

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

İÇİ DOLU KESİTE SAHİP
PIEZOELEKTRİK Pb(Zr,Ti)O₃ SERAMİK
FİBERLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ

EMRE TEKEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇİ DOLU KESİTE SAHİP
PİEZOELEKTRİK Pb(Zr,Ti)O₃ SERAMİK
FİBERLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ**

EMRE TEKEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

DANIŞMAN

DOÇ. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun --/--/2011 tarih ve 2011/-- sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından --/--/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emre Tekel'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE : -----

ÜYE :

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2011 tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI : İÇİ DOLU KESİTE SAHİP PIEZOELEKTRİK
Pb(Zr,Ti)O₃ SERAMİK FİBERLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ**

YAZAR ADI : EMRE TEKEL

Piezoelektrik dönüştürücüler gerilme, basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği tersinir olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır. Genellikle Kurşun Zirkonat Titanat (PZT) seramikleri disk, plaka ve halka gibi basit şekillerde kuru kalıp presleme ve şerit döküm yöntemiyle üretilmektedirler. Buna rağmen hacimsel PZT düşük hidrostatik duyarlılığa ve yüksek akustik dirence sahiptir. Bu durum seramik-polimer kompozitleri ya da içerisinde hava boşluğu bulunduran yapılar elde edilerek giderilebilir. Yüksek hidrostatik piezoelektrik duyarlılık, yapı içerisinde boşluk bulunan sandviç tipi piezo kompozitlerle mümkün olmakla birlikte, bu tip kompozitler yapı içerisine seramik silindirler ilave edilmiş olan seramik polimer matrisli yapılara göre daha düşük mekanik mukavemete sahiptirler. Yüksek hidrostatik duyarlılığa sahip bir yapı düşük Poisson oranına sahip piezoelektrik özellik göstermeyen bileşenlerin ilave edilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada Sodyum Alginate içeren bir asıltı, fiber çekme makinesinde ekstrüzyon yoluyla fiber şekline getirilmekte, Na⁺ ve Ca⁺ iyonları arasında iyon değişimi yoluyla fiber formu korunmaktadır. Üretilen bu fiberler polimer matris kullanılarak farklı aktif faz oranına sahip piezo kompozitler oluşturulmakta, oluşturulan bu kompozitlerin elektriksel özellikleri incelenmektedir. Elektriksel özellikleri incelenen bu kompozitlerin ferroelektrik davranış gösterdiği gözlemlenmiş olup, alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen fiberler kullanılarak elektriksel özellikleri ticari PZT 5A tozuna göre daha düşük ama kullanılabilir yapılar elde edilmiştir.

SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS : FABRICATION PROCESSES OF $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
CERAMIC FIBERS FORMED OF SOLID CROSS
SECTION**

AUTHOR : EMRE TEKEL

Piezoelectric transducers are devices which transform one type of energy to another by taking advantage of the piezoelectric properties of certain crystals or other materials. They transform the pressure, a mechanical input into electrical signals and conversely electrical input into shape change or vibration, a mechanical or an acoustic output. Usually PZT ceramics can be produced in the shape of disc, plate and ring using a dry pressing and tape casting methods. However bulk ceramics have low hydrostatic sensitive and high acoustic resistance. This problem can be solved by creating ceramic-polymer composites or by fabricating ceramics in hollow shell form. High hydrostatic piezoelectric sensitivity is possible with sandwich type piezo composites which have spaces inside but these type of composites have lower mechanical strength than ceramic fiber polymer piezocomposites. To have high hydrostatic piezoelectric sensitive structure, we need non-piezoelectric components which has lower poisson ratio. In this study, Our Slurry is formed into fiber shape by being drawn off from fiber-extrusion device and then these fibers retain their form the ion exchange reaction between Na and Ca ions. These fibers are then used to produce piezo composites which have different active phase ratio by using polymer matrix. The electrical characteristics of these composites are examined. It is observed that these composites have ferroelectric behaviour. The fibers obtained by alginate gelation method have reasonable properties compared to commercial PZT 5A powder.

TEŞEKKÜR

Uzun ve zorlu bir süreç olan Yüksek lisans eğitimim boyunca, gerek Lisans bitirme tezim gerekse Yüksek Lisans danışmanlığımı yapmış olan, maddi ve manevi yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen, tecrübelerini benimle paylaşan saygı değer Hocam, tez danışmanım Doç Dr. Sedat Alkoy'a göstermiş olduğu anlayış ve sabır için çok teşekkür ederim.

Bu tezin oluşması aşamasında yapmış olduğu çalışmalardan dolayı önümü aydınlatan sevgili büyüğüm Ar. Gör. Cem Göl'e, deneysel çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan Ayşe Berksoy'a, Ar. Gör. Salih Durdu'ya ve Ar. Gör A. Serkan Tekdaş'a, değerli zamanını tezimin oluşması için harcayan, her türlü soruma sıklıkla cevap veren, gerek deneysel çalışmalarım sırasında gerekse karakterizasyon işlemleri sırasında bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, değerli arkadaşım Sinan Dursun'a çok teşekkür ederim.

Tez yazımı aşamasında her türlü teknik desteği benden esirgemeyen arkadaşlarım Ar.Gör. Sezgin Cengiz'e ve Beytullah Apaydına teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bu zorlu süreçte, her zaman var olmalarını dilediğim, her türlü desteği, hiçbir karşılık beklemeden arkamda hissetmemi sağlayan aileme ve sevdiklerime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VIII
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
TABLolar DİZİNİ	XVI
1.GİRİŞ	1
1.1 Piezoelektrik	2
1.1.1 Kurşun -Zirkonat –Titanat Katı Eriyiğı	3
1.1.2 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları	7
1.1.3 Piezoelektrik Seramiklerin Üretim Süreçleri	8
1.1.4 Kutuplama	9
1.1.5 Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri	10
1.2 Ferroelektrik Özellik	15
1.3 Alginate Jelleşmesi Yöntemi	17

1.3.1 Alginate Jelleşme Prensibi	18
1.4 Piezo Kompozitler	22
1.4.1 Bağlanabilirlik	22
1.4.2 Piezo Kompozitlerin Gelişim Süreci	23
1.4.3 1-3 PiezoKompozitler	25
1.5 Hidrostatik Duyarlılık	28
2. ÇALIŞMANIN AMACI	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1 Öncü Çözeltini Hazırlanması	32
3.2 Seramik Asıltının hazırlanması	34
3.3 Fiber Çekme İşlemi ve Pelet Üretimi	36
3.4 Sinterleme	39
3.5 1-3 PiezoKompozit Yapımı	40
3.6 Elektrolama İşlemi	41
3.7 Elektriksel Karakterizasyon İşlemleri	41
4.SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	43
4.1 X-Işınları Analizi Sonuçları	43
4.2 PZT Yapıların SEM Görüntüleri	44
4.3 Kompozitlerin Aktif Faz Oranları	46
4.4 1-3 Kompozitlerin Polarizasyon Ölçümleri	47

4.5 1-3 Kompozitlere ait Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Ölçümleri	51
4.6 1-3 Kompozitlerin Dielektrik sabiti ve Elektromekaniksel Ölçümleri	53
4.6 Peletlere Ait Elektriksel Ölçümler	55
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

A	Yüzey Alanı
A	Alan
BaTiO ₃	Baryum Titanat
C	Kapasitans
cm	Santimetre
d	Plakalar Arası Mesafe
d ₃₃	Piezoelektrik Yük Katsayısı (pC/N)
d _h	Piezoelektrik Yük Katsayısı
d _{ij}	Piezoelektrik yük sabiti
E _c	Zorlayıcı Elektrik Alan
g _h	Piezoelektrik Voltaj Katsayısı
g _{ij}	Piezoelektrik Voltaj Sabiti
gr	Gram
Hz	Hertz
K	Dielektrik Sabiti
k _{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
K _h	Elektromekanik Bağlaşma Katsayısı
kHz	Kilohertz
K _{max}	Maksimum Dielektrik Sabiti
kN	Kilo Newton

k_p	Düzlemsel Mekanik Bağlaşma Faktörü
k_t	Kalınlık Mekanik Bağlaşma Faktörü
lt	Litre
m	Metre
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mN	Mili Newton
MV	Mega Volt
PbO	Kurşun Oksit
pC	Piko Kulomb
P_p	Doyum Polarizasyonu (Saturation Polarization)
P_r	Kalıntı Polarizasyon (Remanent Polarization)
P_s	Kendiliğinden Polarizasyon (Spontaneous Polarization)
Pt	Platin
PZT	Kurşun Zirkonyum Titanat
SEM	Scanning Electron Microscopy
SAW	Surface Acoustic Wave
s_{ij}	Elastik Uyum
Tan δ	Dielektrik Kayıp
T_c	Curie Sıcaklığı

XRD	X-Işını Kırınımı
Y	Young Modülü
ZrO ₂	Zirkonya
%	Yüzde
ϵ	Elektriksel Geçirgenlik
°	Derece
ϵ_0	Vakum Geçirgenliği
°C	Derece Santigrat
°C/dk	Derece Santigrat/dakika
μm	Mikrometre
ϵ^r	Seramik Malzemenin Geçirgenliği
ϵ_0	Vakumun geçirgenliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 : a) Düz piezoelektrik etki (b)ters piezoelektrik etki gösterimi	3
1.2: Perovksite yapı	4
1.3: $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sistemine ait denge faz diyagramı	5
1.4: Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik özelliklerin değişimi	5
1.5: $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sisteminde kristal yapının sıcaklık-kompozisyon doğrultusunda değişimi	6
1.6: Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü	10
1.7: Ferroelektrik histerisiz döngüsü	16
1.8: Sodyum Alginate Polimerin Yapısı	17
1.9: Difüzyon jelleşmesi ile İçsel Jelleşme arasındaki farklılığın gösterimi	19
1.10: Ca^{+2} iyonları ile şelatlaşan alginate jelde “yumurta kutusu” yapısı.	20
1.11: İki fazlı kompozitlerin bağlanabilirlikle olan ilişkisi.	23
1.12:Piezoelektrik Seramik-Polimer kompozitlerin içermiş olduğu fazların bağlanabilirliği.	24
1.13: 1-3 piezokompozit malzemelerin taslağı.	25
1.14: a ve b eklentinin etkisi, c-d-e farklı fazlardan meydana gelen kompozit özelliği	27
3.1: Alginate jelleşmesi yöntemiyle fiberlerin üretim akış şeması.	35
3.2: Makinenin asıltıyı içeren kapsül ve fiber çekilen nozül kısımları.	36
3.3: Fiber Çekme makinesinin kontrol üniteleri ve numune haznesi.	37
3.4: Elektriksel Ölçümler için PZT Pelet Oluşturma Diyagramı.	38
3.5: Sinterlenmiş numunelerin sinterleme-zaman grafiği.	39
4.1: Alginate jelleşmesi ile üretilmiş PZT 5A fiberlerin XRD deseni.	44
4.2: Alginate jelleşmesi ile üretilmiş PZT'nin (a)sinterleme öncesi ve (b) sinterleme sonrası mikroyapısı.	44
4.3: PZT fiberin kesitinden görüntüler.	45
4.4: Sinterleme işlemi sonrası fiber görüntüsü.	46

4.5: Farklı çaptaki fiberlerin optik mikroskop görüntüleri [boyut ölçeği 500 μm].	47
4.6: U-20 piezokompozitinin -50/+50 kV/cm elektrik alan altındaki P-E grafiği.	48
4.7: U-20 ve U-10 kompozitlerinin -50/+50 kV/cm elektrik alan altında P-E grafiği.	49
4.8: U-20 kompozitinin -50/+50 kV/cm elektrik alan altında normalize P-E grafiği.	50
4.9: Kutuplama sonrası normalize K - % Aktif Faz grafiği.	52
4.10: U-20 kompozitine ait 50 kV/cm elektrik alan altında S-E grafiği.	53
4.11: U-20 ve U-10 kompozitlerine ait 50 kV/cm elektrik alan altında S-E grafiği.	54
4.12: Peletlere ait Elektrik Alan-Polarizasyon grafiği.	55

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: PZT sistemi için en yaygın katkı alıcı ve verici iyon listesi.	7
3.1: Seramik asıltıyı oluşturan bileşenlerin ağırlıkça oranları.	33
4.1: Kompozitlerin içermiş oldukları aktif faz miktarları.	47
4.2: Kompozitlere ait dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin 100 kHz altındaki değerleri.	51
4.3: Alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen peletlerin elektriksel özellikleri.	56

1.GİRİŞ

Piezoelektrik dönüştürücüler (transducers) basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği tersinir olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır. Su altı sonar tıbbi ultrason ve tahribatsız muayene gibi dönüştürücü cihaz uygulamalarında genellikle tercih edilen elektroaktif malzemeler piezoelektrik malzemelerdir [Tressler, 1998].

En yaygın kullanıma sahip piezoelektrik malzeme olan Kurşun Zirkonat Titanat (PZT) seramikleri genellikle disk, plaka ve halka gibi basit şekillerde kuru kalıp presleme ve şerit döküm yöntemiyle üretilirler. Buna rağmen hacimsel PZT düşük hidrostatik duyarlılığa ve yüksek akustik dirence sahiptir [Tressler,1998;Alkoy,1997]. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir; bir piezoelektrik seramiğin hidrostatik basınç altındaki piezoelektrik yük katsayısı $d_h = (2d_{31} + d_{33})$, PZT türevlerinde $2d_3$ ve d_{33} yaklaşık olarak birbirine eşit fakat zıt işaretli olması nedeniyle düşüktür. Ayrıca, $g_h = d_h/K$ bağıntısı ile ifade edilen piezoelektrik voltaj katsayısı (g_h) PZT türevi seramiklerin yüksek dielektrik sabitine ($K > 1000$) sahip olması nedeniyle oldukça düşüktür [Abanoz, 2002]. Bunun sonucunda dönüştürücünün yüzeyine etkiyen bir basınç dalgasının yaratacağı voltaj ve dolayısıyla akustik duyarlılığı düşük olacaktır. Bu etkiler piezoelektrik seramiğin polimer matrisli kompozit formunda kullanılmasıyla azaltılabilir veya hava boşluğuna sahip küre vb. sahip seramik şekillerinin kullanılmasıyla çözülmeye çalışılmıştır [Tressler,1998;Alkoy, 1997]. Yüksek hidrostatik piezoelektrik duyarlılık yapı içerisinde boşluk bulunan sandviç tipi piezo kompozitlerle mümkün olsa da, bu tip kompozitler yapı içerisine seramik silindirler ilave edilmiş olan seramik polimer matrisli yapılara göre daha düşük mekanik mukavemete sahiptirler. Yüksek hidrostatik duyarlılığa sahip bir yapı elde etmek küçük poisson oranına sahip piezoelektrik özellik göstermeyen bileşenlerin ilave edilmesiyle mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmamızda sodyum alginat jelleşmesiyle elde edilen fiberlerden polimer matris yardımıyla 1-3 piezo kompozit oluşturulması ve oluşturulan bu yapının elektriksel özellikleri incelenmiştir. Deneysel kısımlar ve bu deneysel çalışmalara ait tablolar ve grafikler ilerleyen bölümlerde anlatılmıştır.

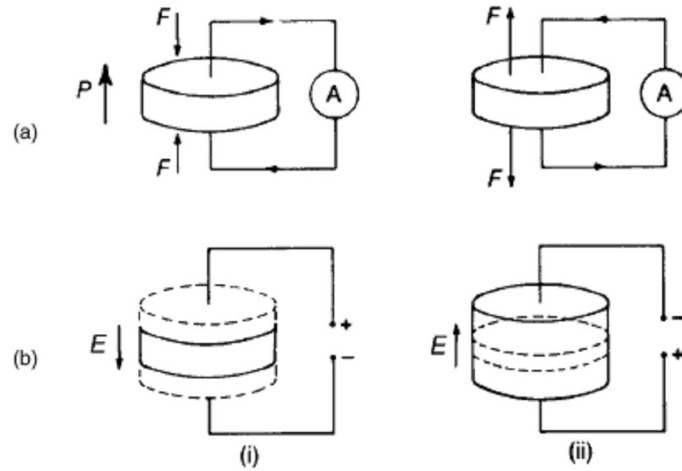
1.1 Piezoelektrik

Kristal yapıya sahip bir takım malzemeler üzerine mekanik gerilmeler uygulandığında malzemede elektriksel bir polarizasyon meydana gelir. Bu duruma benzer şekilde malzeme elektrik alan etkisinde kaldığı vakit mekaniksel gerinimler malzemede oluşur. Bahsi geçen davranış biçimleri piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır. 1880 yılında Curie kardeşler tarafından piezoelektrik özellik bulunmuş ve teorisi geliştirilmiştir.

Piezoelektrik özellik mevcut 32 simetri sistemi içinde merkezi simetri göstermeyen 21 kristal simetri sisteminde görülür. Bunlar içinde 10 tanesi birim kafes hücrelerinde dipol sahiptirler ve ısı değişimleri yüzeylerinde elektriksel yük oluşumu için yeterlidir [Schneider, 1991]. Piezoelektrik özellik iki çeşittir. Mekanik gerilme sonucu elektriksel polarizasyon olması düz piezoelektrik etki olarak bilinir ve dönüştürücülerde, ani basınç değişimi algılayıcılarında, gerilmedeki değişimi tespit eden algılayıcılar gibi aygıtlarda yaygın olarak kullanılır. Diğer durum ise ters piezoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.1). Bu tür etkiye sahip malzemeler, eyleyicilerde (actuator) kullanılmaktadırlar. Herhangi bir piezoelektrik nokta grubuna ait olan malzemenin piezoelektriksel özellikleri deneysel olarak bulunur. Hassas biçimde tasarlanmış bir piezoelektrik malzemenin hareket veya kuvvet değişimini tespit edebileceği frekans 1 Hz ile birkaç MHz aralığındadır. Mikrometre mertebesindeki fiziksel değişimler için kuvvet tespit aralığı ise mN-kN aralığında değişim gösterir [Tressler ve ark., 1998].

Piezoelektrik üzerine ilk çalışmalar doğal piezoelektrik malzemeler olan tek kristal yapıdaki kuartz, rochhelle tuzu, turmalin, topaz, vb üzerinde gerçekleştirilmiştir. Takip eden çalışmalar tek kristale nazaran daha yüksek

mukavemetli ve üretim kolaylığı mevcut olan çok kristalli yapıya sahip piezoelektrik malzemeler elde edilmesine yönelik olmuştur. 1930'lı yıllarda Sovyetler Birliği, ABD ve Japonya bu yönde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1940 yılında Massachusetts Institute of Technology de Arthur von Hippel tarafından dielektrik sabiti >1000 olan ilk sentetik piezoelektrik seramik BaTiO_3 (Baryum Titanat) geliştirilmiştir. Baryum Titanat üzerine yapılan araştırmalar büyük gelişmeler ortaya çıkarmışsa da kimi sınırlayıcı özellikleri nedeniyle daha üstün özellikte piezoelektrik seramik arayışına gidilmiştir. 1954 yılında Jaffe ve arkadaşları Baryum Titanat' tan daha üstün özelliklere sahip Kurşun-Zirkonat-Titanat katı eriyiğini geliştirmişlerdir [Jaffe ve ark., 1971; Ikeda, 1990]. Günümüzde piezoelektrik malzemeler özellikle PZT türevi seramikler dönüştürücü, algılayıcılar, sayıcılar gibi birçok cihazda yaygın olarak kullanılır ve ticari öneme sahiptir.



Şekil 1. 1 : a) Düz piezoelektrik etki (b) ters piezoelektrik etki gösterimi [Moulson A.J ve ark., 2003].

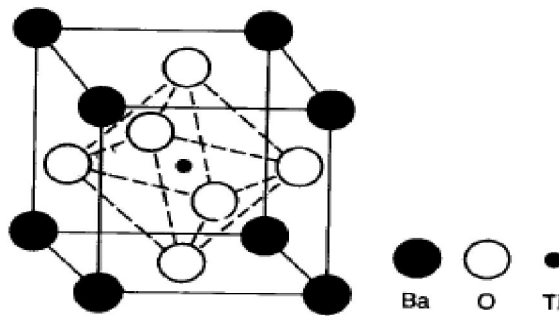
1.1.1 Kurşun -Zirkonat –Titanat Katı Eriyiği

Kurşun-zirkonat-titanat katı eriyiği perovksite yapısında kristalleşir. Kurşun atomları birim hücrenin köşelerine yerleşirken oksijen atomları yüzey merkezinde konumlanır. Kurşun ve oksijen atomlarının çapları $1.4 \text{ \AA}$ mertebesinde. Kurşun ve oksijen atomları $4 \text{ \AA}$ latis parametresine sahip yüzey merkezli kübik bir kristal

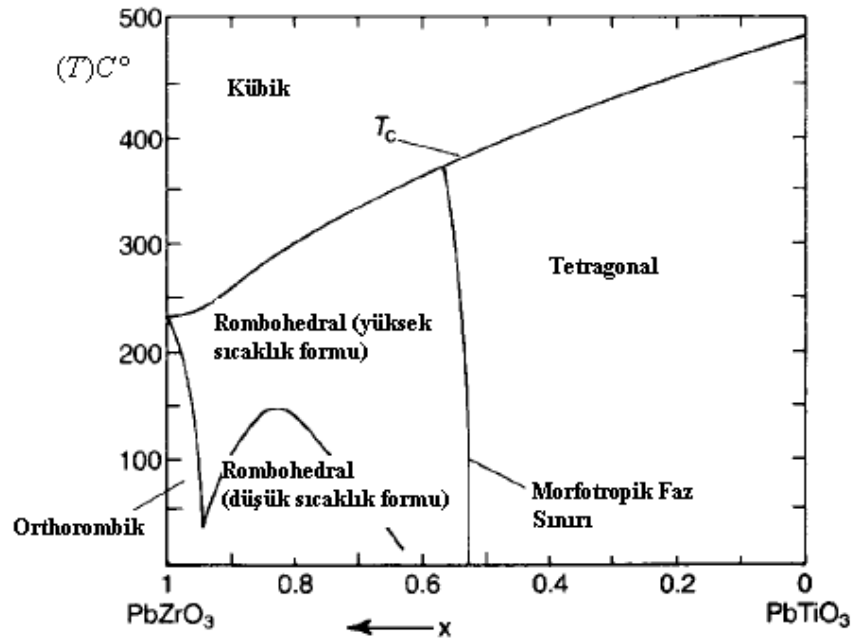
oluştururlar. Oktahedral koordinasyona sahip titanyum ve zirkonyum iyonları birim hücre merkezine yerleşirler (Şekil 1. 2).

Yüksek sıcaklardan soğumaya başlamasıyla beraber PZT kristal yapısı $0.1 \text{ }^{\circ}\text{A}$ mertebesinde atomik yer değiştirme hareketleri neticesinde faz değişimi gösterir [Tressler ve ark.,1998]. Şekil 1.3'teki PZT faz diyagramına bakıldığında morfotropik faz sınırı önemli bir bölgedir. Bu noktadaki dönüşümler tamamen sıcaklıktan bağımsızdır. MPB yakın bölgelerde piezoelektrik özellik maksimum olmaktadır ve yüksek polarizasyon kabiliyetine sahiptir (Şekil 1.4). PZT kristal yapısı MPB de perovskite yapının rombohedral ve tetragonal olarak çarpıtılmış bir halinden oluşmaktadır (Şekil 1. 5). Kutuplama işlemi esnasında uygulanan yüksek elektrik alan termodinamik olarak eş bölgelerde yüksek dereceli ferroelektrik dipole dizilimi meydana getirir. Bu yüksek mertebedeki dizilim ve MPB civarındaki polarizasyon artışı şekil 1. 4'te görüldüğü gibi PZT'nin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini kritik miktarda arttırır [Messing ve ark.,2004].

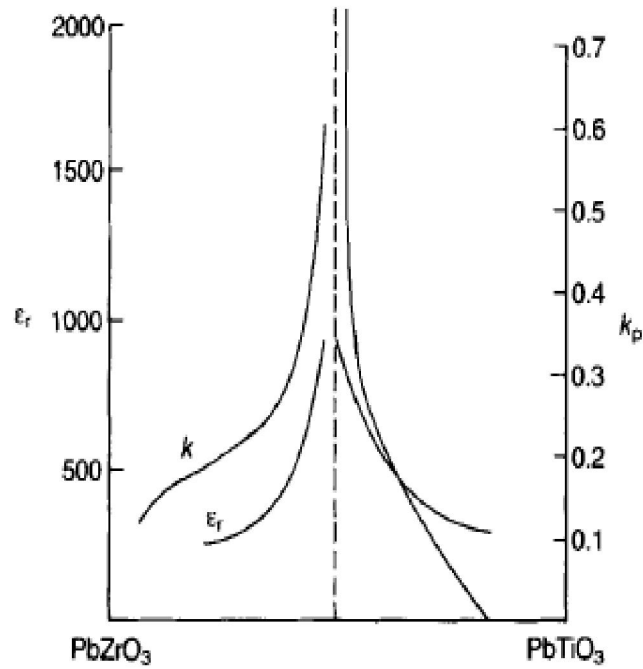
MPB yakınında rombohedral ve tetragonal ferroelektrik faz sınırı yakınlarında kutuplama en iyi durumdadır. Bu kompozisyonlar için -50 ila $+200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi geniş bir sıcaklık aralığında 14 adet eş kutuplama yönü mevcuttur. Bu durumda seramiğin piezoelektrik sabitinin niçin MPB civarında maksimize olduğunu açıklar. Rombohedral ve tetragonal faz değişimleri aynı zamanda kutuplama esnasında da görülebilmektedir [Newnham, 1997].



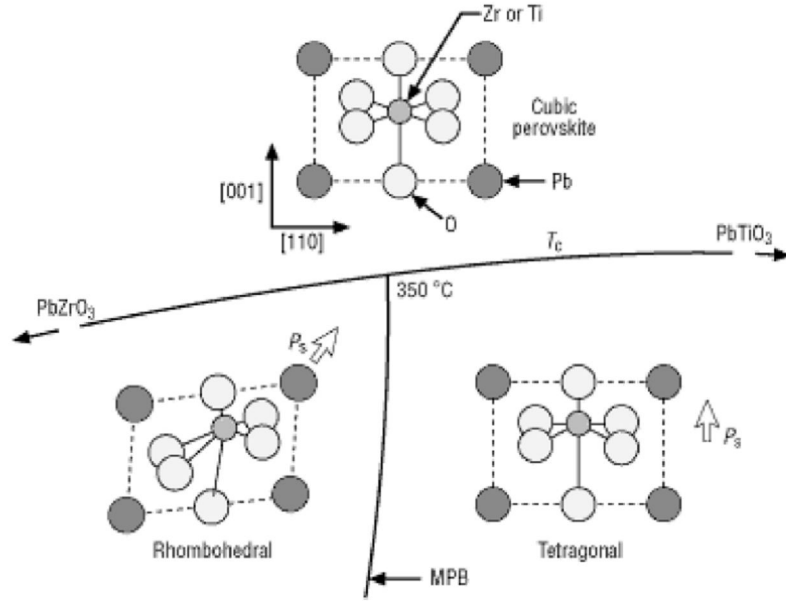
Şekil 1. 2: Perovskite yapısı [Moulson ve ark., 2003].



Şekil 1. 3: $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sistemine ait denge faz diyagramı[Moulson ve ark., 2003].



Şekil 1. 4: Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik özelliklerin değişimi [Moulson ve ark., 2003].



Şekil 1. 5: $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sisteminde kristal yapının sıcaklık-kompozisyon doğrultusunda değişimi [Tressler ve ark., 1998].

PZT kompozisyonuna katkı atom ilavesi özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Verici katkıları katyon boşluklarına neden olur. Bu boşluklar (+) yük gibi davranır ve dipoller oluştururlar. Bu durum domainlerin yeniden dizilimlerini kolaylaştırıcı bir etki yaratır. Yumuşak PZT olarak adlandırılan bu tür malzemeler, büyük piezoelektrik katsayısı, yüksek geçirgenlik, yüksek elektriksel kayıp, büyük elektromekanik çiftleme faktörü, yüksek elektriksel direnç, düşük mekanik kalite faktörüne ve küçük kohersif alana sahiptirler.

Alıcı katkıları ise PZT kristal yapısı içerisinde oksijen boşlukları oluştururlar. Bu oksijen boşlukları domain duvarlarının hareketini engeller. Kusurlu yapıdaki dipoller domain içinde kendiliğinden kutuplanır. Bu tür PZT seramikler ise sert PZT olarak adlandırılır. Sert PZT'ler düşük geçirgenlik ve piezoelektrik katsayısına, düşük elektriksel kayba ve dirence sahip olmakla beraber kohersif alanları ve mekanik kalite faktörleri yüksektir. Ti eşdeğerlikli katkı atomları Curie sıcaklığını

düşürürken oda sıcaklığında geçirgenliği artırır. Çok değerlikli iyonlar ise yaşlandırma etkisini düşürür [Tressler ve ark., 1998].PZT yapısında kullanılabilecek katkı atomları ve yapıdaki konumları Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1. 1:PZT sistemi için en yaygın katkı alıcı ve verici iyon listesi [Tressler ve ark., 1998].

<i>Pb</i> -Yeri katkıları	$La^{3+}, Bi^{3+}, Nd^{3+}, Sb^{3+}, Th^{4+}$
(<i>Ti – Zr</i>) -Yeri vericileri	$Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}, W^{6+}$
<i>Pb</i> -Yeri alıcıları	K^{+}, Na^{+}, Rb^{+}
(<i>Ti – Zr</i>) —Yeri alıcıları	$Fe^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$
Eşdeğerlikli ara yer katkıları	$Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} (Pb^{2+} için), Sn^{4+} (Ti^{4+} veya Zr^{4+} için)$
Çok değerlikli iyonlar	Cr, U

1.1.2 Piezoelektrik Malzemelerin Kullanım Alanları

Piezoelektrik malzemeler günümüzde yaygın kullanım alanına sahiptir. Askeri, tıbbi, ticari alanlarda ve bilimsel alanda yürütülen çalışmalarda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının bazıları;

- Yüksek Voltaj Jeneratörleri (yanma amaçlı)

Patlayıcı fünyeleri, gaz cihazları

- Yüksek güçte ses jeneratörleri:

Plastik ve metallerin ultrasonik kaynakları, kırılğan malzemelerin ultrasonik delinmesi, ultrasonik lehimleme

- Algılayıcılar

Tıbbi donanımlar, viskozite ve seviye ölçerler, hava yastığı algılayıcıları

- Eyleyiciler

Injet yazıcılar, sabit diskler, piezo motorlar

- Telefon ve hesap makineleri

1.1.3 Piezoelektrik Seramiklerin Üretim Süreçleri

Piezoelektrik seramikler geleneksel seramikler içinde kullanılan üretim teknikleriyle (kuru presleme, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon, asıltı döküm) elde edilebilir. Ancak üretim tekniği seçimi istenilen özellikler ve maliyet göz önünde tutularak yapılmalıdır. Her üretim metodunun kendine has ve üstün özellikleri olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Presleme yöntemiyle kalıp içerisine koyulan tozdan farklı basınç altında farklı yoğunluk değerlerine sahip numuneler üretilebilir. Ayrıca toz miktarı değiştirilerek değişik kalınlıkla ve boyutta numuneler üretilmesi mümkündür. Bu yöntemle ayrıca çubuk ve pelet gibi basit şekle sahip numunelerde üretilebilir. Enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplamada makine ve kalıp maliyetleri çok yüksektir. Üretilecek numuneler için numunelere şekil verecek farklı kalıplara ihtiyaç duyulur. Enjeksiyon kalıplama yöntemi, diğer presleme yöntemleriyle yapılamayan kompleks parçaların preslenmesinde kullanılır. Şekillendirilmek istenen numune çeşitli bağlayıcı ve yağlayıcılarla (parafin-oleik asit-polietilen-plastik) belli ısılarda karıştırılır. Elde edilen çamurun içindeki hava vakumla alınır. Hazırlanan bu çamur bir helezon yardımıyla basınç altında kalıba enjekte edilerek istenen şekilde numune elde edilmiş olunur.

Ekstrüzyon pres yöntemi; boru, çubuk, profil gibi ürünlerin üretimi için tek yöntemdir. Her çeşit seramik kompozisyon veya karışım, uygun bağlayıcı sistemiyle şekillendirilebilmektedir. Boyut ve şekil açısından diğer yöntemlerle üretilmesi mümkün olmayan parçaların üretiminde uygulanan bir yöntemdir.

Asıltı döküm tekniği ile seramik malzeme yapımı genelde akışkan sulu kıvamda seramik çamuru kullanılarak yapılır. Burada çamur slip olarak adlandırır ve genellikle alçı kalıp kullanılarak döküm gerçekleştirilir. Çamurun içerdiği su alçı kalıbın cidarlarınca emilerek uzaklaştırılır ve kalıp çeperinde çamurdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan bir et kalınlığı oluşur. Oluşacak kalınlık zamana bağlıdır. Bu et kalınlığı istenilen miktara ulaştığında geri kalan sıvı çamur başka bir kaba nakledilerek kalıp içerisindeki malzeme kurumaya bırakılır. Döküm sonrası elde edilen yaş numunenin mukavemeti çok yüksek değildir.

Seramik şekillendirme yöntemlerinden hangisi kullanılırsa kullanılsın üretilmiş parçanın mukavemetini ve yoğunluğunu arttırmak için sinterleme işlemine tabi tutulması gerekir. Kullanım amacına yönelik olarak son basamak işlemi olan kutuplama gerçekleştirilir.

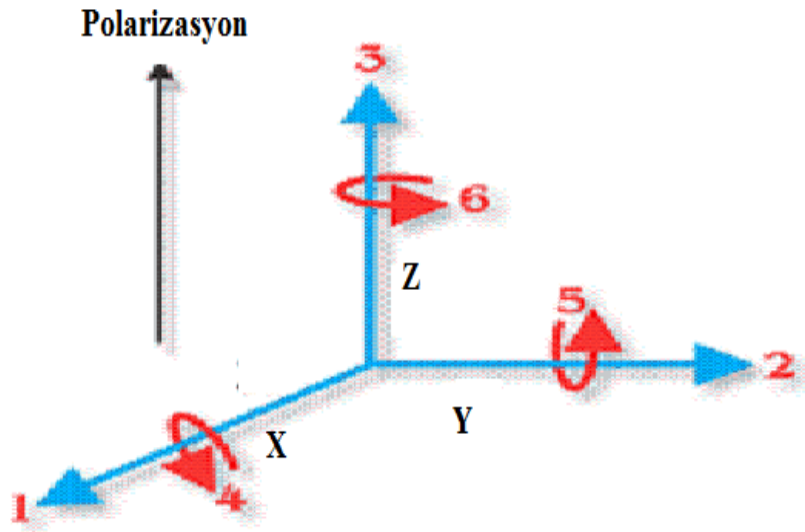
1.1.4 Kutuplama

Piezoelektrik seramiklerin aktif kullanımı ve sahip olduğu piezoelektrik özelliği sergileyebilmesi için kutuplanması gerekmektedir. Piezoelektrik malzemelerde alan etkisinde domainler polar eksen boyunca hizalanırlar. Piezoelektrik malzemelerin kutuplama işlemi genellikle 100°C ve üzerinde özellikle PZT için 150°C civarında $1\text{--}4\text{ MVm}^{-1}$ mertebesinde elektrik alan altında yağ ortamı içinde gerçekleştirilir. Sıcaklık, domainlerin hareketi için daha yüksek tutulabilir ancak 90° 'lik domainlerin yönlenmesi yine de belirli bir zaman alacaktır. Sıcaklığın yüksekliği malzemenin Curie sıcaklığı ve sızıntı akımlarının miktarıyla sınırlandırılmaktadır. Sızıntı akımlarının büyüklüğünün artması seramik malzemenin iç ısısında artışa neden olur ve bu artış malzemenin termal bozunmasıyla sonuçlanabilmektedir.

1 kV veya daha yüksek elektrik alan etkisinde kutuplama yapıldığı zaman; gerek uygulama yüzeyi gerekse de elektrot yüzeyleri son derece temiz olmak zorundadır. Aynı zamanda kutuplama işlemi yağ ortamında gerçekleştirilmelidir. Kutuplama esnasında kutuplanan yüzeyler veya elektrotlardaki en ufak safsızlık, elektrot yüzeylerinin işlem esnasında havayla teması, yüzey bozunmalarına neden olacaktır [Moulson ve ark., 2003].

1.1.5 Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri

Piezoelektrik malzemelerin karakterizasyonu yapılırken piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}), piezoelektrik voltaj katsayısı (g_{ij}), elektromekanik çiftlenme katsayısı (k_{ij}, k_t, k_p), dielektrik sabiti (K) ve elastik uyum ($s_{ij}^{D,E}$) bilinmelidir.



Şekil 1.6: Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü [American Piezo Com.].

1.1.5.1 Elastik Uyum

Elastik uyum piezoelektrik malzeme üzerine uygulanan birim gerilime karşın elde edilen gerinimi ifade eder. 11 ve 33 yönlerindeki elastik uyum; young elastik

modülünün tersidir. s_{ij}^D sabit dielektrik yer değiştirme altındaki uyum, s_{ij}^E ise sabit elektrik alan altındaki elastik uyumdur. (i) alt indisi gerinim yönünü, (j) alt indisi ise gerilme yönünü ifade eder. s_{11}^E kısa devre halindeki, s_{33}^D açık devre durumundaki elastik uyum katsayılarıdır.

$$s=1/\nu^2 \quad (1.1)$$

$$s_{33}^D=1/Y_{33}^D$$

$$s_{33}^E=1/Y_{33}^E$$

$$s_{11}^D=1/Y_{11}^D$$

$$s_{11}^E = 1 / Y_{11}^E$$

1.1.5.2 Piezoelektrik Yük Katsayısı

Piezoelektrik yük katsayısı d_{ij} birim mekanik gerilmeye karşı piezoelektrik malzeme içinde oluşan polarizasyonun veya birim alana denk gelen elektrik alan etkisinde malzemede meydana gelen gerinimin ifadesidir. Burada (i) alt indisi oluşan polarizasyon veya elektrik alan yönünü, (j) alt indisi ise uygulanan gerilim veya elde edilen gerinim yönünü temsil eder. Piezoelektrik malzemeler için d_{33}, d_{31}, d_{15} yük katsayıları önemlidir

$$d=k\sqrt{(s^E \epsilon^T)} \quad (1.2)$$

$$d_{31}=k_{31}\sqrt{(s_{11}^E \epsilon_{33}^T)}$$

$$d_{33}=k_{33}\sqrt{(s_{33}^E \epsilon_{33}^T)}$$

$$d_{15} = k_{15}\sqrt{(s_{55}^E \epsilon_{11}^T)}$$

1.1.5.2 Piezoelektrik Voltaj Katsayısı

Piezoelektrik voltaj sabiti g_{ij} , piezoelektrik malzeme üzerine birim alan başına uygulanan mekanik gerilme sonucu elde edilen elektrik alanı veya birim elektrik alan değişimi üzerine malzemede meydana gelen gerinimi ifade eder. (i) alt indisi

piezoelektrik malzemede oluşan elektrik alan yönünü ve (j) alt indisi uygulanan gerilim yönünü gösterir. g_{33}, g_{31}, g_{15} piezoelektrik voltaj sabitleridir.

$$g=d/\epsilon T \quad (1.3)$$

$$g_{31}=d_{31}/\epsilon_{33}^T$$

$$g_{33}=d_{33}/\epsilon_{33}^T$$

$$g_{15} = d_{15} / \epsilon_{11}^T$$

1.1.5.3 Elektromekaniksel Bağlaşma Katsayısı

Elektromekanik bağlaşma faktörü, k , piezoelektrik malzemeye uygulanan elektrik enerjisinin ne kadarının mekanik enerjiye veya uygulanan mekanik enerjinin ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürüldüğünün bir göstergesidir. Giren frekans düşük olduğu zaman tipik piezoelektrik seramik, giren enerjinin %30- 75'ni bir türden başka bir türe dönüştürür. Bu oran seramiğin kompozisyonuna ve uygulanan kuvvetin yönüne bağlıdır.

Yüksek k değeri genellikle etkili bir enerji dönüşümü için istenir fakat k değeri dielektrik kayıplar veya mekanik kayıplar için önemli değildir. Dönüşümün tam değeri dönüşüm oranını ifade eder, bu da piezoelektrik aygıt tarafından dönüştürülen enerjinin toplam uygulanan enerjiye oranlanmasıyla bulunur. Piezoelektrik seramiğin iyi dizayn edilmiş olduğu bir sistemde dönüşüm oranı % 90'ı aşar. İnce disk yapısındaki piezoelektrik seramiğin düzlemsel bağlaşma faktörü k_p 'dir.

Yüzeysel boyutu kalınlığıyla bağlantılı olan disk veya tabakasal malzemeler için kalınlık bağlaşma faktörü k_t 'dir. k_{33} 3 yönünde uygulanan elektrik alanla aynı yönde oluşan mekanik titreşimi ifade eder.

- k_{33} :3 yönündeki elektrik alanı ve 3 yönü boyunca uzunlamasına titreşim olmasını ifade eden faktördür. Uzunluğu > kalınlığının 10 katından büyük olan seramik çubuklarda görülür.

- k_t : 3 yönündeki elektrik alan ve 3 yönündeki titreşimi ifade eden faktördür. İnce disklerde ($k_t < k_{33}$) görülür.
- k_{31} : 3 yönündeki elektrik alanı ve 1 yönü boyunca uzunlamasına titreşim olmasını ifade eden faktördür. Seramik çubuklarda görülür.
- k_p : 3 yönündeki elektrik alanı ve 1 ve 2 yönündeki radyal titreşimleri ifade eden faktördür. İnce disklerde görülür.

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{ÇevrilenMekanikEnerji}}{\text{UygulananMekanikEnerji}} \quad (1.4)$$

veya

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{ÇevrilenElektrikselEnerji}}{\text{UygulananElektrikselEnerji}}$$

$$\text{Herhangi bir şekildeki seramik parça için } k_{eff}^2 = \left(\frac{f_n^2 - f_m^2}{f_n^2} \right) \text{ olur.} \quad (1.5)$$

1.1.5.4 Dielektrik Sabiti, Kapasitans

Seramikler iyi birer dielektrik malzemelerdir. Dielektrik malzemeler kendiliğinden elektriği iletemeyen, bünyesinde dipoller bulunduran veya elektrik alan etkisiyle dipol oluşumu sağlanan malzemelere denilmektedir.

Birbirine paralel konumlandırılmış iki iletken plaka üzerine bir elektrik potansiyel uygulandığında plakalar (+) ve (-) yükler ile yüklenir ve aralarında bir elektrik alan meydana gelir. Voltaj kaldırıldıktan sonrada plakalar yüklü kalacaktır. Plakaların sahip olduğu bu yük saklama kapasitesine kapasitans adı verilir. Uygulanan voltaj ile doğru orantılı değişim sergiler. Kapasitans malzemenin geometrisi ve dielektrik sabitiyle değişen bir büyüklüktür.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.6) \text{ ve plakasal cisimler için } C = \frac{\epsilon_0 \cdot K \cdot A}{d} \quad (1.7)$$

Malzemenin kutuplanma derecesini veya yük depolama kapasitesini dielektrik sabiti belirler. Kapasitörler için önemli bir parametredir. Malzemenin geçirgenliğinin boşluğun geçirgenliğine oranı ile elde edilir.[Richerson, 2006]

$$K = \frac{\epsilon^T}{\epsilon_0} \quad (1.8)$$

1.1.5.5 Dielektrik Kayıp

İdeal dielektrikler yük akışının oluşmasına izin vermez ancak yüklerin kutuplama işlemiyle yönlendirilmesine olanak sağlar. İnce plakasal kapasitörlerdeki gibi elektrot tabakaları arasına dielektrik malzemeler yerleştirilirse ve alterne edilmiş (sinüsel dalgalı) elektrik alan uygulanırsa akım voltaja, faz açısı $\pi/2$ olana kadar geçiş izni verecektir. Bu şartlar altında hiçbir yük dielektrik tarafından depolanamayacak ve kapasitörlerde sıfır kayıp gerçekleşecektir. Gerçekte ise malzemelerde genellikle bazı kayıplar olur. Akım ve voltaj arasındaki faz açısı tam $\pi/2$ değildir. Kayıp açısı δ olarak tanımlanır ve kayıp açısının miktarı $\tan \delta$ haline gelir. $\tan \delta$ kayıp tanjant olarak tahmin edilir ve K''/K' ifadesine eşittir (K' ilgili dielektrik sabiti ve K'' ilgili kayıp faktörü olarak adlandırılır.). Dielektrik kayıp ve dielektrik sabit çok kristalli malzemelerde yüksektir. Dielektrik kayıplar birçok mekanizmadan meydana gelir ve bunların en önemlileri;

- İyon göçü,
- İyon titreşimi ve deformasyon,
- Elektronik polarizasyon.

Çoğu seramik için çok önemli mekanizma ise iyon göçüdür. İyon göçü özellikle sıcaklık ve frekanstan etkilenmektedir. Kayıpların artması için iyon göçünün düşük frekansta ve yüksek sıcaklıkta olması gerekir.

1.1.5.6 Curie Sıcaklığı

Piezoelektrik seramik malzemeler belirli bir sıcaklık üzerinde bu özelliklerini kaybederek paraelektrik faza geçerler. Özelliklerini kaybettikleri bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. Baryum Titanat ve türevi seramikler için Curie sıcaklığı 100–120° C, PZT türevleri seramikler için 250–350° C aralığında değişim sergiler.

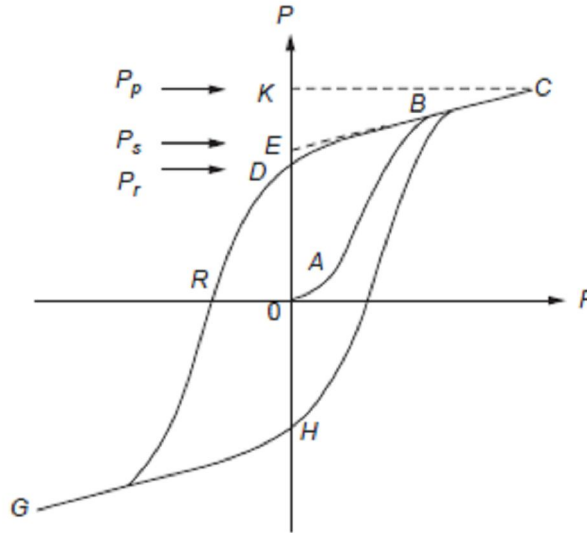
1.2 Ferroelektrik Özellik

Dielektirik katıların en ilginç özelliklerinden biri ferroelektriklikdir. Ferroelektrik özelliklere sahip tek kristal veya çok kristalli olan bu malzemeler yeniden yönlendirilebilir polarizasyona sahip malzemelerdir. Normal dielektrik malzemelere dışarıdan elektrik alan uygulandığı zaman oluşan polarizasyon değeri küçük olmakla birlikte dielektrik sabiti 100'den küçük, diğer fiziksel özellikleri üzerine olan etkiside küçük olmaktadır. Buna rağmen simetrik olmayan yapılara sahip birçok kristalde polarizasyon değeri büyük olmakla birlikte dielektrik sabiti 10^5 civarında gerçekleşmektedir.

Ferroelektriklik, geri döndürülebilir olan kendiliğinden polarizasyondur. Buradaki kendiliğinden denilmesinin amacı elektrik alan uygulanmasa dahi polarizasyon değerinin 0 olarak gerçekleşmemesidir. Uygulanan elektrik alanın yönüne zıt yönde kendiliğinden polarizasyon oluşması yeniden yönlendirilebilir olarak adlandırılmıştır. [Kao, 2004].

Ferroelektriklere ait elektrik alan altında sergilemiş oldukları polarizasyon eğrisi Şekil 1.7'de görülmektedir. Elektrik alan uygulanan bir ferroelektrik malzemeye uygulanmakta olan elektrik alanın değeri düşük olduğu zaman polarizasyon değerleri elektrik alanın artış miktarına bağlı olarak artış gösterir. Polarizasyon değerlerindeki artış elektrik alanda meydana gelen artışlara bağlı olmakla birlikte, bu artış yapı içerisindeki domainlerin yönlenmesine yetecek büyüklükte değildir (0A). Uygulanmakta olan elektrik alan değerinin daha da

arttırılmasıyla polarizasyon değerleri elektrik alanda meydana gelen artışlara bağlı olmaksızın artış göstermeye başlayacaktır. Polarizasyon değerlerinde meydana gelen doğrusal olmayan artış, mevcut domainlerin uygulanan elektrik alan doğrultusu boyunca yönlenmesinden kaynaklanmaktadır (AB). [Kao,2004].



Şekil 1. 7:Ferroelektrik histerisiz döngüsü [Kao,2004].

Elektrik alan değerlerinin daha da arttırılmasıyla birlikte bütün domainler uygulanan elektrik alan doğrultusu boyunca yönlenecek olup polarizasyon değeri doyum noktasına ulaşacaktır(BC). Eğer bundan sonra elektrik alan değeri 0 doğru azalma eğilimi gösterirse polarizasyon CBD yolunu takip ederek azalma eğilimi gösterecektir. CB arasında sergilenen doğrusal davranıştan polarizasyon eksenine doğru bir doğru çizildiğinde bu doğrunun polarizasyon eğrisinde kestiği nokta kendiliğinden polarizasyonu P_s , BD yolunun polarizasyon ekseninde kestiği nokta ise kalıcı polarizasyon P_r değerlerini verecektir.

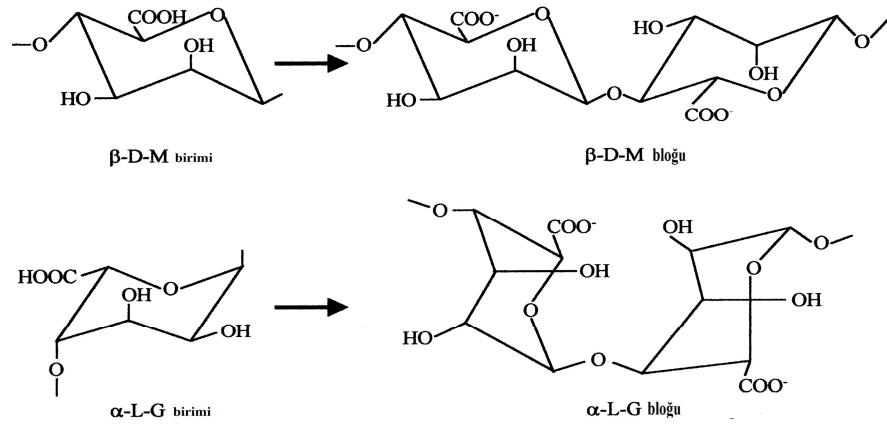
P_s den P_p noktaları arasında kalan polarizasyon değerleri elektrik alan ile oluşturulmuş olan dielektrik polarizasyon değerini vermektedir. Buradan da görüldüğü üzere P_r değeri P_s değerinden küçük olmakla birlikte, elektrik alanın azaltılmasıyla bazı domainler oluşacak gerinimlerden dolayı orijinal konumlarına dönerek, net polarizasyon üzerine herhangi bir katkıları olmayacaktır. [Kao, 2004].

1.3 Alginate Jelleşmesi Yöntemi

Sodyum alginate alginik asidin sodyum tuzu olarak zehirli olmayan polisakkarit şeklinde kahverengi kıyı algleridir. Alginate gıda ve eczacılıkta ilaç tamamlayıcı ve jelleşme ajanı olarak kullanılmaktadır [Pongjanyakul ve ark.,2000]. Sodyum alginate oda sıcaklığında su içerisinde çözünemilmekte olup çok değerlikli katyonlarla kimyasal tepkimeye girdikleri zaman üç boyutlu ağı yapı oluşturmaktadırlar.

Alginate kuru kalıplama, ekstrüzyon, asıltı döküm gibi seramiklere şekil verme süreçlerinde seramiklere şekil verilmesinde, işlenebilirlikte asıltının dengede kalmasında ve yaş ve kuru mukavemetin oluşmasında yardım etmektedirler. Ayrıca jel döküm,şerit döküm ve kalıpsız serbest katı şekillendirme şeklindeki seramiklerin üretim süreçlerinde de sodyum alginate kullanılmaktadır.Bu prosesin en önemli avantajı yaş numunenin işlenebilmesi için gerekli mukavemeti sağlamasıdır. -1-gluronik asit ve 3-D mannuronik asit olmak üzere iki tip asit içermekte olup bunlar eş polimerik bloklara alternatif olarak dizilmektedirler (Şekil 1.8) [Draget ve ark, 2005]. Dallanmamış alginate ailesinden oluşan 1,4 ve glomoun kopolimerleri çok çeşitli kompozisyonlarda bulunabilirler. Jelleşme üronik asidin Ca^{+2} gibi iki değerlikli katyonlarla çapraz bağ yapması sonucu oluşur.

Sodyum Alginate ve iki değerlikli iyonlar arasındaki çapraz bağlanmış film mekanik özellikler gibi bazı fiziksel özelliklerin hazırlanmasını ve gelişmesini sağlamıştır [Pongjanyakul ve ark.,2000]. Alginate tuzları kalsiyum iyonları ile temasa geçtikleri zaman ağ şeklinde bir forma girdikleri bilinmektedir. Bu jel formunun gücü mannuronik asit ve gluronik asidin birbirlerine oranına ve dizilimlerine bağlıdır [Almedia ve ark.,2004]



Şekil 1. 8: Sodyum Alginate Polimerin Yapısı [Santacruz ve ark.,2002].

1.3.1 Alginate Jelleşme Prensibi

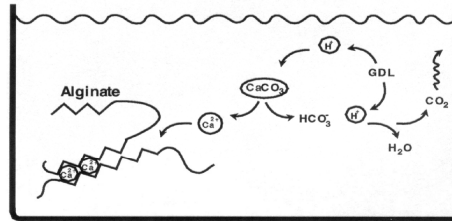
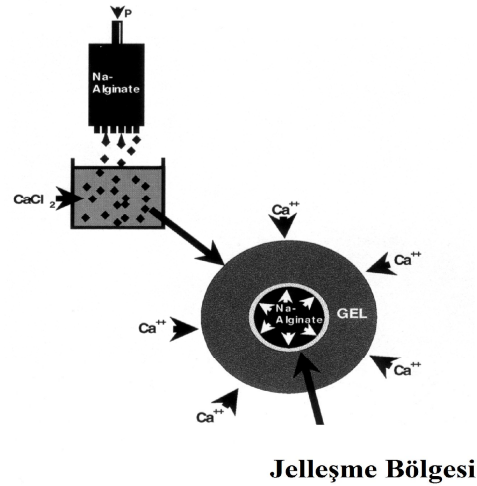
Alginetler blok kopolimer olmalarından dolayı fiziksel özellikleri blokların dizilimi boyunca güçlü olup bu tekniğin gelişmesiyle en etkin sayıda dizilmiş bloğun olduğu görülmüştür. Alginate çözeltisindeki herhangi bir iyonik değişimin sonucu olarak polimer zincirinde uzama ve viskozite değerlerinin değişmesinde etkin rol oynamaktadır.

Alginate jelleşmesinin özelliklerinin temeli özel iyon seçici karakteristiğe dayanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu alginetin denge diyagramlarında görüldüğü üzere toprak alkali metallerle seçici bağlanma gerçekleştirildiği görülmektedir. Ca^{+2} ile yapılan bağ, Mg^{+2} ile yapılan bağa göre daha kuvvetli olup yapılan bu seçici bağın zincir içerisinde yer alan α -L-guluronat miktarının artmasına bağlı olarak arttığı görülür. Çok değerlikli katyonların bağlanma reaksiyonları çok hızlı ve geri dönüşümsüz reaksiyonlardır. Bu iki bileşenin direkt olarak karışması nadiren homojen jelleşme oluşmasını sağlar. Çapraz bağlanmış iyonların kontrollü oluşumu alginate jelleşmesinin hazırlanmasındaki iki ana metotla mümkündür. Bunlar difüzyon metodu ve içsel jelleşme metodudur. [Draget ve ark.,2005]

Difüzyon metodu çapraz bağlanmış iyonların Ca^{+2} alginate solüsyonundaki geniş dış bölgelere difüzyonu ile mümkündür. Difüzyon oluşumu hızlı jelleşme

kinetiği ve her bir dönüşüm hareketi alginate solüsyonundaki jel tanelerinin kullanılmaları sonucu oluşur. İçsel jelleşme metodunun difüzyon metodundan farkı yönü ise Ca^{+2} iyonlarının kalsiyum kaynağından kontrollü bir şekilde serbest bırakılması sonucu alginate solüsyonuna doğru hareket etmeleri sonucu oluşmasıdır. Bu kontrollü salınım ya pH değerinin değişmesi veya kalsiyum tuz kaynağındaki sınırlı çözünürlüğü ile veya şelat ajanlarla sağlanır (Şekil1.9). Kalsiyum iyonları alginate çözeltisindeki kovalent çapraz bağları tarafından dönüştürüldüğü zaman oluşan tek değerlikli katyonları içeren jelin düşük iyonik mukavemete sahip olduğu sulu veya tuzlu çözeltisi kendi ağırlığının yüzlerce katına kadar ters iyonları taşıyabilir [Draget ve ark.,2005].

DİFÜZYON JELLEŞMESİ

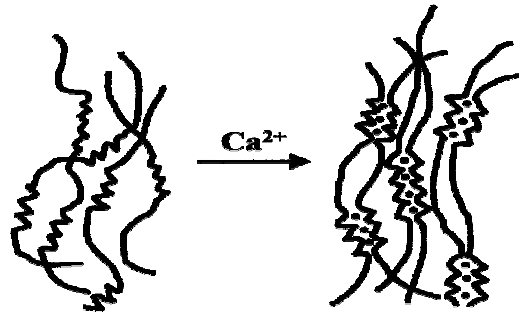


İÇSEL JELLEŞME

Şekil 1. 9: Difüzyon jelleşmesi ile İçsel Jelleşme arasındaki farklılığın gösterimi
[Draget ve ark.,2005].

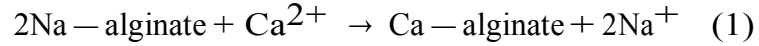
Alkali metallerin alginate tuzları çok değerlikli iyon içermezken sıcak veya soğuk suda çözünebilir. Alginate çözeltisi viskoz ve oda sıcaklığında jel halinde bulunup genellikle Ca^{+2} şeklindedir. Alginate asıltıya iki yöntem halinde ilave edilebilmektedir. İlki bilyalı değirmende katı haldeki toz çözeltiye ilave olarak mekanik karıştırma yöntemiyle. İkincisi ise asıltının homojen yapısını bozmaması göz önüne alınarak ağırlıkça % 2 olacak şekilde suda çözünerek ilave edilebilir. Oluşan bu çözeltiye Amonyum Sitrat çözeltideki taneciklerin dağıtıcılarla ve serbest haldeki katyonlarla çözelti içerisinde diziliminin sağlanması ve jelleşme için ön adım oluşturması amacıyla ilave edilmektedir. Kalsiyum Klorür de ki Ca^{+2} iyonları çapraz bağlanmış polimerlere hücum ederek birkaç saniye içerisinde jelleşmenin gerçekleşmesini sağlar. Yapı içerisindeki esnekliği sağlamak ve işlenebilirliği arttırmak için plastikleştirici ilave edilir. Ayrıca mekanik karıştırma sırasında homojen bir yapı oluşumunu engellemeye neden olabilecek kabarcıkların oluşmalarını engellemek için köpük giderici katılır [Santacruz ve ark., 2002].

Alginateinin çapraz bağ yapma mekanizması “egg box” olarak adlandırılmış olup bu model kalsiyum iyonlarının poligulrional şeritlerle ortak bağ yapımını içerir. Bu süreçte çözülmüş olanlar kimyasallar ve şelatlar sodyum alginate çözeltisine aynı anda ilave edilir. Sodyum alginate ve kalsiyum iyonları arasındaki jelleşmenin döküm öncesi oluşmasını engeller. Sodyum Alginate ile üç boyutlu ağ yapısını ortaya çıkarırlar. Asıltı içerisindeki seramik tozlarda oluşan bu üç boyutlu ağa tutunurlar [Xie ve ark.,2003]

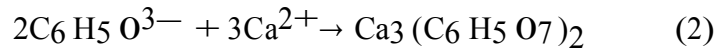


Şekil 1.10: Ca^{+2} iyonları ile şelatlaşan alginate jelde “yumurta kutusu” yapısı
[Santacruz ve ark., 2002].

Kalsiyum tuzu sodyum alginate çözeltisine eklendiği zaman kalsiyum iyonları ve sodyum alginate arasındaki reaksiyon çok hızlı gerçekleşecektir. Döküm sırasında jelleşme hızının yüksek olmasından dolayı jelleşme gerçekleşecek bunun sonucunda değişik çapraz bağ yoğunluğu ve homojen oluşan bir jel ortaya çıkacaktır [Xie ve ark.,2003].



Burada kimyasal reaksiyon hızını nasıl kontrol edeceğimiz önem kazanmaktadır. Bu yüzden kalsiyum tuzunun kompleks şelatı olan şelatlaştırıcı kullanılmaktadır. Bunun sonucu kompleks şelatları kalsiyum iyonları şelatlaşarak alginate içerisine homojen bir şekilde dağılması sonucu jelleşmeye izin vermeyecektir. Dökümden önce hegzadenoik asit çözeltiye eklenecek ve kalsiyum iyonları şelat kompleksten dışarı doğru salınacaktır. Burada asidin yavaşça salınması yavaş bir şekilde jelleşen homojen bir yapı oluşmasına sebep olacaktır. Şelat ve hegzadenoik asit kalsiyum iyonlarının jelleşmesi için gerekli olan zamanı yavaşlatmada etkili olmaktadır. [Xie ve ark.,2003]



Yaş yapının mukavemeti kalsiyum iyonları ve sodyum alginate arasındaki çapraz bağ ile alakalıdır. İki değerlikli metal tuzlar sodyum alginate çözeltisine ilave edildiği zaman sodyum katyonları iki değerlikli katyonlarla yer değiştirecek daha sonra çözeltinin viskozitesi artacak, geri döndürülemez bir jelleşme gerçekleşecek yeteri kadar iki değerlikli metalik katyon kalsiyum ile yer değiştirene kadar bu işlem devam edecektir. [Jia ve ark.,2002].

1.4 Piezo Kompozitler

1.4.1 Bağlanabilirlik

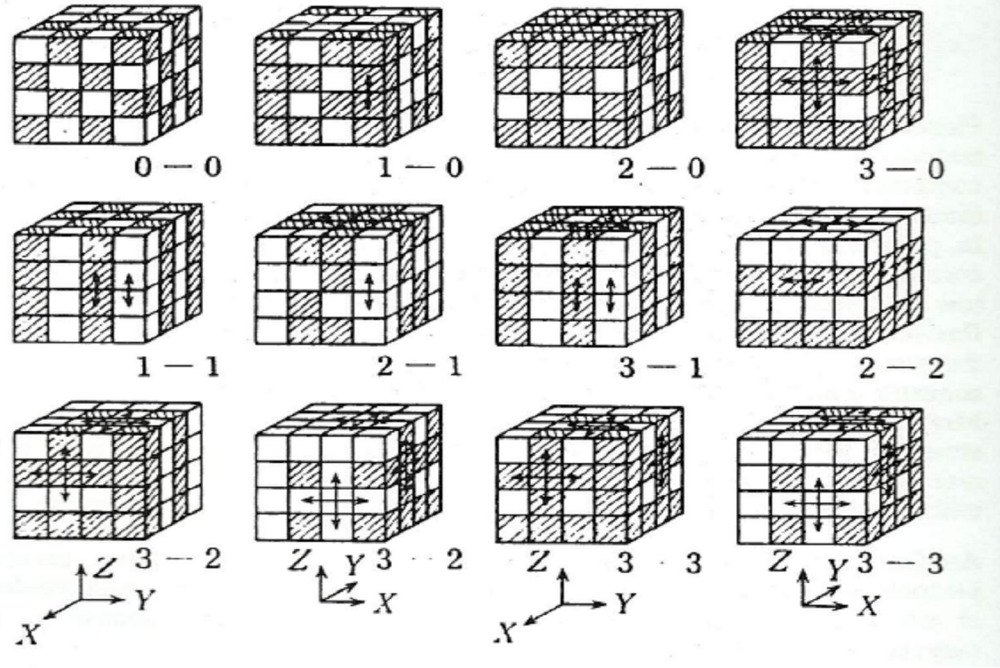
Newnham ve arkadaşları bağlanabilirlik kavramını bizimle tanıştırdığında çok çeşitli PZT polimer kompozit yapısını ifade ettiği anlaşılyordu. İki fazlı kompozit yapılar göz önüne alındığında her bir fazın bağlanabilirliği tespit edilmişti. Örneğin bir faz X,Y ve Z yönleriyle ilişki içindeyse bu 3 olarak, eğer bir faz sadece Z yönüyle etkileşim halinde ise bu 1 olarak adlandırılmaktaydı. M ve n gibi bir sistematige bağlı kalınarak açıklanabilen iki fazlı kompozitler de m ifadesi kompozitte ki aktif fazı (PZT) temsil ederken, n de aktif olmayan fazı (Polimer Fazı) ifade etmektedir.

Piezoelektrik seramik ve polimerlerden oluşan piezo kompozitler mükemmel özelliklerin oluşmasını vaat eden malzemelerdir. 0-0,0-1,0-2,0-3,1-1,1-2,1-3,2-2,2-3 ve 3-3 olmak üzere on adet piezokompozit yapısı mevcuttur. Bunlar arasında PZT çubuk veya polimer matris olarak adlandırılan 1-3 piezokompozitler en çok kullanılan kompozit çeşitidir. Bu kompozitin avantajı yüksek bağlaşma faktörü, düşük akustik empedans, su veya insan dokusu ile mükemmel uygunluk, mekanik esneklik, düşük mekanik kalite faktöründeki bant aralıklarıyla kombine edilmesi ve kesintisiz olan seramik silindirlerin dizilerek elektrotlarla kolayca bütünleştirilebilmesidir [Uchino, 2001].

1-3 fiber kompozitler standart dice and fill (dilimle ve doldur) fiberlere maliyet açısından alternatif olmuşlardır. Aktif PZT fiberlerin rastgele dağılması kalınlık değerlerinin çeşitlenmesini sağlayarak rezonans frekanslarının çeşitlenmesini sağlar. [Smartmaterials.com].Bu açıdan, çalışılmak istenen rezonans frekans değerlerine uygun numuneler elde edilmesinde kolaylık sağlar. 1-3 piezo kompozitler;

- Ultrasonik eyleyici olarak
- Sonar ve hidrofon olarak
- Tahribatsız muayene ekipmanlarında

- Hava ultrosonunda
- Medikal görüntü sistemlerinde
- Geniş Bant Ultrosonik alıcılarda
- Basınç sensörlerinde kullanılır.



Şekil 1.11: İki fazlı kompozitlerin bağlanabilirlikle olan ilişkisi [Uchino, 2001].

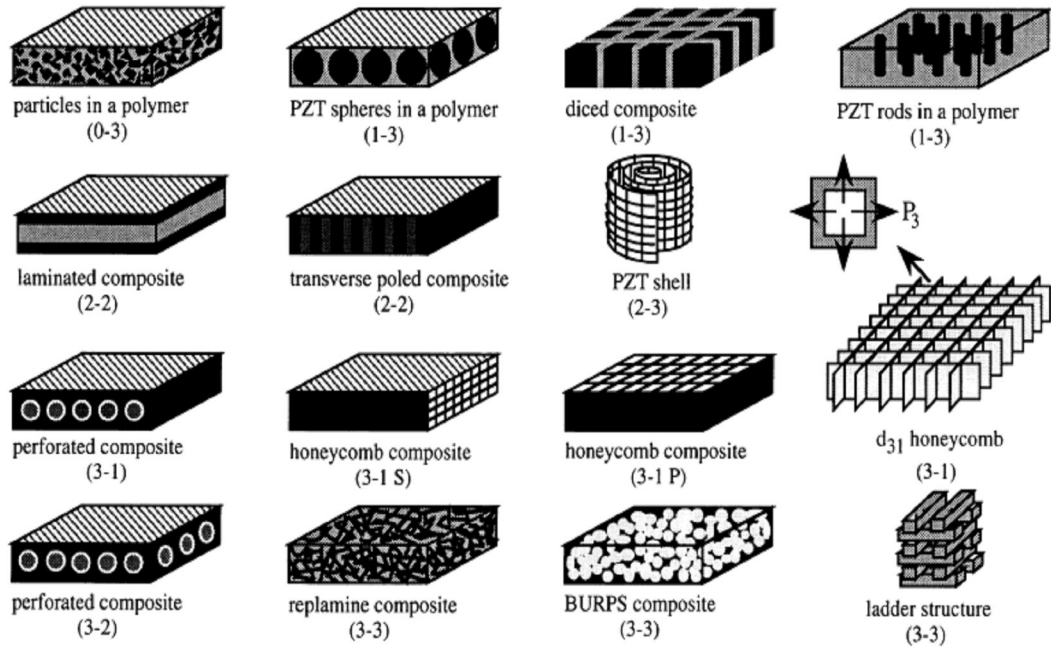
1.4.2 Piezo Kompozitlerin Gelişim Süreci

1-3 piezokompozitler ilk olarak 1977 yılında A.B.D Donanması Ofisi tarafından desteklenmiş olan projeye Pensilvanya State University Malzeme Araştırma Laboratuarında gerçekleştirilmiştir. [Kim, 2002]. Yaygın olan 1-3 kompozit türlerini çoğu Klicker tarafından geliştirilmiş olup ekstrüzyon yöntemiyle elde edilmiş olan fiberlerin sinterlendikten sonra polimer yapı içerisine monte edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

1-3 kompozitlerin basit yöntemlerle gerçekleştirilmesi Savakus ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup sinterlenmiş fiberlerin bölünmesi sonucu dama tahtası gibi bir kalıp içerisine belirlenmiş olan yerlere yerleştirilmiş ve kalan

boşluklarda polimer ile doldurularak kompozit elde edilmiştir. [Safari,1994].1-3 Pizeo kompozitleri katı seramik bloklarının kesilmesi ve bunların bir bünyede buluşturulmuş olup biyomedikal uygulamalar için düşük ve yüksek frekanslarda çalışması amacıyla yapılmıştır. Biyomedikal uygulamalar için yapılan bu malzemelerin ticarileşmesi 1980 yıllarının başlarını bulmaktadır.90'lı yılların başında MSI seramik enjeksiyon yöntemiyle seramik ve bağlayıcı kullanarak 1-3 kompozit üretimini gerçekleştirmiştir [Kim ,2002].

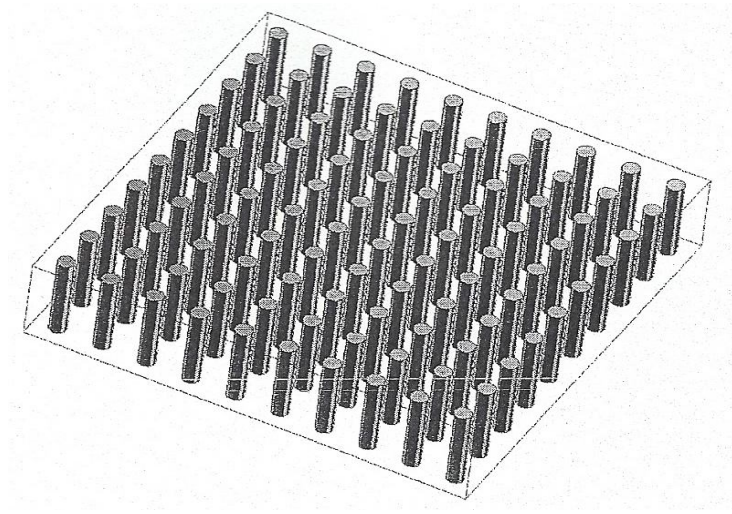
Yapısal uygulamaların ilerlemesini takiben piezoelektrik aletlerin elektriksel performansını mekanik ve akustik özelliklerinin gelişmesiyle eyleyici uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Fonksiyonel kompozit eyleyici sensörler, eyleyici uygulamalar için kullanılmış olup seramik ve polimerden oluşmaktadır. Piezoelektrik seramiklerin doğasında kırılkanlık olup bu dezavantaj polimer yapı ile bir dezavantajdan çıkıp yapının el verdiği şekilde eyleyici ve algılayıcı işlemine devam edebilir [Jin ve ark.,2006].



Şekil 1.2: Piezoelektrik Seramik-Polimer kompozitlerin içermiş olduğu fazların bağlanabilirliği [Tressler ve ark., 1997].

1.4.3 1-3 PiezoKompozitler

Üzerinde en çok çalışılan ve kullanılan iki faz içeren 1-3 tipi piezoelektrik olup yapı içerisinde yer alan piezoelektrik silindirler kutuplama yönüne paralel olarak yerleştirilmiş olup bunlarda polimerlerle çevrelenmişlerdir. Piezoelektrik 1-3 kompozitler yüksek elektromekanik bağlaşma katsayısı düşük akustik empedans ve göreceli geçirgenlik gibi avantajlar sağlamaktadırlar.



Şekil 1. 13: 1-3 piezokompozit malzemelerin taslağı [Schonecker ,2008]

Ferroelektrik seramikler ve tek kristaller piezo kompozitlerin bir bileşeni olarak kullanılmakta olup kompozitin özelliklerini etkilemektedir. Kompozitin her bir fiziksel özelliği özel formüller kullanılarak veya averaj prosedürleri kullanılarak bulunabilir. Fiziksel özellikler deneysel çalışmalar ve karakterizasyon sonucu bulunmuştur. Kompozit içerisindeki bileşenlerin hacimsel oranları özellikleri mikro yapıları ve bağlanabilirlikleri özelliklerin ortalamalarını belirlemektedirler. Birçok teorik ve deneysel çalışmaların sonucu göstermektedir ki piezo kompozitlerin yaklaşımlarını etkileyen üç yaklaşım vardır [Uchino, 2001].

- Eklentinin özelliklerinin etkisi. (Sum Properties)
- Özelliklerin karışım üzerine olan etkisi. (Combination Properties)

- Üretilen yapının özelliklerinin etkisi

1.4.3.1 Eklentinin Özelliklerinin Etkisi (Sum Properties)

İki bileşenli piezo kompozitlerin etkili özelliği Y^* olsun ve şartlar

$Y^{(1)} < Y^* < Y^{(2)}$ nth bileşenin analog özellikleri olacak şekild, $n=1$ ve $n=2$ olsun. Y^* monotonlu bağıllık mevcut olduğu zaman eklentinin özellikleri sistemin davranışını belirlemektedir. Hacimsel oran burada m olarak ifade edilmektedir. Bu etkili özelliklerin hacim oranıyla olan ilişkisinin en basit örneği olmakta olup

$Y^*(m) = Y^{(1)} m + Y^{(2)} (1-m) + \Delta Y$, $\Delta Y; Y^{(2)}$ ve m ve $Y^*(m)$ ifadesinden türetilmiş olup lineer bir ilişki içerisindedir. [Uchino K.,2001][Topolov V.Y.ve ark.,2008]

Faz 1 : $X \rightarrow Y_1$

$X \rightarrow Y^*$

Faz 2 : $X \rightarrow Y_2$

1.4.3.2 Birleşme Etkisi

Bu durumda bileşenlerin özellikleri $Y^{(n)}$ ve $Z^{(n)}$ olup, efektif özellikleri $Y^*(m)$ ve $Z^*(m)$ olmakta olup monotonik ilişkilidir. $\Phi(m)$ ifadesi $Y^{(n)}$ ve $Z^{(n)}$ olarak ve n th bileşenin karakteristik özellikleri olarak tanımlanabilir. $Y^*(m)$ ve $Z^*(m)$ monoton karakterleri etkili özelliklerin monotonik hacimsel oranını ifade edemez. Bu durumda monotonik olmayan $\Phi^*(m)$ ilişkisi ortaya çıkar. Bu durumda $\Phi^*(m)$ ifadesinin birleşme özellikleri hacim oranına bağlıdır fakat $\Phi^*(m)$ ifadesinin yapılışı $Y^*(m)$ ve $Z^*(m)$ eğrilerinden farklı olarak çizilir. Üç özelliğin (dielektrik, piezoelektrik ve elastik) birleşiminin etkisi 1-3 seramik/polimer kompozitlerin elektromekanik bağlaşma faktörünün hacim oranıyla ilgilidir [Uchino, 2000][Topolov ve ark.,2008]

Faz 1 : $\rightarrow Y_1/Z_1$

$X \rightarrow (Y/Z)^*$

Faz 2 : $\rightarrow Y_2/Z_2$

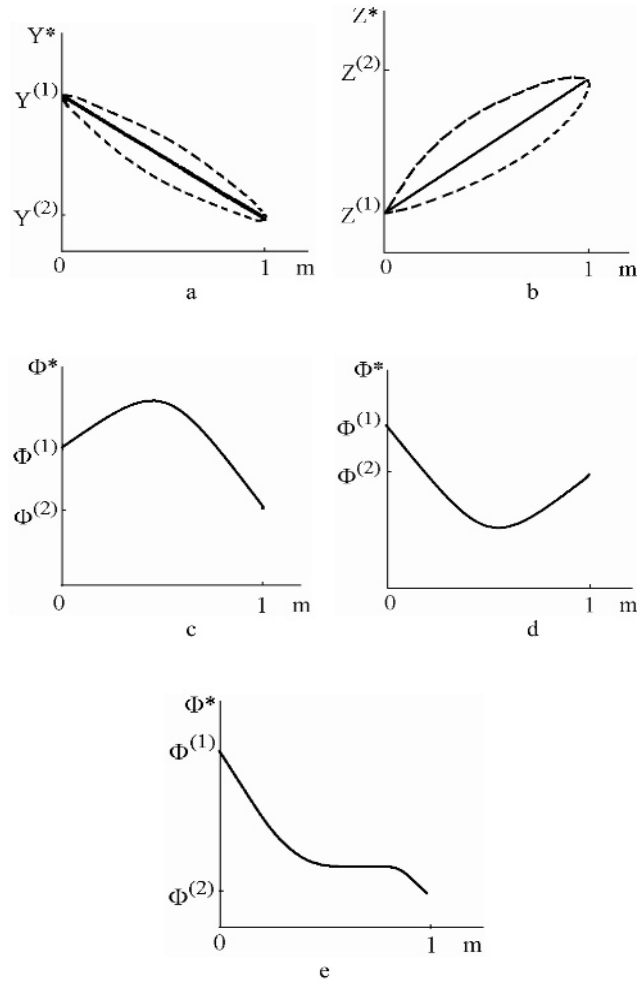
1.4.3.3 Ürün etkisi

Faz 1 in girdisi X ve çıkan özelliği Y, faz 2 nin girdisi Y ve çıktısı Z olduğu zaman bir kompozitin çıktısı Z ve girdisi X olmasını bekleriz. Kompozit yapıdan elde edilen bu yeni fonksiyona ürün etkisi adı verilir.

Faz 1: $X \rightarrow Y$

Faz 2: $Y \rightarrow Z$

$X \rightarrow Z$ Yeni Fonksiyon



Şekil 1.4: a ve b eklentinin etkisini, c-d-e farklı fazlardan meydana gelen kompozit özelliğini göstermektedir. [Topolov ve ark.,2008]

1.5 Hidrostatik Duyarlılık

Malzemelerin temel hidrostatik piezoelektrik karakteristikleri hidrostatik piezoelektrik yük katsayısı d_h ve hidrostatik piezoelektrik voltaj katsayısı $g_h = d_h / \epsilon_{33}$ olup ϵ_{33} malzemenin dielektrik geçirgenliğidir. Hidrostatik piezoelektrik etkinin doğası ve bunun büyüklüğünü etkileyen faktörün tespiti PZT piezoelement göz önüne alındığında basitçe kübik şeklindeki yapı için küpün merkez pozisyonunda yerleşmiş bulunan dikdörtgen koordinatlarının ve küpün yüzeyine dikey olarak yerleşmiş dikdörtgen köşelerinin koordinatı olarak alınabilir. Kesinlikle piezoelementin kutuplama yönünü piezoelementin Z eksenini olarak düşünülebilir ve elementin elektrotlarını bu eksene dikey olarak konumlandırabiliriz. Elastik gerinim burada piezoelementin yüklerinin yer değiştirmesine sebebiyet verecektir. Z ekseninden uygulanan eş olmayan basınç ile birlikte X ve Y eksenleri boyunca uzama görülecektir. Uygulanan gerilim malzemenin poisson oranına bağlıdır. Gerinim yükleri elektrotlar üzerinden üretilir ve bu oluşan yükün değeri d_{33} ile tespit edilir [Lupeiko ve ark.,2004].

X ve Y eksenleri boyunca uygulanan piezoelement basınç farklı gerinim dağılımına yol açacaktır. Mesela X ekseninde basınç uygulanması sonucu Z ekseninde genişlemeye yol açacaktır. Gerinim sonucu oluşan yükler elementin elektrotları üzerinde bulunur ancak bunlar Z ekseninde basınç uygulanması sonucu ortaya çıkan yüklerden farklı olacaktır. Bu yüklere malzemenin ters piezoelektrik yük katsayısı d_{31} adı verilir [Lupeiko ve ark.,2004].

Akustik hidrostatik veya bazı diğer sinyalleri oluşturan homojen basınç gerinim dağılımına sebep olmaktadır. Şöyle ki X ve Y eksenlerine basınç uygulayan piezoelement basıncı Z eksenindeki basıncı yok edecektir. Çünkü d_{13} ve d_{31} piezoelektrik yük katsayıları birbirinin tersi olmaktadır ve hidrostatik piezoelektrik yük katsayısı

$$d_h = d_{33} + 2 d_{31} \text{ şeklinde olmaktadır. (1.9)}$$

Hidrostatik piezoelektrik büyüklüğü elektromekanik bağlaşma katsayısı K_h ile tespit edilir ve K_h ‘ın karekökü ile ürünün hidrostatik piezoelektrik yük katsayısı ve hidrostatik piezoelektrik voltaj katsayısı ile orantılıdır. Aynı zamanda bu sonuç piezoelektrik eyleyici karakteristiği ile ilintilidir.

Eyleyiciler açık devrede hidrostatik piezoelektrik duyarlılığı $C(F)$ kapasitansı ve $V(m^3)$ hacmidir. Bu durum ürünler için hidrostatik duyarlılığı ifade eden mükemmellik katsayısıdır (figure of merit).

$$d_h g_h = \gamma^2 C / V \quad (1.10)$$

$d_h g_h$ ifadesindeki g_h farklı piezoelektrik malzemeler için verimliliğin karşılaştırılması için kullanılır.

Eşitlik (1.9) ve (1.10) dan da anlaşılacağı üzere malzemenin üzerine hidrostatik piezoelektrik performansı d_{33} ve d_{31} arasındaki farkın maksimum değere ulaştırılması sonucu geliştirilebilir [Lupeiko ve ark.,2004].

d_h değeri şu şekilde arttırılabilir;

- d_{33} arttırılır ve d_{31} değiştirilmezse
- d_{31} azaltılıp d_{33} ‘de bir değişim olmazsa
- d_{33} ün azaltılıp ve d_{31} in arttırılması ile d_h değeri artar.

Bilindiği üzere d_{33} ve d_{31} değerleri birbirinden bağımsızdır ve bunları izleyen ifadelerde PZT ve bazı diğer malzemeler için piezoelektrik katsayı arasındaki ilişki

$$d_{33} / d_{31} \sim 1/\sigma^D \sim 2,5 \quad (1.11)$$

(1.9)ve (1.11) eşitliklerinde görüleceği üzere hidrostatik piezoelektrik yük katsayısı bazı malzemeler için d_{33} değerinden küçük olup PZT esaslı tek eksen olarak dizayn edilen dönüştürücülere göre daha az duyarlıdır. Düşük piezoelektrik performans

gösteren malzemeler yüksek hidrostatik duyarlılığa sahiptirler. Yüksek performanslı piezoelektrik seramiklerin $-d_{33}/d_{31}$ değerleri 2.2-2.6 arasında değişmektedir. Yüksek hidrostatik duyarlılığa sahip piezoelektrik malzeme üretmek için en iyi çalışmalar d_{33} yük katsayısını azaltmak olup bu malzemenin poisson oranını azaltmak ile mümkündür.

Bu d_{31} katsayısını azaltacak bir yolda PZT içerisine polimer veya gaz gibi ikincil bir bileşen konulursa bu sağlanabilir. Örneğin piezo kompozitlerde ikincil bileşen ve piezoseramik farklı elastik özelliklere sahiptir. Bunun başlıca örnekleri PZT çubukları polimer matris yapı içerisine yerleştirmektir. Yüksek hidrostatik piezoelektrik duyarlılık boşluklu bir yapı içeren yapılarda sağlanır. Ana yüksek boşluklu malzemeler düşük mekanik mukavemete sahiptir. Ama en iyi sonuçlar piezoelektrik bileşen içermeyen düşük poisson oranına sahip yapılarla elde edilmektedir [Lupeiko ve ark.,2004].

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Piezoelektrik dönüştürücü cihazlarda seramik parçanın boyutları, şekli ve malzemesi dönüştürücü performansını belirleyen temel etmenlerdir. Malzemenin elastik sabitlerine, şekline ve boyutlarına bağlı olarak frekans sabiti ve rezonans frekans değerleri değişmektedir [Seippe,1983].

Çoğu zaman PZT seramikleri disk, halka ve tabaka gibi basit şekillerde kuru kalıp presleme ve şerit döküm yöntemleriyle elde edilirler. Buna rağmen hacimsel PZT düşük hidrostatik duyarlılığa sahip ve yüksek akustik dirence sahiptir. Bu sorun piezoelektrik seramik-polimer kompoziti kullanılarak veya küre kubbe gibi boşluklu yapıya sahip seramik şekillerinin kullanılmasıyla giderilebilir [Tressler, 1998; Alkoy, 1997]. Yukarıda bahsedilen seramik-polimer kompozit yerine neden tek faz polimer faz içeren PVDF gibi bir yapının kullanımının tercih edilmediğini açıklamak gerekirse PVDF'in avantajları olarak düşük yoğunluğa ve yüksek voltaj değerlerinde düşük dielektrik geçirgenliğe sahip olmasını gösterebiliriz. Ancak, PVDF kullanımını zor kılan birçok dezavantaja da sahiptir. PVDF'i kutuplamak için yüksek elektrik alana ihtiyaç duyulmaktadır ve sahip olduğu d_{33} ve d_h değerleri düşüktür [Safari, 1994] [Kao ,2004].

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen yaklaşımlardan yola çıkarak seramiklerin fiber formunda şekillendirilmesinde kullanılan ve Doç Dr. Sedat Alkoy tarafından geliştirilmiş özgün bir fiber çekme yöntemi olan sodyum alginate jelleşmesi yöntemi kullanılarak elde edilen fiberlerden, farklı oranlarda aktif faz içeren 1-3 piezokompozitler hazırlanmış, elde edilen bu yapıların elektriksel karakterizasyonu yapılarak ferroelektrik davranışın gerçekleşip gerçekleşmediği, sodyum alginate jelleşmesinin elektriksel özellikler üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda Nb^{+5} katkılı yumuşak piezoelektrik özelliği gösteren PZT- 5A (Sunny Tech,Tayvan) ticari piezoelektrik seramik tozu kullanılmıştır. Kalsiyum klorür içerisinde Na ve Ca iyonları arasında iyon değişimine bağlı olarak gerçekleşecek jelleşme reaksiyon u sonucu üç boyutlu ağ yapısının oluşması için Alginic asit sodyum tuzu (Sigma–Aldrich) kullanılmıştır. Seramik asıltı hazırlanması sırasında tozların asıltı içerisinde düzgün bir şekilde dağılarak askıya alınabilmesi için Ammonium Polyacrylate esaslı ticari bir dağıtıcı (Duramax 3500, Rohm & Haas, ABD) ilave edilmiştir. Asıltının mekanik karıştırılması sırasında oluşan ve fiber çekim işlemi sırasında sürekli fiber elde edilmesini engelleyen hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla köpük giderici (Surfynol 104E, Air Products and Chemicals, Inc., ABD) eklenmiştir. Fiber çekilme işleminden sonra elde edilen, seramik fiberlere elastikiyet özelliği kazandırmak amacıyla ticari plastikleştirici Gliserol (Merck,Almanya) eklenmiştir. Fiber çekme işleminden önce asıltının jelleşme hızını kontrol altında tutmak için şelat yapıcı Tri-Amonyum Sitrat (Analar BDH Chemicals Ltd., İngiltere) eklenmiştir. Seramik asıltının fiber çekme nozülünden çıktıktan sonra üç boyutlu ağı yapıyı oluşturarak jelleşmesi için gerekli olan jelleştirme çözeltisi kalsiyum klorür dihidrür (Merck KGaA, Almanya) tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Na alginate jelleşmesi gerçekleştirilerek hazırlanacak olan fiberlerin oluşturulması aşamasında kullanılacak kimyasalların ve izlenecek yolların belirlenmesi aşamasında literatürde mevcut olan çalışmalardan (Alkoy S. ve ark.,2007) yola çıkılarak çalışmalara yön verilmiştir.

3.1 Öncü Çözeltini Hazırlanması

Öncü Çözeltinin Hazırlanması aşamasında 1.25 gr orta viskoziteli (%2'lik çözeltide 3500 cP) Alginic asit sodyum tuzu (Sigma–Aldrich) 70°C sıcaklıktaki 48.35 gr saf su içerisinde tümüyle çözününceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu hazırlanan alginate çözeltisine seramik tozların asıltı içerisinde düzgün olarak dağılmaları amacıyla 0.74 gr ammonium polyacrylate esaslı

dağıtıcı eklenmiştir. Bu işlemten sonra fiber çekme makinesinde sürekli fiber çekmek için yapılmakta olan uygulamada fiber boyutuna etki edecek olan, asıltının mekanik karıştırma esnasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek amacıyla öncü çözeltiye 0.03 gr ticari köpük önleyici eklenmiştir.

Tablo 3. 1:Seramik asıltıyı oluşturan bileşenlerin ağırlıkça oranları.

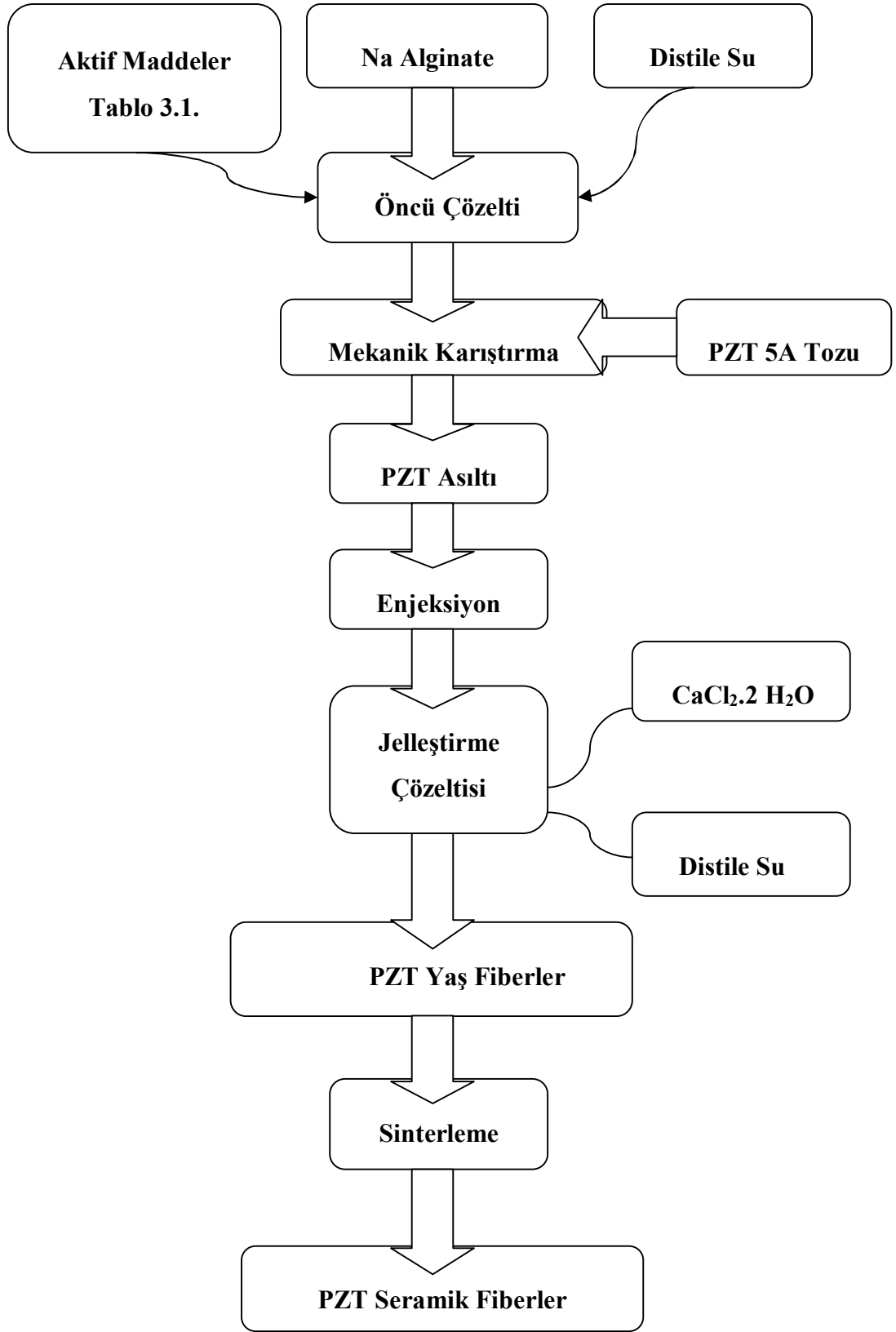
Bileşen	Asıltıdaki Görevi	Ağırlıkça Yüzde (%Ağ.)
PZT-5A	Ana seramik toz bileşen	48,99
Saf Su	Sıvı ortam	48,36
Alginate	Jelleşme sağlayan taşıyıcı polimer	1,25
Triammonium Citrate	Şelatlaştırıcı	0,74
Davran 821A	Dağıtıcı	0,63
Surfynol 104E	Köpük Giderici	0,03
Gliserol	Plastikleştirici	0,89
TOPLAM		100

Fiber çekilmesi sonrası yaş fiberlerin elastik bir yapıya sahip olması için öncü çözeltiye 0.89 gr ticari plastikleştirici gliserin eklenmiştir. Gerek fiber çekme işleminden önce ve gerekse fiber çekilecek olan makineye ait kapsül içerisinde bulunan asıltının jelleşmesini engellemek amacıyla öncü çözeltiye 0.63 gr şelat yapıcı Tri-Amonyum Sitrata eklenmiştir. Seramik asıltıyı oluşturan bileşenlerin miktarları Tablo 3.1’de verilmiştir.

3.2 Seramik Asıltının hazırlanması

Asıltının Hazırlanması aşamasında tozların daha önce hazırlanmış olan öncü çözelti ile homojen şekilde karışmasını sağlamak amacıyla seramik tozları ve öncü çözelti, 125 ml hacimli polietilen esaslı değirmen kabının içerisine, 3 mm çapında 100 gr ağırlığında zirkonya bilye ile konulmuştur. Toplam ağırlığı 48.11 gr olan Kurşun Zirkonat Titanat-PZT tozu öncü çözeltiye kademeli olarak önce 25.00 gr daha sonra 10.00 gr, 8.00 gr ve son olarak 4.11 gr PZT olacak şekilde eklenmektedir. Her ekleme sonrası toz ve asıltı, bilyeli değirmende 15 dakika süreyle 200 Rpm hızda döndürülmekte ve son ekleme yapıldıktan sonra karışım 12 saat süreyle bilyeli değirmende karıştırılmaktadır.

Asıltının iyon değişimi yoluyla jelleştirilmesinde kullanılacak metal katyonlarını içeren sulu jelleştirme çözeltisi kalsiyum klorür dihidrür (Merck KGaA, Almanya) tuzu kullanılarak hazırlanmaktadır. Sulu jelleştirme çözeltisinin hazırlanması aşamasında oda sıcaklığındaki 1 litre saf suyun içerisinde 30 gr. kalsiyum klorür dihidrür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzu manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Üretim sürecinin tüm aşamaları şekil 3.1’de bir akım şeması olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 1: Alginate jelleşmesi yöntemiyle fiberlerin üretim akış şeması.

3.3 Fiber Çekme İşlemi ve Pelet Üretimi

Fiber Çekilmesi aşaması için daha önceden hazırlanmış olan asıltı, enjeksiyon haznesine doldurulmaktadır. Asıltı içerisinde kalan havanın alınması için mekanik pompa kullanılmakta, bu işlem hazne içerisinde hava kabarcığı kalmayınca kadar devam etmektedir. Hazneye doldurulan seramik asıltısı, fiber çekme işlemi için kullanılacak makine içerisindeki kapsüle yerleştirilmektedir. Seramik asıltıyı içeren hazne (Şekil:3.2), fiber çekiminde kullanılacak makinenin kapsülü ile tam uyumlu olup makine üzerinde yer alan hareketli piston sayesinde basınç uygulanarak fiber çekme işlemini gerçekleştirmektedir. Basınç uygulanması ile birlikte şırınga ucunda yer alan $800\ \mu\text{m}$ - $2000\ \mu\text{m}$ kadar değişik çaplara sahip şırınga uçlarından asıltı sulu katyon çözeltisine doğru enjekte edilmektedir. Sulu katyon çözeltisi ile temas eden alginate esaslı seramik asıltısı iyon değişimi yoluyla aniden jelleşmektedir. Bu jelleşme olayı sonucu asıltı enjeksiyon iğnesinden çıktığı andaki silindirik kesitini korumaktadır. Bu şekilde 10 m uzunluğa kadar sürekli fiberler elde edilmektedir. Elde edilen bu fiberler kalsiyum klorür dihidrür çözeltisi içerisinde 120 dakika süreyle bekletilmesi sonucu iyon değişimi gerçekleşmekte olup bütün fiber kesitinin jelleşmesini sağlanmaktadır. Elde edilen bu yaş fiberler asılarak havada 24 saat süreyle kurutulmaktadır.



Şekil 3. 2: Makinenin asıltıyı içeren kapsül ve fiber çekilen nozül kısımlarının görüntüsü.

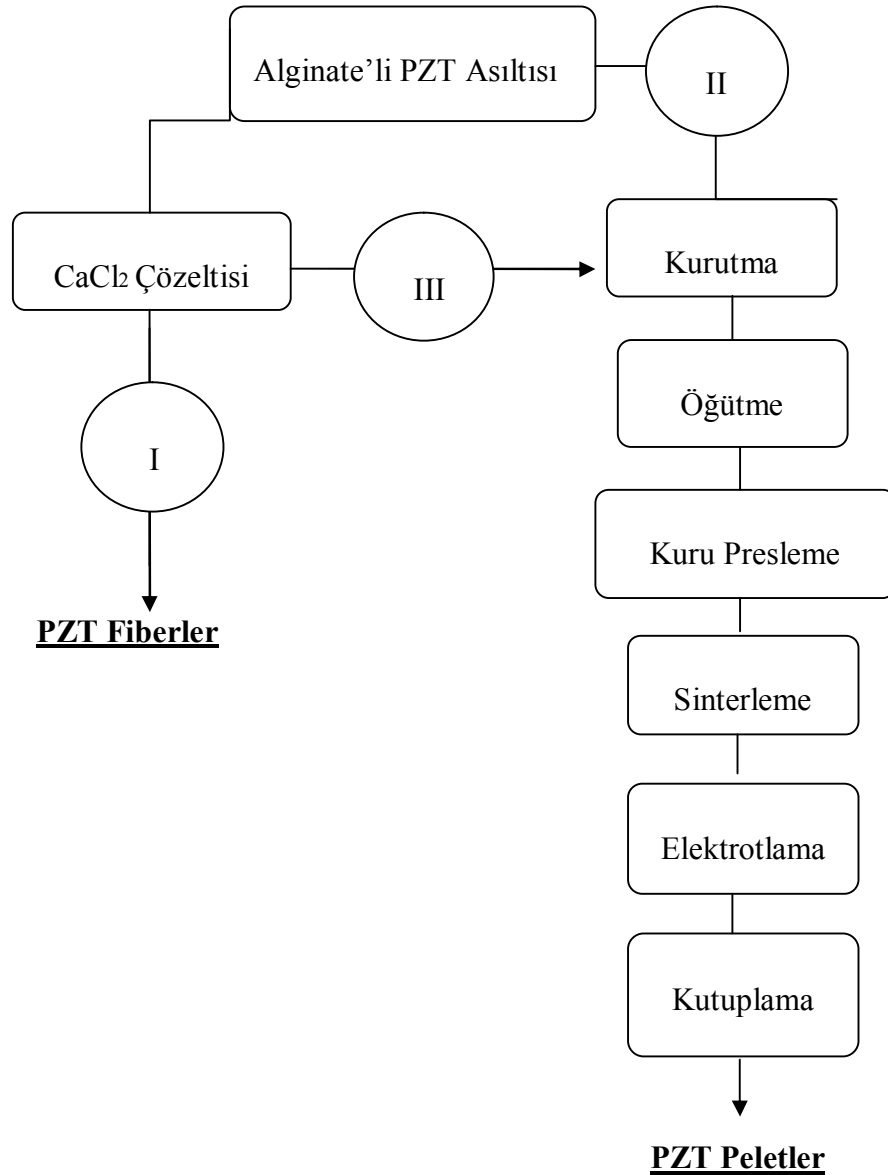


Şekil 3. 3: Fiber Çekme makinesinin kontrol üniteleri ve numune haznesi

Şekil 3.3'te sağ taraftaki resimde alginate jelleşmesinin gerçekleşmesi için kalsiyum klorür çözeltisi, kalsiyum klorür asıltıdan çıkan fiberlerin sarılması için sarım haznesi ve sarım işleminin gerçekleşmesi için sarım motoru yer almaktadır.

Alginate jelleşmesi yönteminin elektriksel özellikler üzerine olan etkisini incelemek amacıyla üç farklı şekilde numune hazırlanmıştır. Bunlar Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bunlardan ilki ticari PZT-5A tozundan 100 MPa basınç altında disk şeklinde ince peletler elde edilmesidir. İkinci yöntem Na alginate içeren asıltıdan örnek alınarak kurutulması, öğütülmesi ve toz haline getirilmesi ve bu hazırlanan ince disk şeklinde peletler elde edilmesidir. Son olarak alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen fiberlerin öğütülüp toz haline getirilmeleri ve tozlardan önceki işlemlerde olduğu gibi pelet elde edilmesidir. Üç farklı yoldan pelet üretilmesinin amacı alginate jelleşmesi ile elde edilen fiberlerin elektriksel özelliklerinin tespitinde yapı içerisinde kalan Na ve Ca iyonlarının fiberlerin elektriksel özellikleri üzerine olan etkilerini gözler önüne sermektir. Alginate jelleşmesi yöntemiyle üretilmiş olan fiberlerin kırılgan olması, tek bir fiberin

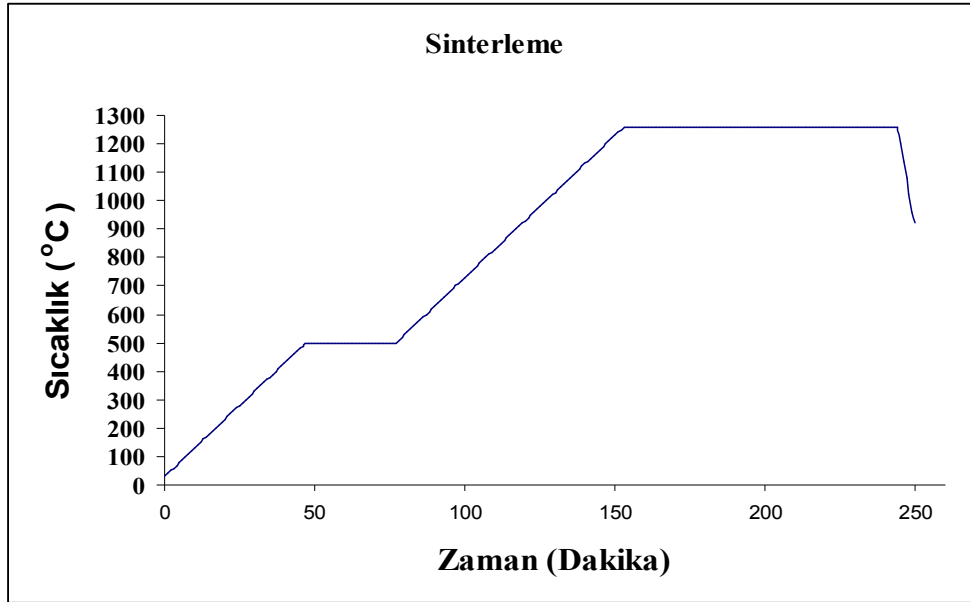
elektrotlama işleminin zor olması ve elektriksel özelliklerinin tespiti için özel düzeneklerin kurulmasını gerektirmesi gibi dezavantajlar nedeniyle elektriksel özellikler tek tek fiberlerin incelenmesi yoluyla yapılmamıştır. Bunun yerine alginate jelleşmesi sonucu üretilen yapıların öğütülmesi ve alginate jelleşmesine maruz kalmayan Na-alginate içerikli asıltının kurutularak öğütülmesi ile elde edilen tozlardan elektrik alan değerleri altında karakterizasyonu yoluyla elektriksel özellikler incelenmiştir. Bu çalışma ile sodyum alginate jelleşmesi sonucu elde edilen yapının elektriksel özelliklerinin, diğer seramik şekillendirme yöntemleriyle elde edilen yapıların elektriksel özelliklerinden farklı olan yönleri tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3. 4: Elektriksel Ölçümler için PZT Pelet Oluşturma Diyagramı

3.4 Sinterleme

Alginate jelleşmesi yöntemiyle üretilen fiberler bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş 5 cm uzunluğunda kesilmiş ve alümina pota içerisinde Pt folyo üzerinde sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Pota içerisine fiberlerin ağırlığının yarısı ağırlıkta PbO-ZrO₂ toz karışımı, Pb açısından zengin sinterleme atmosferini yaratmak üzere eklenmektedir. Potanın kapağı kapatılmasından sonra etrafı alümina çamuru ile sıvanmakta olup kurşunca zengin atmosfer ortamının sinterleme süresi boyunca dengede kalmasına çalışılmıştır.



Şekil 3. 5: Sinterlenmiş numunelerin sinterleme-zaman grafiği

Sinterlenecek fiberler 5°C/dakika ısıtma hızıyla öncelikle 500°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenerek asıltının içerdiği tüm organiklerin parçalanması ve yapıyı terk etmesi sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra yine 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1260°C'ye çıkılarak 240 dakika beklenilmiştir. Sinterleme işleminden sonra fırın doğal soğuma hızına bırakılmış ve oda sıcaklığına ulaşıldığında sinterlenen fiberler fırından çıkarılmıştır. Bu yöntemle gözeneksiz, yoğun, çapı bir örnek fiberler elde edilmektedir. Alginate jelleşmesinin elektriksel özellikler üzerine

olan etkisini tespit etmek amacıyla hazırlanan peletlerin sinterleme işlemi de Şekil 3.5'te ki işlem basamaklarında gerçekleştirilmiştir.

3.5 1-3 PiezoKompozit Yapımı

Sinterleme sonrası elde edilen seramik fiberler 1-3 piezokompozit oluşturmak amacıyla kalıp olarak kullanılacak olan yapıya sığdırılması göz önünde bulundurularak uygun boylara getirilmektedir. Piezokompozitin polimer kısmını oluşturmak üzere epoksi (Struers Epofix) ve bu epoksinin 10 dakika içerisinde sertleşmesini sağlanması amacıyla epoksi sertleştirici kullanılmıştır. Bu on dakikalık süre zarfında fiberlerin kalıp içerisine yerleştirilmesine, kalıp içerisinde oluşacak boşlukların giderilmesinde çalışma zamanı oluşturma amacına uygun olarak Reçine: Reçine Sertleştirici oranı 15:2 gibi bir oran seçilmiştir. Polimer matrisi oluşturan reçine ve reçine sertleştirici yukarıda belirtilen oranlarda iyice karıştırılmakta kalıp içerisine kalıbın yarısını dolduracak şekilde doldurulmaktadır.

Sinterleme işlemi sonrası elde edilen fiberler bu yapı içerisine ilave edilmektedir. Bu aşamada yapı içerilerindeki aynı fiber çapına sahip fiberlerden kalıp içerisine girilebilecek en fazla fiber sayısı tespit edilmekte, aynı fiber çapına sahip fiberlerden değişik hacim oranlarına sahip 1-3 piezo kompozit elde edilmesi amaçlanmakta, hacimsel kesrin elektriksel özelliklere olan etkisi tespit edilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmalar sırasında zaman zaman yapı içerisinde kalan hava kabarcıklarını almak amacıyla mekanik pompa vasıtasıyla hava alma işlemi gerçekleştirilmektedir. Fiberler kalıp içerisine yerleştirilmelerinden sonra elde edilen yapı 60 °C sıcaklıkta polimer yapının sertleşmesi amacıyla 25 dakika boyunca etüv içerisinde tutulmaktadır. Etüvde tutulma işleminden sonra elde edilen 1-3 piezoelektrik kompozit elmas kesici disk yardımıyla yaklaşık 1 mm kalınlığa sahip olacak şekilde dilimlenerek kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen bu yapılar pürüzsüz bir yüzey elde etmek için zımparalanmakta, ultrasonik temizleyicide etanol içerisinde temizlenmektedir. Kompozitler de elektriksel ölçümler sırasında elektrotlar arasında dielektrik bozunmanın oluşmaması için yapı içerisinde hava

boşluğunun varlığını kontrol etmek amacıyla optik mikroskop altında incelenmekte, olası hava boşlukları kompozit yapımında kullanılan reçine ile doldurulmaktadır.

3.6 Elektrotlama İşlemi

Elde edilen 1-3 piezokompozitler öncelikle yapı içerisinde elektriksel karakterizasyon sırasında oluşabilecek problemlerin engellenmesi amacıyla elektrotlama öncesi ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Bu işlemler sonrası yapı bir vakum ortamında polimer-seramik kompozitlerin alt ve üst yüzeylerinde elektriksel iletkenliği sağlanması amacıyla altın kaplama işlemine tabi tutulmaktadır. Bu işlem sonrasında alt ve üst yüzeyleri altın ile elektrotlanan kompozitlerin elektriksel karakterizasyon işlemi öncesi son işlem olarak, alt ve üst yüzeyleri alüminyum folyo ile kaplanmaktadır.

3.7 Elektriksel Karakterizasyon İşlemleri

Yaklaşık 1 mm kalınlığa sahip 1-3 piezokompozitlerin elektriksel karakterizasyonu aşamasında kapasitans-indüktans-rezistans ölçümlerinin yapılması amacıyla Hioki (Japonya) LCR metre kullanılmıştır. Her kompozitten hazırlanan numunelerin kutuplama işlemleri öncesi ve sonrası kapasitans ve dielektrik değerlerinde meydana gelen değişiklikleri tespit amaçlı ölçümler 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz frekans değerleri altında yapılmıştır. LCR metrede ölçüm alınan kompozitlerden altı adet yaklaşık 1mm kalınlığına sahip parçalar üçerli gruplara ayrılarak kutuplama ve elektromekaniksel ölçümlere tabi tutulmuşlardır. Kutuplama işlemi Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu içerisinde polimer kompozitin yapısının bozunmaması için oda sıcaklığında 10 dakika süreyle 10 kV/cm lik elektrik alan altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan elektrik alan ise Trek Model 610 D H.V. supply/Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır.

Kompozitlerin gerinim (strain) –elektrik alan (S-E) ölçümleri ve polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisis ölçümleri Radiant–Precision ve MTI 2000 Fotonic Sensor T Instruments marka cihazlar kullanılarak bipolar elektrik alan altında eş

zamanlı gerçekleştirilmiştir. Kompozitlere uygulanan elektrik alan değerleri 40-50 kV/cm olup, histerisiz zamanı 50 ms (20 Hz) olarak uygulanmıştır. Kutuplanan kompozitler d_{33} katsayılarının tespiti amacıyla 48 saat bekletilmiş ve ölçümler APC International, Ltd. YE2730A model d_{33} metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kutuplanan kompozitler kapasitans ve dielektrik kayıp değerlerinin tespiti amacıyla LCR metrede ölçüm yapılmış olup meydana gelen değişiklikler gözlenmiştir. Kompozitlerin 100 kHz altındaki kapasitans ve dielektrik değerleri kullanılarak yüzde kayıp ve dielektrik sabiti tespit edilmiştir. Yüzde kayıp dielektrik kayıp değerinin 100 ile çarpılması sonucu bulunurken $C = \frac{\epsilon_0 \cdot K \cdot A}{d}$ eşitliğinden dielektrik sabiti(K) değeri elde edilmiştir.

Burada C(pF): 1-3 kompozitlerin paralel iki yüzü arasındaki kapasitans değeri, d: kompozit kalınlığı, ϵ_0 :vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m), A: kompozitlerin yüzey alanını ifade etmektedir.

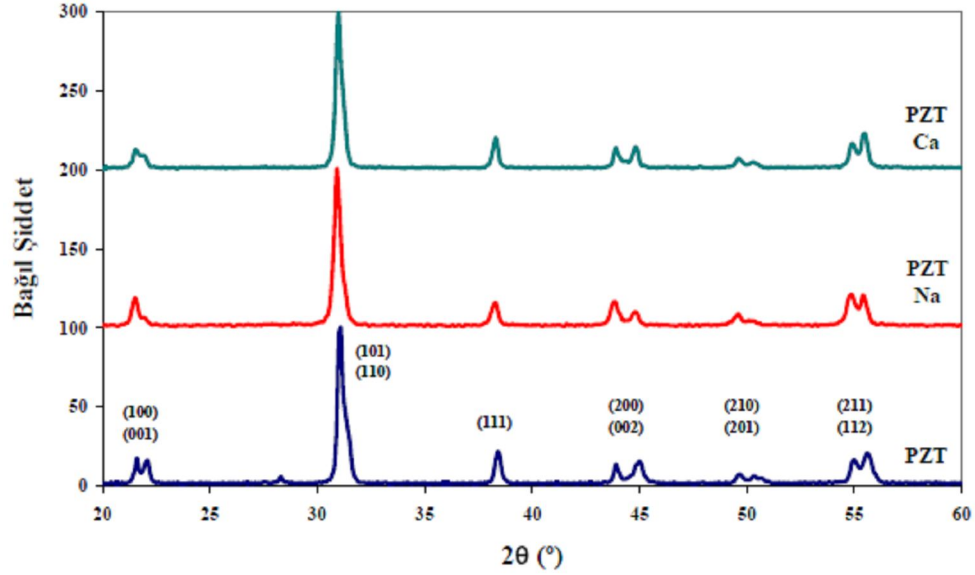
4.SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI

Bu bölümde deneysel çalışmalarda gerçekleştirilmiş olan ölçümlerde kompozitlerin içermiş olduğu aktif faz miktarları optik mikroskopta fiber çapları ölçülerek elde edilmiş olup, bu kompozitlere ait elektriksel ölçümler yapılmıştır. Öncelikle alginate jelleşmesi ile elde edilen fiberlerin öğütülüp, toz haline getirilerek basınç uygulanmaları sonucu peletler yapılmış, bu peletlere ait X-Işınları analizi yapılmıştır. Elde edilen fiberlerden hazırlanan piezokompozitlerden elektrik alan altında ölçümler alınmış bu bölümde sunulmuştur. Kompozitlerin kutuplama öncesi ve sonrası kapasitans ölçümleri alınmış, kutuplama sonrası kompozitlerin d_{33} katsayıları belirlenmiş ve sonuçlar bu bölümde paylaşılmıştır.

4.1 X-Işınları Analizi Sonuçları

Alginate jelleşmesi yönteminde kullanılan kimyasallar organik esaslı olup sinterleme işlemi boyunca yapı içerisinde uzaklaşmaktadırlar. Fakat alginate jelleşmesi için kullanılan sodyum alginate'in içerdiği Na^+ ve jelleşme sırasında iyon değişimi yoluyla yapıya giren Ca^{2+} iyonlarının sinterleme işlemlerinde yapıyı terk etmesi zordur. Yapıda kalan bu iyonların katkı elementi (dopant) olarak davranarak PZT'nin yapısal ve elektriksel özelliklerini etkilemesi söz konusu olabilir. Bu amaçla Na alginate içeren asıltıdan alınan örneğin sinterlendikten sonra öğütülerek toz haline getirilmesi ve ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılması şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı işlem alginate jelleşmesi sonucu oluşan fiberlerin toz haline getirilerek pelet yapılması sonucu elde edilen yapıya da uygulanmıştır. Elde edilen yapılarda, Na ve Ca elementlerinin öncelikle yapıda ikincil fazlara veya kristal yapıda değişime yol açıp açmadığı incelenmiştir. Na ve Ca içermeyen başlangıç PZT tozu, Şekil 2.'deki rota II'den jelleştirilmeden elde edilen ve sadece Na içeren PZT tozu ve rota III'ten elde edilen ve Ca içeren PZT tozlarının XRD desenleri Şekil 4.1'te kıyaslanmıştır. Şekil 4.1.'deki XRD deseninde de görüldüğü gibi elde edilen pikler tetragonal perovskite yapıda kristalleşmiş PZT'ye ait olup herhangi başka bir ikincil faza ait pik gözlenmemiştir. Na ve Ca'un gözlenen tek etkisi özellikle tetragonal

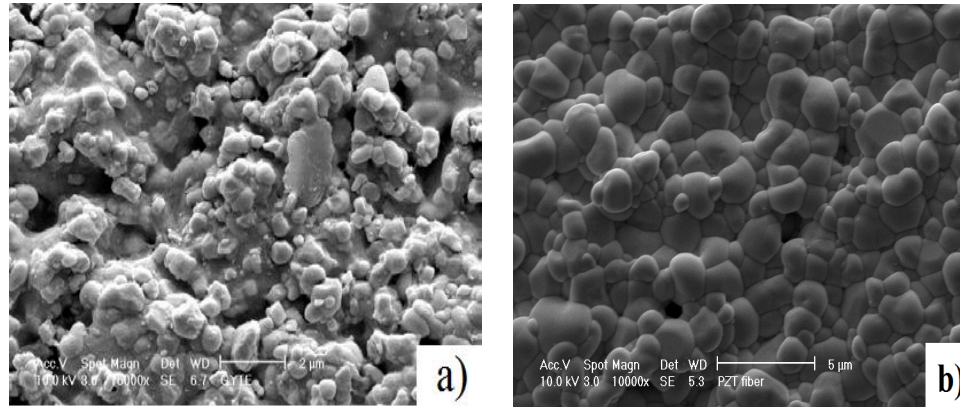
yapının (100) ve (001) düzlemlerinden gelen ve 21° civarında gözlenen pik çiftlenmesinin azalması yani perovskit yapısına giren Na ve Ca iyonlarının tetragonallığı kısmen baskılamasıdır.



Şekil 4. 1: Alginate jelleşmesi ile üretilmiş PZT 5A fiberlerin XRD deseni

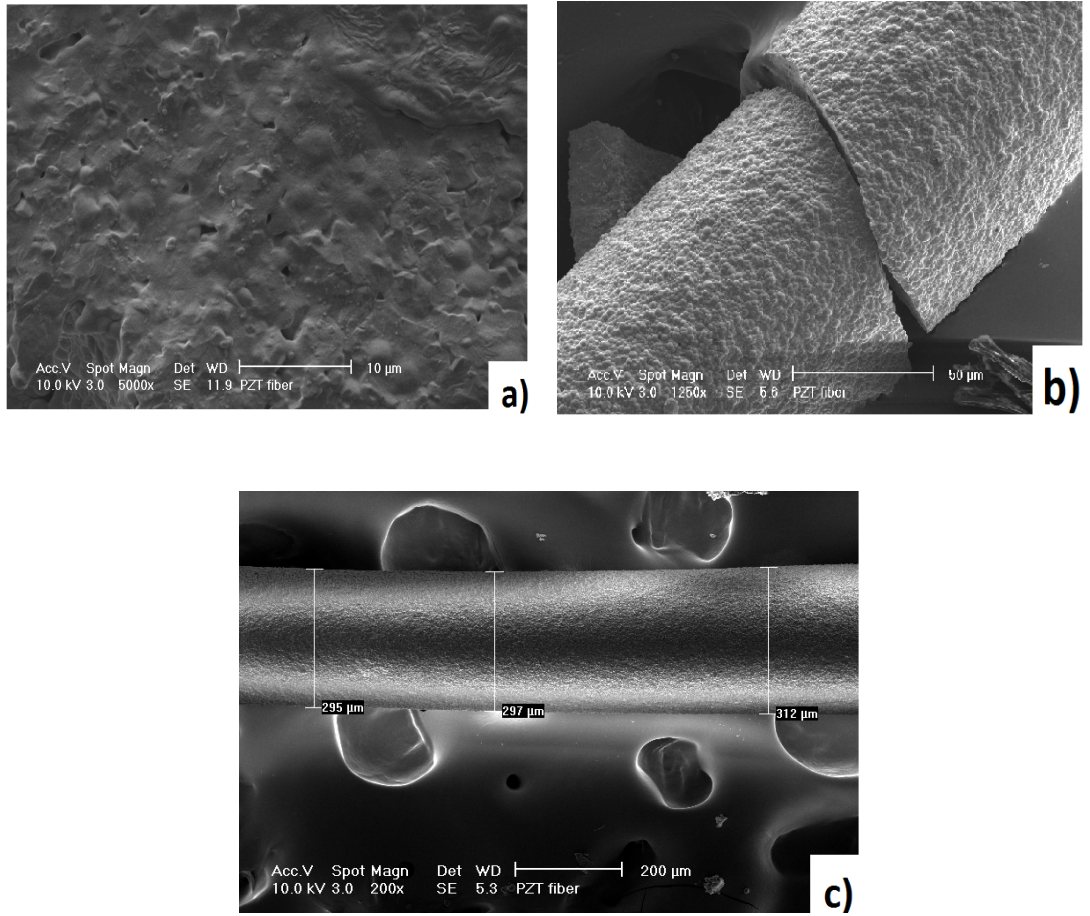
4.2 PZT Yapıların SEM Görüntüleri

PZT yapıların Na alginate jelleşmesi kullanılarak elde edilen fiberlerin sinterleme sonrası boyutları ve mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 4. 2: Alginate jelleşmesi ile üretilmiş PZT'nin (a)sinterleme öncesi ve (b)sinterleme sonrası mikroyapısı.

Şekil 4.2 (a)'da sinterleme öncesi alginate içeren PZT asıltının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Elde edilen görüntülerde literatür kısmında bahsetmiş olduğumuz, Na içeren yapıda üç boyutta ağsı yapı oluşması ve asıltıdaki seramik tozların üç boyutlu ağsı yapıya tutunmalarını göstermektedir. Şekil 4.2 (b) görüntüsünde ise sinterleme sonrası yapı görüntülenmekte olup tane boyutunun 1-3 μm olarak değiştiği ve yoğun bir bünyenin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 3: PZT fiberin kesitinden görüntüler

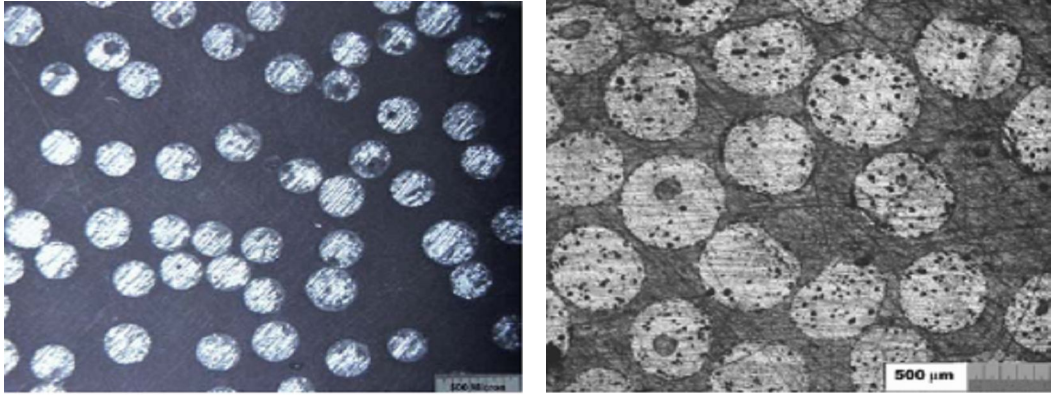
Şekil 4.3 (a) görüntüsünde fiberin kırılmış olan yüzeyinden alınmış görüntü olup, sinterleme sonrası yapının gözeneksiz ve yoğun olduğu görülmektedir. Şekil 4.3 (b) görüntüsü fibere ait kesit olup alginate jelleşmesi ile 100 μm çapa sahip fiberler üretilebilmektedir. Şekil 4.3 (c) görüntüsünde fiberlerin eş eksenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

4.3 Kompozitlerin Aktif Faz Oranları

Na alginate içeren asıltıdan değişik kalınlık değerlerine sahip enjektör uçları kullanılarak farklı kalınlıklarda fiberler elde edilmiştir. Şekil 4.4'te 2000 μm 'lik uç ile çekilmiş olan fiberlerin sinterleme sonrası durumları gözükmemektedir. Farklı uç kalınlıkları ile elde edilmiş fiberlerden, kompozit yapılar içerisine farklı miktarda gömülerek bir kalınlık modunda üç farklı hacim kesrine sahip kompozitler elde edilmiştir olup, toplam dokuz adet farklı hacim kesrine sahip 1-3 piezo kompozit elde edilmiştir. Kompozitlerin adlandırılmasında ilk harf ve rakamlar kompozitlerin hangi kalınlıktaki uçtan çekilmiş olduğunu ifade etmekte olup sonraki rakam, o kompozitin içermiş olduğu toplam fiber sayısını ifade etmektedir. Örneğin 20-28 kompozitinin adlandırılmasında 20 ifadesi 2000 μm 'lik uç ile çekilmiş olan 28 adet fiberin oluşturmuş olduğu kompoziti ifade etmektedir. Bu şekilde Tablo 4.1'de de görüldüğü üzere toplam dokuz adet kompozit elde edilmiş olup bu kompozitlerden elde edilen 1 mm kalınlıktaki bileşenlerden elektriksel ölçümler alınmış, en iyi özellik gösteren kompozitlere ait Elektrik Alan-Gerinim ve Elektrik Alan-Polarizasyon grafikleri çizdirilmiştir.



Şekil 4. 4: Sinterleme işlemi sonrası fiber görüntüsü.



Şekil 4.5:Farklı çaptaki fiberlerin optik mikroskop görüntüleri [boyut ölçeği 500 μm].

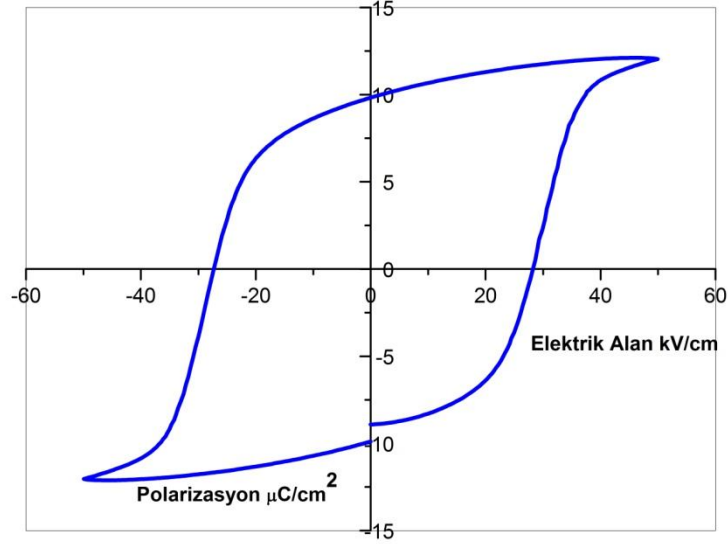
Tablo 4. 1:Kompozitlerin içermiş oldukları aktif faz miktarları.

Fiber Adı	Fiber Çapı (μm)	Fiber Alanı (mm^2)	Toplam Fiber Alanı (mm^2)	Fiber Alanı/Kalıp Alanı (%)
U-5	578	2.63×10^{-3}	1.31×10^{-2}	7
U-10	605.8	2.88×10^{-3}	2.88×10^{-2}	16
U-20	558.1	2.45×10^{-3}	4.89×10^{-2}	26
20-14	548.1	2.36×10^{-3}	3.32×10^{-2}	17
20-28	521.1	2.13×10^{-3}	5.97×10^{-2}	39
16-9	506.9	2.02×10^{-3}	1.81×10^{-2}	10

4.4 1-3 Kompozitlerin Polarizasyon Ölçümleri

Alginate jelleşmesi yöntemiyle hazırlanan fiberlerden elde edilen piezokompozitlerin değişik elektrik alanlarda meydana gelmiş olan polarizasyon değerleri Radiant Technology Inc. Precision High Voltage cihazıyla ölçülmüştür. Bu

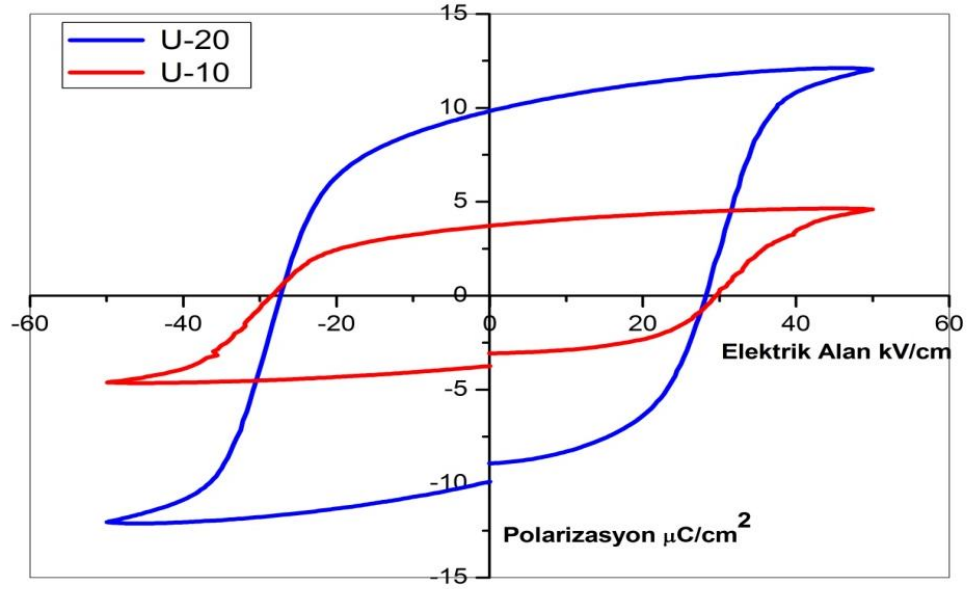
bölümde ölçümler sonucu alınan veriler göz önünde bulundurularak Polarizasyon-Elektrik Alan grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4. 6: U-20 piezokompozitinin (-50 / +50)kV/cm elektrik alan altındaki P-E grafiği.

Elde edilen sonuçlar ışığında en iyi polarizasyon değerlerine sahip olduğu düşünülen kompozit U-20 kodlu kompozit olup kalıcı polarizasyon değeri 9.83 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.6).

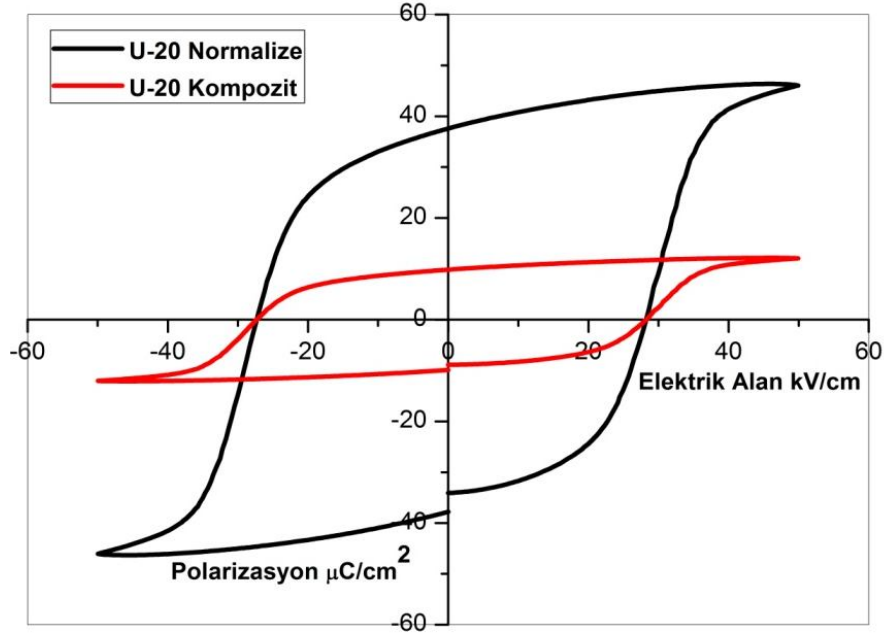
Şekil 4.7’de U-20 kompoziti ile aynı fiber çapına sahip olan, ancak kompozit içerisindeki fiber sayısı farklı olan U-10 kodlu kompozitten alınan verilerle U-20 kompozitine ait P-E grafikleri karşılaştırılmalı olarak çizdirilmiştir.



Şekil 4. 7: U-20 ve U-10 kompozitlerinin (-50 / +50)kV/cm elektrik alan altında P-E grafiği.

Grafikte görüldüğü üzere U-10 kodlu 1-3 piezokompozitin -50 - +50 kV/cm lik elektrik alana altında göstermiş olduğu polarizasyon eğrisinde kalıcı polarizasyon değeri(P_r) $3.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen verilerden görüldüğü üzere 1-3 piezokompozitlerin içermiş oldukları aktif fazın hacimsel oranının polarizasyon değerlerinin belirlenmesinde etkin bir şekilde rol aldığı görülmektedir.

Şekil 4.6 ve 4.7’de verilen P-E eğrileri kompozitlerden elde edilmiştir. Fakat kompozitlerde elektrik alana bağlı olarak açığa çıkan polarizasyon temel olarak aktif PZT fiber fazından kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle, kompozitte ölçülen polarizasyon değeri fiberi oluşturan PZT’nin kütleel değerinin fiber hacim oranına eşdeğer miktardadır. Dolayısıyla fiberlerin kütleel polarizasyon değerinin bulunması için P-E eğrileri fiber hacim oranı dikkate alınarak normalize edilmiştir.



Şekil 4. 8: U-20 kompozitinin (-50 / +50)kV/cm elektrik alan altında normalize P-E grafiği.

U-20 kompozitini içermiş olduğu aktif fazının hacimsel değerinden yola çıkarak mevcut aktif faz oranının normalize edilmesi sonucu elektrik alan altındaki polarizasyon değerleri elde edilmiş U-20 kompoziti ile birlikte aynı grafik içinde Şekil 4.8’de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Normalize edilen grafikten de görüldüğü üzere P-E grafiğinde meydana gelen histerisiz eğrisi, yumuşak PZT den elde edilen hacimsel PZT’nin elektrik alan altında polarizasyon grafiğinde gösterdiği davranışa benzer bir davranış sergilemektedir. Buradan alginate jelleşmesi yöntemiyle elde etmiş olduğumuz fiberlerden meydana gelen 1-3 piezokompozitlerin yumuşak PZT’nin ferroelektrik davranışını sergilediğini söyleyebiliriz. Kalıcı polarizasyon değerlerinde fark edilebilir bir farklılığın olmadığını düşünmekteyiz.

4.5 1-3 Kompozitlere ait Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Ölçümleri

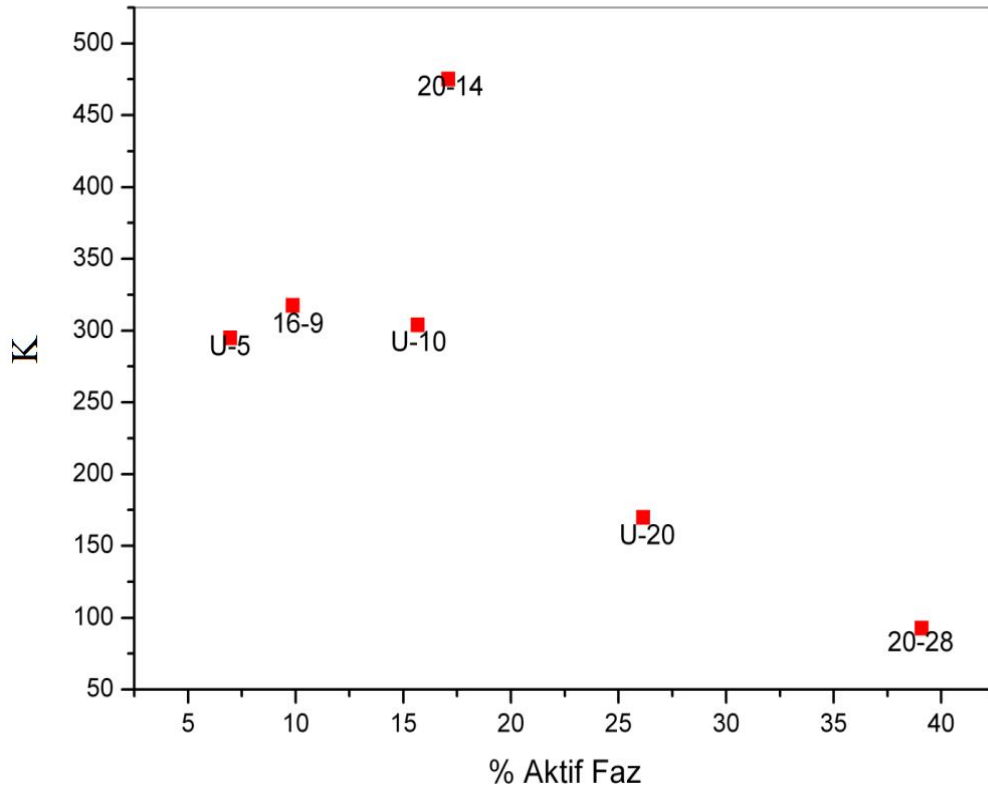
Kutuplama sonrası ferroelektrik davranış göstererek histerisiz eğrisi gözlemlenen numunelerden kapasitans ve dielektrik kayıp değerlerinin tespiti amacıyla LCR metrede ölçüm yapılmıştır. Kompozitlere ait 100 kHz altındaki kapasitans ve dielektrik değerleri kullanılarak yüzde kayıp ve dielektrik sabiti tespit edilmiştir. Yüzde kayıp dielektrik kayıp değerinin 100 ile çarpılması sonucu bulunurken $C = \frac{\epsilon_0 \cdot K \cdot A}{d}$ eşitliğinden dielektrik sabiti (K) değeri elde edilmiştir.

Tablo 4. 2: Kompozitlere ait dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin 100 kHz altındaki değerleri.

Numune Adı	Fiber Hacim Oranı %	Dielektrik Sabiti	Normalize Dielektrik Sabiti	% Tan δ
16-9	10	31.34	313.4	0.9
U-5	7	20.52	293.1	0.54
U-10	16	47.62	297.62	0.8
U-20	26	44.4	170.7	1
20-14	17	81.21	477.7	1.4
20-28	39	36.24	92.9	1.2

Görüldüğü üzere kompozit içerisindeki aktif faz miktarına bağlı olarak polimer kompozit geçirgenlik değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. 16-9 kompozitinin içermiş olduğu aktif PZT fazı U-5 fazının içermiş olduğu aktif PZT fazının 1.5 katı kadar aktif PZT fazı içermekte olup dielektrik sabit değerleri arasında

da yaklaşık 1.5 katlık bir oran bulunmaktadır. Aynı şekilde U-5 ve U-10 kompozitlerinin içermiş oldukları aktif faz miktarları oranı yaklaşık olarak iki olmakla birlikte dielektrik sabitleri arasında fazları arasında iki değerine yakın bir dielektrik sabit değerini ulaşılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda aktif fazın dielektrik sabiti üzerine olan etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. Görüldüğü üzere bazı kompozitlerde artan aktif faz miktarına bağlı olarak dielektrik sabitlerinde artış yerine ters yönde bir eğilim gözlenmiştir. Normalize edilmiş dielektrik sabitlerinde de değerlerin birbirine yakın çıkması gerekirken farklı çıkan sonuçlar(Ör. U-20 ve 20-28) bu numunelerin problemlili olduğuna işaret etmektedir. Bu durumun söz konusu kompozitlerin hava kabarcıkları içermesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Kompozitin geçirgenliği kompozitin içermiş olduğu aktif PZT fazının hacimsel oranına bağlıdır (Moulson ve ark.,2003).



Şekil 4. 9: Kutuplama sonrası normalize K - % Aktif Faz grafiği.

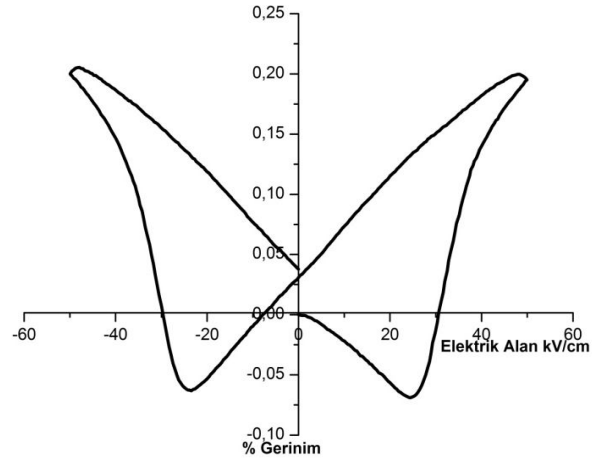
Yapılan ölçümler sonrası dielektrik kayıp değerlerinin %1.5 tan aşağı olduğu görülmektedir.

4.6 1-3 Kompozitlerin Dielektrik sabiti ve Elektromekaniksel Ölçümleri

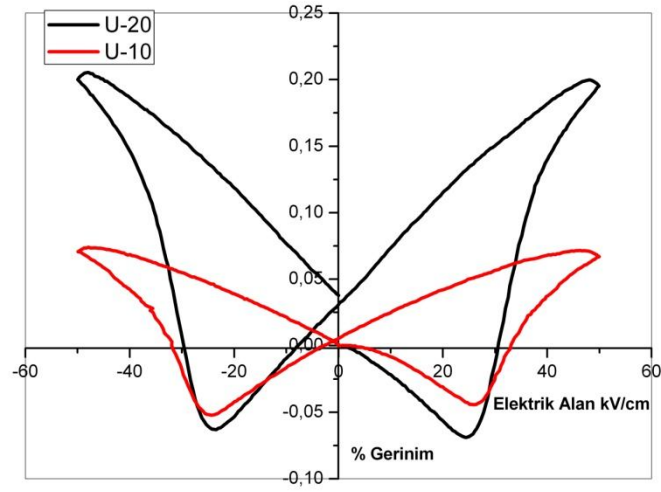
Kutuplama işleminden sonra kompozitler d_{33} ölçümlerinin tespiti amacıyla 48 saat bekletilmiş olup APC International, Ltd., YE2730A model d_{33} metre kullanılarak d_{33} değerleri tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda d_{33} değerlerinin 57 ile 72 pC/N değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir. Aktif PZT fazının artmasına rağmen d_{33} değerlerinde aktif fazın artış miktarına göre oldukça düşük değişiklikler gözlenmiştir. Bunun sebebi aktif faz ile pasif faz arasında mekaniksel uyumluluk çok farklı olursa hidrostatik basınç uygulandığı zaman polimer faz bu kuvveti fiberlere aktaracak, fiberler bu gerilimi kutuplama doğrultusu boyunca büyüteceklerdir. Bu büyütülmüş olan gerilim elektrot üzerindeki yüklerin artmasına yol açarken aktif olmayan polimer faz bunu dengeleyecektir. Sonuç olarak pratikte yapılan deneylerde piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) PZT'nin hacimsel kesrine çok duyarlı değildir (Moulson ve ark.,2003).

Elektromekaniksel karakterizasyonun bir parçası olarak kompozitlere ait gerinim (strain) –elektrik alan (S-E) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler 40-50 kV/cm elektrik alan değerlerinde, Radiant–Precision ve MTI 2000 Fotonic Sensor T Instruments marka cihazlar kullanılarak bipolar elektrik alan altında gerçekleştirilmiştir. Gerinim ölçümlerinin yapılması sırasında gerçekleştirilen Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) ölçümlerinde ferroelektrik davranış sergileyen numunelerden U-20 numunesine ait Gerinim-Elektrik Alan grafiği aşağıda yer almaktadır. 50 kV/cm elektrik alanda alınan bu ölçüm sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu şekilde ferroelektrik malzemelere ait kelebek eğrisi (butterfly) elde edildiği görülmüştür. Bu açıdan alginate jelleşmesi ile elde edilen 1-3 polimer kompozitlerin ferroelektrik özelliği gösterdiği teyit edilmiştir.



Şekil 4.10: U-20 kompozitine ait 50 kV/cm elektrik alan altında S-E grafiği.



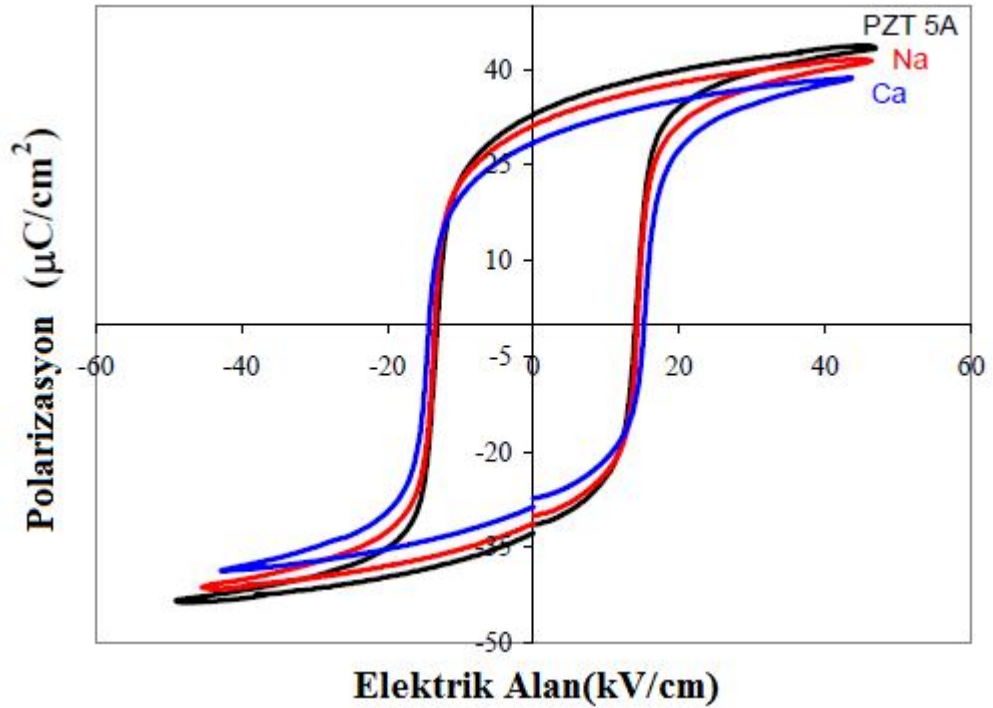
Şekil 4.11: U-20 ve U-10 kompozitlerine ait 50 kV/cm elektrik alan altında S-E grafiği.

Polarizasyon eğrilerini karşılaştırılmış olduğumuz U-10 ve U-20 kompozitlerinin Gerinim-Elektrik Alan grafikleri aynı grafikte (Şekil 4.11) çizdirilmiş olup artan aktif faza bağlı olarak kompozitlerde gerinim oranının artmış olduğunu söyleyebiliriz. U-20 kompoziti 50 kV/cm elektrik alan altında yüzde 0.2

oranında gerinim gerçekleştirirken bu değer U-10 kompoziti için yüzde 0.06 mertebelerindedir.

4.6 Peletlere Ait Elektriksel Ölçümler

Alginate jelleşmesi yöntemi ile elde edilen fiberler kurutulup, öğütülerek toz haline getirilmiş ve 100 MPa basınç altında disk şeklinde ince peletler hazırlanmıştır. Aynı işlem Na-alginate içerisinde alınan asıltı örneğine de uygulanmıştır. Son olarak ticari PZT 5A tozundan da aynı koşullarda peletler hazırlanmıştır. Farklı içeriğe sahip bu peletler, Na alginate jelleşmesinin elektriksel özellikler üzerine olan etkisini tespit etmek amacıyla -50 – 50 kV/cm elektrik alan altında polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuş ve sonuçlar aynı grafik içerisinde karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4. 12: Peletlere ait Elektrik Alan-Polarizasyon grafiği.

Elde edilen grafikten görüldüğü üzere ticari PZT 5A diskinden elde edilen polarizasyon değerleri diğer disklere göre daha yüksek değerlere sahiptir. Na^{+1} içeren

asıltıdan elde edilen disklerin elektrik alan altındaki polarizasyon değerleri ticari PZT 5A tozuna göre daha düşük olmakla birlikte Ca^{+2} iyonu içeren yapıya göre daha yüksek polarizasyon değerleri elde edilmiştir. Yapı içerisinde Ca^{+2} iyonu içeren disklerde polarizasyon değerleri diğer iki diske göre daha düşüktür. Önceki bölümlerde belirttiğimiz gibi Ca^{+2} iyonu eşdeğerlikli yer alan atom olup perovskite yapı içerisindeki Pb iyonlarının bulunduğu yerlere yerleşmektedir. Pb^{+2} iyonlarının yerini alan Ca^{+2} iyonları polarizasyon değerlerinde düşüşe yol açacaktır. Aynı şekilde yapı içerisinde Na^{+1} iyonlarının bulunması elektriksel özellikleri düşürmekle birlikte Ca^{+2} iyonu içeren yapılara göre polarizasyon daha yüksektir. Buradan Na^{+1} ve Ca^{+2} iyonlarının yapı içerisine girmeleri sonucu Ca^{+2} iyonlarının Pb^{+2} 'ya kıyasla farklı boyuta sahip olması, Na^{+1} iyonlarının ise alıcı (acceptor) katkı elementi olarak davranmaları sonucu elektriksel özelliklerde düşüş olduğunu söyleyebiliriz.

Ca^{+2} iyonları eşdeğerlikli yer alan atomu olarak Pb atomunun yerlerini almakta olup, yapının latis parametresi düşürerek daha yoğun bir yapı elde edilmesini sağlayacaktır. Yapı içerisine giren Ca^{+2} iyonları ile birlikte k_t/k_p oranı ticari PZT ye göre daha yüksek olmasını sağlayacaktır. Bu özelliğinden dolayı yapı içerisinde Ca^{+2} içeren yapılar yüksek frekans uygulamalarında SAW ve piezoelektrik eyleyiciler de kullanımını arttıracaktır. (Chen ve ark.,2003)

Tablo 4. 3: Alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen peletlerin elektriksel özellikleri.

Numune	Piezoelektrik Yük Katsayısı (pC/N)	d ₃₃	Dielektrik Sabiti	Dielektrik Kayıp
PZT 5A	428		2243	0.020
PZT 5A w/Na (I)	395		1947	0.020
PZT 5A w/Ca(II)	400		1948	0.021

Aynı peletlerden piezoelektrik ve dielektrik ölçümler de alınmış olup Tablo 4.3'de bu değerlere yer verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü üzere ticari PZT 5A

tozundan elde edilen peletlerle alginate içeren ve alginate jelleşmesi sonucu elde edilmiş olan yapılardan elde edilen peletlerde normal PZT 5A tozundan elde edilen değerlere göre daha düşük elektriksel özellikler elde edilmiştir. Elde edilen değerler ticari PZT 5A tozundan elde edilen elektriksel özelliklerle kıyaslanabilir boyutta olup, yapı içerisine dahil olan Na^{+1} ve Ca^{+2} iyonların elektriksel özellikler üzerine olan etkisi, beklenildiği kadar olumsuz olmamıştır. Bu açıdan sodyum alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen yapıların su altı uygulamaları ve dönüştürücü uygulamalarında kullanılmasında herhangi bir sakınca olmamakla birlikte 1-3 piezokompozit elde etmek için kullanılabilir bir yöntem olduğu gözler önüne serilmiştir.

5. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada alginate jelleşmesi yöntemiyle kurşun zirkonat titanat esaslı piezoelektrik seramik tozlarından fiber çekilmiş, yaş fiberlerin sinterlenerek yoğunlaştırılması sonrasında bu seramik fiberler kullanılarak polimer matrisli piezokompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan piezokompozitlerin elektriksel karakteristikleri incelenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Kimyasal bir yöntem olan alginate jelleşmesinde yapıya Na^{+} ve Ca^{2+} iyonları içeren organik bileşikler girmektedir. Bu bileşiklerin ısı işlemler sırasında parçalanması sonrasında bile yapıda Na^{+} ve Ca^{2+} iyonları kalacağı için, bu iyonların yapısal ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisi de çalışmada incelenmiştir.

X-ışınları incelemeleri, alginate jelleşmesiyle üretilen seramiklerin tetragonal perovskite yapıda kristalleştigi ve herhangi başka bir ikincil faza ait pik içermediğini göstermektedir. Na ve Ca'un gözlenen tek etkisi özellikle tetragonal yapının (100) ve (001) düzlemlerinden gelen ve 21° civarında gözlenen pik çiftlenmesinin azalması yani perovskit yapısına giren Na ve Ca iyonlarının tetragonallığı kısmen baskılamasıdır.

Yapıya giren Na^{+} ve Ca^{2+} iyonlarının fiberlerdeki oranı tam olarak belirlenmemiştir. Fakat Na^{+1} ve Ca^{+2} iyonlarının perovskite yapı içerisine girmeleri sonucu Ca^{+2} iyonları Pb^{2+} iyonunun yerine eşdeğerlikli yer alan katkı elementi, Na^{+1} iyonları ise alıcı (acceptor) katkı elementi olarak davranmakta ve söz konusu iki

iyonun varlığı da elektriksel özelliklerde düşüşe yol açmaktadır. Polarizasyon - elektrik alan (P-E) histerisiz eğrilerinde kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerine bakıldığında Na veya Ca içeriğine bağlı olarak PZT 5A P_r değerlerinde kısmen düşme gözlenmiş, diğer özellikler kıyaslanabilir bulunmuştur. Bu durumun özellikle jelleşme sonrasında PZT'nin yapısında kalan Na^+ katyonundan kaynakladığı düşünülmektedir. PZT'nin yapısına giren sodyumun alıcı katkı olarak davranması sonucu yumuşak PZT'nin kısmen sert PZT'ye dönüşmesi söz konusu olmaktadır. Fakat elektriksel özelliklerde gözlenen düşüşler genel olarak kabul edilebilir seviyelerdedir ve alginate jelleşmesi yöntemiyle üretilen PZT fiberlerin piezokompozit yapımında kullanılabileceğini göstermiştir.

Tezin piezokompozitlere ilişkin kısımlarında ise farklı çaplarda çekilmiş PZT fiberler epoksi matris içerisine gömülmüş ve hacimce %6-39 arası fiber içeren 1-3 piezokompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin dielektrik kayıplarının %1.5'dan az olduğu görülmüştür. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ise 56 ile 72 pC/N arasında değişen değerlerde ölçülmüştür. Piezokompozitlerin polarizasyon-elektrik alan histerisiz eğrileri ölçülmüş ve kompozitleri oluşturan fiberlerin ferroelektrik karakter taşıdığı net bir şekilde gözlenmiştir. Literatürden alınan yumuşak PZT 5A peletlerden alınan P-E eğrisi ile kıyaslandığında kalıntı ve maksimum polarizasyon (P_r ve P_{max}) değerlerinin daha düşük olması piezokompozit içerisindeki aktif piezoelektrik fazın seramik bir pelete kıyasla düşük olmasından kaynaklanmaktadır. En iyi özellikleri gösteren piezokompozitin P-E eğrilerinin normalize edilmesi sonrasında elde edilen veriler fiberlerin kütleli seramik ile kıyaslanabilir elektriksel özellikler sergilediğine işaret etmektedir. Piezokompozitlerin bipolar ölçüm koşullarında gerinim-elektrik alan davranışı da incelenmiştir. Elde edilen en iyi sonuçlar piezokompozitlerin 50 kV/cm elektrik alan altında % 0.2 gerinim sergilediklerini göstermektedir ki bu değer kütleli PZT seramikler ile kıyaslanabilir yüksek bir gerinim seviyesidir.

Bu sonuçlar alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilmiş olan fiberlerden meydana getirilen piezokompozitlerin oldukça iyi ferroelektrik ve piezoelektrik davranış gösterdiklerini ve ultrasonik uygulamalar ve eyleyici uygulamaları için

kullanılabilecek mertebelerde bir performans sergilediklerini göstermektedir. Bu açıdan alginate jelleşmesi yöntemiyle elde edilen polimer kompozitler diğer polimer kompozit elde etmek için kullanılan yöntemlere alternatif bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmanın devamında 1-3 piezokompozitlerin uygulamaya dönük olarak daha büyük yüzey alanlarına sahip olacak şekilde hazırlanması ve akustik karakteristiklerinin de ölçülmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Abanoz D, “ $Pb(Zr,Ti)O_3$ esaslı piezoelektrik seramiklerin jel döküm yöntemiyle şekillendirilmesi”, Danışman Doç. Dr. Alkoy S., YÖK Tez No: 121332, 1,12,17-19,20-21 (2002).

Alkoy S., “Fabrication and Properties of Thin-Shell Monolithic Piezoelectric Ceramic Transducers”, Journal of Materials Science 42 (16), 6742-6748 (2007).

Alkoy S., Yanık H., Yapar B., “Fabrication of lead zirconate titanate ceramic fibers by gelation of sodium alginate” Ceramics International 33 (3), 389-394 (2007).

Almeida P. F., Almeida A.J., “Cross-linked alginate gelatine beads:a new matrix for controlled release of pindolol”, Journal of Controlled Release 97 , 431- 439 (2004).

Chen T., Chu S.,”The piezoelectric and properties of Ca-additive Sm-modified $PbTiO_3$ ceramics intended for surface acoustic wave devices”, Journal of the European Ceramic Society Volume 23 (12) , 2171-2176 (2003).

Cochran J.K.,”Ceramic hollow spheres and their applications”, Current Opinion in Solid State and Materials Science,(1998).

Draget K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G., Polysacharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents, Ed. Steinbüchel A, Rhee SK, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1-26 (2005).

Ergün C, Yılmaz Ş, Özdemir E, Gül Ö, Kalenderli Ö, “Piezoelektrik malzemeler ve uygulamaları”, 11.’inci Uluslararası Malzeme Sempozyumu Bildirisi (19-21 Nisan 2006).

Jia Y., Kano Y., Xie Z., “New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate”, Journal of the European Ceramic Society 22, 1911–1916 (2002).

Jin F., Kishimoto K., Qian Z., Wang Z.,” Scattering Behavior of Elastic Waves in 1-3 Piezoelectric Ceramics/Polymer Composites”, IUTAM Symposium on Mechanics and Reliability of Actuating Materials, 185–193 (2006).

Kao K. C.,” Dielectric Phenomena in solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, (2004).

Kim C. B.,”Recent Advances in 1-3 Piezoelectric Polymer Composite Transducer Technology for AUV/UUV Acoustic Imaging Applications “,Journal of Electroceramics (8),145-154 (2002).

Lupeiko T. G., Lopatin S. S., “Old and New Problems in Piezoelectric Materials Research and Materials with High Hydrostatic Sensitivity”, Inorganic Materials 40, 19-32 (2004).

Moulson A.J., Herbert J. M., “Electroceramics: Materials, Properties, Applications”, John Wiley & Sons ,340-356 (2003).

Pongjanyakul T., Puttipipatkachorn S.,”Alginate magnesium aluminum silicate composite films: Effect of film thickness on physical characteristics and permeability”, International Journal of Pharmaceutics 346 (1-2), 1–9 (2008).

Richerson D. W., “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Desing”, Taylor & Francis Group ,325-330 (2006).

Safari A.,”Development of piezoelectric composites for transducers”, J. Phys. III France ,1129-1149 (1994).

Santacruz I., Gutierrez C. A., Nieto M. I., Moreno R.,” Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology”, Materials Research Bulletin 37,671—682 (2002).

Schonecker A.,” Piezoelectric Fiber Composite Fabrication”, Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications,13, 261-287 (2008).

Tressler J. F., Alkoy S., Newnham R. E., “Piezoelectric sensors and sensor materials”, Journal of Electroceramics 2: 4, 257-272 (1998).

Topolov V.Y., Bowen C.R.,” Effective Electromechanical Properties in Piezo-composites Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics”,(2008)

Uchino K.,”Ferroelectric Devices.Marcel Dekker,Inc.,New York,Basel.”, ISBN:0-8247-8133-3, (2000).

Yanık H., “Asıltı döküm yöntemiyle üretilen piezoelektrik dönüştürücülerin karakterizasyonu.”, Danışman Doç. Dr. Alkoy S., YÖK Tez No:140055, 29-30,33 (2003).

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

ÖZGEÇMİŞ

Emre Tekel 1983 yılında İzmit,Kocaeli de doğmuştur. İlk,orta ve lise öğrenimini İzmit”te tamamlamış olup 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü kazanmış olup 2007 yılında lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Gyte Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamış olup Kasım 2008 yılına kadar “ Piezoelektrik Seramik Fiberlerin Alginte Jelleşmesi ve Sol-Gel Yöntemleriyle Sentezlenmesi ve Piezoseramik Fiber-Polimer Matrisli Piezokompozitlerin Geliştirilmesi” adlı TÜBİTAK Projesinde Proje Asistanı olarak görev almış olup şu anda Enthone Galvanoplasti A.Ş “ de görev yapmaktadır.