

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ**

**PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE
ELEKTRİK ve MANYETİK ALAN
ETKİSİYLE TANE YÖNLENMESİ ve
DOKU OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ**

**Mustafa Yunus KAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ**

**GEBZE
2010**

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE
ELEKTRİK ve MANYETİK ALAN
ETKİSİYLE TANE YÖNLENMESİ ve
DOKU OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

Mustafa Yunus KAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr Sedat ALKOY

GEBZE
2010

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: PIEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE ELEKTRİK VE MANYETİK ALAN ETKİSİYLE TANE YÖNLENMESİ VE DOKU OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: MUSTAFA YUNUS KAYA

Piezoelektrik seramik malzemelerin tasarımları, boyutları, bileşimleri elektriksel ve mekaniksel özelliklerini etkileyen parametrelerdir. Bu parametreler haricinde mikroyapı da piezoelektrik seramiklerin özelliklerinde ölçülebilen değişimlere neden olmaktadır. Bu nedenle mikroyapıyı iyileştirmek ve belirli doğrultularda özelliklerin yüksek değerler almasını sağlamak için; çeşitli seramik üretim teknikleriyle tane yönlenmesi ve dokusal yapı oluşumu gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında piezoelektrik seramiklerde jel döküm yöntemiyle şekillendirme aşamasında elektrik veya manyetik alan etkisiyle tane yönlenmesi ve doku oluşumu sağlanmasına çalışılmıştır. Ön çalışma olarak jel döküm yöntemindeki jelleşme kinetiği incelenmiş ve uygun olan jelleşme süresi bilgisiyle ana çalışma tasarlanmıştır. Bu kinetik çalışmasında eş eksenli ticari kurşun zirkonat titanat (PZT) tozları kullanılmıştır. Jelleşme esnasında asılıya elektrik alan (EA) uygulanmasının etkisi de incelenmiştir. İkincil çalışmanın sonucunda EA'nın PZT seramiklerde tane yönlenmesi ve doku oluşumu meydana getirmediği X-ışınları analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve elektriksel ölçümler sonucunda anlaşılmıştır. Ana çalışma için katı hal kalsinasyon ve ergiyik tuz sentezi yöntemleri kullanılarak bizmut titanat ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)-BiT tozu üretilmiş; ergiyik tuz sentezi tekniğiyle üretilmiş plaksal morfolojideki anizometrik BiT tozuyla jel döküm asıltısı hazırlanmıştır. Bu asıltıda, jelleşme sırasında uygulanan manyetik alan (MA) etkisiyle sinterleme öncesi tane yönlenmesi elde edilmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında alınan X-ışınları analiz desenlerinde MA etkisi neticesinde seramiğin MA yönüne dik ve paralel yüzeylerinde (200), (020) ve (220) düzlemlerine ait kırınımların farklılaştığı tespit edilmiştir. Termal dağlama işlemi sonrasında alınan SEM görüntülerinde MA yönüne dik ve paralel yüzeylerin mikroyapılarının farklılaştığı saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Bizmut Titanat, Doku Oluşumu, Elektrik Alan, Jel Döküm Yöntemi, Kurşun Zirkonat Titanat, Manyetik Alan, Piezoelektrik, Tane Yönlenmesi

SUMMARY

TITLE of THE THESIS: THE INVESTIGATION OF GRAIN ORIENTATION AND TEXTURE FORMATION BY THE EFFECT OF ELECTRIC AND MAGNETIC FIELD IN PIEZOELECTRIC CERAMICS

AUTHOR NAME: MUSTAFA YUNUS KAYA

Design, dimensions and compositions are the parameters that affect the electrical and mechanical properties of piezoelectric ceramic materials. Beside these parameters, microstructure causes measurable (distinguishable) changes on properties of piezoelectric ceramics as well. So, improving microstructure to obtain higher properties in specific directions; grain orientation and texture formation is realized by various ceramic processing techniques. In this thesis study, it's aimed to obtain grain orientation and texture formation under electrical and magnetic field during the gel casting process in piezoelectric ceramics. As a pre-study, gelation kinetic was investigated and main study was designed on database of the pre-study. In this pre-study, equiaxed commercial lead zirconate titanate (PZT) powders were used. In addition to the pre-study effects of the electric field (EF) application during the gelation was investigated on PZT. As a result of secondary study X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and electrical property measurements were performed to show that no grain orientation and texture formation were obtained in PZTs under the effect of EF. Main study were conducted using solid state calcination and molten salt synthesis methods for bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)-BiT powder production. Gel casting slurry was prepared and gel casting process was applied to powders which has anisometric plate-like morphology produced by molten salt synthesis. Prepared slurry was subjected to magnetic field (MF) prior to sintering and grain orientation was obtained. XRD analysis results after sintering showed that under effect of MF, (200), (020) and (220) directions which stand for perpendicular and parallel to MF, differs from random oriented ceramic XRD patterns. After thermal etching SEM investigations were made for microstructural development which differs in parallel and perpendicular direction surfaces to MF.

Keywords: Bismuth Titanate, Electric Field, Gel Casting Method, Grain Orientation, Lead Zirconate Titanate, Magnetic Field, Piezoelectric, Texture Formation

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca bilgi, destek ve tecrübelerinden faydalandığım aynı zamanda hiçbir yardımı esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Sedat ALKOY'a, derslerini almış olduğum ve neticesinde kazanımlarda bulunduğum tüm hocalarıma, deneysel çalıőmalarım esnasında yardımcı olan Sayın Sinan DURSUN'a, Araştırma Görevlisi Serkan TEKDAŐ'a, Araştırma Görevlisi Levent Salim AKTUĞ'a, ve Teknisyen Adem ŐEN'e, yapıcı yöndeki eleőtirileri ve fikirleriyle yardımcı olan Araştırma Görevlisi Ali ÖZER ve Araştırma Görevlisi Erdem AKÇA'ya, uzun yüksek lisans maratonu boyunca pozitif yaklaőımları ve motive edici telkinleriyle yanımda olan Araştırma Görevlisi Derya AKALP'e, Araştırma Görevlisi Mehmet KONYAR'a, Sayın Ayőe BERKSOY'a ve Ezgi DEMİRALP'e, son olarak bu zorlu süreçte maddi ve manevi hiçbir desteğı esirmeyen aileme, adlarını zikredemediğim tüm arkadaşlarıma, bitirme tezimi hazırlamamda emeğı geçen herkese teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Piezoelektrik Malzemeler	2
1.1.1 Kurşun Zirkonat Titanat Katı Eriyiği	4
1.1.2 Bizmut Titanat Bileşiği	8
1.1.3 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları	12
1.1.4 Piezoelektrik Seramiklerin Üretim Süreçleri	13
1.1.5 Kutuplama	14
1.1.6 Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri	14
1.2 Ergiyik Tuz Yöntemi ile Toz sentezi	20
1.3 Jel Döküm Yöntemi	21
1.3.1 Jel Döküm Asıltısının Hazırlanması	23
1.3.2 Jel Kimyası	25
1.3.3 Hava Alma İşlemi	26
1.3.4 Kalıplar ve Kullanımları	27
1.3.5 Kurutma İşlemi	28
1.3.6 Bağlayıcıların Uzaklaştırılması	29
1.4 Elektro-Seramik Malzemelerde Tane Yönlendirme Teknikleri	30
2. ÇALIŞMANIN AMACI	35
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
3.1 Bizmut Titanat Tozu Üretimi	38
3.1.1 Katı Hal Kalsinasyon Yöntemiyle Bizmut Titanat Toz Üretimi	38
3.1.2 Ergiyik Tuz Sentezi Yöntemiyle Bizmut Titanat Tozu Üretimi	40
3.2 Asıltı Hazırlanması	43
3.3 Viskozite Ölçümleri	46

	<u>Sayfa</u>
3.4 Kalıp Hazırlanması ve Jel Dökümün Uygulanması	47
3.5 Elektrik ve Manyetik Alan Etkisinde Tane Yönlendirme Deneyleri	49
3.6 Kurutma ve Sinterleme	50
3.7 X Işınları Analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme	52
3.8 Elektrolama	52
3.9 Karakterizasyon İşlemleri	53
3.9.1 Polarizasyon ölçümleri	53
3.9.2 Kutuplama	53
3.9.3 Dielektrik ve Piezoelektrik Ölçümler	53
4. SONUÇLAR	54
4.1 Toz Sentezi Sonuçları	54
4.2 Viskozite Ölçüm Sonuçları	56
4.3 Kurşun Zirkonat Titanat Katı Eriyiğinin Jel Döküm Yöntemiyle Elektrik Alan Etkisinde Üretim Sonuçları	60
4.3.1 X-ışınları Analizi ve SEM Görüntüleme Sonuçları	60
4.3.2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları	64
4.4 Plakasal Bizmut Titanat Bileşiğinin Jel Döküm Yöntemiyle Manyetik Alan Etkisinde Üretim Sonuçları	66
4.4.1 X-Işınları Analizleri ve SEM Görüntüleme Sonuçları	66
5. GENEL SONUÇLAR	75
6. ÖNERİLER	78
KAYNAKÇA	79
ÖZGEÇMİŞ	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PZT	Kurşun Zirkonat Titanat
BiT	Bizmut Titanat
YSZ	Yttrium ile Dengelenmiş Tetragonal Zirkonya
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
MAM	Methacrylamide
PEGDMA	Polyethylene Glycoldimethacrylate
APS	Amonium Persulfate
TEMED	Tetramethylethylene Diamine
TGA	Termogravimetrik Analiz
VDF	Vnylidenefluoride
TrFE	Trifluoroethylene
TeFE	Tetrafluoroethylene
PTFE	Politetrafloroetilen
Al₂O₃	Alümina
BaTiO₃	Baryum Titanat
Bi₄Ti₃O₁₂	Bizmut Titanat
Hz	Hertz
kHz	Kilo Hertz
MHz	Mega Hertz
mN	Mili Newton
kN	Kilo Newton
N	Newton
pC	Piko Coulomb
Cp	Santi Poise
d_{ij}	Piezoelektrik Yük sabiti
g_{ij}	Piezoelektrik Voltaj Sabiti
K	Dielektrik Sabiti
ε₀	Vakumun Geçirgenliği
ε^T	Seramik Malzemenin Geçirgenliği
f_n	Maksimum İmpedans Frekansı
f_m	Minimum İmpedans Frekansı

d	Plakalar Arası Mesafe
A	Yüzey Alanı
C	Kapasitans
k_{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
k_t	Kalınlık Mekanik Bağlaşma Faktörü
k_p	Düzlemsel Mekanik Bağlaşma Faktörü
s_{ij}	Elastik Esneklik
E	Young Modülüs
Tan δ	Dielektrik Kayıp
dk	Dakika
Rpm	Dakikadaki Dönüş Sayısı
kg	Kilogram
gr	Gram
m	Metre
mm	Mili Metre
µm	Mikron
nm	Nano Metre
Å	Angstrom
°	Derece
°C	Santigrat Derece
°C/dk	Santigrat Derece / Dakika
θ	Theta

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil :</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Piezoelektrik özelliğın gösterimi, (a) Düz piezoelektrik etki (b) Ters piezoelektrik etki; (i) boyut küçülmesi (ii) boyut genişmesi- kesikli çizgiler numunenin gerçek boyutunu ifade eder.	3
1.2: Perovskite yapı.	5
1.3 : (Pb(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃) sistemine ait denge faz diyagramı.	5
1.4: (Pb(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃) siteminde kristal yapının sıcaklık-kompozisyon doğrultusunda değişimi.	6
1.5: Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik özelliklerin değişimi	6
1.6: TiO ₂ - Bi ₂ O ₃ sistemine ait faz diyagramı.	8
1.7: Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ kristal yapısının gösterimi; A- (Bi ₂ Ti ₃ O ₁₀) ²⁻ tetragonal benzeri perovskite tabaksı, C-(Bi ₂ O ₂) ²⁺ tabakası, B- BiTiO ₃ e ait varsayımsal perovskite birim hücresi.	9
1.8: Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü.	15
1.9: Doku mühendisliği tekniklerine ait şematik diyagram.	33
3.1: Katı hal kalsinasyon yöntemi ile bizmut titanat toz üretimine ait akış diyagramı.	38
3.2: Katı Hal Kalsinasyon yöntemiyle BiT toz üretimine ait ısıtma ve soğutma eğrisi.	39
3.3: Ergiyik tuz sentezi yöntemi ile bizmut titanat toz üretimine ait akış diyagramı.	40
3.4: Ergiyik tuz yöntemiyle BiT tozunun üretimine ait ısıtma-soğutma rejimi grafiği.	42
3.5: PZT8A, PZT5A tozları kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri gösteren akış diyagramı.	44
3.6: Ergiyik tuz sentezi yöntemi ile üretilmiş BiT tozu kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri gösteren akış diyagramı.	46
3.7: Deneysel süreçte kullanılan kalıplar a ait temsili gösterim (a) Elektrik alan etkisinde yönlenme çalışmasında kullanılan kalıp (b) Manyetik alan etkisinde yönlendirme çalışmasında kullanılan kalıp.	48
3.8: PZT jel döküm numuneleri için sinterleme işleminde ısıtma rejimi.	51
3.9: BiT jel döküm numuneleri için sinterleme işleminde ısıtma rejimi.	51

Sekil :**Sayfa**

- 4.1:** Katı hal kalsinasyon(SS) ve ergiyik tuz sentezi (MSS) yöntemiyle üretilmiş tozlara ait X ışınları analiz motifleri. 55
- 4.2:** Üretimi gerçekleştirilen BiT tozlarına ait SEM görüntüsü (a) Katı hal kalsinasyon (b) Ergiyik tuz sentezi. 55
- 4.3:** Ergiyik tuz sentezi yöntemiyle üretilmiş plakasal geometride parçacıklara sahip BiT tozunun SEM görüntüsü. 56
- 4.4:** Ergiyik tuz sentezi metoduyla üretilen BiT tozuna ait parçacık boyut analizi. 56
- 4.5:** Viskozite ölçüm sonuçları grafikleri (a) farklı dönüş hızlarında stok asılıtının davranışı, Sabit 20Rpm dönüş hızlarında; (b) %2 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (c) ağırlıkça %1 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (d) ağırlıkça %0.5 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (e) ağırlıkça %1 katalizör kullanımında değişen başlatıcı miktarlarına göre jelleşme davranışı. 59
- 4.6:** Yaş PZT jel döküm numunelerine ait X-ışınları motifleri (a) Sert PZT (PZT8A) (b) Yumuşak PZT (PZT5A). 61
- 4.7:** 1260 °C sıcaklıkta sinterlenmiş PZT numunelere ait X-ışınları motifleri (a) Sert PZT (PZT8A) (b)Yumuşak PZT (PZT5A). 62
- 4.8:** Elektrik alan etkisinde jelleştirilmiş ve 1260 °C’ de sinterlenmiş PZT numunesine ait SEM görüntüleri (a) 50 µm büyütmede kesit (b) 10 µm büyütmede kesit (c) 5 µm büyütmede kesit ve (d) 5 µm büyütmede yan yüzey. 63
- 4.9:** Polarizasyon – Elektrik Alan histeris eğrileri (a) Sert PZT numuneler (b) Yumuşak PZT numuneler. 65
- 4.10:** 0-9 Tesla arasında manyetik alan şiddetlerinde jelleştirilmiş BiT yaş numunelere ait sinterleme öncesi alınmış X-ışınları analiz motifleri. 66
- 4.11:** 1100 °C’ de sinterlenmiş BiT numunelere ait X-ışınları analiz motifleri; (a) manyetik alan yönüne paralel yüzey (b) manyetik alan yönüne dik yüzey. 67
- 4.12:** 1100 °C’ de sinterlenmiş BiT numunelerin manyetik alan yönüne dik ve paralel yüzeylerinden alınmış X-ışınları analizlerinin karşılaştırılması (a) 0-3-5 Tesla (b) 0-7-9 Tesla. 68
- 4.13:** 7 Tesla numunesinde; X-ışınları analiz desenlerinin manyetik alan uygulama yönüne paralel ve dik yüzeylerde farklılaşmasını gösteren grafikler (a) (200) ve (020) düzlemleri (b) (220) düzlemi. 69

Sekil :**Sayfa**

- 4.14:** Manyetik alan etkisinde jelleştirme işlemi uygulanmayan ve 1100 °C’ de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 µm büyütmelerde kesit yüzeyi-B⊥ (b) 50 ve 20 µm büyütmelerde yan yüzey B // 70
- 4.15:** 3 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C’de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 µm büyütmelerde kesit yüzeyi B⊥ (b) 50 ve 20 µm büyütmelerde yan yüzey B // 71
- 4.16:** 5 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C’de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 µm büyütmelerde kesit yüzeyi B⊥ (b) 50 ve 20 µm büyütmelerde yan yüzey B // 71
- 4.17:** 7 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C’de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 µm büyütmelerde kesit yüzeyi B⊥ (b) 50 ve 20 µm büyütmelerde yan yüzey B // 72
- 4.18:** 9 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C’de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 µm büyütmelerde kesit yüzeyi B⊥ (b) 50 ve 20 µm büyütmelerde yan yüzey B // 72
- 4.19:**Manyetik alan etkisinde yönlendirme işleminde Bi₄Ti₃O₁₂ ait mikroyapı oluşumu (a) Manyetik alan uygulaması evvelinde rastgele dizilime sahip parçacıklar asıltı içinde (b) Manyetik alan uygulanması esnasında asıltıda ve sonrasında kurutulmuş yaş seramikte taneler (c) sinterleme işlemi bitiminde (a-b) doğrultulu tane yönelimi varlığını korur ve gelişir. 73

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo :</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: PZT sistemi için en yaygın katkı alıcı ve verici iyon listesi.	7
1.2: Jel döküm ve diğer seramik şekillendirme yöntemlerinin karşılaştırılması.	22
3.1: Asıltı birleşimi (Ağırlıkça %)	37
3.2: Başlangıç tozları ve tuzlarına ait birleşim.	41
3.3: Stok asıltıların içeriği.	45
3.4: Elektrik alan etkisinde hazırlanan numunelerin üretim şartları ve kodlama açıklamaları.	49
3.5: Manyetik alan etkisinde hazırlanan numunelerin üretim şartları ve kodlama açıklamaları.	50
4.1: Değişen başlatıcı ve katalizör oranlarına göre jelleşme zamanları.	59
4.2: 10-100 kHz arasında değişen frekanslarda gerçekleştirilen kapasitans ölçümleri sonuçlarından elde edilen dielektrik geçirgenlik (ϵ_r) ve dielektrik kayı (% tan δ) değerleri ile d_{33} metre cihazında alınan ölçümleri gösteren tablo.	64

1. GİRİŞ

Merkezi simetriye sahip olmayan 21 kristal simetri sınıfında piezoelektrik özellik görülür. Piezoelektrik malzemelerde mekanik gerilme altında elektriksel polarizasyon, elektrik alan etkisinde ise mekaniksel gerinimler oluşur. Bu özelliği nedeniyle askeri, ticari ve tıbbi birçok alanda yaygın olarak kullanılırlar.

Piezoelektrik malzemeler doğada bulunabildikleri gibi çeşitli seramik üretim metotları kullanılarak çok kristalli yapıda kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) ve baryum titanat (BaTiO_3) gibi sentetik piezoelektrik seramikler buna örnektir. Vinyledeñefluoride (VDF), Trifluoroethylene (TrFE), Tetrafluoroethylene (TeFE) gibi polimer esaslı piezoelektrikler de bulunmaktadır. [Tressler J F ve ark.,1998]

Teknik seramiklerin üretim yöntemlerinden biri olan jel döküm yöntemiyle yüksek kalitede ve karmaşık şekillerde piezoelektrik seramik parçalarının üretimi mümkündür. Düşük miktarlardaki organik katkı nedeniyle jel döküm yönteminde bağlayıcı ve polimer uçurma işlemi diğer yöntemlere göre daha kısadır. Jel döküm yöntemiyle üretilen piezoelektrik seramikler yaş evredeki şekillerini sinterleme sonrasında mükemmel yakın korur ve bu yöntemle üretilmiş seramiklerin yoğunlukları yüksektir. Homojen bir mikroyapı oluşumu sağlanması aynı şekilde piezoelektrik seramiklerin elektriksel özelliklerini de homojenleştirir. Çünkü piezoelektrik malzemelerin elektriksel özellikleri yüksek oranda kimyasal kompozisyona ve mikroyapı oluşumuna bağlıdır. [Guo D ve ark., 2003^A]

Anizotropik şablon parçacıklarının kullanıldığı şerit döküm (tape casting) [Messing G L ve ark., 2004], sıcak dövme (hot forging) [Liu G ve ark., 2007] ve jel döküm yöntemiyle hazırlanan asıltının manyetik alan etkisinde jelleştirilmesiyle gerçekleştirilen üretim işlemleriyle [Hovis B D ve ark., 2000; Chen W ve ark., 2006^A; 2006^B; 2007] elde edilen doku oluşumu malzemenin tek kristale yakın özellikler sergilemesine neden olur. Bu çalışmada ön araştırma ve tezin ileri safhalarına ışık tutması açısından; ticari PZT 8A ve PZT 5A tozları kullanılarak hazırlanan stok asıltılarda farklı oranlarda başlatıcı ve katalizör ilavesine bağlı olarak jelleşme kinetiği çözümlenmiş, sonrasında jelleşme kinetiği bilinen numuneler

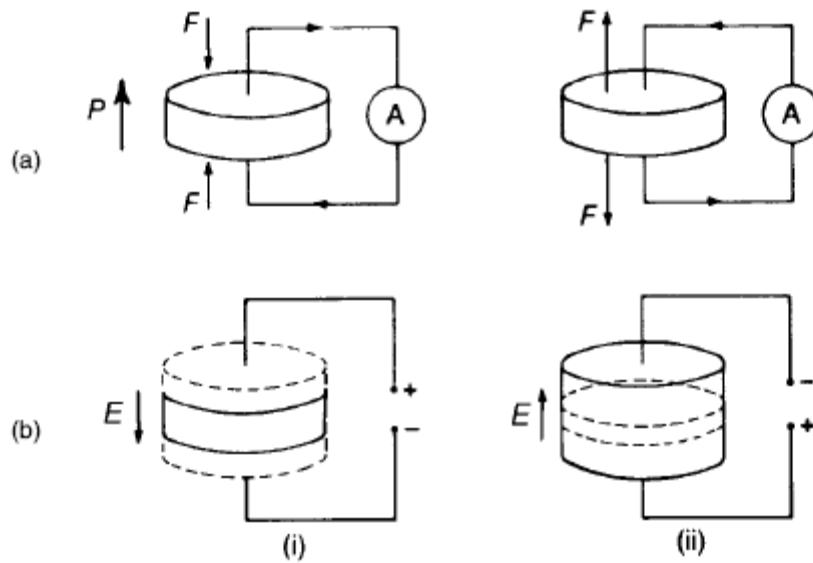
yüksek elektrik alan etkisinde jelleştirilmiş ve bu işlemin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci ve ana aşamasında evvelce toplanan jelleşme kinetiği verileri doğrultusunda yüksek sıcaklık piezoelektrik seramiği olan bizmut titanatın ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)-BiT ergiyik tuz sentezi ve katı hal kalsinasyon metotlarıyla toz sentezleri ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında ise ergiyik tuz sentezi ile üretilmiş plakasal bizmut titanat tozundan jel döküm asıltısı hazırlanarak farklı manyetik alan şiddetleri etkisinde tane yönelmesi ve doku oluşumu incelenmiştir.

1.1 Piezoelektrik Malzemeler

Kristal yapıya sahip bir takım malzemeler üzerine mekanik gerilmeler uygulandığında malzemede elektriksel bir polarizasyon meydana gelir. Bu duruma benzer şekilde malzeme elektrik alan etkisinde kaldığı vakit mekaniksel gerinimler malzemede oluşur. Bahsi geçen davranış biçimleri piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır. 1880 yılında Curie kardeşler tarafından piezoelektrik özellik bulunmuş ve teorisi geliştirilmiştir.

Piezoelektrik özellik mevcut 32 simetri sistemi içinde merkezi simetri göstermeyen 21 kristal simetri sisteminde görülür. Bunlar içinde 10 tanesi birim kafes hücrelerinde dipole sahiptirler ve ısı uzamalar veyahut büzölmeler yüzeylerinde elektriksel yük oluşumu için yeterlidir. [Ergün C ve ark., 2006] Piezoelektrik özellik iki çeşittir. Mekanik gerilme sonucu elektriksel polarizasyon olması düz piezoelektrik etki olarak bilinir ve dönüştürücülerde, ani basınç değişimi algılayıcılarında, gerilmedeki değişimi tespit eden algılayıcılar gibi aygıtlarda yaygın olarak kullanılır. Diğer durum ise ters piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır (Şekil1.1) Bu tür etkiye sahip malzemeler eyleyicilerde (actuator) kullanılmaktadırlar. Herhangi bir piezoelektrik nokta grubuna ait olan malzemenin piezoelektriksel ölçümleri deneysel olarak bulunur. Hassas biçimde tasarlanmış bir piezoelektrik malzemenin hareket veya kuvvet değişimini tespit edebileceği frekans 1Hz ila birkaç MHz aralığındadır. Mikrometre mertebesindeki fiziksel değişimler için kuvvet tespit aralığı ise mN-kN ölçütlerinde değişim gösterir. [Tressler J F ve ark., 1998]

Piezoelektrik üzerine ilk çalışmalar doğal piezoelektrik malzemeler olan tek kristal yapıdaki kuartz, rochhelle tuzu, turmalin, topaz, vb üzerinde gerçekleştirilmiştir. Takip eden çalışmalar tek kristale nazaran daha yüksek mukavemetli ve üretim kolaylığı mevcut olan çok kristalli yapıya sahip piezoelektrik malzemeler eldesine yönelik olmuştur. 1930'lı yıllarda Sovyetler Birliği, ABD ve Japonya bu yönde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1940 yılında Massachusetts Institute of Technology'de Arthur von Hippel tarafından dielektrik sabiti >1000 olan ilk sentetik piezoelektrik seramik $BaTiO_3$ (baryum titanat) geliştirilmiştir. Baryum Titanat üzerine yapılan araştırmalar büyük gelişmeler ortaya çıkarmışsa da kimi sınırlayıcı özellikleri nedeniyle daha üstün özellikte piezoelektrik seramik arayışına gidilmiştir. 1954 yılında Jaffe ve arkadaşları baryum titanattan daha üstün özelliklere sahip Kurşun Zirkonat Titanat ($Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$)-PZT katı eriyiğini geliştirmişlerdir. [Tressler J F ve ark., 1998] Günümüzde piezoelektrik malzemeler özellikle PZT türevi seramikler dönüştürücü, algılayıcılar, sayıcılar gibi birçok cihazda yaygın olarak kullanılır ve ticari öneme sahiptir.



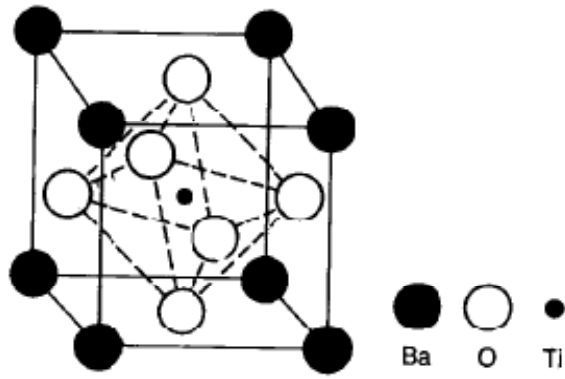
Şekil 1.1: Piezoelektrik özelliğin gösterimi, (a) Düz piezoelektrik etki (b) Ters piezoelektrik etki; (i) boyut küçülmesi (ii) boyut genişmesi- kesikli çizgiler numunenin gerçek boyutunu ifade eder. [Moulson A J ve ark., 2003]

1.1.1 Kurşun Zirkonat Titanat Katı Eriyiği

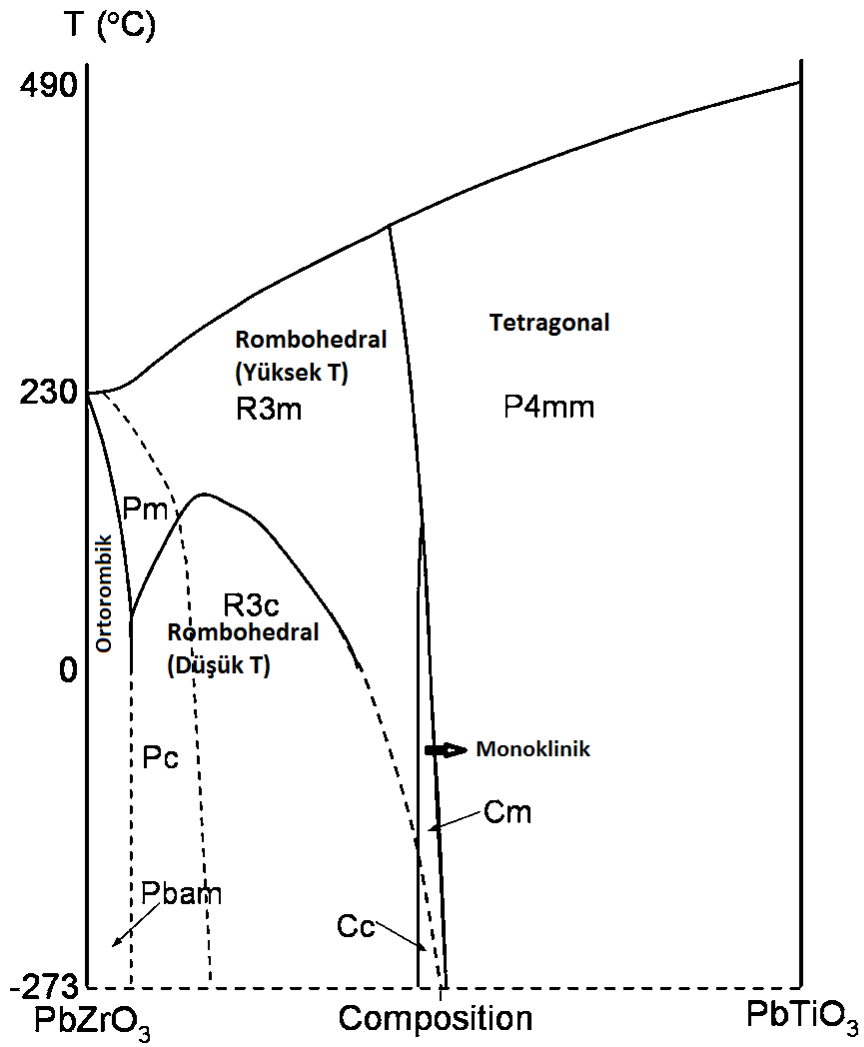
Kurşun-zirkonat-titanat ($\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$)-PZT katı eriyiği perovskite yapısında kristalleşir. Kurşun atomları birim hücrenin köşelerine yerleşirken oksijen atomları yüzey merkezinde konumlanır. Kurşun ve oksijen atomlarının çapları 1.4 Å (angstrom) mertebesindedir. Kurşun ve oksijen atomları 4 Å latis parametresine sahip yüzey merkezli kübik bir kristal oluştururlar. Oktahedral koordinasyona sahip titanyum ve zirkonyum iyonları birim hücre merkezine yerleşirler. (Şekil 1.2)

Yüksek sıcaklardan soğumaya başlamasıyla beraber PZT kristal yapısı 0.1 Å mertebesinde atomik yer değiştirme hareketleri neticesinde faz değişimi gösterir [Tressler J F ve ark., 1998]. Şekil 1.3'teki PZT faz diyagramına bakıldığında morfortropik faz sınırı (MFS) önemli bir bölgedir. Bu noktadaki dönüşümler tamamen sıcaklıktan bağımsızdır. MFS yakın bölgelerde piezoelektrik özellik maksimum olmaktadır ve yüksek polarizasyon kabiliyetine sahiptir. PZT kristal yapısı MFS'de perovskite yapının rombohedral ve tetragonal olarak çarpıtılmış bir halinden oluşmaktadır (Şekil 1.4). Kutuplama işlemi esnasında uygulanan yüksek elektrik alan termodinamik olarak eş bölgelerde yüksek dereceli ferroelektrik dipole dizilimi meydana getirir. Bu yüksek mertebedeki dizilim ve MFS civarındaki polarizasyon artışı şekil 1.5'te görüldüğü gibi PZT'nin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini kritik miktarda artırır. [Messing G L ve ark., 2004]

MFS yakınında rombohedral ve tetragonal ferroelektrik faz sınırı yakınlarında kutuplama en iyi durumdadır. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde MFS bölgesinde dar bir aralıkta monoklinik fazında yer aldığı saptanmıştır. [Woodward D I ve ark., 2005] Bu kompozisyonlar için -50 ila +200°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında rombohedral ve tetragonal fazlar için toplam 14 adet eş kutuplama yönü mevcuttur. Bu durumda seramiğin piezoelektrik sabitinin niçin MFS civarında maksimize olduğunu açıklar. Rombohedral ve tetragonal faz değişimleri aynı zamanda kutuplama esnasında da görülebilmektedir [Tressler J F ve ark., 1998]

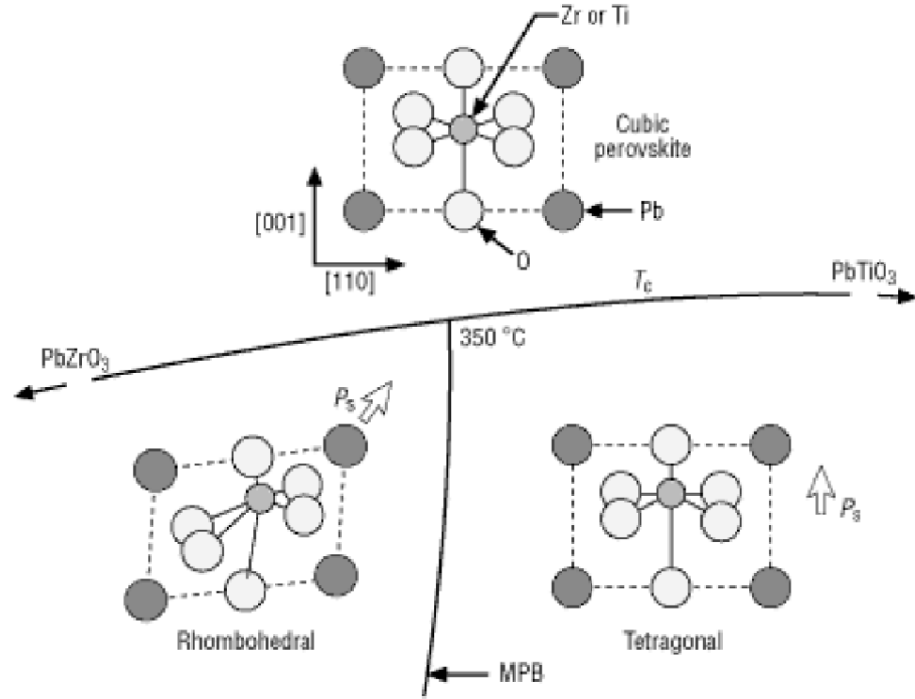


Şekil 1.2: Perovskite yapı. [Moulson A J ve ark., 2003]

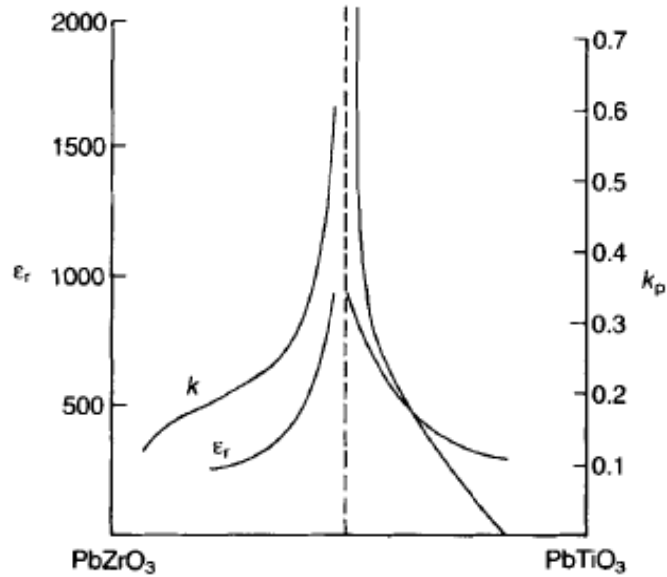


Şekil 1.3 : $(\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3)$ sistemine ait denge faz diyagramı.

[Izyumskaya N ve ark., 2007]



Şekil 1.4: $(\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3)$ sisteminde kristal yapının sıcaklık-kompozisyon doğrultusunda değişimi. [Tressler J F ve ark., 1998]



Şekil 1.5: Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik özelliklerin değişimi [Moulson A M ve ark., 2003]

PZT kompozisyonuna katkı atom ilavesi özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Verici katkıları katyon boşluklarına (metal) neden olur. Bu boşluklar (+) ve (-) yükler gibi davranır ve dipoller oluştururlar. Bu durum domainlerin yeniden dizilimlerini kolaylaştırıcı bir etki yaratır. Yumuşak PZT olarak adlandırılan bu tür malzemeler, yüksek piezoelektrik katsayısı, yüksek geçirgenlik, yüksek elektriksel kayıp, büyük elektromekanik çiftleme faktörü, yüksek elektriksel direnç, düşük mekanik kalite faktörüne ve küçük kohersif alana sahiptirler.

Alıcı katkıları ise PZT kristal yapısı içerisinde oksijen boşlukları oluştururlar. Bu oksijen boşlukları domain duvarlarının hareketini engeller. Kusurlu yapıdaki dipoller domain içinde kendiliğinden kutuplanır. Bu tür PZT seramikler ise sert PZT olarak adlandırılır. Sert PZT'ler düşük geçirgenlik ve piezoelektrik katsayısına, düşük elektriksel kayba ve dirence sahip olmakla beraber kohersif alanları ve mekanik kalite faktörleri yüksektir. Ti izovalent katkı atomları Curie sıcaklığını düşürürken oda sıcaklığında geçirgenliği artırır. Multivalent iyonlar ise yaşlanma etkisini düşürür. [Tressler J F ve ark., 1998]

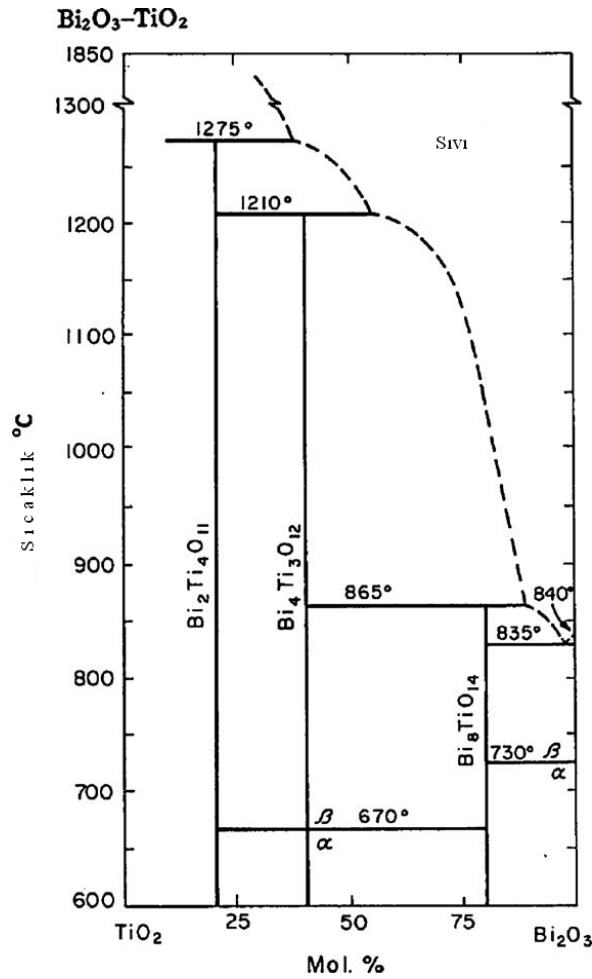
Tablo 1.1: PZT sistemi için en yaygın katkı alıcı ve verici iyon listesi.

[Tressler J F ve ark., 1998]

Pb Yeri katkıları	$La^{3+}, Bi^{3+}, Nd^{3+}, Sb^{3+}, Th^{4+}$
(Ti – Zr)-Yeri vericileri	$Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}, W^{6+}$
Pb -Yeri alıcıları	K^+, Na^+, Rb^+
(Ti – Zr) Yeri alıcıları	$Fe^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$
İzovalent arayer katkıları	$Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} (Pb^{2+} için), Sn^{4+} (Ti^{4+} veya Zr^{4+} için)$
Multivalent iyonlar	Cr, U

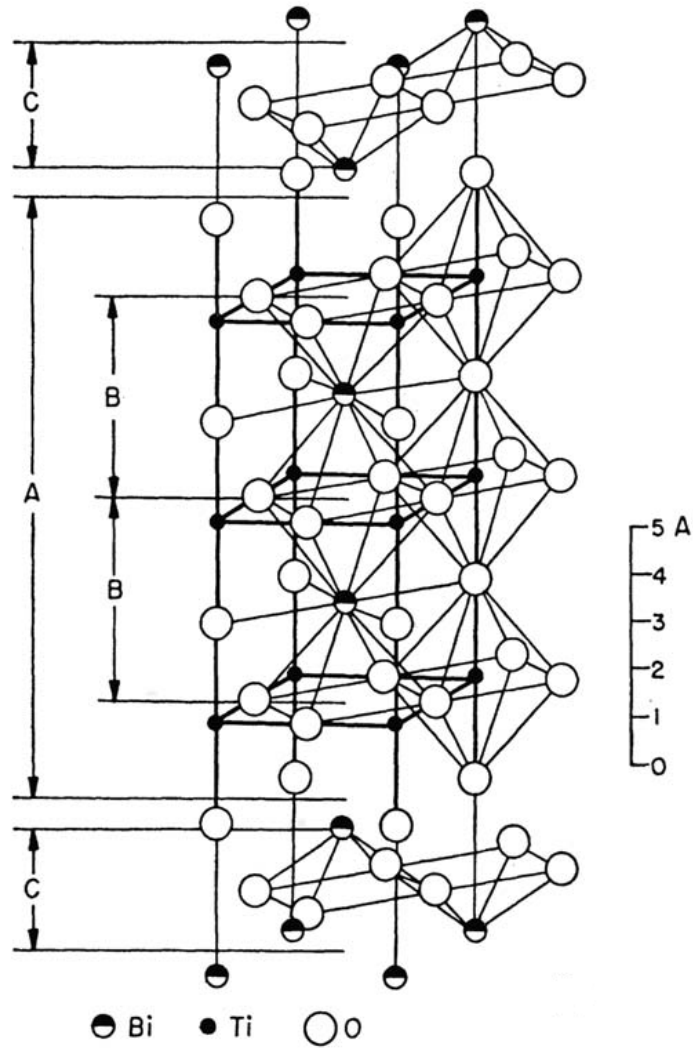
1.1.2 Bizmut Titanat Bileşiği

BiT kristal yapısı ve türetilmiş kompozisyonları ilk olarak Aurivillus tarafından $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ tabakaları arasına yerleşmiş, $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ gibi bir perovskite benzeri yapının dizilimi şeklinde tanımlanmıştır. [Maeder D M ve ark., 2003] Bizmut titanat $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})$ -BiT bileşiğinin 1949'da Aurivillus tarafından bulunuşundan beri yaygın olarak ferroelektrik davranışı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Aurivillus tipi bileşikler içinde yer alan bizmut kökenli tabakasal perovskite yapılı ferroelektrik malzemelerin ferroelektrik - paraelektrik faz geçiş sıcaklığı 600 °C' yi geçmektedir. Tek kristal kuartza göre piezoelektrik katsayısının yüksekliğini artıran sıcaklıklarda muhafaza ediş ve düşük üretim maliyeti BiT türevli seramik malzemeleri cazip kılmaktadır. [Shulman S H ve ark., 1996] Şekil 1.6'da TiO_2 - Bi_2O_3 sistemine ait faz diyagramı görölmektedir



Şekil 1.6: TiO_2 - Bi_2O_3 sistemine ait faz diyagramı. [Lu C-D ve ark., 2009]

Aurivillus faz yapısına sahip bizmut kökenli tabakalı yapıya sahip ferroelektrik seramiklerin genel formülü $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ şeklinde ifade edilmiş olup 'n' değeri 1 ila 6 arasında değişmektedir. Perovskite sisteme benzer yapıdaki, $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ tabakaları arasında sandviç şeklini oluşturacak biçimde dizilmektedir. M ile ifade edilen atom mono, di veya trivalent valansa sahip büyükçe bir katyon, R ise diğer katyona görece daha küçük fakat değerlikçe 3 ila 6 arasında valansa sahip katyonlardır. R atomları genelde diamanyetik geçiş metalleri M ise alkali ya da toprak alkali metal atomlarıdır. [Lazarević Z ve ark., 2005] Şekil 1.7'de basitleştirilmiş BiT yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.7: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ kristal yapısının gösterimi; A- $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ tetragonal benzeri perovskite tabakası, C- $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ tabakası, B- BiTiO_3 e ait varsayımsal perovskite birim hücresi. [Izyumskaya N ve ark., 2007]

$(M_{n-1}R_nO_{3n+1})^{2-}$ yapısında; M 12, R ise 6'lı dönüş koordinasyonuna sahiptir. 'n' (ab) düzlemine dik oktahedral sayısını gösterir. Bu tür dizilim plakasal bir morfolojinin oluşmasına sebep olur. BiT elektronik malzemeler endüstrisinde kapasitör, hafıza aygıtları ve algılayıcı cihazlarda kullanım sahasına sahiptir. [Stojanić D B ve ark., 2008]

BiT seramik malzemesi ferroelektrik özelliğini 675 °C olan Curie sıcaklığına kadar muhafaza etmekle beraber, yüksek dielektrik mukavemet ve ~200 gibi yüksek bir dielektrik sabitine sahiptir. BiT monoklinik kristal yapıya sahip olmasına karşın, genel gösterimi için 'c' doğrultusuna dik tabaklar ile 'a' doğrultusuna paralel perovskite düzlemlerin olduğu ortorombik gösterim kullanılır. [Shulman S H ve ark., 1996] Ancak çok yüksek çözünürlüklü toz difraksiyon dataları BiT tozunun oda sıcaklığında ortorombik olduğunu göstermektedir. [Lazarević Z ve ark., 2005] 'c' eksenini doğrultusu tabakalara diktir ve kendinden polarizasyonu meydana getiren ana yön olan 'a' ve 'b' doğrultuları ise $(Bi_2O_2)^{2+}$ tabakaları arasında yer alan perovskite benzeri yapı içinde yer alır. [Shulman S H ve ark., 1996]

Tabakasal yapısı nedeniyle Aurivillius fazı bileşikleri yüksek anizotropik özelliklere sahiptir. Monoklinik BiT haricinde çoğu Aurivillius faz yapısı paraelektrik ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı altında ortorombiktir; polarizasyon (a-b) düzleminde gözüktür. Piezoelektrik özellik bu düzlemlerde yüksektir. Bu tür seramik malzemelerin mikroyapısı plakasal tanelerdir. Kristalografik c-ekseninde taneler en küçük boyuta sahiptir ve polarizasyon (a-b) düzleminde gerçekleşir. Fakat iletkenlikte polarizasyon gibi (a-b) düzleminde en büyük değerini alır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda (300-400 °C) malzemenin verimini etkiler. BiT seramiğinde iletkenlik türü p-tipidir. İletkenliği düşürmek ve piezoelektrik özellikleri iyileştirmek için Nb, Ta, Sb gibi donör dopantları kullanılmaktadır. Literatürdeki çalışmalar göstermektedir ki Nb ve Ta dopantları iletkenliği yüksek mertebelerde düşürebilmekte ve artan uygulama sıcaklıklarında kararlılığını korumaktadır. [Maeder D M ve ark., 2003]

BiT'deki elektriksel iletkenlik yüksek anizotropiye sahiptir. Aynı düzlemler içerisinde polarizasyon ile eşdeğer oranda maksimize olabilir. Katkısız BiT yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle çok zor kutuplanmaktadır. Yüksek direnç piezoelektrik

uygulamalarında iki ana nedenle istenir; birincisi kutuplaşmayı gerçekleştirebilmek için yüksek elektrik alan değerlerine çıkabilmek, bir diğeri de yüksek sıcaklık uygulamalarında işlevselliği sağlayabilmektir. [Shulman S H ve ark., 1996]

BiT tek kristali çift eksenli bir polarizasyon sergiler. 'a' eksenini boyunca $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ polarizasyon değerine ulaşabilirken, 'c' ekseninde bu değer $4 \text{ m} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ' yi geçmemektedir. Aynı zamanda BiT polarizasyon değişimine göre eşsiz bir optik gösterime sahiptir. [Lazarević Z ve ark., 2004]

Katkısız BiT seramiğinin mikro yapısına, kullanılan başlangıç tozlarının yüksek saflığı haricinde, sinterleme sıcaklığı ve zamanı etki etmektedir. Küresel görünümlü tane oluşumu sıvı faz sinterleme sonucu oluşabilir. Sıvı faz oluşumu ise kullanılan tozun saflığı ile alakadardır. Sonuç olarak başlangıç tozları sinterleme şartlarını ve mikro yapıyı kontrol eder. Tek kristal BiT verileri 'a' ekseninde iletkenliğin 'c' eksenine göre 30 kat daha fazla olduğunu göstermektedir. Rastgele yönelime sahip BiT seramiğinde iletkenlik literatürde tespit edilen tek kristalin 'a' ve 'c' eksenlerindeki değerlerine yakındır. Bu sebeple iletkenlik tane sınırından ziyade tanelerin kendisi ile ilişkili olduğunu gösterir. [Shulman S H ve ark., 1996]

BiT seramik tozu yaygın olarak katı hal kalsinasyon metodu ile sentezlenir. Bi_2O ve TiO_2 oksitleri bilyeli değirmende homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılır ve karışım orta derecede bir sıcaklıkta ön ısıl işleme tabi tutularak $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazı elde edilir. Daha sonrasında çeşitli seramik üretim metotları uygulanarak malzeme eldesi gerçekleştirilir ve yüksek sıcaklıkla yoğunlaştırılmak üzere sinterleme işlemine tabi tutulur.

Geleneksel toz üretim metodu yüksek kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç duyar ve bunun yanı sıra ısıl işlem sırasında kontrolsüz tane kabalaşması veya sert topakların oluşumu dezavantaj olarak ortaya çıkar. Bu problemler mikro yapıya ve dolayısıyla elektriksel özelliklere negatif etkide bulunur. Bütün bu problemleri aşmak ve nispeten daha düşük sıcaklıklarda faz eldesi için birlikte çökeltme (co-precipitation) , sol-gel, hidrotermal ve ergiyik tuz gibi alternatif üretim metotları uygulanabilmektedir. [Lazarević Z ve ark., 2005]

BiT kristali üç adet oksijen oktahedralını, bizmut oksit tabakaları arasında bulundurur. Paraelektrik fazda kristal simetrisi tetragonaldır. Aurivillus tipi bileşikler ailesi içinde ferroelektrik özelliği monoklinik yapıda gösteren ender bileşiklerdendir. Bir polarizasyon doğrultusunun tabakalar içindeki düzlemlerde bulunması sebebiyle meydana gelen domain duvarları yapısı karışıktır ama bu durum ilginç elektriksel ve piezoelektrik özellik sergilenmesine olanak tanır. İnce film olarak üretilmiş aygıtlar, ferroelektrik ya da elektro optik uygulamalarda kullanılabilir. Yüksek Curie sıcaklığı ve mükemmel yorulma davranışından dolayı FERRAM veya DRAM uygulamalarında kullanım için bir BiT bir adaydır. Süper iletkenler üzerinde BiT film kaplamaları umut vaat eden ferroelektrik özellikler gözlenmiş, yarıiletken cihaz teknolojisine katkı sağlayabileceğini göstermiştir. [Lazarević Z ve ark., 2005]

Kurşunsuz olmaları nedeni ile PZT-(Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃) sisteminin yerini alabilir. Ancak sahip oldukları yüksek anizotropi özellikleri uygulamalarda kısıtlamaya neden olmaktadır. Bundan dolayı yüksek performans için kristal mutlaka belirli doğrultularda yönlendirilmelidir. [Tanaka S ve ark., 2009]

1.1.3 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları

Piezoelektrik malzemeler günümüzde yaygın kullanım alanına sahiptir. Askeri, tıbbi, ticari alanlarda ve bilimsel alanda yürütülen çalışmalarda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının bazıları;

- Yüksek Voltaj Jeneratörleri (yanma amaçlı)
Patlayıcı fünyeleri, gaz cihazları
- Yüksek güçte ses jeneratörleri:
Plastik ve metallerin ultrasonik kaynakları, kırılğan malzemelerin ultrasonik delinmesi, ultrasonik lehimleme
- Algılayıcılar
Tıbbi donanımlar, viskozite ve seviye ölçerler, hava yastığı algılayıcıları
- Eyleyiciler
Inject yazıcılar, sabit diskler, piezo motorlar
- Telefon ve hesap makineleri

1.1.4 Piezoelektrik Seramiklerin Üretim Süreçleri

Piezoelektrik seramikler geleneksel seramikler içinde kullanılan üretim teknikleriyle (kuru presleme, enjeksiyon kalıplama, ekstürüzyon, asıltı döküm) elde edilebilir. Ancak üretim tekniği seçimi istenilen özellikler ve maliyet göz önünde tutularak yapılmalıdır. Her üretim metodunun kendine has ve üstün özellikleri olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Presleme yöntemiyle kalıp içerisine koyulan tozdan farklı basınç altında farklı yoğunluk değerlerine sahip numuneler üretilebilir. Ayrıca toz miktarı değiştirilerek değişik kalınlıkla ve boyutta numuneler üretilmesi mümkündür. Bu yöntemle ayrıca çubuk ve pelet gibi basit şekle sahip numunelerde üretilebilir. Enjeksiyon ve ekstürüzyon kalıplamada makine ve kalıp maliyetleri çok yüksektir. Üretilecek numuneler için numunelere şekil verecek farklı kalıplara ihtiyaç duyulur. Enjeksiyon kalıplama yöntemi, diğer presleme yöntemleriyle yapılamayan karmaşık parçaların preslenmesinde kullanılır. Şekillendirilmek istenen numune çeşitli bağlayıcı ve yağlayıcılarla (parafin-oleik asit-polietilen-plastik) belli ısılarda karıştırılır. Elde edilen çamurun içindeki hava vakumla alınır. Hazırlanan bu çamur bir helezon yardımıyla basınç altında kalıba enjekte edilerek istenen şekilde numune elde edilmiş olunur.

Ekstürüzyon pres yöntemi; boru, çubuk, profil gibi ürünlerin üretimi için tek yöntemdir. Her çeşit seramik kompozisyon veya karışım, uygun bağlayıcı sistemiyle şekillendirilebilmektedir. Boyut ve şekil açısından diğer yöntemlerle üretilmesi mümkün olmayan parçaların üretiminde uygulanan bir yöntemdir.

Asıltı döküm tekniği ile seramik malzeme yapımı genelde akışkan sulu kıvamda seramik çamuru kullanılarak yapılır. Burada çamur slip olarak adlandırılır ve genellikle alçı kalıp kullanılarak döküm gerçekleştirilir. Çamurun içerdiği su alçı kalıbın cidarlarınca emilerek uzaklaştırılır ve kalıp çeperinde çamurdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan bir et kalınlığı oluşur. Oluşacak kalınlık zamana bağlıdır. Bu et kalınlığı istenilen miktara ulaştığında geri kalan sıvı çamur başka bir kaba nakledilerek kalıp içerisindeki malzeme kurumaya bırakılır. Döküm sonrası elde edilen yaş numunenin mukavemeti çok yüksek değildir.

Seramik şekillendirme yöntemlerinden hangisi kullanılırsa kullanılsın üretilmiş parçanın mukavemetini ve yoğunluğunu arttırmak için sinterleme işlemine tabi tutulması gerekir. Kullanım amacına yönelik olarak son basamak işlemi olan kutuplama gerçekleştirilir.

1.1.5 Kutuplama

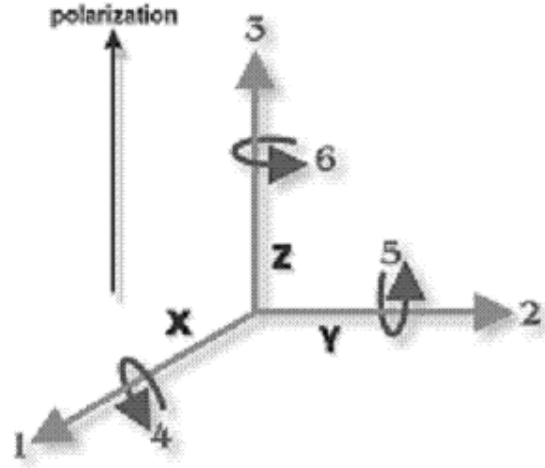
Piezoelektrik seramiklerin aktif kullanımı ve sahip olduğu piezoelektrik özelliği sergileyebilmesi için kutuplanması gerekmektedir. Piezoelektrik malzemelerde elektrik alan etkisinde domainler polar eksen boyunca hizalanırlar.

Piezoelektrik malzemelerin kutuplama işlemi genellikle 100 °C ve üzerinde özellikle PZT için 150 °C civarında 1–4 MVm^{-1} mertebesinde elektrik alan altında yağ ortamı içinde gerçekleştirilir. Sıcaklık, domainlerin hareketi için daha yüksek tutulabilir ancak 90°'lik domainlerin yönlendirilmesi yine de belirli bir zaman alacaktır. Fakat sıcaklığın yüksekliği malzemenin Curie sıcaklığı ve sızıntı akımlarının miktarıyla sınırlandırılmaktadır. Sızıntı akımlarının büyüklüğünün artması seramik malzemenin iç ısısında artışa neden olur ve bu artış malzemenin termal bozunmasıyla sonuçlanabilmektedir.

1 kV veya daha yüksek elektrik alan etkisinde kutuplama yapıldığı zaman; gerek uygulama yüzeyi gerekse de elektrot yüzeyleri son derece temiz olmak zorundadır. Aynı zamanda kutuplama işlemi yağ ortamında gerçekleştirilmelidir. Kutuplama esnasında kutuplanan yüzeyler veya elektrotlardaki en ufak safsızlık, elektrot yüzeylerinin işlem esnasında havayla teması, yüzey bozunmalarına neden olacaktır. [Moulson A M ve ark, 2003].

1.1.6 Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri

Piezoelektrik malzemelerin karakterizasyonu yapılırken piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}), piezoelektrik voltaj katsayısı (g_{ij}), elektromekanik çiftlenme katsayısı (k_{ij}, k_t, k_p), dielektrik sabiti (K) ve elastik uyum ($s_{ij}^{D,E}$) bilinmelidir. Şekil 1.8'de piezoelektrik malzemeler için kuvvet yönleri ve polarizasyon doğrultusu gösterilmektedir.



Şekil 1.8: Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü. [American Piezo Com]

1.1.6.1 Elastik Esneklik

Elastik esneklik piezoelektrik malzeme üzerine uygulanan birim gerilmeye karşın elde edilen gerinimi ifade eder. 11 ve 33 yönlerindeki elastik uyum; Young elastik modülünün tersidir. s_{ij}^D sabit dielektrik yer değiştirme altındaki uyum, s_{ij}^E ise sabit elektrik alan altındaki elastik uyumdur. (i) alt indisi gerinim yönünü, (j) alt indisi ise gerilme yönünü ifade eder. s_{11}^E kısa devre halindeki, s_{33}^D açık devre durumundaki elastik uyum katsayılarıdır. [American Piezo Com]

$$s = 1 / v^2 \quad (1.1);$$

$$s_{33}^D = 1 / E_{33}^D \quad (1.2);$$

$$s_{33}^E = 1 / E_{33}^E \quad (1.3);$$

$$s_{11}^D = 1 / E_{11}^D \quad (1.4);$$

$$s_{11}^E = 1 / E_{11}^E \quad (1.5);$$

1.1.6.2 Piezoelektrik Yük Katsayısı

Piezoelektrik yük katsayısı d_{ij} birim mekanik gerilmeye karşı piezoelektrik malzeme içinde oluşan polarizasyonun veya birim alana denk gelen elektrik alan etkisinde malzemede meydana gelen gerininin ifadesidir. Burada (i) alt indisi oluşan polarizasyon veya elektrik alan yönünü, (j) alt indisi ise uygulanan gerilmeyi veya elde edilen gerinim yönünü temsil eder. Piezoelektrik malzemeler için d_{33}, d_{31}, d_{15} yük katsayıları önemlidir. [American Piezo Com]

$$d = k \sqrt{(s^E \boldsymbol{\epsilon}^T)} \quad (1.6);$$

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{(s^E_{11} \boldsymbol{\epsilon}^T_{33})} \quad (1.7);$$

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{(s^E_{33} \boldsymbol{\epsilon}^T_{33})} \quad (1.8);$$

$$d_{15} = k_{15} \sqrt{(s^E_{55} \boldsymbol{\epsilon}^T_{11})} \quad (1.9);$$

1.1.6.3 Piezoelektrik Voltaj Katsayısı

Piezoelektrik voltaj sabiti g_{ij} , piezoelektrik malzeme üzerine birim alan başına uygulanan mekanik gerilme sonucu elde edilen elektrik alanı veya birim elektrik alan değişimi üzerine malzemede meydana gelen gerinimi ifade eder. (i) alt indisi piezoelektrik malzemede oluşan elektrik alan yönünü ve (j) alt indisi uygulanan gerilim yönünü gösterir. g_{33}, g_{31}, g_{15} piezoelektrik voltaj sabitleridir. [American Piezo Com]

$$g = d / \boldsymbol{\epsilon}^T \quad (1.10);$$

$$g_{31} = d_{31} / \boldsymbol{\epsilon}^T_{33} \quad (1.11);$$

$$g_{33} = d_{33} / \boldsymbol{\epsilon}^T_{33} \quad (1.12);$$

$$g_{15} = d_{15} / \boldsymbol{\epsilon}^T_{11} \quad (1.13);$$

1.1.6.4 Elektromekaniksel Bağlaşma Katsayısı

Elektromekanik bağlaşma faktörü, k , piezoelektrik malzemeye uygulanan elektrik enerjisinin ne kadarının mekanik enerjiye veya uygulanan mekanik enerjinin ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürüldüğünün bir göstergesidir. Giren frekans düşük olduğu zaman tipik piezoelektrik seramik, giren enerjinin %30- 75'ni bir türden başka bir türe dönüştürür. Bu oran seramiğin kompozisyonuna ve uygulanan kuvvetin yönüne bağlıdır.

Yüksek k değeri genellikle etkili bir enerji dönüşümü için istenir fakat k değeri dielektrik kayıplar veya mekanik kayıplar için önemli değildir. Dönüşümün tam değeri dönüşüm oranını ifade eder, bu da piezoelektrik aygıt tarafından dönüştürülen enerjinin toplam uygulanan enerjiye oranlanmasıyla bulunur. Piezoelektrik seramiğin iyi dizayn edilmiş olduğu bir sistemde dönüşüm oranı % 90'ı aşar. İnce disk yapısındaki piezoelektrik seramiğin düzlemsel bağlaşma faktörü k_p 'dir.

Yüzeysel boyutu kalınlığıyla bağlantılı olan disk veya tabakasal malzemeler için kalınlık bağlaşma faktörü k_t 'dir. k_{33} 3 yönünde uygulanan elektrik alanla aynı yönde oluşan mekanik titreşimi ifade eder. [American Piezo Com]

- k_{33} : 3 yönündeki elektrik alanı ve 3 yönü boyunca uzunlamasına titreşim olmasını ifade eden faktördür. Uzunluğu > kalınlığının 10 katından büyük olan seramik çubuklarda görülür.
- k_t : 3 yönündeki elektrik alan ve 3 yönündeki titreşimi ifade eden faktördür. İnce disklerde ($k_t < k_{33}$) görülür.
- k_{31} : 3 yönündeki elektrik alanı ve 1 yönü boyunca uzunlamasına titreşim olmasını ifade eden faktördür. Seramik çubuklarda görülür.
- k_p : 3 yönündeki elektrik alanı ve 1 ve 2 yönündeki radyal titreşimleri ifade eden faktördür. İnce disklerde görülür.

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Çevrilen Me kanik Enerji}}{\text{Uygulanan Mekanik Enerji}} \quad (1.14);$$

Veya

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{Çevrilen El ektriksel Enerji}}{\text{Uygulanan Elektriksel Enerji}} \quad (1.15);$$

Herhangi bir şekildeki seramik parça için;

$$k_{eff}^2 = \left(\frac{f_n^2 - f_m^2}{f_n^2} \right) \quad (1.16);$$

1.1.6.5 Dielektrik Sabiti ve Kapasitans

Seramikler iyi birer dielektrik malzemelerdir. Dielektrik malzemeler kendiliğinden elektriği iletemeyen, bünyesinde dipoller bulunduran, elektrik alan etkisiyle dipol oluşumu sağlanan malzemelere denmektedir.

Birbirine paralel konumlandırılmış iki iletken plaka üzerine bir elektrik potansiyel uygulandığında plakalar (+) ve (-) yükler ile yüklenir ve aralarında bir elektrik alan meydana gelir. Voltaj kaldırıldıktan sonrada plakalar yüklü kalacaktır. Plakaların sahip olduğu bu yük saklama kapasitesine kapasitans adı verilir. Uygulanan voltaj ile doğru orantılı değişim sergiler. Kapasitans malzemenin geometrisi ve dielektrik sabitiyle değişen bir büyüklüktür.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.17);$$

Ve plakasal cisimler için;

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon^T \cdot A}{d} \quad (1.18);$$

Malzemenin kutuplanma derecesini veya yük depolama kapasitesini dielektrik sabiti belirler. Kapasitörler için önemli bir parametredir. Malzemenin geçirgenliğinin boşluğun geçirgenliğine oranı ile elde edilir. [Richerson D, 2006]

$$K = \frac{\epsilon^T}{\epsilon_0} \quad (1.19) ;$$

1.1.6.6 Dielektrik Kayıp

İdeal dielektrikler yük akışının oluşmasına izin vermez ancak yüklerin kutuplama işlemiyle yönlendirilmesine olanak sağlar. İnce plakasal kapasitörlerdeki gibi elektrot tabakaları arasına dielektrik malzemeler yerleştirilirse ve alterne edilmiş (sinüsel dalgalı) elektrik alan uygulanırsa akım voltaja, faz açısı $\pi/2$ olana kadar geçiş izni verecektir. Bu şartlar altında hiçbir yük dielektrik tarafından absorbe edilmeyecek ve kapasitörlerde sıfır kayıp gerçekleşecektir. Gerçekte ise malzemelerde genellikle bazı kayıplar olur. Akım ve voltaj arasındaki faz açısı tam $\pi/2$ değildir. Kayıp açısı δ olarak tanımlanır ve kayıp açısının miktarı $\tan\delta$ haline gelir. $\tan\delta$ kayıp tanjant olarak tahmin edilir ve K''/K' ifadesine eşittir (K' ilgili dielektrik sabiti ve K'' ilgili kayıp faktörü olarak adlandırılır.). Dielektrik kayıp ve dielektrik sabit polikristalin malzemelerde yüksektir. Dielektrik kayıplar birçok mekanizmadan meydana gelir ve bunların en önemlileri;

- İyon göçü,
- İyon titreşimi ve deformasyon,
- Elektronik polarizasyon.

Çoğu seramik için çok önemli mekanizma ise iyon göçüdür. İyon göçü özellikle sıcaklık ve frekanstan etkilenmektedir. Kayıpların artması için iyon göçünün düşük frekansta ve yüksek sıcaklıkta olması gerekir. [Richerson D, 2006]

1.1.6.7 Curie Sıcaklığı

Piezoelektrik seramik malzemeler belirli bir sıcaklık üzerinde bu özelliklerini yitirerek paraelektrik faza geçerler. Özelliklerini yitirdikleri bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. Baryum titanat ve türevi seramikler için Curie sıcaklığı 100-120 ° C, PZT türevleri seramikler için 250–350° C aralığında değişim sergiler. [Abanoz D, 2002] BiT türevi piezoelektrik seramikler için bu sıcaklık aralığı 600 ° C civarındadır. [Shulman S H ve ark., 1996]

1.2 Ergiyik Tuz Yöntemi ile Toz sentezi

Ergiyik tuz yöntemi, termodinamik ve kinetik sınırlamalar nedeniyle gaz fazlı indirgeme, hidrometalurjik yöntem, metalotermik işlemlerinin uygulanamayacağı durumlarda, işlevselliğini korumasıyla metal eldesi için eşsiz bir yöntemdir. Ergiyik tuz yönteminin endüstriyel uygulamaları neredeyse bir yüzyıldan beri süre gelmektedir. [Mishra B ve ark., 2005]

Anizometrik parçalar üretimi ergiyik tuz sentezi yöntemi vasıtasıyla gerçekleştirilebilir. Tuz olarak KCl, NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ ergiyik faz oluşturmak için kullanılabilir. Başlangıç oksitleri ya da karbonatları tuz veya tuz karışımları ile karıştırılır. Sonrasında bu karışımlar tuzların ergime sıcaklığı üzerine çıkartılır ve reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanır. [Zuo Guang Ye, 2008]

BiT üretiminde sitokiyometrik oranda Bi₂O₃ ve TiO₂, KCl tuzu veya tuz karışımı olarak KCl – NaCl bulunur. Bi₄Ti₃O₁₂ fazı ergiyik tuz içerisinde başlangıç oksitlerinin reaksiyon vermesi ile elde edilir. Bileşim yüksek oranda anizotropik kristal yapıya sahipse Anizometrik parçacıklar gözlemlenir. Bizmut tabakalı yapı ve tungsten-bronz kristal yapılarına sahip bileşiklerde parçacıklar iğnesel ya da plakasal şekildedir. Parçacıkların boyutu ve boyut oranları ısıtma rejimi ve kullanılan tuzlar ile alakadardır. [Zuo Guang Ye 2008]

1.3 Jel Döküm Yöntemi

Piezoelektrik malzemeler genel olarak eyleyici, algılayıcı veya dönüştürücü olarak kullanılmaktadır. Ancak bu tür malzemelerin üretimi malzemenin kırılabilirliği veya yüksek sertliğinden dolayı veyahut karmaşık şekle sahip olması dâhilinde üretimi gerektiğinde genellikle fazla zaman almaktadır. Bu malzemenin üretimi için şerit döküm ve enjeksiyon kalıplama gibi seramik tozlarının su içermeyen bir çözücü içerisinde organik bağlayıcılarla dağıtılması şeklindeki yöntemlerle üretilmektedir. Bu durum sinterleme sırasında problemlere ve sinterlenmiş parçaların heterojen olması gibi problemlere yol açmaktadır. Buna göre düşük organik bileşen içeren sulu çözeltiler daha fazla arzu edilir. [Guo D ve ark., 2003^B]

Jel döküm genel bir prosestir. Belirli bir seramik tozunun kullanılması gibi bir sınırlama yoktur çünkü işlemden kullanılan eklentilerin hepsi organik olup, pişirilmiş parça içerisinde safsızlık bırakmaz. Farklı kompozisyonda üretilen seramik parçalar jel döküm yöntemiyle üretilebilirler, sağlıklı bir işlemdir, yeni malzemelere ve yeni uygulamalara çabucak uyarlanabilir.

Jel döküm yöntemi esnek bir üretim yöntemidir. Bu yöntem 1 gr dan 6 kg kadar değişik şekilde ve boyutlarda parçaların üretimi için kullanılabilir. 0,2 mm ye kadar küçük kalınlığa sahip karmaşık şekiller jel dökümle üretilebilir. Aksine geniş 4 inç'e kadar kalınlığa sahip çubuklarda jel dökümle üretilebilir. Jel döküm alüminyum, alüminyum nitrid, boron karbür, ferrit, silisyum, silisyum karbür, silisyum nitrat, çinko oksit ve zirkonyum gibi başlıca seramik sistemlerinin ve pek tanınmamış seryum oksit, europium oksit, hidroksiapatite ve kalay katkılanmış indium oksit gibi sistemlerin üretilmesinde kullanılabilir. Jel döküm türbin rotorları ve radome gibi karmaşık şekle sahip parçaların ve basit şekle sahip olan toroidal ringlerin fabrikasyonu için cazip bir üretim tekniğidir.

Jel döküm bileşenleri asıltı döküm ve kuru preslemeyle üretilen parçaların Weibull modülüne eş veya onlardan daha yüksek değerlere sahip olmakla birlikte yüksek oranda yeniden üretilebilirliğe sahiptir. Jel döküm yönteminin asıltı döküm, enjeksiyon kalıplama ve basınçla dökümle karşılaştırılması Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

Jel döküm yöntemi diğer şekillendirme yöntemleriyle kıyaslandığında her bakımdan üstün özelliklere sahiptir. Özellikle jel döküm hızlı şekilleşme döngüsüne, yaş ve kuru halde iyi mukavemet değerleri, kalıp malzemesinin boyutları açısından, geniş parçaların (>1m maksimum boyut) ince ve kalın boyutlarda yapılabilirliği açısından, kalıplama kusurlarının az veya hiç olmaması bakımından önemlidir. Jel döküm yöntemi geleneksel seramik üretimine açık değildir. Su bazlı sistemdir. Asıltı döküm ve püskürtmeli kurutma yönteminde kullanılan dağıtıcılar ve işlem yardımcıları benzerdir. [Janney M A ve ark.,1998]

Tablo 1.2: Jel döküm ve diğer seramik şekillendirme yöntemlerinin karşılaştırılması. [Janney M A ve ark., 1998]

Özellikler	Jel Döküm	Asıltı Döküm	Enjeksiyon Kalıplama	Basıncılı döküm
Kalıplama Süresi	5-60dakika	1-10saat	10-60saniye	10dk-5saat
Döküm işlemi sonrası mukavemet	Jel sistemine bağlı olarak yüksek	Düşük	Yüksek	Düşük
Kuru Haldeki mukavemet	Çok Yüksek	Düşük	-	Düşük
Kalıp Malzemeleri	Metal, cam, polimer, mum	Alçı	Metal	Gözenekli plastik
Bağlayıcının Uzaklaştırılması	2-3saat	2-3saat	1haftaya kadar	2-3saat
Kalıp hataları	Minimum	Minimum	Önemli	Minimum
Maksimum parça boyutları	>1metre	>1metre	~30cm bir boyut ≤ 1cm	~1metre
Kurutma/Bağlayıcı uzaklaştırma esnasında şekil değişimi	Minimum	Minimum	Ciddi olabilir	Minimum

1.3.1 Jel Döküm Asıltısının Hazırlanması

Jel döküm yöntemi yüksek kaliteli seramik parçaların üretimi için çekici seramik şekillendirme işlemidir. Bu işlemde yüksek miktarda katı içeren çamur seramik tozunun önceden hazırlanmış olan monomer ve çapraz bağ yapıcı çözeltiler içerisinde dağılması ve istenen şekli verecek kalıba dökülmesiyle gerçekleşir. Isıtma işlemi gerçekleştiğinde monomer ve çapraz bağ yapıcılar 3 boyutlu ağ yapısı şeklinde polimerize olurlar böylece çamur istenen şekli alır ve düşük miktarda polimer içeren yaş numune elde edilir. Jel döküm yaş numune yapısı yüksek homojeniteye ve mekanik mukavemete sahiptir. Bu da parçaların pişirilmeden önce taşınması ve çok sayıda döküm yapılabilmesine olanak sağladığından dolayı büyük avantaja sahiptir. [Guo D ve ark., 2003^B]

Jel döküm yöntemi geleneksel seramiklerin üretimini, polimer kimyasıyla sentez etme düşüncesini temel edinmiştir. Bu teknolojinin kalbi organik monomer çözeltilinin güçlü çapraz bağlanmış polimer çözücü jelle polimerize edilmesine dayanır. Sulu monomer çözeltileri seramik tozuyla birlikte karıştırılarak düşük viskozite ve dağıtıcı kullanılmasıyla yüksek akışkan çamur şeklinin alınması sağlanır. Methacrylamide (MAM) monomer ve methylene bisacrylamide (MBAM) ve poly(ethylene glycol dimethacrylate) (PEG-DMA) çapraz bağ yapıcı olarak görev alır. Amonium persulfate (APS) serbest radikal başlatıcı olarak çok sıklıkla kullanılır; (TEMED) APS'nin bozunması için sık sık eklenir; bu yüzden, polimerizasyon ve çapraz bağ yapıcı reaksiyonlar hızlanır. Çamur kalıplara karmaşık şekillerde kolayca dökülür. Çamur içerisindeki monomer çözeltileri polimerize olur ve çapraz bağlı olarak seramik parçaların hareketsizleşmesi sonucu kalıbın şeklini almış yaş parça elde edilir. Çünkü çapraz bağlanmış polimer-çözücü jel sadece ağırlıkça %15-20 oranında polimer, çözücünden ağırlıkça % 80- 85 olacak şekilde değişen oranlarda içermektedir. Jelleşen parçanın kalıp içerisinden kuruma aşamasında kolayca çıkarılması amacıyla %80-85 oranında çözücü içermektedir. Kurumuş numunede ağırlıkça %2-4 oranında polimer içeren yapı, kuru kalıp preslemede ki polimer içeriğiyle benzer oranlarda polimer içerir. Bundan başka yapı içerisindeki gözenek kanalları (kuruma sırasındaki açık gözenekler) pyrolisis ürünlerinin yüzeye hareket etmeleri sonucu, açık gözenekleri kapatarak iç ve dış basınç farkının oluşmasına, böylece yapının şişmesine veya çatlamasına sebep olur. Jel döküm

yöntemi çapraz bağ yapıcı polimer çözücünün oluşumuna bağlıdır. [Janney M A ve ark., 1998]

Jel döküm asıltısının hazırlanması diğer seramik üretim metotlarında kullanılan aşamalara benzerdir. Jel döküm asıltıları bilyeli değirmen, attritör değirmen ve titreşimli öğütücü gibi değişik karıştırma ekipmanları kullanılarak hazırlanabilir. Genellikle orta büyüklükte öğütme topları gerekmektedir. Laboratuvar ölçekli bilyeli değirmenler için 1cm çapındaki toplar veya rodlar, en etkili seçimdir (10 lt üstünde). Öğütücü ortamın özellikle bundan küçük olması (1- 3 cm çapında) ve daha fazla yüzey alanına sahip olması değirmenin çeperinde çamurun yer değiştirmesinde etkili değildir. Bilyeli değirmen ölçeğindeki üretimler için geniş öğütücü (3 cm çaptan büyük) kullanımı etkili olur çünkü daha fazla yüksekte düşülmesi daha geniş öğütücülerde başarılıdır. Titreşimli veya atrilitör öğütücüleri için topların boyutlarının seçimi genellikle asıltıdan ziyade ekipmanlar göz önüne yapılır. Asıltının karıştırılması için bilyeli değirmen veya atrilitör öğütücünün seçilip seçilmemesine bakılmaksızın düşük toz oranı kullanılır. 10: 1 ve 20: 1 oranı jel döküm asıltısının karıştırılmasında en çok kullanılır. Bu oran çamur içindeki sıvı bileşenlerle parçacıkların birleşmesine yetecek kadar kaymasından daha fazlasını sağlar ve yumuşak topaklaşma gerçekleşmesini sağlar. Tozların parçacık boyutunu önemli derecede azaltması veya yüzey alanlarını arttırmasını sağlamaz. [Janney M A ve ark., 1998]

Yüksek katı oranı elde etmek için seramik tozu farklı oranlarda veya tamamen monomer karışımı içine eklenebilmektedir. Örneğin önce kullanılan tozun yarısı monomer karışımı içine eklenir ve sonra kalan toz da iki eşit parçaya bölünerek sisteme eklenip karıştırılabilir. Başka bir karıştırma oranında ise yine önce tozun yarısı eklenip kalan tozun önce yarısı ve sonra kalan kısım da eşit miktarda iki kerede sisteme eklenip karıştırılabilir. (1/2,1/4,1/4 veya 1/2,1/4,1/8,1/8). Islanma zorluğuna göre karıştırma için bilyeli değirmen kullanılıyor ise tozun ikinci veya üçüncü eklenmesinde düşük hızda karıştırmak sonra hızlı karıştırma yapmak gerekir. Düşük karıştırma hızı efektiftir. Çünkü asıltının akışkan olmasına yardımcı olur. [Janney M A ve ark., 1998]

1.3.2 Jel Kimyası

Jel döküm yönteminin kalbi monomer çözeltisi üzerine serbest radikallerin eklenmesi sonucu polimerize olarak jeli oluşturmasıdır. Monomer çözeltisi; çözücü (genellikle su) zincir oluşturucu monomer, zincir dallandırıcı (çapraz bağ yapıcı) monomer ve serbest radikal başlatıcıları içerir. Zincir yapıcı olarak en çok methacrlamide (MAM), hydroxymethylacrylamide (HMAM), N-vinyl pyrrolidone (NVP) ve methoxy poly (ethlene glycol) monomethacrylate (MPEGMA) kullanılır. Bazen bu monomerler bir başkasının kombinasyonu olarak da kullanılabilir. Çapraz bağ yapıcı olarak en çok kullanılanlar methylene bisacrylamide (MBAM) ve poly (ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDMA) dır. Serbest radikal başlatıcı olarak en çok APS (Amonyum persulfate) la birlikte kullanılan APS'nin bozunmasında hızlandırıcı katalist olarak tetramethylethylene diamine (TEMED) kullanılır. [Janney M A ve ark., 1998]

1.3.2.1 Monomer Seçimi

Monomer sistemi ve başlatıcı sistemin seçimi birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında jel mukavemeti, jel sıklığı, jel tokluğu, yaş mukavemet, kuru mukavemet, yaş işlenebilirlik, reaktivite (reaksiyon sıcaklığını içerir) ve fiyat yer alır. Jel döküm monomer sisteminin seramiklere geniş çapta uygulanmasında iki sistem yeterli olmaktadır. Bu iki sistem MAM-MBAM ve MAM-PEG(1000) DMA' dır. MAM-MBAM çözeltileri ağırlıkça %12- 20 arasında toplam monomer (MAM VE MBAM) ve MAM: MBAM oranı 2:1 ve 6:1 arasında olacak şekilde formüle edilir. MAM- PEG(1000) DMA oranı genellikle 1:1 ve 3:1 arasındadır. MAM: PEG(1000)DMA oranı, MAM: MBAM oranından daha azdır çünkü PEG(1000)DMA'nın moleküler ağırlığı MBAM'ın moleküler ağırlığından daha fazladır; bu nedenle verilen monomer çapraz bağ yapıcı oranlarında, PEG(1000)DMA ile elde edilen çapraz bağ MBAM' la karşılaştırıldığında daha azdır. Bu nedenle 3:1 oranına sahip MAM-PEG(1000) DMA oranındaki çapraz bağ yoğunluğu 6:1 oranına sahip MAM- MBAM ile benzerdir. [Janney M A ve ark., 1998]

Genellikle jelin ve jel döküm seramiğin mukavemeti çözeltideki monomer konsantrasyonunun artmasıyla ve çapraz bağ monomer oranını artmasıyla mukavemet artmaktadır. Böylece 3:1 oranına sahip MAM-MBAM' dan ağırlıkça %15 içeren çözelti, 6:1 oranına sahip MAM-MBAM'ın ağırlıkça %15 içeren çözeltisinden daha kuvvetli ve daha sıkı olacaktır. Bunun nedeni yüksek MBAM konsantrasyonundan dolayıdır.

Saf bileşenlerde MAM'ın su içerisinde uygulama sıcaklığı 22°C iken çözünbilme limiti ağırlıkça %22 'dir ve MBAM'ın ağırlıkça %2'dir. Bu nedenle 3:1 oranına sahip MAM: MBAM' dan ağırlıkça %20 oranında çözelti hazırlanamaz çünkü bunun gerçekleşmesi için MBAM konsantrasyonun ağırlıkça %5 olması gerekir. Eğer yüksek konsantrasyon gerektiren durumlar olursa, ikinci bir monomer eklenerek MBAM çözünmesine yardımcı olabilir. [Janney M A ve ark., 1998]

1.3.2.2 Reaksiyonun Başlaması ve Jelleşme

Jelleşme reaksiyonu iki aşamada gerçekleşir.

- Başlama
- Gelişme

Başlangıç zaman aralığı kuluçka devresi olarak adlandırılabilir. Çünkü makroskopik olarak reaksiyonun başladığına dair hiçbir belirti yoktur. Asıltının viskozitesi artmaz ve sıcaklık yükselmez. Ancak gelişme bölümünde reaksiyon olduğu gözlemlenmektedir. Reaksiyon sırasında sıcaklık artmakta ve APS miktarına bağlı olarak reaksiyon hızlanmaktadır. Genellikle jelleşme 40- 80°C arasında gerçekleşmektedir. Böylelikle başlatıcı eklendikten sonra hava alma ve kalıba dökme için 30- 120 dakika kalmış olur. MAM bazlı çözeltiler HMAM' göre daha fazla başlatıcı gerektirir. MAM, HMAM' a göre daha az reaktiftir ve HMAM reaksiyonuna göre daha az ekzotermiktir. [Abanoz D, 2002]

1.3.3 Hava Alma İşlemi

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra asıltı bir kaba transfer edilir. Hava alma işlemi mekanik vakum pompası altında gerçekleşir. Köpük giderici baloncukların giderilmesine yardımcı olmak için bu noktada eklenir. Hava alma

işlemi yüksek kalitede kusurlarından arındırılmış yapı eldesi istenen durumlarda jel dökümde gerekli olan bir adımdır. Hava alma işlemi sırasında 3 tip hava baloncuğu görülür. Bunlar mekanik işlem sırasında oluşan hava, çözünmemiş hava ve kaynamış havadır. Çoğu jel döküm uygulamasında mekanik karıştırma işlemi sırasında oluşan havanın ve çözücü faz içinde çözünmeyen havanın alınması kritik önem taşır. Bunlardan her ikisi de jelleşmiş parçada mukavemetini sınırlayan kusurların oluşmasını sağlar.

Hava alma işlemi tamamlandıktan sonra TEMED katalisti eklenerek hızlı bir şekilde karıştırma yapılır. Bu karıştırma işlemi sırasında %10 APS çözeltisi eklenir. APS çözeltisinin eklenmesinden sonra ek bir hava işleminin yapılması gerekebilir. Hazırlanmış olan asıltı kalıp içerisine dökülür. Jel 50°C de 30- 60 dakika boyunca (Jelleşmede yüksek oranda başaltıcı ve katalist kullanıldıysa, oda sıcaklığında gerçekleştirilir) tutulur. Buna rağmen, hava alma ve döküm işlemi için gerekli olan zaman yüksek sıcaklık kullanılarak jelleşme kısaltılabilir. Hızlı bir şekilde kurumakta olan parçanın kalıptan çıkarılmasından önce kalıp soğutulmalıdır. Parça kalıptan çıkarılır ve her hangi bir geleneksel yaş seramik numunesi gibi kurutulabilir.

1.3.4 Kalıplar ve Kullanımları

Kalıp seçimi, üretimi ve kullanımı kusursuz bir jel döküm parçasının üretimini gerçekleştirmek adına önemli noktalardır. Jel döküm üzerine yapılan çalışmalar sonucu olarak kalıp malzemesi, imalat şekli, kalıba döküm, kalıptan ayırma gibi işlemler jel döküm parçasının özelliklerine belirli ölçütlerde etki yapmaktadır.

Genel olarak jel döküm işlemi için kullanılan kalıplar alüminyum, cam, polyvinylchloride (PVC), polystyrene (PS) ve polyethylene (PE) gibi malzemelerden imal edilirler. Alüminyum ve özellikle sert anodize alüminyum kalıplar sürekli kullanıma uygunluk sergiler. Anodize edilmiş alüminyum jel döküm parçasının diğer alüminyum kalıplara göre daha kolay çıkmasını sağlamaktadır. Çünkü birtakım jel döküm uygulamalarında anodize olmayan kalıplarda parçanın sıkışması veya güç çıkarılması söz konusu olmuştur.

Cam kalıplar labrotuvar ölçeğinde plakasal veya tüp biçiminde numuneler üretilmesinde kullanılır. Jelleşen seramik parçaları kalıp yüzeyinden kolaylıkla ayrılarak çıkar ve kalıp temas yüzeyleri mükemmel pürüzsüzlüğe sahiptir. Ancak cam kalıbın işleme zorluğu nedeniyle üretim amaçlı tercihi mümkün değildir.

PVC kalıplar çubuk halka ve tüp şeklindeki parçaların jel döküm ile üretiminde yaygın olarak kullanılır. PVC borular birçok farklı uzunluk ve çapta mevcuttur. Buda istenilen ölçütlerde döküm parçası yapabilmeye olanak tanır. PVC kalıp döküm parçası üzerinde jelleşmenin olmadığı (<0,1mm) bir tabaka oluşumuna neden olur. Bu jelleşmenin olmadığı tabaka bir yağlayıcı vazifesi görüp döküm parçasının kalıptan rahatlıkla ayrılmasına olanak tanır. PE ve PS cam gibi laboratuvar ölçütünde numune hazırlamak amacıyla kullanılan kalıp malzemeleridir. PVC ile benzer olarak döküm parçası üzerinde ince film kalınlığında jelleşemeyen bir tabaka oluşumu gözlenir ve bu tabak yine kalıptan ayırmayı kolaylaştırıcı etki yaratır.

Jelleşen asıltı kalıp ile birkaç farklı yolla etkileşime geçebilir. Kalıp asıltı tarafından ıslatılabilir ve kalıptan jelleşme sonrası parçalar kolayca çıkarılabilir. Kalıp yüzeyinde sulu ortam ve asıltı içeriğinden kaynaklı korozyon meydana gelebilir ki bu durum asıltının korozyonun meydana geldiği bölgelere yapışmasına ve jelleşme sonrası buralarda parça kalmasına sebep olabilir. Bu tür durumları engellemek için kalıp yüzeyleri özel kimyasal aparatlar ile kaplanabilir. Bu tür malzemelere kalıp ayırıcı adı verilmektedir. [Janney M A ve ark., 1998]

1.3.5 Kurutma İşlemi

Kurutma işlemi jel döküm yöntemi içinde önemli bir adımdır. Hiçbir kurutma sıcaklığında sabit bir kuruma periyodu mevcut değildir. Kurutma esnasında oluşan gerilmeler kaynaklı eğilme ve çatlama gibi oluşumları engellemek için, kurutma işlemi yüksek oranda nem içeren atmosfer koşullarında yapılmalıdır. Literatürdeki çalışmalarda jel döküm parçasının kurutulması işlemi başlangıcında parçacık teması sağlanması durumunda boyutsal çekme (shrinkage) oluşumunun önüne geçildiği saptanmıştır. Bu nedenle gerilmeler minimize edilirken kurutma zamanının kısaltılması için, kurutmanın başlangıcında >%90 nemli atmosferde boyutsal çekmeler durana dek gerçekleştirilmelidir. Daha sonrasında kurutma hızı, kurutma

sıcaklığı arttırılarak veya atmosfer nemi düşürülerek veyahut her ikisinin bir kombinasyonu yapılarak arttırılabilir.

İzotropik bir kurutma işleminden sonra %50 katı yüklemeli jel döküm parçaları için boyutsal çekme %3 oranındadır. Katı yükleme miktarı arttıkça boyutsal çekme miktarı da düşer. %70 ve yukarısı katı yüklemeleri için çekme miktarı ihmal edilebilir derecededir. Kurutma işlemi sonrasında toplam bağlayıcı miktarı ağırlıkça %4 seviyesinde olmaktadır. [Omatete O O ve ark., 1997]

Bahsi geçen geleneksel kurutma yöntemlerine ek olarak yakın zamanda sıvı kurutma tekniği adıyla yeni bir metot geliştirilmiştir. Bu yeni tekniğin geleneksel kurutma yöntemlerine kıyasla beş önemli avantajı bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla;

- Sıvı kurutma yöntemi, geleneksel hava ortamında kurutma işlemine göre daha düzgün geometride parçalar sağlar
- Su uzaklaştırma kapasitesi geleneksel tekniklere nazaran daha kayda değerdir
- Kurutma esnasında askıda kaldırma sayesinde parçalar üzerinde çatlama, çekme, eğilme gibi biçimsel deformasyonlar veya diğer hatalar minimum düzeye indirilebilir ya da tamamen egale edilebilir
- Kurutma sürecinde parçaların her noktası homojen olarak kuruma gösterir. Böylelikle artık gerilim miktarı düşer
- Bu yeni teknik sayesinde parçalar yapılarındaki suyun %20-30 civarını kısa bir sürede bünyelerinden uzaklaştırabilirler.[Barati A ve ark., 2003]

1.3.6 Bağlayıcıların Uzaklaştırılması

Jel döküm yöntemiyle üretilen seramik parçalardan sinterlemeden önce içerdikleri organik bağlayıcıların yakılarak sistemden uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Gel döküm yönteminin avantajlarından biride kurutma işlemi sonrası yapısında katı oranına, monomer miktarına ve toz yoğunluğuna bağlı olarak ağırlıkça %2–6 arası polimer içerir. Diğer seramik üretim metotlarında bu oran daha yüksek mertebelerde seyretmektedir.

Bağlayıcı uçurma işleminin gerçekleşeceği sıcaklık termal analizler ile belirlenir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) bağlayıcı yakma sıcaklığını belirlemede kullanılan ısı analiz yöntemleridir. Jel döküm yöntemiyle elde edilen parçaların bağlayıcı uzaklaştırma zamanı kuru presleme ve soğuk izostatik pres ile elde edilen seramik parçaların kine benzerdir. İki seramik parça içindeki polimer miktarı da benzer oranlardadır. Bu yüzden hemen hemen bağlayıcıları uçurmak için süre ve sıcaklık birbirine yakındır. Alümina ve silisyum nitrid jel döküm parçaları için ısıtma rejimi $0.5-1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'dır. Eğer jel döküm parçası büyük ve ısı iletkenliği düşükse yavaş ısıtma rejimi tercih edilmektedir. [Janney M A ve ark, 1998]

1.4 Elektro-Seramik Malzemelerde Tane Yönlendirme Teknikleri

Seramiklerin fiziksel özelliklerini kristal yapısı ve kompozisyonunun yanında mikroyapısı da belirleyici rol oynar. Mikroyapı taneleri, gözenekleri ve tane sınırlarını kapsayan bir kavramdır. Başlıca mikroyapı özellikleri tane boyutu ve dağılımı, gözenek yoğunluğu, gözenek büyüklüğü ve bulunduğu bölgelerdir. Her tanenin kristal eksenlerinin doğrultusu onun özelliğini tayin eder. Sinterlenmiş bir seramik malzemenin tane dizilimleri genellikle rastgeledir. Kristal eksenleri kasıtlı olarak bir takım tekniklerle yönlendirilmiş seramik malzemeler kristalografik yönlenmiş, dokulaştırılmış (texture) seramik olarak adlandırılır. [Kimura T, 2005] Polikristal ferroelektrik seramiklerin kristalografik olarak dokusallaştırılması piezoelektrik özelliklerinde saptanabilir değişimler yaratmaktadır. [Messing G L ve ark., 2004]

Kristalin çoğu özelliği, kristal eksenlerinin doğrultusuna bağlıdır ve ölçülebilirler. Sinterlenmiş bir seramikte ölçülen fiziksel özellikler rastgele dizilim gösteren tanelerin ortalamaları olup birçok durumda tek kristal malzemenin daha düşüktür. Dokusallaştırılmış (texture) seramikler kristal eksenlerinin aynı doğrultuda hizalanması nedeniyle tek kristale yakın davranış gösterirler. Bu durumdan fiziksel özellikleri de doğal olarak etkilenmektedir. Sinterlenmiş seramiğin fiziksel özelliklerini dokular oluşturarak geliştiren teknoloji doku mühendisliği olarak adlandırılır.

Doku mühendisliğinin piezoelektrik seramikler üzerine ilk uygulamaları 1960'ların sonlarına doğru *SbSI* üzerinedir. 1980'lerin ilk yarısına kadar katmanlı bizmut yapısına sahip ferroelektrik malzemeler ile tungsten bronz yapıları bileşikler üzerine çalışılmıştır. [Kimura T, 2005]

Şimdiye kadar gerek literatürde gerekse de endüstriyel bazda bu tür bir mikro yapı eldesi için kullanılan üretim teknikleri iki ana başlıkta toplanmaktadır. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklıkta tek eksenli bir kuvvet uygulamasıyla kuvvetin yönüne dik yönlenmiş tane yapısının oluşturulmasıdır. [Chen W ve ark., 2006^A] Sinterleme sonrasında böylelikle yönlenmiş anizotropik taneler elde edilmektedir. Bu yöntem sıcak dövme (hot forging) veya sıcak presleme (hot pressing) olarak adlandırılmaktadır. [Kimura T, 2005] Bu yöntemlerin uygulanması gerek yüksek üretim maliyetleri, yüksek yoğunlukta ve arzulanan kompozisyon eldesi, gerekse de büyük parçaların üretiminde güçlükler nedeniyle pek avantajlı değildir. [Messing G L ve ark., 2004]

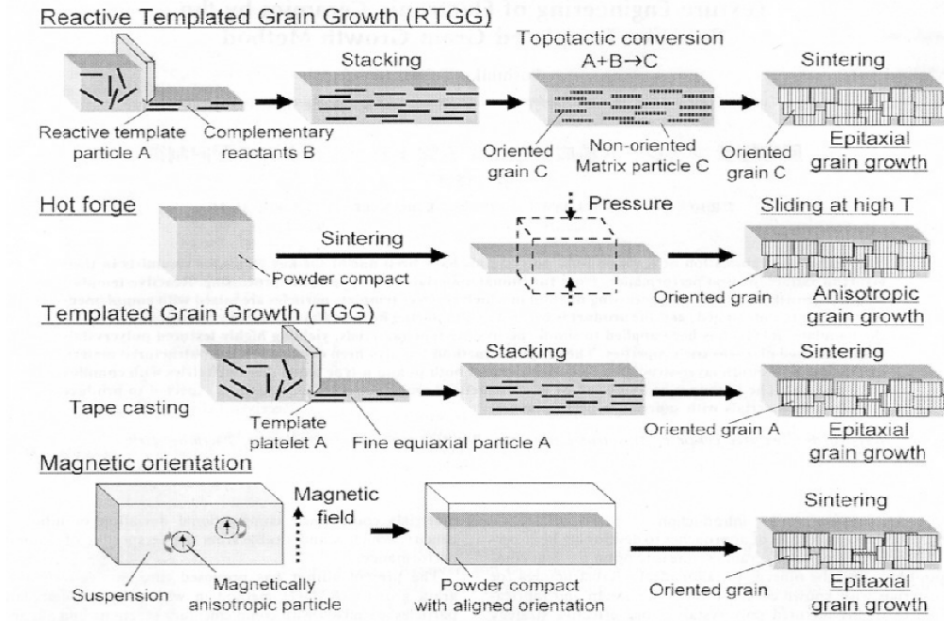
Doku yapısı oluşturmak için kullanılan ikinci yöntem ise yaş yani pişmemiş malzemenin üretimi esnasında içeriğinde anizotropik şablon parçaları içeren çamurun kesme kuvveti yardımıyla yönlendirilmesidir.(Şerit döküm,ekstürüzyon vb) [Chen W ve ark., 2006^A] Bu teknikler genel hatlarıyla 4 gruba ayrılabilirler; (1) Anizotropik parçaların şekillendirme ile yönlenmesi (OCAP), (2) Şablon tane büyümesi (templated grain growth, TGG), (3) Reaktif-şablon tane büyümesi (Reactive-templated grain growth, RTGG), (4) Heterojen şablon tane büyümesi (heterotemplated grain growth, HTGG). [Kimura T, 2005]

OCAP tekniği toz eldesi, şekillendirme ve sinterleme olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilir. Bu teknikte kullanılan tozlar plakasal veya iğnesel şekillere sahip olup ergiyik tuz sentezi (Molten salt synthesis, MSS) yöntemiyle üretilirler. Bu yöntemle üretilen tozlar anizotropiktir. Şekillendirme işlemi yaygın olarak şerit döküm veya ekstürüzyon ile gerçekleştirilir. Yaş numunede tanelerin yönleri kâğıt düzlemine paralel olup kesme gerilmeleri yönlenme oluşumunu sağlar. [Kimura T, 2006]

TGG tekniği ile dokusal yapıda ve tek kristalinin özelliklerine yakın seramik malzemelerin üretimine olanak tanır. OCAP ile hemen hemen aynıdır. Aralarındaki tek fark TGG metodunda eş eksenli ve anizotropik iğnemsiz tozlardan oluşan karışımın kullanılmasıdır. Bu tekniğin piezoelektrik seramiklere uygulanmasıyla yüksek yoğunluğu yüksek tercihli büyüyen ve yönlendirilmiş tanelerin olduğu bir yapı elde edilmektedir.

Büyük ve iğnesel şablon (template) parçaları eş eksenli parçaların bulunduğu matris içinde dağılmıştır. Bu şablon parçacıklarının her biri tek kristaldir ve çekirdeklenme-büyüme bu parçacıklar üzerinde gerçekleşir. Ancak kullanılan şablon parçacıklarının termal ve kristalografik özelliklerinin matris ile benzer olması gerekmektedir. Başlangıçta asılı içinde bu parçalar rastgele konumlanmış durumdadır. Ancak şerit döküm ve ekstrüzyon gibi üretim yöntemleriyle kesme şekillendirmesi sonucu yönlendirme oluşur. Sinterleme esnasında yönlendirilmiş parçalar üzerinde tercihli, büyüme gerçekleşerek yönlendirilmiş taneler meydana gelir. [Messing G L ve ark., 2004]

Yönlendirilmiş tanelerin büyüme oranı ve dokusal yapı oluşum derecesi; şablon parçacıklarının boyutuna, sayısına ve matris içindeki dağılımına bağlıdır. Ayrıca ısı işlem sonrası elde edilen doku oluşumun kalitesi yaş evrenin hazırlanmasında kullanılan seramik üretim metotlarıyla de yakından ilgilidir. TGG yöntemiyle yüksek oranda dokusallaştırılmış ferroelektrik PMN-PT, BiT, SbNbO vb gibi seramiklerin üretimi mümkündür. [Messing G L ve ark., 2004] Şekil 1.9'da yönlendirme teknikleri ve üretim metotlarının bazılarını göstermektedir.



Şekil 1.9: Doku mühendisliği tekniklerine ait şematik diyagram. [Tani T, 2006]

TGG yanı sıra, eğer şablon parçacıkları dağılmış oldukları matris içinde reaktif bir ajan davranışı sergiler ise bu tip dokusal yapı oluşturma işlemi RTGG olarak adlandırılır. [Messing G L ve ark., 2004]. Perovskite yapıdaki bileşiklere doku mühendisliği yöntemleri şablon parçacıklarının uyumsuzluğu nedeniyle sınırlıdır. RTGG tekniği Tani tarafından geliştirilmiştir. TGG ve OCAP ile benzerdir. Ancak yaş evrede kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon sonrası soğuk izostatik press uygulanarak yoğunluk artırılmaktadır. [Kimura T, 2006] RTGG yöntemi kullanılarak yine yüksek oranda dokusallaştırılmış ferroelektrik PMN-PT, SBN vb gibi seramik malzemelerin üretimi mümkündür.

Uygun reaktif şablonların (template) bulunmaması durumunda perovskite yapıdaki piezoelektrik seramiklerde dokusal yapı oluşturulması için HTGG metodu geliştirilmiştir. Heterojen şablon parçacıkları anizotropik olup kompozisyonları perovskite yapıdaki matristen farklıdır. [Kimura T, 2006]

Kübik olmayan kristal malzemeler az veya çok anizotropik manyetik özellikler sergiler. Bu nedenle manyetik kuvvet bu parçacıkları yönlendirmek için diğer bir metottur. Manyetik alan içinde, anizotropik manyetik duyunluğa sahip

parçacıklar açısız olarak en düşük sistem enerjisini sağlamak için dönüş yapacaklardır.

$$* \Delta E = \Delta x VB^2 / (2\mu_0) \quad (1.20) ;$$

Δx ; Anizotropik manyetik duygunluk

V ; Parçacık hacmi

B ; Uygulanan manyetik alan

μ_0 ; Vakumun geçirgenliği

Bu enerji fazlalığı manyetik yönlenme için itici kuvveti teşkil eder. [Chen W ve ark., 2006^A]

Düşük manyetik duygunluğa sahip ferroelektrik malzemelerde, parçacıkların yönlenmesi büyük miktarda yerçekimi, yapısal faktörler ve termal etkileşimler tarafından yüksek manyetik alan değerlerinde dahi olumsuz etkilenebilirler. Düşük viskoziteye sahip asılıtlarda parçacıklar görece serbesttir ve manyetik alan etkisinde hareket edebilir. [Chen W ve ark., 2006^B] Jel döküm yöntemiyle büyük ve karmaşık geometrili parçaların üretimi gerçekleştirilebilir. Jel döküm metodu, organik monomerlerin ve seramik tozların çözücü sıvı içinde karıştırılması, kalıba döküm ve polimerleşme işleminin eklenen başlatıcı-katalizör ilavesiyle gerçekleştirilmesi olarak özetlenebilir. Manyetik alan etkisinde asılıtlının jelleşmesiyle yönlenmiş parçacıklar, uygulanan manyetik kuvvet yönünde yaş yapıda yönlenmiş kalırlar. [Chen W ve ark., 2006^A, 2006^B; Hovis B D ve ark., 2001; Zimmerman H M ve ark., 1997]

Manyetik yönlendirme şablon parçaları veya basınç uygulaması gerekmeden dokulaştırılmış seramik üretmek için geliştirilmiş yeni bir tekniktir. Bu metotta geleneksel seramik üretim süreçleri takip edilmektedir. Yüksek yoğunlukta, büyük parçaların üretilmesi mümkündür. Ferroelektrik malzeme sınıfı içinde, manyetik yönlenme etkili olup yüksek derecede yönlenme bizmut katmanlı yapı ve tungsten bronz yapısında elde edilmiştir. Perovskite yapıdaki seramiklerde yönlenme daha zor olmakla beraber sinterleme sonrası yönlenmenin kalıcı hale gelmesi mümkün olmamaktadır. [Chen W ve ark., 2007]

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu tez çalışmasının temel amacı piezoelektrik seramiklerde şekillendirme aşamasında uygulanan elektrik alan veya manyetik alan etkisiyle tane yönelmesi ve doku oluşturulması; bu doku oluşumun yapısal ve elektriksel özelliklere etkisinin incelenmesidir.

Bu amaca yönelik olarak kullanılan üretim tekniği jel dökümdür. Jel döküm yöntemindeki jelleşme sürecinde asıtlara elektrik alan veya manyetik alan uygulanarak sinterleme öncesi tane yönelmesi elde edilmeye çalışılmıştır. Ana çalışmaya bir ön hazırlık olarak, öncelikle kullanılan jel döküm sistemindeki jelleşme kinetiği incelenmiştir. Jelleşme kinetiği çalışmalarında çok sayıda deney yapılması ve çok miktarda piezoelektrik seramik tozu tüketilmesi gerektiği için bu ön çalışmada eş eksenli ticari PZT tozları kullanılmıştır. PZT jel döküm çalışmasında, jelleşme esnasında asıltıya uygulanan elektrik alanın etkisi de incelenmiştir.

Ön çalışmanın jelleşme kinetiğine ilişkin verdiği sonuçların ışığında ana çalışma tasarlanmıştır. Bu ana çalışma içinde iki farklı yöntemle (katı hal kalsinasyon ve ergiyik tuz sentezi) plakasal morfolojiye sahip BiT tozları sentezlenmiştir. Ana çalışmada plaksal morfolojiye sahip anizometrik BiT tozlarından hazırlanan asıtların, jelleşmesi sırasında uygulanan manyetik alan etkisiyle sinterleme öncesi tane yönelmesi elde edilmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda PZT8A (American Piezo Company, APC830) olarak bilinen sert piezoelektrik karakteristiğine sahip toz ile PZT5A (APC540) olarak bilinen yumuşak piezoelektrik karakteristiğine sahip polyvinylalcohol (PVA) bağlayıcı kullanılarak püskürmeli kurutucuda granüle edilmiş ticari piezoelektrik seramik tozları ile geleneksel katı hal kalsinasyon tekniğiyle üretilmiş bizmut titanat (BiT) ve ergiyik tuz sentezi yöntemiyle üretilmiş plakasal BiT seramik tozları kullanılmıştır.

Jel döküm asıltısının hazırlanması için monomer olarak methacrylamide-MAM (Fluka) çapraz bağlayıcı olarak polyethylene glycoldimethacrylate-PEGDMA (Aldrich Chemical Comp. Inc.), jelleşmeyi başlatıcı kimyasal olarak amonyum persulfate-APS (Riedel de Hæn), katalizör olarak tetramethylethylene diamine-TEMED (Fluka), plastikleştirici Glyserol, dağıtıcı ajan olarak amanyumpolyacrylate esaslı kimyasallar (Davran 821A, R. T. Vanderbilt; Duramax 3500, Rohm & Hass) ve köpükleşmeyi engelleyici kimyasal olarak Surfynol 104E (Air Products) kullanılmıştır.

Jel döküm sürecinde kullanılmak üzere hacimce %30-35 katı yükleme içeren PZT8A, PZT5A ve hacimce %23 BiT tozu içeren stok asıltıları hazırlanmıştır. Kimyasalların eklenmesinden sonra PZT stok asıltılar 24 saat süreyle 3 mm çapındaki zirkonya bilyeler ile bilyeli değirmende karıştırılmıştır. BiT tozu içeren asıltı ise manyetik karıştırıcıda bir gün boyunca karışmaya bırakılmıştır. Asıltıların hazırlanmasında tablo3.1’de verilen asıltı birleşimleri kullanılmıştır. PZT stok asıltı kullanılarak gerçekleştirilen dökümler için farklı başlatıcı (APS) ve katalizör (TEMED) ilavelerinde jelleşme davranışı gözlenmesi amacıyla 25gr’lık asıltı numuneleri ile viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1: Asıltı birleşimi (Ağırlıkça %)

Bileşen	PZT	BiT
<i>Seramik Tozu</i>	%75	%60
<i>Saf Su</i>	%20	%32.34
<i>MAM+PEGDMA (2:1)</i>	%3,76	%5.88
<i>Glycerol</i>	%0.4	%0.4
<i>Surfynol</i>	%0.065	%0.065
<i>Darvan821A-Duramax 3500</i>	%1	%1.250

Jelleşme kinetiğinin tespiti için PZT tozu kullanılarak hazırlanan stok asıltı üzerinde viskozitenin zamana göre değişimi baz alınarak jelleşme kinetiği incelenmiş ve optimum jelleşme zamanı saptanmaya çalışılmıştır. Tezin ilerleyen aşamalarında elektrik alan ve manyetik altında yaş seramikte tane yönelmesinin gerçekleştirilmesi için kalıplar hazırlanmıştır. Elektrik alan altında jelleştirilen PZT numuneler kurutma işlemi sonrasında önce 500 °C 'de tutularak bağlayıcıları uçurulmuş ve 1260 °C 'de ağırlıkça 1.8:1.0 PbO:ZrO₂ atmosfer tozu kullanılarak gözeneksiz alümina pota içerisinde kurşunlu fırında sinterlenmiştir. Farklı manyetik alan etkisinde jelleştirilen BiT numunelerinin ise 500 °C 'de bağlayıcıları uçurulmuş ardından 1100 °C 'de sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi öncesi ve sonrasında yönelme tespiti amacıyla X-ışınları analizi gerçekleştirilmiştir. X ışınları analizi sonrasında numunelerden taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla mikroyapı görüntüleri alınmıştır. PZT esaslı numuneler birbirine paralel iki yüzeyin olduğu düzgün bir geometriye sahip olacak biçimde tıraşlanmıştır. Tıraşlama işleminin akabinde numune yüzeyleri gümüş-paladyum elektrot ile kaplanmış ve elektrotun yüzeye tutunması için 850 °C 'de pişirilmiştir. Elektrotlama işleminin gerçekleştirilmesi sonrasında polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Kutuplanması yapılan numunelerin kapasitans, dielektrik kayıp vb ölçümleri alınmıştır.

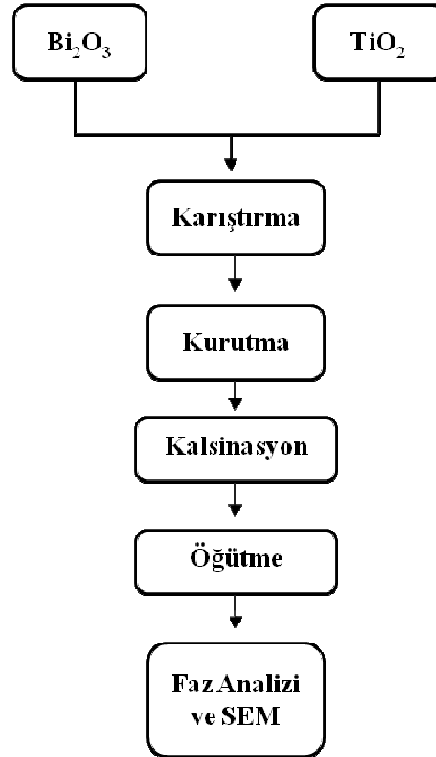
Bu tezde yapılmış olan deneysel çalışmalar ilerleyen başlıklarda detaylı olarak anlatılmaktadır.

3.1 Bizmut Titanat Tozu Üretimi

İki farklı toz üretim tekniği kullanılarak farklı parçacık geometrilerine sahip Bizmut titanat tozu üretimleri gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Katı Hal Kalsinasyon Yöntemiyle Bizmut Titanat Toz Üretimi

Üretim tekniklerinden kaynaklı parçacık geometrisi ve boyutundaki farklılaşmayı gözlemleyebilmek adına katı hal kalsinasyon yöntemiyle bizmut titanat toz eldesi deneysel süreçte uygulanmıştır. Deneysel sürecin akım şeması şekil 3.1’ de verilmiştir.

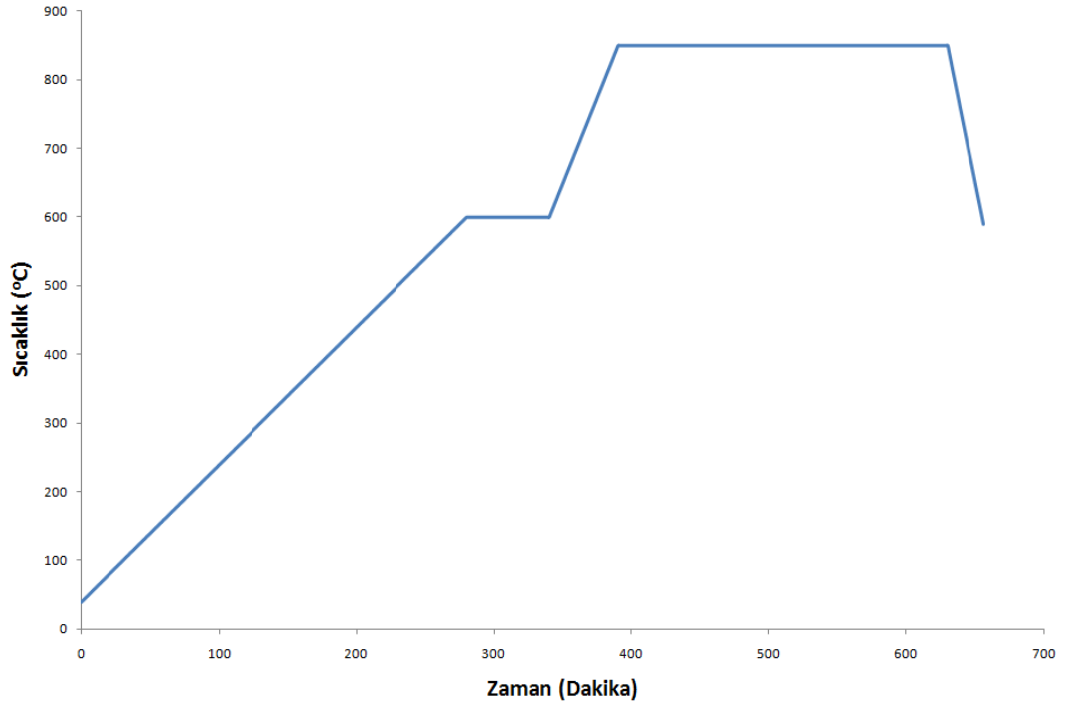


Şekil 3.1: Katı hal kalsinasyon yöntemi ile bizmut titanat toz üretimine ait akış diyagramı.

Başlangıç oksitleri olarak %99 Bi₂O₃ (Alfa Aesar), %99,5 TiO₂ (Alfa Aesar) seçilmiş ve tablo 3.2’de verilen miktarlarda toz karışımı etanol sıvı ortamında yitria ile dengelenmiş tetragonal zirkonya ((YSZ)1-5mm) bilyeler aracılığıyla bilyeli değirmende 24 saat homojen karışım oluşturulması amacıyla 220 Rpm dönüş hızında

bırakılmıştır. Karışım sonrasında etanol sistemden uzaklaştırılmış ve toz karışımı 48 saat süreyle 60 °C’ de etüv fırınında kurumaya bırakılmıştır.

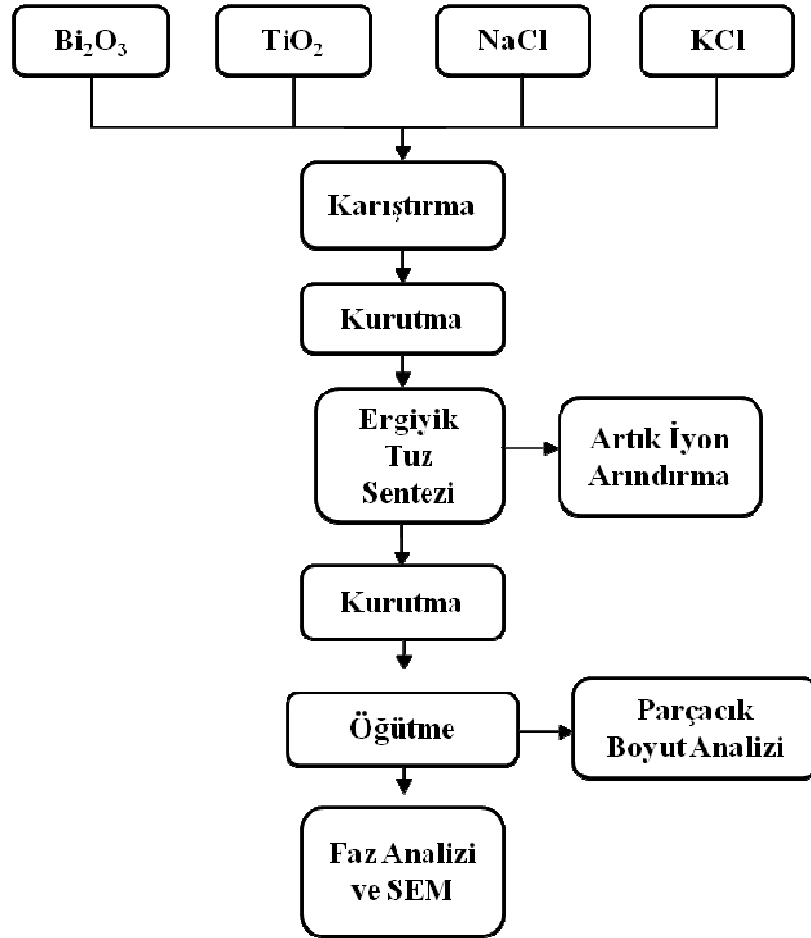
Kurutma işleminin sonrasında toz karışımı $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazının elde edilmesi amacıyla katı hal kalsinasyon (solid state calcination-SS) işlemi Nabertherm Controller p320 model fırın kullanılarak yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi 850 °C’de 4 saat bekletilmek suretiyle tatbik edilmiştir. Şekil 3.2’te kalsinasyon işlemine ait ısıtma eğrisi görülmektedir. Kalsinasyon işlemi bitiminde elde edilen tozlar agat havanda öğütülmüş olup istenilen faz eldesinin kontrolü amacıyla X ışınları analizi (D8-Advance, Bruker) cihazı ile yapılmıştır. X ışınları analizi sonrasında taramalı elektron mikroskobu (XL 30 SFEG, Philips-FEI) kullanılarak görüntü alınmıştır. Elde edilen bulgular sonuçlar bölümünde yer almaktadır.



Şekil 3.2: Katı Hal Kalsinasyon yöntemiyle BiT toz üretimine ait ısıtma ve soğutma eğrisi.

3.1.2 Ergiyik Tuz Sentezi Yöntemiyle Bizmut Titanat Tozu Üretimi

Manyetik alan etkisinde tane yönlendirme deneylerinde kullanılmak üzere ergiyik tuz yöntemiyle plakasal yapıya sahip bizmut titanat katı eriyiği tozu ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'de deneysel akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.3: Ergiyik tuz sentezi yöntemi ile bizmut titanat toz üretimine ait akış diyagramı.

Başlangıç oksitleri olarak %99 Bi_2O_3 (Alfa Aesar), %99,5 TiO_2 (Degusa P825, Alfa Aesar), ergiyik matris oluşturucu karışımı için %99 KCl (Merck) ve %99 NaCl (Merck) tuzları kullanılmıştır. Tablo 3.2'de karışıma ait oksit ve tuz miktarları verilmiştir. KCl ve NaCl tuzları eş molar hacimde; başlangıç oksitleri ile ağırlıkça 1:1 olacak şekilde ayarlanmış, etanol sıvı yitria ile dengelenmiş tetragonal zirkonya

((YSZ)1-5mm)aracılığıyla bilyeli değirmende 24 saat homojen karışım oluşturulması amacıyla 220 Rpm dönüş bırakılmıştır. Karışım sonrasında etanol sistemden uzaklaştırılmış ve toz karışımı 48 saat süreyle 60 °C’ de etüv fırınında kurumaya bırakılmıştır.

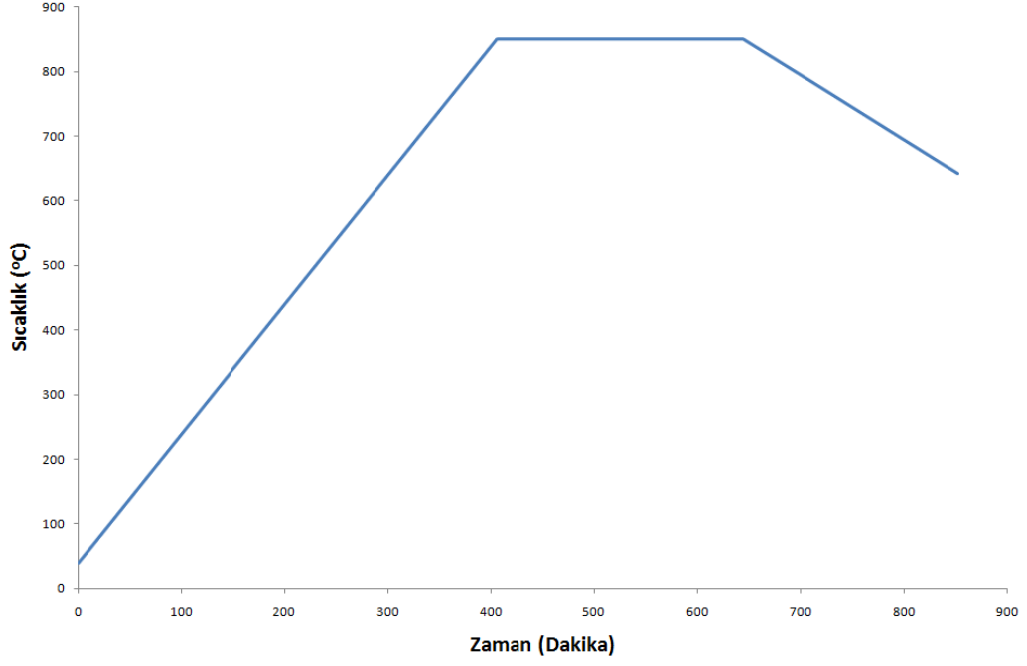
Tablo 3.2: Başlangıç tozları ve tuzlarına ait birleşim.

Toz Sentez Kodu	Bi ₂ O ₃ miktarı(gr)	TiO ₂ miktarı(gr)	Toz:Tuz ağırlıkça oran	KCl Miktarı(gr)	NaCl Miktarı(gr)	Net Elde edilen Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ miktarı (gr)
BiTMSS1	19.885	5.114	1:1	14.014	10.985	25
BiTMSS2	79.5411	20.4588	1:1	56.0563	43.943	100
BiTMSS3	79.5411	20.4588	1:1	56.0563	43.943	100
BiTSS1	19.885	5.114	-	-	-	25
BiTSS2	79.5411	20.4588	-	-	-	100

Kurutma işleminin akabinde toz karışımı bir müddet agat havanda öğütülmüş sonrasında Bi₄Ti₃O₁₂ fazının elde edilmesi amacıyla yüksek sıcaklıkta ergiyik tuz sentezi işlemi (molten salt synthesis, MSS) Nabertherm Controller p320 model fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MSS işlemi 850 °C’de 4 saat bekletilmek suretiyle tatbik edilmiştir. Tuzların oluşturduğu ergiyik matris içerisinde başlangıç oksitleri arasında gerçekleşen reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir



Isıtma ve soğutma rejimleri ergiyik tuz yönteminde elde edilecek fazın parçacık boyutu ve karakteristiğinde önemli etkiye sahiptir. MSS işlemi için ısıtma rejimi 2 °C/dk, soğutma rejimi ise 1 °C/dk olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4’te ısıtma ve soğutma rejimine ait eğri verilmektedir. MSS işlemi sonrasında elde edilen toz; 7 set olacak biçimde sıcak distile su ile artık klor iyonlarından arındırılmış ve gümüş nitrat çözeltisi kullanılarak artık iyon olup olmadığının tespiti gerçekleştirilmiştir.



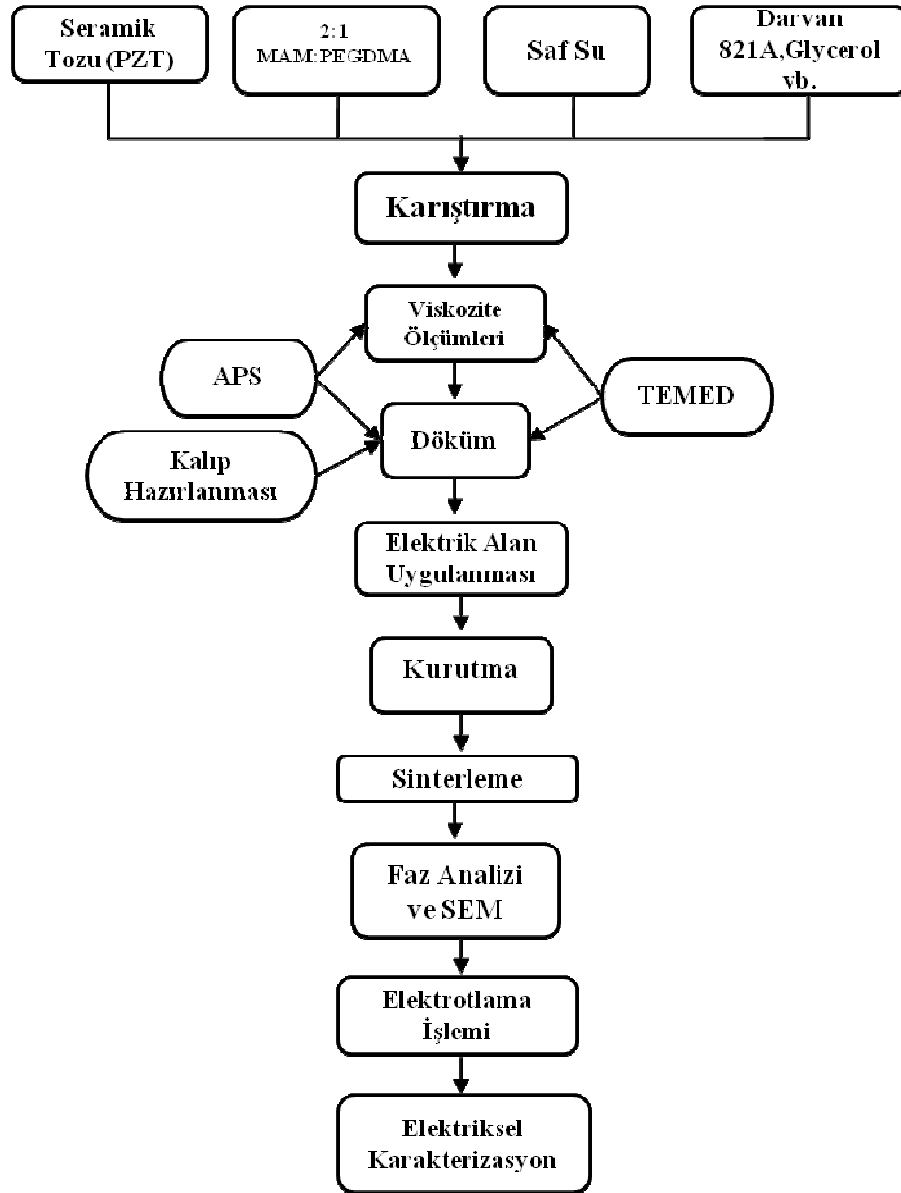
Şekil 3.4: Ergiyik tuz yöntemiyle BiT tozunun üretimine ait ısıtma-soğutma rejimi grafiği.

Yıkılmış tozlar 60 °C'de 72 saat etüv fırınında kurumaya bırakılmış sonrasında parçacık boyut analizi (Hydro 2000G, Malvern Instruments) cihazı ile yapılmıştır. Faz tespiti için X ışınları analizi (D8-Advance, Bruker) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. X ışını analizi sonrasında taramalı elektron mikroskobu (XL 30 SFEG, Philips-FEI) yardımıyla sentezlenen tozun görüntüleri alınmıştır. X ışınları analiz çıktıları ve SEM görüntüleri sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

3.2 Asıltı Hazırlanması

PZT seramik tozları ile su esaslı 250 gramlık jel döküm asıltıları hazırlanması amacıyla 50 ml saf su kullanılmıştır. Saf su içine toplam asıltı ağırlığının %1'i miktarında Darvan 821A dağıtıcı, monomer ağırlığının %16 sı kadar glycerol plastikleştirici, asıltının %0,065 miktarında köpüklemeyi engelleyici surfynol 104E ve 2: 1 oranında olacak şekilde kullanılan su ağırlığının %20'si miktarında MAM (zincir yapıcı) ve PEGDMA (çapraz bağlayıcı) eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilmesi için bu ön çözelti 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda tutulmuştur.

Sonraki aşamada 187.5 gramlık PZT tozunun önce 1/2'si hazırlanmış olunan ön çözeltiliye ilave edilmiştir. Geri kalan toz ise toplam toz miktarının 1/4,1/8,1/8 oranlarına denk şekilde eklenmiş ve her ekleme sonrasında bilyeli değirmende 30 dakika karışması için bekletilmiştir. Tozun ilavesi bitiminde stok asıltı 24 saat süreyle bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Asıltıların içeriği tablo 3.3'te verilmiştir. PZT asıltısının hazırlanmasına ilişkin akım şeması şekil 3.5'te yer almaktadır.



Şekil 3.5: PZT8A, PZT5A tozları kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri gösteren akış diyagramı.

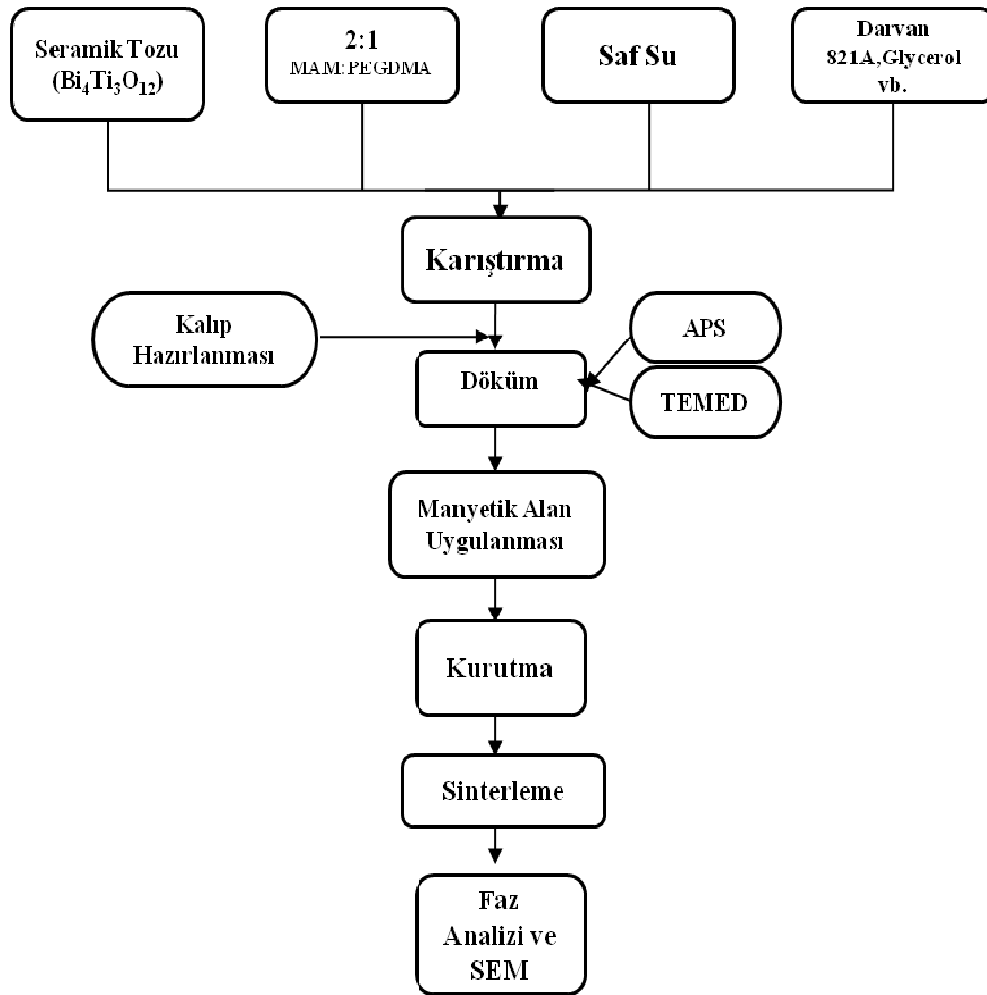
PZT stok asıltılarından numune hazırlanması için her örnek alınmadan evvelde yine bilyeli değirmende 15 er dakika boyunca karıştırma işlemi yapılmıştır. BiT asıltısı ise manyetik karıştırıcıda 300 Rpm dönüş hızında bekletilmiştir. Hazırlanan asıltıların içeriği tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Stok asıltıların içeriği.

Asıltı Türü	Çözücü Miktarı (gr)	MAM (gr)	PEGDMA (gr)	Glycerol (gr)	Surfynol 104E (gr)	Darvan 821A (gr)	Toplam Toz Kütlesi (gr)	Toplam Asıltı Kütlesi (gr)
PZT8A	50	6.1	3.03	1	0.1625	2.5	187.5	250
PZT5A	50	6.1	3.03	1	0.1625	2.5	187.5	250
BiT	40	4.853	2.426	0.485	0.07884	1.3914	74.025	123.68

BiT tozundan yaklaşık 123 gramlık jel döküm asıltısı hazırlanması için 40 ml saf su kullanılmıştır. Saf su içine toplam asıltı ağırlığının %1,25 i kadar Duramax 900 dağıtıcı, monomer ağırlığının yaklaşık %10 u kadar glyserol plastikleştirici, asıltının %0.065’i kadar surfynol 104E 2: 1 oranında olacak şekilde kullanılan su ağırlığının %18.2’si miktarında MAM (zincir yapıcı) ve PEGDMA (çapraz bağlayıcı) eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilmesi için bu ön çözelti 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda tutulmuştur.

Daha sonra BiT tozu 15 er dakika arayla 1/2, 1/4, 1/8, 1/8 oranlarında manyetik balık yardımıyla manyetik karıştırıcıda 300rpm hızda dönen karışıma ilave edilmiş ve sonrasında asıltı bir gün süreyle manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. BiT asıltısının hazırlanmasına ilişkin akım şeması şekil 3.6’ da verilmiştir.



Şekil 3.6: Ergiyik tuz sentezi yöntemi ile üretilmiş BiT tozu kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri gösteren akış diyagramı.

3.3 Viskozite Ölçümleri

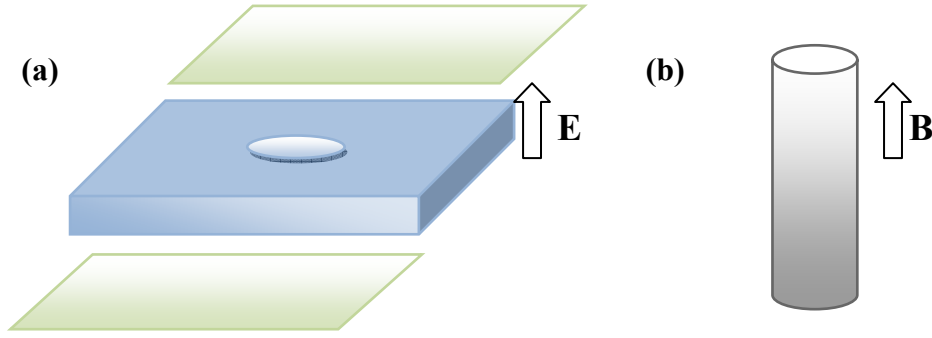
Viskozite ölçümleri için önceden hazırlan stok PZT asılısından her biri 25 gramlık asılı örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Stok asılıdan alınan 25 gr ağırlığındaki numunelere ait viskozite ölçümleri Brookfield RVT viskozimetre cihazı ve 21 no'lu spindel aparatı kullanılarak ölçülmüştür. 0.5/1/2/4/6/10/20/50/100 Rpm dönüş hızlarında ölçümler alınmış ve Viskozite (cP)-Dönme Hızı (Rpm) grafiği alınan veriler aracılığıyla çizdirilmiştir.

Asıltının farklı APS (Fluka) ve TEMED (Fluka) katkı oranlarındaki jelleşme davranışını gözlemlemek amacıyla ölçümler yapılmıştır. %10'luk APS çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanması her 40 gr saf suya ağırlığın %10'u kadar APS eklenerek gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için 25gr'lık asıltı örneğine sıvı faz ağırlığının %2, %1 ve %0.5'i kadar APS eklenmiştir. Jelleşmeyi hızlandırıcı kimyasal olan TEMED ilavesi ise 1:0.5, 1:1, 1:2 oranlarında uygulanarak jelleşme davranışı gözlenmeye çalışılmıştır. İlavesi gerçekleştirilen her kimyasaldan sonra asıltı örneği kimyasalların homojen dağılımını sağlamak amacıyla 1'er dakika boyunca Heidolph HR manyetik karıştırıcılarda 300 Rpm'de manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır.

Farklı oranlarda başlatıcı (APS) ve katalizör (TEMED) ilavelerinde meydana gelen viskozite değişimleri Brookfield RVT viskozite ölçüm cihazıyla saptanarak Viskozite (cP)- Zaman (dakika) grafikleri çizdirilmiştir ve sonuçlar bölümünde ayrıntılı olarak gösterilmiştir

3.4 Kalıp Hazırlanması ve Jel Dökümün Uygulanması

Stok çözeltilerinin hazırlanmasından sonra dökümün ve elektrik alan altında jelleştirme işleminin gerçekleştirileceği alt ve üst bölgelerine pirinç elektrot yerleştirilmiş ve döküm parçasına dairesel formu verecek kalıplar hazırlanmıştır. Kalıp için kullanılan malzemeler politetrafloroetilen (PTFE); ticari ismiyle TEFLON™ ve mumdur. Kalıplar 3 parçadan meydana gelip elektrotların yerleşeceği alt ve üst kısımlarda, dökümün yapılacağı orta katmanda 3-5 mm kalınlığına ve 12 mm çapına sahip silindirik bir boşluk bulunmaktadır. Alt elektrot kalıp boşluğuna dökülecek asıltıyla temas halinde olacak fakat sızdırma gerçekleştirmeyecek biçimde yapıştırılmış, üst elektrot ise işlem sonrasında kolaylıkla kaldırılabilir olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 3.7'de deneysel süreçte kullanılan kalıplar temsili olarak resmedilmiştir.



Şekil 3.7: Deneyisel süreçte kullanılan kalıplar a ait temsili gösterim (a) Elektrik alan etkisinde yönlendirme çalışmasında kullanılan kalıp (b) Manyetik alan etkisinde yönlendirme çalışmasında kullanılan kalıp.

Kalıp malzemesi seçimleri; jel döküm parçasının jelleşmenin bitiminde kolaylıkla çıkarılması ve yüksek elektrik voltaj uygulamasında iyi bir yalıtıcı görevi görmesi doğrultusunda yapılmıştır. Manyetik alan etkisinde jelleştirme işlemi için manyetik alandan etkilenmeyecek dış çapı 6 mm olan plastik tüp şeklinde kalıp ve kalıp tutucu vida torna tezgahı yardımı ile hazırlanmıştır

Elektrik altında jelleştirme deneyleri için PZT8A ve PZT5A tozu ile hazırlanan stok asıtlardan alınan 25gr'lık numunelere viskozite ölçümlerinde belirlenen şartlar dâhilinde 1:1 oranında başlatıcı (APS) ve katalizör (TEMED) eklenmiştir. Eklenen APS ve TEMED kimyasallarının homojen olarak asıtlı numunesine dağılması için 1'er dakika boyunca manyetik balık yardımıyla Heidolph manyetik karıştırıcıda 300 Rpm dönüş hızında tutulmuştur. Daha önce hazırlanan teflon ve mum kalıplara döküm; başlatıcı ve katalizörün eklenmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Sonraki adımlarda gerçekleştirilen elektrik alan etkisinde jelleştirme sonucunda yaş seramik parçalar üretilmiştir.

BiT tozu ile hazırlanan stok asıtlıdan alınan 10gramlık asıtlı örneklerine uygun miktarlarda APS ve TEMED eklenmiş her kimyasalın ilavesinde kimyasalların homojen dağılımı için manyetik karıştırıcıda balık yardımıyla 1 dakika 300 Rpm'de tutulmuştur. Sonrasında farklı manyetik alan etkisinde jelleştirme işlemini gerçekleştirmek üzere asıtlar tüp şeklindeki kalıba döküm yapılmış ve 0-9Tesla arasında değişen manyetik alan değerlerinde jelleşme süresince bekletilmiştir.

3.5 Elektrik ve Manyetik Alan Etkisinde Tane Yönlendirme Deneyleri

PZT tozuyla hazırlanan asıtlardan disk şeklinde 2-3mm kalınlığına ve 12mm çapına sahip numuneler mum veya teflon kalıplar içinde 0 ila 10 kV/cm arasında değişen elektrik alan kuvveti etkisinde Trek 610D High Voltage Supply cihazı kullanılarak jelleştirilmiştir.

Bizmut titanat tozuyla hazırlanan jel döküm asıtlarından 5-6 mm çap ve 5 cm uzunluğunda silindirik bar şeklindeki numuneler Vibrating Sample Magnetometer-VSM (Quantum Design 9T) kullanılarak 0-9 Tesla arasında değişen manyetik alan altında jelleştirilmiştir. Tablo 3.3 ve 3.4'te numunelerin üretim şartlarını belirten kodlamalar ile açıklamaları yer almaktadır.

Tablo 3.4: Elektrik alan etkisinde hazırlanan numunelerin üretim şartları ve kodlama açıklamaları.

Numune Kodu	Numune Türü	Çıkış Voltajı (kV)	Uygulanan EA(kV/cm)
1CS	PZT8A	0	0
1ES	PZT8A	0.75	3
2ES	PZT8A	3	8.75
3ES	PZT8A	3	8.75
4CS	PZT5A	0	0
4ES	PZT5A	3.2	9.14
5ES	PZT5A	3.2	9.14
6ES	PZT5A	3.6	10.28
7ES	PZT5A	3.6	10.28
8ES	PZT5A	4	7.74
9ES	PZT5A	4	7.74
10ES	PZT5A	5	9.7
11ES	PZT5A	5	9.7
12ES	PZT5A	5	9.7
13ES	PZT5A	5	9.7

Tablo 3.5: Manyetik alan etkisinde hazırlanan numunelerin üretim şartları ve kodlama açıklamaları.

Numune Kodu	Numune Türü	Uygulanan Manyetik Alan Şiddeti (Tesla)
BiTM0	Bizmut Titanat	0
BiTM3	Bizmut Titanat	3
BiTM5	Bizmut Titanat	5
BiTM7	Bizmut Titanat	7
BiTM9	Bizmut Titanat	9

3.6 Kurutma ve Sinterleme

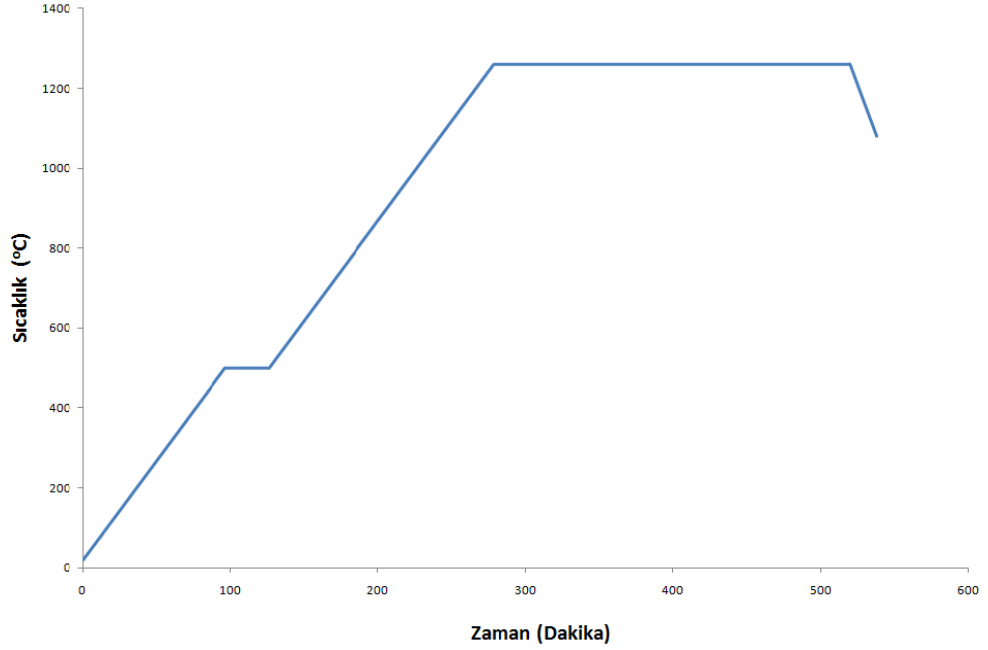
Dökümü gerçekleştirilen PZT esaslı numuneler jelleşmenin tamamlanmasıyla, kalıplardan çıkarılmış ve % 60'lık PEG solüsyonu içinde 30'ar dakika bekletilmiştir. Her 30 dakika sonrasında numuneler saf su ile temizlenmiştir. 5 set temizleme işlemi sonrasında etüv fırınında 24 saat boyunca 60 °C kuruması için bırakılmıştır.

Kurutma işlemi sonrası numuneler taban yüzeyine PbZrO₃ atmosfer tozu konulmuş, yüksek yoğunluklu gözeneksiz alümina (Al₂O₃) pota içinde elektrik ısıtmalı fırında (Naberthem Controller c42) 5 °C/dk ısıtma rejiminde; önce 500 °C'de 30 dakika boyunca bağlayıcı uçurma işlemine tabi tutulmuş sonrasında yine aynı ısıtma rejiminde programlanmış olan fırın vasıtası ile 1260 °C'de 4 saat bekletilerek sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. PZT seramiklerine ait sinterleme rejiminin eğrisi şekil 3.8'de verilmiştir.

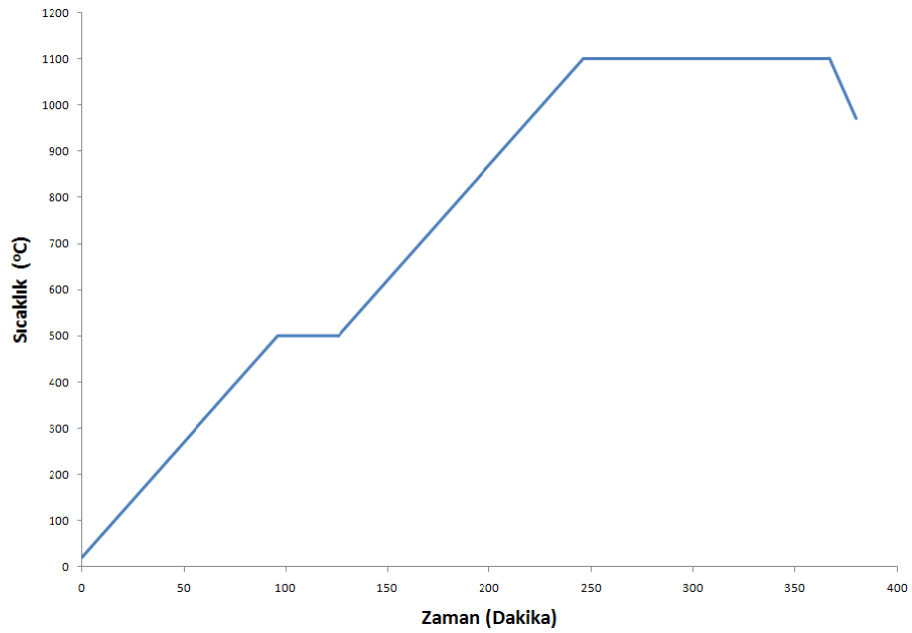
BiT jel döküm numuneleri ise jelleşme tamamlandıktan sonra kalıp açılmaksızın 48 saat bekletilmiş, daha sonra kalıptan çıkarılarak 48 saat boyunca etüv fırınında 24 saat 60 °C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır.

BiT jel döküm numuneleri yüksek yoğunluklu gözeneksiz alümina (Al₂O₃) pota içerisinde (Naberthem Controller p320) kullanılarak 5 °C/dk ısıtma rejimiyle önce 500 °C'de 30 dakika boyunca bağlayıcı uçurma işlemine tabi tutulmuş

sonrasında yine aynı ısıtma rejiminde programlanmış olan fırın vasıtası ile 1100 °C'de 2 saat süresince yoğunlaştırma işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.9'de BiT seramiklerinin sinterleme işlemi rejimine ait eğri yer almaktadır.



Şekil 3.8: PZT jel döküm numuneleri için sinterleme işleminde ısıtma rejimi.



Şekil 3.9: BiT jel döküm numuneleri için sinterleme işleminde ısıtma rejimi.

3.7 X Işınlari Analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme

Jelleştirme sonrasında yaş ve sinterleme işlemi bitiminde yoğunlaştırılmış numunelerden X-ışınları analizi için zımparalanmak suretiyle düzeltilerek örnek parçalar hazırlanmıştır ve numunelerin X ışınları karakterizasyonu D8 Advance (Bruker), Dmax 2200 (Rigaku) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Analizler sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

Üretimi gerçekleştirilen numunelerin mikroyapısı XL 30 SFEG (Philips-FEI) taramalı elektron mikroskobu vasıtasıyla incelenmiş ve alınan görüntüler sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.8 Elektrotlama

Elektrotlama işlemi numunelerin karakterizasyonunu gerçekleştirebilmek için gereklidir. X ışınları analizi sonrasında PZT esaslı numunelerin yüzeyleri yeniden zımparalanmış ve parlatılarak iki paralel yüzey olacak şekilde elektrotlama işlemine hazır edilmiştir.

Yüzeyleri hazırlanan numunelerin alt ve üst yüzeylerine aseton ile inceltilmiş olan gümüş-paladyum elektrot sürülmek müddetiyle tatbik edilmiştir. Alt ve üst yüzeylere gümüş elektrot 2 kat uygulanmıştır.

Elektrotların tatbik edildikleri yüzeye tam olarak yapışması için Naberthem model kurşunlu elektrik ısıtmalı fırında pişirilmiştir. Numuneler pota yüzeyine herhangi bir elektrot yapışmasını engellemek amacıyla, pota duvarlarına yaklaşık 45°'lik bir açıyla yaslanarak konuşmuştur. Pişirme işlemi esnasında ısıtma rejimi 10 °C/dk' dir. 850 °C'de 30 dakika boyunca numuneler bu işleme tabi tutulmuştur.

3.9 Karakterizasyon İşlemleri

Elektrotlama işleminden sonra numunelerin polarizasyon, kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri yapılmıştır.

3.9.1 Polarizasyon ölçümleri

Polarizasyon ölçümleri Precision L C (Radiant Technology) ferroelektrik test cihazında alınmış olup, veriler sonuçlar bölümünde gösterilmiştir.

3.9.2 Kutuplama

Polarizasyon ölçüm işlemi bitiminde numuneler Curie sıcaklığı üzerine çıkarılarak 500 °C'de 30 dakika bekletilmek suretiyle depolarize edilmiştir. Daha sonra elektrotlanmış numuneler 120 °C sıcaklıkta 10 dakika müddetince 25kV/cm elektrik alan etkisinde silikon esaslı yağ içerisinde bekletilmek suretiyle kutuplanmıştır.

3.9.3 Dielektrik ve Piezoelektrik Ölçümler

Kutuplanmış olan numunelerin kapasitans, dielektrik kayıp gibi dielektrik ölçümleri 4194A Precision Impedance Analyzer (Agilent) cihazı kullanılarak, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümleri ise Berlincourt d_{33} Tester (APC) alınmış olup sonuçlar bölümünde gösterilmiştir.

4. SONUÇLAR

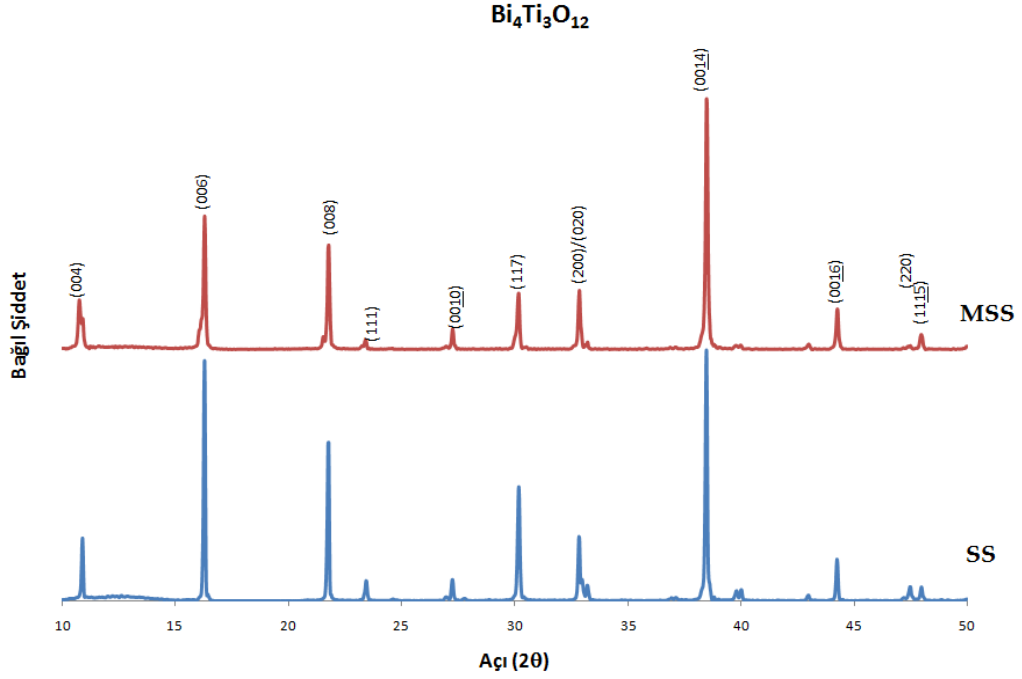
Bu bölümde deneysel süreçte elde edilen bulgulara, gerçekleştirilen ölçüm ve analiz sonuçlarına yer verilmiştir.

4.1 Toz Sentezi Sonuçları

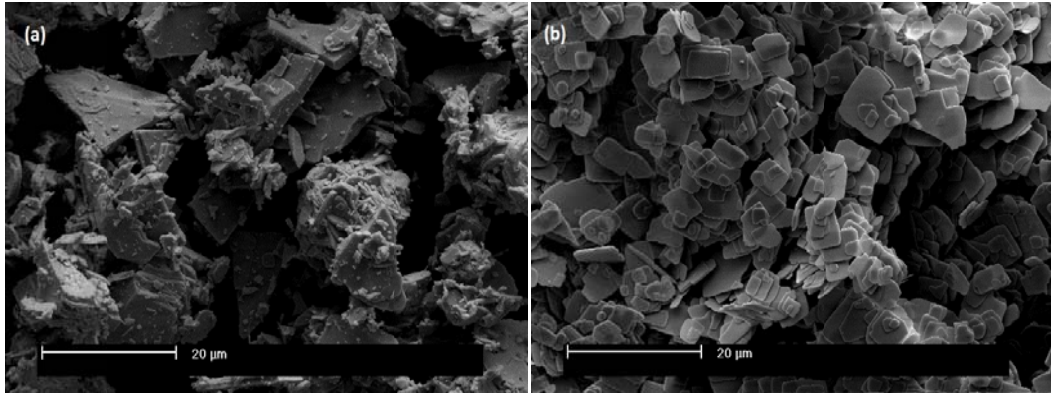
Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere bizmut titanat tozları geleneksel katı hal kalsinasyon ve ergiyik tuz sentezi yöntemi ile üretilmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen tozlara ait X-ışınları analizleri ve SEM görüntüleri aşağıda sunulmaktadır. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi gerek katı hal kalsinasyon gerekse de ergiyik tuz yöntemiyle üretilmiş olan tozlar BiT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ana fazını içermektedir BiT fazına ait baskın kristal yapı ortorombiktir (PDF#00-035-0795; PDF#00-050-0300).

Katı hal kalsinasyon ile üretilmiş olan tozun topaklanmış plakasal parçacıklar ile eş eksenli parçacıklardan oluştuğu, ergiyik tuz yöntemi ile sentezlenmiş tozun ise plakasal morfolojide tek kristal parçacıklardan meydana geldiği SEM görüntülerinde açıkça belli olmaktadır.(Şekil 4.2) Katı hal kalsinasyon ile sentezlenmiş tozda mevcut olan topaklanma ısı işlem kaynaklıdır ve literatürde gerçekleştirilen çalışmaların bulgularıyla örtüşür. [Shulmann S H ve ark., 1996]

Ergiyik tuz sentezi yöntemi kullanılarak üretilmiş olan BiT tozlarına ait X ışınları analizi neticesinde plakasal parçacık şekli dolayısıyla c eksenini doğrultusunda bir yönelim ortaya çıkmıştır ve buna bağlı olarak (00l) piklerinin diğer piklerden daha baskın olduğu görülmüştür. Bu sonuç Chen’in bulgularıyla örtüşmektedir. [Chen W ve ark., 2006^B]

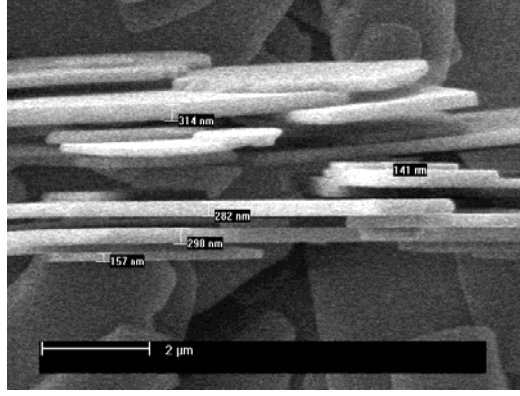


Şekil 4.1: Katı hal kalsinasyon(SS) ve ergiyik tuz sentezi (MSS) yöntemiyle üretilmiş tozlara ait X ışınları analiz motifleri.

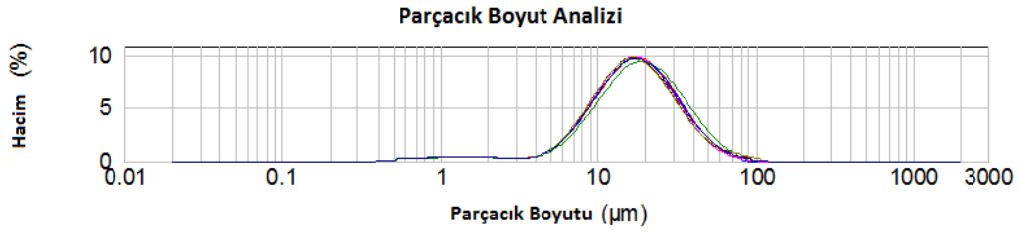


Şekil 4.2: Üretimi gerçekleştirilen BiT tozlarına ait SEM görüntüsü (a) Katı hal kalsinasyon (b) Ergiyik tuz sentezi.

Şekil 4.3' te ergiyik tuz sentezi ile üretilmiş parçacıkların kalınlıklarına ilişkin detay verilmiştir. Kalınlıkların 100-300 nm arası değiştiği görülmektedir. Şekil 4.4'te ise parçacık boyut analizi verilmiştir. Ortalama parçacık boyutu 15-20 µm arasında değişmektedir ve bu sonuç şekil 4.2b deki görüntü ile örtüşmektedir.



Şekil 4.3: Ergiyik tuz sentezi yöntemiyle üretilmiş plakasal geometride parçacıklara sahip BiT tozunun SEM görüntüsü.

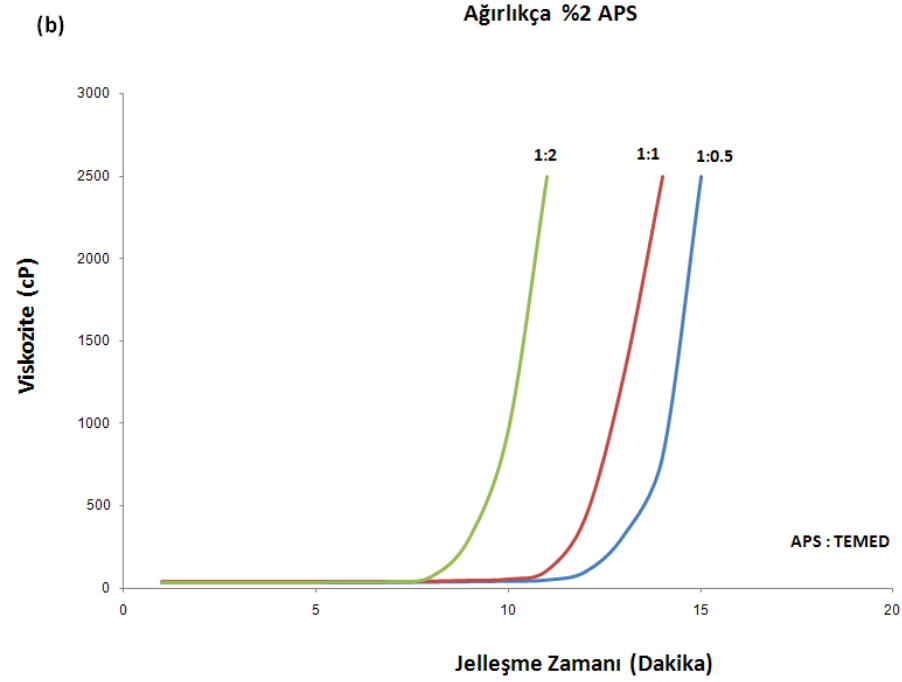
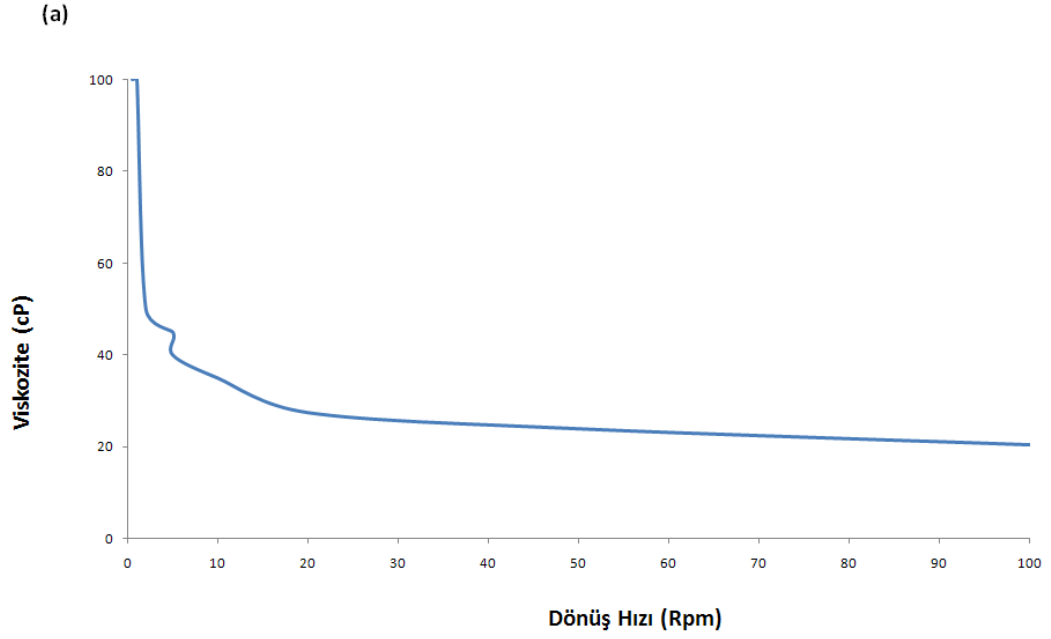


Şekil 4.4: Ergiyik tuz sentezi metoduyla üretilen BiT tozuna ait parçacık boyut analizi.

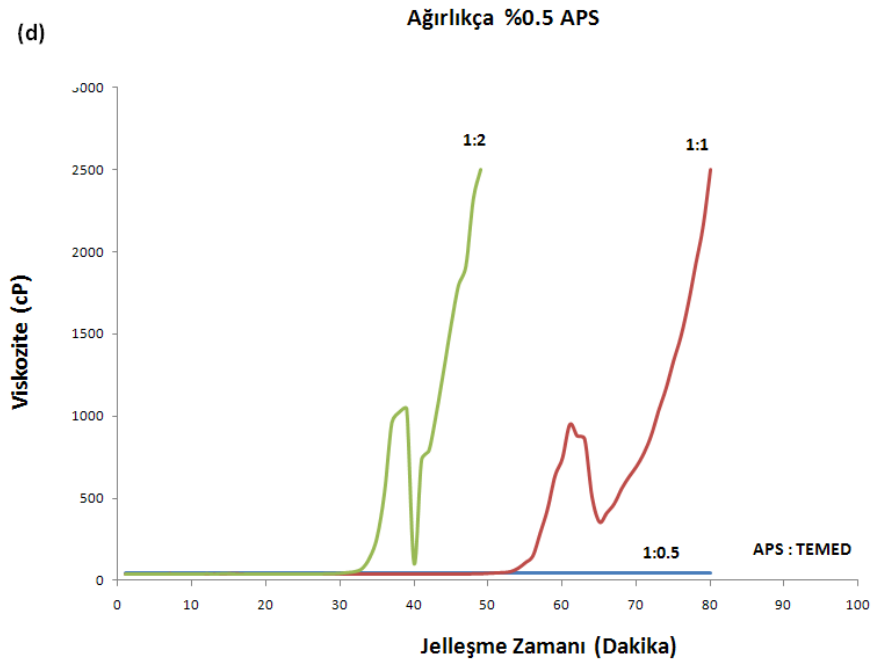
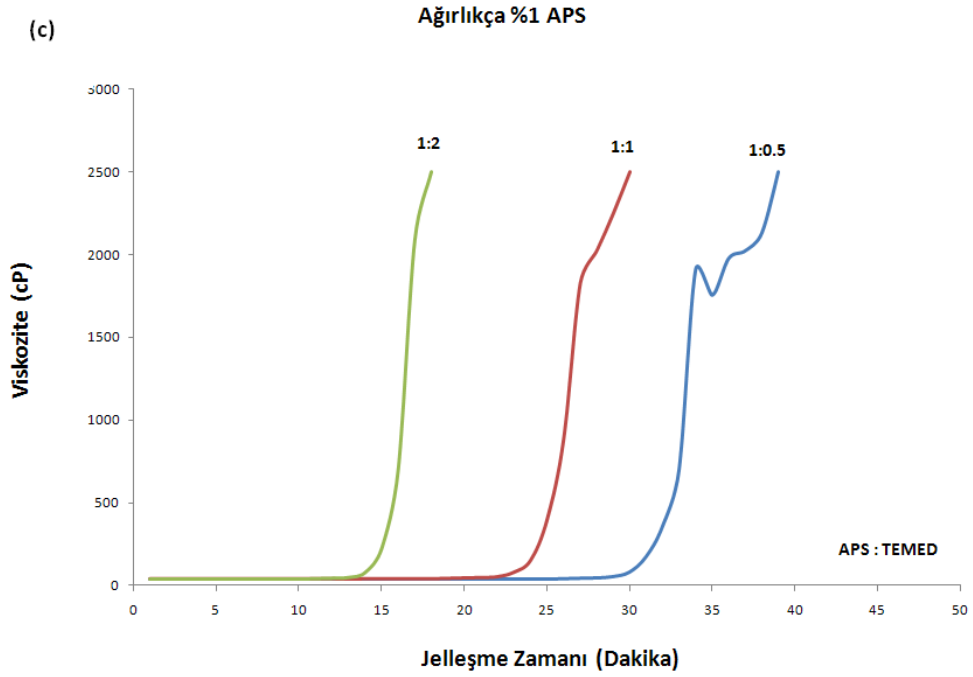
4.2 Viskozite Ölçüm Sonuçları

Viskozite ölçümlerinin yapılmasındaki amaç yüksek elektrik ve manyetik alan etkisine maruz kalacak olan numunelerin tamamen jelleşeceği optimum zamanı saptamaktır. Literatürde jel dökümün 200-300cP viskoziteye sahip asıtlar ile gerçekleştirildiği belirtilmektedir. Deneysel çalışmalarda yapılan viskozite ölçümleri 2:1 MAM:PEGDMA oranına sahip asıltıda gerçekleştirilmiş; değişen APS ve TEMED oranlarında jelleşmenin davranışı gözlemlenmiş olup sonuçlar şekil 4.5 ve tablo 4.1’de gösterilmektedir.

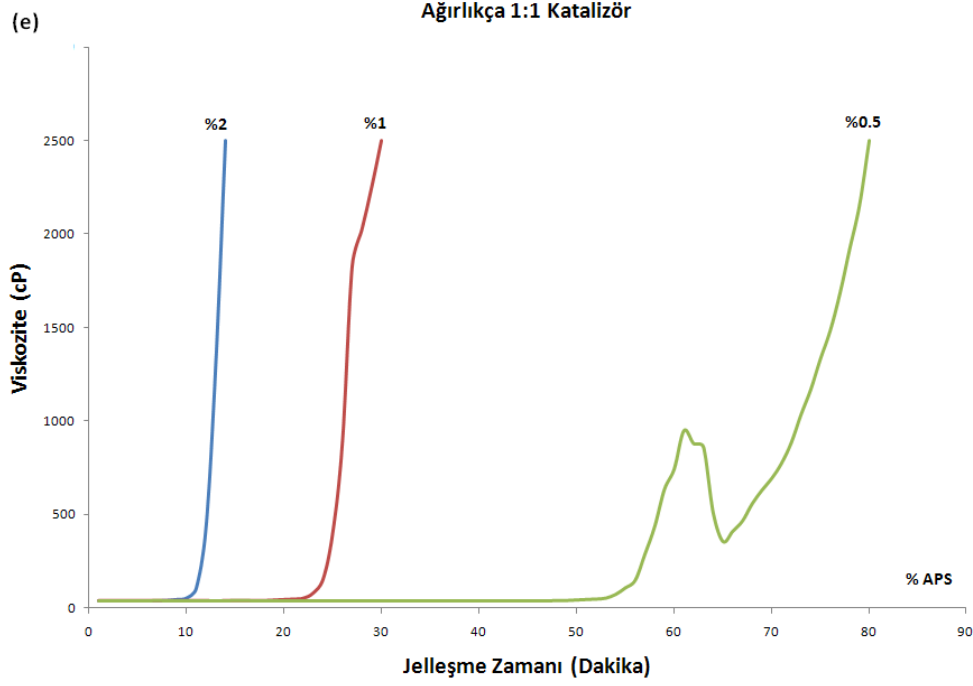
Şekil 4.5a da görüldüğü gibi hazırlanan jel döküm asıtları pseudoplastik; yani artan kesme hızına bağlı olarak azalan viskozite davranışı sergilemektedir.



Şekil 4.5 (devam):Viskozite ölçüm sonuçları grafikleri (a) farklı dönüş hızlarında stok asılıtnın davranışı, Sabit 20Rpm dönüş hızlarında; (b) %2 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (c) ağırlıkça %1 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (d) ağırlıkça %0.5 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (e) ağırlıkça %1 katalizör kullanımında değişen başlatıcı miktarlarına göre jelleşme davranışı.



Şekil 4.5 (devam): Viskozite ölçüm sonuçları grafikleri (a) farklı dönüş hızlarında stok asılıntının davranışı, Sabit 20Rpm dönüş hızlarında; (b) %2 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (c) ağırlıkça %1 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (d) ağırlıkça %0.5 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (e) ağırlıkça %1 katalizör kullanımında değişen başlatıcı miktarlarına göre jelleşme davranışı.



Şekil 4.5: Viskozite ölçüm sonuçları grafikleri (a) farklı dönüş hızlarında stok asılıntının davranışı, Sabit 20Rpm dönüş hızlarında; (b) %2 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (c) ağırlıkça %1 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (d) ağırlıkça %0.5 APS başlatıcının jelleşme davranışı, (e) ağırlıkça %1 katalizör kullanımında değişen başlatıcı miktarlarına göre jelleşme davranışı.

Tablo 4.1: Değişen başlatıcı ve katalizör oranlarına göre jelleşme zamanları.

Başlatıcı/Katalizör Oranı	Ağırlıkça Başlatıcı İçeriği (%)		
	2	1	0.5
1.0/0.5	12 dakika	31 dakika	80+
1.0/1.0	11 dakika	24 dakika	55 dakika
1.0/2.0	8 dakika	15 dakika	38 dakika

Bu sonuçlardan açıkça anlaşılmaktadır ki başlatıcı miktarı katalizör miktarına göre jelleşme zamanı üzerinde daha etkilidir. 30 dakikaya yakın ve üzerinde jelleşme süresine sahip olan ağırlıkça %1 ile %0.5 başlatıcı (APS) içeren 1:1 oranındaki birleşim deneyler için optimum seçenek olarak belirlenmiştir.

4.3 Kurşun Zirkonat Titanat Katı Eriyiğinin Jel Döküm Yöntemiyle Elektrik Alan Etkisinde Üretim Sonuçları

Ferroelektrik malzemelerde tane yönlendirilmesi ve dokusal mikroyapı oluşumu TGG, RTGG, HF gibi tekniklerle yapılmaktadır. [Kimura T, 2005] Bu tekniklerin tamamında anizometrik şablon parçalarının (plakasal, iğnesel vb.) kullanılması gerekmektedir. Beraber seramik üretim süreçlerinden biri olan şerit döküm şablon parçacıklarını hizalandırmadaki kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir. [Messing ve ark., 2004]

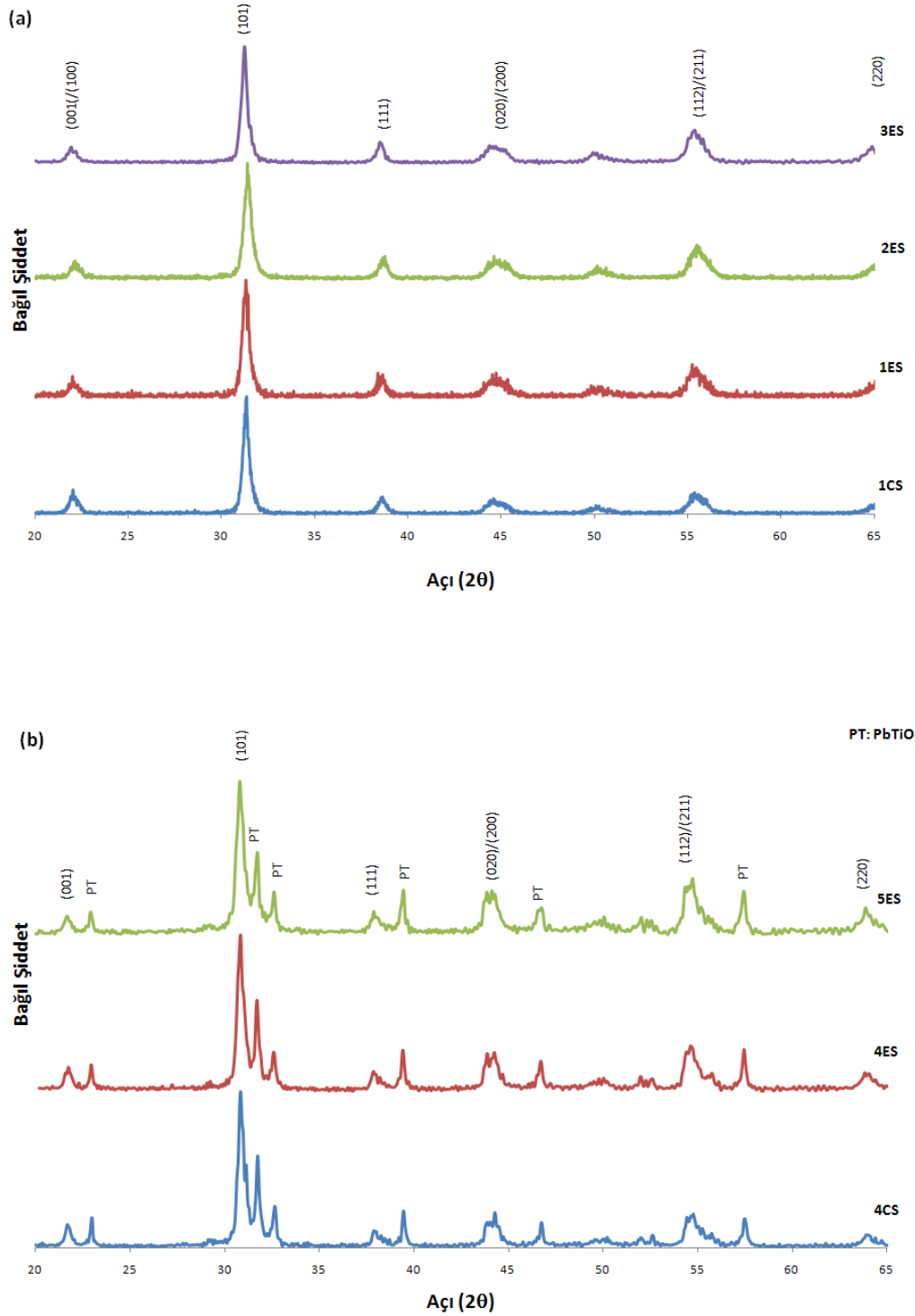
Yakın zamanlarda dokusal yapıya sahip ferroelektrik malzemelerin yüksek manyetik alan etkisinde jel döküm yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiştir [Chen W ve ark., 2006^A; 2006^B; 2007] Çalışmanın bu aşamasında eş eksenli taneciklerden oluşan perovskite kristal yapısına sahip granüle edilmiş kurşun zirkonat titanat katı eriyiği tozundan jel döküm hazırlanmış; bu döküm parçalarının 0-10 kV/cm arasında değişen elektrik alan şiddeti etkisinde jelleşmesi ve rigid form alması sağlanmıştır. Üretilmiş numunelerin yaş ve yoğunlaştırma işlemi sonrasında X ışınları analizleri gerçekleştirilmiş olup, SEM görüntüsü alınmış ve sonrasında elektriksel karakterizasyonu işlemleri yapılmıştır.

4.3.1 X-ışınları Analizi ve SEM Görüntüleme Sonuçları

Yaş evrede alınan X-ışınları analizine ait desenler şekil 4.6'da sert ve yumuşak PZT parçalar için ayrı ayrı verilmiştir. 20-70 derece arasında yapılan analizde hem kontrol numunelerinin hem de elektrik alan etkisinde jelleştirilen numunelere ait motifler birbirinin benzeri çıkmıştır. Yumuşak PZT'ye ait yaş numunelerin şekil 4.6b'deki X-ışınları motifinde; kullanılan PZT5A tozunda PT fazının ($PbTiO_3$) artık olarak yer aldığı görülmektedir. Bu durum başlangıç tozunun iyi bir kalsinasyon sürecinden geçmemesinden kaynaklanabilir. Sinterleme sonrası alınan X-ışınları analizi neticesinde bu fazın şekil 4.7b'den anlaşılacağı gibi yüksek sıcaklıkta yoğunlaştırma işlemi sırasında kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç tozun kalsinasyon sürecinin tam olarak gerçekleştirilemediği çıkarımını desteklemektedir.

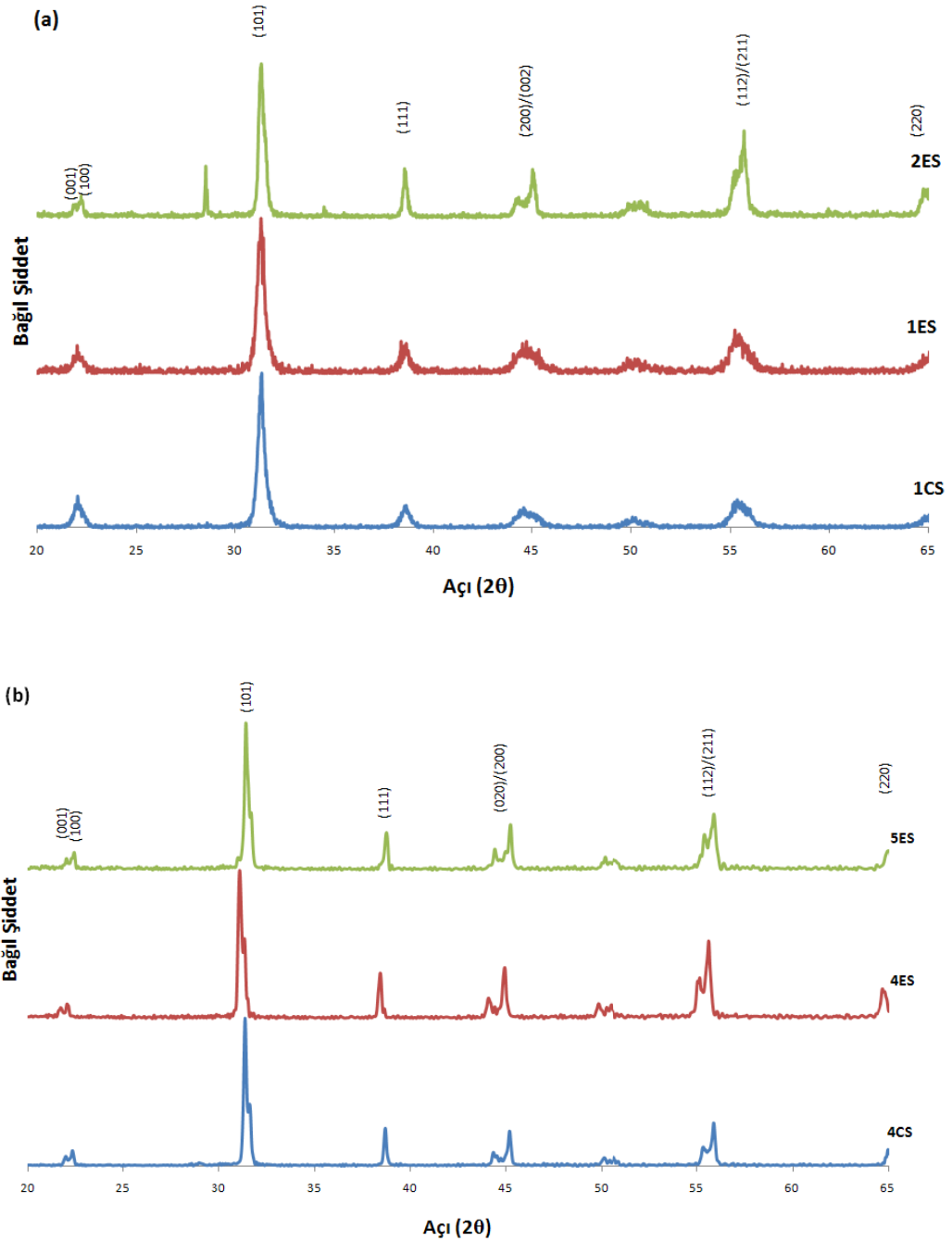
Sinterleme işlemi uygulanmış numunelerden alınan tüm analiz sonuçları şekil 4.7'de verilmiş olup; yaş evrede alınan analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Sonuç olarak kırınım alınan düzlemler ve şiddetleri herhangi bir anizotropi oluşumunu kanıtlamamaktadır.



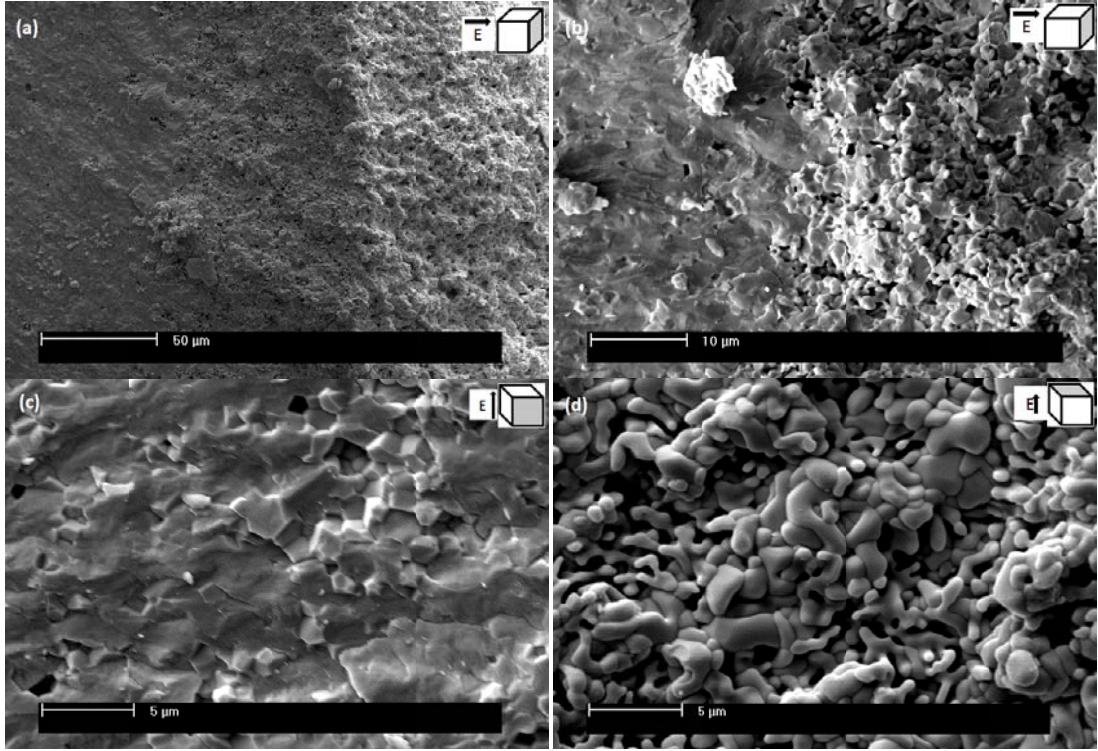
Şekil 4.6: Yaş PZT jel döküm numunelerine ait X-ışınları motifleri (a) Sert PZT (PZT8A) (b) Yumuşak PZT (PZT5A).

Literatürde sadece Chen'in çalışmasında [Chen W ve ark., 2007] eş eksenli tanecik yapısında bir toz olan PZT ile aynı kristal yapısına sahip baryum titanat ($BaTiO_3$); jel döküm seramik üretim süreci ve yüksek manyetik alan etkisinde jelleştirme işlerimin kombinasyonu ile üretilmiş ve benzer bulgular elde edilmiştir. Manyetik alan uygulanan ve uygulanmayan $BaTiO_3$ jel döküm parçalarının özelliklerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.7:1260 °C sıcaklıkta sintirlenmiş PZT numunelere ait X-ışınları motifleri (a) Sert PZT (PZT8A) (b)Yumuşak PZT (PZT5A).

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.8a'da görüldüğü üzere sinterlenmiş seramik parçasında yaklaşık 50 mikron kalınlığında gayet gözenekli bir bölge mevcuttur. Gözenekli yapının hemen bitiminde ise PZT seramik parçası daha yoğundur. Gözenekli ve yoğun bölge arasında ki sınır belirgin olarak şekil 4.8b'de anlaşılmaktadır. Şekil 4.8c, 5 mikron mertebesinde jelleşme sırasında elektrik alan uygulama yönüne paralel, şekil 4.8d ise elektrik alan uygulama yönüne dik yüzeylerden sinterleme işlemi sonrası alınan görüntüler yer almaktadır. Bu her iki fotoğrafa bakıldığında elektrik alan etkisinde jelleştirme işleminin sinterlenmiş PZT seramiğinde, herhangi bir doku yapısını meydana getirmediği ve şekil 4.8c'deki kırık yüzeyinden alınan görüntüde eş eksenli tanelerin varlığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.8: Elektrik alan etkisinde jelleştirilmiş ve 1260 °C' de sinterlenmiş PZT numunesine ait SEM görüntüleri (a) 50 µm büyütmede kesit (b) 10 µm büyütmede kesit (c) 5 µm büyütmede kesit ve (d) 5 µm büyütmede yan yüzey.

4.3.2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları

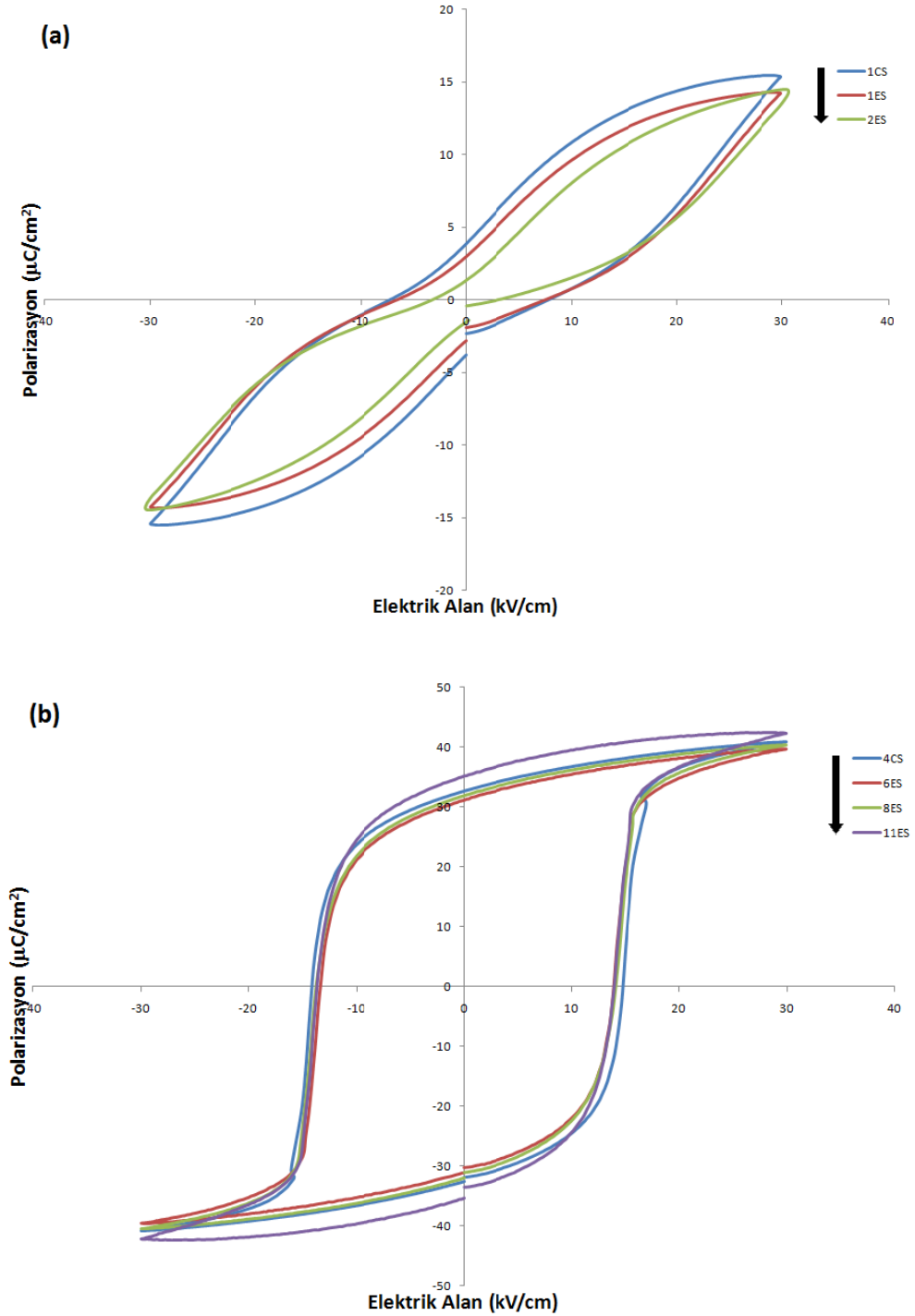
Elektriksel özellikler genel olarak seramiğin üretiminde kullanılan malzemeyle ilişkilidir. Aynı zamanda seramik üretim süreçleri de bu özellikleri etkileyebilecek sonuçlar doğurabilir. Tezin bu aşamasında sert ve yumuşak karakterde ticari PZT tozları kullanılmış olup jel döküm yöntemi seramik üretim süreci olarak uygulanmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında kutuplanmış numunelerden elde edilen ölçüm sonuçlarında; sert ve yumuşak PZT seramik parçalarına ait dielektrik sabiti 1100-1600 civarında saptanmıştır. Dielektrik kayıp ise %3 ün altındadır. d_{33} sabiti sert PZT için 300-400 pC/N, yumuşak PZT için 400-500 pC/N aralığında değişmektedir. Tablo 4.2’de ölçüm sonuçları detaylı olarak yer almaktadır.

Tablo 4.2: 10-100 kHz arasında değişen frekanslarda gerçekleştirilen kapasitans ölçümleri sonuçlarından elde edilen dielektrik geçirgenlik (ϵ_r) ve dielektrik kayıp (% tan δ) değerleri ile d_{33} metre cihazında alınan ölçümleri gösteren tablo.

Numune Kodu	d_{33} (pC/N)	Dielektrik Geçirgenlik (ϵ_r) / Dielektrik Kayıp (% tan δ)	
		10 kHz	100 Khz
<u>1CS</u>	359	1129.98 / %0.62	1130.18 / %0.94
<u>1ES</u>	392.5	1074.44 / %0.55	1073.53 / %0.5
<u>4CS</u>	435	1538.18 / %2.40	1482.47 / %2.65
<u>6ES</u>	445	1507.66 / %2.29	1456.01 / %2.37
<u>8ES</u>	474	1557.14 / %2.44	1505.55 / %2.55
<u>11ES</u>	481	1594.44 / %2.67	1541.03 / %2.73

Tablo 4.2 de görüldüğü üzere gerek kontrol numuneleri gerekse elektrik alan etkisinde jelleştirilen PZT seramiklerinin elektriksel ölçüm değerleri birbirine yakındır. Benzer olarak Şekil 4.9a’daki sert PZT ve Şekil 4.9b’deki yumuşak PZT seramik parçalarına ait Polarizasyon- Elektrik alan eğrileri tüm üretilmiş numuneler için benzer çıkmıştır.

Sonuçta jel döküm tekniği ile elektrik alan altında jelleştirilmiş PZT seramiklerinde; uygulanan işleme bağlı olarak özelliklerinde herhangi bir değişim gözlenmemektedir.



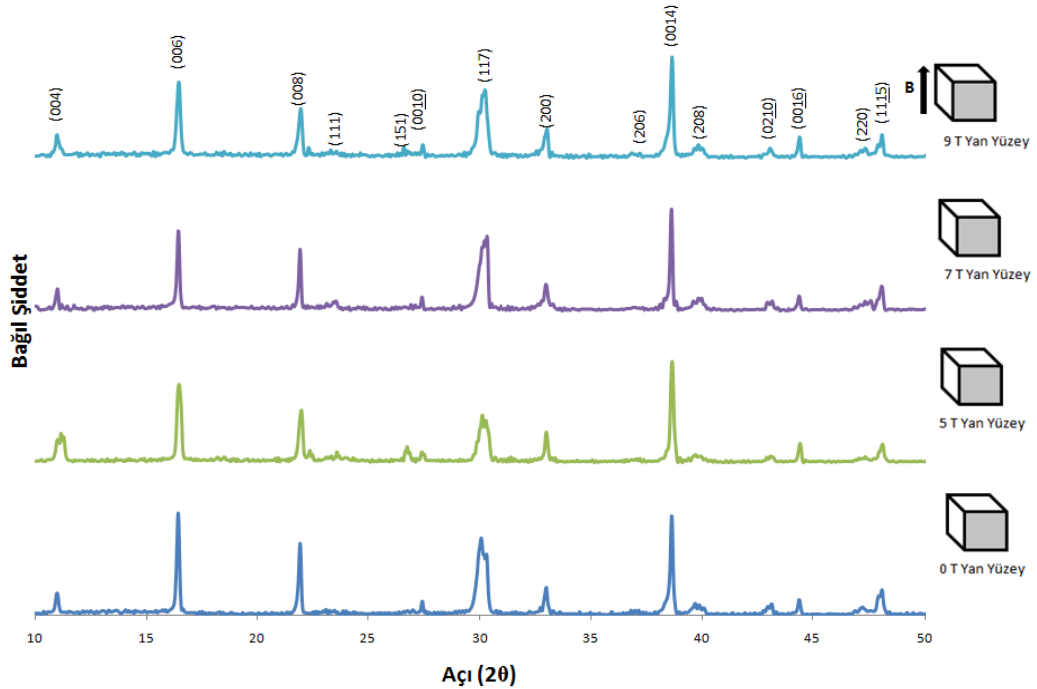
Şekil 4.9: Polarizasyon – Elektrik Alan histeris eğrileri (a) Sert PZT numuneler (b) Yumuşak PZT numuneler.

4.4 Plakasal Bizmut Titanat Bileşiğinin Jel Döküm Yöntemiyle Manyetik Alan Etkisinde Üretim Sonuçları

Ergiyik tuz sentezi metoduyla üretilmiş plakasal yapıdaki BiT tozundan hazırlanan jel döküm asılısının, 0-9 Tesla arasında değişen manyetik alan kuvvetleri etkisinde jelleştirilmesi işlemi sonucunda; uygulanan manyetik alana bağlı olarak tane yönelmesi ve dokusal yapı oluşumu sağlanmıştır. Manyetik alan yönüne paralel ve dik numune kesitlerinden X-ışınları analiz motifleri ve SEM görüntüleri alınmıştır. Birbirine dik olan bu yüzeylerin analiz sonuçlarında gözlenen farklılıklar yönlendirmenin sağlandığını kanıtlamaktadır. İlerleyen bölümde analizler detaylı olarak irdelenmiştir.

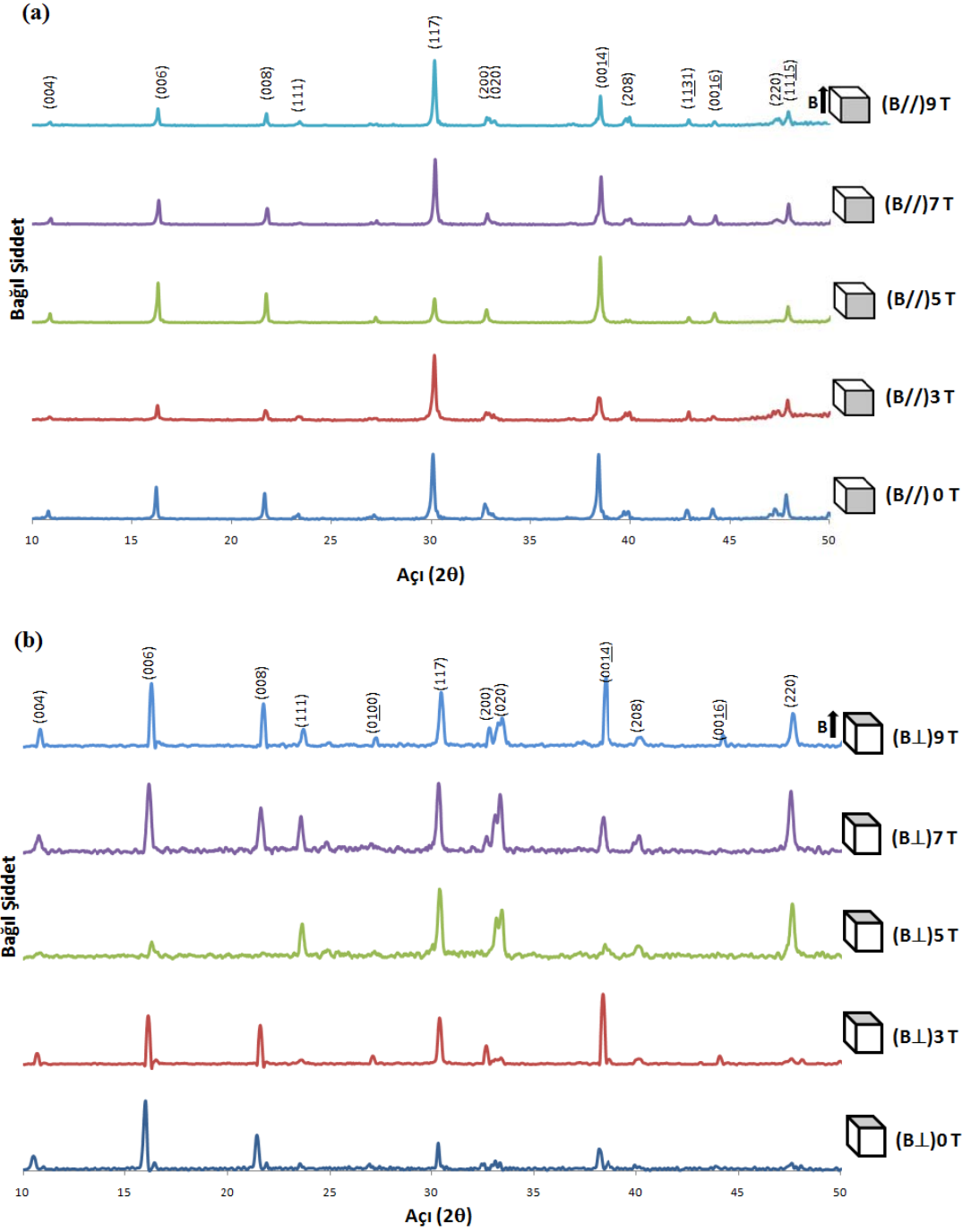
4.4.1 X-Işınları Analizleri ve SEM Görüntüleme Sonuçları

Manyetik alan etkisinde jel döküm uygulaması sonrasında kurutulmuş numenin sinterleme öncesi manyetik alan yönüne paralel yüzeylerinden X-ışınları analizi alınmıştır.(Şekil 4.10)



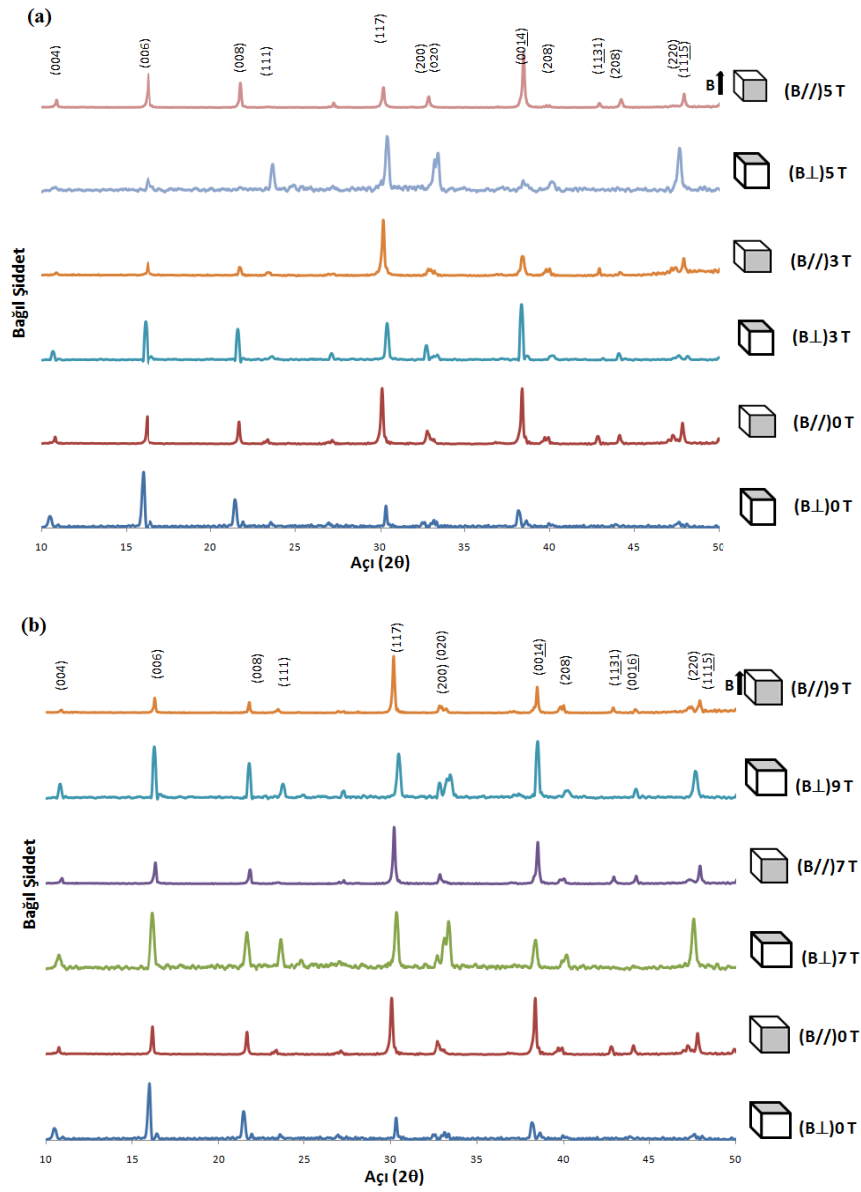
Şekil 4.10: 0-9 Tesla arasında manyetik alan şiddetlerinde jelleştirilmiş BiT yaş numunelere ait sinterleme öncesi alınmış X-ışınları analiz motifleri.

Şekil 4.10’da görüldüğü üzere yan yüzeylerde (00 l) düzlemleri baskın olarak difraksiyon vermiştir. Kristal yapı ortorombiktir. (200), (020), (220) düzlemlerine ait difraksiyon şiddetinde zayıf bir farklılaşma söz konusudur. Ancak manyetik alana dik yöndeki kesit yüzeylerinden analiz sonucu alınmadığından sinterleme öncesi yönlenme hakkında kesin bir yargıya varılamamaktadır



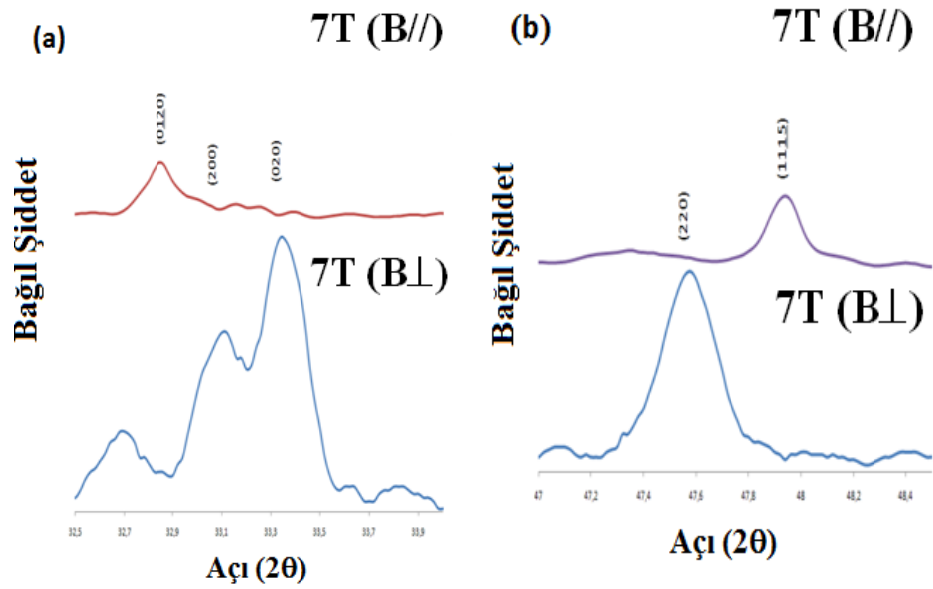
Şekil 4.11:1100 °C’ de sinterlenmiş BiT numunelere ait X-ışınları analiz motifleri; (a) manyetik alan yönüne paralel yüzey (b) manyetik alan yönüne dik yüzey.

Şekil 4.11b'ye bakıldığında özellikle manyetik alana dik yöndeki yüzeylerden alınan X-ışınları desenlerinde (200), (020) piklerinde ayrışma ve alınan difraksiyon şiddetinde artış göze çarpmaktadır. Benzer biçimde artan manyetik alan şiddetiyle beraber (111), (220) düzlemine ait difraksiyon miktarı da yükselmiştir. Aynı zamanda gerek yüzey gerekse de kesit X-ışınları motiflerinde (117) düzlemine ait pikte manyetik alan uygulanmasına bağlı difraksiyon şiddetinde düşüş, (006), (008) piklerinde ise difraksiyon artışı görülmektedir. Şekil 4.12 de tüm numunelerin karşılaştırmalı X-ışınları desenleri verilmektedir.



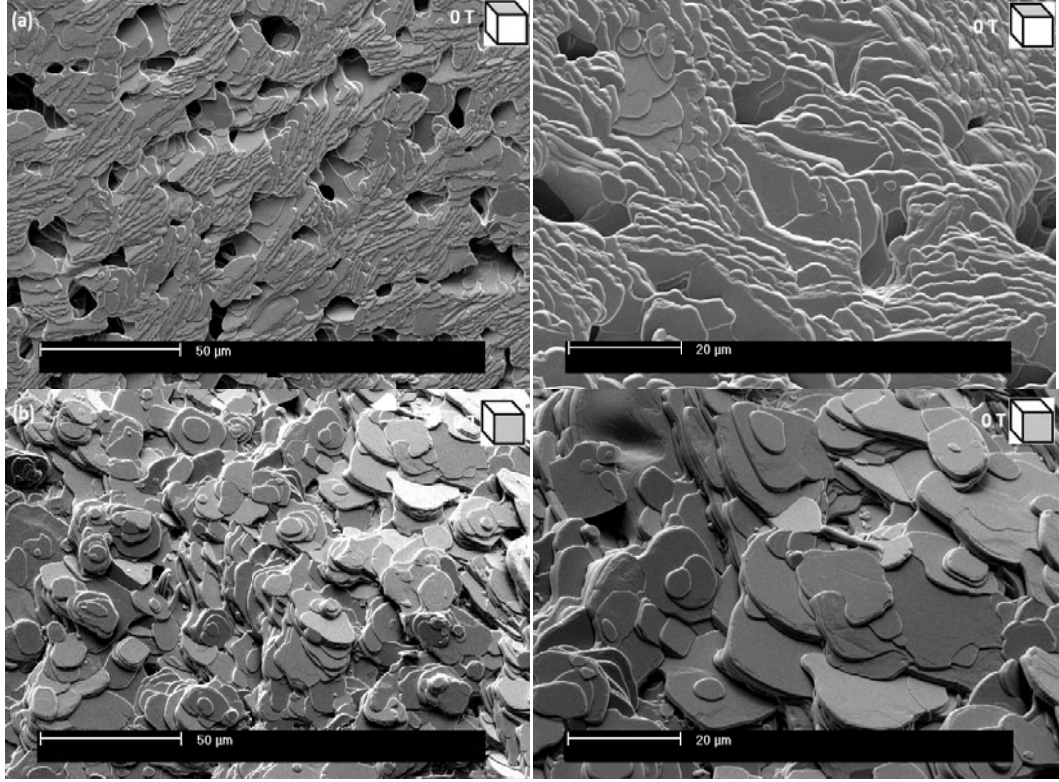
Şekil 4.12: 1100 °C' de sinterlenmiş BiT numunelerin manyetik alan yönüne dik ve paralel yüzeylerinden alınmış X-ışınları analizlerinin karşılaştırılması (a) 0-3-5 Tesla (b) 0-7-9 Tesla.

Manyetik alan uygulanmayan numuneler (0 Tesla) ise üretilmiş olan toz ile benzer rastgele bir X-ışını motifi vermektedir. Manyetik alan etkisiyle yönlendirilmiş numunelerin X-ışınları analiz desenleri genel olarak farklılık gösterir ki; (00 l) pikleri mevcut olmakla beraber (200)-(020) ayrıca (220) düzlemlerine ait piklerde değişim söz konusudur. Buradan yola çıkarak yönlenmenin değişim gösteren bu düzlemler doğrultusunda olduğu sonucuna varılmaktadır. Şekil 4.13'te ise 7 Tesla manyetik alan etkisinde jelleştirilmiş numunenin bahsi geçen düzlemlerdeki kırınım desen farklılığını ayrıntılı gösteren kırınım desenleri yer almaktadır.



Şekil 4.13: 7 Tesla numunesinde; X-ışınları analiz desenlerinin manyetik alan uygulama yönüne paralel ve dik yüzeylerde farklılaşmasını gösteren grafikler (a) (200) ve (020) düzlemleri (b) (220) düzlemi.

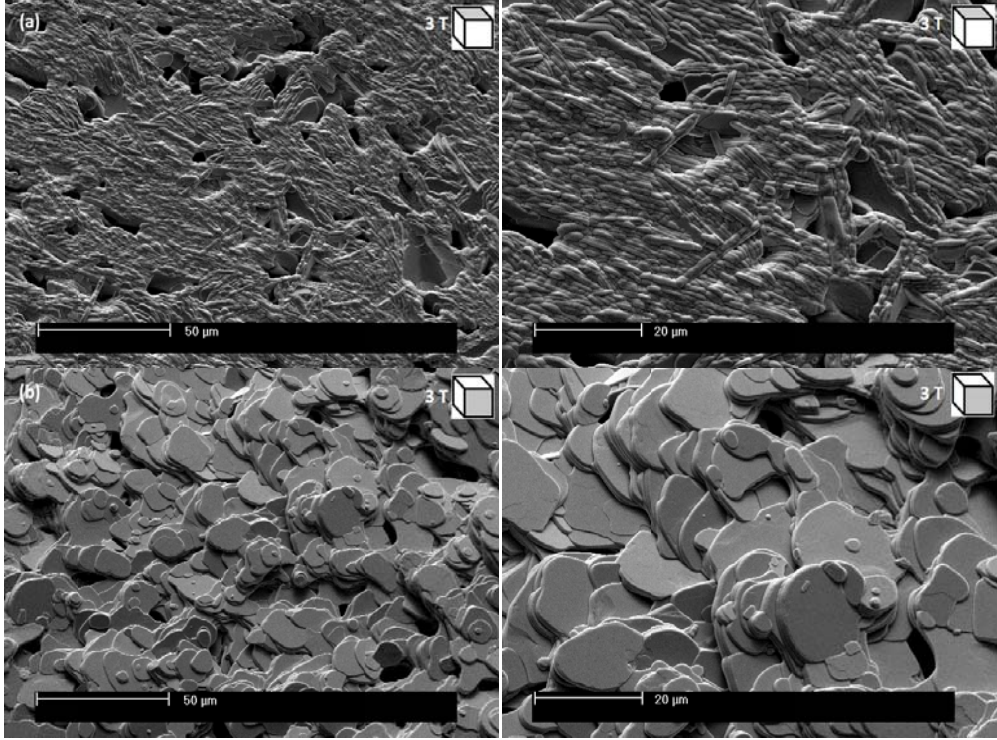
SEM görüntüleri incelendiğinde, şekil 4.14'te manyetik alan uygulanmamış numunenin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış yan yüzey (B//) ve kesit yüzeyi (B⊥) verilmiştir. Burada BiT plakasal parçacıklarının (00 l) plakasal yüzeylerinin numunelerin dış yüzeyinde yan yüzeye paralel uzandıkları görülmektedir. (Şekil 4.14b) Öte yandan kesitlere bakıldığında (Şekil 4.14a) plakaların (00 l) plaka yüzeylerinin kesite belirli bir açı yapacak şekilde dizildiği görülmektedir.



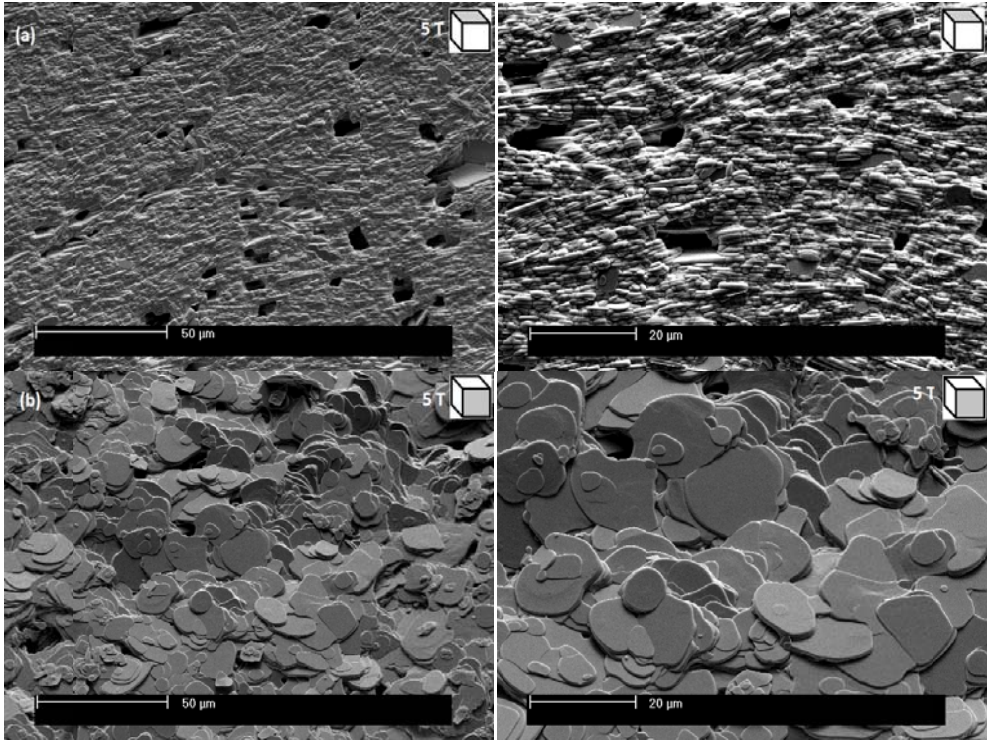
Şekil 4.14: Manyetik alan etkisinde jelleştirme işlemi uygulanmayan ve 1100 °C’ de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri **(a)** 50 ve 20 μm büyütmelerde kesit yüzeyi-B \perp **(b)** 50 ve 20 μm büyütmelerde yan yüzey B //

Manyetik alan uygulanan numunelerin kesit ve yan yüzeyleri arasında ise mikroyapı tamamen farklılaşmaktadır. Şekil 4.15’te 3 Tesla manyetik alan altında yönlendirilmiş numunenin SEM fotoğrafları incelendiğinde tanelerin (00 l) düzlemlerinin manyetik alana tamamıyla paralel yönlenmiş olduğu açıkça fark edilmektedir. Artan manyetik alan şiddetlerine ait görüntülerde aynı mikroyapı oluşumu varlığını korumaktadır ve (00 l)’nin manyetik alana paralel dizilimlerini giderek arttığı ve mükemmelleştiği görülmektedir.(şekil 4.15-4.18) Ayrıca plakaların dizilimin manyetik alan çizgileri ile benzeştiğini SEM fotoğraflarına bakıldığında söylenebilir.

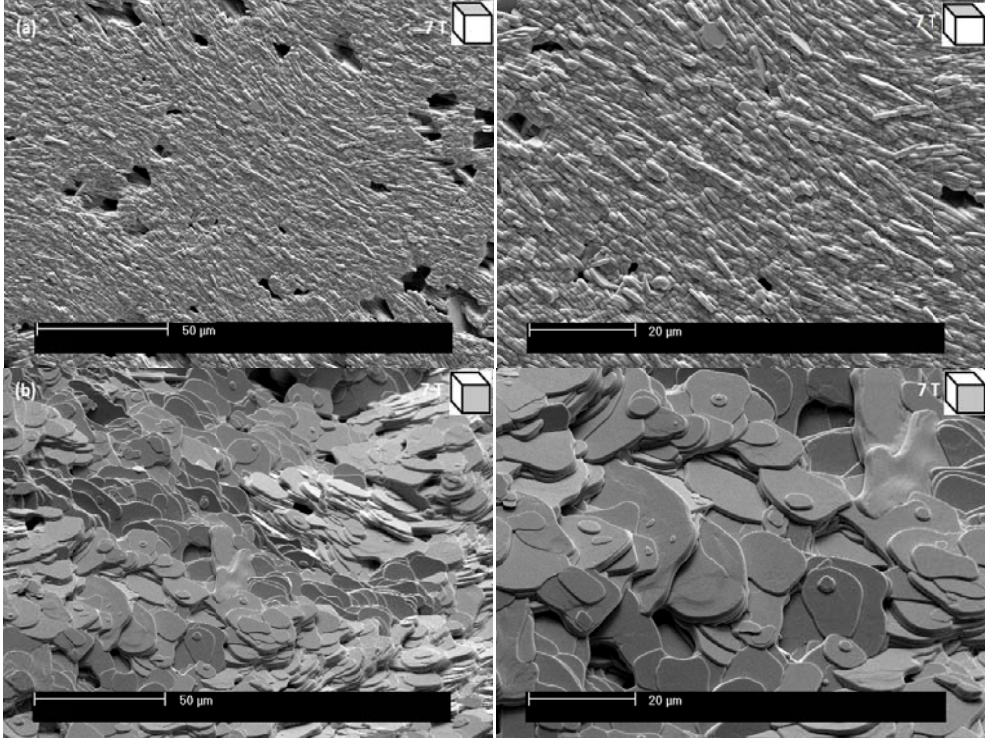
Sonuç olarak manyetik alan etkisinde asıltı içerisinde plakasal parçacıklar yönlenmiş ve bu yönlenmeyi sinterleme sonrasında da muhafaza edebilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Chen’in bizmut tabakalı yapısı üzerine gerçekleştirdiği çalışmaların sonuçlarıyla örtüşmektedir. [Chen W ve ark., 2006^A; 2006^B; 2007]



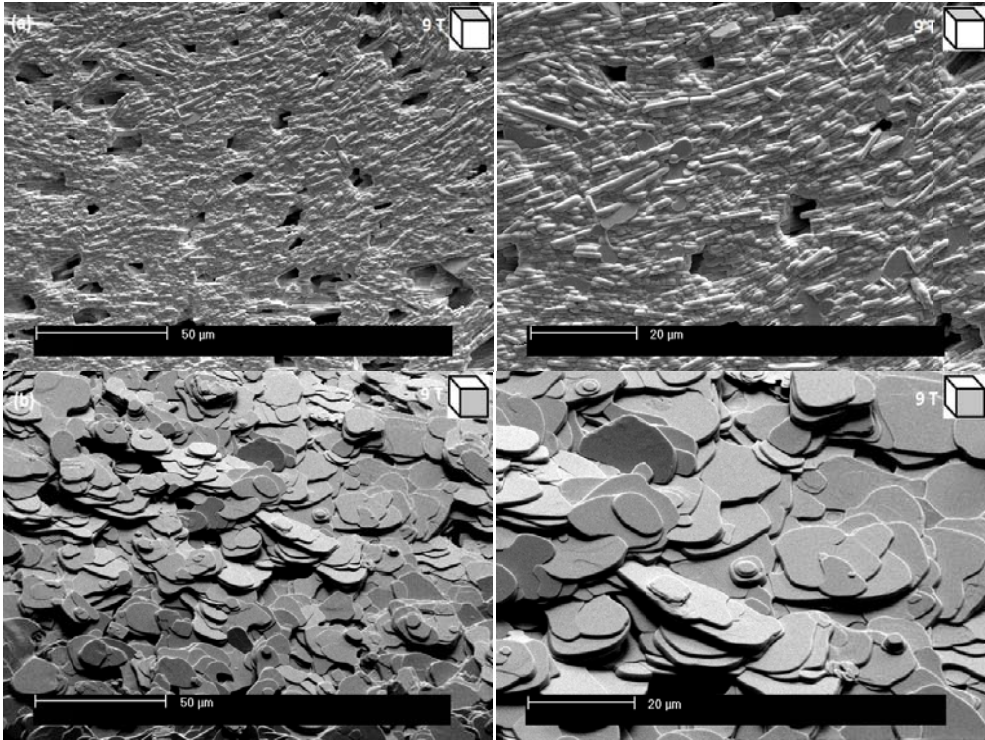
Şekil 4.15: 3 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri **(a)** 50 ve 20 μm büyütmelerde kesit yüzeyi $B\perp$ **(b)** 50 ve 20 μm büyütmelerde yan yüzey $B//$



Şekil 4.16: 5 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri **(a)** 50 ve 20 μm büyütmelerde kesit yüzeyi $B\perp$ **(b)** 50 ve 20 μm büyütmelerde yan yüzey $B//$

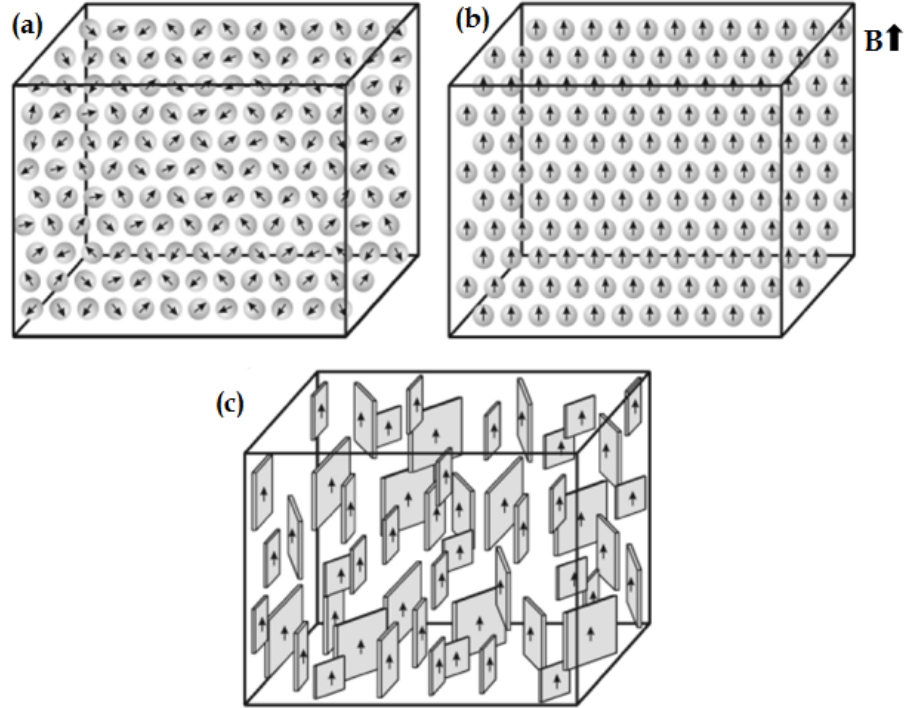


Şekil 4.17: 7 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 μm büyütmelerde kesit yüzeyi B \perp (b) 50 ve 20 μm büyütmelerde yan yüzey B //



Şekil 4.18: 9 Tesla manyetik alan şiddeti etkisinde jelleştirme işlemi uygulanan 1100 °C'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri (a) 50 ve 20 μm büyütmelerde kesit yüzeyi B \perp (b) 50 ve 20 μm büyütmelerde yan yüzey B //

Sinterleme işleminde BiT taneleri plakasal biçimde büyümüşür ve (00 l) doğrultusu tanelerin geniş yüzeyini meydana getirmektedir. X-ışınları analizleri ve SEM fotoğrafları sonuçları göz önünde tutulduğunda Şekil 4.19’da gösterildiği gibi manyetik alan etkisinde yönlendirmenin gelişimi 3 boyutlu olarak resmedilebilir. Küp şeklindeki kafes içerisinde yer alan tanecikler üzerindeki ok işaretleri a veya b eksenlerinde yönlendirmeyi ifade etmektedir. a-b eksenli parçacıklar manyetik alan etkisinde hizalanmaktadır. Tepeden bakıldığında ise sadece a-b düzlemleri gözlemlenebilecektir. (00 l) düzlemleri ise manyetik alan yönüne paralel BiT gibi tabakalı plakasal yapılı seramiklerde a-b düzlem yönlendirmesi, bu doğrultudaki yüksek kendinden polarizasyon nedeniyle oluşmaktadır.[Chen W ve ark., 2006^A]



Şekil 4.19:Manyetik alan etkisinde yönlendirme işlemi $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ait mikroyapı oluşumu (a) Manyetik alan uygulaması evvelinde rastgele dizilime sahip parçacıklar asıltı içinde (b) Manyetik alan uygulanması esnasında asıltıda ve sonrasında kurutulmuş yaş seramikte taneler (c) sinterleme işlemi bitiminde (a-b) doğrultulu tane yönelimi varlığını korur ve gelişir [Chen W ve ark., 2006^A]

Tüm SEM görüntüleri göz önüne alındığında yönlenme tespiti haricinde mikroyapının gözenekli olduğu fark edilmektedir. Mikroyapının gözenekli oluşu numunelerin üretiminde yalnızca plakasal parçacıkların kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Şablonlu tane büyütmesi çalışmalarında genellikle yüksek yoğunluklara ulaşmak için anizometrik şablon parçacıklarını küçük tane boyutuna sahip bir matris tozuna gömülerek artış sağlanmaktadır. Numune yoğunluklarının düşük oluşu elektriksel ölçüm hatalarına sebebiyet verebilecektir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında öncelikle jel döküm yönteminde jelleşme kinetiği çalışılmıştır. Özel olarakta monomer:çapraz bağlayıcı (MAM:PEGDMA) oranının 2:1 olduğu durumda optimum jelleşme koşulları belirlenmiştir. Jelleşme kinetiği ve optimizasyon çalışmasında ticari PZT tozlarından hazırlanan jel döküm asıtları kullanılmıştır. Eşksenli PZT tozları ile yapılan jel döküm çalışmasında jelleşme sırasında uygulanan elektrik alanın tane yönelmesine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın genel ekseninde ise, jelleşme kinetiği sonuçları kullanılarak, laboratuarda üretilen plakasal morfolojiye sahip BiT tozlarının jel dökümü esnasında manyetik alan uygulanarak tane yönelmesi ve doku oluşumu sağlanmıştır. Çalışmanın tümünden elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Monomer ve çapraz bağlayıcı oranları jel döküm için kritiktir. Monomer miktarının artırılması jelleşme süresini kısaltmaktadır.
2. Çeşitli oranlarda başlatıcı ve katalizör miktarları denenmiş olup, reaksiyonun gerçekleşme hızını belirleyen ana faktörün başlatıcı miktarı olduğu tespit edilmiştir.
3. Monomer/Çapraz bağlayıcı ve başlatıcı/katalizör oranları haricinde jelleşme süresi ortam sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu sebeple ortam sıcaklığının sabit olması süreç açısından daha sağlıklıdır
4. PZT esaslı jel döküm seramiklerde elektrik alan etkisi altında herhangi bir yönelme bulgusu gerek X-ışınları analiz motifleri gerekse de SEM görüntülerinde saptanmamıştır. Bu sonuç Chen'in BaTiO₃ üzerine gerçekleştirdiği çalışmasıyla benzerdir. Eşksenli ve elektriksel olarak izotropik olan PZT tanelerinde elektrik alan etkisi sonucu bir yönelme sağlanmamaktadır.

5. PZT esaslı jel döküm seramiklerinin elektriksel ölçümleri incelendiğinde tüm numunelerde birbirine yakın değerler bulunduğu görülmektedir. Maksimum ve kalıcı polarizasyon değerleri elektrik alan etkisiyle üretilmemiş olan seramikler ile aynı mertebedir. Elektriksel ölçüm sonuçları da bir anizotropinin mevcut olmadığını kanıtlar niteliktedir.
6. BiT seramik tozunun katı hal kalsinasyon ve ergiyik tuz sentezi yöntemleriyle üretilmesi mümkündür. Üretimi gerçekleştirilen tozda kristal yapı ortorombik yapıya ait pikleri barındırmaktadır.
7. Ergiyik tuz yöntemi kullanılarak sentezlenen BiT temel büyük yüzeyi (001) düzlemi olacak şekilde büyümüş plakasal tanelerden oluşmaktadır. Plakasal taneciklerden meydana gelmiş bu toz yüksek anizotropiye sahiptir ve yönlenme çalışmaları için uygun bir adaydır.
8. Jel döküm seramik üretim tekniği evvelce belirlenmiş şartlar dâhilinde ergiyik tuz sentezi yöntemiyle üretilmiş BiT tozuyla uygulanmıştır. Değişen şiddetlerde manyetik alan etkisinde asıltı jelleşirken plakasal taneciklerin yönlenmesi gerçekleşmiştir.
9. X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde manyetik alan yönüne paralel ve dik yüzeylerinde (200), (020) ve (220) düzlemlerinde difraksiyon miktarının değiştiği açık şekilde gözükmektedir. 0-9 Tesla manyetik alan şiddetleri etkisinde üretilen seramiklerin SEM fotoğrafları (001) düzlemlerinin manyetik alana paralel yönlendiğini kanıtlamaktadır.
10. Chen'in çalışmasında aksine BiT plakasal parçacıklarının yönlenmesi 10 Tesla'dan daha düşük manyetik alan şiddetlerinde elde edilebilmektedir. Ancak manyetik alan şiddeti ile yönlenme miktarı arasında doğru orantı olduğunu X ışınları analiz motiflerinden anlaşılabilir. Bu sebeple uygulanan manyetik alan arttıkça (a-b) plakasal doğrultuları boyunca yönelim fazlaşacaktır. Ayrıca plakaların hizalanması manyetik alan çizgileriyle benzeşmektedir.

11. Üretilmiş olan BiT seramiklerin SEM fotoğraflarına bakıldığında yapıda gözeneklerin varlığı dikkat çekmektedir. Gözeneklilik seramiğin yüksek yoğunluk değerlerine erişmesine engel olmaktadır. Mekanik dayanımı düşürecektir ve elektriksel ölçümleri olumsuz etkileyecektir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada kullanılan jel döküm kimyasallarının elektriksel olarak belirli bir iletkenlik göstermesi nedeniyle, jelleşme sırasında elektrik alanın korunmasında problemler yaşanmıştır. Gelecekte bu konuda yapılacak çalışmalarda iletken olmayan bir jel döküm sistemi kullanılması gerekmektedir. İleriki çalışmalar için katı yüklemesi %25-40 arasında değişen, ergiyik tuz sentezi ile üretilmiş plakasal BiT tozu içeren jel döküm asıtlarına manyetik alan etkisinde yönlendirme işlemleri uygulanabilir. Gözenekli yapısı nedeniyle yoğunlaşma problemi olduğundan, daha yoğun yapıda üretimi gerçekleştirme üzerine çalışmalar yapılabilir. Örneğin şablon parçacıkları kullanılarak tane büyümesi ve yönlenmesi çalışmalarına benzer bir şekilde ince taneli matris tozlarının kullanılması yoğunluğu arttırabilir. Kurutma sonrasında soğuk izostatik baskı uygulanabilir ve bu işlemin sinterleme sıcaklığına, gözeneklilik miktarına etkisi incelenebilir. Farklı manyetik alan uygulamaları neticesinde elektriksel ölçümlerde meydana gelebilecek değişimler detaylı olarak incelenmelidir.

KAYNAKÇA

Abanoz D, “(Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃) esaslı piezoelektrik seramiklerin jel döküm yöntemiyle şekillendirilmesi”, Danışman Doç Dr Alkoy S, *YÖK Tez No:121332* 12,17–19,20–21 (2002)

http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/piezoelectric_constants.html
(20.05.2010)

Barati A, Kokabi M, Navid Famili H M, “Drying of gelcast ceramic parts via the liquid desiccant method”, *Journal of the European Ceramic Society* 23 2265-2272 (2003)

Chen W, Kinemuchi Y, Tamura T, Watari K, Miwa K, “Grain-oriented Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics prepared by magnetic alignment”, *Journal of the American Ceramic Society* 89 [2] 490-493 (2006^A)

Chen W, Hotta Y, Tamura T, Watari K, Miwa K, “Effect of suction force and starting powders on microstructure of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics prepared by magnetic alignment via slip casting”, *Scripta Materialia* 54 2063-2068 (2006^B)

Chen W, Kinemuchi Y, Tamura T, Watari K, “Fabrication of textured ferroelectric ceramics by magnetic alignment via gelcasting”, *Journal of the European Ceramic Society* 27 655-661 (2007)

Ergün C, Yılmaz Ş, Özdemir E, Gül Ö, Kalenderli Ö, “Piezoelektrik malzemeler ve uygulamaları”, *11. 'inci Uluslararası Malzeme Sempozyumu Bildirisi* (19–21 Nisan 2006)

Guo D, Cai K, Li L, Gui Z, “Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts”, *Journal of The European Ceramic Society*, 23 1131–1137 (2003^A)

Guo D, Cai K, Li L, Nan C, Gui Z, “Gelcasting of PZT”, *Ceramics International* 29 403–406 (2003^B)

Hovis D B, Faber K T, “Textured microstructures in barrium hexaferrite by magnetic field assisted gelcasting and templated grain growth”, *Scripta Materialia* 44 2525–2529 (2001)

Izyumskaya N, Alivov I Y, Cho J S, Morkoç H, Lee H, Kang S Y, “Processing, structure, properties and applications of PZT thin films”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 32:111-202 (2007)

Janney M A, Nunn S D, Walls C A, Omatete O O, Ogle R B, Kirby G H and McMillan A D, “GELCASTING”, *The Handbook of Ceramic Engineering Rahaman M N, edited by Decker M* (1998)

Liu G, Chen K, Zhou H, Jin H, Pereira C, Ferreira J M F, "Shape deformation and texture development of consolidated Ca_{0.8}SiAlON ceramics prepared by hot-forging", *Materials Research Bulletin*, 43:425-430 (2008)

Lu C-D, Chang L-S, Lu Y-F, Lu F-H, "The growth of the interfacial compounds between titanium dioxide and bismuth oxide", *Ceramics International*, 35 2699-2704 (2009)

Kimura T, "Application of texture engineering to piezoelectric ceramics", *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 114 [1] 15-25 (2006)

Lazarević Z, Stojanović D B, Varela A J, "An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics", *Science of Sintering* 37 199-216 (2005)

Messing G L, Troilr-Mckinstry S, Sabolsky F M, Duran C, Kwon S, Brahmarroutu B, Park P, Yilmaz H, Rehing P W, Ecilel K B, Suvaci E, Seabaugh M and Oh K S, "Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics", *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 29:45-96 (2004)

Mishra B, Olson L D, "Molten salt applications in materials processing", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 396-401 (2005)

Moulson A J, Herbert J M, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons pp. 340-356 (2003)

Omatete O O, Janney A M, Nunn S D, "Gelcasting: From laboratory development toward industrial production", *Journal of The European Ceramic Society*, 17 407-413 (1997)

Richerson D W, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*, Taylor & Francis Group pp. 325-330 (2006)

Shulman S H, Testorf M, Damjanovic D, Setter N, "Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate", *Journal of the American Ceramic Society* 79 [12] 3124-3128 (1996)

Tanaka S, Tomita Y, Furushima R, Shimizu H, Doshida Y, Uematsu K, "Fabrication of crystal-oriented barium-bismuth titanate ceramics in high magnetic field and subsequent reaction sintering" *Science and Technology of Advanced Materials* 10 014602 (5pp) (2009)

Tani T, "Texture engineering of electronic ceramics by the Reactive-templated grain growth method", *Journal of The Ceramic Society of Japan* 114 [5] 363-370 (2006)

Tressler J F, Alkoy S, Newnham R E, "Piezoelectric sensors and sensor materials", *Journal of Electroceramics* 2: 4, 257-272 (1998)

Woodward D I, Knudsen J, Reaney M I, “Review of Crystal and Domain Structures in the $\text{Pb Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Solid Solution”, *Physical Review B* 72 104110 (pp1-10) 2005

Ye Zuo-Guang, *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*, Woodhead Publishing Limited pp801-802 (2008)

Zimmerman H M, Faber T K, “Forming textured microstructures via gelcasting technique”, *Journal of the American Ceramic Society* 80 [10] 2725-2729 (1997)

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2007 yılında mezun olarak Malzeme Mühendisi unvanını aldı. Aynı yılın güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı.