

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ESASLI VE KURŞUNSUZ
PIEZOELEKTRİK SERAMİK FİBERLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET SERKAN TEKDAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ESASLI VE KURŞUNSUZ
PİEZOELEKTRİK SERAMİK FİBERLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET SERKAN TEKDAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANLAR
YRD. DOÇ. DR. EBRU MENŞUR ALKOY
DOÇ. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE

2011

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KURŞUN ESASLI VE KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİK FİBERLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI : AHMET SERKAN TEKDAŞ

Kurşun esaslı ferroelektrik seramik fiberler sahip oldukları yüksek piezoelektrik özellikler sayesinde medikal görüntüleme, sonar, transducer ve eyleyici uygulamalarında geniş anlamda kullanılırlar. Kurşun esaslı piezoelektrik malzemelerin yerine geçebilecek en ideal malzeme potasyum sodyum niyobat (KNN) olarak gözükmektedir. Bu çalışmada kurşun zirkonat titanat (PZT) fiberlerin sol-jel yöntemi ile üretilmesi ve sodyum potasyum niyobat (KNN) fiberlerin daha önce denenmemiş alginate jelleşmesi ile üretilip epoksi ile kompozit oluşturulması ve bu kompozitlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. PZT fiber üretiminde homojen bir jel elde etmek amacıyla öncü çözeltiye farklı hacim oranlarında asetik asit ve su ilave edilmiştir. Uygun jelleşme kompozisyonu bulunduğundan sonra üretilen fiberlerden fiber/epoksi kompozitler hazırlanmış, elektriksel ve yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. KNN fiber hazırlamada ise yapılan asıltının içine eklenen lityum (Li) ve bakır oksit (CuO) katkılandırımlarının fiberlerin elektriksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Yaklaşık dielektrik sabiti 50 civarı olan PZT fiber kompozit numuneler üretilmiştir. Yapılan faz analizlerinde de morfortropik faz sınırında %100 perovskit yapıda fiberlerin eldesi sağlanmıştır. PZT fiber kompozitlerin polarizasyon değerleri ölçüldüğünde ise yaklaşık kalıcı polarizasyon miktarı $2P_r = 0,6 \mu C/cm^2$ ölçülmüştür. Elde edilen KNN fiber/kompozitlere yapılan elektriksel karakterizasyonlarda kompozitlerin dielektrik sabitleri yaklaşık kompozit içerisindeki fiber oranına göre 190 civarında hesaplanmıştır. Uygulanan elektrik alan altında, yapılan katkılandırımlarla kompozitlerde %0,14'e varan şekil değişimi gözlemlenmiştir. Buna ek olarak d_{33} ve d_{33}^{eff} değerleri numuneler için hesaplanmıştır ve sırasıyla 46pC/N ve 308pm/V hesaplanmıştır.

SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS: FABRICATION AND CHARACTERIZATION
OF LEAD BASED AND LEAD FREE
PIEZOELECTRIC CERAMIC FIBERS**

AUTHOR : AHMET SERKAN TEKDAŞ

Lead based piezoelectric ceramics have a wide field of application such as medical iamging, sonars, actuators, transducers and sensors due to their excelent piezoelectric properties. The most promising material to replace lead based piezoelectrics is potassium sodium niobate (KNN). The aim of this study is preparation of lead zirconate titanate (PZT) fibers by sol-gel method and KNN fibers by a new and novel alginate gelation method, fabrication of piezocomposites from the fibers and their electrical characterization. Acetic acid and water were added to PZT precursor solution to have a homogenius gel to draw fiber. After determination of the most suitable composition, PZT fibers were drawn and fiber/epoxy composites were prepared and their electrical and structural properties were examined. In the case of KNN fibers, lithium (Li) and copper oxide (CuO) were added to the initial slurry and their effect on the electrical properties were investigated. The X Ray Diffraction patterns of the fibers were exhibited 100% perovskite structure on the morphotropic phase boundary for the both PZT and KNN samples. The PZT fiber composite samples with dielectric constant of approximately 50 were ontained. The remnant polarization of the PZT samples was measured as $2P_r = 0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The electrical characterization exhibited that the dielectric constant for the KNN samples varies according to the fiber ratio, reached up to the 190. KNN samples showed %0,14 strain under the applied electric field with the various additives. For KNN samples d_{33} and d_{33}^{eff} coefficients were measured as 46pC/N and 308pm/V, respectively.

TEŞEKKÜR

Tezimin tamamı ve yüksek lisans öğrenimim boyunca, eğitmen-öğrenci ilişkisinin ötesinde bir arkadaş ilişkisi ile yaklaşan, geleceğe dair planlar yapmamda bana destek olan ve yol gösteren, bana her türlü çalışmamda gereken tüm imkanları sağlayan ve birlikte çalışmakta zevk aldığım saygı değer danışmanlarım Yrd. Doç.Dr. Ebru Menşur ALKOY ve Doç.Dr. Sedat ALKOY'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarımın ilerlemesinde bana çok yardımcı olan Ahmet Nazım ve Adem Şen'e, bunun yanında yüksek lisans eğitimim boyunca gerek derslerde verdikleri teorik bilgiler gerek çalışmalarım sırasında paylaştıkları pratik bilgilerden dolayı, G.Y.T.E. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektronik Malzemeler Laboratuvarı hocalarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma saatlerimi paylaştığım ve elde ettiğim sonuçları değerlendirmemde bana yardımcı olan ofis ve grup arkadaşlarım Ali Özer, Ayse Berksoy, Burcu Genç, Can P. Sağ, Cem Göl, Dilek Teker, Emre Tekel, Erdem Akça, Gamze Baş, Kerem Özgür Gündüz, Levent Aktuğ, Mehmet Dinçer, Mehmet Konyar, Sabri Berker, Salih Durdu, Sezgin Cengiz, Sinan Dursun, Ufuk Kibar, Yaşar Saydam, Yunus Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şimdiye kadar benim her zaman yanımda olan, her türlü desteği sağlayan bana olan sevgilerini her zaman yanımda hissettiğim, her verdiğim kararda arkamda olan aileme en derin sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatının kalan kısmını beraber yürümeye karar verdiği için, verdiğim her kararda her zaman destek olan ve her zaman yanımda olacağını bildiğim Duygu'ya tüm kalbimle çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XVI
1.GİRİŞ	1
1.2 Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	4
2.1. Dielektrikler	4
2.1.1 Polarizasyon Mekanizmaları ve Frekansın Etkisi	5
2.1.2 Dielektrik Sabiti	8
2.2. Piezoelektrikler	10
2.2.1 Piezoelektrik Malzemelerde Elektrik Alana Bağlı Gerinim Davranışı	13
2.3. Ferroelektrik Davranış	15
2.3.1 Perovskit Yapı	15
2.3.2 Faz Geçiş ve Curie (T_c) Sıcaklığı	16
2.3.3 Domain ve Domain Duvarı Hareketi	19
2.3.4 Histerisiz Döngüsü	20
2.4 Sol-Jel Yöntemi	22

2.5 Alginate Jelleşmesi Yöntemi	24
2.6. Seramik-Polimer Kompozit Malzemelerde Bağlantı Biçimleri	25
2.7. Kurşun Zirkonat Titanat (PZT)	27
2.5. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN)	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Kurşun Zirkonat Titanat (PZT) Sol-Jel Fiber Çalışması	34
3.1.2. PZT Sol-Jel Öncü Çözeltisinin (Precursor Solution) Hazırlanması	34
3.1.3. PZT Fiber ve PZT Fiber/Epoksi 1-3 Piezokompozitlerin Hazırlanması	36
3.1.4. PZT Peletlerin Hazırlanması	36
3.1.5. Yapılan Elektriksel Ölçümler	37
3.2. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Fiber Çalışması	38
3.2.1. KNN Asılıntının ve KNN Fiberlerin Hazırlanması	38
3.2.2. KNN Fiber Seramik/Epoksi 1-3 Piezokompozitlerin Hazırlanması	41
3.2.3. Yapılan Ölçümler	42
3.3 Kompozit İçerisindeki Fiberlerin %Alan Ölçümleri	43
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR	44
4.1. PZT Fiber Çalışması Sonuçları ve Yorumları	44
4.1.1. PZT Sol-Jel Öncü Çözeltisinin Jelleşme Koşullarının Belirlenmesi	44
4.1.2. PZT Fiberler ve PZT Fiber/Epoksi Kompozitler	46
4.1.2.1. PZT Fiberlerin Optik Görüntü İncelemeleri	46
4.1.2.2. PZT Fiberlerin X-Işını Kırınimleri Analizleri	47
4.1.2.3. PZT Fiberlerin ve Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri	47
4.1.2.4. PZT Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	50
4.1.3 PZT Kütlesel Örnekler	53
4.1.3.1 PZT Kütlesel Örneklerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	53
4.1.3.2 PZT Kütlesel Örneklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	56

4.2 KNN Fiber Çalışmasının Sonuçları ve Yorumları	59
4.2.1 Faz Analizleri	59
Şekil 4.18. Katkılı ve katkısız KNN numunelere ait X-ışınları desenleri	60
4.2.2 KNN Fiberlerin ve Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri	60
4.3.3 KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	62
4.3.3.1 %1 CuO ve %7Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Dielektrik Sabiti Özelliklerinin İncelenmesi	62
4.3.3.2 Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi	65
4.3.3.2.1 %1 CuO Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi	65
4.3.3.2.2 %7 Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi	70
4.3.3.3 %1 CuO ve %7Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrositrikatif “ Q_{33} ” ve Yüksek Alan Piezoelektrik “ d_{33}^{eff} ” Davranışlarının İncelenmesi	74
5.GENEL SONUÇLAR, YORUMLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	84

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

A	Alan
C	Kapasitans
°C	Derece Santigrat
°C/dk	Derece Santigrat/dakika
d_{33}	Piezoelektrik yük katsayısı (pC/N)
d_{ij}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı
ϵ_0	Vakumun Geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ϵ_r	Malzeme geçirgenliği (F/m)
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan (Coercive Field)
E_i	Elektrik Alan
F	Kuvvet
F/m	Farad/metre
gr	Gram
Hz	Hertz
K	Dielektrik sabit (F/m)
k_{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
kHz	kilohertz
K_{max}	Maksimum Dielektrik Sabit
k_p	Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı
kV/cm	Kilovolt/santimetre
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
$\mu C/cm^2$	Mikrokulomb/santimetrekare
mm	Milimetre
N/m^2	Newton/metrekare
pC	Piko Kulomb
P_r	Kalıntı Polarizasyon
P_s	Doyum Polarizasyonu
PZT	$(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$
R	Rombohedral
s_j	Gerinme
T	Tetragonal

T_C	Curie Sıcaklığı
$T_{\max}$	Faz Dönüşüm Sıcaklığı
X	Gerilim
Z	Rezonanstaki İmpedans
Z_m	Rezonanstaki impedans (Ω)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektrik alan altında yüklü iyonlardaki yer değiştirme	4
2.2. Polarizasyon mekanizmalarının frekansla değişimi	6
2.3. Polarizasyon mekanizmaları (a) elektronik (b) iyonik (c) dipolar (d) uzay yükü	7
2.4. Katkısız ve katkılı PZT ‘nin sıcaklığa göre dielektrik sabitinin değişimi	7
2.5. Şematik kapasitör sistem gösterimi	8
2.6. Polarize olmuş numunenin temsili şekli	10
2.7. Simetrik kristalde (a) Kuvvet uygulanmamış (b) kuvvet uygulanmış gösterimi	11
2.8. Simetrik olmayan kristalde (a) Kuvvet uygulanmamış (b) Kuvvet uygulanmış gösterimi	11
2.9. Piezoelektrik etki	12
2.10. Seramiklerde elektrik alan etkisinde gerinim değişimleri, (a) Piezositriktif PLZT ve BST, (b) Elektrositriktif PMN, faz değiştiren PNZST	14
2.11. Perovskit kristalin temel yapısına ait iki eş gösterim	15
2.12. Perovskit kristal yapısının (a) Curie sıcaklığının üzerinde, (b) oda sıcaklığında birim hücre ve (c) oda sıcaklığında kristal kesit görüntüsü	16
2.13. Trigliserin sülfat tek kristali için dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişim	17
2.14. BaTiO ₃ kristalinin sıcaklıkla kristal yapı değişimi	17
2.15. Tipik bir Sawyer- Tower devresi	18
2.16. (a) 90°'lik domain sınırları (b) 180°'lik domain sınırları	19
2.17. Elektrik alan altında domain duvar hareketleri	20
2.18. Tipik bir ferroelektrik malzemenin elektrik alan karşılığında polarizasyon grafiği	21
2.19. (a) Tek kristal malzemenin histerisiz eğrisi (b) Çok kristalli malzemenin histerisiz eğrisi	22

2.20. Sol-jel yöntemi ile film ve seramik üretim akım şeması	24
2.21. Na alginate CaCl_2 içerisinde jelleşme gösterimi	25
2.22. Kompozit malzemelere ait temsili	26
2.23. 0-3 ve 1-3 kompozitlere ait temsili resimler	27
2.24. PZT faz diyagramı	29
2.25. KNbO_3-NaNbO_3 sisteminin faz diyagramı	32
3.1. PZT öncü çözeltisi ve son ürünler olarak pelet ve fiber elde edilmesi için akım şeması	35
3.2. Elektriksel ölçüm akış şeması	37
3.3. KNN alginate fiber eldesi akım şeması	40
3.4. Fiber çekme makinesi	41
3.5. Elektriksel ölçüm akım şeması	42
3.6. Image J programı kullanılarak kesit alandaki %fiber oranının hesaplanması	43
4.1. Viskozitenin sıcaklığa bağlı değişimi	44
4.2. Yaş ve sinterlenmiş fiberlerin birlikte demet halinde optik görüntüleri	46
4.3. Sinterlenmiş PZT fiberlerden alınan XRD deseni	47
4.4. Yaş fiberlerin SEM incelemeleri (a) Kırık kesit görüntüsü (b) Genel görüntüsü	48
4.5. Farklı çaplara sahip sinterlenmiş fiberlerin SEM görüntüleri	48
4.6. Sinterlenmiş fiberlerin SEM incelemeleri	49
4.7. Fiber kompozit kesitlerinin SEM incelemeleri	50
4.8. SGC3 numunelerinin kesit alanlarından alınan optik mikroskop görüntüleri (a) SGC3-01 (b) SGC3-02(c) SGC3-03 (d) SGC3-04 (e) SGC3-05(f) SGC3-06 (g) SGC3-07 (h) SGC3-08	51
4.9. SGC3 numunleri Dielektrik sabitleri	52
4.10. SGC2 numunleri Dielektrik sabitleri	52
4.11. SGC2 numunleri P-E histerisiz davranışları	53
4.12. Sinterlenmesi yapılmış peletlerin XRD ile faz analizi (a) 1260°C 4 saat (b) 1290°C 1 saat	54
4.13. (a), (c), (e) 1260°C'de 4 saat ve (b), (d), (f) 1290°C'de 1 saat sinterlenmiş PZT peletlerin sırasıyla farklı	

büyütmelerde karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	55
4.14. Farklı katkılandırmalarla hazırlanmış PZT peletlerin ortalama dielektrik sabitleri.	57
4.15. 70 kV/cm elektrik alanda numunede meydana gelen polarizasyon	58
4.16. Asetik asit,asetik asit ve su katkılı PZT numunelerin elektrik alan polarizasyon eğrisi	58
4.17. PZT kütleli örneği numunenin açısal faz analizi	59
4.18. Katkılı ve katkısız KNN numunelere ait X-ışınları desenleri	60
4.19. Sinterlenen fiberlerin SEM ile mikroyapı analizleri (a) ve (b) %1 CuO katkılı 1090 ⁰ C, (c) ve (d) % 7 Li katkılı 1090 ⁰ C (e) ve (f) %7 Li katkılı 1100 ⁰ C	61
4.20. %7 Li katkılı 1600 mikron yaş fiber çapına sahip numunelerden hazırlanan kompozitlerin kesit görüntüsü (a)Yüksek paketleme oranına sahip (b)Düşük paketleme oranına sahip	62
4.21. KNN-epoksi kompozit numune gruplarına ait normalize edilmiş ortalama dielektrik sabitleri.	64
4.22. Artan fiber oranına göre KFC6 numunelerinin hesaplanan dielektrik sabitleri	65
4.23. Artan histerisiz periyotlarında KFC3.1 numunesinin gerinim değişimi	66
4.24. KFC3 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması	66
4.25. KFC3-1 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi	67
4.26. KFC6 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması	67
4.27. ve KFC6-1 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi	68
4.28. Artan histerisiz periyotlarında KFC6-7 numunesinin gerinim değişimi	68
4.29. KFC5 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması	69
4.30. KFC5-10 numunesinin artan histerisiz periyodu ile gerinim değişimi	69
4.31. KFC11-7 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi	70
4.32. KFC8-7 numunesine ait artan histerisiz periyoduna	

karşılık gerinim değişimleri	71
4.33. KFC8-7 numunesine ait artan elektrik alana karşılık gerinim değişimleri	71
4.34. KFC8-7, KFC8-22, KFC8-11 numunelerinin 50kV/cm elektrik alan 50ms histerisiz altında gösterdikleri şekil değişimleri	72
4.35. KFC10 numune grubunda artan elektrik alana karşılık ölçülen gerinim değerleri	73
4.36. KFC10 numune grubunda artan %fiber oranına karşılık ölçülen gerinim değerleri	73
4.37. KFC10-3 numunesinin artan histerisiz frekansı karşılık ölçülen gerinim değerleri	74
4.38. KFC3-1, KFC11-7, KFC8-7, KFC10-5 numunelerine ait χ -P ² grafikleri	75

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Öncü çözeltiye eklenen diğer çözücülerin hacimsel karışım oranları	35
3.2. KNN kompozitlere gruplarına ait bilgiler	40
4.1. Hazırlanan PZT öncü çözeltilerin jelleşme içerikleri	45
4.2. PZT pelet numunelerden elde edilen yoğunluk değerleri	56
4.3. Farklı üretim metotları ticari olarak elde edilen PZT seramiklerin fiberlerin tane boyutu, yoğunluk ve gözenek miktarlarının karşılaştırılması	56

1.GİRİŞ

Bu tez çalışmasının ana konusu farklı yöntemlerle piezoelektrik seramik fiberlerin elde edilmesi ve bu fiberlerin bir matris içine gömülmesi ile seramik fiber/polimer 1-3 piezokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonudur.

Çalışmada ana olarak iki piezoelektrik malzeme ele alınmıştır. İlk kısımda sol-jel yöntemi ile kurşun zirkonat titanat (PZT) fiberlerin üretim şartlarının belirlenmesi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. İkinci kısımda ise kurşunsuz piezoelektrik bir bileşik olan sodyum potasyum niyobat (KNN) fiberler alginat jelleşmesi yöntemi ile üretilmiş ve hazırlanan piezokompozitlerin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. PZT'nin kurşun gibi çok toksik bir bileşen içermesi nedeniyle başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere çoğu ülkede birçok uygulamada yasaklanmaya başlanması nedeniyle yeni piezoelektrik malzemeler arayışına girilmiştir. PZT'nin yerine geçebilecek en önemli aday malzemelerden biri KNN'dir. Bu nedenle bu tez çalışmasında KNN kullanılmıştır. Titanyum temelli perovskit yapıdaki bizmut titanat (BT), bizmut sodyum titanat (BNT) gibi ferroelektrik malzemeler yüksek piezoelektrik gerinim ve yüksek dielektrik sabitine (d_{33}) sahip olmalarına rağmen düşük Curie sıcaklığına (T_c) sahiptirler. Buna karşın KNN 420°C gibi bir yüksek Curie sıcaklığına sahip olması ve PZT seramiklerle kıyaslanabilir piezoelektrik özellikler göstermesi sebebiyle bu malzemeye olan ilgi artmıştır [Noguchi et al.,2010].

Fiber şeklindeki piezoelektrik malzemeler, titreşim sönümleme ve yüksek frekans ultrasonik dönüştürücüler gibi geniş bir uygulama alanında kullanılırlar. Piezoelektrik malzemelerin mekanik enerjiyi elektrik enerjisine elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirme özellikleri, piezoelektrik malzemelere titreşim sönümleme için önemli bir kullanım alanı sağlar [Meyer et al., 1998]. Piezoelektrik seramik fiberler birçok yöntemle elde edilmektedirler. Bu tez çalışmasında KNN fiberlerin üretilmesi için kullanılan alginat jelleşmesi yöntemi özgün bir yöntem olup Doç.Dr.Sedat Alkoy tarafından ilk defa 2007 yılında PZT fiberlerin üretimi için kullanılmıştır [Alkoy et al., 2007]. Bu yöntem ilk defa bu çalışmada da KNN fiberlere uyarlanmıştır.

Kurşun zirkonat titanat (PZT) fiberler, yüksek anizotropik özellikleri ve yüksek esneklik gibi özelliklere sahip olmasından dolayı son zamanlarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Çeşitli piezoelektrik kompozit malzemeler, piezoelektrik seramik ve bir polimer matris kullanarak yapılmaktadır. Bu kompozitler seçilen seramik ve polimere göre farklı bağlantılarla üretilirler. Piezokompozitlerin elektriksel özelliklerinde fiber yarıçapı, fiber/matris oranı, kompozit kalınlığı gibi parametreler önemlidir [Smith, 1993].

1-3 bağlantısına sahip piezoelektrik kompozit malzemeler tıbbi uygulamalarda kullanılan yüksek frekanslı ultrasonik (25-70 MHz) dönüştürücülerde kullanılırlar [Zhang et al., 2003]. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen 1-3 kompozitlerin elektriksel özellikleri ilk olarak 1996'da Watzka tarafından bildirilmiştir. Bunların yanı sıra seramik tozun polimer matris içerisinde dağıtılması ile elde edilen 0-3 bağlantılı kompozitler çeşitli firmalarca ticari anlamda üretilmektedir [Akdoğan et al., 2008].

1-3 bağlantısına sahip piezoelektrik seramik fiber/matris bağlantısının tercih edilmesinin sebebi şunlardır:

- Düşük akustik empedans ve bu sayede insan vücudu ve su ile yüksek uyumluluk,
- Yüksek bağdaşma katsayısı (k_t) ve bununla beraber daha verimli bir şekilde elektrik enerjisinin mekanik enerjiye çevrimi,
- Birbirlerine komşu fiberlerin akustik izolasyondan dolayı düşük yanıl yüzey bağdaşma katsayısı,
- Polimer matristen kaynaklanan yüksek esneklik ve bu sayede farklı şekilli malzemelerin üretimi.

1.2 Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında kurşun zirkonat titanat (PZT) ve sodyum potasyum niyobat (KNN) fiberlerin elde edilmesi ve bu fiberlerin kullanılması ile piezokompozitlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Elde edilen bu çeşitli bağlantılara

sahip kompozitlerin ayrıntılı yapısal ve elektriksel karakterizasyonları yine tezin ana amacıdır.

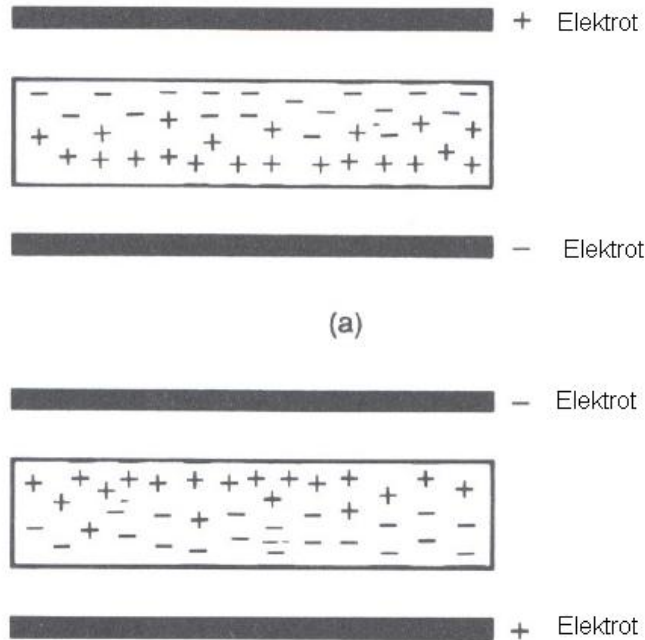
Fiberler, giriş kısmında da bahsedildiği gibi, farklı malzemelerle ve farklı yöntemlerle hazırlanmıştır. Birinci kısımda PZT fiberler sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. Literatürde PZT fiberler yoğun olarak çalışılmaktadır ve farklı yöntemlerle farklı şekil ve çaplarda üretilebilmektedirler. Fakat sol-jel yöntemi çok küçük çaplara sahip fiberlerin çekilmesine olanak vermektedir. Bu da bazı uygulama alanlarında çalışma frekansı olarak etkisini göstermektedir. Bu açığa yönelik bir çalışma yapılmıştır. Fiberler hazırlanarak bu fiberlerden 0-3 bağlanırlığa sahip kompozitler hazırlanmıştır.

İkinci kısımda ise literatürde ilk defa grubumuz tarafından PZT için kullanılan ve KNN için ise yine ilk defa kullanılacak olan alginate jelleşmesi yöntemi ile homojen fiberlerin elde edilesi amaçlanmıştır. Tüm üretim yöntemi KNN için ilk defa optimize edilmiştir. KNN'nin seramik olarak geleneksel yöntemlerle elde edilmesinde olan yoğunlaşma problemi fiber olarak üretiminde de görülmüştür. Bu nedenle yoğunlaştırma için katkılandırma da yapılmıştır. Elde edilen yoğun fiberlerden ise 1-3 bağlantısına sahip kompozitler hazırlanarak bunların mikroyapı ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. Dielektrikler

Dielektrik malzemeler genel olarak bir elektrik alanının veya elektrik akısının geçişine izin verirken elektrik akımının geçişine izin vermezler. Dolayısıyla dielektrik malzemeler genel olarak yüksek dirence sahip malzemeler olarak adlandırılabilirler [Moulson, 2003]. İyi bir dielektrik malzeme iyi bir yalıtkan olmalıdır, fakat yalıtkanlar iyi bir dielektrik değildir. Dielektrik malzemelerde atomlar belirli bir derecede artı veya negatif olacak şekilde yüklenmiştir. Uygulanan elektrik alan bu yüklü iyonlarda bir yer değişimine, bu değişim ise bir elektriksel dipole neden olurlar. Böyle iyonik kristallerde elektrik alan uygulanması ile katyonlar katoda anyonlar ise anoda doğru elektrostatik etkiden dolayı hareket eder. Bu esnada elektron bulutları da etkileşime girer ve elektronik dipole neden olur. Bu olay dielektrik malzemelerin elektronik polarizasyon olarak tabir edilir ve birim alanda depolanan elektrik dipollerin sayısına eşittir(C/m^2).



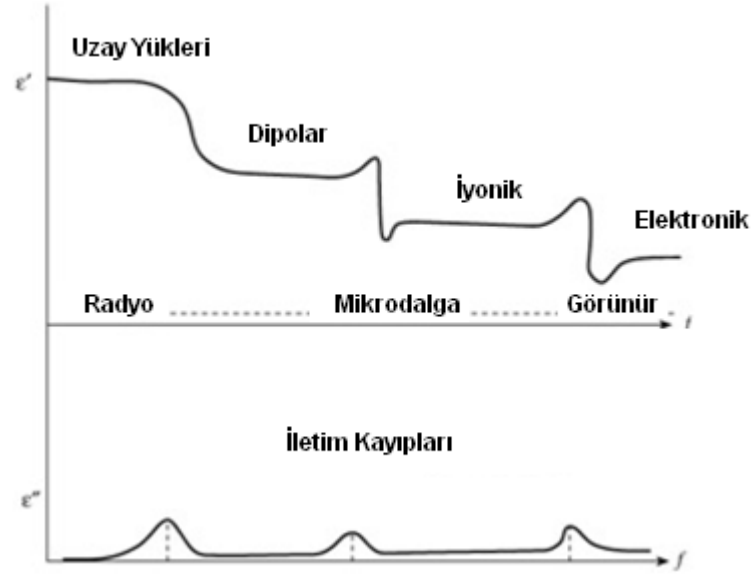
Şekil 2.1. Elektrik alan altında yüklü iyonlardaki yer değiştirme.

2.1.1 Polarizasyon Mekanizmaları ve Frekansın Etkisi

İdeal bir dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında uzun mesafe yük taşıma yerine kısa mesafe yük taşımalar meydana gelir. Buna malzemenin polarizasyonu denir [Uchino, 2000].

Bu yük taşımaları çeşitli polarizasyon mekanizmaları ile açıklanabilir. Bu mekanizmalar; elektronik polarizasyon, oryantasyon (dipolar) polarizasyon, uzay yükleri polarizasyonu ve atomik (iyonik) polarizasyondur (Şekil 2.3) [Richerson, 1990].

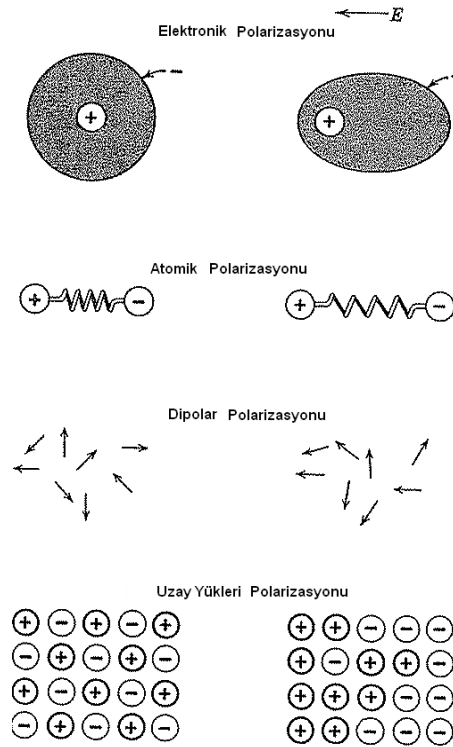
Atomik polarizasyon tüm malzemelerde olurken burada elektron bulutunun kısa mesafeli hareketi söz konusudur. Bu polarizasyon mekanizması 10^{15} Hz'e kadar malzemenin dielektrik sabitine katkıda bulunur. Elektronlar, hafif olmaları ve hareket kabiliyetlerinin yüksek olmaları nedeniyle bu frekansa kadar uygulanan elektrik alanı takip edebilirler. İyonik malzemelerde buna ek olarak katyonların ve anyonların hareketi vardır. Elektrik alanın etkisiyle anyon ve katyonların zıt yönde yer değiştirmesine bağlı olarak iyonik polarizasyon oluşur. Anyon ve katyonların yer değiştirmesi dipol momentlerin oluşmasına neden olur. Sadece bünyelerinde iyonik bağ bulunduran malzemelerde iyonik polarizasyon görülebilir. Elektronlarla karşılaştırıldığında kütle artışı olduğundan ivmelenme zordur. 10^{13} Hz frekansa kadar dielektrik sabitine katkı sağlarlar. Su gibi dipolar malzemelerde dipolar moleküllerin hareketi ile de başka bir polarizasyon mekanizması eklenir. Bu tür malzemelerde, kalıcı dipol momentin uygulanan elektrik alanının yönüne paralel olacak şekilde yön değiştirmesi ile dipolar polarizasyon oluşur. 10^9 Hz frekans aralığına kadar olan bölgede dielektrik sabitine katkıda bulunurlar. Son olarak uzay yükleri polarizasyonunda yük taşıyıcı iyonların belirli bir engelle karşılaşınca kadar hareketi söz konusudur. Uzay yükleri 10^4 - 10^5 Hz aralığında dielektrik sabitine katkı sağlar. Ferroelektrik malzemelerdeki yüksek polarizasyonda bütün bu mekanizmalara ek olarak domain duvarlarının da hareketi eklenir. Elektrik alan ile domain duvarlarının hareketi polarizasyona çok büyük etki eder, bu yüzden ferroelektrik malzemelerin dielektrik sabitleri çok yüksektir. Domain duvarlarını hareketinin PZT malzemesinin dielektrik sabitine katkısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir [Solymar, 1993].



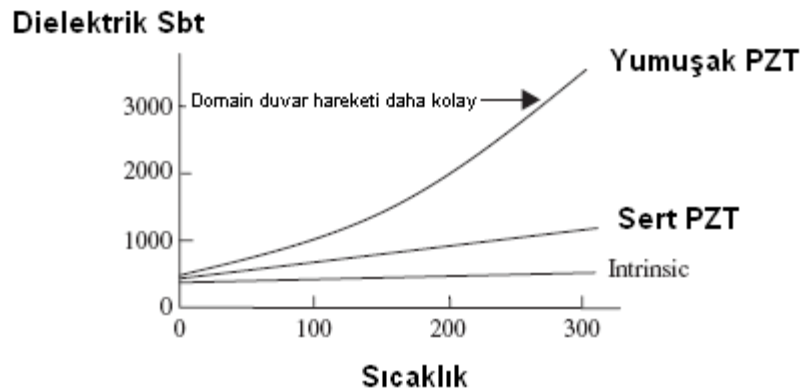
Şekil 2.2. Polarizasyon mekanizmalarının frekansla değişimi [Newnham R.E.,2006].

Artan frekanslarda dielektrik sabitinde ani bir düşme görülürken iletim kayıplarında ise ani bir artış görülmektedir. Bazı durumlarda belli frekansta bu kayıplar en yüksek düzeye ulaşır. Bunun nedeni; kristallerin bağlanma enerjilerinden dolayı sahip oldukları doğal rezonans frekansı ve bir elektromanyetik dalgadan dolayı bu frekansta malzemenin en yüksek düzeyde enerji transfer etmesidir (Şekil 2.2) [Solymar, 2004].

Bunlara ek olarak, dielektrik sabitini frekansın bir fonksiyonu olarak incelediğimizde, çeşitli polarizasyon mekanizmasının belirli bir frekans değerleri aralığında gerçekleştiği gözlemlenebilir. Elektronlar çok küçük bir kütleye sahip oldukları için görünür ışık frekansların da bile elektrik alanı takip edebilmektedirler. İyonlar elektronlara göre binlerce kat ağır olmalarına rağmen kızıl ötesi frekanslarda elektrik alanı takip edebilmektedirler. Özellikle katı ve sıvıdaki moleküller çok daha ağırlardır. Bu durum kHz mertebesindeki frekanslar veya daha düşük frekanslarda görülebilmektedir. Buradan çıkan sonuç elektrik alan ile etkilenecek parçacık boyutu o polarizasyon mekanizmasının gözleneceği frekansı etkilemektedir. Dielektrik sabitinin sanal (ϵ'') ve gerçekte (ϵ') olmak üzere iki tane bileşeni Şekil 2.2 ' de frekansa bağlı olarak verilmiştir [Newnham, 2005].



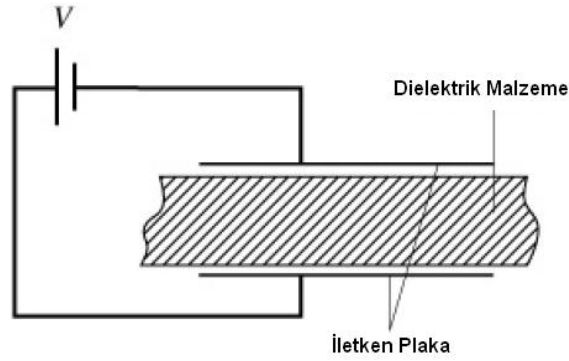
Şekil 2.3. Polarizasyon mekanizmaları (a) elektronik (b) iyonik (c) dipolar (d) uzak yükü [Kingery, 1976].



Şekil 2.4. Katkısız ve katkılı PZT 'nin sıcaklığa göre dielektrik sabitinin değişimi [Newnham, 2005].

Sert PZT 'ler Fe^{3+} gibi acceptor iyonlar ile katkılandırılırken yumuşak PZT 'ler Nb^{5+} gibi verici iyonlarla katkılandırılmaktadır. Şekil 2.4'te katkılandırmanın dielektrik sabitine etkisi görülmektedir. Bu katkılandırmaların hepsi domain duvarının hareketini kısıtlayıcı veya teşvik edici rol oynarlar.

2.1.2 Dielektrik Sabiti



Şekil 2.5. Şematik kapasitör sistem gösterimi.

Bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme kabiliyeti dielektrik sabiti “K” adı verilen katsayı ile ölçülür ve bu katsayı malzemeye bağlı olarak değişir. Dielektrik yer değiştirme:

$$D = \epsilon.E \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir. Burada:

D: Dielektrik yerdeğiştirme (C/m^2), ϵ :Elektriksel geçirgenlik (F/m), E:Elektrik alan (V/m)’dır.

Dielektrik sabit (K) ise;

$K = \epsilon / \epsilon_0$ olarak hesaplanır. Burada ϵ_0 vakumun geçirgenliği kabul edilip $8,85.10^{-12}$ F/m ’ye eşittir. Dielektrik yerdeğiştirme (D) elektrotlarda biriken yüke yönelimlerden oluşan polarizasyonun eklenmesiyle hesaplanır.

$$D = \epsilon_0.E + P \quad (2.2)$$

Bir elektrik alan Şekil 2.5’de belirtildiği gibi iki iletken düz plakaya uygulandığında, bir plaka negatif diğeri ise pozitif yüklenir. Bu elektrik alan iletken plakalar arasında bulunan malzemede polarizasyona neden olur. Hesaplama kolaylığı açısından her malzemenin dielektrik katsayısı, boşluğun dielektrik katsayısına oranlanır ve ortaya çıkan yeni katsayıya bağlı dielektrik katsayısı “K” denir. Vakumun dielektrik sayısı 1 olarak hesaplanır ve birçok gazın dielektrik sabiti de

genelde 1 olarak alınır. Bağıl dielektrik katsayısı ile dielektrik katsayı arasında bağıntı Eşitlik 2.3’de verilmiştir.

$$K = \frac{t \times C}{\epsilon_0 \times A} \quad (2.3)$$

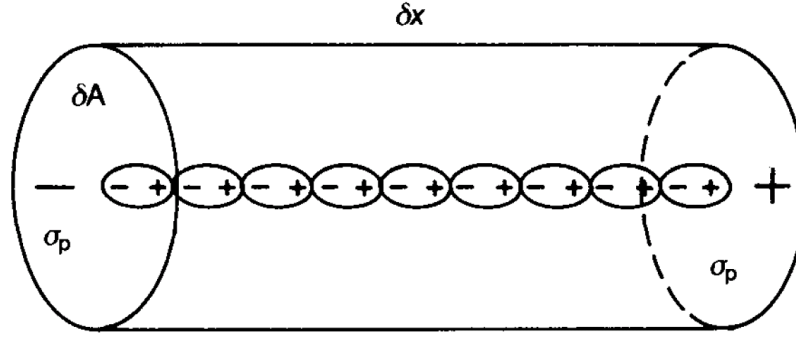
olarak ifade edilir. Burada:

K : Bağıl Dielektrik katsayısı, **t** : Elektrotlar arasındaki mesafe (m), **C** : Kapasitans (F), **A** : Elektrotların yüzey alanı (m²) ‘dır.

Yukarıda verilen eşitlikle kapasitans miktarı ölçülen bir malzemenin dielektrik sabiti hesaplanabilmektedir. Çok yüksek elektrik alanlar uygulanırsa dielektrik malzeme içindeki elektronlar iletim bandına geçmeye zorlanırlar ve dielektrik boşalım olabilir (dielectric break-down). Dielektrik mukavemet yalıtkan malzemelerin karakteristikleri arasındadır ve bir malzemenin yalıtkanlığını yitirip bozulduğu gerilim noktası yalıtkanlar için önemli bir göstergedir. Kapasitör belirlenenin üzerinde bir elektrik alan uygulanırsa malzemede iletkenlik sağlanır ve kapasitör işlevsiz hale gelir [Arnau, 2008].

Malzemelerin dielektrik sabitleri çok geniş bir değer aralığında olmaktadır. Düşük yoğunluklarından ötürü gazların dielektrik sabitleri birden çok az büyüktür. Atmosferde havanın dielektrik sabiti 1,0006’dır. Çoğu yaygın seramik ve polimer için dielektrik sabiti 2 ila 10 arasında değişmektedir. Bu düşük yoğunluklu malzemeler genellikle kovalent bağlıdır. NaCl ve Al₂O₃ gibi iyonik bağlı malzemelerin dielektrik sabitleri genellikle 6 ila 10 arasında değişir. Yüksek dielektrik sabitine sahip BaTiO₃ gibi piezoelektrik malzemeler dipollerin yönlenmesi veya ferroelektrik faz dönüşümleri gibi bir takım özel polarizasyon mekanizmalarına sahiptirler [Newnham, 2005].

Elektrik alan sonucu malzemenin yüzeyinde yükler birikir. Bunu Şekil 2.6’deki gibi bir dipolar prizma olarak düşündüğümüzde, hacmin içindeki dipoller ölçülemez fakat ama yüzeyde biriken yükleri ölçülebilir.



Şekil 2.6. Polarize olmuş numunenin temsili şekli.

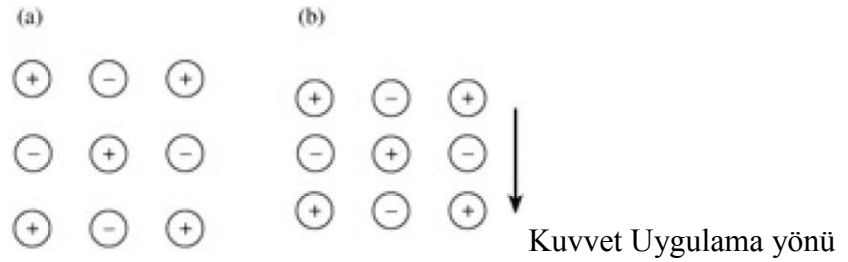
2.2. Piezoelektrikler

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte piezoelektrik malzeme sektörü milyarlarca dolarlık bir pazar haline gelmiştir. Bu sektör çok geniş teknikler gerektirmektedir. En çok kullanıldığı pazarlar arasında bilişim, endüstriyel otomasyon, tıbbi görüntüleme, trafik kontrol ve savunma sanayi ön sıralarda yer almaktadır [Heywang et al., 2008].

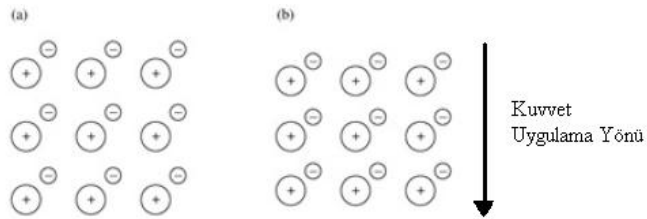
“Piezo” kelime anlamı olarak Yunanca bir kelime olan “piezien” ’den gelip, basınç anlamına gelir. Piezoelektrik malzemeler uygulanan elektrik alan ile bir şekil değişimi ve uygulanan basınç ile bir elektrik üreten malzemelerdir. Bu ters dönüşümlü etki ilk olarak Pierre ve Jacques Curie tarafından kuartz ve rochelle tuzu gibi kristallerde 1880’de keşfedilmiştir [Kao, 1975]. Tüm malzemeler elektrik alana maruz bırakıldıklarında boyutlarında ufak değişimler gösterirler. Eğer bu değişim sonucunda meydana gelen gerinim, uygulanan elektrik alanın karesi ile orantılı ise bu durum elektrostriktif etki olarak bilinir. Bazı malzemeler ise tam tersi bir etki gösterirler. Bu tür malzemelerde ise uygulanan mekanik bir etki sonucu elektriksel polarizasyon oluşur [Moulson, 1990]. Piezoelektriklikte mekanik bir gerilme sonucu bir elektriksel yönelme oluşuyorsa buna düz piezoelektrik etki denir. Uygulanmış bir elektrik alan sonucu oluşan bir mekanik bir gerinim oluşur ve buna da ters piezoelektrik etki denir.

32 sınıf tek kristal malzemedan 11 tanesi simetri gösterir ve polar değildir. Bunlara uygulanan bir gerilim iyonların simetrik olarak yer değiştirmesi ile

sonuçlanacağı için net bir dipol momenti oluşmaz. Diğer 21 kristal sınıfı simetriye sahip değildir. Bunlardan 20 tanesi piezoelektrik etki gösterir. Temelde malzemenin piezoelektrik özellik göstermesi için simetri merkezine sahip olmaması gerekmektedir. Şekil 2.7’de verilen simetri merkezine sahip bir kübik kristale bir mekanik etki uygulanırsa boyutları değişecektir fakat net bir elektrik dipol oluşmayacaktır. Fakat şekil 2.8’de verilen simetri merkezine sahip olmayan bir kristale mekanik kuvvet uygulandığında, merkezdeki pozitif ve negatif yüklü iyonlar yer değiştirir ve bir dipol momenti oluşur.



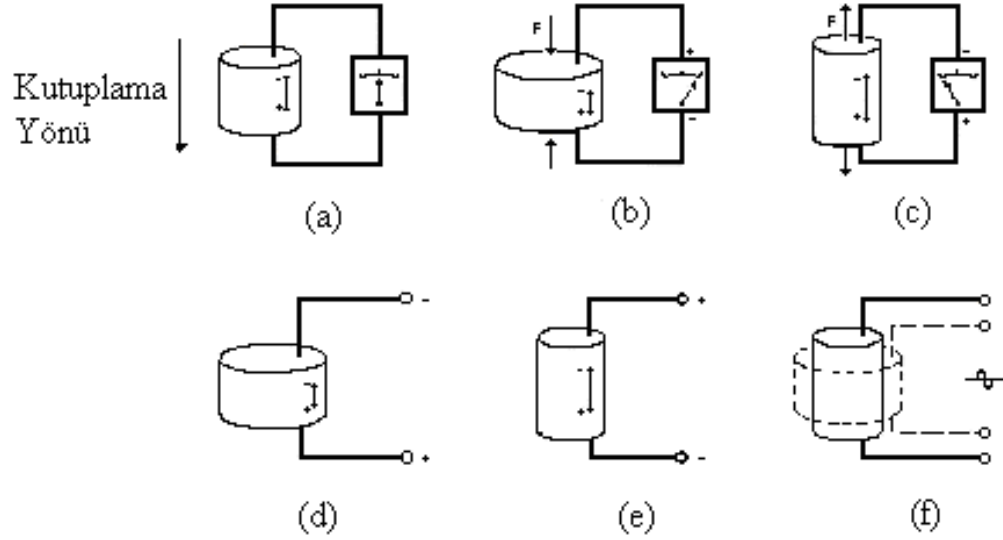
Şekil 2.7. Simetrik kristalde (a) Kuvvet uygulanmamış (b) kuvvet uygulanmış gösterimi[Solymar, 2004].



Şekil 2.8. Simetrik olmayan kristalde (a) Kuvvet uygulanmamış (b) Kuvvet uygulanmış gösterimi[Solymar, 2004].

Eğer her iki yüzü elektrotlanmış ve kutuplanmış bir piezoelektrik numunenin üzerine, Şekil 2.9(b)’de belirtilen yönde bir basma kuvveti uygulanırsa, devreden geçici bir akım devreden geçişi meydana gelir. Şekil2.9(c) belirtilen yönde bir çekme kuvveti uygulandığında ise devreden ters yönde bir akım geçişi gerçekleşir. Aynı piezoelektrik numuneye uygulanan bir elektrik alan, elektrik alanın uygulandığı yöne göre kristal yapıda artı veya eksi yönde bir gerinime yol açar(Şekil2.8(e,f)).

Polarizasyondaki değişime eşlik eden düz piezoelektrik etkide kristal yüzeyinde oluşan yüklerle belli olur.



Şekil 2.9. Piezoelektrik etki [Buchanan, 1991].

Genel anlamda uygulanan elektrik alan her zaman malzemenin geometrik şeklinde bir mekanik değişime neden olur. Çünkü madde yüklü bir çekirdek ve bunun etrafındaki elektron bulutlarından oluşmaktadır. Uygulanan elektrik alanla oluşan polarizasyon yük dağılımında bir değişime ve mekanik bir değişime neden olur. Oluşan bu davranışa elektrositriktif etki denir ve temel olarak elektrostriktif etki [Kao, 2004]:

$$\chi = QP^2 \quad (2.4)$$

olarak ifade edilir. Burada:

Q: Elektrostriktif katsayısı, χ : gerinim, P: dielektrik yerdeğiştirmedir.

ϵ_r değeri 1 den çok büyük malzemeler için P, yaklaşık olarak D'ye yakın bir değer alır. Üstteki denklem 2.4 eşitliği şeklinde değiştirilebilir.

$$\chi = QP^2 = Q\epsilon^2 E^2 \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir.

2.2.1 Piezoelektrik Malzemelerde Elektrik Alana Bağlı Gerinim Davranışı

Piezoelektrik malzemeler 3 farklı şekilde bu şekil değişimini meydana getirirler: Piezoelektrik, elektrositriktif ve faz değiştiren.

Katkılı kurşun zirkonat titanat malzemeler ilk gruba girerler. Lantanum katkılı PZT’de bu malzemelerin başında gelmektedir. Elektrik alana bağlı gerinim değişimi Şekil 2.10(a)’da gösterildiği gibidir. Uygulanan elektrik alan küçük olduğu zaman, eşitlik 2.6 uyarınca, uyarılan gerinim bu elektrik alanla orantılı bir biçimde değişmektedir. Fakat bu elektrik alanı 1kV/cm’den büyük olacak bir şekilde artırınca, gerinim eğrisi lineerden sapar ve polarizasyon uyumsuzluğuna bağlı olarak histeritik bir davranış gösterir. Bu tarz malzemelere yeni örneklerden biri de baryum kalay titanat (BST) malzemesidir. BST’nin yararlı özelliği onun ilginç elektrik alan gerinim grafiğinden gelmektedir. Burada domain yönlenmeleri sadece düşük elektrik alanlarda meydana gelmektedir. Buradan sonra elektrik alanla lineer bir şekilde gerinimde değişim gözlemlenir.

$$\chi = d.E \quad (2.6)$$

olarak ifade edilir.Burada:

χ : Gerinim, d: Piezoelektrik sabit, E: Elektrik alandır.

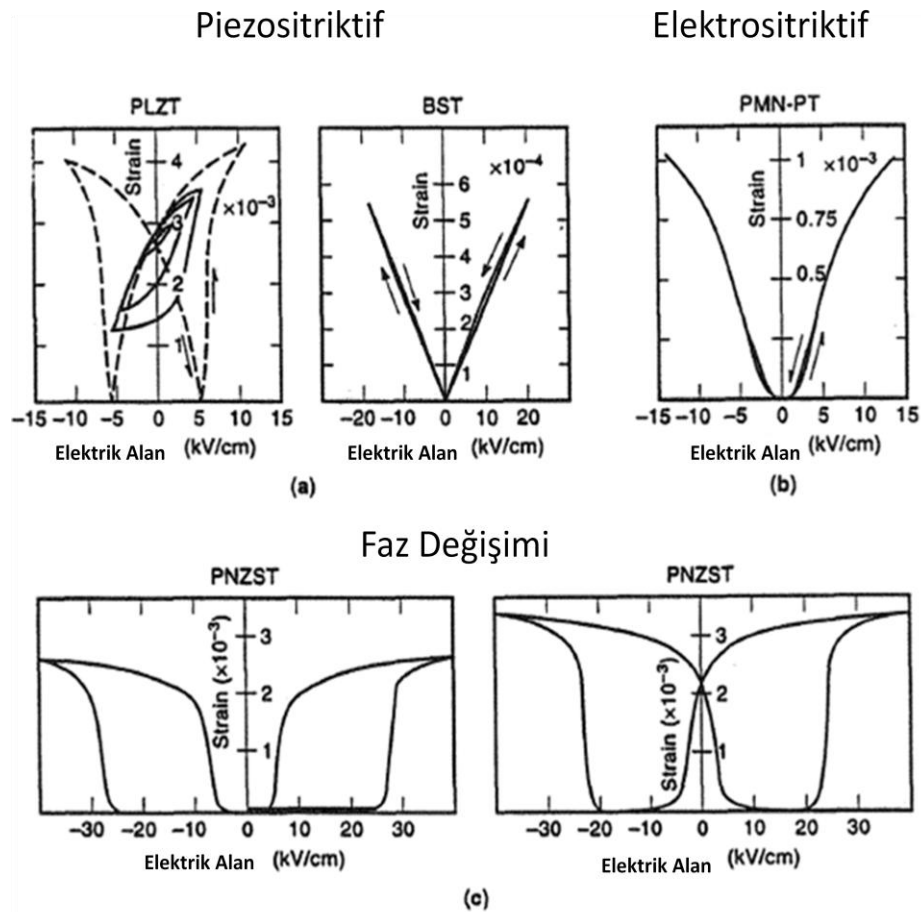
İkinci grupta ise elektrositriktif etki temelli bir davranış gözlemlenir. Bu gruptaki malzemelere kurşun mangan niyobat (PMN) örnek verilebilir. Denklem 2.6’da verilen elektromekanik bağdaşma etkisi gözlenen malzemeler, Şekil 2.10(b)’de görüldüğü gibi oldukça yüksek bir gerinim gösterebilirler.

$$\chi = ME^2 \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir.Burada:

χ : Gerinim, M: Elektrositriktif katsayı, E: Elektrik alandır.

Üçüncü grup malzemelerde ise faz değişimine bağlı bir gerinim açığa çıkmaktadır. Bu tür malzemelerde ferroelektrik antiferroelektrik fazlarının polarizasyonla değişimi mevcuttur. Şekil 2.10(c)'de PZT temelli bir sistem olan kurşun niyobyum zirkonyum kalay titanat (PNZST) malzemesine ait gerinimin elektrik alanla değişimi verilmektedir. Diğer tarz gerinimlere göre daha fazla bir şekil değişimi mevcuttur. Şekil 2.10(c)'de soldaki şekil gibi verilen bir üçgen şekilli bir gerinim eğrisi, döngü sırasında oluşan iki açık/kapalı durumundan ötürü dijital yerdeğiştirme transducer olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.10(c)'de sol tarafta verilen eğri ise; ferroelektrik faz bir kere uyarıldığı zaman malzeme elektrik alan olmasa bile ilk ferroelektrik fazı kalıcı olarak kalır. Bu sayede şekil bellekli malzemelerde kullanılabilir. Sahip olduğu şekil belleğini yok etmek için ise ters yönlü bir elektrik alan uygulanabilmektedir [Uchino, 2000].



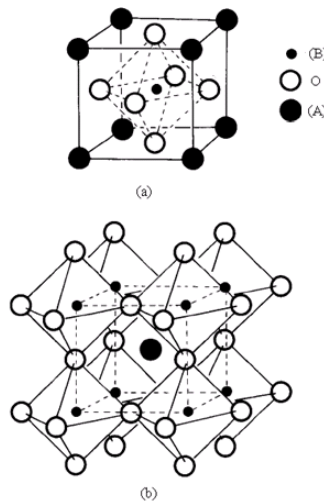
Şekil 2.10. Seramiklerde elektrik alan etkisinde gerinim değişimleri, (a) Piezositriktif PLZT ve BST, (b) Elektrositriktif PMN, faz değıştiren PNZST [Uchino, 2000].

2.3. Ferroelektrik Davranış

Ferroelektriklik dielektrik malzemelerin en önemli özelliklerinden biridir. Ferroelektrik özellik gösteren malzemeler, belli bir sıcaklık aralığında, kendiliğinden tersinir bir polarizasyon gösteririr. Ferroelektrikler piezoelektrik malzemelerin bir alt sınıfıdır. Bu malzemeler elektrik alan sıfır olduğunda dahi kendiliğinden bir polarizasyona sahiptir. Uygulanan elektrik alan etkisi ile sahip oldukları bu kendiliğinden polarizasyon yeniden yönlendirilebilmektedir [Kao, 2004].

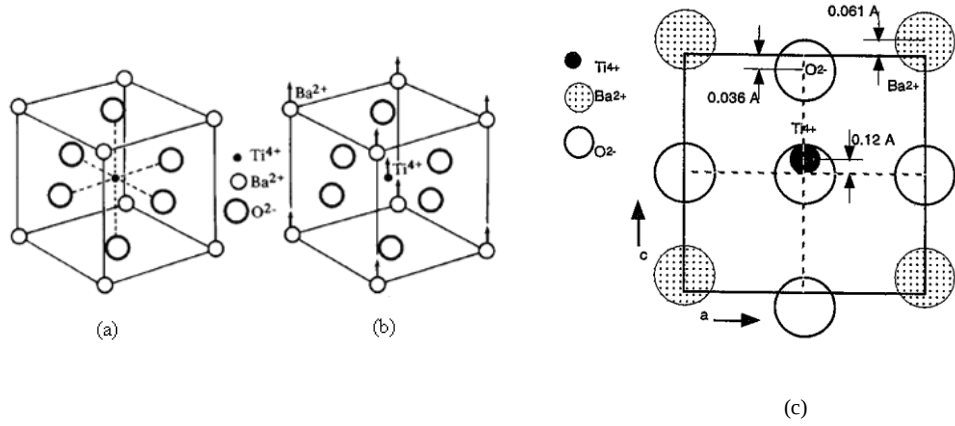
2.3.1 Perovskit Yapı

Birçok önemli piezoelektrik malzeme, ABO_3 kimyasal formülü ile gösterilen perovskit yapıya sahiptir. Burada O oksijen olup, A ve B ise katyonları temsil eder [Smolenskii et al., 1984]. A atomları birim hücrenin köşelerine, oksijen atomları ise birim hücrenin yüzeylerine yerleşmiş şekilde bulunur (Şekil 2.11-a). B atomları ise oksijen atomlarının oluşturduğu boşluğa, birim hücrenin merkezinde yerleşir. Bazen, kübik model polihedral olanın yerine geçebilir. Her B katyonunu çevreleyen O anyonları oktahedron noktalarını oluşturmak için birbirlerine yakın bir şekilde bağlanmıştır. Böyle bir modelde temel yapı birimi, bir A katyonu etrafında sekiz köşesi paylaşılmış oktahedron grubunu oluşturur (Şekil 2.11-b).



Şekil 2.11. Perovskit kristalin temel yapısına ait iki eş gösterim.

Perovskit yapıda kristalleşen ferroelektriklerden baryum titanat (BaTiO_3) örnek olarak incelendiğinde baryum atomları kristal kafesin köşelerine yerleşmişlerdir. Oksijen atomları kristal yapıda yüzey merkezlerinde yerleşmişlerdir. (Şekil 2.12). hacim merkezinde Ti^{+4} iyonları ile birim hücre simetrik kübik yapıdadır.



Şekil 2.12. Perovskit kristal yapısının (a) Curie sıcaklığının üzerinde, (b) oda sıcaklığında birim hücre ve (c) oda sıcaklığında kristal kesit görüntüsü [Xu et al., 1991, Uchino, 2000].

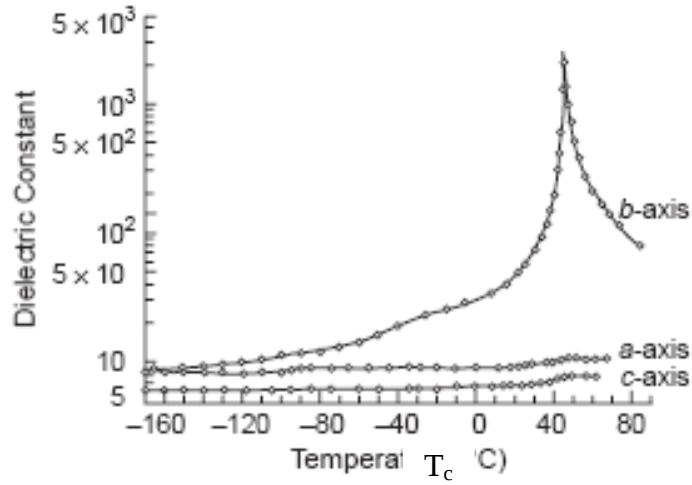
2.3.2 Faz Geçişi ve Curie (T_c) Sıcaklığı

Ferroelektrik özellik malzemelerde belli sıcaklıklar arasında gözlemlenir. Curie sıcaklığı denen bir sıcaklık (T_c) üzerinde ferroelektrik kendiliğinden polarizasyon yok olur ve paraelektrik (normal dielektrik) davranış gözlemlenir. Çoğu ferroelektrik malzeme uygulanan elektrik alan kuvveti ve sıcaklık altında yüksek dielektrik geçirgenlik gösterir. Bu geçirgenlik curie sıcaklığında bir maksimum noktaya ulaşır. Curie sıcaklığının üstüne çıkıldıkça geçirgenlik Eşitlik 2.8’te verilen “Curie-Weiss” yasasına göre düşme gösterir. Eğer birden çok ferroelektrik faz varsa, kristalin ferroelektrik bir fazdan diğerine dönüştüğü sıcaklık geçiş sıcaklığıdır. [Nettleton, 1971].Curie-Weiss yasasına göre:

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - \theta_c} \quad (2.8)$$

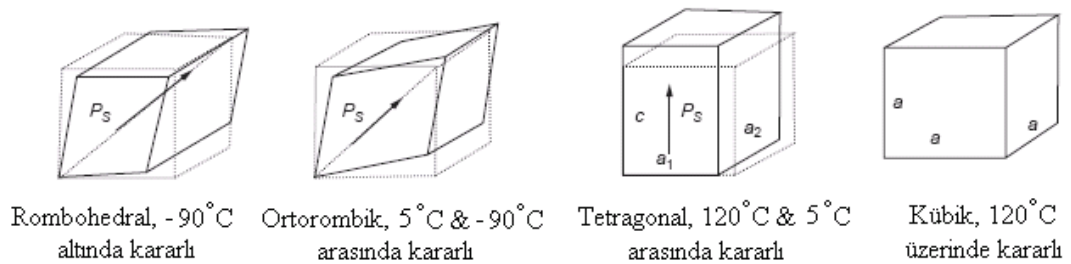
olarak ifade edilir. Burada:

A: Malzemeye bağı katsayı, θ_c : Curie sıcaklığına yakın bir sıcaklık, ϵ_r :Dielektrik sabiti'dir.



Şekil 2.13. Trigliserin sülfat tek kristali için dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimi[Kao, 2005].

Örneğin, BaTiO_3 kristali için Curie sıcaklığı 120°C olup bu sıcaklığın üzerinde kristal kübik yapıdadır (Şekil 2.14). 120°C 'nin altında ise kristal yapının deforme olmasıyla O^{2-} iyonlarına göre Ba^{+2} ve Ti^{+4} iyonları yer değiştirmiştir. 120°C ve 5°C arasında yapı tetragonal olup kendiliğinden polarizasyon yönü tetragonal yapının c eksenini boyundadır. Yaklaşık 5°C ' de ise tetragonal birim hücresi. Bu yapı 5°C ve -90°C arasında kararlı olarak kalır. Benzer olarak, yaklaşık -90°C 'de, tetragonal olan yapı birim hücrenin hacim köşegenleri doğrultusunda uzamasıyla rombohedral yapıya dönüşür.



Şekil 2.14. BaTiO_3 kristalinin sıcaklıkla kristal yapı değişimi.

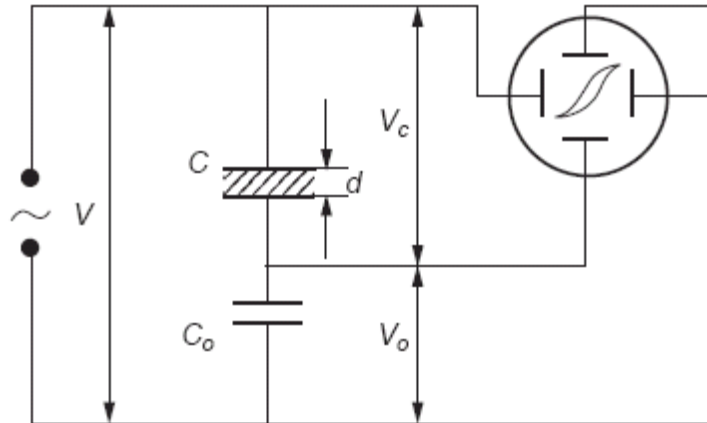
Bir ferroelektrik malzeme T_c 'nin altında elektrik alan ile yeniden yönlendirilebilen bir kendiliğinden polarizasyon. Bu Curie sıcaklığının üzerinde artık ferroelektrik davranış yerine lineer bir dielektrik davranış gösterir. Ferroelektriklerin en göze çarpan özelliği olan histerisiz ise, uygulanan elektrik alana karşılık oluşan polarizasyonda bir lineer ilişki olmamasından kaynaklanmaktadır. Bunu ölçmenin en genel yolu Sawyer-Tower metodudur.(Şekil 2.15) Burada C ile gösterilen kapasitans olup, ferroelektrik seramikten oluşur. C_o ise referans kapasitansdır. Numune üzerindeki voltaj malzemeyi doymuş polarizasyona ulaştırmaya yeterli olmalıdır. Bu sayede elde referans malzemenin polarizasyon voltajına oranlanabilmelidir.

$$V_0 = \frac{A.P}{C_o} \quad (2.9)$$

Formülde A ile belirtilen numunenin alanıdır. Uygulanan voltaj (V) genelde düşük frekanslı bir alternatif akım kaynağından sağlanır. Bundan dolayı numuneye uygulanan elektrik alan;

$$F = Vc/d = (V - V_0)/d_0 \quad (2.10)$$

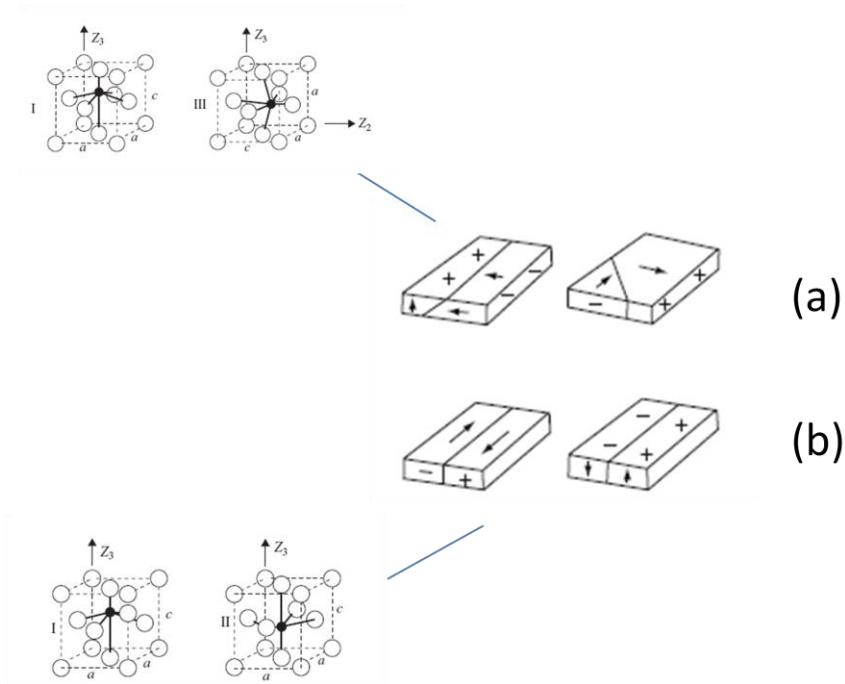
olur.



Şekil 2.15. Tipik bir Sawyer- Tower devresi [Kao C.,2005].

2.3.3 Domain ve Domain Duvarı Hareketi

Genel formülü ABO_3 olan bir perovskit ferroelektrik bir kristalde Curie sıcaklığının altında B atomları belirli bir doğrultuda yönelme gösterir. Buna bağlı olarak her bir birim kafeste bir tane dipol momenti oluşur. Aynı yönde yönelmiş dipollerin oluşturduğu bölgeye “Domain” adı verilir. Bir tane kristal içerisinde birden fazla domain bulunabilir. Ferroelektrik malzemelerin en çok görülen mikro yapısal özelliği domainlerin varlığıdır. Ferroelektrik kristaldeki domain sınırları, farklı yöndeki yönelmiş domainlerin ayrıldığı sınır olarak tanımlanabilir. Dış bir kuvvetin yokluğunda meydana gelen bir faz geçişi olduktan sonra, kristal domain adı verilen çeşitli bölgelere bölünür. Bu bölgelerdeki polarizasyon miktarı eşit olurken, polarizasyon yönelimleri farklıdır. Domainlerin oluşmaları kristalin serbest enerjisinde bir artışa neden olur. Bu domainleri ayıran sınırlara domain duvarı adı verilir.

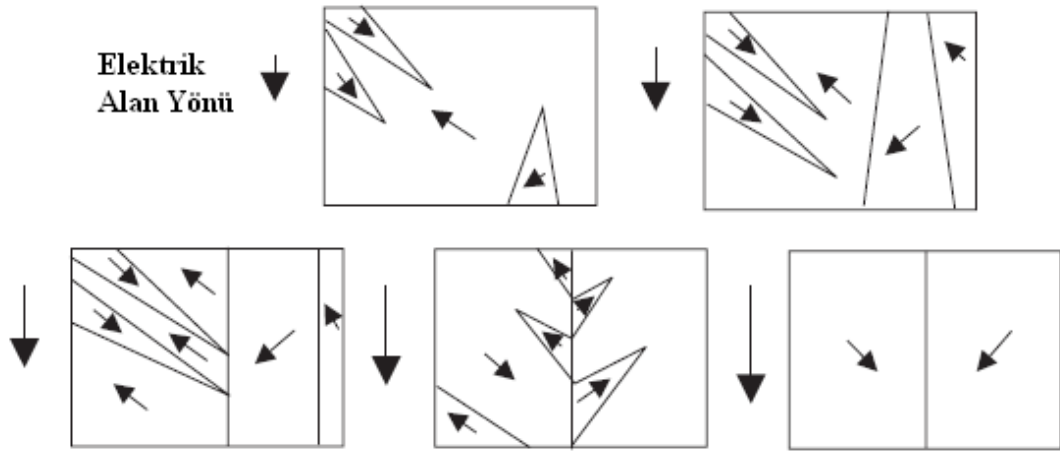


Şekil 2.16. (a) 90° 'lik domain sınırları, (b) 180° 'lik domain sınırları.

Şekil 2.16(a)'da ve Şekil 2.16(b)'de 90° 'lik ve 180° 'lik iki farklı domain sınırı bu sınırlar içindeki birim hücrelere ait $[001]$ ve $[00\bar{1}]$ doğrultuları gösterilmiştir.

Böyle durumlarda domain duvarları ferroelastik davranış göstermezken, ferroelektrik davranış gösterirler. Burada 180° 'lik duvarlarda bir gerinim değişimi olmayacağı için, duvar hareketleri gerinimdeki uyumsuzluklarla kontrol edilmektedir. Şekil 2.16(b)'da görüldüğü gibi 180° 'lik tane sınırlarında önemli oranda bir polarizasyon meydana gelir [Newnham, 2005].

Bir ferroelektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında, rastgele yönelmiş dolayısıyla net bir polarizasyona sahip olmayan domainler Şekil 2.17'de belirtilen şekilde elektrik alan doğrultusunda hareket etmeye başlar.



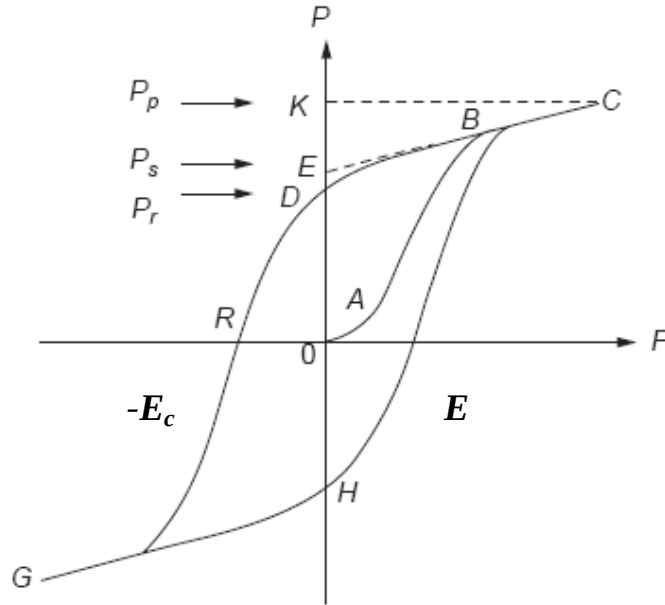
Şekil 2.17. Elektrik alan altında domain duvar hareketleri [Newnham E., 2005].

2.3.4 Histerisiz Döngüsü

Ferroelektrik malzemenin elektrik alan karşılığında meydana gelen polarizasyon-elektrik alan histerisiz grafiği incelendiğinde, düşük elektrik alanlar altında polarizasyon lineer bir şekilde artar. Çünkü uygulanan elektrik alan domain yapısında bir polarizasyona neden olacak kadar büyük değildir (OA arası). Nispeten daha yüksek elektrik alan olan AB arasında, polarizasyon artan elektrik alan ile birlikte lineer olmayan bir şekilde artış gösterir. Burada domainler elektrik alan etkisiyle yönelmeye başlar. BC arasında yüksek elektrik alan etkisiyle polarizasyon bir doyuma ulaşır. Burada ise domainlerin çoğu elektrik alanla aynı yönde yönelmişlerdir. Elektrik alan azaltılırsa polarizasyon CBD ile gösterilen yolu izler. Histerisiz grafiğinin doğrusal kısmından lineer yaklaşımla sıfır olduğu anda eğrinin

polarizasyon eksenini kestiği nokta olan O-E kendiliğinden polarizasyonu (P_s) verir. Elektrik alanın sıfır olduğu noktada histerisiz eğrisinin polarizasyon grafiğini kestiği nokta “D” ise kalıcı polarizasyonu (P_r) verir. Polarizasyonun P_s ‘den P_p ‘ye olan lineer artışı normal indüklenmiş dielektrik polarizasyondan kaynaklanmaktadır. P_r , P_s ’den küçüktür çünkü uygulanan elektrik alan sıfır olduğunda bazı domainler oluşan gerinimden dolayı ilk pozisyonlarına dönerler. Dönen bu domainlerin net polarizasyona katkısının azalmasından dolayı P_r , P_s ’den küçüktür [Kao, 2004].

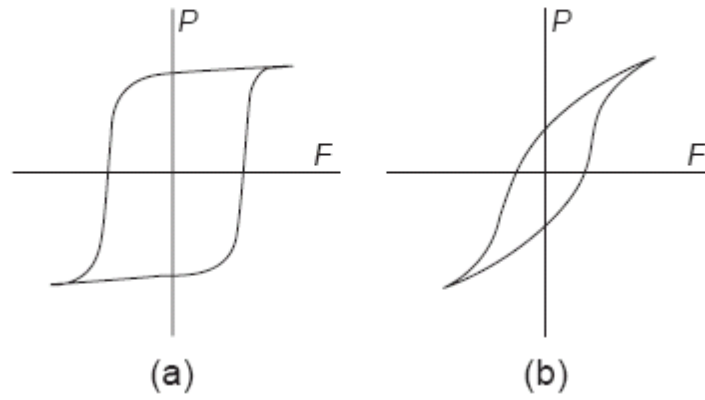
Alanın altında kalan alan polarizasyonun iki kere döndürülmesi için gerekli enerji verir. Elektrik alan sıfır olduğunda tek bir domain zıt doğrultularda iki tane kendiliğinden polarizasyon değeri bulunmaktadır.



Şekil 2.18. Tipik bir ferroelektrik malzemenin elektrik alan karşılığında polarizasyon grafiği [Kao, 2004].

Elektrik alanın yönü aksi yönde değiştirildiğinde polarizasyon azalacak, işaret değiştirecek ve yine belli bir elektrik alan değerinde doyuma ulaşacaktır (DRG eğrisi). R veya $-E_c$ büyüklüğü ile tanımlanan elektrik alan değerine zorlayıcı (coercive) alan (E_c) denir. E_c , polarizasyon değerini sıfıra getirmek için gerekli elektrik alanın büyüklüğüdür. C B D R G H B C eğrisine ise histerisiz döngüsü denir [Callister, 1997, Smolenskii, 1984].

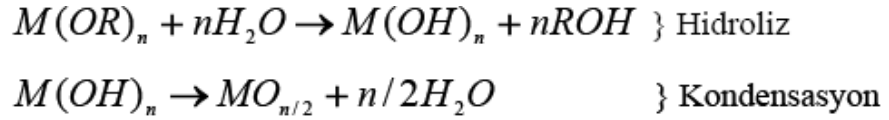
Genelde ferroelektriklik, çok kristalli malzemelerde rastgele tanelerin yönlenmesinden dolayı tek kristal malzemelere göre gerçekleşmesi daha zordur. Bu yüzden tek kristal polarizasyonu aniden değişmesinden dolayı Şekil 2.19(a)'daki gibi karesel histerisiz eğrisi görülür. Bununla beraber, çoğu seramik malzemelerde rastgele yönlenmiş kristallerden dolayı, polarizasyonun mekanizması yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple yuvarlak hatlı histerisiz eğrileri gözlenir. (Şekil 2.19(b)).



Şekil 2.19. (a) Tek kristal malzemenin histerisiz eğrisi (b) Çok kristalli malzemenin histerisiz eğrisi [Kao, 2004].

2.4 Sol-Jel Yöntemi

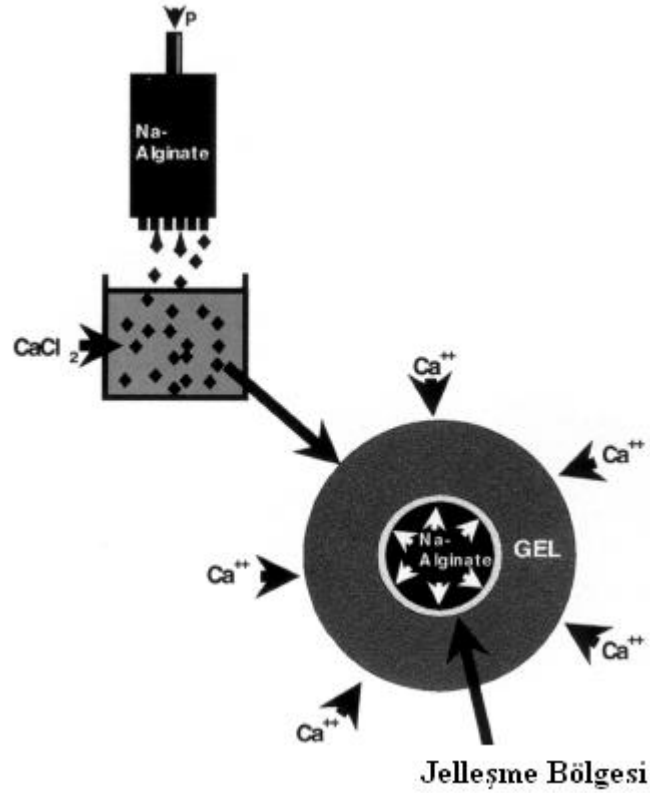
Sol-jel yöntemi öncü çözeltilerin geliştirilmesi ile başlamıştır. Yüksek çözünürlüğü olan kimyasal bileşenler, hidroliz ile kolaylıkla kimyasal olarak aktif hidroksitlere dönüşebilmektedirler. Bu kimyasal bileşenlerin malzeme hazırlama prosedürünün tekrarlanması esnasında kararlı olması gerekmekte ve nihai üründen kolaylıkla ayrıştırılabilmesi gerekmektedir. Metal alkoksitler ($M(OR)_n$), çok kolay ulaşılabilir olan ve pahalı olmayan alkollerden (ROH) üretilmiştir. Bu alkoksitler son derece zayıf asitler gibi hidroliz ve ısıtma işlemleri yoluyla kolayca yapıdan uzaklaştırılabilmektedir ve geriye sadece hidroksitler kalmaktadır [Sakka, 2005].



Kolloid, çökelen fazın tane boyunun çok küçük olduğu bu yüzden yer çekimi kuvvetlerinin göz ardı edilebilir olduğu fakat taneler arasında Van der Waals ve yüzey yükleri gibi kısa mesafe etkileşimlerinin mevcut olduğu bir süspansiyon çözeltisidir. “Sol” ise çözeltideki katı tanelerin kolloidal süspansiyonudur. Aerosol ise gene aynı şekildeki parçacıkların havadaki kolloidal süspansiyonudur. Bütün bu kolloid türleri polimer veya seramik üretimi için gerekli tanecik eldesinde kullanılabilir. Sol-jel prosesinde öncü çözelti çeşitli metal veya metaloid içeren kolloid ligantlar tarafından çevrelenmiştir.

Metal alkoksitler çok kullanılan öncü çözeltilerdir çünkü su ile çok hızlı tepkimeye girer. Bu reaksiyona hidroliz reaksiyonu denir. Bu reaksiyonda bir hidroksil iyonu metal iyonuna bağlanır. Reaksiyondaki R proton veya diğer ligandları temsil eder. ROH ise alkol molekülünü temsil eder. İki kısmen hidroliz olmuş molekül kondensasyon reaksiyonu ile birbirine bağlanır. Kondensasyon reaksiyonunda su veya alkol gibi bir küçük molekülü serbest bırakır. Bu tarz reaksiyon polimerizasyon prosesi ile büyüyerek devam ederler. Sol-Jel yönteminin avantajları aşağıda özetlenmiştir:

- 1- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- 2- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- 3- Toz boyutu mikron altında elde edilir.
- 4- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Bu da;
 - (a) Enerji tasarrufu sağlar.
 - (b) Uçma kayıplarını en aza indirir.
 - (c) Bulunduğu kapla reaksiyonu önler.
- 5- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- 6- İnce film gibi özel mamullere müsaittir.
- 7- Hava kirliliğine neden olmaz.



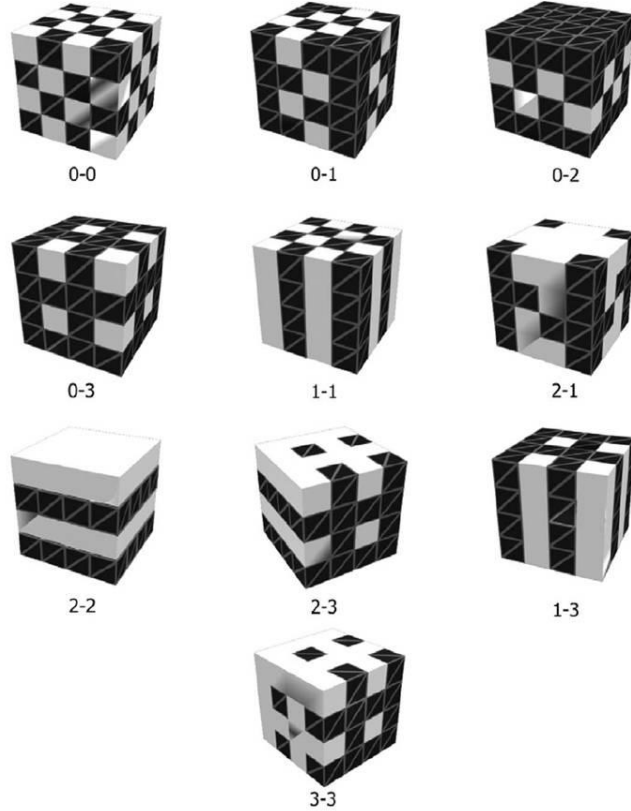
Şekil 2.21. Na alginate CaCl_2 içerisinde jelleşme gösterimi [Draget et al., 2005].

Alginate oluşumunda, hızlı ve geri dönüşümü olmayan çok değerlikli elementlerin bir bağlanma reaksiyonu gerçekleşir. Bu iki bileşimin karıştırılması nadiren homojen bir gel eldesi sağlar. En uygun karıştırma yöntemi düşük molekül ağırlığına sahip alginate ile düşük miktarlarda çapraz bağlayıcılarla karıştırmaktır. Burada difüzyonla çapraz bağ yapıcı iyonların (Ca^{+2} vb.) dışarıdan içeriye girmesine izin verilir [Draget et al., 2005].

2.6. Seramik-Polimer Kompozit Malzemelerde Bağlantı Biçimleri

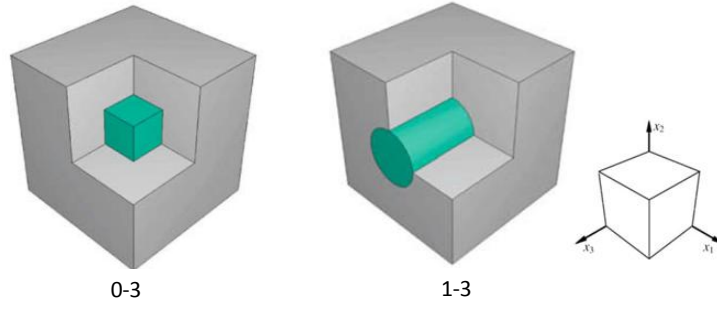
Kompozit malzemeler onu oluşturan bileşenlerinin en iyi yönlerini içerirken istenmeyen özellikleri en aza indirmeleri sayesinde mühendislikte tercih edilirler. Piezoseramik-polimer kompozitler üzerine olan çalışmalar 1970'li yılların sonlarında başlamış ve Newnham tarafından bağlantı biçimleri konulmuştur. En geniş çalışılan ve üzerinde durulan kompozit ise 1-3 piezokompozitler olmuştur [Alkoy et al., 2007].

Piezoelektrik seramik ve polimer matristen oluşan piezokompozitler şekil verilebilir özelliklerinden ötürü ilgi çekici malzemelerdir. İki fazlı olan bu malzemeler bağlanırlıklarına göre 10 farklı yapıya sahiptir. Bu yazımlarda temel alınan parametre üç boyutlu düzlemde matrisin veya seramiğin devamlılığıdır. Bunlar 2.22’de verilen 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 ve 3-3 kompozitlerdir.



Şekil 2.22. Kompozit malzemelere ait temsili modellemeler.

Bağlanırlık notasyonu kullanılırken, kompozit içerisindeki seramik parçacık ve polimer matrisin üç boyutlu uzayda sürekliliği dikkate alınır. Şekil 2.23’te 0-3 ve 1-3 kompozitlere ait iki adet temsili gösterim verilmiştir. 0-3 kompozitlerde seramik malzeme, herhangi bir yönde süreklilik göstermez. Buna karşılık seramik malzeme etrafındaki matris x_1 - x_2 - x_3 yönlerinde süreklilik gösterir. Diğer tarafta temsili resmi verilen 1-3 kompozit de ise, kompozit içinde bulunan seramik malzeme sadece x_3 yönünde yani tek yönde süreklilik gösterirken seramik etrafındaki matris ise x_1 - x_2 - x_3 yönlerinde, yani 3 yönde süreklilik gösterir [Zhang et al., 2010].



Şekil 2.23. 0-3 ve 1-3 kompozitlere ait temsili resimler.[Zhang et al., 2010].

2.7. Kurşun Zirkonat Titanat (PZT)

Perovskit kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı malzemeler piroelektrik, piezoelektrik, ferroelektrik, elastooptik, kimyasal kompozisyona bağlı olarak lineer ve kuadratik elektrooptik özellikler gibi çeşitli özellikler gösterir. Bu nedenden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. İnce fiber geometrisi sayesinde kolay üretimi hidrofon ve ultrasonik uygulamalar için PZT malzemesini ideal bir aday yapar [Dharmaraj et al., 2005].

1000⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda PZT fazı ayrışmaya başlar ve kurşun oksit buharlaşmaya başlar. Buda başlangıç kompozisyonunda bir değişmeye neden olur. Bu değişim ZrO_2 veya $ZrTiO_4$ gibi ikincil fazların oluşup yapı içerisine çökmesine neden olabilir. $PbTiO_3$ 'ce zenginleşmiş bir faz ortaya çıkar. Bu kurşun kaybı hem yoğunlaşma mekanizmasına etki ederken hem de elektriksel özellikleri değiştirmektedir. Bunun engellenmesi için kurşunca zengin bir atmosferde ısıtım işlemi yapılması gerekmektedir. En uygun malzeme $PbZrO_3 + ZrO_2$ karışımı uygun kurşun atmosferini sağlamaktadır [Heiber et al., 2007].

Piezoelektrik fiber kompozitler ise bazı uygulama alanlarında kütleli piezoelektrik malzemelerden daha çok avantaj sağlarlar. Bu kompozitler daha esnektir ve yoğunluğu daha düşüktür. Buda malzemenin elektromekanik özelliklerinin artırmaktadır. PZT'den yapılmış piezoelektrik seramikler günden güne daha fazla şekilde uygulamalarda kullanılmaktadır. 1-3 kompozitler ultrasonik transducer ve denizaltı sonar uygulamaları için geliştirilmiştir. Aktif fiber kompozitler ise (1-2 kompozitler-AFC) elektrotların arasına eş eksenli yerleştirilmiş

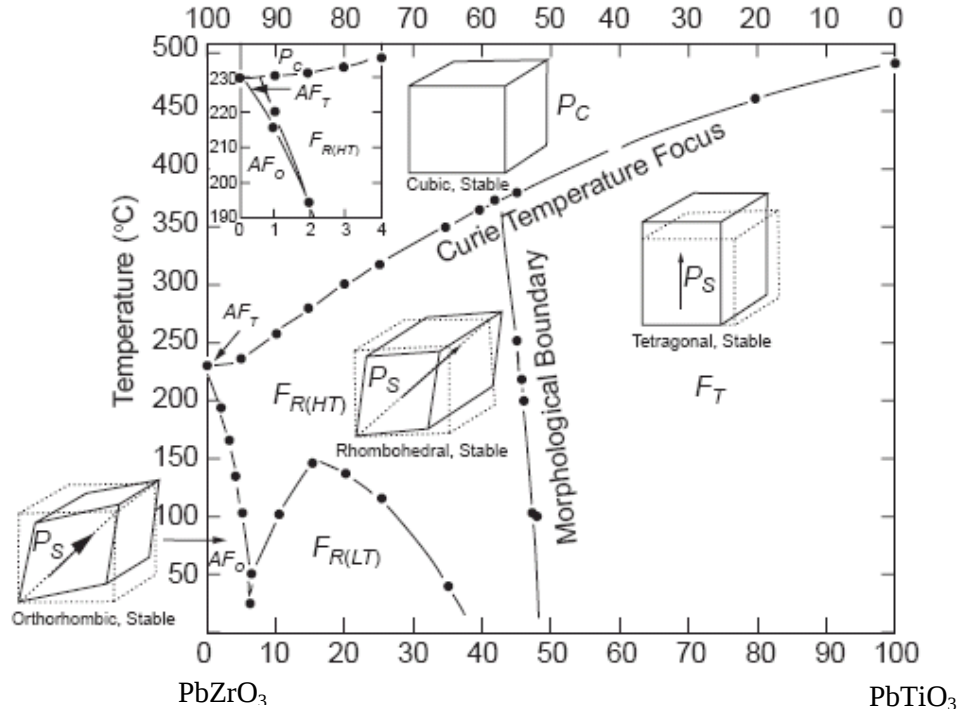
ve polimer içine gömülmüş piezoelektrik fiberlerden oluşmaktadır [Kornmann et al., 2004].

PZT alaşımları seramikler ailesine ait olup, kurşun titanat ve kurşun zirkonat fazlarının birbiri içerisinde çözünmesi ile elde edilir.(Şekil 2.24) BaTiO_3 'la aynı kristal yapısında yani perovskit yapıda kristalleşir. Bunun nedeni eşit sayıda çiftli valansa sahip (Pb^{2+}) ve dörtlü valansa sahip (Ti^{4+} ve Zr^{4+}) katyonlar içerir. Bu yüzden PZT'nin ferroelektrik özellikleri yakındır. Genel formülü $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ olarak yazılır. ($0 < x < 1$). Şekil2.24'deki faz diyagramına bakıldığında Curie sıcaklığı sistemin kompozisyonuna göre değişmektedir. Faz diyagramında 6 tane temel faz sınırı vardır. Bunlar:

- Kübik paraelektrik faz - tetragonal ferroelektrik faza faz sınırı
- Kübik paraelektrik faz - rombohedral ferroelektrik faz sınırı
- Tetragonal ferroelektrik faz – rombohedral ferroelektrik faz sınırı
- Rombohedral ferroelektrik – rombohedral ferroelektrik faz sınırı
- Rombohedral ferroelektrik – ortorombik antiferroelektrik faz sınırı
- Rombohedral ferroelektrik – ortorombik anti ferroelektrik faz sınırı

Kübik paraelektrik fazda polarize olmamış yapı, uygulanan elektrik alan ile polarize olabilir. Ama bu alanın kaldırılmasıyla yapı bünyesindeki yükü dışarı verir ve tekrar polarize olmamış polarizasyon sıfırlanır. PZT'nin baryum titanata göre daha yüksek T_c 'ye sahip olmasının nedeni Pb^{2+} iyonundaki son iki yörüngede bulunan iki elektronun baryum titanat bulunmamasıdır. Bu fazlardan iyonlar oksijen ile kovalent bağ yaparlar. Fazla bağ içermesi dolayısıyla polarize olmuş durumdan polarize olamamış duruma geçmek için ekstrasdan bir enerji gerekmektedir. Rombohedral ve tetragonal fazlar arasındaki morfotropik faz sınırı x 'in yaklaşık 0,5 değerinde oluşur. Burada kristal yapıdaki avantajlar yüzünden PZT malzemeleri genellikle bu faz sınırlarında üretilirler. Elektriksel ve mekanik enerjilerin dönüşümündeki verimlilik genellikle kristal yapıyla yakından ilişkilidir. Piezoelektrik bağdaşma katsayısı x 'in 0,5 olduğu faz bölgesinde en yüksek değerine ulaşır. Genel olarak bakıldığında zaman rombohedral bir fazın 8 tetragonal bir fazın ise 6 kutuplanma yönü bulunur. Morfotropik faz sınırında ise malzeme tüm bu yönleri aynı anda kullanabilir. Dolayısıyla kutuplanma daha kolaydır. Kurşun zirkonatın yüksek olduğu bölgede ilginç özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. En belirgin

özellik bu noktada domainlerin birbirlerine 180° konumlandıkları antiferroelektrik fazdır.



Şekil 2.24. PZT Faz diyagramı.

PZT üretiminde normal toz seramik üretim yöntemi kullanılmaktadır. Malzemenin en yüksek elektriksel özellikleri kompozisyonun stokiometrik olduğu ve safsızlığın en az olduğu karışımda elde edilir. Yoğunluğun yüksek olması istenir. Genelde üretim kurşun kaybını engellemek için kurşunca zengin olan atmosferde yapılır. Kolay şekle sahip malzemelerin üretimi döküm ile elde edilir. Uzun fiber formunda ürünler ekstrüzyonla elde edilir [Moulsen, 2003].

Kristal yapısı incelendiğinde, kurşun atomları birim hücrenin köşelerine yerleşmiştir. Yüzey merkezlerinde ise oksijen atomları bulunur. Hem kurşunun hem oksijenin atom yarıçapları yaklaşık $1,4\text{\AA}$ kadardır. Kurşun ve oksijen örgü parametresi yaklaşık $4\text{\AA}$ olan bir yüzey merkezi kübik yapı oluşturur. Titanyum veya zirkonyum atomları oktahedral bir şekilde yerleşerek birim kafesin tam ortasında bulunur. Yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa geçişte PZT kristal yapısı atomların yaklaşık $0,1\text{\AA}$ yerdeğiştirdiği bir faz dönüşümü oluşur. Titanyumca

zengin kompozisyonlarda, Curie sıcaklığında nokta simetrisi kübik $m3m$ yapıdan tetragonal $4mm'$ e dönüşür [Alkoy et al., 1998].

PZT modifikasyonunda kullanılan birinci katkı tipi eşdeğerlikli (isovalent) katkı ilavesidir. Bu katkı tipinde, Pb^{+2} , Ti^{+4} ve Zr^{+4} iyonlarının yerine aynı kimyasal değerlikte ve benzer iyonik yarıçapında katyonlar geçer. Örneğin Sr^{+2} ilavesiyle A-site'in %5'inin Sr^{+2} iyonu ile yer değiştirmesiyle $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ kompozisyonu oluşturulur. Bu tipteki eşdeğerlikli katkıların ana etkisi Curie sıcaklığını düşürerek dielektrik sabitinin artmasının sağlanmasıdır.

İkinci katkı tipi yumuşak katkılar olarak bilinen yüksek valansa sahip katkılardır (donor). Bu tip katkılar, kendilerinden daha düşük valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında kurşun (Pb) boşlukları meydana gelir. Örneğin, Nb^{+5} iyonunun Ti^{+4} iyonu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıdan bir kurşun atomunun uçması ile yapıda hata çifti meydana gelir. Bir kurşun atomunun hareket edebilmesi için atlaması gereken enerji bariyeri çok yüksek olduğundan bu hata çifti hareket edemez, kurşun boşlukları kafes içinde atomları hareketlerini kolaylaştırdıklarından kutuplama sırasında az bir elektrik alanla domain hareketi sağlanır. Yumuşak PZT'de domain duvarı hareketi piezoelektrik ve dielektrik katsayı büyüklüklerine katkı sağlar ve bu sebeple de yumuşak PZT güç çeviricileri (transducer), zayıf sinyallerin algılanabilmesi için yüksek hassasiyete ihtiyaç duyulan hidrofonda ve ultrasonik detektörlerde kullanılır.

Üçüncü katkı tipi sert katkılar olarak bilinen düşük valansa sahip katkılardır (acceptor). Bu tip katkılar, kendilerinden daha yüksek valanslı iyonların yerine geçtiklerinde PZT yapısında oksijen (O) boşlukları meydana gelir. Örneğin, $2 Fe^{+3}$ atomunun $2 Ti^{+4}$ atomu yerine geçmesi ile yapıda kusur meydana gelir. Bu kusurun giderilebilmesi yani net elektrik yükünün sıfır olabilmesi için de yapıdan bir oksijen atomunun çıkarılması ile yapıda hata çifti meydana gelir. Kristal yapıda en hareketli boşluklar oksijen boşlukları olduğundan, kusur çifti bir yerden başka yere rahatlıkla geçebilir. Kutuplama sırasında elektrik alan etkisiyle, oksijen boşlukları hareket ederek domain duvarlarında birikir ve domain hareketi böylelikle engellenmiş olur. Bu da domainlerin dönebilmesi (domain switching) için gerekli elektrik alanının yani

E_c 'nin artmasına neden olur. Buna da “domain pinning” etkisi denir. Sert PZT malzemeleri titreşimler sonucu kolay ısınır da dipol olmama özelliğinden ve E_c değerinin yüksek olmasından ötürü ultrasonik uygulamalarında kullanılır [Alkoy et al., 1998, Rai et al., 2005].

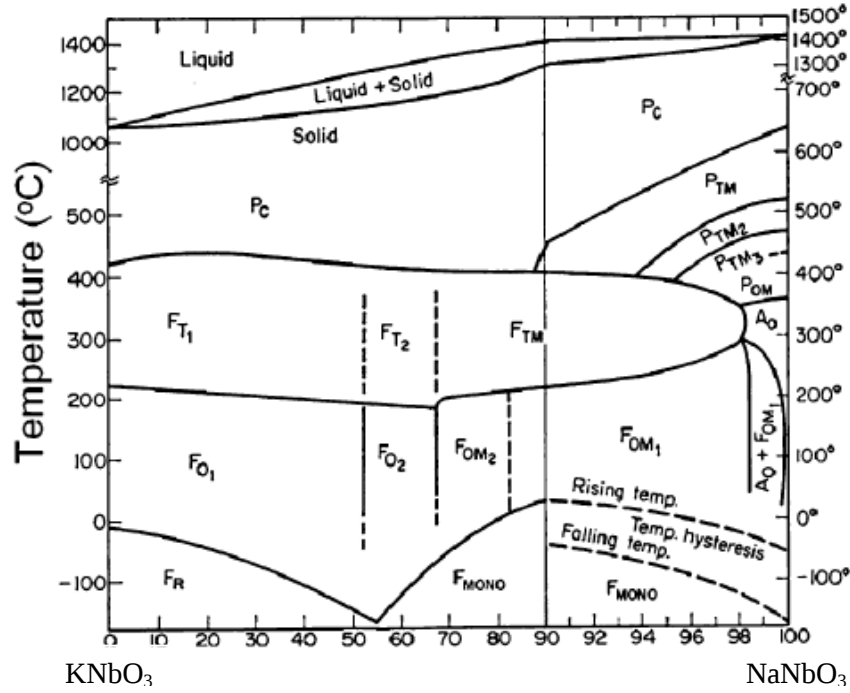
2.5. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN)

PZT veya PZT üçlü faz sisteminden geliştirilen kurşun temelli piezoelektrik seramik malzemeler, eyleyici, sensör, resonator, transducer olarak kullanılırlar. Fakat kurşun bazlı seramik kullanımı esnasında oluşan yüksek toksik özellik ve sinterleme sırasında sahip olduğu yüksek buhar basıncı nedeniyle önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerle kurşunsuz piezoelektrik malzeme olarak kurşun içermeyen bir malzemeye büyük bir ihtiyaç duyulmuştur [Lin et al., 2007].

Kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar, çalışılan malzemelerin perovskit fazdaki kurşun içeren malzemelere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu iki malzemedan biri potasyum sodyum niyobat (KNN) diğeri ise sodyum bizmut titanattır (BNT) [Shrout et al., 2007]. 2004 yılında Toyota araştırmacıları yüksek piezoelektrik özellikleri olan LiTaO_3 'le katı eriyik yapmış KNN'yi raporlamışlardır. Bu malzeme katkısız PZT malzemesi kadar iyi özelliklere sahiptir. (100) yönünde yönlenmiş kristalin özellikleri ise katkılı olan PZT4 kadar iyi özelliklere sahiptir [Heywang, 2008].

KNN ile ilgili en büyük problemlerin başında havadaki normal sinterleme yöntemleriyle yüksek yoğunluğa ulaşmamasıdır. Yapılan katkılarla meydana gelebilecek sitokiyometriden bir sapma yeni fazların oluşmasına neden olabilir. Normal yöntemlerle sinterlenmiş KNN malzemeleri nispeten daha düşük elektriksel özellikler sergiledikleri yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Buna neden olarak düşük yoğunluk gösterilmektedir. Yoğunlaşma sorununu giderebilmek amacıyla sıcak pres ve spark plazma gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu verilen yöntemler her ne kadar klasik yöntemlerle havada sinterlemeye göre yüksek yoğunluklar verse de, yüksek kalitede seramikler elde etmek için sinterleme parametreleri üzerinde dikkatli bir çalışmayı gerektirmektedir. Bu tarz yöntemler aynı zamanda normal havada

sinterleme tekniklerine göre daha pahalı üretimleri beraberinde getirir [Chang et al.,2007].



Şekil 2.25.KNbO₃-NaNbO₃ sisteminin faz diyagramı[Ringgaard et al., 2005].

KNN faz diyagramı incelendiğinde, KNN;sodyum niyobatin (NN) ve potasyum niyobatin birbirleri içerisinde çözünmesi ile oluşan bir bileşiktir. $x=0.5$ civarında ortorombik fazı ayıran bir morfotropik faz sınırı olduğu 1955 yılında bildirilmiştir. Morfotropik faz sınırındaki perovskit yapıdaki KNN yapısında farklı ortorombik latis parametresine sahiptir. Bu sınırda ve yüksek Curie sıcaklığından dolayı yüksek piezoelektrik özellikler gözlemlenir. Burada malzemenin piezoelektrik sabiti yaklaşık olarak 160 pC/N olarak ölçülür [Sun et al., 2009]. Morfotropik faz sınırında iki tane kristal yapı değişimi gözlemlenmektedir. Yaklaşık 200°C civarında ortorombikten tetragonale ve 420 °C ise tetragonalardan kübik faza geçiş olur. Kübik yapıda ise paraelektrik faz gözlemlenir. Dolayısıyla oldukça yüksek sayılabilecek bir Curie sıcaklığı bulunmaktadır [Maeder et al., 2006]. Tetragonalinden ortorombik faza geçiş faz sınırı dikey değildir. Bu yüzden sıcaklık değişimine oldukça bağlı bir özellik değişimi gözlenir. KNN'in piezoelektrik özellikleri ilk olarak Egeerton ve Dillon tarafından incelenmiştir (1959). KNN malzemesinin yüksek Curie sıcaklığına sahip olduğu ve yüksek piezoelektriklik gösterdiği bildirilmiştir. Bu çalışmada d_{33} katsayısı yaklaşık 80 pC/N civarında ölçülmüştür. Fakat KNN'nin atmosferik

koşullarda sinterlenmesi uçucu potasyum içeriğinden dolayı zordur. Ayrıca neme karşı oldukça duyarlıdır. Guo ve arkadaşları (2004) KNN içerisine lityum (Li) ilavesi ile atmosferik koşullarda da yoğunlaşmanın sağlanabileceğini bildirmişlerdir. Diğer taraftan bakır (Cu) ilavesi ile elektriksel özellikleri yitirmeden yoğunlaşma sağlanabileceği bildirilmiştir [Li et al., 2008].

KNN-LiTaO₃ ve KNN-LiTaO₃-LiSbO₃ ikili ve üçlü sistemleri üzerine yapılan çalışmalar Saito ve arkadaşları (2004) tarafından bildirilmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki elde edilen yeni malzemelerin piezoelektrik özellikleri MPB'deki PZT ile başa baş çıkmaktadır. Lantalum (La) ve baryum (Ba) katkılı malzemelerde yüksek özellikler göstermektedir. İkili sistemde elde edilen piezoelektrik yük katsayıları “d₃₃” 150-230 pC/N arasında değişirken üçlü sistemden elde edilen değerler 300pC/N'a ulaşmaktadır. Sb⁵⁺ ve Ta⁵⁺'nın NbO₅'in oktahedral bölgelerindeki yer değişimleri sonucu KNN-LS-LT sistemi yumuşak manyetik özellik göstermektedir. Bu kazanılan özellik piezoelektrik ve çifleşme katsayısını arttırırken dielektrik kayıpta artış gösterir. Buna karşılık mekanik kalite faktöründe bir düşüş görülür [Hagh et al., 2009].

KNN ve Li/Ta katkılı seramiklerin havada sinterlenmesi için gerekli koşulların bulunması ve yoğunlaşma özellikleri çalışılmakta olan bir konudur. Eldeki sonuçlar gösteriyor ki sıvı faz oluşumu KNN temelli seramik malzemelerin sinterlenmesine katkıda bulunmaktadır. Burada oluşan yapıda, faz diyagramı temel alındığında, belirlenecek olan sıcaklığın sıvı faz bölgesinde olması gerekmektedir [Li et al., 2007].

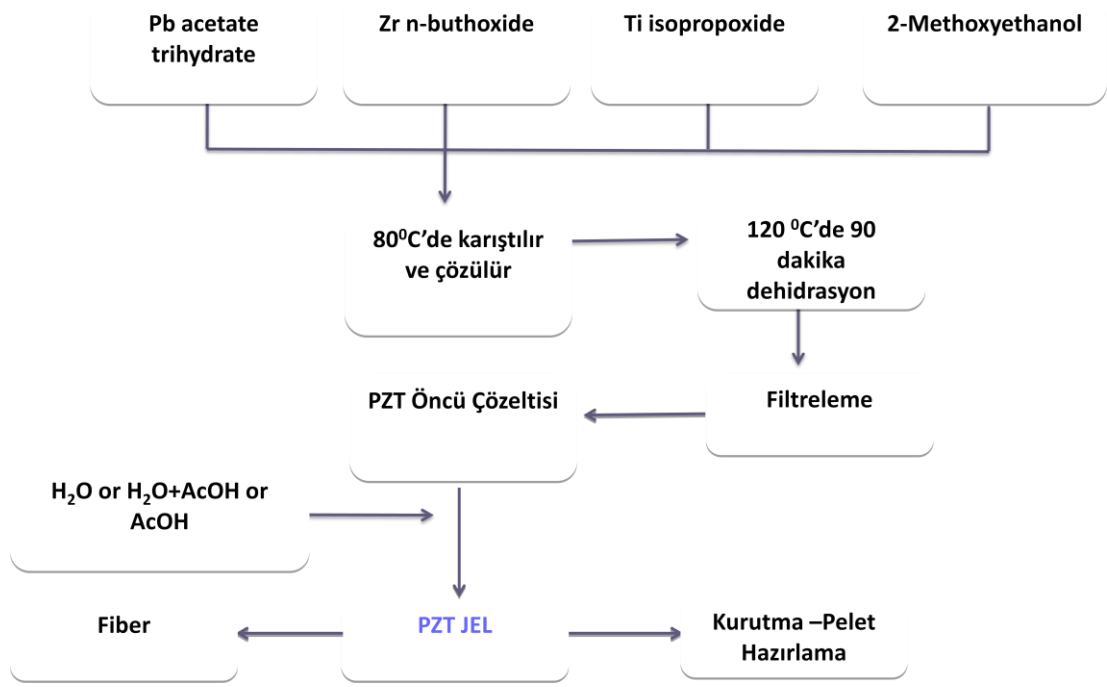
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kurşun Zirkonat Titanat (PZT) Sol-Jel Fiber Çalışması

3.1.2. PZT Sol-Jel Öncü Çözeltisinin (Precursor Solution) Hazırlanması

Morfotropik faz sınırındaki kompozisyona sahip kurşun-zirkonyum-titanat [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ – PZT] çözeltiler 0,4 M ve 100 ml olarak hazırlanmıştır. Bu molariteye uygun olarak Şekil 3.1’deki akım şemasında gösterildiği gibi kurşun (Pb) kaynağı olarak kurşun asetat trihidrat [$(\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ -Merck], titanyum (Ti) kaynağı olarak titanyum isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ -Alfa Aesar) ve zirkonyum (Zr) kaynağı olarak zirkonyum n-buthoxide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$ -Alfa Aesar) ve ana çözücü olarak 100 ml 2-Methoxyethanol (2ME-Et) kullanılmıştır. İlk olarak 2-methoxyethanol 25, 25 ve 50 ml olmak üzere 3 farklı behere paylaştırılmıştır. 50 ml çözeltiliye 18,96 gr kurşun kaynağı olan kurşun asetat trihidrat eklenip manyetik karıştırıcıda 80°C ’de yarım saat karıştırılıp tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Diğer 25 ml’lik çözeltilerden birine Ti isopropoxide, diğerine Zr n-buthoxide eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Aynı ayrı tamamen çözünen çözeltiler bir araya alınarak manyetik karıştırıcıda 80°C ’de 10 dakika karıştırıldıktan sonra 120°C ’de 90 dakika dehidrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Dehidrasyon işlemi biten öncü çözelti soğuduktan sonra içindeki kısmi polimerleşmelerin ve kirliliklerin giderilmesi ve daha saf bir çözelti elde edilmesi amacıyla $120\mu\text{m}$ ve $200\mu\text{m}$ ’lik filtrelerden geçirilmiştir. Öncü çözeltinin hazırlanma akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.

PZT öncü çözeltisinin jelleşme koşullarının belirlenmesi amacıyla bir dizi sistematik deneyler yapılmıştır. PZT öncü çözeltisinin içine eklenen asetik asit, metakrilik asit gibi çeşitli asitlerin, fiber çekilmesi sırasında çözeltinin kararlılığının artırdığı daha önceden yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [Zhang et al., 2005].



Şekil 3.1. PZT öncü çözeltisi ve son ürünler olarak pelet ve fiber elde edilmesi için akım şeması.

Literatürde sol-jel metodu ile kurşun lantanum zirkonat titanat (PLZT) fiberler hazırlarken kurşun (Pb) acetate trihydrate, titanium (Ti) isopropoxide, zirkonyum (Zr) n-butoxide ve ana çözücü olarak 2-Methoxyethanol (2ME-Et) kullanılmıştır. Elde edilen PLZT fiberlerin ise kırılgan olduklarını bildirilmiştir [Kozuka et al., 1998]. Bu çalışmada daha önce bu konu üzerine yapılmış çalışmalardan alınan sonuçlar temel alınarak, öncü çözeltinin içine Tablo 3.1’de belirlenmiş oranlarda asetik asit, asetik asit-su veya sadece su eklenip jelleşme süresi, fiber uzunluğu, fiber çekilme zamanı gibi fiber çekme esnasında önemli olan parametreler incelenmiştir.

Tablo 3.1. Öncü çözeltiye eklenen diğer çözücülerin hacimsel karışım oranları.

Deney	Asetik Asit(%hacim)	Su (%hacim)
Çöz.1	0	0
Çöz.2	0	40
Çöz.3	0	80
Çöz.4	40	0
Çöz.5	40	20
Çöz.6	40	0
Çöz.7	50	40
Çöz.8	50	50
Çöz.9	80	0
Çöz.10	80	20

3.1.3. PZT Fiber ve PZT Fiber/Epoksi 1-3 Piezokompozitlerin Hazırlaması

Hazırlanan çözeltiye homojen bir jel elde etmek amacıyla asetik asit, asetik asit+su ve su karışımları eklenmiştir. 60°C ile 80°C arasında değişen sıcaklıklarda çözeltiler sıcak altlık üzerinde jelleşmeye bırakılmıştır. Jelleşen çözeltilerden cam çubuk yardımıyla fiberler çekilmiş ve çekilen fiberler kuruması için oda sıcaklığında asılarak 24 saat bekletilmiştir. Kuruyan fiberler toplanarak bir araya getirilmiş; birlikte belirli bir boyda kesildikten sonra 1°C/dk ısıtma rejimi ile 700°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işleminden sonra numuneler polimer-fiber kompozit yapma amacıyla, plastik bir kalıba yerleştirildikten sonra, düşük viskoziteli Strauers marka epoksi ile kalıp doldurulmuştur. Fiberin yerleştirildiği kalıbın tabanına zamanla kırılan fiberler çökeldiği için kalıbın alt kısmından elde edilen kompozit numuneler 0-3 bağlantısına sahip olmuştur. Kalıbın üst kısmından elde edilen numuneler ise 1-3 bağlantısına sahip örnekler elde edilmiştir. Kalıp içindeki epoksinin katılaşması amacıyla hazırlanan numune 60°C'deki etüvde 12 saat bekletildikten sonra kalıp kübik bor nitrit bıçak ile 1mm kalınlığında dilimlenmiştir. Dilimlenen numuneler içinde kalan hava boşlukları epoksi ile yeniden doldurulduktan sonra 2000 numara silisyum karbür (SiC) ince zımpara ile zımparalanıp yüzeyi elektrotlanmak üzere düzgün hale getirilmiştir.

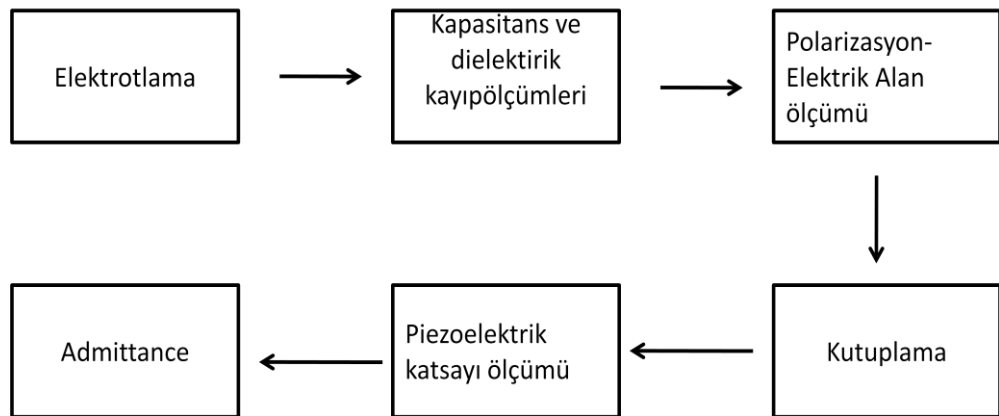
3.1.4. PZT Peletlerin Hazırlanması

Fiber çekilmiş ve viskozitesi daha fazla fiber çekilmeye uygun olmayan jeller, etüvde veya ısıtıcı üzerinde bırakarak kurutulmuştur. Kurutulan jel beher içinden alınarak havanda dövülmüş ve ince toz haline getirilmiştir. Tane boyutu küçültülmüş bu amorf PZT toz, içindeki uçucuların giderilmesi ve kristalleşme için 5°C/dk rejimle 700°C'de 1 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyonu yapılan numuneler tekrar homojen bir toz haline getirilmesi için havanda dövüldükten sonra, tek eksenli pres yardımıyla 5 bar basınç altında 120 saniye bekletilerek pelet numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu pelet numuneler, ilk olarak uygun sinterleme sıcaklığının bulunabilmesi için 5°C/dk ısıtma rejimiyle 1260°C 4 saat veya

1290°C’de 1 saat bekletilerek kurşunca zengin kurşun oksit (PbO) atmosfer tozu kullanılarak sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerden bir kısmına yoğunluk ölçümleri yapıldıktan sonra elektriksel ölçümlere hazırlamak amacıyla, numune yüzeyleri paralel olacak biçimde zımparalanmıştır. Sinterlenen numunelerden bir kısmı ise SEM ve XRD ölçümleri için ayrılmıştır. Daha sonra elektriksel ölçüm alınacak pelet numunelerin yüzeyleri gümüş-platin (Ag-Pt) pasta ile elektrolanmıştır. Elektrotların pişirilmesi amacıyla 850°C’de 30 dakika tekrar bir ısıl işlem uygulanmıştır.

3.1.5. Yapılan Elektriksel Ölçümler

PZT örneklerin elektriksel karakterizasyonu için akım şeması Şekil 3.2’de görülmektedir. İki yüzeyi paralel olarak hazırlanan PZT fiber kompozit numunelerin her bir yüzeyi 6 dakika boyunca sıçratma yöntemi ile altın kaplanmıştır. Sonra yüzeydeki elektriksel iletkenliğin sürekli olabilmesi amacıyla buna ek olarak tek tarafı yapışkanlı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Folyo ile kaplanan numunelerin kapasitans-frekans (C-f) ölçümleri alındıktan sonra polarizasyon-elektrik alan (P-E) ve gerinim-elektrik alan davranışlarına bakılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında 10 dakika boyunca 30 kV/cm elektrik alan altında kutuplandıktan sonra piezoelektrik katsayı (d_{33}) ve empedans ölçümleri yapılmıştır. Aynı zamanda numunelere SEM ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.



Şekil 3.2. Elektriksel ölçüm akış şeması.

Elektrotlanan pelet numunelerin kapasitans ölçümleri yapılmıştır. Kutuplanan numunelerin d_{33} ölçümleri yapıldıktan sonra admittance-frekans ve faz açısı-frekans değerleri ölçülmüştür.

3.2. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Fiber Çalışması

3.2.1. KNN Asıltının ve KNN Fiberlerin Hazırlanması

Bu çalışmada PZT fiberlerin yanı sıra kurşun içermeyen bir ferroelektrik olan $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ (KNN) fiberler yeni bir yöntem olan daha önce KNN üretimi için kullanılmayan alginate jelleşmesi yöntemi kullanılmıştır. KNN fiberler için asıltı Şekil 3.3 'de verilen akım şemasına göre hazırlanmıştır. Fiber üretimi için KNN tozları katı hal kalsinasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve niyobyum oksit (Nb_2O_5) (Sigma -Aldrich) tozları başlangıç malzemeleri olarak seçilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu tozlar $900^\circ C$ 'de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. İstenilen şekilde katkılandırılmış ve kalsine edilmiş seramik toz ile hacimce %50 oranında toz ve %50 oranında su içeren bir karışım hazırlanmıştır. Öncelikle bu karışımın ağırlıkça %1 miktarında düşük viskoziteli sodyum alginate su içerisine katılarak $70^\circ C$ 'de tamamen çözdürülmüştür. Daha sonra KNN tozuna eklenmiştir. Bu karışıma köpüklenmeyi önlemek amacıyla karışımın ağırlıkça % 0,12'i oranında surfynol (Surfynol 104 E,Air Products and Chemicals) ve plastikleştirmeyi sağlamak amacıyla % 0,75'i oranında glycerol katılmıştır. Tozların asıltı içerisinde çökmesini önlemek ve asıltının kararlı olmasını sağlamak amacıyla dağıtıcı (dispersant) olarak amonyum poliakrilat ammonium polyacrylate temelli bir dağıtıcı DURAMAX 3500 (Rohm & Haas, ABD) kullanılmıştır. Asıltı içerisindeki dağıtıcı miktarı ise asıltının ağırlıkça %1'dir. Katkılı asıltı yine aynı yüzdelerle hazırlanmıştır. Asıltının iyi bir şekilde karışmış ve dağılmış bir çözelti hazırlanabilmesi amacıyla 3 mm çapında zirkonya bilyeler kullanılarak 2 saat bilyeli değirmende karıştırma yapılmıştır. Bunun için asıltı 250 ml hacimli yüksek yoğunluktaki polietilen esaslı bir değirmen kabına yerleştirildikten sonra 125 gr zirkonya bilye eklenmiştir.

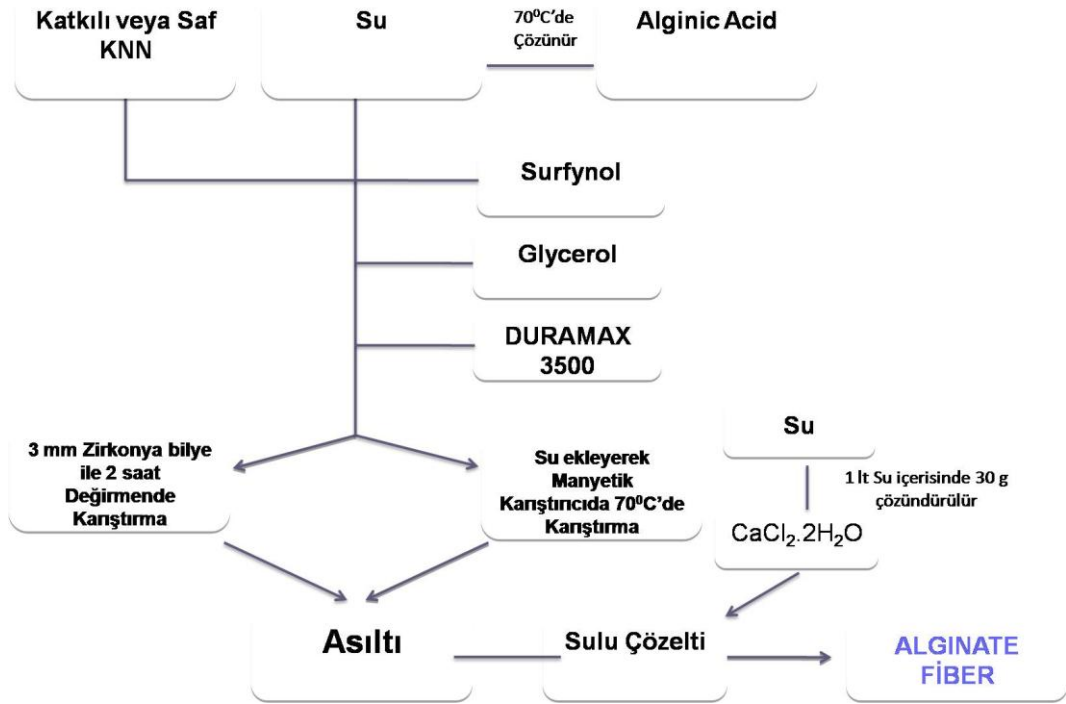
Bu yöntemde asıltının karıştırma işlemi sonunda fiber çekilmesi amacıyla enjektöre eklenmesi esnasında çok fazla asıltı kaybı olmuştur. Bu yüzden yeni bir

metot ile karışım yapılmıştır. Bu metotta karışım yukarıdaki reçeteye uygun olarak hazırlandıktan sonra, karıştırma işlemi sıcak altlık üzerinde yapılmıştır. Asıltı içerisine su eklenerek ve manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Burada cam kabın, karıştırma işlemini yapan balığın, asıltının ağırlıkları ve eklenen kimyasalların bilindiğinden eklenen suyun uçması için beklenen zamanda aynı zamanda homojen bir karışım sağlanmış olur.

Daha sonra sonra elde edilen asıltı istenilen fiber çapına bağlı olarak farklı iğne çapına sahip bir enjektöre doldurulmuştur. Bu enjektör yardımıyla asıltı kalsiyum klorür çözeltisi içerisine enjekte edilmiştir. Fiberler, doğrudan asıltının iyon değişimi yoluyla jelleştirmesinde kullanılacak iki veya daha çok değerlikli metal katyonlarını içeren sulu çözelti kalsiyum klorür dihidrür (Merck, Almanya) tuzu ile hazırlanan sulu çözeltiye enjekte edilmiştir. Sulu çözeltinin hazırlanması aşamasında ise oda sıcaklığındaki 1 litre saf suyun içerisine 30 gr $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Enjektör iğnesi çapına bağlı olarak farklı çaplarda fiber ve homojen ve düzgün KNN fiberler elde edilebilmiştir. Fiberler bu çözelti içerisinde 24 saat bekletilen fiber çaplarının tamamen jelleşmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda çözeltiden çıkarılan fiberler havada kuruması amacıyla 24 saat süre ile askıda bekletilmiştir.

Bütün bu metotlara ek olarak fiber çekme işlemi Şekil 3.4’de gösterilen fiber çekme makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buradaki fiber çekme makinesi, enjektör pistonuna sürekli sabit bir kuvvet uygulanması ile enjektör içerisindeki asıltının bitmesine kadar kesintisiz ve homojen çapa sahip bir fiber eldesi sağlamıştır. Elde edilen fiberlerin $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içerisinde 24 saat süreyle bekletilmesi sonucu fiberlerin jelleşmesi sağlanmıştır. Kurutma aşamasında ise yaş fiberler asılarak havada 24 saat süre ile kurutulmuştur.

Elde edilen yaş fiberler eşit uzunluklarda kesildikten sonra sahip oldukları çapa göre sınıflandırılmış ve bir platin altlık üzerinde alümina pota içerisinde farklı sıcaklıklarda $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma rejimiyle 4 saat boyunca sinterlenmiştir. Farklı sıcaklık ve kompozisyonlarda hazırlanmış olan numuneler Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.3. KNN alginate fiber eldesi akım şeması.

Tablo 3.2. KNN kompozitlerin isimlendirilmesi ve içerikleri.

Numune Kodu	İçeriği	Sinterleme Sıc. (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sinterleme Zamanı (saat)	Fiber Kalınlığı (µm)
KFC 01	% 1 CuO	1090	5	4	800
KFC 02	% 1 CuO	1090	5	4	800
KFC 03	% 1 CuO	1090	1	4	800
KFC 04	% 1 CuO	1090	1	4	800
KFC 05	% 1 CuO	1090	1	4	2000
KFC 06	% 1 CuO	1090	1	4	1600
KFC 07	% 7 Li	1090	1	4	2000
KFC 08	% 7 Li	1090	1	4	1600
KFC 09	% 7 Li	1090	1	4	1600
KFC 10	% 7 Li	1100	1	4	1600
KFC 11	% 1 CuO	1100	1	4	1600



Şekil 3.4. Fiber çekme makinesi[GYTE, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Elektronik Malzemeler Araştırma Laboratuvarı].

Fiber çekme işlemleri Elektronik Malzemeler Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ve özel olarak alginat jelleşmesi yoluyla fiber çekilmesi için Doç. Dr. Sedat ALKOY tarafından tasarlanmış bir fiber çekme makinesinde yapılmıştır. Makinenin fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmiştir.

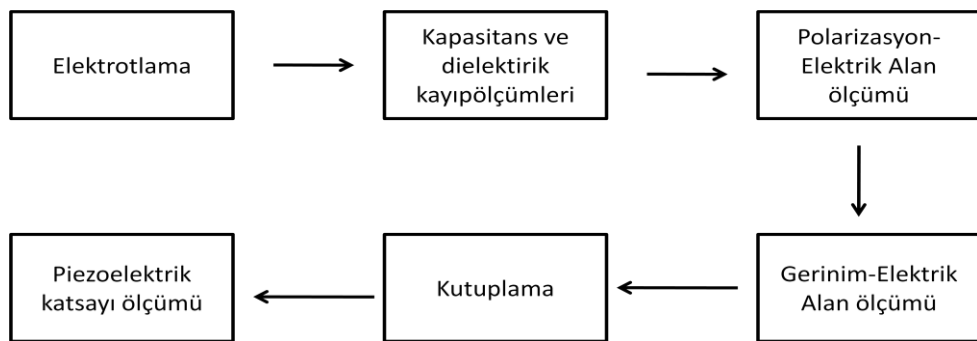
3.2.2. KNN Fiber Seramik/Epoksi 1-3 Piezokompozitlerin Hazırlanması

Kurutulan fiberler alümina pota içerisine yerleştirildikten sonra $1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma rejimle çeşitli sıcaklıklarda 1090°C veya 1100°C sıcaklıkta 4 saat sinterlenmiştir. Fırının sıcaklığının doğal soğuma hızıyla oda sıcaklığına düşmesinden sonra fırından çıkarılmıştır. Sinterlenen bu numuneler kompozit yapılmak üzere kalıplara, her birinin fiber/epoksi oranı farklı olacak şekilde teker teker yerleştirilmiştir. Daha sonra kalıp düşük viskoziteli epoksi (Strauers) ile doldurulmuştur. Kalıp içindeki

epoksinin katılaşması amacıyla numune 60°C'deki etüvde 12 saat bekletildikten sonra kübik bor nitrür bıçak ile paralel bir biçimde 1mm kalınlıklarda dilimlenmiştir. Dilimlenen numuneler içinde kalan hava boşlukları epoksi ile yeniden doldurulduktan sonra yüzeyleri 2000 numara SiC ince zımpara ile zımparalanıp düzgün ve paralel hale getirilmiştir.

3.2.3. Yapılan Ölçümler

İki yüzeyi paralel hale getirilen numunelerin her bir yüzeyi 6 dakika boyunca sıçratma yöntemi ile altın kaplandıktan sonra yüzeydeki elektriksel iletkenliğin sürekli olabilmesi amacıyla tek tarafı yapışkanlı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Bunlara ek olarak numunelerin alt ve üst yüzeyleri, elektrik alana bağlı deneyler esnasında iletken olan titanyum plakalar arasına yerleştirilmiştir. Folyo ile kaplanan numuneler Şekil 3.5'te verilen ölçüm sırası ile kapasitans ve dielektrik sabitleri ölçüldükten sonra uygulanan elektrik alana bağlı olarak polarizasyon ve gerinim ölçümleri alınmıştır. Numuneler oda sıcaklığında 10 dakika boyunca 30 kV/cm elektrik alan altında kutuplandıktan sonra d_{33} ve empedans ölçümleri yapılmıştır. Aynı zamanda numunelerin SEM ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak kompozit içerisindeki fiber çapları hesaplanarak, fiber/epoksi kompozit içerisindeki fiber yüzdesine bağlı olarak elektrik alana bağlı gerinim miktarları hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

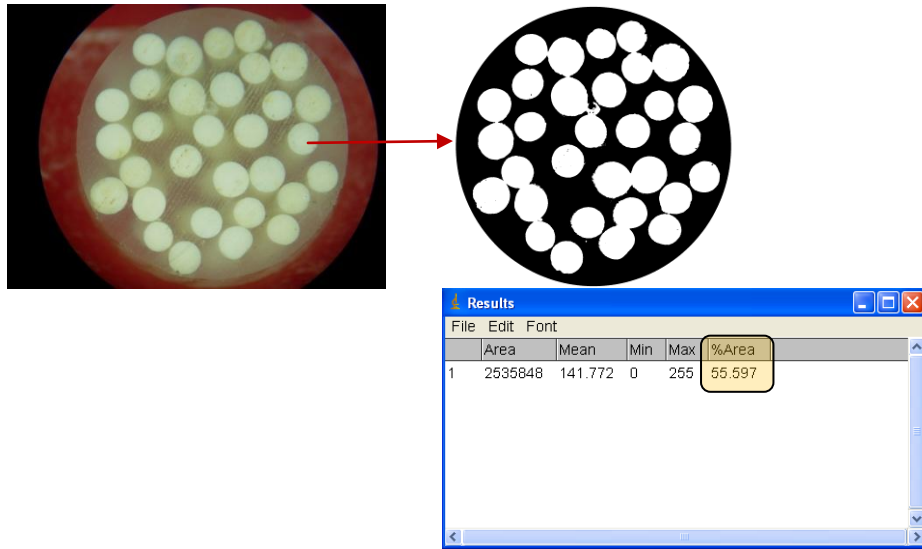


Şekil 3.5. Elektriksel ölçüm akım şeması.

3.3 Kompozit İçerisindeki Fiberlerin %Alan Ölçümleri

Kompozit örneklerin içerisindeki fiberlerin % alanları Wayne Rasband-National Institutes of Health tarafından yazılmış olan “Image J” adlı program kullanılarak hesaplanmıştır. Bilgisayar ya da makine görüntü analizi, bilgisayarlarca ya da başka aletlerce gerçek bir görüntünün yakalanıp analiz edilmesi prensibine dayanan yeni bir teknolojidir. Görüntü işleme ve görüntü analizi bilgisayar görüntü analizi teknolojisinin temelini oluşturur. Görüntü analizi ilgilenilen alanda nesnelerin arka fondan ayıklanması sonucu kantitatif olarak bilgi elde etme işlemidir. Bilgisayar görüntüsü analiz sistemleri malzeme bilimi ve metalurji mühendisliğinde çoğunlukla kalite güvence amacıyla kullanılmaktadır.

Image programı ile hesaplanan ilk olarak epoksi matrisin % miktarıdır. Buradan kompozit içerisindeki fiberlerin % miktarları hesaplanmıştır (Şekil 3.6).



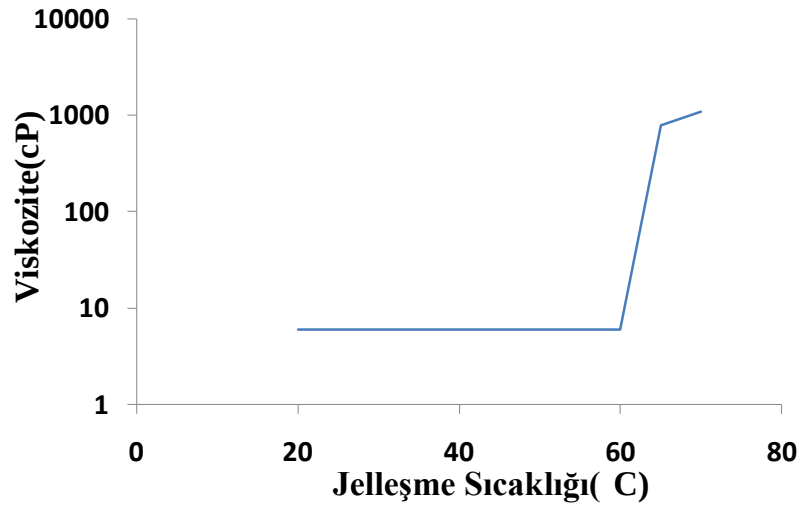
Şekil 3.6. Image J programı kullanılarak kesit alandaki %fiber oranının hesaplanması

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve YORUMLAR

4.1. PZT Fiber Çalışması Sonuçları ve Yorumları

4.1.1. PZT Sol-Jel Öncü Çözeltisinin Jelleşme Koşullarının Belirlenmesi

PZT çözeltisinin jelleşme sıcaklığını bulabilmek için öncelikle öncü çözelti ısıtılarak 20-70°C arasında viskozite ölçümleri yapılmıştır. 20-60°C arasında hiçbir jelleşme ya da viskozite farkı gözlenmezken 65°C’den itibaren viskozite hızla artarak jelleşme başlamıştır. Öncü çözeltinin jelleşme işlemi için tercih edilen sıcaklık, yapılan viskozite deneyi sonucuna göre, Şekil 4.1’de belirtilen viskozitenin maksimuma ulaştığı 70-75°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Viskozitenin sıcaklığa bağlı değişimi.

Jelin kararlılığının asetik asit, metakrilik asit gibi çeşitli asitlerce artırıldığı daha önceden belirtilmişti [Zhang et al.,2006]. Çalışmamızda öncü çözeltiye, fiber çekilebilirliği sağlamak amacıyla Tablo 4.1’de belirtilen oranlarda, asetik asit ve su eklemiştir. Yapılan bu eklemelerden sonraki ön çözeltiden fiber çekilme eğilimleri incelenmiştir. Burada karşımıza iki durum çıkmıştır: Bunlardan bir tanesi yapılan katkılardan sonra numunenin hiç jelleşmeden pelte kıvamına gelmesi olurken, bazı çözeltilerde jelleşme ve farklı sıcaklıklarda fiber çekimi sağlanmıştır. Bunun yanı

sıra eklenen farklı miktardaki asetik asit veya asetik asit ve su katkılarının fiber çekilebilirlik süresini etkilediği gözlemlenmiştir ve pelte kıvamına gelerek fiber çekilememiştir. Sadece su eklenen ön çözelti hiç jelleşmeden katılaşma eğilim göstermiştir. Sadece asetik asit veya asetik asit+su eklenen çözeltilerde çeşitli uzunluklarda fiber çekimi sağlanmıştır. Buna göre çeşitli kompozisyonlarda farklı fiber çekilebilme sürelerine sahip jellerden fiber üretimleri sağlanmıştır. Burada incelenmiş bir başka parametrede çözeltilerin jelleştikten sonra fiber çekilebilen viskozitede kalma zamanlarıdır. Sadece su katkısı yapılan PZT çözeltisinden fiber çekilemediği belirlenmiş olup, farklı oranlarda asetik asit su katkılarıyla 1-2 cm'den 45-50 cm'ye kadar değişen uzunlukta ve birkaç dakikadan 48 saate kadar değişen kararlılık sürelerinde fiber çekilmeleri sağlanmıştır. Bu yapılan çalışmalar doğrultusunda en uzun fiberler öncü çözeltisine hacimce %50 asetik asit ve %50 su eklenerek elde edilen jelden sağlanmıştır. Bu jelden yaklaşık 45-50 cm uzunluğunda fiberlerin çekilebilmiştir. Kompozit üretiminde de bu jel kompozisyonunda üretilen fiberler kullanılmıştır.

Tablo4.1.Hazırlanan PZT öncü çözeltilerin jelleşme içerikleri.

Deney adı	Asetik Asit (%hacim)	Su (%hacim)	Jel Kalma Zamanı	Jelleşme Yeri	Jelleşme ve Fiber Çekme
Çöz.1	0	0	40 dk.	Sıcak Altılık	Görüldü
Çöz.2	0	40	-	Sıcak Altılık	Görülmedi
Çöz.3	0	80	-	Sıcak Altılık	Görülmedi
Çöz.4	40	0	21 saat	Havada	Görüldü
Çöz.5	40	20	25 dk.	Sıcak Altılık	Görüldü
Çöz.6	40	40	10 dk.	Sıcak Altılık	Görüldü
Çöz.7	50	0	48 saat	Havada	Görüldü
Çöz.8	50	50	60 dk.	Sıcak Altılık	Görüldü
Çöz.9	80	0	120 dk.	Sıcak Altılık	Görüldü
Çöz.10	80	20	24 saat	Havada	Görüldü

Bu çözeltiden elden edilen bir başka önemli sonuç ise, fiber çekmenin mümkün olmadığı kısmen yüksek viskoziteli kıvama gelen jelin, ısıtıcı üzerinde 70-80°C'de ısıtıldıktan sonra tekrar fiber çekilebilir hale gelmiş olduğudur. Buna karşılık çekilen bu fiberlerin boylarının ilk çekilenlere göre daha kısa olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda sadece su katıldığında 1 cm' den daha kısa

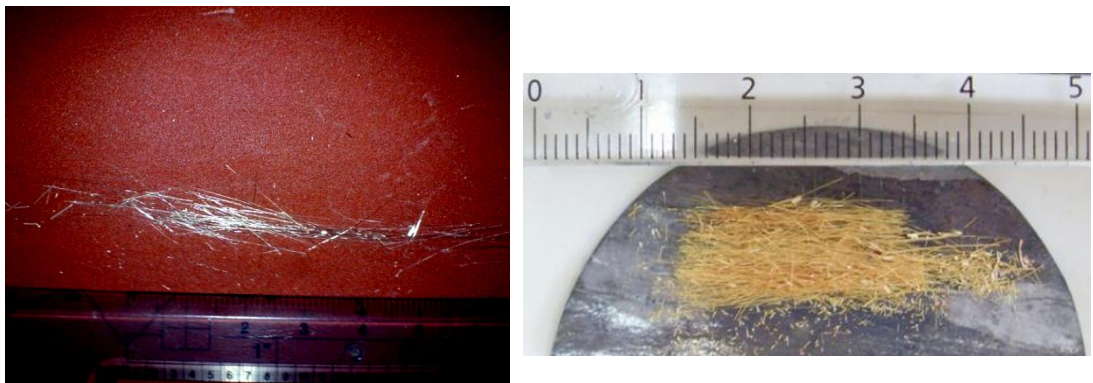
ve kalın fiberler elde edilirken asetik asit katıldığında 10-15 cm' lik daha ince fiberler elde edildiği görülmüştür [Zhang et al., 2006 ve Hossain et al., 2009].

4.1.2. PZT Fiberler ve PZT Fiber/Epoksi Kompozitler

Cam çubuk yardımıyla çekilen fiberler, dış ortam şartlarına açık bir şekilde kurutulmuştur. Fakat fiberlerin kuruma esnasında ortamdaki şartlardan etkilendiği ve çok kırılgan olduğu için kuruma esnasında çok fazla zayıt olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra çekilen fiber miktarının artması ve fiberlerin dış ortamdan korunması amacıyla özel bir düzenek geliştirilmiştir. Bu düzende cam çubukla çekilen fiberler, kuruması amacıyla düzeneğin üstünden sarkıtılan enjektör iğneleri bulunan ağzı kapalı bir kutuya asılmıştır. Bu sayede fiberlerin toplanması esnasında ve kururken kırılıp düşen fiberlerin kaybolmaması sağlanmıştır.

4.1.2.1. PZT Fiberlerin Optik Görüntü İncelemeleri

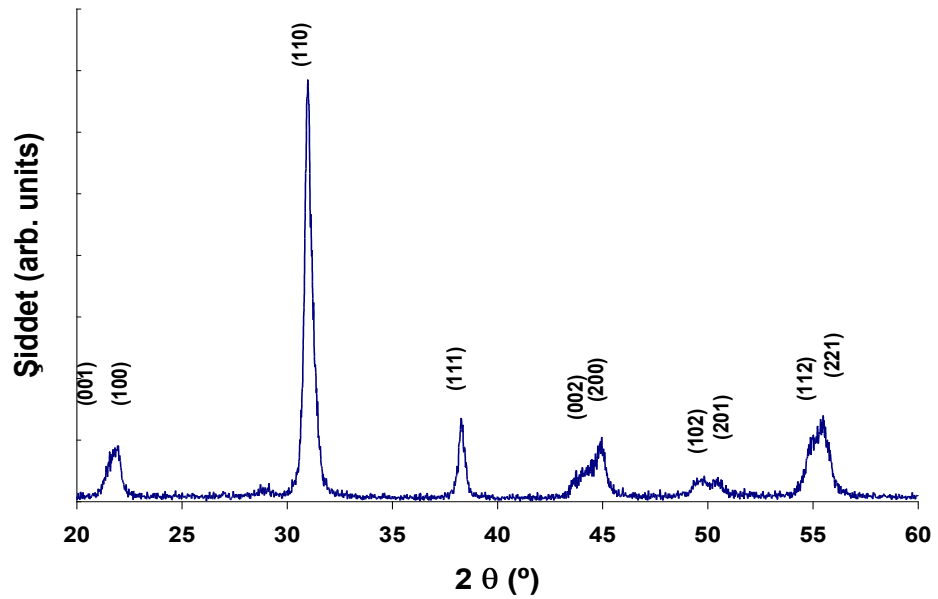
Çekilen fiberler platin altlık üzerinde 700°C'de ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi yaş olan numune yarı saydam olan fiberlerin sinterlendikten sonra turuncu renge dönüştüğü gözlenmiştir. Daha önceden yaptığımız çalışmalarda ürettiğimiz PZT fiberlerin ısıtılma sırasında alümina potaya yapıştığı görülmüştür. Bu sorunu gidermek için fiberlerin ısıtılma işlemlerini platin folyo üzerine yerleştirerek yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Yaş ve sinterlenmiş fiberlerin birlikte demet halinde optik görüntüleri

4.1.2.2. PZT Fiberlerin X-Işını Kırınımaları Analizleri

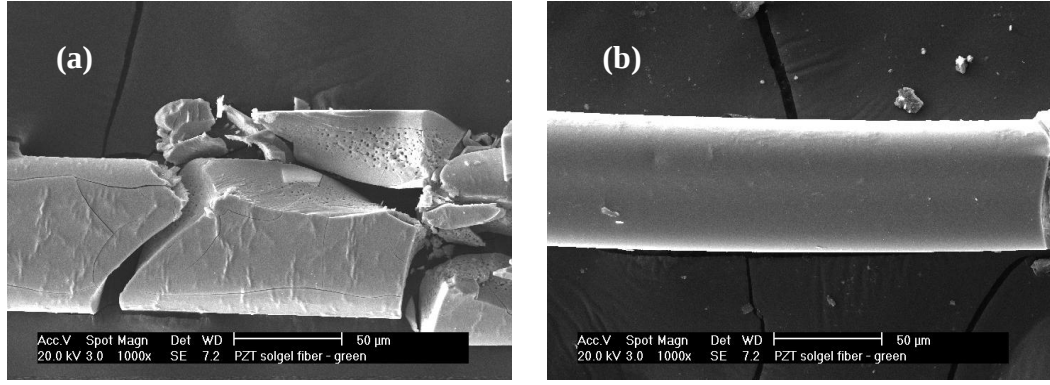
700°C’de sinterlenen fiber numunelere yapılan XRD incelemeleri sonuçlarında ise Şekil 4.3’te görüldüğü istenilen perovskite PZT fazının elde edildiği görülmüştür. Yapıda herhangi bir ikincik faza rastlanılmamıştır. Tetragonal fazın en önemli özelliklerinden biri {200} piklerindeki ayrışmadır. $2\theta \approx 45^\circ$ civarındaki (200) ve (002) piklerinden tetragonal fazın varlığı anlaşılmaktadır. Daha önceden yapılan çalışmalarda yapıdaki tetragonal faz artışının piezoelektrik özellikleri olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir [Dent et al., 2005].



Şekil 4.3. Sinterlenmiş PZT fiberlerden alınan XRD deseni.

4.1.2.3. PZT Fiberlerin ve Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri

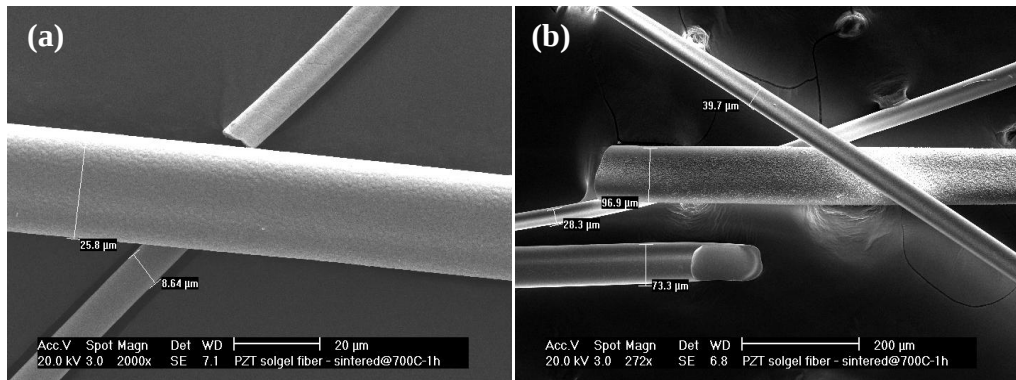
Sinterlenmemiş yaş fiber numunelerin yüzey ve kırık kesit alanları Şekil 4.4’da incelenmiştir. Şekil 4.4 (a)’daki mikroyapı incelendiğinde, fiberlerin gözenekli ve poroz bir iç yapıya oldukları görülmektedir. Fakat fiberler düzgün bir şekilde ve istenilen uzunlukta elde edilmiştir.



Şekil 4.4.Yaş fiberlerin SEM incelemeleri (a) Kırık kesit görüntüsü ve (b) Fiberin genel görüntüsü

Fiberler daha sonra sinterlenerek mikroyapıları tekrar incelenmiştir. Şekil 4.5’de ise 700°C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş fiberin yüzey ile birlikte kesit görüntüsü (çap içi) verilmiştir. Buna göre yoğunlaşma hem fiberin yüzeyinde hem de fiberin içinde tamamlanmıştır.

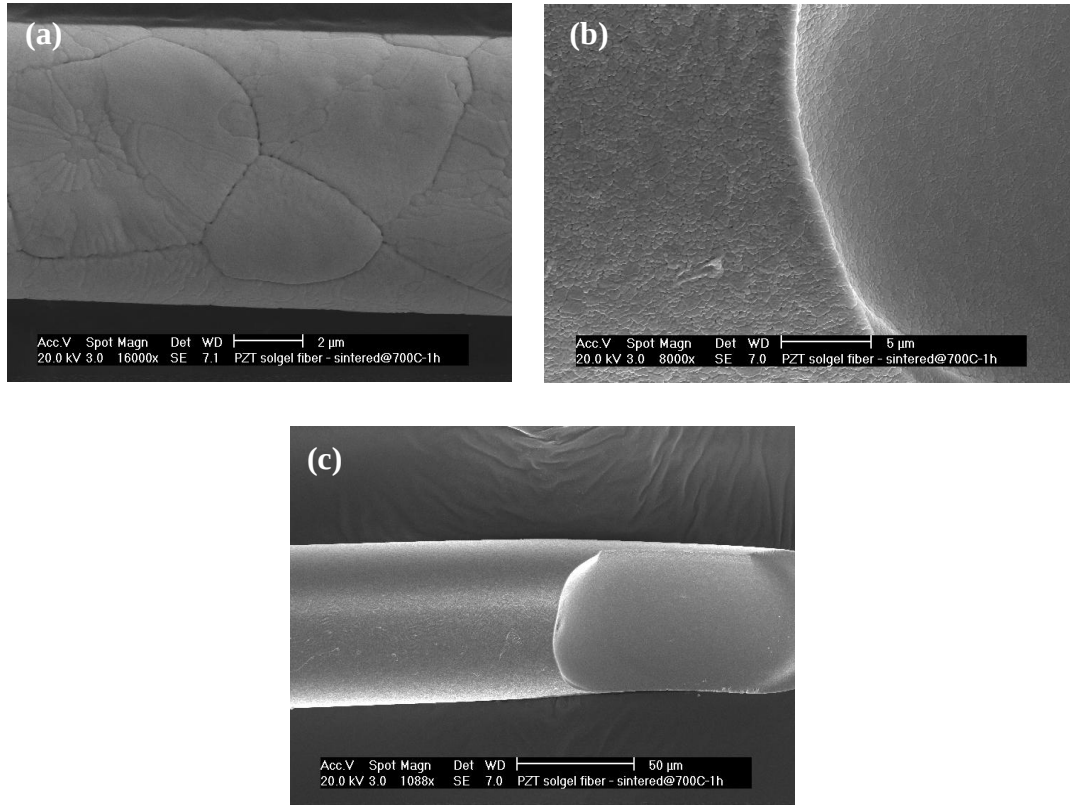
Bunun yanında fiber çekilen jelin viskozitesinin zamanla arttığı daha önceki çalışmalarda belirtilmişti. Artan viskoziteye bağlı olarak fiber çaplarında da değiştiği ve bu sayede farklı çaplarda fiberlerin elde edildiği Şekil 4.5’deki mikro yapı incelemelerinde görülmektedir. Aynı çözeltinin jelleşmesi ile çekilen fiberlerde dahi, jelin viskozitesinin zamanla artması sonucu fiber çapları 8µm ile 100µm arasında değişen farklı çaplardaki fiberlerin çekilmesi sağlanmıştır. Fakat hazırlanan kompozit numunelerdeki fiberler, fiber kalınlığına göre değil çekildikleri çözeltilere göre yerleştirilmiştir.



Şekil 4.5.Farklı çaplara sahip sinterlenmiş fiberlerin SEM görüntüleri

Genel bir sonuç olarak, çalışma süresince elde edilen homojen jellerden birçok fiber çekilerek kurutulmuş ve bu fiberler sinterlenmiştir. Tüm fiberler için yukarıda verilen yoğunlaşma yorumları ve gözlemleri aynıdır. Sadece boy ve çaplarda cam çubuğu daldırma-çekme hızına bağlı olarak küçük farklılıklar görülmüştür.

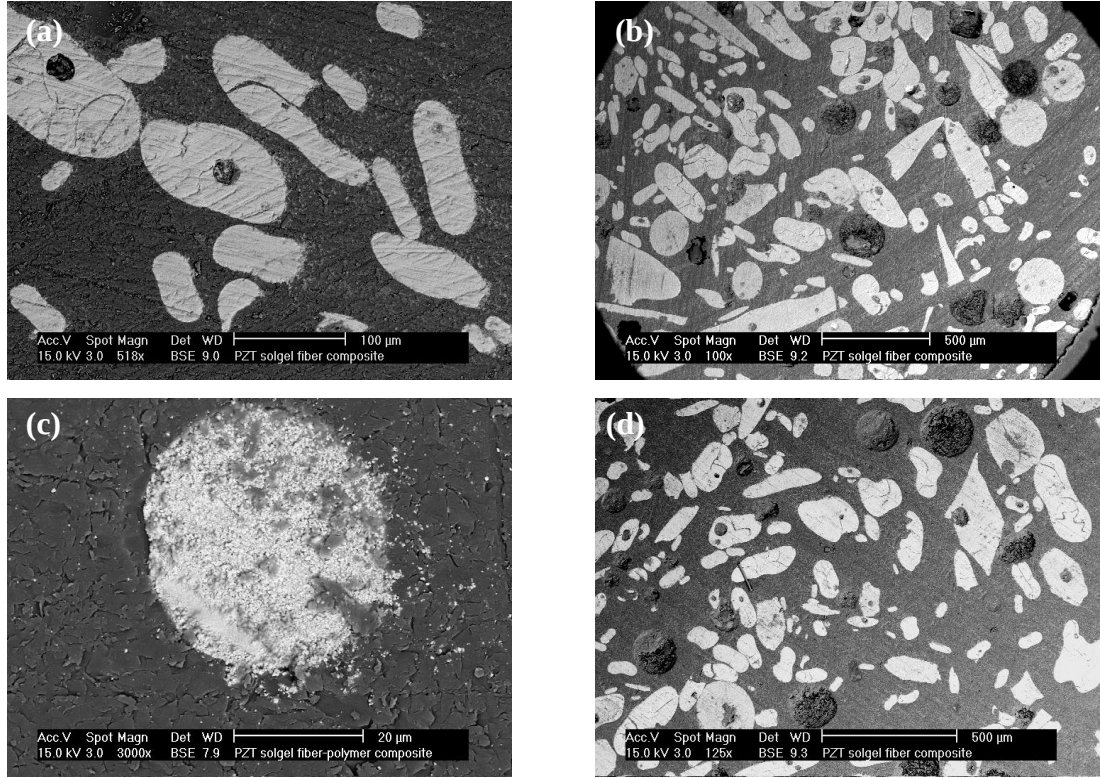
Şekil 4.6(a)'da fiberlerin yoğunlaştığı ve bu fiberlerin sahip olduğu tanelerin sınırları mükemmel bir şekilde görülmektedir. Yine sinterlenen fiberlerin kesit içinin ve dış yüzeyinin oldukça iyi bir şekilde sinterlendiği Şekil 4.6(b) ve Şekil 4.6(c)'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.6.Sinterlenmiş fiberlerin SEM mikrografları

Şekil 4.7'de ise PZT fiber/epoksi kompozit numunelerinin kesitlerinden alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. PZT fiberler çok ince olduklarından çok kırılgandırlar. Numunenin kurutulması, toplanması, sinterlenmesi ve kompozit hazırlanması sırasında kırılmalar yaşanmıştır. Bundan dolayı, daha önce kompozit hazırlamada belirttiğimiz üzere, fiber hazırlama kabının altından alınan numuneler 3-3 bağlanırlıklı kompozit olurken kalıbın üstünden kesilen numuneler 1-3 bağlanırlıklı kompozit olmuştur. Dolayısıyla kalıbın altından kesilen numunelerdeki PZT fiberleri dik kesilmemiş ve dairesel kesit alınamamıştır. Fakat alttan kesilen kompozit

numunelerde daha yoğun bir fiber oranı yakalanmıştır. Şekil 4.7 (a), (b) ve (d) incelendiğinde açık renkli yerler fiberlerin kesit görüntüsü olurken, koyu yerler ise epoksi matris olmaktadır. Şekil 4.7 (c)'de ise fiber/epoksi kompozit içerisindeki dairesel kesite sahip bir PZT fiberin mikrografı verilmiştir.



Şekil 4.7. Fiber kompozit kesitlerinin SEM incelemeleri

4.1.2.4. PZT Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

PZT fiber/epoksi kompozit numunelerin ilk olarak dielektrik sabitlerinin bulunması amacıyla kapasitans-frekans (C-f) ölçümleri yapılmıştır. Burada SGC0, SGC1, , SGC2, SGC3, SGC4 olarak adlandırılan 5 farklı numune grubu incelenmiştir. SGC0 hazırlanan ilk fiber/epoksi kompozit numunesi olup içerdiği fiber miktarı çok az olmuştur. Piezokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında farklı çözücülere sahip çözeltilerden çekilen fiberler bir daha öncede belirtildiği gibi toplu olarak 700°C sinterleme sıcaklığında 1 saat süre ile sinterlenmişlerdir.

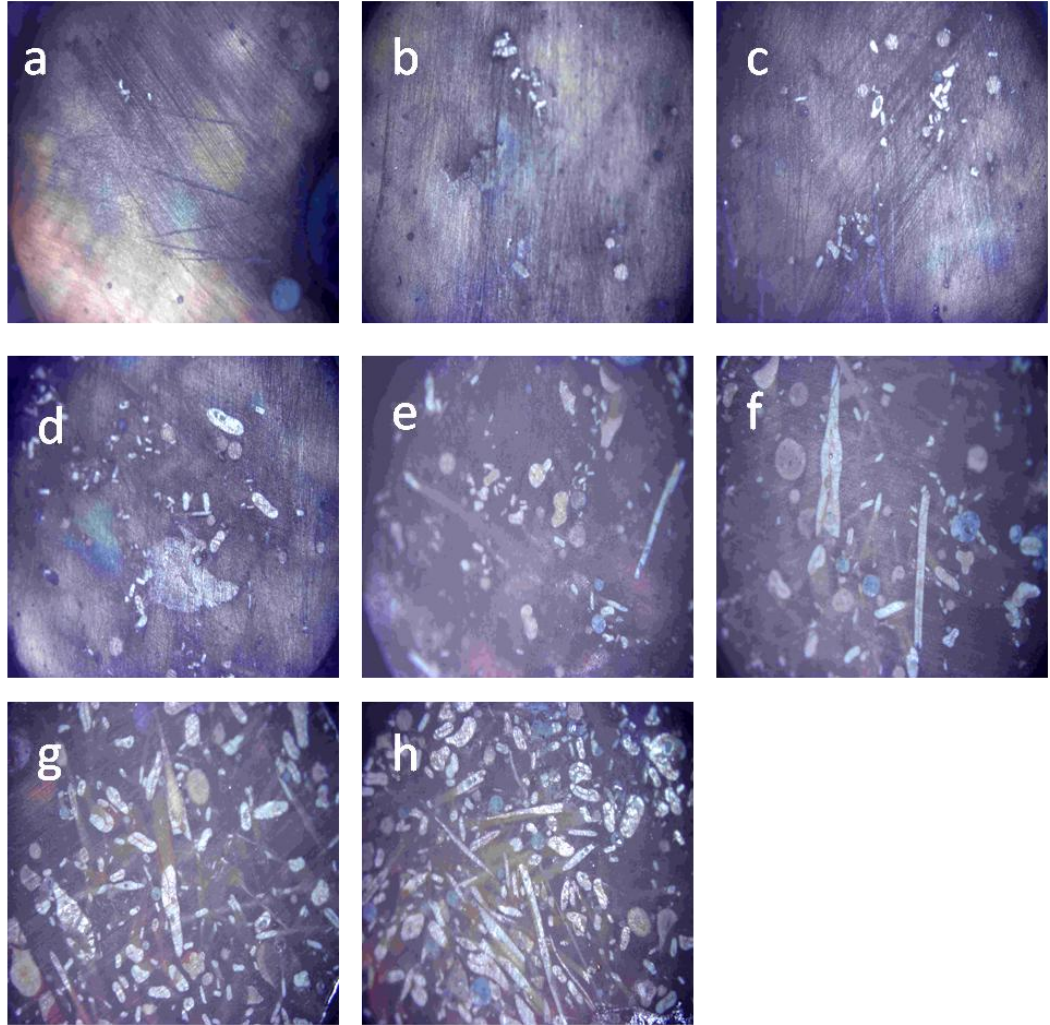
SGC3 numune grubunda kompozit içerisindeki fiber miktarının elektriksel özelliklere etkileri incelenmiştir. Bu numune grubunda hazırlanan fiberlerin kesit görüntüleri şekil 4.8'da verilmiştir. Bu kesit görüntülerinden fiber/kompozit

içerisinde fiber/epoksi matris oranları hesaplanmıştır. Buna göre SGC3-01numesi kesitinde alanca %1 oranında fiber bulunurken, SGC3-08 numunesinde bu oran %59 hesaplanmıştır. Şekil 4.9'da ise, SGC3 numune grubu için Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan dielektrik sabitleri verilmektedir. Hesaplanan dielektrik sabiti değerleri ve % fiber oranları göstermiştir ki; numunelerin içerisindeki fiber oranı arttıkça dielektrik sabitinde de beklendiği gibi belirgin bir artış gerçekleşmektedir. Dielektrik sabiti (ϵ):

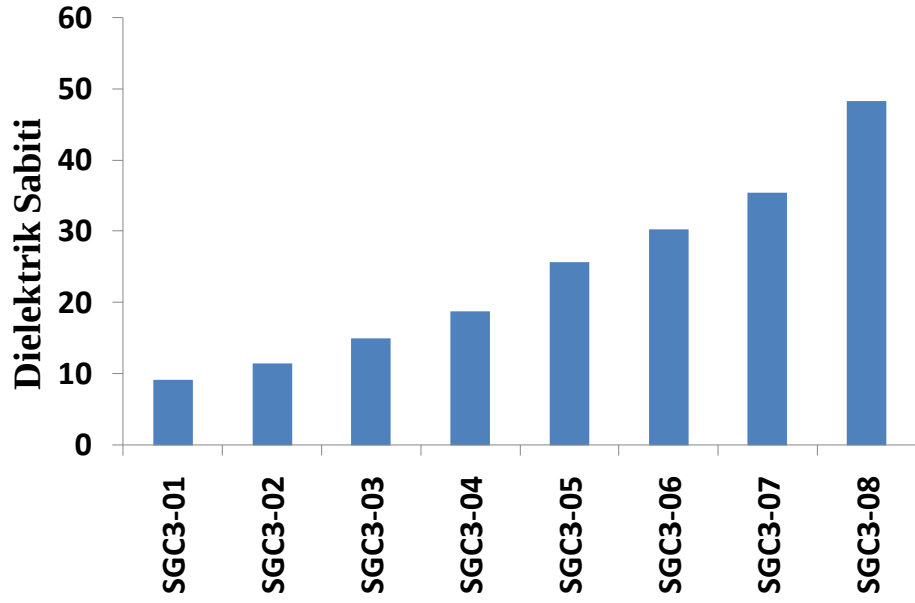
$$\epsilon = cxh / Ax\epsilon_0 \quad (4.1)$$

olarak ifade edilir. Burada.

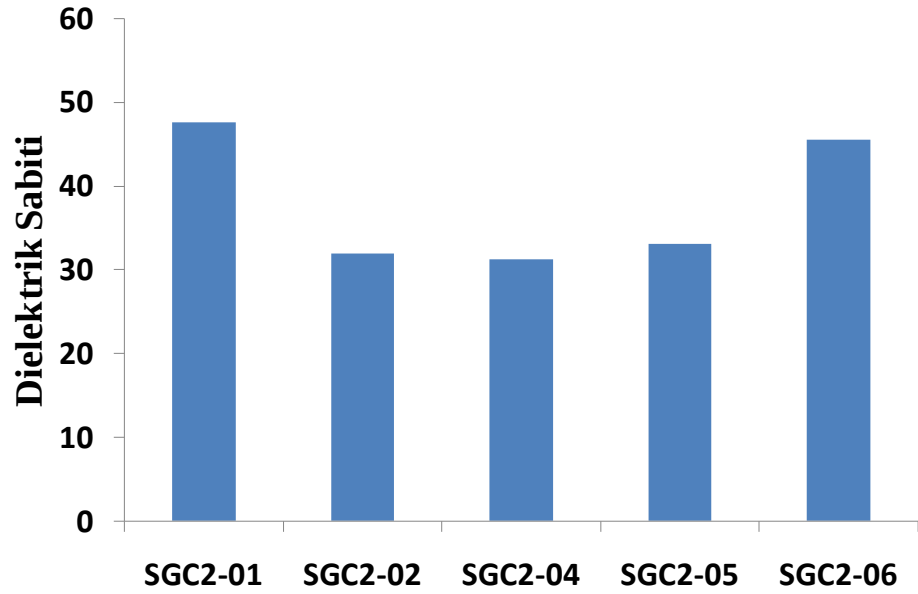
c:Kapasitans, h: Numune kalınlığı, A:Numune alanı, $\epsilon_0=8,854 \text{ pF/m}$



Şekil 4.8.SGC3 numunelerinin kesit alanlarından alınan optik mikroskop görüntüleri (a) SGC3-01 (b) SGC3-02 (c) SGC3-03 (d) SGC3-04 (e) SGC3-05(f) SGC3-06 (g) SGC3-07 (h) SGC3-08



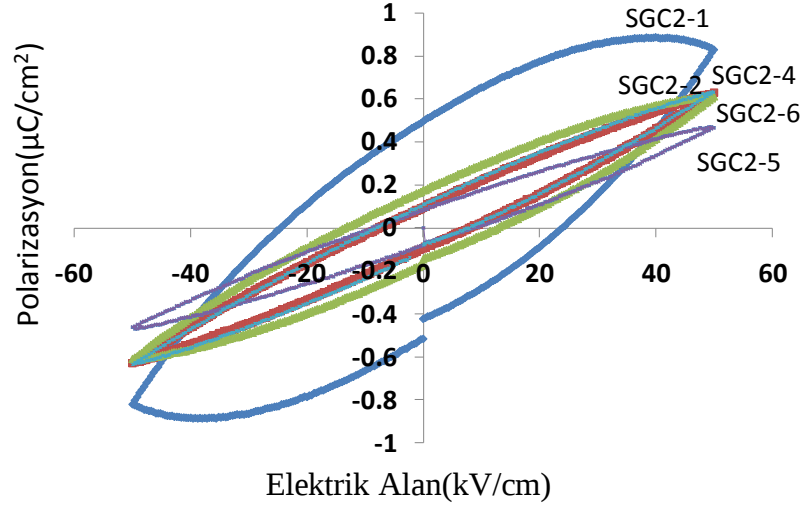
Şekil 4.10.SGC3 numunleri için hesaplanan dielektrik sabitleri



Şekil 4.10.SGC2 numunleri için hesaplanan dielektrik sabitleri

Hazırlanan tüm numune gruplarındaki kompozitlerin örneklerin hesaplanan dielektrik sabitleri 10 ile 60 arasında bir değişim göstermiştir. Şekil 4.10'da ise SGC2 numune grubuna ait örneklerden ölçülen kapasitans değerleri kullanılarak dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. SGC2 numune grubuna uygulanan elektrik alan karşılığı polarizasyon değerleri ise Şekil 4.11'da verilmiştir. Malzemede uygulanan alana bağlı olarak çok düşük bir polarizasyon değeri çıkarken numuneler lineer

dielektrik malzemelere yakın bir polarizasyon-elektrik alan (P-E) elde edilmiştir. Malzemelerin sahip oldukları P_{maks} ve P_r değerleri malzemelerin dielektrik sabitlerinden SGC2 numuneleri için bağımsız oldukları gözlemlenmiştir. Kalıntı polarizasyon ($2P_r$) değerleri numuneler için yaklaşık $0,3 \mu C/cm^2$ çıkmıştır.



Şekil 4.11.SGC2 numuneleri P-E histerisiz davranışları

Kutuplanan numunelere yapılan d_{33} ölçümlerinde 13-14 pC/N civarında bir piezoelektrik katsayı ölçülmüştür. Daha sonra yapılan admittance ölçümlerinde ise malzemede herhangi bir faz açısı değişimi gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni ise malzemelerin yeterince kutuplanmamış olmasıdır.

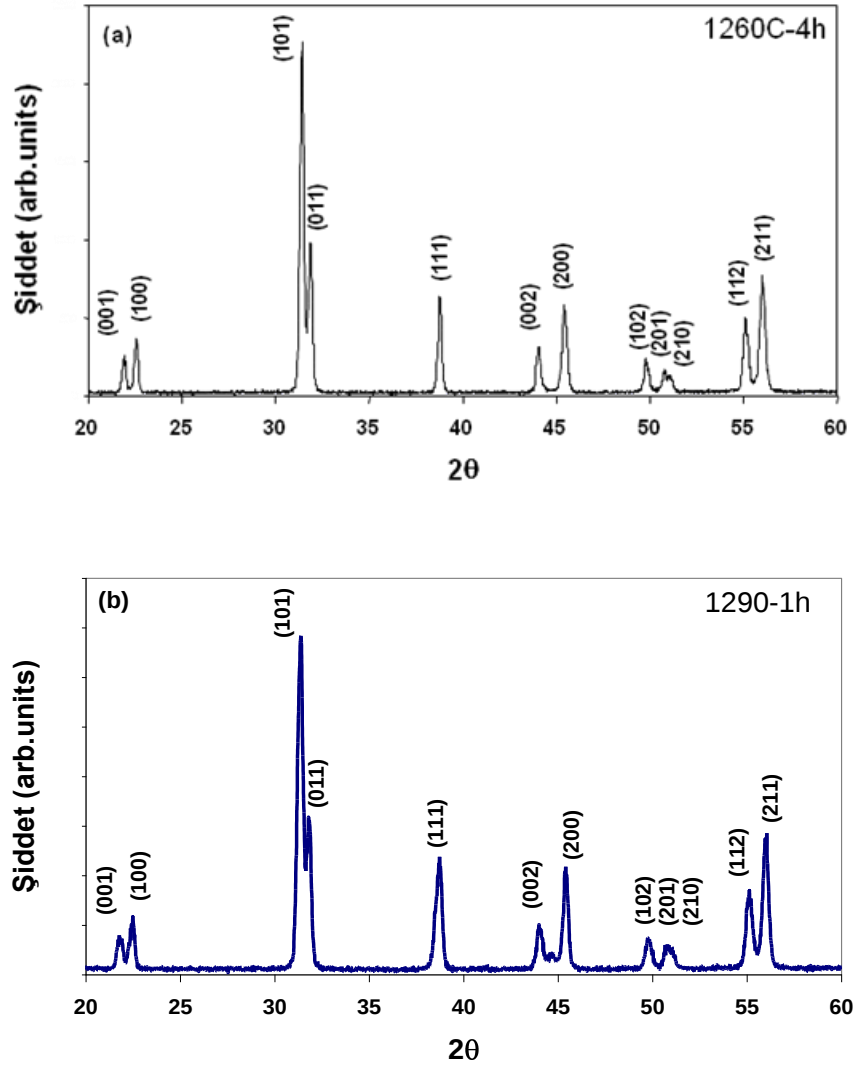
4.1.3 PZT Kütlesel Örnekler

Fiber çekildikten sonra kalan katılaştıran jelden elde edilen PZT tozlardan peletler hazırlanmıştır. İlk olarak sinterleme sıcaklığının belirlenmesi amacıyla, $1260^{\circ}C$ 'de 4 saat ve $1290^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile sinterleme yapılmıştır. Sinterlenen bu örneklerin faz analizleri XRD ile yapılmış, daha sonra SEM ile mikroyapı incelenmiştir.

4.1.3.1 PZT Kütlesel Örneklerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.12(a) ve Şekil 4.12(b)'de pelet haline getirilmiş tozların sırasıyla $1260^{\circ}C$ 'de 4 saat ve $1290^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucu alınmış XRD

desenleri verilmiştir. Her iki sıcaklıkta da istenildiği gibi örnekler tetragonal perovskite fazda kristalleşmiştir.

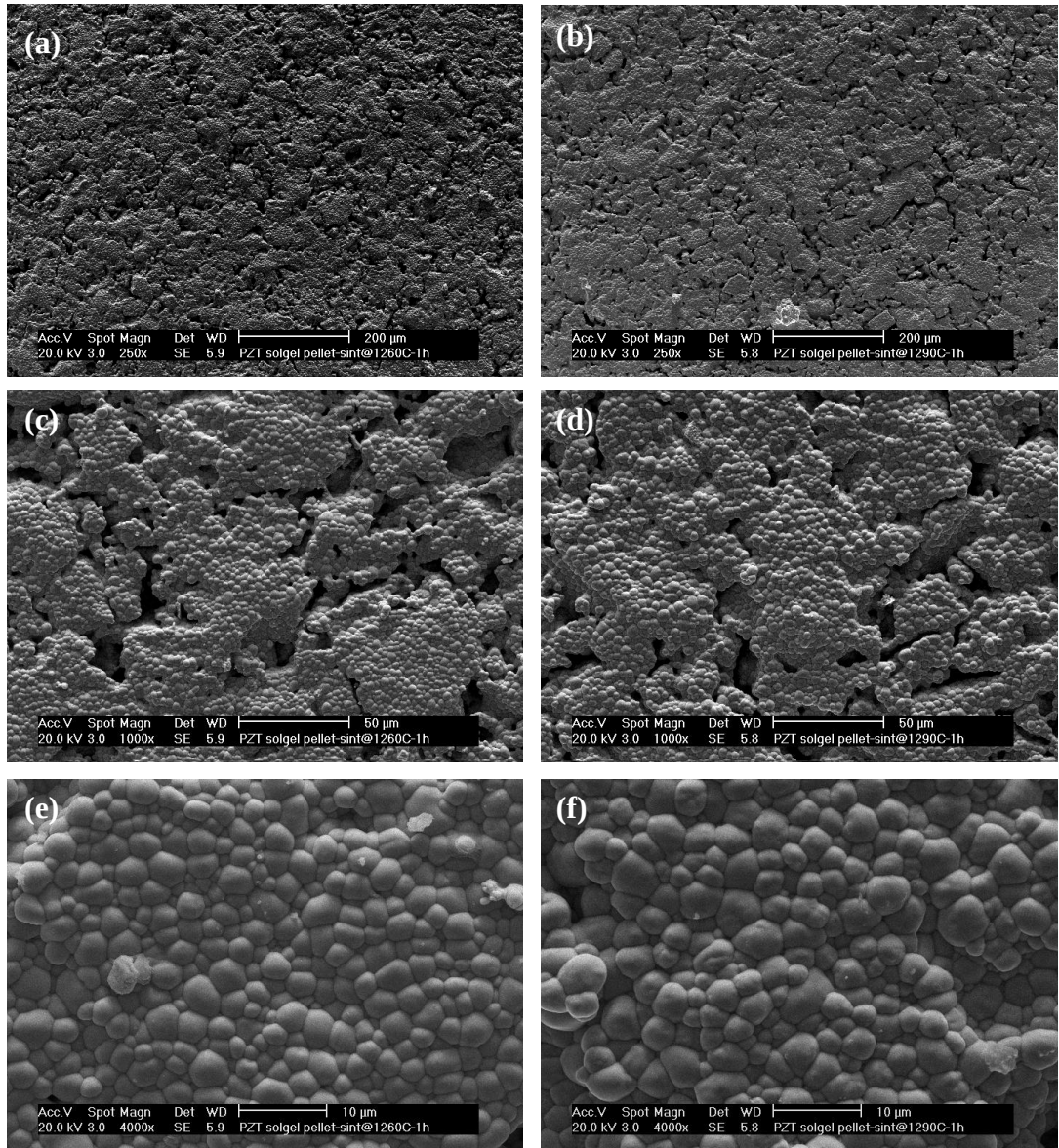


Şekil4.12. Sinterlenmesi yapılmış peletlerin XRD ile faz analizi (a) 1260°C 4 saat (b) 1290°C 1 saat sinterleme işlemleri

Elde edilen PZT peletlerin mikroyapıları ise SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.13 (a), Şekil 4.13 (c), Şekil 4.13 (e)'de 1260°C'de 4 saat ve Şekil 4.13 (b), Şekil 4.13 (d) ve Şekil 4.13 (f)'de ise 1290°C'de 1 saat sinterlenmiş PZT peletlerin sırasıyla farklı büyütme ölçeklerinde karşılaştırmalı SEM görüntüleri verilmiştir. PZT peletlerin her ikisinde de topaklaşmış bir mikroyapı görülmektedir, fakat mikroyapılar arasında çok büyük bir fark gözlenmemiştir. 1290°C 1 saat sinterleme rejimine tabi tutulmuş kütleli örnekte, sıcaklık artışından dolayı çok az tane büyümesi ile karşılaşılması

[Şekil4.13(f)]. Bu sebepten dolayı çalışmanın ilerleyen kısımlarında peletler 1260°C sıcaklık ve 4 saat süre ile sinterlenmiştir.

1260°C sıcaklık ve 4 saat süre ile sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Tablo 4.2.'de sinterlenen PZT numunelerin hesaplanan yoğunluk değerleri verilmiştir. PZT'nin teorik yoğunluğu $7,8 \text{ g/cm}^3$ 'dur. Teorik yoğunluk kullanılarak kütsel örneklerin ne kadar verimli sinterlendiği hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde belirlenen sıcaklık ve zamanda numunelerin bir şekilde yüksek yoğunlukta sinterlendikleri görülmüştür. Alınan sonuçlara göre teorik yoğunluğun %96'sına varan bir yoğunluk elde edilmiştir.



Şekil 4.13. (a), (c), (e) 1260°C'de 4 saat ve (b), (d), (f) 1290°C'de 1 saat sinterlenmiş PZT peletlerin sırasıyla farklı büyütmelerde karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

Tablo 4.2. PZT kütleli örneklerden hesaplanan ortalama yoğunluk değerleri

Numune	PZT+AA+Su	PZT+AA
Ort. Yoğunluk(g/cm ³)	7,55	7,046

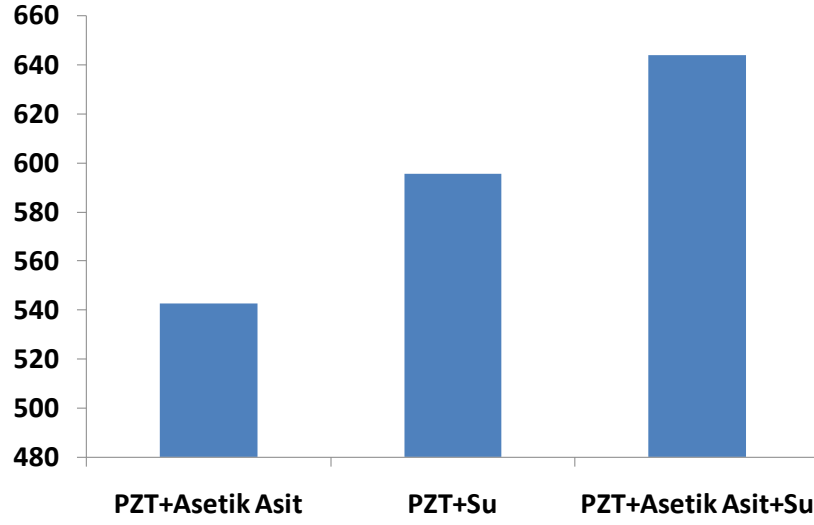
Tablo 4.3.Farklı üretim metotları ticari olarak elde edilen PZT seramik fiberlerin tane boyutu, yoğunluk ve gözenek miktarlarının karşılaştırılması [Dent et al., 2005].

Malzeme	Tane Boyuru (μm)	Yoğunluk (g/cm ³)	Gözeneklilik (%)
A125	2.9	7.2 (±0.3)	8
A250	2	7.4 (±0.1)	4
E130	2.2	6.5 (±0.5)	16
VSSP	2.9	7.5 (±0.2)	3
VPP	2.5	7.7 (±0.1)	1

4.1.3.2 PZT Kütleli Örneklerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

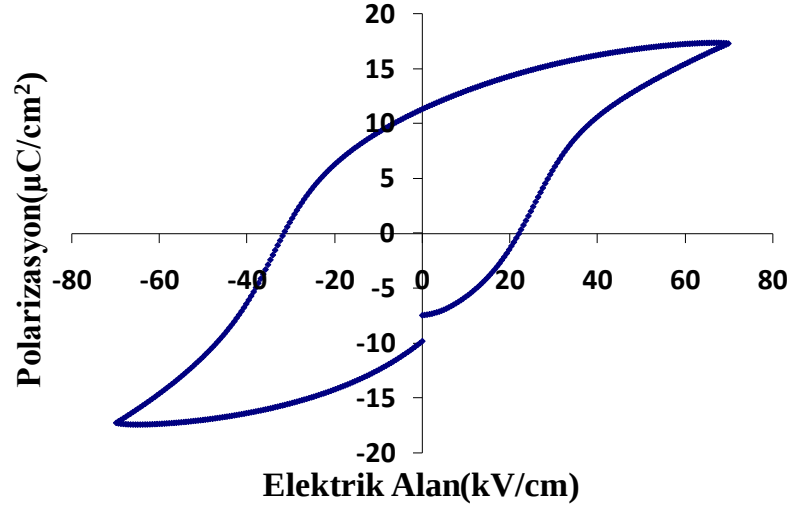
Numunelerin sinterleme sıcaklıkları belirlendikten sonra malzemelerin elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. İlk olarak malzemenin dielektrik sabitlerinin (ϵ_r) hesaplanması amacıyla kapasitans-frekans (C-f) ölçümleri yapılmıştır. Dielektrik sabiti değerlerinin, 100 kHz’de yapılan kapasitans ölçümleri sonucuna bağlı hesaplaması ile 400-700 arasında bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Hesaplanan dielektrik sabiti değerleri farklı örnekler için Şekil 4.14’te verilmiştir. Öncü çözeltilere eklenen farklı katkıları numunelerin dielektrik sabitlerini de değiştirmiştir. Buna göre PZT’nin içine eklenen asetik asit ve su miktarının malzemenin dielektrik sabitini yükselttiği gözlenmiştir. Bunun yanında sadece su ve su+asetik asit eklenmiş öncü çözeltilerden hazırlanan pelet numuneleri yaklaşık aynı kalıntı polarizasyon miktarı gösterirler.(1260°C’de 4 saat olarak sinterlenmiş PZT peletten alınmış artan elektrik alanına bağlı polarizasyon eğrisi Şekil 4.15’te verilmiştir. Katkısız PZT olmasından dolayı bu örneğin 70 kV/cm elektrik alanında kalıntı polarizasyonu $2Pr \approx 24 \mu C/cm^2$ ’dır. Bunun yanı sıra Şekil 4.16’da ise farklı içerikli öncü çözeltilerden hazırlanmış PZT numunelerin 40kV/cm elektrik alanında ve 400 ms histerisiz frekansında verdikleri P-E değişim eğrisinin karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre sadece asetik asit katkılı öncü çözeltiden elde edilen pelet en büyük kalıntı

polarizasyon değerini vermesine karşılık, histerisiz eğrisinden anlaşılacağı üzere, sızıntı akım miktarı $Pr=2 \mu C/cm^2$)

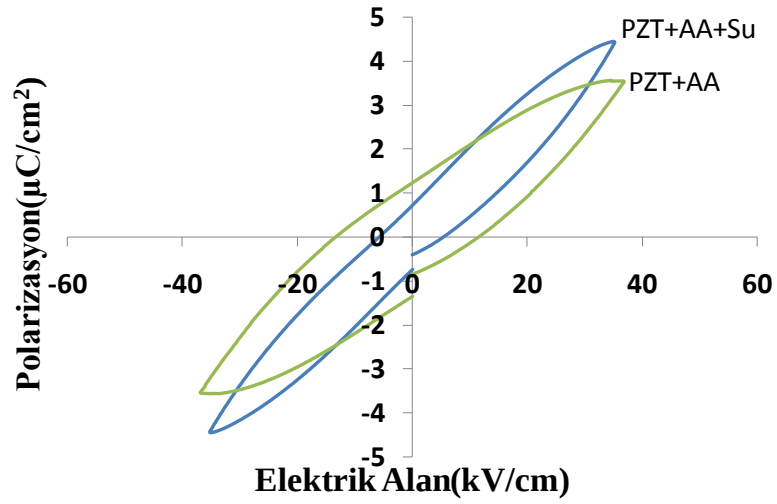


Şekil 4.14. Farklı katkılandırmalarla hazırlanmış PZT peletlerin ortalama dielektrik sabitleri.

Histerisis eğrileri alındıktan sonra admitans-frekans ve faz açısı-frekans ölçümleri alınmıştır. Alınan değerler PZT peletlerin $120^{\circ}C$ 'de silikon yağı içerisinde 50 kV/cm elektrik alan altında etkili bir biçimde kutuplandıklarını göstermiştir. Kutuplama esnasında yoğunluk değerleri düşük çıkan numuneler ise verilen elektrik altında dielektrik mukavemetlerini (dielectric breakdown) yitirip iletken olmuşlardır. Katkılı PZT seramiklerinde görülen kalıntı polarizasyon miktarı çalışmamızda kullandığımız katkısız PZT' ye göre çok daha fazla olmaktadır. Bunun sebebi ise katkısız PZT seramiklerin uygulanan elektrik alan yönünde yönlendirilebilecek domain sayısının daha az miktarda olması şeklinde açıklanabilmektedir.

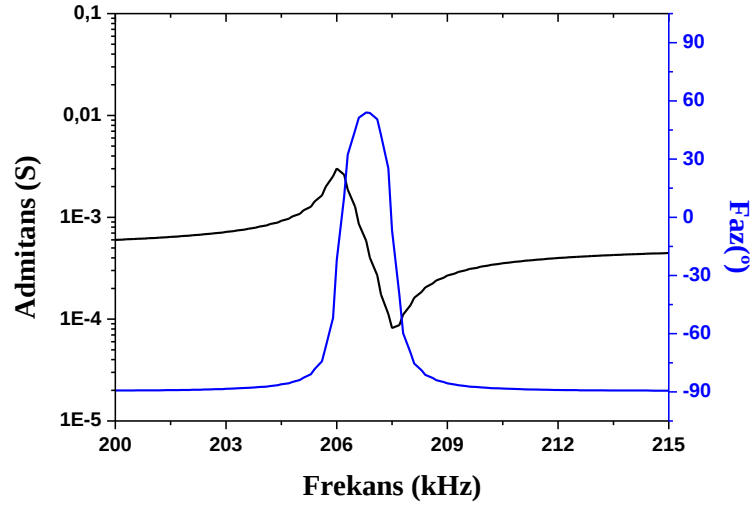


Şekil 4.15.70 kV/cm elektrik alanda PZT kütsel örneğinde meydana gelen polarizasyon.



Şekil 4.16. Asetik asit,asetik asit ve su katkılı PZT numunelerin elektrik alan polarizasyon eğrisi.

Yapılan kutuplamanın ardından örneklerin piezoelektrik katsayıları (d_{33}) ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde örnekler için bulunan d_{33} katsayıları 100-140 pC/N bulunmuştur. Yapılan admittance ve faz analizleri numunelerin ne kadar kutuplandıkları incelenmiştir. Elde edilen eğrilerden numunelerin faz açıları -90° 'den 58° 'ye değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17. PZT kütleli örneği için açısal faz analizi.

4.2 KNN Fiber Çalışmasının Sonuçları ve Yorumları

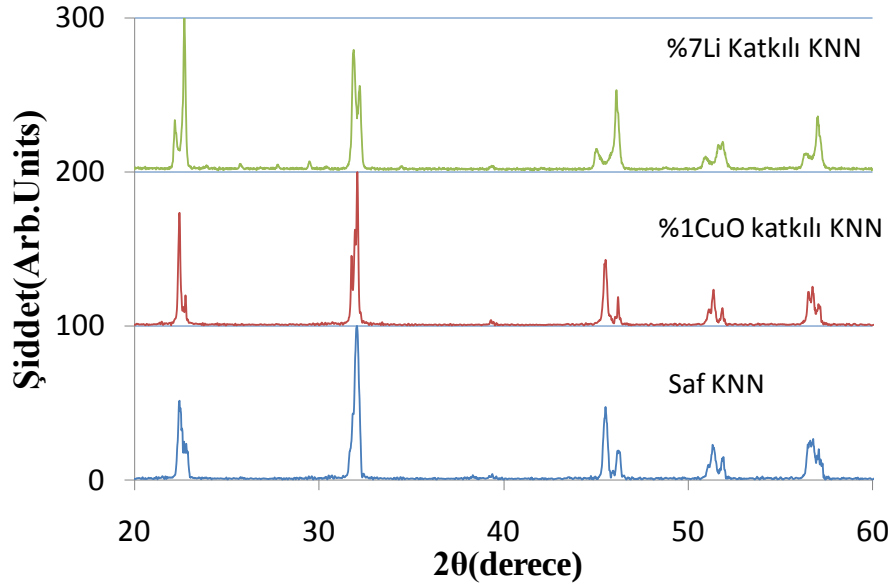
KNN fiberlerle yapılan çalışmalar esnasında farklı şekilde katkılandırılmış ve katı hal kalsinasyon yöntemiyle üretilmiş KNN tozlar kullanılmıştır. Bu tozlardan alginate jelleşmesi yöntemi kullanılarak farklı çaplara sahip fiberler elde edilmiş ve bu fiberler 1100°C ve 1090°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterlenen fiberler kullanılarak 1-3 fiber/epoksi kompozitler elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen numunelerin SEM ile fiber kesit ve kompozit mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Kompozit içindeki fiber oranının hesaplanabilmesi için kompozit kesitlerinin optik incelemelerinden fiber yarıçap ölçümleri yapılmıştır. Fiber oranları hesaplanan kompozitlerin daha sonra uygulanan elektrik alana karşılık gerinim (strain) ve polarizasyon davranışları incelenmiştir.

Bu çalışmada katkısız KNN'nin yanında bakır oksit (CuO) ve lityum (Li) katkılı KNN tozlarından elde edilen fiber ve kompozitler incelenmiştir.

4.2.1 Faz Analizleri

Fiberlerin elde edilmesinde kullanılan katkısız, bakır oksit ve lityum katkılı tozlardan elde edilen peletlerin XRD ile faz analizleri yapılmıştır. Şekil 4.18'de

verilen X-ışını kırınimleri desenleri incelendiğinde, istenildiği gibi ortorombik perovskit faz yapısında kristalleşme olduğu gözlemlenmiştir. Katkılı numunelere ait XRD deseni saf KNN'nin XRD deseni ile karşılaştırdığımızda da hiçbir ikincil faz gözlenmemiş ve numunelerin sahip olduğu pik desenlerinin birbirlerine benzer olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. Katkılı ve katkısız KNN numunelere ait X-ışınları desenleri

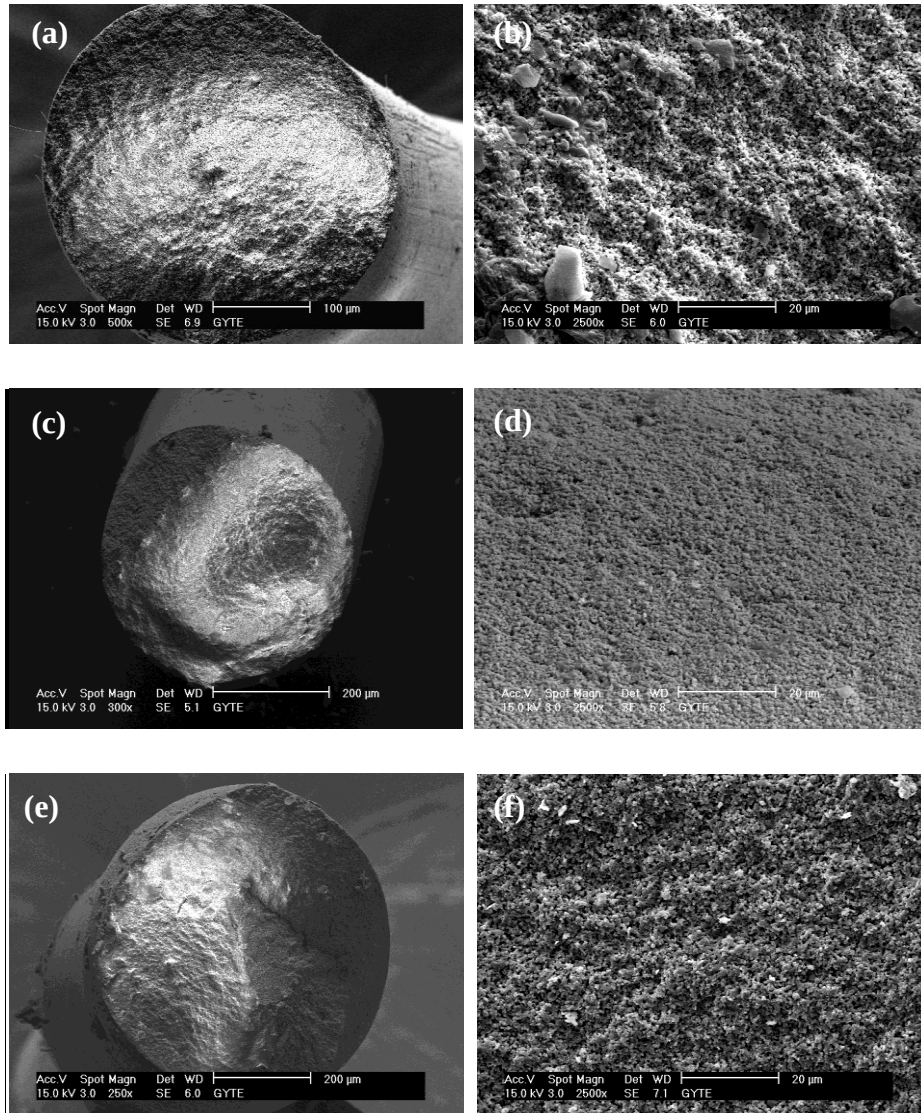
4.2.2 KNN Fiberlerin ve Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri

Sinterlenmiş katkılı KNN numunelere ait taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı incelemeleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu görüntülerden elde edilen mikrograflar incelendiğinde, hem lityum hem de bakır oksit katkılı sinterlenmiş fiberlerin dairesel kesite sahip oldukları görülmüştür [Şekil 4.19(a), (c), (e)]. Bununla beraber açıkça görüldüğü gibi, yoğunlaşma yüzeyde olduğu gibi fiberin içinde de tamamlanmış ve oldukça yoğun fiberler yapıları elde edilmiştir [Şekil 4.19(b), (d), (f)].

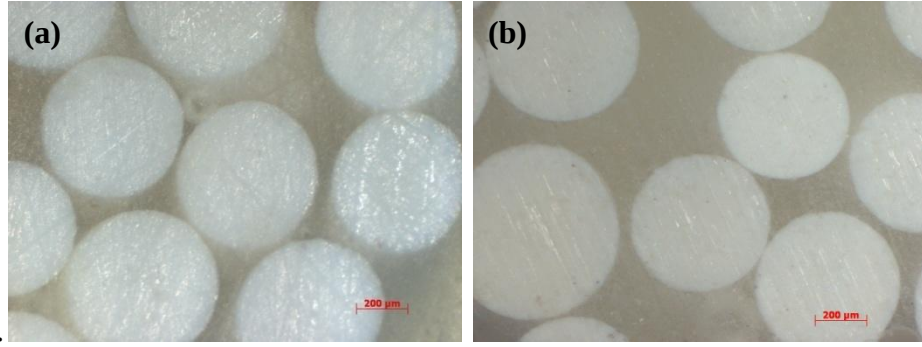
Sinterlenen fiber numunelerden daha sonra KNN fiber/epoksi kompozitler hazırlanmıştır. Yapılan diğer bir mikroyapı analizi olan optik mikroskopla kesit incelemesi ise bu kompozit numuneler üzerine yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar

göstermiştir ki, sinterlenen dairesel kesitli fiberlerden hazırlanan kompozit numunelerdeki fiberlerin diziliş yönleri, uygulanan elektrik alana paralel olacak şekildedir (Şekil4.20).

Fiberlerin dairesel kesite sahip olmaları kompozitleri hazırlama sürecinde daha yüksek bir fiber/epoksi oranı eldesini kolaylaştırmıştır. Bu sayede yüksek fiber/epoksi oranlarından daha düşük fiber/epoksi oranlarına sahip geniş bir yelpazede kompozitlerin eldesi sağlanmıştır.



Şekil 4.19. Sinterlenen fiberlerin SEM ile mikroyapı analizleri (a) ve (b) %1 CuO katkılı 1090°C’de (c) ve (d) % 7 Li katkılı 1090°C’de (e) ve (f) %7 Li katkılı 1100°C’de farklı büyütme ölçeklerinde mikroyapı analizleri.



Şekil 4.20. %7 Li katkılı 1600 mikron yaş fiber çapına sahip fiberlerden hazırlanan kompozitlerin (a)Yüksek paketleme oranına sahip (b)Düşük paketleme oranına sahip kesit görüntüleri

İlk yapılan incelemeler fiberlerin şekil yapıları ve mikro yapıları üzerine olmuştur. Elde edilen sonuçlardan anlaşılabileceği gibi fiberlerin eş şekilli ve eş çaplara sahiptirler (Şekil 4.20). Fiberlerin sahip oldukları yarıçaplar fiber çekme işlemlerinin yapıldığı iğne uçlarıyla orantılıdır. Burada elde edilen sonuçlara göre 1600 mikron yaş fiber çapına sahip olan fiberlerin sinterlemeden sonra 270 ile 330 mikron, 800 mikron yaş fiber çapına sahip olan fiberlerin ise sinterlemeden sonra 120 ile 150 mikron arasında değişen bir fiber çapına sahip oldukları anlaşılmaktadır. Sinterlenmiş fiber kesitleri incelendiğinde ise ortalama tane boyutu 0,3 mikron olan fiberler elde edildiği anlaşılmıştır [Alkoy et al., 2010].

4.3.3 KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Çekilen yaş fiberler, sinterleme sıcaklığının, değişik katkılandırmanın, fiber kalınlığının ve kompozit içerisindeki farklı fiber/epoksi oranlarının elektriksel özelliklere etkisinin incelenmesi için 1090°C ve 1100°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir.

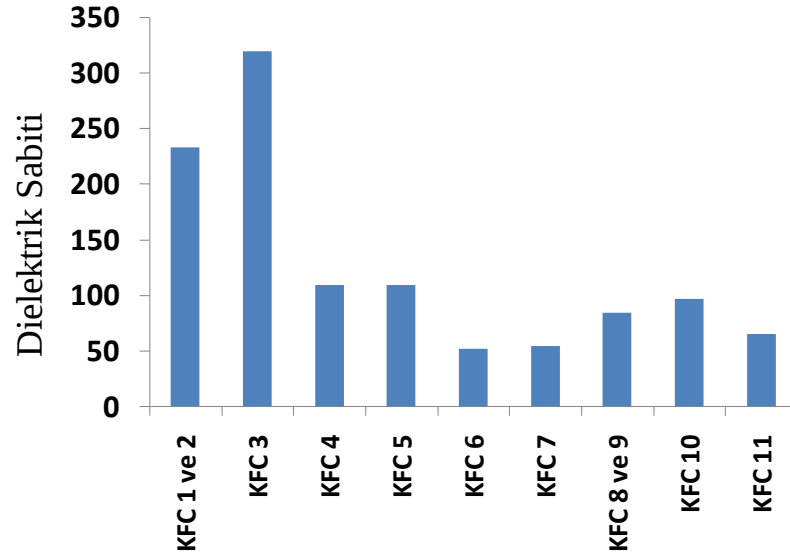
4.3.3.1 %1 CuO ve %7Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Dielektrik Sabiti Özelliklerinin İncelenmesi

1090°C ve 1100°C 'de sinterlenmiş farklı çaplardan hazırlanmış CuO katkılı numunelerin, 100 kHz'de alınan kapasitans değerlerinden Eşitlik 4.1 kullanılarak

dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar göstermiştir ki elde edilen dielektrik sabitleri kompozit içerisindeki KNN/epoksi oranı ile birlikte bir artış göstermiştir. 800 mikron yaş fiber çapına sahip fiberlerin dielektrik sabitleri içerdikleri farklı fiber/epoksi oranına göre 29 ile 191 arasında bir değişim göstermiştir. Burada KFC1, KFC2 ve KFC3 numuneleri sıcaklık ile daralan bir tüp içerisine yerleştirildikten sonra 50°C sıcaklıktaki bir etüv içerisinde bırakılmış, fiber ve epoksinin konulduğu sıcaklık ile daralan özelliğe sahip tüpün çapının daralması sağlanmıştır. Bu sayede yüksek oranda bir fiber/epoksi oranı eldesi mümkün kılınmıştır. Aynı zamanda bu kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan fiberler ilk çekildikten sonra, CaCl_2 çözeltisi içerisinde 1 ay süre ile bekletilmiştir. KFC1 ve KFC2 kompozit numunelerinde kullanılan fiberlerin sinterlenmesi sırasında fırının ısıtma rejimi 5°C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Diğer tüm KNN fiberlerin sinterlenmesi esnasında fırının ısıtma rejimi 1°C/dk olacak şekilde ısıtma işlemi yapılmıştır. KNN malzemesinin hazırlanmasında en büyük zorluk yoğun numunelerin elde edilmesidir. Numunelerin sinterlenmesinden sonra elde edilen yoğunluk malzemenin elektriksel özelliklerini de etkilemektedir. CuO gibi çeşitli katkılandırıcılarla KNN malzemesinin yoğunlukları yükseltilmektedir. Saf KNN fiberler üzerine daha önce çalışılmış fakat düşük yoğunluktan ötürü elde edilen elektriksel sonuçlar çok düşük olmuştur [Alkoy et al., 2010].

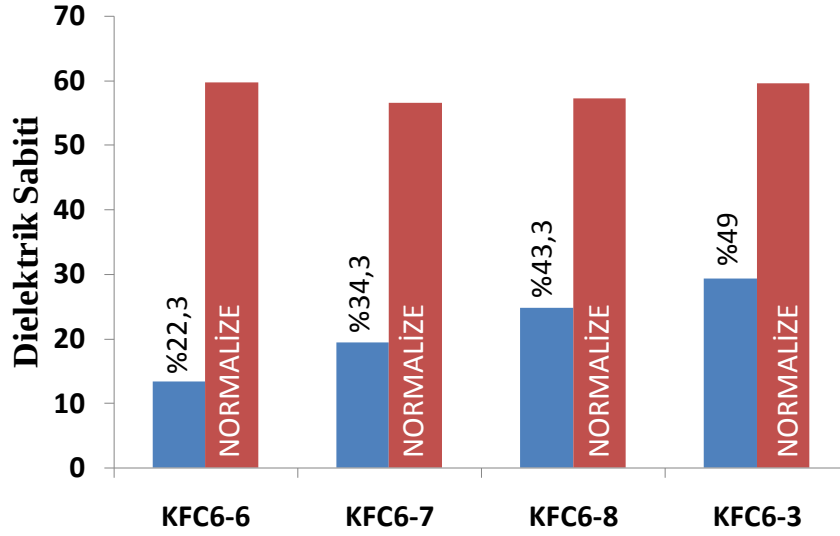
KFC4 numunesi ise sabit bir çapa sahip tüp kalıp içerisinde hazırlanmış ve sinterlenmeden önceki yaş fiberleri CaCl_2 çözeltisi içerisinde 24 saat süre ile bekletilmiştir. KFC 1,2 ve 3 numunelerindeki yüksek dielektrik sabitine yaş fiberlerin CaCl_2 çözeltisi içerisinde beklediği fazla süre içerisinde iyon değişimlerinin, dolayısıyla jelleşme mekanizmalarının tamamen tamamladığı ve bu fiberlerden sinterlenen numunelerin daha yüksek dielektrik sabitine sahip oldukları anlaşılmaktadır (Şekil 4.22). Şekil 4.22’te kompozit numunelerden elde edilen ortalama dielektrik sabitlerinin normalize edilerek tüm numune grupları ile karşılaştırması verilmiştir. Buradan da açıkça görülmektedir ki CaCl_2 çözeltisinde daha uzun süre kalan numune gruplarından hesaplanan dielektrik sabiti değerlerinin aynı çözelti içerisinde 24 saat bekletilen gruplardan daha fazla hesaplanmaktadır. Artan sinterleme sıcaklığının da hesaplanan dielektrik sabitine etkisi Şekil 4.22’te görülmektedir. Buna göre sinterleme sıcaklığında yapılan 10°C’lik artış hesaplanan dielektrik sabiti üzerinde pozitif yönde bir artış meydana getirmiştir.

Şekil 4.22 incelendiğinde 1600 mikron yaş fiber çapına sahip, %1 CuO katkılı ve 1090°C’de sinterlenmiş KFC6 numune grubunun normalize edilmiş ortalama dielektrik sabiti 52 olarak hesaplanmıştır. Aynı yaş fiber çapına ve katkılandırmaya sahip KFC11 numune grubunun 1100°C’de sinterlenmesiyle normalize edilmiş ortalama dielektrik sabit 66 olarak ölçülmüştür. 1600 mikron yaş fiber çapına sahip, %7 Li katkılı KFC8 ve KFC9 numune grubunun 1090°C’de sinterlenmesinden elde edilen fiberlerden hazırlanan kompozitlerin normalize edilmiş ortalama dielektrik sabitleri 86 olarak hesaplanmıştır. Aynı yaş çapa sahip fiberlerin 1100°C’de sinterlenmesinden elde edilen KFC10 kompozit numune grubunun hesaplanan normalize edilmiş dielektrik sabitleri ortalama 98 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.21. KNN-epoksi kompozit numune gruplarına ait normalize edilmiş ortalama dielektrik sabitleri.

Fiber/epoksi kompozit numunelerin içerisindeki fiber oranlarına göre bir inceleme yapıldığında ise artan fiber oranının dielektrik sabitinde bir artışa neden olduğu Şekil 4.22’de görülmektedir. Buna göre kompozit içerisindeki fiber oranı %22,3 olan kompozit numunenin 100kHz frekansta dielektrik sabiti Eşitlik 4.1 kullanılarak 13,3 hesaplanmıştır. Aynı frekansta fiber oranı %49 olan kompozit numune için ise dielektrik sabiti 29,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. Artan fiber oranına göre KFC6 numunelerinin hesaplanan dielektrik sabitleri.

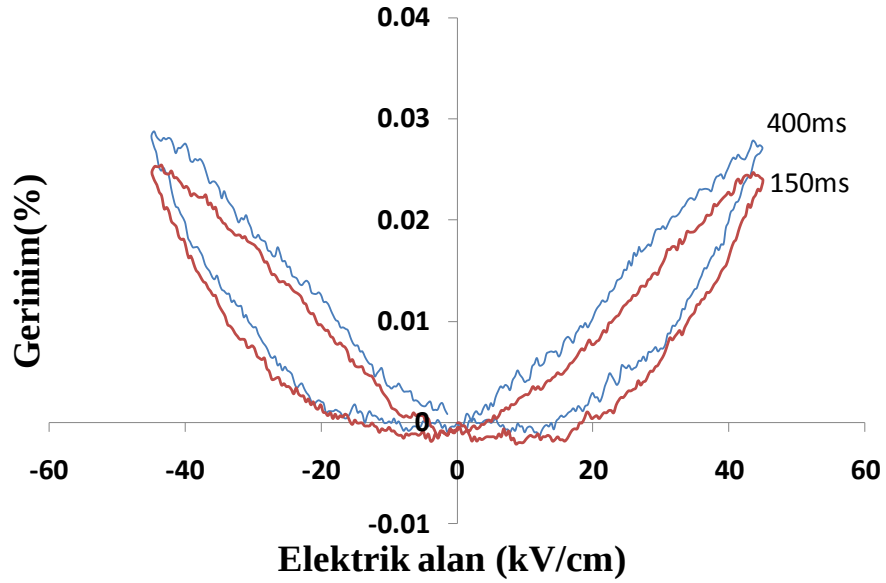
4.3.3.2 Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve farklı yaş fiber çapına sahip hem %1 CuO katkılı hem de %7 Li ile modifiye edilmiş numunelerin elektrik alan altındaki gerinim davranışları incelenmiştir. Ölçümler 0'dan 60kV/cm'ye kadar artan elektrik alanında ve 0-400 ms arasında değişen farklı frekans değerlerinde kompozit numunelerin göstermiş oldukları şekil değişimleri kendi içinde gruplandırılarak yapılmıştır.

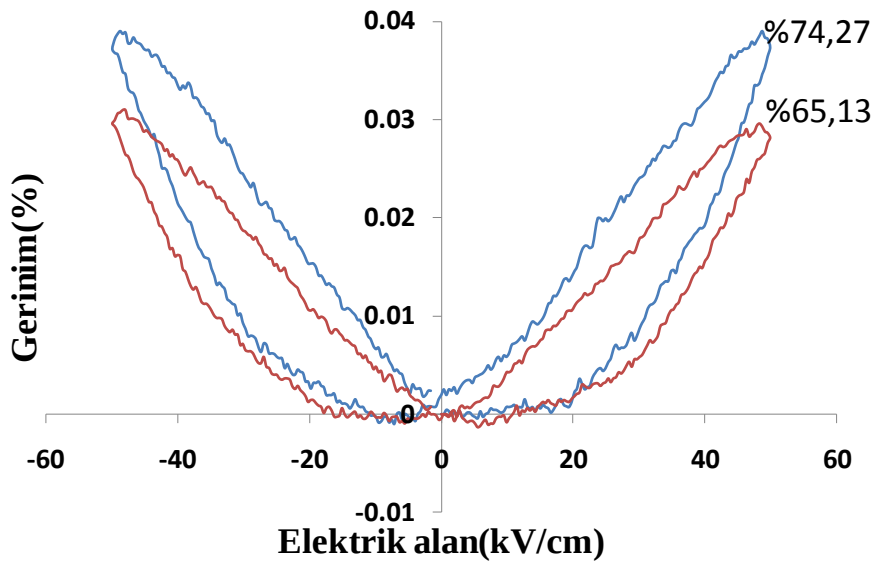
4.3.3.2.1 %1 CuO Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te sırasıyla, %1 CuO katkılı, 800 mikron yaş fiber çapına fiberlerin 1090°C'de 1 saat süre ile sinterlenmesinden elde edilmiş fiber-kompozit örneklerin artan histerisiz periyotlarında ve 2 farklı fiber hacim oranında elektrik alan altında göstermiş oldukları gerinim değişimleri verilmiştir. KFC3-1 kompozit örneğine yapılan ölçümler sonucunda artan histerisiz periyotlarında numunede meydana gelen gerinimde de bir artış olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.23). Bu numuneler üzerinde yapılan % fiber oranı hesaplamalarında KFC3-1

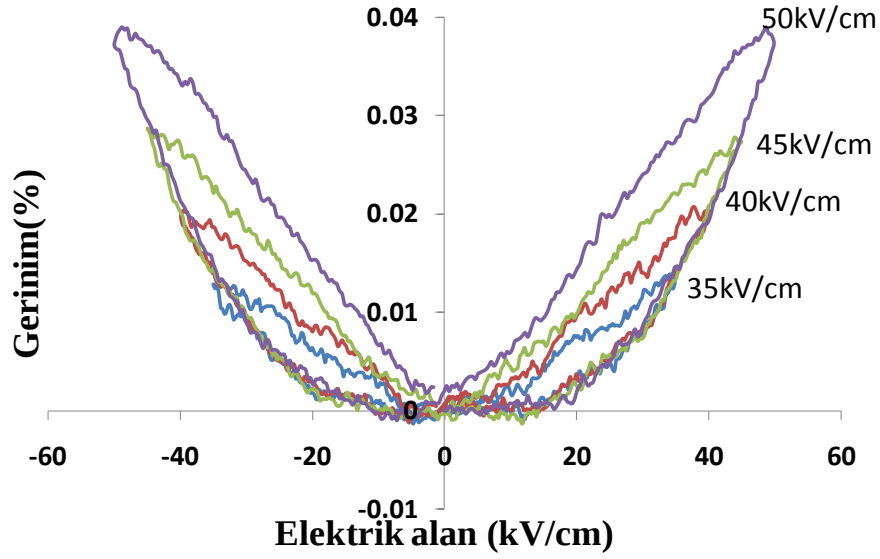
numunesindeki ve KFC3-2 numunesinde %fiber oranları sırasıyla %74,27 ve %65,13 olarak hesaplanmıştır. Yapılan ölçüm göstermiştir ki, artan fiber oranı ile malzemenin elektrik alan altında gösterdiği gerinimde bir artış göstermektedir (Şekil 4.24). KFC3 numuneleri için 50 kV/cm elektrik alan ve 10 ms histerisiz periyodunda %0,04'e varan bir gerinim elde edilmiştir. Artan elektrik alana karşılık malzemenin gösterdiği gerinim değeri de bir artış göstermektedir (Şekil 4.25).



Şekil 4.23. Artan histerisiz periyotlarında KFC3-1 numunesinin gerinim değişimi.

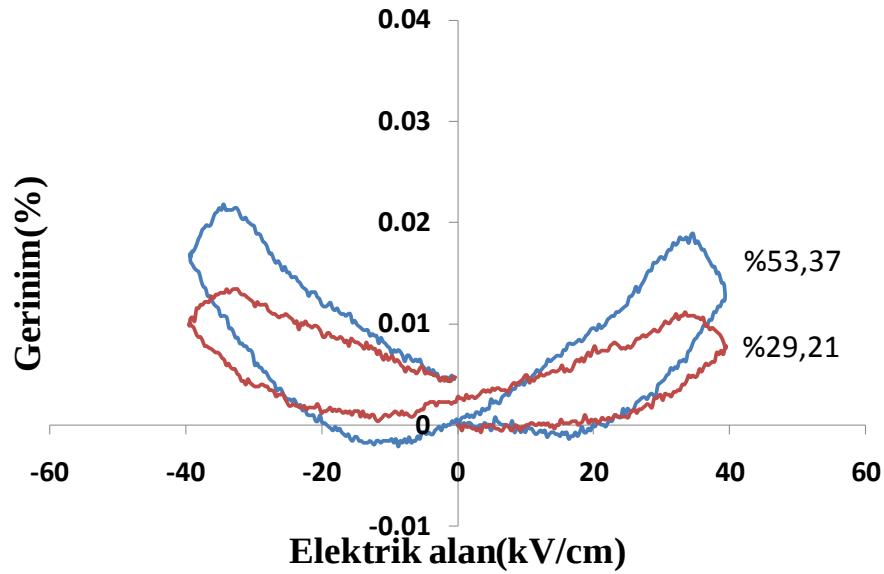


Şekil 4.24. KFC3 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması.

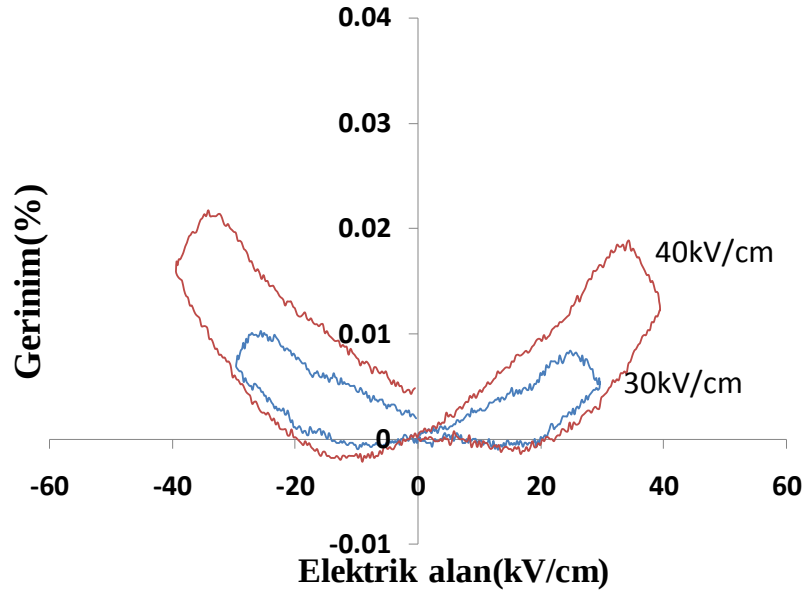


Şekil 4.25.KFC3-1 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi.

Şekil 4.26'da 1600 mikron yaş fiber çapına sahip, 1090°C'de sinterlenmiş KFC6 numune grubuna ait farklı %fiber oranına sahip numunelerin 40 kV/cm elektrik alan ve 10 ms histerisiz periyodunda göstermiş oldukları gerinim gösterilmiştir. Şekil 4.27'de ise KFC6-4 numunesinin artan elektrik alan karşılık meydana gelen gerinim değişimleri verilmiştir. %53,37 fiber oranına sahip KFC6-4 numunesi ve %29,21 fiber oranına sahip KFC6-1 numuneleri karşılaştırıldığında, KFC6-4 numunesinde %0,02'ye varan bir gerinim elde edildiği görülmektedir.

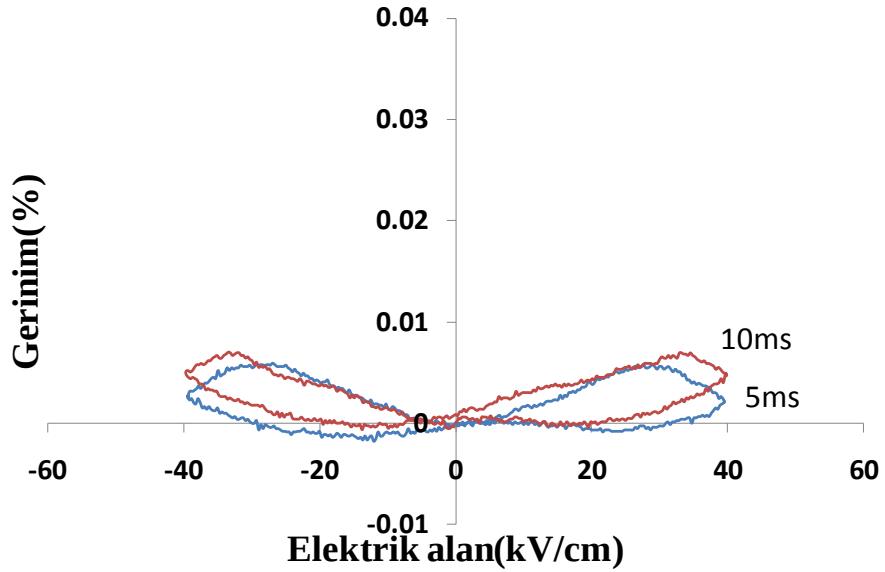


Şekil 4.26. KFC6 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.27.KFC6-1 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi.

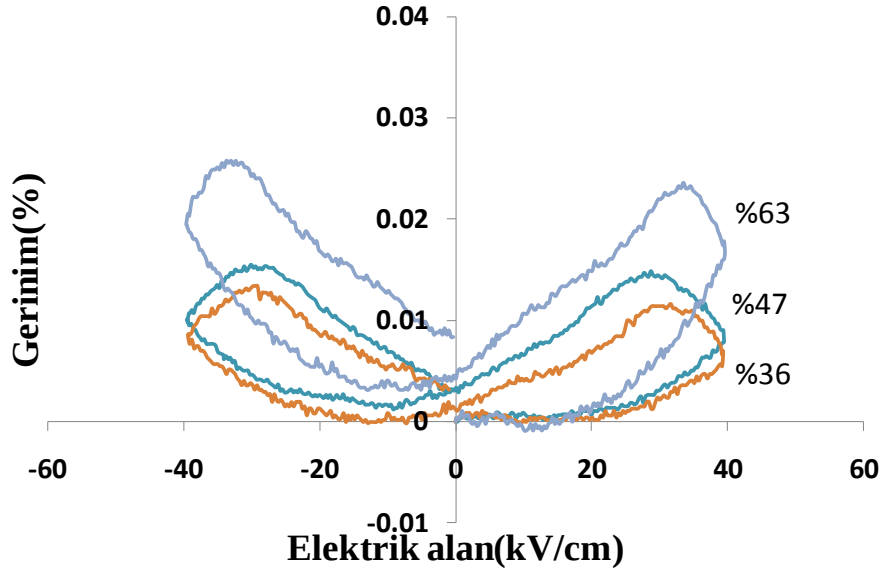
KFC6 numune grubu ile yapılan çalışmalar sonucunda, artan elektrik alana bağlı olarak ve artan histerisiz periyotlarında numunelerin %gerinim değerlerinde de bir artış olduğu görülmüştür.



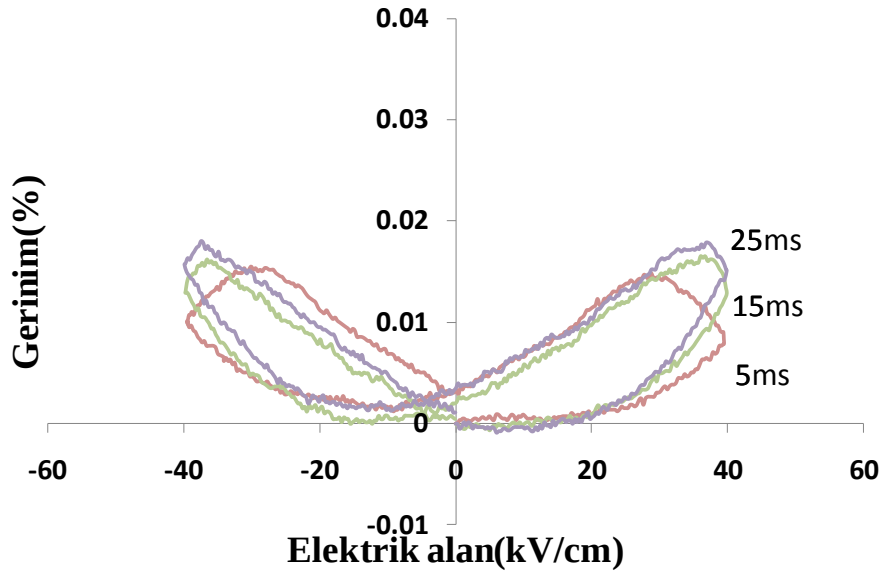
Şekil 4.28.Artan histerisiz periyotlarında KFC6-7 numunesinin gerinim değişimi.

Şekil 4.29'da 2000 mikron yaş fiber çapına sahip ve 1090°C'de sinterlenmiş KFC5 örnek grubunun artan fiber oranlarındaki gerinim davranışı verilmiştir. Şekil 4.30'da ise artan histerisiz periyotlarında gösterdiği % gerinim değişimleri verilmiştir. %63 fiber oranına sahip KFC5-1numunesi 40 kV/cm elektrik alan 5 ms

histerisiz frekansında %0,025 bir gerinim değeri vermiştir. Değişen histerisiz periyodu göstermiştir ki, artan histerisiz periyotları ile beraber numunenin gösterdiği sonuçlardan anlaşılmıştır.



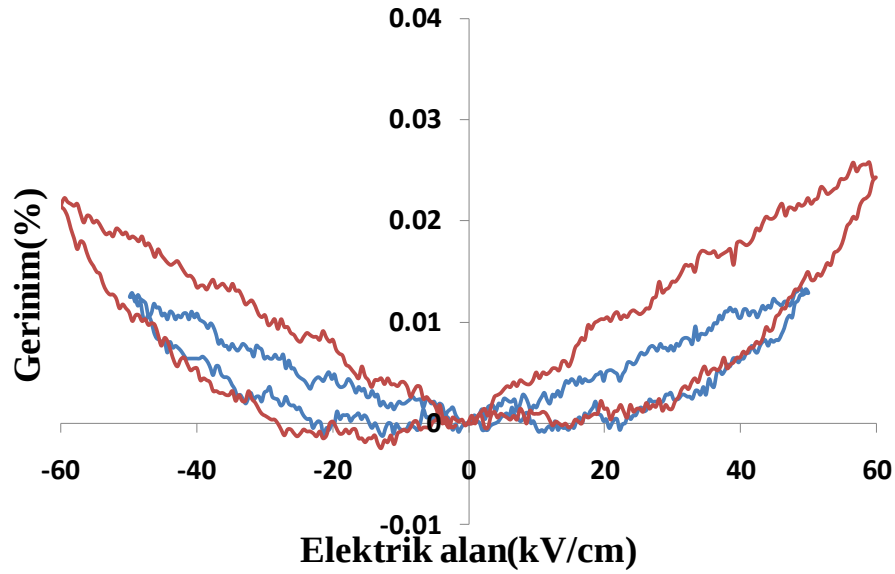
Şekil 4.29. KFC5 numune grubuna ait iki numunenin %fiber oranına göre gerinim eğrilerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.30. KFC5-10 numunesinin artan histerisiz periyodu ile gerinim değişimi.

Şekil 4.31’de KFC11-7 numunesinin artan elektrik alana karşılık gösterdiği gerinim değişimi verilmiştir. 1600 mikron yaş fiber çapına sahip ve 1100°C’de

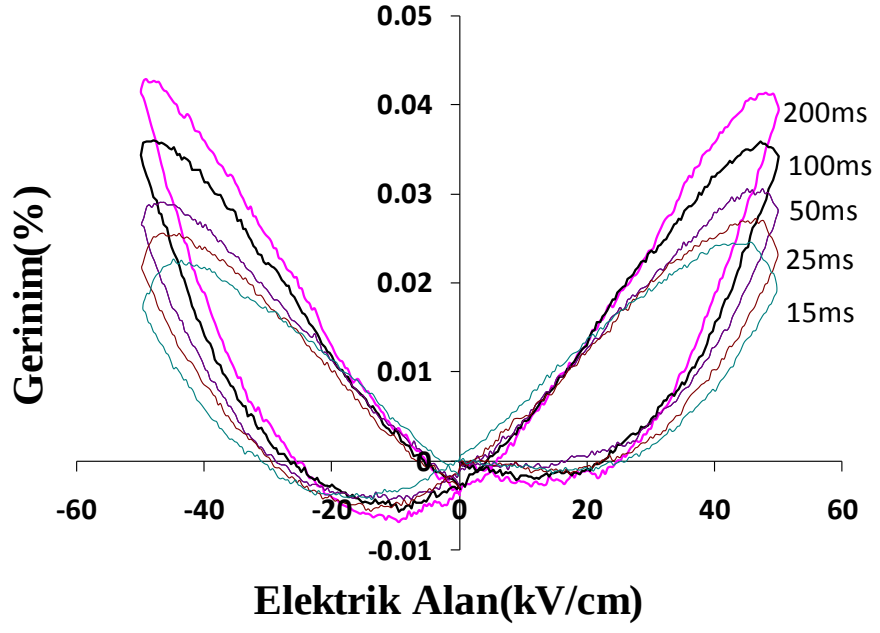
sinterlenmiş olan KFC11-7 numunesinin %58 fiber oranına sahiptir. 60 kV/cm elektrik alan 400ms histerisiz periyodunda numune %0,026 gerinim göstermiştir.



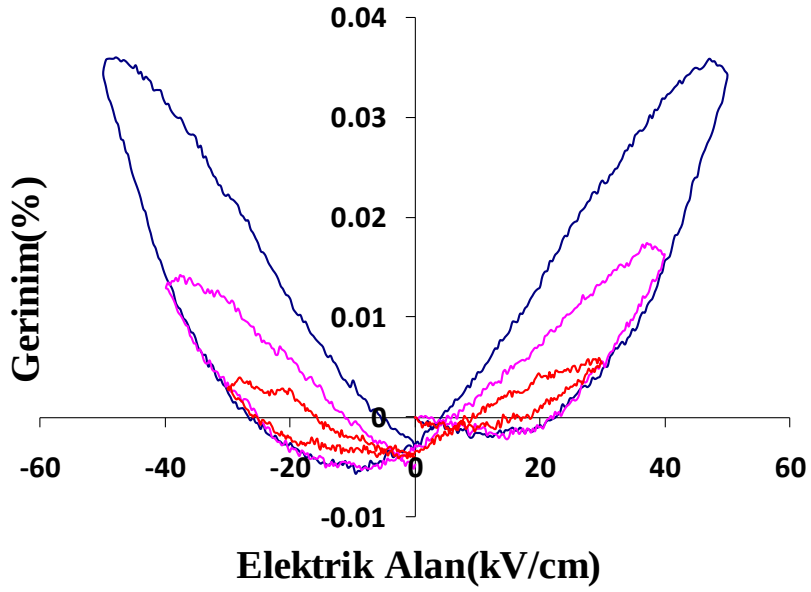
Şekil 4.31. KFC11-7 numunesinin artan elektrik alan ile gerinim değişimi.

4.3.3.2.2 %7 Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrik Alan Altında Gerinim Davranışlarının İncelenmesi

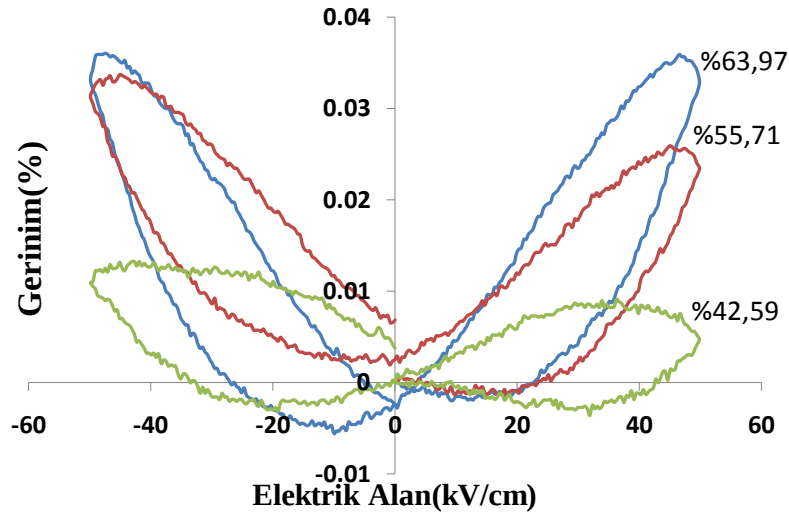
1600 mikron yaş fiber çapına sahip, molar olarak %7 Li katkılandırılmış ve 1100°C’de sinterlenmiş KFC8 numune grubundan KFC8-7 numunesine artan histerisiz periyoduna ve artan elektrik alana karşılık gerinim değişimleri sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir. Aynı numune grubundan değişen %fiber oranına göre seçilen 3 numunenin fiber oranına bağlı olarak gerinim değişimi Şekil 4.34’te verilmiştir. Buna göre 50kV/cm elektrik alanda ve 200ms histerisiz periyodunda numune yaklaşık olarak %0.041 bir gerinim göstermiştir. Şekil 4.34 incelendiğinde ise, %fiber oranları sırasıyla %63,97, %55,71, %42,59 olan KFC8-7, KFC8-22, KFC8-11 numunelerinin 50kV/cm elektrik alan 50ms histerisiz altında gösterdikleri şekil değişimleri ,diğer numune gruplarında da karşılaşılan şekilde, artan %fiber oranı ile şekil değişimlerinin artışı şeklinde olmuştur.



Şekil 4.32. KFC8-7 numunesine ait artan histerisiz periyoduna karşılık gerinim değişimleri.

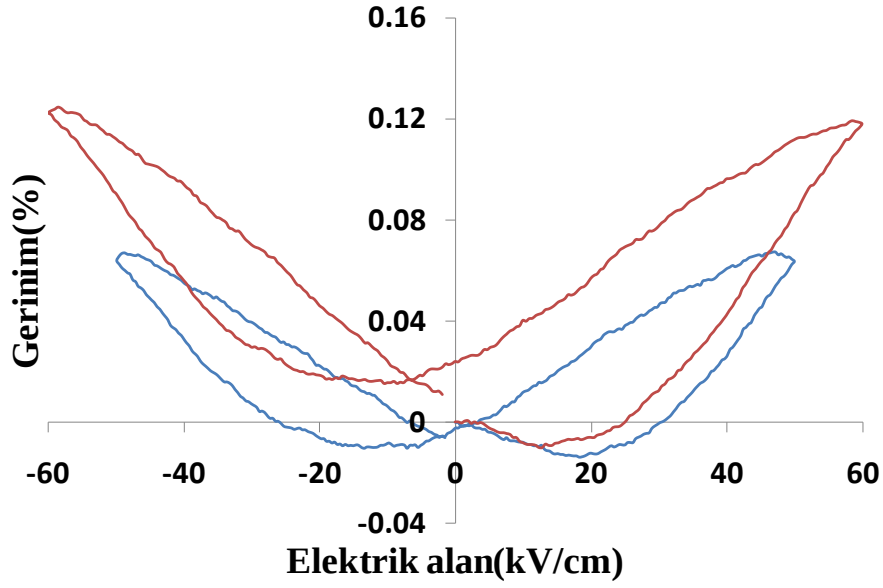


Şekil 4.33. KFC8-7 numunesine ait artan elektrik alana karşılık karşılık gerinim değişimleri.



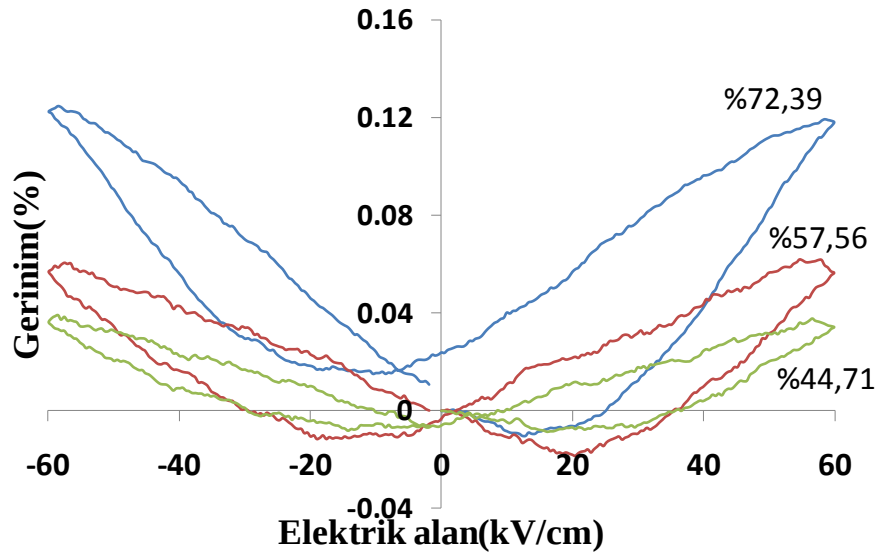
Şekil 4.34.KFC8-11 numunelerinin 50kV/cm elektrik alan 50ms histerisiz altında gösterdikleri şekil değişimleri.

%7 Li katkılanırılmış KFC10 numune grubu 1600 mikron yaş fiber çapına sahip olup 1100°C’de sinterlenmiştir. Bu numune grubuyla yapılan çalışmalar sonucunda şimdiye kadar ki en yüksek dielektrik sabiti ve gerinim değerine ulaşılmıştır. Artan elektrik alan ve artan histerisiz periyotlarında, numunede meydana gelen gerinimde de bir artış olduğu gözlemlenmiştir. %72,39 fiber oranına sahip KFC10-3 kompozit numunesinin elektrik alan altındaki gerinim davranışı incelendiğinde 60kV/cm elektrik alan 400ms histerisiz periyodu altında %0,125’e varan bir şekil değişimi gözlemlenmiştir. Aynı numunenin 50kV/cm elektrik alan ve 400ms histerisiz periyodunda altında elde edilen gerinim değeri %0,06 olmuştur. Aynı ölçüm koşullarında KNN bulk numunesi %0,1 gerinim değeri vermiştir. %Fiber oranına göre yapılan ölçümlerde ise bulundurduğu fiber oranı sırasıyla %72,39, %57,56 ve %44,71 olan KFC10-3,KFC10-11 ve KFC10-12 numuneleri kullanılmıştır.

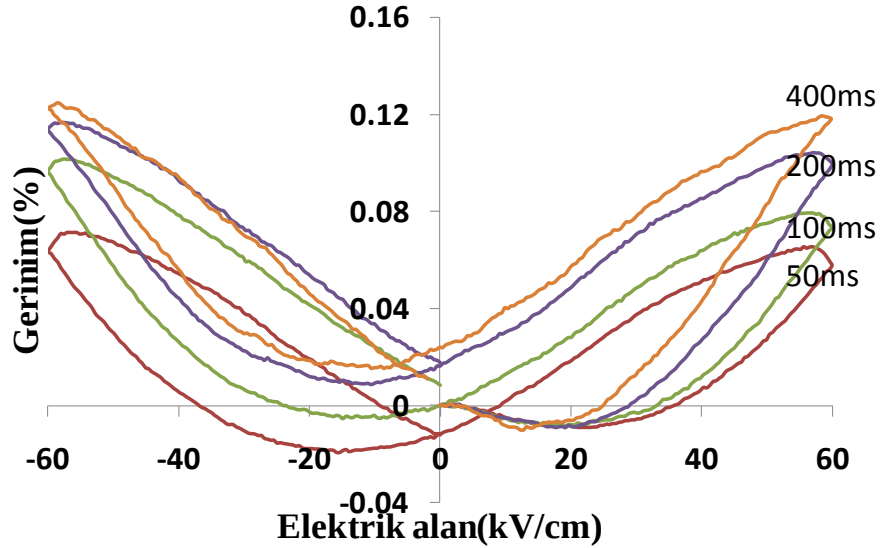


Şekil 4.35.KFC10 numune grubunda artan elektrik alana karşılık ölçülen gerinim değerleri.

Tüm yapılan ölçümler karşılaştırıldığında Li katkılı numunelerin verdikleri gerinim değerleri CuO katkılı numunelerden daha fazla çıkmıştır. Li katkılı numunelerde ise artan sinterleme sıcaklığıyla beraber elde edilen gerinim değerlerinde önemli bir artış olmuştur. Bunlara ek olarak artan elektrik alan ve artan histerisiz periyotları da bütün numune gruplarında ölçülen strain değerlerinde bir artışa neden olmuştur.



Şekil 4.36.KFC10 numune grubunda artan %fiber oranına karşılık ölçülen gerinim değerleri.



Şekil 4.37.KFC10-3 numunesinin artan histerisiz frekansı karşılık ölçülen gerinim değerleri.

Fiberlerden elde edilen gerinim değerlerinin düşük olmasının nedeni olarak fiberlerin bulk numunelere göre daha düşük yoğunluklara sahip olduklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yoğunlaşma probleminin bakır oksit veya lityum katkılandırılması ile bile giderilmesine rağmen çok büyük bir ölçümlerden alınan sonuç farkı ortaya çıkmıştır. Bulk numunelerin hazırlanması sırasında uygulanan tek eksenli pres ve soğuk izostatik pres kullanımı daha yoğun bir yaş numune yoğunluğu sağlar. Diğer tarafta herhangi bir sıkıştırma işlemi uygulanmadan hazırlanan fiberlerin yaş yoğunluklarının bulk numunelere göre düşük olmasına dolayısıyla elde edilen gerinim gibi piezoelektrik özelliklerin düşük olmasına nedenidir [Alkoy et al., 2010].

4.3.3.3 %1 CuO ve %7Li Katkılı KNN Fiber/Epoksi Kompozitlerin Elektrositriktif “ Q_{33} ” ve Yüksek Alan Piezoelektrik “ d_{33}^{eff} ” Davranışlarının İncelenmesi

Elektrositriktif etki gerinim ile elektrik polarizasyon arasındaki ikinci dereceden bir ilişkidir. Polarizasyonla değişen elektrositriktif tensor ihtiyacı, çoğu ferroelektrik malzeme lineer olmayan dielektrik özellik göstermesinden dolayı doğmuştur. Matris notasyonlarında elektrositriktif eşitlik;

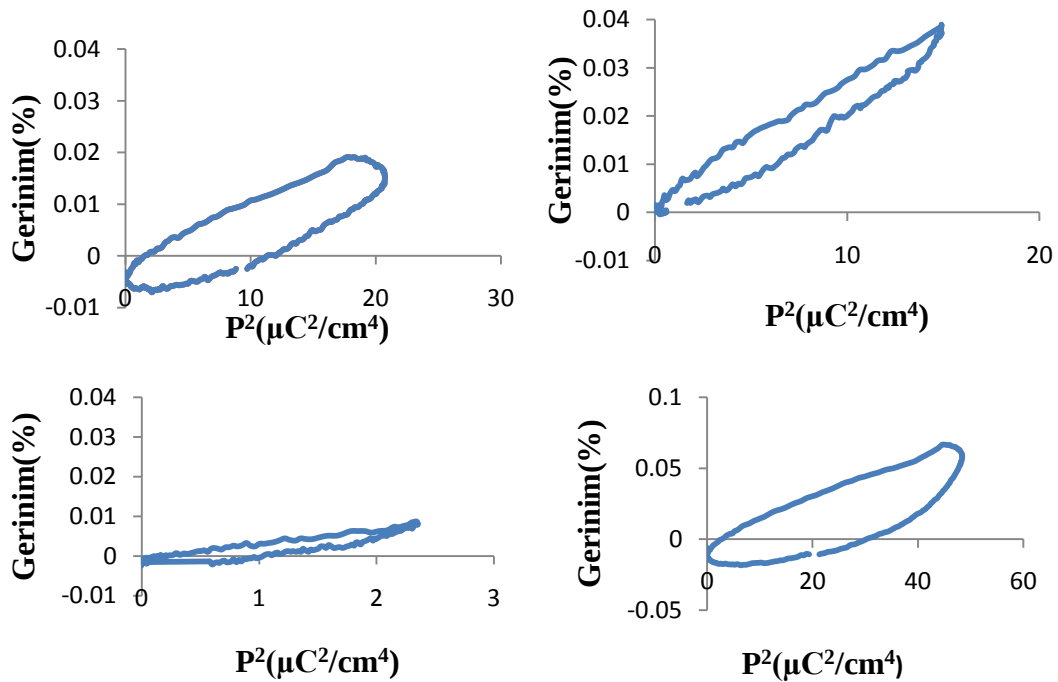
$\chi_i = Q_{ij}P_j^2$ şeklinde yazılmaktadır.

Burada χ gerinimi, Q elektrositriktif katsayısı, P ise polarizasyonu temsil eder.

Bu sayede gerinim lineer ve histeritik olmayan bir şekilde polarizasyonun karesi ile ilişkilendirilebilir [Alkoy et al., 2010].

Şekil 4.38’de KFC3-1, KFC11-7, KFC8-7, KFC10-3 numunelerine ait χ - P^2 grafikleri verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda KFC3-1 numunesine ait elektrositriktif katsayı “ Q_{33} ” değeri $257 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde KFC11-7, KFC8-7, KFC10-3 numunelerinin χ - P^2 grafiklerinden hesaplanan elektrositriktif katsayı “ Q_{33} ” değerleri sırasıyla $416 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $117 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$, $164 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Numunelere yapılan incelemeler sonucunda, $416 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ gibi yüksek Q_{33} değerlerine sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu yüksek Q_{33} katsayısı kompozit numunelerde matrisi oluşturan epoksi polimer varlığıyla açıklanabilmektedir. Seramikler, camlar ve ferroelektrik malzemeler normalde çok düşük Q_h değerlerine sahip olmalarına rağmen, poliüretan gibi çok düşük polimerler için bu katsayı 0,8 ile $230 \text{ m}^4/\text{C}^2$ arasında değişmektedir. [Alkoy et al., 2010, Eury et al., 1999].



Şekil 4.38.KFC3-1, KFC11-7, KFC8-7, KFC10-3 numunelerine ait χ - P^2 grafikleri.

Kompozit numunelerin yüksek alan piezoelektrik “ d_{33}^{eff} ” katsayıları, numunelere yapılan elektrik alana karşılık gerinim “ χ -E” grafikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken malzemenin geriniminin elektrik alanla lineer değişim gösterdiği yer kullanılarak hesaplanmıştır. χ -E grafiğinin lineer olan 25kV/cm ile 50kV/cm olan kısmından yapılan hesaplamalar sonucunda molar olarak %1CuO katkılılandırılmış numunelerin d_{33}^{eff} katsayıları 134pm/V hesaplanmıştır. Numunenin doğru akım altında kutuplanmasından sonra d_{33} metre kullanılarak ölçülen d_{33} değeri ise 46pC/N olarak bulunmuştur. Molar olarak %7Li katkılı numunelerde ise hesaplanan d_{33}^{eff} değeri 308pm/V değerine ulaşmıştır. Hesaplanan değerlerin ölçülen değerlerden yüksek çıkmasını açıklamak istersek, yapılan gerinim ölçümleri sırasında uygulanan yüksek elektrik alanın numuneyi daha iyi kutuplaması şeklinde bir açıklama getirebiliriz. Bunun yanında uygulanan domain duvar hareketinin yüksek unipolar elektrik alan altında tek eksenli düşük dinamik basınçlara kıyasla daha hareketli olması bu yüksek d_{33}^{eff} katsayısına neden olarak gösterilebilir [Hollenstein, 2005].

5.GENEL SONUÇLAR, YORUMLAR ve ÖNERİLER

Çalışmanın ilk kısmında sol-jel yöntemi kullanılarak kurşun zirkonat titanat (PZT) fiberlerin üretimi amaçlanmıştır. İlk olarak jelden fiber çekebilecek öncü çözeltinin bulunması amacıyla, çözeltiye jel kararlılığını artırmak amacıyla asetik asit ve su ilavesi yapılmıştır. Jelden fiber çekimi için en uygun çözelti olarak hacimce % 50 asetik asit ve %50 su ilavesi olarak belirlenmiştir. Bu öncü çözeltiden elde edilen fiberler yaklaşık olarak 50 cm uzunluğa kadar fiber çekimi sağlanmıştır. Bu tez çalışmasında literatürde üretilen fiberlerden daha uzun fiberlerin eldesi sağlanmıştır. Bu üretilen fiberlerin sinterleme sonrası XRD ile faz analizleri yapıldığında yapının perovskit yapı eldesi gözlenmiştir. SEM ile mikroyapı analizlerinde ise hem fiberlerin iç kesitinin hem de dış kesitinin tamamen yoğunlaştığı ve sinterleme öncesinde sahip oldukları gözenekli yapıdan eser kalmadığı görülmüştür. İlk üretilen fiberlerle yapılan kompozitlerde, kompozit içindeki fiber miktarının elektriksel ölçüm için yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Bunun için daha fazla fiber miktarı içeren kompozitler hazırlanıp çeşitli elektriksel karakterizasyon teknikleri ile elektriksel özellikleri incelenmiştir. Buna göre dielektrik sabit (ϵ_r) yaklaşık 50 olarak hesaplanmış ve artan fiber miktarına göre dielektrik sabitinde bir artış gözlemlenmiştir. Artan elektrik alana bağlı polarizasyon davranışı incelendiğinde çok düşük bir kalıcı polarizasyon değeri ölçülmüştür ($2Pr:0.4 \mu C/cm^2$). Gerinim analizlerinde de uygulanan elektrik alan altında çok belirgin bir şekil değişimi gözlenmemiştir. Daha ileriki çalışmalarda özel bir aparat kullanılarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla ile tek bir fiberin piezoelektrik özellikleri ölçülebilir. Çok daha yoğun bir fiber oranı ile hazırlanmış kompozit numunelerden elektriksel karakterizasyonu araştırılabilir.

Bu çalışmanın devamı olarak PZT öncü çözeltinin kurutulmasıyla hazırlanan PZT peletlerin ilk önce sinterleme şartlarının bulunması amaçlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda numunelerde tane büyümesi gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı $1260^\circ C$ 'de 4 saat olarak belirlenmiş ve %100 perovskit yapı ve morfortropik faz sınırından kaynaklanan faz ayrışmaları yapılan XRD ile faz analizlerinde gözlemlenmiştir. Yapılan yoğunluk ölçümlerinde numuneler çoğunun % 95'den daha

fazla yoğunlaştığı gözlenmiştir. Elektriksel ölçümlerde ise, malzemenin katkısız PZT olduğu göz önünde tutulursa, 70 kV/cm elektrik alanda kalıcı polarizasyon $2Pr:36 \mu C/cm^2$ olarak ölçülmüştür. Dielektrik sabitleri ise 400 ile 700 arasında değişiklik göstermiştir. Faz açısal analizine bakıldığında zaman faz açısının -90° 'den 60° 'ye bir değişim göstermiştir.

KNN fiberler son yıllarda yoğun olarak çalışılmaya başlanmış olup, kurşun içeren piezoelektrik malzemelerin yerine geçmesi düşünülen bir malzemedir. Alginate jelleşmesi yöntemiyle literatürde başka grupların yaptığı hiçbir fiber çalışması bulunmamaktadır. Katı hal kalsinasyon yöntemiyle üretilen molar olarak farklı katkılandırılmış KNN tozlarından çekilen farklı çaplara sahip yaş fiberler $1090^\circ C$ ve $1100^\circ C$ olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterlenen fiberlere yapılan optik ve SEM analizlerinden fiberlerin düzgün dairesel kesitlere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bunun yanında fiberlerin yüzeylerine ve kesitlerine yapılan SEM incelemeleri sonucu oldukça yoğun fiberler elde edildiği görülmüştür. Sinterlenmiş farklı katkılı fiberlere yapılan faz analizlerinde ise numunelerin XRD desenlerinin birbirlerine benzer olduğunu ve %100 perovskit yapıda KNN numuneleri elde edildiği anlaşılmıştır. Bu çalışmadan alınan elektriksel sonuçlarından, alginate yöntemi ile üretilmiş fiber kompozitlerin elektriksel özelliklerinin sol-jel yöntemi ile üretilen PZT kompozitlere göre çok daha iyi elektriksel özellikler sergiledikleri gözlenmiştir. KNN fiberler kendi aralarında katkılandırma, yaş fiber çapı ve sinterleme sıcaklığı temel alınarak gruplara ayrılmış ve bu grupların elektriksel özellikleri kendi aralarında incelenmiştir. İncelemeler sonucunda malzeme içerisindeki fiber/epoksi oranının elektriksel özellikleri etkilediği gözlemlenmiştir.

Dielektrik sabitleri yapılan kapasitans-frekans ölçümlerinden hesaplanmıştır. Numunelerin bir kısmı $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde bir ay kadar bekletilmiş kalan numuneler 24 saat bekletilerek jelleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde bir ay bekletilen fiberlerin hesaplanan dielektrik sabitlerinin diğer numune gruplarından çok daha yüksek oldukları aynı zamanda bu numunelerin kutuplanmalarının çok daha kolay oldukları ve dielektrik dayanımlarının daha yüksek oldukları anlaşılmaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda numunelere ait dielektrik sabitlerinin 15 ile 190 değerleri arasında değiştiği hesaplanmıştır. Ayrıca numune içerisindeki fiber/epoksi oranının artmasıyla

dielektrik sabitlerinin artış gösterdiği görülmüştür. Bunun yanı sıra artan sinterleme sıcaklığının dielektrik sabitini de artırdığı hesaplanmıştır.

Yapılan gerinim ölçümleri sonucunda %1CuO mol katkılı numunelerde uygulanan elektrik alana karşılık %0,037'lik bir gerinim ortaya koyduğunu göstermektedir. %7Li numunelere yapılan ölçümlerde ise 60kV/cm elektrik alan altında %0,140'lık bir şekil değişimi göstermiştir. Artan fiber/epoksi oranı numunelerde önemli bir gerinim artışına neden olmuştur. Ayrıca uygulanan elektrik alan büyüklüğü ve histerisiz periyodunun da ölçülen gerinim değerlerine etki yaptığı gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığının etkisi için, aynı fiber/epoksi oranına sahip %1CuO katkılı numuneler karşılaştırıldığında çok önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Fakat %1Li katkılı numuneler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığının numunenin uygulanan elektrik alan karşısında gösterdiği gerinim değerlerinde bir artış olduğu ölçülmüştür.

Yapılan elektriksitriktif katsayı " Q_{33} " değeri hesaplamaları sonucunda %1CuO katkılı numunelerde $416 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ 'e varan, %7Li katkılı numunelerde ise $164 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak malzemelerin yüksek alan piezoelektrik " d_{33}^{eff} " davranışları incelenip kutuplanmadan sonra d_{33} metre ile hesaplanan d_{33} değerleriyle karşılaştırılmıştır. %1CuO katkılı numunelerin d_{33}^{eff} katsayıları 134pm/V hesaplanmıştır. Numunenin doğru akım altında kutuplanmasından sonra d_{33} metre kullanılarak ölçülen d_{33} değeri ise 46pC/N olarak bulunmuştur. Molar olarak %7Li katkılı numunelerde ise hesaplanan d_{33}^{eff} 'ün değeri 308pm/V değerine ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

Alkoy E.M., "Field-induced recoverable strain behaviour of CuO-added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics and 1-3 fiber/epoxy composites", Journal of Applied Physics, 108, 094104 (2010).

Alkoy E.M., Berksoy A., Tekdas A.S., "Electric field-induced strain behaviour in lithium and copper added potassium sodium niobate piezoceramics and 1-3 piezo composites", Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, TUFFC-03996 (2010) (accepted paper).

Alkoy S., Tressler J.F., Newnham R.E., "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials", Journal of Electroceramics 2:4, 257-272, (1998).

Alkoy S., Yanık H., Yapar B., "Fabrication of lead zirconate titanate ceramic fibers by gelation alginate", Ceramics International, 389-394-33(2007).

Arnau A. "Piezoelectric Transducers and Applications", Springer, (2008).

Brinker J.S., Scherer G.W., "Sol-Gel Science: The Physics and the Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Inc. (1990).

Buchanan R.C., "Ceramic Materials for Electronics" Marcel Dekker Inc. New York, (1991).

Callister W.D. "Material Science and Engineering An Introduction" John Wiley and Sons Inc., (2007).

Carter C.B. and Norton M.G., "Ceramic Materials- Science and Engineering", Springer, (2007).

Chang Y., Yang Z., Chao X., Zhang R., Li X., "Dielectric and piezoelectric properties of alkaline-earth titanate doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics", Material Letters, 785-789-61 (2007).

Dent A.C., Nelson L.J., Bowen C.R., Stevens R., Cain M., Stewart M., "Characterisation and properties of fine scale PZT fibres", Journal of the European Ceramic Society 2387-2391-25 (2005).

Dharmaraj N., Kim C.H., Kim H.Y.,” Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ nanofibres by electrospinning”, Materials Letters 3085 – 3089-59 (2005).

Draget K.I., Smidrod O., Skjak-Braek G.,” Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production, and Patents”, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co Weinheim, 3-527-31345-1, (2005).

Hagh N.M., Kerman K., Jadidian B., Safari A., “Dielectric and piezoelectric properties of Cu²⁺ doped alkali Niobates”, Journal of the European Society 2325-2332-29 (2009).

Heiber JClemens F., Helbig U., de Meuron A., Soltmann C., Graule T., Hülseberg D.,” Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ fibres with a radial gradient structure”, Acta Materialia 6499–6506-55 (2007).

Hossain M., Kim A.,” The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning”, MBLBLUE-10159; No of Pages 4, (2009).

Kao K.C., “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes” Elsevier, Inc., (2004).

Kornmann X., Huber C.,” Microstructure and mechanical properties of PZT fibres”, Journal of the European Ceramic Society 1987–1991-24 (2004).

Kozuka H., Yoko T.,” Preparation of Lead Zirconate Titanate (PLZT, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃) Fibers by Sol-Gel Method”, J. Am. Ceram. Soc. 81 [5] 1189-96 (1998).

Li E., Kakemoto H., Wada S., Tsurumi T., “Enhancement of Qm by Co-Doping of Li and Cu to Potassium Sodium Niobate Lead-Free Ceramics”, IEEE Transaction on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 55 no. 5 (2008).

Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W., “Piezoelectric and ferroelectric properties of K_xNa_{1-x}NbO₃ lead free ceramics with MnO₂ and CuO doping”, Journal of Alloys and Compounds, 461 273-278-(2008).

Maeder M. D., Damjanovic D., Setter N., “Lead Free Materials”, Journal of Electroceramics, 13, 385-392, (2004).

Meyer R., Shrout T., Yoshikawa S., "Lead zirconate titanate fine fibers derived from alkoxide-based sol-gel technology", *J.Am.Ceram.Soc.* 81[4] 861-68 (1998).

Moulson A.J., Herbert J.M., "Electroceramics: Materials, Properties, Applications" John Wiley and Sons Inc., (2003).

Newnham R.E., "Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure", Oxford University Press, (2005).

Noguchi Y., Miyayama M., "Effects of Mn doping on the leakage current and polarization properties in $K_{0.14}Na_{0.86}NbO_3$ ferroelectric single crystals", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118, [8], 711-716, (2010).

Rai R., Sharma S., Choudhary R.N.P., "Dielectric and piezoelectric studies of Fe doped PLZT ceramics", *Material Letters* 59 3921-3925 (2005).

Richerson R.W., "Introduction to Modern Ceramics, Lesson 6", ASM International, (1990).

Ringgaard E. and Wurlitzer T., "Lead-free piezoelectric based on alkali niobates", *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 2701-2706 (2005).

Safari A., Akdoğan E.K. "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Springer Science and Business Media, (2008).

Sakka S., "Handbook of Sol-Gel Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, (2005).

Shrout T.R., Zhang S.J., "Lead free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?", *J. Electroceram.* 19; 111-124 (2007).

Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasynkov R.E. and Sokolov A.I., "Ferroelectrics and Related Materials", Gordon and Breach Science Publishers, (1984).

Solymar L., Walsh D. "Electrical Properties of Materials", Oxford University Press, (2004).

Sun X., Deng J., Chen J., Sun C., "Effects of Li Substitution on the Structure and Ferroelectricity of $(Na,K)NbO_3$ ", *J.Am.ceram.Soc.*, 92[12] 3033-3036 (2009).

Uchino K., “Ferroelectric Devices”, Marcel Dekker, Inc., (2000).

W. Wersing, W. Heywang, H.Beige and H. Thomann, “The Role of Ferroelectricity for Piezoelectric Matereials, Piezoelectricity”, 114: 978-3-540-68680-4, (2008).

Xie Z.,Wang X.,Jia Y., Huang Y.,”Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate”, Material Letters 57,1635-1641 (2003).

Xu Y., “Ferroelectric Materials and Their Applications”, North Holland (1991).

Zhang G.,Wu M.S.,”Connectivity and shape effects on the effective properties of piezoelectric-polymeric composites”,International Journal of Engineering Science, 48,37-51(2010).

Zhang M., Salvado I.M.M., Vilarinho P.A.,” Synthesis and characterization of lead zirconate titanate fibers prepared by the sol-gel method: The role of the acid”, J.Am.Ceram.Soc.86[5] 775-81 (2003).

Zhang M., Salvado I.M.M., Vilarinho P.M.”Synthesis and Characterization of Lead Zirkonate Titanate Fibers Prepared by Sol-Gel Method: The Role of Acid”, J.Am. Ceram.Soc., 86 [5] 775-81 (2003).

Zhang M., Wang X.D., Wang F.M., Salvado M., Vilarinho P.M., Li W.C., ”Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers”, Ceramics International 31 281-286 (2005).

Zhang M.,Salvado I.M.M., Vilarinho P.M. “GC-MS and C-NMR Investigation of Lead Zirconate Titanate Precursor Sols for Fiber Preparation”, J.Am.Cerm.Soc., 90[2] 358-363 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Serkan TEKDAŞ 1984 yılında Niğde’de dünyaya geldi. İlköğrenimini Kocaeli’de yaptı. Orta ve lise öğrenimini Kocaeli Gölcük Anadolu Lisesi’nde bitirdi. 2002 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Ayrıca Şubat 2009’dan bu yana araştırma görevlisi olarak G.Y.T.E. bünyesinde çalışmaktadır.