ÖZET

Tez Konusu: Ferroelektrik Seramiklerin Elektrik ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması

Yazan: Ceren EFE

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) seramikleri piezoelektrik malzemelerin önemli bir kısmını oluştururlar. Bu malzemeler göstermiş oldukları mükemmel elektriksel özellikleri dolayısıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bünyelerindeki kurşun nedeniyle çevreye ve insan sağlığına zararlıdır. Buradan yola çıkılarak PZT bazlı seramiklerin yerini alacak kurşun içermeyen malzemelerin araştırılması giderek yaygınlaşmıştır. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ Sodyum Bizmut Titanat (NBT) bu tip perovskit yapıdaki malzemelere bir örnektir. Buna rağmen yüksek zorlayıcı alan dolayısıyla kutuplama zorluğu vardır. Bu problemi çözmek için NBT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir.Bu katı çözeltilerden bir tanesi; $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ [NBT-BT(x)] sistemidir. Elektriksel özellikleri ile karşılaştırıldığında bu malzemeler çoğunlukla normal mekaniksel gerilim altında kullanım alanı bulmazlar. Son yıllarda bu malzemelerin mekaniksel davranışlarının araştırılmasına yönelik ilgi artış göstermiştir.

Bu çalışmada, American Piezo Ceramics'in ticari olarak ürettiği PZT-4 ve PZT-5A tozları ile katı hal kalsinasyonu ile sentezlenen $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.945}Ba_{0.055}TiO_3$ (NBT-BT) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda; NBT-BT tozundan üretilen numuneler, 1200°C'de 6 saat ve PZT tozlarından üretilen numuneler 1260°C'de 4 saat sinterlenmişlerdir. Numunelerin elektriksel ölçümleri yapıldıktan sonra mekanik testlere tabi tutulmuşlardır. Domain yönlenmesine bağlı olarak malzemelerin mukavemet, elastik sabiti ve kırılma tokluk değerlerinde sergiledikleri anizotropik davranış gözlenmeye çalışılmıştır.

SUMMARY

Title: Investigation of The Electrical and Mechanical Properties of Ferroelectric Ceramics

Writer: Ceren EFE

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics, abreviated as PZT, are important part of the piezoelectric family. They have been commonly used because of their excellent electrical properties. However, they are harmful to the environment and public health because of the evaporation of the toxic nature of lead vapor released during sintering. Sodium Bismuth Titanate, $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ [NBT], has been considered is a promising candidate material for lead-free piezoelectric ceramics. However it is difficult to pole NBT due to its high coercive field. To solve this problem, various NBT based solid solutions have been developed. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ [(1-x) NBT - (x) BT], being one of them is a solid solution with BT. Piezoelectric ceramics are not used for load carrying applications. The interest on the mechanical behavior of these ceramics raised in recent times as compared to the electrical properties because internal stresses developed under high electric fields can easily cause mechanical failure in these ceramics which at the end shortens the expected service life. To understand the mechanical properties is curicial to extend the service life of these ceramics.

In this study; mechanical properties of lead based (PZT-4, PZT-5A)and lead free $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.945}Ba_{0.055}TiO_3$ ferroelectric ceramics were tested for their elastic modulus, strength and fracture toughness to understand the relation between domain switching character and fracture behaviour. Lead based ceramic test specimens were sintered from commercially available powders. The specimens from NBT-BT powders were sintered for 6 hours at 1200°C and the specimens from PZT-5A and PZT-4 powders were sintered for 4 hours at 1200°C. All of the standard specimens were tested mechanically after the measurements of their electrical properties. The standard specimens were tested for their elastic modulus, strength and fracture toughness.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini benimle paylaşan, bilgi ve deneyimleriyle karmaşık problemleri bile basite indirgeyerek kavramamı sağlayan, bilime tutku ve heyecanla bağlı, yeniliklere her zaman açık sayın danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ'a çok çok teşekkür ederim.

Değerli danışmanım Doç. Dr. Cihangir DURAN'a çalışmalarıma göstermiş oldukları ilgileri ve yol göstericiliğinden ötürü çok teşekkür ederim. Ayrıca Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal Tür'e tezimin mekanik bölümüne sağladığı katkılardan ötürü teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarından ötürü Sayın Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

Neşemi ve üzüntümü paylaştıkları için, yardıma ihtiyacımın olduğu her an yanımda olan sevgili arkadaşlarım başta Berra BEYOĞLU olmak üzere Agah ve Cem'e gönülden teşekkür ederim.

Ve son olarak en özel teşekkürlerimi aileme sunmak istiyorum. Sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmedikleri ve her zaman bana inandıkları için…

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Perovskit Yapı	1
1.2. Piezoelektrik Özellik	2
1.2.1. Piezoelektrik Gerinim Sabiti, d_{ij}	5
1.2.2. Mekanik Bağlaşma Faktörü	6
1.2.3. Mekanik Kalite Faktörü	7
1.2.4. Dielektrik Sabiti	7
1.3. Piezoelektrik Malzemeler	10
1.4. Ferroelektrik Özellik	12
1.4.1. Ferroelektrik Seramiklerde Domain Yapısı	12
1.4.2. Ferroelektrik Malzemelerde Histerisis Davranışı	13
1.5. Kurşun Zirkonyum Titanat Kompozisyonu	15
1.6. Sodyum Bizmut Titanat-Baryum Titanat Kompozisyonu	19
1.7. Mekanik Özellikler	22
1.7.1. Elastik Modül	22
1.7.2. Mukavemet	23
1.7.3. Sertlik ve Kırılma Tokluğu	25
2. ÇALIŞMANIN AMACI	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29

3.1. Kullanılan Hammaddeler 30
3.2. NBT-BT Toz Sentezi 30
3.3. PZT-4 ve PZT-5A Tozları 30
3.4. Numune Hazırlama ve Sinterleme 31
3.5. Ölçümler İçin Yüzey İşlemleri 31
3.6. Elektrotlama 32
3.7. Karakterizasyon 32
3.7.1. Faz Oluşumunun İncelenmesi 32
3.7.2. Yoğunluk Ölçümü 32
3.8. Elektrik Karakterizasyon 33
3.9. Mekanik Karakterizasyon 34
4. SONUÇLAR ve İRDELEME 35
4.1. Yoğunlaşma ve Faz Oluşumu 35
4.2. X-Işını Kırınımı Sonuçları 37
4.3. Elektrik Ölçüm Sonuçları 40
4.3.1. Polarizasyon ölçüm sonuçları 40
4.3.2. Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) 43
4.4. Elastik Modül Ölçüm Sonuçları 44
4.5. 3-Nokta Eğme Testi Sonuçları 45
4.6. Sertlik ve Tokluk Ölçümleri 47
5. GENEL SONUÇLAR 57
KAYNAKÇA 59
ÖZGEÇMİŞ 61

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C	Derece Santigrat
°C/dak	Derece Santigrat/dakika
Є	Gerinme
θ	Theta
$Є_0$	Vakumun Geçirgenliği (8.85 x 10^{-12} F/m)
$Є_r$	Malzeme geçirgenliği (F/m)
$\mu C/cm^2$	Mikrokulomb/santimetrekare
MPa	Mega Paskal
N/m^2	Newton/metrekare
GPa	Giga Paskal
mm	Milimetre
gr	Gram
sn	Saniye
pC	Piko Kulomb
Hz	Hertz
F/m	Farad/metre
K	Kelvin
C	Kapasitans
kV/cm	Kilovolt/santimetre
σ	Gerilim
E	Elastik Modül
F	Kuvvet
A	Alan
CIP	Soğuk İzostatik Pres
F_T	Ferroelektrik Tetragonal Faz
F_R	Ferroelektrik Rombohedral Faz
PZT	Kurşun Zirkonat Titanat
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
T	Tetragonal

R	Rombohedral
T_C	Curie Sıcaklığı
d_{ij}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı
k_{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
T_j	Gerilim
s_j	Gerinme
E_i	Elektrik Alan
Q_m	Mekanik Kalite Faktörü
f_r	Rezonans Frekansı
f_a	Antirezonans Frekansı
Z	Rezonanstaki İmpedans
P_r	Kalıntı Polarizisyon
P_s	Doyum Polarizasyonu
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan (Coercive Field)
NBT	Sodyum Bizmut Titanat
BT	Baryum Titanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

1.1. PZT'nin atomik yapısı 2
1.2. PZT'nin perovskit yapısı ve faz diyagramı 4
1.3. Piezoelektrik etki 5
1.4. Anizotropik özelliklerin ifadesi için kullanılan notasyon 6
1.5. Polarizasyon mekanizmaları 9
1.6. PZT'nin kutuplama öncesi (1) ve sonrası (2) atomik düzeni 11
1.7. Ferroelektrik domainler ve elektrik alan altındaki davranışları 14
1.8. Ferroelektrik histerisis döngüsü 15
1.9. PZT faz diyagramı 16
1.10. PZT kristal yapısında katyon (a) ve oksijen (b) boşluklarının oluşumu 17
1.11. NBT-BT(x) seramiklerinin 2θ aralığındaki X-ışını kırınım deseni 20
1.12. $xBaTiO_3$–$(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ için x'e bağlı olarak dielektrik sabiti ve kayıp faktöründeki değişim 21
1.13. Keskin uçlu Vickers indenti ve oluşturulan çatlağın boyutları 26
1.14. Vickers indenti ile oluşturulan çatlak sistemlerinin şematik görünümü 26
1.15. $PbZrO_3$ içeriğinin kırılma tokluğuna etkisi 27
4.1. PZT tozları için X-ışını kırınım deseni 36
4.2. Kalsine edilmiş NBT-BT tozunun X-ışını kırınım deseni 36
4.3. Toz halindeki ve sinterlenmiş PZT-5A için X-ışını kırınım deseni 37
4.4. Toz halindeki ve 1260^0 C/4 sa. sinterlenmiş PZT-4 için X-ışını kırınım deseni 38
4.5. Toz halinde ve sinterlenmiş NBT-BT için X-ışını kırınım deseni 39
4.6. NBT-BT'nin histerisis döngüsü 41
4.7. PZT-5A'nın histerisis döngüsü 42
4.8. PZT-4'ün histerisis döngüsü 42
4.9. Elastik modül sonuçları 44
4.10. Ferroelastik seramiklerde gözlenen 180° olmayan domain yönlenmesi 46
4.11. 3- nokta mukavemet sonuçları 46
4.12. PZT'nin sertlik değerleri 47
4.13. NBT-BT'nin sertlik sonuçları 48
4.14. İndent ölçümlerinin şematik gösterimi 49

4.15. PZT-5A'nın tokluk grafiği 51
4.16. PZT-4'ün tokluk grafiği 51
4.17. NBT-BT'nin tokluk grafiği 52
4.18. Çatlak ucunda meydana gelen domain dönmesi 52
4.19. PZT-5A için 2 kgf indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri 54
4.20. PZT- 4 için 2 kgf indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri 55
4.21. NBT-BT için indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri 56

TABLOLAR DİZİNİ

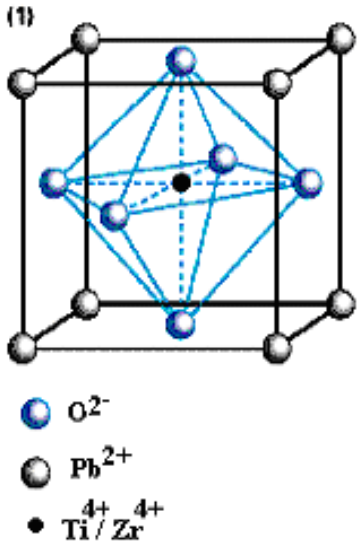
Tablo	Sayfa
1.1. PZT Sistemlerinde Kullanılan Katkılar	18
3.1. Kompozisyon Üretim Süreci	29
4.1. d_{33} Ölçüm Sonuçları	43
4.2. Kırılma Tokluğu Sonuçları	52

1. GİRİŞ

Seramik endüstrisinin gelişimi son 50 yıllık süre içerisinde teknik seramiklerin geliştirilmesi ile hızlanmıştır. Teknik seramikler yüksek mekanik, elektrik ve optik özellikler ile yüksek korozyon/oksidasyon direnci gösterirler. Bu tür özellikleri sayesinde teknik seramikler elektronik, bilgisayar, iletişim ve uzay uygulamalarında oldukça geniş kullanım alanları bulurlar [Kingery W. D., 1955]. Piezoelektrik dönüştürücüler; basınç gibi mekanik etkileri elektrik sinyallerine dönüştürebilen ve elektrik girdisini şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır. Su altı sonar, otomatik ateşleme sistemlerinde, tıbbi ultrason ve tahribatsız muayene gibi dönüştürücü cihaz uygulamalarında genellikle tercih edilen malzemeler piezoelektrik seramiklerdir. PZT kısaltması ile bilinen % 52-54 kurşun zirkonat ($PbZrO_3$) ve % 46-48 kurşun titanat ($PbTiO_3$) katı eriğinin türevleri piezoelektrik seramikler arasında en yaygın kullanıma sahip olan bileşiklerdir [Tressler J. F., 1998].

1.1 Perovskit Yapı

Günümüzde üzerinde çalışılan ve en yaygın kullanıma sahip piezoelektrik seramik malzeme, kurşun zirkonat titanat (PZT) bileşiğidir. Morfotropik faz sınırı kompozisyonu % 52-54 mol kurşun zirkonat ($PbZrO_3$) ve % 48-46 mol kurşun titanat ($PbTiO_3$) bileşiminden oluşur. Birçok önemli piezoelektrik malzeme, ABO_3 kimyasal formülü ile gösterilen *Perovskit Yapıya* sahiptir. Burada O oksijen, A ve B de katyonlardır [Smolenskii G. A., 1984]. PZT'ler Curie sıcaklığının üzerinde kübik perovskit yapıdadır. Şekil 1.1'de PZT'nin perovskit yapısı görülmektedir. Kurşun atomları birim hücrenin köşelerinde oksijen ise birim hücrenin yüzeylerinde bulunur. Kurşun ve oksijen yüzey merkezli kübik yapı oluşturacak şekilde sıralanırlar. Titanyum ve zirkonyum atomları oksijen atomlarının oluşturduğu boşlukların, birim hücrenin merkezinde yerleşir.



Şekil 1.1 PZT'nin atomik yapısı

1.2 Piezoelektrik Özellik

Piezoelektrik özelliğin arkasında yatan mekanizma malzemelerin birim hücrelerindeki asimetridir. Tüm malzemeler elektrik alana maruz bırakıldığında boyutlarında küçük değişimler gösterirler. Eğer bu değişim sonucunda meydana gelen gerinim, uygulanan elektrik alanın karesi ile orantılı ise bu durum elektrositriktif etki olarak bilinir [Moulson A. J., 1990]. Uygulanan mekanik gerilim altında, simetri merkezine sahip olmayan kristal yapısındaki malzemeler içerisinde kutuplaşmanın meydana gelmesi ve tersi olarak da aynı kristal yapıya sahip malzemelerde, uygulanan elektrik alan altında şekil değişiminin meydana gelmesi piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerde görülen bir davranıştır [Gallego J. A., 1989].

Bütün kristal malzemeler 32 kristal sınıfı içerisinde yer alırlar. 21 tanesi simetri merkezi olmayan kristallerdir. Simetri merkezine sahip olmayan bu gruptan 20 tanesi piezoelektrik davranış gösterirken bir tanesi piezoelektrik olmayan davranış sergiler. Simetri merkezine sahip olmayan kristaller piezoelektrik davranış gösterirler. 11

tanesinin ise simetri merkezi vardır ve polar değildirler. Bu kristallerde; uygulanan mekanik gerilim sonucunda dipol momentinde net bir değişimin olmaması iyonların simetrik olarak konumlarını değiştirmelerine neden olur ve dolayısıyla piezoelektrik özellik göstermezler. Uygulanan mekanik gerilme altında malzeme içerisinde elektriksel kutuplaşmanın oluşumu düz etki, uygulanan elektrik alan altında malzemedeki şekil değişimi ise ters etki olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi gösterilir [Moulson A. J., 1990].

$P_i = d_{ij} T_j$ (Düz etki) (1.1)

$s_j = d_{ij} E_i$ (Ters etki) (1.2)

P_i = Polarizasyon, C/m^2

d_{ij} = Piezoelektrik katsayı, C/N

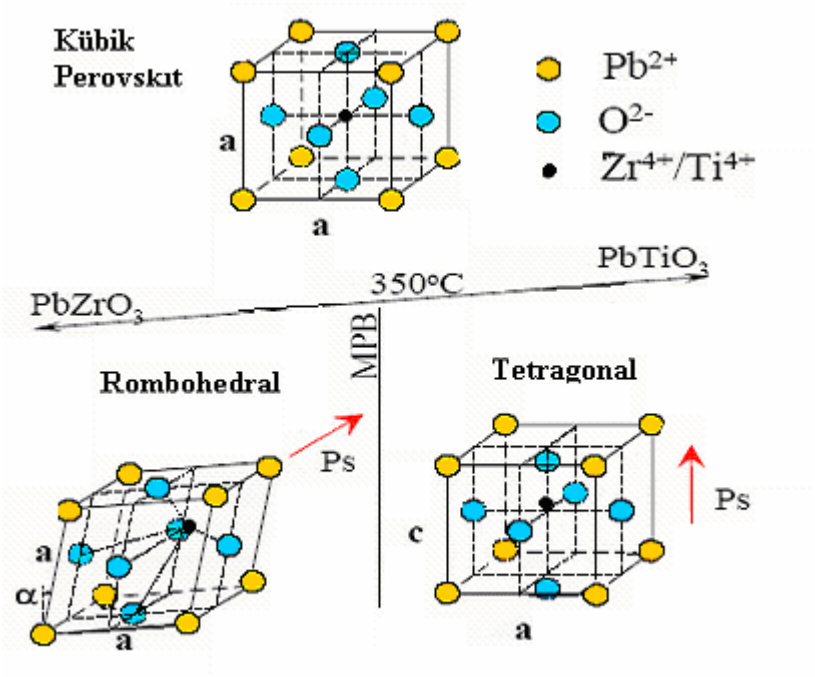
T_j = Gerilim, N/m^2

s_j = Gerinme, m/m

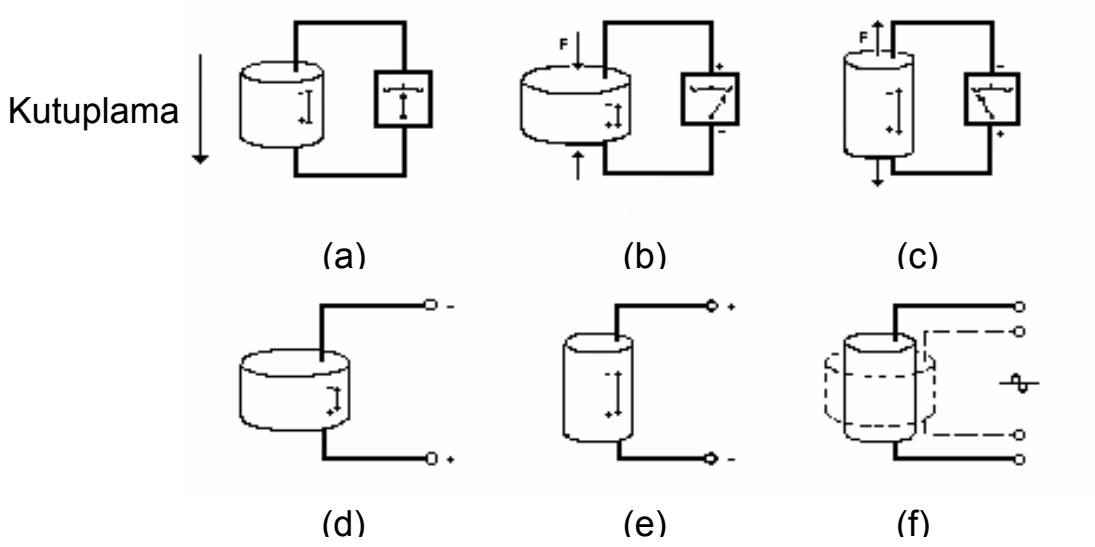
E_i= Elektrik alan, V/m

Şekil 1.3-a herhangi bir mekanik yüklemenin olmadığı durumda piezoelektrik malzemeden üretilmiş bir silindiri göstermektedir. Dışarıdan silindire uygulanan mekanik gerilimle elektrotlar arasında akım geçişi gözlenir. Silindir sıkıştırıldığında (Şekil 1.3-b) veya gerildiğinde (Şekil 1.3-c) alt ve üst elektrotlardaki yük büyüklükleri eşit ancak zıttır. Piezoelektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında şekil değişimi meydana gelir. Uygulanan elektrik alanın yönü malzemenin polarizasyonu ile aynı olduğunda kısalma (Şekil 1.3-d), zıt doğrultuda olduğunda malzemede uzama (Şekil 1.3-e) görülür. Elektrotlara alternatif akım uygulandığında ise silindir periyodik olarak uzayıp kısalacaktır (Şekil 1.3-f) [Buchanan R. C., 1991]. Malzemeler *Curie Sıcaklığı* (T_c) denilen belirli bir sıcaklıkta polar olmayan paraelektrik ($T>T_c$) yapıdan polar ferroelektrik yapıya ($T<T_c$) dönüşüm gerçekleştirir (Şekil 1.2).

Yüksek sıcaklıktan soğutma yapıldığında PZT'nin kristal yapısında atomik yer değiştirmeler meydana gelir. Curie noktasında PZT kübik perovskite yapısındaki (Şekil 1.2) polar olmayan (paraelektrik) durumundan Curie sıcaklığının altındaki ferroelektrik faza dönüşür. Sıcaklık Curie noktasının altına düşürüldüğünde faz dönüşümü paraelektrik konumdan ferroelektrik konuma geçer. Merkezdeki iyon hacim merkezli konumundan yer değiştirerek kübik yapı, merkezi simetriye sahip olmayan kristal yapılarından; tetragonal (4mm), monoklinik (m) veya rombohedral (3m) kristal yapılarından birine dönüşür.



Şekil 1.2 PZT'nin perovskit yapısı ve faz diyagramı [Jaffe, 1991]



Şekil 1.3. Piezoelektrik etki [Buchanan R. C., 1991]

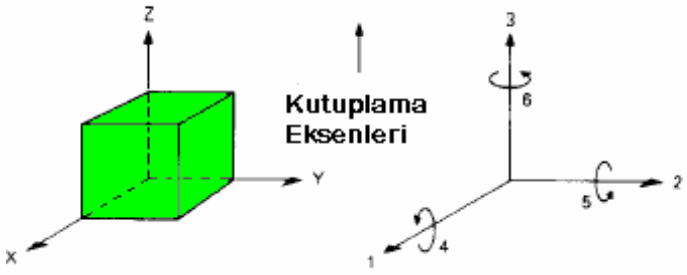
Piezoelektik malzemenin hangi alanda ve yeterli verim alınacak şekilde kullanımı bu tür malzemelerin göstermiş olduğu malzeme özelliklerinin iyi bilinmesini gerektirir. Dolayısıyla her malzemenin Curie sıcaklığının, dielektrik sabitinin, piezoelektrik sabitinin, mekanik bağlaşma faktörünün ve mekanik kalite faktörünün bilinmesi gerekir.

1.2.1 Piezoelektrik Gerinim Sabiti, d_{ij}

Piezoelektrik seramikler anizotropiktirler, fiziksel sabitleri (elastisite, dielektrik sabiti vs.) tensörlerle ifade edilir. Dolayısıyla tüm bu özellikler uygulanan mekanik kuvvetin ve elektrik alanın yönüne bağlıdır. Bu sebepten sabitler genellikle iki indisle ifade edilir.

Malzemede birim alana uygulanan mekanik gerilimin elektriksel polarizasyona dönüşmesine veya buna alternatif olarak birim alana uygulanan elektrik alanın malzemede bir mekaniksel gerinim meydana getirmesi *Piezoelektrik gerinim katsayısı* "d_{ij}" olarak tanımlanır. i 1'den 3'e j ise 1'den 6'ya kadar olan

notasyon değerlerini alır (Şekil 1.4). Birinci alt indis malzemeye uygulanan elektrik alanın yönünü ikinci alt indis ise elde edilen gerinmenin yönünü gösterir. Örneğin; d_{31} malzemede birim alanda 1-yönünde uygulanan mekanik gerilmeye karşılık oluşan 3-yönündeki polarizasyonu veya 3-yönünde uygulanan elektrik alana karşılık 1-yönünde meydana gelen gerinimi ifade eder.



Şekil 1.4. Anizotropik özelliklerin ifadesi için kullanılan notasyon
[Buchanan R. C., 1991]

1.2.2 Mekanik Bağlaşma Faktörü

Piezoelektrik malzemeler için bir başka önemli sabit mekanik bağlaşma faktörüdür ve "k_{eff}" olarak gösterilir. Bu sabit elektriksel enerjinin mekaniksel enerjiye veya tersi olarak mekaniksel enerjinin elektriksel enerjiye dönüşüm veriminin ölçümünde kullanılır.

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{depolanan mekanik enerji miktarı}}{\text{uygulanan elektrik enerji}}$$

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{depolanan elektrik enerji miktarı}}{\text{uygulanan mekanik enerji}}$$

1.2.3 Mekanik Kalite Faktörü

Mekanik kalite faktörü (Q_m) piezoelektrik malzemenin titreşim elemanı olarak kalitesini tanımlar. Birimsiz bir sabittir.

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \qquad (1.3)$$

f_r, f_a : Rezonans ve antirezonans frekansları (Hz)

Z_m : Rezonanstaki empedans (ohm)

C : Kapasitans (farad)

1.2.4 Dielektrik Sabiti

Yüksek elektrik dirence sahip malzemeler dielektrik malzeme veya yalıtkan olarak isimlendirilir [Moulson A.J., 1990]. Piezoelektrik özellik sadece dielektrik malzemelerde gözlenebilir. Dielektriğin en önemli uygulama alanlarından bir tanesi kapasitörlerdir. Kapasitörler elektrik enerjisini depolayan malzemelerdir. *Bağıl Dielektrik Sabiti (relative dielectric constant)* "***K***", malzeme geçirgenliğinin (permittivity) vakumun geçirgenliğine oranı olarak tanımlanır.

$$K = \varepsilon_r / \varepsilon_0 \qquad (1.4)$$

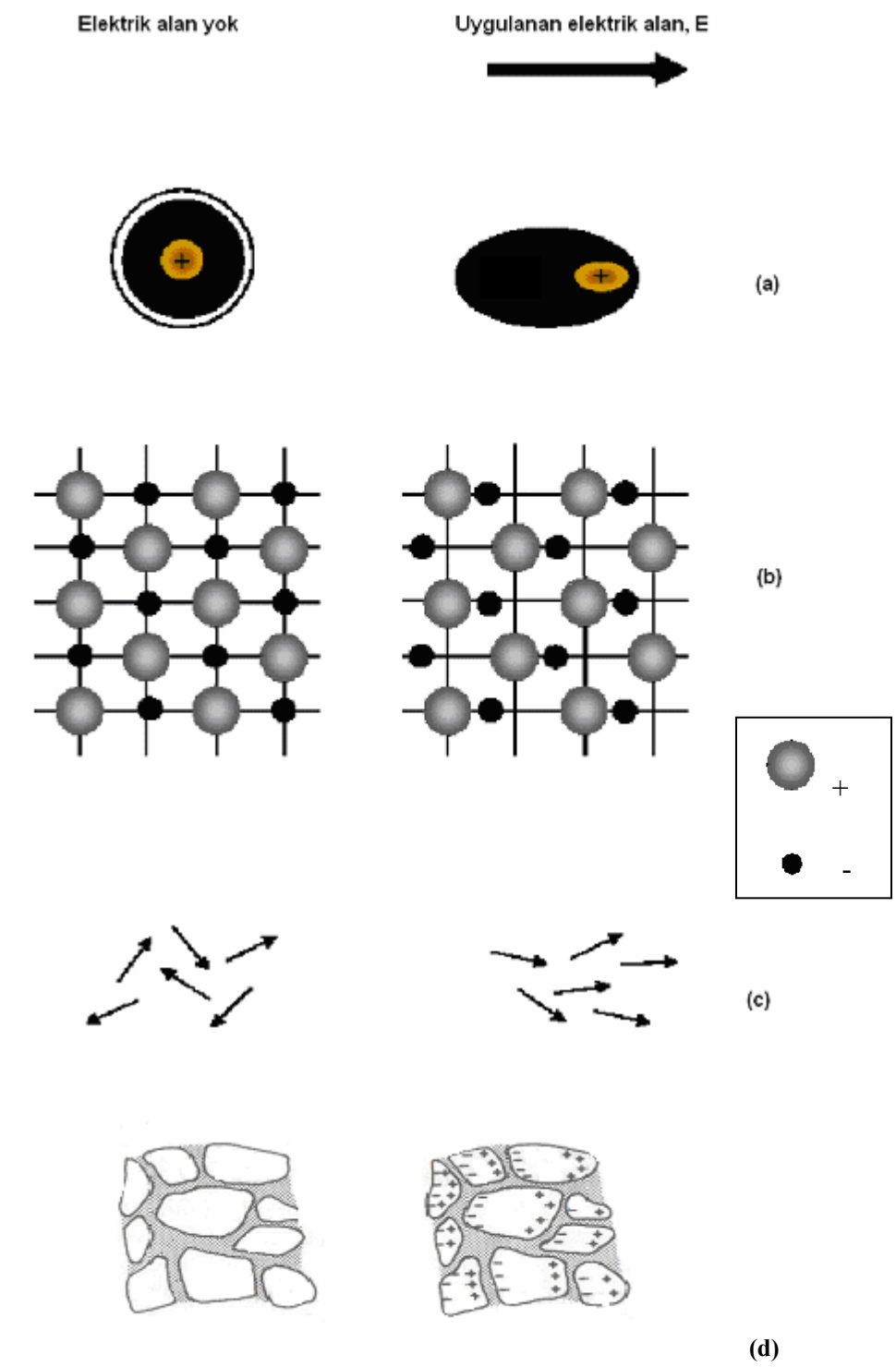
K : Bağıl Dielektrik katsayısı

ε_0 :Vakumun geçirgenliği ($8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m)

ε_r : Malzeme geçirgenliği (F/m)

Dielektrik sabitine katkıda bulunan mekanizmalar; elektronik polarizasyon, iyonik polarizasyon, dipolar polarizasyon ve uzay yüküdür (space charge). Tüm dielektrik malzemeler elektronik polarizasyon gösterme kabiliyetine sahiptir (Şekil 1.5-a) [Callister W. D., 1997]. Bu polarizasyon mekanizması 10^{15} Hz'e kadar malzemenin dielektrik sabitine katkıda bulunur. Elektronların hafif olması ve hareket kabiliyetlerinin yüksek olması dolayısıyla bu frekansa kadar uygulanan elektrik alanı takip edebilirler [Moulson A.J., 1990]. Elektrik alanın etkisiyle anyon ve katyonların zıt yönde yer değiştirmesine bağlı olarak iyonik polarizasyon oluşur. Anyon ve katyonların yer değiştirmesi dipol momentlerin oluşmasına neden olur. Sadece bünyelerinde iyonik bağ bulunduran malzemelerde iyonik polarizasyon görülebilir (Şekil 1.5-b) [Solymar L., 1993]. Elektronlarla karşılaştırıldığında kütle artışı olduğundan ivmelenme zordur. 10^{13} Hz frekansa kadar dielektrik sabitine katkı sağlar [Moulson A.J., 1990].

Dipolar polarizasyonun oluşması için gerekli koşul ise malzeme içerisinde kalıcı (permanent) bir dipol momentin varlığıdır. Bu tür malzemelerde, kalıcı dipol momentin uygulanan elektrik alanın yönüne paralel olacak şekilde yön değiştirmesi ile dipolar polarizasyon oluşur (Şekil 1.5-c) [Solymar L., 1993]. 10^9 frekans aralığına kadar olan bölgede dielektrik sabitine katkıda bulunurlar. Uzay yükünde, elektron ya da katyonun uzun mesafede yol (long-range order) alması olayıdır. Uzay yükü 10^4-10^5 Hz aralığında dielektrik sabitine katkı sağlar.



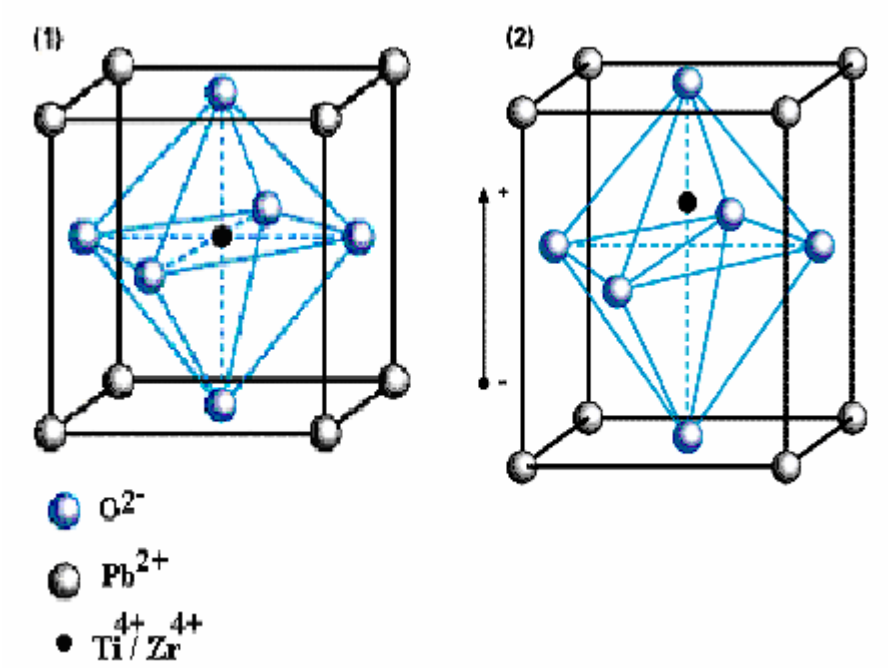
Şekil 1.5. Polarizasyon mekanizmaları

(a) elektronik (b) iyonik (c) dipolar (d) uzay yükü

[Callister W. D., 1997]

1.3 Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik etki kuvars, rochelle tuzu gibi bazı doğal kristallerde polimerlerde ve seramiklerde görülen bir etkidir [Tressler J.F, 1998]. En geniş kullanım alanına sahip piezoelektrik malzemeler seramik malzemelerdir. Ancak seramik malzemeler kırılgan, esnekliği olmayan ve büyük boyutlarda üretimi zor olan malzemedir [Jassim S, 2001]. Piezoelektrik seramikler; elastik, elektrik ve piezoelektrik sabitlerindeki çeşitlilik sebebi ile ultrasonik enerji dönüştürücü cihazları için en uygun özellikteki malzemelerdir. Bu seramikler birkaç oksidin katı hal reaksiyonundan sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmesiyle oluşur. Piezoelektrik seramikler rastgele yönlenmiş ferroelektrik kristalit kümelerinden oluşmuş malzemelerdir. Aynı yöne sahip dipollerin oluşturduğu kristalit kümelerinden her birine domain adı verilir. Sinterlemeden sonra piezoelektrik seramikler domainlerin rastgele yönelimlerinden dolayı izotropiktir, bu nedenle piezoelektrik etki göstermezler. Piezoelektrik seramik malzemeler kutuplama (poling) denilen işleme tabi tutularak piezoelektrik etkiyi gösterirler. Kutuplama işleminde malzeme üzerine seçilen bir yönde elektrik alan uygulanır, kutup çiftlerinin yönleri uygulanan elektrik alan doğrultusunda yönlenir ve kristal yapı içerisinde atomik kaymalar meydana gelir [Gallego J. A., 1989]. Şekil 1.6'da uygulanan elektrik alan altında kutuplama öncesin kübik perovskit yapıya sahip PZT'nin tetragonal kristal yapıya dönüştüğü görülmektedir [McPherson J., Stemmer S., 2002].



Şekil1.6 PZT'nin kutuplama öncesi (1) ve sonrası (2) atomik düzeni

Piezoelektrik özellik Pierre ve Jacque Curie kardeşler tarafından 1890 yılında keşfedilmesine rağmen, uzun bir süre bu etkinin pratik bir uygulaması yapılamamıştır. İlk önemli uygulama P. Langevin tarafından gerçekleştirilmiştir. P. Langevin kuvars kristali kullanarak akustik ses dalgası oluşturan bir enerji dönüştürücü geliştirmiştir. Geliştirilen bu enerji dönüştürücü I. Dünya Savaşında su altı dinleme cihazı olarak Alman denizaltıların saptanmasında kullanılmıştır [Mason W. P., 1981]. Kolayca üretilebilen piezoelektriklerin performans karakteristikleri keşfedildikçe piezoelektrik cihaz araştırmaları hız kazanmıştır. Günümüzde bu tür malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Piezoelekrik malzemelerin bazı kullanım alanları şunlardır:

- Su altı sonar (Su altı görüntüleme, dinleme ve haberleşme)
- Tıbbi ultrason (Teşhis ve tedavi) ve ultrasonik yıkama banyoları
- Tahribatsız muayene (Hata ve süreksizlik saptama)
- Malzemede özellik saptama (Yoğunluk, vizkozite, elastisite modülü)
- Sensörler (Gaz, basınç, nem) ve transformatörler
- Gaz ateşleyiciler (Otomatik ateşleme sistemleri)
- Mekatronik (Ultrasonik motor uygulamaları)

1.4 Ferroelektrik Özellik

32 kristal sınıfı içerisinden 20 tanesi merkezi simetriye sahip değildir ve bu kristaller piezoelektriktirler. Bu gruptan 10 tanesi ise birim hücre içerisinde elektrostatik kuvvetlerden etkilenen dipollere sahip kristallerdir ve bu kristaller kendiliğinden polarizasyon gösterirler. Bu gruptaki kristaller payroelektrik olarak adlandırılır. Payroelektrik malzemeler üzerlerinden geçen termal enerji akışına tepki olarak bir elektrik yükü meydana getirirler. Bu durum termal genleşmenin ikincil bir etkisi olarak tanımlanır [Fraden J., 1981]. Bütün payroelektrik kristaller aynı zamanda piezoelektriktirler fakat tüm piezoelektrik kristaller payroelektrik değillerdir. Payroelektrikler içerisinde kendiliğinden polarizasyon yönleri elektrik alanla değiştirilebilen malzemelere ferroelektrik denir [Uchino K., 2000]. Ferroelektrik malzemeler, piezoelektrik malzemelerin bir alt grubudur [Smolenskii G. A., 1984].

1.4.1 Ferroelektrik Seramiklerde Domain Yapısı

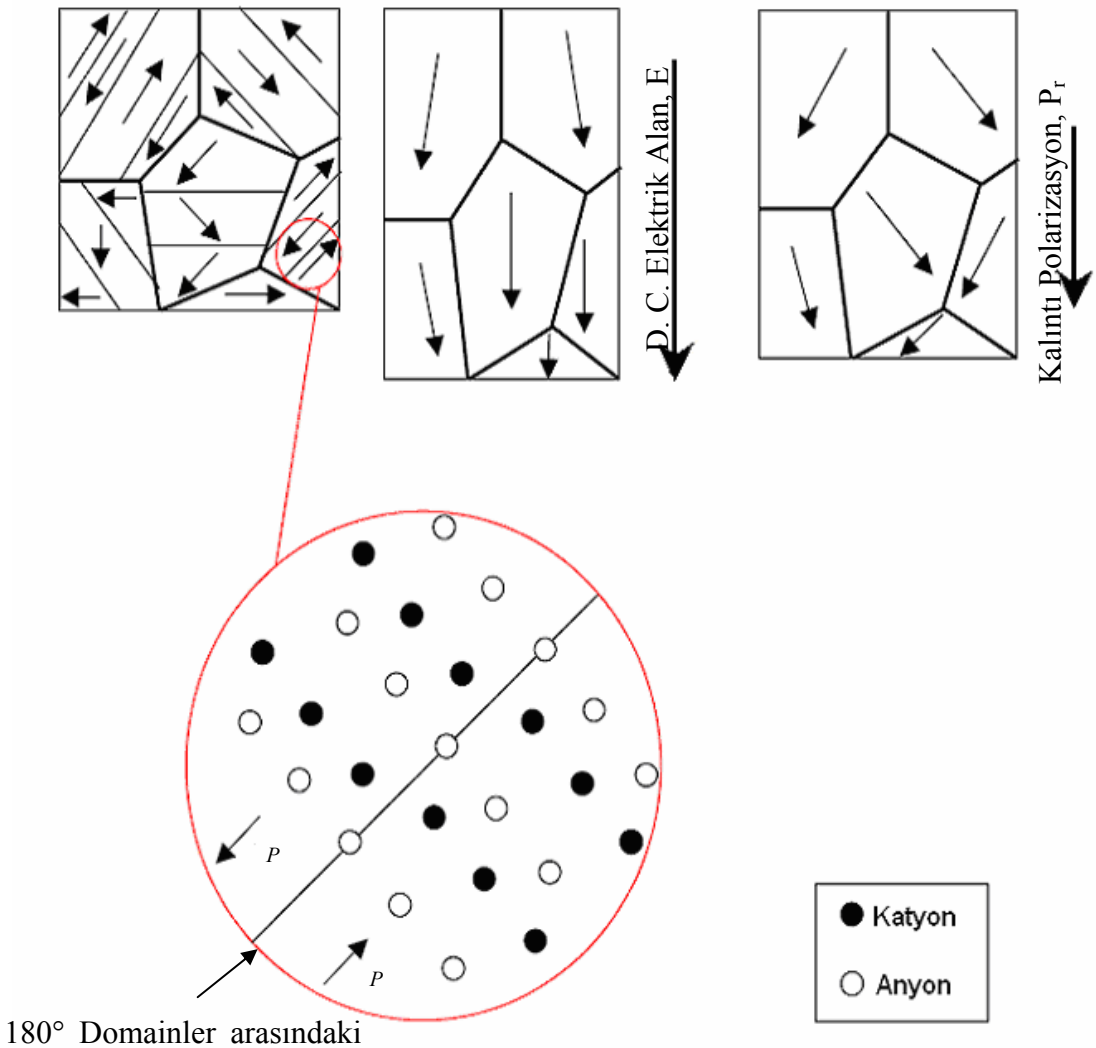
Çok kristalli ferroelektrik seramik malzemeler domain duvarları ile birbirlerinden ayrılmış domainlere sahiptirler. Bir domain birim hücreler grubudur ve tek kristallerde olduğu gibi bir domain aynı kendiliğinden polarizasyon yönünü paylaşır. Komşu domainlerdeki polarizasyon doğrultuları arasındaki açıya dayanarak, domain duvarları iki gruba ayrılır. 180° duvarlar birbirine zıt polarizasyon vektörlerine sahip domainleri biribirinden ayırır. 180° olmayan ikinci grup domain duvarları mevcut olan domainleri (tetragonal simetri için 90° ve rombohedral simetri için 71°/109°) birbirinden ayırır [Jaffe B., Cook W. R., 1971 & Xu Y., 1991]. Piezoelektrik seramiklerin ferroelastik ve ferroelektrik özellikler göstermesi dolayısıyla hem elektrik alan uygulaması hem de kritik değerin üzerindeki mekanik kuvvet domainlerin polarizasyon doğrultularını yeniden yönlendirebilir. Bu etki domain dönüşümü (domain switching) veya domain duvar hareketi olarak adlandırılır. Elektrik alanın sebep olduğu domain dönüşümü ferroelektrik dönme

(ferroelectric switching) olarak adlandırılır ve bu durumda hem 180° hem de 180° olmayan yönlenmeler meydana gelebilir. Ferroelastik davranışta ise yeterli büyüklükteki mekanik gerilim sadece 180° olmayan domainlerin dönmesine sebep olur [Zhang Q. M., 1988]. Domain yapısı dış elektrik alanın uygulanması ile yeniden yapılanır [Standarts Comittee of the IEEE, 2002]. Domainleri belli bir yönde yönlendirmek için sisteme elektrik alan uygulama işlemine *Kutuplama* (*Poling*) denir [Buchanan R. C., 1991]. Elektrik alan ile domainlerin sahip olduğu kendiliğinden polarizasyon yönü uygulanan elektrik alanın yönüne paralel olacak şekilde simetrinin müsaade ettiği yönlerde yeniden yönlenir. Elektrik alan ortadan kaldırıldığında ise bazı domainler eski durumlarına geri dönerler. Eski hallerine dönmeyen domainlerin oluşturduğu polarizasyona ise *Kalıntı (remanent) polarizasyon* (**P_r**) (Şekil 1.7) denir [Buchanan R. C., 1991].

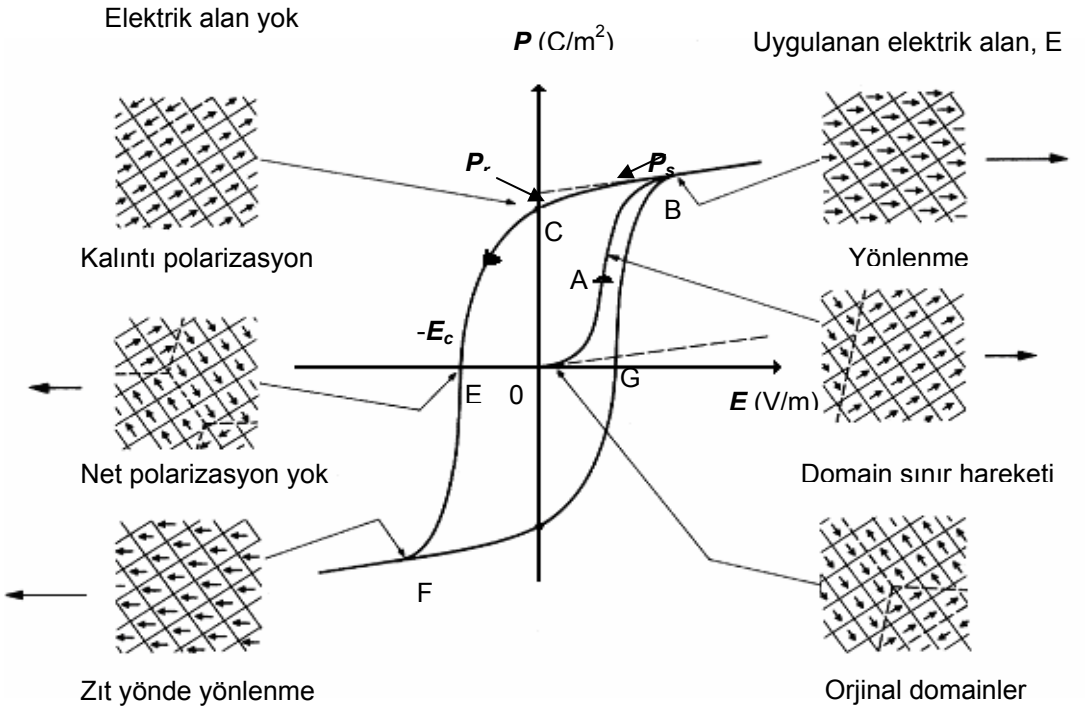
1.4.2 Ferroelektrik Malzemelerde Histerisis Davranışı

Histerisis döngü ferroelektrik seramik malzemenin elektrik davranışını karakterize etmede kullanılan önemli bir karakterizasyon metodudur. Elektrik alana karşı polarizasyon grafiği olan bu döngüsel davranış ferromanyetik malzemelerdeki manyetik döngüye (manyetik alana karşılık magnetizasyon grafiği) benzemesi dolayısıyla ferroelektrik adını almıştır. Şekil 1.8'de örnek bir histerisis davranışı gösterilmiştir. Düşük elektrik alanlarında, polarizasyon ile elektrik alan arasındaki ilişki doğrusaldır. Elektrik alan şiddetinin artırılması ile elektrik alanın yönünden farklı yönlere sahip domainler elektrik alanın yönüne paralel olmaya çalışırlar. Bu olay sonucunda polarizasyon artar. Polarizasyondaki bu artış tüm domainlerin yönlenmesine kadar sürer. B noktasına isabet eden elektrik alan şiddetinde kristaldeki domainlerin çoğu yönlendirilmiştir. Kristal burada doyuma ulaşmıştır. Doyumdan sonra elektrik alan şiddetinin azalmasına bağlı olarak kristalin polarizasyonu da azalmaya başlar (BC eğrisi). Elektrik alan kaldırıldığında kristalde bazı domainler eski haline dönerken bazı domainler yönlenmelerini korurlar. Bu yüzden C ile ifade edilen polarizasyonun büyüklüğü *Kalıntı (remanent) Polarizasyon* (P_r) olarak tanımlanır. Elektrik alanın yönü aksi yönde değiştirildiğinde polarizasyon

azalacak, işaret değiştirecek ve yine belli bir elektrik alan değerinde doyuma ulaşacaktır (CEF eğrisi). E veya G büyüklüğü ile tanımlanan elektrik alan değerine *Zorlayıcı (coercive) Alan* (E_c) denir. E_c polarizasyon değerini sıfıra getirmek için gerekli elektrik alanın büyüklüğüdür. BCEFGB eğrisine ise *Histerisis Döngüsü* denir [Callister W. D., 1997 & Smolenskii G. A., 1984].



Şekil 1.7. Ferroelektrik domainler ve elektrik alan altındaki davranışları

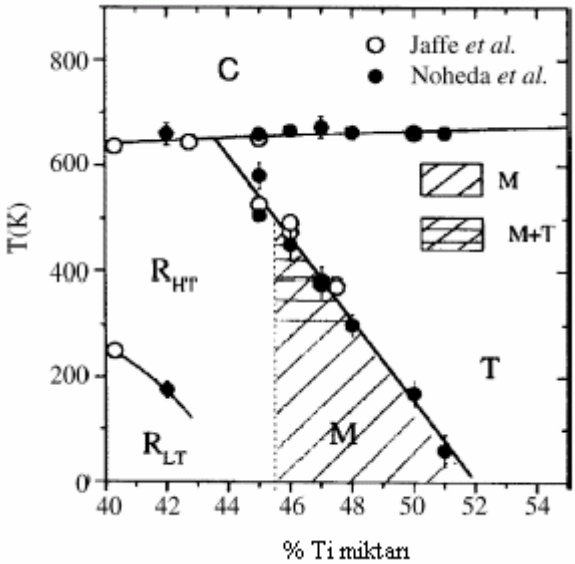


Şekil 1.8. Ferroelektrik histerisis döngüsü

1.5 Kurşun Zirkonyum Titanat Kompozisyonu

Kurşun zirkonyum titanat katı faz çözeltileri $xPbZrO_3$-$(1-x)PbTiO_3$ ($0<x<1$) ikili sistemlerinden oluşur. Kimyasal formülü $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) şeklindedir. PZT katı çözeltisinin faz diyagramı Şekil 1.9'da gösterilmiştir. T_c çigisi kübik paraelektrik faz ile ferroelektrik faz arasındaki sınırı gösterir. Morfotropik faz sınırı (MFS) ferroelektrik fazı, titanyumca zengin tetragonal faz ve zirkonyumca zengin rombohedral faz olmak üzere iki bölüme ayırır. MFS, sıcaklıktan hemen hemen bağımsız olup iki ferroelektrik fazın bir arada bulunduğu bir bölgedir. Ferroelektrik PZT seramiklerinin MFS'ye yakın olan kompozisyonları, yüksek piezoelektrik özellikler göstermesi dolayısıyla son yıllarda oldukça ilgi çeken malzemeler arasında yer alır. Jaffe (1971), tarafından elde edilen faz diyagramında titanyumca zengin kompozisyonlar [001] yönündeki uzama ile kübik simetriden (m3m) tetragonal simetriye (4mm) geçişi tercih ederler. [001] yönünde kendiliğinden polarizasyon

yönü 6 adettir. Zirkonyumca zengin kompozisyonlar ise kübik simetriden (m3m) rombohedral ferroelektrik faza (3m) geçişi tercih eder. Bozulma (distortion) ve polarizasyon [111] yönünde gerçekleşir. Bu durumda kendiliğinden olarizasyon yönü 8'e çıkar. Tetragonal-rombohedral fazları bir arada bulunduran MFS kompozisyonlarında 14 tane olası polarizasyon yönü olur ve burada piezoelektrik özellikler en yüksektir [Uchino K., 2000]. Noheda, 2000 yılında MFS'de 500 K'nin altıdaki sıcaklıkta x : 0.47-0.51 arasında tetragonal ve rombohedral fazlar arasında köprü görevi gören monoklinik fazın (m) varlığını tespit etmiştir (Şekil 1.9). Monoklinik fazın keşfi MFS'deki PZT'nin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerine yeni bir ışık tutmuştur. Monoklinik fazla birlikte tetragonalden rombohedrale kendiliğinden polarizasyon yönünde sürekli bir dönme görülür. Böylece olası polarizasyon yönü 24'e çıkar.

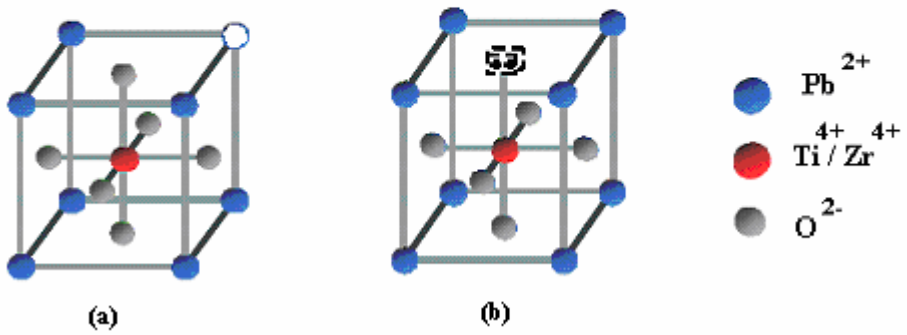


Şekil 1.9. PZT faz diyagramı (Noheda.'dan sonra, 2000)

Genellikle PZT seramikler belirli uygulamalar için katkı malzemeleri (dopant) ile modifiye edilirler ve PZT bileşikleri "katkılı" kompozisyonlar halinde kullanılırlar. Bu uygulama PZT seramik malzemelerinin elektrik özelliklerini iyi yönde geliştirmek içindir [Heartling G. H., 1986]. PZT'lere düşük valansa sahip katkı (acceptor) ilavesi yapıldığında kristal yapı içerisinde oksijen boşlukları oluşur. Katkı iyonu negatif, oksijen boşluğu da pozitif iyon gibi davranıp bir hata çifti oluştururlar. Bu hata çiftleri hareket ederek domain duvarlarına taşınırlar ve

kutuplama esnasında domain duvarlarının hareketini zorlaştırırlar. Bu tür PZT'lere "sert PZT" denir [Cross L.E., 1995]. Sert PZT'lerin piezoelektrik katsayıları düşüktür. Zor kutuplanırlar ancak zor depoling olurlar. Kristal yapı içerisinde oksijen ile oksijen boşluğunun yer değiştirebilmesi bu hata çiftinin hareket etmesine neden olur [Uchino K., 2000]. Oksijen boşluğunun kristal yapı içerisindeki oluşumu Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Fe^{3+} iyonu kristal yapı içerisindeki Ti^{4+}/Zr^{4+} iyonunun yerine geçer ve yapıda elektron fazlalığı meydana gelir. Yük dengesini korumak amacıyla her bir demir için yapıda ½ $V^{\cdot\cdot}_{O}$ (oksijen boşluğu) oluşturulur. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir.

$$\underset{(+2PbO)}{Fe_2O_3} \xrightarrow{Pb(Ti,Zr)O_3} 2\,Fe^{\prime}_{(Ti,\,Zr)} + 2\,Pb^{x}_{Pb} + V^{\cdot\cdot}_{O} + 5\,O^{x}_{O}$$



Şekil 1.10. PZT kristal yapısında katyon (a) ve oksijen (b) boşluklarının oluşumu

PZT'lere yüksek valansa sahip katkı (donor) ilavesi yapıldığında ise kristal yapı içerisinde metal boşlukları oluşur. Metal boşlukları ile katkı atomları hata çiftleri oluştururlar. Ancak kurşun atomunun çevresi oksijen atomları ile sarılmış olduğundan bu hata çifti hareketli değildir ve kutuplama esnasında domain duvarlarının hareketini zorlaştırmaz. Bu tür PZT'ler "yumuşak PZT" olarak adlandırılır.

Nb^{+5} katkılı yumuşak PZT sistemlerinde Nb^{+5}, kristal yapı içerisinde Zr^{+4} veya Ti^{+4}'ün yerine geçer ve sistemdeki yük dengesi katyon boşluğu ile sağlanır (Şekil 1.10). V''_{Pb} ve $Nb^{\bullet}_{Ti}$ hata çifti oluştururlar. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir.

$$\underset{(+1/2\ O_2(g))}{Nb_2O_5} \xrightarrow{Pb(Zr,Ti)O_3} 2Nb^{\bullet}_{(Zr,\ Ti)} + V''_{Pb} + V^{x}_{Pb} + 6O^{x}_{O}$$

Yumuşak PZT'lerin piezoelektrik katsayıları yüksektir, kolay kutuplama yapılır ancak kolay depoling olurlar [Uchino K., 2000]. PZT sistemlerinde kullanılan katkılar Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. PZT Sistemlerinde Kullanılan Katkılar

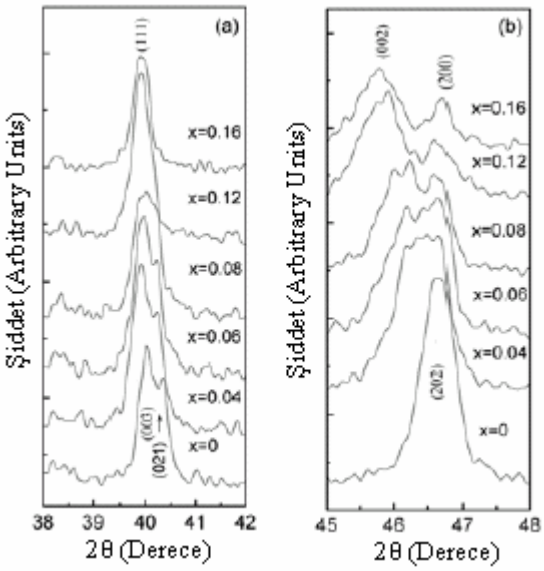
Pb yerine donor	La^{+3},Bi^{+3},Nd^{+3}, Sb^{+3},Th^{+4}
Ti-Zr yerine donor	Nb^{+5},Ta^{+5},Sb^{+5}, W^{+6}
Pb yerine acceptor	K^{+1}, Na^{+1}, Rb^{+1}
Ti-Zr yerine acceptor	Fe^{+3}, Al^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}, Cr^{+3}, Co^{+3}, Ga^{+3}, Mn^{+3}, Mn^{2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}

PZT'ler farklı katkılarla değişik ticari isimler alırlar. Örnek olarak; Fe katkılı olanlar PZT-4, Nb katkılı olanlar PZT-5, Cr katkılı olanlar PZT-6, La katkılı olanlar PZT-7 ticari isimleri ile bilinirler [Tressler J.F, 1998].

1.6 Sodyum Bizmut Titanat-Baryum Titanat Kompozisyonu

PZT seramikler mükemmel elektriksel özellikleri dolayısıyla ferroelektrik ve piezoelektrik malzeme alanında yaygın olarak kullanılırlar. Bununla birlikte bu tür seramiklerin üretimi, bünyelerindeki kurşun dolayısıyla çevreye ve insan sağlığına zararlıdır. Buradan yola çıkılarak PZT bazlı seramiklerin yerini alacak ve kurşun içermeyen malzemelerin araştırılmasına gidilmiştir. Araştırmalar sonucunda Sodyum Bizmut Titanat (NBT) kompozisyonunun ve katı çözeltilerinin iyi piezolelektrik özellikler sergilediği görülmüştür. NBT'deki ferroelektrikliğin varlığı ilk kez Smolenskii tarafından rapor edilmiştir [Smolenskii, 1961]. NBT'nin kristal yapısı perovskittir. NBT'de faz dönüşümünün meydana geldiği iki sıcaklık vardır. Bunlardan birincisi 230°C'de rombohedral ferroelektrik faz (R3c) ile tetragonal faz (4mm) arasında gerçekleşir. İkincisi ise 520°C'de tetragonal faz ile kübik faz (m3m) arasında gerçekleşir [Park S. E., 1994]. NBT; yüksek kalıntı polarizasyona (P_r = 38 $\mu C/cm^2$) ve yüksek Curie sıcaklığına (T_c = 320°C) sahiptir [Smolenskii, 1961]. Buna rağmen sahip olduğu yüksek zorlayıcı elektrik alan (coercive field) (E_c = 73 kV/cm) malzemenin kutuplanmasını zorlaştırır. Bu problemi çözmek için NBT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden bir tanesi $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ [NBT-BT (x)] sistemidir. Oda sıcaklığında NBT rombohedral simetriye (3m), $BaTiO_3$ (BT) ise tetragonal simetriye (4mm) sahiptir. Bu iki bileşenin katı çözeltisi ile rombohedral – tetragonal morfotropik faz sınırı elde edilmiş olur. MFS yakınında NBT ve NBT-BT(x) komposizyonlarını karşılaştırıldığında; NBT-BT(x) kompozisyonuna sahip seramik için kutuplama prosesinin ve piezoelektrik özelliklerinin gözle görülür oranda geliştiği ve bununla beraber zorlayıcı elektrik alanda azalmanın gerçekleştiği saptanmıştır [Chu B. J., Li G. R., 2000]. X-ışını desenleri incelendiğinde oda sıcaklığında, rombohedral simetrideki (3m) NBT; 38-42° arasında (003)/(021) piklerindeki ayrılma ve 45-48^0 arasındaki karakteristik (202) tek piki ile karakterize edilir [Xu Q., 2004].

Quing Xu'nun yaptığı deneysel çalışmada; değişik oranlarda BT kullanarak hazırladığı NBT-BT kompozisyonunlarında, rombohedral ve tetragonal fazın bir arada bulunduğu MFS kompozisyonunu 0.04<x<0.08 olarak bulmuştur (Şekil 1.11). (003)/(021) piklerindeki ayrılma x = 0.06'ya kadar belirgin bir şekilde fark edilmektedir [Xu Q., 2004].



Şekil 1.11. NBT-BT(x) seramiklerinin 2θ aralığındaki X-ışını kırınım deseni (a) 38-42^0 ve (b) 45-48^0 [Q. Xu et al., 2004]

NBT-BT(x) için BT(x) x:0'dan 8'e değişen çeşitli oranlarda araştırılmış ve MFS'ye yakın kompozisyonlarda (BT % 5.5mol) kalıntı polarizasyon 45 μC/cm^2'ye artarken zorlayıcı elektrik alanın 34 kV/cm'ye düştüğü görülmüştür [Takenaka T., Nagata H., 1999]. Bünyeye katılan $BaTiO_3$ ile yapılan Ba^{+2} katkısının dielektrik özelliklere olan olumlu etkisi Şekil 1.11'de görülmektedir. Sentezleme süresi boyunca $BaCO_3$; BaO ve CO_2 olarak bozunur. BaO kristal latis içerisine girer ve latis içerisindeki iyonlarla yer değiştirir. Ba^{+2} iyonu (ABO_3) perovskit yapı içerisinde A-sitesine yerleşmeyi tercih eder. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir [Qu Y., 2005]

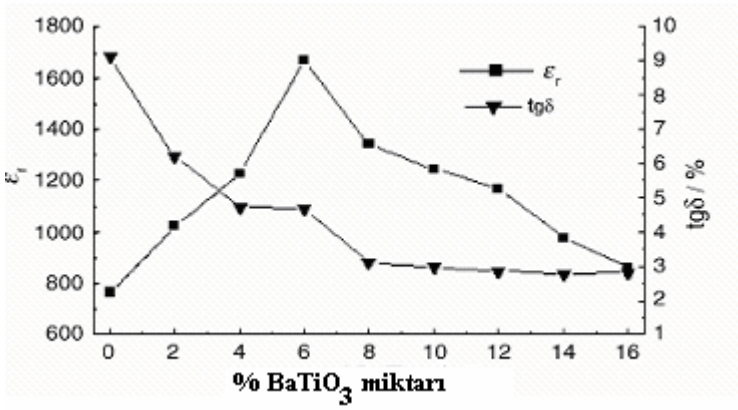
$$Ba_2O \xrightarrow{Na_2O} 2Ba^{\cdot}_{Na} + O_o + O'_i \quad (1)$$

$$3BaO \xrightarrow{Bi_2O_3} 2Ba'_{Bi} + 3O_o + Ba_i^{\cdot\cdot} \quad (2)$$

$$BaO \xrightarrow{Na_2O} Ba_{Na} + V'_{Na} + O_o \quad (3)$$

$$2BaO \xrightarrow{Bi_2O_3} 2Ba'_{Bi} + V_o^{\cdot\cdot} + 2O_o \quad (4)$$

Sodyum Bizmut Titanat; sıkı paket yapıda O^{-2} iyonları ve A-sitesi iyonlarından oluşan perovskit yapıya sahiptir. O_i' ve $Ba^{\cdot}_{Bi,}$ NBT kristalinin iç enerjisini artırır. Bu yüzden (1) ve (2) no'lu reaksiyonların gerçekleşmesi diğer iki reaksiyona göre daha zordur. Dolayısıyla hata reaksiyonları NBT-BT sistemlerinde (3) ve (4) no'lu reaksiyonlarda olduğu gibi gerçekleşir. Ba^{+2} daha çok kendisine yakın çapa sahip iyonlarla yerdeğiştirir ve reaksiyon (3) başlar. V'_{Na} latis yoğunluğunu azaltacaktır. Bu şekilde latis yapısı seyrek (incompact) bir yapıya dönüşür. Böylece domain duvarlarının hareketi kolaylaşmış olur [West D. L., Payne D. A., 2003]. Dolayısıyla dielektrik sabiti artar. Eğer x değeri 0.06'dan fazla olursa dielektrik sabiti (ϵ_r) azalır. Çünkü Ba^{+2} iyonu Bi^{+3} iyonu ile yer değiştirmeye başlar. Bu şekilde oksijen boşlukları meydana gelir ve oksijen boşlukları domain duvarlarının hareketini kısıtlayan başlıca etkendir [Moulson A. J., Herbert J. M., 1990].



Şekil 1.12. $xBaTiO_3$–$(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ için x'e bağlı olarak dielektrik sabiti ve kayıp faktöründeki değişim [Qu Y., 2005]

1.7 Mekanik Özellikler

Piezoelektrik ve ferroelektrik malzemeler yapısal malzeme olarak kullanılmadıkları için genellikle, normal mekanik gerilim altında uygulama alanı olmayan yerlerde kullanılmaktadır. Bu sebepten piezoelektrik malzemelerin mekanik özellikleri fazla araştırılmamıştır. Ferroelektrik malzemelerin mekanik anlamda göstermiş olduğu ortak problem; Curie sıcaklığının altına soğutulma yapıldığında faz dönüşümlerinin meydana gelmesi ve kutuplama sırasında domainlerin yönlenmesi sonucunda meydana gelen iç gerilmelerin artmasıdır. Piezoelektrik seramiklerinin aktüatör, sensör ve dönüştürücü (transducer) gibi elektromekanik yük altında kullanılıyor olmaları bu malzemelerin göstermiş oldukları mekanik davranış özelliklerinin bilinmesini gerektirir.

1.7.1 Elastik Modül

Malzemenin elastik modülü; o malzemenin atomları arasındaki kimyasal bağ mukavemeti ile ilişkilidir. Elastik modül malzemenin mekanik özelliklerine etki eder [Sherman D., Brandon D., 1999]. E, gerilme-gerinim eğrisinin eğimi ile ifade edilen elastiklik modülü veya Young modülüdür [Reed J., 1995 & Rice R. W., 2001 & David W. Richerson, 1992]. Elastik uzama miktarı; malzemenin atomik bağ mukavemetine, gerinime ve sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık artışıyla elastik modül (E) değerinde azalma görülür. Bunun nedeni termal genleşmeyle birlikte atomlar arasındaki mesafenin artmasıdır. Malzeme üzerine belirli bir yükün uygulanmasıyla atomlar arası mesafede değişiklik meydana gelir fakat yük kaldırıldıktan sonra bu mesafe eski haline geri döner. Buna elastik deformasyon denir. Tek eksenli bir yük uygulaması için elastik deformasyon Formül 1.5'de gösterildiği gibi ifade edilir.

$$\boldsymbol{\sigma = E\,\epsilon} \qquad (1.5)$$

σ (gerilme) = F (kuvvet)/A (alan)

ϵ (gerinme) = $\Delta l/l_0$

E = Elastik modül (GPa)

Malzemenin yoğunluğu elastik modül değerini etkiler. Yapıda göenek bulunması elastik modülün düşmesine neden olur. Eğer E_0, yapıda gözeneğin bulunmadığı elastik modülü ve P gözenek miktarıysa;

$$E=E_0\,(\,1 - 1.9\,P + 0.9\,P^2\,) \qquad (1.6)$$

Formül 1.6 ile %50 gözenek miktarına kadar olan yapının elastiklik modülü hesaplanabilir [David W. Richerson, 1992].

1.7.2 Mukavemet

Sert malzemelerin, mekanik mukavemet yapısal uygulamalarında yükleme kritik bir etkendir. Bu kırılgan malzemeler sadece yüksek sıcaklıkta ya da şiddetli hidrostatik basınç altında plastik deformasyona uğrarlar. Genellikle bu deformasyon, malzemenin mukavemetini aşan bir çekme gerilimi altında kararsız çatlak ilerlemesiyle meydana gelir [Sherman D., Brandon D., 1999].

Teorik mukavemet, malzemede hiçbir kusur ve hatanın olmadığı durum göz önüne alınarak hesaplanan gerilimdir. Formül 1.7'de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{1/2} \qquad (1.7)$$

γ **:** yüzey enerjisi (N/m^2)

E: elastik modülü (GPa)

a_0 **:** atomlar arası mesafe (m)

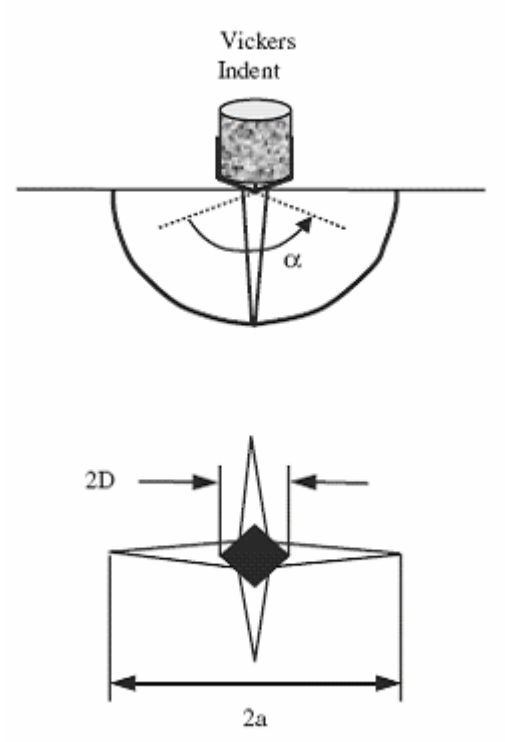
Gerçek mukavemet malzemedeki üretim kusurları ve dislokasyonlardan dolayı teorik gerilimin altındadır. Çatlak, gözenek ve ilavelerden doğan kusurlar gerilim yoğunlaşması doğurur. Gözenek ve ilaveler gibi üç boyutlu kusurlar çok iyi analiz edilemeseler de mukavemeti azaltıcı etkileri kesindir. Bu kusur kombinasyonları aşağıdaki gibi sıralanır.

1- Gözeneğin biçimi
2- Hazır bulunan çatlak ya da bitişik gözenekler
3- İki gözenek arasındaki mesafe
4- İlavelerin şekli ve boyutu
5- Tane sınırları
6- Bir birinden farklı elastik modülü ve genleşme katsayısına sahip malzemeler.

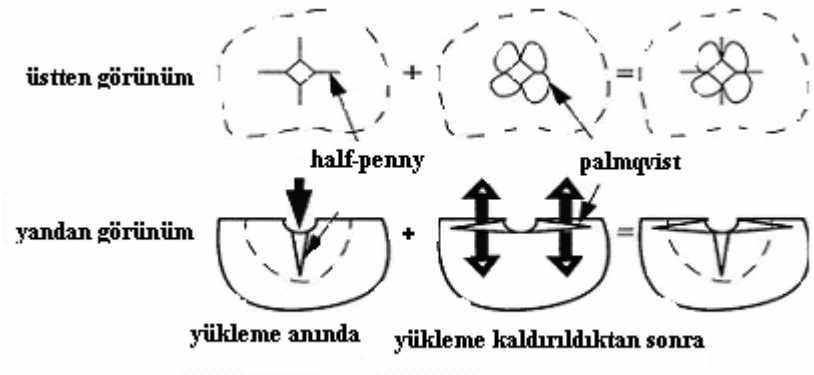
Yüzeydeki hata oranının en aza indirilmesi ve yüzey çatlak başlangıcının etkisini azaltmak mukavemette bir artışa sebep olmaktadır. Fakat bunun çatlağın büyümesiyle doğrudan bir bağlantısı yoktur ve kırılma tokluğunda hemen hemen bir değişiklik meydana getirmez [Zheng Y., 2000].

1.7.3 Sertlik ve Kırılma Tokluğu

Seramiklerin oda sıcaklığında plastik deformasyon sergileyememe nedenleri, hızlı çatlak ilerlemesi ve sünek olmayan davranışa sahip olmalarından kaynaklanır. [Wachtman B., 1996]. Seramik malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyici faktörlerden bir tanesi kırılma tokluğudur (K_{IC}). Malzemelerin gerilme-gerinme eğrileri altında kalan alan malzemenin tokluk ölçümü hesaplamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Tokluk hesabında kolaylık sağlaması dolayısıyla Vickers mikrosertlik yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem aynı zamanda ferroelektrik malzemelerin mekaniksel davranışlarını araştırmada da kullanılan bir tekniktir. Malzemeye uygulanan gerilim altında bir çatlağın ne kadar ilerleyebileceği malzemenin kırılma tokluğu bilinerek hesaplanabilir [Anderson R. M., 1989]. Indent metodu ile ölçülen kırılma tokluğu, indent'in oluşturduğu baskı sonucu meydana gelen plastik bölgedeki kalıntı stres alanlarının etkisiyle son boyutuna ulaşan çatlak boyu temel alınarak hesaplanır. Seramiklerde keskin uçlu indent tercih edilir [Antis G. R, Chantikul P.,1981]. Keskin uçlu Vickers indenti yüzey açısı 136° olan kare tabanlı piramit şekilli elmas uçlu bir indenttir (Şekil 1.13). Vickers mikrosertlik yönteminde uygulanan yükle oluşturulan çatlak izlerinin doğrudan ölçümü, tokluk hesabında kullanılır. Malzeme cinsine ve uygulanan yüke göre oluşacak çatlağın tipi değişir. İki tip çatlak oluşabilir. Bunlar median çatlak ve palmqvist çatlaklarıdır. Şekil 1.14'de bu çatlak tipleri gösterilmiştir.Kırılma tokluğu hesabında hangi formülün kullanılacağı oluşan çatlağın tipine bağlı olduğundan çatlağın tipini belirlemek önemlidir. Çatlak tipi Vickers piramidi etkiyen yüzey bir miktar aşındırıldıktan sonra yüzey mikroskopla incelendikten sonra tespit edilir.



Şekil 1.13. Keskin uçlu Vickers indenti ve oluşturulan çatlağın boyutları



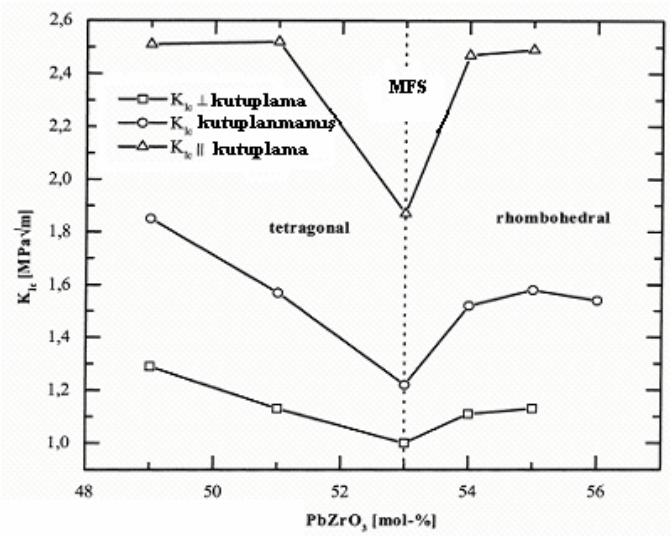
Şekil 1.14. Vickers indenti ile oluşturulan çatlak sistemlerinin şematik görünümü

Çatlak boyunun iyi ölçülebilmesi için numune yüzeyinin iyi hazırlanması gerekir. Çoğunlukla parlatılmış bir yüzey dahi olsa çatlak boyunun ölçümü zordur. Bu dezavantaj yavaş çatlak büyümesine karşı olan hassasiyetle birleşir dolayısıyla K_{IC}'nin doğru bir biçimde ölçümünü kısıtlar. K_{IC} gelişiminin bilinmesi için elastik modülün sertliğe oranı (E/H) bilinmelidir. Sun ve Park; kutuplama yönüne dik olan tokluğun, paralel olana göre daha az olduğunu görmüşlerdir. Çalışmalarında

piezoelektrik seramiklerde kırılma tokluğundaki anizotropinin temel nedeni olarak domain yönlenmelerini göstermişlerdir. Domain yönlenmesinin çatlak ilerleme yönüne paralel olması durumunda kırılma tokluğu yükselir. Domain yönlenmesinin çatlak büyüme yönüne dik olduğu durumda ise kırılma tokluğunun düşük olduğu bulunmuştur.Pferner, Thurn ve Aldinger'in piezoelektrik seramiklerin mekanik özellikleri üzerine yaptıkları araştırmada da kırılma tokluğunun kutuplamaya paralel yönde en fazla, kutuplamaya dik olan yönde ise en az olduğu şeklinde sonuç elde edilmiştir. Şekil 1.15'de Ta_2O_5 katkı yapılmış PZT (soft PZT) için kutuplama yönüne bağlı olarak kırılma tokluğundaki anizotropik davranışın deneysel sonucu görülmektedir. Kutuplama yönüne paralel yönde elde edilen tokluk değeri en yüksek değerde elde edildiği ve anizotropik davranış özelliği görülmektedir. İndent çalışmalarında bunun tam tersi bir durum olarak, kutuplama yönüne dik olan çatlak boyunun kutuplama yönüne paralel olan çatlak boyundan daha uzun olduğunu gözlemlemişlerdir [Pferner R.A., 1999].Kırılma tokluğu hesabı Formül 1.8 kullanılarak yapılır. Formül 1.8'deki tokluk değerinin hesaplanmasında Anstins. tarafından verilen k = 0.016 ±0.004 değeri kullanılmaktadır. Bu değer önceden PZT malzemeler üzerinde yapılan ölçümler sonucu bulunmuştur [Anstins, 1981].

$$K_{IC} = k\,(E / H)^{1/2}\,P\,c^{-3/2} \qquad (1.8)$$

E: young modülü (GPa) **c:** çatlak boyu (μm) **H:** numunenin sertliği **k:** boyutsuz sabit



Şekil 1.15. $PbZrO_3$ içeriğinin kırılma tokluğuna etkisi [Pferner R.A., 1999]

2. ÇALIŞMANIN AMACI

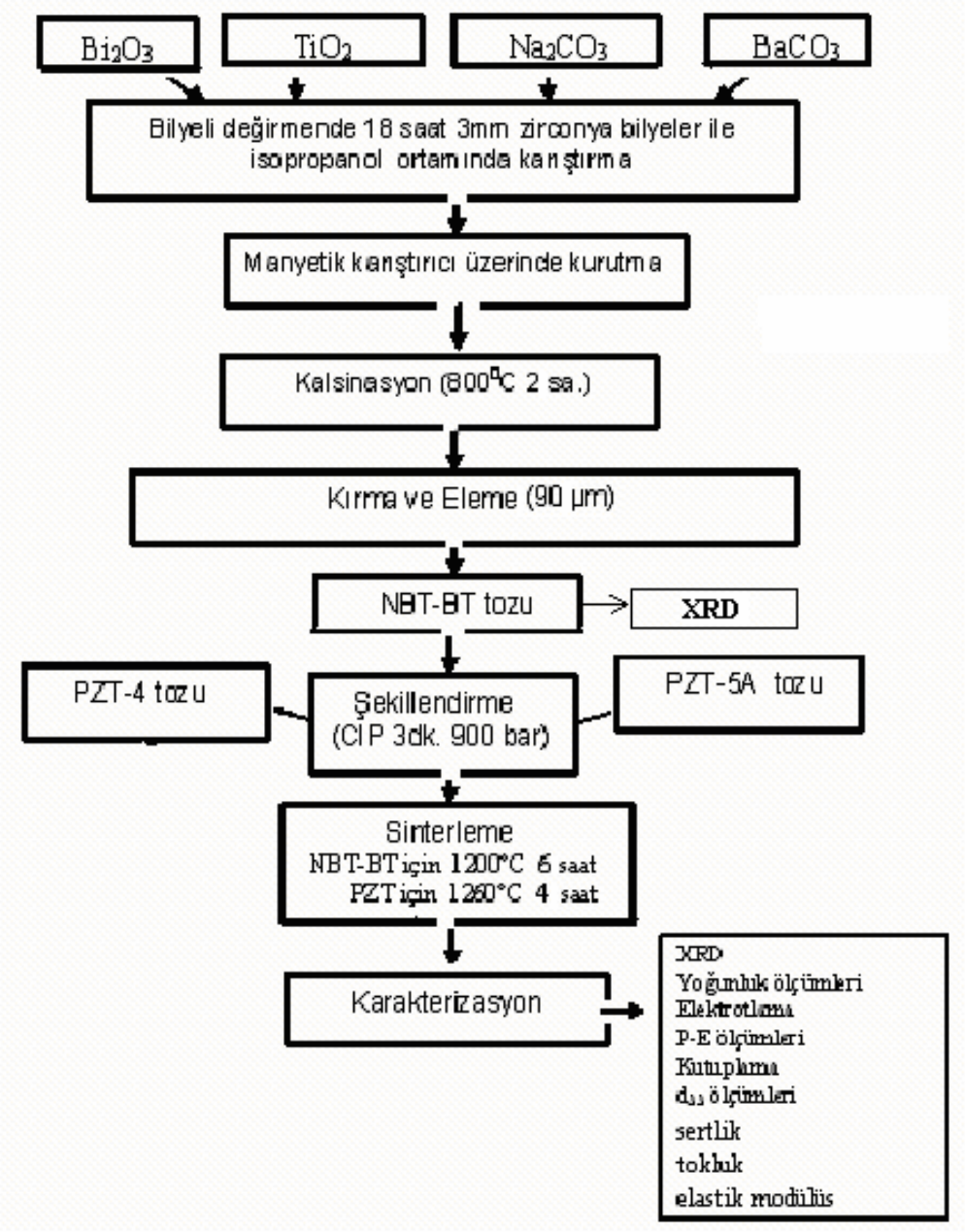
PZT olarak bilinen $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ iyi dielektrik ve piezoelektrik özellikler sergilemesi dolayısıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu tür seramiklerin üretimi, bünyelerindeki kurşun içeriği dolayısıyla çevreye ve insan sağlığına zararlıdır. Buradan yola çıkılarak PZT bazlı seramiklerin yerini alacak kurşun içermeyen malzemelerin araştırılması giderek yaygınlaşmıştır. Sodyum Bizmut Titanat bu tip perovskit yapıdaki malzemelere bir örnektir. Ancak bu malzemelerin sahip oldukları yüksek zorlayıcı elektrik alan, kutuplanmaları için büyük elektrik alan uygulamasını gerektirir. Bu amaçla NBT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bunlardan biri de $BaTiO_3$ (BT) katkılı NBT-BT katı çözeltisidir.

Bu çalışmanın amacı; $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) ve $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ (NBT-BT) sistemlerinden üretilen numunelerin elektrik özelliklerinin araştırılması ve bu özelliklerin malzemenin mekanik özelliklerine olan etkileri üzerine kurulmuştur. Tüm numunelerin %100 perovskit yapıda ve payroklor fazından arındırılmış olması hedeflenmiştir. Her bir kompozisyondan üretilen numunelerin karşılaştırma yapılabilmesi için bir kısmının elektriksel özellikleri ölçülmüş diğerlerine kutuplama yapılmamıştır. Bu şekilde kutuplamanın, malzemenin elastik modülü, mukavemeti ve kırılma tokluğu gibi mekanik davranışları üzerine ne gibi etkileri olduğu araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada tüm kompozisyonlar için izlenilen yöntemler tablo 3.1'deki akım şemasında gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kompozisyon Üretim Süreci



3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda Sodyum Bizmut Titanat – Baryum Titanat (NBT-BT) toz sentezi için; TiO_2 (% 99, Merck, Almanya), Na_2CO_3(% 99.5-100.5, Merck, Almanya), Ba_2CO_3 (% 99, Merck, Almanya), Bi_2O_3 (% 99.9, Aldrich, Almanya) tozları kullanılmıştır. Ayrıca Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) kompozisyonları için American Piezo Ceramics'den hazır olarak alınmış PZT-4 (sert PZT) ve PZT-5A (yumuşak PZT) tozları kullanılmıştır.

3.2 NBT-BT Toz Sentezi

$(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.945}Ba_{0.055}TiO_3$ kompozisyonunun stokiyometrisine bağlı olarak TiO_2 , Na_2CO_3 , Ba_2CO_3 ve Bi_2O_3 tozları 3 mm zirkonya bilyeler ve isopropanol ortamında 18 saat Nalgene^{TM} kutu içerisinde bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Bu işlem ile başlangıç toz boyutunda küçültme ve homojen bir karışım hedeflenmiştir. Daha sonrasında karışım içerisinden bilyeler alınarak, karışım manyetik karıştırıcı üzerinde 50°C sıcaklıkta isopropanol'un uçurulması sağlanmıştır. Kuruması için 60°C sıcaklıkta etüvde bekletilen toz daha sonra 800°C'de 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. X ışını kırınımı incelendikten sonra NBT-BT tozu 1 mm zirkonya bilyeler ile isopropanol ortamında 18 saat öğütülerek tane boyu küçültülmüştür. Kurutulan toz elek açıklığı 90 μm olan elekten geçirilerek son haline getirilmiştir.

3.3 PZT-4 ve PZT-5A Tozları

American Piezo Ceramics'ten alınan PZT-4 ve PZT-5A tozlarının X-ışını kırınımında herhangi bir payroklor fazına rastlanmamıştır. Bu tozların şekillendirilmesinde kolaylık sağlanması açısından isopropanol ortamında manyetik karıştırıcı üzerinde isopropanol uçurulana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra tozlar granül haline getirilmiştir.

3.4 Numune Hazırlama ve Sinterleme

Tüm toz kompozisyonlarının şekillendirilmesinde soğuk izostatik pres yöntemi kullanılmıştır. Elektronik ve mekanik test yöntemlerine göre tozlar farklı biçimlerde şekillendirilmiştir. Polarizasyon testi için tozlar 12 mm.'lik çelik kalıp kullanılarak 1 gr. toz ile disk şeklinde hazırlanmış ve mekanik testler için tozlar 30x 40x 5 mm. çelik kalıp kullanılarak dikdörtgenler prizması şeklinde hazırlanmışlardır. Ön şekillendirme işi el ile basma şeklinde yapılmıştır. Şekillendirilen numuneler daha sonra lateks poşetler içerisine yerleştirildikten sonra poşet içerisindeki havanın alınması maksadıyla vakum işlemine tabii tutulmuşlardır. Numuneler; soğuk isostatik pres (CIP) cihazı kullanılarak 3 dakika süre ile 900 bar'lık basınç altında preslenmiştir.

PZT ve NBT-BT için iki farklı sıcaklıkta sinterleme yapılmıştır. PZT için 1260°C'de 4 saatlik sinterleme süreci, NBT-BT için 1200°C'de 6 saatlik bir sinterleme süreci uygun görülmüştür. Fırının ısıtma hızı tüm kompozisyon serileri için 10°C/dak olarak uygulanmıştır. Kurşun içeren PZT numuneleri için sinterleme sırasında kurşun (Pb) kaybını önlemek amacıyla numuneler kapalı alümina potalar içerisine 1.8/1 oranında PbO-ZrO_2 içeren atmosfer tozuna gömülerek sinterlenmiştir. Atmosfer tozu, numune ağırlığının iki katı kadar kullanılmıştır.

3.5 Ölçümler İçin Yüzey İşlemleri

Sinterleme sonrasında tüm numunelerin bir sonraki aşamaya geçmeden önce mekanik ölçümlerinin doğruluk oranın artması amacıyla uygulanacak yönteme göre paralelliklerinin ve yüzey pürüzlülüklerinin istenilen sınırlar içinde olması gerekmektedir. Numuneler sırasıyla paralellik korunacak şekilde sırasıyla 320, 500, 600, 800, 1200 aralığında SiC zımparasıyla zımparalanmışlardır. İndent uygulanacak ve mikroyapı analizi yapılacak numuneler için 3 μm, ardından 1 μm elmas pasta ve kolloidal silika ile parlatma işlemi yapılmıştır.

3.6 Elektrotlama

Numunelerin üzerlerine bir elektrik alanının uygulanabilmesi için yüzeylerinin iletken hale getirilmeleri gerekmektedir. Bu şekilde numuneler homojen bir elektrik alanı altında kutuplanabilir. Elektriksel ölçümü yapılacak numunelerin yüzeyleri ince bir katman halinde gümüş ile kaplanmıştır. Gümüşün numune yüzeyine iyi tutunabilmesi için 10°C/dk. ısıtma hızında, 600°C'de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulmuştur.

3.7 Karakterizasyon

3.7.1 Faz Oluşumunun İncelenmesi

Numunelerde istenilen özellik, tek fazın oluşmasıdır. Bunun için CuK_{α} (λ=1.5405°A) radyasyonu kullanan D/max–2200, Rigaku-Japan marka X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı, adım aralığı 0.02° ve tarama hızı 1 derece/dakika olacak şekilde 2θ = 20–70° arası alınmıştır. Kompozisyonların hem toz hallerinden hem de sinterlenmiş son durumlarından X-ışını kırınımı alınmıştır.

3.7.2 Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları, Arşimet Prensibiyle ölçülerek sonrasında herbir kompozisyonun literatürdeki teorik yoğunlukları ile karşılaştırılmış ve ne kadar yoğun numune elde edildiği tespit edilmiştir. Hassas terazide kuru halde tartımları yapılan numunelerin daha sonra sahip oldukları açık gözeneklerin yoğunluk ölçümünü etkilememesi için gözeneklere su dolması sağlanmıştır. Suda vakum altında 30 dakika bekletilen numuneler, yine su içinde asılı halde tartılmışlardır. Son olarak, nemli kağıt mendille yüzeyindeki suyu temizlenen

numuneler tekrar tartılmış ve numunelerin yoğunluğu aşağıdaki Formül 3.1 ve Formül 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$Yoğunluk = \frac{Katının\ \ kuru\ \ ağırlığı}{Katının\ \ ıslak\ \ ağırlığı - Katının\ \ sıvıdaki\ \ ağırlığı} \times Sıvının\ \ yoğunluğu \quad (3.1)$$

$$\%Göreli\ \ Yoğunluk = \frac{Sinterleme\ \ sonrası\ \ ölçülen\ \ parçanın\ \ yoğunluğu}{Malzemenin\ \ teorik\ \ yoğunluğu} \text{ x } 100 \quad (3.2)$$

3.8 Elektrik Karakterizasyon

Radiant –Precision marka cihaz kullanılarak numunelerin uygulanan elektrik alan sonucunda gösterdikleri polarizasyon davranışları gözlenmiştir. Numunelere 5-70 kV/cm arasında değişen elektrik alan bipolar üçgensel dalga ve periyod <5 sn olacak şekilde uygulanmıştır.

Elektrotlanmış numunelerin kutuplanması, silikon yağı banyosu içerisinde 120°C'de 15 dakika süresince yapılmıştır. Uygulanan elektrik alan şiddetleri her kompozisyonun sahip olduğu Ec'nin iki katı olacak şekilde seçilmiştir.

Tüm numunelerin d_{33} ölçümleri Pennebaker marka Piezo d_{33} Test cihazı ile yapılmıştır. Numuneler kutuplandiktan 24 saat sonra d_{33} olcumune tabi tutulmuslardir.

3.9 Mekanik Karakterizasyon

30 x 40 x 5 mm'lik çelik kalıpta basılan numuneler CIP'ten sonra sinterlenmiş ve sonrasında uygulanacak mekanik testlere uygun boyutlara getirilmesi amacıyla elmas disk kesici ile prizmatik barlar kesilmiştir. Prizmatik barlar; standart test metodlarına göre 25 x 3 x 4 mm boyut oranlarına dikkat edilerek son yüzey işlemlerinden (zımparalama, parlatma) geçirilmişlerdir

ASTM C 1259-94 standardına uygun olarak hazırlanan prizmatik barlar, rezonans frekans metodu kullanarak ölçüm yapan Grindo Sonic MkV cihazı ile elastik modül ölçüm testine tabii tutulmuşlardır. Ferroelektrik malzemelerdeki anizotropinin gözlenilmesi amacıyla hem kutuplama öncesinde hem de kutuplama sonrasında kutuplama yönüne dik ve paralel olmak üzere ölçümler alınmıştır.

Instron 5569 model test cihazı ile üç nokta mukavemet testi yapılmıştır. İki destek arasındaki mesafe 25 mm., çene ilerleme hızı 0.25 mm/dk. olarak ayarlanmıştır. Tüm numuneler için kullanılan yük hücresi (load cell) 100 N'dur. Ölçümler kutuplama yapılmamış ve kutuplanmış numunelerin her ikisi için de gerçekleştirilmiştir. Test öncesinde kutuplanmış numunelerin gümüş kaplamaları hassas bir şekilde, yüzeye zarar vermemeye özen gösterilerek çıkartılmıştır. Tüm prizmatik barların kenarları yuvarlatılarak hata kaynağı olabilecek pürüzler giderilmiştir.

Instron Wolpert Testor 2100 marka mikro sertlik test cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Prizmatik barların, hem kutuplama yapılmadan hem de kutuplama sonrası kutuplama yönüne dik ve paralel olmak üzere ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numunelere 0.5, 1, 2, 5 kgf.'luk yükler altında açılan izlerden ölçümler alınmıştır. Indent yönteminde uygulanan yük ile elmas piramit ucun numunede bıraktığı izin alanı, malzemenin sertliği ve elastik modül değerleri kullanılarak oluşan çatlak boyuna bağlı olarak tokluk hesabı yapılmıştır.

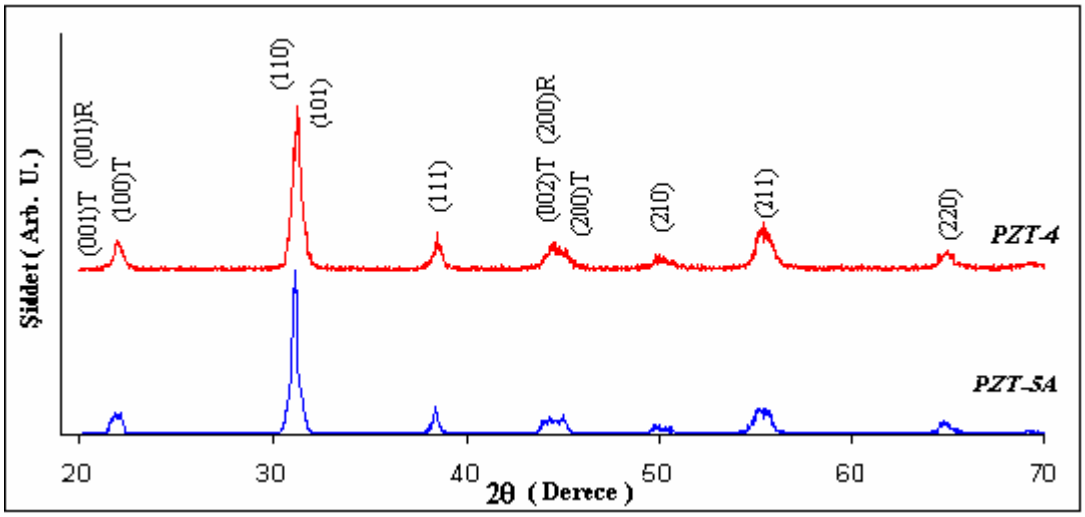
4. SONUÇLAR ve İRDELEME

4.1 Yoğunlaşma ve Faz Oluşumu

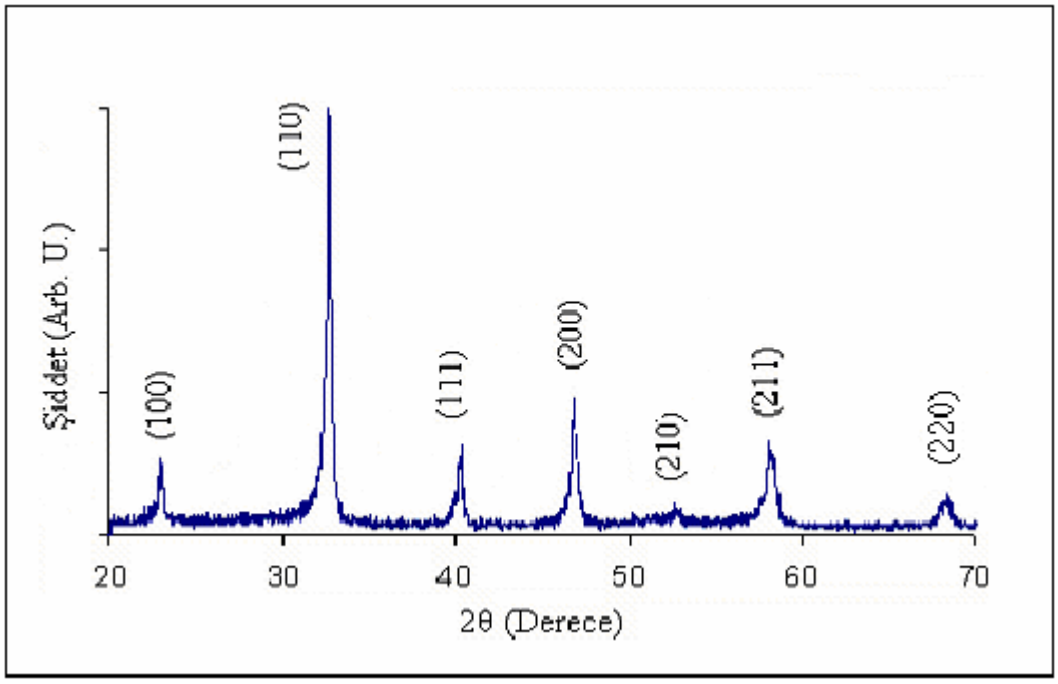
American Piezo Ceramics'den hazır olarak satın alınan PZT-4 ve PZT-5A ticari tozlarının deneysel çalışma için kullanılabilirliği yapılan X-ışını kırınım sonuçlarından anlaşılmıştır. Şekil 4.1'de her iki toza ait X-ışını kırınım desenlerinde $2\theta \approx 29°$ civarlarında görülen ikincil faz payroklor fazına rastlanılmamıştır. $2\theta \approx 45°$'deki pik geniş haldedir. Bu durum tetragonal [(002) ve (200)] ve rombohedral fazların [(200)] bir arada bulunduğuna işaret etmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en uygun sinterleme sıcaklıklarının PZT-4 ve PZT-5A kompozisyonları için 1260°C olduğu tespit edilmiştir. Bu sinterleme sıcaklıkları dışındaki sıcaklıklarda düşük dielektrik katsayısına sahip ikincil faz payroklor fazının oluştuğu saptanmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümlerinden PZT-4 ve PZT-5A için 1100°C, 1150°C ve 1200°C gibi daha düşük sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen numunelerin yoğunluklarının % 89–90 civarında olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklıkların istenilen yoğunluğa ulaşmak için yeterli olmadığına karar verilmiştir. 1260°C'de 4 saat sinterlenen numunelerde ise % 98 yoğunluğa ulaşıldığı görülmüş ve PZT kompozisyonlarının her ikisi için de aynı sinterleme programı (1260°C'de 4 saat) uygulanmıştır.

Toz sentezleme metodu ile üretilen $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.945}Ba_{0.055}TiO_3$ (NBT-% 5.5 mol BT)'nin, 800°C'de 2 saat kalsinasyonundan sonraki toz halinde çekilen X-ışını kırınım sonucu Şekil 4.2'de rombohedral (pseudocubic) simetriye göre indekslenmiş şekliyle görülmektedir. NBT-BT kompozisyonu için 1200°C NBT-BT için 1050°C, 1100°C ve 1150°C gibi daha düşük sıcaklılıklarda 6 saat sinterlenen numunelerin yoğunluklarının % 88-89 civarında olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklıkların istenilen yoğunluğa ulaşmak için yeterli olmadığına karar verilmiştir. 1200°C'de 6 saat sintelenen numunelerde ise %95 yoğunluğa ulaşıldığı görülmüş ve NBT-BT kompozisyonu için bu sinterleme programı uygulanmıştır.



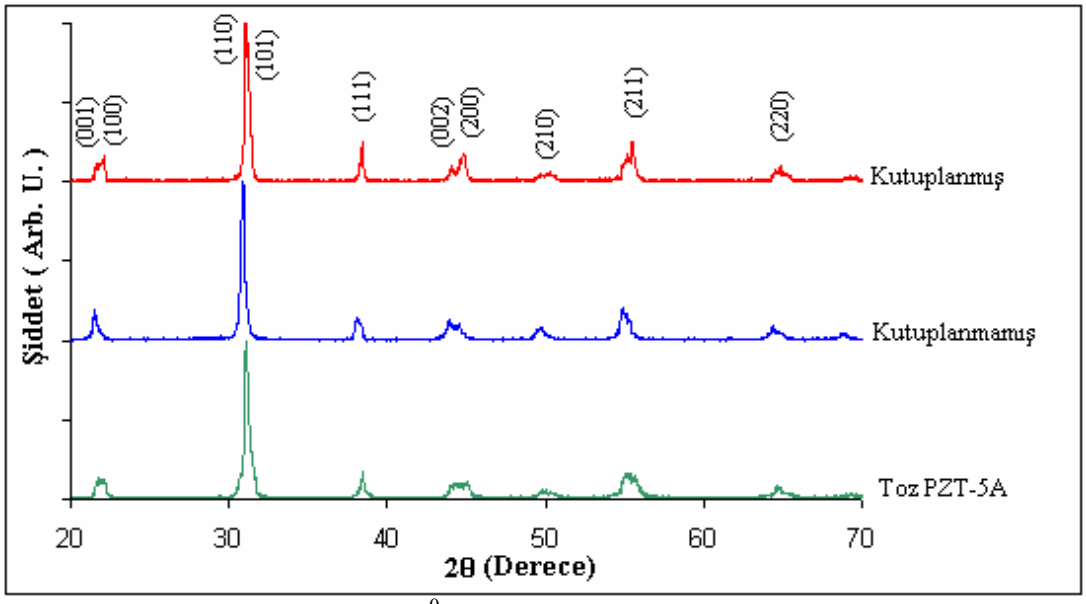
Şekil 4.1 PZT tozları için X-ışını kırınım deseni



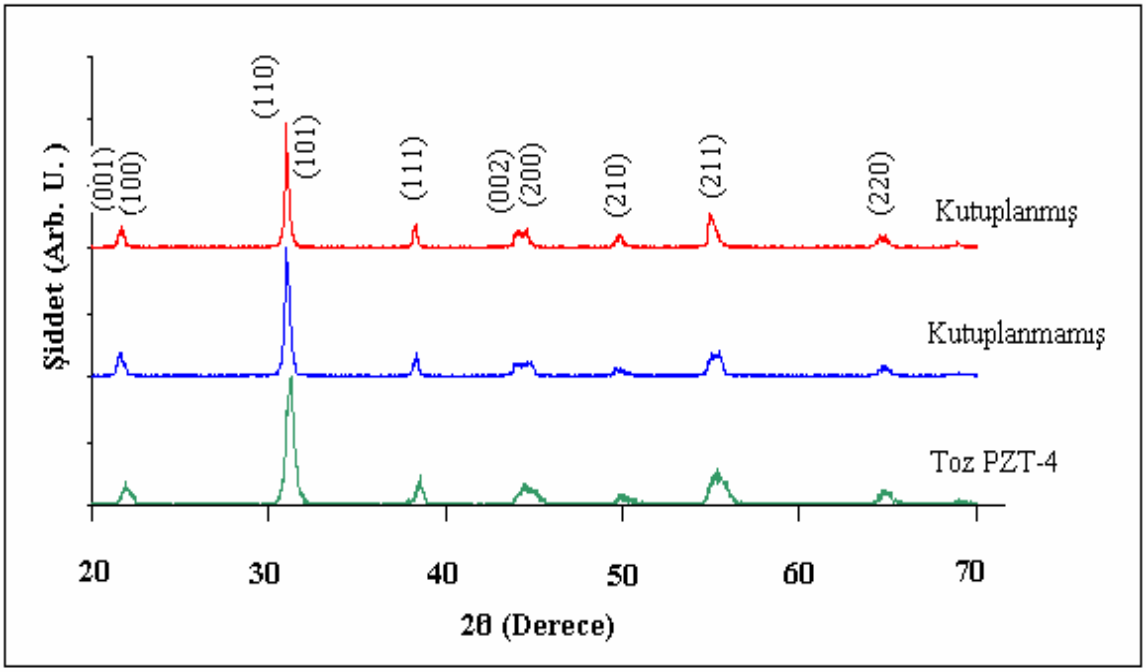
Şekil 4.2 Kalsine edilmiş NBT-BT tozunun X-ışını kırınım deseni

4.2 X-Işını Kırınımı Sonuçları

Tüm numunelerin % 100 perovskit yapıda ve payroklor fazından arındırılmış olması hedeflenmiştir. Bu amaçla PZT kompozisyonların toz halindeki X-ışını kırınım sonuçları ile sinterleme sonrası sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Her iki kompozisyonda da payroklor fazına rastlanılmamıştır ve numunelerin % 100 perovskit yapıda oldukları görülmüştür. Tetragonal fazın en önemli karakteristiklerinden biri {200} piklerindeki ayrışmadır. $2\theta \approx 45^0$'de (002) ve (200) piklerinden tetragonal ve rombohedral fazlar tespit edilmiştir. (002) ve (200) piklerindeki ayrılma ferroelektrik tetragonal fazın (F_T) göstergesidir. Bununla birlikte (200) tek piki ise ferroelektrik rombohedral fazın (F_R) göstergesidir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'den görüldüğü gibi kutuplama sonrasında (002) ve (200) piklerindeki ayrılma daha fazla belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.3. Toz halindeki ve 1260^0 C/4 sa. sinterlenmiş PZT-5A için X-ışını kırınım deseni

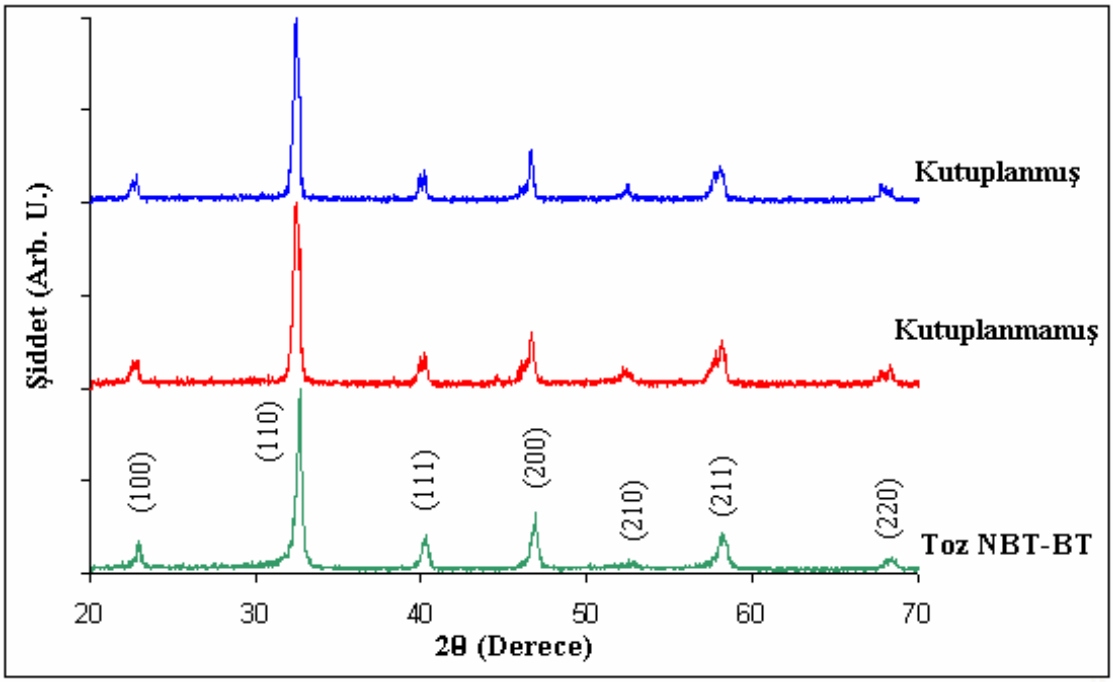


Şekil 4.4. Toz halindeki ve 1260^0 C/4 sa. sinterlenmiş PZT-4 için X-ışını kırınım deseni

Bugüne kadar yapılan araştırmalarda NBT-BT (x) kompozisyonunlarında, rombohedral ve tetragonal fazın bir arada bulunduğu morfotropik faz sınırı kompozisyonu 0.04< x <0.08 olarak bulunmuştur [Xu Q., 2005].

Bir başka çalışmada da NBT-BT(x) seramikleri için farklı kompozisyon aralıklarında morfotropik faz sınırının 0.04< x <0.06 şeklinde olduğu rapor edilmiştir [Chu B. J., Li G. R., 2000]. Bu sonuçlar bizim çalışmamızda kullanılan x=0.055 oranındaki $BaTiO_3$ içeren NBT-BT(x) için MFS'nin elde edildiğini de doğrular niteliktedir

NBT-BT(x) için Şekil 4.5'de sinterlenmiş numunelerin X-ışını kırınım sonuçları verilmiştir. Kırınım deseninden numunelerin % 100 perovskit yapıda oldukları görülmüştür. İndekslemeler rombohedral simetriye göre yapılmıştır. Oda sıcaklığında rombohedral simetriye sahip NBT 38-42^0 arasında (003)/(021) piklerindeki ayrılma ve 45-48^0 arasındaki tek pik ile karakterize edilir. Bu özellik BT(x); x = 0.06'ya kadar belirgindir [Xu Q., 2005]. Bu durum bizim çalıştığımız NBT- % 5.5 mol BT kompozisyonunun Şekil 4.5'de gösterilen X-ışını kırınım deseninde de görülmektedir. Bölüm 1 Şekil 1.11'den de görüleceği gibi x = 0.08 üzerindeki BT(x) kompozisyonlarında, piklerdeki bu ayrılma görülmez ve pseudokübik faz için karakteristik (111) piki belirginleşir.



Şekil 4.5 Toz halinde ve sinterlenmiş NBT-BT için X-ışını kırınım deseni

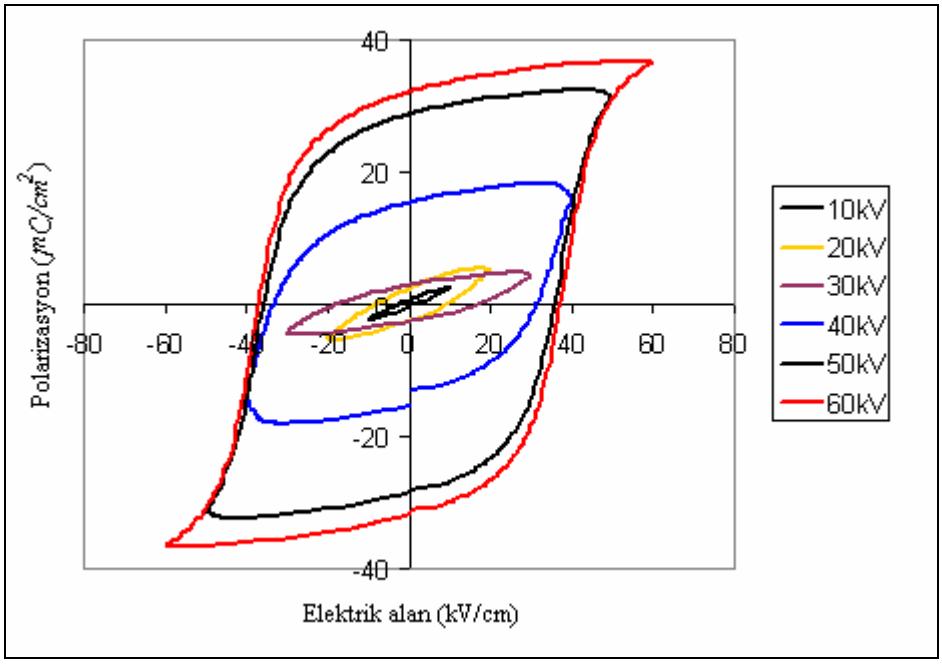
4.3 Elektrik Ölçüm Sonuçları

4.3.1 Polarizasyon ölçüm sonuçları

$BaTiO_3$ ilavesi (doplama) yapılmamış $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ seramikleri, yüksek Curie sıcaklığına, 38 $\mu C/cm^2$ değerinde kalıntı polarizasyona (P_r) ve PZT gibi kurşun içerikli diğer ferroelektrik seramiklerle karşılaştırıldığında yüksek zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerine (73 kV/cm) sahiptir [Yılmaz H., 2004]. BT içeren NBT bazlı katı çözeltiler, zorlayıcı elektrik alanı azaltmaları, kutuplamayı kolaylaştırmaları ve ayrıca piezoelektrik özellikleri geliştirdikleri için tercih edilirler.

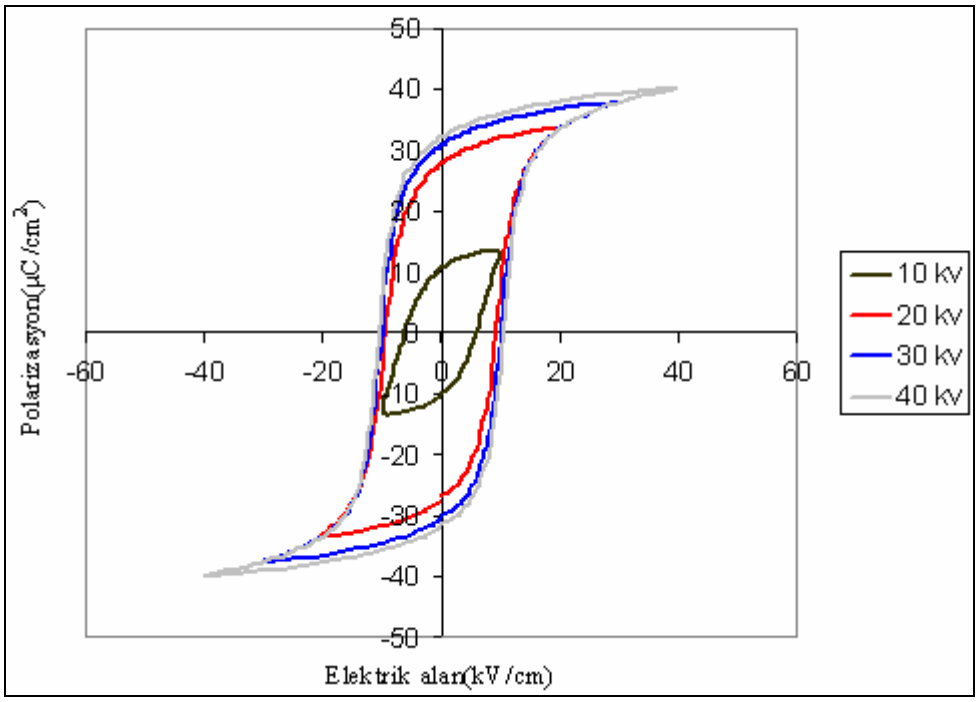
NBT-BT için morfotropik faz sınırına yakın kompozisyonlarda (%5.5 $BaTiO_3$), kalıntı polarizasyon 45 $\mu C/cm^{2'}$ye artar ve zorlayıcı elektrik alan 34 kV/cm'ye düşer [Yılmaz H., 2004].

Bu çalışmada % 5.5 $BaTiO_3$ içerikli NBT-BT için Şekil 4.6'da 10 kV ile 60 kV arasında ölçülen Polarizasyon-Elektrik alan histerisis döngüleri verilmiştir. Ölçüm sonucunda P-E histerisis döngüsünün 60 kV'da P_s= 37 μm/cm^2 değeri ile doyuma (saturation) ulaştığı görülmektedir. Kalıntı polarizasyon (P_r) değeri 33 μC /cm^2 olarak bulunmuştur. Zorlayıcı elektrik alan (E_c) 37 kV/cm olarak elde edilmiştir. Kalıntı polarizasyonun literatürdeki değerelere göre daha düşük elde edilme sebebi üretim şartlarının farklılık göstermesi olarak düşünülmektedir.

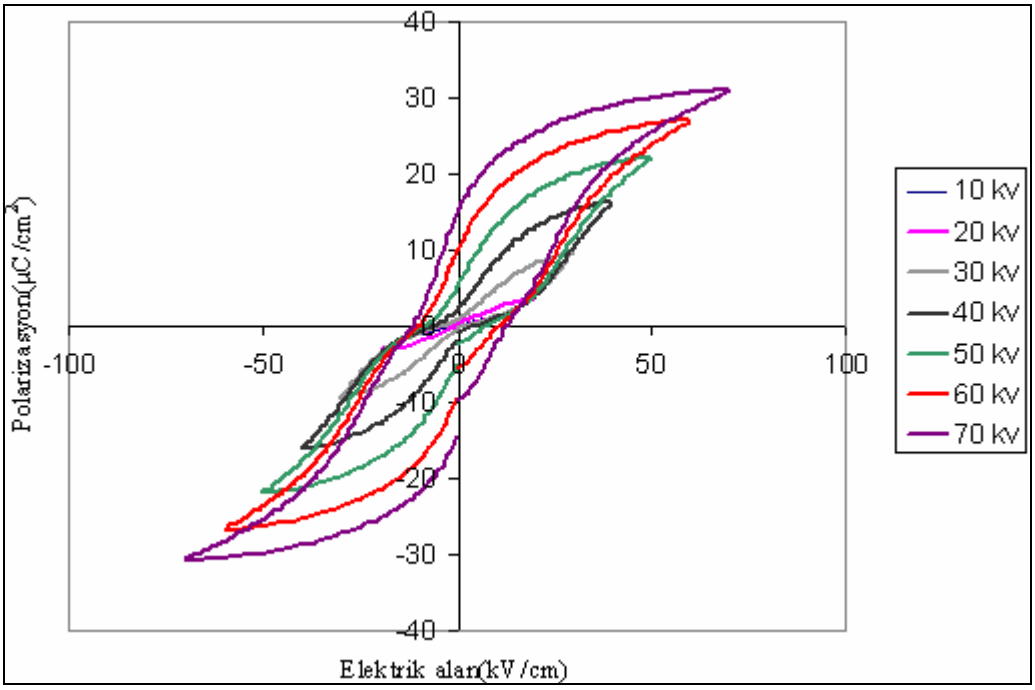


Şekil 4.6. NBT-BT'nin histerisis döngüsü

PZT için beklenildiği üzere maksimum kalıntı polarizasyonlar MFS yakınında görülmektedir. Elde edilen değerlere bakıldığında PZT-5A için 40 kV'de bulunan en yüksek $P_r \approx 31$ μC /cm^2'dir. E_c ise 13 kV/cm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.7). PZT-4 için P_r ve E_c değerleri sırasıyla 15 μC /cm^2 ve 12 kV/cm olarak bulunmuştur (Şekil 4.8). P_r değerinin sert PZT'de (PZT-4) daha düşük değerde çıkmasının sebebini, uygulanan elektrik alan yönünde yönlendirilebilecek domain sayısının daha az miktarda olmasıdır şeklinde açıklayabiliriz. Bu durum sert PZT numunelerinin içerdikleri düşük değerlikteki katkılara (Fe^{+2}) bağlanabilir. Bu katkılara bağlı olarak meydana gelen hata çiftleri ve domain sınırları arasındaki etkileşim mikroyapıyı kararlı bir hale getirerek domain duvarlarının hareketini zorlaştırır. Bölüm 1.6'da hata çiftlerinin oluşumları açıklanmıştır. Bu yüzden domainlerin yönlenmesine bağlı olan P_s değeri sert PZT'de daha düşük değerde çıkar. Şekil 4.7'de PZT-5A'nın P_s değeri 39 μC /cm^2 iken Şekil 4.8'da PZT-4'ün P_s değeri 30 μC /cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. PZT-5A'nın histerisis döngüsü



Şekil 4.8. PZT-4'ün histerisis döngüsü

4.3.2 Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33})

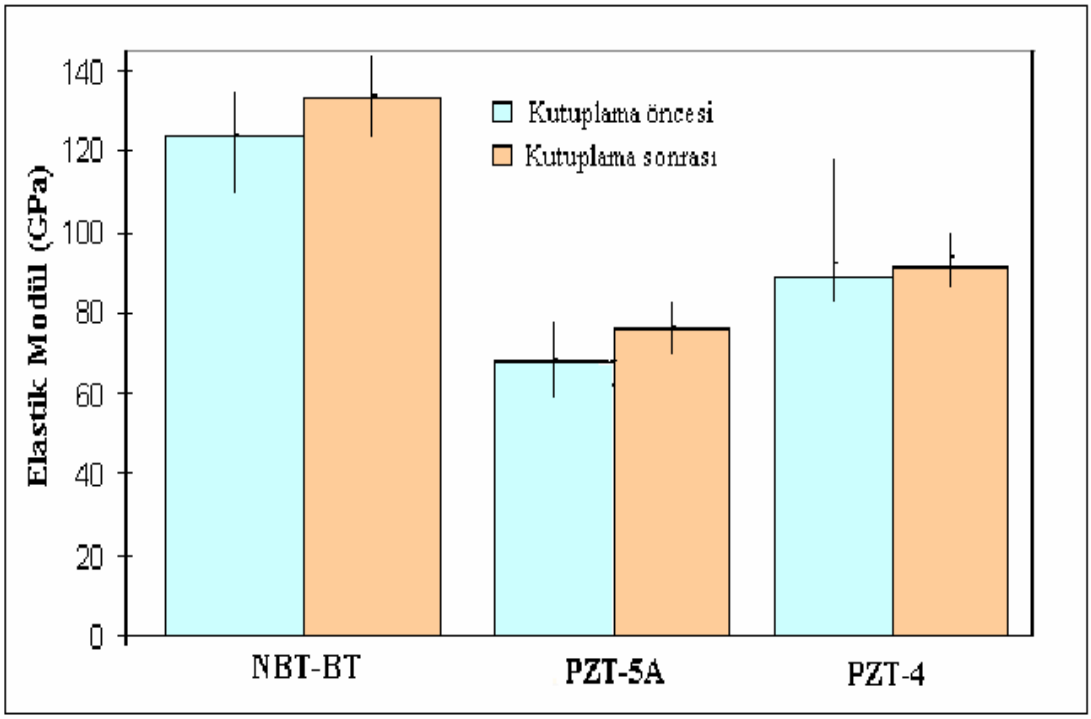
Tüm kompozisyonlardan disk şeklinde numuneler hazırlanmış ve 15 dakika 120°C sıcaklıktaki silikon yağı içerisinde farklı elektrik alanları altında kutuplanmışlardır. Kutuplama sonrasında piezoelektrik gerinim sabitleri (d_{33}) ölçülmüştür. Bu amaçla numunelerin her iki yüzeyinden beşer ölçüm yapılarak ortalamaları alınmıştır**.** Literatürdeki değerleri ile karşılaştırılarak kutuplama için uygulanması gereken elektrik alan değeri bulunmuştur. d_{33} değeri, NBT-BT(x)'in morfotropik faz sınırındaki kompozisyonu için 125 pC/N olarak rapor edilmiştir [Takenaka T., Nagata H., 1999]. Tablo 4.2'de bu deneysel çalışmanın sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyuşmaktadır.

Tablo 4.1. d_{33} Ölçüm Sonuçları

Uygulanan elektrik alan	20Kv/cm	25kV/cm	30kV/cm	Literatür değerleri
PZT-4	260pC/N	286 pC/N	288 pC/N	290 pC/N [Morgan matroc, inc. Typical values of PZT, 1998]
PZT-5A	420pC/N	435 pC/N	450 pC/N	420 pC/N [Morgan matroc, inc. Typical values of PZT, 1998]
NBT-BT	65 pC/N	80 pC/N	110 pC/N	125 pC/N [Takenaka T., 1990]

4.4 Elastik Modül Ölçüm Sonuçları

Herbir kompozisyondan hazırlanan çubuk numunelerin elastik modülleri (E) kutuplama öncesinde ve sonrasında ölçülmüştür. Şekil 4.9'da PZT-5A (yumuşak PZT) için kutuplama öncesi ölçülen elastik modül 66 GPa iken kutuplama sonrası ise 69 GPa olarak elde edilmiştir. PZT-4 (sert PZT) için kutuplama öncesi ve kutuplama sonrası ölçülen E değerleri sırasıyla 85 GPa ve 88 GPa bulunmuştur. NBT-BT (x)'in kutuplama öncesi elastik modül değeri 122 GPa kutuplama sonrası elastik modülü 130 GPa olarak elde edilmiştir. Literatürdeki elastik modül değerleri, kutuplama yapılmamış yumuşak PZT için 66 GPa, kutuplama yapılmamış sert PZT için 77 GPa olarak bulunmuştur [Jacop L. Jones, 2006]. Katkı yapılmamış PZT için (undoped PZT) ölçülen elastik modül değeri 75 GPa, NBT-BT için 100-110 GPa olarak olarak bulunmuştur [Hizebry A., 2006]. Elastik modül yöne bağımlı bir sabittir dolayısıyla kutuplama sonrasında, elastik modül değerlerindeki artışın sebebi domainlerin yönlenmesine bağlı olarak açıklanabilir.

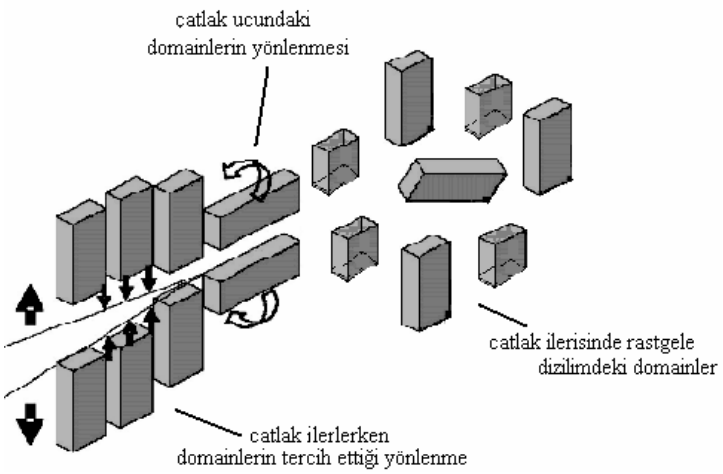


Şekil 4.9. Elastik modül sonuçları

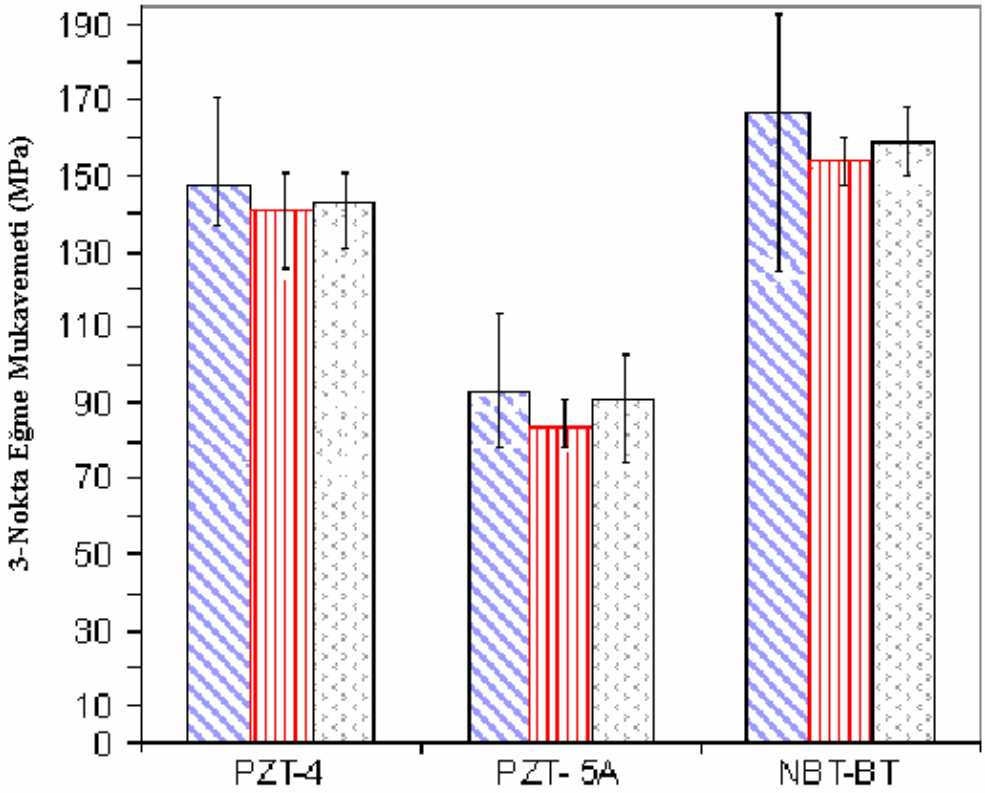
4.5 3-Nokta Eğme Testi Sonuçları

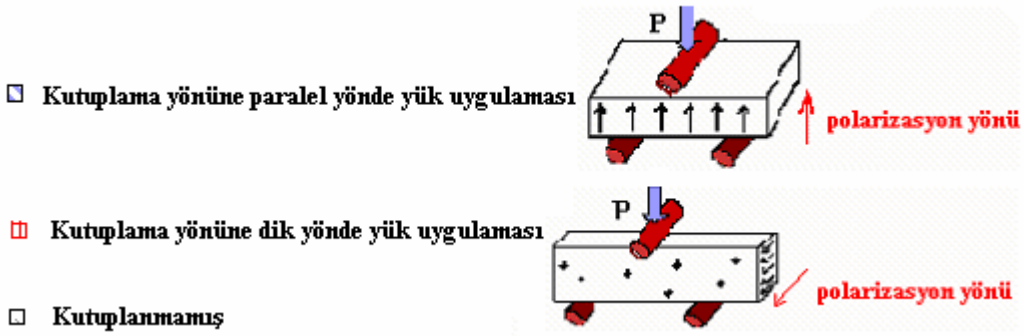
Mehta ile Virkar ve Foitzik et. al. ferroelektrik malzemelerde domain yönlenmesine bağlı olarak gelişen mekanik davranışları üç etken ile açıklamışlardır. Bunlar domain yönlenmesini sağlayan gerilim (σ), elastik modül (E) ve domain yönlenmesi sonucu meydana gelen doğrusal olmayan gerinim (ϵ) bileşenleridir [Mehta ve Virkar, 1990 ve Foitzik, 1993]. Uygulanan gerilim sonrasında ferroelastik domain yönlenmesi çatlak ilerlemesine karşı engelleyici mekanizma şeklinde davranır. Çatlak ucundaki gerilim alanı domainlerin yönlenmesini sağlayarak basma gerilimleri meydana getirir (Şekil 4.10). Böylece çatlak ucundaki gerilim şiddet faktörü azalır [Hizebry A., Attaoui H., 2006]. Yüksek elastik modül yüksek gerilim şiddet faktörü uygulamasını gerektirir ve çatlak ucuna yakın bölgelerde gerilim büyüklüğünü artırır [Jacob L., 2006].

PZT-4, PZT-5A ve NBT-BT için yapılan üç nokta eğme testi sonuçları Şekil 4.11'de görülmektedir. Buna göre PZT-4'ün (sert PZT) PZT-5A'ya göre tıpkı elastik modül değerlerindeki gibi daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Kutuplamaya paralel yönde ölçülen mukavemet değerleri PZT-4 için 145 ± 25 MPa ve PZT-5A için 92 ± 20 MPa değerleri elde edilmiştir. NBT-BT için 165 ± 20 MPa olarak elde edilmiştir. Kurşun içerikli diğer iki kompozisyona göre NBT-BT'nin mukavemetinin daha büyük çıkmasının sebebi Bölüm 4.3.1'de de açıklandığı gibi domain yapısının farklı olması, domain yönlenmesi için daha yüksek elektrik alan uygulanmasının gerekliliği ve 180° olmayan ferroelastik domain yönlenmesinin diğer iki kompozisyona göre daha kolay görülebilmesi şeklinde açıklanabilir. Kutuplama yönüne paralel yönde uygulanan yük sonrasında elde edilen mukavemet değerlerinin her üç kompozisyon için daha fazla olduğu görülmektedir. Kutuplama yönüne dik yönde uygulanan yük uygulaması sonucunda elde edilen değerlerin ise en düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Kutuplama sonrası gözlenen bu anizotropik davranışın sebebinin, gerilim kaynaklı oluşan 90°'lik domainlerin yönlenmesine bağlı olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.10 Ferroelastik seramiklerde gözlenen 180° olmayan domain yönlenmesi

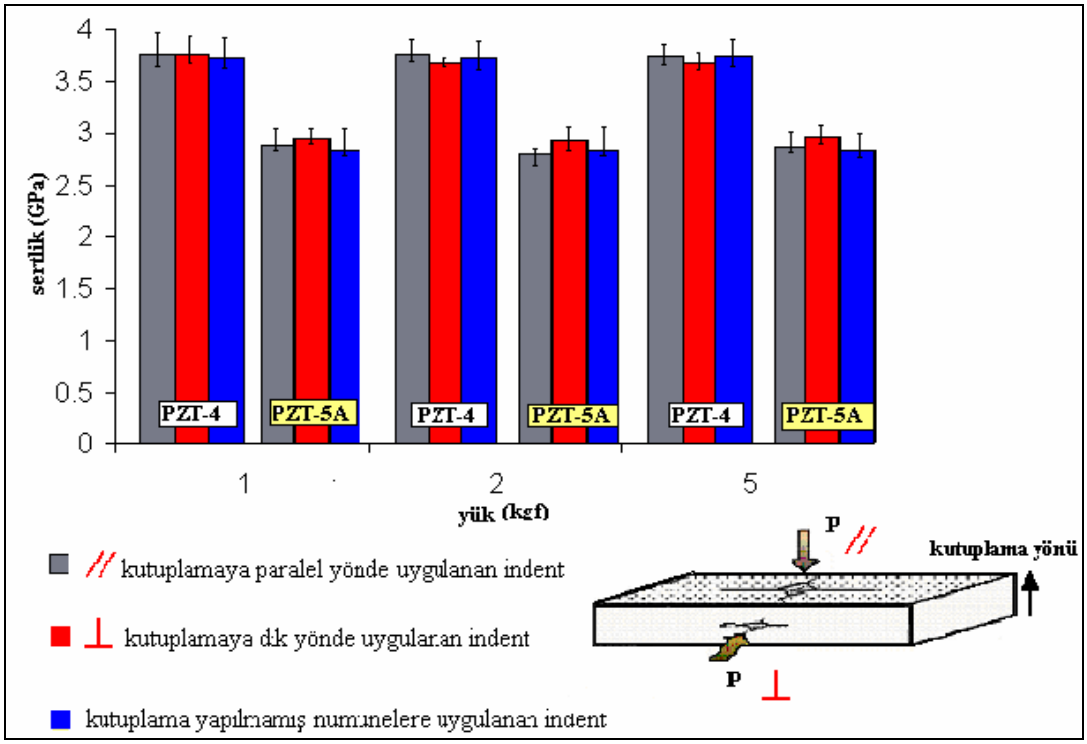




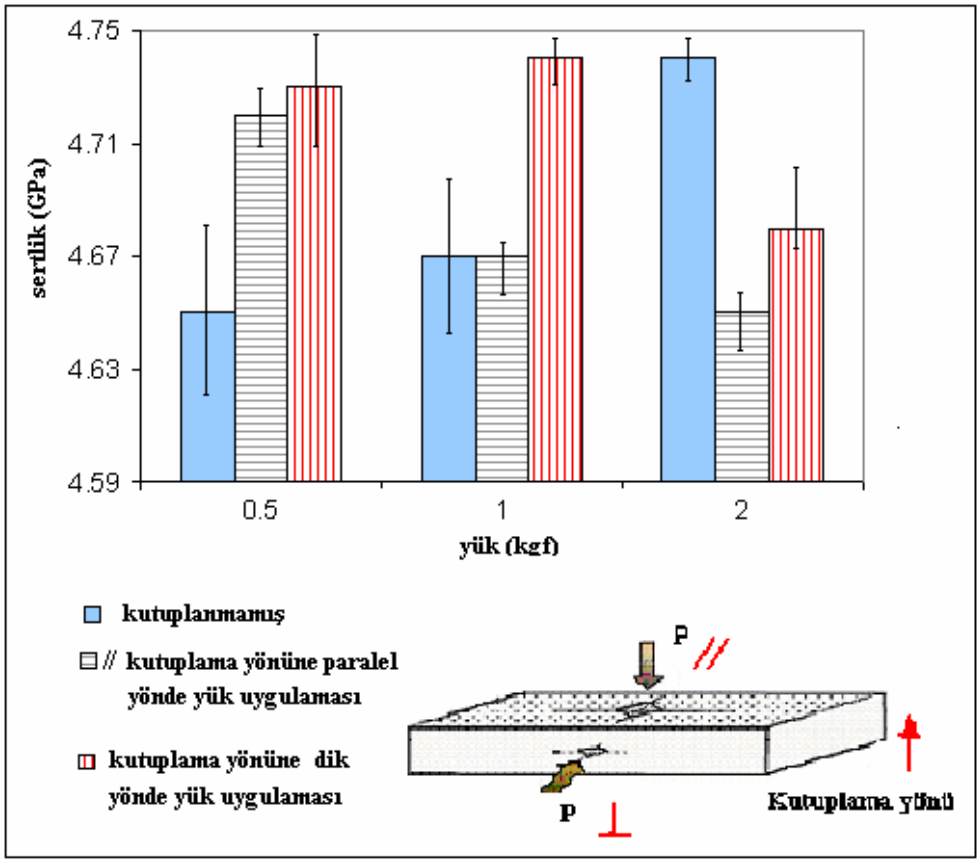
Şekil 4.11 3- nokta mukavemet sonuçları

4.6 Sertlik ve Tokluk Ölçümleri

Her üç kompozisyon için hazırlanan numunelere parlatma işlemi yapıldıktan sonra PZT kompozisyonları için; 1, 2, 5 kgf ve NBT-BT kompozisyonu için; 0.5, 1 ve 2 kgf arasında değişen yüklerde indent uygulanmıştır. Bu şekilde numunelerin ilk olarak sertlikleri ölçülmüştür. Bu sonuçlar PZT-4, PZT-5A ve NBT-BT için sırasıyla Şekil 4-12 ve Şekil 4-13'de görülmektedir. Tüm numunelerde kutuplama öncesi ve sonrasındaki sertlik değerlerinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. PZT-4 için 3.6 ± 0.3 GPa ve PZT- 5A için 2.7 ± 0.3 GPa olarak gözlenmiştir. NBT-BT için 4.64 ± 0.1 GPa olarak elde edilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi farklı yük uygulamalarında da tüm numuneler için sertlik değerlerinde büyük bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4-12 PZT'nin sertlik değerleri



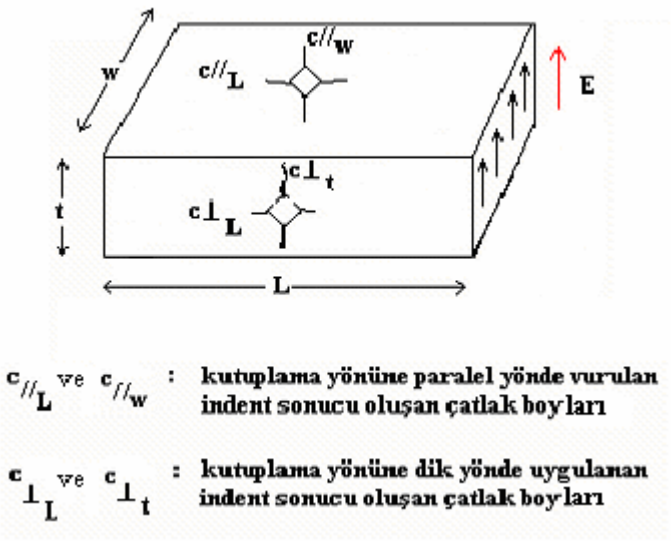
Şekil 4-13 NBT-BT'nin sertlik sonuçları

Ferroelektrik seramikler düşük kırılma tokluğu değerlerine sahiptirler. Domainlerin yönlenmesi sırasında meydana gelen birbirleriyle uyumsuz gerinimler kırılma tokluğunun 1 MPa√m civarındaki değerlerde elde edilmesine neden olur. Kutuplama yapılmış ferroelektrik seramikler için kırılma tokluğundaki anizotropi, Vickers mikroindent metodu kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda rapor edilmiştir. Buna göre; çatlak boylarındaki anizotropi, kutuplama yönüne dik olan çatlak boylarının kutuplama yönüne paralel olanlara göre daha uzun olduğu şeklinde rapor edilmiştir [Mehta & Virkar, 1990; Tobin & Park, 1993; Singh & Wang, 1995].

Tobin ve Park PZT-5 üzerinde yaptıkları deneysel çalışmalarda; kutuplama yapılmamış (isotropik) ve kutuplama yapılmış numunelerdeki çatlak boyları (c) ile kırılma tokluğu değerlerini karşılaştırmışlar ve kutuplamaya paralel yöndeki çatlak boyunu $c_{//}$ = 146 μm, kutuplama yönüne dik olan çatlak boyunu $c_{\perp}$ = 280 μm ve kutuplama yapılmamış numunedeki çatlak boyunu hemen hemen birbirine yakın değerlerde (c_{iso} = 200 μm) elde etmişlerdir. Buldukları bu sonuçlar ışığında çatlak

boylarını, $c_{//} < c_{iso} < c_{\perp}$ olarak karşılaştırmışlardır [Park ve Sun, 1995]. Kırılma tokluğunda ise sonuçlar çatlak boylarındakinden farklı olarak; $K_{\perp} < K_{iso} < K_{//}$ şeklinde gözlemlemişlerdir [Park ve Sun, 1995].

Bu çalışmada prizmatik barlar halinde hazırlanmış tüm numunelerin tokluk değerleri Formül 1.8 doğrultusunda hesaplanmıştır. Şekil 4.14'deki şematizasyona göre hesaplamalar yapılmıştır..



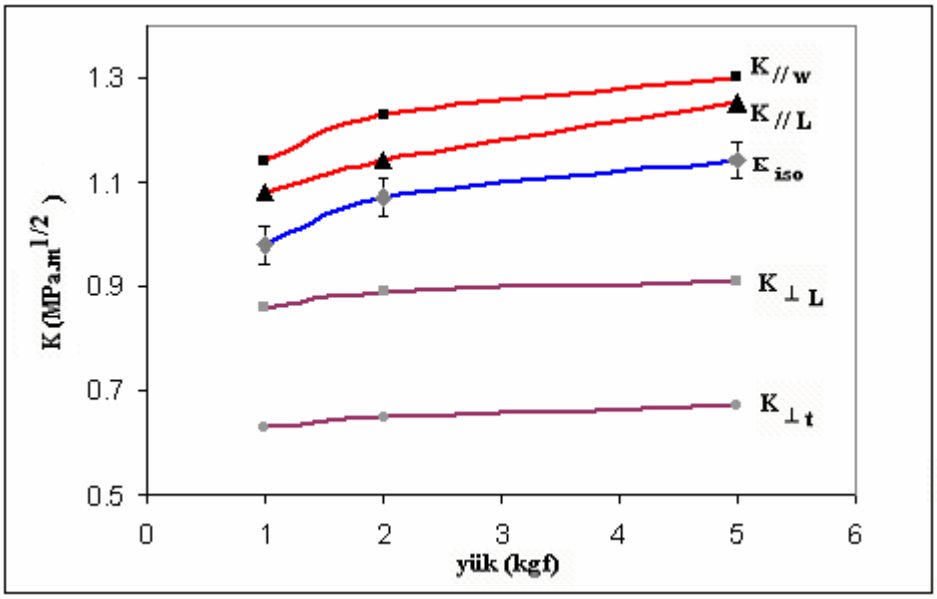
Şekil 4.14 İndent ölçümlerinin şematik gösterimi

PZT-5A, PZT-4 ve NBT-BT için elde edilen kırılma tokluğu sonuçları uygulanan yüke bağlı olarak sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir. Buna göre kutuplama yönüne paralel yöndeki tokluk en büyük, kutuplama yönüne dik yöndeki tokluğun ise en küçük değerleri aldığı görülmüştür. Tablo 4.3'de elde edilen bu sonuçlar ayrıntılı olarak verilmiştir. Kutuplamaya paralel yönde elde edilen tokluk değerlerinin daha yüksek çıkmasının sebebi, elektrik alan yönünde yönlendirilmiş olan domainlerin çatlağın ilerlemesini engelleyici mekanizmalar oluşturması şeklinde açıklanabilir. Kutuplamaya dik yönde elde edilen tokluk değerlerinin hem kutuplamaya paralel hem de kutuplama yapılmamış numunelere göre en az çıkmasının sebebi elektrik alan yönünde yönlendirilmiş domainlerin, indent sonucu oluşturulan çatlağın ilerleme yönüne paralel olması ve

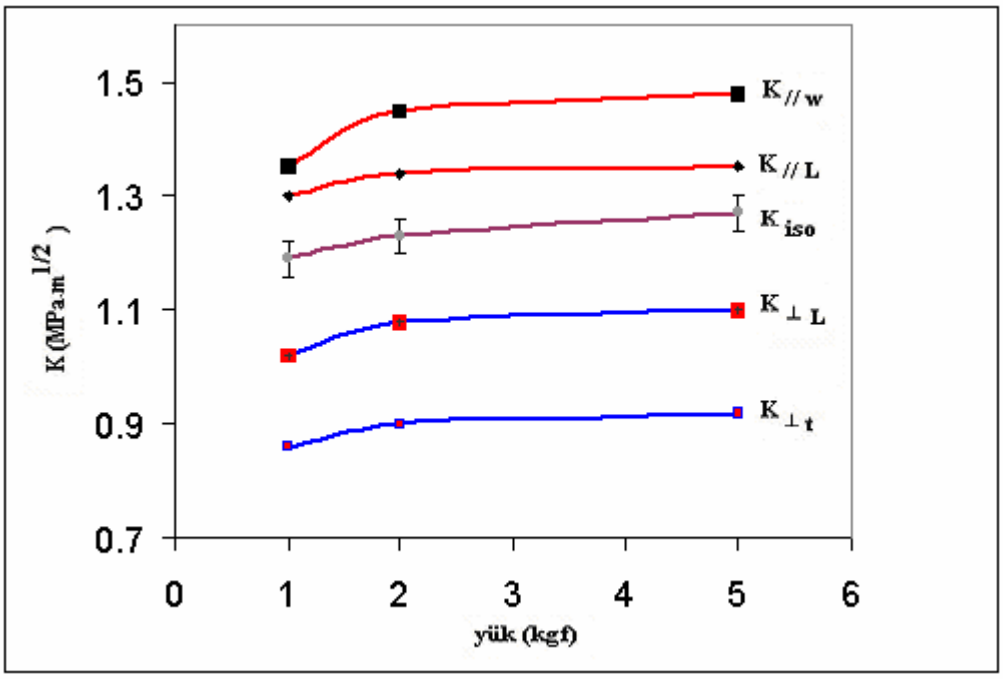
dolayısıyla bu domainlerin çatlak ilerlemesine karşı herhangi bir engelleyici mekanizma gibi davranamaması şeklinde açıklanabilir. Yang W. ve Zu T., yaptıkları çalışmalarda, kutuplanmış ferroelektrik seramiklerde kırılma tokluğunda anizotropik davranışları rapor etmişlerdir. Anizotropik etkinin kutuplama sırasındaki iç gerilimlerden kaynaklandığını savunmuşlardır. Gerilim kaynaklı oluşan 90°'lik ferroelektrik domainlerin; kutuplama yönüne paralel olan düzlemlerde çatlak uçlarının büyümesine neden olduğunu dolayısıyla çatlak büyümesinin, kutuplama yönüne dik olan düzlemlerde meydana gelmediğini rapor etmişlerdir. Kırılma tokluğunun, çatlak ucu önünde dizili olan domainlerin hacimsel oranına bağlı olduğunu savunmuşlardır. Çatlak ucunda meydana gelen 90^0'lik domain yönlenmesinin (Şekil 4.18) enerji kaybına neden olduğu ve dolayısıyla kırılma tokluğunu artırdığını rapor etmişlerdir [Yang W., Zu T., 1998].

Şekil 4.17'de NBT-BT'nin PZT'lere göre daha yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Jacob L. ve Mark Hoffman tarafından yapılan araştırma sonucunda NBT seramiğinin (K= 1.76 $MPa.m^{1/2}$) kurşun içerikli PZT seramiğine göre daha yüksek tokluk değerine sahip olduğu bulunmuş ve bu durum kırılma başlangıcı olarak kabul edilen yüksek derecedeki mikroçatlak varlığının NBT seramiklerinin kompozisyonundan bağımsız olduğu şeklinde açıklanmıştır.

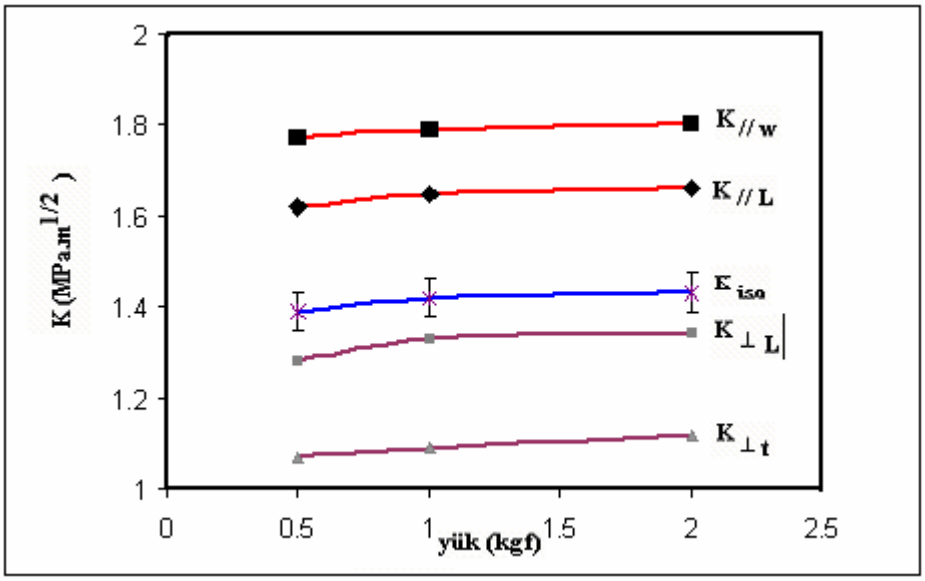
Şekil 4.15'de Şekil 4.16'den de görüldüğü gibi sert PZT'nin kırılma tokluğu yumuşak PZT'ye göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum O. Guillon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yumuşak PZT'ye ilave edilen katkının (dopant) tane sınırlarına göç ederek kırılma davranışında değişiklik göstermesine neden olduğu şeklinde açıklanmıştır. Buna göre tane sınırlarına çöken dopantlar tane sınırı enerjisini düşürürler ki bu azalma tane sınırı mukavemetinin de azalması anlamına gelir [Guillon O., 2005]. O. Guillon ve arkadaşları kutuplama yönüne dik olarak uygulanan indent sonucu, hesapladıkları kırılma tokluğu değerlerini sert PZT için 1.92 MPa√m ve yumuşak PZT için 0.93 MPa√m olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.15. PZT-5A'nın tokluk grafiği



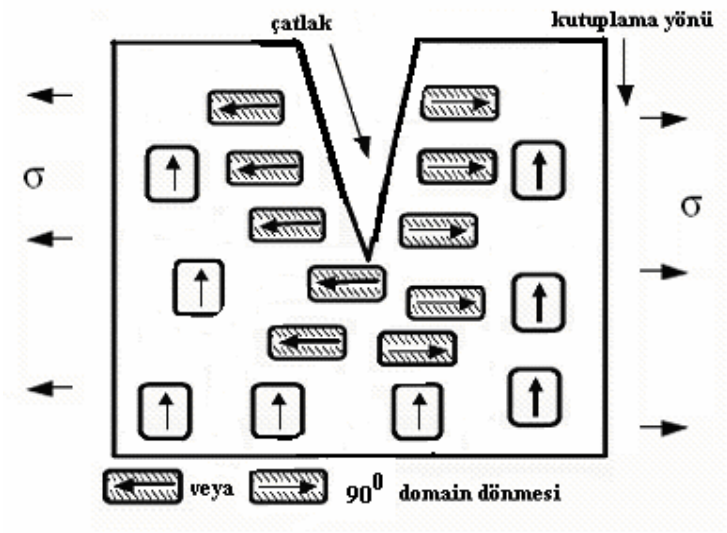
Şekil 4.16. PZT-4'ün tokluk grafiği



Şekil 4.17 NBT-BT'nin tokluk grafiği

Tablo 4.2. Kırılma Tokluğu Sonuçları

	$K_{//}$ (MPa√m)	K_{iso} (MPa√m)	$K_{\perp}$ (MPa√m)
PZT-4	1.38 ± 0.09	1.23 ± 0.05	0.98 ± 0.06
PZT-5A	1.19 ± 0.1	1.06 ± 0.08	0.80 ± 0.1
NBT-BT	1.71 ± 0.07	1.41 ± 0.03	1.21 ± 0.1

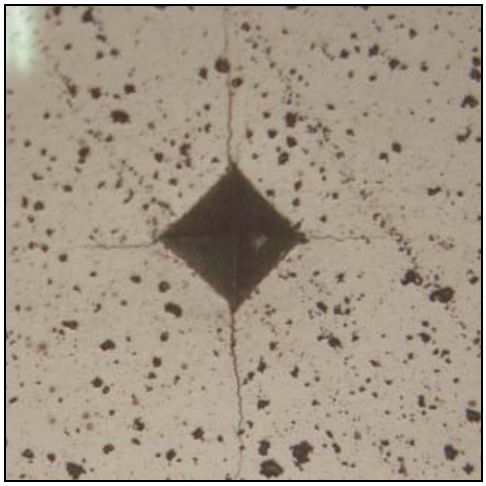


Şekil 4.18. Çatlak ucunda meydana gelen domain dönmesi

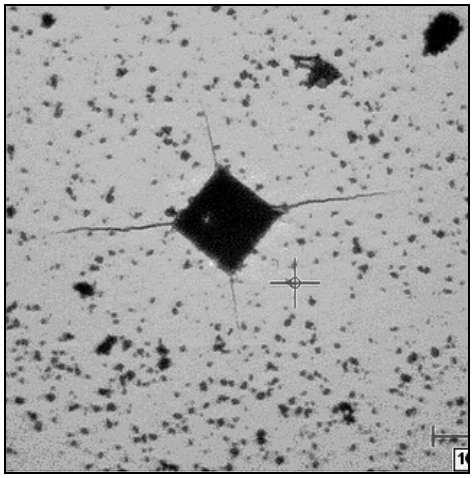
Vickers mikro indent'in hazırlanan numuneler üzerine nasıl uygulandığı ve oluşan çatlak izleri Şekil 4.14'deki şematik gösterim temel alınarak PZT-5A ve PZT-4 için sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20'de, NBT-BT için Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Bu fotoğraflar Park ve Sun'ın kutuplama yönüne bağlı olarak gözlemledikleri çatlak boylarındaki anizotropik davranış ile uyum göstermektedir.

Kutuplama yönüne paralel yönde vurulan indent sonucu oluşan çatlak boylarının kutuplama yapılmamış isotropik numunelerde meydana gelen çatlak boyları ile aynı çıkması beklenirken kutuplama sonrasında domainlerin t-L düzlemi boyunca yeniden yönlenme eğilimi göstermesi çatlak boyları arasında meydana gelen bu farklılığın sebebi olarak düşünülmüştür (Şekil 1.7. kalıntı polarizasyon, P_r). Bu durum tokluk grafiklerine bakıldığında $K_{//}$'nin K_{iso}'ya göre neden daha yüksek çıktığını da açıklamaktadır.

Kutuplamaya dik yönde vurulan indent sonucu oluşan çatlak boylarında gözlenen belirgin anizotropinin kutuplamaya paralel yönde vurulan indent sonucu oluşan çatlak boylarında bu kadar belirgin gözlenmemesinin nedeni w-yönünde uzunluğun daha kısa olması dolayısıyla domainlerin bu yönde yönlenmesinin daha kolay olması L-yönünde ise alanın büyük olması sebebiyle domainlerdeki yönlenmenin daha zor olması şeklinde düşünülmüştür. Bu durum tokluk grafiklerine bakıldığında $K_{\perp}$'nin neden daha düşük çıktığını da açıklamaktadır.



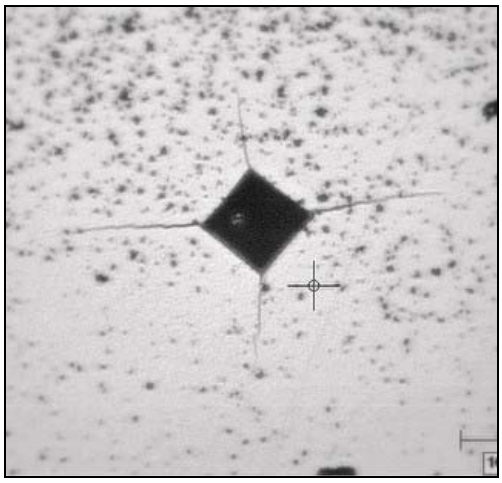
(a) $c_{\perp}$



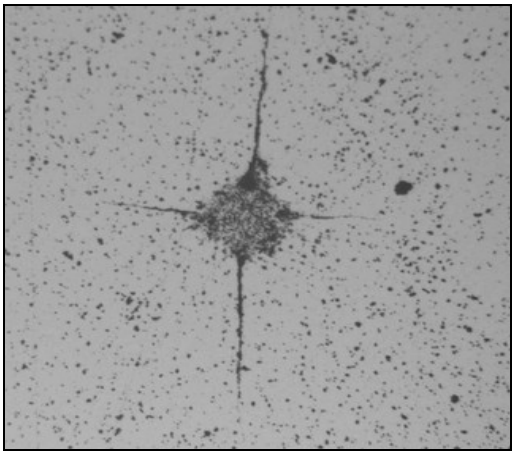
(b) $c_{//}$

(c) c_{iso}

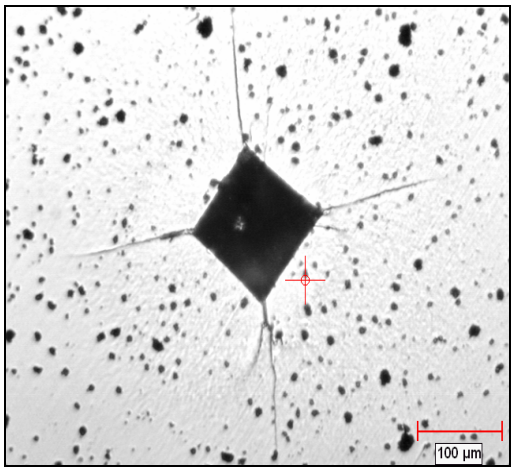
Şekil.4.19 PZT-5A için 2 kgf indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri



(a) $c_{//}$

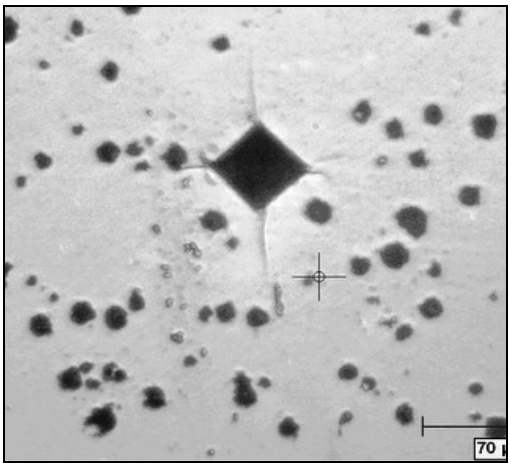


(b) $c_{\perp}$

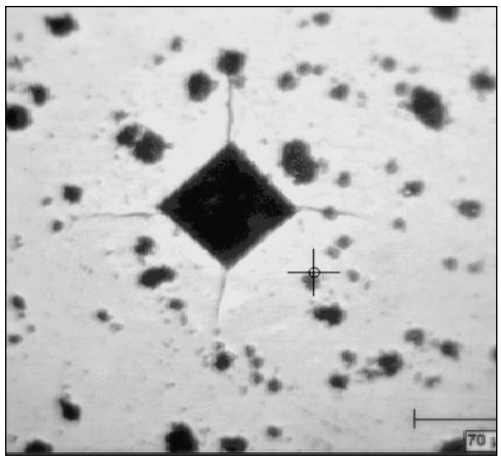


(c) kutuplama yapılmamış c_{iso}

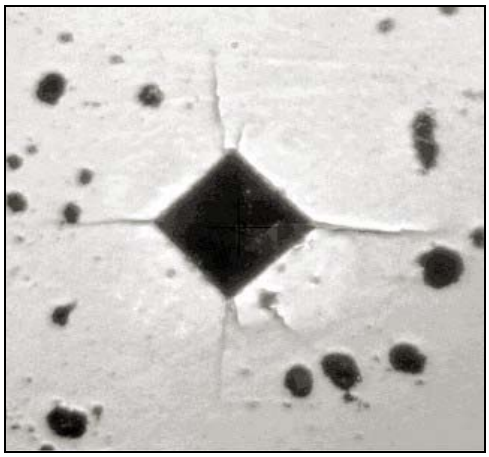
Şekil.4.20 PZT- 4 için 2 kgf indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri



(a) $c_{\perp}$



(b) kutuplama yapılmamış c_{iso}



(c) $c_{//}$

Şekil 4.21 NBT-BT için indent uygulaması sonrasında oluşan çatlak izleri

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada kursun esasli PZT (PZT-4 ve PZT-5A) ve kursun esasli olmayan NBT-BT (x: 0.055) ferroelektrik malzemelerin gösterdikleri elektrik ve mekanik davranışlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. 1200°C'de 6 saat sinterlenen NBT-BT ve 1260°C'de 4 saat sinterlenen PZT-4 ve PZT-5A numunelerinin X-ışını kırınım sonuçlarından hepsinin % 100 perovskit yapıda oldukları görülmüştür. Elektriksel ve mekaniksel testlere uygun olarak hazırlanan numunelerin bir kısmı kutuplandıktan sonra bir kısmı kutuplanmadan mekanik testlere tabi tutularak kutuplama ile oluşan domain yönlenmesinin malzemenin mekanik özelliklerine etkileri gözlenmeye çalışılmıştır.

3. Kutuplama yönüne bağlı olarak ferroelektrik malzemelerin mekanik özelliklerinde anizotropik davranışlar gözlenmiştir. Domainlerin yönlenmesi ile ilişkilendirilen bu davranışa göre ferroelektriklerin kırılma toklukları kutuplama yönüne paralel yönde en fazla kutuplamaya dik yönde ise en az olarak bulunmuştur. Bu davranış PZT ve NBT-BT'de ortak gözlenen bir davranıştır.

4. Elektriksel özellikleri açısından NBT-BT (x) seramiklerinde arzu edilen durum yüksek kalıntı polarizasyon (P_r) ve düşük zorlayıcı elektrik alanın (E_c) aynı anda elde edilmesidir. Bu çalışmada NBT- BT için 60 kV'da P_s= 37 μm/cm^2 değeri ile doyuma (saturation) ulaştığı görülmüştür. Kalıntı polarizasyon (P_r) değeri 33 μC /cm^2 olarak bulunmuştur. Zorlayıcı elektrik alan (E_c) 37 kV/cm olarak elde edilmiştir. PZT-5A için 40 kV'de bulunan en yüksek P_r 31 μC /cm^2'dir. E_c ise 13 kV/cm olarak ölçülmüştür. PZT-4 için Pr ve Ec değerleri sırasıyla 15 μC /cm^2 ve 12 kV/cm olarak bulunmuştur.

5. PZT-5A için tokluk değerleri, $K_{//}$: 1.19 ± 0.1 MPa.m$^{1/2}$, K_{iso}: 1.06 ± 0.08 MPa.m$^{1/2}$ ve $K_{\perp}$: 0.80 ± 0.1 MPa.m$^{1/2}$ ve PZT-4 için $K_{//}$: 1.38 ± 0.09 MPa.m$^{1/2}$, K_{iso}: 1.23 ± 0.05 MPa.m$^{1/2}$ ve $K_{\perp}$: 0.98 ± 0.06 MPa.m$^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Ancak NBT-BT'nin tokluk değerleri daha yüksek çıkmıştır. NBT-BT'nin tokluk değerleri $K_{//}$: 1.71 ± 0.07 MPa.m$^{1/2}$, K_{iso}: 1.41 ± 0.03 MPa.m$^{1/2}$ ve $K_{\perp}$: 1.21 ± 0.1 MPa.m$^{1/2}$ olarak bulunmuştur.

6. NBT-BT seramiklerinin hem elastik modülü, mukavemeti hem de kirilma toklugu kursun esasli PZT-4 ve PZT-5A gore yuksek olusu onemlidir. Bulgular kristal anizotropisi ve catlak ucundaki stress alaninin domain dogrultusunu (non-180 degrees domain baundary movement) nasil etkiledigi kullanılarak acıklanmıstır.

7. Diger ferrolektrik seramiklerde oldugu gibi ve NBT-BT seramiklerinin de mekanik ozellikleri fazla arastırılmamıstır. Oysa bu malzemeler kullanım sırasında uygulanan elektrik alanın da etkisiyle yuksek yerel gerilimlere maruz kalmakta ve malzemelerin kullanim ömürleri etkilenmektedir. Dolayısıyla ferroelektrik malzemelerin electriksel ozellikleri kadar mekanik davranışlarının bilinmesi önem arzetmektedir.

8. Ferroelektrik malzemelerin en belirgin özelligi elektrik alan etkisiyle domailerin yonlendirilebilir olmasıdır. Aynı zamanda ferroelastik özellik de gösteren 180 derece olmayan domainler gerilim altında yönlenebilmektedir. Dolayısıyla bu seramiklerin domain yapısı mekanik özellikler üzerinde oldukça etkilidir. Elektrik alan etkisiyle tekrar sekillenen domain yapısı kristalde anizotropik özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur ve böylece malzemelerin kırılma ve tokluk davranışlarını değiştirir.

KAYNAKLAR

1. Tressler F. J. , Alkoy S. & Newnham R. E. "Piezoelectric Sensors and Materials", Journal of Electroceramics, sf 257-272, (1998)
2. Moulson A. J., Herbert J.M., "Electroceramics Materials Properties Application", sf 265-317, (1990)
3. Gallego J. A. "Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers", sf 804-815, (1989)
4. Jassim S., Al-Jumail A. M., Easteal A. J. , Dodd D., Crofts D." Piezoelektric Polymer with some optical characteristics", Polymer Testing, vol.21, sf 519-522, (2002)
5. Mason W. P. "Piezoelectricity, it's History and Aplication" Journal American Soc. Sf 1561-1566, (1981)
6. Uchino K " Ferroelectric Devices" sf 61-63, (2001)
7. Smolenskii G.A., Isupov V. A., Agronovskaya A.I., Karainik N. N, "New Ferroelectric of Complex Composition IV" Sov. Physics Solid State, 2 [11] p.p 2651-54 (1961)
8. Park S.E., Chung S. J., Kim I. T., Hong K. S., "Non-stochiometry and Long Range Cation Ordering in Crystals of NBT", J. Am. Ceram. Soc. 77 [110] pp 2641-47 (1994)
9. Takenaka T., Nagata H., "Present Status of Non-lead Based Piezoelectric Ceramics", Key Engineering Materials 157-158, 57-64 (1999)
10. Chu B.J., Li G.R., Jiang X. P., Chen D. R., J. Inorg. Mater. 15 (200) 815 (2000)
11. Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H., "Piezoelectric Ceramics", (Academic Pres London), (1971)
12. West D. L., Payne D. A., J. Am. Ceram. Soc. 86 (7), 1132-1137 (2003)
13. Cross L.E., Haun M. J., Furman H., "Ferroelectrics", (99) 1989
14. Sun C. T., Park S. B., "Determination of Fracture Toughness of Piezoelectrics Under the Influence of Electric Field Using Vickers Indentation", Proc. SPIE 2441, 213-22, (1995)
15. Mehta K., Virkar A.V., "Fracture Mechanisms in Ferroelectric-Ferroelastic Lead-Zirconate –Titanate (Zr:Ti = 0.54:0.46) Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 73 567-74 (1990)

16. Pferner R.A., Thurn G., Aldinger F., "Materials Chemistry and Physics", 61 24-30, (1999)

17. Sherman D., Brandon D., "Mechanical Properties of Hard Materials and Their Relation to Microstructure", Advanced Engineer Materials, No: 3-4 (161-181), (1999)

18. Anderson R. M., "Testing Advanced Ceramics", Adv. Mater. Process. 3, 31-36, (1989)

19. Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B., "Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I- Direct Crack Measurements", (1981)

20. Wacthman B., "Mechanical Properties of Ceramics", p: 161, Wiley New York (1996)

21. Reed J., "Principles of Ceramics Processing -2.Edition, Wiley New York, (1995)

22. Guillon O., Thiebaud, Preux D., Courtob C., Champagne P., Leriche A., Crampon J., "New Considirations About the Fracture Role of PZT Ceramics", Jour. Of Eur. Ceram. Soc., 25 (2421-2424), (2005)

23. Kingery, W. D., Coble, R. L., "Effect of porosity on thermal stress fracture" Journal of the American Ceramic Society, 38(1), 33-7 (1955). ...

24. Xu Q., Chena S., "Structure of piezoelectric properties and ferroelectric properties of NBT-BT (x) system", Jour. Of Alloys and Compaounds 381 p: 221-225 (2004)

25. Yang W., Zhu T., "Fracture and Fatigue of Frerroelectrics Under Electrical and Mechanical Loading", Mater. Struct. 21 1361–9 (1998)

26. Xu Y., " Ferroelectric Materials and Their Applications", North Holland Amsterdam p: 136, (1991)

27. Jacob L. Jones, Mark Hoffman "R-Curve and Stres-Strain Behavior of Ferroeleastic Ceramics", Am. Ceram. Soc. (2006)

28. A. Hizebry, H. El. Attaoui, M. Saddaoui, J. Chevalier, G. Fantozzi, "Effect of Nb and K doping on the crack propagation behavior of lead zirconate titanate ceramics", Journal of the European Soc., (2006)

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında KDZ. Ereğlide doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini burada tamamladı. 1999 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilimdalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2007 yılında yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamladı.