

# ÖTEKTİK SERAMİK KOMPOZİTLER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Serkan Abalı\*

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Endüstriyel Seramik Programı

## Özet

Ergitilerek büyütülen seramik kompozitler, sürekli ağ yapısındaki tane sınırı içermeyen bir mikroyapıya sahiptirler. Bu nedenle bu malzemeler mükemmel yüksek sıcaklık mukavemeti, sürünme direnci, çok yüksek sıcaklıklardaki hava atmosferinde termal stabilite ve üstün oksidasyon direnci özelliklerine sahiptirler. Bunların mekanik özellikleri ötektik reaksiyon boyunca gerçekleşen katılaşma yapıları ile yakından ilgilidir. Ötektik kompozitler kompleks, üç boyutlu ve tane sınırı içermeyen fazlardır. Bu tür malzemelerin en önemli üretim yöntemleri ark, bridgman yada lazer ile ergitme prosesleridir.

**Anahtar Kelimeler:** Ergitilerek büyütülen kompozit, ötektik

## EUTECTIC CERAMIC COMPOSITES AND PRODUCTION METHODS

### Abstract

Melt Growth Ceramic Composites have a microstructure that does not include grain boundary in form of continuous network. For that reason, these materials have the properties of perfect high temperature strength, creeping strength, thermal stability of air atmosphere at very high temperatures and high oxidation strength. Mechanical properties of them is much related with occurring solidification structures during eutectic reaction. Eutectic composites are phases that are complex, are in three dimensions and do not include grain boundary. The most important production methods of this kind of materials are processes of arc, bridgman or melting with laser.

**Keywords:** Melt growth composite, eutectic

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail: sabali@comu.edu.tr Tel: (0286) 416 77 05

## 1. GİRİŞ

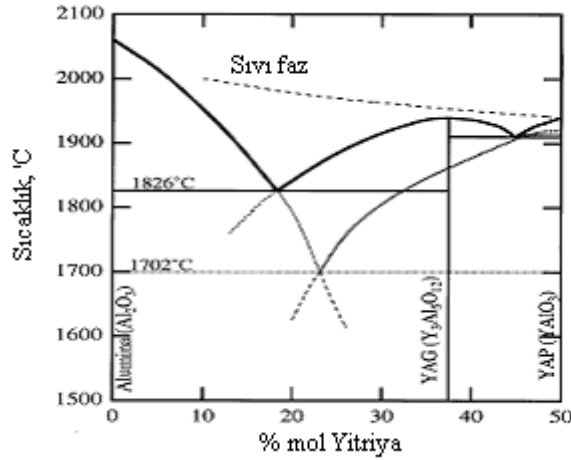
Oksit seramikler, kristal yapılarından kaynaklanan oksidasyon direnci, kimyasal ve termal stabilite gibi özelliklere sahiptirler. Buna rağmen termal şok dirençleri zayıftır ve çatlak büyümesi ile malzeme gerilmesi sonucu dehşet verici kırılmalar meydana gelebilir. Seramik oksit kompozitlerin termomekaniksel stabilitelerinin geliştirilmesi, onların ötektik ergiyikten katılaşmalarını ile sağlanmıştır. Tek yönlü katılaşma 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.

En ince faz boşluklu ötektik kompozitlerde, mikroyapının saflaştırılması ve gerilim yığılma noktası (gerilim birikmesi), inhomojenite, çatlak boyutundaki azalma ile daha yüksek mukavemete erişilecektir. Daha hızlı katılaşma teknikleri oksit ötektiklerin üretiminde makul (orta) bir başarı sağlarsa 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 katılaşma teknikleri ötektik tozların üretiminde kullanılmış olsa da, hacimsel seramik ötektik kompozitler için bu mümkün olmamıştır. Tek yönlü katılaşma sayesinde ötektik kompozitlerdeki daha küçük faz boşluklarının başarılanması ile mikron boydaki boşluklardan nano boydaki boşluklara inilmiş olunur [1-6].

Tek yönlü katılaşmış  $Al_2O_3$  esaslı çiftli ötektik kompozit yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekaniksel özelliklere sahiptir.  $Al_2O_3$ -YAG ( $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$  alumina-yitrium-aluminyum-garnet) ötektik kompozit, hava atmosferinde oda sıcaklığında 2073 K'e kadar 360-500 Mpa'lık bir eğilme mukavemeti gösterir. Aynı kimyasal kompozisyondaki sinterlenmiş kompozit ile karşılaştırıldığında 1873 K'de 13 kat daha yüksek bir sürünme direnci gösterir. Kompozit yüksek sıcaklıklardaki korozif ortamlarda kayda değer bir korozyon direnci de göstermektedir. Bu malzemeler mekanik özellikleri nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya adaydır [7-16].

Kompozit seramiklerdeki güçlü mukavemet, kırılmanın fiber/matriks arayüzeyi tarafından azaltıldığı güçlü fiber takviyeli seramik matriks malzemeler ile sağlanır. Son zamanlarda tek yönlü katılaşırılmış  $Al_2O_3$ -YAG ve  $Al_2O_3$ -Gd $Al_2O_3$  ötektik büyütülmüş seramik kompozit malzemeler üretilmiştir. Tek yönlü katılaşırılan  $Al_2O_3$ -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.  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  ikili sistemi  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $YAlO_3$  (YAP) ve  $Y_4Al_2O_9$  bileşenlerinden oluşur. YAG ve YAP bileşenlerinin ergime noktaları ve faz diyagramları çeşitli araştırmacılar tarafından optik diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 1.'de  $Al_2O_3$ 'ce zengin  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  sisteminin faz diyagramı görülmektedir. Bu faz diyagramında denge ötektik reaksiyonu ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ -YAG 1826°C'de) ve metastabl ötektik reaksiyonu ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ -YAP 1702°C'de) saptanmıştır. Metastabl katılaştırma davranışını takiben 1990°C'nin üzerindeki sıcaklıklardan itibaren ergiyik soğutulurken denge faz diyagramına göre katılma için gerekli ergime 1990°C'lik sıcaklıkta gerçekleşmiştir. YAG yapının içinde 4 katlı koordinasyona ulaşan Al atomlarında güçlükle metastabl ötektik sisteme erişilmiştir. Genelde soğutmadan önceki ergime sıcaklığı bu sıcaklık değildir. Fakat arayüzeyin çekirdeklenme ve/veya büyüme hızı katılma yapının oluşumunda (belirlenmesinde) önemli bir sonuçtur. Katı hal büyüme metodu dekompozite edilmiş ötektik, düzensiz çökelme ve kristal olmayan halden büyüme şeklinde sınıflandırılabilir. Bu teknik kompozit malzemelerin sıvı yada katı halden büyütülmesini temel alır. Büyüme sıcaklık gradyanı ile gerçekleştirilir [17-30].

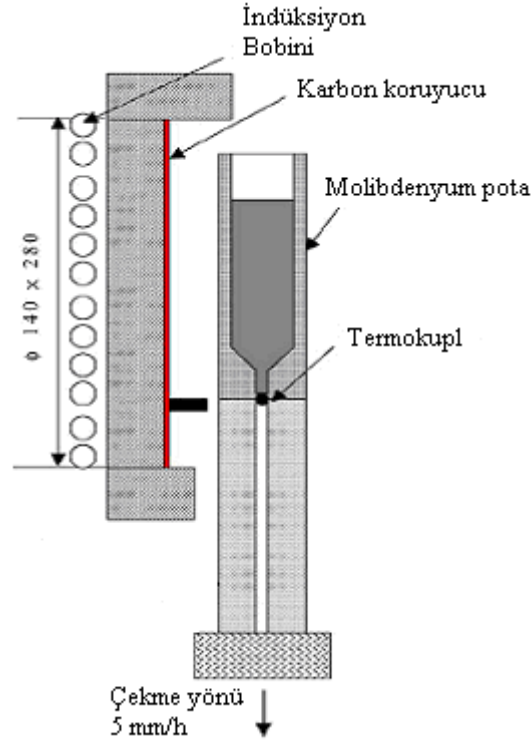


Şekil 1.  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  sisteminin faz diyagramı

Kompozitdeki çatlakların ilerlemesi ikili büyüme tarafından sağlanan arayüzey alanlarının geniş parçası ile sağlanır. Bu nedenle ikili büyümenin anlaşılması önemlidir. Tipik ötektik yapı büyüme yönüne paralel düzenli çubuk şekilli yada lamellerden oluşan küçük fazlardır. Düzenli ötektik yapılar arayüzey içermezler.  $Al_2O_3$ -YAG sisteminde ise düzenli ve düzensiz yapılardan bahsetmek mümkündür.  $Al_2O_3$ -YAG arayüzeyli ve kompleks yapıdadır. Metalik alaşımlarla karşılaştırıldığında seramiklerdeki ötektik büyüme çalışmaları sınırlıdır. Stubicon ve Bradt seramik sistemlerinin ötektik katılaştırılmasındaki ilk araştırmacılar. Araştırmalar lamel-çubuk değişimi ve düzenli ötektik alan teorisi ile açıklanmıştır. Düzenli  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ötektik yapı seramik ötektik sistemleri arasında en iyi incelenendir. Bridgman yönteminin kullanıldığı  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  sisteminde ötektik yapı değişimi büyüme oranının azalması ile lamel yapıdaki  $ZrO_2$ 'den çubuksu  $ZrO_2$  oluşumuna doğrudur. Yüzeyin tekrar katılaştırılması lazer irradiasyonu ile sağlanır. Son zamanlarda mikro çekme metodu  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ötektik fiberlerin üretiminde uygulanmıştır [31-34].

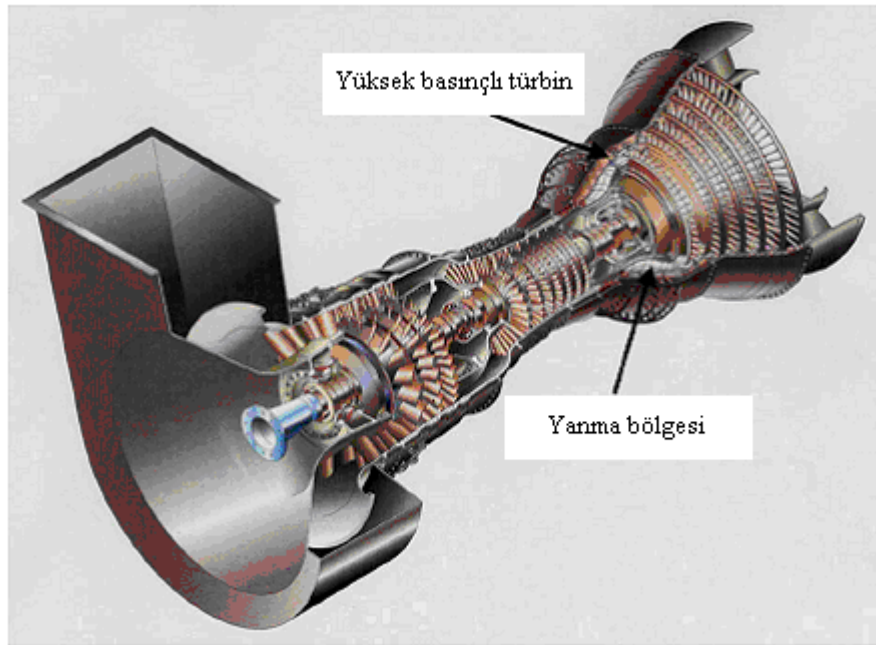
Tek yönlü katılaştırma için Bridgman tipi fırın Şekil 2.'de görülmektedir. Özellikle ergitme Mo kalıp içinde sürdürülerek levha şekilli ingotlar meydana getirilmiştir. Mo kalıp yüksek frekanslı indüksiyon ile ısıtılmıştır. Levha şekli malzemenin iki parçaya ayrılan Mo kalıp içersine yerleştirilmesi ile meydana getirilmiştir. İkiye ayrılan kalıplardan biri diğeri ile aynı konfigürasyondadır (Boşluk boyutu, 44mm x 120mm x 3 mm). Boşluklu Mo kalıbın dış görünümü 26 mm çap ve 150 mm yüksekliği olan bir sütun biçimindedir. İki adet boşluklu Mo kalıp 210 mm uzunluk, 2 mm incelik ve 57 mm dış çapa sahip vakum çemberindeki Mo silindirin içersine yerleştirilmiştir. Mo silindir yüksek frekanslı indüksiyon bobini ile ısıtılmaktadır [35].

YAG'ın lazer uygulamalarında kullanılan bir malzeme olduğu bilinmektedir. YAG tek kristalinin büyütülmesi araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Cockayne YAG'ın katılma davranışının bir bilmece olduğunu rapor etmiştir. YAG kompozisyonundaki ergiyik (%37.5  $Y_2O_3$ ) ergime noktasında suni olarak çekirdeklenmemektedir. YAG çekirdeklenmesinin güçlüğü, ötektik kristalleştirmeden etkilenen YAG'ın kristal büyütmesinde rapor edilmiştir [35].



Şekil 2. Tek yönlü katılaştırmada kullanılan Bridgman tipi fırının şematik görünümü

Ergitilerek büyütülmüş kompozitler çok yüksek sıcaklıklardaki güç jeneratör sistemleri ve gaz türbinleri gibi son zamanlarda önem kazanan birkaç farklı uygulamaya sahiptirler. Bu malzemelerin gaz türbin sistemlerindeki uygulama alanları Şekil 3'de görülmektedir.

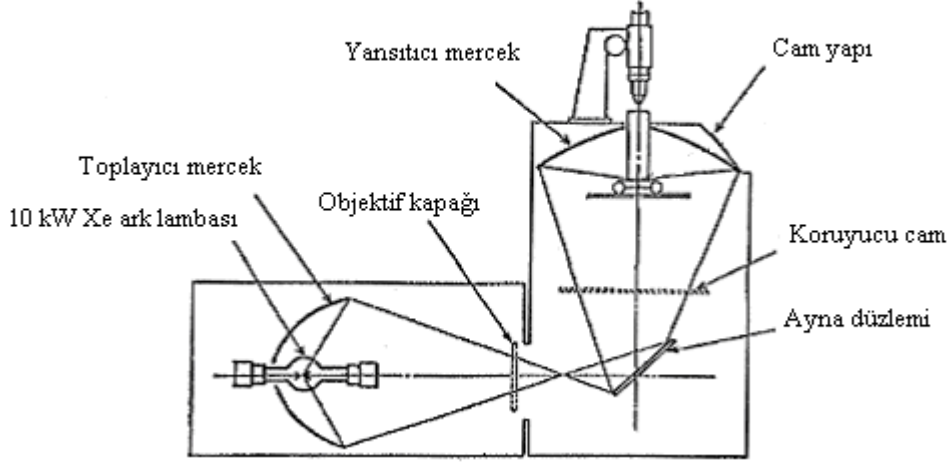


Şekil 3. Ötektik kompozit parçalarının yer aldığı gaz türbin sisteminin genel bir görünüşü

Burada transatlantik ya da yolcu uçağı motorlarında kullanılabileceğı varsayılan gaz türbinindeki yakıcı ve genel bir gaz türbin sisteminin görünüşü yer almaktadır [35].

Şekil 4.'de ötektik seramiklerin elde edileceğı karışım malzemesinin su soğutmalı bakır bir plakanın üzerine yerleştirilerek Xe ışın radyasyonlu ark fırınında hava atmosferinde ergitildiğı sistem

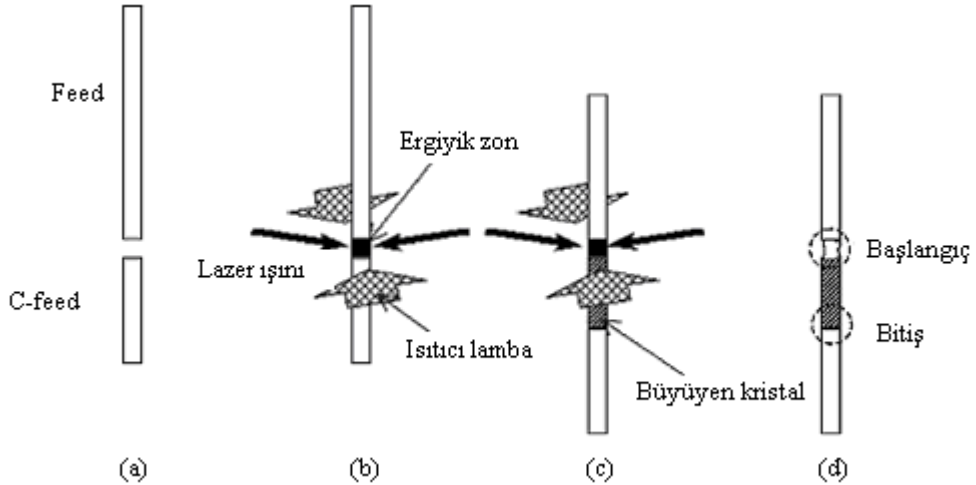
görülmektedir. Küresel ark ergiyikli numuneler odak noktasının bakır plakaya hızlı bir hareketi sayesinde söndürülmüştür. Tanımlanan metottaki soğutma oranı tahminen  $10^3$  K/sn'den daha yüksektir.



Şekil 4. Optik sistemli ark fırını. Numune yayıcı aynanın odak noktasında

Küresel ark ergiyikli numuneler odak noktasının bakır plakaya hızlı bir hareketi sayesinde söndürülmüştür. Ark ergiyikli malzemeler odak noktasının boyutuna yakın (15 mm) birkaç mms çaplı beyaz kürelerdir. Beyaz rengin göstergesi oksit formun iyi bir stokiyometriye sahip olduğunu; renk merkezindeki hareketlilik ise oksijen boşluklarını göstermektedir [36].

Günümüzde ötektik seramik kompozitlerin diğer bir üretim yöntemi ise net ölçümlü ileri görüş sistemlerinde kullanılan terbiyum alüminyum garnet transparant magnetik materyalleridir. Bu malzemelerin üretiminde genellikle laser floating zone metodu kullanılır. Bu büyüme metodu, 4 lazer ışını ve 4 halojen lambasının kontrollü sıcaklık gradyanı ile beraber kombine edilmesinden oluşturulmuştur. Şekil 5'de de görüldüğü üzere karışım, kristal büyüme işleminde besleme (feed) malzemesi olarak kullanılmak üzere seramik kapasitörlerin üretiminde de kullanılan sheet stacking (tabaka yığıma) metodu ile şekillendirilerek kesilmiş ve  $1600^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiştir.



Şekil 2. Büyütme deneyi: (a) feed'lerin yerleştirilmesi (b) lazer ısıtıcı ile temas (c) TAG kristalinin büyütülmesi ve (d) lazerin durdurulması ile büyümenin sınırlandırılması

1.5 mm x 1.5 mm x 30 mm boyutlarında feed (besleme) seramik ve ona karşı yer alan bir başka feed (counter (c) feed) hibrid lazer FZ makinenin altında ve üstünde yer alacak şekilde mesnetlenmişlerdir (Şekil 2a). Hiç seed kristal kullanılmamıştır. Daha sonra 2 feed temas haline getirilmiştir (Şekil 2b) ve büyüme 10-15 mm'lik bir alanda 3 mm/saat'lik bir hızla hareketli mesnetler aracılığı ile sürdürülmüştür. Sonunda lazer ve ısıtma lambasının durdurulmasıyla büyüme aniden sınırlandırılmıştır [37-38].

## 2. SONUÇ

Ötektik kristal büyütme teknolojileri son 50 yıl içerisinde milyon dolarlık bir pay ile tıp, askeri, nükleer ve uzay sanayinde büyük bir gelişme göstermiştir. Ayrıca mikroelektronikler ve optik iletişim teknolojileri de bu sanayide gelişim göstermesi beklenen alanlardır. Sektörün en büyük problemlerinden olan kristal boyutu ve kalitesi, çözülmesi beklenen sorunlardır. Yalnızca kristal büyütme değil aynı zamanda yüzey işlemleri de son ürün açısından önem verilmesi gereken proseslerdir. Enerji maliyetinin minimuma düşürülmesi ve pek çok akademide kristal büyütme mühendisliği programlarının açılması gereklidir.

## KAYNAKLAR

- [1] Y. N. Vil'k, E. A. Il'in, A. Y. Timofeev, S. S. Semenov, V. S. Niss, Y. G. Alekseev, and V. N. Kovalevskij, *Ogneupory*. 5, 11 (1992).
- [2] S. N. Lakiza, A. V. Shevchenko, Z. A. Zaitseva, and Y. A. Knysh, *Sov. Powder Metall. Metal Ceram.* 29, 3 (1990).
- [3] J. McKittrick and G. Kalonji, *Mater. Sci. Eng. A*. 1–2, 90 (1997).
- [4] J. McKittrick, G. Kalonji, and T. Ando, *J. Non-Crystall. Solids*. 94, 163 (1987).
- [5] N. Claussen, G. Lindemann, and G. Petzow, *Ceram. Int.* 9, 83 (1983).
- [6] F. P. Glasser and X. Jing, *Br. Ceram. Trans. J.* 91, 195 (1992).
- [7] T. Mah, T.A. Parthasarathy, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11 (1990) 1617.
- [8] T.A. Parthasarathy, T. Mah, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11 (1990) 1628.
- [9] T.A. Parthasarathy, T. Mah, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 29.
- [10] Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora, Y. Kohtoku, *J. Jpn. Inst. Met.* 59 (1995) 71.
- [11] Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 4663.
- [12] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1217.
- [13] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4943.
- [14] N. Bahlawane, T. Watanabe, Y. Waku, A. Mitani, N. Nakagawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 3077.
- [15] N. Nakagawa, Y. Waku, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Jpn. Inst. Met.* 64 (2000) 101.
- [16] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *Nature* 389 (1997) 49.
- [17] Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 31 (1996), p. 4663.
- [18] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku, *Nature* 389 (1997), p. 49.
- [19] T. Mah and T.A. Parthasarathy, *Ceram. Engng. Sci. Proc.* 11 (1990), p. 1617.
- [20] T.A. Parthasarathy, T. Mah and L.E. Matson, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), p. 29.
- [21] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 33 (1998), p. 1217.
- [22] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 33 (1998), p. 4943.
- [23] S.J. Schneider, R.S. Roth and J.S. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 65 (1961), p. 345.
- [24] E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie. In: M.K. Reser, Editor, *Phase Diagrams for Ceramics*, American Ceramics Society, Ohio, USA (1964), p. 122.
- [25] I.A. Toropov, F.Y. Bondar, K.S. Galadhov and N.V. Nikogasya, *Vinogradova. Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.* 7 (1969), p. 1158.
- [26] M. Mizuno and T. Noguchi, *Rep. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya* 16 (1967), p. 171.
- [27] J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne and B. Lent, *J. Mater. Sci.* 9 (1974), p. 527.
- [28] R. Caslavsky and D.J. Viechnicki, *J. Mater. Sci.* 15 (1980), p. 1709.
- [29] B. Cockayne, *J. Less-Comm. Metals* 114 (1985), p. 199.
- [30] H.S. Yoder and M.S. Keith, *Am. Mineral.* 36 (1951), p. 519.
- [31] T. Ando, Y. Shiohara, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 410.
- [32] J. Echigoya, Y. Takebayashi, H. Suto, M. Ishigame, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 150.
- [33] S. Bourban, N. Karapatis, H. Hofmann, W. Kurz, *Acta Mater.* 45 (1997) 5069.
- [34] J.H. Lee, A. Yoshikawa, S.D. Durbin, D.H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *J. Crystal Growth* 222 (2001) 791.
- [35] N. Nakagawa, H. Ohtsubo, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1251.
- [36] T. Yamada, M. Yoshimura, and S. Somiya, *High Temp.-High Press.* 18, 377 (1986).
- [37] M. Geho, T. Sekijima, T. Fujii, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 188.

[38]C.B. Rubinstein, L.G. Van Uitert, W.H. Grodkiewicz, J. Appl. Phys. 35 (1964) 3096.