

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ÖTEKTİK  
SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Ece ÖZERDEM  
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Ağustos 2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ece Özerdem'in " $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Ötektik Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı **Malzeme Bilimi Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, yüksek lisans Tezi 23.07.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. Erhan AYAS	.....
Üye :	Prof. Dr. Alpagut KARA	.....
Üye :	Yard. Doç. Dr. Rasim CEYLANTEKİN	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Yönetim Kurulu'nun .....  
Tarih ve ..... Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ ÖTEKTİK SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ece ÖZERDEM

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS

2015, 99 sayfa

Bu çalışmaya iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısmı  $Al_2O_3/EAG$  ötektiğini, herhangi bir sinterleme ilavesi katkısında bulunmadan üretimini içermektedir.  $Al_2O_3$  ve EAG fazlarının iç içe geçtiği ince, düzensiz ötektik mikroyapısı “Çin yazısı” içeren küresel eriyikler ve birincil EAG fazları hızlı soğuma ile elde edilmiştir. Toz haline getirildikten sonra numuneler, spark plazma sinterleme (SPS) tekniği ile 15 MPa’lık eş eksenli basınç altında, farklı soğuma hızları ve  $1700^\circ C$ ’de bekleme süreleri uygulanarak sinterlenmiştir. Tepe sıcaklığında, uzun süre bekleme (10 dk) ile her iki fazda kabalaşma gözlenmiştir. Kısa bekleme süresi (2 dk) takibinde yavaş soğutma hızı ( $10^\circ C/dk$ ) uygulandığında ise, numunelerin başlangıç mikroyapılarını koruduğu görülmüştür. Numunelerin Vickers sertlik değerleri 14,11-15,86 GPa ve kırılma tokluğu değerleri  $2 MPa.m^{1/2}$  aralığındadır. Ötektiklerin mikroyapısal kararlılığı,  $1500^\circ C$ ’de hava ortamında, 5 ve 20 saat süre ısıtılarak yapılarak incelenmiştir.  $1700^\circ C$ ’de yaklaşık 10 dk bekleme süresi verilerek sinterlenen numunenin, tane kabalaşması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kararsız olduğu anlaşılmıştır. Diğer bir yandan  $1700^\circ C$ ’de 2 dk bekleme süresi verilerek sinterlenen numune, ısıtılma sonrasında bile asıl mikroyapısal özelliklerini korunduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci kısmında sinterleme yardımcısı LiF’ün,  $Al_2O_3/EAG$  ötektiğini üretimi sırasındaki rolü tartışılmıştır. LiF, ağırlıkça % 0,25 ile % 1 arasında değişen oranlarda ilave edilmiştir.  $Al_2O_3/EAG$  tozuna, % 0.25’den fazla LiF ilavesi numune içerisinde çatlak oluşumuna neden olmaktadır. LiF ilavesinin, üretilen kompozitlerin sinterleme sıcaklığının düşmesinde ve sinterleme sonrası uygulanan ısıtılma boyunca numunelerin mikroyapısal kararlılığının korunmasında pozitif rol oynadığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ötektik Seramikler,  $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ , Ark Ergitme, Spark Plazma Sinterleme, Karakterizasyon

**ABSTRACT**  
**Master of Science Thesis**

**EUTECTIC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> CERAMIC  
PRODUCTION AND  
CHARACTERIZATION**

**Ece ÖZERDEM**

**Anadolu University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Department of Material Science and Engineering**

**Supervisor: Asst. Prof .Dr. Erhan AYAS**  
**2015, 99 Pages**

The study is divided into two main parts. The first part considers the production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (EAG) eutectics without any sintering additives. Spherical melts containing fine sized irregular eutectic structure of “Chinese script” with interpenetrated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and EAG phases and primary EAG were achieved by rapid cooling. Pulverized fine powders were then consolidated by spark plasma sintering (SPS) technique applying different cooling rates and dwelling times at 1700°C under a uniaxial pressure of 15 MPa. Coarsening of both phases were observed with long dwelling time (10 min) at maximum temperature. Applying short holding times (2 min) following slow cooling rates (10°C/min) led samples to retain their starting microstructures. The measured Vickers hardness was in the range of 14.11-15.86 GPa and the fracture toughness of the samples were around 2 MPa m<sup>1/2</sup>. Additionally, the microstructural stability of the eutectics was investigated at 1500°C in air for 5 and 20 hours. Samples sintered with a dwell time of 10 min were found to be unstable at high temperatures due to the grain coarsening. On the other hand samples sintered with a dwell time of 2 min in 1700°C preserved their main microstructural features after the heat treatment.

The second part discusses the role of the sintering aid, LiF, in processing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (EAG) eutectics. LiF was added to some of the powder lots in fractions ranging from 0.25 to 1 wt.%. The addition of LiF to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG powder at more than 0.25 wt.% leads to the formation of some disadvantages like cracks within the samples. Addition of LiF resulted in decreased sintering temperature of the composites and also affected positively the microstructural stability of the samples during the heat treatment.

**Keywords:** Eutectic Ceramic, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Arc Melting, Spark Plasma Sintering, Characterization

## **TEŞEKKÜRLER**

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarımı yönlendiren, çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS'a,

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan desteklerini esirgemeyen bütün bölüm arkadaşları ve bölüm çalışanlarına,

Tez yazımı sırasında yardım ve desteği ile bana moral veren ve maddi, manevi her zaman yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkürler.

Ece ÖZERDEM

Temmuz 2015

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜRLER .....	iii
1. GİRİŞ.....	1
2. YÖNLENDİRİLEREK KATILAŞTIRILMIŞ ÖTEKTİKLER.....	2
2.1. Yönlendirilerek Katılaştırılmış Ötektik Oksit Kompozisyonların Avantajları.....	2
2.2. Literatürde Yaygın Olarak Tercih Edilen Ötektik Seramikler.....	4
3. FAZ DİYAGRAMLARI .....	5
3.1. Ötektik Tepkimeler ve Sıcaklığı .....	5
3.2. Alümina Esaslı Nadir Toprak Elementi Katkılı Kompozitlerin İkili Faz Diyagramları .....	6
3.2.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oksit .....	6
4. ÖTEKTİK MİKROYAPILARIN OLUŞUMU.....	8
4.1. Kristalografi ve Arayüzeyler.....	11
4.2. Mikroyapı ve Kimyasal Kararlılık .....	12
4.2.1. Mikroyapısal Kararlılık .....	12
4.2.2. Oksidasyon ve Kimyasal Direnç .....	16
5. YKÖ OKSİTLERİN KULLANIM ALANLARI.....	18
5.1. Termofotovoltaik (TFV) .....	18
5.1.1. TFV’de Kullanılan Diğer Emitörler Malzemeleri .....	21
5.1.2. Uçak Motoru Bileşenleri .....	25
6. ÜRETİM METODLARI .....	29

6.1. Bridgman Tekniği .....	29
6.2. Czochralski Tekniği: .....	31
6.3. Lazer Isıtmalı Yüzen Bölge (LHFZ) Yöntemi: .....	32
6.4. Kenar Tanımlanan Film Beslemeli Büyüme (EFG) Yöntemi .....	33
6.5. Elektron Demeti Yüzer Bölge Eritme (EBFZM) Yöntemi.....	34
6.6. Ark Ergitme .....	35
6.7. Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi.....	36
<b>7. ÖTEKTİK KATI LAŞMA SIRASINDA MİKROYAPIYA ETKİ EDEN PARAMETRELER.....</b>	<b>39</b>
<b>8. MEKANİK ÖZELLİKLER .....</b>	<b>41</b>
8.1. Mukavemet .....	41
8.2. Elastik Modülü.....	41
8.3. Kırılma Mukavemeti.....	42
<b>9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>44</b>
9.1. Kompozisyon Seçimi .....	44
9.2. Başlangıç Malzemeleri.....	44
9.3. Toz Karışımının Hazırlanması .....	45
9.3.1. LiF ilavesi.....	46
9.4. Tozların Şekillendirilmesi.....	46
9.5. Ark Ergitme İle Eriyikten Katılaştırılması.....	46
9.6. Ark Ergitme ile Üretilen Tozların SPS ile Sinterlenmesi .....	46
9.7. Isıl İşlem.....	47
9.8. Sinterleme ve Isıl İşlem Sonrasında Uygulanan Test ve Analizler.....	47
9.8.1. Yoğunluk Ölçümü .....	47
9.8.2. Sertlik .....	48
9.8.3. Faz miktarı ve arafaz mesafelerinin hesaplanması.....	49

9.9. Karakterizasyon .....	49
9.9.1. Faz analizi.....	49
9.9.2. Mikroyapı ve mikrokimyasal karakterizasyonu .....	50
<b>10. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>51</b>
10.1. Ark ile Eriyikten Katılařan Ötektik Üretimi .....	51
10.2. SPS rejimlerinin belirlenmesi.....	53
10.3. Ark ile Ergitilmiş Tozun SPS’de Sinterlenmesi.....	54
10.4. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri.....	57
10.5. Faz ve Mikroyapı Analizleri.....	60
10.5.1. XRD Analizleri.....	60
10.5.2. Mikroyapı Analizleri .....	61
10.5.3. Ark Ergitme Numunesinin Mikroyapısı .....	61
10.5.4. SPS Numunelerinin Mikroyapısı.....	64
10.6. Isıl İşlem ve Mikroyapısal Kararlılığı .....	68
10.6.1. Isıl İşlem Sonrasında Numunelerdeki Mikroyapı Değişimi .....	68
10.7. Sertlik ve Kırılma Tokluğu.....	72
10.8. LiF İlavesi.....	76
10.8.1. LiF İlaveli Ötektik Tozlarının SPS’de Sinterlenmesi .....	76
10.8.2. LiF İlaveli Numunelerin Mikroyapısı .....	79
10.8.3. Isıl İşlem Sonrası LiF İlaveli Numunelerin Mikroyapı Değişimleri .....	80
10.8.4. LiF İlaveli Numunelerin Mekanik Özellikleri .....	82
<b>11. SONUÇ.....</b>	<b>86</b>
<b>12. KAYNAKLAR .....</b>	<b>88</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. İkili bir sistem için denge hal evre şeması .....	6
3.2. $Al_2O_3$ ve $Er_2O_3$ ikili faz diyagramı .....	7
3.3. Garnet birim hücresi.....	7
4.1. Yönlendirilerek katılmış $Al_2O_3$ /EAG ötektiklerinin ”Çin yazısı” mikroyapısına ait SEM görüntüsü .....	9
4.2. Ötektik fiberlerinin kabalaşma mekanizması.....	13
4.3. $Al_2O_3$ esaslı nadir toprak elementi içeren ötektiklerin yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonraki mikroyapı değişimini gösteren SEM görüntüleri .....	14
4.4. (a) $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ (9 mol% $Y_2O_3$ ) kompozisyonlu LHFZM ile 300mm/sa üretilmiş, (b) Hava ortamında 1500°C’de,100 saat sonra, (c) Hava ortamında 1500 °C’de,300 saat sonra .....	15
4.5. Nemli Ar atmosferinde farklı malzemelerin 1500°C’deki zamana bağlı ağırlık değişimi .....	17
5.1. Termofotovoltaik hücrelerin çalışma şeması .....	18
5.2. TFV’yi oluşturan ana parçalar .....	19
5.3. Güneş hücrelerinde kullanılan termal emitörlerin dalgaboyu aralığı .....	20
5.4. Periyodik cetvelde nadir toprak elementleri .....	21
5.5. $Er^{+3}$ iyonun enerji seviyeleri ve enerji taşınımı süreci .....	24
5.6. $Al_2O_3$ / $Er_2O_3$ ötektik kompozitinin emisyon spektrumu .....	24
5.7. $Al_2O_3$ / $Er_2O_3$ ötektik kompozitinin sıcaklığa bağlı emsiyon verimi ve emsiyon gücü değişimi.....	25
5.8. Türbinlerdeki uygulama sıcaklığının yıllara göre değişimi .....	25
5.9. Uçakların motorlar bileşenlerinde kullanılan seramik matrislerin kullanım potansiyelleri.....	26
5.10. Bazı malzemelerin sıcaklığa bağlı mukavemet değişimi .....	28
5.11. $Al_2O_3$ /YAG malzemesiden yapılmış uçak motor bileşenlerinden yanma haznesi ucu ve oyuk türbin ucu.....	28

6.1. Bridgman metodunun çalışma prensibini ve üretilen kristalin ısı gradyanı.....	30
6.2. Czochralski tekniği ile kristal büyümesi aşamaları.....	32
6.3. LHFZ metodunun çalışma şeması.....	33
6.4. Lazer ile etkileşime giren yüzeyin katılma şeması .....	33
6.5. EFG tekniğinin üretim şeması.....	34
6.6. EBFZM cihazının parçaları.....	35
6.7. Ark ergitme cihazı.....	36
6.8. SPS şematik gösterimi .....	37
7.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EAG ötektik kompozitinin katılma hızı ve fazlar arasında mesafe bağıntısı .....	40
7.2. Katılma hızı ve sıcaklık gradyanı değişkenleri ile elde edilen mikroyapılar .....	40
8.1. Sertlik ve kırılma tokluğunun büyüme hızına göre değişimi .....	41
8.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve EAG fazlarının elastik modülü davranışları.....	42
8.3. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EAG kompozitlerinin sıcaklığa bağlı kırılma tokluğu değişimi.....	43
10.1. Ar atmosferi altında ark ergitme ile elde edilen numune .....	52
10.2. Ark ergitme sonrasında elde edilen numunenin kesidi .....	53
10.3. Ark ergitme sonrasında 15MPa basınç altında SPS sinterlemesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi .....	54
10.4. SPS ile sinterlenen EA2 numunesinin yer değiştirme eğrisi.....	56
10.5. SPS ile sinterlenen EA10 numunesinin yer değiştirme eğrisi.....	57
10.6. Karşılaştırmalı XRD kırınım deseni a) başlangıç tozu b) ark ergitme sonrası.....	60
10.7. SPS numunelerinin XRD sonuçlarının karşılaştırılması a) AE2b) AE10 ve c) AEYS.....	61
10.8. Ark ergitme küresinden alınan temsili geri saçınımlı elektron modundaki SEM görüntüleri a) göbek kısmından b) çeper kısmından.....	63
10.9. SPS kalıbının dışına akan numunden alınan temsili geri saçınımlı elektron modundaki SEM görüntüleri a)merkezden, b)yüzeyden.....	64

10.10. SPS sonrasında numunelerden alınan temsili geri saçınımlı elektron modundaki SEM görüntüleri a)AES, b) AE2, c)AEYS ve d) AE10.....	66
10.11. SPS ve ısıl işlem sonrasında AE2 ve AEYB numunelerine ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, (a),(b),(c)AE2 numunesinin; (d),(e),(f) AEYB numunesinin SPS, 5saatlik ısıl işlem, 20 saatlik ısıl işlem .....	70
10.12. SPS ve ısıl işlem sonrasında AE10 ve AEYS numunelerine ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, (a),(b),(c)AE10 numunesinin, (d),(e),(f) AEYS, SPS , 5saatlik ısıl işlem, 20 saatlik ısıl işlem sonrası.....	71
10.14. AELİF170-1 numunesinin sinterlenmesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi .....	77
10.15. AELİF170-0,5 numunesinin sinterlenmesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi .....	77
10.16. AEYB ve AELİF170-0,25 numunelerinin SPS eğrilerinin karşılaştırması.....	78
10.17. LiF ilavesi yapılan numunelere ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, a) AELİF1530-1, b)AELİF1530-0,5, c)AELİF153-0,25, d)AELİF170-0,25.....	79
10.18. LiF ilavesi yapılan numunelere ait temsili 1000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, a) AELİF153-1, b)AELİF153-0,5, c)AELİF153-0,25, d)AELİF170-0,25.....	80
10.19. LiF ilavesi yapılan numunelerin 5 ve 20 saatlik ısıl işlem sonrasına ait temsili 1000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, a)5 saat, c) 20 saat, AELİF153-0,25, b)5 saat, d)20 saat, AELİF170-0,25.....	81

## ÇİZELGELER DİZİNİ

9.1. Hammadde özellikleri .....	45
9.2. Numunelerin SPS sinterlenmesi sırasında tercih edilen parametre değerleri .....	47
10.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EAG kompozitinin SPS değişkenleri .....	55
10.3. Numunelerin ısılişlem öncesi ve sonrası fazlar arası mesafe değerleri .....	69
10.4. Numunelerin ısılişlem öncesi ve sonrası sertlik ve kırılma tokluğu değerleri .....	75
10.5. LiF ilaveli numunelerin fazlar arası mesafesi .....	83
10.6. LiF ilaveli numunelerin yoğunluk değerleri .....	84
10.7. LiF ilaveli numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri .....	85

## 1. GİRİŞ

Malzeme bilimi, malzemelerin özelliklerini incelerken kimyasal kompozisyonların yanı sıra mikroyapılarını da göz önünde bulundurur. Kompozitlerin özelliklerinde; fazların dağılımı, boyutu, şekli ve arayüzey karakteristiği önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca malzemelere yeni özellikler kazandırmak veya mevcut performanslarının geliştirilmesi genellikle yeni mikroyapılarla sağlanmaktadır. Bu bakış açısıyla, ötektik malzemeler de sahip olduğu her bir bileşenin optimize fiziksel özelliklerinin bir araya getirildiği, kontrollü katılma koşulları sonucu oluşan bir mikroyapıya (mikron ölçeğinde) sahip kompozitlerdir [1–5]. Eriyikten büyüyen ötektik kristalleri, ötektik seramiklere göre bazı ayrıcalıklara sahiptir [6]. Eriyik halden kontrollü bir şekilde katılaştırılan ötektik kompozitleri düzenli ve homojen bir mikroyapıya sahiptir. Bu nedenle literatürde, yönlendirilerek katılaştırılmış ötektik (YKÖ) kompozitler olarak adlandırılırlar.

YKÖ kompozitler düşük ara faz mesafesine ve hata içermeyen, birbirine temiz ve güçlü bağlarla bağlanan fazlara sahiptir. Bu nedenle yüksek mikroyapısal kararlılığa sahiptirler [7].

YKÖ kompozitlerin sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle, ilgili çalışmalar uzun süredir devam etmektedir. Geçmişteki çalışmalar incelendiğinde, ağırlıklı olarak metalik esaslı kompozitler ile ilgili çalışmalarla karşılaşırken, bazı oksit-oksit kompozitleri ( $Al_2O_3-ZrO_2$  veya  $ZrO_2-CaZrO_3$ ) dışında seramik ötektik kompozitler hakkında pek bir çalışma bulunmamaktaydı [8]. Son dönemde YKÖ seramik oksitlerle ilgili yapılan çalışmaların artmasıyla, geleneksel kompozit ve monolitik seramiklere göre özellikle de yüksek sıcaklıklarda üstün mekaniksel özelliklere, termal ve mikroyapısal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmıştır [9]. Özellikle  $Al_2O_3$  esaslı ötektik seramik sistemlerinin mükemmel sürünme, oksidasyon direncine sahip olduğu ve oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar mukavemet değerini koruduğu bilinmektedir [10-13].

## 2. YÖNLENDİRİLEREK KATILAŞTIRILMIŞ ÖTEKTİKLER

Eriyik halden katılma esnasında; ısının açığa çıkması, termal iletkenlik, yoğunluk değişimi ve kütle taşınımı gibi farklı etkenlerin rol oynamasına neden olmaktadır. Ötektik kompozisyonların katılması ile birbirinden tamamen ayrılmış fazlar ve malzemenin katılma yönüne bağlı olarak lamel, fiber şekilli karmaşık mikroyapılara sahip kompozitler elde edilir. Ötektik kompozisyonları, yönlü katılaştırdığında, tamamen yoğun, çok ince ve homojen bir mikroyapı oluşur. YKÖ kompozisyonların fazlarının boyutları 100 mikron - 10 nanometre aralığında değişmektedir. Bunun yanı sıra, fazlar birbirine atomik boyutta temiz arayüzeyler ile bağlıdır. Fakat katılma doğrultusunda mikroyapıda yönlendirilme meydana gelebilir ve anizotropik özellikler ortaya çıkabilir [10]. Ötektik yapıların üretimi sırasında katılma hızlarını değiştirerek, fazların boyutları ve morfolojisi kolaylıkla değiştirilebilir. Örneğin; çok hızlı soğutma uygulanarak, nano metre boyutunda mikroyapı oluşumu sağlanmakta ve bu da mekanik özellikleri olumlu yönde iyileştirmektedir [10].

### 2.1.Yönlendirilerek Katılaştırılmış Ötektik Oksit Kompozisyonların

#### Avantajları

Geçtiğimiz yüzyılda, oksit seramik ve oksit seramik matris kompozitler, mükemmel ısı dayanımları, aşınma dirençleri ve düşük yoğunlukları sayesinde ileri teknoloji uygulamaları için umut vadeden malzemelerdi. Fakat oksit seramikler, mükemmel oksidasyon direncine sahip olmalarına rağmen, 1027°C üzerindeki yüksek sıcaklık uygulamalarında gösterdikleri plastik davranış nedeni ile tercih edilmemiştir [10]. Bulk seramik malzemelerde yüksek kırılma tokluğu değerlerine, zirkonya esaslı [14] (toklaşma mekanizması sayesinde) veya kendinden takviyeli uzamış tek kristal visker  $Si_3N_4$  gibi takviyelerle ulaşılmaktadır. Bu malzemelerde, çatlak köprüleme ve/veya çatlak saptırma gibi malzemenin tokluğunu arttıran, mekanizmalar söz konusudur [15]. Bu bulk seramiklerin mukavemet değeri en fazla 1GPa'ın biraz üzerindedir [16]. Eğer bu malzemelerin mekanik özellikleri, özellikle de oda sıcaklığındaki sünekliği

iyileştirilebilirse, oksit seramikler termo-yapısal uygulamaların en önemli malzemesi haline geleceği ön görülmektedir. Özellikle, oksitleyici ortamlarda, yüksek sıcaklıklara kadar (ergime sıcaklığına yakın değerlerde), uzun süreler boyunca mekanik özelliklerini koruyabilmeleri birçok yapısal uygulama için çok büyük önem arz etmektedir.

Geleneksel oksit seramikler, toz sinterleme yöntemi ile üretilmektedir. Sinterleme sonrası çok kristalli yapıya sahip olmaları nedeni ile oluşan tane sınırları ve yüksek sıcaklıklarda camsı faza dönüşebilen ikincil fazların varlığı malzemelerin özelliklerini, özellikle de mukavemet ve sürünme direncinin kötüleşmesine neden olmaktadır. Mikroyapı içerisindeki hata boyutlarını küçülterek mukavemeti arttırmak mikron boyutta söz konusu iken; hatasız (gözenek, kirlilik) ve homojen bir bulk nano-seramik üretimi kolay değildir. Malzemelerin mukavemetinin iyileştirilmesi, tokluğun artırılması veya hata boyutlarının azaltılması ile ilişkilidir [16].

Katılma işlemi sırasında homojen bir mikroyapıya sahip olan YKÖ, eriyik halden kontrollü bir şekilde katılaştıkları için, aynı kompozisyona sahip polikristalin formlarından çok daha üstün özellikler göstermektedir [17-19]. YKÖ malzemelerin, geleneksel seramiklere göre üstün mekanik özelliklere sahip olmasının nedeni ise, büyük oranda tek kristal fazdan oluşan, camsı faz içermeyen, temiz ara yüzeylere ve gözeneksiz bir mikro yapıya sahip olmasıdır [16].

YKÖ kompozitlerin, en dikkat çekici özellikleri ötektik sıcaklığına kadar, basma ve çekme mukavemetlerini korumalarıdır. Ayrıca bu kompozitler, yüksek sıcaklıklarda ve oksitleyici ortamlarda mükemmel oksidasyon ve korozyon direnci göstermektedir [20]. Bu özellikler, katılma esnasında oluşan mikroyapıların ve fazların mikroyapısal stabilitelerinin de iyileştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca farklı kullanım alanlarının gereksinimi olan sürünme direnci değerleri de çok yüksektir [21].

## 2.2. Literatürde Yaygın Olarak Tercih Edilen Ötektik Seramikler

Seramik oksit kompozitlerin termomekaniksel stabilitelerinin geliştirilmesi, onların ötektik eriyikten katılaştırılmaları ile sağlanmıştır. Yönlendirilerek katılaştırılmış oksit seramik sistemlerinde hangi malzemelerin tercih edildiğini anlamak amacıyla önceki çalışmalar incelenmiştir [10,22,23]. Literatür taraması doğrultusunda, gerek üstün mekanik davranışları gerekse de değişik yapısal ve yüksek sıcaklık uygulamalar için alümina esaslı nadir toprak elementi takviyeli kompozitlerin tercih edilmektedir. Literatürde en çok kullanılan ötektik seramik kompozitler ise şöyledir;  $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$  (EAG) garnet,  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) garnet veya  $Al_2O_3-GdAlO_3$  (GAP). Ayrıca bu ötektik seramik kompozitlerin kırılma tokluklarını arttırabilmek için zirkonya ( $ZrO_2$ ) ilavesinin etkisi de incelenmiştir [24].

### 3. FAZ DİYAGRAMLARI

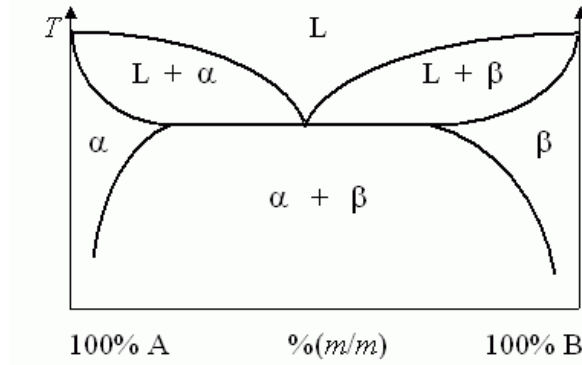
Belirli bir sistemin faz yapısının kontrol edilmesine ait bilginin birçoğu, faz diyagramları veya denge diyagramları diye adlandırılan grafikler aracılığıyla elde edilir. Denge diyagramlarını etkileyen ve üç dış parametre (sıcaklık, basınç ve kompozisyonlar) olup, bunların çeşitli kombinasyonları ile çizilir [25].

Genellikle faz diyagramında, sıcaklık ve kimyasal bileşim değişken parametre olup; basıncın 1 atm değerinde sabit tutulur. İkili faz diyagramları, malzemelerin kompozisyonlarını ve kimyasal bileşimin hangi miktarda denge halinde olduğunu, bu fazların hangi oranda mikroyapıya dağıldığını ve fazların kimyasal bileşenleri hakkında bilgileri veren Şekil 3.1'deki gibi haritalardır. Çoğu mikroyapı sıcaklığın değişmesi sonucunda meydana gelen faz dönüşümleri sonucunda ortaya çıkar. Yani faz diyagramları, faz dönüşümlerini, yeni bir fazın oluşurken diğer bir fazın yok olmasını ve bunların sonucunda oluşan dengeli veya dengesiz mikroyapıları belirlemede yardımcı olur [26].

Yönlendirilerek katılaşmış alümina esaslı ötektik seramik kompozitlerin de kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için faz diyagramlarından ve sistemin ötektik noktasından yararlanır.

#### 3.1.Ötektik Tepkimeler ve Sıcaklığı

Birbirini içinde sınırlı oranda çözünen bazı sistemlerin belli bir kompozisyona sahip bir sıvı fazı,  $T_O$  sıcaklığına kadar indiğinde, sıvı fazın  $\alpha$  ve  $\beta$  gibi iki ayrı katı faza eş zamanlı olarak dönüşmesidir. Bu olay ötektik reaksiyon olarak adlandırılmaktadır [27].

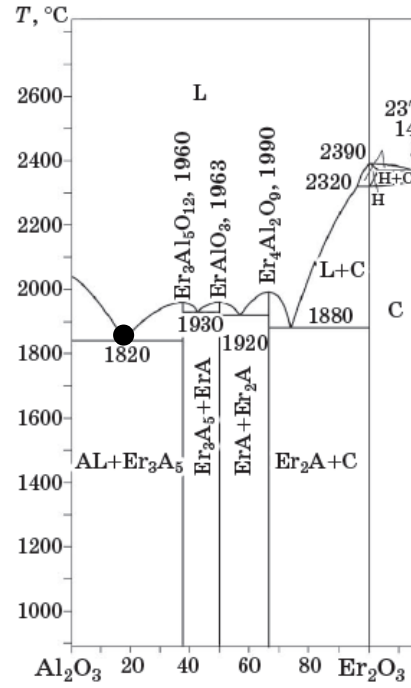


Şekil 3.1. İkili bir sistem için denge hal evre şeması [27]

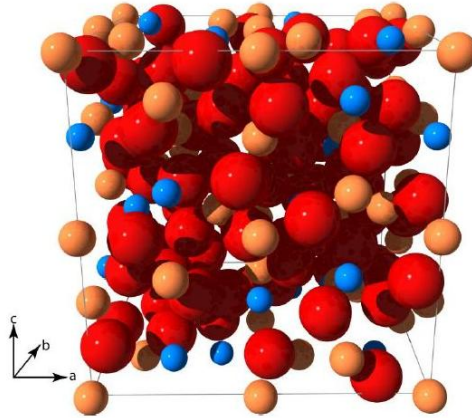
### 3.2. Alümina Esaslı Nadir Toprak Elementi Katkılı Kompozitlerin İkili Faz Diyagramları

#### 3.2.1. $Al_2O_3$ - $Er_2O_3$ Oksit

$Al_2O_3$  ve nadir toprak elementlerinin ergime dereceleri çok yüksektir. Şekil 3.2'deki faz diyagramından anlaşıldığı üzere  $Al_2O_3$ 'ün ergime sıcaklığı  $2042^\circ C$ 'dir ve  $Er_2O_3$ 'ün ergime noktası ise  $2344^\circ C$ 'dir. Fakat bu ikilinin ötektik noktası ise  $1810^\circ C$ 'dir ve bu sıcaklık ikili sistemin en düşük ergime sıcaklığıdır. Böylece ötektik noktası sayesinde çok daha düşük sıcaklıkta kompozit sistemlerin üretimi mümkün hale gelmektedir [28]. Şekil 3.2'de Mizuno'nun çalışmaları sonucunda hazırladığı  $Al_2O_3$  ve  $Er_2O_3$  ikili kompozisyonun faz diyagramı bulunmaktadır. Fakat Lapoza ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda ortaya çıkan faz diyagramında sıcaklıklarda farklılıklar bulunmaktadır. En düşük ötektik tepkimesi olan  $e_{11}$ , Şekil 3.2'deki faz diyagramına göre  $1820^\circ C$ 'de gerçekleşiyorken, Lapoza ve arkadaşlarının çalışmalarına göre de  $1810^\circ C$ 'de tepkime gerçekleşmektedir [29].



Şekil 3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikili faz diyagramı[26]



Şekil 3.3. Garnet birim hücresi [26]

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaksiyona girmesi sonucunda oluşan ürünler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Erbium alüminyum garnettir. Şekil 3.3’de garnet yapısının birim hücresi ve atomların yerleri gösterilmektedir. Mavi yuvarlaklar erbium kationunu, alüminyum kationun turuncu yuvarlaklar ve kırmızılar ise yapıdaki oksijeni göstermektedir.

#### 4. ÖTEKTİK MİKROYAPILARIN OLUŞUMU

Katılaştırılmış malzemenin mikroyapı gelişimini, katılma parametreleri ve faz diyagramları belirler. Malzemenin kompozisyonu, içerisindeki safsızlıklar, soğutma hızı ve büyüme değişkenleri ile çok çeşitli mikroyapıların eldesi söz konusudur. Bu farklı mikroyapılara bağlı olarak fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerde geliştirilebilir [30].

Ötektik kompozitlerin mikroyapısı, her bir fazın büyüme karakteristikleriyle belirlenir. Kompozisyondaki faz kristallerinin sıvı-katı arayüzeyinde yer alan atomlar ile kristalin doğasına ve oluşan arayüzeyin kristalografik yapısına uygun, sıvı atomların yerleşip katılmasına elverişli kristal kafes pozisyonlarının sayısı ile alakalı bir denge oluşur. Bu oluşan yerel denge, arayüzeyin atomsal kalınlık derecesini belirler. Sistem, arayüzey serbest enerjisini minimize eden arayüzey yapısına göre katılır. Ötektik kompozitler, düzlemlili (faceted) veya düzlemsiz (non faceted) kristaller halinde katılırlar [31].

Hunt ve Jackson [32], bazı kristal katı-sıvı arayüzeylerinin atomsal ölçekte kaba veya düz olmalarına göre kalınlık derecelerini ( $\alpha$ ) hesaplamıştır.

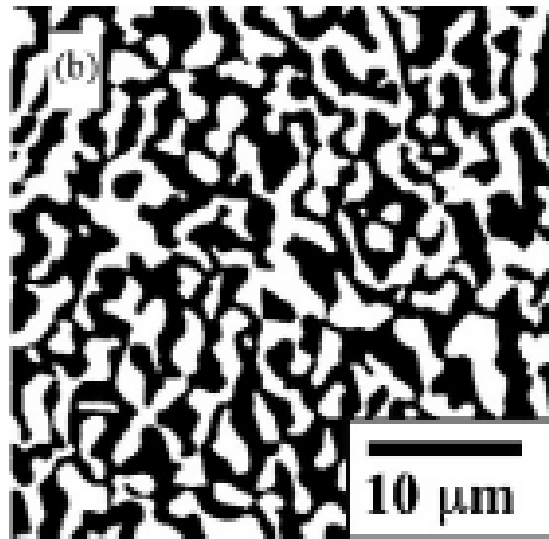
- a)  $\alpha > 2$ , olduğunda oluşan katı-sıvı arayüzeyi atomsal ölçekte oldukça düzdür. Arayüzey, atom tabakalarının yayılması ile sıvıya doğru hareket eder. Bu tip büyümeye *yana doğru büyüme (lateral growth)* denir. Yana doğru büyüme için gerekli sürücü güç, hatasız arayüzelere göre daha azdır. Kristalleşen yüzeyde  $\alpha > 2$  ise; bu yüzeye dik yönde büyüme yavaş olacağından, geniş ve düz yüzeyli bir kristal oluşur.

Daha sonraları Jackson, arayüzey kalınlık derecesinin, malzemenin saf haldeki ergime entropisine ve kristal yüzeyine bağlı olduğu sonucuna varmıştır. Ergime entropisi büyük olan kristallerin büyüme hızı anizotropisi de fazladır. Küçük ergime entropisi halinde, atomsal yayınma olayının morfolojisi üzerindeki etkisi büyüktür; ergime entropisi büyüdükçe yayınmanın etkisi azalır. Ergime entropisi büyük olan kristallerde herhangi bir büyüme hızındaki toplam aşırı soğuma, atomsal mobilitenin aynı olduğu kabul edilirse, küçük ergime entropili kristallere

göre daha büyüktür. Bu durumda katılaşmakta olan kristal bazı yönlerde yavaş, diğer yönlerde ise hızlı büyüme eğilimine sahip olabilir. Büyüme hızı anizotropisi arttıkça, geniş düzlemlerli yüzeyler oluşturma eğilimi de artar [32].

Ergime entropisi yüksek olan malzemelerde, en sıkı pakete sahip düzlemler atomsal ölçekte düz, daha az sıkı paketlenmiş düzlemler ise atomsal ölçekte kabadır. Her yüzeyin kendine dik yönde büyüme hızı farklıdır, büyüme hızı anizotropisi vardır. Bu koşullarda büyüyen kristallere düzlemlerli (faceted) kristaller denir. Ametallerin çoğu, yüksek ergime entropisine sahip olduğundan düzlemlerli kristaller oluştururlar [33].

Buna rağmen, birçok oksit sistem için Jackson parametresi bilinmemekle birlikte, oksit fazlar genellikle yüksek füzyon entropisine sahiptir ve düzlemlerli bir şekilde katılaşma eğilimindedir. Özellikle,  $Al_2O_3$ , YAG ve nadir toprak element ilaveli alüminat gibi birincil oksit fazlar yüksek füzyon entropisi yüzünden her zaman düzlemlerli katılaşırlar. Bu düzlemlerli katılaşma eğilimi yüzünden, düzensiz ötektik mikroyapılar ortaya çıkar. Düzensiz mikroyapıya sahip yönlendirilerek katılaştırılmış ötektiklerin fazları sürekli, üç boyutlu birbiri içine geçmiş Şekil 4.1'deki gibi bir ağa sahiptir. Bu keskin açılı dönüşlere sahip morfolojinin, literatürdeki karşılığı Çin yazısı (CS) mikroyapısıdır [34].



**Şekil 4.1.** Yönlendirilerek katılaşmış  $Al_2O_3$ /EAG ötektiğinin "Çin yazısı" mikroyapısına ait SEM görüntüsü [22]

CS, tane sınırı içermeyen üç boyutlu iç içe geçmiş mikroyapılardır. Bu tip mikroyapıya, ikili ötektik büyümlerde rastlanır. Tane sınırlarının bulunmaması, büyük ölçekli düzensizlikler ve fazların mükemmel bağlanması, yüksek sıcaklık kararlılığı ve korozyon direncine sahip malzemelerin üretimine imkan sağlamaktadır [35-36].

Yönlendirilerek katılmış  $Al_2O_3/EAG$  ötektik kompozisyonu da tipik düzensiz ve düzlemlü büyüme şeklinde katılmaktadır. Jackson-Hunt ikilisinin çalışmalarının bir diğer sonucu ise; düzensiz mikroyapının oluşmasındaki birinci etken, eriyik fazın yüksek entropiye sahip olmasından kaynaklanan, soğuma esnasındaki yüksek kinetiktir. Eğer bir veya her iki faz da yüksek füzyon enerjisine sahip ise, ötektik yapısı, karmaşık ve düzensiz büyüme morfolojisi sergiler.  $\Delta S/R > 5$ , bağıntısını sağlayan kompozitlerde de düzensiz büyüme söz konusudur.  $\Delta S$ , YKÖ malzemenin füzyon entropisini, R ise gaz sabitini temsil etmektedir [31].  $Al_2O_3/EAG$  ötektik sistemindeki,  $Al_2O_3$  ve EAG'de yüksek füzyon entropisine sahiptir. Yönlendirilerek katılmış  $Al_2O_3$  48 J/K.mol ve yönlendirilerek katılmış YAG 122 J/K.mol gibi yüksek değerlere sahiptir. EAG kompozitinin yüksek ergime entropi değeri bilinmemekle beraber, YAG ötektik değerine yakın bir değere sahip olması beklenmektedir. Bu sebeple, güçlü bir düzlemlü-düzlemlü büyüme gerçekleşir [7].

Düzensiz fazlar içeren düzlemlü yapılar, ya tek kristal çubuksu ya da lamelli yapıya sahip olmaktadır. Kompozitteki azınlık olan faz hacimce %28'den az ise çubuksu, eğer %28'den fazla ise lamelli yapıya sahip olurlar [10].

Metaller ise sadece düzlemsiz-düzlemsiz mikroyapısı gözlemlenmektedir. Yani kabalık derecesi ( $\alpha$ ) değeri 2'den daha küçüktür.

- b)  $\alpha < 2$  olduğunda, kristalleşen fazın yüzeyi atomsal ölçekte kaba yani pürüzlüdür. Atomların kristal yüzeyinde birikmelerine elverişli pek çok girintili ve boş atom pozisyonu vardır. Bütün katılma süreci içinde devamlı olarak kendilerini yenilerler. Böyle bir arayüzey küçük bir kinetik aşırı soğumayla kendine dik yönde ilerler. Ergime entropisi küçük malzemelerde, kristalin en sıkı paket yüzeyleri bile atomsal ölçekte kabadır. Yüzeylerin kendilerine dik yönde büyüme hızları anizotropisi azdır. Bu tip büyümeye *sürekli büyüme* (continuous growth) denir.

Sürekli büyümeyle katılan kristalde geniş düzlemlı yüzeyler yoktur. Bunlara, *düzlemsiz* (non-faceted) kristaller denir [37].

#### 4.1.Kristalografi ve Arayüzeyler

Ötektiklerin tek kristal fazları genellikle, tercihli olarak en az arayüzey enerjisine sahip olan yapıyı oluşturabilmek için, belirli bir yönde büyür. Ötektik kompozitlerin temas yüzeyleri çok olduğu için, kararlılığı ve yapısal özellikleri, arayüzey özellikleri ile doğrudan ilişkilidir [38].

YKÖ oksitlerin fazlar arasındaki yönelim ilişkisini, arayüz kalitesini ve karakteristiğini anlayabilmek için net bilgilere ihtiyaç duyulur. Arayüzler tanımlayabilmek için arayüzey düzlemine yani  $(hkl)_A$  ve  $(hkl)_B$  düzlemlerine paralel düzleme ve büyüme doğrultusuna  $[hkl]_A$  ve  $[hkl]_B$  düzlemlerine ihtiyaç duyulur [39]. Büyüme doğrultusunu ve fazların yönelim ilişkisini, X-ray ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kırınımı sayesinde elde edebiliriz. Arayüzeylerin ilişkisi hakkında bilgiye, atomik boyutta yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HREM) kullanılarak da ulaşılır [40].

Birçok YKÖ oksitlerin katılma yönü ve yönelim ilişkileri yıllar öncesinde hesaplanmıştır. Mazorelles ve arkadaşlarının [41] HREM yöntemi kullanılarak birçok oksit sistemin katılma ve yönelim ilişkileri hakkında detaylı çalışmaları bulunmaktadır. Stubican and Bradt [42] tarafından belirtildiğine göre, metalik sistemler için geçerli sayılan genel kurallar oksit sistemler için de geçerlidir. Bileşeni oluşturan fazlar arasındaki kafes ve iyonik değerlik sayısı uyumsuzluğunu en aza indirmek alaşımlama yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlardır. Genellikle YKÖ oksitler için şu kurallar geçerlidir;

- Ötektik büyüme yönü, fazlar arasındaki kristalografik yönelim ve ilişki her sistem için benzersizdir.
- Arayüzler genellikle sıkı atom paketlenmesi olan yüzeylerde büyümeyi tercih ederler.
- Büyüme davranışı genellikle anafazın özellikleri doğrultusunda belirlenir.

Fakat birçok oksit ötektik sistemde bileşen fazların, büyüme yönü ve yönelimleri birbiri ile uyumlu değildir. Bu durum sayesinde, yönlendirilerek katılmış ötektik sistemlerinde çok çeşitli arayüzey olgularıyla karşılaşılır ve bu

ötektik sistemlerin büyümesi sırasında, sadece en az arayüzey enerjisine sahip arayüzeylerin oluşması dışında, başka mekanizmalar da etkilidir [43]. Yüksek füzyon entropisi ve bazı oksitlerin yöne bağımsız büyümesi ( $Al_2O_3$ ) nedeniyle, arayüzeylerin oluşması sırasında büyüme kinetiği önemli rol oynar. Örneğin;  $Al_2O_3/EAG$ , korundum-garnet yapısı arayüzey büyüme yönelimi farklıdır [38].  $Al_2O_3/EAG$  ötektiği, hem büyüme parametrelerini ve mikroyapısal morfolojiyi hem de kristallografiyi anlamak için imkan sağlar.

#### **4.2.Mikroyapı ve Kimyasal Kararlılık**

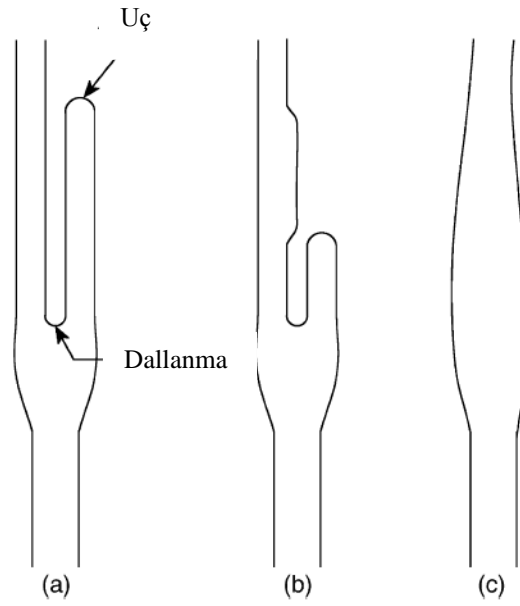
Oksit esaslı malzemeler, oksitleyici çevre koşullarında ve yüksek sıcaklıklarda sahip oldukları doğal termokimyasal kararlılıkları sayesinde her zaman ilgi çekici olmuşlardır [44]. YKÖ, yüksek sıcaklıklarda uzun çalışma sürelerinde kullanılabilen yeni yapısal malzemelere duyulan ihtiyaç nedeniyle gelişmiştir. Gaz türbinleri bileşenlerinin,  $1000^{\circ}C$  üzerindeki sıcaklıklara, 1000 saati bulan çalışma sürelerine ve önemli miktarda su buharı içeren oksitleyici çalışma ortamına dirençli olması beklenir. Si esaslı seramikler, nemce zengin atmosferde ve  $1200^{\circ}C$  üzeri sıcaklıklarda hemen bozunmaktadır [45-47]. Bu yüzden, bu seramikler kaplama yapılmadan kullanılmamakta ve bu kaplamalar oldukça maliyetlidir. YKÖ oksit esaslı malzemelerin, özellikle  $Al_2O_3$ 'ün belirtilen koşullarda korozyon direnci çok daha yüksektir.

##### **4.2.1. Mikroyapısal Kararlılık**

Ötektik mikroyapıların geniş bir arayüzey alanına ve fazla yüzey enerjisine sahip olması, atomların difüzyon hareketini sağlayabilecekleri yüksek sıcaklıklara ulaştıklarında tane büyümesi eğilimi içerisinde olmasına neden olacaktır. Mikroyapıda kararlılığın sağlanması için yapılan araştırmalar sırasında homojen kabalaşma, ötektiğin morfolojisine bağlı olduğu anlaşılmıştır [48-49]. Fiberli yapıya sahip olan ötektiklerde, *Ostwald olgunlaşması* olduğu gibi kalın fiberler daha da büyümeye devam eder ve bu difüzyon nedeniyle kompozitte farklı büyüklüklerde yarıçaplara sahip fiberler bulunur. Fakat kabalaşma olayında hata ilerleme mekanizması daha etkilidir [50]. Fiberli ve lamelli mikroyapıya sahip olan ötektik büyümeler sırasında oluşan, kararsızlık yaratan hatalar bulunmaktır. Bu yapılar, Şekil 4.2.(a)'daki gibi dal ucundan ve yapıdan sürgün veren daldan

oluşmaktadır. Bu durumda, Şekil 4.2.(b)'deki gösterimdeki gibi dal ucunun geriye doğru küçülmesi ile dallanmanın doldurulması beklenir. Dallanmanın olduğu bölgede kavis minimumdur, dallanmanın ucunda ise kavis maksimumdur. Bu yüzden, işlem Şekil 4.2.(c)'deki gibi daha kalın çıkıntı oluşup, birleşene kadar devam eder. Graham and Kraft [51], lamelli ötektiklerde kabalaşmanın hata ilerlemesi yüzünden gerçekleştiğini açıklamıştır. Malzemenin taşınımı, kavisli dal ucundan oluşan çıkıntıya doğrudur.

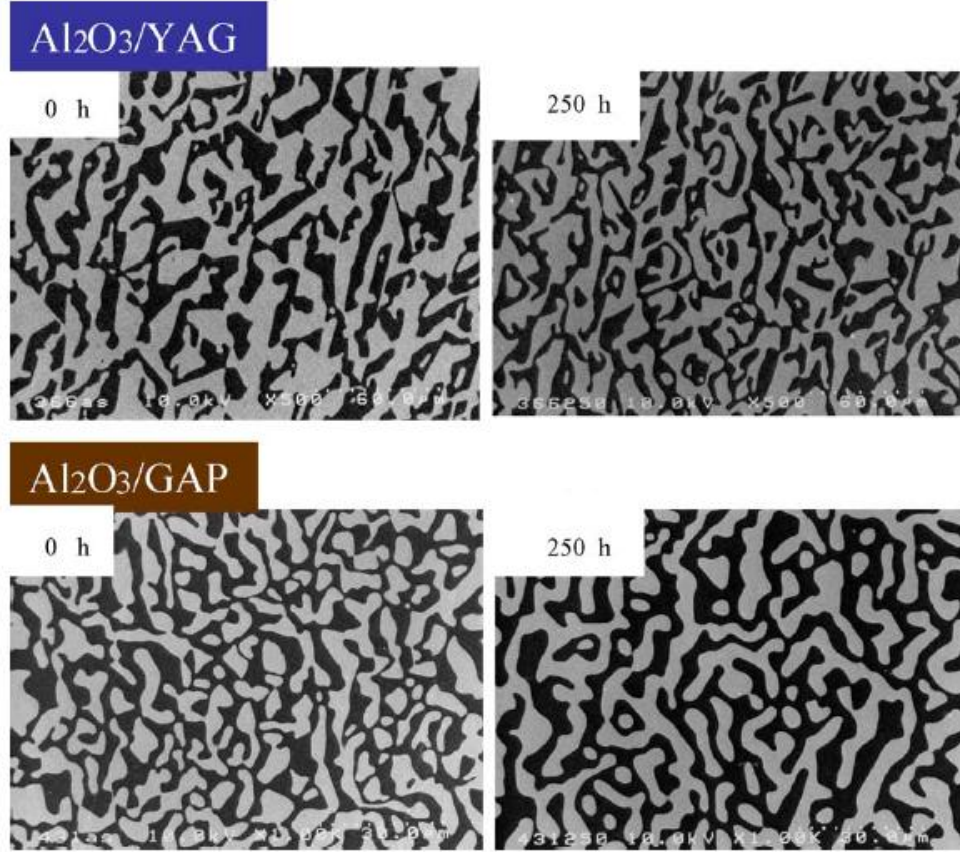
Kalın bir lamel, ince bir lameli bünyesine katmaz. Çünkü lamelli yapıya sahip olan ötektikler arayüzey kimyasal potansiyelleri sabittir ve herhangi bir kavis barındırmazlar. Fakat ötektiklerde kabalaşma mekanizmasını yorumlayabilmek oldukça zordur çünkü yapılar her zaman mükemmel fiberli veya lamelli bir mikroyapıya sahip olmazlar.



**Şekil 4.2.** Ötektik fiberlerinin kabalaşma mekanizması[18]

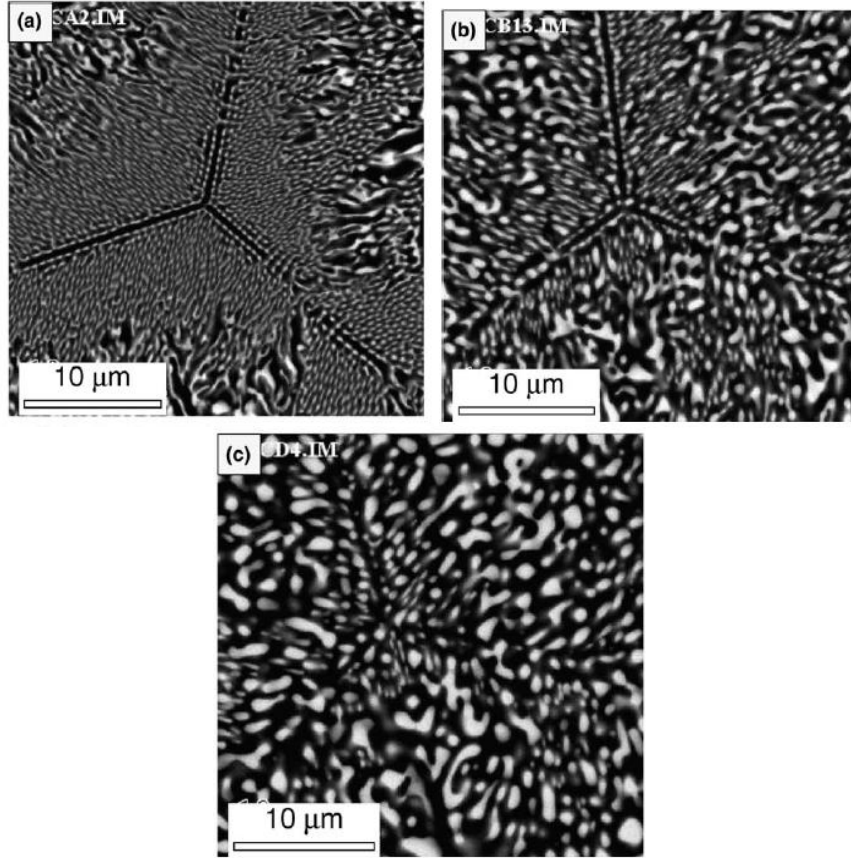
Keskin açılı dönüşlere (Çin yazısı) sahip düzensiz üç boyutlu iç içe geçmiş morfolojik yapılar sahip ötektik sistemlerin kabalaşması hakkında tutarlı bir teori yoktur. Deneysel sonuçlara bakıldığında ise; ”Ostwald olgunlaşma” mekanizması, yönlendirilerek katılmış ötektikleri için de geçerli olabilir fakat bununla ilgili yeterince bilgi yoktur [52]. Deneysel çalışmaların sonucu YKÖ oksitlerin, ötektik sıcaklıklarına kadar mükemmel mikroyapı kararlılığı

sergilemekte olduğu doğrultusundadır. Örneğin, *Waku ve arkadaşları* [11,53] Şekil.4.4,'de de görüldüğü üzere  $Al_2O_3$ -GAP ve  $Al_2O_3$ -YAG ötektiklerini  $1700^\circ C$  sıcaklıkta, 250 saat hava atmosferinde beklemesine rağmen tane büyümesi gözlenmemiş. Sadece keskin köşelerin biraz yuvarlaştığı görülmektedir.



**Şekil 4.3.**  $Al_2O_3$  esaslı nadir toprak elementi içeren ötektiklerin yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonraki mikroyapı değişimini gösteren SEM görüntüleri[54]

Hücre sel bir mikroyapıya sahip  $Al_2O_3$ -YSZ ötektiğinde,  $1500^\circ C$ 'de birkaç yüz saat sonrasında Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi fiber ve lamelli mikroyapıların mikronaltı boyutta kabalaştığı fakat hücre boyutunda bir değişim gerçekleşmediği görülmektedir [55]. Bu hücre içerisinde oluşan trigonal yapının homojen bozunması, kabalaşmayı, Ostwald olgunlaşmasının tetiklendiğini kanıtlar ve mikroyapı kararlılığı, başlangıç fiber yarıçapı değerlerinin oldukça yakın olmasıyla alakalıdır.



**Şekil 4.4.** (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) kompozisyonlu LHFZM ile 300mm/sa üretilmiş, (b) Hava ortamında 1500°C’de,100 saat sonra, (c) Hava ortamında 1500 °C’de,300 saat sonra [55]

Yönlendirilerek katılaştan ötektiklerin mikroyapı kararlılığı hakkındaki en kapsamlı çalışma *Park ve arkadaşlarına* [56] aittir.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  fiberleri, EFG yöntemi ile üretilmiştir. CS mikroyapısına sahip fiberler, 1360°C, 1410°C ve 1460°C (0.8Tm)’lerde hava ortamında, 50-200 saat arasında farklı sürelerde ısı işleme tabi tutulmuştur. SEM’in BSE metodu aracılığıyla, ortalama fazlar arası mesafe ( $\lambda$ ) ve birim başına düşen arayüz uzunluğu, başka bir tanımla yüzey yoğunluğu ( $S$ ) ölçülmüştür. Başlangıç mikroyapısı, homojen ve  $\lambda$  değeri 0,4 ve 0,5  $\mu\text{m}$ ’dir. Kabalaşma genellikle fiber yüzeylerinde meydana gelmiştir. 1460°C sıcaklıkta ve 200 saat sonrasında, yeni  $\lambda$  değerinin fiber yüzeylerinde ve merkezlerinde 2,5 ve 1,2  $\mu\text{m}$  ulaştığı gözlenmiştir.

Graham ve Kraft [51] tarafından, lamelli ötektik mikroyapıya sahip sistemlerin, mikroyapısal kinetik değişimlerini gösteren bir modelle

hazırlanmıştır. Bu varsayımlar sonucunda, yapıların geometrisi değişmezken, boyutlarında büyümeolabileceği belirtilmiştir.

$$\frac{1}{s} - \frac{1}{s_0} = Ko \exp \left\{ \frac{-Q}{RT} \right\} \frac{t}{T} \quad \text{Eşitlik (4.1)}$$

$s_0$ ; başlangıç birim alan başına düşen arayüz uzunluğu (yüzey yoğunluğu),

$t$ ; zaman,

$T$ ; mutlak sıcaklık

$Ko$ ; sabit

$Q$ ; aktivasyon enerjisi

Yüzeydeki düşük aktivasyon enerjisine ( $262 \pm 42$  kJ/mol) sahip bölgede kabalaşma hızı daha fazladır. Yüzey difüzyonu, arayüzey ve hacim difüzyonlarında etkilidir. Bulk kısımlarda aktivasyon enerjisi ( $308 \pm 103$  kJ/mol) yüksek olan bölgelerde kabalaşma daha kontrollü gerçekleşir.  $O^{2-}$  iyonları YAG fazına ve  $Y^{+3}$  iyonları da  $Al_2O_3$  doğru difüzyon gerçekleştirir.

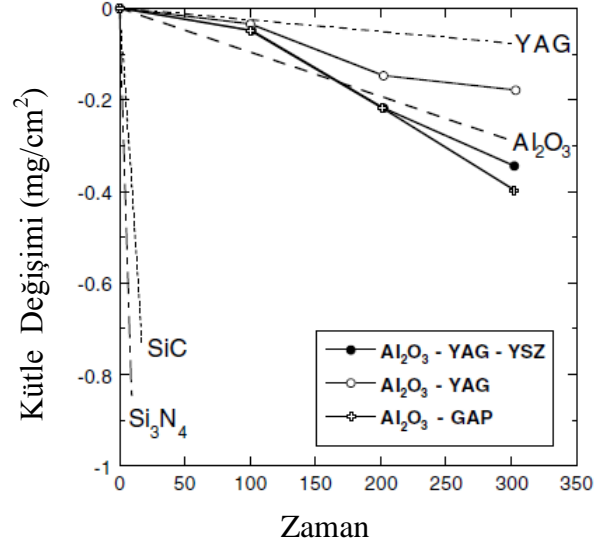
$Al_2O_3$ /EAG ötektik seramiklerinin aktivasyon enerjisi ise  $252 \pm 77$  kJ/mol değerlerindedir. Fakat  $Er^{+3}$  iyonun  $Al_2O_3$  fazı içerisindeki aktivasyon enerjisi değeri ve  $Al^{+2}$ ,  $O^{2-}$  ve  $Er^{+3}$  iyonlarının  $Er_3Al_5O_{12}$  fazı içerisindeki aktivasyon enerjisi değeri hakkında bir bilgi yoktur fakat kabalaşma esnasında  $O^{2-}$  iyonu  $Er_3Al_5O_{12}$  fazına,  $Er^{+3}$  iyonu ise  $Al_2O_3$  fazına doğru nüfus eder [57].

Bu sonuçlar doğrultusunda YKÖ oksitler genellikle homojen bir şekilde kabalaşır, fakat diğer araştırmalara göre tespit edilen  $Al_2O_3$ - YAG [58-60] ve  $Al_2O_3$ -YSZ [61] kompozisyonlarının yüzeylerindeki heterojen ve bölgesel kabalaşmanın nedeni; yüzeyde kalan kir ve toz ile etkileşime girmesidir.

#### 4.2.2. Oksidasyon ve Kimyasal Direnç

YKÖ oksitler, yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direncine sahiptir çünkü arayüzler arasında kirlilik bulunmaz ve oksitlerin doğası gereği yüksek kararlılığa sahiptir. Örneğin,  $Al_2O_3$ -YAG ötektik kompoziti  $1700^\circ C$ 'de 1000 saat boyunca bekletilmesine rağmen herhangi bir ağırlık veya hacimsel değişim gözlenmemiştir. Aynı ortamda  $Si_3N_4$  ve  $SiC$  numuneleri ise 10-20 saat sonrasında oksitlenmiştir [11]. Bir başka çalışmada ise ötektik sıcaklığı  $1826^\circ C$  olan  $Al_2O_3$ -

YAG ötektik kompoziti, 1800°C’de 20 saat boyunca argon veya kuru hava atmosferinde herhangi bir ağırlık ve hacim değişimi yoktur [62]. Böylece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG ikili sisteminin, oksijen atmosferinde ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

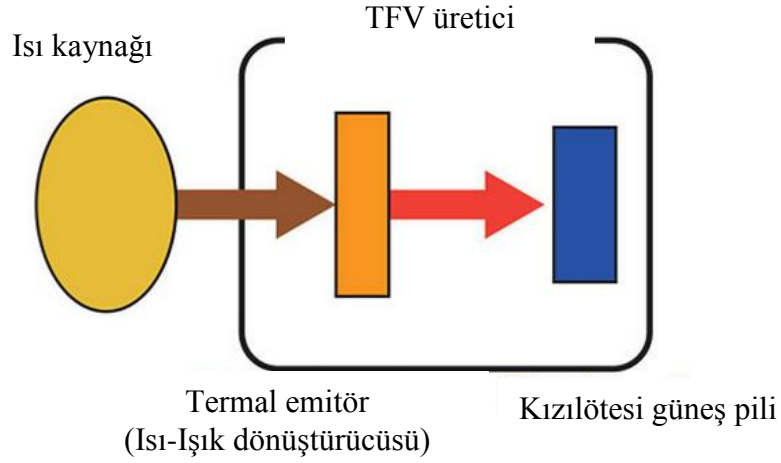


Şekil 4.5. Nemli Ar atmosferinde farklı malzemelerin 1500°C’deki zamana bağlı ağırlık değişimi[63]

## 5. YKÖ OKSİTLERİN KULLANIM ALANLARI

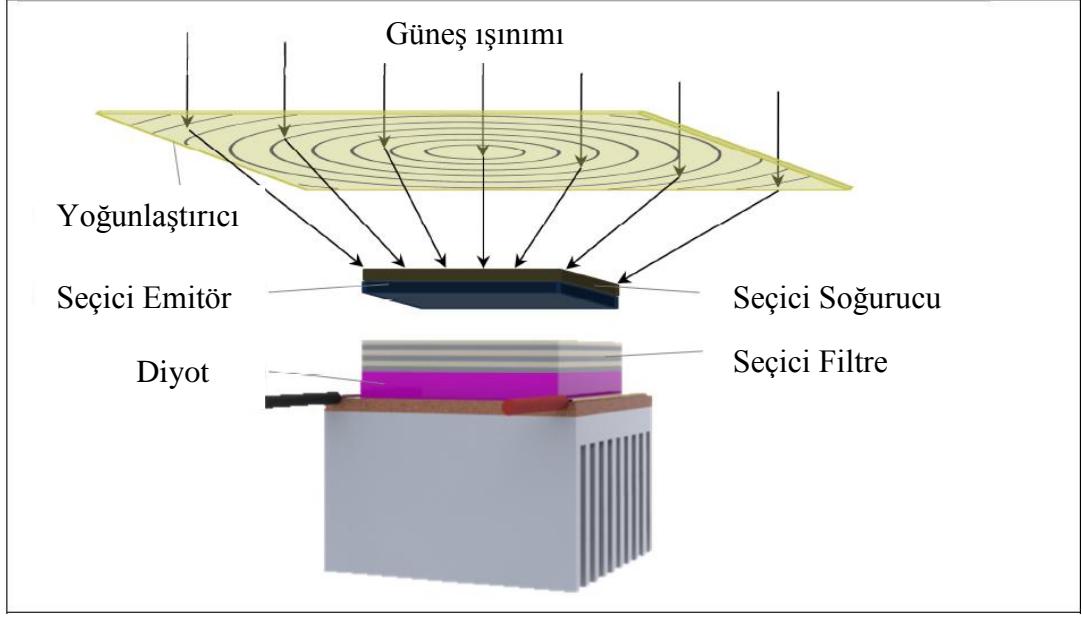
### 5.1. Termofotovoltaik (TFV)

Son zamanlarda, ötektik seramiklerin mükemmel mekanik özellikleri göz önünde bulundurularak; belli alanlardaki işlevselliğini arttırmak amacıyla araştırmalara devam edilmektedir [64]. Bu anlamda, nadir toprak elementi içeren ötektikler, dar bant aralığı sayesinde termofotovoltaik (TFV) jeneratörler için seçici spektral radyasyon kaynağı olarak umut verici adaylardır [65]. Bu cihazda enerji dönüşümü sağlanır, Şekil 5.1’de temsil edildiği gibi temelinde ısı enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek vardır [66].



**Şekil 5.1.** Termofotovoltaik hücrelerin çalışma şeması [67]

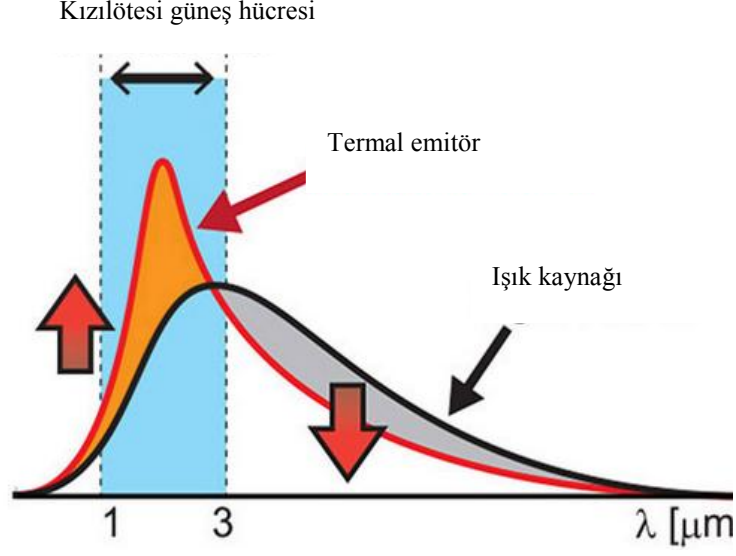
TFV jeneratör sistem Şekil 5.1.’deki gibi dört ana parçadan oluşmaktadır; ısı kaynağı, emitör, filtre ve fotovoltik hücreler. Emitör yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisini, dar bant yakın kızılötesi radyasyonuna çevirir ve bu dönüşüm sayesinde elektrik üretilir [67].



Şekil 5.2. TFV'yi oluşturan ana parçalar [68]

TFV'deki enerji dönüşümünün verimi, spektral (tayf) ve ısı kontrolü ile alakalıdır. Spektral kontrol ile hedeflenen amaç, Şekil 5.2.'de aktarıldığı gibi FV cihazına azami miktarda band aralığında veya daha yüksek enerjiye sahip fotonların ulaşmasını sağlamaktır. Fotovoltaik hücre ile spektral uyumu sağlamak için, emitör bir filtreden geçirilir [69].

Aktarım bölgesinin dışındaki düşük enerjiye sahip olan fotonlar elektrik üretiminde kullanılamaz ve atık ısıya dönüşür. Spektral kontrolü sağlamak için iki önemli nokta vardır. Birincisi, ideal bir seçici emitör, TFV hücresi ile örtüşen dalgaboylarını yayınlamalıdır ve emisyon bandının dışındakileri ihmal etmelidir. Ayrıca filtre veya yansıtıcı uzun dalgaboyuna sahip ışıkları, emitöre yönlendirmelidir. TFV'nin enerji üretebilmesi için gerekli olan foton enerjisi ve dalgaboyu, 800'den 3000 nm aralığındadır ve atomların veya moleküllerin elektronik geçişi sırasında, TFV gerekli olan bu radyasyonu üretebilmelidir. Emitörün ve ışık hücresinin dalgaboyu uyumu önemlidir, çünkü oluşan güç yoğunluğu, emisyon sıcaklığının dalgaboyunun ( $\lambda$ ) 5.dereceden tersi ile orantılıdır. Küçük bir uyumsuzluk sonucunda cihazda oluşan güç yoğunluğunda büyük bir kayıp meydana gelir [70].



Şekil 5.3. Güneş hücrelerinde kullanılan termal emitörlerin dalgaboyu aralığı [67]

Spektral kontrol için bir diğer önemli nokta ise, ısı kaybını önlemek için uygun tasarımlar ve malzemeler seçilmesidir. Örneğin; filtrenin yüksek sıcaklıkta kararlı, keskin aktarım gradyanına ve yüksek geniş bant emitör değerine sahip olması gerekirken, emitörlerin çalışma sıcaklıkları 1000°C'lerin üzerindedir. Bu parçaların malzemesi olarak genellikle nadir toprak elementleri tercih edilmektedir [70-71].

Oda sıcaklığında bulunan bir TFV sisteminin potansiyel güç yoğunluğu 9,9w/cm<sup>2</sup> değerlerinde iken potansiyel dönüşüm verimi ise %30 civarlarındadır [72]. Geleneksel elektrik üreten sistemler ile kıyaslandığında hareketli parça bulunmaması, yüksek güç yoğunluğu ve geniş çaplı ısı kaynağı (fossil kaynaklar, radyoizotoplar, güneş ve endüstriyel artık ısı kaynakları gibi) ve düşük maliyeti ile birçok avantaja sahiptir [73]. Bu yüzden TFV sistemlerinde, yüksek sıcaklık termal emisyon malzemesinin geliştirilmesi günümüzde ilgi çekici bir konudur.



nedeni, 4f yörüngesinde bulunan elektron sayılarıdır. Nadir toprak elementlerinin doymamış 4f elektronik yapılarından kaynaklı ışık yayma özelliği bulunmaktadır [78].

Atomlar katı hal yoğunluğunda sıkıştığında, izole atomlar yüzünden emisyon değeri sürekli bant emisyonu ile değil kesikli spektrum ile yayın yapar. Lantanit veya nadir toprak elementi yüksek katı hal yoğunluğu nedeniyle izole atom gibi davranır. Bu elementlerin iki ve üç değerlilikli iyonlarının, absorpsiyon ve emisyon miktarı 5s ve 5p elektron yörüngelerinden kaynaklanır. NTE, elektronların yörüngelerde dağılımı sonucunda ( $1s^2-2s^2-2p^6-3s^2-3p^6-3d^{10}-4s^2-4p^6-4d^{10}-4f^{12}-5s^2-5p^6-6s^2$ ), kabukta bulunan 5s ve 5p orbitallerinde bulunan elektronlar perdeleme etkisi yaratır. Yani bu yüksek enerjili orbitallerde bulunan elektronlar, 4f yörüngesinde bulunan zayıf alan etkileşimine sahip elektronları dıştan gelecek etkilere karşı korurlar. Bu nedenle oluşan bandlar düzgün ve dardır. Katı haldeki nadir toprak iyonları, *continuous gray body manner* daha fazla dar bant emisyonu yapar. 1200-2000 K sıcaklıkları arasında nadir toprak elementleri güçlü yayın bandına (yakın kızılötesi yakın değerler  $800 < \lambda < 3000$  nm) sahiptir [79].

Bu özellikleri sayesinde manyetizma ve elektronik özellikleri, bu elementlerin nadir toprak fosforların üretiminde, çok güçlü manyetik ürünlerde, hidrojen depolama malzemelerinde ve katalizörler gibi birçok farklı kullanım alanında tercih edilmektedir. Nadir toprak elementleri, günümüzde hibrid arabalarını, elektrikli taşıt araçlarını, rüzgar türbinlerini, güneş enerjileri panellerini, MR makinelerini ve daha bir çok temiz enerji teknolojisini hayata geçirmektedir. NTE'ler birçok yeşil enerji teknolojilerinde gerekli olmalarından dolayı yeşil elementler diye de bilinmektedir. Bununla birlikte NTE'ler, LCD ve LED televizyonları, mıknatıslar, şarj edilebilen piller, dijital kameralar ve cep telefonlar gibi günümüz ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır. Yayınım bandı konumu dolayısıyla, TFV cihazlar için erbiyum, holmiyum ve disporisyum seçici emisyon malzemesi olarak nadir toprak elementlerinden en uygunlarıdır [79].

TFV cihazlarının verimini arttırabilmek için emitörün emisyon bandı, fotosel olarak kullanılan malzemenin band aralık değeri ile uyumlu olması gerekmektedir. Buna ek olarak da TFV cihazında kullanılan seçici emitörlerden beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir:

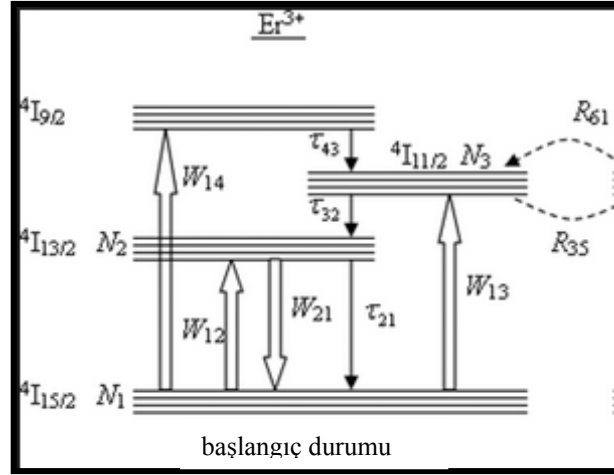
- Seçici emisyon spektralının, kullanılan FV hücrede kullanılan malzemenin bant aralığı değerine yakın ve eşit olması
- Isı kaynağı olarak yanma gazı kullanılıyorsa, gazın hareketini sağlamak için yapının gözenekli olması gerekli
- Emitör mekanik olarak kararlı olmalı
- Emitör termal olarak da çalışma sıcaklıkları olan 1800K'de kararlı olmalı
- Yüksek termal şok direncine sahip olmalı çünkü malzeme çalışma koşulunun gereği olan çok sayıdaki soğuma-ısınma döngüsünden hasar almamalı [80]

Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre nadir toprak elementlerinden  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 'in TFV cihazlarında seçici emitör olarak kullanılmaya uygundur,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve güçlü bant emisyonuna sahiptir. Bu özellik yüksek sıcaklıklarda yüksek uyarılmalara olanak sağlar. Özellikle, erbiyum iyonları güçlü termal emission banda sahiptir. Çizelge 5.1.'deki gösterimdeki gibi  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 'in emisyon bant değeri silikon malzemesinin band aralığı değeri ile ve  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 'in ise daha düşük değerlere sahip olan GaSb ve SiG malzemelerinin bant aralık değerleri ile eşleşmektedir [81].

**Çizelge 5.1.** Seçici emitör olarak kullanılan bazı nadir toprak oksitlere uygun fotoseller<sup>[70]</sup>

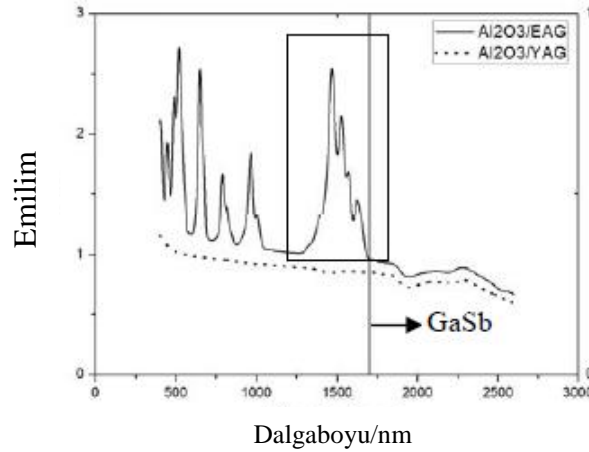
Malzeme	Geçiş Orbitali	Tepe Noktasından Gelen Enerji (eV)	Fotosel Hücre
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$^2F_{5/2}-^2F_{7/2}$	1,29	Si
$\text{Er}_2\text{O}_3$	$^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$	0,0827	GaSb, SiGe
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$^5I_7-^4I_8$	0,62	InGaAsSb

Nadir toprak elementleri, bant aralık değerleri konusunda uygun olmasına rağmen, çalışma koşullarının gereği olan mekanik özelliklerin iyileştirilmesi açısından  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kompozit şeklinde kullanılmaktadır.



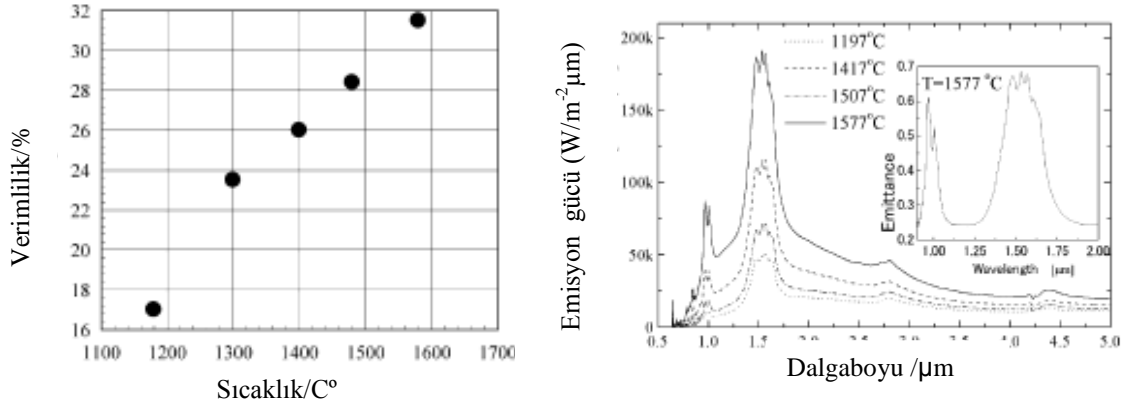
Şekil 5.5.  $Er^{3+}$  iyonun enerji seviyeleri ve enerji taşınımı süreci [82]

%18 mol  $Er_2O_3$  içeren  $Al_2O_3$  kompozisyonu  $1,5\mu m$  dalga boyunda çok yüksek emisyon değerine sahiptir ve Şekil 5.6.'da grafikteki gibi GaSb malzemesi ile eşleşmektedir [82].



Şekil 5.6.  $Al_2O_3/Er_2O_3$  ötektik kompozitinin emisyon spektrumu [83]

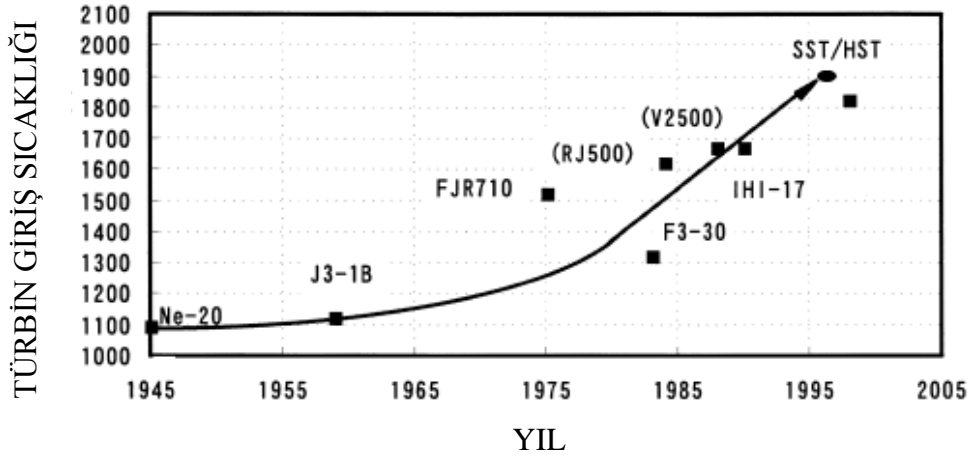
Şekil 5.6.'da bakıldığında ise  $1,5\mu m$  dalga boyundaki, emisyon gücünün artan sıcaklıkla artıyor ve  $1557^\circ C$ 'de  $180W/m^2$  değerine ulaşıyor.  $\Gamma$  işaret, seçici emisyon verimi simgelemektedir. Emisyon verimi ise FV hücresinin hassas bölgede yansıtma gücünün toplam yansıtılan güce oranıdır.  $Al_2O_3/Er_2O_3$  ötektik seramiğinin sıcaklıkla olan verim değişimi Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Artan sıcaklıkla beraber TFV'nin verimi de artmaktadır [82].



Şekil 5.7.  $Al_2O_3/Er_2O_3$  ötektik kompozitinin sıcaklığa bağlı emsiyon verimi ve emsiyon gücü değişimi [82]

### 5.1.2. Uçak Motoru Bileşenleri

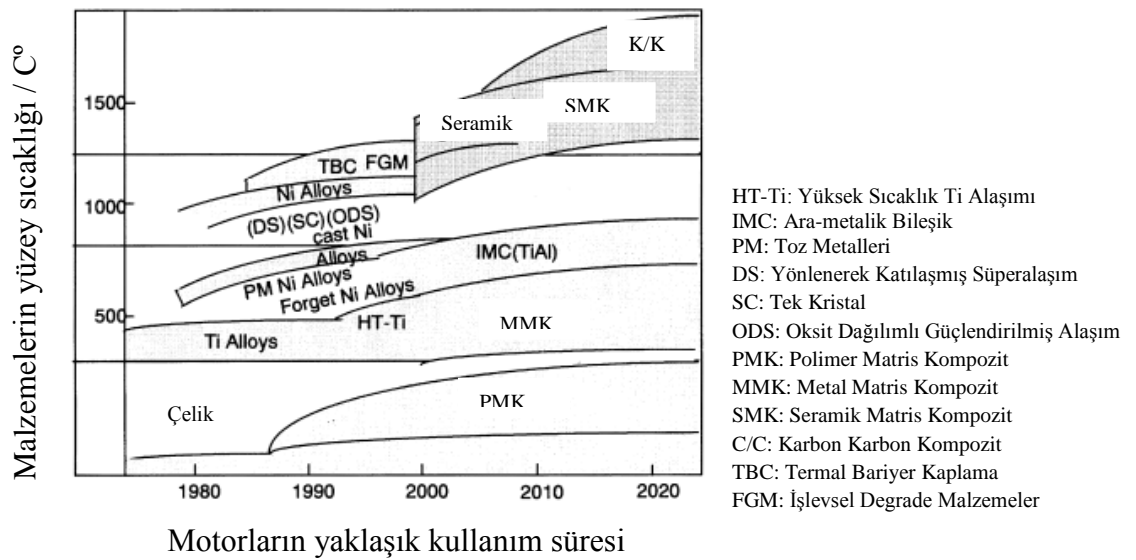
Hızla gelişen ileri uzay teknolojisi ile yüksek sıcaklık malzemelerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır (Şekil 5.8.). Bu malzemelerin gelişmesi ile uzay mekiklerinin, uzay araçlarının ve uyduların gelişmesinde çok önemli bir yere sahiptir [84].



Şekil 5.8. Türbinlerdeki uygulama sıcaklığının yıllara göre değişimi [85]

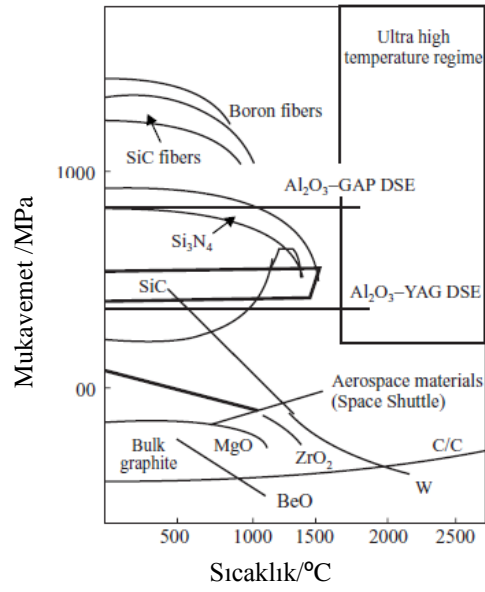
Uçak motorunun bileşenlerinden, yakıcılar, nozül kanatçıkları, bıçaklı diskler gibi parçaların üretimi sırasında seramik matris kompozitler tercih edilmektedir. Uçak motorlarında kullanılan malzemelerde aranan başlıca özellikleri; hafiflik, düşük emsiyon ve gürültü, minimum maliyet gibi yüksek

performans gibi sıralayabiliriz. Ek olarak, havalanma ve yolculuk sırasında çok yüksek sıcaklıklara ulaşılmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kalan bütün bileşenlerin yüksek sürünme direncine sahip olması gerekmektedir [86]. Termodinamiğin ikinci yasasına göre ısıl motorun etkinliği termodinamik döngüde maksimum sıcaklığa ulaşması ile sağlanmaktadır. 1990'lı yılların başından beri, 1650°C üzerindeki sıcaklıklarda ve oksitleyici ortamlarda kullanılabilir malzemenin üretimi üzerine çalışılmaktadır. Bu alanda tercih edilen önemli malzemelerden olan Ni esaslı süper alaşımların ergime sıcaklığının 1400°C'nin altında olması ve 1100°C üzerinde meydana gelen oksitlenme problemi daha yüksek sıcaklıklarda çalışmalarını engellemektedir [87]. Ayrıca gaz türbinlerinde bulunan nozül ve yapısal bileşenlerden, çok yüksek ergime sıcaklığı ve bu sıcaklıkta yüksek mukavemet ve tokluk değerleri beklenmektedir. Bu amaçla oksit dışı  $Si_3N_4$ , geçiş metali borürleri ( $ZrB_2$  ve  $HfB_2$ ) ve SiC-C kompozit malzemeleri bu alanda kullanılmak üzere çalışmalar yapılmıştır [88]. Çünkü seramik matris kompozitler, yüksek sıcaklık performansı, süper alaşımlı metallere göre daha iyi ve daha yüksek kırılma tokluklarına, ısı dayanımına, korozyon direnci ve düşük yoğunluğa sahiptir. Şekil 5.9.'da uygulamadaki yüzey sıcaklıklarına göre kullanılmaları uygun malzemelerin grafiği bulunmaktadır. Bu grafiğe göre de uçak motoru bileşenlerinden yakıcılar, nozül kanatçıkları, bıçaklı diskler gibi parçalar için seramik matris kompozitler tercih edilmektedir [86].



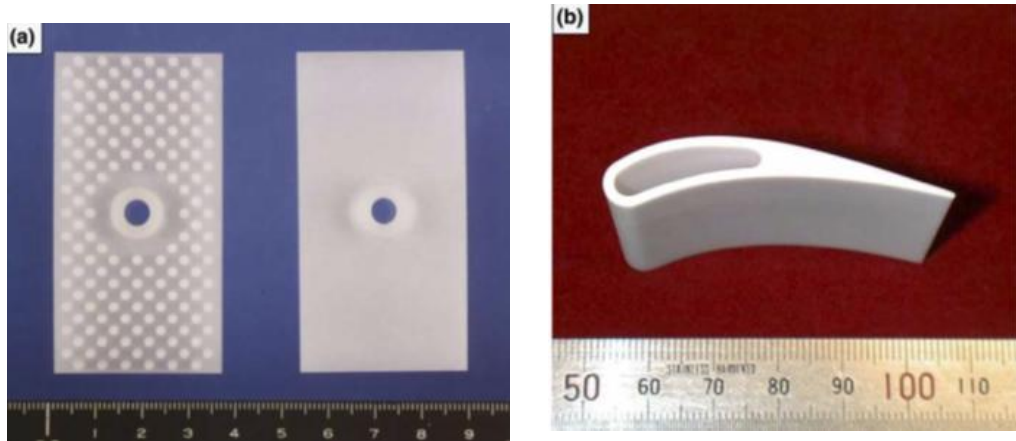
Şekil 5.9. Uçakların motorlar bileşenlerinde kullanılan seramik matrislerin kullanım potansiyelleri [86]

Genellikle geleneksel oksit seramiklerin üretimi toz sinterlenmesi ile gerçekleştirilir. Fakat sinterlenmiş seramik kompozit malzemeler tane sınırları içermesi nedeniyle çok yüksek saflıkta olsalar bile, tane sınırlarında yabancı atomların birikmesine ve yüksek sıcaklıklarda mekanik özellikleri kötü yönde etkileyecek camsı fazın oluşmasına neden olur. Yönlü olarak katılaşma tekniği ile tane sınırları yok olmaktadır. Böylece kompozitlerin, yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri iyileştirilmektedir. Özellikle de nadir toprak elementi katkılı alümina kompozitleri, oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar eğme mukavemet değerini (360MPa-500MPa) korumaktadır ve 1600°C’lerde basma sürünme mukavemeti, aynı kompozisyonun sinterleşme ile üretilmiş halinden 13 kat daha yüksek bir değere sahiptir [64]. Şekil 5.10’da bazı malzemelerin, sıcaklığa bağlı mukavemet değişimi bulunmaktadır. YKÖ oksitler dışında, oksitleyici ortamlarda 1650°C’lerin üzerinde, kullanıma uygun malzeme bulunmamaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 1650°C’lere kadar mukavemet değerini korumaktadır. Şekil 5.10’a göre diğer alternatif malzemelere bakıldığında, SiC fiberlerinin çok düşük sıcaklıklarda, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozitinin ise yaklaşık 1000°C’de mukavemet değerlerinin azalmaya başlamaktadır. Diğer bir yandan, tek kristal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (safir) yüksek sürünme direncine sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda termokimyasal kararlılığını koruyabilmektedir. Fakat çatlak oluşması ve ilerlemesi yüzünden mukavemet değerinde büyük düşüş gerçekleşir [89].



Şekil 5.10. Bazı malzemelerin sıcaklığa bağlı mukavemet değişimi

Enerji verimini arttırmak, CO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi kirleticilerin salınımını engellemek için türbinlerde YKÖ oksitler tercih edilmektedir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG malzemesiden yapılmış oyuk türbin nozulu ve yanma hazne ucu Şekil 5.11.'deki gibidir.



Şekil 5.11. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG malzemesiden yapılmış uçak motor bileşenlerinden yanma haznesi ucu ve oyuk türbin ucu [88]

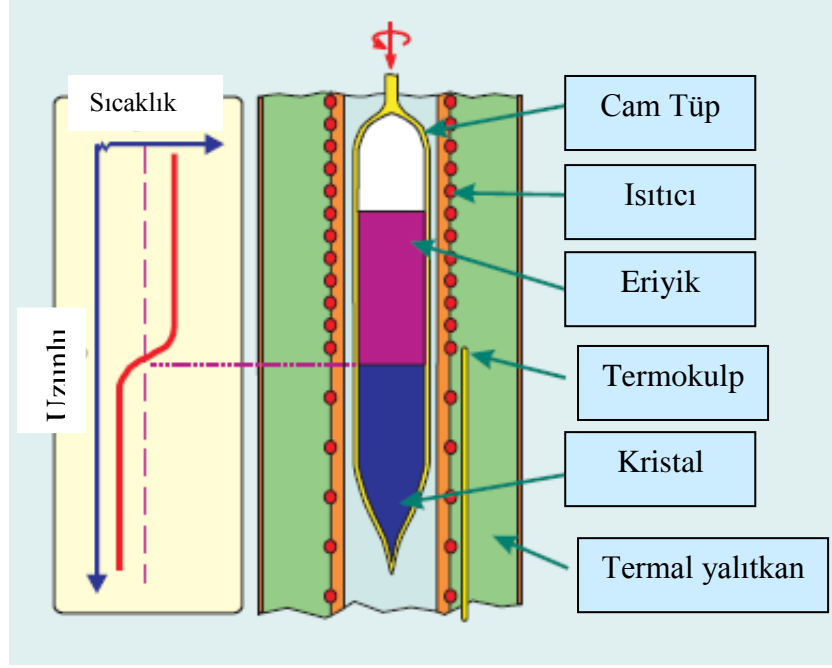
## 6. ÜRETİM METODLARI

$Al_2O_3$  esaslı ötektik seramikler çok yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmaları (1800°C ve üzeri), üretimler esnasında, yüksek maliyet, konveksiyonal üretim metotlarının ve ekipmanlarının etkin bir şekilde kullanılamaması gibi nedenlerden dolayı kısıtlanmaktadır. Örneğin;  $Al_2O_3$  esaslı seramiklerin basınçsız sinterlenmesi için çok yüksek sıcaklıklara ve sürelerle ihtiyaç vardır. Bu üretim koşulları ise tane büyümesine ve dolısıyla mekanik özelliklerin kötüleşmesine neden olmaktadır. Yüksek basınç ve düşük sıcaklık ile sinterlendiği zaman ise en fazla 1 GPa mukavemet değerlerine ulaşılır [90].

Bu nedenle, yönlendirilerek katılaştıran ötektik seramiklerin üretiminde, konveksiyonal yöntemlerden farklı teknikler ve cihazlar kullanılmaktadır. Ayrıca, mikro ve makro yapıda homojen bir mikroyapı elde etmek için, yüksek ısıl gradyanla ile katılaştırmak gerekmektedir.

### 6.1.Bridgman Tekniği

Bridgman yönlü katılma tekniği, tek yönlü ısı akış koşullarında katılaştırılabilmesi için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bridgman tekniğinde numune tüpü veya fırın sabit bir doğrusal hızla hareket eder. Bridgman yönlü katılma tekniğinde, sıcak zon düşey konumdaki tüp fırınla sağlanır. Fırın ısınma tüpünün havaya veya soğutucu ortama açılan alt ucu ile sıcak zon arasında, sabit bir pozitif sıcaklık gradyanı oluşur. İçinde sıvı malzeme bulunan ince tüp şeklindeki pota, bu gradyan doğrultusunda sabit bir doğrusal hızla aşağıya doğru (sıcak zondan soğuk zona doğru) indirilir veya çekilir. Bu çekilme sırasında kalıbın alt bölgeleri soğutucunun etkisiyle soğuk, fırın içinde kalan üst bölgeleri ise sıcak olur ve alt üst bölgeler arasında Şekil 6.1'de görüldüğü gibi bir sıcaklık gradyanı oluşur. Katı-sıvı arayüzeyinde sabit bir sıcaklık gradyanı sağlamak için sıvıya sürekli ısı enerjisi verilir. Bu sıcaklık gradyanı altında, katılmanın kalıp tabanından başlayarak dikey yönden üst bölgelere doğru ilerletilmesi numune boyunca düzgün yönlenmiş bir tane yapısı üretir. Bridgman sistemleri kullanılarak yatay veya dikey yönde kristal büyütülebilir [37].



Şekil 6.1. Bridgman metodunun çalışma prensibini ve üretilen kristalin ısı gradyanı [91]

Sıvının katının üzerinde katılaşması sırasında, pozitif sıcaklık gradyanı oluşturan yer çekimi vektörüne ters olduğundan kritik Rayleigh sayısı ( $Ra=1000$ ) aşılmadıkça sıvının kaldırma kuvvetinden kaynaklanan konveksiyon oluşmaz. Enerjinin konveksiyon yolu ile taşınması ile ilgili yapılan kuramsal hesaplar, konvektif hareketin başlayıp başlamayacağını Rayleigh sayısı olarak bilinen boyutsuz bir niceliğe bağlı olacağını öngörmektedir [37]. Gerekli ısı enerjisi, radyo frekansı, indüksiyon veya direnç ısıtıcıları ile sağlanır. Tüp şeklindeki pota cam, kuvars, seramik veya grafitten yapılır [37].

Bridgman tekniğinde, ısı gradyanı genellikle  $10^2$  K/cm değerinden bile daha azdır. Buna bağlı olarak, büyüme hızı da ( $v < 100$  mm/s) düşüktür ve alümina esaslı nadir toprak elementi katkılı kompozit fazları arasındaki mesafeler ( $\lambda < 10\mu\text{m}$ ) büyüyecektir [91].

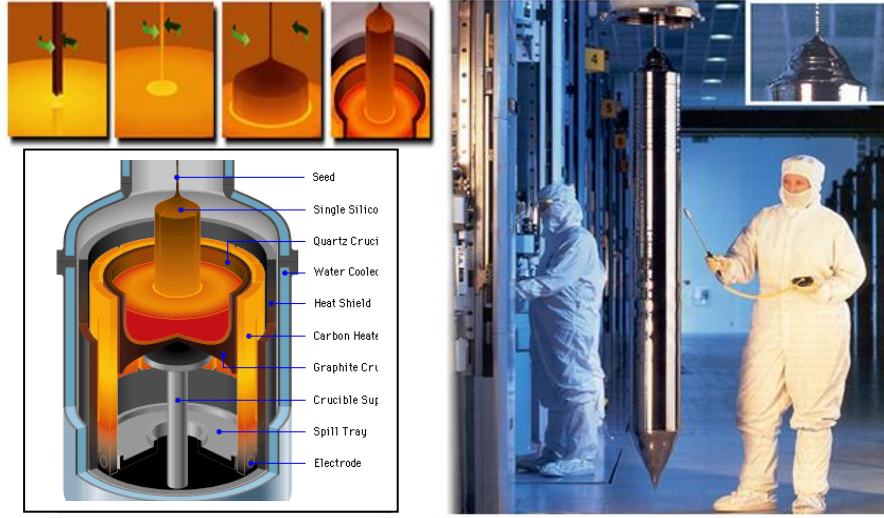
Ötektik ve ötektik olmayan kompozit malzemelerden yüksek sıcaklığa dayanıklı jet motoru türbin kanatçığı üretimi için bu tekniği kullanan endüstriyel sistemler geliştirilmiştir. Bu endüstriyel sistemlerde, radyo frekans indüksiyonu ile ısıtılan hassas döküm kalıbındaki sıvı alttaki soğutucu metal ile temas halindedir [92].

Bridgman tip düzeneklerde istenilen boyutlarda ürün elde edilebilir, numune boyutu sadece kullanılan potanın büyüklüğüne bağlıdır fakat metodun bazı dezavantajları vardır. 100K/cm gibi bir değerle yavaş soğumaktadır. Bu da homojen olmayan mikroyapı demektir. Bu yüzden, sistem sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi amacıyla ancak yeterince küçük numune çapları için kullanılabilir. Bu yöntem kullanıldığında işlem süresi yavaş gerçekleşir ve pozitif sıcaklık gradyanını işlem sırasında koruyabilmek için sıvıya sürekli ısı verilmelidir. Bu nedenle Bridgman sistemleri yüksek maliyet oluşturuca özellikleri nedeniyle daha çok araştırma çalışmaları için kullanılabilir [93].

### **6.2.Czochralski Tekniği:**

Genellikle tek fazlı, tek kristal yarıiletken üretiminde kullanılan bu teknikte, Şekil 6.2'deki gibi eriyik malzeme bir pota içinde bulunur ve malzeme ile temas halindedir. Önceden üretilen bir tek kristal, çekirdekleyici olarak kullanılmaktadır. Ergime sıcaklığının biraz üzerinde sıvı yüzeyine değdirilen harici tek kristal çekirdeğin ucunun erimesi sağlanır. Sonrasında ise çekirdek sabit ve doğrusal bir düşük hızda geri çekilerek (0,5-13mm/s) sıvının bu çekirdek ucunda katılaşım büyümesi sağlanır. Çekme işlemi sırasında, harici tek kristal çekirdek küçük bir açılma hızla ( $\omega$ ) döndürülür. Şekil 6.2'de kristalin büyüme aşamaları da yer almaktadır. Cihazın türüne göre değişiklik gösterse bile termal gradyanı, 20-100K/cm değerleri arasında değişmektedir [37].

Czochralski tekniği ile az hatalı, yüksek kaliteli katılar elde edilir, potadan kaynaklı kirlilik söz konusu değildir. Diğer avantajları ise özellikle uçucu malzemeler için uygundur, malzeme kaybı olmaz, mikroyapıda radyal homojenlik söz konusudur. Fakat üretilen malzemelerin içerisinde yüksek termal stres içermektedir [37].

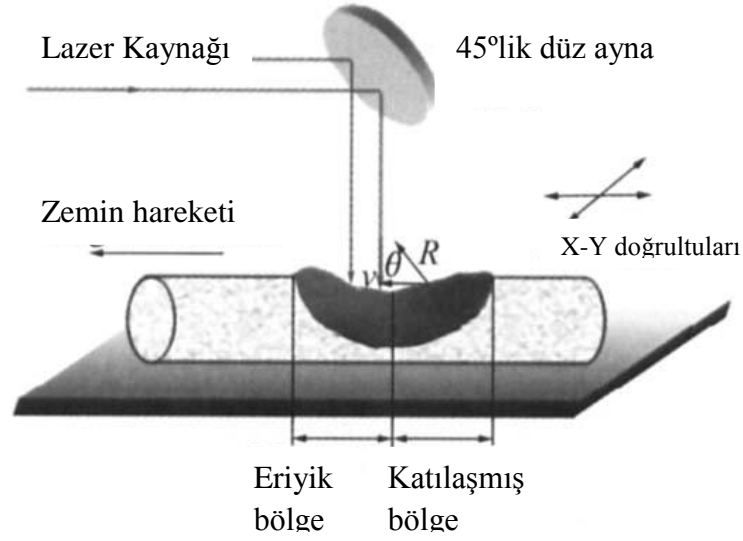


Şekil 6.2. Czochralski tekniği ile kristal büyümesi aşamaları [96]

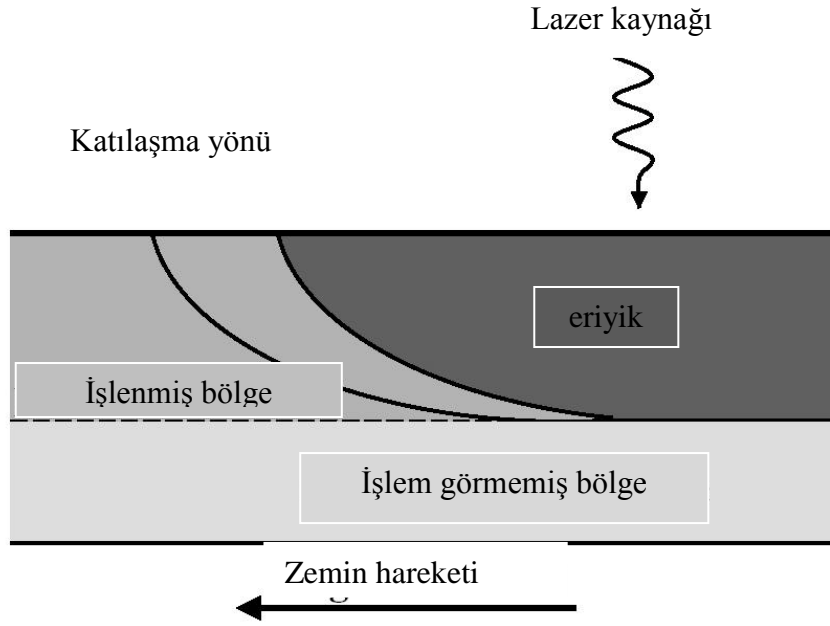
### 6.3.Lazer Isıtmalı Yüzen Bölge (LHFZ) Yöntemi:

Günümüzde ötektik seramik kompozitlerin diğer bir üretim yöntemi ise net ölçümlü ileri görüş sistemlerinde kullanılan terbiyum alüminyum garnet transparant magnetik materyalleridir. Bu malzemelerin üretiminde genellikle lazer ısıtmalı yüzen bölge kullanılır. Bu büyütme metodu, 4 lazer ışını ve 4 halojen lambasının kontrollü sıcaklık gradyanı ile beraber kombine edilmesinden oluşturulmuştur. Katılma rejimi Şekil 6.3'dekiler gibidir.

LHFZ yöntemi, tek kristal elyaflar üretmek için kullanılmaktadır. Bu cihazda ısı kaynağı lazerdir. Czochralski tekniğindeki gibi önceden üretilmiş tek kristal çekirdekleyici olarak, eriyik malzemeye değdirilir. Czochralski tekniğinden farkı, 60 kat daha hızlı elyaf çekebilme imkanı ve üretim sırasında potaya ihtiyaç duyulmamasıdır [94]. Sıvı/katı arayüzeyinde büyük ısı gradyanı ( $10^4\text{K/cm}$ ) ve yüksek büyüme hızı sağlar [95]. Tek kristalin büyüme hızı  $10\text{mm/s}$ 'yeden  $1000\text{mm/s}$ 'ye kadar değişmektedir. Böylece üretim parametrelerini değiştirerek, farklı mikroyapılara sahip kristaller büyütülür. Üretilen ötektik kompozitlerin, fazlar arasındaki mesafesi  $0.1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$  büyüklüğü arasında değişmektedir. Ayrıca üretim sırasında pota kullanılmadığı için yüksek saflıkta ürünler elde edilir. Bu avantajlarının yanı sıra, bu yöntemle sadece küçük boyutlarda numune üretebilmek gibi bir dezavantajı vardır. Büyük boyutlardaki üretimlerde sıcaklık gradyanı ve katılma hızı birbirinden ayrı kontrol edilememektedir [97].



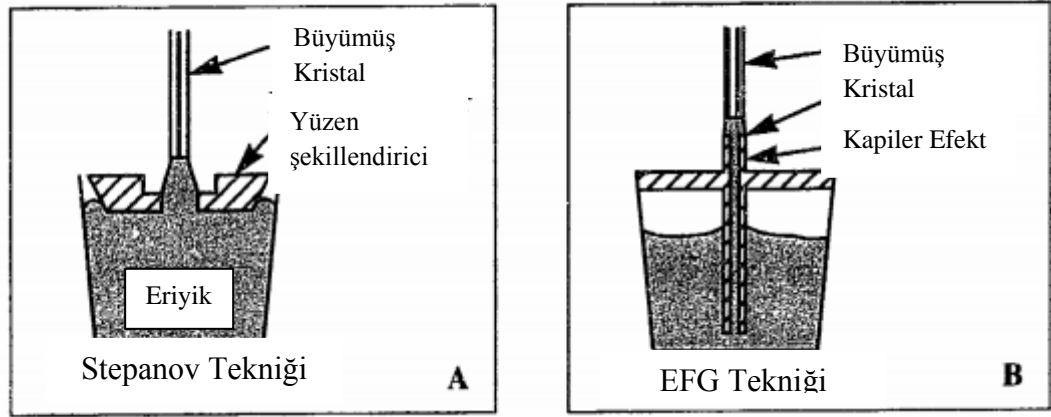
Şekil 6.3. LHFZ metodunun çalışma şeması



Şekil 6.4. Lazer ile etkileşime giren yüzeyin katılma şeması

#### 6.4. Kenar Tanımlanan Film Beslemeli Büyüme (EFG) Yöntemi

Kenar tanımlanan film beslemeli büyüme (EFG) yöntemi tek kristal üretmek için 1970'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu yöntem ile genellikle silikon ve tek kristal safir üretilmektedir. Pota içerisinde bir kanal bulunmaktadır. Oluşan kapileri kuvvet sayesinde, Şekil 6.5.'deki gibi kanalın uç noktasını ulaşan eriyik çekirdeklenecek katılır. Kristalin büyüme hızı 10-40mm/sa'dır [98].



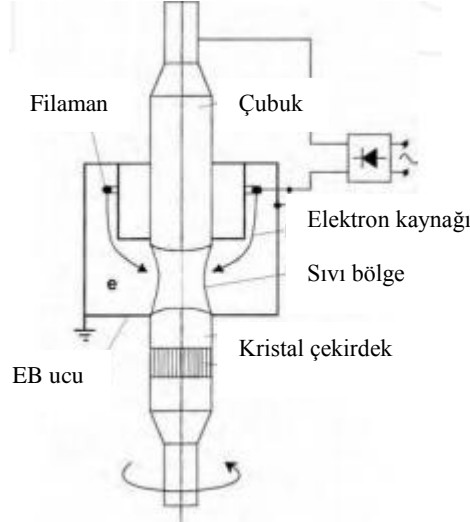
Şekil 6.5. EFG tekniğinin üretim şeması [98]

### 6.5. Elektron Demeti Yüzer Bölge Eritme (EBFZM) Yöntemi

Hızlı prototipleme prosesi geliştirilmeden önce elektron demeti; yüksek saflıkta metal eritme, kaynak, litografi, sterilizasyon, yüksek enerjili ışın uygulamaları ve kaplama gibi birçok alanda kullanılmaktaydı. Bu konuda ilk çalışmalar Ralf ve OveLarson'un bir hızlı prototipleme cihazını icat etmeleri ve 1993 yılında metal tozlarının elektron demeti kullanılarak katmanlar halinde kaynaklanmalarını sağlayan patentin kabulü ile başlamıştır. Daha sonra İsveç Chalmers Üniversitesi ve Arcam AB firması, elektron demeti eritme teknolojisi konusunda ortaklaşa yeni çalışmalar gerçekleştirmiştir. Firma "CAD to Metal" adı ile 4.8 kW güce sahip elektron demet tabancasının bulunduğu, elektronların kinetik enerjisi ile metal tozlarının eritildiği cihazını pazara sunmuştur [99-100].

EBFZM metodu, yüksek sıcaklıklarda, reaktif sıvı faza sahip olan metallerin üretimi için uygundur. Refrakter metallerin ve onların alaşımlarının eritilmesi ve safsızlaştırılması için bilinen en iyi yöntemdir. EBFZM büyük boyutlarda tek kristal ve yönlü katılaştıran kompozit üretmek için yaygınca kullanılan bir yöntemdir. Cihaz yüksek enerji yoğunluğuna ve sıcaklık gradyanına (350-500 K/cm) sahiptir. Yüksek sıcaklık gradyanı sayesinde ince ötektik mikroyapılar elde edilir. Geniş bir katılma hızı aralığına sahiptir ve sıcaklık gradyanı ve katılma hızı birbirinden bağımsız kontrol edilmektedir. Bu üretim yönteminin en büyük avantajı pota içermemesidir. Sıvı faz yüksek yüzey gerilmesi sayesinde bir arada tutulmaktadır. Fakat bu yöntemin kusuru ise

genellikle iletken numuneler kullanılabilir [101]. Şekil 6.6.'daki gibi sıvı faz iki katı dikey ve eş doğrultudaki çubuklar arasında yüksek yüzey gerilmeleri sayesinde tutulur.



Şekil 6.6. EBFZM cihazının parçaları[100]

## 6.6.Ark Ergitme

1.5 bar mutlak basınca kadar yüksek saflıkta argon atmosferi altında, reaktif ve yüksek ergime sıcaklığına sahip elementlerin ergitilmesi, alaşımlanması ve hazırlanan kompozitin dökümünün yapılmasına olanak sağlar. Ergitme süreci, tungsten uç (anot) ve bakır kalıp (katot) arasında kalan numunenin, elektrik arkının oluşumu ve oluşan yüksek sıcaklık vasıtasıyla ergitilmesi prensibine dayanmaktadır. Kullanılan bakır kalıbın iki ana görevi bulunmaktadır. Birincisi, yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde ark ergitme sürecinde katot görevi üstlenmesidir. Diğeri ise, bakırın yüksek ısıl iletkenliğinin, yüksek soğutma hızlarına ulaşılmasına imkan vermesidir. Böylece döküm sıcaklığındaki eriyik alaşım oda sıcaklığındaki bakır kalıp sayesinde aşırı hızlı soğutulur. Kompakt ark ergitme sistemi Edmurd Buhler MAM1 modeli 5 ile 20gr ağırlığındaki numuneleri en fazla 3500°C gibi yüksek sıcaklıklarda ergitilmesine olanak sağlamaktadır [102]. Oksidasyonu önlemek için hazne içerisindeki hava, pompa sayesinde boşaltıldıktan sonra Ar gazı ile doldurulur. Diğeri üretim yöntemleri ile

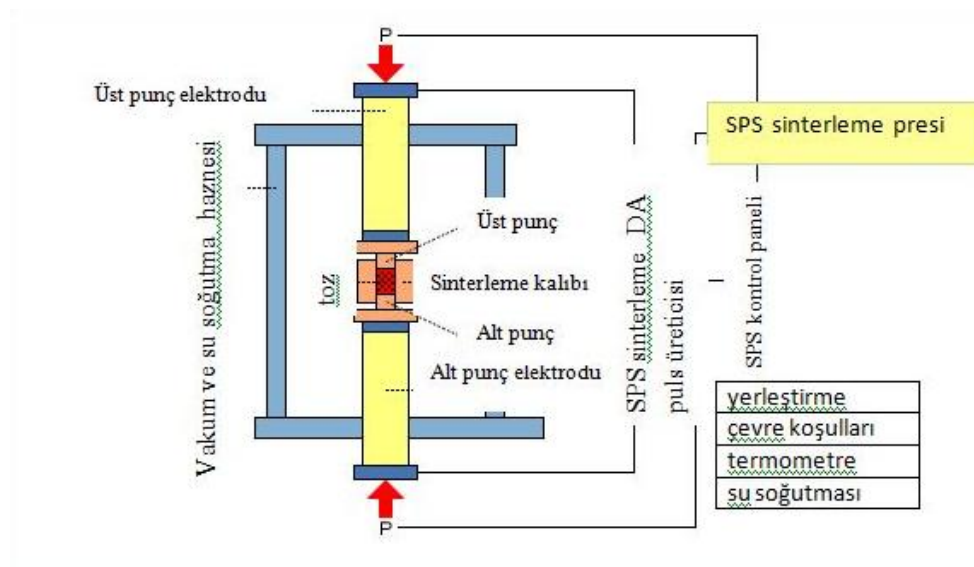
karşılaştırıldığında üretim oldukça kısa sürmektedir. Fakat numunenin konulduğu bakır pota alttan su soğutmalıdır, bu üretim metodunda katılma hızı kontrol edilememektedir.



Şekil 6.7. Ark ergitme cihazı [102]

### 6.7. Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi

SPS yöntemi, diğer basınçlı sinterleme yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. SPS sistemi; sıcak presleme (HP), sıcak isostatik presleme (HIP) veya atmosferik fırınlarda yapılan geleneksel sistemlere nazaran; hızlı sinterleme, çok az katkı ile sinterleme, üniform sinterleme, düşük işletme maliyeti, kolay operasyon gibi pek çok avantaj sunar [103].



Şekil 6.8. SPS şematik gösterimi [103]

Şekil 6.8’de SPS şematik gösterimi vardır. SPS sistemi temel olarak tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı üst ve alt elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi, pozisyon veya yer değiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesi ve çeşitli güvenlik tertibatları ile kontrol panelinden oluşmaktadır [103].

SPS yüksek sinterleme basıncı altında elektrik enerjisi ile toz partikülleri arasındaki boşlukları yüklemek suretiyle kısa periyotlarda malzemelerin sinterlenmesini mümkün kılar. SPS tekniğinin temel çalışma prensibi yüksek akım yoğunluğundaki doğru elektrik akımının grafit kalıp sistemi ve kompakt hale gelmesi istenen tozun içinden geçirilmesidir. Bu sayede diğer bilinen sinterleme yöntemlerinin tersine SPS tekniğinde numune, içeriden ısınır. Grafit kalıp ve numune direkt olarak yüksek darbeli bir akım ile ısıtıldığından, SPS üretiminde ısı verim çok yüksektir. Isının homojen uygulanması, yüzey pürifikasyonu ve aktivasyonu sonucunda yüksek yoğunlukta ve kalitede, homojen sinterlenmiş çok çeşitli numuneler elde etmek mümkündür. SPS sisteminde sisteme bağlı harici bir ısıtıcı yoktur, bunun yerine elektrik akımını oluşturan ve kalıp sistemine gönderen bir elektrik akım jeneratörü vardır. Bu sayede 300°C/dk gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabilir ve 15-100MPa aralığında basınç uygulayabildiği için sinterleme süresi dakikalar içerisinde tamamlanabilir. İşlem sırasında monitördeki

grafik sinterleşme rejimi hakkında birçok bilgi sunmaktadır. Örneğin malzemede gerçekleşen küçülmenin durduğu nokta bizi sinterleşmenin ve tam yoğunlaşmanın gerçekleştiğini veya grafikteki değişimler gerçekleşen reaksiyonların sıcaklıkları hakkında fikir vermektedir.

SPS işlemi dört alanda getirdiği yeniliklerle öne çıkmıştır.

- Hızlı sıcaklık artışı, tane boyutu kontrolü, kontrollü sıcaklık gradyentı.
- Katı-katı, birbirine benzeyen ve benzemeyen malzemelerin sinterlenebilmesi.
- Yüzey işlem tekniklerinde ve yüzey sertleştirme işlemlerinde, intermetalik malzemeler ve birbirine benzer olmayan metal ve cam gibi malzemelerin sinterlenmesi.
- Polimerlerin katılaşmasından tek kristallerin geliştirilmesi, kristal büyümesi, ötektik katıların sentezi [104]

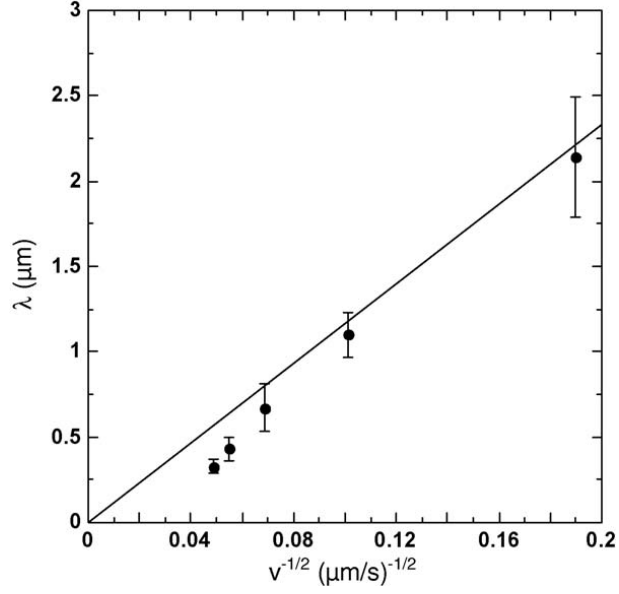
Literatürde de Lisobe ve arkadaşlarının [105] ve Young-Hwan Han, Jaehyung Lee'nin[106], SPS yöntemi ile  $Al_2O_3/GAP$  ve  $Al_2O_3/YAG$  ötektik oksit kompozitler üretimi ile ilgili çalışmaları mevcuttur.

Bu anlatılan yönlendirilerek katılaşma yöntemlerinin, üretim değişkenleri farklılaştırılarak, katılaştırılmış ötektik malzemelerde mikro ve makro yapı kontrolü ile mekanik özelliklerde iyileşme sağlanılmaktadır. Uygulama alanına göre, katılaşma hızı kontrol edilerek, uygun mikro yapı elde edilir. Hızlı katılaşma ile, fazlar arasındaki mesafeyi ( $\lambda$ ) nano boyutlarına kadar indirebilmek mümkündür.

## 7. ÖTEKTİK KATILAŞMA SIRASINDA MİKROYAPIYA ETKİ EDEN PARAMETRELER

Ötektik bileşimindeki sıvının sabit bir pozitif sıcaklık gradyanı (G) altında sabit bir doğrusal hızda (v) yönlendirerek katılaştırılmasıyla; bir anafaz ve bunun içine yerleşmiş mikroskobik ölçekte ince, düzenli aralarında eşit mesafe bulunan, katılma doğrultusunda yönlenmiş fiberler veya levhalar halindeki ikinci fazdan oluşan bir mikroyapı elde edilir. Bu şekilde tek bir işlemle yönlendirilmiş ve katılma hızının değiştirilmesi ile de fazların dağılımı da kolaylıkla kontrol edilmiş olur. Belli bir yönde, sabit hızla katılan ötektiklerin mikroyapısı, çok farklı ve çeşitli iki fazlı mikroyapı sahiptir. Ötektik kompozitlerin fazları lamelli, levhalı, çubuklu, süreksiz ve düzensiz gibi farklı şekillerde dağılmaktadır. Bu farklılıkların birçok sebebi vardır; arayüzey enerjisi, eriyiğin difüzyon hızı, iki fazın hacim oranları, tercihli büyüme doğrultuları ve fazların göreceli büyüme hızları gibi [107].

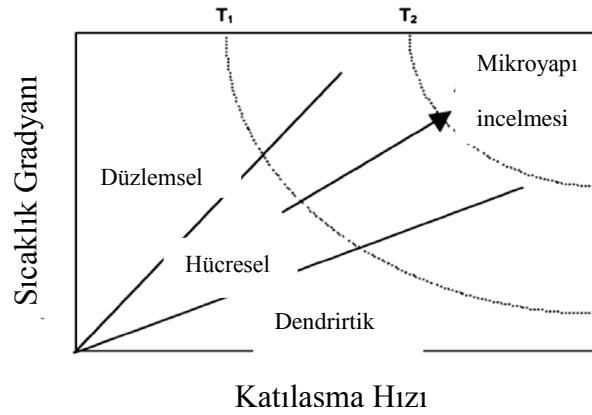
Ötektik büyüme sırasında, fazların büyüklüğünün kontrolü ve fazların homojen bir şekilde dağılabilmesini, katılma hızı ile kontrol edebiliriz. Katılma hızı (v) ve arafazlar arasındaki mesafeleri ( $\lambda$ ) arasındaki ilişki Hunt-Jackson yasası ile açıklanır;  $\lambda \propto v^{-1/2}$ . Her ötektik kompozisyonu için sabit ( $\lambda^2 v = c$ ) bir değer c bulunmaktadır.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  ötektik kompozit için Hunt-Jackson yasası şu şekilde yazılabilir;  $\lambda = 6.7v^{-1/2}$ . Fakat Péclet numarası  $<1$ 'den büyük değil ise Hunt ve Jackson yasası geçerli değildir.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  ötektik kompozitinin c değeri  $135\mu\text{m}^3/\text{s}$ 'dir [108].



Şekil 7.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG ötektik kompozitinin katılma hızı ve fazlar arasında mesafe bağıntısı<sup>[108]</sup>

Şekil 7.1.'e göre de ötektik kompozitin katılma hızı arttıkça, fazlar arasındaki mesafe de azalmaktadır.

Katılma hızı arttıkça, fazlar arasındaki mesafe de azalmaktadır. Katılma hızının artmasıyla beraber (100mm/sa üzeri), homojen lamelli yapı bozulur, koloniler oluşmaya başlar ve düzlemsel (faceted) büyüme başlar [109].



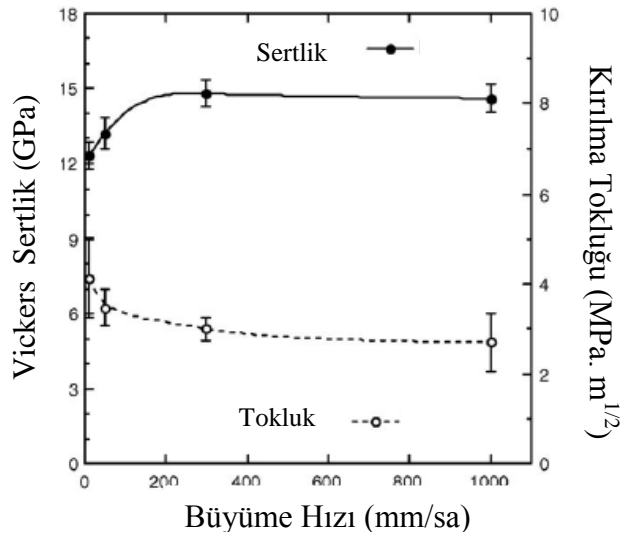
Şekil 7.2. Katılma hızı ve sıcaklık gradyanı değişkenleri ile elde edilen mikroyapılar

## 8. MEKANİK ÖZELLİKLER

### 8.1.Mukavemet

Bridgman tekniği ile üretilmiş  $Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}$  (EAG) ve  $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) ötektik kompozitlerin oda sıcaklıklarında mukavemet değerleri 0,5 GPa değerlerinden daha düşüktür, çünkü Bridgman yönteminde büyümesi hızı düşük olduğu için fazlar arası mesafe çoktur.

Diğer üretim yöntemlerinin gelişmesi ile farklı mikroyapılar elde edilmekte ve buna bağlı olarak da mukavemet değerlerinde iyileşme sağlanılmaktadır.  $Al_2O_3$ -YAG ötektiği yüksek termal gradyana (750 mm/s) sahip olan LHFZ yöntemi ile katılaştırıldığında oda sıcaklığındaki mukavemet değerinin 1,9 GPa değerine ulaşmaktadır. Katılma sonucunda iç içe geçmiş mikron boyutlarda fazlardan oluşan daha ince ve homojen bir mikroyapı oluşmaktadır [23].



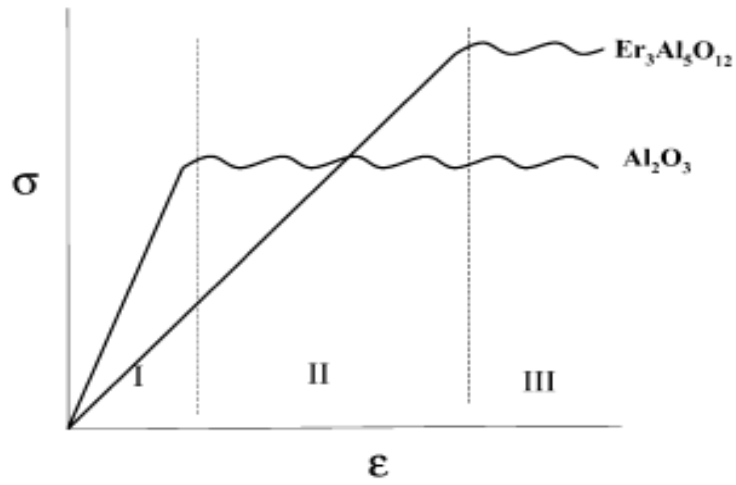
Şekil 8.1. Sertlik ve kırılma tokluğunun büyüme hızına göre değişimi

### 8.2.Elastik Modülü

Yönlendirilerek katılaştırılmış  $Al_2O_3/EAG$  ötektik kompozitleri çok yüksek sıcaklıklarda (ergime sıcaklıklarına yakın değerlerde) plastik deforme olmaya başlarlar. Elastik modülünü Şekil 8.2.'de olduğu gibi 3 ayrı bölgede

incelendiğinde, birinci bölgede düşük streslere maruz kalan fazların ikisi de elastiktir ve yüksek elastik modülü değeri sayesinde yükü  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazı taşır. Uygulanan yükün artmasıyla beraber ikinci bölgede olduğu gibi alümina akma noktasına ulaşmakta. Garnet yapısı ikinci bölgede hala elastiktir ve yük alüminadan garnet fazına aktarılır.

YKÖ yüksek sıcaklıklarda az da olsa mukavemet değerleri azalabilir bunun sebebi ise ince mikroyapının sıcaklıkla kabalaşmaya başlamasıdır ve plastik deformasyon yerine yapıda hata büyümesi gözlenmektedir.

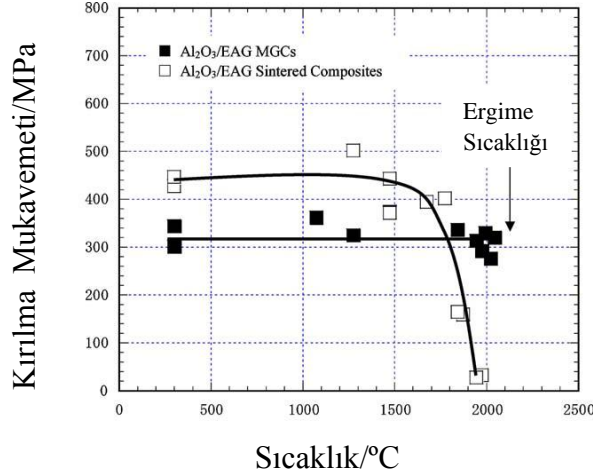


Şekil 8.2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve EAG fazlarının elastik modülü davranışları

Mikroyapı değişimi ile mukavemet değerlerinde artış sağlanırken, düşük kırılma toklukları yüzünden istenmeyen kırılmalar meydana gelmektedir.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  ötektik kompozitinin kırılma tokluğu değeri oda sıcaklığında  $\approx 2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  değerlerindedir. Kırılma tokluğu değeri faz arasındaki mesafeye veya malzemenin yönlenmesine (büyüme yönüne dik veya paralel olmasına) bağlı değildir.

### 8.3.Kırılma Mukavemeti

Hillig'e [110], göre kırılma mukavemeti,  $T/T_{3/2m}$  sıcaklığına ulaştığında azalmaya başlar.  $0.5T_m$  sıcaklıklarında mukavemet değerleri oda sıcaklığı değerlerinin yarısına kadar düşüş gösterir çünkü artan sıcaklıkla beraber, tane sınırlarında difüzyon artmakta ve plastik deformasyon neden olmaktadır.



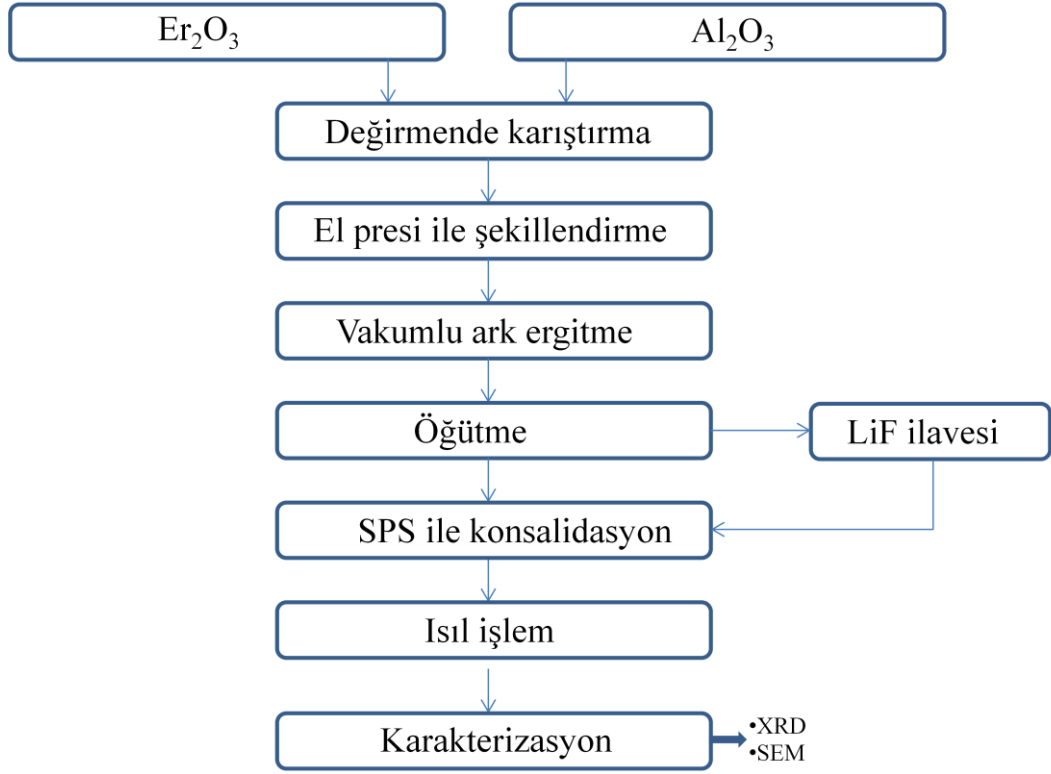
Şekil 8.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG kompozitlerinin sıcaklığa bağlı kırılma tokluğu değişimi

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG YKÖ ikilisinin ve aynı kompozisyona sahip sinterlenmiş kompozitinin, kırılma tokluğunun oda sıcaklığından 1800°C'ye kadar olan sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 8.3'de gösterilmiştir. YKÖ EAG kompoziti oda sıcaklığından 1800°C'ye kadar kırılma tokluğu yaklaşık 320MPa değerindedir. EAG kompozitinin ergime sıcaklığı ise 1800°C'nin biraz üzerinde ve 1810°C'dir. Sinterlenmiş EAG, oda sıcaklığında daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Fakat sıcaklığın artmasıyla beraber 1500°C'de mukavemet değerinde düşüş gözlenmektedir. YKÖ EAG kompozitin mukavemet değerinin değişmesinin nedenini ise mikroyapı ile açıklanabilir. YKÖ EAG tek kristal gibi sürekli bir ağa sahip ve birbirine içine geçmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve EAG fazlarına sahip, tane boyutu ve boşluk içermeyen bir mikroyapıya sahiptir [111].

Oda sıcaklığından 1400°C'ye kadar, sinterlenmiş kompozitte taneler arası kırılma gözlenirken, YKÖ EAG'da yüksek sıcaklıklarda bile herhangi bir tane büyümesi gözlenmediği için 1700°C'ye kadar tane içi kırılma gözlenmektedir. 1800°C'ye ulaşıncı kırılmalar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve EAG fazlarının arasında da gerçekleşmeye başlar ve taneler arası ve tane içi kırılma mekanizması aktiftir [111].

## 9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel aşamalar kabaca şematik olarak Şekil 9.1'deki gibidir.



Şekil 9.1. Şematik deneysel çalışma süreci

### 9.1.Kompozisyon Seçimi

Yapılan bu çalışmada, literatürde mevcut çalışmalar göz önünde bulundurularak, Şekil 9.2.'deki verilen  $Al_2O_3$ - $Er_2O_3$  ikili faz diyagramının en düşük ötektik sıcaklığına sahip kompozisyon üzerinde yoğunlaşmıştır.

### 9.2.Başlangıç Malzemeleri

Kompozisyonun hazırlanması sırasında başlangıç malzemesi olarak kullanılan, ticari tozlar  $Al_2O_3$  ve  $Er_2O_3$  ve ilave olarak kullanılan LiF temin edilmiştir. Kullanılan tozların genel özellikleri Çizelge 9.1'de bulunmaktadır.

**Çizelge 9.1.**Hammadde özellikleri

Toz	Ticari İsim ve Kaynak	d <sub>50</sub> Değeri (µm)	İçerdikleri Fazlar
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%99.99)	Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japonya	0.5	% 100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%99.99)	Sigma Aldrich Co.	2	% 100 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LiF (%99,985)	Alfa Aesar Co.	1	% 100 LiF

### 9.3.Toz Karışımının Hazırlanması

Ötektik kompozisyon, Mizuno [26] tarafından hazırlanmış faz diyagramına göre, % 81 mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 19 mol Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren şekilde tozların karıştırılması ile hazırlanmıştır. Laboratuvar ölçekli hazırlanan ötektik kompozisyonu, yaş öğütme tekniği ile izopropil alkol ortamında, Fritsch markasının Pulverisette 6 modelinde, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> değirmen ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilyalar kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarına ağırlıkça 1/1,5/2-toz/bilya/alkol oranında izopropil alkol ilave edilmiş ve bilya kullanılmıştır. Karıştırma işlemi 1,5 saat boyunca 450 dev./dk. dönme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi sonunda elde edilen süspansiyondan alkolü uzaklaştırmak için dönme hızı ve sıcaklık ayarına sahip Heidolph firmasına ait WB2000 model döner kurutucu kullanılmıştır. Dönme hızı 50 dev./dk ve su sıcaklığı ise 55 °C'de tutulmuştur. Alkolü buharlaştırılan süspansiyon 80°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca bekletilerek tamamen kurulması sağlanmıştır. Kurutulan tozlar, oluşan topakların kırılabilmesi için 100 µm'lik elekten geçirilerek kompakt hale getirilmeye hazırlanmıştır.

### **9.3.1. LiF ilavesi**

SPS sonrası toz haline gelmiş  $Al_2O_3$ -EAG kompozisyonuna ağırlıkça %0,25, 0,50 ve 1 miktarlarında LiF ilavesinde bulunulmuştur. 4'er gr tartılan  $Al_2O_3$ -EAG kompozisyonuna belirtilen oranlarda LiF ilave edilerek agat havanda karıştırılmıştır.

### **9.4.Tozların Şekillendirilmesi**

2'şer gr tartılan tozlar yaş mukavemet kazanması için, 1 cm çapında 0,5 cm kalınlığında, tek eksenli el presinde  $20 \text{ kg/cm}^2$  basınç altında şekillendirilmiştir. Daha sonra yaş yoğunluğu artırmak ve homojen bir basınç dağılımı sağlamak için soğuk izostatik pres (CIP, Stansted Fluid Power, FPG2568/2569) ile numuneye 200 MPa basınç uygulanmıştır.

### **9.5.Ark Ergitme İle Eriyikten Katılaştırılması**

Peletler, Edmund Bühler GmbH şirketine ait MAM-1 model ark ergitme cihazı kullanılarak Ar atmosferi altında, alttan su soğutmalı bakır pota üzerinde eriyikten katılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ark ergitme sonrasında, yuvarlak bir şekil kazanan ötektik kompozitler, WC-Co disk ve hazneye sahip halkalı değirmen kullanılarak tekrardan toz haline getirilmiştir.

### **9.6.Ark Ergitme ile Üretilen Tozların SPS ile Sinterlenmesi**

SPS ile sinterleme işlemi için 4'er gr ötektik toz tartılarak ve 20 mm çapa sahip grafit esaslı kalıbın içerisine yerleştirilmiştir. Klap ile toz etkileşimini önlemek için, kalıbın içerisine uygun boyutlarda grafit kağıt yerleştirilmiştir. Kalıp daha sonra FCT GmbH firmasına ait HPD-50 model SPS fırının içerisindeki haznede bulunan iki metal (Cu-Be) piston arasına yerleştirilerek Çizelge 9.2'deki gibi farklı parametreler kullanılarak sinterlenmiştir.

Sinterleme esnasında maksimum sıcaklık olarak seçilen  $1700^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $100^\circ\text{C}/\text{dak}$  hızla çıkılmıştır. Sıcaklık artışı elektrik akımı sayesinde kontrol edilirken, işlem süresince sıcaklık ölçümü grafit kalıbın yüzeyinden, optik

pirometre ile ölçülmüştür. Tepe sıcaklığında 2 dakika ve 10 dakika boyunca beklenmiştir. Numuneler, tepe sıcaklığından oda sıcaklığına ise 10 °C/dak veya gücün kesilmesi (yaklaşık olarak 600°C/dak hız) ile soğutulmuştur. Sinterlenme sürecince, metal pistonlar sayesinde basınç 15 kN'dan 50 kN'a kadar arttırılmış veya sabit 15 kN'luk basınç uygulanmıştır.

**Çizelge 9.2.** Numunelerin SPS ile sırasında tercih edilen parametreler

SPS parametreleri	
Isıtma hızı (°C/dak)	100
Soğutma hızı (°C/dak)	10/Soğuma kapalı (~600)
Maksimum sıcaklık (°C)	1700
Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi (dk)	2/10
Basınç (MPa)	15/50
Atmosfer	Vakum
Atım süresi (ms : ms)	12:2

### 9.7. Isıl İşlem

SPS sonrasında kesici disk ile 4 eş parçaya ayrılan numunelerin bir parçası, mikroyapının termal kararlılığını anlayabilmek üzere hava atmosferinde 1500°C'lik fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sürenin etkisini de anlayabilmek için numuneler, 5 ve 20 saat boyunca fırında tutulmuştur. Fırın tepe sıcaklığına 10°C/dak ile ısıtılırken, aynı hız ile oda sıcaklığına soğutulmuştur.

### 9.8. Sinterleme ve Isıl İşlem Sonrasında Uygulanan Test ve Analizler

#### 9.8.1. Yoğunluk Ölçümü

SPS sonrasında numunelerin kuru ağırlıkları ( $W_1$ ) tartıldıktan sonra, yaklaşık 4 saat kaynatılıp gözenekler içine hapsolmuş havanın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Askıdaki ağırlıkları ( $W_2$ ) Arşimet prensibinden yararlanarak ölçülmüş, sonrasında sıvı sızdırılmış halinde ağırlıkları ( $W_3$ ) da tartılıp, aşağıdaki denkleme göre yığınsal yoğunluklarının hesaplanması yapılmıştır ( $\rho_{su}$ : suyun özkütlesi,  $gr/cm^3$ ).

$$Yığınsal\ yoğunluk\ (g/cm^3) = W_3 \times \rho_{su} / W_2 - W_1 \quad (\text{Eşitlik 9.1})$$

### 9.8.2. Sertlik

Daire şeklinde sinterlenmiş numuneler, kesici disk yardımıyla 4 eşit parçalara ayrıldıktan sonra kalıba alınmıştır. Kesitlerin yüzeyleri parlatıldıktan sonra numunelerin sertlikleri EMCO-Test markasının M1C modeli kullanılarak, Vickers sertlik ölçme yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre 10 kg yük altında 10 sn yük uygulanarak yüzeyinde oluşan çatlak boyları sonucunda malzemenin sertlik (HV) ve kırılma tokluğu ( $K_{IC}$ ) değerleri tespit edilmiştir. Her numune için 3 kez ölçüm yapılmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak, aşağıdaki verilen Eşitlik 9.2.'deki formül kullanılarak malzemelerin sertlik değerleri hesaplanmıştır.

$$Hv = \frac{0,47 \times F}{a^2} \quad (\text{Eşitlik 9.2.})$$

Hv: Vickers sertliği (GPa)

F: uygulanan yük (N)

a: izin köşegen uzunluğunun yarısı (mm)

Sertlik ölçümleri sırasında ortaya çıkan c değerlerinin ortalaması alınarak Eşitlik 9.3'e göre tokluk değerleri de hesaplanmıştır.

$$K_{IC} \Phi = 0,15 H_v \sqrt{a} k \left( \frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (\text{Eşitlik 9.3.})$$

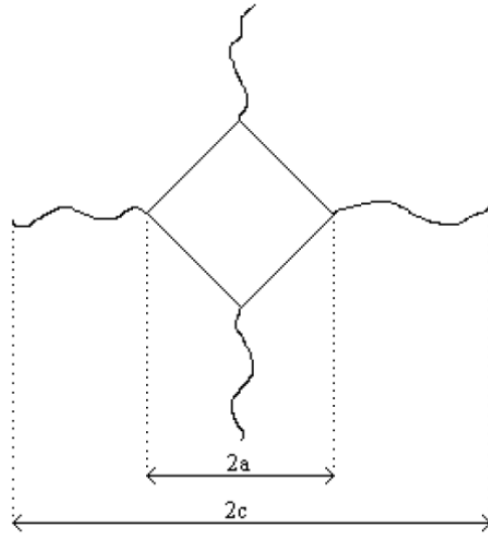
$K_{IC}$ : Kırılma tokluğu (MPam<sup>1/2</sup>)

c: çatlak uzunluğu

k: Düzeltme faktörü ( $\approx 2,6$ )

$\Phi$ : sabit ( $\approx 3$ )

a: izin köşegen uzunluğunun yarısı (mm)



**Şekil 9.2.** Vickers indentinin numune yüzeyinde oluşturduğu izin şematik gösterimi

### 9.8.3. Faz miktarı ve arafaz mesafelerinin hesaplanması

Numune içerisinde bulunan fazların hacimsel miktarları için Olympus Soft Imaging Solutions GmbH tarafından geliştirilen, görüntü analiz programı ile hesaplanmıştır. Sinterlenmiş ve ısıtılmış numunelerin, ötektik ara faz mesafeleri ( $\lambda$ ) de aynı yazılım ile doğrusal kesim metodu kullanılarak elde edilmiştir.  $\lambda$  değerleri, taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün enine kesidi üzerinden rastgele 10 tane çizgi çizilmesi ve çizgi boyunca en az 4 tane ardışık EAG kristalinin arasındaki mesafenin ölçülmesi ile hesaplanmıştır.

## 9.9.Karakterizasyon

### 9.9.1. Faz analizi

X-Işınlı difraksiyonu analizi, üretilen numunelerin faz kompozisyonu tayininde kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemidir. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için toz boyutunun  $63\mu\text{m}$  ve altı olmasına dikkat edilmiştir. Faz analizi öncesinde, SPS numuneleri halkalı değirmen kullanılarak  $63\mu\text{m}$  boyutuna indirilmiştir. Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları cihazı yardımıyla  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ışınması ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ) kullanılarak faz analizi yapılmıştır. Cihaz, tarama açısı  $2\theta$ 'yı  $15-65^\circ$  aralığını,  $2^\circ/\text{dak}$  hız ile tarayacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ICDD dosyalarındaki verilerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır.

### **9.9.2. Mikroyapı ve mikrokimyasal karakterizasyonu**

Numunelerin, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile mikroyapısal analiz yapmak için arakesitleri parlatılmıştır. Parlatma öncesinde numuneler, kesici disk ile uygun boyutlara küçültülmüş ve numuneler sıcak kalıplama tekniği kullanılarak bakalit malzeme ile kalıba alınmıştır. Parlatma işlemi, Struers Tegradozer marka otomatik parlatma cihazıyla kabadan inceye doğru farklı disklerin ve sentetik elmas solüsyonların kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal analizler Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskopunun geri saçılımlı elektron görüntü modu (BEI) ve değişken basınç ortamında (VP) görüntü modlarını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oxford Instruments TM firmasına ait 5108 model enerji saçınımlı X-ışını (EDX) detektörü kullanılarak, numunelerin elemental analizleri yapılmıştır. Elde edilen fazların numune içerisindeki dağılımı ve porozitelerin varlığı saptanarak üretilen numunenin homojenliği SEM ile kontrol edilmiştir.

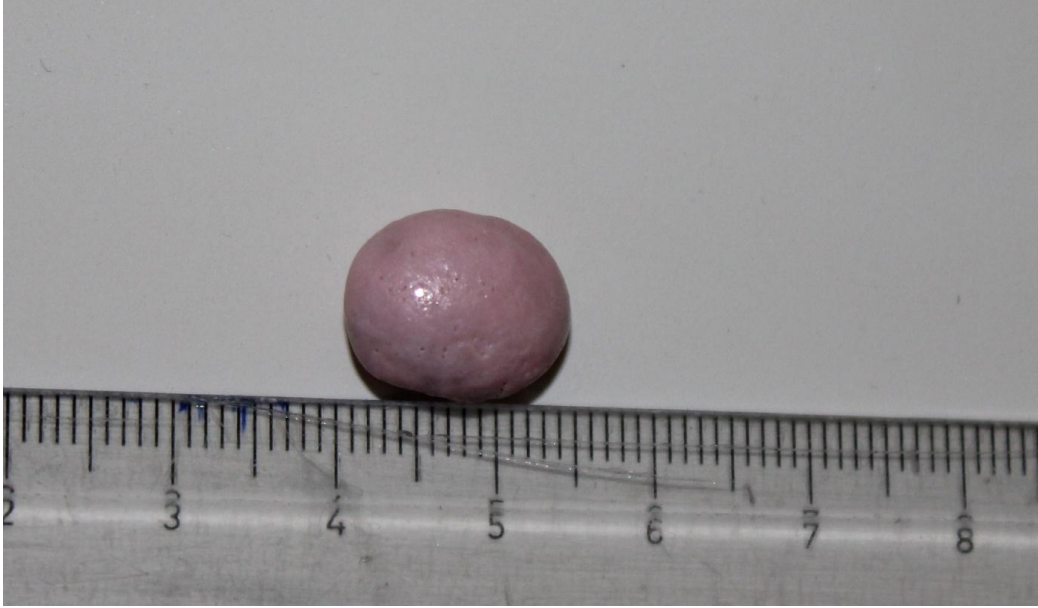
## 10. DENEYSEL SONUÇLAR

Oksit seramiklerinin yönlendirilerek katılaştırılması için kullanılan tekniklerinin uzun üretim süresi ve istenilen nihai şekilde üretilmemesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle son zamanlardaki çalışmalarda, ötektik kompozitlerin üretimi için yönlendirilerek katılaştırma teknikleri ile SPS metodunun kombinasyonu üzerinde durulmaktadır. Literatürde, YKÖ  $Al_2O_3/EAG$  kompozitinin çok aşamalı üretimi hakkında herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ark ergitme ile elde edilen YKÖ  $Al_2O_3/EAG$  kompoziti, SPS yöntemi kullanılarak konsolide olması sağlanmıştır. Üretimi sırasında SPS parametrelerinin değiştirilmesi ile en uygun üretim değişkenlerinin belirlenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

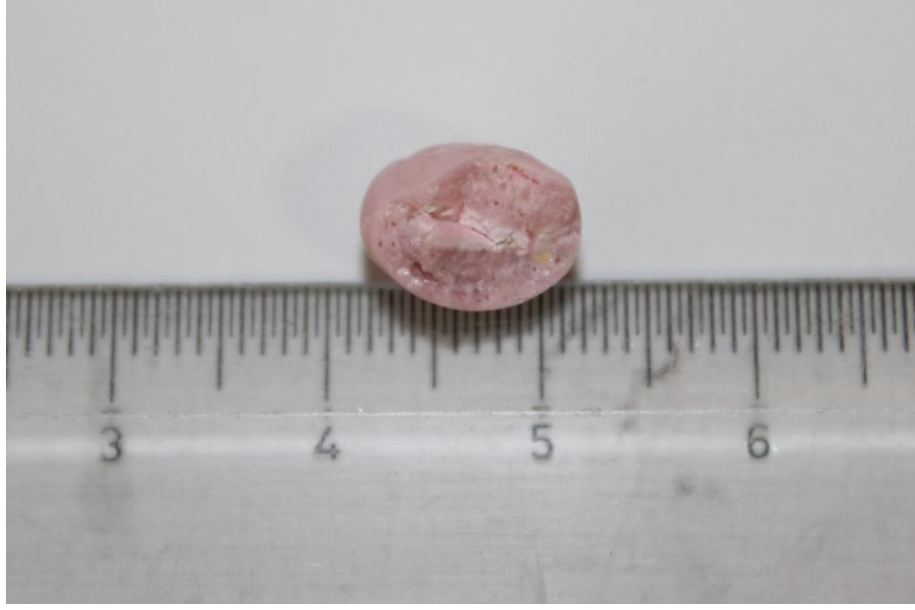
### 10.1. Ark ile Eriyikten Katılaştıran Ötektik Üretimi

Vakumlu ark ergitme cihazı ile ötektik kompozisyonu eriyikten katılaştırılması sırasında, oluşan sıcaklığın doğru bir şekilde ölçülmesi mümkün olmadığı için, buharlaşmanın önlenmesi adına arkın gücüne dikkat edilmiştir. Başlangıçta silindirik şekline sahip olan numuneler, minimum yüzey enerjisine sahip olabileceği küre şeklini almaktadır, çünkü belirli bir hacim için asgari yüzey alanına sahip olan geometrik şekil küredir. Şekil 10.1'de verilen numuneye ait görüntüde, parlak ve pürüzsüz bir yüzey elde edildiği ve yüzeyde herhangi bir gözenek, çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Ayrıca ark ergitme, yüksek saflıkta argon atmosferi altında gerçekleştiği için, numune yüzeyinde baloncuk oluşumu gözlenmemiştir. Oluşan ark, malzemenin yüzeyden küçük bir bölgenin erimesine sağlamaktadır ve oksit bazlı ötektik kompozisyonun ısı iletkenlik katsayısı çok düşük olduğu için sıcaklık numunenin iç tarafına iletilemeden, numunenin etrafında eriyip katılaştıran bir kabuk oluşmaktadır. Şekil 10.2'de görülebileceği gibi oluşan kürenin kesidi incelendiğinde, ark işleminden etkilenmemiş, daha açık renge sahip bir bölgeye rastlanmaktadır. Bunu önlemek için, oluşan küreler mekanik yöntemlerle daha küçük parçalara ufalanıp, açık pembe renge sahip bu bölgeler kaybolana dek tekrar ve tekrar ark ergitme işlemi tabii tutulmuştur. İç kesit resminde, yapıda bazı boşluklar gözlenmektedir. Yüksek soğuma hızlarında,

yapıda oluşan boşlukların varlıkları diğer  $Al_2O_3$  esaslı ötektik seramik sistemleri için de söz konusu iken, boşlukların oluşma nedeni ise eriyik içinde çözünen gazlar ile açıklanmaktadır [112]. Genellikle gazların, katı içerisindeki çözünürlükleri sıvılardan daha azdır. Katılaşma esnasında, gaz baloncukları eriyiğin içinde kalmaktadır. Yüksek katılaşma hızlarında, gaz yoğunluğu artmakta ve gaz baloncukları katı-sıvı arayüzüne sıkışıp katı içerisinde boşluklara neden olmaktadır. Vakumlu ark eritme cihazında ergimenin gerçekleştiği bakır hazne, alttan su soğutmalı bir sistem sayesinde soğutulmaktadır. Bu nedenle oluşan numunelerin soğuma hızı kontrol edilememektedir. Fakat ark eritme, yüksek saflıkta argon atmosferi altında gerçekleştiği için gazların katı içerisinde hapsolmesini büyük ölçüde önlenmiştir. Yapı içerisindeki bu gaz boşlukları numunelerin bağıl yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır.



**Şekil 10.1.** Ar atmosferi altında ark eritme ile elde edilen numune



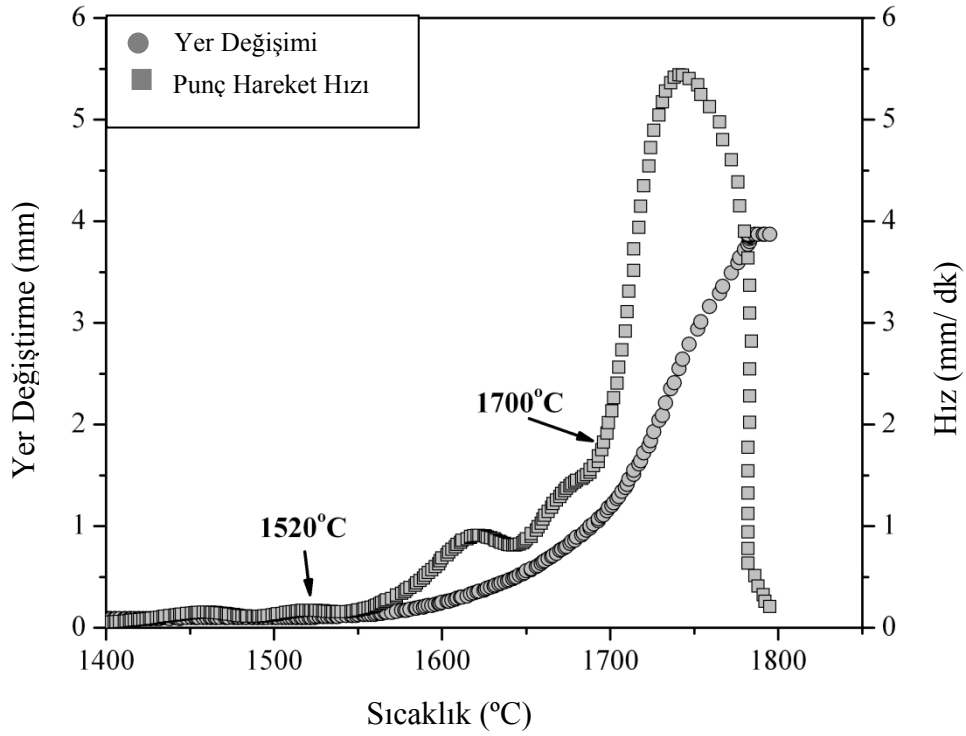
Şekil 10.2. Ark ergitme sonrasında elde edilen numunenin kesidi

## 10.2. SPS rejimlerinin belirlenmesi

Ark ergitme işleminden sonra öğütülmüş tozların SPS ile sinterlenmesi için gerekli olan rejimini ve en yüksek sıcaklığı belirleyebilmek için deneme yapılmıştır. Yapılan denemede  $Al_2O_3-Er_2O_3$  oksitlerinin Şekil 9.2'deki faz diyagramına göre ötektik kompozisyonun ergime sıcaklığı  $1810 \pm 10$  °C olduğu için tepe sıcaklığı  $1810^\circ C$ 'ye ayarlanmıştır. Oda sıcaklığından tepe noktasına  $100^\circ C/dk$  hızla çıkılmış, sinterlenme süresinde sabit 15 MPa basınç uygulanmıştır. Bu azami basınç değeri, grafit kalıp ve punçlar içinden geçen elektrik akımının iletimini sağlamak için gereklidir. Kullanılan tozun kompakt hale gelirken çekmesi ve çekmenin durduğu sıcaklık tam yoğunlaşmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini anlayabilmek için çok önemlidir ve bu değerler SPS monitöründen takip edilebilmektedir. Deneme sırasında elde edilen punç hareket hızı ve yer değiştirme eğrisi Şekil 10.3'deki gibidir. Tozların yaklaşık  $1530^\circ C$ 'de sinterlenmeye başladığı ve punç hareketinin  $1710^\circ C$ 'ye kadar hala artmaktadır.  $1710^\circ C$ 'den sonra grafit punçın yer değiştirme hızı  $1740^\circ C$ 'ye kadar artmıştır. Kompozitin teorik ötektik sıcaklığından önce erimesinin sebebi sinterleme sırasında uygulanan basınç ve cihazın okuduğu sıcaklık ve kompozitin sıcaklığının farklı olmasıdır.  $1710^\circ C$ 'de tamamen sıvı faza dönüşmüş ve

sinterleme sonrasında kalıbın içerisine koyulan tozların tamamı kalıbın dışına doğru akmıştır. Sinterlenme sürecinde uygulanan basınç ötektik sıcaklığının yaklaşık olarak 100°C düşmesine neden olmuştur.

Bundan dolayı SPS rejiminin tepe sıcaklığı, ötekiğin ergime sıcaklığına çok yakın bir değer olan 1700°C seçilmiştir. Bütün numunelerde 100°C/dk ısıtma hızı ile tepe sıcaklığına çıkılmıştır. Soğuma hızının mikroyapıya ve malzemenin yoğunlaşmasına olan etkisini inceleyebilmek için hızlı (600°C/dak) ve yavaş (10°C/dak) soğuma hızları tercih edilmiştir.



**Şekil 10.3.** Ark ergitme sonrasında 15MPa basınç altında SPS sinterlemesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi

### 10.3. Ark ile Ergitilmiş Tozun SPS’de Sinterlenmesi

Ark ergitme işleminden sonra halkalı değirmende toz haline getirilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG ötekiği, SPS metodu kullanılarak sinterlenmiştir. Çizelge 10.1.’de numuneler için kullanılan kısaltmalar ve üretim parametreleri bulunmaktadır. AES2 ve AES1500 kodlu numunelerde kullanılan tozlar ark işlemine tabi tutulmamış,

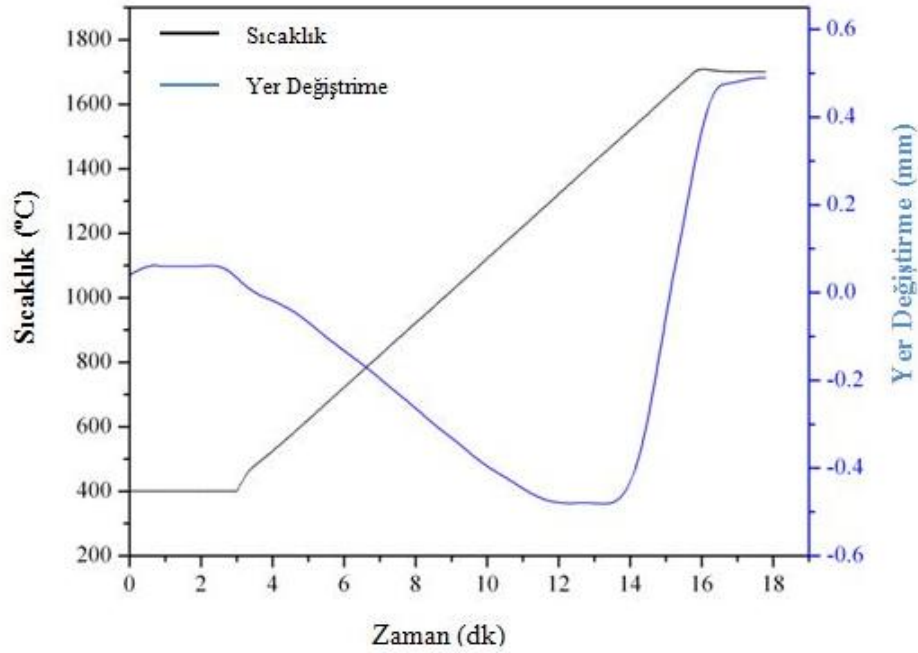
sadece SPS ile sinterlenmiştir. Bu şekilde numuneleri kıyaslayarak ark ergitme metodunun numuneler üzerindeki etkisi ortaya konmuştur.

**Çizelge 10.1.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG kompozitinin SPS değişkenleri

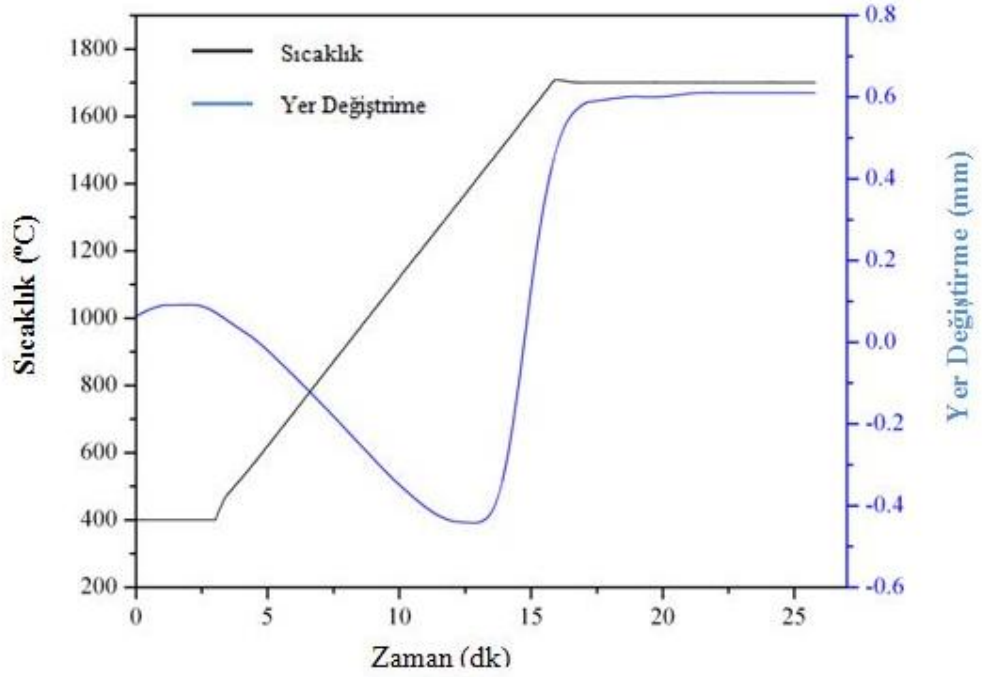
Numune kodları	SPS Parametreleri					
	Isıtma Hızı (°C/dk)	Soğutma Hızı (°C/dk)	Tepe Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Basınç (MPa)	hBN
AE2	100	Kapalı (~600)	1700	2	15	-
AE10	100	Kapalı (~600)	1700	10	15	-
AEYS	100	10	1700	2	15	-
AEYB	100	Kapalı (~600)	1700	2	50	-
AE-hBN	100	Kapalı (~600)	1700	2	15	✓
AES2	100	Kapalı (~600)	1700	2	15	-
AES1500	100	Kapalı (~600)	1500	2	15	-
AELİF153	100	Kapalı (~600)	1530	2	15-50	-
AELİF153	100	Kapalı (~600)	1530	2	15-50	-

Arzu edilen ötektik mikroyapıların eldesi için en kritik üretim parametresi büyüme hızıdır. Yavaş büyüme hızlarında daha kaba mikroyapılar elde edilirken, hızlı soğutma ile oldukça ince ve homojen bir mikroyapı eldesi sağlanabilmektedir [108]. Bu yüzden, SPS ile sinterlenme sırasında numunelere iki farklı soğutma hızı uygulanmıştır. Soğuma hızı 1700°C'den 800°C'ye kadar 600°C/dak. ile soğurken, sıcaklık 800°C'den sonrası 450°C/dak. ile oda sıcaklığına inmiştir. AEYS numunesinde yavaş soğuma tercih edilmiş ve tepe sıcaklığından oda sıcaklığına 10°C/dak. soğuma hızı ile soğutulmuştur.

AE2 ve AE10 numunelerinin sıcaklığa bağlı yer değiştirme eğrileri Şekil 10.4 ve 10.5'de verilmiştir. Puncın sinterlenme sırasındaki hareket bilgileri doğrultusunda, numuneler en yüksek sinterleme sıcaklığına ulaştıktan sonra numunenin çekmesi birkaç dakika içerisinde tamamlanmaktadır.



Şekil 10.4. SPS ile sinterlenen EA2 numunesine ait yer değiştirme eğrisi



Şekil 10.5. SPS ile sinterlenen EA10 numunesine ait yer değiştirme eğrisi

#### 10.4. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

SPS sonrasında numunelerin yoğunlukları Eşitlik 9.1'e göre hesaplanmıştır. Hesaplamalar sırasında teorik olarak kullanılan  $Al_2O_3$  ve  $Er_2O_3$  oksitlerinin yoğunlukları sırasıyla  $3,69g/cm^3$  ve  $8,64g/cm^3$  olarak kabul edilmiştir. Ark ergitme sonucunda elde edilen topçukların yoğunlukları ise teorik yoğunluğun %98,5'i kadar yoğunlaştığı görülmüştür. Şekil 10.2'de görüldüğü üzere ark ergitme sonrası kürelerin içerisinde kapalı por bulunmaktadır.

SPS numunelerinin yoğunluk değerleri ise Çizelge 10.2'deki gibidir. Yapılan denemeler sonucunda elde edilen numuneler, ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta sinterlendiği ve kontrollü bir şekilde soğutulduğu için teorik yoğunluğa oldukça yakın değerlere sahiptir. AEYB kodlu numune ile  $5,39g/cm^3$  yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Bu değer teorik yoğunluk değeri olarak kabul edilen  $5,40g/cm^3$  değerinin %99,81'sini denkleştirmektedir. Bu deneme sırasında oda sıcaklığından  $1000^{\circ}C$ 'ye kadar düşük basınç ( $15MPa$ ) uygulanmış,  $1000^{\circ}C$  ile  $1700^{\circ}C$  arasında basınç  $50MPa$ 'a artırılmıştır.

AE2 ve AEYS numunelerinin yoğunluk değerleri aynıdır. Böylece sinterleme sonrasında soğuma hızının yoğunlaşma üzerine herhangi bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır.

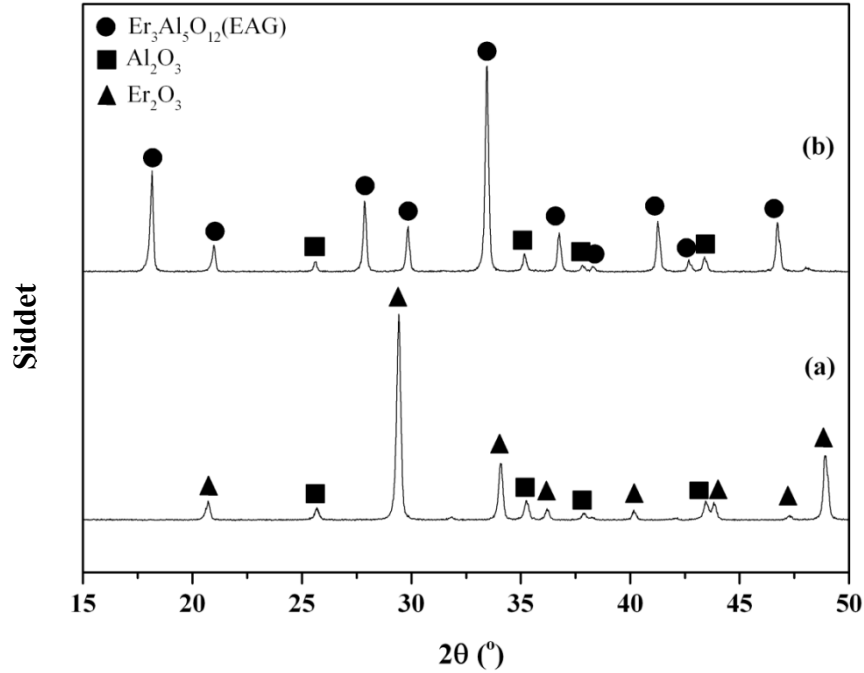
**Çizelge 10.2.** SPS denemelerinin sonucunda ulaşılan yığınsal ve teorik yoğunluk değerleri

Numune Kodları	Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	SPS Sonrası		5 saatlik ısı işlem sonrası		20 saatlik ısı işlem sonrası	
		Yığınsal Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	% Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yığınsal Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	% Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yığınsal Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	% Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
AE2	5,40	5,35	99,07	4,82	89,26	4,66	86,30
AE10	5,40	5,34	98,88	4,96	91,85	4,85	89,81
AEYS	5,40	5,35	99,07	4,82	89,26	4,65	86,11
AEYB	5,40	5,39	99,81	5,22	96,67	5,19	96,11
AE-hBN	5,40	5,295	98,05	4,86	90,00	4,70	87,04
AES2	5,40	5,31	98,33	5,22	96,67	5,18	95,93
AES1500	5,40	5,17	95,74	4,98	92,2	4,99	92,41

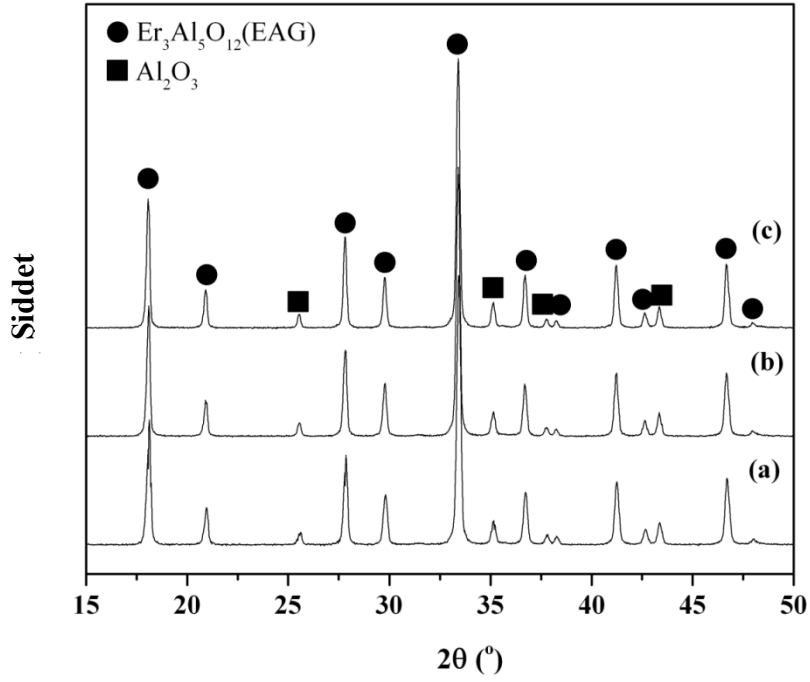
## 10.5. Faz ve Mikroyapı Analizleri

### 10.5.1. XRD Analizleri

Başlangıç tozunun ve ark ergitme işleminden sonraki karşılaştırmalı XRD kırınım desenlerini Şekil 10.6’da verilmiştir. Başlangıç tozunda henüz bir ısıl işleme tabi tutulmadığı için  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ICDD #43-1007) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD #43-1484) fazlarını barındırmaktadır. XRD kırınım deseni ile, ark ergitme sonrasında oluşması beklenen  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (ICDD #32-0012) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD #43-1484) fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazı zayıf bir kırınım desen şiddetine sahiptir. Bunun sebebi alüminanın, erbiyuma göre daha düşük saçılma faktörüne sahiptir. Bu nedenle pik şiddetleri EAG fazına göre düşüktür [113]. XRD kırınım desenleri, ikincil veya amorf fazların varlığına dair herhangi bir veri barındırmamaktadır. Ayrıca, ark ergitme sonrasındaki öğütme sırasında kullanılan halkalı değirmenden gelmesi olası WC-Co kirliliğine dair bir kanıt bulunmamaktadır.



Şekil 10.6. Karşılaştırmalı XRD kırınım deseni a) başlangıç tozu b) ark ergitme sonrası



Şekil 10.7. SPS numunelerinin XRD sonuçlarının karşılaştırılması a) AE2 b) AE10 ve c) AEYS

Şekil 10.7’de ise AE2, AEYS ve AE10 numunelerinin kırınım desenleri bir arada verilmiştir. Kırınım desenleri karşılaştırıldığında, kırınım desen şiddetleri ve oluşan fazların tüm SPS numuneleri için aynı olduğu anlaşılmıştır.

### 10.5.2. Mikroyapı Analizleri

Bazı seramografik aşamalardan geçirilerek hazırlanan numuneler, geri saçınımlı elektron modu ve numune yüzeyinin şarjlanmasını engellemek için de değişken basınç ile incelenmiştir. Görüntülerin birbiri ile kıyaslanmasını kolaylaştırmak için aynı büyütmelerde (x1000, x2500, x5000) görüntü alınmıştır. Görüntülerde beyaz renkli bölgeler kristalin EAG fazını, koyu bölgeler ise kristalin  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korundum) fazını temsil etmektedir. Görüntülerde yer alan köşeli boşlukların, numunenin parlatılması sırasında meydana gelen tane kopmaları olduğu düşünülmektedir.

### 10.5.3. Ark Ergitme Numunesinin Mikroyapısı

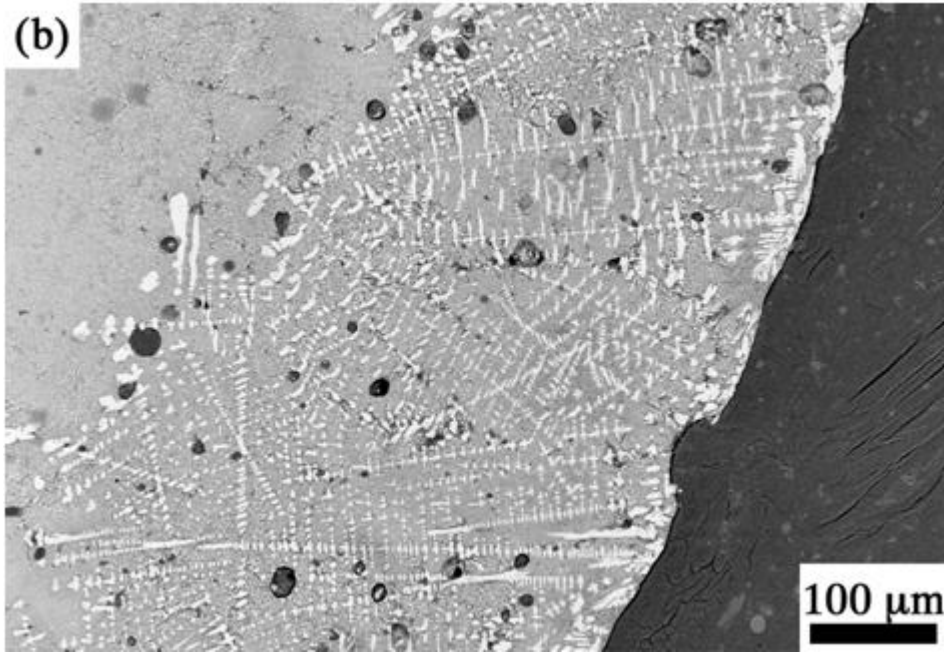
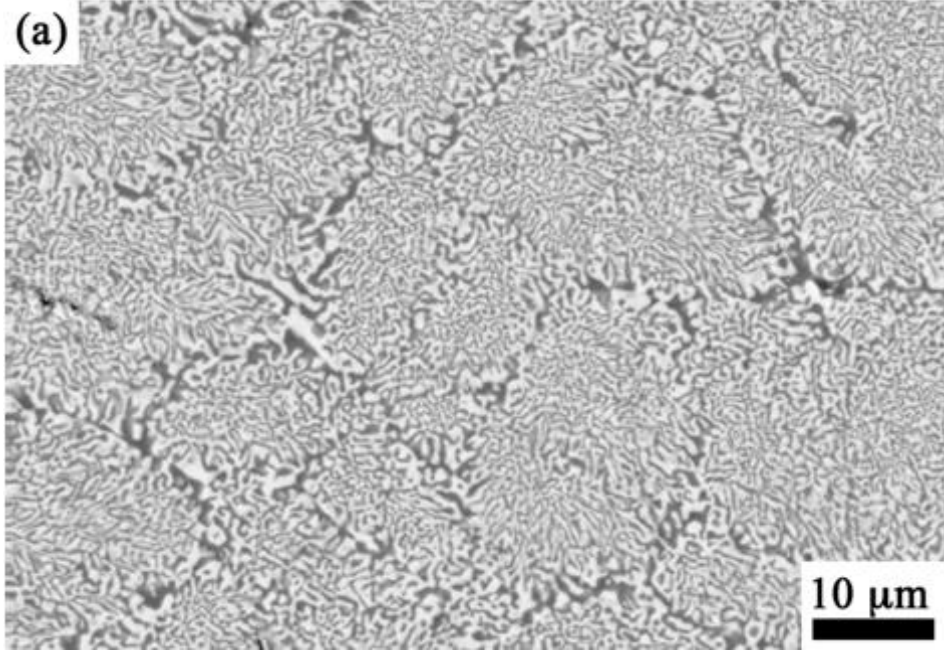
Şekil 10.8.a, ark ergitme küresinin kesidine ait bir SEM görüntüsüdür. Literatürde ”Çin yazısı” olarak bahsedilen homojen ve iç içe geçmiş bir mikroyapıya sahiptir. Bu mikroyapının oluşmasının sebebi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve EAG yüksek ergime

entropisine sahip olması ve bunun sonucunda da hızlı bir katılaşma gerçekleşmesidir. Ergime entropi değeri  $Al_2O_3$  için 48 J/K mol iken, EAG entropi değeri bilinmemektedir. Fakat YAG'ın ergime entropi değeri olan 122 J/K mol değerine yakın olması beklenmektedir [7].

Yapıda gözeneklere rastlanmamıştır. Numunenin iç bölgesinde ise, mikroyapı homojen ve düzensiz bir şekilde dağılmış çok ince ötektiklerden oluşmaktadır. Ayrıca koloni oluşumları da net bir şekilde görülmektedir. Koloni oluşumlarının sebebi, yapısal hızlı soğuma ile açıklanabilir. Bu aşırı soğuma, eriyiğin içerisinde bulunan herhangi bir yabancı maddenin bulunması veya iki kristalin fazın küçük bir eriyik alanda birbirinden ayrışmasıyla gerçekleşir. Tercih edilen üretim yönteminde büyüme doğrultusu ve hızı kontrol edilemediği için koloniler oluşmuştur. Fakat bu çalışma için kolonilerin oluşması bir sorun teşkil etmektedir, çünkü ark ergitme sonrası numuneler toz haline getirilerek kullanılmıştır.

SEM görüntüsünden yararlanarak fazlar arası mesafeler  $\lambda$ 'lar hesaplanmıştır. EAG ve  $Al_2O_3$  fazlarının genişliği 0,2  $\mu m$  ile 0,5  $\mu m$  arasında değişen değerlere sahiptir. Bu ince mikroyapının oluşmasındaki en önemli etken yüksek sıcaklık gradyanı ve hızlı soğutma hızıdır. Hızlı bir şekilde soğutulan bu ötektik kompozisyonlarının arayüzeyleri düzlemli-düzlemli büyüme karakteristiği göstermektedir. Kullanılan vakumlu ark ergitme cihazının soğutma hızı bilinmemektedir. Oluşan fazların kalınlığını kullanarak, katılaşma hızını yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Vakumlu ark ergitme cihazı için bu değer yaklaşık olarak 3000  $\mu m/s$  değerlerindedir.

Ayrıca SEM görüntüsünden yararlanılarak alana analizi yapılmış ve fazların hacimsel oranları tespit edilmiştir. Ötektik kompoziti için hacimsel oran  $\%43\pm 0.34 Al_2O_3/\%57\pm 0.16 EAG$  değerlerindedir ve bu değer, ötektik kompozisyona göre hesaplanan orana ve literatürdeki değerlere oldukça yakındır [110].

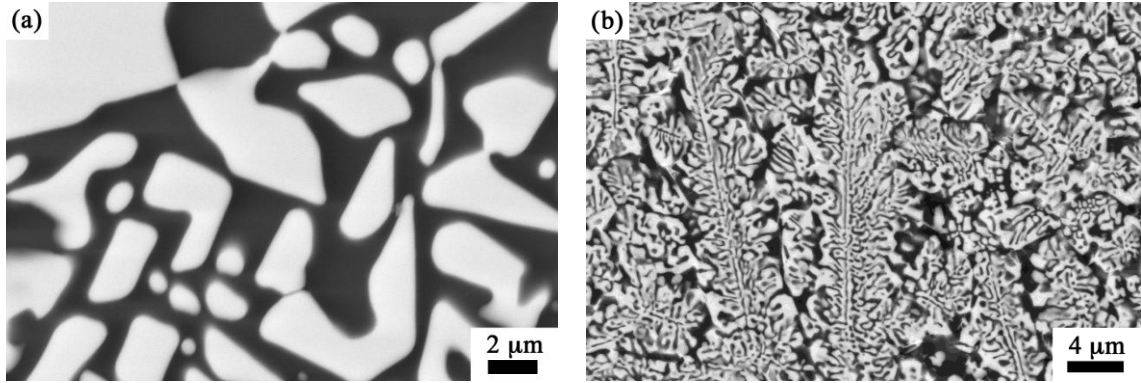


**Şekil 10.8.** Ark ergitme küresinden alınan temsili geri saçınımlı elektron modundaki SEM görüntüleri a) iç kısmından b) dış kısmından

Ark ergitme sırasında, numunenin içinde ve dışında eşit bir soğuma gerçekleşmediği için farklı mikroyapılar gözlenmektedir. Ark ergitme sırasında numune, alttan su soğutmalı bir hazne üzerinde durmaktadır. Kullanılan malzemenin de ısıl iletkenliği oldukça düşük olduğu için katılaşma esnasında

homojen bir ısı gradyanı sağlanamamaktadır. Bu yüzden numunenin dış yüzeyine bakıldığında EAG fazının hızlı soğuma nedeniyle Şekil 10.8b’de görüldüğü üzere dendritik bir yapıda katılaştığı gözlenmektedir. Genellikle katılma esnasında yapısal hızlı soğuma her zaman karşılaşılan bir durumdur [37]. Dendritik lamellerin oluşması katı-sıvı arayüzeyinde malzeme konsantrasyonun değişimi ile ilişkilidir. Eriyik geniş bir x bölgesinde aşırı soğuduğundan, bu bölge içine katılarak uzamış her kristal, ısının çekildiği yönde daha hızlı bir şekilde büyümeye devam eder. Böylece dendritik büyüme gerçekleşir. Ayrıca görüntüde bazı gözenekler de bulunmaktadır [37]. Bunun sebebi parlatma sırasında yüzeyden kopan parçalar olabileceği gibi, katılma sırasında soğumanın homojen olmaması ve çok hızlı olması büzüşmelere neden olur. Katı faz, sıvı fazdan daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu için tüm malzemelerde karşılaşılan bir durumdur. Çok hızlı soğumalarda, oluşan gaz baloncukları eriyik içinden çıkamadan katılma gerçekleşir ve kapalı porlar oluşur. LHFZ yöntemi ile üretilmiş başka  $Al_2O_3$  esaslı ötektiklerde de, bu şekilde oluşan gözeneklerin varlığı rapor edilmiştir ve eriyik içinde çözülmüş gaz varlığı ile açıklanmıştır [112].

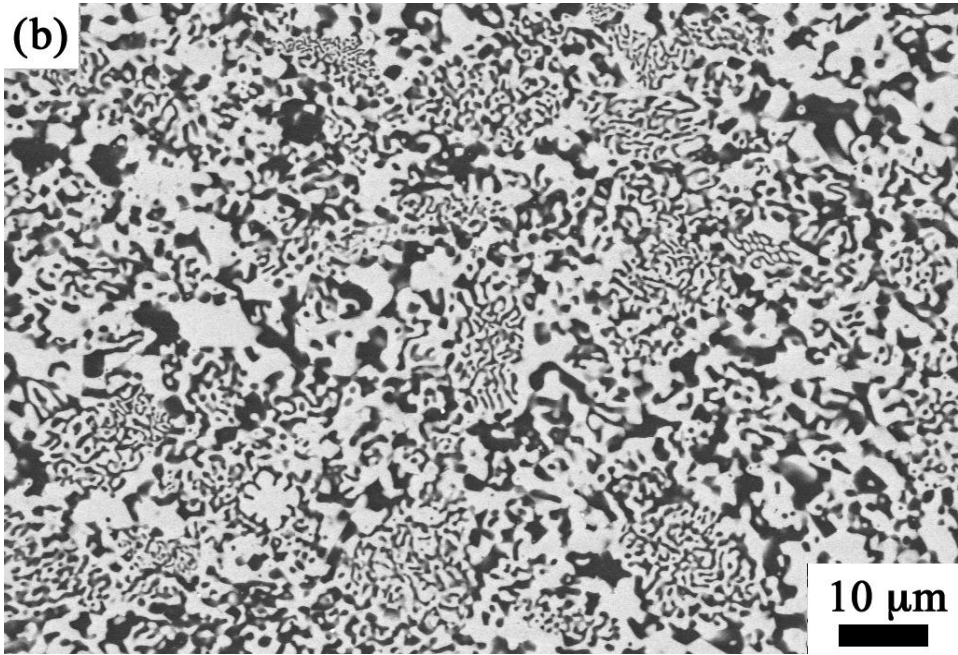
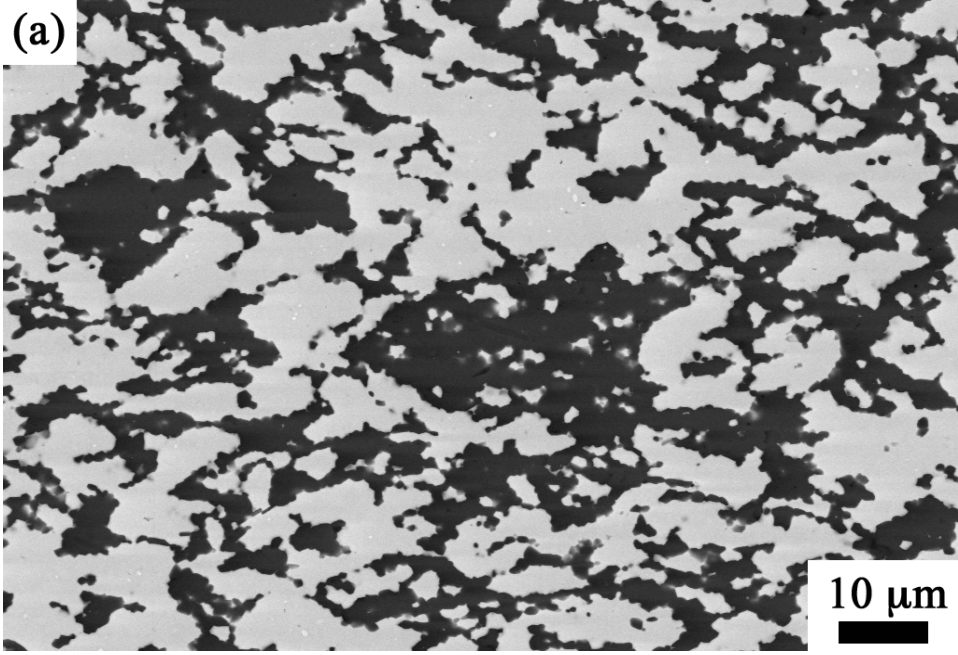
#### 10.5.4. SPS Numunelerinin Mikroyapısı

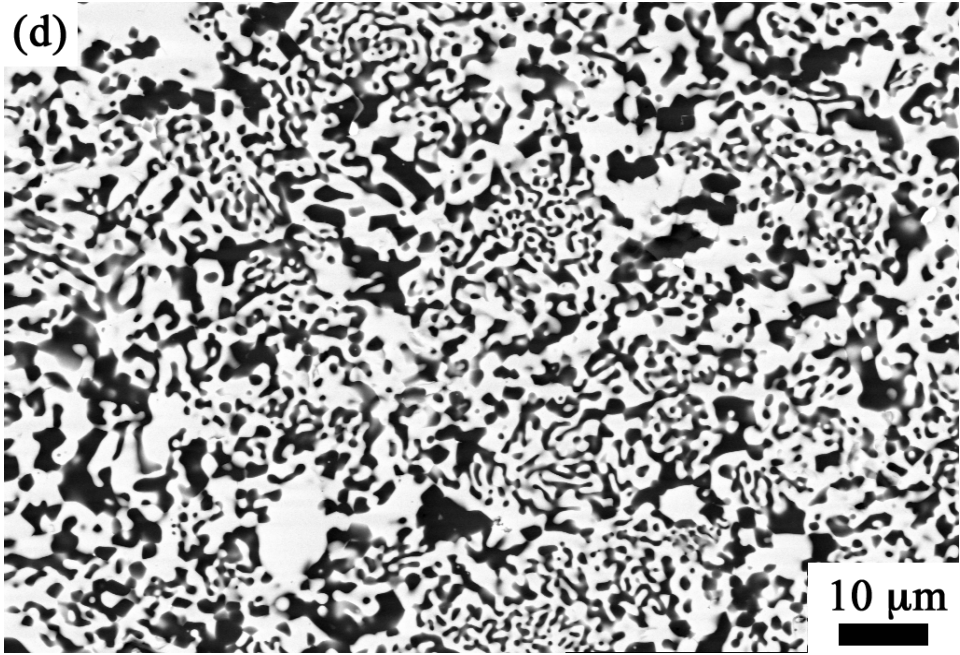
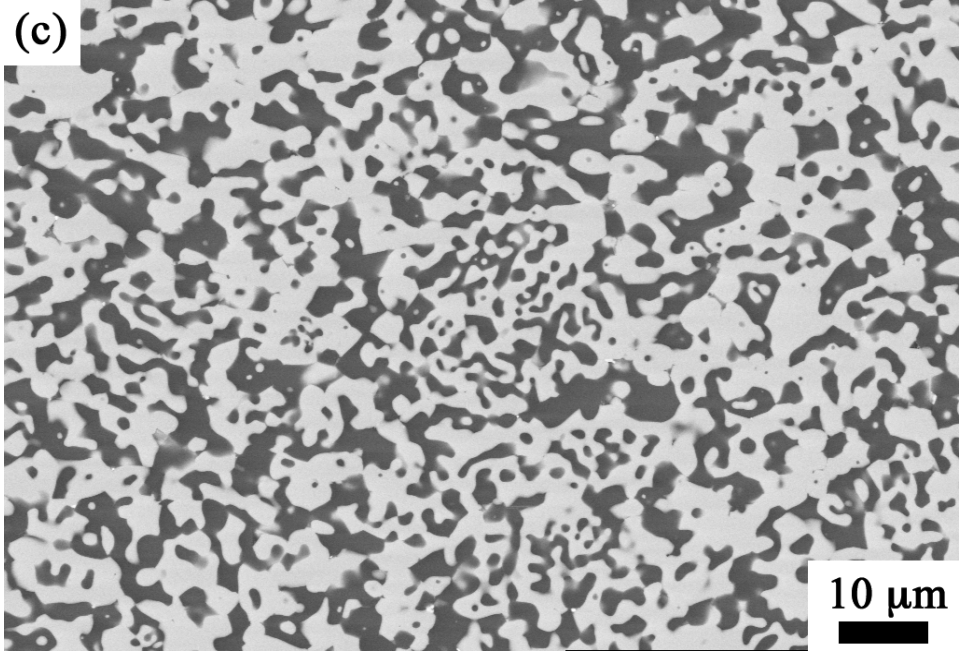


Şekil 10.9. SPS kalıbının dışına akan numunden alınan temsili geri saçınımlı elektron modundaki SEM görüntüleri a)merkezden, b)yüzeyden

Sinterlenme rejimi belirlemek için deneme yaparken fazla sıcaklık nedeniyle kalıbın dışına akan parçanın içyapısına bakıldığında parçanın dış kısmında hem “Çin yazısı”, hem de dendritik iki yapı da mevcuttur. YKÖ’de dendritiklerin veya

*Çin yazısı* yapıların oluşmasının nedeni genellikle büyüme hızları ile ilişkilidir [109]. Numunenin dış bölgesinde, dendritik yapının içinde düzlemli bir yapının oluşmasının nedeni ise eriyik halden kalıbın üzerinde katılması sırasında oluşan yüksek ısıl farklılıklardır.





**Şekil 10.10.** SPS sonrasında numunelerden alınan temsili geri saçınımı elektron modundaki SEM görüntüleri a)AES, b) AE2, c)AEYS ve d) AE10

Şekil 10.10'da AES, AE2, AE10 ve AEYS numunelerinin kesitlerine ait geri saçınımı elektron modu ile alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır.

Şekil 10.10a'da SEM görüntüsü verilen AES numunesi tipik bir partikül takviyeli kompozit mikroyapısına sahiptir.  $Al_2O_3$  partikül kolonileri EAG taneleri etrafında rastgele dağılmıştır. Mikroyapı oldukça büyük tanelerden oluşmaktadır. Yuvarlak kenarlara sahip EAG fazı ve EAG partikülleri ile iç içe geçmiş  $Al_2O_3$  fazı, AES numunesi için seçilen sinterlenme koşullarının ötektik koşullara oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Fakat aynı kompozisyona sahip sinterlenmiş AES numunesinde tane sınırlarına rastlanmıştır.

SPS ile sinterlenmiş diğer numunelerin mikroyapıları da Şekil 10.10.b, 10.110.c ve 10.10.d'de verilmiştir. Numunelerin mikroyapısında, başlangıç mikroyapısını koruyan ötektik partiküller mevcuttur ve bu ötektik partiküllerinin arası, SPS işlemi sırasında oluşan ve  $Al_2O_3$  ve EAG fazları içeren kaba ve düzensiz bir mikroyapıya sahip kristaller ile dolmuştur. SPS sırasında oluşan yeni kristallerin mikroyapıları incelendiğinde, bazılarının tane sınırı içerdiği gözlenmiştir. Tane sınırı sayısı, polikristalin bir mikroyapı ile kıyaslandığında oldukça azdır. AE2 ve AE10 numunelerinin mikroyapısı oldukça benzemektedir. İki numunede de ötektik fazları ve *Çin yazısı* yapıları muhafaza edilmiştir.

Fakat AE10 numunesi, tepe sıcaklığında daha uzun süre kaldığı için kaba ötektik koloniler içermektedir. Mikroyapı görüntülerinden yararlanarak, fazların hacimsel oranları hesaplanmıştır. AE2 numunesi, %  $41 \pm 1$   $Al_2O_3$  fazı içerirken, %  $59 \pm 1$  EAG fazı bulunmaktadır. AE10 numunesi ise %  $39 \pm 1$   $Al_2O_3$  ve %  $61 \pm 1$  EAG fazlarını içermektedir. Faz miktarları arasındaki farklılığın sebebi, ötektik yapıların kabalaşmasına neden olan yüksek sıcaklıkta bekleme süresidir. En ince mikroyapıya ve küçük ara mesafe değerlerine tepe sıcaklığında daha az bekletilen ve hızla soğutulan AE2 numunesinin sahip olduğu tespit edilmiştir. AE10 numunesi tepe sıcaklıkta 10 dakika boyunca beklediği için kaba EAG fazları içermekte ve kaba taneler  $Al_2O_3$  fazını izole etmektedir. Böylece EAG fazının hacimsel oranı artmaktadır. Ötektik yapıda içerisindeki fazlar arasındaki mesafelerin ölçümü ve fazların hacimsel oranları, EAG fazının kabalaştığını doğrulamaktadır.

Sinterlenme değişkenleri nedeniyle, en kaba mikroyapıya sahip olan numune AEYS'dir. Yavaş soğuma mikroyapının kabalaşmasına neden olmuştur.

Mikroyapılarda tane sınırlarına rastlansa da, tane sınırlarının sayısı geleneksel kompozitler ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Numunelerin SEM görüntüleri birincil faz olarak adlandırılan bazı aglomere yapılar içermektedir. Sıvı faz içerisinde çekirdeklenecek ötektik altı sıcaklıklara kadar büyümeye devam eden bu yapılar, ötektik yapılarına göre oldukça kabadır.

## **10.6. Isıl İşlem ve Mikroyapısal Kararlılığı**

SEM görüntüleri ve hesaplanan arafaz mesafeleri değerleri göz önünde bulundurulduğunda, sinterleme koşullarının, numunelerin yüksek sıcaklıklardaki mikroyapı kararlılığına büyük bir etkisi olduğu anlaşılmıştır.

### **10.6.1. Isıl İşlem Sonrasında Numunelerdeki Mikroyapı Değişimi**

Numunelerin ısıl kararlılığının belirlenmesi için numuneler 1500°C'de hava atmosferinde 5 ve 20 saat olmak üzere ısıl işleme tabi tutulmuştur. Farklı sürelerde bekletilmiş olan numunelerin mikroyapılarındaki değişim incelenmek üzere kesit alanlarının SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 10.11 ve 10.12 'de AE2, AE10, AEYS numunelerine ait bu SEM görüntüleri yer almaktadır.

Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak, bütün numunelerde tane kopmaları ve gözenek gibi hatalar açıkça görülmektedir. AE2, AEYB ve AEYS numunelerinin ısıl işlem koşullarında, oldukça iyi mikroyapısal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

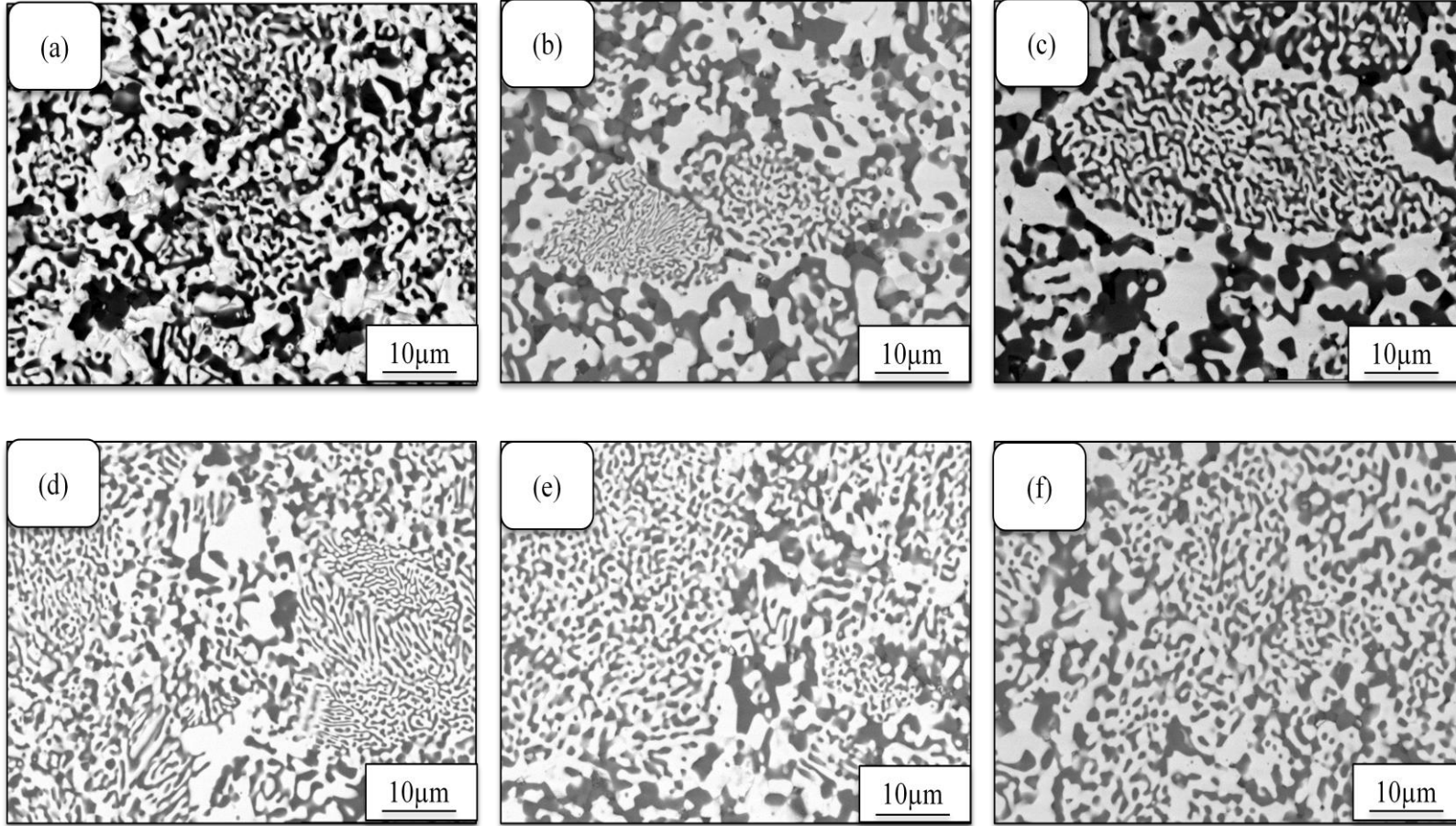
Sinterleme sırasında tepe sıcaklığında bekleme süresinin artırılması, tane büyümesine ve faz ayrışmalarına neden olmuştur. Kabalaşmış ötektik yapılarına en çok AE10 numunesinde belirgin bir şekilde rastlanmıştır. Ayrıca AE10 numunesinde, her iki fazın ısıl işlem sıcaklığından bağımsız olarak kabalaştığı açıkça gözükmemektedir. AE10 numunesinin 20 saatlik ısıl işlem sonrasındaki SEM görüntüsü incelendiğinde ötektik yapılara dair bütün oluşumların kaybolduğu ve yeni oluşan tane sınırları açıkça görülmektedir. Oluşan tane sınırlarının malzemelerinin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini olumsuz etkileyeceği açıktır.

Isıl işleme tabi tutulan numunelere ait SEM görüntülerden fazlar arasındaki mesafelerin hesaplanan ortalama değerleri Çizelge 10.3’de verilmiştir. 20 saatlik ısıl işlem sonrasında, SEM görüntülerinden en çok kabalaştığı tahmin edilen numune AE10’un  $\lambda$  değeri  $3,5 \pm 1,85 \mu\text{m}$ ’den  $7,76 \pm 5,29 \mu\text{m}$ ’e yükselmiştir. AE2, AEYS ve AEYB numuneleri ile kıyaslandığında, AE10 numunesinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -EAG arasındaki bağlar daha zayıf olduğu için çok daha fazla miktarda tane kopması ve gözenek içermektedir. Ayrıca sinterlenme esnasında, numuneler sabit tek eksenli bir basınca maruz bırakılmıştır. Ancak ısıl işlem hava ortamında, herhangi bir basınç uygulamadan gerçekleşmiştir. Bu nedenle, bu basınçsız sıcak ortam hata oluşmasına ve tane büyümesine neden olmuştur. Sinterlenme sırasında uygulanan basınç, farklı soğuma koşullarında malzeme içerisinde iç stresin oluşmasına neden olmakta ve ısıl işlem sırasında bu stres serbest hale gelmektedir. Bu stres, ötektik koloniler içindeki güçlü arayüzlerin zayıflamasına neden olarak malzemede tane kopmasına, EAG ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazları arasında hataların oluşmasına yol açmaktadır.

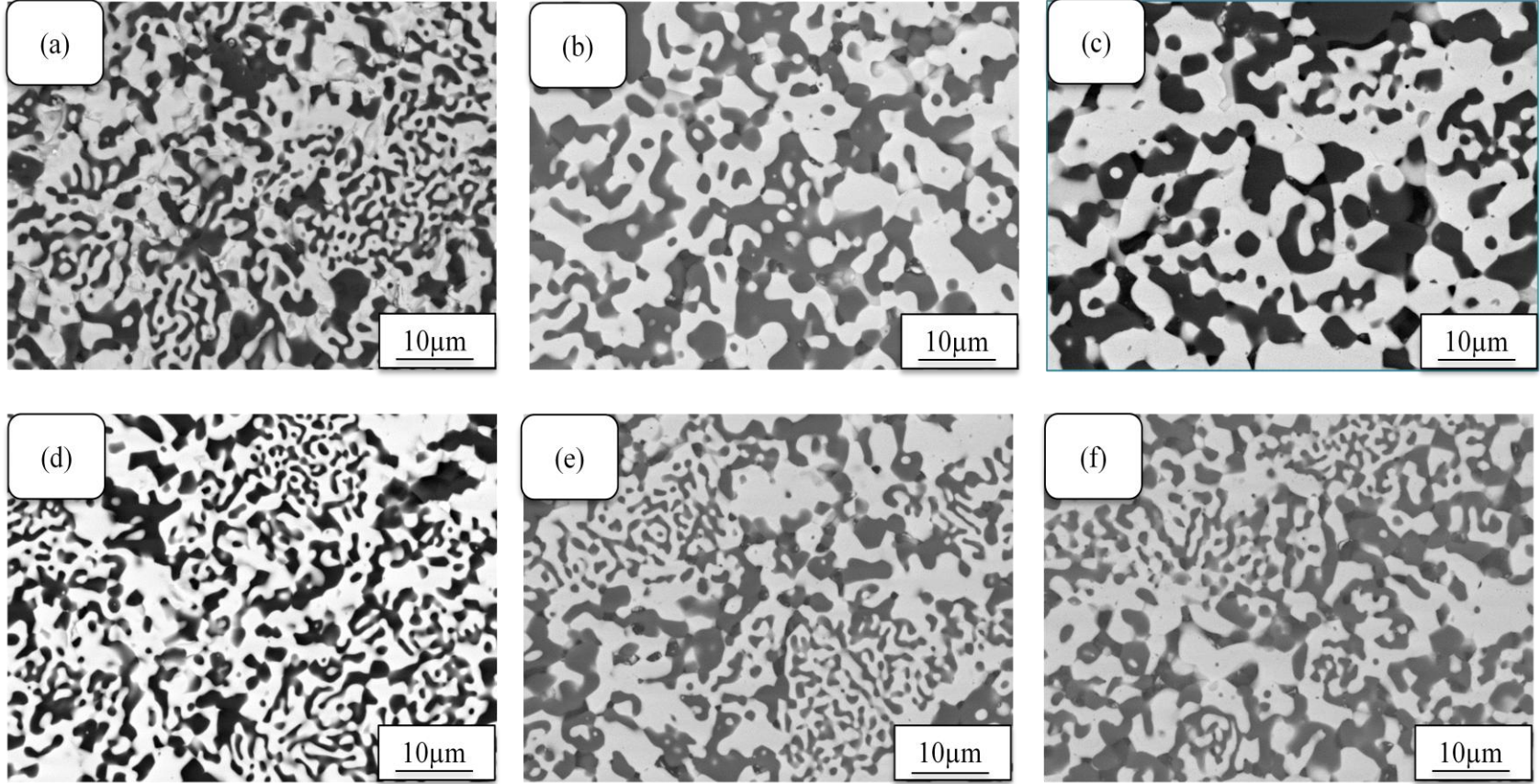
Şekil 10.13’de AEYB numunesinin SPS sonrası, 5 ve 20 saatlik ısıl işlem sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

**Çizelge 10.3.** Numunelerin ısıtışlem öncesi ve sonrası fazlar arası mesafe değerleri

Numune	Lameller arasındaki mesafe ( $\lambda$ , $\mu\text{m}$ )		
	SPS Sonrası	5 saat	20 saat
AE2	2,45±1,20	3,24±2,90	3,44±2,55
AE10	3,50±1,85	5,73±3,15	7,76±5,29
AEYS	3,69±2,03	3,69±2,58	4,33±2,32
AEYB	2,61±1,54	3,19±1,85	3,71±1,92
AE-hBN	2,21±1,31	3,24±2,06	3,98±2,75



**Şekil 10.11.** SPS ve ısıtım işlem sonrasında AE2 ve AEYB numunelerine ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, (a),(b),(c)AE2 numunesinin; (d),(e),(f) AEYB numunesinin SPS, 5saatlik ısıtım işlem, 20 saatlik ısıtım işlem



**Şekil 10.12.** SPS ve ısıtım işlem sonrasında AE10 ve AEYS numunelerine ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçımmlı elektron görüntüleri, (a),(b),(c)AE10 numunesinin, (d),(e),(f) AEYS, SPS , 5saatlik ısıtım işlem, 20 saatlik ısıtım işlem sonrası

Isıl işlem sonrasında AEYB kodlu numunenin mikroyapı değişimi incelendiğinde, sıcaklık karşında oldukça iyi mikroyapısal kararlılık sergilediği görülmektedir. Şekil 10.13’de geri saçınımlı elektron görüntülerinde önemli bir kabalaşma söz konusu değil iken, ”çin yazısı” mikroyapısının da korunduğu gözlenmektedir. Ayrıca diğer numunelerin bünyesinde oldukça yoğun bir şekilde bulunan poroziteler, AEYB numunesinde oldukça azdır.

### 10.7. Sertlik ve Kırılma Tokluğu

Deneysel çalışmalar sonucunda ark ergitme sonrasında SPS metodu ile sinterlenen edilen numunelere 10 kg yük uygulanması sonucunda ölçülen sertlik ve tokluk değerleri Çizelge 10.4’de verilmiştir. Ayrıca tabloda numunelerin 5 ve 20 saatlik ısıl işlem sonrasındaki sertlik ve tokluk değerleri bulunmaktadır.

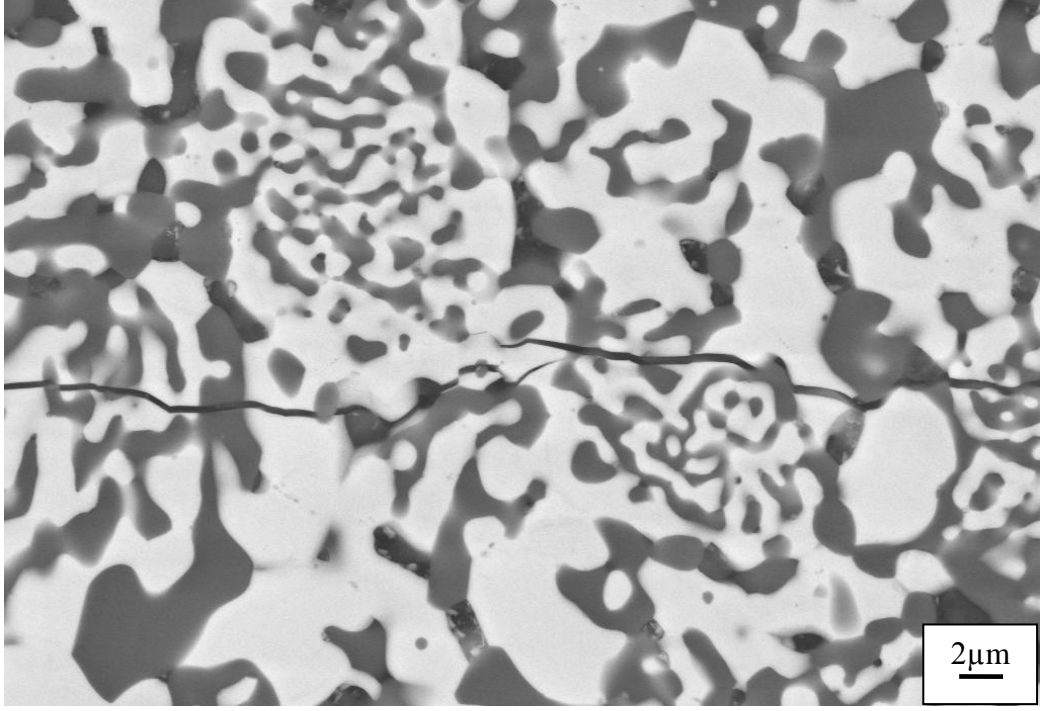
Kompozit malzemelerin sertliği genellikle, bileşenlerin bağıl miktarına, büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Kompozit bileşenlerinin mikroyapıları incelidikçe, sertlik değerlerinin arttığı bilinmektedir. AEYB numunesi en yüksek sertlik değeri olan 19.52 GPa değerine sahiptir. AE2 numunesi daha düşük bir sertlik değerine (15.86 GPa) sahiptir. Bu nedenle sinterlenme sırasında uygulanan basıncın yetersiz gelmesi ve yoğunluğun azalması olduğu düşünülmektedir. Yavaş bir şekilde soğutulmuş üretilen AEYS numunesi kaba bir mikroyapıya sahip olduğu için düşük bir sertlik değerine (14.11 GPa) sahiptir. Ayrıca mikroyapısal özellikler ve kompozitte bulunan fazların miktarı da sertlik değerlerinde oldukça etkilidir. Numunelerin sertliği, EAG fazının artmasıyla ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının azalmasıyla azalma eğilimindedir. Benzer çalışmalardan elde edilen YKÖ numunelerin sertlik değerleri, büyüme hızları ilede ilişkilendirilmiştir. Ötektik kompozitlerin, yüksek hızlarda üretilmesiyle, çok daha ince bir mikroyapıya sahip malzemeler elde edilmektedir. Böylece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve EAG fazları arasında bağların güçlenmesiyle, olası mikro plastik deformasyonların oluşması ertelenmesi sağlanmıştır [113].

Şekil 10.14’de ise AE2 numunesine ait indent ve oluşan çatlaklara ait temsili geri saçınımlı elektron görüntüleri görüntüsü verilmiştir. Sertlik ölçümü sırasında meydana gelen çatlakların ilerlemesi incelendiğinde çatlağın, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve

EAG tanelerinin etrafından ilerlediği görülmektedir. Ötektik iki faz birbirine güçlü bağlarla bağlı olduğu için gevrek bir davranış sergilemektedir.

Isıl işlem sonrasında, numunelerin sertlikleri 14 GPa ile 7 GPa aralığında ısıl işlem zamanına bağlı olarak doğrusal bir şekilde azalmıştır. Üretim sürecinde yüksek basınca maruz kalan numuneler, stressiz bir ortamda ısıl işleme tabi tutulduğunda fazlar arasındaki güçlü bağların zayıflaması sonucu numunede hata oluşmasına ve tane kopmasına neden olur. Numunelerin sertlik değerlerinin, ısıl işlem sonunda düşmesinin en önemli nedeni oluşan bu hataların sonucudur.

Kırılma tokluğu değerleri Çizelge 10.4.'de verilmiştir. Kırılma tokluğu değerleri, üretim koşulları ne olursa olsun bütün numuneler için hemen hemen aynıdır. Yönlendirilerek katılaştırılmış ötetikler ve LHFZ yöntemi ile üretilen numuneler için kırılma tokluğu değerleri yaklaşık olarak  $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$  değerlerindedir [35]. Isıl işlem sonrasında, fazlar arasındaki bağların zayıflaması ile kırılma tokluğu değeri  $3.6 \text{ MPa.m}^{1/2}$  kadar artmıştır. Şekil 10.13'de ise AE2 numunesinin  $1500^\circ\text{C}$ 'de 5 saatlik ısıl işlem sonrasına ait indendin oluşturduğu çatlığa ait temsili SEM görüntüsü verilmiştir. Oluşan çatlığın incelenmesi sonucunda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  taneleri yakınlarında çatlak sapması ve çatlak dallanması saptanmıştır. Bu toklaştırma mekanizmaları oluşan çatlığın ilerlemesi için gereken enerjiyi sönmüleyerek, malzemelerin kırılma tokluklarının iyileşmesini sağlar. Kırılmalar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve EAG fazlarının arasında gerçekleştiği gibi tane içi kırılma mekanizması da aktiftir.



**Şekil 10.13.** AE2 numunesinin 5saatlik ısı işlem sonrasında indent izi

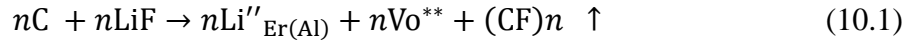
**Çizelge.10.4.** Numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Numune Kodları	SPS Sonrası		5 Saatlik Isıl İşlem Sonrası		20 Saatlik Isıl İşlem Sonrası	
	Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )
AE2	15,28 ± 0,86	2,04± 0,13	8,52 ±0,25	3,29 ± 0,08	7,71 ±0,24	2,68± 0,07
AE10	14,10± 0,56	3,02 ± 0,11	9,18 ±0,37	3.04± 0.14	8,98±0,86	3,59 ± 0,34
AEYS	14,33± 0,83	2,90 ± 0,18	9,32 ±0,34	3,32 ± 0,12	7,42 ±0,26	3.12 ± 0,19
AEYB	19,52±3.36	3.08±0,54	11,21±0,83	3,49±0,26	12,63±0,73	2,48±0,14
AE-hBN	13,58±0,70	1.99±0,11	----	-----	7,76±0,29	2,31±0,08
AES2	14,08±0,41	2,73±0,07	14,03±0,58	1,96±0,83	13,66±0,55	1,84±0,07
AES1500	12,05±1,85	1,02±0,01	11,84±0,34	2,77±0,07	10,26±0,37	2,86±0,10

## 10.8. LiF İlavesi

### 10.8.1. LiF İlaveli Ötektik Tozlarının SPS’de Sinterlenmesi

SPS, birçok farklı seramik kompozisyonun daha düşük sıcaklıklarda, daha hızlı bir şekilde sinterlenmesini sağlayarak, yüksek yoğunluklara ulaşmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu çabuk yoğunlaşma sırasında LiF katkısı, yoğunlaşmayı ve tane büyümesini hızlandırmakta ve tane sınırlarının azalmasını sağlamaktadır [114]. LiF katkılı bileşiklerde, kütle aktarımının artmasıyla birlikte gözenek eliminasyonu da gerçekleşmektedir. Ayrıca LiF bileşeni flor, SPS ortamındaki kaçınılmaz karbon kirliliğini, uçucu karbon-flor (CF)<sub>n</sub> gazı oluşturarak temizlemesi beklenilmektedir [114]. Fazla Li ise, matris EAG etkileşimi sonucunda yüksek pozitif değerliliğe sahip olan Er ve/veya Al katyonu ile yer değiştirebilir. Bu sebeple, yük dengesinin sağlanması için oksijen boşlukları oluşur ve oluşan boşluklar Eşitlik 10.1 ve 10.2’deki gibi Kröger-Vink gösterimi kullanılarak gösterilir [115].



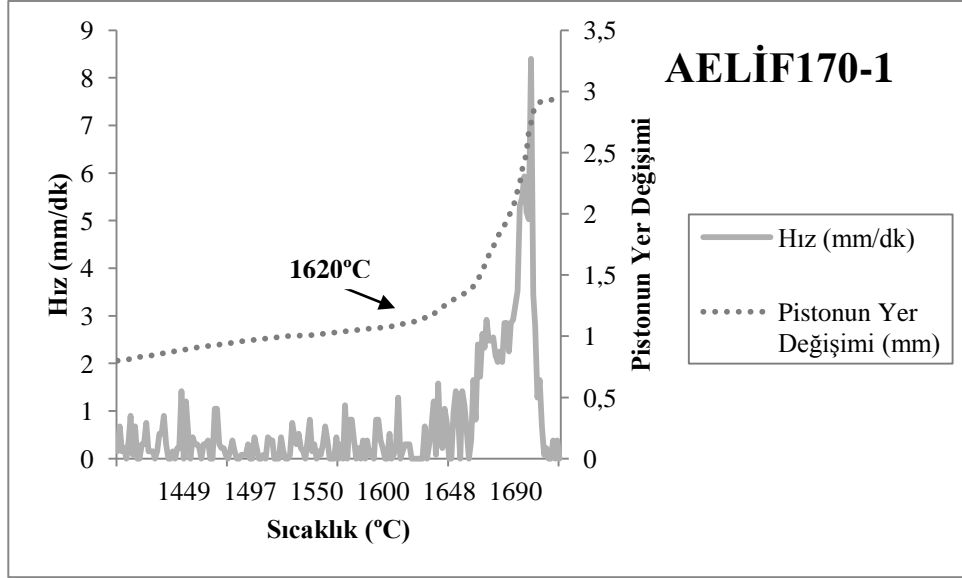
Oksijen difüzyonu EAG içinde oldukça yavaştır, bu yüzden malzemenin kütle taşınım şeklini belirler. Oksijen difüzyonu ise boşluk yayılması ile gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, oluşan fazla oksijen boşlukları malzemenin difüzyon hızını artırır [114].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / EAG ötektik tozuna ağırlıkça %0,25-1 aralığında LiF eklenmiştir. %0,25’den fazla LiF ilavesinde SPS sonrasında numunelerin parçalanmasına neden olan çatlakların oluştuğu gözlenmiştir [115].

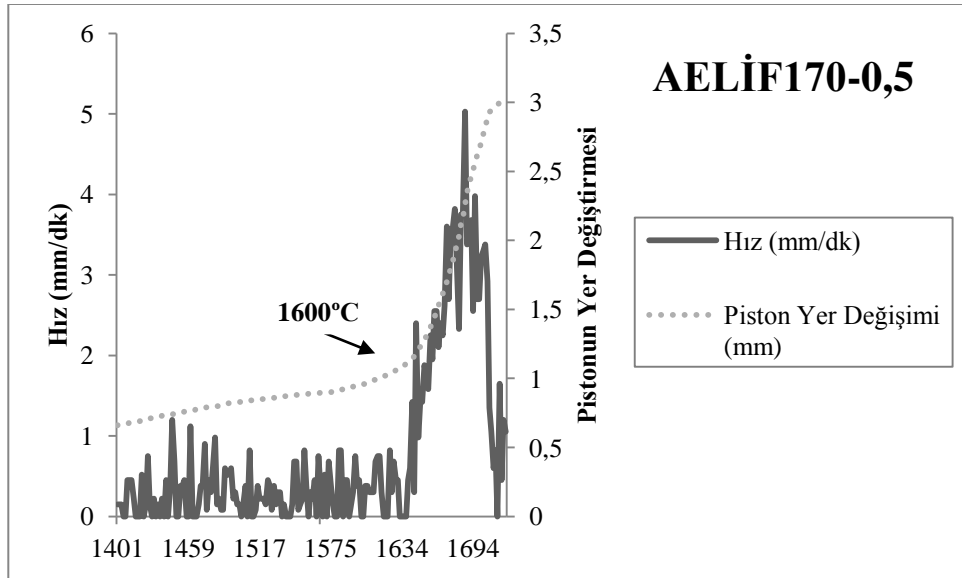
SPS işlemi sırasında, LiF etkisini kıyaslayabilmek için tepe sıcaklığı değeri diğer numuneler ile aynı sıcaklık olan 1700°C’ye ayarlanmıştır. Uygulanan basınç, başlangıçta 15MPa iken, 1000°C’ye ulaşıldığında basınç 50MPa’a çıkarılmıştır. DTA sonuçlarına göre, LiF ergime sıcaklığı 846°C’de başlayarak 985°C’de sonlanmaktadır [115]. İlave LiF tamamen uzaklaşmasını sağlamak için

1000°C’de bu basınç artışı gerçekleştirilmiştir. LiF bünyeden uzaklaştırılması çok önemlidir, çünkü fazla LiF malzemelerin kimyasal kararlılıklarını azaltmaktadır.

Şekil 10.15 ve 10.16’da, SPS işlemi sırasında üretim parametrelerinin değişimlerini gösteren grafikler bulunmaktadır.

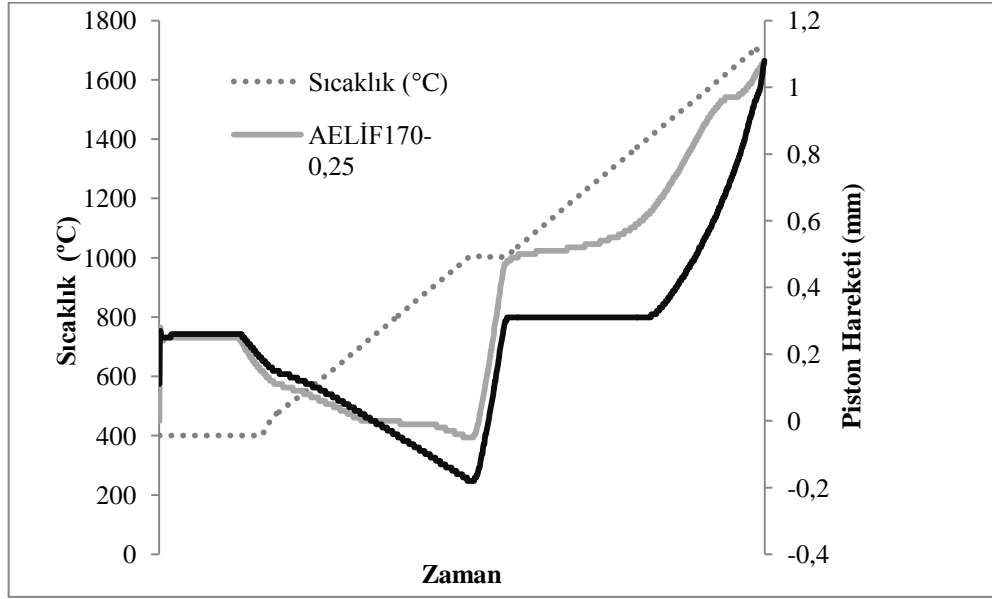


Şekil 10.14. AELİF170-1 numunesinin sinterlenmesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi



Şekil 10.15. AELİF170-0,5 numunesinin sinterlenmesi sırasında elde edilen punç hızının ve yer değişiminin eğrisi

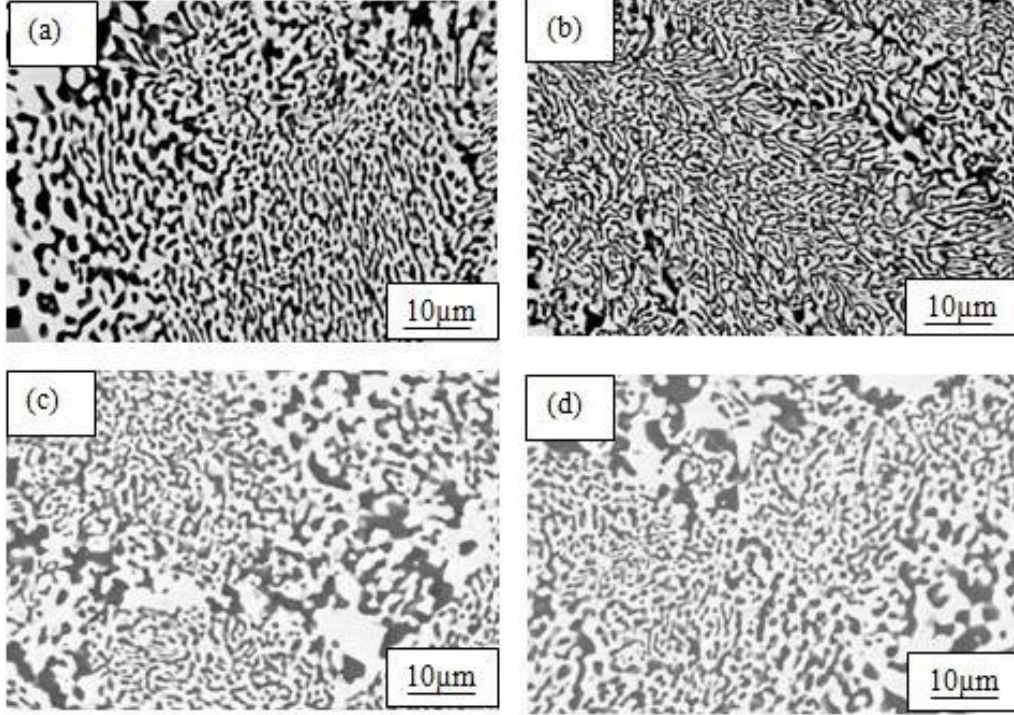
Ötektik numunesi (AEYB) ile kıyaslayabilmek amacıyla SPS rejimi değiştirilmemiştir. Ağırlıkça %0,50 ve 1 ilavesi yapılan numuneler, tepe sıcaklığı 1700°C'ye ulaşmadan, toz tamamen eriyerek basınçla kalıptan dışarıya akmıştır. SPS grafiklerinden yararlanarak erimenin yaklaşık olarak 1550-1620°C aralığında başladığı belirlenmiştir. Bu nedenle diğer denemelerde SPS için tepe sıcaklığı 1530°C olarak tercih edilmiştir.



Şekil 10.16. AEYB ve AELİF170-0,25 numunelerinin SPS verilerinin karşılaştırması

Açık gri eğri LiF ilaveli numuneye, siyah eğri ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG ötektik tozuna aittir. SPS grafiğindeki punç hareketlerinden yararlanarak, konsolidasyon sırasında meydana gelen termal genleşmeler ve numunedeki boyutsal değişimler takip edilmiştir. Kaydedilen verilere göre (Şekil 10.17), LiF ilavesi olan numune ve ilavesiz numune basıncın artmasıyla birlikte aynı sıcaklıkta yoğunlaşmaya başlamıştır. Fakat LiF katkılı numunenin yoğunlaşma hızı, katkısız numuneye göre 1000-1530°C aralığında oldukça hızlıdır. Bunun nedeni ise, oluşan sıvı fazın, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /EAG partiküllerinin yeniden yapılanmasına neden olması ile açıklanabilir. Bu sebeple, LiF ilaveli numunelerin daha yüksek yoğunluğa sahip olması beklenebilir.

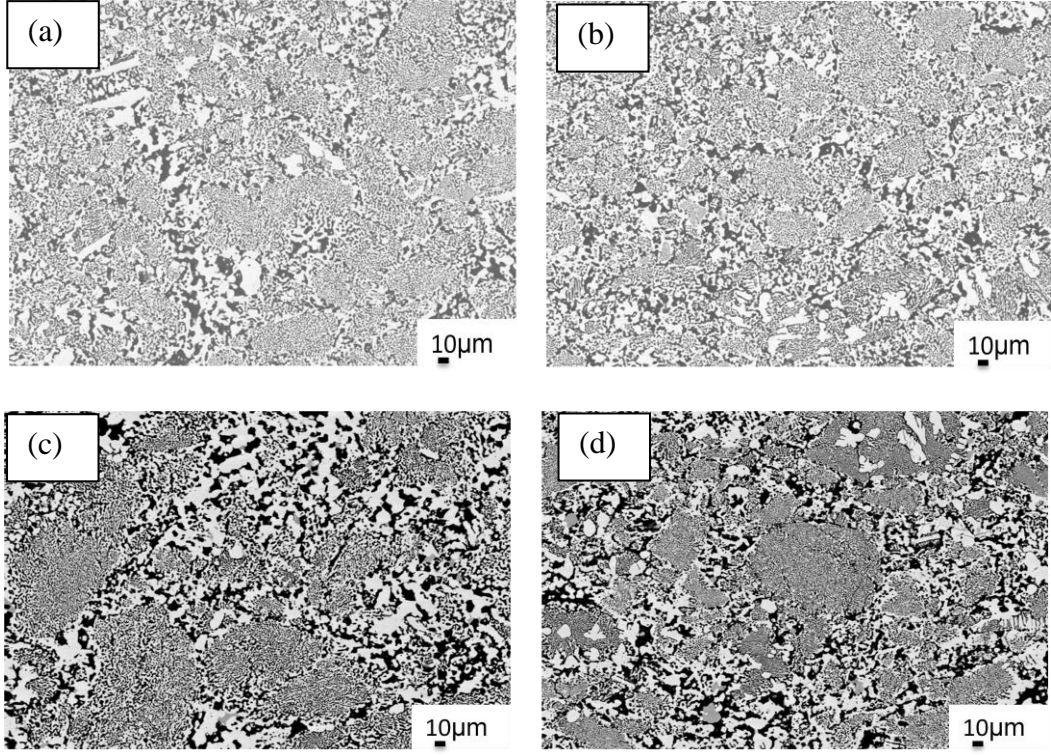
### 10.8.2. LiF İlaveli Numunelerin Mikroyapısı



Şekil 10.17. LiF ilavesi yapılan numunelere ait temsili 5000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, a) AELiF1530-1, b)AELiF1530-0,5, c)AELiF153-0,25, d)AELiF170-0,25

Şekil 10.19’da verilen SEM görüntülerinden numunelerin, birbirine oldukça benzediği görülmektedir. Ark ergitme sırasında oluşan biribiri içine geçmiş ince mikroyapıların korunduğu taneler mevcuttur. Bu partiküllerin arası ise SPS sırasında oluşan sıvı fazın yoğunlaşması ile oluşan daha kaba taneler gözlenmiştir.

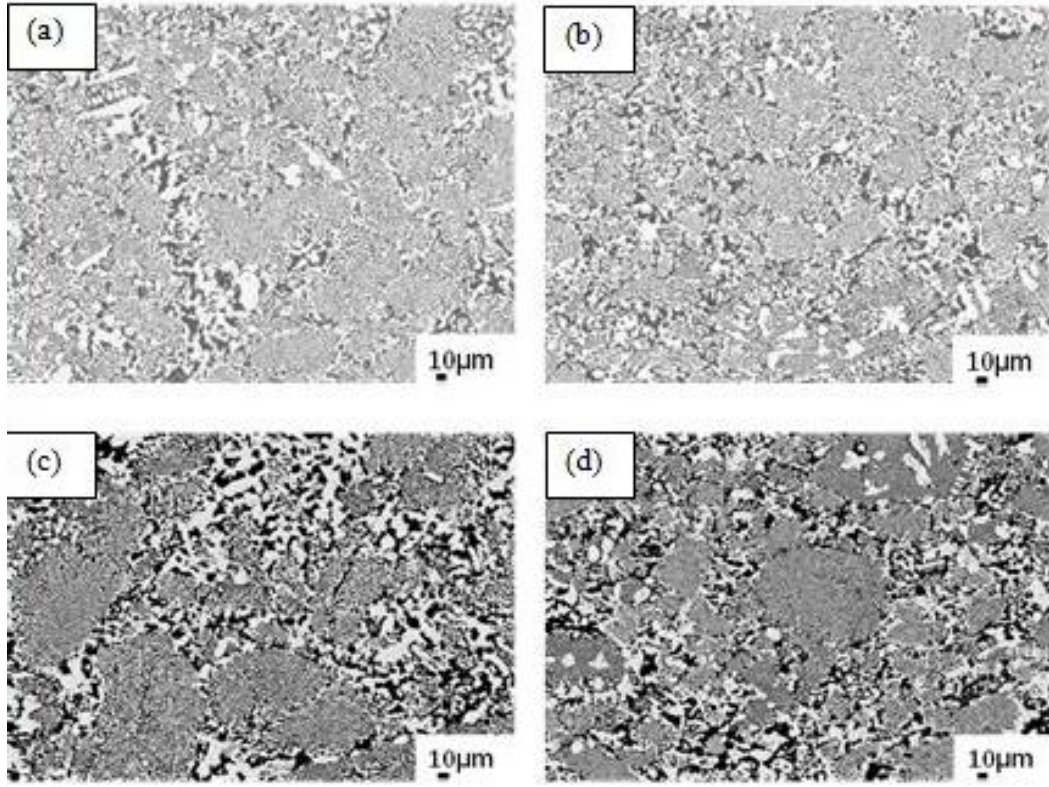
LiF ilave miktarının artmasıyla birlikte, SPS sırasında oluşan sıvı faz miktarı da artmakta ve başlangıç mikroyapısını kaybederek daha kaba bir mikroyapı oluşmaktadır. Başlangıç mikroyapısının korunması ve daha ince bir mikroyapı elde edebilmek için en uygun LiF ilave miktarının %0,25 olduğu anlaşılmıştır.



**Şekil 10.18.** LiF ilavesi yapılan numunelere ait temsili 1000x büyütmedeki geri saçınımlı elektron görüntüleri, a) AELiF153-1, b)AELiF153-0,5, c)AELiF153-0,25, d)AELiF170-0,25

### 10.8.3. Isıl İşlem Sonrası LiF İlaveli Numunelerin Mikroyapı Değişimleri

LiF ilaveli numunelerin, ısıl kararlılığının belirlenmesi için numuneler 1500°C’de hava atmosferinde 5 ve 20 saat olmak üzere farklı sürelerde fırında bekletilmiştir. Isıl işleme hangi numunelerin tabi tutulacağı, numunelerin SPS sonrası SEM görüntüleri ve yoğunlukları değerlendirilerek karar verilmiştir. SPS sonrası, ötektik mikroyapısı olan çin yazısı formunu en az kaybetmiş ve diğer numunelere göre daha yüksek yoğunluğa sahip olan AELiF153-0,25 ve AELiF170-0,25 numunelerinin termal stabilitelerinin incelemesi uygun bulunmuştur. Numunelerin mikroyapılarındaki değişimi incelenmek üzere kesit alanlarının SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 10.20’de (a), (b), (c) ve (d) bu numunelere ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 10.19.** LiF ilavesi yapılan numunelerin 5 ve 20 saatlik ısıtım sonrası ait temsili 1000x büyütmedeki geri saçınimli elektron görüntüleri, a)5 saat, c) 20 saat, AELiF153-0,25, b)5 saat, d)20 saat, AELiF170-0,25

Ağırlıkça %0,25 LiF ilavesi katılan numuneler, ilavesiz SPS numuneler ile kıyaslandığında; başlangıç mikroyapısının korunduğu gözlenmektedir. Ark ergitme işlemi sırasında oluşan partiküller ve SPS sırasında oluşan kaba fazlarda da, ısıtım sonrası kabalaşma gözlenmemiştir. Scandium programı sayesinde, SEM görüntülerinden elde edilen Çizelge 10.5'deki fazlar arası mesafe değerleri incelendiğinde, tepe sıcaklığı düşük olan numunede, ısıtım sırasında kabalaşma meydana gelmediği doğrulanmaktadır.

**Çizelge 10.5.** LiF ilaveli numunelerin fazlar arası mesafesi

	Numune	Lameller arasındaki mesafe ( $\lambda$ , $\mu\text{m}$ )		
		SPS Sonrası	5 saat	20 saat
Ağırlıkça %0,25 LiF ilavesi	AELiF170	3,07 $\pm$ 1,90	3,95 $\pm$ 2,18	4,15 $\pm$ 2,61
	AELiF153	3,31 $\pm$ 2,17	3,50 $\pm$ 1,88	3,57 $\pm$ 2,2

#### **10.8.4.LiF İlaveli Numunelerin Mekanik Özellikleri**

##### **10.8.4.1. Yoğunluk**

LiF katkılı numunelerin yoğunlukları Çizelge 10.5'deki gibidir. Sinterleme sırasında, tepe sıcaklığının ve LiF ilavesinin artması, yoğunluğun da artmasını sağlamıştır. Sıcaklığın ve LiF ilavesinin artmasıyla birlikte, oluşan sıvı miktarda da artmakta ve malzemedeki gözenekler bu sıvı faz ile dolmaktadır.

LiF katkısız numunelerin yoğunlaşmasını 1700°C'de sağlarken, LiF ilavesi ile yakın yoğunluk değerlerine 1530°C'de ulaşılmıştır.

**Çizelge 10.6.** LiF ilaveli numunelerin yoğunluk değerleri

	Numune Kodları	Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	SPS Sonrası	
			Yığımsal Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	%Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Ağırlıkça %0,25 LiF ilavesi	AELiF170	5,40	5,39	99,81
	AELiF153	5,40	5,32	98,51
Ağırlıkça %0,5 LiF ilavesi	AELiF153	5,40	5,34	98,89
Ağırlıkça %1 LiF ilavesi	AELiF153	5,40	5,37	99,44
LiF ilavesiz yüksek basınçlı	AEYB	5,40	5,39	99,81

### 10.8.4.2. Sertlik ve Kırılma Tokluğu

Çizelge 10.7. LiF ilaveli numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

	Numune Kodları	SPS sonrası		5 Saatlik Isıl İşlem Sonrası		20 Saatlik Isıl İşlem Sonrası	
		Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Sertlik (Hv10 - GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Ağırlıkça %0,25 LiF ilavesi	AELiF170	16,00±0,38	2,47±0,06	11,10±0,33	3,67±0,11	11,84±0,22	3,95±0,08
	AELiF153	14,20±0,93	3,27±0,21	13,19±0,60	3,89±0,17	13,16±0,36	3,50±0,05
Ağırlıkça %0,50 LiF ilavesi	AELiF153	14,23±0,47	4,95±0,16	-	-	-	-
Ağırlıkça %1 LiF ilavesi	AELiF153	14,40±0,20	4,75±0,06	-	-	-	-

Numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde, SPS ile literatürde elde edilen sertlik değerlerine [111] ulaşılmıştır. Başlangıç mikroyapısı daha ince olan numunelerin, sertlik değerleri daha yüksektir. Ayrıca ısıl işlem sonrasında, bütün numunelerin sertlik değerleri düşmektedir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklık sonucu fazlar arasındaki bağların zayıflaması ve gözeneklerin büyümesidir. Fakat LiF ilavesi ile birlikte, ısıl işlem sonrasında numunelerin sertlik değerlerindeki düşüş azalmaktadır. 5 saat ısıl işlem tabii tutulmuş numuneler ile 20 saat ısıl işlem görmüş numunelerin sertlik değerlerinde önemli bir fark bulunmamaktadır.

SPS ile üretilen numunelerin, kırılma tokluğu değerleri literatürde farklı yöntemler ile üretilen  $Al_2O_3/EAG$  kompozitleri ile benzerdir [111]. Genel olarak yüksek sertlik değerlerine sahip olan numunelerde kırılma tokluğu değerleri daha düşüktür. Isıl işlem sonrasında ise, yüksek sıcaklık nedeniyle fazlar arasındaki bağların zayıflamasından dolayı kırılma tokluğu değerleri artmaktadır.

## 11. SONUÇ

SPS, yoğun malzemeler üretmek için oldukça etkili bir yöntemdir. Kaba taneli tozların yoğunlaştırılması sırasında plastik deformasyon da oldukça etkilidir. Sinterleme sıcaklığı olan 1700°C, ötektik kompozisyonun ergime noktasına oldukça yakındır ve partiküllerin plastik deformasyona uğraması, malzemenin yoğunlaşmasını hızlandırmaktadır. Böylece yüksek yoğunlukta malzemeler elde edilmektedir. Ark ergitme yöntemi ile ötektik tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Ark ergitme sonrasında mikroyapı incelendiğinde tane sınırı içermeyen, birbiri içine geçmiş, gaz boşlukları içeren ötektik mikroyapısı elde edildi. Sonrasında toz haline getirilen ötektik kompozisyon, SPS ile konsolidesi sonucunda tane sınırı içeren yeni mikroyapıların oluştuğu gözlenmektedir. Farklı SPS parametreleri ile üretim sırasında, bu tane sınırı içeren yeni mikroyapıların oluşumunu azaltmak mümkündür. Bu çalışmada, SPS ve ark ergitme kombinasyonu ile polikristalin ötektik kompozit yapıların üretiminin mümkün olduğu anlaşılmıştır.

SPS ile konsolidasyon sırasında tepe sıcaklığı, akımın iletilmesi için gerekli basınç (15MPa) dolayısıyla ötektik sıcaklığının 100°C aşağısına düşürülmüştür. Ayrıca SPS sırasında bazı değişkenler ısı işlem sonrasında mikroyapının kararlılığı açısından oldukça önemlidir. Tepe sıcaklığında uzun süre beklemek, fazların kabalaşmasına ve ayrışmasına neden olmaktadır. Yavaş soğutma da malzemenin, kararlılığını olumsuz etkilemektedir.

Sertlik değerlerinin ölçülmesi ile daha ince mikroyapıya sahip olan numunelerin yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu mikroyapılara ise; tepe sıcaklığında kısa bir süre bekleme ve hızlı soğutma ile ulaşılmaktadır.

AEYB numunesinin SPS ile üretimi sırasında diğer numunelerden farklı olarak yüksek basınç uygulanmıştır. Bunun sonucu olarak diğer numunelere nazaran porozite yoğunluğu oldukça azalmıştır. Ayrıca numunedeki fazlar diğer numunelere göre birbirlerine daha kuvvetli bağlar ile bağlıdır. Bu durum ise AEYB numunesinin yüksek sertlik değerlerini açıklamaktadır.

Çalışmanın başka bir aşamasında ise ötektik tozunun konsolidasyonu sırasında, LiF etkisini anlamak için farklı miktarlarda LiF ilaveli denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sonunda LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG kompozitinin ötektik sıcaklığını düşürmektedir. Bu nedenle SPS tepe sıcaklığı 1530°C'ye çekildi. Ağırlıkça %0,25'den fazla ilave edildiğinde numunenin SPS sırasında erimesine veya çatlak oluşmasına neden olmaktadır.

SPS sonrasında bütün numunelere, mikroyapısal kararlılığını inceleyebilmek için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi öncesinde ve sonrasındaki SEM görüntüleri ve sertlik değerleri kıyaslanarak, numunelerin mikroyapısal kararlılığı incelenmiştir. Isıtma işlemi sonrasında en iyi mikroyapısal kararlılığı sahip ve sertlik değerinde büyük bir düşüş olmayan numune, ağırlıkça % 0,25 LiF ilaveli düşük tepe sıcaklığında 2dk beklenendir. Sonuç olarak LiF ilavesi, sıvı faz oluşturarak malzemenin difüzyon hızını artırarak, yeniden yapılanmasını sağlamaktadır ve tane sınırı içeren mikroyapıların oluşumunu azaltmaktadır. LiF ilavesi ile daha düşük sıcaklıklarda, numunelerin yoğunlaşması sağlanmıştır. Ayrıca ısıtma işlemi sonrasında taramalı elektron görüntüleri incelendiğinde LiF katkısı ile, numunelerin yüksek sıcaklıklarda mikroyapısal kararlılığı iyileşmiştir. LiF katkılı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG ötektik kompoziti ısıtma işlemi sonrasında, başlangıç mikroyapısını korumakta ve mikroyapısında kabalaşma gözlenmemektedir.

## 12. KAYNAKLAR

- [1] Ashbrook, R. L., “Directionally Solidified Ceramic Eutectics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 428-435, 1977.
- [2] Stubican, V. S. ve Bradt, R. C., “Eutectic Solidification in Ceramic Systems”, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 267-297, 1981.
- [3] Echigoya, J., Takabayashi, Y., Suto, H. ve Ishigame, M., “Structure and crystallography of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ — $\text{Y}_2\text{O}_3$  eutectic by the floating zone melting method”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 150-152, 1986.
- [4] Courtright, E. L., Haggerty, J. S. ve Sigalovsky, J., “Controlling microstructures in  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eutectic fibers”, *Ceram. Engng. Sci. Proc.*, **14**, 671, 1993.
- [5] Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T. ve Ohtsubo, H., “A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K”, *Nature*, **389**, 49-52, 1997.
- [6] Kurtz, W. ve Fisher, D. J., in *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1992.
- [7] Hunt, J.D. ve Jackson, K., “Binary Eutectic Solidification”, *A. Trans Metal Soc.*, **236**, 843-852, 1966.
- [8] Hulse, C.O. ve Batt, J.A., *Effect of the Eutectic Microstructure on the Mechanical Properties of Ceramic Oxides*, United Aircraft Research Laboratories Raporu, No: AD-781995/6GA, ABD, 1974.
- [9] Minford, W.J., Bradt, R.C., Stubican, V.S., “Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**,154, 1979.
- [10] LLorca, J. ve Orera, V.M., “Directionally-solidified eutectic ceramic oxides”, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 711–809, 2006.

- [11] Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtshubo, H., Shimizu, K., Kohtoku, Y., “High temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG eutectic composite”, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1217–1225, 1998.
- [12] Mazerolles, L., Perriere, L., Lartigue-Korinek, S., Piquet, N. ve Parlier, M., “Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2301-2308, 2008.
- [13] Peña, J.I., Merino, R.I., de la Fuente, G.F. ve Orera, V.M., “Aligned ZrO<sub>2</sub>(c) CaZrO<sub>3</sub> eutectics grown by the laser floating zone method: Electrical and optical properties”, *Adv. Mater.*, **8**, 909–912, 1996.
- [14] Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T., “ Ceramic Steel?”, *Nature*, **258**, 703-704, 1975.
- [15] Becher, P. F., “Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I, Effects of Grain Shape and Size”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2821, 1998.
- [16] Meyers, M. A., Mishra, A., Bensos, D. J., “Mechanical properties of nanocrystalline materials” ,*Prog. Mat. Sci.*, **51**, 427, 2006.
- [17] Oelgardt, C., Anderson, J., Heinrich, J.G., Messing, G.L., “Sintering, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 649–656, 2010.
- [18] Llorca, J., Orera, V.M., “Processing, microstructure and optical properties of the directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EuAlO<sub>3</sub> eutectic rods”, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 711–809, 2006.
- [19] Waku, Y., Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Mitani, A., Shimizu, K., “Fracture and deformation behaviour of melt growth composites at very high temperatures” *J. Mater. Sci.*, **36**, 1585–1594, 2001.

- [20] Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Nakagawa, N., Waku, Y., “Environmental Effects on Ultra-High Temperature Creep Behavior of Directionally Solidified Oxide Eutectic Ceramics.” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1275–1283, 2005.
- [21] Huamán-Mamani, F.A., Jiménez-Melendo, M., Mesa, M.C., Oliete, P.B., “Microstructure and high-temperature mechanical behavior of melt-growth  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary eutectic composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, **536**, 527-531, 2012.
- [22] Parlier, M., Valle, R., Perrière, L., Lartigue-Korinek, S., Mazerolles, L., “Potential of Directionally Solidified Eutectic Ceramics for High Temperature Applications”, *Journal of Aerospace Lab*, 3, 2011.
- [23] Pastor, J. Y., Llorca, J., Salazar, A., Oliete, P. B., de Francisco, I. ve Pena, J. I., “Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina–Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900 K”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1488–1495, 2005.
- [24] Callister, Jr., William. D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th Edition, Wiley, 2006.
- [25] Toropov, N. A., Bondar, I. A., Galakhov, F. Ya., “Phase equilibria in the yttria alumina system”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **7**, 1158–1164, 1964.
- [26] Virginia University, Chapter9/Phase Diagram, 2004,  
<http://www.virginia.edu/bohr/mse209/chapter9.htm>
- [27] Anonim, *Faz Diyagramları*, 2014,  
[http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%96tektik\\_nokta](http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%96tektik_nokta)
- [28] Mizuno, M. “Phase diagrams of the systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ ”, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **87**, 405–412, 1979.

- [29] Tishchenko, Ya. S., Lakiza, S. M., Lopato, L. M. ve Glabai M. S., “Solidus And Liquidus Surfaces of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Er}_2\text{O}_3$  Phase Diagram”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **52**, 90-101, 2013.
- [30] Peña, J.I., Larsson, M., Merino, R.I., de Francisco, I., Orera, V.M., Llorca, J., Pastor, J.Y., Martín A., Segurado, J., “Processing, microstructure and mechanical properties of directionally-solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--ZrO}_2$  ternary eutectics”, *Journal of The European Ceramic Society*, **26**, 3113–3121, 2006.
- [31] Hunt, J.D. ve Jackson K.A. “Binary eutectic solidification”, *Trans. Metal. Soc.* **236**, 843-852, 1966.
- [32] Khan, S., Qurdjini, A., Elliot, R., “Interflake spacing-growth velocity relationship in Al-Si and Al-CuAl<sub>2</sub> eutectic alloys” *Materials Science and Technology*, **8**, 516-522, 1992
- [33] Elliott, R., “Eutectic solidification”, *International Metals Reviews*, **22**, 161-186, 1977.
- [34] Pastor, J. Y., Llorca, J., Salazar, A., Oliete, P. B., de Fransisco, I. and Pena, J. I., “Mechanical properties of melt-grown alumina–yttrium aluminium garnet eutectics up to 1900”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1488–1495, 2005
- [35] J.I. Pena, M. Larsson, R.I. Merino, I. de Francisco, V.M. Orera, J. Llorca, J.Y. Pastor, A. Martín, J. Segurado “Processing, microstructure and mechanical properties of directionally-solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--ZrO}_2$  ternary eutectics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 3113–3121, 2006.
- [36] Yoshikawa, A., Epelbaum, B.M., Fukuda, T., Suzuki, K., Waku, Y., *Ceramic Eng. Sci.*, **20**, 258, 1998
- [37] Atasoy, Ö.A., Yönlendirerek Katılaştırılmış Ötektikler, Cilt1, Türkiye
- [38] Revcolevschi, A., Dhalenne, G., Michel, D., “Interfaces in Directionally Solidified Oxide-Oxide Eutectics” *Mater. Sci. Forum.*, **29**, 173, 1988.

- [39] Mazerolles, L., Michel, D., Portier, R., “Interfaces in Oriented  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  Eutectics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 252-255, 1986.
- [40] Echigoya, J., Suto, H., Hayashi, S., “Growth morphology and orientation relationship in directionally solidified  $\text{MgO}$  – $\text{ZrO}_2$  eutectic”, *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **26**, 895, 1985.
- [41] Mazerolles, L., Michel, D. & Hýtch, M. J. “Microstructures and interfaces in directionally solidified oxide–oxide eutectics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1389–1395, 2005.
- [42] Stubican, V.S., Bradt, R.C., “Eutectic Solidification in Ceramic Systems”, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 26, 1981.
- [43] Frazer, C. S., Dickey, E. S. ve Sayir, A., “Crystallographic texture and orientation variants in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  directionally solidified eutectic crystals”, *J. Cryst. Growth*, **233**, 187–195, 2001.
- [44] E. L. Courtright, “Engineering Property Limitations of Structural Ceramics and Ceramic Composites Above  $1600^\circ\text{C}$ ,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1725–1744, 1991.
- [45] Ferber, M.K., Lin, H.T., Parthasarathy, V., Brebtall, W., “Characterization of First-Stage Silicon Nitride Components After Exposure to an Industrial Gas Turbine” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 258–265, 2006.
- [46] More, K.L., Tortorelli, P.F., Ferber, M.K., Walker, L.R., Keiser, J.R., Brentnall, W.D., Miriyala, N. ve Price, J.R., “Exposure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites in Simulated and Actual Combustor Environments”, *J. Eng. Gas Turbines and Power*, **122**, 212-218, 2000.
- [47] More KL, Tortorelli PF, Ferber MK, Walker LR, Keiser JR, Miriyala N, et al., *J Eng. Gas. Turb. Power*, **122**, 220, 2000.

- [48] Martin, J.W., Doherty, R.D., “Stability of microstructure in metallic systems”, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- [49] Ardell, A.J., “”*J. Eur. Ceram. Soc.*,**19**, 2217, 1999.
- [50] Cline, H. E., *Acta Metall*, **20**, 481, 1972.
- [51] Graham, L.D., Kraft, R.W., “Coarsening of eutectic microstructures at elevated temperatures”, *Trans AIME*, **236**, 94-102, 1966.
- [52] Ardel, A.J., *Computer-aided design of high temperature materials*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [53] Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Waku, Y., “High temperature ceramic matrix composites”, *5. Westerville, American Ceramic Society*, 2004.
- [54] Annual Report of NEDO Project of MGC Gas Turbine System, 2003, Japanese
- [55] Peña, J.I., Merino, R.I., Harlan, N.R., Larrea, A., de la Fuente, G.F., Orera, V. M., “Microstructure of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> eutectics grown by the laser floating zone method”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2595, 2002.
- [56] Park, D.Y., Yang, J.M., Collins, J.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2991, 2001.
- [57] Mesa, M.C., Oliete, P.B., Larrea, A., “Microstructural stability at elevated temperatures of directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> eutectic ceramics” *Journal of Crystal Growth*, **360**, 119–122, 2012.
- [58] Farmer, S.C., Sayir, A., Dickerson, P.O., Draper, S.L., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 969, 1995.
- [59] Yangi J.M., Jeng, S.M., Chang, S. “Fracture behavior of Directionally Solidified Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J.Am. Ceram. Soc.*,**79**, 1218, 1996.
- [60] Matson, L. E., Hecht N., “Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2487-2501, 1999.

- [61] Farmer, S. C., Sayir, A., and Dickerson, P. O., In: *In situ Composites, Science and Technology*, 167-182, TMS, Warrendale, 1993.
- [62] Mah, T-I., Keller, K.A., Sambasivan, S., Kerans, R.J., “High-temperature environmental stability of the compounds in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 874, 1997.
- [63] Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Waku, Y., “Ultra-high temperature compressive creep behavior of an in-situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single-crystal/YAG eutectic composite”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2215-2222, 2004.
- [64] Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, A., “Microstructure and high-temperature strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary melt growth composite”, *Ohtsuka Journal Of Materials Science* **40**, 711– 717, 2005.
- [65] Dieke, G. H., “Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals”, *Interscience*, New York, 1968.
- [66] Chubb, D. L., Pal, A. M. T., Patton M. O., “Rare earth doped high temperature ceramic selective emitters”, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 2551-2562, 1999.
- [67] Ueba, Y., Takahara, J., “A metamaterial to convert heat to light ”, *SPIE Newsroom*, 2013.
- [68] T. Coutts. “An overview of thermophotovoltaic generation of electricity”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **66**, 443-452, 2001
- [69] Chubb, D.L., Lowe, R.A., “Thin-film selective emitter”, *Journal of Applied Physics*, **74**, 5687–5698 , 1993.
- [70] Woolf, L.D., “Optimum efficiency of single and multiple bandgap cells in thermophotovoltaic energy conversion”, *Solar Cells*, **19**, 19-38, 1986
- [71] Nakagawa, N., Waku, Y., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. ve Kohtoku, Y., *Proc. 6th Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines* , 701, 1997

- [72] Wakamoto, T., Waku, Y., Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Shimizu, K., ve Kohtoku, Y., *5th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition*, Ed. by Y. Miyano and M. Yamada, Japan Chapter of SAMPE, Japan, 1481, 1997.
- [73] Sai, H., Yugami, H., Nakamura, K., Narihito Nakagawa, Ohtsubo, H., Maruyama, S., "Selective Emission of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Eutectic Composite for Thermophotovoltaic Generation of Electricity", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**,1957-1961, 2000.
- [74] Schubnell, M., Benz, P., Mayor, J.-C., "Design of a thermophotovoltaic residential heating system", *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **52**, 1-9, 1998.
- [75] Bitnar, B., "Silicon, germanium and silicon/germanium photocells for thermophotovoltaics applications". *Semiconductor Science and Technology* **18**, 221, 2003.
- [76] Malyshev, V. I., Introduction to Experimental Spectroscopy Nauka, Moscow, 1979.
- [77] Bahadır Güler, Nadir Toprak Elementleri, 2014 <http://www.yerbilimleri.com/nadir-toprak-metalleri-periyodik-tabloda-durdugu-gibi-durmuyor/> Bahadır güler
- [78] Castor, S. B., ve Hedrick, J. B., *Rare Earth Elements*, **24** ,12-15, 2006
- [79] Dieke, G. H., "*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience, Interscience Publishers", New York, 1968.
- [80] Lowe, R. A., Chubb, D. L. and Good, B. S., *In Proceedings of the First NREL Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*. AIP Conference Proceedings 321, New York, 291-297, 1994.
- [81] Tschudi, H.R., Schubnell, M., "Measuring temperatures in the presence of external radiation by flash assisted multiwavelength pyrometrie", *Rev. Sci. Instr.*, **70**, 2719- 2727, 1999.

- [82] Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Waku, Y., Yugami H., “Thermal emission properties of Thermal emission properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 1285–1291, 2005.
- [83] Su, H.J., Zhang, J., Deng, Y.F., Guo, W., Liu, L., Fu, H.Z., “Laser remelted  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Eutectic In Situ Composite Ceramics For High Temperature Thermal Emission Applications ”, 18th International Conference On Composite Materials, 2003.
- [84] Continuous Fiber Ceramic Composite (CFCC) Program, Office of Industrial Technologies, US Department of Energy, 1997.
- [85] Ohnabe H., *Potential application of composites and other advanced materials to SST/HST propulsion system*, 11th Coordinating Committee of HYPR, Japonya, 1996.
- [86] Hisaichi Ohnabe, Shoju Masaki, Masakazu Onozuka, Kaoru Miyahara, Tadashi Sasa Composites: Part A, **30**, 489–496, 1999.
- [87] Hulse, C. O. ve Batt, J. A., “The effect of eutectic microstructures on the mechanical properties of ceramic oxides”, Final. Rept UARL-N910803-10, NTIS AD-781995/6GA, 1974.
- [88] Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K., Kohtoku, Y., “The creep and thermal stability characteristics of a unidirectionally solidified eutectic composite”, *J. Mater. Sci.*, **33**, 4943–4951, 1998.
- [89] Fujimura, T., Ishii, K., Takagai, S., Suzuki, M., Cabe, JL., Yanagi, R., “HYPR90-T turbo engine research for HST combined cycle engine”, *SAE Tech. Paper Series*, 1995.
- [90] Lee, J.H., Yoshikawa, A., Murayama, Y., Waku, Y., Hanada, S., Fukuda, T., “Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary eutectic materials”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1411–1417, 2005.

- [91] Mah, T., Parthasarathy, T.A., Matson, L.E., “Processing and Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Composite”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **11**,1617, 1990.
- [92] M.McLean, “*Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*”, *The Metals Society*, London, 1983.
- [93] Sukanek, P.C., “Deviation of freezing rate from translation rate in the Bridgman-Stockbarger technique I. Very low translation rates”, *Journal of Crystal Growth*, **58**, 208-218, 1982.
- [94] De Camargo, A.S.S, Nunes, L.A.O., Andreetta, M.R.B, "Near-infrared and upconversion properties of neodymium-doped  $\text{RE}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4$  (RE = Y, Gd) single-crystal fibres grown by the laser-heated pedestal growth technique", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14** ,13889–13897, 2002.
- [95] Su, H.J., Zhang, J., Yu, J.Z., Liu, L. Ve Fu, H.Z., “Directional solidification and microstructural development of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  eutectic ceramic insitu composite under rapid growth conditions”. *J. Alloy Compd.*, **509**, 4420-4425, 2011.
- [96] Leo, W. R., *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, 1992.
- [97] Mesa, M.C., Oliete, P.B., Orera, V.M., Pastor, J.Y., Martín, A., LLorca J., “Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method”, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 1241–1250, 2011.
- [98] Tatarchenko, V., *Shaped Crystal Growth*, Boston: Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [99] Karlsson J., Anders S., Engqvist H., Lausmaa J., “Characterization and comparison of materials produced by Electron Beam Melting (EBM) of two different Ti–6Al–4V powder fractions”, *Journal of Materials Processing Technology*, **213**, 2109– 2118, 2013.

- [100] Loeber L., Biamino S., Ackelid U., Sabbadini S., Epicoco P., Fino P., Eckert J., “Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides”, in *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, 547-556, 2011.
- [101] Su, H., Zhang, J., Deng, Y., Liu L., ve Fu, H., “A modified preparation technique and characterization of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic *in situ* composites” *Scripta Materialia*, **60**, 362–365, 2009.
- [102] <http://www.imaltek.com/dokuman/Arkergitme.pdf>
- [103] Furuya, Y., Watanabe, R., Yaguchi, H., Saito, M., Kubo, T., Abe, T., Omori, M., “Preparation of smart composites by SPS”, Proceedings of the Third Symposium on Spark Plasma Sintering, Kure, Japan, 42–45, 1998.
- [104] Boesel, R.W., Jacobson, M.I. , Yoshioka, I.S., “Spark Sintering Tames Toxic P/M Materials”, *Mater. Eng.* **70**, 32–35, 1969.
- [105] Isobe, T., Omori, M., Uchida, S., Sato, T., Hirai, T., “Consolidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) eutectic powder prepared from induction-melted solid and strength at high temperature”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2621–2625, 2002.
- [106] Han, Y.H., Lee, J., “Eutectic Nanocomposites for Thermophotovoltaic Application”, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **11**, 249-252, 2010.
- [107] J.W. Cahn, “Dendritic and Spheroidal Growth”, *Acta Met.*, **9**, 795-801,1961.
- [108] Orera, V.M., Merino, R.I., Pardo, J.A., Larrea, A., Pena, J.I., González, C., “Microstructure and physical properties of some oxide eutectic crystals processed by directional solidification” , *Acta Mater*, **48**, 4683–4689, 2000.
- [110] Sayir, A., Farmer, S.C, “The effect of the microstructure on mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  eutectic”, *Acta mater.*, **48**, 4691-4697, 2000.

- [111] Nakagawa, N., Waku, Y. ve Wakamoto, T., “Microstructure and high-temperature strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  ternary melt growth composite”, *Mater. Manufact. Proc.*, **15**, 709, 2000.
- [112] Saito M., “Gas-bubble formation of ruby single crystals by floating zone method with an infrared radiation convergence type heater”, *J. Cryst. Growth*, **71**, 664–672, 1985.
- [113] Özerdem E., Ayas E., Fabrication and microstructural stability of spark plasma sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic, *Ceram. Int.*, 10.1016/j.ceramint.2015.06.125, 30/06/2015.
- [114] Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V., Dariel, M. P., “Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing”, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 3331–3337, 2010.
- [115] Marder, R., Chaim, R., Chevallier, G., Estournès, C., Effect of 1 wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 1057–1066, 2011.