

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al₂O₃-Al₂TiO₅ TEK KRİSTALİNİN VERNEUIL
METODU İLE ÜRETİMİ**

Seramik Yük. Müh. Serkan ABALI

**FBE Metalürji ve Malzeme Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 26.12.2008

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (YTÜ)

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)

Prof. Dr. Z. Engin ERKMEN (Marmara Üniv.)

Doç. Dr. M. Nezih SARIDEDE (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Verneuil Metodu İçin Toz Hazırlama Teknikleri	7
2. YAKMA SİSTEMİ.....	11
2.1 Basıncın Şiddeti ve Kontrolü.....	14
3. ALÜMİNA ESASLI ÖTEKTİK KRİSTALLER.....	16
3.1 Ötektik Kristallerin Özellikleri.....	18
3.1.1 Sıcaklığa bağlı eğilme mukavemeti.....	19
3.1.2 Yüksek sıcaklıktaki sürünme karakteristikleri	20
4. ALEVLE ERGİTİLMİŞ ALÜMİNANIN KATILAŞMA KİNETİĞİ.....	22
4.1 Tekli Damlacıkların Katılaştırılması	24
4.2 Verneuil Yönteminde Partikül Sıcaklığı.....	27
4.3 Faz Yapısının Transformasyonu.....	29
5. VERNEUIL KRİSTAL KUSURLARI, NEDENLERİ ve KONTROLÜ	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGE LİSTESİ

a	Büyütme aşama yüksekliği
C_p	Isı kapasitesi
D	Sıvının kendi kendine olan difüzyon katsayısı
I	Birim hacim başına % çekirdeklenme oranı
k	Boltzman sabiti
K	Çekirdek şekil faktörü
N	Avogadro sayısı
r	Tane çapı
R	Gaz sabiti
R	Metastabil fazdan stabil faza dönüşüm oranı
T	Sıcaklık
T_g	Gaz sıcaklığı
T_{max}	Maksimum partikül sıcaklığı
T_m	Ergime sıcaklığı
V_m	Molar hacim
V_g	Gazın hacmi
Z_a	Katı atomuna en yakın komşu atomların sayısı
Z_i	Katı ya da sıvı fazdaki en yakın komşu atomların sayısı
ΔG^*	Çekirdeklenme için gerekli kritik serbest enerji
ΔG_v	Üründe birim hacim başına düşen serbest enerji değişimi
ΔH_m	Füzyon ısısı
ΔH_v	Kristalin birim hacmi başına düşen füzyon ısısı
ΔT	Soğutma sıcaklık değişimi
$\Delta V_{\gamma L}$	Sıvının yüzey gerilimi için gerekli hacim değişimi
$\Delta V/V_s$	Ergiyikteki fraksiyonel hacim değişimi
β	Kinetik düzeltme faktörü ~ 10
γ	Ara yüzey enerjisi
γ_L	Sıvının yüzey gerilimi
Γ	Kristalin daimi büyütme hızı
θ	Katılaştırmanın tamamlanmasına kadar geçen çekirdeklenme süresi
θ'	Katılaştırma zamanı ($\theta' = 0$ olduğu zaman katılaştırma tamamlanır)
ρ	Partikül yoğunluğu

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomic Force Microscope
AT	$Al_2O_3-Al_2TiO_5$ (Alümina-Tialit)
EAG	$Er_3Al_5O_{12}$ (Erbiyum-Alüminyum-Garnet)
EFG	Edge-Defined Film Fed-Growth
GAP	$GdAlO_3$ (Gadolinyum-Alüminyum-Perovskite)
HEM	Heat Exchanger Method
LHFZ	Laser Heated Float Zone
LPG	Liqued Petroleum Gases
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
MGC	Melt Growth Composite
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmissing Electron Microscope
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
XRD	X-Ray Diffractometer
YAG	$Y_3Al_5O_{12}$ (Yitriyum-Alüminyum-Garnet)
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi
μ -PD	Micro Pulling Down

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 SrTiO ₃ suni elmas başlangıç kristali ve işlenmiş taş.....	2
Şekil 1.2a Çeşitli oksit tek kristal ileri teknoloji malzemeleri.....	2
Şekil 1.2b Kızıl ötesi uygulamalarda kullanılan safir	2
Şekil 1.3a Füze ve mermi sistemlerinde.....	3
Şekil 1.3b Füze ve mermi sistemlerinde.....	3
Şekil 1.3c Saat camı yapımında.....	3
Şekil 1.3d Mücevherat endüstrisinde.....	3
Şekil 1.4 Başlangıç kristalinin (boule) oluşumu.....	3
Şekil 1.5 Alevle ergitme fırını teknik çizimi.....	5
Şekil 1.6 Verneuil süreci ve alevle ergitme fırınının şematik görünümü.....	6
Şekil 1.7 Cr ₂ O ₃ ilaveli safir başlangıç kristali.....	7
Şekil 1.8 Verneuil metodu ile büyütülen bazı tek kristaller.....	7
Şekil 2.1 Oksihidrojen gaz karışımının kullanıldığı brülör sistemi.....	11
Şekil 2.2 Verneuil fırını.....	12
Şekil 2.3a Yanma.....	13
Şekil 2.3b Ergitme başlangıcı.....	13
Şekil 2.3c Ergitme durumu.....	13
Şekil 2.4 Düşük basınç sistemi için kontrol mekanizması.....	14
Şekil 2.5 H ₂ gazının basıncındaki ve miktarındaki değişim.....	14
Şekil 2.6 Yüksek basınçlı sistem için kontrol mekanizması.....	15
Şekil 2.7 Gaz basıncının değişimi ve kullanılan gazın miktarı.....	15
Şekil 3.1 Oksit parçaların yer aldığı gaz türbin sistemi.....	17
Şekil 3.2 Sinter ve tek kristal Al ₂ O ₃ - YAG' ın sıcaklığa bağlı eğilme mukavemeti.....	19
Şekil 3.3 Al ₂ O ₃ - YAG' ın 1173 K'deki mikroyapısı.....	20
Şekil 3.4 Oksit tek kristalin gerilme-sürünme oranı ilişkisi.....	21
Şekil 4.1 Üretilen Al ₂ O ₃ - Al ₂ TiO ₅ kristaline ait soğuma eğrisi.....	22
Şekil 4.2 AT kristaline ait yatay büyüme oranı zaman ilişkisi.....	22
Şekil 4.3 AT kristaline ait dikey büyüme oranı zaman ilişkisi.....	23
Şekil 4.4 α ve γ- Al ₂ O ₃ ' in kritik serbest enerji değişimlerinin tahmini oranı.....	27
Şekil 4.5 10 ⁻⁴ °C/sn' lik soğutma oranında alümina partiküllerinin termal davranışları.....	28
Şekil 4.6 Safir, tialit ve rutil'e ait kristal yapıları.....	31
Şekil 5.1 Başlangıç kristalinin büyütülmesi sırasındaki kavis ve baloncuk hataları.....	34
Şekil 5.2a Safir kristali SEM görüntüsü.....	35
Şekil 5.2b Safir kristali TEM görüntüsü.....	35
Şekil 6.1 Al ₂ O ₃ -TiO ₂ sistemi faz diyagramı.....	37
Şekil 6.2 Deneyde kullanılmak için tasarlanmış Verneuil fırını.....	38
Şekil 6.3 Büyütülen AT kristali, polikristal AT, safir ve çekirdek kristaller.....	38
Şekil 6.4 Tek kristal AT, safir ve polikristal AT'ın mikro sertliklerinin karşılaştırılması.....	40
Şekil 6.5a Safirin çizilme test sonuçları.....	41
Şekil 6.5b Alümina-tialit tek kristalin çizilme test sonuçları.....	41
Şekil 6.6 Safir kristalinin yüzey topografisi.....	42
Şekil 6.7 AT kristalinin yüzey topografisi.....	42
Şekil 6.8 AT kristaline ait ışıklı polarize mikroskop görüntü analizi.....	43
Şekil 6.9 Büyütülen AT kristalinin Raman spektrumu.....	43
Şekil 6.10 Üretilen Al ₂ O ₃ - Al ₂ TiO ₅ tek kristalinin mineralojik yapısı.....	44
Şekil 6.11 AT tek kristaline ait SEM-BS görünümü.....	44
Şekil 6.12a Polikristal AT, b Tek kristal AT, SEM-SEI görüntüleri.....	45
Şekil 6.13 Safir (Al ₂ O ₃) kristalinin SEM-SEI görüntüsü.....	46
Şekil 6.14 Safir ve Al ₂ O ₃ - Al ₂ TiO ₅ kristalinin geçirgenlik ölçümleri.....	46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Verneuil metodu ile üretilen ürünlerin fiziksel özellikleri	7
Çizelge 4.1 10^{-4} °C/sn'lik bir hızda katılma sıcaklığı-partikül çapı değişimi	25
Çizelge 4.2 Partikül çapı ile α -Al ₂ O ₃ dönüşüm oranı	29
Çizelge 5.1 Baloncuk indeksi ve baloncuk sayısı arasındaki ilişki	34
Çizelge 6.1 Çizilme test parametreleri	40
Çizelge 7.1 Polikristal ve tek kristal AT'ın mekanik özellikleri	48

ÖNSÖZ

Verneuil metodu ile kristal büyütme ilk kez 1902 yılında Fransız kimyacı Auguste Victor Louis Verneuil tarafından gerçekleştirilmiştir. O tarihlerde yalnızca alümina tozları kullanılarak, mücevherat sanayi için yapılan uygulamalar, günümüzde pek çok çeşitli oksit malzemelerin üretilmesinde kullanılmış ve bilgisayar, elektronik, tıp, otomotiv, uzay, havacılık, askeri sanayi gibi ileri teknoloji endüstrilerine malzeme tedarik eder hale gelmiştir.

Bu çalışmada, ülkemizde şimdiye kadar uygulaması yapılmamış Verneuil fırını, laboratuvar şartlarında oluşturulmuş ve süreçlendirilmiştir. Uluslar arası düzeyde ise ilk kez alümina-tialit ötektik oksit tek kristali, kristal büyütme teknolojileri içerisinde basit ve ucuz bir yöntem olan Verneuil metodu ile elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarındaki bu deneyim endüstriyel ölçekteki atılımlar için bir tetikleyici olacaktır.

Bu vesile ile Verneuil fırınının dizayn edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Güneş Gaz Armatürlerine (Tuzla-İstanbul-Türkiye), Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna, analizlerin yapılmasında destek olan TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsüne, safir başlangıç kristali ile çekirdek kristallerinin temininde bize yardımcı olan ve tecrübelerini paylaştığımız Nakazumi Crystal (Tokyo-Japonya) şirketinin sahibi Dr. Yoshihide Nakazumi'ye, kendisi ile irtibat kurmamızı sağlayan Kagaku Gijutsu Sha (Tokyo-Japonya) şirketinin başkanı Takafumi Matsomoto'ya, tüm eğitim hayatımda olduğu gibi bu çalışmamda da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşim ile doktora eğitimim süresince bu noktaya gelmemde çok büyük emekleri olan Sayın hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Alümina esaslı alümina-tialit tek kristalin üretimi için Verneuil (alevle füzyon) fırını tasarlanmış, LPG, oksiasetilen, metan ve hidrojen ile yakma denemeleri yapılmıştır. Yakma deneyleri sırasında pirometre ile sıcaklık ölçümü yapılarak fırın şartları kalibre edilmiştir. Hidrojenin yarısı miktarda kullanılan oksijen ile oluşturulan oksihidrojen alevin sıcaklığı pirometre ile 1815°C olarak ölçülmüştür. Bu değer H₂ ve O₂'nin sırasıyla 60 ve 45 lt/dak.'lık akış hızları ile 1.2 ve 10 bar'lık gaz basınçlarında sabit tutularak sağlanmıştır.

Ağırlıkça % 75 Al₂O₃ içeren Al₂O₃-TiO₂ (alümina-titanya) tozları Verneuil fırınında tek kristal hale getirilmiştir. Üretilen Al₂O₃-Al₂TiO₅ (alümina-tialit) tek kristali ve endüstriyel ölçekteki Verneuil fırını ile üretilmiş safir tek kristalleri (Nakazumi Crystal, Tokyo-Japonya) mikro sertlik, AFM, çizilme testi, ışık geçirimsizliği ve SEM analizlerine tabi tutulmuşlardır. Bunun birlikte, mikroyapı analizleri ile olan uyumluluğunu gözlemek ve tek kristalde iki fazın varlığını pekiştirmek açısından, Al₂O₃-Al₂TiO₅ (AT) tek kristaline, polarize ışıklı mikroskop analizi de yapılmıştır. Aynı kompozisyondan hazırlanan alümina ve titanya tozları elektrik ark fırınında ergitilip katılaştırılmıştır. Bu sayede elde edilen polikristal Al₂O₃-Al₂TiO₅'in mikrosertlik değeri ile mikroyapı analizi de safir ve AT tek kristali ile mukayese edilebilmiştir. Buradaki amaç, ucuz ve hızlı bir yöntem olan Verneuil fırını ile üretilen tek kristal numunenin, örnek safir ile spesifik özellikler bakımından karşılaştırılması olmuştur. Ayrıca Verneuil metodu ile katılaştırılan Al₂O₃-TiO₂ tozlarından elde edilen kristalin, katı halde faz kompozisyonunu belirlemek amacı ile Raman spektrometresi sonuçları, faz dağılımının tesbiti için ise XRD analizi incelenmiştir. Ağırlıkça % 75 Al₂O₃ içeren Al₂O₃-TiO₂ tozlarından elde edilen tek kristalin faz yapısında oluşan Al₂O₃-Al₂TiO₅ kompozisyonunun yüksek kalitede form aldığı ve üretilen alümina-tialit kristalinin safire yakın özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Verneuil fırını, alümina-tialit, oksihidrojen, tek kristal, safir, alümina-titanya.

PRODUCTION OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ SINGLE CRYSTAL WITH VERNEUIL METHOD

ABSTRACT

For the production of an alumina based alumina-tialite single crystal, Verneuil (flame fusion) furnace is designed and burning experiments via LPG, oxyacetylene, methane and hydrogen are realized. During the burning experiments, the temperature is measured using pyrometer and furnace conditions are calibrated. Temperature of the oxyhydrogen flame, produced with oxygen, which was used as half amount of hydrogen, is measured as 1815°C . This value is provided by fixing H_2 and O_2 , respectively, at a flow rate of 60 and 45 ℓ/min and at 1.2 and 10 bar of gas pressure.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (alumina-titania) powders, containing 75 % Al_2O_3 by weight, turned into single crystal with Verneuil furnace. The produced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ single crystal and the sapphire, produced with the Verneuil furnace in industrial scale (Nakazumi Crystal, Tokyo-Japan) have been subjected to the tests of microhardness, image analysis, AFM scratch test, transmission spectra and SEM analyses. In addition, polarization microscope image has been performed to the single crystal of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (AT) in order to observe the consistency with microstructure analyses and confirm the presence of two phases at the single crystal. Alumina and titania powders prepared from the same composition have been solidified by melting electric arc furnace. Thus the microhardness value and microstructure analysis of obtained polycrystal $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ have been compared with sapphire's and AT single crystal's. The aim here has been the comparison of the single crystal sample, produced with the Verneuil furnace, which is a cheap and quick method, the sample sapphire in terms of specific features. Furthermore, XRD analysis has been examined with the purpose of determining the phase disperse and the results of Raman spectrometer have been examined with the purpose of determining the phase composition in rigid state of the samples obtained from the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powder, crystallized with Verneuil method. It has been observed that the composition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ comprising in the phase structure of the single crystal, obtained from the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powder containing 75 % Al_2O_3 by weight, formed in high quality and the properties of the produced aluminatit crystal look like the properties of sapphire

Keywords: Verneuil furnace, alumina-tialite, oxyhydrogen, single crystal, sapphire, alumina-titania.

1. GİRİŞ

Verneuil prosesi en eski kristal büyütme metotlarından birisidir ve gelecekte de pek çok uygulamada kullanılacağı kesindir. Çünkü safir tek kristalinin üretimi için basit ve ucuz bir yöntemdir. Günümüzdeki fırınların Verneuil orijinal sistemi ile aralarında çok büyük farklılıklar yoktur. Basitçe fırın, silindirik bir yanma odası, izolasyon, prosesin kontrolünü sağlayacak görüş noktası, çekme işleminde kullanılan seramik çekirdek tutucu, yakıcı ve otomatik toz besleyicisinden oluşmaktadır. Alümina tozları küçük bir silonun içersine stoklanır ve titreşimli bir şekilde elenerek oksijen akışı ile karıştırılır. Yanma yönü boyunca düşen tozların oranı vibratör sistemi ile sağlanır. Yanma odasına hidrojen girişi ise oksijen girişinin etrafındaki bazı boşluklardan sağlanır. Hidrojen ve oksijenin akış oranı tüm proses esnasında uyumludur ve H_2/O_2 oranı, (hidrojen daima biraz daha fazladır) alev boyutunun kontrolü ve kristalin büyütülmesi esnasında değiştirilir (Barvinschi vd., 1999).

Al_2TiO_5 , alümina ve titanya tozlarının 1400-1600°C'de sinterlenmesi ile polikristal faz olarak üretilebilir. Safılık derecesine göre alümina ve titanya toz karışımının ergime noktası 1800-1860°C arasında değişmektedir. Hem poli hem de tek kristal olarak termal şoklara karşı iyi direnç gösterir. Turboşarj'lardaki ısı kayıplarını minimize etmek için otomotiv endüstrisinde yalıtım amaçlı kullanılmaktadır (www.azom.com).

Ötektik oksit tek kristal seramiklerin önemli dezavantajı tokluklarının sınırlı olmasıdır. Bu tür malzemelerde iki fazın termal genleşme uyumsuzlukları darbe sonucu oluşan çatlakların ilerlemesini beklenmeyen şekilde değiştirebilmektedir.

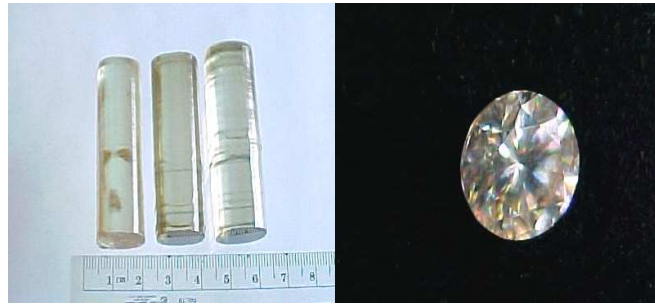
Al_2O_3 yapısal seramikler arasında önemli bir yer edinmiştir. Fakat termal şartlar altında oluşturduğu geniş stres nedeniyle termal değişimlere karşı başarısızdır.

Al_2O_3 - Al_2TiO_5 formu pseudobrookite kristal yapısından kaynaklanan yüksek termal genleşme anizotropisi ve alümina tialit arasındaki mükemmel termal genleşme uyumu yüzünden eşsiz bir tokluk değerine sahiptir. Tialit anizotropik özelliği nedeni ile yaygın bir mikro çatlak oluşumuna neden olur. Bu durum ise ana çatlakların ilerlemesini önleyici bir kalkan mekanizması görevi görür.

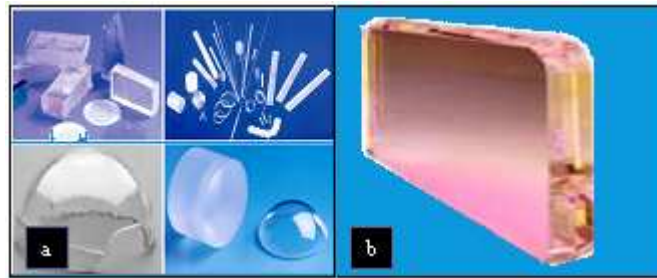
Tialit düşük termal genleşme katsayısı ile motor bileşenlerinde sinter malzeme olarak dahi geniş şekilde kullanılmıştır. Al_2O_3 - Al_2TiO_5 termal bariyer, dizel motorlarda yalıtkan, termokupl kılıf ve yüksek sıcaklık substratlarında kullanılmaktadır (Nagano v.d., 1999).

Verneuil metodu ile üretilen kristaller lazer teknolojisi, abrasif endüstrisi, elektronik taban malzemesi ve mücevherat üretimi gibi uygulama alanlarında kullanılırlar. Tek kristal Al_2O_3 (safir), TiO_2 (rutil) mükemmel kimyasal stabilite, yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri ve saydamlıkları ile vazgeçilmez malzemelerdir. Çok iyi termal özelliklere sahip, en sert oksit tek kristal elmadır. Bu özellikler bu malzemeleri lens, saat camı, lazer ekipmanları, plazma tüpleri, cerrahi bıçaklar ve mermi miğferleri gibi uygulamaların ana malzemesi haline getirmiştir. Şekil 1.1'de ve Şekil 1.2'de bu malzemelerin bazı örnekleri görülmektedir.

Sinter oksit seramikler, kristal yapılarından kaynaklanan oksidasyon direnci, kimyasal ve termal stabilite gibi özellikleri içerirler. Fakat termal şok dirençleri zayıftır ve çatlak büyümesi ile malzeme gerilmesi sonucu dehşet verici kırılmalar meydana gelebilir. Oksit tek kristaller ise kuvvetli termal şok dirençlerine sahiptirler (Calderon-Moreno ve Yoshimura, 2001).



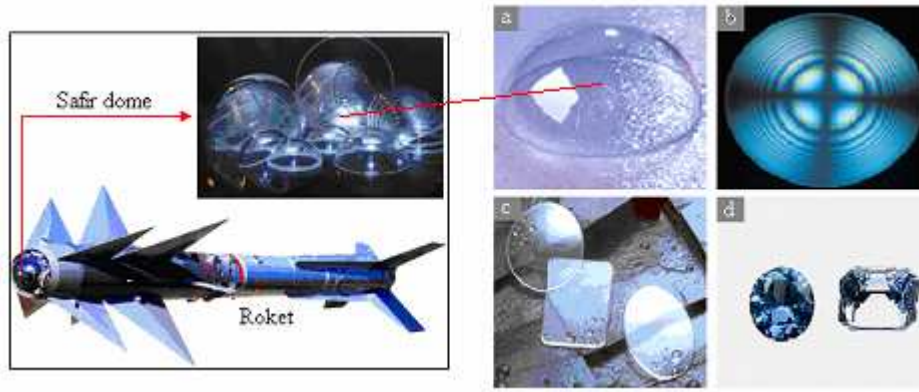
Şekil 1.1 $SrTiO_3$ suni elmas başlangıç kristali ve işlenmiş taş (www.gia.edu)



Şekil 1.2 a) Çeşitli oksit tek kristal ileri teknoloji malzemeleri (Harris, 2004)
b) Kızıl ötesi uygulamalarda kullanılan safir (www.reynardcorp.com)

Korundum, Al_2O_3 gibi basit bir kimyasal formüle sahiptir. Fakat bünyesinde sertlik, tokluk, yüksek mekanik ve termal stabilite gibi önemli fiziksel özellikleri barındırır (Rinaudo ve Orione, 2000). Sinterlenerek üretilmiş alümina tane sınırları içerdiğinden yüksek

sıcaklıklardaki uygulamalarda çok başarılı değildir. Ancak safir tek kristali (Al_2O_3 tek kristal) aynı fiziksel özelliklerini $600^\circ C$ sıcaklıklara kadar sürdürür. Safir aynı zamanda kızılötesi ışının dalga boyutu ile ultraviyole ışının dalga boyutuna yakın ışınları geçirebilecek derecede yüksek transparan özelliklere sahiptir. Safir kristali bu özellikleri ile günümüzde transparan zırh, askeri araçlar ve uydu platformları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Khattak ve Schmid, 2001). Alümina tek kristalinin diğer bir önemli kullanım alanı da dünya safir üretiminin yıllık % 90'lık payını oluşturan mücevherat sanayidir (Rinaudo ve Orione, 2000). Alüminanın değerli taş olarak üretimi Verneuil (alevle ergitme) firmını kullanılarak yapılır (Scheel, 2000). Şekil 1.3'de yine Verneuil prosesi ile üretilen alümina (safir) veya alümina esaslı kristallerin çeşitli uygulama alanları görülmektedir.

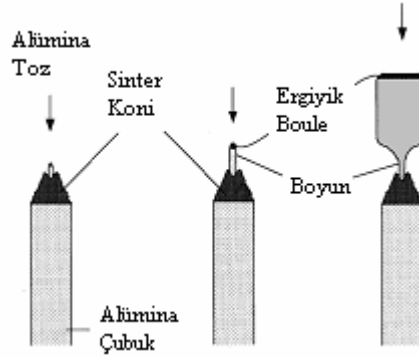


Şekil 1.3 a,b) Füze ve mermi sistemlerinde (www.reynardcorp.com) c) Saat camı yapımında (www.watches-lexic.ch) d) Mücevherat endüstrisinde (www.gia.edu)

Verneuil metodu (alevle ergitme metodu) suni alümina mücevherlerinin üretiminde eskiden beri kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem bazı çalışmalardan sonra (Moore, 1949) TiO_2 tek kristalinin büyütülmesi ile yalnızca yapay mücevherlerin üretilmesinde değil, aynı zamanda diğer tek kristal oksitlerin üretilmesi ile elektronik malzeme endüstrisi ya da katı-hal fiziğinin çeşitli dallarında araştırmalar için yararlı olmuştur. Bu oksitler $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $MgTiO_3$, $CaTiO_3$ 'dan oluşur (Bauer ve Gordon, 1951; Popova, 1958; Shiroki, 1967). Bu metotta dikkati çeken noktalar şunlardır; Ergitme için herhangi bir kap ya da potaya ihtiyaç duyulmaz, hammaddeler yüksek ergime noktasında ergitilir, düşük fiyatla oldukça kısa sürede geniş kristaller oluşturulabilir, büyütme koşulları büyütme süresince fırının boşluğundan gözlemlenebilir. Ancak Verneuil metodunda, diğer yöntemlerde de (Bridgman, Stepanov, Czochralski v.d) olduğu gibi bazı kristal kusurları ortaya çıkabilir.

Bütün kristal-büyütme tekniklerindeki esas gaye ısı-akışını kontrol ederek sıvı-katı ara

yüzeyinde denge sağlanarak bir taraftan sıcaklık gradyanı meydana getirmek ve bu ara yüzeyi istenilen tek kristalin oluşumunu sağlayacak büyüme hızında hareket ettirmektir. Şekil 1.4’de görüldüğü gibi sıvı hale getirilmiş Al_2O_3 , aynı malzemedan yapılmış çekirdek kristalin üzerine silindir eksenini doğrultusunda akıtılarak bir sinter koni meydana getirilerek üretim yapılmaktadır.



Şekil 1.4 Başlangıç kristalinin (boule) oluşumu (Scheel, 2000)

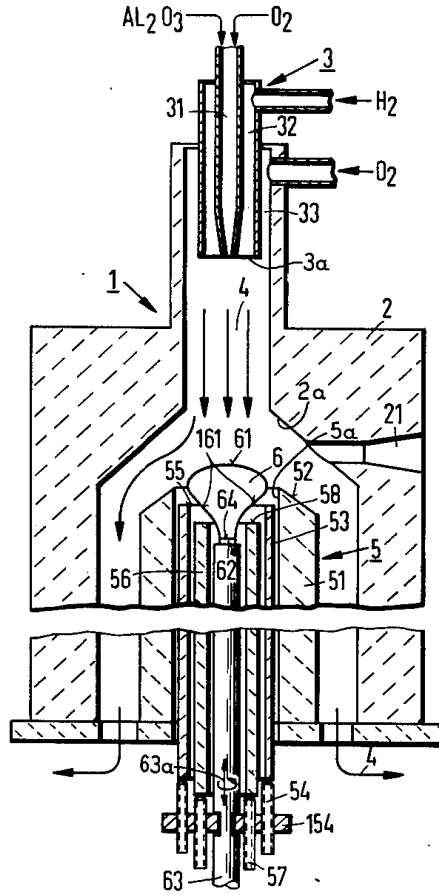
Al_2O_3 toz, H_2 , O_2 ve yanma sonucu meydana gelen alev ile 5-10 mm uzunluğunda bir omuz formu elde edilmektedir. Çapı daha büyük yapmak için, düzlemsel olmayan bir akışla kristal büyütülmektedir. Örneğin günümüzde bu yöntemle safirin üretim kapasitesi 250 ton/yıl’dır. Verneuil metodunun temelinde çekirdekleşme, büyüme oranı ve çap kontrolü yatar. Al_2O_3 tozlarının ergitilmesi yüksek sıcaklıkta ($\approx 2050^\circ C$) gerçekleştirildiğinden, proseste yakıt olarak hidrojen ve hava olarak da saf oksijen kullanılmaktadır. Ayrıca fırın düzeneği ve pota kullanılmaması göz önüne alındığında nispeten ucuz bir metottur. İnce tozlar oksihidrojen alevi ile ergitildikten sonra kristalize edilir (Scheel, 2000).

Verneuil fırını teknik çizimi Şekil 1.5’de görülmektedir. Burada numaralandırılmış önemli hatlar aşağıda adlandırılmıştır. 1: Fırın gövdesi, 2: Refrakter, 2a: İç oda, 3: Tutuşturucu, 3a: Tutuşturucu alt deliği, 4: Karışım gazı (sıcak zon), 5: Gaz deflektörü (dış çap), 5a: Gaz deflektörü (iç çap), 6: Kristal, 31-32-33: Gaz akışı geçiş bölgeleri, 51: Dış deflektör aparatı, 52: Dış deflektörün konik yüzeyi, 53: Gaz akışı boyunca hareket edebilen aparat, 54: Hareketli destek, 57: Döndürme düzeneği aparatı, 61: Kristal yüzeyi, 62: Çekirdek kristal, 63: Kristal desteği, 64: Bağ yüzeyi, 154: Hareketi sağlayan düzenek, 161: Kristal iç yüzeyinin şekli.

Yüzey işlemleri fırın çıkışı elde edilen kristalin endüstriyel olarak kullanılıp kullanılmayacağına yüzey düzgünlüğüne bağlı olması açısından önemlidir. Yüzey,

aşındırıcı ince partiküllerle (elmas tozları) artan şekillerde sürtülür. Yüzey düzgün hale getirildikten sonra parlatmaya geçilir. Bunun için yüzey hızlıca ısıtılıp soğumaya bırakılır, böylece yüzeyi düzgün ince bir tabakanın oluşması sağlanır (www.madehow.com).

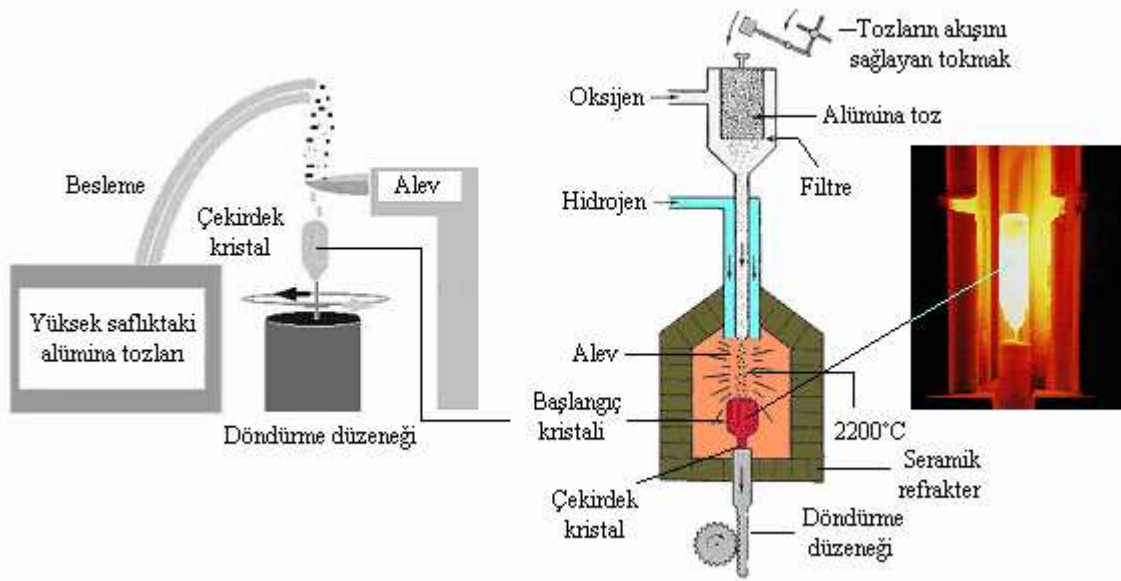
Yapay taşların kristal büyütme tekniği ile üretimi, günümüzde ilgi gören ve ticari ve ekonomik koşulların uygun proseslerle sağlanmasıyla dünyada yaygınlaşması üzerinde araştırma yapılmasına ilgiyi artırmıştır.



Şekil 1.5 Alevle ergitme fırını teknik çizimi (Falckenberg vd., 1977)

Verneuil prosesinde ince tozlardan oluşan Al_2O_3 başlangıç malzemesi Şekil 1.6'da görüldüğü üzere Verneuil fırınına bağlı konteynerin içersine yerleştirilir. Konteynerin alt kapağı açılarak, konteyner yapılan titreşim ile tozlar aşağı doğru hareket eder. Tozlar serbest bırakılırken fırının içersine oksijen verilir. Oksijen tozlarla birlikte dar bir tüp ile aşağı doğru hareket eder. Bu tüp hidrojen akışının sağlanacağı geniş bir tüp içersine yerleştirilir. Bu noktada dar tüpün olduğu yer geniş tüpe açılarak karışım sağlanır. Alev ile ateş bölgesinde en az $2000^{\circ}C$ 'lik bir ısı meydana getirilir.

Tozlar alev ile temas ederken küçük ergiyikler şeklinde fırının alt kısmına yerleştirilen seramik (refrakter) çubuk sütunun üzerine düşer. Dereceli bir şekilde damlayan ergiyik çubuğun üzerinde sinter bir koni formu meydana getirir. Yeterli çapa ulaşıldığında fırın kapatılır, seramik sütun yavaşça döndürülerek aşağı hareket ettirilir. Böylece başlangıç kristalinin (boule) kristalizasyonuna olanak sağlanır. Başlangıç kristali uca doğru incelen bir silindir şekline getirilmiş olur (Uchida vd., 1964). Çekirdek kristal, görüş noktasının merkezinde katı-sıvı ara yüzeyinin olduğu yerde kristal büyütücü tarafından büyütmenin başlangıcındaki görsel kontrol ile ayarlanır.



Şekil 1.6 Verneuil süreci ve alevle ergitme fırınının şematik görünümü (Verneuil, 1910)

Alümina tozları sıcak zon içerisinde (maksimum 3000 K) kısa bir sürede ergitilir ve daha sonra sıvı damlaları düşerek numunenin üzerinde 500 μm inceliğinde bir sıvı tabakası oluşur. Kristal yavaşça büyütme amacı ile çekilir. Katılaştırmanın termal gradyanı doğal olarak sistemden bağımsızdır. Aslında prosesin kontrol parametreleri sınırlıdır. Bunlar, fırının geometrisi, gazların akış oranı, görüş noktasının pozisyonu, kütle dağılım oranı ve kristali çekme oranıdır. Pratikte her ne kadar toz girişi kontrol edilebilse de diğer parametreler fırının çalışmasına paralel bir şekilde eş zamanlıdır. Kristalin kalitesi, kristali büyüten operatörün becerisine oldukça bağlıdır.

Nihai başlangıç kristalinin endüstriyel boyutları ele alındığında çap 13 mm, boy 25-50 mm ve ağırlık ise 125 karat (25 gr) olmalıdır (Uchida vd., 1960). En son olarak gaz akışı durdurulur, alev söndürülür ve fırın kapatılarak soğuması beklenir.

Bazı tek kristaller için yukarıdaki değerler Çizelge 1.1’de verilmiştir. Al_2O_3 tozlarına % 5-8 arasında Cr_2O_3 ilavesi Şekil 1.7’de görülen sinter koninin üzerinde kırmızı renkli safir başlangıç kristalinin, diğer bir deyişle yakut kristalinin oluşumunu sağlar.



Şekil 1.7. Cr_2O_3 ilaveli safir başlangıç kristali (en.wikipedia.org)

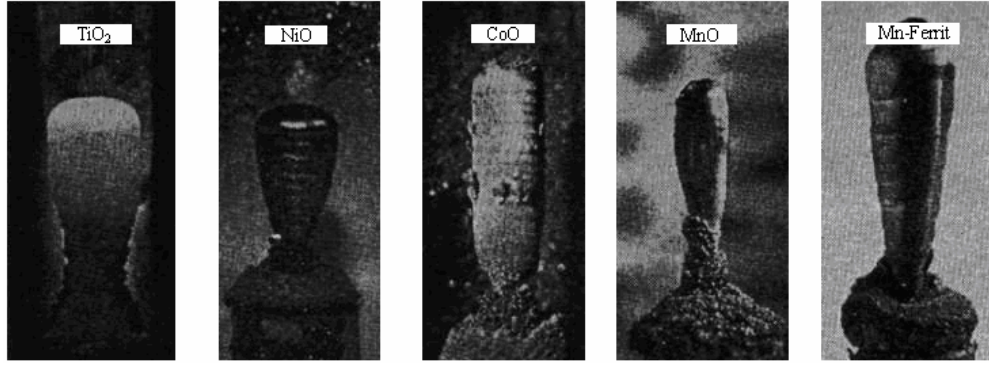
Ülkemizde üretimi olmayan safir tek kristali savunma sanayi, yüksek kalite saat camları, kızıl ötesi uygulamalar, uzay sanayi, lazer endüstrisi, tıp, mikro elektronik parçalar ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır (www.reynardcorp.com)

Çizelge 1.1 Verneuil metodu ile üretilen ürünlerin fiziksel özellikleri (Uchida, 1964)

Tek Kristal	Büyütme Zamanı (saat)	Kristal Boyutu			Büyütme Oranı	
		Uzunluk (mm)	Çap (mm)	Ağırlık (gr)	mm/saat	gr/saat
TiO_2	3-7	30-100	12-25	30-50	15	8
NiO	4-6	20-30	8-15	10-15	5	4
CoO	2-4	10-20	8-15	10-15	5	3
MnO	2-3	20-30	5-8	5-8	10	2.5
SrTiO_3	2-3	30-70	15-20	40-100	15	20
BaTiO_3	4-6	10-15	10-15	5-15	2.5	2
Al_2O_3	3-4	50-100	15-25	70-100	25	30
Mn-Ferit	3-4	30-100	15-25	25-70	15	15

Arzu edilir bir büyüklüğe ulaşmada gaz şiddeti, sabit alev sıcaklığı muhafaza edilmeli ve bu arada hammaddelerin akış yoğunluğu da artırılmalıdır. İstenilen boyut için silindirik bir tek kristal elde edilmelidir. Tüm büyütme boyunca, destek çubuğunun kristalin büyümesi ile birlikte alçaltılmasını sağlamak amacıyla, tüm büyütme pozisyonunun ilk büyütülen çekirdeğin olduğu pozisyon ile aynı olması gerekir. Çubuğun alçaltılmasında kullanılan mekanizma manuel ya da otomatik olarak çalıştırılabilir.

Bu büyütme şartlarının uyumu ve kontrol edilebilirliği fırın penceresindeki boşluktan izlenebilir. Şekil 1.8’de başlangıç formunda bazı tek kristaller görülmektedir.



Şekil 1.8 Verneuil metodu ile büyütülen bazı tek kristaller (Uchida vd., 1964)

1.1 Verneuil Metodu İçin Toz Hazırlama Teknikleri

Alevli ergitme ile kristal büyütmedeki başarı düşük hacimsel yoğunluktaki ve yüksek saflıktaki uygun tozların beslenmesine bağlıdır. Kolayca akan mikron boyuttaki tozların hazırlanması alevli ergitme teknolojisindeki önemli noktadır. Safir yada yakut ham kristallerin büyütülmesinde kullanılan tozlar, besleme malzemesinin alüminyum ve alüminyum sülfat ikili tuzları ile 1000°C ila 1100°C'de kalsine edilmesi ile hazırlanır (Verneuil, 1910).

Tozun kolayca akışını sağlamak için tane boyutu yaklaşık 170 mesh olmalıdır. Alümina tozları hafif, yumuşak ve düşük yoğunluklu olmalıdır (Bauer vd., 1950; Adamski, 1965). Sülfat materyallerde açığa çıkan zararlı gazları elimine etmek için besleme malzemelerinin hazırlanmasında hidroksitlerin (Zemlicka ve Barta, 1969) kullanıldığı alternatif yöntemler vardır. Böylece aglomerasyon problemlerinden de kaçınılabilir. İyi bir akış özelliğine sahip olması için 10 µm-70 µm'lik tane iriliğine sahip alümina tozları kullanılmalıdır (Umezaki, 1989). Besleme malzemesinin hazırlanmasında bu tip hususlara dikkat ederek Verneuil kristalindeki küçük baloncukların konsantrasyonu azaltılabilir.

Spinel, rutil, titanat ya da YAG gibi diğer kristallerde uniform kalitede bir malzeme elde edebilmek için besleme malzemesindeki tozların mümkün mertebe küresel formda olmaları gerekmektedir (Hashimoto, 1982). Bu çeşit tozlar Verneuil cihazında oksihidrojen alevinden geçişleri sırasında kolayca ürüne dönüştürülebilir. Ham küresel tozlar uygun oranlarda karıştırılarak besleme malzemesi haline getirilir (Kuhlmann-Schafer vd., 1957). Alüminyumun anodik çözünmesinin kullanıldığı metot alümina tozlarının ürüne dönüştürülmesinde çok daha hızlı ve diğer metotlarla karşılaştırıldığında akışkanlığı ve dağılımı artırılmış tozlar elde edilebilmektedir (Kotok vd., 1976). Tseitlene % 1 ila % 20 oranında alüminyum floridin ilave edilmesi alümina tozlarını mineralleştirmiştir. Bu nedenle

Cr, Ti, Fe, Ni, V yada Co gibi pigment ilavelerin sınırları genişletilmesi gerektiği anlaşılmıştır (Tseitlin vd., 1970, 1971a; 1971b). Bununla birlikte korundum renkli tek kristallerdeki maksimum büyüme oranı artırılmıştır. Ayrıca α -alümina yerine γ -alümina modifikasyonundaki tozlarla kristal büyütmede daha iyi sonuçlara erişilmiştir.

Besleme ürünün hazırlanması sürecinde toz malzemenin saflaştırılması ilk adımdır (Moore, 1949). Örneğin oksalatın kalsinasyonu ile uygun rutil besleme tozları oluşturulabilir. Rutil üretimindeki diğer bir metot $Ti(C_3H_4OH)_4$ helyum atmosferi altında $300^\circ C-600^\circ C$ 'deki termal hidroliz ile 30 nm çapındaki küresel ve çok ince tozların elde edilmesidir (Hidaka, 1987). Skandiyum klorid ve oksalat üzerindeki kimyasal çalışmalarla yüksek kalitedeki Sc_2O_3 (Chase, 1964) yada besleme tozları geliştirilebilmiştir. $NiCO_3$ 'ün pirolizi ile uygun NiO tozları da elde edilebilmiştir (Newman ve Chrenko, 1959). Galyumoksit'in Verneuil tekniği ile büyütülebilmesi için mevcut ϵ -fazı kristal büyütme için uygun değildir. Çünkü bu tozların akışkanlığı çok küçüktür ve alev altında buharlaşmaları söz konusudur. $\beta-Ga_2O_3$ tozları $1200^\circ C$ 'de sinterlenerek hazır hale getirilir. Bu tozlar alev altında çok stabildir ve kristal büyütme için uygundur (Chase, 1964).

Alüminat, titanat yada slika gibi karışım oksitlerin büyütülmesi için karışımdaki metal atomlarının doğru oranlarda ilave edilmeleri gerekir. Alümina, magnezya, spinel tozları alüminyum, amonyum sülfat (alum), magnezyum-amonyum-sülfat'a (pseudo alum) (Barnes, 1945), magnezyum-sülfat alum'un (Arlett ve Robins, 1967) uygun oranlardaki kalsinasyonu ile hazırlanırlar. Slika tozlarının hazırlanması için ise değişik metotlar çalışılmıştır (Bauer ve Gordon, 1951). En basit metot oksit, karbonat yada sülfatların uygun oranlarda karıştırılarak istenen kompozisyona ulaşılmasıdır.

Kalsinasyon füzyon derecesinin bir kaç yüz derece altındaki sıcaklıkta gerçekleştirilir. Saflık, homojenite ve yoğunluk göz önüne alındığında çiftli tuz metodu en iyi metotlardan birisidir. Bauer ve Gordon sırasıyla $R_2^{3+}(NH_4)_2(SO_4)_{24}H_2O$ alum ya da $R^{2+}(NH_4)_2(SO_4)_6H_2O$ pseudoalum olan 2 ya da 3 değerlikli katyonları içeren malzemelerle çalışmışlardır (Bauer ve Gordon, 1951). Kalsinasyon esnasında alum ergimiş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Jel metodu homojen silikat materyaller için ideal bir metot olmakla beraber, amorf pirojenik silika da SiO_2 için uygun bir kaynaktır (Shankland, 1967).

Popov yitriyum ortovanad'ın büyütülmesi için çalışmış, potasyum vanad ve yitriyum nitrat çözeltilerinden sulu çözeltilerinden bu tozları direkt olarak hazırlayabilmiştir (Popov vd., 1968). Merker nikel titanat'dan $1100^\circ C$ ila $1500^\circ C$ 'de nikel-titanyum sülfat çiftli tuzunu

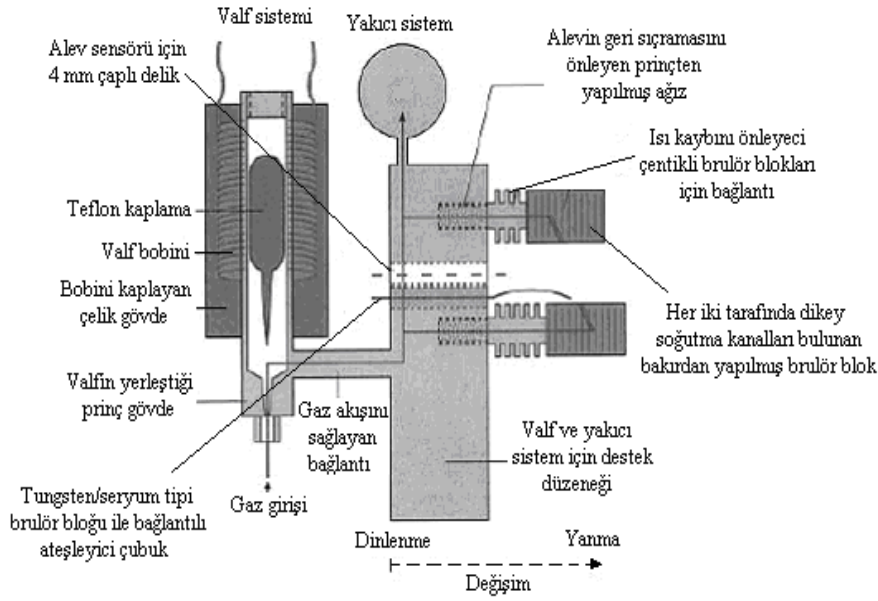
kalsine ederek metal titanatların büyütülmesi prosesini geliştirmiştir (Merker, 1953). Barta ise meta titanat alkalilerin büyütülmesi için çalışmıştır (Barta ve Nigrinova, 1962). Barta, bunun için oksalatları kullanmıştır. Ayrıca $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ sistemleri de çalışılmış ve nitrat ile amonyum karbonatın sulu çözeltilerinden çökelti oluşturarak toz elde edilmiştir (Bednorz, vd., 1983). Büyütme prosesi sırasında buharlaşma ile oluşan kayıpların karşılanması için metal atomlarının doğru oranlarda beslenebilmesi gerekir.

Sonuç olarak kristalin kalitesi tozların kalitesine oldukça bağlıdır. Bu nedenden dolayı toz hazırlama teknikleri endüstriyel kristal büyütme için ticari bir sır haline gelmiştir.

2. YAKMA SİSTEMİ

Verneuil metodu ile büyütmede yakıt olarak oksihidrojen gaz karışımı kullanılır. Bu gazın oluşumu için Şekil 2.1'de görülen, üç tüplü brülör sistemi ile alevin özellikleri geliştirilerek, daha geniş boyutlu kristal büyütülebilir ya da tek kristal korundum şekillendirilebilir. 45 mm yarıçapa sahip bir çemberin içersinde 15°'lik açılarla birbirine simetrik 24 nozul bulunmaktadır. Nozullar merkez boyunca dikey yönün dışına 17°'lik açılarla eğimli olarak yerleştirilmişlerdir. Oksijen nozulunun iç çapı 1 mm'dir. Hidrojen akışı, oksijen nozulunun arasındaki 1 mm'lik bir yarık boyunca ve yakıcının içine delinen 28 mm çapındaki bir boşluktan sağlanmaktadır. Yakıcının merkezinde olağan yoldan alevin içine tek bir oksijen nozulu vardır. Brülör paslanmaz çelikten yapılır.

Sıcaklık, alevin içine yerleştirilmiş 1 mm çapındaki ince alümina çubuğun en üstünde pirometrik olarak ya da 900°C'nin altındaki daha soğuk bölgenin içindeki termokupl ile ölçülür. Ölçüm x ya da y yönü içinde 3 mm'lik ve z yönünde 10 mm'lik bir bölgede sürdürülür.



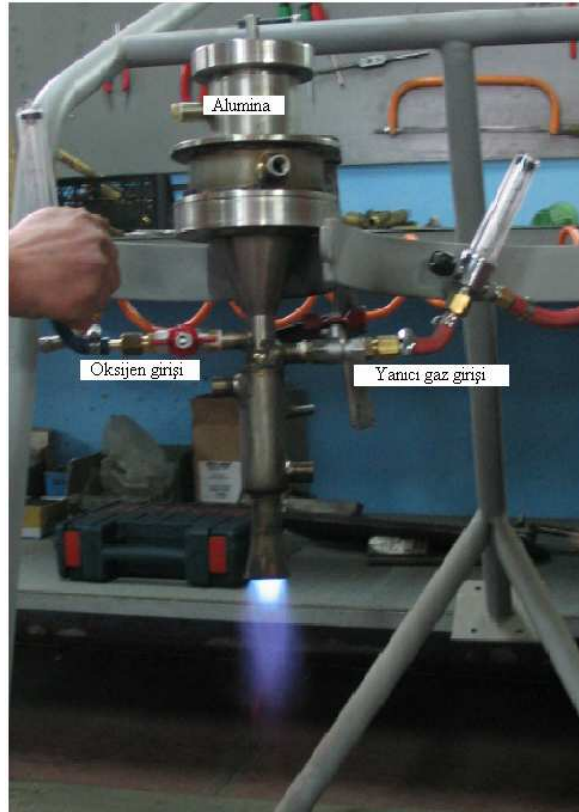
Şekil 2.1 Oksihidrojen gaz karışımının kullanıldığı brülör sistemi (Dudel vd., 2000)

Her ne kadar kristal büyütme bölgesi bu alanlardan daha küçükse de homojen bir ölçüm için bu bölgeler göz önüne alınır. Böyle bir yakma sisteminde büyütme sıcaklığı 990°C'de muhafaza edilmelidir. 24 nozuldaki ortalama hidrojen ve oksijen akışı sırasıyla 12 l/dk ve 8 l/dk'dır. Merkez nozuldaki oksijen akışı ise 15 l/dk'dır (Ueltzen vd., 1993).

Alevle ergitme metodu yakut ve özellikle refrakter gibi yüksek ergime noktasına sahip oksit malzemelere uygulanmaktadır. Çünkü pota problemi yoktur. Oksihidrojen yakıcı, aşağı doğru olan seramik büyütme çemberinin içindedir. Stabil şartlarda kristal büyütmede arzu edilen pozitif sıcaklık gradyanına ulaşmak için kristal, sıcak zonun altında yer alır. Verneuil fırını, brülörün ortak merkezli bir tüp şeklinde olduğu haliyle dizayn edilmiştir. Hammadde ve alev için gerekli oksijen genellikle merkez tüpe akar. Hidrojen ve oksijen değişik yollar boyunca diğer tüplerin arasına açılırlar. Ayrıca bu şekilde alevin özellikleri geliştirilerek, daha geniş boyutlu kristal büyütülebilir ya da tek kristal korundum şekillendirilebilir.

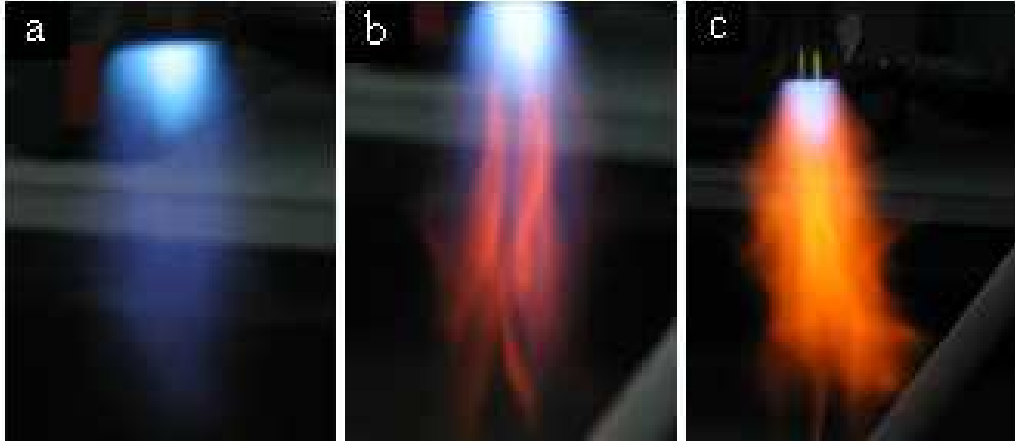
Düşük ergime noktalı malzemelerin kristal büyütmesi daha soğuk ya da daha düşük bir alanda mümkün olabilir. Fakat toz, alevli sıcak zondan geçmek zorundadır. Bu uçucu bileşen içeren malzemelerin büyütülmesi için bir dezavantajdır.

Bu amaç için Verneuil fırını tasarlanmış ve deneme çalışmaları yapılmıştır. Şekil 2.2’de laboratuvar tipi bir Verneuil fırını görülmektedir.



Şekil 2.2 Verneuil fırını

Şekil 2.3’ de görüldüğü gibi alümina tozları beslenmeden önce açık mavi renkli görülen yüksek sıcaklık bölgesi, önce açık sarı ve daha sonra da koyu sarı renge dönüşmektedir.



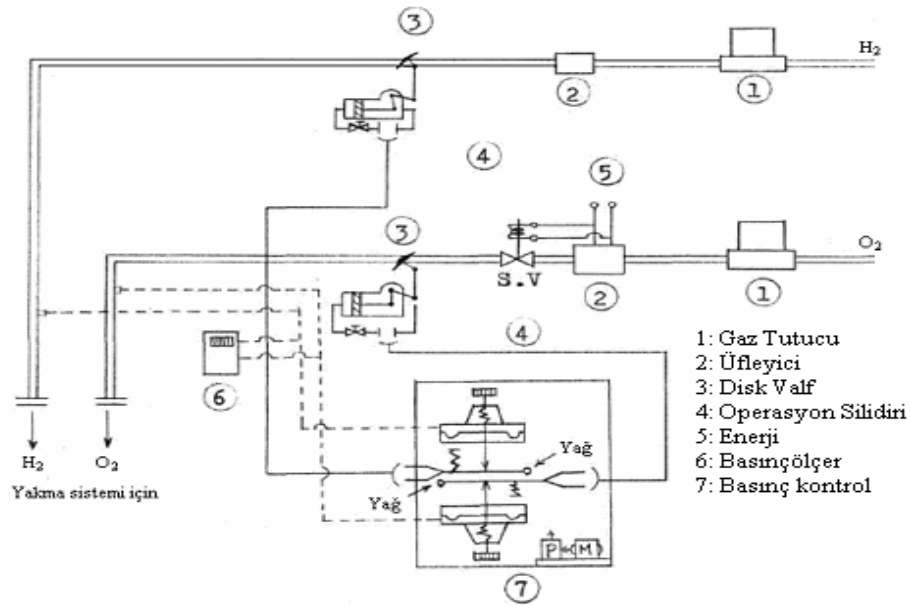
Şekil 2.3 a) Yanma b) Ergitme başlangıcı c) Ergitme durumu

En çok tercih edilen işletmesi kolay ve çalışma emniyeti sağlanmış yakıt olarak hidrojeni kullanan Vernuil prosesi uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Hidrojenin sahip olduğu enerji yakma koşulları ile çalışma koşulları arasındaki ilişkiler dikkate alındığında elektrik enerjisini aratmayacak üstün özelliğini korumaktadır. Yanmanın oluşması için gerekli tepkimenin kinetik etkisi ile Al_2O_3 parçacığının akış kinetiği arasındaki dengenin sağlanması ısı ve kütle arasındaki dengenin korunması ve böylece de sürekli ergime ve katılaşmanın tek kristali meydana getirmesi bu prosesin en öncelikli üstün özelliğidir. Bu özelliğin sağlanması için:

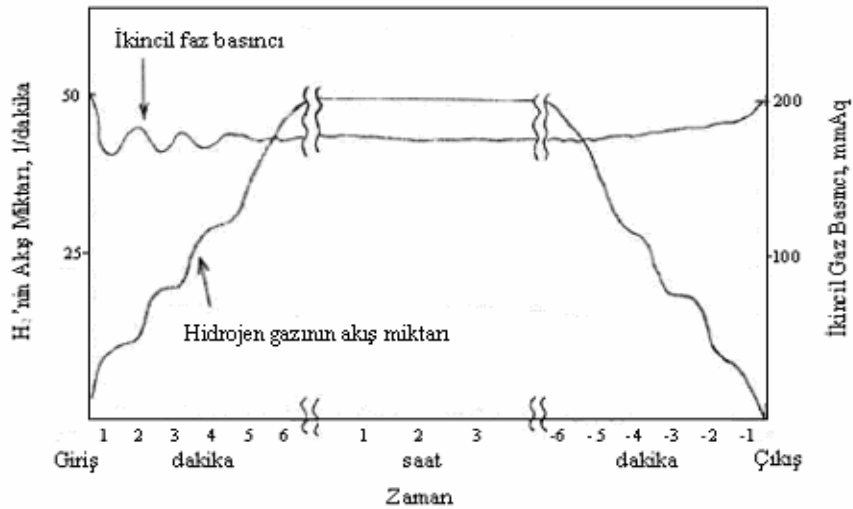
1. Sınırlı element modelinde fırının yüksekliği 300 mm çapı da 150 mm civarındadır. Proses yarı düzenli halde ele alınır, model asimetriktir ve modeldeki tozun kapsama alınmaması amacıyla kayıp füzyon ısısı önemsenmez. Isı akışının üretilecek kristalin silindirik olması ve bu silindirin simetri eksenini doğrultusunda gerçekleşmesi ve böylece yüksek bir sıcaklık gradyanı ortaya çıkarması aranılan koşullardan birisidir.
2. Üretilen kristale renk vermek için katılacak diğer oksitli bileşiklerin yabancı element etkisi yaparak kristali bozmaması ve bunun belli bir sınırı geçmemesi sıvı içindeki çözünürlüğünün kontrolü ile sağlanmaktadır.
3. Hidrojen ve oksijenin akış oranı, alev boyutunun kontrolü ve kristalin büyütülmesi açısından tüm proses esnasında uyumlu olmalıdır (Barvinschi vd., 1999).
4. Kristal büyütme için fırın geometrisi, gazların akış oranı, görüş noktasının pozisyonu, kütle dağılım oranı ve kristali çekme oranı kontrol altında tutulması gereken parametrelerdir (Barvinschi vd., 1999).

2.1 Basıncın Şiddeti ve Kontrolü

Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de düşük basınçlı gaz karışımı kullanıldığında, gaz basıncının nasıl kontrol edileceği görülmektedir Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de de yüksek basınçlı gaz karışımı için kontrol mekanizması örneklendirilmiştir Sıcaklık ve gaz akışının anlık değişimi basınç kontrolünü etkilemektedir. Pompalama ya da üfleme gibi herhangi bir mekanik parçaya ihtiyaç duyulmadığında gaz basıncının kontrolü düzgündür. Aynı zamanda gaz su buharı içermez (gaz yüksek basınçta verildiğinde buhar bir kanal ile drenaja edilir). Bunun için dehidrate edici ekipmanı sağlamak gerekir.

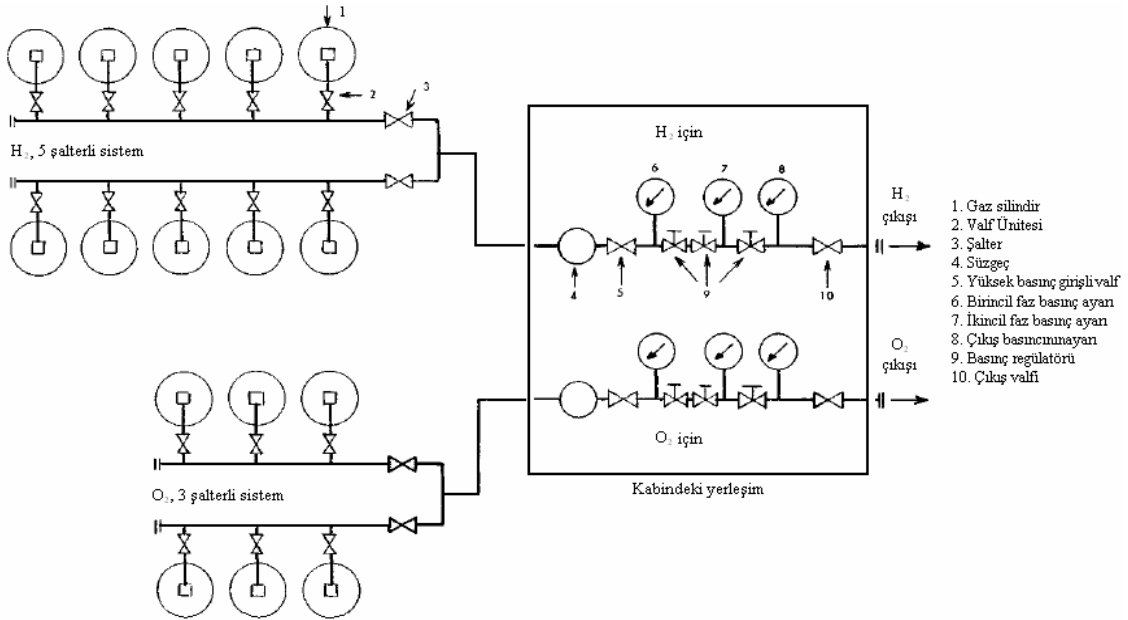


Şekil 2.4 Düşük basınç sistemi için kontrol mekanizması (Uchida vd., 1967)

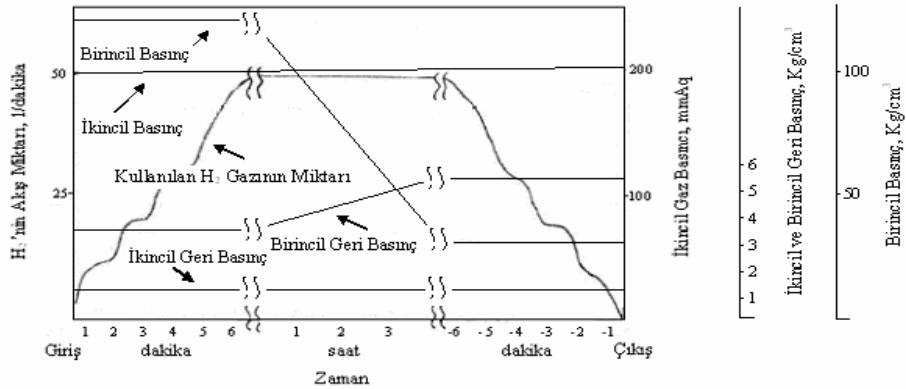


Şekil 2.5 H₂ gazının basıncındaki ve miktarındaki değişim (Uchida vd., 1967)

Gaz basıncının değişimi alev sıcaklığının değişimine neden olur. Buda kristalin büyütme safhasını etkiler. Gaz basıncının artması ile birlikte alevin sıcaklığı da artar. Bu yüzden ergiyik parçanın akışı, anormal bir şekil oluşmasına neden olur. Ayrıca basınç artışı ile seyreden sıcaklık artışı, bazı bileşen kompozisyonlarının buharlaşmasına ve nihai üründe çatlak oluşumuna neden olur. Diğer yandan basınç azaltıldığında sıcaklıkta azalmaya başlar. Bu durumda da ergimesini tamamlamamış kusurlu bir ergiyik ve empürite çökeltileri oluşur. Yıldızlı yakut başlangıç kristali üretileceği zaman, bu etkiler kasıtlı olarak oluşturulur. Bu amaçla gaz karışımının oksijen içeriği, periyodik olarak yavaşça azaltılır ve Al_2O_3 'ün içersine başlangıç olarak TiO_2 empüriteleri ilave edilir. Çökeltilerin dağılımı yalnızca ürünün dış yüzeyinde değil, iç kısmında da oluşur ve parlak yıldızlı bir görünüm meydana gelir.



Şekil 2.6 Yüksek basınçlı sistem için kontrol mekanizması (Uchida vd., 1967)



Şekil 2.7 Gaz basıncının değişimi ve kullanılan gazın miktarı (Uchida vd., 1967)

3. ALÜMİNA ESASLI ÖTEKTİK KRİSTALLER

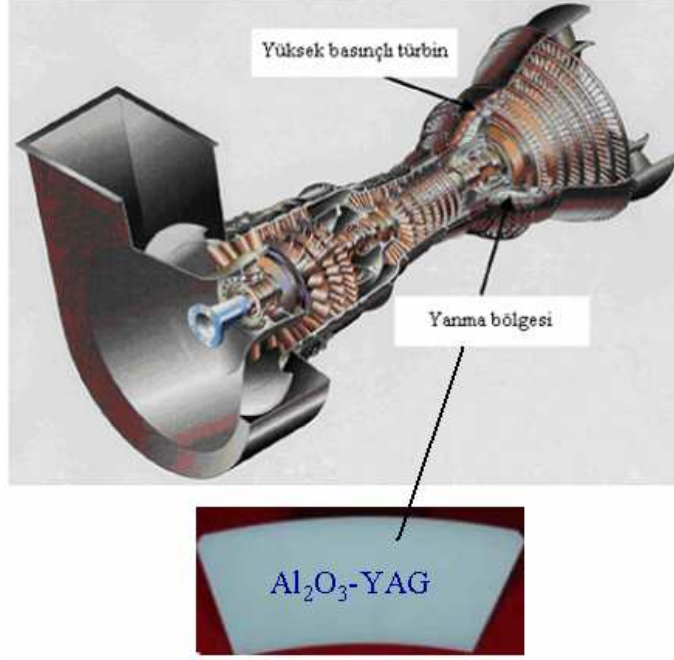
Endüstride sıcak izostatik pres yada sıcak pres gibi toz sinterleme metotları ile üretilmiş oksit seramik kompozit malzemeler (Al_2O_3 -MgO, ZrO_2 - Y_2O_3 vd) tane sınırları içermelerinden dolayı çok yüksek saflıkta olsalar da, tane sınırlarında yabancı atomların birikimine ve yüksek sıcaklık uygulamalarında elverişsiz olan camsı fazın oluşumuna neden olurlar. Bu problemi gidermenin yolu bu oksit malzemeleri tane sınırsız elde etmektir. Bunun için, mevcut fazın tek kristal olması gerekir. Günümüzde yüksek sıcaklarda üstün mekanik özellikler gösteren oksit seramikler tek yönlü katılaştırma mekanizmaları ile elde edilirler. Oksit seramikler, kristal yapılarından kaynaklanan oksidasyon direnci, kimyasal ve termal stabilite gibi özelliklere sahiptirler. Buna rağmen termal şok dirençleri zayıftır ve çatlak büyümesi ile malzeme gerilmesi sonucu istenmeyen kırılmalar meydana gelebilir.

Seramik oksit kompozitlerin termomekaniksel stabiliteilerinin geliştirilmesi, onların ötektik ergiyikten katılaştırılmaları ile sağlanmıştır. Tek yönlü katılaştırma metodu ile üretilen ötektik kompozitler, yüksek sıcaklıklarda mükemmel mukavemet ve sürünme direncine sahiptirler. Ötektiklerin tane sınırları karakteristiklerinin güçlendirilmesi özellikle uzun süreli yüksek sıcaklık uygulamaları şartlarında gereklidir (Calderon-Moreno ve Yoshimura, 2001).

Yönlü katılaştırılmış ötektik seramikler, yüksek sıcaklık uygulamaları için mikro yapı ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, geniş bir şekilde araştırılmıştır (Pastor vd., 2001; Martinez-Fernandez vd., 2003). Tek yönlü katılaştırılmış Al_2O_3 /YAG ötektik seramiğin yüksek sıcaklıklarda üstün eğilme mukavemeti, sürünme direnci olduğu ve yüksek sıcaklık yapısal malzemelerine aday olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Mah ve Parthasarathy, 1993). Bu malzemeler mekanik özellikleri bozan, Al_2O_3 ile YAG arasında tane sınırları yada kolonilerini içermezler (Parthasarathy vd., 1993). Bununla beraber bilim adamları tek yönlü katılaştırılmış Al_2O_3 /YAG, Al_2O_3 /GAP ($GdAl_2O_3$), Al_2O_3 /EAG ($Er_3Al_5O_{12}$) gibi ötektik kompozitlerin ne tane sınırı ne de koloni içerdiklerini çalışmalarında rapor etmişlerdir (Waku vd., 1996, 1998a; 1998b). Bu ötektik kompozitler tane sınırsız tek kristal Al_2O_3 ve oksit bileşenlerini (YAG, GAP, EAG) birlikte içeren yeni bir mikro yapıya sahiptirler. Bu nedenle bu ötektik kompozitler, hava atmosferinde $1700^\circ C$ 'de yüksek sıcaklık mukavemet karakteristikleri, sürünme direnci, üstün oksidasyon direnci ve termal kararlılığa sahiptirler. Bu malzemeler ergitilerek büyütülmüş kompozitler (MGC) olarak adlandırılmıştır.

MGC'ler çok yüksek sıcaklıklardaki güç jeneratör sistemleri ve gaz türbinleri gibi son zamanlarda önem kazanan birkaç farklı uygulamaya sahiptirler. MGC'lerin, Şekil 3.1'de de

görüldüğü gibi Japonya'da 2001-2005 yılları arasındaki ulusal projede gaz türbininin yüksek sıcaklığa maruz kalan kısımlarında kullanılmak üzere incelenmesi mümkün olmuştur (Nakagawa vd., 2005).



Şekil 3.1 Oksit parçaların yer aldığı gaz türbin sistemi (Nakagawa vd., 2005)

En ince faz boşluklu ötektik kompozitlerde, mikro yapının saflaştırılması ve gerilim yığılma noktası (gerilim birikmesi), inhomojenite, çatlak boyutundaki azalma ile daha yüksek mukavemete erişilecektir. Daha hızlı katılaştırma teknikleri oksit ötektiklerin üretiminde makul bir başarı sağlasa da bölgesel amorf fazların (düşük ergime sıcaklığından dolayı yüksek sıcaklıklarda mukavemeti düşürür) ve inhomojen örneklerin üretilmesine sebep olur. Çünkü yüksek soğutma oranlarında homojen ısı transferinin sürdürülmesi zordur. Hızlı katılaştırma teknikleri ötektik tozların üretiminde kullanılmış olsa da, hacimsel seramik ötektik kompozitler için bu mümkün olmamıştır. Tek yönlü katılaştırma sayesinde ötektik kompozitlerdeki daha küçük faz boşluklarının başarılanması ile mikron boydaki boşluklardan nano boydaki boşluklara inilmiş olunur (McKittrick ve Kalonji, 1997).

Kompozit seramiklerdeki güçlü mukavemet, kırılmanın fiber/matris arayüzeyi tarafından azaltıldığı güçlü fiber takviyeli seramik matris malzemeler ile sağlanır. Son zamanlarda tek yönlü katılaştırılmış Al_2O_3 -YAG ve Al_2O_3 - $GdAl_2O_3$ ötektik büyütülmüş seramik kompozit malzemeler üretilmiştir. Tek yönlü katılaştırılan Al_2O_3 -YAG ötektik kompozitler yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet, ısıl direnç ve sürünme direnci göstermektedirler. Bu

malzemeler yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş seramiklere göre çok daha üstün mekanik özelliklere sahiptirler. Bu seramik kompozitler yüksek sıcaklık materyallerinin katılaştırılması ile elde edilirler. İnce ötektik yapının kontrolü katılaştırma davranışlarını anlamada önemli bir nokta teşkil eder (Yasuda vd., 2001).

Refrakter seramiklerin, (sinter oksit seramikler) ultra yüksek sıcaklık malzemelerinin geliştirilebilmesi için yüksek sıcaklıklarda kimyasal stabilite ve sürünme direncine sahip olmaları gerekir. Ergiyikten büyütülen tek kristal seramik fiberler yüksek sıcaklıklardaki mukavemet dayanımları ve birkaç GPa aralıktaki yüksek mukavemetleri nedeni ile son zamanlarda kullanılmaktadır (Corman,1991). Bununla beraber ticari boyuttaki kaliteli tek kristalleri büyütmenin kontrolü de oldukça zordur. Günümüzde ötektik oksit-oksit seramik kompozitlerin büyütülmesi ultra yüksek sıcaklık seramik kompozitlerinin oluşturulmasında alternatif bir yöntemdir (Kennard vd., 1974). Seramiklerin ötektik katılaştırılması büyüme sırasında fazlar arası iyi bir kohezyona sahip mikroyapı ve mekanik mukavemetin geliştirilmesinde etkin olmuştur. Bu özellikleri sayesinde ergiyikten katılaştırılan ötektik refrakter özellikli seramikler, yüksek sıcaklıklardaki katı oksit yakıt hücreleri için elektrot-elektrolit tabakalı kompozitler yada motor parçaları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarındaki yeni malzemelerin kullanımına adaydırlar (Ashbrook, 1977; Farmer vd., 1995; Waku, 1998).

Sinterlenmiş seramiklerle karşılaştırıldığında $Al_2O_3-ZrO_2$ ve $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) gibi ergiyikten büyütülen ikili ötektik seramikler çok yüksek sıcaklıklarda mükemmel yapısal stabiliteye sahiptirler. Hızlı katılaştırma ile daha ince yapılı ötektik seramik kompozitler oluşturulabilir (Waku vd., 1997).

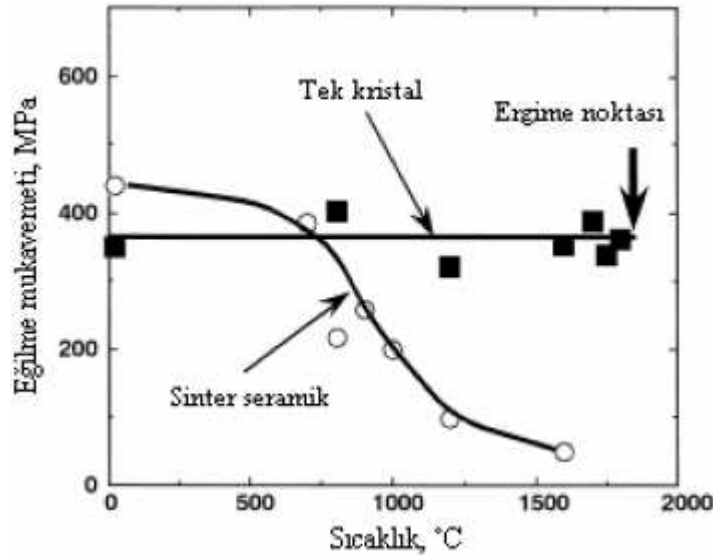
3.1 Ötektik Kristallerin Özellikleri

Tek yönlü katılaştırılmış bu yeni malzemelerin mekanik özellikleri üretim yöntemi ve mikro yapı özelliklerine bağlıdır. Yönlü katılaştırdıkları için bu malzemeler yapı içerisinde homojen bir fiziksel özellik dağılımı gösterebilmekte ve tek kristal olarak üretildikleri için de tane sınırsız, empürite ve amorf faz oluşmaksızın ileri teknoloji uygulamaları ile sinterlenmiş oksit seramiklerden, çok daha yüksek sıcaklık uygulamalarında deformasyona uğramaksızın kullanılabilirler. Özellikle Al_2O_3/YAG yönlü katılaştırılmış malzemelerde mikron altı seviyelerde fazlar arası boşluğa ulaşılabilen ve bu sayede malzeme 1900 K'lik ortam sıcaklığında 2 GPa' kadar mukavemet gösterebilmektedir. Al_2O_3/YAG tek kristal aynı kompozisyondaki sinterlenmiş yapısına göre yaklaşık 13 kat daha fazla akma direncine sahiptir. Bunun yanında farklı kompozisyondaki Al_2O_3/EAG ise 1900 K'de en iyi kayma

direnci gösteren oksit malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler son zamanlarda özellikle gaz türbin motorlarının nozullarında ve yakma sistemlerinde ıgır açmışlar, sinter Si_3N_4 seramik ve Ni alaşımları gibi malzemelerin yerini almışlardır (Waku vd., 1998).

3.1.1 Sıcaklığa bağlı eğilme mukavemeti

şekil 3.2’de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ tek kristal sisteminin oda sıcaklığından 1800°C ’ye kadar olan eğilme mukavemeti, aynı kompozisyondaki sinterlenerek üretilmiş yapı ile karşılaştırılmıştır. Tek kristal oda sıcaklığından 1800°C ’ye kadar olan sıcaklıklarda 350-400 MPa’lık 4 noktalı eğilme mukavemetini korumaktadır. Diğer yandan sinterlenmiş yapı ise beklenildiği üzere oda sıcaklığında daha yüksek bir eğilme mukavemeti göstermekte, ancak oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara çıkıldığında eğilme mukavemetinde bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüşün sebebi doğal olarak tane sınırlarında bulunan amorf fazın ergimesinden kaynaklanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda da sinterlenmiş malzemede 1400°C servis şartlarına kadar mekanik özellikleri düşüren tane büyümesinin gözlendiği ifade edilmiştir (Waku vd., 1998).



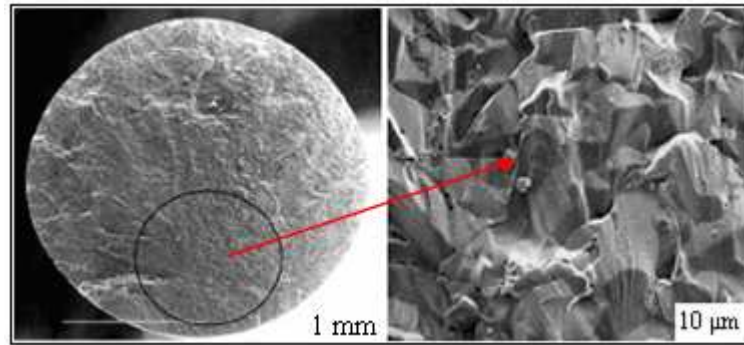
şekil 3.2 Sinter $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)’ın aynı kompozisyondaki tek kristal ile sıcaklığa bağlı eğilme mukavemetinin karşılaştırılması (Waku ve Sakuma, 2000)

Diğer yandan tek kristalde ise 1700°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda dahi hiç tane oluşumuna rastlanmamaktadır. Ayrıca 1800°C şartlarında Al_2O_3 ve YAG fazları arasında da taneler arası bölge gözlenmemiştir. Bazı bilim adamları (Yoshida vd., 1998; Erickson, 1996; Nakagawa vd., 2005), sinter Si_3N_4 seramik, süper alaşımlar ve oksit tek kristallerin oda sıcaklığından

yüksek sıcaklıklara kadar sıcaklığa bağlı 4 noktali eğilme mukavemetleri karşılaştırmalı olarak incelemiştirlerdir. Al_2O_3 /YAG, 300-350 MPa arasındaki eğilme mukavemetini oda sıcaklığından $1800^{\circ}C$ 'ye kadar sürdürürken Al_2O_3 /GAP ise yaklaşık 2 katı mukavemeti $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 'ye kadar korumaktadır. Günümüzde türbin ağızında kullanılan Ni esaslı tek kristal süper alaşımların en yüksek mukavemeti ancak $800^{\circ}C$ civarında görülmüştür. Si_3N_4 seramik ise oda sıcaklığında, oksit tek kristallerden daha yüksek eğilme mukavemetine sahiptir. Fakat $800^{\circ}C$ sıcaklık civarına ulaşıldığında yavaş bir şekilde mukavemetinde azalma görülmüştür. Bununla beraber Si_3N_4 seramiğin yüksek sıcaklıklarda zayıf oksidasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle kullanımındaki en büyük engel yüksek sıcaklıklardaki oksidatif ortamdır. Bunun aksine oksit tek kristaller yüksek sıcaklıklardaki oksitleyici ortamlarda bilhassa tercih edilirler.

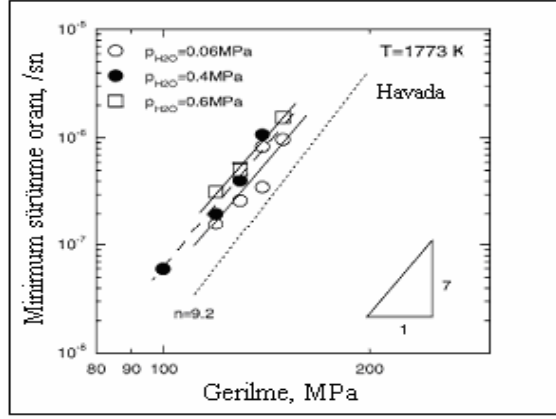
3.1.2 Yüksek sıcaklıktaki sürünme karakteristikleri

Yönlü katılaştırılmış Al_2O_3 /YAG tek kristalinin 1723 K ile 1923 K arasındaki ortam şartlarında, sürünme deformasyon direnci 300 MPa olarak belirlenmiştir (Harada vd., 2004). Al_2O_3 /YAG tek kristalinin 1173 K sıcaklık ve 0.06 MPa buhar basıncı şartlarındaki sürünme deformasyon davranışı Şekil 3.3'den de görülmektedir. Bu şartlar altında dahi mikro yapıda daire içine alınan bölge de dahil olmak üzere gözle görülür bir deformasyon söz konusu değildir.



Şekil 3.3 Al_2O_3 /YAG tek kristalinin 1173 K sıcaklık ve 0.06 MPa buhar basıncı şartlarındaki mikro yapısı (Harada vd., 2005)

Şekil 3.4'de Al_2O_3 /YAG sisteminin 1173 K 'de ve çeşitli buhar basıncı şartlarında gerilme-sürünme oranı arasındaki ilişki gözlenmektedir. Buna göre yaklaşık 150 MPa 'lık bir gerilme değeri altında ortam buhar basıncı arttıkça sürünme deformasyonu da artmaktadır. Aynı zamanda su buharı basıncı altındaki deformasyon, hava şartlarından daha yüksektir.

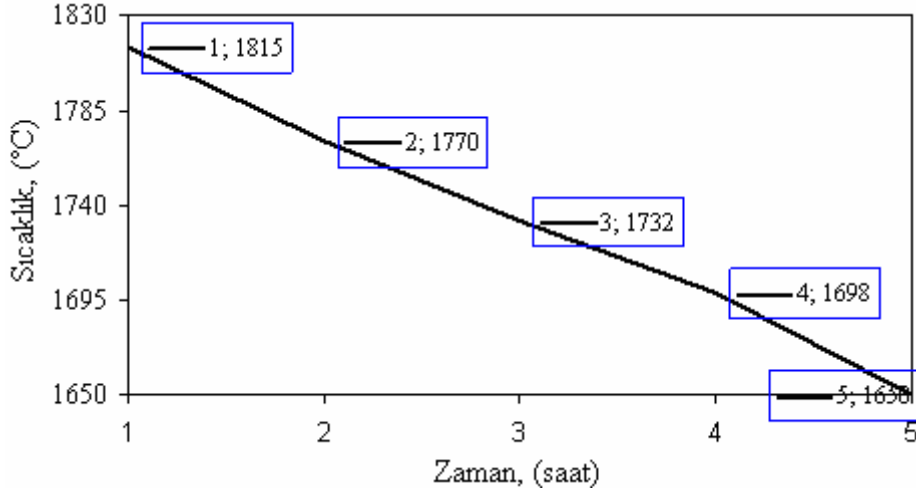


Şekil 3.4 Oksit tek kristalin gerilme-sürünme oranı ilişkisi (Harada vd., 2005)

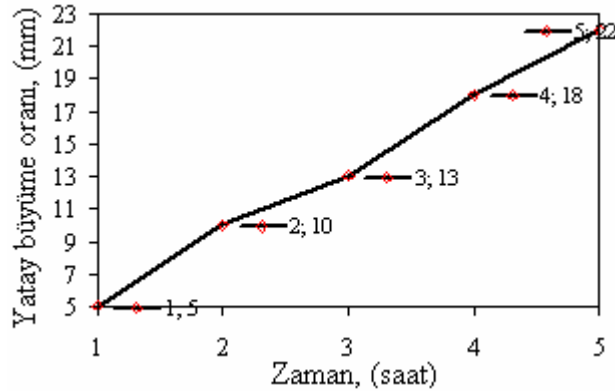
Çeşitli çalışmalarda Al₂O₃/YAG ve Al₂O₃/GAP kristallerin 1700°C'deki hava atmosferinde 0-500 saat arası bekletildikten sonraki ısıl davranışları sonucu mikro yapı analizlerini incelemiştir (Nakagawa vd., 2005). Al₂O₃/YAG'da sıcaklık artışı ile hiçbir tane büyümesi gözlenmezken Al₂O₃/GAP'da çok az bir tane büyümesi gözlenmiştir ve oksit tek kristallerin her ikisinin de uzunca bir süre hava atmosferindeki yüksek sıcaklığa (1700°C) maruz olması ile boşluksuz, tamamen stabil bir yapıda oldukları tespit edilmiştir. Bu stabilite tek kristal Al₂O₃, tek kristal YAG ve tek kristal GAP fazlarının ve bu fazların ara yüzeyindeki termodinamik stabilitenin bir sonucudur.

4. ALEVLE ERGİTİLMİŞ ALÜMİNANIN KATILAŞMA KİNETİĞİ

Tasarlanan Verneuil fırınının kontrol parametreleri için, 5 saatlik soğutma hızı ile kristalin yatay (döndürme) ve dikey (çekme) yönde büyüme oranlarına ait zaman grafikleri sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Üretilen $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$ kristaline ait soğuma eğrisi

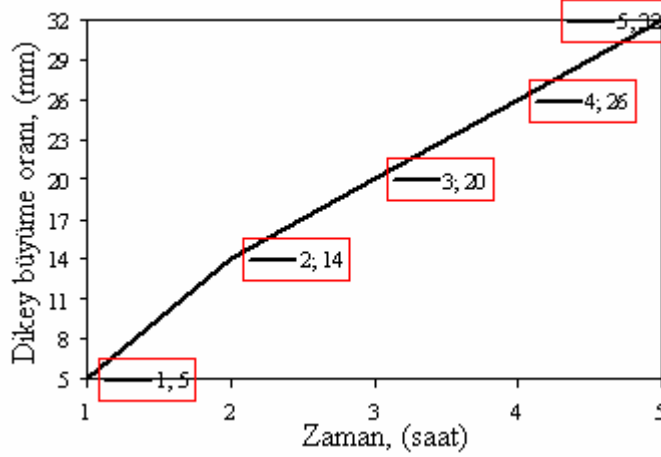


Şekil 4.2 AT kristaline ait yatay büyüme oranı-zaman ilişkisi

Kristalin soğuma hızı ile yatay ve dikey yönlerde büyümesini sağlayan çekme ve döndürme oranları zaman içerisinde ne kadar doğrusal olursa elde edilen kristalin kalitesi de o kadar iyi olacaktır. Çünkü alev füzyon metodunda bu parametrelerin sabitliği ortaya çıkabilecek kristal hatalarını da engellemektedir.

Günümüzde Al_2O_3 tek kristal (safir) askeri, uzay, tıp, elektronik v.b sanayi alanlarında üstün mekanik dayanım ile birlikte oksidasyon ve kimyasal direnç özellikleri nedeni ile kullanılmaktadır. Ancak bu oksit seramik malzemenin katılaştırılması esnasında, metastabl

faz elde edilebilmelidir. Küresel partiküllü alümina tozların alüminyum kloridin oksidasyonu sonucu flame, yüksek frekanslı plazma yada ark'dan buharla yoğunlaştırılıp ergitilerek elde edildikleri ve stabl $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den ziyade metastabl fazların ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) hakim olduğu bir oluşum önceki çalışmalardan bilinmektedir (Plummer, 1958; Harvey vd., 1960; Cuer vd., 1961; Barry vd., 1968).



Şekil 4.3 AT kristaline ait dikey büyüme oranı-zaman ilişkisi

Verneuil metodu ile üretimde yaklaşık $15\ \mu\text{m}$ çap'dan daha büyük çapa sahip küresel partiküllerden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, daha ince partiküllerde ise metastabl fazların oluşumunu gözlemlenmiştir (Plummer, 1958). Bunun nedeni küçük çaplı tanelerin daha hızlı bir soğutma oranı sonucu, sıvı haldeki oksijen ve alüminyumun tetrahedral koordinasyona sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Bu ise, daha sonra oksijen iyonlarının kübik sıkı paketlenmiş katı faz ürününün ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) oluşma eğiliminin hegzagonal paketli $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e göre tercih edilmesinin bir sebebidir.

Daha geniş partikül boyutlarında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formu oluşmakta ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oranı hızlı soğutma parametresine bağlı olmaktadır. İki fazında sıvıdan çekirdeklenme miktarı saptanmış ve üründe birbirlerine olan oranları gözlenmiştir. Bununla beraber yaklaşık 1200°C 'den daha yüksek bir sıcaklıkta oluşan, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşebilmesi kesin hesap edilememektedir. Verneuil reaktöründe, tozların çapı da bu dönüşümde etkindir (Caillat vd., 1959).

Sıvı damlacıkları uygun soğutma şartlarında homojen çekirdeklenirler, çekirdeklenme için daha düşük kritik serbest enerjiye sahip olması nedeniyle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e göre tercih

edilir. Nihai faz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformasyonunun kinetiğine ve füzyon ısısının oluşumu esnasında partiküllerin termal davranışlarına bağlıdır.

4.1 Tekli Damlacıkların Katılaştırılması

İzole damlacıkların toplanarak bir arada katılaştırılması, ergime noktasının oldukça altındaki bir sıcaklık ve homojen çekirdeklenme ile başlamaktadır. Ön çekirdeğin oluşumu genellikle damlacıkların küçük miktarları ile ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta katılması sonucu sağlanmaktadır. Çekirdeklenme oranı klasik düzenli hal eşitliği (4.1)'de verilmiştir.

$$I = A \exp(-AG^*/kT) \quad (4.1)$$

Burada A sabittir. ΔG^* ise (4.2) eşitliği ile yazılabilir.

$$\Delta G^* = 16\pi \gamma^3 / \Delta G_v^2 \quad (4.2)$$

ΔG^* , katılaştırma için ise (4.3)'deki eşitlik kullanılmaktadır (Turnbull, 1950).

$$\Delta G^* = K\gamma T_m^2 / \Delta H_v^2 \Delta T^2 \quad (4.3)$$

Burada ΔG^* ; çekirdeklenme için gerekli kritik serbest enerji, γ ; ara yüzey enerjisi, ΔG_v ; üründe birim hacim başına düşen serbest enerji değişimi, K; çekirdek şekil faktörü, T_m ; ergime sıcaklığı, ΔH_v ; kristalin birim hacim başına düşen füzyon ısısı, ΔT ; soğutma sıcaklık değişimi'dir.

Damlanın soğutulması çekirdek formasyonunun tesadüfi oluşumuna, damlanın hacmine ve soğutma oranına bağlı statik bir prosestir. Sıcaklığın düşmesi ve çekirdeklenme hızının ani artışı nedeniyle partikül gruplarının katılma sıcaklık aralığı oldukça düşük tutulmalıdır. Deneysel çalışmalardan, tekli partiküllerin bir arada katılma sıcaklığı, metallerin geniş bir aralığı için $0.82 T_m$ 'dir (Buckle,1960).

Plazma ve flame ile hazırlanan partiküllerin soğutma oranı ise yüksektir (10^3 ile 10^6 °C/sn). Bu nedenle katılaştırma sıcaklığının $0.82 T_m$ 'den daha düşük olması beklenmektedir. Al_2O_3 'in Eşitlik (4.1) ve (4.3)'den hesaplanan katılma sıcaklığı (T_s) Çizelge 4.1'de verilmiştir. Burada soğutma oranı 10^4 °C/sn'dir. Soğutma oranının 10^{-2} °C/sn, tane çapının $50 \mu\text{m}$ olduğu partiküller için (4.4)'deki eşitlik geçerlidir.

$$T_s = 0.82 T_m \quad (4.4)$$

Bu şartlar altında çekirdeklenme oranı da partikül başına 10^{-1} sn ve ön eksponansiyel faktörü A ise $10^{42}/\text{cm}^3 \cdot \text{sn}$ 'dir (Turnbull, 1950).

Çizelge 4.1 10^{-4} °C/sn'lik bir hızda katılma sıcaklığı-partikül çapı değişimi (Turnbull, 1950)

d (µm)	T _s (°C)
100	1585
10	1570
1	1550
0.1	1500

Kristal çekirdeği en düşük serbest enerjili fazdan oluşamaz (Turnbull, 1950). Fakat buna alternatif daha düşük bir ΔG^* değeri vardır. Bu etki daha sonraları, basit kübik merkezli yapının (α), yüzey merkezli kübik yapıya (γ) göre tercih edildiği Fe-Ni alaşımlarının izole damlacıklardan katılaştırılması ile gözlemlenmiştir. Kullanılan cihazda yavaş soğutma oranına sahip küçük partiküller katılaştırmadan sonra α 'dan γ formuna dönüşme eğilimindedir. Benzer bir olgu yüksek sıcaklık teknikleri ile hazırlanan alümina partiküllerindeki metastabl formun formasyonu için hesap edilebilir.

Eğer başlangıçtaki çekirdek denge yapısında değilse, oda sıcaklığında metastabl faz gözlenecektir. Ayrıca sıvıdan kristal büyütme oranı stabil fazın transformasyon oranından daha hızlıdır ve katılaştırmadan sonraki soğutma oranı birbiri ardına gelen transformasyonun önlenmesi için yeterli hızdadır. Nihai faz, alternatif kristal yapının çekirdeklenme serbest enerjisine denge hali olmayan durumdan denge haline dönüşümün kinetiğine ve partiküllerin termal davranışlarına bağlıdır.

Partiküllerin Verneuil metodunda, hızlı soğutma oranı göz önüne alındığında sıvı damlacıklarından katının geçici olarak çekirdeklenmesi düzenli hal problemine göre tercih edilen bir durumdur.

Embriyoların denge dağılımının oluşumu için gecikme zamanı başlangıçtaki Maxwell-Boltzman dağılımı ve sıfır embriyo konsantrasyonunun başlangıç şartları için araştırılmıştır (Buckle, 1960). Bununla beraber daha sonraki yaklaşımlar daha gerçekçi olmuştur ve Al_2O_3 için daha uygun bir değer kullanılmıştır (Courtney, 1962). Tahmini gecikme zamanı 10^{-6}

sn'dir. Bu düzenli hal eşitliği için kabul edilebilir bir değerdir. İki alternatif yapının göreceli çekirdeklenme oranı Eşitlik (4.2)'den de tahmin edilebilen kritik çekirdeklenme serbest enerjilerinin oranına, $\Delta G^*_1/\Delta G^*_2$ bağlıdır. Çekirdeklenme eşitliğinin pratik uygulamaları sınırlıdır. Çünkü ΔG^* 'in hassasiyeti genellikle elde edilemeyen bir değer olan sıvı-katı ara yüzey enerjisine bağlıdır. Daha sonraları (4.5) ve (4.6)'dan da görüldüğü gibi füzyon ısısı (ΔH_m) ve yüzey enerjisi (γ_g) arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Turnbull, 1950).

$$\gamma_g = k \Delta H_m \quad (4.5)$$

$$\gamma_g = N^{1/3} V_m^{2/3} \gamma \quad (4.6)$$

Burada k faktörü 0.3 ile 0.6 arasında değişmekte ve kristal yapının şekline bağlı olmaktadır. Çünkü k aynı maddenin iki farklı formu için değişir. N ise avogadro sayısı, V_m değeride molar hacimdir. Bu eşitlik (4.7)'de görülen γ 'nin tahmini değerine alternatif bir yaklaşım olarak kullanılmıştır (Skapski,1956). Bu durum en yakın komşu atom analizlerinin temelini oluşturmuştur. Ayrıca oldukça önemsiz bir değer olan 3. entropi ihmal edilmiştir.

$$\gamma = (Z_i - Z_a) \Delta H_m / Z_i N^{1/3} V_m^{2/3} + 2 \Delta V \gamma_L / 3 V_g \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7)'de Z_i ; katı yada sıvı fazdaki en yakın komşu atomların sayısı, Z_a ; katı atomuna en yakın komşu atomların sayısı, ΔH_m ; füzyon ısısı, $\Delta V \gamma_L$; sıvının yüzey gerilimi için gerekli hacim değişimi, V_g ; gazın hacmi olarak verilmektedir.

Sıvı-katı ara yüzey enerjisinin, metallere ait bu eşitlik kullanılarak saptanması Turnbull'un çekirdeklenme deneylerinden belirlenen deneylerle de uyumludur. α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ için ara yüzey enerjisi Eşitlik (4.7) ile (4.8), (4.9) ve (4.10)'daki veriler kullanılarak tahmin edilmiştir (Kaznoef ve Grossman, 1968).

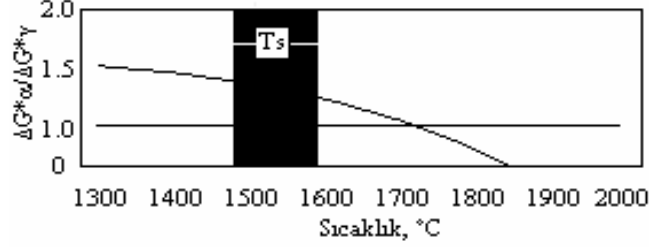
$$Z_i - Z_a / Z_i = 1/4 \quad (4.8)$$

$$\Delta H_m (\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 21.4 \text{ kcal/mol} \quad (4.9)$$

$$\Delta H_m (\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 16 \text{ kcal/mol} \quad (4.10)$$

α -Al₂O₃'in füzyon ısısından γ -Al₂O₃ – α -Al₂O₃ dönüşüm füzyon ısısı ile α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃'lerin entalpileri belirlenmiştir (Yokogawa ve Kleppa, 1964; Stull vd., 1967). α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃'lerin yoğunluk değerleri, 4.0 ve 3.4 gr/cm³tür (Touloukian, 1967). α -Al₂O₃'in ergiyikteki hacim değişimi % 20, ergime sıcaklığındaki sıvı Al₂O₃'in yüzey gerilimi ise 690 dyn/cm'dir (Kingery, 1959). Katı-sıvı ara yüzey enerji değerleri ise α -Al₂O₃ = 390 erg/cm², γ -Al₂O₃ = 240 erg/cm² şeklindedir. α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ için katı-sıvı arasındaki serbest enerji

farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak saptanmıştır (Stull ve Prophet, 1967). $\Delta G^*_\alpha/\Delta G^*_\gamma$ 'nin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir. Bu temel esas alındığında γ - Al_2O_3 'ün çekirdeklenmesi 1740°C 'den daha düşük bir sıcaklıkta α - Al_2O_3 'e göre tercih edilmektedir.



Şekil 4.4 α ve γ - Al_2O_3 'in kritik serbest enerji değişimlerinin tahmini oranı (Stull vd., 1967)

Karşılaştırmalı tahmini sıcaklık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buradan γ - Al_2O_3 'in çekirdeklenmesinin, alüminanın izole damlacıklarından oluşacağı tahmin edilmektedir. α - Al_2O_3 'in çekirdeklenme hızı çok daha küçük ve önemsiz olabilir.

4.2 Verneuil Yönteminde Partikül Sıcaklığı

Küçük partiküller ve çevresindeki gaz arasında oluşan yüksek ısı transfer hızı nedeniyle, alevle ergitme yönteminde tükenen gazlarda dağılan sıvı damlacıklarının gazlı termal dengeye yakın olması beklenmektedir. Partiküllerin soğutma hızı, gaz soğutma hızı ile belirlenebilir.

Oksijen ve argon'lu Verneuil prosesi, uzaklığın ve gaz sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlenmiş ve 2000 K 'de soğutma oranı $10^{-3}\text{ }^\circ\text{C/sn}$ olarak saptanmıştır (Barry vd., 1968). Bu değer daha düşük bir sınır gibi görülebilir; dağılmış partikülleri içeren plazmada daha hızlı bir soğutma oranı beklenmektedir. Çünkü karışım halindeki soğuma gazının olduğu fırında ya da partiküllerle radyasyon ile sistemden ısı kaybı söz konusudur.

Hızlı kristalizasyon ile T_m sıcaklığındaki katı formun süper soğutulmuş sıvıdan ısı transferine gerek kalmayabilir. Füzyon ısısının serbest kalması ile sıvı sıcaklığı artacak ve daha fazla çekirdeklenme önlenebilecektir. Bu amaçla genelde katılaştırmanın ilk çekirdek formdan, tek kristal şeklinde oluşması beklenmektedir.

T_m 'nin altındaki katılaştırma oranı büyüyen ara yüzeyde, sıvıdan atomların transfer oranını sınırlamaktadır. Böylece partikül sıcaklığı büyüme hızının limitine ve partikül ile gaz arasındaki ısı transfer katsayısına bağlı olacaktır.

Katılaştırma hızı bu durumda ısı kayıp oranı ile ve katılaştırma tamamlanıncaya kadar T_m 'de kalan partikül sıcaklığı ile kontrol edilebilir. Damlacıkların katılaştırılması esnasında

başlangıçtaki kristalizasyon oranı biliniyorsa zaman aralığı, konvansiyonel ısı transfer metodu ile hesaplanabilir.

Kristalin sınırlı büyütme hızında datalar genellikle mevcut değildir. Bu, geniş bir soğutma şartları altında kristalin daimi büyütme hızı için, farklı analiz yöntemleri ile tahmin edilmeye çalışılmıştır (Cahn vd., 1964). Bunun için eşitlik 4.11'den yararlanılmıştır.

$$\Gamma = \beta D \Delta H_m \Delta T / r T^2 \quad (4.11)$$

Burada Γ ; kristalin daimi büyütme hızı, T ; sıcaklık, β ; kinetik düzeltme faktörü ~ 10 , D ; sıvının kendi kendine olan difüzyon katsayısı, r ; tane çapı'dır.

Nakil ısı transfer katsayısı, radyatif ısı transfer katsayısından çok daha büyüktür. Bunun için şartlar incelenmiş ve partiküllerden ısı kaybının radyasyonun çekirdeklendirme etkisi ile olduğu görülmüştür. Katılaştırmaya kadar füzyon ısısının zamanla olan lineer ilişkisinin tamamlandığı bilinmektedir. Çekirdeklenme ile partikül sıcaklığının, zaman (θ) ile olan fonksiyonu (4.12)'deki gibidir.

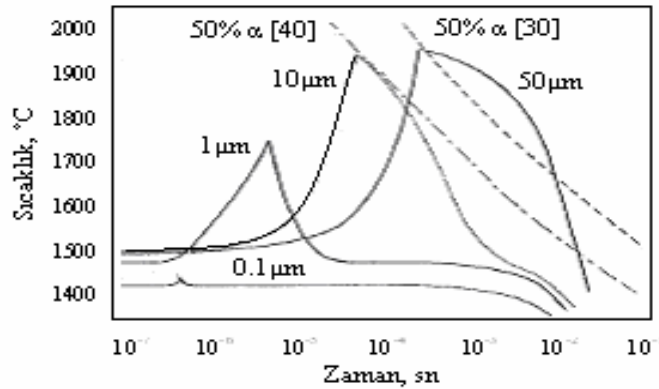
$$1 - 3(T - T_g) / \rho T \Delta H_m = \exp(-6\theta / \rho C_p) \quad (4.12)$$

Eşitlik (4.12)'de ρ ; partikül yoğunluğu, C_p ise ısı kapasitesi'dir.

Katılaştırmadan sonraki soğutma oranı ise (4.13)'deki eşitlikte verilmiştir.

$$T - T_g / T_{\max} - T_g = \exp(-6\theta / \rho C_p) \quad (4.13)$$

Şekil 4.5'de 10^{-4} °C/sn soğutma oranı ve 2.4×10^{-4} kalori/sn.cm.°C (oksijen 1500 K'de) gaz termal iletkenliği tahmini değerlerinde alümina damlacıklarının katılaştırılması için sıcaklık-zaman eğrisi hesap edilmiştir (Touloukian vd., 1970).



Şekil 4.5 10^{-4} °C/sn'lik soğutma oranında alümina partiküllerinin termal davranışları (Touloukian vd., 1970)

4.3 Faz Yapısının Transformasyonu

Verneuil metodunda Al_2O_3 'in modifikasyonları γ , δ ve θ olarak belirlenmiştir. Böhmitin dehidratasyonu çalışmasında ve α - Al_2O_3 'dan buhar kaplamalı amorf alüminanın transformasyonunda, γ - Al_2O_3 ve δ - Al_2O_3 formlarının θ - Al_2O_3 'lu α - Al_2O_3 formasyonundan önceki en önemli ara formlar olduğunu göstermiştir. Metastabl formdaki kristal yapının detayına rağmen bu durum net değildir. Açıkça γ , δ ve θ - Al_2O_3 , mevcut oktahedral ya da tetrahedral yapılardaki Al iyonu ile daha fazla yada daha az çarpık kübik paketlenmiş oksijen iyonunu temel almaktadır (Lippens ve De Boer, 1964; Saalfeld ve Mehrohta 1965; Dragoo ve Diamond, 1967). Gama alümina oktahedral spinel bir yapıya sahiptir. Ayrıca tetrahedral boşluk noktaları da bulunmaktadır. δ - Al_2O_3 form süper spinel yapıya sahip olmasına rağmen c aksisi yönündeki bazı düzensizliklerde ısrar etmektedir (Lippens ve De Boer, 1964).

Mikron altı γ - Al_2O_3 - α - Al_2O_3 transformasyonunun kinetiği ise daha önceden araştırılmıştır (Steiner vd., 1972). Su buharının (nemli tane) varlığı γ - Al_2O_3 'in transformasyon oranının artması ile sonuçlanmıştır ve su varlığındaki transformasyon için kinetik datalar yayınlanmıştır (Yanagida vd., 1966). Oran sabitleri % 50'lik transformasyon zamanı ve yüksek sıcaklıklar için tahmin edilerek Şekil 4.2'de çizilmiştir. γ - Al_2O_3 'in α - Al_2O_3 'e olan % transformasyonu, Çizelge 4.2'de görülen kinetik datalarından, Şekil 4.2'deki sıcaklık-zaman verilerinden hesaplanmıştır. Bu sonuçlar 10 μm 'den daha geniş partikülleri içeren küresel tozlar için görülmektedir. Burada bazı α - Al_2O_3 içerikleri beklenmiştir ve 50 μm 'den daha geniş partiküllerde tamamen α - Al_2O_3 tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2 Partikül çapı ile α - Al_2O_3 dönüşüm oranı (Steiner vd., 1972)

Çap (μm)	% α - Al_2O_3
1	0
10	9
20	40
50	100

Bu analizler alümina küresel partiküllerinin deneysel gözlemleri ile de karşılaştırılmıştır. 15 μm 'den daha küçük partiküllerde α - Al_2O_3 'in, 35 μm 'den daha geniş çaplı partiküllerde de metastabl formun oluşmadığını gözlemlemiştir. Aynı zamanda uygun miktardaki partiküllerin flame sıcaklığının değişimini de kontrol edebileceği tespit edilmiştir (Plummer, 1958).

Argon-hidrojen plazma jeti ile alümina küresel partiküllerinin yoğunluk aralığı göz önüne alınarak yapılan çalışmalarda, 50-175 μm aralığındaki çapa sahip tozların gözenekli olduğu belirlenmiştir (Das ve Fulrath, 1965). Havada elütre edilmiş partikül fraksiyonlarının teorik yoğunluğu metastabl fazdan stabl faza dönüşüm oranı (R) için tespit edilmiştir. Burada 7-14 μm 'de, $R = 40-100$, 53-61 μm 'de, $R = 2 \times 10^{-3}$ 'dür. Teorik yoğunluk ile R'nin değeri, pratik boyut aralıklarında çeşitlendirilmiştir. Örneğin 61-74 μm 'de R, 10^3 aralığındadır ve teorik yoğunluk % 30'dur. R değeri 0.1 olduğunda ise teorik yoğunluk % 80'dir. Aynı zamanda küçük partiküllerde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün baskın faz olduğu gözlemlenmiştir. Fakat $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oranı çapın artması ile artmaktadır. 10 μm 'lik partikül çapında ilk kez $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gözlemlendiği ve 50 μm 'lik çapta ise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün üstün faz olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel verilerle de uyum içersindedir.

Porozitenin nihai yapıya olan etkisi araştırılmış ve ekzotermik katılaştırma esnasında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformasyonu ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formun olduğu hipotez edilmiştir (Das ve Fulrath, 1965). Çünkü içi boş küresel tanecikler, daha küçük katı partiküllerle eşit hale gelmiştir. Diğer bir çalışmada sıvı damlacıklarının katılaştırılması ile püskürtme ile alümina kaplama formu oluşturulmuştur (Ault, 1957). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformasyonunun önlenmesi için partiküller soğuk yüzeyin üzerine püskürtülerek hızlıca katılaştırılmıştır. Isıtılmış alt tabakanın üzerine püskürtme yöntemi uygulanarak soğutma oranı azaltılabilmüş ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formunun oluşumu engellenmiştir.

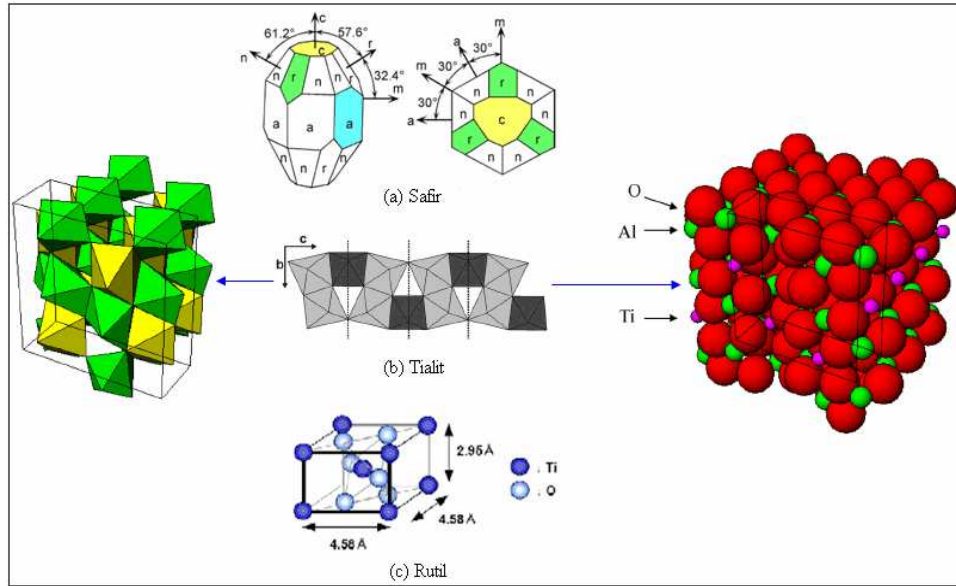
Günümüzde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşümü için gerekli kinetik veriler mevcut değildir. Yine de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dönüşümünün $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den çok daha kolay çekirdeklenmesi beklenebilir. Çünkü $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün dönüşümünde oksijen iyonlarının yeniden düzenlenmesi gerekmez. 800-1200 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ formun elde edilebilmesi yönünde bazı çalışmalar yapılmıştır (Dragoo ve Diamond, 1967). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün çekirdeklenmesi diğer metastabl formların çekirdeklenmesine göre tercih edilmektedir ve bunun için katılaştırmadan sonraki hızlı soğutma oranı sağlanmalı ve sonraki hızlı soğutma oranı daha küçük partiküllerle hazırlanmalıdır (Ault, 1957; Das ve Fulrath, 1965; Zoltowski, 1968). Böylece $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e transformasyonunun önlenmesi sağlanabilmıştır. Katılaştırmadan sonraki soğutma hızında Verneuil metodu ile hazırlanan tozlarda delta alüminanın gözlenmesi daha düşük bir ihtimal olarak görülmüştür (Plummer, 1958; Cuer vd., 1961).

Kristalizasyondaki en önemli faktör alternatif fazların çekirdeklenme hızlarının karşılaştırılmasıdır (Tamman, 1926). Klasik çekirdeklenme teorisi, çekirdek formasyonunun serbest enerjisi için kritize edilebilir. Sadece birkaç yüz atomun çekirdeklenmesi için ara

yüzey enerjisi göz önüne alınmalıdır. Yine de alternatif yapılardaki çekirdeklerin serbest enerjileri çekirdeklenme oranının mutlak değerinden daha önemli ve tercih edilebilir olmaktadır.

Çekirdeklenme enerjisinin hesaplanması ise bir engel oluşturmaktadır. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün mevcut dataları ve alüminanın izole sıvı damlacıklarındaki homojen çekirdeklenmesi ile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formu oluşturulabilir. Çünkü daha düşük sıvı-katı ara yüzey enerjisi söz konusudur. Fiziksel terimlerdeki ara yüzey enerjisi kristalin faz ve sıvı faz arasında yapı içindeki farkları yansıtmaktadır. Bu açıdan bakıldığında sıvı faza daha yakın metastabl fazları gözlemlenmiştir (Plummer, 1958). Yine de sıvı yapı hızlı soğutulmamıştır. Çünkü $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ çekirdeği, soğutma hızına bakılmaksızın izole damlacıklardan şekil alabilmektedir.

Şekil 4.6'da safir, tialit ve rutil'e ait kristal yapıları görülmektedir. Yüksek sıcaklık teknikleri ile hazırlanan diğer malzemelerin metastabl faz oluşumları üzerinde de durulmuş ve plazma ya da Verneuil ile TiCl_4 'ün oksidasyonu sonucu TiO_2 hazırlanabilmiştir.



Şekil 4.6 a) Safir, b) tialit ve c) rutil'e ait kristal yapıları
(Harris, 2004; Lee vd., 2004; Skala ve Low, 2008)

Eğer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ çekirdeklenirse saptanan fazdaki faktörler katılaştırma esnasındaki termal etki ile gözlenebilir. Daha sonra da katılaştırma ve düşük serbest enerjili $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının transformasyon kinetiği incelenebilir. Katılaştırma ekzotermik arasındaki sıcaklık-zaman ilişkisi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün transformasyonunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ile belirlenebilir. Bu durumda temelde partikül çapına bağlıdır ve gaz akışı, soğutma hızı yada gaz termal iletkenliğinden bağımsızdır.

Katılaştırmadan sonraki soğutma hızı γ -Al₂O₃'in ara polimorfik yapılara transformasyonunda kontrol açısından önemlidir. Bu nedenle plazma jet ile küçük küresel tanelerin kaplanması hızlı soğutma oranı ile başarıya ulaşılmıştır. Bunun aksine δ -Al₂O₃ ve θ -Al₂O₃ oldukça yavaş bir soğutma hızı ile küçük partiküller halinde gözlemlenmişlerdir.

Burada metastabl anataz genellikle küçük partiküllerde oluşmakta ve denge halindeki rutil ise geniş partiküllerden meydana gelmektedir (Barry vd., 1968). Partikül boyut aralığı göz önüne alındığında üstün faz rutil'dir. Fakat yabancı iyonların varlığı bu durumu netleştirmemiştir. Anataz-rutil transformasyonu empürite ve stokiyometriden oldukça etkilenmektedir (Gerusz vd., 1969).

Eşitlik 4.11 mevcut deney şartları için göz önüne alındığında kristalin daimi büyütme hızı $\Gamma = 10.0,00154.10600J/mol.40^{\circ}C/300mm(1815+273K)^2 = 4.99$ şeklinde ele alınmıştır.

Eşitlik 4.13'den ise soğutma oranı = $\exp(-6.300 dk / 3,5 gr/cm^3.5,81cal/mol^{\circ}C) = 3.6 \times 10^{-39}$ şeklinde elde edilir.

5. VERNEUIL KRİSTAL KUSURLARI, NEDENLERİ ve KONTROLÜ

Büyüyen başlangıç kristali genelde çekirdek kristalinin tutunduğu noktaya doğru konikleşen silindire yakın bir formdadır. Ancak hammaddeleri besleme ya da gaz basıncının sabitliği muhafaza edilmezse, başlangıç kristali anormal düzensiz bir şekil alabilir. Saf olmayan empüriteli hammaddeler kullanıldığında, büyütme hızı çok fazla olduğunda ve soğutma hızı uygun olmadığında balon, leke ve çatlak hataları görülebilir. Kristal kompozisyonunun düzensizliği ise hammaddelerin kompozisyonunun, gaz ve atmosfer basınçlarının düzensiz olmasından ve hammaddelerin sabit bir akış içersinde beslenememesinden kaynaklanır.

Büyüyen kristalin üzerindeki ergiyik parçada çözünmeyen empüriteler sonucu kristalizasyon farklı bir eğilim içersindedir. Bunlar ergiyik bölgede bir araya gelerek başlangıç kristalin yüzeyinde balçık ya da katılmış halde bulunurlar. Yüksek saflıktaki stokiometrik bir kompozisyona sahip bir kristal oluşturmada, segregasyonun etkisi oldukça olumludur. Fakat bazı ilavelerin yer aldığı katkılı kristal elde edilmemiş olunur.

Soğutma prosesi sırasında kristalin sık sık parçalara ayrılması termal gerilimden kaynaklanır. Bu durumda Al_2O_3 'ün anizotropik bir termal genleşme katsayısı olmasından dolayıdır.

Diğer bir hata ise iç kısımlarının mozaik bir yapıya sahip olmasından kaynaklanan oryantasyon bozukluğudur. Lazerler için kullanılan yakut çubuklarda (010) ve (200) yönlerinde oryantasyon bozukluğunun gözlemlendiği bilinmektedir (Shiroki, 1967).

Verneuil metodu ile tek kristallerin büyütülmesindeki başarı büyük ölçüde uygun ham tozların kullanılmasına bağlıdır (Nakazumi vd., 1962). Genellikle beslenen tozlar alüminyum tip, oksalat, karbonat ve sülfat bileşimindedir. Tozlar kalsine edildikten sonra olumlu bir sonuç için uygun şartlarda katı-hal reaksiyonu oluşturulabilmeli ve tozlar basitçe karıştırılmalıdır.

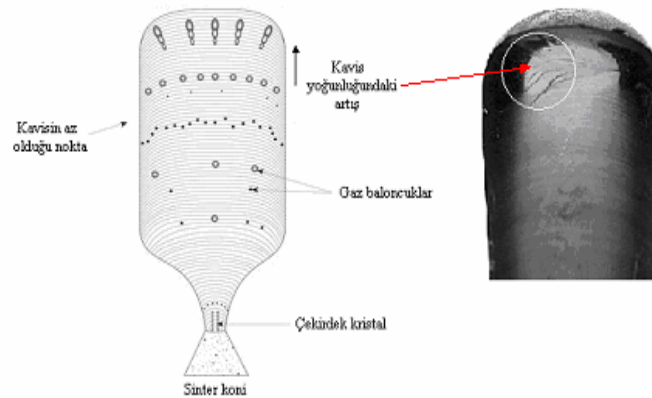
Yanma sırasında basınçta değişme ya da akış hızında herhangi bir artışa ihtiyaç duyulmadığında ve gaz basıncının kontrolü düzenli olarak korunduğunda kristalin sürekli büyütülmesi sağlanabilmektedir. Gaz basıncının değişimi alev sıcaklığının değişimine neden olur. Buda kristalin büyütme bölgesini etkiler. Gaz basıncının artması ile birlikte alev sıcaklığı da artar. Bu yüzden ergiyik parçanın akışı, anormal bir şekil oluşmasına neden olur. Ayrıca basınç artışı ile seyreden sıcaklık artışı, bazı bileşenlerin buharlaşmasına ve nihai üründe çatlak oluşumuna neden olur. Diğer yandan basınç azaltıldığında sıcaklıkta azalmaya başlar. Bu durumda da ergimesini tamamlamamış kusurlu bir ergiyik ve empürite çökeltileri

oluşur. Çökeltilerin dağılımı yalnızca ürünün dış yüzeyinde değil, iç kısmında da oluşur ve parlak yaldızlı bir görünüm meydana gelir. Büyütmede kullanılan, ergiyiği üstünde taşıyan destek çubuğu, hammaddenin miktarsal teminine uyan büyütme hızına izin vermek için otomatik olarak aşağı hareket ettirilerek, bir taraftan da döndürülür. Bu proses yanlış yapıldığı zaman, ergiyik parça aynı pozisyonunu koruyamaz ve sonuç olarak alev ve ergiyiğin stabilitesi bozulur.

Bu durum nihai üründe şekil, çap ve inhomojenite gibi arzu edilmeyen büyütme hatalarının oluşumuna neden olur. Destek çubuğunun döndürülerek aşağı çekilmesi, uygun miktarda tedarik edilecek ortalama hammadde ve ısıtma etkisi ile yakından ilgilidir. Bu şartlar özellikle lazer, yakut ya da homojen içeriğe sahip olması istenen elektronik endüstrisindeki malzemeler için çok önemlidir.

Alev bölgesinden geçişleri sırasında tozların istenilen şekilde ergiyebilmesi tane boyutlarına oldukça bağlıdır. Genellikle ham malzemelerin tane boyutu 0.2-0.3 mikron arasındadır. Eğer tane boyutu yeteri kadar ince değilse, büyütmede ergimemiş kalıntılar ortaya çıkar ve bunlar daha sonra Şekil 5.1'deki gibi kavis ve baloncuk hatalarına neden olur. Kavisli çizgi hataları genelde başlangıç kristalinin üst kısmının yüzeyinde oluşur.

Ergimemiş kalıntılar aynı zamanda korundumun kristalizasyonu sırasında Şekil 5.2'de görüldüğü gibi tortu izi hatalarına sebebiyet verir. Verneuil metodunda büyütme hızı, diğer karakteristik büyütme metodlarından çok daha yüksektir. Ancak büyütme hızının limiti aşırsa nihai üründe termal gerilim, baloncuk ve leke hataları oluşur.



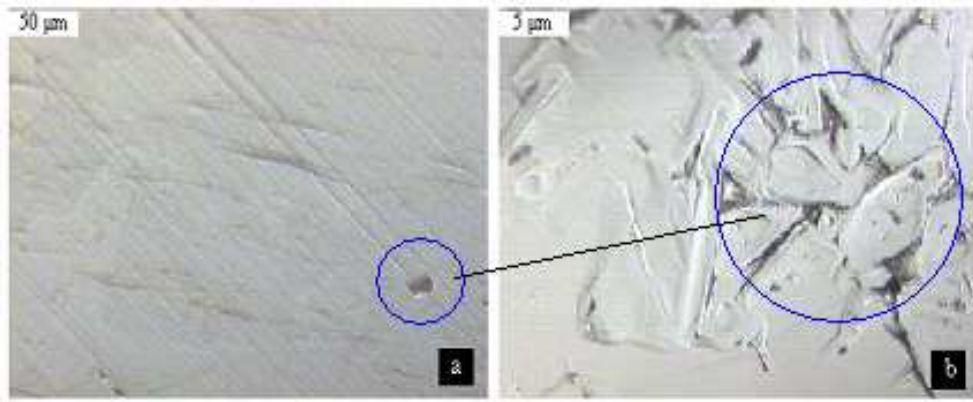
Şekil 5.1 Başlangıç kristalinin büyütülmesi sırasında kavis ve baloncuk hataları (www.agta-gtc.org)

Çizelge 5.1'de baloncuk indeksi ve baloncuk sayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Baloncuk

indeksinin 1 olduğu şartlara mücevher ya da elektronik endüstrisindeki malzemeler için izin verilebilir. Baloncuk indeksinin bu değeri, 15 mm/saat'lik bir büyütme hızı ile sağlanmaktadır (Uchida vd., 1967).

Çizelge 5.1 Baloncuk indeksi ve baloncuk sayısı arasındaki ilişki (Uchida vd., 1967)

İndeks	0	1	2	3	4	5	6	7
Sayı	0	1-2	3-5	6-10	11-20	21-30	fazla	Çok fazla



Şekil 5.2 Safir kristali a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü (www.agta-gtc.org)

Şekil 5.2'de hammaddelerin saflık derecesi çok yüksek olmadığında, tane boyutu yeterince ince olmadığında, gaz basıncı çok düşük olduğunda ergimemiş kalıntıların neden olduğu tortu izi hatası ve bu hatanın neden olduğu faz bölgesi görülmektedir.

Çekirdek kristali genelde düşey eksen yönünde seçilir. Ergiyen malzeme çekirdek kristaline dik bir şekilde temas ettiğinde büyütmenin sağlanması için gerekli katı (çekirdek kristal) sıvı (ergiyik kristal) temas bölgesindeki dengenin sağlanması kolaylaşır. Böylece mükemmel bir büyütme eksenini düşey eksen doğrultusunda oluşturulabilir. Burada ilgi çeken nokta büyüyen her bir başlangıç kristalin kendine has bir şekle sahip olmasıdır. Bu şekil, büyütme eksenine dikey ve paralel bir doğrultuda incelemeyi ve katılaşmanın kontrolünü gerektirir.

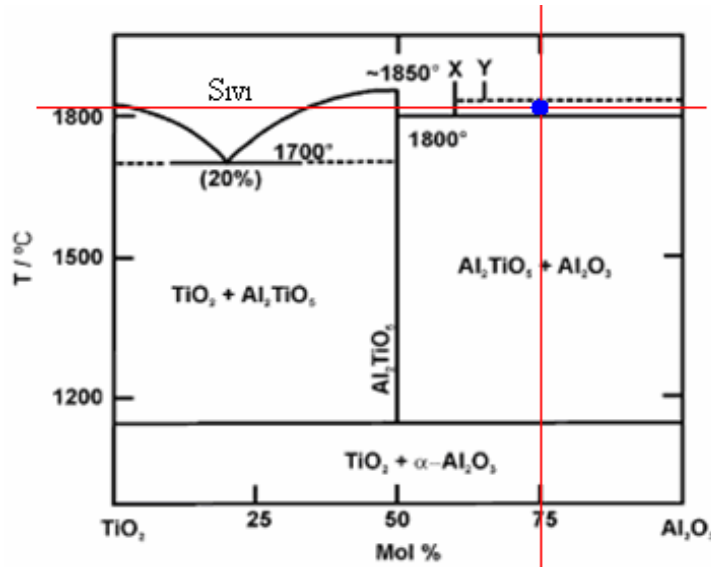
Gazın yakıt olarak kullanıldığı ve elde edilen enerjinin ergitmeyi sağladığı bilinmektedir. Yanma sonucu oluşan gazların basıncı ergime sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır. Gaz yakıtların, yanma sonucu ergitilecek malzeme ile buluştukları ortamda, safsızlıkların bulunmaması da bu metodun üstünlüğünü göstermektedir. Diğer metotlarla

karşılaştırıldığında yüksek ergime noktasına daha kolay ulaşılabilir. Düşük fiyatla kısa sürede geniş kristaller üretilebilir. Büyütmenin görsel kontrolü vardır. Işınım yoluyla çok daha yüksek sıcaklıklar lazer ışını ile de elde edilmekte ise de maliyet, bakım koruma ve kullanım zorlukları nedeniyle bu yöntemin yerini alamamıştır.

Tek kristal üretmek için tasarlanan fırında; LPG, oksiasetilen, metan ve hidrojen gazları yakılması başarılmıştır. H₂ ile yakma için gerekli karışım oranının kontrol edilmesinde kullanılan vana, akış ölçer ve regülatör, kendine has özellikler gerektirmektedir. Çünkü hidrojen gazının patlayıcı özelliği, alınması gereken güvenlik mekanizmalarını ve emniyet kalitesini diğer gazlarınkine göre farklılaştırmıştır. Yanma sonucu diğer yakıtlara kıyasla en yüksek alev sıcaklığının oluşumunu sağlayan hidrojenin aynı zamanda redükleyici gaz özelliğinde olması Al₂O₃, TiO₂, MnO, Mn-Fe, NiO, CoO, SrTiO₃ ve BaTiO₃ gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin Verneuil fırını içersinde potasız ergitilmesini sağlamıştır.

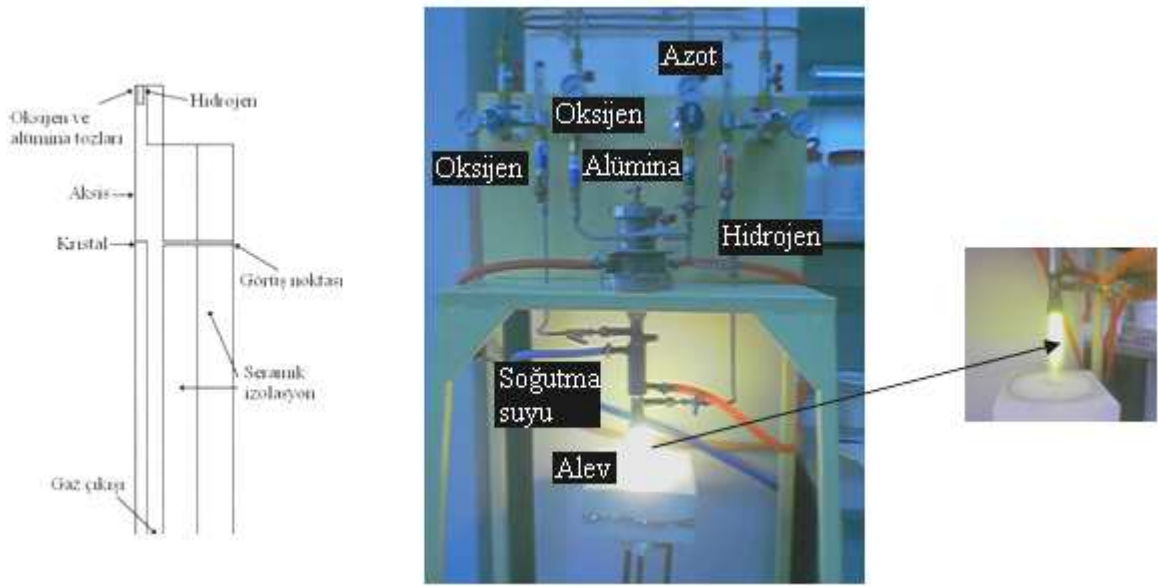
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kristaller Verneuil (alevle ergitme) metodu ile ötektik nokta oluşumu sonucu 1815°C 'lik ergime sıcaklığında, ortalama 5 mm/saat'lik büyütme oranında, 40°C /saat soğutma oranında 2,5 gr (12,5 karat) ağırlıkta, elde edilmişlerdir. Faz diyagramı Şekil 6.1'de görülen Al_2O_3 - TiO_2 sistemi göz önüne alınarak, yüksek saflıktaki (%99.9) Al_2O_3 (Kaleseramik, Çan-Çanakkale-Türkiye) ve TiO_2 (Kalemaden, Çan-Çanakkale-Türkiye) bilyalı değirmende 80 saat süre ile homojen hale getirildikten sonra 0.3 mikron boyuta indirgenmiştir. Ötektik kompozisyonun mol fraksiyonu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=75/25$ olacak şekildedir. Tozları pulverize etmek ergime süresini uzattığından, tozlar sinterleme işlemine tabi tutulmamışlar, ancak elektirkli kamara fırın ile 900°C 'deki bir ön ısıtma işlemi sonucu tamamen neminden uzaklaştırılmış ve agat ile granül hale getirilerek elenmişlerdir. Tozlar daha sonra Şekil 6.2'de tasarlanan (Seramik Laboratuvarı, YTÜ, İstanbul-Türkiye) Verneuil fırını hunisine beslenmişlerdir.



Şekil 6.1 Al_2O_3 - TiO_2 sistemi faz diyagramı (Goldberg, 1968)

Vibratör titreşerek, aynı zamanda merkezi tüpe gaz akışı ile birlikte uygun yoğunluklu tozların akışı da sağlanmıştır. Daha sonra düşen tozlar sinterleme esnasında çubuğun üzerinde çökelerek sinter bir koni şekli verilmiştir. Gaz akışı artırıldığında alevin sıcaklığı da artırılmıştır. Sinter koninin üzeri ergitilerek kristalde bir çekirdek oluşturulmuştur. Daha sonra alev yavaşça şiddetlendirilmiş ve aynı anda akış yoğunluğu kontrol edilmiştir. Gaz şiddeti, sabit alev sıcaklığı muhafaza edilerek bu arada hammaddelerin akış yoğunluğu da artırılmıştır.



Şekil 6.2 Deneyde kullanılmak için tasarlanmış Verneuil fırını

Büyütmenin başlangıcı için safir çekirdek kristal kullanılmıştır (Dr. Yoshihide Nakazumi ve Takafumi Matsumoto, Nakazumi Crystal ve Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo-Japonya). Deney sırasında kullanılan H_2 yakıtının akış hızı 60 l/dak, oksijenin akış hızı ise 45 l/dak.'dır. Bununla birlikte H_2 1.2 bar, O_2 ise 10 bar basıncında tutulmuştur. Kristali kontrol altında tutabilmek amacı ile H_2 ve O_2 gazlarının miktarlarında değişiklik yapılmışsa da H_2/O_2 oranı her zaman 2/1'dir. Kristal kalitesinin yüksek olması tüm bu değerlerin sabit tutulmasına ve büyütme işleminin yavaş gerçekleşmesine bağlı olmuştur. Örneğin eğer gaz basıncı sabit tutulmaz ve alev dalgalanır ise sonuçta kristalde dislokasyonlar meydana gelmektedir. Şekil 6.3'de çekirdek kristaller, safir, polikristal ve büyütülen kristalden bir görünüm yer almaktadır.



Şekil 6.3 Büyütülen AT kristali, polikristal AT, safir ve çekirdek kristaller

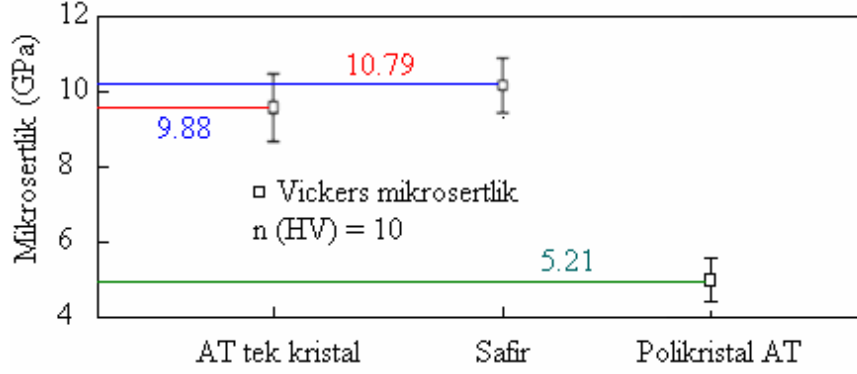
Elde edilen tek kristalin ve endüstriyel bazda üretilmiş safir kristalinin (Nakazumi Crystal, Tokyo-Japonya) mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla 1000 gf'lik test kuvvetinde mikro sertlik (mikro sertlik için polikristal AT'ın değeri de belirlenmiştir) ölçümleri (HVS-1000 Microhardness Tester, Metallografi Laboratuvarı, YTÜ, İstanbul-Türkiye), 30 N'luk yük ve 5 N/dak.'lık yükleme hızında çizilme testi (CSM Microscratch Test, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye), moleküler düzeyde yüzey topografileri için AFM (Q-Scope, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye), AT kristaline ait ikili faz bölgelerinin tespiti için polarize ışıklı mikroskop ile görüntü (LEICA, DFC-280, YTÜ, İstanbul-Türkiye) analizleri incelenmiştir.

Bununla birlikte tane sınırı ve farklı fazların varlığı ile bilgileri doğrulamak, üretilen kristalin mikroyapı bakımından safire olan benzerliğini gözlemlemek için AT tek kristali, safir ve polikristal AT'a ait elektron mikroskobu (SEM JEOL 6335 F, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye) görüntüleri araştırılmıştır. Üretilen tek kristal tane sınırları içermediği için faz kompozisyonu hakkında bilgi edinmek amacıyla, Raman (Confocal Lazer Raman ve Fotoluminesans Microspectrometer, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye) sonuçları incelenmiştir.

Raman analizi daha geniş spektrası sayesinde diğer metotlar ile tanımlanamayan minerallerin belirlenmesinde kullanılırken, molekül tanımlaması ile minerallerin kimyasal formülünü de belirleyebilmektedir. Bununla birlikte mineral analizi yaptığı bölgenin mikrogörüntüsünü de alabilmesi bu analizin avantajlarından birisidir. Mineral analizinin doğrulunu kanıtlayabilmek için ise X-ışınları cihazı (Shimadzu XRD-6000, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye) ile büyütülen AT kristal, elmas disk (Asya değerli taş işleme, Cağaloğlu-İstanbul-Türkiye) ile yatay ve dikey yönlerde aşındırılmak sureti ile toz haline getirilmiştir.

Seramik tek kristallerin en önemli özelliklerinden birisi de optik özellikleridir. Bu özelliğin mekanik mukavemetle birleşmesi bu malzemeleri askeri sanayide kullanılan malzemeler haline getirmiştir. Bu amaçla endüstriyel ölçekte üretilmiş safir ve AT tek kristalinin ultraviyole ışık geçirgenlikleri, geçirgenlik ölçüm cihazı (Haze-Gard, TÜBİTAK-MAM, Gebze-Türkiye) ile grafik haline getirilerek karşılaştırılmıştır.

Şekil 6.4'de örnek safir ve üretilen $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ tek kristaline ait ortalama mikro sertlik ölçüm sonuçları yer almaktadır. Polikristale ait sertlik değeri 5.21 GPa ile tek kristallerden oldukça uzaktadır. Bu durum AT tek kristal ve safir'in tane sınırı içermemelerinin bir sonucu olarak düşünülmektedir.



Şekil 6.4 Tek kristal AT, safir ve polikristal AT'in mikro sertliklerinin karşılaştırılması

Burada en yüksek mikro sertlik değerinin 10.79 GPa ile örnek safire, daha sonra ona yakın 9.88 GPa ile üretilen tek kristale ait olduğu tespit edilmiştir.

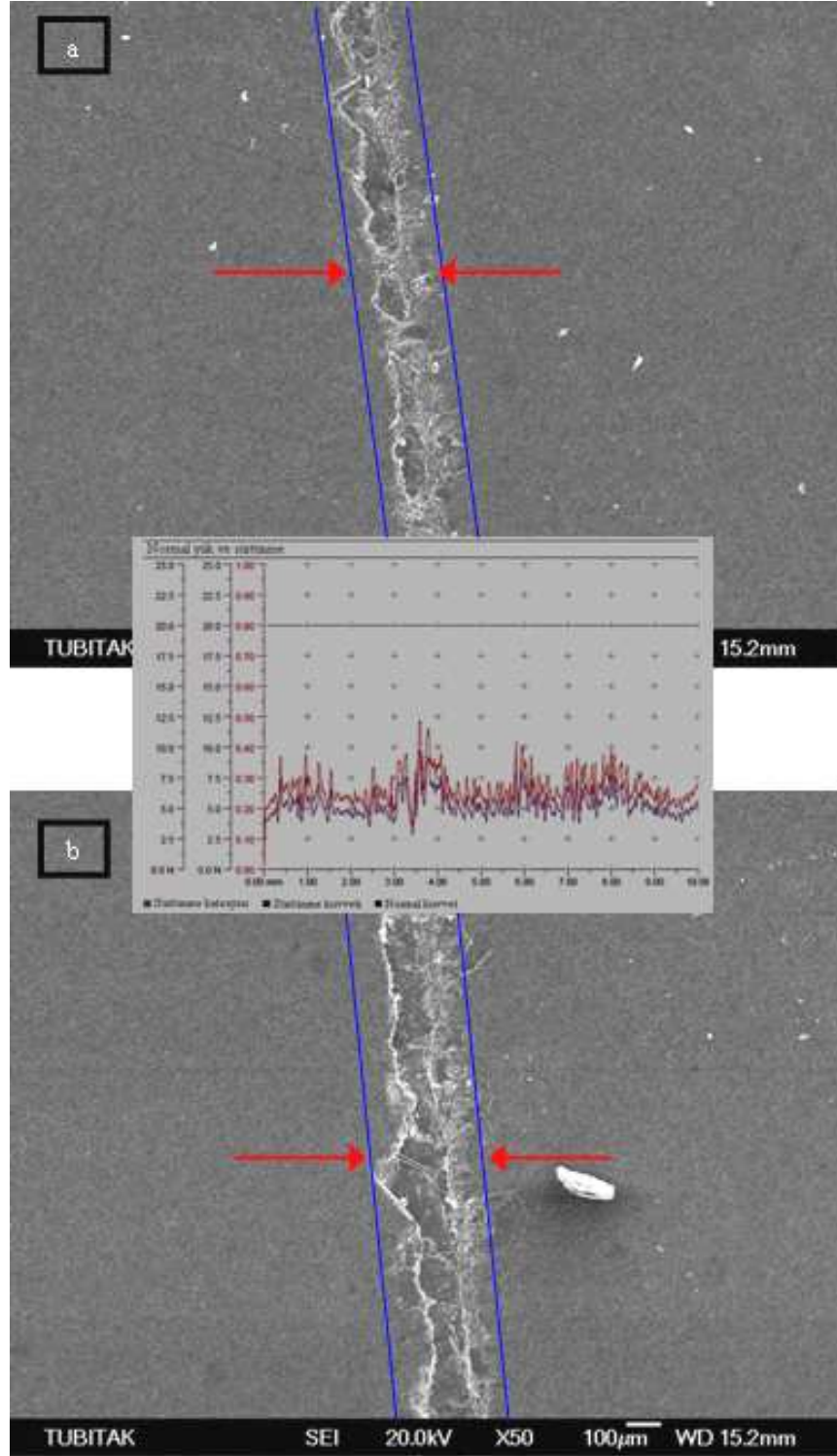
Çizelge 6.1'de ise tek kristal AT ve safire ait çizilme testi şartları, Şekil 6.5'da da bu örneklere ait çizilme testi sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlar da çizilmeye karşı direncin bir ölçüsü olan sertlik sonuçları ile uyum içersindedir. AT kristalinin çizik genişliği daha fazla olsa da iki tek kristalin aynı şartlar altındaki çizik genişliklerinin yakınlığı bu sonucu yaratmıştır.

Çizelge 6.1 Çizilme test parametreleri

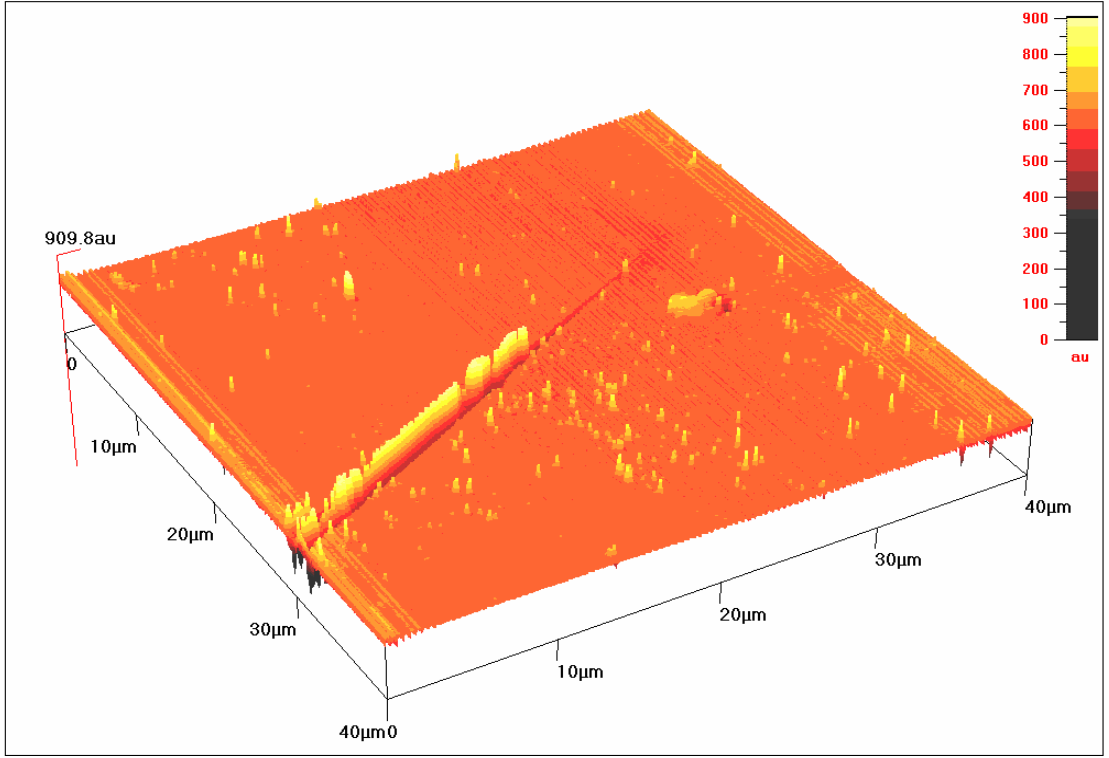
Uzunluk (mm)	10
Normal yük (N)	30
Yükleme oranı (N/dak)	5
Hız (mm/dak)	2.5
Penetrasyon derinliği (nm)	9200

Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de ise yine sırasıyla safir ve tek kristal AT'a ait yüzey topografileri görülmektedir. Bu sayede elmas testereli kesme makinası (Asya Değerli Taş İşleme, Çağaloğlu-İstanbul) ile kesilen safir ve alümina-tialit ($Al_2O_3-Al_2TiO_5$) kristal malzemeler aşınma, sürtünme ve pürüzlenme gibi özellikler bakımından karşılaştırılabilmektedir. Safir tek

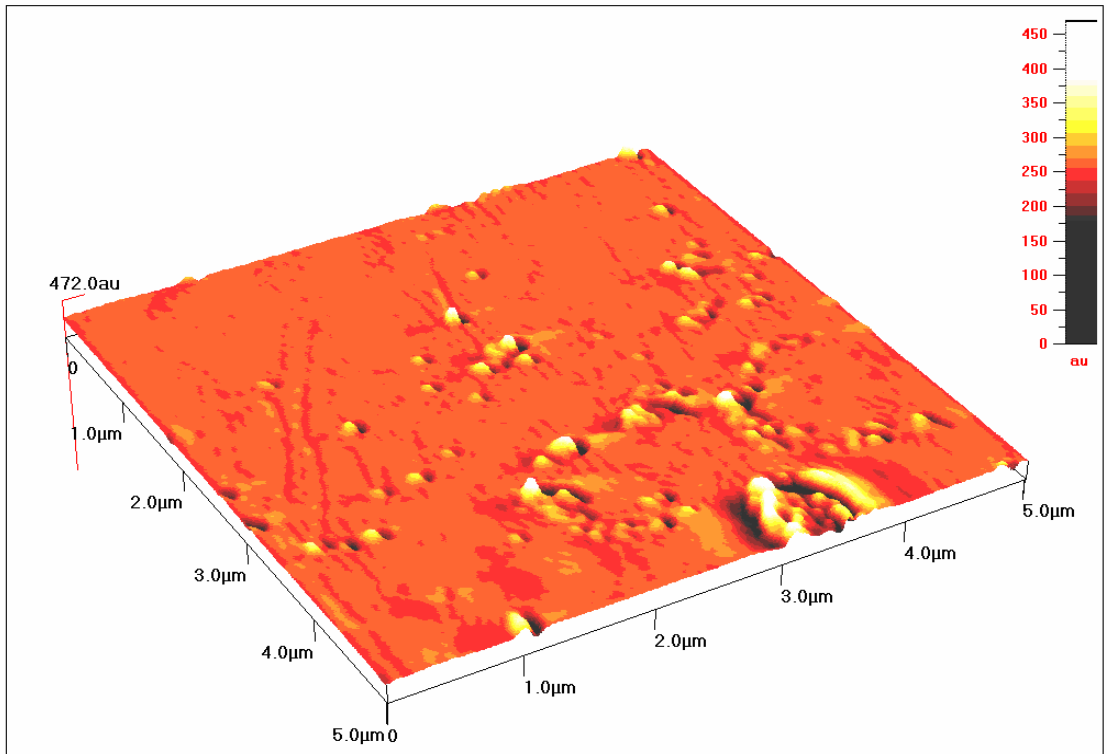
kristali daha düzgün bir yüzey özelliği gösterse de AT kristali yüzey düzgünlüğü bakımından safirden çok uzaklaşmamıştır.



Şekil 6.5 a) Safirin ve b) Alümina-tialit tek kristalin aynı şartlar altındaki çizilme test sonuçları

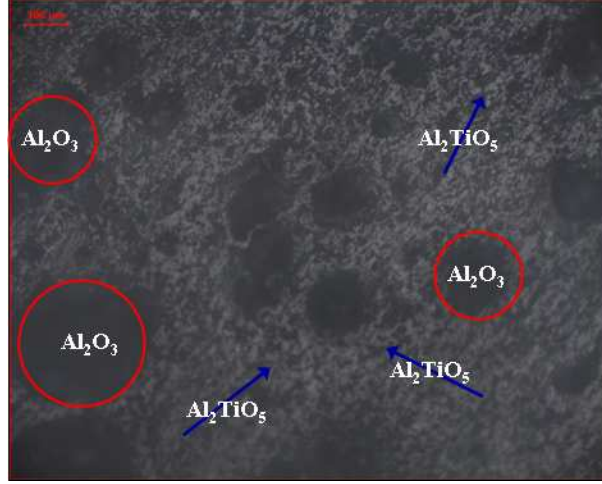


Şekil 6.6 Safir kristalinin yüzey topografisi



Şekil 6.7 AT kristalinin yüzey topografisi

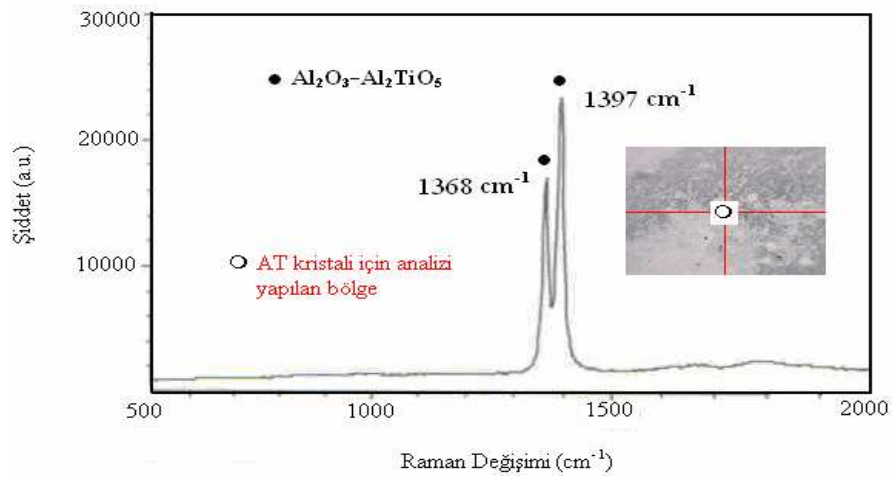
Şekil 6.8’de AT tek kristaline ait ışıklı polarize analizi alınarak iç yapı karakteristikleri bakımından değerlendirilmeleri söz konusudur. Genel yapıdan alınan görüntüler incelendiğinde istenmeyen bölgelerin bulunmaması (amorf faz, gözenekli yapı) mekanik özellikler bakımından daha önce elde edilen analiz sonuçlarını da kuvvetlendirmektedir. Ayrıca bu sonuçtan Al_2O_3 ve Al_2TiO_5 ait farklı faz bölgeleri görülebilmektedir.



Şekil 6.8 AT kristaline ait ışıklı polarize mikroskop görüntü analizi

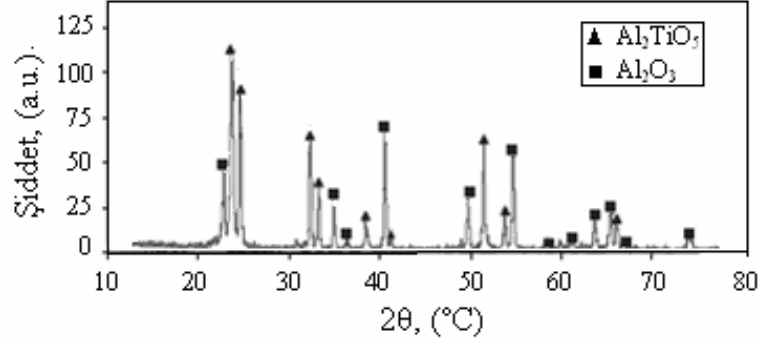
Polarize görüntüden de görüldüğü gibi koyu renkli olan faz bölgeleri Al_2O_3 'e daha açık ve parlak renkli olan faz bölgeleri ise Al_2TiO_5 fazına işaret etmektedir.

Üretilen tek kristalin mineral analizi Şekil 6.9’da görülmektedir. Elde edilen iki adet keskin pikte Al_2O_3 - Al_2TiO_5 faz kompozisyonu tespit edilmiştir. Bu pikler 1368 cm^{-1} ve 1397 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir.



Şekil 6.9 Büyütülen AT kristalinin Raman spektrumu

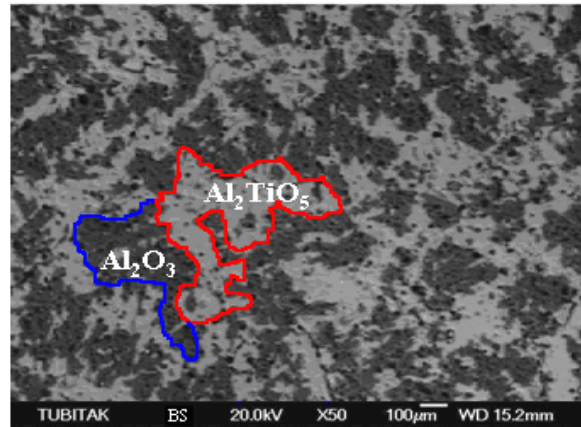
Raman analiz sonuçlarında görülen alümina-tialit fazı, polarize mikroskop görünümü ile doğru orantılıdır. Aslında AT fazının varlığını kanıtlamak için en uygun metot ürünün toz halinde mineral yapısını incelemektir. Bunun için toz haline getirilen kristal faz Şekil 6.10'da de görüldüğü gibi XRD ile incelenerek faz kompozisyonu dağılımı ve miktarı hakkında daha net bilgiler elde edilmiştir.



Şekil 6.10 Üretilen Al₂O₃ – Al₂TiO₅ tek kristalinin mineralojik yapısı

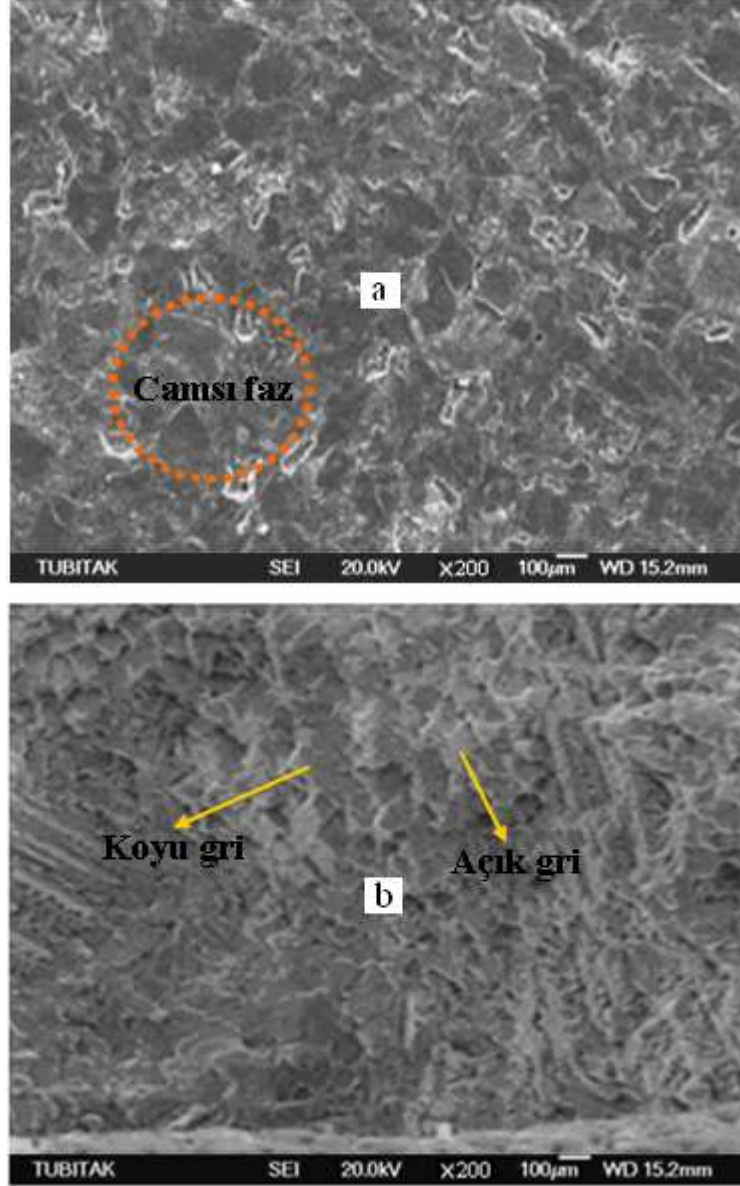
XRD sonuçlarından elde edilen pik şiddetleri karşılaştırıldığında Al₂TiO₅ fazının Al₂O₃ fazına göre daha yoğun miktarda olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar raman ve polarize mikroskopla yapılan faz analizlerini de desteklemektedir.

Polarize görüntüde tespit edilen iki ayrı fazın doğruluğunu kanıtlamak ve pekiştirmek için Şekil 6.11'de görülen AT tek kristaline ait geri saçılımlı elektron görüntüsü incelenmiş, Şekil 6.12'de ise tane sınırları arasındaki farkı gözlemleyebilmek için AT tek kristali ve polikristaline ait ikincil elektron görüntü analizleri araştırılmıştır. Bunun yanında mikroyapı açısından AT tek kristalinin safir kristaline ne derece benzer olabileceğini anlamak amacıyla Şekil 6.13'de görülen safire ait yine SEM-SEI görüntüsü de alınmıştır.



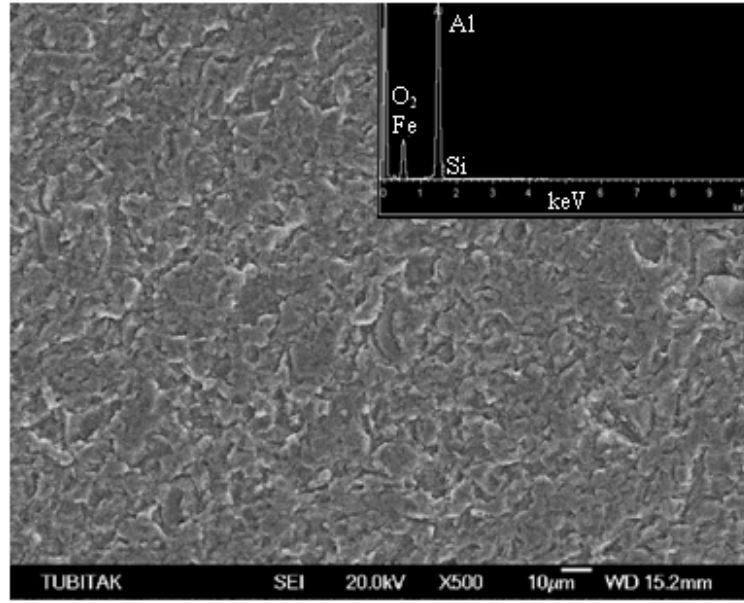
Şekil 6.11 AT tek kristaline ait SEM-BS görünümü

Şekil 6.11'den de görüldüğü gibi açık renkli parlak bölgeler Al_2TiO_5 , koyu renkli bölgeler ise Al_2O_3 fazına işaret etmektedir. Bu sonuçlar da polarize mikroskop görüntülerini doğrulamaktadır.



Şekil 6.12 a) Polikristal AT, b) Tek kristal AT, SEM-SEI görüntüleri

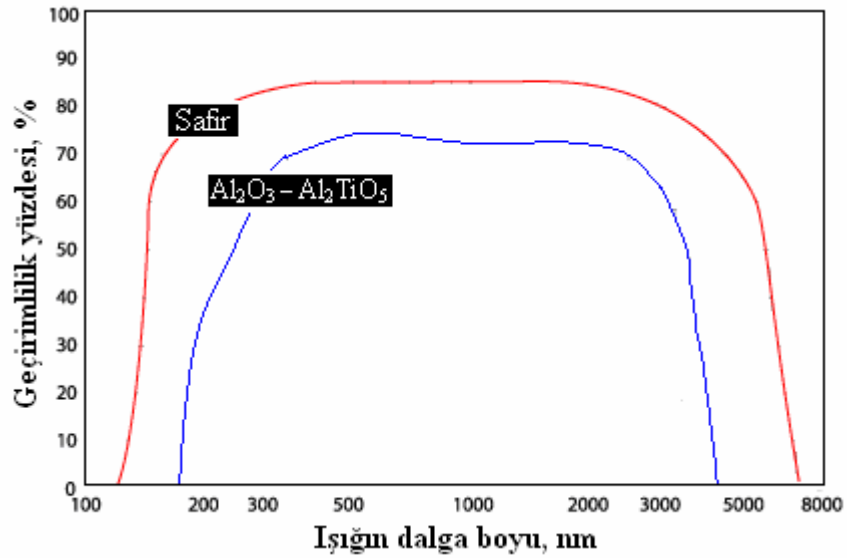
Şekil 6.12a'da görülen elektrik ark fırınında ergitilerek katılaştırılan çoklu kristalde camsı faz bölgeleri tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerde düşüşe neden olan amorf faz ve sınır bölgeler, beklenildiği gibi Şekil 6.12b'de yer alan tek kristal yapıda görülmemektedir. Alev füzyon yöntemi ile üretilen yapıda koyu gri bölgeler Al_2O_3 , açık gri bölgeler ise Al_2TiO_5 fazını göstermektedir. Bu durum ise tek kristal ve ikili faz özelliklerini kuvvetlendirmiştir.



Şekil 6.13 Safir (Al_2O_3) kristalinin SEM-SEI görüntüsü

Şekil 6.13'deki safir tek kristalinin mikroyapısı da AT tek kristaline benzer bir şekilde taneli yapı oluşumundan uzaktır. Bu durum alev füzyon (Verneuil) yöntemi ile büyütülen kristalin tek kristal olma özelliklerini desteklemektedir.

Şekil 6.14'de safir ve AT tek kristalinin geçirgenlik ölçümleri görülmektedir. Bu sayede AT tek kristalinin geçirimlilik özelliğinin endüstriyel ölçekte üretilmiş safir kristaline ne ölçüde yakın olabildiği yorumlanabilmiştir.



Şekil 6.14 Safir ve $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ kristalinin geçirgenlik ölçümleri

Şekil 6.14'den de görüldüğü gibi üretilen kristal safire göre daha düşük, ancak safire yakın ve orantılı bir ışık geçirimine sahiptir. Safir, ışığın yaklaşık 3000 nm'lik dalga boyuna kadar % 80'lik geçirimini korumaktadır. Bu özellik safirin askeri sanayide, roketin hedef belirlemede ve saydam zırh uygulamalarında kullanımını sağlamıştır. AT kristali aynı dalga boyunda yaklaşık % 70'lik geçirimsizliği ile bu özellikleri karşılayabilecek niteliktedir.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Safir çekirdek kristalinden katılaştırılmış AT tek kristalin endüstriyel ölçekte üretilmiş kusursuz bir safir (Al_2O_3) tek kristaline (Nakazumi Crystal, Tokyo-Japonya) ne derecede benzer olabileceği tartışılmıştır. 9.88 GPa'lık Vickers mikro sertlik derecesi ile elde edilen kristalin mevcut üretim şartlarında orijinal bir kristale ne kadar yakın olabileceği tespit edilmiştir.

Çizilme testi sonuçlarında safir kristalinde oluşan çizgi kalınlığı ve derinliği daha az olsa da AT kristalinde ve safir kristalinde de klivaj düzlemi şeklinde bir kırılma ve çatlak ilerlemesi bariz bir şekilde görülmemektedir. Bu mikro yapı 10.79 GPa ve 9.88 GPa'lık mikro sertlik sonuçlarını destekler niteliktedir.

Tek kristal seramiklerin kendilerine has özelliklerinden birisi de tane sınırları ve camsı faz içermemelerinden dolayı sertliklerinin yüksek olmasıdır. Polikristal seramik malzemelerde sertlik ve gevreklik genellikle doğru orantılıdır. Ancak AFM analizlerinde de görüldüğü gibi elmas disk ile kesilmiş bu sertlikteki malzemelerin yüzey topografilerindeki mükemmel yakın pürüzlülük kesme sırasında hiç gevrek davranış göstermediklerini açıklamaktadır. AT kristalinin de alçak seviyedeki girintili ve çıkıntılı yapısı bu özellikleri bakımından safire benzerliğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 7.1'de polikristal $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$ ve tek kristal $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$ 'a ait sertlik, üç noktalı eğilme mukavemeti değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 7.1 Polikristal ve tek kristal AT'ın mekanik özellikleri

Özellik / Malzeme	Polikristal $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$	Tek kristal $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$
Eğilme dayanımı (MPa)*	61	330
Sertlik (GPa)	5.21	9.88

*(Bueno vd., 2005; Baudin vd., 2006)

Çizelge 7.1'den de anlaşıldığı üzere tane sınırlarının azalması tek kristal seramiği, çoklu yapısına göre mekanik özellikler bakımından da daha üstün hale getirmektedir.

Hiç camsı faz ya da gözenek içermemeleri bakımından her iki kristalin birbirine olan benzerliği ışıklı optik mikroskopta da fark edilmektedir. AT tek kristaline ait geri saçılımlı

elektron görünümü, ışıklı optik mikroskopta görülen iki ayrı fazı pekiştirmiştir. Polikristal AT kristalinin ikincil elektron görüntüsünde mukavemeti düşüren camsı faz bölgeleri görülmüş, hiç camsı faz içermeyen tek kristal AT'ın SEM-SEI görünümü ise safirinkine benzer şekilde tane sınırlarından uzak bir yapı vermiştir. Raman sonuçlarında özellikle 1397 cm^{-1} değerinde oluşan pikin inceliği ve şiddeti $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ fazının kalitesi hakkındaki bilgileri pekiştirir niteliktedir. Bu fazın miktarı ve dağılımı için yapılan XRD analizi ise Al_2TiO_5 fazının miktarsal olarak Al_2O_3 fazından daha fazla ve hakim faz olduğu sonucunu getirmiştir.

Tek kristal oksit seramiklerin kendilerine has en önemli avantajlarından birisi, bu sertlikteki ve mukavemetteki malzemelerin aynı zamanda saydam olabilmesidir. Bu malzemelerin, pek rastlanmayan bu üçlü özelliği birlikte barındırması, seramik tek kristallerin askeri uygulamalarda kullanılmasına neden olmuştur. Bu nedenle üretilen $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ tek kristalinin yapılan geçirimsizlik testi sonucu safire benzer derecede saydamlık özelliği göstermesi beklentileri tam anlamı ile karşılmasını sağlamıştır.

Türkiye'de endüstriyel ölçekte ya da laboratuvar şartlarında Verneuil metodunun uygulamasına yönelik herhangi bir uygulama bu çalışmaya kadar yapılmamıştır. Uluslararası düzeyde ise AT tek kristalinin Verneuil metodu ile üretimine dair bir araştırma bulunmamaktadır. Tasarımı, kompozit kristallerin üretildiği Bridgman-Stockbarger, $\mu\text{-PD}$ ve LHFZ ile diğer metotlara (HEM, EFG-Stepanov, Czochralski, Kyrpoulos) göre ucuz ve basit olan bu yöntemle ötektik oksit kompozit seramik tek kristallerin elde edilebilir olması, ileride yapılacak diğer çalışmalar için bir başlangıç oluşturacaktır.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ malzemesinin diğer ötektik oksit seramik kompozit tek kristallere göre avantajı, yüksek sıcaklık dalgalanmaları sonucu oluşan termal gerilimleri, oluşturduğu mikroçatlaklarla minimize etmesidir. Diğer kristallerin dezavantajı olan bu özelliği avantaja çeviren $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ kristalinin gelecekte en öncelikli seramik tek kristallerden birisi olacağı manidardır. Bu anlamda bundan sonraki çalışmalar için bu malzemenin yüksek sıcaklık karakteristikleri değişik uygulamalarla analiz edilmeli, geliştirmeli ve irdelenmelidir. Tüm bu sonuçlara göre, gelecekte $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ kristali bu özellikleri sayesinde askeri ve ileri teknoloji uygulamalarında safir ve diğer oksit kristallerin yerini alabileceği izlenimi vermiştir. Bu durum aynı zamanda ülkemizde uygulaması bulunmayan, kristal büyütme teknolojileri içersinde ucuz ve basit bir yöntem olan Verneuil (alev füzyon) teknolojisinin endüstrileşmesine de oldukça bağımlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adamski, J. A., (1965), "New Oxy-Hydrogen Burner for Flame Fusion", *Journal of Applied Physics*, 36:1784.
- Arlett, R. H. ve Robbins, M., (1967), "Growth of Stoichiometric $MgAl_2O_4$ Single Crystals", *Journal of the American Ceramic Society*, 50:273.
- Ashbrook, R. L., (1977), "Directionally Solidified Ceramic Eutectics", *Journal of the American Ceramic Society*, 60:428.
- Ault, N. N., (1957), "Characteristics of Refractory Oxide Coatings Produced by Flame-Spraying", *Journal of the American Ceramic Society*, 40:69.
- Barnes, M. H., (1945), "Synthetic Sapphire and Spinel Production in Germany", *FIAT Report*, 655.
- Barry, T. I., Bayliss, R. K. ve Lay, L. A., (1968), "Mixed oxides prepared with an induction plasma torch", *Journal of Materials Science*, 3:229.
- Barta, C. ve Nigrinova, J., (1962), "Rost Kristallov (Growth of Crystals)", Eds. A.V. Shubnikov and N.N. Sheftal, 3:302, Consultants Bureau, New York.
- Baudin, C., Sayir, A. ve Berger, M.H., (2006), "Mechanical Behaviour of Directionally Solidified Alumina/Aluminium Titanate Ceramics" *Acta Materialia*, 54:3835-3841.
- Bauer, W. H., Gordon, I. ve Moore C. H., (1950), "Flame Fusion Synthesis of Mullite Single Crystals", *Journal of the American Ceramic Society*, 33:140.
- Bauer, W. H., Gordon, I., (1951), "Flame-Fusion of Synthesis of Several Types Silicate Structures", *Journal of the American Ceramic Society*, 34:250.
- Barvinschi, F., Santailler, J. L. ve Duffar T., (1999), "Modelling of Verneuil Process for the Sapphire Crystal Growth", *Journal of Crystal Growth*, 198/199:239.
- Bednorz, J. G., Müller, K. A., Arend, H. ve Gränicher, H., (1983), "Phase Diagram of the $(LaAlO_3)_{1-x}(SrTiO_3)_x$ Solid-Solution System, for $x \leq 0.8$ ", *Materials Research Bulletin*, 18:181.
- Buckle, E. R., (1960), "Phase Changes in Salt Vapours", *Discussion Faraday Society*, 30:46.
- Bueno, S., Moreno, R. ve Baudin, C., (2005), "Design and Processing of $Al_2O_3 - Al_2TiO_5$ Layered Structures", *Journal of the European Ceramic Society*, 25:847-856.
- Cahn, J. W., Hillig, W. B. ve Sears G. W., (1964), "The Molecular Mechanism of Solidification", *Acta Metallurgica*, 12:1421.
- Caillat, R., Cuer, J.P., Elston, J., Juillet, F., Pointud, R., Prettre, M. ve Teichner, S., (1959), "Preparation of Uniformly Dispersed Oxides in the Hydrogen-Oxygen Flame and Some Properties of these Compounds", *Bull. Soc. Chim. France*, 152:6.
- Calderon-Moreno, J. M. ve Yoshimura, M., (2001), "Effect of Melt Quenching on the Subsidius Equilibria in the Ternary System $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12} - ZrO_2$ ", *Solid State Ionics*, 141/142:343.

- Chase A. O., (1964), "Growth of β - Ga_2O_3 by the Verneuil Technique", *Journal of the American Ceramic Society*, 47:470.
- Corman, G. S., (1991), "High Temperature Creep of Some Single Crystal Oxides", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12:1745.
- Courtney, W. G., (1962), "Non Steady State Nucleation", *Journal of Chem. Phys.*, 36:2009.
- Das, A. R. ve Fulrath, R. M., (1965), "Liquid Solid Transformation Kinetics in Al_2O_3 ", 5th Int. Symp. Reactivity of Solids, 1965, Amsterdam.
- Dragoo, A. L. ve Diamond, J. J., (1967), "Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300° to 1200°C", *Journal of the American Ceramic Society*, 50:568.
- Dudel, J., Hallermann, S. ve Heckmann, M., (2000), "Quartz Glass Pipette Puller Operating with a Regulated Oxyhydrogen Burner", *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 441:175.
- Erickson, G. L., (1996), "The Development and Application of CMSX-10", *The Minerals, Metals and Materials Society*, 35-44.
- Falckenberg, R. ve El Wahid, A. A., (1977), "Powder Flow Control Device for Growing Verneuil Crystals", *United States Patent*, (13.12.1977), Patent No: 4062653.
- Farmer, S. C., Sayir, A., Dickerson, P. O. ve Draper, S. L., (1995), "Microstructural Stability and Strength Retention in Directionally Solidified Al_2O_3 -YAG Eutectic Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 16:969.
- Gerusz, R., Vergnon, P., Juillet, F. ve Teichner, S. J., (1969), "d'Etude sur les Solides Finement Divids", *Comptes Rendus des Journes*, 233.
- Goldberg, D., (1968), "Contribution à L'étude des Systèmes Formés par L'alumine Avec Quelques Oxydes de Métaux Trivalents et Tétravalents, en Particulier L'oxyde de Titane", *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 5:181-194.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Nakagawa, N. ve Waku, Y., (2004), "Ultra High Temperature Compressive Creep Behavior of an in-situ Al_2O_3 Single Crystal YAG Eutectic Composite", *Journal of the European Ceramic Society*, 24:2215.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Nakagawa, N. ve Waku, Y., (2005), "Environmental Effects on Ultra High Temperature Creep Behavior of Directionally Solidified Oxide Eutectic Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 25:1275.
- Harris, D.C., (2004), "A Century of Sapphire Crystal Growth", *Proceedings of the 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium*, 2004, Norfolk, Virginia.
- Harvey, J., Matthews, H. I. ve Wilman, H., (1960), "Crystal Structure and Growth of Metallic or Metallic Oxide Smoke Particles Produced by Electric Arcs", *Discussion Faraday Society*, 30:113-123.
- Hashimoto, T., Hama, M. ve Watanabe, K., (1982), "Single Crystal Production", EP0098724 (25.06.1982); IPC: C30B01/ IO C30B-029/16.
- Hidaka, S., (1987) "Production of Titania Single Crystal", JO1172296 (2512.1987); IPC: COIG-023/04 C30B-011/IO C30B- 029/16.

- Kaznoef, A. I. ve L. N. Grossman, L. N., (1968), "Thermodynamics of Nuclear Materials", International Atomic Energy Agency, 1968, Vienna.
- Kennard, F. L., Bradt, R. C. ve Stubican, V. S., (1974), "Directional Solidification of the ZrO₂-MgO Eutectic", *Journal of the American Ceramic Society*, 57:428-431.
- Khattak, C. P. ve Schmid, F., (2001), "Growth of the World's Largest Sapphire Crystals", *Journal of Crystal Growth*, 225:572-579.
- Kingery, W. D., (1959), "Surface Tension of Some Liquid Oxides and Their Temperature Coefficients", *Journal of the American Ceramic Society*, 42:6-10.
- Kotok, L. A., Baidashnikova, Z. E., Meshkova, O. V., Ostis E. K. ve Ekel, V. A., (1976) "Elektrokhimicheskii Sposob Polucheniya Okisi Alyuminiya", XI-621644 (19.10.1976); IPC: COIF-007/42.
- Kuhlmann-Schafer, W. ve Hagen, K., (1973), "Pro de et dispositif pour la preparation de poudre en particulier de poudre destinee a tre utilisee pour le tirage de cristaux selon le pro de Verneuil", FR 2232361 (05.06.1973); N.N. Sheftal', p. IPC: BOIJ-017/24. 262, New York.
- Lee, S.K., McIntrye, S. ve Mills, A., (2004), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162:203-206.
- Lippens, B. C. ve De Boer, J. H., (1964), "Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction", *Acta Cryst.*, 17:1312-1321.
- Mah, T. ve Parthasarathy, T. A., (1993), "Fracture Toughness of Single Crystal YAG", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28:1383-1385.
- Martinez-Fernandez, J., Sayir, A. ve Farmer, S.C, (2003), "High Temperature Creep Deformation of Directionally Solidified Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂", *Acta Materialia*, 51: 1705-1720.
- McKittrick, J. ve Kalonji, G., (1997), "Non Stoichiometry and Defect Structures in Rapidly Solidified MgO-Al₂O₃-ZrO₂ Ternary Eutectics", *Materials Science and Engineering-A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, 231:90-97.
- Merker, L., (1953), "Preparation of Metal Titanate", United States Patent, (18.09.1953), Patent No: 2767050.
- Moore, C. H., (1949), "Formation and Properties of Single Crystals of Synthetic Rutile", *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. Tech. Pub.*, 184:194.
- Nagano, M., Nagashima, S., Maeda, M. ve Kato, A., (1999), "Sintering Behaviour of Al₂TiO₅ Base Ceramics and Their Thermal Properties", *Ceramics International*, 25:681-687.
- Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Mitani, A., Shimizu, K. ve Waku, Y., (2005), "High Temperature Strength and Thermal Stability for Melt Growth Composite", *Journal of the Europea Ceramic Society*, 25:1251-1257.
- Nakazumi, Y., Suzuki, K. ve Yazima, T., (1962), "Observation of Etch Patterns in TiO₂ Single Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17:1806.
- Newman, R. ve Chrenko, R. M., (1959), "Optical Properties of Nickel Oxide", *Phys. Rev.*, 114:1507-1513.

- Parthasarathy, T. A., Mah, T. ve Matson, L. E., (1993), “Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ Eutectic Composite in Comparison with Sapphire and YAG”, *Journal of the American Ceramic Society*, 76:29-32.
- Pastor, J. Y., Poza, P., Llorca, J., Peña, J. I., Merino, R. I. Orera, V. M., (2001), “Mechanical Properties of Directionally Solidified Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Eutectics”, 308:241-249.
- Plummer, M., (1958), “The Formation of Metastable Aluminas at High Temperatures”, *J. Appl. Chem.*, 8:35.
- Popov, V. I., Bagdasarov, C. S., Guseva, I. N. ve Mochosoiev, M. V., (1968), *Kristallografiya*, 13:1109.
- Popova, A. A., (1958), “The Preparation of Single Crystals of Ferrites by the Verneuil Method”, *Soviet Physics Doklady*, 3:711.
- Rinaudo, C. ve Orione, P., (2000), “Characterization of Verneuil Red Corundum by X-ray Topography”, *Materials Chemistry and Physics*, 66:143-148.
- Saalfeld, H. ve Mehrohta, B., (1965), “El. Dif. St. of Al₂O₃”, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 42:161.
- Scheel, H. J., (2000), “Historical Aspects of Crystal Growth Technology”, *Journal of Crystal Growth*, 211:1-12.
- Shankland, T. J., (1967), “Synthetic Forsterite”, *American Ceramic Society Bulletin*, 46:1160.
- Shiroki, K., (1967), “Misorientations in Ruby Single Crystal Grown by Verneuil Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 6:121-122.
- Skala, R. D., Li, D. ve Low, I. M., (2009) “Diffraction, Structure and Phase Stability Studies on Aluminium Titanate”, *Journal of the European Ceramic Society*, 29:67-75.
- Skapski, A. S., (1956), “A Theory of Surface Tension of Solids Part-I”, *Acta Metallurgica*, 4:576-582.
- Steiner, C. J. P., Hasselman D. P. H. ve Spriggs, R. M., (1972), “Synergetic Pressure Sintering of Al₂O₃”, *Journal of the American Ceramic Society*, 54:412.
- Stull, D. R. ve Prophet, H., (1967), “The Calculation of Thermodynamic Properties of Materials over Wide Temperature Range”, *The Characterization of High Temperature Vapors*, 1967, New York, 359-424.
- Tammann, G., (1926), “The States of Aggregation (trans. F. F. Mehl)”, *Consantable and Company, Ltd., London*, 57-116.
- Touloikian, Y. S., (1967), “Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials”, *Macmillan, New York*, 1:6.
- Touloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y. ve Klemens, P.G., (1970), “Thermochemical Properties of Matter”, *Thermal Conductivity, Non-Metallic Solids*, IFI/Plenum, 1970, New York.
- Tseitlin, P.A., Derbeneva, T.A., Zverev G.M. ve Subkova, F.M., (1970), “Sposob Prigotovleniya Pudrui Okisi Alyuminiya dlja Vyrashchivaniya Monokristallov Korunda Metodom Verneuil”, SU-324781 (07.07.1970); IPC: C30B-011/10 C30B-029/20.

- Tseitlin, P.A., Derbenova, T.A., Zverev G.M. ve Zubkova, F.M., (1971) "Ausgangsmaterial zur Züchtung von Korundkristallen", DE2147156 (21.09.1971); IPC: BOIJ-017/24 COIF-009/00 COIF-007/02.
- Tseitlin, P.A., Derbeneva, T.A., Zverev G.M. ve Subkova, F.M., (1971), "Method of Growing Single Crystals of Corundum from a Powder Containing Alumina and a Method of Preparing Said Powder", GB1358716 (08.10.1971); IPC: COIF-007/44 COIF-009/00.
- Turnbull, D., (1950), "Isothermal Rate of Solidification of Small Droplets of Mercury and Tin", *Journal of Chemical Physics*, 18:768-769.
- Uchida, E., Kondoh, H., Nakazumi, Y. ve Nagamiya, T., (1960), "Magnetic Anisotropy Measurement of MnO Single Crystal", *Journal of the Physical Society of Japan*, 15:466-474.
- Uchida, E., Fukuoka, N., Kondoh, H., Takeda, T., Nakazumi, Y. ve Nagamiya, T., (1964), "Magnetic Anisotropy Measurements of CoO Single Crystal", *Journal of the Physical Society of Japan*, 19:2088-2095.
- Uchida, E., Fukuoka, N., Kondoh, H., Takeda, T., Nakazumi, Y. ve Nagamiya, T., (1967), "Magnetic Anisotropy of Single Crystals of NiO and MnO", *Journal of the Physical Society of Japan*, 23:1197-1203.
- Ueltzen, M., Bruggenkamp, T., Franke, M. ve Altenburg, H., (1993), "Oxyhydrogen Burner for Low Temperature Flame Fusion", *Rev. Sci. Instrum.*, 64:1089.
- Umezaki, H., (1989), "Production of Source Alumina for Single Crystal by Verneuil Method", JO3199119 (27.12.1989); IPC:COIF-007/02 C30B-OII/IO.
- Verneuil, A. V. L., (1910), "Synthetic Sapphire", United States Patent, (31.12.1910), Patent No: CA 135343.
- Waku, Y., Ohtsubo, H., Nakagawa, N. ve Kohtoku, Y., (1996), "Sapphire Matrix Composites Reinforced with Single Crystal YAG Phases", *Journal of Materials Science*, 31:4663-4670.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T. ve Ohtsubo, H., (1997), "A Ductile Ceramic Eutectic Composite with High Strength at 1873 K", *Nature*, 389:49-52.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. ve Kohtoku, Y., (1998), "High Temperature Strength and Thermal Stability of a Unidirectionally Solidified Al₂O₃/YAG Eutectic Composite" *J. Mater. Sci.*, 33:1217-1225.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. ve Kohtoku, Y., (1998), "The Creep and Thermal Stability Characteristics of a Unidirectionally Solidified Al₂O₃/YAG Eutectic Composite, *J. Mater. Sci.*, 33:4943-4951.
- Waku, Y. ve Sakuma, T., (2000), "Dislocation Mechanism of Deformation and Strength of Al₂O₃-YAG Single Crystal Composites at High Temperatures Above 1500°C", *Journal of the European Ceramic Society*, 20:1453-1458.
- Yanagida, H., Yamaguchi, G. ve Kubota, J., (1966), "The Role of Water Vapor in Formation of Alpha Alumina from Transient Alumina", *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 74:371.
- Yasuda, H., Ohnaka, I., Mizutani, Y. ve Waku, Y., (2001), "Selection of Eutectic Systems in Al₂O₃-Y₂O₃ Ceramics", *Science and Technology of Advanced Materials*, 2:67-71.

Yokokawa, T. ve Kleppa O. J., (1964), "A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to α -Alumina", The Journal of Physical Chemistry, 68:3246.

Yoshida, M., Tanaka, K., Kubo, T., Terazone, H. ve Tsuruzone, S., (1998) "Development of Ceramic Components for Ceramic Gas Turbine Engine", In Proceedings of the International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, The American Society of Mechanical Engineers, 1998, Stockholm.

Zemlicka, J. ve Barta, C., (1969), "Pro de d'obtention d'un Produit Intermdiaire Pulverulent Destine a la Preparation de Cristaux de Corindon et de Spinelle", FR2038158 (02.04.1969); IPC: COIF-007/00 COIG-023/00.

Zoltowski, P., (1968), "Les Couches en Alumine Effectuees au Pistolet a Plasma (Plasma Gun Spraying of Aluminum Oxide)", Rev. Int. Hautes Temptr. et. Refract., 5:253.

INTERNET KAYNAKLARI

[1] www.agta-gtc.org

[2] www.azom.com

[3] www.gia.edu

[4] www.madehow.com

[5] www.reynardcorp.com

[6] www.watches-lexic.ch

[7] en.wikipedia.org

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 18.01.1978

Doğum yeri Denizli

Lise 1992-1995 Denizli Lisesi

Lisans 1995-1999 Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fak.
Seramik Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2002 Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Müh. Anabilim Dalı

Doktora 2003-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim
Programı

Çalıştığı kurum(lar)

1999-2000 Yüksel Seramik San. ve Tic. A.Ş.
2000-Devam ediyor ÇOMÜ Öğretim Görevlisi