

MİKRODALGA ISITMANIN SERAMİK ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Işıl KUTBAY* . Nilgün KUŞKONMAZ**

*Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü **Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurj Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Mikrodalga enerjisi 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur.. Seramiklerin sentezlenmesi, kurutulması, kalsinasyonu ve sinterlenmesinde mikrodalga enerjisi kullanılabilir. Mikrodalga enerjisi kullanılan yöntemin avantajları çok hızlı ve uniform olarak ısıtmanın yapılması, uçucu kimyasal maddelerin ortadan kaldırılması ve işlemler sırasında çatlamaya neden olan termal gerilmelerin azalmasıdır.

1. Giriş

Mikrodalga enerjisi; 300MHz ile 300GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Metalik bir levha benzeri aynadan yansıyan mikrodalgalar, dielektrik arayüzeyde kırılır ve parabolik yansıtıcı ile odaklanır. Mikrodalga enerji belli bir frekansta yüzdelik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilir. Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole gibi elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji miktarına sahiptirler. [2]

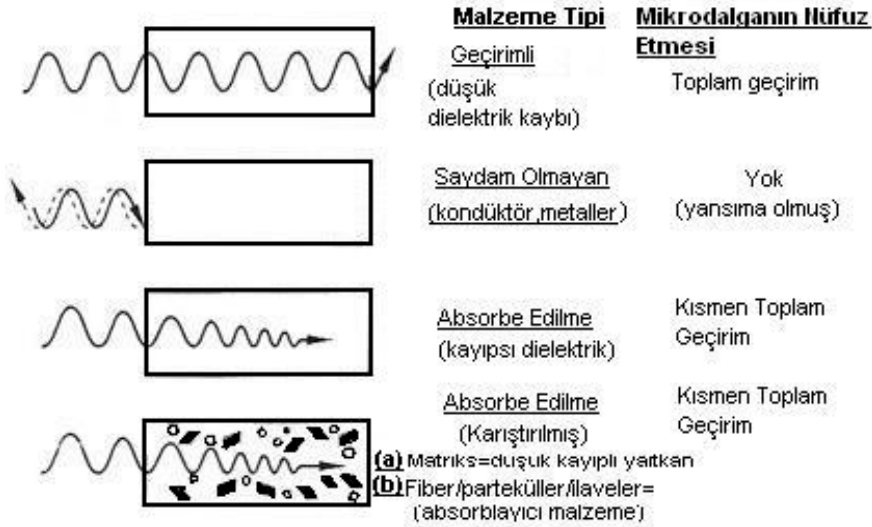
Mikrodalga enerji; ısıtma, kurutma, liç işlemi, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu gibi işlemlerin uygulanmasında kullanılır. [2] Seramik malzemelerde ise mikrodalga enerjisi ; sentezleme, kurutma, kalsinasyon ve sinterleme... gibi işlemler için kullanılır. Endüstriyel işlemler için mikrodalga ısıtma; işlem zamanını azaltması ve düşük enerji maliyetinden dolayı tercih edilmektedir. [1]

Mikrodalga ısıtmada numunenin ısınması iç kısımda sağlandığı için geleneksel ısıtmadan farklıdır. Bu yüzden mikrodalga ile ısıtılan numunenin sıcaklık nüvesi daha yüksektir. Ayrıca sıcaklık üniform olarak dağıldığı için termal gerilmeler numunede azalmaktadır. Mikrodalga ısıtma ile elde edilen termal gradyentler, geleneksel ısıtma ile elde edilen termal gradyentlerin karşıtıdır.

2. Malzemelerin Mikrodalga İle Etkileşimi

Mikrodalgalar iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. Mikrodalgalar malzeme tipine bağlı olarak yansıma, absorbe etme veya geçirimli olabilirler ve optik kurallara uyum gösterirler. [1]

Metaller saydam olmadıkları için mikrodalgalar yüzeyden yansıma yaparlar. Bu nedenle metalleri mikrodalga ile ısıtamayız. Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcılardır. Dielektrik özelliğe sahip olan seramik malzemelerden mikrodalgalar geçirimli olarak geçer. Bu nedenle seramikler yalıtıkandırlar ve mikrodalga fırında malzemenin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar. Belli bir kritik sıcaklığın üzerine çıktığı zaman bu malzemeler mikrodalgadan daha fazla etkilenecek absorbe ederler. İletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan mağnetik fazların eklenmesiyle oluşan geçirimli seramikler ile mikrodalgaların absorpsiyonu daha da hızlı olur. Mikrodalga enerjisi mükemmel absorbe edebilen bu malzemeler kolaylıkla ısıtılırlar. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Malzemenin Mikrodalga ile Etkileşimi [1,2]

Mikrodalga enerji kaybının iki önemli mekanizması; iyonik iletim ve polar rotasyondur. Buna göre dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının oranı malzemenin harcama (tükenme) faktörünü verir. Dielektrik sabiti, malzemenin mikrodalga enerjisinin iç kısımdan geçmesi sırasında absorbe etme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise giren mikrodalga enerjinin malzeme içerisinde ısı olarak tüketilmesiyle kayıp olma miktarını vermektedir. Bu nedenle yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerjisiyle kolaylıkla ısıtılabilir. [2]

Mikrodalga radyasyonunun yansıması, geçirimi ve absorbe edilmesiyle malzemenin elektriksel ve mağnetik özellikleri saptanır. Seramiklerin çoğu mikrodalga enerjisi geçirimli veya zayıf

absorbe eder. Fakat; iletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan mağnetik fazların eklenmesiyle kritik sıcaklıkta ısıtıldığı zaman seramikler mikrodalga enerjiye geçirimli olarak katkıda bulunurlar. Karışık geçirgenlik ϵ^* ; mikrodalga enerji ile etkileşen alanın miktarı ile saptanır. [1]

$$\epsilon^* = \epsilon_0(\epsilon'_r - j\epsilon''_{eff}) \quad (1)$$

$j = (-1)^{1/2}$, ϵ_0 ; boş alan geçirgenliği ($\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ'_r ; izafi dielektriklik sabiti, ϵ''_{eff} ; etkili izafi dielektrik kayıp faktörü'dür.

Mikrodalgalar bir yalıtkan maddeyi delip geerirken içeride oluşun elektrik alanları, boşta kalan elektron veya iyonların hareketine ya da ikiz kutup gibi dönen şarj komplekslerinin oluşumuna sebep olur. Sürtünme kuvveti ve yukarıda söylediğimiz hareketlerden dolayı oluşun güçler elektrik alanlarında kayba ve değişimlere neden olur. Bu tür kayıpların sonucunda hacimsel ısınma meydana gelir. Kolaylık olması için bütün kayıplar tek bir parametrede toplanmıştır. Genellikle bu tür kayıpları tanımlamak için $\tan\delta$ kullanılır.

Kayıp faktörü $\tan\delta$; etkili izafi dielektrik kayıp faktörünün izafi dielektrik sabitine oranıdır.

$$\tan\delta = \epsilon''_{eff} / \epsilon'_r \quad (2)$$

Hacim birim başına absorbe etme gücü P (N/m^3) ile ifade edilen dielektrik ısıtma ve iletkenlik arasındaki ilişki aşığıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'_r \tan\delta |E|^2 \quad (3)$$

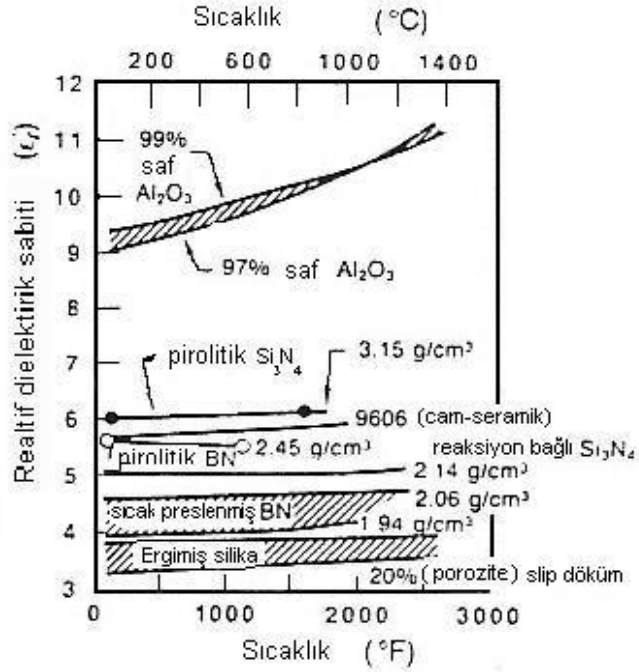
E ; elektrik alanı, σ ; elektriksel iletkenlik, f ; mikrodalğanın frekansı'dır.

Absorbe edilen malzemenin gücünün $1/2$ 'deki nüfuz etme derinliği D ; malzemenin absorbe etme gücünün nasıl çoğaltılacağını ve mikrodalğanın nasıl nüfuz edebileceğini saptamaya yarayan bir parametredir. [1]

$$D = 3\lambda_0 / 8,686 \pi \tan\delta (\epsilon'_r / \epsilon_0)^{1/2} \quad (4)$$

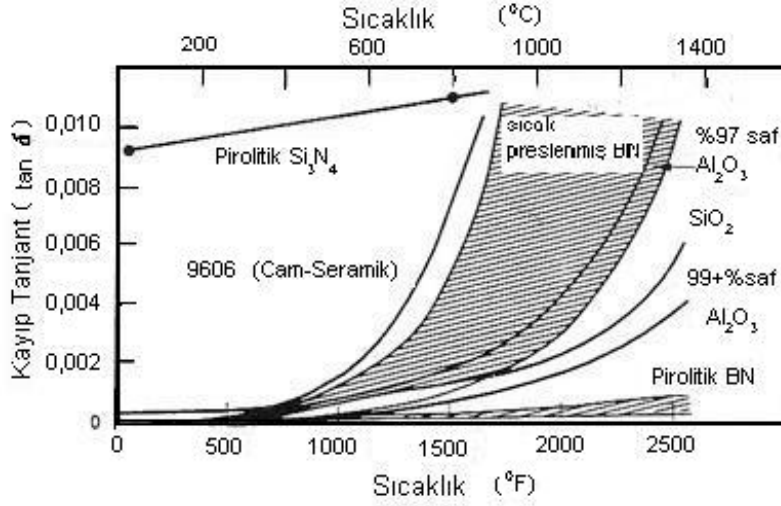
λ_0 ; mikrodalğanın dalga boyudur.

P ve D verilen malzemenin hacimsel ısıtma davranışını etkiler. ϵ'_r ; izafi dielektrik sabiti değerielektrik alanında malzemenin kutuplaşmasının ölçülmesidir. $\tan\delta$; kayıp faktörü değeri malzemeye bağlı olarak mikrodalga enerjinin kaybı veya absorsiyonun ölçülmesidir. Isıtma sırasında ϵ'_r ve $\tan\delta$ değerleri sıcaklıkla değişir ve bunların değişim bilgisi işlem kontrolü için önemlidir. Kısacası; seramik malzemenin mikrodalga ile ısıtılması, frekans ve sıcaklığa bağlı olan kayıp faktörü ($\tan\delta$) ve izafi dielektrik sabiti (ϵ'_r) ilişkisiyle etkilidir. [1]



Şekil 2.2 8-10 GHz’de Sıcaklığa Karşı Dielektrik Sabiti (ϵ_r) [1]

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi oda sıcaklığından 1400°C’ye kadar yavaşça ısıtılan cam-seramik ve sıcak preslenmiş BN, fused SiO_2 , reaksiyon bağılı Si_3N_4 malzemelerin ϵ_r değeri artar. Ayrıca grafikten Al_2O_3 ’ün ϵ_r değerinin daha büyük oranda arttığı gözlenir. Sıcaklıkla ϵ_r değerinin yükselmesi hacimsel genişlemeye neden olan kutuplaşabilme yeteneğidir. Bu durum Al_2O_3 ’de daha iyi gözlenmektedir. Kompozisyon ve yoğunlukta ϵ_r değerinin artışı gösteren eğimde büyük etkiye sahiptir.



Şekil 2.3 8-10 GHz'de Sıcaklığa Karşı Kayıp Faktörü [1]

Şekil 2.3'de 8-10 GHz frekans aralığında farklı malzemeler için sıcaklık ile kayıp faktörü arasındaki ilişkiyi veren grafik verilmiştir.. Başlangıçta oda sıcaklığından belirli kritik sıcaklığa kadar kayıp faktörü yavaşça yükselirken, kritik sıcaklıktan sonra kayıp faktöründe hızlı bir yükselme gözlenir. Kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimine etki eden en önemli faktör malzemenin kompozisyonu ve empürütelerin fazlalığı yada azlığıdır. Polikristal seramiklerde kayıp faktörünün hızlı yükselmesi, elektriksel iletkenlikte (σ) yükselmeye neden olan amorf veya ara granüller fazların yapıda mevcut olmasıyla etkili bir şekilde mikrodalganın etkileşimidir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi %97 saf Al_2O_3 malzemesinin sıcaklıkla kayıp faktörü %99 saf Al_2O_3 malzemenin kayıp faktöründen daha fazladır.

3. Mikrodalga İşleminin Uygulama Alanları

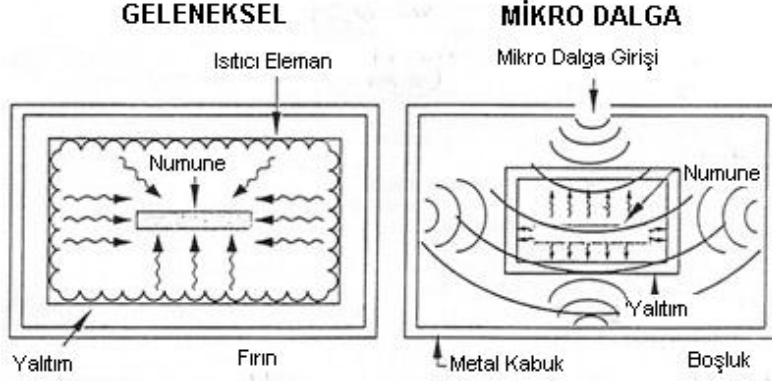
1960 yılından itibaren seramik malzeme işlemleri üzerinde mikrodalga uygulamalarına çalışılmaktadır. 1960'lı yılların sonunda yüksek sıcaklık uygulamaları üzerine çalışmalar başlamıştır.

1970'li yıllarda seramiklerde uygulanan kurutma kalsinasyon, sinterleme...gibi konular çalışılmasına rağmen, mineral ve seramiklerdeki asit sentezi ve slip dökümünün hızlanması...gibi konular da geliştirilmiştir. Seramik işlemlerine mikrodalga enerjisinin uygulanmasına çalışılmıştır. (Şekil 3.1) [1]

Seramik Malzemelerde Mikrodalga İşleminin Uygulamaları



temellere sahiptir. Geleneksel işlemde seramik malzeme ısıtılmasında dıştan ısıtma kaynağı kullanılır. Oysa mikrodalga işlemde seramik malzemenin iç kısmından mikrodalga'nın geçip etkileşmesiyle ısınmaya başlar. Buradan da anlaşılacağı gibi bu içsel ve hacimsel ısınmanın sonucu olarak mikrodalga işlemindeki malzemelerde ısıtmanın akımı ve termal grandyentleri Şekil 4.1'de gösterildiği gibi geleneksel ısıtma işleminin tersidir.



Şekil 4.1 Geleneksel ve Mikrodalga Fırınlarda Isıtma Patternleri [1]

Sonuç olarak; mikrodalga işlemi, çok hızlı ve üniform olarak ısıtmanın yapılması, kalınlık seçimiyle etkili olan uçucu kimyasal maddeleri (bağlayıcılar, nem...vs.) ortadan kaldırılması ve işlem sırasında çatlamaların nedeni olan termal gerilmelerin azalması için mümkün olabilecek şartları sağlar.

5. Seramik Malzemelerin Mikrodalga İle Sinterlenmesi

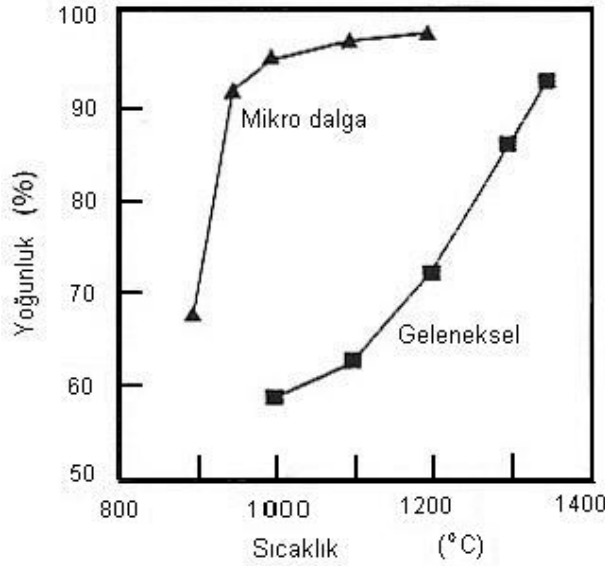
Sinterleme: tanelerin bağ oluşturulmasını, yapışmasını ve birleşmesini sağlayan tüm işlemleri içeren ısıl işlemdir. Teknik anlamda ise sinterleme tane boyutu, sıcaklık ve zaman gibi dış etkenlere bağlı olarak malzemelerin pekişmesidir. Sıcaklık arttıkça yayılım artmakta ve bunun sonucu olarak sinterleme hızında artmaktadır.

Yapılan çalışmalarda seramik kompozisyonun etkileri, numunenin hazırlanması ve mikrodalga işlem şartları (mikrodalga frekansı, uygulayıcı tipi, güç sınırı, basınca karşı vakum..) incelenmiştir. Yapılan bir çalışmada [5] başlangıç yoğunluğu %50 olan saf Al₂O₃ numunesini 60 GHz radyasyon kullanarak oda sıcaklığından 1700 °C ye sinterlenmesi ile %95.7 yoğunluğa ulaşılmıştır. Aynı başlangıç yoğunluğundaki numunelerin %95.7 yoğunluğa erişebilmesi için geleneksel sinterleme işleminde 1600°C de 20 saat sinterlenmesi gerektiği saptanmıştır.

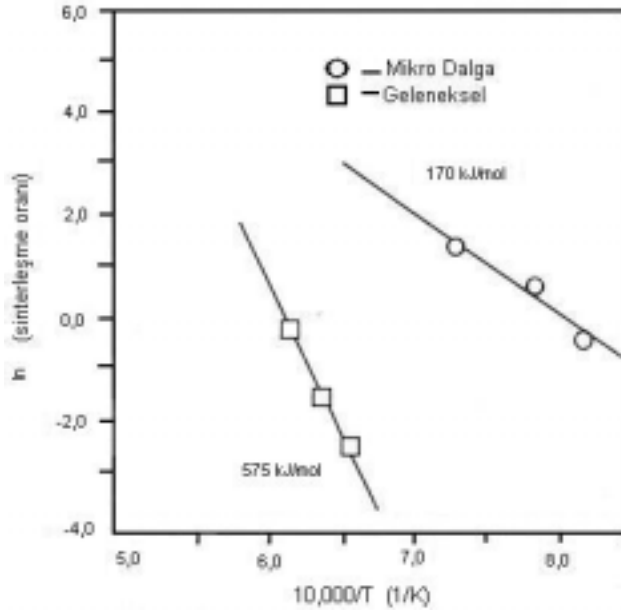
Şekil 5-1 den de görülebileceği gibi Al_2O_3 'nın mikrodalga ile sinterlenmesi geleneksel sinterleme işleminden çok daha hızlıdır. Başlangıç yoğunluğu %55 olan iki numune 10^2 - 10^3 Pa basınçta $50^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile sinterlendiğinde, mikrodalga ile sinterlemede $950^\circ C$ de 1 saat sinterleme ile elde edilen yoğunluk değeri geleneksel sinterleme işlemi ile $1150^\circ C$ de 1 saat süre sonunda elde edilebilmiştir. Aynı numunenin $1200^\circ C$ de 1 saat sinterlenmesi sonucunda geleneksel sinterlemede % 71.4 yoğunluğa ulaşılırken, mikrodalga ile sinterlemede % 98.2 yoğunluğa ulaşılabilmiştir.

Al_2O_3 sinterlenmesinde mikrodalga sinterleme için gerekli aktivasyon enerjisinin geleneksel sinterlemenin yaklaşık 1/3 değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.(Şekil 5-2) Sinterleme oranındaki büyük farklılıklar mikrodalga alanı kapsayan daha yüksek difüzyon oranları nedeniyledir. [1]

T kritik sıcaklığı altında Al_2O_3 tan δ değeri düşük bir değer olduğu için mikrodalgalar etkili olarak absorbe edilemez.(Şekil2-3) Bu nedenle SiC parçacıkları veya fiberler gibi iletken fazların eklenmesiyle Al_2O_3 'ün ısıtma hızı arttırılmıştır.Eklenen fazların boyutu ve şekli karışımın son sinterleme yoğunluğunu etkilemiştir. [1]



Şekil 5.1 Geleneksel Sinterlenmiş Al_2O_3 ve Mikrodalga sıcaklığa Karşı Yoğunluk (28GHz) [1]



Şekil 5.2 Mikrodalga ve Geleneksel İşlemler İle Sinterlenmiş Al_2O_3 için

Görünen Aktivasyon Enerjisi [1]

Örneğin; %10 SiC whiskers içeren %50 yoğunlukta Al_2O_3 60GHz'de $1450^{\circ}C$ 'ye 320sn'de mikrodalga ısıtma yapıldıktan sonra sadece %77 yoğunluğa kadar sinterlenebilmiştir. Daha ileriki aşamada sinterleme sıcaklığı $1700^{\circ}C$ 'ye kadar yükseltildiği zaman yoğunlukta artış gözlenmemiştir. [1]

Ferritler gibi manyetik oksitler mikrodalga alanında hızla sinterlenebilmiştir. [6]

Kovalent bağlı karbür ve nitrürler geleneksel basınçta sinterlenmesiyle etkili olarak yoğunlaşmazlar. Bu nedenle; $2000^{\circ}C$ 'ye mikrodalga ısıtma ile 12dk'dan daha az zamanda %95 teorik yoğunlukta sinterleme ajanı kullanılmadan B_4C 'ün sinterlendiği gösterilmiştir. [1]

Birçok çalışmada mikrodalga sinterleme işlemi geleneksel sinterleme işleminden avantajlı olduğu gösterilmiştir. İnce tane boyutu ile hızlı sinterleme, düşük sinterleme sıcaklığı, sinterleştirici ilaveler gerektirmemesi ve yeni malzemelerin sentezi mikrodalga ısıtma işleminin avantajıdır.

7. Kaynaklar

1. W. H. SUTTON, 'Microwave Processing of Ceramic Materials', Ceramic Bulletin, Vol. 68, No.2, 1989

2. K. YILDIZ and A. ALP, "Using of Microwave in Metallurgical Processes", Metalurji TMMOB, Vol.24, No.125, 1300-4824,1999
3. Changhong Dai and Xianpeng Zhang " Microwave Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide Whiskers"J.Am.Ceram Soc. 80 [5] 1274-1276 (1997)
4. Edmund H. Moore and Davit E. Clark " Polymethyl Methacrylate Binder Removal From Alumina by Microwave Heating." Ceramic Engineering and Science Proceedings September- October 1992 1081-1088
5. T. T. MEEK, R. D. BLAKE, and J. J. PETROVIC, "Microwave Sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC Whisker Composites", Ceram. Eng. Sci.Proc. 8[7-8] 861-71, 1987
6. M. K. KRAGE, "Microwave Sintering of Ferrites", Am. Ceram. Soc. Bull. 60 [11] 1232-34, 1981