



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BARYUM TİTANAT'IN MİKROYAPISINA STOKİOMETRİNİN VE SiO_2
KATKISININ ETKİSİ

Berat YÜKSEL

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM METALURJİSİ PROGRAMI

Danışman
Prof. Dr. Tevfik Osman ÖZKAN

Haziran-2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİTASUS LİSANS
2003

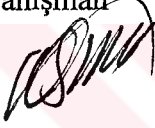
İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 11/07/2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. T.Osman ÖZKAN

Danışman



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU



Prof. Dr. Enver OKTAY



Doç. Dr. Şafak ÖZKAN



Yard.Doç.Dr.Suat YILMAZ



ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi COST 525 projesinin parçası olup TÜBİTAK ve İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ işbirliği çerçevesinde yapılmıştır. Baryum titanat'ın mikroyapısına stokiometrinin ve SiO₂ katkısının etkisinin araştırılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada bana yol gösteren ve yönlendiren başta çok değerli ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. T. Osman ÖZKAN'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen başta Uzman Araştırmacı Sayın Hilkat ERKALFA olmak üzere, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü Seramik Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın yapılması için gerekli her türlü yardımı, desteği ve çalışma ortamını sağlayan başta İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın İbrahim Yusufoglu olmak üzere tüm değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Yapılan bu çalışma için gerekli olan tüm hammaddelerin teminini sağlayan ve deneysel çalışmaların önemli bir bölümü olan metalografik çalışma ve X-ışınları analizi çalışmasında sağlanan olanaklar nedeni ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim. Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu çalışmalarında sağlanan olanaklar için İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen, her zaman varlığını hissettiren çok değerli aileme, iyi ve kötü günümde yanımda olan tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Berat YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Baryum Titanat'ın Kristal Yapısı.....	2
1.2 Baryum Titanat'ın PTC Özelliği.....	4
1.3 Baryum Titanat'ın Üretim Yöntemi.....	4
1.4 BaO-TiO ₂ Denge Diyagramı.....	6
1.5 Baryum Titanat'ın Mikroyapısı.....	8
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	12
2.1 Numune Hazırlama.....	12
2.2 Bulk Yoğunluğu Ölçümü.....	15
2.3 Optik Mikroskop Çalışması.....	15
2.4 X-Işınları Difraksiyon Çalışması.....	16
2.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Çalışması.....	16

3. BULGULAR VE İRDELEME	17
3.1 Bulk Yoğunluğu Ölçümü Çalışması Sonuçları.....	17
3.2 X- Işınları Difraksiyon Çalışması Sonuçları.....	31
3.3 Optik Mikroskop Çalışması Sonuçları.....	40
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışması Sonuçları.....	48
4. SONUÇ	55
5. KAYNAKLAR	58
6. ÖZGEÇMİŞ	60
EKLER	61
EK 1 “The Effect of Stoichiometry and the TiCl ₃ Addition on the Microstructure of BaTiO ₃ ”, Ceramic International Vol.29 (2003) p.317-321	
EK 2 PDF 44-0013 nolu ASTM kartındaki baskı hatasının düzeltilmesi İle ilgili International Centre for Diffraction Data Merkezinden yollanmış cevap yazısı.	

ÖZET

Baryum Titanat'ın Mikroyapısına Stokiyometrinin ve SiO₂ Katkısının Etkisi

Bu çalışmada, stokiyometrinin ve SiO₂ katkısının BaTiO₃'ün mikroyapı özelliklerine etkisi incelenmiştir. Numune bileşimleri bu incelemeler için 3 gruba ayrılmıştır. 1. grup numuneler Ba/Ti oranları 1.0025, 1.0, 0.98 olacak şekilde hazırlanmıştır. SiO₂ katkısının mikroyapıya etkisinin incelenmesi için ise Ba/Ti oranı 1.0025, 1.0, 0.98 olan ve 0.02 mol SiO₂ içeren ikinci grup numuneler hazırlanmıştır. TiCl₃ ilavesinin, toz olarak bileşime katılan TiO₂'e göre mikroyapının homojenliğine etkisini incelemek amacıyla, 3. grup numune bileşimi hazırlanmıştır. Stokiyometrik orandaki baryum titanat'a TiO₂'ün molce % 0.2'si TiCl₃ olarak ilave edilmiştir. Numuneler klasik seramik üretim yöntemine göre hazırlanarak 1250, 1275, 1300, 1335, 1360°C'de 1, 3, 5, 10 saatlik sürelerde sinterlenmiştir.

Tüm numunelerin bulk yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçlarından, stokiyometrik orandaki baryum titanat'a TiO₂'ün molce % 0.2'si TiCl₃ şeklinde ilave edilerek hazırlanan kompozisyona ait bulk yoğunluğunun, BaTiO₃'ün teorik yoğunluğuna yaklaştığı görülmektedir. SiO₂ ilavesinin BaTiO₃'ün bulk yoğunluğunun artmasına neden olduğu bulunmuştur.

Yapılan X-ışınları analizinde Ba fazla numunede tetragonal BaTiO₃, kübik BaTiO₃ ve Ba₄Ti₁₂O₂₇ fazları, Ti fazla numunede tetragonal BaTiO₃, kübik BaTiO₃, Ba₄Ti₁₂O₂₇ ve Ba₂Ti₅O₁₂ fazları bulunmuştur. Stokiyometrik ve TiCl₃ ilaveli kompozisyonda tetragonal BaTiO₃ fazı içermektedir. Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu çalışmasında kompozisyonların mikroyapı özellikleri incelenmiştir.

TiCl₃ ve SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonlar, stokiyometrik BaTiO₃, Ba ve Ti zengin kompozisyonlar ile karşılaştırıldığında TiCl₃ ve SiO₂ ilavesinin BaTiO₃'ün bulk yoğunluk değerlerini ve mikroyapı özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

SUMMARY

The Effect of Stoichiometry and SiO₂ Addition on the Microstructure of Barium Titanate

In this work, the effect of stoichiometry and the SiO₂ addition on the microstructure of BaTiO₃ were investigated. The sample compositions were divided into three groups. The first group of samples had Ba/Ti ratios of 1.0025, 1.0 and 0.98. In order to determine the effect of SiO₂ addition on microstructure of BaTiO₃, the second group of samples had Ba/Ti ratios of 1.0025, 1.0, 0.98 and contained 0.02 mole SiO₂. The third group of samples were prepared by adding 0.2 mole% TiO₂ as TiCl₃ the stoichiometric composition in order to investigate the effect of TiCl₃ addition on the microstructural homogeneity. All the samples were prepared by conventional ceramic processing method. The samples were sintered at 1250 , 1275 , 1300 , 1335 and 1360°C for 1, 3, 5 and 10 hours.

The bulk densities of all the sintered samples were determined. The results showed that samples prepared by adding 0.2 mole% TiO₂ as TiCl₃ to the stoichiometric composition reached about the theoretical bulk density value of BaTiO₃. The addition of SiO₂ to BaTiO₃ enhanced the densification of BaTiO₃.

The XRD studies done on the samples revealed that Ba excess samples formed tetragonal BaTiO₃, cubic BaTiO₃, Ba₄Ti₁₂O₂₇ phases and Ti excess samples had tetragonal BaTiO₃, cubic BaTiO₃, Ba₄Ti₁₂O₂₇ and Ba₂Ti₅O₁₂ phases. The stoichiometric samples and TiCl₃ added samples yielded only tetragonal BaTiO₃ phase. SiO₂ added samples had tetragonal BaTiO₃, Ba₄Ti₁₂O₂₇, and Ba₂Ti₅O₁₂ phases. The microstructural properties of compositions were investigated to the study of Optic Microscope and Scanning Electron Microscope.

The addition of TiCl₃ and SiO₂ affected the bulk density of BaTiO₃ and microstructural properties in positive way compared to the stoichiometric BaTiO₃ and the compositions rich in Ba and Ti.

ŞEKİL LİSTESİ	SAYFA
Şekil 1.1 Baryum titanat'ın kristal yapısı	2
Şekil 1.2 Baryum titanat birim hücrelerinin sıcaklıkla yapısal değişimi	3
Şekil 1.3 Baryum titanat'ın üretim şeması	5
Şekil 1.4 Royce-Roy'un çalışmasına göre BaO- TiO ₂ denge diyagramı	6
Şekil 1.5 Kirby ve Wechsler'in çalışmasına göre BaO- TiO ₂ denge diyagramı	7
Şekil 1.6 Perovskit latis içindeki (111) ikizi	10
Şekil 2.1 Numune hazırlama akım şeması	14
Şekil 3.1 Ba/Ti = 1.0025 olan toplam 2.0025 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 1) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi	18
Şekil 3.2 Ba/Ti = 1.0 olan toplam 2.0 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 2) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi.	20
Şekil 3.3 (a) Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ile değişimi	21
Şekil 3.3 (b) Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme süresi ile değişimi	22
Şekil 3.4 1, 2 ve 3 kodlu kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ile değişimi	22

Şekil 3.5 Ba/Ti = 1.0025 olan 2.0025 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 1A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi	24
Şekil 3.6 (a) Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ile değişimi	25
Şekil 3.6 (b) Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme süresi ile değişimi	26
Şekil 3.7 Ba/Ti = 0.98 olan 2.02 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 3A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi	27
Şekil 3.8 1A, 2A ve 3A kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinter sıcaklığı ile değişimi	28
Şekil 3.9 Ba/Ti = 1.0 olan 2 mol karışıma TiO ₂ 'in molce % 0.2'sinin TiCl ₃ olarak ilave edilmiş kompozisyonun (kod 21) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.	29
Şekil 3.10 1A, 2A ve 3A kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun(g/cm ³) sinter sıcaklığı ile değişimi	30
Şekil 3.11 1 kodlu kompozisyona ait difraksiyon paterni	32
Şekil 3.12 2 kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	33
Şekil 3.13 3 kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	34
Şekil 3.14 1A kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	35
Şekil 3.15 2A kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	36
Şekil 3.16 3A kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	37

Şekil 3.17 21 kodlu kompozisyonun difraksiyon analizi	38
Şekil 3.18 1 kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b) 1250 ⁰ C/ 10 saat, c)1275 ⁰ C/1 saat, d) 1275 ⁰ C/10 saat, e) 1300 ⁰ C/1 saat, f) 1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	41
Şekil 3.19 2 kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b)1250 ⁰ C/10 saat, c)1275 ⁰ C/1 saat, d)1275 ⁰ C/10 saat, e)1300 ⁰ C/1 saat, f)1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	42
Şekil 3.20 3 kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b) 1250 ⁰ C/10 saat, c) 1275 ⁰ C/1 saat, d) 1275 ⁰ C /10 saat, e) 1300 ⁰ C/1 saat, f) 1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	43
Şekil 3.21 1A kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b)1250 ⁰ C/10 saat, c)1275 ⁰ C/1 saat, d)1275 ⁰ C/10 saat, e)1300 ⁰ C/1 saat, f)1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	44
Şekil 3.22 2A kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b)1250 ⁰ C/10 saat, c)1275 ⁰ C/1 saat, d)1275 ⁰ C/10 saat, e)1300 ⁰ C/1 saat, f)1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	45
Şekil 3.23 3A kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b)1250 ⁰ C /10 saat, c) 1275 ⁰ C/1 saat, d) 1275 ⁰ C/10 saat, e) 1300 ⁰ C/1 saat, f) 1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	46
Şekil 3.24 21 kodlu kompozisyonun a) 1250 ⁰ C/1 saat, b)1250 ⁰ C/10 saat, c) 1275 ⁰ C/1 saat, d) 1275 ⁰ C/10 saat, e) 1300 ⁰ C/1 saat, f) 1300 ⁰ C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları	47
Şekil 3.25 1 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1250 ⁰ C/1 saat b) 1250 ⁰ C/1 saat Geri saçılım elektron görüntüsü	48
Şekil 3.26 2 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1300 ⁰ C/1 saat b) 1300 ⁰ C/1 saat Geri saçılım elektron görüntüsü	49

- Şekil 3.27** 3 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1300⁰C/1 saat, b) 1300⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü. 50
- Şekil 3.28** 21 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1300⁰C/1 saat, b) 1300⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektronları görüntüsü. 50
- Şekil 3.29** Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1 kodlu kompozisyona ait 1335⁰C/1 saat, b) 2 kodlu kompozisyona ait 1335⁰C/1 saat, c) 3 kodlu kompozisyona ait 1335⁰C/1 saat, d) 3 kodlu kompozisyona ait 1335⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü, e) 21 kodlu kompozisyona ait 1335⁰C/1 saat. 51
- Şekil 3.30** Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1saat, b) 1 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/ 1saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü, c) 2 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/ 1saat, d) 3 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/ 1saat, e) 3 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü, f) 21 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat 52
- Şekil 3.31** Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1A kodlu kompozisyona ait 1250⁰C/ 1saat, b) 1A kodlu kompozisyona ait 1300⁰C/1 saat, c) 2A kodlu kompozisyona ait 1250⁰C/1 saat, d) 2A kodlu kompozisyona ait 1300⁰C/1 saat, e) 3A kodlu kompozisyona ait 1250⁰C/1 saat, f) 3A kodlu kompozisyona ait 1300⁰C/1 saat 53

TABLO LİSTESİ**SAYFA**

Tablo 2.1 Numunelerin kodlarına göre bileşimleri	12
Tablo 2.2 BaCO ₃ 'ün kimyasal analizi	13
Tablo 2.3 TiO ₂ 'ün kimyasal analizi	13
Tablo 2.4 SiO ₂ 'ün kimyasal analizi	13
Tablo 3.1 Ba/Ti = 1.0025 olan toplam 2.0025 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 1) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	17
Tablo 3.2 Ba/Ti = 1.0 olan toplam 2.0 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 2) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	19
Tablo 3.3 Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	21
Tablo 3.4 Ba/Ti = 1.0025 olan 2.0025 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 1A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	23
Tablo 3.5 Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	25
Tablo 3.6 Ba/Ti = 0.98 olan 2.02 mol karışıma 0.02 mol SiO ₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 3A) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi	26
Tablo 3.7 Ba/Ti = 1.0 olan 2 mol karışıma TiO ₂ 'ün molce % 0.2'sinin TiCl ₃ olarak ilave edilen kompozisyonun (kod 21) bulk yoğunluğunun (g/cm ³) sinterleme sıcaklığı ve süresine ile değişimi	28

Tablo 3.8 Difraksiyon paternlerinde tespit edilen a) kübik BaTiO₃, b) tetragonal BaTiO₃ c) Ba₂Ti₅O₁₂ ve d) Ba₄Ti₁₂O₂₇ fazlarının ASTM kartları 39 - 40



1.GİRİŞ

Ferroelektrik baryum titanat'ın bulunuşu, dielektrik malzemelerin bugünkü devrini açmıştır. Buluş 2. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşmiştir. Yüksek dielektrik sabiti ilk olarak 1942 yılında Amerika Bileşik Devletleri'nde Amerikan Lava Co. şirketi tarafından bulunmuştur. Stokiometrik bileşiminde saf baryum titanat oda sıcaklığında $10^{10} \Omega.cm$ 'nin üstünde özdirenç göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı baryum titanat, bugünkü kullanımda olan temel bir seramik dielektrik kapasitör malzemesi haline gelmiştir. Seramik kapasitörler elektrik enerjisinin depolanmasında, akım geçişinin bloke edilmesinde ve alternatif akımın geçişinin kontrolünde kullanılmaktadır [1].

Baryum titanat'a Sb_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 gibi katkı maddelerinin ilave edilmesi ile yarı iletken özellik kazanmaktadır. Baryum titanat'da yarı iletkenlik özelliği, bileşimindeki katyonların değeriği değıştiğinde ortaya çıkar. Elektrik iletimi elektronlarla bu farklı değeriğteki katyonlar arasında olmaktadır. Değeriğ değışimi iki yöntemle sağlanmaktadır. Birinci yöntemde, stokiometrik bileşimdeki baryum titanat indirgen bir atmosferde ısıtılır ve yapıda oksijen boşlukları oluşturulur. Perovskit yapıdan x kadar oksijen atomunun kaybı x kadar Ti^{+4} iyonunun Ti^{+3} iyonuna dönüşmesine yol açar. Bu sırada malzeme krem renkten mavimsi gri renge döner ve yarı iletkenlik kazanır. İkinci yöntem ise yapıdaki iki değeriğli Ba iyonlarının bir kısmı üç değeriğli (Y, La vb.) ve dört değeriğli Ti iyonlarının bir kısmı da beş değeriğli (Ta, Sb vb.) elementlerle değıştirilmesidir. Genellikle yarı iletken malzeme üretiminde bu yöntem kullanılmaktadır. Her iki reaksiyon sonucu kristal yapıda oluşan şarj dengesizliği Ti iyonlarının (Ti^{+4})'den (Ti^{+3})'e indirgenmesiyle sağlanır[2].

PTC resistör veya termistör olarak tanımlanan ve artan sıcaklıkta aşırı özdirenç artışı gösteren malzemeler yarı iletken baryum titanat'dan yapılıır. PTC artan sıcaklıkla özdirenç artma katsayısı anlamına gelen "Pozitive Temperature Coefficient" kelimelerinin baş harflerinden oluşmuştur. Platin esaslı malzemeler hariç tutulursa, PTC termistörleri iki grupta toplamak mümkündür. Birinci grupta, n-tipi ve p-tipi klasik silikon esaslı yarı iletken malzemeler yer alır. Ancak bu malzemelerde PTC özellikle $\%(0.8)/^{\circ}C$ gibi düşük bir mertebededir. İkinci grup ise, $\%(70)/^{\circ}C$ gibi çok yüksek PTC özellik gösteren baryum titanat esaslı seramik malzemelerden oluşur. PTC termistörlerin kullanımında bu malzemelerin Curie sıcaklığın üstünde gösterdikleri aşırı özdirenç artışından yararlanılmaktadır.

Baryum titanat ile ilgili bilimsel araştırmalarda katkıların baryum titanat'ın elektriksel özelliklerine ve mikroyapısına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, daha önce yapılmış çalışmalar temel alınarak stokiometrinin, SiO_2 katkısının ve $TiCl_3$ 'ün baryum titanat'ın mikroyapısına etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik numune bileşimlerinde, Ba/Ti oranları 1.0025, 1.0, 0.98 olacak şekilde hazırlanmıştır. SiO_2 katkısının mikroyapıya etkisinin incelenmesi için ise Ba/Ti oranı 1.0025, 1.0, 0.98 olan kompozisyonlara 0.02 mol SiO_2 katılarak ikinci grup numuneler hazırlanmıştır.

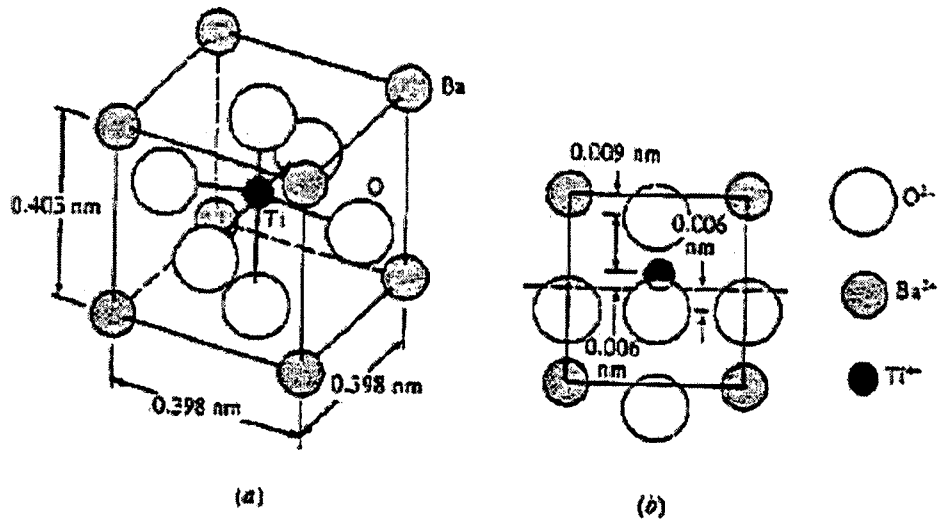
Stokiometrik orandaki baryum titanat numunelerin bileşimi hazırlanırken TiO_2 molce %0.2'si TiCl_3 olarak ilave edilmiştir. TiCl_3 ilavesinin toz olarak bileşime katılan TiO_2 göre mikroyapısının homojenliğine etkisini incelemek amacıyla hazırlanmıştır.

Numuneler ötektik sıcaklığın altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda mikroyapıda meydana gelen değişikliklerin incelenmesi için sinter sıcaklıkları 1250, 1275, 1300, 1335 ve 1360°C olarak seçilmiştir. Süreye bağlı olarak mikroyapı değişimlerinin incelenebilmesi için seçilen sinterleme süreleri 1, 3, 5, 10 saat'dir.

1.1 Baryum Titanat'ın Kristal Yapısı

Stokiometrik bileşimde baryum titanat yalıtkan olup yüksek dielektrik özelliğe sahiptir. Bu nedenle baryum titanat elektronikte kapasitör yapımında kullanılan ve bu alanda önemini koruyan ve henüz alternatifi olmayan önemli bir seramik malzemedir.

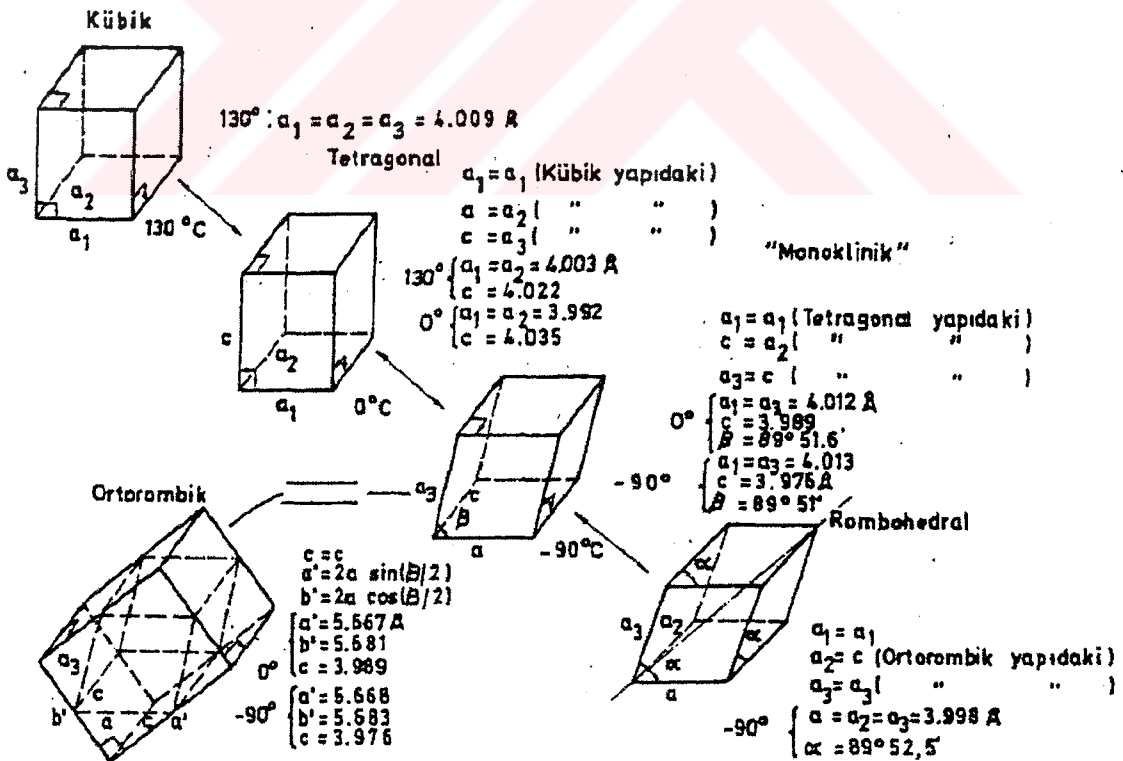
Baryum titanat 19. yüzyılda Rus mineralojist, Count Perovski tarafından isimlendirilen Perovskit yapıda kimyasal bileşimi ABO_3 olan bir seramik malzemedir. Şekil 1.1'de verilen kristal yapıda A iki değerlikli Ba ve B ise Ti elementini temsil etmektedir. Baryum titanat kübik perovskit yapıda Ti iyonları küp merkezinde yer alır ve her bir Ti iyonu 6 oksijen atomuyla çevrilmiştir. Ba iyonları ise küp köşelerinde bulunur [3].



Şekil 1.1 Baryum titanat'ın kristal yapısı [4].

BaO-TiO₂ faz diyagramına göre [6] BaTiO₃ 1460°C'nin üzerinde kararlı bir hekzagonal yapıya sahiptir. 1460°C'nin altında perovskit yapıya dönüşür, 130°C'de uzayarak tetragonal yapı oluşur ve aynı zamanda malzeme ferroelektrik özellik kazanır.

Şekil 1.2'de baryum titanat birim hücrelerinin sıcaklıkla yapısal değişimi verilmiştir. Baryum titanat'da kübik yapı 130°C'nin üstünde kararlıdır. Bu sıcaklığın altında belli yöndeki paralel küp yüzey düzlemlerindeki B atomları birbirine hafifçe yaklaşır ve diğer düzlemdekiler ise uzaklaşarak yapı tetragonale dönüşür. Oda sıcaklığında tetragonal yapıda c/a oranı 1.0098'dir. Kafes yapıda olan bu değişiklik, baryum titanat bünyesinde aniden elektriksel polarizasyon oluşturur. Bu TiO₆ oktahedra merkezinde yer alan küçük Ti⁴⁺ iyonlarının merkez noktadan biraz kaymasından kaynaklanır. Daha düşük sıcaklıklarda (0°C'de ve -90°C) baryum titanat gene yapı değişikliğine uğrar. Baryum titanat, 0°C'de küpün bir yüzey köşegeni boyunca uzamasıyla ortorombik yapıya dönüşmektedir. -90°C ise rombohedral yapıya dönüşüm görülmektedir. Ancak bu değişimler PTC özelliği etkilemediğinden önemli değildir. Baryum titanat'da kübik-tetragonal yapı değişikliğinin olduğu ve Curie sıcaklığı olarak tanımlanan 130°C'de hem PTC özelliğinin ortaya çıkması ve hem de ani polarizasyonun oluşması bu iki faktörün birbirleri ile yakından bağlı olduğunun bir göstergesidir [2].



Şekil 1.2 Baryum titanat birim hücrelerinin sıcaklıkla yapısal değişimi [5].

1.2 Baryum Titanat'ın PTC Özelliği

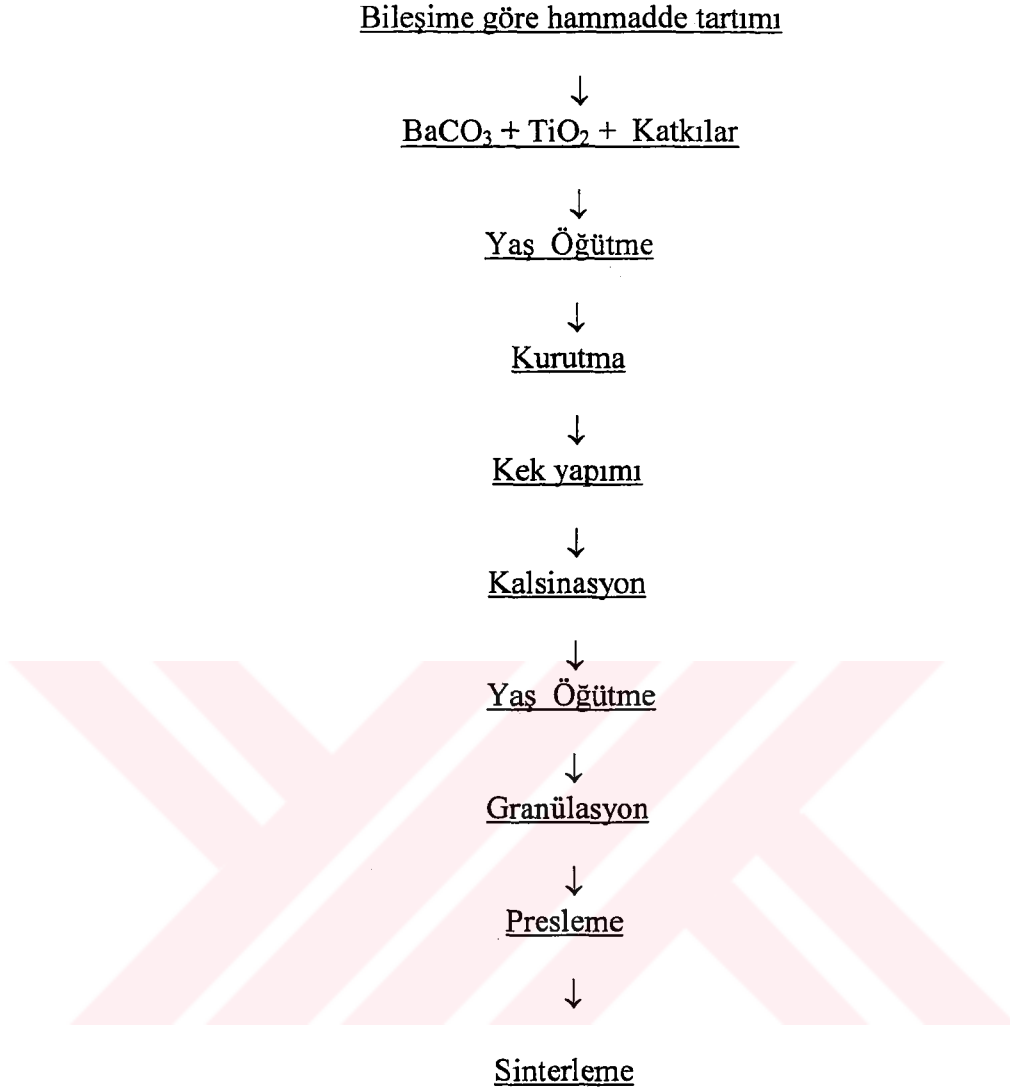
Katkılı baryum titanat'ta PTC özelliğın başladığı sıcaklık, bu yapıdaki malzemenin kristal yapısının tetragonal'den kübik yapıya dönüştüğü sıcaklıktır. Bu sıcaklığa malzemenin Curie sıcaklığı denir. PTC resistör veya termistör olarak tanımlanan ve artan sıcaklıkta aşırı özdirenç artışı gösteren malzemeler yarı iletken baryum titanat'dan yapılıır. PTC artan sıcaklıkla özdirenç artma katsayısı anlamına gelen "Pozitive Temperature Coefficient" kelimelerinin baş harflerinden oluşmuştur. Platin esaslı malzemeler hariç tutulursa, PTC termistörleri iki grupta toplamak mümkündür. Birinci grupta, n-tipi ve p-tipi klasik silikon esaslı yarı iletken malzemeler yer alır. Ancak bu malzemelerde PTC özellik $\%(0.8)/^{\circ}\text{C}$ gibi düşük bir mertebededir. İkinci grup ise, $\%(70)/^{\circ}\text{C}$ gibi çok yüksek PTC özellik gösteren baryum titanat esaslı seramik malzemelerden oluşmaktadır. PTC termistörlerin kullanımda bu malzemelerin Curie sıcaklığın üstünde gösterdikleri aşırı özdirenç artışından yararlanılmaktadır[2].

Baryum titanat'ın üretiminde kullanılan hammaddede genellikle safsızlık olarak SiO_2 ve Al_2O_3 bulunduğundan, PTC özelliğe yaptıkları olumsuz etki genellikle stokimetric orandan biraz daha fazla TiO_2 kullanarak giderilir. Ayrıca bu üçlü sistem 1160°C gibi düşük bir sıcaklıkta sıvı faz oluşturmakta ve tane büyümesini etkilemektedir. Bu da termistör üretiminde mikroyapı kontrolü açısından önemli bir durumdur.

PTC termistörlerin kullanım alanlarının başında sıcaklık kompensasyon sistemleri gelmektedir. Diğer önemli kullanım alanları ise elektrik motorlarını ve bazı tür transformatörleri aşırı ısınmaya karşı korumak için kullanılan akım limitörleridir. Renkli televizyonlarda kalıcı manyetik alanların giderilmesinde de kullanılır. Ayrıca telefon hatlarında akım kontrolü sağlamak ve kısa devre durumlarında ses seviyesini sabit tutmak için PTC termistörlerinden yararlanılır. PTC baryum titanat termistörleri sabit sıcaklık ısıtıcı eleman üretiminde yaygın kullanım alanına sahiptir. Bunlara örnek olarak, yiyecekleri sabit sıcaklıkta tutan tepsiler, saç kurutma makinaları, sivrisinek kovucuların ısıtıcıları ve hatta elektronik devreleri sabit sıcaklıkta tutan ısıtıcı sistemler gösterilebilir.

1.3 Baryum Titanat'ın Üretim Yöntemi

Baryum titanat üretiminde, geleneksel seramik üretim yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 1.3'de baryum titanat'ın genel üretim şeması verilmiştir. Bu üretim yöntemine göre hammaddelerin kurutulup rutubeti alındıktan sonra gerekli katkıları yapılarak bileşimler hazırlanır. Daha sonra homojenizasyonu sağlamak ve uygun tane boyutu elde etmek için bileşim öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulur.



Şekil 1.3 Baryum titanat'ın üretim şeması.

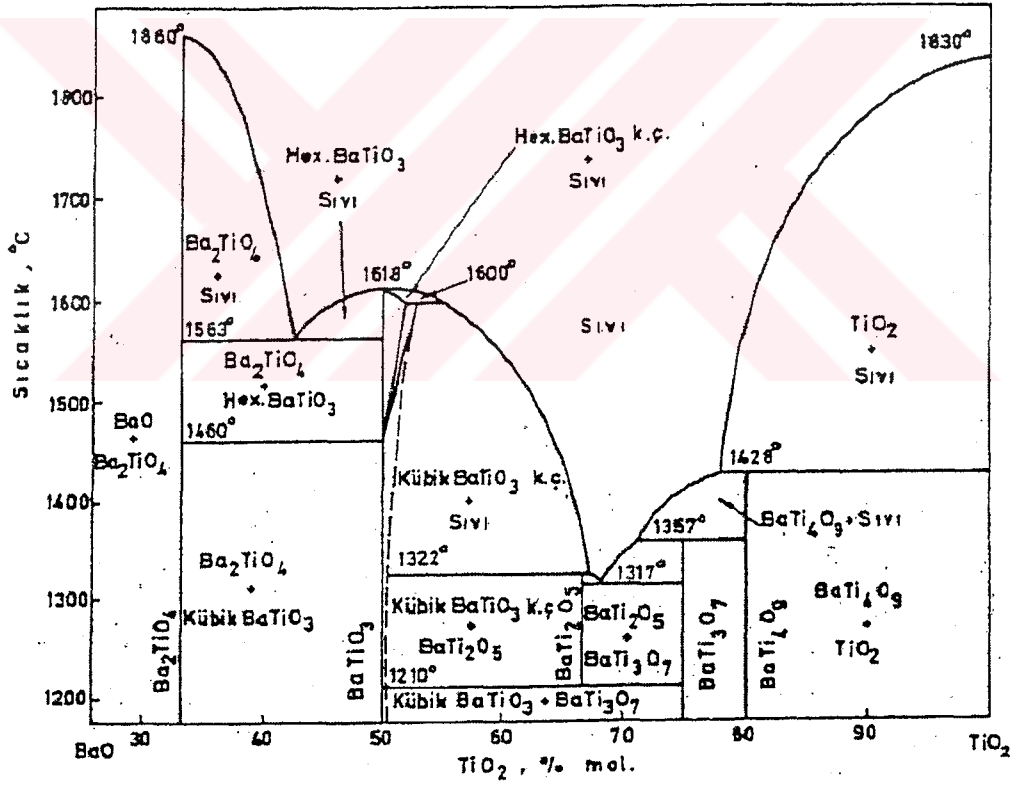
Öğütmeden gelebilecek safsızlıkları önlemek amacıyla öğütmenin yapılacağı kavanozun içi düşük küllü lastikle kaplanarak, aşınmaya dirençli ZrO₂ bilyalar kullanılır. Kavanozun yüklenmesinde ağırlıkça 1 birim katı madde, 1.5-2 birim saf su ve 3 birim ZrO₂ bilya karışımı esas alınır. Kavanozda öğütme işlemi tamamlanır. Öğütme sonunda sulu karışım emaye küvetlere alınarak etüvde kurutulur.

İlk öğütme sonunda bileşim, sinterleme öncesi kalsinasyon işleminden geçirilir. Bunun amacı ilk reaksiyonların olmasını sağlamak ve sinterleme sonrası görülebilecek küçülmeleri azaltmaktır. Kalsinasyon işlemi için kek basılır. Nemlendirilen tozlar basınç altında kalıplarda şekillendirilir. Kalsinasyon işlemi yapılır. Kalsinasyon sonrası elde edilen kekler havanda parçalanarak elekten geçirilir ve tekrar bilyalı değirmende öğütülür. Öğütülen malzeme etüvde kurutulur ve kalsinasyon işleminin

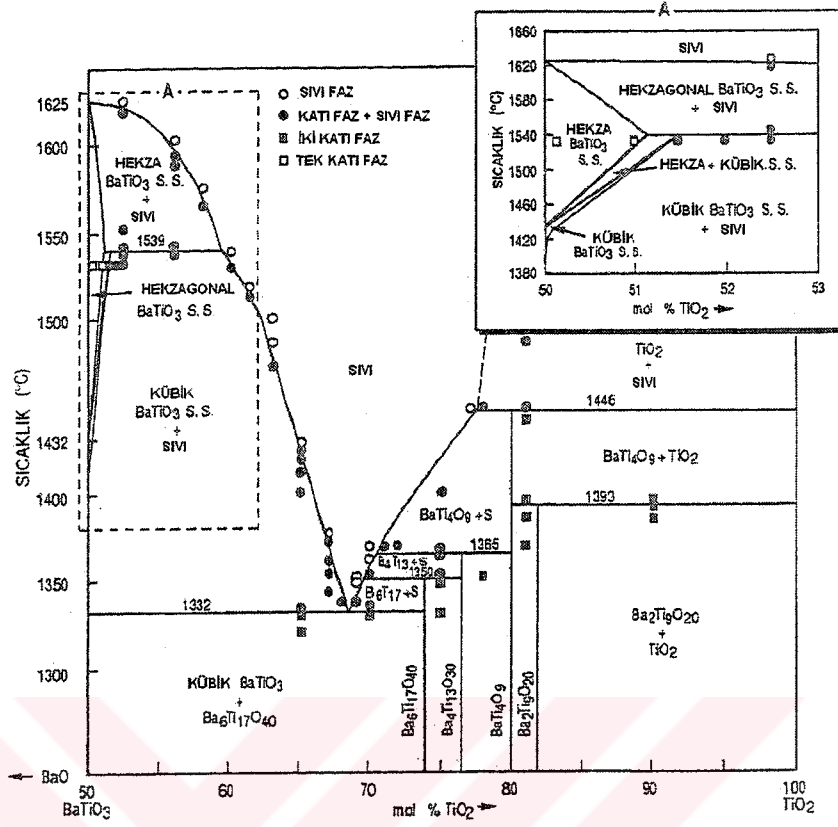
sonra malzemeye şekil vermek amacıyla yapılacak presleme için hazırlanır. Presleme işleminden sonra malzeme sinterlenir. Malzemenin mikroyapı ve elektriksel özellikleri sinterleme sıcaklığıyla değişmektedir.

1.4 BaO-TiO₂ Denge Diyagramı

BaO-TiO₂ sisteminde faz dengesi BaTiO₃'ün dielektrik sabitinin ve ferroelektrik özelliğinin bulunmasıyla önem kazanmıştır. Royce Roy'un 1955'de çalıştığı BaO-TiO₂ faz diyagramı ile Kirby ve Wechsler'in 1991 yılında çalıştığı BaO-TiO₂ faz diyagramı referans olarak kullanılmıştır. Kirby'in 1991 yılında BaO-TiO₂ sistemi üzerine yaptığı çalışmada Royce-Roy'un çalışmasında bulunduğu baryum titanat'ın faz ilişkileri ile aynı şekilde bulmuştur [6,7].



Şekil 1.4 Royce-Roy'un çalışmasına göre BaO-TiO₂ denge diyagramı [6].



Şekil 1.5 Kirby ve Wechsler'in çalışmasına göre $BaTiO_3$ - TiO_2 denge diyagramı [7].

Royce-Roy'un çalışması Şekil 1.4'de, Kirby ve Wechsler'in çalışması ise Şekil 1.5'de verilmiştir. Fakat bu iki çalışma arasında farklılıklar da bulunmaktadır. Kirby ve Wechsler'in çalışmasında saf, stokiometrik $BaTiO_3$ erime sıcaklığı $1625^\circ C$ olarak bulunmuştur. Royce-Roy'a göre bu sıcaklık $1618^\circ C$ 'dir. Stokiometrik $BaTiO_3$ kübik hekzagonal dönüşüm sıcaklığı $1432^\circ C$ 'dir ve bu sıcaklık Royce-Roy çalışmasından $30^\circ C$ daha düşüktür. Kirby ve Wechsler'in çalışmasında $BaTiO_3$ ile $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ arasındaki ötektik reaksiyon sıcaklığı $1332^\circ C$ 'dir. Bu sıcaklık çeşitli kaynaklarda ise $1312^\circ C$, $1320^\circ C$, $1332^\circ C$ gibi değişkenlik göstermektedir [8,9,6].

Kirby ve Wechsler'in çalışmasında BaO - TiO_2 sisteminin Ti zengin fazları $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 'dir. Royce-Roy'un çalışmasına göre Ti zengin fazlar $BaTi_2O_5$, $BaTi_3O_7$, $BaTi_4O_9$ 'dir. Kirby'e göre Royce-Roy'un çalışmasında bulunan $BaTi_2O_5$ fazı ötektik sıcaklığının altında stabil değildir. Bazı araştırmacılar, TiO_2 fazlasının ötektik sıvı verdiğini, ötektik sıvının varlığının ise yalnızca yoğunlaşmaya yardımcı olmakla kalmayıp, bununla birlikte $BaTiO_3$ 'daki düzensiz tane büyümesini

artırdığını belirtmişlerdir. Değişik kaynaklarda ise bu ötektik sıvının davranışı tartışma konusudur [8].

1.5 Baryum Titanat'ın Mikroyapısı

Baryum titanat'ın tane büyüme davranışı Ba/Ti oranındaki çok küçük bir değişikliğe bile aşırı duyarlıdır. Ba/Ti oranı 1.0'den küçük olduğunda normal olmayan (aşırı tane büyümesi) görülmektedir[10]. Aşırı tane büyümesi ortalama tanelerden farklı olarak hızlı tane büyümesi ile tane boyutu limitlerini aşması olarak bilinmektedir [11]. Tane boyutu 100 μm 'den büyük iri taneler, tane boyutu 2 μm olan ince matris içinde oluşmaktadır. Bunun aksine Ba/Ti oranı 1.0'den büyük olduğunda düzenli tane yapısı oluşmaktadır. Ba/Ti oranının kontrolü ile 1mm boyutunda kaba taneli yapı elde edilebilmesi mümkündür [10].

Ti fazla baryum titanat'ın tane büyüme davranışı sinterleme sıcaklığının, ötektik sıcaklığının (1332°C) altında veya üstünde olmasına bağlı olarak değişir. Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1250°C de 10 saat sinterlenmiş 0.1 mol TiO_2 katkılı baryum titanat ince taneli matris içinde aşırı büyümüş tanelerin oluşumu gerçekleşmiştir. İnce taneli matrise karşılık hemen hemen bütün aşırı büyümüş taneler (111) ikizleri içerirler. İkizlenme baryum titanat tanelerinin tercihli yönleneşine neden olmaktadır [12].

Rios ve arkadaşlarının [13] çalışmalarında molce %0.1, 0.2 ve 0.4 TiO_2 fazlası içeren baryum titanat'ın aşırı tane büyüme kinetiği incelenmiştir ve bu inceleme sonucunda matris tane boyutunun TiO_2 fazlasına bağlı fakat tavlama sıcaklığına bağlı olmadığını bulmuşlardır. Normal olmayan tane büyümesinin ötektik sıcaklığının üstünde daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir. TiO_2 fazlası içeren BaTiO_3 sistemi oldukça ilginç bir sistemdir. Bu sistemde aşırı tane büyümesinin gerçekleştiği bilinmektedir.

Değişik kaynaklarda 1332°C 'de BaTiO_3 ve $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ arasında ötektik sıvının yapısı tartışma konusudur. Bazı araştırmacılar aşırı tane büyümesinin ötektik sıcaklığın altında olduğunu belirtmişlerdir. Aşırı tane büyümesi, tane büyümesi bastırılmış ince taneli matris içinde başlamaktadır. Teorik ve deneysel verilerden normal olmayan tane büyümesinin ötektik sıcaklığın üstünde daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Yaptıkları bu çalışmada matris tane boyutunun sıcaklık ve zamanla değil, yalnızca TiO_2 fazlasına bağlı olarak değiştiği sonucu çıkarmışlardır.

Krasevec'e göre baryum titanat'ta (111) düzlemindeki ikizler Curie sıcaklığının altında olduğu gibi üstünde de olabilmektedir. Ferroelektrik domainlerin yerleşimleri Curie

sıcaklığının üstünde bu ikizlerden etkilenmelerine rağmen, ikizler ferroelektrik özellikten etkilenmezler. Krasevec'e göre de aşırı tane büyümesi bu ikizlerin ilerlemesi ile oluşur. Normal olmayan tane büyümesi ötektik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda katı hal mekanizması ile oluşmaktadır. İkizlerin oluşumu numune hazırlama parametrelerine tane boyutuna, sıcaklığa, çevre atmosferine, yüzey ve katı hal difüzyonuna bağlıdır [14].

Lin ve arkadaşlarının çalışmasına göre de, yüksek saflıktaki stokiometrik $BaTiO_3$ tozları pratikte ticari kaynaklardan bulunamamaktadır. Literatürde saf $BaTiO_3$ tozlarının sinterlenmesinde dikkat edilmesi gereken bir şey de nonstokiometrik olmasıdır. Çoğunlukla nonstokiometrik tozlar çeşitli seviyelerde yüksek oranda SiO_2 yanında CaO , SiO_2 , Al_2O_3 içerirler. Geleneksel olarak TiO_2 fazlası sinterleme özelliklerini artırırken, BaO fazlası sinterlemeyi azaltmaktadır. Baryum titanat'ın sinterleme çalışmalarının açıklanmasında, yoğunlaşma için yapılmış hız mekanizmaları yetersiz kalmaktadır[15].

$BaTiO_3$ 'ün sinterlenmesinde karşılaşılan zorluklar iki temel görüş ile açıklanmaktadır. Bu zorlukların birinci $BaO-TiO_2$ sisteminde $1332^\circ C$ 'de $BaTiO_3-Ba_6Ti_{17}O_{40}$ çok düşük sıvı ötektik sıcaklığıyla ilgilidir. İkincisi ise başlangıç tozunun içerdiği safsızlıklardır. $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ 'in oluşturdukları fazlar sıvı dönüşüm sıcaklığının $1250^\circ C$ 'ye düşürmektedir ve yüksek sinterleme sıcaklığında çalışmak mümkün değildir. Bunun sebebi de $1430-1460^\circ C$ hekzagonal faz dönüşümü olmasıdır. $BaTiO_3$ bileşimlerinin katı hal sinterleme çalışmaları için uygun çalışma sıcaklığının $1250^\circ C$ 'nin altında kalmaktadır. Düşük sinterleme sıcaklığının seçilmesi plaka tipi tanenin (111) düzlemi boyunca büyümesine sebep olur.

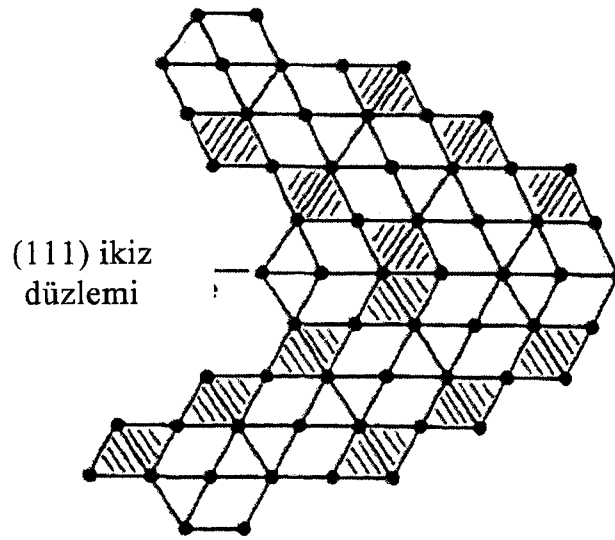
Ti fazla içeren saf baryum titanat'taki aşırı tane büyümesi, Oppolzer ve Schelms tarafından da çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmaya göre aşırı tane büyümesi ikizlenme ile alakalıdır. İkizler (111) yönündedir. Ötektik sıcaklığın altındaki sıcaklıkta normal olmayan aşırı tane büyümesi katı hal mekanizması ile gerçekleşir (difüzyon, yüzey difüzyonu). Bu yüzden büyüyen tane ikiz plaka tipindedir [16].

Ho-Yong Lee ve arkadaşlarının çalışmasına göre ise ötektik sıcaklığının üstünde baryum titanat'ın sinterlenmesinde ikinci aşırı tane büyümesi meydana gelir. İkinci aşırı tane büyümesi sırasında normal olmayan taneler birbirlerine değmediği sürece taneleri 1 cm oluncaya kadar büyümeye devam ederler. Bütün bu taneler çift (111) ikizleri içerirler. Bu ikizler (111) ikiz düzlemlerinde birleşme mekanizması ile ortaya çıkmışlardır [17].

BaTiO₃ hava ortamında sinterlendiğinde (101) ikizleri gibi, (111) ikizleri de mikroyapıda bulunmaktadır. (101) ikizleri kübik tetragonal değişim süresince meydana gelmektedir. Bu ikizler bu sebepten dolayı mekanik ikizler olarak bilinmektedir. Diğer bir taraftan da (111) ikizleri BaTiO₃'ün sinterlenmesi esnasında oluşur ve bunlar mekanik ikizlerden farklıdır. (111) ikizleri özellikle normal olmayan bir şekilde büyümüş tanelerde görülmektedir. Bu yüzden BaTiO₃'da (111) ikizlerinin normal olmayan tane büyümesine yol açtığı bulunmuştur [18].

Bazı sistemlerde aşırı tane büyümesi tercihli yönelmeyi belirtmektedir. Bunlar çubuk tipi veya plaka tipi tane morfolojileridir. Seramiklerde anizotropik tane büyümesi genellikle istenmemektedir. Bunun sebebi ise tane büyüme kontrolünün zor olması kabalaşmaya neden olarak heterojen bir mikroyapı oluşturarak, malzemenin fiziksel özelliklerini kötü etkilemesidir. TiO₂ fazlası içeren kimyasal saflıktaki polikristalin baryum titanat'ta TiO₂, indirgeyici atmosferden etkilenmektedir. İkizlenmeler tane büyümesi sırasında görülmektedir. İkiz tanelerinin sayısının Ti⁺³ konsantrasyonu ile orantılıdır. Ti fazlalı baryum titanatın elektrik özellikleri, Curie sıcaklığının üstünde ikizlerin miktarına bağlıdır. 1320°C'nin üstünde TiO₂ fazlasının BaTiO₃ ile reaksiyona girmesi sonucu Ba₆Ti₁₇O₄₀ ötektik fazı oluşmaktadır.

BaTiO₃'ün analizinde (111) ikizlerinin Ti₂O₉¹⁰⁻ grup metastabil hegzagonal fazda olduğu belirtilmiş fakat bunu kanıtlayacak deneysel bir çalışma henüz yapılmamıştır. HRTEM ve EELS analizleri sonucunda (111) ikizlerinin Ba-O_{3-x}[V_δ] ve (Ti^{4-x})₂O_{9-x}(V_δ)¹⁰⁻ kusurlarla oluşmaktadır.



Şekil 1.6 Perovskit latis içindeki (111) ikizi [14].

Yapılan çalışmada stokiometrinin ve SiO_2 ilavesinin BaTiO_3 'ün mikroyapı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Numunelerin sıcaklık ve süreyle bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen değişikliklerin incelenmesi hedeflenmiştir. TiCl_3 ilave edilen kompozisyon ise toz olarak bileşime katılan TiO_2 'e göre TiCl_3 'ün mikroyapının homojenliğine etkisini incelemek amacıyla hazırlanmıştır.

Bu irdemenin yapılabilmesi için farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin bulk yoğunlukları ölçülmüştür. Kompozisyonların içerdikleri fazların irdelenmesi için X-ışınları çalışması, mikroyapı irdemeleri için Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron çalışmaları da yapılmıştır.



2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Numune Hazırlama

Bu çalışmada stokiometrinin, SiO_2 ve TiCl_3 katkılarının baryum titanat'ın mikroyapısına etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik numune bileşimlerinde, Ba/Ti oranları 1.0025, 1.0, 0.98 olacak şekilde hazırlanmıştır. SiO_2 katkısının mikroyapıya etkisinin incelenmesi için ise Ba/Ti oranı 1.0025, 1.0, 0.98 olan kompozisyonlara 0.02 mol SiO_2 ilave edilerek ikinci grup numuneler hazırlanmıştır.

TiCl_3 ilavesinin, toz olarak bileşime katılan TiO_2 göre mikroyapının homojenliğine etkisini incelemek amacıyla, üçüncü grup numune bileşimi hazırlanmıştır. Stokiometrik orandaki baryum titanat'a TiO_2 'in molce %0.2'si TiCl_3 olarak ilave edilmiştir. Numuneler 1, 2, 3, 1A, 2A, 3A, 21 şeklinde gruplara ayrılıp kodlanmıştır.

Tablo 2.1 Numunelerin kodlarına göre bileşimleri.

Numune Kodu	1	2	3	1A	2A	3A	21
Ba/Ti oranı	1.0025	1.0	0.98	1.0025	1.0	0.98	1.0
SiO_2	-	-	-	0.02 mol	0.02 mol	0.02 mol	-
TiCl_3	-	-	-	-	-	-	TiO_2 'in molce %0.2'si TiCl_3 olarak

Bileşim hazırlamada kullanılan BaCO_3 , BDH Lab. (İngiltere), TiO_2 Fisher Scientific Company (USA), SiO_2 TECO-SİL (USA), TiCl_3 ise (art 808307) MERCK ürünü olup TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi tarafından temin edilmiştir. BaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 'in kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 2.2 BaCO₃'in kimyasal analizi.

BaCO ₃ (M=197 g/mol) Max %99	
Cl	% 0.05
S	% 0.01
Pb	% 0.002
Fe	% 0.005
K	% 0.01
Na	% 0.05

Tablo 2.3 TiO₂'in kimyasal analizi.

TiO ₂ (M=79.90 g/mol)	
Suda çözünen tuzlar	% 0.08
As	0.4 ppm
Fe	% 0.002
Pb	% 0.004
Zn	% 0.01

Tablo 2.4 SiO₂'in kimyasal analizi.

SiO ₂ (-200 mesh, 74 µm)	
SiO ₂	% 99.7
Al ₂ O ₃	1000-300 ppm
Fe ₂ O ₃	150-350 ppm
Magnetik Fe	< 75 ppm
CaO	30-50 ppm
MgO	10-50 ppm
K ₂ O	30-50 ppm
NaO	20-50 ppm
C	100 ppm

Numune hazırlamada Şekil 1.3'de verilen klasik seramik üretim yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde göre hammaddeler kurutulmuş ve Tablo 2.1'de verilen bileşimlere göre tartılmıştır. Tartımdan sonra içi düşük küllü lastik kaplı seramik kavanozlarda yaş öğütme ve homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminde zirkonya bilya : saf su : hammadde miktarı 3:2:1 oranlarında alınarak kavanozlara yüklenmiştir ve kavanoz 50 devir/dak dönme hızıyla toplam 50000 devirlik sürede değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra numuneler 110⁰C'de etüvde kurutulmuştur.

Bileşime göre hammadde tartımıBaCO₃ + TiO₂ + KatkılarYaş Öğütme (50 devir/dak)Kurutma (110⁰C)Kek yapımı (15 MPa basınç, 50mm çaplı kalıplarda)Kalsinasyon (1000⁰C, 2 saat)Yaş Öğütme (50 devir/dak)GranülasyonPresleme (100 MPa, 17 mm çapında)Sinterleme

Şekil 2.1 Numune hazırlama akım şeması.

İlk öğütme sonunda bileşim, sinterleme işleminden önce kalsinasyon işleminden geçirilmiştir. Bunun amacı ilk reaksiyonların olmasını sağlamak ve numunede sinterleme sonrası görülebilecek boyut küçültmeleri azaltmaktır. %5-6 oranında nemlendirilen tozlar 15 MPa basınçta 50 mm çaplı kalıplarda şekillendirilmiştir. Elde edilen kek 200⁰C/saat ısıtma hızıyla 1000⁰C'de 2 saat hava atmosferinde kalsine edilmiştir. Daha sonra fırın içerisindeki numuneler kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

Kalsinasyon sonrası elde edilen kekler önce havanda boyutları 0.5 mm altında olacak şekilde parçalanmıştır. Elekten geçirilerek bilyalı değirmende numuneler ikinci kez 50 devir/dak dönme hızıyla toplam 50000 devirlik sürede öğütülmüştür. Öğütülen malzeme 110°C etüvde kurutulmuştur. Kalsinasyon sonunda kurutulmuş malzeme, şekil verme amacıyla hazırlanmıştır. Kuru toz basma yönteminde % 5-6 nem içeren toz 354 µm elekten geçirilerek granüle edilmiş, daha sonra da granül malzeme de 53 µm elekten geçirilerek ince tozları ayrılmıştır. Kullanılan elek aralıkları ASTM standartlarına uygundur. ASTM standartlarında 354 µm, Tyler standartına göre 42 mesh'e, BS standartına göre 44 mesh'e, ASTM standartlarında ki 53 µm ise Tyler standartına göre 270 mesh'e, BS standartına göre ise 300 mesh'e karşılık gelmektedir. Tozlar 2,7 gr olacak şekilde tartılmış ve 100 MPa basınç altında 17 mm çapında 4 mm kalınlığındaki kalıpta preslenmiştir. Presleme işleminden sonra numuneler 1250, 1275, 1300, 1335, 1360°C'de 1, 3, 5, 10 saatlik sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme işleminde 300°C/saat'lik ısıtma hızı uygulanmıştır ve sinterleme sonrası numuneler fırın içerisinde soğutulmuştur.

2.2 Bulk Yoğunluğu Ölçümü

Pişme sıcaklığı ve süresinin seramik malzeme yoğunluğuna etkisini tespit etmek amacıyla bulk yoğunluğu ölçümü suda kaynatma yöntemiyle yapılmıştır. Numuneler etüvde 110°C de kurutulmuş ve $\pm 0,05$ g duyarlılıkta tartılmıştır (W_a). Bu işlemden sonra numuneler uygun bir kaba konup, su içinde 4 saat boyunca kaynatılmıştır.

Daha sonra kap içinde oda sıcaklığında soğutulan numuneler ince bir iplikle bağlanıp, uygun bir teraziye asılarak su içinde aynı duyarlılıkta tartılmıştır (W_b). Daha sonra numuneler sudan çıkarılarak yüzeydeki aşırı ıslaklığı kaba bir kağıt ile alındıktan sonra ve numuneler havada tartılmıştır (W_c). D_1 suyun yoğunluğudur. Bu tartımlardan, aşağıda formüle göre numunelerin bulk yoğunluk (D_b) değerleri bulunmuştur.

$$D_b = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times D_1 \quad (\text{g/cm}^3)$$

2.3 Optik Mikroskop Çalışması

Numunelerin mikroyapılarının incelenmesi amacıyla optik mikroskop çalışması yapılmıştır. Sinterlenen numuneler sırasıyla kalıplama, zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Zımparalama işlemi 120, 320, 600 ve 1200 mesh'lik SiC zımparalarla son parlatma işlemi ise 1µm alümina ile yapılmıştır. Parlatma işleminde Buehler tipi otomatik parlatıcı kullanılmıştır.

Bu işlemden sonra % 1 HF ve %1 HNO₃ olacak şekilde %2'lik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Sinter sıcaklığı ve süresine bağlı olarak dağlama süreleri 15 sn-1 dak. arasında değişmektedir. Numunelerin mikroyapıları Olympus PM 2 tipi optik mikroskopta incelenmiş ve numunelerin fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraf filmi olarak ILFORD 125 ASA siyah beyaz film kullanılmıştır.

2.4 X Işınları Difraksiyon Çalışması

Sinterlenen numunelerde oluşan fazları incelemek amacıyla X- ışınları difraksiyon analizi yapılmıştır ve bu analizde CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) monokromatik X-ışını kullanılmıştır. Bu fazların tespitinde XRD-6000 Shimadzu cihazı kullanılmıştır. Difraksiyon paternlerinden 2θ açıları ölçülerek Bragg kanununa ($n\lambda = 2.d_{[hkl]} \sin \theta$) göre düzlemler arası mesafe (d) hesaplanmıştır. Bulunan değerlerden ve ASTM kartlarından fazlar tespit edilmiştir.

2. 5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışması

Numunelerin mikroyapı özelliklerini ve içerdikleri fazları tespit etmek amacıyla taramalı elektron mikroskobunda incelemeler yapılmıştır. Numunelerin mikroyapılarının incelenmesinde Jeol JSM 5600 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda geri saçılım elektronları görüntüsü kullanılarak numunelerin atom numarası kontrastına dayanan faz görüntüsü incelemesi yapılmıştır. Numunelerin geri saçılım elektronlarının yardımıyla yapılan analizinde ağır bir element olan Ba zengin fazlar daha çok geri saçılmış elektron verdiği için açık renk, hafif olan Ti zengin fazlar ise koyu renkte görülmüştür.

3. BULGULAR VE İRDELEME

3.1 Bulk Yoğunluğu Ölçümü Sonuçları

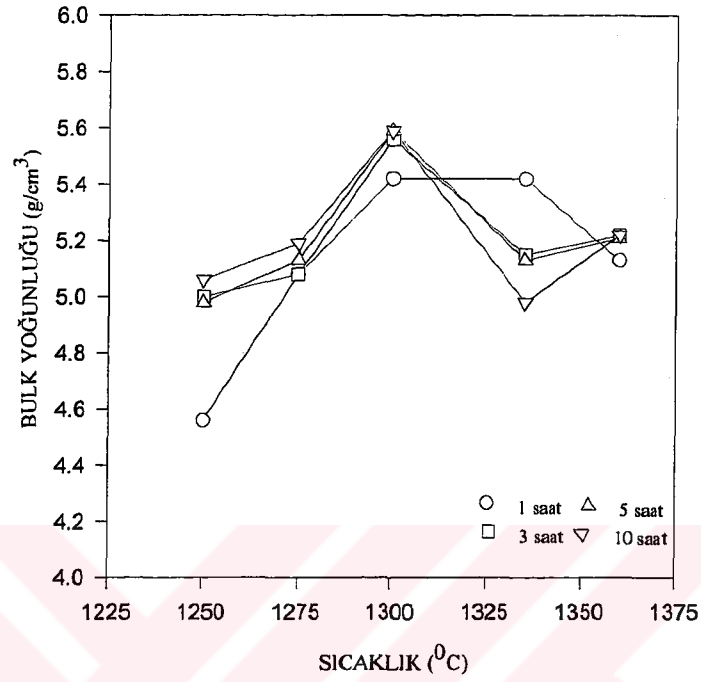
Sinterleme sıcaklığı ve süresinin bulk yoğunluğuna etkisini tespit etmek amacıyla numunelerin Bölüm 2.2’de açıklanan yöntemle bulk yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Tablo 3.1-3.7’de numunelerin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak, bulk yoğunluklarındaki değişimler verilmiştir. Tabloda verilen değerler iki adet numunede yapılan ölçümlerin ortalamasıdır. Şekil 3.1-3.10’da ise bulk yoğunluğu-sıcaklık ve bulk yoğunluğu-zaman değişim grafikleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Ba/Ti = 1.0025 olan toplam 2.0025 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 1) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi

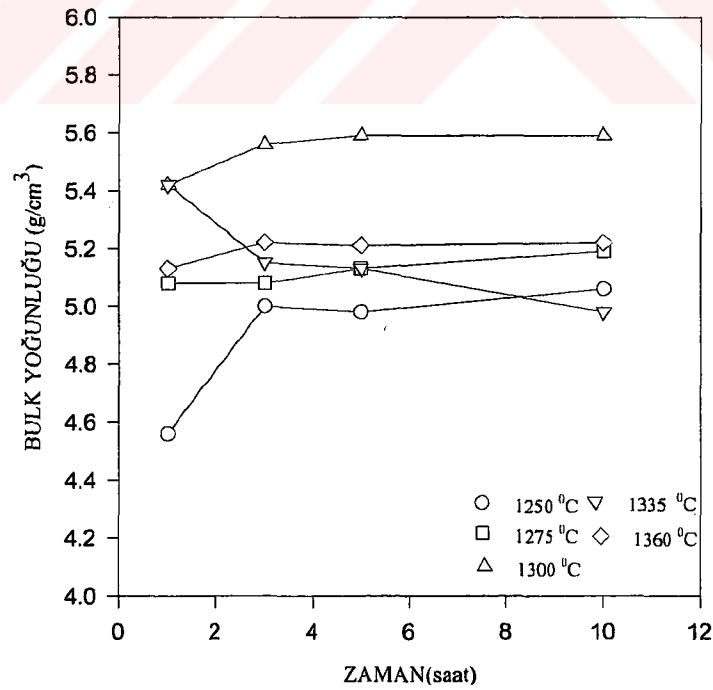
SICAKLIK ($^{\circ}\text{C}$)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)
1250	1	4.56	5	4.98
	3	5.00	10	5.06
1275	1	5.08	5	5.13
	3	5.08	10	5.19
1300	1	5.42	5	5.59
	3	5.56	10	5.59
1335	1	5.42	5	5.13
	3	5.15	10	4.98
1360	1	5.13	5	5.21
	3	5.22	10	5.22

Tablo 3.1’de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 3.1 a ve b’deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.1.a’da Ba fazla numunelerin en yüksek bulk yoğunluğu değerlerine 1300°C ’de ulaştığı görülmektedir. 1 kodlu kompozisyonun 3, 5 ve 10 saat numunelerinin, bulk yoğunluğunda 1335°C ’de azalma olduğu görülmektedir. 1250°C ’de 1 saat sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu 4.56 g/cm^3 , 1250°C ’de 10 saat sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu ise 5.06 g/cm^3 olarak bulunmuştur. 1 kodlu kompozisyon için 1250°C ’de 1 saat sinterleme süresi yoğunlaşma için yeterli olmamaktadır. 1 kodlu kompozisyonun Şekil 3.1.b’de verilen bulk yoğunluğunun sinterleme süresi ile değişimi grafiklerinde 1275, 1300, 1360°C ’de sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluğu değerlerinin sinterleme süresi ile fazla değişmediği görülmektedir. 1335°C ’ye ait grafikte ise sinterleme süresinin artması ile birlikte bulk yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ötektik sıvının yoğunlaşmayı engellediğini ifade etmişlerdir. Bunu da ötektik sıcaklığının üstünde hızlı tane büyümesinden dolayı tane içindeki gözeneklerin kalması

ve büyük gözeneklerin tane sınırlarında oluşması ile açıklanmıştır[15]. 1332⁰C'den sonra bulk yoğunluğundaki azalmaya gözenek kabalaşması neden olmaktadır.



(a)



(b)

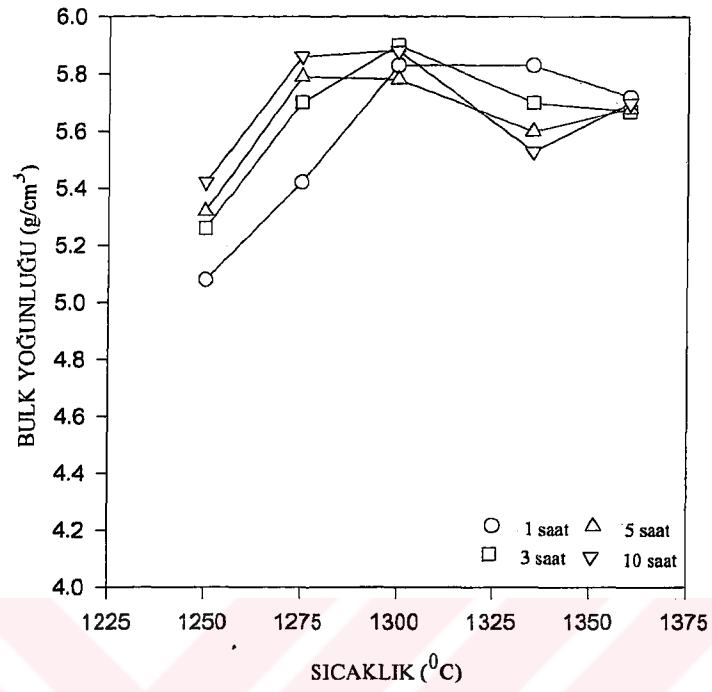
Şekil 3.1 Ba/Ti = 1.0025 olan toplam 2.0025 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 1) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi.

Tablo 3.2 Ba/Ti = 1.0 olan toplam 2.0 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 2) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.

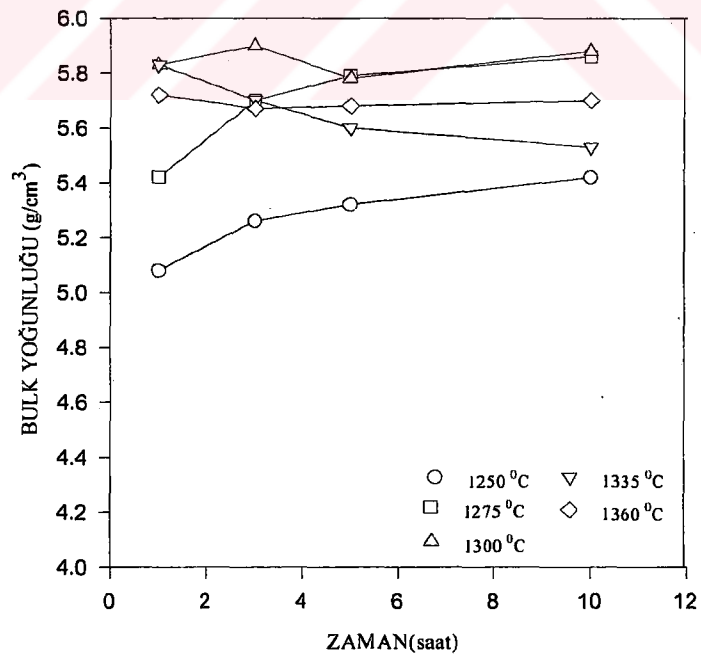
SICAKLIK ($^{\circ}\text{C}$)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)
1250	1	5.08	5	5.32
	3	5.26	10	5.42
1275	1	5.42	5	5.79
	3	5.70	10	5.86
1300	1	5.83	5	5.78
	3	5.90	10	5.88
1335	1	5.83	5	5.60
	3	5.70	10	5.53
1360	1	5.72	5	5.68
	3	5.67	10	5.56

Tablo 3.2'de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 3.2 a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. 1 kodlu kompozisyonda 1335°C 'de bulk yoğunluğundaki azalma, 2 kodlu kompozisyonda da görülmektedir. Bu azalma Ba zengin numunedeki kadar fazla değildir. 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu değeri 5.08 g/cm^3 'dir ve bu 2 kodlu kompozisyona ait en düşük bulk yoğunluğu değeridir. 1300°C 'nin altında artan süre ile birlikte bulk yoğunluğunda da artma meydana gelmektedir. Yoğunlaşma için 1300°C sıcaklığın altında 1 saat sinterleme süresi yeterli olmazken, 1300°C sıcaklığın üstünde ise 3, 5 ve 10 saat sinterleme sürelerine göre daha etkili olduğu görülmektedir.

Stokiometrik kompozisyona ait Şekil 3.2.b'de verilen bulk yoğunluğunun sinterleme süresi ile değişim grafiklerinde 1250°C 'ye ait grafikteki bulk yoğunluğu değerleri diğer sıcaklıklara göre daha düşük olduğu görülmektedir. 1300°C 'de numunelerin en yüksek bulk yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir. 1335°C 'de artan sinterleme süresi ile beraber bulk yoğunluğu değerlerinde de azalma meydana gelmektedir. 1 kodlu kompozisyonda olduğu gibi 2 kodlu kompozisyonda da bulk yoğunluğunun sinterleme süresi ile değişimi grafiklerinde 1275 , 1300 , 1360°C 'de sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluğu değerlerinin sinterleme süresi ile fazla değişmediği görülmektedir. 1 ve 2 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu grafikleri karşılaştırıldığında stokiometrik kompozisyonun Ba fazla kompozisyona göre BaTiO_3 teorik yoğunluğuna daha fazla yaklaştığı görülmektedir.



(a)



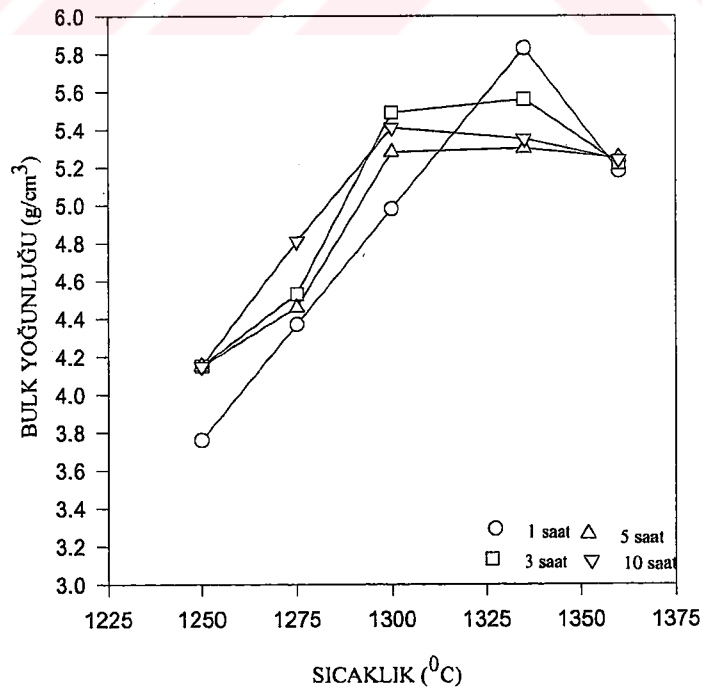
(b)

Şekil 3.2 Ba/Ti = 1.0 olan toplam 2.0 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 2) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.

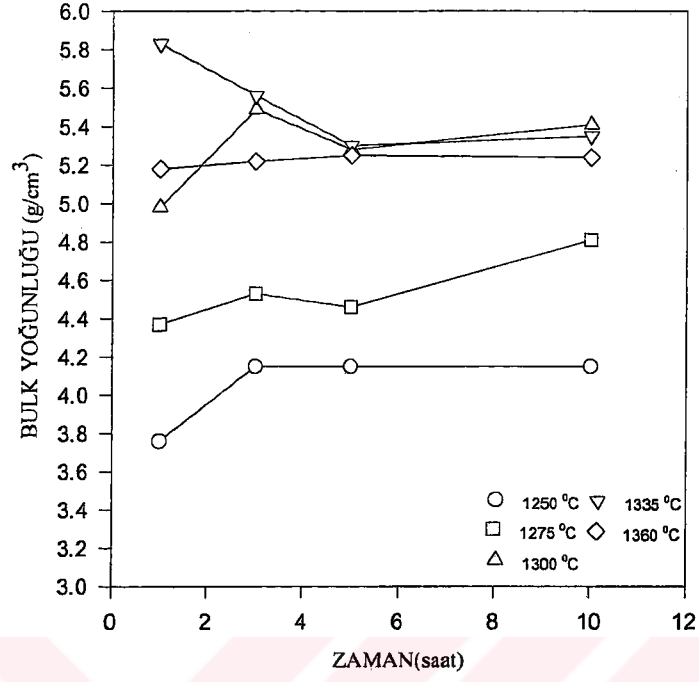
Tablo 3.3 Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi

SICAKLIK ($^{\circ}\text{C}$)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)
1250	1	3.76	5	4.15
	3	4.15	10	4.15
1275	1	4.37	5	4.46
	3	4.53	10	4.81
1300	1	4.98	5	5.28
	3	5.49	10	5.41
1335	1	5.83	5	5.30
	3	5.56	10	5.35
1360	1	5.18	5	5.25
	3	5.22	10	5.24

Tablo 3.3'de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 3.3.a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.3.a'da Ti fazla kompozisyonun bulk yoğunluğunda 1360°C 'de azalma meydana gelmektedir. 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş bulk yoğunluğu 3.76 g/cm^3 'dür. Fakat 1335°C 'de 1 saat sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu 5.83 g/cm^3 'dür ve bu değer 3 kodlu kompozisyonun en yüksek bulk yoğunluğu değeridir. Şekil 3.3.b'de 1300°C 'de sinterlenen 1, 3, 5 ve 10 saat numuneleri diğer bulk yoğunluğu zaman grafiklerine göre daha yüksek bulk yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir.

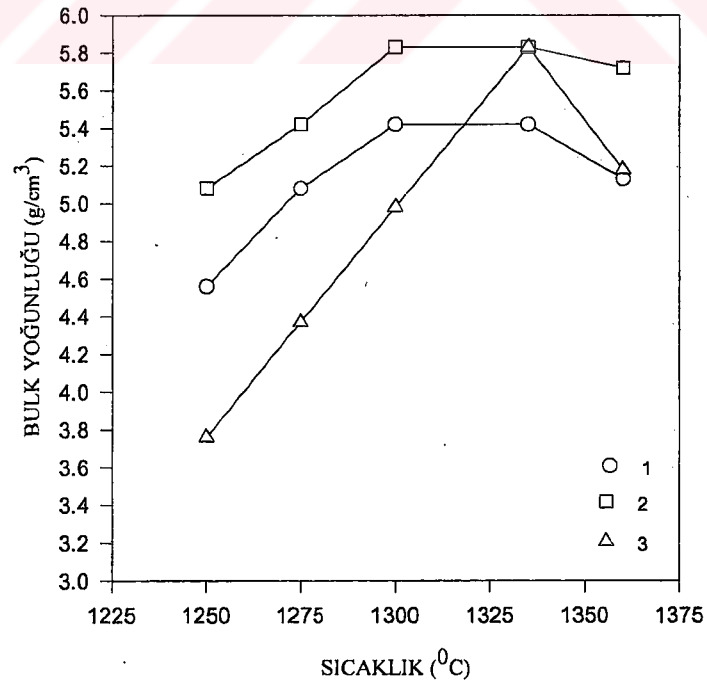


Şekil 3.3 (a) Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ile değişimi.



(b)

Şekil 3.3 (b) Ba/Ti = 0.98 olan toplam 2.02 mol olarak hazırlanmış kompozisyonun (kod 3) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme süresi ile değişimi.



Şekil 3.4 1, 2 ve 3 kodlu kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

1, 2 ve 3 kodlu kompozisyonların 1 saat numunesine ait bulk yoğunluğu değerleri Şekil 3.4 verilmiştir. Bulk yoğunluğu-sıcaklık grafiklerinde 2 kodlu kompozisyonun $BaTiO_3$ 'ün teorik yoğunluk değerine yaklaştığı görülmektedir fakat $BaTiO_3$ 'a Ba ve Ti ilavesinin yoğunlaşmayı engellediği bulunmuştur. Ötektik sıcaklığının altında Ba fazla kompozisyona göre Ti fazla kompozisyonun bulk yoğunlukları daha düşükken, ötektik sıcaklığının üstünde Ti fazla kompozisyonun daha yüksek bulk yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir. Elde edilen bu bulgular önemli görülüp yayınlanmış ve ekte verilmiştir [20].

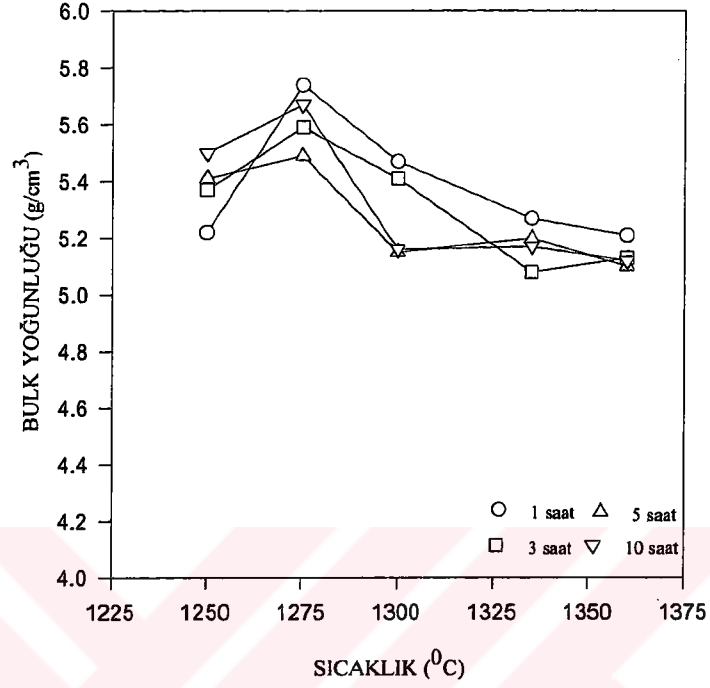
Tablo 3.4 Ba/Ti = 1.0025 olan 2.0025 mol karışıma 0.02 mol SiO_2 ilave edilmiş kompozisyonun (kod 1A) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.

SICAKLIK (°C)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)
1250	1	5.22	5	5.41
	3	5.37	10	5.50
1275	1	5.74	5	5.49
	3	5.59	10	5.67
1300	1	5.47	5	5.08
	3	5.41	10	5.08
1335	1	5.27	5	5.22
	3	5.15	10	5.17
1360	1	5.21	5	5.10
	3	5.13	10	5.12

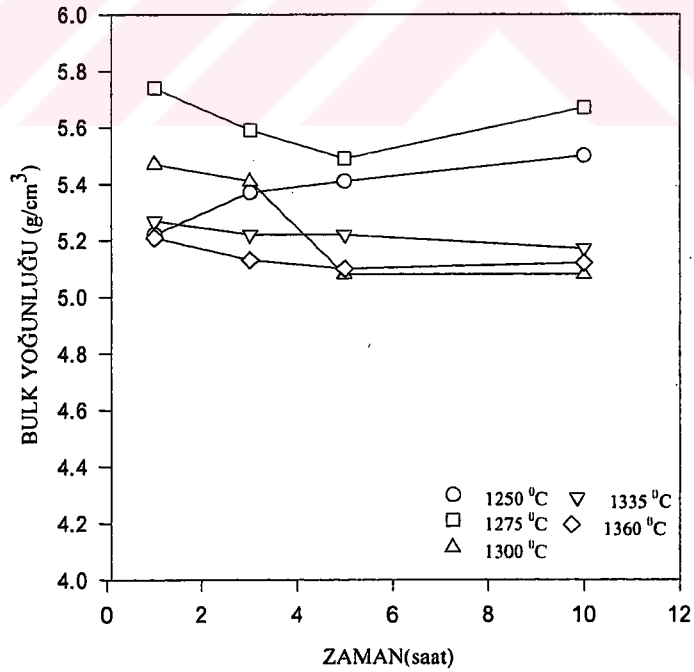
Tablo 3.4'de verilen bulk yoğunluk değerleri kullanılarak Şekil 3.5 a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.5 a'da Ba fazla numuneye 0.02 mol SiO_2 ilave edilmiş kompozisyonun bulk yoğunluğunun sinterleme süresi ile değişimi grafiklerinde $1300^\circ C$ 'de bulk yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi literatürde ifade edildiği gibi, SiO_2 ilavesinin sıvı faz dönüşüm sıcaklığını $1260^\circ C$ 'ye düşürmesidir[17]. Sıvı faz sinterlemesinde hızlı tane büyümesi olduğu için gözenekli bir yapı oluşur ve bu yüzden ötektik sıcaklığından sonra bulk yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir.

Yoğunlaşma için ötektik sıcaklığın altında 1 saat sinterleme süresi yeterli olmazken, ötektik sıcaklığın üstünde ise 3, 5 ve 10 saat sinterleme sürelerine göre daha etkili olduğu görülmektedir. 1 kodlu kompozisyonun $1250^\circ C$ 'de 1 saat numunesinin bulk yoğunluğu $4.56 g/cm^3$, 1A kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu ise $5.22 g/cm^3$ olarak bulunmuştur. Ba fazla numuneye 0.02 mol SiO_2 ilavesi yoğunlaşmayı arttırmıştır. Şekil 3.5.b'de bulk yoğunluğunun sinterleme süresi ile değişimi grafikleri verilmiştir.

1250°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin 1250°C'de 10 saat sinterlenmiş numuneye göre daha düşük bulk yoğunluk değerine sahiptir.



(a)



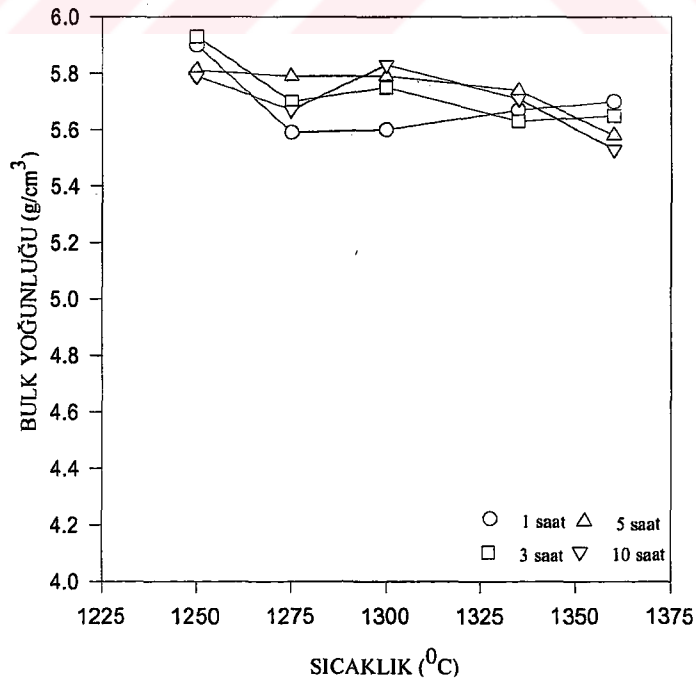
(b)

Şekil 3.5 Ba/Ti = 1.0025 olan 2.0025 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 1A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi.

Tablo 3.5 Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.

SICAKLIK (°C)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm ³)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm ³)
1250	1	5.90	5	5.81
	3	5.93	10	5.79
1275	1	5.59	5	5.79
	3	5.70	10	5.67
1300	1	5.60	5	5.79
	3	5.75	10	5.83
1335	1	5.67	5	5.74
	3	5.63	10	5.71
1360	1	5.70	5	5.58
	3	5.65	10	5.56

Tablo 3.5'de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 3.6.a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.6.a'da 2A kompozisyonunun bulk yoğunluğunda 1275°C'de azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi SiO₂ ilavesinin sıvı dönüşüm sıcaklığını 1260°C'ye düşürmesidir. 1250°C'deki bulk yoğunluğu değerlerinin BaTiO₃'ün teorik bulk yoğunluğuna yaklaştığı görülmektedir. Şekil 3.6.b'de 1250°C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin 5.93 g/cm³ bulk yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 3.6 (a) Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı ile değişimi.



(b)

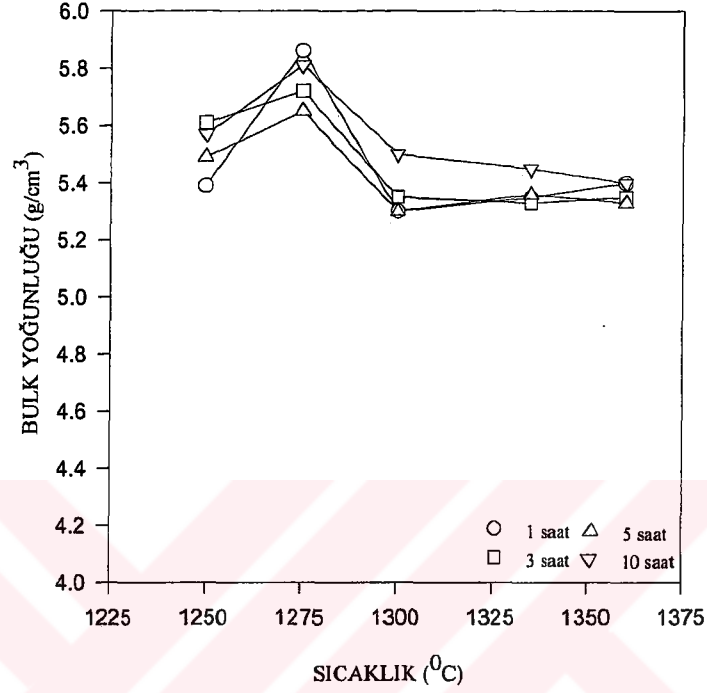
Şekil 3.6 (b) Ba/Ti = 1.0 olan 2.0 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 2A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme süresi ile değişimi.

Tablo 3.6 Ba/Ti = 0.98 olan 2.02 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 3A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi

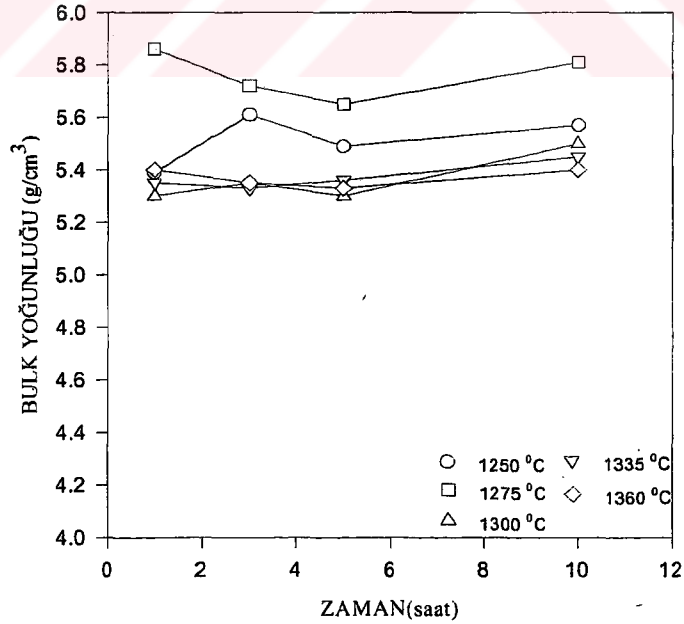
SICAKLIK (°C)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm ³)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm ³)
1250	1	5.39	5	5.49
	3	5.61	10	5.57
1275	1	5.86	5	5.65
	3	5.72	10	5.81
1300	1	5.30	5	5.30
	3	5.35	10	5.50
1335	1	5.35	5	5.36
	3	5.33	10	5.45
1360	1	5.40	5	5.33
	3	5.35	10	5.40

Tablo 3.6'de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak, Şekil 3.7.a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 3.7.a'da 3A kompozisyonunun bulk yoğunluğunda 1300°C'de azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi SiO₂ ilavesinin sıvı faz dönüşüm sıcaklığını 1260°C'ye düşürmesidir. Ba ve Ti fazla kompozisyonda bu düşüş

1300⁰C'de olurken, stokiometrik kompozisyonda ise 1275⁰C'de olmaktadır fakat bu azalma 1A ve 3A kompozisyondaki kadar fazla değildir. Şekil 3.7.b'de 1275⁰C'ye ait grafik artan sinterleme süreleri için en yüksek bulk yoğunluğu değerlerine ulaşmıştır.

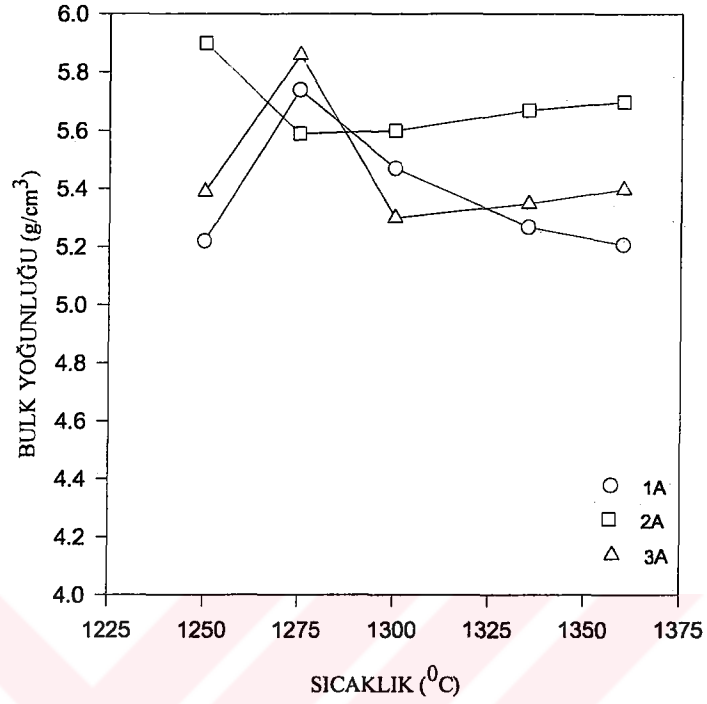


(a)



(b)

Şekil 3.7 Ba/Ti = 0.98 olan 2.02 mol karışıma 0.02 mol SiO₂ ilave edilmiş kompozisyonun (kod 3A) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı (a) ve süresi (b) ile değişimi

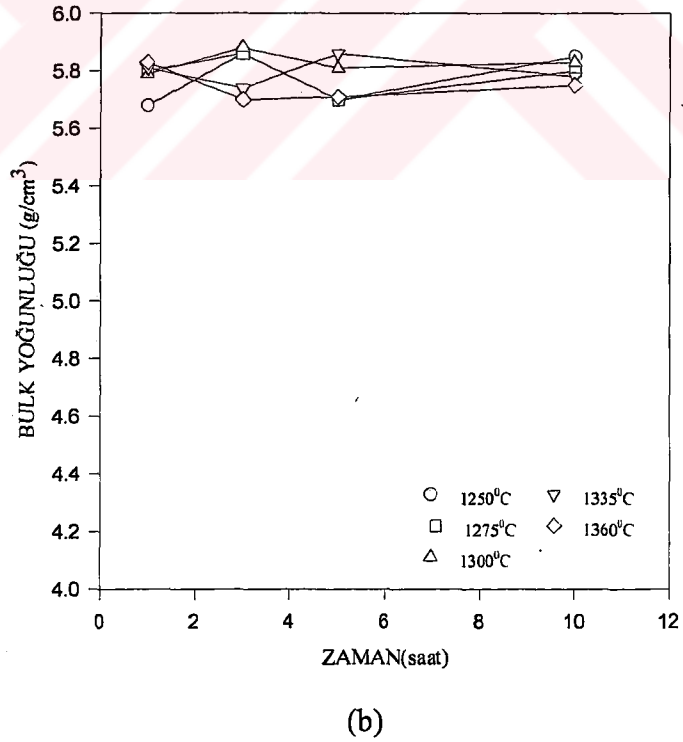
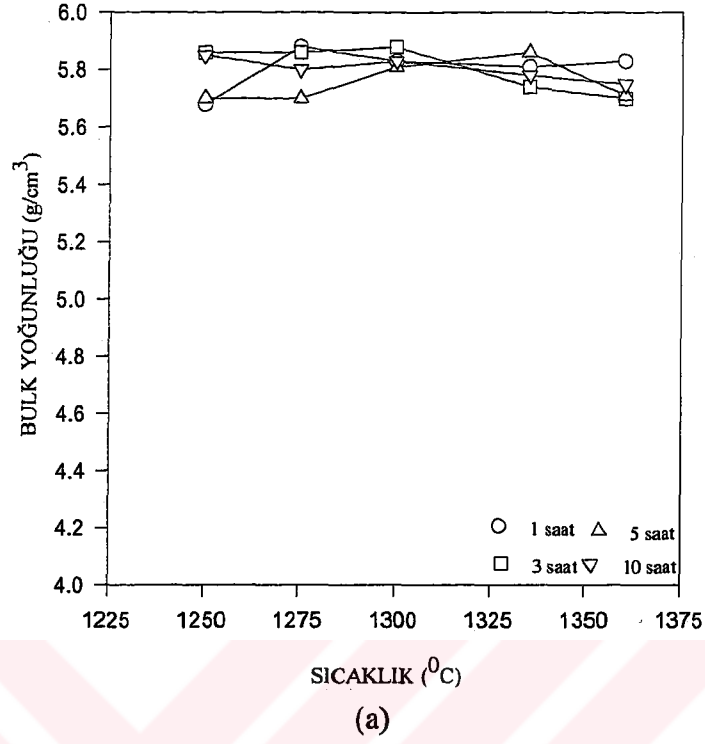


Şekil 3.8 1A, 2A ve 3A kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

1A, 2A ve 3A kompozisyonlarının karşılaştırılmasının yapılabilmesi için Şekil 3.8'deki grafikler verilmiştir. Stokiyometrik kompozisyona 0.02 mol SiO_2 ilavesinin ötektik sıcaklığını 1260°C 'ye düşürdüğünü, Ba ve Ti fazla kompozisyonlara 0.02 mol SiO_2 ilave edilmiş kompozisyonda ise bu azalmanın 1275°C 'den sonra olduğu görülmektedir.

Tablo 3.7 Ba/Ti = 1.0 olan 2 mol karışıma TiO_2 'in molce % 0.2'sinin TiCl_3 olarak ilave edilmiş kompozisyonun (kod 21) bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ve süresine ile değişimi.

SICAKLIK ($^\circ\text{C}$)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)	SİNERLEME SÜRESİ (Saat)	BULK YOĞUNLUĞU (g/cm^3)
1250	1	5.68	5	5.70
	3	5.86	10	5.85
1275	1	5.80	5	5.70
	3	5.86	10	5.80
1300	1	5.79	5	5.81
	3	5.88	10	5.83
1335	1	5.81	5	5.86
	3	5.74	10	5.78
1360	1	5.83	5	5.70
	3	5.70	10	5.71

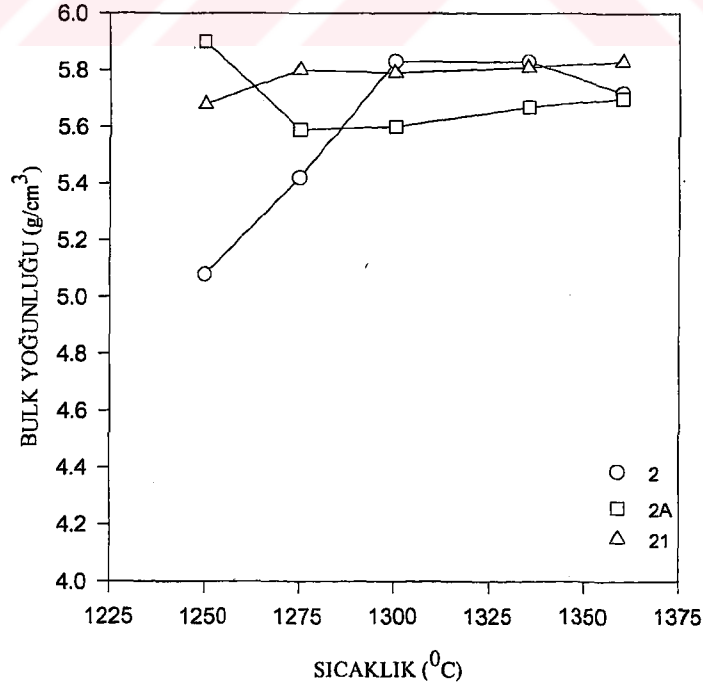


Şekil 3.9 Ba/Ti = 1.0 olan 2 mol karışıma TiO₂'in molce % 0.2'sinin TiCl₃ olarak ilave edilmiş kompozisyonun (kod 21) bulk yoğunluğunun (g/cm³) sinterleme sıcaklığı ve süresi ile değişimi.

Tablo 3.7'de verilen bulk yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 3.9.a ve b'deki grafikler elde edilmiştir. 21 kodlu kompozisyonda bulk yoğunluğundaki azalma 1360°C 'de görülmektedir ama bu düşüş diğer kompozisyonlardaki kadar fazla değildir. 21 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluk değerleri, diğer kompozisyonlara göre yüksek ulaştığı görülmektedir.

2, 2A ve 21 kodlu kompozisyonların karşılaştırılmasının yapılabilmesi için Şekil 3.10'daki grafikte, bu kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğu-sinterleme süresi değişimi verilmiştir. 2, 2A ve 21 kodlu kompozisyonların bulk yoğunluğu-sıcaklık grafikleri incelendiğinde 2A kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğunda 1250°C 'den sonra düşüş görülmektedir. Bu da literatürde SiO_2 ilavesinin ötektik sıcaklığı 1260°C 'ye düşürmesi ile açıklanmaktadır. Ötektik sıcaklığından sonra hızlı tane büyümesi gerçekleştiği için tane içindeki gözenekler dışarı atılmamakta ve tane sınırlarında büyük gözenekler oluşmaktadır. Bu da bulk yoğunluğunda azalmaya neden olmaktadır.

2 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu değerinde 1335°C 'den sonra düşüş görülmektedir. 2A kompozisyonunun 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş numunenin bulk yoğunluğu, 21 kodlu kompozisyona ait numunesine göre daha fazla bulk yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. 2A kompozisyonunun 1275°C 'de bulk yoğunluğu değeri düşerken, 21 kodlu kompozisyonunun bulk yoğunluğu değerinde 1335°C 'de çok küçük bir azalma görülmektedir.



Şekil 3.10 2, 2A ve 21 kodlu kompozisyonların 1 saat sinterlenmiş numunelerine ait bulk yoğunluğunun (g/cm^3) sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

Bu bulgulardan stokiometrik bileşimde TiO_2 'in molce %0.2'si $TiCl_3$ olarak ilave edilmesinin yoğunlaşmaya göze çarpan bir etki yaptığı sonucuna varılmıştır. Bu kompozisyonun bulk yoğunluğu-zaman ve bulk yoğunluğu-sıcaklık grafiklerine bakıldığında yoğunluk değerlerinin, $BaTiO_3$ 'ün teorik yoğunluğu olan 6.02 g/cm^3 değerine yaklaştığı görülmektedir. Ti fazla kompozisyonun, ötektik sıcaklığının altında Ba fazla kompozisyona göre daha düşük bulk yoğunluk değerlerine sahip olduğu, ötektik sıcaklığın üstünde ise Ba fazla kompozisyonun bulk yoğunluğu değerleri, Ti fazla kompozisyondan düşüktür. Stokiometrik $BaTiO_3$ 'a $TiCl_3$ ve SiO_2 ilave edilmiş, 21 ve 2A kodlu numunelerin teorik yoğunluk değerine yaklaştığı bulunmuştur.

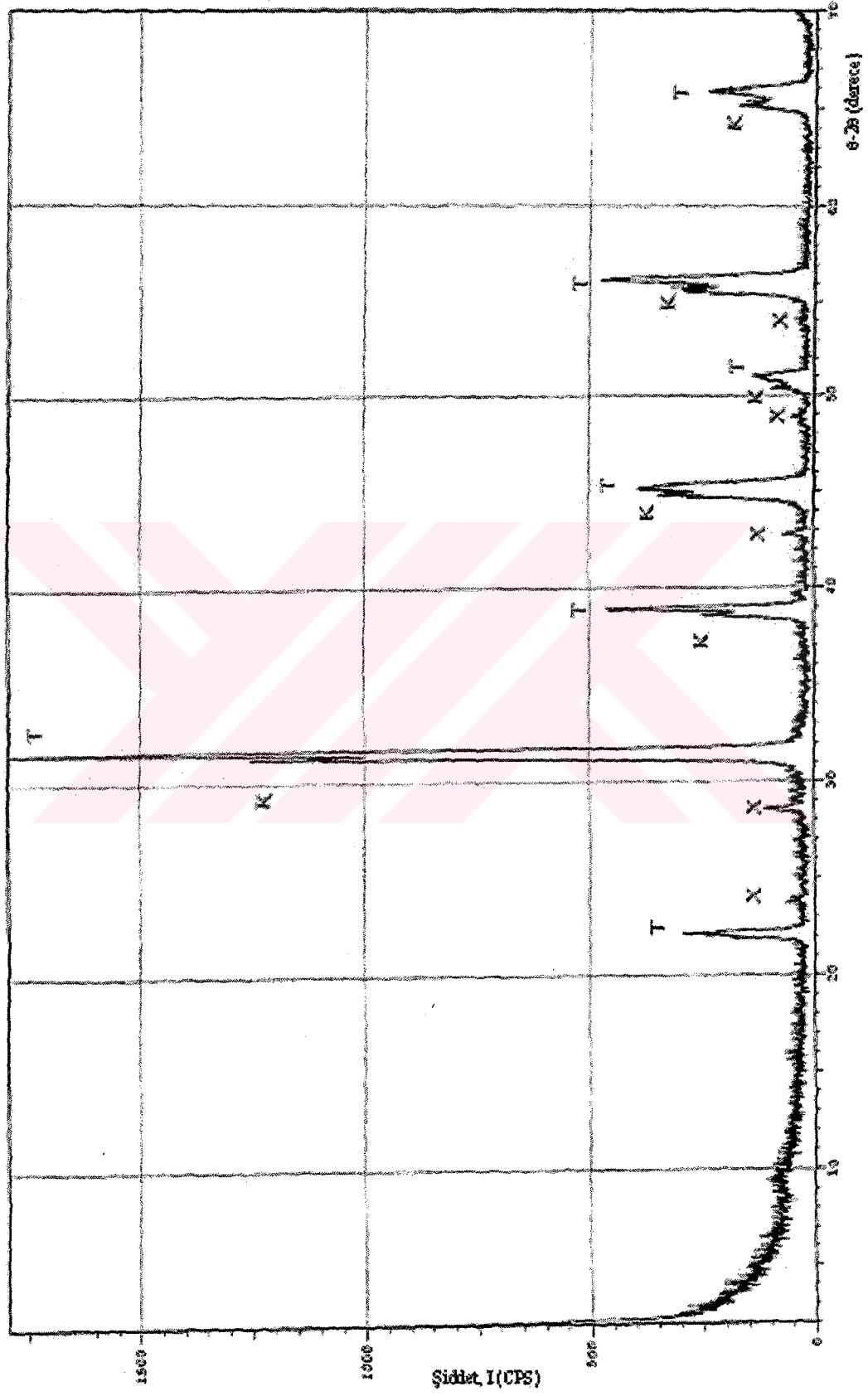
3.2 X Işınları Difraksiyon Çalışması

Sinter işlemi sırasında oluşan fazları bulmak için yapılan X-ışınları analizinde CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) X-ışınları demeti kullanılmış ve difraksiyon paternlerinden kompozisyonların içerdiği fazlar tespit edilmiştir. Numunelere ait difraksiyon paternleri Şekil 3.11-17'de verilmiştir. Numunelerde 4 çeşit faz tespit edilmiş ve bulunan fazların ASTM kartları Tablo 3.8'de verilmiştir.

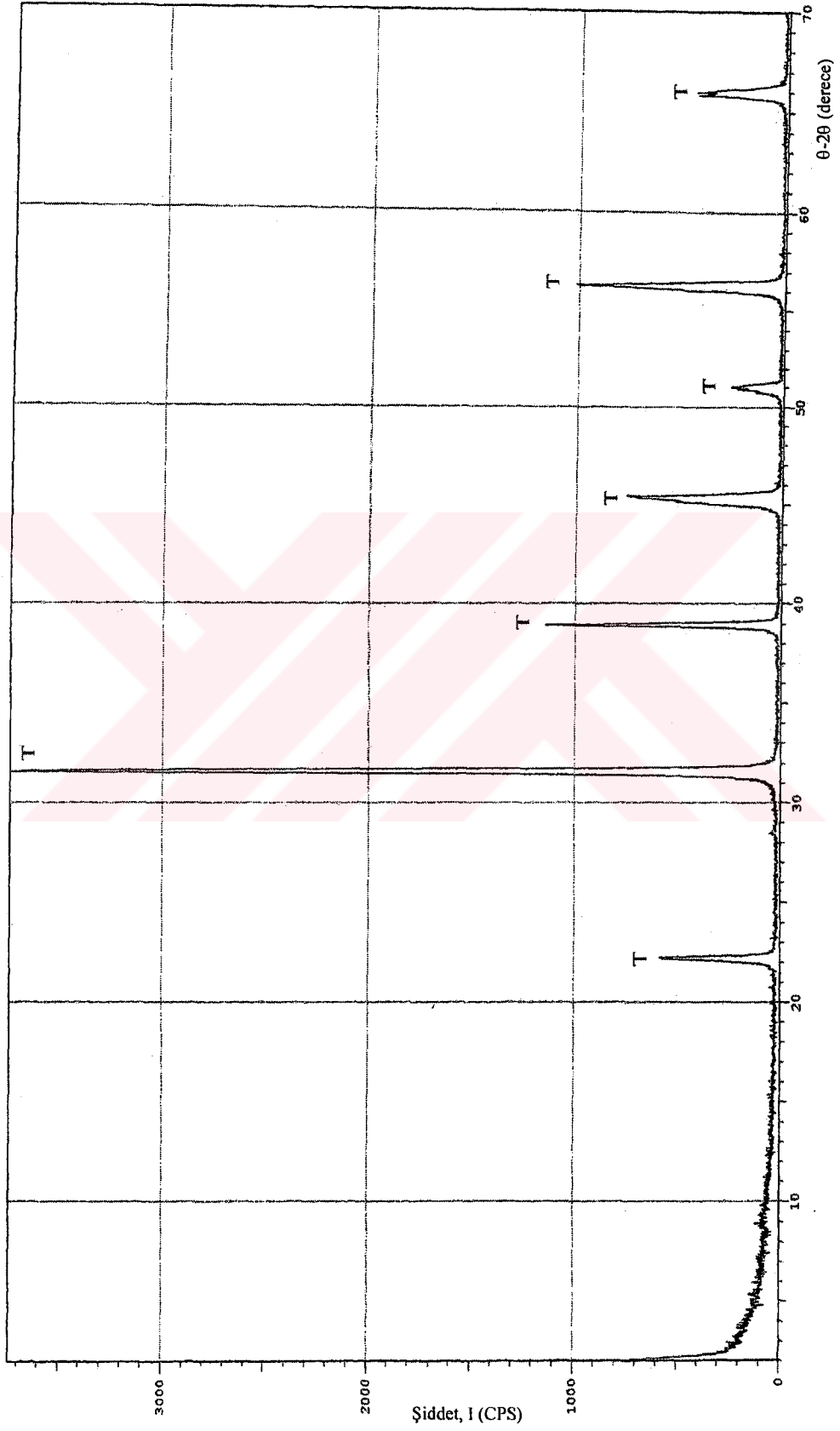
Numunelerin X-ışınları difraksiyon paternlerinde kübik $BaTiO_3$ "K" olarak, tetragonal $BaTiO_3$ "T" olarak, $Ba_2Ti_5O_{12}$ ve $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ fazları ise "X" olarak gösterilmiştir.

2 ve 21 kodlu kompozisyonların X-ışınların difraksiyon paternlerinde yalnız tetragonal $BaTiO_3$ fazı görülmektedir. 1 kompozisyonda tetragonal $BaTiO_3$, kübik $BaTiO_3$ ve $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ fazları ve 3 kodlu kompozisyonda ise kübik $BaTiO_3$, tetragonal $BaTiO_3$, $Ba_2Ti_5O_{12}$ ve $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ fazları bulunmuştur. 1 ve 3 kodlu kompozisyonda kübik $BaTiO_3$ fazının bulunması, Ba ve Ti fazla kompozisyonlardaki $BaTiO_3$ 'ün yüksek sıcaklıktaki kübik formunu oda sıcaklığında koruduğunu göstermektedir. Ayrıca 1 kodlu kompozisyonda ilave edilen Ba miktarının az olması nedeniyle Ba'ca zengin fazın tespiti X ışınları difraksiyonu ile mümkün olamamıştır.

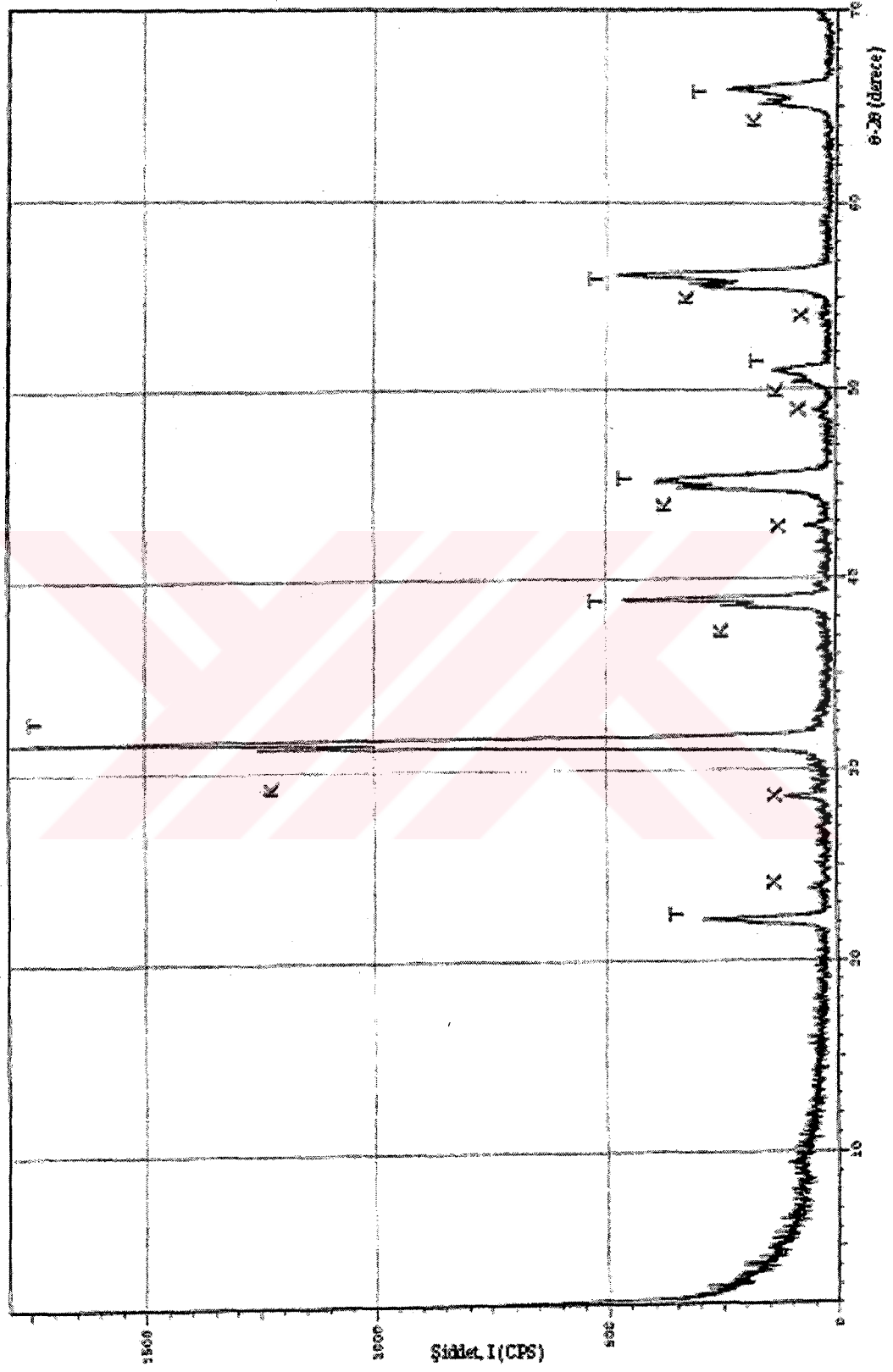
1A, 2A ve 3A kodlu kompozisyonlarda tetragonal $BaTiO_3$, $Ba_2Ti_5O_{12}$ ve $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ fazları görülmektedir. 1A, 2A ve 3A kodlu kompozisyonlara SiO_2 ilave edilmesine rağmen X-ışınları difraksiyon paternlerinde rastlanamamıştır. Bunun sebebi az miktarda SiO_2 ilavesinin amorf faz oluşturmasıdır ve X ışınları difraksiyonu ile belirlenmesi mümkün olmamıştır.



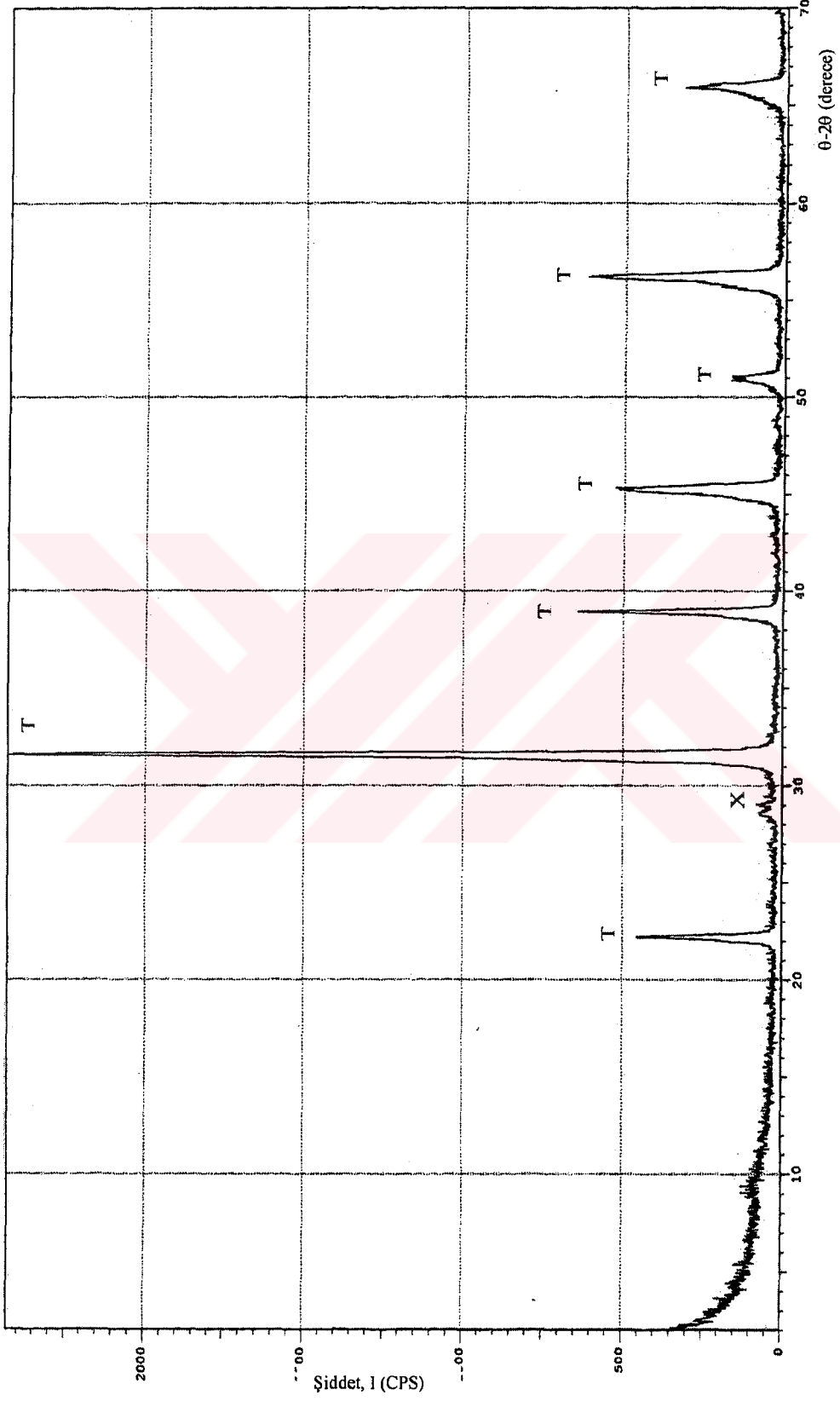
Şekil 3.11 1 kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



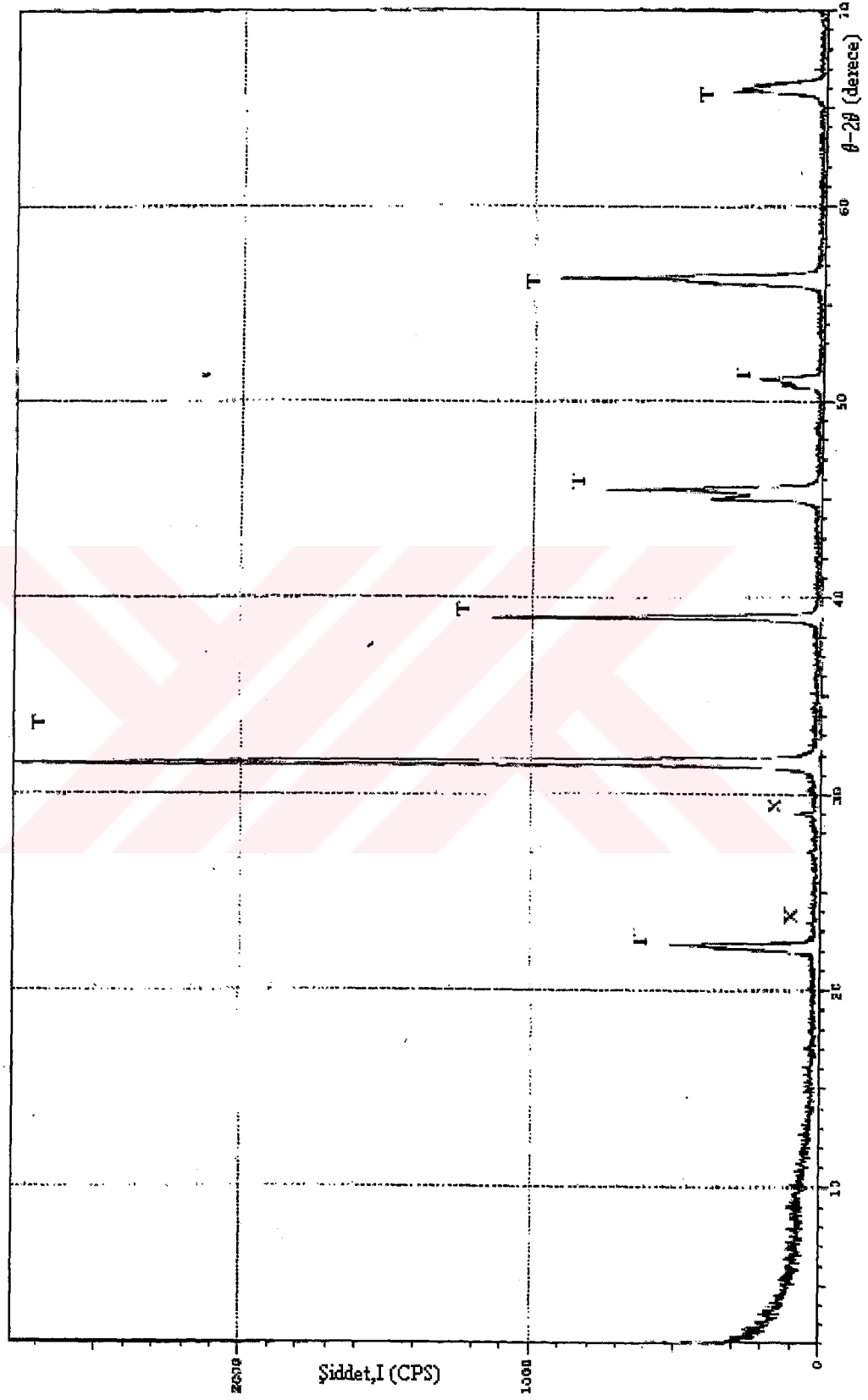
Şekil 3.12 2 kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



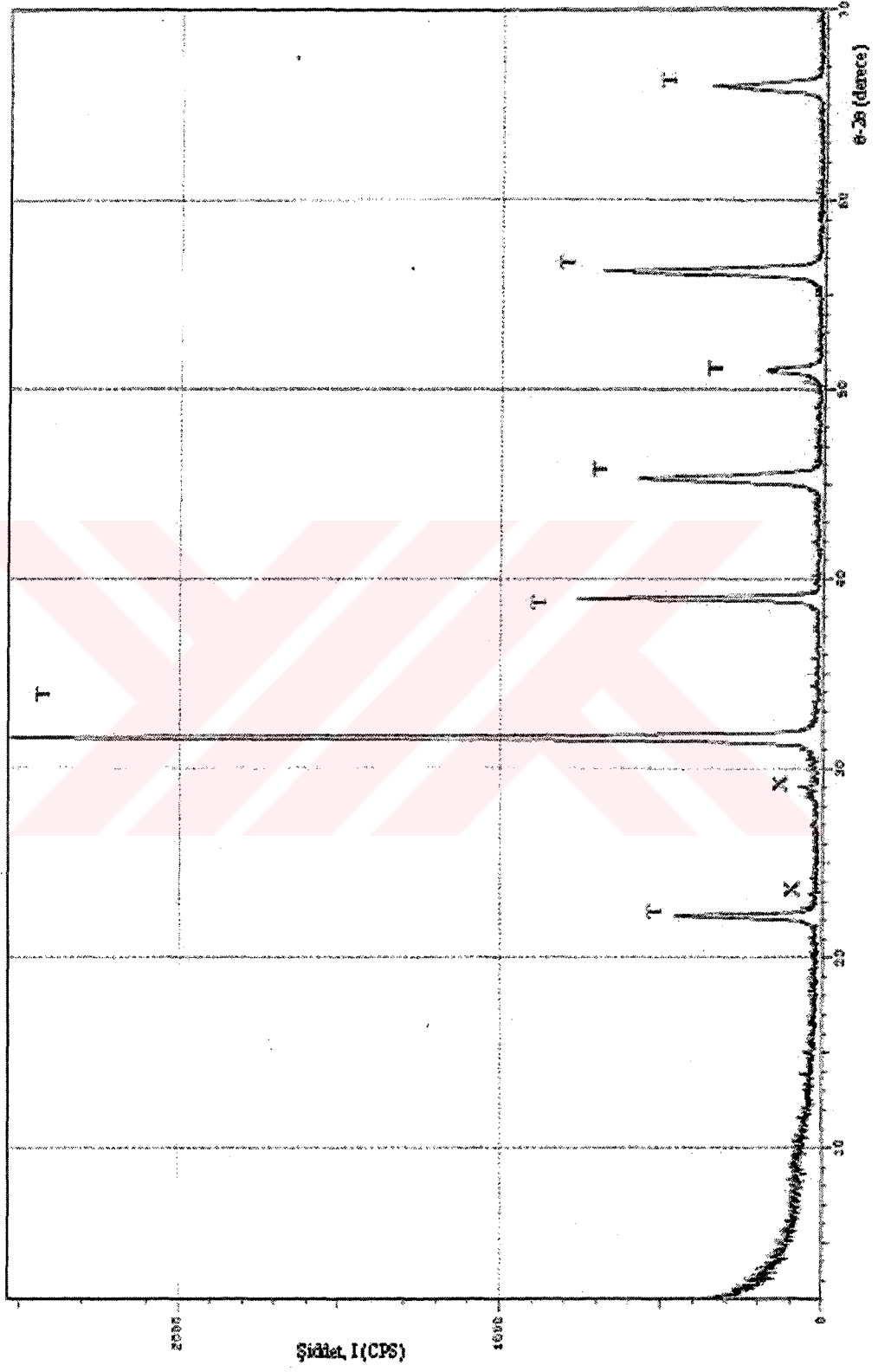
Şekil 3.13 3 kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



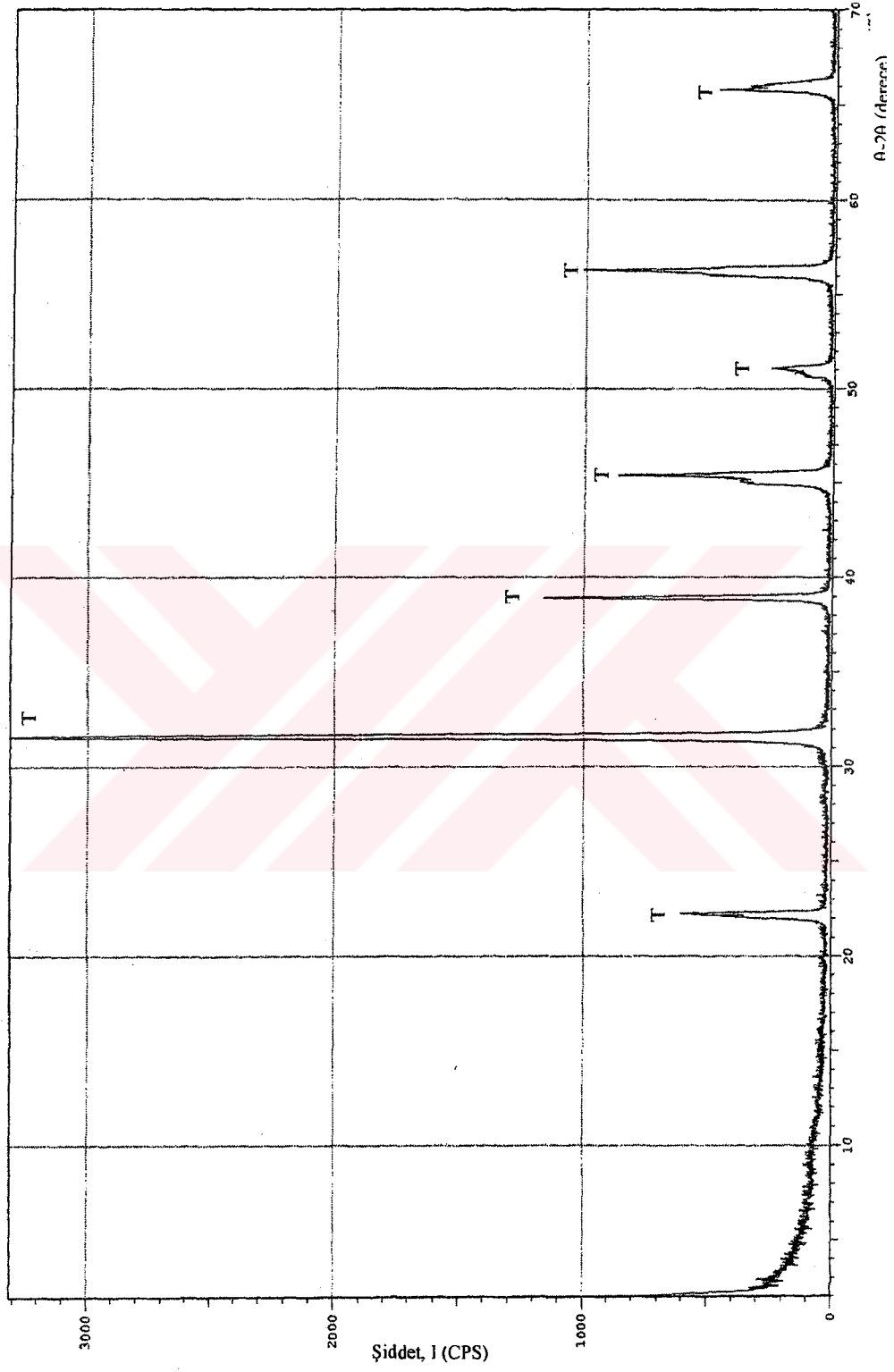
Şekil 3.14 1A kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



Şekil 3.15 2A kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



Şekil 3.16 3A kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.



Şekil 3.17 21 kodlu kompozisyonun difraksiyon paterni.

Tablo 3.8 Difraksiyon paternlerinde tespit edilen a) kübik BaTiO₃, b) tetragonal BaTiO₃ c) Ba₂Ti₅O₁₂ ve d) Ba₄Ti₁₂O₂₇ fazlarının ASTM kartları.

31-0174		Wavelength= 1.54056					
BaTiO ₃		2θ	Int	h	k	l	
Barium Titanium Oxide		21.983*	14	1	0	0	
		31.361*	100	1	1	0	
		38.644*	30	1	1	1	
		44.926*	35	2	0	0	
		50.583*	10	2	1	0	
		55.861*	25	2	1	1	
		65.442*	15	2	2	0	
		69.937*	5	3	0	0	
		74.402*	15	3	1	0	
		78.611*	5	3	1	1	
		82.920*	4	2	2	2	
Rad.: CuKα 1: 1.5418	Filter: Ni Beta	M d-sp:					
Cut off:	Int.: Diffract.	I/leor.:					
Ref: Naka, S. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1168 (1974)							
Sys.: Cubic	S.G.:						
a: 4.031	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z:	mp:			
Ref: Naka, S., Private Communication, (1976)							
Dx:	Dm:	SS/FOM: $\bar{\mu}_r=40(.025, 11)$					
Sample was prepared by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in aqueous solution of barium hydroxide and has submicron size of particles. Absorbs about 6% of OH and alcoholic radicals. Metastable form. It changes to stable tetragonal form above 800 C. Mwt: 233.23. Volume[CD]: 65.50.							
©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.							

(a)

05-0626		Wavelength= 1.54056					
BaTiO ₃		2θ	Int	h	k	l	
Barium Titanium Oxide		22.038*	12	0	0	1	
		22.262*	25	1	0	0	
		31.497*	100	1	0	1	
		31.646*	100	1	1	0	
		38.887*	46	1	1	1	
		44.855*	12	0	0	2	
		45.377*	37	2	0	0	
		50.613*	6	1	0	2	
		50.976*	8	2	0	1	
		51.099*	7	2	1	0	
		55.953*	15	1	1	2	
		56.251*	35	2	1	1	
		65.753*	12	2	0	2	
		66.121*	10	2	2	0	
		70.357*	5	2	1	2	
		70.661*	2	3	0	0	
		74.334*	5	1	0	3	
		75.092*	7	3	0	1	
		75.162*	9	3	1	0	
		78.765*	3	1	1	3	
		79.470*	5	3	1	1	
		83.490*	7	2	2	2	
		86.963*	1	2	0	3	
		87.285*	1	[3	0	2]	
		88.066*	1	3	2	0	
		91.583*	7	2	1	3	
		92.057*	12	3	1	2	
Rad.: CuKα 1: 1.5405	Filter: Ni Beta	M d-sp:					
Cut off:	Int.: Diffract.	I/leor.:	8.343				
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 45 (1954)							
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4mm (99)						
a: 3.994	b:	c: 4.038	A:	C: 1.0110			
α:	β:	γ:	Z: 1	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 6.012	Dm:	SS/FOM: $\bar{\mu}_r=19(.049, 32)$					
Color: Colorless X-ray pattern at 26 C. Sample from National Lead Company. CAS #: 12047-27-7. Annealed at 1480 C in MgO. Spectroscopic analysis: <0.1% Bi, Sr; <0.01% Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Si; <0.001% Mn, Sn. Inverts to cubic form at 120 C. Merck Index, 8th Ed., p. 122. PSC: IP5. Plus 10 additional reflections. Mwt: 233.23. Volume[CD]: 64.41.							
©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.							

(b)

17-0661		Wavelength= 1.54056								O	
Ba ₂ Ti ₅ O ₁₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Barium Titanium Oxide											
		18.239*20					64.980*40				
		19.070*15					65.806*25				
		24.032*30					66.280*20				
		26.426*15					68.027*25				
		26.914*20					72.414*35				
		28.680*90									
		29.655*35									
		30.861*25									
		31.384*75									
		32.728*30									
		36.464*25									
		39.654*55									
		41.324*20									
		42.844*100									
		44.209*15									
		48.845*15									
		50.166*15									
		51.345*25									
		53.784*30									
		55.585*25									
		56.440*20									
		59.219*40									
O assigned because unindexed. Mwt: 706.15.											

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(c)

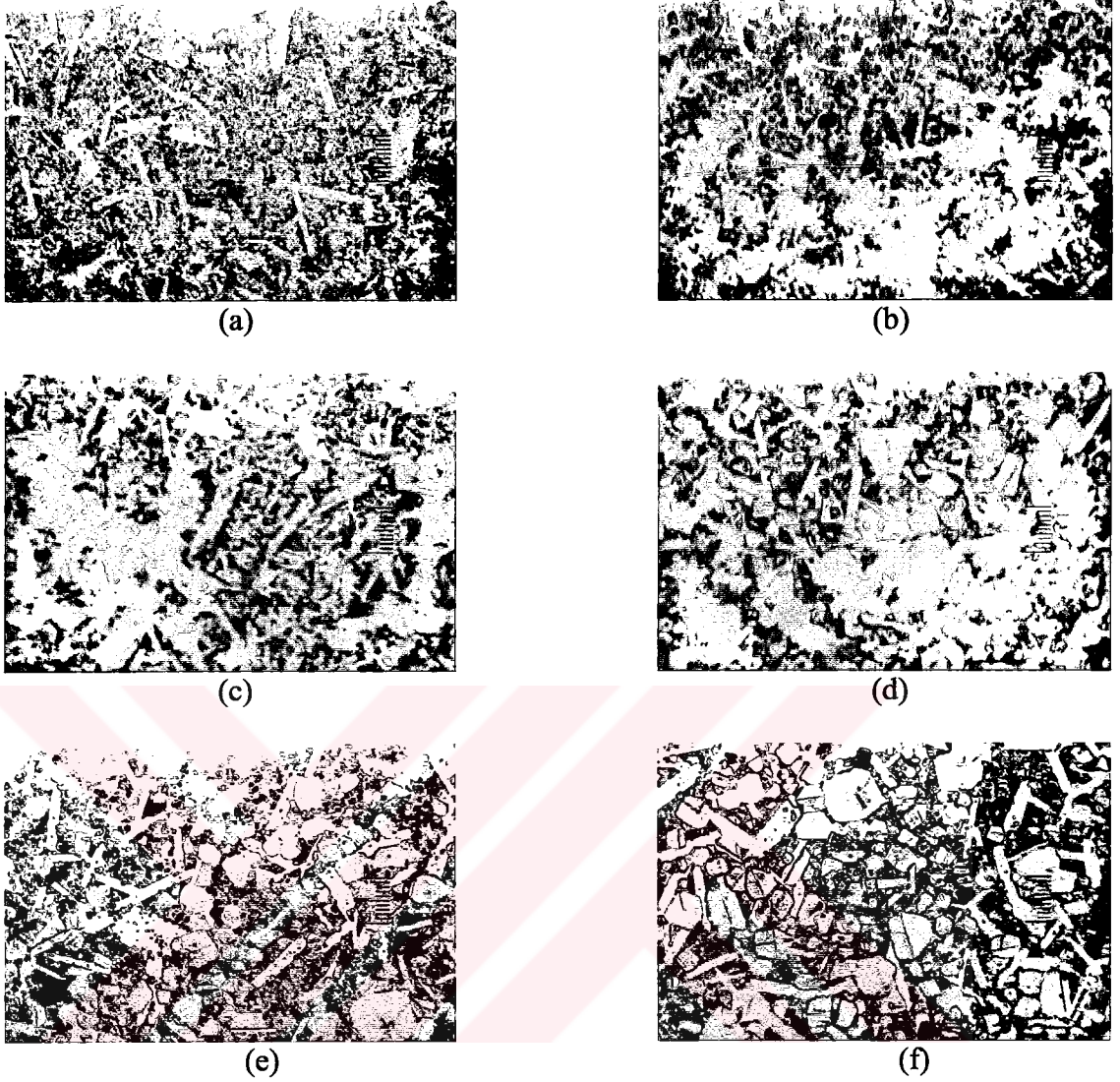
44-0013		Wavelength= 1.54056								l	
Ba ₄ Ti ₂ O ₂₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Barium Titanium Oxide											
		18.201*10		2	2	0	41.784*10		0	2	4
		18.988*12		0	0	2	42.972*60		2	0	4
		18.988*12		2	2	1	42.972*60		6	4	0
		23.901*20		1	3	0	47.834*3		8	2	4
		23.901*20		2	2	2	49.554*37		4	4	4
		26.188*3		5	1	2	49.554*37		5	5	1
		26.997*10		2	0	3					
		28.586*100		6	0	0					
		28.586*100		6	0	2					
		29.655*20		5	1	1					
		31.137*50		4	0	2					
		31.137*50		2	2	3					
		31.819*27		1	3	2					
		32.655*20		5	3	1					
		32.655*20		0	2	3					
		34.466*10		7	1	0					
		36.649*15		4	4	1					
		36.962*8		2	2	3					
		36.962*8		0	4	2					
		38.438*8		8	0	0					
		39.855*35		6	0	4					
		39.855*35		2	4	2					
		40.189*5		8	2	2					
		40.189*5		4	2	4					
C.D. Cell: a=18.982, b=11.394, c=9.910, β =100.04, a/b=1.6660, c/b=0.8698, S.G.=I2/m(12). PSC: mC7. Mwt: 1077.10. Volume[CD]: 2110.57.											

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

(d)

3.3 Optik Mikroskop Çalışması

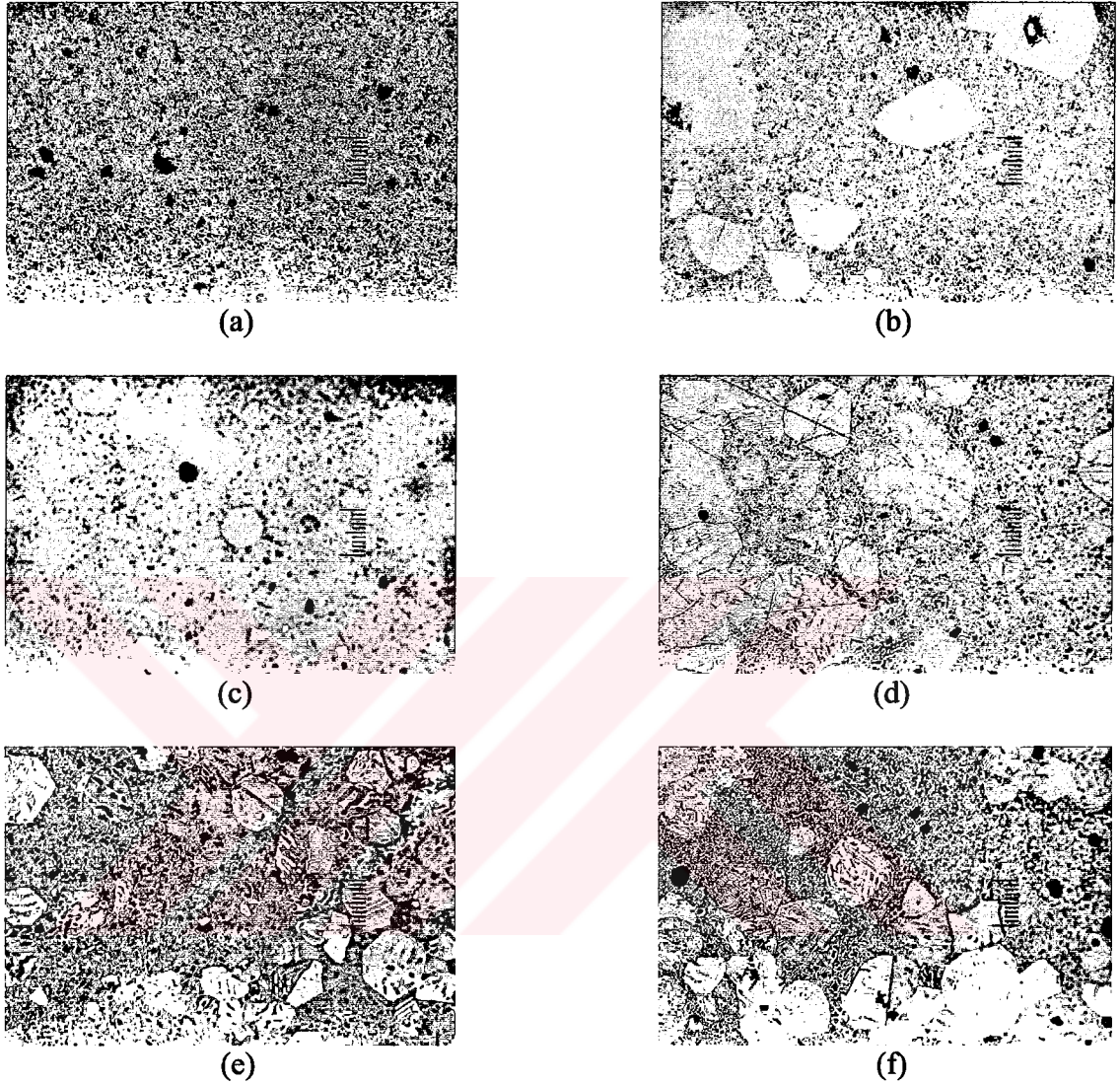
Numuneler mikroyapı incelemesi için hazırlanmış 1250, 1275 ve 1300°C'de 1, 3, 5, 10 saatlik sürelerde sinterlenen numunelerin mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 3.18 1 kodlu kompozisyonun a) 1250⁰C/1 saat, b) 1250⁰C/10 saat, c)1275⁰C/1 saat, d) 1275⁰C/10 saat, e) 1300⁰C/1 saat, f) 1300⁰C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (1000 büyütme, 10 haneli marker ≡ 10 µm).

Şekil 3.18’de 1 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. Numunelerin mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde 1250⁰C 1 saat ve 10 saat numunesinin ince matris içinde çubuk tipi taneler görülmektedir. 1 kodlu kompozisyonun Şekil 3.1.’de verilen bulk yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi grafiklerinde ötektik sıcaklığın altında 10 saat sinterlenmiş numunelerinin bulk yoğunluğunun, 1saat numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. 1300⁰C’e 10 saat sinterlenmiş numunenin 5-10 µm tane boyutunda poligonal taneler, 10-15 µm tane boyutuna sahip çubuksu taneler ve ince taneli matris yapısı görülmektedir. SEM analizde ise çubuksu fazlar Ti zengin poligonal fazlar ise Ba zengin faz olarak tespit edilmiştir. 1 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu grafikleri incelendiğinde ise 1300⁰C’ye kadar bulk yoğunluğu artışı tespit edilmiştir ve numunelerin mikroyapı fotoğraflarında bu artış net bir şekilde görülmektedir. Çubuksu ve poligonal tanelerin sayısında artan sıcaklık ve süreyle artış

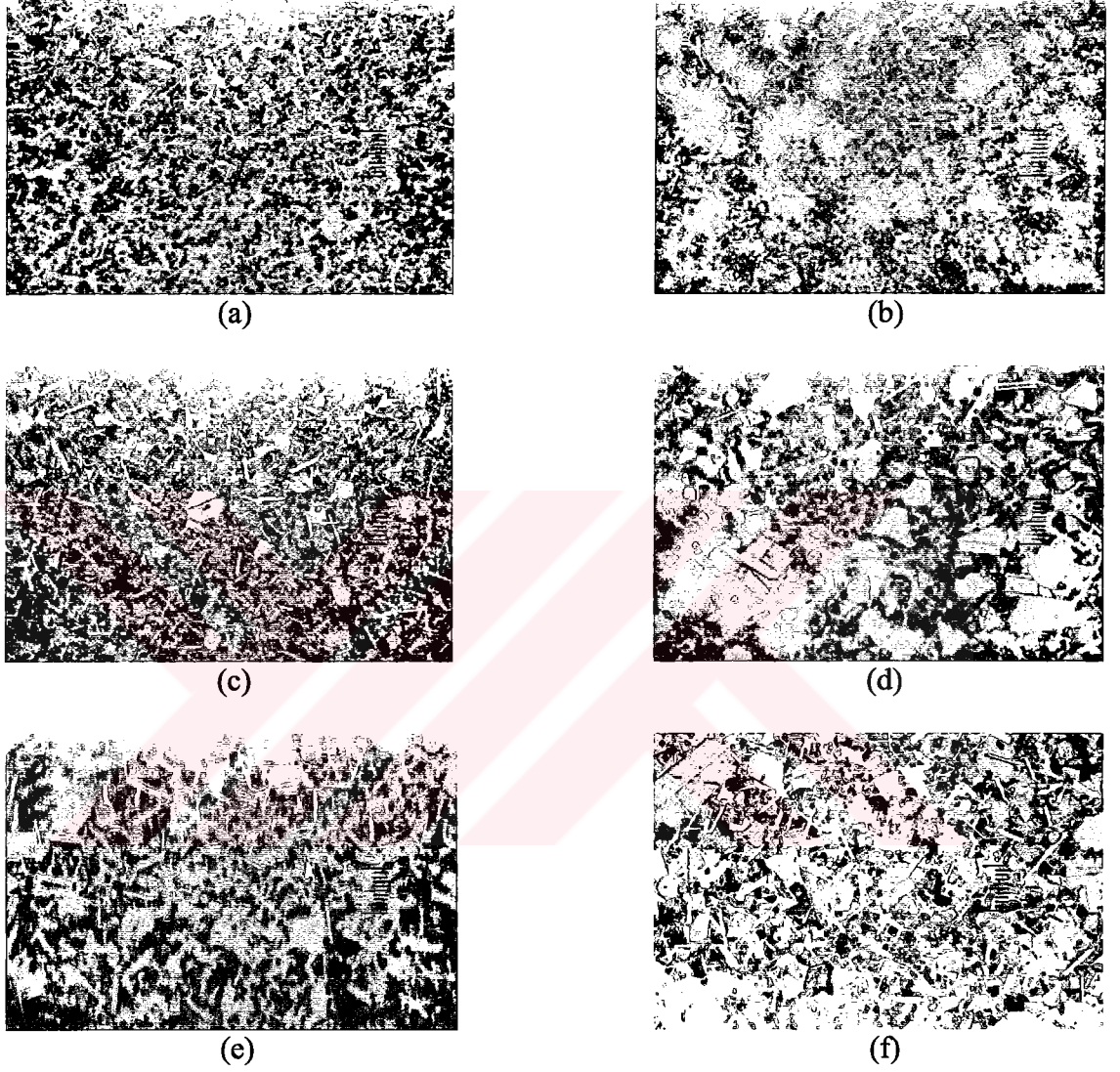
olmuştur. 1300°C 'de 10 saat sinterlenmiş numunede poligonal tanelerin ikiz içerdikleri görülmektedir.



Şekil 3.19 2 kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1250^{\circ}\text{C}/10$ saat, c) $1275^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1275^{\circ}\text{C}/10$ saat, e) $1300^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C}/10$ saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (500 büyütme, 10 haneli marker $\equiv 20 \mu\text{m}$).

Şekil 3.19'da 2 kodlu kompozisyonun 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş numunenin mikroyapı fotoğrafında ince tane boyutunda matris görülmektedir. 2 kodlu kompozisyonun Şekil 3.2.'de verilen bulk yoğunluğunun sıcaklık değişimi grafiklerinde ötektik sıcaklığın altında 10 saat sinterlenmiş numunelerinin bulk yoğunluğunun, 1 saat numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Numunelerin mikroyapıları sinterleme sürelerine göre karşılaştırıldığında, 10 saat sinterlenmiş numunedeki tane sayısının, 1 saat sinterlenmiş numuneye göre daha fazla olduğu görülmektedir. 2 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde ise ince taneli matris içinde

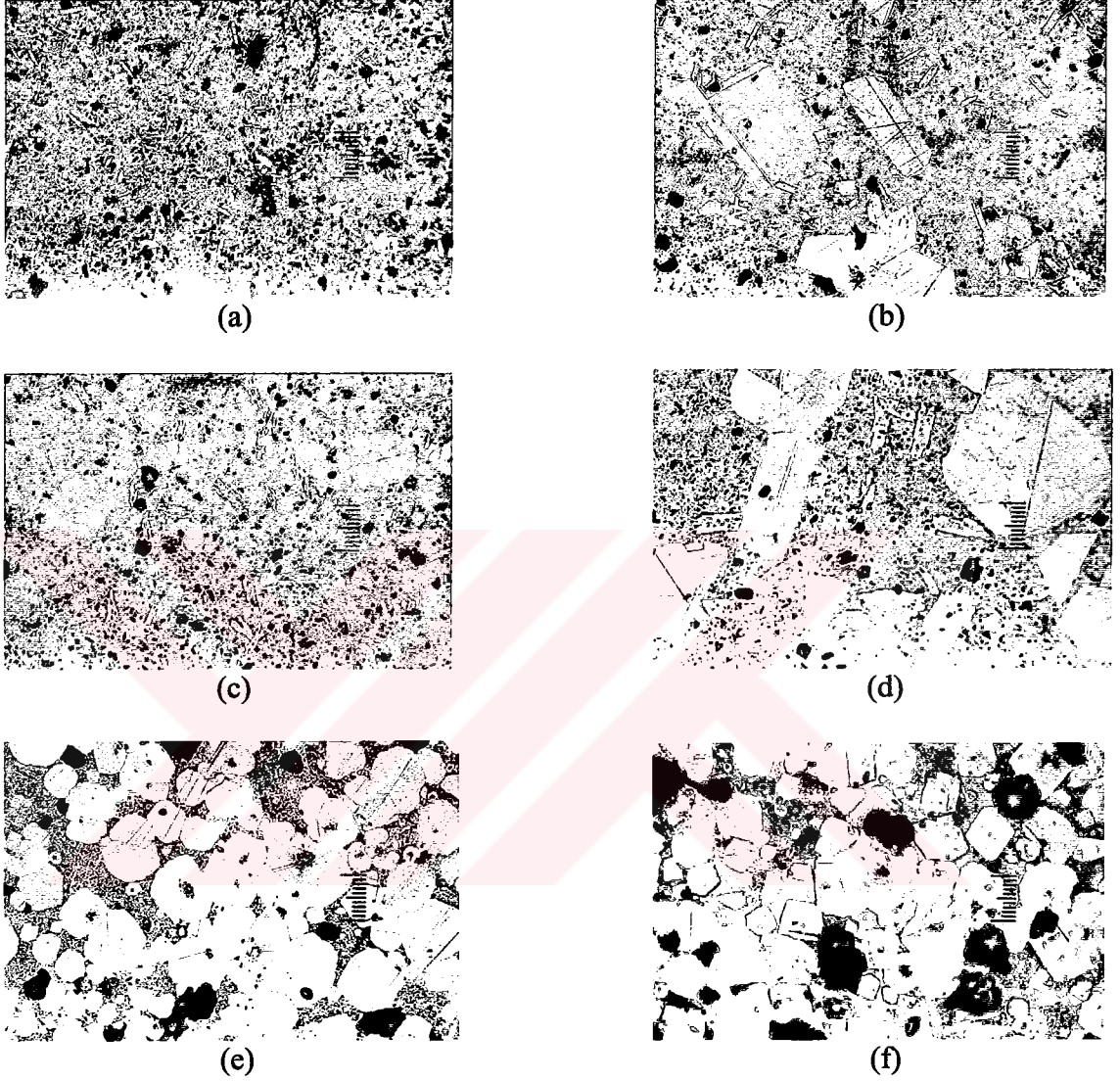
20-30 μm sahip taneler bulunmaktadır fakat mikroyapıda 1 ve 3 kodlu kompozisyonlarda bulunan çubuk tipi taneler bulunmamaktadır. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber tane sayısında da artış görülmektedir. 1 kodlu kompozisyondaki poligonol tanelerin çoğu ikiz içerirken, 2 kodlu kompozisyonda ikiz içeren tane sayısı çok azdır.



Şekil 3.20 3 kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1250^{\circ}\text{C}/10$ saat, c) $1275^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1275^{\circ}\text{C}/10$ saat, e) $1300^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C}/10$ saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (1000 büyütme, 10 haneli marker \equiv 10 μm).

Şekil 3.20’de 3 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. 3 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, 1 kodlu kompozisyonun mikroyapısında bulunan çubuk tipi tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. 1250°C , 1275°C ve 1300°C ’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı fotoğraflarında çubuk tipi tanelerin ortalama tane boyutu 5 μm olarak belirlenmiştir. Çubuk tipi tanelerin boyutu, 1 kodlu kompozisyonun mikroyapısında bulunan tanelerin boyutuna göre daha

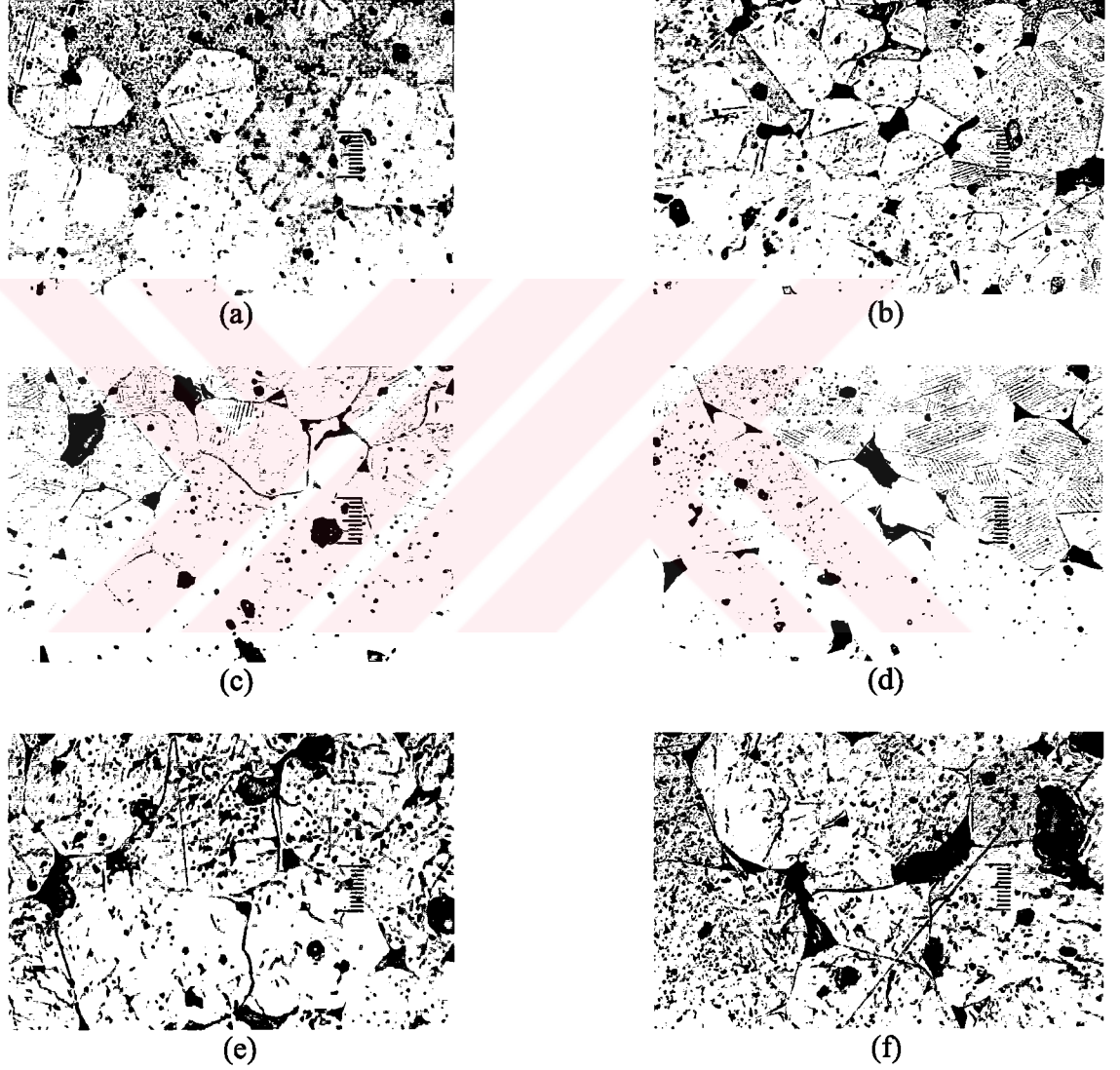
küçüktür. 1275°C ve 1300°C 'de görülen plaka tipi tanelerin ise ikiz içerdikleri görülmektedir ve bu tanelerin boyutu $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 3.21 1A kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1250^{\circ}\text{C}/10$ saat, c) $1275^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1275^{\circ}\text{C}/10$ saat, e) $1300^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C}/10$ saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (500 büyütme, 10 haneli marker $\equiv 20\ \mu\text{m}$).

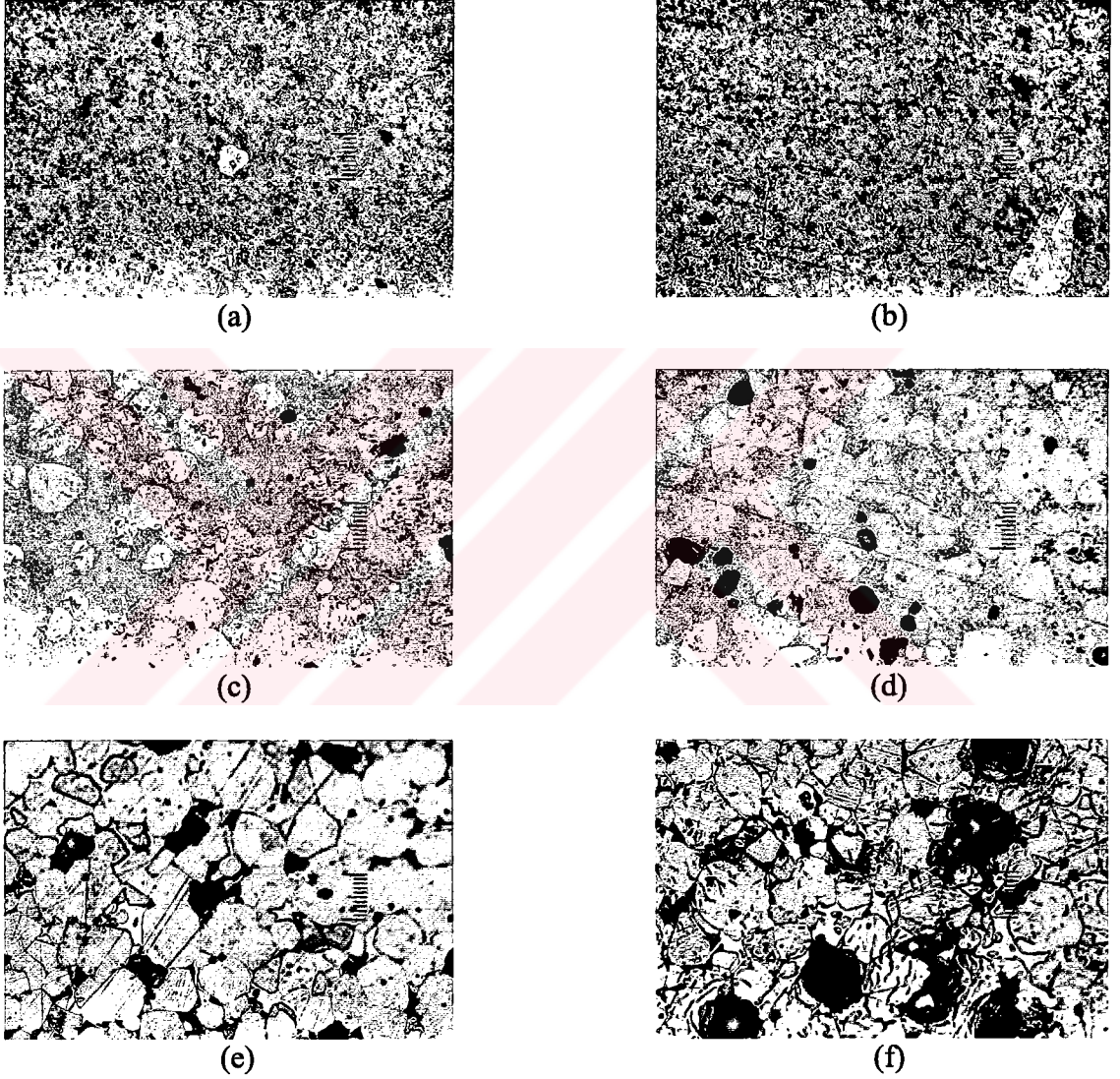
Şekil 3.21'de 1A kompozisyonunun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. 1A kompozisyonunun 1250°C 'de 1 saat sinterlenmiş numunesinde ortalama tane boyutuna $2\ \mu\text{m}$ olan ince taneler görülmektedir. 1275°C 'de 10 saat sinterlenmiş 1A numunesinde ortalama $75\ \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip düzensiz büyümüş taneler bulunmaktadır ve bu tanelerin (111) ikizleri içerdiği görülmektedir. (111) ikizlerinin BaTiO_3 'de düzensiz tane büyümesine yardımcı olduğundan, aşırı büyüyen taneler tercihli olarak yönelmiştir. Bu yapılar çubuk tipi ya da plaka tipi morfolojilerdir [14]. 1A kodlu

kompozisyonun mikroyapı fotoğraflarında 1300°C 'de büyük gözenekler bulunmaktadır. Şekil 3.5'de verilen 1A kompozisyonunun bulk yoğunluğu-sıcaklık grafiklerinde 1300°C 'de bulk yoğunluklarında düşüş meydana gelmektedir. Bunun sebebi de daha öncede bahsedildiği gibi SiO_2 ilavesinin ötektik sıcaklığını 1260°C 'ye düşürmesidir. 1300°C 'de sinterlenmiş numunelerde ikizler görülmemektedir. Bu da ikizlerin ötektik sıcaklığının altına oluştuğunu göstermektedir. Ötektik sıvı faz sinterlemesi ile hızlı tane büyümesi tane içlerindeki gözenekler kalmış ve tane sınırlarında büyük gözenekler oluşmuştur.



Şekil 3.22 2A kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1250^{\circ}\text{C}/10$ saat, c) $1275^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1275^{\circ}\text{C}/10$ saat, e) $1300^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C}/10$ saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (500 büyütme, 10 haneli marker $\equiv 20 \mu\text{m}$).

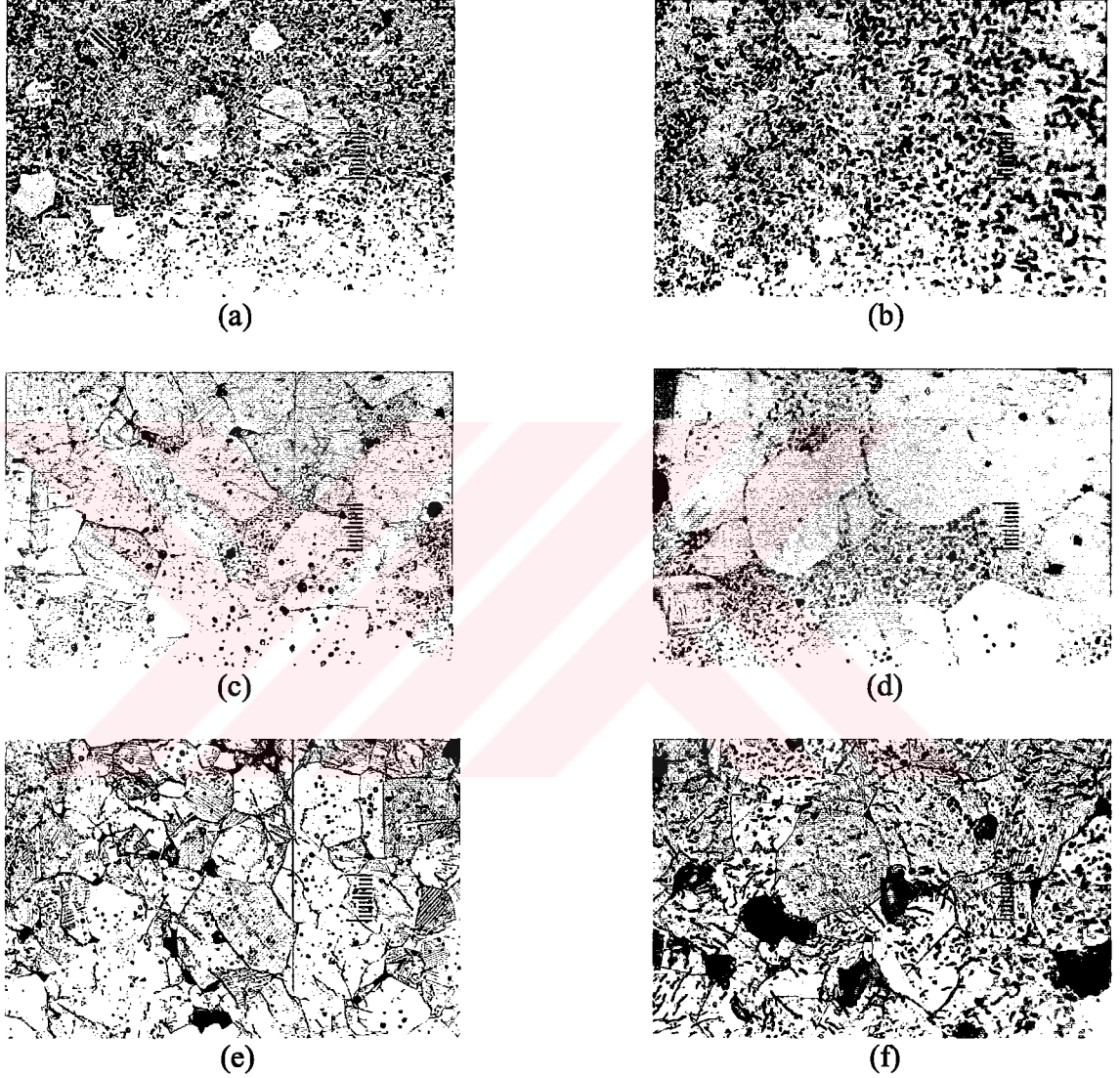
Şekil 3.22’de 2A kompozisyonunun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. 1250⁰C/1 saat, 1250⁰C/10 saat, 1275⁰C/1 saat ve 1275⁰C/10 saat sinterlenmiş numunelerin ortalama tane boyutu 75 µm’dir. 1300⁰C/1 saat ve 1300⁰C/10 saat sinterlenmiş numunelerin ise ortalama tane boyutu 100 µm olmasına rağmen ötektik sıcaklığının üstünde hızlı tane büyümesinden dolayı tane içinde gözenekler kalmış ve tane sınırlarında da büyük gözenekler oluşmuştur. Şekil 3.6’da verilen 2A kompozisyonunun bulk yoğunluğu-sıcaklık grafiklerinde 1275⁰C’de düşüş görülmektedir.



Şekil 3.23 3A kodlu kompozisyonun .a) 1250⁰C/1 saat, b)1250⁰C /10 saat, c) 1275⁰C/1 saat, d) 1275⁰C/10 saat, e) 1300⁰C/1 saat, f) 1300⁰C/10 saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (500 büyütme, 10 haneli marker ≡ 20 µm).

Şekil 3.23’de 3A kodlu kompozisyonunun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. 1250⁰C/1 saat ve 1250⁰C/10 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı fotoğraflarında ince taneli

matris içinde ortalama 20 μm tane boyutundaki taneler görülmektedir. 1A ve 2A kodlu kompozisyonlarda olduğu gibi 3A kodlu kompozisyonda da, ötektik sıcaklığından sonra gözenekli bir yapı oluşmuştur. Şekil 3.7’de 3A kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu-sıcaklık grafiğinde 1275°C ’de bulk yoğunluğunda düşüş görülmektedir. 1250°C ’de 10 saat sinterlenmiş numunede plaka tipi tanenin ikiz içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.24 21 kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1250^{\circ}\text{C}/10$ saat, c) $1275^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1275^{\circ}\text{C}/10$ saat, e) $1300^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C}/10$ saat sinterlenen numunelerinin mikroyapıları (500 büyütme, 10 haneli marker $\equiv 20 \mu\text{m}$).

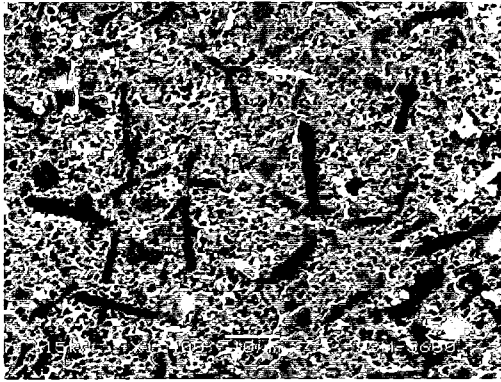
Şekil 3.24’de 21 kodlu kompozisyonunun mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. Mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde düzenli büyümüş tane yapısı görülmektedir. Ortalama tane boyutu $75 \mu\text{m}$ ’dir. 21 kodlu kompozisyonun, SiO_2 ilaveli kompozisyonlara oranla daha

az gözenekli bir mikroyapıya sahiptir. $TiCl_3$ ilavesinin stokiometrik kompozisyona göre daha homojen bir tane yapısı oluşturduğu görülmektedir. Bunun sebebi başlangıçta sıvı olarak bileşime katılan $TiCl_3$ 'ün daha homojen olarak karışmayı sağlamasıdır. Özellikle klasik seramik üretim yönteminde hammaddelerin iyi homojenize olmaması $BaTiO_3$ 'ün mikroyapı özelliklerini etkilemektedir.

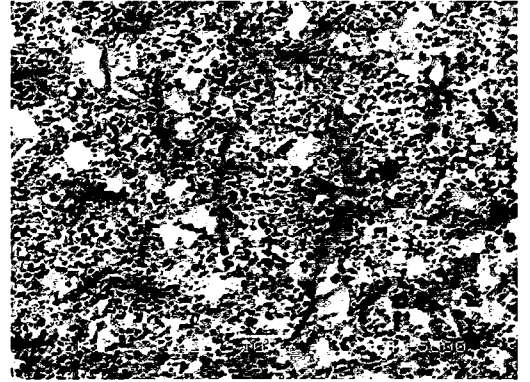
Choi ve Kim, $BaTiO_3$ 'ün Ba/Ti oranı mikroyapı özelliklerini etkileyen önemli bir faktör olduğunu ve TiO_2 'in yoğunlaşmayı arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca $1320^{\circ}C$ 'nin altında safsızlıkları yoğunlaşmayı arttırdığı buna karşılık $1320^{\circ}C$ 'nin üzerinde ötektik sıvının yoğunlaşma artışını engellediğini ifade etmişlerdir [19]. Lin ve arkadaşları, $BaTiO_3$ tozu içerisindeki farklı safsızlıkların ve bu safsızlıkların miktarı yoğunlaşma oranını etkilediğini belirtmişlerdir. Bu sonuçlardan $BaTiO_3$ 'a Ba ve Ti ilavesinin, mikroyapıda ötektik sıcaklığın altında düzensiz tane büyümesine sebep olduğu bulunmuştur. (111) ikizleri $BaTiO_3$ 'da düzensiz tane büyümesine yardımcı olmaktadır. Ötektik sıcaklığından sonra, hızlı tane büyümesi sebebiyle tane içlerinde gözenekler kalmaktadır ve tane sınırlarında büyük gözenekler oluşmaktadır. Mikroyapıda oluşan bu gözenekler $BaTiO_3$ 'ün bulk yoğunluğunda azalmaya sebep olmaktadır fakat ötektik sıcaklığından sonra tüm kompozisyonlarda tane büyümesinin daha homojen yapıya sahip olduğu ve düzensiz büyümüş tanelerin bulunmadığı görülmektedir.

3.4 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Çalışması

Numunelerin mikroyapı özelliklerini ve içerdikleri fazları tespit etmek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda incelemeler yapılmıştır. Numunelerin geri saçılım elektronlarının yardımıyla yapılan analizinde ağır bir element olan Ba zengin fazlar açık renk, hafif olan Ti zengin fazlar ise koyu renkte görülmüştür.



(a)

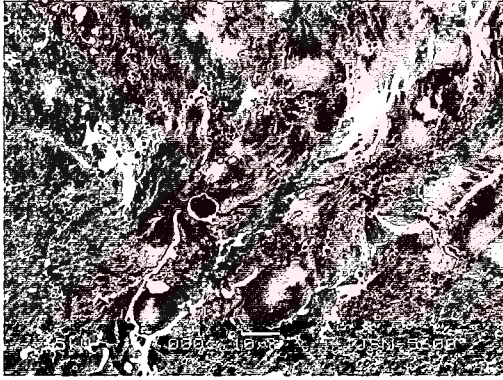


(b)

Şekil 3.25 1 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) $1250^{\circ}C/1$ saat b) $1250^{\circ}C/1$ saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü.

Şekil 3.25.b'de 1 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğraflarında beyaz parlak poligonal taneler Ba zengin fazları, koyu renkte görülen çubuk tipi taneler ise Ti zengin fazı göstermektedir. 1 kodlu kompozisyonun 1300⁰C/1saat numunesinde de 1250⁰C/1saat numunesiyle aynı mikroyapıya sahip olduğu görülmüştür. Çubuk tipi Ti zengin faz mikro kristallerin sıraya dizilmesiyle oluşmuştur. 1 kodlu kompozisyona ait X-ışınları analizinde bulunan Ba₄Ti₁₂O₂₇ ve Ba₂Ti₅O₁₂ fazlarının birbirileriyle çok yakın pikler verdiği belirtilmiştir. SEM analizinde bulunan parlak poligonal fazlar Ba'ca zengin fazı göstermektedir ancak tanelerin sayısı az olduğundan X ışınları difraksiyon analizi ile belirlenememiştir. Çubuk tipi fazlar karanlık görüldüğünden Ba₂Ti₅O₁₂ ve Ba₄Ti₁₂O₂₇ fazları olmalıdır.

Birçok araştırmacı bu çubuk tipi tanelerin yalnız TiO₂ fazla içeren BaTiO₃ kompozisyonunda bulunduğu Ba fazla kompozisyonda bulunmadığını ifade etmişlerdir [12,15]. Ötektik sıcaklığının altında Ba fazla kompozisyonda çubuk tane yapısı bulunurken, bu kompozisyonun Şekil 3.29.a'da verilen 1335⁰C'de 1 saat sinterlenmiş numunesinin geri saçılım elektron görüntüsünde bu yapı görülmemektedir.



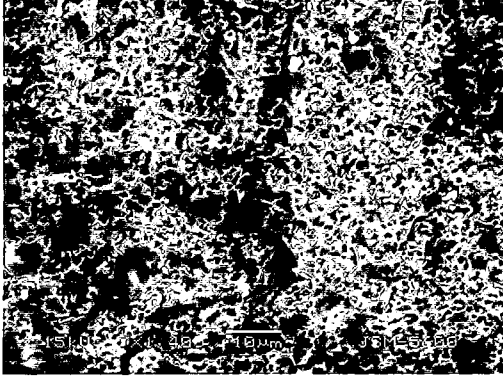
a)



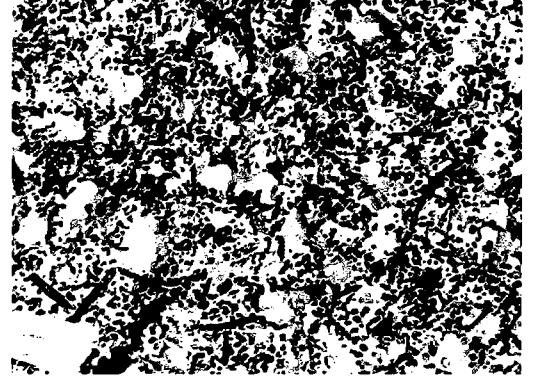
(b)

Şekil 3.26 2 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları a) 1300⁰C/1saat, b) 1300⁰C/1saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü.

Şekil 3.26.b'de verilen 2 kodlu kompozisyonun 1300⁰C/1saat'deki geri saçılım elektron görüntüsünde tek faz olduğu görülmektedir ve bu kompozisyonun X-ışınları incelemesinde ise tetragonal BaTiO₃ fazı bulunmuştur. 1300⁰C'de 1 ve 3 kodlu kompozisyona göre, 2 kodlu kompozisyonun daha az gözenekli bir yapıya sahiptir.



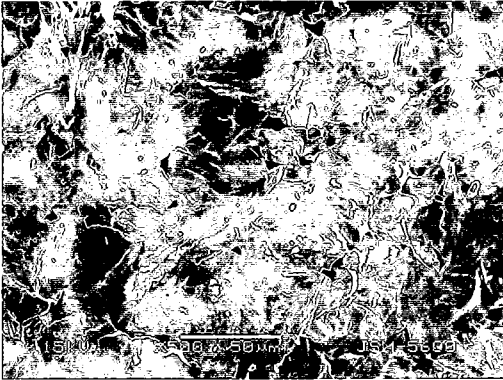
(a)



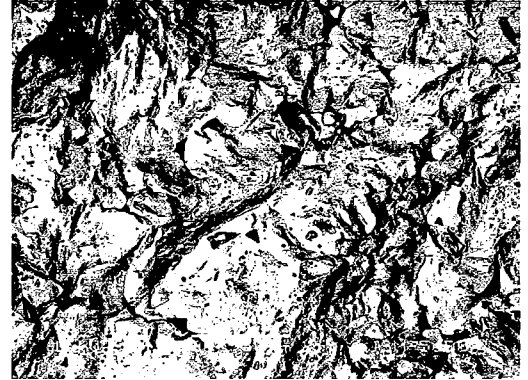
(b)

Şekil 3.27 3 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları a) 1300⁰C/1saat, b) 1300⁰C/1saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü.

1 kodlu kompozisyonda olduğu gibi Şekil 3.27.b'de 3 kodlu kompozisyonda da beyaz parlak poligonal taneler Ba zengin fazları, koyu renkte görülen çubuk tipi taneler ise Ti zengin fazı göstermektedir. 3 kodlu kompozisyona ait X-ışınları analizinde yine Ba₄Ti₁₂O₂₇ ve Ba₂Ti₅O₁₂ fazlarının birbirleriyle çok yakın pikler verdikleri belirtilmiştir. Buna göre SEM analizinde bulunan parlak poligonal fazlar Ba zengin fazı, çubuk tipi fazlar karanlık görüldüğünden Ba₄Ti₁₂O₂₇ ve Ba₂Ti₅O₁₂ fazları olmalıdır. Oppelzer ve Shelms yaptıkları çalışmada bu karanlık fazları Ba₆Ti₁₇O₄₀ olarak bulmuşlardır[16]. Hennings ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise fazla TiO₂ ile BaTiO₃ fazlarının reaksiyonu sonucu 1312⁰C'de ötektik sıvı veren Ba₆Ti₁₇O₄₀ fazının oluştuğunu belirtmişlerdir. O'Bryon ve Thomson[21] Ba₆Ti₁₇O₄₀ fazının, Jonker ve Kwestroo'nun bulduğu[22] Ba₂Ti₅O₁₂ fazı ile benzerlik gösterdiği ifade etmişlerdir. Ayrıca Ba₂Ti₅O₁₂ fazının, SnO₂ ve ZrO₂ gibi safsızlıkları içerdiği zaman 1300⁰C'de oluştuğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Bulunan bu bulgular önemli olup ekte sunulan makalede detaylı olarak verilmiştir[20].



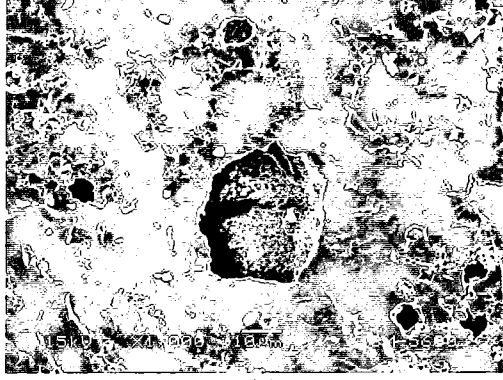
(a)



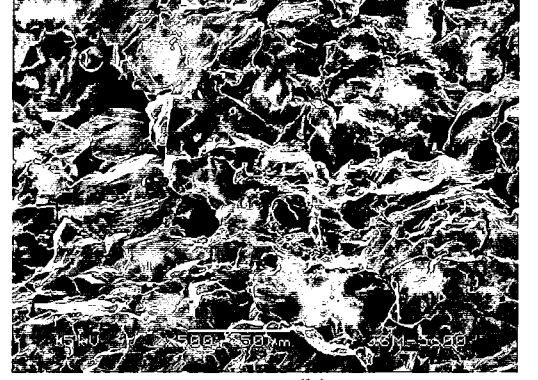
(b)

Şekil 3.28 21 kodlu kompozisyona ait Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1300⁰C/1saat, b) 1300⁰C/1saat Geri Saçılım Elektronları görüntüsü.

Şekil 3.28.b'de verilen 21 kodlu kompozisyona ait $1300^{\circ}\text{C}/1\text{saat}$ geri saçılım elektronları görüntüsü kontrast içermemektedir. Bu nedenle 21 kodlu kompozisyonun geri saçılım görüntüsünde, 1 ve 3 kodlu kompozisyonların içerdiği Ba ve Ti zengin fazlar görülmemektedir. 21 kodlu kompozisyona ait X-ışınları analizinde de yalnız tetragonal BaTiO_3 fazı bulunmuştur.



(a)



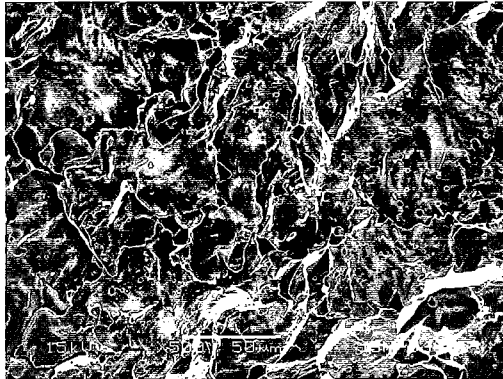
(b)



(c)



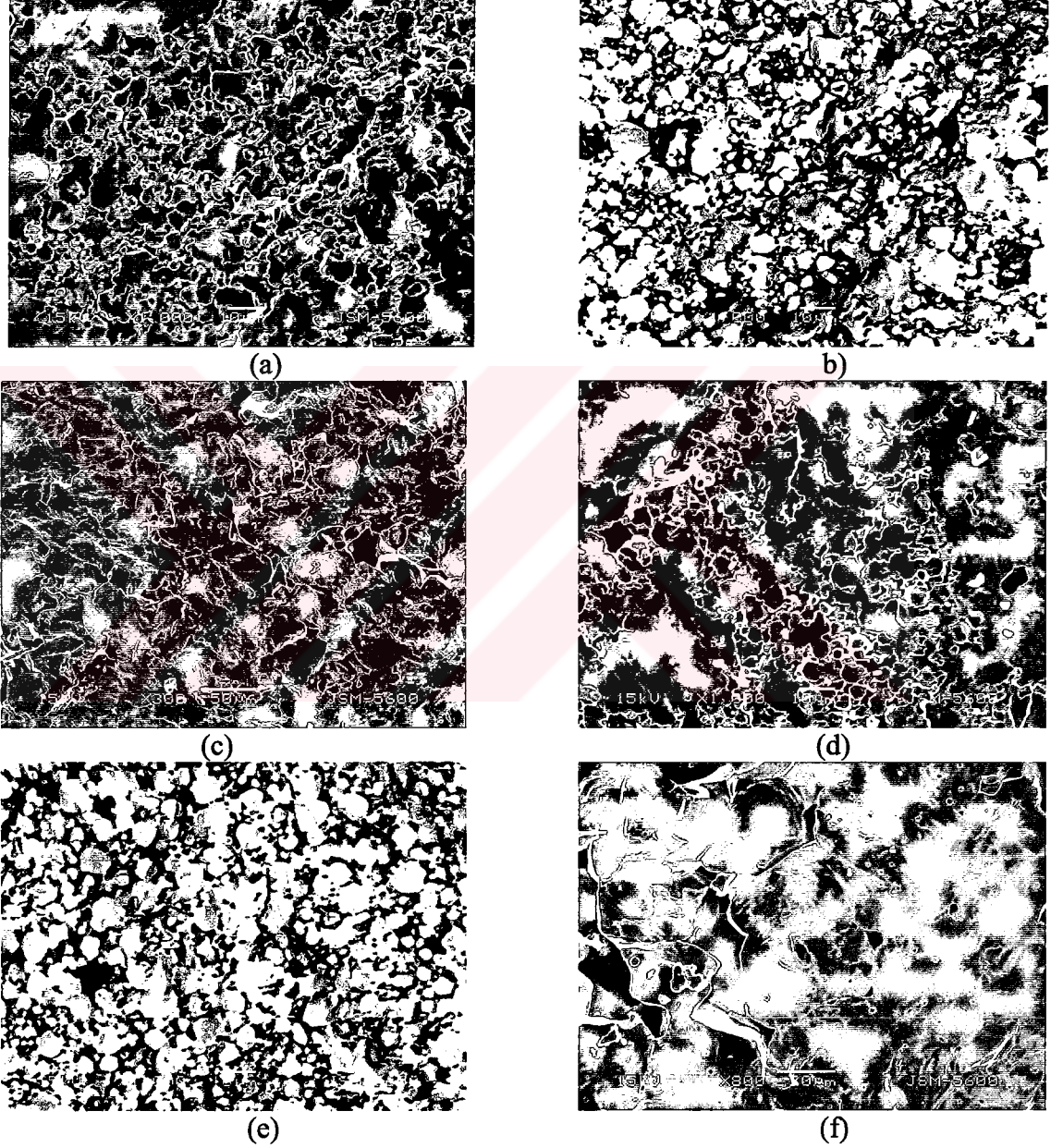
(d)



e)

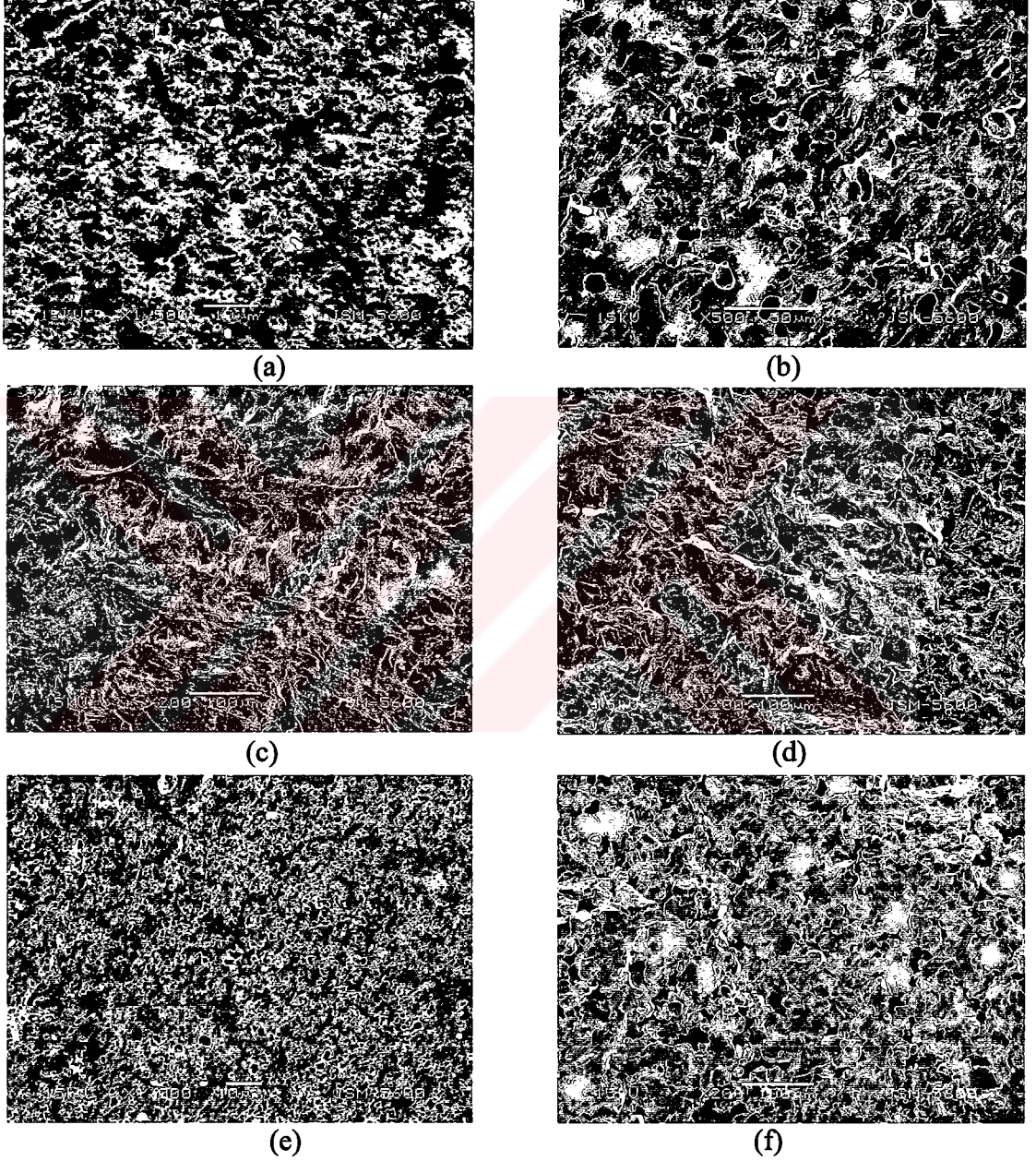
Şekil 3.29 Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1 kodlu kompozisyona ait $1335^{\circ}\text{C}/1\text{ saat}$, b) 2 kodlu kompozisyona ait $1335^{\circ}\text{C}/1\text{saat}$, c) 3 kodlu kompozisyona ait $1335^{\circ}\text{C}/1\text{ saat}$, d) 3 kodlu kompozisyona ait $1335^{\circ}\text{C}/1\text{ saat}$ Geri Saçılım Elektron görüntüsü, e) 21 kodlu kompozisyona ait $1335^{\circ}\text{C}/1\text{ saat}$.

1 kodlu kompozisyona ait Şekil 3.29.a'da verilen 1335⁰C/1 saat mikroyapısının 1250⁰C/1 saat mikroyapıdan farklı olduğu görülmektedir. 1335⁰C/ 1saat'de 1250⁰C/1 saat'de görülen mikro kristallerin oluşturduğu Ti zengin fazlar ve açık poligonal Ba zengin fazlar mikroyapıda görülmemektedir. 2 kodlu kompozisyonun Şekil 3.29.b'de verilen mikroyapı fotoğrafında oluşan tane yapısı görülmektedir. Şekil 3.29.c ve d'de ise 3 kodlu kompozisyonun ötektik sıcaklığının üstünde Ti zengin bölgeleri görülmektedir.



Şekil 3.30 Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiş mikroyapı fotoğrafları; a) 1 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1saat, b) 1 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü, c) 2 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat, d) 3 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat, e) 3 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat Geri Saçılım Elektron görüntüsü, f) 21 kodlu kompozisyona ait 1360⁰C/1 saat.

Şekil 3.30'de verilen 1 ve 3 kodlu kompozisyonların $1360^{\circ}\text{C}/1$ saat numunelerinin, geri saçılım elektron görüntüsünde ötektik sıcaklığının üstünde tek fazdan oluştuğu görülmektedir. 21 kodlu kompozisyonun $1360^{\circ}\text{C}/1$ saat fotoğrafında tane boyutunun diğer kompozisyonlara oranla daha büyük olduğu görülmektedir. Ötektik sıcaklığın altına 1 ve 3 kodlu kompozisyonlarda görülen karanlık Ti zengin fazlar ve açık poligonal Ba zengin fazlar bulunmamaktadır.



Şekil 3.31 Taramalı elektron mikroskobunda çekilmiş mikroyapı fotoğrafları; 1A kodlu kompozisyonun a) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, b) $1300^{\circ}\text{C} /1$ saat numunesi, 2A kodlu kompozisyonun c) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, d) $1300^{\circ}\text{C} /1$ saat numunesi, 3A kodlu kompozisyonun e) $1250^{\circ}\text{C}/1$ saat, f) $1300^{\circ}\text{C} /1$ saat numunesi.

Şekil 3.31’de verilen 1A ve 3A kompozisyonlarının mikroyapıları fotoğraflarından tanelerin daha homojen olduğu görülmektedir. 1A ve 3A kompozisyonlarının 2A kompozisyonuna göre daha gözenekli bir yapıya sahiptir. SiO₂ ilavesinin mikroyapı özelliklerini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. SiO₂ ilavesi ötektik sıcaklığını 1260°C’ye düşürmüştür ve tanelerin sıvı faz sinterlemesiyle daha düşük sıcaklıkta homojen bir yapı oluşmuştur. Sıvı faz sinterlemesinde taneler çözünme ve çökelme mekanizmasıyla oluştuğu için daha homojen bir mikroyapı elde edilmektedir.



4. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, stokiometrinin, SiO_2 ve TiCl_3 'ün ilavesinin baryum titanat'ın mikroyapısına etkisi incelenmiş ve yapılan deneylerden elde edilen bulgular irdelenmiştir.

Numunelerin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak bulk yoğunlukları ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçlarından, stokiometrik orandaki baryum titanat'a TiO_2 'in molce %0.2'sinin TiCl_3 şeklinde ilave edilip hazırlanan kompozisyona ait bulk yoğunluğunun, BaTiO_3 'ün teorik yoğunluğu olan 6.02 g/cm^3 değerine yaklaştığı görülmüştür. Ötektik sıcaklığının altında Ba fazla kompozisyona göre Ti fazla kompozisyonun bulk yoğunluğu daha düşük değerlere sahip iken, ötektik sıcaklığın üstünde Ti fazla kompozisyonun daha yüksek bulk yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte SiO_2 ilavesi de BaTiO_3 'ün bulk yoğunluğunun artışına sebep olmuştur. Bunun nedeni, ilave edilen SiO_2 'nin ötektik sıcaklığını 1260°C 'ye düşürmesidir. Sıvı faz sinterlemesi katı faz sinterlemesine göre daha hızlı olmaktadır. Tane büyümesi çözünme ve çökme mekanizması ile gerçekleştiğinden, homojen bir mikroyapı oluşmaktadır.

Sıvı faz sinterlemesi hızlı tane büyümesine yol açtığı için tane içinde gözenekler kalmakta ve büyük gözenekler tane sınırlarında oluşmaktadır. Bu gözeneklerden dolayı, ötektik sıcaklığın üstünde bulk yoğunluk değerinde azalma görülmektedir.

Stokiometrik BaTiO_3 , Ba zengin, Ti zengin ve stokiometrik orandaki baryum titanat'a TiO_2 'in molce %0.2'sinin TiCl_3 olarak ilave edilerek hazırlanan numunelerde, bulk yoğunluğu değerlerindeki düşme 1332°C 'de gerçekleşirken, SiO_2 ilave edilmiş kompozisyonlarda 1260°C 'den sonra azalma meydana gelmektedir. Bu durum, SiO_2 ilavesinin ötektik sıcaklığını 1260°C 'ye düşürmesine bağlanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen farklı bileşimlere sahip numunelerin içerdiği fazları tespit etmek amacıyla yapılan X-ışınları çalışmasında kübik BaTiO_3 , tetragonal BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ fazları bulunmuştur. 1 ve 3 kodlu kompozisyonlarda kübik BaTiO_3 , tetragonal BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Bu durum Ba ve Ti fazla fazlarının, yüksek sıcaklıktaki kübik formunu, oda sıcaklığında da koruduğunu göstermektedir. 2 ve 21 kodlu kompozisyonların X-ışınların difraksiyon paternlerinde yalnız tetragonal BaTiO_3 fazı görülmüştür.

1A, 2A ve 3A kodlu kompozisyonlarda tetragonal $BaTiO_3$ yanında az miktarda $Ba_2Ti_5O_{12}$ ve $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ fazları belirlenmiştir. SiO_2 ilave edilmiş 1A, 2A ve 3A kodlu kompozisyonların X-ışınları difraksiyon paternlerinde, SiO_2 içeren faz görülmemiştir. Bunun sebebi ise SiO_2 fazının $BaTiO_3$ ile amorf faz oluşturmasıdır.

Numunelerin mikroyapılarının incelenmesi amacıyla optik mikroskop çalışması da yapılmıştır. Optik mikroskop çalışması sonucunda, 1 ve 3 kodlu kompozisyonların ötektik sıcaklığın altında çubuk ve poligonal tane yapısı içerdiği görülmüştür. Ötektik sıcaklığın altında mikroyapıda bulunan çubuk yapısındaki taneler ikiz içermektedir. 3 kodlu kompozisyonda bulunan çubuk tipi tanelerin boyutu 1 kodlu kompozisyondaki çubuk tipi tanelere oranla tane boyutu daha küçüktür. 2 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde ise ince taneli matris yapısı içinde 20-30 μm tane boyutuna sahip taneler görülmektedir. Fakat 1 ve 3 kodlu kompozisyonlarda bulunan çubuk tipi taneler yapıda bulunmamaktadır. Bununla birlikte 2 kodlu kompozisyonda sıcaklık artışıyla birlikte tane sayısında da artış görülmektedir.

1A kodlu kompozisyonun 1250⁰C/1 saat numunesinde ortalama 2 μm tane boyutuna sahip ince çubuk taneler görülmektedir. 1275⁰C/10 saat numunesinde ise ortalama 75 μm tane boyutuna sahip düzensiz büyümüş taneler bulunmaktadır. Bu taneler (111) ikizleri içermektedir. (111) ikizlerinin $BaTiO_3$ 'de tercihli yönlenecek tanelerin düzensiz büyümesine sebep olmuştur. Bu taneler çubuk tipi ya da plaka tipi morfolojiye sahiptir. 1A kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğraflarında 1300⁰C'de büyük gözenekler bulunmaktadır. Bunun sebebi SiO_2 ilavesinin ötektik sıcaklığını 1260⁰C'ye düşürmesidir. Hızlı tane büyümesi sebebiyle tane içlerindeki gözenekler dışarı atılamamış ve tane sınırlarında büyük gözenekler oluşmuştur. 2A kompozisyonun tane boyutu 1A ve 3A kodlu kompozisyonların tane boyutundan daha büyük olduğu Optik Mikroskop incelemesinde görülmüştür. 21 kodlu kompozisyonun mikroyapı fotoğraflarının incelenmesi sonucunda ortalama tane boyutu 75 μm 'dir. 21 kodlu kompozisyonun, SiO_2 ilaveli kompozisyonlara oranla daha az gözenekli bir mikroyapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu 21 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluğu-sıcaklık ve bulk yoğunluğu-zaman grafiklerinde en yüksek değeri vermesi ile açıklanmıştır. $TiCl_3$ ilavesinin ise stokiometrik kompozisyona göre, daha homojen bir tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, başlangıçta sıvı olarak bileşime katılan $TiCl_3$ 'ün daha homojen bir şekilde toza karışmasıdır. Özellikle klasik seramik üretim yönteminde kullanılan hammaddelerin iyi homojenize olmaması, $BaTiO_3$ 'in mikroyapı özelliklerini kötü yönde etkilemektedir.

Numunelerin mikroyapı özellikleri ve içerdikleri fazları tespit etmek amacıyla da Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelemeler yapılmıştır. 1 ve 3 kodlu kompozisyonda ötektik sıcaklığının altındaki geri saçılım görüntüsünde beyaz parlak poligonal taneler Ba zengin fazını, koyu renkte görülen çubuk tipi taneler ise Ti zengin fazını göstermektedir.

SEM analizinde görülen parlak beyaz poligonal taneler baryumca zengin fazı göstermektedir. Mikroyapıda poligonal tanelerin sayısı az olduğundan X-ışınları difraksiyon paternlerinde bu faz belirlenmemiştir. Çubuk tipi tanelerin karanlık görüldüğünden $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ ve $Ba_2Ti_5O_{12}$ fazından oluştuğu görülmüştür. Çubuk tipi Ti zengin tanelerin ayrıca mikro kristallerden oluştuğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Ti zengin kompozisyonun yapısında $1335^{\circ}C$ 'de çubuk tipi taneler bulunurken, Ba zengin kompozisyonun yapısında bu tanelerin kaybolduğu belirlenmiştir. 2 ve 21 kodlu kompozisyonlarının SEM fotoğraflarında ise bu tip tane morfolojisi görülmemektedir. 2 ve 21 kodlu kompozisyonların X-ışınları analizde yapının tek fazdan oluştuğu belirlenmiştir.

Bu sonuçların ışığı altında, $TiCl_3$ ve SiO_2 ilave edilmiş kompozisyonlar, stokiometrik $BaTiO_3$, Ba ve Ti zengin kompozisyonlar ile karşılaştırıldığında $TiCl_3$ ve SiO_2 ilavesinin $BaTiO_3$ 'ün bulk yoğunluk değerlerini ve mikroyapı özelliklerini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] MOULSON A. J , HERBERT J.M. (1990) : Electroceramics Materials, Properties, Applications, 68-79, Chapman&Hall, London.
- [2] ÖZKAN O. T, ERKALFA H. (1994) : Yarı iletken Baryum Titanat ve Özellikleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Araştırma Bölümü I. Seminer Yayınları.
- [3] BARSOUM M.W. (1991) : Fundamentals of :Ceramic, 70-71, McGraw Hill
- [4] SMITH W., (ÇEV. KIRIKOĞLU N.G.) (2001) : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, , 588, Literatür Yayınları, İstanbul.
- [5] ÖZKAN O. T. , ERKALFA H. , TAŞAR M. S. (1988) : Düşük Watt'lı Yarı İletken Baryum Titanat'ın Üretim Koşullarının Saptanması,TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Yayını, Er 188-01.
- [6] RASE D.E., ROY R.(1955) : Phase Equilibria in the System Ba O–TiO₂, J. Am. Ceram. Soc. , vol 38, 102-113.
- [7] KIRBY K.W. , WECHSLER B.A., (1991) : Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System, J.Am.Ceram.Soc. vol 74, 1841-1847.
- [8] HENNİGS D.F.K., JANSSEN R., REYNEN P.J.L., (1987) : Control of Liquid Phase Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc.,vol 70, 23-27.
- [9] YOO Y.S., KIM H., KIM D., (1997) : Effect of SiO₂-TiO₂ Addition on the Exaggrate Grain Growth of BaTiO₃with an Excess , J. Eu. Ceram.Soc., vol 17, 805-811.
- [10] YAMAMOTO T., IKUHARA Y. , HAYASHİ K.,SAKUMA T. (1999): Grain Boundaries in BaTiO₃ with a Small Cation Nonstoichiometry, Key Engineering Materials vol 169-170, 113-116.
- [11] KOLAR D., KUNAVER U., REENİK A.,(1998) : Exaggrated Anizotropic Grain Growth in Hexagonal Barium Titanate Ceramic, Phys. Stat. Sol.(a), 166-219.

- [12] LEE B., CHUNG S.Y., KANG S. J. L, (2000) : Grain Boundary Faceting and Abnormal Grain Growth in BaTiO₃, Acta Material vol 48, 1575-1580.
- [13] RÍOS P.R., YAMAMOTO T, KONDO, SAKUMA T, (1998) : Abnormal Grain Growth Kinetics of BaTiO₃ with an Excess TiO₂, Acta Material, vol 46,1617-1623.
- [14] KRASEVEC V., DROFENÍK M, KOLAR D, (1990) : Genesis of the {111} Twin in Barium Titanate, J. Am Ceram. Soc. ,vol 73, 856-860.
- [15] LIN M. H., CHOU J.F., LU H.Y., (2000) : The Rate Determining Mechanism in the Sintering of Undoped Nonstoichiometry Barium Titanate, Jour.European Ceramic Society, vol 20, 517-526.
- [16] OPPOLZER H., SCHELMZ H. ,(1983) : Investigation of Twin Lamellae in BaTiO₃, J. Am.Cerami.Soc. vol 66 ,444-446.
- [17] LEE H.Y., KIM J. S. ,(2002) :Effect of Twin Plane Reentrant Edge on Coarsening Behaviour of Barium Titanate Grains, vol 85, 977-980.
- [18] LEE B.K., KANG S. J.,(2001) : Second Phase assisted formation of {111} twins in Barium Titanate, Acta Mater., vol 49,1373-1381.
- [19] CHOI J. S., KIM H.G., (1992) : Influence of Stoichiometry and Impurity on the Sintering Behaviour of Barium Titanate Ceramics, J. Mater. Sci. , vol 27 ,1285-1290.
- [20] ERKALFA H, YUKSEL, B, OZKAN T. O, (2003) : “The Effect of Stoichiometry and the TiCl₃ Addition on the Microstructure of BaTiO₃”, Ceram. Inter., vol 29, 317-321.
- [21] O'BRYAN H. M, THOMSON J, (1974) : “Phase Equilibria in the TiO₂-Rich Region of the System BaO-TiO₂, J. Am. Ceram. Soc., vol 57, 522-526.
- [22] JONKER G.H., KWESTROO W, (1958) : Ternary System BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂, J.Am. Ceram. Soc., vol 41, 390-394.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1996 yılında İstanbul Üniversitesi Jeofizik Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne yatay geçiş yaptı ve 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 2001 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.



EKLER**EK 1**

Yapılan bu çalışmada önemli bulunan bulgular makale olarak yayınlanmış ve hazırlanan ekte sunulmuştur.

Hilkat ERKALFA, Berat YUKSEL, T. Osman OZKAN, "The Effect of Stoichiometry and the $TiCl_3$ Addition on the Microstructure of $BaTiO_3$ ", Ceramic International vol.29 (2003) p.317-321.

EK 2

PDF 41-0013 nolu ASTM kartına ait baskı hatasının düzeltilmesine ilişkin International Centre for Diffraction Data, Editor of Calculated Patterns Dr. Soorya N Kabekkodu tarafından gönderilmiş cevap yazısı.





The effect of stoichiometry and the TiCl_3 addition on the microstructure of BaTiO_3

Hilkat Erkalfa^{a,*}, Berat Yuksel^b, T. Osman Ozkan^{a,b}

^aTÜBİTAK Marmara Research Center, Gebze, Kocaeli, Turkey

^bIstanbul University, Engineering Faculty, Avcılar, Istanbul, Turkey

Received 17 June 2002; accepted 7 July 2002

ct

effect of stoichiometry, i.e. Ba/Ti ratios (1.0025, 1.0 and 0.98) and the TiCl_3 addition on the microstructure and densification of BaTiO_3 were investigated. The BaTiO_3 powders were prepared by the conventional ceramic processing method. The samples were sintered at 1250, 1300, 1335 and 1360 °C for 1 h. The $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$ phase was found in the Ba excess BaTiO_3 , the platelet type Ti_2O_3 phase was detected in the Ba and Ti excess compositions which were sintered at 1250 and 1300 °C, but not in the stoichiometric composition. When the sintering temperature was increased to 1335 °C the platelet type grain growth disappeared in the excess composition, but remained in the Ti excess composition. In the stoichiometric composition, the fine grained microstructure occurred at 1250 and at 1300 °C large polygonal grains of 20–30 μm in size were obtained within the fine grained matrix. Addition of 0.2 mol% TiO_2 as TiCl_3 to the stoichiometric composition revealed a similar structure at 1250 °C. Below the eutectic temperature, the densification rates of the Ti excess samples were lower than the Ba excess samples, but above this temperature they showed a higher densification.

© 2002 Elsevier Science Ltd and Techna S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Grain growth; A. Sintering; B. Microstructure; Barium titanate

Introduction

The sintering of BaTiO_3 (BT) based materials is normally performed with a small excess of TiO_2 (Ba/Ti molar ratio < 1) as a sintering aid [1–3]. A TiO_2 excess forms a eutectic melt which is reported as 1312, 1320 or 1335 °C in the literature ([1,4,3], respectively). The presence of a eutectic liquid not only promotes densification but also gives rise to a pronounced discontinuous grain growth in BT. Below the eutectic temperature the grain growth of BT is extremely slow. Discontinuous or secondary grain growth, sometimes called secondary recrystallisation is characterised by the rapid growth of a small number of grains which consume the small grains [1]. At sintering temperatures below the eutectic, nearly all large crystallites were found in the form of lamellae [5]. Earlier research revealed that a

Ti-rich liquid phase is a necessary condition for anomalous grain growth via a dissolution and reprecipitation process. However it was recently shown that anomalous grain growth is also possible below the eutectic temperature via solid state diffusion [5]. This process is accompanied by the growth of double twinned crystallites. Twins are often observed in undoped and weakly donor doped BT ceramics.

Hence in this work, barium titanate compositions having Ba/Ti ratios of 1.0025, 1.0, 0.98 were prepared to elucidate the effect of stoichiometry on the grain growth and densification. Also part of TiO_2 in the stoichiometric composition was replaced with TiCl_3 in order to deduce its effect on similar properties.

2. Experimental procedure

The BT powders were prepared by conventional ceramic processing techniques. The compositions which were prepared are given below:

*Corresponding author. Fax: +90-262-6412309.

E-mail address: Hilkat.Erkalfa@posta.mam.gov.tr (H. Erkalfa).

Compositions:

Ba/Ti = 1.0025

Ba/Ti = 1.0

Ba/Ti = 0.980

Ba/Ti = 1.0 (0.2 mol TiO₂ as TiCl₃)

BaCO₃ (BDH-272885Y), TiO₂ (Fisher-780915), and other additives were weighed according to their compositions and milled in an ashless rubber-lined jar for 24 h using ZrO₂ balls and deionized water as a grinding media. BaCO₃ and TiO₂ contained major impurities Fe, Pb, K and Na, in totals of 760, 160 ppm respectively. The ground mixture was then dried at 100 °C and cakes were prepared in a steel die of 50 mm diameter at 15 MPa without using any binder. The calcination of the cakes were carried out at 1000 °C for 2 h using a 200 °C/h heating rate. The calcined materials were then crushed to <0.5 mm and reground for 10 h under the stated conditions and the median diameter of the ground powder was found to be 1.2 μm. After dry-grinding the ground material, granulation was done using deionized water as binder. Granules were die pressed into disks of 17 mm in diameter and 4 mm in thickness under a pressure of 100 MPa. The samples were sintered in air at 1250, 1300, 1335 and 1360 °C for 1 h employing a 200 °C/h heating rate and then cooled naturally in the

furnace. The microstructure of the samples were studied using a scanning electron microscope (Jeol JSM 5600). The phases were identified by X-ray diffraction (XRD-6000 Shimadzu-Japan) using CuK_α radiation at 40 kV/30 mA.

3. Results and discussion

The microstructures of the Ba excess BaTiO₃ (BT) samples (Code1) sintered at 1250 and 1300 °C for 1 h are shown in Fig. 1. A platelet type grain growth within a fine grained BT matrix occurred in the Ba excess samples sintered at 1250 and 1300 °C for 1 h (Fig. 1a,b). This platelet type microstructure was observed by some researchers only in the TiO₂ excess BT composition [2,6,7], but not in the Ba excess composition. The platelet type grains disappeared when the Ba excess sample was sintered at 1335 °C which is above the eutectic temperature of 1332 °C.

The backscattered image of the Ba excess sample in Fig. 1a is given in Fig. 1c. The bright polygonal grains indicate a Ba rich phase and the dark platelet type structure indicates a Ti rich phase. This Ti rich phase consists of microcrystalline grains aligned in a line forming the platelet type structure which is clearly seen

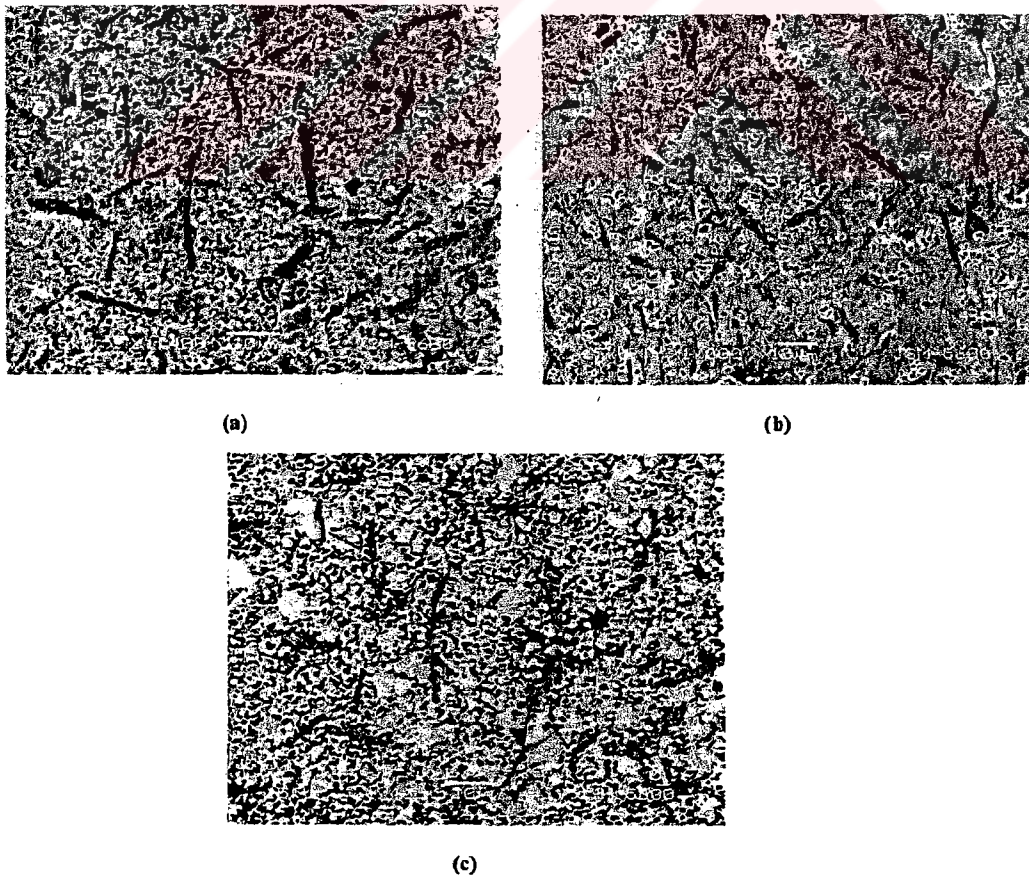


Fig. 1. Microstructure of Ba excess BaTiO₃ sintered at (a) 1250 °C/1 h, (b) 1300 °C/1 h, (c) backscattered image of (a).

backscattered image. The backscattered image of excess sample (Code3) sintered at 1250 °C could be obtained due to the very small grained structure. Backscattered images of the Ti excess samples sintered at 1300 and 1335 °C given in Fig. 2a,b also show a similar type of platelet structure again indicating Ti rich areas. Among the numerous investigations carried out on the identification of these phases, Zoller and Schmelz [5] determined these dark phases as $\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ by microprobe analysis. Hennings et al. reported that in the TiO_2 rich section of the BaO– TiO_2 binary system, excess TiO_2 reacts with BaTiO_3 to form $3\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ which gives a eutectic melt at 1312 °C. XRD studies for the samples of the Ba excess, stoichiometric and Ti excess compositions sintered at 1250 °C are given in Fig. 3. The peaks of tetragonal and

cubic BaTiO_3 phases (PDF No:050626, PDF No:31–0174 respectively) are marked on the XRD patterns as T and C respectively. The stoichiometric composition yielded only the tetragonal BT phase. Cubic BT phase occurred in the Ba and Ti excess compositions. This indicates that Ba or Ti excess conditions stabilise the high temperature cubic form to room temperature. Especially the Ti excess is more effective in stabilising the cubic BT phase to room temperature than the Ba excess as seen from the diffraction patterns given in Fig. 3. The remaining peaks are marked as “x” on the XRD patterns. These peaks fit the diffraction patterns of $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$ (PDF No: 44–0013) or $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF No: 17–0661) which show similar diffraction peaks at Bragg angles very close to each other but only differs in intensity. Hence, the bright polygonal phase in Fig. 1c

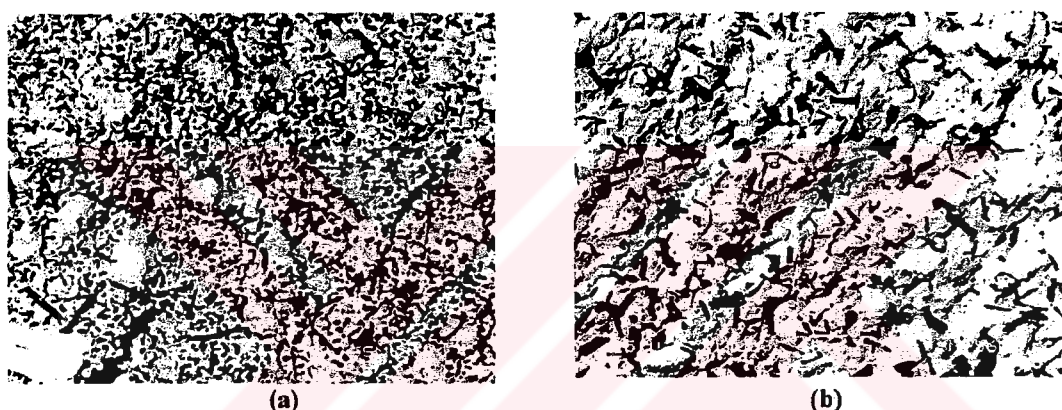
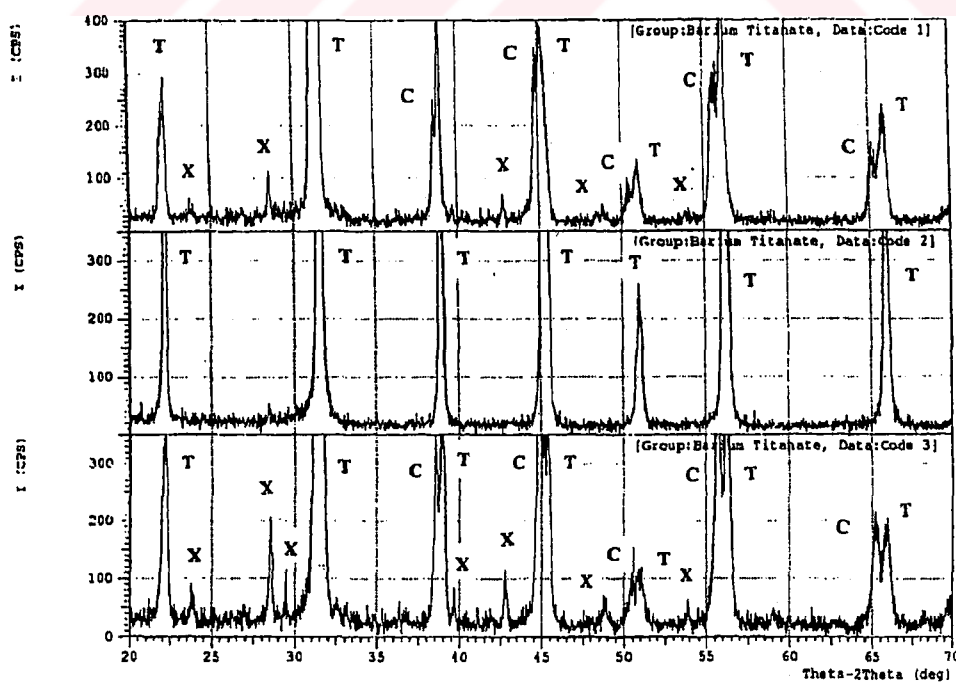


Fig. 2. Backscattered image of the Ti excess BaTiO_3 sintered at (a) 1300 °C/1 h, (b) 1335 °C/1 h.



XRD patterns of BaTiO_3 sintered at 1250 °C/1 h: (1) Ba excess, (2) stoichiometric, (3) Ti excess. C: Cubic BT, T: Tetragonal BT, X: Ba or Ti phase.

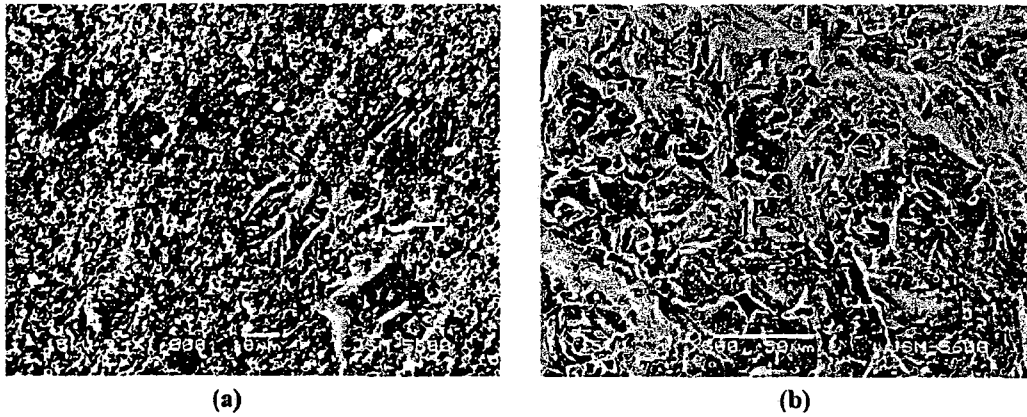


Fig. 4. Microstructure of the stoichiometric BaTiO₃ 1 h sintered at (a) 1300 °C, (b) TiCl₃ added 1300 °C.

be Ba₄Ti₂O₂₇ and the platelet type dark phase in the Ba and Ti excess samples (Figs. 1c and must be Ba₂Ti₅O₁₂. O'Bryon and Thomson [8] ed that the structure of Ba₆Ti₁₇O₄₀ resembles that Ba₂Ti₅O₁₂ which was also observed by Jonker [westroo [9]. He reported that Ba₂Ti₅O₁₂ com- forms near 1300 °C in the presence of slight ities SnO₂ or ZrO₂ [9]. In this work, ZrO₂ impu- can arise from the ZrO₂ milling media used.

stoichiometric BT composition was prepared by different methods. The sample coded 2 was pre- from BaCO₃ and TiO₂ powders by conventional ic processing. The sample coded 21 was prepared same method but 0.2 mol% TiO₂ was added as a form. The sample coded 2 sintered at 1250 °C for hibited small grained porous structure. When the ng temperature was increased to 1300 °C, poly- grains occurred in the order of 25–30 μm in size the fine grained structure (Fig. 4a). The samples ed with TiCl₃ showed a similar structure when d at 1250 °C. However, when the sintering tem- ure was increased to 1300 °C, rapid growth occur- ith a large amount of pores trapped within the (Fig. 4b). This showed that the TiCl₃ addition ced the densification. The densification rate of the e coded 1,2,3 and 21 at different sintering tem- ures are shown in Fig. 5. Below the eutectic tem- ure of 1332 °C, the densification of the Ba and the ess samples were lower than that of the stoichi- : composition. The addition of TiCl₃ to the stoi- etric composition had a marked effect on the ication. At 1335 °C, which is slightly above the ic temperature, the Ti excess, stoichiometric and added stoichiometric compositions showed 97% ication of the theoretical value of 6.02 g/cm³ [10]. ver, above 1335 °C the Ti excess and the Ba excess es showed dedensification due to the pores trap- ithin the grains and at the grain boundaries as t in Fig. 6a,b, but, the stoichiometric composition

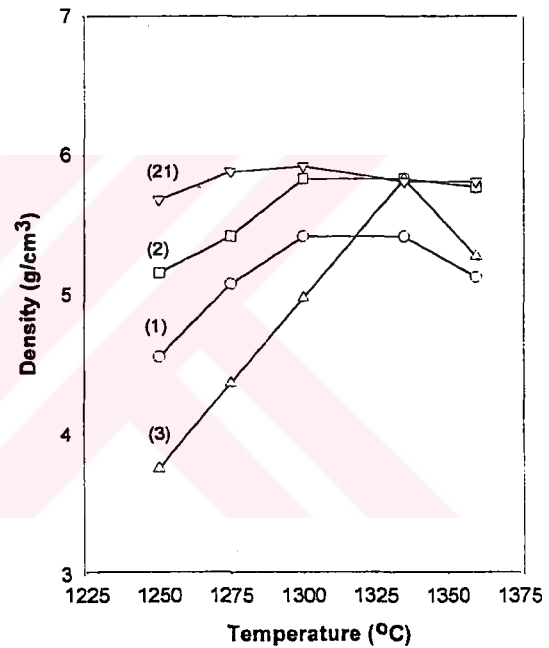


Fig. 5. Densification of the BaTiO₃: (1) Ba excess, (2) stoichiometric, (3) Ti excess, (21) TiCl₃ added stoichiometric.

did not show this effect. Demartin et al. [10] reported that dedensification was due to the simultaneous effect of different processes, namely abnormal grain growth, pore coalescence and closure of porosity. These effect are interrelated in a complex manner and are also influenced by the impurity content. And also Choi and Kim [11] observed that the eutectic melt inhibited rather than promoted further densification above 1320 °C. Many pores were trapped in grains and large pores were formed at the grain boundary due to the fast growth above 1320 °C. However, the densification of the Ba excess and stoichiometric samples were promoted at a lower temperature than the eutectic temperature. These results are contradictory to the results of Choi and Kim

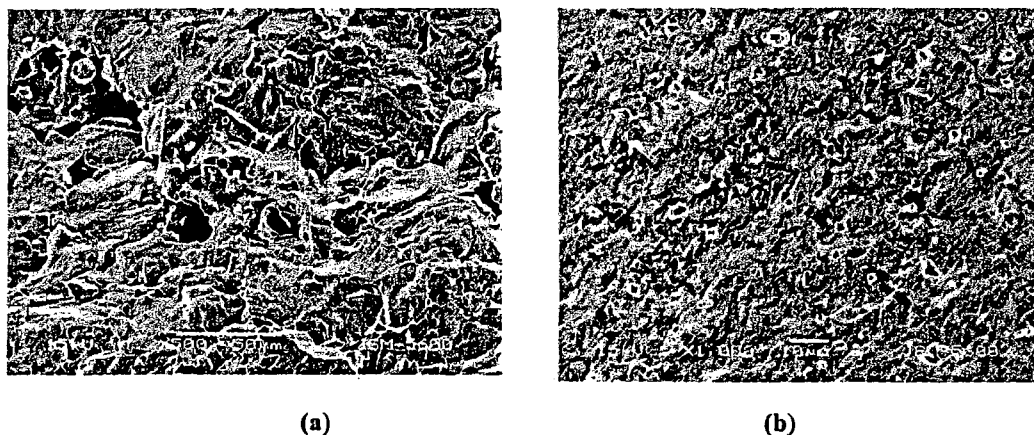


Fig. 6. Microstructure of the BaTiO₃ sintered at 1335 °C/1 h: (a) Ba excess, (b) Ti excess.

and agree with the results of Lin et al. [6,12] respectively, different impurities and differences in the quantity of these impurities found in the raw materials affect the densification rate. BaTiO₃ is very sensitive to sintering conditions and to the impurities in the raw materials used. Therefore such contradictions found in literature at room temperature can be attributed to these impurities.

Conclusions

In Ba excess samples sintered below the eutectic temperature, Ba rich and Ti rich phases were found. The Ti rich phase is in a microcrystalline chain form. This structure disappeared when the sample sintered at above the eutectic temperature of 1332 °C. Ba rich phases were identified as Ba₄Ti₂O₂₇ and Ba₅O₁₂ respectively.

The stoichiometric composition yielded only the tetragonal BT phase. The cubic BT phase occurred in Ba excess compositions. The Ba or Ti excess conditions stabilise the high temperature cubic form to the room temperature. The Ti excess is especially more effective in stabilising the cubic BT phase at room temperature than the Ba excess.

In the stoichiometric composition the fine grained structure was obtained at 1250 °C. When sintered at 1300 °C rapid large polygonal grains of 20–30 μm in size were obtained within the fine grain matrix. The addition of TiCl₃ as part of TiO₂ to this stoichiometric composition reveals the same structure at a lower sintering temperature of 1250 °C. The backscattered image of the Ti excess BT composition shows platelet type grains when sintered at 1300 and 1335 °C. These platelet grains are the Ba₂Ti₅O₁₂ phase. The densification rate of the Ba excess composition below the eutectic temperature is higher than the Ti excess composition. Above the eutectic temperature the densification rate of the Ti excess samples becomes higher.

Acknowledgements

This work has been carried out as a part of the COST 525 project which is supported by “TÜBİTAK” the Scientific and Research Council of Turkey. Hence the authors are grateful to “TÜBİTAK” for this support.

References

- [1] D.F.K. Hennings, R. Janssen, P.J.L. Reynen, Control of liquid-phase-enhanced discontinuous grain growth in barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1) (1987) 23–27.
- [2] B. Lee, S. Chung, S.L. Kang, Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO₃, *Acta Mater.* 48 (2000) 1575–1580.
- [3] P.R. Rios, T. Yamamoto, T. Kondo, T. Sakuma, Abnormal grain growth kinetics of BaTiO₃ with an excess TiO₂, *Acta Mater.* 46 (5) (1998) 1617–1623.
- [4] Y.S. Yoo, H. Kim, D. Kim, Effect of SiO₂ and TiO₂ addition on the exaggerated grain growth of BaTiO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 805–811.
- [5] H. Oppolzer, H. Schmelz, Investigation of twin lamellae in BaTiO₃ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (6) (1983) 444–446.
- [6] M. Lin, J. Chou, H. Lu, The rate-determining mechanism in the sintering of undoped nonstoichiometric barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 517–526.
- [7] M. Lin, J. Chou, H. Lu, Grain-growth inhibition in Na₂O-doped TiO₂-excess barium titanate ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (9) (2000) 2155–2162.
- [8] H.M. O’Byrne, J. Thomson, Phase equilibria in the TiO₂-rich region of the system BaO–TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (12) (1974) 522–526.
- [9] G.H. Jonker, W. Kwestroo, Ternary systems BaO–TiO₂–SnO₂ and BaO–TiO₂–ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (10) (1958) 390–394.
- [10] M. Demartin, C. Herard, C. Carry, J. Lemaitre, Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (5) (1997) 1079–1084.
- [11] J.S. Choi, H.G. Kim, Influence of stoichiometry and impurity on the sintering behaviour of barium titanate ceramics, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1285–1290.
- [12] T. Lin, C. Hu, I. Lin, Influence of stoichiometry on the microstructure and positive temperature coefficient of resistivity of semiconducting barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (3) (1990) 531.

EK 2

08-July-2003

Dear Sir,

Referring to your PDF 44-0013 diffraction data, the formula of the compound has been given as: Ba₄ Ti₂ O₂₇. Can this formula be right in view of the charge balance? Could you please inform us your views on this question. If it is wrong, please inform us the correct formula to the e-mail addresses given below before Friday. Since we referred this card in our paper published in "Ceramics International, 29 (2003) 317-321" and in a Master Thesis for which the examination will be carried out on Friday.

Could you also check the PDF data for 41-1427 and 37-0421, since there are similar problems.

From:

Prof. Dr. T. Osman Ozkan
Istanbul University, Engineering Faculty
Avcilar, Istanbul, Turkey

To:

Dr. Soorya N Kabekkodu
Editor of Calculated Patterns
International Centre for Diffraction Data
12 Campus Boulevard
Newtown Square, PA, 19073, U.S.A.
Ph: 610-325-9814 Extn 17
Fax 610-325-9823
E-mail: suri@icdd.com

Dear Prof. Dr. T. Osman Ozkan,

Thank you for your e-mail regarding PDF 41-0013. There is a typographical error in the chemical formula. The correct formula is Ba₄ Ti₁₂ O₂₇ (with 10 Ti in 4+ and 2 Ti in 3+ oxidation states). Thank you again for bringing this to our notice and the chemical formula will be corrected soon. Regarding PDF cards 41-1427 and 37-0421, the chemical formula corresponds to the approximated one and the actual composition is listed under comments (if you are using ICDD PDF-2 database, please see under comments). These cards have been deleted by more complete ones (you will be able to see this if you have the current version of PDF-2 (or PDF-4 /Fullfile).

I hope this answers your question.

Sincerely,
Suri