

Porozite yapıcıların La-BaTiO₃ seramiklerde mikroyapıya etkisi

Burcu ERTUĞ*, Okan ADDEMİR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Yüksek porozite ve elektriksel direnç, seramik esaslı sensör malzemelerin ana karakteristiklerinden birisi olup sinterleme parametrelerinin değişimi ve La⁺³ dop etme ile BaTiO₃ yapısına söz konusu özellikler kazandırılabilir. BaTiO₃ esaslı seramiklerin elektriksel özellikleri, söz konusu seramiklerin çeşitli uygulama alanları ve elektriksel davranışının açıklanmasındaki güçlükler nedeniyle, günümüzde ilgi çekici bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir. BaTiO₃ esaslı seramiklerde elektriksel direnç, perovskit kafeste baryum veya titanyum konumlarına nadir toprak elementleri dop edilerek etkin şekilde kontrol edilebilmektedir. Porozite yapıcılar ile katkılandırma yönteminin de, sensör uygulamalarında kullanılacak poroz seramiklerin üretiminde etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, grafit ve PMMA (Polimetil metakrilat) katkılarının La⁺³ katkılı BaTiO₃ esaslı seramiklerin porozite özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı bileşimlerde grafit ve PMMA katkıları içeren örnekler için porozite çalışmaları ve mikroyapısal karakterizasyon yapılmıştır. BaTiO₃ esaslı seramiklerde porozite yapıcı katkı türünün porozite ve mikroyapısal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre, porozite yapıcı katkı veya donör katkısının yapıda ikincil bir faz oluşturmadığı belirlenmiştir. PMMA katkısının, grafit katkısına göre daha yüksek porozite yüzdesi ve büyük por boyutları oluşturduğu gözlenmiştir. Grafit katkısı, ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle tane büyümesine neden olmuştur ancak tane morfolojisinde belirgin herhangi bir değişim gözlenmemiştir. PMMA ile katkılandırılmış örneklerde ise tane boyutu incelenmiştir. Üretilen BaTiO₃ esaslı poroz seramiklerin, gaz veya nem sensörü uygulamalarında kullanılmaya elverişli olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: BaTiO₃, porozite, sensör, grafit, PMMA.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Burcu ERTUĞ. ertugb@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 30 92.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Porozite Yapıcı Katkıların (Grafit, PMMA) BaTiO₃ Esaslı Seramiklerin Nem Ortamında Elektriksel İletkenlik Davranışlarına Etkilerinin İncelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 09.04.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 16.06.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of pore-forming agents on microstructure in La-BaTiO₃ ceramics

Extended abstract

High porosity and electrical resistance are among the main characteristics of ceramic based sensor materials, which are obtained by the variation of sintering parameters and La⁺³ doping for BaTiO₃. Addition of pore-forming agents (PFA) is also an effective method to fabricate porous ceramics for sensor applications. Several approaches have been done recently for manufacturing porous ceramics. It has been reported that porous BaTiO₃ can be prepared by the incorporation of graphite, polyvinylalcohol (PVA), polyvinylbutyral (PVB), borides, silicides, carbides, corn-starch, potato-starch and partially oxidized titanium powder addition to BaTiO₃ or by the thermal decomposition of barium titanyl oxalate BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O. Oxygen can be adsorbed at the grain boundaries due to the presence of pores in the porous ceramics, which are more favorable to form surface acceptor states compared with ordinary dense ceramics.

The addition of organic particles, which vaporize at relatively low temperatures forming small and homogeneously distributed pores, is one of these methods. Porous structures having gas / liquid permeability, which can serve as gas or humidity sensors, could be fabricated via this method. The electrical properties of BaTiO₃ based ceramics are still a matter of considerable interest due to their various applications and the difficulty in explaining the electrical behaviour. The electrical resistance of BaTiO₃ based ceramics can be controlled effectively by rare earth doping into the barium or titanium sites in the perovskite lattice. In the present study, the effect of low amount of donor doping on the microstructural and electrical properties of BaTiO₃ based ceramics was investigated.

Instead of applying lower sintering temperatures and/or compaction pressures, using low amounts of additives, BaTiO₃-based ceramics were fabricated with sufficient mechanical stability to fit long-term room temperature humidity environment applications. On the other hand, low amount of additives provided the porosity percentages, required for humidity sensing process, which is mainly a surface reaction including the adsorption of water vapour to the ceramic surface.

In the present study, the effects of graphite and PMMA (Polymethyl metacrylate) additions on the porosity characteristics of La⁺³ doped BaTiO₃ based ceramics were observed. Porosity and microstructural studies were carried out for PFA containing samples. The effects of the type and PFA content on the porosity and microstructural features of BaTiO₃ based ceramics were examined. It was observed that there were not any secondary phases due to the existence of PFAs and donor dopant. PMMA additions caused a more pronounced effect in porosity percent and pore size values than graphite.

Donor doping and variable graphite addition concerning BT, BTL and BTLC compositions, did not change the overall microstructural features and grain morphology was similar to BT compositions. However, graphite addition enhanced grain growth due to exothermic reactions. On the other hand, PMMA caused grain refinement. Besides, organic based additive affected the grain morphology and microstructural features. Grain morphology became more homogeneous, regular and globular due to PMMA addition. This result is of great importance from the view that porous ceramics with low density could be manufactured easily by organic addition. SEM images showed that spaces between the pores and intergranular pore morphology was present. Since intergranular pores were connected by larger pores, pore network can be regarded as interconnected spaces forming a type of capillary tube.

One of the main advantage of employing additives with low percentages is that it provides economical benefit for the porous ceramics. Stable microstructures related to high temperature processes were obtained by organic addition and porosity requirements were satisfied with homogeneous distribution of high porosity percentages throughout the microstructures of the porous ceramics. The effects of the type of PFA on the porosity and microstructure of BaTiO₃ ceramics were examined. It was observed that there is no evolution of a secondary phase due to the existence of PFAs and La⁺³ dopant. PMMA additions caused a more pronounced effect in porosity and pore size than graphite addition. It was concluded that based on electrical conductivity results, porous BaTiO₃ ceramics are effective candidate materials for humidity sensing applications.

Keywords: BaTiO₃, sensor, porosity, graphite, PMMA.

Giriş

Poroz yapılı seramiklerin üretiminde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Tozların karıştırılması, şekillendirilmesi ve düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi olarak bilinen toz metalurjisi yöntemi, gaz veya nem sensör uygulamalarının temel gereksinimi olan poroz seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Sinterleme sıcaklığı ve şekillendirme basıncının azaltılmasının yanısıra, poroz yapılı seramiklerin üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise, porozite yapıcı katkıların kullanılmasıdır. Söz konusu porozite yapıcı katılardan birisi de organik katılardır. Bu yöntemde, seramik tozlar, organik partiküller ile katkılandırılmakta ve nispeten düşük sıcaklıklarda buharlaşan partiküller, mikroyapıda küçük ve homojen porlar oluşturmaktadır (Caballero vd., 1999).

Poroz BaTiO₃ yapısının grafit, polivinilalkol (PVA), polivinilbütiral (PVB), polietilen glikol (PEG) gibi polimer katkıların yanısıra, borürler, silisitler ve karbürler ilave edilerek veya baryum titanil okzalatin, BaTiO(C₂O₄)₂.4H₂O ısıl ayrıştırılması (termal piroliz) ile elde edilebileceği bilinmektedir. Ayrıca literatürde kısmen oksitlenmiş titanyum tozu, mısır veya patates nişastası gibi katkılar da BaTiO₃ için porozite yapıcı olarak kullanılmıştır (Park ve Seo, 2004).

Bu çalışmada, seramik esaslı bir sensör malzemesi olan BaTiO₃'ün elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapıya düşük miktarda La⁺³ dop edilmiştir. Grafit ve organik bir porozite yapıcı olan PMMA (Polimetil metaakrilat) ile katkılandırma yapılarak nem veya gaz sensör uygulamalarında kullanılan BaTiO₃ esaslı seramiklerin porozite özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Saf BaTiO₃, La⁺³ katkılı BaTiO₃, grafit ve PMMA katkısı içeren numuneler hazırlanmış ve sinterlenmiştir. Seramikler üzerinde porozite çalışmaları ve mikroyapısal karakterizasyon yapılmıştır. BaTiO₃ esaslı seramiklerde farklı türde porozite yapıcı katkıların porozite ve mikroyapısal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Yüksek saflıkta BaCO₃, TiO₂, La₂O₃ grafit ve PMMA tozları uygun oranlarda tartılmıştır.

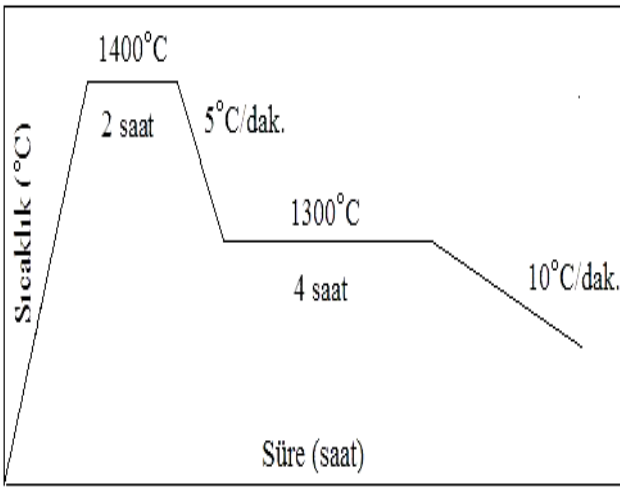
BaTiO₃ esaslı n-tipi yarı iletken seramiklerin üretilmesi amacıyla, % 0,3 mol La₂O₃ tozu kullanılmıştır. Çalışmalarda dört farklı bileşim kullanılmıştır. Çalışılan bileşimler, BT, BTL, BTLC ve BTLP şeklinde kodlanmış olup sırasıyla saf BaTiO₃, La⁺³ katkılı BaTiO₃, ağırlıkça yaklaşık % 6.5 grafit ve 2.5 PMMA içermektedirler. Tablo 1'de katkısız BaTiO₃, % 0.3 mol oranında La₂O₃ tozu dop edilmiş BaTiO₃, grafit ve PMMA katkılı BaTiO₃ esaslı seramiklerin bileşimleri verilmiştir.

Tablo 1. Hazırlanan katkısız ve La⁺³ katkılı BaTiO₃ tozlarının bileşimleri

Bileşim Kodu	Kimyasal Bileşim (Ağırlıkça Yüzde)			
	BT	BTL	Grafit	PMMA
BT	100	-	-	-
BTL	-	100	-	-
BTLC	-	93.5	6.5	-
BTLP	-	97.5	-	2.5

Seramik tozlar, aseton ortamında plastik kap içerisinde ve öğütücü ortam olarak YSZ (Yitriya ile Stabilize edilmiş Zirkonya) bilya kullanılarak karıştırılmıştır. Kurutma işleminin ardından toz karışımları, soğuk presleme ile şekillendirilerek yaklaşık 4 mm kalınlık ve 10 mm çapta peletler ve 15 mm x 12 mm x 7 mm dikdörtgenler prizması şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Presleme basıncı, yaklaşık olarak 40 MPa'dır. Üretilen PMMA katkılı bileşimlere ait çubuk ve pelet şekilli numuneler, sinterleme aşamasından önce düşük sıcaklıkta bir ön sinterleme veya bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı giderme işlemi için uygun termal piroliz şartları (sıcaklık ve zaman), PMMA katkılı toz karışımlarının DTA/TG sonuçlarına göre belirlenmiştir. Numunelerin ağırlıklarının % 2.5 oranlarında düşük miktarlarda PMMA içermesi nedeniyle standart bağlayıcı giderme işlemi uygulanmamıştır. Şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı giderme çalışmaları tek aşamalı bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Tek aşamalı termal piroliz (ayrıştırma) yöntemi ile bağlayıcı giderme işleminde, 1°C/dk.'lık düşük bir ısıtma hızı kul-

lanılmıştır. Numuneler, alümina plakalar üzerine dizilerek 650°C sıcaklığında 2 saat süreyle bağlayıcı giderme işlemine tabi tutularak bağlayıcıları tamamen giderilmiştir. Grafit katkılı ve bağlayıcı giderme işlemi uygulanmış PMMA katkılı çubuk ve disk şeklindeki peletler, normal atmosfer koşullarında sinterlenmiştir. Ham kompaktlar, Şekil 1’de gösterildiği üzere, 1400°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiştir ve numuneler fırında soğutulmuştur. Sinterleme işlemleri öncesinde ek bir kalsinasyon işlemi uygulanmaksızın BaTiO₃ yapısının oluşumu ve sinterleme prosesi birlikte sağlanmıştır.



Şekil 1. Isıl işlem prosedürünün şematik gösterimi

Daha sonra fırın içerisinde 5°C/dk’lık yavaş soğuma hızı ile oda sıcaklığına soğutulan numunelere, yüzey hazırlama işlemleri uygulanmıştır. Tüm örnekler, otomatik zımparalama cihazı (Buehler Ecomet II Grinder/Polisher) yardımıyla, benzer takım halinde zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Takım zımparalama işleminin her aşamasında örneklerin yüzeyleri, optik mikroskop (Nikon Eclipse L150, Clemex, Japan) altında incelenerek yüzey hazırlama işlemleri kontrol edilmiştir. Tüm numuneler, 35-40 kN yük altında ve tek aşama için 2-3 dakika süre ile parlatılmıştır. 300 devir/dak sabit dönme hızı uygulanmış ve parlatma çözeltisi olarak su kullanılmıştır. Yüzeyi hazırlanmış numuneler, daha sonra ısıl işlem prosedürüne göre her bir sinterleme sıcaklığının 100°C altındaki bir termal dağlama sıcaklığına ısıtılmıştır. Termal dağlama işlemi, tüm örnekler için 4 saat

sabit dağlama süresiyle uygulanmıştır. Termal dağlama uygulanmış örnekler, daha sonra fırın içerisinde 10°C/dk.’lık soğuma hızı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme ve termal dağlama işlemlerini takiben dağlanmış yüzey tabakası üzerinde yüzey işlemi uygulanmaksızın sinterlenmiş yüzeyler üzerinde incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Sinterlenmiş bileşimlerin kristal yapıları, 40kV ve 25mA değerlerinde ve CuK_α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraksiyonu (XRD) (Rigaku DMAX 2500) analizleri ile incelenmiştir. Sinterlenmiş seramiklerin mikroyapısal karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL 5600) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seramiklerin porozite yüzdeleri, Archimedes yöntemiyle belirlenmiştir.

DeneySEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Sabit donör katkısı ve grafit katkısı mikroyapıda değişime neden olmamıştır ve tane morfolojisi saf BaTiO₃ yapısı ile benzerdir. Grafit katkısı, ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle tane büyümesine neden olmuştur ancak tane morfolojisinde belirgin herhangi bir değişim gözlenmemiştir. PMMA ile katkılandırılmış örneklerde ise tane boyutu incelmıştır. Ayrıca, organik katkılama sonucu tane boyutu değişiminin yanı sıra, tane morfolojisi ve mikroyapı değişimi de gözlenmiştir. Tane morfolojisi, daha homojen, düzenli ve küresel şekilli hale gelmiştir. PMMA ile katkılandırmanın bir sonucu da yoğunluğun, çok düşük katkılama yüzdeleri ile büyük ölçüde azalmasıdır. Bu durum, çok düşük relatif yoğunluğa sahip poroz yapıları seramiklerin üretimi açısından büyük faydalar sağlamaktadır. Paketlenme hataları nedeniyle meydana gelen taneler arası birincil porozite, etkin olarak paketlenmiş tane kümelerinin temas bölgelerinde yerleşmekte olup etkin porozite olarak adlandırılmaktadır ve malzemenin nem geçirgenliği özelliklerine doğrudan etki etmektedir.

Yüksek sıcaklık proseslerine dayanıklı mikroyapısal özelliklere ve porozite yüzdelerine sahip yapıların bir diğer avantajı da, özellikle nem sensörleri gibi elektronik cihazlarda kullanılacak olan seramik esaslı malzemelerde elektronik gereksinimlerin (elektronik ve/veya iyonik

iletkenlik) yanısıra yeterli mekanik mukavemete sahip olmalarıdır.

Atmosfer şartlarında ve nem ortamında çalışan, BaTiO₃ esaslı seramik nem sensörlerinin oda sıcaklığında uzun süreli çalışma sırasında yeterli mekanik mukavemete sahip olması açısından düşük sinterleme sıcaklığı veya basıncı uygulanarak gerekli porozite değerlerine ulaşılması yerine, optimum sinterleme sıcaklığı veya üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme uygulanması önemli olmaktadır. Böylece nem ortamına dayanıklı yeterli porozite yüzdeleri mikroyapıda korunurken, çalışma sıcaklığı aralığında dış ortama dayanıklı yeterli mekanik mukavemete sahip yapılar da üretilmiş olmaktadır.

PMMA katkılı BaTiO₃ esaslı örneklerde porozitenin yüzey ve kesit boyunca makroyapıda ve mikroyapıda homojen dağılımı ise, yapıya kazandırılan özelliklerin homojenliği açısından diğer bir avantaj olarak gözlenmiştir. Söz konusu homojen dağılım, nem algılayıcı BaTiO₃ esaslı seramiğin kesidi boyunca ve malzemenin farklı bölgelerinde mekanik kararlılık sağlamaktadır.

Diğer taraftan, nem algılama prosesi, malzeme yüzeyinde gerçekleşen bir yüzey reaksiyonu olduğundan, su buharının yüzeye adsorbsiyonuna olanak sağlayacak uygun porozite yüzdelere ihtiyaç göstermektedir. Bu nedenle, malzeme boyunca porozitenin homojen dağılımı, nem ortamında istenilen iyonik iletkenlik değerlerinin özellikle malzeme yüzeyi boyunca sabit kalmasını sağlayabilecektir.

Çalışılan dört farklı bileşimin tümünde poroz yapılar gözlenmiştir. BT, BTL ve BTLC kodlu sırasıyla saf, donör katkılı, donör ve grafit katkılı bileşimlerde gözle görünür porozite mevcut değildir. PMMA katkılı bileşimde (BTLP) ise, numune yüzey ve kesitinde dairesel şekilli porlar gözlenmekte olup porozite yapıcı içermeyen ve grafit içeren bileşimlere göre, porlar daha sıktır ve por boyutları oldukça büyümüştür. PMMA katkısı içeren bileşimde, katkı yüzdesi ağırlıkça % 2.5 değerinde olup oldukça düşük olmasına karşın, makroyapı tamamen poroz ve

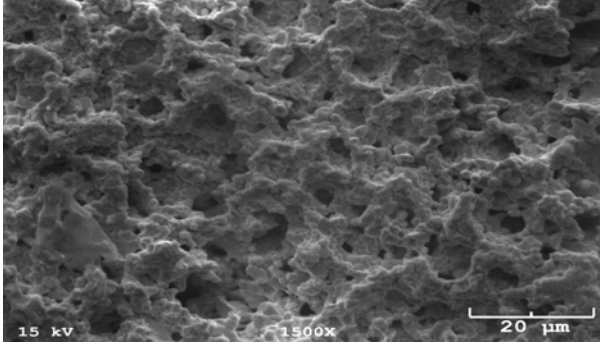
süngerli yapıdadır ve porlar, malzeme kütlelerinde homojen bir hacimsel dağılım göstermektedir.

Mekanik kararlılık açısından ise, porozite yapıcı katkı olarak grafit içeren bileşimin nisbeten üstünlük gösterdiği gözlenmiştir. 1400°C'de 2 saat sinterlenmiş yüzeylerden alınan SEM görüntüleri, Şekil 2'de gösterilmiştir. Dört farklı bileşime ait SEM görüntülerinde porların matriste uniform olarak dağılmış olduğu görülmektedir ve taneler arası türde ve bir çeşit kılcal tüp oluşturan birbiri ile bağlantılı bir por yapısı gözlenmiştir (Costa ve Mantas, 1999). Poroz yapı, saf ve La⁺³ katkılı bileşimlerde düşük presleme basıncına, grafit katkılı bileşimde karbonun yanma reaksiyonuna ve PMMA katkılı bileşimde ise, PMMA'nın ayrışması ve genleşmesine bağlı olarak gelişmiştir.

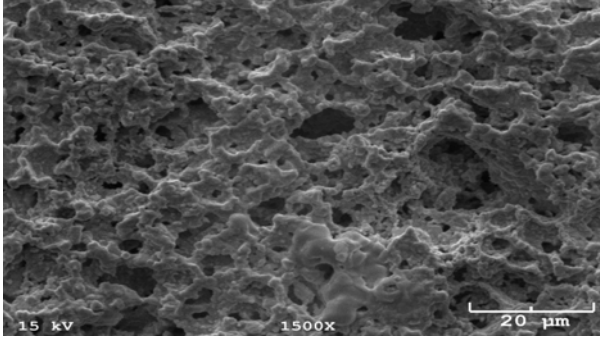
Katkı miktarı arttıkça, porozite yapıcı katkının türünden bağımsız olarak porozite yüzdesinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Porozite yüzdeleri ölçümü sonuçlarında da görüleceği üzere çalışılan tüm bileşimlerde belirlenen porozite miktarları tipik değerlerdedir. Katkısız BaTiO₃ seramiğinin porozite yüzdesi % 10 civarındadır.

1400°C'de 2 saat sinterlenmiş grafit ve PMMA katkısı içeren BTLC ve BTLP bileşimlerine sahip BaTiO₃ seramiğinin ise, porozite yüzdesi, sırasıyla % 20 ve % 45 civarındadır. Grafit ve PMMA katkılı BTLC ve BTLP bileşimlerinin tane boyutları, katkısız bileşimlere göre önemli ölçüde değişmiştir. PMMA katkılı bileşimin tane boyutunun, saf ve donör katkılı BaTiO₃ bileşimlerine göre ince olması, tane sınırı hareketinin itici gücünü azalması olarak açıklanabilmektedir. Grafit katkılı bileşimin tane boyutu ise, saf ve donör katkılı BaTiO₃ bileşimlerine göre büyük olup bu durum, sinterleme sırasında karbonun ekzotermik yanma reaksiyonu ile ilişkilendirilmektedir.

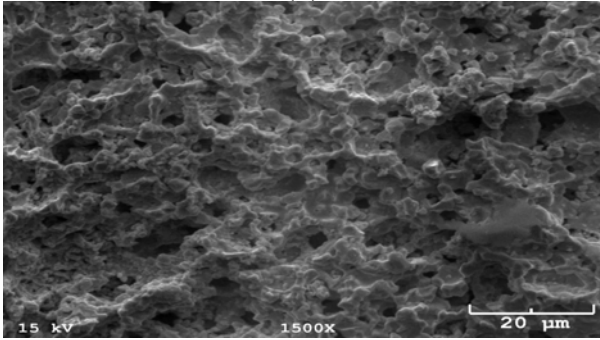
Porozite yapıcılar ile katkılama sonucu porozite yüzdesinin artması ise, büyük tane boyutlu katkı ile küçük tane boyutlu seramik tozlarının arayüzeylerinin por oluşumuna elverişli konum-



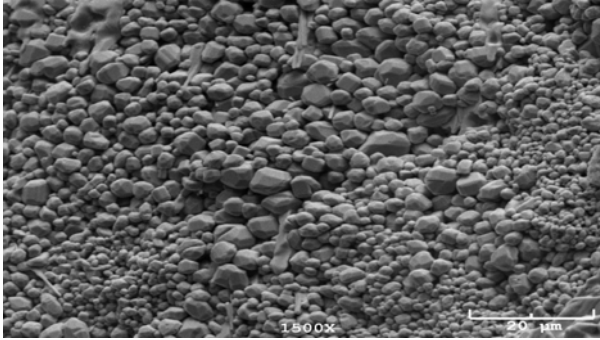
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2. 1400°C'de 2 saat sinterlenmiş (a) BT, (b) BTL ve (c) BTLC ve (d) BTLP bileşimlerine ait SEM görüntüleri

lar meydana getirmesi ve porozite yüzdesini büyük ölçüde artırması şeklinde açıklanabilmektedir. Bu durum, poroziteli yapıların nem duyarlılığının daha yüksek olmasına neden olmaktadır

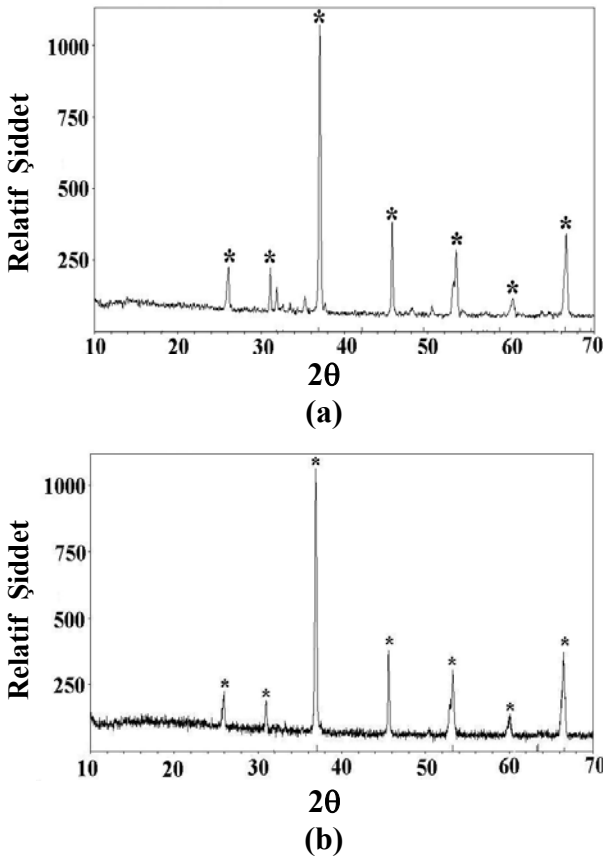
(Park, 2004; Asare, 2004). Grafit katkısı içeren bileşimin tane boyutu, grafit katkısız BT, BTL ve BTLP bileşimlerinden daha iridir. Bunun ana nedeni, sinterleme sırasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlara göre, grafit içeren BTLC bileşiminde tane büyümesinin teşvik edilmesidir.

Çalışılan dört farklı bileşimden katkılı BTL, BTLC ve BTLP bileşimleri, uygulanan ısıl işleme bağlı olarak renk değişimi göstermiştir. Beyaz renkli ham kompaktlar, farklı sürelerde ısıl işlem gördükten sonra açık sarı renk almıştır. Söz konusu La^{+3} katkılı üç bileşimde, sinterleme süresine bağlı olarak değişen oranlarda mavi renk oluşumu gözlenmiştir. Sinterlemeye bağlı numunelerde gözlenen bu renk değişiminin nedenleri, elektriksel iletkenlik değişimi ile açıklanabilmektedir. 1400°C civarında yapılan sinterleme, örneklerin açık mavi renk almasına neden olmaktadır. Bunun nedeni, indirgenmiş malzemenin n-tipi yarı iletken haline gelmesidir (Nitta vd., 1980). Ancak makroyapılar yalnızca yüzeyin renk değişimlerini göstermekte olup hacimsel yapıyı temsil etmemektedir. Atmosfer şartlarında yüksek sıcaklıklarda, 1400°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş saf, % 0.3 mol La_2O_3 dop edilmiş, grafit ve PMMA katkılı $BaTiO_3$ örnekler, oda sıcaklığında yapılan elektriksel iletkenlik deneyleri sonucunda yalıtkan özellik göstermiştir.

Dört farklı bileşime ait porozite yüzdesi değerleri, açık porozite yüzdeleri ifade etmektedir. Açık porozite miktarında artış, yüzeyde fiziksel adsorpsiyona elverişli konumların artması anlamına gelmektedir. Bu nedenle, farklı açık porozite yüzdelere sahip örneklerin, ortamın nem veya gaz atmosferine duyarlılıkları büyük ölçüde değişmektedir (Yeh vd., 1990).

Donör katkısı olan % 0.3 mol La_2O_3 ve porozite yapıcı katkı türlerinin, $BaTiO_3$ ile reaksiyonu incelenmiştir. Buna göre, porozite yapıcı katkıları veya donör katkısının ikincil bir faz oluşturmadığı belirlenmiştir. Şekil 3'de, 1400°C'de 2 saat sinterlenmiş örneklerin XRD diyagramları gösterilmiştir. Çalışılan dört farklı bileşimin, oda sıcaklığında tetragonal kristal yapı göster-

diği belirlenmiştir. Ağırlıkça % 9.0 grafit ve % 2.50 PMMA içeren BTLC ve BTLP bileşimlerine ait XRD diyagramları, büyük ölçüde benzer olup pikler, yalnızca donör katkısı içeren $Ba_{0.997}La_{0.003}TiO_3$ bileşimine göre daha küçük açılara doğru ötelenmiştir. Bunun nedeni, porozite yapıcı katkıları içeren bileşimlerde sinterleme sonrası yapıda kalan kalıntı karbonun $BaTiO_3$ kafeste arayer konumlarında bulunması ve arayer katı eriyiği oluşturmasıdır (Park, 2004).



Şekil 3. (a) BTLC ve (b) BTLP bileşimlerinin 1400 °C’de 2 saat sinterlenmiş örneklerine ait XRD diyagramları, * tetragonal $BaTiO_3$ fazını göstermektedir

Sonuç olarak, poroz yapıları $BaTiO_3$ seramiklerinin oda sıcaklığında kristal yapısının katılamadan ve porozite yapıcı katkı türünden bağımsız olduğu belirlenmiştir. 1400°C’de 2 saat sinterleme sonrası grafit ve PMMA içeren bileşimlerde kalıntı faza rastlanmamıştır. Dört farklı bileşim, değişen yüzdelerde porozite içeren tek bir fazdan meydana gelmiştir. Buna bağlı ola-

rak, nem veya gaz atmosferlerinde elektriksel iletkenliğin tek değişkeni farklı porozite yüzdeleri olmaktadır.

Sonuçlar

Grafit/PMMA ile katkılandırılmış porozite yapıcı katkı içeren ve içermeyen tüm sinterlenmiş seramikler, aynı kristal yapıdadır ve tetragonaldır. Grafit veya PMMA katkısı nedeniyle yapıya giren kalıntı karbon, $BaTiO_3$ kafeste arayer konumlarındadır ve $BaTiO_3$ ile arayer katı eriyiği oluşturmuştur. PMMA katkısı içeren $BaTiO_3$ bileşimlerinin tane boyutu, PMMA katkısız bileşimlerden daha incedir. Ancak grafit katkılı bileşimlerde tane boyutu, katkısız bileşimlere göre artmıştır. Dolayısıyla organik katkılama, mikroyapıda incelmeye neden olurken grafit katkıları, ekzotermik yanma reaksiyonlarına bağlı olarak tane büyümesine yol açmıştır.

Saf ve La^{+3} katkılı $BaTiO_3$ bileşimlere göre, grafit ve PMMA katkılı bileşimlerde porozite miktarı yüksektir. Mikroyapısal karakterizasyon ve porozite ölçümleri sonuçlarına göre grafit ve PMMA katkılarının poroziteyi büyük oranda arttıran etkili porozite yapıcı katkıları olduğu belirlenmiştir. Grafit ve PMMA ile katkılandırılmış $BaTiO_3$ esaslı poroz seramiklerin, porozite değerleri ve mikroyapısal özellikler açısından seramik esaslı nem ve gaz sensörlerinin üretiminde kullanılmaya elverişli olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Asare, T.A., (2004). Fabrication and Damping Behavior Of Particulate $BaTiO_3$ Ceramic Reinforced Copper Matrix Composites, *M.S. Thesis*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
- Caballero, A.C., Villegas, M., Fernandez, J.F., Viviani, M., Buscaglia, M.T. ve Leoni, M.J., (1999). Effect of humidity on the electrical response of porous $BaTiO_3$ ceramics, *Material Science Letters*, **18**, 1297-99.
- Costa, M.E.V. ve Mantas, P.Q., (1999). Dielectric properties of porous $Ba_{0.997}La_{0.003}Ti_{1.0045}O_3$ ceramics, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 1077-1080.

- Kim, G.J., (2002). Synthesis of porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics and PTCR characteristics, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 154-159.
- Nitta, T., Terada, Z. ve Hayakawa, S., (1980). Humidity sensitive electrical conduction of MgCr₂O₄-TiO₂ porous ceramics, *Journal of European Ceramic Society*, **63**, 295-300.
- Park, K., (2004). Characteristics of porous BaTiO₃-based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders, *Materials Science and Engineering B*, **107**, 19-26.
- Park, K. ve Seo, D.J., (2004). Gas sensing characteristics of BaTiO₃-based ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 47-51.
- Yeh, Y.C., Tseng, T.Y. ve Chang, D.A., (1990). Electrical properties of TiO₂-K₂Ti₆O₁₃ porous ceramic humidity sensor, *Journal of European Ceramic Society*, **73**, 1992-98.