

TiO₂-BaO-SiO₂ Esaslı Seramiklerin Büyüme Kinetiği

Ediz ERCENK, A. Şükran DEMİRKIRAN, Şaduman ŞEN, Uğur ŞEN, Şenol YILMAZ

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya

e-posta: ercenk@sakarya.edu.tr, dkiran@sakarya.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr, symaz@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

"TiO₂-BaO-SiO₂ Seramikler"; "Tane Büyümesi"; "Kinetik"; "Aktivasyon Enerjisi"

Çalışmada BaCO₃, TiO₂ ve SiO₂ tozlarından üretilen TiO₂-BaO-SiO₂ esaslı seramik malzemelerin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak tane büyüme kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla farklı bileşimlerde hazırlanan toz karışımları ZrO₂ bilye kullanılarak saf su içerisinde bilyeli değirmende 20 saat süreyle hazırlanmıştır. Toz karışımları kurutma işleminin ardından 1000°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiş ve %5 polivinil alkol ilave edilerek şekillendirilmişlerdir. Numuneler 1175, 1200 ve 1225°C'de 1-4 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin tane yapısı ve boyutunun belirlenmesi için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Üretilen seramik malzemelerin aktivasyon enerjileri, tane büyüme kinetiği denklemi, $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$ kullanılmak suretiyle belirlenmiştir. XRD faz analizi incelemelerinde yapıda BaTiO₃ ve Ba₂TiSi₂O₈ fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

Grain Growth Kinetics of TiO₂-BaO-SiO₂ Based Ceramics

Abstract

Key words

"TiO₂-BaO-SiO₂ Ceramics"; "Grain Growth"; "Kinetic"; "Activation Energy"

In this study grain growth kinetics of the TiO₂-BaO-SiO₂ based ceramics produced from BaCO₃, TiO₂ and SiO₂ ceramic powders has been investigated depending on sintering temperature and time. For this purpose, the different powder mixtures were prepared by ball milling technique in deionised water using ZrO₂ balls for 20 h. The powders were calcined at 1000°C for 2 h after drying process. Produced powders was mixed 5% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed as green body. The samples were sintered at 1175, 1200 and 1225°C for 1-4 h. Atomic force microscope (AFM) images were used for examinations of grain structure and size of the sintered specimens. Grain growth kinetic equation $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$ was used for determining of the activation energy of the produced ceramic materials. X-ray diffraction analysis (XRD) showed that the main phases formed in structure were BaTiO₃ and Ba₂TiSi₂O₈.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

BaTiO₃, SrTiO₃, ZnTiO₃ ve BaZrO₃ gibi seramik malzemeler pek çok elektrik ve elektronik uygulamalarında yer almaktadır (Jeon, *et al.* 2005, Günaydın,2007). Seramik malzemeler genellikle değişik bileşimde kristal ve cam yapıları ile gözenek içermektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bunlar içerisinde PTC resistör veya termistör olarak tanımlanan ve geleneksel seramik üretim yöntemiyle üretilen baryum titanat'ın iri taneli ve yüksek bulk yoğunluğa sahip olması gerekmektedir. Baryum titanat 1300-1350°C sıcaklığında sinterlenmektedir (Jeon, *et al.* 2005). Yapılan birçok çalışmada Bi₂O₃, LiF, B₂O₃, SiO₂ ve Al₂O₃ gibi çeşitli oksitlerin ilavesi sıvı faz sinterlemesi oluşturmak

suretiyle sinterleme sıcaklığını düşürdüğü belirtilmektedir (Erkalpa, 2004). Baryum titanat'a yapılan bu katkılar sinterleme sıcaklığını düşürmekle kalmayıp, aynı zamanda homojen bir mikroyapı oluşmasına da neden olmaktadır (Holmes *et al.* 1983). BaO.TiO₂ sistemindeki dengeli fazlar 40 yıldır araştırılmaktadır. Ancak geniş sıcaklık aralıklarında faz diyagramları henüz tamamlanamamıştır. Farklı araştırmacıların BaO-TiO₂ denge diyagramında farklı fazların oluşumundan söz ettiği görülmektedirler. SiO₂ ilavesi ile baryum titanat toz karışımı 800°C'nin üzerinde sinterlendiğinde ikinci faz olarak fresnoit fazının (Ba₂TiSi₂O₈) oluştuğu belirtilmiştir (Völtzke and Abicht 2000), 1100 °C'nin üzerinde ise Ba₆Ti₁₇O₄₀ ve Ba₂Ti₉O₂₀ fazlarının oluştuğunu belirtmekle beraber, Yoo ve arkadaşları (1997)

ötektik reaksiyonun 1317°C'de meydana geldiğini ve BaTi₂O₅ fazının oluştuğunu belirtmiştir. Choi ve Kim (1992), Ba-Ti-O-Si sistemine göre BaTiO₃'a SiO₂ ilavesi 1250°C'de sıvı faz oluşturmakta ve saf BaTiO₃ 'ın sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Bu çalışmada BaCO₃, TiO₂ ve SiO₂ tozlarından üretilen TiO₂-BaO-SiO₂ esaslı seramik malzemelerin tane büyüme kinetiği üzerine SiO₂ ilavesinin, sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, SiO₂ katkılı baryum titanat üretmek amacıyla %99 safiyette baryum karbonat (Alfa Aesar A13195), %98 saflıkta TiO₂ (GPR 30446) ve %98.82 safiyette SiO₂ (Kale - Kuvars 772) tozları Tablo 1'de verilen oranlarda karıştırıldıktan sonra bilyeli değirmende alkol içerisinde 20 saat süreyle 200 dev/dk.'da yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi toz karışımı:alkol:bilye hacimce 1:2:3 olacak şekilde ZrO₂ bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışımlar 80°C'de 20 saat süresince kurutulmuş ve işlem sonrası aglomerasyonu gidermek için kabaca öğütme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan tozlar sistemde bulunan karbondioksitin ayrıştırılması amacıyla 1000°C'de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra granüle edilmiştir. Tablo 1'de bileşimleri verilen tozlar % 5 oranında polivinil alkol ilavesi yapıldıktan sonra 300 MPa basınç altında 15 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde silindirik numuneler halinde tek yönlü preslenerek şekillendirilerek 1175, 1200, 1225°C'de 1,2 ve 4 saat süreyle 5°C/dk ısıtma ve 10°C/dk soğutma rejimi ile sinterlenmişlerdir.

Tablo 1. SiO₂ katkılı tozların bileşim oranları

Numune Kodu	Mol Oranları		
	BaCO ₃	TiO ₂	SiO ₂
S1	0,9	1	0,1
S2	0,8	1	0,2
S3	0,7	1	0,3

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri QUESANT UNIVERSAL SPM marka atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) incelenmiştir. Numunelerin faz analizleri ise RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları

difraktometresi ile CuKα (λ= 1,5408 Å) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SiO₂ ilavesinin, sinterleme sıcaklığı ve süresinin yoğunluğa etkisini belirlemek amacı ile Archimet tekniği kullanılmıştır. Tane boyutu incelemelerinde de mikroyapılar üzerinde lineer kesişme yöntemi kullanılarak elde edilen değerlerin ortalama tane boyut değerlerine çevrilmesi için

$$G = 1.56 \cdot \bar{L} \quad (1)$$

bağıntısı (Demirkıran *et al.* 2011, Senda *et al.* 1990, Yılmaz *et al.* 2007) kullanılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilen numunelerin tane boyut değerleri Eşitlik 1 den faydalanılarak hesaplandıktan sonra büyüme kinetiği incelemelerinde Eşitlik 2 kullanılmıştır.

$$G^n = K.t.\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

Eşitlikte G; ortalama tane boyutunu, n; tane büyümesi kinetik üssel katsayısını, K; eşitlik sabitini, t; sinterleme süresini, Q; aktivasyon enerjisini, R; gaz sabitini ve T; sinterleme sıcaklığını ifade etmektedir. Eşitlik 2'de yer alan tane büyümesi üssel ifadesi (n) aşağıdaki eşitlikten belirlenmiştir. Şöyleki; Log(G) ile log(t) arasında çizilen eğrinin eğimi (1/n) ifadesini vermektedir.

$$n \log G = \log t + \left(\log K - 0.34 \left(\frac{Q}{RT} \right) \right) \quad (3)$$

Daha sonra Eşitlik 2 düzenlenerek elde edilen

$$\log\left(\frac{G^n}{t}\right) = \log K - 0.434 \left(\frac{Q}{RT} \right) \quad (4)$$

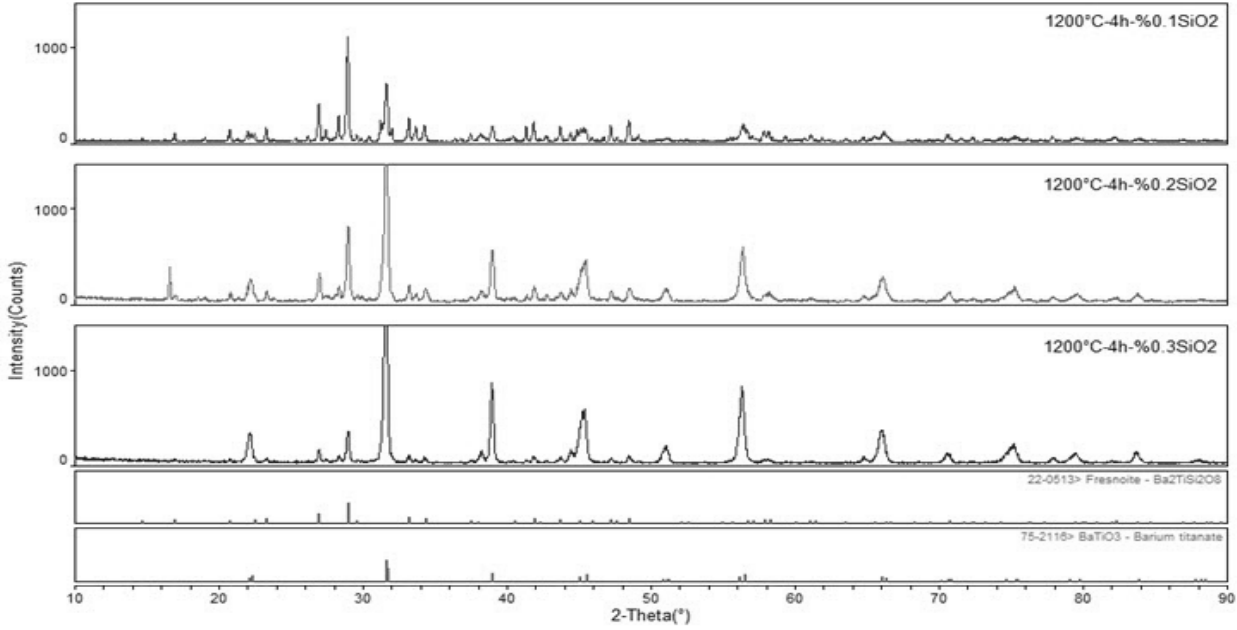
Bağıntısında log (Gⁿ/t) ile (1/T) arasında çizilen eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjileri (Q) hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Faz analizi incelemelerinde SiO₂ ilavesinin Ba₂TiSi₂O₈ fazının oluşumuna yol açtığı ayrıca sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak BaTiO₃ fazına ait pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 1200°C'de 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin difraksiyon paterni Şekil 1'de görülmektedir. Numunelerin yoğunluk değerlerinin SiO₂ ilavesi, sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak arttığı

belirlenmiştir. S1, S2 ve S3 bileşimi için 1225°C sinterleme sıcaklığında yoğunluk değerleri sırası ile 5.19, 4.85 ve 5.69 g/cm³ olarak belirlenmiş olup sinterleme sıcaklığı 1300-1350°C olan BaTiO₃'ün

teorik yoğunluğu (Demartin *et al.* 1997) değerine (6.02 g/cm³) oldukça yakındır.

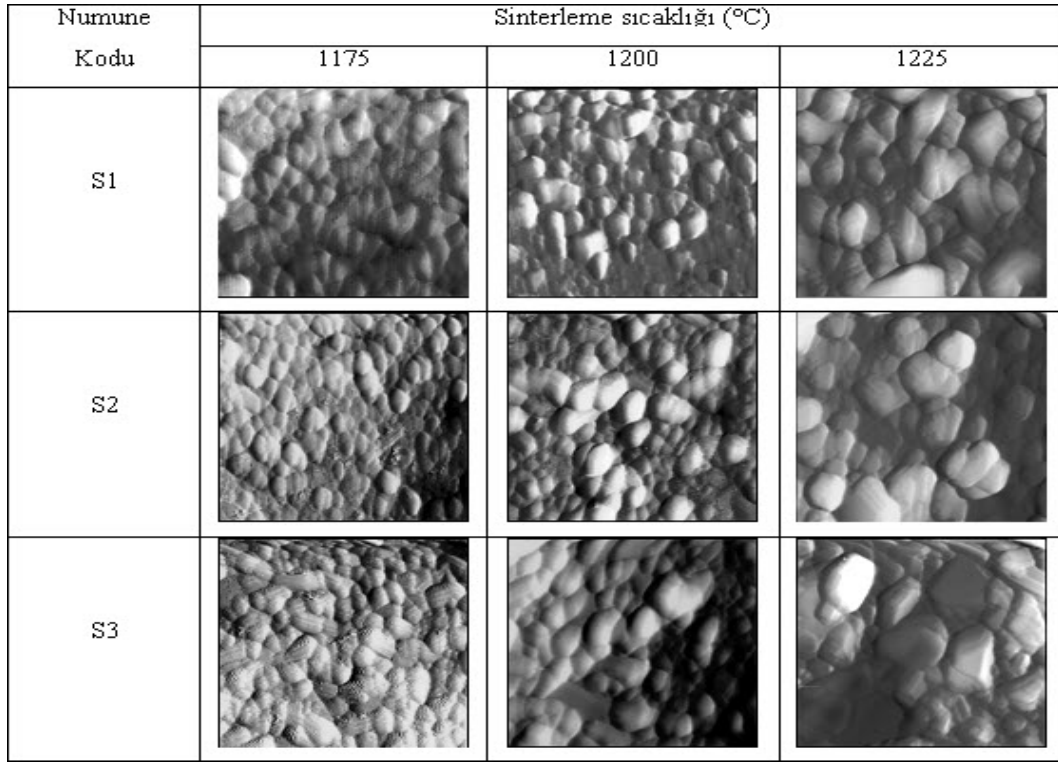


Şekil 1. 1200°C'de 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin difraksiyon paterni

Yapılan mikroyapı incelemelerinde tane boyutunun sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak arttığı, ayrıca SiO₂ ilavesinin tane büyümesini teşvik ettiği açıkça görülmektedir. Şekil 2'de farklı sinterleme sıcaklıklarında SiO₂ ilavesine bağlı olarak numunelerin tane boyut değişimleri AFM görüntüleri şeklinde görülmektedir. Tablo 2'de ise farklı bileşimlerde üretilen numunelerin sinterleme süresine bağlı olarak tane boyut değişimleri verilmiştir. Tabloda SiO₂ katkısının sinterleme sıcaklığı ve süresi ile tanelerin büyüdüğü açıkça görülmektedir. Çalışmada SiO₂ ilavesinin mikroyapı ve yoğunluk özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Baryum titanatın sinterleme sıcaklığı 1300-1350°C (Jeon, *et al.* 2005) iken SiO₂ ilavesi ile daha düşük sıcaklıklarda yoğun numuneler elde edilmiştir. İlave edilen SiO₂ sıvı faz sinterlemesini teşvik ederek ötektik sıcaklığı düşürdüğü gibi çözünme ve çökme mekanizmasıyla oluşan homojen ve iri taneli yapı oluşumuna yol açmaktadır.

Tablo 2. Sinterleme süresine bağlı olarak tane boyut Değişimleri

Numune kodu	Tane boyutu (G) (µm)			
	Sinterleme süresi (saat)	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
		1175	1200	1225
S1	1	0,7077	0,8944	1,0745
	2	0,8572	1,0832	1,3742
	4	1,0385	1,312	1,7588
S2	1	0,8028	1,0916	1,5921
	2	1,0123	1,3486	1,9621
	4	1,2764	1,6661	2,4181
S3	1	0,9186	1,3009	1,8082
	2	1,1905	1,6501	2,3276
	4	1,5430	2,0930	2,9963



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin AFM görüntüleri

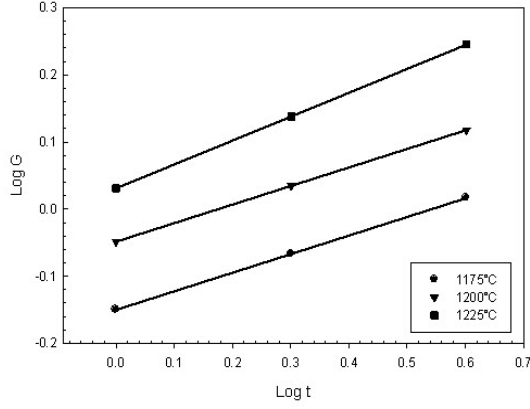
Şekil 3 (a-c)'de Eşitlik 3'den faydalanılarak elde edilen $\log(G)-\log(t)$ eğrileri verilmiştir. SiO₂ katkısına bağlı olarak farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen eğrilerden hesaplanan tane büyümesi üssel ifadesi (n), eşitlik sabiti (K) ve Şekil 4 (a-c)'de verilen $\log(G^n/t)$ ile $(1/T)$ arasında çizilen eğrilerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri (Q) Tablo 3'de verilmiştir.

Tane büyüme kinetik çalışmaları sonucunda tane büyüme kinetik üssü değerlerinin SiO₂ katkısına bağlı olarak yaklaşık 3 ve 4 civarında olduğu bulunmuştur. Elde edilen tane büyüme aktivasyon enerjileri S1, S2 ve S3 numuneleri için sırasıyla numune için 151 kJ/mol, 218 kJ/mol ve 191 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Choi ve Kim (1992) yaptıkları çalışmada baryum titanat'a SiO₂ ilavesinin ötektik sıcaklığını 1250°C'ye düşürdüğünü ve sıvı faz sinterlemesi yarattığını belirtmişlerdir. Sıvı faz sinterlemesi sırasında hızlı tane büyümesi meydana geldiğini ve bu nedenle tane içerisinde gözeneklerin tutulduğunu ve aynı zamanda tane sınırlarında da büyük gözeneklerin oluştuğunu açıklamışlardır. Bu durum S3 bileşiminde aktivasyon enerjisindeki azalmayı açıklamaktadır.

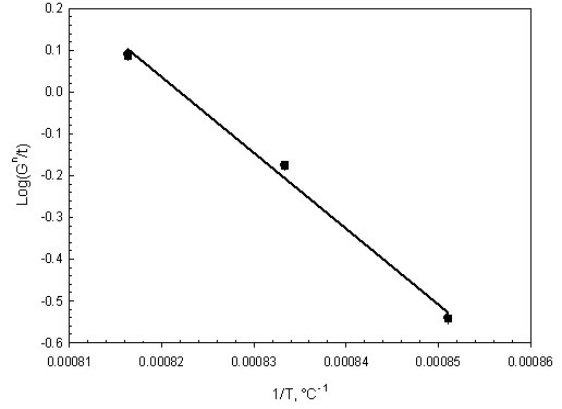
sıcaklıklarında elde edilen tane büyüme kinetiği verileri (G; ortalama tane boyutu, n; tane büyümesi kinetik üssel katsayısı, K; eşitlik sabiti, Q; aktivasyon enerjisi)

Numune kodu	T (°C)	n	Q (kJ/mol)
S1	1175	3,62	151
	1200	3,62	
	1225	2,81	
S2	1175	2,99	228
	1200	3,28	
	1225	3,32	
S3	1175	2,67	191
	1200	2,92	
	1225	2,74	

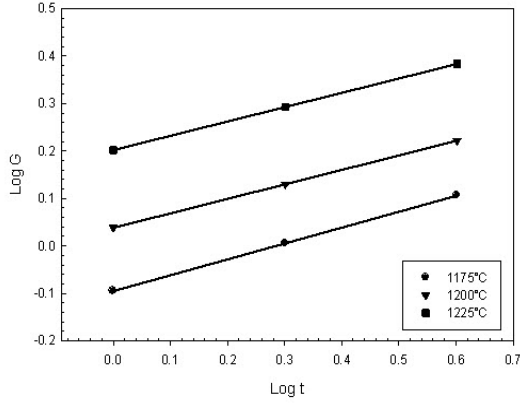
Tablo 3. Farklı SiO₂ oranlarında ve sinterleme



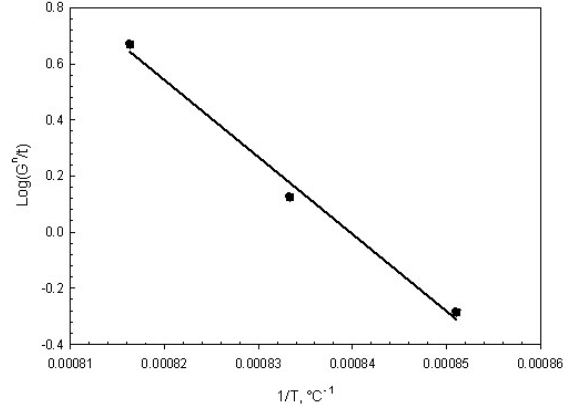
(a)



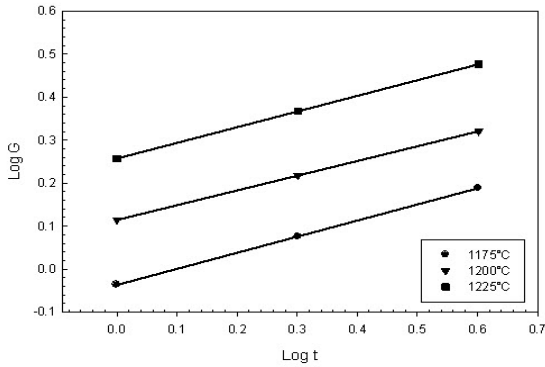
(a)



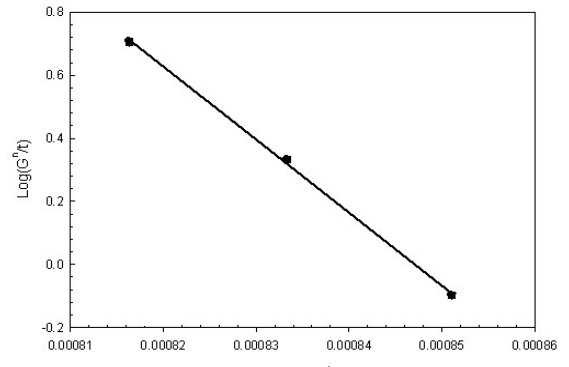
(b)



(b)



(c)



(c)

Şekil 3. a) S1, b) S2 ve c) S3 numunelerin log G-logt eğrileri

Şekil 4. a) S1, b) S2 ve c) S3 numunelerin log (Gⁿ/t)-(1/T) eğrileri

4. Sonuç

Bu çalışmada TiO₂-BaO-SiO₂ esaslı seramik malzemelerin tane büyüme kinetiği üzerine SiO₂ ilavesinin, sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Faz analizi incelemelerinde BaTiO₃ ve Ba₂TiSi₂O₈ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.
- Numunelerin AFM incelemelerinde tane

boyutlarının SiO₂ ilavesi, sinterleme süre ve sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir.

- S1, S2 ve S3 bileşimi için 1225°C sinterleme sıcaklığında yoğunluk değerleri sırası ile 5.19, 4.85 ve 5.69 g/cm³ olarak belirlenmiştir.
- Tane büyüme aktivasyon enerjileri S1, S2 ve S3 numuneleri için sırasıyla numune için 151 kJ/mol, 218 kJ/mol ve 191kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Choi, J.S. and Kim, H.G., 1992. Influence of stoichiometry and impurity on the sintering behavior of barium titanate ceramics. *J. Mater. Sci.*, 27, 1285–1290.
- Demartin, M., Herard, C., Carry, C. and Lemaitre, J., 1997. Dedensification and Anomalous Grain Growth during Sintering of Undoped Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80,5, 1079–84.
- Demirkiran, A.Ş., Yilmaz, S. and Sen, U., 2011. Grain Growth Kinetics of Glass–Ceramic Produced From Power Plant Fly Ash. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 ,6 1444–1450.
- Erkalpa, H., Yuksel, B. and Ozkan, T.O., 2004. The Effect of B₂O₃ Addition on the Sintering of Sb₂O₃ Doped BaTiO₃. *Key Engineering Materials*, 264- 268, 1333-1336.
- Günaydın, U., 2007. Sensörlerde Kullanılabilecek Polimer/PZT Kompozitlerin Geliştirilmesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ., 112
- Holmes, M.B., McCrohan, V.A. and Howng, W.Y., 1983. Rate-controlled sintering of semiconducting BaTiO₃ containing calcium. *Advanced in ceramics*, vol 7, Murray-Hill New Jersey.
- Jeon, H., Lee, S., Kim, S. and Choi D., 2005. Effects of BaO–B₂O₃–SiO₂ glass additive on densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 94, 185–189.
- Senda. T. and Bradt. R.C., 1990. Grain Growth in Sintering ZnO and ZnO–Bi₂O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73,1 106–114.
- Völtzke, D. and Abicht, H.P., 2000. The influence of different additives and the mode of their addition on the sintering behavior and the properties of semiconducting barium titanate ceramics. *Solid State Sciences*, 2, 149–159.
- Yilmaz, S., Ercenk, E., Toplan, H.O., and Gunay, V., 2007. Grain Growth Kinetic in xTiO₂₋₆ wt.% Bi₂O₃–(94-x) ZnO (x50, 2, 4) Ceramic System. *J. Mater. Sci.*, 42, 13, 5188–5195.
- Yoo, Y.S., Kim, H. and Kim, D., 1997. Effect of SiO₂ and TiO₂ addition on the exaggerated grain growth of BaTiO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 805–811.