

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

ALGİNATE JELLEŞMESİ YÖNTEMİYLE
SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Bengü YAPAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

ALGİNATE JELLEŞMESİ YÖNTEMİYLE
SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Bengü YAPAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Sedat ALKOY

GEBZE
2003

ÖZET

Alginate,yosunlardan elde edilen dallanmamış lineer bir polimerdir. Alginic asitin amonyum ve sodyum tuzları sıvı solüsyon olarak hazırlandığında kalsiyum gibi çok değerlikli katyonların (Mg^{2+} hariç) bulunması durumunda jelleşirler. Bu çalışmada alginate kullanılarak PZT fiber elde edilmeye çalışılmış ve elektriksel özelliklerin nasıl etkilendiği araştırılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda PZT-5A olarak bilinen ticari piezoelektrik tozlar kullanılmıştır. Su bazlı hazırlanan asıltıya PZT ve alginate'in yanı sıra köpük giderici, dağıtıcı,şelat yapıcı eklenmiş ve alginate'in jelleşmesinin sağlanması için $CaCl_2$ çözeltisine fiberizasyon yapılmıştır. Farklı kompozisyonlar denenerek elde edilen fiberler kurutulup sinterlenmişlerdir. Ancak fiberler kırılkan ve mikron mertebesinde çapa sahip olduklarından elektriksel özelliklerin daha kolay tespit edilmesi için aynı kompozisyonlarda hazırlanan asıltılar kurutulup dövülerek toz haline getirilmiş, pelet yapılarak sinterlenmişlerdir.

Hazırlanmış peletlerin kapasitans, dielektrik kayıp, şarj sabiti değerleri ölçülmüş; dielektrik sabiti, kusursuzluk ölçüsü (figure of merit) değerleri hesaplanmış; SEM fotoğrafları ve x ışını analizi yardımıyla en uygun kompozisyon belirlenmeye çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, figure of merit göz önünde bulundurulduğunda su altı uygulamaları için %0,5 Orta viskozite ve %0,75 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonun uygun olabileceği; diğer piezoelektrik uygulamaları için ϵ_r ve d_{33} değerleri göz önüne alındığında %0,5 orta viskozite Na-Alginate ve %1-1,5 tri-amonyum sitrat ile %1 düşük viskozite Na-Alginate ve %2 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonların uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında , üretilen fiberler epoksi matris içine gömülerek 1-3 kompozit yapılmaya çalışılmıştır.Bu çalışmalara ek olarak yapılan sinterleme çalışmasında ise PZT-5A için en uygun sinterleme koşulları belirlenmeye çalışılmış, $1150^{\circ}C$ 'de fazla PbO eklenerek yapılan sıvı faz sinterlemenin özellikleri iyileştirildiği tespit edilmiştir.

SUMMARY

Alginate is an unbranched linear polymer which is extracted from kelp. When ammonium and sodium salts of alginic acid is prepared in a liquid solution, it undergoes gellation in the presence of multivalent cations such as Ca^{2+} (except Mg^{2+}).

The aim of this work is to produce piezoelectric ceramic fibers through extrusion of ceramic slurries and in-situ gelation utilizing the alginate content. The influence of slurry content and additives on the electrical characteristics was investigated.

In our experimental work, lead zirconate titanate solid solution, commercially known as PZT-5A was used. Water based PZT slurries were prepared with alginate, and Surfynol 104E, Darvan821A and triammonium citrate were added as defoaming agent, dispersant and chelator, respectively. Slurries were extruded from a syringe needle into a CaCl_2 solution to complete the gelation process through ion exchange. Fibers obtained by using different compositions were sintered at 1285°C for 120 minutes in a PbO rich atmosphere. Since sintered fibers are fragile and have diameters in several hundred microns, bulk samples with similar compositions were prepared and ground in to powder form and sintered by making pellets in order to easily determine the electrical characteristics.

Capacitance, dielectric loss and piezoelectric charge constant of the pellets were measured and dielectric constant, figure of merit were calculated and the optimum composition were determined by the help of microstructural analysis using scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis.

The characterization study indicated that, in terms of figure of merit for under water applications, the optimum composition is found to comprise of % 0,5 Medium Viscosity Na-Alginate and %0,75 tri-amonyum citrate. In terms of ϵ_r and d_{33} , the optimum compositions are found to comprise of % 0,5 Medium Viscosity Na-Alginate and %1-1,5 tri-amonyum citrate and %1 Low Viscosity Na-Alginate and %2 tri-amonyum citrate for other piezoelectric applications.

An additional sintering study with excess PbO used as a liquid phase former revealed that PZT based ceramics can be sintered to full densification at a much lower temperature (1150°C) with superior electrical characteristics. In the further steps of our work, fibers were embedded into an epoxy matrix to fabricate a 1-3 composite structure.

TEŞEKKÜR

Uzun bir çalışmanın sonunda tamamladığım tez çalışmamda, bana bilimsel çalışma yapmayı öğrettiği, derin bilgi birikimiyle yol gösterici olduğu ve her zaman desteğini hissettirdiği için Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi danışmanım Yrd.Doç.Dr. Sedat ALKOY'a; laboratuvar çalışmalarında deneyim ve bilgisini cömertce paylaşarak ufkumu genişlettiği ve verdiği desteği için Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi hocam Yrd.Doç.Dr. Cihangir DURAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında kendisine ayıramadığım zamanı hoşgörüsü ile karşılayan, bana sabır gösteren, hep destek olan eşim Sn.İlhan YAPAR'a teşekkür ederim.

Daha ilkokuldan beri hep en iyi eğitimi almam için ellerinden gelen herşeyi yapan, eğitimin önemini öğreten, okumayı sevdiren, sevgi ve ilgilerini asla esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELEK VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Piezoelektrik	1
1.1.1 Piezoelektriklik Nedir	1
1.1.2 Piezoelektrik Malzemeler	2
i Tek Kristal Piezoelektrikler	2
ii Piezoseramikler	3
iii Piezopolimerler	5
1.2 PZT	6
1.2.1 PZT'nin Yapısı	6
i Kutuplama	9
1.2.2 Yekpare PZT'nin Özellikleri	10
1.2.3 PZT Seramiklerin Çeşitleri	10
1.3 Piezokompozitler	11
1.3.1 Kompozit Nedir	11
1.3.2 Piezokompozitlerin Özellikleri	11
1.3.3 1-3 Kompozit Hazırlama Metodları	12
1.3.4 Kompozitlerin Çeşitleri	13
i 3-3 Bağlı Kompozitler	13
ii 3-0 ve 0-3 Bağlı Kompozitler	13
iii 3-1, 3-2 ve 2-3 Bağlı Kompozitler	14
iv 1-3 Bağlı Kompozitler	15
v 1-3-0 Bağlı Kompozitler	16
vi 2-2 Bağlı Kompozitler	16
1.3.5 1-3 Kompozitlerin Modellenmesi	17
1.4 Piezoelektrik Enerji Dönüştürücüler	19
1.5 Alginate	20
1.5.1 Özellikleri	20
1.5.2 Neden Alginate	23
1.5.3 Alginate Jelleşmesi Kullanılan Yöntemler	24
i Şerit Döküm	24
ii Jel Döküm	24

iii Asıltı Döküm	25
1.6 Çalışmanın Amacı	25
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
2.1 PZT Fiber Üretimi	26
2.1.1 Kullanılan Malzemeler	27
2.1.2 Asıltının Hazırlanması	27
2.1.3 Jelleşme ile Fiber Üretilmesi	28
2.1.4 Kurutma	28
2.1.5 Sinterleme	28
2.2 Karakterizasyon	29
2.2.1 Elektrodlama	29
2.2.2 Dielektrik Ölçümleri	29
2.2.3 Kutuplama	30
2.2.4 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümleri	30
2.2.5 Taramalı Elektron Mikroskopu Çalışması	30
2.3 Sinterleme Çalışması	30
2.4 Kompozit Üretimi	31
3 Sonuçlar ve İrdelenmesi	32
3.1 Fiber Üretimi	32
3.2 X Işını Taraması Sonuçları	41
3.3 Taramalı Elektron Mikroskopu	43
3.4 Elektriksel Ölçümler	50
3.5 Sinterleme Çalışması	62
3.6 Sinterleme Çalışması Sonuçlarının Fiber Üretimine Uygulanması	67
3.7 Kompozit Yapımı	68
4 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

P	: polarizasyon
σ	: gerilme
S	: gerinme
d_{31}	: enine şarj katsayısı
d_{33}	: piezoelektrik yük katsayısı
E	:elektrik alan
ϵ_0	: serst uzayın geçirgenliği
ϵ	: dielektrik sabiti
g_h	: hidrosatatik voltaj katsayısı
PZT	: kurşun zirkonat titanat
$\tan\delta$	: dielektrik kayıp
T_c	: Curie sıcaklığı
O.V	: orta viskozite
D.V	: düşük viskozite
Na-Alg	: Sodyum alginate

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL		SAYFA
1.1	Direk ve ters piezoelektrik etkiler	1
1.2	PZT'deki yapı değişimleri	7
1.3	PbZrO ₃ -PbTiO ₃ (PZT) sisteminin morfofotrofik faz sınırı	7
1.4	Kutuplanmış kurşun titanattaki gerçek piezoelektrik etki	8
1.5	Farklı kompozit bağlanma çeşitleri	12
1.6	Enerji dönüştürücülerde yüzey hareketleri	18
1.7	Alginate'in kimyasal yapısı	20
1.8	Kapalı polimer yapı	21
1.9	Açık polimer yapı	21
1.10	Yumurta kutusu modeli	22
1.11	Yumurta kutusu modeli	23
3.1	Alginate, sitrat, kalsiyum klorun PZT yapısındaki etkileri	42
3.2	Sinterlenmemiş PZT fiber	44
3.3	Sinterlenmiş PZT fiber	44
3.4	Sinterlenmemiş PZT fiberin genel görüntüsü	45
3.5	Sinterlenmiş PZT tane görüntüsü	45
3.6	Silindirik kesit alanı değişen fiber	46
3.7	Sinterlenmiş düzgün PZT fiber	46
3.8	PZT fiberlerin yanal ve dikey görüntüsü	47
3.9	PZT fiber yüzeyinde oluşmuş piroklor taneler	47
3.10	PZT fiber yüzeyinde oluşmuş piroklor taneler	48
3.11	PZT fiberin kırık yüzeyi ve kulakçık oluşumu	48
3.12	PZT fiberin kırık yüzeyi ve kulakçık oluşumu	49
3.13	%1 D.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için ϵ_r ve d_{33} değişimi	54
3.14	%1,5 D.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için ϵ_r ve d_{33} değişimi	55
3.15	%0,5 O.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için ϵ_r ve d_{33} değişimi	56
3.16	%1 D.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için dielektrik kayıp değişimi	57

3.17	%1,5 D.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için dielektrik kayıp değişimi	57
3.18	%0,5 O.V. Na-Alg ve farklı sitrat oranları için dielektrik kayıp değişimi	58
3.19	%1 D.V Na-Alg ve farklı sitrat oranları için üstünlük göstergesi değişimi	59
3.20	%1,5 D.V Na-Alg ve farklı sitrat oranlarına göre üstünlük göstergesi değişimi	60
3.21	%0,5 O.V Na-Alg ve farklı sitrat oranlarına göre üstünlük göstergesi değişimi	60
3.22	Sinterleme sıcaklığına ve PZT 5A' ya eklenen farklı PbO oranlarına bağlı yoğunluk değişimi	64
3.23	Sinterleme sıcaklığına ve PZT 5A'ya eklenen farklı PbO oranlarına bağlı d_{33} değişimi	65
3.24	1150°C'de sinterlenmiş farklı oranlarda PbO içeren PZT5A kompozisyonun X ışını analizi	66
3.25	1-3 kompozit kesiti	68
3.26	1-3 kompozit kesiti	69

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>SAYFA</u>
1.1	Piezoelektrik Tek Kristaller ve Özellikleri	3
1.2	Piezoseramikler ve Özellikleri	4
1.3	PZT Çeşitlerinin Özellikleri	10
1.4	Perovskit yapıdaki seramiklerde kullanılan katkıları	10
1.5	Farklı metodlarla üretilmiş kompozitlerin özellikleri	16
3.1	PZT fiber elde edebilme amacıyla üzerinde çalışılan farklı kompozisyonlar ve sonuçları	33-40
3.2	Jelleşmeyen asıltıdan elde edilen peletlerden ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri	51
3.3	Jelleşen asıltıdan elde edilen peletlerden ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri	52
3.4	Kutuplama öncesi ve sonrası ölçülen dielektrik sabiti ϵ_r ve şarj sabiti d_{33}	53
3.5	Üstünlük göstergesinin belirlenmesi	59
3.6	Farklı koşullarda sinterlenen PZT-5A'nın özellikleri	63
3.7	Sinterleme koşullarının etkilerinin karşılaştırılması	67
4.1	Elde edilmiş en iyi kompozisyonlarda PZT'nin elektriksel değerlerinin karşılaştırılması	71

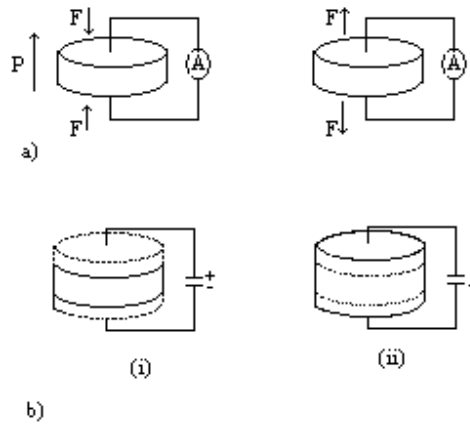
1. GİRİŞ

1.1. PİEZOELEKTRİK

1.1.1. Piezoelektriklik Nedir?

Piezoelektrik olma, simetri merkezine sahip olmayan kristallerde, malzeme üzerine gerilme uygulandığında ortaya çıkan elektriksel polarizasyondur. Bu ilişkiye düz etki adı verilir. Dinamik basınç değişimlerini, şok veya titreşimden kaynaklanan ivme değişimlerini, kuvvet değişimini algılamada kullanılır. Ters piezoelektrik etki ile ise uygulanan elektrik alanla orantılı geometrik gerinme yani deformasyon oluşur [Tressler, et al. 31,1998].

Eğer iki paralel yüzü elektrodlanmış piezoelektrik bir tabaka, Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi P ile gösterilen doğrultuda kutuplanmışsa, üzerine bir kuvvet uygulandığında malzeme içinde akım oluşmasını sağlar. (Şek 1.1.a) Bu direk etkidir. Piezoelektrik tabaka üzerine elektrik alanı uygulandığında ise malzeme içinde gerinim oluşması ters piezoelektrik etkidir (Şek 1.1.b) (Electroceramics Materials Properties Applications).



Şekil 1.1. (a) Direk, (b) Ters piezoelektrik etkiler: (i)sıkışma; (ii) genişleme
Noktalı çizgiler orijinal boyutları göstermektedir

Direk piezoelektrik etkide, elektrik polarizasyonu, birim alandaki yük olup, σ gerilmesine ve d piezoelektrik yük katsayısına;

$$P_i = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \quad \text{şeklinde bağlıdır.}$$

Ters etkide ise, E elektrik alanı ile oluşan S gerinmesi,

$$S_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k \quad \text{şeklindedir [Jaffe, Cook, 1971].}$$

1.1.2. Piezoelektrik Malzemeler

i. Tek Kristal Piezoelektrikler

Curie'lerin kuvarsın piezoelektrik özelliğini keşfetmesinden bu yana yüz yıldan fazla bir zaman geçti. Bütün bu süre boyunca, kuvars ve piezoelektrik uygulamaları üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda fiziksel ve kimyasal kararlılığının, yüksek kalite faktörünün, düşük rezonans frekansının sıcaklık katsayısının osilatör ve rezonatörler için ideal özellikler olduğu bulunmuştur. Ancak, küçük elektromekanik çiftlenme katsayısı, geniş bant aralığı elde etmenin zor olması, suni kuvarsın elde edilmesinin çok pahalı bir işlem olması nedeniyle önemli bir malzemedir [Tanaka,1981].

Raşel tuzu, kuvarsdan sonra keşfedilmiş, çok iyi piezoelektrik özelliklere sahip, başlangıçta pek çok enerji dönüştürücüde kullanılmış bir piezoelektrik kristaldir. En yüksek elektromekanik çiftlenme katsayısına sahip olan kristal olmasına rağmen suda çözünmediği, nemlenerek eridiği ve düşük sıcaklık kararlılığına sahip olduğu için uygulama alanları sınırlıdır.

Kuvars ve raşel tuzunun yanı sıra, amonyum dihidrojen fosfat, potasyum dihidrojen fosfat, etilen diamin tartrat gibi doğal piezoelektrik kristaller de bulunmaktadır, ancak suni kristallerin üretilmesiyle geçerliliklerini yitirmişlerdir.

Doğada kuvars ve raşel tuzu gibi piezoelektrik kristaller bulunsa da sentetik piezoelektrik kristaller üretilip en iyi piezoelektrik yanıtları elde edebilmek için belli kristalografik yönlerde kesilmeleri tercih edilmektedir. Tablo1.1.'de piezoelektrik tek kristaller ve temel bazı özellikleri verilmiştir [Tressler,et al.,1998].

Tablo 1.1. Piezoelektrik tek kristaller ve özellikleri

Kristal adı	Kimyasal formül	Nokta grubu	Piezoelektrik şarj katsayısı (pC/N)	K_{11}^T	K_{33}^T
Amonyum dihidrojen fosfat	$NH_4H_2PO_4$	$\bar{4} 2m$	50,0 (d_{36})	55,0	15,0
Baryum sodyum neobat	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	mm2	52,0 (d_{24})	246,0	51,0
Baryum titanat	$BaTiO_3$	4mm	392,0 (d_{15})	2920,0	168,0
Etilen diamin tartrat	$C_5H_{14}N_2O_6$	2	-12,3 (d_{23})	5,0	6,0
Kurşun baryum neobat	$Pb_{0,37}Ba_{0,63}Nb_2O_6$	4mm	108,0 (d_{15})	600,0	135,0
Kurşun potasyum neobat	$Pb_2KNb_5O_{15}$	mm2	470,0 (d_{15})	1550,0	129,0
Kurşun neobat	$PbNb_2O_6$	mm2	45,0 (d_{33})	--	180,0
Lityum neobat	$LiNbO_3$	3m	58,0 (d_{15})	84,0	30,0
Lityum sülfat	$LiSO_4 \cdot H_2O$	2	16,2 (d_{22})	5,6	6,5
Lityum tant	$LiTaO_3$	3m	26,0 (d_{15})	51,0	45,0
Kuvars	SiO_2	32	2,3 (d_{11})	4,6	4,7
Potasyum dihidrojen fosfat	KH_2PO_4	$\bar{4} 2m$	23,2 (d_{36})	44,0	21,0
Raşel tuzu	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	222	2300 (d_{14})	1100,0	9,2
Turmalin	$CaAl_3Mn_6(BO)_3(SiO_3)_6(OH)_4$	3m	3,6 (d_{15})	8,2	7,5

Kuvars halen hız ölçücülerde kullanılmaktadır. Lityum sülfat ve turmalin yüksek g_{11} katsayıları nedeniyle şokların ve patlamaların ayrılmasını sağladıklarından hidrofonlarda, raşel tuzu patlama algılayıcılarında kullanılmaktaydılar. Lityum neobat ve lityum tantalat ise 400°C'ye kadar yüksek hassasiyete sahip olduğu için yüksek sıcaklık akustik algılayıcıları olarak kullanılmaktadır. $Sr_2Nb_2O_7$ ve $La_2Ti_2O_7$ gibi ısısal kararlılığa sahip diğer piezoelektrik kristaller perovskit yapıdadır ve Curie sıcaklıkları 1342°C ve 1500°C'dir. Kristal büyütme tekniğiyle üretilen kutupsal cam seramikler, hidrofon uygulamalarında kullanılmaktadır. Doğal kristaller, çok kararlı piezoelektrik özellikleri nedeniyle algılayıcı uygulamaları için çok uygundur [Tressler,et al.,1998].

ii. Piezoseramikler

İlk çoklu kristal ferroelektrik seramik olan baryum titanat'ın ($BaTiO_3$), ferroelektrik özellik gösterdiği ABD, Japonya ve Rusya'da eşzamanlı olarak, kapasitörlerde kullanılan titanat seramik malzemelerin yüksek dielektrik geçirgenliğini geliştirmek için yapılan çalışmalar sırasında bulunmuştur [Tressler,et al.,1998; Tanaka 1981]. 1954'te Jaffe tarafından kurşun zirkonat titanat (PZT) geliştirilene kadar başlıca elektronik seramik malzemesi olmuştur.

PZT'nin ortaya çıkışı, $BaTiO_3$ 'ün sıcaklık karakteristiklerinin Pb ve Ca ile geliştirilmesi çalışmalarıyla olmuştur. İlk modifiye edilmiş $BaTiO_3$ 'da Ba yerine 4% Pb

ile 40% Ca kullanılmış ve Curie sıcaklığı 140°C, ikinci geçiş sıcaklığı -40°C bulunmuştur.

Başka bir piezoelektrik seramik ise PbTiO₃'tür. Ancak, sinterleme sonrası oda sıcaklığına soğurken çok fazla çekilme olması nedeniyle Mn, W, Ca, Bi, La, Nb eklenmesi ile pratik uygulamalarda kullanılmaktadır.

PbZrO₃-PbTiO₃ ile hazırlanan katı solüsyon üzerinde yapılan çalışmalarda, PbZrO₃ rombohedral sistemi ile PbTiO₃ tetragonal sistemi arasındaki morfolotrofik faz sınırı yakınında elektriksel özelliklerin olduğu gözlenmiştir. PbZrO₃-PbTiO₃ katı solüsyonunun morfolotrofik faz sınırında bağlaşma katsayısı yüksektir, sıcaklık kararlılığı iyidir ve Curie noktası yüksektir. PbO'in sinterleme sırasındaki buharlaşması nedeniyle uygun seramik elde edilebilmesi için bir miktar Pb yerine Sr veya Ca eklenir ya da katı solüsyona Nb, La, Fe eklenebilir. Kompozisyondaki ufak değişimler bağlaşma katsayısında, dielektrik sabitte, Q_M kalite faktöründe, mekanik dayanımda büyük değişimlere yol açar. Clevite şirketi bu değişik kompozisyonları günümüzde dünya çapında yaygın olarak kullanılan PZT-5A, PZT 8 gibi isimleri ile üretmiştir.

Tablo 1.2'de diğer bazı önemli piezoelektrik seramikler gösterilmiştir [Tressler,et al., 1998].

Tablo1.2. Piezoseramikler ve özellikleri

Kimyasal Formül	Kristal yapı	T _c (°C)	K ₃₃ (pC/N)	d ₃₃ (pC/N)	d ₃₁ (pC/N)	d ₁₅	k ₃₃	k ₃₁	k ₁₅
BaTiO ₃	P	115	1700	190	-78	260	0.50	0.21	0.48
PbTiO ₃	P	470	190	56	-	68	0.45	-	-
PbNb ₂ O ₆	TB	570	225	85	9	-	0.38	>0,045	-
KNaNbO ₆	TB	420	495	127	-51	306	0.60	-0.27	0.46
BaPbNbO	TB	260	1500	~220	-90	-	0.55	~0,22	-
LiNbO	C	1150	25	6	-	69	0.23	-	0.60
NaBiTiO	B	320	300	~70	~15	-	0.40	~0,10	-

Tabloda; P:Perovskit , TB:Tungsten Bronz , C: Al₂O₃ , B:Bismut kısaltmaları kullanılmıştır.

PZT 52/48 için; T_{curie}=386 °C, d₃₃=223 pC/N, g₃₃=39,5 pC/N, ε=1500, d_{hgh}=200pC/N'dur [Newnham, Ruschau, 1992].

k , elektromekanik bağlaşma katsayısıdır ve elektromekanik dönüşümün verimlilik ölçüsüdür. Enerji dönüşümü %100 oranında sağlanamayacağı için de 1'den küçüktür. PZT için tipik k değeri 0,5-0,7'dir [Jaffe,Cook,1971].

Hareket veya titreşim oluşturmak için kullanılan malzemelerde yüksek d katsayısı; düşük mekanik gerilmeden yüksek voltaj elde edilmesi gereken algılayıcı malzemelerinde ise, yüksek g sabiti istenir. g , piezoelektrik voltaj katsayısıdır ve mekanik gerilmenin oluşturduğu elektrik alanı gösterir. $g_{ijk}=d_{ijk}/\epsilon_{ii}$ şeklinde ifade edilir [Jaffe,Cook,1971].

iii. Piezopolimerler

Pek çok doğal polimer piezoelektrik özellik gösterdiği gibi PVDF gibi piezoelektrik özellik gösteren sentetik polimerler de üretilmiştir. Piezoelektrik PVDF film elde etmek için tek ekseninde 60°C 'de normal uzunluğunun dört katı kadar gerilip, 80°C 'de 50MV/m elektrik alanında iki saat kadar kutuplanması gerekir. Polivinil klorür, polivinil florit ve naylon da kutuplandıktan sonra piezoelektrik olan polimerlerdir. PVDF filmin d_{31} değeri yaklaşık 20pC/N, en yüksek d_{33} değeri ise 40 pC/N bulunmuştur. Poly- γ -metil-glutamat (PMG) gibi polipeptitler ise sadece mekanik gerilme uygulandığında piezoelektrik olurlar ama, piezoelektrik d katsayısı PVDF'den düşüktür [Tanaka,1981]. PVDF düşük d katsayısına sahiptir, ancak düşük dielektrik sabit nedeniyle diğer piezoelektriklere oranla yüksek g katsayısına sahiptir [Newnham, Ruschau, 1992]. PVDF su, biyolojik doku ve gazlara iyi empedans eşlenmesi sağladığından mikrofonlarda, kulaklıklarda, hoparlörlerde, katı-sıvı-gaz için ultrasonik enerji dönüştürücülerde, medikal enerji dönüştürücülerde, bilgisayar terminallerinde vb. sıklıkla kullanılmaktadır [Tanaka,1981].

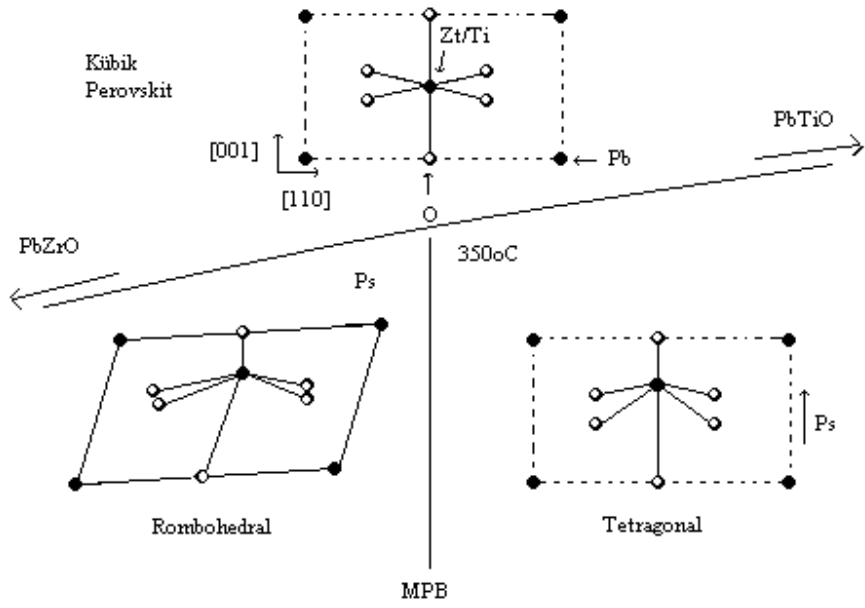
1.2. PZT

PZT, Clevitive Şirketinin ticari bir markası olmasına rağmen bileşimi %52-54 mol PbZrO_3 ve %46-48 mol PbTiO_3 içeren piezoelektrik seramikler için yaygın olarak kullanılan bir isim haline gelmiştir.

1.2.1. PZT'nin Yapısı

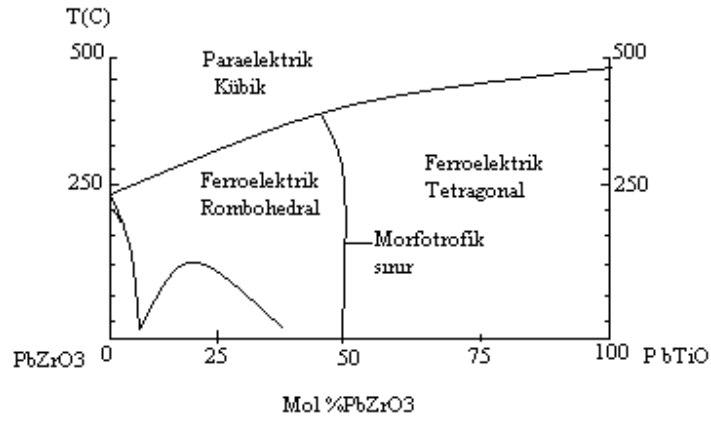
PZT, ABO_3 formunda perovskit yapıda kristalleşir. Kurşun atomları birim hücrenin köşelerinde, oksijenler ise yüzey merkezlerinde bulunur. Hem kurşunun hem de oksijenin yarıçapları yaklaşık $1,4 \text{ \AA}$ 'dür. Birlikte latis parametresi $4\text{\AA}$ civarında olan yüzey merkezli kübik oluştururlar. Titanyum ve zirkonyum iyonları ise birim hücrenin merkezinde, oksijen atomlarının oluşturduğu oktahedral boşluklarda bulunurlar. Yüksek sıcaklıklardan soğuduğunda PZT'nin kristal yapısı faz değişimine uğrar ve $0,1\text{\AA}$ 'luk atomik yer değişim olur [Tressler, et al., 1998].

Titanyumu zengin kompozisyonlarda, Curie sıcaklığında, nokta simetrisi, kübik $\text{mm}3$ 'den tetragonal $\text{mm}4$ 'e dönüşür. [001] boyunca kendiliğinden polarizasyon ile oluşur. Zirkonyumca zengin kompozisyonlar ise rombohedral ferroelektrik yapıda olur. Bu durumda ise polarizasyon ve değişim [111] boyunca olur. En iyi kutuplanan kompozisyonlar rombohedral ve tetragonal ferroelektrik fazlar arasındaki morfortrofik sınır yakınında olur. Bu kompozisyonlar için -50°C 'den 200°C 'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında 14 muhtemel kutuplanma yönü mevcuttur. Bu nedenle morfortrofik faz sınırında piezoelektrik katsayılar en fazladır. Kutuplanma işlemi sırasında rombohedral ve tetragonal fazlar arasında faz değişimi de olur. Bu yapısal değişimler ve polarizasyon doğrultuları Şekil 1.2.'de gösterilmiştir [Tressler, et al., 1998].



Şekil 1.2. PZT'deki yapı değişimleri

PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT) sisteminin morfofotrofik faz sınırı Şekil 1.2.2'de gösterilmiştir [Fukuhara, et al., 1990].



Şekil 1.3. PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT) sisteminin morfofotrofik faz sınırı

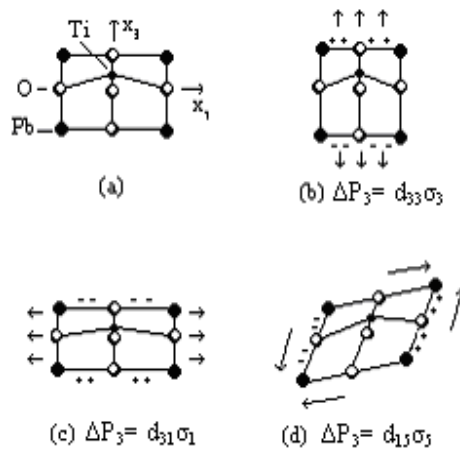
Morfofotrofik faz sınırı, sıcaklıkla değişmez. Dielektrik sabiti, piezoelektrik gerinme katsayısı d ve elektromekanik çiftlenme faktörü k , tetragonal bölgede;

piezoelektrik sabit g , rombohedral bölgede en yüksek değerlerini alırlar. En yüksek elektriksel iletkenlik, morfotrofik faz sınırına yakın kompozisyonlarda $10^{-8} - 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 'dir. PZT için morfotrofik faz sınırı $x=0,535$ 'dedir. Hidrostatik basınç uygulandığında, katkılar eklendiğinde morfotrofik faz sınırında kayma olabilmektedir [Fukuhara, et al., 1990].

i. Kutuplama

Sinterlenmiş PZT seramikler, domenler net dipol momenti sıfır olacak şekilde rasgele yönlendiğinden piezoelektrik özellik göstermezler [Law, et al., 1995]. Bu seramikleri piezoelektrik yapabilmek için güçlü bir statik elektrik alanı altında kutuplama yapıldığında domenler uygulanan elektrik alanına mümkün olduğunca paralel şekilde yönlendirilir [Zhong, et al. 1994]. Domenlerin daha kolay yönlenebilmesi için kutuplama, Curie sıcaklığının (T_c) biraz altında yapılmalıdır [Yoshikawa, 1996]. Havanın dielektrik sabiti düşük olduğu için yağ banyosu içinde kutuplama yapılmalıdır [Jaffe, et al., 1971]. Kutuplama ile, seramik içinde 180° veya 90° domen dönmesi olur. Eğer kutuplanmış seramik T_c sıcaklığının üstüne ısıtılırsa kutuplanmamış yani paraelektrik duruma döner [Law, et al., 1995].

Kutuplanmış, ∞ m simetrisine sahip bir seramikte, d_{31} , d_{33} , d_{15} tensör katsayılarıdır. Şekil 1.4.'de, mekanik gerilim altında kristal yapısında oluşan bozulmalardan kaynaklanan gerçek piezoelektrik etki gösterilmiştir [Tressler, et al., 1998].



Şekil 1.4. Kutuplanmış kurşun titanattaki gerçek piezoelektrik etki

Şekil1.4.a'da 4mm simetrisine sahip PbTiO_3 gösterilmiştir. Dipol momentine paralel uygulanan mekanik gerilim altında x_3 doğrultusunda kendiliğinden polarizasyonda $\Delta P_3 = d_{33}\sigma_3$ şeklinde artış olur. Bu d_{33} etkisidir.(Şek1.4.b) Eğer mekanik gerilim dipol momentine dik yönde ise, elektrik yükleri zıt yönlü oluşur. Buna d_{31} etkisi denir. Kendiliğinden polarizasyonda $\Delta P_3 = d_{31}\sigma_1$ şeklinde artış olur. (Şek1.4.c) Eğer dipoller kayma gerilimi ile kaymışsa yükler yan yüzeylerde oluşur. Bu durumda ise kendiliğinden polarizasyonda $\Delta P_3 = d_{15}\sigma_5$ şeklinde artış olur [Tressler, et al., 1998].

1.2.2. Yekpare PZT'nin Özellikleri

Yekpare PZT'nin üretimi ucuz ve kolay, d_{33} değeri (uzunlamasına piezoelektrik katsayı) yüksektir.

Enine şarj katsayısı $d_{31} = -0,5 d_{33}$

Hidrostatik piezoelektrik katsayısı $d_h = d_{33} + 2d_{31}$

Hidrostatik voltaj katsayısı $g_h = d_h / \epsilon_o K$ 'dır

ϵ_o , serbest uzayın geçirgenliği, yani malzemenin kutuplanma ve yük depolama özelliği; K, dielektrik sabittir.

Yekpare PZT'nin g_h değeri düşüktür, çünkü K değeri yüksektir, yüksek geçirgenlik nedeniyle ($\epsilon = 1600\epsilon_o$), $g_{33} = d_{33} / \epsilon$ ve $g_h = d_h / \epsilon$ azalır. Hidrostatik piezoelektrik katsayı $d_h = d_{33} + 2d_{31}$, d_{33} ve d_{31} ters işaretli olduğu için düşüktür. Dolayısıyla da figure of merit ($d_h g_h$) düşüktür. Bunlar, PZT'nin kullanımını sınırlayan özelliklerdir. Yekpare PZT'nin diğer sınırlayıcı özellikleri ise, yaratılan akustik dalganın yayındığı ortamlar seramik arasında zayıf akustik uyum ve sert seramiğin eğimli yüzeylere uyumlu olmamasıdır. Piezoelektrik polimerlerle bu sorun çözülebilmektedir ancak polimerlerin de elektromekanik bağlaşması ve dielektrik sabiti düşük, üretim maliyeti yüksektir [Safari, et al.].

1.2.3. PZT Seramiklerin Çeşitleri

Farklı uygulamalar için PZT kompozisyonları, çeşitli katkılarla modifiye edilmiştir. Genellikle, PZT malzemeler yumuşak ve sert olarak sınıflandırılır. Piezoelektrik katsayısının büyüklüğü, ilave katkılara ve bunların domen duvarına etkileri

nedeniyle oluşan kusur yapısına bağlıdır. Tablo1.3’de farklı PZT’lerin özellikleri verilmiştir [Tressler, et al. 1998].

Tablo 1.3. PZT çeşitlerinin özellikleri

	T_c (°C)	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	d_{15} (pC/N)	K_{33}^T	k_{33}	k_{31}	k_{15}
PZT-2	370	152	-60	440	450	0,63	-0,28	0,7
PZT-4	325	285	-122	495	1300	0,7	-0,33	0,71
PZT-4D	320	315	-135	n/a	1450	0,71	-0,34	n/a
PZT-5A	365	374	-171	585	1700	0,71	-0,34	0,69
PZT-5B	330	405	-185	564	2000	0,66	-0,34	0,63
PZT-5H	195	593	-274	741	3400	0,75	-0,39	0,68
PZT-5J	250	500	-220	670	2600	0,69	-0,36	0,63
PZT-5R	350	450	-195	n/a	1950	n/a	-0,35	n/a
PZT-6A	335	189	-80	n/a	1050	0,54	-0,23	n/a
PZT-6B	350	71	-27	130	460	0,37	-0,15	0,38
PZT-7A	350	153	-60	360	425	0,67	-0,3	0,68
PZT-7D	325	225	-100	n/a	1200	n/a	-0,28	n/a
PZT-8	300	225	-97	330	1000	0,64	-0,3	0,55

Tablo 1.2.3.1’de gösterilen PZT-5 ,neobyum katkılı; PZT-6, krom katkılı; PZT-7, lantan katkılı; PZT-4 ise demir katkılıdır. PZT çeşitleri genelde Amerikan donanmasının tanımladığı şekilde Tip I, Tip II ve Tip III olarak kullanılır. Tip I, 310°C’ye eşit ve daha yüksek T_c ’ye sahip sert PZT; Tip II, 330°C’ye eşit veya daha yüksek T_c ’ye sahip yumuşak PZT; Tip III ise 200°C’ye eşit veya daha yüksek T_c ’ye sahip çok sert PZT’dir. Tip IV ise, 100°C’ye eşit veya daha yüksek Curie sıcaklığını elde etmek için 5% kalsiyum titanat ve 0,5% kobalt karbonat eklenmiş baryum titanattır.

Tablo1.4.’de perovskit yapıdaki seramiklerde kullanılan çeşitli katkılar gösterilmiştir [Moulson, Herbert, 1990].

Tablo 1.4. Perovskit yapıdaki seramiklerde kullanılan katkılar

A tarafı verici	$La^{3+}, Bi^{3+}, Nd^{3+}$
B tarafı verici	$Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}$
A tarafı alıcı	K^+, Rb^+
B tarafı alıcı	$Co^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$

1.3. PİEZOKOMPOZİTLER

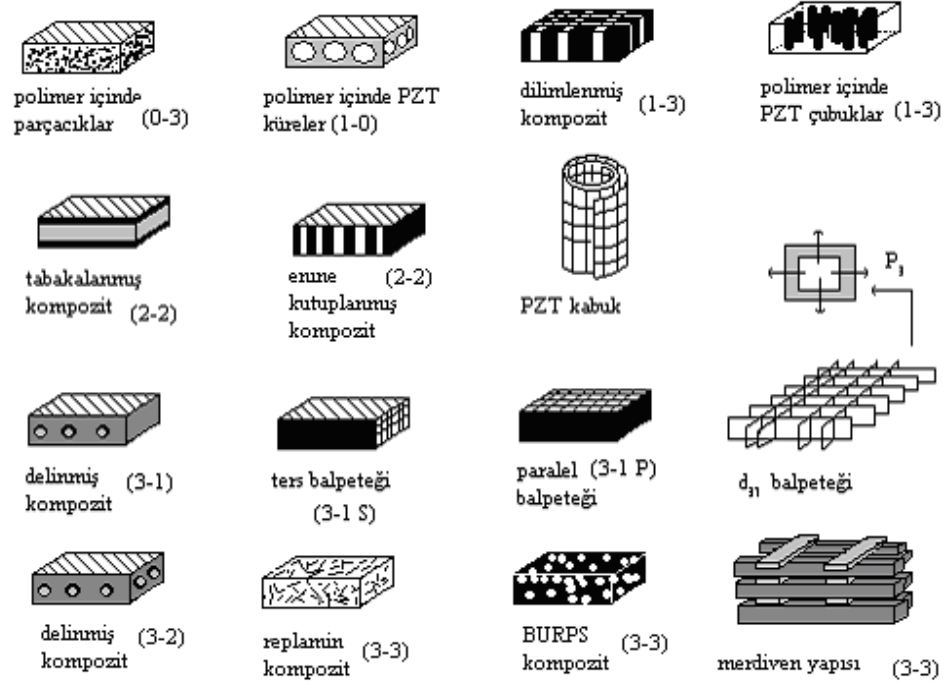
1.3.1. Kompozit Nedir

Kompozitler, iki veya daha fazla bileşenin mümkün olan çeşitli bağlanma şekilleriyle bir araya getirildiği, kompozit özellikleri yapıyı oluşturan fazların özelliklerinin bileşimi olan malzemelerdir.

1.3.2. Piezokompozitlerin Özellikleri

Piezoelektrik seramikler, yüksek elektromekanik bağlaşma faktörü ($k_t \sim 0,4-0,5$), geniş dielektrik sabit ($\epsilon^s \sim 100-2400$), düşük elektrik ve mekanik kayıp ($\tan\delta \leq 0,02$, $Q_m \sim 10-1000$) sağlarlar. En büyük dezavantajları yüksek akustik impedanslarıdır. ($Z \sim 20-30$ Mrayls) Piezoelektrik polimerler , düşük akustik impedansları ($Z < 20$ Mrayls) ile akustik eşleşmeyi kolaylaştırırlar. Ancak, düşük elektromekanik çiftlenme ($k_t \leq 0,3$), yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta \sim 0,15$) hassasiyeti düşürür. Kompozit piezoelektrikler ise, hem piezoseramiklere hem de piezopolimerlere oranla daha üstündür [Smith, Bertram]. Kompozitler, kompoziti oluşturan her bir bileşenin zayıflatıcı özelliklerini en aza indirirken gerekli özellikleri ön plana çıkartır. Örneğin, hidrofonde, polimer kullanılmasıdaki amaç enine veya boyuna yönde hidrostatik basıncın bir kısmını emmek ve böylece g_h 'ın g_{33} veya g_{31} bileşenlerinden birini ortadan kaldırmaktır [Tressler, et al.,1998]. Akustik impedans çok daha düşükken ($Z \leq 10$ Mrayls) elektromekanik çiftlenme katsayısı ($k_t \leq 0,6-1,75$) seramiklerden yüksek elde edilebilmiştir. Geniş bir dielektrik sabit aralığı ($\epsilon^s \sim 10-1000$), düşük dielektrik ve mekanik kayıp sağlarlar [Smith, Bertram]. Elektromekanik özellikleri yekpare PZT'ye benzemekle beraber akustik impedansları polimerin özelliklerine yakındır [Safari,et al].

Pek çok kompozit, biri piezoseramik diğeri yumuşak polimer olacak şekilde iki fazdan oluşur. İki farklı bileşenin tek bir kompozitte birleştirilebilmesi için sadece on yol vardır. Bunlar; 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2, 3-3'tür. Burada, birinci rakam aktif fazın, ikinci rakam ise pasif fazın nasıl bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil1.5.'de bağlanma şekilleri gösterilmiştir [Tressler, et al.,1998].



Şekil 1.5. Farklı kompozit bağlanma çeşitleri

1.3.3. 1-3 Kompozit Hazırlama Metodları

1-3 kompozitlerin bilinen hazırlama metotları ölçü bazında sınırlıdır. Örneğin, sıkça kullanılan ‘dilimle ve doldur’ metodu zaman tüketen, 100μ ’dan büyük seramik sütun kalınlığıyla limitlidir. Dilimleyici bıçak kalınlığına bağlı olarak sütun ayrımı 50μ ’dan büyüktür. Bir başka yöntem ise kalıplama tekniğidir. Bu teknikle, 200 MHz’e kadar frekans değerleri elde edilebilmiştir. Enjeksiyonla kalıplama tekniği ise küçük alanlarda, düşük frekans elemanlarında kullanılabilir. Ayrıca, bu metotla sadece düz oluklar, dikdörtgen kesitli küçük alan elemanları üretilebilmektedir.

Uygun boyutta, geniş alan piezoelektrik seramik/polimer kompoziti oluşturmak için relif yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, aktive olmuş karbon iplikler dokunduktan sonra PZT ile ıslatılmış ve yakılarak son şekil elde edilmiştir. Bu teknikte $10\text{-}20\mu$ çaplı fiberli kompozitler üretilebilmektedir [Safari, et al.].

1.3.4. Kompozitlerin Çeşitleri

i. 3-3 Bağlı Kompozitler

3-3 bağlı kompozitler, incelenen ilk iki fazlı kompozitler olmuştur. İlk olarak replamin yöntemiyle mercan iskeleti göz önünde bulundurularak üretim yapılmıştır. Burps (binder burned out) tekniğinde ise PZT tozu ve uçucu plastik küreler karıştırılıp sinterlendikten sonra üç boyutta içten bağlı gözenekli seramik yapı elde edilmektedir. PZT seramik için birbiriyle bağlı gözeneklilik oluşturmak için pek çok teknik geliştirilmiştir. Bunlar; reaktif sinterleme, köpük yapıcı ajan organik katkı, parçacık boyutu ve sinterleme koşullarının dikkatli kontrolüdür. Bu gözenekler daha sonra silikon ile doldurulabilir. Son bulunan metotlardan biri de ağsı seramiktir. Bunun için, poliüretan gibi organik köpük altlık, seramik bulamaç ile kaplanır. Seramik sinterlenir ve köpük uçar. En yeni tekniklerden biri de eritip kaynaştırarak depolama ile üç boyutlu bal peteği şeklinde PZT/ Polimer kompozitlerin tabak tabaka üretilmesidir. Tablo 1.5.'de farklı teknikler sonucunda elde edilen kompozitlerin karşılaştırılması verilmiştir.

ii. 3-0 ve 0-3 Bağlı Kompozitler

İlk 3-0 bağlı kompozitler şerit döküm tekniğiyle üretilmiştir. Geçici mürekkep, üst üste dizilmiş yaşı PZT yaprakları arasına basılıp mürekkep ve bağlayıcılar uçar olduğunda ve sinterleme yapıldığında kalan PZT blok önceden mürekkebin olduğu bölgelerde gözenekler içerir. Başka bir metotta ise, PZT tozu ve polimer küreler karıştırılıp sıcak presleme yapıldığında 3-0 kompozit elde edilmiştir.

0-3 kompozitler, üç boyutta polimer matris içine rastgele dağılmış piezoelektrik parçacıkları içerir. Bu tip kompozitlerin başlıca avantajı, şekle girerken piezoelektrik olarak aktif kalmalarıdır. Bu tip kompozitlerde genelde büyük piezoelektrik anizotropisi nedeniyle PZT yerine PT kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kutuplama yapılabilmesi için polimerin ısıl katsayısı yüksek olmalıdır. g_h değeri seramik hacim oranına bağlıdır.

iii. 3-1, 3-2 ve 2-3 Bağlı Kompozitler

3-1 ve 3-2 bağlı kompozitler PZT bloğu içine delinmiş boşluklardan oluşur. Bu boşluklar, 3-1’de bir doğrultuda, 3-2’de iki doğrultuda kutuplama yönüne dik olacak şekilde delinir. Daha sonra bu boşluklar polimerle doldurulur. Bu polimerik faz, kutuplanma yönünün normal düzleminde gerinim çiftlenmesini azaltır. Dielektrik sabiti, d_h ve g_h katsayıları boşluk boyutunun, PZT kalınlığının, kutuplama tekniğinin, boşlukların merkezden merkeze uzaklığının fonksiyonudur.

Başka bir tip 3-1 kompozit konfigürasyonu da ince duvarlı, üç boyutta içten bağlı iskelet yapısıdır. Aynı zamanda bal peteği olarak da bilinir. İlk bal peteklerinde, kutuplama ekstrüzyon yönüne dik ya da paralel yapıldı. Epoksi ve piezoelektrik fazları paralel ve seri olacak şekilde bağlıydı. Bunlar Şekil 1.3.2.1’de 3-1P ve 3-1 S ile gösterilmiştir. Son zamanlarda tasarlanan konfigürasyonlarda, seramik iskelet, iç elektrot kullanarak kalınlık boyunca kutuplanmaktadır. Dolayısıyla, kompozit d_{31} modunda çalışmaktadır. Şekil 1.5.’de d_{31} balpeteği olarak gösterilmiştir. Yüksek hidrostatik yanıt, üç ortogonal yöndeki tepkilerin toplamıdır.

Bu kompozitin iki konfigürasyonu üretilmiştir. İlkinde, iskeletin üst ve alt yüzeyleri, kapaklar ile arada hava boşluğu kalacak şekilde kaplanmıştır. Bu şekilde, duvara dik gerilim bileşeni sıfır yapılarak piezoseramiğin d_{33} yanıtı tamamen elimine edilmiştir. İkinci konfigürasyonda ise arada yumuşak epoksi vardır. d_{33} bileşeni, duvara dik gerilim bileşeni sıfır olmadığı için etkindir. Bununla beraber, iskelet üç boyutlu olduğu için polimer fazın poisson oranı etkisi düşüktür.

Örme tekniği ve kalıntı yöntemi kullanılarak iki doğrultuda içten bağlı PZT fiberlerin, üç boyutta polimer matrise gömülmesiyle geniş alanlı 2-3 bağlı kompozitler kolayca üretilebilmektedir. Bunun için karbon fiberler dokunup PZT ile ısıtıldıktan sonra karbon uçurularak sistemden uzaklaştırıldığında orijinal karbon altlık yapısında PZT elde edilmiştir. Piezoelektrik/polimer kompozit bu yapının epoksi ile doldurulmasıyla elde edilmiştir. Bu yapı 2-3 bağlıdır.

iv. 1-3 Bağlı Kompozitler

İki fazlı kompozitler içinde en çok üzerinde çalışılan ve tercih edilen yapı 1-3 bağlı kompozit yapısıdır. Bu tip kompozitte, PZT çubuklar veya fiberler kutuplanma yönüne paralel yönde dizilirler ve polimer matrise gömülürler. Çubuğun çapı, kapladığı hacim yüzdesi, kompozit kalınlığı, polimer uygunluğu kompozitin performansına etki eden faktörlerdir.

İlk 1-3 kompozitler, 250 μ ile 850 μ arasında değişen çaplı PZT çubukların, aralarına epoksi dökülebilecek şekilde dizilmeleriyle yapılmıştır. Dilimle ve doldur tekniğinde ise, küçük numunelerde kütle korunumu sağlanabilir, ancak büyük alanlarda ihtiyaçları sağlayamaz. Bu teknikte, elmas uç kullanılarak PZT bloğa derin çukurlar açılır. Bir kenarı 50 μ olan kare çubuklarla uzunluk/çap oranı 50'ye yakın elde edilebilir. 1-3 kompozitlerin farklı versiyonları Şekil 1.5.'de gösterilmiştir.

Cao, Zheng ve Cross, 1-3 kompozitlerdeki gerilim transferinin, seramik ve polimer ara yüzeyinde akma çiftlenmesinde olduğunu göstermişlerdir. Gerilim transferinin etkisi, iki fazın da elastik özelliklerine, seramik içeriğine, seramiğin uzunluk/çap oranına bağlıdır. Aynı parametreler, kompozitin yüzeyindeki yer değiştirme düzenliliğini de etkiler. Hidrostatik basınca maruz kaldığında, zıt yönde uygulanan gerilme, Poisson oranı etkisine bağlı olarak eksenel yöndeki gerilme etkisini azaltır. İki yandan sıkıştırıldığında, polimer şişerek seramik çubukları çeker ve onları uzatmaya çalışır. Bu, seramiğin d_{33} 'ünden kompozitin d_{31} 'ine katkı sağlar, yapının d_h 'ını düşürür. Hidrostatik basınç altında gerilme yükseltme faktörü, $(1-2\sigma)$ faktörüne bağlı olarak azalır. Burada, σ , Poisson oranıdır. Yanal gerinimin azaltılması için, epoksi içine, PZT çubuklara paralel olacak şekilde hava boşlukları açılabilir, PZT ve polimer ara yüzeyini elimine edip kompozitin alt ve üst yüzeyini kaplayarak gerilim transferine izin verilebilir, polimer matris içine gözenekler veya cam küreler yerleştirilebilir, d_{33} yerine d_{31} moduna sahip hızlı kutuplanmış PZT tüpler kullanılabilir. PZT çubuk ve sert epoksi arasına daha yumuşak epoksi sokarak enine yöndeki gerilme desteklenebilir. Çubukları kaplamak gerilimin daha düzenli dağılmasını sağlar ve kutuplanma yönüne dik doğrultuda Poisson gerilim bileşenlerinin çiftlenmesini azaltır. Kare çubuklar kullanılması istenmeyen iç rezonansı arttırdığından dairesel veya düzensiz şekilli çubuklar tercih edilmektedir [Tressler, et al., 1998].

v. 1-3-0 Bağlı Kompozitler

1-3 bağlı kompozitlerde, hidrostatik hassasiyeti arttırmak için polimer matrisi içine gözenekler de eklenebilmektedir. Bunun için genelde polimerin köpüklendirilmesi yöntemi kullanılır. Ancak bu tip yapılar, 1-3 değil 1-3-0 bağlı kompozit olur [Haun, Newnham, 1986].

vi. 2-2 Bağlı Kompozitler

2-2 piezokompozitler, enine d_{31} modda çalışır. Düşük üretim maliyetine sahiptir ve kolay üretilebilmektedir. İnce piezoelektrik tabakaların birbirine paralel olarak epoksi içine gömülmesiyle üretilirler, iki yüzü elektrotlanır ve enine kutuplama yapılır [Tressler, et al., 1998].

Farklı metotlarla üretilmiş bazı kompozitlerin özellikleri şu şekilde bulunmuştur:

Tablo 1.5. Farklı metodlarla üretilmiş kompozitlerin özellikleri

Kompozit	d_h (pC/N)	g_h (mVm/N)	$d_h \cdot g_h$ (fm ² /N)	K^T	Matris
Replamine(kalıntı)	36	140	5040	50	silikon
Burps	260	100	26000	300	silikon
Burps	120	27	3200	500	epoksi
0-3 PZT/Polimer	28,3	32	900	100	silikon
Delinmiş 3-1	222	56	12300	450	epoksi
Balpeteği (3-1 P)	20	5	100	450	polimer
Balpeteği (3-1 S)	100	30	3000	400	polimer
d_{31} balpeteği	4700	1,02	4800	520	hava
d_{31} balpeteği	4666	0,92	4316	570	polimer
Delinmiş 3-2	372	123	45700	340	polimer,hava
Delinmiş 3-2	329	128	42000	290	epoksi
2-3 kabuk	80	60	4800	150	epoksi
2-2 laminat	50	16,6	830	340	epoksi
2-2 şerit döküm	25	10	250	300	epoksi
[Tresler, et al.,1998]					
Tek fazlı PZT	40	2,5	100	1800	[Bertram,Feelow]

1.3.5. 1-3 Kompozitlerin Modellenmesi

Smith ve Auld 1-3 kompozitlerin özelliklerini yaklaşık belirleyen bir model önermiştir. Kalınlık gerinimleri ve yanal gerilimler piezoelektrik-polimer ara yüzeyi boyunca süreklidir. Doğru kalınlık mod rezonatörü olarak davranır ve bu nedenle yanal yer değiştirme sıfırdır. Kalınlığın yüksekliğe oranı küçük olmalıdır ki böylece seramik çubuklar arası modlar ihmal edilebilir. 1-3 kompozitler enine izotropi gösterirler.

Kalınlık mod özelliklerinin hesaplanması için gerekli parametreler elektromekanik çiftlenme katsayısı k_t , akustik empedans Z_c , piezoelektrik katsayı ve boylamasına hızdır. Z_c ve ϵ_r değerleri, seramik hacim oranının lineer fonksiyonlarıdır. %20 seramik hacim oranın genel uygulamalar için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak daha yüksek seramik hacim oranları daha üstün özellikler sağlar.

Elektromekanik bağlaşma katsayısı, çıkış enerjisinin giriş enerjisine oranı olarak tanımlanabilir. Modların frekansları, izole edilmiş seramiklerin kalınlık modu rezonansının frekansındaysa kuvvetli bağlaşma olur. Polimerin elastik modülü düşük kabul edildiğinde, düşük uzunluk/çap oranlarında, bağlaşma katsayısında pikler bulunmuştur. Bunun nedeni, verilen frekansta, küçük yanal boyutların modu arttırmasıdır. Burada varılan sonuç, uzunluk/çap oranının 0,25'ten küçük olması gerektiğidir. Bununla beraber, eğer seramik hacim oranı büyük ise, uzunluk/çap oranı 0,5 olabilir. Eğer paralel yüzlü geometriler kullanılmamışsa kuvvetli parazit mod etkinliği olur ve kalınlık mod etkinliği azalır.

Düşük hacim oranları, su ile üstün akustik eşleme sağlamak ve yüksek elektromekanik çiftlenme verimi olmaktadır ancak, yüksek seramik hacim oranlı olanlar düşük elektriksel impedansları nedeniyle daha iyidir. Yüksek kapasitans ve yüksek Q 'nun kombinasyonu düşük akustik eşleşmeye, dolayısıyla düşük elektriksel impedans ve verilen voltaj için yüksek giriş gücüne sahiptir. Seramik hacim oranı ayarlanarak iletim hassaslığı kontrol edilebilir.

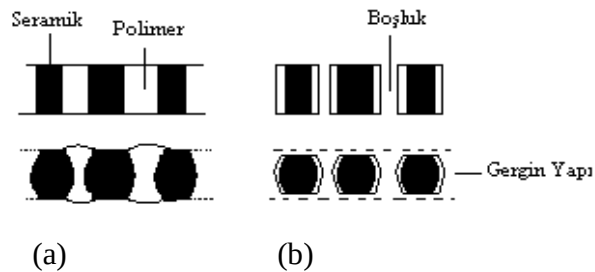
Düşük seramik hacimli cihazlar, suyla iyi eşleşen akustik impedansları nedeniyle daha üstün performans sağlarlar. Ancak elektriksel yükleme oluştuğunda yüksek seramik hacimli cihazlara oranla performansları düşer. Yüksek seramik hacim oranlarında iletim, düşük seramik hacim oranlarında algılama daha üstündür. Buna göre

en uygun durumun ikisinin ortası olduğu kararlaştırılmıştır. Küçük hacimli cihazlar, yüksek hacimlilere göre daha geniş banda sahiptir.

1-3 kompozit enerji dönüştürücülerin verimliliği, seramik ve polimerin Poisson oranı ile sınırlıdır. Smith kanıtlamıştır ki, negatif Poisson oranına sahip dolgu kullanıldığında performans artar. Ancak negatif Poisson oranına sahip polimerler henüz pratikte kullanılmamaktadır. Bunun yerine sıfır Poisson oranına sahip polimerler kullanılabilir. Standart polimer dolgular sıkıştırılabilir dolgularla modifiye edilebilir. Böylece yanıl gerinimi emen, çapraz çiftlenmiş kalınlık gerinimini azaltan Poisson oranı elde edilebilir [Hossack,Bedi].

Epoksi, kompozit malzeme içindeki aktif olmayan fazdır. Kompozit bir ultrasonik verici olarak kullanıldığında, epoksi, ultrasonik enerjiyi PZT'nin yüksek akustik impedansından düşük akustik impedansa çiftler. Algılama modundayken ise ultrasonik enerjinin aktif PZT'ye iletimini sağlar. Epoksinin akustik impedansı, akma hızı, güç yitirim katsayıları ve bunların frekansa bağlı değişimi kompozitin performansını etkileyen önemli parametrelerdir [Smith,Bertram].

Geleneksel 1-3 kompozit enerji dönüştürücülerde Şekil 1.6.'da gösterilen şekilde, elektriksel potansiyel uygulandığında, seramik faz, kalınlık yönünde kontağa neden oluyorsa bir anti faz çapraz bağlanmış yanıl gerinim olabilir. Bu polimer fazın da çapraz çiftlenme gerinimini artırır. Şekil 1.6.a'da, polimer yüksek Poisson oranına sahip olduğunda, polimerin kalınlık yer değişiminin seramikle aynı fazda olduğu; Şekil 1.6.b'de ise modifiye edilmiş enerji dönüştürücüde, kalınlık yönünde çapraz çiftlenme olmadan polimerde yanıl gerinim olduğu gösterilmiştir [Hossack, Bedi].



Şekil 1.6. Geleneksel (a) ve modifiye edilmiş (b) kompozit enerji dönüştürücülerde yüzey hareketleri

1.4. PİEZOELEKTRİK ENERJİ DÖNÜŞTÜRÜCÜLER

BaTiO₃, üretilen ilk piezoelektrik seramiktir. Üretilme amacı balıkçılar için ultrasonik enerji dönüştürücü üretebilmektir. Ancak üretilen seramikler 60mm çaplı ve 5mm kalınlıkta olabilmektedir. Balıkçıların ihtiyacı olan 50 kHz rezonans frekansı için iki çelik silindir arasına seramik disk yerleştirmeyi denemişlerdir. 20. yüzyılın başında ise Langevin, bir miktar ince kristal parçacığı iki kalın çelik plaka arasına mozaik şeklinde yerleştirmeye çalışmıştır. Yapışmalarını sağlamak için ise lehimleme yöntemini kullanmıştır. İlk pratik kullanıma sahip enerji dönüştürücüsünü ise araldit yapıştırıcısını kullanan Civa Şirketi üretmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda da piezoelektrik seramik ve metalleri yapıştırma metodu sıklıkla kullanılmıştır. Denizdeki ultrasonik dalgaların ve balık sürülerinin yerinin tespit edildiği ilk deneme ise BaTiO₃ enerji dönüştürücü ile 1951'de yapılmıştır. Bu şekilde üretilen düşük rezonans frekansına sahip bazı büyük enerji dönüştürücüler sonarlarda kullanılırken, yüksek rezonans frekansına sahip bazı küçük enerji dönüştürücüler de mekanik filtre olarak kullanılmaktadır. Mori tarafından geliştirilen önceden gerilime maruz kalmış tipler ise yüksek güç ultrasonik enerji dönüştürücüler olarak kullanılmaktadır.

Silindirik enerji dönüştürücüler, eksen boyunca üç yönlü olduğundan, impedans eşlenmesindeki avantajları, su altı akustik enerji dönüştürücüsü olarak kullanıldığında sahip olduğu geniş bant aralığı nedeniyle 1953 yılından beri hidrofonlarda, hoparlörlerde, çeşitli su altı mikrofonlarında ve ultrasonik enerji dönüştürücülerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

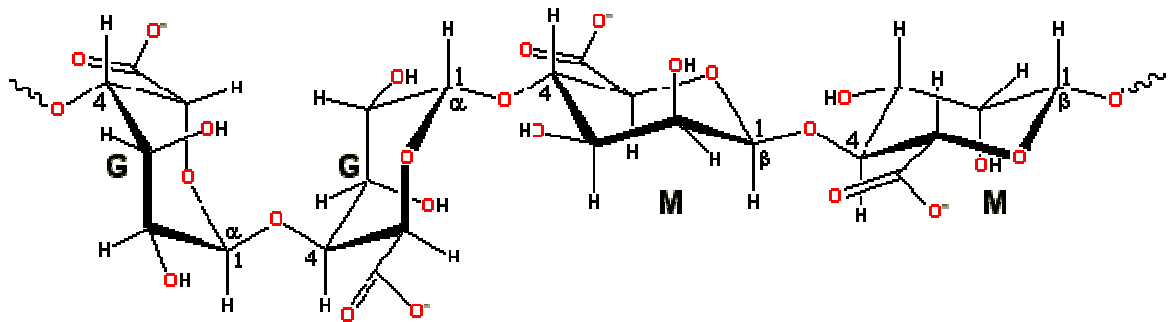
Piezoelektrik tınlayıcılardaki başlıca problem, rezonans frekansının sıcaklığı bağlı olarak çok fazla değişmesidir. Piezoelektrik uyum çataları ve piezoelektrik titreşim kamışları gibi bileşik tipler ise sıcaklık kararlılığına sahiptirler. 1951'de Abe ve Tanaka, araldit ile metale yapıştırmış iki parça BaTiO₃ seramiğinden oluşan metal uyum çatalının piezoelektrik uyum çatalı kadar iyi titreşim özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Benzer sonuçları aynı yöntemle üretilmiş titreşim kamışıyla da elde etmişlerdir. Elektromagnetik tipteki uyum çatallarıyla karşılaştırıldığında piezoelektrik olanlar daha hafif ve daha derli topludur.

1956 yılında, yine Langevin yöntemiyle üretilen enerji dönüştürücülerden mekanik filtreler üretilmiştir. İlk başlarda BaTiO_3 kullanılmış ve düşük sıcaklık kararlılığının getirdiği dezavantajlar PZT kullanılarak kaldırılmıştır. PZT, BaTiO_3 'e göre daha iyi sıcaklık kararlılığına ve daha büyük mekanik çiftlenme katsayısına sahip olduğu için mekanik filtreler, radyo iletişiminden telefon kanal filtrelerine kadar geniş bir alanda kullanıma girebilmiştir [Tanaka, 1981].

1.5. ALGİNATE

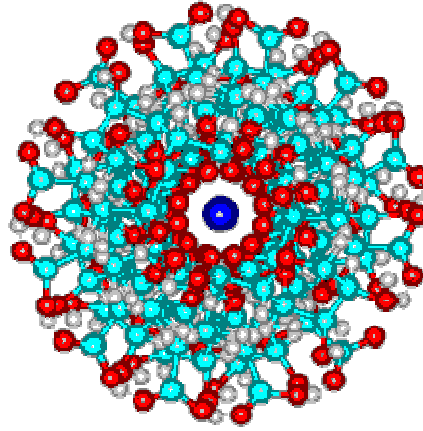
1.5.1. Özellikleri

Alginate, kahverengi yabani deniz otlarından elde edilen dallanmamış lineer polimerdir. Amonyum alginate, sodyum alginate, potasyum alginate, kalsiyum alginate gibi çeşitleri vardır. Aslında, dondurma, puding salata sosu, meyve suyu gibi pek çok gıdada bulunan yakından tanıdığımız bir maddedir [Stokke, et al., 1999]. Nişastaya benzetebiliriz. Hücreler için genel bir sabitleyicidir. Kıkırdağına benzer mekaniksel davranış sağlar. Stabilize edici, koyulaştırıcı, jelleştirici olarak sıkça kullanılmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 1.7.'de gösterilmiştir [duke.edu, ebu.edu internet siteleri].

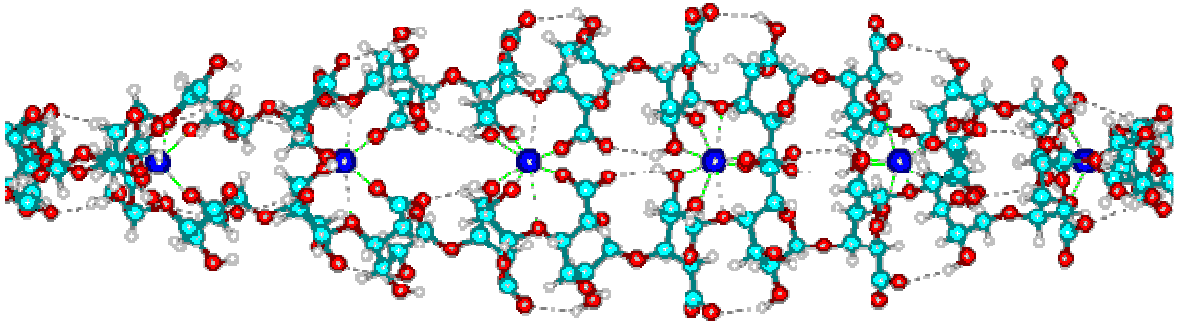


Şekil 1.7. Alginate'in kimyasal yapısı

Alginate, $\beta(1 \rightarrow 4)$ bağlı D-Mannuronik asit (M) ve $\alpha(1 \rightarrow 4)$ bağlı L-Guluronik asit (G) zincirlerinden oluşmuştur. Polarizasyon sırasında, D-Mannuronik asit (M) halkası L-Guluronik asit (G) halkasına dönüşür.



Şekil 1.8. Kapalı polimer yapısı



Şekil 1.9. Açık polimer yapısı

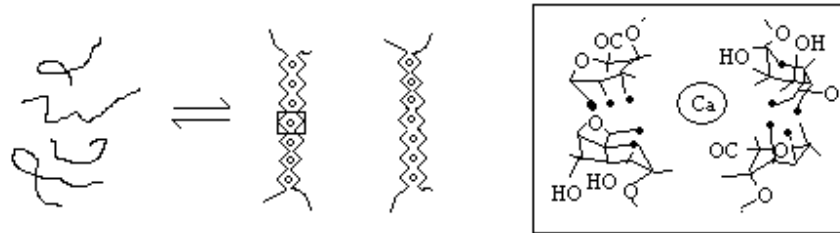
Alginate, gelişigüzel bir polimer değildir. Ancak kaynak yosuna bağlı olarak MMMMM, GGGGG, MGMGMGMG gibi farklı yapılar zincir olabilir. 50-100000 halkadan oluşabilir. Polimer yapısı Şekil 1.8.'de kapalı, Şekil 1.9.'da açık olarak verilmiştir [duke.edu , ebu.edu internet siteleri].

Alginate'in monovalent tuzları suda çözünebilir. Alginic asitin amonyum ve sodyum tuzları sıvı solüsyon olarak hazırlandığında kalsiyum gibi çok değerlikli katyonların (Mg^{2+}) hariç bulunması durumunda jelleşirler. Komşu polimerler üzerindeki çoklu G segmentleri arasında katyon bağlanması ile üç boyutlu ağ yapısında jel elde edilir [Stokke, et al., 1999]. Genelde jelleşme için kalsiyum kullanılmakla beraber baryum ve stronsiyum da jelleşmede etkilidir. Çok değerlikli iyonların bulunması durumunda zincirler birbirine kuvvetlice bağlanır ve jeli oluşturur. Eğer fazla jelleştirici

katyon varsa ve istenmiyorsa saf su ile yıkama yapılır. Çok değerlikli katyonlarla jelleşmeye bir alternatif de asit eklenmesiyle alginate'in protonasyonudur. Bu şekilde solüsyonun vizkositesi artar.

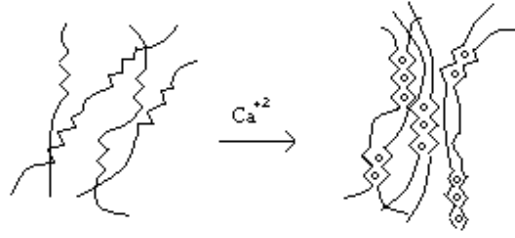
Eğer zincir yüksek G içeriğine sahipse, jel kolay kırılmaz yapıda olur ve iyi ısı kararlılığına sahip olur. Ancak bu, düşük molekül ağırlıklı moleküllerin bulunması durumunda geçerli değildir. Yüksek M içermesi durumunda ise daha elastik yapı oluşur. Düşük Ca^{2+} varsa veya çok fazla Ca^{2+} varsa yine dayanıklı jeller elde edilebilir [Santacruz, et al., 2002].

Alginate, jelleşen bir polisakkarit olarak nitelendirilebilir. Oda sıcaklığında suda çözünebilir ve dökümden sonra artan sıcaklıkla divalent metal iyonlarıyla çapraz bağ yaparak jelleşir. Seçicilik ve bağlanma kuvveti katyona ve polimerin özelliklerine bağlıdır. Divalent ve polivalent katyonlar tüm alginate çeşitleriyle kuvvetli bağ yaparlar. Polisakkaritler, divalent katyonlarıyla, özellikle de kalsiyum iyonu ile kuvvetli şelat kompleksi oluşturur. Alginate jeli içinde çapraz bağlanma mekanizması yumurta kutusu modeliyle ifade edilebilir. Şekil 1.10.'da gösterildiği gibi, kalsiyum iyonları ile sıralı poliguluronat şeritleri bağ yapar [Xie, et al.].



Şekil 1.10. Yumurta kutusu modeli

Polisakkaritlerin bükülmüş zincirleri, yumurta kutusu benzeri yapı oluştururken kalsiyum iyonlarını da yumurta olarak düşünebiliriz. Kalsiyum iyonlarının yaptığı bağ güçlüdür, çünkü karboksil gruplarının iyonik bağlanmasına ek olarak çeşitli halka ve hidroksil oksijen atomları, katyonları Şekil 1.11.'de gösterildiği gibi şelat edebilir [Santacruz, et al., 2002].



Şekil 1.11 Yumurta kutusu modeli

Ayrıca $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaC_2O_4 , $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi kalsiyum iyonu içeren çeşitli tuzlarda alginate ile reaksiyona girebilir ve çapraz bağ yapar. Alginate'in başlıca fonksiyonu, kalsiyum iyonlarının varlığında düşük sıcaklıklarda ve jelatine göre çok daha düşük konsantrasyonlarda bile jelleşme sağlamasıdır [Xie, et al.]. Divalent metalik tuz, yani kalsiyum tuzu Na-alginate'e eklendiğinde sodyum katyonlarıyla divalent katyonlar yer değiştirir, viskozite artar, jelleşme başlar. Jelleşme egzotermik bir reaksiyondur [Jia, et al., 2001]. Isı uygulanmasıyla erimezler. Jelleşme iyon bağlanmasına bağlıdır. Homojen jel üretiminde iyonik difüzyon ve CaCO_3 'ün kontrollü asidifikasyonu çok önemlidir. Ancak bu reaksiyonların hızını kontrol etmek oldukça zordur. Tuzdan serbest kalan divalent katyonlar sıcaklık ve zaman ile ayarlanır. $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nın oda sıcaklığında çözünürlüğü düşükken 60°C gibi yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğü artar. Bu nedenle jel döküm gibi yöntemlerde kullanılır. Alginate, jel dökümün yanı sıra kuru kalıplama, ekstrüzyon, şerit döküm, asıltı döküm gibi yöntemlerde de kullanılmaktadır [Xie, et al.; Baskaran, et al.,].

Alginate'in çözünürlüğü ve su tutma kapasitesi, pH değerine, iyonik kuvvete ve iyonların yapısına bağlıdır. pH 3,5'in altında ise çökme oluşur. İyonik kuvvet düşük ise zincir genişler. Genelde yüksek su tutma kapasitesi gösterir.

Alginate jelleşmesiyle üretilen seramiklerde gözeneklilik diğer yöntemlerdekilere göre daha fazladır. Ancak artan sıcaklıkla azalır [Katsuki, et al.].

1.5.2. Neden Alginate

Geleneksel yöntemlerde, seramik solüsyonu içinde serbest radikal polarizasyonunun kontrolü için acrylamide kullanılmaktadır. Ancak bu yüksek derecede zehirli bir kimyasaldır. Alginate gibi polisakkaritler ise gıda endüstrisinde

kullanılmalarının yanı sıra ağır metalleri bağlayıp çevresel kirliliğe neden olan atık sular dan ve endüstriyel atıklardan temizlemekte kullanılmaktadır. Tıp ve farmokolojide kullanım alanına sahiptir. Agaro z, jelatin gibi diğer jelleştirici polimerler ise endüstriye uygulandığında pahalıdır. Bu nedenle alginate gittikçe artarak kullanılmaya başlanmıştır[Santacruz, et al., 2002; Jia, et al., 2001; Shimizu, Takada, 1996].

1.5.3. Alginate Jelleşmesi Kullanılan Yöntemler

Seramik malzeme üretiminde çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak, maliyet, ham maddelerin dağıtılabilirliği, gözeneklerin büyüklüklerinin düzensiz dağılımı, toksik maddeler kullanımı gibi sorunlar nedeniyle yeni yöntemler geliştirilmiştir. Aşağıda alginate'in çeşitli yöntemlerdeki kullanım şekillerine örnekler verilmiştir.

i. Şerit döküm

Bu yöntemde takip edilen prosedür genel olarak su, dağıtıcı ve tozun bilyalı değirmende karıştırılması, ardından sırayla sitrat, bağlayıcı, plastise edici ve alginate eklenip karıştırılmaya devam edilmesi, bu işlemleri takiben şerit döküm yapılarak CaCl_2 içine daldırılan şeritlerin jelleşip kurutulduktan sonra sinterlenmesidir.

Alginate kullanımının, geleneksel yöntemlerle üretilen şerit dökümlere göre sağladığı avantajlar şeridin taşıyıcı filme yapışmaması, değişken çekme olmaması dolayısıyla da şeritte çatlaklar oluşmamasıdır.

Sitrat eklenmesinin nedeni, tiksotropinin yani kısmen sıvı olan bir katı malzemenin gerilme uygulanana kadar şeklini koruyup daha sonra sıvı gibi akmasının önlenmesidir [Santacruz, et al.,2002, fast consolidation in.....].

ii. Jel Döküm

Bu yöntemde takip edilen prosedür; alginate'in deiyonize su ile hazırlanan yapışkan solüsyona toz,dağıtıcı, kalsiyum tuzu, şelatlaştırıcı eklenmesiyle karıştırma yapılması, kalıba dökülüp jelleştirilmesinden sonra kurutulması ve sinterlenmesidir [Santacruz, et al., 2002].

iii. Asıltı Döküm

Asıltı döküm yönteminde, alginate solüsyonu, kalıbı kaplama amacıyla kullanılmıştır. Kalsiyumu zengin plaster yüzeyinde jelleşen ince film, döküm oranını kontrol eder ve kalıptan ayrılmasını kolaylaştırır.

1.6. ÇALIŞMANIN AMACI

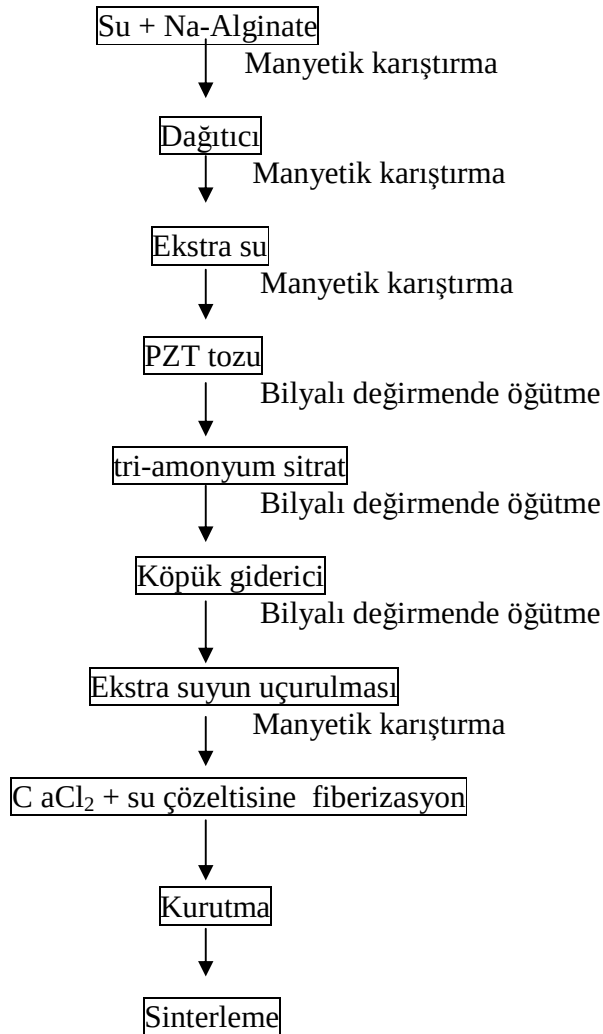
Bu tez çalışmasında amaç, jelleştirici bir polimer olan alginate'i kullanarak PZT fiberler elde edebilmek, elektriksel özelliklerin en az etkilendiği, iyi şekillenme sağlayan kompozisyonu tespit etmek ve bu fiberleri kullanarak 1-3 kompozit üretmektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, deneysel anlamda, alginate jelleşmesi kullanılarak PZT fiber üretimi ve deneylerde kullanılan PZT tozlarının ideal sinterleme koşullarının incelendiği iki aşamadan oluşmuştur. Çalışmanın sonunda elde edilen fiberlerden 1-3 formunda kompozitlerde hazırlanmıştır. Bu bölümde yürütülen deneysel çalışmaların ayrıntıları verilmiştir.

2.1. PZT FİBER ÜRETİMİ

Alginate jelleşmesi kullanılarak PZT fiber üretimi aşağıdaki akış şeması üzerine oturtulmuştur.



2.1.1. Kullanılan Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan PZT-5A ve PZT 8 tozları, APC International Ltd. (USA) firması tarafından üretilmiştir. Alginate ise, Sigma Chemical Co. (USA) firmasının ürettiği 'alginic acid sodium salt'tır. Dağıtıcı olarak, Darvan 821 A kullanılmıştır. (Ammonium dispersing agent for ceramic bodies, %40 solution, RT Vanderbilt Company) Köpüklenmeyi önlemek için ise surfynol 104E surfactant kullanılmıştır (Air Products and Chemicals Inc.(USA)). Jelleşmeyi kontrol altına almak amacıyla kullanılan tri-amonyum sitrat $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ formülasyonuna sahip olup Analar firması tarafından üretilmiştir. (Analar BDH Chemicals Ltd. Poole England)

2.1.2. Asıltının Hazırlanması

Asıltıların hazırlanma işleminde ilk olarak, alginate, manyetik karıştırıcıda 70°C'de su içinde tamamen çözünene ve homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Ardından dağıtıcı eklenmiş ve karıştırıldıktan sonra PZT eklenmiştir. Çalışmalar sırasında, karışımdaki ağırlıkça su/PZT tozu oranının en uygun 1:2 olduğu olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak topaklanma olmayan tam homojen bir karışım elde edebilmek için bilyalı değirmende öğütme yapılması gerekmektedir. Bu nedenle karışıma ekstra su eklemiştir. Jelleşme reaksiyonunu kontrol altında tutabilmek için kalsiyum ile reaksiyona girerek üç boyutlu ağ yapısı oluşturan ve böylece serbest kalsiyum iyonu sayısını sınırlayan tri-amonyum sitrat kullanılmıştır. Karışımdaki hava kabarcıklarını önlemek için ise köpük giderici kullanılmıştır. PZT tozu eklendikten sonra tri-amonyum sitrat ve köpük giderici birer saat aralarla eklenmiş, bütün karışım tamamen homojen hale gelene kadar bilyalı değirmende toplam 24 saat öğütme yapılmıştır. Eklenen ekstra su tamamen buharlaşıp karışım gerekli viskoziteye ulaşınca kadar 70°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlemler sonunda fiber şeklini alacak asıltı elde edilmiştir.

PZT'nin piezoelektrik özelliklerinin en az etkilendiği, en düzgün şekillenen fiberlerin elde edildiği asıltı kompozisyonunun bulunabilmesi için asıltı bileşenlerinin farklı konsantrasyonları denenmiştir. Elde edilen bilgiler Sonuçlar bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.1.3. Jelleşme ile Fiberlerin Üretimi

Alginate'in jelleşmesini sağlayan CaCl_2 , kullanılan alginate'in ağırlıkça bire bir oranında su ile karıştırılmış ve homojen çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan su bazlı PZT asıltısı, tasarlanan fiber şekillendirme makinesi ile CaCl_2 çözeltisine fiber şeklinde enjekte edilmiştir. Jelleşmenin sağlanması için, fiberler çözelti içinde 1 saat kadar bekletilmişlerdir.

Alginate ile reaksiyona girerek jelleşmeyi sağlayan Ca için Merck firmasının ürettiği $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip kalsiyum klorit dihidrat kullanılmıştır. (Merck KCA 64271 Damstald, Germany)

2.1.4. Kurutma

Elde edilen fiberler, bünyelerindeki suyun bir kısmını kaybetmeden direk sinterlendiklerinde çekilmeler nedeniyle fiberlerin çatlaması, hatta kırılması söz konusu olacağından oda sıcaklığında, atmosfer ortamında 24 saat kurumaya bırakılmışlardır.

2.1.5. Sinterleme

Kurutulmuş PZT fiberler, Nabertherm marka elektrik ısıtmalı fırında bağlayıcıları uçurularak sinterlenmiştir. Bahsi geçen bağlayıcılar kullanılan toz içinde üretici firma tarafından eklenmiş polivinil alkol ve jelleşme için eklenen kimyasallardır. Bağlayıcı uçurma işlemi için 100°C /saat hız ile, yavaş ısıtma yapılarak 200°C 'ye kadar çıkılmış, bu sıcaklıkta $\frac{1}{2}$ saat kadar beklendikten sonra aynı hızla 600°C 'ye kadar çıkılarak tekrar $\frac{1}{2}$ saat beklenmiştir. Ardından 1285°C 'ye 200°C /saat hızla çıkılmış ve 2 saat kadar pişirme yapılmış ve fiberler oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

2.2. KARAKTERİZASYON

Üretilen fiberler birkaç yüz mikron mertebesinde çapa sahip olduğundan üzerlerinde doğrudan elektriksel ölçüm yapılmasının zorluğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, farklı kompozisyon denemelerinde kullanılan asıltı üçe ayrılmış ve aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

i. İlk üçte birlik bölüm, CaCl_2 ve su çözeltisine enjekte edilerek fiber üretilmiş ve jelleşme sağlanmış; eğer fiber elde edilebilmiş ise sinterlenmiştir. SEM fotoğrafları bu fiberlerden çekilmiş ve elde edilen fiberler kompozit yapımında kullanılmışlardır.

ii. İkinci bölüm, yine CaCl_2 ile reaksiyona sokularak jelleşme sağlanmış ancak elde edilen fiberler kurutulduktan sonra dövülerek toz haline getirilmiş ve presleme yöntemi ile $147,67 \text{ kg/cm}^2$ basınç uygulayarak elde edilen peletler sinterlendikten sonra ölçümler bu peletler üzerinden alınmıştır.

iii. Üçüncü bölüm ise CaCl_2 ile reaksiyona sokulmadan, yani jelleşme olmadan direk kurutularak toz haline getirilmiş, presleme yöntemiyle peletleri hazırlanmış ve ölçümler yapılmıştır.

2.2.1. Elektrolama

Ön hazırlık olarak, peletlerin her iki yüzü üç dakika boyunca POLARON SC7610 Sputter Coater marka altın kaplayıcı kullanılarak altın kaplanmıştır. Bu iletken tabakalar elektrot görevi görmüştür.

2.2.2. Dielektrik Ölçümleri

Farklı kompozisyonlara sahip, sinterlenmiş ve elektrotlanmış peletlerin kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer cihazı kullanılarak kutuplama öncesinde ve sonrasında yapılmıştır. Kapasitans değerleri kullanılarak hesaplanmış dielektrik sabiti ve ölçülen dielektrik kayıplarının karşılaştırılması ve yorumlanması Sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

2.2.3. Kutuplama

Kutuplama işlemi, Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu içinde 115°C’de 10 dakika boyunca, 25 kV/cm statik elektrik alanı uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan gerilim Trek Model 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır.

2.2.4. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümleri

Piezoelektrik özellik ölçümleri Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2.2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu Çalışması

Üretilen fiberlerin mikroyapıları Philips XL 30 SFEG marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Tanelerin şekilleri, boyutları, gözeneklilik ele alınmıştır.

2.3. SİNERLEME ÇALIŞMASI

PZT 5A’nın en uygun sinterleme koşullarının bulunabilmesi için de bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, PZT 5A’ya %1, %3, %5 oranında fazla PbO ekleyerek ve hiç eklemeden 950-1050-1150-1285°C’de sinterleme yapılmıştır.

Bu çalışmada, PZT tozuna, ağırlıkça ayrı ayrı %1,3,5 oranlarında PbO tozu ve aseton eklenmiş, aseton uçana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılmıştır. Daha sonra, 147,67 kg/cm² basınç uygulayarak hazırlanan peletlerin bağlayıcıları uçurulmuştur. Bunun için fırında, 250°C’ye 1°C/dakika hızla çıkarak 2 saat beklenmiş, 1°C/dakika hızla 350°C’ye çıkarak 2 saat beklenmiş, yine 1°C/dakika hızla 500°C’ye çıkarak yine 2 saat beklenmiştir. Sinterleme sırasında, ağırlık bakımından pelet/atmosfer tozu oranı 2/1 olacak şekilde atmosfer tozu kullanılmıştır. Ayrıca 1285°C’de 1/1 oranında atmosfer tozu kullanılarak da sinterleme yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığına

200°C/saat ile çıkılmış, 2 saat süreyle sinterleme yapılmış ve 250°C/saat ile oda sıcaklığına soğutma yapılmıştır.

Sinterlenen peletler içinde, eklenen fazla PbO tamamıyla uçmayanlara ayrıca tavlama yapılmıştır. Tavlama, peletlerin fırında 10°C/saat ısıtma hızıyla 900°C'ye çıkartılıp 2 saat bu sıcaklıkta bekletilmeleri ile yapılmıştır. Peletlerin ağırlıkça kayıp ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri Arşimet Prensibi ile hesaplanmıştır. Alginate içeren peletlerden alınan ölçümler sinterleme çalışmasındaki peletlerden de alınmıştır. Sinterleme sırasında yüzeyde piroklor fazın çökmesi ihtimaline karşılık sinterleme sonrası peletlerin yüzeyleri parlatılmıştır.

2.4. 1-3 KOMPOZİT ÜRETİMİ

Isı uygulandığında çeken plastik tüpler içine epoksi doldurulmuş ve epoksi içine alginate jelleşmesi kullanılarak üretilen fiberler gömüldükten sonra tüplere ısı uygulanmıştır. Bu çalışmada West System marka epoksi kullanılmıştır. Isı uygulanmasıyla tübün çapı daralmış, fiber ve epoksi birbirine sıkıca bağlanmış ve epoksi sertleşmiştir. Bu şekilde elde edilen 1-3 kompozitlerin optik mikroskopta çekilen görüntüleri Sonuçlar bölümünde gösterilmiştir. Kompozitlerin resimleri, Olympus GX51 optik mikroskop ile alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

Bu bölümde, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve değerlendirilmeleri sunulmuştur.

3.1. FİBER ÜRETİMİ

Na-Alginate'in düşük viskozite ve orta viskoziteye sahip iki farklı tipi kullanılmıştır. PZT fiber elde edebilmek için hazırlanan asıltıda, ağırlıkça %1 oranından daha az miktarda Düşük Viskozite Na-Alginate kullanıldığında jelleşme yeterli olmadığı için, tri-amonyum sitrat oranları, %1 ve %1,5 Düşük Viskozite Na-alginate içeren asıltı kompozisyonlarında denenmiştir. Orta Viskozite Na-Alginate'in ağırlıkça %0,5 oranından fazla kullanıldığı kompozisyonlarda ise, asıltının fiber elde edilemeyecek derecede yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle, farklı tri-amonyum sitrat oranları kullanılarak yapılan deneyler % 0,5 Orta Viskozite Na-Alginate kullanılan asıltılarla yapılmıştır.

Tablo 3.1.'de PZT fiber üretebilme amacıyla denenilen farklı kompozisyonlar ve üretim aşamasında elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. Fiberler Balf1, Balf2, Balf3,... şeklinde isimlendirilmiştir. Tablo'daki % değerleri ağırlıkça oranları göstermektedir.

Tablo 3.1. PZT fiber elde edebilme amacıyla üzerinde çalışılan farklı kompozisyonlar ve sonuçları

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Açıklama
Balf 1	%22su+ %27 gliserol	PZT 5A 50	D.V. 0,5	1	2	—	Balf 1'de içinde bağlayıcı olmayan PZT-5A kullanılmıştır. Viskozite çok yüksek. Sinterleme sırasında fazla sıvı miktarı nedeniyle buharlaşma yüksek olmuştur. Fiber elde edilememiş, topak topak kütleler oluşmuştur.
Balf 2	49	PZT 5A 47	D.V. 1	2	2	—	Balf 1'de ortaya çıkan bağlayıcı eksikliğini karşılamak için ağırlıkça %1 oranında PVA eklenmiştir. Fiber şekli elde edilememiştir.. Jelleşme iyi değil.
Balf 3	48,5	PZT 5A 47	D.V. 1,5	2	3	—	%1 PVA eklenerek bağlayıcı eksikliği karşılanmıştır. Yüksek yoğunluk nedeniyle fiber elde edilememiştir. Jelleşme iyi.
Balf 4	48,75	PZT 5A 48	D.V. 1,25	2	2,5	—	Bağlayıcıları uçurulmamış orijinal PZT-5A tozu kullanılarak hazırlanan karışımın viskozitesi biraz daha düşük elde edilmiştir.Jelleşme iyi. Fiber elde edilebilmiştir
Balf 5	48,75	PZT 5A 48	D.V. 1,25	2	2,5	—	Balf-4'tekinden farklı olarak bağlayıcıları uçurulmuş PZT-5A kullanılmıştır. Elde edilen fiberler Balf-4'teki fiberlerle aynı şekilde şekillenebilmiştir. Ancak sinterleme sonrasında fiberlerin dağılması toz tanelerinin birbirine yeterince temas etmediğini göstermektedir. Bu nedenle bağlayıcıları uçurulmamış PZT tozunun kullanımının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.
Balf 6	32	PZT 5A 64	D.V. 1,3	2,7	2,6	—	Viskozite yüksek olmasına rağmen iyi şekillenen fiberler sinterleme sırasında kullanılan platine yapışarak parçalanmışlardır.

Tablo 3.1. (devam)

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Açıklama
Balf 7	32	PZT 5A 64	D.V. 1,3	2,7	2,6	—	Balf 6'daki asılıntının aynısı hazırlanarak daha ince fiberler üretilmiş ve sinterlenmiştir. Sinterlenen fiberlerin yüzeyleri çok fazla pürüzlü olmuştur.
Balf 8	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	—	Fiberizasyon sırasında küçük iğne ucu kullanılarak ince fiberler elde edilebilmiştir. İlk başta fiberler pürüzsüz görünürken kurudukça yüzeylerinde pürüzlülük oluşmuştur.
Balf 9	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	—	Balf 8'deki asılıntının aynısı hazırlanmış, ancak alginate'in su içinde çözünmesi yerine önce alginate ve PZT tozu karıştırılmıştır. Bu yöntemle fiber elde edilememiştir.
Balf 10	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	—	Balf 8'deki asılıntının aynısı hazırlanıp tasarlanan fiber makinesiyle fiberler üretilmiş, ancak fiberler kurduğunda yüzeyleri yine pürüzlü olmuştur.
Balf 11	31	PZT 5A 62	D.V. 1,5	2,5	4,5	3	Viskozite çok yüksek olduğu için ince fiberler elde edilememiştir. Fiberler, kalın ve öncekilere oranla çok daha pürüzlü şekillenmiştir.
Balf 12	31	PZT 5A 62	D.V. 1,5	2,5	4,5	3	Balf 11'deki fiberler gliserol içinde 15 dakika kadar bekletildikten sonra saf su ile yıkandığında kuruduktan sonra çok daha esnek fiberler elde edilmiştir.
Balf 13	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	—	Balf 8'deki asılıntının aynısı hazırlandıktan sonra daha homojen bir karışım elde edebilmek için fazladan su ekleyip, fazla su uçuncaya kadar manyetik karıştırıcıda daha uzun süre karıştırma yapılmıştır. Bu şekilde daha pürüzsüz yüzeyli fiberler elde edilebilmiştir.

Tablo3.1. (devam)

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Açıklama
Balf 14	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	–	Balf 13'deki fiberler gliserol içinde 15 dakika kadar bekletildikten sonra saf su ile yıkanıp kurutulduğunda daha esnek ve daha dayanıklı fiberler elde edilmiştir.
Balf 15	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	–	Asıltıya daha homojen karışabilmesi için fazladan su ekleyerek 24 saat bilyalı değirmende öğütme yapıldıktan sonra fiber şekli verilmiştir. Buna rağmen topaklanan karışımdan düzgün fiberler elde edilememiştir. Fiberler kıvrılmış ve kururken altlık olarak kullanılan folyoya yapışmıştır.
Balf 16						1,5	Balf 15'deki asıltı, 24 saat öğütüldükten sonra %1,5 oranında sitrat eklendiğinde düzgün fiberler elde edilememiştir. Balf 15'deki sorunlar devam etmiştir.
Balf 17						3	Balf 15'deki asıltı 24 saat öğütüldükten sonra %3 oranında sitrat eklendiğinde düzgün fiberler elde edilememiştir. Balf 15'deki sorunlar devam etmiştir.
Balf 18						0,5	Balf 15'deki asıltı 24 saat öğütüldükten sonra %0,5 oranında sitrat eklendiğinde düzgün fiberler elde edilememiştir. Balf 15'deki sorunlar devam etmiştir.

Tablo 3.1. (devam)

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Açıklama
Balf 19	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	4,5	–	Daha önce üretilen fiberlerde PZT-5A farklı bir firmanın ürettiği ile değiştirilmiştir. Balf19'da da eşdeğer görünümdeki fiberler elde edilebilmiştir.
Balf 20	32,3	PZT 5A 64	O.V. 1	2,7	4,5	–	Ağırlıkça %1,5 oranında düşük viskozite Na-Alginate suda çözünürken %1 oranında orta viskozite Na-Alginate aynı miktarda su içinde çözündürülemediği için orta viskozite ile karışım hazırlama çalışmalarına %0,5 oranı ile başlanmıştır. Jelleşme reaksiyonu düşük oranda kullanılan alginate'e rağmen yeterli olmuş, fiberler elde edilebilmiştir.

Tablo 3.1. (devam)

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Sürfinol	Açıklama
	31,8	PZT 5A 64	D.V. 1,5	2,7	1,5	–	0,065	Yanda belirtilen oranlarda hazırlanmış asıltıya ekstra su eklenerek bilyalı değirmende 24 saat öğütülmüş, ardından Balf 21-22-23-24-25'de belirtilen oranlarda tri amonyum sitrat eklenmiştir. Sitratin da homojen dağılmasını sağlamak amacıyla 1 saat daha öğütme yapılmaya devam edilmiş, ardından 70° C'de ekstra suyu uçana kadar manyetik karıştırma yapılmıştır. Daha önce üretilen fiberlerdeki hava boşluklarının nedeninin karışımdaki köpüklenme olduğu düşünüldüğünden köpük giderici olarak sürfinol eklenmiştir.
21						0,5		Fiberler pürüzsüz ve düzgün şekillendiler. Sinterlendikten sonra da şekillerini korudular.
22						1		Fiberler pürüzsüz ve düzgün şekillendiler. Sinterlendikten sonra da şekillerini korudular.
23						1,5		Artan sitrat miktarıyla birlikte fiberler su yüzeyinde daha uzun süre kalmaya başladılar ve düşük viskozite nedeniyle fiberler su yüzeyine paralel olacak şekilde yayılmışlar, bunun sonucunda da fiberlerin kenarlarında kulakçıklar meydana gelmiştir.
24						2		Fiberler pürüzsüz, ancak daha yayılmış ve daha büyük kulakçıklar meydana gelmiştir.
25						2,5		Fiberler pürüzsüz şekillenmiş, ancak yayılma ve kulakçıklar daha da artmıştır.

Tablo 3.1. (devam)

Fiber no:	su(%)	PZT (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Sürfinol	Açıklama
26	32,8	5A 64	O.V. 0,5	2,7	0,5	—	0,065	Asıltı, manyetik karıştırıcıda 70° C'de içine ayrıca eklenen fazla su buharlaşana kadar karıştırılmış ve düzgün fiberler elde edilebilmiştir. Bu, ağırlıkça %0,5 oranında orta viskozite Na-Alg kullanımının jelleşme için yeterli olduğunu göstermiştir
27	32,8	5A 64	O.V. 0,5	2,7	0,5	—	0,065	Balf 26 nolu fiberler gliserol içinde 10 dakika bekletilip saf su ile yıkandığında çok daha esnek fiberler elde edilmiştir. Ancak gliserol içinde bekletilen fiberler sinterleme sırasında sinterlemede kullanılan platin altlığa yapışmış ve çıkarırken kırıklar oluşmuştur.
28	32,3	5A 64	D.V. 1	2,7	1	—	0,065	Asıltı, manyetik karıştırıcıda 70° C'de içine ayrıca eklenen fazla su buharlaşana kadar karıştırılmış, viskozite düşük olmasına rağmen düzgün fiberler elde edilebilmiştir. Bu, ağırlıkça %1 oranında düşük viskozite Na-Alg kullanımının jelleşme için yeterli olduğunu göstermiştir
29	32,3	5A 64	D.V. 1	2,7	1	—	0,065	Balf 28 nolu fiberler, gliserol içinde 10 dakika bekletilip saf su ile yıkandığında çok daha esnek fiberler elde edilmiştir. Ancak gliserol içinde bekletilen fiberlerde daha fazla çekme olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.1. (devam)

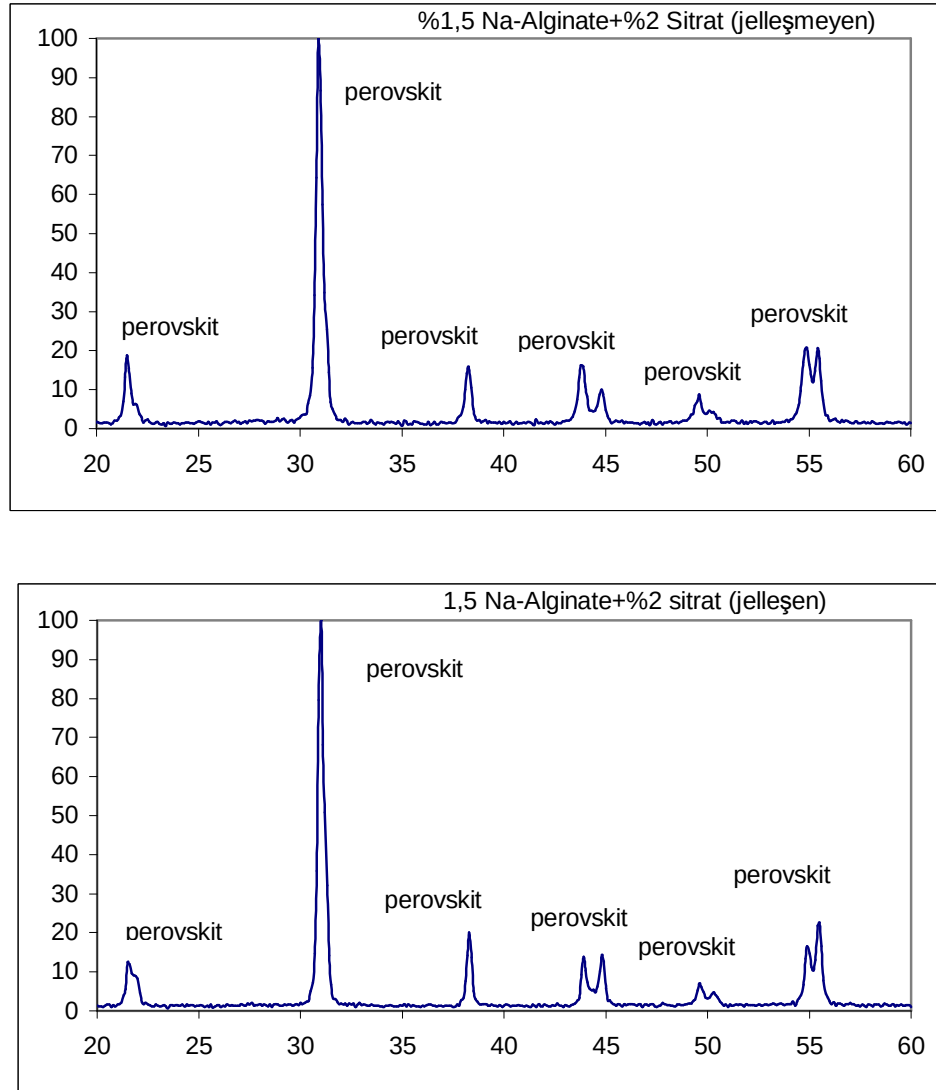
Fiber no:	su(%)	PZT-5A (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Sürfinol	Açıklama
	33	64	D.V. 1	1	1	—	0,065	Yanda belirtilen oranlarda hazırlanmış asıltı, ekstra su eklenerek bilyalı değirmende 24 saat öğütülmüş, ardından Balf 30-31-32-33-34-35-36'da belirtilen oranlarda tri amonyum sitrat eklenmiştir. Sitratin da homojen dağılmasını sağlamak amacıyla 1 saat daha öğütme yapılmaya devam edilmiş, ardından 70° C'de ekstra suyu uçana kadar mekanik karıştırma yapılmıştır.
30						0,25		Fiberler düzgün, parlak ve pürüzsüz şekillenmiştir.
31						0,50		Fiberler düzgün, parlak ve pürüzsüz şekillenmiştir. Bir miktar yayılma gözlemlenmiştir.
32						0,75		Fiberler biraz pürüzlü, daha yayılmış olarak şekillenmiştir. Kulakçıklar ortaya çıkmıştır.
33						1,00		Asıltının viskozitesi, artan sitrat miktarıyla birlikte düşmüş ve yayılma daha da artmış, kulakçıklar büyümüştür.
34						1,25		Yayılma ve kulakçıklar daha fazla görünür hale gelmiştir.
35						1,50		Yayılma ve kulakçıklar daha fazla görünür hale gelmiştir.
36						2,00		Fiberler daha ziyade şerit şeklinde şekillenmiştir. Sitrata miktarı arttıkça viskozite miktarı düşmekte yayılma artmaktadır.

Tablo 3.1. (devam)

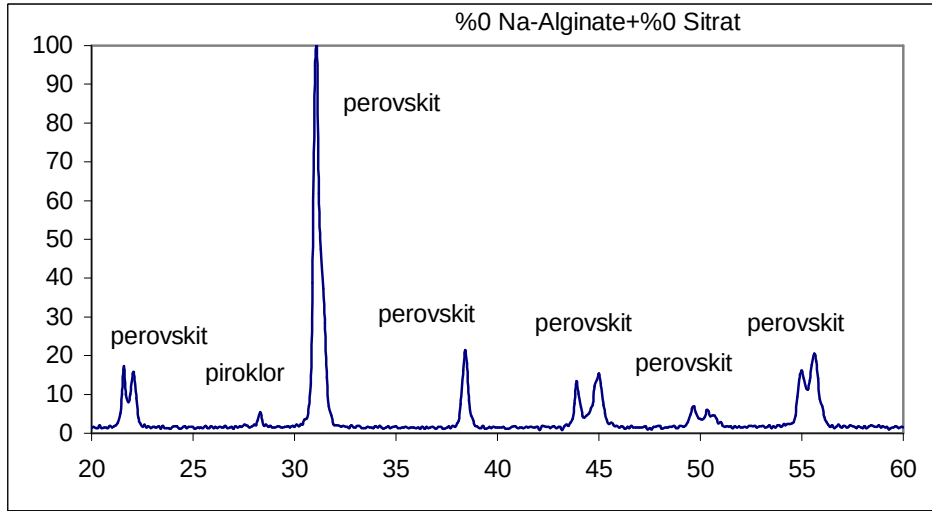
Fiber no:	su(%)	PZT-5H (%)	Na-Alg (%)	Darvan 821-A (%)	Su+CaCl ₂ çözeltisindeki CaCl ₂ oranı (%)	tri-amonyum sitrat	Sürfinol	Açıklama
	33	64	O.V. 0,5	1	0,5	—	0,065	Yanda belirtilen oranlarda hazırlanmış asıltıya ekstra su eklenerek bilyalı değirmende 24 saat öğütülmüş, ardından Balf 37-38-39-40-41-42'de belirtilen oranlarda tri amonyum sitrat eklenmiştir. Sitratin da homojen dağılmasını sağlamak amacıyla 1 saat daha öğütme yapılmaya devam edilmiş, ardından 70 C'de ekstra suyu uçana kadar manyetik karıştırma yapılmıştır.
37						0,25		Parlak, pürüzsüz ve düzgün şekillenen fiberler elde edilmiştir.
38						0,50		Parlak, pürüzsüz ve düzgün şekillenen fiberler elde edilmiştir.
39						0,75		Parlak, pürüzsüz ve düzgün şekillenen fiberler elde edilmiştir.
40						1,00		Solüsyonda topaklanma olmaya başlamıştır. Dolayısıyla fiberler daha mat, pürüzlü şekillenmiştir. Gözle görünür oranda yayılan fiberin kenarlarında kulakçıklar oluşmuştur.
41						1,25		Artan sitrat oranıyla asıltının viskozitesi azalmıştır. Bunun sonucu olarak da fiberler daha fazla yayılmış, kulakçıklar büyümüştür.
42						1,50		Fiberlerdeki kulakçıklar daha da büyümüştür.

3.2. X IŞINI TARAMASI SONUÇLARI

Jelleşme için kullanılan Na-Alginate, tri-amonyum sitrat ve kalsiyum klorürün PZT'nin yapısına etkilerini tespit etmek amacıyla yapılan x ışını taramasında Şekil 3.1.'deki sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 3.1. Alginate , sitrat ve kalsiyum klorun PZT yapısındaki etkileri



Şekil 3.1. (devam) Alginate , sitrat ve kalsiyum klorun PZT yapısındaki etkileri

İlk grafik ,%1,5 Na-Alginate ve %2 oranında tri-amonyum sitrat içeren ama CaCl_2 ile reaksiyona sokulmayan asıltıdan üretilip sinterlenmiş peletten alınan x ışını çıktısı; ikinci grafik aynı asıltının CaCl_2 ile reaksiyona sokulan asıltıdan üretilip sinterlenen peletten alınan x ışını çıktısı; üçüncü grafik ise direk sinterlenmiş orjinal PZT5A'dan elde edilen grafiktir. Orjinal PZT tozunda, 29° yakınlarında oluşan pik piroklor faz olduğunu göstermiştir. Piklerde kayma olmamış, yeni pikler gözlenmemiş, sadece varolan piklerin bağıl şiddetlerinde değişim gözlenmiştir.

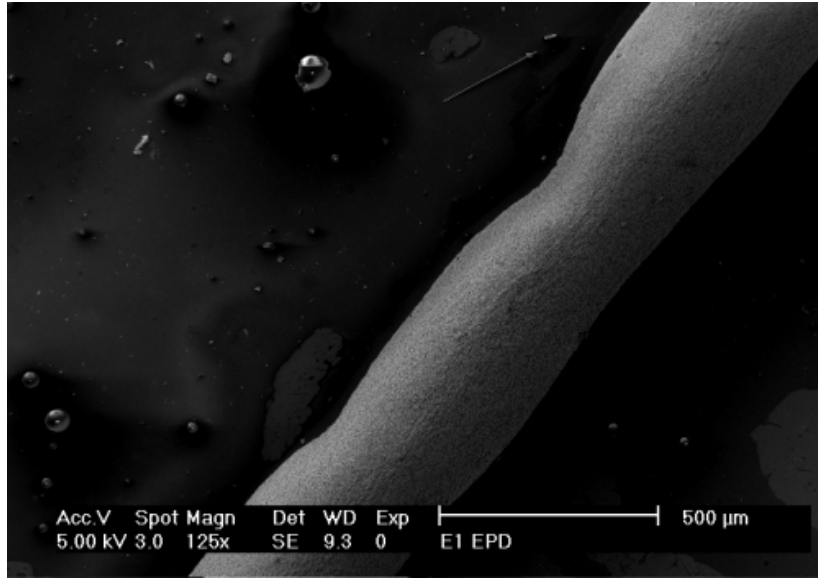
Bu sonuçların ışığında, alginate ve sitratın, PZT'nin yapısında kayda değer bir değişiklik yaratmadığı söylenebilir. Olası küçük değişikliklerin ise, XRD yönteminin ayırt etme sınırı altında olacağı açıktır.

3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU

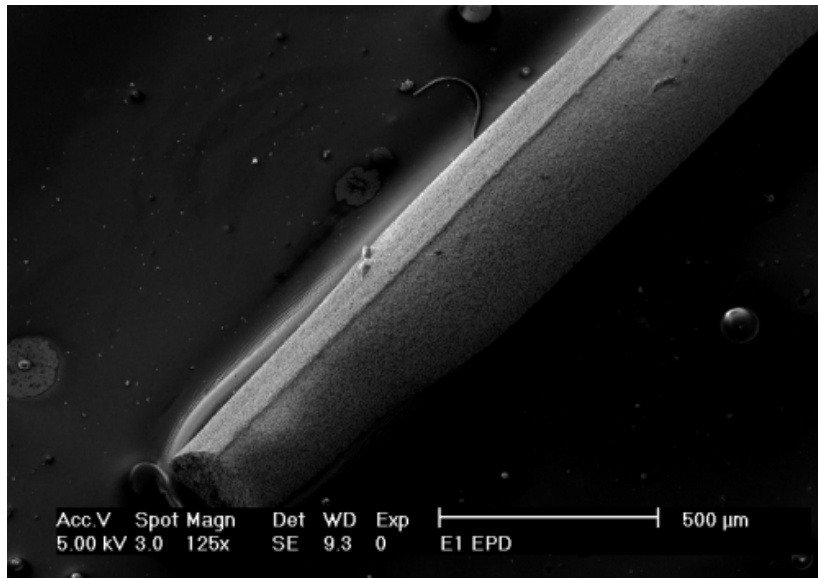
Taramalı elektron mikroskobu ile PZT tanelerinin yapısı, gözeneklilik, fiberlerin genel görünümü incelenmiştir.

Sinterlenmiş fiberlerin ortalama çapının $250\mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. Fiberlerin genel görüntüsüne bakıldığında sıvı faz sinterlemesi yapılmadığı için gözeneklilik olduğu görülmüştür. Dolayısıyla yoğunluk çok yüksek elde edilememiştir. PZT tanelerin $5\mu\text{m}$ 'den küçük olduğu gözlenmiştir. Fiberlerin bir kısmı düzgün şekillenirken bir kısmının ara kesit alanının değiştiği görülmüştür. Bir kısmında ise kulakçıklar oluşmuştur. Sitrat miktarı arttıkça kulakçıklarda büyüme meydana gelmiştir.

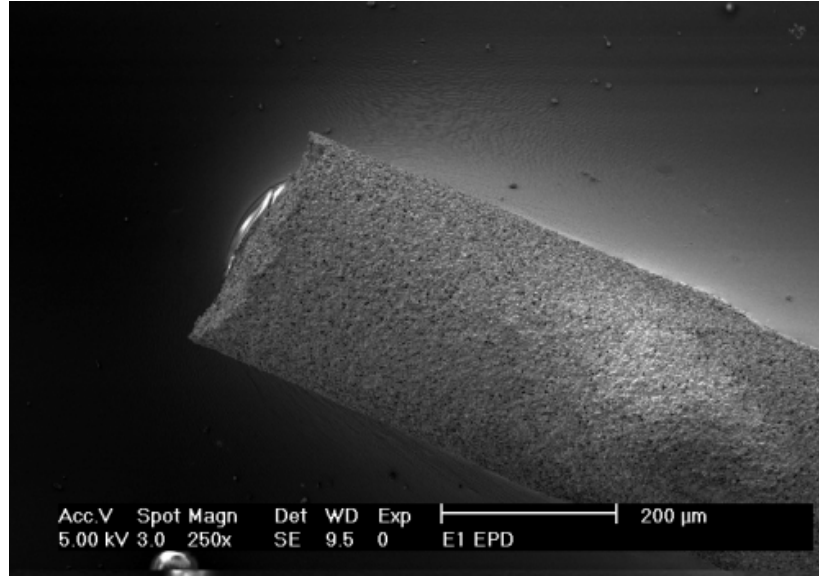
Fiberlerin dış yüzeyinde piroklor taneler tespit edilmiştir. Ancak, 1-3 kompozit yapımında kullanılacak olan fiberler dik doğrultuda kutuplanacağı için elektriksel özelliklere piroklor fazın negatif etkisi olmayacağı düşünülmüştür.



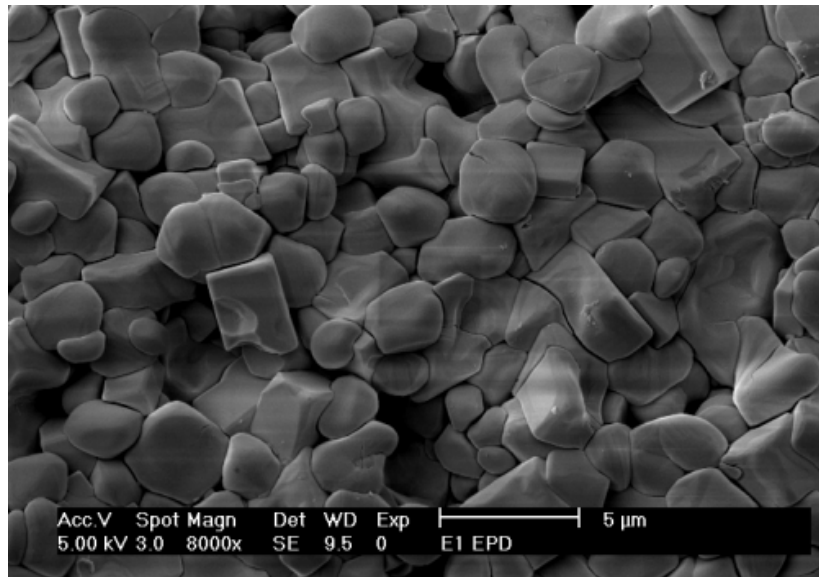
Şekil 3.2. Sinterlenmemiş PZT fiber



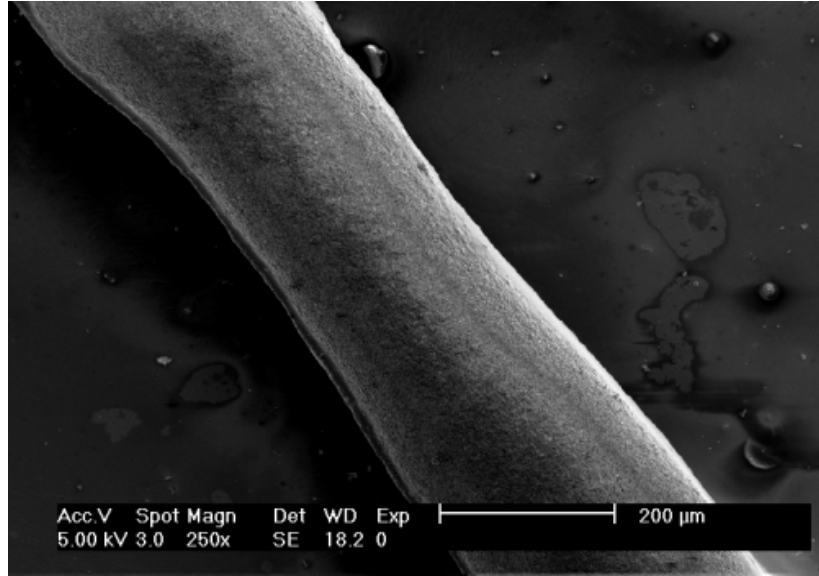
Şekil 3.3. Sinterlenmiş PZT fiber



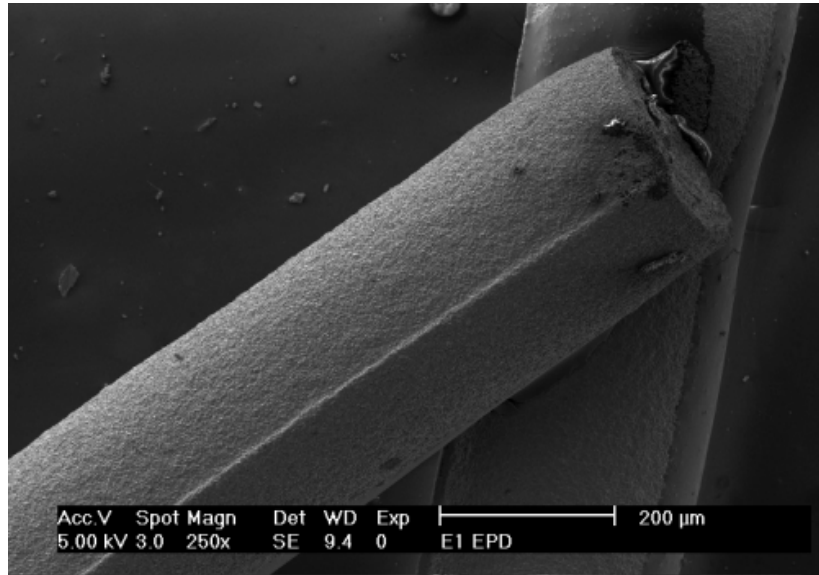
Şekil 3.4. Sinterlenmiş PZT'nin genel görüntüsü



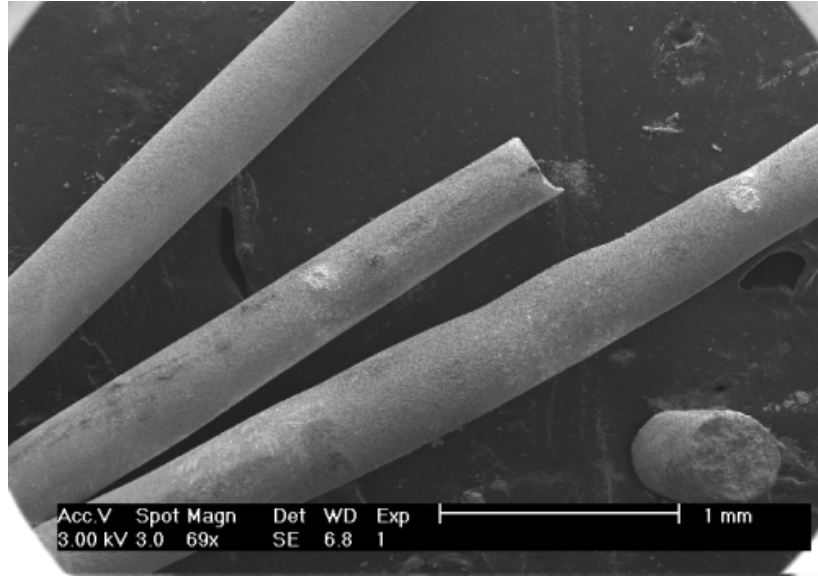
Şekil 3.5. Sinterlenmiş PZT tane görüntüsü



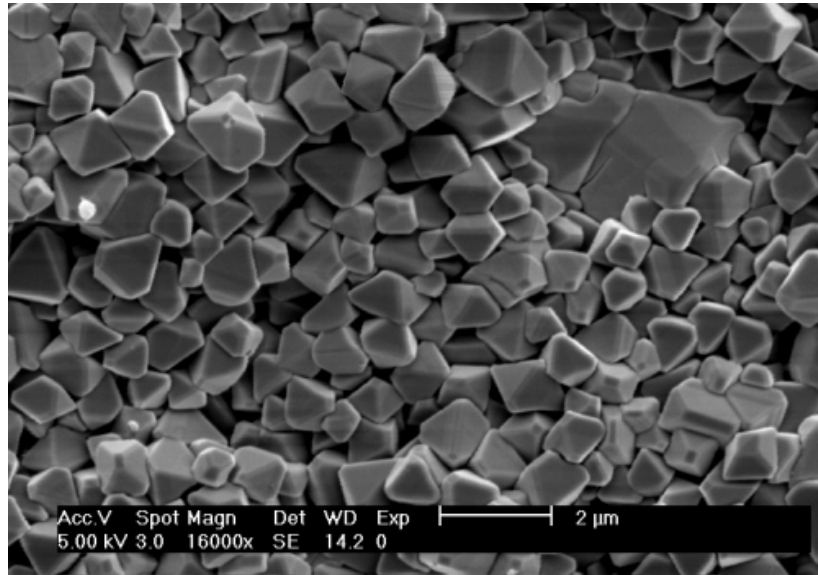
Şekil 3.6. Silindirik kesit alanı değişen PZT fiber



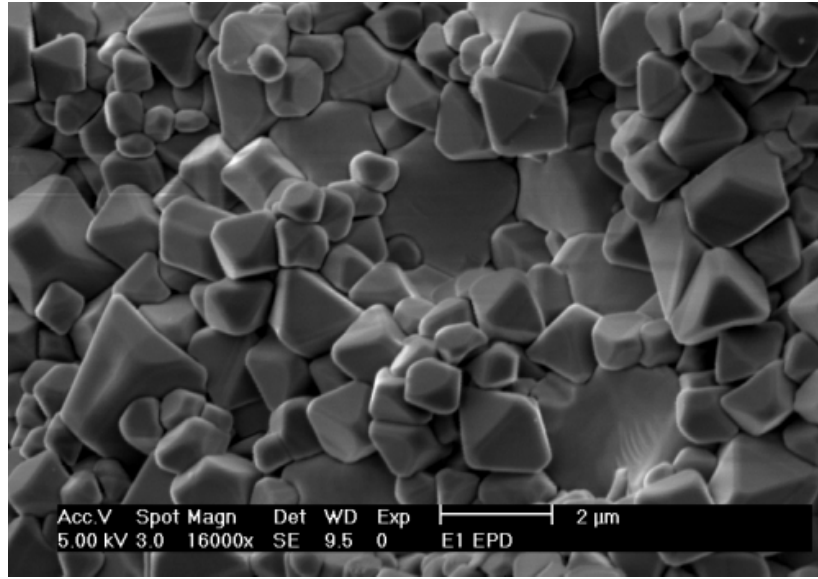
Şekil 3.7. Sinterlenmiş düzgün PZT fiberler



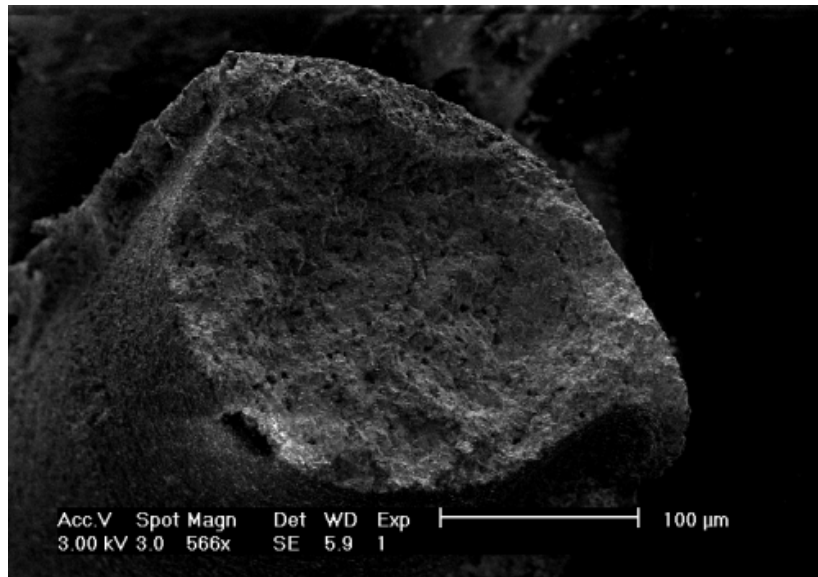
Şekil 3.8. PZT fiberlerin yanal ve dikey görünüşü



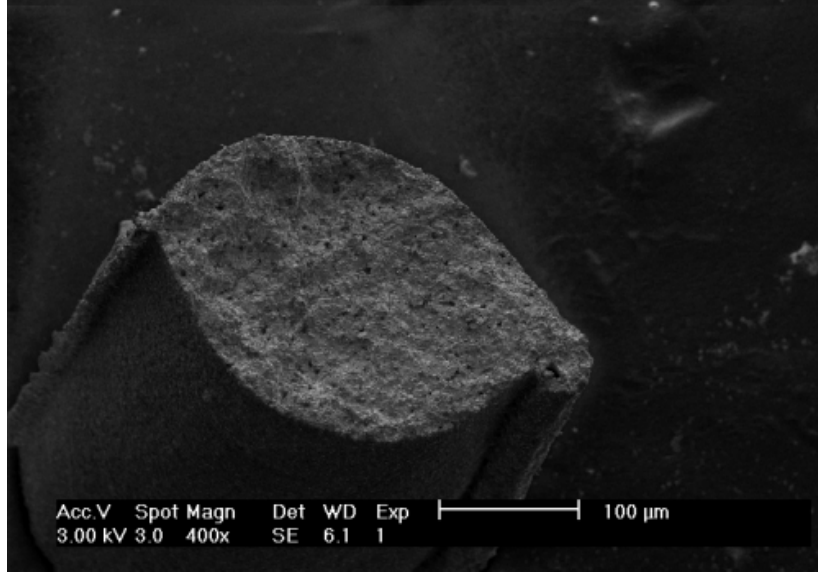
Şekil 3.9. PZT fiber yüzeyinde oluşmuş piroklor taneler



Şekil 3.10. PZT fiber yüzeyinde oluşmuş piroklor taneler



Şekil 3.11. PZT fiberin kırık yüzeyi ve kulakçık oluşumu



Şekil 3.12. PZT fiberin kırık yüzeyi ve kulakçık oluşumu

3.4.ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLER

Ağırlıkça, %1, %1,5 Düşük Viskozite Na-Alginate, %0,5 Orta Viskozite Na-Alginate ve farklı oranlarda tri-amonyum sitrat kullanılarak elde edilen fiberlerin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için jelleşen ve jelleşmeyen asıltıdan elde edilen ve sinterlenen peletler kullanılmıştır. Bu peletler NaEtk 1, NaEtk 2, NaEtk 3, ...şeklinde isimlendirilmiştir. Dielektrik özellikler kutuplama yapmadan önce ve yaptıktan sonra ölçülmüştür.

Tablo 3.2.'de CaCl_2 ile reaksiyona girmeyen, yani jelleşmeden kurutulan asıltıdan elde edilen peletlerden alınan ölçümler; Tablo 3.3.'de CaCl_2 ile reaksiyona girdikten sonra, yani jelleşip kurutulan asıltıdan elde edilen peletlerden alınan ölçümler gösterilmiştir.

Tablo 3.4.'de ise; peletlerin ölçülen kalınlıkları, çapları ve kapasitansları kullanılarak $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (\text{alan/kalınlık})$ formülünden hesaplanan ϵ_r ve ölçülen d_{33} değerleri gösterilmiştir. ϵ_0 , boşluğun bağıl geçirgenliği olup $8,854 \times 10^{-12}$ F/m değerindedir. Verilen değerler birden fazla peletten alınan ölçümlerin ortalamalarıdır. Tabloda sunulan sonuçlar, Şekil 3.13. ve Şekil 3.14.'de grafik olarak sunulmuştur.

Tablo 3.2. Jelleşmeyen asıltudan elde edilen peletlerden ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri

Fiberin İçerdiği Na-Alginate ve Tri Amonyum Sitrat Oranı	Numune no	jelleşmeyenler	Kutuplama öncesi kapasitans (pF)	Kutuplama öncesi $\tan \delta$ ($\times 10^{-3}$)	Kutuplama sonrası kapasitans (pF)	Kutuplama sonrası $\tan \delta$ ($\times 10^{-3}$)
%1,5 DV Na-Alg	Balf 8	NaEtk3	225,50	26	245,89	18,5
%1 DV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 30	NaEtk6	289,50	55	154,41	62,5
%1 DV Na-Alg+%0,50 sitrat	Balf 31	NaEtk8	421,00	9,5	123,65	30,12
%1 DV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 32	NaEtk10	289,00	36	303,11	23,52
%1 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 33	NaEtk12	273,50	57	214,57	37,68
%1 DV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 34	NaEtk14	152,00	105,5	158	43,8
%1 DV Na-Alg+%1,50 sitrat	Balf 35	NaEtk16	318,50	44,5	359,45	33,43
%1 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 36	NaEtk18	352,50	14,5	474,49	13,38
%1,5 DV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 21	NaEtk20	418,50	6,50	397,44	37,71
%1,5 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 22	NaEtk22	475,00	14	440,84	23,7
%1,5 DV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 23	NaEtk24	741,50	11	736,94	10,72
%1,5 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 24	NaEtk26	603,00	13,5	538,98	21,59
%1,5 DV Na-Alg+%2,5 sitrat	Balf 25					
%0,5 OV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 37	NaEtk30	24,00	137	17,05	50,29
%0,5 OV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 38	NaEtk32	68,50	291	23,34	26,62
%0,5 OV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 39	NaEtk34	428,12	58,5	438,35	25,67
%0,5 OV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 40	NaEtk36	682,00	16	956,18	12,96
%0,5 OV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 41	NaEtk38	284,00	104,5	169,65	30,77
%0,5 OV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 42	NaEtk40	725,00	12	634,69	11,57

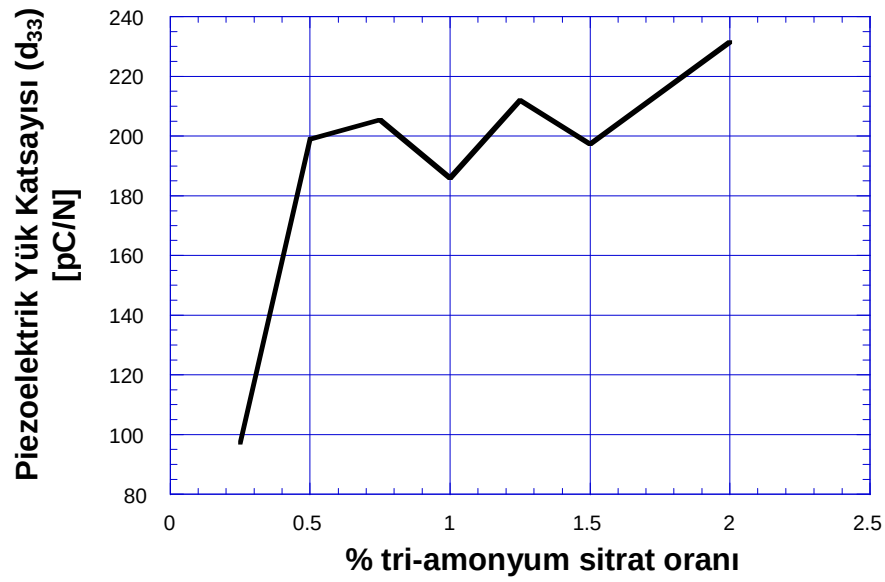
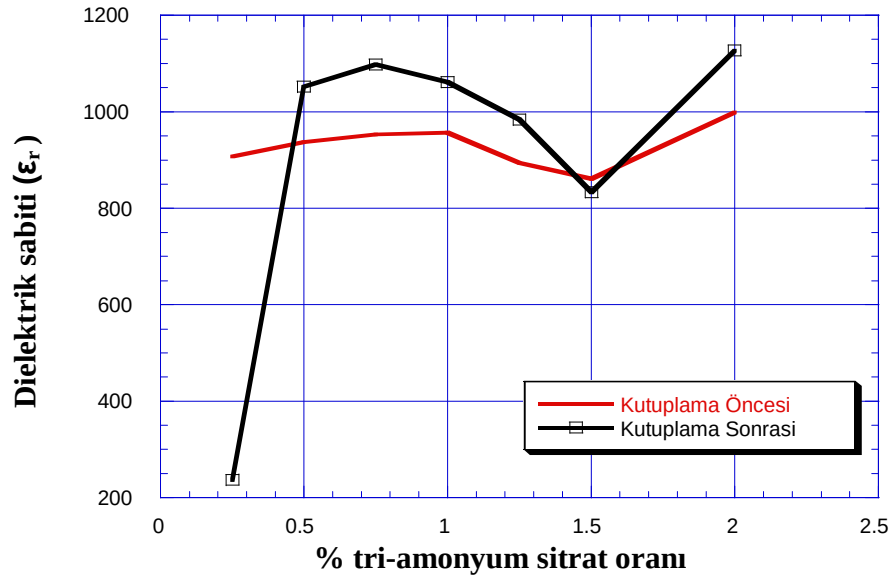
Tablo 3.3. Jelleşen asıltıdan elde edilen peletlerden ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri

Fiberin İçerdiği Na-Alginate ve Tri Amonyum Sitrata Oranı	Numune no	jelleşenler	Kutuplama öncesi kapasitans (pF)	Kutuplama öncesi $\tan \delta$ ($\times 10^{-3}$)	Kutuplama sonrası kapasitans (pF)	Kutuplama sonrası $\tan \delta$ ($\times 10^{-3}$)
%1,5 DV Na-Alg	Balf 8	NaEt4	372,50	30	417,33	25,45
%1 DV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 30	Naetk5	263,00	19	96,19	22,83
%1 DV Na-Alg+%0,50 sitrat	Balf 31	NaEt4	263,00	24,5	295	16,2
%1 DV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 32	Naetk9	267,50	14,5	308,44	12,83
%1 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 33	Naetk11	264,50	17	293,91	12,27
%1 DV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 34	Naetk13	354,50	17	384,97	13,45
%1 DV Na-Alg+%1,50 sitrat	Balf 35	Naetk15	272,50	56,5	257,93	66,54
%1 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 36	Naetk17	340,50	14,5	383,7	11,17
%1,5 DV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 21	Naetk19	445,50	15	486,16	17,82
%1,5 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 22	Naetk21	402,50	14	410,93	17,53
%1,5 DV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 23	Naetk23	347,00	15,5	372,15	18,95
%1,5 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 24	Naetk25	535,00	15	578,08	15,77
%1,5 DV Na-Alg+%2,5 sitrat	Balf 25	Naetk27	687,00	11,50	684,39	11,95
%0,5 OV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 37	Naetk29	14,00	83,5	8,4	64
%0,5 OV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 38	Naetk31	29,50	110,5	20,27	57,11
%0,5 OV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 39	Naetk33	622,50	332	21,37	190
%0,5 OV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 40	Naetk35	584,00	16	713,64	10,62
%0,5 OV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 41	Naetk37	621,00	34	939,08	11,42
%0,5 OV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 42	Naetk39	644,50	13	722,95	11,94

Tablo 3.4. Kutuplama öncesi ve sonrası ölçülen dielektrik sabiti ϵ_r ve şarj sabiti d_{33}

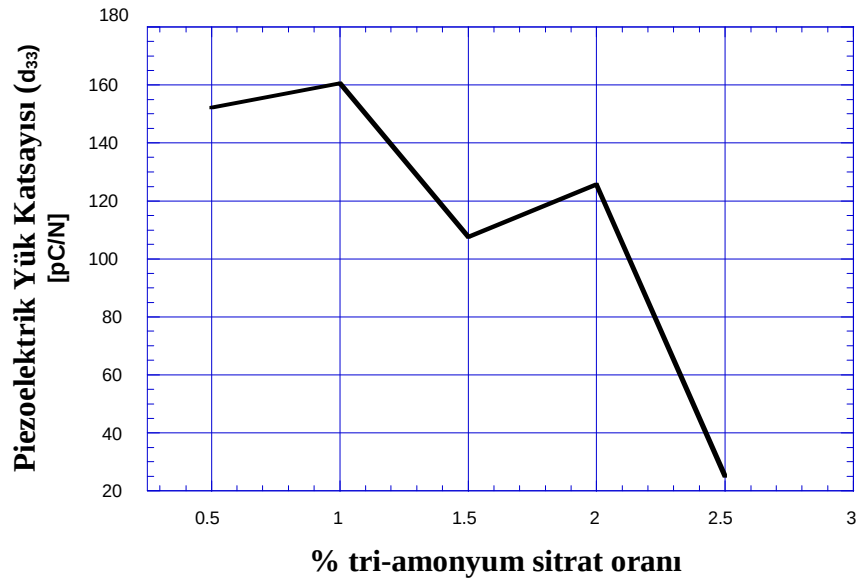
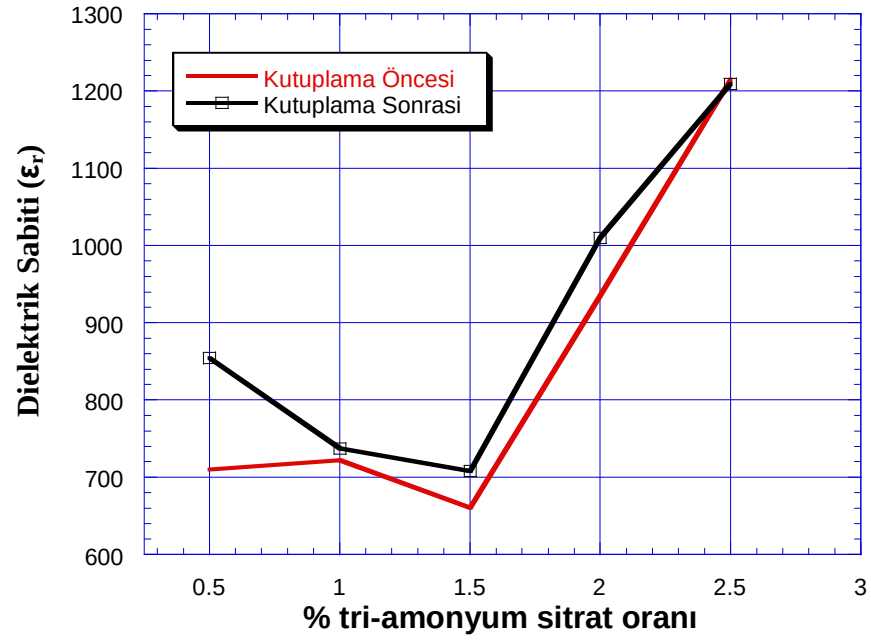
Fiberin İçerdiği Na-Alginate ve Tri Amonyum Sitrat Oranı	Numune no	Jelleşmeyenler	d_{33} (ort) (pC/N)	Kutuplama öncesi ϵ_r	Kutuplama sonrası ϵ_r	jelleşenler	d_{33} (ort) (pC/N)	Kutuplama öncesi ϵ_r	Kutuplama sonrası ϵ_r
%1,5 DV Na-Alg	Balf 8	NaEtk3	103,27	816,85	887,71	NaEtk4	251,49	1260,00	1445,68
%1,5 DV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 21	NaEtk20	88,24	740,80	706,75	Naetk19	152,12	709,82	854,19
%1,5 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 22	NaEtk22	106,35	845,20	789,61	Naetk21	160,48	721,75	737,49
%1,5 DV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 23	NaEtk24	79,78	1305,85	1297,79	Naetk23	107,57	660,19	707,99
%1,5 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 24	NaEtk26	191,07	939,82	900,59	Naetk25	125,66	935,10	1009,99
%1,5 DV Na-Alg+%2,5 sitrat	Balf 25					Naetk27	25,13	1214,60	1209,51
%1 DV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 30	NaEtk6	140,42	967,00	522,69	Naetk5	97,28	907,00	236,63
%1 DV Na-Alg+%0,50 sitrat	Balf 31	NaEtk8	58,91	1398,37	409,89	NaEtk7	198,96	937,40	1051,98
%1 DV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 32	NaEtk10	172,08	968,95	1042,29	Naetk9	205,44	953,47	1097,87
%1 DV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 33	NaEtk12	154,24	940,80	738,05	Naetk11	185,90	956,45	1061,59
%1 DV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 34	NaEtk14	136,55	541,32	565,11	Naetk13	212,05	894,20	983,51
%1 DV Na-Alg+%1,50 sitrat	Balf 35	NaEtk16	242,17	1116,75	1266,20	Naetk15	197,28	861,15	833,56
%1 DV Na-Alg+%2 sitrat	Balf 36	NaEtk18	301,82	1232,90	1658,89	Naetk17	231,55	998,90	1126,80
%0,5 OV Na-Alg+%0,25 sitrat	Balf 37	NaEtk30	55,85	45,51	32,49	Naetk29	66,03	24,83	16,03
%0,5 OV Na-Alg+%0,5 sitrat	Balf 38	NaEtk32	80,79	131,41	44,69	Naetk31	61,74	56,70	39,04
%0,5 OV Na-Alg+%0,75 sitrat	Balf 39	NaEtk34	171,43	556,20	852,47	Naetk33	170,73	1214,00	41,63
%0,5 OV Na-Alg+%1 sitrat	Balf 40	NaEtk36	349,08	1287,40	1804,01	Naetk35	337,51	1145,90	1399,66
%0,5 OV Na-Alg+%1,25 sitrat	Balf 41	NaEtk38	280,44	522,84	311,42	Naetk37	306,76	1042,70	1576,15
%0,5 OV Na-Alg+%1,5 sitrat	Balf 42	NaEtk40	132,28	1322,70	1157,49	Naetk39	277,62	1216,45	1370,47

%1 D.V. Na-Alginate ve Farklı Sitrat Oranları İçin



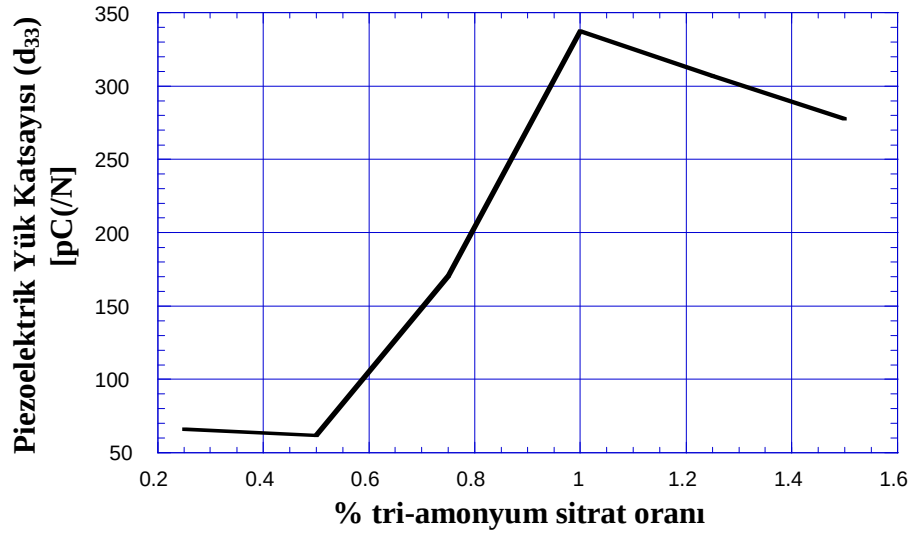
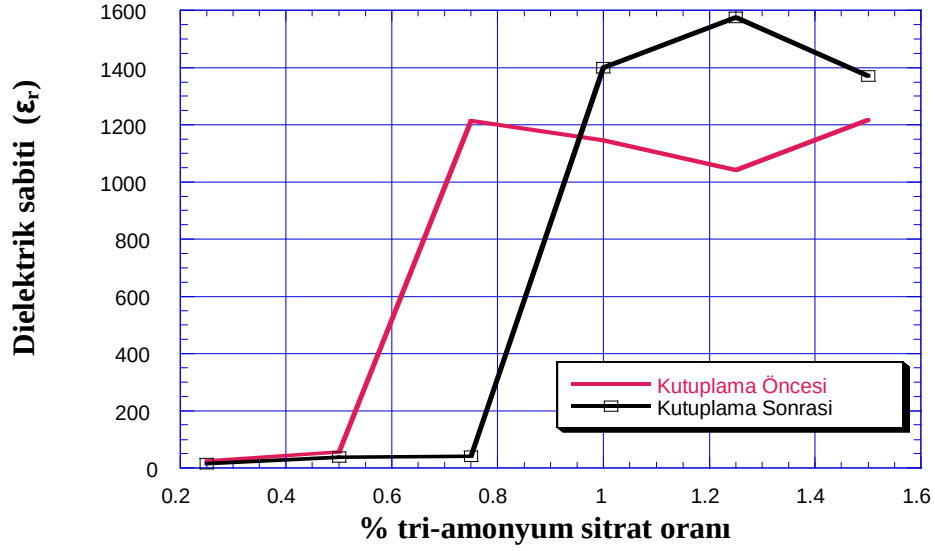
Şekil 3.13. %1 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı oranlarda tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonlar için sitrat oranına bağlı ϵ_r ve d_{33} değişimi

%1,5 D.V. Na-Alginate ve Farklı Sitrat Oranları İçin

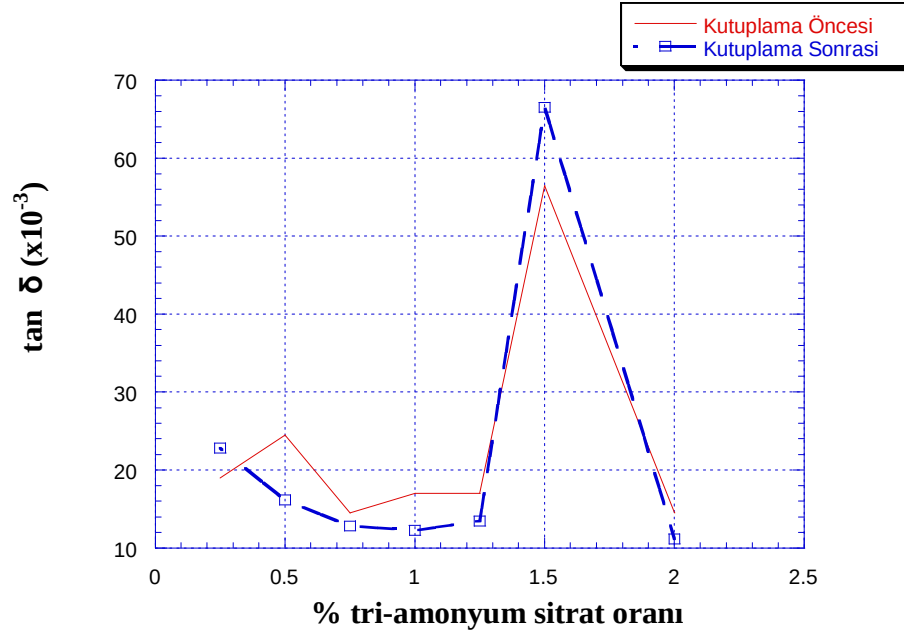


Şekil 3.14. %1,5 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı oranlarda tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonlar için sitrat oranına bağlı ϵ_r ve d_{33} değişimi

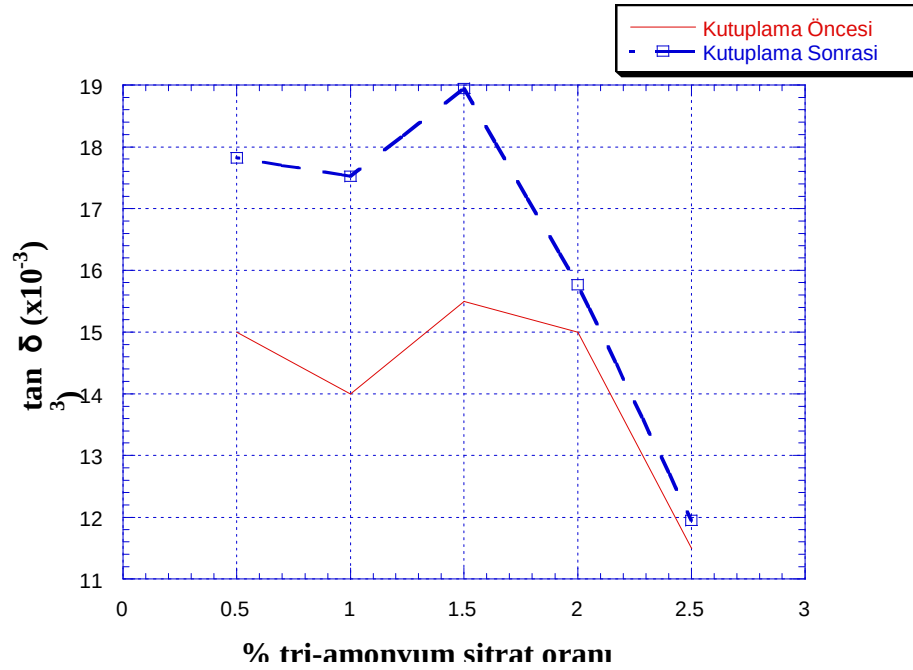
%0,5 0.V. Na-Alginate ve Farklı Sitrat Oranları İçin



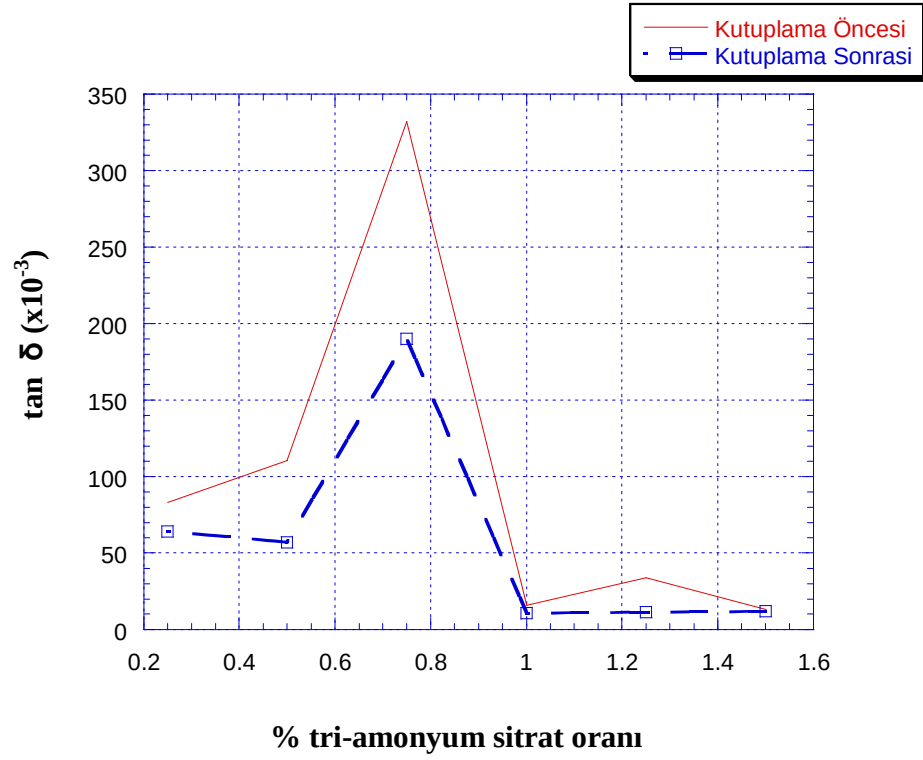
Şekil 3.15. %0,5 Orta viskozite Na-Alginate ve farklı oranlarda tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonlar için sitrat oranına bağlı ϵ_r ve d_{33} değişimi



Şekil 3.16. %1 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre dielektrik kayıp değişimi.



Şekil 3.17. %1,5 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre dielektrik kayıp değişimi.



Şekil 3.18. %0.5 Orta viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre dielektrik kayıp değişimi

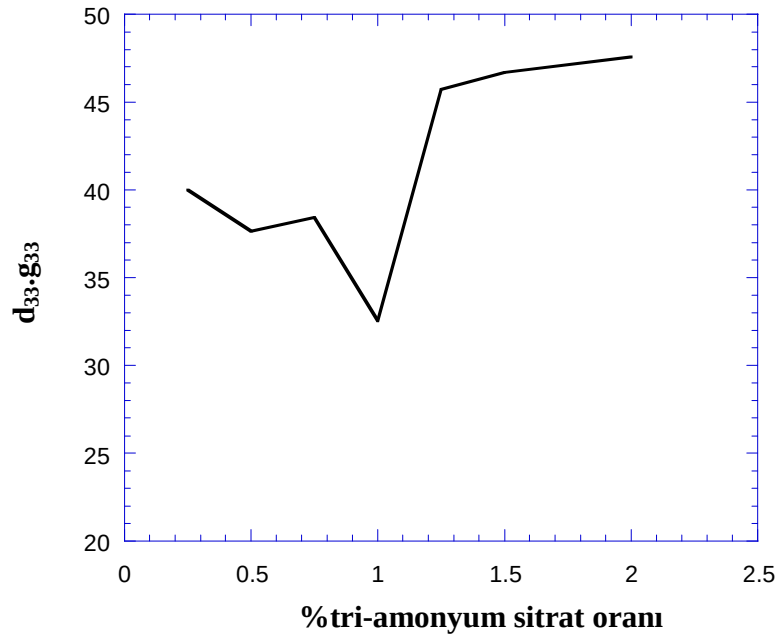
Üretilen fiberler enerji dönüştürücülerde kullanılacağı için üstünlük göstergesi (figure of merit) göz önünde bulundurulması gereken bir parametredir. Belirli bazı sualtı dönüştürücü uygulamalarında, piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ile piezoelektrik voltaj katsayısı (g_{33}) çarpımı üstünlük göstergesi olarak kullanılabilir.

$d_{33} \cdot g_{33} \rightarrow$ üstünlük göstergesi

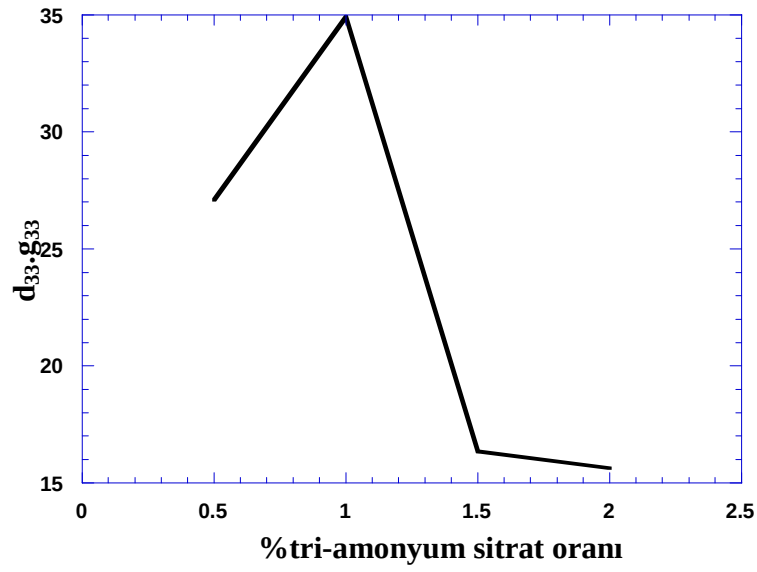
g_{33} değeri, bilinen d_{33} ve ϵ_r değerlerinden $g_{33}=d_{33}/\epsilon_r$ eşitliği ile hesaplanmış, Tablo 3.5.'de ayrıntılı değerler; Şekil 3.19; Şekil 3.20.; Şekil 3.21 'de sitrat oranına bağlı değişim gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Üstünlük göstergesinin belirlenmesi

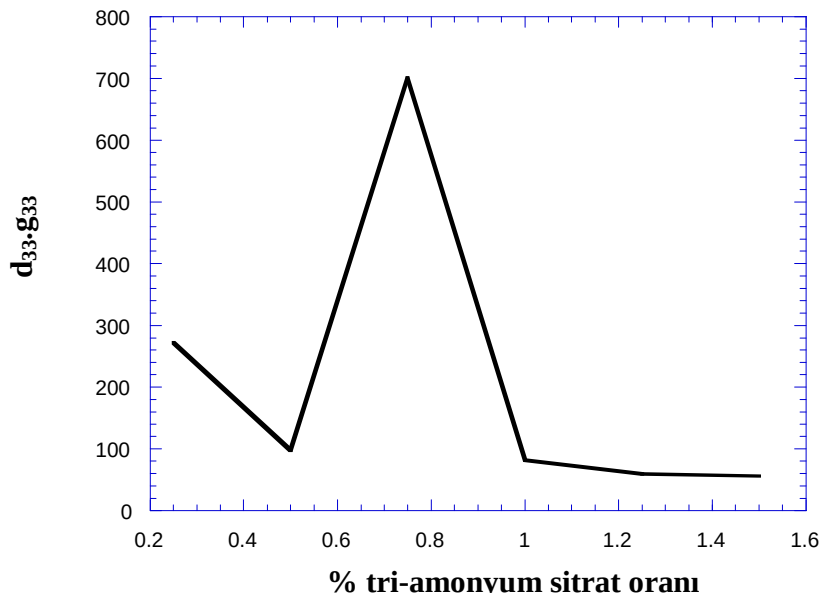
Fiberin İçerdiği Na-Alginate ve Tri Amonyum Sitrat Oranı	d_{33} (ort)	ε_r	g_{33}	$d_{33} \cdot g_{33}$
%1 LV Na-Alg+%0,25 sitrat	97.28	236.63	0.41	39.99238643
%1 LV Na-Alg+%0,50 sitrat	198.96	1051.98	0.19	37.62911995
%1 LV Na-Alg+%0,75 sitrat	205.44	1097.87	0.19	38.44316139
%1 LV Na-Alg+%1 sitrat	185.90	1061.59	0.18	32.55394287
%1 LV Na-Alg+%1,25 sitrat	212.05	983.51	0.22	45.71911993
%1 LV Na-Alg+%1,50 sitrat	197.28	833.56	0.24	46.69055584
%1 LV Na-Alg+%2 sitrat	231.55	1126.80	0.21	47.58196212
%1,5 LV Na-Alg	251.49	1445.68	0.17	43.74911467
%1,5 LV Na-Alg+%0,5 sitrat	152.12	854.19	0.18	27.09045314
%1,5 LV Na-Alg+%1 sitrat	160.48	737.49	0.22	34.92110144
%1,5 LV Na-Alg+%1,5 sitrat	107.57	707.99	0.15	16.34380335
%1,5 LV Na-Alg+%2 sitrat	125.66	1009.99	0.12	15.63424945
%1,5 LV Na-Alg+%2,5 sitrat	25.13	1209.51	0.02	0.522126233
%0,5 MV Na-Alg+%0,25 sitrat	66.03	16.03	4.12	271.9892763
%0,5 MV Na-Alg+%0,5 sitrat	61.74	39.04	1.58	97.63227441
%0,5 MV Na-Alg+%0,75 sitrat	170.73	41.63	4.10	700.2008907
%0,5 MV Na-Alg+%1 sitrat	337.51	1399.66	0.24	81.38619386
%0,5 MV Na-Alg+%1,25 sitrat	306.76	1576.15	0.19	59.70351654
%0,5 MV Na-Alg+%1,5 sitrat	277.62	1370.47	0.20	56.23827183



Şekil 3.19. %1 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre üstünlük göstergesinin değişimi



Şekil 3.20. %1.5 Düşük viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre üstünlük göstergesinin değişimi



Şekil 3.21. %0.5 Orta viskozite Na-Alginate ve farklı sitrat oranlarına göre üstünlük göstergesinin değişimi

Grafikler incelendiğinde, kutuplama sonrası dielektrik sabitinin literatür araştırmasından beklendiği gibi kutuplama öncesine oranla arttığı görülmüştür.

İki farklı malzeme kıyaslanırken üstünlük göstergesi göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak üstünlük göstergesi değerinin büyük olması dielektrik sabitinin küçük, şarj sabitinin büyük olması demektir. Dolayısıyla aynı malzemeler için karşılaştırma yapılırken dielektrik sabitinin büyük olması tercih edilir.

Su altı uygulamaları için, üstünlük göstergesi göz önüne alındığında, en uygun özelliklere sahip fiberlerin kompozisyonun ağırlıkça %0,5 Orta Viskozite Na-Alginate ve %0,75 tri-amonyum sitrat içerdiği sonucuna varılmıştır.

Dielektrik sabitinin yüksek olması istenen diğer uygulamalar için, ağırlıkça %0,5 Orta Viskozite Na-Alginate ve %1-1,25 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonun uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü bu kompozisyonlarda elde edilebilen değerler, kullandığımız PZT-5A tozunu üreten APC firmasının verdiği $d_{33}=450$ pC/N ve $\epsilon_r=1750$ değerlerine oldukça yaklaşmıştır.

3.5. SİNERLEME ÇALIŞMASI

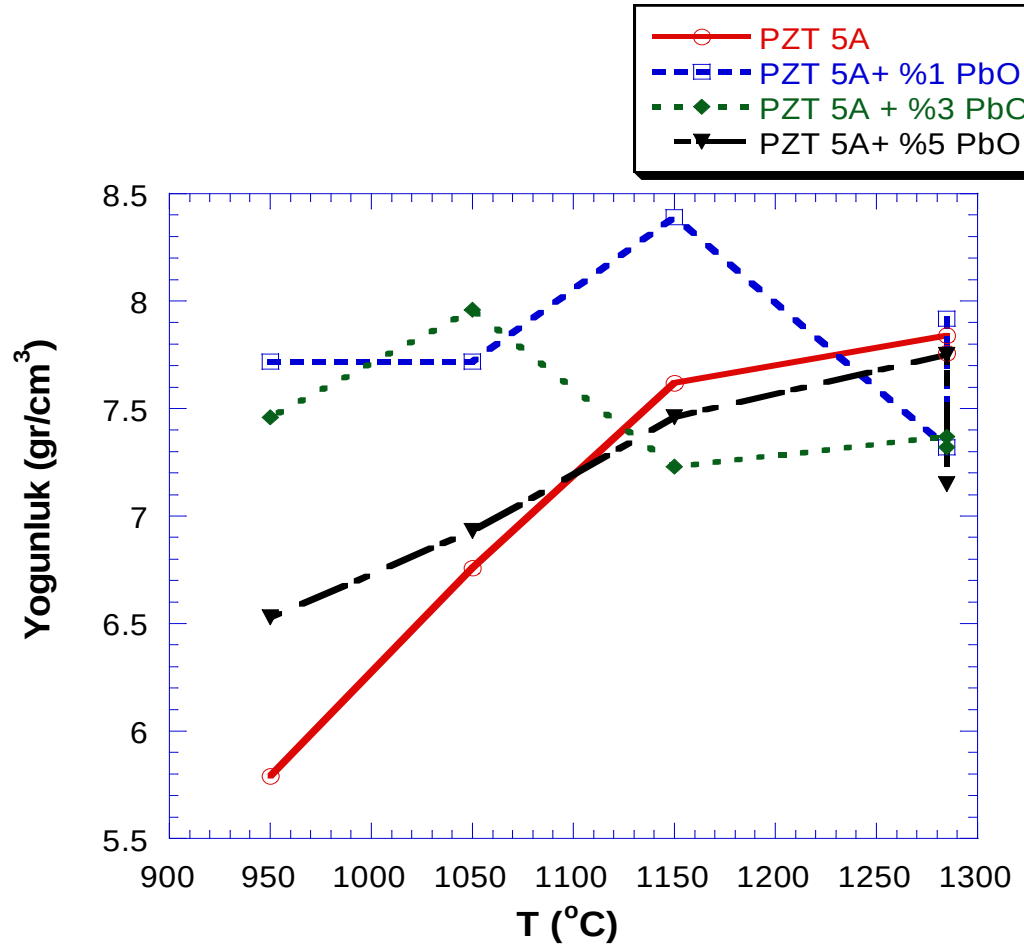
1285°C’de 2 saat sinterlenmiş PZT-5A peletlerden ölçülen değerler, üretici firmanın katalog değerlerinden düşük elde edilmiştir. Bu durumun, fiber şekillendirilmesinde kullanılan kalsiyum ve sodyumun etkisinden kaynaklanmış olduğu düşünülmekle beraber, değerlerin optimize edilmesi, sinterleme sırasında sıvı faz oluşumu ile daha yoğun bir yapının daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmesi amaçlanarak sinterleme çalışması yapılmıştır.

PZT 5A’nın en uygun sinterleme koşullarının bulunabilmesi için yapılan çalışmada, PZT 5A’ya %1, %3, %5 oranında fazla PbO ekleyerek ve hiç eklemenden 950-1050-1150-1285 °C’de sinterleme yapıldığında, PZT 5A için Tablo 3.6. ‘daki, sonuçlar elde edilmiştir.

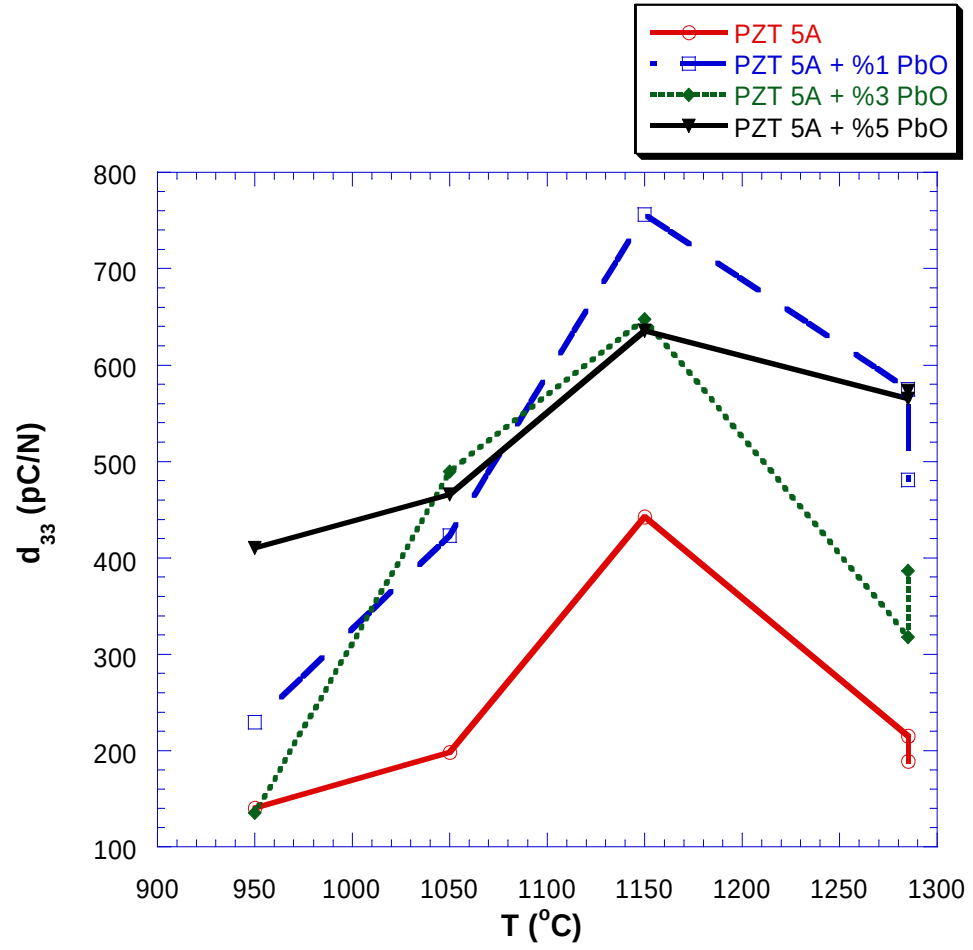
Elde edilen verilerin grafik olarak sunulması ve x ışını kırınım analizi sonuçlarına göre 1285°C’de yapılan sinterlemelerde kurşun kayıpları nedeniyle dielektrik özelliklerde azalma tespit edilmiştir. 950°C ve 1050°C’de yapılan sinterleme işleminin ise yetersiz kaldığı sonucuna varılmıştır. Eklenen fazla PbO oranı ile oluşan sıvı faz sinterleme bu sıcaklıklardaki sinterlenmeyi nispeten kolaylaştırır da 1150°C’de sinterlenmiş numunelerden en iyi sonuçlar elde edilmiştir. 1150°C’de çalışılan fazla PbO oranları karşılaştırıldığında %1 fazla PbO’nun en iyi sinterleme koşullarını sağladığı görülmüştür. X ışını analizi sonuçlarında hiçbir sinterleme sıcaklığında piroklor faza rastlanmamıştır.

Tablo 3.6. Farklı koşullarda sinterlenen PZT 5A'nın özellikleri

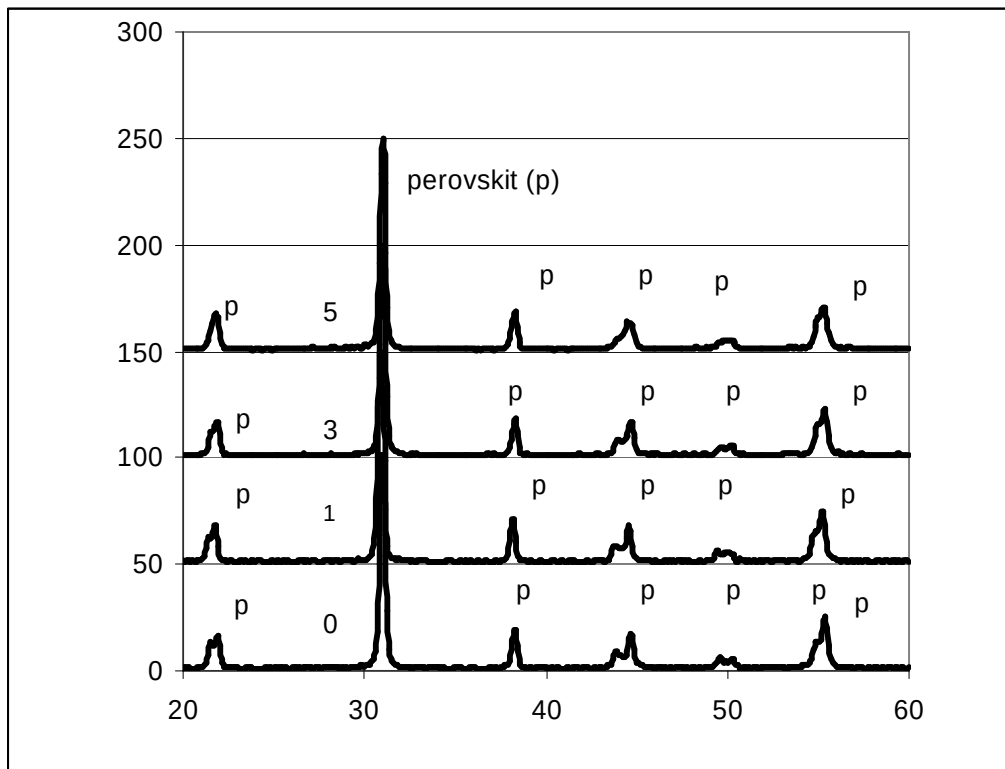
NUMUNE	Sıcaklık	Toz/Pelet	Yoğunluk	Kayıp (%)	Kutuplama öncesi kapasitans (pF)	Kutuplama öncesi $\tan \delta$	Kutuplama öncesi ϵ_r	d_{33}
PZT 5A	1285	01:02	7.76	2	565.23	33.67	808.88	188.94
	1285	01:01	7.84	1	623.78	21.46	850.31	215.17
	1150	01:02	7.62	0.5	883.59	19.01	1271.25	442.85
	1050	01:02	6.76	1	714.07	131.68	677.77	198.43
	950	01:02	5.79	0.5	488.46	430.13	491.59	140.57
PZT 5A+%1 PbO	1285	01:02	7.92	3.5	972.36	18.27	1395.32	480.38
	1285	01:01	7.32	7.5	899.35	18.75	1381.26	575
	1150	01:02	8.39	3	429.51	22.27	1,662	756
	1050	01:02	7.72	2	236.39	79.32	1075.82	423.17
	950	01:02	7.72	1.5	779.25	361.66	932.9	229.68
PZT 5A+%3 PbO	1285	01:02	7.32	5	723.87	18.19	1033.01	386.5
	1285	01:01	7.37	4.5	587.83	18.2	832.6	318.04
	1150	01:02	7.23	4	953	22.34	1379.26	647.5
	1050	01:02	7.96	3	865.74	27.56	1251.99	489.34
	950	01:02	7.46	2	804.93	80.78	1107.88	135.25
PZT 5A+%5 PbO	1285	01:02	7.15	5	753.25	99.19	1060.64	573.32
	1285	01:01	7.75	6	893.17	18.14	1280.14	564.78
	1150	01:02	7.46	2	909.16	23.74	1291.72	635.33
	1050	01:02	6.93	1	871.78	27.68	1243.73	466
	950	01:02	6.53	1	319.07	29.86	1151.92	410.33



Şekil 3.22. Sinterleme sıcaklığına ve PZT 5A' ya eklenen farklı PbO oranlarına bağlı yoğunluk değişimi



Şekil 3.23. Sinterleme sıcaklığına ve PZT 5A' ya eklenen farklı PbO oranlarına bağlı d_{33} değişimi



Şekil 3.24. 1150°C’de sinterlenmiş ;%0, %1, %3 ,%5 oranında eklenmiş fazla PbO’ya sahip PZT 5A numunelere yapılan x ışını analizi sonuçları

3.6. Sinterleme Çalışması Sonuçlarının Fiber Üretimine Uygulanması

Ağırlıkça %1 oranında düşük viskozite Na-Alginate ve %1-1,5 oranında tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonlara ayrıca %1 oranında fazla PbO eklenerek fiberler hazırlanmıştır. Bir kısım fiberler kurutulup toz haline getirildikten sonra da peletler hazırlanmıştır. Fiberler ve peletler 1150 °C’de sinterlenmiştir. Sinterlenen peletlerin yüzeyi parlatıldıktan ve elektrodlandıktan sonra elektriksel ve dielektrik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 3.7.’de 1285°C’de fazla PbO kullanılmadan üretilip sinterlenmiş numunelerden ölçülen değerlerle ve üretici firmanın katalog değerleriyle karşılaştırılmıştır. ϵ_r , kutuplama sonrası hesaplanmış değerlerdir.

Tablo 3.7. Sinterleme koşullarının etkilerinin karşılaştırılması

	Sinterleme sıcaklığı (°C)	ϵ_r	$\tan \delta$ ($\times 10^{-3}$)	d_{33} (pC/N)
PZT (üretici firma verileri)	verilmemiş	1750.00	verilmemiş	450.00
%1 Na-Alg ve %1 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyon	1285.00	1399,66	10,62	337,51
%1 Na-Alg, %1 tri-amonyum sitrat ve %1 PbO içeren kompozisyon	1150.00	1386,64	23,66	387,33
%1 Na-Alg ve %1,5 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyon	1285.00	1370,47	11,94	277,62
%1 Na-Alg, %1,5 tri-amonyum sitrat ve %1 PbO içeren kompozisyon	1150.00	1302,83	21,96	249,1

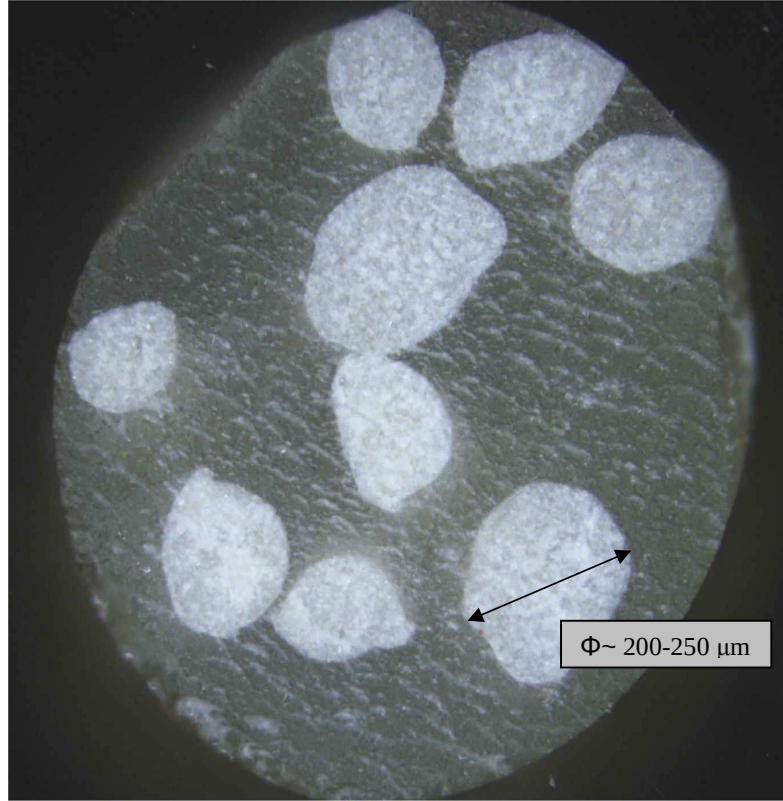
Tablodan da görülebileceği gibi ağırlıkça %1 oranında fazla PbO kullanılarak kurşun kayıplarının azaltılmaya çalışılması ve sıvı faz sinterleme oluşmasının sağlanması sonucunda değerlerde artış gözlenmemiştir. Ancak sinterleme sıcaklığının 1285’den 1150°C’ye düşürülmüş olması enerji tasarrufu sağladığından seri üretimde maliyet açısından büyük avantajlar sağlayacaktır.

3.7. KOMPOZİT YAPIMI

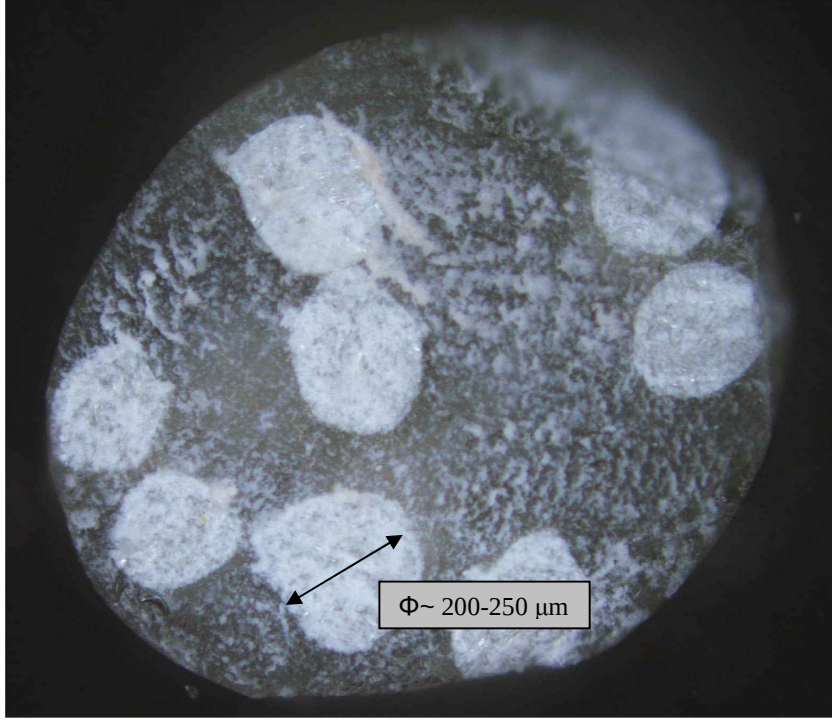
Şekil 3.25.'de 9 adet 250 μ çaplı 2,1 mm uzunluğunda PZT fiberler ve içlerine gömüldükleri epoksiden oluşan 1-3 kompozit gösterilmiştir. Kompozitin çapı 1,62 mm ve uzunluğu 2,1mm'dir. Buna göre;

Seramik hacim oranı=seramik hacmi/toplam hacim=0,214 bulunmuştur.

Şekil 3.26.'da de aynı özelliklere sahip farklı bir 1-3 kompozit gösterilmiştir.



Şekil 3.25. 1-3 kompozit kesiti



Şekil 3.26. 1-3 Kompozit kesiti

4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, jelleştirici kullanarak PZT fiberler üretilmiştir. PZT, alginate, dağıtıcı, köpük giderici ve şelat yapıcı ile hazırlanan asıltının hem düzgün fiber şekillenmesi sağlayan hem de PZT'nin elektriksel özelliklerini en az etkileyen kompozisyonu bulunmaya çalışılmıştır.

Fiberlerle aynı kompozisyona sahip peletlerin dielektrik kayıp, şarj sabiti değerleri ölçülmüş; dielektrik sabiti, üstünlük göstergesi (figure of merit) değerleri hesaplanmış; SEM fotoğrafları ve x ışını analizi yardımıyla en uygun kompozisyon belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmalar sırasında, ağırlıkça %1'den düşük oranda düşük viskozite Na-Alginate kullanıldığında yeterli jelleşme sağlanmadığı, %0,5'den fazla oranda orta viskozite sodyum alginate kullanıldığında ise asıltının fazla jelleşme olması nedeniyle fiber elde edemeyecek derecede yüksek viskoziteye ulaştığı gözlenmiştir. Jelleşme reaksiyonunu kontrol eden tri-amonyum sitrat oranı arttığında ise asıltının viskozitesinin azaldığı, fiberlerin çap doğrultusundaki kesitlerinin daireselden elipsoide döndüğü, kulakçıklar oluştuğu gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, figure of merit göz önünde bulundurulduğunda su altı uygulamaları için %0,5 Orta viskozite ve %0,75 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonun uygun olabileceği; diğer piezoelektrik uygulamaları için ϵ_r ve d_{33} değerleri göz önüne alındığında %0,5 orta viskozite Na-Alginate ve %1-1,5 tri-amonyum sitrat ile %1 düşük viskozite Na-Alginate ve %2 tri-amonyum sitrat içeren kompozisyonların uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. Tablo 4.1.'de PZT-5A tozunu üreten APC firmasının verdiği değerleri ile bu kompozisyonlardan elde edilmiş değerler karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1. Elde edilmiş en iyi kompozisyonlarla PZT'nin değerlerinin karşılaştırılması

	$d_{33}(\text{pC/N})$	ϵ_r
PZT:	450	1750
%0,5 Na-Alginate + %1,25 Tri-amonyum sitrat içeren kompozisyon:	306,76	1576,15
%0,5 Na-Alginate + %1 Tri-amonyum sitrat içeren kompozisyon:	337,51	1399,66

Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen resimlerde fiberi zar gibi çevreleyen piroklor faza rastlanmıştır. Piroklor faz elektriksel özellikleri kötü yönde etkiler, ancak 3 boyutlu epoksi içine tek yönde gömülerek 1-3 kompozit içinde kullanılan fiberlerin uzunluk doğrultusunda kutuplanmaları nedeniyle, yani piroklor fazın kutuplama yönüne paralel ve PZT fiberin dış yüzeyinde olması nedeniyle kompozitin elektiksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirmeyeceği düşünülmüştür.

Yapılan sinterleme çalışması sonucunda, kurşun kaybının önlenmesi ve sıvı faz oluşumunun sağlanması için için asıltıya ağırlıkça %1 oranında PbO eklendiğinde ve 1150°C'de sinterleme yapıldığında optimum değerlere ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu koşullarda hazırlanan fiber kompozisyonundan üretilmiş peletlerden elde edilen değerlerde artış gözlenmemiş ancak daha düşük sinterleme sıcaklığının yeterli olacağı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- 1) Tressler J.F., Alkoy S., Mewnham R.E., "Piezoelektrik sensors and sensor materials", Materials Research, 1997
- 2) Moulson A.J. Herbert J.M., "Electroceramics Materials Properties Applications", Thomson Press Ltd. First addition 1990, reprinted 1992-93
- 3) Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971
- 4) Tanaka T., "Piezoelectric Devices in Japan", Takuma Radio Technical, 1981, Koda 551,769-11
- 5) Newnham R.E., Ruschau G.R., "Electromecanical Properties of Smart Materials", Adaptive and Sensory Materials and Their Applications, Virginia, 1992
- 6) Newnham R.E., "Structure- Property Relations in Electronic Ceramics", Annual Materials Research Soc Symp on Frontiers of Materials Research, 1983, 806-39
- 7) Fukuhara M., Bhalla A.S., Newnham R.E., "MPB in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system" Phys. Stat. Sol., 1990, 670-82
- 8) Law H.H., Rossiter P.L., Simon G.P., Unsworth J., "A model of the structural hysteresis in poling and thermal depoling of PZT ceramics" J.Mat. 1995, Sci. 30, 4901-5
- 9) Zhong W.L., Wang Y. G., Yue S.B., Zhang P.L., "Domain reorientation by poling of PZT ceramics in the MPB region", Solid State Comm., 1994, 90[6], 383-385
- 10) M.J. Pn, Yoshikawa S., Design factors in multilayer actuators", Mechanical Engr., April 1996, 74-76
- 11) Safari A., Halliyal A., Bowen L.J., Newnham R.E., "Flexible Composite Transducers", Material Research 16802

- 12) Moulson A.J., Herbert J.M., “Modeling 1-3 composite piezoelectrics: Thickness-mode oscillations”, *Electroceramics: Materials- Properties- Applications*, 1990
- 13) Haun M.J. and Newnham R.E., “An experimental and theoretical study of 1-3 and 1-3-0 piezoelectric PZT-polymer composites for hydrophone applications”, *Material Research*, 1986,
- 14) Hossack J.A. and Bedi R.L., “Design of composite piezoelectric transducers”, E.L. Ginzton Laboratory, Stanford University, Stanford, CA 94305
- 15) Stokke B.T., Draget K.I., Smidsrod O., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K., “Small angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels”, *Journal of Materials*, 1999,141-160
- 16) Duke.edu ve sbu.edu.tr internet siteleri
- 17) Santacruz I., Gutierrez C.A., Nieto M.I., Moreno R., “Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology” *De ceramica y vidrio*, 2002
- 18) Xie Z.P., Huang Y., Chen Y., Jia Y., “A new gel casting of ceramics by reaction of sodium alginate and calcium iodate at increased temperatures”, State Key Lab. of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Eng.
- 19) Jia Y., Kano T., Xie Z.P., “New gel casting process for alumina based on ceramicsbased on gelation of alginate”, *Material Science and Engineering Department of mechanical system Engineering*, 2001
- 20) Katsuki H., Kawahara A., Inchinose H., “Preparation and some propertiees of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of ammonium alginate”, *Ceramics Industrial Research*, 31-00, 5
- 21) Shimizu T., Takada A., “Preparation of Bi-based superconducting fiber by metal biosorption of Na-Alginate”, *Bulletin of Materials*, 1996, 224-232
- 22) Santacruz I., Gutierrez C.A., Nieto M.I., Moreno R., “Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology” *De ceramica y vidrio*, 2000, 0949

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Ankara’da doğdu. Ankara Atatürk Anadolu Lisesi ve Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve araştırma görevlisi olarak atandı. Halen görevine devam etmektedir.