

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA MALZEMELERİN NANO
METAL TAKVİYELİ OLARAK ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**BETÜL KAFKASLIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2015**

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA MALZEMELERİN NANO
METAL TAKVİYELİ OLARAK
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**BETÜL KAFKASLIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
DOÇ. DR. YAHYA KEMAL TÜR**

**GEBZE
2015**

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

FABRICATION AND CHARACTERIZATION
OF ALUMINA MATERIALS WITH NANO
METAL REINFORCEMENT

BETÜL KAFKASLIOĞLU
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. YAHYA KEMAL TÜR

GEBZE
2015



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/06/2015 tarih ve 2015/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Betül Kafkashoğlu'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Hasan KURTARAN

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, Al_2O_3 seramik malzemesinin heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak nano boyutta nikel metal parçacıklar ile takviye edilerek üretilmesi ve daha sonra metal oranı ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı ve malzeme özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yüksek özellikli kompozit malzeme elde etmek için homojen metal parçacık dağılımını sağlamak gerektiğinden, üretim yöntemi olarak heterojen çöktürme yöntemi tercih edilmiştir. Mikron boyutlu alümina içerisinde, nano boyutta Ni metal parçacıkları farklı hacim oranlarında içeren (% 1, 3, 5) kompozit tozlar hazırlanmış ve disk şeklinde preslenme işleminden sonra, üç farklı sıcaklıkta (1450 – 1500 – 1550°C) sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik ve toklukları deneysel olarak ölçülmüştür. Ayrıca numunelerin X-ışınımı kırınımı ile kristal faz analizi, taramalı elektron mikroskobu çalışmaları ile mikroyapı karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışma ile homojen metal parçacık dağılımı sağlanabilmiştir. Yoğunlaşmanın artan sıcaklıkta arttığı ancak artan metal hacim oranı ile azaldığı görülmüştür ve en iyi yoğunlaşma 1550°C’de elde edilmiştir. En yüksek sertlik 22.53 GPa olarak 1550°C’de % 1 Ni oranı için elde edilse de, artan metal hacim oranının sertlik üzerinde belirgin olumsuz etkisi olmadığı görülmüştür. Yoğun numunelerden elde edilen tokluk ölçüm sonuçları ise artan nikel hacim oranının tokluğu, çatlak köprüleme ve çatlak yön değiştirme mekanizmalarının etkisi ile hafifçe arttırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, Alümina, Mikroyapı, Sertlik, Tokluk.

SUMMARY

In this work, it was aimed to produce Al_2O_3 ceramics reinforced with nano sized nickel metal particles by using heterogeneous precipitation method and later to investigate its properties and microstructure which change according to metal ratio and sintering temperature. Heterogeneous precipitation method was chosen as fabrication method because homogeneous particle dispersion is required in order to obtain composite material with high properties. Composite powders which have nano sized Ni metal particles in different ratios (1, 3, 5 vol %) in micron sized alumina were prepared and after pressing in disc form, they were sintered at three different sintering temperature (1450 – 1500 – 1550°C). The density, hardness and toughness of sintered specimens were measured experimentally. Also, microstructure characterization was made by scanning electron microscope studies and crystal phase analyses of specimens were made by X-ray diffraction. Homogeneous metal particle dispersion was achieved through this work. It was observed that densification increased with increasing sintering temperature but decreased with increasing metal volume ratio and the highest densification was obtained at 1550°C. Although the highest hardness was attained to 1 vol % Ni (22.53 GPa) at 1550°C, it was observed that increasing metal volume ratio had not a clear negative effect on hardness. The toughness results of dense specimens showed that increasing nickel volume content increased toughness slightly because of crack bridging and crack deflection mechanisms.

Key Words: Nanocomposite, Alumina, Microstructure, Hardness, Toughness.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin süresince benden bilgilerini, yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR'e,

Çalışmalarına göstermiş olduğu tüm ilgi ve paylaşımları ile yol göstericiliği için bölümümüz Öğretim Üyesi Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ' a,

Laboratuar çalışmalarında verdikleri destekler için bölümümüz teknikeri Adem ŐEN ve Uzman Ahmet NAZIM ile beraber tüm çalışma arkadaşlarıma,

Ve son olarak her zaman yanımda olan ve beni destekleyen çok sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER	3
2.1. Seramik Matrisli Kompozitler ile Tokluk Arttırma	4
2.1.1. Toklaştırma Mekanizmaları	5
2.1.2. Metal Parçacıklar ile Takviyelendirme	9
2.1.3. Sünek Parçacıklarla Toklaştırmaya Etki Eden Ana Faktörler	11
3. NANO METAL TAKVİYELİ SERAMİKLER	13
3.1. Nano Metal Takviyenin Seramik Tokluğuna Etkisi	14
3.2. Nano Metal Takviyeli Seramik Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	16
3.3. Fonksiyonel Özellikler	19
3.4. Oksitlenme Direnci	20
3.5. Metal Takviyeli Seramik Matrisli Nanokompozitlerin Üretimi	21
3.5.1. Heterojen Çöktürme Yöntemiyle Üretim	23
3.6. Nano Metal Parçacık İçeren Seramik Kompozitlerin Uygulamaları	24
4. ALÜMİNA	26
4.1. Alüminanın Mekanik Özellikleri	29
4.1.1. Elastiklik	29
4.1.2. Mukavemet	30
4.1.3. Sertlik	31
4.1.4. Sürünme	32
4.1.5. Kırılma Tokluğu	32

5. NİKEL	34
5.1. Nikel Nitrat	36
5.2. Seramik Kompozitlerde Takviye Olarak Nikel Kullanımı	37
6. DENEYSEL YÖNTEM	38
6.1. Toz Karışımlarının Hazırlanması	38
6.2. Karışımların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu	42
6.2.1. Sinterleme	42
6.2.2. Metalografik Hazırlama	43
6.2.3. X-ışınları Analizi	43
6.2.4. Yoğunluk Ölçümleri	44
6.2.5. Mekanik Özellik Ölçümleri	45
6.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme	47
6.2.7. Ortalama Tane Boyutunun Ölçümü	47
7. DENEYSEL SONUÇLAR	49
7.1. X-ışını Kırınımı Analizi	49
7.2. Yoğunluk Analizi	52
7.3. Mikroyapı Analizi	54
7.4. Ortalama Tane Boyutu Analizi	62
7.5. SEM-EDS Analizi	63
7.6. Mekanik Analizler	65
7.6.1. Sertlik	65
7.6.2. Elastik Modülüs	67
7.6.3. Tokluk	68
8. GENEL SONUÇLAR	71
8.1. Öneriler	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
%	: Yüzde
α	: Isıl Genleşme Katsayısı
G_c	: Kritik Mekanik Enerji Boşanım Oranı
K_{Ic}	: Kritik Gerilme Şiddet Faktörü
σ_f	: Mukavemet
σ_y	: Akma Gerilmesi
~	: Yaklaşık
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
°	: Derece
°C	: Derece Santigrat
μm	: Mikrometre
Å	: Angström
cm	: Santimetre
m	: Metre
nm	: Nanometre
sn	: Saniye
A	: Amper
C	: Konsantrasyon
E	: Elastisite Modülü
F	: Yük
G	: Kayma Modülü
H	: Sertlik
K	: Gerilme Şiddet Faktörü
N	: Newton
P	: Porozite
T	: Sıcaklık
V	: Hacim oranı

V	:	Volt
W	:	Ağırlık
c	:	Çatlak Boyu
d	:	Tane Boyutu
g	:	Gram
k	:	Kilo
r	:	Metal Fazın Boyutu
t	:	Tetragonal
u	:	Deplasman
Δ	:	Delta
λ	:	Lamda
π	:	Pi Sayısı
σ	:	Gerilme
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
Atm	:	Atmosfer
BSE	:	Backscattered Electron – Geri saçınımlı Elektron
CIP	:	Cold Isostatic Press – Soğuk izostatik Pres
DTA	:	Differential Thermal Analysis
EDS	:	Energy Dispersive Spectroscopy
GPa	:	Giga Paskal
ICP	:	Inductively Coupled Plasma
MPa	:	Mega Paskal
OES	:	Atomic Emission Spectroscopy
SE	:	Secondary electron – İkincil Elektron
SEM	:	Scanning Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskop
TEM	:	Transmission Electron Microscopy- Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA	:	Thermogravimetric Analysis
XRD	:	X-ray Diffraction – X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Seramiklerde dislokasyon kayması.	5
2.2: Çatlak önü ve çatlak köprüleme mekanizmaları.	9
2.3: İlerleyen bir çatlağın sünek parçacıklar tarafından köprülenmesi.	10
2.4: R eğrisi davranışı gösteren bir seramik için kırılma tokluğunun çatlağın ilerlemesine fonksiyonel bağımlılığı.	11
3.1: Çatlak ucundan dislokasyonların yayılması.	16
3.2: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Ni ve Al ₂ O ₃ 'ün ikili faz karışımından nikel spinelin (NiAl ₂ O ₄) oluşumunu engellemek için gereken oksijen kısmi basıncını gösteren grafik.	21
3.3: LaMer diyagramı.	24
4.1: α-Al ₂ O ₃ (korundum) yapısı.	26
4.2: Hekzagonal yapıda iki kayma sistemi.	33
5.1: Otomotiv endüstrisinde nikel kaplama kullanımı.	34
5.2: Nikel nitrat hekzahidrat.	37
6.1: Al ₂ O ₃ -Ni kompozit toz karışımının TG/DTA eğrisi.	40
6.2: Heterojen çöktürme metodu ile Ni kaplı alümina toz üretiminin akış şeması.	41
6.3: İndirgeme ve sinterleme işlemlerinin gerçekleştirildiği dikey tip yüksek sıcaklık vakum fırını.	42
6.4: Bruker® marka D8 Advance model X ışınları difraktometresi.	44
6.5: Instron® marka Wolpert Testor 2100 model mikrosertlik cihazı.	44
6.6: Numunelerden alınan sertlik izleri.	46
6.7: Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu.	47
7.1: Hacimce % 1 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.	49
7.2: Hacimce % 3 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.	50
7.3: Hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.	51
7.4: Dağıtıcının ısı ile işleme uzaklaştırılmasının ardından monolitik alüminadan elde edilen XRD analiz deseni.	51
7.5: 1450°C'de 2 saat sinterlenen alümina diske ait XRD analiz deseni.	52
7.6: Sinterleme sıcaklığına ve metal hacim oranına bağlı olarak değişen	54

	relatif yoğunluk değerleri.	
7.7:	1450°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin SEM-BSE modunda çekilmiş görüntüleri.	55
7.8:	1450°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri.	57
7.9:	1450°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş hacimce % 5 Ni içeren kompozitin dağlama sonrası BSE modunda ki görüntüsü.	58
7.10:	1500°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri.	59
7.11:	1550°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri.	60
7.12:	Monolitik alümina malzemenin dağlama sonrası SE modu görüntüleri.	61
7.13:	1450°C sinterlenen hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozite ait görüntü üzerinden tane boyutu ölçümü.	62
7.14:	Kompozitlere ait EDS grafikleri.	64
7.15:	Sinterleme sıcaklığı (°C) ve metal hacim oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin (GPa) değişimi.	66
7.16:	Sertliğin (GPa) poroziteye bağlı olarak değişimi.	67
7.17:	Kırılma tokluğunun nikel hacim oranı ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.	69
7.18:	1550°C/2 saat sinterlenmiş monolitik alümina numunenin Vickers iz yöntemi ile oluşturulan çatlak görüntüsü.	70
7.19:	Al ₂ O ₃ /Ni kompozitler için Ni parçacıklar ve çatlak arasında ilişki.	70

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Seramik matrisli kompozitlerde çeşitli toklaştırma mekanizmaları.	7
3.1: Metal-seramik nanokompozitlerin kırılma tokluk değerleri.	15
4.1: Kararlı alümina ve kararlı olmayan alüminaların yapıları.	27
4.2: Diğer bazı ileri seramikler ile birlikte alüminanın mekanik özellikleri.	28
4.3: Çok kristalli alüminanın oda sıcaklığındaki elastik özellikleri.	29
4.4: Çok kristalli alümina için elastik modülüsün sıcaklığa bağlılığı.	29
4.5: Alümina için eğme mukavemet değerleri (MPa).	30
4.6: 25°C deki çok kristalli alüminanın eğme mukavemetine porozite etkisi.	31
4.7: 25°C de bazı seramikler için Knoop Sertlik değerleri.	31
4.8: Sıcaklığa bağlı olarak alüminanın Knoop Sertliği.	32
4.9: Alüminanın kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri.	33
5.1: Dünya çapında nikel tüketimi.	35
5.2: Bazı nikel bileşikleri ve molekül formülleri.	35
5.3: Saf nikelin özellikleri.	36
6.1: Hazırlanan karışımlar için ölçülen pH değerleri.	38
7.1: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal hacim oranları için deneysel yoğunluk değerleri (g/cm^3) ve teorik yoğunluklar (g/cm^3).	53
7.2: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal hacim oranları için (%) relatif yoğunluk değerleri.	53
7.3: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve nikel oranları için hesaplanan ortalama alümina tane boyutu (μm).	63
7.4: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal oranları için ölçülen sertlikler.	65
7.5: Monolitik alümina ve kompozitlerin karışımlar kuralından hesaplanan elastik modülüs değerleri (GPa) ($V_A = Al_2O_3$ hacim oranı, $V_{Ni} = Ni$ hacim oranı).	67
7.6: Monolitik alümina ve kompozitlerin teorik olarak hesaplanan elastik modülüs değerleri (GPa).	67
7.7: Monolitik alümina ve kompozitlerin Vickers iz yöntemi ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri ($MPa\sqrt{m}$).	68

1. GİRİŞ

Alümina (Al_2O_3), ileri seramik endüstrisinde en sık tercih edilen yapısal seramik malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır. Alüminanın kolay temin edilebilirliği ve düşük maliyetli oluşunun yanı sıra, kimyasal açıdan inert olması, yüksek elektrik direnci, yüksek biyouyumluluğu, oksitler arasında en yüksek basma mukavemetine, sertlik ve aşınma direncine sahip olması gibi özellikleri tercih edilmelerinde etkili olmaktadır. Öte yandan alüminanın düşük kırılma tokluğuna, düşük ısıl şok direncine ve düşük eğme/çekme mukavemetine sahip olması yapısal malzeme olarak kullanımlarını kısıtlayan dezavantajlarıdır [Heimann, 2010].

Birçok çalışmada alümina seramik malzemesi içerisine çeşitli ikincil fazlar (fiberler, parçacıklar, viskerler) ilave edilerek alümina matrisli kompozitler üretilmiştir ve bu ikincil faz nano boyutta parçacık olup, mikron boyutlu alümina matris içerisinde dağıldığında, elde edilen malzeme nanokompozit olarak adlandırılmıştır [Kaplan and Avishai, 2006]. Bu konuda yapılan ilk çalışma silisyum karbür (SiC) nano parçacıklar ilave edilmiş $\alpha-Al_2O_3$ matrisli kompozitler üzerine olmuştur ve mukavemet değerlerinde önemli bir artış sağlanmıştır. Bu artış alümina ile SiC arasındaki ısıl genleşme farkından kaynaklanan artık gerilmelerin malzemenin kırılma davranışını etkilemesine bağlanmıştır [Awaji et al., 2002], [Ferroni and Pezzotti, 2002]. Alümina matrise mikron boyutta metal parçacık ilavesi ise literatürde sıklıkla karşımıza çıkmaktadır [Rocha-Rangel et al., 2009]. Üstelik metal fazın nano boyutta olduğu çalışmalarda oldukça yüksek mukavemet, sertlik ve aşınma direnci elde edilebilmiştir [Sekino et al., 1997], [Yeomans, 2008], [Rodriguez-Suarez et al., 2011]. Özellikle düşük nano metal hacim oranları için sertlikte önemli ölçüde artış sağlandığı belirtilmiştir [Pecharroman et al., 2004], [Niihara and Sekino, 1995].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada, heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak farklı hacim oranlarında nano boyutta metal faz ile takviye edilmiş Al_2O_3 matrisli kompozitlerin üretilmesi ve ardından karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Metal takviye fazı olarak Ni tercih edilmiş, üç farklı hacim oranı için (% 1, 3, 5) üretim yapılmıştır.

Numuneler farklı sıcaklıklarda (1450 – 1500 – 1550°C) basınçsız olarak indirgeyici atmosferde sinterlenmiştir. Metal hacim oranının ve sinterleme sıcaklığının, üretilen kompozitlerin yoğunluk, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Literatürde, Guo-Jun Li ve arkadaşları heterojen çöktürme yöntemi ile Al_2O_3/Ni kompozitler üretmişlerdir [Li et al., 2001], [Li et al., 2002], [Li et al., 2004]. Ancak ürettikleri kompozitlerde Ni hacim oranı (% 4, 6.5, 8.5, 10) bu çalışmada olduğundan daha yüksektir ve sinterleme tekniği olarak sıcak pres tercih edilmiştir. Yapılan çalışma ile daha düşük metal oranlarının (% 1, 3, 5) ve üç farklı sıcaklıkta yapılan basınçsız sinterlemenin mikroyapı ve özelliklere etkisinin incelenmesi sağlanacaktır.

Tez kapsamında, ikinci bölümde seramik matrisli kompozitler hakkında genel, tokluk arttırma ve özellikle sünek metal parçacıklarla takviyelendirme üzerine ise detaylı olarak bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde nano metal takviyeli seramikler, nano boyutta metal takviyenin tokluğa ve kompozitin diğer mekanik özelliklere (mukavemet, sertlik, aşınma) etkisi, nano metal takviyeli seramiklerin genel olarak nasıl üretildiği ve tez çalışmasında kullanılan heterojen çöktürme yöntemi ile üretim hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölümde alümina seramiğinin genel olarak özellikleri, beşinci bölümde ise nikel metalinin genel özellikleri verilmiştir. Altıncı bölümde monolitik Al_2O_3 ile beraber Al_2O_3-Ni kompozit tozlarının üretimi, sinterlenmesi ve karakterizasyonunun nasıl yapıldığı anlatılmıştır. Yedinci bölümde üretilen numunelerin yoğunluk, mikroyapı ve mekanik özelliklerine dair elde edilen sonuçlar verilmiş, sekizinci son bölümde ise genel sonuçlar ve öneriler anlatılmıştır.

2. SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER

Kompozit malzemeler, devamlı bir faz içerisinde, fiziksel ve/veya kimyasal olarak farklı olan fazların bulunduğu malzemelerdir. Kompozitler genellikle her bir bileşeninden farklı veya daha iyi karakteristik özelliklere sahiptirler. Matris fazı devamlı faz olarak, dağılan faz yani takviye fazı ise çeşitli biçimlerde (parçacık, kısa fiber, uzun fiber, visker veya levha) bulunabilir. Çoğu kez farklı kompozitleri sınıflandırmak için matris malzemesi esas alınmakta, polimer matrisli kompozitler, metal matrisli kompozitler ve seramik matrisli kompozitler olarak üç ana grupta toplanmaktadır. Herhangi bir matristeki takviye fazı polimer, metal veya seramik olabilmektedir. Karbon, cam veya aramid gibi fiberlerle takviyelendirilen polimer matrisli kompozitler mühendislik malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Seramik parçacıklar, viskerler veya fiberler (uzun veya kısa) içeren metaller ayrıca önem kazanmaktadır. Seramik matrisli kompozitler, kompozit malzemeler alanında içlerinde en yeni olan gruptur [Chawla, 1993].

Monolitik seramik malzemeler yüksek modül, yüksek basma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik ve aşınma direnci, düşük ısıl iletkenlik ve kimyasal inertlik gibi birçok çekici özelliğe sahiptir. Tüm çekici özelliklerine rağmen seramiklerin yapısal uygulamalardaki kullanımları çok düşük kırılma tokluklarından dolayı kısıtlanmıştır. Kayma yani dislokasyonların hareketinden dolayı plastik olarak deforme olan metallere karşın seramikler, oda sıcaklığında plastik deformasyon sergilemezler ve ısıl veya mekanik yükleme altında ani kırılmaya eğilimlidirler. Kullanımda yada üretim esnasında meydana gelebilecek çatlak gibi kusurlara karşı çok düşük tolerans göstermektedirler. Çok küçük bir çatlak bile hızlı bir şekilde kritik boyuta ulaşabilmekte ve ani kırılmaya yol açmaktadır [Campbell, 2010].

Seramik matrisli kompozitler yüksek sıcaklık direnci, yüksek sertlik, korozyon direnci ve yüksek aşınma direnci gibi avantajlara sahiptir. İlave olarak yapısal gevrekliği iyileştirilebilmekte ve beklenmedik yıkımları seramik matris içerisine takviye fazını katarak önlenmektedir [Guo et al., 2011]. Seramik matris malzemeleri karbon, cam, cam-seramikler, Al_2O_3 , zirkonya (ZrO_2), müllit ($3Al_2O_3-2SiO_2$) gibi oksitler ile silisyum karbür (SiC) gibi oksit olmayan malzemeleri içermektedir. Seramik matrisli kompozitlerde takviye fazı olarak genellikle karbon,

oksit veya oksit olmayan seramik fiberler, viskerler veya parçacıklar (metal, seramik) kullanılmaktadır [Campbell, 2010].

İnşaattan enerji ve taşımacılığa kadar birçok stratejik alanda ihtiyaç duyulan eksiklikleri ve talepleri karşılamak için daha dayanıklı ve daha tok yapısal malzemelerin geliştirilmesine gerek duyulmaktadır. Seramik matrisli kompozitlerin gelişimi, yüksek sıcaklık mukavemeti ile beraber ısıl şok direnci, hasar toleransı ve kırılma tokluğu iyileştirilmiş, hafif yapısal malzemeleri elde etmede umut verici bir yoldur. Sahip oldukları eşsiz özelliklerden dolayı seramik matrisli kompozitlerin nükleer, enerji, askeri, havacılık ve inşaat endüstrisi için yapısal malzeme olarak ve çeşitli uygulamalar için örneğin kesici takımlar, diş protezleri, termal bariyer kaplamalar gibi birçok alanda faydalı oldukları kanıtlanmıştır [Low, 2014].

2.1. Seramik Matrisli Kompozitler ile Tokluk Arttırma

Tokluk, bir malzemenin çatlak oluşumu ve ilerlemesine karşı direncini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Ayrıca kopma öncesi malzemenin enerji absorbe edebilme kabiliyeti olarak da tanımlanmaktadır [Sorensen and Talreja, 1995]. Çatlak boyutu (c) ve gerilmenin (σ) bir kombinasyonu gevrek malzemelerin kırılmasını belirlemektedir. Lineer elastik kırılma mekaniğine dayanarak gerilme şiddet faktörü (K) tanımlanmakta ve aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir:

$$K = Y \sigma \sqrt{\pi c} \quad (2.1)$$

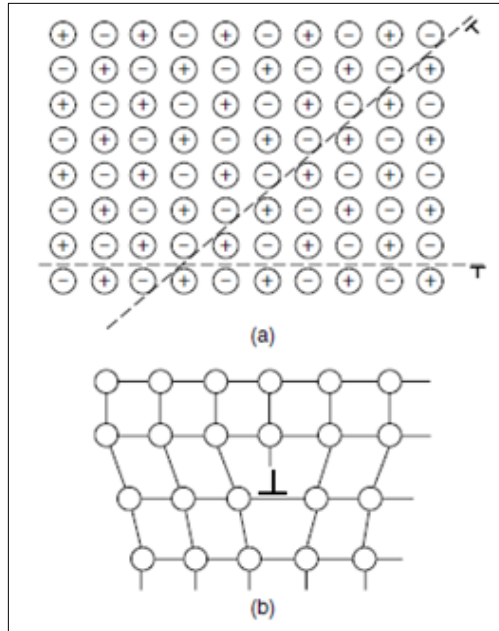
Denklemden c merkez çatlağının yarı uzunluğudur, Y ise yükleme durumunda çatlağın yönelimine ve konumuna bağlı olan bir faktör olarak tanımlanır [Basu and Balani, 2011]. K çatlak ucu çevresindeki gerilme alanı büyüklüğünün bir ölçüsüdür, çatlağın geometrisi ile yüklemenin tipine bağlıdır. K_{Ic} kritik gerilme şiddet faktörünü belirten bir terimdir, tokluk olarak da ifade edilir ve bu değer üzerinde çatlak ilerlemekte dolayısıyla bu durum malzemenin kırılmasıyla sonuçlanmaktadır. Terimin alt indisindeki I , yükleme modlarından mod I'yi temsil etmektedir. Mod I' de yük çatlağa dik doğrultudadır. Diğer modlardan mod II kayma modunu, mod III yırtılma modunu ifade etmektedir [Meyers and Chawla, 1984]. Bu üç mod arasından en sık karşılaşılan çekme modu (açılma modu) olan birinci moddur. Mod I altında

kırılmanın meydana gelebilmesi için gerilme şiddet faktörünün, kritik gerilme şiddet faktörüne eşit yada daha büyük olması gerekmektedir [Mencik, 1992].

$$K = \sigma Y \sqrt{\pi c} \geq K_{Ic} \quad (2.2)$$

2.1.1. Toklaştırma Mekanizmaları

Seramiklerin ağırlıklı olarak iyonik bağlı olduğu durumda, dislokasyonlar tüm olası kayma düzlemleri üzerinde kayamaz, bu durum Şekil 2.1.a'da şematik olarak görüldüğü gibi, bölgesel elektriksel nötrlüğün bozulmasına yol açabilir. Bu yüzden dislokasyonların yalnızca elektriksel nötrlüğü koruyan 45° açıda yönlenmiş belirli düzlemler üzerinde kayması söz konusudur. Çoğunlukla kovalent bağ içeren seramikler için yönlü özellikleri ve doğası gereği rijit bağ yapısından dolayı dislokasyon hareketi oldukça zordur. Çünkü bu hareket, bağ açılarının saptırılmış olmasına ek olarak, bağların kırılmasını ve yeniden yapılmasını gerektirir Şekil 2.1.b [Basu and Balani, 2011].



Şekil 2.1: Seramiklerde dislokasyon kayması. a) İyonik bir seramikte belirli düzlemlerde dislokasyonların kayma olasılığı, b) Kovalent seramikte rijit bağdan dolayı dislokasyon kaymasında zorluk.

Birçok seramik serbest aktif kayma sistemlerine sahip olmadığı için bölgesel kırılma olmadan herhangi bir homojen deformasyon mümkün değildir. Seramiklerde dislokasyon merkezinin genişliği metallerde olduğundan daha dardır, bu da dislokasyon kayması için yüksek Pierls-Nabarro gerilmesine ihtiyaç duyulmasını sağlar [Dieter and Bacon, 1988]. Seramiklerde bir kere çatlama başladığı zaman, çatlakların büyümesi oldukça kolaydır. Metallerde çatlak ucu gerilme alanında dislokasyon hareketinden dolayı yerel plastiklik olmakta veya akma meydana gelmektedir. Bu çatlak ucundaki mevcut enerjinin bir kısmını emmekte dolayısıyla metallerde daha fazla çatlak ilerlemesi için gerekli olan toplam itici gücü azaltmaktadır. Seramiklerde dislokasyon kaymasının eksikliğinden ötürü, bu durum bertaraf edilmekte; bu yüzden çatlaklar bir kez kritik boyuta ulaştıklarında sıklıkla kararsız biçimde büyüebilmekte ve seramik parçanın kırılmasına yol açmaktadırlar. Temel bir açıdan bakıldığında büyüyen bir çatlak ve çatlak ucu gerilme alanında mevcut enerjinin bir kısmını absorbe edebilen yapı arasında herhangi bir etkileşim varsa, o zaman çatlak ilerlemesi için gereken itici güç azaltılacaktır. Başka bir deyişle, çatlak açılım deplasmanı azaltılacak ve çatlak ucu köreltilmiş olacaktır [Basu and Balani, 2011].

Yüksek tokluğa sahip seramikleri geliştirmek için geçtiğimiz 25-30 yıl boyunca birçok araştırma yapılmıştır [Riedel and Chen, 2010]. Üzerinde durulan yaklaşımlar genel olarak iki bölüme ayrılabilir: çatlak önü mekanizmaları ve çatlak köprüleme mekanizmaları Şekil 2.2 [Lawn, 1993]. Çatlak önü mekanizmaları, çatlak ucu etrafındaki bir bölgede enerjinin absorbe edildiği dolayısıyla çatlak ilerlemesinin engellendiği bir mekanizmanın varlığı ile ilgilidir. Çatlak köprüleme mekanizmaları, çatlağın açılmasını engellemek ve bu yüzden çatlak ucunda gerilme şiddet faktörünü azaltmak için çatlak ucunun gerisinde kuvvetlere sebep olacak bir mekanizmanın geliştirilmesini içerir [Riedel and Chen, 2010].

Gevrek malzemelerin mukavemeti (σ_f), kırılma tokluğu (K_{Ic}) ve kusur boyutu (c) ile ilişkilendirilebilir. Bu durum lineer elastik kırılma mekaniğinde Eşitlik 2.1 düzenlenerek aşağıdaki Eşitlik ile ifade edilmiştir [Sun and Yeomans, 1996]:

$$\sigma_f = \frac{YK_{Ic}}{\sqrt{c}} \quad (2.3)$$

Eşitlikten de anlaşıldığı üzere, seramiklerin yapısal güvenilirliğini arttırmak için genellikle iki yaklaşım söz konusudur. Bunlardan ilki kusur boyutunun kontrol edilmesi diğeri ise kırılma tokluğunun artırılmasıdır. Kusur boyutu prosesin düzgün kontrolü sayesinde azaltılabilir. Yine de malzeme hala gevrek ve proses sonrası hasarına karşı duyarlıdır. Toklaştırma yaklaşımı, yapısal güvenilirlikten ödün vermeden, proses ve proses sonrası hasarının tolere edilebilmesi avantajına sahip, yeterli kırılma direnci veren mikroyapılar yaratmaya yöneliktir. Tokluk, ya tane boyutu ve şeklinin kontrolü gibi mikroyapısal özelliklerin ayarlanması yoluyla ya da çeşitli ikincil fazların kullanılmasıyla iyileştirilebilir. Gevrek olan seramiklerin kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırmak için çeşitli takviyelerin (ikincil faz) kullanılmasının etkili olduğu söylenebilir [Sun and Yeomans, 1996]. Bu durum Tablo 2.1’de gösterilmiştir [Evans, 1990].

Tablo 2.1: Seramik matrisli kompozitlerde çeşitli toklaştırma mekanizmaları.

Mekanizma	En Yüksek Tokluk/ $MPa\sqrt{m}$	Örnek malzeme	Sınırlama
Dönüşüm (c)	~ 20	ZrO ₂ (MgO) HfO ₂	$T \leq 900 K$
Mikroçatlak (b)	~ 10	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ Si ₃ N ₄ /SiC	$T \leq 1200 K$ mukavemet
Metal dağılımı (h)	~ 25	Al ₂ O ₃ /Al WC/Co Al ₂ O ₃ /Ni	$T \leq 1300 K$ oksidasyon
Viskerler/ levhalar (g)	~ 15	Si ₃ N ₄ /SiC Si ₃ N ₄ /Si ₃ N ₄	$T \leq 1500 K$ oksidasyon
Fiberler (f)	~ 30	SiC/SiC Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /SiC	Proses Kaplama Fiberler

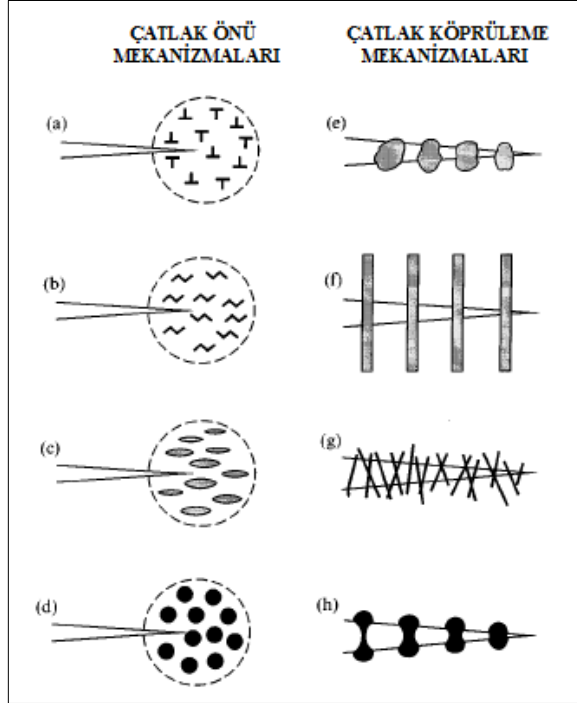
Çatlak önü mekanizmalarından olan faz dönüşümü toklaşmasında Şekil 2.2.c, çatlak ucu gerilme alanında (örneğin zirkonyanın tetragonalden monoklinik yapıya

geçişi) hacim artışı meydana gelir. Bu durum zorlanmış mikro yapıda çatlak yüzlerinde basma gerilmelerine sebep olur ve çatlak ucunun kapanmasıyla sonuçlanır. Çatlak sapması, Şekil 2.2.d, genellikle ikincil faz olarak viskerler, fiberler veya parçacıklar içeren kompozit malzemelerde görülmektedir. Sert ikincil fazın etrafında çatlak saptırılarak, çatlak yolunun çarpıklılığı arttırılır. Bu da çatlağın ilerlemesi için gereken net itici gücü azaltır. Elde edilebilecek tokluk artışına ikincil faz parçacıklarının dağılımı, boyutu ve şeklinin etkisi söz konusudur [Basu and Balani, 2011].

Bölgesel kalıntı gerilmeler içeren seramiklerin mikro çatlama yapabildiği bilinmektedir. Bu artık gerilmeler; faz dönüşümleri, çok fazlı malzemelerde elastik veya ısı genleşme uyumsuzluğu, tek fazlı malzemelerde ise ısı genleşme anizotropisinin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca tane sınırları gibi düşük tokluk bölgeleri bu gibi çatlaklar için uygun yerlerdir. İlerleyen bir çatlak etrafında mikro çatlak bölgesinin yaratılmasının, çatlak ucu yakınında gerilmeleri azaltması beklenir. Toklaştırma olayına alternatif bir bakış açısı da mikro çatlak bölgesi ile birlikte artmış kırılma yüzeyi miktarını hesaba katmak olacaktır. Mikro çatlak oluşumu ile toklaştırma, bazı bakımlardan dönüşüm toklaşmasına benzemektedir. Mikro çatlakların oluşumu genellikle kalıntı gerilme alanları ile ilgilidir ve söz konusu alanda bir çatlak oluştuğu vakit, mikro çatlak açıldıkça hacim artışına sebep olacaktır. Öte yandan mikro çatlak toklaştırma mekanizmasını dönüşüm toklaştırmasından ayıran iki önemli etki vardır. İlk etki fazlardan perdelemeye yol açmakta ve malzeme mikro çatladığında meydana gelen elastik sabitlerdeki azalmanın bir sonucu olmaktadır. Bu modül etkisi ön mikro çatlaklı bölgede gerilmeleri azaltır ve bu yüzden perdeleme işlemine yardımcı olmaktadır. Diğer etki mikro çatlakların bölge içinde kırılma tokluğunu düşürmesi gerektiği esasına dayanmaktadır. Çünkü kırılma yüzeyi (mikro çatlaklar) zaten ana çatlağın yayılması için uygundur. Bazen bu alçalma ve modül etkilerinin yaklaşık olarak birbirlerini dengelediği söylenebilir [Green, 1998].

Çatlak köprüleme mekanizmalarında toklaştırma, çatlak ucu arkasında güçlü bir takviye fazı tarafından çatlak yüzeylerinin kenetlenmesinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu köprüleme bağları kapama kuvvetlerine yol açar. Başka bir deyişle, köprüleme bileşeni bir miktar taraflı yük uygulayarak, çatlak ucu gerilme şiddetini azaltır. Bağların türü değişmekte; viskerler, devamlı fiberler veya uzamış taneler olabilmektedir. Devamlı bağlar gerilmek zorunda olan küçük yaylar gibi

düşünülürse, çatlak önü ilerledikçe enerji tüketirler. Bu bağlar matristen çıkarlar, ilerleyen çatlğa sağlanmak zorunda olan enerjiyi harcarlar ve kompozitin tokluğu daha fazla artar [Barsoum, 2003].



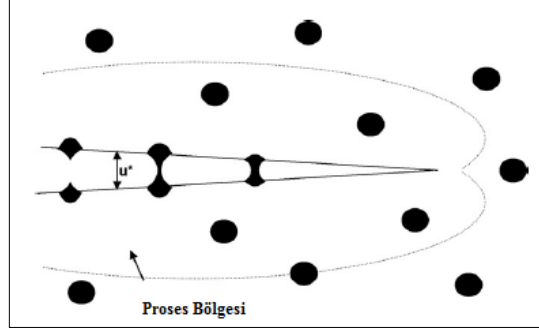
Şekil 2.2: Çatlak önü ve çatlak köprüleme mekanizmaları. a) Dislokasyon bulutu, b) Mikro çatlak bulutu, c) Faz dönüşümü, d) Çatlak sapması, e) Tane kilitleme, f) Sürekli fiberle takviyelendirme, g) Kısa visker takviyesi, h) Sünek ikincil faz.

2.1.2. Metal Parçacıklar ile Takviyelendirme

Birçok toklaştırma metodu arasında metal parçacıkla takviyelendirme en çok etkili olan toklaştırma mekanizmalarından biridir. Seramik malzemelerin sünek fazlarla takviye edilmesinin çekiciliği, metalik fazın plastik deformasyonu ve enerji kaybından dolayı oldukça fazla tokluk artışı potansiyeli olmasıdır. Sünek fazla takviyelendirilmiş seramiklerde, sünek fazın kendinde var olan tokluğunun etkili bir biçimde kullanılması için birçok kritik faktörün uygun olarak kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunlar, sünek faz ile seramik fazın kimyasal ve fiziksel uyumu, sünek fazın mekanik özellikleri, kompozitin mikro yapısı ve seramik ile sünek faz arasındaki ara yüzey özelliklerini kapsamaktadır [Sun and Yeomans, 1996].

Gevrek matrisin metal parçacıklarla takviye edildiği toklaştırma metodundan, Şekil 2.3'de görüldüğü üzere metalik parçacıklar plastik olarak deforme

olabildiğinde ve ilerleyen bir çatlak köprülediğinde maksimum fayda elde edilebilmektedir. Bunu başarmak metalik fazın (kısmen) devamlı olduğu sistemlerde (örneğin tungsten karbür – kobalt gibi geleneksel sermetler) daha kolaydır. Öte yandan her zaman birbirine bağlı halde olan metalik faz tercih edilmemekte, bu yüzden ayırık metalik parçacıklar içeren kompozitlerin geliştirilmesi söz konusu olmaktadır [Yeomans, 2008].



Şekil 2.3: İlerleyen bir çatlakın sünek parçacıklar tarafından köprülenmesi.

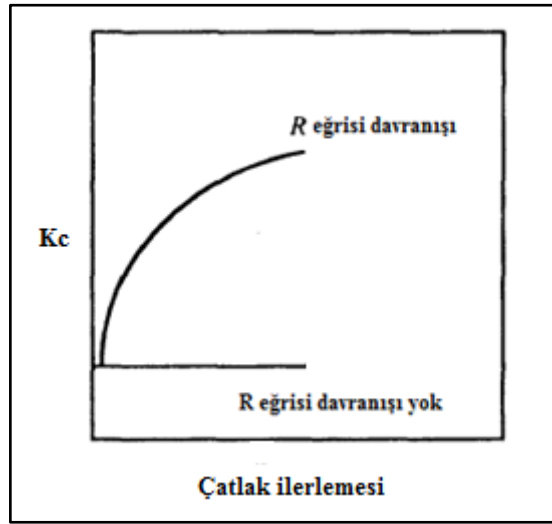
Sünek parçacıklarla köprüleme mekanizması, proses bölgesi ile bağlantılı olan bir çatlak arkası etkisidir, böylece bu kompozitlerin R-eğrisi davranışı göstermesi beklenecektir. R-eğrisi davranışına ilişkin grafik Şekil 2.4'te verilmiştir [Barsoum, 2003]. Kararlı durumda ($G_c = K_c^2/E$) tokluk artışı ΔG_c aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [Yeomans, 2008]:

$$\Delta G_c = V_f \int_0^{u^*} \sigma(u) du \quad (2.4)$$

Denklemden V_f sünek parçacıkların hacim oranı, $\sigma(u)$ metal parçacık için gerilme/deplasman ilişkisi ve (u^*) metal parça koptuğu zamanki çatlak açılma deplasmanıdır. Nominal gerilme (σ) ile akma gerilmesini (σ_y) ve deplasmanı (u), metalik fazın karakteristik boyutu (r) ile hesaplayacak olursak aşağıda verilen eşitlik elde edilmektedir. Burada χ kırılma parametresidir [Yeomans, 2008].

$$\Delta G_c = \chi V_f \sigma_y r \quad (2.5)$$

R eğrisi davranışı şematik olarak Şekil 2.4'te de gösterildiği üzere, çatlak büyüdükçe artan kırılma tokluğunu ifade etmektedir. Bu tip davranıştan sorumlu ana mekanizmalar dönüşüm toklaşması veya çatlak köprülenmesi sırasında etkili olanla aynıdır. Kapama kuvvetleri ya dönüşmüş bölge ya da köprüleme bağları tarafından uygulanmaktadır. Çatlak arkasında köprüleme bağlarının sayısı arttığından, çatlak büyütmek için gereken enerji de artacaktır. Kırılma tokluğu belirsiz olarak artmaz, çatlak arkasındaki bağların sayısı çatlak ilerlemesi ile birlikte kararlı duruma ulaştığında bir plato verir. Çatlak ucundan daha da ileride bağlar kopmaya meyillidirler, tamamen çekilip çıkarlar ve bu yüzden de etkisiz olurlar [Barsoum, 2003].



Şekil 2.4: R eğrisi davranışı gösteren bir seramik için kırılma tokluğunun çatlak ilerlemesine fonksiyonel bağımlılığı.

2.1.3. Sünek Parçacıklarla Toklaştırmaya Etki Eden Ana Faktörler

Toklaştırmaya etki eden ana faktörler; ara yüzey özelliklerini, kompozitteki iç gerilmelerin seviye ve niteliğini ve matrise göre sünek parçacıkların mukavemetini kapsamaktadır. Krstic ve arkadaşları iyi ara yüzey bağının, elastik ve ısıl uyumsuzluk olmamasının ve matris ile kıyaslandığında sünek parçacığın daha düşük mukavemete sahip olmasının yüksek tokluk artışı elde etmede çok önemli olduğu sonucuna varmışlardır [Krstic et al., 1981]. Ancak ara yüzey bağ mukavemetinin, elastik ve termal uyumsuzluğun ve sünek fazın mukavemetinin karşılıklı etkileşimi kompleksdir [Sun and Yeomans, 1996].

Çatlak köprüleme mekanizmalarının teorik ve deneysel çalışmalarına göre, sünek faz ve gevrek matris arasındaki ara yüzeyin kısmen ayrılması, sünek fazın büyük ölçüde plastik deformasyona uğramasına yol açar. Bu durumda kompozitin toklaşması için elverişlidir. Bu ara yüzeysel ayrılmanın yararlı etkisi, sünek fazın devamlı (fiberler) ve plaka halinde gevrek matrise katıldığı kompozitlerde meydana gelmektedir. Gevrek matris ayırık parçacıklar halinde bulunan sünek bir fazla takviye edildiğinde, ara yüzeyin ayrılma derecesini kontrol etmek oldukça güçtür. Bunun sebebi parçacıkların küresel olması ve boyutunun küçüklüğüdür. Sünek faz parçacık halinde gevrek matriste dağıldığında, ara yüzey bağının zayıf olması, kırılma yüzeyinde sünek metal parçacıkların tam olarak çekilip çıkmasına yol açmaktadır. Bu da sünek fazın toklaşmaya olan katkısını oldukça kısıtlamaktadır. Ayrıca çatlak bu zayıf ara yüzeyden kolayca ilerleyebilmektedir. Sünek faz ve gevrek matris arasındaki ara yüzey bağı kimyasal ve/veya mekanik olarak iyileştirilebilir [Sun and Yeomans, 1996].

3. NANO METAL TAKVİYELİ SERAMİKLER

İleri seramikler yüksek mukavemet, sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerin eşsiz kombinasyonlarına sahip olmalarına rağmen, çatlak ilerlemesine karşı zayıf direnç göstermeleri, mekanik yükleme altında ani kırılmaya yol açabilmektedir. Bundan dolayı yüksek mukavemet değerleri korunarak kırılma tokluğunu arttırmak için ikincil fazlar, fiberler veya viskerler ile takviye edilmiş seramik matrisli kompozitlerin geliştirilmesiyle yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Seramik matrisli kompozitler alanında en son ilerlemelerden biri nano kompozitler üzerinedir. Nanokompozit terimi genellikle mikron tane boyutlu çok kristalli matriste dağılan mikron altı boyutta ikincil faza sahip malzemeyi ifade etmektedir [Kaplan and Avishai, 2006].

Seramik matrisli nanokompozitler üzerine odaklanılan ilk çalışma çok kristalli α -Al₂O₃ matrise SiC nano parçacıklarının takviye edilmesi üzerine olmuştur. Bu çalışmayla monolitik alümina ile kıyaslandığında mukavemette önemli artış ve toklukta da az miktar artış olduğu görülmüştür [Ferroni and Pezzotti, 2002]. Bu mukavemet artışı, alümina ile SiC arasındaki ısıl genişleme farkından kaynaklanan artık gerilmelerin malzemenin kırılma davranışını etkilemesine bağlanmıştır [Awaji et al., 2002].

Nanokompozitler için ayrı bir grup da çok kristalli seramik matriste metalik nano parçacıkların dağılmasıyla oluşan kompozitlerdir. Sürekli bir metalik faz içeren kompozitlere ve sermetlere kıyasla parçacıklar ayrık halde bulunmaktadır. Bu tip nanokompozit ilk olarak iki oksit tozun (α -Al₂O₃ ve mikron altı boyutlu NiO) basit bir şekilde karıştırılmasıyla üretilmiştir. Sinterleme işlemi indirgeyici atmosfer altında gerçekleştirilerek, alümina matris içerisinde mikron altı Ni parçacıkları elde edilmiştir [Tuan et al., 1995a]. Sermet nanokompozitlerin son derece yüksek mukavemet değerleri ve ek olarak fonksiyonel özelliklere (manyetik) sahip olduğu rapor edilmiştir [Tai et al., 2003]. Çok küçük boyutlu metal parçacıklar için mümkün olan çatlak köprülenmesi miktarının önemli ölçüde sınırlı olduğu kabul edilmesine rağmen, metalik fazın sünekliliği ile nanokompozit etkisini birleştirerek aynı anda kırılma tokluğu ve mukavemeti arttırılmış seramik-metal nanokompozitlerin geliştirilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Alümina bir çok çalışmada matris olarak seçilmiş, içerisine Ni, Mo, W, Fe, Cr, Cu, Ni-Co gibi çeşitli metaller ilave

edilerek özellikleri incelenmiştir. Elastik özellikler ve ısı iletkenlikteki değişiklikler ile birlikte mukavemet ve tokluktaki iyileşmeler, ısısal şok direncinin geliştirilmesine ve aşınma uygulamalarında bu malzemelerin değerlendirilmesine neden olmuştur [Yeomans, 2008].

İkincil faz parçacıkların özellikle de metalik parçacıkların ilavesi, yeni ve geliştirilmiş özellikler sağlamada ve sinterlenmiş mikroyapının gelişimini kontrol etmede yeni parametreler gerektirir. Önemli mikroyapısal parametreler; yoğunluk, parçacıkların varlığından etkilenen matris tane boyutu, parçacık boyutu, şekli, konumu ve miktarıdır. Aynı zamanda metalik parçacık ilavesi proses işleyişini önemli ölçüde zorlaştırmakta ve homojen bir dağılım elde etmede zorluklar içermektedir [Kaplan and Avishai, 2006].

3.1. Nano Metal Takviyenin Seramik Tokluğuna Etkisi

Genel olarak metal takviyeli seramik kompozitlerde metal tane boyutunda azalma olduğunda, tokluk değerleri olumsuz yönde etkilenmektedir çünkü çatlak arkasında köprüleme mekanizması gerçekleşmemektedir [Tuan et al., 1995a], [Tuan et al., 2006]. Öte yandan, bu toklaştırma etkisinin geçerli olabilmesi için, sünek nano metal parçacıkların boyutunun plastik deformasyonu destekleyecek büyüklükte olması gerekmektedir. Nano metal parçacıklar tipik olarak 15 – 30 nm tane boyutunun altında dislokasyonlar aracılığıyla gerçekleşen süneklik davranışı göstermezler. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, 100 nm ve altındaki tane boyutlarına sahip nano metal parçacıkların (Mo, Ni, W, Ti, Cu, Co...) seramik bir matriste (Al_2O_3 , ZrO_2) dağılmasıyla mekanik özellikleri (mukavemet, tokluk ve/veya sertlik) arttırdığı görülmüştür. Buna ilişkin bazı sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir ve seçilen örnekler alümina esaslı mikro-nano kompozitlere aittir [Ji and Yeomans, 2002], [Oh et al., 2001], [Chen and Tuan, 1998], [Liu et al., 2013]. Araştırmacılar kırılma tokluğundaki artışın metalik fazın boyut, şekil ve miktarı ile homojen dağılımına bağlı olduğunu bulmuşlardır [Sbaizero et al., 2000], [Sigl et al., 1998].

Kristalli yapıya sahip malzemelerin toklaşma mekanizmasını anlamak için en temel konulardan biri, çatlak ucu etrafında dislokasyon oluşumu yoluyla gerilme azalmasıdır. Çatlak içeren bir malzemeye bir dış yük uygulandığında, çatlak ucunda gerilme yığılması meydana gelir ve gerilme tekilliği ortaya çıkar. Bu gerilme tekilliği

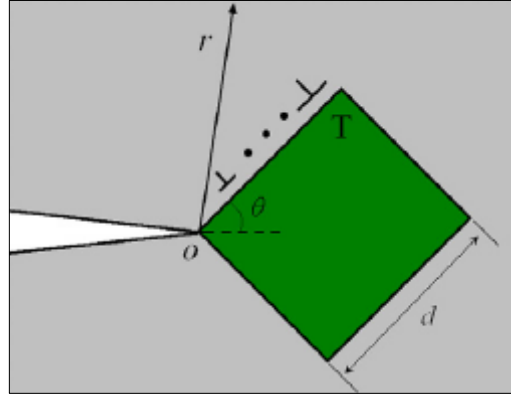
sadece dış yük tarafından değil aynı zamanda çatlak ucu etrafında ortaya çıkan dislokasyonların gerilme alanı yüzünden tetiklenir. Dislokasyonlar çatlak ucundaki bölgesel gerilme şiddet faktörünü değiştirirler. Çatlak ve dislokasyonlar arasındaki bu etkileşim, dislokasyonlar tarafından çatlak ucunun perdelenmesi olarak düşünülmektedir [Liu et al., 2011a], [Liu et al., 2011b].

Tablo 3.1: Metal-seramik nanokompozitlerin kırılma tokluk değerleri.

Malzeme Sistemi	Tane Boyutu	Kırılma Tokluğu ($MPa\sqrt{m}$)	Referanslar
Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ / % 5 Cr	3.5 µm; monolitik Al ₂ O ₃ , 0.68 µm; Cr 124 nm	3.6 4.0	Ji ve Yeomans
Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ / % 5 Ni	750 nm; monolitik Al ₂ O ₃ , 490 nm; Ni, 100 nm	3.6 4.1	Chen ve Tuan
Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ / % 5 Cu	0.89 µm; monolitik Al ₂ O ₃ , 0,63 µm; Cu, 150 nm	3.6 4.8	Oh et al.

Bazı nano metal parçacık takviyeli malzemelerde, plastik deformasyonunun esasen bu nano parçacıklarda veya etrafında dislokasyonların yaratılmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [Shao et al., 2011], [Suh et al., 2009]. Bu teoriye göre çatlak ucu yakınındaki yüksek gerilme yığılmasının, çatlak ucundan dislokasyonların yayılmasını başlattığı varsayılır. Dislokasyonlar kritik gerilme şiddet faktörünü değiştirirler ve kırılma tokluğunda artış meydana gelir. Eğer çatlak ucu yakınında gerilme şiddeti yeterince büyükse çatlak, çatlak ucundan kenar dislokasyonlarının yayılması vasıtasıyla plastik kaymayı tetikleyebilir. Şekil 3.1’de çatlak ucundan tane sınırı dislokasyonlarının yayılması gösterilmiştir. İlk dislokasyonun yayınımindan

sonra aynı tane sınırı boyunca bir sonraki dislokasyonların yayılması gerçekleşir. [Liu et al., 2013].



Şekil 3.1: Çatlak ucundan dislokasyonların yayılması.

3.2. Nano Metal Takviyeli Seramik Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Nano metal takviyeli seramik kompozitlerin mekanik özelliklerine genel olarak değinmek gerekirse, bir önceki başlık altında da ifade edildiği gibi metal tane boyutunun azalması, özellikle çatlak köprüleme yoluyla toklukta belirgin artış sağlanmasını engellemektedir [Flinn et al., 1989], [Sivakumar et al., 2003]. Nano metal takviyeli seramik matrisli kompozitlerde mikro ölçekli olanlarda aktif olan toklaştırma mekanizmaları gerçekleşmese de nano metal parçacıkların çatlak önünde önemli değişiklikler yarattığı ve bu değişikliklerin malzemenin tokluğunu olumlu etkileyebileceği öne sürülmüştür. Bu değişiklikler arasında seramik malzeme içinde dislokasyonlar oluşması, mikro çatlaklar oluşması ile artık gerilmelerin düşmesi, ana çatlakın nano metal parçacıkların etrafından dolaşarak ve mikro çatlakları takip ederek ilerlemesi ile taneler arası yerine sürekli düzlem değiştiren tane yarılmaları ile ilerlemesi sayılabilir. Bu mekanizmaların biri veya birkaçının bir arada aktif olması ile kırılma enerjisinde, yani nanokompozit malzemenin tokluğunda artışlara neden olabilmektedir [Yeomans, 2008], [Awaji et al., 2002], [Ji and Yeomans, 2002].

Metal takviyeli seramik matrisli nanokompozitlerde yüksek mukavemet değerleri elde edilmektedir. Bu yüksek mukavemet değerleri matris tane boyutunun azalması ile açıklanmaktadır. Çok ince ölçekli metalik parçacıklar matris tane sınırlarını sıkıştırır (perçinler) bu da eğer aynı koşullar altında üretilmişlerse,

monolitik matris malzemesinin sahip olacağından daha küçük tane boyutlu kompozitler elde edilmesini sağlar. Bu durumda da kusur boyutu azalır ve mukavemet artışı ile sonuçlanır [Yeomans, 2008].

Parçacıkların boyutu, konumu yani tane içi veya taneler arasında olması gibi mikroyapısal faktörler mukavemeti etkiler. Metalle mukavemeti artırılmış nanokompozitlerin mikroyapısının kontrol edilmesi, seramik takviyeli nanokompozitlerden daha zordur [Oh et al., 1998]. Bunun sebebi özellikle metallerin erime noktaları düşük olduğu için, sinterleme sırasında metallerin genelde erimiş halde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sıvı fazda difüzyon hızı katı fazdan daha fazladır. Üstelik erimiş metalin seramiği ıslatması genellikle yetersizdir. Seramik matristeki erimiş metalik parçacıkların irileşmesi bu sebepten dolayı seramik matriste katı seramik parçacıklardan daha hızlıdır [Oh et al., 1998], [Tuan et al., 1995a]. Bu yüzden birçok metalle mukavemeti artırılmış nanokompozit sıcak presleme tekniğiyle hazırlanır [Oh et al., 1998]. Basınçlı sinterleme, sinterleme sıcaklığını düşürür ve kısa süre içerisinde yoğun sinterlenmiş parçalar üretmeyi mümkün kılar. Öte yandan sıcak presleme tekniğinin maliyeti yüksektir ve nanokompozit uygulamalarında limitleri zorlamaktadır. Şimdilerde tercih edilen diğer bir sinterleme yolu olan spark plazma sinterleme metodu, nano yapıyı muhafaza etme ve bu yüzden de daha küçük tane ve kusur boyutları sayesinde daha yüksek mekanik özellikler sağlama gibi avantajlar sağlamaktadır. Ancak yüksek maliyet, kompozit veya monolitik malzemelerde reaktif sinterleme ile oluşan istenmeyen fazlar, ısıtma kaynağının etkileri ve yüksek ısıtma ile soğutma hızlarıncaya uyarılan kalıntı gerilmeler gibi dezavantajlara sahiptir [Rodriguez-Suarez et al., 2011].

Kompozit malzemelerin üretimi esnasında metal parçacıkların difüzyona bağlı olarak büyümesi, porozitelerin oluşumunu azaltmak için göz önüne alınması gereken önemli bir faktördür. Metal parçacıkların difüzyonu yoluyla porozite oluşum problemi, parçacık boyutu ve sinterleme profillerinin ayarlanması sayesinde kararlı olabilir. İki malzemenin ısı genleşme katsayıları arasında büyük fark olması düşük yoğunluğa ve porozite artmasına yol açabilir. Ayrıca farklı malzemeler arasındaki yoğunluk farklılığı, matris ve takviye malzeme arasında homojen olmayan bir dağılımla sonuçlanır. İyi mekanik özellikler elde etmede yoğunluk, porozite oluşumu ve homojenlik çok önemli yer tutar, o yüzden bunların çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Nano boyutta metal tozları kullanıldığında büyük yüzey alanından dolayı yoğunlaşmayı arttırdığı görülmüştür [Cho et al., 2013].

Genelde kullanılan metallerin (örneğin nikel) ısıl genişleme katsayısı, çoğunlukla tercih edilen seramik Al_2O_3 matrisin ısıl genişleme katsayısından daha yüksektir. Bu yüzden herhangi bir nanokompozit malzeme belli derecede artık gerilmelere sahip olacaktır. Artık gerilmelerin büyüklüğü genellikle mikroyapının değil mekanik özelliklerin analizi ile alakalıdır. Öte yandan nanokompozitlerdeki artık gerilme alanları direkt olarak termal genişleme katsayılarındaki uyumsuzluk gibi malzeme özellikleri kadar, mikro yapısal parametrelere (parçacık boyutu, konumu) de bağlıdır. Tane içine hapsolan parçacıkların etrafındaki çekme radyal gerilmeleri tane içi kırılmaya sebep olurken, eğer parçacıklar tane sınırlarında konumlanmışsa, oluşan basma gerilmeleri çatlak ilerlemesini engelleyebilir [Kaplan and Avishai, 2006].

Metalik parçacıkların nanometre karakteri ile ilgili en dikkat çekici etkisi ise kompozit malzemenin sertliğinde artış meydana gelmesidir [Moya et al., 2007a]. Seramik matris ortalama tane boyutu arttıkça, sinterleme tekniğinden bağımsız olarak sertlik değeri azalmaktadır. Sertliğin büyüklüğü direkt olarak matris içerisinde metal parçacıkların dağılımı ve boyutu ile alakalıdır. Örneğin yapılan bir çalışmada $< 50-60$ nm altındaki Ni parçacıklarının sertlik artışında rolü olduğu görülmüştür [Moya et al., 2007a]. Parçacık tane boyutunun artışına sebebiyet veren geleneksel basınçsız sinterleme gibi yüksek sıcaklıkla yoğunlaşmanın sağlandığı yöntemde bile, düşük metal hacim oranlarında kritik değerin altında kalan metal parçacıkları sertlik artışında etkindir. Çünkü seramik taneleri bir miktar büyüme eğiliminde olsalar dahi, metal parçacıkların taneleri tutma etkisi söz konusudur [Rodriguez-Suarez et al., 2011].

Metallerin mekanik davranışı üzerinde akma mukavemeti (σ_Y) belirleyicidir. Akma mukavemeti ise dislokasyon hareketi ile doğrudan ilişkilidir. Bu mukavemet değeri metaller için oldukça düşüktür ki bu durum da zaten onların yumuşak ve işlenebilir olmalarının sebebidir. Metal tane boyutunun (d) azalması ile birlikte dislokasyon hareketi tane sınırlarında kısıtlanır, akma mukavemetinde artış gözlenir. Hall-Petch etkisi olarak bilinen bu durum aşağıdaki Eşitlik 3.1'de gösterilmektedir [Moya et al., 2007b]:

$$\sigma_Y = \sigma_{Y_0} + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3.1)$$

Nano boyutta malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyen en önemli faktör, bu malzemelerde dislokasyon hareketinin kısıtlanması, kritik bir boyutun altında dislokasyon hareketi olmamasıdır [Gleiter, 1989], [Gryaznov and Trusov, 1993]. Nano boyutlu tane yapısına sahip metallerde Hall-Petch etkisi ile sertleşme ve süperplastisite görülmüştür. Örneğin nano tane boyutuna sahip bakır malzemelerin sertlik değerlerinde 10 misline varan artış rapor edilmiştir [Chokshi et al., 1989].

Dislokasyonların bloke edildiği metal nano parçacıkların bulunduğu durumda, plastik deformasyonda meydana gelmeyeceği için sertlik direkt olarak kayma modülüne (G) bağlıdır. Daha büyük sertlik artışları nikel gibi daha düşük kayma modülüne sahip olan ($G = 76$ GPa) metallere değil, örneğin tungsten gibi yüksek kayma modüllü ($G = 171$ GPa) metal ikincil fazlarla elde edilebilmektedir [Rodriguez- Suarez et al., 2012].

Nano boyutlu metal ile takviye edilmiş seramiklerin tokluk, mukavemet ve sertliği dışında ayrıca aşınma davranışında da iyileşme kaydedilebileceği görülmüştür. Malzemelerin aşınması farklı unsurlar göz önünde bulundurularak optimize edilebilir. Bunlardan biri olan mikro yapısal iyileşme (tane küçülmesi), aşınma direnci açısından yararlıdır çünkü şiddetli aşınmaya geçişi geciktirir ve bu yüzden orta dereceli aşınma hızını düşürür. Bir başka unsur olarak, daha sert malzeme olduğunda, dislokasyonların ortaya çıkma hızı ve böylece tane sınırlarında gerilme birikimi daha da düşecektir. Bu bağlamda şiddetli aşınmaya yönelik geçiş zamanları artacaktır. Tane sınırlarında tokluk arttığı zaman da şiddetli aşınmaya dönüşüm zamanı ayrıca artacak ve şiddetli aşınma hızı düşecektir. Bir başka durum da eğer temas pürüzlülüğü azalır, örneğin yağlama veya parlatma etkisiyle, orta dereceli aşınma düşecek aynı derecede şiddetli aşınmaya geçiş zamanı artacaktır. Örneğin, Al_2O_3/nMo nanokompozitlerde ve Al_2O_3/CuO kompozitlerde kayganlaştırıcı etki görüldüğü rapor edilmiştir [Broniszewski et al., 2013], [Pasaribu et al., 2003]. Bu etki ayrıca sinterleme prosesinin sonucu olarak artık gerilmelerin minimize edilmesi ile de sağlanabilir [Rodriguez-Suarez et al., 2011].

3.3. Fonksiyonel Özellikler

Seramik matriste dağılmış nanometre boyutlu metal parçacıklar içeren kompozit üretmek, mekanik özellikler dışında birçok nedenden dolayı da caziptir.

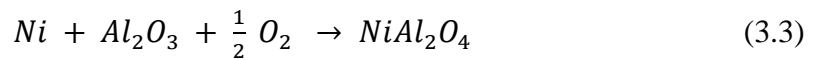
Fonksiyonel özellikler için nanometre boyutlu metal parçacıkların seramik matriste homojen olarak dağılmış olması anahtar rol oynamaktadır [Kaplan and Avishai, 2006]. Seramik matris, korozyona veya normal olarak oksitlenmeye yatkın olan metal parçacıkların yüksek sıcaklık oksitlenmesine karşı koruma sağlar. Bu boyut aralığındaki ferromanyetik parçacıklar tekli miknatıssal bölgecikler oluşturabilir. Bu durumu yüksek sıcaklıklarda kararlı olan iletken veya yarı iletken bir matris ile birleştirmek, çok büyük miknatıssal ek direnç özellikli bir sistem oluşturabilir [Aharon et al., 2004], [Cohen-Hyams et al., 2004]. Takviye parçacıkların yüzey alanının toplam hacme oranı, optik özelliklerde önemli sonuçlar doğurur [Selvan et al., 2002]. Örneğin metalin yüksek yüzey alanından dolayı kataliz uygulamalarında kullanım sağlar [Sales et al., 2003].

3.4. Oksitlenme Direnci

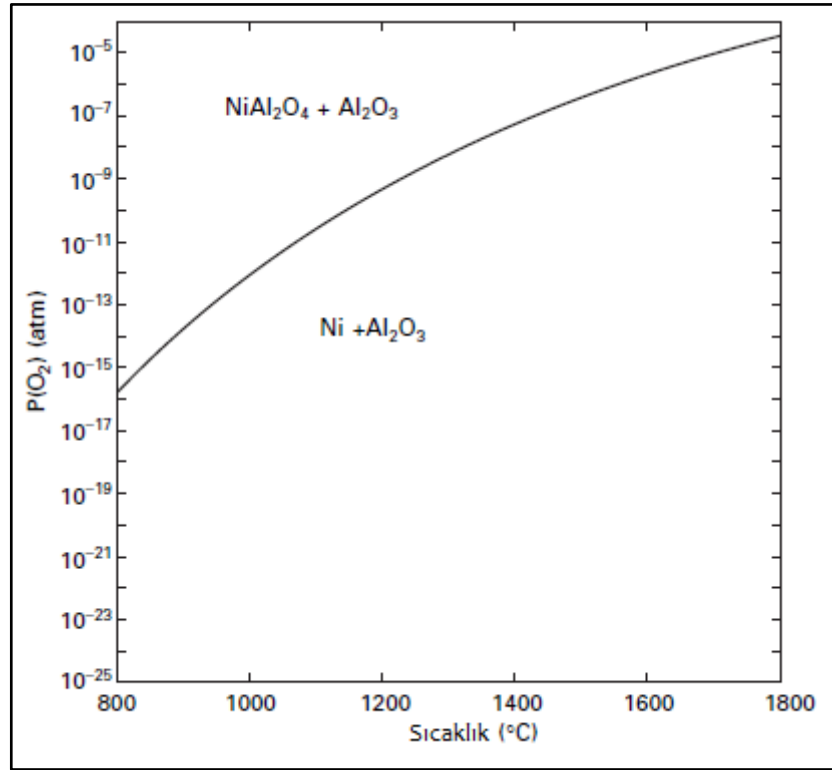
Metal takviyeli seramik nanokompozitlerin metal ve metal olmayan fazları bir dengede birleştirmesi gerçeğinin yanında nanokompozitlerin yüksek sıcaklık uygulamalarındaki potansiyelinden dolayı, bu malzemelerin oksitlenme direncini anlamak önemlidir. Örnek olarak nikel-alümina sistemi ele alınırsa, Ni ve Al_2O_3 'ün ikili faz karışımından nikel spinelin ($NiAl_2O_4$) oluşumunu engellemek için gereken oksijen kısmi basıncı aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir [Elrefaie and Smeltzer, 1981], [Trumble and Rühle, 1991]:

$$P_{O_2}(atm) = \exp\left(\frac{-58240 \pm 480}{T} + 17.94\right) \quad (3.2)$$

Şekil 3.2 bu ilişkiyi grafik olarak göstermektedir ve anlaşılmaktadır ki reaksiyonu engellemek için gereken geleneksel sinterleme sıcaklıkları (1400 – 1600°C) için uygun olan oksijen kısmi basıncı 10^{-8} – 10^{-6} atm olarak görülmektedir. Söz konusu reaksiyon:



Proses sırasında az oranda indirgeyici atmosfer kullanarak bu oksijen seviyelerini korumak oldukça basittir [Kaplan and Avishai, 2006].



Şekil 3.2: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Ni ve Al_2O_3 'ün ikili faz karışımından nikel spinelin ($NiAl_2O_4$) oluşumunu engellemek için gereken oksijen kısmi basıncını gösteren grafik.

3.5. Metal Takviyeli Seramik Matrisli Nanokompozitlerin Üretimi

Sermet nanokompozitleri hazırlamak için en basit yol, geleneksel karıştırma veya öğütme işlemlerini kullanmaktır. Yalnız böyle işlemlerde toz prosesi esnasında, sinterleme öncesinde, metal parçacıkların oksitlenmesi ve parçacıkların topaklanması gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Nanometre boyutunda metal parçacıklar yüksek yüzey alanına sahip olduğundan, oldukça fazla oksitlenme durumuna yol açar. Bu etki başlangıç malzemelerinin oldukça yüksek maliyetiyle birlikte hesaba katıldığında, bu prosesi laboratuvar ölçekli deneylerde kısıtlar. Öte yandan, seramik matrisli kompozitlerin söz konusu basit toz karıştırma ve kontrollü atmosferde sinterleme yoluyla hazırlanarak, mikron boyutlu metalik tozlarla takviyelendirildiği çalışmalar mevcuttur [Kaplan and Avishai, 2006].

Metal takviyeli seramik matrisli nanokompozitlerin üretilmesinde bir diğer problem, takviye fazının boyutlarını nanometre seviyesinde tutarak tam yoğunluğa ulaşmaktır. Bu etki bakır gibi nispeten düşük erime sıcaklığına sahip metaller kullanıldığı zaman daha güçlendirilmiştir [Kaplan and Avishai, 2006]. Alternatif bir metot da matris fazı ile birleştirilmiş nanometre boyutlu oksit parçacıkların geleneksel toz proses yöntemi kullanılarak üretilmesi olacaktır [Tuan et al., 1995a], [Tuan et al., 1997], [Li et al., 2003]. Parçacıklar daha sonra sinterleme sırasında veya sinterlemeden hemen önce uygun bir atmosfer kullanılarak metalik haline indirgenmektedirler. Doğal olarak metalik takviye parçacıklarının son boyutu, oksit parçacıklarının ilk boyutu ile sınırlandırılmaktadır. Metal takviyeli seramik matrisli nanokompozitleri oluşturmak için yapılan oksit indirgeme prosesi nanometre boyutlu oksit parçacıklar gerektirmektedir. Kullanılan hammaddelerin maliyeti yüksektir ve sağlık açısından tehlikelidir. Pahalı ve tehlikeli olan nanometre boyutlu oksit parçacıklara olan ihtiyacı ortadan kaldırmak için nispeten basit bir metot toz prosesi aşaması esnasında oksit parçacıkları kimyasal olarak çöktürmektir [Sekino et al., 1997], [Oh et al., 1998]. Bu örneğin kurutma sonrası oksit haline kalsine edilen nikel nitrat gibi öncü malzemeler eklenerek oldukça kolay bir şekilde yapılabilir. Bu tip prosesler genellikle ya son sinterleme sırasında ya da öncesinde indirgenen, çok ince oksit parçacık boyut dağılımları ile sonuçlanmaktadır. Seramik üretiminde gittikçe artan oranda kullanılan bir diğer yöntemde sol-jellerdir. Metal-seramik kompozitlerin üretimi için sol-jellerin kullanımı, jel-döküm yoluyla kompleks şekillerin hazırlanması ve birlikte çöktürme yoluyla eşsiz fonksiyonel özellikler (elektrik, optik, manyetik) elde etme seçeneğini içeren yeni olanaklar sunmaktadır [Niihara et al., 2004], [Rodeghiero et al., 1995]. Bu metot birçok avantajı da beraberinde getirmektedir. Bunlar düşük sıcaklıkta proses imkanı, homojenliğin ve parçacıkların dağılımının daha iyi kontrolü ve nispeten düşük maliyettir. Öte yandan, bu proses oldukça düşük son yoğunluklar, eğer yüksek sıcaklıkta sinterleme yapılırsa mikroyapıda irileşme gibi sıkıntılar içermektedir. Üzerinde yoğunlaşılacak bir diğer yöntem de metal tuzu infiltrasyonudur. Bu yöntem yaş gövdeye ulaşmak için geleneksel seramik toz proses yöntemi ile başlar. Parçacık temas noktalarında boyun oluşuma yol açmak için kısmi sinterleme kullanılır, bu da daha sonraki aşamalarda ihtiyaç duyulan minimum seviyede mekanik mukavemet sağlar. Fırınlanmış gövde daha sonra su esaslı çözeltide bulunan metal tuzları ile emdirilmeye tabi tutulur. Eğer tuz çözeltisinin temas açısı yeterince düşük olursa (parçacıkların geometrisine bağlı

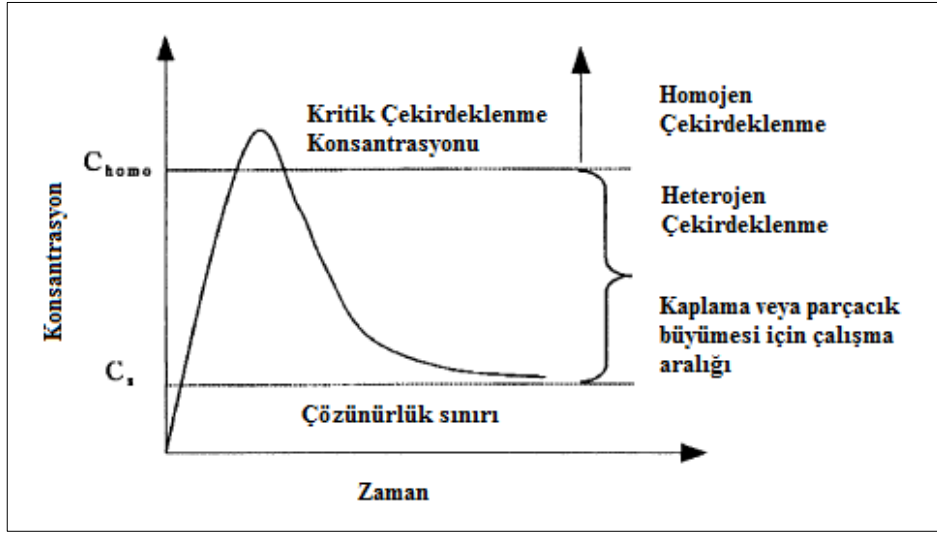
olarak $\sim 50^\circ$ nin altında), tam penetrasyonu garanti etmek için genellikle vakum altında emdirilmeye gerek duyulmasına rağmen, kendiliğinden emdirme mümkün olur [Trumble, 1998]. Kurutma sonrası ön biçim, metalik parçacıkları oluşturmak için indirgeyici atmosfer altında ısıtılır ve tam yoğunluğa sinterlenir [Lieberthal and Kaplan, 2001].

Tüm bu yöntemlere ilaveten homojen yapıli seramik malzemelerin üretilmesinde, seramik parçacıkların kaplanması işlemi üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Bu işlem ile yaş yoğunluk, sinterleme etkinliği ve sinterlenmiş kütleli mekanik özelliklerinin arttığı ayrıca faz homojenliğinin sağlandığı görülmüştür [Wang and Riley 1992], [Tuan et al., 1995b]. Kaplanmış tozları hazırlamada kullanılan başlıca metotlar birlikte çöktürme, heterojen çöktürme, sol-jel ve akımsız kaplamadır [Kapolnek and Jonghe, 1991], [Chai and Shih, 1999], [Lin and Jiang, 1998]. Çalışmamızda da tercih edilen heterojen çöktürme yöntemi bir sonraki başlıkta incelenmiştir.

3.5.1. Heterojen Çöktürme Yöntemiyle Üretim

Homojen yapıli metal takviyeli seramik matrisli nanokompozitleri üretmede kullanılan bir yöntem olarak karşımıza çıkan heterojen çöktürme yöntemi, ilk olarak Guo Jun Li ve arkadaşları tarafından 2000'li yılların başlarında uygulanmıştır [Li et al., 2001]. Yapılan çalışmalarda seramik matris olarak Al_2O_3 , takviye fazı olarak nikel metali tercih edilmiştir. Nikel öncü malzeme olarak nikel nitrat heksahidratın ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kullanıldığı yöntemde, heterojen çekirdeklenme bölgeleri rolü gören alümina toz yüzeyleri, devamlı halde bulunan amorf bir faz olan ($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$) ile kaplanmaktadır. Kaplanmış tozları hazırlamak için kullanılan bu proses LaMer diyagramı aracılığıyla yorumlanabilmektedir [Nakamura and Kato, 1992]. Heterojen çöktürmeyi sağlayabilmek için $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ fazın konsantrasyonunun (C), söz konusu bu amorf fazın su çözeltisindeki çözünürlüğü (C_S) ve kritik çekirdeklenme konsantrasyonunun (C_{homo}) arasında ($C_S < C < C_{homo}$) olması gerekmektedir. Bu modele göre çöktürücü amonyum bikarbonat çözeltisi damla damla ilave edilerek, C 'nin yavaş yavaş artması sağlanmaktadır. C , C_S 'den fazla olduğunda $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ fazı alümina üzerinde çökelmeye başlar. Şekil 3.3'de LaMer diyagramı verilmiştir [Li et al., 2002]. Amorf faz kaplı Al_2O_3

tozu daha sonra kalsinasyon ve indirgeme işlemlerine tabi tutularak, Al_2O_3 -nano Ni kompozit toz karışımı elde edilmektedir.



Şekil 3.3: LaMer diyagramı.

3.6. Nano Metal Parçacık İçeren Seramik Kompozitlerin Uygulamaları

Seramik/metal kompozitler, monolitik malzemeler tarafından karşılanamayan beklentilerin gerçekleştirilmesi açısından önemli malzemelerdir. 1980'lerin sonu ve 1990'ların başlarında bu malzemelere olan ilgi artmış, endüstriyel amaçlı olarak ve biyomedikal uygulamalarda dahi ihtiyaçlara cevap vermek adına üzerinde çalışılmaya devam edilmektedir [Rodriguez-Suarez et al., 2012]. Uygun bir miktarda (topaklanma eşiğinin altında) bulunan nano metal parçacıklar sayesinde, matris sertliği yaklaşık % 30'a varan artış göstermektedir [Moya et al., 2007b]. Bu sertliği arttırılmış nano yapıları malzemeler için en çok gelecek vadeden uygulamalardan birisi kesici takımlardır. Süper sertlikte malzemelerin (25 GPa'dan daha yüksek sertlikte) geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Elmas bilinen en sert doğal malzemedir ve bu özelliğinden dolayı işleme aracı olarak kullanılmaktadır. Öte yandan Fe, Ti ve Si ile reaksiyon göstermekte ve bu sebeple örneğin dökme demir veya çeliklerin mekanik işlenmesinde kullanılamamaktadır. Bu durum başka süper sert alternatif malzemeler (örneğin karbürler, nitrürler, borürler gibi) sentezlenmesini gerektirmektedir [Rodriguez-Suarez et al., 2012]. Yalnız bu malzemelerin tümünde yönlü kovalent bağ bulunmaktadır ve çok yüksek kayma modülüne sahiptirler [Kaner

et al., 2005]. Ayrıca bu sert malzemelerin sentezlenmesinde yüksek sıcaklıklar ve basınçlar gibi uç şartlar gerekmektedir [Solozhenko et al., 2005]. Bu yüzden söz konusu nano yapılı malzemelerin çalışılması kaçınılmaz olmaktadır.

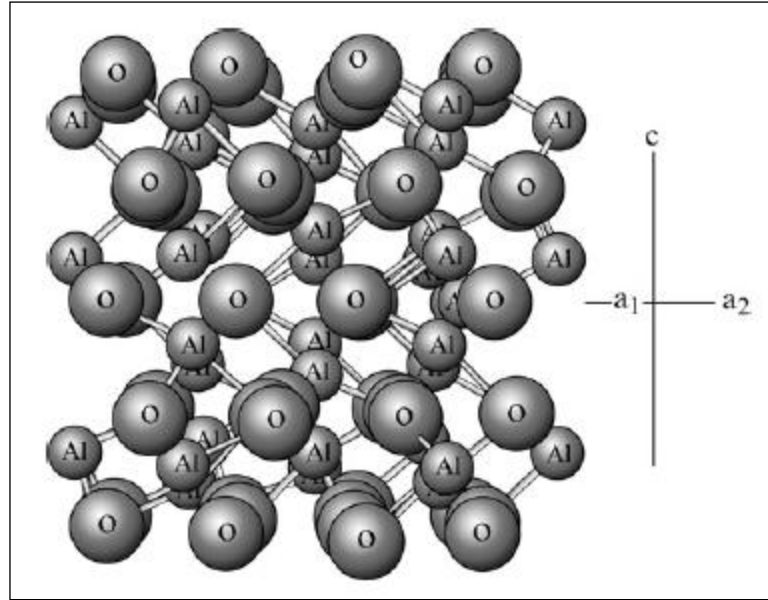
Gevrek seramik matrisin aşınma direncini arttırmak için tok, sünek takviye fazı gerekmektedir. Bu tok ikincil fazın varlığı yüzeyde veya yüzeye yakın yerde kırılma eğilimini azaltmakta ve böylece aşınma miktarını da düşürmektedir. Bu yüzden metalle takviyelendirilmiş seramik kompozitler; rulmanlar, biyomalzemeler (yeni implantlar), otomotiv ve hava araçlarında aşınma direnci gerektiren parçalarda kullanılabilir [Rodriguez-Suarez et al., 2012].

4. ALÜMİNA

Alümina, ileri seramikler arasında en uygun maliyetli ve en çok kullanılan yapısal mühendislik malzemesidir. Saf alümina beyaz renklidir, fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarlarda dahi olsa içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır [Çinaz, 2012]. Ergime sıcaklığı 2050°C olan alümina, yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerdendir. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmez. $1700 - 1800^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C 'ye kadar kullanılabilir [Öztürk, 2007].

Alüminanın tüm sıcaklıklardaki ve 1 atm dış basınç altındaki kararlı fazı korundum veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olarak bilinir. Tek kristal formunda korundum safir olarak adlandırılır. Korundumun yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir [Gains et al., 1977].

Oksijen atomlarının hegzagonal sıkı paket düzeninde alüminyum katyonları, oktahedral ara yer boşlukların üçte ikisini doldurmaktadır [Doremus, 2008].



Şekil 4.1: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korundum) yapısı.

Çeşitli yarı kararlı alümina yapılar korundumdan daha az yoğundur. Tüm bu yarı kararlı alüminalar sıkı paket kübiğe yakın oksijen paketlenmelerine sahiptir. Genellikle eta veya gama alüminalar düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır ve artan

sıcaklık ile gama→ delta→ teta→ alfa alümina sırasını takip ederek dönüşüme uğramaktadırlar. Buna rağmen birçok başka seçenek de mevcuttur örneğin yüksek sıcaklıklarda gama oluşumu ve direkt olarak alfaya dönüşümü gibi. Parçacık boyutu, ısıtma hızı, safsızlıklar ve atmosfer gibi faktörler fazların sırasını ve dönüşüm kinetiğini etkileyebilmektedir. 1200°C sıcaklığın üzerinde genellikle sadece alfa fazı (korundum) bulunmaktadır [Carim et al., 1997]. Alfa alümina yoğunluğu 25°C’de 3.96 g/cm³’tür [Hart, 1990].

Alüminanın ana kaynağı olan cevher boksit olarak bilinmektedir. Boksit yerel ısı ve basınçta Al(OH)₃’nin kararlı fazı olan gibsit, γ-Al(OH)₃, içermektedir. Hidratlı alümina fazların ve alüminanın yapısı Tablo 4.1’de gösterilmiştir [Doremus, 2008].

Tablo 4.1: Kararlı alümina ve kararlı olmayan alüminaların yapıları.

Kafes Parametreleri , Açığı (Å)				
İsim	Yapı	a	b	c
Korundum	Hekzagonal (rombohedral)	4.758		12.991
Eta	Kübik (spinel)	7.90	-	-
Gama	Tetragonal	7.95	-	7.79
Delta	Tetragonal	7.97	-	23.47
Teta	Monoklinik	5.63	2.95	11.86 103° 42'
Kapa	Ortorombik	8.49	12.73	13.39

Alümina (α-Al₂O₃) yapısal seramik endüstrisinin en çok tercih edilen malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir bir seramik olan alümina, oksitler arasında en yüksek mukavemet, sertlik ve aşınma direncine sahip olması sebebiyle öğütücü değirmenlerin bilyelerinde, tekstil endüstrisinde, aşındırıcı malzemeler, rulmanlar ve kesici takımlarda tercih edilmektedir. Kimyasal açıdan inert olması birçok agresif ortamda kullanımına olanak sağlar. Yüksek elektrik direncine sahip olması elektriksel yalıtıcı ve bileşenlerinde tercih sebebidir [Heimann, 2010]. Yüksek biyoyumluluğu ile biyomalzeme olarak eklem, diş protezlerinde ve implantlarda tercih edilmektedir [Öztürk, 2007]. Ancak bu üstün özelliklerinin yanında düşük kırılma tokluğu, düşük

çekme ve eğme mukavemeti ile düşük ısısal şok direnci gibi dezavantajları bulunması bu malzemelerin özellikle yapısal seramik malzeme olarak kullanılmasında kısıtlanmaya sebep olmaktadır [Heimann, 2010]. Tablo 4.2’de alüminanın mekanik özellikleri diğer bazı ileri seramikler ile birlikte toplu olarak verilmiştir [Meyers and Chawla, 2009].

Tablo 4.2: Diğer bazı ileri seramikler ile birlikte alüminanın mekanik özellikleri.

	Alümina (% 99)	Alümina (% 98)	t-Zirkonya	Silisyum Nitrür	Silisyum Karbür
Eğilme Mukavemeti (MPa)	400	300	800-1200	930	634
Elastisite Modülü (GPa)	370	340	-	320	450
Çekme Mukavemeti (MPa)	180	150	-	350-415	390-450
Basma Mukavemeti (MPa)	3000	2500	2000	2100- 3500	1035-1725
Sertlik (HV)	1800	1800	1200	1800	2300
Kırılma Tokluğu $MPa\sqrt{m}$	4	4	6-8	6	4.3

4.1. Alüminanın Mekanik Özellikleri

4.1.1. Elastiklik

Alümina tipik gevrek katıların deformasyon davranışını sergilemektedir. Gerilme uygulandığı zaman elastik deformasyon ani olarak meydana gelir ve gerilme kaldırıldığında tamamen tersinirdir. Alümina çubuğa çekme testi uygulandığında, gerilme lineer bir davranış sergiler ve gerilme gerilme eğrisinin eğimi elastik modülüsünü verir. Saf ve yoğun çok kristalli alümina için çeşitli modül ve poisson oranı değerleri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te verilmiştir [Gieske and Barsch, 1967], [Gitzen, 1970]. Bu değerler, alüminadaki kuvvetli (yüksek enerjili) alüminyum-oksijen bağlarının bir sonucu olarak, diğer birçok oksitten önemli ölçüde daha yüksektir. Sıcaklık arttığı zaman elastik modülüste azalma meydana gelmektedir. Çünkü sıcaklık arttığı zaman atomların yer değiştirmesinde de artma meydana gelir ve bunun sonucu olarak bağ dayanımını azalır [Doremus, 2008].

Tablo 4.3: Çok kristalli alüminanın oda sıcaklığındaki elastik özellikleri.

Young Modülü (GPa)	403
Kayma Modülü (GPa)	163
Hacim Modülü (GPa)	254
Poisson Oranı (GPa)	0.23

Tablo 4.4: Çok kristalli alümina için elastik modülüsün sıcaklığa bağlılığı.

Sıcaklık (°C)	Young Modülü (GPa)
25	403
500	389
1000	373
1200	364

4.1.2. Mukavemet

Alümina gibi gevrek malzemelerin mekanik mukavemeti yüzeydeki kusurlara (çatlaklar) bağlıdır. Derin, ince bir çatlığa dik doğrultuda bir çekme gerilmesi uygulandığı zaman, çatlak ucundaki gerilme uygulanan gerilmenin üstüne fazlasıyla büyümüştür. Bu yüzden gevrek katının yüzey durumu onun mukavemetini belirler. Yüzey kusurları aşınmadan dolayı oluşmaktadır böylece daha yüksek aşınma direncine sahip gevrek malzemenin daha büyük bir mukavemete sahip olduğu söylenebilmektedir [Doremus, 2008]. Alüminanın eğme mukavemet değerleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir [Gitzen, 1970].

Tablo 4.5: Alümina için eğme mukavemet değerleri (MPa).

Teorik mukavemet 58000 (25°C)			
Tek kristal (safir) 300 – 700 (25°C)			
Mikrometre seviyesindeki tane boyutlarının fonksiyonu olarak çok kristalli alümina			
Tane Boyutu →	1 - 2	10 - 15	40 - 50
Sıcaklık (°C)			
25°C	460	330	240
400°C	360	260	230
1000°C	340	260	210
1350°C	260	110	97

Alüminanın mukavemet değerleri diğer birçok oksitten daha yüksektir. Tabii ki tüm bu mukavemet değerleri teorik mukavemetten çok daha düşüktür ve malzemenin geçtiği işlem ile malzemenin geçmişine fazlasıyla bağlıdır. Sıcaklık arttığında alüminanın mukavemeti azalmaktadır. Bu durum sıcaklıkla azalan elastik modülüs için olduğu gibi atomik titreşimlerin artması ve bağ dayanımındaki azalmayla açıklanabilir. Çok kristalli alüminanın mukavemeti tane boyutuna bağlıdır. Ayrıca mukavemet Tablo 4.6'da gösterildiği gibi alümina daha fazla gözenekli olduğunda azalmaktadır [Gitzen, 1970]. İzole porlar onların yüzeyinde uygulanan gerilmeyi artırır ve açık porozite kusur gelişimi için daha fazla yüzey anlamına gelmektedir [Doremus, 2008].

Tablo 4.6: 25°C deki çok kristalli alüminanın eğme mukavemeti üzerine porozite etkisi.

Porozite (%)	Mukavemet (MPa)
0	269
10	172
20	110
30	76
40	55
50	47

4.1.3. Sertlik

Alümina en sert olan oksitlerden biridir. Mohs skalasında (1'den 10'a kadar) alümina 9 elmas ise 10 değerini almaktadır. Tablo 4.7'de bazı sert seramiklerle beraber sertlik değerleri gösterilmiştir [Gitzen, 1970], [Thibault and Nyquist, 1947]. Alümina için bazı yaklaşık Knoop sertlik değerleri, sıcaklığa bağlı olarak Tablo 4.8'de verilmiştir [Kingery et al., 1976]. İlginçtir ki alüminanın sertliği sıcaklık arttığı zaman mukavemetten daha fazla azalmaktadır [Gitzen, 1970].

Tablo 4.7: 25°C de bazı seramikler için Knoop Sertlik değerleri.

Malzeme	Sertlik (kg/mm^2)
Elmas	8500
Alümina	3000
Bor karbür	2760
Silisyum Karbür	2480
Topaz ($Al_2Si_6F_{10}O_{25}$)	1340
Kuartz (SiO_2)	820

Tablo 4.8: Sıcaklığa bağlı olarak alüminanın Knoop Sertliği.

T (°C)	Sertlik (kg/mm^2)
127	1950
327	1510
527	1120
727	680
927	430
1127	260
1327	160

4.1.4. Sürünme

Sürünme zamanın bir fonksiyonu olarak malzemenin yüksek sıcaklıktaki deformasyonudur. Sürünme hızı sıcaklıkla artar ve sıklıkla uygulanan gerilmeyle orantılıdır. Sürünme hızını mikroyapı (tane boyutu ve porozite) etkilemektedir. Ayrıca kafes kusurları, stokiometri ve çevreninde sürünme hızını etkilediği söylenebilir. Müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) gibi diğer bazı yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslandığında, alüminanın daha yüksek bir sürünme hızı söz konusudur ve bu da yüksek sıcaklık uygulamalarında (yaklaşık $1500^\circ C$ 'nin üzerinde) kullanımlarını bazen kısıtlamaktadır [Doremus, 2008].

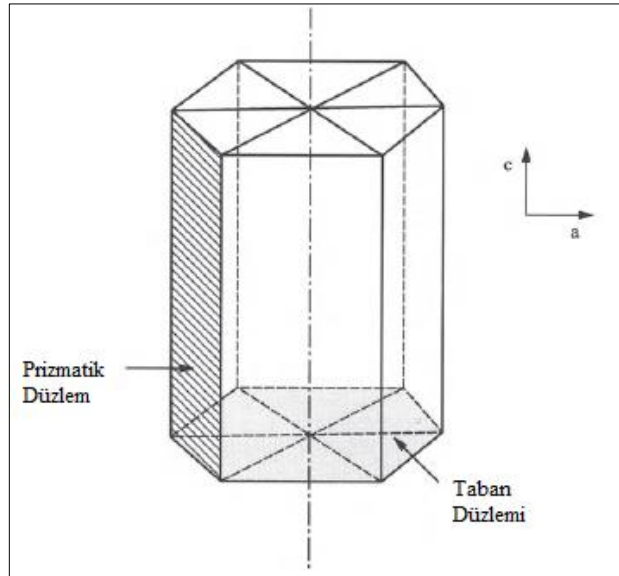
4.1.5. Kırılma Tokluğu

Seramik malzemelerin kırılma tokluğu (K_{Ic}) metallerin yaklaşık 1/50'sidir. Alüminanın K_{Ic} değeri, tek kristal olup olmamasına, tek kristalde ölçüm alınan yüzeyin atomsal düzlemine ve tanelerin büyüklüğüne göre değişmektedir. Alüminanın tek kristalli yada çok kristalli olması durumuna göre kırılma tokluğu değerleri Tablo 4.9'da verilmektedir. Çok kristallinin tek kristalliye göre kırılma tokluğu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir [Masson, 2009].

Tablo 4.9: Alüminanın kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri.

Malzeme	$K_{Ic} (MPa\sqrt{m})$
Al_2O_3 – Tek Kristalli	2,4 - 4,5
Al_2O_3 – Çok Kristalli	3,8 - 5,1

Şekil 4.2 hekzagonal yapıda, taban ve prizmatik, iki kayma sistemini göstermektedir. Alüminada $1000^\circ C$ civarı sıcaklıklarda bu iki kayma düzleminde kayma meydana gelebilir. Düşük sıcaklıklarda ince taneli mikro yapı genellikle arzu edilir çünkü düşük sıcaklıklarda mukavemet azalan tane boyutu ile artmaktadır [Chawla, 1993].



Şekil 4.2: Hekzagonal yapıda iki kayma sistemi.

5. NİKEL

Nikel hafif altın rengi ile karışık gümüşümsü metalik renktedir, oldukça yumuşak bir metal olduğundan kolay işlenebilir ve sünektir. Çok iyi parlatılabilir, parlatılmış yüzeyine düşen ışığın büyük bir kısmını yansıtır. Normal sıcaklıklarda ferromanyetiktir [Lewis et al., 1966]. Nikel elementi, periyodik tablonun demir ve kobaltı içeren dördüncü serisinde geçiş grubunun bir üyesidir. Atom numarası 28, atom ağırlığı 58.6934'tür. Erime sıcaklığı 1453°C , yoğunluğu 8.902 g/cm^3 'tür. Nikelin normal kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir ve 20°C ' de 0.35167 nm kafes sabitine sahiptir [Davis, 2000].

Nikel çok yönlü ve başlıca öneme sahip endüstriyel metallere biridir. Demir dışı alaşımlarda, çeliklerde (en çok özellikle % 8 – 35 Ni içeren östenitik paslanmaz çeliklerde) ve dökme demirlerde hayati öneme sahip bir alaşım elementidir. Nikel esaslı alaşımlar ısıya direnç ve korozyon direnci gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Nikel-demir alaşımları yumuşak manyetik özellikler veya kontrollü ısıl genleşmeye ihtiyaç duyulan uygulamalar için geliştirilmiştir. Nikel kaplamalar da, Şekil 5.1, ayrıca teknolojik öneme sahiptirler [Web 1, 2015]. Nikel ve/veya nikel bileşikleri ayrıca madeni para, piller, katalizörler, seramikler ve manyetik süper iletkenlerde de kullanılmaktadır. Nikel gelişim enstitüsüne göre dünya çapındaki nikel tüketimi Tablo 5.1'de gösterilen bölümlere ayrılabilir [Davis, 2000].



Şekil 5.1: Otomotiv endüstrisinde nikel kaplama kullanımı.

Tablo 5.1: Dünya çapında nikel tüketimi.

Kullanım	Nikel Tüketimi (%)
Paslanmaz Çelikler	62.7
Nikel esaslı alaşımlar	11.9
Kaplamalar	9.7
Alaşımlı Çelikler	9.0
Dökümhane Ürünleri	3.5
Bakır esaslı alaşımlar	1.4
Diğer	1.8

Kimyasal açıdan ele alındığında nikel birçok bileşiğe sahip bir elementtir. Yaygın olan bazı nikel bileşikleri Tablo 5.2’de gösterilmiştir [Lewis et al., 1966].

Tablo 5.2: Bazı nikel bileşikleri ve molekül formülleri.

Nikel Oksitler	NiO
	Ni ₃ O ₄
	NiO ₂
	Ni ₂ O ₃
Nikel Karbonat	NiCO ₃ .6H ₂ O
Nikel Hidroksit	Ni(OH) ₂
Nikel Klorür	NiCl ₂ .6H ₂ O
Nikel Nitrat	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Nikel Sülfat	Ni(SO ₄) ₂ .6H ₂ O
Nikel Sülfür	NiS
Nikel Karbonil	Ni(CO) ₄

Ticari olarak saf formunda (% 99.5) geniş ve önemli endüstriyel uygulamalara sahip olan nikel; dövülebilir, kaynak edilebilir, işlenebilir ve haddelenebilir. Bir çok ortamda korozyona karşı oldukça dirençlidir. Sıfırın altındaki sıcaklıklarda mukavemetini ve sünekliğini olduğu kadar, yüksek sıcaklıklarda da mukavemetini muhafaza eder [Nicholls, 1973]. Tablo 5.3’de saf nikel için bazı özellikler gösterilmiştir [Çerezci, 2008]. Nikelin mekanik özellikleri saflığına ve malzemenin

geçmişine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin ticari nikel yüksek saflıktaki nikelden daha az sünek ve daha dayanıklıdır. Ticari nikel % 99.5 nikel + kobalt, % 0.08 karbon, % 0.18 silikon, % 0.18 mangan, % 0.2 demir, % 0.13 bakır ve % 0.005 sülfür içermektedir [John and Everhart, 1971].

Tablo 5.3: Saf nikelin özellikleri.

Fiziksel Özellikler	
Yoğunluk	8.902 g/cm^3
Mohs Sertliği	4.0
Vickers Sertliği	638 MPa
Mekanik Özellikler	
Çekme Mukavemeti	317 MPa
Akma Mukavemeti	59 MPa
Kırılma Uzaması	% 30
Elastik Modülü	210 GPa
Poisson Oranı	0.310
Elektriksel Özellikler	
Elektrik Direnci	$6.840 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$
Manyetik Geçirgenlik	1240
Curie Sıcaklığı	358°C
Termal Özellikler	
Termal Genleşme Katsayısı (20°C)	13.4 $\mu m / m \cdot K$
Ergime Sıcaklığı	1453°C

5.1. Nikel Nitrat

Nikelin kimyasal bileşiklerinden biri olan nikel nitrat $Ni(NO_3)_2$ ile gösterilmektedir. Susuz haline genellikle rastlanmaz bu yüzden nikel nitrat sıklıkla nikel (II) nitrat heksahidratı ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ifade etmektedir. Molar ağırlığı 290.79 g/mol, erime sıcaklığı 56.7°C ve yoğunluğu $2.05 g/cm^3$ 'tür. Kristal yapısı ise (heksahidrat) monoklinikdir. Nikel nitrat kokusuzdur, etanol ve suda

çözünebilmektedir. Görünümü zümrüt yeşili, nem çeken bir katıdır ve Şekil 5.2’de görülmektedir [Web 2, 2015], [Web 3, 2015].



Şekil 5.2: Nikel nitrat hegzahidrat.

5.2. Seramik Kompozitlerde Takviye Olarak Ni Kullanımı

Literatürde mevcut bulunan çalışmalar bize metal takviye fazı olarak nikel üzerine oldukça araştırma yapıldığını göstermektedir. Nikel oldukça sünek, yüksek sıcaklıkta ısıl kararlı, korozyon direnci yüksek bir metaldir [Cho et al., 2013]. Nikelin oksidasyon direnci de diğer toklaştırma için tercih edilen metallerden daha iyidir [Tuan et al., 1997]. Ters ısıl özellik gösteren bir sistem seçmek nanokompozit için mukavemetlendirme mekanizmasını inceleme fırsatı sunar. Nikelin ısıl genleşme katsayısı sıkça tercih edilen alümina matristen daha yüksektir [Chen and Tuan, 1998]. Tüm bunlara ilaveten nikelin takviye fazı olarak kullanıldığı seramik matrisli nanokompozitlerde mükemmel mekanik özellikleri kaybetmeden, ilgi çekici manyetik ve elektronik fonksiyonlar söz konusu olmaktadır [Sekino et al., 1997]. Ancak nikel metalinin alümina yüzeyini zayıf ıslatabilirliği ve termal genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanan mikro çatlaklardan dolayı sıklıkla zayıf ara yüzey bağı meydana gelmektedir [Li et al., 2004]. Bu da mukavemette azalma gibi sonuçlar doğuracağından dolayı uygun proses yönteminin bulunması ve geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

6. DENEYSEL YÖNTEM

6.1. Toz Karışımlarının Hazırlanması

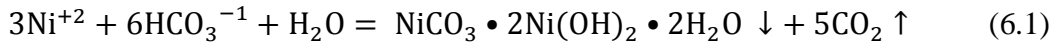
Çalışmada Al_2O_3 seramik matriste nano boyutta Ni metali içeren kompozitlerin toz karışımlarının hazırlanması amaçlanmıştır. Bu toz karışımlarının hazırlanması için heterojen çöktürme yöntemi kullanılmıştır [Li et al., 2001]. Bu çalışmada Al_2O_3 seramik tozu ($\alpha-Al_2O_3$) Almatis Calcined Alumina, Almanya'dan, nikel öncü malzeme olarak kullanılan % 98 saflıktaki nikel nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, molekül ağırlığı: 290,81 g/mol) BDH Chemicals Ltd. Poole England'dan, çöktürücü olarak kullanılan % 99 saflıktaki amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3 , molekül ağırlığı: 79,06 g/mol) Sigma-Aldrich'ten ve dağıtıcı olarak kullanılan poliakrilik asit (Darvan 821A) MSE Teknoloji Ltd. Şti'den temin edilmiştir.

Çalışmada 30 g Al_2O_3 içerisinde hacimce sırasıyla % 1, 3, 5 oranında nano boyutta Ni içeren Al_2O_3 -Ni kompozit toz karışımı hazırlanması amaçlanmıştır. Her hacim oranı için yapılan deneylerde, ilk olarak, uygun nikel nitrat heksahidrat miktarı son kompozitte istenilen hacim oranında Ni metalini sağlayacak şekilde hesaplanmıştır. Bu hesaplama göre metal tuzu hassas terazide tartılarak, $50^\circ C$ 'de sıcak-manyetik tabla üzerinde beherde karıştırılarak saf su içerisindeki çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra çözelti içerisine 30 g Al_2O_3 tozu ve Al_2O_3 ağırlığının % 0,5'i (0,15 g) poliakrilik asit ilave edilerek Nalgene® değirmenleme şişelerinde ZrO_2 bilyelerle, 24 saat boyunca, 100 devir/dk çevirme hızında değirmenlemeye tabi tutulmuştur. Bilye/toz ağırlık oranı 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu süre sonunda karışım bir behere alınarak pH değerleri ölçülmüştür. Her bir metal oranı için hazırlanan karışımların pH değerleri aşağıda Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Hazırlanan karışımlar için ölçülen pH değerleri.

% Ni Hacim oranı	Karışımın pH değeri
% 1 Ni	5,33
% 3 Ni	4,80
% 5 Ni	4,30

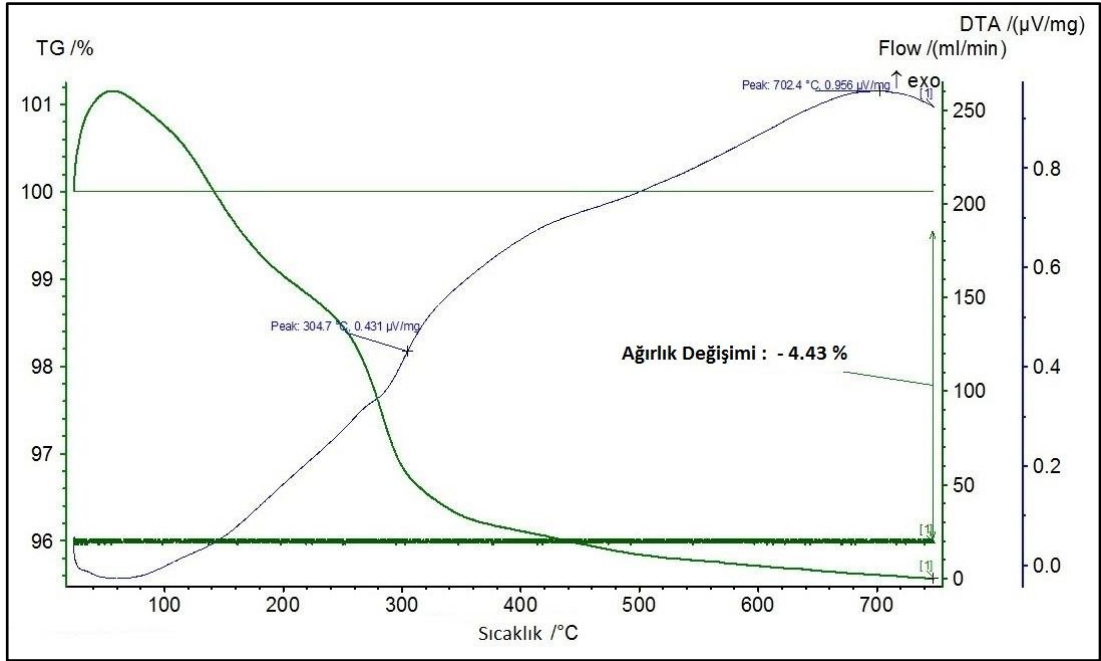
Çöktürücü olarak amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3), son kompozitteki Ni miktarının molce 5 katı olacak şekilde tartılmış ve saf su içerisinde 1 molar çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çöktürücü çözeltisinin pH değeri 7-8 aralığında ölçülmüştür. Çöktürücü çözeltisi manyetik tabla üzerinde kuvvetli karıştırma altında ilgili homojen karışıma damla damla ilave edilmiş, yarım saat karışmaya bırakılmıştır. Çöktürücü miktarını belirlemede reaksiyonun sağlanması ve çökmenin meydana geldiği ifade edilen pH değerinin (8-9 aralığının) yakalanması etkili olmuştur. Karışımın pH değerinin yavaş yavaş arttığı görülmüştür. Bu işlem sonrası gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir [Yadong et al., 1997];



Karışımın pH değeri 8-9 aralığında elde edildikten sonra, vakum yardımıyla parçacık tutma özelliği 2 – 3 μm olan filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzöntü saf su ve ethanolle yıkanıp, 50°C'lik etüvde kurumaya alınmıştır. Kurutma sonrası açık yeşil renkte toz elde edilmiştir. Bu yöntemle alümina tozunun, reaksiyon ürünü olarak ortaya çıkan amorf faz ile ($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kaplı olması sağlanmıştır. Burada alümina toz yüzeyleri heterojen çekirdeklenme bölgeleri rolü üstlenmekte ve bu yüzeyi devamlı halde bulunan söz konusu amorf faz tabakası kaplamaktadır.

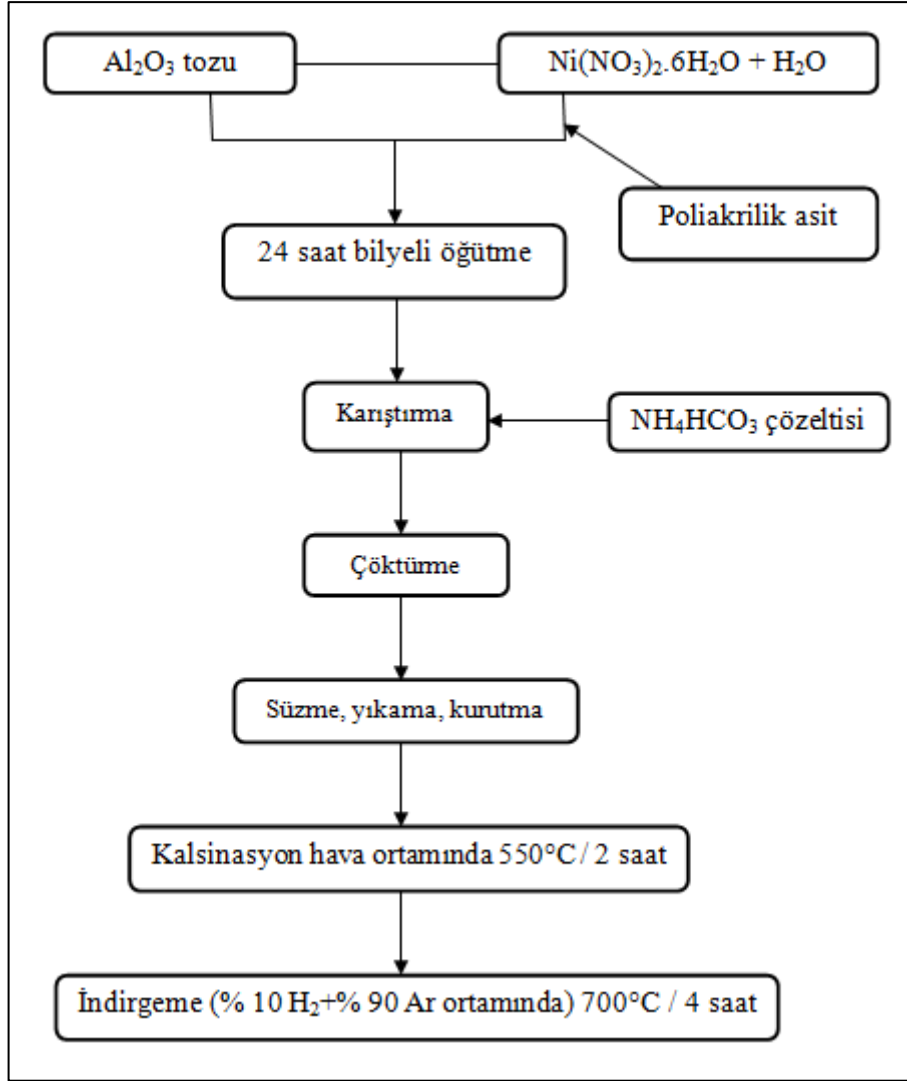
Kurutma sonrasında elde edilen çökelti toz karışımının uygun kalsinasyon parametrelerine Guo-Jun Li ve arkadaşlarının yaptıkları TG/DTA analizine göre karar verilmiştir [Li et al., 2001]. Ayrıca daha önce 10 g alümina içerisinde hacimce % 5 oranında Ni içerecek şekilde hazırlanan kompozit toz karışımının TG/DTA analizinden de yararlanılmıştır. Bu analiz Netzsch ST220 Jupiter marka ve model cihazda, hava ortamında, Al_2O_3 pota kullanılarak 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 750°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de yapılan analiz sonucu elde edilen, Al_2O_3 -Ni kompozit toz karışımının TG/DTA eğrisi görülmektedir. Guo-Jun Li ve arkadaşları tarafından hava ortamında gerçekleştirilen TG/DTA analizine göre amorf çökelti fazın bozunmaya uğrayarak 310°C civarında NiO'e dönüştüğü, 450°C'de ise kararlı bir ağırlığa ulaşıldığı belirtilmiştir. 500°C'de 2 saat süresince yapılan kalsinasyon ile de dağıtıcı poliakrilik asitin tamamen uzaklaştırıldığı ifade edilmiştir. Esas alınan çalışmaya göre ve yapılan TG/DTA

analiz grafiğinde platoya 500°C sonrasında ulaşıldığı için kalsinasyon işlemi, 5°C/dk ısıtma hızında 550°C/2 saat süresince hava ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1: Al₂O₃-Ni kompozit toz karışımının TG/DTA eğrisi.

Kalsinasyon işlemi sonucunda gri renkte Al₂O₃-NiO toz karışımı elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemi ile devamlı halde bulunan kaplama tabakası ayrık hale gelmiş, amorf faz nano boyutta NiO'e dönüştürülmüştür. Bu toz karışımı daha sonra indirgeme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme için uygun sıcaklığın ve sürenin belirlenmesinde Sekino ve arkadaşları ile Guo-Jun Li ve arkadaşlarının çalışmaları esas alınmıştır [Sekino et al., 1997], [Li et al., 2001]. Bu işlem % 10 hidrojen + % 90 argon indirgeyici atmosferde, dikey tip atmosfer beslemeli Nabertherm® Gero yüksek sıcaklık fırını kullanılarak, 5°C/dk ısıtma hızı ile ilgili sıcaklığa çıkılıp, fırında soğutmayla, 700°C'de 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu ısıl işlem sonrası gri renkte olan Al₂O₃-NiO toz karışımından, kahverengi renkteki Al₂O₃-Ni toz karışımı (nano boyutta Ni metali içeren) elde edilmiştir. Şekil 6.2'de tozların hazırlanmasına ilişkin akış şeması verilmiştir.



Şekil 6.2: Heterojen çöktürme metodu ile Ni kaplı alümina toz üretiminin akışı.

Karşılaştırma amaçlı olarak 30 g Al_2O_3 toz (monolitik) aynı koşullar altında hazırlanmıştır. Saf su içerisinde 0,153 g poliakrilik asit ilave edilerek hazırlanan ve zirkonya bilyeler ile birlikte 24 saat süre ile değirmenlenen tozlar için bilye/toz ağırlık oranı diğerlerinde olduğu gibi 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Değirmenleme öncesi zirkonya bilyelerin ağırlıkları 300.6573 g olarak, değirmenleme sonrası ise 300.4601 g olarak ölçülmüştür. Sisteme bilyelerden aşınma ile 0.1972 g zirkonya geçmiştir. Hazırlanan bu Al_2O_3 tozu kurutulup, hava ortamında 500°C 'de 2 saat bekletilerek dağıtıcı uzaklaştırılmıştır.

Monolitik Al_2O_3 tozu ile tüm Ni hacim oranları için hazırlanan ve indirgeme işlemi sonrasında elde edilen Al_2O_3 -Ni toz karışımları ilk olarak agat havanda ezilerek ufalanmış ve 90 μ elekten geçirilerek preste basmaya hazır hale getirilmiştir. Disk şeklindeki numuneleri basmak için tozlar 0,9'ar g tartılmış ve 15,88 mm

apındaki elik silindir kalıp kullanılmıştır. Tozlar bu kalıpta tek eksenli preste 70 MPa basınç altında basıldıktan sonra, yaş mukavemet kazandırmak amacıyla 90 MPa basınçta CIP (soğuk izostatik pres) yapılmıştır. Bu aşamadan sonra numuneler sinterleme için hazır hale gelmiştir.

6.2. Karışımların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu

6.2.1. Sinterleme

Disk formunda basılan numuneler, indirgeme işleminin de gerçekleştirildiği Şekil 6.3'de gösterilen Nabertherm® Gero marka dikey tip yüksek sıcaklık vakum fırınında sinterlenmiştir. Farklı hacim oranlarında Ni içeren (% 1, 3, 5) tüm diskler, % 10 hidrojen + % 90 argon indirgeyici atmosferde, monolitik olanlar hava ortamında 1450 – 1500 – 1550°C sıcaklıklarda 2 saat süre ile basınçsız olarak sinterlenmiştir. Fırında ısıtma 5°C/dk olarak ayarlanmış, fırın içinde soğutma yapılmıştır.



Şekil 6.3: İndirgeme ve sinterleme işlemlerinin gerçekleştirildiği dikey tip yüksek sıcaklık vakum fırını.

6.2.2. Metalografik Hazırlama

Üç farklı sıcaklıkta sinterlenen tüm numunelerin yüzeyleri, mekanik test ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri için hazır hale getirilmiştir. Bunun için ilk olarak LECO marka Cameo[®] Platinum disc Type 1 (120-180 meshlik SiC zımparaya eşdeğer) zımpara ile kaba zımparalama yapıldıktan sonra sırasıyla 800-1000-1200-2000'lik SiC zımparalar ile ince zımparalama işlemi yapılmıştır. Zımparalama sonrası numuneler 3 μm ve 0,5 μm elmas solüsyon ile parlatılmıştır. Sertlik, tokluk ölçümlerinde yüzeydeki kusurlardan doğabilecek hatalara yer vermemek ve kaliteli SEM görüntüleri alabilmek adına yüzeylerin olabildiğince çiziksiz olmasına dikkat edilmiştir. Numuneler parlatıldıktan sonra gerçekleştirilen sertlik ve tokluk ölçümü sonrası tane sınırlarının belirginleşmesi için ısıl dağlama yapılmıştır. Ancak görüntülerin mukayese edilebilmesi için dağlama yapmadan da SEM fotoğrafları çekilmiştir. Isıl dağlama tüm Ni hacim oranları ve tüm sinterleme sıcaklıkları için indirgeyici (% 10 H₂ + % 90 Ar) ortamda 1400°C 'de 30 dk bekletme ile yapılmıştır. Monolitik Al₂O₃ için hava ortamında 1400°C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

6.2.3. X-Işınlari Analizi

Hazırlanan tüm tozların ve sinterlenen disklerin yapısında bulunan kristal fazların belirlenmesinde X-ışını kırınım metodundan yararlanılmıştır. Bunun için Şekil 6.4'te gösterilen Bruker[®] marka D8 Advance model X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz esnasında cihaz Cu-K _{α} ışınması yapmakta ve ışınma 1,5408 Å monokromatik dalga boyunda olmaktadır. Tüpün voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olarak ayarlanmıştır. Numuneler 10° ile 70° derece arasında 4°/dk tarama hızında analiz edilmiştir.



Şekil 6.4: Bruker® marka D8 Advance model X ışınları difraktometresi.

6.2.4. Yoğunluk Ölçümleri

Sinterlenmiş numunelerin oda sıcaklığındaki yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bunun için ilk olarak numunelerin kuru ağırlıkları ölçülmüş (W_{kuru}), ardından numunelerin sahip oldukları açık gözeneklerin ölçümü etkilememesi için numuneler 20 dk süre ile saf su içerisinde vakuma alınmıştır. Daha sonra saf su içerisinde asılı ağırlıkları (W_{suda}) ve akabinde de numune yüzeyindeki sular temizlenip ıslak ağırlıkları (W_{islak}) ölçülmüştür. Bu ölçümlerin doğruluğunu arttırmak için her ölçüm 5'er kez tekrarlanarak ortalaması alınmış ve aşağıdaki Eşitlik 6.2 kullanılarak deneysel yoğunlukları ölçülmüştür. Deneysel dışında Eşitlik 6.3'de verilen karışımlar kuralı kullanılarak teorik yoğunluk, ardından Eşitlik 6.4 ile de relatif yoğunluklar yüzde olarak belirlenmiştir. Eşitlik 6.3'de verilen V_m matris hacim oranı, d_m matrisin yoğunluğu, V_t takviye hacim oranı ve d_t ise takviyenin yoğunluğudur.

$$d_{deneysel} = \frac{W_{kuru}}{W_{islak} - W_{suda}} d_{su} \quad (6.2)$$

$$d_{teorik} = V_m d_m + V_t d_t \quad (6.3)$$

$$\%d_{relatif} = \frac{d_{deneysel}}{d_{teorik}} 100 \quad (6.4)$$

6.2.5. Mekanik Özellik Ölçümleri

Sinterlenen numunelerin sertlik ve tokluk ölçümleri Şekil 6.5'te gösterilen Instron® marka Wolpert Testor 2100 model mikrosertlik cihazı kullanılarak, Vickers sertlik yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde köşegenleri arasındaki açı 136° olan elmas piramit Vickers uç kullanılmıştır.

Sertlik testleri zımparalanıp parlatılarak hazırlanmış numune yüzeylerine 5 kg yük 10 sn süre ile uygulanarak yapılmıştır. Sertlik değerleri hesaplanırken 6.5'te verilen eşitlik kullanılmıştır [Lawn, 1993]. Denklemden H sertlik (GPa), F yük (N), d ise (mm) köşegen uzunluklarının ortalama değeridir.

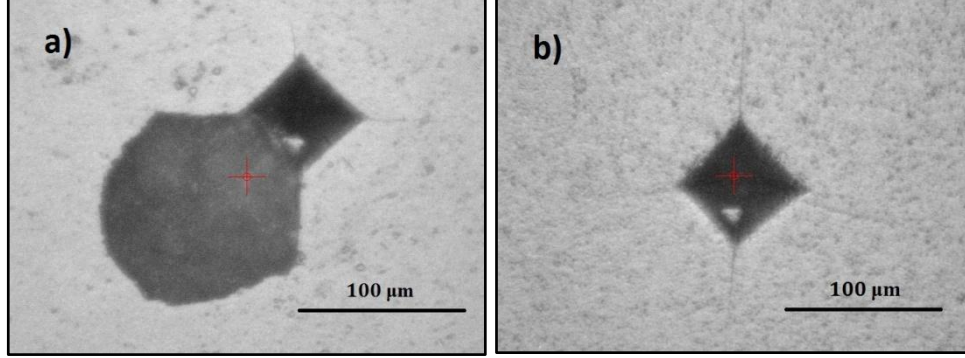
$$H = 2 \frac{F}{d^2} \quad (6.5)$$



Şekil 6.5: Instron® marka Wolpert Testor 2100 model mikrosertlik cihazı.

Sertlik ölçümleri 3 farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenen tüm numuneler için, her bir sıcaklık için 3'er ve her disk numuneden 3'er tane olacak şekilde toplamda 9'ar tane yapılarak ortalamaları alınmıştır. 5 kg yük altında oluşan izlerin

Şekil 6.6.a'da gösterildiği gibi olanlarından ölçüm alınmayıp, test geçersiz olarak kabul edilmiş, düzgün izler üzerinden Şekil 6.6.b'de gösterildiği üzere ölçüm yapılmıştır.



Şekil 6.6: Numunelerden alınan sertlik izleri. a) İz kenarında pul atma (geçersiz test), b) Düzgün şekilli sertlik izinden alınan görüntü (geçerli test).

Tokluk ölçümleri için aynı numunelere 10 sn süre ile 10 kg yük uygulanmıştır. Uygulanan yük, malzemenin sertliği, teorik olarak hesaplanan elastik modül ve de oluşan çatlak boylarına bağlı olarak Vickers iz yöntemiyle tokluk hesabı yapılmıştır. Ölçümler sertlik için olduğu gibi her numune için 3'er tane olacak şekilde yapılmıştır. Kırılma tokluğu hesaplamaları Eşitlik 6.6'da verilen Anstis ve arkadaşlarının önerdiği formüle göre yapılmıştır [Anstis et al., 1981]. Formülde K_{Ic} kırılma tokluğu ($Pa\sqrt{m}$), F yük (N), c çatlak ucundan iz merkezine kadar olan mesafe (m), E elastik modülüs (GPa) ve H sertlik (GPa) olup, sonuçlar $MPa\sqrt{m}$ 'ye çevrilerek karşılaştırmaları yapılmıştır.

$$K_{Ic} = \frac{0.016 \left(\sqrt{\frac{E}{H}} \right) F}{c^{1.5}} \quad (6.6)$$

Elastik modülüs değerleri Eşitlik 6.7'de verilen eşitlik yardımıyla teorik olarak hesaplanmıştır [Callister, 2007]. Hesaplama yapılırken önce Eşitlik 6.8'de verilen karışımlar kuralı ile kompozitin porozite olmadığı halinin E_o elastik modülüs değeri hesaplanmıştır. Ardından relatif yoğunluk değeri bir sayısından çıkarılarak porozite (P) bulunmuş ve rakamlar eşitlikte yerlerine koyularak elastik modülüs değeri teorik olarak hesaplanmıştır.

$$E = E_o(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (6.7)$$

$$E_o = E_m V_m + E_t V_t \quad (6.8)$$

6.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme

Parlatma ve ısıl dağlama ile hazırlanmış numunelerin yüzeyden incelenmesi ve tokluk testleri ile oluşan çatlakların görüntülerinin alınması için Şekil 6.7’de gösterilen Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Numuneler seramik malzeme olduğundan, yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla Polaron-SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazı kullanılarak numune yüzeyleri altın kaplanmıştır. Yüzeylerden görüntü alınırken ayrı ayrı hem ikincil elektronlarla inceleme modu (SE) hem de geri saçınımlı elektron modu (BSE) kullanılmış, analizler 15 – 25 kV’de yapılmıştır. Numune yüzeylerinden element analizi yapmak için enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) (Team EDAX, Apollo SDD) yapılmıştır.



Şekil 6.7: Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu.

6.2.7. Ortalama Tane Boyutunun Ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin parlatma ve ısıl dağlama ile hazırlanan yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri kullanılarak, alüminanın ortalama tane boyutu tüm oran ve sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık ve oran için 3’er

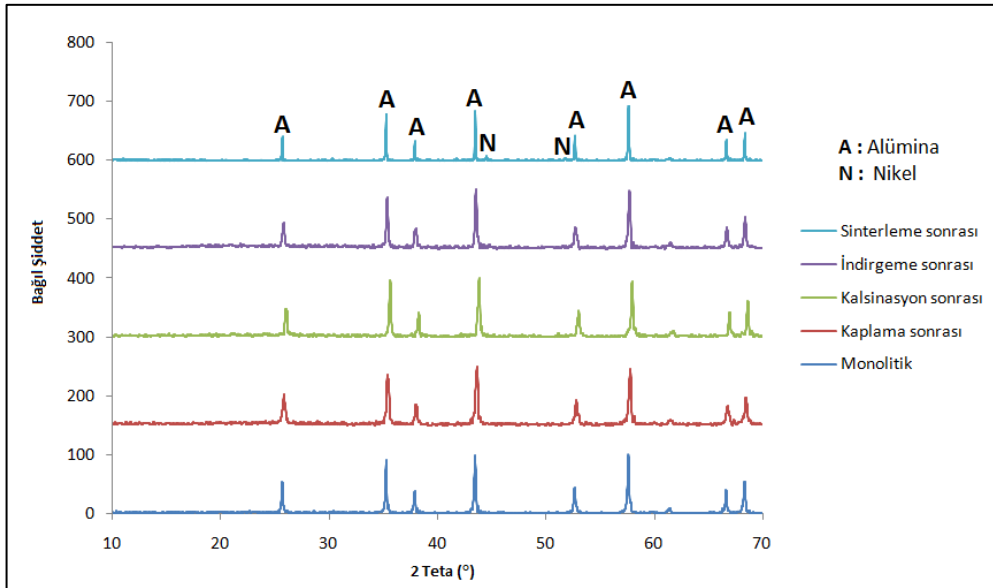
görüntü kullanılmış, cetvel yardımıyla olabildiğince farklı noktalardan tanelerin kesilmesi amacıyla rasgele çizgiler çekilmiştir. Çekilen her bir çizginin kestiği tane sınırları sayılmış, her bir çizgiden elde edilen bu sayılar toplanıp (toplamda 100 ve üzeri tane sınırı sayılmış olarak), ortalaması alınmıştır. Görüntülerin ölçeği mikrometre (μm) cinsinden, cetvelde o uzunluğa karşılık gelen santimetre (cm) cinsine çevrilerek, çekilen çizgilerin uzunluğu μm olarak belirlenmiştir. Ortalama tane sınırı sayısı, bu sayıya bölünmüş ve elde edilen sayı 1.57 düzeltme faktörü ile çarpılarak ortalama tane boyutu hesaplanmıştır [Oel, 1967].

7. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde alümina matris içerisinde hacimce sırasıyla % 1, 3, 5 oranında nano boyutta Ni içerecek şekilde hazırlanan alümina-nano metal kompozit toz karışımının ve monolitik alümina tozunun 3 farklı sıcaklıkta (1450 – 1500 – 1550°C) basınçsız olarak sinterlenmesi ile elde edilen numunelerin özellikleri metal hacim oranı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak incelenecektir. Bu incelemeler bir önceki bölümde anlatılan deneysel ve karakterizasyon metotları kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların verilmesi ve ilişkilerinin kurulması üzerine olacaktır.

7.1. X-ışını Kırınımı Analizi

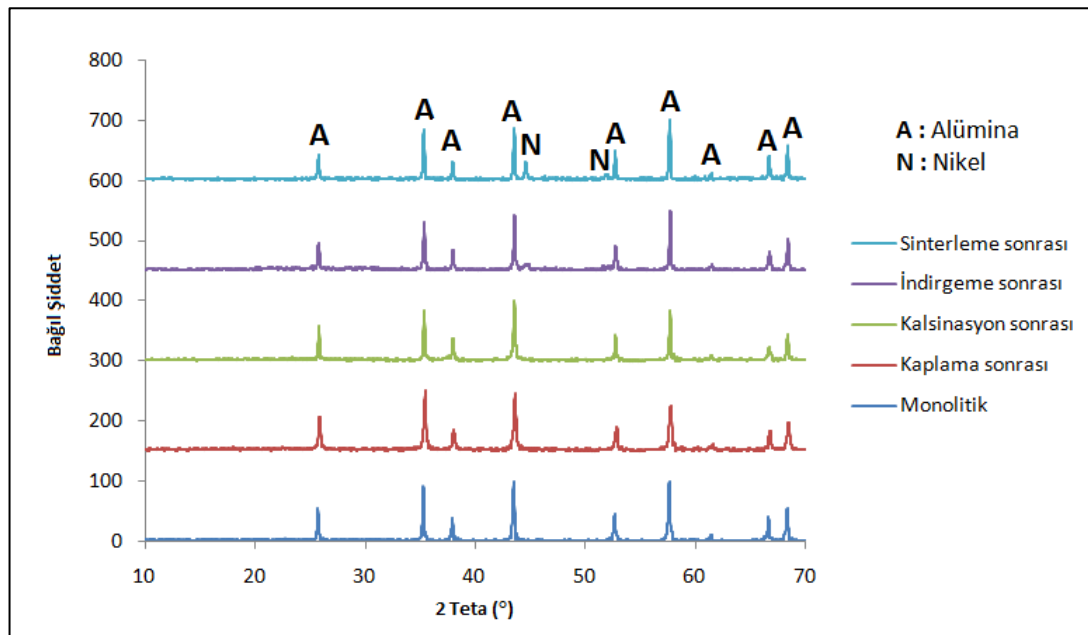
Heterojen çöktürme yöntemi kullanılarak farklı metal hacim oranları için üretilen amorf metal faz ile kaplanmış alümina tozlarının ve bu tozların kalsinasyon, indirgeme ısı işlemlerine tabi tutulmasının ardından elde edilen kristal fazlar ile sinterleme sonrası mevcut yapıdaki fazların analizi X-ışını kırınımı ile incelenmiştir. Şekil 7.1’de hacimce % 1 Ni oranı için elde edilen X-ışını kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 7.1: Hacimce % 1 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.

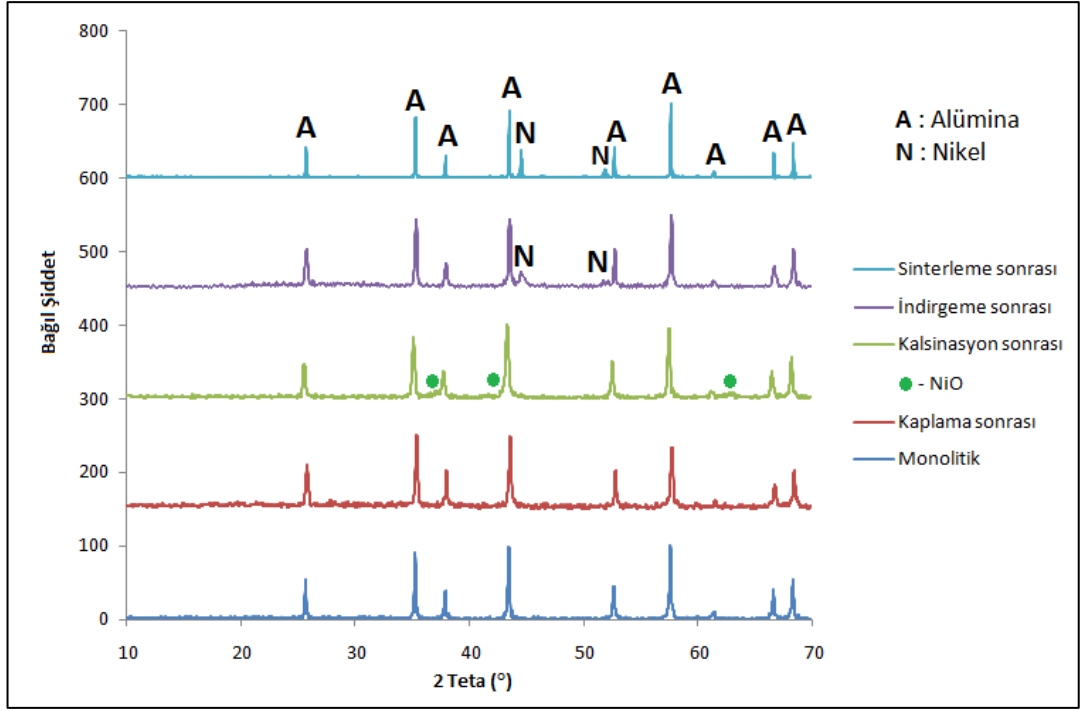
Al_2O_3 toz parçacıklarının, amorf faz tabakası $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ile kaplanması esasına dayalı olarak üretim yapıldığı için, kaplama sonrasında amorf faz varlığından dolayı Al_2O_3 pikleri dışında yeni pik görülmemiştir. Kalsinasyon ısı işlemi ile amorf faz nano boyutta metal oksite yani NiO kübik kristal fazına dönüşmektedir [Li et al., 2001]. Şekil 7.2’de hacimce % 3 Ni oranı için ve Şekil 7.3’te hacimce % 5 Ni oranı için elde edilen X-ışını kırınım desenleri görülmektedir.

Düşük metal hacim oranları için (% 1 ve % 3) NiO kristal fazına ait piklerin şiddeti oldukça düşük olduğundan bu pikler belirgin olarak görülememektedir. Hacimce % 5 Ni oranı için ise belli belirsiz görülmektedir. İndirgeme sonrası NiO’ün Ni metaline dönüşümü gerçekleşmektedir ve Ni metaline ait pikler metal hacim oranının artması ile daha belirgin hale gelmektedir. Sinterleme sonrasında tüm oranlar için Ni kristal fazına ait (111) ve (200) pikleri görülmektedir.

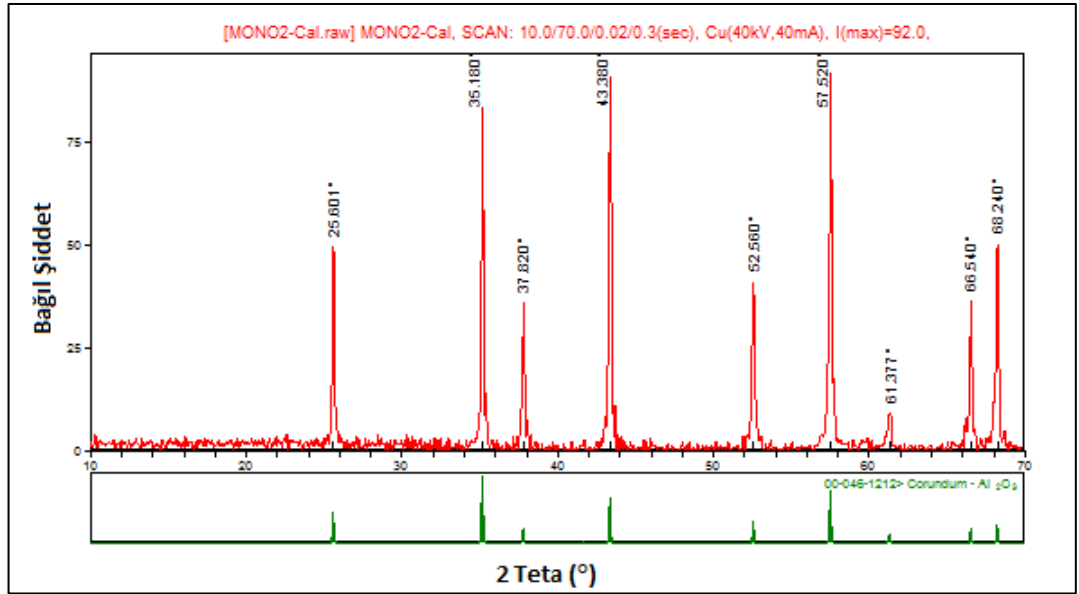


Şekil 7.2: Hacimce % 3 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.

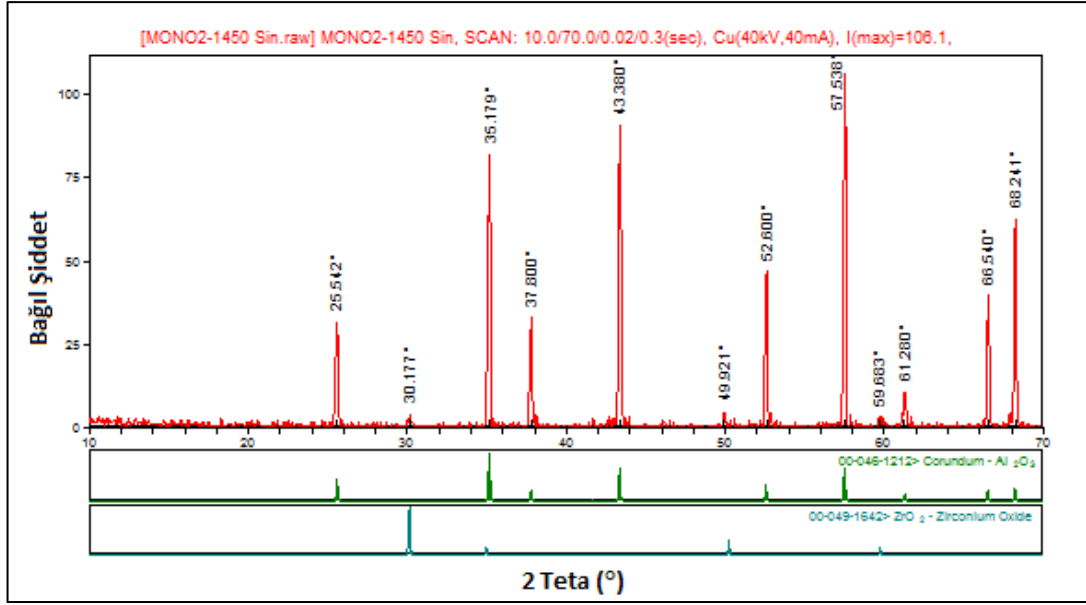
Şekil 7.4’te dağıtıcı poliakrilik asitin $550^{\circ}C$ ’de 2 saatte uzaklaştırılmasının ardından monolitik alümina tozundan elde edilen X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Alümina pikleri dışında başka pik görülmemiştir.



Şekil 7.3: Hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozitin XRD analiz desenleri.



Şekil 7.4: Dağıtıcının ısı işlemle uzaklaştırılmasının ardından monolitik alüminadan elde edilen XRD analiz deseni.



Şekil 7.5: 1450°C’de 2 saat sinterlenen alümina diske ait XRD analiz deseni.

Şekil 7.5’te ise 1450°C’de 2 saat süresince sinterlenen alümina diske ait kırınım deseni verilmiştir. Burada yapıda alümina piklerine ilaveten zirkonya fazına ait de pikler görülmüştür. Bu durum deneysel yöntemde de belirtildiği üzere değirmenleme işlemi sırasında kullanılan zirkonya bilyaların, monolitik alümina hazırlanırken karışıma safsızlık olarak eklenmesiyle meydana gelmiştir.

7.2. Yoğunluk Analizi

Üç farklı sıcaklıkta basınçsız olarak sinterlenen disk şeklindeki kompozitler ve monolitik alüminanın Arşimet tekniği ile ölçülen ortalama yoğunluk değerleri ve karışımlar kuralı ile hesaplanan teorik yoğunluk değerleri aşağıda Tablo 7.1’de verilmiştir. Ortalama yoğunluk değerleri ile teorik yoğunluklar kullanılarak Tablo 7.2’de verilen relatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan relatif yoğunluk değerlerinin, sinterleme sıcaklığı ve metal hacim oranına bağlı olarak değişiminin daha kolay anlaşılabilmesi için Şekil 7.6’daki grafik verilmiştir.

Şekil 7.6’daki grafikten de görüldüğü üzere monolitik alümina ve tüm metal hacim oranları için sinterleme sıcaklığı arttıkça relatif yoğunlukta artmaktadır. Bu yoğunluk artışı özellikle 1450°C’den 1500°C’ye çıktığında daha fazla olmuştur. Tüm metal hacim oranları için en yüksek yoğunluk değerleri 1550°C’de sinterleme

sonrası elde edilmiştir. Bu durum basınçsız sinterlemenin, yüksek sıcaklıkta yoğunlaşma sağlayabildiğini göstermektedir.

Tablo 7.1: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal hacim oranları için deneysel yoğunluk değerleri (g/cm^3) ve teorik yoğunluklar (g/cm^3).

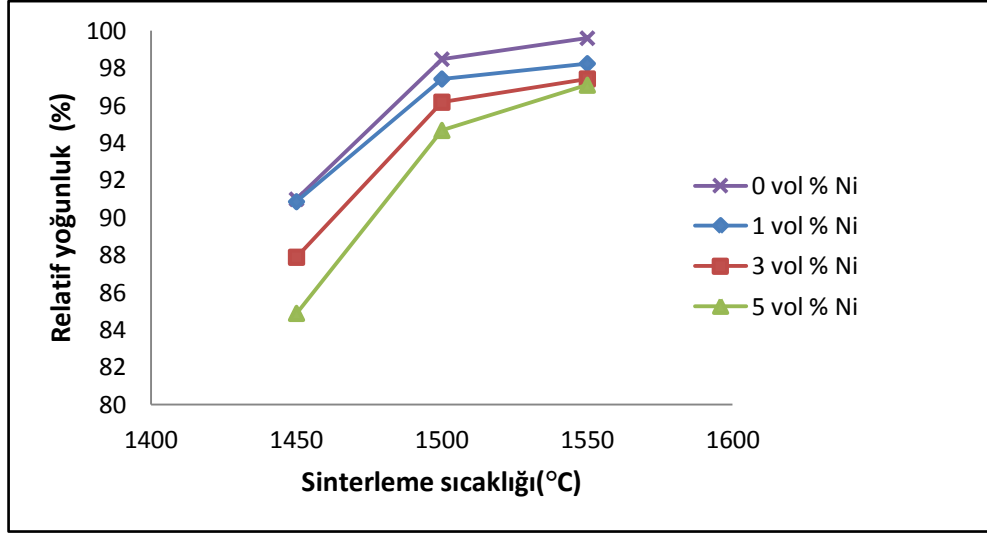
	Teorik Yoğunluk	1450° C	1500°C	1550°C
Monolitik	4.00	3.64	3.94	3.98
% 1 Ni içeren	4.05	3.68	3.94	3.98
% 3 Ni içeren	4.15	3.65	3.99	4.04
% 5 Ni içeren	4.25	3.61	4.02	4.12

Tablo 7.2: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal hacim oranları için (%) relatif yoğunluk değerleri.

	1450° C	1500°C	1550°C
Monolitik	90.99	98.48	99.60
% 1 Ni içeren	90.86	97.42	98.24
% 3 Ni içeren	87.89	96.18	97.42
% 5 Ni içeren	84.89	94.67	97.09

Metal hacim oranı arttıkça tüm sıcaklıklar için yoğunlukta azalma meydana gelmiştir. Bu durum sıcak pres kullanarak 20 MPa basınçta 1300 – 1500°C aralığında sinterleme yapan Guo-Jun Li ve arkadaşlarının çalışmasında da belirtilmiştir [Li et al., 2004]. Ancak Guo-Jun Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile hacimce % 4, 6.5, 8.5 ve 10 oranında Ni içeren kompozitler üretmişlerdir.

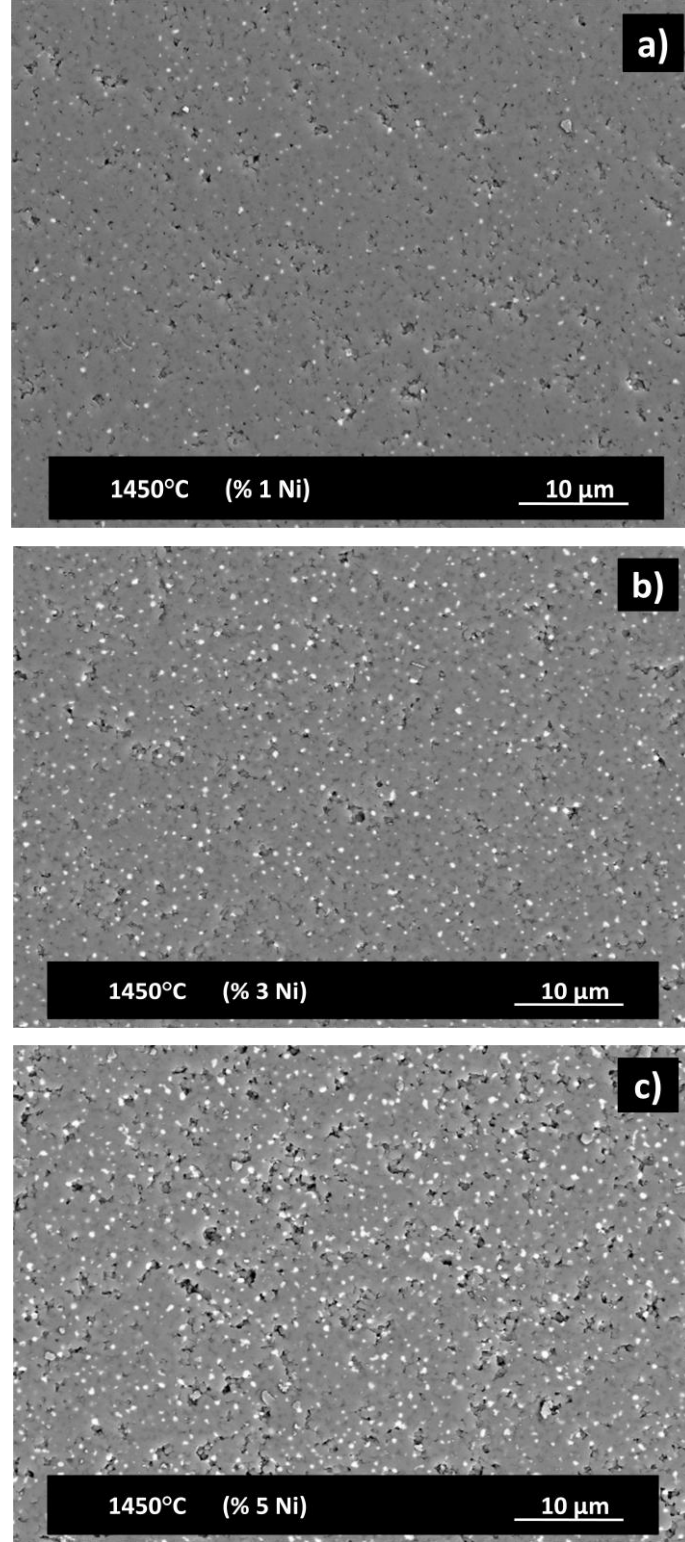
Al_2O_3 , Ni tarafından ısıtılmamaktadır [Tuan and Brook, 1992]. Ayrıca nikelin ısı genleşme katsayısı ($15 \times 10^{-6} C^{-1}$) alüminanın ısı genleşme katsayısından ($8.4 \times 10^{-6} C^{-1}$) daha yüksek olduğu için sinterleme sıcaklığından soğuduğunda, Al_2O_3/Ni arayüzeyinde porlar meydana gelmektedir [Li et al., 2004]. Bu durum metal oranı arttıkça daha da önem kazanmaktadır çünkü yüksek metal oranı daha fazla Al_2O_3/Ni arayüzeyi demektir. Nikel içeren kompozitler içerisinde en yüksek relatif yoğunluk 1550°C de % 1 Ni oranı için % 98.24 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.6 :Sinterleme sıcaklığına ve metal hacim oranına bağlı olarak değişen relatif yoğunluk değerleri.

7.3. Mikroyapı Analizi

Numunelerin X-ışınları analizinin ve yoğunluk ölçümlerinin ardından yüzeyleri zımparalama ve parlatma işlemleri ile hazırlanarak, dağlama yapılmadan SEM görüntüleri geri saçınımlı elektron modunda alınarak, metal parçacıkların alümina matris içerisindeki genel dağılımları incelenmiştir. Örnek olarak Şekil 7.7’de 1450°C ’de sinterlenmiş numuneler için görüntüler verilmiştir. Geri saçınımlı elektron modunda, numune atomlarının çekirdeğine çarpıp dönen elektronları aracılığıyla görüntü alındığı için yüksek atom numaralı elementler daha parlak görülmektedirler. Nikel yüksek atom numaralı olan faz olduğu için de taneleri parlak beyaz görülmektedir. Koyu renkli bölgeler Al_2O_3 tanelerini göstermektedir. Tüm hacim oranları için homojen metal parçacık dağılımı elde edilebilmiştir. Artan metal hacim oranı ile yoğunlukta azalma meydana geldiği için özellikle hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozitte oluşan poroziteler dikkat çekmektedir.



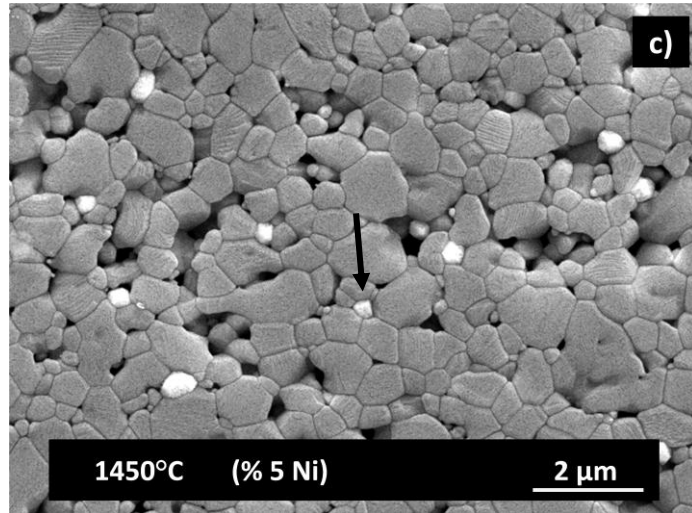
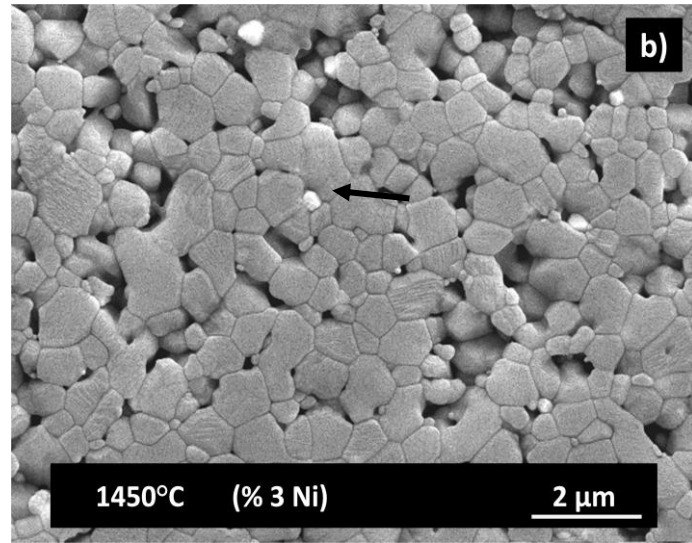
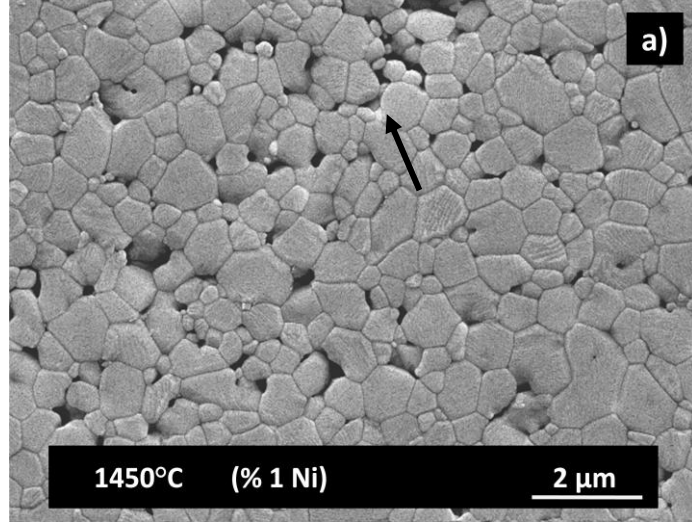
Şekil 7.7: 1450°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin SEM-BSE modunda çekilmiş görüntüleri. a) Hacimce % 1 Ni içeren, b) Hacimce % 3 Ni içeren, c) Hacimce % 5 Ni içeren.

Numunelerin mikroyapılarını daha detaylı incelemek için ısıtma sonrası ikincil elektron modunda görüntüler alınmıştır. Bu görüntüler sayesinde metal parçacıkların alümina matris içerisinde nerelerde konumlandığı ve matris tane boyutunun, metal hacim oranı ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak nasıl değiştiği incelenebilmiştir.

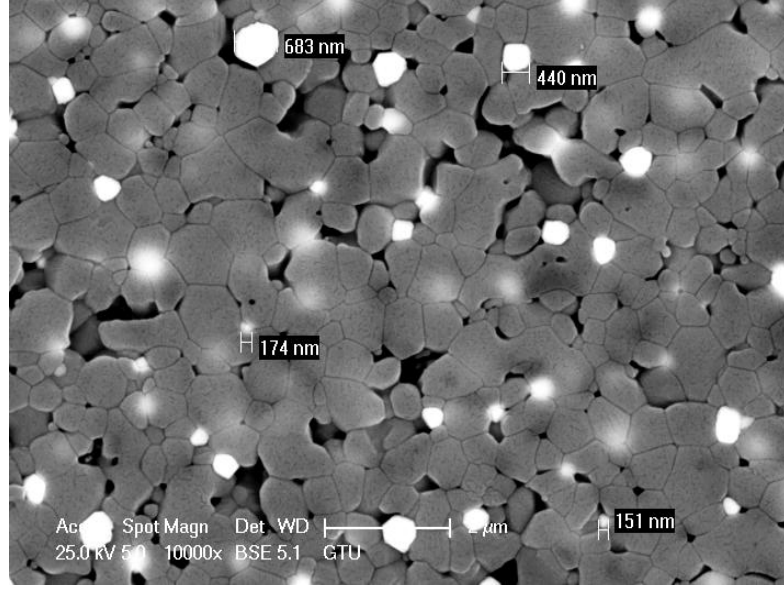
Şekil 7.8'de 1450°C 'de basınçsız sinterleme sonrası tüm metal hacim oranları için 1400°C 'de 30 dk süre ile dağlanmış numunelerden alınan ikincil elektron modu (SE) görüntüleri verilmiştir. Beyaz olan taneler nikel metaline, gri tondakiler ise alümina tanelerine aittir. Görüntülerdeki siyah oklar Ni tanelerine işaret etmektedir. Nikel taneleri genel olarak üçlü bağlantı noktalarında ve tane sınırlarında konumlanmıştır. Nikel tanelerinin boyutu hacim oranının artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Tüm oranlar için metal tane boyutu geniş bir aralıkta değişmektedir ve bu durum Şekil 7.9'da hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozit için gösterilmiştir. 1450°C'de sinterlenen numunede 150 nm'den 680 nm boyutuna varan nikel metal taneleri bulunmaktadır. Nikel oranı arttıkça yoğunlukta meydana gelen azalma ile porozitelerin varlığı rahatça görülebilmektedir.

Şekil 7.10'da tüm metal hacim oranları için 1500°C 'de sinterlenmiş numunelerden dağlama sonrası alınan görüntüler verilmiştir. 1450°C için olduğu gibi bu sinterleme sıcaklığı içinde nikel taneleri, üçlü bağlantı noktalarında ve tane sınırlarında konumlanmıştır. Yoğunluk 1450°C'de sinterlemeye kıyasla arttığı için daha az porozite içeren kompozitler elde edilmiştir. Nikel hacim oranının artması ile porozite ve nikel boyutundaki artış belirgin olarak görülmektedir.

Şekil 7.11'de 1550°C'de basınçsız sinterleme sonrası tüm metal hacim oranları için dağlanmış numunelerden alınan görüntüler verilmiştir. Görüntüler, ölçek uzunluğu diğer sıcaklıklardan farklı olarak 5 μm olacak şekilde verilmiştir. 1550°C sinterleme sıcaklığında, diğer sinterleme sıcaklıklarında yapılan açıklamalarda olduğu gibi nikel oranı arttıkça yoğunlukta meydana gelen azalma ile birlikte porozitelerde artış görülmektedir. Nikel taneleri diğer sıcaklıklarda olduğu gibi konumlanmıştır.



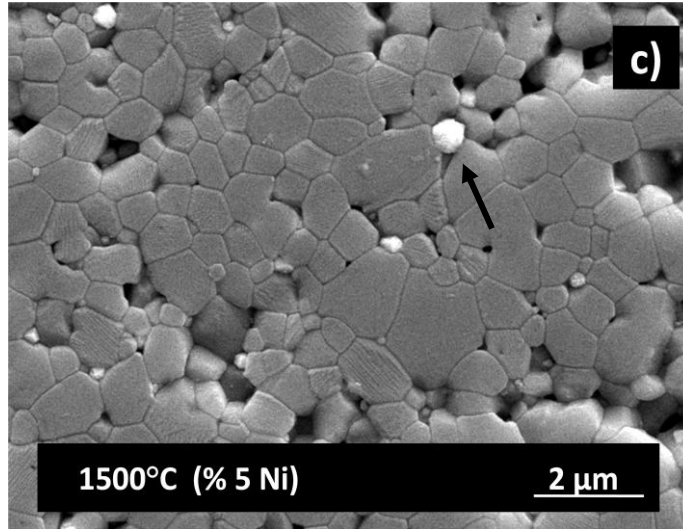
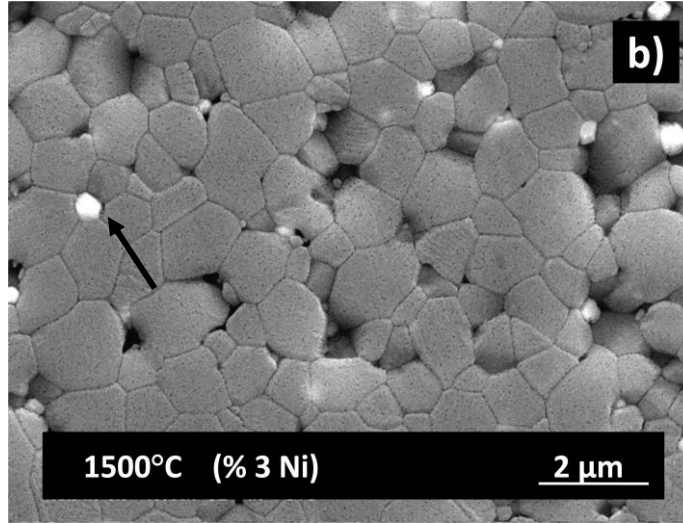
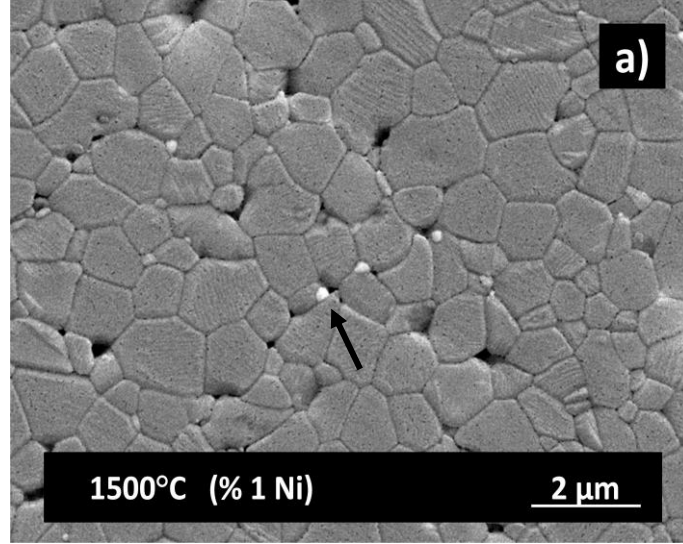
Şekil 7.8: 1450°C’de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri. a) Hacimce % 1 Ni içeren, b) Hacimce % 3 Ni içeren, c) Hacimce % 5 Ni içeren.



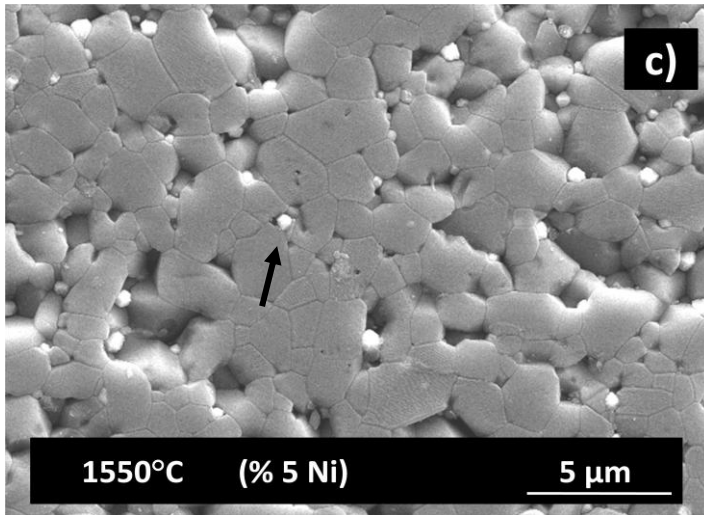
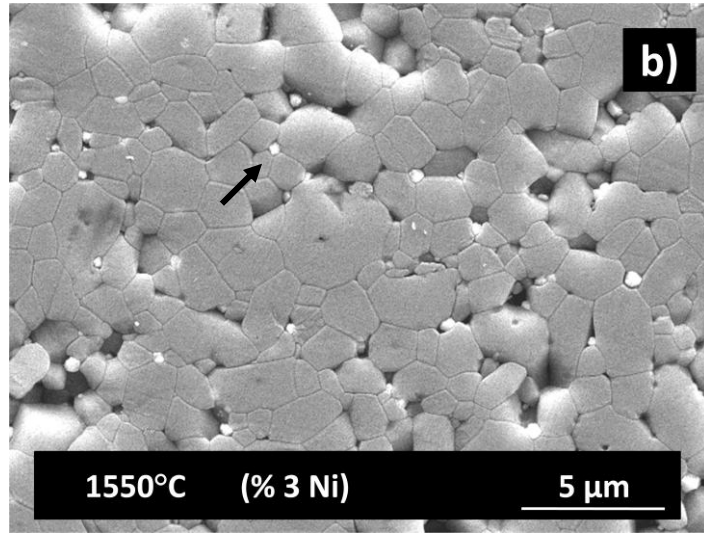
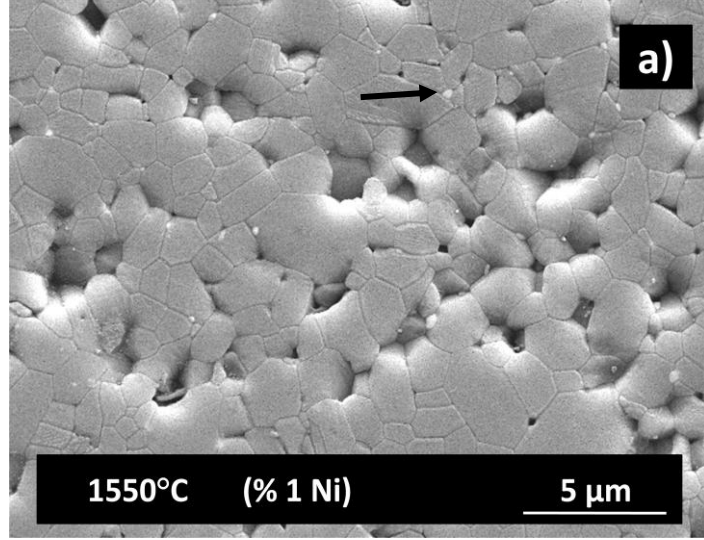
Şekil 7.9: 1450°C’de 2 saat basınçsız sinterlenmiş hacimce % 5 Ni içeren kompozitin dağlama sonrası BSE modundaki görüntüsü.

Yoğunluk analiz sonuçlarında da belirtildiği üzere en yoğun numuneler 1550°C sinterleme sıcaklığı için elde edilmiştir ve tüm kompozit numuneler içerisinde en yoğun olanı % 98.24 relatif yoğunluk ile hacimce % 1 Ni içeren kompozittir. Ancak genel olarak bu sinterleme sıcaklığındaki tüm oranlar ve söz konusu yoğun numune için verilen SE modunda çekilmiş görüntülerde yüksek yoğunluğa rağmen poroziteler bulunmaktadır. Tozların preslenmesi aşamasında CIP yapılmasına rağmen homojen yaş yoğunluğun sağlanamadığı görülmektedir. Ayrıca 1550°C yüksek bir sinterleme sıcaklığı olduğundan, matris tane boyutunda artış meydana gelmiştir ve bu yüzden ölçek uzunluğu 5 μm olan görüntüler üzerinden yorum yapılmıştır.

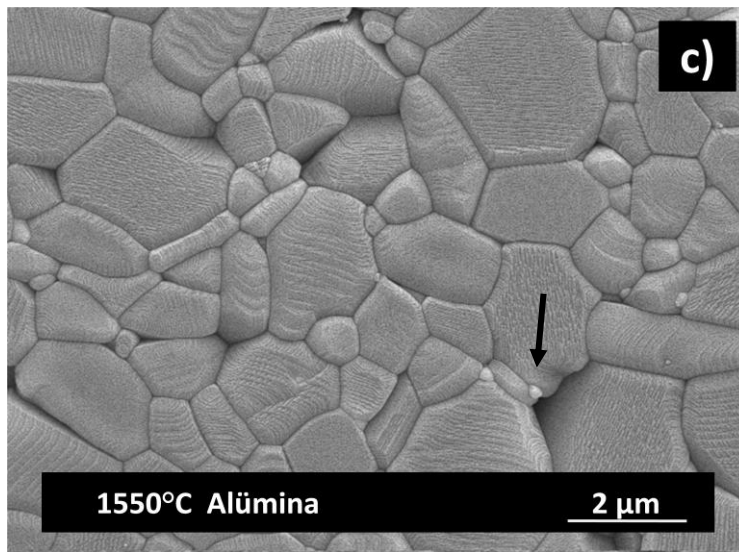
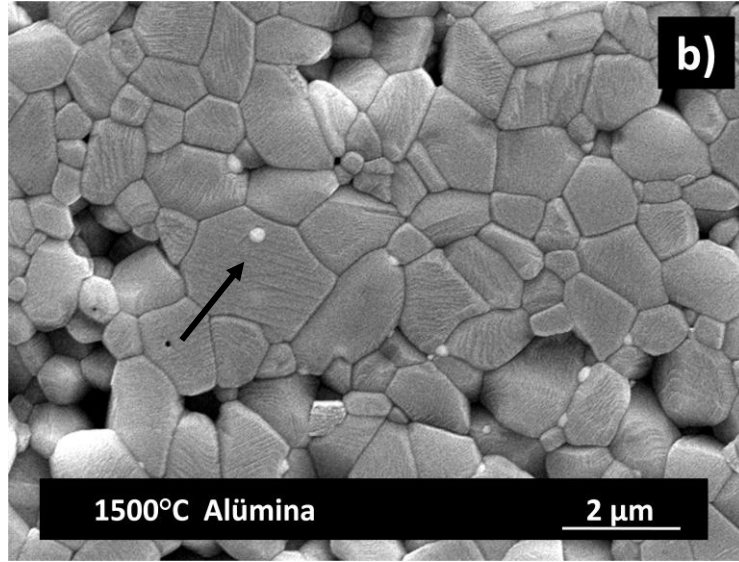
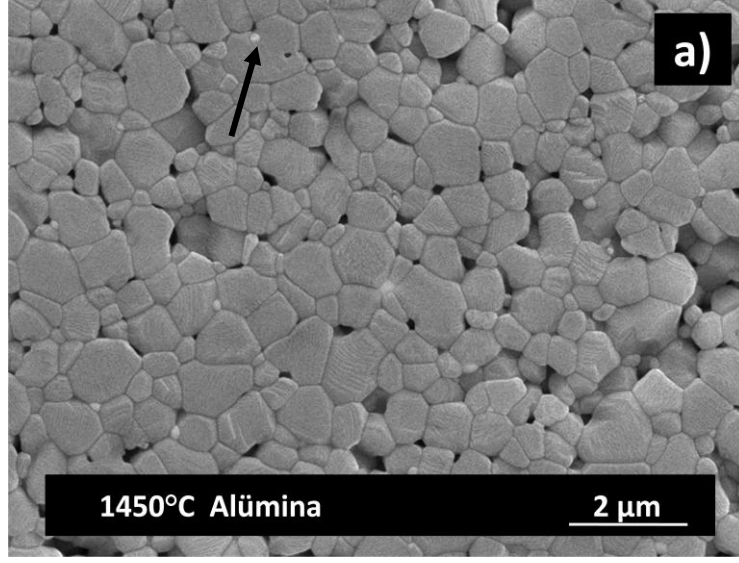
Şekil 7.12’de 1400°C’de 2 saat süre ile ısıl olarak dağlanan monolitik alümina numunelerin tüm sıcaklıklar için SE modunda çekilmiş görüntüleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunlukta artış meydana gelmesinin yanı sıra alümina tanelerinin boyutu da artmaktadır. Görüntülerdeki siyah oklar zirkonya tanelerini göstermektedir. Değirmenleme sırasında aşınma ile bünyeye katılan yaklaşık hacimce % 0.5 oranında zirkonya fazı rasgele bir şekilde alümina tane içinde, tane sınırlarında ve üçlü bağlantı noktalarında görülmektedir.



Şekil 7.10: 1500°C’de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri. a) Hacimce % 1 Ni içeren, b) Hacimce % 3 Ni içeren, c) Hacimce % 5 Ni içeren.



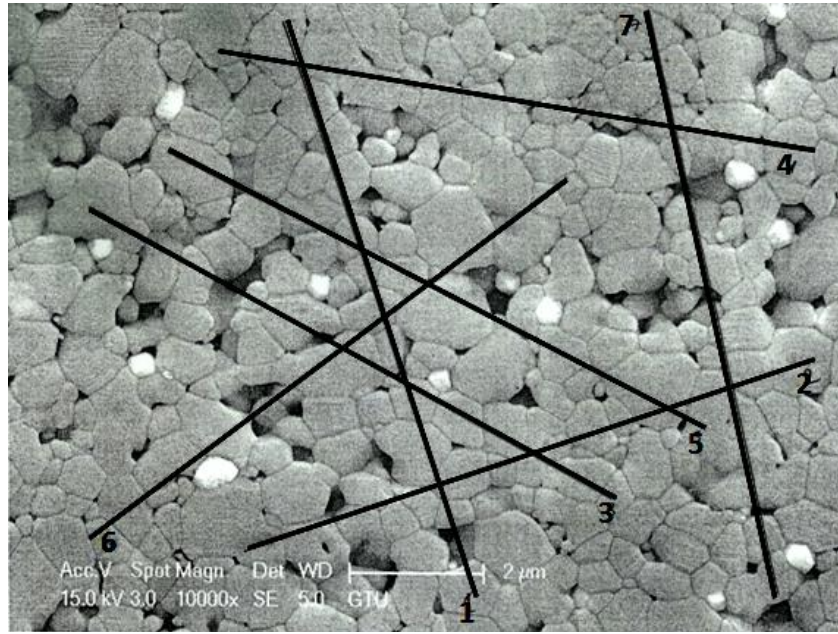
Şekil 7.11: 1550°C'de 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozitlerin dağlama sonrası SE modu görüntüleri. a) Hacimce % 1 Ni içeren, b) Hacimce % 3 Ni içeren, c) Hacimce % 5 Ni içeren.



Şekil 7.12: Monolitik alümina malzemenin dağlama sonrası SE modu görüntüleri. a) 1450°C, b) 1500°C, c) 1550°C’de sinterlenen.

7.4. Ortalama Tane Boyutu Analizi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen farklı oranlarda Ni içeren kompozitler ile monolitik alümina numunelerin alümina tane boyutunun ölçümü, mikroyapı analizi için ısı olarak dağlama sonrasında ikincil elektron modunda alınan görüntüler üzerinden yapılmıştır. Rasgele dikey ve yatay çizgiler çizilerek deneysel yöntemde daha önce belirtilen şekilde ölçülmüştür. Şekil 7.13’de hacimce % 5 Ni içeren kompozite ait kullanılan görüntülerden bir tanesi örnek olarak verilmiştir.



Şekil 7.13: 1450°C sinterlenen hacimce % 5 oranında Ni içeren kompozite ait görüntü üzerinden tane boyutu ölçümü.

Şekil 7.13’de gösterilen görüntü üzerinden ölçüm yapılırken, 7 tane rasgele 12 cm’lik çizgi çekilmiştir. 2 µm’lik ölçek çizgisi cetvelde 2.8 cm’e denk geldiği için çekilen 12 cm’lik çizgi uzunluğu 8.57 µm’ye eşittir. Her bir çizginin kestiği tane sınırları sayılmış (1. çizgi 15, 2. çizgi 14...) ve bu sayılar toplanarak ortalaması alınmıştır. 8.57 sayısı bulunan bu ortalama tane sınırı sayısına bölünerek bulunan sayı (0.577 µm) son olarak da düzeltme faktörü 1.57 ile çarpılarak tane boyutu 0.905 µm olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama bu sıcaklık ve oran için 3 farklı görüntü ile tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Ölçüm, tüm oran ve sıcaklıklar için gerçekleştirilerek Tablo 7.3 elde edilmiştir.

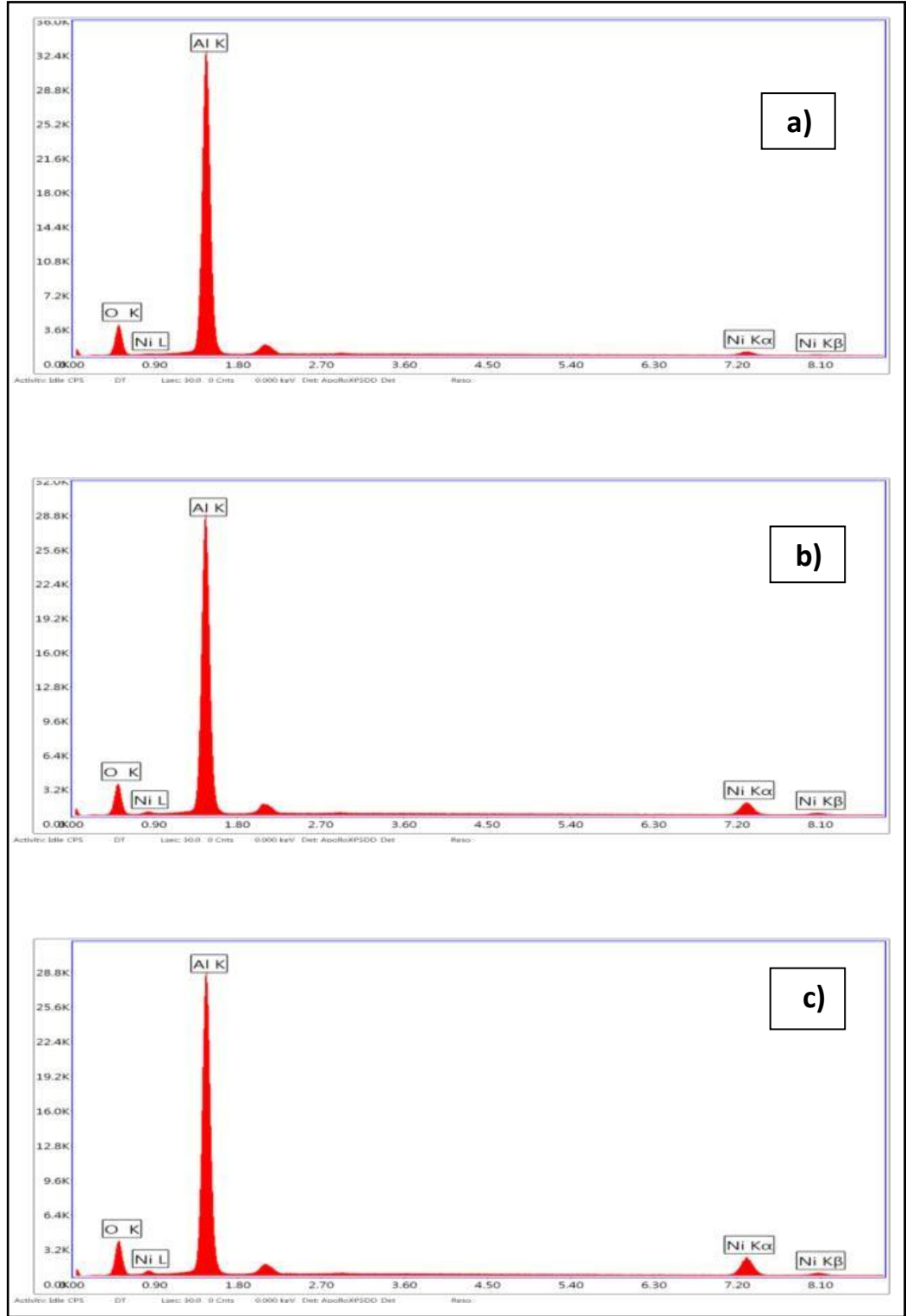
Tablo 7.3: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve nikel oranları için hesaplanan ortalama alümina tane boyutu (μm).

	1450°C	1500°C	1550°C
Monolitik	0.93	1.52	1.81
% 1 Ni içeren	0.93	1.32	2.09
% 3 Ni içeren	0.93	1.40	2.08
% 5 Ni içeren	0.89	1.40	2.09

Tablo 7.3’de görüldüğü üzere tüm nikel oranları ve monolitik Al_2O_3 için sinterleme sıcaklığı arttıkça, alümina tane boyutunda artış gözlenmiştir. Bu tane boyutu artışı kompozit numunelerde özellikle sıcaklık 1500°C’den 1550°C’ye çıktığında daha fazladır. 1450°C ve 1500°C sinterleme sıcaklıklarında Ni parçacıklarının varlığı Al_2O_3 tane büyümesini engellemektedir. Sıcaklığın 1550°C’ye çıkması ile Ni sıvı faza dönüşmekte ve sıvı faz sinterlemeye geçilmektedir. Bu durumda artık Ni parçacıkları, Al_2O_3 tanelerinin büyümesini kısıtlayıcı rol üstlenememektedir. Nikel oranının artmasının da tane büyüklüğüne belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Düşük nikel metal oranının (% 1, 3, 5) ve homojen metal dağılımı sağlanmasının, kompozitler için benzer matris tane büyüklüğü elde edilmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

7.5. SEM-EDS Analizi

Şekil 7.14’de tüm metal hacim oranları için 1500°C’de sinterlenen kompozitlere ait EDS grafikleri verilmiştir. EDS grafiklerinde görülen pikler, X-ışını kırınım analizinden elde edilen pikler ile paralel bir şekilde yapıda Al_2O_3 ve Ni kristal bölgelerinin olduğunu göstermektedir. Hacimce % 1 Ni içeren kompozitte Ni faz oranı düşük olduğu için bu faza ait ana pik olan Ni K_{α} ’nın da şiddeti düşüktür. Ni kristal fazına ait pikler, Ni hacim oranı arttıkça belirginleşmektedir. Pikler en belirgin olarak hacimce % 5 Ni içeren kompozit için Şekil 7.14.c’de görülmektedir.



Şekil 7.14: Kompozitlere ait EDS grafikleri. a) % 1 Ni, b) % 3 Ni, c) % 5 Ni içeren.

7.6. Mekanik Analizler

7.6.1. Sertlik

Üç farklı sıcaklıkta sinterlenen monolitik Al_2O_3 ve kompozit numunelerin 5 kg yük altında 10 sn süre ile Vickers sertlik değerleri ölçülmüştür. Yapılan ölçüm sonuçları GPa cinsinden Tablo 7.4'de ve grafik olarak Şekil 7.15'de gösterilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça Şekil 7.15'de görüldüğü üzere numunelerin sertlik değerlerinde artış meydana gelmektedir. Bu artış özellikle sıcaklık $1450^{\circ}C$ 'den $1500^{\circ}C$ 'ye çıktığında daha fazladır. Bu durumun aynı sıcaklık geçişinde yoğunlukta da daha fazla artma meydana gelmesi ile paralel olduğu görülmektedir. Yani yoğunluktaki artış ile sertlikte artma meydana gelmiştir. En yüksek sertlik değerleri $1550^{\circ}C$ sıcaklıkta sinterleme sonrası elde edilmiştir.

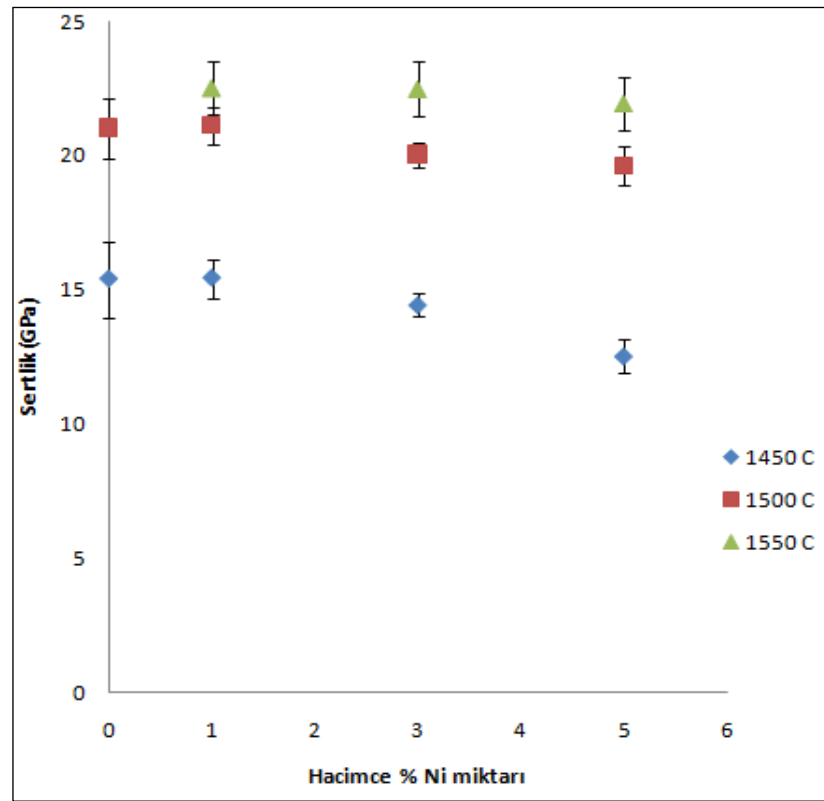
Tablo 7.4: Tüm sinterleme sıcaklıkları ve metal oranları için ölçülen sertlikler (GPa).

	1450°C	1500°C	1550°C
Monolitik	15.40	21.02	Ölçüm yok
%1 Ni içeren	15.43	21.10	22.53
% 3 Ni içeren	14.42	20.03	22.49
% 5 Ni içeren	12.54	19.62	21.95

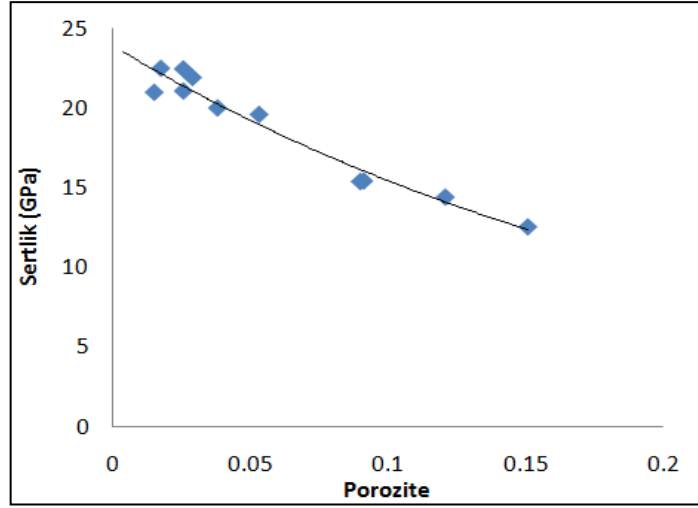
Artan Ni hacim oranı ile sertlikte azalma meydana gelmesi beklenmektedir. Metal seramiğe göre sertliği daha düşük bir faz olduğu için oranındaki artış da kompozitin sertliğinde azalmayı beraberinde getirir. Ayrıca nikel metalinin alüminayı ıslatma kabiliyetinin yetersiz olduğu bilinmektedir ve ıslatma açısı da yaklaşık 128° 'dir [Humenik and Kingery, 1954]. Bu durum artan nikel hacim oranı ile yoğunlukta azalmaya sebep olmaktadır. $1550^{\circ}C$ 'de 22.53 GPa ile en yüksek sertlik değeri hacimce % 1 oranında Ni içeren kompozite aittir. $1550^{\circ}C$ 'de hacimce % 5 oranında nikel içeren kompozitin sertliği ise 21.95 GPa olarak ölçülmüştür. Bu da beklenin aksine yüksek bir değerdir ve aralarındaki ufak fark yoğunlukla ilgilidir. Bu durumda sertlik değişiminde esas etkili olan parametrenin yoğunluk olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 7.16'da grafik olarak gösterilmiştir. Sertlik-porozite arasındaki ilişki matematiksel olarak Eşitlik 7.1 ile ifade edilebilir:

$$H = 24 e^{-4.38P} \quad (7.1)$$

Eşitliğe bağlı olarak görülebilir ki tam yoğun numunede (porozite, $P = 0$) olduğunda numunenin sertliği 24 olmaktadır. Nano boyutta metallerde dislokasyon hareketinin kısıtlandığı ve bu durumda sertliği arttırdığı bildirilmiştir [Chokshi et al., 1989]. Kompozit numunelerde metal parçacık boyutu 100 nm 'nin üzerindedir ancak yeterince ufak metal taneleri sayesinde malzemenin sertliğinde azalma olmamıştır.



Şekil 7.15: Sinterleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve metal hacim oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin (GPa) değişimi.



Şekil 7.16: Sertliğin (GPa) poroziteye bağlı olarak değişimi.

7.6.2. Elastik Modülüs

Elastik modülüs değerleri, test yöntemine uygun formda numune üretilmediği için deneysel olarak ölçülemediği, deneysel yöntemde belirtilen şekilde teorik olarak hesaplanmıştır. İlk olarak karışımlar kuralından elastik modülüs hesaplanmış ve Tablo 7.5’de verilmiştir. Ardından bu değerler kullanılarak ve de numune yoğunlukları dikkate alınarak teorik yoğunluklar bulunmuştur ve Tablo 7.6’da verilmiştir. Nikelin elastik modülüsü ($E_{Ni} = 210 GPa$) alüminadan ($E_A = 400 GPa$) daha düşük olduğu için, nikel oranındaki artış kompozitin elastik modülüsünü düşürmektedir. En düşük yoğunluk değerleri $1450^{\circ}C$ ’de sinterlenen numunelere ait olduğundan, en düşük elastik modülüste bu numuneler için hesaplanmıştır.

Tablo 7.5: Monolitik alümina ve kompozitlerin karışımlar kuralından hesaplanan elastik modülüs değerleri (GPa) ($V_A = Al_2O_3$ hacim oranı, $V_{Ni} = Ni$ hacim oranı).

Malzeme	$E_o = E_A V_A + E_{Ni} V_{Ni}$
Monolitik Al_2O_3	400
% 1 Ni içeren	398
% 3 Ni içeren	394
% 5 Ni içeren	390

Tablo 7.6: Monolitik alümina ve kompozitlerin teorik olarak hesaplanan elastik modülüs değerleri (GPa).

	1450°C	1500°C	1550°C
Monolitik	334	389	397
% 1 Ni içeren	332	379	385
% 3 Ni içeren	309	366	375
% 5 Ni içeren	286	352	369

7.6.3. Tokluk

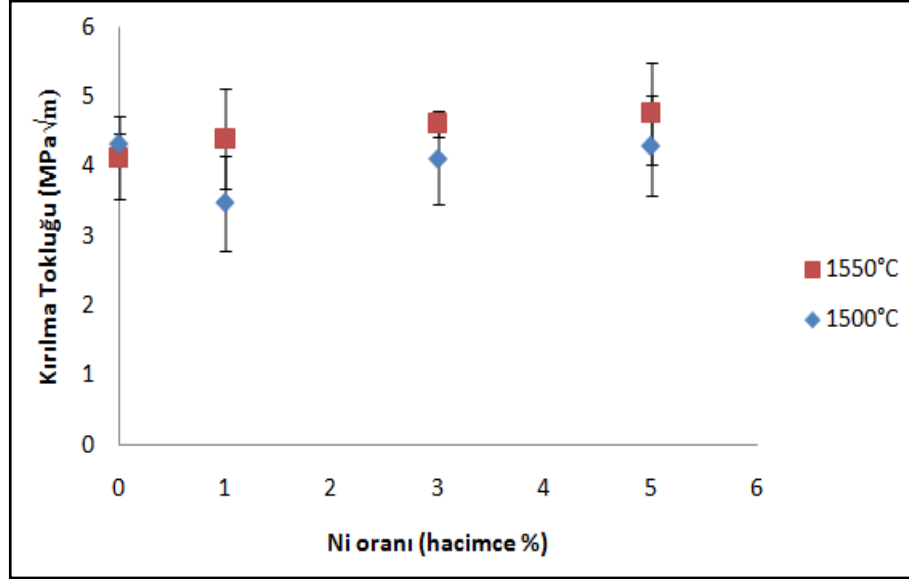
Üç farklı metal oranında üretilen disk numuneler ile monolitik alüminanın tokluk ölçümleri Vickers iz yöntemi ile 10 kg yük altında ve 10 sn süre ile gerçekleştirilmiştir. Yoğunlaşmış numunelerden elde edilen tokluk değerlerinin nikel hacim oranına bağlı olarak değişimi Şekil 7.17’de gösterilmiştir. Her nokta ilgili sıcaklıkta sinterlenmiş 3’er numuneden alınmış ölçümlerin ortalamasını göstermektedir. 1450°C için numuneler yeterince yoğunlaşmadığından ölçüm yapılamamıştır. Tablo 7.7’de ölçülen ortalama tokluk değerleri toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 7.7: Monolitik alümina ve kompozitlerin Vickers iz yöntemi ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri ($MPa\sqrt{m}$).

	1500°C	1550°C
Monolitik	4.33	4.13
% 1 Ni içeren	3.47	4.39
% 3 Ni içeren	4.11	4.61
% 5 Ni içeren	4.30	4.76

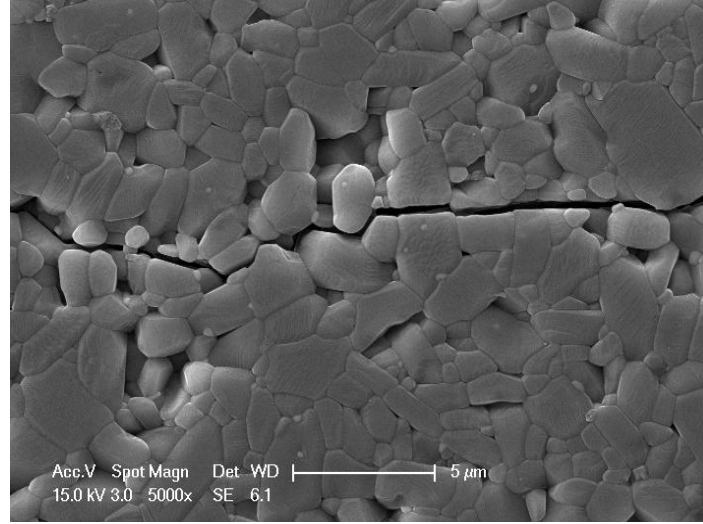
Çok kristalli alümina seramiği 3.5 – 4.5 $MPa\sqrt{m}$ aralığında tokluk değerine sahiptir [Rice, 2000]. Kompozitler ile aynı şartlar altında üretilen monolitik alümina için bulunan tokluk değerleri bu aralıktadır. Kompozitlerde yüksek sıcaklığın yoğunlaşmaya olan etkisiyle 1550°C’de ki yoğun numuneler az miktar da olsa daha yüksek tokluk değerlerine sahiptir. Ayrıca tokluk artan nikel hacim oranı ile artış göstermiştir. Bu durum sünek kırılmaya maruz kalan faz oranının artmış olmasıyla

ilişkilidir. En yüksek tokluk değeri 1550°C’de sinterlenen hacimce % 5 Ni içeren kompozit için $4.76 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ olarak ölçülmüştür.

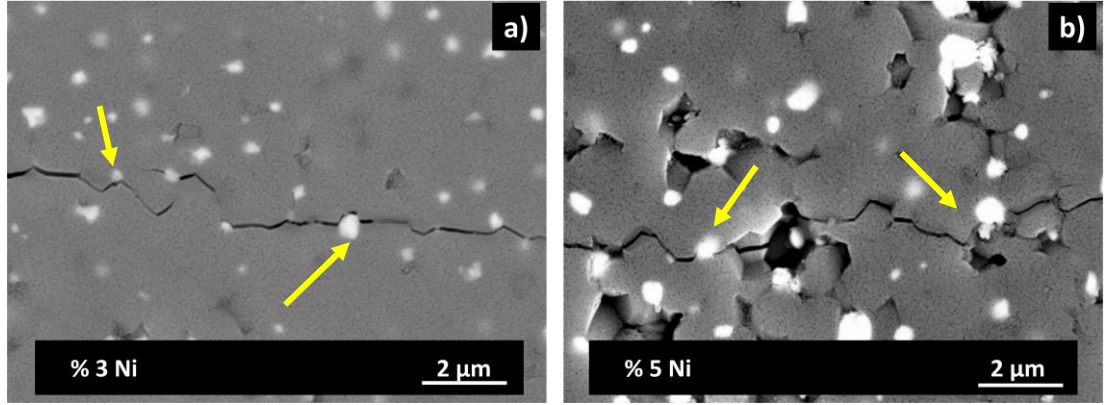


Şekil 7.17: Kırılma tokluğunun nikel hacim oranı ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Şekil 7.18’de 1550°C’de sinterlenmiş monolitik alümina numunenin yüzeyinde Vickers iz yöntemi ile oluşturulan çatlak görülmektedir. Çatlak hem taneler arasından (intergranular) hem de taneleri bölerek (transgranular) ilerlemektedir. Şekil 7.19’da 1500°C’de sinterlenmiş % 3 ve % 5 metal hacim oranına sahip kompozitlerde çatlağın nasıl ilerlediği görülmektedir. Bu görüntü dağlanmamış numune yüzeyinden alındığı için tane sınırları belli olmamaktadır ancak zig zag şeklinde ilerleyen çatlaklara metal parçacıkların köprüleme etkisi ve parçacıkların çatlak yönünü saptırması görülebilmektedir. Sarı oklar köprüleme ve sapma yaratan Ni parçacıkları göstermektedir. Dolayısıyla tokluktaki az miktar artış metal parçacıkların çatlakları köprülemesi ve saptırması sonucu olmuştur.



Şekil 7.18: 1550°C/2 saat sinterlenmiş monolitik alümina numunenin Vickers iz yöntemi ile oluşturulan çatlak görüntüsü.



Şekil 7.19: Al₂O₃/Ni kompozitler için Ni parçacıklar ve çatlak arasında ilişki. a) % 3 Ni içeren, b) % 5 Ni içeren kompozit (1500°C/2 saat sinterlenmiş).

8. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışma ile alümina seramik malzemesinin nano boyutta metal içerecek şekilde üretilip, Al_2O_3 -Ni kompozit toz karışımları hazırlanması ve ardından farklı sıcaklıklarda ve metal oranlarında hazırlanan kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu bölümde heterojen çöktürme yöntemi ile üç farklı metal oranında üretilerek, üç farklı sıcaklıkta basınçsız olarak sinterlenen nikel ile takviyelendirilmiş alümina matrisli kompozitlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilip, irdelenecektir.

Nikel parçacık takviyeli alümina matrisli nanokompozitlerin üretilmesi için daha önce Guo Jun Li ve arkadaşları tarafından uygulanan heterojen çöktürme yöntemi yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilebilmiştir. Çöktürme işlemi sonrası literatürde mevcut bulunan çalışmalara göre belirlenen uygun kalsinasyon ve indirgeme parametreleri ile Al_2O_3 -Ni kompozit toz karışımları elde edilebilmiştir. Bu durum SEM-EDS faz analizi sonucu ile desteklenmiştir. Ardından söz konusu toz karışımları disk şeklinde basılıp, 1450 – 1500 – 1550°C sıcaklıklarda, 2 saat süre ile, % 10 H_2 +% 90 Ar indirgeyici atmosferde basınçsız olarak sinterlenebilmiştir. Çalışmada Guo Jun Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalardan farklı olarak, basınçsız sinterleme tekniği kullanılmış ve onların tercih ettikleri metal oranları (hacimce % 4, 6.5, 8.5, 10) dışında metal oranları (% 1, 3, 5) elde etmek üzere üretim yapılmıştır.

Nikel takviyeli alümina kompozitler ile aynı şartlar altında monolitik alümina diskler hazırlanmıştır. Ancak kompozit tozların hazırlanması için de kullanılan zirkonya bilyalar monolitik alümina tozunu değirmenleme esnasında daha fazla aşınarak bünyeye katılmıştır. Zirkonya fazı gerek sinterlenen monolitik alümina disklerinin XRD analiz sonucunda, gerekse SEM görüntülerinde fark edilebilmektedir.

Nano metal parçacık takviyeli seramik matrisli kompozitlerde yüksek özellikler elde edilmesinde en kilit noktalardan bir tanesinin homojen metal dağılımı elde edilmesi gerektiği bilinmektedir. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere, heterojen çöktürme yöntemi kullanılmasıyla, tüm metal oranları için homojen metal parçacık dağılımı elde edilebilmiştir. Ancak yüksek sinterleme sıcaklıkları kullanılması ve basınçsız sinterleme tercih edilmesi, sinterleme sonrası metal parçacıkların

boyutlarında artış meydana gelmesine sebep olmuştur. Artan metal hacim oranı ile metal parçacık boyutunda da önemli ölçüde artış söz konusu olmuş, 1550°C’de % 5 Ni içeren kompozit için 1 μm kadar boyutlarda metal taneler yapıda görülmüştür.

Arşimet metoduyla bulunan yoğunluk değerleri ile karışımlar kuralı ile hesaplanan yoğunluk değerleri kıyaslanarak relatif yoğunluk hesaplanmış ve en yoğun numunelerin sinterleme sıcaklığı 1550°C olduğunda elde edildiği görülmüştür. Kompozitlerde en yüksek relatif yoğunluk % 98.24 ile hacimce % 1 oranında Ni içeren kompozite aittir. Artan Ni hacim oranının ise yoğunluğu düşürdüğü görülmüştür. Bu duruma Ni metalinin seramiği yeterince ısıtamaması ve ısıl genleşme katsayıları arasındaki farkın porozite oluşumuna yol açmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Monolitik alümina için ise 1550°C’de % 99.60 yoğunluk bulunmuştur. 1500 – 1550°C için bulunan relatif yoğunluk değerleri yüksek yoğunluk değerleri olmasına rağmen SEM görüntülerinde gerek monolitik alümina gerekse kompozit numuneler porozite içermektedirler. Bu durumun özellikle homojen yaş yoğunlukta numuneler hazırlanamamasından ve sinterleme sonrasında da bölgesel yoğunluk farklılıkları oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sinterlenen tüm kompozit numunelerdeki alümina matrisin ve monolitik alüminanın tane boyutu ölçülmüştür. Nikel için ise özel bir boyut ölçümü yapılmamıştır. Nikel boyutları SEM görüntüleri üzerinden yorumlanmıştır. Yoğunluğun en fazla olduğu kompozit numunelerde ortalama alümina tane boyutu 2.09 μm olarak ölçülmüştür. Metal faz oranının görece düşük olmasının alümina tane boyutunu etkilemediği görülmüştür.

Üretilen numunelerin Vickers sertlik yöntemiyle ölçülen sertlik değerlerinde en iyi sonuçlar 1550°C’de sinterlenen numuneler için elde edilmiştir. Numunelerin sertlik değerleri bu sıcaklıkta birbirine çok yakın olmakla birlikte, hacimce % 1 Ni içeren kompozit için 22.53 GPa olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklıkta % 3 için 22.49 GPa, % 5 Ni oranı için ise 21.95 GPa sertlik ölçülmüştür. Aralarındaki küçük farkın yoğunlukla alakalı olduğu düşünülmektedir. Yeterince ufak metal taneleri sertlik etkisi yaratmış, yoğun kompozit numunelerde metal oranı arttıkça dikkate değer bir sertlik değişimi olmamıştır.

Elastik modülüs ölçümü, prizmatik formda numune üretilmediği için deneysel olarak değil, yoğunluğu ve karışımlar kuralından hesaplanan elastik modülüsü dikkate alan bir formül yardımıyla teorik olarak yapılmıştır. Daha düşük elastik

modülüse sahip olan nikelin hacim oranı artışı, elastik modülüsü düşürmüştür. Relatif yoğunluklara paralel olarak elastik modülüste artış veya azalış göstermiştir.

Üretilen numunelerin tokluk değerleri Vickers iz yöntemi ile yapılan ölçümlere göre belirlenmiştir. Tokluk artan metal hacim oranı ile az miktar artış göstermiş, en yüksek tokluk değeri 1550°C'de sinterlenen hacimce % 5 Ni içeren kompozit için $4.76 MPa\sqrt{m}$ olarak ölçülmüştür. Yüksek tokluk sağlanması için yoğun numune gerektiğinden en iyi tokluk değerleri 1550°C 'de sinterlenen numuneler için ölçülmüştür. Artan metal faz oranı ile sünek kırılmaya uğrayan faz oranı arttığı gibi, tokluğu arttırıcı mekanizmalar olan çatlak köprülenmesi ve çatlak sapması etkisini göstermeye başlamıştır.

8.1. Öneriler

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara bağlı olarak ileride yapılacak olan çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır;

- Yapılan çalışmada Al_2O_3 -Ni kompozit toz karışımının elde edilmesi için gerçekleştirilen tüm aşamalar sonrası özellikle Ni metalinin indirgeme ile elde edilmesinden sonra geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile mikroyapıların incelenmesi ve Ni tane boyutlarına bakılması gerekmektedir.
- Homojen dağılımlı metal parçacık üretimine imkan veren heterojen çöktürme yöntemi ile Ni yerine metal tuzu olan başka metaller (örneğin kobalt) ile takviyelendirme yapılarak yeni çalışmalar gerçekleştirilip, literatüre katkı yapılabilir.
- Üç farklı oranda metal içerecek şekilde numune üretmek için toz karışımları hazırlanmış, XRD ve EDS ile yapıdaki kristal fazların varlığı kontrol edilebilmiştir. Ancak son elde edilen numunelerdeki metal oranlarının tespiti açısından ICP-OES gibi bir tekniğin kullanılması faydalı olacaktır.
- Kompozitler ile karşılaştırma maksatlı olarak üretilen monolitik alümina numuneler hazırlanırken meydana gelen zirkonya bilye aşınması dikkate alınarak, değirmenleme sırasında yüksek saflıkta alümina bilye kullanılması gerekmektedir.

- Yüksek sıcaklıkta basınçsız sinterleme sonrası metal tanelerinin boyutlarının artarak $1 \mu m$ ' ye dayanması, nano boyutu muhafaza edecek farklı sinterleme (spark plazma sinterleme vs.) yöntemlerinin gerekliliğini düşündürmektedir.
- Yüksek yoğunluklara çıkılsa dahi bölgesel yoğunluk farklılıklarının azaltılması ve düşük yaş mukavemetin artırılarak farklı formlarda (örneğin prizmatik) numuneler üretilebilmesi için indirgeyici atmosferde uzaklaştırılabilen bir bağlayıcı polimer kullanılması ve böyle bir sistemin çalışması gerekmektedir. Böylece elastik modülüsün deneysel olarak ölçülmesine imkan verecek formda ve düzgünlükte numune hazırlanabilecektir.
- Uygun formda numune hazırlanması sağlanarak kompozitlerin Vickers iz yöntemi ile tokluk ölçümü yapılmasının yerine, yüzey çatlağı yöntemiyle (ASTM C1421) tokluk değerlerinin ölçülmesi daha doğru sonuç verecektir. Buna ilaveten numunelerin mukavemet değerleri de ölçülebilecektir.
- Heterojen çöktürme yöntemi ile üretilen Al_2O_3/Ni kompozitlerin farklı aşındırıcılara karşı olan aşınma dirençleri yada darbe dirençleri ölçülerek yeni çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

Aharon O., Bar-Ziv S., Gorni D., Cohen-Hyams T., Kaplan W. D., (2004), “Residual Stresses and Magnetic Properties of Alumina–Nickel Nanocomposites”, *Scripta Materialia*, 50 (9), 1209–1213.

Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B., (1981), “A Critical Evaluation of Indentation Techniques For Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements”, *Journal of the European Ceramic Society*, 4, 533–538.

Awaji H., Choi S. M., Yagi E., (2002), “Mechanisms of Toughening and Strengthening in Ceramic Based Nanocomposites”, *Mechanics of Materials*, 34, 411-422.

Barsoum M. W., (2003), “Fundamentals of Ceramics”, 2nd Edition, Institute of Physics Publishing.

Basu B., Balani K., (2011), “Advanced Structural Ceramics”, 1st Edition, Wiley & Sons, Inc.

Broniszewski K., Wozniak J., Czechowski K., Jaworska L., Olszyna A., (2013), “Al₂O₃–Mo Cutting Tools for Machining Hardened Stainless Steel”, *Wear*, 303, 87-91.

Callister W. D., (2007), “Materials Science and Engineering, An Introduction”, 7th Edition, Wiley & Sons, Inc.

Campbell F. C., (2010), “Structural Composite Materials”, 1st Edition, The Materials Information Society.

Carim A. H., Rohrer G. S., Dando N. R., Tzeng S. Y., Rohrer C. L., Perrotta A. J., (1997), “Conversion of Diaspore to Corundum”, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 2677–2680.

Chai C. Y., Shih W. H., (1999), “Effect of Acid On The Coating of Boehmite Onto Silicon Carbide Particles In Aqueous Suspensions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 82 (2), 436–440.

Chawla K. K., (1993), “Ceramic Matrix Composites”, 1st Edition, Springer Science+Business Media.

Chen R. Z., Tuan W. H., (1998), “Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 463–468.

Cho D. G., Yang S. K., Yun J. C., Kim H. S., Lee J. S., Lee C. S., (2013), “Effect of Sintering Profile on Densification of Nano-Sized Ni/Al₂O₃ Composite”, *Composites: Part B*, 45, 159–164.

Chokshi A. H., Rosen A., Karch J., Gleiter H., (1989), “On the Validity of the Hall–Petch Relationship in Nanocrystalline Materials”, *Scripta Metallurgica*, 23, 1679–1684.

Çerezci T., (2008), “Nikel Partikül Takviyeli Alümina Seramik Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Çinaz E., (2012), “Ağırlıkça % 2 MgO ve % 2 TiO₂ Katkılı Alümina Seramiğinin Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Cohen-Hyams T., Plitzko J. M., Hetherington C. J. D., Hutchison J. L., Yahalom J., Kaplan W. D., (2004), “Microstructural Dependence of Giant-Magnetoresistance in Electrodeposited Cu–Co Alloys”, *Journal of Material Science*, 39 (18), 5701–5709.

Davis J. R., (2000), “Nickel, Cobalt And Their Alloys”, 1st Edition, ASM Specialty Handbook.

Dieter G. E., Bacon D., (1988), “Mechanical Metallurgy”, SI Metric Edition, McGraw Hill.

Doremus R. H., (2008), “Alumina”, In: R. H Doremus, J. F Shackelford Editors, “Ceramic and Glass materials, Structure, Properties and Processing”, 1st Edition, Springer.

Elrefaie F. A., Smeltzer W. W., (1981), “Thermodynamics of Nickel–Aluminum–Oxygen System Between 900 and 1400 K”, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (10), 2237–2242.

Evans A. G., (1990), “Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (2), 187-206.

Ferroni L. P., Pezzotti G., (2002), “Evidence for Bulk Residual Stress Strengthening in Al₂O₃/SiC Nanocomposites”, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (8), 2033–2038.

Flinn B. D., Ruhle M., Evans A. G., (1989), “ Toughening in Composites of Al₂O₃ Reinforced with Al”, *Acta Metallurgica Et Materialia*, 37, 3001–3006.

Gains R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B., Rosenzweig A., (1977) “Dana’s New Mineralogy”, 6th Edition, Wiley.

Gieske J. H., Barsch G. R., (1967), “Pressure Dependence of the Elastic Constants of Single Crystalline Aluminum Oxide”, *Physica Status Solidi*, 29, 121–131.

Gitzen W. H., (1970), “Alumina As A Ceramic Material”, 1st Edition, The American Ceramic Society, Westerville.

Gleiter H., (1989) “Nanocrystalline Materials, Review”, *Progress In Material Science*, 33, 223-315.

Green D. J., (1998), “An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics”, 1st Edition, Cambridge Solid State Science Series.

Gryaznov V. G., Trusov L. I., (1993), “Size Effects in Micromechanics of Nanocrystals”, Progress in Materials Science, 37, 289–401.

Guo J., Li J., Kou H., (2011), “Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials”, In: R. Xu, W. Pang, Q. Huo, Editors, “Modern Inorganic Synthetic Chemistry”, 1st Edition, Elsevier.

Hart L. D., (1990), “Alumina Chemicals”, 1st Edition, The American Ceramic Society.

Heimann R. B., (2010), “Classic and Advanced Ceramics from Fundamentals to Applications”, 1st Edition, Wiley-VCH.

Humenik M., Kingery, W. D., (1954), “Metal-Ceramic Interactions: Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems”, Journal of the American Ceramic Society, 37 (1), 18-23.

Ji Y., Yeomans J. A., (2002), “Processing and Mechanical Properties of Al₂O₃ 5 Vol % Cr Nanocomposites”, Journal of the European Ceramic Society, 22, 1927–1936.

John L., Everhart P. E., (1971), “Engineering Properties of Nickel And Nickel Alloys”, 1st Edition, Plenum Press.

Kaner R. B., Gilman J. J., Tolbert S. H., (2005), “Materials Science: Designing Superhard Materials”, Science, 308, 1268–1269.

Kaplan W. D., Avishai A., (2006), “Processing And Microstructural Control of Metal-Reinforced Ceramic Matrix Nanocomposites”. In: I. M. Low, Editor, “Ceramic Matrix Composites Microstructure, Properties and Applications”, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.

Kapolnek D., Jonghe C. D., (1991), “Particulate Composites From Powders”, Journal of the European Ceramic Society, 7, 345–351.

Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann, D. R., (1976), “Introduction to Ceramics”, 1st Edition, Wiley.

Krstic V. V., Nicholson P. S., Hoagland R. G., (1981), “Toughening of Glasses by Metallic Particles”, Journal of the American Ceramic Society, 64 (9), 499-504.

Lawn B. R., (1993), “Fracture of Brittle Solids”, 2nd Edition, Cambridge University Press.

Lewis C. L., Ott W. L., Sine N. M., (1966), “The Analysis of Nickel”, 1st Edition, Pergamon Press Inc.

Li G. J., Guo J. K., Huang X. X., (2001), “Fabrication of Ni-coated Al_2O_3 Powders by the Heterogeneous Precipitation Method”, *Materials Research Bulletin*, 36, 1307-1315.

Li G. J., Huang X. X., Guo J. K., (2003), “Fabrication and Mechanical Properties of Al_2O_3 -Ni Composite From Two Different Powder Mixtures”, *Materials Science and Engineering A*, 352, 23-28.

Li G. J., Huang X. X., Guo J. K., Chen D., (2002), “Ni-coated Al_2O_3 Powders” *Ceramics International*, 28, 623-626.

Li G. J., Ren R. M., Huang X. X., Guo J. K., (2004), “Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composites”, *Ceramics international*, 30, 977-982.

Lieberthal M., Kaplan W. D., (2001), “Processing and Properties of Al_2O_3 Nanocomposites Reinforced with Sub-Micron Ni and NiAl_2O_4 ”, *Materials Science and Engineering A*, 302(1), 83-91.

Lin Y. J., Jiang B. F., (1998), “Sintering and Phase Evolution of Electroless Nickel-Coated Alumina Powder”, *Journal of the European Ceramic Society*, 81, 2481-2484.

Liu Y., Zhou J., Shen T., (2013), “Effect of Nano-Metal Particles on the Fracture Toughness of Metal-Ceramic Composite”, *Materials and Design*, 45, 67-71.

Liu Y. G., Zhou J. Q., Shen T. D., Hui D., (2011a), “Grain Rotation Dependent Fracture Toughness of Nanocrystalline Materials”, *Materials Science and Engineering: A*, 528, 7684-7687.

Liu Y. G., Zhou J. Q., Wang L., Zhang S., Wang Y., (2011b), “Grain Size Dependent Fracture Toughness of Nanocrystalline Materials”, *Materials Science and Engineering: A*, 528, 4615-4619.

Low I. M., (2014), “Advances in Ceramic Matrix Composites: An Introduction”, In: I. M. Low Editors, “Advances in Ceramic Matrix Composites”, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering: Number 45.

Masson B., (2009), “Emergence of The Alumina Matrix Composite In Total Hip Arthroplasty”, *International Orthopaedics*, 33, 359-363.

Mencik J., (1992), “Glass Science and Technology 12: Strength and Fracture of Glass and Ceramics”, 1st Edition, Elsevier.

Meyers M. A., Chawla K. K., (1984), “Mechanical Metallurgy”, 6th Edition, Prentice-Hall Englewood Cliffs NJ.

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

- Moya J. S., Rodriguez-Suarez T., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., Torrecillas R., Díaz L. A., Nygren M., (2007a), “Diamond-like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites”, *Advanced Engineering Materials*, 9, 898–901.
- Moya J. S., Lopez-Esteban S., Pecharroman C., (2007b), “The Challenge of Ceramic/Metal Microcomposites and Nanocomposites”, *Progress In Materials Science*, 52, 1017–1090.
- Nakamura H., Kato A., (1992), “Effect of Crystallization of Alumina Hydrate In Preparation of Alumina-Coated Composite Particles”, *Ceramics International*, 18, 201–206.
- Nicholls D., (1973), “The Chemistry of Iron, Cobalt And Nickel”, 1st Edition, Oxford: Pergamon.
- Niihara K., Kim B. S., Nakayama T., Kusunose T., Nomoto T., Hikasa A., Sekino T., (2004), “Fabrication of Complex-Shaped Alumina/Nickel Nanocomposites By Gelcasting Process”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (12), 3419–3425.
- Niihara K., Sekino T., (1995), “Microstructural Characteristics and Mechanical Properties for Al₂O₃/Metal Nanocomposites”, *Nano Structured Materials*, 6, 663-666.
- Oel H. J., (1967), “Crystal Growth in Ceramic Powders”, *International Symposium on Special Topics in Ceramics, Kinetics of Reactions in Ionic Systems*, Alfred University, June 18-24.
- Oh S. T., Lee J. S., Sekino T., Niihara K., (2001), “Fabrication of Cu Dispersed Al₂O₃ Nanocomposites Using Al₂O₃/CuO and Al₂O₃/Cu-Nitrate Mixtures”, *Scripta Materialia*, 44, 2117–2120.
- Oh S. T., Sekino T., Niihara K., (1998), “Fabrication and Mechanical Properties of 5 vol% Copper Dispersed Alumina Nanocomposite”, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 31– 37.
- Öztürk M., (2007), “SiC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Pasaribu H. R., Sloetjes J. W., Schipper D. J., (2003), “Friction Reduction by Adding Copper Oxide into Alumina and Zirconia Ceramics”, *Wear*, 255, 699–707.
- Pecharroman C., Esteban-Betegon F., Bartolome J. F., Richter G., Moya, J. S., (2004), “Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites”, *Nano Letters*, 4, 747-751.
- Rice R. W., (2000), “Mechanical Properties of Ceramics and Composites Grain and Particle Effects”, 1st Edition, Marcel Dekker, Inc.
- Riedel R., Chen I. W., (2010), “Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties”, 1st Edition, Wiley-VCH.

Rocha-Rangela E., Refugio-García E., Miranda-Hernández J. G., Terrés-Rojas E., (2009), “Fracture Toughness Enhancement For Metal-Reinforced Alumina”, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 744-747.

Rodeghiero E. D., Tse O. K., Chisaki J., Giannelis E. P., (1995), “Synthesis and Properties of Ni–Al₂O₃ Composites Via Sol-Gel”, *Materials Science and Engineering A*, 195, 151–161.

Rodriguez-Suarez T., Bartolomé J.F., Smirnov A., Lopez-Esteban S., Torrecillas R., Moya J.S., (2011), “Sliding Wear Behavior of Alumina/Nickel Nanocomposites Processed By A Conventional Sintering Route”, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 1389–1395.

Rodriguez-Suarez T., Moya J. S., Bartolomé J. F., (2012), “Mechanical and Tribological Properties of Ceramic/Metal Composites: A Review of Phenomena Spanning From The Nanometer To The Micrometer Length Scale”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3887–3898.

Sales L. S., Robles-Dutenhefner P. A., Nunes D. L., Mohallem N. D. S., Gusevskaya, E. V., Sousa E. M. B., (2003), “Characterization and Catalytic Activity Studies of Sol-Gel Co–SiO₂ Nanocomposites”, *Materials Characterization*, 50 (2–3), 95–99.

Sbaizero O., Pezzoti G., (2000), “Influence of the Metal Particle Size on Toughness of Al₂O₃/Mo Composite”, *Acta Materialia*, 48, 985–992.

Sekino T., Nakajima, T., Ueda, S., Niihara K., (1997), “Reduction and Sintering of a Nickel–Dispersed-Alumina Composite and its Properties”, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 1139–48.

Selvan S.T., Hayakawa T., Nogami M., Kobayashi Y., Liz-Marzán L.M., Hamanaka Y., Nakamura A., (2002), “Sol-gel Derived Gold Nanoclusters In Silica Glass Possessing Large Optical Nonlinearities”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 10157–10162.

Shao J. C., Xiao B. L., Wang Q. Z., Ma Z. Y., Yang K., (2011), “An Enhanced FEM Model For Particle Size Dependent Flow Strengthening and Interface Damage In Particle Reinforced Metal Matrix Composites”, *Composites Science and Technology*, 71, 39–45.

Sigl L. S., Mataga P. A., Dalgleish B. J., McMeeking R. M., Evans A. G., (1998), “On The Toughness of Brittle Materials Reinforced with Ductile Phase”, *Acta Materialia*, 36, 945–953.

Sivakumar R., Nishikawa T., Honda S., Awaji H., Gnanam F. D., (2003), “Processing of Mullite-Molybdenum Graded Hollow Cylinders by Centrifugal Molding Technique”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 765–772.

Sorensen B. F., Talreja R., (1995), “Toughness of Damage Tolerant Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1), 1047-1059.

Solozhenko V. L., Gregoryanz E., (2005), “Synthesis of Superhard Materials”, *Materials Today*, 8 (11), 44–51.

Sun X., Yeomans, J. A., (1996), “Ductile Phase Toughened Brittle Materials”, *Journal of Material Science and Technology*, 12, 124-134.

Suh Y. S., Joshi S. P., Ramesh K. T., (2009), “An Enhanced Continuum Model For Size Dependent Strengthening and Failure of Particle Reinforced Composites”, *Acta Materialia*, 57, 5848–5861.

Tai W. P., Kim Y. S., Kim J. G., (2003), “Fabrication and Magnetic Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ Nanocomposites”, *Materials Chemistry and Physics*, 82, 396–400.

Trumble K.P., Rühle M., (1991), “The Thermodynamics of Spinel Interphase Formation at Diffusion-Bonded Ni/ Al_2O_3 Interface”, *Acta Materialia*, 39 (8), 1915–1924.

Tuan W. H., Brook R. J., (1992), “Processing of Alumina/Nickel Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 10, 95–100.

Tuan W. H., Lin M. C., Wu H. H., (1995a), “Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ Composites By Pressureless Sintering in H_2 ”, *Ceramics International*, 21, 221–225.

Tuan W. H., Liu S. M., Ho C. J., Yang T. J., (2006), “Biaxial Strength of $\text{ZrO}_2/(\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ Nanocomposite”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 754–758.

Tuan W. H., Wu H. H., Yang T. J., (1995b), “The Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ Composites By A Powder Coating Technique”, *Journal of Material Science*, 30, 855–859.

Tuan W. H., Wu, H. H., Chen R. Z., (1997), “Effect of Sintering Atmosphere On Mechanical Properties of Ni/ Al_2O_3 Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 735–741.

Trumble K. P., (1998), “Spontaneous Infiltration of Non-Cylindrical Porosity: Close Packed Spheres”, *Acta Materialia*, 46 (7), 2363–2367.

Thibault N. W., Nyquist H. Z., (1947), “The Measured Knoop Hardness of Hard Substances and Factors Affecting Its Determination”, *Transactions of American Society for Metals*, 38, 271–330.

Wang C. M., Riley F. L., (1992), “Alumina-Coating of Silicon Nitride Powders”, *Journal of the European Ceramic Society*, 10, 82–93.

Web 1, (2015), <http://industrial.macdermid.com/cms/engineering/electroless-nickel/markets-and-applications/index.shtml#auto>, (Erişim Tarihi: 18/06/2015).

Web 2, (2015), [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)_nitrate](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_nitrate), (Erişim Tarihi: 18/06/2015)

Web 3, (2015), <http://www.indiamart.com/uttamchemicals/nickel-compounds.html>, (Erişim Tarihi: 18/06/2015).

Yadong L., Chengwei L., Xianfeng D., (1997), ‘‘Preparation of Nanocrystalline NiO In mixed Solvent’’, Journal of China University of Science and Technology, 27 (3), 346–349.

Yeomans J. A., (2008), ‘‘Ductile Particle Ceramic Matrix Composites—Scientific Curiosities or Engineering Materials?’’, Journal of the European Ceramic Society, 28, 1543-1550.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Amasya'nın Merzifon ilçesinde doğdu. 2008 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2012 yılında lisans eğitimini bölüm birinciliği ve onur derecesi ile tamamlayarak mezun oldu. 2013 yılı Ocak ayında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılı Ocak ayından itibaren aynı bölümde Seramik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.