T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP PMN-PZT PİEZOSERAMİKLERİN BENDER TİPİ DÖNÜŞTÜRÜCÜ UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ

MUSTAFA ÜNSAL ÜNVER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTALOGRAFİK DOKUYA SAHİP PMN-PZT PİEZOSERAMİKLERİN BENDER TİPİ DÖNÜŞTÜRÜCÜ UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ

MUSTAFA ÜNSAL ÜNVER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/01/2018 tarih ve 2018/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/02/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan MUSTAFA ÜNSAL ÜNVER 'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: PROF. DR. SEDAT ALKOY
ÜYE	: PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ
ÜYE	: PROF. DR. MELİH PAPİLA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF CRYSTALLOGRAPHICALLY TEXTURED PMN-PZT PIEZOCERAMICS FOR BENDER TYPE TRANSDUCER APPLICATIONS

MUSTAFA ÜNSAL ÜNVER

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE

2018

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı seçilen prototip $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ PMN-PZT kompozisyonuna hem sert hem yumuşak karakter özelliği sağlayarak daha üstün özellikler sergileyen dokulu seramikler sentezlemek ve bu sentezlenen seramiklerin ticari PZT4 ile kıyaslanması yoluyla bender tipi dönüştürücü uygulamaları için geliştirilmesidir. Seramik sistemine MnO_2 katkılaması yapılarak sert karakter özelliği kazandırılmıştır. Sentezlenen şablon parçacıkların ilave edilmesiyle de kristalografik doku kazandırılarak yumuşak karakter özelliği sergilemesi sağlanmıştır. Sentezlenen dokulu seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel karakterizasyonu yapılmıştır. Ticari PZT4 ile kıyaslanabilir bir seviyede özellik gösterdiği görülmüştür. En son olarak ise sentezlenen dokulu seramikler ve ticari PZT4 seramiklerden yapılan bender tipi dönüştürücülerin frekans-admitans ölçümleri alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dokulu seramikler, Bender dönüştürücüler, Şablon parçacıklar, Şablonlu tane büyütme, Piezoelektrik seramikler, PMN-PZT.

SUMMARY

The purpose of this thesis is to synthesize textured ceramics which exhibit superior properties by providing both hard and soft character properties for the selected prototype $0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ PMN-PZT composition and comparing these synthesized ceramics with commercial PZT4 for bender type transducer applications. The hard characteristic properties was obtained by doping with MnO_2 to the ceramic system. The soft characteristic was obtained by gaining crystallographic texture by adding template particles to the system. The electrical and electromechanical characterization of the synthesized textured ceramics was carried out. Synthesized textured ceramics has shown properties comparable to the commercial PZT4. Finally, frequency-admittance measurements of bender type transducers made from synthesized textured ceramics and commercial PZT4 ceramics were carried out.

Key Words: Textured ceramics, Bender Transducers, Template particles, Templated Grain Growth, Piezoelectric Ceramics, PMN-PZT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışması süresince akademik bilgi ve birikimlerini her zaman benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Sedat ALKOY' a, tez çalışmalarımda fikirleriyle beni yönlendiren Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam boyunca tecrübelerini ve bilgilerini benimle paylaşan değerli büyüklerim Mustafa Yunus KAYA, Ayşe YAVUZ BERKSOY, Dr. Sinan DURSUN, Dr. Mehmet KONYAR ve Yrd. Doç. Dr. Erdem AKÇA'ya teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Mehmet Gürkan ÖZYAZICI, Merve TEBER, Kadir KOÇAK, Tuba YILDIZ, Mehmet AKSOY, Aycan AKSOY KARAMAN, Gökhan GÜNAY, Anıl BOZDOĞAN, Mehmet Yenal YALÇINKAYA, Hüseyin Alptekin SARI, Ebru GÖZÜTOK, Sevim ERDÖL ve çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Adem Şen ve Ahmet Nazım'a teşekkür ederim.

Ve son olarak ise hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiç eksik etmeyen ve bana güç veren sevgili annem ve babam Nemika-Habip ÜNVER'e, kardeşlerim İbrahim Saim ÜNVER ve Fatih Mehmet ÜNVER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ ve TEZİN AMACI	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Elektroseramikler	2
2.2. Dielektrik Özellikler	3
2.3. Piezoelektrik Özellikler ve Parametreler	5
2.4. Piezoseramik Malzemeler ve PMN-PZT	10
2.5. Ergiyik Tuz Sentezi İle Şablon Üretimi ve Plakasal $BaTiO_3$ Şablon Parçacıklar	13
2.6. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi	14
2.7. Bender Tipi Dönüştürücüler	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
3.1. PMN-PZT Toz Sentezi	19
3.2. Plakasal $BaTiO_3$ Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi	23
3.3. Dokulu Piezoseramik Kompozisyonunun Sentezlenmesi	25
3.4. Dielektrik, Ferroelektrik, Piezoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi	26
3.5. ATILA Sonlu Elemanlar Analizi İle Bender Dönüştürücülerin Modellenmesi, Montajı ve Ölçümü	27
4. SONUÇLAR	30
4.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PZT) Esaslı Tozun Üretimi ve Faz Tayini	30
4.1.1. Columbite $MgNb_2O_6$ Tozunun Faz Analizi	30

4.1.2. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Kompozisyonunun Kalsinasyon Sonrası Faz Tayini 31
4.1.3. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT (PMN-PZT) Piezoseramiklerin Faz Analizi 32
4.1.4. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Kompozisyonunun Elektriksel ve Elektromekanik Karakterizasyonu 34
4.2. %1.5 MnO_2 Katkılı 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Piezoseramiklerin Karakterizasyonu 36
4.3. $BaTiO_3$ (BT) Şablonların Faz Tayini ve Mikroyapı İncelenmesi 39
4.4. Doku Kazandırılarak Sentezlenen PMN-PZT Seramiğin Faz Tayini, Mikroyapı İncelenmesi, ve Karakterizasyonu 42
4.5. Bender Dönüştürücülerin Rezonans Karakteristikleri 46
5. GENEL SONUÇLAR 50

KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
%	:	Yüzde
^{o}	:	Derece
^{o}C	:	Santigrat derece
Å	:	Angström
a, b, c	:	Kafes parametreleri
2Θ	:	XRD yatay ekseni
A	:	Plaka alanı
Ba^{+2}	:	+2 değerlikli baryum iyonu
BT	:	$BaTiO_3$
BiT	:	$Bi_4Ti_3O_{12}$
BaBiT	:	$BaBi_4Ti_4O_{15}$
C	:	Kapasitans
D	:	Yük yoğunluğu
$C_2H_2O_8Pb_3$	:	Kurşun karbonat
cm	:	Santimetre
d_{ij}	:	Piezoelektrik yük katsayısı
dk	:	Dakika
E	:	Elektrik Alan
E_c	:	Zorlayıcı elektrik alan
F	:	Kuvvet
F^{+3}	:	+3 değerlikli demir iyonu
f_a	:	Anti-rezonans frekansı
f_r	:	Rezonans frekansı
Hz	:	Hertz
KCI	:	Potasyum klorür
NaCI	:	Sodyum klorür
kHz	:	Kilohertz
k_{eff}	:	Etkin elektromekanik bağlaşma katsayısı
k_p	:	Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı

l	:	Numune boyu
Mn^{+2}	:	+2 değerlikli mangan iyonu
Nb^{+5}	:	+5 değerlikli niyobyum iyonu
P	:	Polarizasyon
Pb^{+2}	:	+2 değerlikli kurşun iyonu
P_r	:	Kalıcı polarizasyon
Q_m	:	Mekanik kalite faktörü
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
t	:	Plakalar arası mesafe
tanδ	:	Dielektrik kayıp
T_c	:	Cruie sıcaklığı
Ti^{+4}	:	+4 değerlikli titanyum iyonu
T_{R-T}	:	Rombohedral-Tetragonal faz geçiş sıcaklığı
χ	:	Gerinme
χ_{die}	:	Dielektrik duygunluk
X	:	Mekanik Gerilim
Z	:	Empedans
Z_m	:	Rezonanstaki empedans
Zr^{+4}	:	+4 değerlikli zirkonyum iyonu
ε	:	Dielektrik geçirgenlik
ε_0	:	Vakumun geçirgenliği
ε_r	:	Dielektrik sabiti
ρ	:	Yoğunluk
MFS	:	Morfotropik faz sınırı
PZT	:	$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$
PMN	:	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-O_3

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	a) Paralel plakalar arasında vakum olan kapasitör, b) Plakalar arasında dielektrik bir malzeme olan kapasitör.	5
2.2:	Piezoelektrik etkiye sahip olan sınıfları gösteren kristallerin sınıflandırılması.	7
2.3:	Simetrik kristalde a) kuvvet uygulanmamış b) kuvvet uygulanmış gösterimi.	8
2.4:	Simetrik olmayan kristalde a) kuvvet uygulanmamış b) kuvvet uygulanmış gösterimi.	7
2.5:	a) Düz etkinin gösterimi b) Ters etkinin gösterimi.	9
2.6:	Empedansın frekansa bağlı gösterimi.	11
2.7:	PZT sisteminin faz diyagramı.	12
2.8:	$Pb(B'B'')O_3$ tipi sistemlerin üçlü faz diyagramı.	14
2.9:	Doctor Blade aracılığıyla şablon parçacıklarının şerit döküm tekniğinde yönlendirme işleminin gösterimi.	17
2.10:	Tipik bir bender tipi dönüştürücünün kesit görünümü.	19
3.1:	Tez çalışmasını gösteren akım şeması.	20
3.2:	Columbite $MgNb_2O_6$ tozunun üretim akım şeması.	22
3.3:	PMN-PZ-PT bileşimlerine ait üçlü faz diyagramı.	23
3.4:	PMN-PZT kompozisyonunun sentezlenmesine ait akış şeması.	24
3.5:	Plakasal $BaTiO_3$ şablon parçacıklarının sentezlenmesine ait üretim akış şeması.	26
3.6:	ATILA sonlu elemanlar analizi ile belirlenen model ve rezonans aralıkları.	30
3.7:	Bender dönüştürücülerin hareketlerinin akış şeması.	31
3.8:	a) Seramik numunelerinin, b) Kullanılan alüminyum metal kapakların, c) Metal kapakların birbirlerine yapıştırılmış halinin, d) Seramiklerin metal kapaklara montajının, e) Bender dönüştürücünün lehimleme ile kablo bağlantılarının yapıldığı, f) Bender dönüştürücünün poliüretan ile kaplandığı gösterimi.	32

4.1:	1150°C' de 4 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulan Columbite $MgNb_2O_6$ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.	33
4.2:	Farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile kalsine edilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait XRD deseni.	34
4.3:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait XRD deseni.	35
4.4:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait a) Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E), b) Bipolar Gerinme-Elektrik Alan (S-E) histerisiz davranışları.	37
4.5:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait gerinme – elektrik alan (S-E) unipolar grafiği	37
4.6:	% 1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılıp 1150°C' de 2 saat sinterlenerek sentezlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait seramiğin XRD deseni.	39
4.7:	1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen a) %0 mol ve b) %1.5 mol MnO_2 içeren 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait SEM görüntüleri.	40
4.8:	BiT şablon parçacıklarına ait a) XRD deseni ve b) SEM görüntüsü.	42
4.9:	$BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) öncül şablonların a) X-ışını kırınım deseni ve b) SEM görüntüsü.	43
4.10:	BT şablon parçacıklarına ait a) XRD deseni ve b) SEM görüntüsü.	44
4.11:	%1.5 mol MnO_2 katkılaması ve hacimce %3 $BaTiO_3$ şablonların ilave edilerek üretilen %1.5 Mn-0.4PMN-0.25PZ-0.35PT-%3BT dokulu seramiklerin XRD deseni.	45
4.12:	1150°C'de 6 saat sinterlenen, hacimce % 3 BT şablon ve %1.5 mol MnO_2 içeren PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) seramiklerin SEM görüntüleri.	46
4.13:	%1.5 mol Mn ilavesi ve %3 BT hacimce şablon olan dokulu seramik ile %0 mol Mn ve %0 BT dokusuz seramiklerin 1150°C'de 6 saat sinterlenerek elde edilmesine ait a) S-E ve b) P-E grafikleri.	47
4.14:	a) 0.5 mm dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilmiş bender dönüştürücülerin, b) 1 mm kalınlığında dokulu ve ticari PZT4	49

seramikleri ile üretilen bender dönüştürücülerin admitans-frekans grafiği.

4.15: a) Poliüretan ile kaplanan, 0.5 mm dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilmiş bender dönüştürücülerin, b) 1 mm kalınlığında dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilen bender dönüştürücülerin admitans-frekans grafiği. 51

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
4.1:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun 1150°C' de 2 saat sinterlenmesiyle elde edilen ağırlık kayıpları, kalınlık değişimleri, çekme ve göreceli yoğunluk ölçüm sonuçları.	36
4.2:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait PMN-PZT seramiğinin PZT4' e göre elektriksel ve elektromekanik özellikleri.	38
4.3:	%1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak sentezlenen kompozisyona ait deneysel yoğunlukları, % ağırlık kaybı ve % radyal çekme sonuçları.	39
4.4:	%1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak 1150°C' de 2 saat süre ile sinterlenen 0.40PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonun elektriksel özellikleri.	41
4.5:	0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu, %1.5 mol katkılı 0.40PMN-0.25PZ-0.35PT, ticari PZT4 ve %1.5 mol Mn ve %3 BT şablon parçacıkların hacimce eklenilerek elde edilen dokulu seramiklere ait özellikler.	47
4.6:	Bender dönüştürücülerin sahip olduğu bant aralıkları.	50

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Mühendislik alanında meydana gelen gelişmelerle beraber ileri seramikler elektronik uygulamalarda kullanılır hale gelmiştir. [Smith, 1996]. Askeri, savunma sanayi, medikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılan ileri seramiklerin en önemli sınıflarından biri piezoelektrik malzemelerdir. Piezoelektrik seramikler, mekanik bir etkiye karşı yani gerilme uygulandığında elektriksel bir tepki veren ya da tersinir özelliğinden dolayı elektrik alan uygulandığında meydan gelen gerinim ile mekanik bir tepki veren malzemelerdir. Bu piezoelektrik özelliğin görülebilmesinde kristal simetrisinin önemli bir rolü vardır. 32 kristal sınıfından sadece 21 tanesi merkezi simetriye sahip değildir ve bunların da 20 tanesinde piezoelektrik etki görülür. Piezeoelektrik malzemeler arasında kurşun zirkonat titanat (PZT) sistemi su altı görüntüleme, dönüştürücü, sonar gibi uygulamalarda en yaygın kullanılan piezoseramiklerdir [Moulson and Herbert, 2003] [Michen, 2010]. En genel anlamda bir dönüştürücü enerjiyi bir formdan diğer bir forma dönüştüren aygıtlardır. Dolayısıyla bir sualtı dönüştürücüler ise elektrik enerjisini akustik enerjiye veya tersine dönüştüren cihazlardır. Sualtı dönüştürücüler elektrik, manyetizma, katı hal fiziği ve akustiği birleştiren birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. [Butler et al., 2001]

Bu tez çalışmasının temel amacı; seçilen prototip PMN-PZT piezoelektrik seramiklere tane yönlenmesi ile doku kazandırılıp elektriksel özelliklerin ticari olarak kullanılan piezoelektrik seramiklere göre kıyaslanması, doku kazandırılarak dokusuz seramiklere göre daha üstün özellikler sergileyen seramiklerden ve ticari kullanılan piezoelektrik seramiklerden bender tipi dönüştürücülerin yapılması ve karşılaştırılmasıdır. Seçilen 0.4 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – 0.25 $PbZrO_3$ – 0.35 PT kompozisyonuna sahip PMN-PZT seramik sistemine bakıldığında özellikleri ticari PZT4' e göre çok düşüktür. Piezoelektrik parametrelerden özellikle piezoelektrik yük katsayısı d_{33}, elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı k_p, mekanik kalite faktörü Q_m gibi özelliklerin PZT4 ile kıyaslanabilir olması için seramik sistemine hem sert hem de yumuşak karakter özelliği kazandırılmıştır. Sert karakter MnO_2 ilavesiyle yapılmış olup mekanik kalite faktörünün artması sağlanmıştır. Öte yandan, yumuşak karakter özelliği ise şablonlu tane büyütme ile doku kazandırılmasıyla sağlanarak piezoelektrik yük katsayısı ve elektromekanik düzlemsel bağlaşma

katsayısı gibi özellikler arttırılmıştır. Hem sert hem yumuşak karakter özelliği sergileyen ve ticari PZT4' e göre özelliklerin kıyaslanabilir duruma getirilerek bender tipi dönüştürücüler için geliştirilmesi bu çalışmanın temel motivasyonudur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

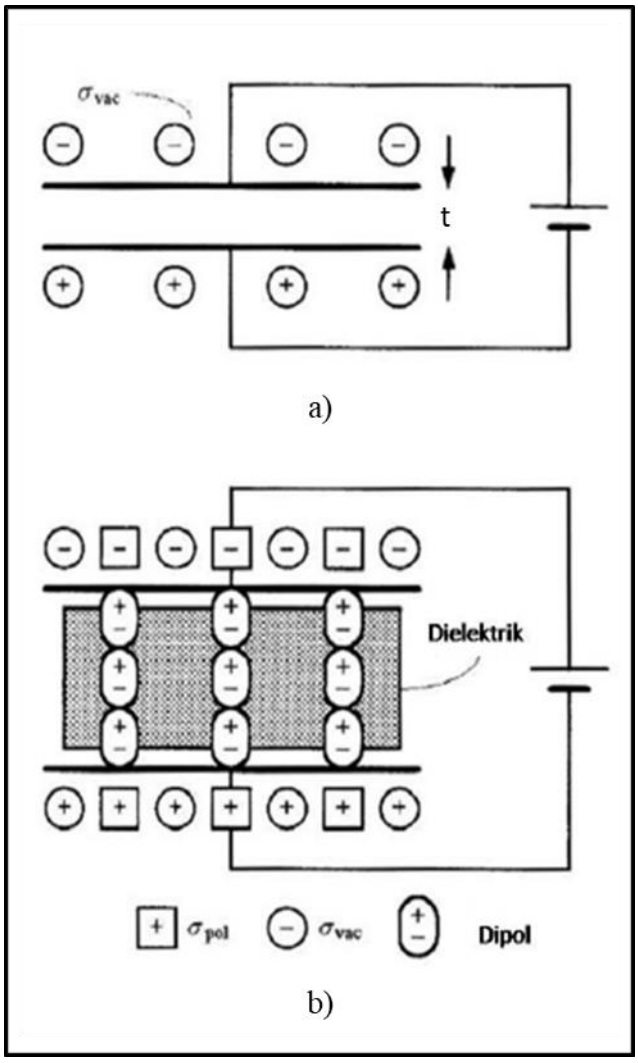
2.1. Elektroseramikler

Yunanca da “keramos” kelimesinden meydan gelen seramik, yüksek sıcaklıkta pişmiş çanak çömlek anlamına gelmektedir. Seramiklerin yapısı kimyasal bağlarında iyonik katkılar gösteren, metalik olmayan, inorganik ve su da çözünür olmayan bileşiklerden oluşur [Kingery et al., 1976] Binlerce yıldır edinilen bilgi, gelişen sanayi ve ilerleyen bilim sonucunda seramikler “geleneksel seramik” ve “ileri seramikler” şeklinde iki farklı grupta değerlendirilir. İleri seramikler grubu içinde yer alan elektroseramik alanı uygulamaya dayalı ve teknoloji merkezlidir. Elektroseramiğin temelleri ise katı hal fiziği, kimya ve seramik prosesi bilimidir. Hem temeline hem de uygulama alanlarına baktığımızda elektroseramikler disiplinler arası bir konudur. Elektroseramikler özellikle 20. yüzyılın ortalarından günümüze kadar olan mühendislik gelişmeler sonucunda sergiledikleri üstün elektriksel, optik, ısıl ve mekanik özellikler sayesinde büyük potansiyeli ortaya çıkmış ve büyüleyici bir şekilde geniş yelpazede elektronik ve mikro elektronik uygulamalarında kullanılır hale gelmiştir [Smith, 1996]. İleri seramikler içerisinde elektroseramiklerin kullanım oranı dünya genelini ele aldığımızda daha düşük olmasına rağmen kritik bir pazar payına sahiptir. Bunun sebebi ise endüstride de git gide artan bir kullanıma sahip olan elektroseramiklerin yüksek katma değerine sahip olmasıdır. İlk başlarda elektrik yalıtımı için kullanılan elektroseramikler daha sonrasında göstermiş oldukları üstün dielektrik, yarı-iletken, iyonik iletkenlik ve optik özelliklerinden dolayı kapasitörlerde, pillerde, gaz dedektörlerinde, termistörlerde, elektrotlarda, varistörlerde, ısıtıcılarda ve optik fiberlerde kullanılır. Ayrıca elektroseramikler grubunda önemli bir yeri olan piezoelektrik seramikler eyleyici, sualtı görüntüleme, dinleme, dönüştürücü, sonar, hidrofon ateşleme sistemleri, medikal görüntüleme gibi uygulamalarında kullanılır [Moulson and Herbert, 2003]. [Setter, 2001].

2.2. Dielektrik Özellikler

Dielektrikler, yüksek elektriksel direncine sahip yalıtkan ve bu özellikleri bakımından ise elektronik uygulamalarında kapasitif olarak kullanılan malzemelerdir. [Barsoum et al., 2003]. Dielektrikler ve yalıtkanlar birbirine benzer kavramlardır. Ancak genellikle dielektrikler sadece elektriksel olarak yalıtkan değil aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine (ε_r) sahip malzemeler olarak tanımlanır. Çok iyi bir dielektrik malzeme iyi bir yalıtkandır ama çok iyi bir yalıtkan iyi bir dielektrik malzemesi olduğu anlamına gelmez. Tüm malzemeler bünyesinde atomların bir parçası olan proton ve elektron bulundurduğundan elektriksel olarak yüklü parçacıklar içerir. Çoğu seramiklerde aynı zamanda yüklü iyonlar da bulunur. Dielektriklerde yüklerin hareketliliği sınırlı olup ancak yükler eylemsizliklerinin üstesinden gelmek için yeterli bir enerjiye sahip olduklarında hareket ederler. İletkenler de yüklerin hareketliliği malzeme içinde serbest bir biçimdeyken yalıtkanlar bir yük aldığında lokalize edilmiş bir bölgede yüklerin konumlarını korumaktadır. İletkenler ve yalıtkanlar arasındaki bu fark malzeme içindeki yüklerin bağıl hareketinden dolayı ortaya çıkmaktadır [Carter and Norton, 2007]. Dielektrik malzemeler yalıtkan olsalar da elektrik alana karşı tepki verirler. Buna bağlı olarak da dielektrik sabiti, elektrik alan altında malzemenin yük depolayabilmesinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Ancak dielektriklere baktığımızda enerjinin bir kısmı dielektrik kayıp ($\tan\delta$) sebebiyle ısı olarak kaybolmaktadır. Bundan dolayıdır ki mükemmel bir dielektirik malzeme de yoktur.

Şekil 2.1.a)' da yüzey alanı A olan ve arasındaki mesafe d olan iki metal arasında vakum bulunan devre gösterilmiştir. Bu devredeki metal yüzeylerden basit elektrik akımı geçtiği durumda akımın hızla yükseldiğini ve daha sonrasında sıfıra kadar düştüğü kalıcı olmayan bir durum söz konusu olacaktır [Barsoum, 2002]. Ancak Şekil 2.1.b)' de ki gibi kapasitörde bulunan plakaların arasına dielektrik bir malzeme koyulduğunda bu sefer elektrik akımının devrenin dışından geçer böylece kapasitörün plakalarında yük depolanmış olur. Eşitlik 2.2' de malzemenin kapasitansı (C) ile dielektrik sabiti (ε_r) arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 2.1: a) Paralel plakalar arasında vakum olan kapasitör, b) Plakalar arasında dielektrik bir malzeme olan kapasitör

$$\varepsilon_r = \frac{(C.t)}{(\varepsilon_0.A)} = {}^{\varepsilon}/_{\varepsilon_0} \tag{2.1}$$

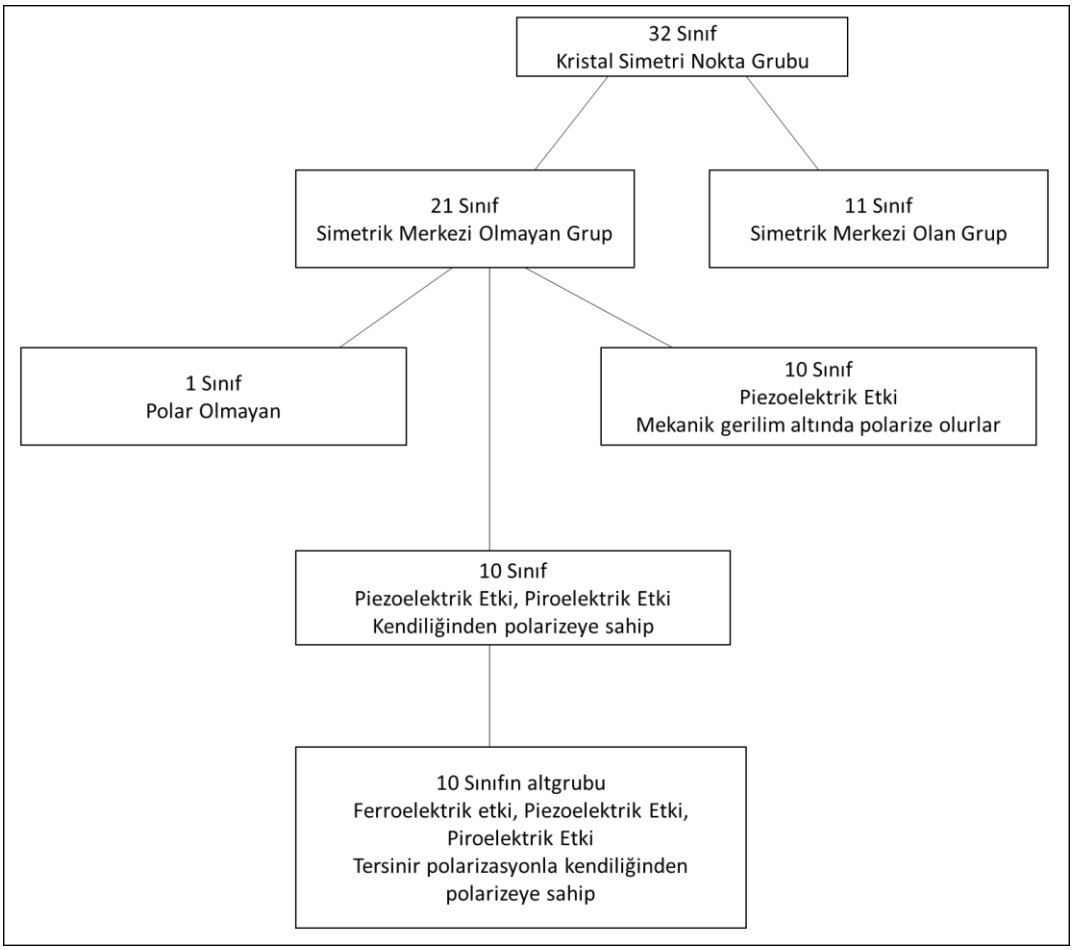
• ε_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m), A: Plaka alanı (m^2), ε: Dielektrik malzemenin geçirgenliği (F/m), t: Plakalar arası mesafe (m). ε her zaman ε_0'dan daha büyük değere sahiptir. ε_r direkt olarak polarizasyon (kutuplanma) ile ilişkili olup Eşitlik 2.2'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\mathrm{P} = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \mathrm{E} = \chi_{die}\varepsilon_0 \mathrm{E} \tag{2.2}$$

- P: Polarizasyon (kutuplanma) (C/m^2), E: elektrik alan (V/m), m), χ_{die}: Dielektrik duygunluk (suseptibility) olarak tanımlanmaktadır. Bu değer bir dielektrik malzemenin ne kadar kolay kutuplanabilirliğinin bir ölçüsünü vermektedir. Bu değer çok büyükse dielektrik malzemenin de o derece fazla yük depolayabileceğini göstermektedir [Moulson and Herbert, 2003], [Newnham et al., 2005].

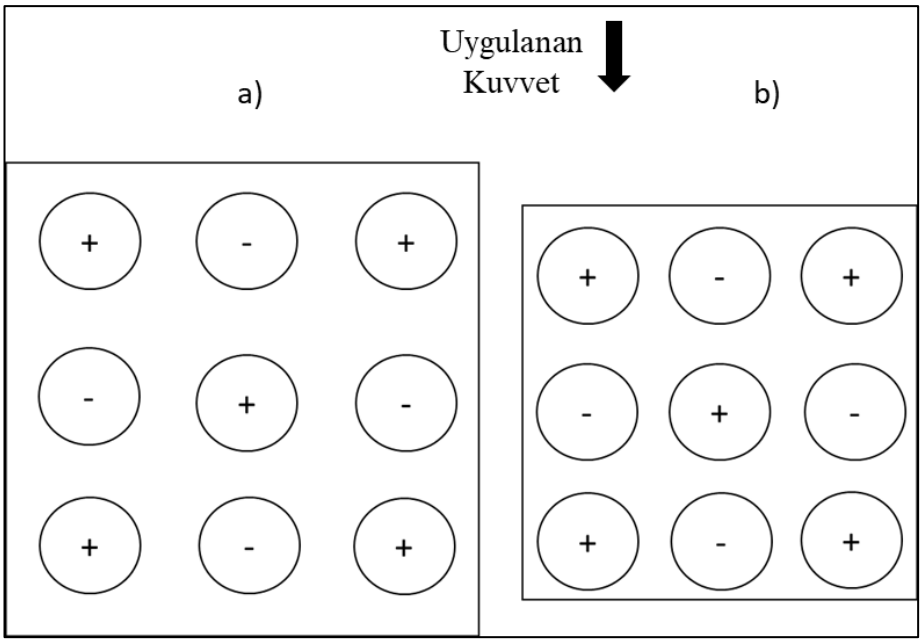
2.3. Piezoelektrik Özellikler

"Piezo" kelime anlamı olarak Yunanca bir kelime olan "piezien" "den gelip, basınç anlamına gelmektedir. Piezoelektrikler, mekanik bir gerilim uygulandığında elektrik üretebilen ya da tersine, uygulanan elektrik alan ile mekanik bir gerilim meydana gelen malzemelerdir. [Kao, 2004], [Newnham, 2005]. Bu ters dönüşümlü etki ilk olarak Pierre ve Jacques Curie tarafından kuartz ve rochelle tuzu gibi kristallerde 1880' de keşfedilmiştir [Michen, 2011]. Piezoelektrik etkisinin üzerinde kristal simetrinin önemli bir rolü vardır. Bir kristalin piezoelektrik etkisi gösterebilmesi için, yapısında simetri merkezi olmaması gerekir. Şekil 2.3` de de görüldüğü gibi, 32 tane kristal sınıflarından sadece 11 tanesi simetri merkezine sahiptir. Bu simetri merkezine sahip olan kristallerde mekanik bir gerilim uygulandığında simetrik bir iyonik yer değiştirmeleri meydana gelir. Dolayısıyla net bir dipol momenti oluşmaz ve piezoelektrik etki görülmez. Geriye kalan 21 kristal sınıfı ise simetri merkezine sahip değildir ve bunların içinden 20 tanesi piezoelektrik etki gösterir. [Moulson and Herbert, 2003].

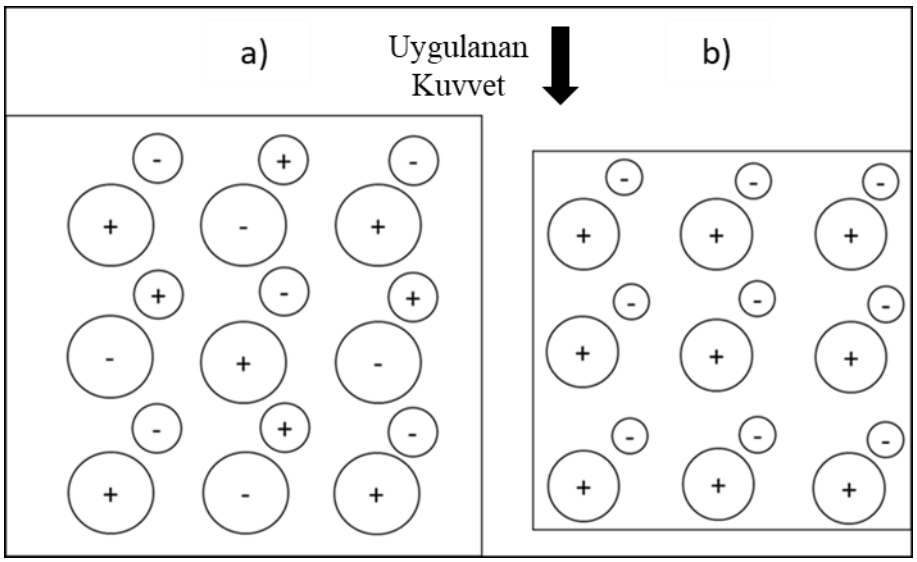


Şekil 2.2: Piezoelektrik etkiye sahip olan sınıfları gösteren kristallerin sınıflandırılması.

Piezoelektrik etkinin gözlendiği 20 tane kristal sınıfından ise 10 tanesi polardır. Yani diğer yönlere simetri ile bağlı olmayan bir vektör yönü vardır. Bu tür malzemeler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kendiliğinden polarizasyona sahiptirler. Bu tür malzemelere ise piroelektrik malzemeler denir. Simetri, malzemenin potansiyel bir piezoelektrik olup olmadığını açıklasa bile piezoelektrik büyüklük hakkında bilgi veremez. Bu bilgi, yapı özellik ilişkisi yani kristalografik bilgilerin fonksiyonel özellik verilerin kombinasyonu ile elde edilir. Şekil 2.3` de verilen simetri merkezine sahip bir kübik kristale bir mekanik gerilim uygulandığında boyutları değişecektir ama net bir dipol oluşmayacaktır. Fakat Şekil 2.4` de verilen simetri merkezine sahip olmayan bir kristale mekanik gerilim uygulandığında, merkezdeki pozitif ve negatif yüklü iyonlar yer değiştirir ve bir dipol moment oluşturur [Kao, 2004].



Şekil 2.3: a) Simetrik kristalde, kuvvet uygulanmamış, b) kuvvet uygulanmış gösterimi



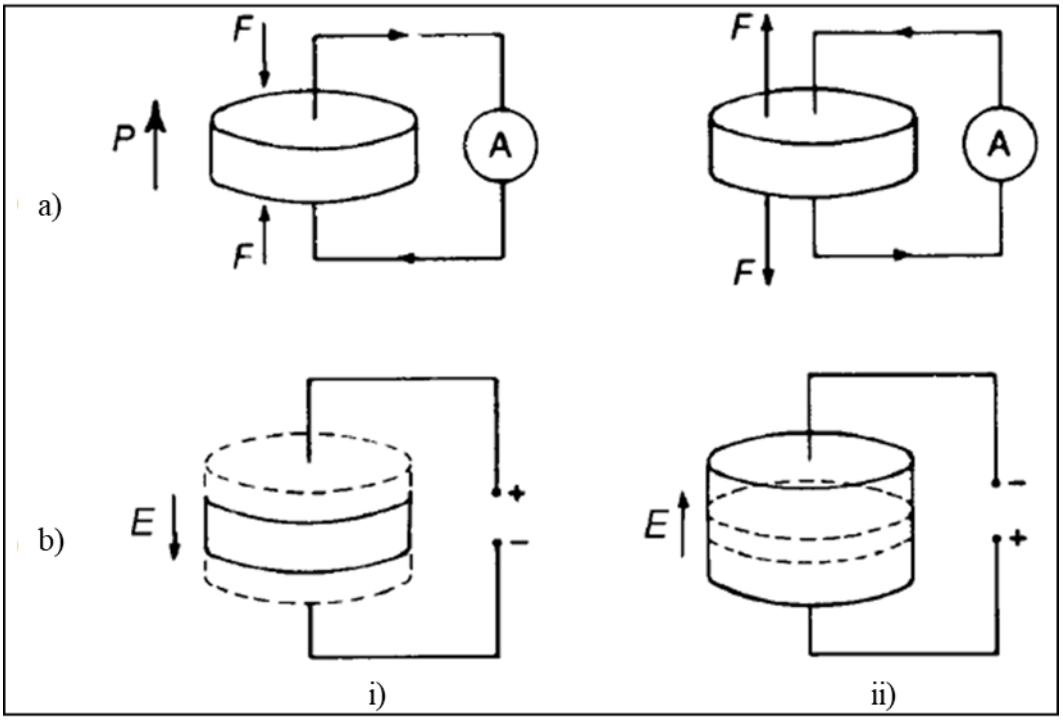
Şekil 2.4: Simetrik olmayan kristalde a) kuvvet uygulanmamış b) kuvvet uygulanmış gösterimi.

Tersinir bir özelliğe sahip olan piezoelektrik etki iki farklı şekilde adlandırılmaktadır. Uygulanan mekanik bir gerilim ile polarizasyon meydana gelir. Buna düz piezoelektrik etki denir ve 2.3 denklemi ile ifade edilir.

$$P_{\mathrm{i}} = d_{ijk} X_{ik} \tag{2.3}$$

İkincisi ise uygulanan elektrik alan ile malzemenin boyutlarında bir değişim yani gerinim meydana gelir. Buna da ters piezoelektrik etki denir ve 2.4 denklemi ile ifade edilir. [Solymar and Walsh, 2004], [Safari et al., 2008]. Şekil 2.5' te ise düz ve ters piezoelektrik etkinin gösterimi verilmiştir. Burada 'i' boyuttaki küçülmeyi, 'ii' ise boyuttaki genleşmeyi gösterir.

$$\chi = d.E \tag{2.4}$$



Şekil 2.5: a) Düz etkinin gösterimi, b) Ters etkinin gösterimi

Piezoelektrik özelliklerin ifade edilmesi P, E , X ve χ parametrelerine bağlı olarak yapılır. [Moulson and Herbert, 2003]. Piezoelektrik özellikler, doğrultuların yönlerine bağlıdır ve bu nedenle tensör terimleri ile ifade edilir. Yöne bağlı özellikleri belirtmek için ise alt indisler kullanılır. [Kao, 2004].

Piezoelektrik yük katsayısı (d_{ij}): Mekanik bir gerilmeye karşı piezoelektrik malzeme içinde oluşan polarizasyonu ya da malzemeye uygulanan elektrik alan ile meydana gelen gerinimi ifade eder. İlk alt indis (i) kutuplanmanın doğrultusunu ya da uygulanan mekanik gerilmenin doğrultusunu ifade etmektedir. İkinci alt indis ise gerinimin yönünü ya da uygulanan gerilim yönünü göstermektedir. Piezoelektrik yük katsayısı (d_{33})**;** 3 yönünde uygulanan kuvvetin, 3 doğrultusunda oluşturduğu

kutuplanmayı ifade eder ya da 3 doğrultusunda uygulanan elektrik alanın, yine 3 yönünde oluşturduğu gerinimi gösterir.

Elektromekaniksel bağlaşma faktörü (k_{eff}): Piezoelektrik malzemelerde elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye veya mekanik enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren verimlilik ölçüsüdür. [Jaffe et al, 1971].

$$k_{eff}^2 = \frac{Depolanan\ Elektrik\ Enerji\ Miktarı}{Uygulanan\ Mekanik\ Enerji} \tag{2.5}$$

$$k_{eff}^2 = \frac{Depolanan\ Mekanik\ Enerji\ Miktarı}{Uygulanan\ Elektrik\ Enerji} \tag{2.6}$$

Enerji dönüşümünün tamamı tamamlanmadığı için k^2 daima 1' den küçüktür**.** [Wersing et al, 2008].

Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p): Piezoelektrik ince bir disk seramiklerin radyal titreşimlere sebep olan, 3 yönündeki elektrik alan ile 1ve 2 yönlerindeki eş zamanlı mekanik etkiyi temsil eder.

$$k_p = \sqrt{2.51\frac{f_a - f_r}{f_a} - \left[\frac{f_a - f_r}{f_a}\right]^2} \tag{2.7}$$

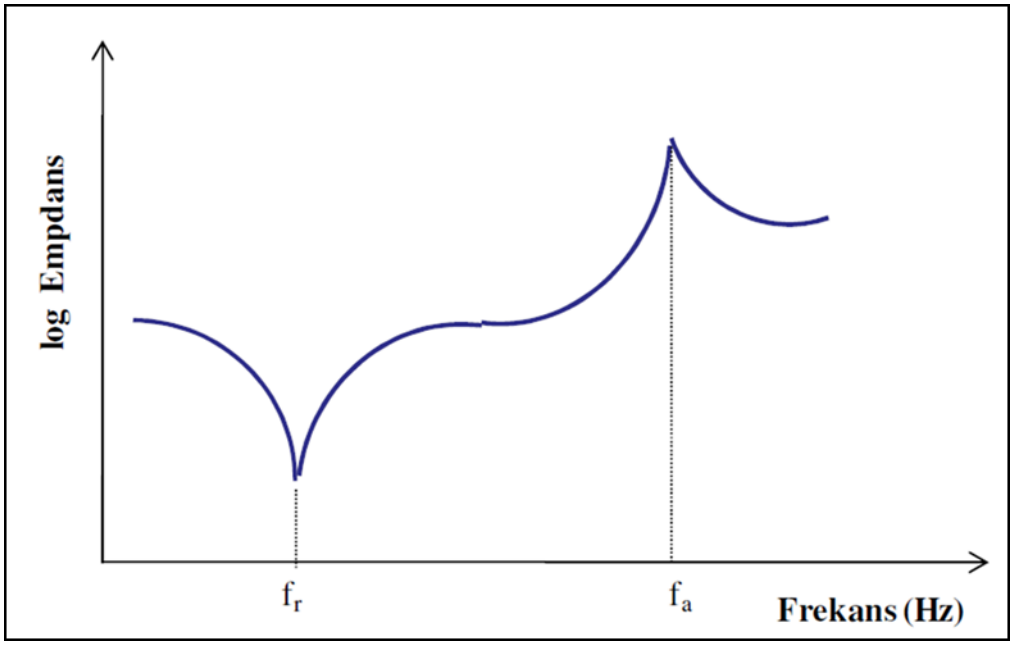
- k_p: Elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı, f_r: Rezonans frekansı (Hz), f_a: Anti-rezonans frekansı (Hz).

Dielektrik kayıp faktörü (tan δ): Bir malzemedeki dielektrik kayıp açısının tanjantıdır. Devreye paralel bağlanan ve empedans köprüsü aracılığıyla iletkenliğin duygunluğa oranından belirlenir. Bu değer genelde 1 kHz'de ölçülür.

Mekanik kalite faktörü (Q_m): Piezoelektrik malzemelerde rezonans özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan yöntem frekansa bağlı olarak impedansının ölçülmesidir. Mekanik kalite faktörü piezoelektrik malzemelerin titreşime bağlı olarak kalitesini tanımlar. Bu özellik rezonans pikinin keskinliğinin belirlenmesinde kullanılır. Malzemenin de gösterdiği tepkinin dirence oranı da mekanik kalite faktörünü ifade eder. [Jaffe et al., 1971]

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \tag{2.8}$$

- f_r : Rezonans frekansı (Hz), f_a : Antirezonans frekansı (Hz), Z_m: Rezonanstaki empedans (Ω), C : Kapasitans (F)

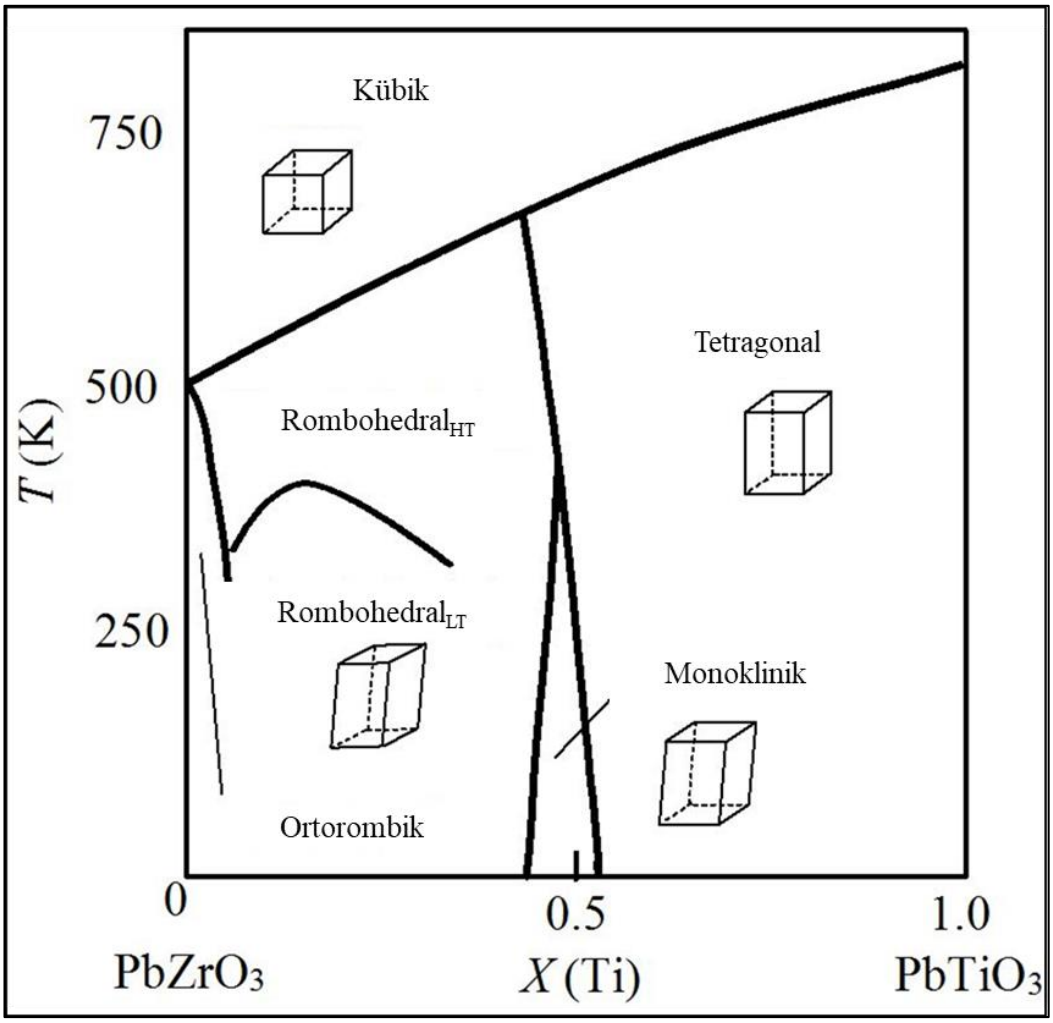


Şekil 2.6: Empedansın frekansa bağlı gösterimi

2.4. Piezoseramik Malzemeler ve PMN-PZT

Piezoseramik malzemeler arasında en yaygın şekilde kullanılmakta olan $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT), kurşun zirkonat ($PbZrO_3$) ve kurşun titanat ($PbTiO_3$) katı eriğinden oluşmaktadır. PZT katı eriği perovskite yapısında kristalleşir ve çift değerlikli (Pb^{2+}) A konumunda ve dört değerlikli (Zr^{4+} ve Ti^{4+}) katyonları B konumunda yer alır. Kurşun zirkonat, oda sıcaklığında ortorombiktir. Birim hücrenin kafes parametreleri a = 0.588 nm, b = 1.176 nm ve c = 0.820 nm olup antiferroelektrik bir malzemedir. Curie sıcaklığı 231°C olup ve bu noktada kübik paraelektrik fazdan ortorombik antiferroelektrik faza dönüşüm gerçekleşir. [Izyumskaya et al., 2009]. Kurşun titanatın ise kafes parametreleri *a* = 0.390 nm ve *c* = 0.415 nm dir. 495°C Curie

sıcaklığına sahip olan kurşun titanatın bu noktadaki dönüşüm kübikten tetragonal ferroelektrik faza doğrudur. [Carter and Norton, 2007]. [Izyumskaya et al., 2009].

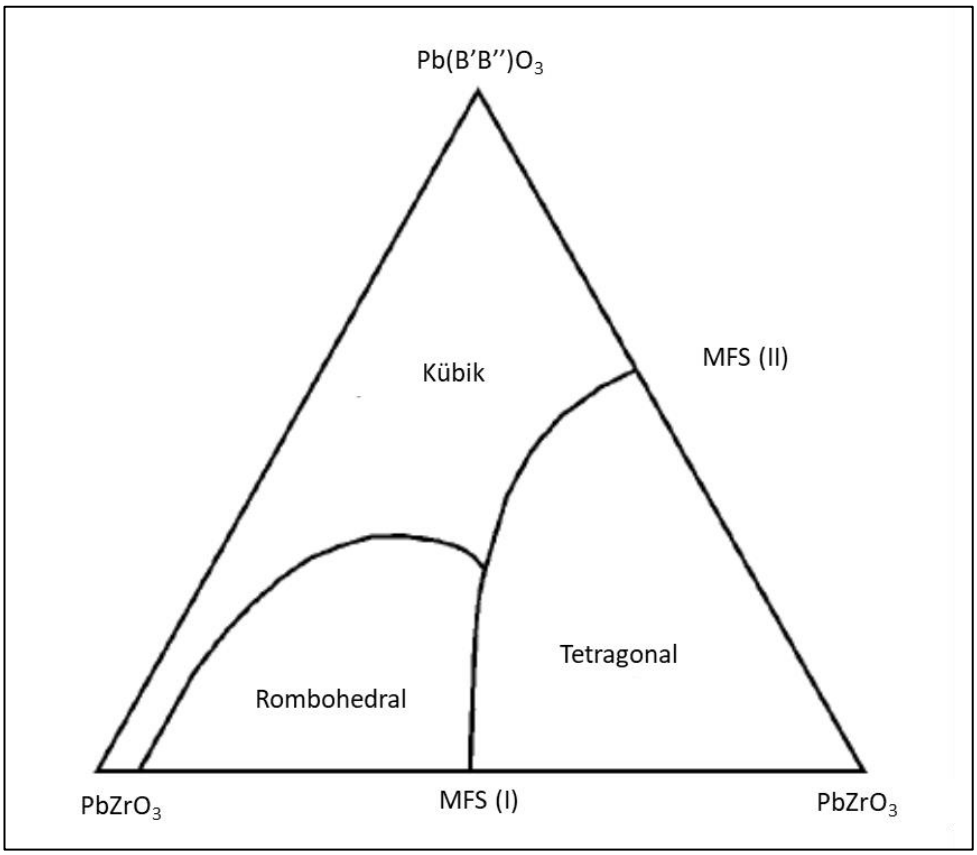


Şekil 2.7: PZT sisteminin faz diyagramı.

Bu faz diyagramına bakıldığında PZ ve PT nin (yaklaşık olarak (PZ/PT=52/48) bir arada bulunduğu sınır en önemli noktadır. Bu nokta morfotropik faz sınırı (MFS) olarak adlandırılır. Tam bu noktadaki bileşim sabit bir sıcaklıkta yapısal olarak ani bir değişikliğin olduğunu göstermektedir. Yani bu noktadaki dönüşümler sıcaklıktan bağımısız bir şekilde gerçekleşir. MFS' ye yakın bölgelerde piezoelektrik özellikler maksimum seviyede olmaktadır. Çünkü polarizasyonun en yüksek olduğu yer burasıdır. Bunun sebebi ise MFS bölgesinde hem rhombohedral hem tetragonal yapının bir arada bulunduğundan toplam 14 tane kutuplanma yönlerine sahip olmasıdır. Ayrıca bu bileşimin olduğu nokta PZT piezoseramik malzemelerin ticari olarak seçilip kullanıldığı yerdir. PZT seramiklerinin modifikasyonun da

katkılamanın özellikler üstünde büyük etkisi vardır. Katkılamanın yapılmasıyla farklı uygulama alanlara dönük olarak sert karakter ya da yumuşak karakter özelliklere sahip piezoseramikler elde edilir [Tressler et al., 1998]. Sert karaktere sahip piezoseramik sistemlerde mekanik kalite faktörü yüksek, dielektrik sabiti düşük ve dielektrik kayıpları düşüktür. Yumuşak karaktere sahip piezoseramik sistemlerde ise mekanik kalite fakrtörü düşük, zorlayıcı alan düşük, kalıcı polarizasyonu yüksek, dielektrik sabiti yüksek, dielektrik kayıpları yüksektir. Örneğin PZT seramiklerine yapılan alıcı (acceptor) Mn^{+2} veya Mn^{+3}, Fe^{3+} iyonlarının katkılanması ile B konumunda bulunanan Ti^{+4} veya Zr^{+4} iyonlarıyla yer değiştirir. Bu yer değiştirilmesi sonucunda oksijen boşlukları meydan gelir. Meydana gelen oksijen boşlukları da domainlerin hareketlerini engellemektedir. Böylece dipollerin yeniden dizilimlerini zorlaştırmış olurlar. Diğer yandan PZT' ye ilave edilen daha yüksek valans değerine sahip donör (verici) Nb^{5+} iyonunun B konumundaki Zr^{4+} iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda sistemdeki yük dengesi bozularak kusurlar meydana gelmektedir. Böylece yapıda meydana gelen katyon boşlukları dipol oluştururlar. Bunun sonucunda ise domainlerin hareketini arttırarak tekrardan dizilimlerini sağlamış olurlar [Yong et al., 2013] [Yongke et al., 2011]. Kurşun esaslı perovskite relaksör ferroelektrikler $Pb(B'B'')O_3$ yapısına sahiptirler ve relaksör ferroelektrik olgusu ilk kurşun magnezyum niyobat [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-O_3, PMN] katı çözelti sisteminde bulunmuştur. Relaksör ferroelektrikler, $BaTiO_3$ ve $PbTiO_3$ gibi normal ferroelektriklerde bulunan frekansa göre maksimum dielektrik sabitinin olduğu noktada keskin bir pik davranışı göstermezler. Buna karşın güçlü bir frekans dağılımıyla ilişkili olarak maksimum sıcaklıkta maksimum dielektrik sabiti dağılım şeklinde bir davranış gösterir. Frekans arttıkça dielektrik sabiti daha yüksek sıcaklıklara ve daha düşük değerlere kayar. Buna ek olarak aynı frekansta maksimum dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp aynı sıcaklıkta kesişmez. Maksimum sıcaklık frekansla birlikte arttığı için maksimum dielektriğin, ferroelektrik faz içindeki bir faz değişimine işaret etmemektedir. Ayrıca yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olduklarından elektromekaniksel olarak kuvvetli olması ve özellikle uygulamaları için uygun olması beklenmektedir [Moulson and Herbert, 2003]. Optimum elektromekanik özelliklere sahip piezoseramiklerin araştırılması, çeşitli relaksörler ile $PbTiO_3$'ın MFS bileşimlerini kapsayacak şekilde genişletilmiştir. PMN-PZT ferroelektrik sisteminin PMNT, PZNT' ye göre yüksek curie sıcaklığı, yüksek rhombohedral-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığı, ve yüksek zorlayıcı alana sahip olmaları kullanımı açısından potansiyel hale gelmiştir. Şekil

2.8’ de üçlü faz sistemine bakıldığında iki morfotropik faz sınırının olduğu görülmektedir. Biri PZ-PT birleşmesinde, diğeri PT-Pb(B'B")O_3 birleşmesindedir. MFS (II) 'ye yakın kompozisyonlar elektromekanik uygulamalar için daha potansiyele sahiptirler. Polikristalin relaksör bazlı kompozisyonlar, kullanışlı piezoelektrik karakterlere sahip olmasına rağmen özellikleri hesaba katıldığında PZT sistemi üzerinde önemli avantajlar sunmazlar. Yüksek elektrostriktif katsayıları, bazı aktüatör uygulamaları için onları cazip kılmaktadır ancak potansiyel olarak en önemli ilerleme tek kristallerinin üretilmesidir [Koval et al., 2003] [Shujun et al., 2007]. Üçlü diyagram Şekil 2.8 aslında genişletilmiş PZT ikili şemasıdır. Sadece Pb(B'B")O_3 tipi bir relaksör ferroelektrik ilavesi hesaba katılarak diyagram oluşturulmuştur.



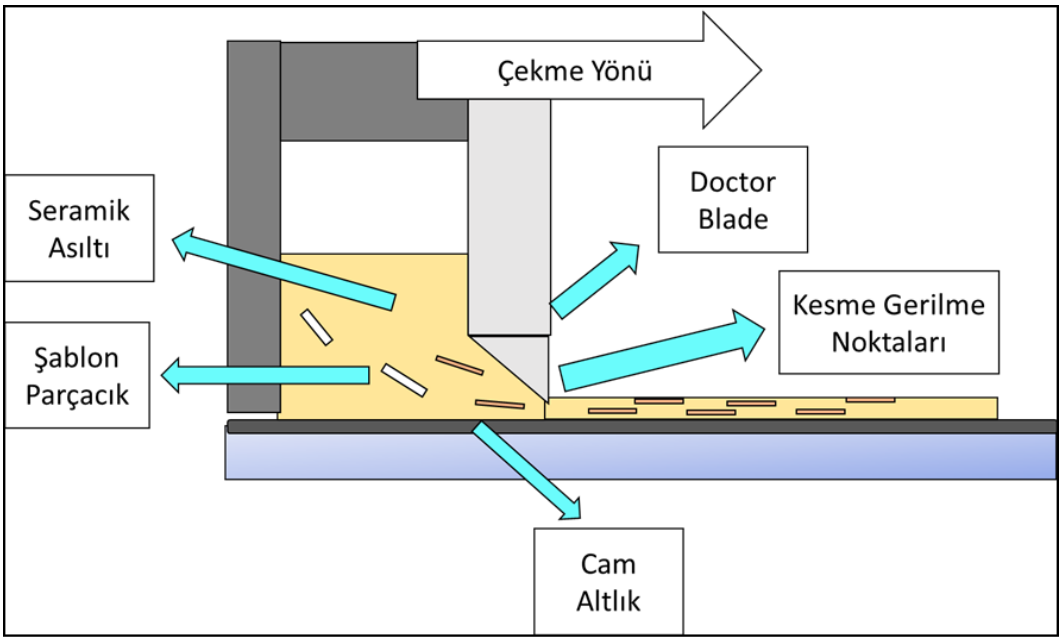
Şekil 2.8: Pb(B'B")O_3 tipi sistemlerin üçlü faz diyagramı.

2.6. Ergiyik Tuz Sentezi İle Şablon Üretimi Ve Plakasal $BaTiO_3$ Şablon Parçacık Sentezi

Tek kristal şablon parçacıklarının üretilmesinde hidrotermal ve çözeltiden büyütme yöntemi kullanılan yaygın yöntemlerdendir. Ergiyik tuz sentezi (Molten Salt Synthesis, MSS); bu yöntemlere alternatif olabilecek, termodinamik ve kinetik kısıtlamaların olduğu durumlarda kullanılan, son zamanlarda dokulu seramiklerin üretilmesinde kullanılan anizometrik parçacıkların sentezlenmesinde büyük rol oynayan ve üretim açısından daha kolay olan bir yöntemdir. [Mishra et al., 2005] Bu metod çözücü olarak hazırlanan tuz ile beraber kullanılan karbonatlar ya da oksitlerin karıştırılarak tepkimeye girmesi sonucu oluşmaktadır. Dikkat edilmesi gereken noktalardan biri edilmek istenilen bileşikler dışında arzu edilmeyen kompozisyonların oluşmasını engellemek için uygun tuz ve tozun seçilmesidir [Rahaman, 2003]. Tepkimenin oluşabilmesi için kullanılan tuzun ergime noktasının üstüne çıkılması gereklidir. Tepkimelerin gerçekleşebilmesi bu sıcaklıkta sağlanan uygun zamana bağlıdır. Ergiyik tuzun oluşması için kullanılan yaygın tuzlara KCI, NaCl, Na_2SO_4, K_2SO_4 örnek verilebilir. Ergiyik tuzların rolü reaksiyonun hızını arttırmak, reaksiyon sıcaklığını düşürmek, parçacıkların şeklinin ve boyutunu kontrol etmektir [Kimura, 2006]. Ergiyik tuz sentezi metodu ile sentezlenen $BaTiO_3$ (BT) şablon parçacıkları PMN-PT piezoseramiklerde dokulu yapının oluşturulabilmesi için kullanılmıştır. Ancak doku kazandırılması başarılı bir şekilde gerçekleşmemiştir. Yönlendirme işleminde latis uyumluluğu görülmüştür ancak seramik malzemede tane boyutlarının büyük olmasından dolayı çözülmeler meydana gelmiştir. Tez çalışması kapsamında perovskite yapısına sahip plakasal BT şablon parçacıkları sentezlenmiştir. Topokimyasal mikro kristal dönüşümün gerçekleştiği ve kimyası, kristal yapısı değiştirilen öncül tabaka Bi_2O_2 (Ba_{n-m-1} $Bi_mTi_nO_{3n+1}$) bizmut yapısından perovskite BT şablon parçacıklarının sentezi üç aşamada gerçekleşmiştir. Üç aşamada üretilmesinin sebebi plakasal şeklinde üretilmesinin sağlanmasıdır. Çünkü tek aşamada üretilen BT şablon parçacıklarının simetrisinin yüksek olmasından dolayı kübik halinde büyümesi gerçekleşmektedir. Bunun dezavantajı ise yüksek oranda bir yönlenmenin olmaması ve kübik halinde büyüyen büyük parçacıkların seramiğin içinde tane büyümesine sebebiyet vererek seramikte çözülmelere neden olmaktadır [Liu et al., 2007]. Bundan dolayı sentezlenen plakasal BT şablon parçacıkları tek aşamada üretilmeyip üç aşamada sentezlenmiştir.

2.7. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi

Tanelerin rastgele yönlendiği polikristalin malzemelerde tek kristal şablon parçacıkların kullanımıyla kristalografik doku kazandırılmasında kullanılan en yaygın ve kolay yöntemlerden biri şablonlu tane büyümesi (ŞTB) dir. Şablonlu tane büyütme işlemi dokulu seramik malzemelerde yeni mikroyapılar ve yöne bağımlı özellikleri kazandırmak için kullanılmıştır. İnce taneli öncül matrisine büyük anizotropik şablon parçacıkları eklenilerek bir asıltı hazırlanılmaktadır. Genellikle büyük şablon içeriklerinin neden olduğu kısıtlı sinterlemenin olumsuz etkilerini en aza indirgeyebilmek için şablon içeriği hacimce %10'un altında tutulur. Hazırlanılan seramik asıltısı şerit döküm metoduyla şekillendirilir. Bu şekillendirme esnasında Doctor Blade ile sert bir zemin arasında kalan ince aralıktan akıtılarak çok ince yapıda bir katman elde edilir. Çok ince şeklinde elde edilmesi sebebiyle hazırlanan asıltıda organik çözücü yapıyı hızlı terk ederken ince seramik film oluşmasını sağlar. Şerit eksenine şablon parçacıklarının paralel yönlenmesinin sebebi Doctor Blade ile altlık arasındaki kesme kuvvetleridir (Şekil 2.9). Şekillendirme süresi boyunca da kesme kuvvetleri tarafından yönlendirilir. [Matthew et al., 2004]. Ortaya çıkan yapıdan, şablon parçacıkları için uygun bir büyüme ortamı oluşturulmuş ve matrisi yoğunlaştırmak için uygun ölçülerde kesilerek hazırlanılan dokulu seramiklerin laminasyon ve presleme işleminden sonra sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şablonların yaş seramikteki başlangıç yönelimleri, büyümesi ve doku kazanımı sinterleme aşamasında oluşur. Bu yüzden doku oluşumun miktarı, şablonun morfolojisi ve büyüklüğü belirler. Şablonlu tane büyümesiyle oluşturulan dokulu seramikler genelde iğnemsi ya da plakasal şablon parçacıklarıyla gerçekleştirilmiştir. Isıl işleminin yapılmasının sebebi; rastgele bir şekilde yönlendirilmiş matrisin tükenimi aracılığyla şablonların rastgele büyümesine izin verir. Elde edilen mikroyapı güçlü bir kristalografik dokuya sahip olur. [Messing et al., 2004]

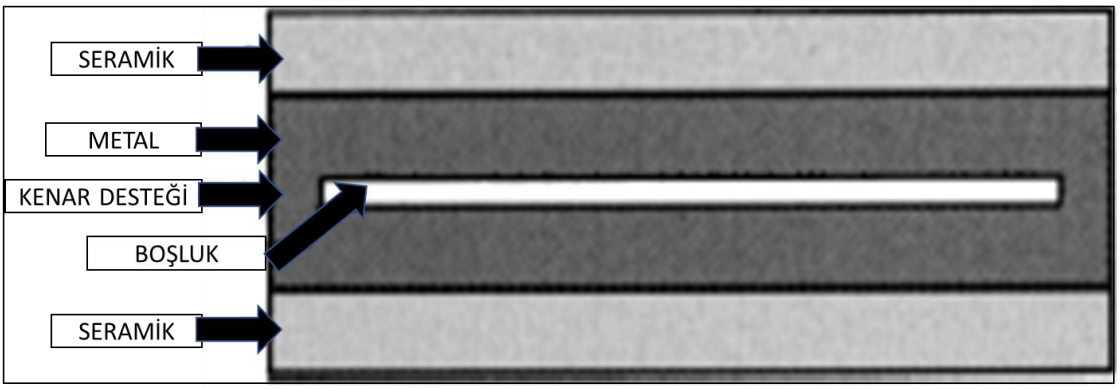


Şekil 2.9: Doctor Blade aracılığıyla şablon parçacıklarının şerit döküm tekniğinde yönlendirme işleminin gösterimi

2.7. Bender Tipi Dönüştürücüler

Kelime anlamı olarak "bender" bükücü, bükme aygıtı anlamına gelir ve bükülme, eğilme modunda çalışan aygıtlardır. İki metalli ısı ayarlayıcısının gösterdiği benzer bir bükme davranışından adını almaktadırlar. Bükücü aygıtlarındaki bu etki piezoelektriklerin keşfinden bu yana bilinmektedir ve 1930' lu yıllarda "bimorph" cihazlarında ilk kez kullanılmıştır [Cady et al., 1964]. Sualtı uygulamaları için bender tipi aygıtlara olan ilgi özellikle PZT sistemi başta olmak üzere piezoelektrik seramiklerin gelişimiyle beraber artmıştır. Aygıt mekanizması temel olarak basit iken ayrıntılı analiz edildiğinde genel olarak çok karmaşık bir yapıdadır. Bununla birlikte geçmiş yıllara bakıldığında disk ve çubuk şeklinde bender tipi aygıtlar için temel iyileştirmeler geliştirilse de malzeme ve boyut seçimi bender cihazlar üzerindeki etkisini önemli derecede ortaya koymuştur [Germano et al., 1971]. Sualtı akustik teknolojisinin ve deniz kuvvetlerine ait askeri talebin gelişimiyle birlikte, sualtı akustik dönüştürücüler esas olarak düşük frekanslı, geniş bantlı ve yüksek güç olacak şekilde geliştirilmiştir. Bununla beraber derin su algılama teknolojisinin hızla gelişimi, su altı akustik dönüştürücülerin daha derin suda daha iyi performans göstermesini gerektirmektedir. Bu hedeflere ulaşılabilmesi

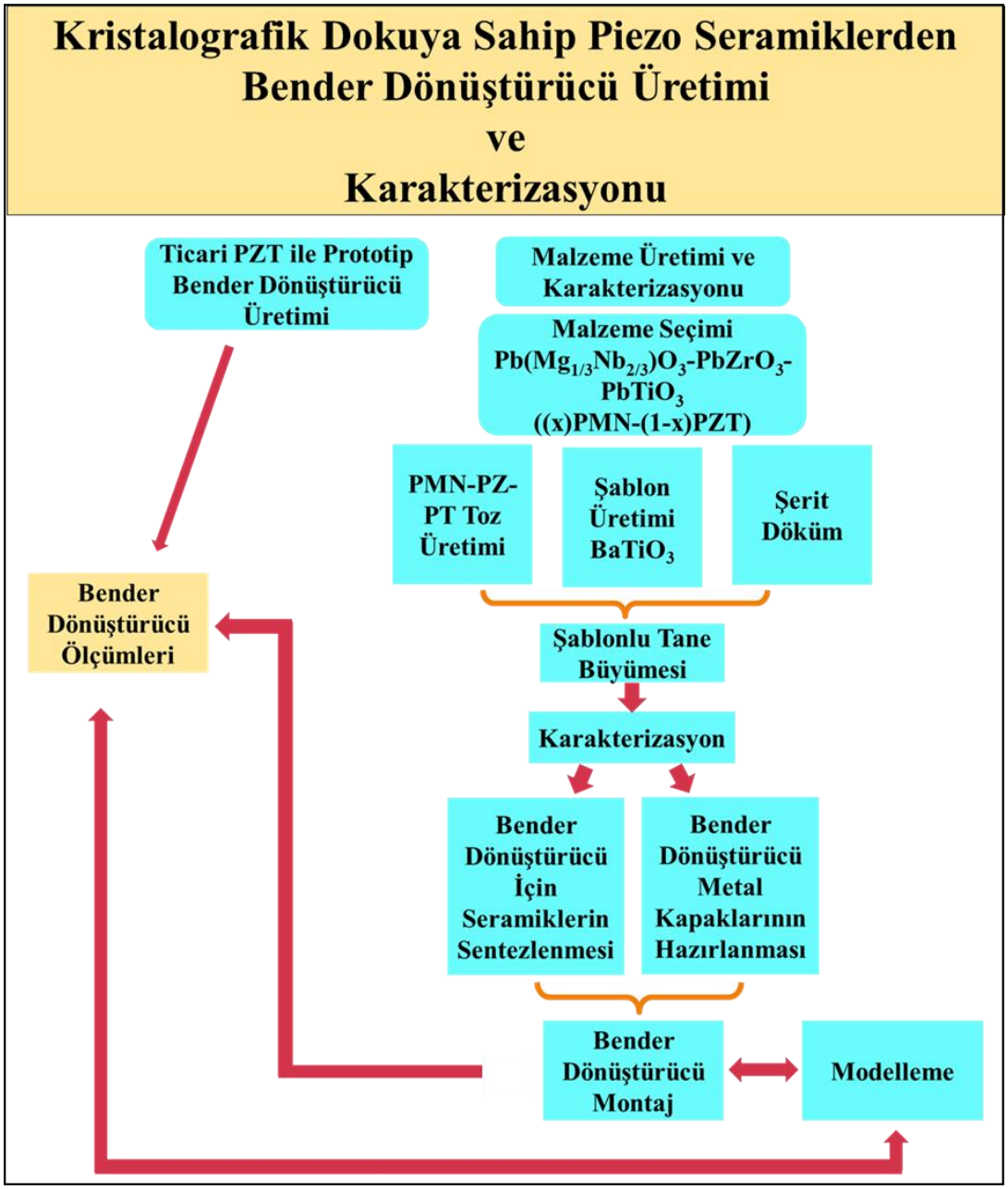
için araştırmacılar tarafından pek çok yöntemler denenerek çalışıldığı rapor edilmiştir. [Zhou et al., 2016] Geliştirilen bender tipi dönüştürücüler geleneksele olana kıyasla daha küçük boyut, daha hafif ve daha düşük çalışma frekansı gibi avantajlara sahiptirler. 1970' lerden bu yana bender aygıtlar üzerindeki ilgi genel olarak bender tipi dönüştürücüler üzerine artmıştır. Burada bahsedilen bender aygıt, bir piezoelektrik seramiğin metal plakaya yapıştırılmasıyla dairesel bir yapı kullanılarak oluşturulmuş disk türüdür. Şekil 2.10' de şematik olarak gösterildiği gibi kısa silindirik bölümün hava boşluğunu kapsayan bir şekilde yapıya sahiptir. Tipik bir dizilişe sahip olan bu bender aygıt, her bir seramiğin polarize olduğu yönde bağlantısı yapılarak oluşturulmuştur. Böylece uygulanan bir voltaj her iki diyafram yapının da içe veya dışa doğru birlikte bükülmesine sebep olur. Piezoelektrik disklerin titreşmesi sonucu çevredeki suya yayılan ses dalgalarını üretirler. Bu ses denizaltı gibi okyanus çevresindekileri algılamakta ya da su altını görüntülemek için kullanılmaktadır. Titreşim frekansı, bükücü gücünü değiştiren alternatif akımın frekansı ayarlanılarak kontrol edilebilir. Piezoelektrik diskler alüminyum plakalara yapıştırıldığından dolayı tüm mekanizmanın titreşmesini sağlar. Plakalar, disklerin merkezinin en fazla yer değiştirmeyi deneyimlediği basit bir bükülme hareketi ile titreşir. Bu tip cihazların ince bir elastomer ile kaplanması su yalıtımının sağlanması açısından çok önemlidir. [Delany et al., 2010] Hem projektör hem de hidrofon uygulamaları için kullanımı mevcuttur. Hidrofon uygulamalarında basınç dalgası tarafından üretilen elektrik çıkışını algılayarak elde edilmesi sağlanır. Tüm bu bahsedilen tipteki yapıların kompaktlığı ve yüksek verimliliği bulunduğu uygulama alanları için önemli tasarım koşullarıdır. Bunlar, otonom olarak sonoboy gibi sistemlerin gerekliliklerinden olup ve bender disk dönüştürücüsünün tasarım, çalışma ve sınırlama mekanizmalarına ilişkin ampirik bir araştırmanın uyarıcısı olmuştur. [Butler et al., 2001]



Şekil 2.10: Tipik bir bender tipi dönüştürücünün kesit görünümü

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının nihai amacı için yapılan deneysel çalışmaların ana hatlarını gösteren akış şeması Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

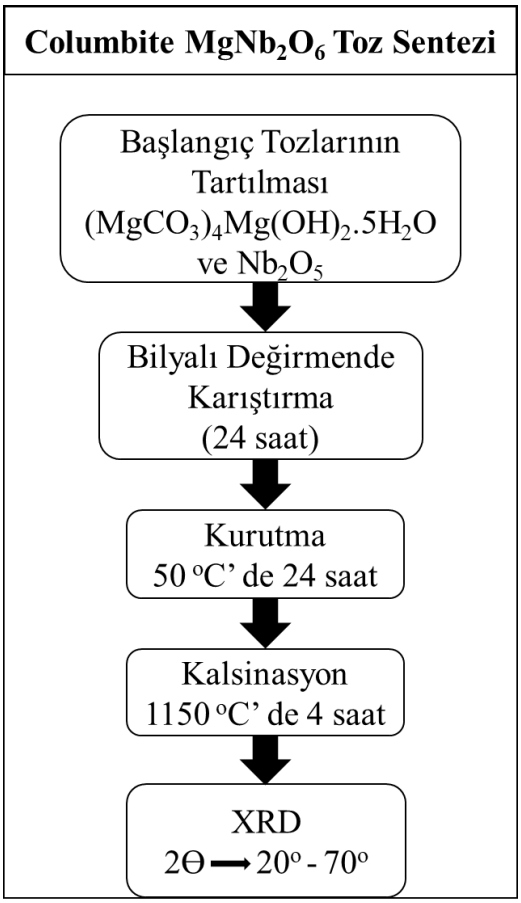


Şekil 3.1: Tez çalışmasını gösteren akım şeması.

3.1. PMN-PZT Toz Sentezi

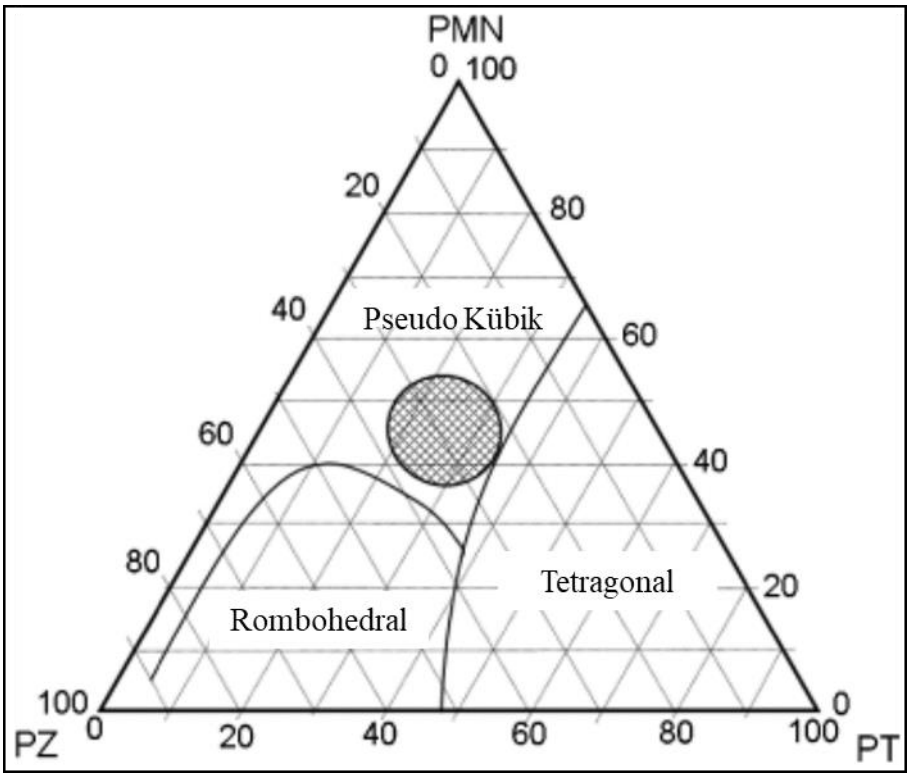
PMN-PZT tabanlı kompozisyon üretiminde öncül toz olarak Columbite $MgNb_2O_6$ tozu $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$ (Alfa Aesar, %99, CAS: 56378-72-4) ve Nb_2O_5 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1313-96-8) ile birlikte $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ (Alfa Aesar, %99, CAS: 1319-46-6), ZrO_2 (Alfa Aesar, %99, CAS: 1314-23-4), TiO_2 (Degussa, P25, Rutile:Anatase/ 85:15, %99,9, 20nm, CAS:13463-67-7) başlangıç ham maddeleri kullanılmıştır.

Columbite $MgNb_2O_6$ öncül tozun sentez şeması Şekil 3.2'de verilmiştir. Öncül toz olarak $MgNb_2O_6$' nın kullanılması bu sistemde her hangi bir ikincil faz olmadan sentezlenmesini sağlamaktır. [Shrout T. R. vd, 1983]. İlk önce Columbite $MgNb_2O_6$ öncül tozu sentezlemek için ağırlıkça %73 Nb_2O_5, %27 $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$ tozlarının tartımı yapılmıştır. Tartım işlemi tamamlanan tozlar ZrO_2 bilyalar kullanılarak yüksek yoğunluklu polietilen kap içerisine (Nalgane^{TM}) konulmuştur. İçerisine öğütme ve karıştırma işlemlerinin daha kolay olmasını sağlamak için eklenilen etanol ile hazırlanan karışım 24 saat boyunca bilyalı değirmende 140 rpm dönüş hızında tutulmuştur. Daha sonra manyetik karıştırıcı üstünde cam beher içerisine konulan karışıma 100-150 rpm dönüş hızında kurutma işlemi yapılarak içerisindeki sıvı tamamen uzaklaştırılmıştır. Tamamlanan kurutma işleminden sonra toz 1150 ^{o}C' de 4 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonrasında kalsinasyon işlemi sırasında meydana gelen toz topaklarını yok etmek için, elde edilen toz 24 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür. Hazırlanan tozun X-ışını kırınım deseni ile faz tayini yapılmıştır.



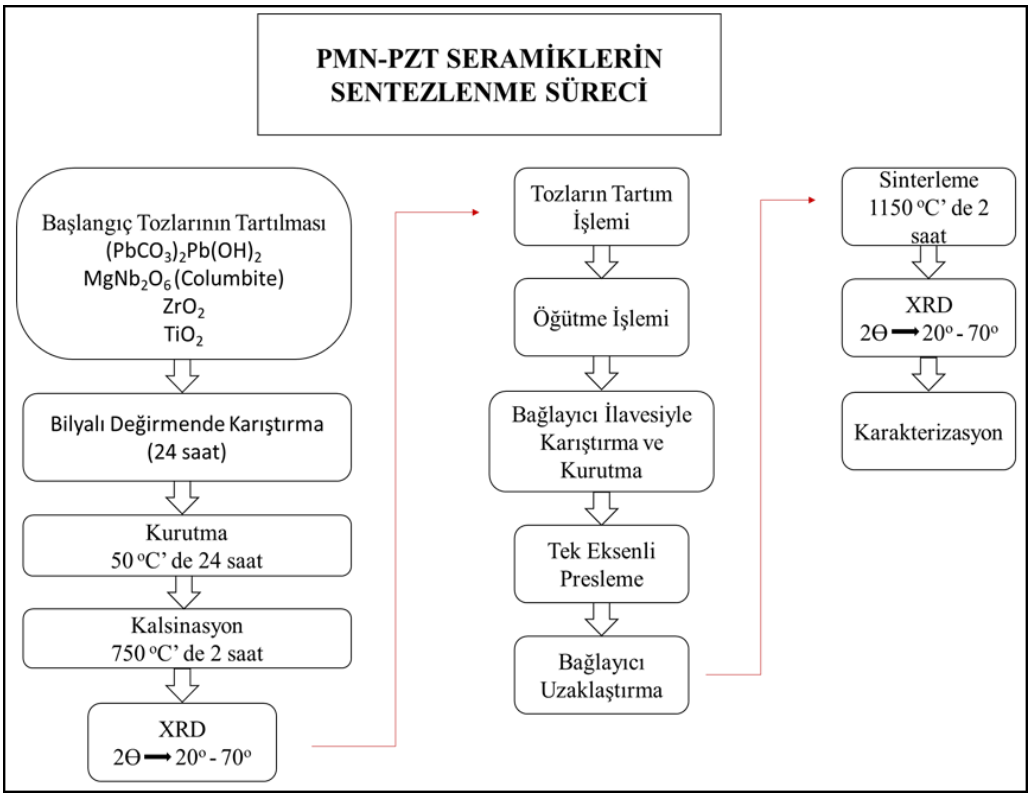
Şekil 3.2: Columbite $MgNb_2O_6$ tozunun üretim akım şeması.

$0.40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.25PbZrO_3$-$0.35PbTiO_3$ PMN-PZT kompozisyonuna ayrıca MnO_2 (Sigma Aldrich, % 99, CAS: 1313-13-9) katkılama işlemi molce (% 1.5) yapılmıştır. PMN-PZT esaslı seramik tozlarının sentezlenmesi sırasında yapılan işlemler, sıralama bakımından $MgNb_2O_6$ üretim aşamasındaki gibi aynı olup ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır. Şekil 3.3'de verilen PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramından morfotropik faz sınırına yakın bir bölgeden seçilip sentezlenmesi yapılan 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu sinterleme öncesi tek eksenli pres aracılığıyla kuru presleme ile şekillendirilmiştir. Şekillendirilerek hazırlanan numuneler gözeneksiz alümina pota içerisinde sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra ise elektriksel ve elektromekanik özellikleri ölçümler sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 3.3: PMN-PZ-PT bileşimlerine ait üçlü faz diyagramı

Seçilen kompozisyonunun üretim şeması Şekil 3.4'de verilmiştir. PMN-PZT esaslı seramikleri üretebilmek için ilk önce PMN-PZT esaslı tozlar sentezlenmiştir. Belirtilen başlangıç ham maddeleri ağırlıkça %11,40 $MgNb_2O_6$, %72,20 $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$, %8,60 ZrO_2, %7,80 TiO_2 oranlarında tartılıp aşınma direnci yüksek olan stabilize ZrO_2 bilyalar ile birlikte yüksek yoğunluklu polietilen kap (NalgineTM) içerisine konulmuştur. Etanol eklenilerek 24 saat süre ile 140 rpm dönüş hızında bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra manyetik karıştırıcı üzerinde içerisindeki sıvı tamamen uzaklaşıncaya kadar kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan seramik tozu daha sonrasında 5 ^oC dk ısıtma rejimi ile 750 ^oC' de 2 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrasında toz topaklarından dolayı oluşan daha büyük tane boyutlarını küçültmek için bilyalı değirmende 24 saat boyunca öğütme işlemi yapılmıştır. Bu öğütme işleminde kurşun kaybını önlemek için toz ağırlığının %2 si kadar PbO (ZAG, %99, CAS: 1317-36-8) eklenilerek yapılmıştır. Öğütme işleminden sonra tozlar etüvün içinde 60 ^oC' de kurutulmuştur.



Şekil 3.4: PMN-PZT kompozisyonunun sentezlenmesine ait akış şeması.

Polivinil butiral (PVB) (Sigma, Prod. #:B0154, CAS: 63148-65-2), benzyl butyl phthalate, polietilen glikol (PEG 400) (Fluka, Prod. #:81172, CAS: 25322-68-3), metil etil keton/etanol karışımı ile PMN-PZT tozları bilyalı değirmende 140 rpm hızında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım manyetik karıştırıcı üzerinde kurutulduktan sonra 90µm'lik elekten geçirilerek tozların elenmesi gerçekleştirilmiştir. Ardından 12.45 mm çapındaki kalıplara koyulan tozların tek eksenli pres ile 100 MPa basınç uygulanarak preslenmesi yapılmıştır. Preslenen numunelerin içinde bağlayıcı olarak bulunan polimerin giderilmesi işlemi 1°C/dk ısıtma rejimi ile 600°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ardından literatür araştırmasından bulunan bilgiler doğrultusunda 1150°C ' de 2 saat süre ile sinterleme işlemi yapılmıştır [Ouchi et al., 1965].

Sinterlenen numunelerin ölçümlerinin doğruluğu açısından her iki yüzeyinin de paralel olması gereklidir. Hem her iki yüzeyinin paralel olması hem de yüzeylerdeki pürüzlülüğü gidermek için 800, 1000, 1200 numaralı silisyum karbür (SiC) zımpara kağıdı kullanılarak zımparalama işlemi yapılmıştır. X-ışını kırınım deseni (Rigaku Dmax 2200, Tokyo, Japan) ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak 2Θ=20°–60° arası alınarak faz oluşumları incelenmiştir. Mikro yapı analizi için SEM (XL30; FEI Co.,

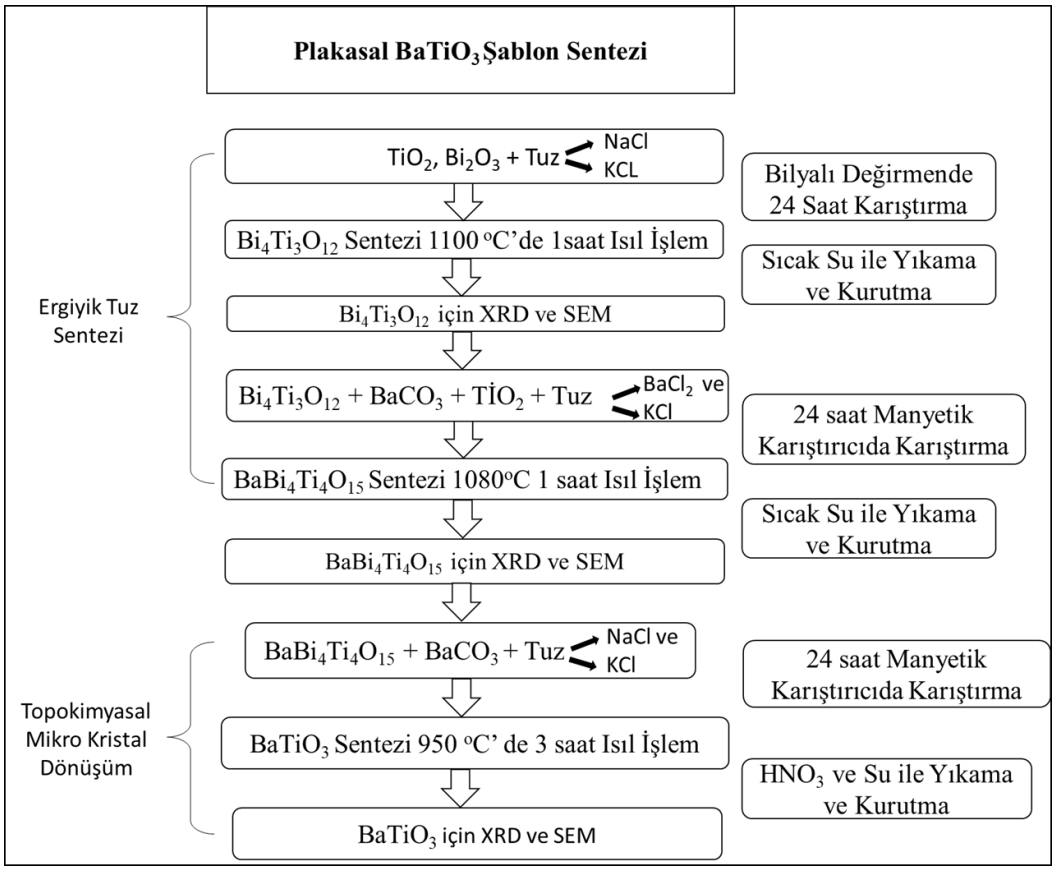
Hillsboro, OR) kullanılarak seramiklerin sinterlenmiş kırık kesitlerinden görüntüler alınmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Arşimet tekniği sayesinde numunelerdeki açık gözenek miktarı hakkında bilgimiz olmaktadır. İlk önce numunelerin kuru ağırlıkları (W_{kuru}) ölçülmüştür. Ardından numuneler saf su içerisine koyularak 15 dakika vakum ortamında bekletildikten sonra açık gözeneklerin su ile dolması sağlanmıştır. İşlem sonrasında numunelerin askıdaki ağırlıkları ($W_{askı}$) ölçülmüştür. Son olarak numunelerin yüzeylerindeki su nemli bez ile silinerek ıslak ağırlıkları ($W_{ıslak}$) ölçülmüştür. (Eşitlik 3.1)

$$\rho_{deneysel} = \frac{w_{kuru}}{w_{ıslak} - w_{askı}} \times \rho_{su} \tag{3.1}$$

3.2. Plakasal $BaTiO_3$ Şablon Parçacıkların Sentezlenmesi

Plakasal morfolojiye sahip $BaTiO_3$ şablon parçacıklarının sentez süreci 3 aşamadan oluşmaktadır. Birinci ve ikinci aşamalarında ergiyik tuz sentezi ile öncül $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) ve $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) şablonlar sentezlendi. [Liu et al., 2007]. Üçüncü aşamada ise plakasal morfolojide olan $BaTiO_3$ şablonları topokimyasal mikro kristal dönüşüm ile sentezlendi. Üretime ait akış diyagramı Şekil 3.5' de verilmiştir. Birinci aşamada BiT öncül tozu sentezlemek için ağırlıkça %40 Bi_2O_3 (Alfa Aesar, % 99, CAS: 1304-76-3), %10 TiO_2 (Alfa Aesar, % 99,5, CAS: 1317-80-2) ve %25 NaCl (Merck, %99, CAS: 7647-14-5) %25 KCl oranlarında başlangıç ham maddeleri kullanıldı. Belirtilen oranlarda tartılıp yüksek yoğunluklu polietilen kap (Nalgine™) içerisine koyularak bilyalı değirmende 140 rpm dönüş hızında 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra manyetik karıştırıcı üzerinde kurutulan toz kapaklı bir alümina pota içerisine koyulup 1100°C' de 1 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda BiT parçacıklarının sentezi yapılmıştır. İkinci aşamada, ağırlıkça %6,664 $BaCO_3$, %2,697 TiO_2 ve %45,319 $BaCl_2$, %45,319 KCl tuzlarından oluşan karışıma sentezlenen BiT tozundan uygun miktarda katılarak 24 saat süre ile karıştırılmış ve ardından kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutulan toz ağzı kapaklı bir alümina pota içerisinde 1080˚C' de 1 saat süre ile ısıl işleme tabi tutularak BaBiT şablonların sentezlenmesi

gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen toz içerisinde istenmeyen reaksiyondan kalan tuz, büyümesi tam gerçekleşmeyen daha küçük partiküller ve Cl^{-1} iyonları bulunmaktadır. Sıcak su ile yıkama işlemi yapılarak bunların ortamdan uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Ardından tozun kurutma işlemi yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise ikinci aşamada sentezlenen BaBiT şablon parçacıklarıyla birlikte ağırlıkça %18,97 $BaCO_3$, %40,51 NCl ve %40,51 KCl tuzları eklenilerek 24 saat karıştırılmıştır. Ağzı kapaklı bir alümina pota içerisine koyularak 950˚C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Yapılan ısıl işlemin ardından BT şablon parçacıkları sentezlenmiştir. Reaksiyon atıklarıyla birlikte katı halde bulunan BT tozunu saf olarak ayrıştırmak için önce sıcak su işlemi ile çözülmesi yapıldı. Ardından uygun oranlarda karıştırılan HNO_3 (%65 Merck) ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım deseni (Rigaku Dmax 2200, Tokyo, Japan) ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak $2\Theta = 20°$-$60°$ olan aralıkta faz tayini yapılmıştır. Mikroyapı incelemesi için ise SEM (XL30; FEI Co., Hillsboro, OR) kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Plakasal $BaTiO_3$ şablon parçacıklarının sentezlenmesine ait üretim akış şeması.

3.3. Dokulu Piezoseramik Kompozisyonun Sentezlenmesi

Doku kazandırılarak üretilen PMN-PZT seramiği için seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu MnO_2 katkılı veya katkısız olarak sentezlenmiştir. Tek faz şeklinde sentezlenen plakasal $BaTiO_3$ şablon parçacıkları kompozisyonda kristalografik bir yönlenme sağlaması için kullanılmıştır. Başlangıçta 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT seramik tozuna polivinil butiral (PVB) (Sigma, Prod. #:B0154, CAS: 63148-65-2), polietilen glikol (PEG 400) (Fluka, Prod. #:81172, CAS:25322-68-3), benzyl butyl phthalate ve metil etil keton/etanol karışımını içeren bağlayıcı çözeltisi (binder solution) ağırlıkça %37.5 eklenerek bilyalı değirmende 24 saat süreyle karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra manyetik karıştırıcı üstüne alınan toz ve bağlayıcı karışımı karıştırma işlemi devam ederken hacimce %3 oranında BT şablon parçacıkları ilave edilmiştir. BT şablon parçacıkları eklenmeden önce metil etil keton/etanol karışımı içinde ultrasonik puls (Model) ile etkin bir biçimde dağıtılmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken pipet ile BT şablonların tamamı tozun içine eklenmiştir. Ardından hazırlanan döküm içinde fazladan bulunan çözücü sıvı uzaklaştırıldıktan sonra şerit döküm için uygun kıvama getirilip döküm işlemi yapılmıştır. Cam altlık kullanılan şerit döküm işlemi gerçekleştirilirken bıçak 10 cm/s sabit hız ile çekilerek gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan döküm oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şeritler halinde kesildikten sonra istenilen şekil verilmiştir. Daha sonra istenilen şekillere sahip lamineler üst üste koyularak tek eksenli pres ile preslenmeye hazır hale getirilmiştir. Kalıba göre uygun formda hazırlanan lamineler kalıp içinde 75°C'de 30 dk bekletilmiştir. Lamine edilen numuneler 5 dakika süre ile 20 MPa altında tek eksenli pres ile preslenmiştir. Preslenen numuneler bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Preslenen numunelerin ilk önce bünyelerinde barındırdıkları polimer bağlayıcıların giderilmesi sağlanmıştır. 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 275˚C' de 1 saat süreyle bekletilen numuneler daha sonrasında 1˚C/dk sıcaklık artışıyla 600˚C' de 1 saat kalan ısıtma rejimine göre ısıl işleme tabi tutularak bağlayıcılar uzaklaştırılmıştır. Sinterleme işlemine hazır hale getirilen numuneler alümina pota içerisine yaş ağırlıklarının yarısı kadar kurşunca zengin atmosfer tozu ile beraber koyulmuştur. Pota içerisine atmosfer tozu ile numuneler arasında temas olmayacak şekilde bir yerleştirme düzeni yapılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemi 5°C/dk ısıtma rejimi ile 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre boyunca yapılmıştır. Sinterleme işleminin en sonunda fırın kendi halinde soğutmaya bırakılmıştır. Sinterleme işleminden sonra seramik numunelerin yoğunlukları Arşimet metoduyla ölçülmüştür. Seramiklerde doku kazandırılmış olup olmadığını XRD ve SEM karakterizasyonları ile belirlenmiştir.

3.4. Dielektrik, Ferroelektrik ve Piezoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi

Sinterlemenin ardından boyutları ve yoğunlukları ölçülen numunelerin daha sonrasında yüzeylerdeki pürüzlülüğü gidermek için her iki yüzeyi de 1200 numaralı SiC zımpara ile zımparalanmıştır. Numuneler zımparalandıktan sonra aseton dolu beher içinde ultrasonik titreşim cihazında temizlenip etüvde kurutulmuştur. Numunelerin elektriksel karakterizasyonunun yapılması için elektrik alan uygulanır. Elektrik alanın da uygulanabilmesi için numune yüzeylerinin iletken olması gerekmektedir. Bunun için de zımpara yapılarak paralel hale getirilen ve kirlilik bırakılmadan temizlenen numune yüzeylerine ince tabaka şeklinde gümüş elektrot pastası sürülmüştür. Elektrot malzemesinin yüzeyden kalkmadan iyi bir şekilde tutunması için numunelere 5°C/dk ısıtma rejimi ile 600°C'de 30 dakika süresince ısıl işlem uygulanmıştır.

Kutuplama: Elektrotlama işleminden sonra numunelerin elektriksel ve elektromekaniksel ölçümlerinin yapılabilmesi için kutuplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kutuplama işlemleri 30 kV/cm' lik elektrik alan altında 120°C'lik silikon yağı içerisinde (Julabo Innovative Technology) 15 dakika süresince yapılmıştır. Trek 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/controller cihazı ile voltaj uygulanmıştır. Elektromekanik ölçümler kutuplama işleminden 24 saat sonra yapılmıştır.

Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Ölçümleri: Seramik numunelerin indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre (Hioki E.E. Corp., Nagano, Japan) ile 1, 10, 100 kHz ve 1 Mhz frekanslarda ve oda sıcaklığında yapılan ölçümlerinde, kutuplama öncesi ve kutuplama işleminden 24 saat sonraki kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (tanδ) değerleri ölçülerek dielektrik sabiti (ε_r) hesaplanmıştır. Dielektrik kayıp (tan δ) değerleri ise LCR metrede ölçülen kayıp değerinin 100 ile

çarpılması ile yüzde olarak verilmiştir. Oda sıcaklığında hesaplanan dielektrik sabiti Eşitlik 3.2'de verilmiştir.

$$\varepsilon_r = {}^{\varepsilon}/_{\varepsilon_0} = \frac{C_S \,.\, t}{\varepsilon_0 \,.\, A} \tag{3.2}$$

- ε_0: Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m), A: Plaka alanı (m^2), ε: Dielektrik malzemenin geçirgenliği (F/m), C_s: Numunenin kapasitans değeri (F) t: Plakalar arası mesafe (m).

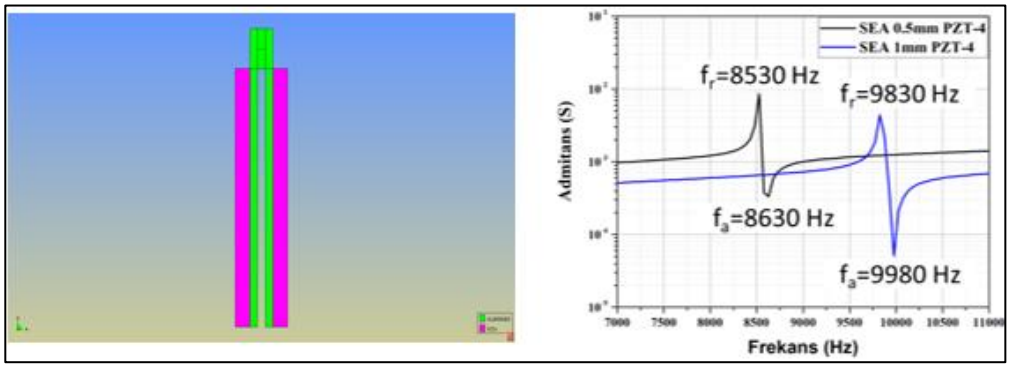
Polarizasyon-Elektrik Alan Histerisiz Davranışı: Kutuplama işlemi yapılmadan elektrotlama işlemi sonrasında PMN-PZT seramik numunelerin bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) ölçümleri ile kalıntı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerlerinin belirlenmesi için ferroelektrik test istasyonu (Precision LC; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM) kullanılmıştır. Bipolar gerinim-elektrik alan (S-E) kelebek eğrisi ölçümleri ise ferroelektrik test istasyonu ile beraber uyumlu çalışan MTI-200 fotonik sensör cihazı (MTI Instrument, Albany, NY) ile yapılmıştır. P-E ölçümleri 10-40 kV/cm arasında değişen elektrik alan ile yapılmıştır. Kutuplama işleminden 24 saat sonra ise numunelerin aynı şartlar altında monopolar ölçümleri alınmıştır.

Piezoelektrik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümü: Kutuplama işleminden 24 saat sonra piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) Pennebaker Model 8000 Piezo Test Berlincourt d_{33} metre kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin farklı noktalarından 10'ar kez ölçüm yapıldıktan sonra ortalamaları alınıp ölçüm değerleri belirlenmiştir.

Elektrik ve Elektromekanik Katsayıların Belirlenmesi: Kutuplama işleminden 24 saat sonra numunelerin LCR metreden ölçülen rezonans-anti rezonans spektrumundan ölçülen frekans değerleri kullanılarak mekanik kalite faktörü (Q_m) ve elektromekanik bağlaşma faktörü ana (fundamental) radyal moda göre k_p (düzlemsel elektromekanik bağdaşma katsayısı) hesaplanmıştır.

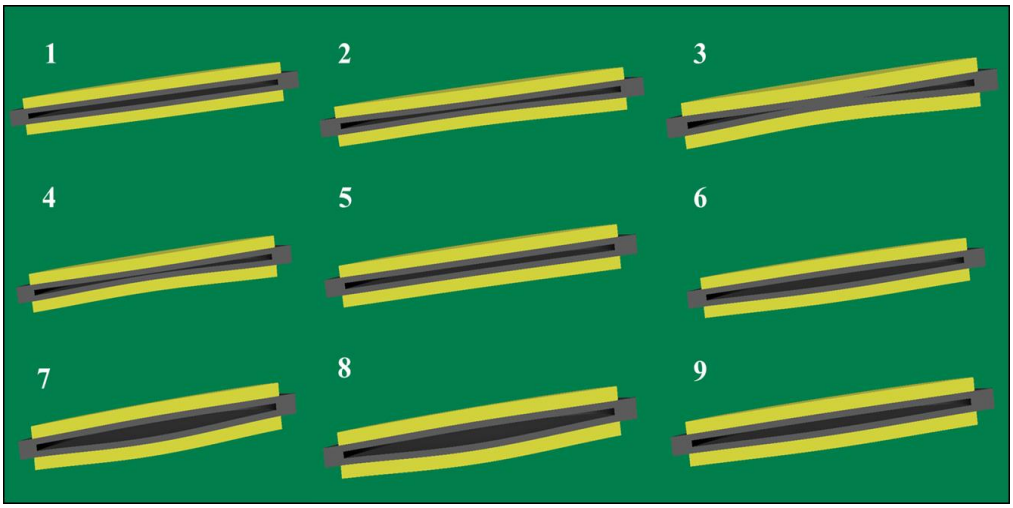
3.4. ATILA Sonlu Elemanlar Analizi ile Bender Dönüştürücülerin Modellenmesi, Montajı ve Ölçümü

Bu çalışmada dönüştürücü uygulamalarına yönelik olarak düşük frekanslarda çalışacak bender tipi dönüştürücülerin ATILA sonlu elemanlar yazılımı ile modellenmesi hedeflenmiştir. Bender tipi dönüştürücülerin seramikleri için kendi sentezlediğimiz PMN-PZT esaslı seramikler ve PZT4 kullanılmıştır. Çalışma aralığı rezonans frekansında olacak olan bu cihazların geometri tasarımı, sınır koşulları, ağ yapısının oluşturulma (meshing) koşulları ile empedans ve rezonans modları ATILA program yazılımı ile belirlenmiştir. Şekil 3.6' da mor renk ile gösterilen kısım seramikleri, yeşil renkli kısım ise alüminyum metalini göstermektedir. 0.5 mm kalınlığına sahip PZT4 seramiklerin rezonans frekansı (f_r) 8530 Hz anti rezonans frekansı (f_a) ise 8630 Hz, 1 mm kalınlığına sahip PZT4 seramiklerin f_r değeri 9830 Hz, f_a değeri ise 9980 Hz olarak bulunmuştur.



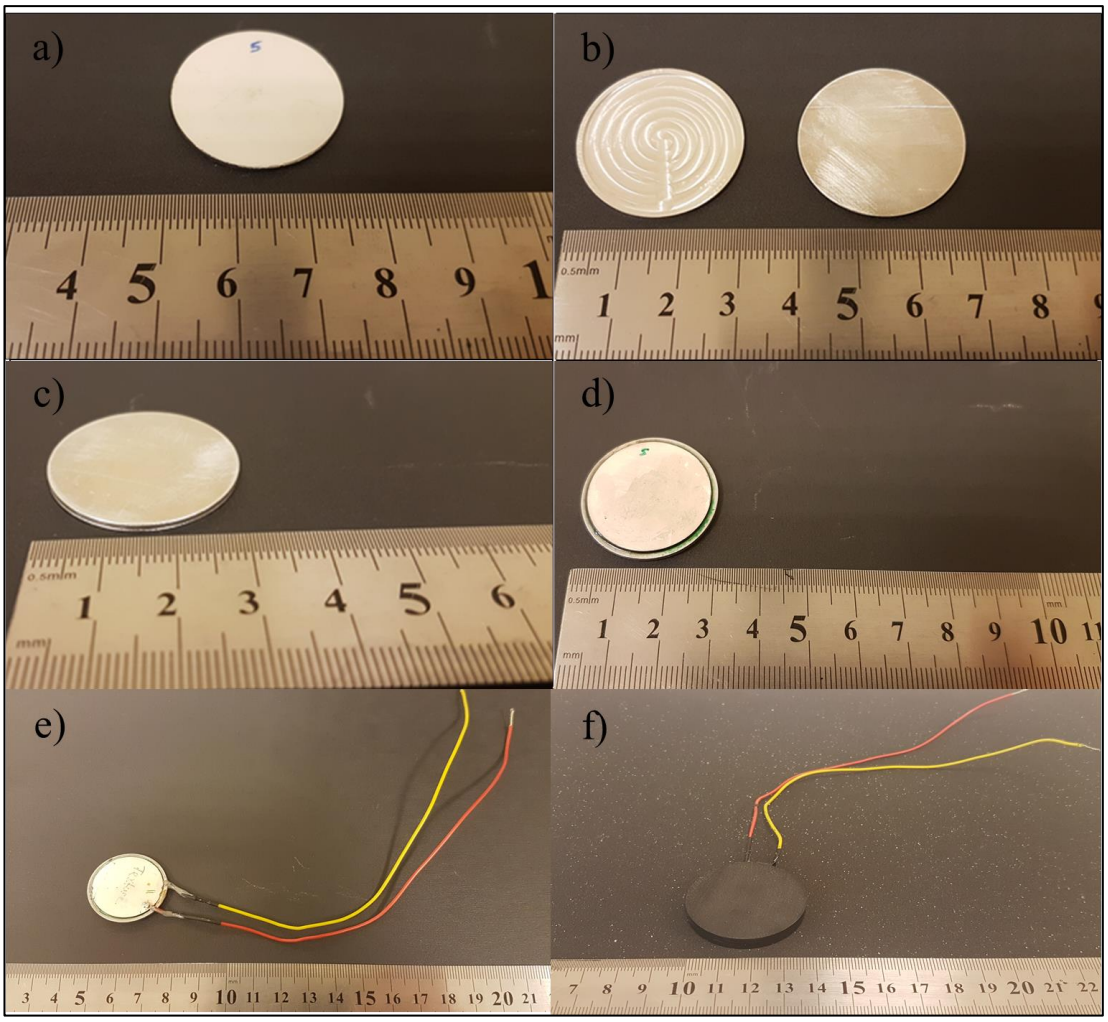
Şekil 3.6: ATILA sonlu elemanlar analizi ile belirlenen model ve rezonans aralıkları

ATILA sonlu elemanlar analizi ile bender dönüştürücülerin göstermiş oldukları hareket şekillleri Şekil 3.7' de sırasıyla verilmiştir. 1 ve 3 numaralı resimler arasında bükülme haretini gerçekleştirirken kapanma, 4-7 numaralı resimlerde ise açılma hareketini gösterirken bükülme hareketini yaptığı görülmüştür. 9 numaralı resimde tekrar başlangıç haline dönüşü görülmektedir.



Şekil 3.7: Bender dönüştürücülerin hareketinin akış şeması

Bender dönüştürücüde kullanılacak olan PMN-PZT ve PZT4 esaslı seramiklerin ve kullanılan metalin geometrileri sonlu elemanlar analizi yöntemiyle belirlendikten sonra seramik ve metal parçalar birleştirilerek prototip bender dönüştürücüler elde edilmiştir. İlk önce birbiri içine geçen metal kapaklar yalıtkan yapıştırıcı (ThreeBond Lot No:B16B01) ile yapıştırılarak 120°C de iki saat süre ile etüvde kürlenmesi gerçekleştirilmiştir. Kürlenme işleminin ardından sentezlenen seramikler metal kapakların her iki yüzeyine tam merkezine gelecek şekilde yalıtkan yapıştırıcıyla ve küçük bir alandan ise iletken yapıştırıcıyla (Panacol-Elosol GmbH Germany Item No:04032500) yapıştırılarak tekrardan kürlenmesi için 120°C' de iki saat etüvde tutulmuştur. Ardından lehim cihazı kullanılarak kabloların lehim bağlantıları yapılmıştır. Elde edilen bender dönüştürücülerin ilk önce hava ortamındaki frekans-empedans ölçümleri yapılmıştır. Hava ortamında ölçümleri alındıktan sonra bender dönüştürücüler için daha öncesinde hazırlanılan uygun silikon kalıplara alınan bender dönüştürücülerin poliüretan (Clearflex PMC790 Sika GmbH) ile kaplanması gerçekleştirilmiştir. Poliüretan dökümü kullanılan iki bileşeni ile pigmenti uygun oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanılan karışım daha sonrasında vakum ortamında bekletildikten sonra döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Döküm işlemi gerçekleştirildikten sonra poliüretanın kürlenmesi için etüvde 50°C de bekletilmiştir. Poliüretan ile kaplanan bender dönüştürücünün yine hava ortamındaki frekans-empedans ölçümleri yapılmıştır.



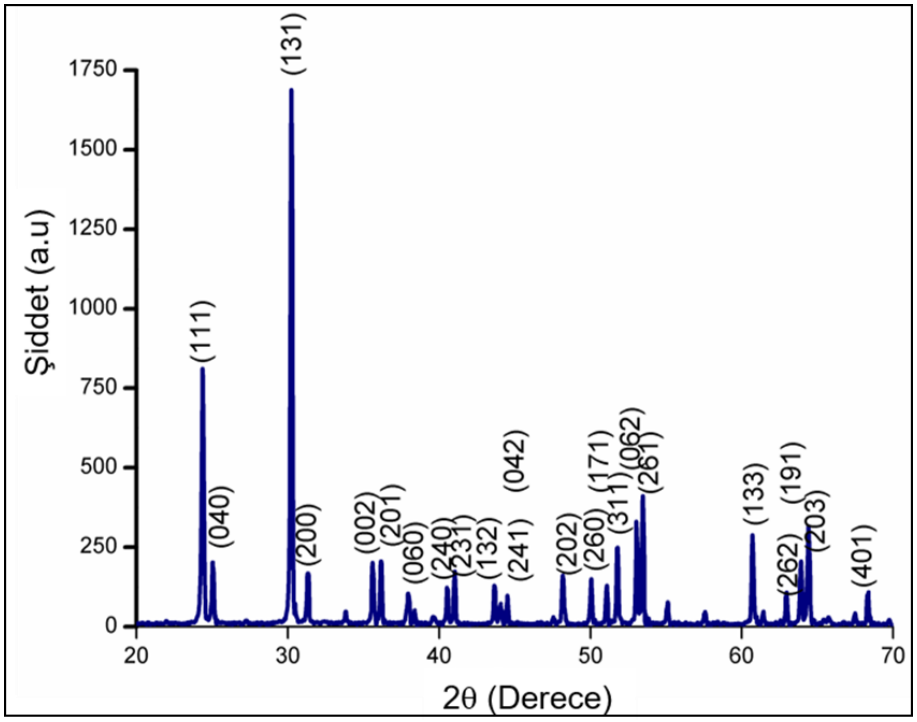
Şekil 3.8: a) Seramik numunelerinin, b) Kullanılan alüminyum metal kapakların, c) Metal kapakların birbirlerine yapıştırılmış halinin, d) Seramiklerin metal kapaklara montajının, e) Bender dönüştürücünün lehimleme ile kablo bağlantılarının yapıldığı ve f) Bender dönüştürücünün poliüretan ile kaplandığı gösterimi.

4. SONUÇLAR

4.1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ (PMN-PZT) Esaslı Tozlarının Üretimi ve Faz Tayini

4.1.1. Columbite $MgNb_2O_6$ Tozunun Faz Analizi

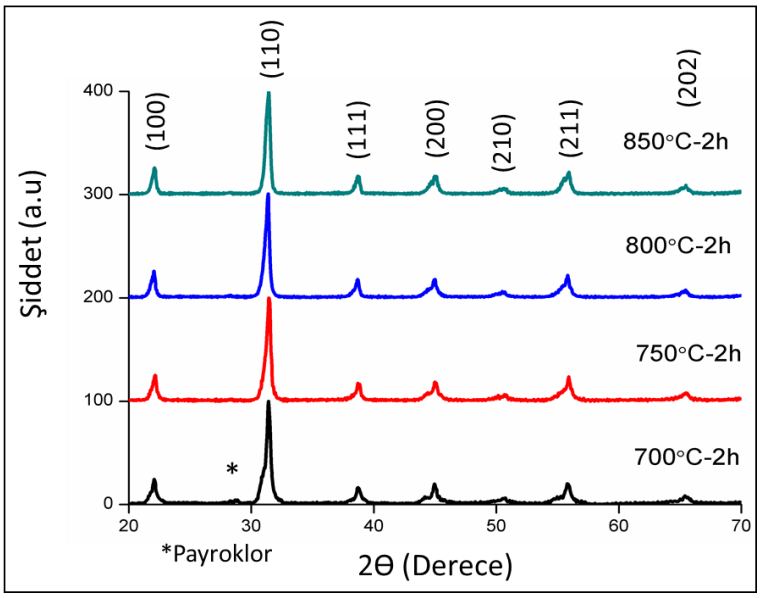
Kurşun magnezyum niyobyum oksit-kurşun zirkonat titanat (PMN-PZT) seramiklerin tümünün sentezlenmesinde 5°C/dk ısıtma hızı ile 1150°C de 4 saat süre ile kalsine edilen columbite magnezyum niyobyum oksit ($MgNb_2O_6$) kullanılmıştır. $MgNb_2O_6$ tozunun XRD deseni Şekil 4.1' de verilmiştir. XRD sonucunda pikler incelendiğinde herhangi bir istenmeyen ikincil fazın olmadığı tespit edilmiştir ve tek faz şeklinde $MgNb_2O_6$' in elde edildiği görülmektedir. Pikler ortorombik yapısındaki Columbite fazının atomik düzlemlerine göre indislenmiştir. PMN-PZT seramiklerinin tek faz şeklinde üretilmesinde $MgNb_2O_6$ tozu büyük öneme sahiptir. Elde edilen sonuçların da bu çalışmayla örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.1: 1150°C' de 4 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulan Columbite $MgNb_2O_6$ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.

4.1.2. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Kompozisyonunun Kalsinasyon Sonrası Faz Tayini

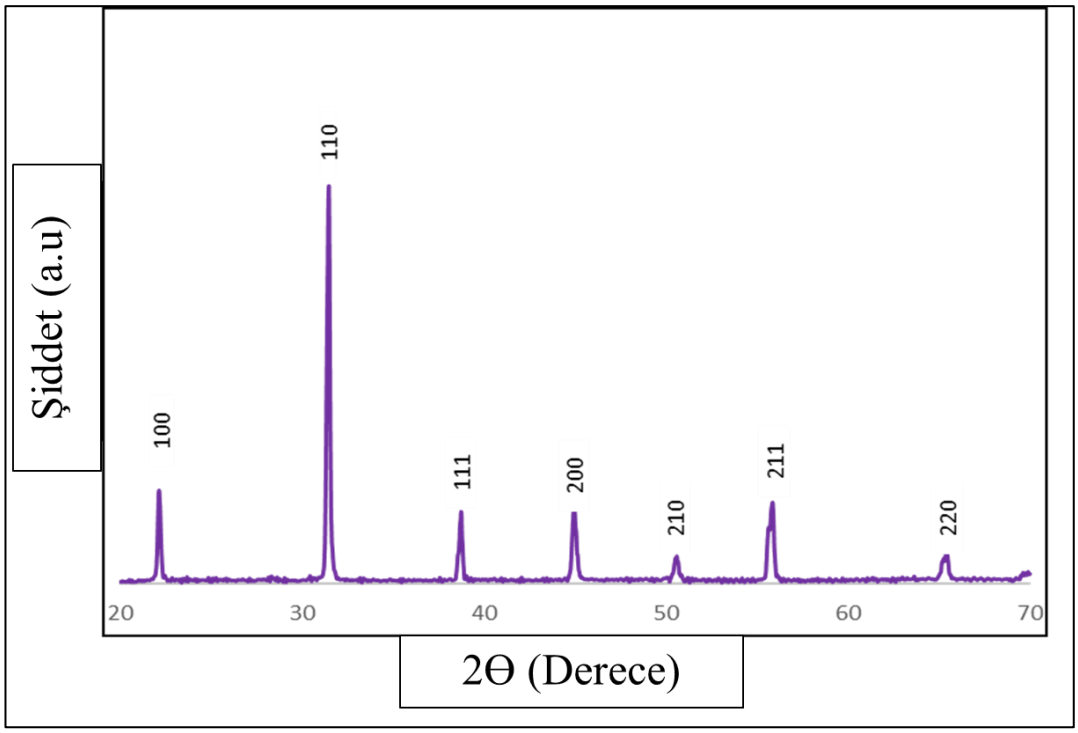
Öncelikle 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait toz, kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için 700°C ile 850°C arasında 50°C lik farklarla 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Uygulanan kalsinasyon rejimi sonucunda optimum kalsinasyon sıcaklığı 750°C olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait tozun XRD deseni Şekil 4.2 de verilmiştir. 700°C de 2 saat boyunca kalsine edilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait XRD desenine bakıldığında payroklor fazı içerdiği görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla payroklor fazının yok olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kurşun kaybının da artacağından dolayı 750°C optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiş ve tüm sentezlenen tozlar da bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Pikler pseudo-kübik perovskite fazı temel alınarak indislenmiştir. Literatürde de görüldüğü gibi PMN-PZ-PT üçlü faz diyagramına bakıldığında seçilen bu kompozisyonun da kalsinasyon sıcaklıkları 750°C -850°C arasındadır. Aynı zamanda yine bu bileşime ait sinterleme sıcaklıkları da 1200°C ile 1300°C arasındadır [Ouchi et al., 1965]. Bu sebeple literatürden yola çıkılarak sinterleme sıcaklığı, yapılan sinterleme işlemlerinden sonra belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile kalsine edilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait XRD deseni.

4.1.3. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PZT) Piezoseramiklerin Faz Analizi

Sentezlenen PMN-PZT seramik tozundan disk şeklinde numuneler hazırlanılmıştır. Ardından 5°C/dk ısıtma rejimi uygulanarak 1150°C' de 2 saat süre ile sinterleme işlemi yapılmıştır. Şekil 4.3' te sinterlenen seramiklerin XRD deseni verilmiştir. XRD desenine bakıldığında herhangi bir ikincil faza rastlanılmadığı görülmektedir. Tüm pikler perovskite yapıya aittir. Pikler pseudo-kübik perovskite yapıya göre indislenmiştir.



Şekil 4.3: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait XRD deseni.

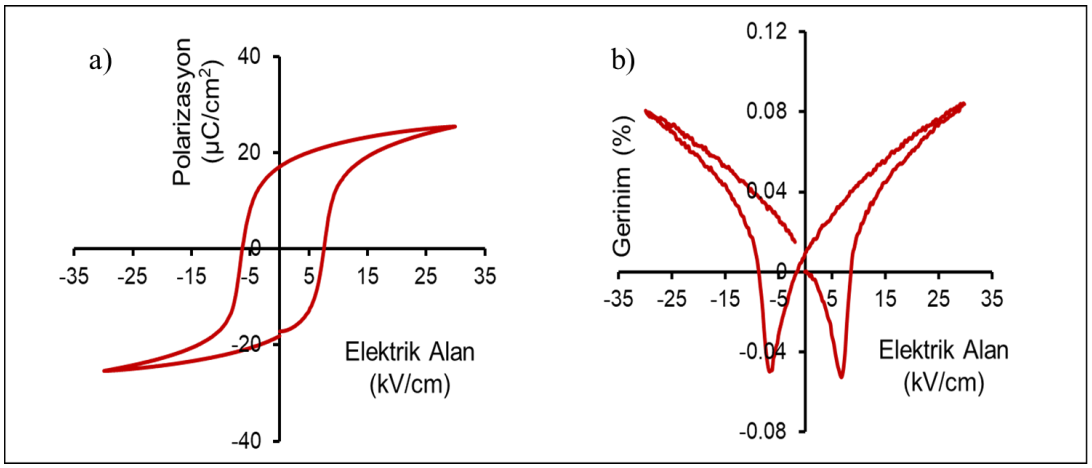
PMN-PZT seramiklerinin 1150 °C' de 2 saat süre ile uygulanan sinterleme işleminden sonra ağırlıkları ölçülmüş ve Arşimet prensibi ile deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Ağırlık kayıplarının %2 olduğu ve göreceli yoğunlukların ise %96-97 civarında olduğu hesaplanmıştır. Ağırlık kayıplarının esas olarak kurşuna ve ilave edilen bağlayıcıdan kaynaklanmasından dolayı öğütme işleminden önce karışımlara toz ağırlığının %2 si kadar kurşun oksit (PbO) ilave edilmiştir.

Tablo 4.1: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun 1150 °C' de 2 saat sinterlenmesiyle ortaya çıkan ağırlık kayıpları, kalınlık değişimleri, çekme ve deneysel yoğunluk ölçüm sonuçları.

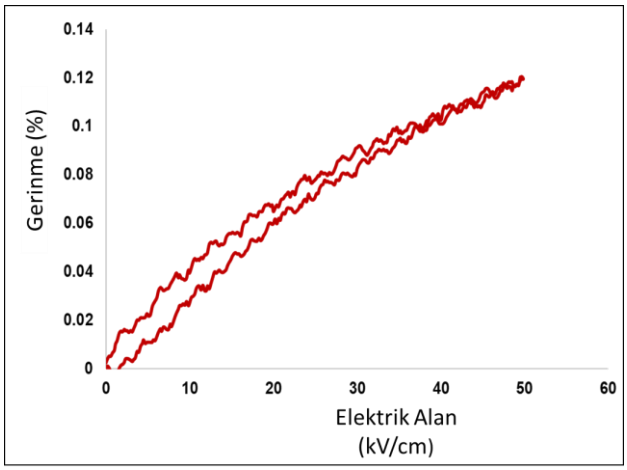
% Ağırlık Kaybı	% Kalınlık Değişimi	% Radyal çekme	% Göreceli Yoğunluk
2.17	11.51	14.15	96

4.1.4. 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT PMN-PZT Kompozisyonun Elektriksel ve Elektromekanik Karakterizasyonu

0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimine ait PMN-PZT seramiğinin istenmeyen bir faz olmadan üretildikten sonra dielektrik ve elektromekanik ölçümleri yapılmış olup bu özellikleri aşağıda verilmiştir. Tez çalışması kapsamında dielektrik sabiti, dielektrik kaybı, polarizasyon-elektrik alan histerisiz ve gerinme-elektrik alan davranışı, piezoelektrik yük katsayısı-d_{33} ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin yapılma şekli deneysel çalışma bölümünde anlatılmıştır. Sentezlenen PMN-PZT seramiğinin 1150°C' de 2 saat süre ile sinterlenip zımparalanarak paralel hale getirilen iki yüzeyine de elektrotlama işlemi yapıldıktan sonra polarizasyon-elektrik alan (P-E) ve gerinim-elektrik alan (S-E) histerisiz ölçümleri yapılmıştır. Voltaj 10kV/cm arttırılarak 50kV/cm'e kadar çıkılarak 1Hz frekansta ölçümler alınmıştır. 30kV/cm' de seramiklerin doyuma ulaştığından dolayı bu elektrik alan altındaki P-E ve S-E davranışlarının grafikleri Şekil 4.4' de verilmiştir. Elektrik alan uygulandıkça domainler de elektrik alan yönünde yönlenmeye çalışacaktır. Eğer yeterli miktarda elektrik alan uygulanırsa domainlerin neredeyse hepsi elektrik alanın yönüne doğru dönecektir. Bu noktadan itibaren elektrik alan ne kadar arttırılsa da belli bir doyuma ulaştıktan sonra polarizasyonda artık değişiklik olmaz.



Şekil 4.4: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait a) Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E), b) Bipolar Gerinim-Elektrik Alan (S-E) histerisiz davranışları.



Şekil 4.5: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT' ye ait Gerinme – Elektrik alan (S-E) unipolar grafiği.

PMN-PZT üçlü faz diyagramına bakıldığında farklı PMN,PZ,PT bileşim oranlarına sahip PMN-PZT kompozisyonlarında yapının rhombohedral faza kaymasıyla polarizasyonun arttığı, tetragonal faza doğru gidilmesiyle de özelliklerin düştüğü ve aynı zamanda PMN miktarına göre özelliklerin daha da arttığı benzer bir başka çalışmada gösterilmiştir. [Dursun, 2017] Bunun ana sebebi ise tetragonal yapıda altı farklı polarizasyon yönünün olmasıdır. Ancak rhombohedral yapıya baktığımızda polarizasyon yönü sekiz tanedir. Bundan dolayı PT oranının artmasıyla polarizasyonda azalma meydana gelmiştir. [Liu et al., 2015a]

Tablo 4.2: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait PMN-PZT seramiğinin PZT4'e göre elektriksel ve elektromekanik özellikleri

Kompozisyon İsmi	d_{33} (pC/N)	ε_r (Oda sıcaklığında)	tanδ (%)	P_r (μC/cm^2) (30kV/cm)	E_c (kV/cm) (30kV/cm)	k_p	Q_m
PMN-PZT (Bu Çalışma)	185	860	1.23	17	7.5	0.35	135
PZT4 (Sunny Tech.)	320	1280	0.4	36	14.2	0.65	500

Tablo 4.2' de verilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait PMN-PZT seramiğinin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri incelendiğinde piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}), dielektrik sabiti (oda sıcaklığında), mekanik kalite faktörü (Q_m) gibi özellikler ticari PZT4'e göre kıyaslandığında çok düşüktür. Bu tez çalışması kapsamında da seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT bileşimi daha üstün özelliklere sahip piezoseramik olacak şekilde sentezlenerek PZT4 ile kıyaslanabilecek durumda olması gerekmektedir. Bu yüzden yukarıda PZT4'e göre daha düşük olduğu belirtilen özelliklerin iyileştirilmesi için bu kompozisyona MnO_2 katkılaması yapılarak sert karakter ve malzemeye şablonlu tane büyütme yöntemiyle kristalografik doku kazandırılarak da yumuşak karaktere sahip seramiğin sentezlenmesine karar verilmiştir.

4.2. %1.5 MnO_2 Katkılı 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT Piezoseramiklerin Karakterizasyonu

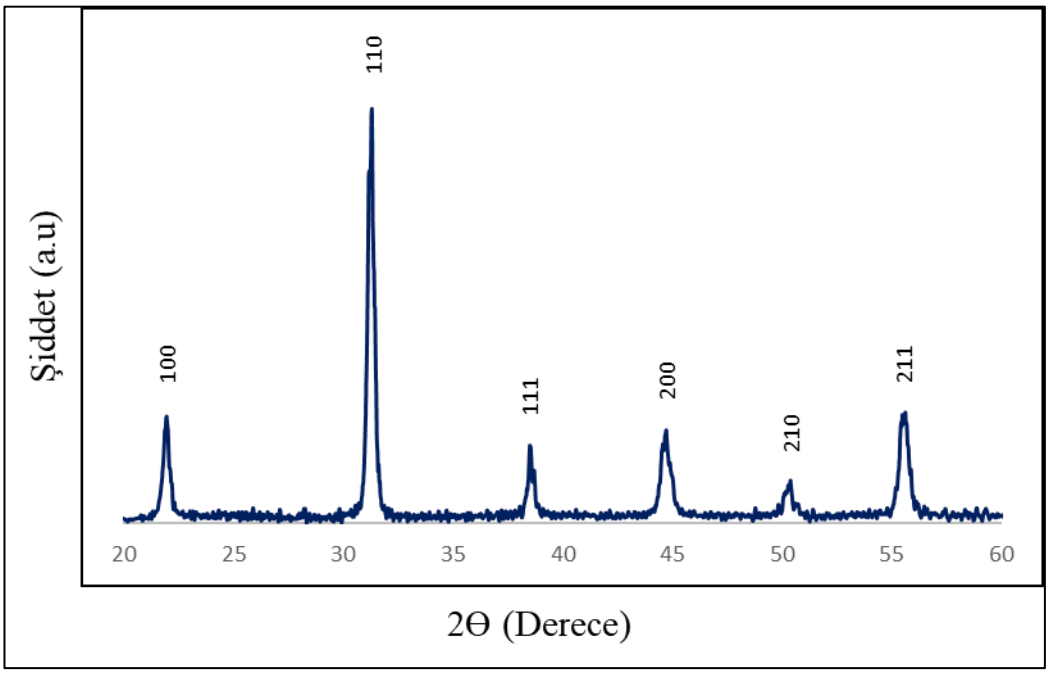
0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna benzer bir çalışmada molce farklı oranlarda % (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2) MnO_2 katkılaması yapılarak detaylı bir şekilde incelenip optimum en iyi özelliklerin %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapıldığında elde edildiği rapor edilmiştir [Dursun, 2017]**.** Bu tez çalışması kapsamında da sadece %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak kompozisyon sentezlenmiş ve özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılan 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu 1150°C' de 2 saat süre ile sinterleme işlemine tabi tutularak yoğunlaştırılmıştır. Tablo 4.3' de MnO_2 katkılı seramiklerin Arşimet yöntemiyle hesaplanan deneysel yoğunlukları, % ağırlık

kayıpları ve % radyal çekme değerleri verilmiştir. Ağırlık kayıplarının %2 civarında olmalarının sebebi kurşunun düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı kompozsiyon sentezlenmesi sırasında kırma işleminden önce toz ağırlığının %2 si kadar PbO tozu ilave edilmiştir. Göreceli yoğunluğun %96-%97 ve radyal çekmenin de %13 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3: %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak sentezlenen kompozisyona ait deneysel yoğunlukları, % ağırlık kaybı ve % radyal çekme sonuçları.

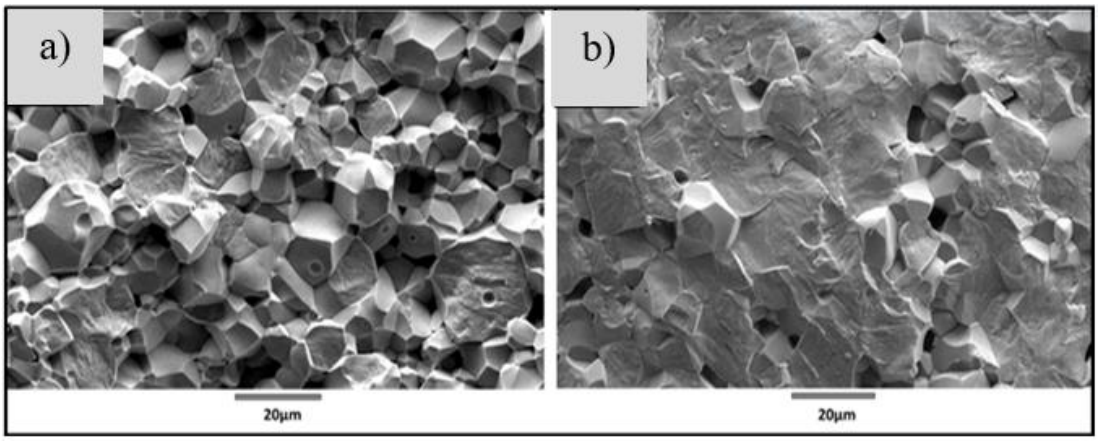
% Mol MnO_2	% Ağırlık Kaybı	(%) Göreceli Yoğunluk	% Radyal Çekme
1.5	2.20	97	13

Şekil 4.6'de ise % 1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak sentezlenmiş kompozisyona ait XRD deseni verilmiştir. XRD sonucuna bakıldığında istenmeyen herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı ve piklerin perovskite yapıya ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6: % 1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılıp 1150°C' de 2 saat sinterlenerek sentezlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait seramiğin XRD deseni

Mangan katkılamasının olmadığı ve % 1.5 mol MnO_2 katkılamasının yapıldığı kompozisyona ait SEM görüntüleri Şekil 4.7' de verilmektedir. Mangan katkılamasının olmadığı seramiğin mikroyapısına bakıldığında homojen tane yapısının olduğu görülmektedir. %1.5 mol MnO_2 katkısının bulunduğu kompozisyona ait seramiğin mikroyapı görüntüsüne bakıldığında ise tanelerin daha büyük olduğu görülmektedir. Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalarda MnO_2 katkısının artmasıyla tane büyümelerin olduğu belirtilmiştir. [Hou et al., 2004]. Benzer başka çalışmalarda da düşük bir valans değerine sahip Mn iyonunun alıcı iyon gibi davranarak perovskite yapıda B konuma yerleştiği ve böylece oksijen boşluklarının meydana gelmesine sebep olarak seramiğin de sert karakter kazanılmasını sağladığı ve meydana gelen bu oksijen boşluklarının ise difüzyona destek olarak mikroyapıda tane büyümesine neden olduğu bildirilmiştir. [Park et al., 2010].



Şekil 4.7: 1150°C'de 2 saat süre ile sinterlenen. a) %0 mol ve b) %1.5 mol MnO_2 içeren kompozisyona ait SEM görüntüleri

Bender dönüştürücü uygulamaları için geliştirilmek üzere seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna MnO_2 katkılaması yapılarak özelliklere olan etkisi incelenmiştir. MnO_2 katkılamasının yapılmasındaki amaç ticari PZT4' e göre çok düşük olan mekanik kalite faktörünü arttırmaktır. Kompozisyona ait diğer piezoelektrik parametrelerden düzlemsel bağlaşma katsayısı (k_p) ve mekanik kalite faktörünün (Q_m) belirlenmesi için IEEE standartlarına göre uygun numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin boyutları çapı kalınlıklarının 10 katından büyük olacak şekilde disk şeklinde olup bu numunelere ait (empedans-frekans grafiği)

rezonans frekansı (f_r) anti-rezonans frekansı (f_a) değerlerinden k_p ve Q_m hesaplanmıştır. Bu değerlerin hesaplanması için kullanılan denklemler 2.7 ve 2.8' de verilmiştir.

Bender dönüştürücü uygulamasına yönelik olarak geliştirilmesi öngörülen ve ticari PZT4' e göre daha üstün özellikler sergilemesi amaçlanan piezoseramiklerin hem sert hem yumuşak karakter özelliğe sahip olması bu çalışma kapsamında istenilen bir kriterdi. Sentezlenen seramiklerin elektriksel ve elektromekanik özelliklerine ait d_{33}, k_p ve Q_m değerlerinin maksimum olduğu bir optimizasyon gerekmektedir. Bu sebeple bu değerler esas alındığında %1.5 mol MnO_2 katkılamasının yapılması daha önce de belirtildiği üzere en uygun oran olarak karar verilmiştir. MnO_2 katkılamasının yapılarak sentezlenen kompozisyona ait özellikler Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4: %1.5 mol MnO_2 katkılama yapılarak 1150°C' de 2 saat süre ile sinterlenen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonun elektriksel özellikleri.

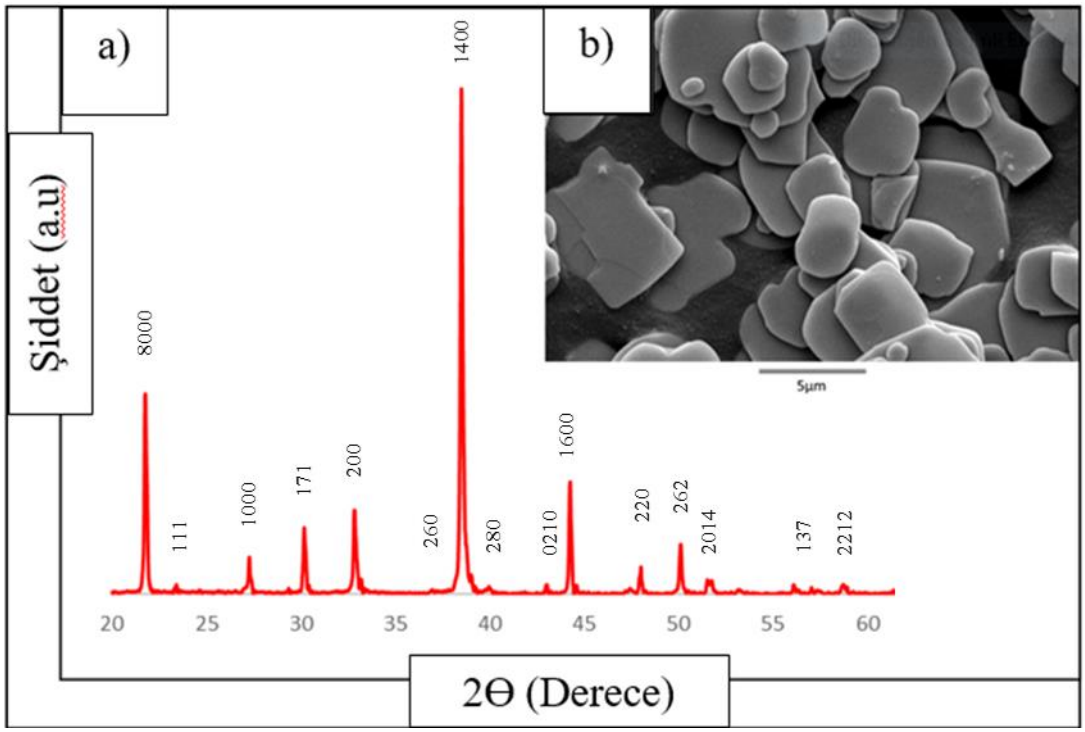
% Mol MnO_2	d_{33} (pC/N)	k_p	Q_m	% tan δ (1Khz)	ε_r	Pr ($\mu C/cm^2$) (30kv)
1.5	210	0.53	550	0.45	750	22

Mn katkılaması yapıldıktan sonra dokulu seramik sentezlenmesini gerçekleştirebilmek için tek kristal plakasal şablon parçacıklarına gereksinim vardır. Bundan dolayı perovskite yapıda plakasal $BatiO_3$ şablonlarının sentezlenmesi yapılarak şablonlu tane büyütme ile doku kazandırılarak sentezlenen seramikler elde edilip karakterizasyonu yapılmıştır.

4.3. $BaTiO_3$ (BT) Şablonların Faz Tayini ve Mikroyapı İncelenmesi

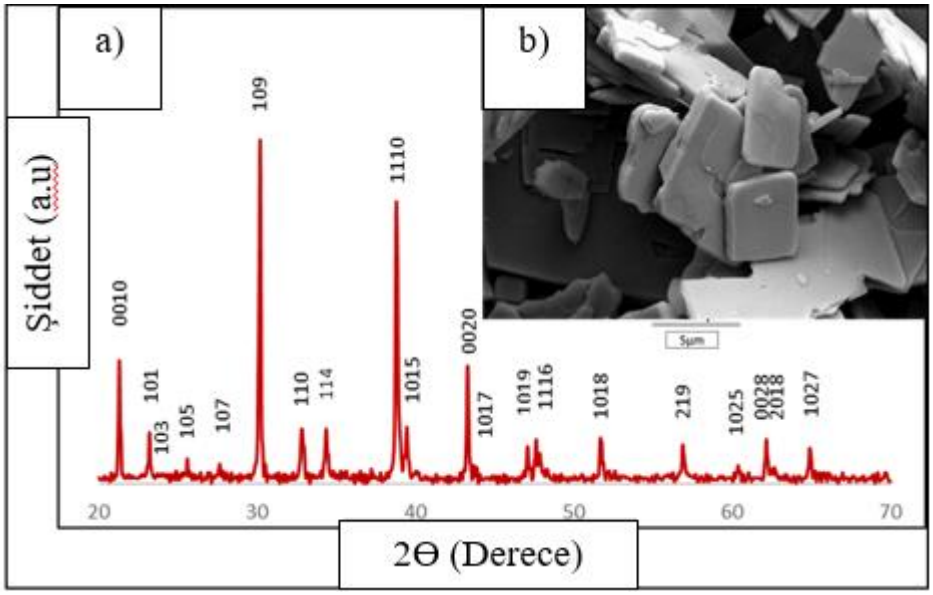
Plakasal şekle sahip $BaTiO_3$ (BT) şablonları PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) kompozisyonunun doku kazandırılmasında kullanılmıştır. Bu konudaki önemli noktalardan biri plakasal morfolojiye sahip şablonların kurşunlu sistemde çözünmeden yapısını ve morfolojisini koruyarak kararlılığını sürdürmesidir. Bu

sebepten ötürü kurşun ortamında kararlı olarak kalan BT anizometrik şablon parçacıkları PMN-PZT 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun doku kazandırılmasında kullanabilmek için sentezlenmiştir. Ancak $BaTiO_3$ geleneksel toz sentezi metodlarından direkt olarak ergiyik tuz yöntemiyle sentezlenmeye çalışıldığında taneler eş eksenli bir morfolojide olurlar. Bu durumda elde edilen tek kristal BT parçacıklar anizometrik parçacık olmayıp kübik morfolojiye sahiptir ve kullanacağımız şablonlu tane büyütme yöntemine uygun olmamaktadır. Bundan dolayı topokimyasal mikrokristal dönüşüm metoduyla plakasal yapıya sahip $BaTiO_3$ şablon parçacıkları sentezlenmiştir. [Saito et al., 2004]. Bunun için ise önce kimyasal bileşimi farklı olan bir öncü anizometrik şablonlu parçacıklar üretilir. Daha sonra ise topokimyasal reaksiyonlar sayesinde bu şablonlar yapısını korurken arzu edilen bileşime dönüştürülür. Bu dönüşüm gerçekleştikten sonra ise sentezlenmenin son aşamasından sonra nitrik asit çözeltisi ile (HNO_3) yıkama işlemi gerçekleştirilerek istenilen fazın elde edilmesi sağlanmıştır. Bu sentez sürecinin ilk aşamasında $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) üretilmiştir. Şekil 4.8' de $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT) şablon parçacıklarına ait XRD deseni ve SEM görüntüsü verilmiştir.



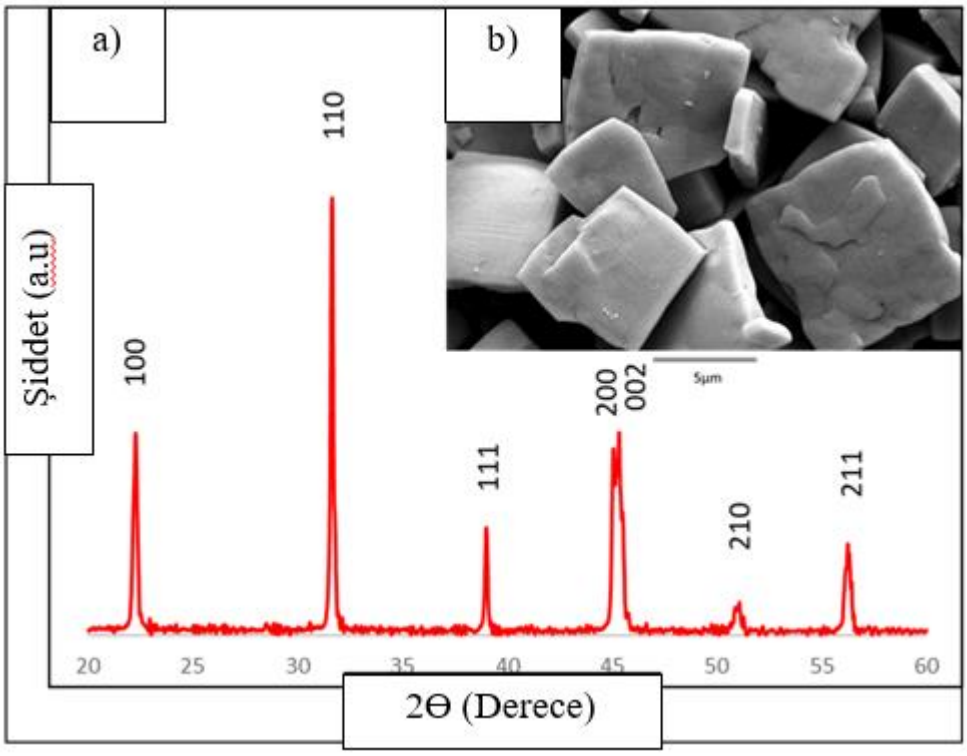
Şekil 4.8: BiT şablon parçacıklarına ait a) XRD deseni, b) SEM görüntüsü

İkinci aşamasında kullanılan ham maddeler ve BiT şablonlarından elde edilen perovskite ($BaBi_4Ti_4O_{15}$) (BaBiT) şablonları 1080°C' de 1 saat süre ısıl işleme tabi tutularak üretilmiştir. Arzu edilmeyen BaBiT içinde bulunan Cl^{-1} su ile yıkanılarak temizlendikten sonra faz analizi yapılmış olup BaBiT şablon parçacıklarına ait XRD deseni ve SEM görüntüsü Şekil 4.9' da verilmiştir. XRD desenine baktığımızda piklerin $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT)' e ait olduğu görülmüş olup SEM görüntüsünde de BaBiT şekillerinin karesel olduğu ve bu morfolojide büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 4.9: $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BaBiT) öncül şablonların a) X-ışını kırınım deseni, b) SEM görüntüsü.

En son olarak ise 950˚C'de 3 saat süre ısıl işleme tabi tutularak $BaTiO_3$ plakasal şablon parçacıkları topokimyasal mikro kristal dönüşümüyle üretilmiştir. Üretilen BT şablon parçacıkları içerisinde reaksiyon sonucu Bi_2O_3 bileşiğinin oluşacağı rapor edilmiştir [Liu et al., 2007]. Bundan dolayı BT şablon parçacıkları içinde istenmeyen bileşiğin yapıdan giderilmesi için nitrik asit çözeltisi ile yıkama yapılarak temizlenmiştir. 200 ml olan beherde optimum miktar olan hacimce %15 lik HNO_3 asit çözeltisi ile 1 saat 2 kez yıkama işlemi yapılarak morfoloji korunarak $BaTiO_3$ fazı elde edilmiştir. Şekil 4.10' da 3. aşama sonucunda elde edilen BT' ye ait XRD ve SEM görüntüsü bir arada verilmiştir. XRD desenine bakıldığında ikincil faz olan BiOCl tamamen yapıdan uzaklaştırılmış şekilde saf BT tozları elde edilip dokulu PMN-PZT seramiklerin hazırlanması için kullanılır hale getirilmiştir.

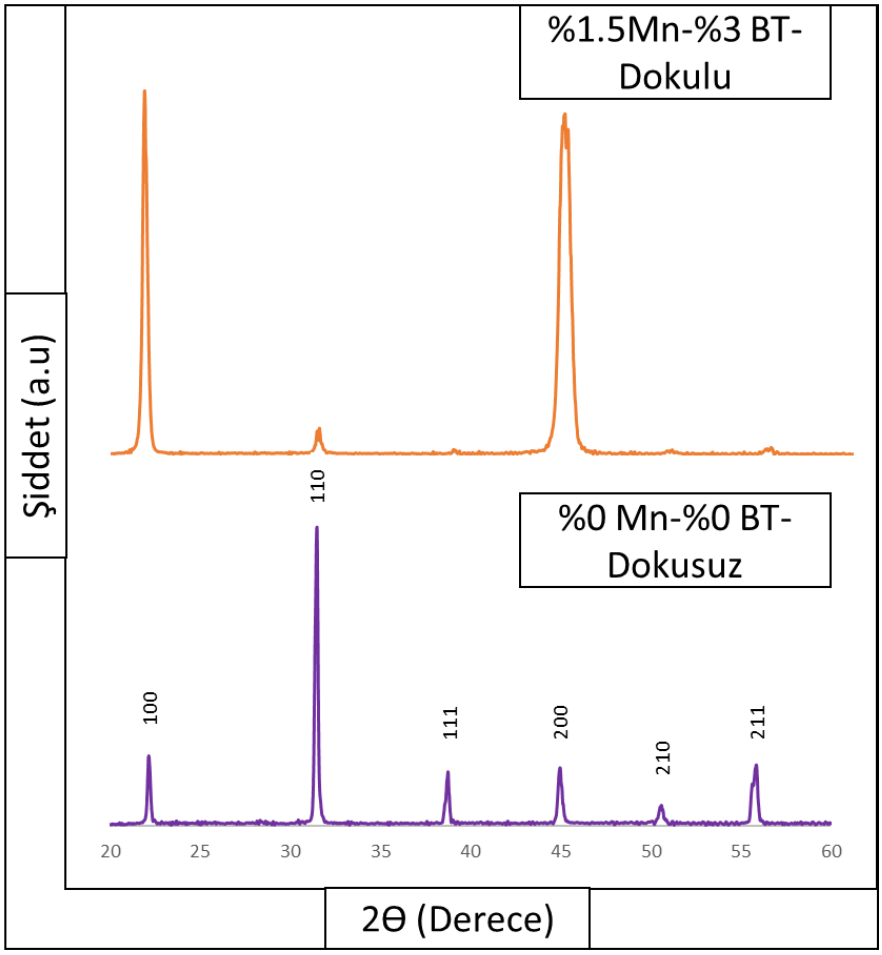


Şekil 4.10: BT şablon parçacıklarına ait a) XRD deseni, b) SEM görüntüsü

4.4. Doku Kazandırılarak Sentezlenen PMN-PZT Seramiğin Faz Tayini, Mikroyapı İncelenmesi ve Karakterizasyonu

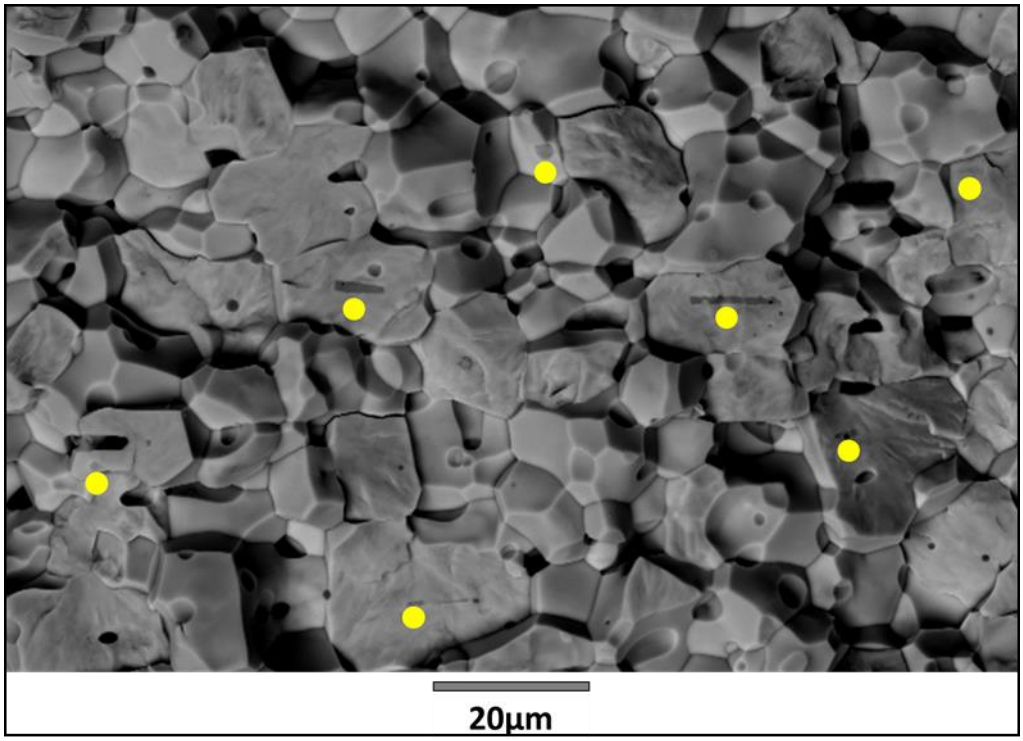
Bender dönüştürücünün doku kazandırılmış seramiklerden yapılarak üretilmesi amacıyla prototip olarak seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonunun sert karakter kazandırılması için MnO_2 katkılaması yapılmıştır. Doku kazandırılarak seramiklerin sentezlenmesi için kullanılacak olan tek kristal plaksal şablon parçacıkların sonuçları verilmiştir. Plakasal BT şablon parçacıklarıyla doku kazandırılarak üretilen seramikler için kullanılan yöntem deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı gibi şerit döküm metodudur. Çalışmanın bu bölümünde ise %1.5 mol MnO_2 katkılama yapılarak sert karaktere bürünen kompozisyonun özelliklerinde bir düşüş olmadan yumuşak karakter özelliği sergilemesine etken olan temel parametrelerin (d_{33} ve k_p), kristalografik yönlendirme işlemi ile arttırılması amaçlanmış ve anlatılmıştır. Böylece PMN-PZT seramiklerine ait numunelerde hem sert hem yumuşak karakter özellikleri sergilenmiş olacak. Buna bağlı olarak da taneleri rastgele yönlenmiş olan prototip piezoseramiklere göre doku kazandırılarak

sentezlenen seramikler elektromekanik özellikler bakımından daha yüksek özellikler sergileyeceklerdir. Burada kullanılacak tek kristal plakasal BT şablon parçacıkların miktarı ise benzer bir çalışmadan yola çıkılarak hacimce %3 BT ($BaTiO_3$) olarak karar verilmiştir [Dursun, 2017]. Tek kristal BT şablon parçacıklarının ve MnO_2 katkılamasının olmadığı prototip seçilen kompozisyona ve %1.5 mol MnO_2 ve hacimce %3 $BaTiO_3$ şablonların ilave edilerek üretilen (%1.5 Mn-0.4PMN-0.25PZ-0.35PT -%3BT) dokulu seramiklerin XRD desenleri Şekil 4.11' de verilmiştir. XRD desenlerine bakıldığında 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonuna ait pikler kübik perovskite yapıyı göstermektedir. Ancak dokulu seramiklere (%1.5 Mn-0.4PMN-0.25PZ-0.35PT -%3BT) ait piklere bakıldığında ise yüksek bir oranla [001] kübik yönlenmenin olduğu açıkça görülmektedir.



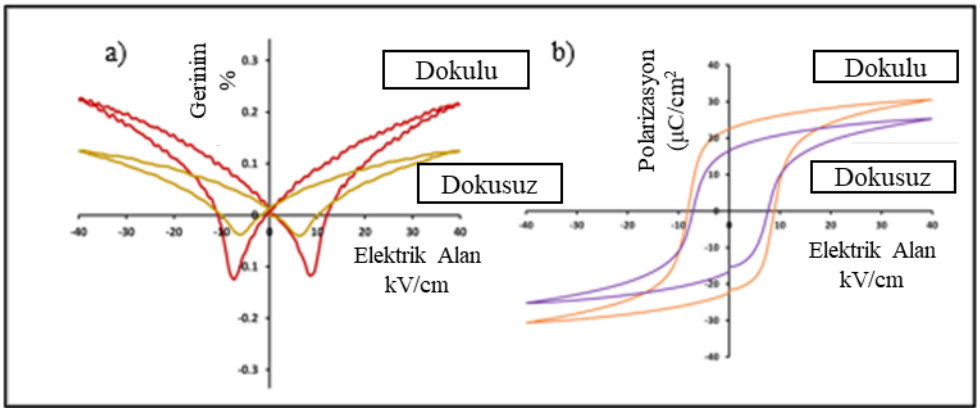
Şekil 4.11: %1.5 mol MnO_2 katkılaması ve hacimce %3 $BaTiO_3$ şablonların ilave edilerek üretilen %1.5 Mn-0.4PMN-0.25PZ-0.35PT -%3BT dokulu seramiklerin XRD deseninin dokusuz seramiklerin XRD desenine göre karşılaştırılması.

Şekil 4.12' de ise dokulu seramiklere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Mikroyapıya bakıldığında PMN-PZT dokulu seramiklerde sarı noktalarla gösterilen şablonların yönlendiği doğrultu yani <001> yönünde büyüyen tanelerin olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bu parçacıklakrın yönlenme doğrultusunda büyüyen tanelerin tuğla şeklinde dizilim (Brick-Wall) sergiledikleri görülmektedir.



Şekil 4.12: 1150°C'de 6 saat sinterlenen, hacimce % 3 BT şablon ve %1.5 mol MnO_2 içeren PMN-PZT (0.4PMN-0.25PZ-0.35PT) seramiklerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.13' de %1.5 mol MnO_2 katkılaması ve hacimce %3 oranında BT şablon parçacıkların eklenmesiyle sentezlenen dokulu seramikler ile dokusuz 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyona sahip PMN-PZT seramiklerin S-E ve P-E grafikleri verilmiştir. Şekil 4.13a incelendiğinde sentezlenen dokulu seramiklerin gerinim değerleri dokusuz seramiklere göre iki kat artmıştır. Doku kazandırılmış seramikler ile dokusuz seramikler kıyaslandığında dokulu seramiklerin tüm özelliklerinde artış çok fazladır. Ancak Şekil 4.13b' de P-E grafikleri incelendiğinde polarizasyon miktarında artış olsa da diğer özelliklere kıyasla artma oranı daha azdır. Bunun sebebi ise kristalografik yönlenmeye sebebiyet veren plakasal şablon parçacıkların domain duvarının hareketini engellemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13: %1.5 mol Mn ilavesi ve %3 BT hacimce şablon olan dokulu seramik ile %0 mol Mn ve %0 BT dokusuz seramiklerin 1150°C'de 6 saat sinterlenerek elde edilmesine ait a) S-E, b) P-E grafikleri.

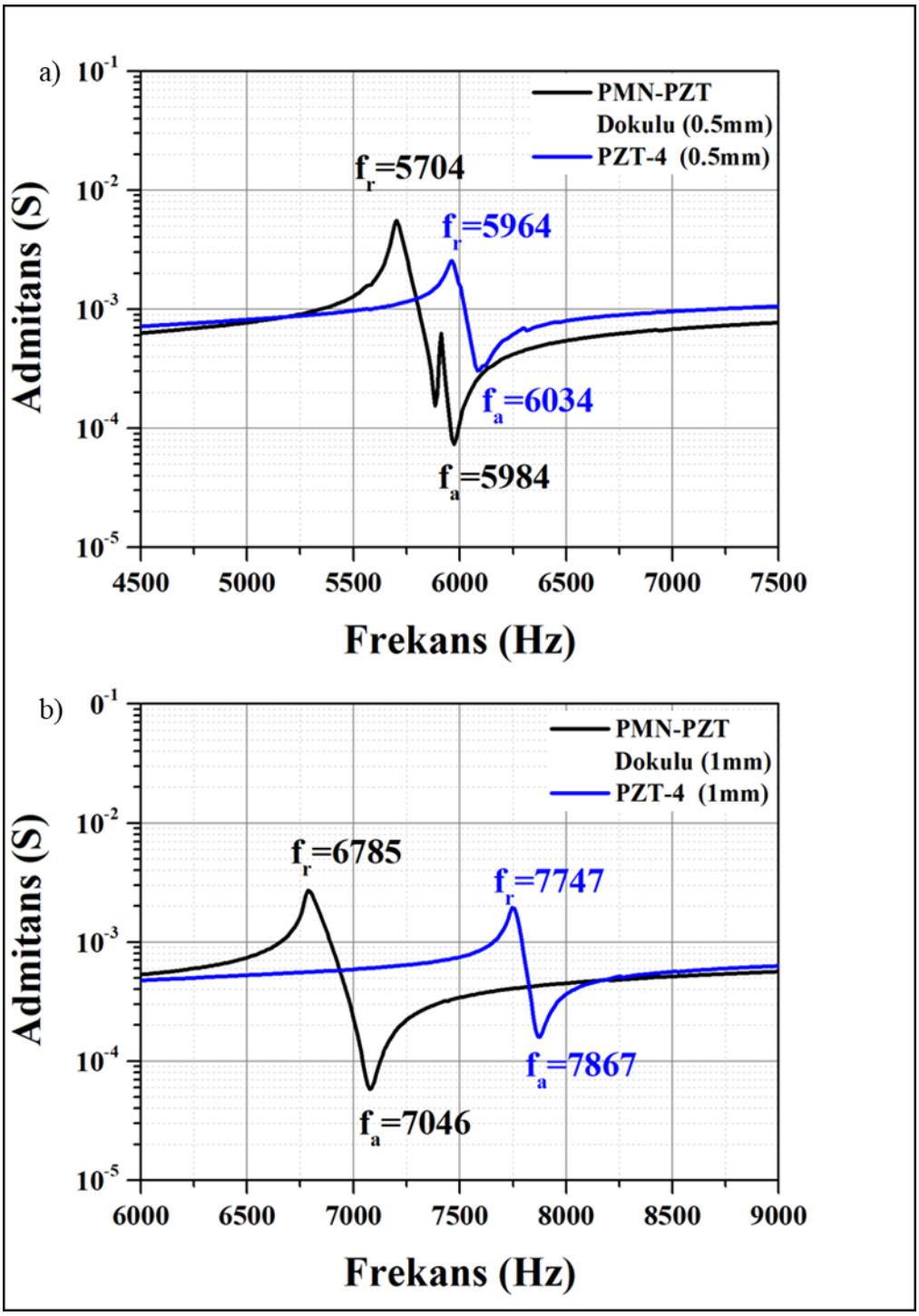
Sonuç olarak bu tez çalışmasının kapsamında prototip seçilen 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyona ait PMN-PZT seramik sisteminin ticari PZT4 ile kıyaslanabilir özelliklere sahip olacak şekilde sentezlenmesi amaçlanmış ve bunun için istenilen hem sert karakter hem yumuşak karakter özelliklere sahip daha yüksek özellikler sergileyen dokulu piezoseramikler sentezlenmiştir. Sentezlenen seramiklerin ve ticari PZT4 seramiğinin özellikleri Tablo 4.5 'de birlikte verilmiştir.

Tablo 4.5: 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT kompozisyonu, %1.5 mol Mn katkılı 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT, ticari PZT4 ve %1.5 mol Mn ve %3BT şablon parçacıkların hacimce eklenilerek elde edilen dokulu seramiklere ait özellikler.

Kompozisyon İsmi	Q_m	k_p	d_{33} (pC/N)	tan δ (%)	ε_r	P_r (µC/cm²) (30kV)
0.4PMN-0.25PZ-0.35PT	135	0.35	185	1.23	860	17
0.4PMN-0.25PZ-0.35PT % 1.5 MnO_2	550	0.53	210	0.45	750	22
PZT4 (Sunny Tech)	500	0.65	320	0.4	1280	36
0.4PMN-0.25PZ-0.35PT % 1.5 MnO_2 ve %3 BT	550	0.78	610	0.3	1320	22.5

4.5. Bender Dönüştürücülerin Rezonans Karakteristikleri

Hacimce %3 BT ilavesi ve %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak sentezlenmiş dokulu seramikler ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilerek montajlaması yapılan bender dönüştürücülerin admitans-frekans ölçümü Şekil 4.14' de verilmiştir. Hem dokulu seramikler hem de ticari PZT4 ile üretilmiş seramiklerin kalınlıkları 1 mm ve 0.5 mm dir. Admitans-frekans ölçümlerine bakıldığında kalınlığı 0.5 mm olan dokulu seramiklerden üretilmiş bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) 5704 Hz, anti rezonans frkeansı (f_a) ise 5984 Hz dir. Diğer yandan kalınlığı 0.5 mm olan ticari PZT4 ile üretilmiş bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) ise 5964 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) ise 6034 Hz dir. 1 mm kalınlığına sahip dokulu seramiklerden üretilen bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) ise 6785 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) ise 7046 Hz dir. 1mm kalınlığındaki tcari PZT4 üretilmiş bender dönüştürücülerin ise rezonans frekansı ise (f_a) 7747 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) 7867 Hz dir. Bu sonuçlara bakıldığında daha düşük fekanslarda ve daha geniş bant aralığında çalışabilen bender dönüştürücülerde elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı k_P ve kalınlık fatörünün etkisi görülmektedir. Doku kazandırılarak üstün özellikler sergileyen seramiklerden üretilmiş bender dönüştürücüler aynı kalınlıktaki ticari PZT4 e göre daha düşük frekanslarda rezonans frekansında çalışmaktadır. Bununla beraber çalışma frekanslarındaki bant aralıklarına bakıldığında 0.5 mm kalınlığındaki dokulu seramikler ile üretilen bender dönüştürücülerin, 0.5 mm ticari PZT4 ile üretilene göre bant aralığının 2 katıdır. Bu etkinin tablo 4.5' de verilen özelliklere bakıldığında dokulu seramiklerin elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısının (k_p= 0.78) ticari PZT4' ün elektromekaniksel düzlemsel bağlaşma katsayısına (k_p= 0.65) göre daha yüksek olmasıdır. Diğer bir önemli nokta ise kalınlık faktörüdür. 0.5 mm kalınlığındaki ticari PZT4 seramiklerden üretilen bender dönüştürücülerin 1 mm kalınlığındaki dokulu seramiklere göre kıyaslandığında bant aralıkları aynıdır fakat daha düşük bir frekanslarda çalışabilmektedir. Çalışma frekansları rezonans frekansı olan bender dönüştürücülerin rezonans ve antirezonans frekanslarının farklarından hesaplanan bant aralıkları Tablo 4.6' da verilmiştir.

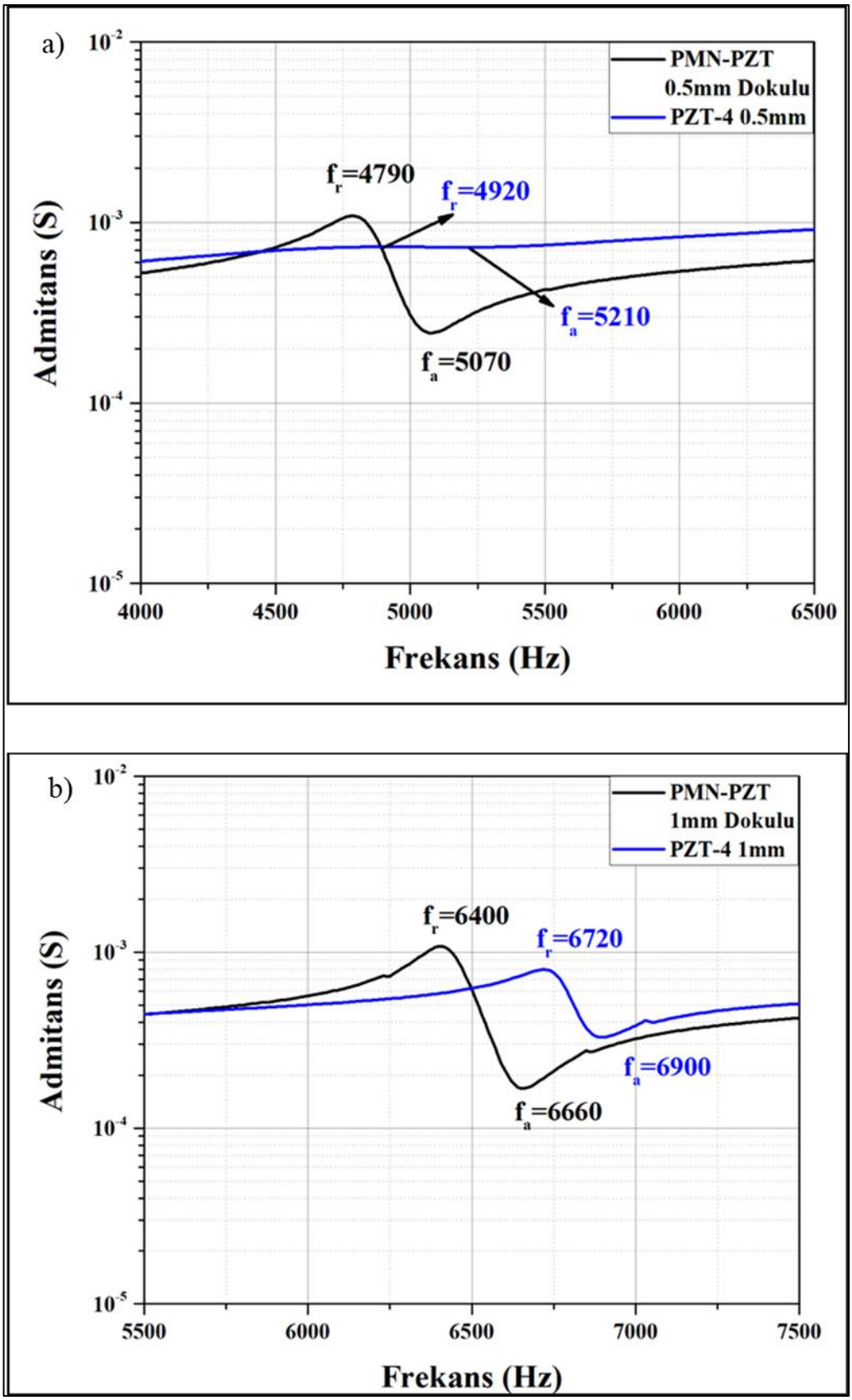


Şekil 4.14: a) 0.5 mm dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilmiş bender dönüştürücülerin, b) 1 mm kalınlığında dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilen bender dönüştürücülerin admitans-frekans grafiği.

Tablo 4.6: Bender dönüştürücülerin sahip olduğu bant aralıkları

Bender Dönüştürücü Türü	**Bant Aralıkları (f_a-f_r)**
0.5 mm – Dokulu	280
0.5 mm – PZT4	70
1 mm - Dokulu	261
1 mm – PZT4	120

Hacimce %3 BT ilavesi ve %1.5 mol MnO_2 katkılaması yapılarak sentezlenmiş dokulu seramikler ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilerek montajlaması yapılan bender dönüştürücülerin sualtında yalıtımı ve empedans uyumluluğunu arttırarak daha yüksek bir verimde çalışmalarını sağlamak için poliüretan ile kaplanılmış ve sonucunda ölçülen admitans-frekans ölçümleri Şekil 4.15' te verilmiştir. Poliüretan ile kaplanan bender dönüştürücülerin admitans-frekans ölçümlerine bakıldığında kalınlığı 0.5 mm olan dokulu seramiklerden üretilmiş bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) 4790 Hz, anti rezonans frkeansı (f_a) ise 5070 Hz dir. Diğer yandan kalınlığı 0.5 mm olan ticari PZT4 ile üretilmiş bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) ise 4920 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) ise 5210 Hz dir. 1 mm kalınlığına sahip dokulu seramiklerden üretilen bender dönüştürücülerin rezonans frekansı (f_r) ise 6400 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) ise 6660 Hz dir. 1mm kalınlığındaki tcari PZT4 üretilmiş bender dönüştürücülerin ise rezonans frekansı ise (f_a) 6720 Hz, anti rezonans frekansı (f_a) 6900 Hz dir. Poliüretan ile kaplanıldığında bender dönüştürücülerin daha düşük bir frekanslarda çalışma aralığının olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15: Poliüretan ile kaplanan, a) 0.5 mm dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilmiş bender dönüştürücülerin, b) 1 mm kalınlığında dokulu ve ticari PZT4 seramikleri ile üretilen bender dönüştürücülerin admitans-frekans grafiği.

5. GENEL SONUÇLAR

Çalışmanın ilk bölümünde prototip seçilen kompozisyondan seramikler üretilmiştir. Üretilen seramiklerin elektriksel karakterizasyonu yapılmış ve ticari PZT4 ile karşılaştırılabilir nitelikte özelliklere sahip olması için %1.5 mol MnO_2 katkılaması ve daha sonrasında ise hacimce %3 BT şablon parçacıkları ilave edilerek seramik sisteme doku kazandırılmıştır. Bu sayede prototip seramik sistemin hem sert karakter özelliği hem de yumuşak karakter özelliği sergilemesi sağlanmıştır. %1.5 MnO_2 katkılaması yapılarak seramiklerin mekanik kalite faktörünü arttırmıştır. Artan mekanik kalite faktörüyle beraber dielektrik kayıpta azalmıştır. 3 aşamada üretilen $BaTiO_3$ şablon parçacıkları hacimce %3 oranında ilave edilerek şablonlu tane büyütme metoduyla malzemeye doku kazandırılarak yumuşak karakter özelliği sergilemesi sağlanılmış ve daha üstün özelliklere sahip seramikler sentezlenmiştir. Sentezlenen dokulu seramiklerin elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin, özellikle piezoelektrik yük katsayısı, elektromekanik düzlemsel bağlaşma katsayısı gibi özelliklerin PZT4' e göre göre daha üstün olduğu görülmüştür. Bu üstün özellik sergileyen dokulu seramiklerden ise bender dönüştürücü aygıt uygulaması ile ticari PZT4 ile üretilen bender dönüştürücü cihazların frekans admitans ölçümleri alınarak karşılaştırılması yapılmıştır. Dokulu seramikler ile yapılan bender dönüştürücülerin ticari PZT4 ile yapılan bender dönüştürücülere göre daha düşük frekansta, daha geniş bir bant aralığına sahip olarak daha yüksek bir güçte çalıştığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Ananta S., Brydson R., Thomas N. W., (1999), “Synthesis, formation and Characterisation of $MgNb_2O_6$ Powder in a Columbite-like Phase”, Journal of the European Ceramic Society, 19 (3), 355-362.

Barsoum M.W., (2003) "Fundamentals of Ceramics", IOP Publishing Ltd. 465-505.

Cady W. G., (1964) Piezoelectricity (Dover, New York), 181.

Carter C. B., Norton M. G., (2007), “Ceramic materials: science and engineering”,1st Edition, Springer Science and Business Media.

Chang Y., Wu J., Sun Y., Zhang S., Wang X., Yang B., Messing G. L., Cao W., (2015a), “Enhanced electromechanical properties and phase transition temperatures [001] textured $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ternary ceramics”, Applied Physics Letters, 107 (8).

Delany[a] J. L. (2001) “Bender transducer design and operation”, Acoustical Society of America 43.38., 43.30.

Dursun S., (2017) “Kristalografik Dokuya Sahip Piezoseramiklerin Ultrasonik Motor Uygulamaları” Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, 47-137.

Escure P., Lattard E., Lejeune M., Baumard J. F., (1996), “Stability of the perovskite phase in PMN-PZN-PT ceramics”, Journal of Materials Science, 31 (15), 3937-3943.

Moulson A., Herbert J., (2003), “Piezoelectric ceramics”, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, Second Edition, 339-410.

Germano C. P., (1971) ‘‘Flexure Mode Piezoelectric Transducers,’’ IEEE Transactions Audio Electroacoust. AU-19, 6–12

Hou Y., Zhu M., Gao F., Wang H., Wang B., Yan H., Tian C., (2004), “Effect of MnO_2 Addition on the Structure and Electrical Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 87 (5), 847-850.

Izyumskaya N., Alivov Y., Morkoc H., 2009 "Oxides, Oxides, and More Oxides: High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 34:89-179.

Jaffe B., W. R. Cook Jr., H. Jaffe, (1971) “Piezoelectric Ceramics” Academic Press London and New York, 7-46.

Kao C. K., (2004), “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, 1st Edition, Elsevier Academic Press., 213-279.

Kimura T, (2006) “Application of texture engineering to piezoelectric ceramics”, Journal of The Ceramic Society of Japan, 114 (1) 15-25.

Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., (1976), “Introduction to Ceramics”, 2nd Edition, Jonh Wiley and Sons.

Liu C., Pan S., Chen Z., Fang B., Ding J., Zhao X., Luo H., (2015a), “Phase Diagram of Ternary $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Ferroelectric Ceramics Prepared Via a B-site Oxide Mixing Route”, Ferroelectrics, 482 (1), 11-21.

Liu D., Yan Y., Zhou H., (2007), “Synthesis of Micron-Scale Platelet $BaTiO_3$”, Journal of the American Ceramic Society, 90 (4), 1323-1326.

Matthew M. S., Gwendolyn L. C., Katarzyna H., Abdul-Maheed A., Edward M. S., Scott L. S. and Wıllıam J. D. (2004) “Development of a Templated Grain Growth System for Texturing Piezoelectric Ceramics ” Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 15, 209-214.

Messing G. L., Trolier-McKinstry S., Sabolsky E. M., Duran C., Kwon S., Brahmaroutu B., Park P., Yilmaz H., Rehrig P. W., Eitel K. B., Suvaci E., Seabaugh M., Oh K. S., (2004), “Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 29 (2), 45-96.

Michen. M. I., (2010) “Co-Extrusion of Piezoelectric Ceramic Fibres” Scientific Publishing, 1-34.

Mishra B, Olson L D, (2005) “Molten salt applications in materials processing”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 396-401

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

Park H.-Y., Nam C.-H., Seo I.-T., Choi J.-H., Nahm S., Lee H.-G., Kim K.-J., Jeong S.-M., (2010), “Effect of MnO_2 on the Piezoelectric Properties of the $0.75Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$–$0.25Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 93 (9), 2537-2540.

Quchi H., Nagano K., Hayakawa S., (1965), “Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ $PbTiO_3$—$PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 48 (12), 630-635.

Rahaman M. N., (2003) “Ceramic Processing and Sintering” Marcel Dekker, New York Basel USA, 2nd edition.

Safari A., Akdoğan E. K. (2008) “Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications” Springer Science+Business Media.

Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M., (2004), “Lead-free piezoceramics”, Nature, 432 (7013), 84-87.

Yan Y., Cho K.-H., Priya S., (2011c), “Role of Secondary Phase in High Power Piezoelectric PMN PZT Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 94 (12), 4138-4141.

Setter N. (2001) “Electroceramics: looking ahead” Journal of the European Ceramic Society, 21, 1279–1293.

Sherman C. H., Butler J. L. (2001) “Transducers and Arrays for Underwater Sound” 136-140.

Shrout T. R. Swartz S. L. (1983) “Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate” Materials Research Bulletin, 18, 663-667.

Smith W. F., (1996) “Principles of Materials Science and Engineering,” 3rd Edition, McGraw-Hill, Columbus.

Solymar L., Walsh D. (2004) “Electrical Properties Of Materials", Seventh Edition Oxford University Press, 414.

Sun Y., Thompson S. E., Nishida T. (2010) “Strain Effect in Semiconductors” Springer Science+Business Media, 1-21.

Tianfang Z., Yu L, Wei L. (2016) “A study of deepwater bender disk transducer ” IEEE/OES China Ocean Acoustics Symposium 978-1-4673-9978-4/16.

Tressler J. F., Alkoy S., Newnham R. E., (1998) "Piezoelectric Sensors and Sensor Materials" Journal of Electroceramics, 257-272.

V. Koval, C. Alemany, J. Briančin, H. Brunckovа (2003) “Dielectric Properties and Phase Transition Behaviorof xPMN-(1−x)PZT Ceramic Systems” Journal of Electroceramics March, 10, 19–29

Woollett R. S., (1960) ‘‘Theory of the Piezoelectric Flexural Disk Transducer with Application to Underwater Sound,’’ USL Research Report No, 490.

Woollett R. S., (1963) ‘‘Trends and Problems in Sonar Transducer Design,’’ IEEE Transactions Ultrasonics Engineering, 10, 116–124.

Zhang S., Lee S.-M., Kim D.-H., Lee H.-Y., Shrout T. R., (2007), “Electromechanical Properties of PMN–PZT Piezoelectric Single Crystals Near Morphotropic Phase Boundary Compositions”, Journal of the American Ceramic Society, 90 (12), 3859-3862.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Ünsal Ünver, 1992 yılında İstanbul' da doğdu. Lise öğrenimini Mustafa Saffet Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2014 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve yüksek lisans öğrenimini 2018 yılında tamamladı. Yine aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda doktora öğrenimi için kabul almış olup çalışmalarına devam etmektedir.