

**(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ SİSTEMİNİN ZnO
İLAVESİ İLE SİNERLENMESİ**

Gökçe YILDIRIM
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı
Ağustos–2008

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme Komisyonu tarafından (Proje No: 050262) ve TÜBİTAK tarafından (Proje No: 106M182) desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökçe YILDIRIM'ın “(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Sisteminin ZnO İlavesi ile Sinterlenmesi” başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 22 Ağustos 2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. YÜKSEL ERGÜN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ SİSTEMİNİN ZnO İLAVESİ İLE SİNERLENMESİ

Gökçe YILDIRIM

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı**

**Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI
2008, 130 sayfa**

Bu çalışmada, kurşunsuz bir sistem olan (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN) sisteminin sentezlenmesi, ZnO ilavesinin KNN sisteminin sinterlenmesine etkileri ve son olarak da üstün piezoelektrik özelliklere sahip yönlendirilmiş mikroyapıya sahip kurşun içermeyen niobyum oksit esaslı seramiklerin ‘Yönlendirilmiş Çekirdekle Kontrollü Tane Büyümesi’ (Templated Grain Growth-TGG) yöntemi ile üretimi incelenmiş ve bu sistemde yönlendirilmiş mikroyapı elde edilmesi için gerekli şartlar belirlenmiştir. KNN eşeksenli tozları geleneksel katı hal sentezi ile üretilerek, istenilen fazın elde edilebilmesi için gerekli şartlar belirlenmiştir. Mikroyapı tasarımında kullanılan plaka şekilli sodyum niobat (NaNbO₃) tozları ergimiş tuz sentezi metodu ile üretilmiştir. Üretilen tozlar kullanılarak sodyum potasyum niobat malzemesinin sinterlenme özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca plaka ilavesinin ve çinko oksit ilavesinin sodyum potasyum niobat malzemesinin sinterlenmesine etkileri belirlenmiştir. Plaka miktarındaki artışın, malzemenin yoğunlaşmasında sorun meydana getirdiği ve %2 plaka miktarının yönlenmiş yapı elde edebilmek için en uygun miktar olduğu belirlenmiştir. Çinko oksit (ZnO) ilavesinin sinterlenme başlangıç sıcaklığını düşürdüğü ve aynı zamanda yönlenmiş yapı elde edilmesi için uygun bir ortam oluşturduğu görülmüştür. Yönlenmiş yapı elde edilebilmesi için gerekli optimum sinterlenme sıcaklığı ve süresi belirlenerek, sonuçta yönlü yapıya sahip, çinko oksit ilavesi içeren sodyum potasyum niobat piezoelektrik malzemesi elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sodyum potasyum niobat, yönlenmiş mikroyapı, kurşunsuz piezoelektrik seramik

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SINTERING OF $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ WITH THE ADDITION OF ZnO

Gökçe YILDIRIM

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program - Nanotechnology**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2008, 130 pages**

In this study, the synthesis of lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN), the effects of ZnO on sintering of KNN system and production of KNN which have superior piezoelectric properties, via Templated Grain Growth (TGG) method is investigated and the effect of composition and requirements to observe the textured microstructure are determined. KNN isotropic powders are synthesized by conventional solid state synthesis and requirements to get the observed phase are determined. Sodium niobate ($NaNbO_3$) platelets, which are used to design the microstructure are produced by molten salt synthesis method. Sintering feature of the sodium potassium niobate was determined by using these powders. In addition to these, effects of platelet and zinc oxide addition to the sintering were determined. Addition of platelets retards the densification and 2 vol %. Platelet addition is the optimum platelet value to get the textured structure. Also, it was observed that zinc oxide addition diminishes the sintering temperature and makes an appropriate environment to get the textured structure. Optimum conditions are determined to get the textured sodium potassium niobate and at the end, textured, zinc oxide added sodium potassium niobate piezoelectric ceramic with high density was acquired.

Keywords: Sodium potassium niobate, textured microstructure, lead-free piezoelectric ceramic

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ender SUVACI'ya,

Karakterizasyon konusunda her zaman bana destek veren değerli hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN ve Doç. Dr. Cihangir Duran'a,

NaNbO₃ plakaları sentezleyen ve bilgilerini benimle paylaşan grup arkadaşım A. Murat AVCI'ya,

Karakterizasyon aşamasındaki desteği ile bu çalışmaya katkıda bulunan arkadaşlarım Çiğdem ÖZSOY ve Didem ÜNAL'a,

Deneysel çalışmalarımındaki değerli yardımları için başta Araş. Gör. İ. Özgür ÖZER olmak üzere, Betül YILDIZ, Neslihan TAMSÜ, Gülşen L. GÜNGÖR, Kahraman KESKİNBORA ve Gürkan YILMAZOĞLU'na,

106M183 numaralı araştırma projesi kapsamında çalışmalarımızı destekleyerek maddi katkı sağlayan TÜBİTAK ve 050262 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komüsyonu'na,

Bana her konuda yardımcı olan çok değerli arkadaşlarım Yasemin BOZKAYA ve Ali ÇELİK'E,

Çalışmalarım süresince özverili bir şekilde bana destek olan sevgili Olçun ÖZARSLAN'a ve maddi-manevi olarak her zaman yanımda olan, hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkürler.

Gökçe YILDIRIM

Ağustos-2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER VE KURŞUNSUZ PİEZOSERAMİKLERİN ÖNEMİ	2
3. POTASYUM SODYUM NİOBYUM OKSİT ESASLI SERAMİKLER	8
3.1 KNN Malzemesinin Sentezlenmesi	13
3.1.1 Eşeksenli (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Tozunun Katı Hal Yöntemi ile Sentezlenmesi.....	13
3.1.2 Yönlenmiş Mikroyapı Eldesinde Kullanılacak NaNbO ₃ Anizometrik Tozların Ergimiş Tuz Sentezi Metodu ile Sentezlenmesi.....	16
3.2 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ 'ın Sinterlenme Davranışı	18
3.2.1 Sinterlenmenin Önemi	18
3.2.2 Basınçlı Sinterleme Yöntemlerinin Kullanılması	19
3.2.3 İlavelerin Sinterlenme Davranışına Etkisi	19
3.2.4 ZnO İlavesinin (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Üretiminde Kullanımı	23
4. YÖNLENMİŞ YAPIYA SAHİP PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER	26
4.1 Piezoelektrik Seramiklerde Yönlenmiş Mikroyapının Elektriksel Özelliklere Etkisi.....	26
4.2 Yönlenmiş Mikroyapı Elde Etme Yöntemleri	31
5. AMAÇ	36

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
6.1 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Eşeksenli Matris Tozlarının ve NaNbO ₃ Plakaların Sentezlenmesi	37
6.1.1 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Eşeksenli Matris Tozlarının Sentezlenmesi.....	37
6.1.2 NaNbO ₃ plakaların sentezlenmesi	39
6.2 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Malzemesinin Sinterlenme Davranışı	41
6.3 ZnO İlaveli (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Malzemesinde NaNbO ₃ Çekirdekleri Kullanarak Yönlendirilmiş Mikroyapı Elde Edilmesi	45
7. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	53
7.1 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Eşeksenli Matris Tozlarının ve NaNbO ₃ Plakaların Sentezlenmesi	53
7.1.1 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ eşeksenli matris tozlarının sentezlenmesi.....	53
7.1.2 NaNbO ₃ Plakaların Sentezlenmesi	61
7.2 (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Malzemesinin Sinterlenme Davranışı	64
7.2.1 Saf KNN Sistemi	64
7.2.2 Plaka ilaveli KNN sisteminin sinterleme davranışı	68
7.2.3 ZnO ilaveli KNN	72
7.2.4 Katkısız KNN ve Plaka İlaveli KNN Sistemi.....	76
7.2.5 %1 ve %2 (Atomca) ZnO İlaveli KNN Sistemleri	79
7.3 Döküm Çalışmaları	86
7.4 Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ Malzemesinin Elde Edilmesi	92
8. GENEL DEĞERLENDİRME	109
9. KONUYLA İLGİLİ GELECEKTE YAPILACAK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	110
KAYNAKLAR	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Piezoelektrik bir seramiğin polarizasyonu	3
3.1. $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ 'e ait faz diyagramı	11
3.2. NaNbO_3 'e farklı miktarlarda eklenen KNbO_3 fazının, sıcak preslenmiş seramiğe etkisi. a) Düzlemsel bağlaşım faktörü, relatif geçirgenlik ve yoğunluk değişimi, b) KNbO_3 eklenmesine bağlı olarak artık polarizasyon ve koarsif alan değişimi	11
3.3. $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ tozunun farklı sıcaklıklarda 2 saat kalsine edilmesi sonucunda elde edilen tozların XRD grafiği	14
3.4. %5 ekstra karbonat ilave edilen $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ tozunun farklı sıcaklıklarda 2 saat kalsine edilmesi sonucunda elde edilen tozların XRD grafiği	15
3.5. (1-x)KNN-xLT seramiklerinin elektromekaniksel özelliklerinin LiTaO_3 miktarına göre değişimi.....	21
3.6. 1050°C 'de 2 saat sinterlenen ZnO eklenmiş KNN seramiklerine ait nihai yoğunluk, Q_m , $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0$, d_{33} ve k_p değişimi.....	24
3.7. Çarpışma öğütme süresinin farklı sıcaklıklarda sinterlenen KNN'in teorik yoğunluğuna etkisi.....	25
4.1. Kurşunsuz (LF) piezoelektrik seramiklerin piezoelektrik sensör performansları. (a) Piezoelektrik sabitinin, d_{31} , 25°C de $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ seramiklerinde Li ve Ta oranına bağlı olarak değişmesi. LF1, LF2 ve LF3 ün kompozisyonları sırasıyla; $(x,y)=(0.06,0)$; $(x,y)=(0.04, 0.1)$; $(x,y)=(0.03,0.20)$. (b) Geliştirilen LF seramiklerin ve standart PZT seramiklerin piezoelektrik katsayılarının, d_{33} , 25°C de Curie sıcaklığına bağlı olarak karşılaştırılması	28
4.2. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrol edilen tane büyümesi (TGG) yöntemiyle yönlenmiş mikroyapı oluşumunun şematik gösterimi	29
4.3. OCAP yöntemi ile hazırlanmış ham $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ plakalara ait mikroyapı görüntüsü.....	33

4.4. OCAP ve TGG yöntemleri ile elde edilen $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ seramiğinin yoğunluk ve yönlendirme derecelerini gösteren grafik.....	34
4.5. RTGG prosesi ile üretilmiş $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 'ın; a) kalsinasyon, b) 1200°C 'de 2. saat sinterleme sonrası taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü	34
4.6. $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ heterojen çekirdeği kullanılarak 1200°C 'de 5 saat sinterlenen PZT'nin taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü	35
6.1. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ tozunun üretimine ait genel akım şeması	38
6.2. NaNbO_3 plakaların topokimyasal olarak üretiminde ara faz olarak kullanılmak üzere. üretilen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ plakalarının üretim akım şeması	40
6.3. KNN sinterleme deneylerinde izlenen yola ait akım şeması	43
6.4. Şerit döküm akım şeması	47
6.5. Şerit döküm sonrası uygulanan numune üretim sürecine yönelik akım şeması.....	48
6.6. KNN tozundan hazırlanan şeritlere ait TG-DTA analiz grafiği.....	49
7.1. Başlangıç hammaddelerine ait XRD grafikleri	53
7.2. Bu çalışmada toz üretiminde kullanılan a) K_2CO_3 b) Na_2CO_3 ve c) Nb_2O_5 tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	54
7.3. Stokiyometrik oranlarda karıştırılan ve bilyalı değirmende 24 saat öğütülen Nb_2O_5 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 toz karışımına ait TG-DTA grafiği	56
7.4. 950°C 'de 3 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği.....	57
7.5. 950°C 'de 15 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği.....	57
7.6. 820°C 'de 1,5 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği.....	58
7.7. 850°C 'de 1,5 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği.....	58
7.8. Yıkılmış KNN tozuna ait XRD grafiği.....	58
7.9. %5, %6, %7, %8 atom mol fazlardan alkali iyon ilave edilmiş KNN tozuna ait XRD grafiği	59
7.10. Faz stabilizasyonu sağlanmış KNN tozuna ait XRD grafiği.....	59

7.11. KNN tozuna ait SEM analizi.....	59
7.12. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında yapılan yüz yirminci dakikaya boyut analizi grafiği	60
7.13. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında yapılan yüz yirminci dakikaya ait tane boyut analizi grafiği	61
7.14. NaNbO ₃ plakalarına ait SEM görüntüsü	62
7.15. NaNbO ₃ plakalarına ait XRD paterni.....	62
7.16. NaNbO ₃ plakalarına ait EDX analizi görüntüsü	63
7.17. Saf KNN e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	65
7.18. Saf KNN e ait lineer boyut değişiminin türevini gösteren grafik	65
7.19. 1110°C'de 5 d sinterlenen KNN'e ait SEM görüntüleri	67
7.20. Saf - %2 plakalı - %6 plakalı KNN e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	69
7.21. Plakasız ve plakalı KNN'e ait SEM görüntüleri a) plakasız, b) %2 plakalı, c) %6 plakalı.....	71
7.22. Saf KNN ve KNN+%1 ZnO (atomca) numunelerine ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	73
7.23. ZnO ilaveli ve saf KNN e ait SEM görüntüleri a) , c) ; saf KNN, b) , d) ; %1 ZnO ilaveli KNN	75
7.24. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	77
7.25. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait SEM görüntüsü, (a) Plakasız, (b) %2 plakalı ve (c) %6 plakalı.....	78
7.26. %1 ZnO içeren, Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	81
7.27. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı, %1 ZnO içeren KNN'e ait SEM görüntüsü, (a) Plakasız, (b) %2 plakalı, (c) %6 plakalı ve (d) %2 plakalı	82
7.28. %2 ZnO içeren, plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği	84
7.29. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı, %2 ZnO içeren KNN'e ait SEM görüntüsü, a; Plakasız, b; %2 plakalı,	

c; %6 plakalı.....	85
7.30. 1100°C’de 1 saat sinterlenen numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) Saf KNN, b) %1 ZnO katkılı KNN, c) %2 ZnO katkılı KNN	90
7.31. 1100°C’de 1 saat sinterlenen %1 ZnO katkılı KNN numunesine ait EDX analizi.....	91
7.32. 1000°C’de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değişim grafiği	94
7.33. 1000°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği.....	95
7.34. 1000°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri.....	96-97
7.35. 1050°C’de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değişim grafiği	98
7.36. 1050°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği.....	98
7.37. 1050°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri.....	99-101
7.38. 1100°C’de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değişim grafiği	102
7.39. 1100°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği.....	102
7.40. 1100°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri.....	103-105
7.41. Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen %2ZnO-%2PL numunelerine ait XRD grafiği.....	106
7.42. 1025 ve 1075°C’lerde 2 saat sinterlenen %2ZnO-%2PL numunelerine ait SEM görüntüleri.....	106
7.43. 3-2PL numunesine ait (a)Sinterlenme öncesi, (b)1050°C’de 2 saat sinterleme sonrası, K ⁺ iyonlarının yapıya difüzyonunu gösteren haritalama görüntüleri	107
7.44. 3-NPL-1050-2 numunesinde, ZnO’in malzemenin yapı içerisinde dağılımı gösteren EDX analizi görüntüsü ve sonucu.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Bazı kurşunsuz piezoelektrik seramiklere ait piezoelektrik özellikler.....	9
3.2. Sıcak preslenmiş ve basınçsız sinterlenmiş KNN'a ait piezoelektrik özellikleri gösteren çizelge	12
3.3. Bazı oksit ilavelerinin KNN'ın elektriksel özelliklerine etkisi.....	25
6.1. Şerit döküm taşıyıcı ortam kompozisyon çalışmaları	46
7.1. Nb ₂ O ₅ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ toz karışımının ısıtılmasıyla meydana gelen reaksiyonlar ve sıcaklıkları	56
7.2. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında belirli aralıklarla yapılan tane boyut analizine ait çizelge.....	60
7.3. KNN'e ait yoğunluk tablosu	66
7.4. KNN – KNN+%2PL – KNN + %6PL numunelerinin TMA grafiklerinden elde edilen sinterleme sıcaklığı ve boyca % çekme tablosu.....	70
7.5. Plaka içeren ve plaka içermeyen KNN numunelerine ait ham ve sinterlenmiş yoğunluk değer tablosu	70
7.6. Plaka içeren ve plaka içermeyen KNN numunelerine ait ham ve sinterlenmiş yoğunluk değer tablosu	73
7.7. KNN – KNN + %1ZnO numunelerinin TMA grafiklerinden elde edilen sinterleme sıcaklığı ve boyca % çekme tablosu	73
7.8. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait yoğunluk çizelgesi.	76
7.9. %1 ZnO içeren KNN'de, Plakasız, %1 plakalı ve %2 plakalı KNN'e ait yoğunluk çizelge.....	80
7.10. %2 ZnO içeren KNN'de, Plakasız, %1 plakalı ve %2 plakalı KNN'e ait yoğunluk çizelgesi.....	83
7.11. Şerit döküm kompozisyon çalışmaları.....	89

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen yüksek teknolojinin ihtiyacı olan üstün malzeme özelliklerinin birçoğu gelişmiş (ileri teknoloji) seramiklerle karşılanmaktadır. İleri teknoloji seramikleri genel olarak i) yapısal ve ii) fonksiyonel (işlevsel) seramikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [1]. Yapısal seramikler genellikle üstün ısısal ve mekanik özelliklerin gerektiği yerlerde kullanılmaktayken fonksiyonel seramikler üstün elektrik, manyetik veya optik özelliklerin gerektiği yerlerde tercih edilmektedir. Son yıllarda elektronik sanayiindeki hızlı gelişmeler ve çevreyle ilgili uygulamalar ileri teknoloji seramiklerinin özellikle fonksiyonel seramiklerin daha fazla kullanılmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak fonksiyonel seramikler seramik pazarının 1996 yılında %65.9 unu oluştururken 1997 yılında %70 lik kısmını oluşturmaya başlamışlardır ve bu eğilim halen de devam etmektedir [2]. Fonksiyonel seramiklerin en yaygın olarak kullanılan bölümünü elektronik seramikler oluşturmaktadır. Bu yüzden kimi zaman bu gruptaki malzemeler fonksiyonel seramikler yerine elektronik seramikler olarak bile isimlendirilmektedir. Sadece Amerika'da elektronik seramik pazarı ~7 milyar dolardır. Piezoelektrik malzemeler elektronik seramiklerin en geniş grubunu oluşturmaktadır. Bu malzemeler elektrik enerjisini mekanik enerjiye, mekanik enerjiyi de elektrik enerjisine çevirme yeteneğine sahiptirler. Bu yetenekleri sayesinde çok farklı alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle endüstriyel ve günlük hayat içinde piezoelektrik malzemelerin yeri çok önemlidir.

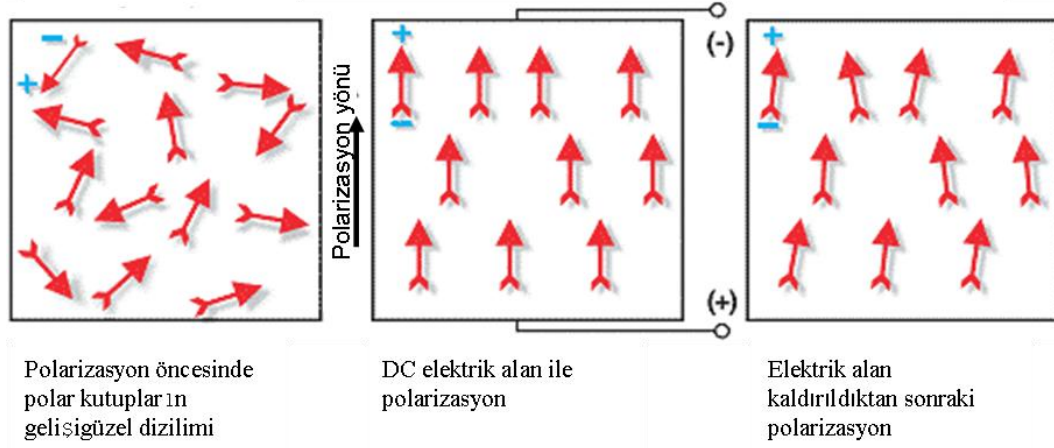
2. PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER VE KURŞUNSUZ PİEZOSERAMİKLERİN ÖNEMİ

Dielektrik özellik, yalıtkan malzemelerde bulunan bir özelliktir. İki dielektrik plaka arasında sadece vakum bulunursa, her iki plaka farklı yüklenir, ancak arada vakum olduğu için bir yük akışı olmaz, ancak bu plakalar arasında iletken bir malzeme konulursa, bir yük akışı oluşur. Vakum altında elektrik akımına karşı olan direnç, uygulanan voltajın ve plakalar arasındaki mesafenin bir fonksiyonudur. Eğer iki yüklü plaka arasında dielektrik bir malzeme konulursa, bu malzemenin plakalara bakan kısmı, plakayla zıt olarak yüklenir. Bu durum kalıcı veya geçici çift kutuplanma meydana getirir. Sisteme elektrik akımı verildiğinde bu kutuplar arasında oluşan etkileşim polarizasyonu meydana getirir ve hacim başına oluşan geçici polarizasyon olarak tanımlanır. Oluşan polarizasyon tabakaların malzemeye yakın yerlerinde zıt yönde yüklenme meydana getirir ve tabakanın yüzey yük yoğunluğunun düşmesine sebep olur. Bu düşüş oranı, aradaki malzemenin polarize olabilme yeteneğine bağlıdır ve Eşitlik 2.1'deki gibi formülize edilebilir [3].

$$\varepsilon = (D-P) / \varepsilon_0 \quad (2.1)$$

Uygulanan elektrik alan ortadan kaldırıldığında polarize olan malzemedeki yönlenmelerin ortadan kalkarak, malzemenin eski haline dönmesi için geçen süreye gevşeme süresi (relaxation time), frekansa ise gevşeme frekansı adı verilir. Uygulanan elektrik alanın frekansı gevşeme frekansına ulaştığında, polarizasyon frekansın gerisinde kalmaya başlar. Kutupların eski haline dönmesine iç kuvvetlerin karşı koymasıyla da bir kuvvet kaybı yaşanır. Bu kayıp, kutuplanma süresinin elektrik alan frekansının gerisinde kalmasına oldukça bağlıdır. Bu sırada oluşan kayıplar kayıp tanjantı (δ , loss tangent) olarak adlandırılır. Kayıp tanjantı δ ile dielektrik sabiti ε_r nin çarpımı, malzemenin ne kadar iyi bir dielektrik olup olmadığını gösterir. Dielektrik malzemeye uygulanan elektrik alan frekans değeri belirli bir seviyeden yüksek ise buna bozulma frekansı adı verilir ve malzeme

iletken hale geçer. Malzemenin bozulması için gerekli elektrik alana dielektrik mukavemet veya bozulma mukavemeti (breakdown strength) adı verilir [3].



Şekil 2.1. Piezoelektrik bir seramiğin polarizasyonu [4]

Ferroelektrik ve piezoelektrik özellik, malzeme içerisinde oluşan kutuplanmalar ile ilgili özelliklerdir. Ferroelektrik özellik, elektrik alanın yokluğunda da, malzeme içerisinde kutuplanmaların kendiliğinden karşılıklı oluşmasıdır. En önemli ferroelektrik malzeme örneklerinden birisi baryum titanattır. Bu malzemenin tetragonal kristal yapısında, iyonların pozisyonları kendiliğinden bir polarizasyon oluşturmaktadır. Malzemenin ferroelektrik olması, düşük elektrik alan frekanslarında oldukça yüksek dielektrik sabitleri elde edilmesini sağlar. Bu malzemeler kapasitör uygulamaları için oldukça elverişlidir ve bu özellikleri sayesinde çok küçük bir malzeme kullanılarak diğer dielektrik malzemelerden iyi sonuçlar elde edilmektedir. KNN de, kurşun içerikli piezoelektrik malzemelere alternatif olarak sunulan ferroelektrik bir malzemedir.

Piezoelektrik özellik de, ferroelektrik özellik ile oldukça ilişkilidir. Piezoelektrik özellik, bazı kristal yapıdaki malzemelerin, uygulanan mekanik kuvvet karşılığında elektriksel yük oluşturmasıdır. Bu malzemeler aynı zamanda tam tersi olarak uygulanan voltaj ile birlikte deformasyon gösterirler. Piezoelektrik malzemeler tam anlamıyla 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie kardeşler tarafından keşfedilmiş ve 1917 yılında ilk kez 1. Dünya Savaşı'nda

sonarlarda kullanılmıştır. Bunu izleyen yıllarda bu malzemelerin kullanım alanları gittikçe artmıştır [5]. Günümüzdeki kullanım alanları:

- Yüksek voltaj ve güç kaynakları (enerji dönüştürücüler, çakmaklar, florasan lambalar vb)
- Sensörler (mikrofonlar, mikrobalans sistemleri, sonar dalgalar, medikal sistemler vb.)
- Ateşleme sistemleri (hoparlör, piezoelektrik motorlar, mikrometreler, zil, lazer ayna yönlendirmesi, atomik kuvvet mikroskopları, bazı yazıcılar, taramalı tünelleme mikroskopları, dizel yakıt hücreleri, vb)
- Frekans standartları (qurtz saatlerde, radyolar, bilgisayarlar, vb)
- Piezoelektrik motorlar (otomatik refleksli kameralarda, vb)
- Titreşim sönümlendirme (bazı tenis raketlerinde, vb, ayrıca ileride evlerde ve arabalarda kullanılması planlanmaktadır) [6]

Piezoelektrik malzemeler algılayıcı (sensor), tepkileyici (actuator) ve transdüser olarak endüstriyel proses kontrolünde, komünikasyon alanında, bilgi sistemlerinde, tıbbi cihazlarda vb. bir çok alanda kullanılmaktadır [1]. Piezoelektrik parçalar elektriksel güç ile mekaniksel güç arasında bağlaşım kuran yapılardır. Bu yüzden bu iki enerjiyi birbirlerine çeviren dönüştürücüler olarak kullanılırlar. Elektromanyetik motorlar ve jeneratörler dahil tüm diğer elektromekaniksel dönüştürücülere prensip olarak rakiplerdir. Ancak kullanıma geldiğinde piezoelektrik malzemeler küçük mekaniksel yer değiştirmeler ve her çevrimdeki küçük elektriksel yükler içeren cihazlarla sınırlıdır [7].

Piezoelektrik özellik elastik ve dielektrik yapılarda görülür. Dönüştürülebilmesi için piezoelektrik enerjinin elastik veya dielektrik enerji olarak uygulanması gerekmektedir. Farklı uygulamalar için farklı piezoelektrik özelliklerin önem kazandığını söyleyebiliriz. Piezoelektrik cihazların etkili bir biçimde kullanımı enerji kaynağının ve uygulanan yükün elektriksel ve mekaniksel öz direncine bağlıdır. Piezoelektriklerin sınırlı yük yoğunluğuna ve gerinme genliklerine sahip olmaları, onları düşük frekanslı uygulamalar (mesela 50Hz) açısından çekici olmayan ve statik yükler ve alanlar bakımından

uygulanmaz duruma sokmaktadır. Frekans arttıkça, bu malzemelerin kullanılabilirliği de artmaktadır. Çünkü elektrik akımı, yük ve frekansın çarpımından oluşmaktadır. Bu durumda piezoelektrikleri akustik alan ve ultrasonik alan uygulamalarında sıkça görmekteyiz. Piezoelektrik malzemelerin oldukça sık kullanıldığı pikaplarda 1935–1950 yılları arasında tek kristal ferroelektrik kullanıldıysa da, daha sonra seramiklerin mekaniksel ve kimyasal dayanıklılık bakımından çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Kullanılan kompozisyonlar yüksek bağlaşım faktörüne sahiptir. Bunların yüksek uyumlulukta olması ve düşük mekaniksel kalite faktörüne (Q) sahip olmaları avantajdır [7].

Piezoelektrik malzemeler, hava dönüştürücülerinde (kulaklık, hoparlör, mikrofon, kamera, vb.) kullanılırlar. Bu sistemlerde genellikle yüksek dielektrik sabiti (d_{31}) tercih edilmektedir. Ayrıca çeşitli aletlerde kullanılmaktadırlar. Mesela, hız ölçerlerde kurşun titanat zirkonat kullanılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklığa çıkılacaksa farklı malzemeler de tercih edilebilmektedir. Ultrasonik dalgalar katılarda veya birleşim noktalarında çatlak veya homojen olmayan durumları belirlemek için kullanılırlar. Bu dalgalar da piezoelektrik elementlerle sağlanmakta ve toplanmaktadır. Tedavi tanılarının konulmasında da benzer bir yöntem kullanılmaktadır. Düşük dielektrik sabiti ve yüksek frekans sağlayabilen tek kristaller daha çok kullanılmasına rağmen bazı tasarımlarda da seramikler kullanılmaktadır. 1-5 MHz frekans aralığında genellikle düşük dielektrik sabitine sahip olan kurşun titanat zirkonat veya kurşun metaniyobat, yüksek empedansa sahip olmaları sebebiyle avantajlıdırlar. Farklı alanlarda özel amaçlı kullanılan pek çok cihazda da piezoelektrik malzemelere rastlanmaktadır. Kan damarlarındaki basınç değişimlerinin ölçen seramik mini dönüştürücüler, ani patlama ölçerler, nükleer reaktörlerde soğutma suyunun kaynamasını algılayan ses algılayıcılar bunlardan bazılarıdır. Uzay araçlarında, medikal uygulamalar veya endüstride kullanılan pek çok cihazda da piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra sualtı ses ve ultrasonik güçlerde kullanılmaktadırlar. Bu uygulamalarda kurşun zirkonat titanat bileşikleri geniş yer almaktadır. 20–100 kHz aralığındaki frekanslar bu uygulamalar için uygundur. Bu seramiklerin stabilitesi yüksek olmalıdır [7].

Piezoelektrik malzemelerin genel olarak kullanıldıkları diğer bir alan ise yüksek voltaj uygulamalarıdır. Burada g_{33} sabiti önem kazanmaktadır. 500 kg/cm^2 (7000 psi) civarındaki bir sıkıştırmanın, yaklaşık 5-15 kV/cm lik bir açık devre alanı yarattığını söylemek mümkündür. Dizel motoru ateşleme sistemlerinde kullanılan cihazlar, polarize baryum titanatın bulunmasından hemen sonra ortaya çıkmıştır. Daha sonra kurşun zirkonat titanatın da iyi bir ateşleyici sistem olduğu belirlenmiştir. Piezoelektrik malzeme kullanılan ateşleme sistemlerinin, manyetolu veya kömür indüksiyon ateşleme sistemlerine göre avantajı, şaft hızından bağımsız olarak voltaj üretebilmesi ve soğuk havalarda da sorun çıkarmadan çalışmasıdır. Bu uygulamanın kullanıldığı diğer ürünler, mutfak ocakları, çakmaklar, bazı el fenerleri, gaz kullanılan ısıtıcı sistemler, vb. olarak sıralanabilir. Polarize edilmiş ferroelektrik malzemelere kuvvet uygulayarak 100 kV veya üzerindeki voltajlara ulaşılabilir [7]. Her uygulama alanı için farklı bir özelliğin ön plana çıkması, bu özelliği gösterebilecek farklı malzeme seçimlerini veya bulma arayışlarını gerektirmektedir.

Kurşun esaslı piezoelektrik malzemeler uygulama alanlarının çok büyük bir kısmında kullanılan en yaygın piezoelektriklerdir [8,9]. Bu malzemelerden $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) ve $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT), kompozisyonları morfortrofik faz sınırında (MPB) olduğu zaman, yüksek elektromekaniksel özellik göstermektedirler [7,10]. Piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) seramikler için 700 pC/N iken, kurşun esaslı tek kristaller için 1500-2500 pC/N'a ulaştığı rapor edilmiştir (PMN-PT ve PZN-PT) [11-13]. Bu malzemeler mükemmel piezoelektrik özellik göstermelerine rağmen ağırlıkça yaklaşık %60'tan fazla kurşun içermektedirler. Bu malzemelerin üretim süreci sırasında buharlaşan kurşun çevreye yayılmaktadır. Ayrıca kurşun esaslı malzemelerin geri dönüşümü ve saklanması gibi konularda da bazı sorunlar yaşanmaktadır, çünkü çevrede uzun süre bulunan kurşun yaşayan dokularda birikebilmekte ve beyin ile sinir sistemi başta olmak üzere pek çok organa zarar vermekte ve geçici ve kalıcı sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Uzun süre açık havaya verilen kurşun, ekosisteme zarar vererek asit yağmurlarına sebep olmaktadır. Bu olumsuz etkilerin sonucu olarak son yıllarda zehirli malzemelerin kısıtlanması (ROHS) ve yaşamın sona ermesine sebep olanlar (EOV) konusunda

Avrupa Birliği'nde ve Japonya'da bazı yasalar çıkarılmıştır. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri'nin de bu konuda kısıtlamaları olmuştur [14].

Atıkların geri dönüşümü için koyulan kısıtlamalar, elektrik ve elektronik cihaz üreticilerine geri dönüşüm ve tekrar kullanım alanlarında bazı sorumluluklar getirmiştir. Bazı elektronik cihazlarda kurşun ve diğer bazı zehirli malzemelerin kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Japonya ve Çin'de kurşunsuz elektronik malzeme üretimi konusunda kararlar almıştır [15]. En çok kullanılan ve etkili piezoelektrik malzemeler de kurşun esaslı olduğu için, bu malzemelerin kurşunsuzlar ile yer değiştirmesi konusu çok fazla önem kazanmıştır.

Çok fazla uygulamada yer alan kurşun esaslı piezoelektrik malzemeler, üretim sırasında bir miktar kurşunu kaybetmelerine rağmen %60'tan fazla kurşun içermektedirler. Kurşun kaybı, sinterleme sırasında yoğunlaşmanın sağlanması için yüksek sıcaklıklara çıkma sırasında meydana gelmektedir [16]. Çevreyle ve korumayla ilgili kısıtlamaların getirilmesiyle, kurşun içeren mükabilleri ile kıyaslanacak özelliklere sahip kurşunsuz ferroelektriklerin üretiminde yeni bir süreç başlamıştır.

3. POTASYUM SODYUM NİOBYUM OKSİT ESASLI SERAMİKLER

Kurşunsuz piezoelektrik seramikler bizmut-tabakalı yapıya sahip, tungsten bronz yapısında ve perovskit yapıda ferroelektrikler olarak gruplandırılabilirler. Kurşun esaslı piezoelektrik seramiklerde morfortropik faz sınırında en üstün özelliklerin görülmesi sebebiyle, kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin araştırılması sırasında da çalışmalar daha çok ikili ve üçlü sistemler üzerine yoğunlaşmıştır [7].

Bizmut titanat ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) gibi bizmut-tabakalı yapıya sahip seramiklerde düşük piezoelektrik sabiti, yüksek Curie Sıcaklığı, uzunlamasına ve enlemesine olan bağlaşım faktöründe yüksek anizotropi görülmektedir. Bu özellikleri ile bizmut tabakalı yapılar, yüksek T_c sensörlerde, rezonatörlerde ve filtrelemede kullanılabilen bir malzeme olmuştur. $\text{Sr}_{x-1}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ kompozisyonu, $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ sisteminde sınıflandırılan tipik bir kompozisyonudur. Bu kompozisyon 900°C üzerinde Curie Sıcaklığına ve 13500 gibi bir mekaniksel kalite faktörüne sahiptir ki, bu değer, kurşunsuz piezoelektrik malzemeler içerisinde rapor edilen en yüksek değerdir [17-19].

$(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4(\text{C})_4(\text{B}_1)_2(\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$ genel formulüne sahip olan $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ve $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gibi tungsten bronz ailesine ait malzemeler, elektrooptik, fotorefraktif ve piroelektrik uygulamalar için uygundur. Bu malzemeler mikrodalga ve yüksek güçteki lazer uygulamaları açısından da önemlidirler [16].

Kurşunsuz piezoelektrik seramiklerden ABO_3 yapısına sahip olan perovskit yapı malzemeler yüksek güç uygulamaları ve devinim sağlayıcılar için uygun ferroelektrik malzemelerdir. Bu yapıda, katyonlar, valans sayılarına ve koordinasyon numaralarına bağlı olarak A- ve B- bölgelerinde yer almaktadırlar. Bizmut sodyum titanat $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ve katı çözeltileri, BaTiO_3 ve $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) temelli seramikler ($\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ vb.) perovskit yapı piezoelektrik seramiklere bazı örneklerdir. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ sistemi, d_{33} (191pC/N), kalınlık bağlaşım katsayısı (k_t : %56), ve T_c : 301°C gibi yüksek elektromekaniksel özellikler göstermektedir [20,21]. Ayrıca, KNN temelli seramikler bazı özellikleri ile geleneksel PZT seramikleriyle eşdeğer konuma gelmişlerdir. PZT ve bazı kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin

özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. NaKNbO₃ seramikleri yüksek frekans sabitine ve düşük dielektrik sabitine sahiptir. Bu özellikleri ile ultrasonik gecikme hatlarında ve ultrasonik dönüştürücülerin üretiminde yüksek frekans uygulamaları için uygun hale getirmektedir [22].

NaNbO₃ ve KNbO₃ bileşiklerinin kendi arasında ve bunlarla diğer bazı kompozisyonlar arasında bazı benzerlikler vardır. Potasyum niobat dört polimorfu olması ve bunlardan üçünün ferroelektrik olması açısından BaTiO₃'a oldukça benzemektedir. Sodyum niobat ise PbZrO₃ gibi antiferroelektriktir [7].

KNbO₃, soğuma sırasında kübik, tetragonal, ortorombik, rombohedral olarak BaTiO₃ ile aynı simetrilere sahiptir. Curie Sıcaklığı 435°C'dir. K₂O-Nb₂O₅ sisteminde, perovskit yapının dışında suya hassas olan farklı fazlar da bulunmaktadır. KNbO₃ kendisi pek çok çözücüde çözülmediği halde, stokiometri sağlanmadığı zaman havayla temas ettikten kısa süre sonra şişerek parçalanmaktadır. Bu problem, potasyum niobat için diğer fazların 1:1 fazına göre daha kolay oluşması ve K₂O fazının da KNbO₃ fazına göre sinterleme sıcaklığında çok daha kolay buharlaşmasından kaynaklanmaktadır.

NaNbO₃ 1:1 bileşiği oda sıcaklığında ortorombik yapıda ve antiferroelektriktir. 355°C olan Curie Sıcaklığı'nın üzerinde dört kübik olmayan faz görülmektedir. Yaklaşık 640°C üzerinde ise basit kübiktir [7].

Çizelge 3.1. Bazı kurşunsuz piezoelektrik seramiklere ait piezoelektrik özellikler

Özellikler	BT	SBTT3	KNN-LT	BiNT-BiKT-BT	NBiT	PZT-4
Dielektrik Sabiti, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1700	188	1256	1141	140	1300
Kayıp Tanjantı D (%)	0.5	-	1.6	-	10	0.4
Düzlemsel Bağlaşım Faktörü k_{33} k_p	0.5 0.36	0.128 0.04	- 0.51	0.56 0.33	0.15 -	0.7 0.58
Piezoelektrik Şarj Sabiti d_{33} (pC/N)	190	14.6	230	191	18	289
Mekanik Q	-	1243	-	84	100	-
Curie Sıcaklığı (°C)	115	540	323	301	~600	328

BT: BaTiO₃ [23]

KNN-LT: K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ [24]

NBiT: Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ [10]

SBTT3(0.3): Sr_{0.3}Bi_{3.7}Ti_{2.7}Ta_{0.3}O₁₇ [17]

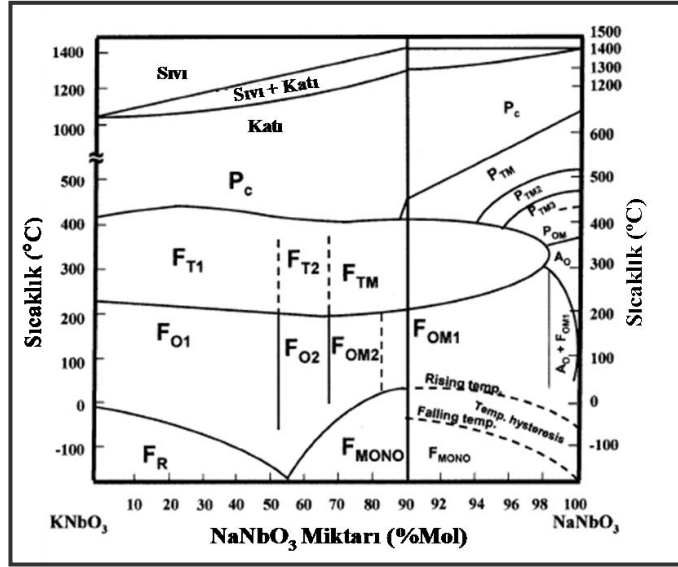
BiNT-BiKT-BT: Bi_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-BaTiO₃ [20]

PZT-4: A iyonu eklenmiş sert PZT [23]

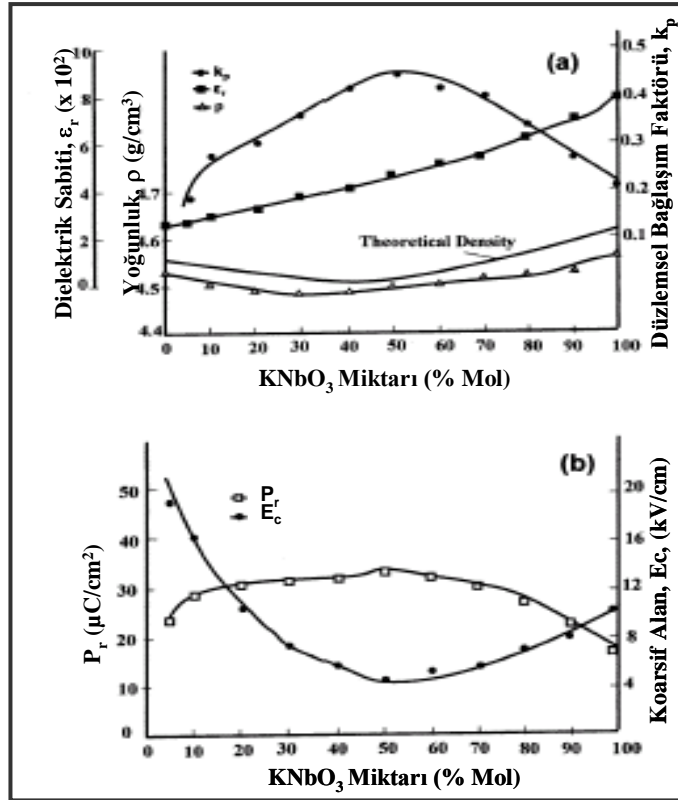
NaNbO₃'e Na yerine %0.6 atomca K eklemek, NaNbO₃'ın yüksek alanlarda gösterdiği gibi ferroelektrik özellik göstermektedir. %30-35 atomca K'a kadar da aynı veya benzer faz görülmektedir. %47.5 atomca K eklendiğinde ise piezoelektrik özelliklerde keskin bir pik oluşturan morfortropik bir faz oluşturmaktadır. Bu faz PbTiO₃- PbZrO₃ sistemine oldukça benzemektedir [7].

Sodyum potasyum niobat, ferroelektrik ve anti-ferroelektrik iki bileşenden meydana gelişi ile PZT sistemine benzemektedir. NaNbO₃'e KNbO₃ eklenmesi, T_c'si yüksek (400°C'yi aşan) ferroelektrik faz oluşumuna ve beraberinde saf NaNbO₃'e göre ferroelektrik faz dönüşümü için gerekli kritik elektrik alan değerinde düşüşe sebep olmaktadır [25,26]. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, K⁺ iyonlarının değişimi ferroelektrik perovskit fazın stabilizasyonunu sağlarken, yarı kararlı fazların indirgenmesine sebep olur. Na⁺'un KNbO₃'ın A bölgesi iyonu şeklinde yer alması ile yüksek sıcaklık faz dönüşümleri değişmemekte, ancak, düşük sıcaklık faz dönüşüm sıcaklığı düşmektedir. Na⁺/ K⁺ oranının 50/50 olduğu durumda, düzlemsel bağlaşım faktörü geniş bir maksimum pik göstermektedir [27-29]. Gösterdiği benzer özellikler ile kurşun içerikli malzemelere benzeyen KNN'in süreç kontrolünde bazı zorluklar çıkması, bu malzemenin çalışılması zor bir malzeme olarak adlandırılmasına sebep olmuştur.

Modifiye edilmemiş KNN seramiklerini sinterlemek zordur ve havada uzun süre bekletilemezler. Basınç altında sinterleme yapılmamış KNN seramikleri bu sebeplerle düşük piezoelektrik özellikler göstermektedir [27]. Sıcak presleme ve sıcak dövme ile elde edilen KNN seramiklerinin piezoelektrik özellikleri normal sinterlenenlere göre çok daha iyi olmuştur [28,29]. Şekil 3.2'de, farklı NaNbO₃/KNbO₃ oranlarına sahip ve sıcak preslenmiş KNN seramiklerinin piezoelektrik özellikleri görülmektedir. Çizelge 3.2'de ise normal sinterlenmiş ve sıcak preslenmiş KNN seramiklerinin özellikleri karşılaştırılmıştır. KNN kompozisyonunda, bağlaşım faktörünün oldukça yüksek olduğu görülmüştür [7].



Şekil 3.1. NaNbO₃-KNbO₃'e ait faz diyagramı [7]



Şekil 3.2. NaNbO₃'e farklı miktarlarda eklenen KNbO₃ fazının, sıcak preslenmiş seramiğin dielektrik özelliklerine etkisi, a) Düzlemsel bağlaşım faktörü, dielektrik sabiti ve yoğunluk değişimi, b) KNbO₃ eklenmesine bağlı olarak kalıcı polarizasyon ve koarsif alan değişimi [28]

Çizelge 3.2. Sıcak preslenmiş ve basınçsız sinterlenmiş KNN'a ait piezoelektrik özellikleri gösteren çizelge [29]

Özellikler	Basınçsız sinterleme	Sıcak pres
Dielektrik Sabiti (100 kHz'de)	290	420
Elektriksel Q (100 kHz'de)	~50	~70
Öz Direnç (ohm-cm)	~10¹²	~10¹²
Yoğunluk (gr/cm ³)	4.25	4.46
Poison Oranı	0.27	0.27
Frekans Sabiti (Hz-m)	1650	1700
Mekanik Q	130	240
Young Modülü (N/m ²)	1.04x10¹¹	1.15x10¹¹
Piezoelektrik Şarj Faktörü d ₃₃ (pC/N) d ₃₁	80 32	160 49
Piezoelektrik Voltaj Faktörü g ₃₃ (mV/N)x10 ⁵ g ₃₁	31.5 12.6	43 13.1
Düzlemsel Bağlaşım Faktörü k _p k ₃₁	0.36 0.22	0.45 0.27

3.1. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Malzemesinin Sentezlenmesi

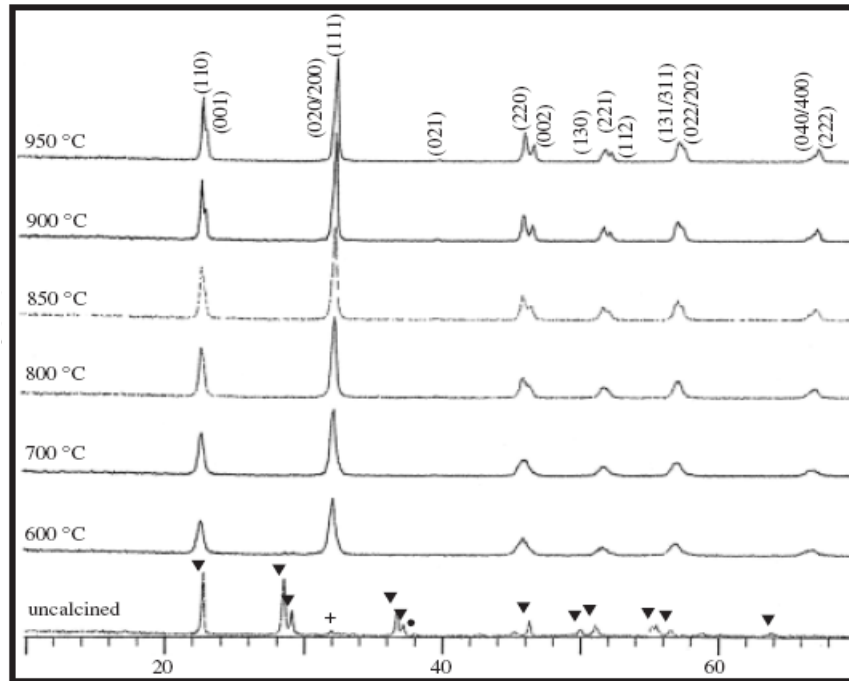
3.1.1. Eşeksenli $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ tozunun katı hal yöntemi ile sentezlenmesi

Uygulanan proste kullanılan toz ham bünyenin oluşturulmasında ve sinterlenme ile mikroyapı oluşumu sırasında önemli derecede etkilidir. Bu sebeple seramiklerin fabrikasyonunda toz sentezlenmesi önemli bir aşamadır. İleri teknoloji seramiklerinde, geleneksel seramiklere göre daha fazla kontrol edilmesi gereken parametre bulunmaktadır. Kimyasal kompozisyon ve mikroyapı çok iyi denetlenmelidir. Bu yüzden başlangıç tozlarının mümkün olduğunca kaliteli olması gerekmektedir. İleri teknolojide önemli olan toz parametreleri; tane boyutu, tane boyut dağılımı, şekli, aglomerasyon durumu, kimyasal kompozisyon, faz kompozisyonu, toz yüzeyinin yapısı ve kimyasıdır. İstenilen toz özelliklerine göre en uygun toz sentezleme yöntemi kullanılarak bu parametreler kontrol altında tutulmaya çalışılır.

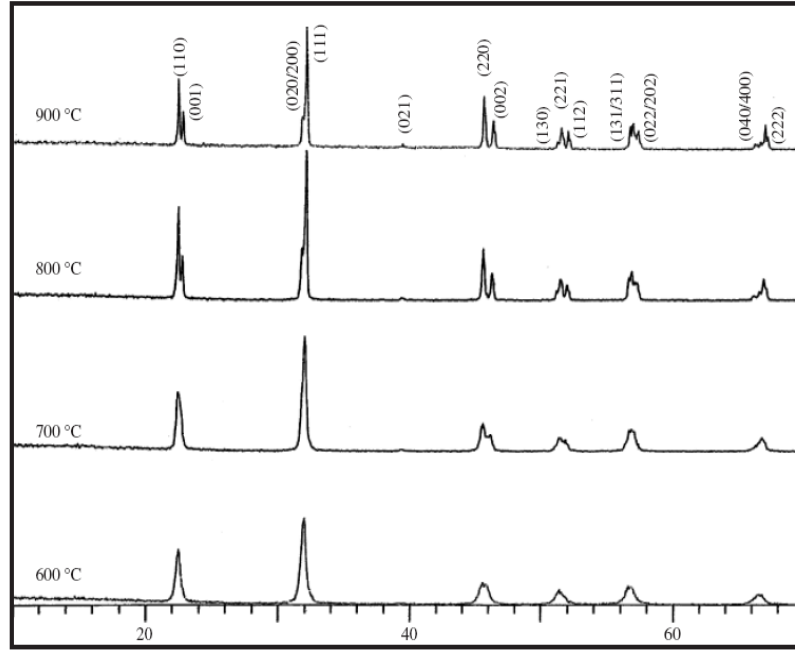
KNN eş eksenli tozlarının sentezlenmesi genel olarak iki yöntem kullanılarak yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, ikili oksitlerden oluşan kompozisyonların önce sentezlenmesi ($KNbO_3$ ve $NaNbO_3$) veya alınması ile, ardından bu fazların, sonuç stokiometrisine göre karıştırılması şeklindedir. Diğer yöntem ise oksit karışım yöntemi (oksit ve/veya karbonat) (geleneksel katı hal sentezi) şeklinde adlandırılan ve bileşenlerin karbonatları (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) ile Nb_2O_5 oksidinin tamamen karıştırıldıktan sonra, kalsine edilmesi ile istenilen stokiometrideki tozun elde edilmesi şeklindedir [16]. Her iki yöntemde de katı hal sentezi kullanılmaktadır. Bunun sebebi, diğer toz sentezleme yöntemlerine göre daha ucuz ve endüstride kullanılmaya daha uygun bir yöntem oluşudur.

Geleneksel yöntem ile toz sentezleme daha ucuz ve kolay bir yöntem olmasına rağmen, KNN malzemesi için 50/50 K/Na oranına sahip stokiometrik tozun elde edilmesi çok kolay olmamaktadır. Çünkü yukarıda da belirtilen sebeplerden dolayı, stokiometriden sapma olmakta ve istenmeyen bazı fazlar oluşmaktadır. Bu durumu engellemek için 1959 yılında Egerton yaptığı çalışmalarda sisteme her iki karbonattan da molce %0.1 ekstra ekleyerek istenilen stokiometriyi elde etmiştir. Daha sonra sistemde kalan fazla karbonatları süzmüşler ve sonuçta % 94-97 arasında yoğunluğa ulaşmışlardır [27]. Daha

sonraki yıllarda da, stokiometrinin tam olarak sağlanması süregelen bir problem olmaya devam etmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda hammaddeler fırında kurutulmuş ve daha sonra da özel koşullarda saklanarak nem kapmamaları için uğraşmıştır [23,30]. Stokiometrinin son derece hassas olmasının sebebi de karbonatların neme aşırı hassas olması sebebi ile tartım sırasında oluşan problemlerdir ki, bu durum, bizim çalışmalarımız sırasında da gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda KNN tozunun sentezlenmesi için gerekli şartların belirlenmesine çalışılmıştır. Bunun için kalsinasyon sıcaklığı ve süresi değiştirilen önemli parametrelerdir. Hiçbir ekstra karbonat kullanılmadan yapılan kalsinasyon çalışmalarında 900°C'de 6 saat süre ile kalsinasyona tabi tutulan tozların saf KNN elde etmek için uygun olduğu P. Bomlai ve arkadaşlarının çalışmasında belirlenmiştir (Şekil 3.3.). Sisteme ekstra karbonat eklenerek yapılan denemelerde ise kalsinasyon sıcaklığının ve bekleme süresinin düşürülerek de saf KNN fazı elde edilebildiği belirlenmiştir (Şekil 3.4.). Tozların tane boyutu da kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve eklenen ekstra karbonatlara bağlı olarak değişmektedir [31].



Şekil 3.3. $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ tozunun farklı sıcaklıklarda 2 saat kalsine edilmesi sonucunda elde edilen tozların XRD grafiği, (▼; Nb_2O_5 , +; K_2CO_3 , ●; Na_2CO_3) [31]



Şekil 3.4. %5 ekstra karbonat ilave edilen $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ tozunun farklı sıcaklıklarda 2 saat kalsine edilmesi sonucunda elde edilen tozların XRD grafiği [31]

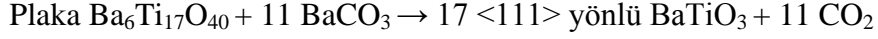
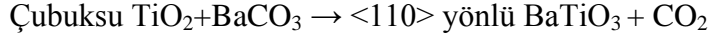
3.1.2. Yönlenmiş mikroyapı eldesinde kullanılacak NaNbO_3 anizometrik tozların ergimiş tuz sentezi metodu ile sentezlenmesi

Anizometrik taneler, son yıllarda yönlenmiş mikroyapıya sahip malzemelerin önem kazanması ile birlikte ve bu mikroyapının yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi (Templated Grain Growth, TGG) teknolojisiyle üretilmesinde baş eleman olmaları nedeniyle bu partiküllerin üretimi önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Farklı boyut ve şekillerdeki pek çok kompozisyona ait taneler, çeşitli yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları çözelti içerisinde çöktürme, hidrotomal sentez ve ergimiş tuz sentezi olarak sıralanabilir. Ancak her zaman yönlendirilecek mikroyapıyla aynı kompozisyonda anizometrik partikül elde edilememekte ve bir arafaz kullanılmaktadır. Bu yöntemin adı reaktif çekirdeklerle tane büyümesidir (Reactive Templated Grain Growth, RTGG) ve ilk olarak Tani ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [32]. Çünkü, perovskit yapılar, uygun çekirdek seçimi açısından sıkıntı yaratmaktadırlar. Tani ve arkadaşları $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ esaslı seramiklerde farklı bir metod kullanmışlardır. Bu metodta, sonuç çekirdek yapısına ulaşmak için bir ara faz kullanılmıştır. Ara fazdaki yapı çekirdek olarak katılmış ve tamamlayıcı bileşikle karıştırılmıştır. Kullanılan ara faz anizometrik (küresel olmayan) şekle sahip olmalıdır. Bunun dışındaki diğer proses aşamaları anizometrik partiküllerin yönlendirilmesi (Oriented Consolidation of Anisometric Particles, OCAP) ve TGG ile benzerdir. Tek fark ham numunelerin bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmalarıdır. Ham numuneler, yönlendirilmiş ara yapı çekirdekleri ve gelişigüzel dizilmiş tamamlayıcı bileşik tozlardan oluşmaktadır. Buradaki kalsinasyon aşaması, ara faz bileşiğinin reaksiyona girerek hedef yapıdaki çekirdekleri oluşturması için gerekli aşamadır [33].

Oluşan reaksiyonları ve yöntemi daha iyi anlayabilmek için BaTiO_3 ' te oluşan reaksiyonları inceleyelim: [34-36]

Topotaksi, rutil yapıdaki TiO_2 ve BaTiO_3 arasında $\langle 001 \rangle_{\text{rutil}} // \langle 110 \rangle_{\text{BaTiO}_3}$ şeklinde [37] ve $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ve BaTiO_3 arasında $\langle 001 \rangle_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} // \langle 111 \rangle_{\text{BaTiO}_3}$ şeklindedir [38.39]. Buradaki çubuksu TiO_2 ticari olarak satılmakta ve $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ plakalar da ergimiş tuz çözeltisi sentezi ile üretilebilmektedir [35]. Bu durumda,

bu bileşikler <110> ve <111> yönlü BaTiO₃ üretmek için aday reaktif çekirdeklerdir. <001> yönlü BaTiO₃ elde etmek için, Bi₄Ti₃O₁₂ çekirdek seçimi en uygundur. Bu çekirdeklerden herhangi birisi seçildiğinde oluşan reaksiyonlar;



Bi₄Ti₃O₁₂ 'in kristal yapısı perovskit bloklardan oluşmaktadır. <001> yönlü plakalar oluşmaktadır. Ancak buradaki sorun Bi₂O₃ yan ürünlerinin oluşmasıdır, ancak bu sorun kalsinasyon yaparak aşılabilmektedir. Hedef bileşiğin oluşması sırasındaki malzeme taşınım yönü oldukça önemlidir. Eğer tamamlayıcı bileşiklerdeki malzeme, reaktif çekirdeklere taşınırsa istenilen yönde çekirdekler elde edilebilir. Ancak reaktif çekirdekteki malzeme, tamamlayıcı bileşiğe geçer ise, çekirdekler bozulur ve sonuç yapı düzensiz olur. BaTiO₃ latis oluşumu sırasında BaTiO₃ latisi içerisine BaO veya Ba girdiği için Ti içeren bileşikler reaktif çekirdek olarak kullanılabilir [33].

3.2. (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃'ın Sinterlenme Davranışı

3.2.1. Sinterlenmenin önemi

Sinterleme 1940 yıllarından beri bilimsel olarak ele alınan, uzun yıllardır süre gelmiş bir proses aşamasıdır. Ancak son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte malzeme sentezlemesinin oldukça önem kazanması ile birlikte sinterlemenin önemi de artmaktadır [40].

Sinterleme prosesi, genel olarak metal veya seramik tozlarına uygulanan sıcaklık ve/veya basınç şeklindeki enerji ile istenilen yoğunlukta malzeme elde edilmesidir. Ancak son yıllarda teknolojik malzemelerin kullanılması ile mikroyapı tasarımı ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu da, tane boyutu, şekli ve dağılımları, son yoğunluk, farklı fazların ve porların boyutları ve dağılımları şeklindedir. Mikroyapının bu özellikleri, nihai malzemenin fiziksel özelliklerinde oldukça etkili olmaktadır. Mesela, birbirleriyle bağlantı oluşturan porlar, piezoelektrik bir malzemenin iletken hale geçerek fonksiyonunu kaybetmesine sebep olabilmekte, ya da yönlendirilmiş yapıya sahip bir seramik, rastgele dağılmış taneleri olan bir malzemenin yaklaşık iki katı piezoelektrik özellik gösterebilmektedir.

KNN malzemesine bakıldığında, yıllardan beri KNN sisteminin yoğunlaştırılması üzerine oldukça çalışma yapıldığı görülmektedir. Bunun sebebi, KNN malzemesinde üretim sırasında genel olarak görülen iki problemden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, daha önce de bahsedildiği üzere, toz sentezlenmesi sırasında meydana gelen istenmeyen faz oluşumudur. Diğer sorunlardan bir tanesi diğer piezoelektrik malzemelere göre çok daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi ve tane boyutunun istenilen incelikte elde edilmesinin zor oluşudur ki, bu sorunlar sonuçta yoğunluğun düşük olmasına sebep olmaktadır [23].

KNN malzemesinin yoğunluğunu arttırmak için 1950'lerden beri çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan birisi, basınçlı sinterleme yöntemlerinin kullanılmasıdır. Diğer bir yöntem ise çeşitli ilavelerin kullanılmasıdır. Bu yöntemler, aşağıda anlatılmaktadır.

3.2.2. Basınçlı sinterleme yöntemlerinin kullanılması

KNN seramiklerinde yüksek yoğunluğa ulaşmak için kullanılmış olan yöntemlerden birisi de basınçlı sinterleme yöntemleri olmuş ve beklenildiği gibi iyi sonuçlar da elde edilmiştir. 1962 senesinde Egerton'un yaptığı çalışmada sıcak presleme yöntemi kullanılarak %99 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır [29]. Ancak basınçlı sinterleme yöntemleri, geleneksel sinterlemeye göre hem daha pahalı, hem de ayrıntılı araştırma ve optimizasyona ihtiyaç duyulan yöntemler oldukları için pek tercih edilmezler [23]. Egerton'un çalışmasında, geleneksel yöntemlere göre daha iyi elektriksel özellikler elde edilmiş ve mikroyapının daha küçük tanelerden oluştuğu ve daha az poroziteye sahip olduğu görülmüştür. 2004 ve 2006 yıllarında yapılan çalışmalarda ise spark plazma sinterleme yöntemi kullanılmış ve yine yüksek yoğunluklar elde edilerek iyi elektriksel özelliklere ulaşılmıştır [40,41]. Ancak spark plazma sinterleme yöntemi de oldukça pahalı ve proses olarak kısıtlamaları olan bir yöntemdir.

3.2.3. İlavelerin sinterlenme davranışına etkisi

KNN'in yoğunluğunu arttırmak ve daha iyi elektriksel özellikler sağlamak amacı ile yapılan çalışmalardan birisi de çeşitli ilavelerin kullanılmasıdır. Bu konuda çalışan pek çok araştırmacı, uzun yıllar boyunca pek çok sonuç elde etmiştir. Bu çalışmalarda çeşitli katyonlar A ve B katyonik bölgelerine eklenmiş ve/veya yer değiştirilmiştir. Buradaki amaç kristal yapısında oluşturulan boşluklar ile difüzyonu hızlandırmak ve yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. ABO_3 yapısındaki bir malzemede A bölgesinde boşlukların yaratılması ile sinterlenme iyileştirilebilmektedir, bu durum sisteme fazladan B iyonu ilave ederek veya A iyonunu daha yüksek valans değerine sahip bir iyonla yer değiştirerek de sağlanabilmektedir [7].

Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalara baktığımızda Kosec KNN yapısına fazladan Nb^{5+} veya Mg^{2+} iyonları ekleyerek sinterlemeyi iyileştirmeye çalışmıştır [42]. Sinterlemeyi iyileştirmek için 1987 yılında Z. S. Ahn ve W. A. Schulze, yaptıkları çalışmada KNN malzemesine Ba ilave ederek yoğunluğu arttırmışlardır.

Molce %4'e kadar ilave edilen baryumun yoğunluğu arttırdığı ve tane boyutunu düşürdüğü belirlenmiştir [22].

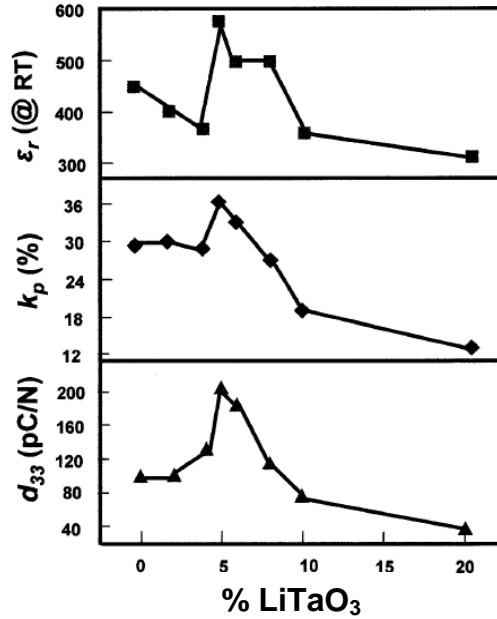
KNN fazına SrTiO₃ fazının etkisi incelenmiş ve malzemeye ait sabitlerin kararlılıklarının arttığı görülmüştür [43]. Malic ve arkadaşları ise çalışmalarında A iyonu ile toprak alkali iyon değişimi yapmış ve KNN'in özelliklerini incelemiştir. Ca²⁺, Sr²⁺ ve Ba²⁺ faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürürken, Mg²⁺ herhangi bir dönüşüm farkına sebep olmamıştır. Ca²⁺ ve Sr²⁺ ilaveleri ile yoğunluğun arttığı, geçirgenlik ve piezoelektrik yük sabitinin de bununla birlikte saf KNN'e göre arttığı belirlenmiştir [43].

Maeder ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da yine Sr²⁺ ve Ba²⁺ iyonlarının etkisi incelenmiştir. Dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve piezoelektrik sabitin arttığı gözlemlenmiştir. Düzlemsel bağlaşım faktöründe önemli derecede artış görülürken, kalınlığa bağlı bağlaşım faktöründe az bir artış olduğu göze çarpmıştır [44].

Matsubara ve arkadaşları (K_{5.4}Cu_{1.3}Ta₁₀O₂₉, KCT), (K₄CuNb₈O₂₃, KCN), (KTaO₃, KT) şeklindeki bazı bileşiklerin eklenmesinin etkilerini incelemiştir. KNN'e %0.38 molden daha fazla KCT eklemek, yoğunluğun artmasına sebep olmuştur. KCT, B iyonlarının artışına sebep olmanın yanı sıra sıvı faz da meydana getirerek yoğunlaşmayı arttırmıştır. Yoğunluğun artması ile birlikte elektromekaniksel özellikler de artış göstermiştir. Düzlemsel bağlaşım faktörü, dielektrik sabiti, piezoelektrik yük sabiti, düzlemsel frekans sabiti ve mekaniksel kalite faktörü, artış gösteren özelliklerdendir. KCT fazının KNN malzemesine eklenmesi, faz dönüşüm sıcaklıklarının ve Curie Sıcaklığının düşmesine sebep olmuştur. Elektromekaniksel özellikler ise, oktahedral yapıdaki çarpıklığın KCT eklenmesi ile azalması ve kalıcı polarizasyon değerinin azalması ve dönüşüm sıcaklığının düşmesi şeklinde açıklanmıştır. Q_m ve N_p değerlerindeki artış ise KCT fazının sertleştirme etkisi ile oluşmuştur. Bu durum da, Cu²⁺ iyonlarının, Nb⁵⁺ iyonları gibi B iyonları ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen bir olaydır. Yer değiştirme ile birlikte, KNN malzemesinin elastikliği artmaktadır. Değerlerin maksimum olduğu %0.38 KCT faz optimum değer olarak belirlenmiştir, çünkü K_p 0.42, Q_m ise 1200 olarak maksimuma ulaşmışlardır [45-47].

Yine aynı grubun yaptığı çalışmalarda KCT fazını yanı sıra Ta⁵⁺ iyonları da KNN sistemine eklenmiştir. KCT nin sertleştirme etkisine karşılık, Ta⁵⁺ iyonlarının yumuşatması ile birlikte, kp, relatif permittivitty, gerinme ve d₃₃ değerlerinde iyileşme olduğu görülmüştür [47]. CuO kullanılarak yapılan çalışmalarda CuO ilavesinin KNN malzemesinin sinterlenme davranışını ve elektriksel özelliklerini iyi yönde etkilediği görülmüştür [48].

Li ilavesinin KNN üzerindeki etkisi de diğer bazı ilavelerle birlikte araştırılmıştır. Li⁺ iyonlarının A-yer atomları ile yer değiştirmesi ile Curie sıcaklığının yükseldiği ve ortorombik-tetragonal faz dönüşümünün daha erken olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığındaki geçirgenlik Li⁺ ilavesiyle artarken, Curie sıcaklığındaki geçirgenlik düşmüştür. %1 mol Li⁺, K⁺ ile yer değiştirdiğinde düzlemsel bağlaşım faktörü ve mekaniksel kalite faktörünün arttığı belirlenmiştir. Li⁺, Na⁺ ile yer değiştirdiğinde ise piezoelektrik şarjlanma sabitinin iyileştiği görülmüştür. Li⁺, her iki A-yer atomu ile de yer değiştirdiğindeyse en yüksek indirgenmiş alan gerinmesi elde edilmiştir [45]. Li⁺ ilavesi LiTaO₃ şeklinde de ilave edilmiştir. Bu durumda Li ve Ta'un elektromekaniksel özellikleri iyileştirdiği görülmüştür (Şekil 3.5). %5-6 LiTaO₃ ilavesinin yapıda MPB meydana getirdiği anlaşılmıştır [49].



Şekil 3.5. (1-x)KNN-xLT seramiklerinin elektromekaniksel özelliklerinin LiTaO₃ miktarına göre değişimi [49]

Çalışılan diğeri bir ilave de LiSbO₃ olmuştur. Li⁺ ve Sb⁺ iyonlarının birlikte meydana getirdiği etki ortorombik-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığının düşmesi, ancak bu durumun Curie sıcaklığında belirgin bir değişim meydana getirmemesi şeklinde olmuştur. (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O₃ kompozisyonunda, x=0.052 noktası k_p, d₃₃ ve dielektrik sabiti değerlerinde en iyi özelliklerin sağlandığı noktadır. Burada dielektrik özelliklerin iyileşmesini sağlayan parametre faz dönüşüm sıcaklığındaki değişimdir [50].

Daha birçok çalışmada ilavelerin sinterlenme ve özellikler üzerine etkileri incelenmiş ve ZnO ilavesiyle KNN'in sinterlenme yeteneğinin arttığı ve bazı elektriksel özelliklerin iyileştirilebildiği görülmüştür. Park ve arkadaşları 2004'te, Zuo ve ark. ise 2006'da ZnO ilavesinin KNN'in elektriksel özelliklerine etkisini incelemişler ve oldukça ilgi çekici sonuçlar elde etmişlerdir [51,52].

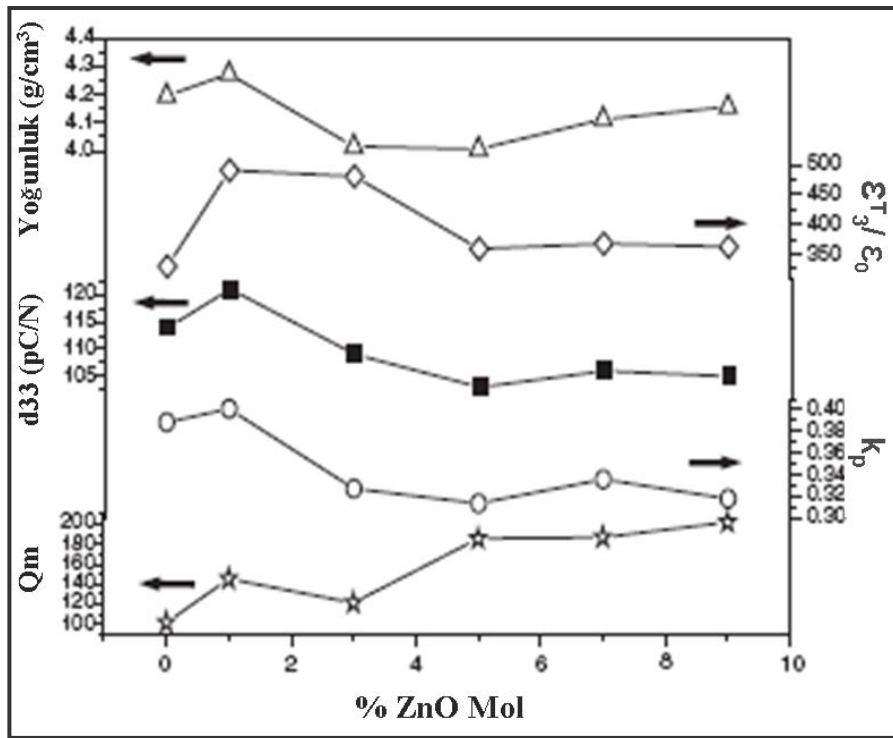
3.2.4. ZnO ilavesinin (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ üretiminde kullanımı

Diğer sinterleme ilavelerinin yanı sıra son zamanlarda çalışılarak KNN sisteminin sinterlenmesini kolaylaştıran ve özelliklerini geliştiren ilavelerden birisi de ZnO'tir. Park ve arkadaşları 2004 yılında %1 mol ZnO ilavesinin piezoelektrik yük sabitini ve düzlemsel bağlaşım faktörünü ayrıca dielektrik sabitini arttırarak piezoelektrik özelliklerin iyileşmesine sebep olduğunu göstermişlerdir. %1 mol ZnO eklenen KNN seramiğine ait dielektrik ve piezoelektrik değerleri; $\epsilon^T_{3/\epsilon_0}=500$, $d_{33}=123$, $k_p=0.4$ şeklindedir. $\epsilon^T_{3/\epsilon_0}$, d_{33} ve k_p değerlerindeki artışın sebebi nihai yoğunluktaki artış olarak açıklanmıştır. Ancak ZnO yapıda sertleştirici olarak rol oynadığı için artan ZnO miktarı ile birlikte düşmüştür ve bu durum Şekil 3.6'da açıkça görülmektedir. Yapıya ZnO katılması sertleştirme etkisi yaratarak suya karşı hassasiyeti de azaltmıştır. Park, çalışmasında sinterlemeyi iyileştirme sebebini ZnO'in meydana getirdiği sıvı faza bağlamaktadır. Böylece yoğunlaşmanın ve nihai tane boyutunun arttığını söylemektedir [51].

ZnO ilavesi ile yapılan diğer bir çalışma da 2006 yılında Zuo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Zuo ve arkadaşları çalışmalarında farklı oksit ilaveleri kullanarak KNN'in sinterlenme davranışını incelemişlerdir [52]. ZnO, Sc₂O₃, CeO₂, CdO, SnO₂, WO₃ ve Y₂O₃ bu çalışmada kullanılan oksitlerdir. Molce %1 eklenen oksitlerle farklı sıcaklıklarda sinterleme çalışmaları yapılmış ve ZnO'in sinterleme sıcaklığını düşürerek yoğunlaşmayı arttırdığı, SnO₂'in ise sinterleme sıcaklığını düşürmediğinin, ancak 1100°C'de katkısız KNN'e göre daha yüksek yoğunluğa ulaşmayı sağladığı belirlenmiştir. Piezoelektrik yük sabiti 117pC/N iken, bağlaşım faktörü %44 olarak ölçülmüştür. Bu da, ZnO ilavesinin aynı zamanda elektriksel özellikleri de olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Saf KNN'e ve diğer oksit ilaveleri ile birlikte katkısız KNN'e ait elektriksel özellikleri gösteren değerler Çizelge 3.3.'te sunulmaktadır. Zuo'nun çalışmasında incelediği diğer bir parametre de çarpışma öğütmesinin (attrition milling) KNN seramiğinin nihai yoğunluğuna olan etkisidir. Şekil 3.7'de farklı sinterleme sıcaklıklarında 4 saat sinterlenen KNN seramiklerinin öğütme süresine bağlı nihai yoğunluk değişim grafiği yer almaktadır. Kalsinasyondan sonra 48 saat öğütülen

KNN seramiği 1100°C’de sinterlendiğinde %98.5 teorik yoğunluğa kadar ulaşmıştır.

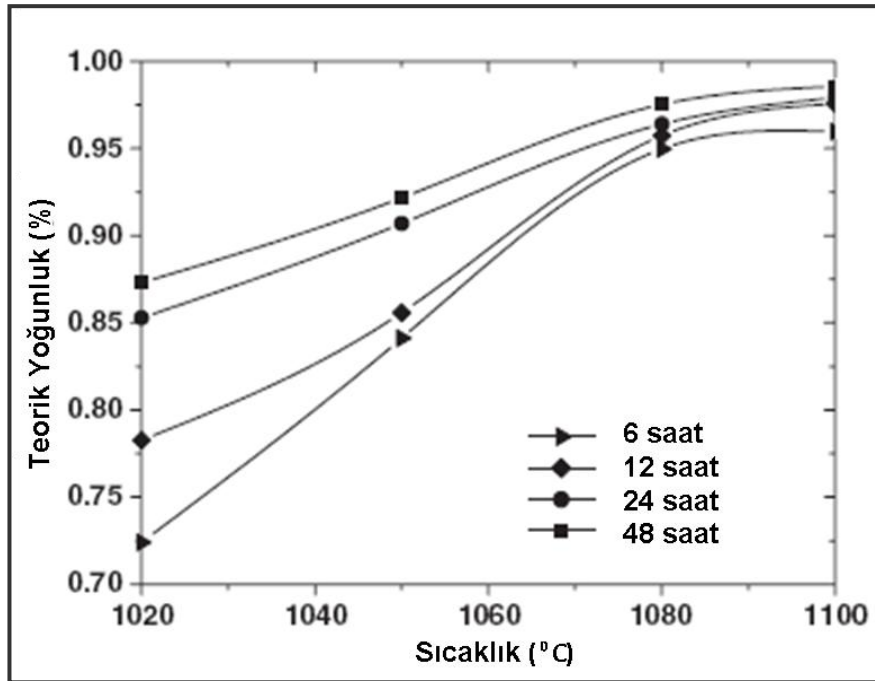
Bu çalışmalarda her ne kadar ZnO’in KNN seramiğinin sinterlenmesini iyi yönde etkilediği belirtilse de, ZnO içeren KNN’e ait ayrıntılı bir sinterlenme araştırması sunulmamaktadır. Ayrıca yönlenmiş yapıya sahip piezoelektrik seramiklerin daha yüksek elektriksel özelliklere sahip olduğu bilindiğine göre, böyle bir çalışmanın olmaması önemli bir eksiklikler.



şekil 3.6. 1050°C’de 2 saat sinterlenen ZnO eklenmiş KNN seramiklerine ait nihai yoğunluk, Qm, ϵ^T_3/ϵ_0 , d33 ve kp değişimi [51]

Çizelge 3.3. Bazı oksit ilavelerinin KNN'in elektriksel özelliklerine etkisi [52]

Kompozisyonlar	Saf NKN				ZnO	SnO ₂	Sc ₂ O ₃	CdO
	6	12	24	48				
Öğütme Zamanı (h)	6	12	24	48	6	6	6	6
Relatif Yoğunluk (%)	96.0	97.6	98.0	98.4	97.0	98.0	94.2	95.3
Curie Sıcaklığı (°C)	418	418	418	418	418	405	394	406
Dielektrik Geçirgenlik (25°C, 1 kHz'de)(ϵ_{33})	558	564	580	605	652	627	578	493
Kayıp Tanjantı D (%) 25°C, 1 kHz'de	3.47	3.52	3.92	4.36	3.33	4.56	5.01	4.04
Bağlaşım Faktörü k_p (%)	31	34	40	38	44	39	26	42
Piezoelektrik Şarj Sabiti d_{33} (pC/N)	92	99	107	102	117	108	100	107



Şekil 3.7. Çarpışma öğütme süresinin farklı sıcaklıklarda sinterlenen KNN'in teorik yoğunluğuna etkisi [52]

4. YÖNLENMİŞ YAPIYA SAHİP PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER

4.1. Piezoelektrik Seramiklerde Yönlenmiş Mikroyapının Elektriksel Özelliklere Etkisi

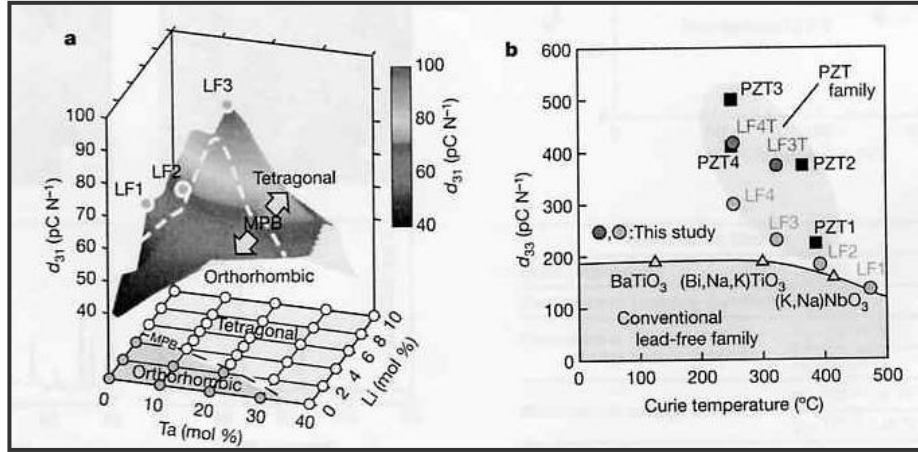
Seramiklerin fiziksel özellikleri sadece kristal yapı ve kompozisyona bağlı değildir. Mikroyapı da, fiziksel özellikleri oldukça etkileyen bir parametredir [16]. Piezoelektrik özelliğin, morfolitik faz sınırına sahip malzemelerde daha yüksek değerler gösterdiği bilinmektedir. Elektriksel özelliklerin artması için kullanılabilir bir diğer yöntem de mikroyapı kontrolüdür. Mikroyapı kontrolü dendiğinde aklımıza gelen tane boyutu, dağılımı, por boyutu ve dağılımı gibi özelliklerin yanında son yıllarda, özellikle Saito'nun da çalışmasında kullandığı yönlenmiş mikroyapılardır [53]. Yönlenmiş yapılar, elektriksel özelliklerin yöne bağlı olarak artmasını sağlarlar. Pek çok fiziksel özellik, kristalin yönüne bağlı olarak değişir [54]. 1980'lerin başında ilk olarak Kuwata ve arkadaşlarının da rapor ettiği gibi, piezoelektrik tek kristallerin piezoelektrik sabitleri ve bağlaşım sabitleri, seramiklere göre daha yüksektir [55,56]. BaTiO₃, PMN-PT tek kristalleri yüksek piezoelektrik özellikler göstermişlerdir. Ancak tek kristal kullanmak hem pahalı bir yöntemdir, hem de tek kristallerin kompozisyonlarında sorun oluşabilmektedir. Yeterince homojen tek kristaller üretmek kolay olmamaktadır. Tek kristal büyütmenin zorluğuna karşı benzer mantıkla yola çıkılarak kullanılan bir diğer yöntem, yönlenmiş mikroyapıların oluşturulmasıdır. Yönlenmiş yapıya sahip bir piezoseramik de, tek kristal ile benzer özellikler gösterecektir [57]. Nitekim elektronik alanındaki uygulamalarda, ince film kaplamalarda ya da bulk malzemelerde yönlenmiş yapılar oldukça sık tercih edilmektedir [58].

Geleneksel yöntemlerle üretilmiş bir seramikte, taneler rastgele dizilmişlerdir ve ölçülen fiziksel özellik de, tanelerin gösterdiği özelliğin ortalaması şeklindedir. Bu sebeple de, tek kristale göre daha düşük değerler verir. Yönlenmiş mikroyapılarda kristaller (taneler) kristal eksenine boyunca dizildikleri için tek kristale yakın değerler verirler [33].

Yönlenmiş yapıların kullanılması ilk olarak 1960'larda SbSI ile başlamıştır [59]. 1980'lerde bizmut-tabakalı yapıya ve tungsten bronz yapıya sahip

ferroelektrik semailerde de kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, bu konu ile ilgili araştırmalar, 1980lerin sonuna doğru azalmıştır. Bunun sebebi, sadece morfolojik olarak anizotropi gösteren malzemelere uygulanabilirliğinin anlaşılmasıdır. Ancak 1990'ların sonunda yönlenmiş mikroyapılar tekrar gündeme gelmeye başlamıştır. Bunun sebeplerinden birisi, yönlenmenin perovskit yapılarda da uygulanabilirliğinin anlaşılmasıdır [32]. Piezoseramikler de önemli ölçüde bu yapıya sahip oldukları için, bu alanda önem kazanmış ve bu sırada da, kurşunsuz piezoseramiklerin gündeme gelmesi ile birlikte, daha da değerli bir proses olmuştur.

Bunun yanısıra niobyum oksit esaslı malzemeler üzerinde yapılan çalışmalarda umut verici sonuçlar ortaya çıkmıştır [60]. Bu çalışmalardan en önemlisi 2004 yılının son aylarında *Nature* dergisinde Dr. Yasuyoshi Saito ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [53]. Bu çalışmada PZT ye muadil olabilecek niobyum oksit esaslı bir kurşunsuz piezoelektrik malzemenin $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ geliştirildiği belirtilmektedir. Bu sonuca ulaşmak için araştırmacılar hem niobyum oksit esaslı perovskit malzemelerin kompozisyonlarını modifiye etmişler hem de çok kristalli bu malzeme içinde kristalleri yönlendirerek (texturing) tek kristale yakın özelliklere ulaşmışlardır. Yönlenmemiş (gelişigüzel) yapıya sahip seramikler 300 pC/N un üzerinde piezoelektrik sabiti sergilerken, kristalografik yönlenme (texture) sonucu aynı kompozisyona sahip malzemenin 416 pC/N a varan bir değere ulaştığı saptanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Kurşunsuz (LF) piezoelektrik seramiklerin piezoelektrik sensör performansları. (a) Piezoelektrik sabitinin, d_{31} , 25°C de $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ seramiklerinde Li ve Ta oranına bağlı olarak değişmesi. LF1, LF2 ve LF3 ün kompozisyonları sırasıyla; $(x,y)=(0.06,0)$; $(x,y)=(0.04, 0.1)$; $(x,y)=(0.03,0.20)$. (b) Geliştirilen LF seramiklerin ve standart PZT seramiklerin piezoelektrik katsayılarının, d_{33} , 25°C de Curie sıcaklığına bağlı olarak karşılaştırılması (LF4: $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$. LF3T ve LF4T sırasıyla LF3 ve LF4 ile aynı kompozisyona sahip ancak bunlardan farklı olarak yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramiklerdir) [21]

Ayrıca uygulanan birim elektrik alan başına elde edilen gerinme (deplasman) değerleri de yönlendirilmiş mikroyapı sayesinde ~800 pm/V gibi değerlere ulaşılması mümkün olmuştur. Bu değerler şu ana kadar kurşunsuz piezoelektriklerde elde edilen en yüksek piezoelektrik değerleridir [53]. Bu nedenle Dr. Saito ve arkadaşları [53] tarafından gerçekleştirilen bu çalışma elektroseramik araştırma alanında son yıllarda elde edilen en önemli gelişmelerden birisidir. Bu çalışmada kimyasal kompozisyonun ve mikroyapının yönlendirilmesinin (texture oluşturulmasının) elektroseramikler açısından ne denli önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Bahsedilen çalışmada mikroyapıdaki yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi (Templated Grain Growth, TGG) yöntemiyle üretilmiştir [57,61]. Bu üretim yönteminde başlangıçta belli bir yönde dizilen çekirdeklerin sistemin ısıtılmasıyla etraflarında ki (kendilerinden daha küçük) matris tanelerini yiyerek büyümesi ve bunu yaparken çekirdeklerin başlangıç yönlendirmelerini korumalarıyla yönlendirilmiş mikroyapı elde edilir (Şekil

4.2.) Bu proses için matris tanelerinin nano boyutta olması, anizometrik şekilli çekirdeklerin büyümesini ve buradan yönlenmeyi kolaylaştıracaktır. Bu yöntemle bir çok farklı seramik sisteminde (alüminyum oksit gibi yapısal seramiklerden ZnO gibi elektroseramiklere kadar) texture oluşturmak mümkün olmuştur [62-70].



Şekil 4.2. Yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrol edilen tane büyümesi (TGG) yöntemiyle yönlenmiş mikroyapı oluşumunun şematik gösterimi [57]

Dr. Saito ve arkadaşları [53] tarafından gerçekleştirilen çalışma dünyadaki birçok araştırma merkezinde bu tür niobyum oksit esaslı katı çözeltilerden kurşunsuz piezoelektrik sistemlerin üretilmesi konusundaki araştırma faaliyetlerini yoğunlaştırdı. Bunun sebebi ise kullanılan malzemenin her ne kadar üstün piezoelektrik özelliklerinin olduğu gösterilse de bu tür malzemeler hakkında hem kompozisyon hem de mikroyapı tasarlanması konusunda oluşturulmuş genel bir bilimsel anlayışın henüz geliştirilememesidir. Bu bilimsel anlayışın oluşturulabilmesi için i)sinterlenmesi zor olan NaNbO_3 ve KNbO_3 içeren seramiklerin sinterlenmesinin ilaveler veya basınçlı sinterleme teknikleriyle gerçekleştirilmesi sırasında yoğunlaşma ve tane büyümesi kinetiklerinin ortaya çıkarılması, ii)çekirdek olarak kullanılacak plaka şekilli NaNbO_3 partiküllerinin ve matris malzemesi olarak kullanılacak nano boyutlu NaNbO_3 esaslı tozların üretim aşamalarını ve kinetiklerinin anlaşılması, iii) $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ esaslı seramiklerin üretimi için şerit döküm parametrelerinin reolojik özelliklerle ilişkilendirilerek şerit döküm şartlarının tekrarlanabilirliği artıracak şekilde belirlenmesi, iv)çekirdeklerinde ilavesiyle hazırlanan çamurun şerit dökümü ve plaka şekilli çekirdeklerin yönlenmesindeki kritik parametrelerin ve bunların yönlenmeye etkilerinin belirlenmesi, v)yönlendirilmiş çekirdeklerin matris içinde büyüyerek yönlenmiş mikroyapı oluşumunu sırasında büyüme kinetiklerinin belirlenmesi, ve vi) NaNbO_3 esaslı seramiklerde kompozisyon-piezoelektrik

Özellik ve mikroyapı-piezoelektrik özellik iliŐkileri hakkında temel bir anlayıŐ geliştirilmesi vb. gibi temel konular incelenmelidir. Bu temel anlayıŐ geliŐtirilmeden bu tür kurşunsuz piezoelektriklerin endüstride ki yerini alması pek mümkün olmayacaktır. Ayrıca bu anlayıŐ geliŐtirildiĐi takdirde belki Şu anda elde edilen piezoelektrik özelliklerden daha da iyi özelliklere ulaşmak bile mümkün olacaktır.

4.2.Yönlenmiş Mikroyapı Elde Etme Yöntemleri

Yönlenmiş yapıların ilk incelenmeye başladığı zamanlarda, yönlenmiş yapı elde etmek için kullanılan yöntemler, sıcak presleme, sıcak dövme ve anizometrik partiküllerin kullanılması şeklindeydi [71-74]. Günümüzde daha çok anizometrik partiküllerin (çekirdeklerin) ham yapıya katılması ve daha sonra yapının sinterlenmesi ile yönlenmiş yapı elde edilmektedir. Bunun sebebi, bu yöntemin perovskit yapılar da dahil pek çok yapı için kullanılabilen bir yöntem oluşudur. Kurşunsuz piezoseramiklerin yönlendirilmesinde de, genellikle bu şekilde yönlenme sağlanmaktadır [33].

Çekirdek kullanarak yönlenmiş yapı eldesi, genelde dört farklı şekilde meydana gelir. Bunları i) OCAP, ii) TGG, iii) RTGG ve iv) HTGG (yönlendirilmiş heterojen çekirdekle kontrollü tane büyümesi) olarak sıralayabiliriz. Bunlardan birincisi, toz olarak plaka veya iğne şeklindeki yapılar gibi anizometrik partiküllerin tamamıyla kullanılarak, normal proses sürecinde hazırlanması şeklindedir. Bu yöntemde, anizometrik partiküllerin yönlendirilmesi adı verilmektedir.

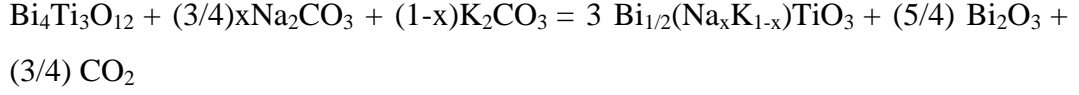
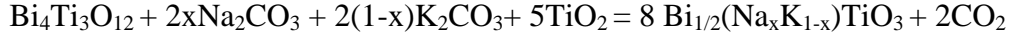
Anizometrik partiküllerin ham yapı içerisinde yönlendirilmesi, sonuç mikroyapıdaki yönlenme için önemli bir faktördür. Ayrıca anizometrik partiküller arasındaki etkileşim ve ham yapı elde etmek için kullanılan çamurdaki toz oranı oldukça önemlidir. Yönlenme elde etme metodları:

OCAP yöntemi kullanılarak yüksek derecede yönlenme elde edilebilir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak %100'e yakın yönlenme elde edilmiştir. Şekil 4.3'te, yönlenmiş $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ye ait mikroyapı görüntüsü bulunmaktadır. Yönlenme oranı yüksek olmasına rağmen yoğunluk değeri düşüktür. Düşük yoğunluğun sebebi, sinterlemenin başlangıç evrelerinde tam olarak yönlenmemiş plakaların arasında kalan büyük porlardır. Bazı durumlarda bu şekildeki büyük porları önlemek mümkündür. Kimura'nın çalışmasında $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ malzemesinde, hem yoğun, hem de yüksek yönlenmeye sahip seramikler elde edilmiştir. İyi yönlenmiş $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sağlamak için ergimiş NaCl-KCl çözeltisi yerine Na_2SO_4 - Li_2SO_4 çözeltisi kullanılarak daha iyi bir yönlenme ile birlikte yüksek yoğunluk elde edilebilmiştir. Bunun sebebi de, bu şekilde elde edilen plaka aspekt

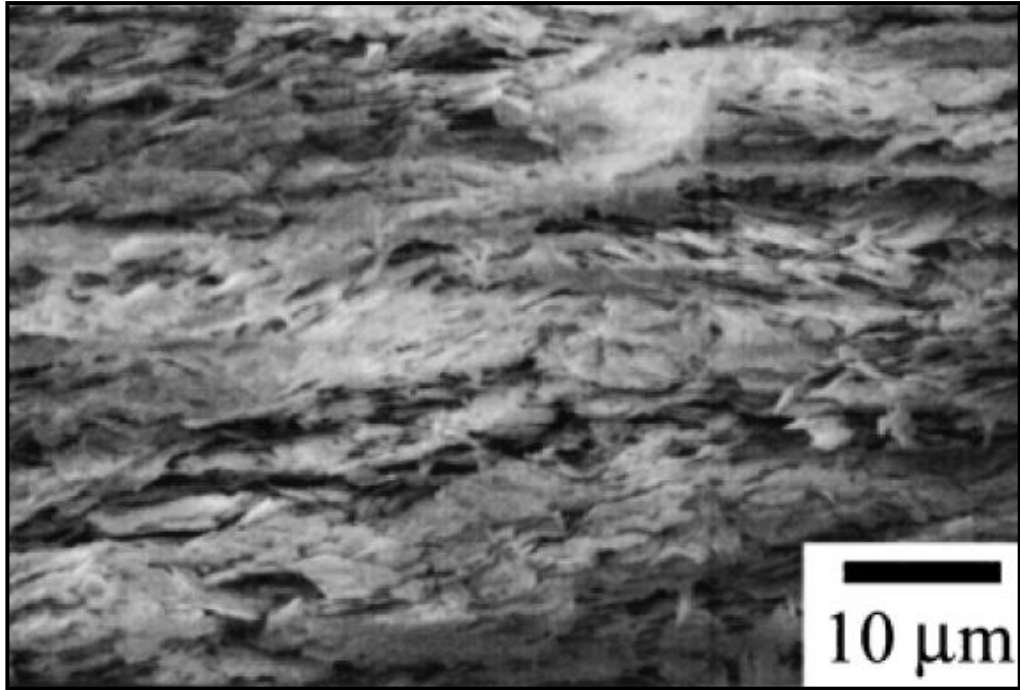
oranlarının daha düşük olmasıdır. Diğer bir örnek, Nd ve Bi gibi eklemeler kullanarak aspekt oranını düşürmektir. Aspekt oranının düşük olması, plakaların düzensiz olmasını önleyerek aralarında büyük porlar olmasını engellemektedir. Ancak bu yöntemle yüksek yoğunluk elde etmek bazı durumlarda zor olabilmektedir. OCAP yöntemi kullanarak yönlenme elde etmek yerine farklı metodlar kullanarak da yönlenme sağlanabilir [33].

Yönlenme elde etmek için kullanılan yöntemlerden birisi de yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi yöntemidir. Numunelerin hazırlanma yöntemi, OCAP ile aynı şekildedir. Tek fark OCAP yönteminde sadece anizometrik taneler kullanılırken, TGG yönteminde anizometrik partiküllerin yanı sıra eş eksenli tozlar da ilk karışımda kullanılmaktadır. Anizometrik partiküller şerit döküm sırasında matris olan eş eksenli tanelerin arasında dağılırlar. Anizometrik partiküllere çekirdek, eş eksenli tanelere ise matris denmektedir. Çoğu durumda çekirdeklerin oranı %5-20 arasında değişmektedir. Şekil 4.4'te, %20 çekirdek kullanılmış $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ seramiğinin sinterleme sıcaklığı ile değişen yönlenme derecesi ve yoğunluk grafiği görülmektedir. Eşeksenli tanelerin arasında plakalar eklemek, sadece plakalar kullanılarak elde edilen yapıya göre daha yoğun seramikler elde edilebilmesini sağlar. Çünkü plakaların yönlenmemesi ile meydana gelen büyük porları eşeksenli taneler doldurarak yoğunluğun artmasına sebep olur. Anizotropik tanelerin arasında eş eksenli tanelerin oluşu yönlenme derecesini azaltmaktadır. Ancak yönlenme derecesi sinterlenme sırasında Şekil 4.4'te görüldüğü gibi artmaktadır. Yönlenmenin artmasının iki sebebi vardır. Bunlardan birisi matris tanelerinin yutulması ile büyük çekirdeklerin büyümesidir. Diğer bir yöntem de, matris tanelerinin şeklinin, çekirdeklerin yüzeyinde değişmesi ile meydana gelmesi şeklindedir [33]. Bu yöntem RTGG adı verilmektedir. Bu yöntemde önemli olan nokta doğru çekirdeğin bulunabilmesidir. RTGG yönteminin avantajlarından birisi katı çözeltilerinin hazırlanabilmesidir ve bu durum, tek kristal büyütmede mümkün olamamaktadır. Katı çözeltilerin kompozisyon kontrolü, piezoelektrik seramiklerin uygulanışı açısından önemlidir. Çünkü en iyi özellikler morfortropik faz sınırında görülmektedir. Yönlenme süreci, $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ katı çözeltisi için ayrıntılı olarak incelenmiştir. Reaktif plakalar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ partüküllerinden oluşurken, tamamlayıcı bileşikler

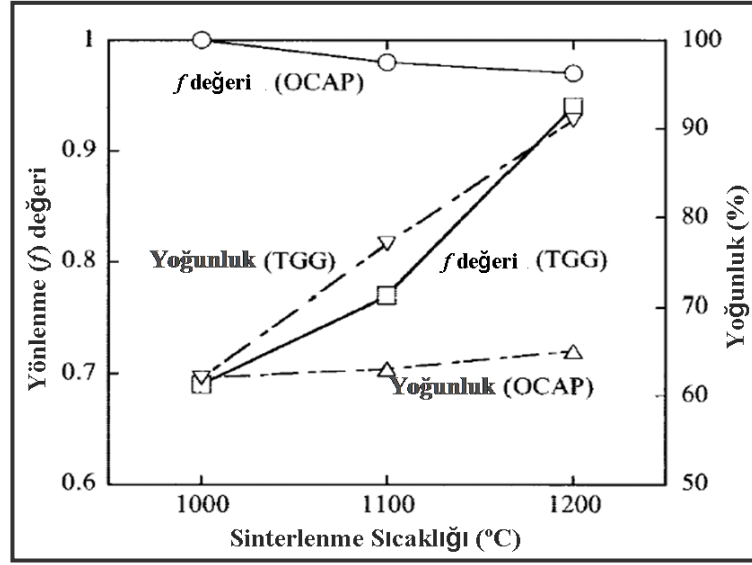
Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve TiO_2 'tir. İçerisinde yönlenmiş $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ çekirdeklerinin tamamlayıcı bileşik içerisinde dağıldığı ham yapılar şerit döküm yöntemi ile üretilmektedir. Burada oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir;



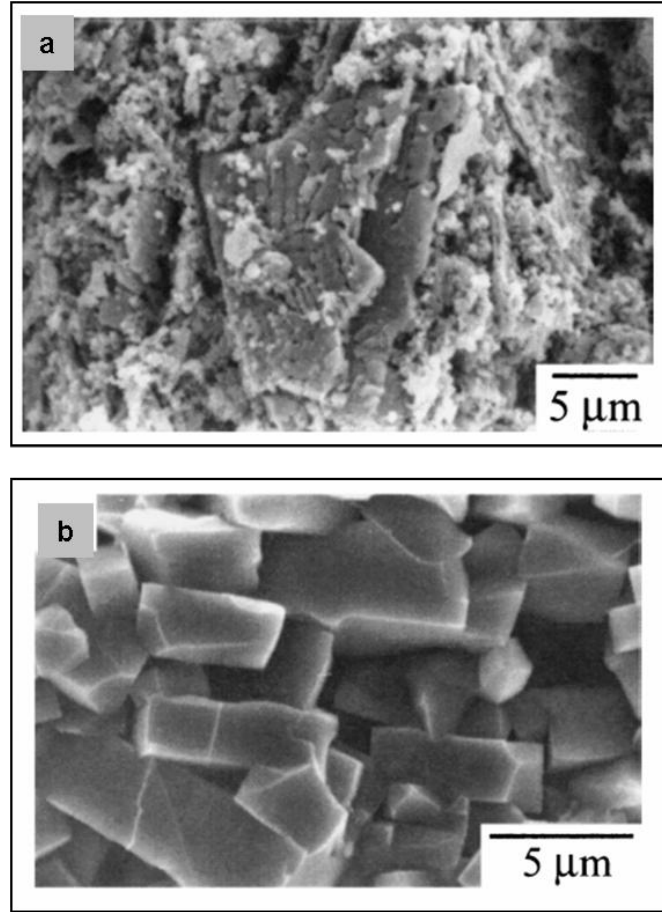
Bu reaksiyonlar sonucunda plaka şeklinde ve eşeksenli $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{TiO}_3$ oluşmaktadır. Sinterlenme sonucunda ise yönlenmiş yapıya sahip BNKT oluşmaktadır (Şekil 4.5. a-b) [33]



Şekil 4.3. OCAP yöntemi ile hazırlanmış ham $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ plakalara ait mikroyapı görüntüsü [33]

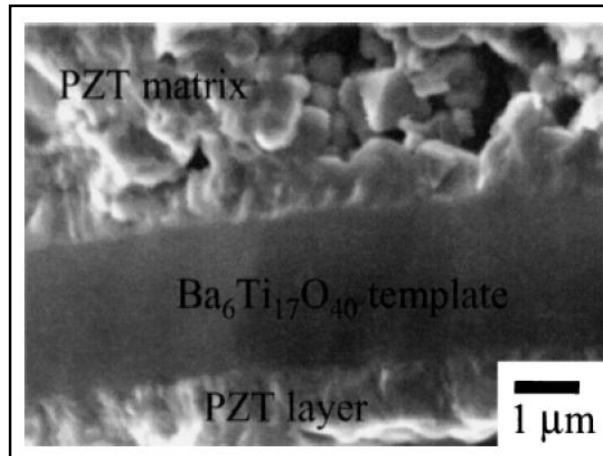


Şekil 4.4. OCAP ve TGG yöntemleri ile elde edilen $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ seramiğinin yoğunluk ve yönlenme derecelerini gösteren grafik [33]



Şekil 4.5. RTGG prosesi ile üretilmiş $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 'ün; a) kalsinasyon, b) 1200°C'de 2 saat sinterleme sonrası taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü [33]

Perovskit yapılarında yönelme meydana getirirken, eğer reaktif çekirdek elde etmek mümkün olamıyorsa heterojen çekirdekli tane büyümesi yöntemi uygulanır. Heterojen çekirdekler, matris perovskit kompozisyonundan farklı anizometrik partiküllerdir. Bazen çekirdeklerin kristal yapısı ile matrisin kristal yapısı aynı olabilir. Buradaki yönelmenin mekanizması, matris fazının heteroepitaxial büyümesidir. Sisteme, fazladan sıvı faz oluşturan ilave yapılır ve bu ilave sinterleme sıcaklığında eriyerek matrisi çözer, daha sonra da heteroçekirdek üzerinde çöker. Böylece yönelmiş yapı elde edilir (Şekil 4.6.). HTGG de yönelme elde etmenin başka yöntemleri de vardır. Bunlardan bir tanesi, heteroçekirdekler tarafından teşvik edilen aşırı tane büyümesidir. Bir diğer yöntem de, bizmut tabakalı yapılar için kullanılır. Bu yöntemde yönelme oluşturma şekli, matris tanelerinin heteroçekirdekler eşliğinde şekil değiştirmeleridir. Burada eşksenli matris tanelerinin şekil değiştirerek yönelme oluşturma sebebi heteroepitaxial tane büyümesi değildir. Eşksenliden plaka yapıya dönüşüme sebep olan eşik enerjisi, en düşük enerjiye sahip (001) yüzeylerinin oluşması ile birlikte, yüzeyler arası enerjinin düşmesidir. Burada heteroçekirdeklerin (001) yönlü olmaları, <001> yönelmesinin olmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi de HTGG yöntemi ile elde edilen kompozisyonlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonlardır. Çekirdekler ve matris arasındaki reaksiyonlar sırasında katı çözelti veya yeni bileşikler oluşması muhtemeldir.



Şekil 4.6. $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ heterojen çekirdeği kullanılarak $1200^{\circ}C$ 'de 5 saat sinterlenen PZT'nin taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü [33]

5. AMAÇ

Yukarıdaki literatür özetine paralel olarak yapılan çalışmaların amaçları şunlardır:

- Daha önce laboratuvarımızda hiç üretilmemiş olan $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ tozlarının üretimini yapmak ve bu konuda bilgi birikimi oluşturmak.
- ZnO ilavesinin KNN'in sinterlenme özelliklerine etkilerini incelemek.
- ZnO ilaveli KNN sisteminde yönlenmiş mikroyapı elde etmek için kullanılacak NaNbO_3 plakaları üretmek.
- KNN sisteminde yönlenmiş mikroyapıya sahip seramikleri, yönlenmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi yöntemiyle üretmek için gerekli koşulları belirlemek.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Eşeksenli Matris Tozlarının ve $NaNbO_3$ Plakaların Sentezlenmesi

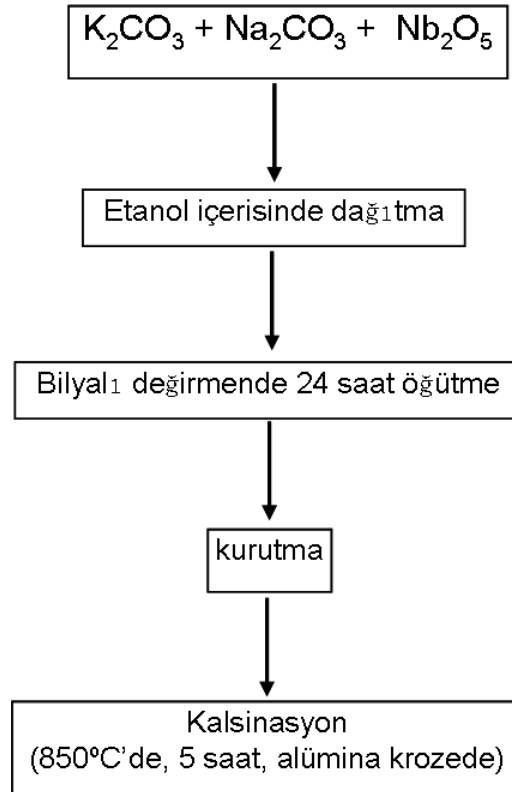
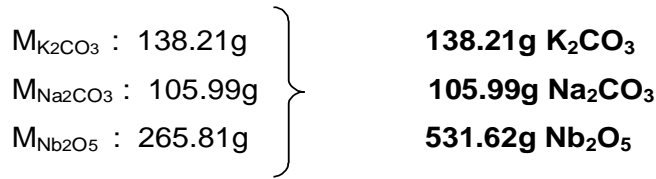
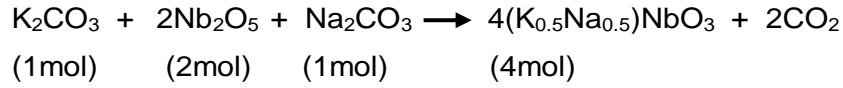
6.1.1. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ eşeksenli matris tozlarının sentezlenmesi

$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ eşeksenli tozların üretiminde stokiyometrinin tam olarak sağlanabilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; farklı kalsinasyon sıcaklık ve süreleri kullanmak, fazladan hammadde eklemek, kalsinasyon sırasında platin folyo kullanmak, sonuçta elde edilen fazı yıkayarak temizlemek ve başlangıç hammaddelerini kurutarak kullanmak şeklinde sıralanabilir.

Başlangıç tozları, stokiyometrik olarak $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ fazı sağlayacak şekilde tartılmış ve değirmene yüklenmiştir. Dağıtıcı ortam olarak etanol kullanılmıştır. Eksenel değirmende 3 milimetrelik çapa sahip yitriya stabilize tetragonal zirkonya (YTZ) bilyalar ile 24 saat döndürülmüştür. Değirmenden alınan etanol toz karışımı bilyalardan ayrılarak $\sim 100^\circ C$ 'lik etüvde kurutulmuştur. Kalsinasyon işlemi, alumina krozede $850^\circ C$ 'de 5 saatte gerçekleştirilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi sodyum potasyum niobat sisteminde faz stabilizasyonunu sağlamak genel bir sorundur. Bu sebepten dolayı, genel olarak akım şemasına uyulsa da, bazı değişiklikler yapılarak istenilen fazın elde edilmesine çalışılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalar incelenerek kalsinasyon sıcaklığı ve süresi ilk evrede $950^\circ C$ 'de 3 saat olarak denenmiştir. Aynı şekilde belirlenerek $850^\circ C$ 'de 5 saat kalsinasyon da uygulanmıştır. Kalsinasyondan alınan toz bazı denemelerde saf su ile yıkanmıştır. Bu şekilde, meydana gelmiş olabilecek ekstra fazların yok edilmesi denenmiştir. Alumina krozede kalsine edilen tozlar, buharlaşmanın sınırlandırılması yoluyla fazın sağlanabilmesi için bazı çalışmalarda platin folyoya sarılarak kalsine edilmiştir. Stokiyometrik olarak tartılıp değirmene yüklenen başlangıç tozları, bazı çalışmalarda atomca %5 fazladan alkali iyonu ilave edilerek faz stabilizasyon çalışması yapılmıştır.

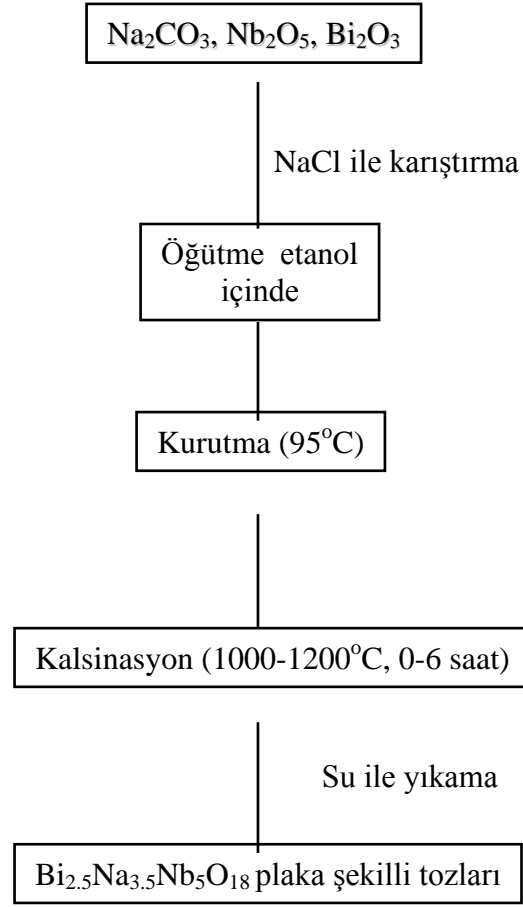
Her üretim denemesinde XRD analizi yapılarak faz gelişimi kontrol edilmiştir. SEM ile toz morfolojisine bakılmış ve EDX kullanılarak atomca yüzdeler kontrol edilmiştir. TG-DTA analizi yapılarak, daha önceki çalışmaların incelenmesinin yanı sıra kendi kalsinasyon sürecimizin belirlenmesi sağlanmıştır. Kullanılan toz oranları, ilk aşamada stokiometrik olarak $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ oluşturacak şekilde hesaplanmıştır. Buna göre hesaplanan değerler aşağıdaki şekildedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ tozunun üretimine ait genel akım şeması

6.1.2. NaNbO₃ plakaların sentezlenmesi

Yönlenmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi (TGG) yönteminin en önemli bileşeni anizometrik çekirdeklerdir. Çünkü çekirdeklerin başlangıçta yönlendirilebilmeleri mümkün olmalıdır ki bu yönlenmeyi çekirdekler tane büyümesi sırasında da koruyabilsinler ve nihai mikroyapı yönlenmiş (texture) özelliğe sahip olsun. Bu nedenle çalışmanın en önemli bileşeni olan NaNbO₃ plakaların üretilebilmesi ve yönlenmiş mikroyapıya sahip KNN seramiklerin üretilmesi için önemlidir. Bu tozlar maalesef ticari olarak bulunmadığından bu konuda kendi laboratuvarlarımızda literatürdeki bilgileri de kullanarak bir *know-how* geliştirilmesi gerekiyordu. Bu nedenle öncelikle kristal yapı olarak eş eksenli (izometrik) olmaya eğilimli olan NaNbO₃ in hangi yollarla istenen plaka şekilli tozlar haline geleceği üzerinde araştırmalar yaptık. Bunun sonucu olarak topokimyasal yollarla yani önce istenen şekilde büyüyebilecek ve NaNbO₃ ile kristal yapı parametreleri uyumlu (epitaxy ilişkisi) olan bir arafazın üretiminin gerçekleştirilmesi sonrada bu ara ürünün NaNbO₃ e dönüştürülmesi planlandı. Bu amaçla seçilen ara faz Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈ sistemiydi. Bu sistemde plakaların oluşturulması için ergimiş tuz çözeltisi yöntemi kullanıldı ve Şekil 6.2’de gösterilen akım şeması takip edilerek ara faz olan Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈ üretildi. Daha sonra bu sistem tekrar ergimiş NaCl tuzu içerisinde aynı tür bir işleme daha tabi tutularak sistemden bizmutun çıkması ve yerine sodyum iyonlarının girmesi sağlandı. Elde edilen tozların karakterizasyonları XRD, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 6.2. NaNbO₃ plakaların topokimyasal olarak üretiminde ara faz olarak kullanılmak üzere üretilen Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈ plakalarının üretim akım şeması

6.2. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Malzemesinin Sinterlenme Davranışı

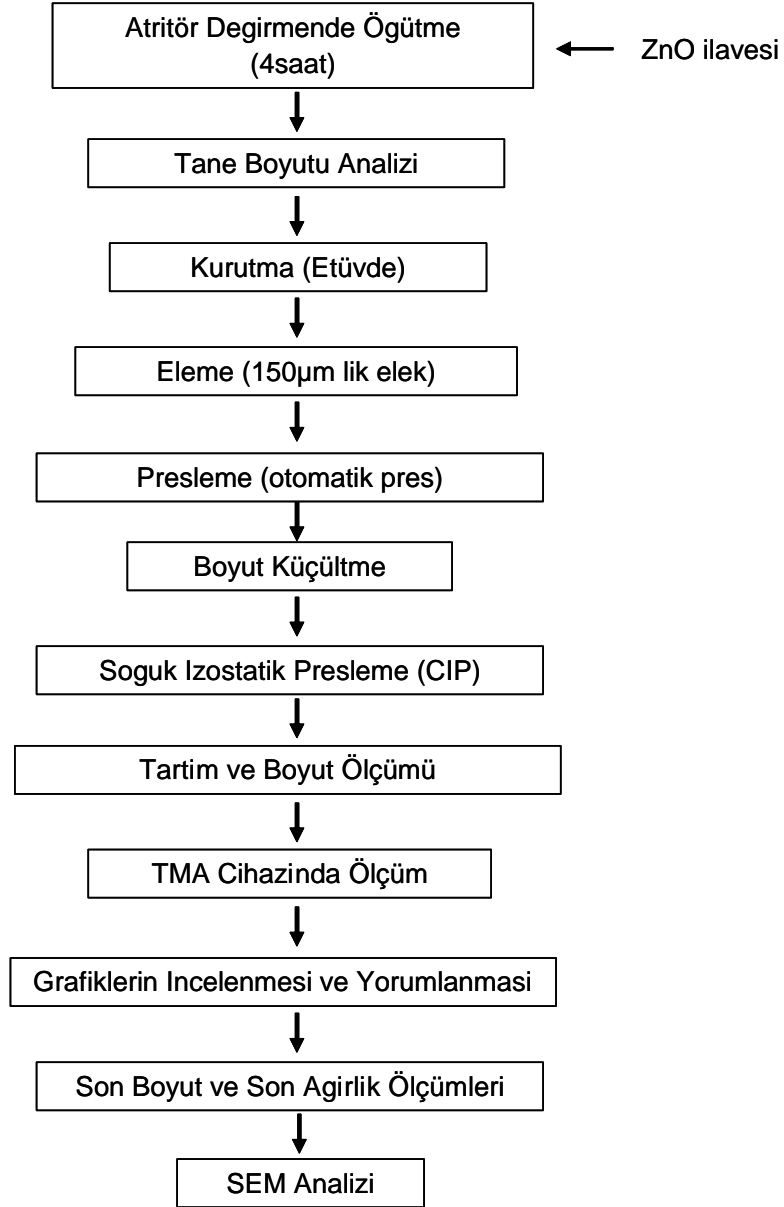
İstenildiği şekilde üretilen KNN tozları, atritör değirmende 4 saat süreyle öğütülerek tane boyutunun küçültülmesi sağlanmıştır ve tane boyutu (Malvern Zetasizer-Nano ZS) ölçülmüştür. Atritör ile öğütme sırasında gerekli olan numunelere ZnO ilavesi eklenmiştir. Yaklaşık 150 nm boyutuna indirilen tozlar sinterlenme davranışları incelenmek üzere kullanılmıştır. KNN tozları, atritörde öğütüldükten sonra etüvde kurutulmuştur. Etüvdeki kurutma sırasında meydana gelen yapışmaların giderilmesi için 150 µm lik elekten elenen tozlar yaklaşık 126 MPa basınç ile, tek eksenli pres (CARVER Auto Series) kullanılarak preslenmiştir. Numune boyutlarının TMA (termomekanik analiz cihazı) sistemi için uygun hale getirilmesi gerektiğinden, preslendikten sonra kesilerek boyutları küçültülmüştür. Kesme işleminden sonra, soğuk izostatik presle 300 MPa basınçta tekrar preslenerek yapıların homojen olması sağlanmıştır. Sinterlenme davranışını görmek için TMA cihazı kullanılmıştır. TMA, sinterleme sırasında istenilirse yük de uygulayabilen bir dilatometre türüdür. TMA cihazına konmadan önce numunelerin ağırlığı tartılmış ve kumpas kullanılarak boyutları ölçülmüştür. Böylece numune hakkında tam bir bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Tüm numuneler için, ham yoğunluk $d=kütle/hacim$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra numuneler TMA cihazına konmuş ve 1110°C'ye kadar 10°C/d ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5-30 dakika bekletildikten sonra yine 10°C/d ile soğutularak, boyutsal değişim verileri elde edilmiştir. Sisteme -0.1g değerinde sabit yük uygulanmıştır ki bu yük sadece numune ile sensör ucu arasındaki kontakta sağlamak içindir. Analiz sonucunda elde edilen boyutsal değişim-sıcaklık grafikleri yorumlanmıştır. Sinterleme sıcaklığı, cihaza ait program üzerinde belirlenmektedir. Bu sıcaklığı belirlerken ani şekilde boyut küçülmesinin başladığı nokta kullanılmaktadır. Bu nokta, ani eğimin başladığı tepe noktasının her iki tarafına teğetler çizilerek, bu teğetlerin kesiştiği noktadaki sıcaklık değeri bulunarak cihazın kendi programı ile yapılmıştır. Bu noktada sinterlemenin başladığı söylenebilmektedir. Herhangi bir boyutsal değişim anındaki sıcaklığı belirleyebilmek için o andaki boyutsal değişim eğrisinde, istenilen noktanın zamanı belirlenerek, o andaki sıcaklık değerine bakılarak bulunabilmektedir.

TMA cihazından alınan sonuçlar incelendikten sonra numune üzerinde başka analizler de yapılmıştır. Bu bilgiler sayesinde sinterlenme sonrası yoğunlukların karşılaştırılmasında ve mikroyapı incelemelerinde yorum yapmak kolaylaşmaktadır. Sinterleme sonrası yoğunluklar Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. Başlangıç yoğunluğu ve A.Y. (Arşimet'ten elde edilen yoğunluk) ve N.Y. (nihai kısmi yoğunluk; Arşimet'ten elde edilen yoğunluğun 4.51 olan teorik yoğunluğa oranlanması ile elde edilen yoğunluk) değerlerini kapsayan Çizelgeler hazırlanarak sistemin yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Teorik yoğunluk saf KNN için 4.51 iken, kullanılan diğer sistemlerde aşağıdaki şekilde değişmektedir:

- a) KNN : 4,510 g/cm³
- b) KNN + molce %2 plaka : 4,511 g/cm³
- c) KNN + molce %6 plaka : 4,512 g/cm³
- ç) KNN + %1 ZnO : 4,514 g/cm³
- d) KNN + %1 ZnO + molce %2 plaka : 4,515 g/cm³
- e) KNN + %1 ZnO + molce %6 plaka : 4,515 g/cm³
- e) KNN + %2 ZnO + molce %2 plaka : 4,518 g/cm³
- f) KNN + %2 ZnO : 4,519 g/cm³
- g) KNN + %2 ZnO + molce %6 plaka : 4,520 g/cm³

Bundan sonra SEM analizleri yapılarak nihai tane boyutu, yoğunluk, mikroyapı incelenmiştir. SEM analizleri için numuneler kırılarak iç kısımdan da görüntü alınması sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda izlenen yol Şekil 6.3'teki akım şemasında görülmektedir. İncelenen bu sistemler saf KNN sisteminin sinterleme davranışının yanı sıra, sisteme farklı oranlarda plaka eklendiğinde meydana gelen olayların da incelenmesini sağlamaktadır. Yapılan TMA deneylerinde üç farklı sistem incelenmiştir.

- 1) Saf KNN
- 2) Plaka ilaveli KNN
 - a) %2 plaka ilaveli KNN
 - b) %6 plaka ilaveli KNN
- 3) ZnO ilaveli KNN
 - a) Atomca %1 ZnO ilaveli KNN



Şekil 6.3. KNN sinterlenme deneylerinde izlenen yola ait akım şeması

Sinterlenme davranışının belirlenmesi için yapılan çalışmaların ikinci kısmında TMA ile sinterlenme davranışının belirlenmesi için yapılan çalışmalara devam edilmiştir. Bir önceki çalışma sürecinden farklı olarak bekleme süresi 5 dakikadan 30 dakikaya arttırılmıştır. Yapılan TMA deneylerinde üç farklı sistem incelenmiştir.

3) Katkısız KNN ve plaka ilaveli KNN

- Saf KNN (S1)
- Hacimce %2 plaka ilaveli KNN (S2)
- Hacimce %6 plaka ilaveli KNN (S3)

3) ZnO ilaveli KNN ve ZnO+plaka ilaveli KNN

- b) - Atomca %1 ZnO ilaveli KNN (S4)**
 - Hacimce %2 plaka+ atomca %1 ZnO ilaveli KNN (S5)
 - Hacimce %6 plaka+ atomca %1 ZnO ilaveli KNN (S6)
- c) - Atomca %2 ZnO ilaveli KNN (S7)**
 - Hacimce %2 plaka+ atomca %2 ZnO ilaveli KNN (S8)
 - Hacimce %6 plaka+ atomca %2 ZnO ilaveli KNN (S9)

6.3. ZnO İlaveli $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Malzemesinde $NaNbO_3$ Çekirdekleri Kullanarak Yönlendirilmiş Mikroyapı Elde Edilmesi

Çalışmanın bu kısmında ilk olarak, daha önceki dönemde üretilen $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (KNN) tozu kullanılarak şerit döküm çalışmaları yapılmıştır. Çok katmanlı elektroseramiklerin üretiminde şerit döküm yöntemi en çok kullanılan yöntemdir. Bunun da sebebi, şeritlerden meydana getirilen malzemeler üretilirken, şeritler arasına farklı özellikte malzeme katmanları eklenerek, kullanım alanına göre istenilen elektriksel özelliklere sahip ürünlerin elde edilebilmesidir. Ayrıca üretilmesi planlanan yönlendirilmiş mikroyapıya sahip KNN malzemesinin yapılabilmesi için şerit döküm yöntemi ile şekillendirme yapılması gerekmektedir. TGG (Templated Grain Growth-yönlendirilmiş çekirdekle kontrol edilen tane büyümesi) yönteminde, malzemelerin şerit döküm yöntemi ile şekillendirilmiş olması daha da önem kazanmaktadır. Bu yöntemde, eş eksenli matris taneleri arasına belli oranda katılan anizometrik çekirdek taneleri şerit döküm işlemi sırasında yönlendirilmekte ve bu çekirdekler sinterleme sırasında matris tanelerini yutarak yönlendirilmiş bir mikroyapı elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak şerit döküm prosesi için katkı maddelerinin dikkatlice seçilerek oranlarının çok hassas olarak ayarlanması gerekmektedir. Şerit döküm prosesinde kullanılan bileşenler genellikle toz, sıvı, dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştiricilerdir.¹ Kullanılacak sıvı ortamın kullanılacak toz ile reaksiyona girmemesi, ancak diğer polimer bileşenleri iyi bir şekilde çözmesi gerekmektedir. Dağıtıcının tozu, sıvı ortam içerisinde iyi bir şekilde dağıtması için tozun tane boyutu ve elektrostatik yapısıyla uyumlu olması gerekmektedir. Kullanılan bağlayıcı, sıvı ortamda iyi çözülmeli, diğer süreç ilaveleriyle etkileşimi sorun yaratmamalı ve bağlayıcı giderme işlemi sırasında tamamen uzaklaştırılabilmelidir. Bağlayıcı, tozları bir arada tutar ve şeride tokluk, düzgün yüzeye sahip olma, dayanıklılık gibi özellikler kazandırır. Kullanılan plastikleştirici de kullanılan diğer ilavelerle uyumlu olmalı ve bağlayıcı giderme işlemi sırasında rahatlıkla uzaklaştırılabilmelidir. Plastikleştirici, şeride plastiklik ve esneklik kazandırır, bu da şeridin kırılıp parçalanmaması için önemli bir parametredir. Kullanılan tüm ilavelerin

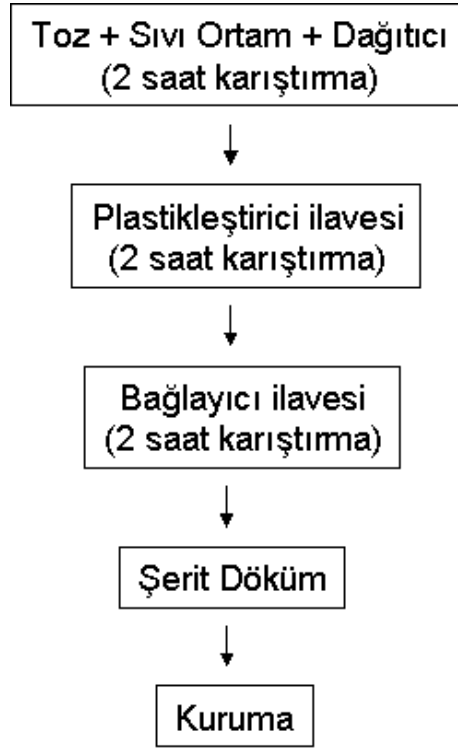
oranlarındaki küçük değişiklikler bile oluşan şeridin özelliklerinde önemli farklılıklar yaratabilmektedir.

Yapılan döküm çalışmalarında sıvı ortam olarak etanol ve etil metil keton karışımı kullanılmıştır (hacimce %34/66). Kullanılan KNN tozunun ortalama tane boyutu 150 nanometredir. Döküm çalışmalarının en başında toz kullanılmadan bazı denemeler yapılmış ve böylece polimerik taşıyıcı ortam bileşenlerinin kendi arasında sağladığı uyum incelenmiştir. Bu denemelerde kullanılan Metil etil keton (MEK), etanol (EtOH), bağlayıcı ve plastikleştiricinin hacimce yüzdeleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Elde edilen polimer kompozisyonlarından dört numaralı kompozisyon kullanılarak tozlu döküm çalışmalarına geçilmiştir. Bu kompozisyonun seçilmesindeki neden, daha mukavemetli ve esnek bir yapıya sahip olmasıdır. Döküm kompozisyonunu belirlemek için birçok kompozisyon denemesi yapılmıştır. Kullanılan ilk kompozisyonlar daha önceki döküm çalışmalarından yola çıkılarak belirlenmiştir. Dökümlerde izlenen proses aşamaları Şekil 6.4’te sunulmaktadır.

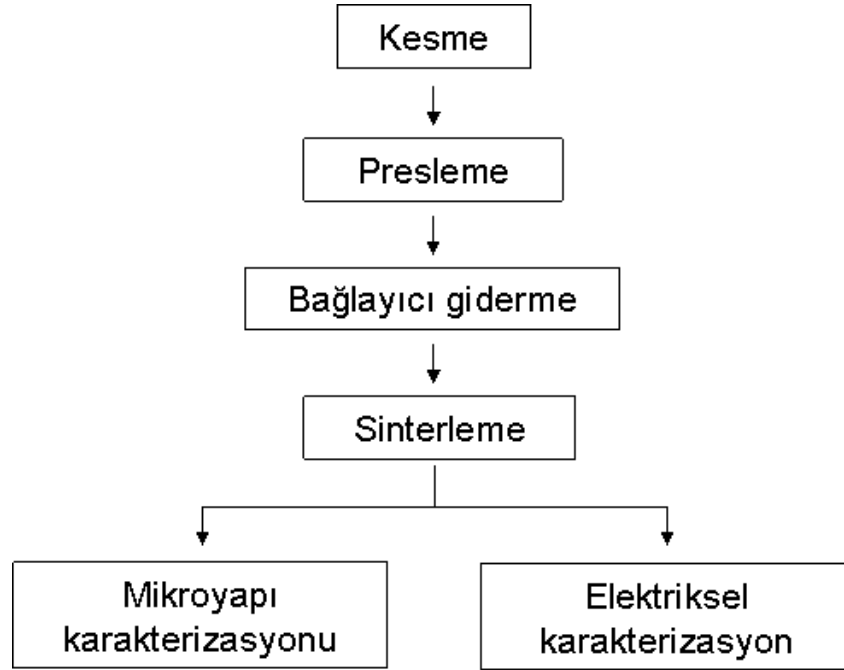
Çizelge 6.1. Şerit döküm taşıyıcı ortam kompozisyon çalışmaları

Deneme No	Çözücü ortam (MEK+EtOH) (Hacimce %)	Bağlayıcı (PVB) (Hacimce %)	Plastikleştirici (PEG) (Hacimce %)
1	95.6	1.9	2.5
2	91.4	5.9	2.7
3	88.8	5.9	5.3
4	99.3	0.3	0.4



Şekil 6.4. Şerit döküm akım şeması

Şerit dökümden sonra kuruyan şerit aynı ölçülerde kesilerek, döküm yönleri aynı olacak şekilde üst üste konmuştur. Üst üste konacak parça sayısı numunede istenilen kalınlığa göre belirlenmiştir. Genellikle 0.5 mm kalınlığında numuneler üretilmiştir. Bu parçalar preslenerek, bağlayıcı giderme işlemi için fırına yüklenmiştir. Bu aşamadan sonra numuneler istenilen sıcaklıkta ve sürede sinterlenmiştir. Mikroyapı karakterizasyonunda, malzemenin yoğunluğu ve elektron mikroskop görüntüleri incelenerek, elektriksel karakterizasyonlar piezoelektrik özellikleri belirlemek amacıyla yapılmıştır. Uygulanan bu proses aşamalarına ait akım şeması Şekil 6.5'te sunulmaktadır.



Şekil 6.5. Şerit döküm sonrası uygulanan numune üretim sürecine yönelik akım şeması

Elde edilen şeritlerde çeşitli presleme denemeleri de yapılmış ve şeritlerin iyice basılması (laminasyon), katmanların birbirlerinden ayrılıp ayrılmaması (delaminasyon), şeritlerin prese yapışıp yapışmaması gibi özellikleri aşağıda verilen şartlarda preslenerek ayrıntılı olarak incelenmiştir.

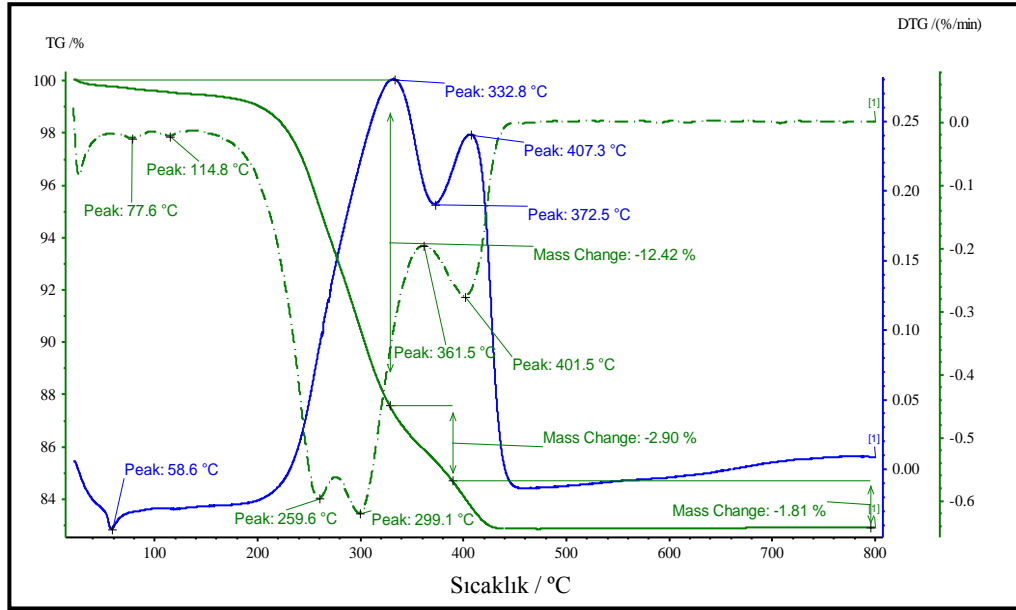
- 1- 900 kg'da, 40°C'de, 0.5 d 1000 kg'da, 50°C'de, 0.5 d
- 2- 1000 kg'da, 50°C'de, 0.5 d
- 3- 1000 kg'da, 50°C'de, 0.5 d + 1200kg'da, 60°C'de, 0.5 d
- 4- 3500 kg'da, 65°C'de, 1 d
- 5- 2500 kg'da, 40°C'de, 5 d

1x1 cm'lik numuneye uygulanan basınç, $P=F/A$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada F kuvvet, a ise kuvvetin uygulandığı alandır. Son olarak yapılan ve 245MPa basınç uygulanan denemede şeritlerin birbirlerine yapışması

sağlanmış, delaminasyon olmadığı görülmüş ve numune hazırlanması sırasında bu pres rejimi kullanılmıştır.

- 1- 88.3 MPa
- 2- 98 MPa
- 3- 98 MPa+117.7 MPa
- 4- 343 MPa
- 5- 245 MPa

Kullanılan bağlayıcı ve plastikleştirici gibi katkı maddelerinin hangi sıcaklıklarda uzaklaştığını bulmak ve bağlayıcı uzaklaştırma adı verilen proste kullanılacak fırın sıcaklık rejimini belirlemek amacıyla preslenen parçanın TG-DTA (termogravimetrik-diferansiyel ısıl analiz) analizi yapılmıştır (Şekil 6.6). Analiz sırasında 800°C'ye kadar çıkılmıştır. Sistemde yaklaşık 180°C'lerden başlayarak 450°C civarına kadar devam eden ağırlık kayıpları görülmüştür. Bunlar, polimer malzemelerin sistemden uzaklaştığını göstermektedir. 180°C'den önce meydana gelen ağırlık kayıpları ise sistemdeki diğer fiziksel uçuların (örneğin; fiziksel suyun) kaybindan dolayıdır.



Şekil 6.6. KNN tozundan hazırlanan şeritlere ait TG-DTA analiz grafiği

Yapılan TG-DTA analizine göre bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı giderme işleminde:

25-170°C - 2°C/d çıkış hızı - yarım saat bekleme

170-360°C - 0.5°C/d çıkış hızı - 2 saat bekleme

360-500°C - 1°C/d çıkış hızı - 1 saat bekleme

500-600°C - 2°C/d çıkış hızı - yarım saat bekleme işlemleri fırında uygulanmıştır.

Preslenen ve bağlayıcı giderme işlemi uygulanan numunelere sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme, tüp fırında, oksijen akışı bulunan ortamda yapılmıştır. 5°C/d ile 1100°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat beklenmiştir. Bu işlem üç farklı kompozisyondaki numuneye uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin paralel yüzeyleri düzgün şekilde gümüşlenmiş ve gümüş elektrodun malzemeye iyice yapışabilmesi için 800°C'ye çıkılarak yarım saat beklenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin paralel yüzeyleri düzgün şekilde gümüşlenmiş ve gümüş elektrodun malzemeye iyice yapışabilmesi için 800°C'ye çıkılarak yarım saat beklenmiştir.

TMA ile yapılan sinterleme çalışmalarına ek olarak tüp fırında, oksijen ortamında da, mikroyapının yönlendirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda 9 farklı kompozisyon 1000, 1025, 1050, 1075 ve 1100°C sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmiştir. Numuneler şu şekilde kodlanmıştır;

- 1-NPL-1000-2 (%0 ZnO, plakasız, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-2PL-1000-2 (%0 ZnO, %2 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-5PL-1000-2 (%0 ZnO, %5 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-NPL-1000-2 (%1 ZnO, plakasız, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-2PL-1000-2 (%1 ZnO, %2 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-5PL-1000-2 (%1 ZnO, %5 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-NPL-1000-2 (%2 ZnO, plakasız, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-2PL-1000-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-5PL-1000-2 (%2 ZnO, %5 plakalı, 1000°C'de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-2PL-1025-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1025°C'de 2 saat sinterlenmiş)

- 1-NPL-1050-2 (%0 ZnO, plakasız, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-2PL-1050-2 (%0 ZnO, %2 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-5PL-1050-2 (%0 ZnO, %5 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-NPL-1050-2 (%1 ZnO, plakasız, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-2PL-1050-2 (%1 ZnO, %2 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-5PL-1050-2 (%1 ZnO, %5 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-NPL-1050-2 (%2 ZnO, plakasız, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-2PL-1050-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-5PL-1050-2 (%2 ZnO, %5 plakalı, 1050°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-2PL-1075-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1075°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-NPL-1100-2 (%0 ZnO, plakasız, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-2PL-1100-2 (%0 ZnO, %2 plakalı, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 1-5PL-1100-2 (%0 ZnO, %5 plakalı, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-NPL-1100-2 (%1 ZnO, plakasız, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-2PL-1100-2 (%1 ZnO, plakasız, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 2-5PL-1100-2 (%1 ZnO, %5 plakalı, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-NPL-1100-2 (%2 ZnO, plakasız, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-2PL-1100-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)
- 3-5PL-1100-2 (%2 ZnO, %2 plakalı, 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş)

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları ölçülmüş, XRD analizleri yapılmış, SEM’de mikroyapıları incelenmiştir. 1025 ve 1075°C sıcaklıklarındaki deneyler sadece %2 ZnO, %2 plakalı numuneler için yapılmıştır. Bunun sebebi, maksimum yönlenmeyi bulmak için yapılan çalışmalarda %2 ZnO, %2 plakalı KNN en fazla yönlenme görülen kompozisyon olduğu için, bu kompozisyon kullanılarak sinterlenme sıcaklığı çalışmaları sürdürülmüştür.

Numunelerin yönlenme miktarları ölçülerek yönlenme dereceleri karşılaştırılmıştır. Yönlenme derecesini sayısal olarak belirlemek için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin arasında Lotgering Metodu, basitliği sebebi ile en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde XRD’si çekilen

numunede, yönlenme doğrultusundan gelen yansıma ışınlarının relatif şiddetidir. Lotgering faktörü hesaplamalarında Eşitlik 6.1, Eşitlik 6.2 ve Eşitlik 6.3'te belirtilen formüller kullanılmıştır.

$$f=(P-P_0) / (1- P_0) \quad (6.1)$$

$$P= \Sigma I_{(001)} / \Sigma I_{(hkl)} \quad (6.2)$$

$$P_0= \Sigma I_{0(001)} / \Sigma I_{0(hkl)} \quad (6.3)$$

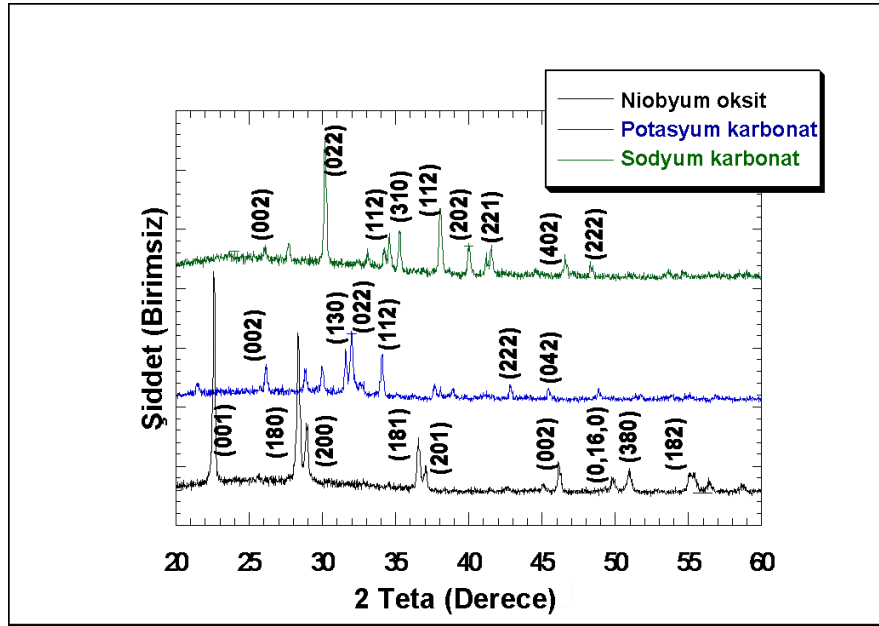
Burada I ve I_0 , yönlenmiş ve rastgele dizilmiş tane yapısına sahip yansıma ışın şiddeti ve (001) ve (hkl) de, miller indeksleridir. Ancak bu yöntem tamamı ile sağlıklı bir yöntem değildir. Yönlenmemiş partiküllerden yansıyan ışınlar $I_{(001)}$ ve $I_{(hkl)}$ ölçümlerinde hesaba katılmamaktadır. f değeri, sıfır ile bir arasında değişmektedir [75].

7. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

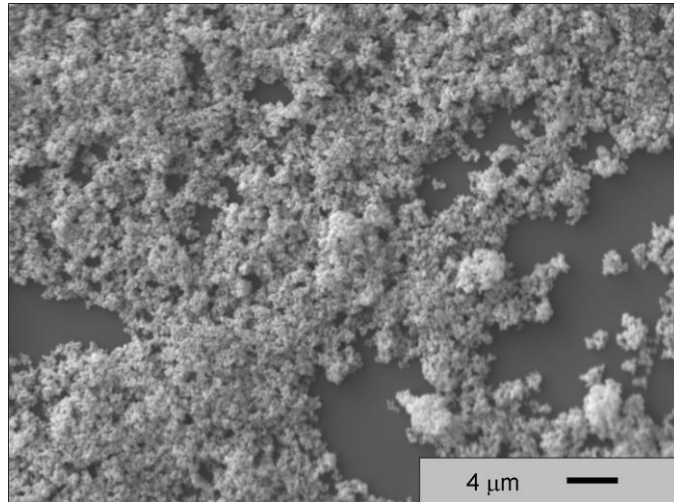
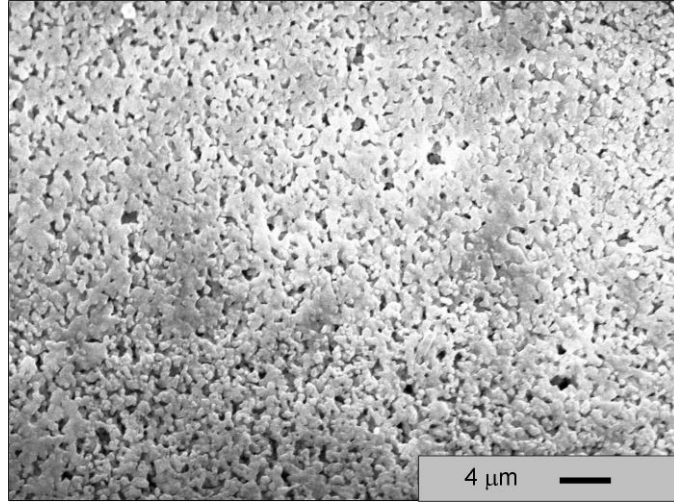
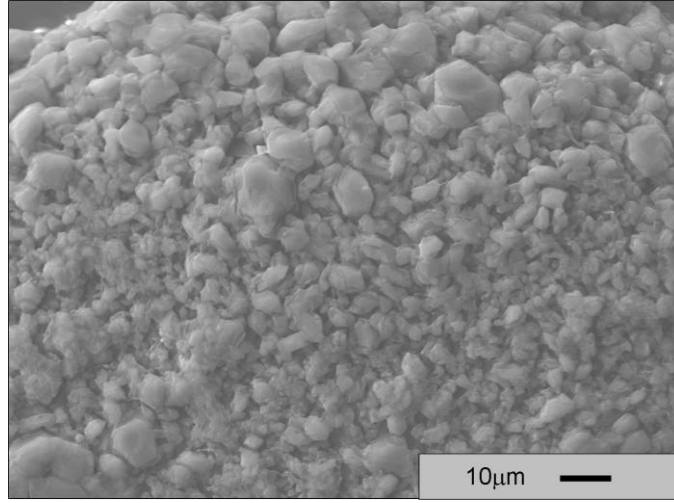
7.1. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Eşeksenli Matris Tozlarının ve NbO_3 Plakaların Sentezlenmesi

7.1.1. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ eşeksenli matris tozlarının sentezlenmesi

Karbonat başlangıç tozları ve oksit kullanılarak katı hal sentezleme yöntemi ile $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ tozu üretilmiştir. Kullanılan başlangıç tozları, Nb_2O_5 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 'a ait XRD ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de sunulmaktadır.



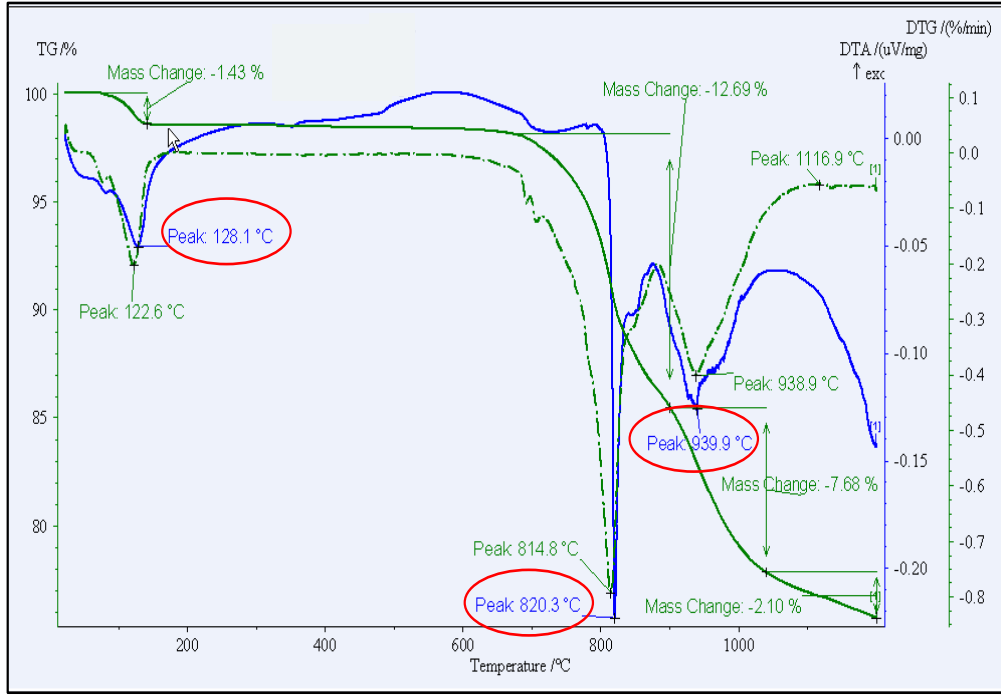
Şekil 7.1. Başlangıç hammaddelerine ait XRD grafikleri



Şekil 7.2. Bu çalışmada toz üretiminde kullanılan a) K_2CO_3 b) Na_2CO_3 ve c) Nb_2O_5 tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Stokiyometrik oranlarda sürece göre hazırlanmış toz kalsine edilmeden önce, kalsinasyon sıcaklığını belirleyebilmek için TG-DTA analizi yapılmıştır (Şekil 7.3). 1200°C'ye 5°C/dakika ile çıkılarak, sistemde meydana gelen reaksiyonlar ve bu reaksiyonların meydana geldiği sıcaklıklar incelenmiştir. Belirlenen reaksiyon sıcaklıkları ve reaksiyon türleri, yaklaşık sıcaklıkları ile birlikte Çizelge 7.1'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 950°C'de kalsinasyon yapılmasına karar verilmiştir. Ancak yapılan denemelerde istenen faz elde edilememiştir. Bunun üzerine kalsinasyon sıcaklıkları ve süreleri değiştirilerek denemeler yapılmıştır. 950°C'nin yanı sıra 820°C ve 850°C'de de kalsinasyonlar yapılmıştır. Kalsinasyon süreleri de değiştirilmiştir. TG-DTA'dan elde edilen sıcaklık ve sürelerle ilgili ayrıntılar ve diğer denemelerin ayrıntıları aşağıda sunulmaktadır. Faz stabilizasyonu sağlamak için yapılan denemeler:

- a) 950°C'de 3 saat
- b) 950°C'de 15 saat
- c) 820°C'de 1,5 saat
- d) 850°C'de 1,5 saat
- e) Çift kalsinasyon
- f) Kalsinasyon sonrası yıkama
- g) Fazladan alkali ekleyerek kalsinasyon
- h) Vakumlu kurutma fırınında kurutulmuş hammaddeleri kullanarak kalsinasyon



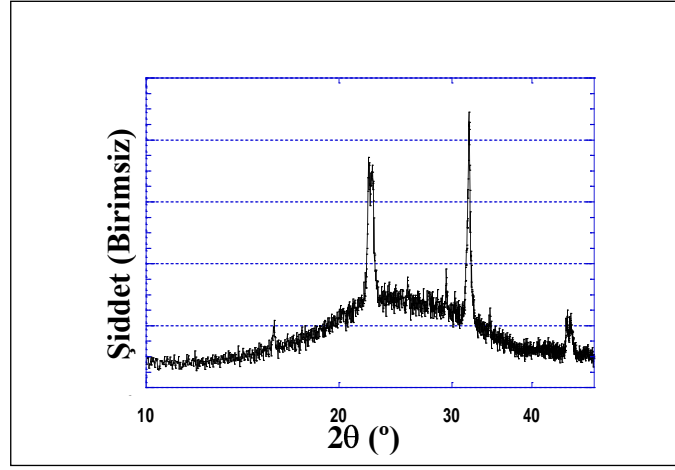
Şekil 7.3. Stokiyometrik oranlarda karıştırılan ve bilyalı değirmende 24 saat öğütülen Nb₂O₅, Na₂CO₃, K₂CO₃ toz karışımına ait TG-DTA grafiği

Çizelge 7.1 Nb₂O₅, Na₂CO₃, K₂CO₃ toz karışımının ısıtılmasıyla meydana gelen reaksiyonlar ve sıcaklıkları

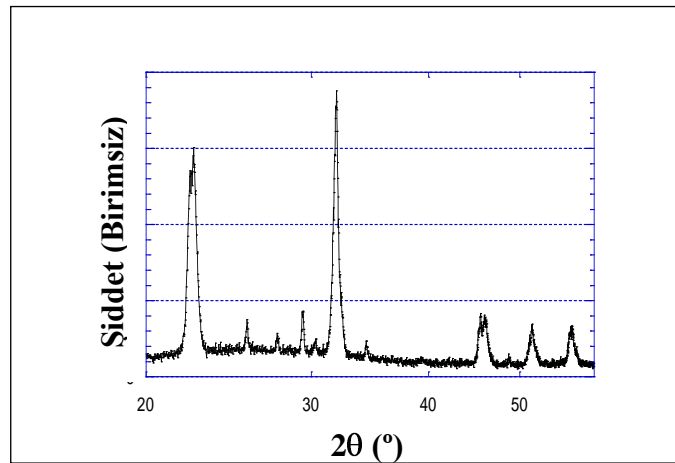
Başlangıç	~122°C	~820°C	~939°C
Bitiş	~500°C'ye kadar	~900°C'ye kadar	~1050°C'ye kadar
Reaksiyon Sebebi	Fiziksel ve kimyasal suyun uzaklaşması	Na ₂ CO ₃ bozunması	K ₂ CO ₃ bozunması
Reaksiyon Çeşidi	Endotermik reaksiyon	Endotermik reaksiyon	Endotermik reaksiyon

Yapılan bu farklı denemelerde elde edilen tozlara ait XRD grafikleri de sırasıyla Şekiller 7.4–7.10'da gösterilmektedir. Şekil 7.8 ve 7.9'da istenilen KNN fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Şekillerdeki XRD grafiklerinde görüldüğü gibi

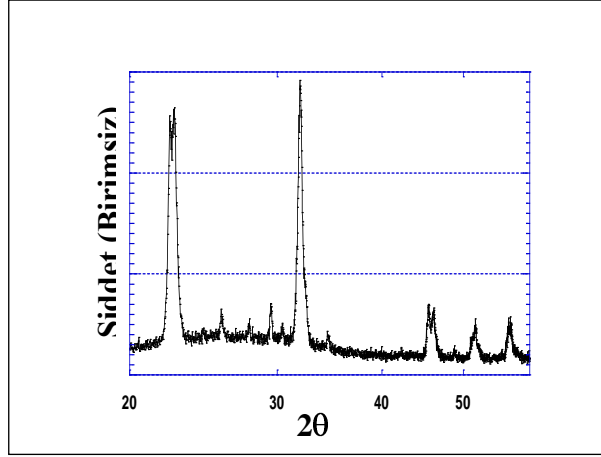
yapılan denemelerde vakumlu kurutma fırınında tamamen kurutulmuş hammaddeler kullanıldığında ancak tek fazlı KNN tozunun üretilmesi mümkün olmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki hammaddelerin, özellikle karbonatların neme karşı hassasiyeti dikkate alınıp tartım öncesinde bu tozların tamamen kurutulması tek fazlı KNN üretimi için şarttır. Fazladan alkali iyon ilavesinin KNN fazını kararlı hale getirmesi literatür ile de uygunluk göstermektedir. Ancak fazladan iyon ilavesi olmadan da tek fazlı KNN üretiminin yapılabileceği Şekil 7.10’da görülmektedir. Şekil 7.11’de üretilen bu toza ait SEM görüntüsü sunulmaktadır.



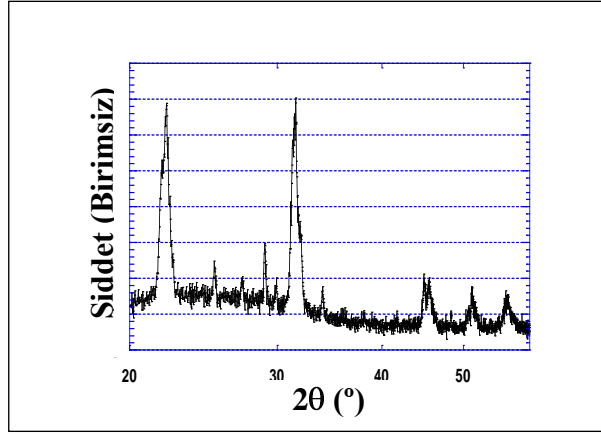
Şekil 7.4. 950°C’de 3 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği



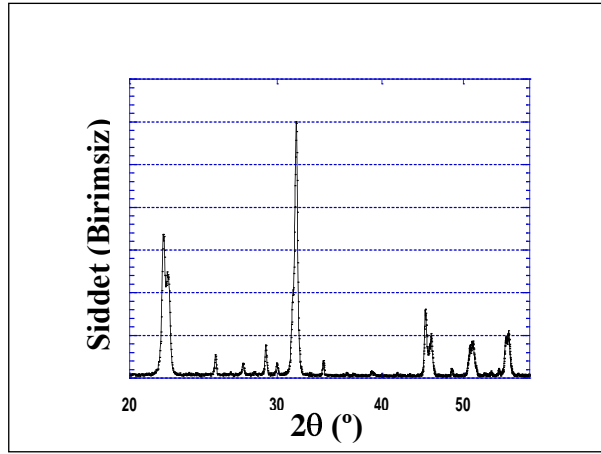
Şekil 7.5. 950°C’de 15 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği



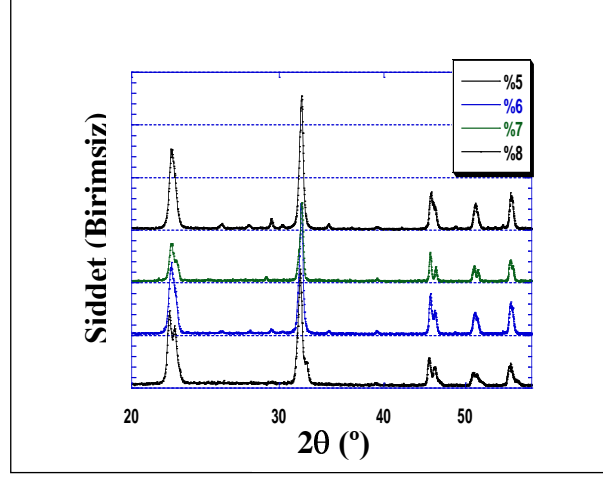
Şekil 7.6. 820°C’de 1,5 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği



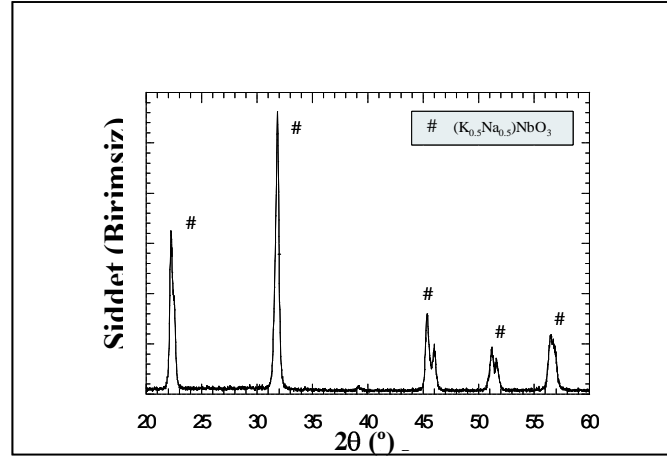
Şekil 7.7. 850°C’de 1,5 saat kalsine edilen KNN tozuna ait XRD grafiği



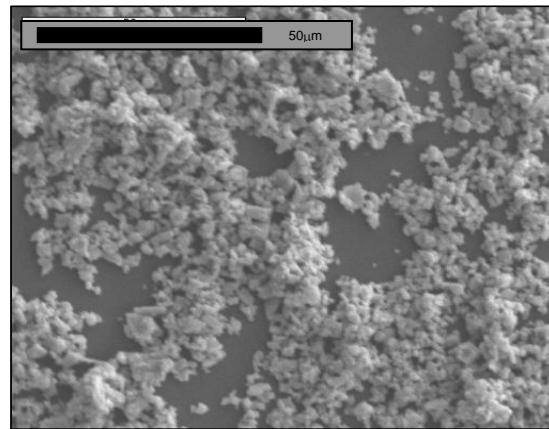
Şekil 7.8. Yıkamış KNN tozuna ait XRD grafiği



Şekil 7.9. %5, %6, %7, %8 atom mol fazladan alkali iyon ilave edilmiş KNN tozuna ait XRD grafiği



Şekil 7.10. Faz stabilizasyonu sağlanmış KNN tozuna ait XRD grafiği

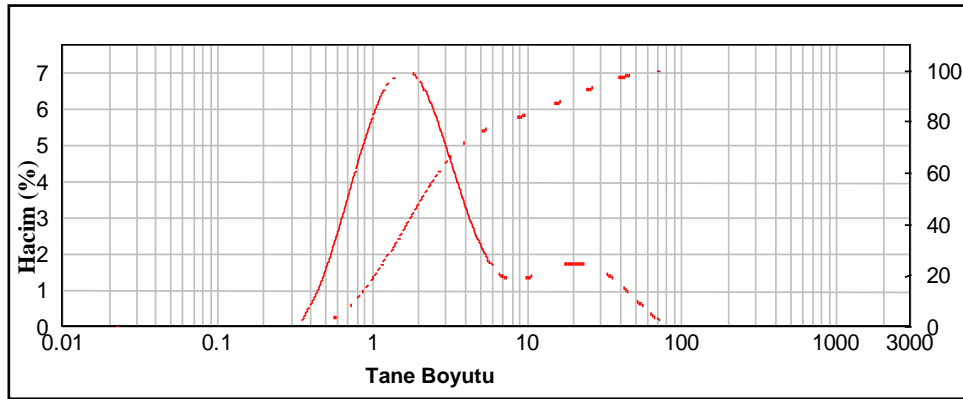


Şekil 7.11. KNN tozuna ait SEM analizi

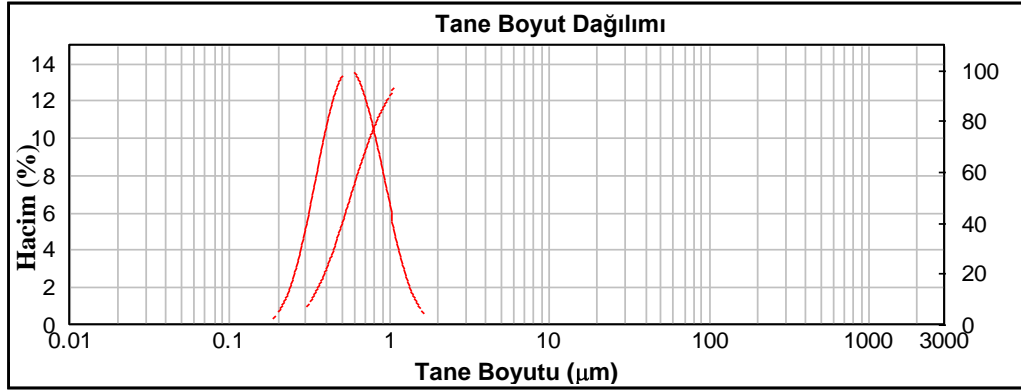
KNN tozuna ait, kalsine edilmiş numuneler ZnO ilaveli ve ZnO ilavesiz olarak atritör değirmende ikişer saat öğütülmüştür. Öğütme sırasında değirmenden alınan tozlara tane boyut analizi yapılmıştır (Çizelge 7.2). başlangıçtaki ve 120 dakika sonundaki tane boyutları sırasıyla Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'te görülmektedir. 120 dakika sonunda tozların %90 ının tane boyutunun 1µm'nin altına düştüğü belirlenmiştir.

Çizelge 7.2. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında belirli aralıklarla yapılan tane boyut analizine ait çizelge

dakika	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
0	0.784	2.076	19.900
30	0.632	1,171	2.143
60	0.489	0.869	1.522
90	0.407	0.710	1.223
120	0.328	0.569	0.998



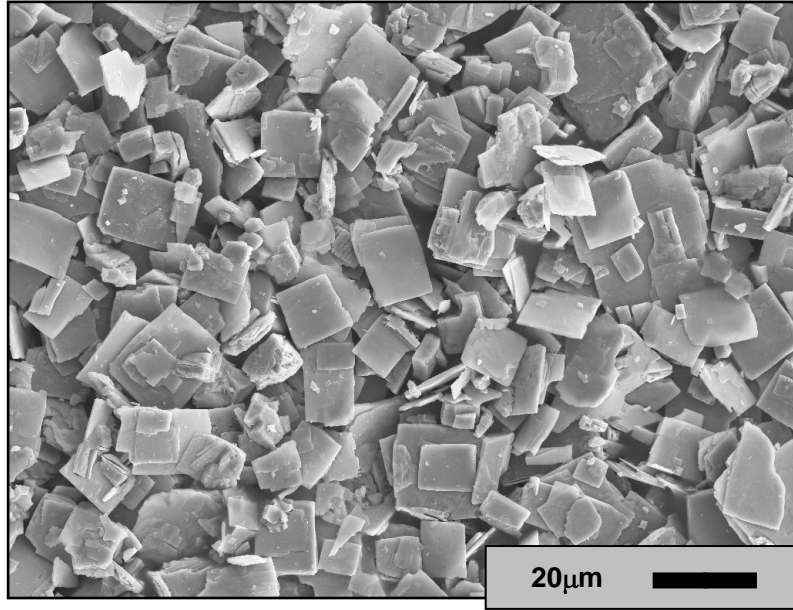
Şekil 7.12. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında yapılan dakika sıfıra ait tane boyut analizi grafiği



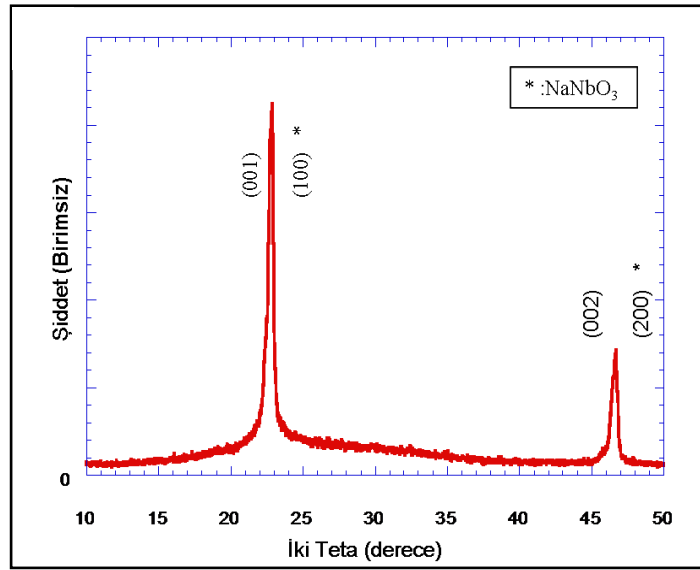
Şekil 7.13. KNN tozunun atritör değirmende öğütülmesi sırasında yapılan yüz yirminci dakikaya ait tane boyut analizi grafiği

7.1.2. NaNbO₃ plakaların sentezlenmesi

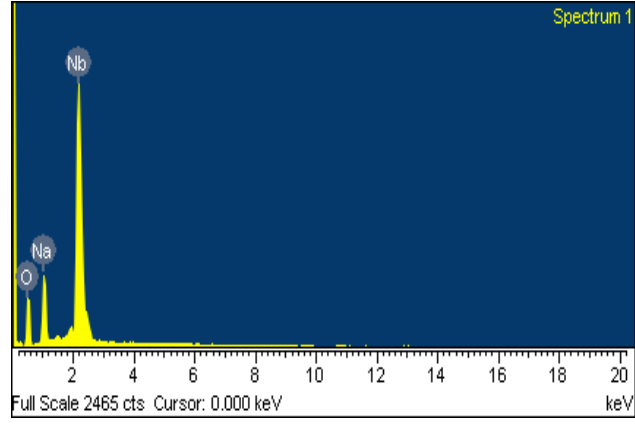
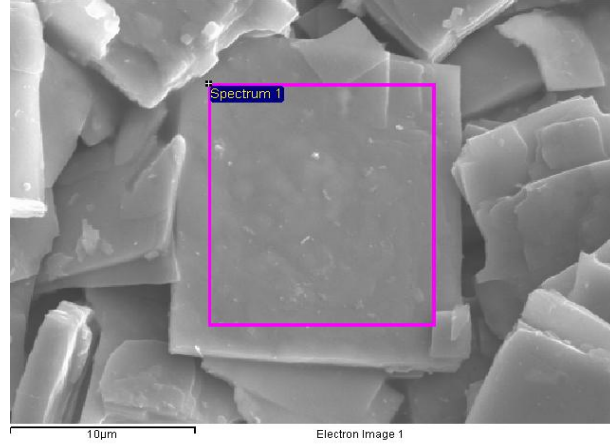
İlerleyen aşamalarda yönlenmiş mikroyapı eldesinde kullanılacak plaka morfolojisine sahip NaNbO₃ tozları iki basamaklı ergimiş tuz sentezi metodunun uygulanması ile Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈ tozlarından topokimyasal reaksiyonla sentezlenmiştir. Belirlenen başlangıç hammaddelerinin karıştırılması, kurutulması ve ısıl işlemlerin alumina krozeler içerisinde uygulanması ile başarılı bir şekilde üretilen NaNbO₃ kompozisyonuna sahip bu plaka şeklindeki tozlara ait SEM ve XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 7.14 ve 7.15'te sunulmaktadır. Şekil 7.14'te de görüldüğü gibi üretilen NaNbO₃ taneler plaka şeklinde ve 3-10 µm kenar uzunluğuna sahiptirler. Ayrıca Şekil 7.15'te sadece (h00) veya (00l) piklerinin olması plakaların kristalografik olarak yönlenmiş olduklarını göstermektedir. Plakaların geniş yüzeyleri anılan bu düzlemlerine paraleldir. Şekil 7.16'da sunulan EDX sonuçları da plakaların sadece Na, Nb ve O atomlarından oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 7.14. NaNbO₃ plakalarına ait SEM görüntüsü



Şekil 7.15. NaNbO₃ plakalarına ait XRD paterni



Şekil 7.16. NaNbO₃ plakalarına ait EDX analizi görüntüsü

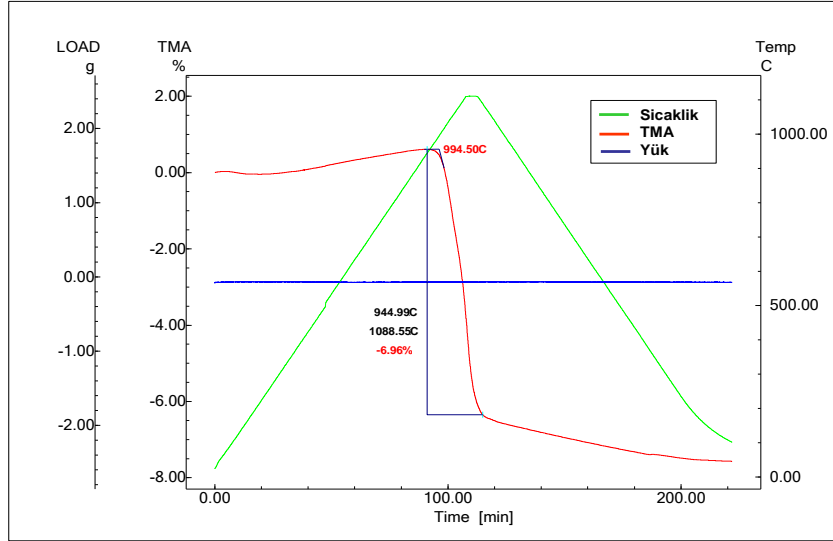
7.2. (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ Malzemesinin Sinterlenme Davranışı

7.2.1. Saf KNN sistemi

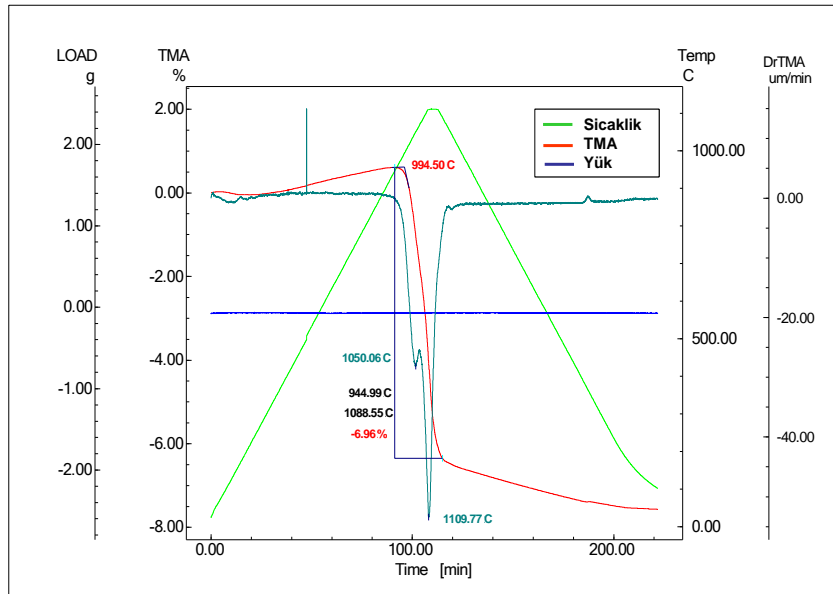
Yaklaşık 150 nm civarında tane boyutuna sahip tozlar CIP ile preslendikten sonra %65 teorik yoğunluk göstermiştir. Şekil 7.17’de verilen grafik saf KNN’in sinterlenme davranışını anlamak üzere 1110°C’ye kadar 10°C/d ile ısıtılması ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra yine 10°C/d ile soğutulması sırasında elde edilen boyutsal değişim verilerinden oluşmaktadır. Grafikte mavi ile gösterilen çizgi uygulanan yükün zamana bağlı değişimine aittir, kırmızı ile gösterilen eğri boyutun zamana bağlı olarak değişimini, yeşil ile gösterilen eğri ise sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. Buna göre sinterlenme başlangıç sıcaklığı 994.5°C olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 1000°C’ye kadar devam eden bu hızlı boyutsal değişim daha sonra yavaşlamakta ve nispeten sona ermektedir. Sinterlemenin sona erdiği nokta, boyutsal değişim yüzdesi program üzerinde belirlenirken sistem tarafından verilmektedir. Grafikte sinterlemenin sona erdiği sıcaklık yaklaşık 1080°C civarındadır. Bu durumda, 1110°C olan tepe noktasından önce sinterlemenin durduğunu (veya tamamlandığını) söylemek, elde edilen verilere göre mümkündür. Zaten sinterlenme davranışı sistemdeki küçülme ile doğrudan ilişkilidir. Malzeme içerisindeki taneler bir araya gelmekte ve arada kalan porlar (boşluklar) sıcaklığın etkisiyle tane köşelerine çekilmekte ve oradan da sistemden uzaklaşmaktadır. Doğru sıcaklık ve rejimin sinterlenme sırasında uygulanması, istenilen yoğunluğun elde edilebilmesi için oldukça önemli olduğundan, bilinçli bir şekilde çalışma yapabilmek için TMA ile elde ettiğimiz veriler daha sonraki tüm sinterleme çalışmalarımıza ışık tutacak önemli bilgilerdir. KNN sisteminde yaklaşık 1080°C’ye kadar %7 lik bir çekme görülmektedir.

Sinterlenme sırasında iki aşama olduğu belirlenmiştir. Bu Şekil 7.17’deki boyca lineer değişim eğrisinin eğiminden görülebilmektedir. 1050-1100°C civarında çekme hızlanmıştır. Hızlanmayı daha da net görebilmek için bu eğrinin zamana göre türevi alındığında Şekil 7.18 elde edilmiştir. Saf KNN sistemine ait boyca lineer değişimin türevine ait grafik incelendiğinde iki farklı davranış direkt

olarak görülmektedir. 1060°C civarında birinci kısımdaki çekme en yüksek derecededir, 1100°C civarında ise daha hızlı bir eğim olduğu görülmektedir. Daha sonraki dönemlerde bu olayı açıklamak için bu sıcaklıkların öncesinde ve sonrasında kesikli deneyler yapılarak malzemenin iç yapısının incelenmesi düşünülmektedir. Yoğunluk değerleri Çizelge 7.3'te gösterilmektedir.



Şekil 7.17. Saf KNN e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği



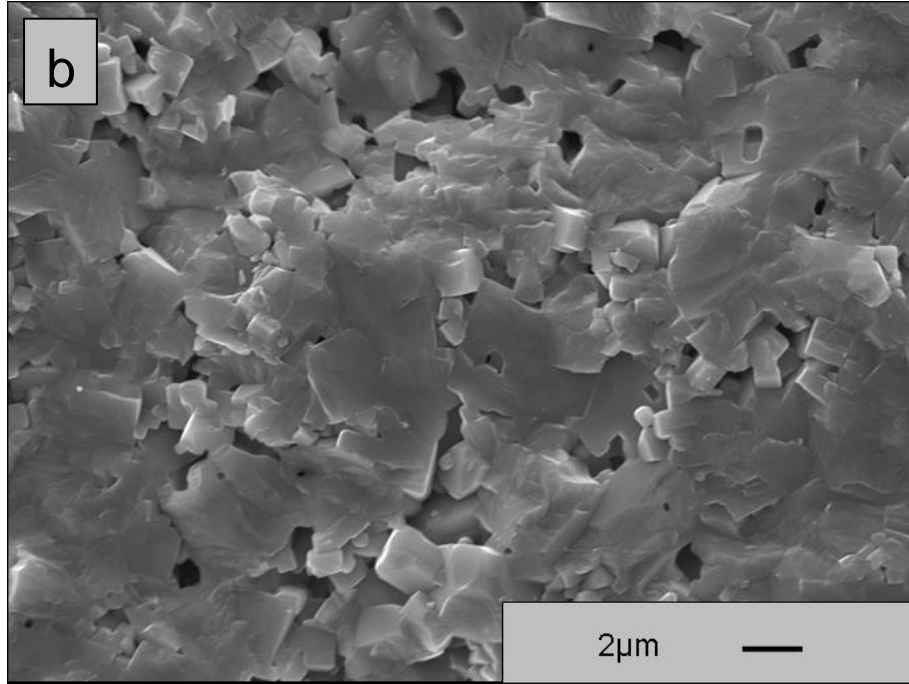
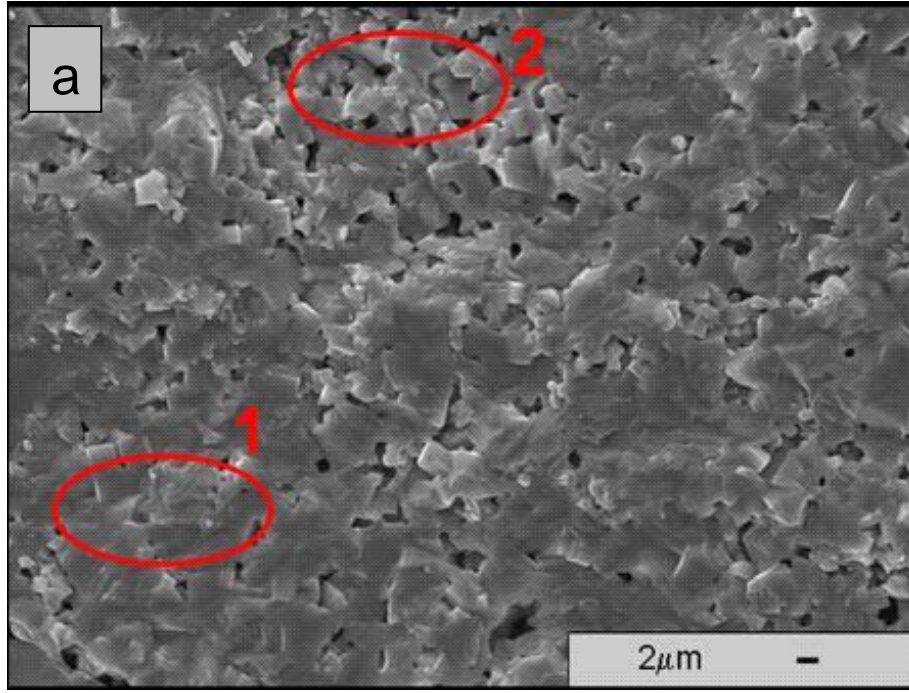
Şekil 7.18. Saf KNN e ait lineer boyut değişiminin türevini gösteren grafik

Arşimet deneyi sonucuna bağlı olarak hesaplanan nihai kısmi yoğunluk, teorik yoğunluğun %91'i kadardır. Yoğunluk değerleri Çizelge 7.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 7.3. KNN'e ait yoğunluk tablosu

Ham Y. (g/cm ³)	T. Ham Y. (%)	A.Y. (g/cm ³)	N.Y. (%)
2.93	65	4.1	91

1110°C'de 5 dakika sinterlenen saf KNN numunelerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 9.19 (a) ve (b)'de verilmiştir. SEM görüntülerinde, sistemin yeterince yüksek bir yoğunluğa ulaşamadığı görülmektedir. Şekil 7.19 (a)'da kırmızı ile işaretlenen 1. bölgede yoğunluğun yüksek olduğu, ancak işaretlenen 2. bölgenin çok daha gözenekli olduğu görülmektedir. Şekil 7.19 (b)'de de sistemin yeterince yoğunlaşmadığı açıkça görülebilmektedir. Bu da, ölçülen %91 teorik yoğunluk ile uyum içerisindedir. Taneler yaklaşık 1-3 µm civarındadır ve ilk andaki tane boyutunun yaklaşık 10 katı civarındadır. Bu da, tanelerin sıcaklığın etkisiyle büyüme eğilimi gösterdiğine işaret etmektedir. Bu tane büyümesinde sistemin daha yüksek yoğunlaşma derecelerine ulaşmasını engellemiş olabileceği düşünülebilir. Bu durum, çekirdek kullanılarak yönlendirme sırasında tekrar ele alınacaktır.



Şekil 7.19. 1110°C'de 5 d sinterlenen KNN'e ait SEM görüntüleri

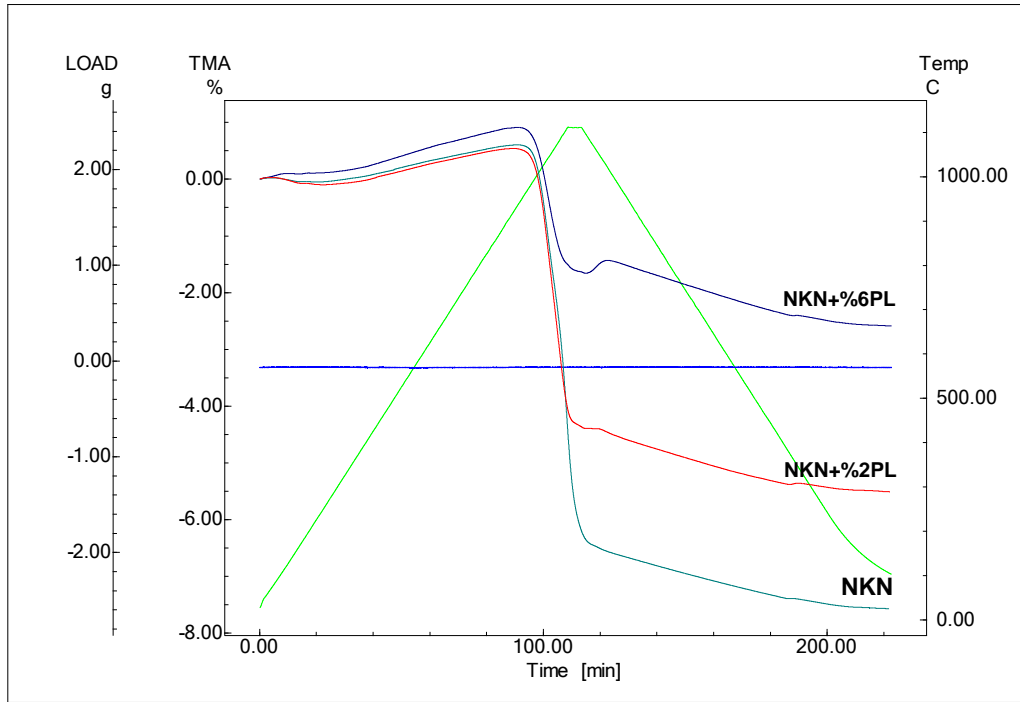
7.2.2. Plaka ilaveli KNN sisteminin sinterleme davranışı

Saf KNN'e hacimce %2 ve %6 NaNbO₃ plaka ilave edilerek sinterleme davranışları arasındaki farklılıklar incelenmiştir. Kullanılan NaNbO₃ plakalar, laboratuvarımızda üretilmiş olan plakalardır. Tane boyutları yaklaşık olarak 8-10 µm civarındadır (Şekil 7.14).

Yaklaşık 150 nm civarında tane boyutuna sahip tozlar CIP ile preslendikten sonra %2 plakalı KNN'in ham yoğunluğu %66, %6 plakalı KNN'in ham yoğunluğu ise %67'dir.

TMA deneyi sonucunda elde edilen eğriler, karşılaştırma yapabilmek için tek bir grafikte toplanmıştır (Şekil 7.20). Sinterlenmeye başlama sıcaklıkları plakasız saf KNN için 994.5°C, %2 plakalı numune için 988°C, %6 plakalı numune için ise 935°C dir. Plaka miktarı arttıkça sinterlenmeye başlama sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Bunu sebebi, plaka miktarı arttıkça paketlenmenin de artmış olmasıdır. KNN'de %65, %2 plakalı numunede %66, %6 plakalı numunede ise %67 olan ham yoğunluk, paketlenmenin arttığını göstermektedir. Sinterlenmenin bitiş sıcaklığının KNN numunesi için 1080°C olduğu daha önce belirtilmişti. %2 plakalı numunede sinterlenmenin 1110°C'de sonlandığı görülmektedir ancak zaman verilseydi sinterlenmenin bir süre daha devam edip etmeyeceği bilinmemektedir. %6 plakalı numunenin sinterlenme bitiş sıcaklığı ise 1105°C'dir. Tepe noktasına ulaşmadan çok kısa bir süre önce sinterlenme sona ermiştir. Plaka yüzdesi arttıkça çekmelerin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Saf KNN'in en fazla boyca çekme gösteren numune olduğu görülmektedir (Şekil 7.20). Saf KNN %7 çekme göstermektedir. Sisteme plaka eklendikçe bu oran azalmaktadır. %2 plakalı numune %4.8 çekme gösterirken %6 plakalı numune %2.4 çekme göstermektedir (Çizelge 7.4). Bunun sebebi, plakaların sistemde sınırlanmış sinterlenmeye sebep olmalarıdır. Gelişigüzel dağılan plakalar, matris sinterlendikten sonra rigid (sert) bir yapı oluşturmakta ve sinterlenme bu aşamada durmaktadır. Plakalar zaten yoğun olduğu için sinterlenme devam edememektedir. Daha fazla plaka olan numunede plakaların birbirine değmesi daha önce meydana gelmekte ve sinterlenme daha önce durmaktadır. Buna benzer bir durum Özer ve arkadaşlarının makalesinde,

plakaların birbirlerine yaklaştıkları bölgelerde yoğunlaşmanın fazla olması ve diğer bölgelerin daha gözenekli olmasının sebebi, yoğun bölgelerle plakaların bir çatı oluşturarak sinterlemeyi durdurması şeklinde açıklanmıştır. Sistemde meydana gelen çekme yüzdeleri, sinterlenmenin başladığı ve bittiği noktalar Çizelge 7.4'te verilmiştir. Grafikte dikkat çeken diğer bir durum da, plakalı numunelerin sinterlenme çekmesinin bittiği ve soğumanın başladığı kısımlarda genişleme görülmesidir ve bu genişlemenin de plaka miktarı ile birlikte artış göstermesidir. Bunun sebebi, plakalar ve matris tanelerinin farklı sinterlenme kinetiklerinden dolayı oluşan kalıcı gerilmeler olabilir. Bu durumda soğuma sırasında numunelerde tabakalanma (delaminasyon) ile birlikte çatlamlar görülebilmektedir. Yapılan bazı denemelerde numunelerin gözle görülür şekilde çatladığı da gözlenmiştir.



Şekil 7.20. Saf - %2 plakalı - %6 plakalı KNN e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği

Çizelge 7.4. KNN – KNN+%2PL – KNN + %6PL numunelerinin TMA grafiklerinden elde edilen sinterleme sıcaklığı ve boyca % çekme tablosu

	Sint. Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Sint. Bitiş Sıcaklığı (°C)	Boyca % değişim (Çekme)
KNN	994.5	1080	7
KNN+%2PL	988	1110	4.8
KNN+%6PL	935	1105	2.4

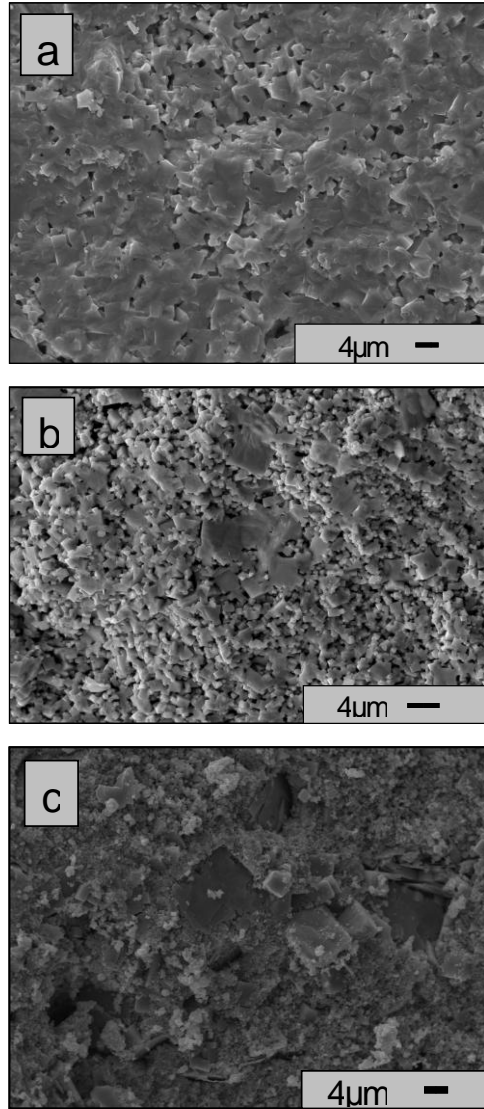
Bir sistemin sinterlenmiş olduğunu söyleyebilmemiz için %90 teorik yoğunluğun üzerinde olması tercih edilir. Saf KNN'in sahip olduğu %91 nihai kısmi yoğunluk çok yüksek olmamakla birlikte sinterlenmiş bir numuneye ait düşük bir yoğunluk olarak adlandırılabilir. Plaka miktarı arttıkça nihai yoğunluğun azaldığı görülmektedir. %2 plakalı numunede %79, %6 plakalı numunede ise %72 Arşimet yoğunluğu ölçülmüştür (Çizelge 7.5). Plakalı numunelerde sinterlenme davranışı tam olarak görülmemektedir. Bunun da sebebi, plakaların sinterlenmeyi yavaşlatmasıdır. Plakalar matris içerisinde düzgün bir şekilde dağılmayarak matris tanelerinin de bir araya gelmesini engellemektedirler. Plakaların arasında kalan alanlar eş eksenli olan ancak yuvarlak yerine küpler halindeki KNN matris taneleri tarafından tamamen doldurulamamaktadır.

Çizelge 7.5. Plaka içeren ve plaka içermeyen KNN numunelerine ait ham ve sinterlenmiş yoğunluk değer tablosu

	Ham Y. (g/cm ³)	T. Ham Y. (%)	A.Y. (g/cm ³)	N.Y. (%)
KNN	2.93	65	4.1	91
KNN+%2PL	2.98	66	3.6	79
KNN+%6PL	3	67	3.3	72

KNN SEM görüntüleri Şekil 7.21 (a)-(c)'de verilmiştir. Şekil 7.21 (a)'da homojen dağılıma sahip bir mikroyapı vardır. Saf KNN'deki sinterlenmenin plakalı numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, plakaların

sinterlenmeyi durdurmasıdır. Plakasız numunenin bile 1110°C’de 5 dakikada tam olarak sinterlenmediği, yoğunluklardan da anlaşılmaktadır. Plakasız KNN’de yaklaşık tane boyutunun 1-3µm civarında olduğu görülmektedir. Plakalı numunelerde ise tane boyutunun düştüğü görülmektedir. SEM görüntülerinde dikkat çeken diğer bir nokta da, plakaların matristen ayrılmalarıdır. Yüzey eğimi çok az olan plakaların sinterlenmesi için gereken enerji ile yüzeyleri sinterlenmeye daha elverişli olan matris tanelerinin sinterlenmesi için alması gereken enerji aynı değildir. Plakalar daha geç sinterlendiği için, plaka yüzeyindeki matris taneleri çekmekte ve plaka yüzeyinden ayrılmaktadır.



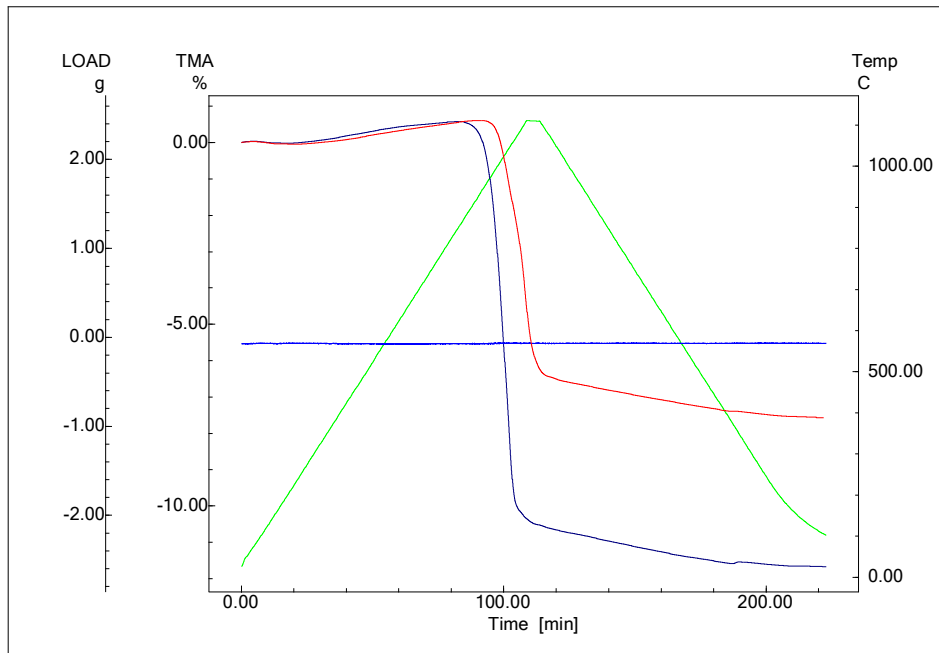
Şekil 7.21. Plakasız ve plakalı KNN’e ait SEM görüntüleri a) plakasız, b) %2 plakalı, c) %6 plakalı

7.2.3. ZnO ilaveli KNN

Yaklaşık 150nm civarında tane boyutuna sahip tozlar CIP ile preslendikten sonra ham yoğunluklar katkı maddesi olmayan KNN ve ZnO ilaveli KNN için aynı ölçülmüştür. Her iki numunede de ham yoğunluklar %65 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.6). %1 atomca ZnO ilavesinin plakasız KNN sisteminde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Şekil 7.22, plakasız ve ZnO ilaveli KNN in birarada gösterildiği TMA grafiğidir. Mavi olan eğri ZnO ilaveli KNN'i göstermektedir. Sisteme %1 atomca ZnO ilave edildiğinde sinterlenmeye başlama sıcaklığı yaklaşık 60°C düşmektedir. KNN için 994.5°C olan sinterlenme başlangıç sıcaklığı ZnO ilaveli KNN'de 935°C'dir. Sinterlenme bitiş sıcaklıkları ise KNN ve ZnO ilaveli KNN için sırasıyla 1080°C ve 1070°C dir. ZnO ilaveli numunede daha erken başlayan ve 10°C kadar daha erken biten sinterlenme sırasındaki çekme miktarı ilavesiz numuneye göre çok daha fazla olmuştur. ZnO ilaveli numunedeki çekme %10.5'tir ve ilavesiz numuneye göre %3.5 daha fazla çekmiştir (Çizelge 7.7). Daha önce de belirtildiği üzere ZnO sinterleme sıcaklığını yükseltmeden daha yüksek yoğunluk elde edilebilecek, nihai malzemede de iyi özelliklere yol açabilecek bir katkıdır. Bu durum R. Zuo'nun makalesinde de belirtilmektedir. Sisteme %1 atomca eklenen ZnO ilavesinin sistemin sinterlenmesinde oynadığı önemli rol nihai yoğunluklardan da açıkça görülebilmektedir (Çizelge 7.6). Sinterlenmenin iyi yönde etkilenmesinin sebebinin ZnO ilavesinin diğer fazlarda oluşturabileceği sıvı faz olduğu Sahn Nahm'ın makalesinde belirtilmekte, ancak bunu gösteren net bir bilgi sunulmamaktadır. Bununla birlikte sıvı faz oluşumu, sinterlenme sıcaklığını düşüren ve sinterlenmeyi hızlandıran bir olaydır ki bizim çalışmalarımızda da bu iki sonuç gözlemlenmektedir.

Çizelge 7.6. Plaka içeren ve plaka içermeyen KNN numunelerine ait ham ve sinterlenmiş yoğunluk değer tablosu

	Ham Y. (g/cm ³)	T. Ham Y. (%)	A.Y. (g/cm ³)	N.Y. (%)
KNN	2.93	65	4.1	91
KNN+%1ZnO	2.93	65	4.28	95

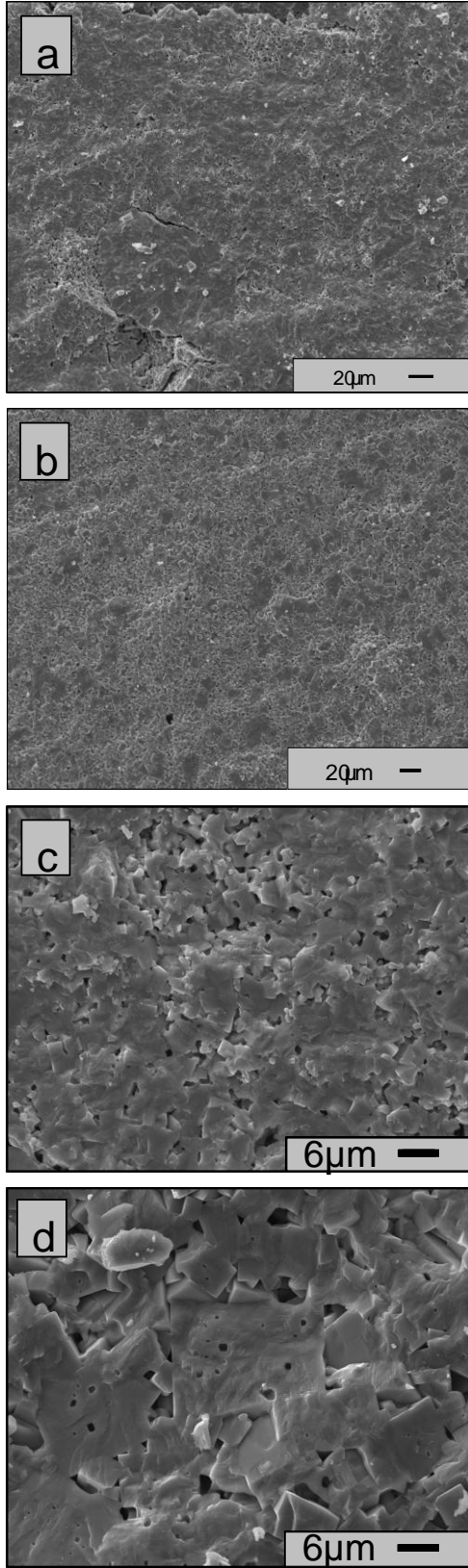


Şekil 7.22. Saf KNN ve KNN+%1 ZnO (atomca) numunelerine ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği

Çizelge 7.7. KNN – KNN + %1ZnO numunelerinin TMA grafiklerinden elde edilen sinterleme sıcaklığı ve boyca % çekme çizelgesi

	Sint. Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Sint. Bitiş Sıcaklığı (°C)	Boyca % değişim (Çekme)
KNN	994.5	1080	7
KNN+%1 ZnO	935	1070	10.5

SEM görüntülerine bakıldığında, ZnO içeren numuneler ve saf KNN arasında bazı mikroyapı farklılıkları olduğu görülmektedir (Şekil 7.23 (a)-(d)). Saf KNN'in nihai tane boyutu, ZnO içeren numuneye göre daha düşüktür. Saf KNN'de 1-3µm olan tane boyutu ZnO ilaveli KNN'de 6-18 µm aralığında değişmektedir. Şekil 7.23 (d)'deki yapıya baktığımızda, tanelerin içerisinde kalmış porlar görülmektedir. Bu porlar, muhtemelen tanenin hızlı büyümesi sırasında porların uzaklaşmasına zaman kalmamasından dolayı meydana gelmektedir. Bu olayda ZnO'nun etkisi sıvı faz oluşturması ve sıvı faz sinterlenme kinetiğinin katı hal sinterlenmesine göre daha hızlı olmasından dolayı yoğunlaşmayla birlikte tane irileşmesi olması şeklindedir. Ayrıca tanelerin içerisinde kalan porlar kapalı porları meydana getirdiği için yoğunluğun düşük olmasına sebep olmaktadır. Çekirdekli sistemlerde ise tane büyümesi yoluyla çekirdekler matris tanelerini yutarak büyümektedirler. Ancak dikkat edilmesi gereken nokta matris tozlarının çok irileşerek, çekirdeğin onları yutmasına olanak vermeyecek boyuta gelmemesidir. O yüzden çekirdekli sistemlerde matris tanelerinin büyümesi yönlendirilmiş mikroyapı gelişimi için kontrol altında tutulması gereken bir parametredir.



Şekil 7.23. ZnO ilaveli ve saf KNN e ait SEM görüntüleri a), c) ; saf KNN, b), d) ; %1 ZnO ilaveli KNN

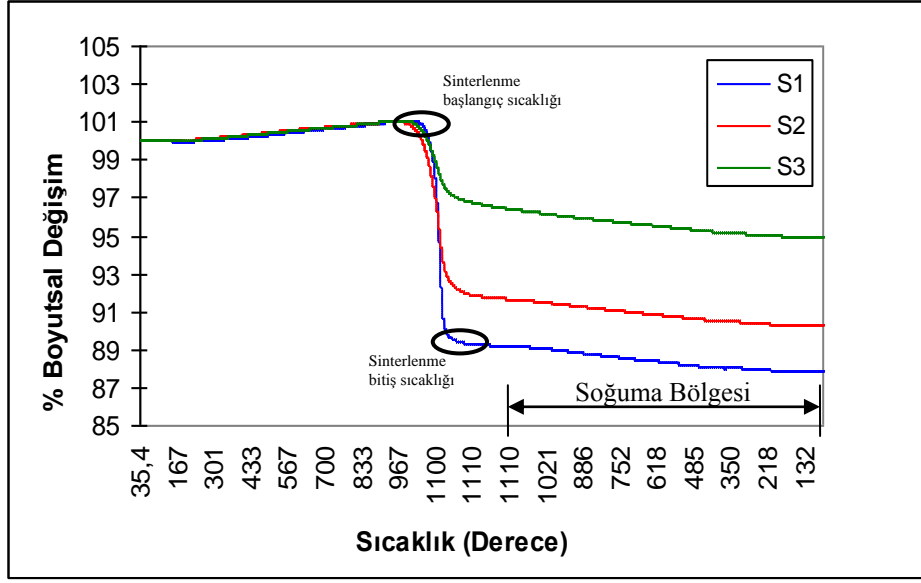
7.2.4. Katkısız KNN ve plaka ilaveli KNN sistemi

Yaklaşık 150 nm civarında tane boyutuna sahip tozlar CIP ile preslendikten sonra %63.4 teorik yoğunluk göstermiştir (Çizelge 7.8).

Çizelge 7.8. Plakasız (1S), %2 plakalı (2S) ve %6 plakalı (3S) KNN'e ait yoğunluk çizelgesi

Numune no	% Çekme	Sint başlangıç sıcaklığı (°C)	Sint. Bitiş sıcaklığı (°C)	Ham yoğunluk (%) (boyutlardan)	Arşimet yoğunluğu (%)
1S	12.1	1045	1109	63.4	95.9
2S	9.1	1001	1109	62.6	85.8
3S	4.9	1013	1109	63.5	78

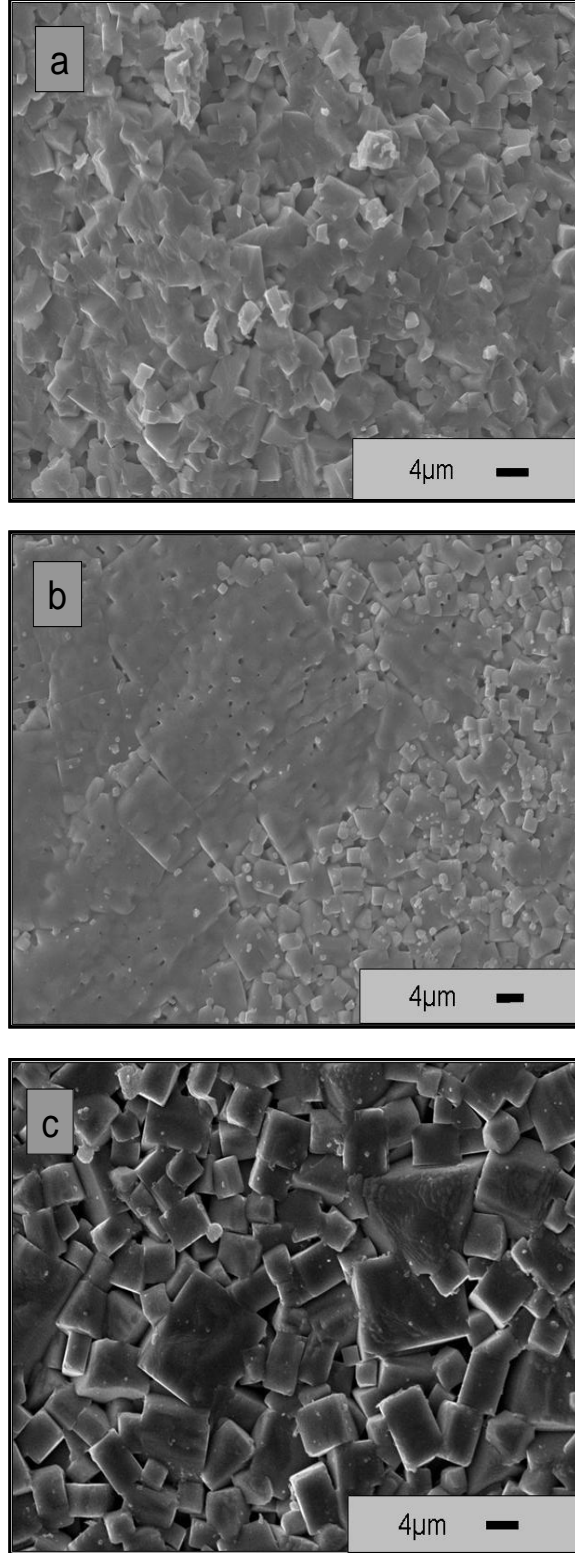
Şekil 7.24'te verilen grafik saf KNN'in sinterlenme davranışını anlamak üzere 1110°C'ye kadar 10°C/d ile ısıtılması ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra yine 10°C/d ile soğutulması sırasında elde edilen boyutsal değişim verilerinden oluşmaktadır. Buna göre sinterlenme başlangıç sıcaklığı 1045°C olarak belirlenmiştir. Sinterlemenin sona erdiği nokta, boyutsal değişim yüzdesi program üzerinde belirlenirken sistem tarafından verilmektedir. Grafikte sinterlemenin sona erdiği sıcaklık yaklaşık 1109°C civarındadır. Bu durumda, 1110°C olan tepe noktasından hemen önce sinterlemenin durduğunu (veya tamamlandığını) söylemek, elde edilen verilere göre mümkündür. KNN sisteminde yaklaşık 1109°C'ye kadar %12.1'lik bir çekme görülmektedir.



Şekil 7.24. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği

TMA'dan alınan numunenin Arşimet testi sonucu, plaka içermeyen KNN numunesinin, nihai kısmi yoğunluğu ise %95.9 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.8.). Aynı şartlara sahip olan numunelerde \pm %1 kadar yoğunluk değişimi de gözlenmiştir.

Plakasız KNN'e ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 7.25 (a)'da verilmiştir. SEM görüntülerinde, sistemin yeterince yüksek bir yoğunluğa ulaştığı görülmektedir. Bu da, ölçülen %95.9 teorik yoğunluk ile uyum içerisindedir. Taneler yaklaşık 1-4 μ m civarındadır ve ilk andaki tane boyutunun yaklaşık 10 katı civarındadır. Bu da, tanelerin sıcaklığın etkisiyle büyüme eğilimi gösterdiğine işaret etmektedir.



Şekil 7.25. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait SEM görüntüsü, (a) Plakasız, (b) %2 plakalı ve (c) %6 plakalı

Bölüm 7.2.2.'de gözleendiği gibi, plaka miktarı arttıkça nihai yoğunluğun azaldığı görülmektedir. %2 plakalı numunede %85.8, %6 plakalı numunede ise %78 teorik yoğunluk (Arşimet tekniği ile ölçülen yoğunluk) ölçülmüştür. Plakalı numunelerde sinterlenme davranışı tam olarak görülmemektedir. Bunun da sebebi, plakaların sinterlenmeyi yavaşlatmasıdır. Plakalar matris içerisinde düzgün bir şekilde dağılmayarak matris tanelerinin de bir araya gelmesini engellemektedirler. Plakaların arasında kalan alanlar eş eksenli olan ancak yuvarlak yerine küpler halindeki KNN matris taneleri tarafından tamamen doldurulamamaktadır. Plakalı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.25 (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 7.25 (a)'da homojen dağılıma sahip bir mikroyapı vardır. Saf KNN'deki sinterlenmenin plakalı numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bu durum da ölçülen yoğunluklarla uyum içerisinde dir.

7.2.5. %1 ve %2 (atomca) ZnO ilaveli KNN sistemleri

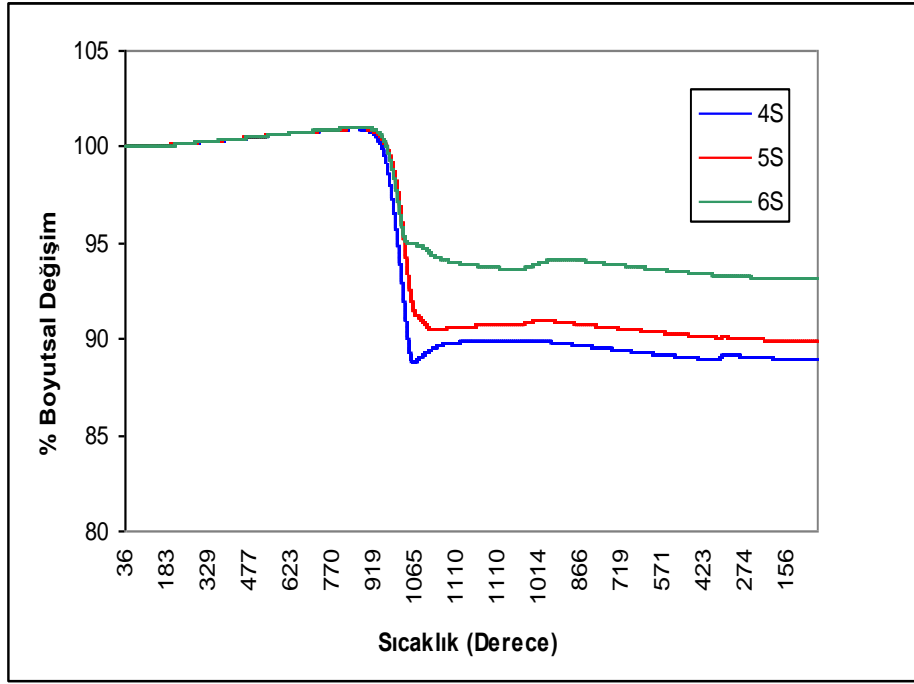
- %1 ZnO İçeren, plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN : Plaka içermeyen ve %1 ZnO içeren KNN numunesi için ham yoğunluk %63.2 olarak ölçülmüştür (Çizelge 7.9).

%1 atomca ZnO ilavesinin plakasız KNN sisteminde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Şekil 7.26 plakasız ve plakalı, ZnO ilaveli KNN'in birarada gösterildiği TMA grafiğidir. Sisteme %1 atomca ZnO ilave edildiğinde oluşan etki, bir önceki kısımda analizleri yapılan katkısız numune ile karşılaştırılmıştır. Sinterlenmeye başlama sıcaklığı %1 lik bir ilave ile yaklaşık 142°C düşmektedir. KNN için 1045°C olan sinterlenme başlangıç sıcaklığı, ZnO ilaveli KNN'de 903°C'dir. Sinterlenme bitiş sıcaklıkları ise KNN ve ZnO ilaveli KNN için sırasıyla 1109°C ve 1064°C'dir. ZnO ilaveli numunede daha erken başlayan ve 45°C kadar daha erken biten sinterlenme sırasındaki çekme miktarı ilavesiz numuneye göre daha az olmuştur. ZnO ilaveli numunedeki çekme %10.8'dir ve ilavesiz numuneye göre yaklaşık %1 daha az çekmiştir (Çizelge 7.9). Daha önce de belirtildiği üzere ZnO sinterleme sıcaklığını yükseltmeden daha yüksek yoğunluk elde edilebilecek, nihai malzemede de iyi özelliklere yol açabilecek bir katkıdır. Bu durum R. Zuo'nun makalesinde de belirtilmektedir.

Nihai yoğunluklara bakıldığında %1 ZnO içeren numunenin daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 7.9). Bunun sebebi muhtemelen ZnO içeren numunenin sinterlenmesinin erken bitişi ve/veya oluşan sıvı fazın da etkisiyle aşırı tane büyümesi oluşmasıdır. Bilindiği üzere sistemde tanelerin aşırı büyümesi yoğunluğu düşüren bir etkidir, çünkü sistemden uzaklaşması gereken porlar büyüyen tanelerin içerisinde kalmakta ve sistemden atılamamaktadır. Bu durumda bu çalışmada ZnO ilaveli sistemde elde edilen daha düşük çekmeler de bunu göstermektedir. Diğer açıdan ZnO ilavesiyle birlikte düşen sinterlenme başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını göz önüne aldığımızda sinterlenmenin iyi yönde etkilendiğini de söylemek mümkündür. Bunun sebebinin, ZnO'nun diğer fazlarda oluşturabileceği sıvı faz olduğu Sahn Nahm'ın makalesinde belirtilmekte, ancak bunu gösteren bir kanıt sunulmamaktadır. Bununla birlikte sıvı faz oluşumu, sinterlenme sıcaklığını düşüren ve sinterlenmeyi kolaylaştıran bir olaydır ki bizim çalışmalarımızda da bu iki sonuç gözlemlenmektedir.

Çizelge 7.9. %1 ZnO içeren KNN'de, Plakasız (4S), %2 plakalı (5S) ve %6 plakalı (6S) KNN'e ait yoğunluk çizelgesi

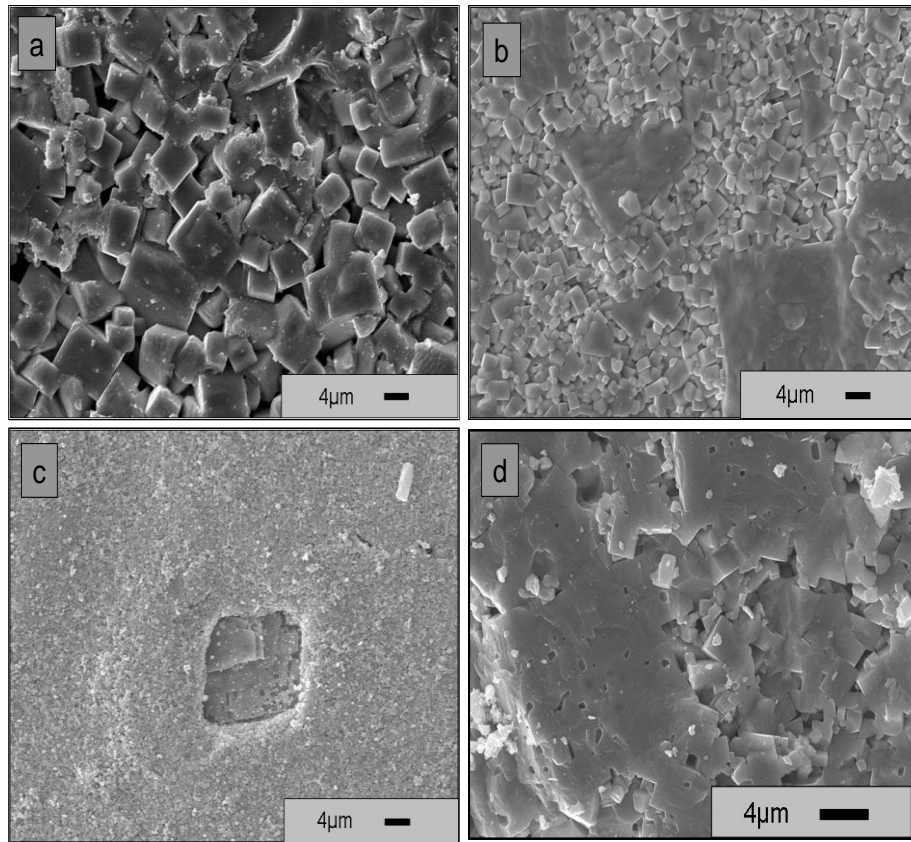
Numune no	% Çekme	Sint başlangıç sic. (°C)	Sint. Bitiş sic. (°C)	Ham yoğunluk (%) (boyutlardan)	Arşimet yoğunluğu (%)
4S	10.8	903	1064	63.2	91.7
5S	8.6	922	1074	62.8	92.9
6S	6.9	926	1044	63.2	80.9



Şekil 7.26. %1 ZnO içeren, Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği

SEM görüntülerine bakıldığında, %1 ZnO içeren numuneler (Şekil 7.27 (a)) ve saf KNN arasında bazı mikroyapı farklılıkları olduğu görülmektedir (Şekil 7.25 (a)). Saf KNN'in nihai tane boyutu, ZnO içeren numuneye göre daha düşüktür. Bu durum da, %1 ZnO içeren numunede aşırı tane büyümesi olduğunu kanıtlamaktadır. Saf KNN'de 1-4 μm olan tane boyutu ZnO ilaveli KNN'de 4-10 μm aralığında değişmektedir. Plakalı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.27 (b) ve (d)'de verilmiştir. Matris tane boyutu plaka miktarı arttıkça düşmüştür. Plakasız numunede 4-10 μm aralığında olan tane boyutu, %2 plaka içeren numunede 1-4 μm aralığında iken, %6 plaka içeren numunede 1 μm civarındadır. Bunun sebebi, plakaların sinterlenmeyi durdurması ile açıklanabilmektedir. %2 plaka içeren numunelerde plakalara baktığımızda ise başlangıçta 8-10 μm aralığında olan plakaların 20 μm civarına kadar büyüdüğünü görebilmekteyiz. Ancak bu durum %6 plaka içeren numunede çok net bir şekilde görülmemektedir. Bu durumda, yönlenmiş bir mikroyapı elde edebilmek için gerekli olan plakaların büyümesi koşulunun %2 plaka ve %1 ZnO içeren numunede sağlanabildiği söylenebilir.

TMA deneyi sonucunda elde edilen eğriler, karşılaştırma yapabilmek için tek bir grafikte toplanmıştır (Şekil 7.28). Sinterlenmeye başlama sıcaklıkları %2 plakalı numune için 922°C, %6 plakalı numune için ise 926°C'dir. Sinterlenmenin bitiş sıcaklığının %1 ZnO içeren KNN numunesi için 1064°C olduğu daha önce belirtilmişti. %2 plakalı numunede sinterlenmenin 1074°C'de sonlandığı görülmektedir, %6 plakalı numunenin sinterlenme bitiş sıcaklığı ise 1044°C'dir. Sisteme plaka eklendikçe, daha önceki bölümde incelenen katkısız KNN sisteminde olduğu gibi % çekme oranı azalmaktadır.

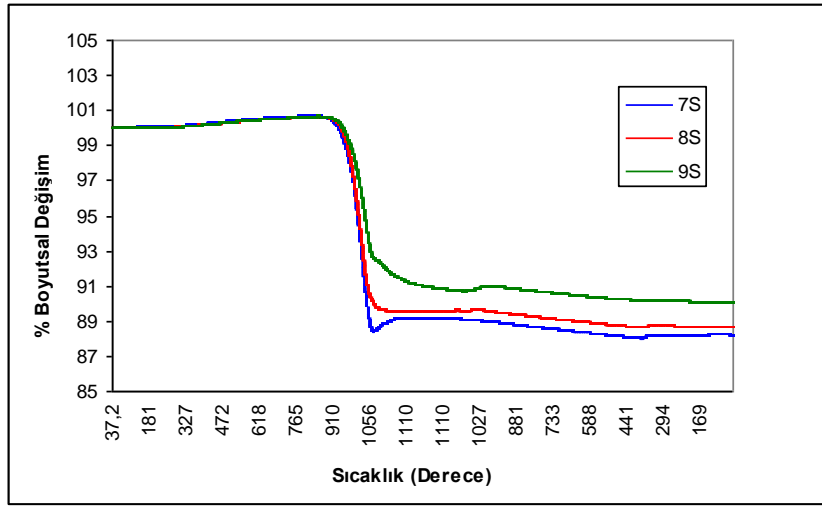


Şekil 7.27. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı, %1 ZnO içeren KNN'e ait SEM görüntüsü, (a) Plakasız, (b) %2 plakalı, (c) %6 plakalı ve (d) %2 plakalı

• %2 ZnO içeren, plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN: Plaka içermeyen ve %2 ZnO içeren KNN numunesi için ham yoğunluk %62.7'dir (Çizelge 7.10). %2 atomca ZnO ilavesinin plakasız KNN sisteminde meydana getirdiği değişiklikler yukarıda incelenmiştir. Şekil 7.28, plakasız ve plakalı %2 ZnO ilaveli KNN'in birarada gösterildiği TMA grafiğidir. Sisteme %2 atomca ZnO ilave edildiğinde, ZnO ilave edilmemiş ve %1 ZnO ilave edilmiş numunelerle aradaki fark gözlemlenmiştir. Buna göre sinterlenme başlangıç sıcaklığı ilavesiz numuneye göre yaklaşık 148°C düşmektedir. KNN için 1045°C olan sinterlenme başlangıç sıcaklığı, %1 ZnO ilaveli KNN'de 903°C, %2 ZnO ilaveli KNN'de 897°C'dir. Sinterlenme bitiş sıcaklıkları ise sırasıyla 1109°, 1064° ve 1073°C'dir. %2 ZnO ilaveli numunede katkısız sisteme göre daha erken başlayan ve 36°C kadar daha erken biten sinterlenme sırasındaki çekme miktarı çok daha az olmuştur. %2 ZnO ilaveli numunedeki çekme %10.4'tür ve ilavesiz numuneye göre daha az çekmiştir. (Çizelge 7.10) Ancak %1 ZnO içeren numuneye aralarında büyük bir çekme farkı bulunmamaktadır. Nihai yoğunluklara bakıldığında %2 ZnO içeren numunenin her iki sisteme göre de daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 7.10), nihai yoğunluk %91.2'tir. Bunun sebebi, %1 ZnO içeren numunede de belirtildiği gibi sinterlenmesinin erken bitişi ve/veya sıvı faz oluşumu sebebiyle aşırı tane büyümesinin baskınlaşmasıdır ki %2 ZnO ilavesiyle oluşabilecek sıvı faz miktarı diğer sistemlere göre daha fazladır.

Çizelge 7.10. %2 ZnO içeren KNN'de, Plakasız (7S), %2 plakalı (8S) ve %6 plakalı (9S) KNN'e ait yoğunluk çizelgesi

Numune no	% Çekme	Sint başlangıç sic. (°C)	Sint. Bitiş sic. (°C)	Ham yoğunluk (%) (boyutlardan)	Arşimet yoğunluğu (%)
7S	10.4	897	1073	62.7	91.2
8S	10.6	923	1109	62.9	94.2
9S	7.8	919	1073	63.9	88.5



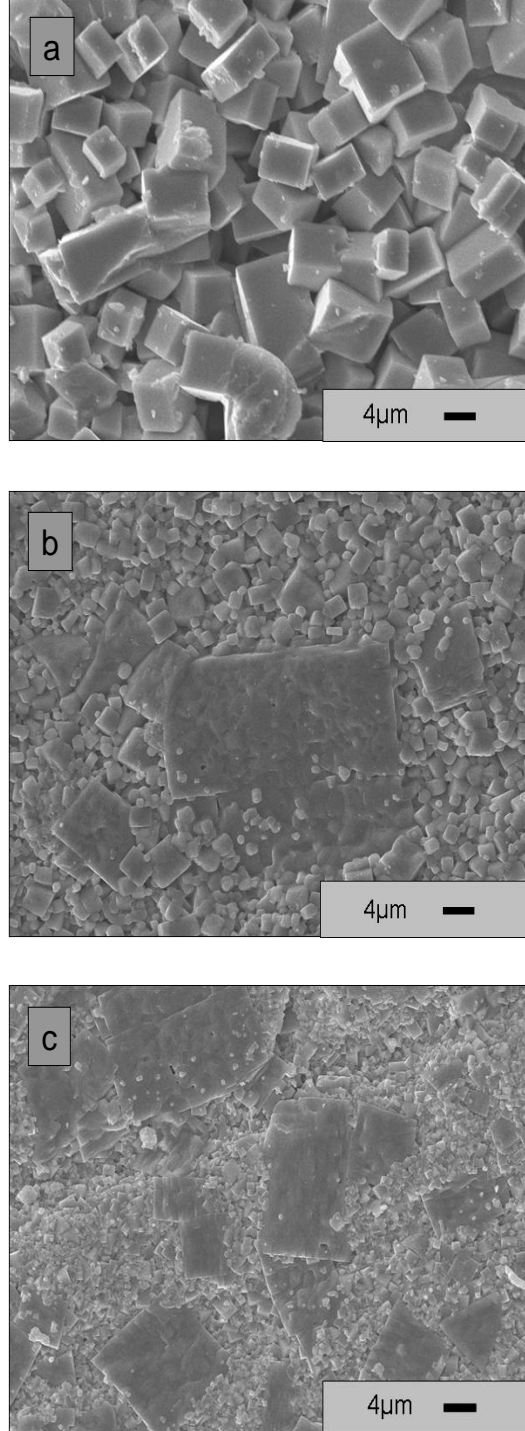
Şekil 7.28. %2 ZnO içeren, plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı KNN'e ait sıcaklık-boyutsal değişim grafiği

SEM görüntülerine bakıldığında, %2 ZnO içeren numunelerde de %1 ZnO içeren numunelerdekine benzer bir durum olduğu ve tanelerin aşırı büyüdüğü görülmektedir (Şekil 7.29). Bunun sebebi, daha önce de belirtildiği gibi oluşan sıvı faz ile sinterlenme kinetiğinin hızlanmasıdır. Tane boyutları ve yoğunluklar %1 ZnO ve %2 ZnO içeren numunelerde benzerdir. Tane boyutu %2 ZnO ilaveli KNN'de 4-10 µm aralığında değişmektedir. %2 ZnO ilaveli ve %2 plaka içeren sistemde bazı plakaların büyüdüğü gözlemlenmiştir ki bu kompozisyonun TGG için kullanılabileceğine işaret etmektedir.

Alınan bu sonuçların tümü karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır;

- 1110°C lik sinterleme sıcaklığı ZnO içeren numuneler için aşırı yüksek bir sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Çünkü porlar tane içlerine süpürülüyor ve bu nedenle kapalı por miktarı artmaktadır.
- Ancak plakalı sistemlerde sıvı faz oluşumu plakalar ve matris arasındaki stresi azaltarak nihai yoğunlukları iyileştirmektedir. Bu yolla plakaların olduğu sistemlerde sıvı faz daha yüksek yoğunluklara ulaşılmasını sağlamaktadır.
- %2 ZnO ve %2 plaka içeren KNN numunesinde saf KNN'e yakın değerlere erişmek mümkün olmuştur.

Çekirdekli tane büyümesi (TGG) süreci için gerekli olacak %90 üzeri yoğunluğa erişmek plakalı numunelerde ZnO ilavesiyle mümkün olmuş ve kısmi plaka büyümeleri gözlenmiştir.



Şekil 7.29. Plakasız, %2 plakalı ve %6 plakalı, %2 ZnO içeren KNN'e ait SEM görüntüsü, (a); Plakasız, (b); %2 plakalı, (c); %6 plakalı

7.3. Döküm Çalışmaları

Preslenerek elde edilen malzemeler ile yapılan deneylerin yanı sıra, şerit döküm yöntemi ile şekillendirilecek ürünlerle de plakaların malzeme içerisinde yönlendirilmesi sağlanarak, yönlü mikroyapıya sahip KNN sisteminin eüertilmesi incelenmiştir. Şerit döküm yöntemi, hassas bir proses olmakla birlikte, her malzeme için parametreler değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda, pek çok döküm sistemi, KNN malzemesi için denenmiştir. Yapılan çalışmalarda hedeflenen döküm, altlığa yapışmayan, bağlayıcı ve plastikleştirici gibi katkı malzemeleri uzaklaştırıldığında şerit yapısını koruyabilen, yüksek miktarda toz oranına sahip, düzgün yüzeyli, homojen olmalıdır. Yapılan dökümlerde, dağıtıcı ortam olarak alkol sistemi kullanılmıştır, zaten KNN sisteminin neme hassas olduğu ve suyu sevmediği bilinmektedir. Dağıtıcı ortamda etanol ve etil metil keton karışımı kullanılmıştır. Kullanılan bağlayıcı ve plastikleştiriciler de dağıtıcı ortam ile uyumlu olacak şekilde seçilmiştir. Bağlayıcı olarak PVB (polyvinilbutiral) kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak ise PEG (polietilenglikol) kullanılmıştır ve az miktarda DBP (dibütilfitalat) eklenmiştir. Yapılan birçok denemede, yapışma, dağılma, dalgalanma ile karşılaşmış ve en iyi sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

Kullanılan MEK/EtOH oranı hacimce %50 olarak belirlenmiştir, bu oran genelde kullanılan bir alkol ortamıdır. Kullanılan tozu dağıtabilecek dağıtıcı miktarı, literatürde buna ilişkin bir bilgi olmaması sebebi ile yavaş yavaş artırılarak bulunmuştur. Yapılan ilk denemelerde dökümde fazlaca çatlama ve tozun dağıldığı görülmüştür, bu sebeple bağlayıcı miktarı artırılarak tozların birbirini tutması amaçlanmıştır. Ayrıca PVB nin farklı polimer zincirlerine sahip olanları denenmiş ve hanginin bizim sistemimiz için daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Butvar (B-76), kullanılacak PVB olarak seçilmiştir. Daha sonraki denemelerde tozun dökümde sabit kalmasına rağmen, kırılmalar olduğu görülmüştür. Bu kırılmaların sebebi şeridin plastikliğinin artması olarak belirlenmiş ve DBP oranı artırılmıştır. DBP oranı artırıldığında şerit altlığa yapışmış ve çıkarılamamıştır. Bu sebeple DBP oranı tekrar azaltılarak PEG oranı artırılmıştır. Elde edilen dökümün bağlayıcı ve plastikleştirici gibi katkıları

uzaklaştırmak için bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Bunu uygulamak için öncelikle TG/DTA kullanılarak bağlayıcı giderme sıcaklıkları belirlenmiştir. Elde edilen döküm fırında belirlenen sıcaklıklarda bekletilerek bağlayıcıdan arındırılmıştır. Bunun sonucunda hala kendini tutan bir döküm şeridi olduğu görülmüştür.

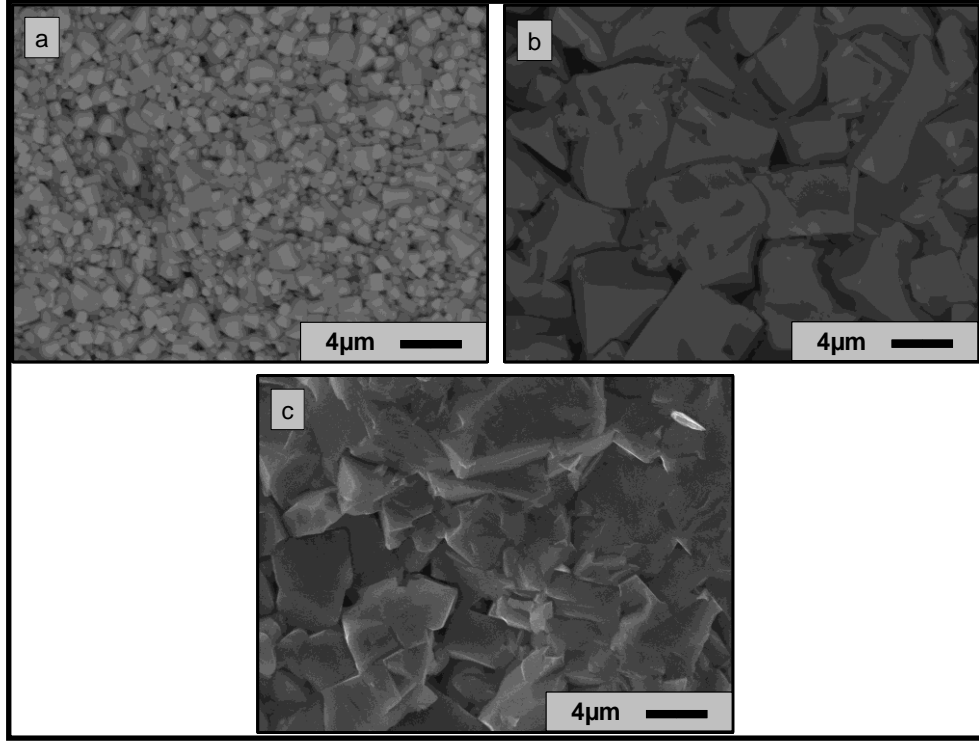
Yapılan döküm denemelerine ait ayrıntılar Çizelge 7.11’de sunulmaktadır. İlk dökümde (Çizelge 7.11’de deneme 1) yüksek toz miktarı ve az miktarda bağlayıcı olduğu için bağlayıcı tozu bir arada tutamamış ve döküm kuruduktan sonra ince toz tabakası halinde cam altlığa yapışmıştır. Plastikleştirici ve bağlayıcı oranı arttırıldığı halde yeterli gelmemiş ve ikinci kompozisyon da istenilen özellikte bir döküm oluşturamamıştır. Yüzey özelliklerinin kötü olması, bağlayıcı ile çözülebilecek bir sorun olduğu için bağlayıcı miktarı arttırılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda atritör değirmen kullanılarak toz tane boyutu ~1-2 μm ’den ~150 nm civarına indirildiği ve tam olarak istenilen döküm sonucuna ulaşamadığı için tamamen farklı bir kompozisyon denemesi yapılmış ve başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Ancak aynı kompozisyon tekrar edildiğinde aynı başarılı sonuç alınamamış ve bu kompozisyon üzerinden çalışmalara devam edilmiştir. Çevre koşulları (rutubet oranı, oda sıcaklığı vb.) dahil en küçük değişimin döküm sonucunu etkilemesi, KNN ile yapılan çalışmaların oldukça hassas olduğunu ve toz fiziksel veya kimyasal özelliklerinde yapılan küçük değişimler için dahi döküm kompozisyonunda bazı modifikasyonlar yapılması gerekeceğini göstermiştir. Seçilen 15 nolu deneme en kararlı döküm sonucunu bize vermiştir. Altlıktan kolayca kalkması ve yüzey özelliklerinin oldukça iyi olması sebebiyle elde edilen en iyi sonuçtur. Ayrıca kesme sırasında kırılma, kopma gibi problemler yaşanmamış ve tekrar edilebilir olduğu görülmüştür. KNN malzemesi için kullanılacak en uygun döküm kompozisyonu olduğuna karar verilmiştir. Bu kompozisyon kullanılarak, 1) Saf KNN, 2) %1 ZnO ilaveli KNN ve 3) % 2 ZnO ilaveli KNN şeklinde üç farklı toz kompozisyonunda döküm yapılarak, numuneler hazırlanmıştır.

Numunelerin yoğunlukları ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelenerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Arşimet yöntemi ile elde edilen teorik yoğunluklar, saf KNN numunesi için teorik yoğunluğun %90’ı, %1 ZnO-KNN

numunesi için %94.2, %2 ZnO-KNN numunesi için ise %95.5 olarak bulunmuştur. Bu numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.30'da gösterilmektedir. Şekil 7.30 (a), saf KNN numunesine ait görüntüdür ve yoğunlaşmanın tam sağlanamadığı, taneler arasında çok fazla por bulunduğu görülmektedir. Tane boyutu yaklaşık 1-1.5 μ m civarındadır. Şekil 7.30 (b) ise %1 ZnO içeren KNN numunesine ait görüntüdür. Tane boyutu ve yoğunlaşmanın saf KNN numunesine göre çok daha farklı olduğu açıkça görülmektedir. Taneler arasında çok fazla por bulunmamakla birlikte, tanelerin yaklaşık 3-4 μ m lik boyutlara ulaştığı görülmektedir. Oluşan bu tane büyümesi ve yoğunluk artışının sebebinin ZnO eklemesiyle oluşan sıvı faz olabileceği daha önceki çalışmalarımızda ve Sahn Nahm'ın makalesinde belirtilmektedir. Bunu incelemek için %1 ZnO içeren numuneden EDX verileri alınmıştır (Şekil 7.31). Şekil 7.30 (c)'de ise %2 ZnO içeren KNN numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü bulunmaktadır. Numunede hala bir miktar por bulunduğu, ancak taneler arası etkileşimin diğer numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Tane boyutunda %1 ZnO içeren numuneye göre dikkat çekici bir farklılık gözlemlenmemektedir.

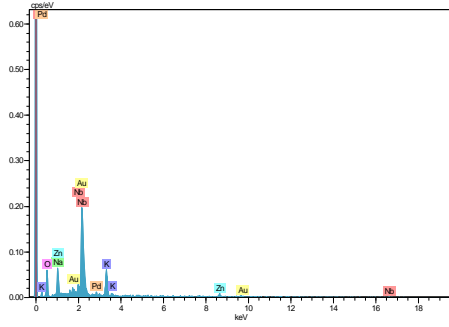
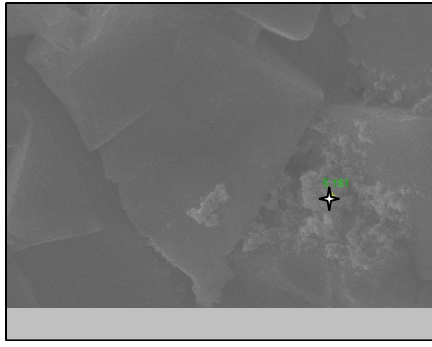
Çizelge 7.11. Şerit döküm kompozisyon çalışmaları

Deneme No	Toz (Hacimce %)	Dağıtıcı (STTP) (Hacimce %)	Bağlayıcı (PVB) (Hacimce %)	Plastikleştirici (PEG) (Hacimce %)	Plastikleştirici (DBP) (Hacimce %)	Sonuçlar ve Yorumlar
1	86	2.4	6.6	5		Altlığa yapıştı
2	77	3	11.4	8.6		Yapışma yok. Yüzey iyi değil.
3	72.9	2.6	16.3	8.2		Döküm 2'ye benzer özellikte.Esneklik az. Plastikliği artırılabilir.
4	69.9	3.8	15	11.3		Farklı kompozisyon denemesi yapıldı. Atritör kullanıldı. Yapışma yok. Esneklik iyi. Yırtılma yok
4-2						Dördüncü kompozisyon ile aynı olmasına rağmen aşırı kırılğan oldu.
5	57.2	3.9	24	14.9		Kırılğanlığı önlemek için plastiklik ve bağlayıcı miktarı artırıldı. Hala kırılğanlık görüldü.
6	50	2.7	31.4	15.9		Dökümde parçalanmalar var. Plastiklik fazla.
7	41.3	2.4	43.3	13		Döküm kalitesi iyi ancak bağlayıcı uzaklaştırma işleminden sonra tozların birbirlerini tutabilmesi için bağlayıcı miktarının azaltılması gerekmektedir
8	42.3	2.4	35.3	20		Döküm yapışmadı ve yüzey özellikleri iyi, ancak plastikleştirici ve bağlayıcının hala biraz azaltılması gerekiyor
9	48.9	2.8	30.9	11.2	6.2	DBP eklendi, altlığa yapışma görüldü
10	42	2.3	35	9.3	11.2	DBP artınca yapışma arttı
11	47.7	2.7	33.2	10.5	5.9	Yapışma yok Toz miktarının artırılması için 13 nolu döküm yapıldı
12	45.5	2.6	33.5	10.1	8.3	Platikliği fazla. 11 nolu döküm ile eş zamanlı yapıldı ve 11 nolu kompozisyon üzerinden devam edildi.
13	53.3	2.9	29.3	9.2	5.3	Toz miktarı artırıldığı için STTP miktarı artırıldı. Esneklik az.
14	53.6	2.4	29.3	9.4	5.3	Yapışma yok. Kabarcıklar var. Deformasyon var
15	47.3	3.7	34.8	11.2	3	Yapışma yok Esneklik ve plastiklik iyi

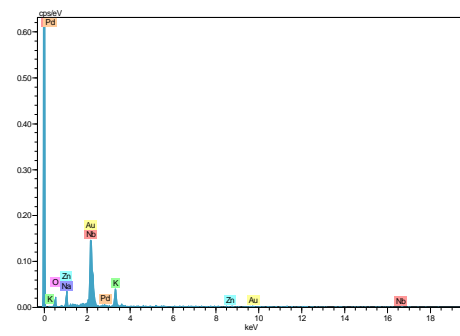
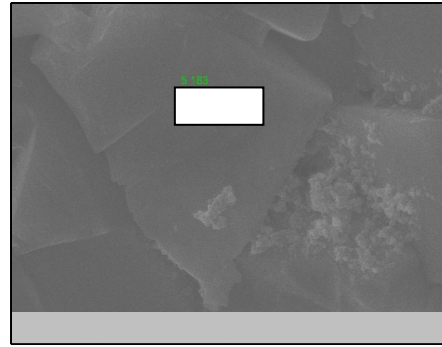


Şekil 7.30. 1100°C’de 1 saat sinterlenen numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri
a) Saf KNN, b) %1 ZnO katkılı KNN, c) %2 ZnO katkılı KNN

%1 ZnO ilave edilmiş KNN numunesine yapılan EDX analizinde farklı iki bölge seçilerek sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 7.31). Yapılan ilk analizde taneler arasında bulunan faz incelenmiştir. Bu fazın ZnO’ca zengin olduğu, diğer atomların ise yüzde olarak az olduğu belirlenmiştir. Yapılan ikinci analiz ise belirgin bir tane üzerinden alınmıştır ve ZnO’in oldukça az olduğu görülmüştür. Bu durum da, ZnO’in tane yapısına girmektense sıvı bir faz oluşturduğu ve tane aralarında kaldığı düşüncesini güçlendirmektedir.



Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	4.10	4.46	6.38
Potassium	K-series	9.94	10.81	9.09
Zinc	K-series	4.03	4.38	2.20
Niobium	L-series	44.74	48.66	17.22
Oxygen	K-series	29.13	31.68	65.11
Total:		91.93	100.00	100.00



Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	7.62	8.98	14.16
Potassium	K-series	8.61	10.14	9.40
Zinc	K-series	0.92	1.08	0.60
Niobium	L-series	47.52	55.96	21.83
Oxygen	K-series	20.24	23.84	54.01
Total:		84.91	100.00	100.00

Şekil 7.31. 1100°C’de 1 saat sinterlenen %1 ZnO katkılı KNN numunesine ait EDX analizi.

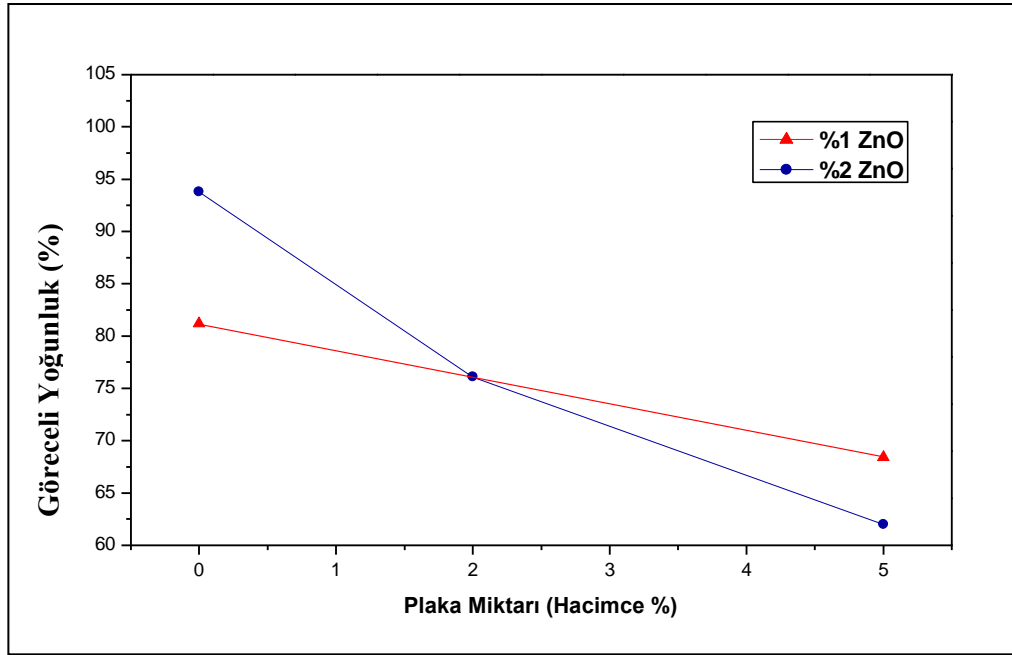
7.4. Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Malzemesinin Elde Edilmesi

Molce %1 ve %2 ZnO içeren numuneler 1000°C’de sinterlendiğinde, yönlendirilmiş plaka miktarı arttıkça yoğunluğun azaldığı görülmektedir (Şekil 7.32). Burada ZnO içermeyen KNN ile sinterleme yapılmamıştır. Çünkü, plaka miktarının sinterlemeyi kötü yönde etkilediği önceki çalışmalardan bilinmektedir. 1000°C gibi bir sıcaklıkta, saf KNN malzemesinin sinterlenmesi için zaten düşük bir sıcaklıktır. Grafikten de 1000°C sıcaklığının ZnO ilavesi ile bile sinterlenme için düşük bir sıcaklık olduğu görülmektedir. Eklenen plaka miktarının artması ile düşük olan yoğunluk 3-5PL-1000-2 numunesinde %62 gibi çok düşük değerlere kadar düşmüştür. En yüksek değer ise 3-NPL-1000-2 numunesinde %93.8 olarak ölçülmüştür. Bu numuneye ait XRD grafiği incelendiğinde yönlendirilmiş plaka miktarı arttıkça bir miktar yönlenme gözlenirse de bu yönlenme baskın hale gelmemektedir (Şekil 7.33). 1050°C’de sinterlenen numunelerde ise farklı bir durum görülmektedir (Şekil 7.33). %2 plaka ilavesi ile yoğunluğun yüksek olduğu, hatta plakasız numune yoğunluklarını bile aştığı görülmektedir. Ancak sadece 2-2PL-1050-2 numunesinde yoğunluk beklenenden daha düşük bir değer göstermektedir. Bu deney tekrar edilmiş ancak sonuç yoğunluk benzer olmuştur. İlk deneyde %85 olan teorik yoğunluk ikinci deneyde %83 olarak ölçülmüştür. Bu durumda, diğer iki numune, yani 1-2PL-1050-2 ve 3-2PL-1050-2 numuneleri de tekrar sinterlenerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu durumda 1-2PL-1050-2 numunesinin yoğunluğu %91.5’ten %87.7 değerine düşmüştür. Bu değer, %90.8 yoğunluğa sahip plakasız 1-NPL-1050-2 numunesine göre daha düşük bir değerdir. Ancak 3-2PL-1050-2 numunesinde yoğunluk bir önceki deneyle benzerlik göstermiştir. İlk deneyde %95.7 olan yoğunluk, ikinci deneyde %92.4 olmuştur. 3-2PL-1050-2 numunesinin diğer numunelerden farkı ise SEM ve XRD analizlerinin sonucunda görülmektedir. Şekil 7.34’de 3-2PL numunesinde [001] ve [100] piklerinde gözle görülür bir artış olmaktadır. Bu durum da, mikroyapı içerisinde yönlenme olduğuna dair bir işarettir. Yönlenmenin ne kadar olduğu Lotgering Metodu ile hesaplanmıştır. Buna göre 3-2PL-1050-2 numunesinde 20-60 dereceler arası değerler hesaplandığında %90’lık bir yönlenme mevcuttur.

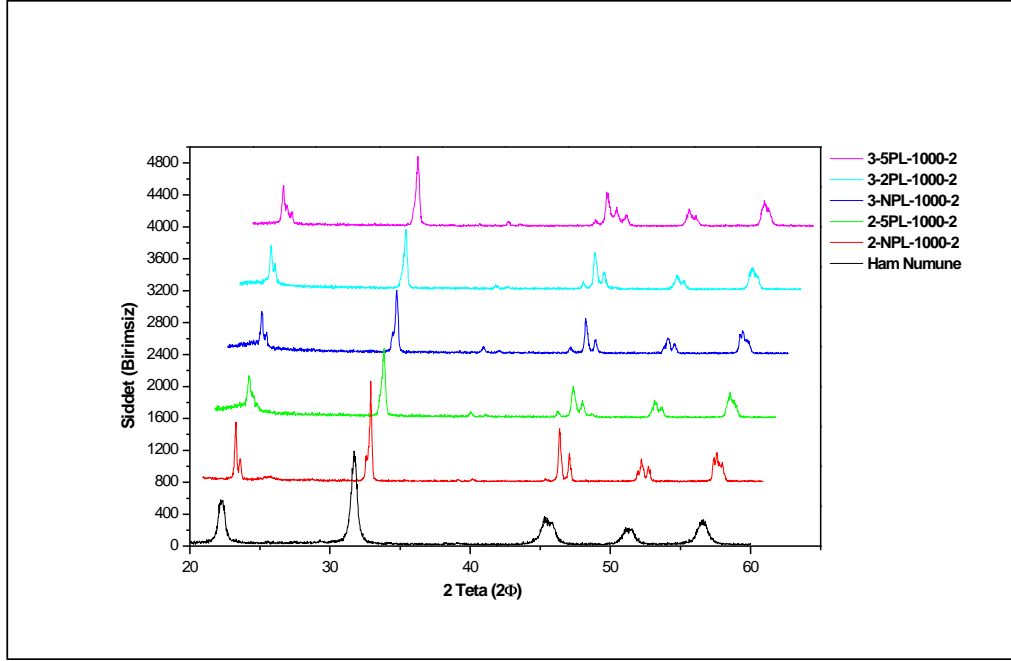
SEM görüntüleri de mikroyapıdaki yönlenmeyi göstermektedir. 1100°C'de sinterlenen numunelerde ise her ne kadar 3-2PL numunesinde yoğunluk hala yüksek olsa da , bir düşüş olduğu görülmektedir (Şekil 7.34). 1050°C'de %96'ya yakın olan teorik yoğunluk, 1100°C'de %87'lere kadar düşmektedir. Plaka miktarı ile düşen yoğunluk değerleri %5 plakalı ZnO içermeyen numunede artış göstermiştir. XRD analizleri incelendiğinde de, belirli bir miktar yönlenme, bu numunede de görülmektedir. Ancak 3-2PL-1050-2 numunesi kadar yüksek dereceli değildir ve SEM görüntüleri de bunu desteklemektedir. 3-2PL-1100 numunesinde yoğunlukta bir artış meydana gelmekte, ancak 1100°C'de sinterlenen diğer numunelerde yoğunluk azalmaktadır. Bu durum yine 3-2PL numunesinde yönlenmenin olduğuna işaret etmektedir. Ancak yönlenme derecesi, 1050°C'de sinterlenen numunede yaklaşık %90 iken, 1100°C'de sinterlenen 3-2PL numunesinde %85 civarındadır. Yani yönlenme sıcaklık artışı ile düşüş göstermektedir. Yönlenme miktarının artırılması için 1050°C olan sinterlenme sıcaklığının 25°C üzerinde ve altında iki sinterleme deneyi daha yapılmıştır. Ancak yoğunluklar 1025°C'de sinterlenen 3-2PL numunesi için %81.6 iken, 1075°C'de sinterlenen 3-2PL numunesi için %89 değerine düşmüştür. Bunun yanında yönlenme dereceleri de 1025°C'de sinterlenen 3-2PL numunesi için %82 iken, 1075°C'de sinterlenen 3-2PL numunesi için %89.8 olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar yönlenme derecesi 1075°C'de sinterlenen numune için çok fazla düşüş göstermese de, yoğunluğun 1050°C'de sinterlenen numune için daha yüksek olması, önemli bir parametredir. Bu değerler ele alınarak yönlenmenin en fazla görüldüğü sıcaklık 1050°C olarak belirlenmiştir.

KNN malzemesinde yönlenme mekanizması, kullanılan NaNbO_3 plakalarının içerisine $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ matris malzemesindeki iyonların difuz etmesi ile birlikte plakaların büyümesi şeklinde olmaktadır. Bu durum taramalı elektron mikroskopunda yapılan haritalama yöntemi ile de belirlenmiştir. Şekil 7.35 (a)'da, ham numunedeki plakada K^+ iyonu bulunmazken, 1050°C'de 2 saat sinterlenen numunede, K^+ iyonları plaka içerisine difuz ederek homojen bir yapı oluşturmuştur.

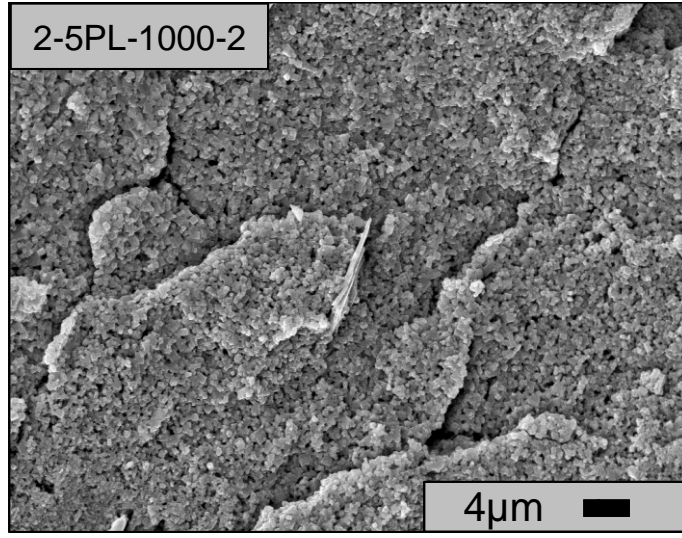
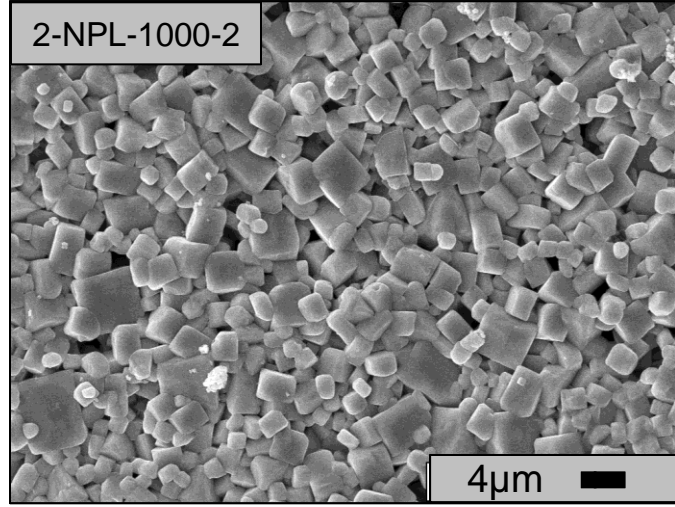
Ayrıca yönlenme ve sinterlenme süreçlerinde etkili diğer bir malzeme de katkı olarak kullanılan ZnO'tir. ZnO malzemesinin yönlenme ve sinterlenme sırasında oynadığı rolün sıvı faz oluşturması olduğu düşünülmektedir. Bu daha önce de belirtilmiş ancak kesin bir yargıya varılamamıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile yapının ödeşitli yerlerine yapılan EDX analizi sonucunda, tanelerin arasında kalan bazı bölgelerde Zn miktarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.36). Bu durum da, yapıda sıvı faz meydana geldiğinin bir göstergesidir. Ancak daha kesin sonuçlar için bu konuda araştırmalar sürdürülecektir.



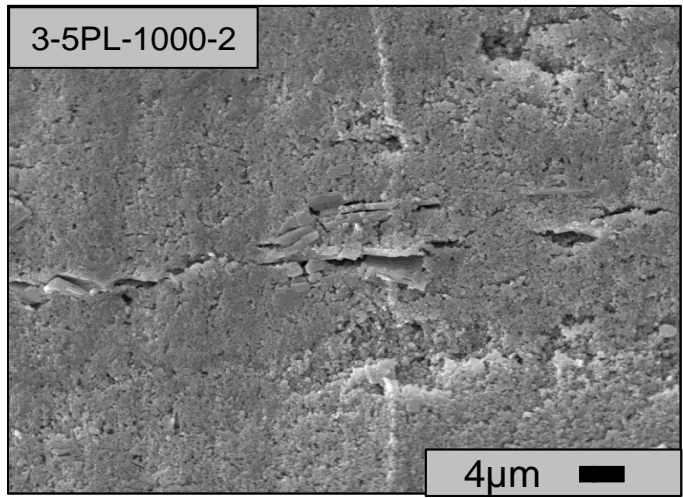
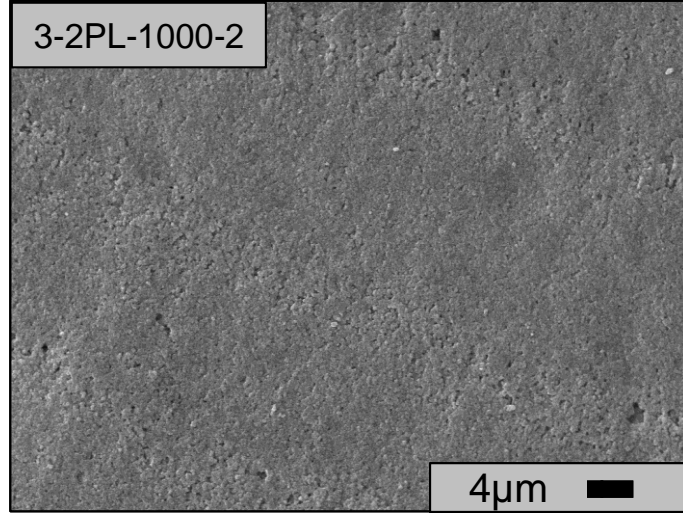
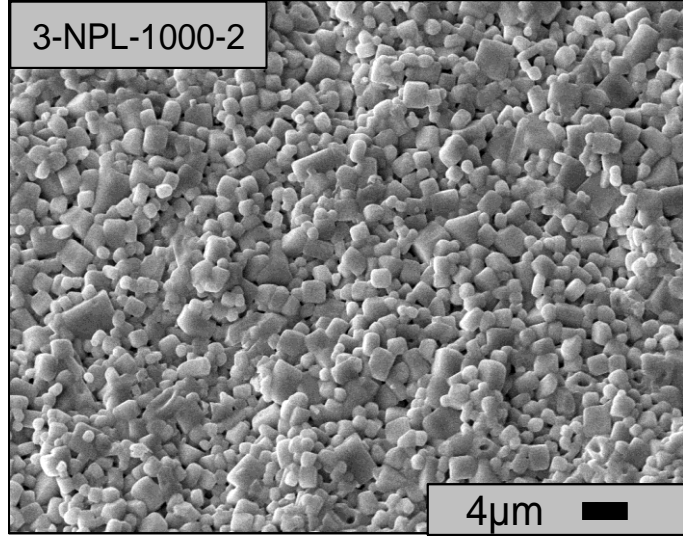
Şekil 7.32 1000°C'de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değışim grafiğı



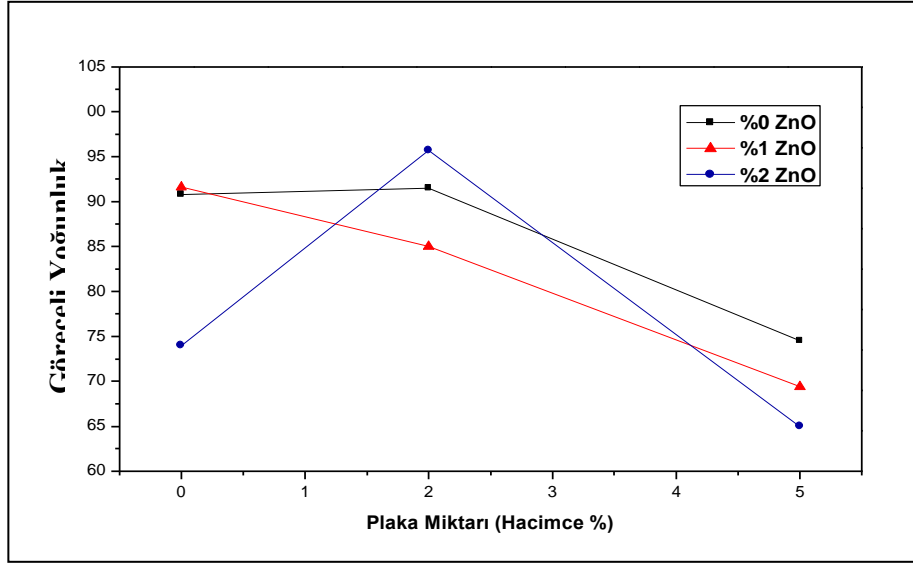
Şekil 7.33. 1000°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği



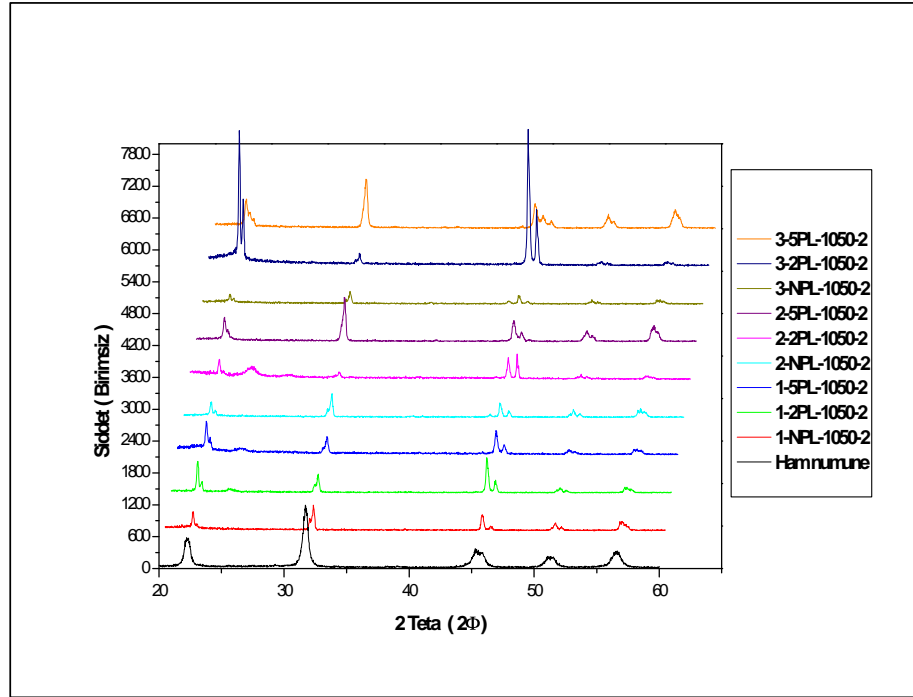
Şekil 7.34. 1000°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri



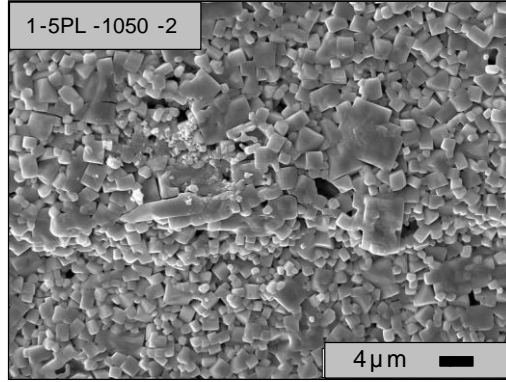
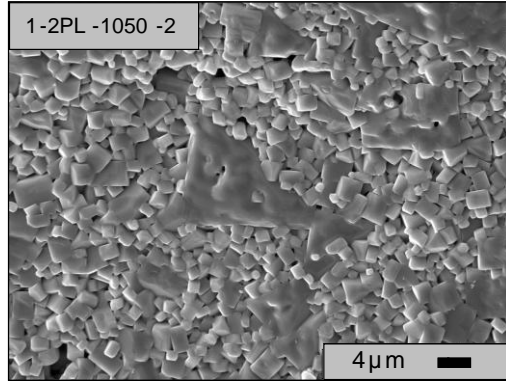
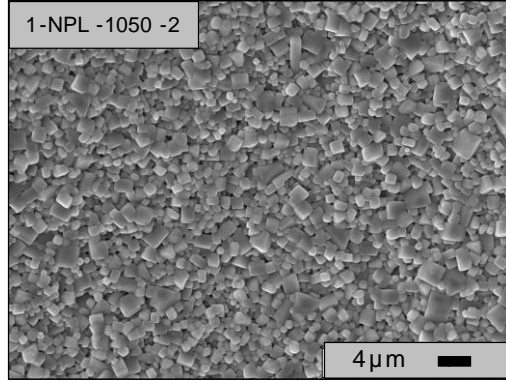
Şekil 7.34. 1000°C'de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri (Devam)



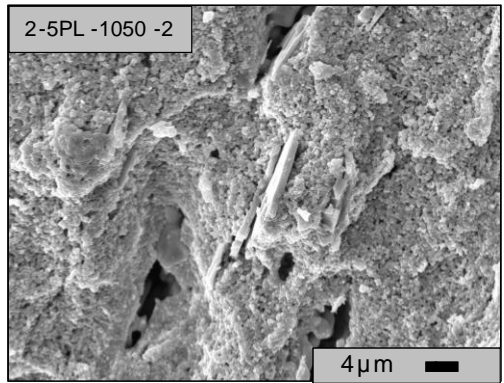
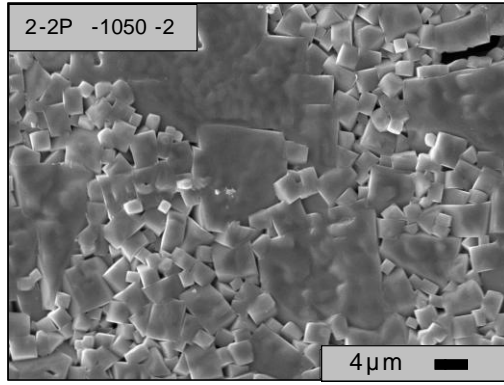
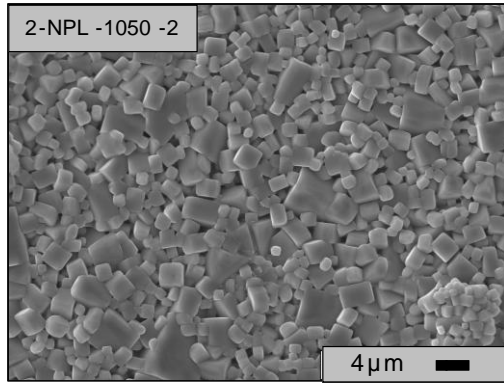
Şekil 7.35. 1050°C’de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değişim grafiği



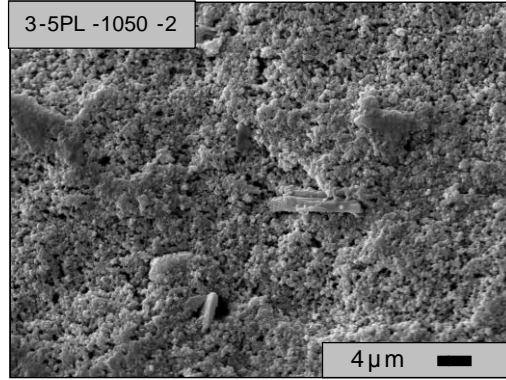
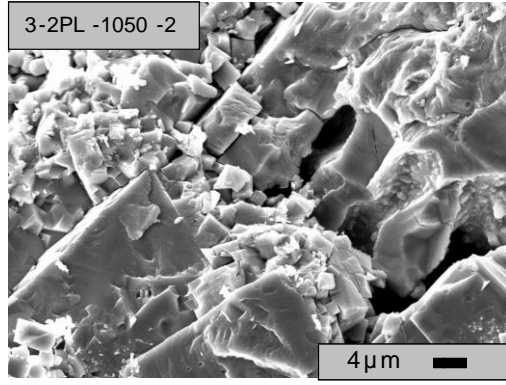
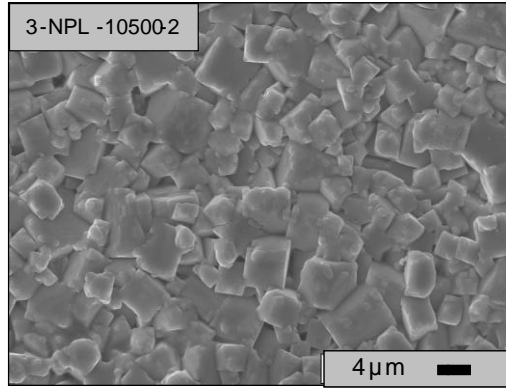
Şekil 7.36. 1050°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği



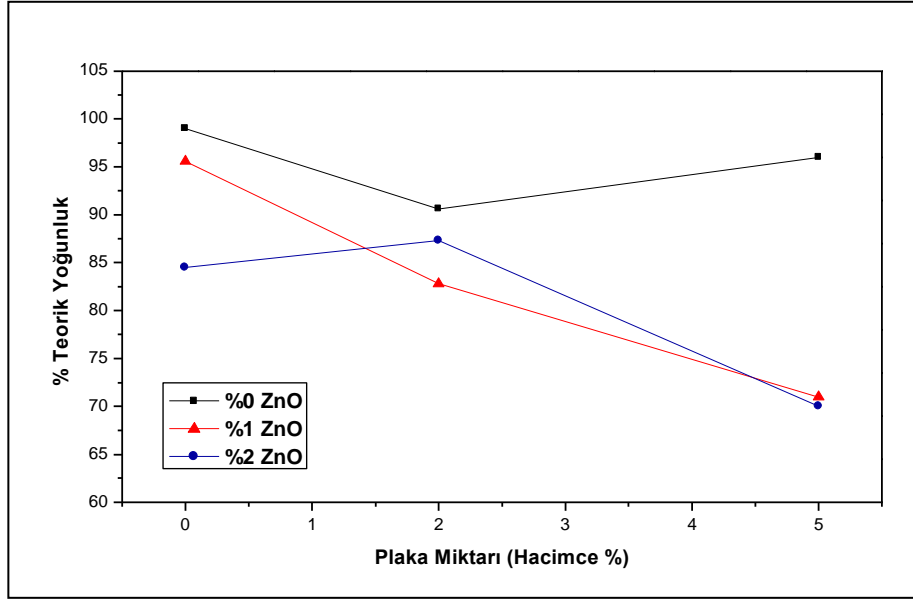
Şekil 7.37. 1050°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri



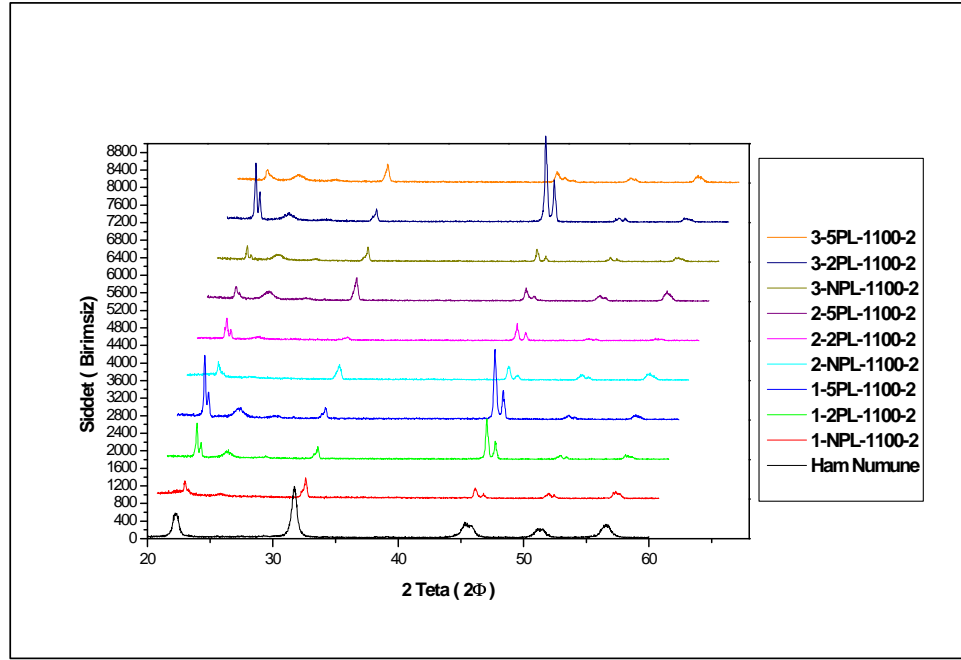
Şekil 7.37. 1050°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri (Devam)



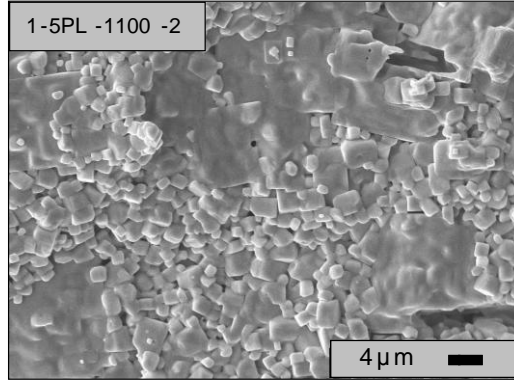
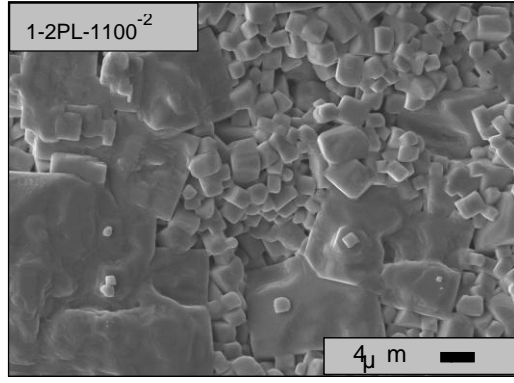
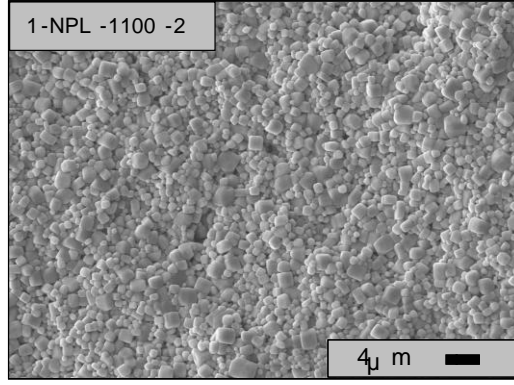
Şekil 7.37. 1050°C'de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri (Devam)



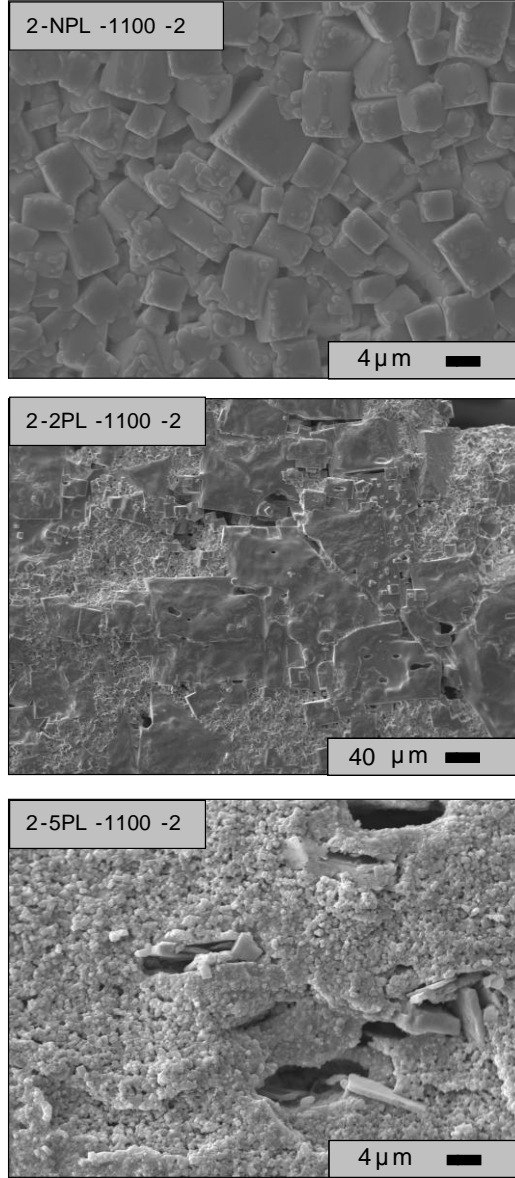
Şekil 7.38. 1100°C’de sinterlenmiş numunelere ait plaka miktarı ile yoğunluk değişim grafiği



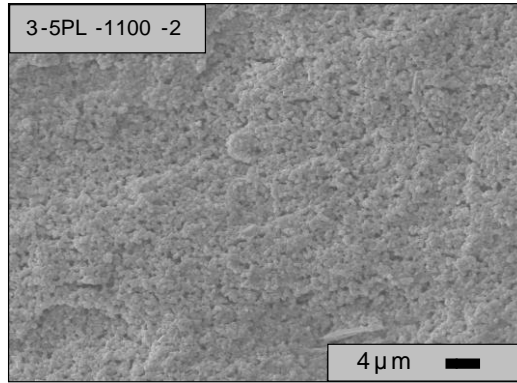
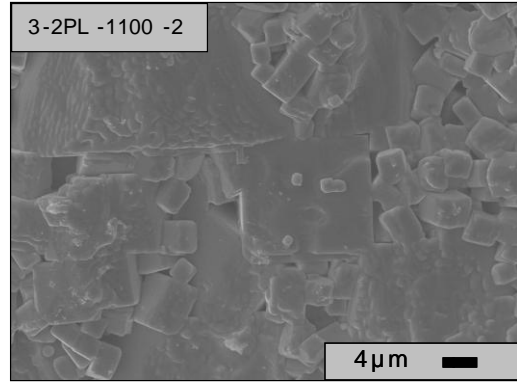
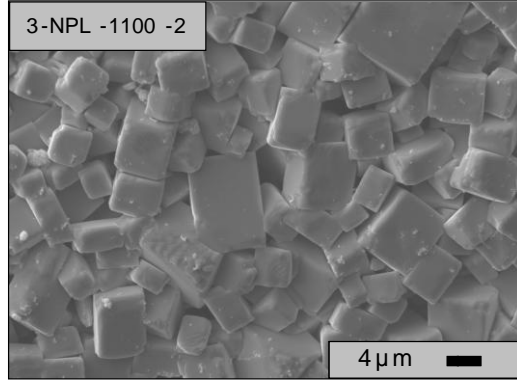
Şekil 7.39. 1100°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait XRD grafiği



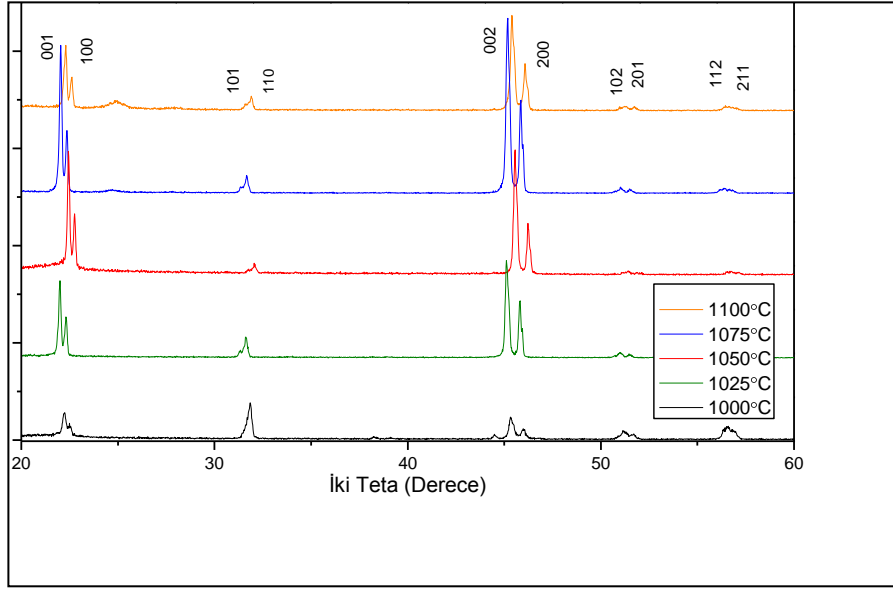
Şekil 7.40. 1100°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri



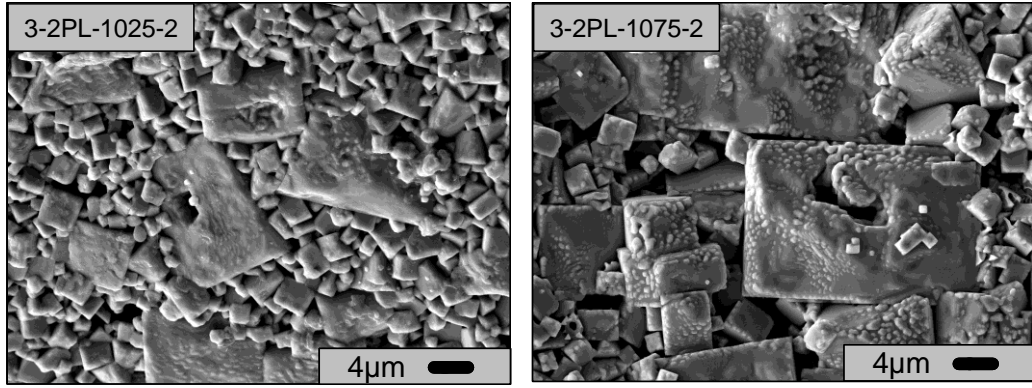
Şekil 7.40. 1100°C’de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri (Devam)



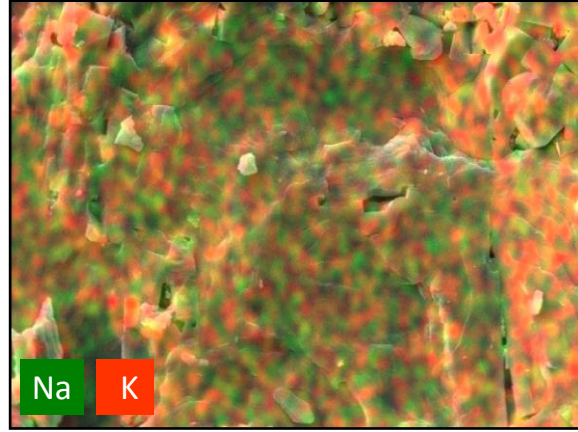
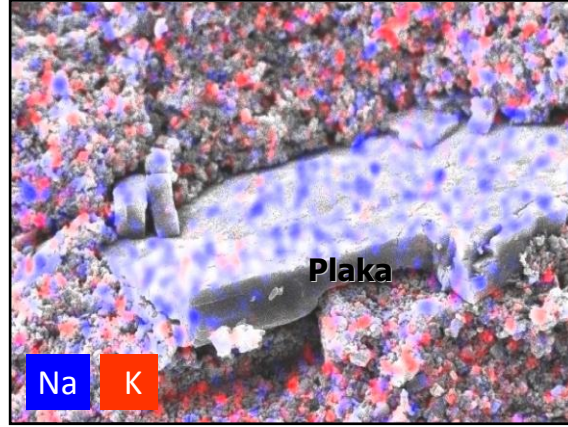
Şekil 7.40. 1100°C'de 2 saat sinterlenen KNN numunelerine ait SEM görüntüleri (Devam)



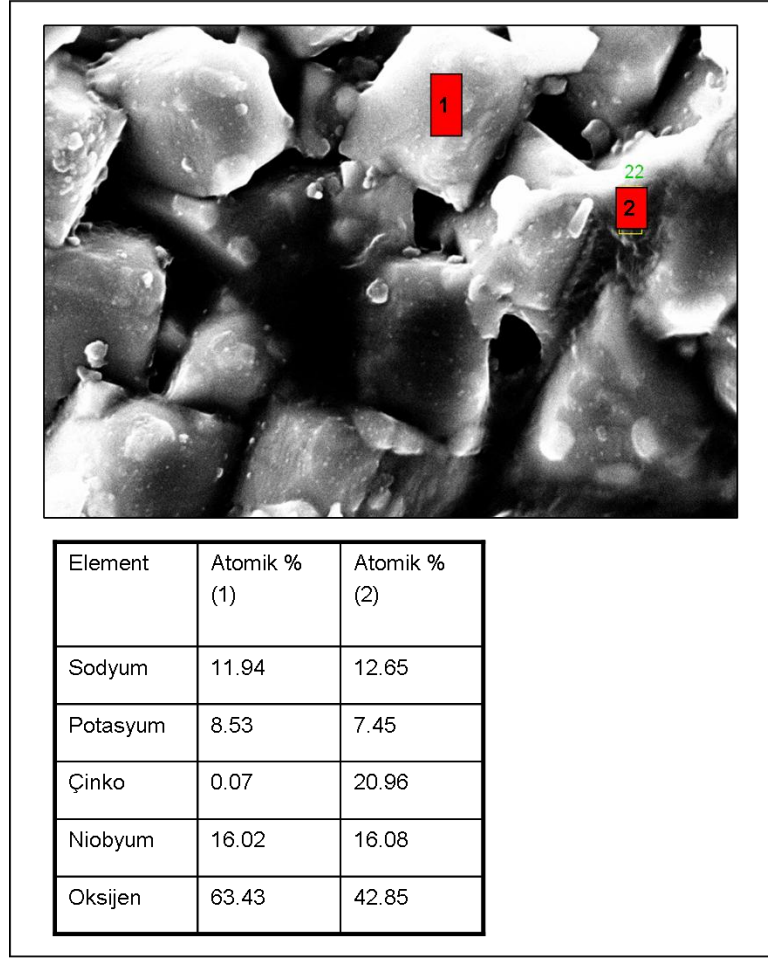
Şekil 7.41. Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen %2ZnO-%2PL numunelerine ait XRD grafiği



Şekil 7.42. 1025 ve 1075°C'lerde 2 saat sinterlenen %2ZnO-%2PL numunelerine ait SEM görüntüleri



Şekil 7.43. 3-2PL numunesine ait (a) Sinterlenme öncesi, (b) 1050°C'de 2 saat sinterleme sonrası, K^+ iyonlarının yapıya difüzyonunu gösteren haritalama görüntüleri



Şekil 7.44. 3-NPL-1050-2 numunesinde, ZnO'nin malzemenin yapı içerisinde dağılımını gösteren EDX analizi görüntüsü ve sonucu

8. GENEL DEĞERLENDİRME

KNN sisteminin sinterlenme ile mikroyapı değişimi, (sinterlenme zamanı, süresi, yoğunluk değişimi ve tane boyutu değişimi), ZnO ilavesinin mikroyapıya etkisinin yanısıra plakaların da saf KNN sistemine etkisi incelenmiştir. Bu yolla,

- i) KNN sisteminin sinterlenme süreci
- ii) Plakalı KNN sisteminin sinterlenme süreci ve mikroyapısı
- iii) ZnO ilaveli KNN sisteminin sinterlenme süreci ve mikroyapısı

belirlenmiştir. Bunların yanısıra, plakaların da saf KNN sistemine etkisi incelenmiştir. Bu yolla,

- iv) KNN sisteminin sinterlenme süreci
- v) Plakalı KNN sisteminin sinterlenme süreci ve mikroyapısı
- vi) ZnO ilaveli KNN sisteminin sinterlenme süreci ve mikroyapısı

belirlenmiştir. Bu elde edilen veriler özellikle ZnO ve/veya plaka ilavesinin KNN sisteminin sinterlenmesine etkisi konusunda şu ana kadar literatürdeki mevcut makalelerle karşılaştırıldığında en ayrıntılı çalışma özelliğini taşımaktadır. Şerit döküm çalışmaları yapılarak, KNN malzemesi için kullanılacak en uygun kompozisyon belirlenmiştir. Yapılan döküm çalışmalarında elde edilen şerit kompozisyonu kullanılarak KNN seramiği elde edilmiştir. ZnO katkılı KNN malzemesinin yönlenmiş mikroyapıya sahip olması için gereken süreç koşulları belirlenmiş ve sonuçta yönlenmiş mikroyapıya sahip KNN seramiği elde edilmiştir. Kısaca özetlenecek olursa, yapılan çalışmaların önemi şu şekildedir;

- KNN sisteminin elde edilmesi laboratuvarlarımızda ilk kez gerçekleştirilmiştir.
- KNN sisteminde ZnO ilavesinin sinterleme davranışına etkileri belirlenmiştir.
- NaNbO₃ plaka ilaveli ve ZnO katkılı KNN sisteminin davranışı görülmüştür.
- KNN ve ZnO katkılı KNN sisteminde yönlenmiş mikroyapı gelişimi sağlanmıştır.

9. KONUYLA İLGİLİ GELECEKTE YAPILACAK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

- Her ne kadar yönlenme elde edilmiş ise de, yönlenme miktarının ve yoğunluğun artırılması için farklı sinterleme süreleri gibi deneysel çalışmalar yapılabilir.
- Sinterleme sırasında gelişen KNN yapısında ZnO'in oynadığı rol araştırılmalıdır. Bunun için geçirimli elektron mikroskobu ile araştırmalar yapılabilir.
- Elde edilen yönlenmiş mikroyapıya sahip KNN seramiklerinin elektriksel özellikleri ölçülmelidir.
- KNN malzemesine farklı ilaveler ekleyerek, malzeme üzerindeki etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] A. J. Moulson ve J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman & Hall, London, UK, 1993
- [2] Abraham, T., “Electronics and environmental applications push overall use of advanced ceramics,” *Ceramic Industry*, 84-88, Eylül 1997
- [3] Mitchell, B.S., *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*, Wiley Interscience, 2004
- [4] Anonim, <http://www.piezoceramics.net/piezoelectricproperties.htm>
- [5] Anonim, <http://www.piezoelectrics.net/piezoelectrichistory.htm>
- [6] Anonim, <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>
- [7] Jaffe, B., Cook, W.R. ve Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic, Newyork, 1971
- [8] Uchino, K., “Ferroelectric Devices”, Marcel Decker, Inc., New york, 2000
- [9] Wanders, J.W., “Piezoelectric Ceramics, Properties and Applications”, *Philips Components*, Eindhoven, The Netherlands, 1991
- [10] Haertling, G., “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797-818, 1999
- [11] Park, S.E. ve Shrout, T. R., “Characteristics of Relaxor-based Piezoelectric Single Crystals for Ultrasonic Transducers”, *IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency Control*, **44**, 1140-1147, 1997
- [12] Yamashita, Y., Hosono, Y., Harada, K. ve Yasuda, N., “Present and Future of Piezoelectric Single Crystals and the Importance of B-Site Cations for High Piezoelectric Response”, *IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **49**, 184-192, 2002

- [13] Yin, J., Jiang, B., Cao, W., “Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.45\text{PbTiO}_3$ Single Crystal with Designed Multidomains”, *IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **47**, 285-291, 2000
- [14] Pecht, M., Fukuda, Y. ve Rajagopal, S., “The Impact of Lead-free Legislation Exemptions on the Electronic Industry”, *IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **49**, 184-192, 2002
- [15] Ferris, R. ve Zhang, H. EIA Special Report Update on China’s Draft Regulation to Eliminate Certain Chemical Substances in Electronic Products, 2000
- [16] Hagh, N.M., “Lead-free Piezoelectric Ceramics and Transducers in Potassium Sodium Niobate-Solid Solution system”, Doktora Tezi, Ocak 2007
- [17] Nagata, H., Chikoshi, N., Takenaka, T., “Ferroelectric Properties of Bismuth-Layered Structure Compound $\text{Sr}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5497-5499, 1999
- [18] Suzuki, M., Nagata, H., Ohara, J., Funakubo, H. ve Takenaka, “ $\text{Bi}_{3-x}\text{M}_x\text{TiTaO}_9$ (M=La or Nd)” Ceramics with High Mechanical Quality Factor Q_m ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6090-6093, 2003
- [19] Sawada, T., Ando, A., Sakabe, Y., Damjanovic, D. ve Seter, N., “Properties of Elastic Anomaly in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -Based Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6094-6098, 2003

- [20] Smolenski, G.A., Isupov, V.A., Agranovskaya, A.I. ve Krainik, N.N., “New Ferroelectrics of Complex Compositions IV”, *Sov. Phys. Solid State*, **2** [11], 2651-2654, 1961.
- [21] Nagata, H., Yoshida, M., Makiuchi, Y. ve Takenaka, T., “Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary”, *Jpn. J. Appl. Phy.*, **42**, 7401-7403, 2003
- [22] Ahn, Z.S., ve Schulze, W.A., “Conventionally Sintered $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ with barium additions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C18-C21, 1987
- [23] Birol, H., Damjanovic, D., Seter, N., “Preparation and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 861-866, 2006
- [24] Shirane, G., Newnham, R., Pepinsky, R., “Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 ve $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ”, *Phys. Rev.*, **96**, 581-588, 1954
- [25] Cross, L.E., “Electric double hysteresis in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ single crystals”, *Nature*, **181**, 178-179, 1958
- [26] Cross, L.E., Nicholson, B.J., *Philos. Mag.*, **46**, 212, 1955
- [27] Egerton, L., Dillon, D.M., “Piezoelectric and dielectric properties of the ceramics in the system potassium-sodium niobate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 438-442, 1959.
- [28] Haertling, G.H., “Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 329-330, Haziran 1967
- [29] Jaeger, R.E., Egerton, L., “Hot pressing of potassium-sodium niobates”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 209-213, 1962

- [30] Ahn, S.Z., Schulze, W.A., “Conventionally sintered $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ with barium additions”, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C18-C21, 1987
- [31] Bomlaiw P., ve Wichianrat, P., Muensit, S., J. Milne, S., “effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1650–1655, 2007
- [32] Tani, T., *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, 1217-1220, 1998
- [33] Kimura, T., “Application of Texture Engineering to Piezoelectric Ceramics”, *J. of the Ceram. Soc. of Jap.*, **114**, 15-25, 2006
- [34] Sugawara, T., Nomura, Y., Kimura, T., ve Tani, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 897-900, 2001
- [35] Sugawara, T., Shimizu, M., Kimura, T., Takatori K., ve Tani, T., “Ceramic Transactions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **136**, 389-406
- [36] Kimura, T., Sato T., Yoshida, Y., Proc. Of the spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 70-70 , Japanese, 2005
- [37] Suyama, Y., Oda, Y., Kato A., *Chem. Lett.*, **8**, 987-988, 1979
- [38] Krasevec, V., Drogenik, M., ve Kolar D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C193-C195, 1987
- [39] Senz, S., Graff, A., Blum W., ve Hesse, D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1317-1321, 1998
- [40] R. Wang, R. Xie¹, T. Sekiya, Y. Shimojo, “Fabrication and characterization of potassium–sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method”, *Materials Research Bulletin*, **39**, 1709–1715, 2004
- [41] Li, J.F., Wang, K., Zhang, B.P. ve Zhang, L.M., “ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 706–709, 2006

- [42] Kosec, M. ve Kolar, D., “On activated sintering and electrical properties of KNaNbO_3 ”, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 335-340, 1975
- [43] Malic, B., Bernard, J., Holc, J., Jenko, D. ve Kosec, M., “Alkaline earth doping in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based piezoceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **25**, 2707-2711, 2005
- [44] Maeder, M.D., Damjanovic, D. ve Seter, N., “Lead-free Piezoelectric Materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **13**, 385-392, 2004
- [45] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K. ve Hirano, S., “Sinterability and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics with novel sintering aid”, **43**, 7159-7163, 2004
- [46] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K. ve Hirano, S., “Sintering and piezoelectric properties of potassium-sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid”, *Jpn. J. Appl. Phy.*, **44**, 258-263, 2005
- [47] Matsubara, M., Kikuta, K. ve Hirano, S., “Piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3\text{-K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ ceramics”, *J. Appl. Phy.*, **97**, 2005
- [48] Li, E., Kakimoto, H., Wada, S. ve Tsurumi, T., “Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1787-1791, 2007
- [49] Guo, Y., Kakimoto, K. ve Ohmoto, H., “ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics”, *Matt. Lett.*, **59**, 241-244, 2005
- [50] Zang, G., Wang, J., Chen, H., Su, W., Wang, C., Qi, P., Ming, B., Zheng, L., Zhang S. ve Shrout, T., “Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics”, *Appl. Phy. Lett.*, **88**, 2129080-219083, 2006

- [51] Park, S.H., Ahn, C.W., Nahm, S., ve Song, J.S., “Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1072-1074, 2004.
- [52] Zuo R., Rödel, J., Chen, R. ve Li, L., “Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2010–2015, 2006
- [53] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya T. ve Nakamura, M., “Lead Free Piezoceramics,” *Letters to Nature*, **432**, 2004
- [54] Newnham, R.E., “Properties of Materials”, Oxford University Pres, 30-36, 2005
- [55] Kuwata, J., Uchino, K. ve Nomura, S., “Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.09PbTiO_3$ Single Crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **21**, 1298–1302, 1982
- [56] Kuwata, J., Uchino, K. ve Nomura, S., “Phase transitions in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ system,” *Journal of Applied Physics*, **37**, 579–582, 1981
- [57] Messing, G.L., McKinstry, S.T., Sabolsky, E.M., Duran, C., Kwon, S., Brahmaroutu, B., Park, P., Yilmaz, H., Rehrig, P.W., Eitel, K.B., Suvaci, E., Seabaugh, M., ve Oh, K.S., “Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **29**, 45–96, 2004
- [58] Vaudin, M.D., “Crystallographic texture in ceramics and metals”, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, **106**, 1063–1069, 2001

- [59] Okazaki, K., Narushima, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **76**, 19-25, 1968
- [60] Takenaka, T. ve Nagata, H. "Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics," *Key Eng. Mater.*, **158**, 57-64, 1999
- [61] Messing, G.L., "Textured Ceramics, in the Encyclopedia of Materials: Science and Technology," (K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, and S. Mahajan), Elsevier Science, 9129-9131, 2001
- [62] Suvacı E. ve Özer, Ö., "Processing of textured zinc oxide varistors via templated grain growth," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1663-1673, 2005
- [63] Suvacı, E., Özer Ö. ve Doğan, A., "Textured ZnO-based varistors via templated grain growth," *Key Engineering Materials*, **264**, 297-300, 2004
- [64] Suvacı, E., Seabaugh M. ve Messing, G.L., "Reaction-based processing of textured alumina by templated grain growth," *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2465-74, 1999
- [65] Seaburgh, M.M., Suvacı E. ve Messing, G.L., "Modeling anisotropic single crystal growth kinetics in liquid phase sintered α -Al₂O₃," *Journal of the Interface Science*, 2000
- [66] Suvacı E. ve Messing, G.L., "Texture development in reaction bonded aluminum oxide (RBAO) ceramics via templated grain growth," 24 yıllık Cocoa Beach Toplantısı Bildiriler Kitabı, (T. Jessen ve E. Üstündağ), *The American Ceramic Society*, Westerville OH, ABD-2000
- [67] Suvacı, E., Seabaugh, M.M. ve G.L. Messing, "A mechanistic study of alumina grain growth during templated grain growth," in Sintering

- Technologies-1999, (R.M. German, G.L. Messing and R.G. Cornwall), Plenum Press, New York, NY, 2000
- [68] Suvacı, E., ve Messing, G.L., *A method for fabricating textured ceramics*, US Patent Ofisi, US 6251335.
- [69] Suvacı E., ve Messing, G.L., “Critical factors in the templated grain growth of textured reaction bonded alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2000
- [70] Suvacı, E., Oh K.S. ve Messing, G.L., “Kinetics of template growth in alumina during the process of templated grain growth,” *Acta Materialia*, **49**, 2075-81, 2001
- [71] Igarashi, H., Matsunaga, K., Taniani, T., Okazaki, K., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 815-817, 1978
- [72] Swartz, S., Schulze, W. ve Biggers, J., *Ferroelectrics*, **38**, 765-768, 1981
- [73] Nagata, K., Yamamoto, Y., Igarashi, H. ve Okazaki, K., *Ferroelectrics*, **38**, 853-856
- [74] Granahan, M., Holmes, M., Shulze, W., Newnham, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C68-C69, 1981
- [75] Lotgering, F. K., “Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113–123, 1959