

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ SERAMİK TOZLARINDAN MEKANİK
AKTİVASYONLA ÜRETİLEN ELEKTRO SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüzgar AKSOY

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Ekim 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ SERAMİK TOZLARINDAN MEKANİK
AKTİVASYONLA ÜRETİLEN ELEKTRO SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüzgar AKSOY

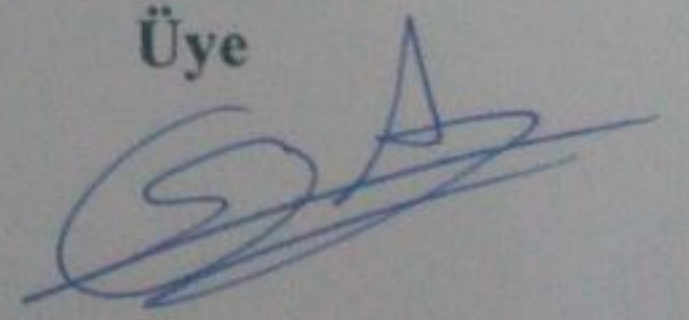
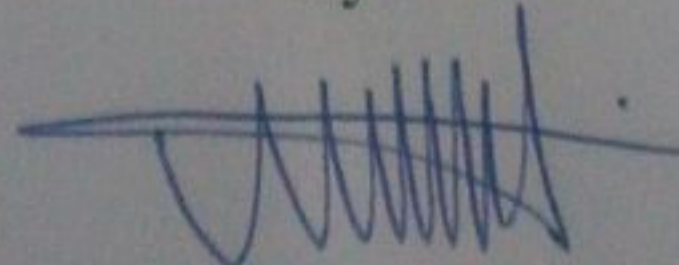
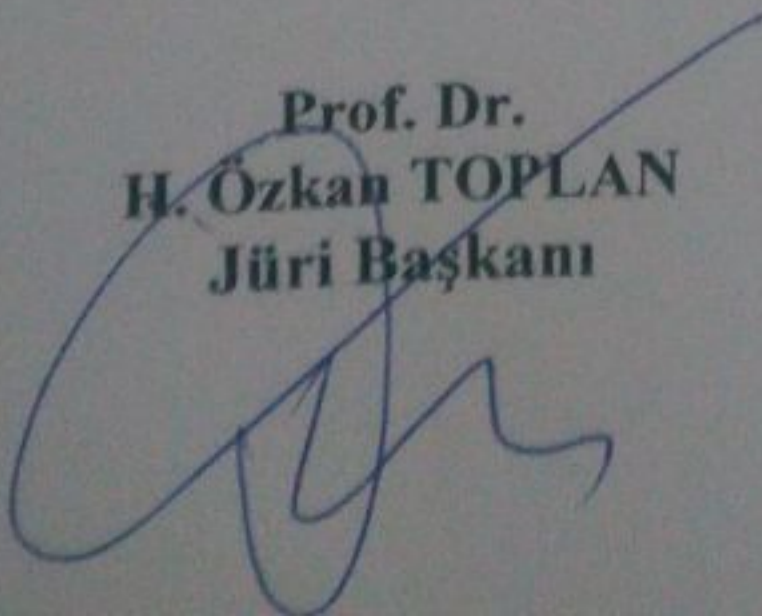
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 16.10.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
H. Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı

Prof. Dr.
Nil TOPLAN
Üye

Prof. Dr.
Sedat ALKOY
Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Rüzgar AKSOY

16.10.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın başlangıç aşamasından itibaren yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süreçte karşılaştığım tüm zorluklarda değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bilgi ve önerilerini benimle paylaşan Prof. Dr. Nil TOPLAN'a ve deneysel çalışmalarımda bana destek olan Arş. Gör. Derya KIRSEVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında laboratuvar imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve bütün öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarına verdiği katkı ve yardımlardan ötürü Hakan AKSOY, Bahadır AYDIN, Yunus Emre ANTİKA ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Engin GEPEK, Mehmet Akif ÇELİK, Şaban AÇIKGÖZ, Samet VARDAR ve Büşra DURSUN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen maddi manevi her zaman yanımda olan babam İsmail AKSOY, annem Vezire AKSOY ve tüm kardeşlerime tek tek sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ ve AMAÇ	1
---------------------	---

BÖLÜM 2.

ELEKTRO SERAMİKLER	3
2.1. Giriş	3
2.2. Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri	4
2.2.1. Piezoelektrik etki	5
2.2.2. Piezoelektrik katsayısı	6
2.2.3. Perovskit yapı	6
2.3. Kurşunlu ve Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler	8
2.3.1. Kurşun zirkonat titanat (PZT) seramiği	8
2.3.2. Baryum stronsiyum titanat (BST) seramiği	11
2.4. Ferroelektrik Malzemelerin Özellikleri	15
2.4.1. Histerizis döngü	17
2.4.2. Faz dönüşümü ve curie sıcaklığı	18
2.4.3. Kristal simetrisi	19
2.5. Dielektrik Malzemelerin Özellikleri	20
2.5.1. Dielektrik sabiti	21

2.5.2. Dielektrik kayıplar	23
2.5.3. Polarizasyon mekanizmaları	24
BÖLÜM 3.	
MEKANİK AKTİVASYON	26
3.1. Giriş	26
3.1.1. Mekanik aktivasyon	28
3.1.2. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar	30
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
4.1. Deney Programı	32
4.2. Deney Numunelerin Hazırlanması	34
4.2.1. Reçetelerin hesaplanması	34
4.2.2. Reçetelerin hazırlanması	37
4.2.3. Kalsinasyon işlemi	39
4.2.4. Mekanik aktivasyon işlemi	39
4.2.5. Toz (Tane) boyutu analizi	41
4.2.6. Şekillendirme (Presleme) işlemi	41
4.2.7. Sinterleme işlemi	42
4.3. Yoğunluk Ölçümleri	43
4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	45
4.5. X-Işınları Difraksiyon Analiz Cihazı (XRD)	46
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	46
4.7. Elektriksel Karakterizasyon	47
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE İRDELEME	48
5.1. Tozların XRD Analizleri	48
5.2. SEM ve Tane Boyut Dağılım Analizleri	52
5.3. DTA-TG Analizleri	56
5.4. Yoğunluk Sonuçları	58

5.5. Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri	61
5.6. Sinterlenmiş Numunelerin SEM ve EDS Analizi	67
5.7. Dielektrik Ölçüm Sonuçları	74
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
6.1. Genel Sonuçlar	84
6.2. Öneriler	86
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Elektrotların yüzey alanı (m ²)
Å	: Angstrom
B	: Baryum karbonat (BaCO ₃)
BST	: Baryum stronsiyum titanat
BSTO	: Baryum stronsiyum titanil oksalat
C	: Kapasitans (Farad)
°C	: Santigrad derece
D	: Baryum tetra titanat (BaTi ₄ O ₉)
D	: Numunenin çapı (m)
Dk	: Dakika
DRAM	: Dinamik rasgele erişebilir hafıza
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E	: Elektrik alan (V/m)
EBDS	: Elektron geri-saçılım kırınımı
EDS	: Enerji dağılım X- ışınları spektroskopisi
F	: Farad
H	: Saat
Hz	: Hertz
kHz	: Kilo hertz
LTCC	: Düşük sıcaklıkta birlikte sinterlenen seramikler
M.A	: Mekanik aktivasyon
M _A	: Ağırlık kütle (gr)
MFS	: Morfotrofik faz sınırı
MHz	: Mega hertz
MPa	: Mega paskal

N	: Mol
nm	: Nanometre
P	: Polarizasyon
pF	: Pikofarad
PTCR	: Pozitif sıcaklık termistör
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
Q	: Depolanmış yük (Coulomb)
rpm	: Bir dakikadaki dönme sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Titanyum dioksit (TiO ₂)
T	: Elektrotlar arasındaki mesafe (m)
tan δ	: Dielektrik kayıp
T _c	: Curie sıcaklığı
TG	: Termo gravimetrik analiz
V	: Voltaj
W _a	: Numunenin asıltı ağırlığı
W _d	: Numunenin yaş ağırlığı
W _k	: Numunenin kuru ağırlığı
XRD	: X- ışınları difraksiyon analizi
ϵ_0	: Boşluğun (vakumun) dielektrik geçirgenliği (8,854.10 ⁻¹² F/m)
ϵ_r	: Malzemenin bağıl dielektrik sabiti “(K)”
P	: Yoğunluk
ρ_b	: Bulk yoğunluğu
ρ_s	: Suyun yoğunluğu
ρ_t	: Teorik yoğunluk

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektronik seramiklerin 1987 yılı verileriyle dünya pazarı dağılımı	4
Şekil 2.2.	Piezoelektrik etki şeması (a) Piezoelektrik malzemeler, kalıcı kutup çiftlerinden dolayı sahip oldukları yük farkı, (b) Düz piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki	5
Şekil 2.3.	Piezoelektrik malzemenin anizotropik davranışlarının ifadesi için kullanılan notasyon	6
Şekil 2.4.	(a) ABO_3 tipi perovskit kübik birim hücresi ve (b) BO_6 oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü	7
Şekil 2.5.	PZT katı çözültisi faz diyagramı	9
Şekil 2.6.	Ryberg iyonun gösterimi	9
Şekil 2.7.	MFS civarındaki PZT kompozisyonları için k_p ve ϵ_r katsayılar	10
Şekil 2.8.	ABO_3 perovskit yapısı	12
Şekil 2.9.	Baryum titanat faz diyagramı	12
Şekil 2.10.	$BaO - SrO - TiO_2$ üç bileşenli faz diyagramı	13
Şekil 2.11.	Oksalat yöntemi ile BST tozu üretim şeması	14
Şekil 2.12.	Şematik olarak (a) bir ferroelektrik maddenin curie noktasının altındaki polarizasyon davranışı, (b) Ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinde permitivitedeki değişim, (c) Curie noktasının üstünde bir ferroelektrik malzemenin polarizasyon davranışı	16
Şekil 2.13.	Ferroelektrik histerisiz döngüsü	17
Şekil 2.14.	$BaTiO_3$ kristalinin sıcaklığa bağlı olarak kristal yapı değişimi	18
Şekil 2.15.	Piezoelektrik ve alt gruplarının simetri üzerine ilişkileri	20
Şekil 2.16.	Elektrik alana maruz kalan dielektrik malzeme	21

Şekil 2.17.	(a) Vakum ortamında birbirine paralel olan plakalar arası mesafesi d ve alanı A olan iki plaka bir voltaj kaynağına bağlanması ile devrenin oluşumu, (b) birbirine paralel olan plakalar arasına bir dielektrik malzemenin konulması ile devre oluşumu	22
Şekil 2.18.	Polarizasyon mekanizmaları	25
Şekil 3.1.	Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli, E- exoemiyon, N-normal yapı, P- plazma, D- düzensiz yapı	26
Şekil 3.2.	Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (\downarrow -katının latisine penetrasyon, \uparrow -latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması)	28
Şekil 3.3.	Mekanik olarak aktive edilmiş durumun genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi	29
Şekil 3.4.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1- sıkıştırma, R2- kesme (aşınma), R3- çarpma (darbe), R4-çarpışma	30
Şekil 3.5.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri ve gerilim tipleri, A- Bilyalı değirmen (R1-R4), B- Gezegenel değirmen (R1-R4), C-Titreşimli değirmen (R1-R4), D- Karıştırmalı bilyalı değirmen-atritör (R1-R4), E- Mil değirmeni (R4) ve F- Haddeli Değirmen (R1-R2)	30
Şekil 4.1.	Üretim akım şeması	33
Şekil 4.2.	Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE markalı karıştırıcı	38
Şekil 4.3.	Binder marka etüv fırını	38
Şekil 4.4.	Kalsinasyonun gerçekleştiği Nabertherm markalı ısıtma fırını	39
Şekil 4.5.	Mekanik Aktivasyon işlemi için kullanılan gezegenel değirmen	40
Şekil 4.6.	Toz boyut analizi cihazı Microtrac S3500	41
Şekil 4.7.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan MSE marka manuel pres	41
Şekil 4.8.	Çift-küre sinterleme modeli	42

Şekil 4.9.	(a) Sinterlemenin gerçekleştiği ısıtma fırını, (b) Sinterleme olmuş numunelerin makro görüntüsü	43
Şekil 4.10.	(a) WiseStir marka elektrikli ısıtıcı, (b) Precisa marka hassas terazi	44
Şekil 4.11.	Deneysel çalışmalarda kullanılan Netzsch marka DTA/TG analiz cihazı	45
Şekil 4.12.	X-ışınları difraksiyon analizi cihazı	46
Şekil 4.13.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	47
Şekil 4.14.	Dielektrik ölçüm cihazı	47
Şekil 5.1.	BST1 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: BaCO ₃ , C: Baryum stronsiyum karbonat, D: BaTi ₄ O ₉ -Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO ₂).	48
Şekil 5.2.	BST3 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: BaCO ₃ , C: Baryum stronsiyum karbonat, D: BaTi ₄ O ₉ -Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO ₂).	49
Şekil 5.3.	BST5 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: BaCO ₃ , C: Baryum stronsiyum karbonat, D: BaTi ₄ O ₉ -Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO ₂).	50
Şekil 5.4.	BST1 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat'te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar	52
Şekil 5.5.	BST3 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat'te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar	53
Şekil 5.6.	BST5 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat'te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar	54
Şekil 5.7.	Kalsinasyon öncesi BST1, BST3 ve BST5 tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri	56

Şekil 5.8.	Kalsinasyon öncesi BST1, BST3 ve BST5 tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri	57
Şekil 5.9.	BST1 numunelerine ait yoğunluk grafikleri	58
Şekil 5.10.	BST3 numunelerine ait yoğunluk grafikleri	59
Şekil 5.11.	BST5 numunelerine ait yoğunluk grafikleri	59
Şekil 5.12.	BST1 numunelerinin 1250°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	61
Şekil 5.13.	BST1 numunelerinin 1300°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	61
Şekil 5.14.	BST1 numunelerinin 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	62
Şekil 5.15.	BST3 numunelerinin 1250°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	63
Şekil 5.16.	BST3 numunelerinin 1300°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	63
Şekil 5.17.	BST3 numunelerinin 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	64
Şekil 5.18.	BST5 numunelerinin 1250°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	65
Şekil 5.19.	BST5 numunelerinin 1300°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	65
Şekil 5.20.	BST5 numunelerinin 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).	66
Şekil 5.21.	1250°C, 1300°C ve 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST1 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri	67
Şekil 5.22.	1250°C, 1300°C ve 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST3 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri	68

Şekil 5.23.	1250°C, 1300°C ve 1350°C’de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST5 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri	69
Şekil 5.24.	(a) 1300°C’de 2 saat sinterlenmiş BST1-Kalsinasyon kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri	71
Şekil 5.25.	(a) 1300°C’de 2 saat sinterlenmiş BST1-120dk. M.A kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri	72
Şekil 5.26.	(a) 1250°C’de 2 saat sinterlenmiş BST5-30dk. M.A kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri	73
Şekil 5.27.	1250°C’de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	74
Şekil 5.28.	1300°C’de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	74
Şekil 5.29.	1350°C’de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	75
Şekil 5.30.	1250°C’de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	76
Şekil 5.31.	1300°C’de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	76
Şekil 5.32.	1350°C’de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	77

Şekil 5.33.	1250°C’de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	78
Şekil 5.34.	1300°C’de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	78
Şekil 5.35.	1350°C’de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	79
Şekil 5.36.	1250°C’de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	80
Şekil 5.37.	1300°C’de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	80
Şekil 5.38.	1350°C’de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği	81
Şekil 5.39.	BST3 numunelerinin sinterleme sıcaklığı ile değişen dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı grafiği	82

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Mekanik olarak aktive edilmiş katıların tahrik proseslerinin gevşeme süreleri	27
Tablo 5.1.	BST1 tozlarının tane boyut dağılımı	55
Tablo 5.2.	BST3 tozlarının tane boyut dağılımı	55
Tablo 5.3.	BST5 tozlarının tane boyut dağılımı	55
Tablo 5.4.	BST kodlu tozların farklı ısıtma hızlarında ölçülen endotermik ve ekzotermik sıcaklıkları	57
Tablo 5.5.	Sinterlenmiş BST1 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri ...	59
Tablo 5.6.	Sinterlenmiş BST3 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri ...	60
Tablo 5.7.	Sinterlenmiş BST5 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri ...	60
Tablo 5.8.	Kalsinasyon kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı	75
Tablo 5.9.	30dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı	77
Tablo 5.10.	60dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı	79
Tablo 5.11.	120dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki ϵ_r ve $\tan \delta$	81

ÖZET

Anahtar kelimeler: BST, mekanik aktivasyon, dielektrik, katı hal reaksiyonu, piezoelektrik, perovskit yapı, ferroelektrik

Mevcut çalışmada yüksek saflıktaki oksitler (BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2) kullanılarak baryum stronsiyum titanat (BST) yapısı elde edilmeye çalışıldı.

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ formülasyonunda molce farklı stronsiyum (Sr) oranları ($x = 0,1, 0,3, 0,5$) kullanılarak katı-hal reaksiyonu yoluyla BST üretimi gerçekleştirildi. Bu üretim kalsinasyon işlemi uygulanmış tozlar ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış tozların preslenip farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi (1250°C , 1300°C , $1350^\circ\text{C}/2$ saat) sonucunda meydana gelmiştir. Meydana gelen numunelerin DTA/TG, XRD, SEM, EDS, toz boyutu analizi, yoğunluk hesabı ve dielektrik ölçüm gibi karakteristik özellikleri ele alınarak incelenmiştir.

Stronsiyum oranı molce 0,3 olan BST3 kodlu numunelerin dielektrik ölçüm sonucu diğer numunelerden (BST1, BST5) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca en yüksek dielektrik sabitlerinin mekanik aktivasyon ile üretilen BST numunelerinde olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak kalsinasyon ile üretilen BST numunelerinde daha düşük dielektrik sabitine rastlanmıştır.

**THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL
PROPERTIES OF ELECTROCERAMICS PRODUCED BY MECHANICAL
ACTIVATION FROM CERAMIC POWDERS OF BaCO₃-SrCO₃-TiO₂**

SUMMARY

Keywords: BST, mechanical activation, dielectric, solid state reaction, piezoelectric, perovskite structure, ferroelectric

In the present study, barium strontium titanate (BST) structure obtained by using high-purity oxides (BaCO₃, SrCO₃, TiO₂).

BST production was carried out in the Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ formulation by solid-state reaction using molar different strontium (Sr) ratios (x = 0,1, 0,3, 0,5). This production is took place by pressing and then sintering of calcined powders and mechanically activated powders at different temperatures (1250°C, 1300°C, 1350°C/2 hour). Specimens were investigated DTA / TG, XRD, SEM, EDS, powder size analysis and also made density calculation and dielectric measurements.

It was determined that the result of the dielectric measurement of the BST3 coded samples with a strontium ratio of 0.3 were higher than the other samples (BST1, BST5). It was also found that the highest dielectric constants were found in the BST specimens produced by mechanical activation. Accordingly, a lower dielectric constant was found in the BST samples produced by calcination.

BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Seramikler genellikle kovalent yada iyonik bağlarla bağlı ve metal yada ametal bileşiklerden meydana gelen malzemelerdir. Seramikler geleneksel ve ileri seramikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Geleneksel seramikler arasında tuğla, kiremit, fayans, porselen eşyalar gibi ürünler bulunur. Gelişmiş (ileri) seramikler “özel”, “teknik” veya “mühendislik” seramikleri olarak da adlandırılır. İleri seramikler, üstün mekanik özellikler, korozyon / oksidasyon direnci, elektriksel direnç, optik veya manyetik özellikler sergiler. Geleneksel kil temelli seramikler 25.000 yıldan uzun bir süredir kullanılmaya devam ederken, ileri seramikler genellikle son 100 yıl içinde geliştirilmiştir [1].

İleri teknolojik seramikler bünyelerinde oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silikatlar, polimer matrisli kompozitler, metal matrisli kompozitler ve karbon-karbon kompozitli malzemeler içermektedir. İleri seramiklerde en yaygın kullanılanların başında alümina, zirkonya, silisyum karbür, silisyum nitrür, sialon, ferritler ve titanatlar gelmektedir. Uygulama bakımından ileri seramikler, elektro seramikler, yapısal seramikler, seramik kaplamalar ve seramik kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Elektro seramikler ve seramik paketleme bu sektörün yarısından fazlasını temsil etmektedir [2].

1910’lu yıllardan başlayarak, radyo alıcılarının ve çok sayıda konuşma kanalını taşıyan telefon kablolarının yaygın kullanımı ile birlikte elektroniğin gelişmesi, 1930-1950 döneminde elektro seramiklerin araştırılmasına yol açmıştır [3].

Elektro seramikler, 1950'li yıllardan itibaren üstün dielektrik sabitine sahip malzemelerin keşfedilmesiyle birlikte bu alandaki araştırmalar artmaya başlamıştır. Dielektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleriyle önemli hale gelen elektro seramikler çeşitli uygulamalarda geniş yer bulmaktadır [4].

Bu alanlar su altı görüntüleme, dinleme ve haberleşme, tıbbi ultrason ve ultrasonik yıkama banyoları, tahribatsız muayene, malzemede özellik saptama, sensörler (Gaz, basınç, nem) ve transformatörler, otomatik ateşleme sistemleri, ultrasonik motor uygulamalarıdır [5].

Bu tez çalışmasının amacı yüksek saflıkta olan $BaCO_3$, $SrCO_3$ ve TiO_2 tozlarının hem kalsinasyon yoluyla hem de kalsinasyon işlemi uygulanmadan mekanik aktivasyon yoluyla üretimi sonucunda kurşun içermeyen ferroelektrik malzeme olan baryum stronsiyum titanat (BST) bileşimini oluşturmaktır. Kurşun oksit esaslı seramikler yüksek dielektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip olmalarına rağmen içerisindeki kurşun oksitin proses esnasında buharlaşması sonucu insan sağlığına ve çevreye zararlı etkisi görülmektedir. Bu sebepten dolayı kurşun içermeyen seramiklere ilgi artmaktadır. Ferroelektrik malzeme olan baryum titanat yüksek dielektrik katsayısına sahip olmakla birlikte çeşitli katkıların eklenmesi ile elektriksel özelliklerinde değişmeler meydana gelmektedir. Stronsiyum (Sr) elementide bu katkılardan biridir. Kurşun içermeyen baryum stronsiyum titanat (BST) seramikleri baryum stronsiyum oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerinde değişmeler meydana gelmektedir. Yapılan tez çalışmasında baryum stronsiyum oranlarının değişimi ile elektriksel ve mikro yapısal özelliklerde meydana gelecek değişimler incelenmiştir.

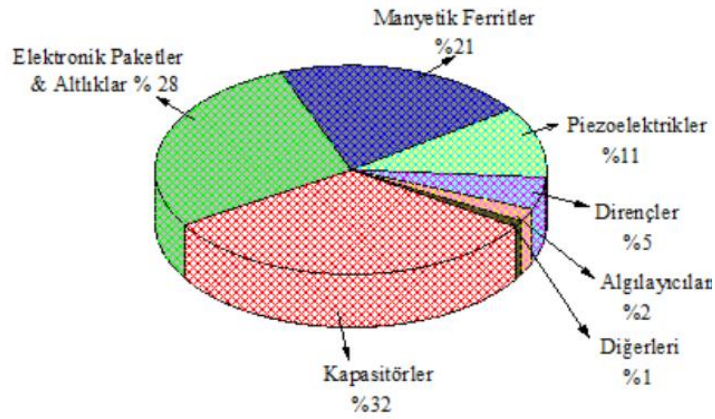
BÖLÜM 2. ELEKTRO SERAMİKLER

2.1. Giriş

İleri teknoloji seramiklerin en yoğun uygulama alanını oluşturan elektro seramiklerin 1950'li yıllarda araştırmaları yaygınlaşmıştır. Elektro seramiklerde kullanılacak olan malzemelerin saf olması gerekmektedir. Ayrıca bu saf olan malzemelerin karıştırılma işlemi çok iyi bir şekilde yapılmalıdır. Üretilecek elektro seramik malzeme için bileşimin yanında kristal yapısının, yüzey yapısının, boşluk miktarının ve tane sınırlarının da dikkate alınması gerekmektedir [6].

Elektro seramikler iletken, dielektrik, optik, piezoelektrik ve manyetik olmak üzere çok çeşitli fiziksel özelliklere sahip malzemelerdir. Son 10 yılda elektro seramik üretiminde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin yüksek volümetrik verimlilik için çok tabakalı kapasitörlere olan talep, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan tozların hazırlanması ve bileşenlere dönüştürülmesi ile ilgili teknolojileri etkilemektedir. Ayrıca mikrodalga telekomünikasyon ve LTCC (düşük sıcaklıkta birlikte sinterlenen seramikler) ile ilişkili elektro seramik teknolojisinin ortaya çıkışı önemli bir gelişme kaydetti [3].

Dünyadaki elektronik seramik pazarının 1987 yılı verileri incelendiğinde elektro seramik malzemelerde, devre altlıklarının, yalıtkanların ve entegre devre elemanlarının bu sektörün önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Ayrıca bunları manyetik ferritler, kapasitörler ve piezoelektrik seramiklerin takip ettiği Şekil 2.1.'de gösterilmektedir [2].



Şekil 2.1. Elektronik seramiklerin 1987 yılı verileriyle dünya pazarı dağılımı [2].

2.2. Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri

Piezoelektrik özelliğe sahip malzemeler asimetrik birim hücrelerine sahiptir. Simetri merkezi olmayan bir malzemeye uygulanan mekanik gerilim sonucu kristal yapı içinde kutuplaşma meydana gelir ve tersi bir doğrultuda aynı kristal yapıya sahip malzemede uygulanan elektrik alan altında şekil değişimi görülür. Bu şekil değişimi piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerde meydana gelen bir davranıştır [7]. Piezoelektrik malzemelerde iki çeşit etki görülür. Bunlar düz ve ters etkidir. Uygulanan mekanik gerilime karşılık malzemede elektrik yükü meydana gelir buna düz etki denir. Ters etkide ise malzemeye elektrik alan uygulanınca malzemede mekanik bir hareket görülür. Bu mekanik hareket küçük boyuttadır ve malzemenin boyutlarında oluşan değişikliklerdir. Malzemede uygulanan alanın yönüne ve şiddetine göre malzeme boyuna veya enine göre uzama gösterecektir [8].

Piezoelektrik seramikler için dört ana uygulama alanı vardır;

1. Piezoelektrik Jeneratör: Bir elektrot boşluğu arasında kıvılcım oluşumunu başlatmak için yeterli voltajlar üretir.
2. Piezoelektrik Sensör: Fiziksel değişimi sinyal haline dönüştürür.
3. Piezo Aktüatörü: Sinyali fiziksel değişime çevirir.
4. Piezoelektrik Dönüştürücü: Elektrik enerjisini titreşimli mekanik enerjiye dönüştürür [9].

2.2.1. Piezoelektrik etki

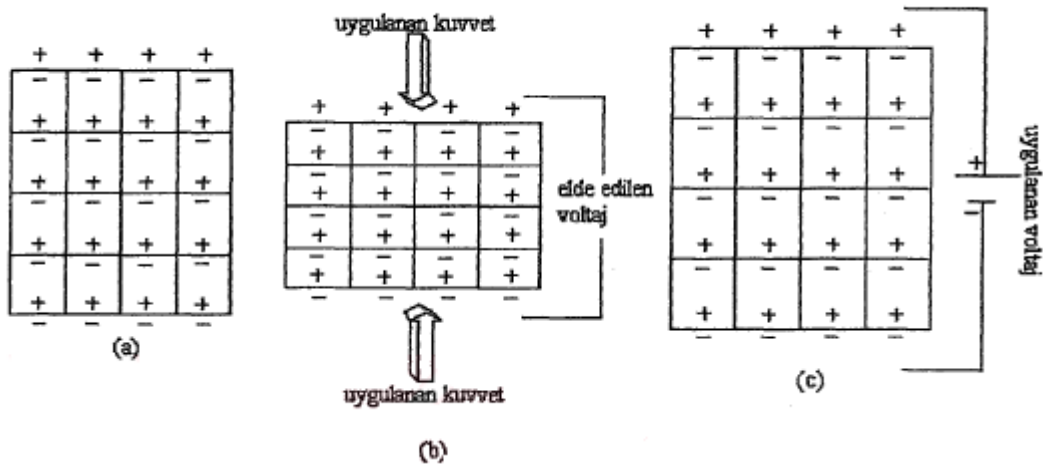
Piezoelektrik malzemelerde görülen iki çeşit etki düz ve ters etki olup Şekil 2.2.'de görülmektedir.

Uygulanan basınç ile kutuplar arası uzaklık azalır ve yüzeyde ölçülebilir miktarlarda elektrik potansiyeli oluşur. Bu duruma düz etki adı verilir. Elektriksel gerilim uygulandığı zaman etki eden gerilim çok düşük miktarda mekanik deformasyona neden olur. Bu deformasyon sonucu oluşan mekanik enerji, kutuplanma oluşturur ve böylece elektriksel enerji meydana gelir. Bu duruma ters etki adı verilir [10]. Düz etki Denklem 2.1. ile, ters etki ise Denklem 2.2.'deki gibi gösterilir [7].

$$P_i = d_{ij} \cdot T_j \quad (\text{Düz etki} - \text{jeneratör}) \quad (2.1)$$

$$S_j = d_{ij} \cdot E_i \quad (\text{Ters etki} - \text{motor}) \quad (2.2)$$

Burada P_i = Polarizasyon (C/m^2), d_{ij} = Piezoelektrik katsayı (C/N), T_j = Gerilim (N/m^2), S_j = Gerilme (m/m), E_i = Elektrik alan (V/m) ifade etmektedir.

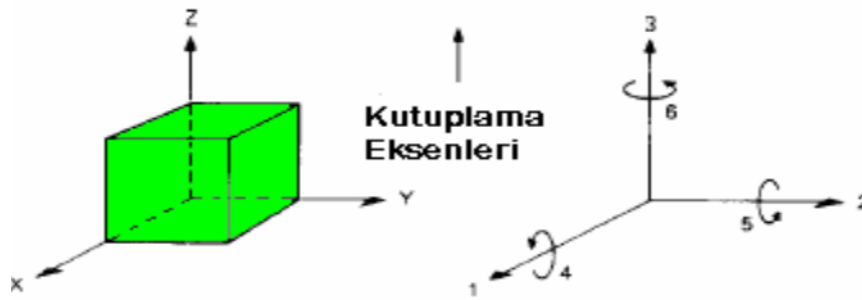


Şekil 2.2. Piezoelektrik etki şeması (a) Piezoelektrik malzemeler, kalıcı kutup çiftlerinden dolayı sahip oldukları yük farkı, (b) Düz piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki [10].

Piezoelektrik tepki tersinir bir olaydır ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığı zaman kutuplanma ortadan kalkmaktadır [10].

2.2.2. Piezoelektrik katsayısı

Uygulanan mekanik gerilimin malzemenin birim alanında elektriksel polarizasyona dönüşmesine veya birim alana uygulanan elektrik alanın malzemede mekaniksel gerinim oluşturması piezoelektrik katsayısı (d_{ij}) olarak isimlendirilir. i indisi 1'den 3'e kadar notasyon alırken j ise 1'den 6'ya kadar olan notasyon değerlerini almaktadır [7].



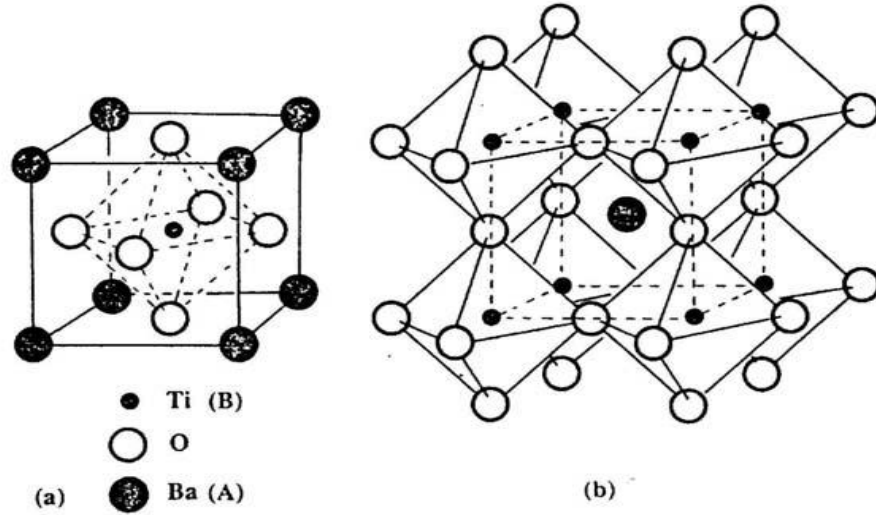
Şekil 2.3. Piezoelektrik malzemenin anizotropik davranışlarının ifadesi için kullanılan notasyon [7].

Piezoelektrik katsayısı (d_{ij})'da birinci alt notasyonda elektrik alan sıfıra eşit iken malzemedeki mevcut kutuplanmanın yönünü veya uygulanan alan kuvvetinin yönünü gösterir. İkinci alt notasyon ise uygulanan gerilim yada uyarılmış gerinimin yönünü gösterir. Şekil 2.3.'de piezoelektrik malzemenin anizotropik davranışlarının ifadesi için kullanılan notasyon gösterilmektedir [11].

2.2.3. Perovskit yapı

Kalsiyum titanat (CaTiO_3) perovskit mineralinin adıdır. Piezoelektrik malzemelerin çoğu perovskit yapıdadır. Örneğin; BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$, KNbO_3 gibi oksit seramikler ABO_3 kimyasal formülünü gösterirler. Burada da görüldüğü gibi O oksijen, A büyük iyonik yarıçaplı ve B'de küçük iyonik yarıçaplı artı yüklü iyonları belirtmektedir. Şekil 2.4a.'da gösterildiği gibi kübik ABO_3 (örneğin; BaTiO_3 'da $A = \text{Ba}$, $B = \text{Ti}$) yapıdaki birim hücreyi göstermektedir [12].

Perovskit yapıda esas olarak Şekil 2.4b.'de gösterildiği gibi BO_6 oktahedra'nın üç boyutlu örgüsüdür. Bu örgü, O ve A iyonlarının oktahedrik kümeler arasındaki yerleri dolduran B iyonlarıyla kübik bir sıkı paket dizilimi olarak kabul edilirler [13].



Şekil 2.4. (a) ABO_3 tipi perovskit kübik birim hücresi ve (b) BO_6 oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü [12].

$BaTiO_3$ ilk perovskit yapılu piezoelektrik seramiktir. 1943 yıllarında $BaTiO_3$ 'ün dielektrik özellikleri birbirinden habersiz olarak Wainer ve Salomon, Goldman ve Wul tarafından seramik örneklerde keşfedilmiştir. 1947'de ise $BaTiO_3$ 'teki piezoelektrik etki ise Robert tarafından keşfedilmiştir [13]. Perovskitler, en önemli ferroelektrik malzemelerdendir. ABO_3 tipi malzemeler süper iletkenlik ve ferroelektriklik gibi fiziksel özelliklere sahip malzeme grubundadır. Yüksek sıcaklıkta perovskit yapısı, paraelektrik basit kübik yapıda bulunur ve sıcaklık düştüğü zaman değişik ferroelektrik yapılara dönüşebilirler. Bu yapıya sahip malzemelerin çoğu belirli bir sıcaklığın altında ferroelektrik özellikler göstermekte olup ve aynı sıcaklıklarda kendiliğinden polarizasyonlu olduğu gözlenmektedir. Çoğu perovskit tipi ferroelektrik malzeme ya $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$ ya da $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$ formüllü bileşiklerdir. Perovskit ailesinde $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$ formüllü birçok bileşik de bulunur. Ancak onların arasında hiç ferroelektrik davranış keşfedilmemiştir. Bu malzemeler Kübik perovskit yapısı ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$ vb.), Pseudo ilmenite yapı ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$ vb.) ve Tetragonal tungsten (W) oksit yapı ($Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ vb.) olarak genelde üç yapıda oluşurlar [14].

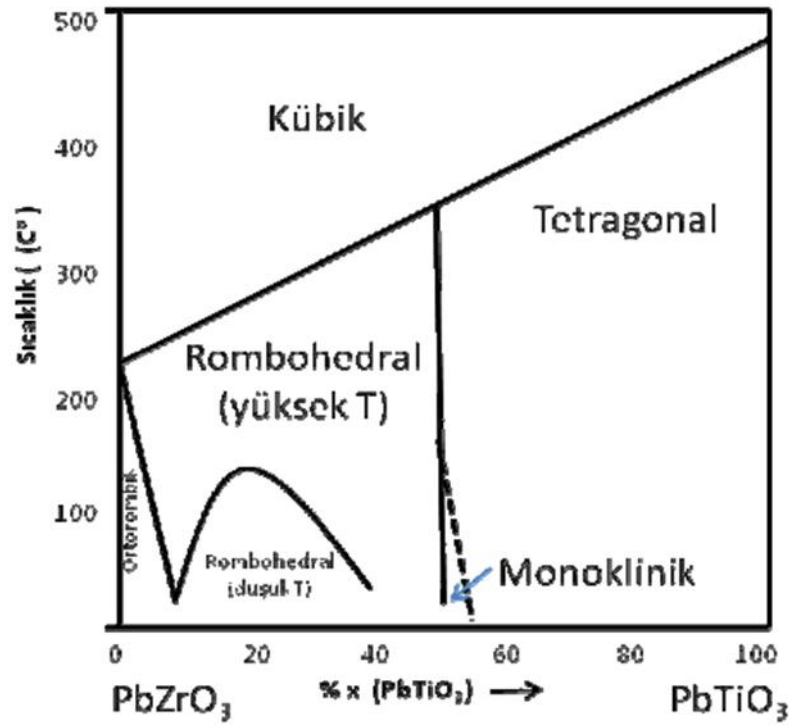
2.3. Kurşunlu ve Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler

2.3.1. Kurşun zirkonat titanat (PZT) seramiği

PZT esaslı malzemeler, piezoelektrik, ferroelektrik, piroelektrik gibi üstün özellikler gösteren ABO_3 tipi perovskit yapılı malzemelerdir. Bu ileri özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanı vardır [15].

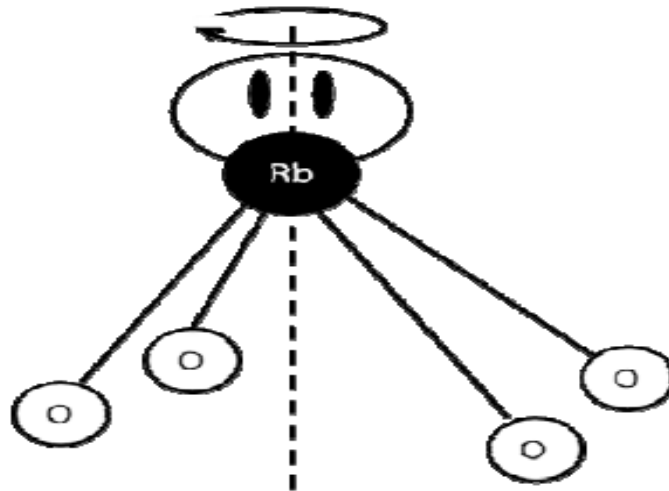
PZT esaslı malzemelerin genel formülü $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ 'dür. PZT seramikler $PbZrO_3$ ve $PbTiO_3$ bileşiklerinin katı çözeltilisidir. ABO_3 tipi perovskit yapılı oldukları için A'da (küpün merkezi) Pb^{+2} iyonları, B'de (küpün hacim merkezi) Zr^{+4} veya Ti^{+4} iyonları yerleşmişken küpün yüzey merkezine O^{-2} iyonları yerleşmiştir [16]. $PbZrO_3$ (kurşun zirkonat) ile $PbTiO_3$ (kurşun titanat) arasındaki katı çözeltiler PZT olarak bilinmekte ve piezoelektrik seramikler içinde en yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kurşun zirkonat ($PbZrO_3$) oda sıcaklığında ortorombiktir. Kafes parametreleri $a = 0,588$ nm, $b = 1,176$ nm ve $c = 0,820$ nm'dir. Curie sıcaklığı (T_c), $231^\circ C$ 'de antiferroelektriktir. Oktahedral alanın merkezinden Zr^{+4} iyonunun yer değiştirmesinden dolayı dipoller komşu birim hücreleri ile zıt yönde olduğundan net polarizasyon sıfırdır. $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ ile izomorftur. Kafes parametreleri $a = 0,390$ nm ve $c = 0,415$ nm'dir. Oda sıcaklığında ferroelektrik özellik gösterir ve curie sıcaklığı (T_c) = $495^\circ C$ 'dir. Perovskit, ferroelektrikler arasında en yüksek curie sıcaklık değeri olarak bilinir [1].

Genel formülde geçen x değeri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Faz geçiş sıcaklığına göre faz diyagramları çizilmektedir. Tipik PZT denge faz diyagramı, Şekil 2.5.'de gösterilmiştir [11].



Şekil 2.5. PZT katı çözeltisi faz diyagramı [11].

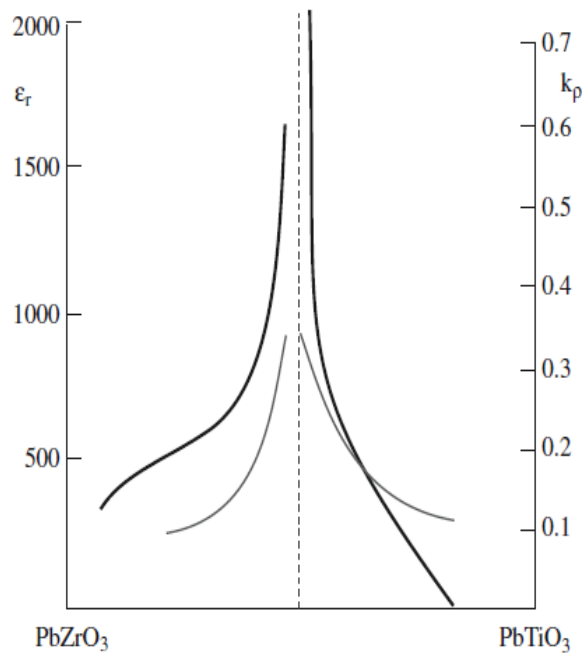
Şekil 2.5.'de PZT'nin tüm curie sıcaklıkları baryum titanat'dan daha yüksektir. Bunun ana nedeni ise, Pb^{+2} iyonlarının son dolu kabuklarının ötesinde bulunan iki dış elektrona sahip olmasıdır. Bu tür iyonlar Rydberg iyonları diye adlandırılır (Şekil 2.6.). Bu dış elektronlar komşu oksijen iyonları ile birlikte kovalent bağ yapılmasına katkı sağlarlar [11].



Şekil 2.6. Rydberg iyonun gösterimi [11].

PZT kompozisyonunun piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin yüksek olduğu rombohedral ve tetragonal fazların birlikte bulunduğu morfofotrofik faz sınırı (MFS), $x = 0,5$ civarındadır. Düşük sıcaklıklarda morfofotrofik faz sınırı monoklinik faza dönüşür. Bu malzemeler yüksek k_p ve yüksek ϵ_r değerlerine MFS sınırında sahip olmaktadır. Bu sınırda genellikle PZT seramikleri ticari uygulamalar için kullanılmaktadır [16].

Şekil 2.7.'de ticari bir malzemedeki meydana gelen ani değişim görülmektedir.



Şekil 2.7. MFS civarındaki PZT kompozisyonları için k_p ve ϵ_r katsayıları [1].

PZT seramikleri, genellikle dopantlar (katkı maddeleri) (% 0,05 ile % 5 aralığında) kullanılarak spesifik uygulamalar için malzemenin özellikleri modifiye edilebilir. Örneğin; Zr^{+4} ile Nb^{+5} veya Pb^{+2} ile La^{+3} yer değiştirmesi sonucunda elektriksel nötralite Pb^{+2} boşlukları oluşumuyla sağlanır. Donorlar domainlerin yeniden oryantasyonunu güçlendirir ve malzeme bu katkı ile düşük zorlayıcı alan (E_c), yüksek kalıcı kutuplanma (P_r), yüksek elektriksel bağlaşma faktörü (k), yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$), yüksek elastik esneklik ve azalan yaşlanmaya sahip dikdörtgenimsi histerisiz döngüsü sergiler. Yüksek hassasiyet gerektiren hidrofona, ses düzenleyiciler ve hoparlör gibi alanlarda kullanılırlar [1].

Akseptörler (alıcı) örneğin; Zr^{+4} ile Fe^{+3} yer değiştirmesiyle birlikte oksijen boşlukları oluşur. Domain yeniden oryantasyonu sınırlanır ve bu yüzden düşük elektriksel bağlaşma faktörü (k), düşük dielektrik kayıp ($\tan\delta$), düşük elastik esneklik ve yüksek yaşlanmaya sahip (aging) zayıf histerisiz döngü gösterir. Sonar ve ultrasonik dönüştürücü gibi yüksek güç cihazlarında kullanılırlar [1].

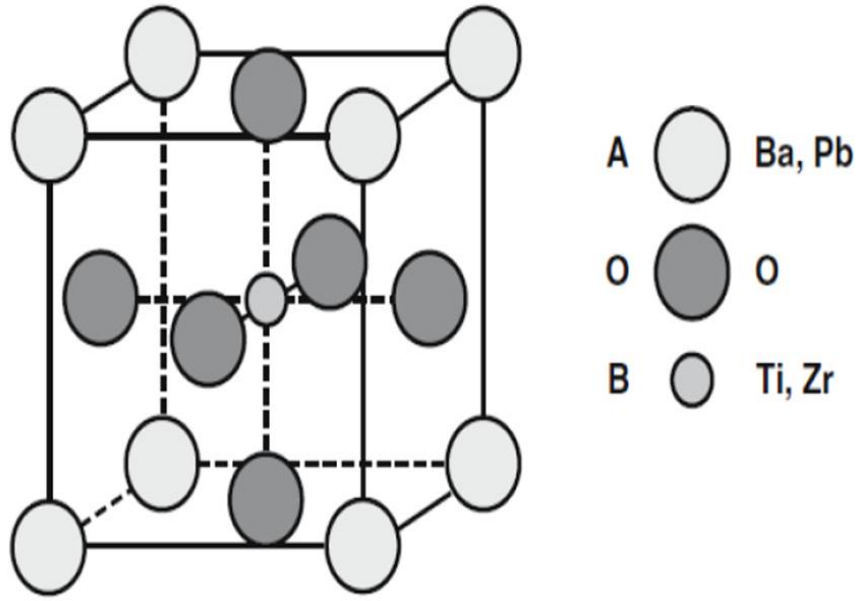
İzovalans (eş valanslı) örneğin; Pb^{+2} ile Ba^{+2} veya Sr^{+2} ayrıca Zr^{+4} ile Sn^{+4} yer değiştirerek yer alan iyon diğeriyle eş valanslı (izovalans) olur ve benzer iyonik boyuta sahiptir. Bu katkı maddeleri curie sıcaklığını düşürebilir. Histerisiz döngüleri zayıftır. Düşük $\tan\delta$ ve düşük esneklik ile yüksek yaşlanma oranı gösterirler [1].

Kurşun esaslı seramikler oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bunların başında yüksek piezoelektrik özelliği ile tıbbi ultrason, eyleyici, ultrasonik motor, sensör gibi alanlarda türlü türlü formlarda kullanılırlar. Ferroelektrik özelliklerinden dolayı da dielektrik kapasitör gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kurşunun ergime derecesinin düşük olması, ısı işlem esnasında kurşunun kolayca buharlaşarak havaya karışmasına sebep olacaktır. Bu sebepten ötürü çevreye ve insan sağlığına zarar verir. Kurşunun bu zararlı etkisinden dolayı kurşun içermeyen kurşunsuz piezoelektrik malzemeler üzerine araştırmalar artmıştır [17].

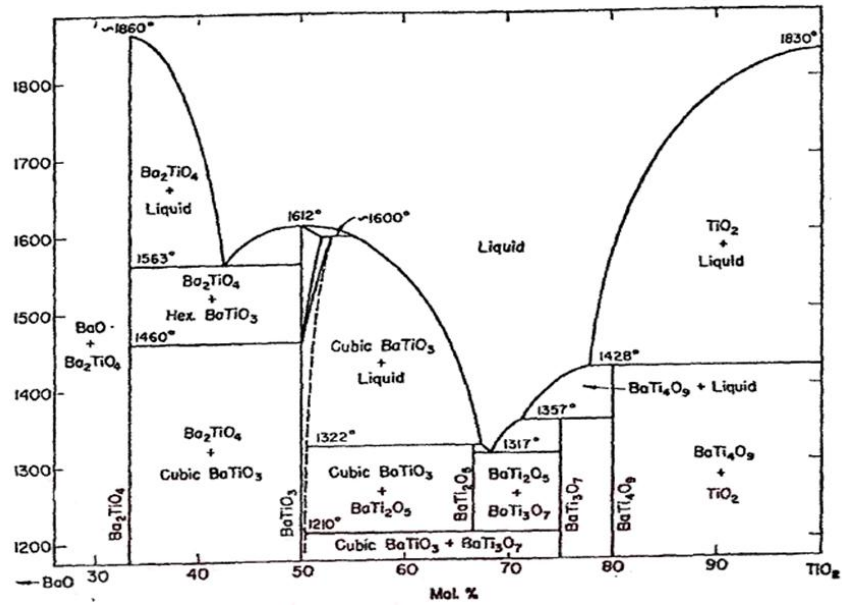
2.3.2. Baryum stronsiyum titanat (BST) seramiği

Baryum titanat perovskit yapıya sahip olan ve ferroelektrik özellik gösteren elektro seramik bir malzemedir. Yapıda O^{2-} atomu kübik yapının yan yüzey atomlarını oluşturur. Köşeleri Na, Rb, K, Ca, Sr, Ba ve Pb vb. atomlar oluştururken merkezdeki atomu ise Sn, Zr, Ti, Ta, Nb, W gibi atomlar oluşturmaktadır [10].

Şekil 2.8.'de kristal yapıdaki ferroelektrik $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ ve $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ gibi önemli örneklerin prototipi gösterilmiştir [2].

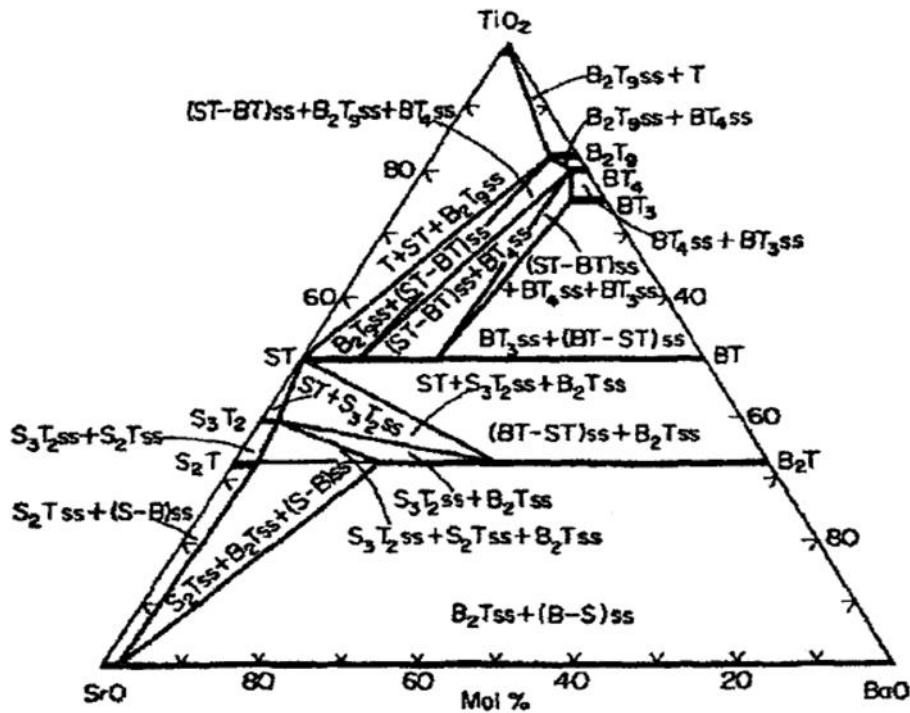
Şekil 2.8. ABO₃ perovskit yapısı [2].

BaTiO₃'ün oluşumu katı-hal reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirir. BaCO₃ ve TiO₂'nin katı hal reaksiyonu ile molce 1:1 oranında karıştırılarak ve Şekil 2.9.'da faz diyagramına bakılarak kalsinasyon yapıp perovskit yapısı oluşturulur [10].



Şekil 2.9. Baryum titanat faz diyagramı [10].

$BaTiO_3$ $130^\circ C$ 'de yüksek polarizasyon meydana getirir. Bu sıcaklıkta ferroelektrik özellik kazanır. Aynı zamanda bu sıcaklık $BaTiO_3$ için curie sıcaklığı olarak ifade edilir. Curie sıcaklığının üzerine çıkılırsa kristal yapı paraelektrik olur [10]. Baryum ve stronsiyum atomlarının atom çapı sırasıyla $2,22 \text{ \AA}$ ve $2,15 \text{ \AA}$ 'dur. Atom çapları birbirine çok yakın olduğu için kristal yapıda birbirinin yerlerini doldurabilirler. Bu yüzden baryum titanat ve stronsiyum titanat birbirleri içinde katı çözelti oluşturabilir. Şekil 2.10.'da $BaO - SrO - TiO_2$ 'ye ait üçlü faz diyagramı görülmektedir [10].

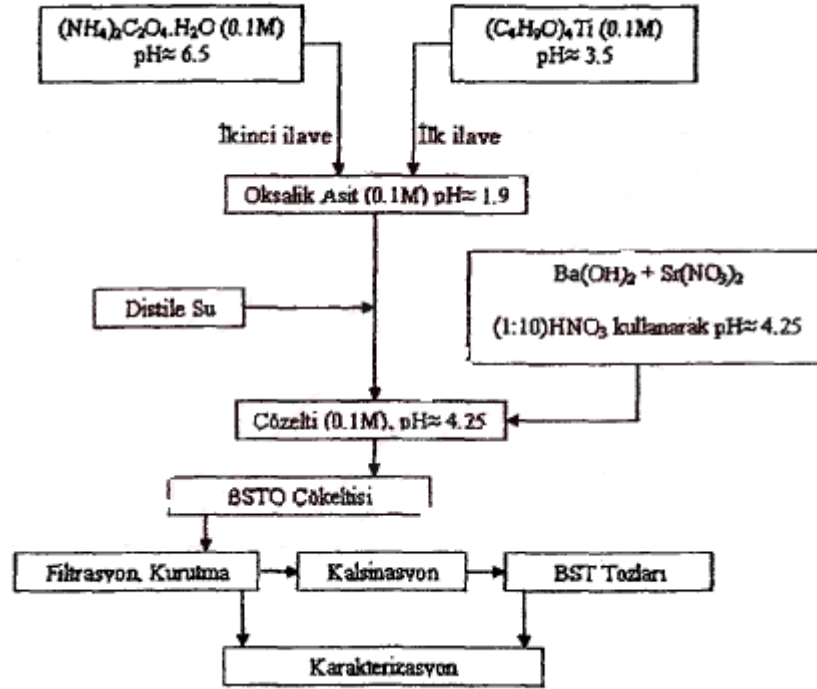


Şekil 2.10. $BaO - SrO - TiO_2$ üç bileşenli faz diyagramı [10].

Baryum Stronsiyum Titanat (BST)'in toz sentezinde yüksek saflıkta çeşitli hammaddeler kullanılır. BST'nin üretim verimine ve malzeme maliyetine göre en etkili prosesler seçilir. Bu proseslerden bazıları organik titanat, oksalat metodu, çöktürme prosesi ve katı-hal reaksiyonu metodudur.

Oksalat metodunda baryum stronsiyum titanil oksalat (BSTO) kimyasal çöktürme yüksek saflıktaki formülasyonları üretmek için kullanılır. Maliyeti yüksektir ancak tozun yoğunluğu ve saflığı kalite bakımından çok iyidir [10].

Bu yöntem BST tozlarının üretilmesinde en çok kullanılan iki yöntemden biridir. Üretim esnasında pH kontrolü için NH_4OH kullanılır. BST tozunun üretim akış şeması Şekil 2.11.'de gösterilmiştir [10].



Şekil 2.11. Oksalat yöntemi ile BST tozu üretim şeması [10].

En çok kullanılan bir başka yöntemde katı hal reaksiyonudur. Bu yöntem en ucuz yöntemdir ve titanat toz sentezi için geniş kullanıma sahiptir. Hammadde olarak kullanılan tozların saflığı doğru seçilmeli ve iyonize olmamış suda dağıtılmalıdır. Tozların iyice karıştırılmasını sağlamak için bilyalı değirmenler kullanılır. Bu öğütmeden sonra çamur elenir ve kurutulur. İstenen kristalit yapıyı elde etmek için yeterli sürede $900-1150^\circ\text{C}$ 'de kalsine işlemine tabi tutularak yapı oluşturulmaktadır [10].

BST seramiğinde dielektrik ve ferroelektrik özelliklerin varlığı BST kullanım alanlarını oldukça arttırmıştır. Çok katmanlı seramik kapasitörlerde, piezoelektrik sensörlerde ve DRAM (Dinamik rasgele erişebilir hafıza)'larda kullanımı oldukça yaygındır.

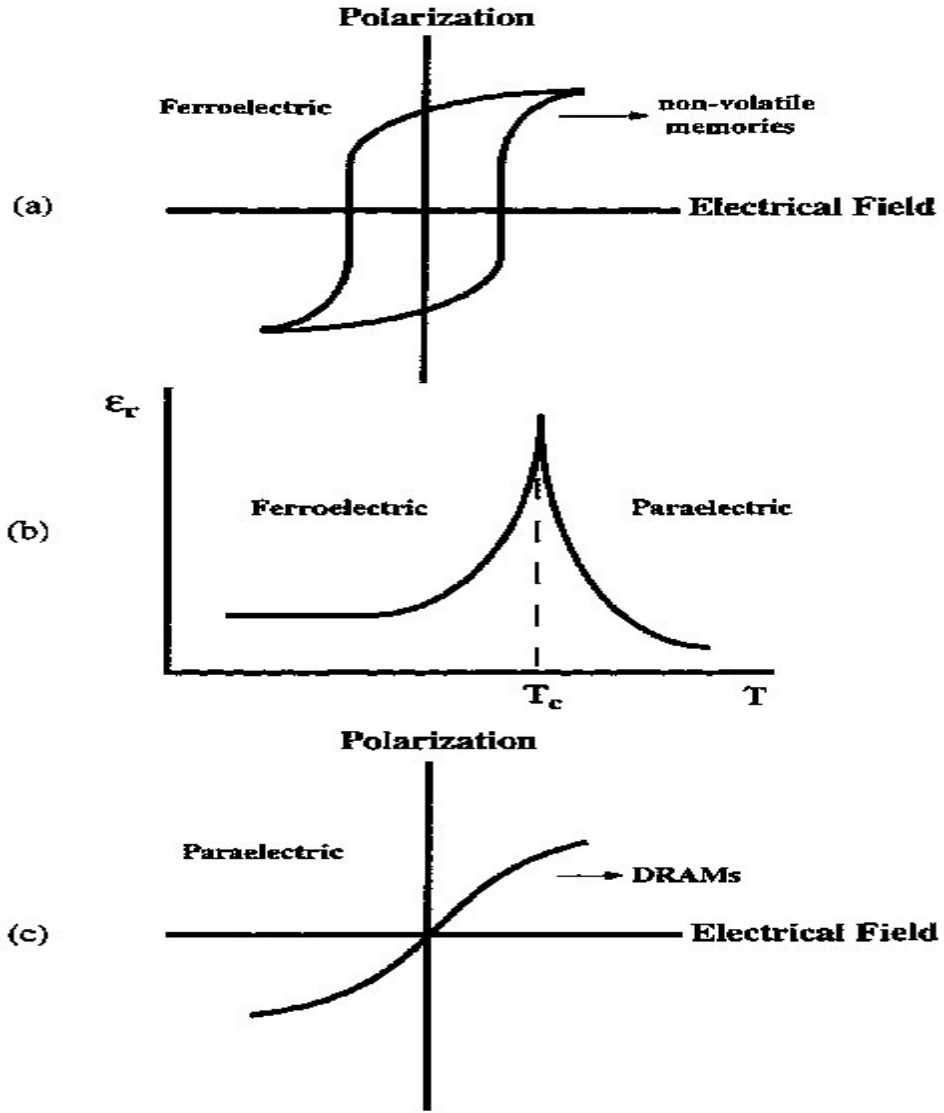
Mikrodalga frekans aralığında düşük dielektrik kayıplara sahip olduğu için bu seramikler mikro dalga cihaz uygulamalarında rahatlıkla kullanılır. Bu seramikler kontrol edilebilir dielektrik sabitine sahip oldukları için rezonatör, elektrik alan kontrol elemanı, faz değiştirici vb. alanlarda uygulanabilmektedir. Stronsiyum oranı ile oynayarak PTCR (Pozitif sıcaklık termistör) malzemelerinde kullanım sıcaklığını belirlemek için kullanılır. 1968 yılında PTCR malzemesi televizyonlarda akım limitleyici anahtar olarak kullanılmıştır. Bu model halen milyonlarca renkli televizyonda kullanılmaktadır [10].

2.4. Ferroelektrik Malzemelerin Özellikleri

1940 yılları civarında seramik malzemeler içerisinde bu tür özellikler araştırılmaya başlanmıştır. Yaklaşık 1945 yıllarında Gray tarafından keşfedilen $BaTiO_3$ seramiklerin ferroelektrik özellikleri başlarda değersiz görülmüştür. Ancak daha sonra $BaTiO_3$ üzerinde çalışmalar oldukça yoğunlaşmıştır [10].

Ferroelektrikler paraelektrik kristallerin özel bir grubudur ve daha fazla özelliğe sahiptir. Paraelektrik kristaller kendiliğinden kutuplu olup sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Ferroelektrikler ise dıştan bir etki uygulanmasa bile kendi özelliğinden dolayı bir elektrik dipol sergiler böylece bu momentlerin doğrultuları uygulanan elektrik alan ile çevrilebilir [11].

Ferroelektrikler, bir elektrik alanında ters çevrilebilen spontan polarizasyonlu bir dielektrik sınıfıdır. Oda sıcaklığında $BaTiO_3$ bozulmuş bir tetragonal kafestir. Böylece bitişik birim hücrelerdeki dipoller, alan duvarlarıyla birbirinden ayrılan alanları hizalamakta ve oluşturmaktadır. Kondansatörlerde dielektrik tabaka iki elektrot arasındadır. Kondansatör ferroelektrik fazda merkezsiz simetrik bir kristal yapı sergiler [18].

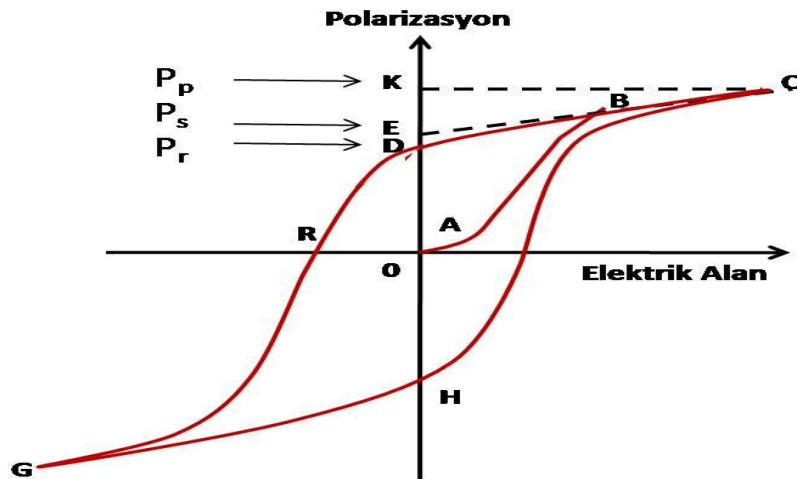


Şekil 2.12. Şematik olarak (a) bir ferroelektrik maddenin curie noktasının altındaki polarizasyon davranışı, (b) Ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinde permitivitedeki değişim, (c) Curie noktasının üstünde bir ferroelektrik malzemenin polarizasyon davranışı [19].

Ferroelektrikler piroelektriklerin alt kümesidir. Onların spontan polarizasyonu, elektrik alanının uygulanmasıyla tersine çevrilebilir. Şekil 2.12.'de şematik olarak bu durum gösterilmiştir [19].

2.4.1. Histerizis döngü

Ferroelektrik malzemeler, uygulanan elektrik alanına lineer olmayan kutuplaşma tepkisi verir. Elektrik alanının uygulanması ile alanlar uygulanan elektrik alanı ile hizalanmaya başlar ve polarizasyon uygulanan alan ile doğrusallaşır. Ardından, elektrik alanının daha da artması ile alan duvarlarının kolayca hareket etmesini ve kutuplaşmanın hızlanmasını sağlar. Tüm alanlar aynı yönde yönlendirildiğinde polarizasyon doyar, elektrik alanının daha fazla uygulanması hiçbir fark yaratmaz [19]. Şekil 2.13.'de tipik bir ferroelektrik histerizis davranışı görülmektedir. Elektrik alanının küçük olması durumunda kutuplanma alanı ile birlikte doğrusal olarak artacağı için domainler yönlenebilir (OA bölgesi). AB arasında daha yüksek elektrik alan olması nedeniyle AB arasında polarizasyon artar ve domainler bu etkiyle yönlenebilir. BC arasında elektrik alan çok yüksek olduğu için polarizasyon bir doyuma ulaşır ve domainlerin çoğu elektrik alanla aynı doğrultuda olur. Eğer uygulanan elektrik alan düşerse polarizasyon CBD ile gösterilen yolu izler. Doğrusal kısımdan lineer yaklaşımla bu eğrinin sıfır olduğu zaman, eğrinin polarizasyonu kestiği nokta O-E'dir ve kendiliğinden polarizasyonu (P_s) verir. Aynı durumda grafiği kestiği nokta D ise kalıcı polarizasyonu (P_r) verir. P_s 'den P_p 'ye doğru polarizasyonda artış görülmektedir buda normal indüklenmiş dielektrik polarizasyondan meydana gelmektedir [15].



Şekil 2.13. Ferroelektrik histerizis döngüsü [11].

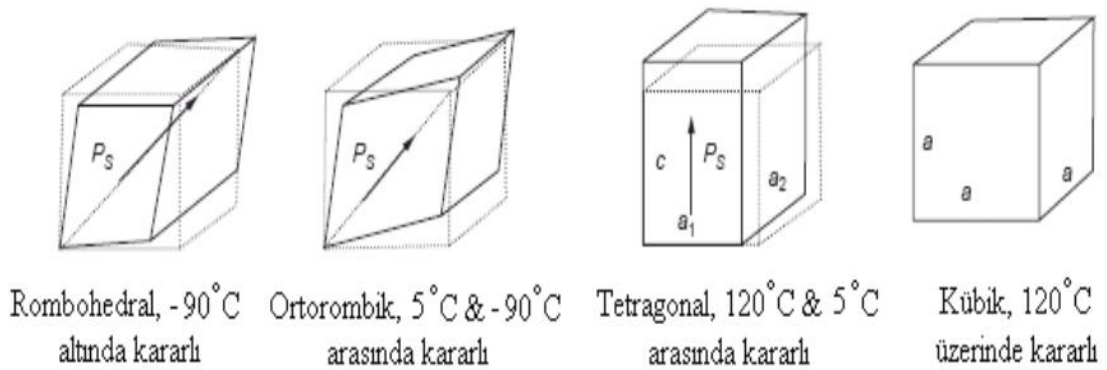
2.4.2. Faz dönüşümü ve curie sıcaklığı

Bir malzemenin kendiliğinden polarizasyonlu olması sadece belirli sıcaklık aralıklarında görülür. Polarizasyonun kendiliğinden oluşması, yapısal değişiklikler ve faz geçişleri curie sıcaklığı (T_c) denilen sıcaklıkta gerçekleşir [2]. T_c 'nin altında ferroelektrik kristal, paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçiş yapar. Curie sıcaklığının üzerinde ise paraelektrik faza geçer. Yani curie sıcaklığına bağlı olarak faz ya ferroelektrik yada paraelektrik olabilir [13]. Uygulanan elektrik alan kuvveti çoğu ferroelektrik malzemede yüksek dielektrik geçirgenlik meydana getirir. Eğer sıcaklık T_c 'nin üzerine çıkmaya devam ederse Curie-Weiss yasasına göre dielektrik geçirgenlik düşer [15]. Bu yasa Denklem 2.3.'deki gibi ifade edilir:

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - \theta_c} \quad (2.3)$$

Burada A = Malzemeye bağlı katsayı, θ_c = Curie sıcaklığına yakın bir sıcaklık, ϵ_r = Dielektrik sabitini, T = Sıcaklığı ifade etmektedir.

Baryum titanat kristali için $T_c = 120^\circ\text{C}$ olup bu sıcaklığın üzerine çıktığında kristal yapı kübik olur. Eğer bu sıcaklığın altında olursa kristal yapının deforme olmasıyla iyonlar yer değiştirir ve kristal yapı tetragonal olur (Şekil 2.14.). Burada O^{2-} iyonlarına göre Ti^{+4} ve Ba^{+2} iyonları yer değiştirmiştir. Sıcaklığın azalmasıyla beraber kristal yapıda değişmektedir [15].



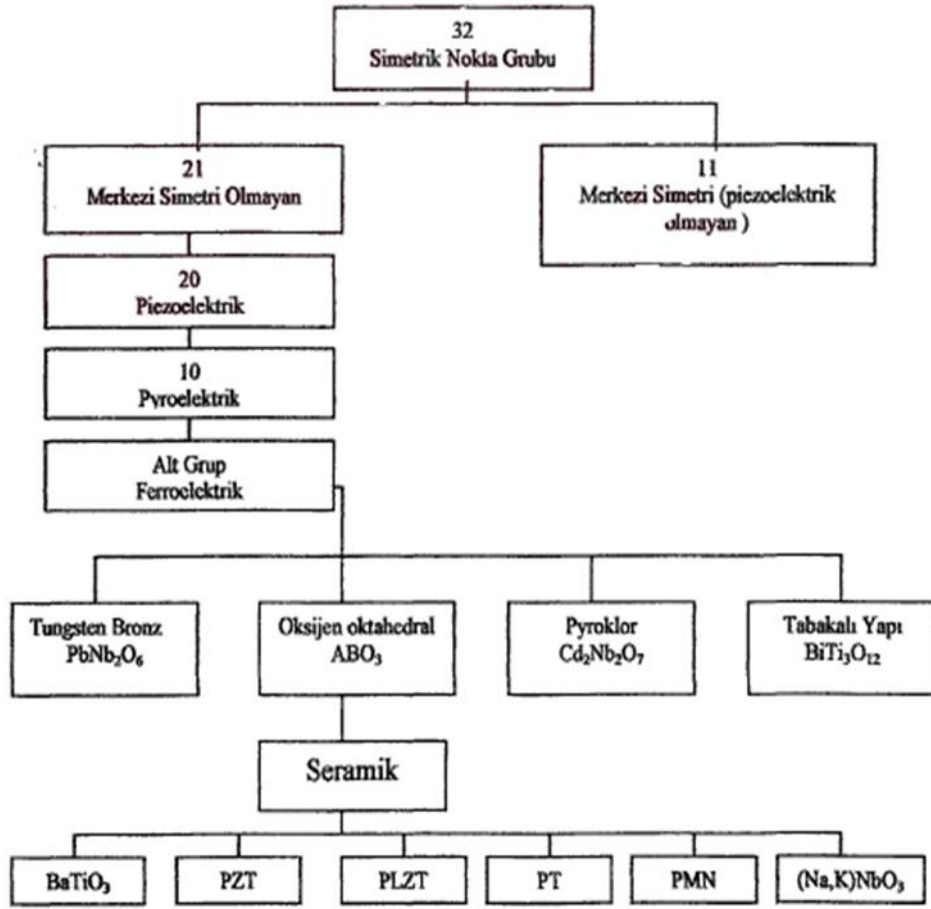
Şekil 2.14. BaTiO_3 kristalinin sıcaklığa bağlı olarak kristal yapı değişimi [15].

2.4.3. Kristal simetrileri

Kristallerin atomik yapısı 1910 yıllarından sonra geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. XRD cihazının keşfi ile kristallerin ana yapısının belirlenmesi kolaylaşmıştır. Bu önemli keşiften sonra kristal simetrileri ve sabitleri hakkında araştırmalar çoğalmıştır [13].

Kristal bilimciler tarafından uzayda bir nokta hakkında simetriyi tanımlamak için kullanılan simetri unsurları, örneğin bir birim hücrenin merkez noktası, (1) simetri merkezi, (2) dönme eksenleri, (3) ayna düzlemleri ve (4) bunların kombinasyonları. Bütün kristaller, bu simetri elemanlarından yararlanarak 32 farklı sınıf veya nokta grubuna ayrılabilirler (Şekil 2.15.). Bu 32 nokta grubu düşükten yükseğe doğru triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal (rombohedral), hegzagonal ve kübik olarak kristal şekillerine göre yediye ayrılır. 32 nokta grubunun, 21 sınıfı merkezlessimetrelik (piezoelektriklik için gerekli bir koşul) ve bunların 20'si piezoelektriktir ancak geriye kalan bir tanesi (432 nokta sınıfı) ise simetri merkezi olmamasına rağmen diğer birleştirilen simetri öğelerinden dolayı piezoelektrik değildir [20].

Bu sebepten ötürü 20 sınıftan sadece 10 tanesinde polarizasyon mekanik gerilim ile elektrik akımı altında oluşabilir. Ancak diğer 10 tanesi kendiliğinden polarizasyonludur. Bu nedenle devamlı polar ve piezoelektriktir. 10 grup içerisinde bulunan kendiliğinden polarizasyonlu ve tersinir polarizasyona sahip alt sınıflar vardır. Bu alt sınıflar piezoelektrik, ferroelektrik ve piroelektrik olmak üzere üç etki gösterebilir [2].

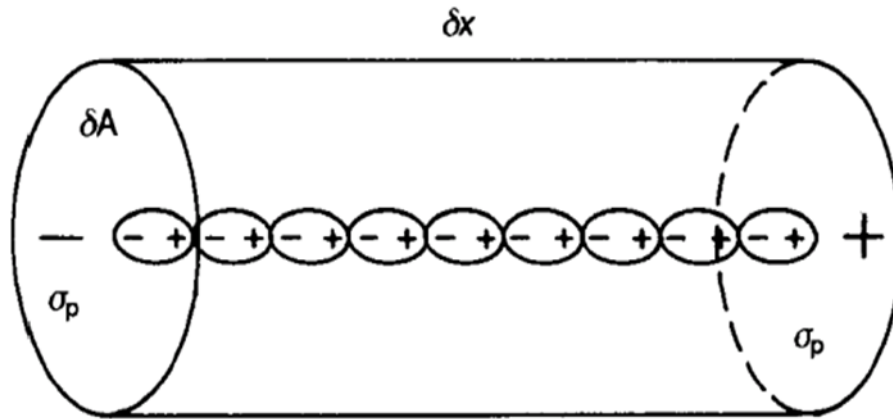


Şekil 2.15. Piezoelektrik ve alt gruplarının simetri üzerine ilişkileri [10].

2.5. Dielektrik Malzemelerin Özellikleri

Dielektrik, uygulanan bir elektrik alanının etkisi ile polarize olabilen bir elektrik izolatörüdür. Bir elektrik alanına bir dielektrik yerleştirildiğinde, bir iletken olduğu gibi, elektrik yükleri malzeme içinden akamaz ancak dielektrik polarizasyona neden olan ortalama denge konumlarından sadece biraz kayar. Dielektrik polarizasyon nedeniyle pozitif yükler alan boyunca yer değiştirir ve negatif yükler ters yönde kayar. Bu, dielektrik içindeki harici alana kısmen telafi eden bir iç elektrik alanı yaratır. Bir dielektrik zayıf bağlanmış moleküllerden oluşuyorsa, bu moleküller sadece polarize olmazlar, aynı zamanda simetri eksenleri alana hizalanacak şekilde yeniden yönlendirilirler [21].

Dielektrik malzemeler elektriği iletmez ancak uygulanan elektrik alandan etkilenir. Dielektrik Malzemeler uygulama alanı olarak yalıtkanlar ve kondansatörler olmak üzere ikiye ayrılır. Yalıtkan olmasının avantajı elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [6]. Kapasitörün amacı ise elektrik yükünü depo etmektir. Bu tür malzemeler yüksek yalıtkanlık özelliklerine sahip oldukları için akımı iletmezler fakat elektrik alana maruz kaldıklarında tamamen duyarsızda olamazlar. Dielektrik malzemelerin valans ve iletkenlik bandları arasında oldukça geniş bir enerji aralığı bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı bu malzemeler yüksek bir elektriksel özdirence sahiptir [10]. Şekil 2.16.'da elektrik alana maruz kalan bir dielektrik malzeme görülmektedir.



Şekil 2.16. Elektrik alana maruz kalan dielektrik malzeme [5].

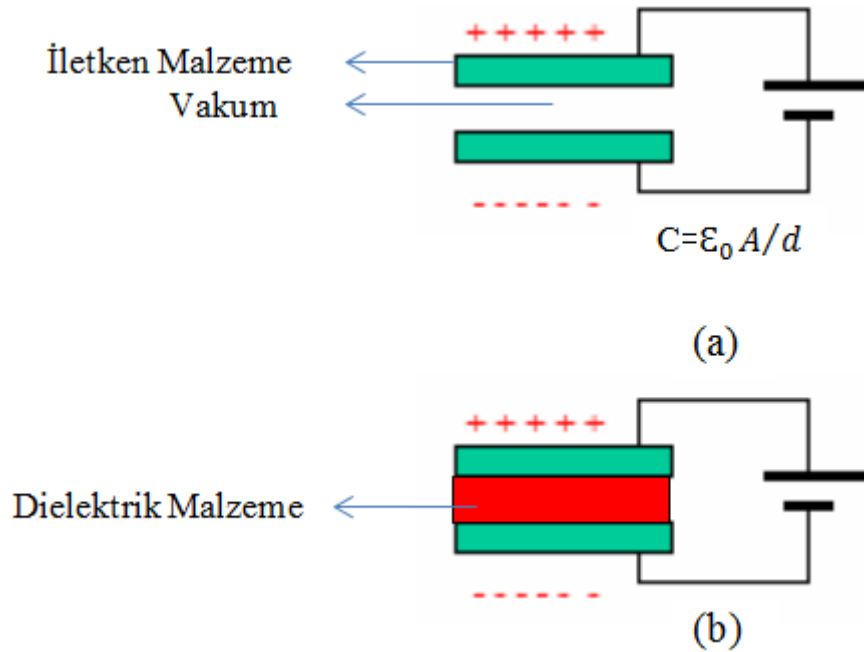
2.5.1. Dielektrik sabiti

Malzemeler için önemli bir özellik olan dielektrik sabiti malzemenin elektrik alana maruz bırakıldığında yükleri depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür [11]. Buna bağlı dielektrik sabiti denir. Bu sabit bağlı geçirgenlik olarakta isimlendirilir ve K ile gösterilir. Elektriksel alandan dolayı oluşan elektriksel kutuplaşma, malzeme yüzeyine koyulan elektrotlarla elektriksel yük birikimine neden olur. Dielektrik malzemelerde kalıcı kutuplaşma olursa yük birikimi kendiliğinden oluşacaktır. Eğer kalıcı kutuplaşma yoksa malzemeye elektriksel alan uygulanınca kutuplaşma gerçekleşecektir [10].

Dielektrik sabiti formülasyonu Denklem 2.4.'te gösterilmektedir;

$$K = \epsilon_r \times \epsilon_0 = \frac{C \times t}{A} \quad (2.4)$$

Burada K = Bağıl geçirgenliği, ϵ_0 = Vakumun geçirgenliği ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r = Malzemenin dielektrik sabiti, C = Kapasitans (F), t = Elektrotlar arasındaki mesafe (m), A = Elektrotların yüzey alanını (m^2) ifade etmektedir [22]. Dielektrik sabiti ve kutuplama arasındaki ilişki birbirine paralel olan iki plaka kapasitörü örneği ile açıklanabilir. Şekil 2.17a.'da görüldüğü gibi aralarındaki mesafe d olan A alana sahip paralel iki metal plaka ve bu iki metal plakanın arasında vakum olan bir deney düzeneği oluşturulur. Deney düzeneği bir voltaj kaynağına bağlanır ve devre tamamlandıktan sonra kapalı akım sistemi kısa bir süreliğine elektrik akımını yükseltip hızla sıfıra düşmesine sebep olacaktır [5].



Şekil 2.17. (a) Vakum ortamında birbirine paralel olan plakalar arası mesafesi d ve alanı A olan iki plaka bir voltaj kaynağına bağlanması ile devrenin oluşumu, (b) birbirine paralel olan plakalar arasına bir dielektrik malzemenin konulması ile devre oluşumu [5].

Burada $Q = C.V$, Q = Depolanmış yük (Coulomb), C = Kapasitans (Farad), V = Uygulanan Voltajı ifade etmektedir.

Ayrı voltajlarda tekrarlanan deneyler sonucunda $Q = C.V$ eşitliğinde görüldüğü gibi $Q - V$ arasında lineer bir ilişki gözlenmektedir. Eğer bir dielektrik malzeme (katı, sıvı veya gaz) birbirine paralel olan plakalar arasına Şekil 2.17b.'de görüldüğü gibi yerleştirilir ve deney tekrarlanırsa akım dış devreden geçer plakalarda depolanır ve zamanla artar. Ayrı voltajlarda kapasitörün toplam yükü uygulanan voltaja göre bir grafiği çizilince yine lineer fakat vakumlu sisteme göre daha dik bir eğim elde edilir [11].

2.5.2. Dielektrik kayıplar

Dielektrik kayıp, alternatif akıma uğrayan bir malzemede mekanik enerjinin elektriksel enerjiye dönüşmesi esnasında kaybolan enerjiyi tanımlar [4]. Voltaj ile akım arasındaki faz açısının 90° olması lazımken gerçek malzemelerde bu açı 90° değildir. Böylelikle malzemelerde sonlu bir direnç olduğu görülmektedir ve buda kayıpların varlığını gösterir [5]. Dielektrik kayıpların kaynağı, elektrik alanı ve elektrik kaydırma vektörleri arasındaki gecikmeye bağlı olarak da düşünülebilir. Toplam dielektrik kayıp, içsel ve dışsal kayıpların toplamıdır. İçsel dielektrik kayıplar, kristal yapısına bağlı olan kayıplardır. Dışsal dielektrik kayıplar, kirlilikler, mikroyapısal kusurlar, tane sınırları, gözeneklilik, mikro çatlaklar, düzensizlik, rastgele kristalit yönelme, dislokasyonlar, boşluklar v.b. gibi kristal kafes kusurlarından kaynaklanır ve bu nedenle prensip olarak doğru malzeme işleme ile minimuma indirilebilir veya azaltılabilir. Farklı kusur tiplerine bağlı kayıplar, frekans ve sıcaklık bağımlılığının farklı olduğunu göstermektedir [21]. Gecikme (kayıp) açısı δ olarak tanımlanır ve gecikme miktarı yani dielektrik kayıp $\tan \delta$ olur. $\tan \delta$ kayıp tanjantı olarak ifade edilir ve $(K'') / (K')$ 'e eşittir. Burada K' relatif dielektrik sabitidir ve K'' relatif kayıp faktörü olarak tanımlanır [23].

2.5.3. Polarizasyon mekanizmaları

Dielektriklerde temelde dört polarizasyon mekanizması vardır. Bunlar;

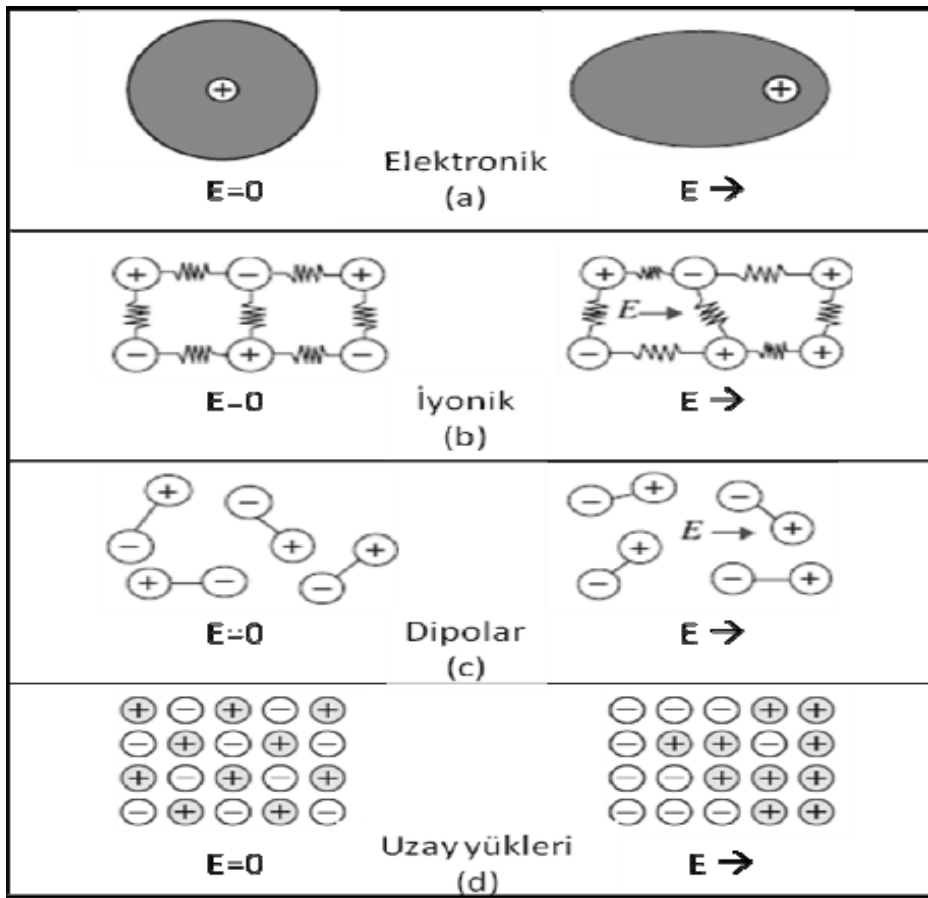
Elektronik Polarizasyon : Uygulanan elektrik alan ile atomdaki elektronların, atom çekirdeğine göre nispeten daha fazla yer değiştirmesi ile oluşur. Elektronlar elektrik alanın pozitif olduğu bölgelere yönelirler. Bundan dolayı atom geçici uyarılmış dipol gibi davranır [2]. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında çekirdekler ve elektronlar orijinal dağılımlarına geri dönerler buna bağlı olarak polarizasyon ortadan kalkar. Bu polarizasyonda yüklerin yer değiştirme miktarları çok düşüktür ve bu sebepten dolayı diğer polarizasyon türlerine göre toplam polarizasyon miktarı en düşüktür. Bu türdeki polarizasyon tüm dielektrik malzemelerde gerçekleşir [10].

İyonik Polarizasyon : Bu polarizasyon türü yalnızca iyonik olan malzemelerde gerçekleşir. Uygulanan bir elektrik alan, katyonları bir yönde ve anyonları zıt yönde yer değiştirir ve net dipol momenti oluşturur [21]. Elektrik alan yönünde yönelmeler meydana gelir böylelikle geçici olarak uyarılmış dipoller malzeme boyutlarında değişime sebep olabilir. Fakat dipol momenti küçük olduğu için yer değişimi de buna bağlı olarak küçüktür. İyon yer değişimleri genellikle 10 - 100 Å aralığındadır [2].

Moleküler (Yönsel) Polarizasyon : Bu polarizasyon türü dışsal elektrik olmadığında kalıcı dipol momente sahip parçacıklardan oluşan dielektrik malzemelerde görülür. Elektrik alan uygulandığında dipoller elektrik alan yönünde yönelirler. Bu yönelme herhangi bir cismin dönmesine benzer [24]. Elektrik alan kaldırıldığında dipoller yönelmiş halde kalarak polarizasyona sebep olurlar. Bu türdeki polarizasyonlar su ve asimetrik birimlere sahip organik polimerlerde bulunur [6].

Uzay yükü Polarizasyon : Bu polarizasyonda elektrik alan yük taşıyıcıların uzak yerlere taşınmasına sebep olur. Bu tür polarizasyonlar yükün hareketi ile malzemenin bazı bölgeleri artı (+) ile yüklenirken diğer bölgeleri eksi (-) ile yüklenmesi sonucu meydana gelir [6].

Yük taşıyıcı iyonlar herhangi bir engelle karşılaşmıyca kadar hareket etmeye devam ederler. Frekans aralığı 10⁴ - 10⁵ Hz aralığında dielektrik sabiti K'ya katkı sağlar [15].

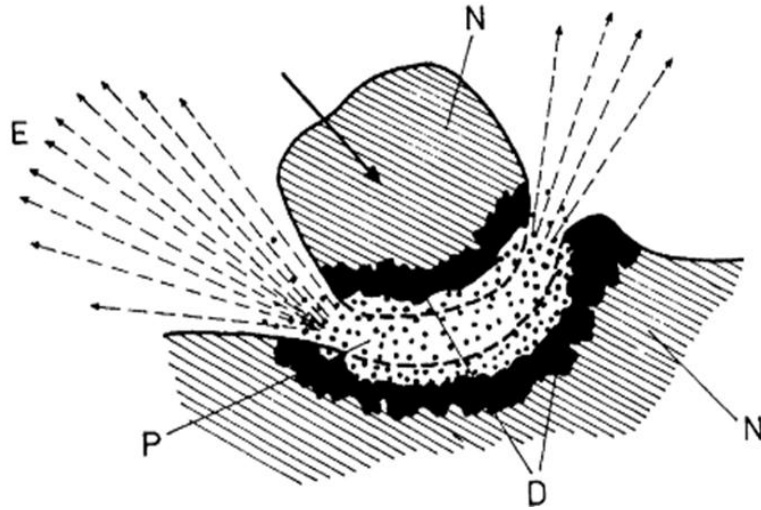


Şekil 2.18. Polarizasyon mekanizmaları [11].

BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Giriş

Mekanokimya altmışlı yıllarda Thiessen adında bir araştırmacı tarafından ilk model olan Magma-Plazma Modeli ile ileri sürülmüştür. Bu modelde birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında yüksek miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış bölgelerinin, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize olan özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 3.1.). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000°C'nin üstüne erişebilir. Thiessen enerji seviyesinin yükseldiği esnada veya işlem biter bitmez partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlara yol açmıştır [25].



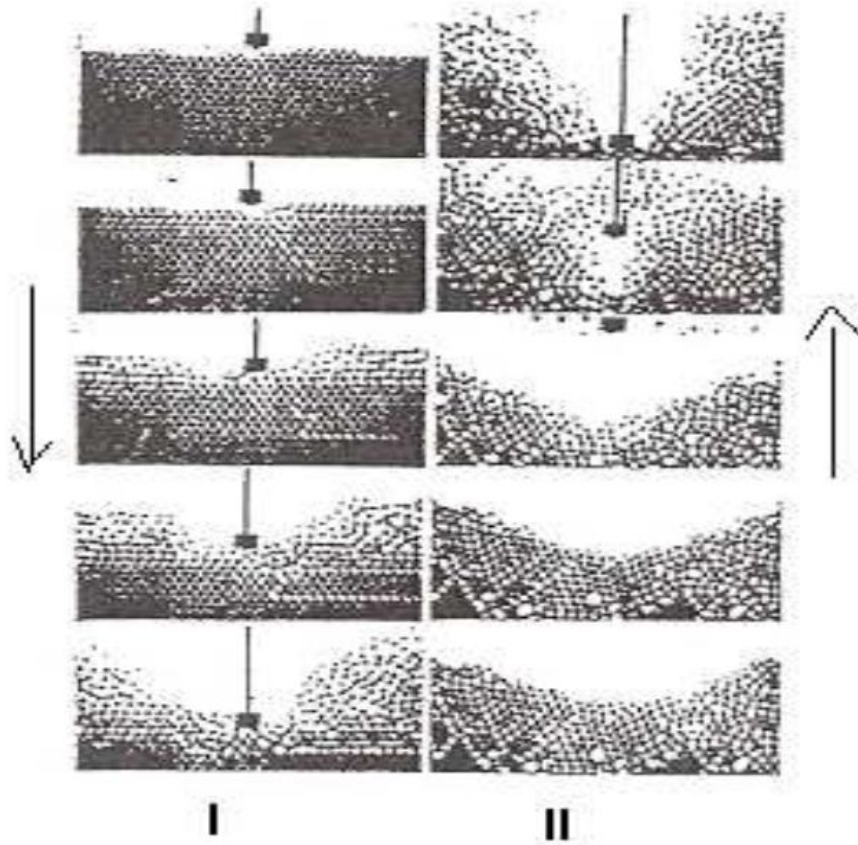
Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli, E- exoemiyon, N- normal yapı, P- plazma, D- düzensiz yapı [25].

Mekanik aktivasyon sonucunda çok sayıda tahrik prosesi meydana gelir ve bunlar farklı gevşeme zamanıyla karakterize edilirler (Tablo 3.1.).

Tablo 3.1. Mekanik olarak aktive edilmiş katların tahrik proseslerinin gevşeme süreleri [25].

Tahrik Prosesleri	Gevşeme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma(sürtünmeyle plazma)	$< 10^{-7}$ sn
Gazlı deşarj	$\sim 10^{-7}$ sn
Sıcak spotlar	$10^{-3} - 10^{-4}$ sn
Elektrostatik şarj	$10^2 - 10^5$ sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	$10^{-6} - 10^5$ sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	$10^{-7} - 10^3$ sn
Latis hataları	$10^{-7} - 10^6$ cm/sn
Dislokasyon hareketi	10^5 sn
Latis vibrasyonu	$10^{-9} - 10^{-10}$ sn
Kırılma oluşumu	$10 - 10^3$ cm/sn
Taze yüzey	$1 - 10^2$ sn ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa'da)
Metastabil hallerin yaşam süresi	$<10^{-6}$ sn (10^5 Pa'da)

Thiessen, bireysel reaksiyonları başlatan tahrik proseslerine göre tribokimyasal reaksiyonların sınıflandırılmasının değerini ve bu tahrik proseslerini zamansal olarak alt gruplara ayırma değerini göstermiştir. 1983 yılında Berlin'de mekanokimya üzerine yapılan ilk konferanslardan birinde thiessen, darbe geriliminin farklı evrelerini küresel bir modelle göstermiştir (Şekil 3.2.). Bu basitleştirme modeliyle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkışı ile oluştuğu gösterilebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplazma olarak adlandırılır. Triboplazma, sürtünme ile plazma oluşumdur. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açıdan geliştirildi [25].



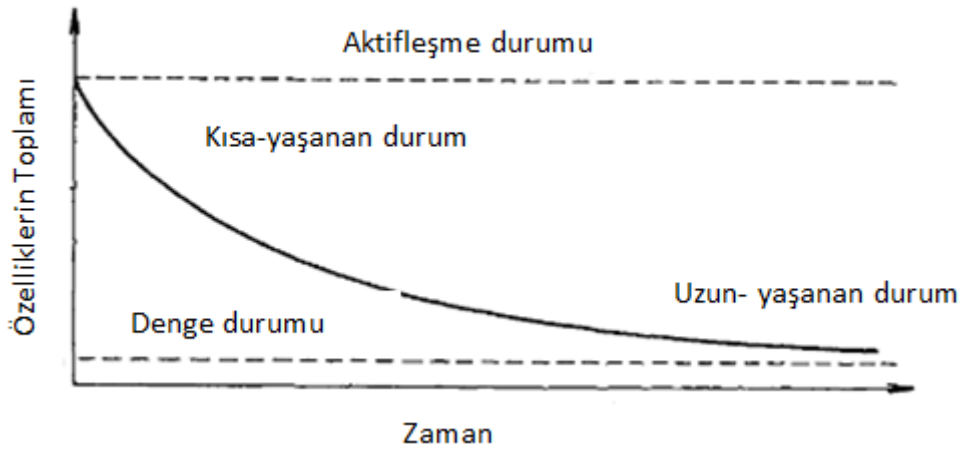
Şekil 3.2. Küresel modellerle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓-katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması) [25].

3.1.1. Mekanik aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi Smekal isimli bir bilim adamı tarafından tanıtılmış olup değişmeden kalan bir katının tepkimeye girme kabiliyetinde bir artış içeren proses olarak nitelendirilir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim olursa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin isimli bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç esas görüş noktasından yola çıkarak izah etmektedir. Bunlar yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal hareketlilik. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine eş zamanlı olarak etki etmektedir. Butjagin mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon yeteneğinde bir artış olarak tanımlamaktadır [25].

Bununla birlikte, katıların reaktivitesinde yapısal gevşeme önemli bir rol oynamaktadır. Ljachov adlı bilim adamı aktivasyon yoluyla mekanik kuvvetlerin etkisini kesen sonra yavaş yavaş değişen durumların kavramını tanımladı. Burada eğrinin farklı kısımları farklı karakteristik zamanlarda gevşeme olan durumlara karşılık gelir. Ljachov, aktif katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi yayınladı (Şekil 3.3.).



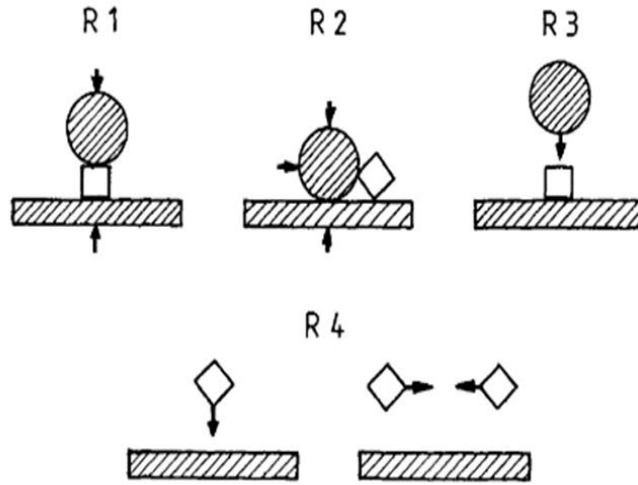
Şekil 3.3. Mekanik olarak aktive edilmiş durumun genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisi [25].

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu mekanokimyanın proseslerinden biridir. Mekanokimya günümüzde oldukça geniş bir uygulama alanına sahip bir bilimdir. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi başlıca sayılabilir. Ayrıca mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurji alanında özel bir öneme sahiptir [26].

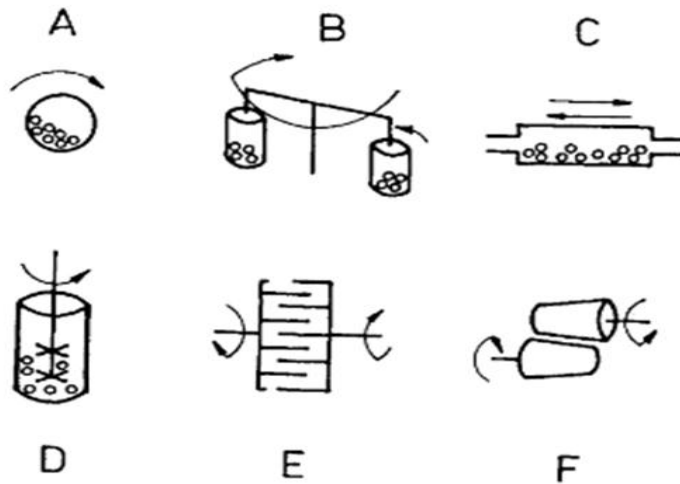
Günümüzde Heinicke isimli bilim adamının tarifi geniş çapta kabul görmektedir. Heinicke “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamıştır [26].

3.1.2. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar

Mekanik aktivasyonu çok aşamalı karakteri, farklı çalışma sistemlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim türleri, sıkıştırma, kesme (aşınma), çarpma (darbe) ve çarpışmadır. Mekanik aktivasyon için gerilim (Şekil 3.4.) ve değirmen tipleri (Şekil 3.5.) gösterilmiştir [25].



Şekil 3.4. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1- sıkıştırma, R2- kesme (aşınma), R3- çarpma (darbe), R4- çarpışma [25].



Şekil 3.5. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri ve gerilim tipleri, A- Bilyalı değirmen (R1-R4), B- Gezegenel değirmen (R1-R4), C- Titreşimli değirmen (R1-R4), D- Karıştırmalı bilyalı değirmen-atritör (R1-R4), E- Mil değirmeni (R4) ve F- Haddeli Değirmen (R1-R2) [25].

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

1. Değirmen Tipi
2. Öğütme Ortamı Tipi (Bilya, Çubuk vb.)
3. Öğütme Malzemesi (Paslanmaz Çelik, Tungsten Karbür, Zirkonyum Oksit, Alüminyum Oksit, Silikon Nitrit vb.)
4. Öğütme Atmosferi (Hava, İnert Gaz, Redükleyici Gaz)
5. Öğütme Türü (Kuru veya Yaş)
6. Bilya /Aktive Olacak Malzeme Boyutu Oranı
7. Bilya /Aktive Olacak Malzeme Ağırlık Oranı
8. Öğütme Sıcaklığı
9. Değirmen Hızı
10. Öğütme Zamanı [25].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

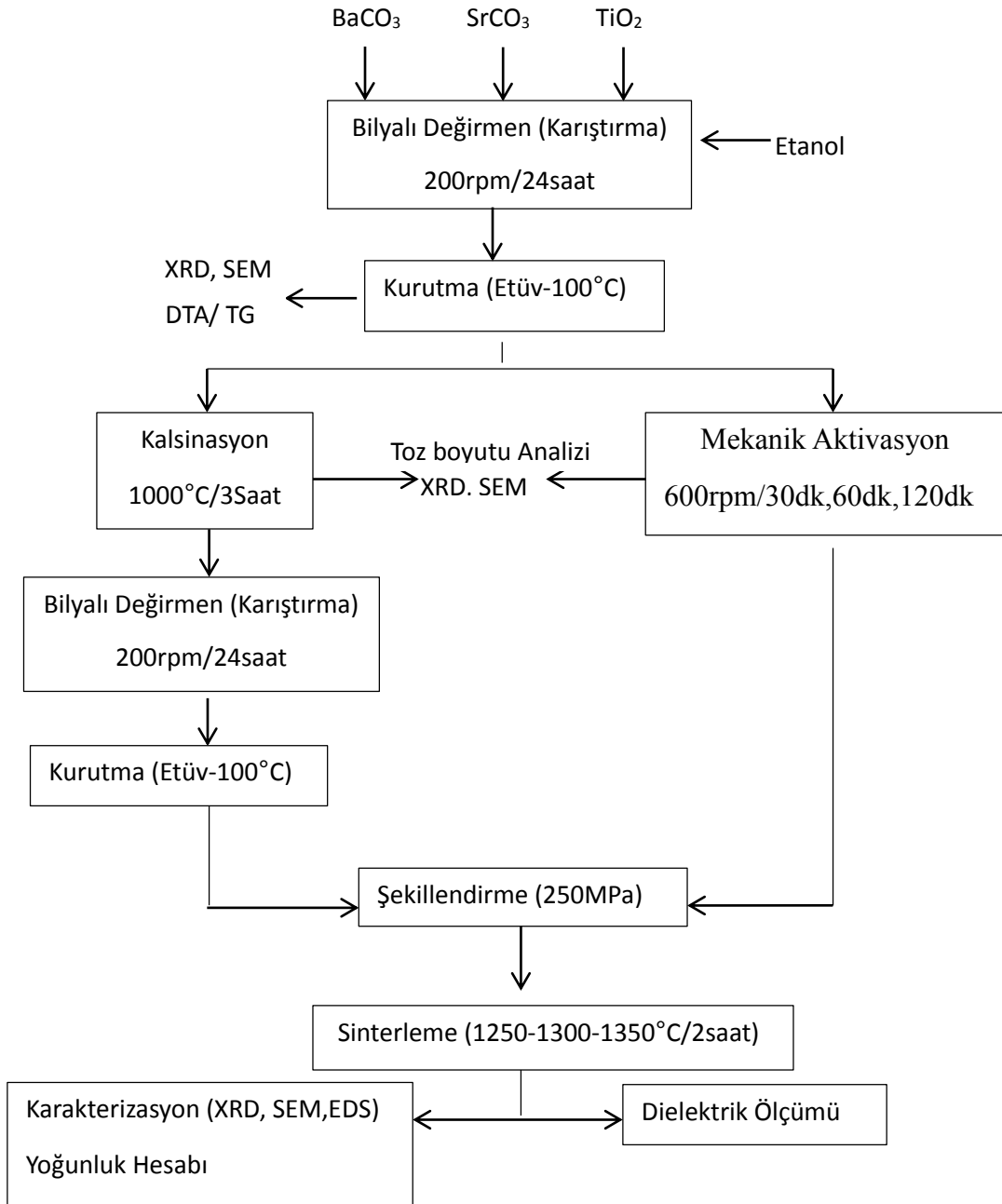
Mevcut çalışmada farklı oranlarda katılan BaCO_3 (%99 saflıkta Fluka), SrCO_3 (%98+, saflıkta Aldrich) ve TiO_2 (%99 saflıkta Riedel-de Haën) tozların 200 devirde 24 saat bilyalı değirmende karıştırıldıktan sonra elde edilen tozlar farklı üretim aşamasına tabi tutulmuştur.

Birinci yöntemde karıştırılan tozlar 1000°C 'de 3 saat kalsine işlemine tabi tutulmuştur.

İkinci yöntemde ise karıştırılan tozlar 30, 60 ve 120 dakika süre ile mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur.

Her iki yöntemle üretilen karışım tozları 250 MPa basınç altında pres yardımıyla şekillendirilip bir form kazandıktan sonra 1250°C , 1300°C ve 1350°C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenme işleminden sonra seramikler karakterize edilmiş ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

Her iki yöntem içinde $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ formülasyonunda molce Sr oranı 0,1, 0,3 ve 0,5 değerleri kullanılarak karışım reçeteleri oluşturulmuştur. Üretim akım şemasında bu iki farklı yöntem gösterilmiştir (Şekil 4.1.).

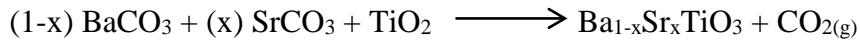


Şekil 4.1. Üretim akım şeması

4.2. Deney Numunelerin Hazırlanması

4.2.1. Reçetelerin hesaplanması

Reçeteler BaCO_3 (%99 saflıkta Fluka), SrCO_3 (%98+, saflıkta Aldrich) ve TiO_2 (%99 saflıkta Riedel-de Haën) tozlarından oluşmaktadır. Genel kimyasal formülasyonu aşağıda gösterildiği gibidir.

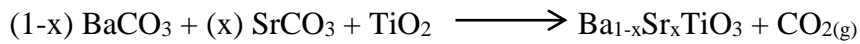


$$M_A \text{BaCO}_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

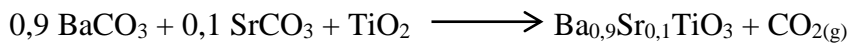
$$M_A \text{SrCO}_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{TiO}_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

Kalsinasyon işleminde kullanılmak üzere 40 gr $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ tozu hazırlamak için reçeteler hesaplanmıştır;



Reçete 1 (x = 0,1 için) :



$$M_A \text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3 = 228,2233 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{BaCO}_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{SrCO}_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{TiO}_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{40}{228,2233} = 0,17527 \text{ mol}$$

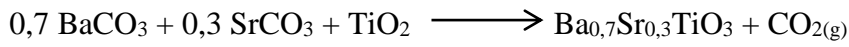
40 gr $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ için;

$$\text{BaCO}_3 = 0,9 \times 0,17527 \times 197,34 = 31,1290 \text{ gr}$$

$$\text{SrCO}_3 = 0,1 \times 0,17527 \times 147,63 = 2,5875 \text{ gr}$$

$$\text{TiO}_2 = 1 \times 0,17527 \times 79,9 = 14 \text{ gr gerekmektedir.}$$

Reçete 2 (x = 0,3 için) :



$$M_A \text{ Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3 = 218,2819 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ BaCO}_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ SrCO}_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ TiO}_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{40}{218,2819} = 0,18325 \text{ mol}$$

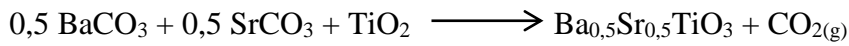
40 gr $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ için;

$$\text{BaCO}_3 = 0,7 \times 0,18325 \times 197,34 = 25,3138 \text{ gr}$$

$$\text{SrCO}_3 = 0,3 \times 0,18325 \times 147,63 = 8,116 \text{ gr}$$

$$\text{TiO}_2 = 1 \times 0,18325 \times 79,9 = 14,64 \text{ gr gerekmektedir.}$$

Reçete 3 (x = 0,5 için) :



$$M_A \text{ Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3 = 208,3405 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ BaCO}_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ SrCO}_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A \text{ TiO}_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{40}{208,3405} = 0,192 \text{ mol}$$

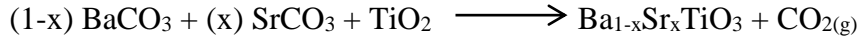
40 gr $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ için;

$$\text{BaCO}_3 = 0,5 \times 0,192 \times 197,34 = 18,9446 \text{ gr}$$

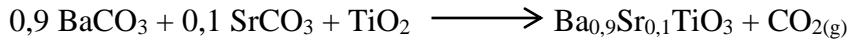
$$\text{SrCO}_3 = 0,5 \times 0,192 \times 147,63 = 14,1725 \text{ gr}$$

$$\text{TiO}_2 = 1 \times 0,192 \times 79,9 = 15,3408 \text{ gr gerekmektedir.}$$

Mekanik aktivasyonda kullanılmak üzere 45 gr $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ tozu hazırlamak için reçeteler hesaplanmaktadır;



Reçete 4 (x = 0,1 için) ;



$$M_A Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3 = 228,2233 \text{ gr/mol}$$

$$M_A BaCO_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A SrCO_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A TiO_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{45}{228,2233} = 0,1972 \text{ mol}$$

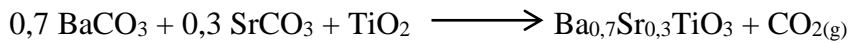
45 gr $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ için;

$$BaCO_3 = 0,9 \times 0,1972 \times 197,34 = 35,024 \text{ gr}$$

$$SrCO_3 = 0,1 \times 0,1972 \times 147,63 = 2,9113 \text{ gr}$$

$$TiO_2 = 1 \times 0,1972 \times 79,9 = 15,7563 \text{ gr gerekmektedir.}$$

Reçete 5 (x = 0,3 için) ;



$$M_A Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3 = 218,2819 \text{ gr/mol}$$

$$M_A BaCO_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A SrCO_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A TiO_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{45}{218,2819} = 0,2061 \text{ mol}$$

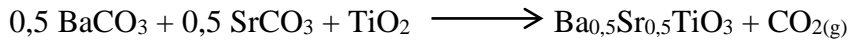
45 gr $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ için;

$$BaCO_3 = 0,7 \times 0,2061 \times 197,34 = 28,4702 \text{ gr}$$

$$SrCO_3 = 0,3 \times 0,2061 \times 147,63 = 9,128 \text{ gr}$$

$$TiO_2 = 1 \times 0,2061 \times 79,9 = 16,4674 \text{ gr gerekmektedir.}$$

Reçete 6 (x = 0,5 için) :



$$M_A Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3 = 208,3405 \text{ gr/mol}$$

$$M_A BaCO_3 = 197,34 \text{ gr/mol}$$

$$M_A SrCO_3 = 147,63 \text{ gr/mol}$$

$$M_A TiO_2 = 79,9 \text{ gr/mol}$$

$$n = \frac{45}{208,3405} = 0,216 \text{ mol}$$

45 gr $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ için;

$$BaCO_3 = 0,5 \times 0,216 \times 197,34 = 21,3127 \text{ gr}$$

$$SrCO_3 = 0,5 \times 0,216 \times 147,63 = 15,9440 \text{ gr}$$

$$TiO_2 = 1 \times 0,216 \times 79,9 = 17,2584 \text{ gr gerekmektedir.}$$

4.2.2. Reçetelerin hazırlanması

Hesaplanan reçetelerde başlangıç malzemesi olarak $BaCO_3$ (%99 saflıkta Fluka), $SrCO_3$ (%98+, saflıkta Aldrich) ve TiO_2 (%99 saflıkta Riedel-de Haën) tozları kullanılmıştır. Oluşturulan reçetelere göre tozların hassas terazi ile tartımı yapılarak karışıma hazır hale getirilir.

Bilyalı değirmen (ball milling)'de tozları karıştırmak için kullanılan plastik kabın üçte birine zirkonya esaslı bilyalar, üçte birine hesaplanmış toz miktarları ve kalan üçte birlik kısma ise etanol doldurularak karışımlar hazır hale getirilmiştir.

Bilyalı değirmen (MSE marka)'de 200 devirde 24 saat boyunca hazırlanan karışımlar döndürülerek homojen bir karışım elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE markalı karıştırıcı (ball milling)

Karışım için kullanılan plastik kap 200 devirde 24 saat boyunca döndürüldükten sonra MSE markalı karıştırıcıdan alınmıştır. Oluşan homojen karışımı etüv'de 100°C'de kurutma işlemine tabi tutarak karışım tozları hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Binder marka etüv fırını

Bu hazırlanan karışım tozlarından reçete 1, reçete 2 ve reçete 3 kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra karakterize edilmiş (XRD, SEM vb.); reçete 4, reçete 5 ve reçete 6 ise mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra karakterizasyonları (XRD, SEM vb.) yapılmıştır.

4.2.3. Kalsinasyon işlemi

Hazır hale gelen reçete 1, reçete 2 ve reçete 3 karışımları 1000°C'de 3 saat kalsinasyon (Nabertherm) işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.4.). Bu işlem sonunda karışımda bulunan nem ve karbondioksit gibi maddelerin uzaklaşması sağlanmıştır. Böylece katı hal sentezi ile $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ oluşumu meydana gelebilecektir.



Şekil 4.4. Kalsinasyonun gerçekleştiği Nabertherm markalı ısıtma fırını

4.2.4. Mekanik aktivasyon işlemi

Hazır hale gelen reçete 4, reçete 5 ve reçete 6 karışımlarına kalsinasyon işlemi uygulanmamıştır. Bu karışımlar etüvden sonra direkt mekanik aktivasyona tabi tutulmuşlardır.

Mekanik aktivasyon olacak tozlar Fritsch (Pulverisette Mono Mill 6) marka gezegensel değirmende, WC (tungsten karbür) kap ve aynı malzemeden oluşan 10 mm çapındaki bilyalar kullanılarak mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5.).

Kap içine koyulan toz miktarının hesaplanması;

Toz/bilya ağırlık oranı 1/20 olacak şekilde hesaplanır. Burada bilyanın ağırlığı 8gr'dır. Kullanılan bilya sayısı ise 39'dur. Böylece kullanılan bilyaların ağırlığı (8gr x 39 bilya) 312gr olmaktadır.

$Toz/312 = 1/20$, eşitliğinden toz miktarı 15,6 gr olarak hesaplanmıştır.

Kabın içine bilyaları ve hesaplanmış toz miktarını koyduktan sonra dönme hızı 600 rpm olacak şekilde 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem reçete 4, reçete 5 ve reçete 6 için ayrı ayrı yapılmaktadır.



Şekil 4.5. Mekanik Aktivasyon işlemi için kullanılan gezegensel değirmen [26].

4.2.5. Toz (Tane) boyutu analizi

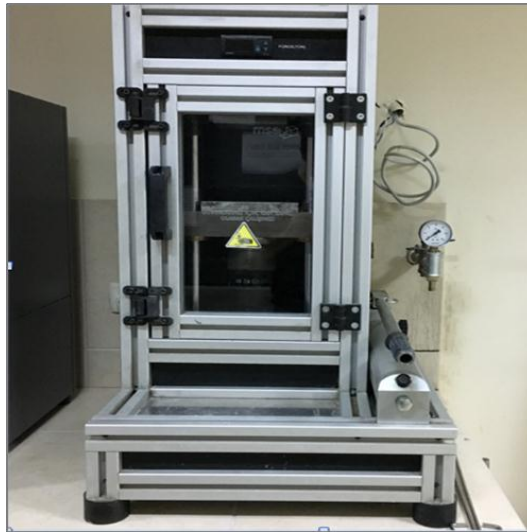
Kalsinasyon işlemi görmüş (reçete 1, reçete 2 ve reçete 3) ve mekanik aktivasyon olmuş (reçete 4, reçete 5 ve reçete 6) tozlarının toz boyut analizi, Microtrac S3500 marka lazer toz boyut analizi cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Toz boyut analizi cihazı Microtrac S3500

4.2.6. Şekillendirme (Presleme) işlemi

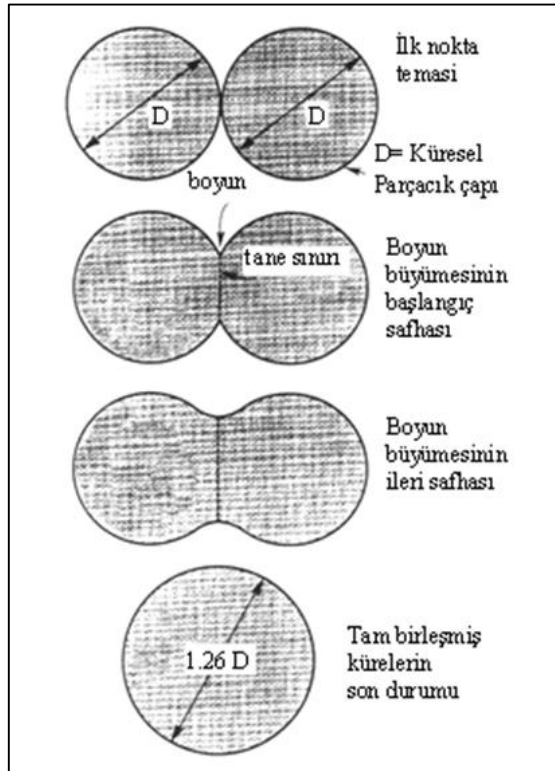
Kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş tozlar ile mekanik aktive edilmiş tozların MSE marka manuel pres (Şekil 4.7.) ile 10 mm çapında silindirik çelik bir kalıpta 250 MPa basınç altında preslenmiştir. Şekillendirme işlemi her bir toz karışımı için 0,8 gr'lık tartımlar alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. Deneysel çalışmalarda kullanılan MSE marka manuel pres

4.2.7.Sinterleme işlemi

Tozları şekillendirdikten sonra sinterleme işlemine tabi tutulmasının amacı mukavemet olarak dayanıksız olan numunelere belli sıcaklıklar uygulanarak ve bu sıcaklıklarda belli bir süre beklenerek mukavemet kazandırmaktır. Teorik olarak bu işlem Şekil 4.8.'de gösterildiği gibi gerçekleşir.



Şekil 4.8. Çift-küre sinterleme modeli [27].

Şekillenmiş tozların 1250°C , 1300°C ve 1350°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu sinterlenme işlemi Nabertherm marka ısıtma fırınında $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma ve soğutma hızlarında yapılmaktadır (Şekil 4.9a.).

Sinterleme işlemi sonucunda mukavemet kazanan numunelerin görüntüsü Şekil 4.9b.'de görülmektedir.



Şekil 4.9. (a) Sinterlemenin gerçekleştiği ısıtım fırını, (b) Sinterleme olmuş numunelerin makro görüntüsü

4.3. Yoğunluk Ölçümleri

Sinterleme işleminden sonra numunelerin yoğunluklarının ölçümü Arşimet (Archimedes) yoğunluk ölçüm metodu kullanılarak bulunmaktadır. Sinterlemeden sonra numunelerin kuru ağırlığı (W_k) hassas terazide tartıldıktan sonra saf suda 4 saat boyunca kaynatılma işlemine tabi tutuldu. Bu işlem WiseStir marka elektrikli ısıtıcı yardımı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10a.).

Numuneleri 4 saat kaynatma işleminden sonra saf sudaki asılı ağırlığı (W_a) ve yağ ağırlığı (W_d) tartılarak bulunmuştur (Şekil 4.10b.).

Arşimet yoğunluk hesabı Denklem 4.1., Denklem 4.2. ve Denklem 4.3. kullanılarak bulunmaktadır;

$$Yığınsal (bulk) yoğunluk = \frac{W_k}{W_d - W_a} \times \rho_s \quad (4.1)$$

Burada; ρ_s = Suyun yoğunluğu (1 gr/cm³), W_k = Numunenin kuru ağırlığı, W_d = Numunenin yaş ağırlığı, W_a = Numunenin asıltı ağırlığını ifade etmektedir.

$$\% \text{ Relatif Yoğunluk} = \frac{\rho_b}{\rho_t} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Toplam gözenek} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada; ρ_b = Arşimet metoduyla ölçülen bulk yoğunluk (gr/cm³), ρ_t = Teorik yoğunluk (gr/cm³), formülleriyle yoğunluklar hesaplanmaktadır [28].

Baryum Stronsiyum Titanat (BST)'in teorik yoğunluğu 5,68 gr/cm³'tür [29,30].



Şekil 4.10. (a) WiseStir marka elektrikli ısıtıcı, (b) Precisa marka hassas terazi

4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Mevcut çalışmada hazır hale gelen BST tozlarının DTA analizleri (Netzsch Marka STA 449 Model) yapılmıştır. BST tozlarının DTA analizleri 1200°C sıcaklığa kadar 10, 15 ve 20°C/dk. ısıtma hızlarında referans numune olarak inert alümina kullanılarak alümina potalar içerisinde analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11.).



Şekil 4.11. Deneysel çalışmalarda kullanılan Netzsch marka DTA/TG analiz cihazı

DTA analizinin amacı; incelenecek malzemeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelecek olan ekzotermik veya endotermik reaksiyonların gerçekleşecekleri sıcaklıkları belirlemektir. Eğer yapılan analizde ekzotermik reaksiyon olursa bu olay organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıkta yeni bir faz oluşması ve amorf maddelerin kristallenmesi sebebiyle meydana gelir. Endotermik reaksiyonlarda ise su kayıpları, kristal bozulması ve CO₂ veya SO₂ kayıpları nedeniyle meydana gelir [26].

DTA analiz cihazı ayrıca TG (Termo-Gravimetrik Analiz) eğrisinide bize sunmaktadır. TG analizi malzemenin sıcaklığa bağlı olarak bünyesinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşacak ağırlık kayıplarını gösteren bir analiz tekniğidir. Bu ağırlık kayıplarının nedeni fiziksel veya kimyasal su ve gaz çıkışı olabilir. TG eğrisi bu oluşan kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılmaktadır [26].

4.5. X-Işınları Difraksiyon Analiz Cihazı (XRD)

Mevcut çalışmada üretilen tüm tozlara ve sinterleme işlemi uygulanmış tüm numunelere üst yüzeyleri zımparalandıktan (SiC1000) sonra XRD analizi yapılmıştır. XRD analizlerinde dalga boyu $\lambda=1,54059\text{\AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılmış ve tarama açısı (2θ) 0 ile 90° aralığında olup, $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızında analizler gerçekleştirilmiştir.

Bu analizde RIGAKU marka D/MAX/2200/PC model X-ışınları difraktometresi cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mevcut çalışmada oluşan tüm tozların SEM görüntüleri incelenmiştir. Ayrıca sinterleme işleminden sonra numunelerin üst yüzeyleri 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımparalarla zımparalanmış olup bu işlemden sonra elmas solüsyonla yüzeyi parlatılmıştır. Parlatılan numuneler sinterleme sıcaklığının 50°C altında 20dk. boyunca termal dağlama işlemine maruz bırakılmıştır. Termal dağlama olan numunelerin yüzeyi elektronların yığılmasını önlemek amacıyla altın kaplanarak SEM görüntüleri incelenmiştir. SEM analizi JEOL 6060 LV model bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13.).

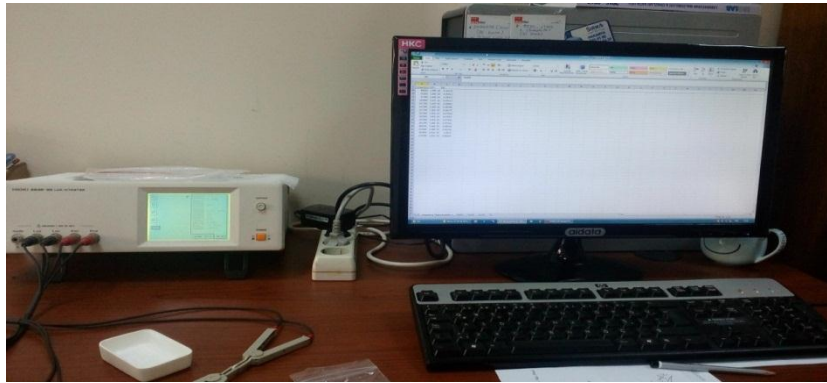
SEM aynı zamanda numune üzerinde seçilen noktasal yerleri analiz etmek içinde kullanılır. Bu yaklaşım enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak kimyasal bileşimleri elektron geri - saçılım kırınımı (EBDS) kullanılarak ise kristal yapıyı ve kristal yönelimleri belirlemekte özellikle faydalıdır [31].



Şekil 4.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.7. Elektriksel Karakterizasyon

Sinterleme işleminden sonra numunelerin her iki yüzeyi 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımparalarla zımparalanıp yüzeyine gümüş pasta sürülerek yüzeyi kaplanmaktadır. Nabertherm marka ısıl işlem fırınında $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. ısıtma ve soğutma hızlarında, fırının sıcaklığı 850°C olup 15 dk. pişirilme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemle beraber numunelerin elektriksel ölçüme hazır hale getirilmiştir. HIOKI 3532 - 50 LCR HITESTER marka cihazıyla 10kHz ile 1MHz frekans aralığında 1 voltaj (V) uygulanarak dielektrik ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.14.).



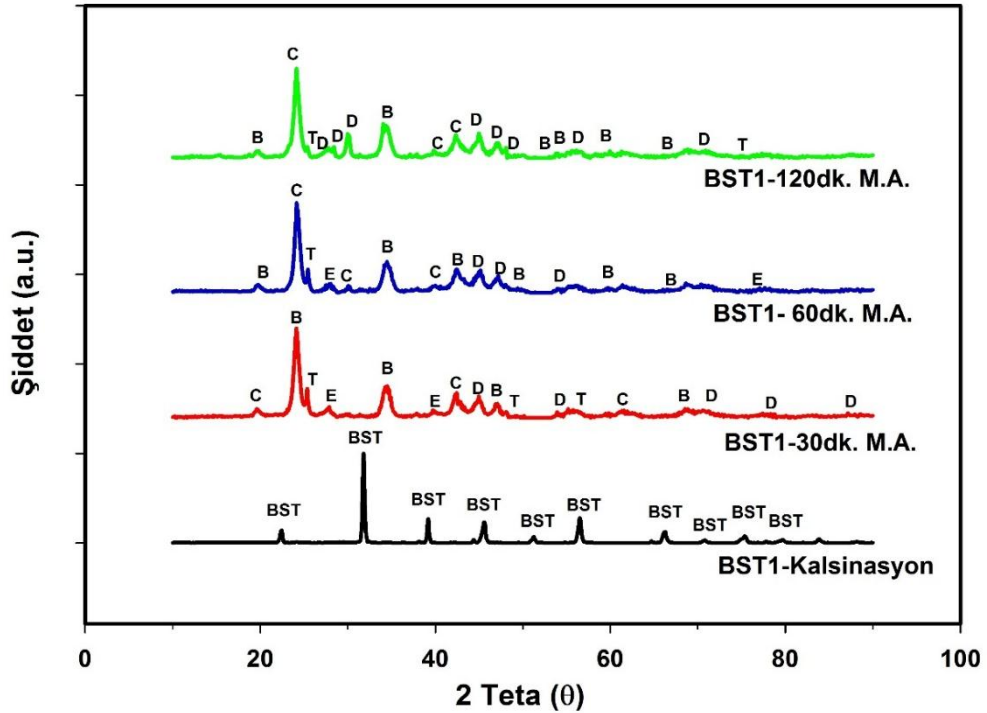
Şekil 4.14. Dielektrik ölçüm cihazı

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Tozların XRD Analizleri

İki farklı yöntemle üretilen baryum stronsiyum titanat tozlarının kalsinasyon olmuş ve mekanik aktive edilmiş (M.A) tozların XRD analizleri Şekil 5.1.-5.3.'te görülmektedir.

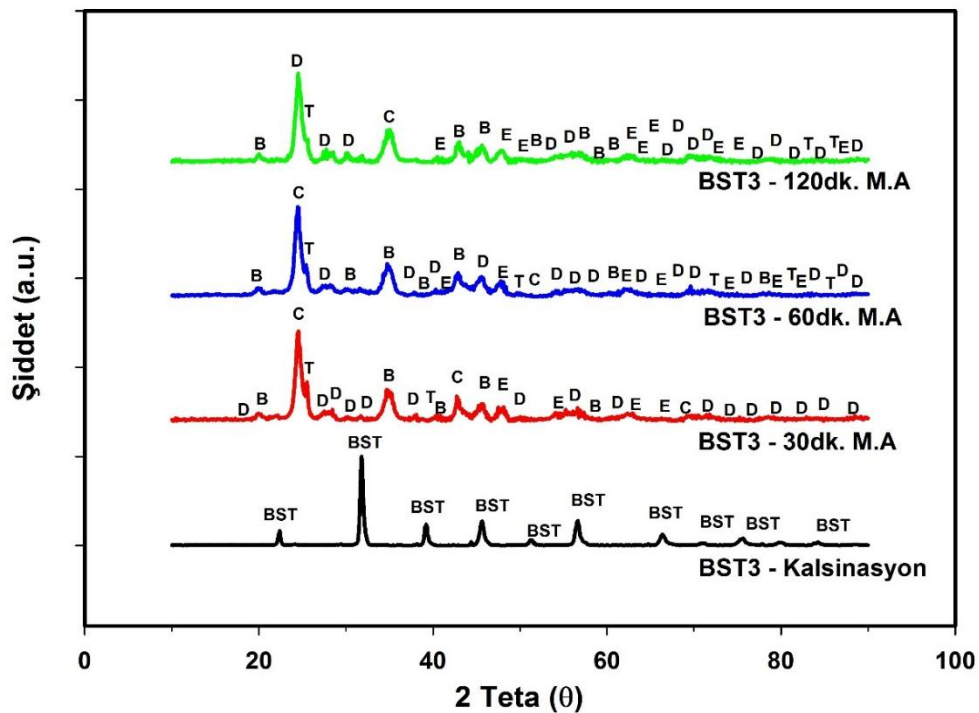
Bu analizler $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 'ta molce Sr oranı 0,1, 0,3 ve 0,5 olacak şekilde hesaplanmış olan reçetelerin analizleridir.



Şekil 5.1. BST1 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: BaCO₃, C: Baryum stronsiyum karbonat, D: BaTi₄O₉-Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO₂).

1000°C’de 3 saat kalsinasyon işlemi görmüş BST1 tozunun $2\theta = 22,46^\circ$, $31,82^\circ$, $39,18^\circ$, $45,56^\circ$, $51,26^\circ$, $56,52^\circ$, $66,160^\circ$, $70,820^\circ$, $75,36^\circ$, $79,70^\circ$ açılarında tetragonal yapıya sahip baryum stronsiyum titanat yapısının oluşumu görülmektedir. En yüksek pik $31,82^\circ$ açısında gerçekleşmiştir. Molce 0,1 oranında stronsiyum ($x = 0,1$) kullanılmıştır. 30dk. aktivasyon sonucunda $2\theta = 24,14^\circ$ açısında $BaCO_3$ piki varken, 60 ve 120dk. aktivasyon olmuş tozlarda $2\theta = 24,16^\circ$ açıda ise baryum stronsiyum karbonat yapısı oluşmaktadır.

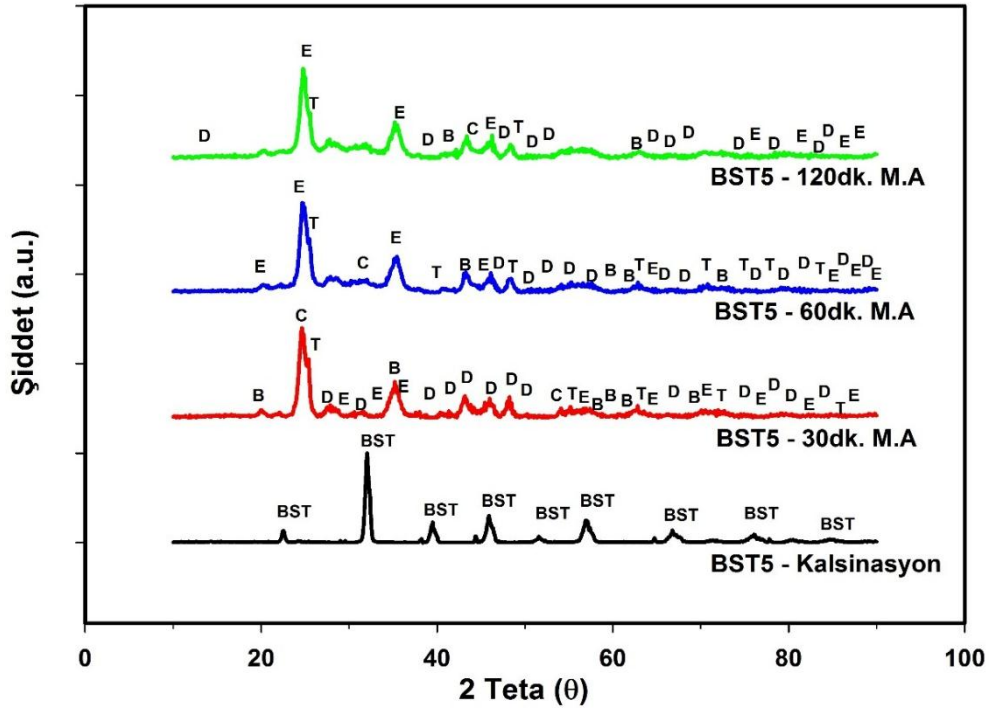
Mekanik aktivasyon olmuş tozlarda birebir yapı oluşmamıştır ve pik açıları sola doğru kaymıştır. Bunun sebebi mekanik aktivasyon esnasında toz yapısının bozunmasından ve yapıda halen karbonatların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aktivasyon süresi arttıkça karbonatların miktarında azalma meydana gelmektedir. Aktivasyon süresinin artması ile yapıda değişiklik görülmüştür (Şekil 5.1.).



Şekil 5.2. BST3 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: $BaCO_3$, C: Baryum stronsiyum karbonat, D: $BaTi_4O_9$ -Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO_2).

Kalsinasyon olmuş BST3 tozunun $2\theta = 31,80^\circ$ açısında en şiddetli pikini vermiş olup tetragonal yapıya sahip tek fazın oluşumu görülmektedir. Molce 0,3 oranında stronsiyum ($x = 0,3$) kullanılmıştır. 30dk. aktive olmuş tozun en yüksek pikini $2\theta = 24,56^\circ$ açısında baryum stronsiyum karbonat, 60dk. aktive olmuş tozda $2\theta = 24,46^\circ$ açısında da baryum stronsiyum karbonat yapısı varken, 120dk. aktive olmuş tozda ise $2\theta = 24,52^\circ$ açısında $BaTi_4O_9$ (Baryum tetra titanat) yapısını göstermektedir.

Mekanik aktivasyon işlemi ile direk yapı elde edilememiştir. Bunun sebebi aktivasyon sonucunda toz yapısının bozunmasından ve karbonatların giderilememesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.2.).



Şekil 5.3. BST5 tozlarının XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat, B: $BaCO_3$, C: Baryum stronsiyum karbonat, D: $BaTi_4O_9$ -Baryum tetra titanat, E: Baryum titanyum oksit, T: TiO_2).

Kalsinasyon olmuş BST5 tozunun $2\Theta = 32,06^\circ$ açısında en şiddetli pikini vermiş olup tetragonal yapıya sahip tek fazın oluşumu görülmektedir. Molce 0,5 oranında stronsiyum ($x = 0,5$) kullanılmıştır.

30dk. aktive olmuş tozun en yüksek pikini $2\Theta = 24,64^\circ$ açısında Baryum stronsiyum karbonat, 60dk. aktive olmuş tozun $2\Theta = 24,68^\circ$ açısında Baryum titanyum oksit ve 120dk. aktive olmuş tozun $2\Theta = 24,78^\circ$ açısında Baryum titanyum oksit yapısını göstermektedir.

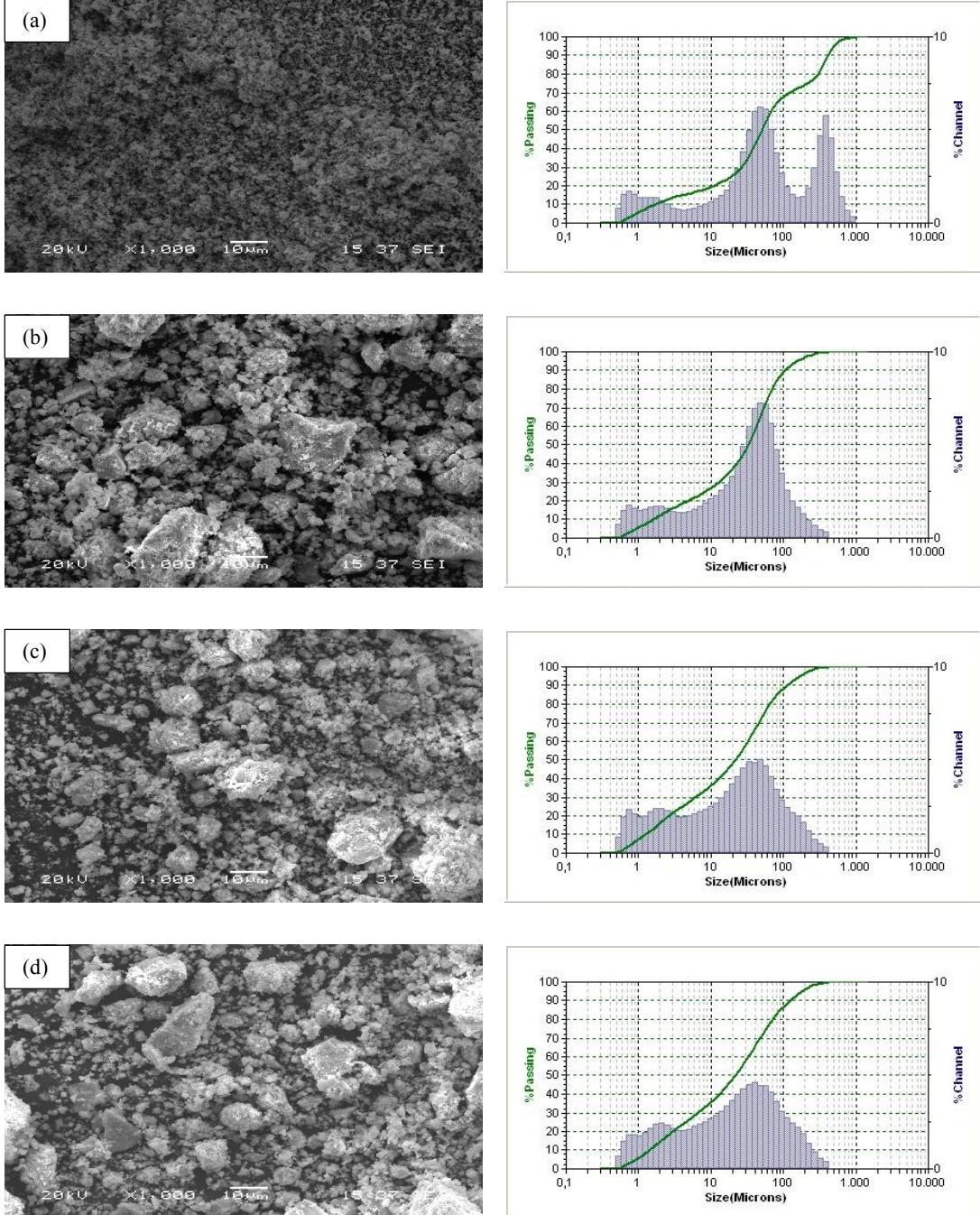
Mekanik aktivasyon işlemi ile yapı elde edilememiştir. Bunun sebebi aktivasyon sonucunda toz yapısının bozunmasından ve karbonatların giderilememesinden kaynaklanmaktadır.

Thakur ve ark.'larının yaptığı çalışmada katı hal sentezi ile üretilen BST yapısının tetragonal yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir [32].

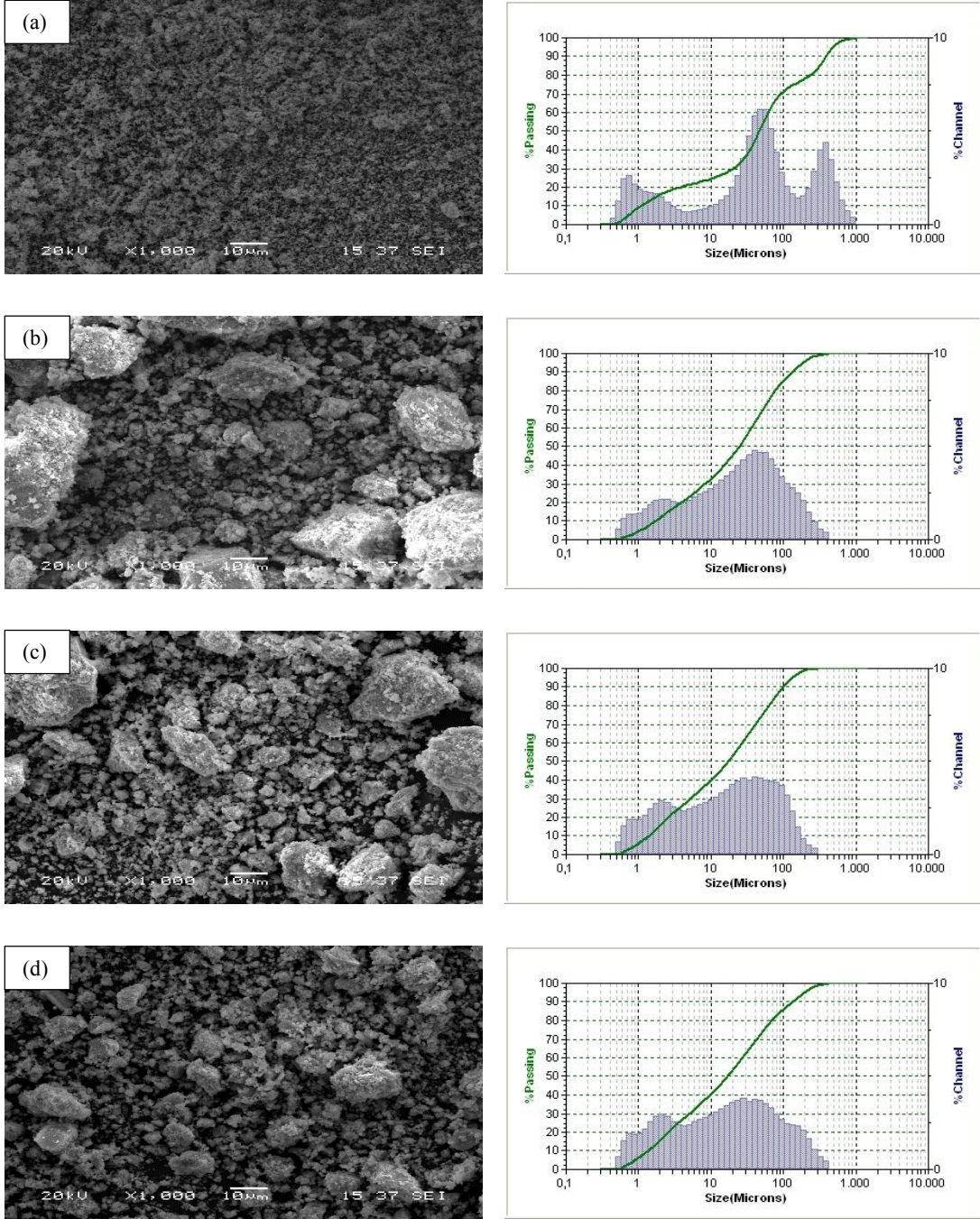
Tzu ve ark.'larının yaptığı çalışmada ise kalsinasyon işlemi sonucunda karbonatların TiO_2 ile reaksiyona girmesiyle oluşan $2\Theta = 31,795^\circ$ pikinin BST yapısına ait olduğunu ancak mekanik aktivasyonla üretilen karışımların ise karbonatların bozunmasından ve TiO_2 ile reaksiyon oluşturamamasından dolayı BST yapısının oluşmadığını tespit etmişlerdir [33]. Elde edilen sonuçların önceki çalışmalarla paralel olduğu görülmektedir.

5.2. SEM ve Tane Boyut Dağılım Analizleri

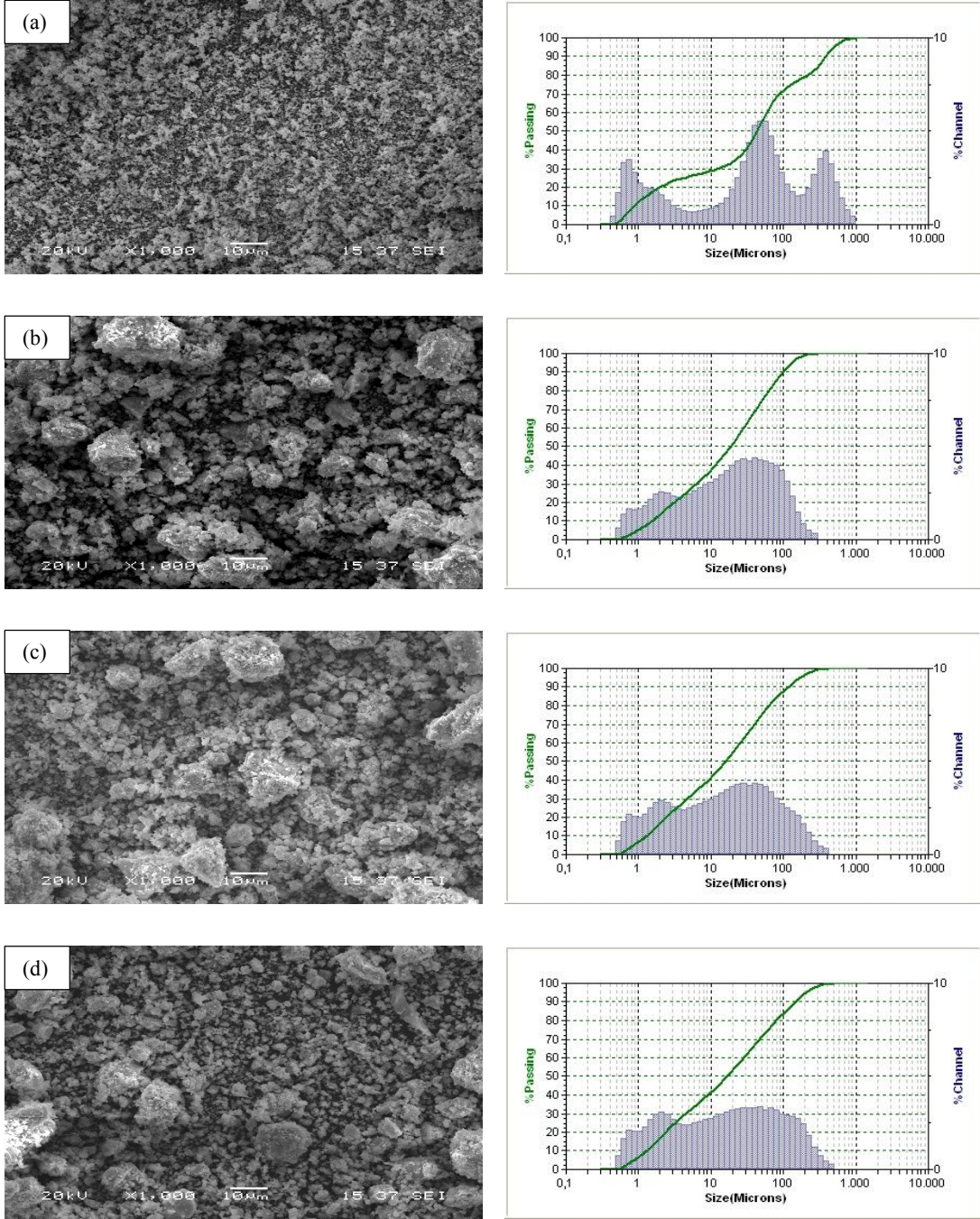
Ba_{1-x}Sr_xTiO₃'ta molce Sr oranı (x = 0,1, 0,3, 0,5) arttırılarak BST1, BST3 ve BST5 tozlarının SEM ve tane boyut dağılım analizi gösterilmektedir (Şekil 5.4.-5.6.).



Şekil 5.4. BST1 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat'te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar



Şekil 5.5. BST3 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat'te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar



Şekil 5.6. BST5 tozlarının 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve tane boyut dağılım analizi, (a) 1000°C/3saat' te kalsinasyon işlemi olmuş, (b) 30dk. mekanik aktive edilmiş, (c) 60dk. mekanik aktive edilmiş ve (d) 120dk. mekanik aktive edilmiş tozlar

Tablo 5.1. BST1 tozlarının tane boyut dağılımı

Toz numuneleri	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
BST1-Kalsinasyon	1,692	51,07	416,6
BST1-30dk. M.A	1,577	32,89	104,5
BST1-60dk. M.A	1,241	21,62	112,3
BST1-120dk. M.A	1,426	21,64	123,2

M.A= Mekanik aktivasyon

Tablo 5.2. BST3 tozlarının tane boyut dağılımı

Toz numuneleri	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
BST3-Kalsinasyon	1,079	46,91	389,2
BST3-30dk. M.A	1,711	24,62	131,5
BST3-60dk. M.A	1,380	17,14	98,31
BST3-120dk. M.A	1,360	16,82	131,7

M.A= Mekanik aktivasyon

Tablo 5.3. BST5 tozlarının tane boyut dağılımı

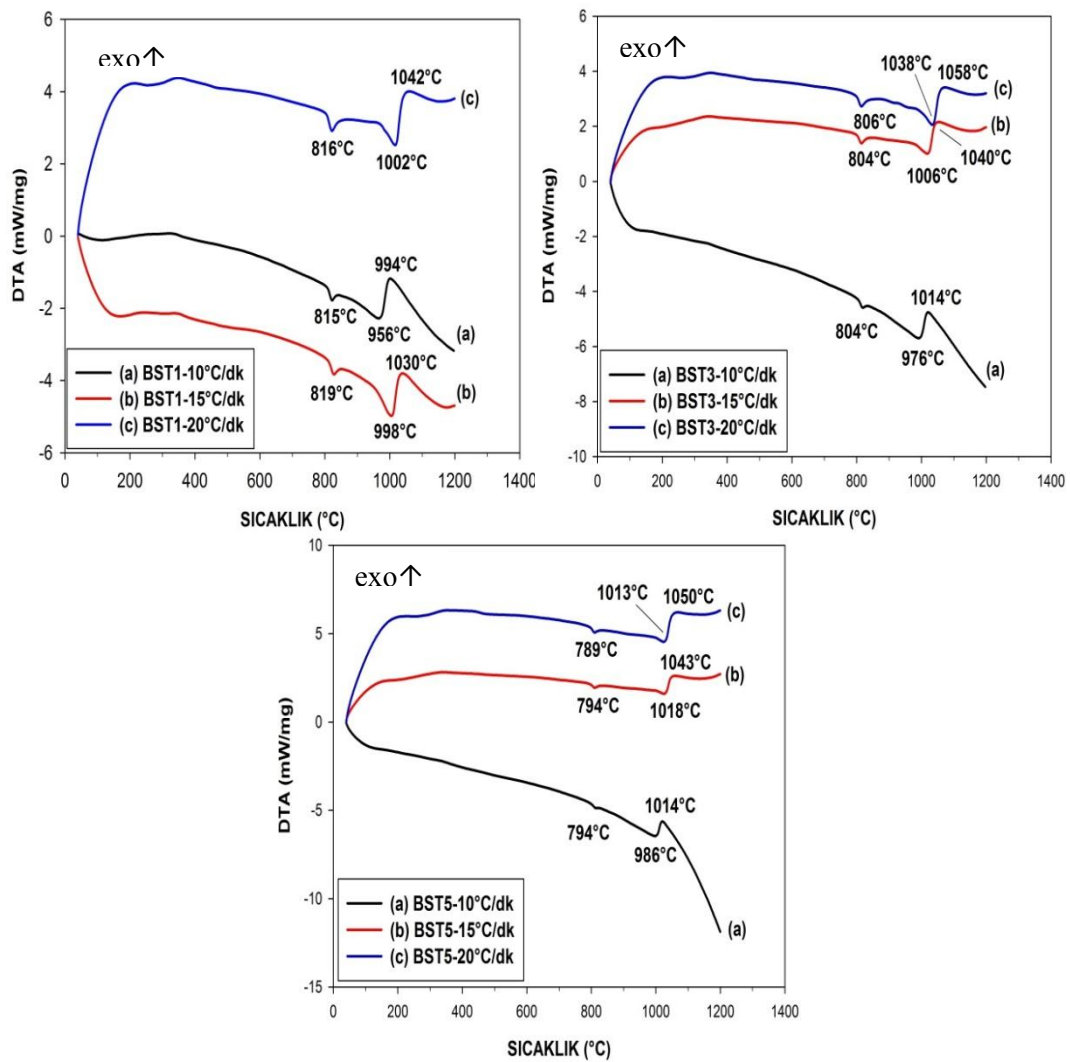
Toz numuneleri	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
BST5-Kalsinasyon	0,866	43,67	386,9
BST5-30dk. M.A	1,523	18,64	98,03
BST5-60dk. M.A	1,278	15,76	115,1
BST5-120dk. M.A	1,289	16,50	145,8

M.A= Mekanik aktivasyon

SEM görüntülerinde tozların aglomerasyonu net bir şekilde görülmektedir. Toz boyut dağılımında D₅₀ değerinde genel olarak kalsinasyon olan tozların boyutu mekanik aktivasyon (M.A) olan tozların boyutundan daha büyük olduğu gözlenmiştir. Stronsiyum oranının artmasıyla birlikte toz boyutunda küçülmeler görülmektedir. Tablo 5.1.'de BST1 tozunda mekanik aktivasyon süresine bakıldığında sürenin artması ile önce toz boyutunda küçülme daha sonra sürenin 120dk.'ya çıkarılmasıyla toz boyutunda bir büyüme söz konusudur (Şekil 5.4.). Tablo 5.3.'de BST5 toz numunesi BST1 tozu ile aynı şekilde bir büyüme göstermiştir. Bu büyümenin nedeni tozların aglomerasyona uğramasıdır (Şekil 5.6.).

Tunç ve ark.'ları yaptıkları mekanik aktivasyon çalışmasında, tozların mekanik aktivasyon ile öğütülerek ezilmesi sonucunda yüzey alanlarının arttığını belirtmiştir. Artan yüzey alanları sayesinde yeni yüzeylerin oluşması daha aktif hale geleceği için 60 dakika aktivasyondan sonra aglomerasyon başladığını ve aglomeratların yine daha küçük yığınlara dönüştüğünü görmüşlerdir [34]. Tablo 5.2.'de ise BST3 toz numunesinde D_{50} değerine bakıldığında aktivasyon süresinin artmasıyla kısmi küçülmeler görülmüştür. Ayrıca stronsiyum oranının artması sonucunda D_{50} değerine bakıldığında toz boyutunda bir küçülme olmuştur. SEM analizleri ile toz boyutundaki değişimler detaylandırılmıştır (Şekil 5.5.).

5.3. DTA-TG Analizleri

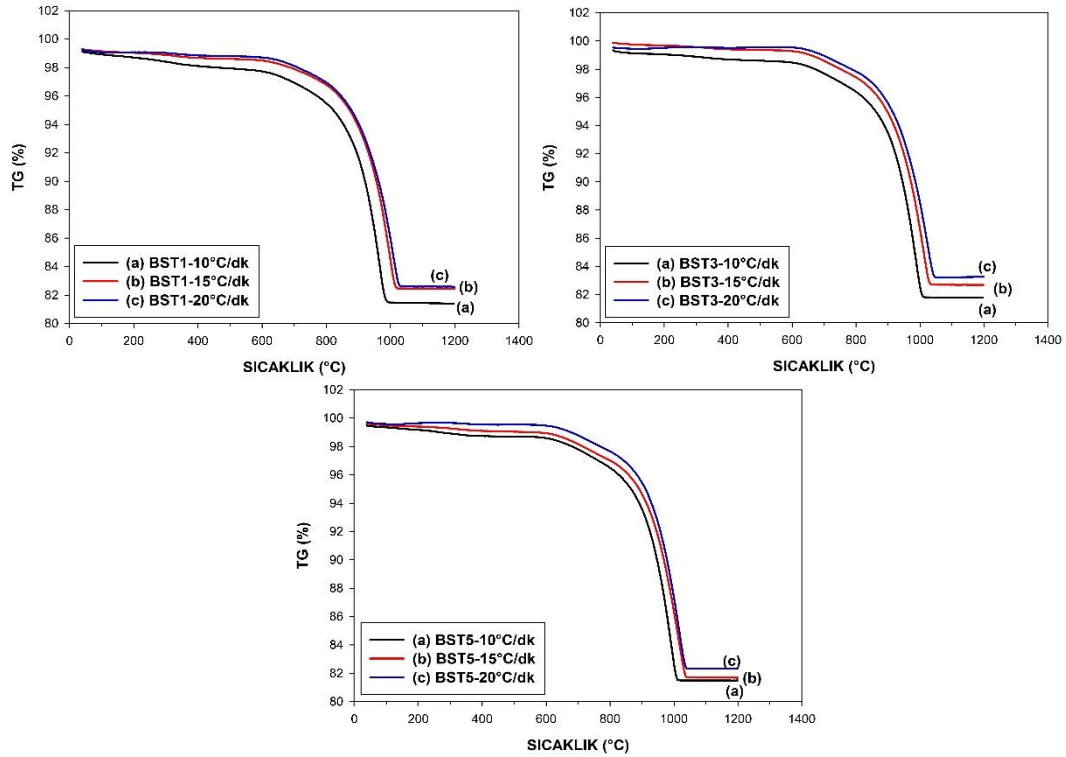


Şekil 5.7. Kalsinasyon öncesi BST1, BST3 ve BST5 tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Tablo 5.4. BST kodlu tozların farklı ısıtma hızlarında ölçülen endotermik ve ekzotermik sıcaklıkları

Bileşim	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$)	1.Endo.($^{\circ}\text{C}$)	2.Endo.($^{\circ}\text{C}$)	Ekzotermik($^{\circ}\text{C}$)
BST1	10	815	956	994
	15	819	998	1030
	20	816	1002	1042
BST3	10	804	976	1014
	15	804	1006	1040
	20	806	1038	1058
BST5	10	794	986	1014
	15	794	1018	1043
	20	789	1013	1050

Şekil 5.7.'de DTA grafiklerinde oluşan ekzotermik ve endotermik sıcaklık noktaları Tablo 5.4.'te gösterilmiştir. Genel olarak ısıtma hızının artması sonucu sıcaklıklar artmış olup reaksiyonlar gerçekleşmiştir. DTA eğrisinde iki endotermik tepe noktası ve bir ekzotermik tepe noktası tespit edilmiştir. 1. Endotermik reaksiyon BaCO_3 bileşiğine ve 2. Endotermik reaksiyon ise SrCO_3 bileşiğine aittir. Molce baryum oranının azaltılıp stronsiyum oranının artması ile BaCO_3 bileşiğinin bozunma sıcaklığı düşmüş ve SrCO_3 bileşiğinin bozunma sıcaklığı artmıştır.



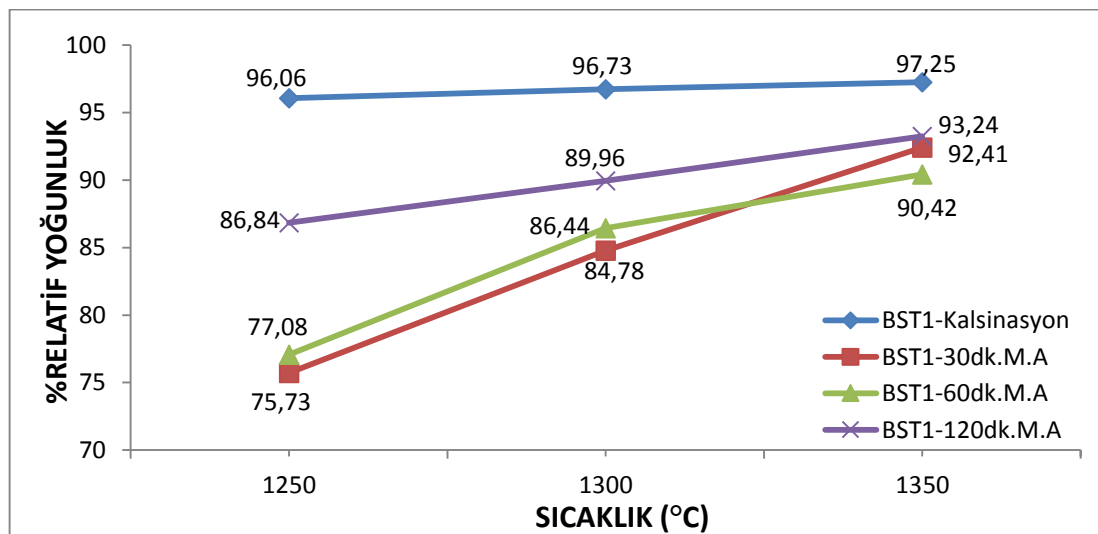
Şekil 5.8. Kalsinasyon öncesi BST1, BST3 ve BST5 tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri

Şekil 5.8.'de ise TG eğrileri 600°C'ye kadar küçük bir ağırlık kaybı gösterir. Bunu takiben yaklaşık 840°C'ye kadar gerçekleşen aşamalı bir ivme görülür ve daha sonra 1050°C'ye kadar daha fazla ağırlık kaybı ile sonuçlanır. BST1 kodlu tozların 10°C/dk. ısıtma soğutma hızlarındaki ağırlık kaybı ~%17,6'dır. BST3 kodlu tozların 10°C/dk. ısıtma soğutma hızlarındaki ağırlık kaybı ~%17,5 ve BST5 kodlu tozların 10°C/dk. ısıtma soğutma hızlarındaki ağırlık kaybı ise ~%17'dir. Genel itibariyle yaklaşık 1050°C'ye kadar toplam ağırlık kaybı gerçekleşmiş olup bu sıcaklığın üzerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Bu durum karbonatların bu sıcaklığa kadar tamamen ayrıştığını göstermektedir.

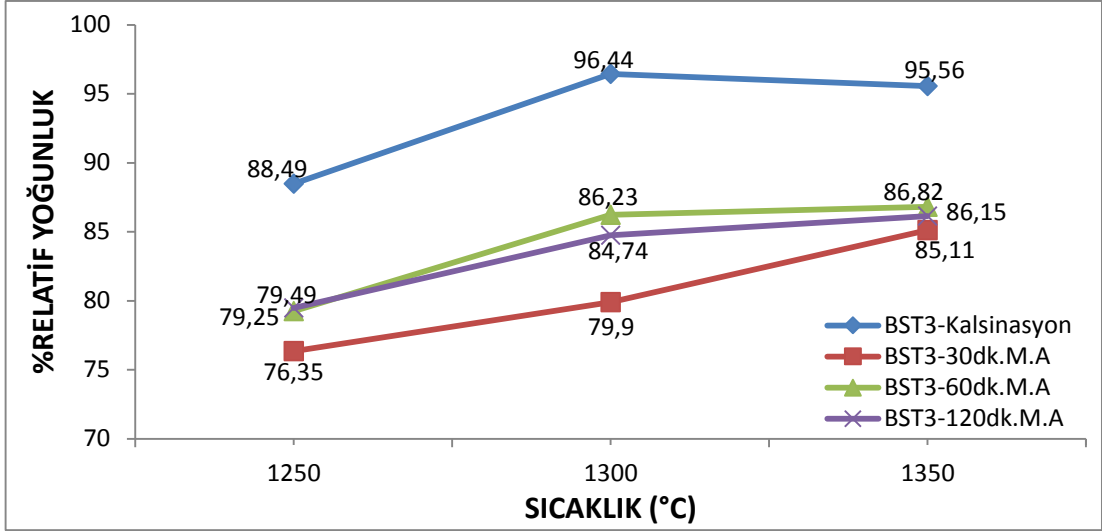
Olhero ve ark.'larının yaptığı çalışmada iki endotermik tepe noktasının SrCO₃ ve BaCO₃'ün termal bozunması sonucu oluştuğunu ve ilk endotermik tepe noktasının teorik olarak 805°C'de gerçekleşen BaCO₃'ün γ ile β polimorfik faz dönüşümüyle ilişkili olduğunu tespit etmiştir. Yaptığı çalışmada 1150°C'ye kadar gerçekleşen toplam ağırlık kaybını ~%22 olarak bulmuştur. Teorik olarak karbonatların ayrışması sonucunda beklenen ağırlık kaybının ise %17,1 olduğunu ifade etmiştir [29].

5.4. Yoğunluk Sonuçları

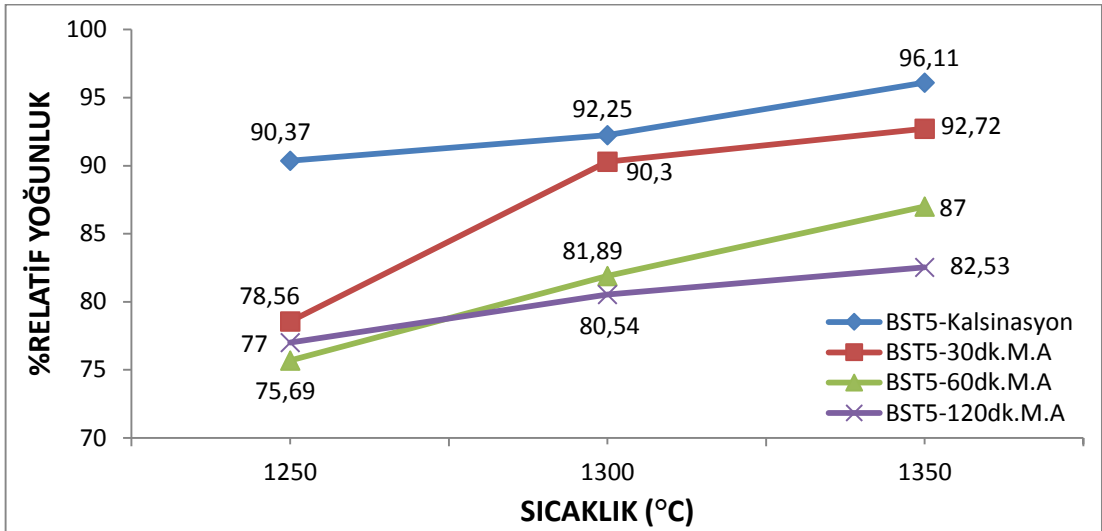
Yapılan çalışmada 1250°C, 1300°C ve 1350°C'de 2 saat sinterleme işleminden sonra saf su ile 4 saat kaynatılan numunelerin arşiment yoğunluk ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.9. BST1 numunelerine ait yoğunluk grafikleri



Şekil 5.10. BST3 numunelerine ait yoğunluk grafikleri



Şekil 5.11. BST5 numunelerine ait yoğunluk grafikleri

Tablo 5.5. Sinterlenmiş BST1 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri

Bileşim	1250°C/2h	1300°C/2h	1350°C/2h
BST1-Kalsinasyon	96,06	96,73	97,25
BST1-30dk.M.A	75,73	84,78	92,41
BST1-60dk.M.A	77,08	86,44	90,42
BST1-120dk.M.A	86,84	89,96	93,24

M.A= Mekanik aktivasyon

Tablo 5.6. Sinterlenmiş BST3 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri

Bileşim	1250°C/2h	1300°C/2h	1350°C/2h
BST3-Kalsinasyon	88,49	96,44	95,56
BST3-30dk.M.A	76,35	79,90	85,11
BST3-60dk.M.A	79,25	86,23	86,82
BST3-120dk.M.A	79,49	84,74	86,15

M.A= Mekanik aktivasyon

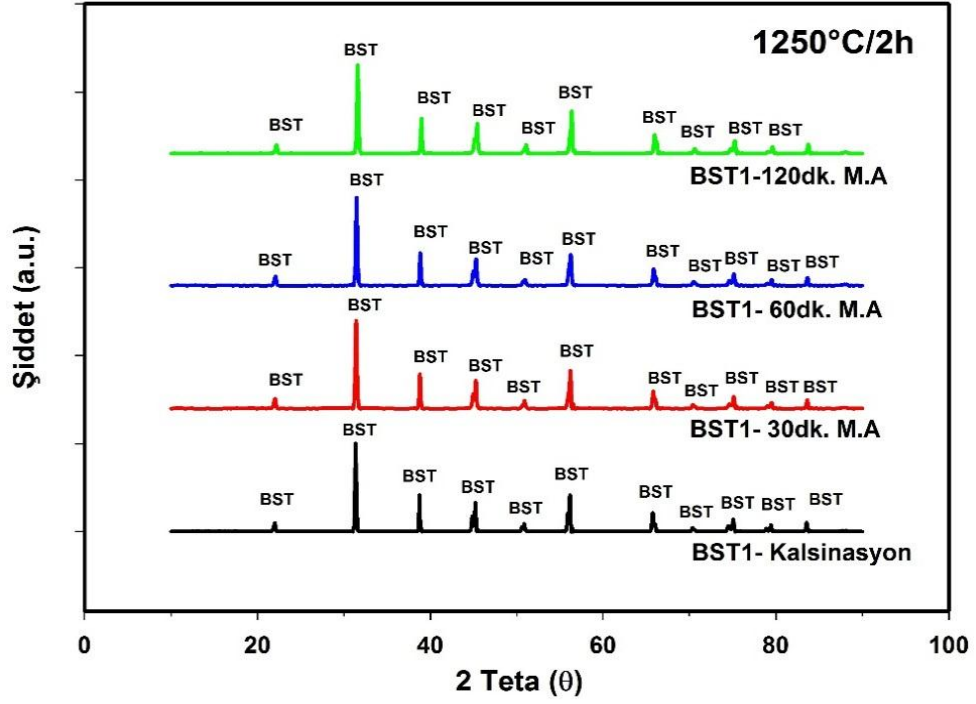
Tablo 5.7. Sinterlenmiş BST5 numunelerinin % relatif yoğunluk değerleri

Bileşim	1250°C/2h	1300°C/2h	1350°C/2h
BST5-Kalsinasyon	90,37	92,25	96,11
BST5-30dk.M.A	78,56	90,30	92,72
BST5-60dk.M.A	75,69	81,89	87,00
BST5-120dk.M.A	77,00	80,54	82,53

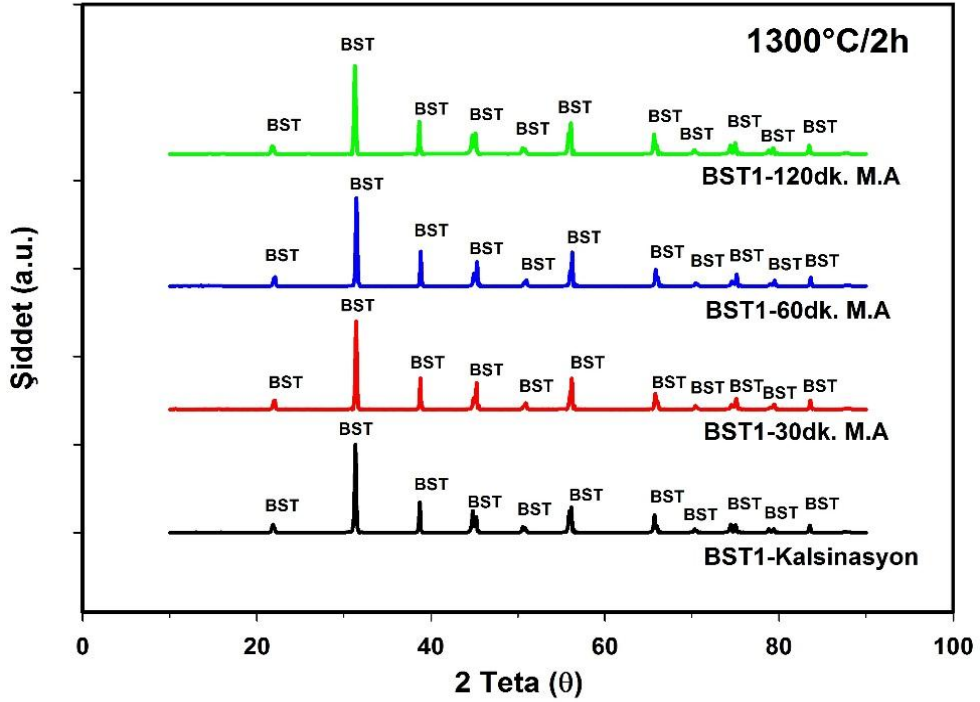
M.A= Mekanik aktivasyon

Şekil 5.9.'daki BST1 numunelerinin % yoğunluk değerleri Tablo 5.5.'te, Şekil 5.10.'daki BST3 numunelerinin % yoğunluk değerleri Tablo 5.6.'da ve Şekil 5.11.'deki BST5 numunelerinin % yoğunluk değerleri ise Tablo 5.7.'de listelenmiştir. BST1, BST3 ve BST5 numunelerin % relatif yoğunluğu sinterleme sıcaklığı ile doğru orantıda artmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça % porozite miktarı azalmaktadır. Porozite miktarının azalmasının nedeni yapıda bulunan karbonatların TiO_2 ile reaksiyona girerek tetragonal yapıya sahip baryum stronsiyum titanat bileşimini oluşturmasıdır. Böylelikle reaksiyon gerçekleşerek porozite miktarı azalmaktadır. Genel olarak incelendiğinde en yüksek yoğunlukların kalsinasyon işlemi görmüş numunelerde olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonucu oluşan numunelerde ise daha düşük yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. BST numunelerinin yoğunluk değerleri 4,3 ile 5,52 gr/cm^3 arasındadır. En düşük yoğunluğa sahip numune 1250°C'de 2 saat sinterlenen BST1-30dk. M.A kodlu numunedir. En yüksek yoğunluk ise 1350°C'de 2 saat sinterlenen BST1-Kalsinasyon kodlu numuneye aittir. Deneysel olarak ölçülen yoğunluk değeri teorik yoğunluk değerinden kısmen daha düşüktür. Literatürde baryum stronsiyum titanat seramiğinin teorik yoğunluğu 5,68 gr/cm^3 olarak verilmiştir [29,30].

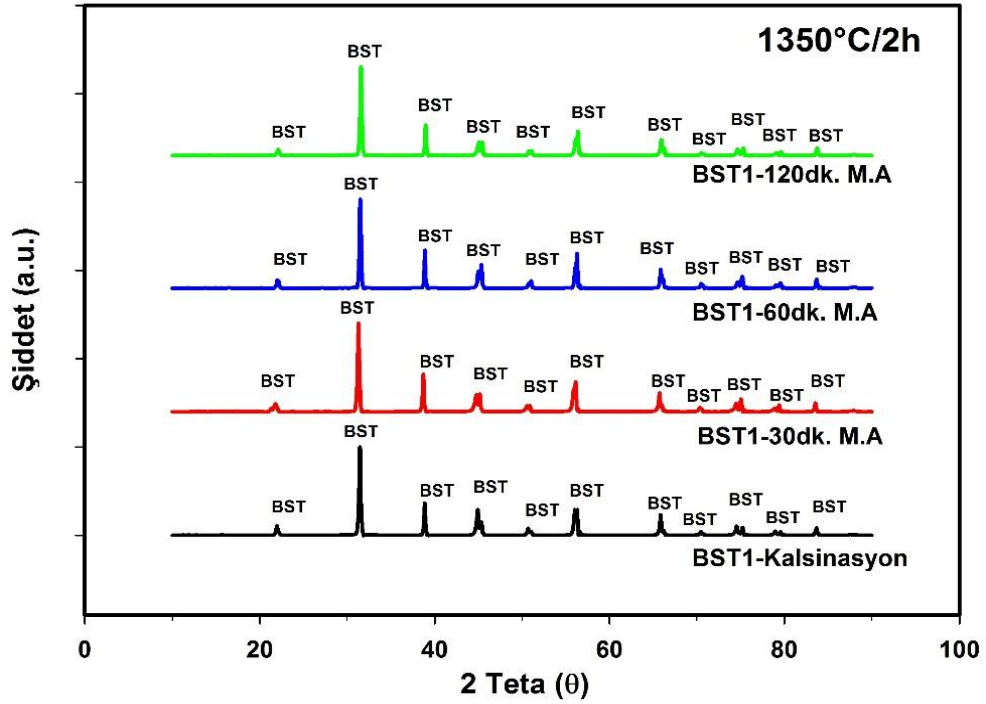
5.5. Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri



Şekil 5.12. BST1 numunelerinin 1250°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).



Şekil 5.13. BST1 numunelerinin 1300°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).



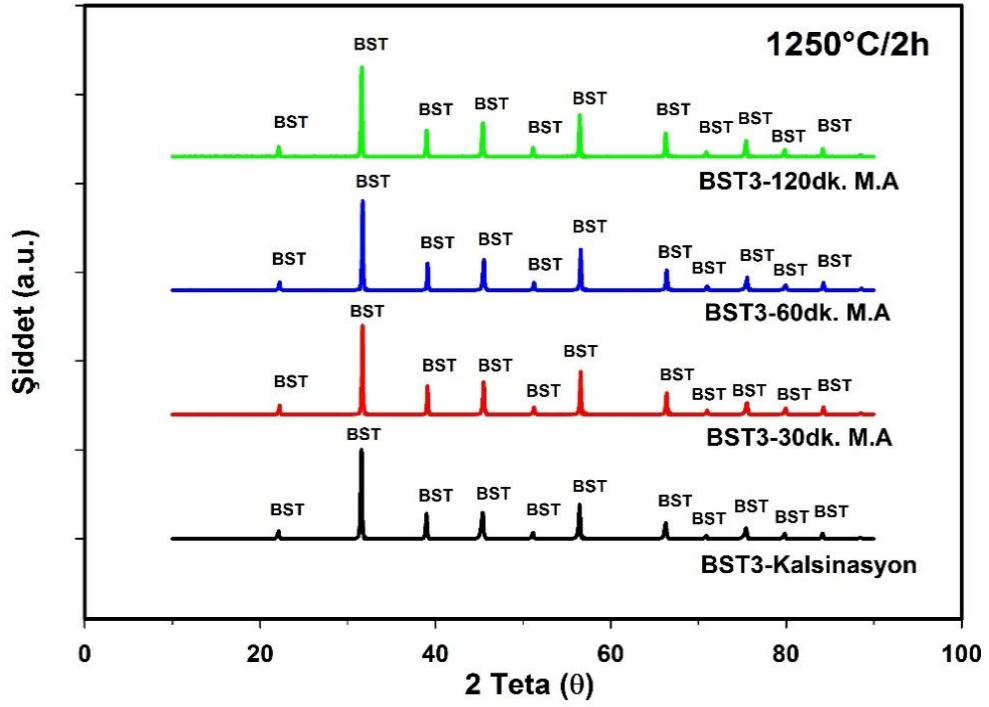
Şekil 5.14. BST1 numunelerinin 1350°C’de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).

Şekil 5.12.’de BST1 kodlu numunelerin 1250°C’de 2 saat sinterlenmesi sonucunda baryum stronsiyum titanat yapısının oluştuğu görülmektedir.

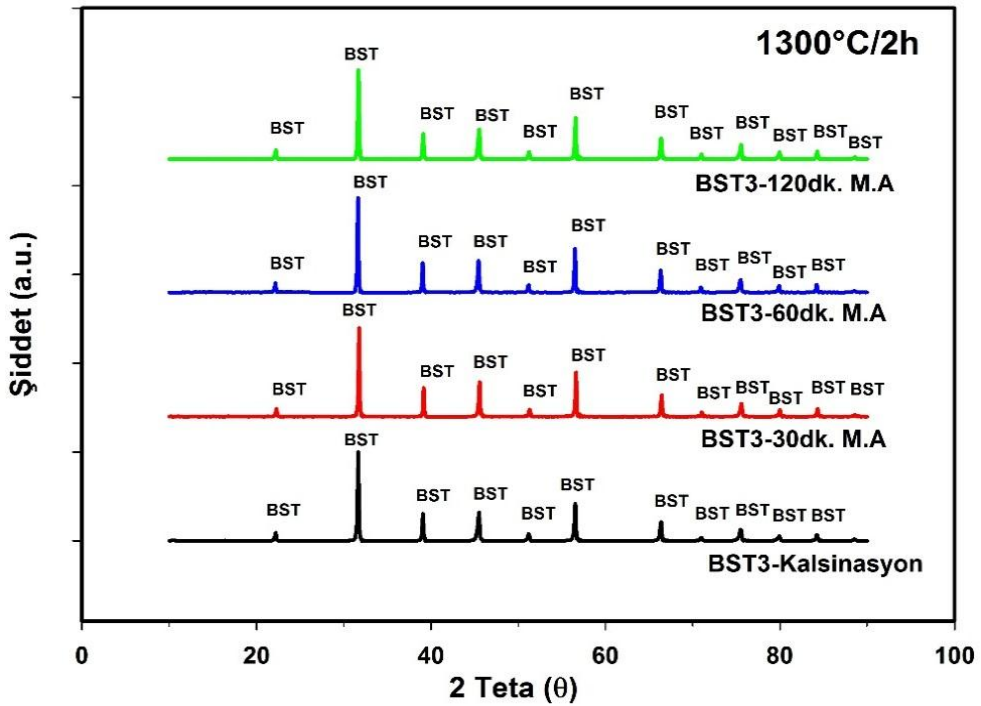
Şekil 5.13.’de 1300°C’de 2 saat sinterlenen BST1 kodlu numuneler ile Şekil 5.14.’de 1350°C’de 2 saat sinterlenen BST1 kodlu numunelerin en yüksek pikini baryum stronsiyum titanat bileşiği oluşturmuştur.

Sinterlenme esnasında meydana gelen reaksiyon sonucunda tetragonal yapıya sahip BST üretimi gerçekleşmiştir. Sinterlenme sıcaklığı arttığında oluşan pik şiddetleri artış göstermiştir.

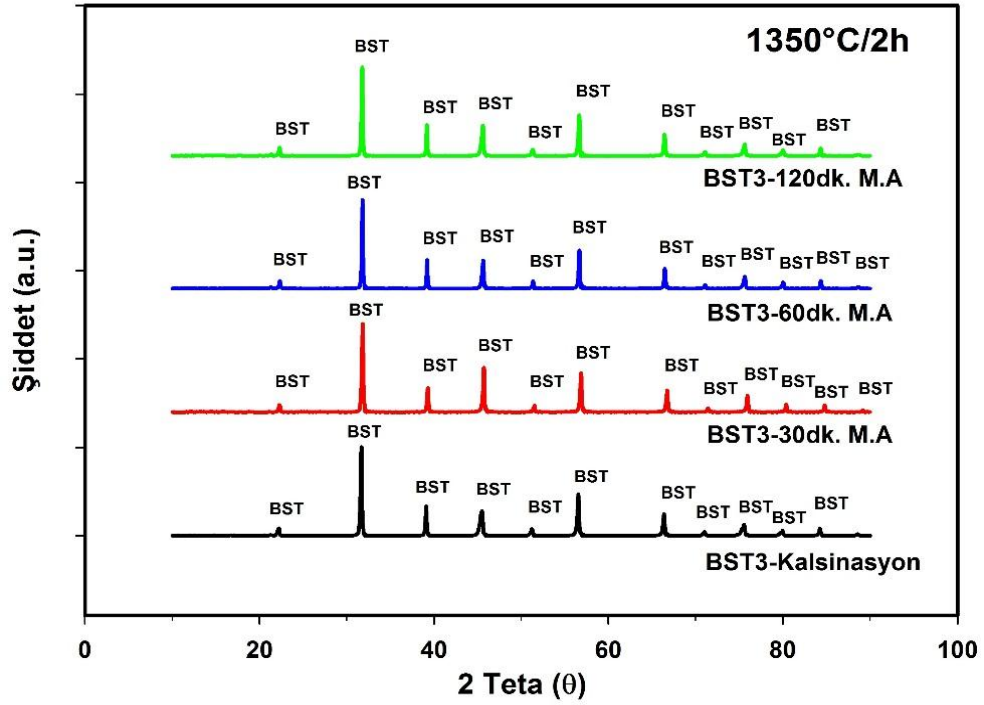
Aynı zamanda artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte mikroyapıda tane büyümesi görülmüştür (Şekil 5.21.).



Şekil 5.15. BST3 numunelerinin 1250°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).



Şekil 5.16. BST3 numunelerinin 1300°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).



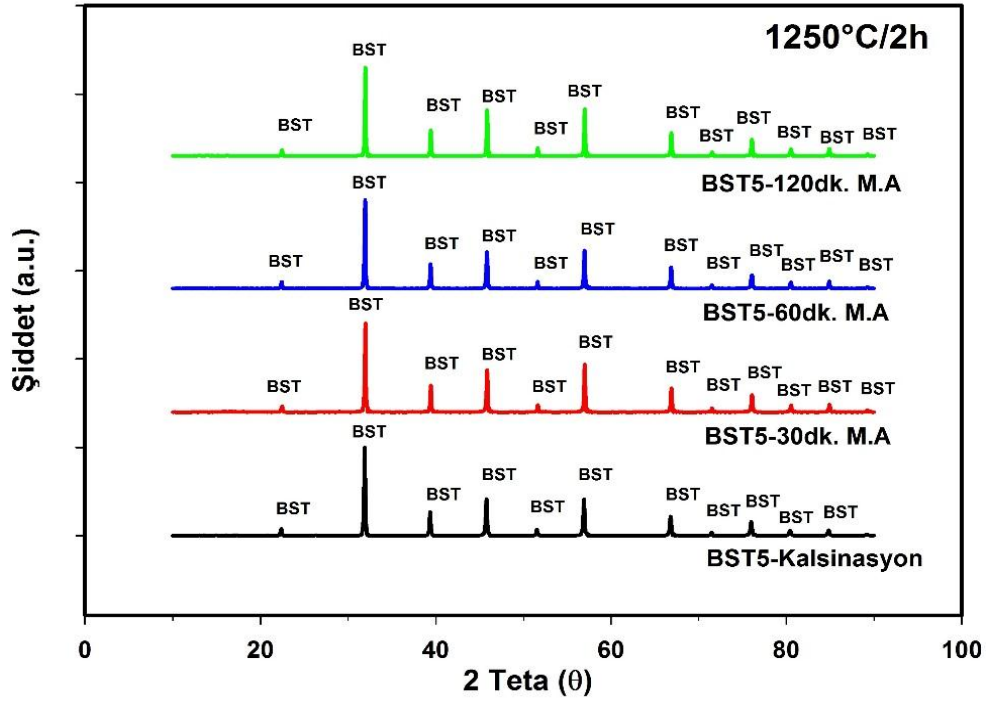
Şekil 5.17. BST3 numunelerinin 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).

BST3 kodlu numunelerin 1250°C/2h (Şekil 5.15.), 1300°C/2h (Şekil 5.16.) ve 1350°C/2h (Şekil 5.17.)'de sinterlenmesi sonucunda baryum stronsiyum titanat yapısının oluştuğu görülmektedir.

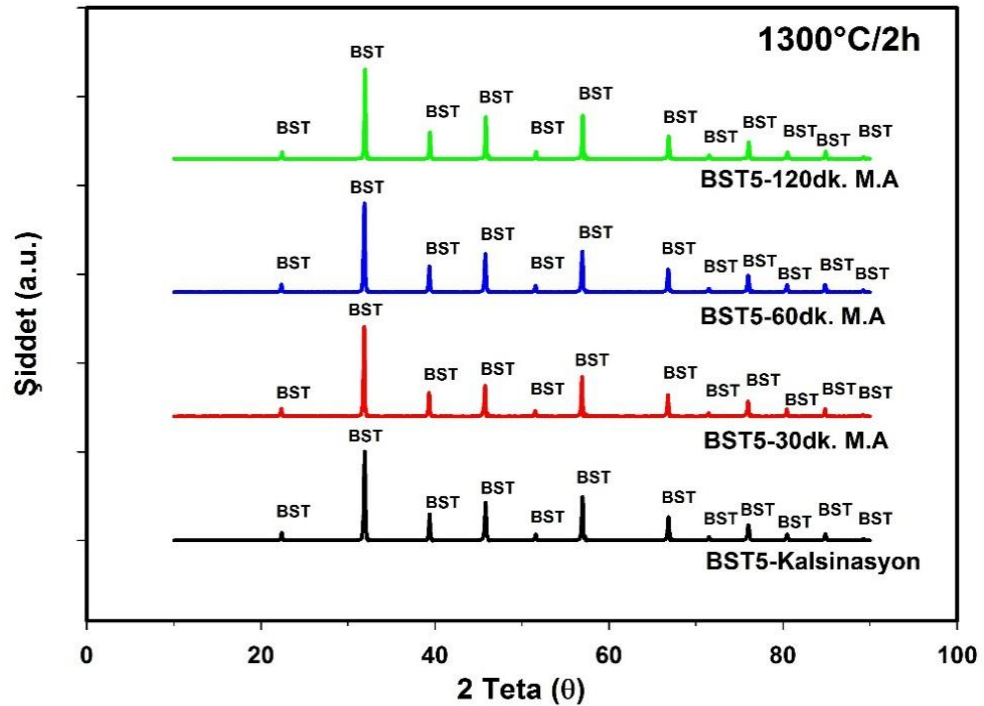
BST1 kodlu numunelerde olduğu gibi BST3 numunelerinde de sinterleme sıcaklığının artması ile pik şiddetleri de paralel şekilde artmıştır.

Sinterlenme sonucunda oluşan reaksiyon ile tetragonal yapıya sahip baryum stronsiyum titanat yapısı elde edilmiştir.

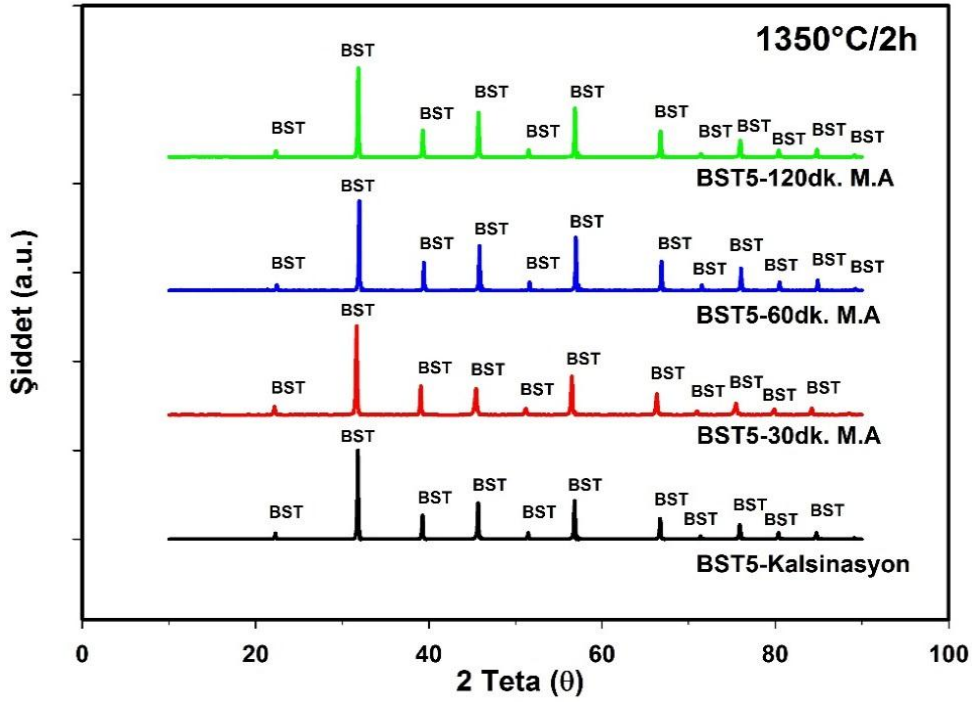
BST3 kodlu numunelerde de sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte oluşan mikroyapıda tane büyümesi gözlemlenmiştir (Şekil 5.22.).



Şekil 5.18. BST5 numunelerinin 1250°C’de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).



Şekil 5.19. BST5 numunelerinin 1300°C’de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).

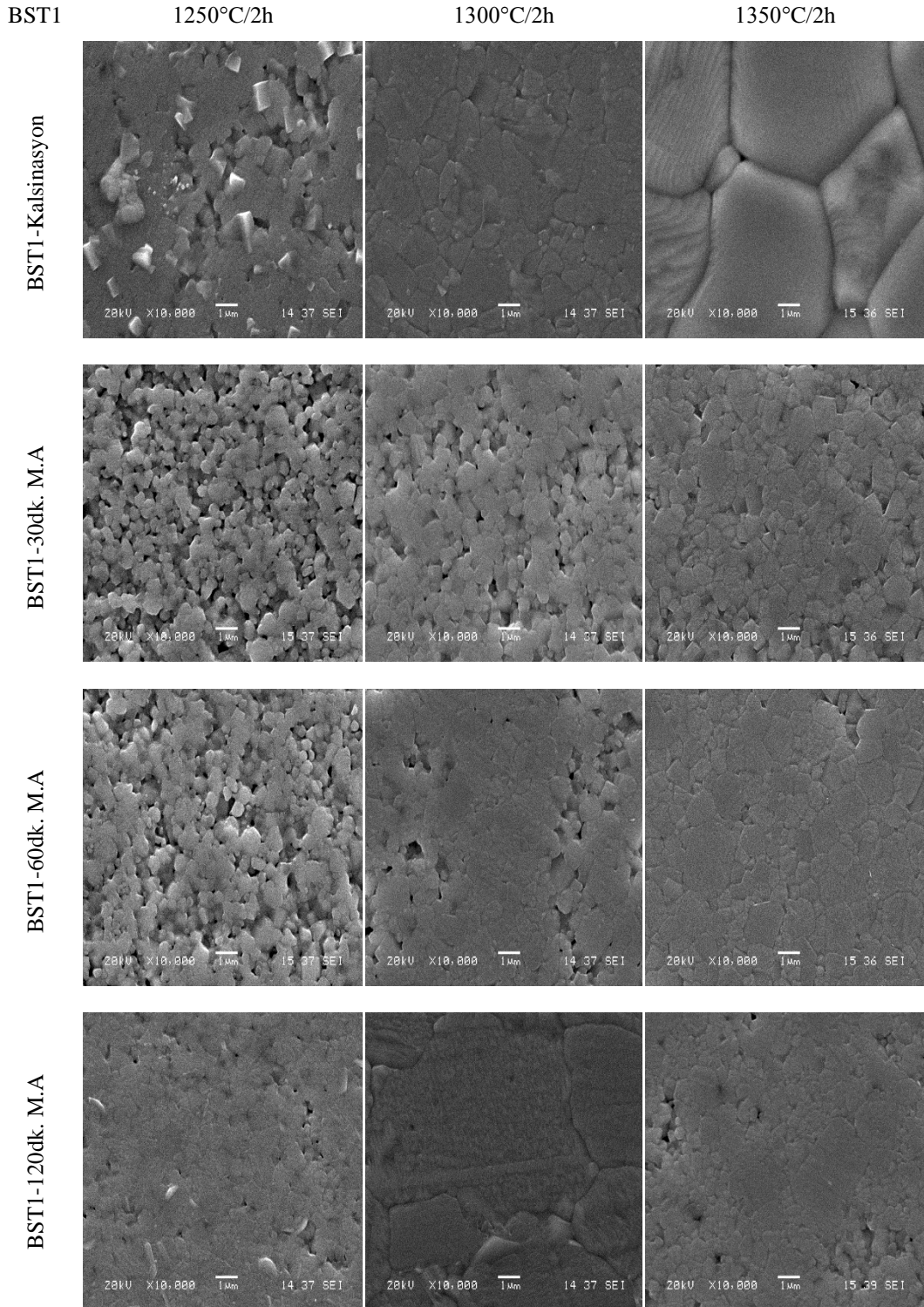


Şekil 5.20. BST5 numunelerinin 1350°C'de 2 saat sinterlenme sonrası XRD analizi (BST: Baryum stronsiyum titanat).

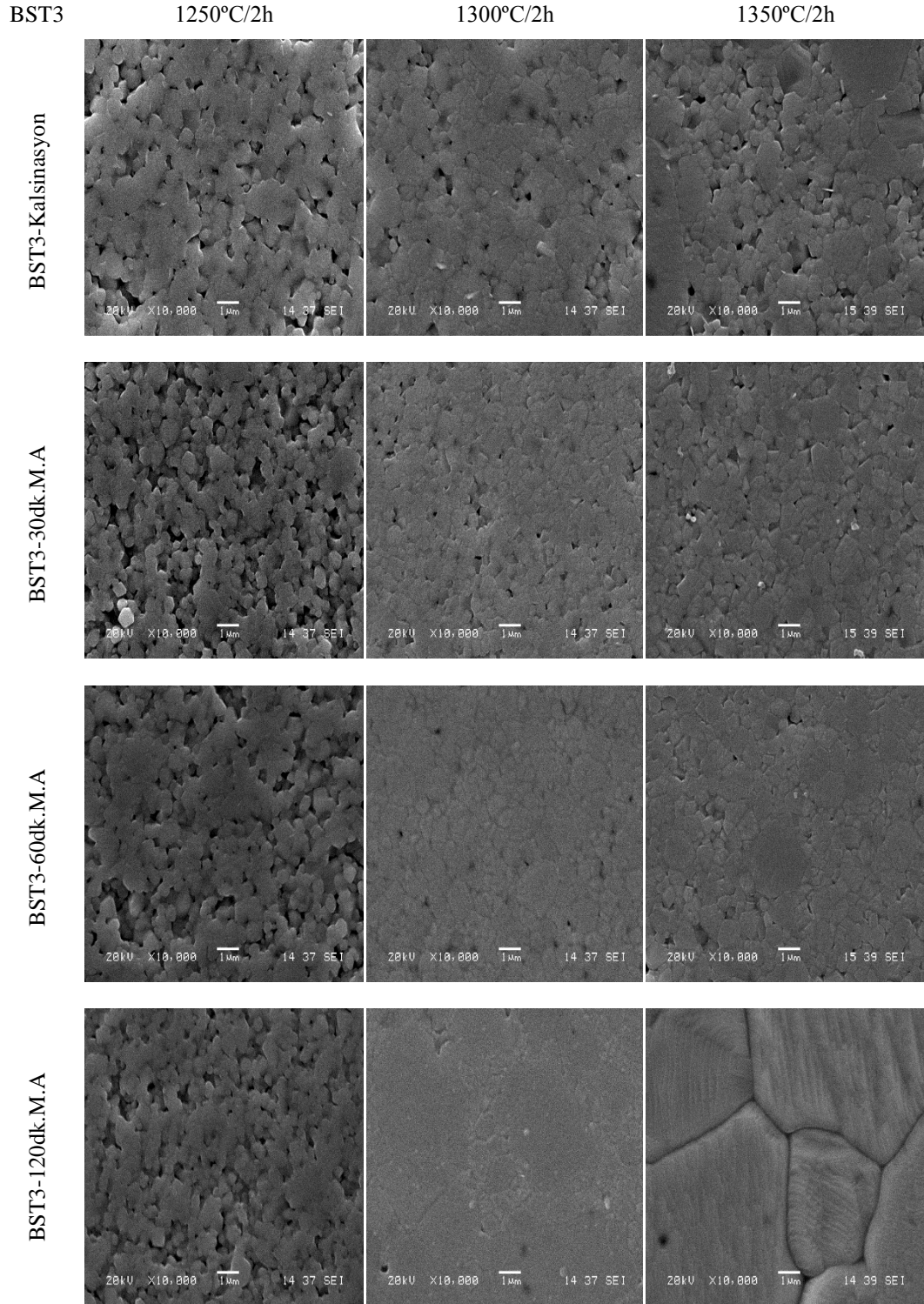
BST5 kodlu numunelerde ise 1250°C/2h (Şekil 5.18.), 1300°C/2h (Şekil 5.19.) ve 1350°C/2h (Şekil 5.20.)'de sinterlenme işlemi sonucunda meydana gelen reaksiyondan dolayı tek fazlı BST yapısının oluştuğu görülmektedir. Sinterlenme sıcaklığı arttığında pik şiddetleri de paralel şekilde artış göstermektedir. Aynı zamanda BST5 kodlu numunelerde de sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte oluşan mikroyapıda tane büyümesi görülmüştür (Şekil 5.23.).

Yao ve ark.'larının yaptığı çalışmada sinterleme sıcaklığı yükseldiğinde, difraksiyon pikleri daha yoğun ve daha keskin hale geldiği belirtilmiştir. Aynı zamanda sinterleme esnasında, tane büyümesi ve seramiklerin kristalinitesinin sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla geliştiği ifade edilmiştir [35]. Jeon ve ark.'larının yaptığı çalışmada ise BST üretiminin sinterlenme işlemi sonucunda meydana gelen reaksiyondan dolayı tek fazlı BST yapısının oluştuğunu tespit etmişlerdir [36]. Berbecaru ve ark.'larının yaptığı çalışmada ise polikristal seramiklerin perovskit kübik yapısını X-ışını kırınımı ile ortaya çıkarmışlardır. Bununla birlikte, BST seramiğinin oda sıcaklığında ferroelektrik durumda ve tetragonal bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir [37].

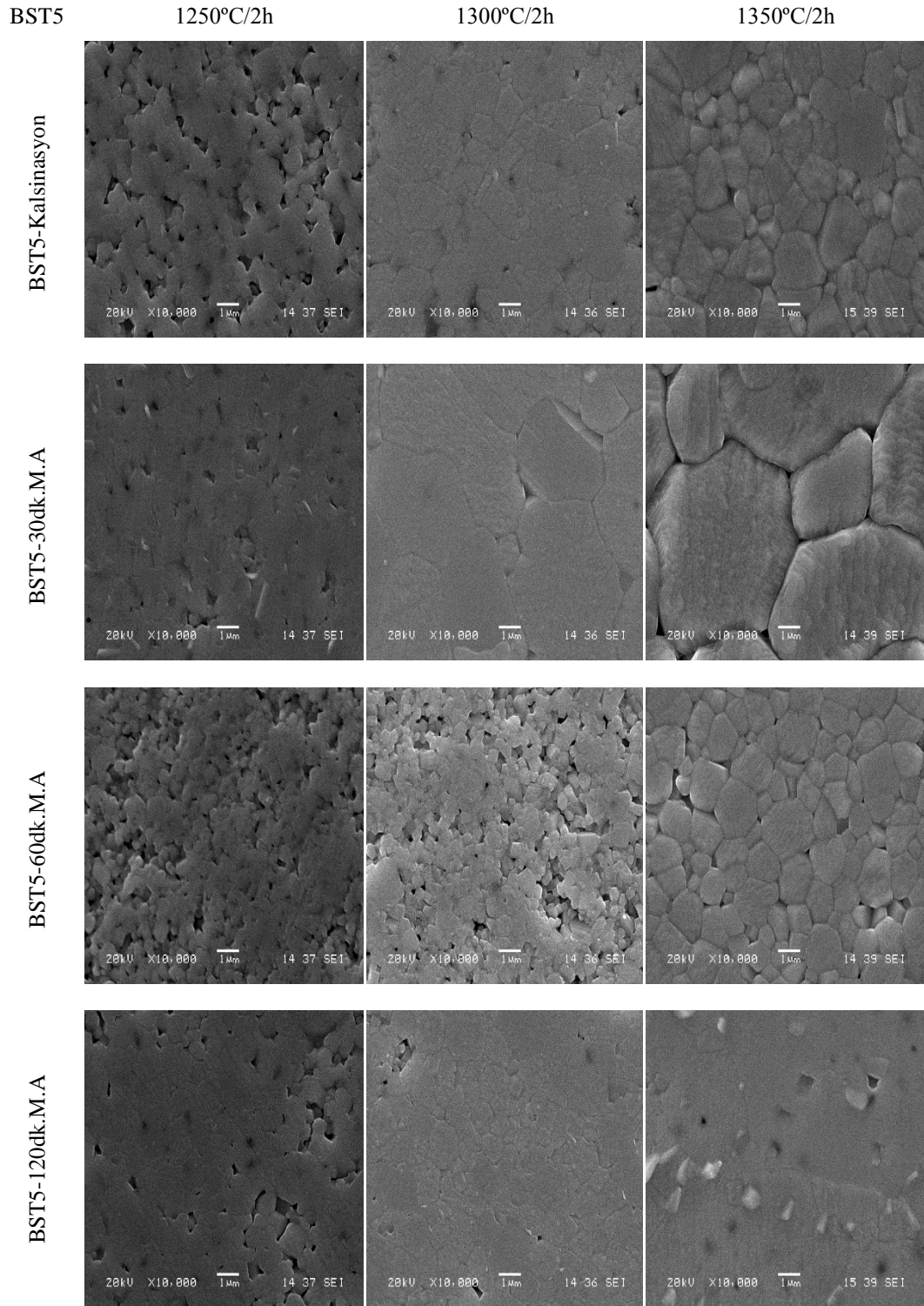
5.6. Sinterlenmiş Numunelerin SEM ve EDS Analizi



Şekil 5.21. 1250°C, 1300°C ve 1350°C’de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST1 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri



Şekil 5.22. 1250°C, 1300°C ve 1350°C’de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST3 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri



Şekil 5.23. 1250°C, 1300°C ve 1350°C’de 2 saat sinterlenme sonucunda kalsinasyon işlemi olmuş, 30dk. 60dk. ve 120dk. mekanik aktive edilmiş BST5 numunelerinin SEM ile 10000 büyütmedeki görüntüleri

1250°C, 1300°C ve 1350°C’de 2 saat sinterlenen BST1, BST3 ve BST5 kodlu numunelerin SEM analizleri sırasıyla Şekil 5.21.- 5.23.’te gösterilmiştir.

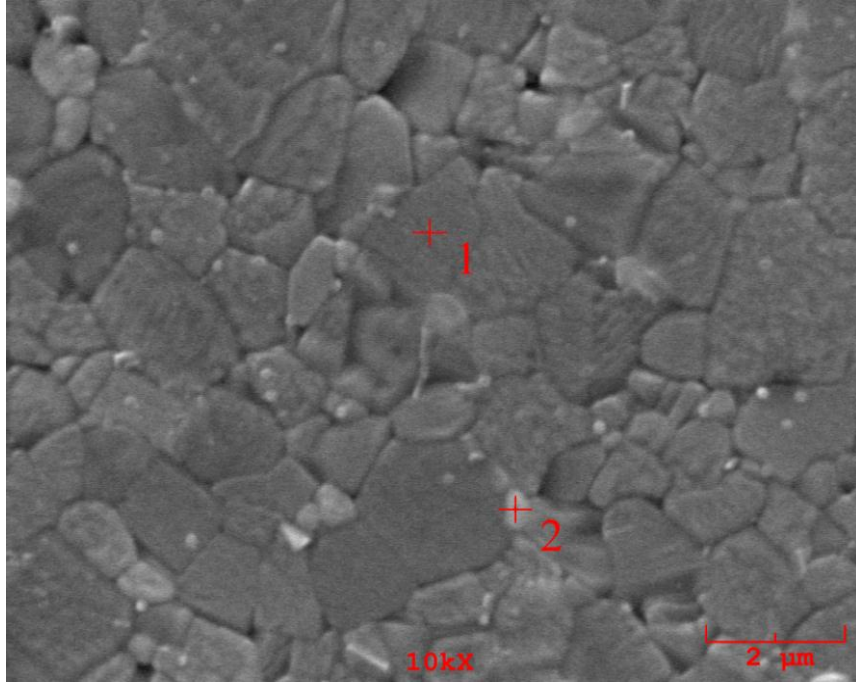
Sinterleme sıcaklığının artması sonucunda tane sınırları ve tane yapısı belirgin bir şekilde görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte tane büyümesi gözlemlenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerde poroziteler bulunmaktadır. Bu da yoğunluğun düşmesine neden olmaktadır. Kalsinasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerde ise daha az poroziteye rastlanmıştır. Bu da kalsinasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerin yoğunluğunun mekanik aktivasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerden yüksek olduğunu gözler önüne sermektedir. Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde hem iri hem de ince tanelerin olduğu görülmektedir.

Sinterlenme sıcaklığının artması da porozite miktarına etki etmektedir. Sıcaklığın artması ile porozite miktarı azalma göstermiştir. Aglomerasyonun etkisinde mikro yapılara yansımıştır. Çünkü aglomerasyon sonucunda toz boyutlarında büyümeler gözlemlenmiştir.

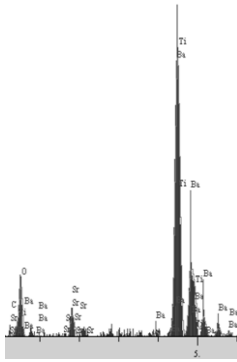
Bu da SEM görüntülerinde hem poroziteye hem de farklı boyutlarda tanelere rastlamasına sebep olabilmektedir. Mekanik aktivasyon süresinin artması ile porozite miktarı kısmen azalmaktadır.

Bu büyümeyi Tunç ve ark.’larının yaptığı çalışmada, tozların mekanik aktivasyon ile öğütülerek ezilmesi sonucunda yüzey alanının artması ve yeni yüzeylerin oluşmasından dolayı aglomerasyonların oluştuğunu tespit etmişlerdir [34].

Zhang ve ark.’larının yaptığı çalışmada farklı sinterleme teknikleri kullanılarak üretilen BST seramiğinde numunelerin tane boyutlarındaki değişim, sinterleme yöntemlerine, sinterleme sıcaklığına ve bekleme süresine bağlı olarak değiştiğini görmüşlerdir [38]. Yapılan çalışmada sinterleme sıcaklığının artmasıyla tane boyutunda değişim (büyüme) görülmüş olup, sonuçların önceki çalışmalarla paralel olduğu gözlemlenmiştir.

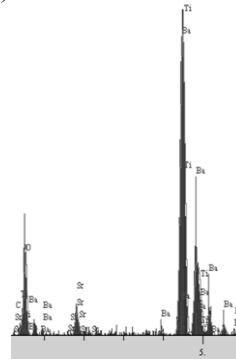


(a)



Element	Bileşim (ağ.%)
C	1,064
O	18,218
Ti	27,628
Sr	4,542
Ba	48,548

(b)

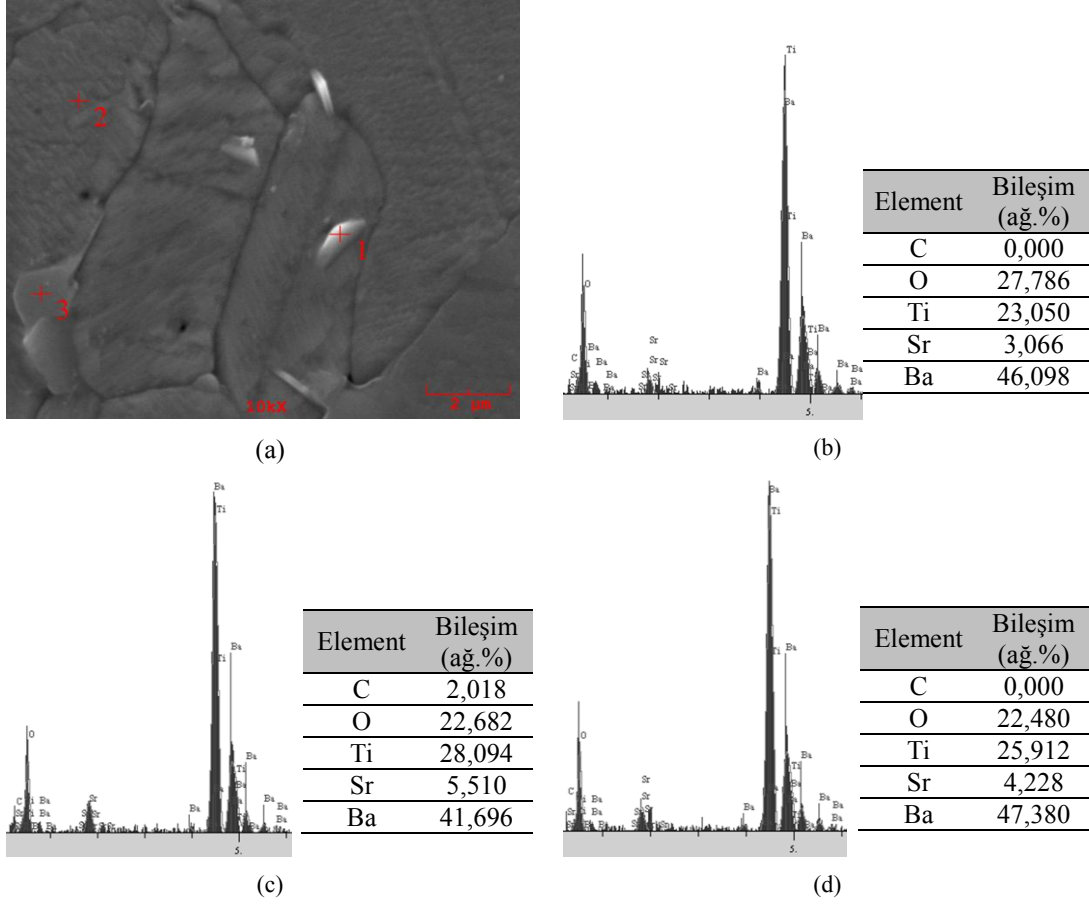


Element	Bileşim (ağ.%)
C	0,000
O	26,232
Ti	25,220
Sr	3,878
Ba	44,670

(c)

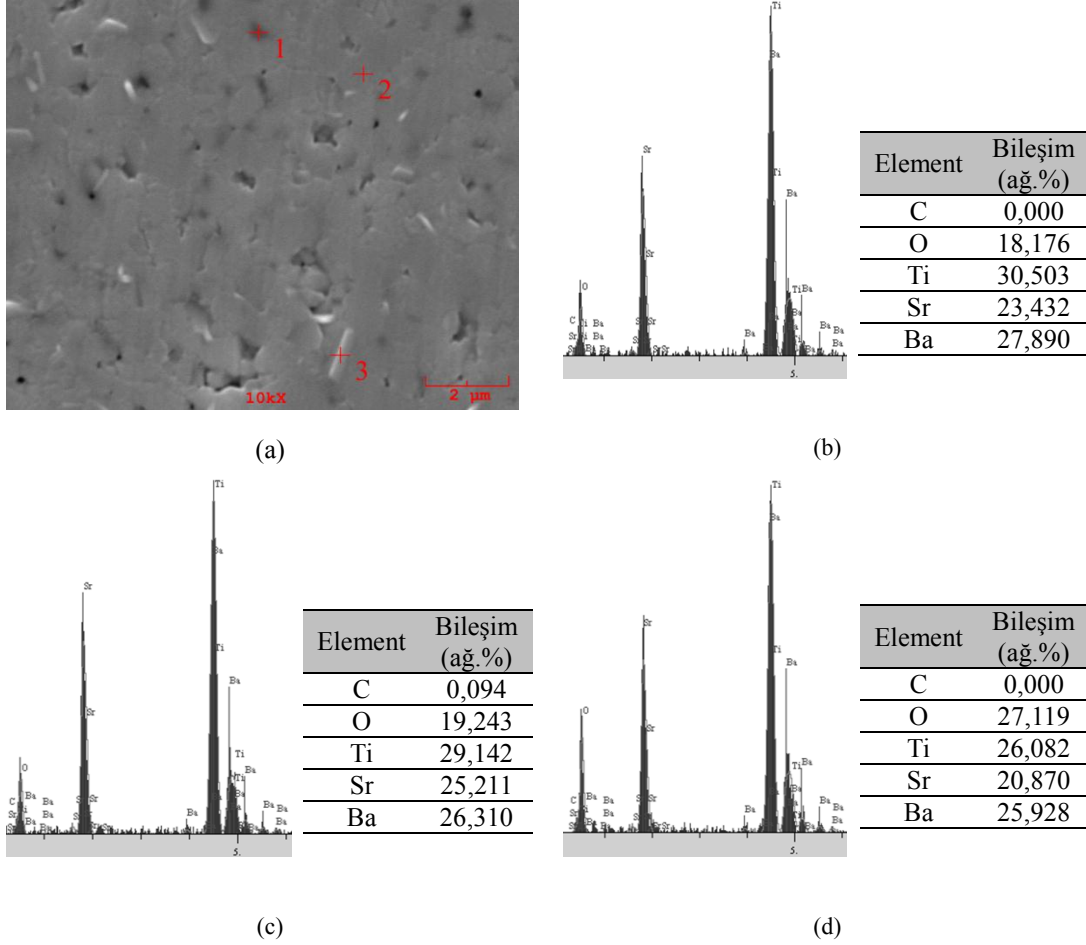
Şekil 5.24. (a) 1300°C'de 2 saat sinterlenmiş BST1-Kalsinasyon kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 5.24.'te 1300°C'de 2 saat sinterlenmiş BST1 - Kalsinasyon kodlu numunenin mikroyapı görüntüsü ve nokta element analizi (EDS) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1 ve 2 numara ile gösterilen noktalarda baskın olarak Ba, Ti ve O elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca Sr elementinin varlığı oluşan yapının BST fazına ait olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.25. (a) 1300°C’de 2 saat sinterlenmiş BST1-120dk. M.A kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 5.25.’te 1300°C’de 2 saat sinterlenmiş BST1 - 120dk. M.A kodlu numunenin mikroyapı görüntüsü ve nokta element analizi (EDS) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1, 2 ve 3 numara ile gösterilen noktalarda baskın olarak Ba, Ti ve O elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca Sr elementinin varlığı oluşan yapının BST fazına ait olduğunu göstermektedir.



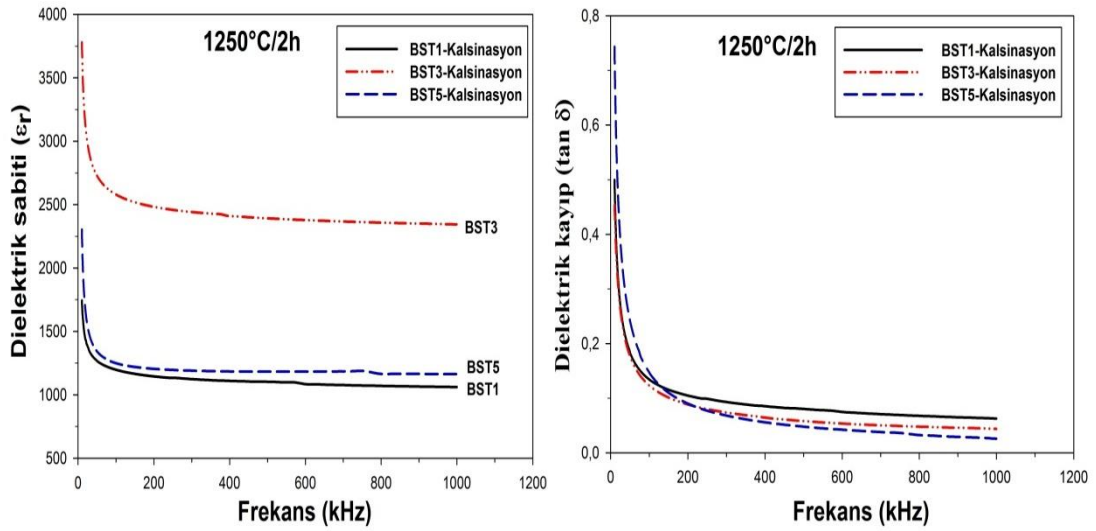
Şekil 5.26. (a) 1250°C'de 2 saat sinterlenmiş BST5-30dk. M.A kodlu numunenin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 5.26.'da 1250°C'de 2 saat sinterlenmiş BST5 - 30dk. M.A kodlu numunenin mikroyapı görüntüsü ve nokta element analizi (EDS) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1 numara ile gösterilen noktada baskın olarak Ba, Ti, Sr ve O elementleri tespit edilmiştir. Sr elementi yüzdesinin yüksek olması ile oluşan yapının baryum stronsiyum titanat (BST) fazına ait olduğunu göstermektedir. 2 ve 3 numaralı noktalarında EDS analizlerinde yine Ba, Ti, Sr ve O elementleri baskın olarak tespit edilmiş olup, oluşan yapı baryum stronsiyum titanat (BST) fazına aittir.

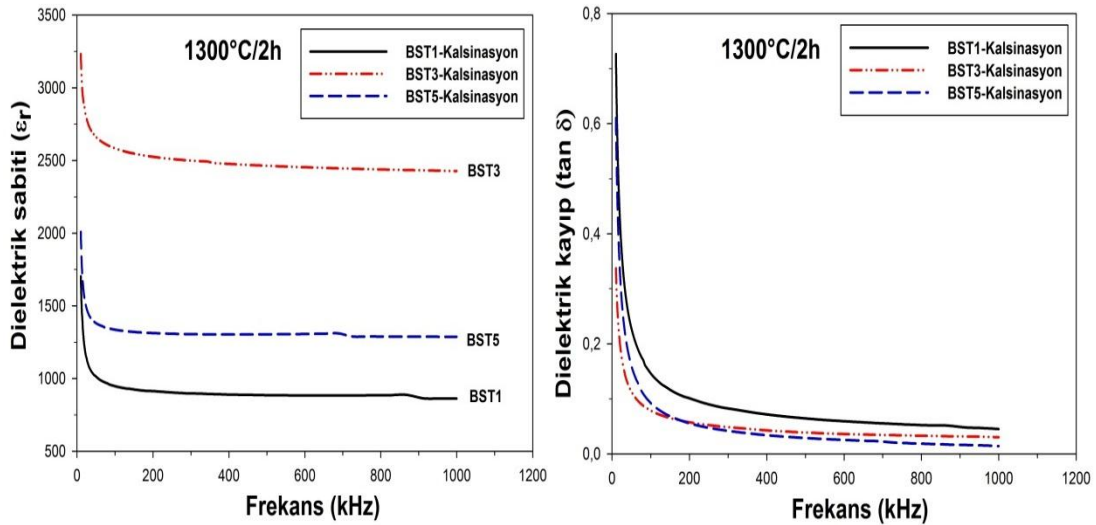
5.7. Dielektrik Ölçüm Sonuçları

Dielektrik ölçümleri Denklem 5.1.'deki formülasyonlarla hesaplanmıştır. Burada ϵ_0 = Vakumun geçirgenliği ($8,854.10^{-12}$ F/m), ϵ_r = Malzemenin dielektrik sabiti, C = Kapasitans (F), t = Numunenin kalınlığı (m), d = Numunenin çapı (m^2), D = Test edilen numunenin dağılım faktörü, $\tan \delta$ = Dielektrik kaybı ifade etmektedir [22].

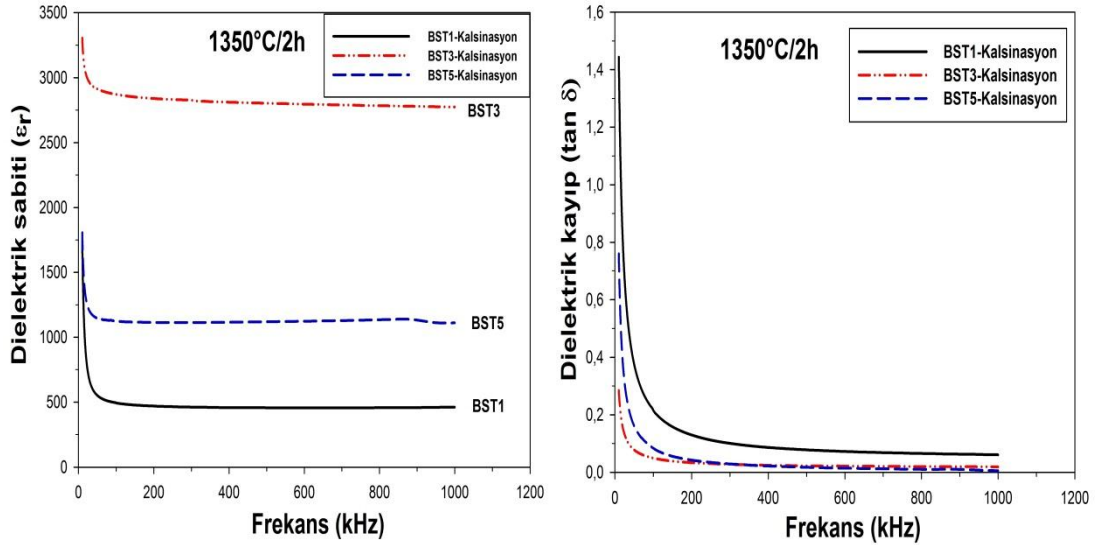
$$\epsilon_r = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times A} = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times \frac{d^2}{4} \times \pi} \text{ ve } \tan \delta = D \quad (5.1)$$



Şekil 5.27. 1250°C'de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.28. 1300°C'de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.29. 1350°C’de 2 saat sinterlenen mekanik aktive edilmemiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği

Şekil 5.27.- 5.29.’da numunelerin dielektrik ölçüm grafikleri verilmiştir. Bunlara ait sabitlerin 10kHz’deki verileri Tablo 5.8.’de gösterilmektedir.

Tablo 5.8. Kalsinasyon kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı

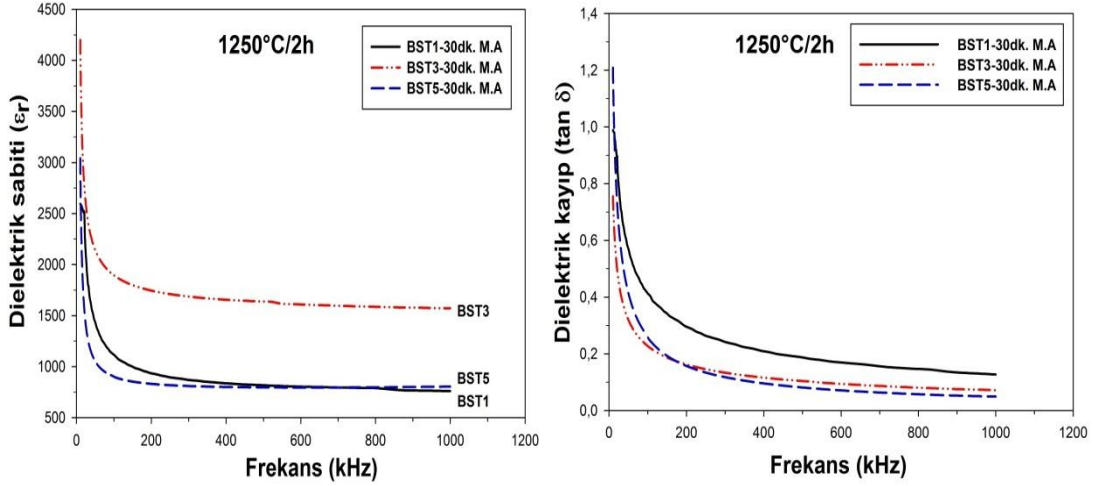
Numuneler	1250°C/2h		1300°C/2h		1350°C/2h	
	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)
BST1	1744,54	0,5	1704,04	0,7268	1744,56	1,4439
BST3	3779,83	0,4538	3232,97	0,3373	3306,13	0,2846
BST5	2304,58	0,7433	2010,11	0,6109	1807,12	0,7602

ϵ_r = Dielektrik sabiti $\tan \delta$ = Dielektrik kayıp

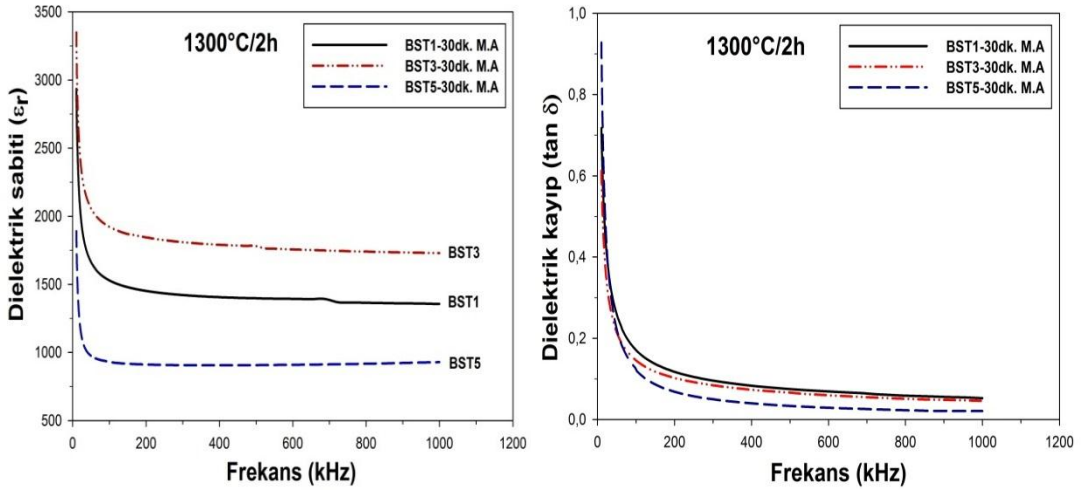
Tablo 5.8.’de gösterildiği gibi 1250°C’de 2 saat sinterlenmiş olan BST3-Kalsinasyon kodlu numune en yüksek dielektrik sabatine sahiptir. 10kHz’de dielektrik sabiti 3779,83’tür (Şekil 5.27.).

Frekansın artmasıyla birlikte dielektrik sabitlerinin hızla düştüğü ve daha yüksek frekanslarda bir doygunluk sınırına ulaştığı görülmüştür. Stronsiyum oranının artması ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Bu oran 0,3’ten 0,5’e yükseltildiğinde ise kısmen bir düşüş görünmektedir. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Düşük frekanslarda $\tan \delta$ büyüktür ve frekans arttıkça azalmıştır.

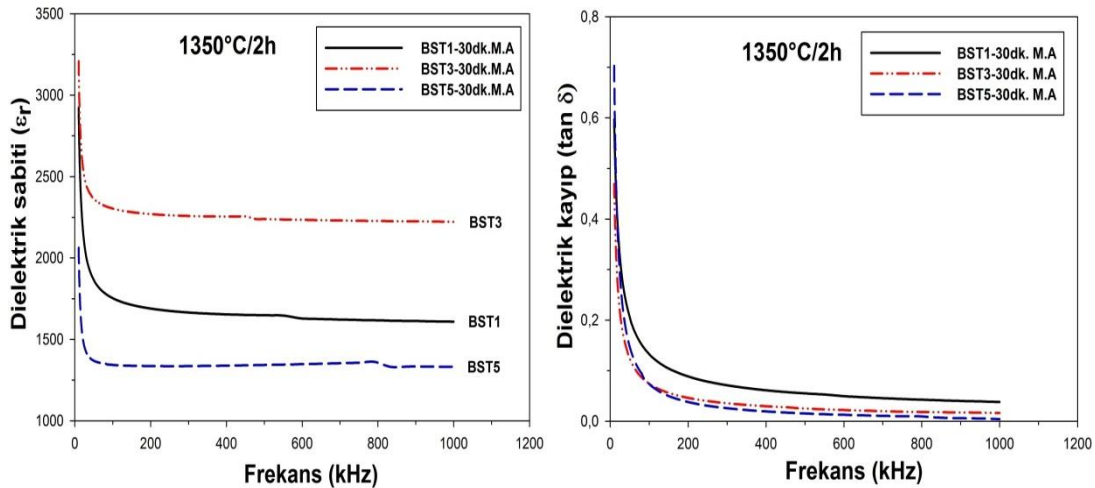
Dielektrik sabiti sinterlenme sıcaklığının artmasıyla birlikte, 1300°C'de 2 saat sinterlenme işlemi ile bir düşüş (Şekil 5.28.) ve 1350°C'de 2saat sinterlenme işlemi ile kısmen bir artış gözlemlenmiştir (Şekil 5.29.).



Şekil 5.30. 1250°C'de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.31. 1300°C'de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektirik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.32. 1350°C’de 2 saat sinterlenen 30dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği

Şekil 5.30.- 5.32.’de numunelerin dielektrik ölçüm grafikleri verilmiştir. Bunlara ait sabitlerin 10kHz’deki verileri Tablo 5.9.’da gösterilmektedir.

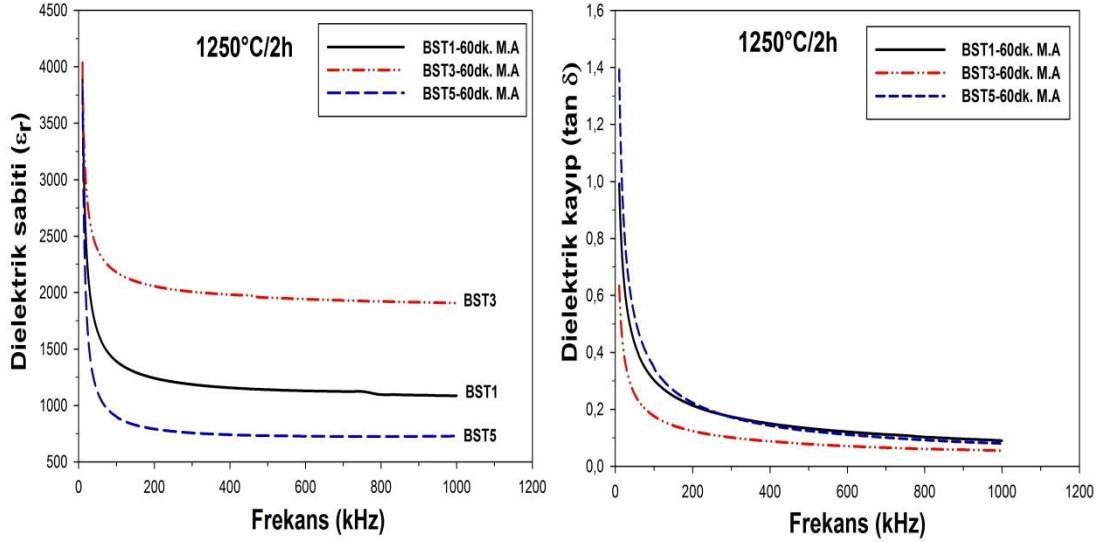
Tablo 5.9. 30dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı

Numuneler	1250°C/2h		1300°C/2h		1350°C/2h	
	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)
BST1	2597,21	0,9888	2934,76	0,7175	2924,28	0,5974
BST3	4200,94	0,7559	3349,84	0,6127	3209,21	0,4696
BST5	3042,13	1,2091	1890,85	0,9281	2063,15	0,7031

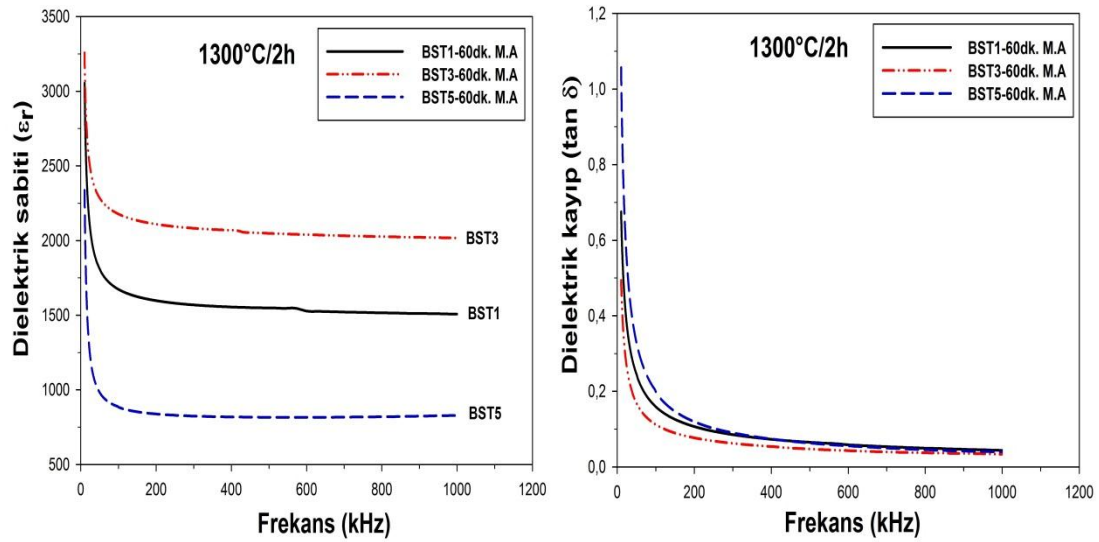
ϵ_r = Dielektrik sabiti $\tan \delta$ = Dielektrik kayıp M.A= Mekanik aktivasyon

Tablo 5.9.’da gösterildiği gibi 1250°C’de 2 saat sinterlenmiş olan BST3 - 30dk. M.A kodlu numune en yüksek dielektrik sabitine sahiptir. 10kHz’de dielektrik sabiti 4200,94’tür (Şekil 5.30.). Frekansın artmasıyla birlikte dielektrik sabitinin hızla düştüğü ve daha yüksek frekanslarda bir doygunluk sınırına ulaştığı gözlenmiştir. Stronsiyum oranının artması ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Bu oran 0,3’ten 0,5’e yükseltildiğinde kısmen bir düşüş görünmüştür. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır.

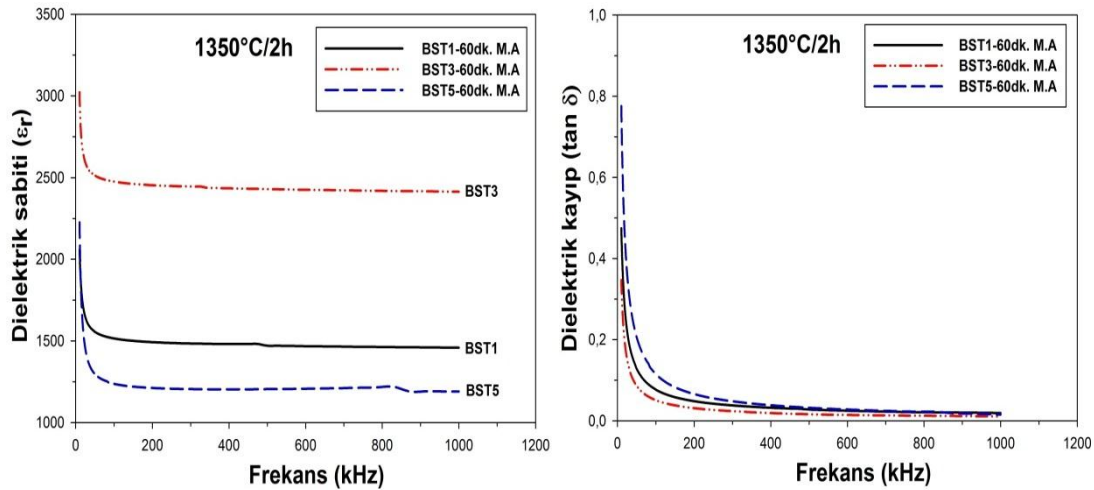
Düşük frekanslarda $\tan \delta$ büyüktür ve frekans arttıkça azalır. Dielektrik sabiti sinterlenme sıcaklığının artması ile birlikte değişiklik göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte dielektrik sabitinde azalma görülmektedir. Bu durum Şekil 5.31. ve Şekil 5.32.'de görülmektedir.



Şekil 5.33. 1250°C'de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.34. 1300°C'de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.35. 1350°C’de 2 saat sinterlenen 60dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği

Şekil 5.33.- 5.35.’de numunelerin dielektrik ölçüm grafikleri verilmiştir. Bunlara ait sabitlerin 10kHz’deki verileri Tablo 5.10.’da gösterilmektedir.

Tablo 5.10. 60dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı

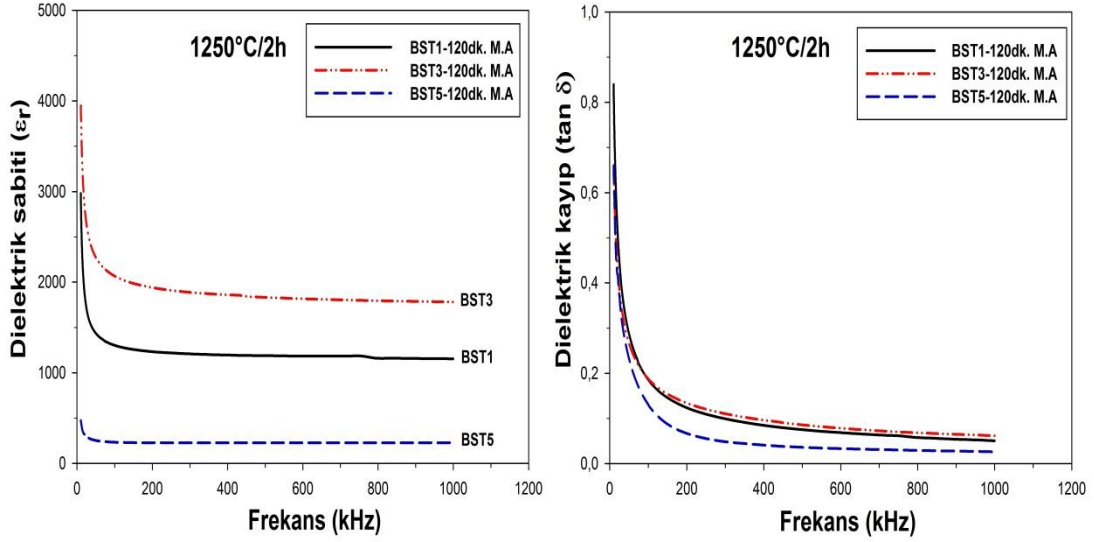
Numuneler	1250°C/2h		1300°C/2h		1350°C/2h	
	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)
BST1	3926,26	0,9925	3054,97	0,6754	2059,72	0,4748
BST3	4036,65	0,6333	3258,48	0,4937	3023,69	0,3471
BST5	3822,32	1,3927	2337,89	1,0569	2226,69	0,7761

ϵ_r = Dielektrik sabiti $\tan \delta$ = Dielektrik kayıp M.A= Mekanik aktivasyon

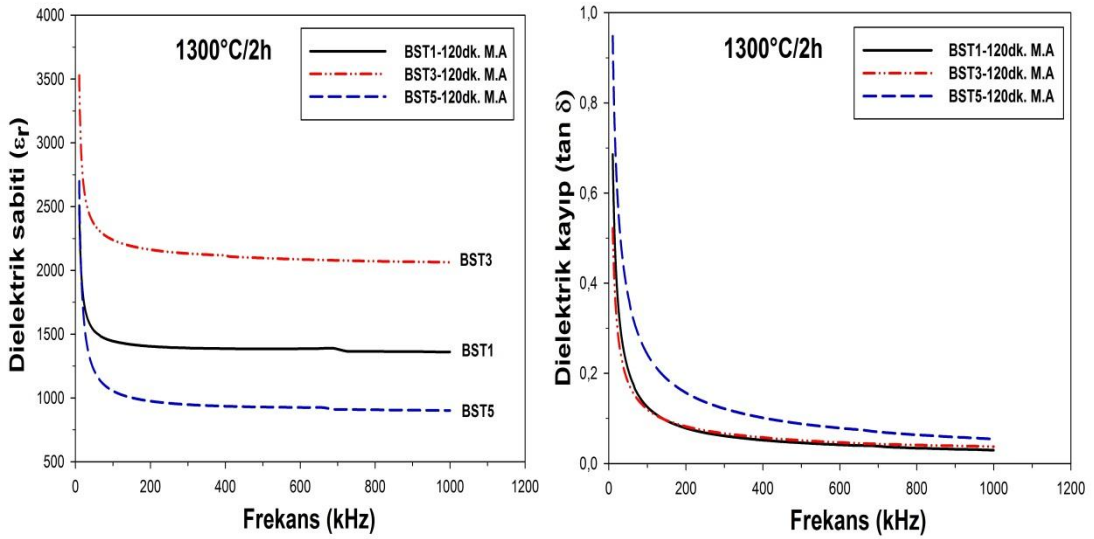
Tablo 5.10.’da gösterildiği gibi 1250°C’de 2 saat sinterlenmiş olan BST3- 60dk. M.A kodlu numune en yüksek dielektrik sabatine sahiptir. 10kHz’de dielektrik sabiti 4036,65’dir (Şekil 5.33.). Frekansın artmasıyla birlikte dielektrik sabitlerinin hızla düştüğü ve daha yüksek frekanslarda bir doygunluk sınırına ulaştığı gözlenmiştir. Stronsiyum oranının artması ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Bu oran 0,3’ten 0,5’e yükseltildiğinde kısmen bir düşüş görünmüştür. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Düşük frekanslarda $\tan \delta$ büyüktür ve frekans arttıkça azalır.

60 dakika mekanik aktivasyon sonucunda üretilen numunelerin sinterlenme sıcaklığı arttıkça dielektrik sabitlerinde ve dielektrik kayıplarında bir düşme gözlemlenmiştir.

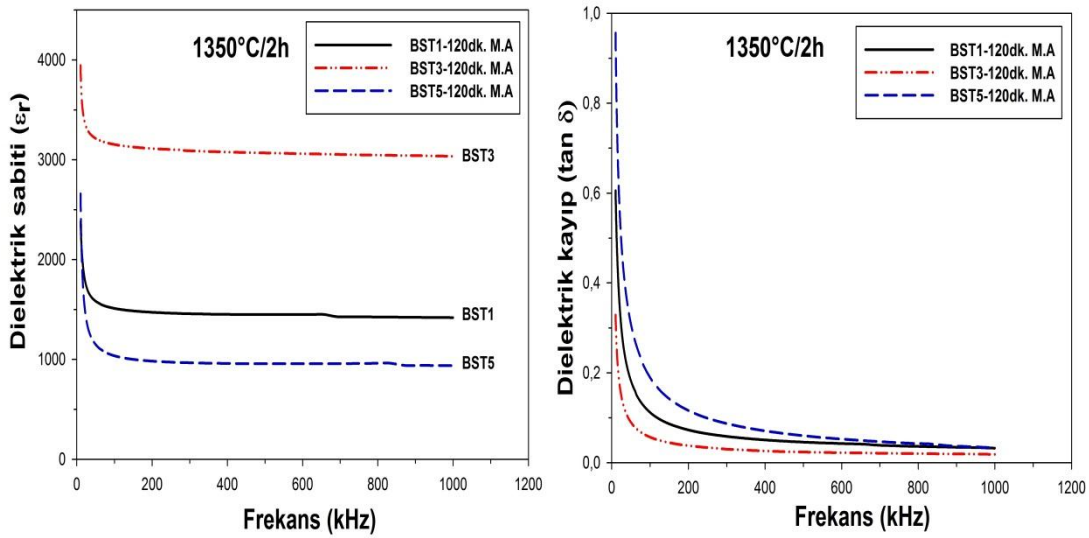
Bu durum Şekil 5.34. ve Şekil 5.35.'te görülmektedir.



Şekil 5.36. 1250°C'de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.37. 1300°C'de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği



Şekil 5.38. 1350°C’de 2 saat sinterlenen 120dk. mekanik aktive edilmiş BST numunelerinin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçüm grafiği

Şekil 5.36.- 5.38.’de numunelerin dielektrik ölçüm grafikleri verilmiştir. Bunlara ait sabitlerin 10kHz’deki verileri Tablo 5.11.’de gösterilmektedir.

Tablo 5.11. 120dk. M.A kodlu BST numunelerinin 10kHz frekans değerindeki dielektrik sabiti ve kaybı

Numuneler	1250°C/2h		1300°C/2h		1350°C/2h	
	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)	ϵ_r (10kHz)	$\tan \delta$ (10kHz)
BST1	2980,81	0,84	2508,765	0,6861	2380,35	0,6056
BST3	3947,64	0,652	3528,19	0,5229	3944,95	0,3286
BST5	473,458	0,66	2699,56	0,9483	2660,24	0,9564

ϵ_r = Dielektrik sabiti $\tan \delta$ = Dielektrik kayıp M.A= Mekanik aktivasyon

Tablo 5.11.’de gösterildiği gibi 1250°C’de 2 saat sinterlenmiş olan BST3 - 120dk. M.A kodlu numune en yüksek dielektrik sabitine sahiptir.

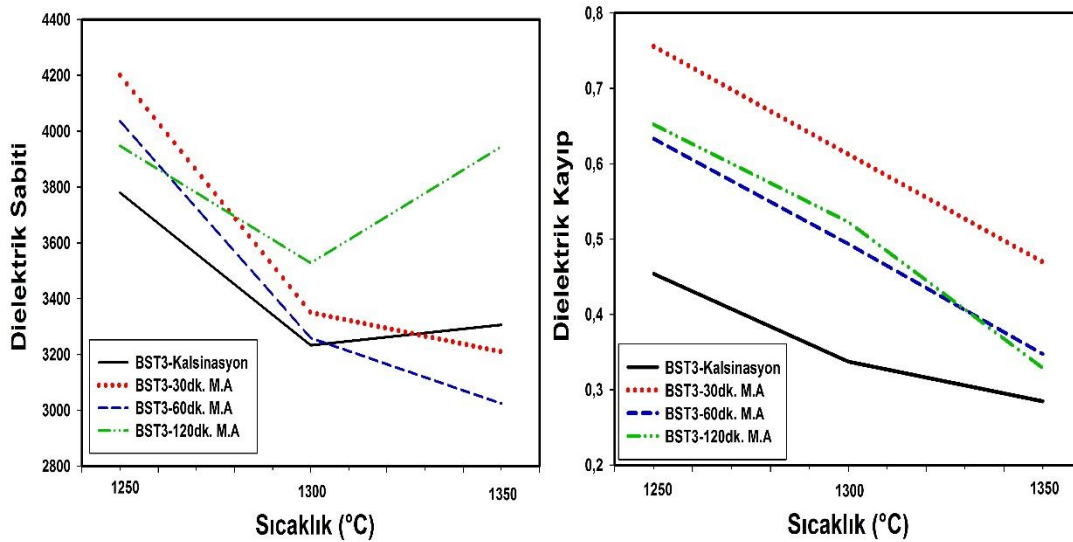
10kHz’de dielektrik sabiti 3947,64’tür (Şekil 5.36.). Frekansın artmasıyla birlikte dielektrik sabitlerinin hızla düştüğü ve daha yüksek frekanslarda bir doygunluk sınırına ulaştığı gözlenmiştir. Stronsiyum oranının artması ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Bu oran 0,3’ten 0,5’e yükseltildiğinde kısmen bir düşüş görülmektedir. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır.

120 dakika mekanik aktivasyon sonucunda üretilen numunelerin sinterlenme sıcaklığı arttıkça dielektrik sabitlerinde değişiklikler görülmüştür. Bu durum Şekil 5.37. ve Şekil 5.38.'de görülmektedir.

Patil ve ark.'larının yaptığı çalışmada ürettikleri BST seramiğinin dielektrik özelliklerinde frekansın artmasıyla beraber dielektrik sabitinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca düşük frekanstaki desenler, farklı kutuplaşma türlerine (elektronik, atomik, ara yüzey ve iyonik vb.) bağlanmıştır. Daha yüksek frekansların ise elektronik polarizasyonun katkısı nedeniyle ortaya çıktığı söylenmiştir [39].

Yine aynı çalışmada $\tan \delta$ dielektrik sabitinin sanal kısmı ile orantılı olan dielektrik sistemdeki enerji dağılımı olarak tanımlanmıştır. Daha yüksek frekanslarda kayıplar azaltılır ve dipoller kutuplaşmaya katkıda bulunmuştur [39].

Frekansın artmasıyla beraber tüm numunelerde hem dielektrik sabiti hem de dielektrik kaybın azaldığı görülmekte olup, önceki çalışmalar ile paralel olduğu görülmüştür.



Şekil 5.39. BST3 numunelerinin sinterleme sıcaklığı ile değişen dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı grafiği

En iyi dielektrik sabiti sonucuna sahip BST3 numunelerinin sinterleme sıcaklığı ile dielektrik özelliklerinin değişimi Şekil 5.39.'da gösterilmektedir.

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte dielektrik sabitinde azalma görülmüştür. Ayrıca en yüksek dielektrik sabitinin mekanik aktivasyon ile üretilen BST numunelerinde olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak kalsinasyon ile üretilen BST numunelerinde daha düşük dielektrik sabitine rastlanmıştır.

Bunun nedenini Tzu ve ark.'larının yapmış olduğu çalışmada mekanik aktivasyon ve geleneksel yöntemle üretilen BST seramiğinin dielektrik özellikleri sonucunda, dielektrik sabitinin düşmesini yüksek sinterleme sıcaklığında mikroyapıda görülmekte olan büyük tanelerin ve düzgün olmayan tane boyutunun oluşmasından kaynaklandığını ve dielektrik sabitinde bir düşüş meydana getirdiğini ifade etmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada mekanik aktivasyon sonucunda üretilen numunelerin dielektrik sabitleri geleneksel yöntemle üretilenden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [40].

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

1. Bu çalışmada $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ formülasyonunda molce stronsiyum elementine 0,1, 0,3 ve 0,5 değerleri verilerek karışım tozları hazırlanmıştır.
2. Kalsinasyon işlemi uygulanmış olan tozların üretimi ile mekanik aktivasyona uğramış tozların üretimi sonucunda BST1, BST3 ve BST5 kodlu tozların toz boyut dağılımında (D_{50}) genel olarak kalsinasyon olan tozların boyutu mekanik aktivasyon (M.A) olan tozların boyutundan daha büyük olduğu görülmüştür.
3. Stronsiyum oranının artmasıyla birlikte toz boyutunda küçülmeler görülmektedir.
4. Mekanik aktivasyona uğramış tozlarda mekanik aktivasyon süresinin 120dk.'ya çıkarılmasıyla toz boyutunda bir büyüme görülmüştür. Bu büyümenin sebebi tozların aglomerasyona uğramasıdır.
5. Yapılan çalışmada 1250°C, 1300°C ve 1350°C'de 2 saat sinterleme işleminden sonra saf su ile 4 saat kaynatılan BST1, BST3 ve BST5 numunelerinin % relatif yoğunluğu sinterleme sıcaklığı ile doğru orantıda artmaktadır.
6. Sinterleme sıcaklığı arttıkça % porozite miktarı azalmaktadır. Porozite miktarının azalmasının nedeni yapıda bulunan karbonatlar ($BaCO_3$, $SrCO_3$)'ın TiO_2 ile reaksiyona girerek tetragonal yapıya sahip baryum stronsiyum titanat bileşiğini oluşturmasıdır.
7. Genel olarak yüksek yoğunlukların kalsinasyon işlemi olmuş numunelerde olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonucu oluşan numunelerde ise daha düşük yoğunluklar olduğu tespit edilmiştir.

8. BST1, BST3 ve BST5 kodlu numunelerde sinterlenme işlemi sonucunda meydana gelen reaksiyondan dolayı tek fazlı BST yapısının oluştuğu XRD analizinde görülmektedir. BST seramiği oda sıcaklığında ferroelektrik durumda ve tetragonal bir yapıya sahiptir.
9. Genel olarak SEM görüntülerinde hem iri hemde ince tanelerin olduğu görülmektedir. Sinterlenme sıcaklığının artması da porozite miktarına etki etmektedir. Sıcaklığın artması ile porozite miktarı azalma göstermiştir.
10. Aglomerasyonun etkisinde mikro yapılara yansımıştır. Buda SEM görüntülerinde hem poroziteye hemde farklı boyutlarda tanelere rastlamamıza sebep olmuştur.
11. Mekanik aktivasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerin SEM görüntülerinde poroziteler görünmektedir. Porozitenin varlığı yoğunluğun düşmesine neden olmaktadır. Kalsinasyon işlemi olmuş tozlar ile üretilen numunelerde ise daha az poroziteye rastlanmıştır. Bu nedenle yoğunlukları daha yüksektir.
12. Genel olarak dielektrik sabiti sonuçlarına baktığımızda BST3 kodlu numunelerin sonuçları BST1 ve BST5 kodlu numunelerden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür.
13. Frekansın artmasıyla birlikte dielektrik sabitlerinin hızla düştüğü ve daha yüksek frekanslarda bir doygunluk sınırına ulaştığı görülmüştür.
14. Sr oranının artması ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Bu oran 0,3'ten 0,5'e yükseltildiğinde kısmen bir düşüş görünmektedir.
15. Dielektrik kayıp frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Düşük frekanslarda $\tan \delta$ büyüktür ve frekans arttıkça azalmıştır. Daha yüksek frekanslarda kayıplar azaltılır ve dipoller kutuplaşmaya katkıda bulunur.
16. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte dielektrik sabitinde azalma görünmüştür. Bu olay yüksek sinterleme sıcaklığında mikroyapıda görülmekte olan büyük tanelerin yanı sıra düzgün olmayan tane boyutunun oluşmasından kaynaklanmıştır.
17. Mekanik aktivasyon ile üretilen numunelerin daha yüksek dielektrik sabitine ulaştığı görülmüştür.

6.2. Öneriler

1. Baryum stronsiyum titanat seramiğinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı üzerindeki etkisi incelenebilir.
2. Sinterleme sıcaklıkları yükselttilerek poroziteler giderilip daha yüksek yoğunluklar elde edilebilir.
3. Mekanik aktivasyon devir sayısında ve süresinde değişiklik yapılarak yeni sonuçlar bulunup incelenebilir.
4. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ formülasyonunda molce farklı stronsiyum oranları yazılarak yeni değerler bulunup araştırılabilir.
5. Baryum stronsiyum titanat ile ilgili kinetik çalışması yapılarak sonuçlar incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Carter, C.B., Norton, M.G., Ceramic Materials: Science and Engineering, Second Edition, Springer, 3-6, 545-573, 2013.
- [2] Berksoy, A., Bakır Oksit ve Lityum Oksit Katkılı Kursunuz Piezoelektrik Potasyum Sodyum Niyobatın Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [3] Moulson, A.J., Herbert, J.M., Elektrocereamics: Materials, Properties, Applications, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., 2003.
- [4] Aydın, H.S., PMN-PT $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3]$ Esaslı Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [5] Erdağ, İ., Kurşun Esaslı Elektronik Seramiklerin Dielektrik Piezoelektrik ve Elektromekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [6] Zorlu, H., Katkılı $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ Dielektrik Seramiklerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [7] Efe, C., Ferroelektrik Seramiklerin Elektrik ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans, 2007.
- [8] Çağatay, S., Piezoelektrik Seramikler, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Cilt 23, Sayı 121, 26, 1999.
- [9] Akbay, B., Preparation of BTS-BCT Thin Films By Chemical Solution Deposition and Their Characterization, Middle East Technical University, Graduate School Of Natural and Applied Sciences, Department Of Metallurgical and Materials Engineering, Master Of Science, 2015.

- [10] Uzun, M., Katı-Hal Reaksiyonu ile Sentezlenen $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 'in Elektriksel Özellikleri, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [11] Akça, E., Kurşun Esaslı Elektroseramik Tozların Sentezlenmesi, Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [12] Çömez, İ., ABO_3 Tipi Perovskite Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [13] Erdinç, B., Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [14] Öteleş, B., Bazı Kuazi Moleküler Yapıların ($SrTiO_3$ - $SrZrO_3$) Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin Temel Prensiplerle İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [15] Tekdaş, A.S., Kurşun Esaslı ve Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Fiberlerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [16] Akalp, D., Kurşun İçermeyen ve Kurşun Esaslı Ferroelektrik Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [17] Menşur Alkoy, E., Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Kurşunsuz Piezoelektrik Seramiklerde Yapı-Özellik İlişkileri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, OZ5713, 79-84, 2014.
- [18] Tiggelman, M.P.J., Thin Film Barium Strontium Titanate Capacitors For Tunable Rf Front-End Applications, University Of Twente, Ph.D. Dissertation, 2009.
- [19] Adem, U., Preparation Of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ Thin Films By Chemical Solution Deposition and Their Electrical Characterization, Middle East Technical University, Graduate School Of Natural and Applied Sciences, Department Of Metallurgical And Materials Engineering, Master Of Science, 2003.
- [20] Haertling, G.H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," J. Am. Ceram. Soc., 82 (4), 797-818, 1999.

- [21] Özyoldaş, O., Production and Characterisation Of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ Pyrochlore Ceramics With Precious Metal Oxide Additives, Marmara University, Institute For Graduate Studies In Pure and Applied Sciences, Department Of Metallurgical And Materials Engineering, Master Of Science, 2010.
- [22] İyibakanlar, G., Oktay, A., Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, Havacılık Ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Cilt 3, Sayı 1, 11-19, 2007.
- [23] Hatırnaz, N.B., Synthesis and Dielectric Properties Of ZnNb_2O_6 Microwave Dielectric Ceramic By Sol Gel Combustion Method, Marmara University, Institute For Graduate Studies In Pure and Applied Sciences, Department Of Metallurgical And Materials Engineering, Master Of Science, 2010.
- [24] Büyükbaş, A., $\text{AuGe/SiO}_2/\text{p-Si/AuGe}$ (MOS) Kapasitörün Elektrik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [25] Balaz, P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 4-12, 2000.
- [26] Yürüyen, S., Talk-Kaolen-Alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [27] <http://rahmiunal.net/toz/sinterleme/sintering.html>, Erişim Tarihi: 03.04.2017.
- [28] www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_749ea.docx, Erişim Tarihi: 04.04.2017.
- [29] Olhero, S.M., Kaushal, A., Ferreira, J.M.F., Fabrication of Barium Strontium Titanate ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 3D Microcomponents from Aqueous Suspensions, J. Am. Ceram. Soc., 97 (3), 725–732, 2014.
- [30] Liou, Y.C., Wu, C.T., Synthesis and diffused phase transition of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics by a reaction-sintering process, Ceramics International 34, 517-522, 2008.
- [31] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, Erişim Tarihi: 05.04.2017.
- [32] Thakur, O.P., Prakash, C., Agrawal, D.K., Microwave synthesis and sintering of $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, Materials Letters 56, 970-973, 2002.

- [33] Tzu, T.W., Sato, K., Noor, A.F.M., Solid State Synthesis of Barium Strontium Titanate at 850°C from mechanically activated BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ mixture, In: Proceeding of Malaysia-Japan International Symposium On Advanced Technology (MJISAT 2007), 2007.
- [34] Tunç, T., Apaydın, F., Yıldız, K., Effects of Mechanical Activation on the Structure of Nickeliferous Laterite, *Acta Physica Polonica A*, Proceedings of the 2nd International Congress (APMAS 2012), Antalya, Vol., 123, 2013.
- [35] Yao, Y., Li, S., Jia, Y., Xie, S., Microstructure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics prepared by direct current arc discharge technique, *Journal of Alloys and Compounds* 651, 273-277, 2015.
- [36] Jeon, J.H., Hahn, Y.D., Kim, H.D., Microstructure and dielectric properties of barium–strontium titanate with a functionally graded structure, *Journal of the European Ceramic Society* 21, 1653-1656, 2001.
- [37] Berbecaru, C., Alexandru, H.V., Porosnicu, C., Velea, A., Ioachim, A., Nedelcu, L., Toacsan, M., Ceramic materials Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ for electronics - Synthesis and characterization, *Thin Solid Films* 516, 8210-8214, 2008.
- [38] Zhang, Q., Zhai, J., Shen, B., Zhang, H., Yao, X., Grain size effects on dielectric properties of barium strontium titanate composite ceramics, *Materials Research Bulletin* 48, 973-977, 2013.
- [39] Patil, D.R., Lokare, S.A., Devan, R.S., Chougule, S.S., Kanamadi, C.M., Kolekar, Y.D., Chougule, B.K., Studies on electrical and dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, *Materials Chemistry and Physics* 104, 254-257, 2007.
- [40] Tzu, T.W., Ahmad, Z.A., Noor, A.F.M., Dielectric Properties and Microstructure of Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ Derived from Mechanically Activated BaCO₃-SrCO₃-TiO₂, *AZojomo (ISSN 1833-122X)*, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, 8 (2), 274-277, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Rüzgar Aksoy, 01.06.1992 yılında Mardin’de doğdu. İlköğretimini İstanbul’da Vatan İlköğretim Okulunda, ortaöğretimini ise Rıfat Canayakın Lisesinde 2010 yılında tamamlamıştır. 2011 yılında başladığı Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü yatay geçiş hakkı ile Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne geçerek eğitimine devam edip 2015 yılında bölüm 2.’si olarak tamamlamıştır. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans yapmaktadır.