

TiO₂-BaO Esaslı Seramik Malzemelerin Tane Büyüme Kinetiğine PbO Katkısının Etkisi

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

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

e-posta: 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

Bu çalışmada PbO katkısının baryum titanat esaslı seramik malzemenin tane büyüme kinetiğine etkisi sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla BaCO₃, TiO₂ ve PbO içeren toz karışımı 200 dev/dk hızda 20 saat süreyle ZrO₂ bilye kullanılarak bilyeli değirmende saf su içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar kurutma işleminin ardından 800°C'de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen tozlar %5 polivinil ilavesi yapıldıktan sonra 300 MPa basınç altında preslenerek 1150, 1200 ve 1250°C'de 1-4 saat süreyle sinterlenmiştir. Üretilen seramik malzemelerin XRD analizi incelemelerinde BaTiO₃ and Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Malzemelerin mikroyapı incelemeleri ve tane boyut ölçümleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilerek büyüme kinetiği incelenmiştir. TiO₂-BaO-PbO esaslı seramik malzemelerin aktivasyon enerjileri tane büyüme kinetiği denklemi, $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$ kullanılmak suretiyle belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

"TiO₂-BaO-PbO Seramikler"; "Tane Büyümesi"; "Kinetik"; "AFM"

The Effect of PbO Additive to Grain Growth Kinetics of TiO₂-BaO Based Ceramics

Abstract

In the present study, the effect of PbO on grain growth kinetics of the barium titanate based ceramic materials has been investigated depending on sintering temperature and time. For this purpose, the powder mixtures consisting of BaCO₃, TiO₂ and PbO were prepared by ball milling technique in deionised water using ZrO₂ balls at 200 devir/dk for 20 h. The prepared powders were calcined at 800°C for 2 h. Produced powders were mixed 5%polyvinylalcohol (PVA) and pressed as green body under the pressure of 300 MPa and sintered at 1150, 1200 ve 1250°C for 2 h. X-ray diffraction analysis showed that the main phases formed in the sintered samples are BaTiO₃ and Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃. Atomic force microscope (AFM) images were used for examinations of grain structure and size of the sintered samples. Grain growth kinetic equation $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$ was used for determining of the activation energy of the TiO₂-BaO-PbO based ceramic materials.

Key words

"TiO₂-BaO-PbO Ceramics"; "Grain Growth"; "Kinetic"; "AFM"

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

PbTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃ ve PbZrO₃ seramikleri ABO₃ perovskit yapısına sahiptirler ve teknolojik uygulamalarda elektrik endüstrisinde uzun süredir kullanılmaktadırlar (Jeon *et al.* 2005, Ramana and Reddy 2010). Resistör veya termistör olarak tanımlanan ve geleneksel seramik üretim yöntemiyle üretilen baryum titanat'ın iri taneli ve yüksek bulk yoğunluğa sahip olması gerekmektedir (Jeon, *et al.* 2005, Erkalfa, 2004). (Pb_{1-x},Ba_x)TiO₃ (0≤x≤ 1) seramikler mikro elektronik teknolojisinde kendiliğinden polarizasyon gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. (Pb,Ba)TiO₃ ferroelektrik seramikleri geleneksel

seramik üretim yöntemleri ile üretilebilmektedir. Kendiliğinden polarizasyona sahip PBT ince filmler ise sol-jel metoduyla hazırlanmaktadır (Ramana and Reddy 2010). (Pb,Ba)TiO₃'de tetragonal perovskit yapısı 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ortaya çıkmakta ve artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte tane boyutu artış göstermektedir. (Pb_{1-x},Ba_x)TiO₃; PBT indekslere göre oda sıcaklığında tetragonal yapıya ve Curie sıcaklığının üstünde kübik yapıya sahiptir. PBT'nin Curie sıcaklığı Ba içeriğine bağlı olarak x=0'da 490°C, x=1'de 120°C'dedir. PBT seramikler de Curie sıcaklığında geniş pozitif sıcaklık katsayısı dayanımı (PTCR) göstermektedirler (Ramana and Reddy 2010). Bu

çalışmada baryum titanat esaslı seramik malzemenin tane büyüme kinetiğine kurşun oksidin etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemelerin üretimi ve karakterizasyon

Çalışmada, %99 safiyette baryum karbonat (Alfa Aesar A13195), %98 saflıkta TiO₂ (GPR 30446) ve %99 safiyette PbO (Alfa Aesar A14071) tozları baryum titanat üretmek amacıyla Tablo 2.1'de verilen oranlarda karıştırıldıktan sonra bilyeli değirmende alkol içerisinde 20 saat süreyle 200 dev/dk.'da yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi ZrO₂ bilyeler kullanılarak toz karışımı:alkol:bilye oranı hacimce 1:2:3 olacak şekilde 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. Hazırlanan tozlar % 5 oranında polivinil alkol ilavesi yapıldıktan sonra 15mm çap, 5mm yükseklik boyutlarında 300 MPa basınç altında tek yönlü preslenmek suretiyle şekillendirilerek 1150, 1200, 1250 °C'de 1,2 ve 4 saat süreyle 5 °C/dk. ısıtma hızı ve 10 °C/dk. soğuma hızı ile sinterlenmişlerdir.

Tablo 1. PbO katkılı tozların bileşim oranları

Numune Kodu	Mol Oranları		
	BaCO ₃	TiO ₂	PbO
P1	0,9	1	0,1
P2	0,8	1	0,2
P3	0,7	1	0,3

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri QUESANT UNIVERSAL SPM marka atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz analizleri RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi ile CuKα (λ= 1,5408 Å) radyasyonu kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. PbO ilavesinin, sinterleme sıcaklığı ve süresinin yoğunluğa etkisini belirlemek amacı ile Archimet tekniği kullanılmıştır.

2.2. Büyüme Kinetiği

Büyüme kinetiği çalışmaları için AFM ile karakterize edilen mikroyapılar üzerinde lineer kesişme yöntemi kullanılarak gereken tane boyut değerleri belirlenmiş olup 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.

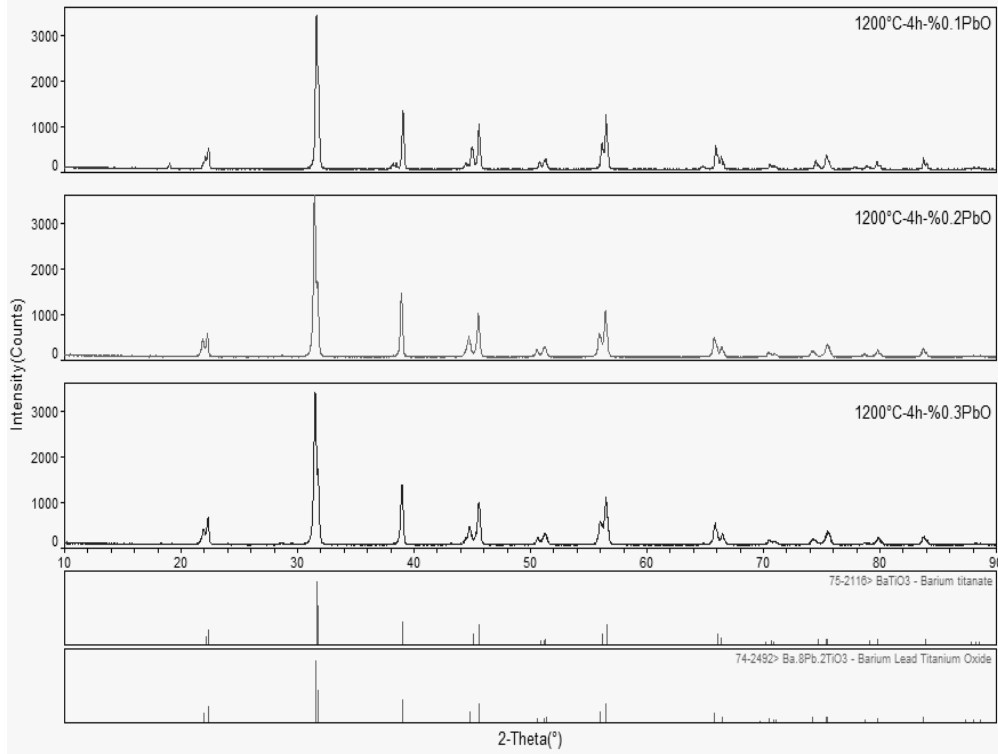
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Malzemelerin karakterizasyonu

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntülerinde yapılan incelemeler sonucunda, PbO miktarı arttıkça tane boyutunun arttığı görülmektedir. Aynı şekilde sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak da tane boyutunda artış meydana geldiği belirlenmiştir (Tablo 2). Mikroyapı görüntüleri ve tane boyutları hemen hemen homojen karakterde olup bu durumun sıvı faz sinterlemesinde tanelerin çözünme ve çökme

mekanizmasından oluştuğu düşünülmektedir. Ancak mikroyapılarda bazı bölgelerde aşırı tane büyümesinin olduğu bölgelere rastlanmıştır. Özellikle klasik seramik üretim yöntemlerinde kullanılan hammaddelerin iyi homojenize olmamasından kaynaklandığı ve bulk malzemenin özelliklerini kötü yönde etkilediği düşünülmektedir. Yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde farklı oranlarda PbO içeren sinterlenmiş malzemelerde yüksek oranda BaTiO₃ ve ayrıca (Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃ fazlarının varlığı belirlenmiştir. Kumar ve

arkadaşları (2009) yaptığı çalışmalarda yapıda bu fazın bulunduğunu ifade etmektedir. 1250 °C'de 4 saat süresince sinterlenen P2 ve P3 kodlu numunelerde (Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃ fazı görülürken P1 kodlu numunede yüksek sıcaklıkta (Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃ fazına rastlanmamıştır. Bu durumun, PbO'in yeterli miktarda bünyede bulunmayışı ve yüksek sıcaklıkta buharlaşma ihtimali olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1200°C'de 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin difraksiyon paterni Şekil 1'de görülmektedir.



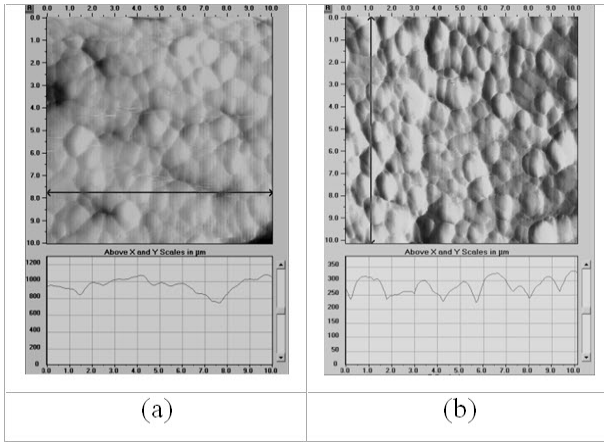
Şekil 1 1200°C'de 4 saat süreyle sinterlenmiş P1, P2 ve P3 kodlu numunelerin difraksiyon paternleri

Yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda, elde edilen yoğunluk değerlerinin sinterleme süresinin artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Aynı şekilde sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak yoğunluk değişimi artmakla birlikte en yüksek yoğunluk değerleri 1250°C'de 4 saat süreyle gerçekleştirilen sinterleme şartlarında elde edilmiştir. En düşük yoğunluk değerlerinin ise 1150°C'de sinterlenen numunelerde olduğu görülmektedir. Yoğunluktaki bu düşüşün nedeninin sinterleme sıcaklığının ve süresinin yetersiz olduğu düşüncesini oluşturmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte tane boyutunun artması ile birlikte yapıda ki gözeneklerin azalması sonucu yoğunluk artışının meydana geldiği düşünülmektedir. P1, P2 ve P3

bileşimi için 1250°C 4 saat süre ile sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri sırası ile 6.03, 6.08 ve 6.14 g/cm³ olarak belirlenmiş olup sinterleme sıcaklığı 1300-1350°C olan BaTiO₃'ün teorik yoğunluğu (Jeon, et al. 2005, Demartin et al. 1997) (6.02 g/cm³) ile aynı değerdedir. Ayrıca Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda (2001) PbO-SiO₂ içeren baryum titanat sistemlerinde 0.5µm tane boyutu ve 5.05g/cm³ yoğunluk değerleri elde etmişlerdir. Aynı şekilde Ramana and Reddy (2010) çalışmalarında (Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃ yapısının yoğunluk değerini 6.42g/cm³ olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada hem tane boyutu hem de yoğunluk değerleri açısından bu değerlerin üzerine çıkmıştır.

2.2. Büyüme Kinetiği

Mikroyapılar üzerinde lineer kesişme yöntemi kullanılarak tane boyut değerlerinin belirlenmesine örnek AFM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler neticesinde sinterleme sıcaklığı, süresi ve PbO ilavesinin artışına bağlı olarak numunelerin tane boyutlarının arttığı görülmektedir (Tablo 2). Daha önce yapılan çalışmalarda Wang ve arkadaşlarının (2001) ve 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ortaya çıkan tetragonal perovskit yapısındaki (Pb,Ba)TiO₃'ün tane boyutunun artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte artış gösterdiği belirtilmektedir.



Şekil 2. a) 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenmiş P3, b) 1200°C'de 1 saat süre ile sinterlenmiş P2 numunelerinin AFM görüntüleri

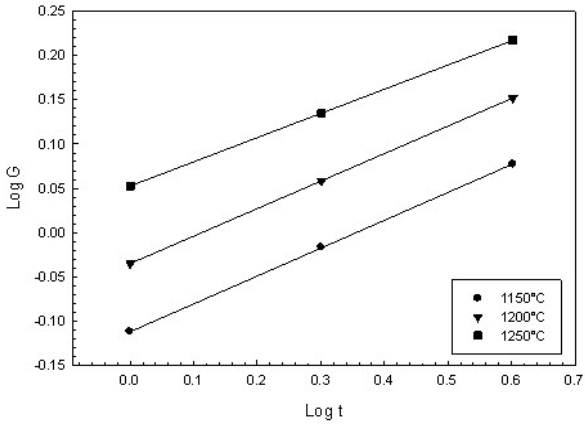
Tablo 2. Sinterleme süresine bağlı olarak tane boyut değişimleri

Numune kodu	Tane boyutu (G) (µm)			
	Sinterleme süresi (saat)	Sinterleme sıcaklığı (°C)		
		1150	1200	1250
P1	1	0,7719	0,922	1,1289
	2	0,9615	1,1439	1,3644
	4	1,1945	1,419	1,6492
P2	1	0,8804	0,9985	1,199
	2	1,0462	1,2525	1,4893
	4	1,2432	1,5712	1,8492
P3	1	1,0688	1,2019	1,4372
	2	1,3094	1,4654	1,7186
	4	1,6042	1,7866	2,0550

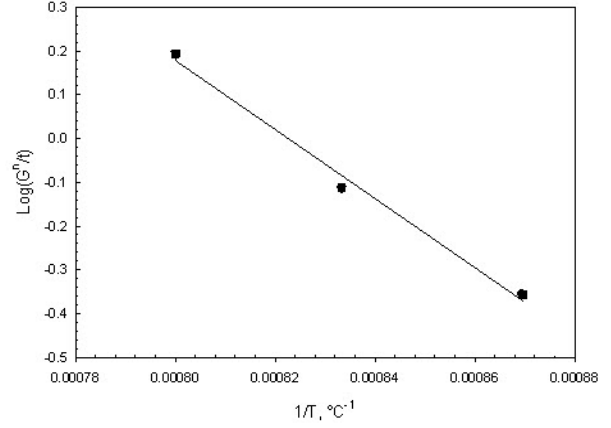
Şekil 3 (a-c)'de Eşitlik 3'den faydalanılarak elde edilen log (G)-log(t) eğrileri verilmiştir. PbO katkısına bağlı olarak farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen eğrilerden hesaplanan tane büyümesi üssel ifadesi (n), eşitlik sabiti (K) ve Şekil 4 (a-c)'de verilen log(Gⁿ/t) ile (1/T) arasında çizilen eğrilerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri (Q) Tablo 3'de verilmiştir. Tane büyüme kinetiği çalışmaları sonucunda tane büyüme kinetik üssü değerlerinin PbO katkısına bağlı olarak yaklaşık 3 ve 4 civarında olduğu bulunmuştur. Elde edilen tane büyüme aktivasyon enerjileri P1, P2 ve P3 numuneleri için sırasıyla numune için 66 kJ/mol, 57 kJ/mol ve 61kJ/mol olarak tespit edilmiştir. P3 bileşiminde aktivasyon enerjisindeki azalmanın sıvı faz sinterlemesi sırasında hızlı tane büyümesi meydana gelmesi ve bu nedenle tane içerisinde gözeneklerin tutulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3. Farklı PbO oranlarında ve sinterleme sıcaklıklarında elde edilen tane büyüme kinetiği verileri (G; ortalama tane boyutu, n; tane büyüme kinetik üssel katsayısı, K; eşitlik sabiti, Q; aktivasyon enerjisi)

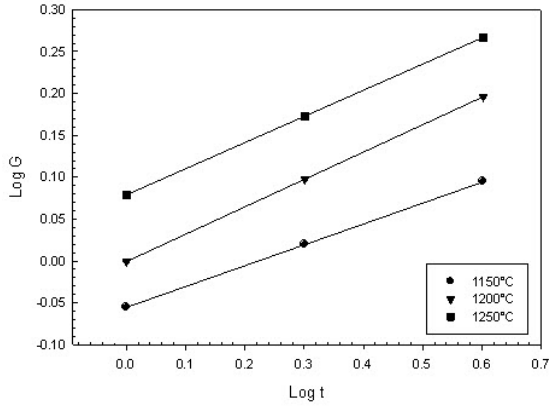
Numune kodu	T (°C)	n	Q (kJ/mol)
P1	1150	3,17	66
	1200	3,22	
	1250	3,66	
P2	1150	4,02	57
	1200	3,06	
	1250	3,21	
P3	1150	3,41	61
	1200	3,50	
	1250	3,88	



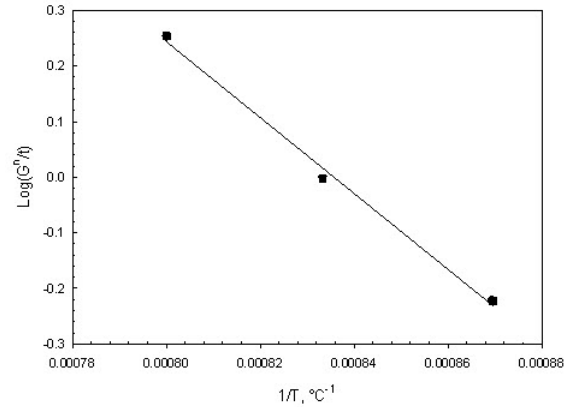
(a)



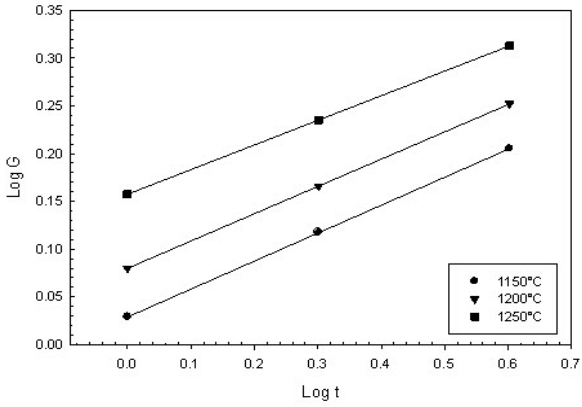
(a)



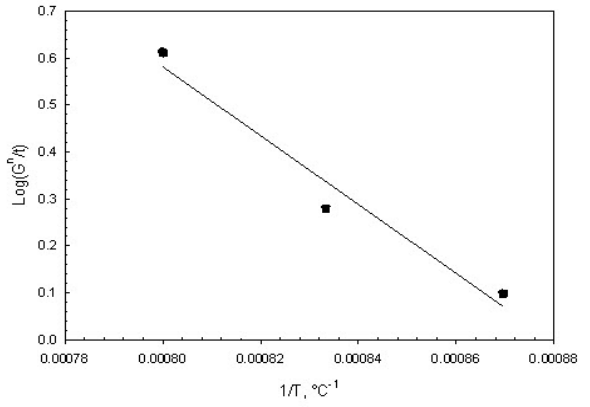
(b)



(b)



(c)



(c)

Şekil 3. a) P1, b) P2 ve c) P3 numunelerin log G-logt eğrileri

Şekil 4. a) P1, b) P2 ve c) P3 numunelerin log (Gⁿ/t)-(1/T) eğrileri

4. Sonuç

Çalışmada PbO ilavesinin TiO₂-BaO esaslı seramik malzemelerin tane büyüme kinetiği üzerine etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- ✓ Yapılan x-ışınları difraksiyon analizlerinde farklı oranlarda PbO içeren sinterlenmiş malzemelerde yüksek oranda BaTiO₃ ve ayrıca

(Ba_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃ fazlarının varlığı belirlenmiştir.

- ✓ Numunelerin AFM incelemelerinde tane boyutlarının PbO ilavesi, sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir.
- ✓ P1, P2 ve P3 bileşimi için 1250°C 4 saat süre ile sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri sırası ile 6.03, 6,08 ve 6.14 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

- ✓ Elde edilen tane büyüme aktivasyon enerjileri P1, P2 ve P3 numuneleri için sırasıyla numune için 66 kJ/mol, 57 kJ/mol ve 61kJ/mol değerindedir.

Kaynaklar

- 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.
- Demirkıran, A.Ş., Yılmaz, 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.
- 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.
- Kumar, P., Singh, P., Singh, S., Juneja, J.K., Prakash, C. and Raina, K.K., 2009. Effect of Two-Stage Sintering on Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba_{0.80}Pb_{0.20}TiO₃. *Ceramics Ferroelectric Letters*, 36, 92–101.
- Ramana, M.V., Reddy, P., Reddy, N.R., Kumar, K.V.S., Murthy, V.R.K. and Murty, B.S., 2010. Nanocrystalline Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ferroelectric Ceramics: Mechanical and Electrical Properties, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, Research Article, 8p.
- Ramana M.V. and Reddy N.R., 2010. Internal friction and dielectric permittivity studies: barium lead titanate ferroelectric ceramics. *Phys. Scr.* 82,6, 5p.
- Senda, T. and Bradt, R.C., 1990. Grain Growth in Sintering ZnO and ZnO–Bi₂O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73,1 106–114.
- Yılmaz, 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.
- Wang, S.F, Yang, T.C.K, Wang, Y.R. and Kuromitsu, Y. 2001. Effect of glass composition on the densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International*, 27, 157-162.