
Derleme Makalesi / Review Article

Kendi Kendini İyileştirebilen Mühendislik Seramikleri

Mustafa Güven GÖK*

*Hakkâri Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 30000, Hakkâri
(ORCID: 0000-0002-5959-0549)*

Öz

Yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip olan mühendislik seramiklerini eşsiz kılan en önemli özelliği yüksek sıcaklık şartlarına olan dayanımlarıdır. Dolayısıyla bu malzemeler havacılık, uzay, otomotiv, elektronik ve enerji sektörleri gibi birçok alana hitap ederek oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Mühendislik seramiklerinin işlevselliğini daha da arttırabilmek için birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi seramiklerin kırılma tokluğunun iyileştirilmesidir. Ayrıca son yıllarda seramiğe yüksek sıcaklıkta kendi kendini iyileştirme özelliği kazandırılarak akıllı seramikler geliştirilmesine yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir. Burada “kendini iyileştirme” ifadesinden kasıt; malzeme yüzeyinde kullanım esnasında veya öncesinde oluşan mikro çatlakların yine kullanım esnasında yüksek sıcaklıkta kendiliğinden onarılarak malzemenin yeniden mukavemet kazanması olayıdır. Mühendislik seramiklerinin yüksek sıcaklıkta kullanım esnasında kendiliğinden hasar alması çok karşılaşılan bir problem iken geleneksel yöntemlerle bu hasarın anında ve sistemin çalışması sürecinde saptanması neredeyse imkânsızdır. Dolayısı ile seramik malzemeye yüksek sıcaklıkta çalışma esnasında kendini iyileştirme özelliği kazandırmak bu malzemenin hizmet ömrünü ve kullanıldığı sistemin güvenliğini arttıracaktır. Bu çalışmada ilgili literatür ışığında seramiklerin kırılma tokluğunu arttırmaya yönelik mekanizmalar, kendini iyileştirebilen seramiklerin önemi, kendini iyileştirme mekanizması, bunların üretim yöntemi ve parametreleri, bileşimleri, mekanizmanın aktif hale gelmesi için gerekli olan sıcaklık değerleri, mikroyapı ve mekanik özelliklerindeki değişimler derlenerek sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Kendini İyileştirebilme, Mühendislik Seramikleri, Akıllı Seramik, Kırılma Tokluğu.

Self-Healing Ability of Engineering Ceramics

Abstract

Engineering ceramics have high hardness and wear resistance. The most important feature that makes engineering ceramics unique is their resistance to high temperature conditions. Therefore, these materials have a wide range of applications by addressing many fields such as aviation, aerospace, automotive, electronics and energy. Many methods have been developed to further increase the performance of engineering ceramics. The most important of these methods is to improve the toughness of the ceramics. Moreover, in recent years, studies on the development of smart ceramics (self-healing ceramics at high temperatures) attract attention. “Self-healing” means that the material which micro cracks formed on the surface during or before use automatically repairs itself and material regains its strength. While it is a very common problem that engineering ceramics take self-damage during use at high temperatures with traditional methods, it is almost impossible to detect this damage immediately and during the operation of the system. Therefore, providing self-healing properties to ceramic material during high temperature operation will increase the service life of this material and the safety of the system it is used in. In this study, in the light of the related literature, mechanisms to increase the fracture toughness of ceramics, the importance of self-healing ceramics, self-healing mechanism, their production method and parameters, compositions, temperature values required for activation of the mechanism, changes in microstructure and mechanical properties are presented.

Keywords: Self-Healing, Engineering Ceramics, Smart Ceramic, Fracture Toughness.

1. Giriş



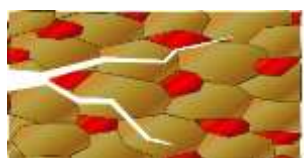
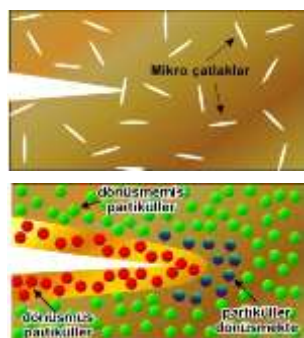

Mühendislik seramikleri, çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları, kimyasal karalılıklarının iyi olması, yüksek sertlikleri, yoğunluklarının metallere göre daha düşük olması, erozyon, aşınma ve oksitlenmeye karşı dirençli olmaları ve oldukça etkili basma mukavemeti sergilemeleri nedenleri ile yüksek teknolojiye sahip ürünler için stratejik önemdedirler. Bu sayede kesici takımlardan ısı kalkımı

*Sorumlu yazar: m.guvengok@hakkari.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.02.2020, Kabul Tarihi: 18.05.2020

uygulamalarına, gaz türbini (jet motoru) bileşenlerinden dizel motor parçalarına, balistik yelek ve zırh uygulamalarından biyomalzemelere kadar oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptirler [1-9]. Bu uygulama alanlarına verilecek örnekleri daha da arttırmak mümkündür. Ancak seramikler gevrek malzemelerdir ve dolayısı ile kırılma toklukları metallere göre daha düşüktür. Bu durum da seramiklerin kullanım ömrünü ve güvenilirliğini azaltmaktadır. Yüksek kırılma tokluğuna sahip seramik malzemeler geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda temel amaç seramik bünyesinde kullanım esnasında oluşan mikro çatlakların ilerlemesinin durdurularak malzemenin kırılma tokluğunun artırılmasıdır. Üretim esnasında seramik matris bünyesine fiber veya viskerlerin (whisker, ince tek kristal yapı ve yüksek uzunluk/kalınlık oranına sahip fiber takviye elemanı), partiküllerin, nanotüp veya nanoplakaların eklenmesi kırılma tokluğu değerinde bir artışa sebep olmaktadır. Seramik bünyesine eklenen bu takviye fazları, geometri ve karakteristiklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla çatlak ilerlemesini önleyici yani kırılma tokluğunu iyileştirici olarak davranırlar [1-12]. Bu mekanizmalar Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Seramiklerde mikroyapı kontrolü ve takviye fazı sayesinde çatlak ilerlemesini önleyerek kırılma tokluğunu iyileştirmeye yönelik mekanizmalar

Mekanizmanın Genel Adı	Mekanizmanın Detaylı Açıklaması	Şematik Gösterimi
Çatlak yönünün sapıtılması (Crack deflection)	- Çatlak yapı içerisinde ilerlerken, takviye malzemesiyle kesiştiğinde çatlakın ilerleme düzleminin yönü değişerek enerjisi azalmaktadır	
Çatlak eğilmesi (Crack bowing)	- Takviye fazına ait parçacıklar çatlaka kendi üzerinden basarak atlatarak çatlakın enerjisini azaltmaktadır	
Çatlak dallanması (Crack branching)	- Takviye malzemesi ile kesişen çatlak, iki veya daha fazla çatlaklar haline bölünerek enerjisi azalır	
Çatlak ucunun bölgesel olarak engellenmesi (Crack tip shielding by process zone)	- Yapı içerisindeki kontrollü olarak oluşturulmuş çok sayıda mikroçatlaklar ile kesişen çatlak ucunun enerjisi absorblanır - Çatlaka bitişik bölgelerdeki gerilmelerden dolayı bazı malzemelerde faz dönüşümü meydana gelerek daha tok bir faz oluşur ve çatlakın ilerleyebilmek için ihtiyaç duyduğu enerji artar	
Çatlak ucunun köprüleme ile engellenmesi (Crack tip shielding by bridging)	- Takviye fazı çatlakı kapamaya çalışan bir yay gibi davranarak çatlakın daha da yayılmasını engeller	

Seramiklerde çatlak ilerlemesini engelleyerek kırılma tokluğunu artırma işleminin dışında, son yıllarda geliştirilen ve bünyesinde oluşan çatlakları kendi kendine onararak tekrar mukavemet kazanabilen seramiklerin üretim işlemi de başlı başına ayrı ve etkin bir mekanizmadır. Bu durum kendi kendini iyileştirme (self-healing) olarak tanımlanır ve bazı seramiklerde kendini iyileştirme

mekanizması etkin hale getirilebilir [13-19]. Burada kendini iyileştirme ifadesinden kasıt; yüksek sıcaklıkta çalışan seramik malzeme yüzeyinde kullanım esnasında oluşabilecek veya öncesinde oluşmuş olan mikro çatlakların yine kullanım esnasında yüksek sıcaklıkla beraber kendiliğinden onarılarak malzemenin yeniden mukavemet kazanmasıdır. Bu tür seramikler akıllı seramik olarak da tanımlanmaktadır. Ayrıca kendini iyileştirme özeliği kazandırabilmek için seramiklerin yapısına eklenen partikül veya visker şeklindeki ikinci fazlar sayesinde hem seramiğin kırılma tokluk değeri artarken (Tablo 1’de açıklanan mekanizmalar) hem de kendini iyileştirme özelliği kazanabilmektedir. Bir seramiğe kendini iyileştirme özelliği kazandırılabilmesi durumunda malzemenin;

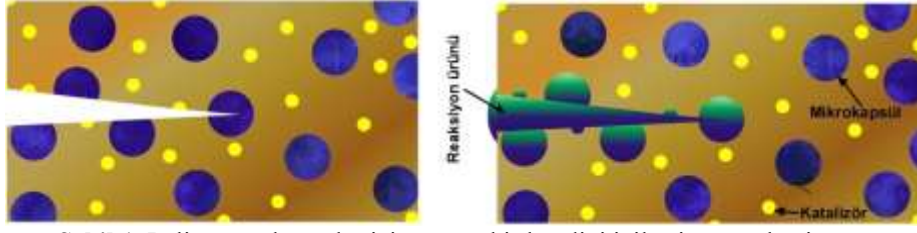
- a) güvenilirliğinde artış,
- b) muayene, bakım ve tamirat giderlerinde azalma ve
- c) kullanım ömründe ciddi bir iyileşme meydana gelmektedir [14].

Böylece mühendislik seramiklerinin işlevselliğini daha da arttırabilmek mümkündür.

Kendini iyileştirebilen seramiklerle ilgili ilk çalışmalar 1980’li [19] yıllarda yapılmış olup literatürde yurtdışı kaynaklı farklı çalışmalar mevcuttur. Ancak bu konuda Türkçe olarak hazırlanmış herhangi bir bilimsel çalışma veya kaynak bulunamamıştır. Dolayısı ile bu makale, ülkemizde “kendini iyileştirebilen seramikler” konusunu merak edenler ve/veya çalışmak isteyenler için önemli bir bilimsel kaynak oluşturacaktır.

2. Seramiklerde kendini iyileştirme mekanizması

Seramiklerde kendini iyileştirme, kullanım esnasında oluşacak hasarların önlenmesinde en etkin yöntemdir. Bu yüzden kendini iyileştirme mekanizması malzemede hasar gerçekleştiği anda kendiliğinden etkin hale gelmeli ve hasar almış bölgeyi eski mukavemetli haline geri döndürmelidir. Mühendislik seramikleri, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin kanatçıkları, yanma odaları, gelişmiş türbin motorlarının farklı parçaları gibi teknoloji ürünlerinin yapısal bileşenlerini oluşturmaktadır ve bunlara yüksek teknoloji seramikleri de denmektedir [1-12, 20, 21]. Bu kullanım alanlarından da anlaşılacağı üzere yüksek teknoloji seramikleri aynı anda hem mekanik etki ve hem de yüksek sıcaklığa maruz kalmaktadır. Dolayısı ile seramik malzemelerde kendini iyileştirme mekanizması polimer ve metal malzemelerden daha farklı olmalıdır. Örneğin Şekil 1’de verilen mekanizma seramikler için uygun değildir. Bu mekanizmada üretim esnasında malzeme içerisinde dağıtılmış olan ve içerisine iyileştirici ajan (katalizör ile bir araya geldiğinde hacimce genleşen ve bu sayede çatlakları dolduran kimyasal) depolanmış mikrokapsüller ile malzeme içerisine yine üretim esnasında dağıtılan ve katalizör ihtiva eden kapsüller hasar esnasında kırılmakta ve içerilerindeki iyileştirici ajanlar ile katalizörler serbest kalarak çatlakın oluştuğu bölgeye boşalmaktadır. Çatlak bölgesinde iyileştirici ajan ile katalizörün bir araya gelmesiyle kimyasal bir reaksiyon oluşmakta ve çatlak bölgesi ana malzeme (matris) ile bağ yaparak kapanmaktadır [17, 18, 22–24]. Ancak bu mekanizma daha çok polimer esaslı malzemelerin kendini iyileştirme mekanizması olarak kullanılmaktayken seramik esaslı malzemeler için uygun bir yöntem değildir. Çünkü seramikler genellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmakta ve/veya kullanım esnasında belirli veya değişken bir mekanik etkiye maruz kalmaktadırlar. Hâlbuki içerisinde iyileştirici ajan bulunduran mikrokapsüller ile sağlanan kendini iyileştirme mekanizmasında, yapı içerisinde ilerleyen çatlakın, ana yapıdan (matris) daha düşük kırılma dayanımına sahip mikrokapsül ile kesiştiği anda kapsülün kırılması ve içerisindeki iyileştirici ajanın serbest kalması istenmektedir. Mikrokapsülün kırılma dayanımının matristen daha yüksek olması durumunda ise matris içerisinde ilerleyen çatlak mikrokapsül ile kesiştiğinde yönünü değiştirecek ve matris içerisinde ilerlemeye devam edecektir ve sonuç olarak kapsül içerisindeki iyileştirici ajan serbest kalmadığı için kendini iyileştirme gerçekleşmeyecektir. Dolayısı ile bu mekanizmada mikrokapsüllerin kırılma dayanımının ana malzemeden düşük olması zorunlu olduğu için seramik esaslı sistemin mekanik özellikleri, yapı içerisindeki düşük kırılma dayanımlı mikrokapsül (iyileştirici ajan içeren) şeklindeki ikinci fazların varlığından olumsuz yönde etkilenecektir. Dolayısı ile seramik malzemelerin mukavemetini ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerini olumsuz yönde etkileme potansiyeli olan, matristen daha düşük kırılma dayanımına sahip mikrokapsül şeklindeki ikinci fazlar istenmemektedir.



Şekil 1. Polimer malzemeler için uygun bir kendini iyileştirme mekanizması

Bunun yerine seramik malzemeler için kendi kendini iyileştirmenin temel mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir;

- 1- Malzeme yüksek sıcaklıkta çalışırken kullanım esnasında mekanik etkilerden dolayı mikro çatlakların oluşumu,
- 2- Yüksek sıcaklıkta (1000 °C civarları) matris içerisinde oksitli olmayan (karbür ve nitrür gibi) ikinci faz partiküllerinin oksidasyona uğraması,
- 3- Oksidasyon ürünlerinin oluşumu,
- 4- Oksidasyon ürünlerinin hacimce genişip birbirleriyle bağ yaparak çatlakları doldurması (Şekil 2).

Çatlakların doldurulmasıyla çatlak üzerinde oluşan camsı faz sayesinde ortaya ekstra bir bağlanma kuvveti çıkar ve böylece çatlak uçlarındaki gerilme yoğunlaşmaları azalır. Üstelik bu sayede malzeme kısmi olarak veya tamamen eski mukavemetini geri kazanır ve bazı durumlarda ana malzemeden daha mukavemetli bir yapı oluşur [13, 14, 25].

Literatürdeki çalışmalarda [13-16, 25-36], ikinci faz olarak genellikle partikül veya visker morfolojisinde olan silisyum karbür (SiC) kullanıldığı görülmektedir. Matris olarak ise çoğunlukla alümina (Al₂O₃) veya oksitli seramikler kullanılmaktadır. Matris içerisine dağıtılmış (disperse edilmiş) olan SiC partikülleri, malzemenin kırılma tokluğunu iyileştirme etkisinin yanında kendini onarabilme (self-healing) özelliği de kazandırmaktadır. Yapıdaki disperse edilmiş silisyum karbürün yüksek sıcaklıkta (1000 – 1300 °C) oksidasyonu sonucunda seramik bünyesindeki çatlakların tamamen kapandığı ve malzemenin tekrar dayanım kazandığı belirtilmektedir [13, 14, 25-28, 37]. Bu mekanizma Şekil 2'de şematik olarak özetlemiştir. Buna göre;

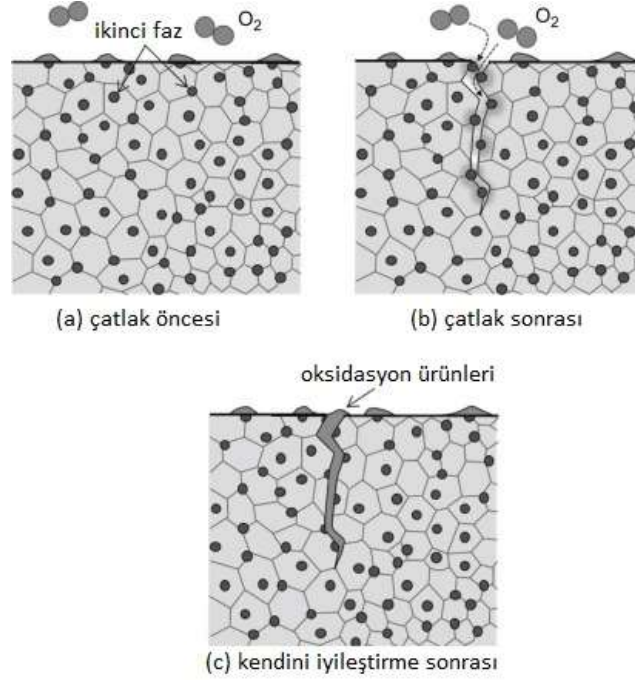
- 1- Yüksek sıcaklıkta, çatlak duvarlarındaki SiC ikinci faz partikülleri, ilk olarak oksijen ile reaksiyona girer.
 - 2- Bu reaksiyon sonucunda, aşağıdaki denklem 1 uyarınca çatlak duvarlarında SiO₂ oluşur ve bulunduğu yerde hacimce %80 oranında genişerek çatlaklar arasındaki boşluklar doldurulmuş olur.
- $$\text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2(\text{CO}) + 943\text{kJ} \quad (1)$$
- 3- Ayrıca oksitlenme reaksiyonu büyük bir ekzotermik ısı açığa çıkarır ve oluşan oksitli yapı kısmen ergiyerek matrisle güçlü bir bağ oluşturur.
 - 4- Böylece onarılmış çatlak bölgesi, çoğu durumda, ana malzemeden daha yüksek dayanıma sahip olur.

Bazı çalışmalarda [34, 35], SiC dışında benzer mekanizma ile titanyum karbür (TiC) ve titanyum disilisit (TiSi₂) gibi seramikler de kendini iyileştirme etkisi kazandıran ikinci faz partikülü olarak kullanılmıştır. Bu konuda kullanılan matris ve ikinci faz malzemelerine ait morfoloji ve miktar bilgileri, iyileşme sonrası ortaya çıkan oksidasyon ürünleri, kendini iyileştirme için gerekli olan iyileştirme sıcaklığı ve malzemenin tekrar mukavemet kazanma durumları Tablo 2'de özetlenmiştir. Seramiklerde tam anlamıyla kendini iyileştirmeden bahsedebilmek için aşağıdaki üç koşulun aynı anda gerçekleşmesi gerekmektedir [13].

- 1- Kendini iyileştirme reaksiyonu sonucunda, mekanik olarak en az matris malzemesi kadar mukavemetli reaksiyon ürünleri oluşmalıdır.
- 2- Çatlak duvarları arasındaki hacim, kendini iyileştirme sonucu oluşan reaksiyon ürünleri ile tamamen doldurulmalıdır.
- 3- Matris malzemesi ve çatlak duvarları arasındaki bağ yeteri kadar mukavemetli olmalıdır.

Bu koşulları karşılayabilmek için matris içerisine eklenecek ikinci fazın morfolojisi, cinsi, miktarı ve iyileştirme sıcaklığı en önemli parametrelerdir. Tablo 2'den de anlaşılacağı üzere ikinci faz olarak genellikle partikül veya visker şeklindeki SiC kullanılmaktadır. Bunun nedeni, SiC kullanılması durumunda oluşan reaksiyon ürünü olan SiO₂ 'nin hacimce genişme faktörünün yüksek oluşudur.

Dolayısı ile genellikle, oksidasyon reaksiyonu sonucunda çatlak bölgesinde SiO_2 ve/veya TiO_2 'nin oluşması istenmektedir. SiO_2 'nin hacimce genişleme faktörü ($\Delta V/V_0$) 1,07 civarında iken; $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ 'nin ise 1,67 civarındadır [33].



Şekil 2. Kendini iyileştirme mekanizmasının şematik gösterimi; (a) çatlak öncesi, (b) çatlak oluşuktan hemen sonra, (c) yüksek sıcaklıkta kendini iyileştirme sonrası [13, 25, 26]

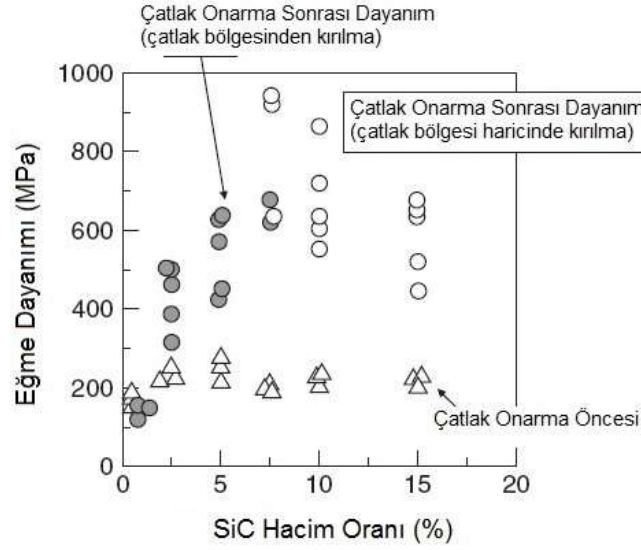
Tablo 2. Kendini iyileştirebilen seramikler için ikinci faz malzemeleri, oksidasyon ürünleri, ısıl işlem sıcaklıkları ve mukavemet kazanma durumları

İkinci faz (iyileştirici takviye)	Matris (ana malzeme)	İkinci faz miktarı (Hac. %)	Oksidasyon ürünleri	İyileştirme sıcaklığı (°C)	Mukavemet kazanma durumu	Ref.
Partikül	SiC	18	SiO ₂	1000-1300	↑	[25]
				1300		[13]
		15		1000-1300		[32]
				1200		[36]
	Müllit	1100		[31]		
	1200-1350	[31]				
	Si ₃ N ₄	20		1200		[30]
	TiSi ₂	Müllit		15		TiO ₂ , SiO ₂
TiC	Al ₂ O ₃	15-30	TiO ₂	400-1000	[35]	
Visker		SiC	20	SiO ₂	1000-1300	[27]

3. Kendini iyileştirme için gerekli olan optimum ikinci faz miktarı, sıcaklık ve üretim yöntemi

Tablo 2'den de anlaşılacağı üzere literatürdeki çalışmalarda seramik matris'e en az hacimce %15 oranında kendini iyileştirme özelliği kazandıran ikinci faz partikülü eklenmektedir. Çünkü çatlak onarma kabiliyetini belirleyen en önemli faktörlerden birisi de yapıdaki ikinci faz partikülünün (genellikle SiC) miktarıdır. Yapıdaki SiC miktarına bağlı olarak malzemenin etkin bir çatlak onarma yeteneği sergileyebilmesi için bir alt limit vardır. Şekil 3'de alümina (Al₂O₃) esaslı ve farklı oranlarda SiC ihtiva eden kendini iyileştirebilen seramiklerin çatlak onarma öncesi ve sonrası dayanımları görülmektedir [13]. Buna göre, kendini iyileştirme sonrası özellikle yaklaşık olarak %10 SiC oranlarına kadar yapılan eğme deneylerinde malzemenin tekrar çatlak bölgesinden kırıldığı ancak bu oranın üzerinde kırılmanın çatlak bölgesi haricinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca malzemenin tekrar eski mukavemetini kazanabilmesi için optimum ihtiyaç duyulan sıcaklığın da 1000-1300 °C civarlarında

olduğu anlaşılmış olup bu konuda yapılan çalışmalarla ilgili detaylı örnekler aşağıda verilmiştir [13-18, 22-37].



Şekil 3. Al₂O₃-SiC kompozitinde SiC oranına bağlı olarak çatlak onarma sonrası eğme dayanımları [28]

Konuyla ilgili Chlup ve diğ. [32] tarafından yapılan bir çalışmada araştırmacılar ağırlıkça %15 SiC partikülleri ihtiva eden Al₂O₃-SiC ikili kompozitini 1600 °C sıcaklık, 35 MPa basınç ve 4 saat süreyle sıcak pres tekniği kullanarak sinterlemişlerdir. Ardından Vickers indentasyonu ile oluşturdukları yüzey çatlaklarının iyileşme davranışları araştırılmıştır. Bunun için numuneler 1000 ile 1300 °C sıcaklıklar arasında 1 saat süreyle, normal oksijen ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sonuç olarak 1300 °C civarındaki sıcaklıkta 1 saat süreli sinterleme işleminin, çatlakın tamamen onarılması için yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada araştırmacılar [31], hacimce %15 SiC ihtiva eden müllit ve SiC tozlarını yaş olarak karıştırmıştır. Çalışmada hacimce %1,5 oranında Y₂O₃ partiküllerini sinterleme yardımcı elemanı olarak yapıya eklenmiştir. Sıcak pres yöntemi ile gerçekleştirilen üretim işlemi için 1650°C sıcaklık, 35 MPa basınç ve 4 saat sinterleme süresi parametreler olarak belirlenmiştir. Ardından talaşlı imalat yöntemi ile bu numuneler üzerinde çeşitli delikler ve oluklar açılmıştır. Bu işlem esnasında talaşlı imalat takımının temas ettiği yüzeylerde oluşan mikro çatlakların iyileşmesi için numuneler farklı sıcaklık (1200, 1300 ve 1350 °C) ve sürelerde (1-10 saat) normal atmosferdeki ortamlarda ısıl işleme tabi tutularak iyileşme mekanizmalarının aktif hale getirilmesi amaçlanmıştır. En iyi iyileşmenin 1350°C 'de 1 saat çatlak onarma işlemine tabi tutulmuş numunelerde olduğu anlaşılmıştır.

SiC katkısı ile çatlak onarma özelliği kazandırılmış malzemeler ile ilgili farklı bir çalışma da, Takahashi ve diğ. [30] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada araştırmacılar tarafından, ağırlıkça %20 'si SiC olan Si₃N₄ ve SiC tozlarını yaş karıştırma yöntemi ile alkol içerisinde 48 saat karıştırılmıştır. Sinterleme yardımcı elemanı olarak ise ağırlıkça %8 oranında Y₂O₃ partikülleri ilave edilmiştir. Sinterleme işlemi, sıcak pres yöntemi kullanarak 1850 °C sıcaklık ve 35 MPa basınç altında 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Ardından üretilen numunelerin yüzeyinde indentasyon çatlakları oluşturulmuş ve bir deney düzeneğinde 1200 °C sıcaklık ile aynı anda 200-250 MPa gerilme uygulayarak bu koşullar altındaki numunelerde çatlakların iyileşebilme yetenekleri karakterize edilmeye çalışılmıştır. Buna göre, 200 MPa gerilme ve farklı oksijen basınçlarına (50 ve 21000 Pa) maruz bırakılan numunelerdeki çatlaklar 3 ve 5 saat sonunda azalmakta ve hatta yüksek oksijen basıncı altındaki numunelerde çatlaklar tamamen kaybolmaktadır. Araştırmacılar, 200 MPa gerilme altında çatlak iyileştirmenin etkili olabilmesi için minimum oksijen basıncının 500 Pa olması gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca 250 MPa gerilme altındaki numunelerde çatlakların tamamen iyileşemediği de görülmüştür.

Yoshioka ve diğ. [35] alümina içerisinde hacimce %15 ve 30 oranında TiC partiküllerini dağıtmış ve bu toz karışımlarını spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle 1500 °C'de, 35 MPa basınç altında sinterleyerek malzemeye çatlak onarma özelliği kazandırmaya çalışmışlardır. Deneylerde mikro indentasyonla malzeme yüzeyinde oluşturulan çatlakların çatlak onarma testi öncesi ve sonrası

mikroyapıları analiz edilmiştir. Çatlak onarma işlemi için numuneler normal atmosfer koşullarında 400 ile 1000 °C aralıklarındaki farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle bekletilmiştir. Sonuç olarak %30 TiC içeren Al₂O₃-TiC kompozitinin 800 °C'de oldukça iyi bir çatlak onarma özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalardan hareketle kendini iyileştiren seramiklerin toz metalürjisi yöntemleriyle üretildikleri, efektif bir kendini iyileştirmeden söz edebilmek için yapıda minimum %15 oranında ikinci faz partikülü (SiC, TiC) bulunmasının zorunlu olduğu, ısıl işlem sıcaklığının 800 ile 1300 °C arasında olması gerektiği ve en iyi iyileşmenin 1000 °C'nin üzerinde yapılan ısıl işlemlerde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

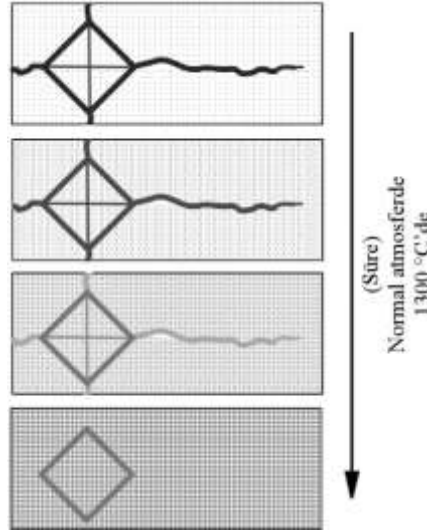
4. Kendini iyileştirme sonrası mikroyapı değişimi

Seramiklerde kendini iyileştirme olayı malzemenin mikroyapısından da açıkça gözlenebilmektedir. Kendini iyileştirmenin kanıtı olarak kullanılacak seramik mikroyapısına ulaşabilmek için genellikle aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmektedir;

- 1- Üretilen seramik yüzeyinde vickers indentasyon yöntemi ile mikro çatlaklar oluşturulur,
- 2- Oluşturulan bu mikro çatlakların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve/veya optik mikroskop ile görüntüleri alınır,
- 3- Yüzeyinde mikro çatlaklar oluşturulmuş seramik belirlenen parametrelerde kendini iyileştirme için ısıl işlem uygulanır,
- 4- Kendini iyileştirme sonrası tekrar SEM ve/veya optik mikroskopta indentasyon bölgesinden görüntü alınarak çatlakların kaybolduğu kanıtlanır.

Çatlakların kapanma mekanizmasını açıklayabilmek için araştırmacılar [13], hacimce %15 SiC (ortalama partikül boyutu 0,27 µm) ihtiva eden Al₂O₃-SiC kompozitini normal atmosferde, 1300 °C 'de ısıl işleme tabi tutmuş ve eş zamanlı olarak da bünyesindeki indentasyon çatlaklarının mikroyapısını gözlemlemişlerdir. Çatlakın iyileşmesi süreye bağlı olarak gözlenmiş olup mikroyapıdaki bu değişim şematik olarak Şekil 4'de verilmiştir. Buna göre şu sonuçlara ulaşılmıştır;

- 1- ilk olarak reaksiyon ilerledikçe reaksiyon ürünleri buğulu bir görüntü oluşturmakta,
- 2- çatlaklar reaksiyon ürünleri ile mükemmel bir şekilde doldurulmakta,
- 3- reaksiyon ürünleri kabarcıklı yapılar oluşturmakta ve
- 4- indentasyonun oluşturduğu çatlaklar tamamen ortadan kaybolmaktadır.

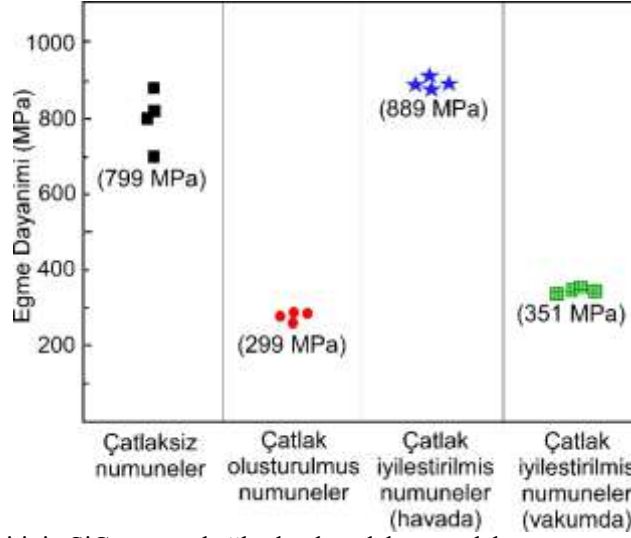


Şekil 4. Seramik malzemelerde kendini iyileşmesinin süreye bağlı gelişiminin şematik olarak gösterimi

5. Kendini iyileştirme sonrası mekanik özelliklerdeki değişim

Literatürdeki bazı çalışmalarda [4, 25, 30] kendini iyileştirmiş çatlak bölgesinin ana malzemeden daha yüksek dayanıma sahip olduğu belirtilmektedir. Bu durum kendini iyileştirme ısıl işlemi sırasında reaksiyon ürünlerinin oluşmasının büyük bir ekzotermik ısıya yol açması ve reaksiyon sonucu oluşan oksitli yapının kısmen ergiyerek matrisle güçlü bir bağ oluşturmasıyla açıklanmaktadır. Şekil 5'de

görüldüğü gibi çatlak oluşturulmuş kompozitin ortalama dayanımı 299 MPa, çatlaksız kompozitin ortalama dayanımı ise 799 MPa iken kendini iyileştirme sonrası ortalama eğme dayanımını 889 MPa değerlerine kadar yükselmiştir [27].



Şekil 5. ZrB₂-SiC kompozitinin SiC oranına bağlı olarak çatlaksız, çatlak onarma öncesi ve onarma sonrası farklı atmosferlerdeki eğme dayanımı [27]

Kim ve diğerleri [38], ağırlıkça %3 Y₂O₃ sinterleme katkısının yanı sıra %15 SiC ihtiva eden Al₂O₃-SiC seramiğinin çatlak oluşturulmadan önceki ve indentasyon yöntemi ile çatlaklar oluşturulduktan sonraki eğme dayanımlarını sırasıyla yaklaşık 850 MPa ve 240 MPa olarak ölçmüşlerdir. Ardından yapılan deneylerde, 1300 °C'de 1 saat süreyle yapılan kendini iyileştirme ısıl işlemi sonrasında eğme dayanımının yaklaşık 900 MPa değerlerine kadar yükseldiğini tespit edilmiştir.

Hacimce %18 SiC ihtiva eden Al₂O₃-SiC kompozitinin kendini onarma sonrası dayanımındaki değişimi belirlemek amacıyla üç noktalı eğme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için kare kesitli çubuk numuneler kullanılmıştır. Çatlak onarma testleri için ilk önce numune yüzeylerinin tam ortasında 0,1 mm uzunluğunda yarı eliptik mikro çatlaklar oluşturulmuştur. Ardından kompozitler 10 saat çatlak onarma ısıl işlemine (1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda) maruz tutulmuştur. 1300°C'de yapılan ısıl işlem sonucunda çatlakların tamamen kapandığı ve dayanımın yaklaşık 400 MPa'dan 900 MPa seviyelerine kadar yükseldiği belirlenmiştir [13].

Talaş kaldırma işlemi sonrası yapılan kendini iyileştirme işlemi ile de hacimce %15 SiC ihtiva eden müllit ve SiC esaslı seramiklerin eğme dayanımındaki değişimler analiz edilmiştir. Buna göre, yüzeyine oval oluk açılmış numunelerde, talaş kaldırma işlemi sonrası, eğme dayanımı yaklaşık 150 MPa civarında iken 1350 °C'de normal atmosferde çatlak onarma işlemi sonrasında bu değer 450 MPa değerlerine kadar yükselmiştir [31].

Sonuç olarak kendini iyileştirme sonrası seramiğin eski mukavemetini geri kazandığı ve hatta bazı durumlarda hasarsız halinden daha da mukavemetli olabildiği anlaşılmaktadır. En iyi mukavemetin elde edilmesi için kendini iyileştirme ısıl işleminin 1300 °C civarlarında gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

6. Sonuç

Bu çalışmada seramiklerin kırılma tokluğunu arttırmaya yönelik mekanizmalar, kendi kendini iyileştirebilen akıllı seramiklerin önemi, kendini iyileştirme mekanizması, üretim yöntemi ve parametreleri, bileşimleri, mekanizmanın aktif hale gelmesi için gerekli olan sıcaklık değerleri, mikroyapı ve mekanik özelliklerindeki değişimler ilgili literatür ışığında derlenerek incelenmiştir. Buna göre;

- 1- Seramik bünyesine ikinci faz olarak partiküllerin, fiberlerin, viskerlerin, nanotüp veya nanoplakaların eklenmesi mikro çatlakların ilerlemesini durdurarak malzemenin kırılma tokluğunun arttırmaktadır.

- 2- Kullanım esnasında seramik yüzeyinde oluşan çatlakların kendiliğinden onarılmasını sağlayarak malzemeye tekrar mukavemet kazandırma prosesi kendini iyileştirme olarak tanımlanmakta olup bu sayede malzemenin işlevselliğini daha da arttırmak mümkündür.
- 3- Seramiklerde kendini iyileştirmenin mekanizması kısaca “malzeme bünyesindeki ikinci faz partikülünün, yüksek sıcaklıkta çatlak bölgesinde oksitlenmesi ve bu oksitlenme sonucu oluşan reaksiyon ürünlerinin çatlak bölgesini kapatıp ana malzemeyle bağ yapması” şeklindedir.
- 4- Kendini iyileştiren seramiklerde matris olarak genellikle Al_2O_3 , ikinci faz olarak da hacimce genişleme faktörü yüksek olduğundan SiC partikülleri kullanılmaktadır.
- 5- Kendini iyileştiren seramikler çoğunlukla toz metalurjisi yöntemleriyle üretilmektedir.
- 6- Etkin bir kendini iyileştirmenin elde edilebilmesi için yapıda en az hacimce %15 oranında SiC bulunmalıdır.
- 7- Mikroyapı açısından en iyi kendini iyileştirme $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ve normal oksijen atmosferinde veya yüksek oksijen basıncı altında yapılan ısıl işlemlerde elde edilmektedir.
- 8- Kendini iyileştirme ile seramik malzemenin eski mukavemetini geri kazanması ve bazı durumlarda ilk halinden daha da mukavemetli olması mümkündür. Bunun gerçekleşebilmesi için ihtiyaç duyulan optimum ısıl işlem sıcaklığı $1300\text{ }^\circ\text{C}$ civarlarındadır.

Teşekkür

Bu çalışma Hakkâri Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) destekli FM2017BAP10 numaralı projenin ürünüdür.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm katkı yazara aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Ashby M.F., Jones D.R.H. 2013. Ceramics. in Engineering Materials 2 (Fourth Edition), Edited by Ashby M.F., Jones D.R.H., Boston, Butterworth-Heinemann, 299-312.
- [2] Shi X.L., Xu F.M., Zhang Z.J., Dong Y.L., Tan Y., Wang L., Yang J.M. 2010. Mechanical properties of hot-pressed Al_2O_3/SiC composites. Mater. Sci. Eng. A, 527 (18-19): 4646-4649.
- [3] Sajgalik P., Dusza J., Hoffmann M.J. 1995. Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 78 (10): 2619-2624.
- [4] De Aza A.H., Chevalier J., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R. 2002. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Biomaterials, 23 (3): 937-945.
- [5] Lewis M.H., Dohedoe R.S. 2002. Creep of Ceramics. in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Edited by Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilschner B., Kramer E.J., Mahajan S., Veysière P., Oxford, Elsevier, 1-7.
- [6] Marshall D.B., Hannink R.H.J. 2013. Ceramics: Transformation Toughening. in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Edited by Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilschner B., Kramer E.J., Mahajan S., Veysière P., Oxford, Elsevier, 1113-1116.
- [7] Yavas B., Sahin F., Yucel O., Goller G. 2015. Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B_4C ceramics Ceram. Int., 41 (7): 8936-8944.

- [8] Ozel S., Vural E. 2016. The microstructure and hardness properties of plasma sprayed Cr₂O₃/Al₂O₃ coatings. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 18 (11-12): 1052-1056.
- [9] Ozel S., Turhan H. 2010. The Microstructure and Hardness Properties of ZrO₂+Y₂O₃/Al₂O₃ Layers Coated by Using Plasma Spray Process on Al Bronze Surface. *Praktische Metallographie*, 47 (10): 560-570.
- [10] Gogotsi G.A. 2003. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. *Ceram. Int.*, 29 (7): 777-784.
- [11] Ocak B.C., Yavas B., Akin I., Sahin F., Goller G. 2018. Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties. *Ceram. Int.*, 44 (2): 2336-2344.
- [12] Gopal V., Manivasagam G. 2019. Zirconia-alumina composite for orthopedic implant application. in *Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics*, Edited by Inamuddin, A.M., Mohammad A., Woodhead Publishing, 201-219.
- [13] Nakao W., Koji T., Kotoji A. 2009. Self-healing of Surface Cracks in Structural Ceramics. in *Self-healing Materials Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, Edited by Ghosh S.K., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 183-213.
- [14] Madhan M., Prabhakaran G. 2012. Self-healing Ability of Structural Ceramics – A Review. in *Trends in Intelligent Robotics, Automation, and Manufacturing*, Edited by Ramanathan K.C., Springer, 466-474.
- [15] Sihyun P., Ahn T., Kim S., Kim H., Shim K. 2015. Crack self-healing behavior in silicon carbide composite ceramics to secure structural integrity and improve economics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 16: 114-131.
- [16] Rebillat F. 2014. Advances in self- healing ceramic matrix composites. in *Advances in ceramic matrix composites*, Edited by Low I.M., Woodhead Publishing Limited, 369-398.
- [17] Aissa B., Haddad E.I., Jamroz W.R. 2014. *Self-healing Materials : Innovative Materials for Terrestrial and Space Applications*. Smithers Rapra Technology, 274 p, Shropshire, United Kingdom.
- [18] Wypych G. 2017. *Self-Healing Materials Principles & Technology*. First Edition ChemTec Publishing, 262 p, Ontario, Canada.
- [19] Easler T.E., Bradt R.C., Tressler R.E. 1981. Strength Distributions of SiC Ceramics After Oxidation and Oxidation Under Load. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (12): 731-734.
- [20] Ding Y., Dong S., Huang Z. 2017. Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 33: 101-105.
- [21] Meng X., Xu C., Xiao G., Yi M., Zhang Y. 2016. Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened Al₂O₃ -based ceramic composites. *Ceram. Int.*, 42 (14): 16090-16095.
- [22] Hull E.R., Parisi J., Fibers P.C. 2007. *Self Healing Materials An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. Springer, 388 p, Netherlands.
- [23] Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R. 2010. Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40 (1): 179-211.
- [24] Mercy L., Prakash S. 2016. Self healing composite materials : A review. *International Journal of ChemTech Research*, 9 (3): 316-324.
- [25] Nakao W. 2010. Second Step Approach for Self Healing Ceramics. *Thermec 2009*, 638: 2133-2137.
- [26] Osada T., Nakao W., Takahashi K., Ando K. 2014. Self-crack-healing behavior in ceramic matrix composites. in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Edited by Low I.M., Woodhead Publishing, 410-441.
- [27] Lee P., Ahn T.H., Kim S.H., Kim H.M., Shim K.B. 2015. Crack self-healing behavior in silicon carbide composite ceramics to secure structural integrity and improve economics. *J. Ceram. Process. Res.*, 16: 114-131.
- [28] Takahashi K., Ando K., Nakao W. 2011. Crack-Healing Ability of Structural Ceramics and Methodology to Guarantee the Reliability of Ceramic Components. in *Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*, Edited by Sikalidis C., IntechOpen.
- [29] Takahashi K., Yokouchi M., Lee S.K., Ando K. 2003. Crack-Healing Behavior of Al₂O₃ Toughened by SiC Whiskers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (12): 2143-2147.
- [30] Takahashi K., Jung Y.S., Nagoshi Y., Ando K. 2010. Crack-healing behavior of Si₃N₄/SiC

- composite under stress and low oxygen pressure. *Mater. Sci. Eng. A*, 527 (15): 3343-3348.
- [31] Lee S.K., Ono M., Nakao W., Takahashi K., Ando K. 2005. Crack-healing behaviour of mullite/SiC/Y₂O₃ composites and its application to the structural integrity of machined components. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (15): 3495-3502.
- [32] Chlup Z., Flasar P., Kotoji A., Dlouhy I. 2008. Fracture behaviour of Al₂O₃/SiC nanocomposite ceramics after crack healing treatment. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (5): 1073-1077.
- [33] Greil P. 2012. Generic principles of crack-healing ceramics. *J. Adv. Ceram.*, 1 (4): 249-267.
- [34] Yoshioka S., Nakao W. 2015. Methodology for evaluating self-healing agent of structural ceramics. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 26 (11): 1395-1403.
- [35] Yoshioka S., Boatemaa L., Zwaag S., Nakao W., Sloof W. G. 2016. On the use of TiC as high-temperature healing particles in alumina based composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (16): 4155-4162.
- [36] Nakao W., Takahashi K., Ando K. 2007. Threshold stress during crack-healing treatment of structural ceramics having the crack-healing ability. *Mater. Lett.*, 61 (13): 2711-2713.
- [37] Nguyen S.T., Nakayama T., Suematsu H., Iwasawa H., Suzuki T., Niihara K. 2019. Self-crack healing ability and strength recovery in ytterbium disilicate/silicon carbide nanocomposites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 16 (1): 39-49.
- [38] Kim H., Kim M., Kang S., Ahn S., Nam K. 2008. Bending strength and crack-healing behavior of Al₂O₃/SiC composites ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 483: 672-675.