-GS
¹⁸ O	3.8×10^{-6}	384	583-1967	Tek Kristal-GS
¹⁸ O	1.06×10^{-6}	415	1625-1925	Tek Kristal-RT

Bunun yanında Mg-spinel stokiometrisi tozun sinterleme davranışı açısından büyük önem göstermektedir. Ting ve Lu yaptıkları çalışmalarda Mg-spinel stokiometrisini incelemişlerdir ve elde edilen veriler ışığında MgO'ca zengin tozun ($n < 1$) alüminaca zengin ($n > 1$) olana göre daha çabuk sinterlendiğini söylemişlerdir [11,13]. Bu durum başlangıç tozlarının farklı stokiometriye sahip olması nedeniyle sinterleme sırasında oluşturdıkları oksijen boşluğu farkı ile ilişkilendirilmiştir. MgO'ca zengin sistemler yapıdan Mg veya MgO buharlaşması sonucunda O^{2-} hatalarının oluşmasını sağlarlar. Aşağıda verilen Kröger-Ving simgelenimleri Mg den kaynaklı olası yapı hatalarını göstermektedir.

$$Null \rightarrow V_{Mg}'' + V_O'' \quad (2.13)$$



Mg-spinel'de yüksek optik geçirgenliği koruyarak mikroyapı kontrolü ile ince tane boyutu elde etmenin önemi ve bu konu üzerinde yürütülen çalışmalar genel literatür bölümü içerisinde derlenmiştir. Transaparan Mg-spinel'de mikroyapı kontrolü üzerinde birçok çalışma bulunmaktadır [45,46]. Bu çalışmalar genel itibariyle, tane büyümesini azaltmak için sinterleme profilleri tasarlamışlar ve düşük sinterleme sürelerini ve sıcaklıklarını önermişlerdir. Ancak bu çalışmalar nicel sinterleme analizi ve tane büyümesi kinetiklerine dayandırılarak yürütülmemiştir. Literatürde Mg-spinel'in sinterleme ve tane büyümesi kinetiklerini inceleyen çalışmalarda bulunmaktadır [11,12,15]. Ancak yapılan bu çalışmalar elde edilen kinetikleri transparanlık, mekanik özellikler ya da mikroyapı kontrolü ile ilişkilendirmemektedir. Diğer bir yandan literatürde mevcut olan kinetik çalışmaları mikroyapı kontrolünü hedefleyen bir çalışmada yine literatür kısmında bahsedilen farklı toz üretim süreçlerine sahip farklı başlangıç tozlarının kullanıldığı bilinmektedir dolayısı ile kullanılan tozlar farklı stokiyometriye sahiptir. Farklı stokiyometrideki tozların farklı sinterleme davranışları olacağından bahsedilen çalışmalarda elde edilen verilerin bu tez çalışmasında doğrudan kullanılması güvenilir olmaz. Bu çalışmada literatürden farklı olarak Mg-spinel'de mikroyapı kontrolü sinterleme ve tane büyümesi kinetiklerine dayandırılacaktır.

3. AMAÇ

Bu çalışmanın temel amacı, transparan zırh uygulamalarına yönelik çok kristalli Mg-spinel seramiklerinde mekanik özellikleri geliştirmek üzere hassas mikroyapı kontrolünü hedef alan uygun sinterleme protokolleri geliştirilmesidir. Mikroyapı kontrolü mevcut transparan Mg-spinel seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirerek daha ince ve daha yüksek performans sergileyen zırhların geliştirilmesi için önem taşımaktadır. Bu çalışma ile, mevcut literatür çalışmalarından farklı olarak mikroyapı kontrolünün sinterleme ve tane büyümesi kinetiği analizleri ile ortaya konacak baskın yayılım mekanizmalarına bağlı olarak sağlanması amaçlanmıştır.

4. YÖNTEM

4.1. Başlangıç Tozu

Projede kullanılmak üzere Baikowski S30CR (Fransa) Mg-spinel tozu seçilmiştir. Bu tozun seçilmesinin nedeni tozun tane boyutu ve saflık ($> \%99.99$ safsızlıklar; Fe 10ppm, Na 10ppm, Si 20ppm, Ca 5ppm) değerleri olmuştur. Başlangıç tane boyutu nihai tane boyutunu büyük ölçüde etkilemekte olup düşük safsızlık değerleri ise malzemenin transparanlığını etkilemektedir. Kullanılan tozun üretici firma tarafından bildirilen d_{50} değeri 200nm'dir [34].

4.2. Sinterleme Analizi

Nicel sinterleme analizi için yapılan her deneyde grafit kalıp içerisine koyulan toz benzer ham bünye paketlenmesi sağlanmak için, 60MPa yük altında SPS cihazında 10sn boyunca sıkıştırılmıştır. Kullanılan grafit kalıbın basma elemanlarının yüzeylerine her biri 2mm olan grafit folyo konulmuş. Folyo yüzeyleri hem karbon kontaminasyonunu engellemek hem de numuneyi daha rahat bir şekilde grafit kalıptan ayırabilmek adına ince bir tabaka h-BN (hekzagonal bor nitrür) ile kaplanmıştır.

Sinterleme analizi çalışmaları 1100-1250°C sıcaklık ve 15-45MPa basınç değerleri arasında Spark Plazma Sinterleme (SPS, FCT Systeme GmbH HP D-25, Almanya) yöntemi ile yürütülmüştür. Deneyler sırasında SPS için standart olan 12:2'lik atım miktarı (pulse time) ile direkt akım (DC) kullanılmıştır. Boyut değişiminin ölçümü için SPS cihazının ekipmanı olan PMS (path measurement system) kullanılmış ve sinterleme rejimine karşı boyut değişimi grafiği elde edilmiştir. Bir başka deyişle SPS cihazından düşük çözünürlüklü bir dilatometre şeklinde faydalanılmıştır.

Sinterleme sırasında gerçekleşen sıcaklık değişimlerinin ölçümü SPS içerisinde bulunan pirometre cihazı ile yapılmıştır. Pirometre SPS cihazının üst kısmında bulunmaktadır ve baskı elemanlarının numune yüzeyine 4.5mm uzaklığında bulunan boş bölümden veri toplamaktadır.

Grafit kalıbın basma elemanlarının yüzeylerine her biri 2mm olan grafit folyo konulup folyo yüzeyleri h-BN (hekzagonal bor nitrür) ile kaplandıktan sonra planlanan sinterleme rejimleri grafit kalıbın içerisine toz koymadan tekrarlanmıştır. Boş kalıp deneylerinden elde edilen veriler toz kullanılarak yapılan deneylerin anlık boyut değişimi verilerinden çıkarılmıştır. Bu sayede, sadece numunede meydana gelen boyut değişimi

verileri elde edilmiştir. Bu işlemin yapılmasının sebebi sıcaklık ve basınç karşında grafit kalıbın gösterdiği boyut değişiminin numunenin sinterleme sırasında elde edilen verilerden çıkartılıp sadece toza ait olan anlık boyut değişimi verilerini elde ederek çekme miktarlarını hesaplamaktır. Çekme değeri ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_s - \Delta l_0 - \Delta l_g}{l_{s0}} - \alpha T \quad (4.1)$$

Burada; ε çekme, Δl_s numunede yöne bağlı olan boyut değişimi, Δl_0 PMS de ilk boyut değişiminin okunduğu değer, Δl_g grafit kalıptaki yöne bağlı boyut değişimi, l_{s0} kompakt yüksekliği, α Mg-spinel için termal genleşme katsayısı ve T sıcaklıktır.

4.3. Sürünme Modeli

Literatür bölümünde Eş. 2.10'da verilen denklemden türetilen ve çalışmada kullanılan sürünme modeli aşağıda verilmiştir.

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD\phi^n}{G^m kT} p_a^n \quad (4.2)$$

Burada; ρ göreceli yoğunluk, t süre, H nümerik sabit, D yayını, ϕ gerilme şiddet katsayısı, p_a uygulanan basınç, G tane boyutu, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, n ve m yoğunlaşma mekanizmasına bağlı olarak değişen katsayılardır.

4.4. Yoğunluk Ölçümü

Numunelerin sinterlenmesi sırasında SPS içerisindeki PMS cihazından elde edilen anlık boyut değişimi miktarları kullanılarak numunelerin anlık yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu verilerden %90'nın altındaki yoğunluk değerleri için etkin stres katsayıları Eş. 4.3'ten ve %90'nın üzerindeki yoğunluklar için Eş. 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra elde edilen numunelerin sinterleme sonrası yoğunluk değerleri Arşimet'in suya daldırma metodu kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan iki yöntemden elde edilen son yoğunluk değerleri karşılaştırıp sapma miktarı hesaplanmıştır.

$$\rho < 0.9 \text{ için } \phi = (1 - \rho_0) / \rho^2 (\rho - \rho_0) \quad (4.3)$$

$$\rho > 0.9 \text{ için } \phi = 1 / \rho \quad (4.4)$$

Burada; ρ_0 ham yoğunluk ve ρ anlık yoğunluktur.

4.5. Mikroyapı ve Tane Boyut Analizleri için Numune Hazırlanması

4.5.1. Hassas kesme

SPS kullanılarak sinterlenen numunelerin mikroyapı ve ortalama tane boyutlarının analiz edilebilmesi için kesit yüzeyleri incelenmiştir. İncelenecek numunelerin kesme işlemi Struers Secotom 10 marka hassas kesme cihazında, Struers marka elmas kesme diski kullanılarak yapılmıştır.

4.5.2. Soğuk kalıplama

Sinterlenen numuneler planlanan parlatma işleminin uygulanabilmesi için poliester kalıplara alınmıştır. Bu işlem sırasında polyester, hızlandırıcı ve sertleştirici sırasıyla 10:1:1 oranlarında kullanılmıştır.

4.5.3. Parlatma

Soğuk kalıba alınan numunelerin yüzey parlatma işlemleri Tegamin (Struers, Ballerup, Denmark) parlatma cihazında, Piano (125 μ m), Largo (9 μ m), Dac (3 μ m) ve Nap (1 μ m) parlatma diskleri verilen sırada kullanılarak, yüzeyde çizik kalmayacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.5.4. Termal Dağlama

Mikroyapı analizi yapılacak numuneler Proterm tüp fırında uygulanan sinterleme sıcaklığının 100°C altında 30dk süre ile termal dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır.

4.5.5. Kaplama

Parlatma işlemi tamamlanan numuneler soğuk kalıptan çıkartılarak SEM’de mikroyapı ve ortalama tane boyut analizlerinin yapılması amacıyla Agar sputter coater kaplama cihazında altın paladyum ile 12sn boyunca kaplanmışlardır.

4.6. Mikroyapı Analizi

Parlatma, termal dağlama ve kaplama işlemleri uygulanarak incelenmeye hazır hale getirilen numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss Supra 50VP SEM, cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.7. Tane Boyutu Analizi

SEM ikincil elektron modunda elde edilen mikroyapı görüntülerindeki ortalama tane boyutları, lineer kesiştirme yöntemi ile tanelerin izometrik olduğu varsayılarak ve sayısal çarpım faktörü 1.56 alınarak hesaplanmıştır.

4.8. Sertlik Ölçümü

Üretilen malzemelerin sertlik ölçümleri yüzeyleri parlatılmış numuneler ile EMCO-TEST M1C010 mikro sertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Veri analizi

Nicel sinterleme analizinin yapılmasında, literatürde HP ve SPS gibi basınçlı sistemler için en çok kullanılan modellerden biri olan modifiye edilmiş sürünme denklemi kullanılmıştır. Bu denklem sürünme hızını, normalize edilmiş yoğunlaşmaya veya çekme hızına dönüştüren bir denklemdir. Eş 4.2 de verilen denklemdeki n ve m değerleri, zamana bağlı çekme miktarı verilerinin denklem üzerinde kullanılması ile elde edilir ve bu değerler dominant mekanizmanın tayininde kullanılır.

5.1.1. Boyut Değişimi Ölçüm Sistemi (PMS)

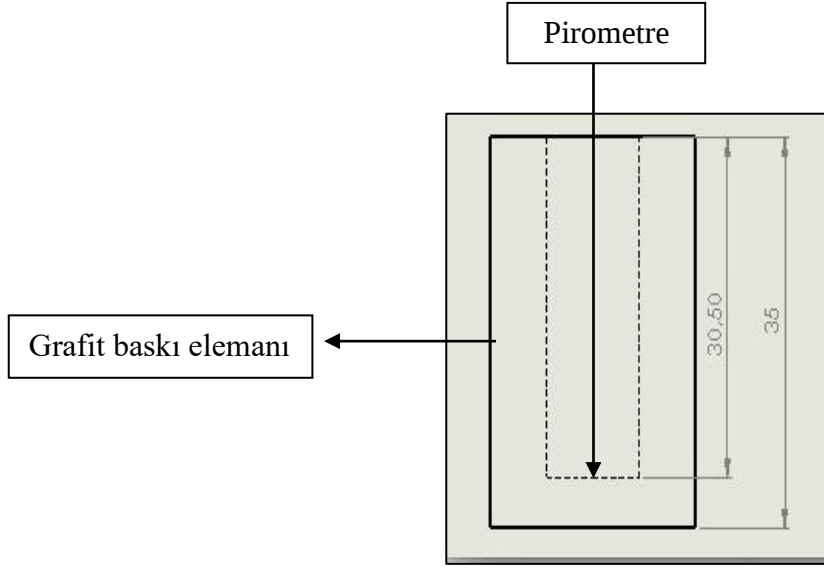
Bahsedilen zamana bağlı çekme miktarı SPS ve HP gibi sinterleme fırınlarında, boyut değişimi ölçüm sistemi PMS (Path measurement system) cihazı ile elde edilmektedir. Ancak bu cihazların çözünürlükleri sinterleme analizi için kullanılan yüksek hassasiyetteki cihazlardan neredeyse 10^3 mertebesinde daha düşüktür.

5.1.2. Sıcaklık Ölçümü

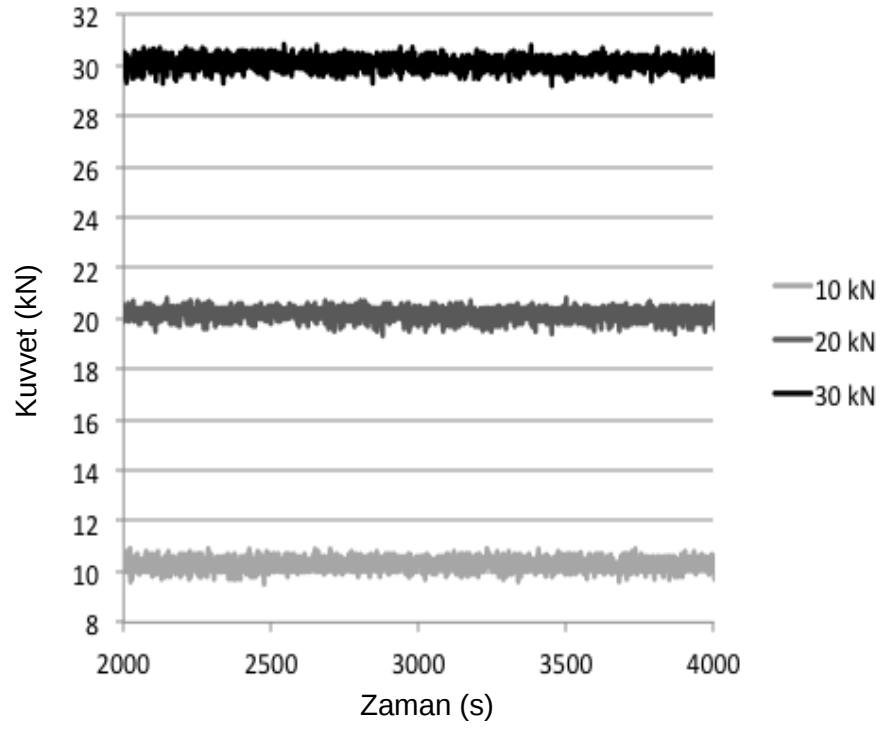
Bir diğer yandan SPS, HP gibi sistemlerde numunenin olduğu sıcak bölgenin küçük kalıbın çok büyük olması nicel analiz sırasında büyük bir termal gradyant farkının oluşmasına neden olmaktadır. SPS sinterleme fırınlarında sıcaklık pirometre adı verilen bir cihaz yardımı ile ölçülmektedir. Cihaz numune yüzeyinin 4,5mm üzerinde kalan grafit bölgeden lazer yardımı ile ölçüm almaktadır. SPS için tasarlanan silindirik grafit baskı elemanları pirometre ölçümünün hata payını düşürmek amacıyla Şekil 5.1'deki gibi silindirik grafit kalıp ile çakışık merkezli baskı elemanının tabanına 4,5mm uzaklıkta silindirik boşluk ile tasarlanırlar.

5.1.3. Basınç Ölçümü

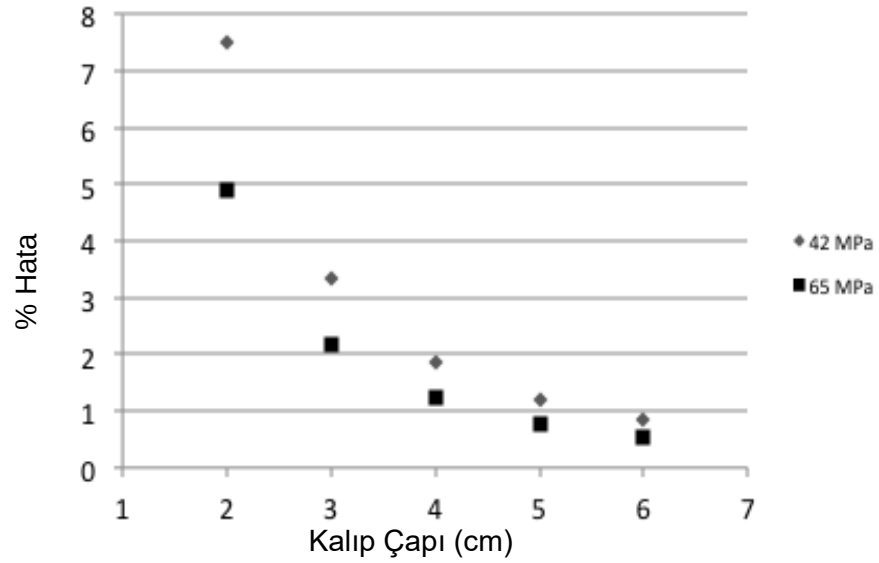
SPS cihazında basınç değeri girilen değer ± 1 kN komşuluğunda Şekil 5.2'deki gibi sapmaktadır. SPS veya HP gibi sinterleme cihazlarında yapılan deneyler genel olarak 2cm çapındaki kalıplarda yapılmaktadır. 1kN'luk basınç değişimi farkı 2cm çapındaki kalıp için 3.2MPa basınç değişimine neden olmaktadır. Şekil 5.3'te ise kalıp boyutuna bağlı basınç gradyantının oluşturduğu hata miktarı 42 ve 65MPa değerleri için verilmiştir. Görüldüğü üzere 3cm çapında kalıp kullanılması durumunda basınç sapmasından kaynaklanan yüzde hata miktarı büyük ölçüde azaltılmış olacaktır.



Şekil 5.1. SPS grafit baskı elemanı tasarımı ve pirometrenin ölçüm aldığı bölge



Şekil 5.2. 10, 20 ve 30kN basınçlarının zamana karşı gösterdikleri sapma miktarları



Şekil 5.3. Basınç kalıp çapının fonksiyonu iken % hata miktarını gösteren grafik

Yukarıda bahsedilen bu sebeplerden dolayı literatürde bulunan Mg-spinel için basınçlı sistemlerde (SPS, HP gibi) yapılmış nicel sinterleme analizi deneyleri farklılıklar gösterdiği düşünülmektedir. Bu tezin motivasyonlarından birisi de bu farklılığın nedeninin açıklanması ve bu durumun giderilmesi için sistematik bir prosedür oluşturulmasıdır. Bu çalışmaların içeriklerine bir kez daha değinmek daha doğru bir karşılaştırma yapabilmek adına uygun olacaktır. Literatür kısmında bahsedilen birbirinden farklı üç çalışma vardır. Ting ve Lu [11], düşük yoğunluk bölgesinde stres üstelinin $n \geq 3$ olduğunu dolayısı ile dominant mekanizmanın tırmanma kontrollü dislokasyon sürünmesi olduğunu savunmuştur. Sinterlemenin ilerleyen safhalarında kompakt yoğunlaştıkça stres üstelinin $n=1$ olduğunu ve aktif mekanizmanın Nabarro-Herring difüzyonel sürünmesine geçtiğini söylemişlerdir. Morita ve ark. [44] ise Ting ve Lu [11] ile neredeyse aynı sonuçlara ulaşmıştır, yoğunlaşmanın erken evresinde kısmi dislokasyon hareketine bağlı plastik akışa bağlı yoğunlaşma mekanizmasının olduğunu ve yoğunlaşmanın ilerleyen safhalarında ise mekanizmanın difüzyonel sürünmeye değiştiğini söylemişlerdir. Ancak bu iki mekanizma arasında birde geçiş mekanizmasının bulunduğunu bu mekanizmanın ise stres üsteline $n=2$ değeri ile bağlı olan tane sınırı kayması olduğunu söylemiş ve oluşan dislokasyonları TEM görüntüleri ile desteklemişlerdir. Bernard-Grenger ve ark [12] ise Mg-spinel'in SPS ile sinterlenmesi

sırasında kayda değer bir dislokasyon aktivitesi gözlemleyememişlerdir. Yaptıkları izotermal olmayan deneyler sonucunda stres üstelini $n=2$, tane boyutu üstelini ise $m=1$ olarak hesaplamışlar etkin mekanizmanın oksijen kafes difüzyonuna bağlı tane sınırı kayması olduğunu savunmuşlardır. Literatürdeki bu farklılıkların sebebi farklı başlangıç tozlarının kullanılması veya farklı proseslerden kaynaklanıyor olabilir. Diğer bir yandan, nicel sinterleme analizi yapılan basınçlı sinterleme fırınlarından alınan verilerin bir prosedür dahilinde incelenip incelenmediği değerlendirilmelidir. Çünkü bu cihazlar sinterleme analizi yapmak amacıyla üretilmemişlerdir.

Tablo 5.1. Yoğunlaşma mekanizmalarının, stres ve tane boyutu üstelleri ile ilişkisi

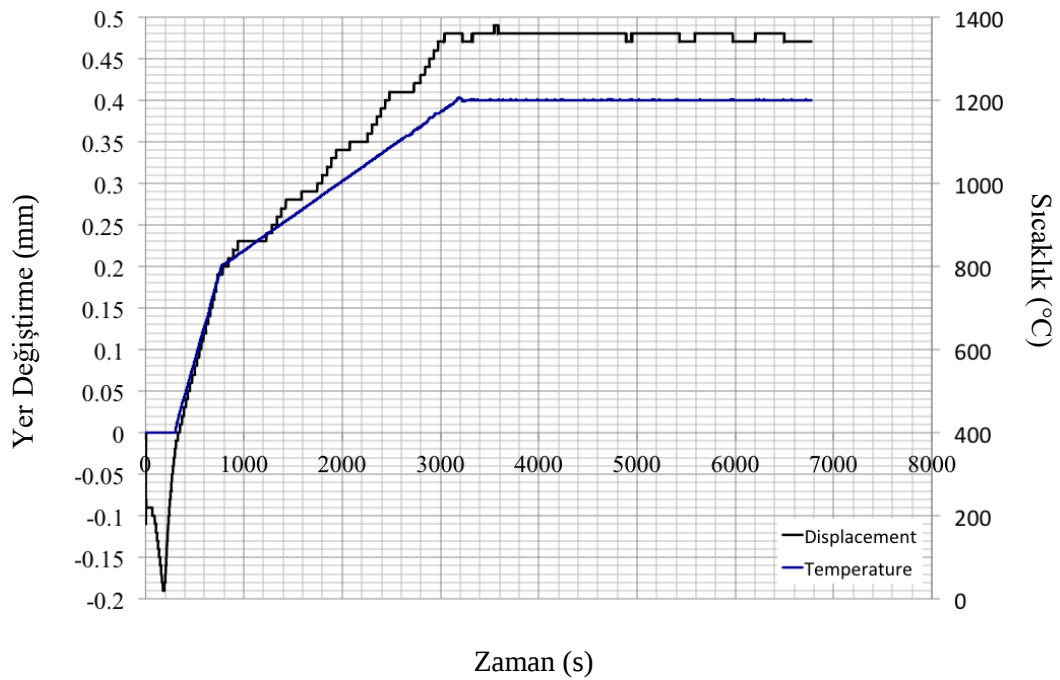
Yoğunlaşma Mekanizması	Stres Üsteli, n	Tane Boyut Üsteli, m
Dislokasyona Bağlı Plastik Davranış	≥ 3	0
Tane Sınırı Kayması	1-2	1

5.1.4. Veri Seçim Metodolojisi

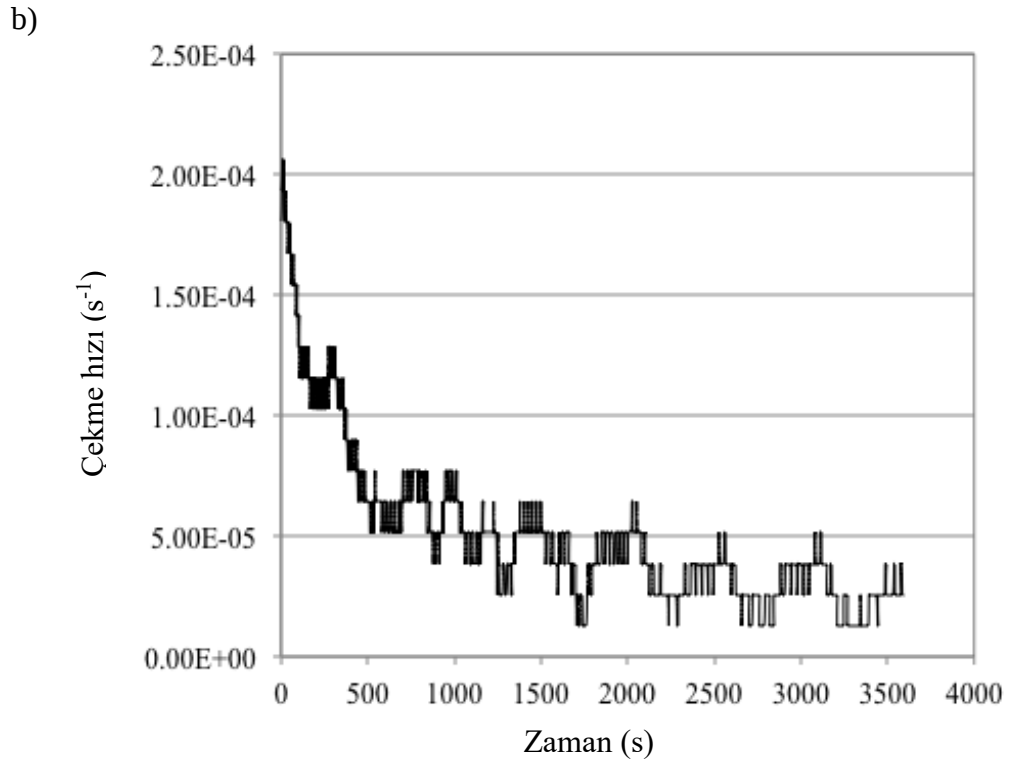
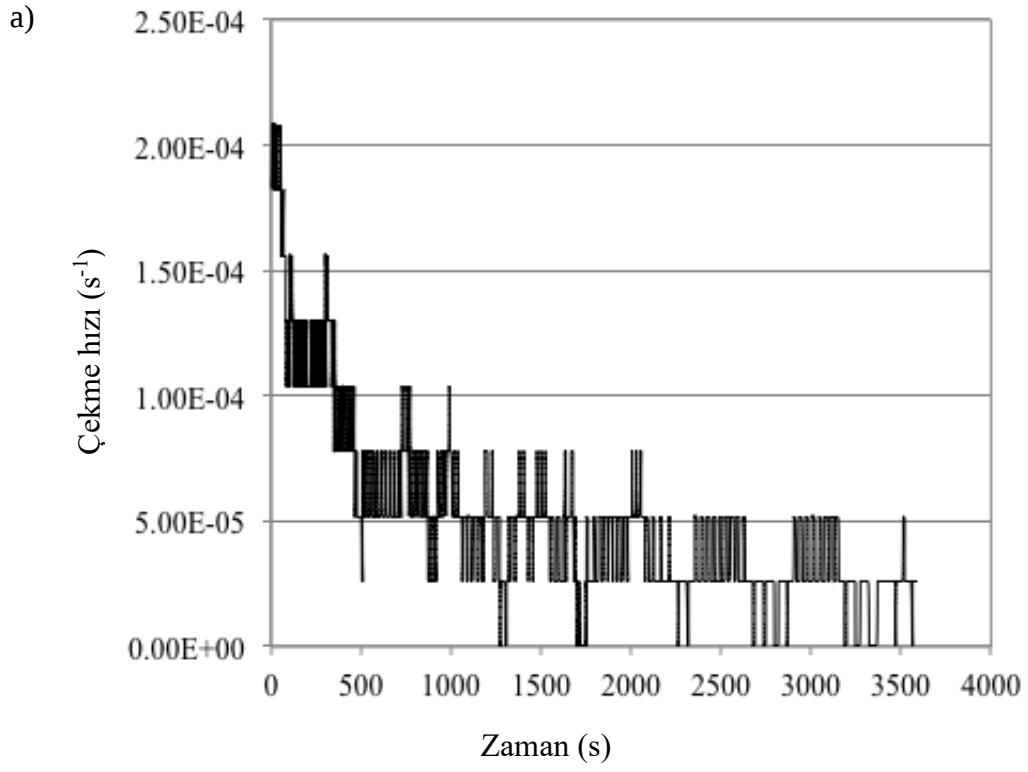
Nicel sinterleme analizi deneyleri, 1100°C ve 1250°C sıcaklıklarında, 15-45MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Yukarıda da bahsedildiği üzere SPS cihazının PMS ile sinterleme çekmesini okuma hassasiyeti mikron mertebesinde. Bu nedenden dolayı 1200°C'nin altında veya düşük toz miktarında yapılan çalışmalarda SPS cihazının PMS'nin düşük çözünürlüğünden dolayı elde edilen ve kullanılabilir durumda olan çekme miktarı verilerinin sayısı nicel sinterleme analizi yapmaya uygun olmadığı için 1200°C'nin altında veya düşük toz miktarlarında yapılan deneyler bu çalışmaya dahil edilmemiştir. Deneylerden 1200°C ve 1250°C sıcaklıkta yapılan çalışmalardan daha çok sayıda veri elde edilmiş ve bu nedenle bu sıcaklıklar nicel analiz sıcaklığı olarak seçilmiştir. Yukarıda bahsedilen işlemler yapılarak PMS çözünürlüğü güvenli bir biçimde kullanılmış ve basınçtaki sapmalar da dahil edilerek nicel sinterleme analizi deneyleri tane büyümesi etkisini minimize etmek için %90 yoğunluğun altında yapılmıştır.

Bu çalışmanın en zorlayıcı kısmını nicel sinterleme analizi için PMS cihazı ile elde edilen düşük çözünürlükteki verilerin okunması olmuştur. Şekil 5.4'te boyut değişimine karşı zaman grafiği çizildiğinde boyut değişimi basamaklar halinde gözükmemektedir. Bu basamaklar arasındaki boyut değişimi farkı cihazın hassasiyeti olan 10 μm 'dir. Bu

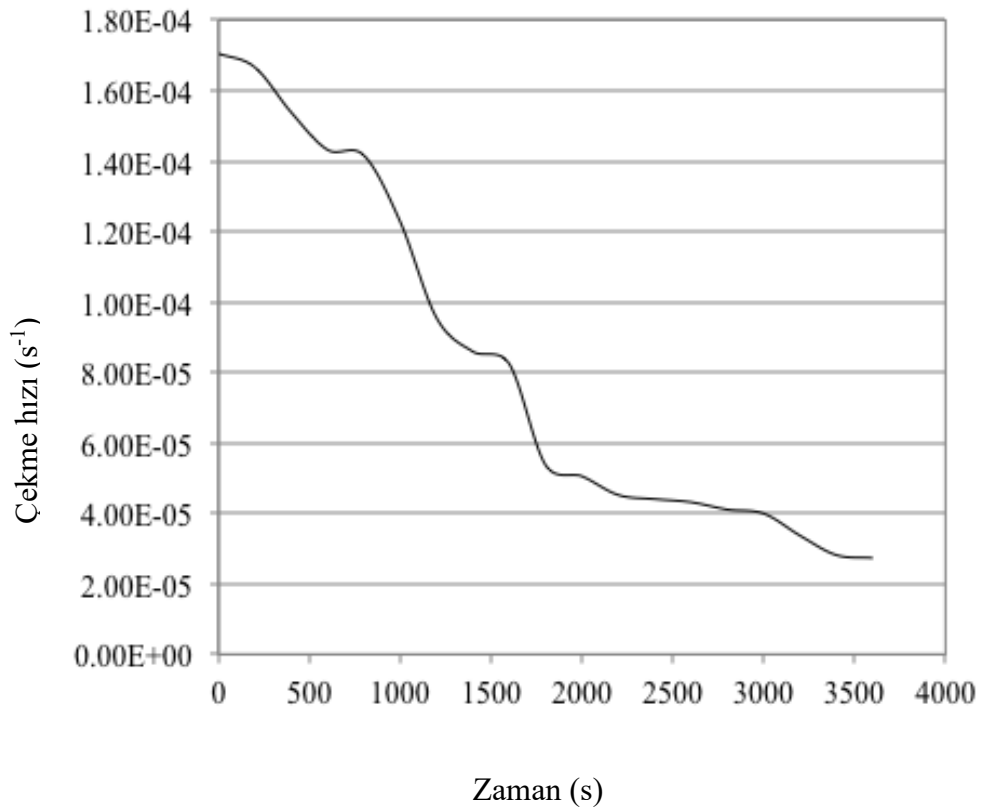
çözünürlük problemini çözmenin en pratik yolu toz miktarını dolayısı ile toz yüksekliğini arttırmaktır. Bu çözüm sayesinde PMS'nin görebileceği veri miktarı artırılabilir. Ancak yine de elde edilen çekme hızı verisi uzun beklemler ve yüksek miktarda gürültü içermektedir. Bunu azaltmak için ilk olarak her 50 veriden 1 veri seçilmiş ve daha sonra deney her 100 veri için bu yöntem tekrarlanmıştır. Zamana karşı verilen çekme hızı grafikleri Şekil 5.5'in a ve b kısımlarında verilmiştir görüldüğü üzere bu veriler çok fazla gürültü içermektedir. İkinci bir yöntem olarak da çekmenin her 10 μm değişmesi için geçen zamana göre diferansiyeli alınmıştır. Bu yöntemin gerçekleştirilmesi için ham verilerden bu şekilde veri çeken bir Matlab (MATLAB 2014b, ABD) kodu hazırlanmıştır. Şekil 5.6'da bu metot ile çizilmiş çekme hızına karşı zaman grafiğini gösterilmiştir ve bu metot ile PMS çözünürlüğünden kaynaklanan gürültü minimize edilmiştir.



Şekil 5.4. Zamana göre yer değiştirme grafiği. PMS'nin çözünürlüğü yer değiştirme eğrisinde 10 μm 'lik basamaklar halinde görülmektedir

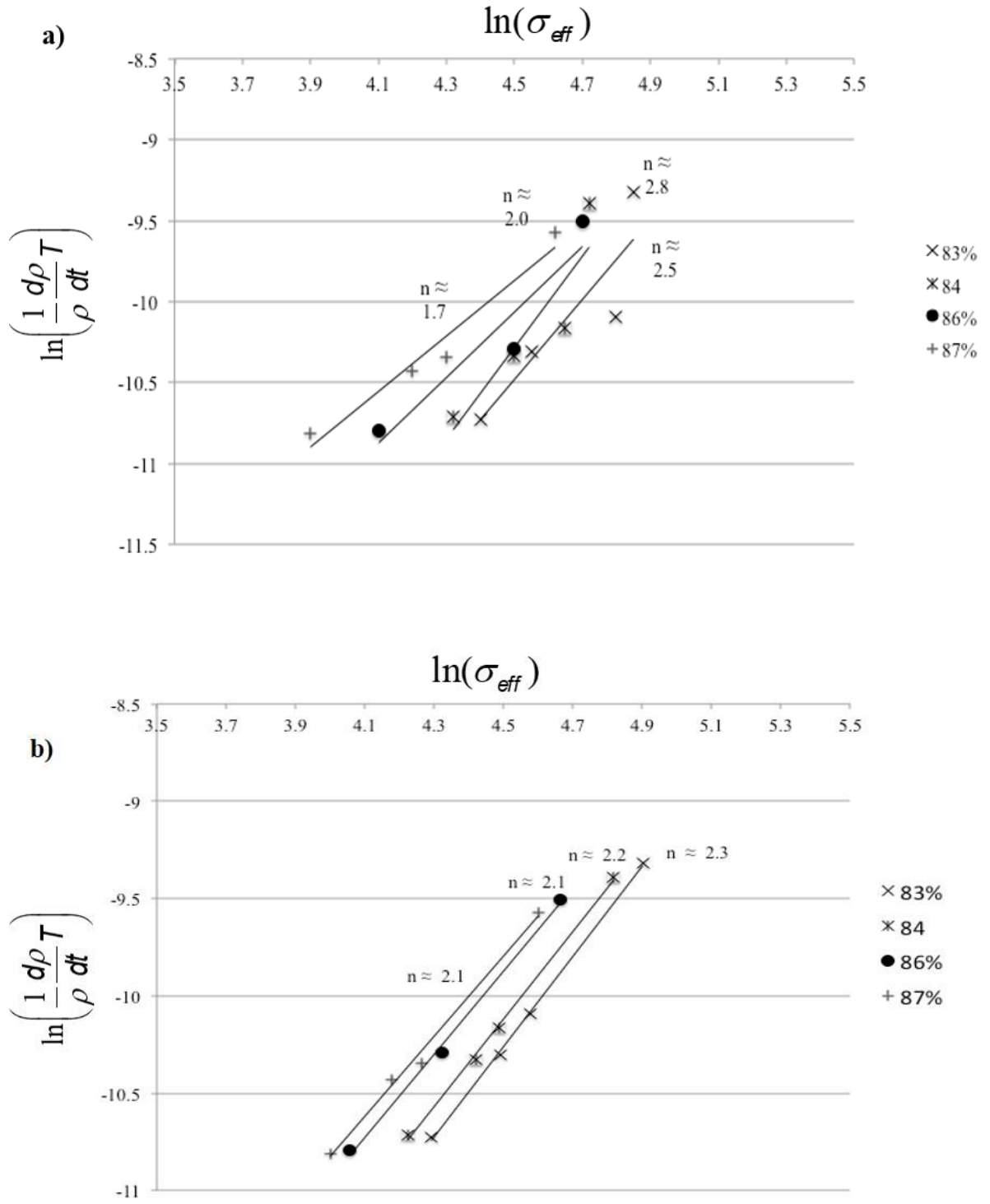


Şekil 5.5. Çekme hızına karşı zaman grafikleri; a) 50 veriden 1 veri alınarak seyreltilmiş b) 100 veriden 1 veri alarak seyreltilmiştir



Şekil 5.6. Çekme hızının zamana karşı grafiği. Çekme hızı değerleri açıklanan ikinci metodolojiye göre hesaplanmıştır

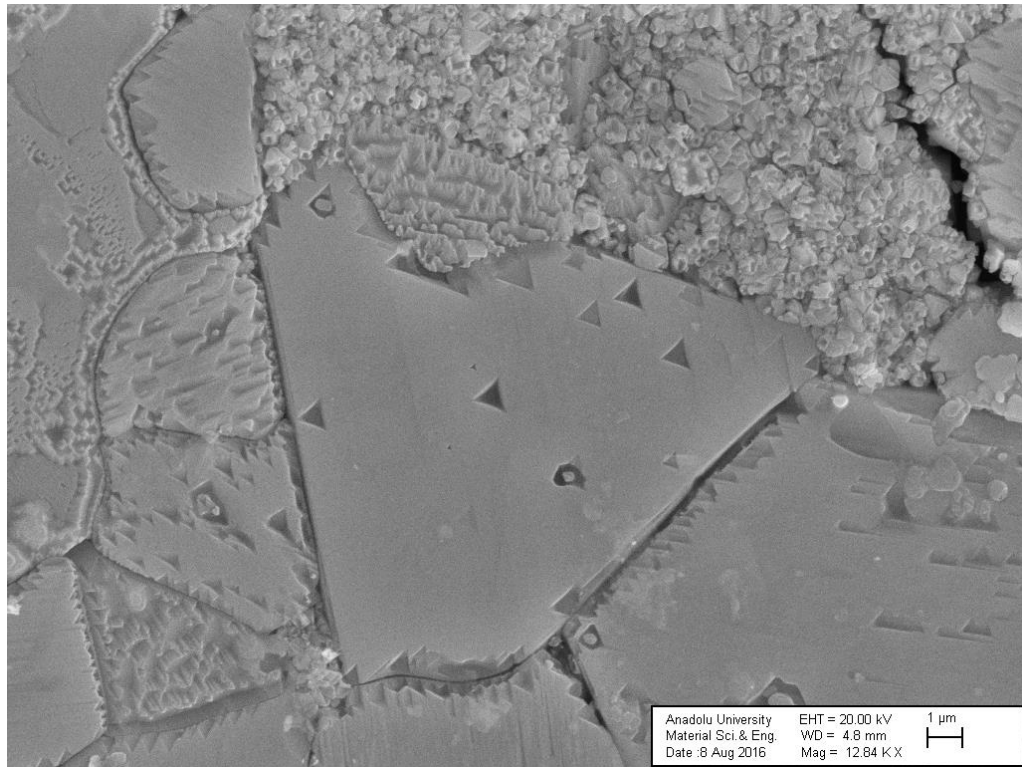
1200°C sıcaklık için iki farklı metot kullanılarak elde edilen veriler Şekil 5.7'nin a ve b kısımlarında gösterilmiştir. İkinci metot kullanılarak elde edilen veriler %83- 85 yoğunluk aralığı için stres üstelini yaklaşık olarak 2,2 gösterirken, birinci metot kullanılarak çizilen grafiklerde stres üstelleri değerleri (n) 1,7-2,8 arasında değişmektedir. İki farklı metot da stres üstelinin hesaplanmasında veri toplamak amacı ile kullanılmıştır. Ancak ikinci metodun kullanılarak hesaplanan değerler daha stabildir ve buna bağlı olarak hata payı ikinci metot için daha düşüktür. Açıklanan nedenlerden dolayı ikinci metot stres üstellerinin hesaplanması için kullanılacak metot olarak seçilmiştir.



Şekil 5.7. 1200°C için hesaplanan stres üstelleri; a) ilk veri seçme metodu, b) ikinci veri seçme metodu

5.2. Dominant Sinterleme Mekanizmaları

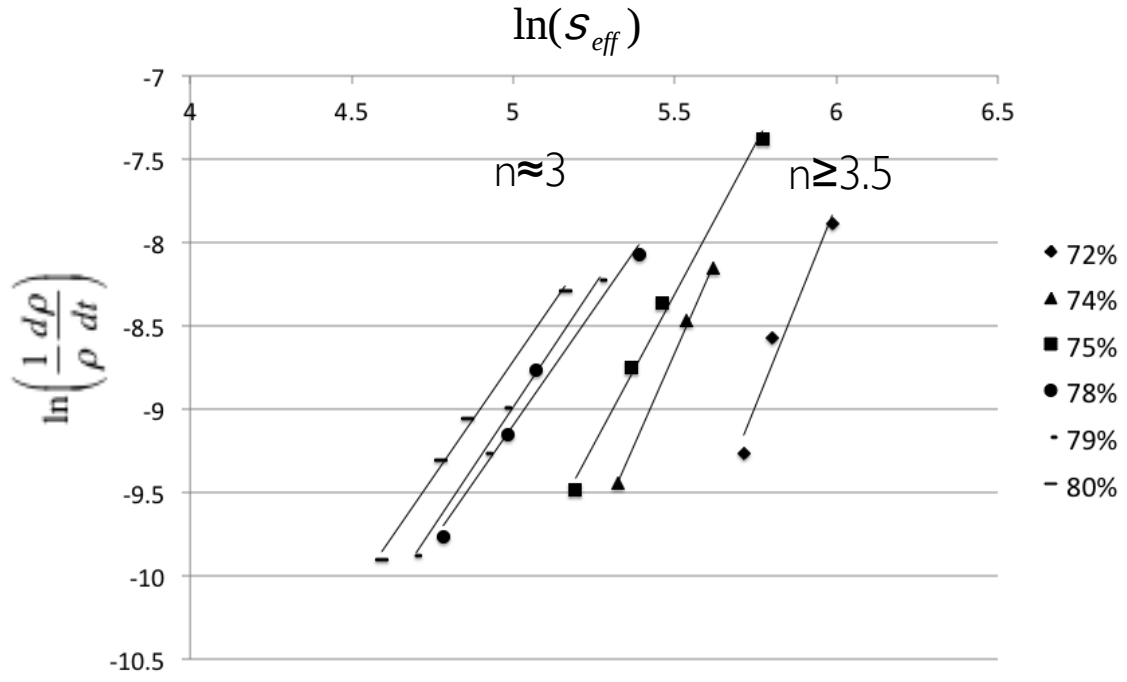
1200°C’de farklı basınçlarda yapılan deneylerde malzemenin yoğunluk platosuna ulaşması ve burada bir süre beklemesine izin verilmiştir. Deney setlerinde basıncın değişimine bağlı olarak eş sıcaklıklarda farklı yoğunluklarda numuneler elde edilmiştir. Her analiz için PMS’den elde edilen verilerin nicel analizleri ikinci veri analiz metodolojisi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.9 de gösterilen 1200°C sıcaklıkta çekme hızının efektif stresin değişimine bağlı olarak değişimini gösteren grafikten de görülebileceği üzere düşük yoğunluklar (%72-%80) için stres üsteli değeri $n \geq 3$ olarak Eş 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Stres üstelinin 3 ve üzerinde hesaplandığı bu bölgedeki aktif mekanizmanın dislokasyon hareketine bağlı plastik deformasyon olduğu saptanmıştır. Bu bulguyu destekler nitelikteki en büyük kanıt termal olarak dağlamış numuneden elde edilen SEM görüntüsünde dağlama izlerine (etch-pit) rastlanmasıdır. Şekil 5.8’ de görüleceği üzere dağlama izleri tane içerisinde bulunmakta ve tane sınırlarına doğru ilerledikçe yoğunlaşmaktadır.



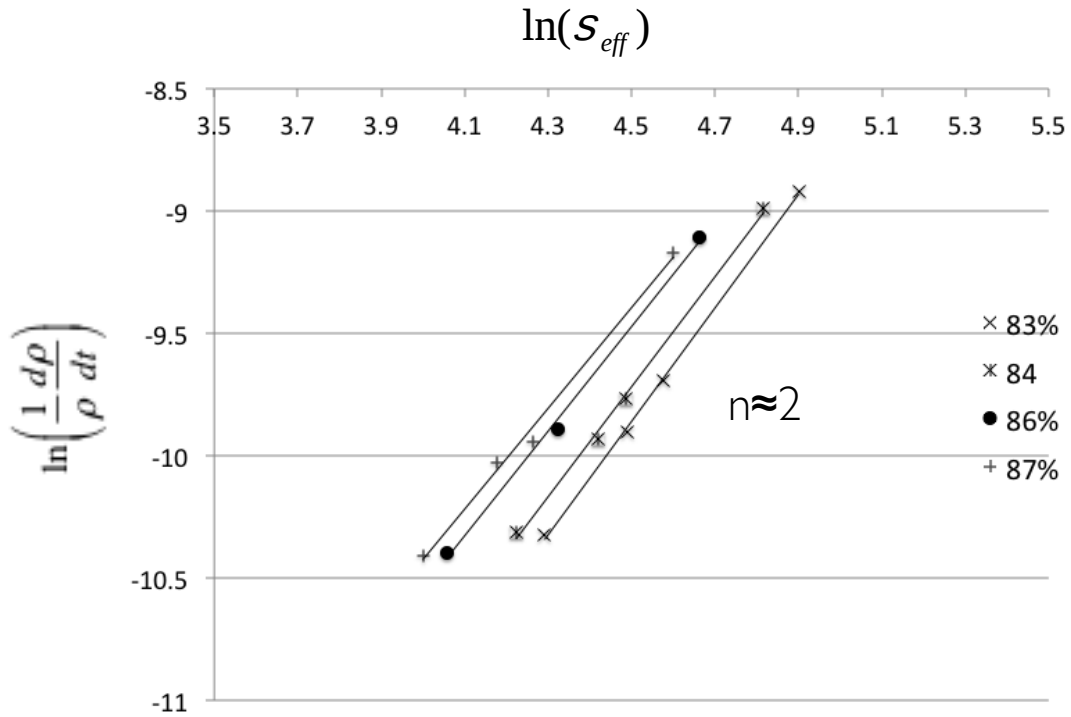
Şekil 5.8. Termal dağlama işlemi sonrası SEM ikincil elektron modunda görüntülenen mikroyapıda oluşan dağlama izleri (etch pit)

Bu bölge için elde edilen sonuçlar Morita ve ark. [44] ve Ting ve Lu'nun [11] çalışmalarını destekler niteliktedir. Bahsedilen çalışmalarda düşük yoğunluk bölgeleri için plastik akışın varlığı savunulmuşlar stres üsteli değerini $n \geq 3$ olarak hesaplamışlardır. Tek kristal stokiometrik Mg-spinel'de plastik akış 1600°C sıcaklık için 11.5GPa basınç altında gerçekleşebilmektedir [11]. Burada, 1200°C sıcaklıkta ve 15-45MPa basınç değerleri arasında plastik akış mekanizmasının varlığının savunuluyor olmasının nedeni düşük yoğunluklarda efektif stres katsayısının çok büyük olması dolayısıyla efektif stresin plastik akışın gerçekleşebileceği basınç değerlerine ulaşabilmesidir.

Sinterlemenin ilerlemesi ve yoğunluk miktarındaki (%83-%87 arasında) artış ile birlikte hesaplanan stres üsteli değerinin Şekil 5.10'da gösterildiği üzere 2 ye gerilediği ve dominant mekanizmanın tane sınırı kaymasına dönüştüğü nicel analizler sonucunda hesaplanmıştır. Buradaki sonuç ise daha önce bahsedilen Morita ve ark. [44] verileri ile örtüşmektedir. Morita ve ark. [44] 1175°C'de 80MPa basınç altında yaptığı deneylerde %80'in üzerindeki yoğunluklarda ara geçiş mekanizmasının aktifleştğini ve bu bölgede stres üsteli değerinin $n=2$ olduğunu buna bağlı olarak tane sınırı kayması mekanizmasının aktif olduğunu söylemişlerdir. Bernard-Grenger ve ark.'da [12] 1175°C sıcaklıkta 80MPa basınç altında yaptıkları deneylerde bu tez çalışmasında elde edilen sonuca benzer olarak bahsedilen bölge için stres üstelini $n=2$ olarak hesaplamışlar. Ancak, yaptıkları analizler sonucunda tüm sinterleme süreci boyunca taneler içerisinde gerçekleşen herhangi bir dislokasyon aktivitesine rastlayamamışlardır. Bu veriler ışığında bahsedilen bölge için aktif mekanizmanın arayüz difüzyonu eşliğinde gerçekleşen tane sınırı kayması olduğunu savunmuşlardır.



Şekil 5.9. 1200°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği ve düşük yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri

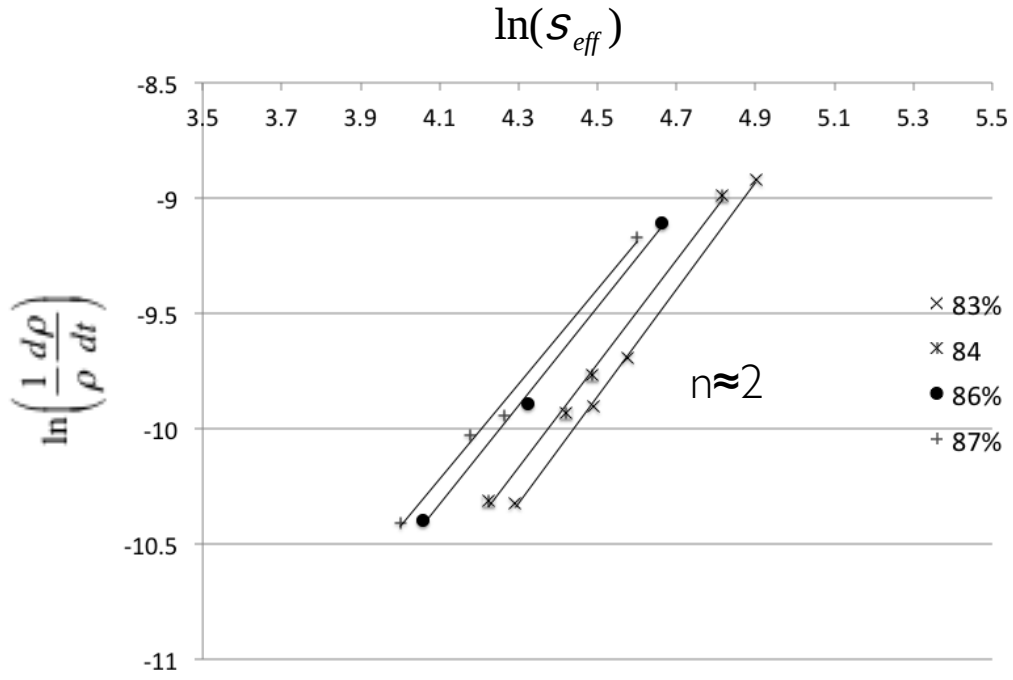


Şekil 5.10. 1200°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği ve yüksek yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri

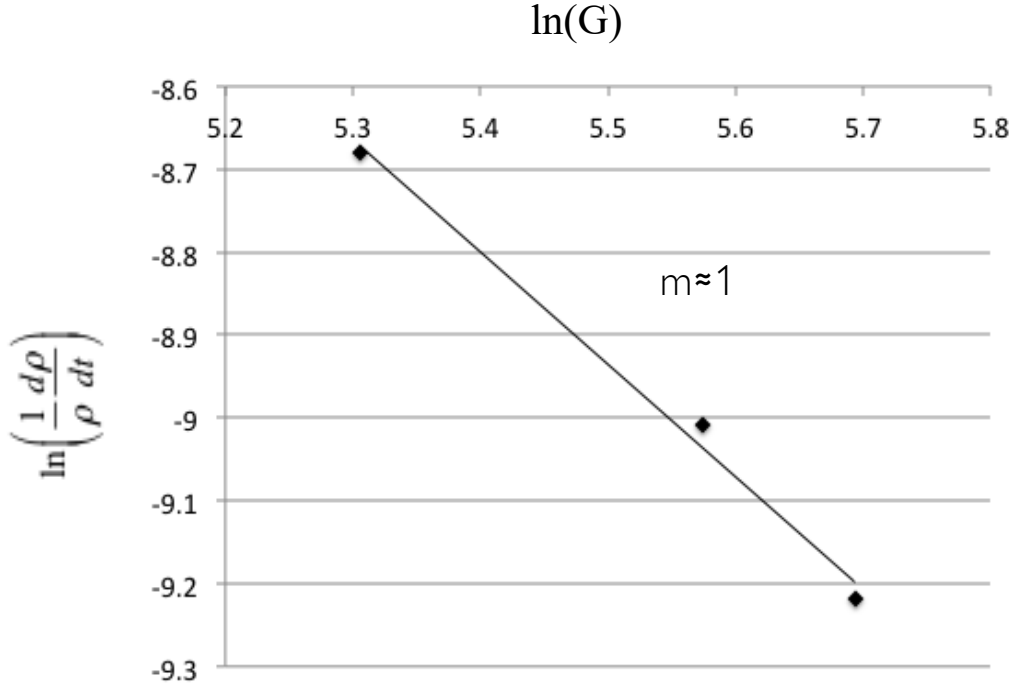
1250°C’de yapılan nicel sinterleme analizi deneylerinde ise Şekil 5.11’de verilen efektif strese karşı çekme hızı grafiklerinde görüldüğü üzere yüksek yoğunluklarda (%83-86) stres üsteli (n) değeri 2 olarak Eş 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklık için elde edilen verilerde Morita’nın [44] ve Bernard-Grenger ve ark.’nın [12] verileriyle örtüşmektedir.

1250°C sıcaklık için hesaplanan tane boyutu üsteli değeri Şekil 5.12’de gösterilen çekme hızına karşı tane boyutu analizi sonucundan görülebileceği üzere $m=1$ olarak hesaplanmıştır. Tane boyutu üstelinin 1 olarak hesaplanması dominant mekanizmanın tane sınırı kaymasına bağlı olarak gerçekleştiğine işaret eden bir başka etmendir.

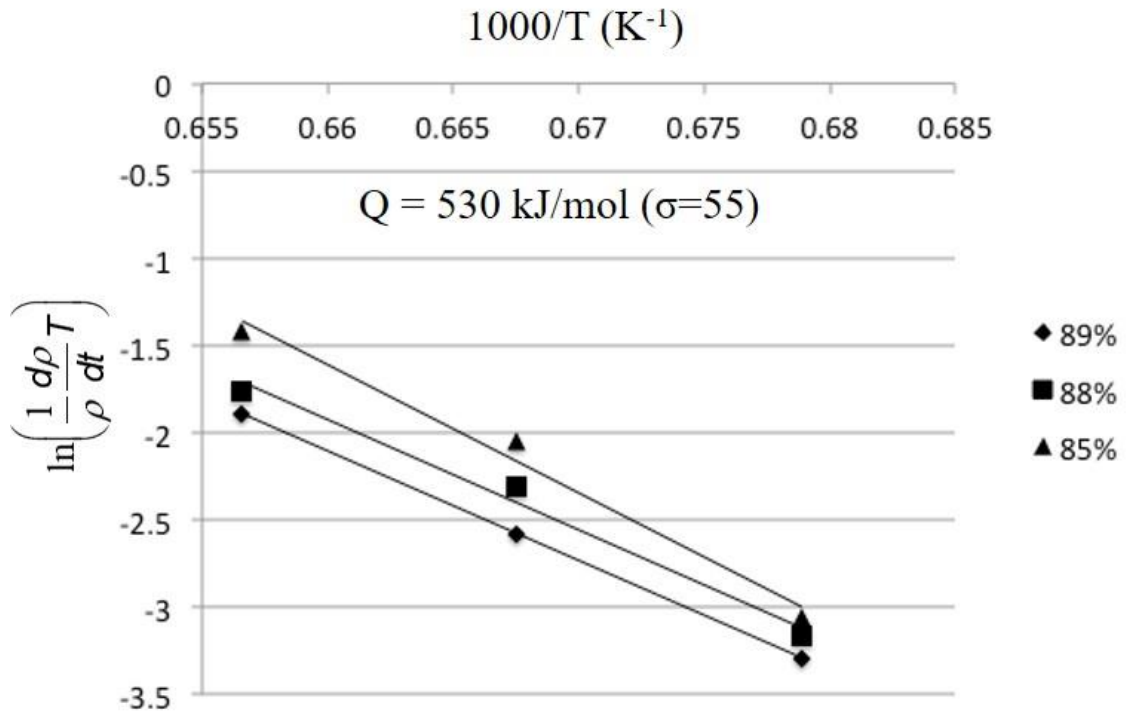
Şekil 5.13’te ise çekme hızının $1/T$ ’ye bağlı grafiği 3 farklı yoğunluk için çizilmiştir. Buradaki verilerden sinterleme için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve $Q = 530$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Literatür taraması kısmında bahsedildiği üzere oksijen difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi 400-500 kJ/mol olarak verilmiştir. Bu çalışmada hesaplanan sinterleme için gereken aktivasyon enerjisi değeri ile oksijen difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi değerlerinin bu denli yakın olması bölgedeki dominant mekanizmanın oksijen difüzyonuna bağlı tane sınırı kayması olduğu yönündeki önemli bir kanıttır. Hesaplanan sinterleme için gerekli aktivasyon enerjisi değeri Bernard-Grenger ve ark.’nın [12] hesapladığı sinterleme için gereken aktivasyon enerjisi 500 ± 20 kJ/mol ile örtüşmektedir. Bu çalışmada da sinterleme için gerek aktivasyon enerjisinin oksijen difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisine bu denli yakın çıkmasından ve elde edilen tane boyutu üstellerinden dolayı bu bölge için aktif mekanizmanın oksijen difüzyonu eşliğinde gerçekleşen tane sınırı kayması olduğu savunulmuştur.



Şekil 5.11. 1250°C için çekme hızı, efektif stres değişimi grafiği ve yüksek yoğunluk değerleri için hesaplanan stres üsteli değerleri



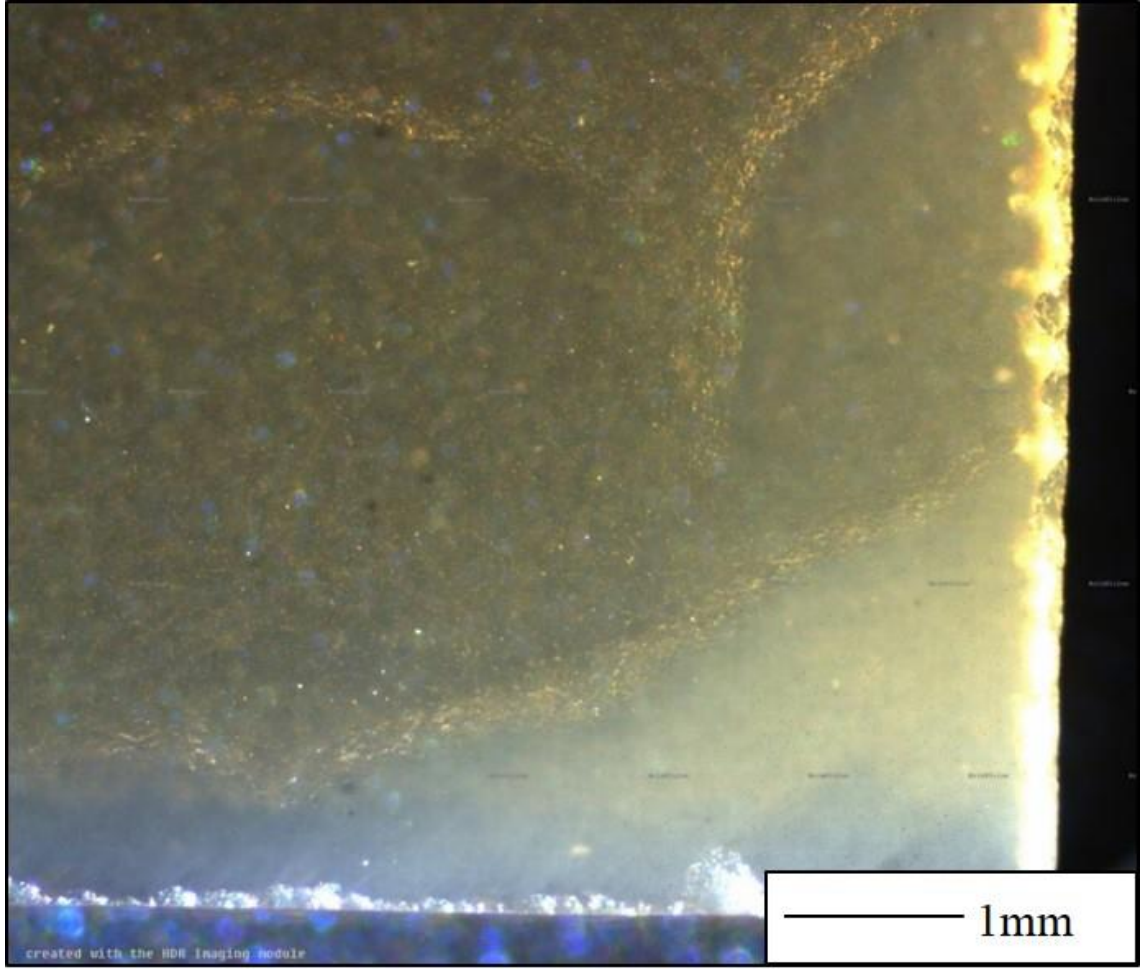
Şekil 5.12. 1250°C için çekme hızı değişiminin tane boyutu ile ilişkisini gösteren grafik



Şekil 5.13. Çekme hızı değişimine karşı 1/T grafiği. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmıştır

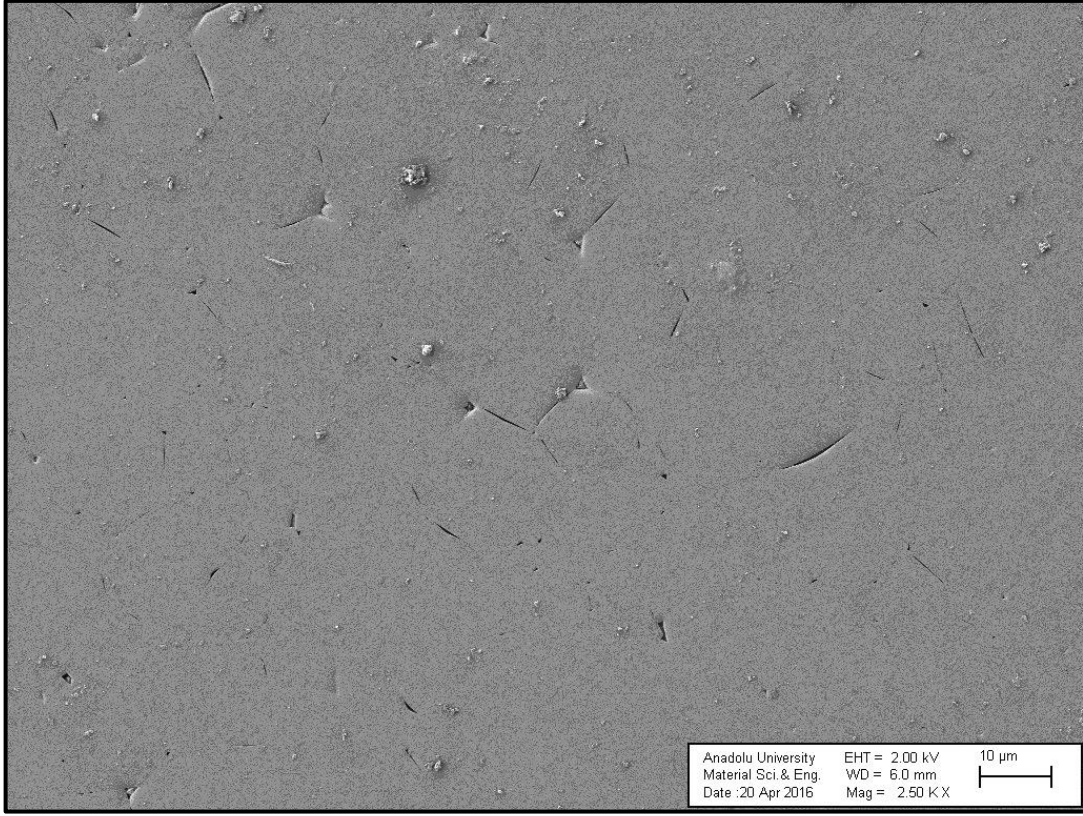
5.3. Tane Sınırı Mikro Çatlakları

Şekil 5.14'deki optik mikroskop görüntüsünde görülebileceği üzere sinterleme protokolü tam olarak geliştirilmeden yapılan deneylerde Mg-spinel'in yüzeyinde deformasyon çizgilerine rastlanmıştır. Gözlenen bu çizgilerin sinterleme sırasında basıncın etkisine bağlı olarak oluştuğu düşünülmektedir.



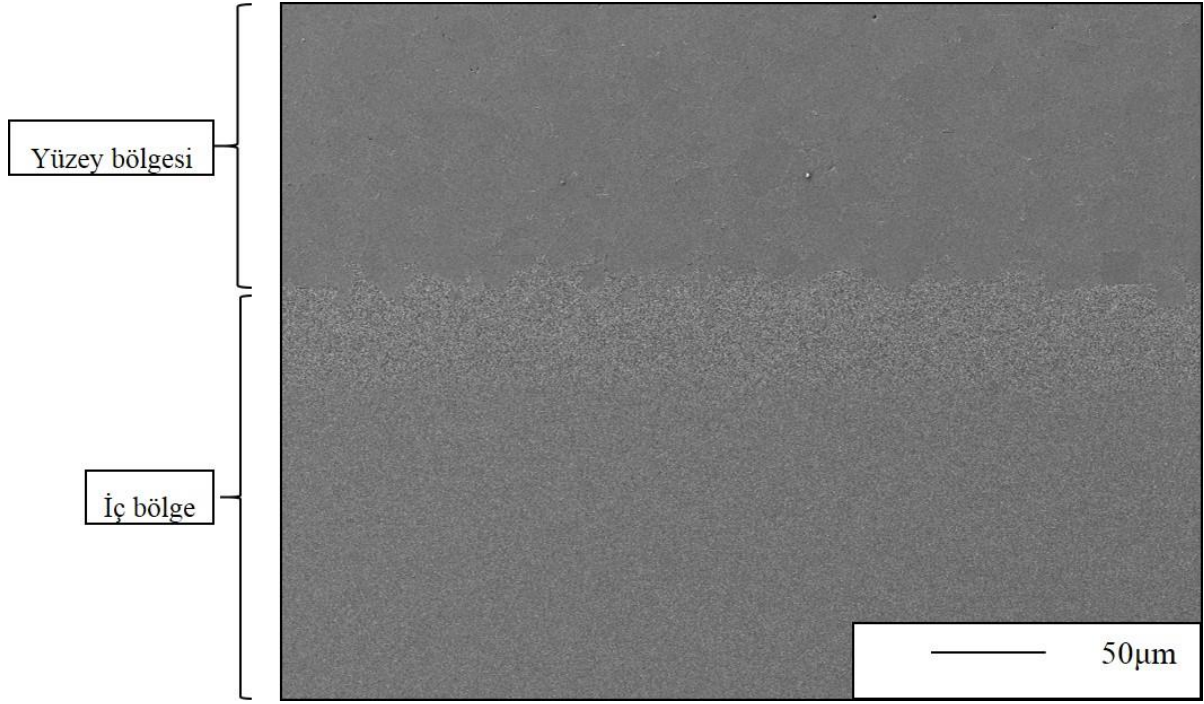
Şekil 5.14. *Yüzeyde oluşan deformasyon çizgilerinin optik mikroskopta ile elde edilen resmi*

Optik mikroskop yardımı ile gözlenen numune yüzeyindeki deformasyon çizgilerinin kaynağını anlamak amacı ile SEM cihazının sağladığı yüksek büyütme ve çözünürlükten faydalanılarak yüzey incelemeleri yapılmıştır. Şekil 5.15'te gösterilen mikroyapı resimlerinden de görüldüğü üzere malzeme yüzeyinde tane sınırı çatlaklarına rastlanmıştır. Çıplak gözle de gözlemlenen bu deformasyon çizgilerinin kaynağının tane sınırlarında oluşan ayrılmalardan (çatlaklar) kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 5.15. *Yüzeyde oluşan deformasyon çizgilerinin SEM ikincil elektron modu görüntüsü*

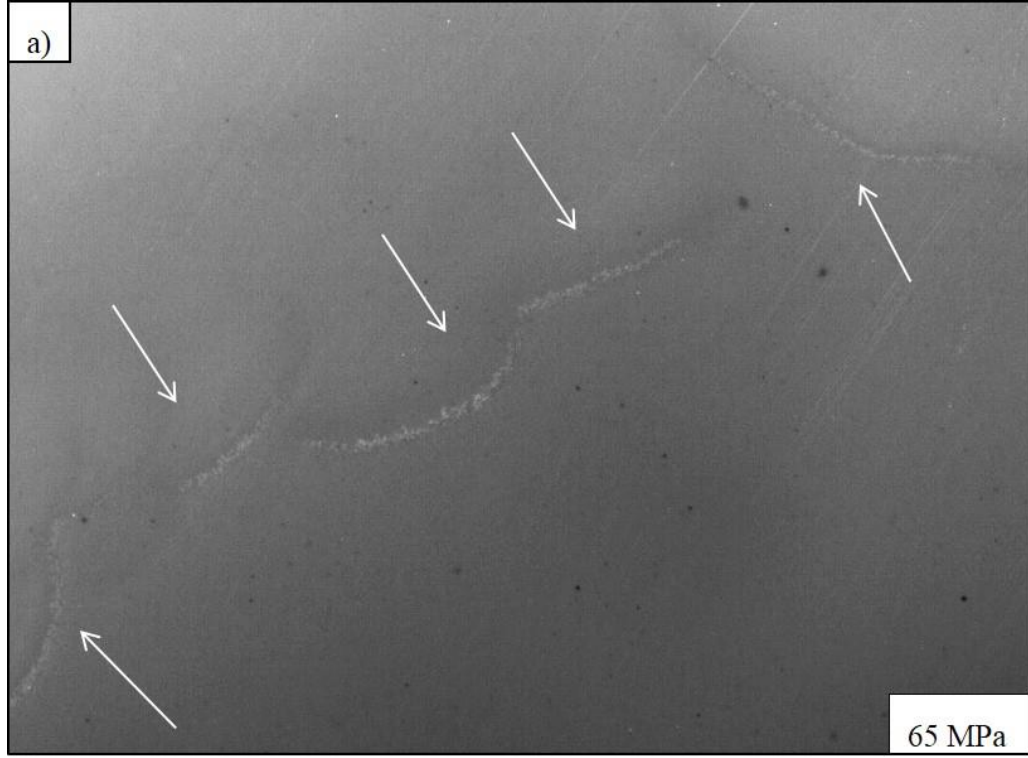
Numunenin kesit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri (Şekil 5.16) ise malzeme yüzeyinde bulunan tane sınırı çatlaklarının nedenini açıklar niteliktedir. Yapılan çalışmalarda malzeme yüzeyi ile iç kısım arasında çok fazla tane boyutu farkı olduğu görülmüş ve bu farklılığın ise malzeme yüzeyi ile iç bölgesi arasındaki yoğunluk farkıyla ilişkilendirilmiştir. Bu yoğunluk farkı, sinterleme başlangıcında numunenin yüzeye yakın olan bölgesinin daha hızlı yoğunlaşırken iç kısımda kalan bölgenin geride kalması yani iki bölge arasındaki yoğunlaşma hızı farkından kaynaklanmaktadır. Sinterlemenin ilerleyen evreleri için dominant mekanizma olan oksijen difüzyonu eşliğinde gerçekleşen tane sınırı kayması üst bölümde daha erken aktifleşirken alt kısımda kalan düşük yoğunluktaki yumuşak bölgede plastik akışa bağlı olan mekanizma halen dominantlığını korumaktadır. Yani iç bölgede yoğunlaşma hızını etkileyen stres üsteli $n \geq 3$ iken üst bölge için stres üsteli değeri 2'ye düşmüştür. Bu durum üst bölge için dominantlığı başlayan oksijen difüzyonu eşliğindeki tane sınırı kaymasının hızını arttırmakta bununla beraber oksijen difüzyonu tane sınırı kaymasının hızına yetişememekte ve tane sınırları arasında mikro çatlaklar meydana gelmektedir.



Şekil 5.16. SEM ile görüntülenen malzeme kesitinin mikroyapısı

5.3.1. Mikro çatlakların basınca bağlı alansal yoğunluğu

Yukarıda bahsedilen tane sınırı çatlaklarından dolayı yüzeyde makroskobik olarak da gözlemlenebilen ve transparanlığı büyük ölçüde etkileyen deformasyon çizgileri oluşmaktadır. Bu mikro boyuttaki yüzey çatlaklarının düşük miktarda oluşması ya da hiç oluşmadan sürecin tamamlanmasının mümkün olup olmadığını anlamak ve aynı zamanda bahsedilen deformasyon çizgilerinin malzeme yüzeyinden ne kadar derine ulaştığını bulmak amacıyla SPS cihazında bir seri deney yapılmıştır. İlk olarak farklı basınçlarda (45, 55, 65MPa) yapılan deneylerde, numune yüzeyindeki deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğu optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.17 a, b ve c’de verilen SEM ikincil elektron görüntülerinden görülebileceği üzere basınç artışına bağlı olarak oluşan deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.17. 65 (a), 55 (b), 45 (c) MPa basınç altında sinterlenen numune yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri

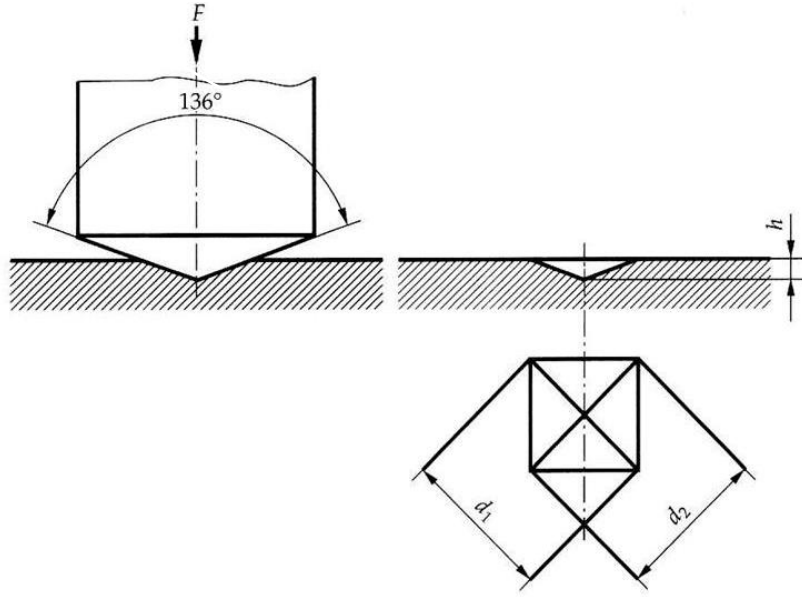


Şekil 5.18. (Devamı) 65 (a), 55 (b), 45 (c) MPa basınç altında sinterlenen numune yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri

Tespit edilen bu deformasyon çizgilerinin hata konsantrasyonun derinliğe bağlı olarak değişimini tespit etmek amacı ile hata konsantrasyonun derinliğe bağlı olarak seterelolik analizleri yapılmıştır. Analiz sırasında her kademede numune yüzeyinden benzer miktarda malzeme aşındırabilmek için sertlik testi cihazı kullanılarak yüzey de Şekil 5.18'deki gibi Vickers indent izleri oluşturulmuştur. Bunun sebebi Eş.5.1'de verildiği üzere indent izi geometrisinden iz derinliğinin hesaplanabilir olmasıdır. Yüzeyde oluşturulan bu indent izi daha sonra parlatma işlemi ile giderilmiştir. Elde edilen numuneler optik mikroskopta tekrar incelenip deformasyon çizgisi içerip içermediği kontrol edilmiş, eğer deformasyon çizgisi içeriyorsa işlem tekrarlanmıştır. Bu işlemler üç farklı basınç altında sinterlenen numuneler içinde yapılmıştır. Elde edilen bu veriler kullanılarak indent izi oluşturulma işleminin tekrarlama miktarına bağlı, malzeme yüzeyindeki deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğu grafiği çizilmiş ve Şekil 6.11'de verilmiştir.

$$h = \frac{d}{2\sqrt{2} \tan(\theta/2)} \quad (6.1)$$

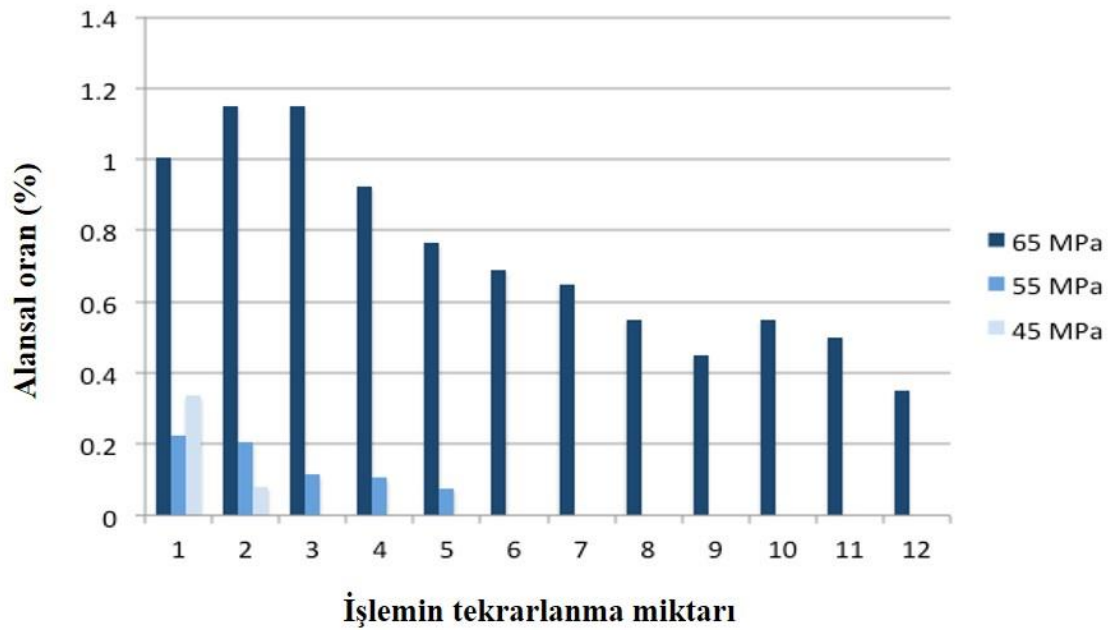
Burada; h yükseklik ve d indentin oluşturduğu geometrik şeklin taban yüzeyinin hipotenüsüdür.



Şekil 5.19. Vickers sertlik ucu ve oluşturduğu indent izinin geometrik şekli

Şekil 5.19’da verilen işlem tekrarlama miktarına bağlı alansal yüzde deformasyon çizgisi grafiğinde görüleceği üzere 45MPa basınç altında sinterlenen numune için deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğu ve ulaşabildikleri derinlik en azdır. Bu numunedeki deformasyon izleri indentasyon işlemi 3 kez tekrarlandıktan sonra giderilmiştir. 55MPa basınç altında sinterlenen numune için ise işlem 6 kez tekrarlandıktan sonra deformasyon izleri giderilmiştir. Ancak, 65MPa basınç altında sinterlenen numune için işlem 12 kez tekrarlandıktan sonra bile deformasyon çizgilerine rastlanmıştır. Bu bilgiler ışığında basınçtaki azalmaya bağlı olarak deformasyon çizgilerinin miktarlarında ve derinliklerinde azalma olduğu söylenebilir. Bahsedilen deformasyon çizgileri son ürün oluşması için gerekli olan yüzey bitirme işlemlerinin uzamasına ve yüksek miktarda malzeme kaybına neden olmaktadır. Bu çizgilerin oluşumunu önlemek amacıyla sinterleme sırasında oluşan malzemenin iç bölgesi ve dış bölgesi arasındaki yoğunluk farkının giderilmesi gerekmektedir. Bu durum ise açıklanan

aktif mekanizmaların anlaşılıp, sinterlemenin hangi bölgesinde uygulanan basıncın stres üsteli ile nasıl bir ilişkisinin bulunduğunu ve basıncı hangi bölgede ne kadar süre ile düşük tutup yoğunlaşmaya izin verdikten sonra hangi bölgede arttırılması gerektiğini anlamaktan geçmektedir. Açıklanan mekanizmalara bağlı olarak, sinterlemenin düşük sıcaklıkta ve yoğunlukta devam ettiği bölüm için basınç düşük tutulmalıdır. Yukarıda bahsedildiği üzere plastik akış mekanizmasının aktif olduğu bölgede basıncı hızlı bir şekilde arttırmak malzemede mikroyapı hatalarının oluşmasına neden olabilir. Sinterlemenin ilerlemesi ile birlikte basınç 1250 °C'nin üzerinde bir süre yoğunlaşmaya izin verildikten sonra ek yüksek seviyeye çıkarılmalı olası aktif mekanizma olan oksijen difüzyonu eşliğinde gerçekleşen tane sınırı kaymasının yüzey hatalarına sebep olmayacak şekilde yavaş ilerlemesine izin verilmelidir

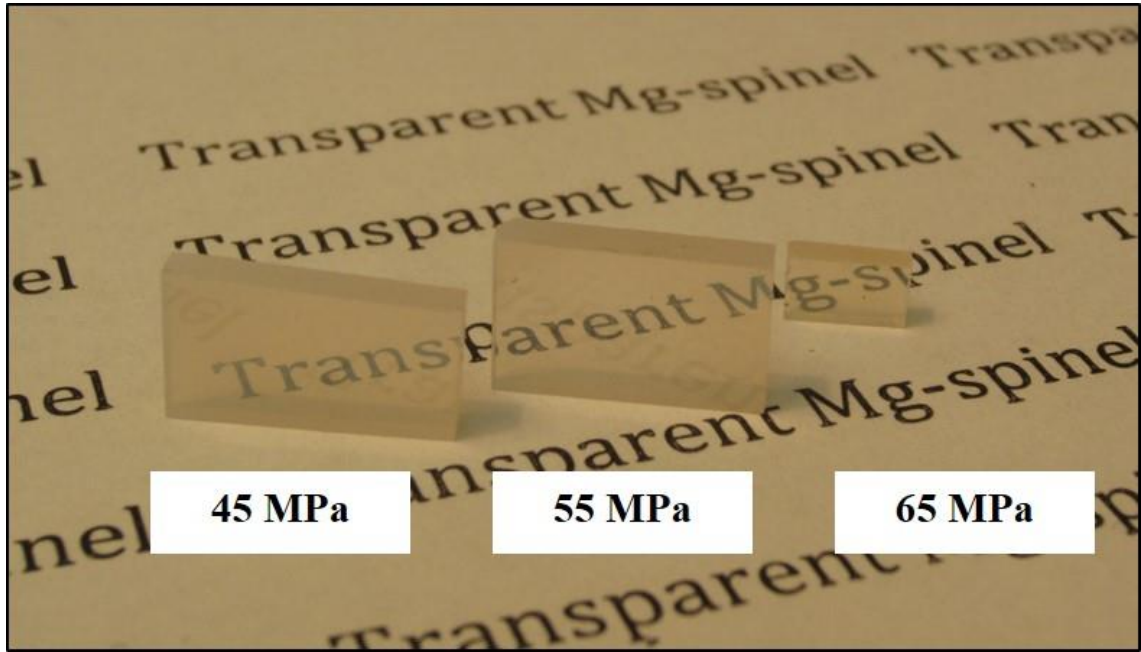


Şekil 5.20. İndantasyon işleminin tekrarlanmasına karşı deformasyon çizgilerinin alansal yoğunluğundaki değişim

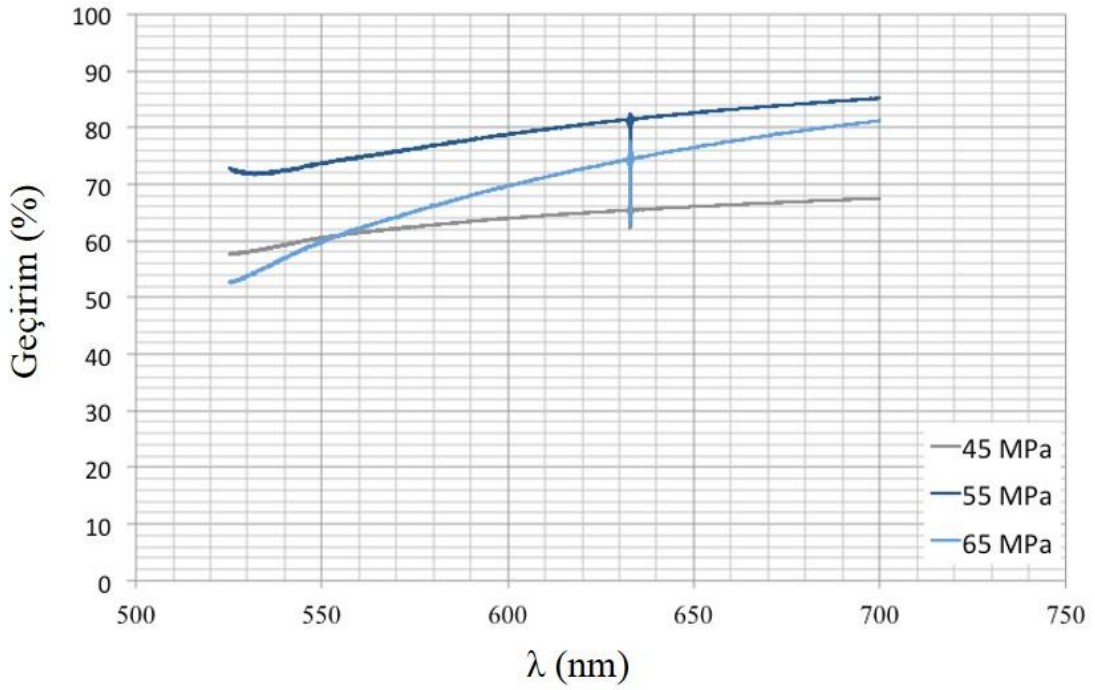
5.3.2. Basınç ve transparanlık

45, 55 ve 65MPa basınç altında eş sıcaklık rejimleri kullanılarak sinterlenen numunelerin yüzey işlemleri tamamlandıktan sonra elde edilen resimleri Şekil 5.21’de verilmiştir.

Yüzey işlemleri tamamlanan bu numunelerin görünür bölgedeki geçirim değerleri ölçülmüştür. Şekil 5.21’de verilen sonuçlara göre numuneler en yüksekte en düşük geçirim değerine doğru sıralanması 55MPa> 65MPa> 45MPa şeklinde olmaktadır. 55MPa’da sinterlenen numunenin en yüksek geçirim değerine sahip olmasının nedeni, 65MPa basınç altında sinterlenen numuneden daha düşük miktarda deformasyon çizgisi içermesidir. Aynı zamanda 55MPa numunesi sinterleme sürecini optik transparanlık için gereken yüksek yoğunluğa ulaşacak şekilde tamamlamıştır. Ancak 45MPa numunesi için uygulanan basınç yüksek transparanlık eldesi için gereken yoğunluğa ulaşabilmek için yetersiz kalmıştır. Dolayısıyla 45MPa numunesi içerdiği kalıntı porozite miktarının fazla olmasından kaynaklı olarak transparanlık kaybına uğramıştır. Yukarıda verilen bilgiler ışığında yüksek miktarda transparanlık sağlamak için uygulanan basınç, deformasyon çizgisi miktarı ve ulaşılan yoğunluk arasında bir ilişki bulunduğu ve bunun optimize edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.21. 45, 55, 65MPa basınçlar altında sinterlenmiş ve yüzey parlatma işlemleri tamamlanmış numuneler



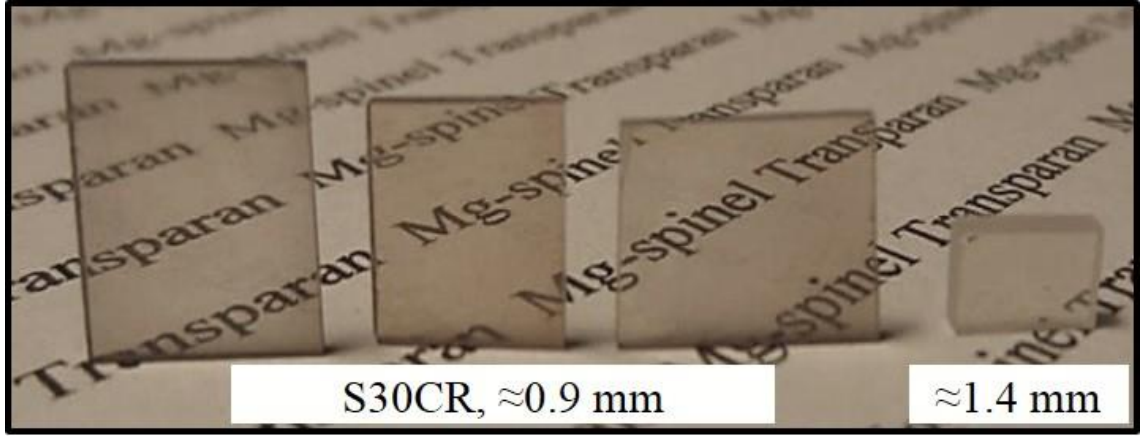
Şekil 5.22. 45, 55 ve 65MPa basınç altında sinterlenmiş numunelerin dalga boyuna karşı geçirim miktarı değişimi

5.3.3. Oluşturulan Sinterleme Protokolü ile Üretilen Numunelerin Mekanik ve Optik Özellikleri

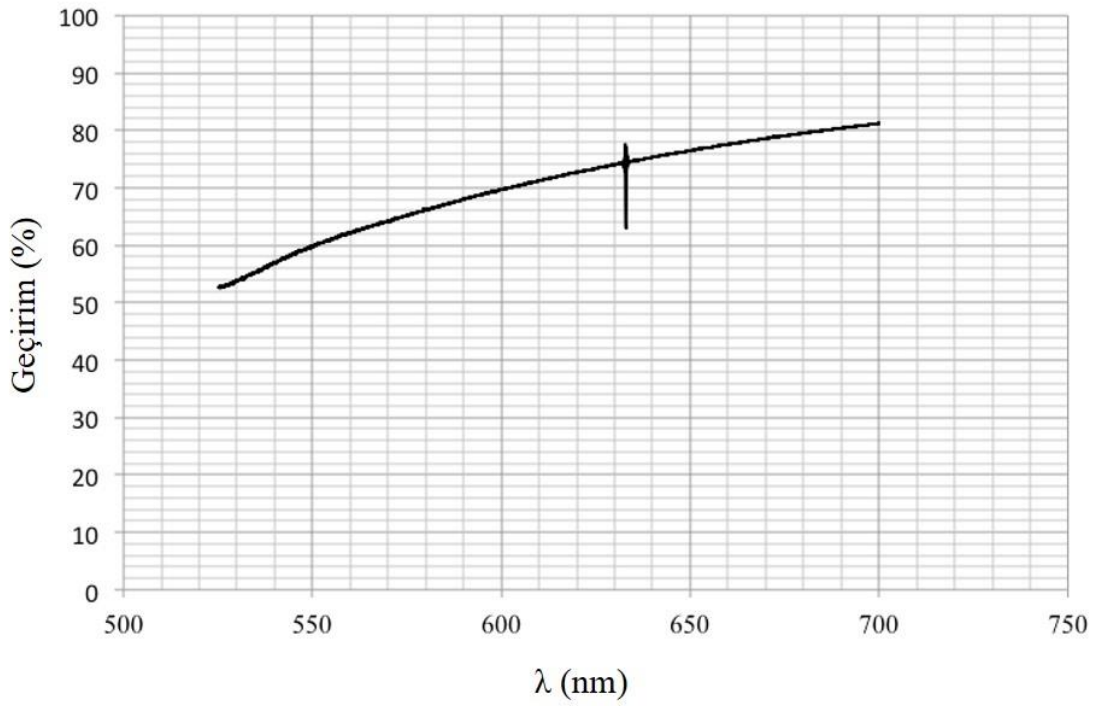
Yapılan nicel analiz sayesinde saptanan aktif sinterleme mekanizmaları göz önünde bulundurularak SPS te Mg-spinel'in sinterlenmesi için geliştirilen sinterleme protokolü ile şekil 5.22'deki numuneler üretilmiştir.

Numunelerin görünür bölgedeki transparanlık değerleri Şekil 5.23'da verilmiştir. Bu bölgede numunelerin geçirim değerleri dalga boyuna bağlı olarak %80-60 arasında değişmektedir.

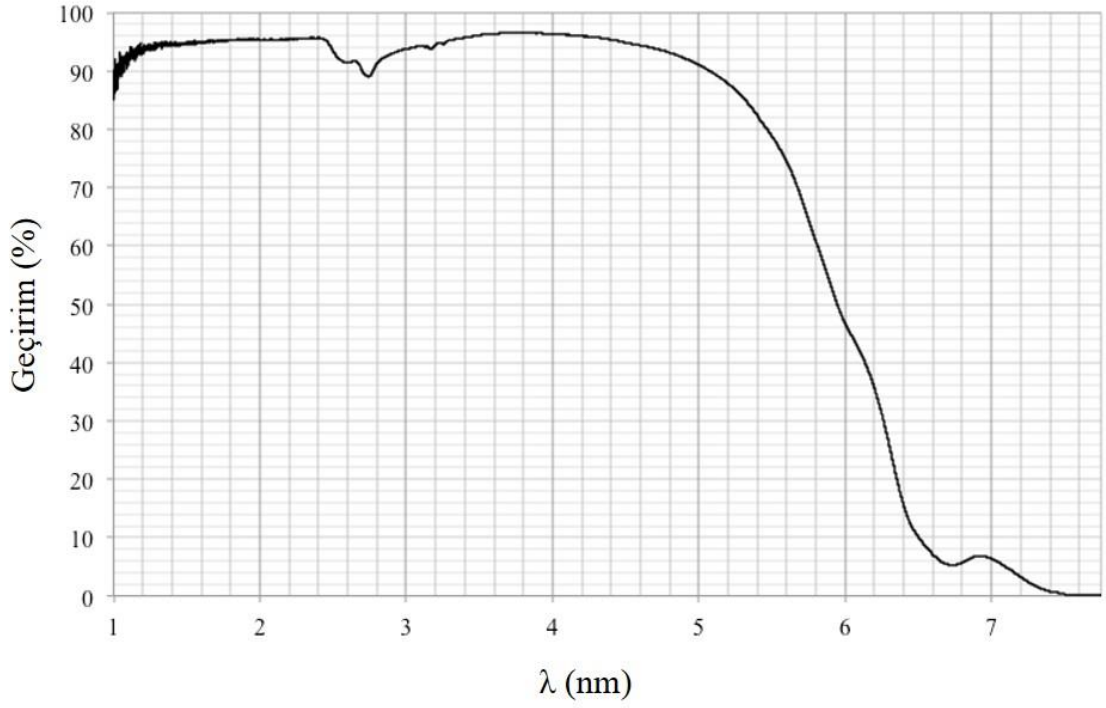
Şekil 5.24'de numunelerin kızıl ötesi bölgedeki yüzde geçirimi verilmiştir. Numunelerin bu bölgedeki transparanlık değerlerinin ortalaması şekilden de görülebileceği üzere %90'ın üzerindedir.



Şekil 5.23. Geliştirilen sinterleme protokolü kullanılarak üretilen numuneler. Soldan ilk üç numunenin kalınlığı 0.9 mm, son numunenin kalınlığı 1.4 mm'dir

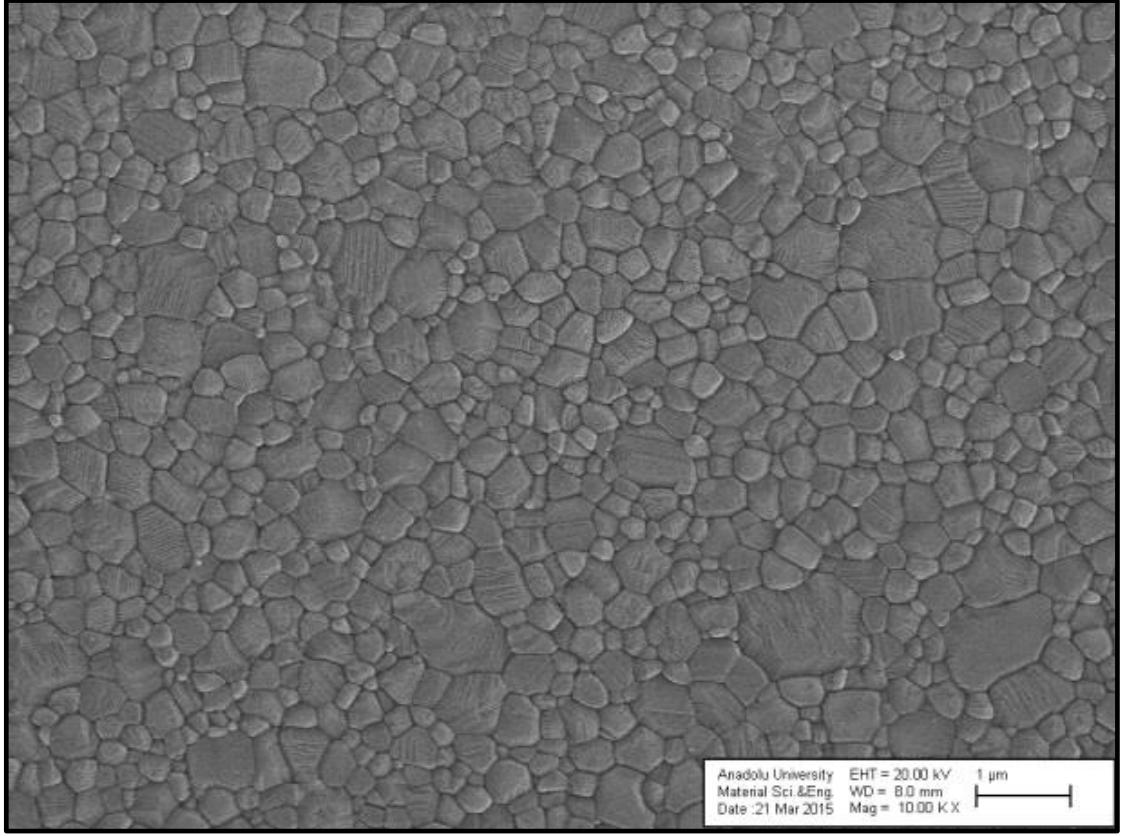


Şekil 5.24. Numunelerin görünür bölgedeki yüzde geçirimlerinin dalga boyuna bağlı olarak değişimi



Şekil 5.25. Numunelerin kızıl ötesi bölgedeki yüzde geçirimlerinin dalga boyuna bağlı olarak değişimi

Geliştirilen bu sinterleme protokolü sayesinde Mg-spinel 450nm nihai tane boyutuna sahip olacak şekilde sinterlenmiştir. Şekil 5.25'te gösterilen mikroyapı görüntüsü geliştirilen sinterleme protokolü ile üretilen numuneye ait olup, ortalama tane boyutu lineer kesiştirme (linear intersection) yöntemi ile hesaplanmıştır. 10 kg yük altında 10 saniye süren HV10 Vickers sertlik testlerinde malzemenin 15.5GPa seviyesinde sertlik değerine ulaştığı görülmüştür. Böyle yüksek bir sertlik değerine ulaşılması elde edilen mikroyapının nihai tane boyutunun oldukça ince olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda geliştirilen sinterleme protokolü sayesinde daha önceki kısımlarda da bahsedildiği üzere Mg-spinel sinterleme süreci sırasında oluşabilecek mikroyapısal hataların (tane sınırı çatlakları gibi) önüne geçilmektedir.



Şekil 5.26. *Geliştirilen sinterleme protokolü kullanılarak üretilen numuneye ait mikroyapı görüntüsü*

KAYNAKÇA

- [1] Reimanis, I., & Kleebe, H. J. (2009). A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4). *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7), 1472–1480
- [2] Krell, A., Klimke, J., & Hutzler, T. (2009). Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(2), 275–281.
- [3] Reimanis, I. E., Kleebe, H.-J., & Cook, R. L. (2004). Transparent Spinel Fabricated from Novel Powders: Synthesis, Microstructure and Optical Properties. *Defense and Security Symposium*, 9.
- [4] Klement, R., Rolc, S., Mikulikova, R., & Krestan, J. (2008). Transparent armour materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 1091–1095.
- [5] http://www.surmet.com/docs/Product_sheet_ALON.pdf
- [6] Krell, A., & Strassburger, E. (2007). Ballistic Strength of Opaque and Transparent Armor A hierarchic order of influences on wear resistance of ceramics is, 86(4), 9201–9207.
- [7] Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (2004). Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279–3292.
- [8] Apetz, R., & Bruggen, M. P. B. (2003). Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(3), 480–486.
- [9] 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.
- [10] Goldstein, A. (2012). Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). *Journal of the European Ceramic Society*, 32(11), 2869–2886
- [11] Ting, C.-J. J., & Lu, H.-Y. Y. (1999). Hot-pressing of magnesium aluminate spinel—I. Kinetics and densification mechanism. *Acta Materialia*, 47(3), 817–830
- [12] Bernard-Granger, G., Benameur, N., Addad, A., Nygren, M., Guizard, C., & Deville, S. (2009). Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl_2O_4 . *Journal of Materials Research*, 24(6), 2011–2020.

- [13] Ting, C. J., & Lu, H. Y. (1999). Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 841–848.
- [14] Wollmershauser, J. A., Feigelson, B. N., Gorzkowski, E. P., Ellis, C. T., Goswami, R., Qadri, S. B., Everett, R. K. (2014). An extended hardness limit in bulk nanoceramics. *Acta Materialia* 69 (2014) 9-16. *Scripta Materialia*, 92, 65–68.
- [15] Bratton, R. J., Terwilliger, G. R., & Ho, S. M. (1972). Densification phenomena in the hot-pressing of spinel. *Journal of Materials Science*, 7(12), 1363–1368.
- [16] Ramisetty, M., Sastri, S., Kashalikar, U., Goldman, L. M., & Nag, N. (2013). Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. *American Ceramic Society Bulletin*, 92(2), 20–25.
- [17] Peelen, J. G. J., & Metselaar, R. (1974). Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. *Journal of Applied Physics*, 45(1), 216–220.
- [18] Krell, A., Klimke, J., & Hutzler, T. (2009). Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. *Optical Materials*, 31(8), 1144–1150.
- [19] Krell, A., & Bales, A. (2011). Grain size-Dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5), 1108–1114.
- [20] Beltran, A., Igualada, R., Llusar, R., & Andres, J. (1995). MgAl₂O₄ spinel crystal structure. An ab initio perturbed ion study. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium* 29, 29, 685–694.
- [21] Viechnicki, D., Schmid, F., & McCauley, J. W. (1972). Growth of nearly stoichiometric MgAl₂O₄ spinel single crystals by a gradient furnace technique. *Journal of Applied Physics*, 43(11), 4508–4512.
- [22] Sadik, C., Moudden, O., El Bouari, A., & El Amrani, I. E. (2016). Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(3), 219–233.
- [23] Wang, C. -T, Lin, L. -S, & Yang, S. -J. (1992). Preparation of MgAl₂O₄ Spinel Powders via Freeze-Drying of Alkoxide Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(8), 2240–2243.

- [24] Cook, R. R. L., Kochis, M., Reimanis, I. E. I., & Kleebe, H.-J. H.-J. (2005). A new powder production route for transparent spinel windows: powder synthesis and window properties. *Defense and Security*, 5786, 41–47.
- [25] Debsikdar, J. C. (1985). Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 20(12), 4454–4458.
- [26] Gromov, O. G., Tikhomirova, E. L., Lokshin, E. P., & Kalinnikov, V. T. (2012). Synthesis of magnesium aluminum spinel from carbonate hydroxyde precursors. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(1), 20–24.
- [27] Nakagawa, Z. (1982). "Characterization and sinterability of Mg-Al spinel powders prepared with a thermal decomposition of a freeze-dried sulphate," *J. Ceram. Soc. Jap.*, 90(19), 313
- [28] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, and J.E. Dorn: Experimental correlations for high-temperature creep. *Trans. ASM* 62, 155 (1969).
- [29] Coble, R. L. (1961). Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. *Journal of Applied Physics*, 32(5), 787–792.
- [30] Coble, R. L. (1961). Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts. *Journal of Applied Physics*, 32(5), 793–799.
- [31] Bratton, R. J. (1969). Initial Sintering Kinetics of MgAl₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(8), 417–419.
- [32] Bratton, R. J. (1971). Sintering and Grain-Growth Kinetics of MgAl₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(3), 141–143.
- [33] Benameur, N., Bernard-Granger, G., Addad, A., Raffy, S., & Guizard, C. (2011). Sintering analysis of a fine-grained alumina-magnesia spinel powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(5), 1388–1396.
- [34] Baikowski technical datasheet
http://www.baikowski.com/files/pdf/baikowski_s30cr.pdf
- [35] Straßburger, E. (2009). Ballistic testing of transparent armour ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(2), 267–273.
- [36] Karandikar, P. G., Evans, G., Wong, S., Aghajanian, M. K., & Sennett, M. (2009). A Review of Ceramics for Armor Applications, 163–175.
- [37] Swab, J. J., Lasalvia, J. C., Gilde, G. A., Motyka, M. J., & Ground, A. P. (1999). Transparent Armor Ceramics: ALON, 79–84.

- [38] Yamane, M., & Mackenzie, J. D. (1974). Vicker's Hardness of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 15(2), 153–164.
- [39] Goodman, O., & Derby, B. (2011). The mechanical properties of float glass surfaces measured by nanoindentation and acoustic microscopy. *Acta Materialia*, 59(4), 1790–1799.
- [40] Grujicic, M., Pandurangan, B., Bell, W. C., Coutris, N., Cheeseman, B. A., Fountzoulas, C., Bishnoi, K. D. (2009). An improved mechanical material model for ballistic soda-lime glass. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(8), 1012–1028.
- [41] Rummler, D. R., & Palmour, H. (1968). Vacuum Hot-Pressing of Magnesium Aluminate Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(6), 320–326.
- [42] Rummler, D. R., & Palmour, H. (1968). Vacuum Hot-Pressing of Magnesium Aluminate Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(6), 320–326.
- [43] “5 Lightweight Protective Materials: Ceramics, Polymers, and Metals.” National Research Council. (2011). *Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications*. Washington, DC: The National Academies Press.
- [44] Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., & Hiraga, K. (2010). Densification behavior of a fine-grained MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS). *Scripta Materialia*, 63(6), 565–568.
- [45] Goldstein, A., Goldenberg, A., & Hefetz, M. (2009). Transparent polycrystalline MgAl_2O_4 spinel with submicron grains, by low temperature sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1371), 1281–1283.
- [46] TSUKUMA, K. (2006). Transparent MgAl_2O_4 Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1334), 802–806.