T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİMERLERİN POLİÜRETAN MATRİSE KOMPOZE EDİLMESİYLE DARBE MUKAVEMETİ YÜKSEK ZIRH ELDE EDİLMESİ

BATURHAN TATAR

DOKTORA TEZİ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. CENK MISIRLI

EDİRNE 2022

BATURHAN TATAR'ın hazırladığı "**YÜKSEK MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİMERLERİN POLİÜRETAN MATRİSE KOMPOZE EDİLMESİYLE DARBE MUKAVEMETİ YÜKSEK ZIRH ELDE EDİLMESİ**" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Makine Mühendisliği Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:	İmza
Prof. Dr. Yılmaz ÇAN	……
Prof. Dr. Erol TÜRKEŞ	……
Doç. Dr. Cenk MISIRLI	……
Doç. Dr. Ali İhsan MEŞE	……
Dr. Öğr. Üyesi Sencer KARABEYOĞLU	……

Tez Savunma Tarihi: 21/03/2022

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç. Dr. Cenk MISIRLI
Tez Danışmanı ……

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

……
Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

21/03/2022

BATURHAN TATAR

Doktora Tezi

Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerlerin Poliüretan Matrise Kompoze Edilmesiyle Darbe Mukavemeti Yüksek Zırh Elde Edilmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Termoset plastik malzemenin (poliüretan) matris olarak kullanılmasıyla personel balistik koruyucu plaka üretilmiştir. Poliüretanın ana malzeme olarak kullanılması sayesinde; sinterleme metoduyla elde edilen yüksek dayanımlı plakalara muadil bir balistik darbe dayanımı elde etmek ve balistik elyafların tutuculuğunu artırmak amaçlanmıştır. Dayanımı en yüksek personel koruyucu balistik plakalar, projektilin geliş yönünde önde bir seramik blok ve arkasında balistik elyaf katlarından oluşan bir katman olacak şekilde iki katmandan oluşur. Önde yer alan seramik katman, yüksek sertlik değerlerine sahip seramik tozların (alüminyum oksit, silisyum karbür, bor karbür, kuvars ve silisyum dioksit) termoset plastik matris içerisine kompoze edilmesiyle ve hidrolik pres vasıtasıyla oluşturulmuştur. Elyaf katman ise, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin termoset plastik matris içerisine kompoze edilmesi ve bu karışımın elyaf katlar arasına tatbik edilmesiyle oluşturulmuştur. Balistik elyaf olarak Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) ve Aramid Fiber kumaşlar kullanılmıştır.

Termoset plastik numuneleri, Charpy tek çentikli darbe ve basma deneylerine tabi tutulmuştur. Poliüretan matris içerisinde molekül ağırlığı yüksek polimer kompozisyonunun, darbe dayanımını artırdığı ve poliüretan tepkimesinde katalizör olarak DBTL kullanmanın basma dayanımını artırdığı görülmüştür. Numuneler öncelikle 15 cm çapında dairesel kalıp içerisinde hazırlanmıştır. Seramik katman numuneleri, arkalarında elyaf katman olmadan 9 mm Parabellum tabanca mermisi ile atış testine tabi tutulmuş ve en düşük penetrasyona sahip formül belirlenmiştir. Daha sonra elyaf katman numuneleri Düşen Ağırlık Darbe Testi (Drop Tower Impact Test)

testine ve “12 kalibre tek kurşun” ile pompalı tüfek atışına tabi tutulmuştur. Bu sayede optimum elyaf katman kompozisyonu belirlenmiştir.

Uygun seramik kompozisyonu ve uygun elyaf kompozisyonu termoset plastik vasıtasıyla birleştirilmiş ve numuneler 7,62 mm Tam Metal Kaplama mermi ile yivli tüfek atışına tabi tutulmuştur. 15 cm çapında dairesel numunede başarılı sonuç alınmasını müteakip, 30 cm x 30 cm ebatlarında kare şeklinde numune üretilmiş ve 7,62 mm Tam Metal Kaplama mermiyi 35 mm arka yüz deformasyonuyla durdurduğu tespit edilmiştir. 8’inci Ana Bakım Merkezi Komutanlığı /AFYON’da balistik teste tabi tutulan iki nihai numunenin, NIJ Standart 0101.06 Performans Test Tablosuna göre NIJ IIIA ve NIJ IV sevilerinde balistik koruyuculuğa sahip oldukları tespit edilmiştir.

Sinterleme yöntemiyle üretilen muadil zırhlarla aynı ağırlıkta ve daha ince balistik koruyucu plaka bu yöntemle üretilebileceği görülmüştür.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 147

Anahtar Kelimeler : Termoset plastik, poliüretan, seramik toz, balistik zırh, UHMWPE, kevlar, NIJ III ve IV

PhD Thesis

Producing High Impact Resistant Armour By Composing Polymers Having High Molecular Weight Into Polyurethane Matrix

Trakya University Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

ABSTRACT

By using thermoset plastic material (polyurethane) as a matrix, personnel protective ballistic plate was produced. It is aimed to obtain a ballistic impact resistance equivalent to high strength plates produced by sintering method and to increase the durability of ballistic fibers, via polyurethane as the main material. Personnel ballistic plates with the highest protection level consist of two layers, in the direction of the projectile a ceramic block at the front and a layer of ballistic fibres at the back. The leading ceramic layer is formed by composing high-hardness ceramic powders (aluminum oxide, silicon carbide, boron carbide, quartz and silicon dioxide) into the thermoset plastic matrix and by means of a hydraulic press. Besides, the fiber layer is formed by composing high molecular weight polymers into thermoset plastic matrix and applying this mixture between the fiber layers. Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) and Aramid Fiber fabrics were used as ballistic fibres.

Thermoset plastic samples were subjected to Charpy notched impact and compression tests. It was seen that the polymer composition with high molecular weight in the polyurethane matrix increases the impact resistance and engaging DBTL as catalyst in polyurethane reaction increases the compression resistance. The samples were prepared in a circular mold with a diameter of 15 cm. Ceramic layer samples were firstly subjected to shooting test with 9mm Parabellum pistol bullet, without fiber layer behind them and the formula with the lowest penetration was determined. Later fiber layer samples were subjected to Drop Tower Impact Test and shotgun shooting ballistic test with the "12 gauge slug" bullet. In this way, the optimum fiber layer composition was determined.

Suitable ceramic composition and suitable fiber composition were combined with thermoset plastic and samples were subjected to rifle shooting test 7.62 mm Full Metal Jacket bullet. Following a successful result in a 15 cm diameter circular sample, 30 cm x 30 cm size square shaped samples was manufactured and 7.62 mm Full Metal Jacket projectile was stopped with 35 mm backface signature. The two final samples, which were subjected to ballistic testing at the 8th Main Maintenance Center Command / AFYON, were found to have ballistic protection at NIJ IIIA and NIJ IV levels according to the NIJ 0101.06 Performance Test Table.

It has been observed that, a ballistic plate having the same weight with the equivalent plates produced by the sintering method but thinner than them can be produced with this method.

Year : 2022

Number of Pages : 147

Keywords : Thermoset Plastic, Polyurethane, Ceramic Powder, Ballistic Plate, UHMWPE, Aramid Fibre, NIJ III & IV

ÖNSÖZ

Çocukluğumuzdan bu yana algımızda özdeşleşmişti, babamın ismiyle "Orman Yüksek Mühendisi" ünvanı. Ne bir baba, ne bir yüksek mühendis, kimse daha fazlasını yapamazdı çocuklarının eğitimi için. Dört evladının da "doktor" ünvanını alması ona sunacağımız binlerce teşekkürden bir tanesidir. Tez çalışmalarım devam ederken kendisini trafik kazası neticesinde kaybetsek de, babamın varlığı her zaman bir kazanç olarak dokunduğu hayatlarda yerini koruyacaktır. Tekrar sonsuz teşekkürler Orman Yüksek Mühendisi Ramazan TATAR, her zaman teşekkürler Babam…

Tez ve proje çalışmalarım dahil, hayatımın tüm unsurlarını mutluluğum için bir araya getiren Annem Güler'e, Kardeşlerim Volkan ve Yeşim'e, Eşim Sona'ya, Burak ÇİL'e, kızlarıma ve oğullarıma yaşattıkları her anım için teşekkürler.

Yüksek lisansımın ilk gününden itibaren yaşamıma etkilerini eğiticilikle asla sınırlandıramayacağım tez danışmanım Doç. Dr. Cenk MISIRLI'ya ve Prof. Dr. Yılmaz ÇAN'a, doktora tezimde tanışma imkanı bulduğum Dr. Öğr. Üyesi Ali İhsan MEŞE'ye emeklerinden dolayı şükranlarımı sunuyorum. Ders ve tez sürecimde emeği geçen tüm hocalarıma ve akademik personele, ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Tez konuma bağlı olarak gerçekleşen, yürütücüsü olduğum ve başarılı olarak sonuçlanan "*Yeni Üretim Teknolojisi ile Daha İnce, Daha Hafif ve Daha Az Maliyetli Seramik-Fiber Dolgulu Termoset Balistik Koruyucu Plaka Üretimi*" konulu KOSGEB Ar-Ge projesi için; başta değerli iş insanı Kimya Müh. Ahmet SEMİZ'e, üstlendiği "baba" rolü için, yaptığı beklentilerin çok üzerindeki harcamalar için, formülasyonları oluşturan kimya bilgisi için ve tükenmeyen manevi desteği için sonsuz teşekkürler. KOSGEB İzmir Kuzey Müdürü Dr. Levent ARSLAN'a proje imkanını bize sunduğu için, çalışmalarımız esnasında gözlemcimiz olmaktan öte desteğimiz olan değerli hocamız Doç. Dr. Onur ERTUĞRUL'a emekleri için teşekkürler.

Bir önceki projemizin son aşamalarında bu projeyi birlikte aklımızda canlandırıyorduk. Fakat daha o proje bitmeden aramızdan ayrıldın, aramızdan erken ayrıldın. Kimya Müh. Dr. Rahim İŞLER, bilimi seven güzel abimiz, nur içinde yat… Şükranlarımı sunuyorum.

Teknik bilgi mucitlik seviyesine nasıl taşınır, bize onu gösterdin Walter Richard MERGARD. Sen olmasan eminim çok zor olurdu, yanımızda olduğunu bilmek güzel, çok teşekkürler. Laboratuvar destekleri için diğer tüm Semkim personeline ve Kimya Müh. Penbegül İNCE'ye ayrıca teşekkürler.

Proje arkadaşım, değerli dostum. Teknik, fiziki veya akademik, tüm süreçlerde yanımda oldun; balistik konusunda imkansızı başardın, nasıl başardın hala anlamadım, her şey için teşekkürler Meriç SARIÇALI.

Proje ve tez sürecindeki tüm emeklerin ve bağlantıların bendeki değeri büyüktü: Doktora arkadaşım Dr. Halil KILIÇ'a, Değerli abim Aydın TAŞYÜREK'e, Dr. Fatma Tunç KÖPRÜLÜ'ye, Dr. Abdurrahman ÖZBAY'a, Değerli ARDİTTİ Ailesine ve Renksan personeline, Mak. Müh. Hasan Ali YILDIZ ve Topaz personeline, Hatsan Silah Makine Mühendisi okul arkadaşım Ersin Aslan'a, Şevket S. ULUSERİ ve Zımaş'a, Hüseyin EREN ve Erenli Kauçuk personeline, Evol Kimya – Kağan KIMIZ'a, Ege Üniversitesi – Kimya ve Makine Mühendislikleri değerli hocalarına, Dokuz Eylül Üniversitesi – Tekstil ve Malzeme Mühendislikleri değerli hocalarına, Afyon 8. Ana Bakım Merkezi Komutanlığına, Burçak'a, Yana'ya, kendi şirketimiz Batı'ya, Alsancak Akademi'ye, Foça Jandarma Komando Eğitim Komutanlığına, J.Yzb.Çağatay URVAYLIOĞLU ve J.Yzb.Erman EYREK'e teşekkürler.

Görüşleriyle ve tecrübeleriyle çalışmama ışık tutan, hatırlanmak istenmeyecek anları tatlı sohbetleriyle aktaran, fedakarlıklarının hakkı asla ödenemeyecek "gazi" arkadaşlarıma ve büyüklerime sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT vi
ÖNSÖZ viii
İÇİNDEKİLER x
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xix

BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 3
TEORİK BİLGİLER 3
2.1. Poliüretan 3
2.1.1. Poliüretan Sentezi ve Yapı Taşları 8
2.1.1.1. Polioller 9
2.1.1.2. İzosiyanatlar 14
2.1.1.3. Zincir Uzatıcılar ve Çapraz Bağlayıcılar 15
2.1.1.4. Katalizörler 16
2.1.1.5. Yüzey Aktif Maddeler (Sürfaktanlar) 16
2.1.1.6. Üfleme Ajanları 17
2.1.1.7. Alev Geciktiriciler 18
2.2. Seramikler 18
2.2.1. Alüminyum Oksit (Alümina, Al_2O_3) 22
2.2.2. Silisyum Karbür (SiC) 23
2.2.3. Bor Karbür (B_4C) 25
2.2.4. Diğer Zırh Seramikleri 27
2.3. Balistik Elyaflar 27
2.3.1. Aramid Elyaflar 29
2.3.2. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) 31

BÖLÜM 3 34
MATERYAL VE YÖNTEM 34
3.1. Seramik Malzemeler İçin Matris Görevi Üstlenecek Poliüretan Formülünün Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları 34
3.1.1. Poliol Formülünün Belirlenmesi 35
3.1.2. İzosiyanat Seçimi 42
3.1.3. Katalizör 42
3.1.4. Termoset Plastik Matris İçin Performans Testleri 44
3.2. Optimum "Poliüretan – Seramik Tozları" Kombinasyonunun Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları Ve Performans Testleri 48
3.2.1. Seramik Tozlarının Seçimi ve Poliüretanla Kompozisyonu 48
3.2.2. Performans Testleri 56
3.3. Optimum "Poliüretan – Balistik Elyaf" Kombinasyonunun Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları Ve Performans Testleri 58
3.3.1. Balistik Elyaf Seçimi ve Poliüretanla Kompozisyonu 58
3.4. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeye Kompoze Edilmesi Ve Performans Testleri 68
3.4.1. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeye Kompoze Edilmesi 68
3.4.2. Performans Testleri 70
3.5. Resmi Balistik Testler İçin Çalışmalar 76

BÖLÜM 4 79
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 79
4.1. Termoset Plastik Matris Çalışmaları 79
4.1.1. Charpy Darbe Testi ve Poliüretan Formülasyonun Belirlenmesi 79
4.1.2. Basma Testi 82
4.2. Poliüretan – Seramik Tozları Kompozisyon Çalışmaları 88
4.3. Poliüretan – Balistik Elyaf Kompozisyon Çalışmaları 91
4.3.1. Drop Tower Impact Test (Düşen Ağırlık Darbe Testi) 91
4.3.2. UHMWPE Numuneler İçin 9 mm Parabellum Mermi İle Balistik Test 99
4.3.3. U4 Yöntemiyle Elde Edilen Plakalara Pompalı Tüfek İle Balistik Test 102
4.4. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeyle Kompozisyonu Çalışmaları 105
4.5. Resmi Balistik Testler 107
4.5.1. NIJ IIIA Koruma Seviyesi 108
4.5.2. NIJ IV Koruma Seviyesi 109

BÖLÜM 5 113
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 113

KAYNAKLAR 119
ÖZGEÇMİŞ 127

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Poliüretan Matriste (a) Açık ve (b) Kapalı Hücre Yapıları 4
Şekil 2.2. Otto Bayer ve poliüretanın ilk zamanları 6
Şekil 2.3. Rijit yapılı poliüretan örnekleri 7
Şekil 2.4. Esnek yapılı poliüretan örnekleri 7
Şekil 2.5. Poliol kullanım oranları 2011 yılı verileri 12
Şekil 2.6. Mohs - Vickers sertlik değerleri karşılaştırması 20
Şekil 2.7. Romanov Ailesinin infaz edildiği oda 21
Şekil 2.8. Altıgen parçacıklar halinde alümina zırh plakaları 23
Şekil 2.9. Balistik darbeler sonrası Alümina zırh plakası örneği 23
Şekil 2.10. SiC balistik koruyucu plaka örnekleri 25
Şekil 2.11. Bor Karbür balistik koruyucu plaka 26
Şekil 2.12. Zeglen'e ait ipek balistik elyaf patent başvurusu 28
Şekil 2.13. Kevlar® iskelet yapısı 29
Şekil 2.14. Etilen ve polietilen iskelet yapısı 32
Şekil 3.1. Çeker ocak laboratuvar düzeneği 36
Şekil 3.2. Polyester Poliol formülü için reaksiyon düzeneği 36
Şekil 3.3. Çökme neticesinde heterojen yapı sergileyen başarısız bir formül 37
Şekil 3.4. (a) Viskozimetre ve (b) sirkülasyonlu su banyosu düzeneği 38
Şekil 3.5. OH Metre Titrasyon Cihazı ve Manyetik Karıştırıcı 39
Şekil 3.6. Ekzotermik reaksiyonda sıcaklık ölçümü 40
Şekil 3.7. Elde edilen polyester poliollere (a:L-200929-1; b:L-200527-1) ait görseller 41
Şekil 3.8. Muadil polikarbonat poliol örneği 41
Şekil 3.9. (a) Polimerik ve (b) Monomerik MDI görselleri 42
Şekil 3.10. OH sayısı 375 olan bir PÜ formülünün (a) DBTL kullanılmayan ve (b) DBTL kullanılan hali 43
Şekil 3.11. (a) Tek Çentikli Charpy Darbe Testinde kullanılan cihaz görseli ve (b) teknik özellikleri 44
Şekil 3.12. Darbe testi için numune boyutlandırması ve çentik açılması 45

Şekil 3.13. Tek Çentikli Charpy Darbe Testi için hazırlanmış poliüretan numuneleri ..45
Şekil 3.14. Darbe Testi için, seramik tozları kompoze edilmiş poliüretan numuneleri ..46
Şekil 3.15. (a) Shimadzu Basma Test Cihazı ve (b) basma numunesi.....46
Şekil 3.16. Basma deneyi için hazırlanan poliüretan numuneler.....47
Şekil 3.17. Basma deneyi için hazırlanan kompozit numuneler.....48
Şekil 3.18. (a) M2 AP zırh delici mühimmat çekirdeği ve (b) iç çekirdeği.....49
Şekil 3.19. Seramik tozları ve ortalama tanecik büyüklükleri.....50
Şekil 3.20. 15 cm iç çaplı (a) dairesel kalıp ve (b) piston.....52
Şekil 3.21. (a) Kalıbın/Pistonun kaplanmış hali ve (b) tahliye kanalı.....53
Şekil 3.22. Mekanik karıştırıcı.....54
Şekil 3.23. Basınç altında bekletilen kalıp içerisinde formül düzeneği.....54
Şekil 3.24. Nem giderme için kullanılan vakumlu etüv.....55
Şekil 3.25. 40 cm x 50 cm boyutlarında hedef tutucu düzenek.....57
Şekil 3.26. (a) Fişeklere ait marka ve bilgiler (b)fişek görselleri (c)mermi tabanı.....57
Şekil 3.27. 9 mm Parabellum mermi atışlarında kullanılan tabanca.....58
Şekil 3.28. (a) Aramid ve (b) UHMWPE Elyaflar.....59
Şekil 3.29. (a) Aramid, (b) UHMWPE Elyaf yapısındaki iplik dizilimi ve
(c) şematik gösterimleri.....59
Şekil 3.30. (a) Aramid ve (b) UHMWPE kumaş katmanlarından cebren ayrılan ince
poliüretan filmler.....60
Şekil 3.31. Drop Tower Impact Test için (a) CEAST-Fractovis Plus 9350 cihazı ve
(b) İç düzeneği.....62
Şekil 3.32. Düşen Ağırlık Darbe Testi için henüz kesilmemiş dairesel numuneler.....64
Şekil 3.33. Numunelerin mengene düzeneğinde spiral makinesiyle kesilmesi.....64
Şekil 3.34. Düşen Ağırlık Darbe Testi için elyaf numuneler.....65
Şekil 3.35. Düşen Ağırlık Darbe Testi için (a) numune yerleşimi ve
(b) 12,7 mm çapında yarı küresel yapıda darbe ucu.....65
Şekil 3.36. Arka yüz deformasyon ölçümü.....66
Şekil 3.37. Winchester SuperX fişeğe ait görseller.....67
Şekil 3.38. Slug atışlarında kullanılan Huğlu marka pompalı tüfek.....67
Şekil 3.39. Av tüfeği fişekleri için hız ölçüm cihazı.....68
Şekil 3.40. Personel koruyucu zırh paneli ölçüleri.....69

Şekil 3.41. Temin edilen 7,62 mm namlu çapında yivli av tüfeği 70
Şekil 3.42. (a) 7,62 x51 NATO ve (b) .308 WINCHESTER – 180 grains fişekleri 71
Şekil 3.43. Hazırlanan mermi çekirdekleri ve iç mermi çekirdekleri 72
Şekil 3.44. Testler için üretilen iç çekirdek takviyeli fişekler 73
Şekil 3.45. (a) .308 Winchester, (b) iç çekirdek takviyeli 7,62 mm üretilen fişek ve (c) 7,62 x 51 mm NATO mühimmatlarının delici etkisi 74
Şekil 3.46. Tahribat ölçümü 74
Şekil 3.47. Seramik tozu katkılı yüzey ve elyaf katkılı yüzeyi birleştirilmiş ön balistik test uygulanan 15 cm çapında 610 g ağırlığında bir numune 75
Şekil 3.48. 30 x 30 cm ölçülerinde numuneler üretmek için hazırlanan çelik kalıp 76
Şekil 3.49. 30 x 30 cm ebatlarında numunelerin üretilmesinde kullanılan hidrolik pres 77
Şekil 3.50. Kaplama malzemesi olarak kullanılan dokuma karbon elyaf 78
Şekil 4.1. Darbe dayanımı grafiği 82
Şekil 4.2. Tek Çentikli Darbe testi sonrası deformasyonlar 82
Şekil 4.3. Silindirik termoset plastik numunelerin basma testi sonrası görünümü 84
Şekil 4.4. Seramik tozu katkılı numunelerin basma deformasyonu 85
Şekil 4.5. Basma numuneleri için (A: DBTL eklenmemiş, B: DBTL içerikli, C: Seramik Tozu Kompoze) ortalama Maksimum Kuvvet ve Maksimum Gerilme grafikleri 86
Şekil 4.6. A serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği 86
Şekil 4.7. B serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği 87
Şekil 4.8. C serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği 87
Şekil 4.9. Rijit numunlerde penetrasyona örnekleri 88
Şekil 4.10. Bor karbür yoğunluklu numunelerin atış sonrasında kendi kendine kapanan penetrasyona bölgeleri 89
Şekil 4.11. 7 mm deformasyona sahip numune ve kullanılan mühimmat çekirdeği 90
Şekil 4.12. Nihai poliüretan-seramik tozu kompozisyonunu oluşturan numune görseli 90
Şekil 4.13. K1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 93
Şekil 4.14. K2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 93
Şekil 4.15. K3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 93
Şekil 4.16. K4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 94
Şekil 4.17. K5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 94
Şekil 4.18. U1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği 95

Şekil 4.19. U2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği.....95
Şekil 4.20. U3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği.....96
Şekil 4.21. U4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği.....96
Şekil 4.22. U5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği.....97
Şekil 4.23. Para-aramid numuneler için toplu Kuvvet(N)–Deformasyon(mm) grafiği..98
Şekil 4.24. UHMWPE numuneler için toplu Kuvvet (N)–Deformasyon (mm) grafiği..98
Şekil 4.25. UHMWPE elyaf numunelerinin balistik test sonrası profil görünümleri ...100
Şekil 4.26. U5 Numunesinin balistik test sonrası görselleri 101
Şekil 4.27. İki ayrı yöntemle üretilen zırh panellerinin balistik test sonrası deformasyonları.....103
Şekil 4.28. “Slug” olarak isimlendirilen 12 kalibre tek kurşunun numune kenar noktasındaki etkisi.....104
Şekil 4.29. Slug merminin yarattığı arka yüz deformasyonu ve ölçümü 104
Şekil 4.30. Seramik katkılı yüzey ve elyaf yüzeyin birleştirilmesi.....105
Şekil 4.31. Tamamen kaplanmış halde test için hazır bir numune.....105
Şekil 4.32. Deneyler için üretilen zırh delici mermiye karşı başarılı olan kompozisyon 106
Şekil 4.33. H4 kompoziti için arka yüz deformasyon ölçümü.....106
Şekil 4.34. Poliüretan uygulamasından önce kalıp ve elyafların hazırlanması.....107
Şekil 4.35. Resmi balistik testlerde kullanılan sabitleme düzeneği ve arka yüz malzemesi.....107
Şekil 4.36. NIJ IIIA numunesine ait görseller.....108
Şekil 4.37. NIJ IIIA seviyesinde başarılı olan numunenin test raporu.....109
Şekil 4.38. NIJ IV testinde delinen ilk numunenin (a) ön yüzü ve mermi giriş noktası (b) arka yüzü ve mermi çıkış noktası ve (c) arka yüz malzemesinde oluşan deformasyon 110
Şekil 4.39. NIJ IV seviyesinde başarılı olan numunesine ait görseller.....111
Şekil 4.40. NIJ IV seviyesinde başarılı olan numunenin test raporu 112
Şekil 5.1. 9 mm Parabellum mermi ile (a) Birinci atış sonrası ve (b) ikinci atış sonrası silindirik C50 beton yapıda deformasyon 114
Şekil 5.2. Poliüretan – alümina kompozisyonunda 9 mm Parabellum mermi etkisi 114

Şekil 5.3. Üretilen numunelerde, zırh delici merminin çelik iç çekirdeğinin yarattığı deformasyon 116
Şekil 5.4. Piyasadan temin edilen ve bir çok kere atışa tabi tutulan bor karbür plakanın elyaf arka bölümü 116
Şekil 5.5. Deneylerde kullanılan poliolün viskozite ölçümü 117

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fiber materyallerin teknik özellikleri.....30
Çizelge 2.2. Ticari UHMWPE ipliklerin dayanım özellikleri.....33
Çizelge 3.1. Polyester Poliol förmülü için hammaddeler ve özellikleri 35
Çizelge 3.2. TH 806 TIG kaynak teli alaşım içeriği 72
Çizelge 3.3. Mermilerin çelik kör flanş üzerinde yarattığı deformasyon 75
Çizelge 4.1. L-200527-1 numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı.....79
Çizelge 4.2. L-200929-1 numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı.....80
Çizelge 4.3. L-200929-1 poliol içeriği ve özellikleri.....80
Çizelge 4.4. Seramik tozu kompoze edilen numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı.....81
Çizelge 4.5. DBTL kullanılmayan numunelerin basma testi verileri 83
Çizelge 4.6. DBTL kullanılarak üretilen numunelerin basma testi verileri 83
Çizelge 4.7. Seramik tozu katkılı numunelerin basma testi verileri 84
Çizelge 4.8 Seramik tozu katkılı yüzey için hammadde dağılımı (%).....91
Çizelge 4.9. Özgül Enerji Absorbsiyon (SEA) verileri.....99
Çizelge 4.10. UHMWPE elyaf numuneleri için 9 mm Parabellum mermi ile arka yüz deformasyon verileri 100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
AlON	Alüminyum Oksinitrür
ASTM	American Society for Testing and Materials
B_2O_3	Bor Oksit
B_4C	Bor Karbür
C	Karbon
C_2H_4	Etilen Gaz Molekülü
$CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	Kolemanit
Co	Cobalt
Cp	Centipoise
Cr	Krom
DBTL	Dibutyltin Dilaurate
Fe	Demir
g	Gram
GPa	Gigapascal
HEL	Hugoniot Elastik Limit
HV	Hardness Vickers
MDI	4,4-Difenilmetilen Diizosiyanat
Mn	Manganez
mN/tex	Milinewton / Teks
NCO	Nitrojen (Azot), Karbon, Oksijen
Ni	Nikel
NIJ	The National Institute of Justice
PHD	Polyharnstoff Dispersion (Poliürea Yaydırılmış)
PPD-T	Poli-Parafenilen Terepitelamid
PTMG	Politetrametilen Glikol
PU	Poliüretan

SAN	Stiren-Akrilonitril
SEA	Specific Energy Absorption, Özgül Enerji Absorbsiyonu
Si	Silisyum
SiC	Silisyum Karbür
TDI	Tolüen Diizosiyanattır
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Glass Transition Temperature)
THF	Tetrahidrofuran
TiB_2	Titanyum Diborür
TIG	Tungsten İnert Gaz
TPU	Termoplastik
UHMWPE	Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
UV	Ultraviyole
W	Tungsten
W/m.K	Watt / Metre.Kelvin

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dördüncü sanayi devrimi, nesnelerin interneti, nano cihazlar, biyoinformatik vb. gibi yaşam kalitemizi köklü biçimde artırmaya yönelik çalışmalar, günümüzün en ilgi çekici yatırım alanlarıdır. Tüm bu çalışmaların amacı, insan bedenini ağır yaşam ve çalışma koşullarından kurtarmak, olumsuz sonuçlarından uzaklaştırmak ve sağlık sürekliliğimizi sağlamaktır. Dolaylı yoldan ağır sanayinin neden olabileceği risklerden uzaklaşma amacı da beraberinde gelmektedir. Konforumuzu bu denli artırmaya yönelik çalışmalar hız kazanmışken, pazar payı görece çok yüksek bir sanayi kolundan dolayı son derece tezat bir olgu içerisindeyiz: Savaş sanayi. Bir taraftan bedenen ve ruhen konforumuzu en yüksek seviyelerde tutma gayreti içerisindeyken, diğer taraftan savunma sanayiinin ürünleriyle beslenen savaşlar ve terör nedeniyle beden bütünlüğümüze yönelik riskler de aynı şekilde artmaktadır.

Savaş ve terör faaliyetleriyle sürekli olarak karşı karşıya yaşayan orta doğu ve çevresinde yer alan ülkeler için, güvenlik tedbirleri bir lüks olmaktan çıkarılmalıdır. Küçük ekonomilerle bile can güvenliğine yönelik efektif önlemler sağlanmalıdır. Fakat görülmektedir ki savunma sanayine büyük bütçeler ayrılması gerekmekte, araçların hatta kişilerin münferit korunması hala yüksek maliyetler tutmaktadır. Kişisel koruyucu donanımdan örnek verilirse, yüzeysel bir internet pazar araştırması neticesinde meskun mahal muharebelerinde koruma sağlayacak basit bir koruyucu kıyafetin en az 100 ABD Doları gibi bir maliyet gerektirdiği görülebilir (*Ballisticequipment*, 2019).

Konvansiyonel muharebelerde kullanılan ateşli silahlara ve meydana gelebilecek patlamalara karşı darbe mukavemeti yüksek, ucuz ve modüler bir zırh sisteminin geliştirilebileceği düşünülmüştür. Termoset plastik malzemenin ana matris olarak kullanıldığı zırh yapısı; kolay şekillendirilebilme, ucuz hammadde ve daha az teknik

yatırım maliyeti sağlayabilir. Termoset plastik malzeme olan poliüretanın (PU) görece ucuz maliyeti, matris yapısının polimer kompozisyonuna izin vermesi ve çıktıların hafif olması bu fikri desteklemektedir. Balistik koruyucu plaka sektöründe en yaygın proses olarak başvurulan sinterlemenin olumsuz yönlerinden kaçınmak da bu sayede mümkün olabilir. Sinterleme metodunun olumsuz yönleri; yüksek çalışma sıcaklığı, yüksek kalıp maliyeti, yüksek ilk yatırım maliyeti olarak sıralanabilir (Silva, Stainer, Al-Qureshi, Montedo & Hotza, 2014). Poliüretan matris içerisine seramik tozların kompoze edilebilmesi, mevcut zırhların sinterleme metoduyla üretilen seramik ön yüzeyinin kolayca taklit edilebilmesini sağlar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin poliüretan matriste yer almasıyla, hem poliüretan matrisin tutuculuğu yükselecek hem de elyafların balistik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olacaktır. Bu sayede seramik tozları, poliüretan ve dolgu polimerleri gibi tedariki görece kolay malzemeleri basit kalıplar içerisinde şekillendirerek, sanayide yaygın olarak kullanılan hidrolik pres vasıtasıyla darbe dayanımı yüksek balistik koruyucu plakalar üretmek mümkün olacaktır.

Termoset malzemelerin kaplama amaçlı kullanım alanlarında dayanım özelliklerini artırmaya yönelik seramik toz kompozisyonu çalışmaları olumlu sonuçlar vermiştir (Palimia, Rostamib, Mahdavianc & Ramezanzadehc, 2014). Hatta kil ile kompozisyonu neticesinde mekanik ve termal özelliklerinde iyileşme sağlanabildiği tespit edilmiştir (Çalış, 2007). Saydam yapıdaki poliüretanın, polikarbonat veya camsı yapıdaki saydam zırhları takviye edebildiği görülmüştür (Carton & Broos, 2012). Poliüretana benzer fiziksel özelliklere sahip epoksi matrise, seramik tozu kompoze edilmesiyle ve kompozisyonun Kevlar® elyafa tatbik edilmesiyle balistik dayanımın artırılması sağlanmıştır (Abbud, 2016). Bu noktanın biraz daha ilerisine giderek; yani termoset malzemeye yoğun bir dolgu şeklinde polimer ve seramik tozu kompoze edilmesiyle mermi durdurabilecek bir yüzey elde etmek, literatürde az rastlanabilecek bir çalışma olacaktır.

BÖLÜM 2

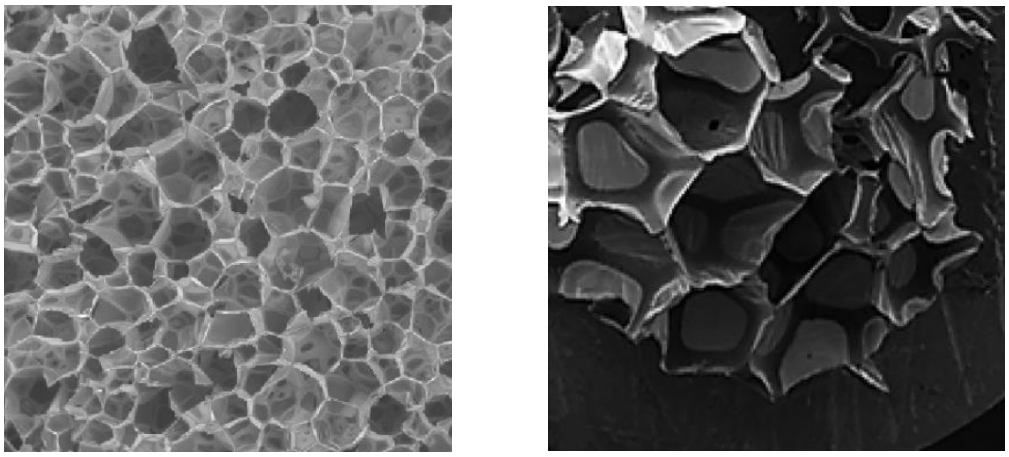
TEORİK BİLGİLER

2.1. Poliüretan

Bir internet arama motoruna “poliüretan zırh” yazıldığı zaman, ilk olarak günümüzün popüler animasyon ve oyun karakterlerinin kostüm zırhlarının poliüretan ile nasıl yapılabileceğine dair görseller ve videolar ile karşılaşılmaktadır. Bu olgu poliüretanın temel kullanım alanlarından bir tanesine ışık tutmaktadır. Üretimin sürecinin ilk adımlarını tabi ki araştırma ve modelleme oluşturmaktadır. Seri üretime geçmeden önce bir modelleme veya bir prototip yaratma gerekiyorsa, ilk model genellikle poliüretan malzeme ile vücut bulmaktadır. Çünkü poliüretan sayesinde pahalı olmayan bir malzeme kısa bir ekzotermik reaksiyon neticesinde, kolay bir kalıplama veya kolay bir plastik şekillendirmeyle prototipe dönüşebilmektedir. Oluşturulan bu beden ise üreticinin fizibilite çalışmaları için tüm ön testlerin uygulanabileceği yapıdadır (Brito, 2020).

Poliüretanın konstrüksiyonda başvurulan bu yapıcı özelliği, köpük yapısına dayanmaktadır. Köpük, terim olarak temelinde sıvı form içerisinde gazın çalkalanma neticesinde kolloidal süspansiyon oluşturduğu yapıyı ifade etmektedir. Plastik sektörüne olan yansıması da aynı temelde; kauçuk, sentetik kauçuk veya diğer elastomerik malzemeler içerisinde gaz baloncukları yaratarak yastık benzeri bir yapı oluşturmaktır. Bu fazda yine gazın hacim kaplama ve tamponlama özelliklerinden faydalanılmakta, sıvı faz ise yerini katı plastiğe bıraktığından daha kararlı bir yapı söz konusu olmaktadır. Plastik bölümün fiziksel özelliğine göre de rijitliği veya esnekliği ayarlanmaktadır. Yani nihai yapı içerisindeki kullanım amacına hizmet edecek bir plastik matris vücut bulmaktadır.

Matris içerisindeki gaz boşluklarını ifade etmek için “hücre” terimi kullanılmaktadır. Matris hücre yapısı, köpük form kazandırılmış plastiğe ve işlem prosesine göre şekillenmektedir. Hücre yapısı, “açık hücre (open-cell)” ve “kapalı hücre (closed-cell)” yapısı olarak iki kola ayrılmaktadır. Her iki hücre yapısı ile de rijit veya esnek köpük yapısı elde edilebilir ve neredeyse hiçbir zaman bir matris için tamamının bir tür hücre yapısı ihtiva ettiği söylenemez. Her iki matris yapısı da mutlaka diğer formdan ihtiva etmektedir ve isimlendirme yapı içerisine hakim olan yani daha çok olan hücre yapısına göre yapılır. Açık – kapalı ayrımı ise hücrelerin bağlantıları incelenerek yapılmaktadır. Açık hücre yapısında gaz boşlukları çoğunlukla birbirine bağlantılıdır ve gözenekli bir yapı söz konusudur. Yani süngerimsi görünüm hakimdir ve dolayısıyla daha düşük yoğunluğa sahiptir. Ses sönümleme etkileri vardır ve esnek plastikten yapıldıklarında yastıklama özellikleri yüksektir. Kapalı hücre yapısında ise hücreler arasında bir ağ bağlantısı söz konusu değildir. Yapı daha pürüzsüzdür ve yoğunluk görece daha yüksektir. Dolayısıyla daha yüksek baskı dayanımına sahiptirler. Yastıklama konusunda açık hücre yapısına başvurulurken, darbe dayanımı isteniyor ise kapalı hücre yapısı gündeme gelir (Efstathiou, 2008). Termoset plastik poliüretan için açık ve kapalı hücre yapıları Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



(a) (b)

Şekil 2.1. Poliüretan Matriste (a) Açık (Kurańska, Polaczek, Auguścik-Królikowska, Prociak, Ryszkowska, 2020) ve (b) Kapalı (Gheydari vd., 2021) Hücre Yapıları

Poliüretanlar; polioller, izosiyanatlar, zincir uzatıcılar ve istenilen özelliklere göre eklenebilecek yüzey ajanları vb. gibi bazı ilave katışıkların polimerleşme

reaksiyonu neticesinde elde edilen, termoset polimerlerin ve termoplastiklerin önemli bir kolunu oluşturmaktadır. Bu girdilerin çeşitli kombinasyonları sonucunda farklı özelliklere bürünebilmekte ve çok farklı hatta yeri geldiğinde birbiri ile çelişkili kullanım alanları için hizmet verebilmektedir. Örnek olarak; analitik kimya uygulamaları içerisinde emici köpüklerden iletken malzemelere ve sensörlere, poliüretan bazlı biyomedikal malzemelerden x-ışını bloke perdelerine, elektrik iletebilen yapıştırıcılardan yapı yalıtım malzemelerine, poliüretan bazlı boyalardan yalıtkan kablo kaplamalarına, suni deriden ayakkabı tabanlarına çok geniş uygulama alanları verilebilir (Cavaco, 2012).

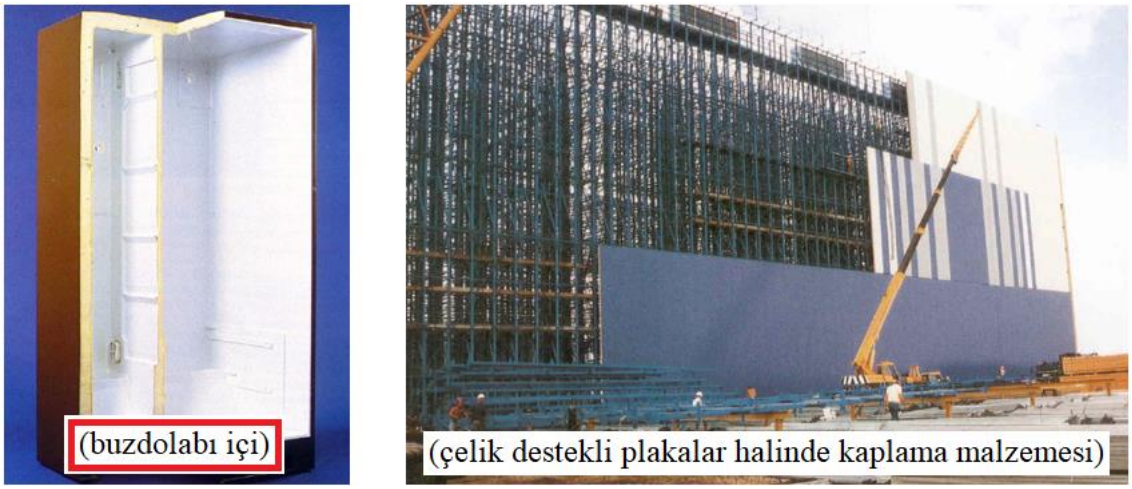
Bu denli fazla kullanım alanı ve kolay elde edilebilirlikten bahsedildiğinde, poliüretanın endüstriyel alanda istatistiki verileri dikkat çekmektedir. Örneğin 2016 yılında tüm dünya ölçeğinde 18 milyon ton poliüretan üretimi yapılmıştır ve ekonomide 53 milyar Avroluk bir pay söz konusu olmuştur. Bu ekonomik büyüklük de tüm polimerler içerisinde altıncı büyük pay anlamına gelmektedir. Kullanım yelpazesinin bu denli geniş olması, aslında hedef sektör ne olursa olsun poliüretan eldesini sağlayan tüm hammaddelerin geniş bir yelpazede olmasına ve üretim prosesi teknolojisinin ulaşılabilir olmasına dayanmaktadır. Poliüretan sentezi, izosiyanat bileşiklerinin ve çoğunlukla hidroksil işlevselliği olan aktif hidrojen atomları taşıyan bileşiklerin reaksiyonuna dayanmaktadır. Temel bileşen olan izosiyanatlar, poliüretanın bulunmasından 80 yıl kadar önce Wurtz tarafından 1849 yılında alkilsülfürik asit tuzunun alkali metal siyanatlarla reaksiyona girdirilmesiyle elde edildi. Poliüretanın kimyasal temelleri ve ilk formülü ise 1937 yılında Otto Bayer tarafından dünyaya tanıtıldı (Thomas, Datta, Haponiuk & Reghunadhan, 2017). Otto Bayer ve ürettiği ilk zamanlardaki poliüretan Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Bu süreçte ilk adım, alifatik izosiyanatın diaminle reaksiyona sokularak hidrofilik ve erimeyen bir poliürea elde edilmesiydi. Daha sonra bir glikol molekülü ile alifatik izosiyanatın tepkimesi neticesinde daha farklı özellikler sergileyen maddelere erişim sağlandı. Temel çalışmalar neticesinde ilk olarak 1940'larda endüstriyel seviyede poliüretan üretimine başlanmış oldu. 1952 yılında ise poliizosiyanatın ticari olarak erişiminin kolaylaşmasıyla birlikte poliüretanın elastomerik özellikleri üzerine çalışmalar hız kazandı. 1952 – 1954 yılları arasında ise Bayer, farklı polyester ve izosiyanat kombinasyonları geliştirmeye başladı. 1958 yılında B.F. Goodrich firması araştırma

ekibinden Schollenberger, çapraz bağlı termoplastik poliüretan elastomerlerin geliştirilmesi için ilk adımı atmış oldu. Aynı zaman diliminde Dupont firması, politetrametilen glikol (PTMG), 4,4-difenilmetilen diizosiyanat (MDI) ve etilen diamini tepkimeye sokarak bir çeşit poliüretan olan lycra (likra) kumaşı piyasaya sürmüştür. İlerleyen yıllarda daha düşük maliyetli polieter poliollerin geliştirilmesiyle birlikte otomotiv sektörünün kapıları poliüretan uygulamaları için açılmış oldu. İnşaat ve kaplama sektörleri de iki katışıklı poliüretan sistemine uygulama alanı sağlamaya başladı ve geliştirme çalışmalarına ağırlık verdi. Poliüretan artık durağan yapısını geride bırakarak ileri teknoloji alanlarına hızla yönelen bir malzeme halini aldı. Ana malzeme olarak kullanılmadığı yerlerde ise kapladığı malzemenin ömrünü uzatan, estetiğini geliştiren bir son kat malzemesi halini aldı. Parlaklıktan, renk tutuculuğundan, çizilme ve korozyon dayanımından söz edildiği durumlarda ilk akla gelen malzeme durumuna geldi. İnşaat malzemeleri üzerine sprey formda tatbik edildiğinde, açık hava şartlarına son derece dayanıklı bir yüzey elde edilebildiği görüldü (Yıldız, 2016). Keşfedildiği yıllardan itibaren polyester ve polieter polioller üzerine yapılan çalışmalar ile üretim sürecinde gelişmeler sağlanarak, maliyette ciddi düşüşler sağlanmıştır.

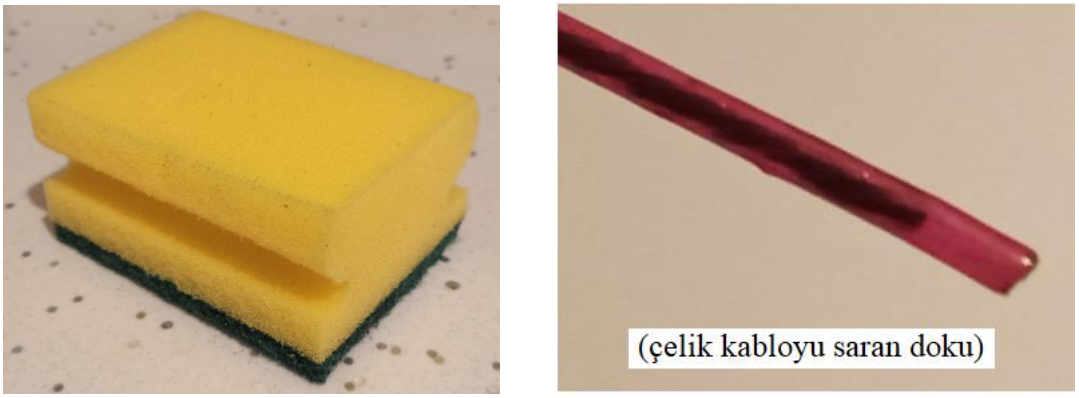


Şekil 2.2. Otto Bayer ve poliüretanın ilk zamanları (Otto Bayer, 2020)

Polimerik bir köpük olan poliüretan sertliği itibariyle rijit, yarı-rijit veya esnek olarak tasarlanabilir. Sonuç itibariyle kazanacağı bu fiziksel yapı kullanılan reçinelere, matris yapıya ve moleküller arası kurulacak çapraz zincirlemeye bağlı olarak şekillenir. Esnek köpükler oda sıcaklığının altındaki değerlerde bir camsı geçiş sıcaklığına (Tg), rijit köpükler ise oda sıcaklığının üzerinde camsı geçiş sıcaklığı değerine sahiptirler. Endüstriden rijit poliüretan örnekleri Şekil 2.3'te, esnek yapılı poliüretan örnekleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Rijit yapılı poliüretan örnekleri (Grünbauer vd., 2004)



Şekil 2.4. Esnek yapılı poliüretan örnekleri

Poliüretan matris; baz reçine ve plastikleştiriciler, stabilizatörler, yüzey aktif maddeler, renk vericiler, alev geciktiriciler, dolgular vb. gibi diğer katışıklardan oluşur. Bu kompozisyonda oranlar kimyasal direnç, ısıl kararlılık, yanıcılık, özgül ısı kapasitesi, camsı geçiş sıcaklığı ve sertlik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Baz reçineye bağlı olarak poliüretan termoplastik (TPU) ve termoset plastik olabilir. Termoplastik köpükler, lineer veya hafif dallanmış (çapraz bağlı olmayan) polimerizasyonlar neticesinde oluşur. Genellikle belirli bir erime aralığı sergilerler ve organik çözücülere karşı hassastırlar. Termoplastik köpük oluşumunda önce baz reçinenin polimerizasyonu tamamlanır, ardından polimerler katılır ve sonrasında eritilmek suretiyle köpüksü doku elde edilir. Termoset malzemelerde ise matris yapı, termoplastiklerin aksine dallanmış çapraz bağlı polimerlere bağlıdır. Bu yüzden dökme plastikler gibi, solvent etkilerine ve çoğu kimyasala karşı son derece dayanıklıdırlar. Termoset plastikler erime aralığı sergilemezler ve yüksek sıcaklık ihtiva eden ortamlarda kullanıma uygundurlar (Efstathiou, 2008).

2.1.1. Poliüretan Sentezi ve Yapı Taşları

Birçok farklı sektör için değişik özellikler gösteren çok sayıda poliüretan türünün var olması, kullanıcıların poliüretanı oluşturan yapıtaşlarına geniş bir hammadde yelpazesinde ulaşabilmesinden kaynaklanmaktadır. Zaten poliüretan sektörünün mevcut makro hacmine ulaşması büyük ölçüde, hammaddeler olan poliizosiyanatların, poliollerin ve su, alkoller, aminler vb. gibi zincir uzatıcılarının ucuz ve kolay erişilebilir maddeler olmasına dayanmaktadır. Fakat poliüretan sektörüne olan paradigma, izosiyanatların sağlığı ve doğayı tehdit eden kimyasal yapısından dolayı yer yer olumsuz görüşler barındırmaktadır (Sonnenschein, 2015). Tarihin en büyük kimyasal felaketlerinden biri olan “Bhopal felaketi”, yine bir izosiyanat olan metil izosiyanat gazının üretim tesisinden kontrol şekilde çevreye yayılması neticesinde 18.000 kişinin ölümüne ve 150.000’den fazla kişinin yaralanmasına sebep olması olayıdır. Gerçekleştiği eyaletin afet bölgesi ilan edilmesine sebep olan olay 3 Aralık 1984 tarihinde Hindistan’ın Bhopal bölgesinde, ABD kökenli bir firmanın pestisit üretimi yaptığı tesislerinde meydana gelmiştir. Yayılımın ardından 20 yıl geçse dahi, 2004 yılında yapılan toprak ölçümlerinde normal floranın barındırması gereken üst

limitin altı katı toksik madde bulunduğu tespit edilmiştir. (“Bhopal felaketi”, 2020) Görülmektedir ki hammaddelerin ucuz ve kolay erişilebilir olması, poliüretana bakış açısında mutlak bir olumluluk yaratmamalıdır. Küresel kaynakların hızla tükendiği bir zaman diliminde çevre koruma ve sağlık parametreleri, ekonomik boyutun önüne geçmektedir. Bu yüzden riskli hammaddelerin yerini alabilecek güvenilir maddeler üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Temel yapıtaşlarının yanı sıra, alkoller ve aminler gibi poliüretan reaksiyonunun yardımcı maddeleri üzerine de çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Çoğu reaksiyonda izosiyanat dışındaki maddelerin yani poliollerin, yardımcı maddelerin, katalizörlerin ve zincir uzatıcıların ürün içerisindeki hacimsel oranı yüzde ellinin üzerindedir. Dolayısıyla hammadde üzerine araştırmalarında tek bir hedef üzerine yoğunlaşma beklenemez.

2.1.1.1. Polioller

Polioller, poliüretan oluşturmak için reaksiyona giren hammaddeler içerisinde en büyük paya sahip maddelerdir. Örneğin elastisite modülü düşük olan yani esnek mastiklerde %90, esnek köpüklerde %70 oranlarında kullanılmaktadır. Fakat sert yapılı yalıtım köpüklerinde bu oran %30’lara kadar düşmektedir. Bu oranlardan çıkarım yapılabileceği üzere, poliüretan formülündeki poliol oranını yükseltmek yumuşaklık ve esnekliğin, izosiyanatların ve düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcıların oranını yükseltmek ise sertliğin amaçlandığını göstermektedir.

Poliol terimi temel olarak omurgasında iki veya daha fazla hidroksil grubu içeren polimer anlamına gelmektedir (Sonnenschein, 2015). Hidroksil grubu terimi ise, organik bir bileşik içerisinde bir adet oksijen ve bir adet hidrojen atomu barındıran fonksiyonel grubu ifade etmektedir. Hidroksil grubu barındıran organik bileşikleri alkoller oluşturmaktadır. Hidroksil grupları hidrojen bağı yapabilmeleri açısından önemlidir çünkü hem yalnız elektron çiftleri hem de hafif asidik proton barındırmaktadır. Hidroksil grupları aynı zamanda su ile de hidrojen bağları kurabilmektedir. Bu özellik hem hidrofilikliği hem de onu barındıran moleküllerin suda çözünürlüğünü artırmaktadır (Gargaud vd., 2011). Polioller, uygulama prosesi ve üründen beklenen özellikler gözetilerek omurga yapısı ve hidroksil fonksiyonelliği

yelpazelerinde yapılan seçimler doğrultusunda üretilmektedir. Endüstride en yaygın kullanılan iki çeşit poliol omurgası ester ve eter bazlı olarak kurulmaktadır. Bunların dışında yüksek performans istenen kaplamalar, yapıştırıcılar veya elastomer uygulamalarında kullanılmak üzere tetrahidrofuran (THF) kaynaklı eter, karbonat ve akrilik bazlı omurgaya sahip polioller üretilmektedir (Sonnenschein, 2015).

Endüstride en fazla kullanım oranına sahip olan polieter polioller, çoğunlukla etilen oksitin 1,2-propilen oksit veya 1,2-bütilen oksit ile ekzotermik reaksiyonu neticesinde oluşan polimer grubudur. Epoksitlerin aktif hidrojen atomu barındıran bileşiklerle reaksiyona sokulması neticesinde oluşur. Tetrahidrofuran da yine polieter sentezinde geniş kullanım alanı bulan bir yapıtaşıdır. Oluşan moleküller yapı olarak yakınlık gösterse dahi prosedür ve sonuç özellikleri bakımından belirgin farklılıklar görülmektedir (Dutta, 2018). Gliserol ilk zamanlardan bu yana polieter poliol üretiminde başlatıcı görevi üstlenmektedir (Abraham & Höfer, 2012).

Polieter poliolden üretilen poliüretan formülleri polyester poliol kullanılan ürünler kadar sert ve dayanıklı olmazlar. Fakat çok daha üstün hidrolitik stabiliteye sahiptirler (Yıldız, 2016). Polieter omurgası düşük maliyetle ve basit bir kimyasal proses neticesinde kurulabilir. Yalnız polieterler ancak düşük sıcaklıklarda beklenen performanslarını sergileyebilirler, kullanım alanında düşük tavan sıcaklığı söz konusu olmalıdır. Ürün polimerizasyon sıcaklığına ulaştığında depolimerizasyon sıcaklığına da yaklaşılmış demektir. Polieter polioller 220°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda stabil kabul edilemezler. Monomerlerin yüksek uçuculuğu ve oksijenin hidrokarbon yakıtlarla buluştuğu içerik göz önünde bulundurulursa bahsi geçen özellik kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu sebeplerle yanma riski bulunan kullanım alanlarında ve yüzey / hacim oranının fazla olduğu durumlarda alev geciktirici ihtivası şart olmaktadır (Sonnenschein, 2015). Yüksek fonksiyonelliğe sahip polihidrik alkol barındırmaları sayesinde modifiye edilmemiş sukroz, mısır şurubu ve melas gibi tarım kaynaklı ürünler de polieter poliol üretiminde önemli rol oynamaktadır (Höfer, 2015).

Polyesterler, yapı tasarımı dahil kullanım alanı bulan çok yaygın bir polimer grubudur. Multifonksiyonel karboksilik asitlerin ve polihidroksil bileşiklerin polikondensasyon reaksiyonu neticesinde elde edilen polyester polioller, son kullanım alanlarına göre kategorize edilmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip yani molekül

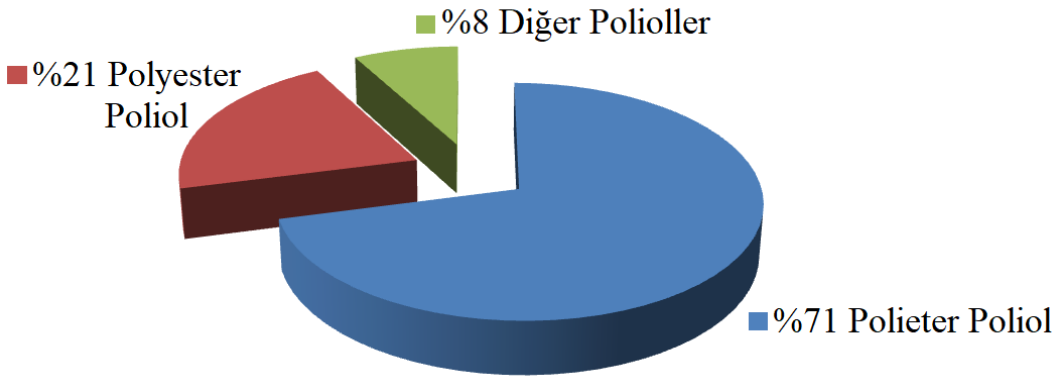
ağırlığı 2.000 ila 10.000 arasında yer alan polioller genellikle esnek poliüretan üretiminde, daha düşük molekül ağırlığına sahip olanlar ise rijit ürünlerin üretimi için kullanılmaktadır. Polyester polioller, poliüretana daha yüksek aşınma ve kesilme dayanımı sağlamaktadır. Kimyasal çözücülere karşı daha kararlı bir yapı söz konusu olmaktadır. Fakat polieter poliollere göre daha yüksek maliyet gerektirmekte ve viskozitelerinin görece yüksek olması uygulama açısından göz önünde bulundurulmalıdır (Dutta, 2018). Yine de polyester kimyası üzerine çalışmalar maliyet-fayda ölçütünde umut vadetmektedir. Beklenen özellikler doğrultusunda polyester polimeri oluşturmak için tercih edilen monomer skalası çoğu sektörden geniştir ve düşük maliyetler tercih edilebilir.

Polyester polioller, poliol sektörünün yalnızca %25'ini oluştursa da kaplama, yapıştırıcı, elastomer ve rijit köpük formülasyonu için anahtar rol oynamaktadır. Amaçlanan ürün özelliği doğrultusunda aromatik veya alifatik omurga yapısı tercih edilebilir. Aromatik polyesterler genellikle gelişmiş alev geciktirme, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, düşük gaz geçirgenliği ve dolayısıyla rijit yalıtım köpüğü uygulamalarını akla getirmektedir. Alifatik polyesterler ise yüksek gerilme mukavemeti, aşınma karşıtlığı, UV dayanımı ve düşük camsı geçiş sıcaklığı özellikleriyle genellikle kaplama ve elastomer sektörlerinde hakimiyet kurmaktadır (Sonnenschein, 2015).

Poliüretan sektöründe kullanım alanı bulan diğer tüm poliollerin, kaynaklarda genellikle tek bir başlık altında incelenmesi endüstride sahip oldukları düşük satış paylarına dayanmaktadır. 2011 satış verileri incelendiğinde, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi polieter polioller % 70'in üzerinde bir paya sahiptir. İkinci sırada ise % 20'nin üzerinde bir paya sahip olan polyester polioller gelmektedir. Özel olarak geliştirilen veya görece yaygın olarak üretilen diğer polioller ise % 10'un altında bir satış payını paylaşmaktadır. (Sonnenschein, 2015). Oransal verilerin zihinde daha kalıcı yer edinebilmesi açısından tonaj bilgilerinden faydalanılabilir. 2000 ila 2004 yılları arasında gerçekleşen dünya ölçeğindeki poliol tüketim verileri incelendiğinde, polieter poliollerin yıllık ortalama 4.000.000 ton civarı tüketim imkanı bulduğu görülmektedir. Polyester poliol için ise bu miktar 1.300.000 ton civarında seyretmiştir. Diğer tüm polioller ise 500.000 tonun altında bir miktarı paylaşmaktadır (Ionescu, 2005). Bu olgu maliyet ve kullanım alanları doğrultusunda bir optimizasyon neticesinde oluşmuştur.

Örneğin polikarbonat polioller diğer poliollere göre çok daha üstün dayanım performansı sergilerken, üretim maliyeti kullanıcıları caydırmaktadır. Fakat PHD polioller (ismi Almanca kökenli "Polyharnstoff Dispersion" kalıbına dayanmaktadır, poliürea yaydırılmış demektir) ele alındığında kullanım azlığı maliyetine değil, sadece düşük yoğunluklu dolgu malzemesi olarak az miktarda ihtiyaç duyulmasına dayanmaktadır (Spitler & Lindsey, 1981).

Hatırlatmak gerekir ki, poliol tüketim miktarlarının incelenmesi neticesinde direkt olarak poliüretan tüketim miktarına ilişkin çıkarım yapmak yanlış bir yaklaşım olacaktır. Çünkü poliüretan yapısı poliol bileşenin yanısıra izosiyanat ve diğer katışıkları da içermektedir. 2000 – 2004 yılları arasında tüm dünya ölçeğinde gerçekleşen poliüretan tüketim verileri incelendiğinde yıllık ortalama 10.000.000 tona yakın bir miktar göze çarpmaktadır. Bu miktar da o yıllar için toplam plastik üretiminin % 5'ini oluşturmaktadır (Ionescu, 2005).



Şekil 2.5. Poliol kullanım oranları 2011 yılı verileri (Sonnenschein, 2015)

Poliol endüstrisinin ancak % 8'lik bölümünü paylaşan diğer poliol türlerinin başlıcaları; polikarbonat polioller, dolgu poliolleri, poliakrilat polioller ve prepolimerler olarak sıralanmaktadır.

Polikarbonat poliollere, hidrolize yani su etkisi ile parçalanmaya karşı üstün direnci ve biyolojik ortamlarda uzun vadeli kararlılığı sebebiyle biyokimya uygulamalarında tereddütsüz başvurulmaktadır. Protez yapılarında yer alabilmekte ve

sertliği ayarlanabildiği ölçüde tüm dokularda kullanım imkanı bulabilmektedir (Foy, Farrell & Higginbotham, 2008). Hioki (2019), polikarbonat poliol için aldığı patent metninde: "esnekliğin, mekanik özelliklerin ve solvent dayanımının mükemmel bir karışımı" ifadesini kullanmıştır. Diğer poliollere göre tercih edilme sebepleri; üstün termal, ultraviyole ve hidrolitik kararlılığı olarak gösterilebilir. Çok yüksek performans gerektiren kaplama, elastomer ve yapışkan uygulamalarında kullanılır. Polioller içerisinde en pahalı üretim sürecine sahip olduğu için en az üretilen ürünler arasındadır (Sonnenschein, 2015).

Dolgu poliolleri, genellikle kapalı kalıp içerisinde şekillendirme amacı güden ve birkaç kola ayrılan poliol grubudur. Görece yeni bir teknolojidir ve uygulama alanı olarak diğer poliollerle iç içe geçmiş durumdadır. Genelikle diğer poliollerle karışım şeklinde uygulanabilir. Kapalı kalıpta şekillendirme tüm poliüretan uygulamalarının dörtte birlik bir bölümünü oluşturmaktadır. Sıcak kalıp içerisine akıtıp kalıbı kapatma veya doğrudan soğuk kalıba enjeksiyon şeklinde uygulama gerçekleşmektedir. Örneğin otomobil koltukları soğuk kalıba enjeksiyon yoluyla üretilmektedir. Diğer uygulamalara oranla daha yüksek molekül ağırlıklı ve daha reaktif formüller bu işlem için geliştirilmektedir. Açık veya kapalı hücre formunda kimyasal formül düzenlenir. Örneğin yüksek sertlik arzu ediliyor ise açık hücre formunda köpük tasarlanabilir. Dolgu poliollerinin, Stiren-akrilonitril (SAN) ve polyharnstoff dispersion (PHD) poliol gibi türleri mevcuttur (Kaushiva, Dounis & Wilkes, 2000).

Poliakrilat poliol türünü incelerken öncelikle akrilik kimyasını tanımak faydalı olacaktır. Akrilik polimer uygulamalarına; deri kaplamalarında, tekstil ve kağıt yüzey işlemlerinde, çimento katkısı oluşturmada yaygın olarak rastlanmaktadır. Hava şartlarına, suyun etkilerine, asidik ve bazik tehditlere karşı koruma sağlamaktadır. Fakat elastisite ve abrazyon dayanımı konularında poliüretan uygulamalarına göre etkileri sönük kalmaktadır. İşte poliakrilat poliol üretimi bu iki grup faktörün, yani akrilik ve poliüretanın olumlu taraflarının kombinlenmesi amacına hizmet etmektedir. Ultraviyole koruması ve kimyasal kararlılık gibi yapıcı etkileri bulunmaktadır (Qiu, Zhang, Wu, Zhang & Yang, 2009).

Poliol türü olan prepolimer yapısını incelerken, İngilizceye hakim bir birey "prepolimer" teriminden "sanki tamamlanmamış, henüz amaca hizmet etmeyecek" gibi

yanlış bir anlam çıkarabilir (Sonnenschein, 2015). Fakat prepolimer terimi, izosiyanatla kimyasal olarak tam belirlenen ölçüde tepkimeye giren bir poliol türünü ifade etmektedir. Genellikle kullanımı iki katışığın kapalı bir sistem içerisine enjekte edilmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sayede hem arzu edilen nihai şekil garanti şekilde oluşturulmakta hem de tepkime sırasında ortama yayılacak toksisite engellenmiş olmaktadır. Ekzotermik reaksiyon 60 – 90 °C aralığında bir sıcaklık değerinde meydana gelmektedir (Fernando, McEnery & Guelcher, 2016).

2.1.1.2. İzosiyanatlar

Poliüretan terimi yapı olarak; polietilenin, etilen moleküllerinin polimerizasyonu neticesinde oluşması gibi, üretan moleküllerinin polimerizasyonu şeklinde oluşmamaktadır. Poliüretan, üretan içeren organik bileşiklerin polimerizasyonu neticesinde meydana gelmektedir ve bu bileşik içerisinde aslında az miktarda üretan oranı bulunmaktadır (Yıldız, 2016). Bu polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için de izosiyanatlar kilit rol oynamaktadır. İzosiyanatlar, özellikle poliizosiyanatlar, poliüretan kimyasının belirleyici unsurlarından biri haline gelmiştir. Birçok uygulama alanında çok çeşitli reaksiyonlara girebilmeleri, yüksek reaktifliklerinden ve çok yönlü dallanma yapabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen atomu içeren moleküllere karşı reaktif tutumu izosiyanatların belirleyici özelliğidir. Alkol ve amin fonksiyonalitesi barındıran moleküller ve tabi ki su molekülü, bu gruplara örnek olarak verilebilir (Sonnenschein, 2015).

İki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip izosiyanatlar poliüretan polimerizasyonunda anahtar rol oynamaktadır. İzosiyanatları gruplara ayırmak için farklı parametreler mevcuttur. En yaygın ayrım, aromatik – alifatik şeklinde kategorize etmektir. Aromatik izosiyanatlar küresel üretimin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bunun sebebi aromatik olarak zincirlenmiş izosiyanatların daha reaktif tutum sergilemeleridir. Diğer bir sebebi de tabi ekonomik uygunluğudur. Alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlar ise daha az paya sahip olsalar dahi izosiyanatların diğer önemli dallarıdır. Kullanım alanlarına bağlı olarak değişkenlik gösterse de yaygın olarak poliüretanlardan açık hava koşullarına dayanıklılık beklenmektedir. Aromatik izosiyanatlar bu etki için verimsiz

kalabilmektedir ve alifatik izosiyanatlar pahalı olsalar dahi çok daha üstün açık hava dayanımı gösterebilmektedirler.

Genellikle aromatik olarak üretilen izosiyanatlar içerisinde en büyük pay yapıtaşı olarak tolüene başvurulan tolüen diizosiyanattır. "TDI" kısaltmasıyla anılmaktadır. Anilin ve formaldehitin yoğunlaştırılması sonucunda ise metilen difenil diizosiyanat, yani sektördeki yaygın adıyla "MDI" üretilmektedir. İzosiyanatlar içerdikleri yüzde NCO oranı ve fonksiyonaliteleriyle karakterize edilmektedir. "NCO" kısaltması; "nitrojen (azot), karbon, oksijen" grubunu ifade etmektedir. Yüzde NCO ise bir molekül içerisinde reaksiyona girmemiş izosiyanat grubunun, ağırlık olarak molekülün tamamına oranı olarak ifade edilebilir (Efstathiou, 2008). Bu değer, poliol grubunun "OH" sayısı yani hidroksil değeri ile oranlanarak reaksiyona girecek poliol – izosiyanat oranının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Hidroksil değeri poliüretanın karakteristiği direkt olarak etkilemektedir ve hedef özellikleri belirlemede başvurulan bir niteliktir. Örneğin kapalı hücre yapısı ihtiva eden rijit poliüretan üzerine yürütülen çalışmalarda, hidroksil değerinin yükselmesi ile camsı geçiş sıcaklığının arttığı, ekzotermik reaksiyon süresince oluşan maksimum sıcaklık değerinin arttığı, hücre yapısının küçüldüğü, hacim büyümesinin arttığı dolayısı ile öz kütlenin düştüğü, mekanik özelliklerin iyileştiği ve termal iletkenliğin azaldığı tespit edilmiştir (Lim, Kim & Kim, 2008).

2.1.1.3. Zincir Uzatıcılar ve Çapraz Bağlayıcılar

Poliüretan matris içerisindeki komşu poliizosiyanat zincirleri birbirlerine bağlamak amacıyla reaksiyona sokulan düşük molekül ağırlıklı dioller, trioller ve diaminler; "zincir uzatıcılar" veya "çapraz bağlayıcılar" olarak görev yapmaktadır. İki terimin sektörde bazen hatalı da olsa birbirinin yerine kullanılması aynı amaca hizmet etmelerinden ve aynı kimyasal formüllerinin iki amaç için de kullanılabilmesinden kaynaklanmaktadır. Doğru bir ayrım yapmak gerekirse zincir uzatma, poliizosiyanat zincirleri birbirlerine bağlayarak daha uzun bir zincir yaratma ve bazen hala reaktif yani fonksiyonel bir ara ürün formuna getirme işlemidir. Çaprak bağlama ise, üç veya daha

fazla fonksiyonelliğe sahip bir zincir uzatıcı kullanarak dallanmış bağlara sahip matris elde etmek ve nihai poliüretan ürünü ortaya çıkarmaktır. Örneğin hidroksil fonksiyonelliği bulunan bir zincir uzatıcı iki rolde de görev yapabilir (Efstathiou, 2008).

Zincir uzatıcılar matris içerisinde ağlanmanın belirlemesini ve faz ayrımının idaresini sağlamaktadır. Bu yüzden hedef özelliklerin belirlenmesinde etken faktörlerden bir tanesi olarak yer almaktadır. Su, etilen glikol, bütandiol, gliserol, vb. yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcı / çapraz bağlayıcılardır (Sonnenschein, 2015).

2.1.1.4. Katalizörler

Normal şartlarda izosiyanat grupları, su ve alkol grupları ile yavaş bir tepkime vermektedir. Katalizörlerin kullanımı ile bu reaksiyon hızında artış sağlanmaktadır. Hız artışının endüstriyel üretimde bir gereklilik olmasında öte, bazı kalıplanabilme prosesleri ve karmaşık şekillendirme işlenmeleri için katalizörlerin kullanımı şart hale gelmektedir. Çünkü katalizör kullanımı hatta katalizör seçimi ve katalizörün toplam girdilere oranı, sonuç ürünün mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde çok çeşitli etkilere sahiptir. Poliüretan elastomerler üzerine yapılan bir çalışmada, reaksiyona giren katalizör miktarının azaltılmasıyla gerilme dayanımının arttığı fakat basma setinin de yükseldiği görülmektedir. Rijit poliüretanlarda katalizör miktarının artmasıyla mekanik dayanımın arttığı tespit edilmiştir (Mohammed, Al-Jarrah & Abdul Lateef, 2008).

2.1.1.5. Yüzey Aktif Maddeler (Sürfaktanlar)

Kelime olarak kökeni, İngilizce “Surface Active Agent” teriminin kısaltılarak birleştirilmesine dayanmaktadır. Yüzey Aktif Maddeler örneğin emülgatörler, reaksiyona giren katışıkların birbiriyle karışabilirliğinin artmasını sağlamaktadır. Poliizosiyanatlar, polioller ve su, katalizör eşlinde reaksiyona girdiğinde aslında karışım için birbirleri ile uyumsuz bir tablo sergilemektedirler. Bu sebeple reaksiyonun ön aşamalarında daha stabil bir halde tutulmaları gerekmektedir ki reaksiyon sonucu tüm poliüretan ağlanması içerisinde homojen bir yapı elde edilebilsin. Aksi takdirde

birbirleri ile daha ilgili reaktifler, kontrolsüz bir tepkime verirler ve geriye sistemin bütünü için yetersiz bir reaksiyon oranı bırakırlar.

Reaksiyonun ilk aşamalarında, yani köpük hacminin ilk büyümeye başladığı anlarda karbondioksit baloncukları matrisin içerisine nüfus eder ve bu odacıklar çekirdeklenme için uygun alan yaratırlar. Kararlı bir köpüklenme sağlamak ve çökmeyi önlemek için çok iyi düzeyde bir reaksiyon – sürfaktant oranı yakalamak gerekmektedir. Bu oran yakalanmalı ve sürfaktantlar reaksiyonun ilk dakikalarında çok etkin rol oynamalı ki toplam kütlenin yüzey filminde yırtılmalar yaşanmasın ve köpükte kararlı bir hacim büyümesi sağlansın. Bazı özel organo-silikon bileşikleri yüzey ajanı/hücre düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler köpük yapıda kararlılık sağladığı gibi amaçlanan açık-kapalı hücre yapısının korunmasını da sağlamakta ve gözeneklerin boyutlarını da belirleyebilmektedir (Efstathiou, 2008).

2.1.1.6. Üfleme Ajanları

Poliüretan matrisin, hücre kabul ettiğimiz gaz boşluklarıyla polimerin bir kombinasyonu olduğu düşünüldüğünde gaz üretiminin poliüretan oluşumunda elzem bir yeri olduğu açıktır. Gaz boşluklarını oluşturan bu üfleme ajanları, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Kimyasal üfleme ajanları, izosiyanat gruplarıyla tepkime vererek karbondioksit oluşturan kimyasal birleşiklerdir. Örneğin su, bir kimyasal üfleme ajanıdır. Fiziksel üfleme ajanları ise katışıklarla reaksiyona girmemektedirler, inert yapıya sahip sıvı ajanlardan seçilirler. Düşük kaynama noktaları sayesinde poliüretan oluşumunda gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun çıktısı ısıyla gaz fazına geçerler. Üfleme ajanlarının seçiminde üreticinin, zaman, kalite, maliyet, çalışma şartları ve çevre korunması gibi unsurların bütününü göz önünde bulundurması gerekmektedir. Çünkü özellikle fiziksel üfleme ajanları zehirli, kanserojen ve ozon tabakasını tahrip edici etkiler barındırabilir (Singh, 2002).

2.1.1.7. Alev Geciktiriciler

Poliüretan kimyası gereği yanıcı bir malzemedir. Günlük hayatta kullanılan materyaller içerisinde en yakın şekilde plastiklerle eşleştirmek doğru bir algı yaklaşımı olacaktır. Zaten plastiklerin alt dallarında yer almaktadır. Plastikler dendiği zaman da yüksek oranda yanıcılığın akıllara gelmesi gayet doğaldır. Kullanımının yaygınlaştığı ilk yıllardan itibaren, bu dezavantajını kontrol altına alacak çalışmalar yürütülmüştür. Yanma hassasiyetiyle ilgili mücadele bazı kullanım alanlarında yanmasının önlenmesi, bazı alanlarda yanmasının geciktirilmesi, bazen de yanmasında duman yayılımının azaltılması gibi çeşitli alt kategorilere ayrılmaktadır. Poliüretanların üretiminde kullanılan alev geciktiricileri, reaktif ve reaktif olmayanlar olmak üzere ikiye ayırmak kategorizasyonun bir basamağıdır. Reaktif alev geciktiriciler tepkime neticesinde poliüretan zincirine katılırlar. Reaktif olmayanlar ise fiziksel olarak matrise bağlanırlar. Katı toz formdan, düşük viskoziteli yani akışkan sıvılara kadar geniş bir yelpazede seçenekler mevcuttur. Genellikle brom, bor, klor ve fosfor bazlı birleşikler olarak karşımıza çıkmaktadırlar (Yıldız, 2016).

2.2. Seramikler

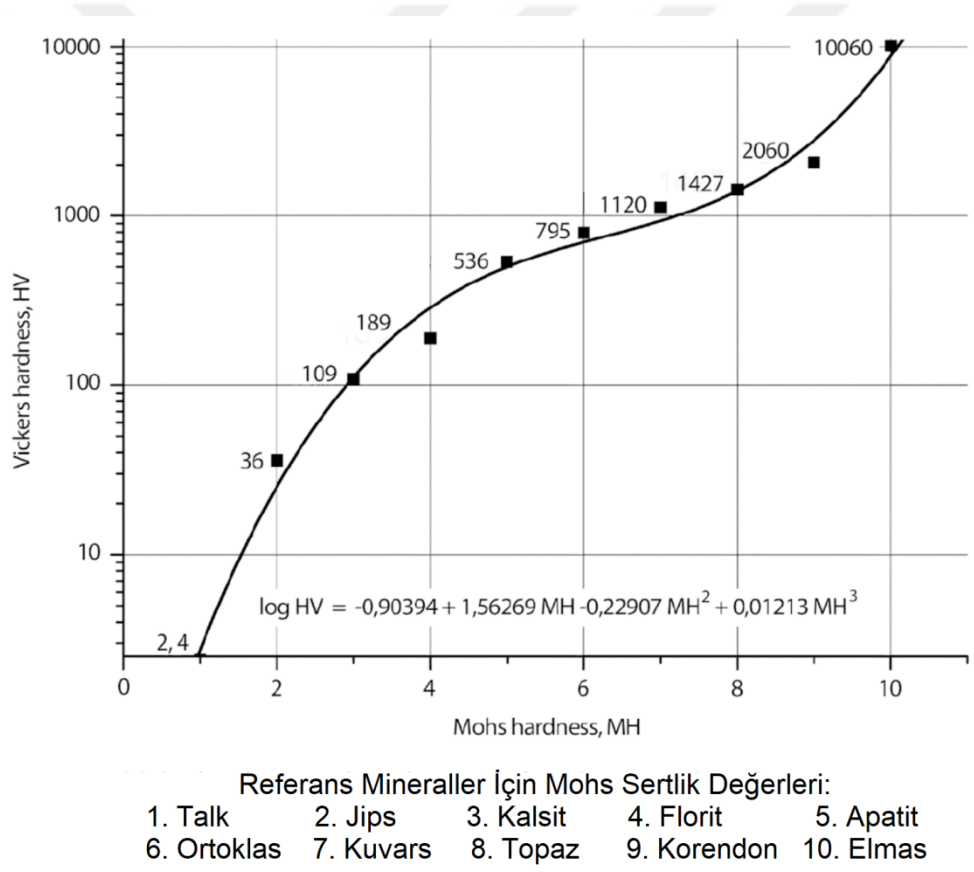
Balistik koruyucu zırh sistemlerine yönelik alınmış patentlerin tarihçesi incelendiğinde, yüz yıla yakın bir süredir seramiklerin zırh endüstrisine hakim olduğu görülmektedir. Bu konuda yürütülmüş tüm çalışmaların giriş kısmında da seramiklerin üstünlüklerine ve neden tercih edildiklerine dair benzer ifadeler yer almaktadır: “Sertlik, hafiflik, termal ve mekanik dayanım...” (Kuehn, 2006). Bahsi geçen seramik malzemelere yönelik bir pazar araştırmasına girişildiğinde ise, akademik makalelerden satış amacı güden platformlara kadar birçoğunda seramikler için, “elmastan sonra en sert madde olan…” nitelemesi ile karşılaşılmaktadır. Mevcut bütünleşik algıyı oluşturan tüm unsurları irdelemenin, balistik mantığını zihinde oluşturma açısından faydalı olacağı aşikardır. Bu sayede seramiklerin sektör açısından önemi de açığa çıkacaktır.

“Elmastan sonra en sert madde” ifadesi ile başlanabilir. Seramiklerin sertlik skalasında elmastan sonra en yüksek sıraları paylaştığı bilinmektedir. Peki, gerçek sertlikleri elmasa oranla ne seviyededir? Doğal malzemelerin sertliklerine ilişkin

yaklaşımlar ve kıyaslamalar, insanlık tarihinin ilk dönemlerinden itibaren yaşamsal aletlerin üretimi ve savaş araç – gereçleri için gündeme gelmekteydi. Fakat ilk defa bilimsel bir skalanın ortaya çıkarılması 1820'lere dayanmaktadır. Friedrich Mohs tarafından ortaya çıkarılan ve kendi ismiyle anılan tablo, gerek akademik gerekse gündelik hayatta halen sertlik algısına yön vermektedir. Mohs skalasında minerallerin sertlik değeri 1 ila 10 arasında belirlenmektedir ve sadece görece sertlik üzerinden değer atanmaktadır. Yani test edilen malzemeler birbirine sürtündüğünde, zarar görmeyen tarafın çizilen taraftan sert olduğu anlaşılır ve daha sert olan malzeme skalada daha yüksek bir puana sahip olur. Bu kıyaslamalar neticesinde elmasın yeryüzündeki en sert malzeme olduğu anlaşılmıştır ve 10 sertlik değerine sahip olmuştur. Kendisinden bir alt sırada ise 9 puan ile korendon gelir ve korendonun sertlik değeri, günümüzde balistik sektöründe kullanılan en sert seramik malzemelere yakındır. Bu noktada Mohs skalasının atadığı değerlerden dolayı bir yanılsama söz konusu olmaktadır: Elmas 10 değerine sahip ve en sert seramikler 9 civarı değerlere sahipse, sanki elmasa çok yakın değerler elde edilmiştir. Bu son derece yanlış bir algıdır. Çünkü mutlak sertlik değerleri incelendiğinde elmas ve geriye kalan tüm malzemeler arasında bir uçurum olduğu görülmektedir.

Mutlak yani objektif sertlik değerlerinin tespitine ilişkin çalışmalar 1800'lü yılların sonlarına dayanmaktadır ve 1900'lü yılların başlarında ortaya çıkan "Vickers" sertlik deneyi, günümüzde halen kabul gören çok yaygın bir tespit yöntemidir. Piramit kesitli elmas bir batıcı ucun, malzeme yüzeyine belirli kuvvetlerle bastırılması neticesinde yarattığı deformasyonun ölçülmesi suretiyle sertlik değeri belirlenmektedir. "HV" cinsinden elde edilen değerler Mohs değerlerine göre çok daha objektiftir. Şekil 2.6'da Mohs sertlikleri bilinen minerallerin Vickers sertlik skalasındaki değerleri gösterilmektedir. Mohs skalasında en sert seramiklerle birlikte 9 civarında değer alan korendon taşı Vickers testi ile değerlendirildiğinde 2060 HV değerini elde etmektedir. Elmasın sertliğinin ise 10060 HV değerinde olduğu görülmektedir. Yani "elmastan sonra gelen" ifadesi elmasa yakın değerleri değil, doğal veya suni olarak elde edebildiğimiz tüm zırh materyallerinin elmasın ancak çeyreği civarında sertlik değerlerine ulaşabildiğini göstermektedir (Hermann, 2011). Zırh malzemelerin türlerine, dayanımlarına ve özelliklerine ayrıntılı olarak değinilecektir. Fakat mevcut zırh seramiklerinin en dayanıklı olanlarının sertlik seviyelerine örnek verilirse, 1990

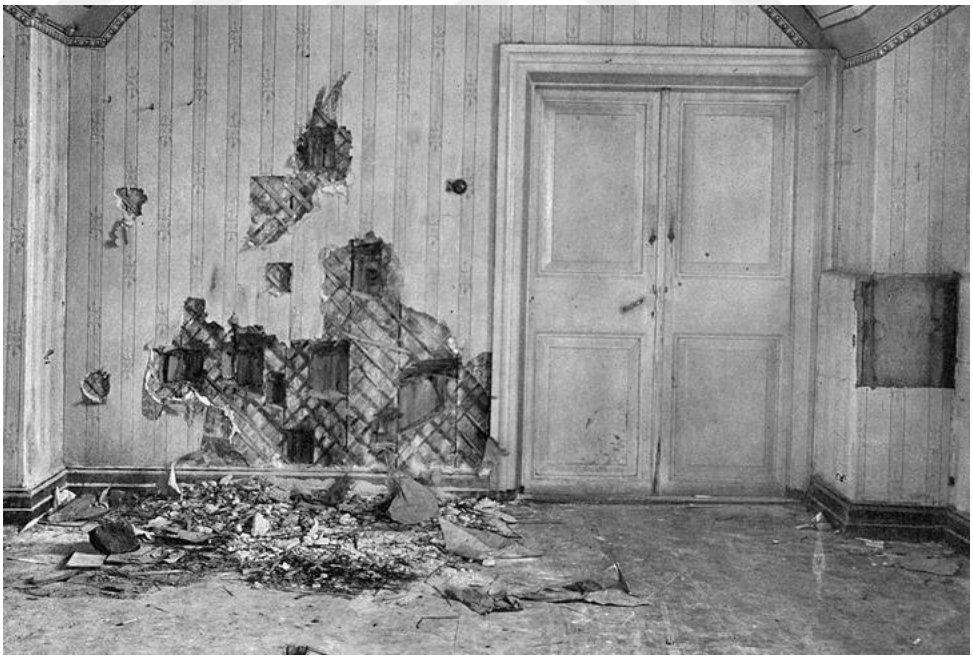
yılından sonra alınmış patentlerde sinterlenmiş Silisyum Karbür (SiC) için 3,1 – 3,3 g/cm^3 öz kütle değerlerinde 19.9 – 24 GPa aralığında sertlik değerleri göze çarpmaktadır. Yani Vickers ölçeğinde SiC bazlı zırh seramikleri için 2500 HV sertlik değerlerine ulaşılabilmektedir (Kuehn, 2006). Bor Karbür (B_4C) ve Titanyum Diborür (TiB_2) ile de 26,6 Gpa yani 2700 HV civarı sertlik değerlerine ulaşılabilmektedir (Healey, 2017). Bahsi geçen sertlik değerlerinin daha rahat tahayyül edilebilmesi için çelik sertliğinden örnek verilebilir. Ultra sert dişli çeliklerinin yüzey sertleştirme işlemleri sonucunda 940 HV sertlik değerlerine ulaşabildiği gözlemlenmiştir (Qian, 2014).



Şekil 2.6. Mohs - Vickers sertlik değerleri karşılaştırması (Hermann, 2011)

Sertlik, rijit zırh panelleri açısından önemliyse ve elmas da mevcut endüstride ulaşılabilir en sert madde ise, ekonomi tarafı bir kenara bırakıldığında elmas balistik bir koruma sağlayabiliyor mu? Evet, sertliği ve dayanımı itibariyle elmas mükemmel bir

balistik koruyucu materyaldir ve yakın tarihte, çok acı bir aile katliamıyla bu hipotez doğrulanmıştır. Olay, Temmuz 1918'de Rusya'nın Yekaterinburg kentinde yaşanmıştır. Çar II. Nikolay (Nikolay ROMANOV), 1984 – 1917 yılları arasında hükümdarlık sürmüştür ve 1917 Ekim Devrimi (Bolşevik Devrimi) öncesinde tahta geçmiş son çardır. Devrimle birlikte kendisine ve ailesine ölüm kararı verilmiştir. 17 Temmuz 1918'de gece evleri basılarak Çar, eşi, beş çocuğu, aile doktorları ve üç adet hizmetçileri olmak üzere toplam on bir kişi bodrum katta bir odaya indirilmiştir. Şekil 2.7'de gösterilen duvarın önünde tüm bireyler odayı duman kaplayıp görüş imkanı yok olana kadar kurşuna dizilmiştir. Duvardaki tahribattan ne kadar mermi atıldığı tahmin edilebilmektedir. Oda havalandırılıp kurbanların durumu kontrol edildiğinde ise çocukların ölmediği görülmüştür. Çünkü oğulları dahil tüm çocuklar üzerine elmaslarla işli kıyafetlerini giymişlerdir. Bu yüzden kafalarına ateş edilerek, süngülenerek ve dövülerek infazlarına devam edilmiştir. Miktar olarak kız çocuklarından bir tanesinin 1.3 kg kadar elmas taşıdığı söylenmektedir (Death of a dynasty, 2018).



Şekil 2.7. Romanov Ailesinin infaz edildiği oda (Execution of the Romanov family, 2021)

2.2.1. Alüminyum Oksit (Alümina, Al_2O_3)

Alümina, tüm ileri seramikler arasında en yüksek maliyet – fayda oranına sahip zırh ham maddesidir. Yüksek elastisite modülü, yüksek ısıl dayanım, ileri seviye sertlik ve görece düşük maliyet özellikleri sergilemektedir. Fakat alümina, düşük kırılma tokluğu ve düşük bükülme dayanımı sebebiyle balistik performans söz konusu olduğu zaman SiC ve B_4C'ün gerisine düşmektedir. Çeşitli malzeme takviyeleriyle örneğin yapısına zirkonya (zirkonyum dioksit) eklenmek suretiyle bu zayıf yönlerinin giderilmesi sağlanabilmektedir (Silva, Stainer, Al-Qureshi, Montedo & Hotza, 2014). Şekil 2.8'de altıgen plakalar halinde satılan alümina zırh parçaları ve Şekil 2.9'da çeşitli mermilerle yapılan balistik test sonrası alümina zırh örneği gösterilmektedir.

Alümina, dünyada kullanılan oksit madenleri içerisinde en fazla çalışma alanı bulan madenlerdendir. Yüz yıldan fazla bir süredir boksit cevherinin alüminaya dönüşümü Bayer prosesi neticesinde gerçekleşmektedir. Prosesin ara basamağında alüminyum hidroksit elde edilmekte ve alüminyum hidroksitin kalsine edilmesi neticesinde alüminyum oksit meydana gelmektedir. Bayer prosesiyle elde edilen alüminanın neredeyse % 90 oranındaki büyük çoğunluğu alüminyum metalinin elde edilmesinde, geriye kalan kısmı ise kullanım amaçları göz önünde bulundurularak alümina çeşitlerinin ve kimyasallarının üretiminde kullanılmaktadır (Hart, 1990).

Alümina, 3.95 g/cm^3 gibi diğer ileri seramiklere kıyasla görece yüksek bir öz kütle değerine sahiptir. 2040°C erime noktasına sahip olan alümina ısıl, dayanımını bu hayli yüksek değere borçludur ve 1200 – 1500°C sıcaklık aralığında arzu edilen özellik doğrultusunda balistik dayanım için sinterleme işlemine tabi tutulur (Suprapedib, Muljadia & Priyo Sardjono, 2017). Sinterleme prosesinde camsı katkılar gibi katışıklar eklenerek özkütle, sertlik, tokluk ve mikro yapı özelliklerinde adaptasyonlar sağlanabilir (Sathiyakumar & Gnanam, 2002) Alümina, yüksek kalite saydam balistik koruyucu yüzeyler elde etmek için başvurulması gereken yegane malzemedir ve zırhlı araç camlarında bu sayede koruma sağlanabilmektedir. Fakat tüm bu etkin kullanım alanları ve ekonomik avantajları, yüksek öz kütlesinin dezavantajı sebebiyle alüminanın kullanım oranı bakımından diğer seramiklerin zamanla gerisine düşmesine engel olamamaktadır (Healey, 2017).



Şekil 2.8. Altıgen parçacıklar halinde alümina zırh plakaları (Hjbm.en.ecplaza, 2021)



Şekil 2.9. Balistik darbeler sonrası Alümina zırh plakası örneği (Thickened type alumina, 2021)

2.2.2. Silisyum Karbür (SiC)

Silisyum karbür, gerek ağırlık avantajı gerekse balistik koruma bakımından alüminanın ilerisinde bir etkinlik göstermekte fakat maliyet yönüyle dezavantaj

sağlamaktadır. Bor karbür (B_4C) ile kıyaslandığında ise yine balistik koruma ve maliyet bakımından üstün kabul edilebilir fakat ağırlık yönünden dezavantajlı duruma düşmektedir. 26 GPa gibi aşırı yüksek bir sertlik değerine sahip olan silisyum karbür, yüksek darbelere maruz kalma durumunda dahi kararlı yapı sergilemeye devam edebilmekte ve bu sayede balistik sektöründe sarsılmaz bir yer edinmektedir (Healey, 2017). Silisyum karbürden imal edilen balistik koruyucu plaka örnekleri Şekil 2.10'da sunulmaktadır.

Oksit olmayan seramiklerin endüstride en önemlilerinden biri olan silisyum karbür, 3,07-3.15 g/cm^3 aralığında bir öz kütleye sahiptir. Yüksek sertlik ve dayanım, ileri seviye termal ve kimyasal stabilite, yüksek erime sıcaklığı, oksitlenme ve aşınma dayanımı gibi özellikleri silisyum karbürü elektronik cihazlar dahil yüksek dayanım gerektiren tüm üretimlerde baş aktör haline getirmiştir. 1892 yılından bu yana çeşitli sektörlerde tanınan silisyum karbür, özellikle 1930'lardan sonra üzerine alınan patentlerle birlikte balistik sektöründe hakimiyetini kurmuştur (Abderrazak & Hmida, 2020) Fakat silisyum karbür aynı zamanda düşük kırılma tokluğu, yüksek gevreklik ve çok zor işlenebilirlik özellikleriyle de bilinmektedir. Balistik koruma amacı düşünüldüğünde bu dezavantajlı yönleri projektilin durdurulma başarısından ziyade, ergonomi, tasarım ve operasyon esnasında kullanım hususlarını daha çok ilgilendirmektedir. Maliyet tarafını artıran bir husus da kolay işlenememesidir. Hammadde olarak düşünüldüğünde kaynak sıkıntısı olmaması gerektiği akla gelmektedir. Silisyum yeryüzünde bolca bulunan bir elementken, karbon ise organikliğin dolayısıyla tüm yaşamın kaynağıdır ve ulaşılamama gibi bir durum söz konusu olmamaktadır. Bu iki yapıtaşının kovalent bağ ile güçlü bir biçimde birleşmesi sonucu silisyum karbür meydana gelmektedir ve çok ileri mekanik özellikler sergileyen bir karbür yapısı elde edilmektedir. Bu bağlanmanın zor oluşması ve oluşan yapının zor işlenmesi maliyeti artırmaktadır (Vanger, 2010).

Münferit olarak ileri mekanik özelliklere sahip olan silisyum karbür, alaşımlama teknikleriyle metallere üst düzey mekanik özellikler kazandırabilmektedir. Örneğin belli oranlarda çeliklere eklenmesiyle mukavemet ve sertlik düzeylerinde büyük ölçüde iyileşme sağlanmaktadır (Srijampana vd., 2021).



Şekil 2.10. SiC balistik koruyucu plaka örnekleri (Silicon Carbide Bulletproof Tiles, 2021)

2.2.3. Bor Karbür (B_4C)

Yüksek sertliğin yanı sıra en iddialı olduğu özellik olan düşük öz kütleyi bünyesinde barındıran bor karbür, son zamanların en gözde hafif zırh malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Hugoniot elastik limiti (HEL), yani dinamik tek eksenli gerinim yüklemesi koşullarında baskı altında akma mukavemeti, 20 GPa değerlerine ulaşabilmektedir. Bu değer çoğu rakip seramik zırh malzemesini geride bırakmaktadır. Yüksek dayanım, düşük ağırlık özelliği ile birleştiği için bor karbür özellikle hafif silahlara karşı ilk akla gelen zırh malzemesi halini almıştır (Khan, Domnich & Haber, 2017) Bor karbürün özgül ağırlığı 2,52 g/cm^3'tür ve 2427°C gibi yüksek bir erime noktasına sahiptir. Vickers sertliği 3770 kg/mm^2 gibi son derece yüksek bir değerdir. Molekül boyutunda karbon köşelerinin borca zengin kovalent bağlar yapması neticesinde bu ileri düzey dayanıklı yapı oluşmuştur (Crouch, 2017). Ticari bir Bor Karbür zırh plakası örneği Şekil 2.11'de verilmiştir.

Yüksek erime noktası ve ileri düzey mukavemet değerleri, refrakter uygulamaları, abrasif olarak kullanılma, aşınmaya dayanıklı yüzey kaplamaları ve balistik koruma amaçlı kullanımları doğal olarak beraberinde getirmektedir. Bu sektörlerin yanı sıra bor karbürün bir diğer dikkat çekici kullanım alanı ise nötron

radyasyonuna karşı absorban olarak kullanıldığı nükleer uygulamalardır. Yüksek sıcaklıklarda çalışma alanı bulan çok verimli bir yarı iletkenlik özelliği de göstermektedir ve bu alanda umut verici çalışmalar devam etmektedir (Domnich, Reynaud, Haber & Chhowalla, 2011)

Bor karbürün tüm bu olumlu yanlarının özellikle balistik sektöründeki çok avantajlı durumunun hükümsüz kaldığı nokta ise, çok yüksek hızlardaki rijit yapılı yüksek yoğunluklu projektillerin kullanıldığı balistik denemelerdir. Tehdit durumunun arttığı bu noktada bor karbür diğer çoğu seramiğin aksine yüksek oranda güç kaybına uğramaktadır. Hugoniot elastik limitinin aşıldığı noktanın hemen üzerinde kesme dayanımında ciddi zayıflamalar görülmektedir. Örneğin silisyum karbür bu noktanın üzerinde projektile karşı daha sıkı ve rijit bir yapıyla mukavemetini sergilerken, bor karbür bu düzeyde camsı bir özellik göstermekte ve amorflaşmaya gitmektedir. Bunun sebebi dinamik yüklere maruz kalma durumunda hayli gevrek yapılı bor karbürün içyapısında nano boyutta amorf şeritlerin meydana gelmesi olabilir. Kesme eğilimli bu amorf şeritler de ayrılmalara ve çatlamalara zemin oluşturmaktadır (Khan, Domnich & Haber, 2017)



Şekil 2.11. Bor Karbür balistik koruyucu plaka (N-sic9099, 2021)

2.2.4. Diğer Zırh Seramikleri

Alüminyum Oksit (Al_2O_3), Silisyum Karbür (SiC) ve Bor Karbür (B_4C), seramik zırh endüstrisinin büyük oranda ihtiyaçlarını karşılamaktadır. Bu seramiklerin dışında düşük oranlarda ve özel ihtiyaçlara yönelik olarak; Titanyum Diborür (TiB_2), Safir ve Alüminyum Oksinitrür (AlON) gibi malzemeler endüstride etkili çözümler sunabilmektedir (Healey, 2017).

Titanyum Diborür (TiB_2); 3225°C erime noktası, 25 GPa'ın üzerinde sertlik, 450 GPa değerinden büyük elastisite modülü, 10–30 Ω/cm aralığında özdirenç ve 60–120 W/m.K aralığında ısıl iletkenlik katsayısına sahip bir malzemedir. Tüm bu ileri sayısal değerlerin yanı sıra, çok yüksek kimyasal dirence ve korozyon direncine sahiptir. Üstün özellikleri 4.5 g/cm^3 gibi görece düşük bir öz kütleyle birleşince endüstrinin bir çok alanında rağbet görmektedir ve savunma sanayinin büyük ölçüde kullanımına girmiştir (Korobova vd. 2020). Titanyum Diborürün, Alümina matrisine kompoze edilmesiyle sertlik ve bükülme mukavemetinde iyileşme sağlandığı, aşınma ve kırılma direncinde yükselme görüldüğü tespit edilmiştir (Rabiezadeh, Ataie & Hadian, 2012)

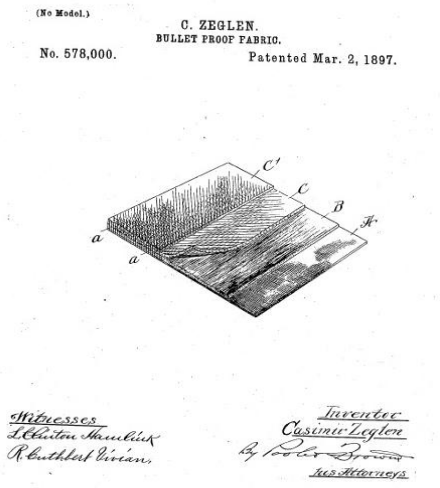
2.3. Balistik Elyaflar

Kendini koruma isteği içgüdüsel bir davranıştır. İçgüdüye ek olarak, milattan önceki savaşlarda dahi kendini koruma isteğinin konfor unsuruyla birleştirilmeye çalışıldığı görülmektedir. Bu yüzden hafif bir zırh ve muhtemel malzemeleri üzerine çalışmalar binlerce yıldır devam etmektedir. Uzak doğuda katmanlı deri malzemeleriyle hatta kağıt malzemelerle zırhlar üretilmiş, reçineyle bütünlükleri sağlanmıştır. Buna karşılık Avrupa'da mono blok ağır bir metal levha kullanmaktansa, örme metalden zırhlarla hem ergonomi hem hafiflik sağlanmaya çalışılmıştır (Zhou, 2013).

Yakın tarihte ise, hafif zırh malzemelerinin geldiği nihai nokta olan elyaf katmanların temelinin mevcut haline yakın şekilde 1800'lü yılların sonlarında atıldığı görülmektedir. Aslen rahip olarak görev yapan Casimir Zeglen isimli mucit, ipek üzerine çalışmalarını yürütmüş ve mevcut dönemin hafif silah (öncelikle tabanca) mermilerini durdurmayı başarmıştır. İpek ipliklerini örme tekniğini, katman sayısıyla optimize ederek günlük kıyafetin altına giyilebilir ergonomik bir balistik koruyucu

yelek tasarlamıştır. İcadının sırrını koruma yani yanıltma amaçlı olarak, bir kimyasalın gücünden faydalandığını söylese de patent başvurusunda bu konuya değinmemiş ve kurşungeçirmez ipek kumaş tasarımına 1897 yılında patent almıştır (Łotysz, 2014). Patent görseli Şekil 2.12'de sunulmuştur. Görülüyor ki o dönem için ipek elyaf yapısı, pamuk, yün vb. gibi diğer seçeneklere üstün gelmiş ve balistik koruyucu yapıda söz sahibi olmuştur.

Takip eden yüzyıl içerisinde ilk olarak 1940'larda sentetik polimerlerin laboratuvar ortamında elde edilmesiyle zırh malzemesi olacak fiber yapılar üretilmiştir (Eken, 2017). 1960'larda yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin ipliklere dönüştürülmesiyle çok daha güçlü elyaf yapılar elde edilmiş ve mevcut balistik koruyucu elyaf yüzeyler kullanıma kazandırılmıştır. Elde edilen bir iplik yapının nasıl örüleceği veya nasıl dokunacağından, hangi birleştirici kimyasaldan hangi koşullarda destek alacağına ve elyaf katmanların yönlendirilmesine kadar birçok parametre balistik performansı ciddi boyutlarda etkilemektedir. Günümüzde balistik koruyucu elyaf olarak sektörün büyük yoğunluğunu para-aramid elyaflar ve yüksek performanslı polietilen elyaflar oluşturmaktadır. Daha düşük oranlarda ise alternatif olarak cam elyaflar ve bazı organik iplik kökenli kumaşlar söz konusu olabilmektedir (Sözen, Gündüz & İmren, 2016) Balistik koruyuculuğun yanı sıra aynı elyaf türleri, kesici-delici alet saldırılarına karşı üretilen koruyucu ekipmanlarda da kullanım imkanı bulmaktadır. Çeşitli kimyasal kombinasyonlarıyla desteklenen elyaflar, her iki amaca da hizmet edebilecek şekilde optimize edilmektedir (Xu, 2016).


(No Model.)

C. ZEGLEN.

BULLET PROOF FABRIC.

No. 578,000. Patented Mar. 2, 1897.

Witnesses

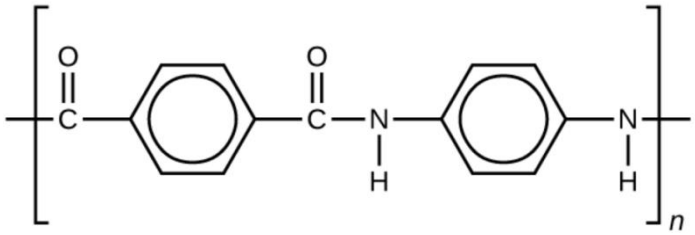
Inventor

Casimir Zeglen

Şekil 2.12. Zeglen'e ait ipek balistik elyaf patent başvurusu (Zeglen, 1897)

2.3.1. Aramid Elyaflar

Kelime kökeni olarak “aramid”, “aromatik poliamid” terimine dayanmaktadır ve kimyasal olarak “poly-paraphenylene terephthalamide (poli-parafenilen terepitelamid) (PPD-T)” yapısıdır. Bu sebeple “para-aramid” olarak da adlandırılmaktadır. Sektörde daha çok “Kevlar®” ticari ismiyle anılmaktadır ve aynı Kevlar® gibi, “Twaron®” da bir ticari para-aramid elyaf ismidir. Aramid elyafların diğer bir türü de “meta-aramid” elyaflardır. Üretim sürecinde polimerizasyon evresinde kristal yapılardaki farklılıktan dolayı meta-aramid yapılar oluşmaktadır. İskelet diziliminde para-aramid yapıda para-pozisyonda bulunan fenilen halkaları, meta-aramid yapıda meta-pozisyonda dizilmektedir. Meta-aramid elyaflar, balistik amaçtan ziyade ısıl dayanım ve termal stabilite istenen durumlarda kullanılmaktadır. Meta-aramid elyaflar Nomex® ticari ismiyle yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır (Sözen, Gündüz & İmren, 2016; Gaikwad, 2020; Avcı, Hassanin, Hamouda & Kılıç, 2019) Kevlar®’a ait polimerik iskelet yapısı Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13. Kevlar® iskelet yapısı (Štěpánková, Šašková, Grégr & Wiener, 2008)

Aramid fiber üzerine çalışmalar 1960’ların başlarına dayanmaktadır. Bu dönemde naylon ve polyester alanında elde edilen başarılar, suni yani insan üretimi ipliklerin ne denli umut vadeden icatlar olabileceğini gözler önüne sermiştir. Fakat çeliğin hatta seramiklerin balistik dayanımına meydan okuyacak bir malzemenin elyaftan yani özünde ipliklerden yapılabilmesi için, bu fiber yapıların kıyaslanamaz bir kırılma – kopma dayanımı sergilemesi gerekmektedir. Bu da ancak iplikleri oluşturacak hammadde olan polimerlerin çok verimli şekilde zincir yapılarının uzatılabilmesine ve kristal yapılarının mükemmele yakın olmasıyla sağlanabilir. Bu amaçla başlatılan çalışmaların ilk adımlarından itibaren temel bilimlerin, mühendisliğin ve uygulamaların etkili biçimde bir arada yürütülmesi neticesinde 1965 yılında DuPont firmasında

Stephanie Kwolek tarafından poli-parafenilen terepitelamid icat edilmiştir. Ticari olarak piyasaya sürülmesi ise 1972 yılında Kevlar® adıyla gerçekleşmiştir. Technora®, Twaron®, Nomex® ve Teijinconex® markaları da ilerleyen yıllarda aramid fiber ürünler olarak farklı firmalar tarafından piyasaya sürülen ipliklerdir (Yang, 1992; Denchev, Dencheva, 2012)

Standart para-aramid elyaf, 1,44 g/cm^3 özkütleye, 550ºC dekompozisyon sıcaklığına ve 2065 mN/tex (2,9 GPa) kopma dayanımına sahiptir. Bu değerlerin sektörde yaygın olarak kullanılan diğer bazı fiber türlerine göre kıyaslaması Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Fiber materyallerin teknik özellikleri (Hearle, 2001)

Fiber Malzemesi	Özkütle (g/cm^3)	Dekompozisyon Sıcaklığı (^{o}C)	Kopma Dayanımı (mN/tex)	Kopma Dayanımı (GPa)
Para-Aramid	1,44	550	2065	2,9
Technora®	1,39	500	2200	3
Nomex®	1,46	415	485	0,7
Çelik Halat	7,85	1600	330	2,6
Naylon 6,6	1,14	255	830	0,9
HM Karbon	1,83	3700	1230	2,3
HT Karbon	1,78	3700	1910	3,4
E-Glass	2,58	825	780	2

Fiber yapıların kopma mukavemetlerini tahayyül etmenin bir yolu da "serbest kopma uzunluklarını" incelemektir. Serbest kopma uzunluğu bir ipliğin atmosferden yeryüzüne doğru serbest olarak sarkıtılması yoluyla, kendi ağırlığının yarattığı çekme kuvveti neticesinde koptuğu uzunluk olarak ifade edilebilir. Bu teorik değer; kalınlık artırıldığında salınımda karşılaşılacak ağırlık da artacağı için, kalınlıktan bağımsız olarak değerlendirilebilir ve dayanım konusunda objektif bir algı yaratmaktadır. İpliklerin bir hava taşıtından sarkıtıldığı düşünülürse; çelik için 25 km, polyester/naylon

için 85 km, cam elyaf için 135, fiber karbon için 195 km olan bu değer, aramid için 235 km uzunluğa ulaşmaktadır. Para-aramid elyafların balistik endüstrideki en güçlü rakibi olan Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE) söz konusu olduğunda ise bu değer 400 km'ye çıkmaktadır. Yani balistik elyafları kendi ağırlıklarıyla koparabilmek için uydu yörüngelerinden sarkıtmak gerekmektedir (Hearle, 2001; Kalaycı, Avinç, Yavaş, 2016)

Personel balistik korumasından hava taşıtlarının emniyetine hatta uzay endüstrisine kadar çok geniş bir yelpazede dayanımından yararlanılan aramid yapılar, diğer polimerlerle kimyasal olarak uygunluk göstermektedir. Poliüretan ve polietilen gibi dolgu malzemeleriyle nano boyutta dahi yapılan güçlendirme çalışmalarıyla etkili balistik sonuçlar alınabilmektedir (Haro, Odeshi & Szpunar, 2018) Mekanik olarak geliştirilen bazı çözümler; örneğin elyaf katmanlarının düzlemde iplik yönlerine göre farklı açılarda dizilmesiyle balistik performansa yüzde % 17'ye varan oranlarda katkı sağlanabilmektedir (Othman & Hassan, 2013).

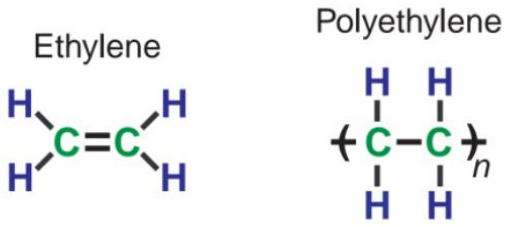
2.3.2. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) yapıların balistik sektöründeki en yakın rakibi "Para-aramid" terimi kullanıldığı zaman, algı büyük ölçüde fiber yapılara ve dayanıklı elyaflara kaymaktadır. Yani polimer bir malzeme olan aramid yapı, endüstrideki çok büyük kullanım oranı olan iplik hali dışında her hangi bir dökme plastik obje gibi veya dolgu malzemesi haliyle fazla tahayyül edilmez. Örneğin kaliteli fren balatalarında para-aramid malzeme asbest yerine kullanılmaktadır ve bu çözüm alanı katmanlı kumaş uygulamalarının geri planında kalmaktadır. Fakat UHMWPE söz konusu olduğunda; gerek monoblok bir protez veya kaplama malzemesi haliyle, gerek katmanlar halinde kompozit/hibrid bir uygulamanın parçası olarak, gerekse elyaf haliyle balistik koruma sağlayan fiber yapısı akla gelebilmektedir.

UHMWPE, üstün mekanik ve fiziksel özellikler taşıyan eşsiz bir polimerdir. Bu özellikler kimyasal inertliği, pürüzsüz/kaygan yüzey oluşturabilmesi, üstün darbe ve abrazyon dayanımı, düşük öz kütle, vb. olarak sıralanabilir. Bu yüzden bir diz protezinden, damperli bir kamyonun kasa içi kaplamasına, bir uzay aracının mekanik bir

parçasından ve bir personelin balistik koruyucu yeleğine kadar birçok farklı yapıya dönüşebilmektedir (Kurtz, 2004)

Etilen gaz molekülünün polimerleşmesi ve iplik haline getirilmesi çalışmaları 1933 yılına dayansa da, mevcut balistik koruyucu haliyle ticarileşip yaygınlaşması neredeyse 90lı yılları bulmuştur. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen sadece hidrojen ve karbon atomlarından oluşan ve molekül ağırlığı 28 olan etilen gaz molekülünün (C_2H_4) polimerleşmesi vasıtasıyla elde edilmektedir. Bu molekülün yaklaşık 200.000 kez tekrarlanmasıyla bir UHMWPE zinciri oluşmakta, yani bir UHMWPE bağı 400.000 kadar karbon atomu içermektedir. Bu zincirin molekül ağırlığı hesaplandığında ise 6 milyon gram / mol gibi çok yüksek bir değer elde edilmektedir. Etilen ve UHMWPE molekül yapıları Şekil 2.14'de gösterilmiştir. UHMWPE yapılar ticari olarak Dyneema® ve Spectra® marka isimleriyle özdeşleşmiştir ve otuz yılı aşkın süredir sektöre bu markalar hükmetmektedir (Kurtz, 2004; Kalaycı, Avinç & Yavaş, 2016)



Şekil 2.14. Etilen ve polietilen iskelet yapısı (Kurtz, 2004)

Dayanım / ağırlık oranı göz önünde bulundurulduğunda balistik koruma endüstrisinde rakipsiz durumda olan UHMWPE elyaflar, 0,97 gr/cm^3 öz kütleye sahiptir. Aynı ağırlıkta çelik malzemeye oranla on beş kat, para-aramid malzemelere oranla da % 40 daha fazla koruma performansı sergilemektedir. 3.5 GPa'a yakın kopma dayanımı gösteren UHMWPE lifleri, nihayetinde bir polietilen malzeme olduğu için en zayıf yönünü erime noktasından almaktadır. 130°C'nin üzerine çıkıldığında erime noktasına gelinmektedir ve 150°C civarında dekompozisyon tamamlanmaktadır (Xu, 2016; Sözen, Gündüz & İmren, 2016) Bazı ticari UHMWPE fiber türlerinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Düşük dekompozisyon sıcaklığı ateşli silahların

söz konusu olduğu bir endüstri için olumsuz gibi görünse de çeşitli kaplama malzemeleriyle bu olumsuzluk giderilmektedir. Çalışmalar incelendiğinde, olağan kullanım koşullarında sıcaklık değişimlerinin UHMWPE iplik performansını yoğun biçimde etkilemediği görülmektedir (Zhou, Heisserer, Duke, Curtis, Morton & Tagarielli, 2021)

Çizelge 2.2. Ticari UHMWPE ipliklerin dayanım özellikleri (Horrocks & Anands,2016)

Fiber Malzemesi	Özkütle (g/cm^3)	Kopma Dayanımı (N/tex)	Kopma Dayanımı (GPa)
Dyneema SK60	0,97	2,8	2,7
Dyneema SK65	0,97	3,1	3
Dyneema SK75	0,97	3,5	3,4
Dyneema SK76	0,97	3,7	3,6
Spectra 1000	0,97	3,2	3,1
Spectra 2000	0,97	3,4	3,3

Gerek nano boyutta gerek makro boyutta hibrid çözümlerle, UHMWPE dokuların karbon dokularla kompoze edilmesi neticesinde mekanik özelliklerinin iyileştirildiği ve balistik dayanımın artırılabildiği görülmektedir (Reddy, Reddy & Madhu, 2020; Zexiong, Anqi, Zishou & Kancheng, 2020)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Balistik koruyucu plakanın tamamına, hem tutucu matris hem de kaplama malzemesi olarak görev yapacak olan termoset plastik formüllerinin belirlenmesinden nihai formu kazandırılmış numunelerin balistik teste gönderilmesi ve test sonuçlarının elde edilmesine kadar yürütülen çalışmalar beş ana proseste sıralanabilir:

1. Seramik malzemeler için matris görevi üstlenecek poliüretan formülünün belirlenmesi / laboratuvar çalışmaları
2. Optimum "Poliüretan – Seramik Tozları" kombinasyonunun belirlenmesi / laboratuvar çalışmaları ve performans testleri
3. Optimum "Poliüretan – Balistik Elyaf" kombinasyonunun belirlenmesi / laboratuvar çalışmaları ve performans testleri
4. Seramik katkılı yüzeyin, elyaf yüzeye kompoze edilmesi / performans testleri
5. Resmi balistik testler için çalışmalar

3.1. Seramik Malzemeler İçin Matris Görevi Üstlenecek Poliüretan Formülünün Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları

Poliüretan formülasyonunun belirlenebilmesi için öncelikle iki ana bileşen olan poliol ve izosiyanat özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Daha sonra gerekli ise katalizör ve yüzey ajanları gibi katışıklar formüle uygulama esnasında eklenecektir.

3.1.1. Poliol Formülünün Belirlenmesi

Literatür taraması neticesinde; molekül ağırlığı yüksek, zincir uzunluğu ve çapraz bağları fazla bir aromatik polyester formülü belirlenmesi gerektiği anlaşılmıştır. 375 ve 420 olmak üzere iki "OH" sayısı üzerine formülasyonlar oluşturulmasına karar verilmiştir. Fonksiyonalite 2,15 civarında tutulacaktır, hammadde oranlarına göre fonksiyonalite değişiklik gösterebilir (Ionescu, 2005; Sonnenschein, 2015; Yıldız, 2006; Semenov & Lavrinenko, 2020). Termoset plastik matrisi oluşturacak poliüretan formülünün poliol bileşeni, tez konusuyla paralel yürütülen KOSGEB Ar-Ge projesi kapsamında Çizelge 3.1'de sıralanan ve özellikleri verilen hammaddelerin çeşitli kombinasyonları neticesinde SEMKİM Boya ve Kimyevi Maddeler San. ve Tic. A.Ş. laboratuvarında elde edilmiştir. Firma, proje öncesinde hâlihazırda mevcut üretim yelpazesinde proje çıktılarına benzer ürünler üretmektedir. Fakat proje için üretilmesi gereken poliol reçeteleri yüksek oranda hassasiyet gerektirdiğinden makine ve teçhizat alımına gidilmiştir.

Çizelge 3.1. Polyester Poliol förmülü için hammaddeler ve özellikleri

Hammadde Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı	Fonksiyonalite	Bazlık	Asitlik
Hint Yağı (Castor Oil)	$C_{57}H_{104}O_9$	933,4	2,7		+
Adipik Asit (Heksandioik A.)	$C_6H_{10}O_4$	146,14	2		+
Penta (Pentaeritritol)	$C_5H_{12}O_4$	136,15	4	+	
MEG (Mono Etilen Glikol)	$C_2H_6O_2$	62,07	2	+	
Gliserin (Gliserol)	$C_3H_8O_3$	92,09	3	+	
Ftalik Anhidrit	$C_3H_4O_3$	148,12	2		+
Bisfenol A	$C_{15}H_{16}O_2$	228,29	2	+	
1,6 Hekzandiol	$C_6H_{14}O_2$	118,17	2	+	

Listelenen hammaddeler içerisinden hangilerinin ne oranlarda formüllerde yer alacağının belirlenebilmesi için deneysel tasarıma gidilmiştir. Poliol üretimine ayrılan altı aylık bir süre boyunca 32 adet formül üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Reaksiyonların sağlandığı çeker ocak laboratuvar düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.2'de ise tamamlanmış bir polyester poliol formülü reaksiyonu tamamlandığı esnada gösterilmektedir.

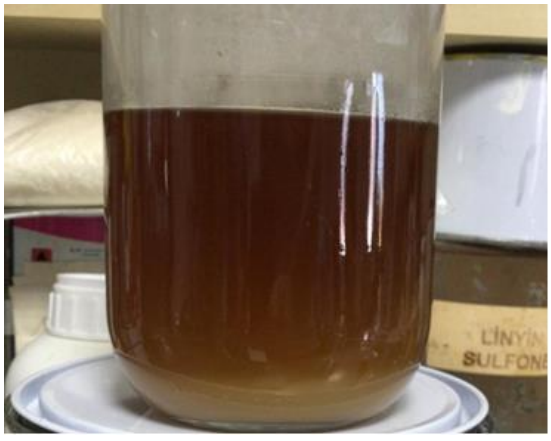


Şekil 3.1. Çeker ocak laboratuvar düzeneği



Şekil 3.2. Polyester Poliol formülü için reaksiyon düzeneği

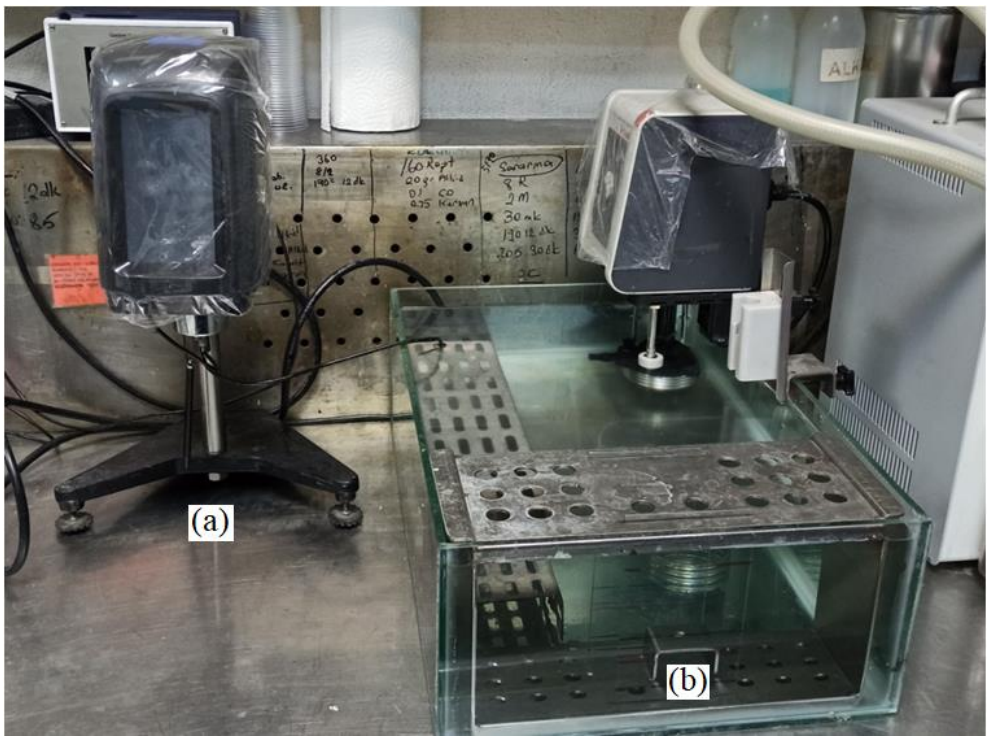
Bir poliol formülünün başarılı sayılabilmesi için elde edilen viskoz sıvı yapı içerisinde katışıklar arasında ayrışmalar/çökmeler görülmemesi, teorik olarak istenen "OH" sayısının gerçek değerle örtüşmesi, viskozite değerinin belirlenen sıcaklıkta istenen değerde olması ve tüm bu parametrelerin raf ömrü boyunca stabil olarak sağlanması gerekmektedir. Tez ile bağlantılı olarak üretilen poliol reçetelerinde söz konusu bozunma riskleri son derece yüksektir. Teorik olarak değerleri hesaplanan formüllerin reaksiyon uygulamaları, her bir reçete için ortalama 12 saat kadar sürmektedir. Bu süreçte sürekli olarak ısı parametrelerinin, inert ortamın, kayıpların ve solvent düzeylerinin takibi gerekmektedir. Katışıklardan kütlesinin tamamına yakın ölçülerde yoğun şekilde reaksiyon vermeleri beklenmektedir. Ancak bu sayede öngörülen uzunlukta ve çapraz bağlara sahip moleküller elde edilebilmiş ve arzu edilen yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılabilmiştir. Bahsi geçen parametreler, bozunma veya reaksiyonda başarısızlık riskini artırmaktadır. Örneğin Şekil 3.3'de bir haftalık raf ömrü sonucunda katışıklar arasında çökmeler gözlenen başarısız bir 1,6 hekzandiol içerikli polyester poliol formülü verilmiştir. Bu çökmeler, girdiler içerisinde reaksiyona girmeyen hammaddelerin kaldığını göstermektedir. Böyle bir formül için görece zahmetli bir analiz olan titrasyon metoduyla "OH" sayısının doğrulanması yoluna gitmek de gereksizdir.



Şekil 3.3. Çökme neticesinde heterojen yapı sergileyen başarısız bir formül

Reaksiyon neticesinde elde edilen poliol formüllerine belirli aralıklarla viskozite ölçümü uygulanmaktadır. Cam hazne (bubble) içerisinde gerçekleşen reaksiyon

sonucunda formülasyona bağlı olarak bir işlemde 1-1.3 kg aralığında değişen miktarlarda poliol elde edilmektedir. Reaksiyon sağlıklı bir şekilde tamamlandıysa, ürünün bir bölümü gün içerisinde izosiyanatlarla tepkimeye sokulmaktadır. Bu ilk denemelerden önce yapılması gereken yegane test viskozite ölçümüdür. 25 °C sabit sıcaklıkta yapılması gereken bu ölçümler için, NDJ T serisi Q/SGKW5 viskozimetre kullanılmıştır ve sıcaklık JULABO Marka CORIO C-B19 Model ısıtmalı-soğutmalı-sirkülasyonlu su banyosu ile sağlanmıştır. Su banyosu ve viskozimetre düzeneği Şekil 3.4'de verilmiştir. Viskozite ölçümlerinin periyodik olarak devam edebilmesi için her formülden mutlaka 200 ml'lik bir kavanoz kadar numune ayrılmaktadır. Çalışmalar süresince bazen başarılı bir formülden tekrar üretmek gereği duyulmuştur. Tekrarlanan formül çıktıları da numuneler vasıtasıyla kıyaslanmakta ve kalitelerinde standart yakalanmaktadır. Başarısız formülasyonlarda veya başarısız reaksiyonlarda genellikle olumsuz durum hemen reaksiyon sonrasında açığa çıkmıştır. Faz ayrımı gözle görülür şekilde ürün soğumadan gerçekleşmiştir. Bazı durumlarda ise ilk birkaç gün içerisinde çökelmeler görülmüştür. Bir haftalık süreç sonunda ayrışmalar düşük oranda yaşanmıştır ve tekrar viskozite ölçümüne gidilmeden ürün deney sürecinden ayrılmaktadır.



Şekil 3.4. (a) Viskozimetre ve (b) sirkülasyonlu su banyosu düzeneği

Deneylerle elde edilen polioller raf ömrü boyunca kalitesini korur ise yani formülasyon başarılı bulunur ise, görece zahmetli bir proses olan titrasyon metodu ile "OH" sayısı tayini analizine gidilmektedir. Bu analiz teorik olarak hesaplanan "OH" sayısının, reel poliolde elde edilip edilemediğini göstermektedir. Aynı zamanda "OH" sayısı, nihai poliüretan formülünde birim poliol için ne kadar izosiyanat kullanılacağını belirleyen yegane etken olduğundan bu analiz yüksek önem arz etmektedir. Titrasyon metodu ile analiz için SI Analytics Marka, TitroLine 7000-M1/20 cihazı temin edilmiştir ve kullanılmıştır. Cihaz ve TM 235 manyetik karıştırıcı Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. OH Metre Titrasyon Cihazı ve Manyetik Karıştırıcı

Elde edilen poliolün "OH" sayısının titrasyon ile teyit edilmesini müteakip izosiyanatlarla tepkimeleri izlenmektedir. İzosiyanatlarla tepkimelerde katalizör kullanılmadığı sürece reaksiyon yaklaşık 1 saat içerisinde tamamlanmakta ve soğuma gerçekleşmektedir. Nihai sertliğe ulaşma için birkaç saat daha beklemek gerekmektedir.

Tez çıktısı olarak istenen balistik plakaların oluşumunda, reaksiyonun bu ekzotermik ve artan hacimli özelliğinden faydalanılmaktadır. Isı artışı sayesinde matris içerisine kompoze edilen diğer polimerler ve seramik tozlarla daha iyi seviyelerde bütünleşme sağlanmaktadır. Hidrolik pres altında yüksek basınç ortamında sabit bir hacimde, reaktif maddelerin hacimlerini artırmaya çalışmaları sıkışma sebebiyle sertliği artırmaktadır. Seramiklerle bütünleşmesi uygun görülen formüllerin reaksiyonları esnasında sıcaklık ölçümleri, seramik tozu deneylerinden önce yapılmaktadır. Şekil 3.6'de örnek reaksiyon sıcaklığı verilmiştir ve 134,4 ^{o}C gibi yüksek bir sıcaklığın söz konusu olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6. Ekzotermik reaksiyonda sıcaklık ölçümü

Ar-Ge çalışmaları neticesinde hem kalite gereksinimleri karşılayan hem de rijitlik konusunda üstünlük gösteren iki formül elde edilmiştir. Bu formüllerin ikisi de literatür taramasında öngörüldüğü şekilde Bisfenol A içermektedir. Bisfenol A hâlihazırda polikarbonat yapısıyla zırh üretiminde kullanılmakta ve şeffaf zırh üretiminde öncü hammadde olarak başvurulmaktadır (Ionescu, 2005; Sonnenschein, 2015). Camsı yapılar dahi poliüretanla uyum göstermektedir (Ekeren & Carton, 2011).

Literatür öngörülerinden farklı olarak, tez için geliştirilen formülasyonlarda ftalik anhidrit girdisinden yeteri kadar verim alınamamıştır. (Kadkin, Osajda, Kaszynskı & Barber, 2003) Üretilen ve müteakip çalışmalarda kullanılan iki formül görsel olarak Şekil 3.7'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 3.7. Elde edilen polyester poliollere (a: L-200929-1; b: L-200527-1) ait görseller

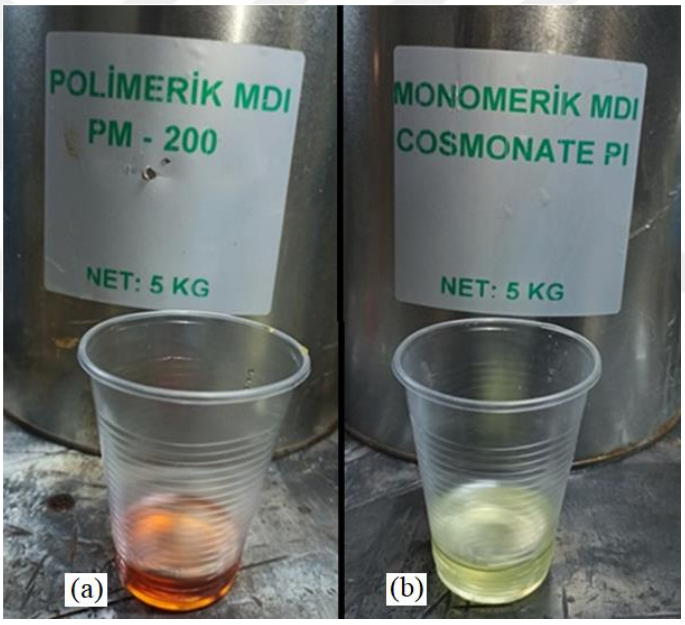
Mevcut formüllerin kıyaslanabilmesi açısından Bisfenol A içerikli bir poliol piyasadan temin edilmiştir. Şekil 3.8'de verilen, UBE Corporation Europe / İspanya firmasından istenilen Eternacoll isimli polikarbonat poliol, numune olarak testlerde kullanılmış ve mevcut poliollere oranla performans testlerinde zayıf kalmıştır.



Şekil 3.8. Muadil polikarbonat poliol örneği

3.1.2. İzosiyanat Seçimi

Literatür taraması neticesinde, polimerik yapıdaki Metilen Difenil Diizosiyanatın (Polimerik MDI) poliüretan formülünde beklenilen özellikleri sağlayabileceği öngörülmüştür (Sonnenschein, 2015; Abhijit & Prakash, 2020). Sağlık faktörü göz önünde bulundurularak çalışmalarda izosiyanat içermeyen poliüretan formülleri deneylere tabi tutulabilirdi fakat bu tercih mevcut durumda ekonomik ve etkin görülmemektedir (Bennett, 2011; Ghosh & Dey, 2017). Teyit amaçlı olarak monomerik yapıda MDI da deneylerde kullanılmıştır. İzosiyanatlar EVOL Kimya Boya Üretim İth. İhr. San. Ve Tic. Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir ve görselleri Şekil 3.9'de sunulmaktadır. Polimerik MDI için % OH oranı 31,5; monomerik MDI içinse 33,4'dür.



Şekil 3.9. (a) Polimerik ve (b) Monomerik MDI görselleri

3.1.3. Katalizör

Katalizör kullanımı reaksiyonu hızlandırma amacıyla özdeşleşmiştir. Daha kısa sürelerde tepkime tamamlanabilmekte ve etkinlik sağlanmaktadır. Tez konusu olan çalışmada ise, reaksiyon hızının yüksek olması olumsuzluk yaratabilecek bir etkendir. Termoset malzemeden oluşan matris içerisine balistik amaca yönelik olarak diğer polimerler, seramik tozları ve elyaf malzemeler eklenecektir. Reaksiyonun ise hidrolik

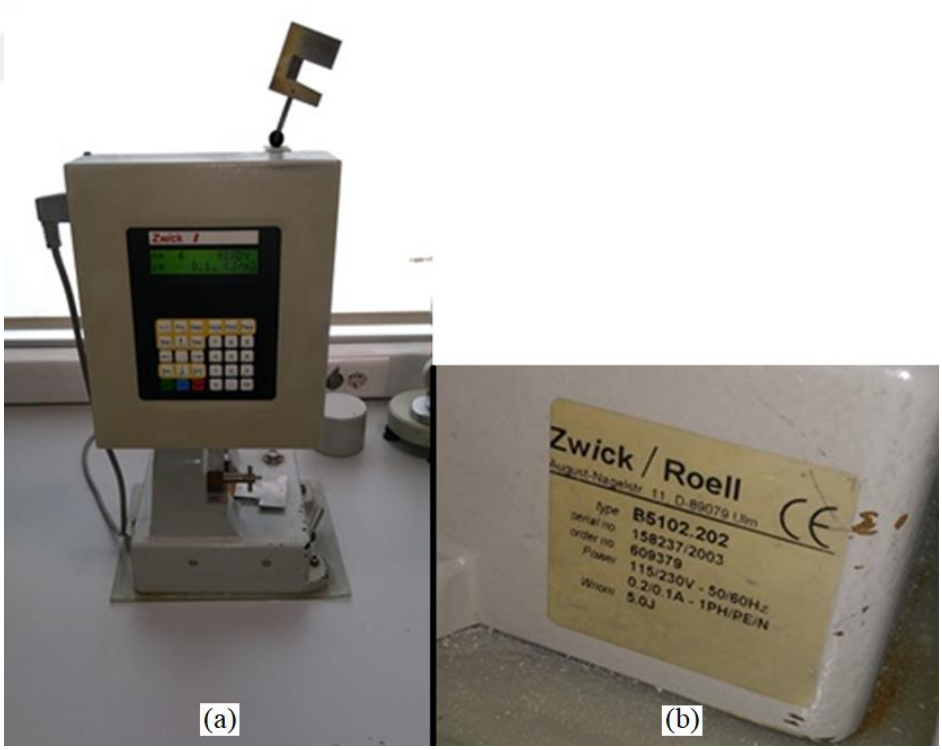
pres altında gerçekleşmesi sağlanacaktır. Dolayısıyla bu kompozisyon aşamasında başlayacak bir reaksiyon, henüz malzeme pres altına alınmadan katılaşmaya sebep olacaktır ve deneyler başarısızlıkla sonuçlanacaktır. Bahsi geçen kısıtlayıcı faktöre rağmen deneylerde katalizör kullanımı öngörülmüştür. Çünkü deneyler için öngörülen yegane katalizör Dibutyltin Dilaurate (DBTL), reaksiyonu hızlandırmasının yanı sıra nihai termoset plastik çıktının mekanik özelliklerinde iyileşmeler sağlamaktadır. Rijit poliüretanlarda sertliği ve basma dayanımını artırmaktadır. DBTL'nin üstün katalizör etkisini üstlenmeye çalışan ve sağlığı daha az tehdit eden katışıklar üzerine çalışmalar yürütülse dahi, etkinlik yönünden muadil bir kimyasal bulunamamaktadır (Mohammed, Al-Jarrah & Abdul Lateef, 2008; Guhl, 2008) Tez çalışmalarında DBTL binde mertebelerinde kullanılmış ve prosesi zora koşmayacak şekilde etkinliğinden faydalanılmıştır. Şekil 3.10'da, tez çalışması için üretilen ve elyaf katmanlar arasına uygulanan poliüretan formülünün DBTL eklenmemiş (solda) ve DBTL eklenmiş (sağda) halde sonuçları görülmektedir. BDTL eklenmiş olan karışım, reaksiyonunu yirmide bir oranında daha kısa sürede tamamlamakta ve sertlik yönünden yüksek ölçüde üstünlük sergilemektedir.



Şekil 3.10. OH sayısı 375 olan bir PÜ formülünün (a) DBTL kullanılmayan ve (b) DBTL kullanılan hali

3.1.4. Termoset Plastik Matris İçin Performans Testleri

Poliüretan formülünün belirlenmesi için yürütülen çalışmaların son evrelerinde, seramik toz kompozisyonu üzerine çalışmalar paralel olarak başlatılmıştır. Formülasyonlarında yakın molekül ağırlığı barındıran ve yakın performans sergileyen iki formül için, öncelikle Tek Çentikli Charpy Darbe Testi uygulanarak kıyaslama yoluna gidilmiştir. Çalışmaların amacına yönelik olarak balistik testler kadar yol gösterici olmasa da, darbe testinin plastik formüllerin tutuculuğu konusunda fikir vereceği düşünülmektedir. Akdeniz Kimya San. ve Tic. A. Ş. Plastik Laboratuvarında uygulanan darbe testi için ASTM D6110 – 10 Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics (Plastik Numunelerin Charpy Çentik Darbe Dayanımlarının Belirlenmesi İçin Standart Test Metodu) koşulları öngörülmüştür. İki formülden beşer adet numune çıkarılmıştır. Darbe testinde üstünlük sağlayan poliüretan formülü kullanılarak daha sonra beş adet de seramik tozu kompoze edilmiş plastik numunesi hazırlanmış ve darbe testi uygulanmıştır. Darbe testi için Şekil 3.11'da görseli verilen Zwick/Roell 5102.202 model test cihazı kullanılmıştır.



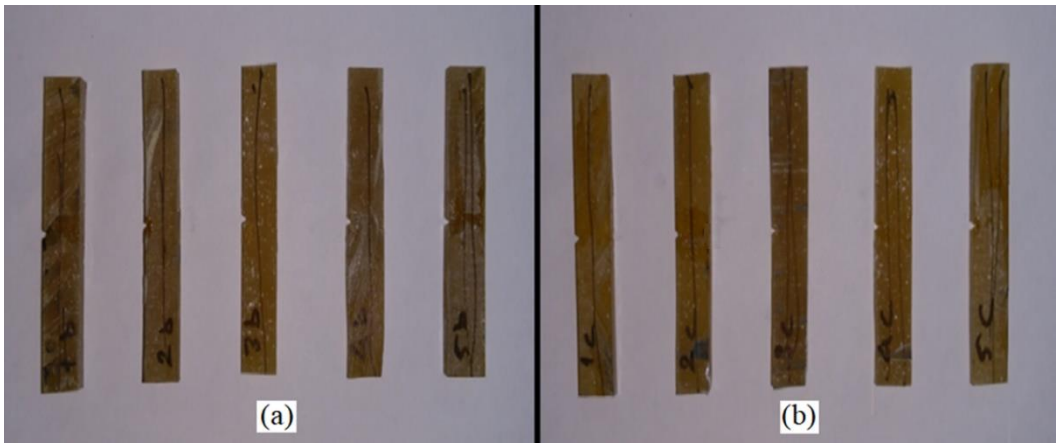
Şekil 3.11. (a) Tek Çentikli Charpy Darbe Testinde kullanılan cihaz görseli ve (b) teknik özellikleri

Numuneler, standartta belirtilen 7 x 12,7 x 125 mm boyutlarında firma laboratuvar personeli tarafından hazırlanmıştır. 12,7 mm olan boyutun tek tarafından 2,5 mm çentik açılmıştır. Numune hazırlanmasına ilişkin görsel Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Darbe testi için numune boyutlandırması ve çentik açılması

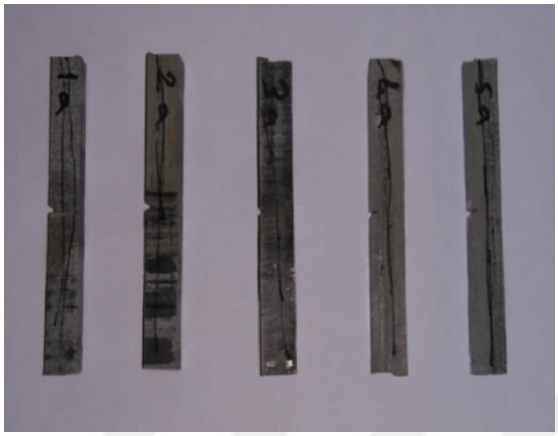
Tez çalışmaları için üretilen termoset plastik malzeme, endüstride fazla rastlanmayacak bir polimer yoğunluğuna sahiptir ve laboratuvarın sürekli numune alıp test ettiği plastik malzemelerden oldukça farklıdır. Dolayısıyla numune çıkarma işleminde duman oluşması ve ısınmalar nedeniyle zorluklar yaşanmıştır. Bu olumsuzluklara rağmen, özellikle kıyaslama amacı güdecek söz konusu test için numuneler verimli biçimde elde edilmiştir. İki farklı poliüretan formülünden hazırlanmış beşer adet numuneye ait görseller Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Tek Çentikli Charpy Darbe Testi için hazırlanmış poliüretan numuneleri

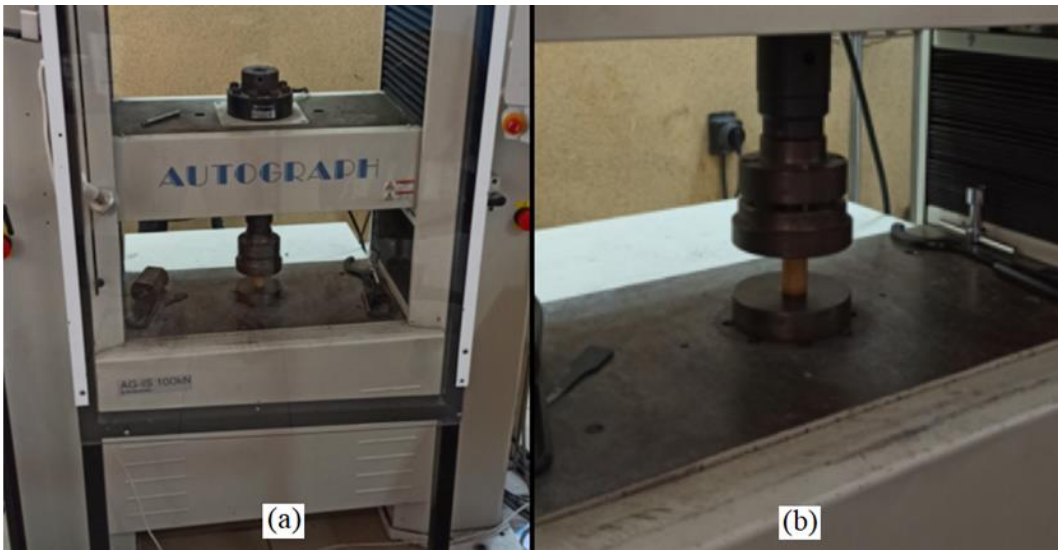
[(a) L-200527-1 poliol formülünden (b) L-200929-1 formülünden elde edilmiştir]

Darbe testi sonucunda daha yüksek dayanım gösteren poliüretan formülüne seramik tozları kompoze edilerek tekrar aynı test uygulanmıştır. Seramik tozları kompoze edilmiş poliüretan numuneleri Şekil 3.14'de gösterilmektedir.



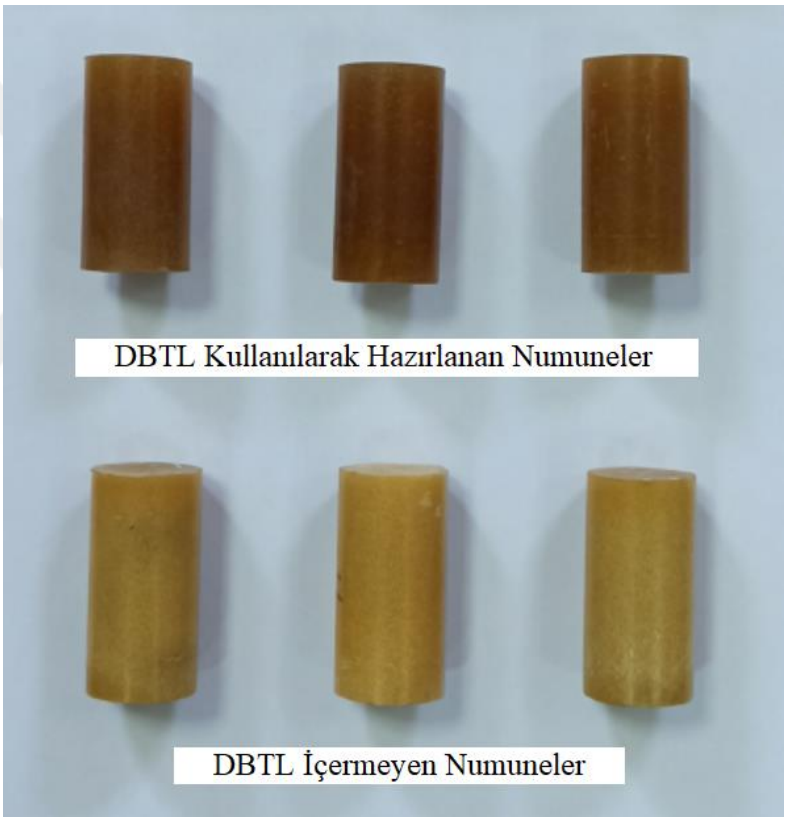
Şekil 3.14. Darbe Testi için, seramik tozları kompoze edilmiş poliüretan numuneleri

Darbe testi sonuçlarına göre poliüretan formülüne karar verilmesini müteakip, malzeme dayanımına DBTL (Dibutyltin dilaurate)'nin etkisini inceleme amaçlı olarak basma testi uygulanmasına karar verilmiştir. Darbe testinden başarılı sonuç elde eden poliüretan formülünden, DBTL kullanılarak ve DBTL kullanılmadan olmak üzere iki grup numune hazırlanmıştır. Basma testi, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarında Şekil 3.15'de görseli verilen Shimadzu test cihazı ile oda sıcaklığında dakikada 1,3 mm ilerleme hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15. (a) Shimadzu Basma Test Cihazı ve (b) basma numunesi

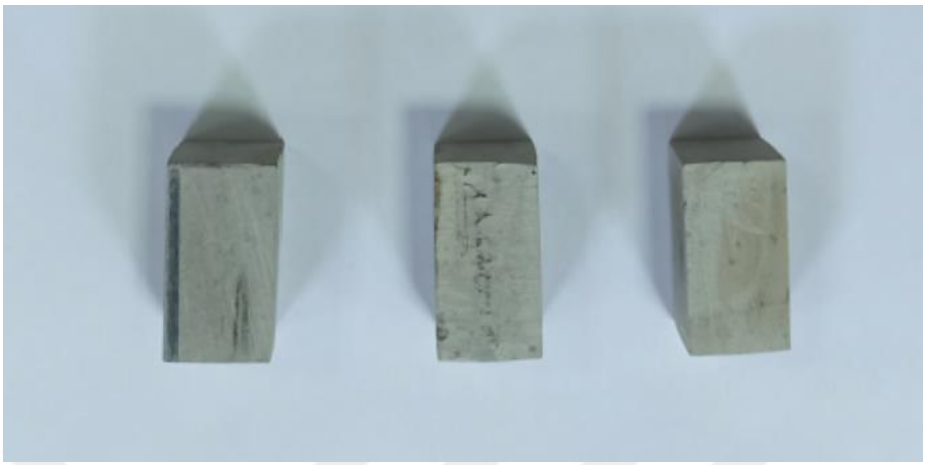
Basma testi için, ASTM D695-15 Standard Test Method For Compressive Properties Of Rigid Plastics (Rijit Plastiklerin Basma Özellikleri İçin Standart Test Metodu) referans alınmıştır. Bu standarda göre numuneler, 12,7 mm (1/2 inç) çapında ve 25,4 mm (1 inç) yüksekliğinde silindir şeklinde veya 12,7 mm x 12,7 mm x 25,4 mm boyutlarında kare prizma şeklinde hazırlanmaktadır. Poliüretan formülüne katalizör olarak DBTL eklenmesi yoluyla 3 adet numune ve eklenmeyerek 3 adet olmak üzere, toplam 6 silindirik numune hazırlanmıştır. Numuneler için öncelikle firma atölyesinde kalıplar hazırlanmış daha sonra kalıplar vasıtasıyla numuneler üretilmiştir. Basma testi için hazırlanan numuneler Şekil 3.16'te sunulmuştur.



Şekil 3.16. Basma deneyi için hazırlanan poliüretan numuneler

Darbe testinde olduğu gibi basma testinde de seramik tozları kompoze etmenin dayanıma muhtemel etkilerini görme amaçlı olarak, 3 adet "poliüretan-seramik tozları karışımı" numunesi hazırlanmıştır. Bu numuneleri özgün boyutlarında kalıp içerisinde hazırlamak mümkün olmadığı için, hazırlanan büyük bir numuneden kesme metoduyla çıkarılmışlardır. Numuneler firma atölyesinde standarda uygun ölçülerde kare prizma

şeklinde hazırlanmıştır. Basma deneyi için hazırlanan seramik tozu kompoze edilmiş poliüretan numuneleri Şekil 3.17'de sunulmaktadır.



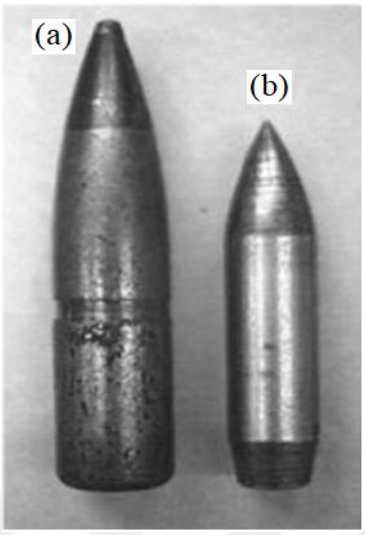
Şekil 3.17. Basma deneyi için hazırlanan kompozit numuneler

3.2. Optimum "Poliüretan – Seramik Tozları" Kombinasyonunun Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları Ve Performans Testleri

3.2.1. Seramik Tozlarının Seçimi ve Poliüretanla Kompozisyonu

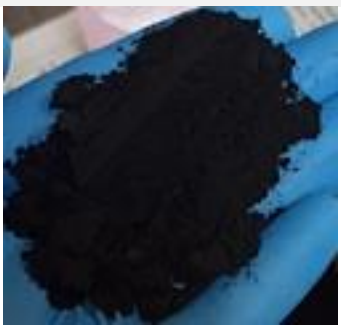
Yüksek molekül ağırlıkları ihtiva eden rijit bir poliüretan formülü elde etmek, tutuculuğu ve direnci yüksek seviyelere çıkarsa dahi balistik koruma çalışmalarının ancak ilk adımlarını oluşturmaktadır. Tez çalışmasının nihai amacı olan NIJ (National Institute of Justice) Standard – 0101.06 IV seviyesi, zırh delici mühimmatın durdurulmasını gerektirmektedir. Şekil 3.18'de dış kabuğuyla birlikte sertleştirilmiş çelikten iç çekirdeğinin görseli verilen zırh delici mermi (armour piercing bullet), "M2 AP" koduyla tanımlanmaktadır. 7,62 mm çapında piyade tüfeğinin normal bir mermi çekirdeğinin dış kabuğu bakırdan ve içi kurşundan imal edilir. Toplam ağırlığı 9,6 gram olur, 840 m/s civarında hızla hedefe ilerler. Bu sayede hedefe 3400 J civarında bir kinetik enerjiyle çarpar. M2 AP mühimmatı ise 10,8 gram çekirdek ağırlığına sahiptir. Bu çekirdeğin bakırdan dış kabuğunun içinde 5,3 gram ağırlığında sertleştirilmiş çelikten (Hv 785) sivri uçlu iç çekirdeği bulunmaktadır. Mermi hedefe 880 m/s hızla ilerler, dolayısıyla hedef üzerine 4000 J'dan fazla bir kinetik enerji aktarımı sağlar. Zihinde görece daha kolay yer edebilecek 9 mm çapında tabanca mermisinin kinetik

enerjisinin 440 J olduğu düşünülürse, M2 AP mühimmatının delici gücü daha iyi anlaşılmaktadır (Hogg, 2003; Silva vd., 2014; NIJ Standarts, 2008).



Şekil 3.18. (a) M2 AP zırh delici mühimmat çekirdeği ve (b) iç çekirdeği (Hogg, 2003)

M2 AP zırh delici mühimmatı durdurabilmek için seramiklerin balistik dayanımına başvurmak endüstride kaçınılmaz hale gelmiştir (Savio, Madhu & Gogia, 2014). Bu konudaki simülasyon çalışmalarında dahi metallerin dayanımı seramiklerin sertliği ile pekiştirilmektedir (Chakraborty, Islam, Shaw, Ramachandra & Reid, 2017). Poliüretan matris içerisine farklı seramik tozlarından farklı boyutlarda kompoze etmek balistik dayanımda iyileşme sağlayabilir. Kil gibi farklı tanecik boyutları ihtiva eden karışımları termoset ve termoplastik matrislere kompoze ederek mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmaktadır. Poliüretan söz konusu olduğunda kompozisyon yöntemi de önem arz etmektedir (Pattanayak & Jana, 2005; Çalış, 2007). Alüminanın farklı tanecik boyutları metal kompozitlerde dahi dayanım özelliklerini değiştirmektedir ve mikro boyutlar nano boyutlara göre daha verimli olabilmektedir (Şenel & Gürbüz, 2020). Seramik tozlarının poliüretanın sertliği üzerine olumlu etkileri, uzun süredir çalışmalara konu olmaktadır (LeBaron, Wang & Pinnavaia, 1999). Başta alümina olmak üzere farklı seramik tozlarından farklı oranlarda kompoze etmek, yani seramik tozu dağılımda optimum bir piramit yapı elde etmek, tanecikler arasında verimli bir yerleşim sağlayacak ve darbe anında dislokasyonları mümkün olduğu kadar aza indirgeyecektir. Tez çalışmasında kullanılan seramik tozlarının görselleri ve ortalama tanecik boyutları Şekil 3.19'da verilmiştir.

Alümina (Al_2O_3) – 44 mikron	Alümina (Al_2O_3) – 20 mikron
	
Silisyum Karbür (SiC) – 29,2 mikron	Silisyum Karbür (SiC) – 9,3 mikron
	
Kuvars (SiO_2) – 3 mikron	Kuvars (SiO_2) – 35 mikron
	
Aerosil 200	Bor Karbür (B_4C) – 29,2 mikron
	

Şekil 3.19. Seramik tozları ve ortalama tanecik büyüklükleri

Seramik tozlarının tanecik boyutlandırılmasında yaygın olarak “mesh” ve “mikron” olmak iki parametre kullanılmaktadır. Mesh terimi, Türkçe “ağ, elek” yapısının karşılığıdır ve birim alanda açılan delik sayısına bağlı olarak elek yapısından geçebilen taneciklerin büyüklüğünü ifade eder. Mesh birimi ile tane büyüklüğü ters orantılıdır. Örneğin “4 mesh” denildiği zaman, bir inç kare alanda 4 lineer delik bulunduran bir ağdan geçebilen tanelerin büyüklüğü anlaşılır; “8 mesh” denildiğinde ise bir inç kare elek alanını 8 delik paylaşır. Dolayısıyla “4 mesh” tane büyüklüğü, “8 mesh” büyüklüğündeki parçacıklara oranla ortalama 2 kat daha büyük taneleri ifade eder. “Mikron” birimi ise, taneciklerin çeşitli metotlara göre ölçülmüş mikrometre cinsinden reel büyüklüklerini ifade eder. Mesh büyüklükleri ile dönüştürme söz konusu olduğunda mikron büyüklükleri ortalama tane büyüklüğü olarak kabul edilir. Çünkü bir ağ sisteminden belli büyüklükte ve bir miktar altındaki parçacıklar süzülebilir. Mesh birimleri yeterince büyütüldüğünde nano boyuttaki parçacıklar belirtilmeye başlanır (Jillavenkatesa, Dapkunas & Lum, 2001). Şekil 3.19’da verilen ve çalışmalarda kullanılan seramik tozları, mikrometre ölçeğinde üretici firmalara ait kalite ve test sistemleri beyanlarına göre boyutlandırılmıştır. Silisyum karbür, kuvars ve alümina tozları; NANOKAR Kimyevi Maddeler San. ve Tic. Ltd. Şti.’nden tedarik edilmiştir. Bor karbür, BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Tic. A.Ş.’den satın alınmıştır. “Aerosil 200” ise “hydrophobic fumed silica” maddesidir. 3000°C sıcaklıkta elektrik arkı yardımıyla silisyum tetraklorür ve kuvars taneciklerinin prolizi yöntemiyle üretildiği için “fumed” denilmektedir (Garrett, 1992). “200” sayısı, 200 m^2/g yüzey alanı sağlamasından kaynaklanmaktadır. Aerosil 200 üç boyutlu yapısıyla etkin bir dolgu maddesi ve kıvam artırıcı olarak formülasyona eklenmiştir. Kuvars yapısından geldiği için nihai yapının sertliğinden ödün vermemektedir. Aerosil, çalışmalar için Evonik Industries AG’den tedarik edilmiştir.

Poliüretan – seramik tozları kompozisyonu oluşturulurken literatürden çıkarım yapılmaya çalışılmış hatta oranların belirlenmesi için deneysel tasarıma gidilmiş olmasına rağmen, çok uzun soluklu ve neredeyse bütün etkenlerin değerlendirildiği bir deneysel yönteme başvurulmak zorunda kalınmıştır. Başlangıçta literatür taramasında olumlu sonuçlar vadeden “Kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$)” ve “Bor Oksit ($B_2O_3$)” tozlarının ikişer farklı boyutu da hammaddelere dahil edilmiştir. Alüminanın üç, bor karbürün üç, silisyum karbürün üç, kuvarsın iki, kolemanitin iki, bor oksidin iki boyutu

ve Aerosil 200 olmak üzere toplam on altı malzeme üzerinden çalışmalara başlanmıştır. Kolemanit, kuvars ve bor oksidin poliüretan matrisle çok sert diğer seramik tozları arasında bir geçiş sertliği oluşturması düşünülmüştür. Bu sayede tutuculuk ve homojenizasyon artırılabilecektir. Kolemanit ve bor oksit, ETİMADEN İşletmeleri Genel Müdürlüğünden numune talebiyle talep edilmiştir.

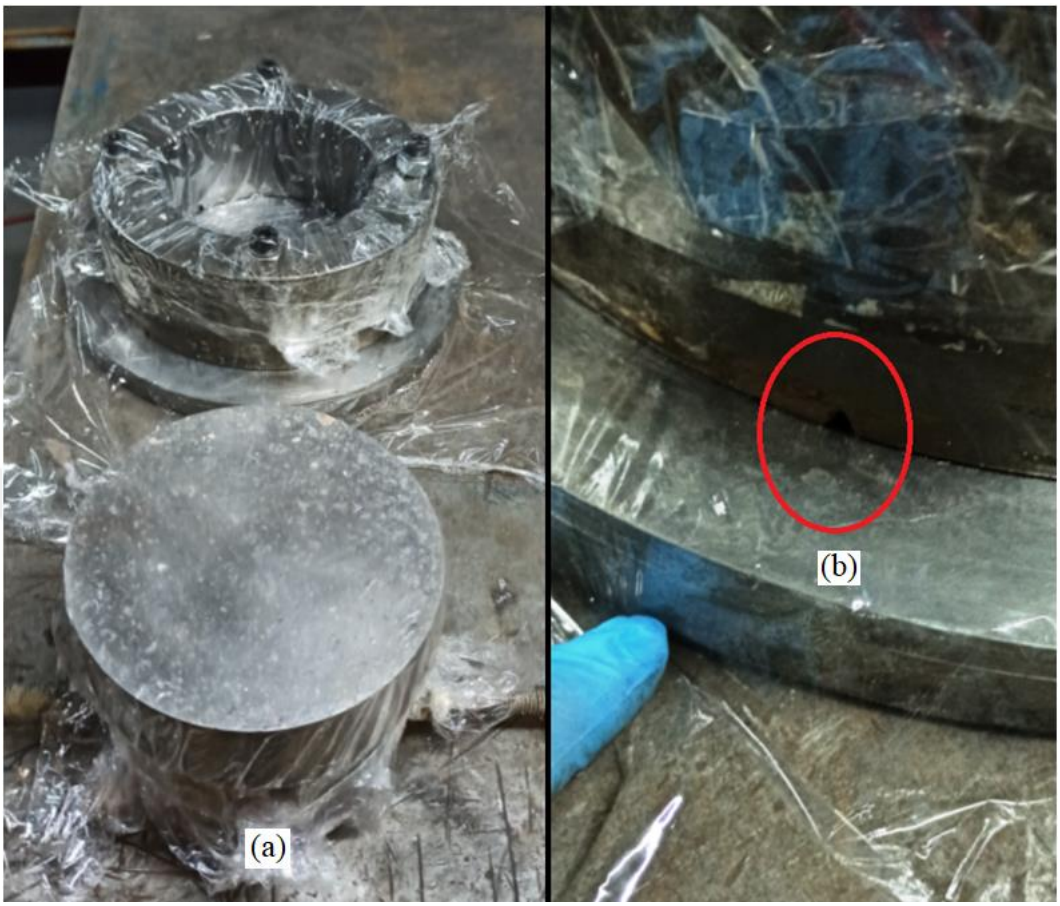
Deneyler için ön çalışmalarda hammadde sarfiyatını önlemek için öncelikle görece küçük bir kalıp hazırlanmıştır. Topaz Prekast Yapı Elemanları San. ve Tic. A.Ş. atölyesinde hazırlanan kalıp iç haznesine maksimum 15 cm çapında malzeme alabilmektedir. Dairesel yapıda olduğu için hazırlanması daha sonra hazırlanacak olan büyük boyutlu kare kalıba göre daha kolay olmuştur. Ön denemeler için hazırlanan 15 cm iç çaplı dairesel kalıbın görseli Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20. 15 cm iç çaplı (a) dairesel kalıp ve (b) piston

Kalıp iç çapı ve piston çapı arasında 0,4 mm çap farkı bırakılmıştır. Tutucu matris görevi üstlenen poliüretan formülü son derece yapışkan bir yapıdadır. Her denemeden sonra piston ve kalıptan numune artıklarının temizlenmesi iş gücü gerektirmektedir. Bu yüzden çap farkı araya iki kat streç film girecek fakat filmleri yırtmayacak kadar uygun bırakılmıştır. Streç film deneme öncesinde hem piston başına hem de kalıp iç yüzeyine kaplanmakta ve sabitlenmektedir. Bu yüzden iki kat olması söz konusudur. Kalıbın taban bölümüyle birleştiği yerde 4 mm derinliğinde ters V şeklinde karşılık iki taraflı olarak tahliye kanalları açılmıştır. Bu kanallar özellikle elyaf

denemelerinde fazla sıvıların ve havanın atılmasını kolaylaştıracaktır. Kalıbın streçlenmiş hali ve tahliye kanalı Şekil 3.21'de sunulmuştur.



Şekil 3.21. (a) Kalıbın/Pistonun kaplanmış hali ve (b) tahliye kanalı

Formülasyon laboratuvarda hazırlanırken, malzemeler eklendikçe sürekli olarak Şekil 3.22'de görseli verilen DLAB marka OS40-Pro model karıştırıcı ile muhtelif uçlar kullanılarak karıştırılmıştır. Seramik tozlar ve poliol karışımında homojenizasyon sağlandıktan sonra MDI eklenilerek karıştırmaya devam edilmiştir ve tepkime başlamadan kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Kompozit malzemenin mümkün olduğu kadar geç tepkimeye girmesi karışımın homojenliğinin sağlanması için zaman kazandırmaktadır. Fakat formülün sertliği açısından DBTL kullanımı da gerekmektedir ve DBTL reaksiyon hızını artırmaktadır. Bu yüzden hız faktörüyle başa çıkabilmek için malzemeler mümkün olduğu kadar serin şekilde karışıma eklenmiştir.



Şekil 3.22. Mekanik karıştırıcı

Formülasyon kalıp içerisine yerleştirildikten sonra firma atölyesinde bulunan ve piyasada “80 tonluk” olarak ifade edilen hidrolik prese alınmaktadır. Hidrolik presin piston çapı ve uyguladığı basınç değeri dikkate alınarak hesaplama yapıldığında 12 ton kadar reel basınç kuvveti elde edildiği görülmektedir. Hidrolik sistemine entegre edilen kilit mekanizması sayesinde bu basınç değerini bir gün boyunca kayıpsız olarak koruyabilmektedir. Bu süre termoset malzeme tepkimesinin sağlıklı şekilde tamamlanması gereken sürenin oldukça üzerindedir. Hidrolik pres gün içerisinde firmanın ihtiyaçlarına hizmet ettiği için formüller mesai çıkışına doğru hazırlanmıştır ve gece boyunca basınç altında bırakılmıştır. Şekil 3.23’de kalıplanmış ve hidrolik pres altında basınç uygulanan bir formül gösterilmektedir.



Şekil 3.23. Basınç altında bekletilen kalıp içerisinde formül düzeneği

Bir kompozisyonun sağlıklı olarak değerlendirilebilmesi için hammaddelerin ideal koşullarda saklanması ve deneye sokulması gerekmektedir. Poliüretan kimyasal olarak neme karşı hassastır, su molekülleri katalizör etkisi gösterebilmekte ve tepkimelerde tutarsızlık yaratabilmektedir. Bu yüzden seramik tozları deneylerden önce 2 saat kadar Şekil 3.24'de gösterilen vakumlu etüv içerisinde bekletilmektedir ve nem riski giderilmektedir. Özellikle nem tutucu özelliği ile endüstride geniş kullanım alanı bulan aerosil için bu konu elzemdir. Aerosil, deney esnasında karışıma giren diğer tozları ve termoset malzemeleri de oluşabilecek nemlenmelere karşı korumaktadır. Nemi giderilen tüm malzemeler kapakları sıkıca kapatılmış bir şekilde deneyden önce serinlemeye bırakılmaktadır. Kış şartlarında atölye sıcaklığı bu soğumayı sağlamaya yeterli olmaktadır fakat sıcak havalarda serinletici düzeneklerden faydalanılmıştır.



Şekil 3.24. Nem giderme için kullanılan vakumlu etüv

Basınç altında bekletilen formül ertesi gün sabah kalıptan çıkarılmaktadır. Cıvataların sökülmesinden sonra formülün yüksek yapışkanlığından dolayı streç filmlere rağmen yine de ayrışma sağlanamamaktadır. Bu yüzden piston bölümünü ve malzemeyi dış kalıptan ayırabilmek için yine hidrolik presten faydalanılmaktadır.

3.2.2. Performans Testleri

Bu aşamada elde edilen kompozit malzemelerin dayanımları 5 m mesafeden 9 mm Parabellum mermi ile tabanca atışı vasıtasıyla test edilmiştir. 5 m mesafe tercih edilmesinin sebebi NIJ Standard-0101.06 test şartlarının tabanca atışları için bu mesafeyi öngörmesidir. Mevsim şartlarına göre değişkenlik göstermekle beraber, ortalama üç hafta gibi sürelerle formüller biriktirilmiş ve atış testlerine gidilmiştir.

Seramik tozu kompozisyonlarında ilk elde edilen numuneler sadece bir çeşit seramik tozunun tek tanecik boyutunu, karışımın doygunluğuna göre % 60 - % 70 oranlarında termoset plastik malzemeye kompoze etmek şeklinde elde edilmiştir. Bu aşamada alümina rijit çıktılar verirken, karbürler ve kuvars ortalama sertlikte yapılar sergilemiş, kolemanit ve bor oksit ise son derece yumuşak kompozisyonlar sergilemiştir. Aerosil zaten çalışmaların başından beri dolgu malzemesi olarak düşünülmüştür ve deneme amaçlı üretilen sadece aerosil içeren formüller kırılgan yapı göstermiştir. Ön yargılarda bulunulmadan tüm formüller tabanca atışına tabi tutulmuştur. Geri beslemelere dayanılarak yeniden geliştirilen formülasyonlar dahil 120 kadar karışım balistik teste tabi tutulmuştur.

Balistik testler için öncelikle orijinal boyutlu numunelere uygulanacak testler dahil müteakip tüm balistik testlerde kullanılacak bir hedef tutucu oluşturulmuştur. Şekil 3.25'de görseli verilen hedef tutucu zemine sabitlenmek üzere tasarlanmış ve çelik profilden kaynaklanarak imal edilmiştir. Hedef arkası yüzeyde "backface signature (arka yüz deformasyonu)" hakkında fikir sahibi olunması açısından macunsu yapı kullanılmıştır. Hedef tutucu tüm unsurları dahil yaklaşık 60 kg ağırlığa sahiptir. Yere sabitlenmesiyle birlikte bu ağırlık, ateşli silahların sebep olacağı maksimum kinetik enerji olan 4000 J'luk etkiyi sönümlemede gayet yeterli olmuştur.



Şekil 3.25. 40 cm x 50 cm boyutlarında hedef tutucu düzenek

Balistik testlerde Şekil 3.26'da görselleri verilen 9mm x 19 mm Parabellum Sterling marka mermiler kullanılmıştır. Silah olarak Şekil 3.27'de gösterilen Girsan Marka Yavuz 16 model tabanca ateşlenmiştir.



Şekil 3.26. (a) Fişeklere ait marka ve bilgiler (b) fişek görselleri

(c) mermi tabanı



Şekil 3.27. 9 mm Parabellum mermi atışlarında kullanılan tabanca

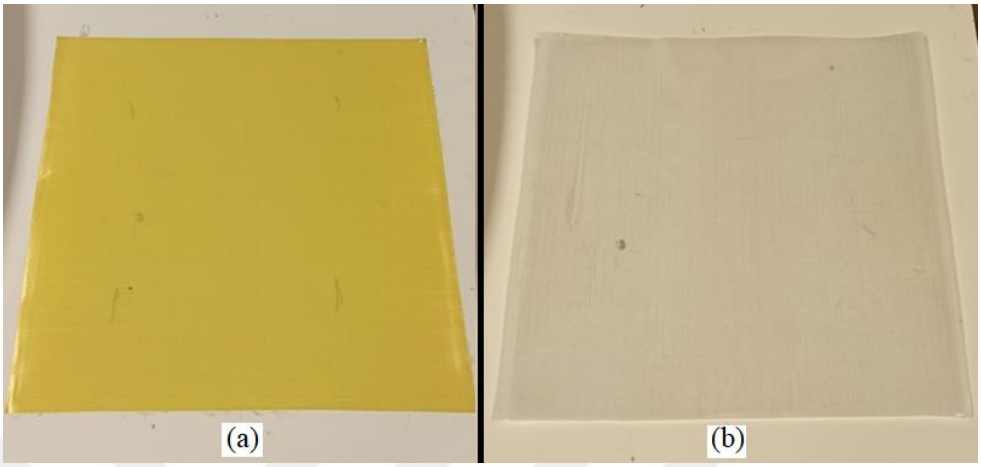
Atışlı balistik testler HATSAN Silah Makine Kalıp San.Ve Tic.Ltd.Şti.'ne ait Kemalpaşa/İzmir'de bulunan atış alanında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Optimum "Poliüretan – Balistik Elyaf" Kombinasyonunun Belirlenmesi / Laboratuvar Çalışmaları Ve Performans Testleri

3.3.1. Balistik Elyaf Seçimi ve Poliüretanla Kompozisyonu

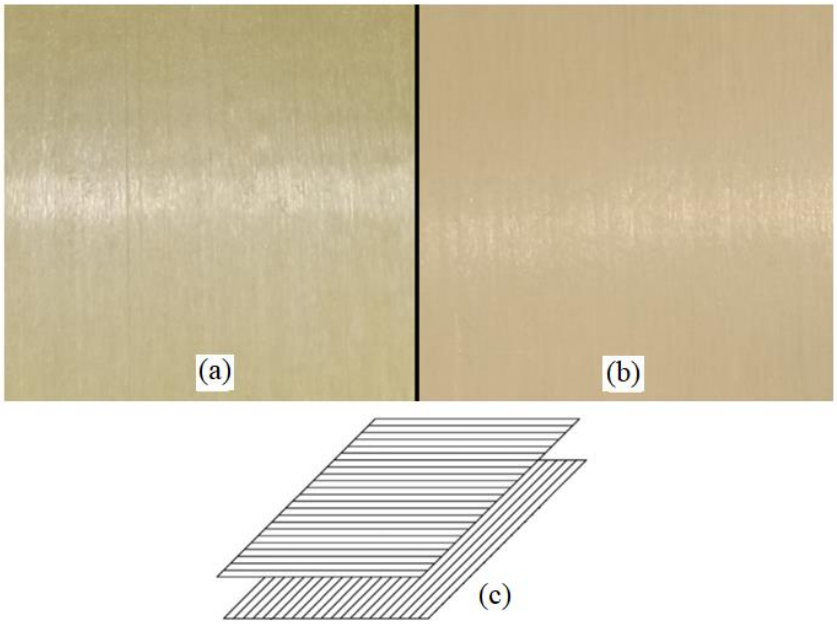
Elyaf seçiminde literatür taraması sonucunda Aramid Fiber ve UHMWPE kumaşların "unidirectional" olarak ifade edilen tek yönlü dizilime sahip türlerinin kullanımına karar verilmiştir. Akademik veriler UHMWPE elyafların % 40 oranında daha dayanıklı olduğunu gösterse de, mevcut termoset plastik malzemenin aramid fiber kumaşla uyumunun beklenmedik olumlu bir farklılık yaratabilme olasılığına karşı her iki türün denenmesi uygun görülmüştür. Aramid kumaşlar 220 gr/m^2 yoğunlukta ve UHMWPE kumaşlar 115 gr/m^2 yoğunlukta temin edilmiştir. Her bir elyaf içerisinde birbirlerini dik kesecek şekilde (biortogonal) örülmemiş 2 kat iplik dizlimi mevcuttur (0° x 90°). Her iki kumaş da temin edilirken tedarikçi firmayla görüşülmüş ve deneylerde kullanılırken kolaylık olması açısından 30 x 30 cm ölçülerinde hazır kesilmiş olarak getirtilmiştir. Elyaflar, Shanghai New Industry Company'den ithal edilmiştir ve görselleri Şekil 3.28'de sunulmuştur. Deneylerde daha küçük boyutlar

lazım olduğunda kaliteli bir sac makası ile kesim mümkün olmuştur. Fakat ne kadar kaliteli olsa da belli bir süre sonra sac makasının yenilenmesi gerekmiştir, deneyler boyunca toplam altı adet makas kullanılmıştır.



Şekil 3.28. (a) Aramid ve (b) UHMWPE Elyaflar

Yakın mesafeden ışıklandırılmış bir çekim yapıldığında, elyaf yapılar içerisinde yoğun fiber dizilimi ve yönleri az da olsa görülebilmektedir. Bu görsel ve fiber yapılardaki şematik dizilim Şekil 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.29. (a) Aramid, (b) UHMWPE Elyaf yapısındaki iplik dizilimi ve

(c) (Hu, Zhang, Shen & Cai, 2017) şematik gösterimleri

Çalışmalar, elyaf katmanların literatür taraması neticesinde karar verilen sayılar kadar katmanlar halinde birleştirilerek tabanca atışlarıyla balistik dayanımlarının incelenmesi şeklinde başlamıştır. İlk denemelerde her kumaştan on ikişer kat birleştirilmiş ve iki elyafın da 12 katının 9 mm Parabellum tabanca mermisini 5 m mesafeden tuttuğu görülmüştür. Bu denemelerde elyafların katmanlarının birleştirilmesi için, piyasaya sunulurken hâlihazırda bütünleşik bulunduğu poliüretan filmlerden faydalanılmıştır. Temin edilen elyaflar için bu filmlerin cebren ayrılmış şekilde görseli Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.30. (a) Aramid ve (b) UHMWPE kumaş katmanlarından cebren ayrılan ince poliüretan filmler

Birleştirme üretici firmanın sunduğu kullanıcı tavsiyesine uyularak yapılmıştır. Şekil 3.30'da gösterilen ince filmler 110 °C sıcaklıkta ideal ölçüde ergimektedir. 15 cm çapında dairesel olarak kesilen elyaf katmanları, vakumlu etüv içerisinde prese hazır şekilde 30 dakika kadar ısıtılmıştır. Bu süre, 15 cm çapında 12 kat kumaş üst üste konulduğunda orta kısımlar dahil tüm yüzeylerin ısıtılması için yeterli olmuştur. Daha sonra zaman kaybetmeden hidrolik pres altında birleştirme yapılmıştır. Çalışma takviminde, ilk elyaf denemelerinin yapıldığı zamanlar, seramik kompozisyon denemelerinin son aşamalarıyla paralel şekilde gitmiştir. Dolayısıyla atış denemelerinin yoğun olarak yapıldığı zamanlardır. İlk birleştirmeleri müteakip gidilen tabanca atışlarında dahi UHMWPE kumaşlar, aramid rakiplerine göre üstünlüğünü ortaya

koymuştur. Hem delinen katman sayısı, hem de arka yüz deformasyonu daha az olmuştur.

Daha sonra elyaf aralarına çalışmalar sonucu elde edilmiş olan poliüretan formülleri uygulanmaya başlanmıştır. Yani kimyasal olarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler olan kumaşlar, yine polimer olan poliüretan matrise kompoze edilmeye başlanmıştır. Poliüretan formülleri uygulanırken Şekil 3.30'da gösterilen ince film tabakalar soyulmuştur. Önceki çalışmalarda en sert olarak elde edilen iki formül eşit şartlarda her iki çeşit balistik kumaşa uygulanmıştır. Bu aşamada yapılan tabanca atışı testlerinde, seramik kompozisyonunda en iyi sonuçları veren en sert formülün ipliklerde daha fazla kırılmaya sebep olduğu görülmüştür. Arka yüz deformasyonu açısından olumlu olan sert formül, delinen katman sayısı açısından olumsuz etki göstermektedir. Tabanca atışlarıyla balistik denemeler, daha sonra yapılacak olan ve asıl koruma sağlanması gereken yivli uzun namlulu silah atışlarına karşı ön çalışmalardır. Dolayısıyla tabanca atışlarında kullanılan 9 mm çapında ucu görece bombeli Parabellum mermide açığa çıkan bu kırılganlık, sivri yapılı ve 7,62 mm çapındaki tüfek mermisinde çok daha fazla delinme etkisine sebep olacaktır. Bu sebeple poliol denemelerinin eski formüllerinden OH sayısı 375 olan görece esnek formüllerle elyaf kompozisyonu denemelerine karar verilmiştir. OH sayısı 375 olan ve tutuculuğu son derece yüksek olan bir formül, rijit formüllere göre çok daha olumlu sonuç vermiştir. Bu aşamada nihai kombinasyon ve uygulama şekline karar verebilmek için, sistematik bir inceleyemeye gidilmiştir. Hem UHMWPE hem aramid balistik elyaflardan, eşit katman sayısında beş ayrı yöntemle üçer numune üretilmiş (toplam 30 numune) ve Dokuz Eylül Üniversitesi Kompozit Laboratuvarında High-Energy System CEAST-Fractovis Plus 9350 cihazı ile "Drop Tower Impact Test (Düşen Ağırlık Darbe Testi)" uygulanmıştır. Bu test sayesinde elyaf tarafından absorbe edilen enerjiyle, oluşan deformasyonun ilişkisi gözlemlenebilmektedir. Düşen Ağırlık Darbe Testi cihazına ait görseller Şekil 3.31'de verilmiştir. Test için ASTM D3763 (Standard Test Method for High Speed Puncture Properties of Plastics Using Load and Displacement Sensors) baz alınmaktadır. Test, 4926 g ağırlığın 150 J enerjiyle numunelere darbe uygulaması şeklinde 23°C ortam sıcaklığında gerçekleşmiştir.



Şekil 3.31. Drop Tower Impact Test için (a) CEAST-Fractovis Plus 9350 cihazı ve (b) İç düzeneği

Üçer adet numunenin üretildiği beş yöntem sırasıyla şu şekildedir:

1. Elyafları poliüretan streç katmanları ayrılmış halde yani yalın halleriyle direkt olarak presleme; (Streç katman ayrıldığında elyaflar kimyasal artıklar sebebiyle yapışma etkisi göstermektedir.)

2. Elyafları ticari olarak birleşik halde satıldıkları ince poliüretan streç katmanlarıyla ısıtma ve presleme;

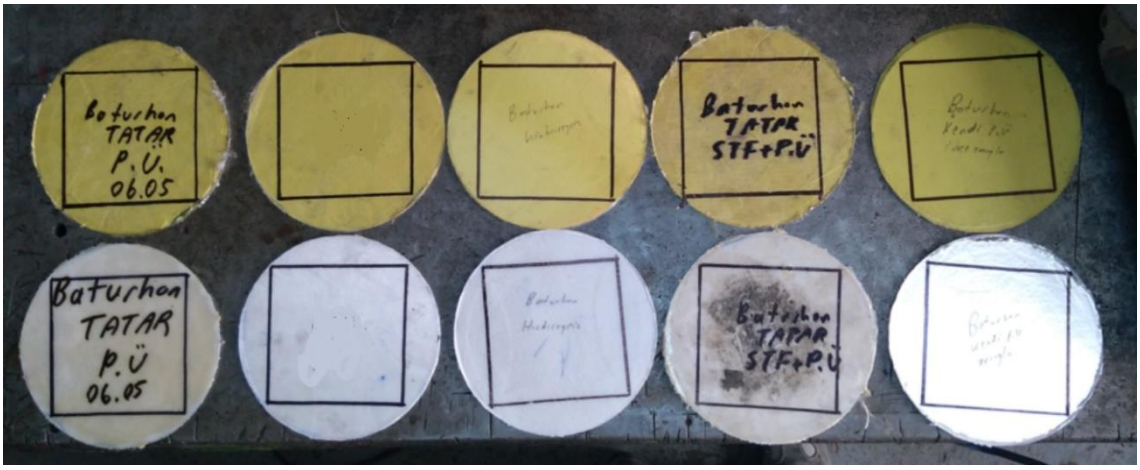
3. Elyafları streç katman ayrıldıktan sonra Aerosil ve Polietilen Glikol (PEG) karışımı (Aerosil / PEG oranı %30) uygulayıp kurumasını müteakip, OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirme ve presleme;

4. Elyafları streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 375 olan poliüretanla birleşme ve presleme;

5. Elyafları streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirme ve presleme;

"3" numaralı yöntem, literatür taramasının ilk aşamalarında poliüretan matris içerisine kompoze edilebilecek polimer araştırmaları neticesinde incelenmiştir. Genellikle deliciliğin ve kinetik enerjinin çok yüksek olmadığı hafif silah tehditlerine karşı etkili olan bu yöntem, "Non-Newtonian Fluids" olarak isimlendirilen Newtonsal olmayan akışkanlardan "Shear Thickening Fluid (STF)" yani kesme gerilimi altında kalınlaşan sıvı özelliği gösterenleri koruyucu etken olarak kullanmaktadır (Lee, Wetzel, Egres Jr & Wagner, 2002). Hafif silahlara karşı, hem aramid elyaf yapılarda hem UHMWPE kumaşlarda daha ince katmanlarla etkili sonuç alınabilmektedir (Lee, Wetzel & Wagner, 2003; Sun, Xiong & Xu, 2013). Tez konusu çalışmalarda nihai amaç hafif bir silah mermisinin değil, zırh delici yivli tüfek mermisinin durdurulmasıdır. Dolayısıyla çalışmalarda "PEG-aerosil" karışımının "STF" etkisinden değil, fiber yapılar arasında aşırı yapışma ve esneklik kaybını önlemesi amaçlanmıştır.

Düşen Ağırlık Darbe Testi darbe deneyi için, tabanca atışları için sürekli olarak hazırlanan 15 cm çapında dairesel numunelerden farklı olarak 10 cm x 10 cm ölçülerinde kare şeklinde numune hazırlanmak durumunda kalınmıştır. Cihazın numuneleri tutan kalıp pençeleri bu durumu zorunlu kılmıştır. Hidrolik pres altında küçük boyutlu numune hazırlamaya imkan veren dairesel kalıp dışında imkan bulunmadığı için numuneler önce Şekil 3.32'de verilen dairesel şekillerde hazırlanmış daha sonra Şekil 3.33'de verildiği şekilde spiral makinesiyle kesilerek istenilen ölçülere getirilmiştir.



Şekil 3.32. Düşen Ağırlık Darbe Testi için henüz kesilmemiş dairesel numuneler

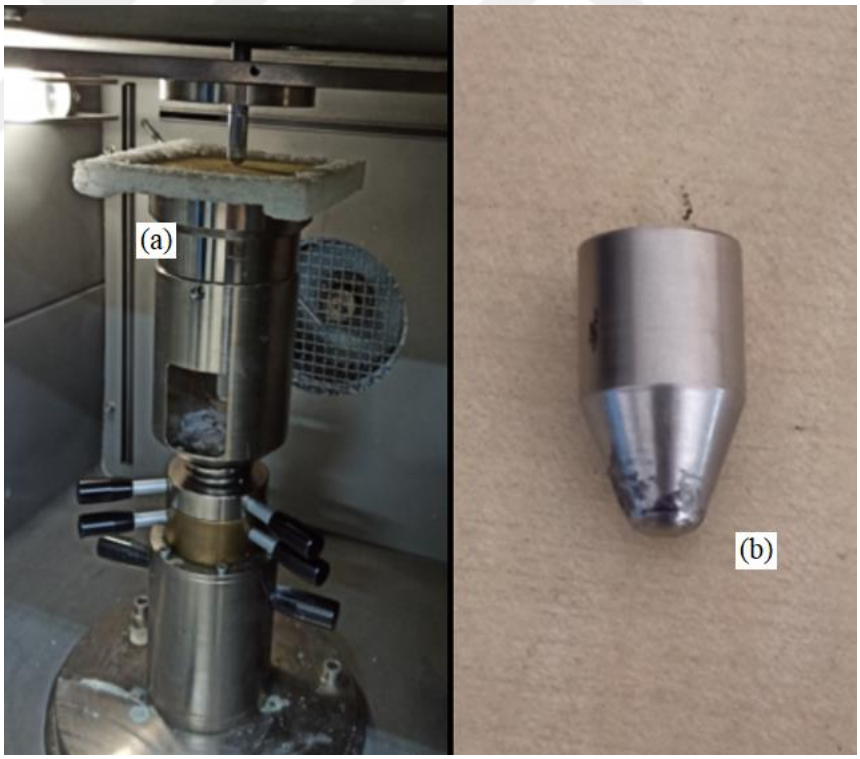


Şekil 3.33. Numunelerin mengene düzeneğinde spiral makinesiyle kesilmesi

Numuneler kesim işleminden sonra Şekil 3.34'de gösterilen test için hazır son hallerinin almışlardır, Şekil 3.35'da numune ve 12,7 mm çapında yarı küresel yapıda (hemispheric head) darbe ucu verilmiştir.



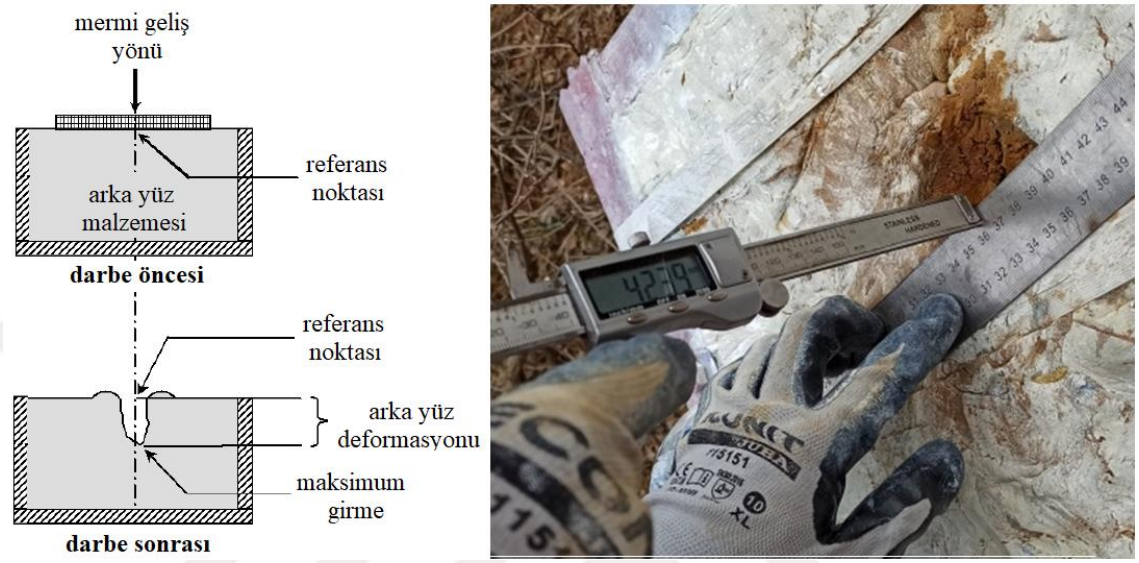
Şekil 3.34. Düşen Ağırlık Darbe Testi için elyaf numuneler



Şekil 3.35. Düşen Ağırlık Darbe Testi için (a) numune yerleşimi ve

(b) 12,7 mm çapında yarı küresel yapıda darbe ucu

Düşen Ağırlık Darbe Deneyinin ardından, aynı yöntemlerle UHMWPE elyaftan 15 cm çapında dairesel numuneler üretilmiş ve 5 m mesafeden tabanca atışıyla balistik teste tabi tutulmuşlardır. Tabanca atışlarından sonra arka yüz deformasyonu değerlendirmeleri Şekil 3.36'de gösterilen yöntemle yapılmıştır.



Şekil 3.36. Arka yüz deformasyon ölçümü (NIJ Standarts, 2008)

Düşen Ağırlık Darbe Testi ile enerji absorbsiyonları ve tabanca atışı ile 9 mm Parabellum mermiye karşı balistik dayanımları incelenen elyaflar içerisinden, bu testler neticesinde en verimli kompozisyon belirlenmiştir. Fakat balistik kumaş katmanları tüm bu testlerde maksimum 400 J seviyelerinde kinetik enerjiye maruz kalmıştır. "Kinetik enerji – katman sayısı" oranı düşünüldüğünde yol gösterici olan bu verilerin, nihai balistik testte karşılaşılacak 4000 J civarındaki kinetik enerjiye karşı teyit edilmesi gerekmektedir. Bu sebeple balistik kumaşlar, literatür taraması neticesinde kararlaştırıldığı üzere UHMWPE için 90 kat olarak poliüretan matris içerisine kompoze edilmiştir (Hu, Zhang, Shen & Cai, 2017). Bu aşamada verimlilik de göz önüne alınmalı ve ağırlık hesabına gidilmelidir. Tezin amacı doğrultusunda elde edilecek balistik plakalar için, sektördeki muadil plaka ağırlık ve kalınlıkları standartları belirlemektedir. Çalışmalar için temin edilebilen elyaflar türleri arasında yoğunluk farkı yüksektir. 90 kat UHMWPE kumaş yaklaşık 940 g ağırlığa sahipken, 90 kat aramid kumaş 1800 g civarındadır. Dolayısıyla aramid elyaf için 50 kat uygun görülmüştür. Elde edilen plakalar piyasada bulunabilecek en güçlü av mermisi olan "Winchester

SuperX” ile test edilmiştir. Şekil 3.37’de görseli verilen bu fişek, “slug” adı verilen 12 kalibre tek kurşun formundadır. 28 g ağırlığındaki çekirdeği, 1760 fps hızla ilerlemekte ve 4081 Joule kinetik enerjiye sahip olmaktadır. Atış denemeleri mekanizmadan kaynaklı kinetik enerji kaybı olmaması açısından Şekil 3.38’de gösterilen pompalı tüfekle yapılmıştır. HATSAN Silah Makine Kalıp San.Ve Tic.Ltd.Şti. atış alanında yapılan testlerde, hız teyidi amaçlı olarak halihazırda firmanın kendi silahları için kullandığı hız ölçüm cihazından faydalanılmıştır. Hız ölçüm cihazı Şekil 3.39’da sunulmuştur.



Şekil 3.37. Winchester SuperX fişeğe ait görseller



Şekil 3.38. Slug atışlarında kullanılan Huğlu marka pompalı tüfek

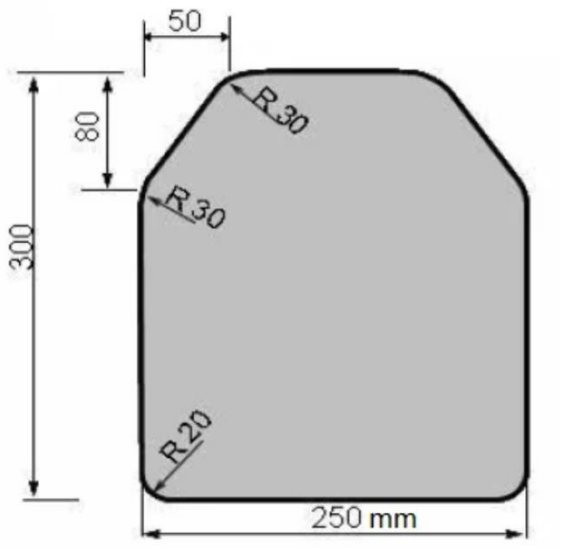


Şekil 3.39. Av tüfeği fişekleri için hız ölçüm cihazı

3.4. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeye Kompoze Edilmesi Ve Performans Testleri

3.4.1. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeye Kompoze Edilmesi

Seramik tozu katkılı poliüretan yüzeyin elyaf katmana birleştirilmesi zırh panelinin nihai formunu kazanması anlamı taşımaktadır. Dolayısıyla kaplama malzemeleri dahil, olması gereken son ağırlık ve son kalınlık göz önünde bulundurularak hesaplama yapılmalıdır. 15 cm çapında dairesel kalıptan elde edilen numunelerin, nihai formda elde edilmesi gereken zırh paneline alansal oranı hesaplanarak aşılmaması gereken ağırlık elde edilecektir. Şekil 3.40'da ticari olarak piyasaya sürülen ve hayati organları kapatacak şekilde tasarlanan bir ön vücut zırh panelinin ölçüleri verilmiştir.



Şekil 3.40. Personel koruyucu zırh paneli ölçüleri (Hard-armor-rifle-plates, 2022)

Şekil 3.40'a göre piyasaya sunulan bir plakanın alanı hesaplandığında 710 cm^2 değeri elde edilmektedir. Deneyler için 15 cm çapında dairesel olarak üretilen numunelerin alanı 177 cm^2'dir. Görülmektedir ki dairesel numuneler olması gereken nihai zırh alanının ¼'ü ölçeğindedir. Piyasa araştırması ve literatür taraması neticesinde, Şekil 3.40 ölçülerinde NIJ IV koruma seviyesinde bir balistik zırhın ağırlığının minimum 2,5 kg civarında olduğu tespit edilmiştir. Demek oluyor ki deneyler için geliştirilecek dairesel numunelerin etkin bir rol oynayabilmeleri için kaplama malzemesi dahil ağırlıklarının 625 gr'ı aşmaması gerekmektedir.

15 cm çapında kesilmiş 90 kat UHMWPE elyaf yaklaşık 180 g ağırlığındadır ve poliüretan kompoze edilip preslendiğinde 40 g kadar poliüretan matris görevinde elyaflarda kalmaktadır. Poliüretan uygulaması 3 cm genişliğinde fırçayla yapılmıştır ve her fırça darbesi yaklaşık 1 g termoset malzemesi 2 elyaf arasına uygulamıştır. Katman aralarına poliüretan uygulanıp presleme gerçekleştiğinde fazla malzeme tahliye kanallarından atılmaktadır. Elyaf yüzeyden bağımsız olarak yaklaşık 380 g ağırlığında seramik katkılı yüzey, karışımın hazırlanması ve preslenmesi yoluyla elde edilmektedir. Daha sonra her iki hazır katman, aralarına en rijit ikinci poliüretan formülü olan L-200527-1+P.MDI karışımının uygulanmasıyla birleştirilmiştir. Bu formülün seçilme sebebi çok sert olmasının yanı sıra komple ayrılmayı önleyecek kadar kırılma öncesi esneklik gösterebilmesidir. İki katman arasına 10 g kadar karışım sürülmekte, DBTL

eklenmemekte ve preste 1500 kg kadar bir basınç kuvveti uygulanmaktadır. Fazla formül iki düz yüzey arasından atılmaktadır ve fırça kullanılarak yan yüzeylere sürülmektedir. Kuruma ve sertleşme işlemi yine pres altında gerçekleşmektedir. Tepkimesi tamamlanan formül dayanım itibariyle balistik denemelere hazırdır fakat çalışma güvenliği ve çevre kirliliği açısından risk yaratmaktadır. Testlerde seramik katkılı yüzey atıcı tarafına bakmaktadır ve projektil temasıyla birlikte zırh parçacıkları test alanına saçılmaktadır. Atış alanında bulunan toprağı kirletmesi bir yana bazen 15 m mesafede bulunan atıcı personele kadar sıçrayabilmektedir. Bu yüzden projektilin geliş yönünde seramik katkılı yüzey 20 g kadar esnek poliüretan formülü ile kaplanmaktadır. Oluşturulan film yüzey, seramik katkılı yüzeyin ayrılmasını ve saçılmaları önlemektedir.

3.4.2. Performans Testleri

Elyaf destekli yüzey ve seramik katkılı yüzeylerin münferit dayanımları, NIJ IV koruma seviyesi için sadece fikir geliştirebilir. Fakat iki yüzeyin birleştirilmesiyle artık nihai balistik test koşullarını simüle etmek gerekmektedir. NIJ Standard-0101.06'ya göre NIJ IV seviyesi için durdurulması gereken 30.06 M2 AP mühimmatı 7,62 mm namlu çapında yivli bir tüfekten atılmaktadır. Bu yüzden öncelikle MKEK (Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu) ile iletişime geçilerek kurumun Gümüşsuyu/İstanbul şubesinden test standartlarına uygun ATA Silah San. A.Ş.'ye ait TURQUA GEN 2 model 61 cm namlu uzunluğuna sahip yivli av tüfeği mühimmatıyla birlikte satın alınmıştır. Tüfek görseli Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.41. Temin edilen 7,62 mm namlu çapında yivli av tüfeği

Yivli tüfekle birlikte temin edilebilecek iki çeşit mühimmat bulunmaktadır. Şekil 3.42'de görselleri verilen bu mühimmatlar 7,62 x 51 mm NATO ve .308

WINCHESTER tipi fişeklerdir. 7,62 x 51 NATO mühimmatı 9,6 g çekirdek ağırlığına sahiptir ve çekirdek 847 m/s hıza erişmektedir (NIJ Standarts, 2008). .308 WINCHESTER tipi mühimmatlar farklı çekirdek ağırlıklarına sahip seçenekler sunmaktadır, deneyler için 180 grains (gr) yani 11,7 g ağırlığında ve 770 m/s hıza sahip olan mühimmat temin edilmiştir. Her iki mühimmat da 3400 J'ün biraz üzerinde kinetik enerji değerine sahiptir.



Şekil 3.42. (a) 7,62 x51 NATO ve (b) .308 WINCHESTER – 180 grains fişekleri

Her iki fişek çekirdeği de kurşun üzerine bakır kaplama şeklinde imal edilmiştir. Dolayısıyla kitetik enerji farkı bir yana bir yana, yapı itibariyle de NIJ IV koruma standardı için durdurulması gereken 30 Kalibre M2 AP mühimmatının çelik iç çekirdeğinin yaratacağı delici etkiyi simüle etmekten uzak fişeklerdir. Ön testlerde gerçekçi sonuçlar elde edebilme amaçlı olarak atölye çalışmalarıyla mermi modifikasyonu yoluna gidilmiştir:

7,62 x 51 mm NATO tipi mermi, uç yapısı itibariyle delici etki olarak zırh delici mermiye daha yakındır. Bu yüzden modifikasyon çalışmalarında NATO tipi mühimmat çekirdeği tercih edilmiştir. Öncelikle mermi çekirdeği, kovan ağız çapını etkilememeye dikkat edilerek sökülmüştür. Çekirdek ısı tabancasıyla ısıtılarak bakır içerisindeki kurşun eritilmiş ve boşaltılmıştır. Zırh delici mühimmatın iç çekirdeğini taklit etme

amaçlı olarak Magmaweld marka TH 806 tipi Co-Cr-W (Kobalt-Krom-Tungsten) alaşımlı sert dolgu TIG kaynak teli kullanılmıştır. Kaynak teli alaşım içeriği Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. TH 806 TIG kaynak teli alaşım içeriği

Metal Türü	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Fe	Co
% oranı	1	1	0.5	28	2	5	2.5	60

Telin 3.2 mm çapındaki modeli mermi çekirdeğinin içerisine girecek çaptadır. Mermi çekirdeğinden 5 mm kadar kısa parçalar halinde kesilerek uçları sivriltilmiştir. Mermi çekirdeği ve delici etkiyi artırmak üzere hazırlanan iç mermi çekirdeği görselleri Şekil 3.43'de verilmiştir. Daha sonra ince şeritler halinde hazırlanmış olan kurşun parçalarından bir miktar mermi çekirdeğinin içerisinde ısı tabancasıyla eritilerek çekirdeğin uç kısmı doldurulmuştur. Ardından iç çekirdek yerleştirilmiş ve çekirdek içerisindeki boşluk kısımlar da kurşunla ısıtılarak doldurulmuştur.



Şekil 3.43. Hazırlanan mermi çekirdekleri ve iç mermi çekirdekleri

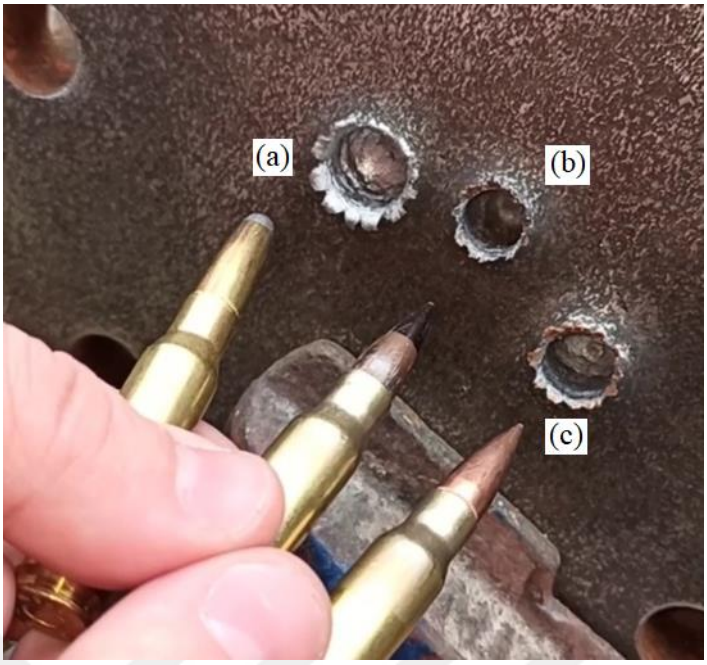
Bu metotla iç çekirdek takviyeli mermi hazırlanırken çekirdeklerin önceki ve sonraki ağırlıkları sürekli olarak ölçülmektedir. Ortalama 9,6 g ağırlığa sahip çekirdeklerin işlemlerden sonra ağırlıkları ortalama 9 grama düşmektedir. Bu fark, yüksek öz kütleli kurşunun yerini görece düşük öz kütleli alaşımın almasından kaynaklanmaktadır. Barut olarak basınç değeri M2 AP mühimmatına yakın olan .308

WINCHESTER mermisinin barutu, M2 AP üretici firma çizelgelerine uygun olarak takviyeli halde doldurulmaktadır. Bu sayede kinetik enerji farkı mümkün mertebe ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Elde edilen iç çekirdek takviyeli mermilerin görseli Şekil 3.44'de verilmiştir. Diğer mühimmatlarla karışmaması için uçları siyaha boyanmıştır.



Şekil 3.44. Testler için üretilen iç çekirdek takviyeli fişekler

Sert alaşımdan iç çekirdek takviyesinin etkinliğini görebilmek için 2 cm et kalınlığına sahip çelik kör flanş üzerinde penetrasyon testi gerçekleştirilmiştir. Momentumdan kaynaklı gerçekleşebilecek enerji kaybını önlemek üzere, rijit bir sabitleme yapılmış ve 15 m mesafeden atışlar gerçekleştirilmiştir. Atışlar sonucunda 7,62 x 51 mm NATO tipi, .308 Winchester ve üretilen 7,62 mm iç çekirdek takviyeli fişeklerin flanş üzerindeki etkileri görsel olarak Şekil 3.45'de verilmiştir.



Şekil 3.45. (a) .308 Winchester, (b) iç çekirdek takviyeli 7,62 mm üretilen fişek ve

(c) 7,62 x 51 mm NATO mühimmatlarının delici etkisi

Flanş üzerinde oluşan deformasyonlar, Şekil 3.46'da gösterildiği üzere dijital kumpas vasıtasıyla ölçülmüştür. Mermilerin çelik üzerinde yarattığı tahribat, derinlik ve genişlik (çap) olarak Çizelge 3.3'de sunulmaktadır.

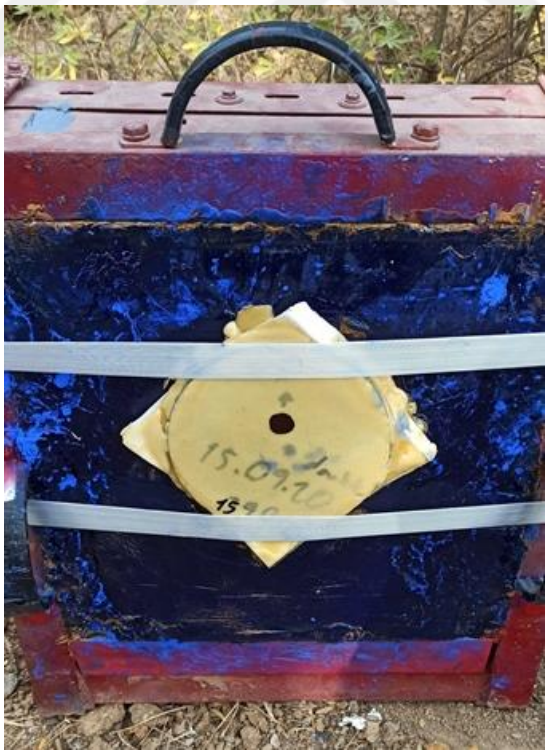


Şekil 3.46. Tahribat ölçümü

Çizelge 3.3. Mermilerin çelik kör flanş üzerinde yarattığı deformasyon

Mühimmat türü	Deformasyon Derinliği	Deformasyon Çapı
.308 Winchester	12 mm	14 mm
Üretilen Çekirdek Takviyeli	21 mm	10 mm
7,62 x 51 mm NATO	15 mm	12 mm

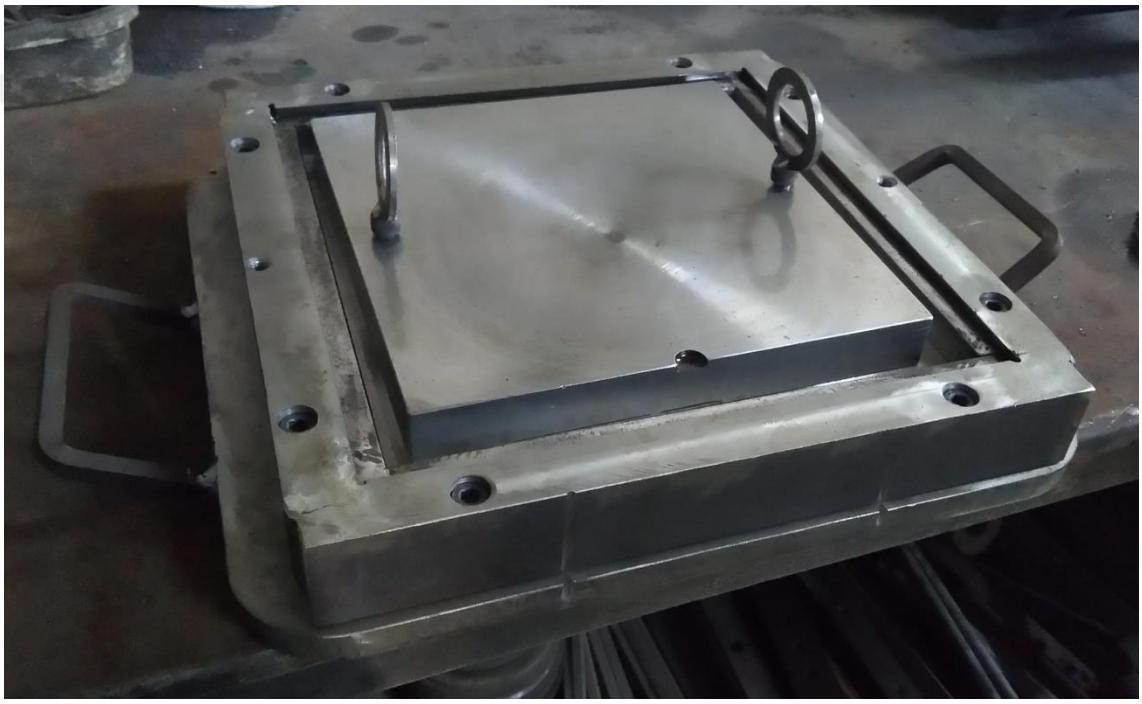
Görüldüğü üzere 7,62 x 51 mm NATO mühimmatının çekirdeğinin sert alaşımlı iç çekirdekle takviyesi, M2 AP mühimmatının etkileri hakkında fikir sahibi olunmasına yardımcı olabilecektir. 20 mm kalınlıkta çelikte 21 mm derinlik yaratabilmesi, arka yüzde 2 mm kadar bombe yaratabilmesiyle mümkün olmuştur. Üretilen bu mermi ile resmi balistik test öncesi numunelerin dayanımı en azından görece olarak test edilmiştir. Bu ön testler için hazırlanan bir numune görseli Şekil 3.47'de verilmiştir.



Şekil 3.47. Seramik tozu katkılı yüzey ve elyaf katkılı yüzeyi birleştirilmiş ön balistik test uygulanan 15 cm çapında 610 g ağırlığında bir numune

3.5. Resmi Balistik Testler İçin Çalışmalar

Malzeme sarfiyatını önlemek üzere imal edilen dairesel küçük kalıpta başarıya ulaşan numuneler, 30 x 30 cm ölçülerinde kare şeklinde üretilmiş ve resmi balistik testlere o boyutlarda gönderilmiştir. Bu numuneler için alan 900 cm^2'ye çıkmaktadır ve ağırlık oranı hesaplandığında 3 kg civarı bir sınır ağırlık söz konusu olmaktadır. 30 x 30 cm boyutlarında numune elde etmek için üretilen kalıp görseli Şekil 3.48'de sunulmaktadır. Dairesel küçük kalıp gibi bu kalıp da Topaz Prekast Yapı Elemanları San. ve Tic. A.Ş. atölyesinde işlenmiştir.



Şekil 3.48. 30 x 30 cm ölçülerinde numuneler üretmek için hazırlanan çelik kalıp

Gerek elyaf gerekse seramik tozu takviyeli 15 cm çapında dairesel numuneleri üretmek için firma bünyesinde bulunan hidrolik pres yeterli görülmekteydi. Fakat daha yüksek basınçların özellikle seramik tozlu kompozisyonlarda verimli olduğu, farklı hidrolik preslerin kullanılmasıyla elde edilen numunelerle tespit edilmiştir. Yüksek basınç tanecikler arasında bütünleşmeyi artırmış ve dislokasyonlara karşı daha rijit bir yapı elde edilmesini sağlamıştır. 15 cm çapında dairesel numuneler sürekli olarak üretilip test edildiğinden dolayı farklı hidrolik preslere yönelme bu aşamada

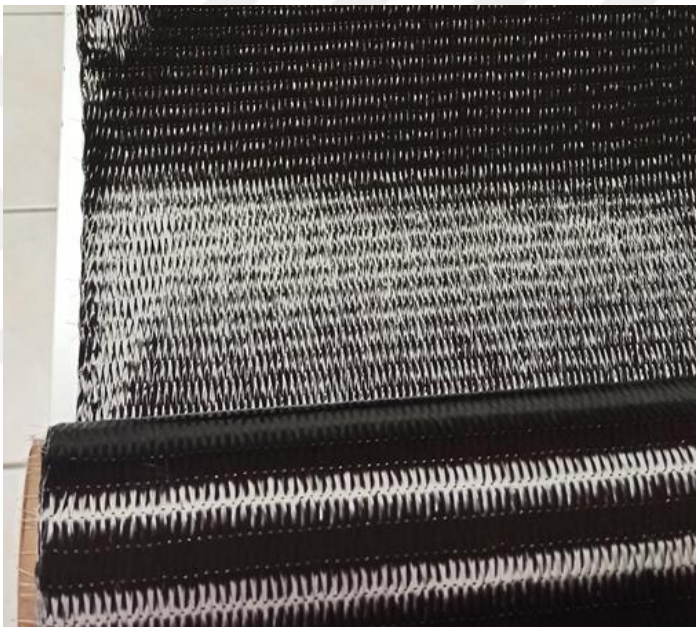
düşünülmemiştir. 30 x 30 cm ebatlarında ve resmi testler için üretilecek olan numunelerde ise yüksek basınç kaçınılmazdır. Bu yüzden Erenli Saç Profil Kauçuk Ve Plastik San. Ve Tic. A.Ş.'den, Şekil 3.49'da görseli verilen hidrolik presleri vasıtasıyla destek alınmıştır. Kauçuk malzeme üretiminde kullanılan bu hidrolik presler 590 ton kadar basınç kuvvetini stabil olarak koruyabilmekte ve ısıtma sağlayabilmektedir. Kalıbı oluşturan yüksek miktarda çeliğin, reaksiyonu etkileyebilecek soğutma etkisini ortadan kaldırmak için 100°C ısıtma sağlanmış ve 8 saat preslenme uygulanmıştır.



Şekil 3.49. 30 x 30 cm ebatlarında numunelerin üretilmesinde kullanılan hidrolik pres

Bu aşamada numune yüzeyi büyüdüğü için seramik tozu katkılı yüzeyin atışlardan sonra bütün halde kalması daha büyük bir olasılık teşkil etmektedir. Küçük boyutlu numunelerde çatlaklar ve ayrılmalar yaygın olarak görülmüştür. Ayrılmaları

minimum seviyeye çekebilmek ve aynı zamanda sertlikten ödün vermemek için, seramik katkılı yüzeyin her iki yanında Şekil 3.50'de görseli verilen 200gr/m^2 UD karbon elyaf kullanılmıştır. Karbon elyaf Spinteks Tekstil İnşaat A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Preslenme aşamasında numune kompozisyonu iki karbon elyaf yüzey arasına yerleştirilmiş ve sandviç şeklinde preslenme sağlanmıştır. Bu karbon yüzeyler, hem nihai numunenin kaplanması aşamasında hem de elyaf katkılı yüzeyle birleştirme aşamasında termoset plastik malzemeyi tutucu etki göstererek kolaylık sağlamıştır. Polimer malzemelerle kompozisyonu vasıtasıyla, yüksek mukavemetli yüzeyler elde etme çalışmaları karbon fiber malzemeler üzerinde başarılı sonuçlar vermektedir (Ranz, Cuartero, Miravete & Miralbes, 2017)



Şekil 3.50. Kaplama malzemesi olarak kullanılan dokuma karbon elyaf

NIJ Standard-0101.06 koruma seviyesi IIIA ve IV'e göre iki çeşit numune üzerine çalışmalar yürütülmüştür. İki numune türü için de üretim metodu aynıdır, sadece malzeme miktarı dolayısıyla ağırlık ve kalınlık faktörleri farklılık göstermektedir.

Resmi balistik testler, NIJ Standard-0101.06'ya göre test yeterliliğine sahip tek kamu kuruluşu olan NATO AQAP 2120 kalite belgeli 8'inci Ana Bakım Merkezi Komutanlığı /AFYON'da gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Termoset Plastik Matris Çalışmaları

4.1.1. Charpy Darbe Testi ve Poliüretan Formülasyonun Belirlenmesi

Darbe testi ilk adımda, L-200527-1 ve L-200929-1 poliol formüllerinin P.MDI ile tepkimeye sokulması neticesinde oluşan poliüretan yapıların darbe dayanımlarını kıyaslamak üzere gerçekleştirilmiştir. Bu sayede matris görevi üstlenecek olan kompozisyonu belirlemede yol gösterecektir. İkinci basamakta ise, darbe dayanımı daha yüksek olan poliüretan formülüne seramik tozları eklenerek darbe dayanımındaki değişim izlenecektir. Nihayetinde, projektilin geliş yönünden ilk kademeyi oluşturacak olan yüzey seramik tozu katkılı yüzeydir. L-200527-1 poliolü kullanılarak hazırlanan poliüretan formülünün test sonuçları Çizelge 4.1'de, L-200929-1 kullanılarak hazırlanan numunelerin sonuçları ise Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. L-200527-1 numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı

Numune No	Et Kalınlığı h (mm)	Genişlik b (mm)	Çentik Sonrası Genişlik (mm) Bn = b - (2,5 mm)	Tek Çentik Darbe Dayanımı (kj/m^2)	Hasar Türü
1	7,2	12,9	10,4	92	Tamamen Kırılma, Ayrılma
2	6,9	12,6	10,1	85	
3	7,1	12,7	10,2	90	
4	7	12,5	10	88	
5	7,1	12,9	10,4	90	

Çizelge 4.2. L-200929-1 numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı

Numune No	Et Kalınlığı h (mm)	Genişlik b (mm)	Çentik Sonrası Genişlik (mm) Bn = b - (2,5 mm)	Tek Çentik Darbe Dayanımı (kj/m^2)	Hasar Türü
1	6,9	12,7	10,2	99	Tamamen Kırılma, Ayrılma
2	6,9	12,6	10,1	98	
3	7	12,8	10,2	104	
4	7	12,8	10,2	105	
5	7,1	12,7	10,1	101	

Test sonucunda görüldüğü üzere; L-200527-1 poliolü kullanılarak hazırlanan numuneler ortalama 89 kj/m^2 darbe dayanımı gösterirken, L-200929-1 poliolü kullanılarak ortalama değer 101,4 kj/m^2'ye kadar çıkarılabilmiştir. Laboratuvar çalışmaları esnasında hissiyat olarak farklılık sergilemeyen bu en rijit iki poliüretan formülü içerisinden darbe testi sonrasında müteakip çalışmalar için daha uygun olan formül belirlenebilmiştir. Seramik tozları için matris görevi üstlenecek olan poliüretan; L-200929-1 poliolü, P.MDI ve DBTL kullanılarak elde edilecektir. L-200929-1 poliolünün reaksiyon içeriği ve özellikleri Çizelge 4.3'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.3. L-200929-1 poliol içeriği ve özellikleri

Hammadde Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı	Formülde Oranı (%)
Hint Yağı (Castor Oil)	$C_{57}H_{104}O_9$	933,4	27,6
Adipik Asit (Heksandioik A.)	$C_6H_{10}O_4$	146,14	29,4
Penta (Pentaeritritol)	$C_5H_{12}O_4$	136,15	11,7
MEG (Mono Etilen Glikol)	$C_2H_6O_2$	62,07	21,7
Bisfenol A	$C_{15}H_{16}O_2$	228,29	9,6

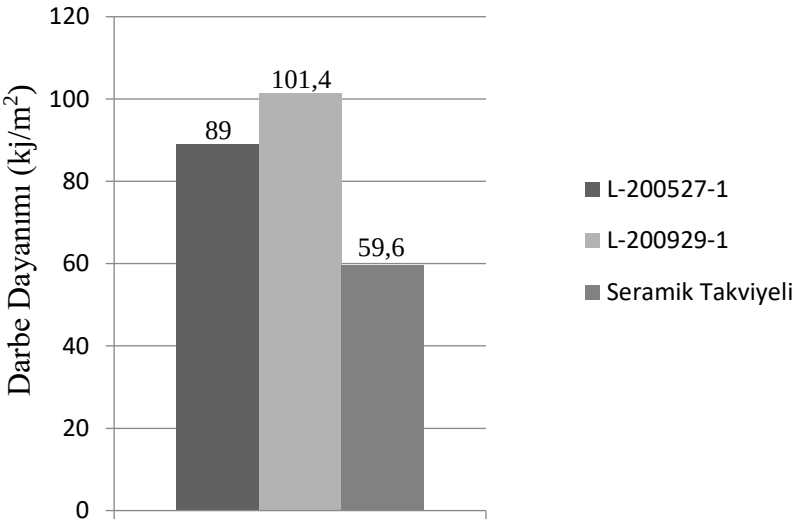
OH sayısı:	420
% OH:	12,8
Fonksiyonalite:	2,14

İkinci adımda seramik tozu kompozisyonunun darbe dayanımına etkisi araştırılmıştır. Bu test müteakip çalışmalarla optimum seramik tozu kompozisyonu tespit edildikten sonra gerçekleştirilmiştir. Deney kronolojisinde, basma testi ve tabanca atışları vasıtasıyla yapılan balistik testlerin ardında yer almaktadır. L-200929-1 ile hazırlanan poliüretan formülüne % 70 oranında seramik tozu kompozisyonu neticesinde elde edilen numunelerin darbe dayanımları, Çizelge 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Seramik tozu kompoze edilen numunelerinde tek çentikli darbe dayanımı diyagramı

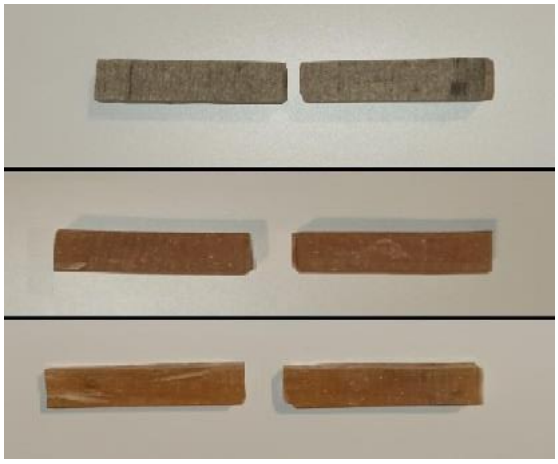
Numune No	Et Kalınlığı h (mm)	Genişlik b (mm)	Çentik Sonrası Genişlik (mm) Bn = b - (2,5 mm)	Tek Çentik Darbe Dayanımı (kj/m^2)	Hasar Türü
1	7,1	12,6	10,1	56	Tamamen Kırılma, Ayrılma
2	7	12,9	10,4	61	
3	7,1	12,6	10,1	59	
4	7	12,7	10,2	58	
5	7,2	12,8	10,3	64	

Görülmektedir ki seramik tozu kompozisyonu neticesinde çentik darbe dayanımı ortalama 59,6 kj/m^2 seviyesine düşmüştür. Bu düşüşün sebebi, seramik tozu kompozisyonunun balistik dayanımı artırırken kırılganlığı da artırmasıdır. Charpy çentik darbe testi, rijit poliüretan formüllerinin tutuculuğunu kıyaslamak amacıyla yapılmıştır ve balistik dayanımı simüle etmemektedir. Charpy tek çentikli darbe deneyi sonucunda 3 numune grubundan elde edilen ortalama verilerin grafiği Şekil 4.1'de birlikte görülmektedir.



Şekil 4.1. Darbe dayanımı grafiği

Darbe testi sonucunda numunelerdeki deformasyon, Şekil 4.2'de görüldüğü üzere kırılma ve ayrılma şeklinde gerçekleşmiştir. Her hangi bir parçacık ayrışması veya ufalanma söz konusu olmamıştır.



Şekil 4.2. Tek Çentikli Darbe testi sonrası deformasyonlar

4.1.2. Basma Testi

Basma testi, reaksiyon esnasında katalizör olarak DBTL kullanımının poliüretan mukavemeti üzerine etkilerini araştırmak üzere gerçekleştirilmiştir. L-200929-1 poliolü

bazlı poliüretan formüllerinden DBTL kullanılmadan üretilenlerin basma dayanımı Çizelge 4.5'de verilmiştir. Test esnasında bu numuneler "A" serisi olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 4.5. DBTL kullanılmayan numunelerin basma testi verileri

Lot No	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Maksimum Kuvvet (N)	Maks. Kuvvet Anında Yer Değiştirme (mm)	Maks. Gerilme (Mpa)	Maks. Kuvvet Anında Birim Şekil Değiştirme (%)
A1	21,50	43,60	56124,3	32,595	154,590	74,759
A2	21,50	42,70	53448,7	31,723	147,221	74,292
A3	21,37	42,95	52933,4	31,680	147,581	73,760

DBTL kullanılmayan numunelerin dayanabildikleri maksimum kuvvet ortalama olarak 54168,8 N'dur. Bu kuvvet değeri, silindirik numunelerin taban alanlarına bağlı olarak ortalama 149,797 MPa maksimum gerilme yaratmaktadır.

Katalizör olarak DBTL kullanılan ve L-200929-1 poliolünden üretilen poliüretan numunelerin basma testi değerleri Çizelge 4.6'da sunulmaktadır. Numuneler "B" serisi olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 4.6. DBTL kullanılarak üretilen numunelerin basma testi verileri

Lot No	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Maksimum Kuvvet (N)	Maks. Kuvvet Anında Yer Değiştirme (mm)	Maks. Gerilme (Mpa)	Maks. Kuvvet Anında Birim Şekil Değiştirme (%)
B1	20,76	42,14	57824,2	24,083	170,830	57,149
B2	20,99	42,86	54816.9	22,971	158,416	53,595
B3	21.06	42,73	56521.4	23,720	162,258	55,511

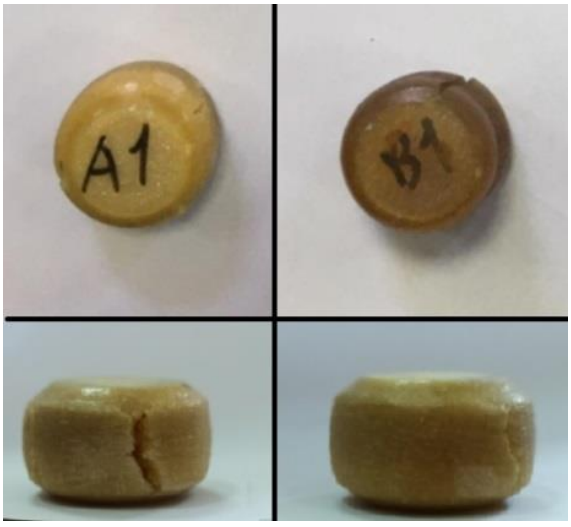
DBTL kullanılarak hazırlanan numunelerin dayanabildikleri maksimum kuvvet ortalama olarak 56387,5 N'dur. Bu kuvvet değeri, silindirik numunelerin taban alanlarına bağlı olarak ortalama 163,834 MPa maksimum gerilme yaratmaktadır. L-200929-1 poliol formülü matris görevinde kullanılarak hazırlanan seramik tozu katkılı numunelerin basma deneyi verileri Çizelge 4.7'de sunulmaktadır. Bu numuneler "C" serisi olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 4.7. Seramik tozu katkılı numunelerin basma testi verileri

Lot No	Alan (mm^2)	Yükseklik (mm)	Maksimum Kuvvet (N)	Maks. Kuvvet Anında Yer Değiştirme (mm)	Maks. Gerilme (Mpa)	Maks. Kuvvet Anında Birim Şekil Değiştirme (%)
C1	386,75	38,68	31356,30	1,296	81,076	3,351
C2	427,98	38,21	33971,90	1,169	79,376	3,059
C3	414,929	39,63	35709,40	1,578	86,062	3,982

Seramik tozu katkılı numunelerin dayanabildikleri maksimum kuvvet ortalama olarak 33679,2 N'dur. Bu kuvvet değeri, numunelerin taban alanlarına bağlı olarak ortalama 82,171 MPa maksimum gerilme yaratmaktadır.

Basma testi neticesinde A ve B serisi numuneler benzer şekilde deformasyona uğramıştır. Her iki numune serisi de Şekil 4.3'de görüldüğü üzere önce fıçılaşma daha sonra yan yüzeylerden çatlama deformasyonu sergilemiştir.



Şekil 4.3. Silindirik termoset plastik numunelerin basma testi sonrası görünümü

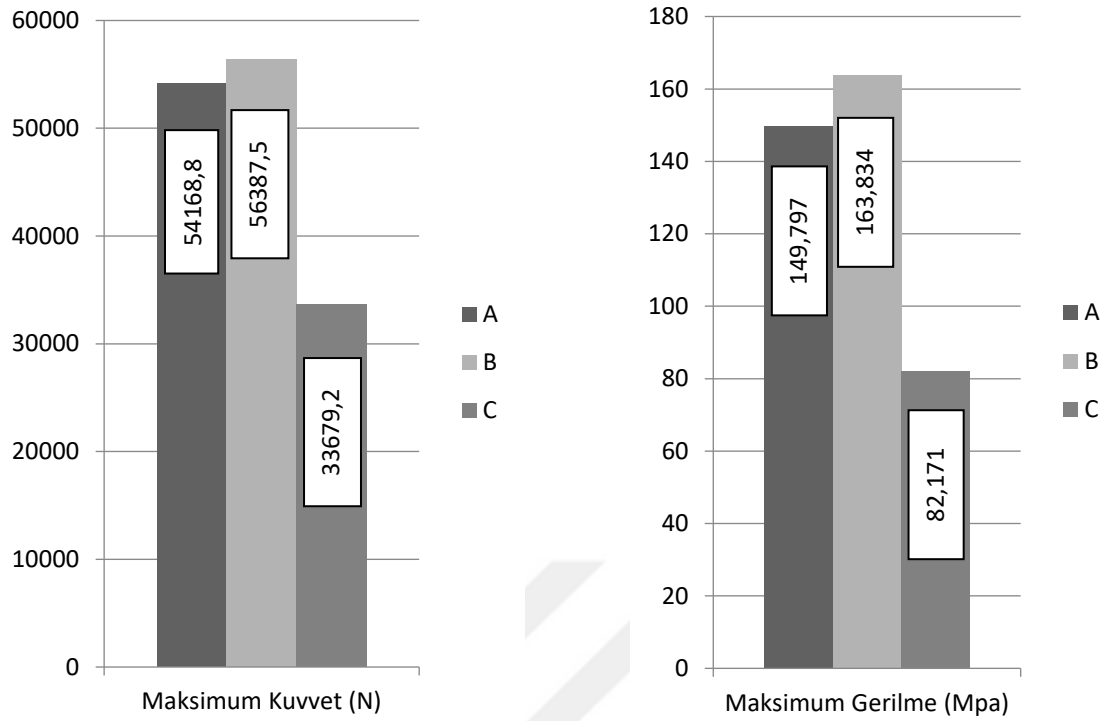
Seramik tozu katkılı olan “C” serisi numuneler ise, Şekil 4.4’de görüldüğü üzere gevrek bir yapı sergileyerek boylamasına çatlamalara uğramıştır. 3 numune dikdörtgen prizması yapılarının farklı yüzeylerinden ayrışmalar gösterse de deformasyon şekilleri benzerdir. Kırılgan yapıları sebebiyle ayrışmalar gerçekleşmiştir.



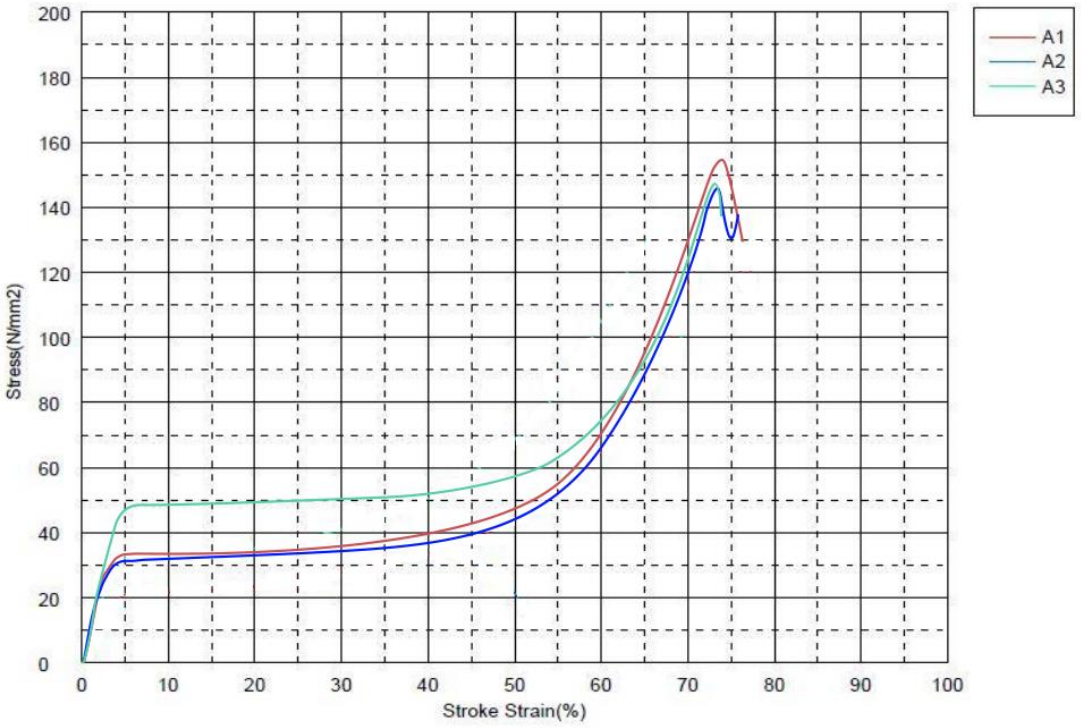
Şekil 4.4. Seramik tozu katkılı numunelerin basma deformasyonu

Basma testi neticesinde katalizör olarak DBTL kullanımının, poliüretan numunelerde uygulanabilir maksimum kuvvet değerini % 4 oranında, ortalama maksimum gerilme değerini ise % 9 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Üç tür numune için ortalama maksimum kuvvet ve gerilme değerlerini gösteren grafik Şekil 4.5’de sunulmuştur. Seramik tozu kompozisyonu balistik dayanımı artıracak olsa da basma dayanımına olumlu etkisi bulunmamıştır. Düşük hızlarda etki eden basma kuvveti son derece rijit olan kompozit malzemenin kırılganlığını açığa çıkarmıştır.

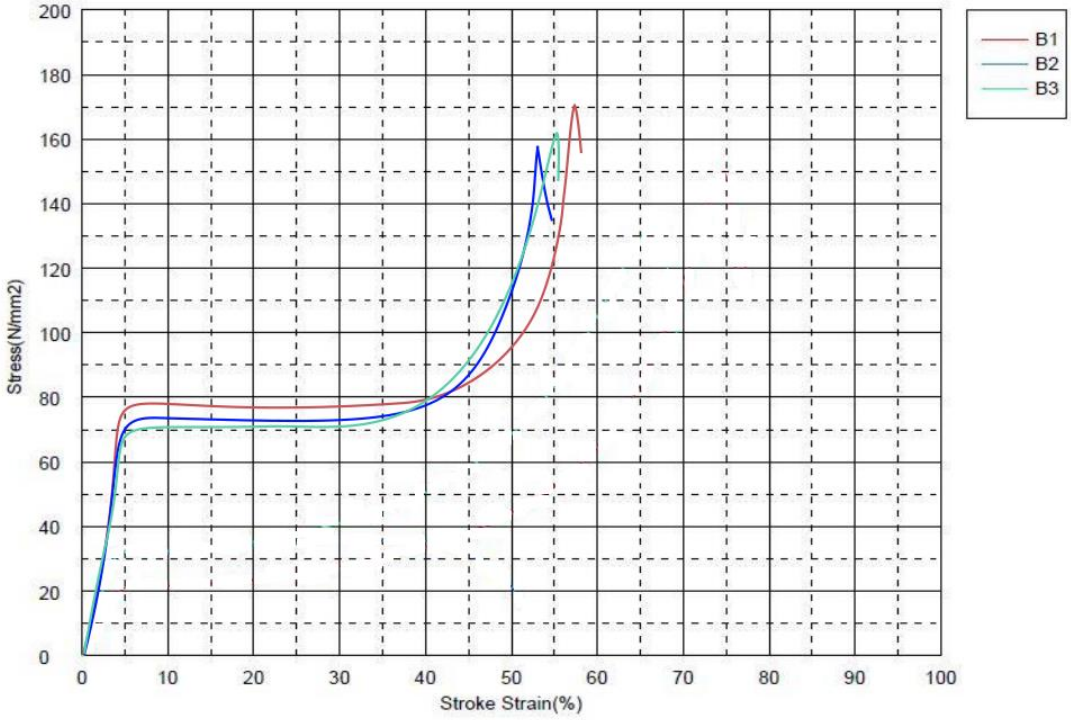
A serisi numunelerin “Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği” Şekil 4.6’da, B serisi numunlerin Şekil 4.7’de ve C serisi numunelerin ise Şekil 4.8’de sunulmuştur. Seramik tozu katkılı numunelerin basma kuvveti altında davranış farkı bu grafikler vasıtasıyla daha net gözlemlenmektedir.



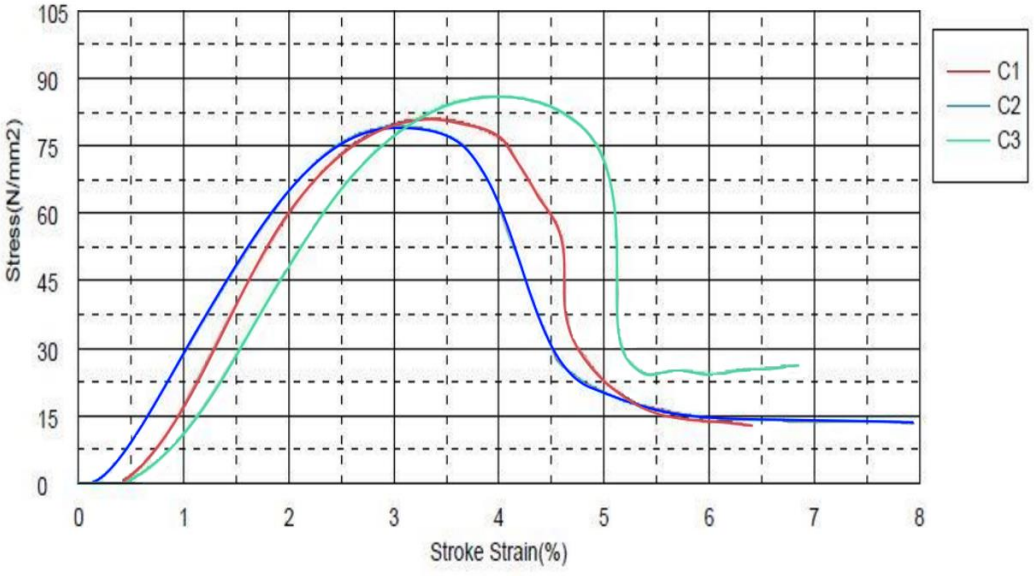
Şekil 4.5. Basma numuneleri için (A: DBTL eklenmemiş, B: DBTL içerikli, C: Seramik Tozu Kompoze) ortalama Maksimum Kuvvet ve Maksimum Gerilme grafikleri



Şekil 4.6. A serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği



Şekil 4.7. B serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği



Şekil 4.8. C serisi numuneler için Gerilme – Birim Şekil Değiştirme (%) grafiği

4.2. Poliüretan – Seramik Tozları Kompozisyon Çalışmaları

Poliüretan – seramik tozları kompozisyonu hazırlanırken, öncelikle tozlar poliol ile karıştırılmış daha sonra MDI ve DBTL eklenmiştir. Seramik tozu katkılı yüzeyin etkinliği 9 mm Parabellum tabanca mermisi ile balistik testler sonucu belirlenmiştir. Seramik tozu türlerinin poliüretan matris içerisine münferit olarak eklendiği ilk numuneler tabanca mermisini 7 – 20 cm aralığında değişen mesafelerde durdurabilmiştir. Örneğin alümina numunesinde mermi 7 cm girme gerçekleştirirken, kuvars numunelerinde 15 cm civarında, kolemanit numunesinde ise 20 cm girme yapmıştır. Seramik türlerinin birlikte kullanıldığı denemelerle birlikte deformasyon mesafesi 5 mm'ye kadar düşürülmüştür.

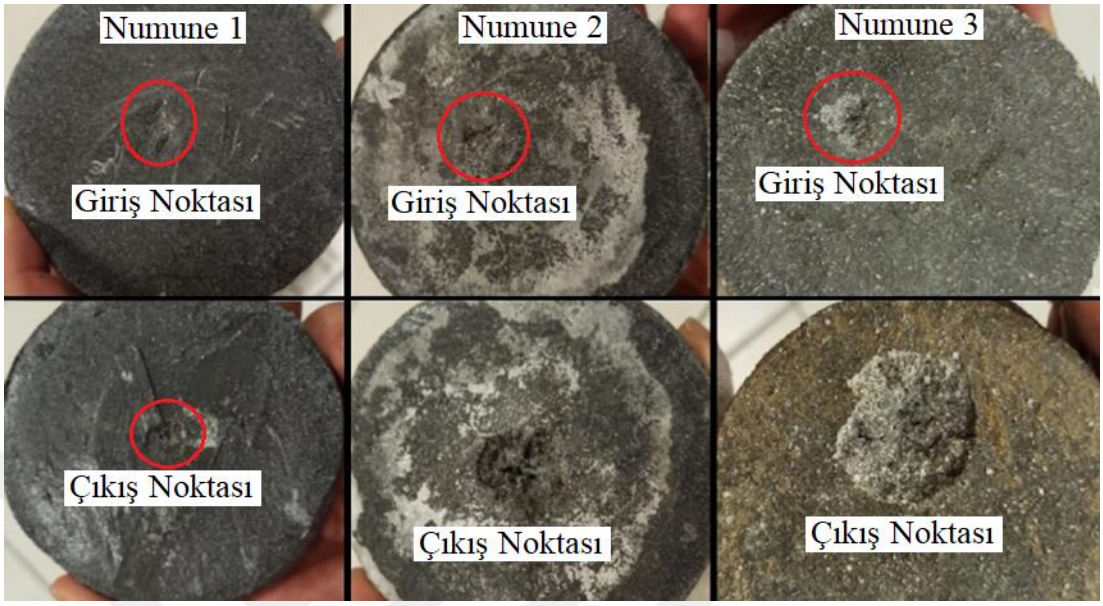
Denemelerde kronolojik olarak son aşamaları, 1 cm ve altı deformasyon gösteren numunelerde optimizasyonun sağlanması oluşturmaktadır. Fakat bu aşamalardan önce bor karbür yoğunluğu fazla numunelerde beklenmeyen sonuçlar izlenmiştir. Rijit yapı sergileyen molekül ağırlığı yüksek bir poliüretan formülünün ve son derece sert seramik tozlarının kullanıldığı kompozitlerin, Şekil 4.9'da örneklendiği gibi kırılgan bir yapı sergilemesi beklenir.



Şekil 4.9. Rijit numunlerde penetrasyona örnekleri

Bor karbür oranı fazla numunelerde ise tüm rijitlik beklentilerine rağmen kendi kendine tekrar kapanan mermi yolları oluşmuştur. Şekil 4.10'da seramik tozları

içerisinde bor karbür oranı yüzde 30 olan üç numunenin tabanca mermisi giriş ve çıkış noktaları görülmektedir.



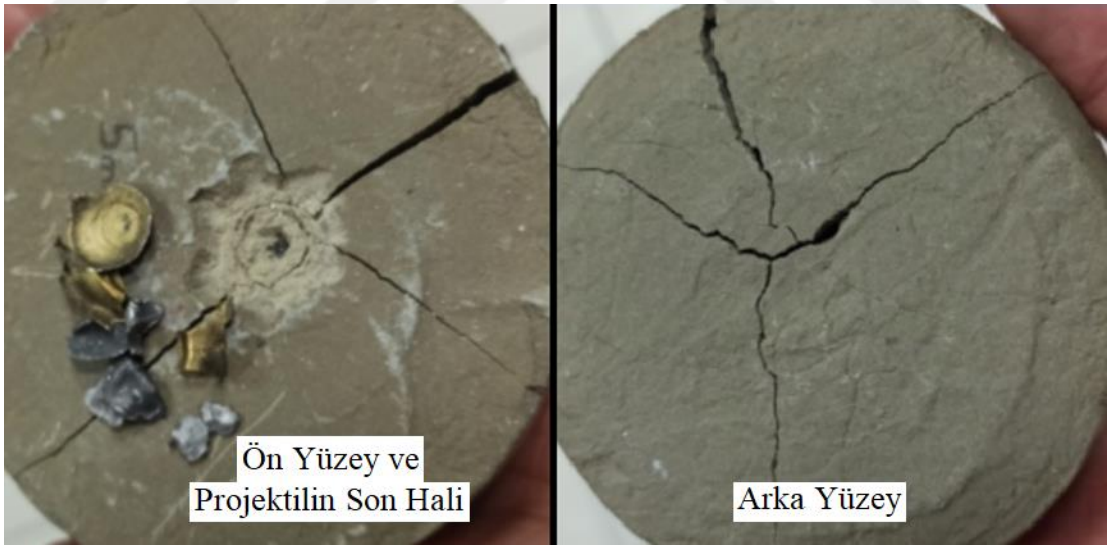
Şekil 4.10. Bor karbür yoğunluklu numunelerin atış sonrasında kendi kendine kapanan penetrasyona bölgeleri

Deformasyon noktalarının kendi kendine kapanması, farklı alanlardaki çalışmalarda son derece olumlu görülse de tez çalışmaları için fayda sağlamamaktadır. Bu sebeple bor karbür oranı düşürülerek oluşturulan numunelerle başarıya ulaşılmıştır. 120 kadar formülasyonun oluşturulması ve teste tabi tutulmasının sonucunda 2 kompozisyon birbirine çok yakın seviyede başarılı sonuç vermiştir. Bu formüllerden ilki 7 mm derinliğinde penetrasyona uğramış ve hiç çatlama veya ayrılma göstermemiştir. Bu kompozisyona ve kullanılan merminin ön/arka olacak şekilde son haline ait görseller Şekil 4.11'de verilmiştir. Numune, görselden de anlaşılacağı üzere 9 mm Parabellum mermiyi yassı şekle sokacak kadar deforme etmiş ve kendi yapısını mümkün olduğu ölçüde korumuştur.



Şekil 4.11. 7 mm deformasyona sahip numune ve kullanılan mühimmat çekirdeği

Nihai olarak en başarılı görülen ve müteakip çalışmalarda kullanılan kompozisyon ise Şekil 4.12'de görseli verilen 5 mm deformasyona sahip numunedir. Bu kompozisyon çatlamalar sergilese de, görselden anlaşıldığı üzere aşırı rijit yapısı sayesinde hem deformasyonu 5 mm seviyesinde tutmuş hem de projektilin parçalara ayrılmasını sağlamıştır.



Şekil 4.12. Nihai "poliüretan-seramik tozu" kompozisyonunu oluşturan numune görseli

Seramik katkılı yüzeyi oluşturan kompozisyonda hammadde dağılımı yüzde olarak Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Seramik tozu katkılı yüzey için hammadde dağılımı (%)

Al_2O_3 44 µm	Al_2O_3 20 µm	SiC 29,2 µm	SiC 9,3 µm	SiO_2 35 µm	SiO_2 3 µm	B_4C 29,2 µm	Aerosil 200
28,82	27,25	3,14	1,57	3,93	2,36	1,57	0,94

Polyester Poliol	P.MDI
15.06	15.06

4.3. Poliüretan – Balistik Elyaf Kompozisyon Çalışmaları

4.3.1. Drop Tower Impact Test (Düşen Ağırlık Darbe Testi)

Elyaf türlerine göre High-Energy System CEAST-Fractovis Plus 9350 cihazı ile yapılan "Drop Tower Impact Test (Düşen Ağırlık Darbe Testi)" için numune grupları, grafiklerde aşağıda belirtilen şekilde isimlendirilmiştir. Her numune hazırlama yöntemiyle üçer adet numune hazırlanmıştır ve grafikler bu üç numunenin ortalama değeriyle hazırlanmıştır.

"PARA – ARAMİD" elyaf numuneler için (Kevlar® çağrışımından dolayı "K" harfi seçilmiştir):

1. Poliüretan streç katmanları ayrılmış halde yani yalın halleriyle direkt olarak preslenen: "K1"

2. Ticari olarak birleşik halde satıldıkları ince poliüretan streç katmanları vasıtasıyla birleştirilen: "K2"

3. Streç katman ayrıldıktan sonra Aerosil ve Polietilen Glikol (PEG) karışımı (Aerosil / PEG oranı %30) uygulayıp kurumasını müteakip, OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirilen: "K3"

4. Streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 375 olan poliüretanla birleştirilen: "K4"

5. Streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirilen: "K5"

"UHMWPE" elyaflar için (numuneler hazırlanırken "L" harfi kullanılsa da grafikler için "U" harfi uygun görülmüştür);

1. Poliüretan streç katmanları ayrılmış halde yani yalın halleriyle direkt olarak preslenen: "U1"

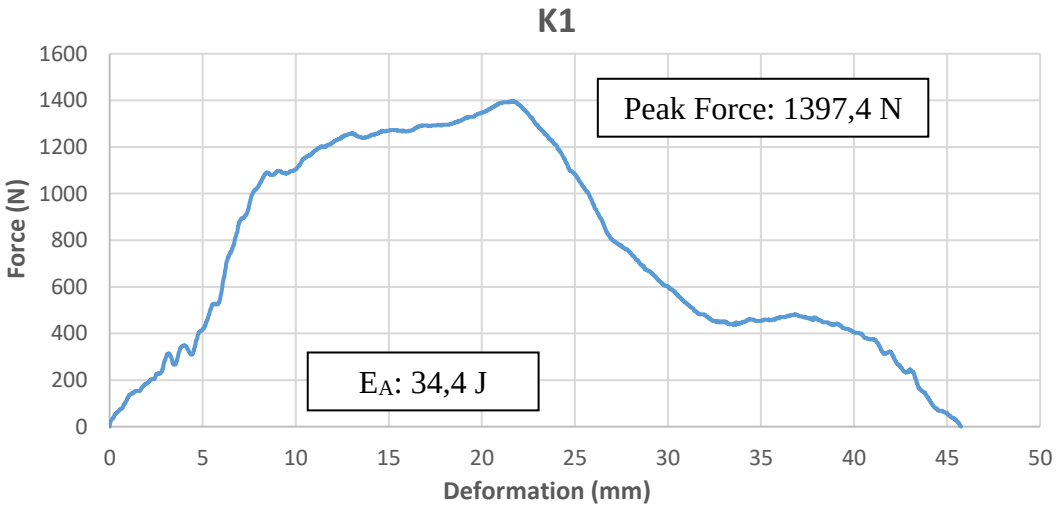
2. Ticari olarak birleşik halde satıldıkları ince poliüretan streç katmanları vasıtasıyla birleştirilen: "U2"

3. Streç katman ayrıldıktan sonra Aerosil ve Polietilen Glikol (PEG) karışımı (Aerosil / PEG oranı %30) uygulayıp kurumasını müteakip, OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirilen: "U3"

4. Streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 375 olan poliüretanla birleştirilen: "U4"

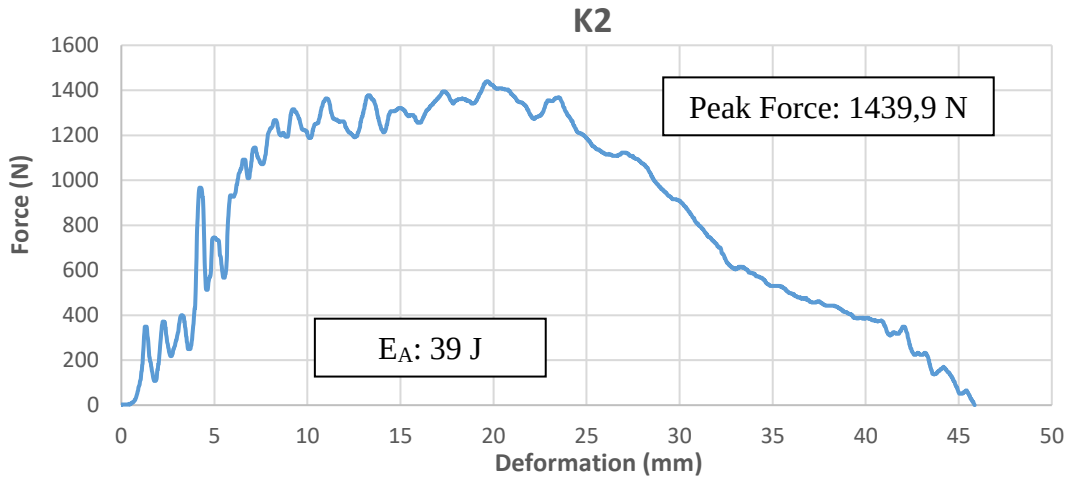
5. Streç katman ayrıldıktan sonra OH sayısı 420 olan poliüretanla birleştirilen: "U5"

K1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.13'da verilmiştir.



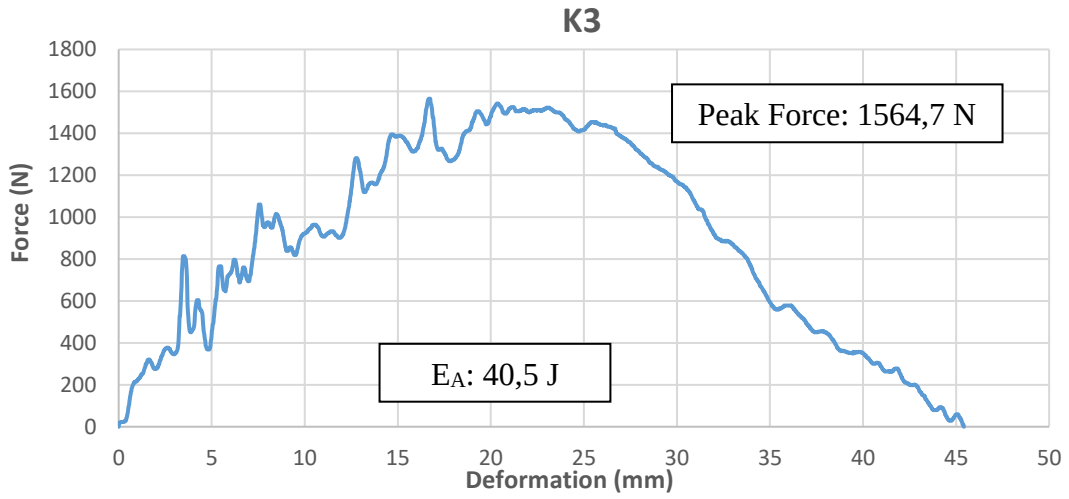
Şekil 4.13. K1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

K2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir.



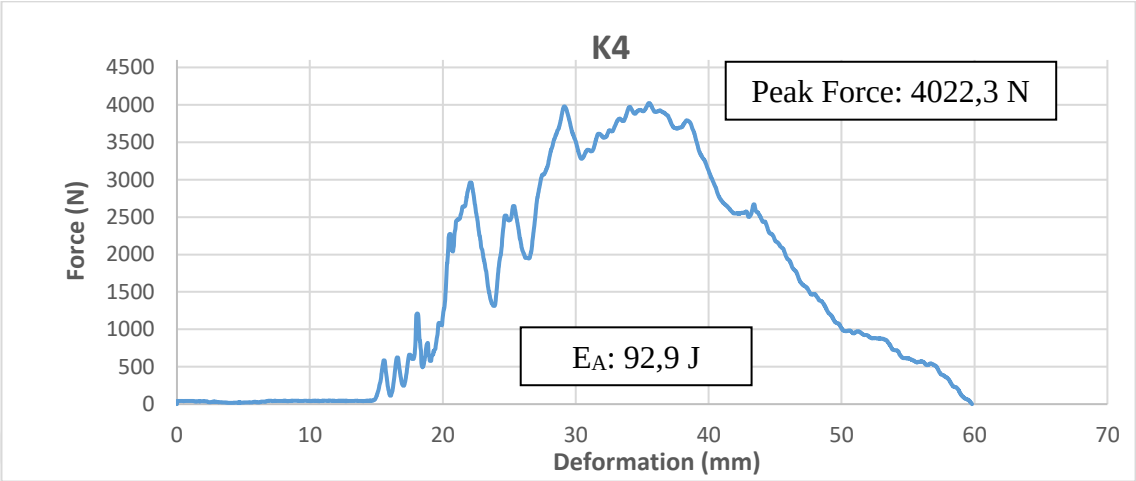
Şekil 4.14. K2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

K3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir.



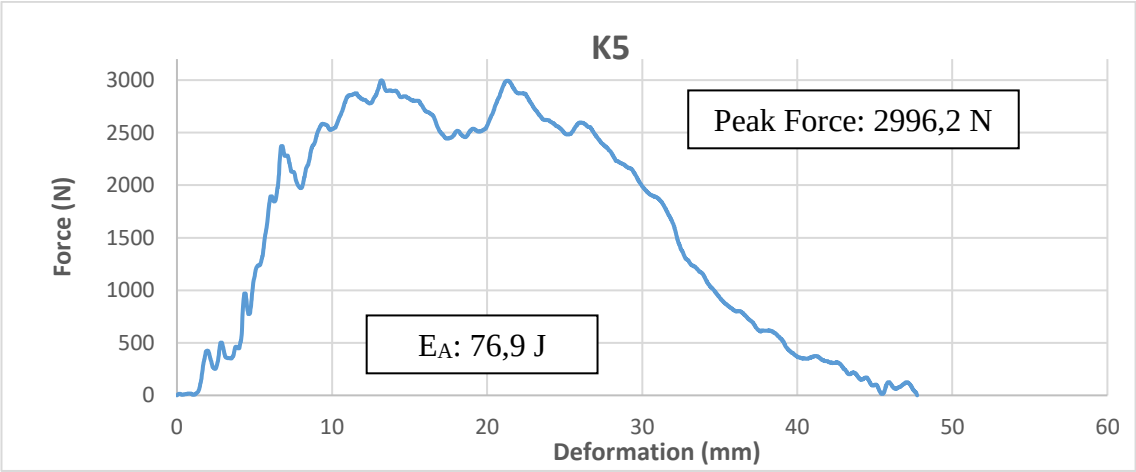
Şekil 4.15. K3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

K4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



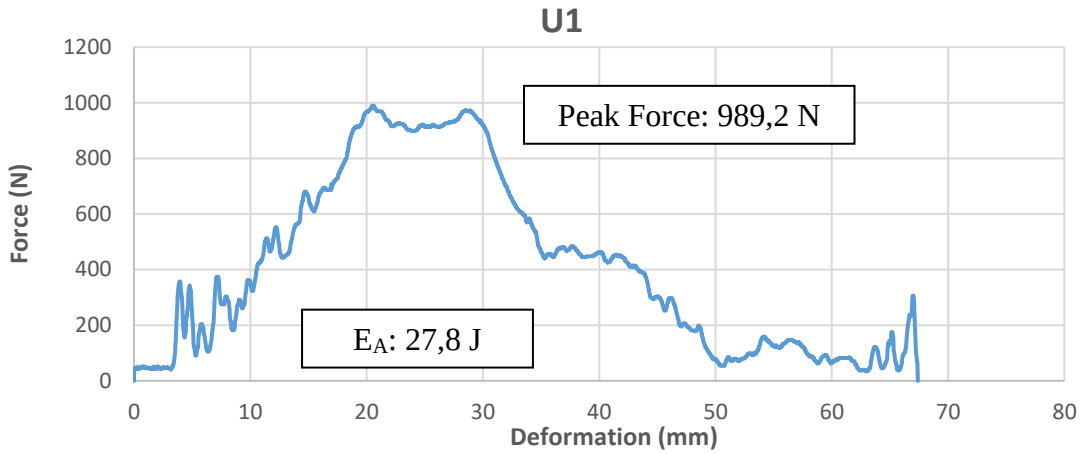
Şekil 4.16. K4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

K5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.



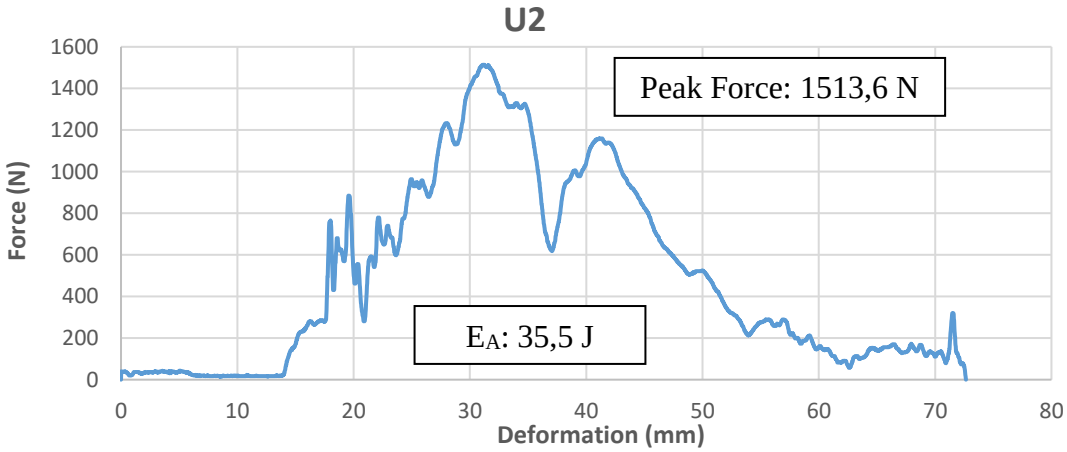
Şekil 4.17. K5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

U1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



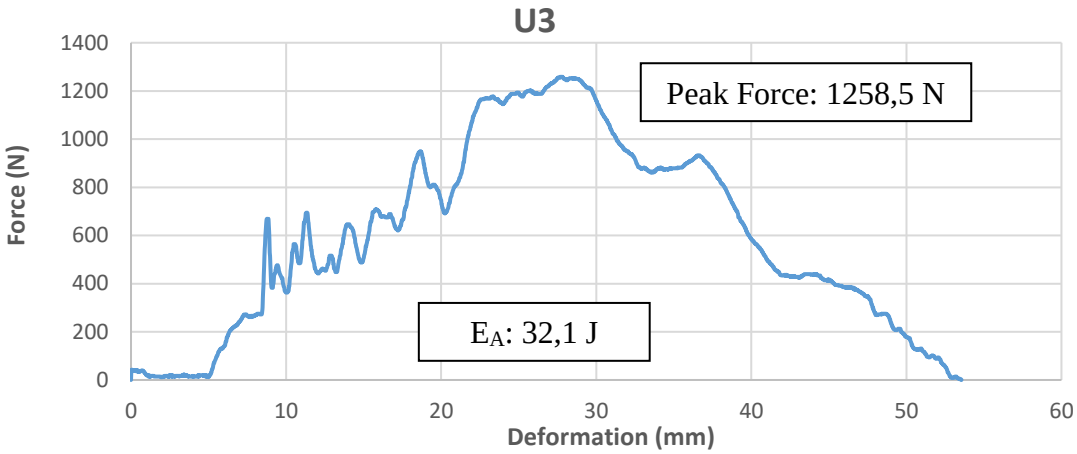
Şekil 4.18. U1 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

U2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir.



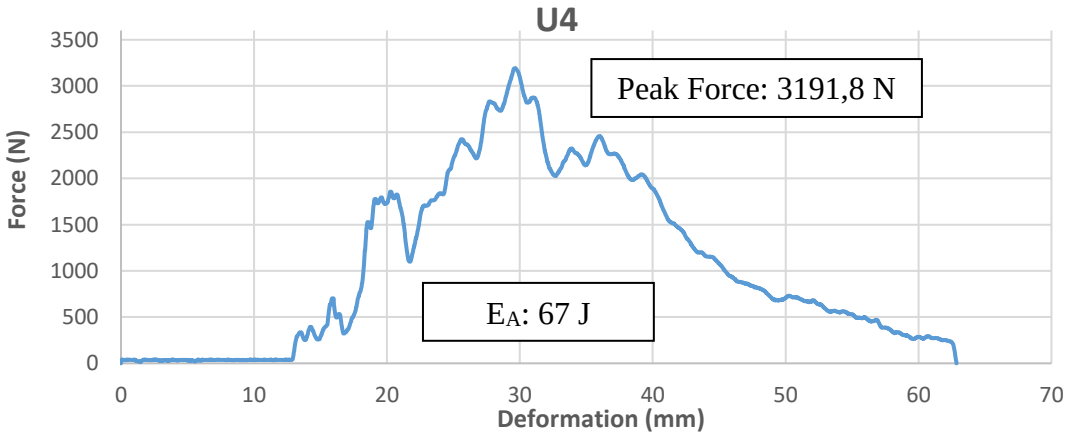
Şekil 4.19. U2 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

U3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir.



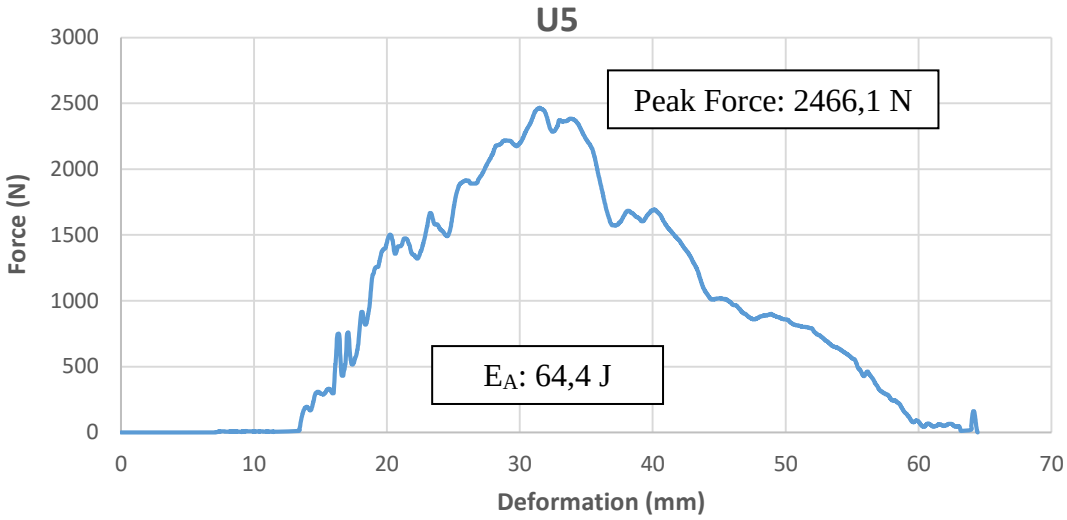
Şekil 4.20. U3 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

U4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir.



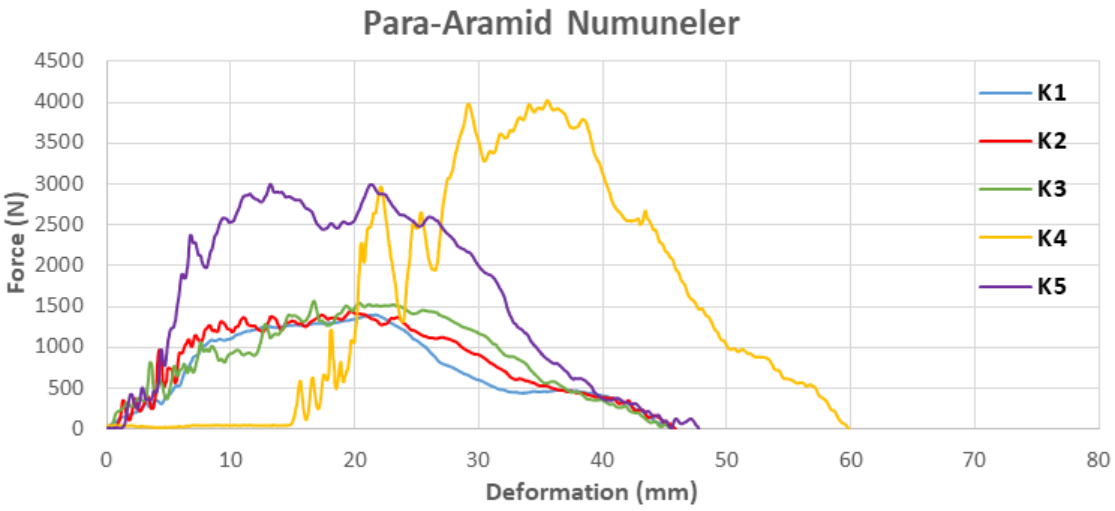
Şekil 4.21. U4 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

U5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir.

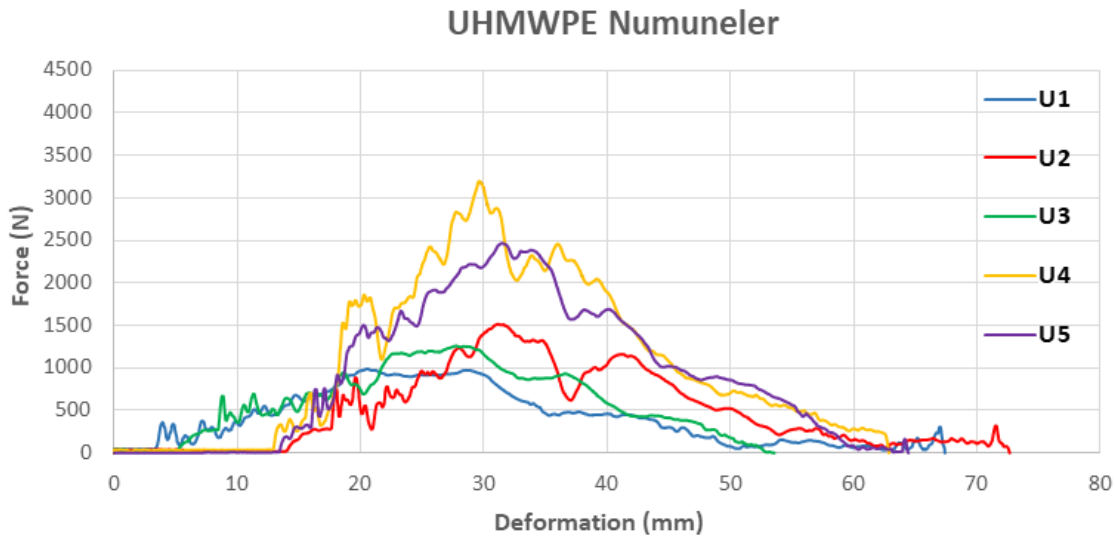


Şekil 4.22. U5 numuneleri için Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

Para-aramid elyaf numunelerin toplu olarak Kuvvet – Deformasyon grafiği Şekil 4.23'de, UHMWPE elyafların ise 4.24'de verilmiştir. Deneyler için temin edilen iki elyaf türünün metrekare yoğunlukları arasında ciddi fark bulunmaktadır. Dolayısıyla absorbe edilen enerjileri miktarları kıyaslanırken, kütle faktörünün de dikkate alınması yani özgül enerji absorbsiyonun (Specific Energy Absorption, SEA) değerlendirilmesi daha doğru olacaktır. Her iki elyaf türü için enerji absorbsiyon grafiği Çizelge 4.9'da sunulmuştur.



Şekil 4.23. Para-aramid numuneler için toplu Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği



Şekil 4.24. UHMWPE numuneler için toplu Kuvvet (N) – Deformasyon (mm) grafiği

Çizelge 4.9. Özgül Enerji Absorbsiyon (SEA) verileri

Numune	Peak Force (N)	E_a (Joule)	Kütle (g)	SEA (Joule/g)
K1	1397,4756	34,4314	26,4	1,30
K2	1439,9951	39,0766	25,7	1,52
K3	1564,7191	40,5618	28	1,45
K4	4022,3486	92,9432	28,2	3,30
K5	2996,2103	76,9536	28,3	2,72
U1	989,288	27,8508	13,8	2,02
U2	1513,6957	35,5955	14,9	2,39
U3	1258,5784	32,1057	16,3	1,97
U4	3191,8002	67,0863	16,8	3,99
U5	2466,1334	64,443	16,9	3,81

Çizelge 4.9'dan anlaşılacağı üzere para-aramid elyaflar ortalama 2,05 J/g özgül enerji absorbsiyonu sergilerken bu değer UHMWPE elyaflar için 2,83 J/g'a çıkmaktadır. UHMWPE numuneler içerisinden de en yüksek değeri, kumaş aralarına OH sayısı 375 olan poliolden üreriten poliüretan tatbik edilen numune vermektedir.

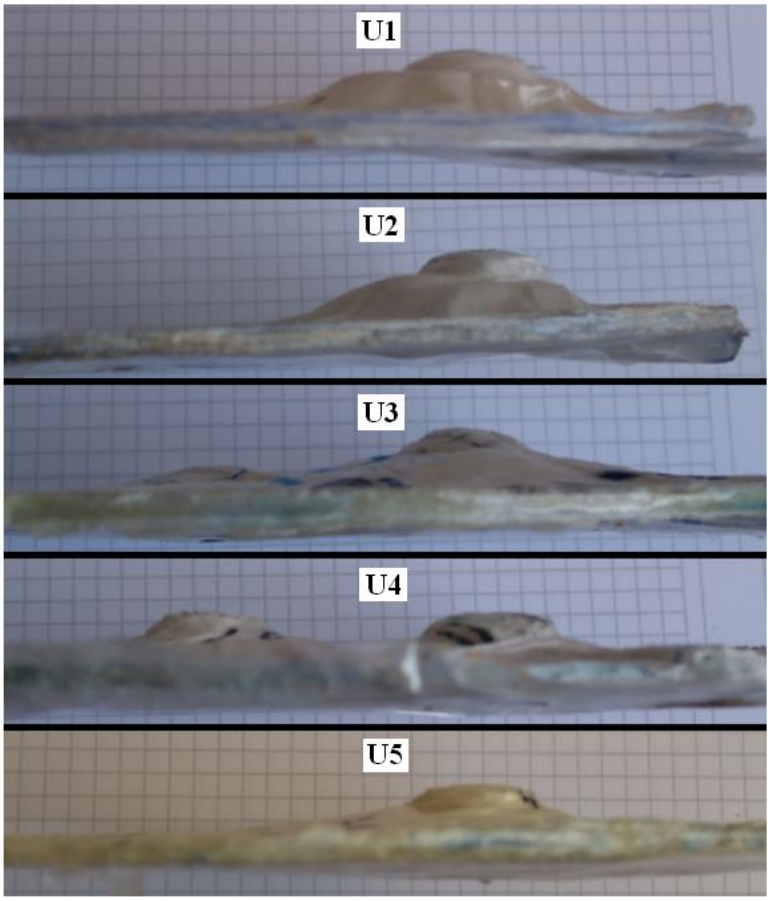
4.3.2. UHMWPE Numuneler İçin 9 mm Parabellum Mermi İle Balistik Test

Düşen ağırlık darbe testi ile UHMWPE elyafların tahmin edildiği gibi para-aramid elyaflara oranla daha dayanıklı oldukları tespit edilmiştir. Fakat düşen ağırlık darbe testi gerek uygulanan Joule değeri gerek mermi sıcaklığı gibi faktörlerin gerçek durumlardan farklı olması sebebiyle, direkt olarak bir balistik test gibi kabul edilememektedir. Bu yüzden darbe testi için üretilen numuneler aynı yöntemlerle 15 cm çapında dairesel olarak üretilmiş ve 9 mm Parabellum mermi ile tabanca atışına tabi tutulmuştur. Atışlar 5 m mesafeden 21°C ortam sıcaklığında açık havada gerçekleşmiştir. Balistik test sonucunda elde edilen arka yüz deformasyon verileri

Çizelge 4.10'da sunulmaktadır. Numunelerin test sonucu görselleri Şekil 4.25'de verilmiştir.

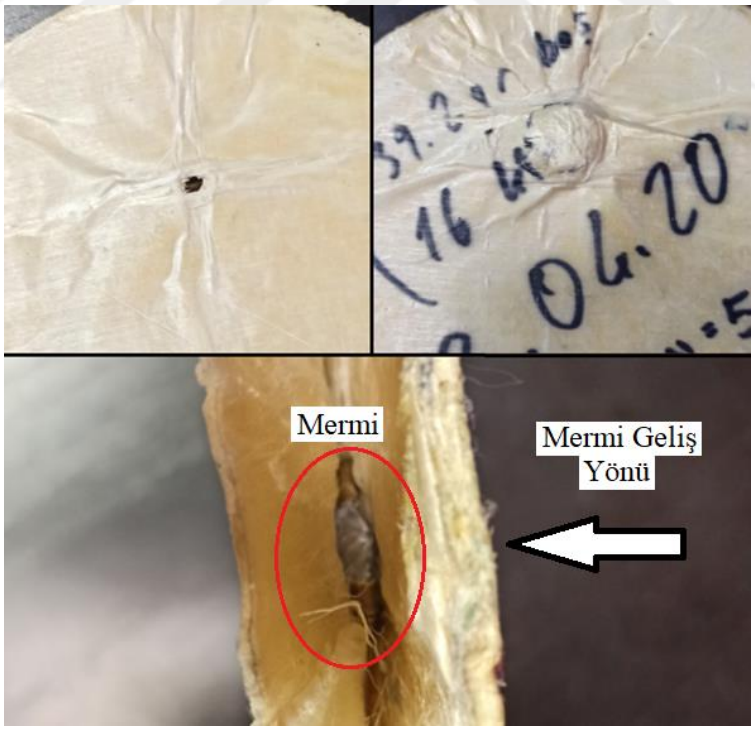
Çizelge 4.10. UHMWPE elyaf numuneleri için 9 mm Parabellum mermi ile arka yüz deformasyon verileri

	Arka Yüz Deformasyonu (Backface Signature) (mm)	
Numune	**1. Atış**	**2. Atış**
U1	41	-
U2	35	-
U3	31	37
U4	25	28
U5	21	-



Şekil 4.25. UHMWPE elyaf numunelerinin balistik test sonrası profil görünümleri

Balistik test sonrasında arka yüz deformasyonu yönünden en olumlu sonucu, OH sayısı 420 olan poliolün kullanıldığı U5 numunesi vermiştir. Seramik tozu katkılı yüzeyde kullanılan bu poliol aşırı rijit yapısıyla arka yüz deformasyonu yönünden üstünlük sağlasa dahi, delinen yüzey sayısı incelendiğinde çalışmaların devamı için uygun görünmemektedir. Matris yapı olarak kullanılan poliüretan, elyaf yüzeyleri ileri seviyede yapıştırdığı için atış sonrası sağlıklı bir sayım yapılamamaktadır. Fakat anlaşıldığı kadarıyla U5 numunesinde, U4 numunesinin neredeyse iki katı kadar yüzey projektil tarafından delinmiştir. U5 numunesinin test sonrasındaki farklı açılardan görselleri, aynı zamanda 9 mm Parabellum merminin UHMWPE elyaf üzerine etkilerini örneklemesi açısından uygun görülerek Şekil 4.26'da sunulmuştur. NIJ IV koruma seviyesi testiste kullanılacak olan sivri uçlu merminin etkisi düşünüldüğünde U4 yapısı daha uygun görülmektedir. Test esnasında U3 ve U4 numuneleri son derece olumlu sonuç verdiği için ilk temas noktasının yakın mesafelerine tekrar atış gerçekleştirilmiştir. U4 numunesi deforme haliyle dahi rijitliğini kaybetmemiş ve ilk atışa yakın bir arka yüz deformasyonu sergilemiştir.



Şekil 4.26. U5 Numunesinin balistik test sonrası görselleri

Şekil 4.25'de numunelerin atış sonrasındaki görselleri sadece deformasyon konusunda fikir vermesi açısından sunulmuştur. Çünkü balistik test esnasında koruyucu plakada meydana gelen plastik şekil değiştirmeden daha çok anlık elastik şekil değiştirme önem kazanmaktadır. Bu yüzden arka yüz deformasyon ölçümünde koruyucu plakanın şekil değişiminden ziyade hedefte oluşan girme incelenir. U3 numunesine uygulanan ikinci atışın plaka üzerinde fazla derinlik göstermemesi, anlık olarak fazla deforme olsa da yumuşak yapısı sayesinde tekrar eski şeklini almasından kaynaklanmaktadır.

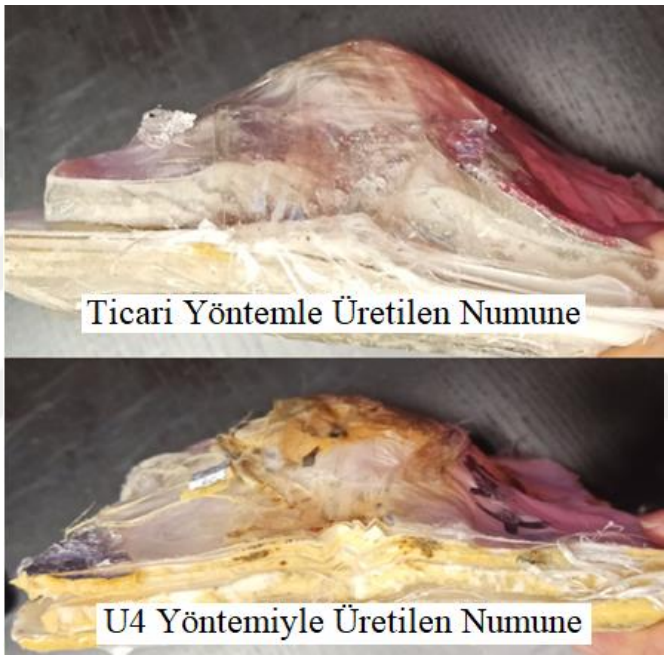
4.3.3. U4 Yöntemiyle Elde Edilen Plakalara Pompalı Tüfek İle Balistik Test

Düşen ağırlık darbe testi ve 9 mm Parabellum mermi ile balistik test sonucunda en etkin yöntem olduğuna karar verilen U4 kompozisyonu (UHMWPE elyaf + OH numarası 375 olan poliüretan), nihai testte sönümlemesi gereken 4000 J enerjiye karşı bu aşamada test edilmiştir. Arka yüz deformasyonunun yanı sıra, endüstride halihazırda kullanıldığı haliyle de numuneler hazırlanarak etkinlik kıyaslamasına gidilmiştir. Bu yöntem ticari olarak bütünleşik olarak piyasaya sunulduğu poliüretan ince filmlerin, ısıtılarak ve preslenerek katmanlar arasında bütünleşme sağladığı yöntemdir. Numuneler uygulama kolaylığı açısından daire şeklinde değil, her iki yöntem için de 15 x 15 cm kare şeklinde kesilen kumaşlardan hazırlanmıştır. Üçer adet numune aynı şartlarda teste tabi tutulmuştur ve deformasyon ölçümleri yapılmıştır. Arka yüz deformasyon ölçüm sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Ticari olarak kullanılan yöntem ve U4 yöntemiyle üretilen numunelerin deformasyon ölçümleri

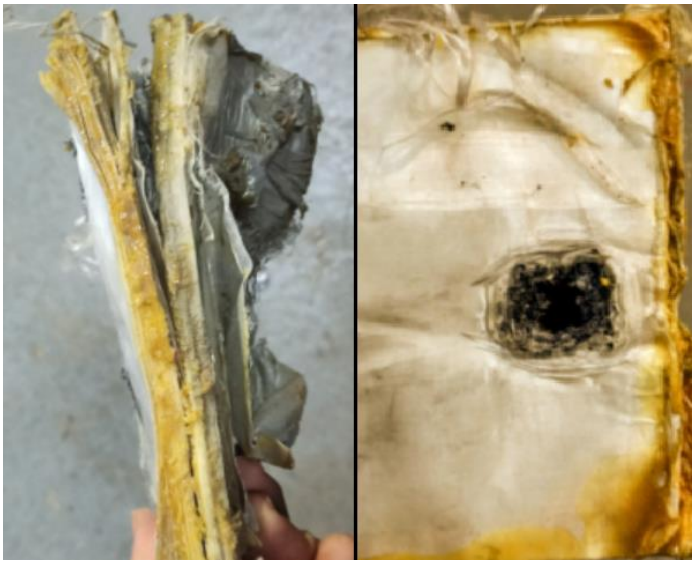
	Arka Yüz Deformasyonu (Backface Signature) (mm)		
	1. Numune	**2. Numune**	**3. Numune**
Ticari Yöntem ile Üretilen	44	51	46
U4 Yöntemi ile Üretilen	35	33	39

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere ticari olarak birleşik satıldığı poliüretan film sayesinde ortalama 47 mm arka yüz deformasyonuna uğrayan 90 kat UHMWPE katman, U4 yöntemi ile ortalama 35,6 mm arka yüz deformasyon değerine kavuşmuştur. Her iki numuneden en fazla arka yüz deformasyonu sağlayanlar Şekil 4.27'de bir arada verilmiştir. Ölçüm hedef yüzeyinde bulunan macunsu yapının deformasyonundan yapılsa dahi, numuneler üzerinde oluşan plastik deformasyon etki açısından görsel farklılık sunmaktadır. Ortalama 35,6 mm arka yüz deformasyonu, ön yüzeyinde sert bir seramik katman bulunmayan sadece elyaflardan oluşan bir zırh paneli için olumlu bir değerdir.



Şekil 4.27. İki ayrı yöntemle üretilen zırh panellerinin balistik test sonrası deformasyonları

Arka yüz deformasyon ölçümünün yapıldığı balistik deneylerin yanı sıra, U4 yöntemiyle üretilen diğer numuneler kenar bölümlere yakın noktalardan atışa maruz bırakılarak hassas bölümlerde poliüretanın tutucu etkisi test edilmiştir. Şekil 4.28'de kenara yakın bir noktasından darbe alan numunenin arka yüz deformasyonu ve "slug" adı verilen projektilin hedef üzerindeki vuruş noktası gösterilmektedir. Şekil 4.29'da ise U4 yöntemiyle üretilen 1 numaralı numunenin arka yüz deformasyonu ve ölçümü gösterilmektedir.



Şekil 4.28. “Slug” olarak isimlendirilen 12 kalibre tek kurşunun numune kenar noktasındaki etkisi



Şekil 4.29. Slug merminin yarattığı arka yüz deformasyonu ve ölçümü

4.4. Seramik Tozu Katkılı Yüzeyin, Elyaf Yüzeyle Kompozisyonu Çalışmaları

Birleştirme işlemi Şekil 4.30'da görüldüğü üzere elyaf ve seramik katkılı yüzey arasına L-200527-1 + P.MDI poliüretan uygulamasıyla başlamaktadır. Pres altında kurumasını müteakip arka yüz hariç tüm yüzeyler Şekil 4.31'de gösterildiği gibi aynı poliüretan formülüyle kaplanmakta ve teste hazır hale gelmektedir.



Şekil 4.30. Seramik katkılı yüzey ve elyaf yüzeyin birleştirilmesi



Şekil 4.31. Tamamen kaplanmış halde test için hazır bir numune

NIJ IV koruma seviyesi baz alınarak, en ince ve en hafif kombinasyonu tespit etmek amacıyla revizyonlar da dahil olmak üzere 30 kadar kompozisyon denenmiştir. Numuneler hazırlanırken elyaf yüzeyde değişikliğe gidilmemiş, NIJ IV seviyesi için 90 kat sabit tutulmuş ve seramik katkılı yüzeyde 360-400 g aralığında değişimler sağlanmıştır. Deneyler sonucunda, Şekil 4.32'de arka yüz deformasyonuyla birlikte görseli verilen 380 g seramik tozu katkılı yüzeye sahip kompozisyon başarılı olmuştur.



Şekil 4.32. Deneyler için üretilen zırh delici mermiye karşı başarılı olan kompozisyon

Arka yüz deformasyonu ölçümü neticesinde Şekil 4.33'de görüldüğü üzere 35 mm değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.33. H4 kompoziti için arka yüz deformasyon ölçümü

4.5. Resmi Balistik Testler

Bu aşamada numuneler her iki güvenlik seviyesi için de 30 x 30 cm kare boyutlarında aynı numune kalıbı içerisinde hazırlanmıştır. Önceki aşamalarda olduğu gibi bu kalıpta da seramik tozu katkılı yüzey ve elyaf destekli yüzey ayrı ayrı hazırlanmış sonradan birleştirilmiştir. Numune hazırlanmasına ilişkin bir görsel Şekil 4.34'de verilmiştir. Resmi balistik testlere yönelik olarak, testlerin gerçekleştiği 8'inci Ana Bakım Merkezi Komutanlığı'nın kalite ve bilgi güvenliği gereği izin verilenler dışında fotoğraf bulunmamaktadır. Test düzeneğinde arka yüz deformasyonunun ölçüldüğü yüzeyle ilgili Şekil 4.35'de verilen görsel paylaşılmıştır.



Şekil 4.34. Poliüretan uygulamasından önce kalıp ve elyafların hazırlanması

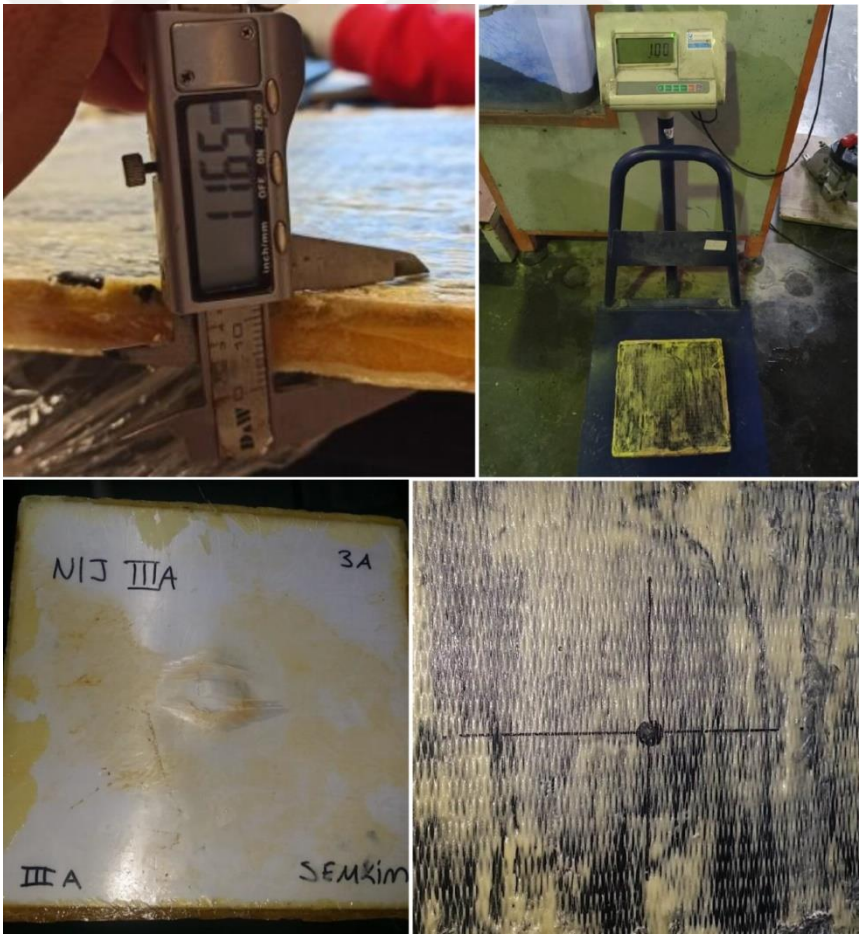


Şekil 4.35. Resmi balistik testlerde kullanılan sabitleme düzeneği ve arka yüz malzemesi

4.5.1. NIJ IIIA Koruma Seviyesi

Standard-0101.06 NIJ IIIA seviyesi, güvenlik güçlerinin meskun mahal operasyonları gibi konvansiyonel harbe yönelik ağır silahların devreye girmediği çatışmalarda sıklıkla ihtiyaç duydukları ve yeterli gördükleri koruyucu plaka sistemidir. İnce, hafif ve ergonomik yapısıyla hareket kabiliyetini kısıtlamaz, aynı zamanda orta seviyeli tehditlere karşı koruyucudur. .357 SIG FMJ FN tipi mühimmatın 430 m/s ± 9.1 m/s hızla ilerleyen 8.1 g ağırlığındaki mermi çekirdeğini veya .44 Magnum SJHP mühimmatının 408 m/s ± 9.1 m/s hızındaki 15.6 g'lık mermi çekirdeğini durdurabilmektedir. En fazla 44 mm arka yüz deformasyonuna izin verilmektedir.

NIJ IIIA seviyesi için hazırlanan koruyucu 1 kg ağırlığa ve 11,6 mm kalınlığa sahiptir. 35 kat UHMWPE elyaf içermektedir. Bu numuneden resmi balistik test için bir adet hazırlanmıştır ve ilk denemede başarılı olunmuştur. Numuneye ait görseller Şekil 4.36'da ve test sonucu Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.36. NIJ IIIA numunesine ait görseller

T.C.
MİLLİ SAVUNMA BAKANLIĞI
Askeri Fabrikalar Genel Müdürlüğü
8'İnci Ana Bakım Fabrika Müdürlüğü
AFYONKARAHİSAR

BALİSTİK LABORATUVARI MUAYENE RAPORU

Rapor No : 2021 /100
Rapor Tarihi : 23.03.2021

KONU : SEMKİM Boya ve Kimyevi Mad.San.ve Tic.Ltd.Şti.'ne ait balistik numunelere yapılan balistik test.
İSTEK YAZISININ İLGİSİ : SEMKİM Boya ve Kimyevi Mad.San.ve Tic.Ltd.Şti.'nin 19 Mart 2021 tarihli istek yazısı.
SICAKLIK (°C) : 23
NEM (%) : 50
İLGİLİ REFERANSLAR : NIJ 0101.06 Standardı Seviye IIIA ve Seviye IV.

S. NO	MALZEME CİNSİ	MERMİ CİNSİ	İSTENEN BALİSTİK SEVİYE VE TEST KOŞULU	BULUNAN DEĞERLER		
				VURUŞ NOKTASI	MERMİ HIZI (m/sn)	SONUÇ
1	Numune 1 (30x30 cm)	30 Calibre M2 AP 7,62 X 63 mm	NIJ 0101.06 Standardı Koruma Seviyesi: IV Hız: 878±10 m/sn Mesafe: 15 m	1	883	Delindi
2	Numune 2 (30x30 cm)	9x19 mm MP-5 mermisi FMJ	Koruma Seviyesi: IIIA Hız: 436±10 m/sn Mesafe: 5 m	1	436	30 mm çöküntü

SONUÇ: İlgili referansta yer alan mermi cinsi, hız ve mesafe kullanılarak koşullandırmalar yapılmaksızın balistik test gerçekleştirilmiştir.
Sonuç test edilen numuneleri kapsamaktadır.

[redacted]
Yaşar FİDAN
Sa.Uc.İşçi
Son Mua. Mknst.

[redacted]
Recep ÖZGÜR
De.Me.Mak.Y.Müh.
Lab.Böl.A.V.

OLUR

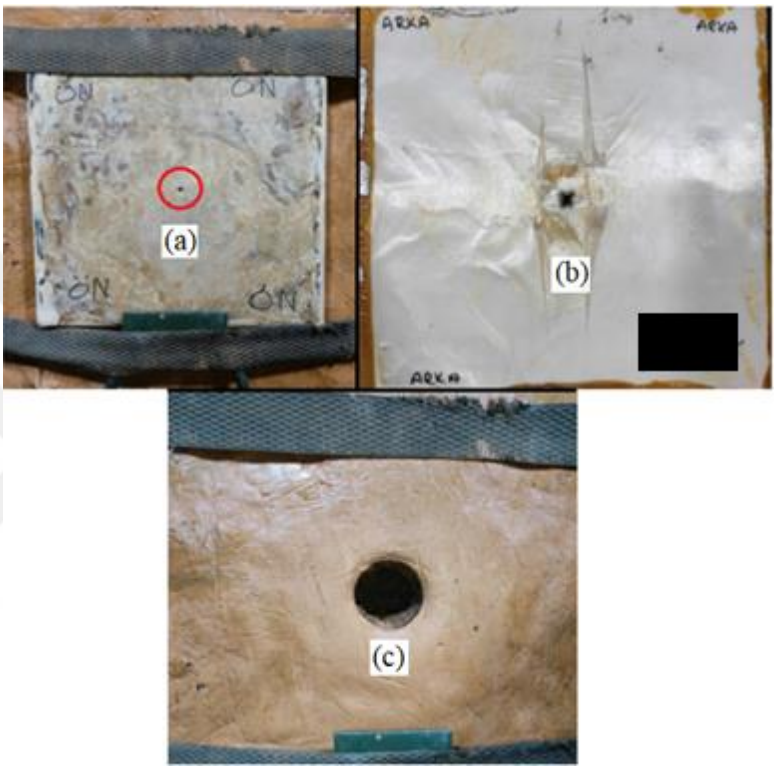
[redacted]
Erol ÜNLÜ
Bkm.Asb.Kd.Bçvş.
Kalite Yönetim Müdürü V.

Şekil 4.37. NIJ IIIA seviyesinde başarılı olan numunenin test raporu

4.5.2. NIJ IV Koruma Seviyesi

Standard-0101.06 NIJ IV koruma seviyesi testlerinde başarıya ulaşabilmek için üç defa revizyona gidilmiştir. Şekil 4.37'de verilen raporun 1 numaralı sırasında görüldüğü gibi ilk numune delinmiştir. Bu sonuç çalışmalar süresince öngörülmeyen bir

durum değildir. Tez konusu ve bağlı olduğu projenin amacı, yeni bir üretim metoduyla endüstride halihazırda kullanılan balistik plakalardan daha ince ve daha hafif bir balistik plaka üretmektir. Bu test neticesinde daha ince olarak üretilemeyeceği anlaşılmıştır. Şekil 4.37'de sunulan raporun 1. sırasında "delindi" olarak ifade edilen numuneye ait görseller ve arka yüz malzemesinde oluşan deformasyon Şekil 4.38'de sunulmuştur. Bu numune 2,5 kg ağırlığında ve 26 mm kalınlığındadır.



Şekil 4.38. NIJ IV testinde delinen ilk numunenin (a) ön yüzü ve mermi giriş noktası (b) arka yüzü ve mermi çıkış noktası ve (c) arka yüz malzemesinde oluşan deformasyon

Başarıya ulaşmak için malzeme arttırma yoluna gidilmesi gerekmiştir ve presleme şartları aynı kaldığı için bu çözüm kalınlık artırımı anlamına gelmektedir. 90 kat UHMWPE ve elyaf aralarında matris görevindeki poliüretan miktarı sabit tutulmuştur, malzeme artırımı seramik tozu katkılı yüzeyde yapılmıştır. İlk üç numune testinde başarısız olunmasını müteakip dördüncü numunede alümina tane büyüklüğüne de müdahalede bulunulmuş ve bu numunede başarılı olunmuştur. Tanecik boyutu 1mm'nin altında olan tanecikler takviye olarak kullanılmıştır. NIJ IV seviyesinde

başarılı olan numunenin görselleri Şekil 4.39'da, başarılı test sonucuna yönelik rapor ise Şekil 4.40'da paylaşılmıştır. Numune 29 mm kalınlığa ve 2.82 kg ağırlığa sahiptir.



Şekil 4.39. NIJ IV seviyesinde başarılı olan numunesine ait görseller

T.C.
MİLLİ SAVUNMA BAKANLIĞI
Askeri Fabrikalar Genel Müdürlüğü
8'inci Ana Bakım Fabrika Müdürlüğü
AFYONKARAHİSAR

BALİSTİK LABORATUVARI MUAYENE RAPORU

Rapor No : 2021 / 127
Rapor Tarihi : 20.04.2021

KONU : SEMKİM Boya ve Kimyevi Mad.San.ve Tic.Ltd.Şti.'ne ait balistik numuneye yapılan balistik test.
İSTEK YAZISININ İLGİSİ : SEMKİM Boya ve Kimyevi Mad.San.ve Tic.Ltd.Şti.'nin 19 Nisan 2021 tarihli istek yazısı.
SICAKLIK (°C) : 23
NEM (%) : 50
İLGİLİ REFERANSLAR : NIJ 0101.06 Standardı Seviye IV.

S. NO	MALZEME CİNSİ	MERMİ CİNSİ	İSTENEN BALİSTİK SEVİYE VE TEST KOŞULU	BULUNAN DEĞERLER		
				VURUŞ NOKTASI	MERMİ HIZI (m/sn)	SONUÇ
1	**Numune 1** **(30x30 cm)**	30 Calibre M2 AP 7,62 X 63 mm	NIJ 0101.06 Standardı Koruma Seviyesi: IV Hız: 878±10 m/sn Mesafe: 15 m	1	880	Delinme Yok

SONUÇ: İlgili referansta yer alan mermi cinsi, hız ve mesafe kullanılarak koşullandırmalar yapılmaksızın balistik test gerçekleştirilmiştir.
Sonuç test edilen numuneleri kapsamaktadır.

[redacted]
Tuncay YILDIRIM
Sa.Üc.İşçi
Son Mua. Mknst.

[redacted]
Recep ÖZGÜR
De.Me.Mak.Y.Müh.
Lab.Böl.A.V.

O/DU R
[redacted]
Erol ÜNLÜ
Bkm.Asb.Kd.Bçvş.
Kalite Yönetim Müdürü V.

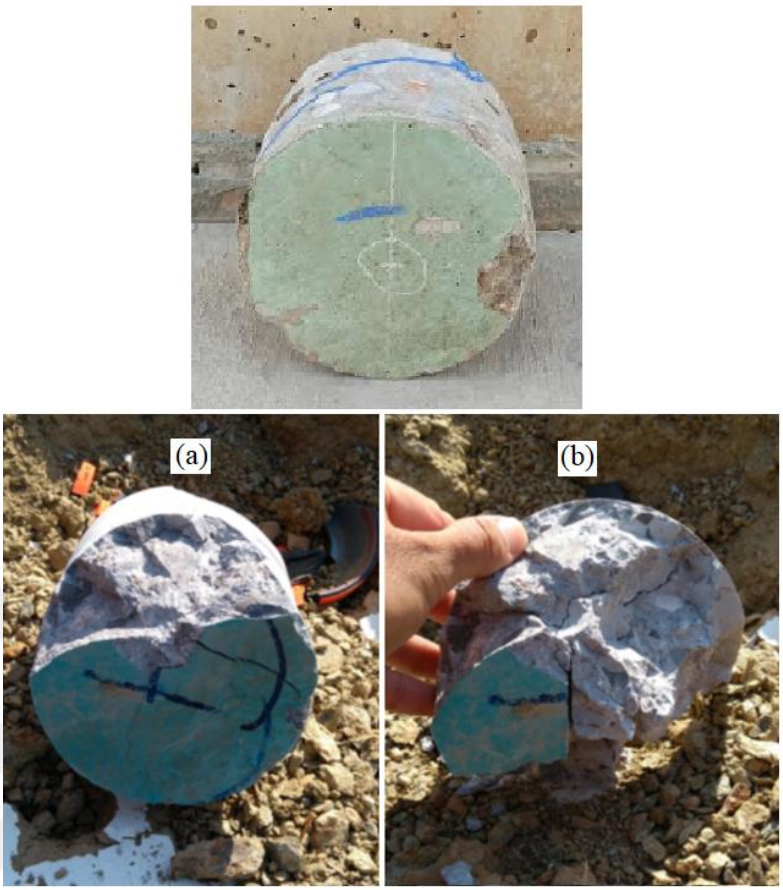
Şekil 4.40. NIJ IV seviyesinde başarılı olan numunenin test raporu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma sonucunda, yeni bir üretim metodu kullanılarak halihazırda endüstriye hakim olan balistik koruyucu plakalara muadil zırh malzemeleri elde edilmiştir. Tez konusuyla bağlantılı olarak yürütülen proje çalışmaları neticesinde, güvenlik güçlerinin meskun mahal muharebeleri gibi orta seviyeli tehdit durumlarında sıklıkla başvurdukları NIJ IIIA seviyesi ve görece ağır muharebe şartlarının gerektirdiği NIJ IV seviyesi personel koruyucu plakalar üretilmiştir. Zırh endüstrisi için başarı kriterlerini oluşturan gerekli balistik testlerden olumlu sonuçlar alınmıştır.

Çalışmaların ilk adımlarından itibaren formülasyonu üzerinde durulan termoset plastik malzeme, endüstride alışılagelmiş kullanım alanlarının ötesinde bir dayanım sergileyerek balistik zırh malzemelerine tutucu matris görevi üstlenmiştir. Poliüretanın kendi polimerizasyonunda uzun ve çapraşık zincirlerden, yüksek molekül ağırlıklarından faydalanılmasını müteakip, yüksek molekül ağırlıklı elyaflardan faydalanılarak projektili yastıklama vazifesi başarılmıştır. Bu yastıklamayı sağlayabilmek için de projektilin geliş yönünde bir önceki yüzeyde, sertlik derecesi yüksek seramik toz kombinasyonundan termoset malzeme içerisine kompozisyonla faydalanılmıştır. Bahsi geçen poliüretan formülünün balistik darbe dayanımını tahayyül etmek için tez çalışmalarından bağımsız bir deneyden bahsetmek faydalı olacaktır. Şekil 5.1'de C50 dayanım seviyesinde betondan karot alınmış 15 cm çapında bir silindir bloğa, 9 mm Parabellum merminin etkileri görünmektedir. Üst üste iki atım gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2'de ise %50 oranında poliüretan – alümina karışımı olan ve aynı mesafeden aynı noktaya üç atım gerçekleştirilen numune görseli verilmiştir. Atış sonrasında mermilerin geliş yönündeki et kalınlığına müdahale edilmeden, diğer yönlerden kesmek suretiyle numune açılmıştır ve mermilerin etkileri incelenmiştir.



Şekil 5.1. 9 mm Parabellum mermi ile (a) Birinci atış sonrası ve (b) ikinci atış sonrası silindirik C50 beton yapıda deformasyon



Şekil 5.2. Poliüretan – alümina kompozisyonunda 9 mm Parabellum mermi etkisi

Görüldüğü üzere, deneyler sonucunda ede edilen "nihai" seramik tozu – poliüretan kompozisyonu oluşmadan önce dahi beton yapılara oranla çok daha tutucu bir balistik koruyucu yapı elde edilmiştir. Bu yapı üzerinde çalışılarak ve farklı kompozisyonlar denenerek, yüksek mukavemet gerektiren değişik endüstriyel alanlar için formülasyon geliştirilebilir. Ekonomik olarak da yıpratıcı bir süreç öngörülmemektedir. Alümina, uygun fiyatlara ulaşılabilecek ve sektörde "zımpara tozu" olarak anılan yaygın bir hammaddedir. Yüksek ekonomik planlar için diğer hammaddeler devreye alınabilir. İleriki muhtemel çalışmalar için belirtmek gerekir ki, kıyaslama amaçlı yapılan epoksi kompozisyon çalışmalarından hiç verimli sonuçlar alınamamıştır. Dayanım yönünden kompoze edildiği birçok yüzey ve malzemeye katkı sağlayan epoksi karışımları, konu seramik tozları olduğu zaman güven vermeyecek derecede yumuşak sonuçlar vermiştir.

Seramik tozu katkılı ön yüzeyin başarıyla elde edilmesinin ardından, balistik elyaf yüzeylerin dayanımı da arka yüz deformasyonu yönünden artırılmıştır. OH numarası 375 olan bir poliüretan formülüyle, elyaf yüzeyde blok halinde dayanım artarken iplikler arası aşırı yapışma önlenerek kırılmaların önüne geçilmiştir.

Tez konusu balistik plakalar, endüstride "sinterleme" neticesinde elde edilen çok yüksek sertlikteki yapıların muadili olarak elde edilmeye çalışılmıştır. Bu sayede sinterlemenin gerekliliği olan yüksek maliyetli seramik tozlarından ve yüksek enerji sarfiyatlı "otoklav" sistemlerinden feragat edilebilecektir. Otoklavın binlerce santigrat derecede sinterleme işlemini gerçekleştirmesi, enerji sarfiyatıyla kaynak tüketimine neden olmasının yanı sıra personelin çalışma güvenliği açısından da sakıncalı olabilmektedir. Tez çalışmalarında ise sadece termoset plastik malzemenin ekzotermik – artan hacimli reaksiyonundan ve hidrolik presin stabil basıncından faydalanılmaktadır. Fakat maliyet faktörü bir kenara bırakılırsa ki savunma sanayi kar marjı yüksek bir sektördür, sinterleme sonucunda elde edilen plakalar objektif şekilde üstünlüğünü korumaktadır. Çalışmalar sonucu elde edilen plakalarda projektil, seramik tozu katkılı yüzeyle temasının ardından amorf bir yapı kazanarak delici etkinliğini kaybetse dahi yastıklama görevindeki elyaf katmanlardan bir kısmını delebilmektedir. Şekil 5.3'de, zırh delici mühimmatı tutan bir numunenin elyaf bölümünün deformasyonu ve fiber yapılar içerisinde projektil parçaları görülmektedir. Fakat sinterlenmiş seramik yüzeyin projektil üzerindeki yıkıcı etkisi çok daha yüksektir. Şekil 5.4'de piyasadan kıyaslama

amacıyla temin edilen, bor karbür ön yüzlü bir balistik koruyucu plakanın farklı noktalarından defalarca atışa maruz kalmasına rağmen hiçbir yüzeyi delinmeyen elyaf katmanı sunulmuştur. Seramik yüzeyle arasındaki ilk katman soyulduğunda iplik yapıları dahi sağlam kalan bir yapı göze çarpmaktadır.



Şekil 5.3. Üretilen numunelerde, zırh delici merminin çelik iç çekirdeğinin yarattığı deformasyon



Şekil 5.4. Piyasadan temin edilen ve bir çok kere atışa tabi tutulan bor karbür plakanın elyaf arka bölümü

Tez çıktısı olan numunelere karşı göze çarpan bu üstünlük, farklı boyutların ele alındığı çalışmalarla giderilebilir ve sinterlemeye karşı mukavemet konusunda da üstünlük sağlanabilir. DBTL'nin mukavemeti objektif şekilde artırmasının deneylerle tespit edilmesi gibi, kimya boyutunda farklı katışıklar kullanılarak termoset plastik malzeme tarafının güçlendirilmesi mümkün olabilir. Aynı şekilde kübik bor nitrür gibi temini son derece zor fakat mukavemeti aşırı yüksek destek malzemeleriyle çalışmalar ilerletilebilir, kalıplama ve presleme şartları geliştirilebilir. Kalıplama ve preslemeye bağlı olarak aynı zamanda plaka geometrisi üzerinde durmak gerekmektedir. Ergonomi faktörü göz önünde bulundurularak, kavis açıları üzerinde araştırma yapılarak bedenle uyumun yanı sıra aynı zamanda balistik koruma faktörü de iyileştirilebilir.

Çalışmalar esnasında mevcut numuneleri verimli biçimde test edebilmek için atölye şartlarında zırh delici mermiler üretilmiştir. Bu fişekler gerçek bir M2 AP zırh delici mermi çekirdeğine oranla 3 g kadar hafif ve küçük çekirdekli olsalar dahi, normal bir tam metal kaplama mermiye göre delici etkilerinin % 40 oranında fazla olduğu görülmektedir. Bir yan konu olarak, balistik alanında bu mermi içi yapılar ve geometrileri üzerine çalışmaları yoğunlaştırmak faydalı olacaktır.

Çalışmalar sonucu elde edilen ve son derece rijit olan poliüretan formülünün poliol bileşeni, oldukça yüksek bir viskozite değerine sahiptir. Şekil 5.5'de OH numarası 420 olan Bisfenol-A içeren bir formülün viskozite ölçümü verilmiştir ve görüldüğü gibi 12280 centipoise değeri elde edilmiştir. Ölçüm 25°C sıvı sıcaklığında gerçekleşmiştir.



Şekil 5.5. Deneylerde kullanılan poliolün viskozite ölçümü

Balın viskozite değerinin 2000-3000 cp aralığında olduğu düşünülürse, mevcut formülasyonun akmaya karşı direncinin ne kadar yüksek olduğu anlaşılabilir. Deneylerde reaksiyonu geciktirme ve karışım için zaman kazanma adına daha düşük sıcaklıklar tercih edilmiştir, bu da çalışma esnasında viskozitenin daha da arttığı anlamına gelmektedir. Seri üretimde homojen bir karışımın sağlanabilmesi için viskozitesi daha düşük kimyasalların üretilmesi gerekebilir. Rijitlikten ve tutuculuktan taviz verilmeden yeni bir formülasyon geliştirilebilir, hatta daha akışkan ve daha güçlü bir formül yaratılabilir.

Şekil 4.10'da gösterilen, bor karbürlü formüllerin kendi kendine kapanan deformasyon bölgesi özelliğinden bazı muhafaza elemanı araştırmalarında faydalanılabilir. Yeterince geliştirilebilir ise, içerdiği sıvı malzemeleri cidarlarında delinmeler gerçekleşse dahi korumaya devam eden yapılar elde edilebilir. Tam anlamıyla "self – healing" olarak isimlendirilen kendi kendine iyileşme süreci gerçekleşmeyebilir fakat kayıpların önüne geçilmiş olur.

KAYNAKLAR

Abbud, L. H. (2016) Experimental Determination of Ballistic Performance of Composite Material Kevlar 29 and Alumina Powder/Epoxy by Spherical Projectile. *Journal of Babylon University/Engineering Sciences*, No.(4)/Vol.(24), 991-1004

Abderrazak, H., Hmida, E.S.B.H. (2020) Silicon Carbide: Synthesis and Properties, Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique, *Pole Technologique Sidi Thabet*, 361-386

Abhijit, D., Prakash, M. (2020) A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Journal Pre-Proof, 93-101

Abraham, T.W., Höfer,R. (2012) Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Volume 10, 15-58

Avcı, H., Hassanin, A., Hamouda, T., Kılıç, A., (2019) High Performance Fibers: A Review On Current State Of Art And Future Challenges, *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskisehir Osmangazi University* 27(2), 130 - 155

Ballisticequipment, (2019) 5 Kasım 2020 tarihinde https://www.ballisticequipment.com/Bulletproof-vest/concealable-ballistic-vest adresinden erişildi.

Bennett, S.G. (2011) *Isocyanates: Advances in Research and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., New York

Bhopal felaketi, (2020, 3 Aralık) Vikipedi, Özgür Ansiklopedi içinde. 22.12.2020 tarihinde https://tr.wikipedia.org/wiki/Bhopal_felaketi adresinden erişildi.

Brito, A. (2020) How polyurethane can be used in today's manufacturing industry. *Reinforced Plastics d Volume 64, Number 5*, 268-270

Carton, E., Broos, H. (2012) Polyurethane Elastomers In Armour Applications (Conferance Paper) TNO Laboratory for Ballistic research, Rijswijk, Netherlands

Cavaco, L. I. (2012) *Polyurethane: Properties, Structure and Applications*. Polymer Science and Technology, New York: Nova

Chakraborty, S., Islam, M.R.I., Shaw, A., Ramachandra, L.S., Reid, S.R. (2017) A computational framework for modelling impact induced damage in ceramic and ceramic-metal composite structures, *Composite Structures 164*, 263-276

Çalış, T. (2007) *Poliüretan-Kil Nanokompozit Sentezi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Death of a dynasty: How the Romanovs met their end (2018, 20 Temmuz) 03.03.2021 tarihinde https://www.nationalgeographic.com/history/magazine/2018/07-08/romanov-dynasty-assassination-russia-history/ adresinden erişildi.

Denchev, Z. Z., Dencheva, N.V. (2012) Manufacturing and Properties of Aramid Reinforced Polymer Composites, *Center of Advanced Composite Materials*, University of Auckland, New Zealand, 251-275

Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., Chhowalla, M. (2011) Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *The American Ceramic Society*, 94 [11] 3605-3628

Dutta, A.S. (2018) Polyurethane Foam Chemistry, *Recycling of Polyurethane Foams*, 17-27

Eken, S. (2017) Yüksek Performanslı Kumaş Zırhların Balistik Dayanımlarının Sayısal Olarak İncelenmesi, *Journal of Textiles and Engineer*, 24:105, 2-12

Ekeren, P. J., Carton, E. P. (2011) Polyurethanes for potential use in transparent armour investigated using DSC and DMA, *J Therm Anal Calorim* 105, 591-598

Efstathiou, K., (2008) *Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam*, Budapest University of Technology and Economics (BME), 1-57

Execution of the Romanov family, (2021, 25 Temmuz) Vikipedi, Özgür Ansiklopedi içinde. 27.04.2021 tarihinde
https://en.wikipedia.org/wiki/Execution_of_the_Romanov_family
adresinden erişildi.

Fernando, S., McEnery, M., Guelcher, S.A. (2016) Polyurethanes for bone tissue engineering, *Advances in Polyurethane Biomaterials*, 481-501

Foy, E., Farrell, J.B., Higginbotham, C.L. (2008) Synthesis of Linear Aliphatic Polycarbonate Macroglycols Using Dimethylcarbonate, *Centre for Biopolymer and Biomolecular Research, Athlone Institute of Technology, Athlone, Co.* Westmeath / Ireland

Gaikwad, V. (2020) High Perfomance Fiber - Kevlar the Super Tough Fiber, *Journal of Textile Science & Engineering*, Volume 10:7, 1-4

Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, J.C., CleavesII, H.J., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (2011) *Encyclopedia of Astrobiology*, Springer Science & Business Media, Floirac, Fransa

Garrett, P.R. (1992) *Defoaming: Theory and Industrial Applications*, Surfactant Science Series Volume 45, CRC Press, USA

Gheydari, M., Seyed Dorraji, M.S., Fazli, M., Rasoulifard, M. H., Almaie, S., Daneshvar, H., Ashjari, H.R. (2021) Preparation of open-cell polyurethane nanocomposite foam with Ag3PO4 and GO: antibacterial and adsorption characteristics, *Journal of Polymer Research*, 28: 69

Ghosh, S., Dey, N. (2017) Recent advances in isocyanate free coating technologies as an alternate to hazardous isocyanate cured Polyurethane Coating, *Novel Pu Coating, Paintindia*, Haziran, 60-70

Crouch, I.G. (2017) *The Science of Armour Materials*, Woodhead Publishing, Sawston, Birleşik Krallık

Grünbauer, H.J.M., Bicerano, J., Clavel, P., Daussin, R.D., de Vos, H.A., Elwell, M.J., Kawabata, H., Kramer, H., Latham, D.D., Martin, C.A., Moore, S.E., Obi, B.C., Parenti, V., Schrock, A.K., van den Bosch, R. (2004) *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, Lee, S.T., Ramesh, N. S., (Ed.) Rigid Polyurethane Foams, (253-311) Washington, D.C.:CRC Press

Guhl, D. (2008) Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes – a comparative study, European Coatings Conference, Berlin

Hard-armor-rifle-plates, (2022) 12 Ocak 2022 tarihinde https://compassarmor.com/products/compass-hard-armor-rifle-plates-nij-level-iv-et1012-402 adresinden erişildi.

Haro, E.E., Odeshi, A.G., Szpunar, J.A. (2018) The Effects of Micro- and Nano-Fillers' Additions on the Dynamic Impact Response of Hybrid Composite Armors Made of HDPE Reinforced with Kevlar Short Fibers, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 57, No. 7, 609–624

Hart, L.D., (1990) *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, The American Ceramic Society, Ohio, USA

Healey, A. (2017) Understanding The Ballistic Event: Methodology And Observations Relevant To Ceramic Armour (Doktora Tezi) University of Surrey, Guildford, İngiltere

Hearle J.W. (2001). *High-Performance Fibres*, Woodhead Publishing Limited, CRC Press, Cambridge, İngiltere

Hermann, K. (2011) *Hardness Testing – Principles and Applications*, ASM International, Materials Park, OH, USA

Hioki, Y. (2019) European Patent Application, EP 3 560 981 A1, Tokyo 100-8251 (JP)

Hjbm.en.ecplaza, (2021) 28 Kasım 2021 tarihinde https://hjbm.en.ecplaza.net/products/alumina-ballistic-armor-ceramics_2656227 adresinden erişildi.

Hogg, P.J. (2003) *Composites for Ballistic Applications*, Royal Holloway, University of London, 1-11

Horrocks, A.R, Anands, S.C. (2016) *Handbook of Technical Textiles*: *Technical Textile Processes*, Woodhead Publishing, Duxford, UK

Höfer, R. (2015) Sugar- and Starch-Based Biorefineries, *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, 157-235

Hu, D., Zhang, Y., Shen, Z., Cai, Q. (2017) Investigation on the ballistic behavior of mosaic SiC/UHMWPE composite armor systems. *Ceramics International 43*, 10368-10376.

Ionescu, M. (2005) *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire

Jillavenkatesa, A., Dapkunas, S.J., Lum, L.H. (2001) *Particle Size Characterization*, NIST Recommended Practise Guide, Special Publication 960-1

Kadkin, O., Osajda, K., Kaszynskı, P., Barber, T.A. (2003) Polyester Polyols: Synthesis and Characterization of Diethylene Glycol Terephthalate Oligomers, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 1114-1123

Kalaycı, E., Avinç, O.O., Yavaş, A. (2016) Yüksek Performanslı Polietilen (Hppe) Lifleri, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1,13-34

Kaushiva, B.D., Dounis, D.V., Wilkes, G.L., (2000) Influences of Copolymer Polyol on Structural andViscoelastic Properties in Molded Flexible Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 766-786

Khan, A.U., Domnich, V., Haber, R.A., (2017) Boron Carbide-Based Armors: Problems And Possible Solutions, *American Ceramic Society Bulletin 96(6):* 30-35

Korobova, I.I., Kovalevb D.Y., Vinokurova, A.A., Nadkhinaa, S.E., Kalinnikova, G.V., Konovalikhinb, S.V., Khomenkob, N.Y., Shilkin, S.P. (2020) Synthesis of Titanium Diboride Nanoparticles via the Reaction of $TiCl_4$ with $NaBH_4$ in NaCl–KCl Ionic Melt, ISSN 1070-3632, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 90, No. 5, 924-926

Kuehn, K.E. (2006) Developments in Ceramic Armor Patenting, *American Ceramic Society Bullelin*, Vol. 85, No. 3, 29-32

Kurańska, M., Polaczek, K., Auguścik-Królikowska, M., Prociak, A., Ryszkowska, J. (2020) Open-cell polyurethane foams based on modified used cooking oiL, *Polimery 65*, nr3, 216-225

Kurtz, S.M. (2004) *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*, Elsevier Academic Press, California, USA

Lee, Y. S., Wetzel, E. D., Egres Jr., R. G., Wagner, N. J. (2002) Advanced Body Armor Utilizing Shear Thickening Fluids, 23rd Army Science Conference. Orlando, FL.

Lee, Y. S., Wetzel, E. D., Wagner, N. J. (2003) The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, *Journal Of Materials Science 38*, 2825-2833

LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J. (1999) Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science* 15, 11-19

Lim, H., Kim, S.H., Kim, B.K., (2008) Effects of the Hydroxyl Value of Polyol in Rigid Polyurethane Foams, *Polymers For Advanced Technologies,* 19, 1729–1734

Łotysz, S., (2014) Tailored to the Times: The Story of Casimir Zeglen's Silk Bullet-Proof Vest, *Arms & Armour,* Vol. 11 No. 2, 164-86

Mohammed, M.M., Al-Jarrah, M.M., Abdul Lateef, A.A. (2008) Effect of NCO/OH on the Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers, *The 1st Regional Conference of Eng. Sci. NUCEJ Spatial Issue Vol. 11. No.3*, 485-493

N-sic9099, (2021) 28 Kasım 2021 tarihinde https://n-sic9099.en.made-in-china.com/product/cCyJOKZUNwWj/China-Boron-Carbide-Ballistic-Ceramic-Bulletproof.html adresinden erişildi.

NIJ Standarts (2008) Ballistic Resistance of Body Armor NIJ Standard-0101.06, U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, Washington

Othman, A.R., Hassan, M.H. (2013) Effect Of Different Construction Designs Of Aramid Fabric On The Ballistic Performances, *Materials and Design*, 44, 407–413

Otto Bayer (2020, 9 Aralık) Wikipedia,The Free Encyclopeia içinde 04.01.2021 tarihinde https://en.wikipedia.org/wiki/Otto_Bayer adresinden erişildi.

Palimia, M. J., Rostamib, M., Mahdavianc, M., Ramezanzadehc, B. (2014) Application of EIS and salt spray tests for investigation of theanticorrosion properties of polyurethane-based nanocompositescontaining Cr2O3 nanoparticles modified with 3-amino propyltrimethoxy silane. *Progress in Organic Coatings 77*, 1935–1945

Qian, Y. (2014) Residual Stress Control and Design of Next-Generation Ultra-hard Gear Steels (Doktora Tezi) Northwestern University, Field of Materials Science and Engineering, Evanston, Illinois, USA

Qiu, F., Zhang, J., Wu, D., Zhang, Q., Yang, D., (2009) Preparation, Characterisation and Mechanical Properties of Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Acrylate, *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 17, No. 8, 521-527

Pattanayak, A., Jana, S.C. (2005) Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods, *Polymer 46*, 3275–3288

Rabiezadeh, A., Ataie, A., Hadian, A.M., (2012) Sintering of Al_2O_3–TiB_2 nano-composite derived from milling assisted sol–gel method, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 33,* 58-64

Ranz, D., Cuartero, J., Miravete, A., Miralbes, R. (2017) Experimental research into interlaminar tensile strength of carbon/epoxy laminated curved beams, *Composite Structures 164*, 189–197

Reddy, T.S., Reddy, P.R.S.,Madhu, V., (2020) Dynamic Behaviour of Carbon/Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Hybrid Composite Laminates Under Ballistic Impact, *Journal of Dynamic Behavior of Materials* (2021) 7, 403–413

Savio, S.G., Madhu, V., Gogia, A.K. (2014) Ballistic Performance of Alumina and Zirconia-toughened Alumina Against 7.62 Armour Piercing Projectile, *Defence Science Journal*, Vol. 64, No. 5, pp. 477-483

Sathiyakumar, M., Gnanam, F.D. (2002) Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alümina, *Journal of Materials Processing Technology 133,* 282-286

Semenov, I.Y., Lavrinenko V.Y. (2020) The method of definition of parameters of reinforced polyurethanes, *Materials Today: Proceedings* 38(4), 1379-1384

Singh, S. (2002) Blowing Agents for Polyurethane Foams, *Rapara Review Report Volume 12*, Num. 10, Spropshire

Silicon Carbide Bulletproof Tiles (2021) 28 Kasım 2021 tarihinde https://www.chemshun.com/Mobile/MProducts/SiliconCarbideProduc_page1.html adresinden erişildi.

Silva, M. V., Stainer, D., Al-Qureshi H. A., Montedo, O. R. K., Hotza, D. (2014) Alumina-Based Ceramics for Armor Application: Mechanical Characterization and Ballistic Testing. *Journal of Ceramics, Article ID 618154*, 1-6

Sonnenschein, M.F. (2014) *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends.* John Wiley & Sons, Inc. Wiley Series on Polymer Engineering and Technology, Michigan

Sözen, E., Gündüz, G., İmren, E. (2016) Balistik Panel Ve Koruyucu Zırh Üretiminde Kullanılan Lif Ve Kompozit Malzemeler, *Journal of Bartın Faculty of Forestry,* 18(2), 194-204

Srijampana, W., Wiengmoona, A., Nakornkaewb, P., Patcharawitb, T., Yotkaewc, T., Tosangthumc, N. & Tongsric, R., (2021) Effects Of Silicon Carbide Contents On The Microstructure Of Sintered Steels, *ScienceAsia* 47S (2021), 51–59

Spitler K.G., Lindsey J.J. (1981) PHD Polyols, A New Class of PUR Raw Materials, *Journal of CELLULAR PLASTICS,* Volume 17, Issue 1, 43-50

Štěpánková, M., Šašková, J., Grégr, J., Wiener, J., (2008) Using of DSCBD plasma for treatment of Kevlar and Nomex fibers, *Chemicke Listy*, 102(4), 1515-1518

Sun, L.-L., Xiong, D.-S., Xu, C.-Y. (2013) Application of Shear Thickening Fluid in Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fabric, *J. APPL. POLYM. SCI*, 1922-1928

Suprapedib, Muljadia, Priyo Sardjono (2017) The characterization of ceramic alümina prepared by using additive glass beads, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 299*

Şenel, M.C., Gürbüz, M. (2020) Al_2O_3 Tanecik Boyutunun Ve Katkı Oranının Alüminyum Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Ve Mikro Yapısı Üzerine Olan Etkileri, *NÖHÜ Müh. Bilim. Derg.* / *NOHU J. Eng. Sci.*, 9(1), 565 - 575

Thickened type alumina, (2021) 28 Kasım 2021 tarihinde
https://www.shindn.com/products/plate-tcfdb
adresinden erişildi.

Thomas, S., Datta, J., Haponiuk, J., Reghunadhan, A. (2017) Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposite. Elsevier, https://www.elsevier.com/books-and-journals

Vanger, S. H. (2010). Silicon Carbide : New Materials, Production Methods, and Applications. Nova Science Publishers, Inc. New York

Xu, Y. (2016) Stabbing Resistance of Soft Ballistic Body Armour Impregnated with Shear Thickening Fluid (Doktora Tezi) University of Manchester, Faculty of Science and Engineering, Manchester

Yang, H. H. (1992) Kevlar Aramid Fiber, John Wiley &Sons Ltd., New York

Yıldız, B. (2006) Çinko Borat Katkılı Poliüretan Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Yıldız, B. (2016) New Functional Polyols For Polyurethanes (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Zeglen, C. (1897) *Bullet Proof Fabric* (Patent) United States Patent Office, Patent No: 578.000

Zexiong, W., Anqi, L., Zishou, Z., Kancheng, M. (2020) Crystallization of UHMWPE nanocomposites filled by multi-wall carbon nanotubes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 146, 2223–2232

Zhou, J., Heisserer, U., Duke, P.W., Curtis, P.T., Morton. J.,Tagarielli, V.L. (2021) The sensitivity of the tensile properties of PMMA, Kevlar® and Dyneema® to temperature and strain rate, *Polymer 225,* 123781

Zhou, Y. (2013) Development of Lightweight Soft Body Armour for Ballistic Protection (Doktora Tezi) University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences, İngiltere

ÖZGEÇMİŞ

Baturhan TATAR; İlk ve orta öğrenimini Antalya ve Mersin'de çeşitli okullarda tamamladıktan sonra, İzmir Maltepe Askeri Lisesinden mezun olmayı müteakip 2004 yılında başladığı Kara Harp Okulundan 2008 yılında Teğmen olarak mezun oldu. İstanbul, Mardin ve Edirne'de subay olarak çeşitli görevlerde hizmet verdi. 2012 yılında Trakya Üniversitesi – Makine Mühendisliği bölümünde başaladığı yüksek lisans eğitimini 2015 yılında tamamladı. Aynı sene Türk Silahlı Kuvvetlerinden malulen emekli subay olarak ayrıldı. Tehlikeli maddeler konusunda eğitici olarak eğitim kurumlarında görev almaktadır ve mühendislik alanında projeler yönetmektedir. Halen İzmir'de yaşamaktadır.