SİLİSYUM ESASLI İNTERMETALİK BİLEŞİKLER

- İntermetalikler içerisinde silisyum içeriğine sahip olan ileri teknoloji malzemeleri 'Silisitler' olarak adlandırılmaktadır.
- Silisitler, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve oksidasyon direnci göstermektadirler

- İlk olarak 1907lerde $MoSi_2$, sünek malzemeler için koruyucu kaplama olarak düşünülmüştür.
- Bundan birkaç yıl sonra yapılan çalışmaların getirisiyle ilk patent 1956'da 'Süper Kanthal' adı altında ısıtıcı eleman olarak alınmıştır.
- Bu fırın elemanı çeşitli kıvrımlar şeklinde elde edilebilir ve kabaca % 20 cam fazı ve % 80 $MoSi_2$'den meydana gelmektedir.

Teknolojik gelişmelerin getirisiyle Silisitler;

- Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren termo-elektrik jeneratörlerde,
- Güçlü korozif ortamlarda termokulp malzemesi olarak,
- Mikro-elektronik devrelerde süper iletken olarak,
- Nükleer enerji santrallerinde yapısal malzemeler olarak,
- Uzay-Uçak endüstrisinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Genel özellikler açısından incelendiğinde;

- Yüksek Ergime Derecesi
- Mükemmel Oksidasyon Direnci ; Oksijenle temas ettiğinde yüzeyde, yüzeye tamamen yapışan koruyucu bir silika tabakası oluşmaktadır.
- Nispeten Düşük Yoğunluk
- Mükemmel Difüzyon Bariyer Karakteri
- Oda Sıcaklığından Servis Sıcaklığına Kadar Mikroyapısal Kararlılık

Silisitler genel anlamda sınıflandırıldığında kullanım alanlarına göre 3 ana başlık altında toplanabilir.

- Yapısal uygulamalar için silisitler
- Yüksek sıcaklık kaplamaları olarak silisitler
- Mikro elektronik devrelerde kullanılan silisitler

Tablo 1. Silisitlerin fiziksel özellikleri

Silisit	Ergime Derecesi (°C)	Yoğunluk g/cm^3	Kristal Yapı
$MoSi_2$	2030	6.24	$C11_b$
Mo_5Si_3	2180	8.24	$D8_m$
Nb_5Si_3	2.484	7.16	$D8_I$
$NbSi_2$	1930	5.66	C40
Ti_5Si_3	2130	4.32	$D8_8$
$TiSi_2$	1542	4.04	C54
TiSi	1570	4.21	B27
Zr_5Si_3	2210	5.90	$D8_8$
$ZrSi_2$	1520	4.88	C49
ZrSi	2095	5.56	B27
V_3Si	1973	5.71	A15
V_5Si_3	2010	5.32	$D8_m$
VSi_2	1673	4.63	C40
Ta_2Si_3	2450	13.55	C16
Ta_5Si_3	2505	13.4	$D8_I$
$TaSi_2$	2204	9.08	C40
Cr_3Si	1773	6.46	A15
CrSi	1475	5.18	B20
$CrSi_2$	1477	4.63	C40
W_5Si_3	2370	14.5	$D8_m$
WSi_2	2160	9.86	$C11_b$
Re_5Si_3	1960	14.43	$D8_m$
ReSi	1880	13.08	B20
$ReSi_2$	1980	10.69	$C11_b$
CoSi	1460	6.58	B20
$CoSi_2$	1326	4.98	C1
NiSi	992	5.92	B31
$NiSi_2$	993	4.83	C1

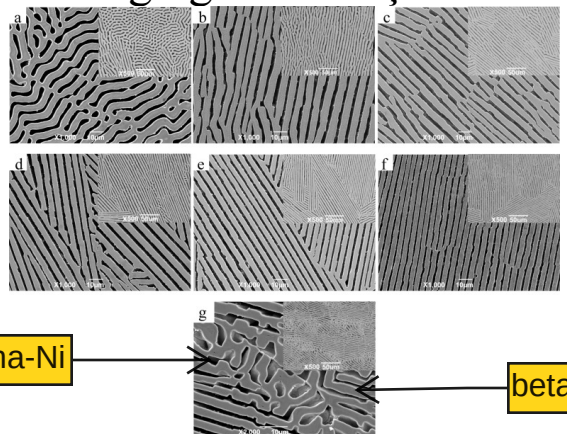
Bu grup malzemeler genel olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında ileri uzay ve uçak malzemelerinde yüksek sıcaklık fırınlarında ısıtıcı eleman olarak ve kısmen refrakter metallerin yüksek sıcaklıklarda korunmasında kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

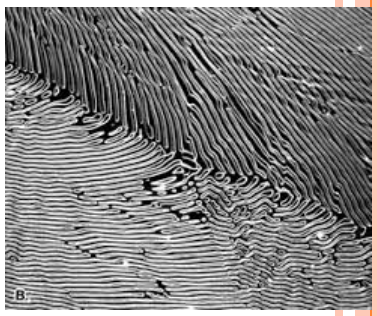
VIII. grup geçiş metalleri silisitleri: Ni_3Si, Fe_3Si, $CoSi_2$ ve $NiSi_2$

Geçiş metal silisitleri kimyasal inertliğin gerektiği korozif ortamlarda termokupl olarak, mikro-elektronik endüstrisinde, yarı iletken olarak ve mıknatıs malzemelerde kullanılırlar.

$NiSi_2$ kübik yapıdadır (CaF gibi) C1 (Cf12) ve mikro elektronik endüstrisinde geniş olarak kullanılır.

Ni_3Si $L1_2$ (cP4) kristal yapıdadır ve sıcaklık artışıyla akma mukavemeti artar. Düşük oda sıcaklığı sünekliği ve iyi korozyon direnci vardır. 1273-1373K arasındaki sıcaklıklarda geniş bir genleşme oranı vardır ve süper plastik olduğu gösterilmiştir.





Wei, Lufeng, et al. "Morphological instability of lamellar structures in directionally solidified Ni–Ni 3 Si alloys." Journal of Crystal Growth 483 (2018): 275-280.

alpha-Ni

beta-Ni3Si

Refrakter metal silisitleri: Mo, Cr, Ti, Zr silisitler, V_3Si, $CoSi_2$, Mo_3Si, PtSi, PdSi, $ThSi_3$, Th_2Si

- Refrakter metal silisitleri ≥1773 K gibi çok yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan malzemeler için uç özellikleri sergiler (Mo, W, Ti, Cr silisitleri).
- Bu silisitler mükemmel oksidasyon direnci sergilerler.
- 1270 K'e kadar sünekliklerini koruyabilirler.
- WSi_2 $MoSi_2$'e kıyasla daha iyi yüksek sıcaklık mukavemetine sahiptir.

Elektrik ısıtıcı eleman olarak kullanılan $MoSi_2$ iki önemli karakter sergiler;

Bunlardan **ilki** sıcaklık artışına bağlı olarak direncin artmasıdır

İkincisi ise yüzeyinde koruyucu silika cam oluşturur ve işlemler sırasında bu faz element üzerinden kalkmaz

$Nb-Nb_5Si_3$ veya $Cr-Cr_3Si$ şeklindeki silisitler

Bu silisitler curuf benzeri malzemelere karşı dirençli olmaları bakımından bu çift fazlı bileşenler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Son zamanlarda refrakter metal silistleri ($Nb-Nb_5Si_3$ veya $Cr-Cr_3Si$) yapısal uygulamalarda yer almaktadır.

Çok bileşenli silisitler:

- Fe-Cr-Si sisteminde; Cr_3Si, Fe_3Si, $CrSi_2$ ve Cr_5Si_3, Fe_5Si_3 (5:3 silisitleri),
- Zr-Mo-Si sisteminde, Mo-Ni-Si sisteminde ve Mo-Si-C sisteminde oluşan silisitler

Yüksek sıcaklık kaplamaları olarak silistler; $MoSi_2$, WSi_2, $ReSi_2$

Süper iletken silisitler: V_3Si, $CoSi_2$, Mo_3Si, PtSi, PdSi, $ThSi_3$, Th_2Si

Manyetik özellikleri (ferromanyetik ve paramanyetik) nedeniyle yapısal malzeme olarak kullanılan (mıknatıs olarak) silisitler: $Fe_3(Si,Al)$, Fe_3Si ve Fe_5Si_3

Cr, Mn ve Fe di-silisitler: Cr, Mn ve Fe di-silisitler yüksek ergime sıcaklıkları ve iyi korozyon dirençlerinden dolayı güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren termo-elektrik jeneratörler için uygundur.

Benzer şekilde kimyasal inertliğin gerektiği korozif ortamlarda termokupl olarak faydalanılır.

Di- silisitler;

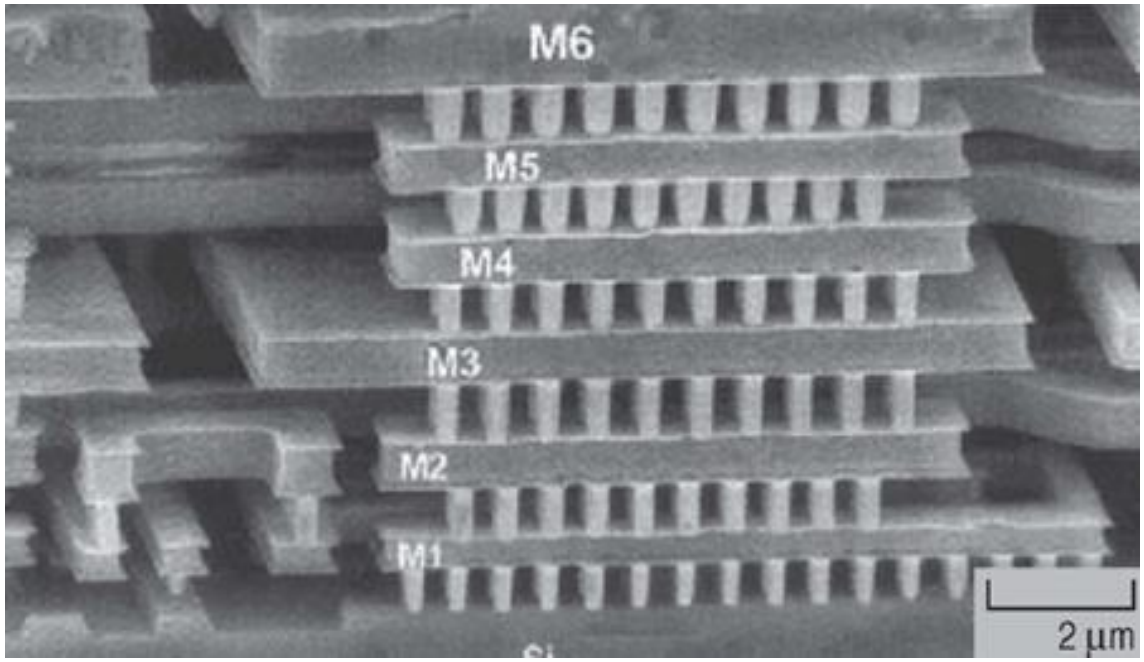
Geçiş metal di-silisitleri (Ni_3Si, Fe_3Si, $CoSi_3$, $NiSi_2$) $_4$ kristal yapıyla bilinirler:

- Tetragonal $C11_b$ (tI6) yapıda ($MoSi_2$ gibi)
- Hegzagonal C40(hP9) yapıda ($CrSi_2$, VSi_2, $NbSi_2$, $TaSi_2$)
- Ortorombik C54 (oF24) yapıda ($TiSi_2$)
- Ortorombik C49 (oC12) yapıda ($ZrSi_2$, $HfSi_2$)

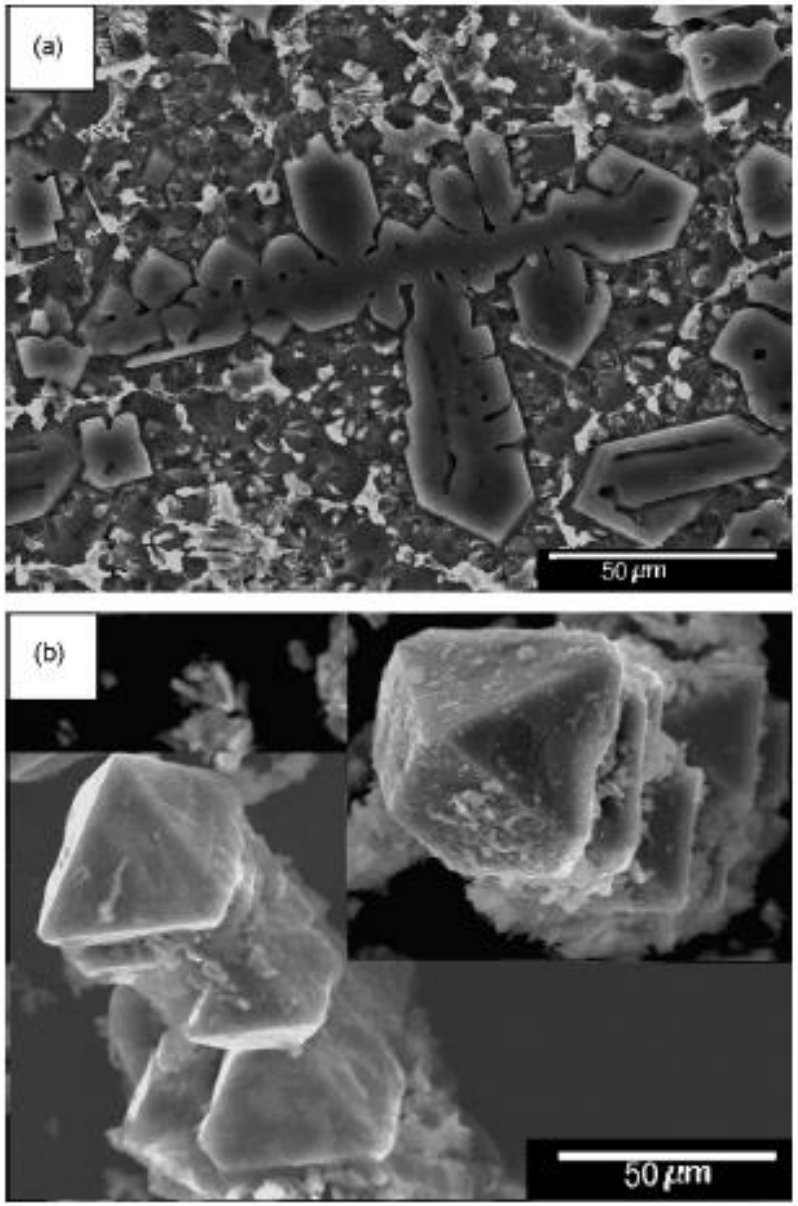
Mikro elektrik aletlerinde ince silisit tabakalar kontak malzemesi olarak ve elemanlar arasındaki iletimleri sağlamada kullanılırlar.

Metal ince filmler Si altlıkla temas ettiğinde oldukça düşük sıcaklıklarda metal yüzeyinde silisitler oluşabilmektedir.

İnce metal silisid filmleri, tüm mikroelektonik aygıtların entegre devrelerinde, Direnç devresi, geçiş elektrodu, bölgesel ara bağlantı ve difüzyon engeli olarak kullanılmaktadırlar.



Şekil, altı kademeli bir arka uç çıkışının, bir elektron mikroskobu tarafından çekilen enine kesitini göstermektedir. Çeşitli metal katmanları arasındaki elektriksel bağlantı, dikey ara bağlantılarla sağlamaktadır.



Şekil. Al-Mg_2Si ingot alaşımının görüntüsü (a) düzlemsel görüntü; (b) üç boyutlu görüntü

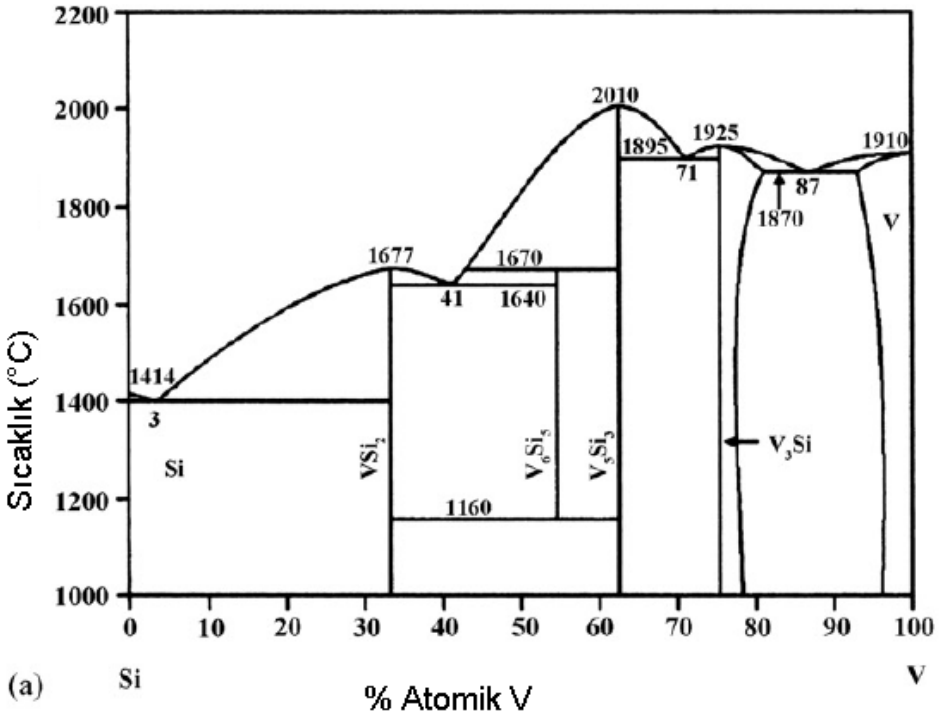
Metal ve silisyumun oluşturduğu fazlar;

- M_3Si
- M_2Si
- M_5Si_3
- MSi
- MSi_2

şeklinde sınıflandırılabilir.

M_3Si Fazları:

Bu fazlara örnek olarak Cr_3Si, V_3Si, Ni_3Si ve Fe_3Si verilebilir.



Si-V Denge Diyagramı

M_2Si Fazları:

Metal benzeri M_2Si fazları, diğer geçiş metal silisitleri gibi, elektronik devrelerin ince film kaplaması uygulamalarında kullanılmaktadır.

- M_2Si fazları koruyucu kaplamalarda kullanılmaktadır.

- Araba motorlarının pistonlarında düşük ağırlığa sahip **Mg_2Si** kullanılmaktadır.
- Mg_2Si yüksek sıcaklık uygulamalarında da önemlidir.

- Mg_2Si yoğunluğu 1.89 g/cm^2, bir birim hücreye 12 atom düşerek YMK C1 yapıya sahiptir. Mg_2Si orantılı yüksek mukavemete ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Mg_2Si'nin gevreklik özelliği 450°C'yi geçtiğinde kendini yumuşamaya bırakmaktadır bu da şekillendirme kolaylığı sağlamaktadır.

- Mg_2Si bir yarıiletkendir. Ag ve Sb üretimi ile p çeşidi ve n çeşidi yarıiletkenler üretilmiştir $Mg_2(Si,Ge)$.

M_5Si_3 Fazları:

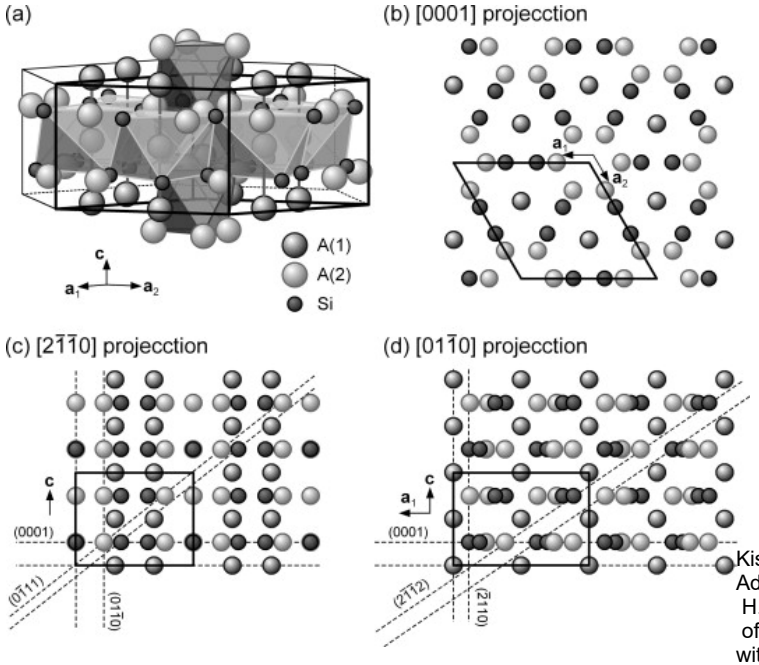
İntermetalikler bileşikler arasında en yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir. Bu fazların tümü de çok kararlı olup 2000°C nin üstünde ergimektedirler.

M_5Si_3 kompleks kristal yapıya ile $D8_m$ tetragonal yapıda ve stabil yapıdadırlar.

Çeşitli tetragonal fazları M = V, Nb, Ta, Cr, Mo ve W, yanı sıra Hf_5Si_3 $D8_8$ yapısına sahiptir.

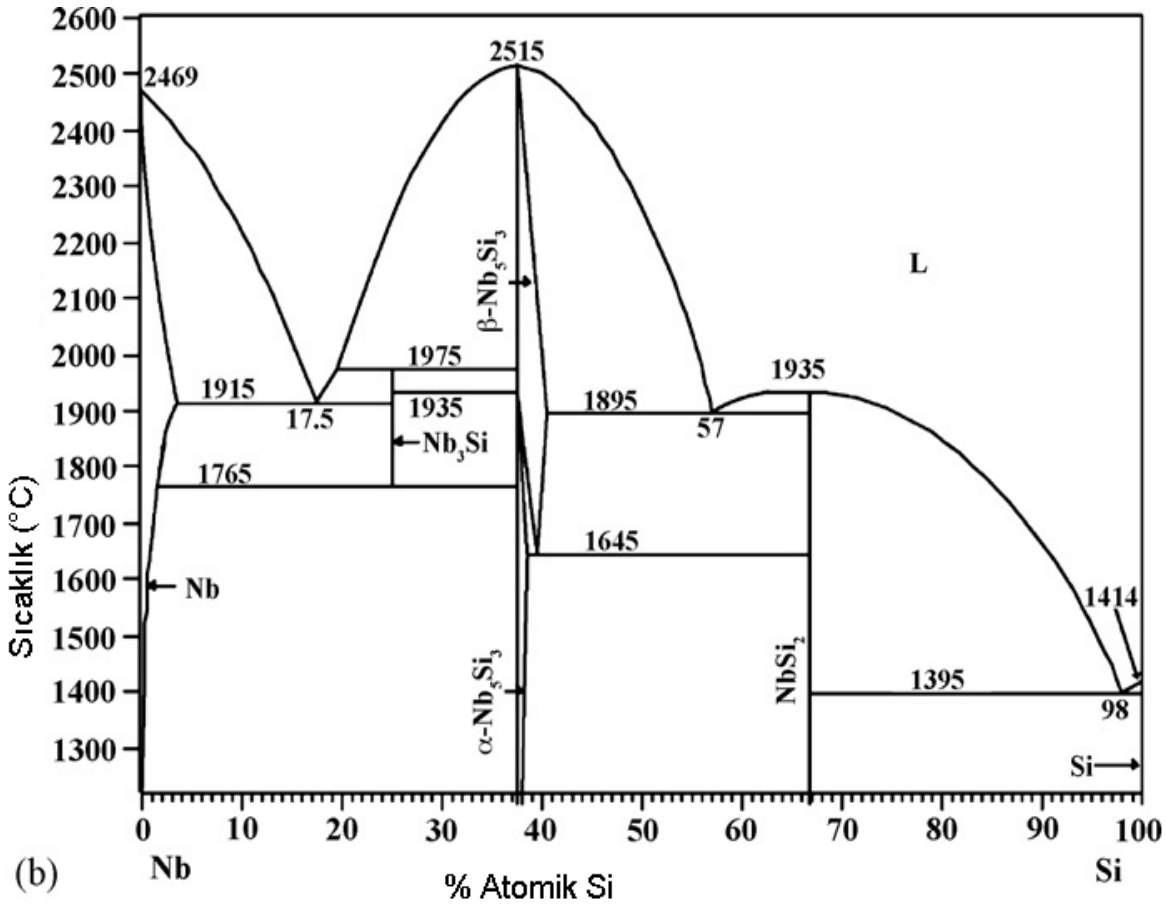
Ti_5Si_3 ile $D8_8$ yapısı yüksek sıcaklık uygulamaları için M_5Si_3 fazı çok önemlidir. Çünkü 2130 °C ergime noktasına, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve sertliğe sahiptir. Bunun yanı sıra elastisite modülü 150 GPa'dır. Anizotropik termal genleşme katsayısı aşağı yukarı $6x10^{-6}$ /K'dır.

c/a ~ 3

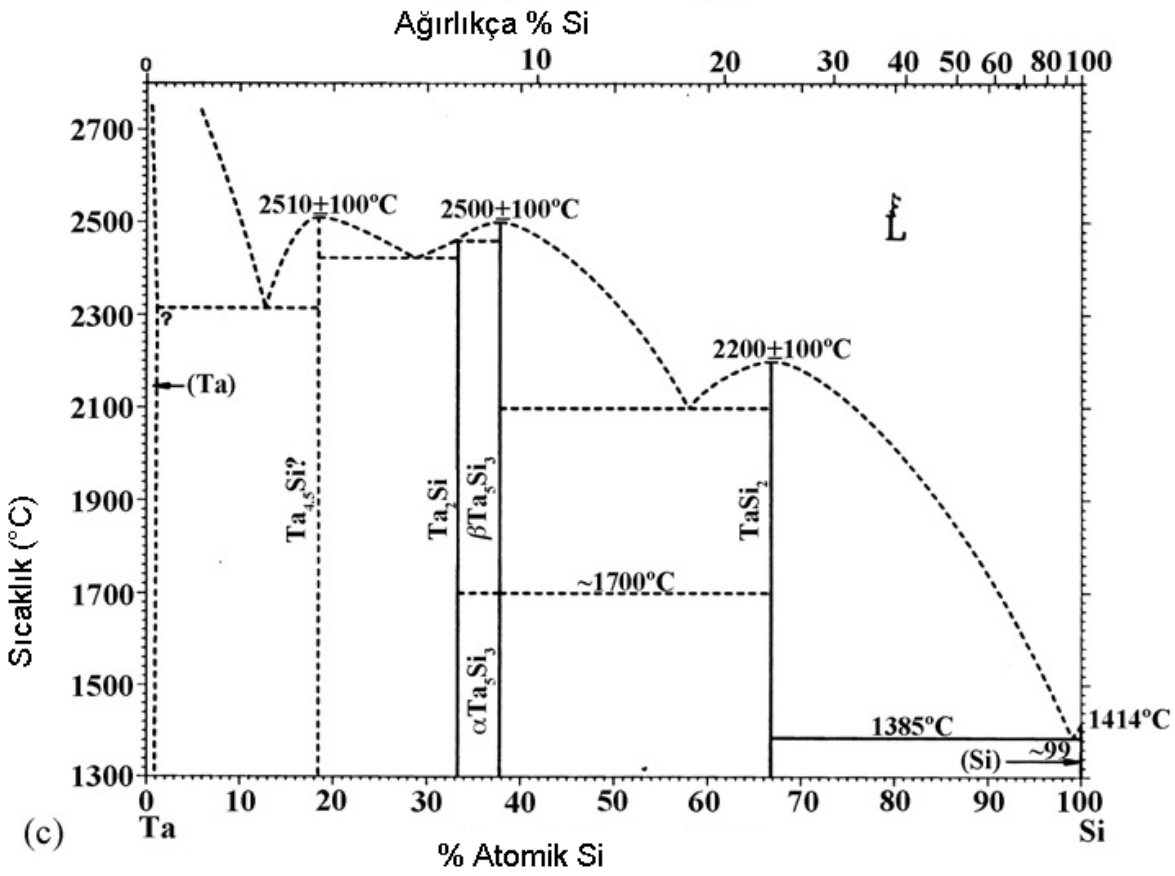


Kishida, K., Fujiwara, M., Adachi, H., Tanaka, K., & Inui, H. (2010). Plastic deformation of single crystals of Ti5Si3 with the hexagonal D88 structure. Acta Materialia, 58(3), 846-857.

- Yüksek sıcaklık uygulamaları için aday faz Nb_5Si_3'dir. Ergime noktası 2484 °C'dir.
- Ti_5Si_3'den daha stabil yapıya sahiptir, polimorfik davranış da göstermektedir.



Nb-Si Denge Diyagramı



Ta-Si Denge Diyagramı

MSi fazları:

- CrSi, MnSi, FeSi ve CoSi geçiş metal silisitleri kübik yapısına sahip iken NiSi ve PtSi gibi soy metal silisitleri ortorombik yapıda olup elektronik devrelerde ince film olarak ayrıca yüksek oksidasyon direncinden dolayı koruyucu kaplama olarak da kullanılmaktadır.

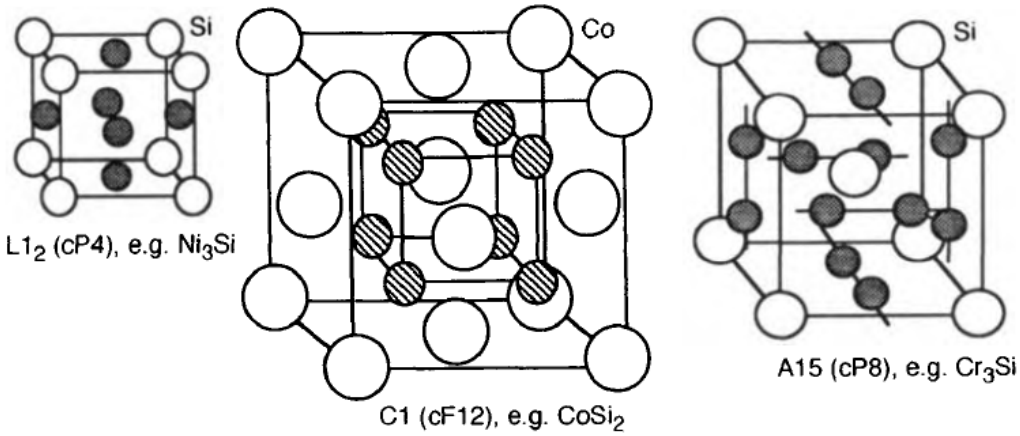
- Metal silisid geçiş fazları olan CrSi, MnSi, FeSi ve CoSi kübik kristal B20 yapısına sahiptir.
- Yüksek metal silisid olan PtSi, IrSi ve PdSi ortorombik kristal B31 yapısına sahiptir.

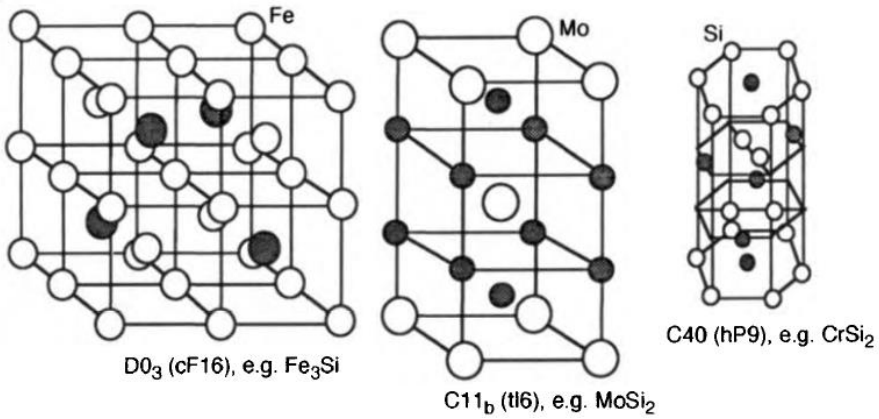
- Yüksek termal iletkenlik, sıcaklığa direnç, oksidasyon direnci NiSi fazlar için önemlidir.

MSi_2 Fazları:

MSi_2 geçiş fazları; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ve W tetragonal kristal $C11_b$ yapısına, hegzagonal kristal C40 yapısına veya ortorombik kristal C49 ve C54 yapısına sahiptir.

Diğer silisidlere göre WSi_2 tetragonal kristal $C11_b$ yapısına sahiptir. WSi_2 orta sıcaklıklarda malzemede oksidayson meydana gelmektedir. WSi_2'nin plastik deformasyonu, yüksek sıcaklık ve elastik sabitleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.





Tablo. Silisitlerin fiziksel özellikleri

Silicide	Structure	Density ($g\ cm^{-3}$)	T_m (K)	Elastic modulus E (GPa)	Shear modulus G (GPa)
Cr_3Si	A15 (cP8)	6.54	2043	351	137
V_3Si	A15 (cP8)	5.62	2198	213	81.9
$MoSi_2$	$C11_b$ (tI6)	6.2	2353	440	191
WSi_2	$C11_b$ (tI6)	9.86	2438	468	204
$CrSi_2$	C40 (hP9)	5.00	1823	347	147
VSi_2	C40 (hP9)	4.63	2023	331	142
V_5Si_3	$D8_m$ (tI32)	5.27	2283	257	101
$TiSi_2$	C54 (oF24)	4.39	1773	265	115
$CoSi_2$	C1 (cF12)	4.95	1600	116	—
Ti_5Si_3	$D8_8$ (hP16)	4.32	2403	~150	—