

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(K, Na)NbO₃ ESASLI 1-3 PIEZOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ
VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

MUZAFFER VARDARLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(K,Na)NbO₃ ESASLI 1-3
PIEZOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

MUZAFFER VARDARLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. SEDAT ALKOY
II. DANIŞMAN
DOÇ. DR. EBRU MENSUR ALKOY

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION AND ELECTRICAL
CHARACTERIZATION OF BASED ON
(K,Na)NbO₃ 1-3 PIEZOCOMPOSITES**

MUZAFFER VARDARLI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SEDAT ALKOY
II. THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. EBRU MENSUR ALKOY

GEBZE

2015

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **04/05/2015** tarih ve **2015/28** sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **06/05/2015** tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Muzaffer VARDARLI**'nin tez çalışması **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. Sedat ALKOY



ÜYE

(II. TEZ DANIŞMANI): DOÇ. DR. Ebru MENŞUR ALKOY



ÜYE

: DOÇ. DR. Hüseyin YILMAZ



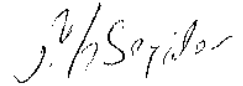
ÜYE

: DOÇ. DR. Yahya Kemal TÜR



ÜYE

: PROF. DR. Mirhasan SEYİTSOY



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tez çalışmasında ilk olarak KNN esaslı 1-3 piezokompozitlerin üretilebilirliğinin sağlanması istenmektedir. Bunun yanı sıra üretilen kompozitlerde hidrofön ve transdüser uygulamaları için istenilen elektriksel değerlere ulaşılması amaçlanmıştır. Literatürde yapılmış çalışmalar genellikle kurşun içeren $Pb(Zr,Ti)O_3$ bileşiklerini temel alan kompozitlerdir. Tez çalışması kapsamında kurşunsuz çevre dostu KNN/Epoxy kompozitlerin üretimi teknolojik olarak farklı bir yaklaşım sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: 1-3 Piezokompozit, Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler, Dilimleme ve Doldurma Tekniği, Alginate Jelleşme Yöntemi.

SUMMARY

In this thesis, to ensure the manufacturability of KNN based 1-3 piezocomposite are required. In addition, it is aimed to achieve the desired electrical value for the hydrophone and transducer applications in the produced composites. Typically, studies have been made in the literature containing lead $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ composites are based on the compounds. In this thesis, environment friendly lead-free KNN/epoxy composite manufacturing technology will provide a different approach.

Key Words: 1-3 Piezocomposite, Lead Free Piezoelectric Ceramics, Dice and Fill Technique, Alginate Gelation Technique.

TEŐEKKÖR

BaŐta, yÖksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiğbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu ęalıŐmanın oluŐmasının yolunu ağan danıŐmanım Prof. Dr. Sedat ALKOY ve Doç. Dr. Ebru MENSUR ALKOY' a,

BÖtÖn ęalıŐmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrÖbelerini benimle paylaŐan değerli arkadaŐım AyŐe BERKSOY YAVUZ'a,

ve gÖstermiŐ olduğu desteklerinden dolayı benim için ęok değerli olan sevgili arkadaŐım Raife TUNCEL ve aileme en iğten teŐekkÖrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Tez Çalışmasında Uygulanacak Yöntem	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	3
2.1. Piezoelektrik Özellik	3
2.2. Ferroelektrik Özellik	4
2.3. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler	5
2.3.1. $(1-x)\text{KNbO}_3-(x)\text{NaNbO}_3$ (KNN) Esaslı Seramikler	6
2.4. Piezokompozitler	7
2.4.1. Akustik Empedans	8
2.4.2. Elektriksel Empedans	9
2.4.3. Kalınlık Modu Elektromekanik Eşleşme Sabiti	10
2.5. 1-3 Piezokompozitler	11
2.5.1. Piezokompozit Geometrisi ve Rezonans	12
2.5.2. Piezokompozit Üretim Yöntemleri	14
2.5.2.1. Dilimleme ve Doldurma Tekniği	15
2.5.2.2. Plaka Haline Getirme Tekniği	16
2.5.2.3. Enjeksiyon Kalıplama Tekniği	17
2.6. Alginate Jelleşme Yöntemi	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Seramik Tozların Sentezlenmesi	19

3.2. Seramik Örneklerin Hazırlanması	20
3.3. Seramik Örneklerin Sinterlenmesi ve Elektrotlanması	21
3.4. Alginate Jelleşme Yöntemi İle Şerit Üretimi	22
3.5. KNN Esaslı 1-3 Piezokompozitlerin Üretimi	23
3.6. Karakterizasyon Yöntemleri ve Ölçümler	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	26
4.1. XRD Faz Analizi Sonuçları	26
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikro Yapı Analiz Sonuçları	26
4.3. Piezokompozitlerin SEM Çalışmaları	28
4.4. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları	30
4.4.1. Elektrik Alana Bağlı Polarizasyon ve Gerinim Ölçüm Sonuçları	30
4.4.2. Dielektrik Sabiti Ölçümler	34
4.4.3. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) ve Empedans Ölçümleri	36
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
5.1. Genel Sonuçlar	39
5.2. Öneriler	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

C	:	Kapasitans
°C	:	Derece santigrat
°C/dk	:	Derece santigrat/dakika
d_{ij}	:	Piezoelektrik gerinim katsayısı
d_{33}	:	Piezoelektrik yük katsayısı (pC/N)
E_c	:	Zorlayıcı elektrik alan (coercive field)
ϵ_0	:	Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ϵ_r	:	Dielektrik sabiti
k_{eff}	:	Mekanik bağlaşma faktörü
k_p	:	Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı
pC	:	Piko kulomb
P_r	:	Kalıntı polarizasyon
A	:	Alan
E	:	Elektrik alan
Hz	:	Hertz
kHz	:	Kilohertz
KNN	:	(K,Na)NbO ₃
MHz	:	Megahertz
MFS	:	Morfotropik faz sınırı
PZT	:	(1-x)PbZrO ₃ -xPbTiO ₃

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Heckman diyagramı.	3
2.2: Histerisis döngüsü.	5
2.3: Sıcaklığa bağlı olarak KNN yapısında meydana gelen faz dönüşümleri.	6
2.4: Piezokompozit çeşitlerinin şematik diyagramı.	8
2.5: Uzun ince piezoelektrik seramiklerin dizilişine dayalı kompozit prosesi.	12
2.6: Kare ya da yuvarlak sütun dizisi kullanarak elde edilen 1-3 piezokompoziti tanımlayan boyutlar.	13
2.7: Yüzey rezonans dalgalarının kompozit yüzeyi boyunca yayılması.	14
2.8: Dilimleme ve doldurma tekniği ile kompozit üretimi.	15
2.9: Plaka haline getirme tekniği ile piezokompozit üretimi.	16
2.10: Enjeksiyon kalıplama tekniğinin şematik gösterimi.	17
2.11: Sodyum alginate polimer yapısı.	18
3.1: Toz sentezi akım şeması.	20
3.2: Seramik disklerin sinterleme fırın rejimi.	21
3.3: Elektriksel ölçümlerin akım şeması.	25
4.1: Kalsine KNN [(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃] tozunun x ışını faz analizi.	26
4.2: 1090°C’ de 4 saat sinterlenen CuO katkılı KNN numunelerin SEM mikrografı.	27
4.3: Tane sınırlarında meydana gelen sıvı faz oluşumları.	28
4.4: 100 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları	29
4.5: 300 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları.	29
4.6: 400 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları.	30
4.7: 1-3 piezokompozitlerin en/boy oranlarına (A.R.) göre % gerinim davranışı.	32
4.8: 1-3 piezokompozitlerin en/boy oranlarına göre histerisis döngüsü.	32
4.9: CuO katkılı KNN seramiklerin üretim çeşitlerine göre % gerinim davranışı.	33

4.10:	CuO katkılı KNN seramiklerin üretim çeşitlerine göre histerisis davranışı.	34
4.11:	Üretim yöntemine göre malzemelerin dielektrik sabiti.	35
4.12:	CuO katkılı KNN seramik diskin 40 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonrası admitans-frekans grafiği.	36
4.13:	CuO-KNN/epoxy 1-3 piezokompozit malzemelerin 40 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonrası admitans-frekans grafiği.	37
4.14:	1-3 Piezokompozitlerin empedans-frekans grafiği.	37
4.15:	kt değerinin en/boy oranı ile değişimi.	38

TABLULAR DİZİN

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Kullanılan hammaddelerin başlıca özellikleri.	19
3.2: $(K_{0,5},Na_{0,5})NbO_3$ tozunun kompozisyonu.	19
4.1: Piezokompozit örneklerin özellikleri.	31
4.2: 1-3 piezokompozit numunelerinin frekansa bağlı dielektrik sabitleri.	35

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Transdüser ve hidrofonların sahip olduğu piezoelektrik duyarlılık, uygulama alanlarına bağlı olarak çeşitli parametrelerle karakterize edilir. Piezoelektrik katsayıları, dielektrik sabitleri ve elastik özellikler malzemelerin performansını ölçmede önemli rol oynarlar. Bunun için kompozit malzemelerde piezoelektrik duyarlılığı artırmak amacıyla yeni çalışmalar, iyileştirmeler ve araştırmalar yapılması gerekir. Sahip olduğu yüksek piezoelektrik voltaj sabiti (g_{33} and g_{31}), piezoelektrik değer katsayısı ($d_{33} \cdot g_{33}$) ve hidrostatik değer katsayısı ($d_h \cdot g_h$) ile 1-3 piezokompozitler bu alanlarda tercih edilmektedir. Sahip olduğu piezoseramik sütunlar kutuplama eksenini boyunca yönlendirilmiştir. Polimer fazın da yapıda yer alması ile 1-3 piezokompozitin hassasiyeti artırılabilir.

Bu çalışma kapsamında; transdüser uygulamaları için potasyum sodyum niyobat–KNN [(K,Na)NbO₃] esaslı seramik ve polimer içerikli piezokompozitlerin farklı geometride üretilerek, elektriksel karakterizasyonun yapılması ve bahsedilen parametrelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede literatürde yer alan piezoelektrik seramik esaslı hidrofonlara ve transdüserlere alternatif bir malzeme sunulmak istenmiştir.

1.2. Tez Çalışmasında Uygulanacak Yöntem

Çalışmada şu yöntemler kullanılacaktır:

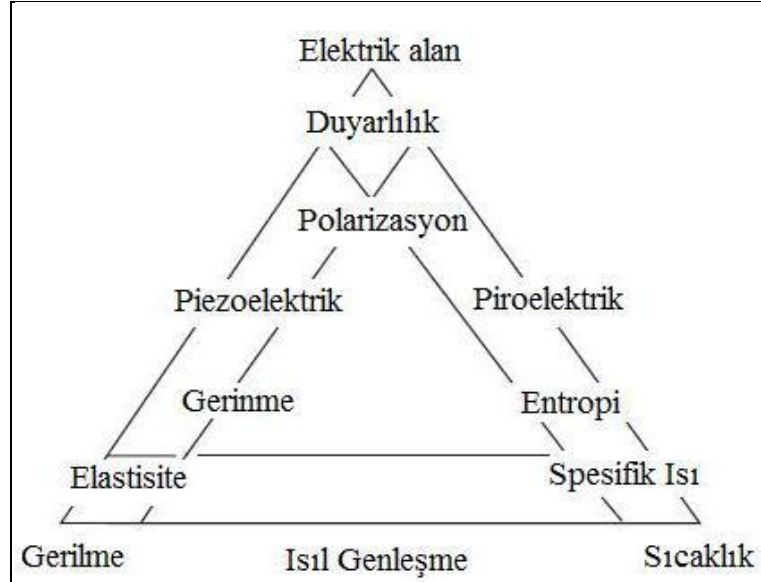
Katı hal kalsinasyon tekniği: Belirli bir kompozisyona göre bir araya gelen oksitli veya karbonatlı hammaddeler homojen bir şekilde karıştırılarak kırma işlemi uygulanacaktır. Bu aşamadan sonra elde edilen tozlara yüksek sıcaklıkta ısı işlemi uygulanarak istenen bileşim ve faz oluşturulacaktır. Elde edilen nihai bileşimdeki tozlar belirli bir basınç altında şekillendirilecektir. Yoğunluğun kazanılması ve mikroyapı oluşumu için sinterleme işlemiyle devam edilecektir.

Dilimleme ve doldurma tekniği: Bir 6nceki aşamada elde edilen piezoseramik, tel kesici kullanılarak belirli aralıklarla fiber çubuklar oluşturulacak şekilde kesim işlemine maruz bırakılacaktır (dilimlenecektir). Daha sonra seramik üzerinde oluşan derin çukurlara polimer (epoxy) doldurulmasıyla 1-3 piezokompozit üretimi gerçekleştirilecektir. Daha sonra üretilen 1-3 piezokompozitlerin dielektrik ve piezoelektrik 6zellikler 6llecektir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. Piezoelektrik Özellik

Malzemelerin elastisite, spesifik ısı ve elektrik alan geçirgenliğini de içeren elektrik alan duyarlılığı gibi temel özellikleri, sıcaklık, elektrik alan, gerilme gibi fiziksel etkilere karşı gösterecekleri davranışları belirler ve açıklarlar. Kristal yapılar için bu davranışlar, kristal fiziğinin bazı temel öğelerini ortaya koymaktadır. Bu temel öğeler, fiziksel etkilere karşı malzemenin gösterdiği entropi, polarizasyon, deformasyon gibi doğrudan tepkileri ve fiziksel etkilerin malzeme üzerindeki lineer ilişkisinin piroelektrik, piezoelektrik, ısıl genişleme gibi sonuçlarıdır. Fiziksel etkiler ile malzeme özellikleri arasındaki bu etkileşim Şekil 2.1’ de verilen Heckmann Diyagramı’nda en iyi şekilde gösterilmektedir. Piezoelektrik kavramı, malzemeye etkileyen gerilme altında elektrik alan oluşması ya da tam tersini ifade etmektedir. Bu durum elektrik alan ve gerilmenin malzeme üzerindeki lineer ilişkisinin temel sonucudur. Aynı zamanda malzemenin temel özellikleri olan polarizasyon ve gerilme arasındaki lineer ilişkiyi de tanımlar [Newnham, 2005].



Şekil 2.1: Heckmann diyagramı.

Piezoelektrik üzerine ilk çalışmalar, doğal piezoelektrik malzemeler olan tek kristal yapıdaki kuartz, rochhelle tuzu, turmalin, topaz, vb üzerinde

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

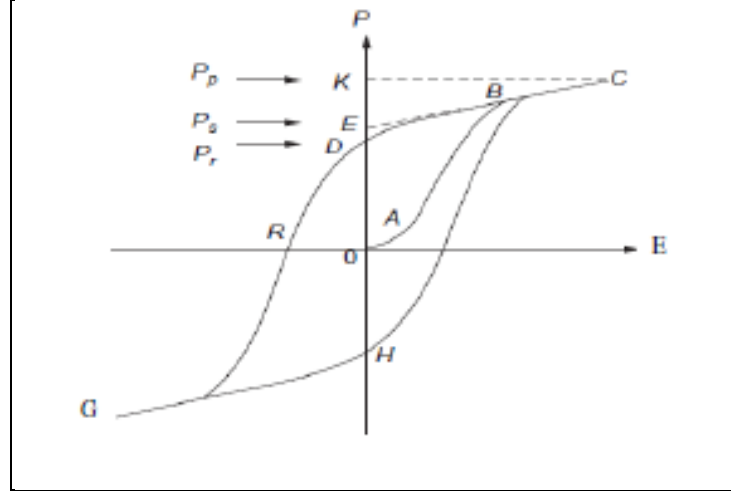
2.2. Ferroelektrik Özellik

Piezoelektrik malzemelerde görülen ferroelektrik özellik, kristal yapının yüksek elektrik alan altında ani olarak kutuplanabilme özelliği olarak özetlenebilir. Perovskit tungsten bronzu, piroklor veya bizmut titanat tabaka yapılarına sahip malzemeler bu özelliğe sahiptirler. Periyodik tablo göz önünde tutulduğunda, bu davranışta iyon gruplarının aktif rol aldığı söylenebilir.

Kafes içerisinde ağ oluşturan ve birim kafes yapılarının köşelerinde yer alan Ti^{+4} vardır. Ti^{+4} iyonu 6 tane O^{-2} komşusuyla $(TiO_6)^{-8}$ kompleksi oluşturabilir. Oktahedral şeklinde olan bu kompleks bağ enerjisini düşürebilmek için daha düşük simetriye sahip olabilecek şekilde bozulmaya (distorsiyon) uğrar. Bu bozulma, malzemenin moleküler dipole sahip olmasını, böylece malzemenin ferroelektrik ve piezoelektrik özellik göstermesini sağlar [Ergün et al., 2006].

Ferroelektriklik, geri döndürülebilir olan kendiliğinden polarizasyondur. Buradaki kendiliğinden denilmesinin amacı elektrik alan uygulanmasa dahi polarizasyon değerinin sıfır olarak gerçekleşmemesidir. Uygulanan elektrik alanın yönüne zıt yönde kendiliğinden polarizasyon oluşması yeniden yönlendirilebilir olarak adlandırılmıştır. Ferroelektriklerde en belirgin özellik polarizasyon (P) ile uygulanan elektrik alan (E) arasında oluşan histerisiz döngüsüdür. Aşağıdaki şekil histerisiz döngüsünü göstermektedir. Elektrik alan arttırıldığında domainlerin

yönelimiyle birlikte polarizasyonda lineer olmayan artış gözlenir (A–B kısmı). C noktasında ise domainler kutuplama yönünde yönlenecek ve doyum noktasına ulaşacaktır. Elektrik alan azaltıldığında ise polarizasyon CBD yolunu izleyerek kalıcı bir değere sahip olacaktır. Burada OE bölgesi kendiliğinden polarizasyonu (P_s , spontaneous polarization) ve OD bölgesi ise kalıcı polarizasyonu (P_r , remanent polarization) göstermektedir.



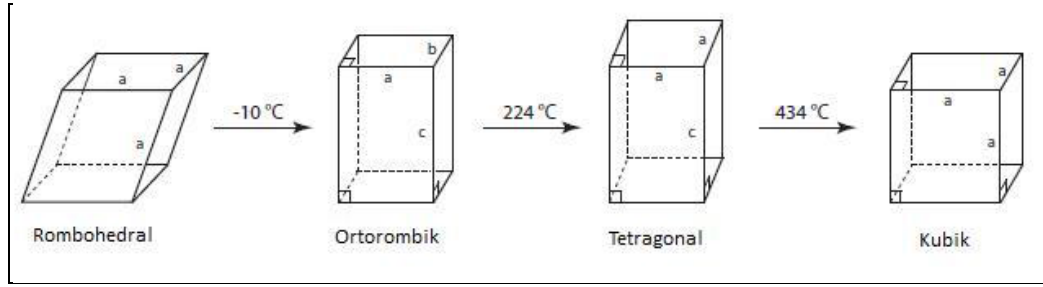
Şekil 2.2: Histerisis döngüsü.

2.3. Kurşunsuz Piezoelektrik Seramikler

PZT veya PZT üçlü faz sisteminden geliştirilen kurşun temelli piezoelektrik seramik malzemeler, eyleyici, sensör, rezonator, transdüser olarak kullanılırlar. Fakat kurşun esaslı seramik kullanımını esnasında oluşan yüksek toksin 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 malzemeden biri potasyum sodyum niyobat (KNN) diğeri ise sodyum bizmut titanattır [Shrou et al., 2007].

2.3.1. (1-x)KNbO₃-(x)NaNbO₃ (KNN) Esaslı Seramikler

Niobat temelli piezoseramiklerden olan KNN seramikleri, perovskit yapıdadırlar ve kurşun içermeyen piezoseramikler sınıfında yüksek piezoelektrik özellikleriyle öne çıkmaktadırlar. BaTiO₃' e benzer bir faz geçişine sahip olan potasyum niobat seramikleri, 434°C Curie sıcaklığına (T_c) sahiptirler. PZT gibi KNN de en yüksek elektromekanik etki morfortropik faz sınırında görülmektedir. Morfortropik faz sınırı, katı çözeltilerin faz diyagramlarında keskin bir çizgi ile gösterilen farklı iki kristal fazı birbirinden ayıran ancak bu çizgi üzerinde aynı anda her iki fazın da bulunabildiği konstrasyon durumudur. Saf KNN yapısında morfortropik faz sınırında ortorombik-tetragonal geçişi görülmekte olup, bu geçişin gözlemlendiği sıcaklık 224°C' dir. Şekil 2.3' da ise diğer faz geçişleri görülmektedir [Wood, 1951].



Şekil 2.3: Sıcaklığa bağlı olarak KNN yapısında meydana gelen faz dönüşümleri.

KNN ile ilgili en büyük problemlerin başında havadaki normal sinterleme yöntemleriyle yüksek yoğunluğa ulaşmamasıdır. Yapılan katkılarla meydana gelebilecek stokiyoimetriden 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 [Chang et al., 2007].

Bu yöntemlerin yanı sıra yoğunluk artışı, dopant katkısı ile sağlanmıştır. CuO, Ta₂O₅, Al₂O₃ yapılarının %1 molar oranına kadar yapılan katkıları ile optimum sinterleme davranışında gelişim görülmemiştir [Matsubara et al., 2005]. CuO katkısına ek olarak katılan B katyonu ile oluşturulan K₄CuNb₈O₂₃ ile sinterleme davranışında artış gözlenmiştir fakat eşleme katsayısında ise bir miktar artış

görülmüştür [Park et al., 2004]. %1 oranında yapılan ZnO katkısı ile elektromekanik özelliklerde artış görülmüştür [Saito et al., 2004].

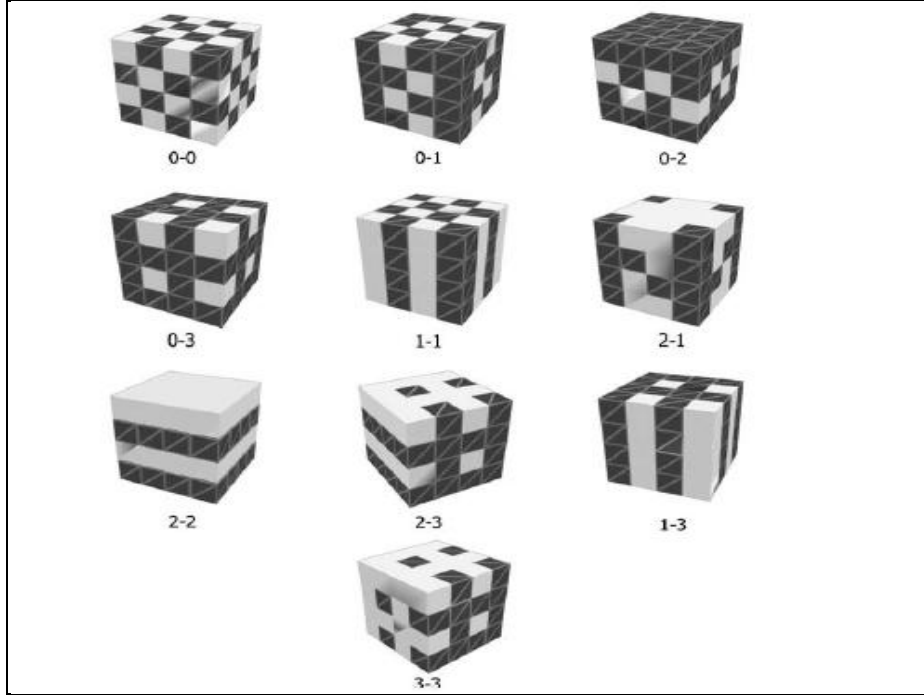
Diğer çalışmalarda, CuO ve Li katkılandırılması ile kurşunsuz piezoelektrik seramik malzemeler hem kütleli formda hem de fiber form da hazırlanmıştır [Alkoy et al., 2011]. % 0,5 oranında CuO katkısı ile KNN yoğunluğu artarken, daha yüksek oranlarda CuO katkısı hem yoğunluğun artışına ve hem de tane büyümesinde etkili olmuştur [Alkoy and Papila, 2010]. Fiber formdaki seramikler ise alginate jelleşme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen bu fiberler ve epoksi matris kullanılarak 1-3 piezokompozit numuneler hazırlanmıştır. Sonuç olarak, CuO katkılı numunelerde, elektriksel gerinim oranı yaklaşık olarak %0,11 iken, Li katkılı numunelerde bu değer % 0,10 olarak gözlenmiştir. Li katkılı fiberlerden üretilen piezokompozit numuneler de ise, 50kV/cm elektrik alan altında gerinim değeri %0,03 olarak gözlemlenmiştir [Alkoy et al., 2011].

2.4. Piezokompozitler

Genel olarak kompozit teknolojisi, malzemeleri bir araya getirir ve kompozit özelliklerinin bir uygulama için optimum olmasını sağlar. Malzemenin termal, elektriksel ve mekanik özellikleri, bileşenlerin seçimi ve onların miktarının yanı sıra bileşenlerin birbirine bağlantı yönü (bağlanırlık) "connectivity" ile belirlenir [Moulson and Herbert, 2003].

Piezoseramik/polimer kompozitler, kompozit malzeme alanına son yıllarda girmektedir. Piezoelektrik seramik ve polimerden oluşan kompozitler, mükemmel işlenebilirlik özellikleri nedeniyle umut vericidir [Uchino, 2000]. Yeni piezoelektrikler dizayn etmek için transdüser mühendisliğine olanak sağlayan piezoelektrik seramik ve pasif polimer ile şekillenmiş piezokompozitler, geleneksel piezoelektrik seramikler ve polimerlere önemli avantajlar sunar [Smith, 1989]. Özelliklerinin sağladığı avantajlar sayesinde sonar ve medikal ultrasonik görüntüleme teknolojileri için geliştirilmektedir [Moulson and Herbert, 2003].

İki fazlı bu kompozitlerin geometrisi, her bir fazın yönlendirilmesine bağlı olarak 10 farklı yapıda sınıflandırılabilir. Bunlar 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 ve 3-3 adlandırılır. Özellikle en kullanışlı sınıf, 1-3 piezokompozit ya da PZT-rod/polimer matris kompozitlerdir. [Uchino, 2000].



Şekil 2.4: Piezokompozit çeşitlerinin şematik diyagramı.

2.4.1. Akustik Empedans

Akustik empedans, Z , ortamın yoğunluğunun bir ürünüdür ve ortam içinde ses hızının ilerlemesidir. Akustik empedans birimi $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ya da Rayl'dır [Gururaja, 1994]. Işık dalgalarının kırılma indisine benzetilir, öyle ki kırılma indisi oranı, iki ortam arasındaki ara yüzeyden dalga'nın nasıl geçeceğini kontrol eder [Smith, 1990].

Bu yüzden akustik dalgalar arayüzeyden geçmeyi denediği zaman, dalgaların bir kısmı geri yansıtılır ve ikinci ortam içinde yayılmaz. Bu etki bünye içindeki yapıyı görüntülememizi sağlar, fakat aynı zamanda sinyal bünye içindeki transdüserden geçerken, sinyal direncinde büyük kayıplara neden olur. Bu yüzden piezoelektrik elementin akustik empedansı ve bünye arasında iyi bir benzerlik arzulanır. PZT'nin karakteristik akustik empedans değeri yaklaşık 35 MRayl iken, PVDF'nin ise 3,4 MRayl'dır. Yumuşak bir dokunun akustik empedansı ise 1,3 ve 1,7 MRayl değerlerindedir [Gururaja, 1994].

Piezokompozitlerin avantajları, bu değerlerin bünyenin akustik empedansı ile eşleştirilmek için uygulanabilir olmasıdır. Akustik empedans piezoseramik malzemenin hacim kesri ile lineer olarak çeşitlenir. Düşük hacim kesirlerinde değer

3'e düşerken, yüksek hacim kesirlerinde 35 MRayl' dır. Fakat bu değerler çok fazladır. En yararlı dağılım 5 ile 15 MRayl arasındadır [Tressler et al., 1993].

2.4.2. Elektriksel Empedans

Elektriksel empedans, Z , ohms (Ω) biriminde ölçülür. Direnç bileşeni (X_r), iki tepki bileşeni olan kapasitif tepki (X_c) ve indirgeyici tepkiyi (X_L) içerir.

Elektriksel bileşenin empedansı, direnç ve tepkinin karmaşık şekilde ifadesidir. Ultrasonik uygulamalarda transdüserler kullanıldığı zaman, alternatif akım ile yönetilirler. Bu yüzden tüm bu üç bileşen düşünülmelidir. Genel olarak düşünüldüğünde, piezoelektrik elementler bir yalıtkandan yapılmıştır ve karşılıklı iki yüzü elektrotludur. Bu yüzden paralel plaka kapasitör olarak adlandırılabilirler [Gururaja, 1994].

Elektriksel empedans hesaplanacağı zaman, direnç ve indirgeyici tepki göz ardı edilerek, sadece gerekli kapasitif tepki düşünülür. Yüksek göreceli dielektrik sabiti, düşük elektriksel empedansta sonuç verir. Piezoelektrik malzeme sıkıştırılmadığı zaman, göreceli dielektrik sabiti ve göreceli geçirgenlik ürünleri en etkili dielektrik sabittir [Shung and Zipparo, 1996]. Boşluğun geçirgenliği sabitken, piezoelektrik elementin geometrisi ile alan ve kalınlık kontrol edilebilir. Malzeme özelliklerini tanımlayarak elektriksel empedansı yani, göreceli dielektrik sabitini (ϵ_r) kontrol etmek mümkündür. Eşitlik 2.1' de, ϵ_r göreceli dielektrik sabitini, ϵ_0 boşluğun geçirgenliğini, d plakanın kalınlığını, A ise plakanın yüzey alanını ifade etmektedir.

$$X_c = \frac{d}{2Af\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.1)$$

1-3 piezokompozit malzemede ise, piezoelektrik seramiğin hacim kesirleri ile dielektrik sabiti lineer olarak çeşitlilik gösterir [Smith, 1990].

2.4.3. Kalınlık Modu Elektromekanik Eşleşme Sabiti

Bir enerjiyi başka bir enerjiye dönüştürmek için malzemenin sahip olduğu yetenek elektromekanik eşleşme faktörü (ECC) olarak adlandırılır. Eşitlik 2.2' de tanımlanır.

$$ECC = \frac{\text{Depolanan Mekanik Enerji}}{\text{Toplam Depolanan Enerji}} \quad (2.2)$$

Bu eşitlik elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmek için gerekli malzeme performansının bir ölçüsüdür [Shung and Zipparo, 1996].

Dönüştürücüler (Transdüser) genellikle piezoelektrik elemanlarının kalınlığına karşılık gelen bir rezonans frekansında çalışır. Kalınlık modu elektromekanik eşleşme faktörü olarak bilinen k_t , kalınlık yönündeki ECC olarak tanımlanır ve kalınlık yönündeki depolanan mekanik enerjinin, toplam depolanan enerjiye oranıdır.

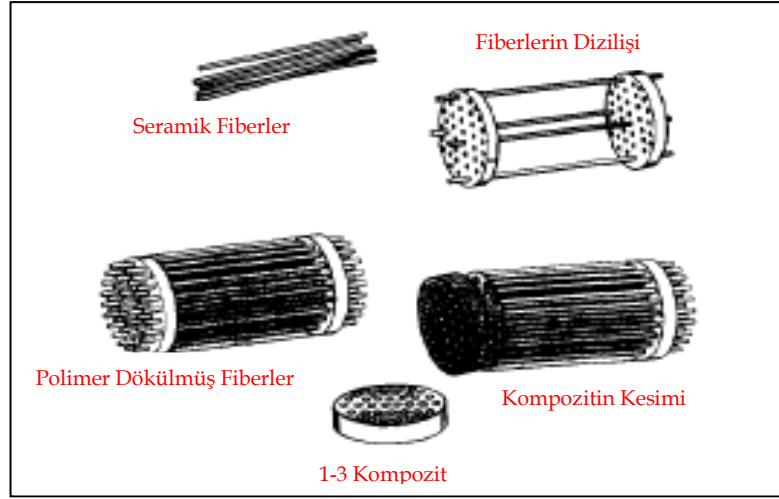
Yüksek k_t değerleri belirli avantajdır çünkü elektriksel enerji mekanik enerjiye dönüştürüldüğünde ya da tersi durumda, sinyal direncinin düşük oluşu bir kayıptır. PVDF için k_t , %30 dan daha azdır, PZT için % 40-50, piezokompozitler için bu değer daha yüksektir fakat genellikle hacim kesrine bağlıdır % 60-75 [Smith, 1990].

Sütunlara elektrik alan uygulandığı zaman, onların kışalmasına sebep olurken polimerin kenarlarında bel verme başlar. Fakat sütunlar bir piezoelektrik seramik ya da sert bir seramik ile çevrelendiğinde, sütunlardaki yine bel vermek gerçekleşir ve kışalma daha zor hale gelir [Smith, 1989]. Piezokompozitlerde k_t değeri, seramiğin %20-80 arasındaki geniş hacim kesirlerinde gözlenir. Yüksek hacim kesirlerinde tercih edilebilir deforme için polimer yetersizdir ve piezoseramik çubuklar yanal olarak zorlanır. Düşük hacim kesirlerinde, piezoseramik çubuklar tarafından polimerlerin büyük oranlarda deforme olması mümkün değildir, bu yüzden de k_t değeri tekrar düşük olur [Smith, 1991].

2.5. 1-3 Piezokompozit

Bağlanırlık notasyonu kullanılırken, kompozit içersindeki seramik parçacık ve polimer matrisin üç boyutlu uzayda sürekliliği dikkate alınır. Buna karşılık seramik malzeme etrafındaki matris x_1 - x_2 - x_3 yönlerinde süreklilik gösterir. 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]. Çubuk kompozit geometrisi insan dokusuna yakın akustik empedans sağlar ve elektromekanik eşleşme faktörünü artırır. Bu avantajlar, yüksek hassasiyet ve etki tepkinin sık olduğu medikal ultrasonik görüntüleme transdüser ürünlerini oluşturur. Piezoelektrik, güç olan istekleri bir araya getirmelidir; ‘‘elektromekanik enerji dönüşümlerini yerine getirme, zayıf yankıları toplama ve doku içindeki güçlü akustik darbeleri yansıtmak gibi’’. Bu görevlerin her birinde piezokompozitler malzeme özelliklerini uyarlayarak, cihaz mühendisliğine olanak sağlar. Tek malzeme tasarımı ile tüm malzeme özellikleri aynı anda uygun hale getirilemez. Malzeme mühendisi, her cihaz için tasarımı yapılmış zorlu bir göreve sahiptir [Smith, 1989].

1-3 kompozit oluşturmak için zengin çeşitliliğe sahip teknikler geliştirilmiştir. En erken örnekleri Penn State Üniversitesinde, kurşun zirkonyum titanat seramiğine uzun silindirik çubuk şekli verilerek üretilmiştir. Bu çubuklar birbirlerine paralel olarak dizilmiş ve etrafına polimer dökülmüştür. Daha sonra disk olarak dilimlenerek dikey çubuklar oluşturulmuştur. Bu method, 200 mikron ve daha fazla çapa sahip çubuk örnekleri elde etmekte etkilidir [Smith, 1989].



Şekil 2.5: Uzun ince piezoelektrik seramiklerin dizilişine dayalı kompozit prosesi.

2.5.1. Piezokompozit Geometrisi ve Rezonans

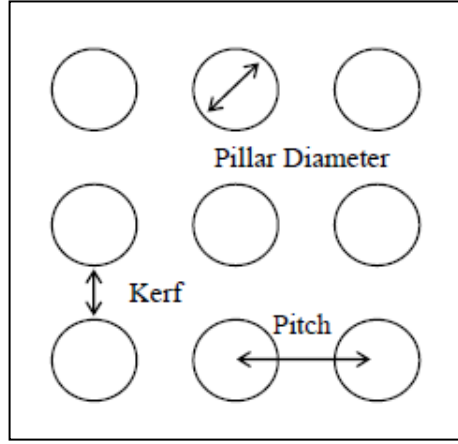
Tipik olarak piezoelektrik elemanı düzlemsel veya tabakalı bir geometriye sahiptir. Bu tabaka monolitik PZT ya da PVDF in durumunda tek bir malzemeden yapılmaktadır. 1-3 piezokompozitte, bu tabakalar polimer matris içinde yan yana durumda olan sütunlar tarafından meydana gelir. Tabakaların kalınlığı önemlidir, çünkü sinyal gücünün direncini artırmak için kullanılan piezoelektrik elemanın kalınlığı rezonansa sebep olur. Bu yüzden çalışma frekansını tanımlar [Shung and Zipparo, 1996].

Piezoelektrik eleman gerindiği zaman, bazı akustik dalgalar piezoelektrik elemanın içinden geri yansiyarak kalınlık rezonansına neden olur. Eğer faz içinde yansıyan dalga ile diğer dalga tam olarak faz içindeyse, olumlu bir müdahale ile genlik artırılır. Yarım dalga boyu transdüserin kalınlığına eşit olduğu zaman, ilk rezonans kalınlık modu oluşur. Düşük çalışma frekansı eşitlik 2.3 ile hesaplanabilir.

$$f_t = \frac{c}{2t} \quad (2.3)$$

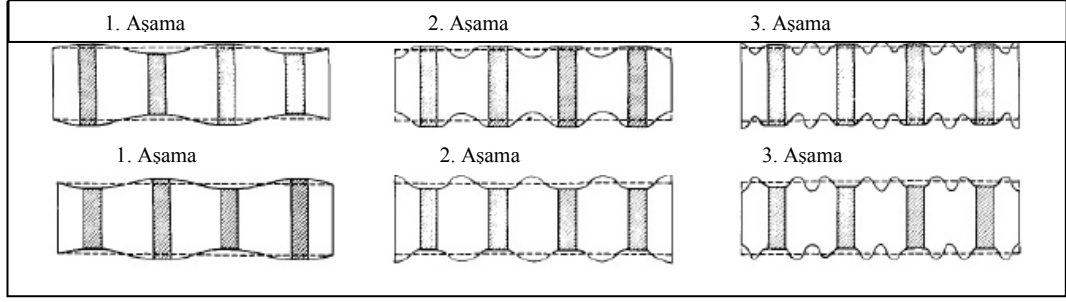
Eşitlikte, f_t kalınlık modu frekansı, c piezoelektrik eleman içindeki ses hızı, t ise piezoelektrik elemanın kalınlığı olarak ifade edilmektedir [Krautkramer and Krautkramer, 1990].

Piezokompozitler birçok sütundan oluştuğundan beri kalınlıkları küçük değildir. Bu sütunlar ve onların çapları, transdüserin performansını etkileyen rezonanslara sahiptir. Bu sütunlar, kullanılan piezokompozit üretim yöntemlerine göre dairesel ya da karedir. Ayrıca sütunlar normal olarak düzenlenmiş olabilirken, bir model ya da statik olacaktaki düzenlenebilir.



Şekil 2.6: Kare ya da yuvarlak sütun dizisi kullanarak elde edilen 1-3 piezokompoziti tanımlayan boyutlar.

Açıkçası, farklı geometrik sütunlar ve farklı paketlenme, ileri boyutlarda etkili bir dizi tanımlamak için gerekli olacaktır. Sütun genişliği piezokompozitin en boy oranına, kalınlığına ya da onun gerekli olan yüksekliğine bağlıdır. Sütunlar arası boşluklar ya da çentik, dizinin paketlenme geometrisine ve gerekli olan hacim kesrine bağlıdır; bunlarda piezokompozitin istenen özellikleri ile değişebilir [Meyer et al., 2000], [Janas et al., 1995]. Sütunlar arası boşluklar, tipik olarak sütunların genişliğinden ve piezokompozitin kalınlığından önemli derecede küçüktür. Sütunlar dizisi kendi rezonansına sahiptir ve onunla ilişkilidir. Özellikle çoğu rezonans kompozit boyunca yanal bir dalga yaratarak komşu sütunlar arası gerçekleşir [Smith, 1989], [Safari et al., 1997]. Bu tanımlama Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Yüzey rezonans dalgalarının kompozit yüzeyi boyunca yayılması.

Bir piezokompozitin tasarımı, çalışma frekansının ve hacim kesrinin seçimi ile elde edilir. Hacim kesri, akustik empedansı, elektriksel empedansı ve kompozitin içindeki ses hızını etkiler. Özellikler arası bir ortalama gerekirse, hacim kesri %40-70 arasındadır.

Özellikler için bir ortalama belirlendikten sonra, ses hızı ve çalışma frekansı piezokompozitin kalınlığını belirlemek için kullanılabilir. Sütun genişliği ise daha sonra gerekli yükseklik ve seçilen en boy oranı ile hesaplanabilir.

En/Boy Oranı (A.R.)>2, doğru bir darbe yanıtını verir. En/Boy Oranı (A.R.)>5, k_t değerini en yükseğe çıkarır [Abrar et al., 2004]. Eşitlik 2.4 ile kompozitin boyutunu hesaplayabiliriz. Eşitlikte, V hacim kesrini, C ses hızını, indis p piezokompoziti, indis c seramiği, indis E ise epoksi matrisi ifade etmektedir.

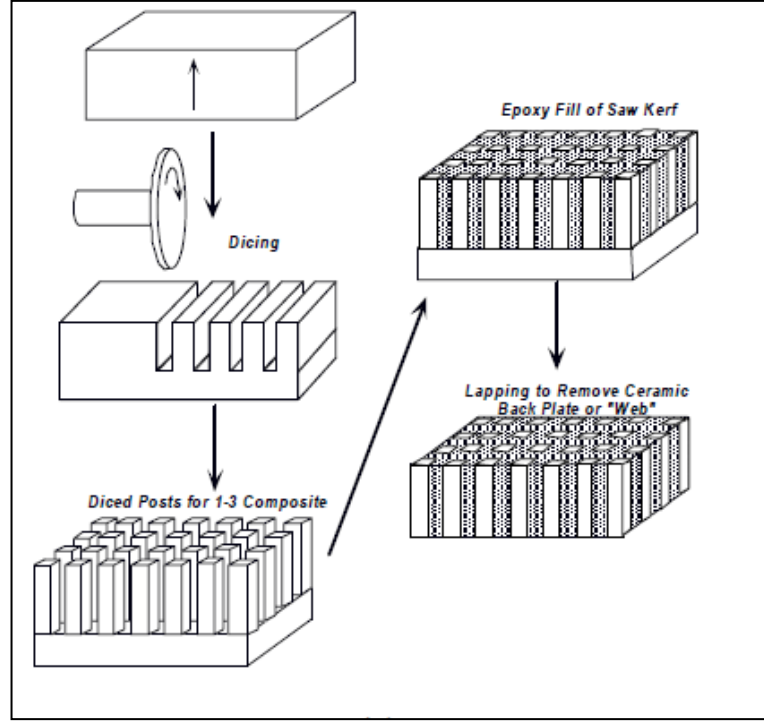
$$C_p = V_c C_c + V_E C_E \quad (2.4)$$

2.5.2. Piezokompozit Üretim Yöntemleri

Tüm piezokompozit üretim yöntemleri, bir baz ve aktif piezoseramik sütunlardan oluşan yapı elde etmeyi hedefler. Bu hedef gerçekleştirildikten sonra piezokompozit, kutuplanma süreci olarak bilinen yüzeylere büyük bir elektrik alan uygulanarak etkin hale getirilir. Malzemenin minimum ölçülebilir özellikleri, kutuplama süreci boyunca piezokompozitin boyutlarından bağımsız, ama ekipmanın doğruluğuna ve operatörün becerisine bağlı olarak kaldırılmış olur [Clipsham, 2009].

2.5.2.1. Dilimleme ve Doldurma Tekniği

Dilimleme ve doldurma tekniği, ultrasonik medikal uygulamalarda kullanılan malzemeler için en yaygın üretim yöntemidir. Seramik blok üzerinde derin oluklar kesilir, bir polimer bu olukların içine dökülür, sonuçta elde edilen kompozit diskin seramik tabanı dilimlenir [Smith, 1989]. Şekil 2.8' ta bu gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Dilimleme ve doldurma tekniği ile kompozit üretimi.

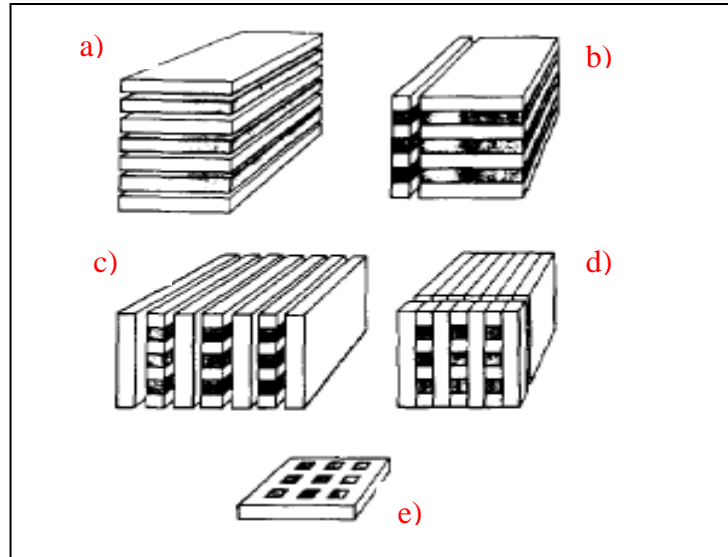
Dilimleme ve doldurma tekniği, sinterlenmiş piezoelektrik bloğun paralel olarak bir dizi şeklinde kesilmesiyle 2-2 bağlantılı bir desen oluşturmayı da içerir. Eğer 2-2 bağlantılı piezoelektrik blok 90° döndürülerek dilimlemeye devam edilirse, kompozite 1-3 bağlantısı kazandırılabilir [Safari et al., 2006]. Mekanik dilimleme testeresi 50 mikrona kadar değişen çubuk ölçekler için etkilidir. 50 mikronun altında giderek zor hale gelir ve çubuklar kırılğan olur. İnce testere bıçaklarını değiştirmek önemli bir faktör oluşturur [Smith, 1989]. Bu teknik küçük numunelerin seri üretimi için oldukça etkilidir. Fakat geniş bir alanın ihtiyaçlarını karşılamak için çok maliyetlidir [Tressler, 1998]. Oluklar oluşturmak için kullanılan lazer işleme ile alansal ölçekler elde edilebilir. Doğrudan lazer ablasyon ve lazer kaynaklı kimyasal

dağlama yaklaşımları 10 mikron ve altındaki ölçeklere ulaşmak için uygulanabilir [Smith, 1989].

Sinterlenmiş seramik bloğun tane boyutunun, seramiğin iyi şekilde kesilmesinde güçlü bir etkisi vardır, bunu dilimleme işleminde görebiliriz. Küçük tane boyutu daha iyi bir işleme sağlar. Bu yöntemin basitliği ve kolay olarak CAD tabanlı dilimleme sistemleri ile temin ediliyor olabilmesi 1-3 ve 2-2 piezokompozitlerin üretimi için onu popüler hale getiriyor [Safari et al., 2006].

2.5.2.2. Plaka Haline Getirme Tekniği

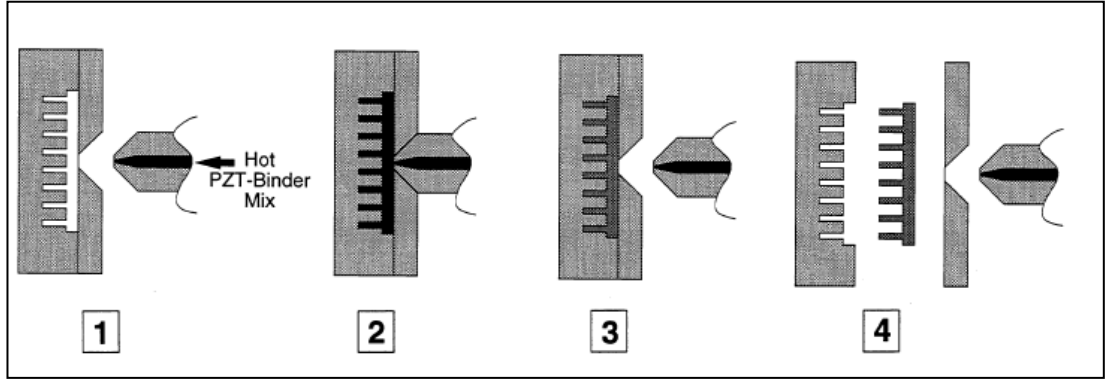
Bu yöntemde; piezoelektrik seramik ve pasif bir malzeme katmanlı bir şekilde birbirine yapıştırılır. Pasif malzeme ile ayrılmış kare plaka halindeki seramik çubuklar dik olarak kesilir. Bu kompozit plakaların başka bir pasif plaka dizisi ile harmanlanması, uzun kompozit somunlar elde etmemizi sağlar. Ayrıca bu yöntem polimer içermeyen pasif bir malzeme ile kompozit oluşturma olasılığını da barındırır [Smith, 1989].



Şekil 2.9: Plaka haline getirme tekniği ile piezokompozit üretimi, a) Seramik ve pasif fazın katmanlı şekilde dizilmesi, b) Dizilen fazların kesilmesi, c) Kompozit plakaların pasif fazdaki plaka ile harmanlanması, d) Kompozitin dilimlenmesi, e) 1-3 kompozit yapısı.

2.5.2.3. Enjeksiyon Kalıplama Tekniği

Enjeksiyon kalıplama tekniği, önceden oluşturulmuş $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) üretim işlemleri için önemli bir teknolojidir. Bir organik bağlayıcı ile birleştirilmiş seramik tozları serbest halde akan granül haline getirilir ve injection molding makinesinin besleme hunisine aktarılır. Şekillenme işleminden sonra organik bağlayıcı uzaklaştırılır ve sinterleme işlemine tabi tutulur. Daha sonra elde edilen seramik, dökülebilir polimer ile kaplanır. Kurutma işleminden sonra kompozit iki yüzünden bilenir ve çubuklar ortaya çıkar [Gentilman et al., 1995].



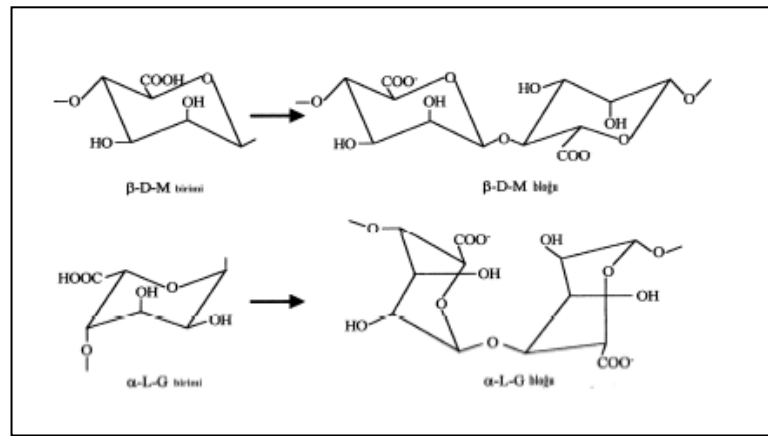
Şekil 2.10: Enjeksiyon kalıplama tekniğinin şematik gösterimi.

2.6. Alginate Jelleşme Yöntemi

1–3 kompozitlerde kullanılan fiberlerin üretilmesinde, ekstrüzyon, viskoz asıltıdan fiber ve sol-jel ile üretim şeklinde 3 temel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin yanı sıra yakın zamanda Prof. Dr. Sedat Alkoy tarafından enjeksiyon ile sodyum alginate jelleşmesine dayalı elektroseramik fiberler üretilmiştir [Alkoy et al., 2007]. Bu yöntemde sodyum alginate esaslı asıltı ile bu asıltıdan enjeksiyon yöntemiyle elektroseramik fiberler üretilmiştir. Çalışmada Na-alginate in viskoziteye ve tri ammonium citrate miktarının fiberlerin mikro ve makro yapısına etkisi araştırılmış ve PZT fiberlerin üretimi için uygun şartlar aranmıştır. Sonuç olarak alginate jelleşmesine dayalı enjeksiyon ile çekilen, 200-300µm çapında, uniform şekilde PZT fiberler üretilmiştir [Alkoy et al., 2007].

Sodyum alginate, alginic asidin sodyum tuzu olarak zehirli olmayan polisakkarit şeklinde kahverengi kıyılı alglendir [Pongjanyakul et al., 2000]. Deniz

yosunundan elde edildiği için tamamen doğal, oda sıcaklığında suda çözünebilen ve iki değerlikli metal iyonu (Ca²⁺ gibi) reaksiyona girdikten hemen sonra jelleşebilen bir yapıya sahiptir. Alginat kuru kalıplama, ekstrüzyon, asıltı döküm gibi seramiklere şekil verme süreçlerinde seramiklere şekil verilmesinde, işlenebilirlikte asıltının dengede kalmasında ve yaş ve kuru mukavemetin oluşmasında yardım etmektedirler. Ayrıca jel döküm, şerit döküm ve kalıpsız serbest katı şekillendirme şeklindeki seramiklerin üretim süreçlerinde de sodyum alginat kullanılmaktadır. Bu prosesin en önemli avantajı yaş numunenin işlenebilmesi için gerekli mukavemeti sağlamasıdır.



Şekil 2.11: Sodyum alginat polimer yapısı.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

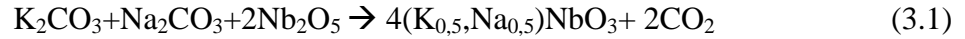
3.1. Seramik Tozların Sentezlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan başlıca ticari hammaddeler, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 ve CuO olup özellikleri tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan hammaddelerin başlıca özellikleri.

Hammaddeler	Ticari Marka	Safılık
Potasyum Karbonat (K_2CO_3)	Alfa Aesar, Almanya	ACS %99 min
Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	Alfa Aesar, Almanya	Anyhydrous, ACS %99,5 min
Niyobyum Oksit (Nb_2O_5)	Alfa Aesar, Almanya	%99,5 (Metal Basis)
Bakır Oksit (CuO)	Alfa Aesar, Almanya	-----

Bu çalışma için gerekli olan potasyum sodyum niyobat (KNN) tozunun uygun kompozisyonda sentezlenmesi gerekir. Bunun için belirli bir stokiometrik oran belirlenmiş ve bu orana göre tartım alınmıştır. Aşağıda verilen denklem potasyum sodyum niyobat (KNN) tozunun stokiometrik oranlarıdır. Denklem 3.1 göz önüne alınarak 0,5 mol KNN tozu elde edilmek istenmiş ve gerekli olan hammadde mol miktarları hesaplanmıştır.

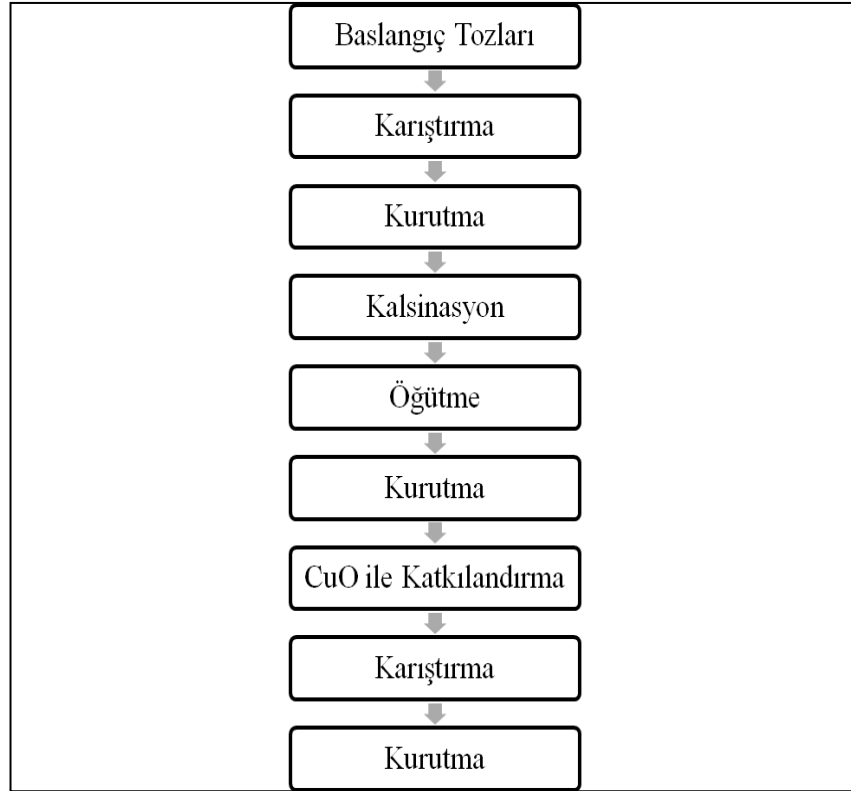


Tablo 3.2: $(K_{0,5}, Na_{0,5})NbO_3$ tozunun kompozisyonu.

Hammaddeler	K_2CO_3	Na_2CO_3	Nb_2O_5	$(K_{0,5}, Na_{0,5})NbO_3$
Mol	0,125	0,125	0,25	0,5
Ağırlık (gr)	17,27	13,24	66,45	96,96
% Ağırlık	17,8	13,66	68,54	100

Tablo 3.2’ de belirlenen miktarlara göre hammadde tozlarından tartımlar alınmıştır. Tozların sentezlenmesi sırasında, karıştırma ve tozların öğütme işlemleri

için bilyeli değirmen kullanılmıştır. Bunun için plastik kaba konulan tozlar ve stabilize zirkonya bilyelere, homojen karışım sağlanması için etanol ilave edilmiş ve 24 saat süresince bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Değirmenden çıkarılan plastik kap bir beher içerisine alınarak 50-100 °C sıcaklıkta bulunan manyetik karıştırıcıda etanol uzaklaşmaya kadar karıştırılmıştır. Buradan alınan tozlar 75 °C de etüvde kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma sonrası, iki kez kalsinasyon işlemine tabi tutulan tozlara %1 CuO katkısı yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi 900°C de 4 saat boyunca uygulanmıştır. Daha sonra tozlar tekrar plastik kap içerisine alınarak etanol ve zirkonya bilyeler ile değirmende kırılmıştır. Değirmenden çıkarılan tozlar manyetik karıştırıcıda kurutulduktan sonra poşetlenerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Toz sentezi akım şeması.

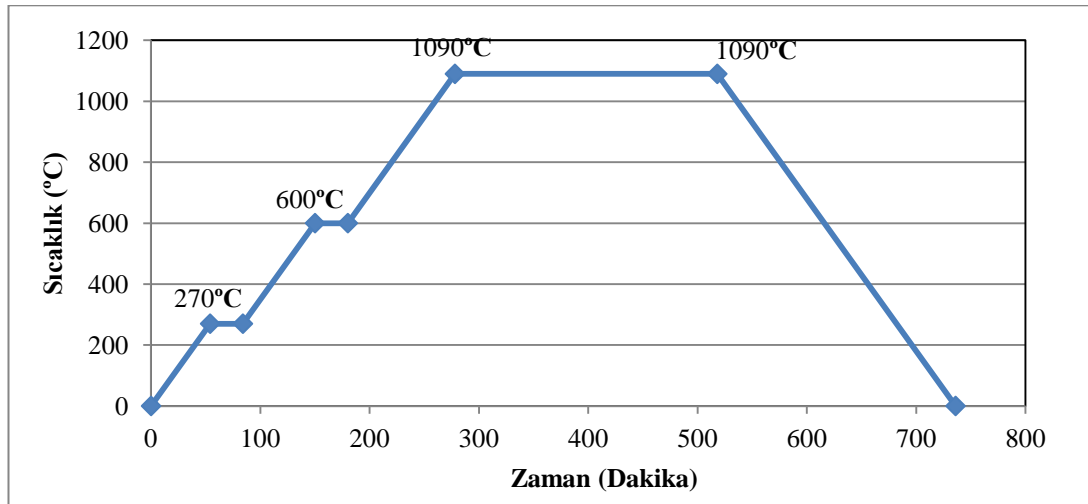
3.2 Seramik Örneklerin Hazırlanması

%1 CuO katkısı yapıldıktan sonra elde ettiğimiz $\text{CuO}-(\text{K}_{0,5},\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ tozu şekillendirilmek için hazırlanmıştır. %23,1 polimer esaslı bağlayıcı kullanılarak, elde ettiğimiz toza %10 oranında bağlayıcı ekleyerek plastik bir kaba konulmuş, etil metil

keton ve bilye ilavesi ile bilyeli değirmende 12 saat karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işlemi sonrası manyetik karıştırıcıda kurutulan toz, 425 mikronluk elekten geçirilmiştir. Daha sonra 0,5 gramlık tartımlar alınarak disk şeklinde kalıpların içine konulmuş ve hidrolik preste 75MPa basınç altında yük uygulanarak 12 mm çapında peletler elde edilmiştir.

3.3. Seramik Örneklerin Sinterlenmesi ve Elektrotlanması

Bu çalışmada sinterleme sonrası yoğunluk sorunu yaşanan KNN seramiklerin CuO katkısı ile yapı içerisinde sıvı faz oluşturarak sinterleme davranışı oluşturması sağlanmıştır. Bunun için belirli bir sinterleme sıcaklığı ve süreleri belirlenmiştir. Sinterleme işlemi kademeli olarak yapılmıştır. Bağlayıcının uzaklaştırılabilmesi için öncelikle 270°C’ de 30 dakika beklenmiş, daha sonra sıcaklık 600°C’ ye çıkarılarak 30 dakika beklenmiş ve 1090°C de 4 saat sinterlenmiştir. Sıcaklıklara 5 °C/dak hız ile ulaşılmıştır. Şekil 3.2’ de sinterleme fırın rejimini göstermektedir.



Şekil 3.2: Seramik disklerin sinterleme fırın rejimi.

Sinterlenen disk şeklindeki numunelerin yüzeyleri ilk olarak silisyum karbür (SiC) zımparalar kullanılarak düzgün ve birbirine paralel hale getirilmiştir. Parlatılan numuneler ultrasonik banyoda aseton ortamında temizlendikten sonra etüvde kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin paralel yüzeyleri gümüş-platin (Ag-Pt) pasta kullanılarak elektrotlanmış ve yaş elektrotlar kurutulularak yüzeye tutunması için

850°C sıcaklıkta ve 30 dakika fırında bekletilmiştir. Bu sayede örnekler elektriksel karakterizasyon ölçümü için hazırlanmıştır.

3.4. Alginate Jelleşme Yöntemi ile Şerit Üretimi

Alginate jelleşme yöntemine uygun olarak üretilen şeritler için ilk olarak KNN tozları katı hal kalsinasyon yöntemi ile daha önceden açıklandığı gibi hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu tozlar 900°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°C’ de tamamen çözündürülmüştür. Daha sonra KNN tozuna eklenmiştir. Bu karışıma köpüklenmeyi önlemek amacıyla karışımın ağırlıkça % 0,12’i oranında surfynol (Surfynol 104E, Air Products and Chemicals) ve plastikleştirmeyi sağlamak amacıyla % 0,75’i oranında gliserol 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 karıştırma işleminin sonunda asıltı, şerit çekmek amacıyla enjektöre eklenmiştir [Mensur Alkoy et al., 2011].

Bu enjektör yardımıyla asıltı kalsiyum klorür çözeltisi içerisine enjekte edilmiştir. Şeritler, 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 çözeltiliye 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. Şeritler bu çözelti içerisinde 24 saat bekletilmiş ve şeritlerin tamamen jelleşmesi

sağlanmıştır. Elde edilen yaş şeritler eşit uzunluklarda kesilerek sinterleme işlemine tabi tutulmuştur [Mensur Alkoy et al., 2011].

3.5. KNN Esaslı 1-3 Piezokompozitlerin Üretimi

Yapılan çalışmada 1-3 piezokompozitler dilimleme doldurma (dice and fill) tekniği kullanılarak üretilmiştir. Çeşitli uzunluklar (length) ve çubuk genişliklerinde (width) dilimleme işlemi yapılmıştır. Wire Saw Type WS-22 markalı tungsten tele sahip testere kullanılarak elde edilen dilimlenmiş seramiklerin kesim işleminde aşındırıcı olarak, silisyum karbür (SiC) (Alfa Aesar, Almanya) toz ve ince makine yağı ile elde edilen solüsyon kullanılmıştır. Dilimleme işleminden sonra 100, 200, 250, 300, 400 ve 550 mikron genişliklerine (width) sahip kare çubuklar elde edilmiştir. Her dilimleme işlemindeki çubuklar arası mesafe (kerf), tungsten telin kalınlığının sabit olması nedeniyle değişmemiştir.

Dilimleme doldurma tekniğinde, ilk olarak disk şeklinde elde edilen kurşunsuz piezoelektrik seramikler, tungsten tele sahip testerenin altlığına yapıştırmak amacıyla kare şekline getirilmiştir. Daha sonra otomatik çalışan testerede dilimleme işlemi önce tek bir yönde yapılırken, ikinci dilimleme işlemi seramik blok malzemenin 90° döndürülmesi ile yapılmıştır. Altlıktan ayrılan dilimlenmiş seramik blok ultrasonik banyonun içine alınarak aseton ile temizlenmiştir. Kurutulduktan sonra, üzerine epoksi damlatılarak ve vakum ortamına alınarak epoksinin testere boşluklarına (kerf) emdirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra epoksinin kuruması amacıyla etüve alınmıştır. Etüvden çıkarılan epoksi dolduruluş seramik blok, 2000'lik silisyum karbür zımpara ile zımparalanarak, 1-3 piezokompozit elde edilmiştir.

1-3 Piezokompozitlerin elektrolama işlemi yüzeyden taşırmadan ince bir iğne yardımıyla, mikroskop altında yapılmıştır. Kullanılan gümüş elektrot ve inceltici (Agar Scientific Electrodog 1415 ve Agar Scientific Silver Paint Dilvent) yüzeye iğne yardımıyla sürülmüştür. Havada kuruma özelliğine sahip elektrot bir süre beklendikten sonra kutuplama işlemi ve elektriksel karakterizasyon ölçümleri için kenarları da zımparalanarak hazırlanmıştır.

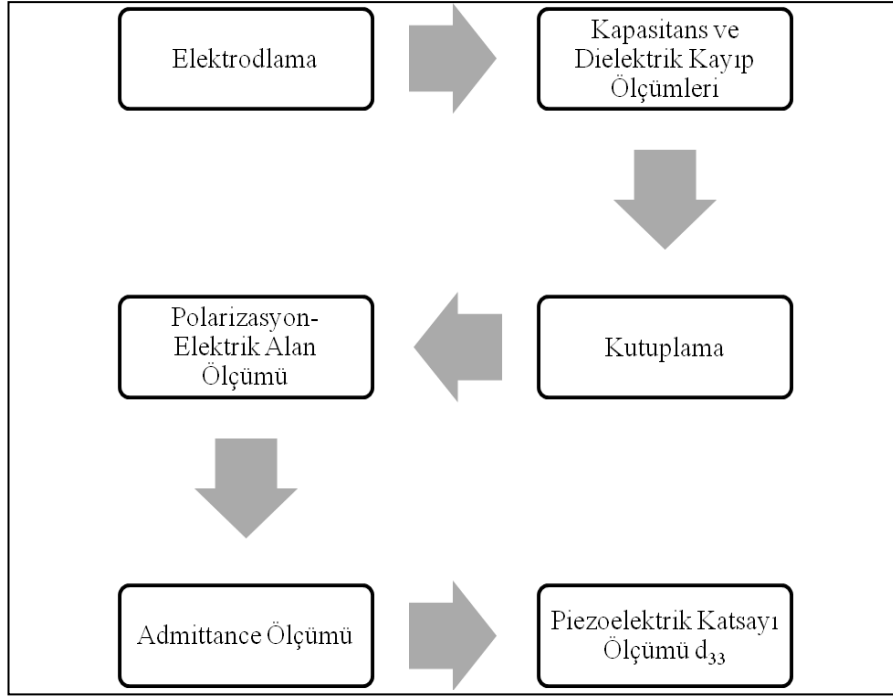
3.6. Karakterizasyon Yöntemleri ve Ölçümler

Toz karışımları kalsine edilip öğütüldükten sonra faz oluşumlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Faz oluşumlarının incelenmesi amacıyla, CuK_α ($\lambda=1,5405^\circ\text{A}$) radyasyonu kullanan D/max-2200, (Rigaku-Japan) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır.

Uygun sinterleme rejimine göre belirlenen numuneler zımpara ile zımparalandıktan sonra, yüzeyler alümina pasta kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan yüzeyler aseton ile temizlendikten sonra, sinterleme sıcaklığından 50°C daha düşük sıcaklıkta ısıl dağlama (thermal annealing) işlemi uygulanmış ve bu sayede tane sınırı belirtisi oluşturmak istenmiştir.

Bir sonraki aşamada, numunelerin yüzeyi altın kaplanmış ve ortadan kırılarak Phillips XL30 SFEG markalı cihaza yerleştirilip mikro yapısı incelenmiştir. Ayrıca mikroskop üzerine monte edilmiş olan EDAX detektörü ile hem toz hem de kaplamaların üzerinden hassas bir şekilde elemental analizler yapılabilmektedir.

Elektriksel karakterizasyon ölçümlerinin akım şeması Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Bu aşamada tüm üretilen piezoelektrik seramik disklerin, 1-3 piezokompozitlerin ve şeritlerin kendi içindeki üretim aşamasına göre elektriksel karakterizasyonları bu şemaya uygun gerçekleşmiştir.



Şekil 3.3: Elektriksel ölçümlerin akım şeması.

Dielektrik sabiti ölçümleri, 'Hioki 3532-50' marka indüktans-kapasitans-rezistans (LCR-HiTester) metre kullanılarak ölçülmüştür. 1kHz den başlanarak 1MHz frekans aralığına kadar olan değerlerdeki ölçümlerde, kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri dikkate alınarak, dielektrik sabiti hesaplanmıştır.

Elektrodlama işleminden sonra piezoelektrik malzemelerin histerisis döngüsünü elde edebilmemiz ve polarizasyon değerlerini ölçebilmemiz için Radiant-Precision marka ferroelektrik test cihazı kullanılmıştır. Seramik disklere 40kV/cm 'e kadar, 1-3 piezokompozitlere 60kV/cm 'e kadar elektrik alan uygulanmıştır.

Elektrik alan ile % gerininin grafiğinin oluşturulması amacıyla MTI 2000 fotonik sensör (MTI Inc., Amerika) cihaz kullanılmıştır. Elektrik alan ise Radiant-Precision marka cihaz ile uygulanmıştır.

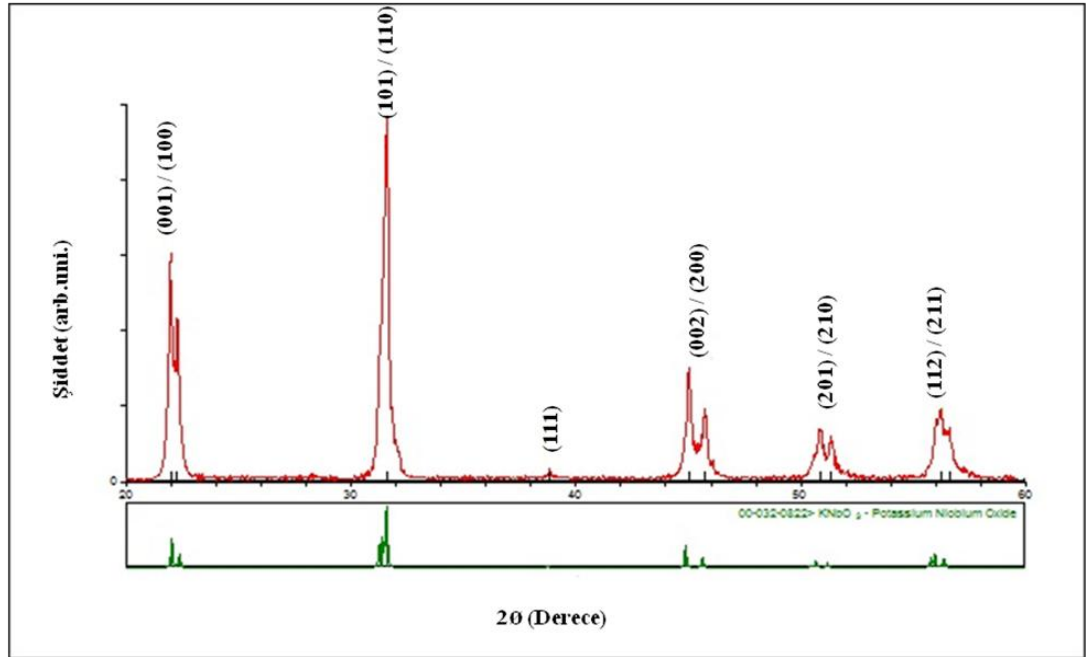
Kutuplama işleminden sonra gerçekleştirilen piezoelektrik yük katsayısı ölçümü Pennebaker Model 8000 Piezo Test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kutuplama işleminden sonra gerçekleştirilen admittance-frekans ölçümü, HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE İRDELEME

4.1. XRD Faz Analiz Sonuçları

KNN [(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃] tozu 900 °C de 4 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Şekil 4.1' de KNN kalsine tozunun X ışını faz analizi gösterilmiştir. Şekil 4.1' de oluşan fazın saf perovskite fazı olduğu ve ikincil bir istenmeyen fazın olmadığı görülmektedir. Bizim çalışmamızdaki XRD deseni ile karşılaştırıldığında saf perovskit fazındaki beklenen ortorombik simetri ile eşleştiği gözlemlenmiştir.

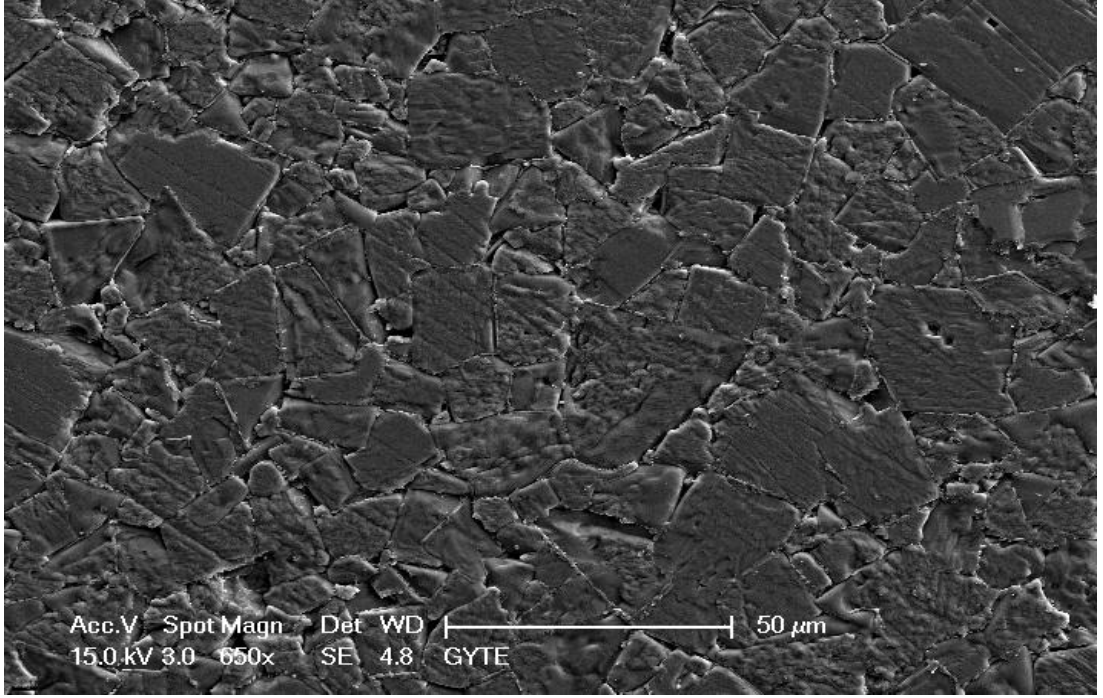


Şekil 4.1. Kalsine KNN [(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃] tozunun X ışını faz analizi.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikro Yapı Analiz Sonuçları

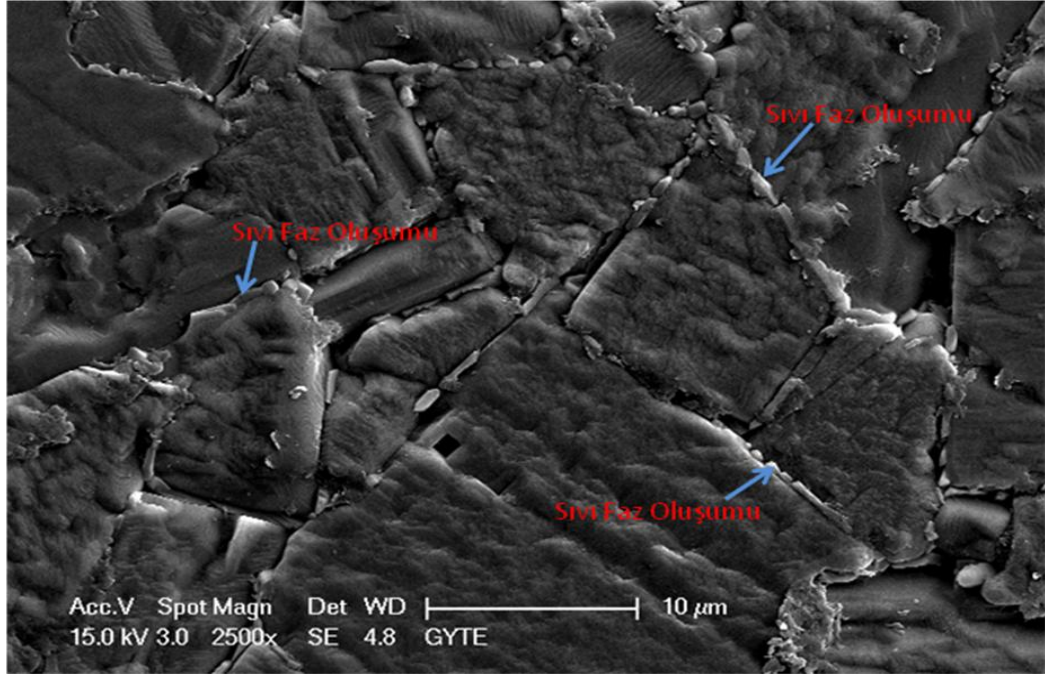
Belirlenen sinterleme rejimine uygun olarak elde edilen seramik pelet örneklerinin mikro yapıları SEM ile incelendiğinde, CuO katkılı KNN seramiklerin oldukça yoğun olduğu gözlenmiştir. Arşimet prensibine göre yapılan ölçüm sonucunda katkılı seramik diskler 4,19 - 4,21 gr/cm³ arasında yoğunluk değerlerine

sahip olmuşlardır. Teorik yoğunluk ($d: 4,51 \text{ gr/cm}^3$) baz alındığında yaklaşık olarak %93 görelî yoğunluk elde edilmiştir. Şekil 4.2 ve şekil 4.3’ deki SEM mikrograflarında CuO katkısı sonucu tane sınırlarında sıvı faz oluşmuştur. Sıvı faz oluşumu sayesinde yoğunluk saf KNN seramiklere oranla daha da fazla olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.2’ de 1090°C ’ de 4 saat sinterlenen numunelerin mikro yapı analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.2: 1090°C de 4 saat sinterlenen CuO katkılı KNN numunelerin SEM mikrografı.

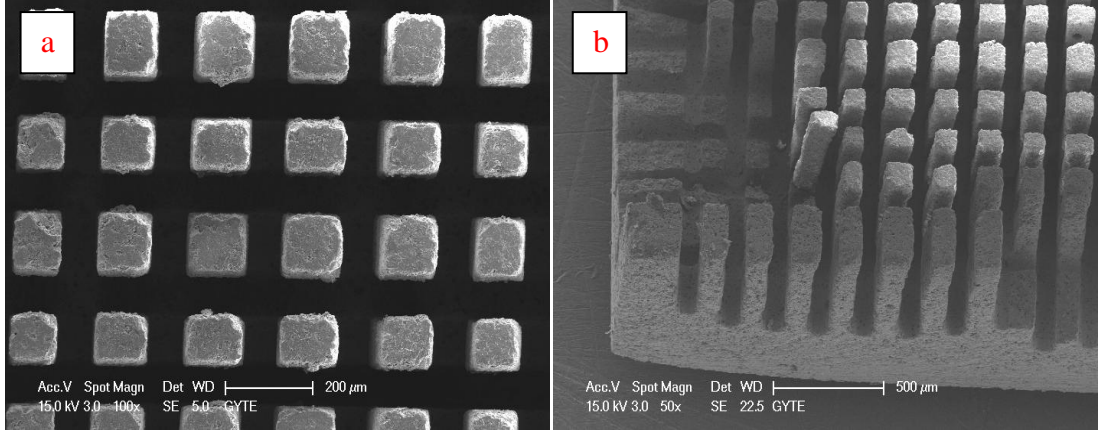
Saf KNN seramiklerin genel problemi olan sinterleme sonrası yoğunlaşmanın düşük oluşu, genel olarak katkı ilavesi veya çeşitli ısıl işlemlerle biraz da olsa giderilmektedir. Bu tez çalışmasında, KNN tozlarına CuO katkısının seramik numunelerde yoğunluğun artmasını sağlarken, ısıl dağlama işlemi uygulayarak seramik numunelerde tane sınırları ortaya çıkarılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Lee ve ark., (2010) ve Alkoy ve ark., (2010) çalışmalarında CuO katkısının yoğunluğa ve tane boyutuna etkisini incelemiştir. Ortaya çıkan sonuçlarda CuO katkısı yoğunluğun artışına neden olurken aynı zamanda tane büyümesine ve tane sınırlarında sıvı faz oluşumuna da yol açmıştır [Alkoy et al., 2010]. Şekil 4.3’ ta tane sınırlarında CuO katkısı ile meydana gelen sıvı faz oluşumları görülmektedir. Yapı istenilen şekilde yoğundur.



Şekil 4.3: CuO katkısı ile tane sınırlarında meydana gelen sıvı faz oluşumları.

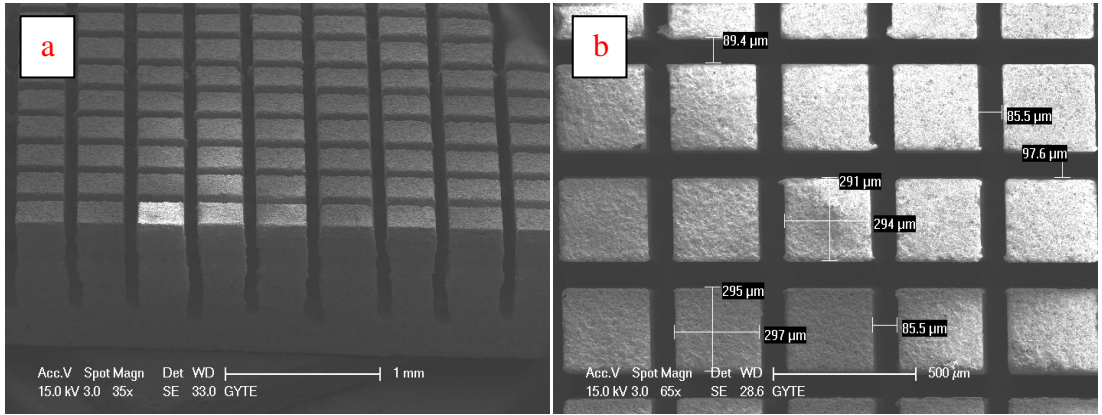
4.3. Piezokompozitlerin SEM Çalışmaları

CuO katkılı KNN seramiklerden elde ettiğimiz piezokompozitler dilimleme ve doldurma tekniği ile üretilmişlerdir. Seramik diskler çeşitli çubuk genişliklerinde dilimlenmiş ve bu aşamada boyutlar taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. KNN seramiklerin, diğer kurşun içerikli seramiklere oranla daha yumuşak yapıya sahip olması ve yoğunluklarının az oluşu nedeniyle dilimleme esnasında elde edilen çubuklarda gözle görülür şekilde aşınmalar gözlenmiştir. Şekil 4.4' de seramik malzemelerin dilimleme işleminden sonraki görüntüleri verilmiştir.



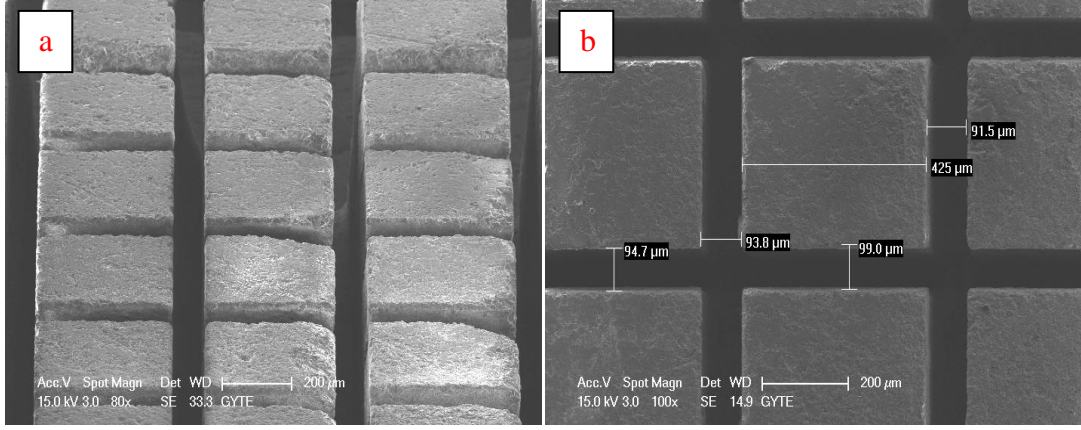
Şekil 4.4: 100 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları, a) Üst görünüş, b) Yatay kesit.

Malzeme ne kadar gözenekli bir yapıya sahip olursa, dilimleme esnasında çubuklarda da o kadar bir kayıp ve düzen bozukluğu oluşturmaktadır. Bu durum sonucunda elektriksel özelliklere etki edecektir. Şekil 4.4' de gözenekli yapıya sahip KNN seramikteki dilimleme aşamasında oluşan aşınma ve çubuk kayıpları açıkça görülmektedir.



Şekil 4.5: 300 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları, a) Yatay kesit, b) Üst görünüş.

Çubuk genişliği arttıkça malzemedeki kayıplar azalmakta ve kompozit malzeme içindeki düzen sağlanmaktadır. Piezokompozitler belirli özelliklere sahip olmak istiyor ise bunun yanında matris/çubuk oranı da önemlidir. Çubuk genişliği arttıkça seramik malzemenin kalınlığı ve çubuklar arası mesafe değişmiyor ise hacim kesri artmış demektir. Bunun sonucunda malzeme özelliklerinde olumsuz yönde bir değer gözlemlenebilir.



Şekil 4.6: 400 mikron genişliğe sahip çubukların SEM mikrografları, a) Yatay kesit, b) Üst görünüş.

4.4. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

4.4.1. Elektrik Alana Bağlı Polarizasyon ve Gerinim Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada hazırlanan 1-3 piezokompozit seramiklerin polarizasyon-elektrik alan ve gerinim-elektrik alan ölçümünün yanı sıra, disk halinde şekillendirilmiş KNN seramikler ve şerit halinde çekilmiş olan KNN seramiklerin de ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler kendi aralarında karşılaştırılarak uygulama alanlarında kendilerine alternatif oluşturmaları açısından yorumlanmaya çalışılmıştır. Tablo 4.1' de ölçümleri alınan piezokompozit örneklerin özellikleri belirtilmiştir.

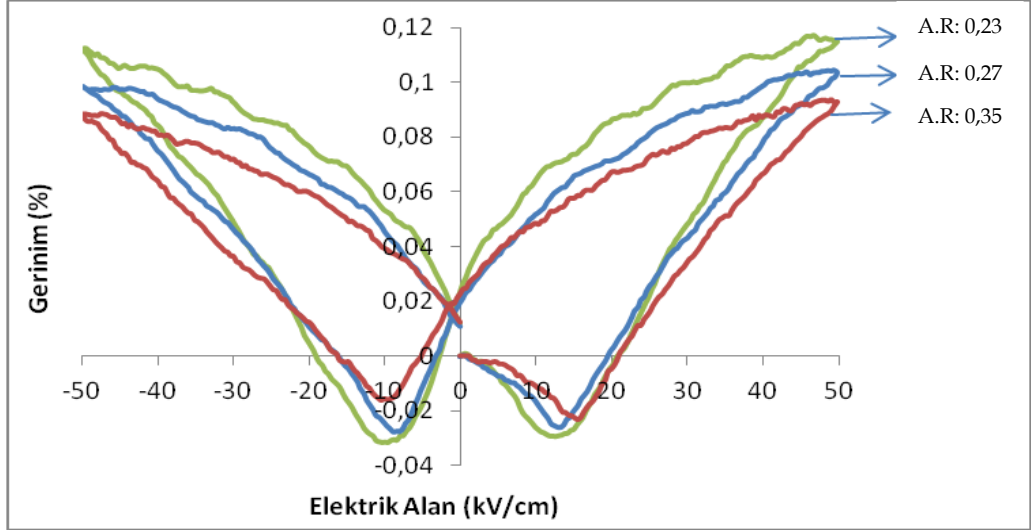
Tablo 4.1: Piezokompozit örneklerin özellikleri.

Numune Adı	En/Boy Oranı (A.R.)	Hacim Kesri (V)	Çubuk Genişliği (Mikron)	Çubuklar Arası Mesafe (Mikron)	Kalınlık (mm)
Örnek 1	0,27	%59	~ 300	~ 90	1,11
Örnek 2	0,29	%59	~ 300	~ 90	1,05
Örnek 3	0,35	%59	~ 300	~ 90	0,86
Örnek 4	0,23	%59	~ 300	~ 90	1,29

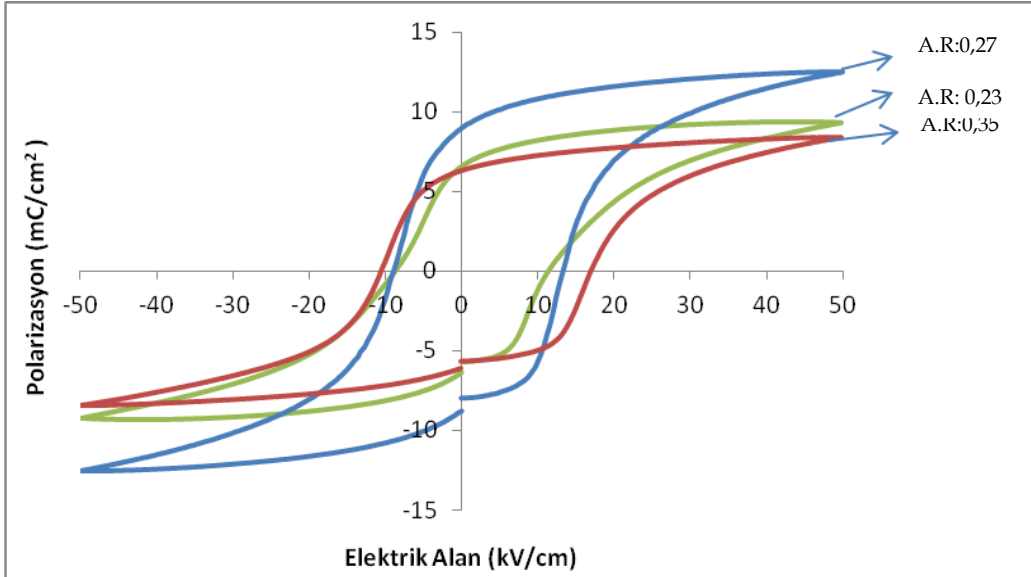
Çalışmada elde edilen 1-3 piezokompozit numunelerinden örnek 4, örnek 1 ve örnek 3' ün X-E ve P-E grafikleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verilmiştir. Bu kompozit numuneler sırasıyla 0,23-0,27-0,35 en/boy oranlarına (aspect ratio) sahiptir. 1-3 piezokompozitlerin çubuk genişlikleri 300 mikron, çubuklar arası mesafe ise yaklaşık olarak 90 mikron boyutlarındadır. Bunların sonucunda her bir kompozitin hacim kesri [volume fraction (V)] %59 olup, aynıdır.

Ayrıca her birinin P-E ve X-E ölçümleri 50kV elektrik alan ve 300ms periyotta gerçekleştirilmiştir.

En boy oranları (A.R.) bu çalışmada sadece kompozit numunenin kalınlığına göre değiştiğinden dolayı, en fazla kalınlığa sahip kompozit numunede Şekil 4.7' de görüldüğü gibi en fazla gerinim elde edilmiştir. Numune kalınlığı azaldıkça gerinim azalmıştır. Aynı zamanda polarizasyon-elektrik alan ölçümünde de görüldüğü üzere kalınlığı fazla olan numunelerin daha fazla polarize olduğu da görülmüştür.



Şekil 4.7: 1-3 Piezokompozitlerin en/boy oranlarına (A.R.) göre % gerinim davranışı.

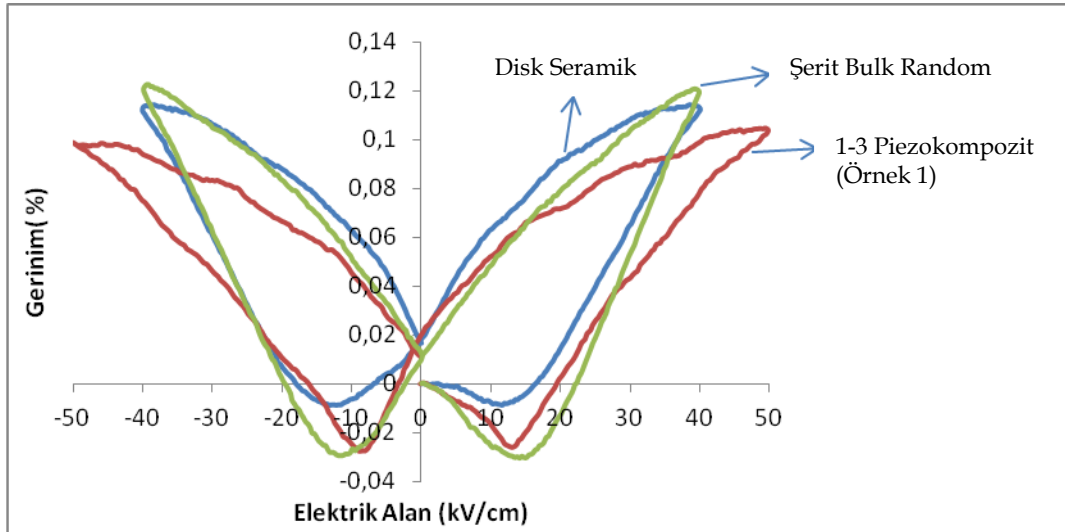


Şekil 4.8: 1-3 Piezokompozitlerin en/boy oranlarına göre histerisis döngüsü.

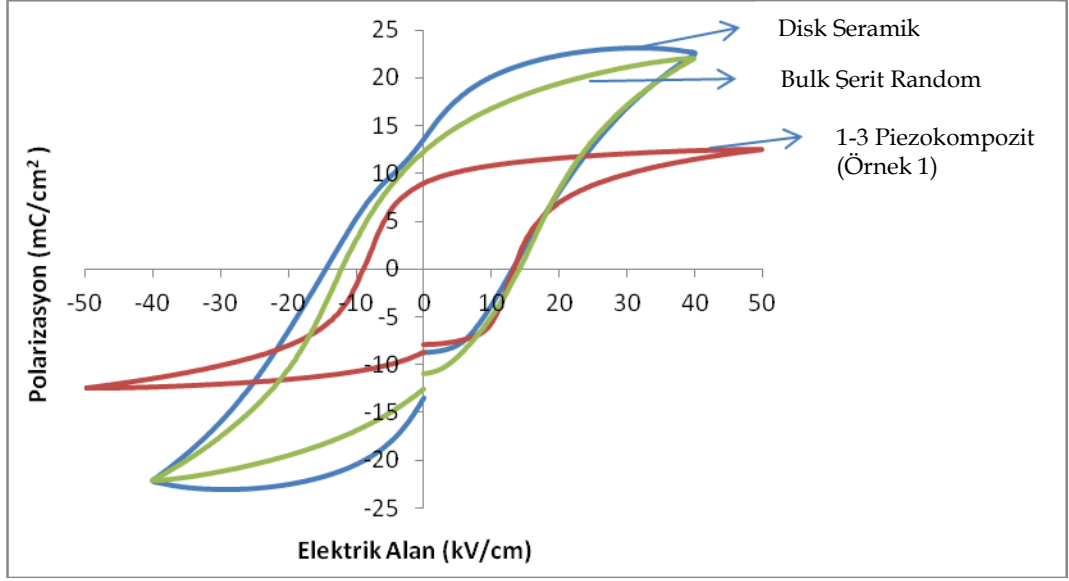
Şekil 4.9 ve 4.10' da KNN seramiklerin çeşitli uygulamalar için geliştirilmiş farklı çeşitlerinin strain-elektrik alan (X-E) ve polarizasyon-elektrik alan (P-E) grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan çalışmada sonar ve medikal uygulamalar için kullanılabilen kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin alternatifi olabilecek 1-3 piezokompozitler ve alginate jelleşme yöntemi ile üretilmiş seramik şeritlerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sırasında oluşturulan grafikler malzemelerin en iyi ölçüm sonucu verdiği elektrik alan değerleri ve histerisis periyot zamanlarından oluşturulmuştur. KNN disk seramikler en fazla 40 kV/cm elektrik

alan altında en iyi ve yüksek sonucu verirken, 1-3 piezokompozitlerde bu değer 50 kV/cm düzeyinde olmuştur. Çalışma sırasında şerit olarak üretilmiş seramikler üst üste dizilerek kütleli seramik oluşturulmak istenmiş ve bu şekilde sinterlenmiştir. Bunun sonucunda şerit-bulk olarak üretilmiş seramiklerin histerisis döngüsü ve gerinim davranışı, bilinen KNN disk seramiklerin davranışına benzer bir davranış sergilemiştir.

1-3 piezokompozitlerin gerinim davranışı, disk seramiklerin gerinim davranışının ışığı altında değerlendirilmiştir. 1-3 piezokompozitler, 50 kV/cm elektrik alan altında beklendiği gibi histeritik ve nonlineer davranış göstermiştir. Bu davranış seramik çubukların bulk seramik gibi davranmasından kaynaklanmaktadır [Alkoy et al., 2011]. Şekil 4.10' da ki histerisis eğrisine bakıldığında, 1-3 piezokompozitlerde, KNN seramiklere benzer çift histerisis eğrisi gözlenmemiştir. Bunun nedeni, aktif ferroelektrik özelliğe sahip seramikler ile pasif faz olan epoksinin bir arada bulunmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.9' da ki X-E grafiğinde malzemedeki gerinim değeri en düşük 1-3 piezokompozit malzemede gözlenmiştir. Kompozit malzeme içindeki seramik çubuklarının yoğunluğunun (volume fraction), bulk seramiğe oranla düşük olması nedeniyle bu sonuç ortaya çıkmıştır [Alkoy, 2010].



Şekil 4.9: CuO katkılı KNN seramiklerin üretim çeşitlerine göre % gerinim davranışı.



Şekil 4.10: CuO katkılı KNN seramiklerin üretim çeşitlerine göre histerisis davranışı.

4.4.2. Dielektrik Sabiti Ölçümleri

1090°C’ de sinterlenen seramik diskler ve onlardan elde edilen 1-3 piezokompozit malzemelerin dielektrik sabitleri (ϵ_r) Eşitlik 4.1 kullanılarak elde edilmiştir. Burada, ϵ_r : dielektrik sabiti, A: Numune alanı, C: Kapasitans, h: Numune kalınlığı, $\epsilon_0=8,854$ pF/m ifade etmektedir.

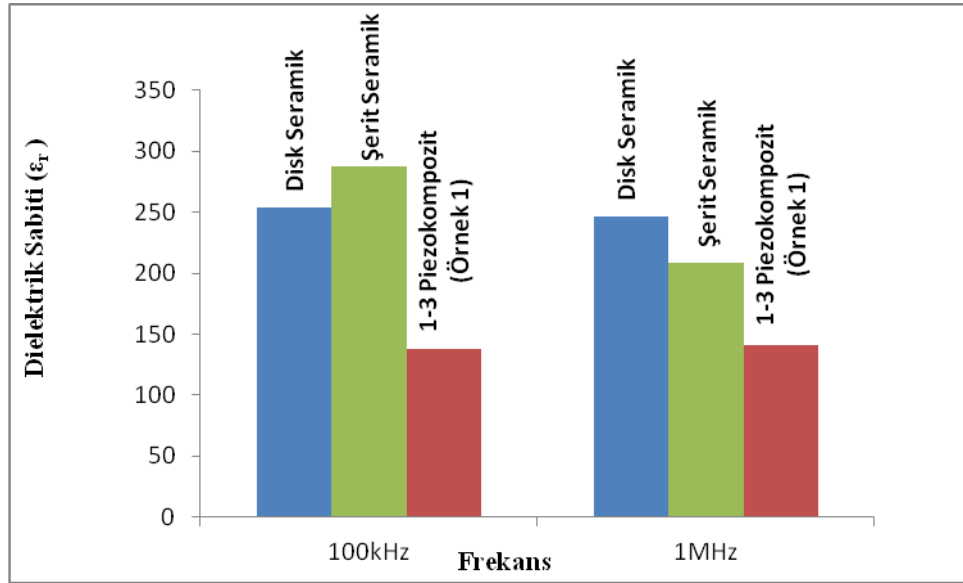
$$\epsilon = C \times h / A \times \epsilon_0 \quad (4.1)$$

Yapılan ölçümler 1kHz ile 1MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2’ de üretilen 1-3 piezokompozitlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2: 1-3 Piezokompozit numunelerinin en/boy oranlarına bağlı dielektrik sabitleri.

Numune Adı	Frekans	Dielektrik Kayıp (D)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	En/Boy Oranı (A.R.)	Kalınlık (mm)
Örnek 1	100kHz	0,002	137	0,27	1,11
	1MHz	0,012	140		
Örnek 3	100kHz	0,003	80	0,35	0,86
	1MHz	0,023	82		
Örnek 4	100kHz	0,008	117	0,23	1,29
	1MHz	0,04	124		

Çalışma sonucunda 1-3 piezokompozit malzemelerin dielektrik sabiti değeri kütsel seramiğin dielektrik sabitinden daha düşük çıkmıştır. Zhen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PZT esaslı 1-3 piezokompozit numuneleri dilimleme ve doldurma tekniği ile farklı hacim kesirlerinde üretmiş ve dielektrik sabitlerini ölçmüştür. Bunun sonucunda PZT hacim kesrinin artışıyla dielektrik sabitinde artış meydana gelmiştir [Zhen et al., 2008]. Şekil 4.11’ de bulk, şerit ve 1-3 piezokompozitin dielektrik sabiti değerleri gösterilmiştir.

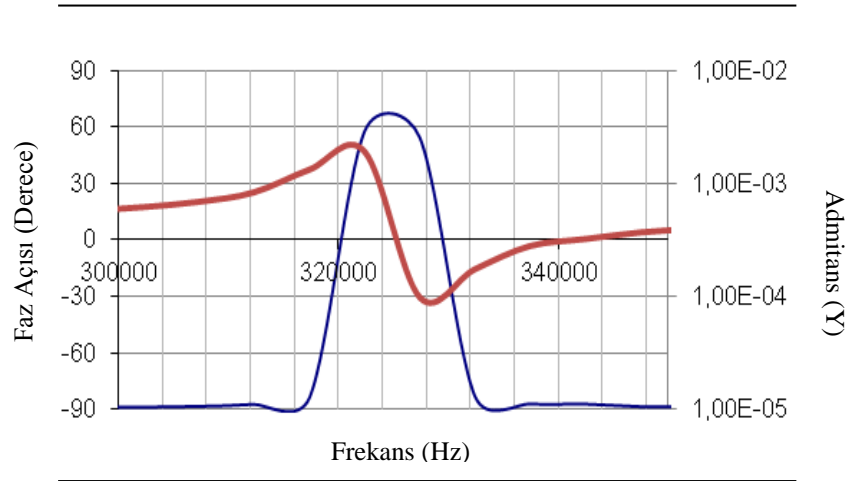


Şekil 4.11: Üretim yöntemine göre malzemelerin dielektrik sabiti.

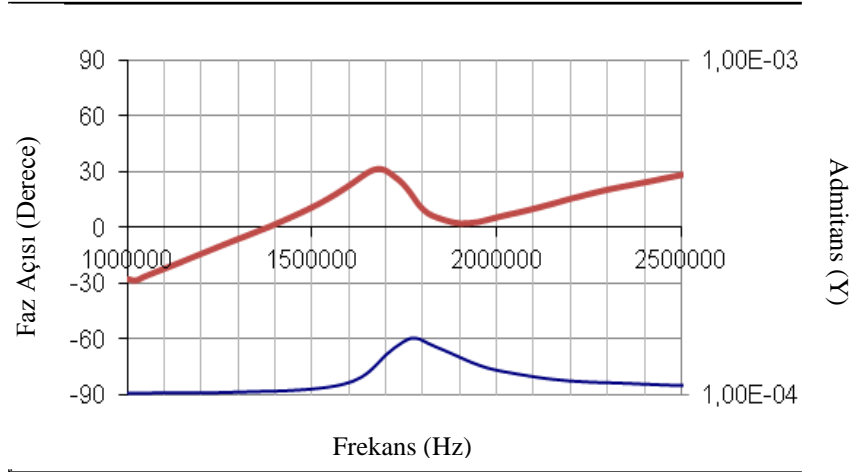
Geleneksel katı hal kalsinasyon yöntemi ile üretilen disk seramiklerde dielektrik sabiti yaklaşık olarak 230-300 arasında değişir iken bu değer alginat jelleşme yöntemi ile üretilen şeritlerde 275-310 arasındadır. % 59 hacim kesrine sahip 1-3 piezokompozitlerde ise dielektrik sabiti en fazla 140'dır. Çalışma frekansları göz önüne alındığında, 1-3 piezokompozit malzemeler yüksek çalışma frekanslarında daha iyi bir dielektrik sabitine sahiptir.

4.4.3. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) ve Empedans Ölçümleri

Elektroseramik malzemeler düzgün şartlar altında kutuplanmış ise rezonans ve anti-rezonans frekansları arasındaki faz açısı değeri 90° olur [Lin et al., 2007]. Şekil 4.12 ve 4.13' de CuO katkılı KNN disk seramik ile CuO katkılı KNN/epoxy 1-3 piezokompozitin admitans-faz açısı-frekans grafiği verilmiştir. CuO katkılı KNN disk seramiğin rezonans frekansı (f_r) yaklaşık 321 kHz ve anti-rezonans frekansı (f_a) ise 332 kHz de meydana gelmiştir. Faz açısı ise 72° dır. Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p) 0,26 ve piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) 77 pC/N bulunmuştur. 1-3 piezokompozitte ise faz açısı -60° dır. Elektromekanik eşleşme faktörü (k_t) 0,064 iken piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) 66 pC/N bulunmuştur.

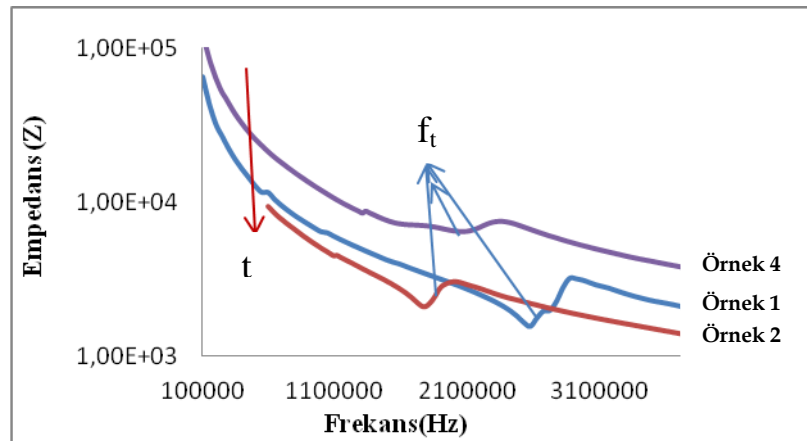


Şekil 4.12: CuO katkılı KNN seramik diskin 40 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonrası admitans-frekans grafikleri.



Şekil 4.13: CuO-KNN/epoxy 1-3 piezokompozit malzemelerin 40 kV/cm elektrik alan ile kutuplama sonrası admitans-frekans grafikleri.

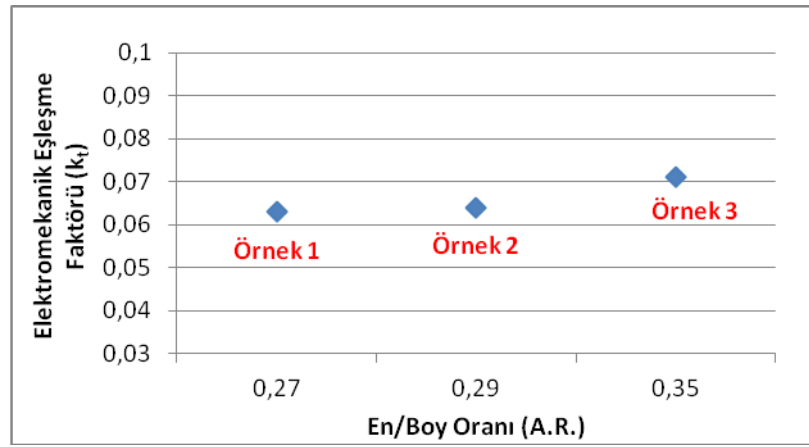
Şekil 4.14’ de görüldüğü gibi piezokompozitlerde kalınlığın düşmesi ile birlikte empedans değeri de düşmektedir. Kirk ve Schmarje yaptıkları çalışmada 1-3 piezokompozitleri % 30 hacim kesrinde ve farklı en/boy oranlarında (aspect ratio) üretmişlerdir. Çalışma sonucunda, empedans değerleri kalınlığın düşmesi ile birlikte azalma göstermiştir [Kirk and Schmarje, 2013]. Kalınlık modu rezonansı, elektromekanik transdüserler için belirleyici ve yararlı bir moddur. Bu mod piki yüksek frekanslarda (f_t) meydana gelir [Zhen et al., 2008]. Çalışma sonucunda kalınlık modu rezonans piki (f_t) 2-3 MHz değerlerinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.14: 1-3 Piezokompozitlerin empedans-frekans grafiği.

Aynı hacim kesrine sahip 1-3 piezokompozitlerin en/boy oranlarına bağlı olarak elektromekanik eşleşme faktöründeki (k_t) değişim Şekil 4.15’ te verilmiştir. Çalışma sonucunda k_t değerinin, en/boy oranının artışı ile birlikte arttığı

gözlemlenmiştir. Hayward ve Bennet (1996), yaptıkları çalışmada 1-3 kompozitlerde en/boy oranının etkisini incelerken oluşturdukları grafiklerde en/boy oranının artışıyla eşleşme faktörünün arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca düşük en/boy oranlarında kalınlık modu ile yanal (lateral) modun güçlü bir şekilde bağlantılı olduğu, düşük hacim kesirlerinde, en/boy (A.R.) oranının artışı ile birlikte kalınlık modunda bozunma meydana geldiği belirtilmiştir. Yüksek hacim kesirlerinde (V) ise, yanal modun kalınlık modundan uzaklaştığı ve bu şekilde kalınlık modundaki bozunmanın daha az olduğu belirtilmiştir [Hayward and Bennet, 1996].



Şekil 4.15: k_t değerinin en/boy oranı ile değişimi.

Sonuç olarak bir dönüştürücü tasarımı yapabilmek için, elde edeceğimiz piezokompozit malzemenin çubuk (sütun) en/boy oranı ve seramik malzemenin kompozit içindeki hacim kesri belirli sınırlar içerisinde olmalıdır [Kirk and Schmarje, 2013]. Bunun için yapılan çalışmada, aynı hacim oranına sahip farklı kalınlıktaki 1-3 piezokompozitler için sonuçlara ulaşılmış ve dönüştürücü tasarımı için kurşun içermeyen bir malzeme olan KNN ve KNN bazlı kompozitlerin özellikleri ve bu özellikler çerçevesinde üretilebilirliği ele alınmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada %1 CuO katkılı (K,Na)NbO₃ seramiklerden 1-3 piezokompozitler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra üretilen kompozitlerin hidrofona ve transdüser uygulamaları için istenilen elektriksel değerlere ulaşılması amaçlanmıştır. Bu amaçla karakterizasyonları yapılmıştır. Literatürde farklı tekniklerle genellikle kurşun içeren Pb(Zr,Ti)O₃ bileşenlerini temel alan kompozitler yer almaktadır. Bu sayede kurşunsuz çevre dostu 1-3 KNN/Epoxy kompozitlerin üretimi farklı bir yaklaşım sunacaktır.

CuO katkılı (K,Na)NbO₃ seramik tozları katı hal kalsinasyon yöntemi ile elde edilmiş ve disk şeklinde üretilmişlerdir. Üretilen numuneler 1090°C’ de 4 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda tozlar ve numunelere XRD faz analizleri uygulanmış, XRD desenlerinin perovskit yapıda olduğu belirlenmiş ve ikincil faz olan payroklor fazına rastlanmamıştır. Arşimet prensibine göre ölçülen yoğunluk değerleri ise 4,19 - 4,21 gr/cm³ bulunmuştur. Teorik yoğunluk baz alındığında %93 lük göreceli yoğunluk elde edilmiştir.

50kV-300ms elektrik alan ve histerisis periyodunda ölçümleri alınan 1-3 kompozitler aynı hacim kesrinde fakat farklı en/boy oranlarına göre incelenmiştir. Bunun sonucunda en/boy oranı en küçük olan kompozit malzemenin en yüksek gerinim değerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. A.R.: 0,23 sahip kompozit numunesi % 0,1155 gerinim değerine sahip iken, A.R.: 0,27 sahip numune % 0,1033, A.R.: 0,35 sahip numune % 0,093 gerinim değerine sahiptir. Numune kalınlığı artıkça gerinim değerinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca, CuO katkılı (K,Na)NbO₃ 1-3 kompozit, disk ve şerit numuneler üretim yöntemlerine göre değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda 1-3 piezokompozitlerin P-E eğrisinde histeritik ve nonlineer davranış gözlenmiştir. Bulk şeritler ile disk seramiklerin kalıcı polarizasyon değerleri, 1-3 kompozitten daha yüksek elde edilmiştir. Yine aynı şekilde %gerinim değerleri 1-3 kompozitin, disk ve bulk şerit seramiklere oranla daha düşük bulunmuştur. Bu değerler; 1-3 piezokompozitin %0,099, seramik diskin % 0,112, şerit bulk seramik için % 0,1221 dir. Bunun nedeni olarak 1-3 kompozitlerde seramik hacim kesir oranının %59 olması gösterilmektedir.

100kHz ve 1MHz frekans aralığında yapılan kapasitans ve dielektrik sabiti ölçümlerinde, 1-3 piezokompozit numunelerde dielektrik sabiti 140 hesaplanır iken, disk ve şerit numunelerde bu değer sırasıyla 250 ve 310 arasında bulunmuştur. 1-3 piezokompozitin çalışma aralık frekansları daha yüksekte olduğundan dolayı 1 MHz de ölçülen tüm değerler 100 kHz' e oranla daha yüksek bulunmuştur. Piezoelektrik yük katsayıları ise, hem disk seramik hem de 1-3 piezokompozit numuneler için çok farklılık göstermemekle birlikte piezokompozitlerde 66-80 pC/N arasında değişmiştir.

Yapılan tez çalışmasında 1-3 piezokompozitlerin en/boy oranının (A.R.) elektriksel değerlere etkisi görülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda kompozit kalınlığının ya da kompozit içerisindeki seramik sütun yüksekliklerinin değişik değerleri empedans ve elektromekanik eşleşme faktörünü değiştirmiştir. Kompozit kalınlığı azaldıkça k_t değerinde artış görülmüştür. A.R.: 0,27 iken k_t : 0,063, A.R.: 0,29 iken k_t : 0,064 ve A.R.: 0,35 iken k_t : 0,071 ölçülmüştür. Yine çalışma sonucunda empedans değerleri, kalınlığın azalmasıyla birlikte düşmeye başlamıştır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında kurşunsuz KNN/epoxy 1-3 piezokompozitlerin gerekli olan transdüser ve hidrofona uygulamalar için üretilebilirliği sağlanmıştır. Ancak üretilebilecek olan farklı hacim kesirlerinde ve en/boy oranlarında kompozitler ile daha geniş anlamda ölçümler gerçekleştirilmesi uygulama alanları için çeşitlilik sunabilir. Bu ölçümler sonucunda malzeme özellikleri geliştirilerek cihaz performanslarına olumlu yönde katkı sağlanabilir. Kullanılacak olan farklı 1-3 piezokompozit üretim yöntemleri bu malzemelerin üretimini daha da kolaylaştıracağı gibi daha kararlı ve iyi sonuçlar da elde edilebilir. Ayrıca alginate jelleşmesi ile üretilen şerit bulk seramiklerden de 1-3 kompozitler dilimleme ve doldurma tekniği ile üretilebilir. Çünkü elde edilen sonuçlar alginate jelleşme yöntemi ile üretilen şerit seramiklerin bu uygulamalar için kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Her birinin farklı uygulama alanları için kullanılabilir olması kurşunsuz çevre dostu bu malzemelerin diğer kurşun içerikli seramiklerin yerini alarak alternatif sunacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abrar A., Zhang D., Su B., Button T. W., Kirk K. J., Cochran S., (2004), "1-3 Connectivity Piezoelectric Ceramic-Polymer Composite Transducers made with Viscous Polymer Processing for High Frequency Ultrasound", *Ultrasonics* 42, 479-484.
- Alkoy S., Yanik H., Yapar B., (2007) "Fabrication of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Gelation of Sodium Alginate" *Ceramics International* 33 (3), 389-394.
- Alkoy E. M, (2010) "Field-induced Recoverable Strain Behavior of CuO-Added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics and 1-3 Fiber/Epoxy Piezocomposites", *Journal Of Applied Physics* 108, 094104.
- Alkoy E.M., Berksoy A., Tekdas A.S., (2011) "Electric Field-Induced Strain Behaviour in Lithium and Copper Added Potassium Sodium Niobate Piezoceramics and 1-3 Piezocomposite", *Transaction on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control*, 58, 9.
- Alkoy E. M., Tekdas A. S., Berksoy A., (2011) "Electrical Properties of 1-3 Piezocomposites with Potassium Sodium Niobate Fibers" *Ferroelectrics*, 420, 1-6.
- Almeida P. F., Almeida A.J., (2004). "Cross-linked Alginate Gelatine Beads: A New Matrix For Controlled Release of Pindolol", *Journal of Controlled Release* 97, 431-439.
- Birol H., Damjanovic D., Setter N., (2006) "Preparation and Characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 26, 861-866.
- Chang Y., Yang Z., Chao X., Zhang R., Li X., (2007) "Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkaline-Earth Titanate Doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics", *Material Letters*, 785-789-61.
- Draget K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G., (2005) "Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents", E. Steinbüchel A, Rhee SK, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1, 26.
- Ergun C., Yılmaz Ş., Özdemir E., Gül Ö., Kalenderli Ö., (2006) "Piezoelektrik Malzemeler ve Uygulamaları" *Proceedings of 11th International Materials Symposium, Denizli, Türkiye.*
- Gentilman R., Fiore D., Pham H., Serwatka W., Bowen L. (1995) "Manufacturing of 1-3 Piezocomposite SonoPanel Transducers", 41, 274-281.
- Gururaja T. R. (1994) "Piezoelectrics for Medical Ultrasonic Imaging" *American Ceramic Society Bulletin* 73, 50-55.

Janas V. F.; Safari A.; (1995) "Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing", J. American Ceramic Society, 78, 2945-2955

Jiang X., Snook K., Walker T., Portune A., Haber R., Geng X., Welter J., Hackenberger W. S., (2008) "Single Crystal Piezoelectric Composite Transducers for Ultrasound NDE Applications", SPIE Proceedings Volume 6934, San Diego, California, 09 March.

Kao K. C., (2004) "Dielectric Phenomena in Solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes", 1st Edition, Academic Press.

Kirk K. J., Schmarje N., (2013) "Experimental and Simulated Performance of Lithium Niobate 1-3 Piezocomposite for 2MHz Non Destructive Testing Applications", Ultrasonics 53, 185-190.

Krautkramer J., Krautkramer H., (1990) "Ultrasonic Testing of Materials" 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W., (2008) "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ Lead Free Ceramics With MnO_2 and CuO Doping", Journal of Alloys and Compounds, 461, 273-278.

Lin D., Kwok K.W., and Chan H. L. W., (2007) "Double Hysteresis Loop in Cu-Doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead Free Piezoelectric Ceramics" Applied Physics Letters, 90, 232903.

Matsubara, Yamaguchi, M., T., Sakamoto, Kikuta, W., Yogo T., and Hirano, S.-I., (2005) "Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$ Ceramics" Journal American Ceramic Society, 88(5), 1190– 1196.

Meyer R. J., Yoshikawa Jr. S, ShROUT T. R., (2000) "Processing and Properties of 15-70 MHz 1-3 Fiber/Polymer Composites" Materials Research Innovations, 3, 324-331

Moulson A.J., Herbert J.M., (2003) "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc.

Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, Takatori, T., K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M., (2004) "Lead-free piezoceramics." Nature, 432, 84–87.

Newnham, R. E., (2005) "Properties of Materials Anisotropy, Symmetry, Structure", 1st Edition, Oxford University Press.

Park S.-H., Ahn C.-W., Nahm S. and Song, J.-S., (2004) "Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ Ceramics." Japanese Journal Applied Physics, 43, 1072–1074.

Pongjanyakul T., Puttipatkhachorn S., (2000) "Alginate Magnesium Aluminum Silicate Composite Films: Effect of Film Thickness on Physical Characteristics and Permeability", International Journal of Pharmaceutics 346, 1–9.

- Safari A., Janas V. F, Bandyopadhyay A. (1997) "Development of Fine-Scale Piezoelectric Composites for Transducers" *Ceramics Processing* 43, 2849-2856.
- Safari A., Allahverdi M., Akdoğan E. K., (2006) "Solid Freeform Fabrication Of Piezoelectric Sensor And Actuators", *Journal of Materials Science*, 41, 177–198.
- Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M., (2004) "Lead-free piezoceramics", *Nature*, 432, 84–87.
- Santacruz I., Gutierrez C. A., Nieto M. I., Moreno R., (2002) "Application of Alginate Gelation To Aqueous Tape Casting Technology", *Materials Research Bulletin* 37, 671—682.
- Shrout T.R., Zhang S.J., (2007) "Lead Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives For PZT?", *Journal Electroceramics* 19, 111-124.
- Smith W. A. (1989) "The Role of Piezocomposites in Ultrasonic Transducer", *Ultrasonic Symposium*, 1, 755-766.
- Smith W. A., (1990) "The Application of 1-3 Piezocomposites in Acoustic Transducers" *IEEE 7th International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1, 145-152.
- Smith W. A., (1991) "Modelling 1-3 Composite Piezoelectrics: Thickness Mode Oscillations", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 38, 40-47.
- Shung K. K. and M Zipparo (1996) "Ultrasonic Transducers and Arrays" *IEEE Engineering in Medicine and Biology*, 1, 20-30.
- Tekdaş A. S., (2011) "Kurşun Esaslı ve Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Fiberlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- Tressler J. F., Alkoy S., Newnham R. E. (1998) "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials", *Journal of Electroceramics* 2(4), 257-272.
- Uchino K., (2000) "Ferroelectric Devices", 2nd Edition, CRC Press.
- Zhang G., Wu M.S., (2010) "Connectivity and Shape Effects On The Effective Properties of Piezoelectric-Polymeric Composites", *International Journal of Engineering Science*, 48,37-51.
- Zhen Y., Li J. F., Zhang H., (2008) "Electrical and elastic properties of 1–3 PZT/epoxy piezoelectric composites", *Journal Electroceramics*, 21, 410–41
- Wood, E. A., (1951) "Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate, and other ABO_3 Compounds. *Acta Crystallographica*", 4, 353-361.

ÖZGEÇMİŞ

Muzaffer VARDARLI 1989 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimine İzmir’de başladı. Lise öğrenimini 2007 yılında İzmir Şirinyer Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinde bitirdi. 2007 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2011 yılında başarıyla tamamlayarak, 2012 yılının Şubat ayında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı.