

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

**Pb(Zr,Ti)O₃ ESASLI PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERİN JEL DÖKÜM YÖNTEMİYLE
ŞEKİLLENDİRİLMESİ**

**Dilek ABANOZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Sedat ALKOY**

GEBZE

2002

.....'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından.....
.....Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Yrd. Doç.Dr. Sedat ALKOY
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Yrd. Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE : Yrd.Doç.Dr.Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE : Yrd.Do.Dr.Muhammed Hasan ASLAN

ONAY

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

İmza/mühür

ÖZET

Piezoelektrik seramik dönüştürücülerde seramik parçanın tasarımı (geometrik şekli vs.), boyutları ve seçilen seramik bileşimi dönüştürücünün çalışacağı frekans aralığı ve performansında belirleyici olan temel parametrelerdir. Bu tez çalışmasında, bugüne kadar genellikle teknik seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan jel döküm yönteminin, içerisinde boşluklar içeren, ince kesitli ve karmaşık şekilli piezoelektrik seramik dönüştürücülerin şekillendirilmesinde kullanılabilmesi için gerekli üretim ve jelleşme koşulları incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, yaygın olarak PZT-4 ve PZT-5A kodları ile bilinen, polyvinyl alcohol bağlayıcı ile püskürtmeli kurutucuda hazırlanmış ticari piezoelektrik tozlar kullanılmıştır. Jel döküm sürecinde monomer olarak methacrylamide (MAM) ve poly(ethylene glycol) 400 dimethacrylate (PEG400DMA), jelleşmeyi başlatıcı olarak ammonium persulfate (APS), katalizör olarak tetramethylethylenediamine (TEMED), köpükleşmeyi önleyici olarak Surfynol 104E, plastikleştirici olarak Glycerol ve dağıtıcı olarak Darvan 821A kullanılmıştır.

Asıltı katı oranı, monomer karışım oranları, başlatıcı ve hızlandırıcı miktarlarına bağlı olarak jelleşme kinetiği çalışılmıştır. Zeta potansiyeli, pH ve vizkozite ölçümleri ile $\text{pH} > 8.5$ ve ağırlıkça %1 oranında dağıtıcı ilavesi ile döküme uygun vizkozitede (200-300 cp) asıltı elde edilebildiği belirlenmiştir. Dökümü yapılan numuneler termogravimetrik analiz ile belirlenen koşullarda bağlayıcı uçurma işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı uçurma sürecini takiben numuneler 1100-1300°C ve 30-120 dakika arasında değişen sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş ve bu işlem sonrasında çekilme miktarları ve yoğunlukları ölçülmüştür. Elektron mikroskobu incelemeleri ile elde edilen numunelerin mikroyapısı incelenmiştir ve düşük sıcaklıklarda ve sürelerde görece düşük yoğunluklu ve gözenekli bir yapının artan sıcaklık ve sürelerde giderek yoğunlaştığı gözlenmiştir. Elektriksel ölçümler için ince kesitli numuneler hazırlanmış, elektrodlanmış, ve 40 kV/cm elektrik alanı altında 115°C sıcaklıkta 10 dakika süreyle silikon yağı içerisinde kutuplanmıştır. Kutuplama öncesi ve sonrası kapasitans ve

dielektrik kayıpla ölçülmüş, ayrıca kutuplanmış numunelerin piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) ölçülmüştür. Elektriksel ölçüm sonuçlarında jel döküm yöntemiyle üretilen piezoelektrik seramiklerin geleneksel yöntemlerle üretilen seramiklerle kıyaslanabilir özelliklere sahip olduğu saptanmıştır.

SUMMARY

Dimensions, shape, and materials choice are the most basic characteristics of a piezoelectric ceramic transducer determining the device performance. Gelcasting method has mostly been used in shaping of various technical ceramics, however, it can also be applied to produce piezoelectric ceramic transducers with complex shapes. In this study, the processing conditions for gelcasting of piezoelectric ceramics was investigated with the aim of fabricating piezoelectric ceramic transducers with complex shapes containing hollow inner spaces.

The lead titanate zirconate solid solution, commercially known as PZT-4, was used in the experiments. Methacrylamide and poly(ethylene glycol) dimethacrylate were used as the gelcasting monomers along with ammonium persulfate as initiator and tetramethylethylenediamine as the catalyst. Surfynol 104E was used as antifoaming agent, Glycerol was used as plasticizer and Darvan 821A was used as dispersant.

The composition of the gelcasting slurry and ideal conditions for gelcasting of PZT was studied by changing the solid loading, monomer ratios, initiator and catalyst content of the slurry. Slurry having 200-300 cp viscosity can get by adding %1 wt dispersant at $\text{pH} \geq 8.5$ was determined with Zeta Potential, viscosity and pH measurements. Binder burn out was carried out for casted samples in a condition determined by Thermogravimetric Analysis. After binder burn out, samples were sintered at variable temperature 1100 -1300 °C and time 30-120 min. Then, shrinkage and density were measured respectively. Samples were investigated with Electron Microscopy Techniques. It showed that samples sintered at low temperature and time had low density with high porosity, however samples sintered at high temperature and time had high density with low porosity. Thin sectioned samples were prepared, coated with gold for electrical measurements. Then they were polarized under 40 kV/cm at 115°C , 10 min. in silicon oil. Capacitance and dielectric loss were measured before and after polarization. After polarization, piezoelectric charge constant (d_{33}) was measured for all samples. Electrical measurements showed

that samples produced by gelcasting have comparable properties with samples produced by traditional ceramic forming processes.

TEŞEKKÜR

Uzun ve özverili bir çalışmanın ardından tamamlamış olduğum tez çalışmamda başta Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi,danışmanım Sn.Yrd.Doç.Dr.Sedat ALKOY'a zaman ve süre sınırı olmaksızın yanımda olduğu, bilgi ve tecrübesini benimle paylaştığı için çok teşekkür ederim. Tez çalışmamın deneysel kısmında Malzeme Anabilim Dalı Laboratuvarlarında rahat çalışabilme imkanı sağladıkları için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Anabilim Dalı Başkanlığı'na da çok teşekkür ederim.

Hem çalışıp hem de mastır yapabilme imkanı sağladığı için Tübitak MAM-MKATE Yöneticilerine, tez çalışmamı yazarken bilgisayar konusunda verdiği destek için Sn.Emrah Fahri ÖZDOĞRU'ya, elektriksel ölçümlerin bir bölümünü yapmamda laboratuvarında çalışma imkanı sağladığı için Sn.Sabri Tuncel'e ve manevi olarak yanımda olan herkeze çok teşekkür ederim.

Hayatta en önemli varlığım olan ailem ve özellikle birlikte yaşadığım kardeşim ve en iyi arkadaşım Sn.Sevil ABANOZ'a destekleri ve bana daima inanıp güvendikleri için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
 1. GİRİŞ.....	 1
1.1 Piezoelektrikler.....	2
1.1.2 Kurşun Zirkonat Titarat $Pb(Ti,Zr)O_3$ -PZT Katı Eriği	3
1.1.3 Piezoelektrik Malzemelerin Uygulamaları.....	7
1.1.4 Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi	7
1.1.5 Kutuplama.....	8
1.1.6 Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri.....	9
1.1.6.1 Dielektrik Sabiti.....	9
1.1.6.2 Dielektrik Dayanım	10
1.1.6.3 Mekanik Bağlaşma Faktörü.....	11
1.1.6.4. Mekanik Kalite Faktörü.....	11
1.1.6.5. PiezoelektrikYük (d_{33}) ve Voltaj (p_{33}) Sabitleri....	12
1.1.6.6 Curie Sıcaklığı.....	12
1.2. Jel Döküm Yöntemi.....	13
1.2.1. Asıltı Hazırlanması.....	14
1.2.2. Reaksiyonun Başlaması ve Jelleşme.....	18
1.2.3. Hava Alma İşlemi.....	20
1.2.4. Kalıplar ve Kullanımları.....	21
1.2.5. Kurutma.....	21
1.2.6. Bağlayıcının Uzaklaştırılması.....	22
1.3. Çalışmanın Amacı.....	23
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24

2.1. Deneysel Akım Şeması.....	26
2.2. Kimyasal Reaksiyon.....	27
2.3. Zeta Potansiyel Ölçümleri.....	29
2.4. Asıltı Hazırlanması.....	30
2.5. Vizkozite Ölçümleri.....	31
2.6. Jelleşme Kinetiği.....	31
2.7. Sıcaklık ile Jelleşme.....	32
2.8. TGA.....	33
2.9. Sinterleme.....	33
2.10. Taramalı Elektron Mikroskop Çalışması.....	34
2.11. Dielektrik Ölçümleri.....	34
2.12. Kutuplama	34
2.13. d_{33} Ölçümleri.....	34
3. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	35
3.1. Zeta Potansiyel Ölçüm Sonuçları.....	35
3.2. Vizkozite Ölçüm Sonuçları	36
3.3. Jelleşme Kinetiği Ölçüm Sonuçları.....	37
3.4. TGA Ölçüm Sonuçları.....	42
3.5. Sinterleme Çalışmaları Sonuçları.....	43
3.6. Taramalı Elektron Mikroskop Çalışması Sonuçları.....	45
3.7. Dielektrik Ölçüm Sonuçları.....	56
3.8. d_{33} Ölçüm Sonuçları.....	58
4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PZT	Kurşun Zirkonyum Titanat
MAM	Methacrylamide
PEG	Poly(ethylene glycol) 600 dimethacrylate
TEMED	Tetramethylethylenediamine
APS	Ammonium persulfate
TGA	Termogravimetrik Analiz
U_E	Elektroforetik mobilite ($\mu\text{m}/\text{sn}/\text{volt}/\text{cm}$)
ϵ	Dielektrik sabitesi
ξ	Zeta potansiyel (mV)
α	Tane çapı (μm)
η	Viskozite
K	Debye Huckel parametresi
PbZrO_3	Kurşun Zirkonyum Titanat
PbTiO_3	Kurşun Titantum Oksit
ϵ_0	boşluğun bağıl geçirgenliği ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)
A	iletken levhaların alanı
d	levhalar arasındaki uzaklık
C	Kapasitans
K_{eff}	Mekanik Bağlaşma Faktörü
Q_m	Mekanik Kalite Faktörü
f_r, f_a	radyal rezonans ve anti rezonans frekansı (Hz)
Z_m	radyal rezonanstaki empedans (ohm)
d_{33}	Şarj sabiti
g_{33}	Voltaj Sabiti
Z_a	Akustik Empedans
Mpa	Mega Paskal
D_i	Dielektrik Kayma
d_{ij}	Piezoelektrik katsayısı
T_j	Gerilim
S_i	Gerinim
E_j	Elektrik alan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1 Piezoelektrik Etki	3
1 .2 Perovskite yapı	4
1.3 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ denge diyagramı ve morphotropic faz sınırı	5
1.4 Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik parametreler	6
1.5 Kutup Çiftlerinin (Dipole) Yönlenmesi	8
3.1 Darvan 821A ile dağıtılmış PZT 4 asıltısının Zeta Potansiyeli eğrisi	35
3.2 Değişen Darvan 821A dağıtıcı miktarına bağlı olarak asıltının vizkozitesinin değişimi.	36
3.3 Seramik tozu içermeyen jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	37
3.4 PZT tozu ve değişen oranlarda zincir yapıcı (MAM) : çapraz bağ yapıcı (PEG) içeren asıltıların jelleşme davranışı	38
3.5 8-1 ((%1 APS,%0.04 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	39
3.6 8-2 (%1APS,%0.02 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	40
3.7 8-3 (%1 APS,%0.06 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	40
3.8 8-4 (%0.5 APS,%0.12 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	41
3.9 8-5 (%0.5 APS,%0.06 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi	41
3.10 Jel döküm ile elde edilmiş yaş numunenin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı	42
3.11 Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yoğunluk değerindeki değişim	43
3.12 Sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak % çekilme oranları	44
3.13 Hava kabarcıklarından kaynaklanan yüzey hatası	46
3.14 Bağlayıcı uçurma sırasında ortaya çıkan hatalar	46
3.15 1100 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	47
3.16 1100 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	47
3.17 1100 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	48
3.18 1100 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	48
3.19 1100 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	49

3.20 1100 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	49
3.21 1200 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	50
3.22 1200 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	50
3.23 1200 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	51
3.24 1200 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	51
3.25 1200 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	52
3.26 1200 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	52
3.27 1300 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	53
3.28 1300 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	54
3.29 1300 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	54
3.30 1300 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	54
3.31 1300 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm	55
3.32 1300 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin genel görünümü	55
3.33 Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak dielektrik sabit değerindeki değişim	56
3.34 Sinterleme süresine bağlı olarak dielektrik sabit değerindeki değişim	57
3.35 Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak dielektrik kayıp değerindeki değişim	57
3.36 Sinterleme süresine bağlı olarak dielektrik kayıp değerindeki değişim	58
3.37 Sinterleme süresine bağlı olarak piezoelektrik yük katsayısı değerindeki değişim	59
3.38 Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak piezoelektrik yük katsayısı değerindeki değişim	59

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
1.1. Jel Döküm Yönteminin Diğer Seramik Şekillendirme Yöntemleri ile Karşılaştırılması	14
2.1. 7A,7B,7C ve 8 No'lu çözeltilerin içeriği	30
2.2. Farklı asıtlılar için kullanılan APS ve TEMED miktarları	32

1. GİRİŞ

Akıllı malzemeler ve sistemler içinde bulundukları ortamda meydana gelen değişimleri, malzemenin fiziksel özelliklerinde veya çevreyle etkileşiminde oluşan değişimlerden yola çıkarak algılayan ve buna uygun, kullanışlı bir tepki vererek çevrede değişim yaratabilen malzemeler ve cihazlardır [Newnham et al, 1991]. Piezoelektrik dönüştürücüler de (transducers) bu genel tanım içerisinde gerilme, basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği tersinir olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır. Sualtı sonar, tıbbi ultrason ve tahribatsız muayene gibi dönüştürücü cihaz uygulamalarında genellikle tercih edilen elektroaktif malzemeler piezoelektrik seramiklerdir. PZT kısaltması ile bilinen, % 52-54 kurşun zirkonat (PbZrO_3) ve % 46-48 kurşun titanat (PbTiO_3) katı eriyiğinin türevleri de piezoelektrik seramikler arasında en yaygın kullanıma sahip olan bileşiktir [Tressler.J.F et al, 1998].

Yaygın olarak kullanılmakla birlikte piezoelektrik seramikler hidrostatik basınç ortamında, sualtı akustik algılayıcıları olarak, düşük duyarlılık ve yüksek akustik dirence sahiptirler. Bunun nedenleri şöyle açıklanabilir; bir piezoelektrik seramiğin hidrostatik basınç altındaki piezoelektrik yük katsayısı ($d_h = 2d_{31} + d_{33}$), PZT türevlerinde $2d_{31}$ ve d_{33} 'ün yaklaşık olarak birbirine eşit fakat zıt işaretli olması nedeniyle oldukça düşüktür. Ayrıca, ($g_h = d_h / K \cdot \epsilon_0$) bağıntısı ile ifade edilen piezoelektrik voltaj katsayısı (g_h)'ta PZT türevi seramiklerin yüksek dielektrik sabitine ($K > 1000$) sahip olması nedeniyle oldukça düşüktür. Bunun sonucunda dönüştürücünün yüzeyine etkiyen bir basınç dalgasının yaratacağı voltaj ve dolayısıyla akustik duyarlılık düşük olacaktır. Öte yandan, genelde seramiklerin ve özel olarak da kurşun içeren seramik bileşimlerinin yüksek yoğunluğa sahip olması, bu malzemelerin sualtı uygulamalarında, dönüştürücü (akustik empedans, $Z_a \approx 20\text{-}30$ MRayl) ve su ($Z_a \approx 1.5$ MRayl) arasında akustik uyumsuzluğa (acoustic mismatch) ve bunun sonucunda dönüştürücü ile su arasındaki mekanik enerji transferinde ciddi kayıplara yol açmaktadır [Smith,1992]. Bu uygulamalarda seramiğin elektroakustik performansı, seramik üzerine düşen hidrostatik basınç en aza indirgenip basıncın sadece belirli yönlerden etkimesi ile artırılabilir. Bu da ancak seramiğin bir kısmını, hidrostatik basıncı belli yönlerden emen, yumuşak bir polimer ile kaplayarak veya

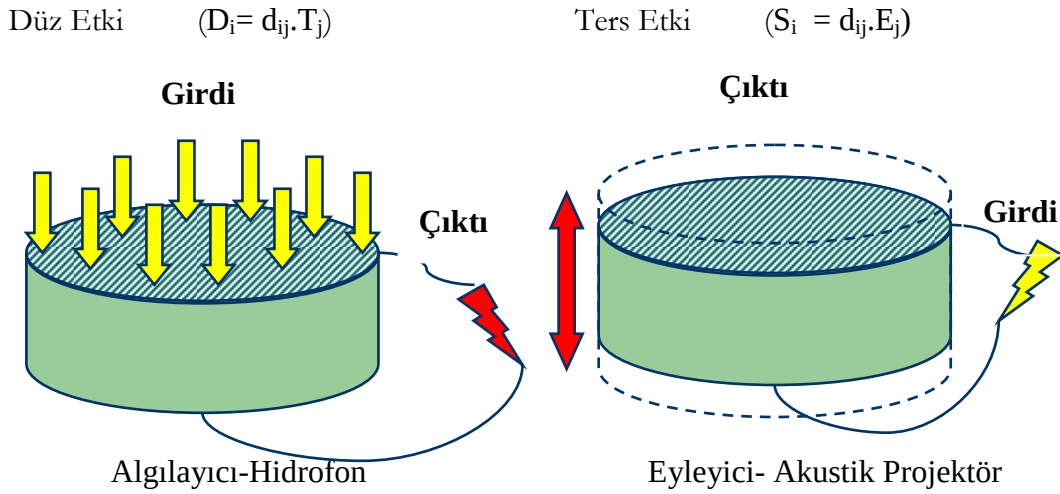
cihazın tasarımında hava boşluklarına yer vererek sağlanabilir [Tressler.J.F et al, 1998]. Piezoelektrik dönüştürücü cihazlarda seramik parçanın boyutları, şekli ve malzemesi performansını belirleyen temel etmenlerdir. Malzemenin şekline ve kalınlığına ve boyutlarına bağlı olarak frekans sabiti, rezonans frekans değerleri değişmektedir [R.G.Seippe,1983]. Bu tez çalışmasında, bugüne kadar genellikle teknik seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan jel döküm yönteminin, içerisinde hava boşlukları içeren karmaşık şekilli piezoelektrik seramik dönüştürücülerin şekillendirilmesinde kullanılabilmesi için gerekli üretim ve jelleşme koşulları incelenmiştir.

1.1. Piezoelektrikler

Kristalin yapıdaki bazı malzemelere uygulanan mekanik kuvvet veya basınç sonucunda elektrik yükü oluşmasına piezoelektrik etki adı verilir. Bu özellik 1880’de Pierre ve Jacques Curie tarafından keşfedilmiş ve oluşan yükün uygulanan basınç ile orantılı olduğu saptanmıştır. Bir yıl sonra, bu özelliğin tersinir olduğu ve voltaj uygulandığında malzemede mekanik şekil değişimi olduğu Curie kardeşler tarafından gözlenmiştir. 1890 yılında da Voight piezoelektrik özelliğin kristal simetrisine bağlı olduğunu göstermiştir. Mevcut 32 kristal simetri sınıfından yirmi birinde simetri merkezi yoktur ve bunlardan yirmi tanesi piezoelektrik özellik gösterebilir.

Bu konudaki ilk çalışmalarda, piezoelektrik özellik gösteren malzemeler olarak kuvars, turmalin, topaz, tartarik asit, Rochell tuzu (potasyum sodyum tartarat) gibi tek kristaller kullanılmıştır. Daha sonra baryum oksit-titanyum oksit bileşimleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucu Thurnauer ve Deaderick 1941 yılında ilk yapay piezoelektrik seramik malzeme olan baryum titanatı üretmişlerdir. Bunu takip eden yıllarda yoğun araştırmalar yapılarak baryum titanatta büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Baryum titanatın bazı özelliklerinin sınırlı olması nedeniyle araştırmalar diğer malzemeler üzerinde yoğunlaştırılmış ve 1950’lerde Japonya’da baryum titanattan daha üstün piezoelektrik özellik gösteren kurşun zirkonat titanatlar üretilmiştir. Günümüzde bu tür malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir.

[Özkan O et al,1984]

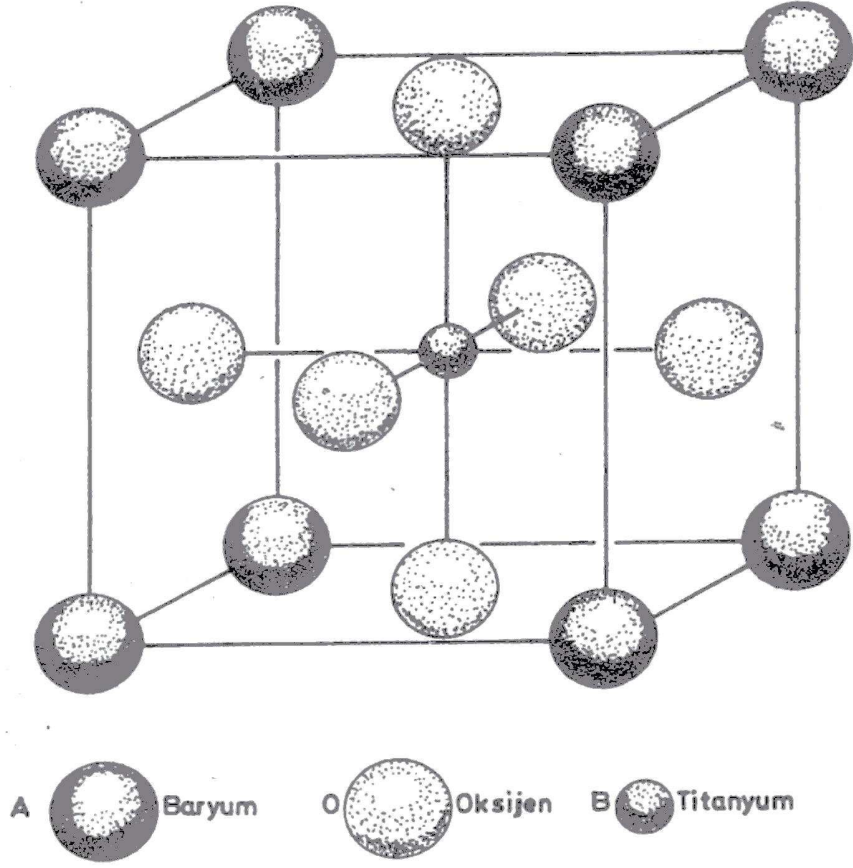


Şekil 1.1 Piezoelektrik Etki

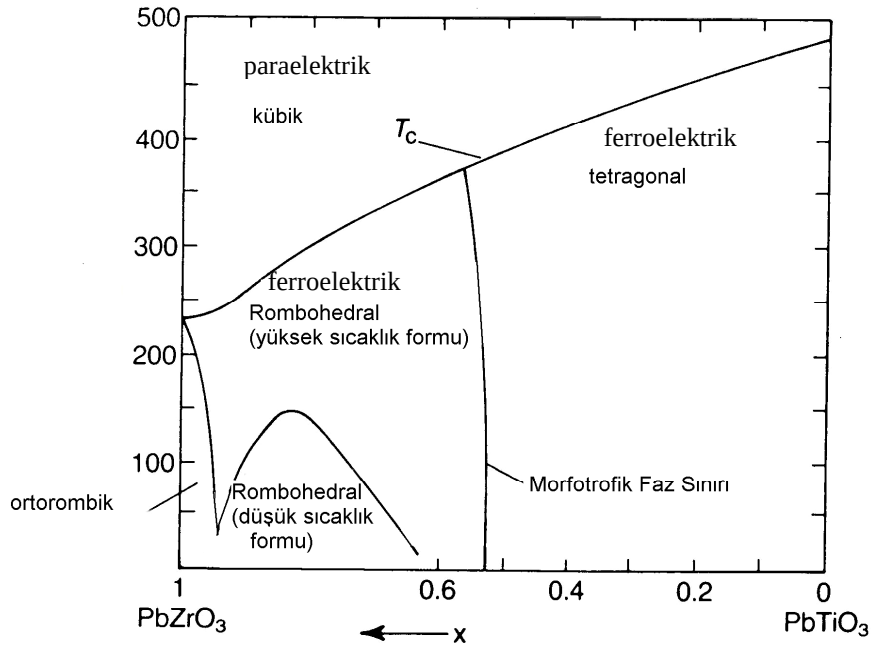
1.1.2. Kurşun Zirkonat Titanat $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ –PZT Katı Eriyiği

Kurşun zirkonat titanat $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ (PZT) katı eriyiği perovskit yapıda kristalleşir (Şekil 1.2) ve ferroelektrik özellik gösterir. Günümüzde PZT kompozisyonları yaygın bir kullanıma sahiptir. PZT'nin faz diyagramına baktığımızda (MPB) morfolotropik faz sınırı önemli bir noktadır. (Şekil 1.43) Bu faz sınırında sabit sıcaklıkta bir faz dönüşümü görülmektedir. PZT sistemi için bu noktadaki yaklaşık kompozisyon $PbZrO_3:PbTiO_3=1:1$ 'dir. MPB'de mekanik bağlaşma faktörü (k_p) ve bağıl geçirgenlik katsayıları maksimum değerler alır.

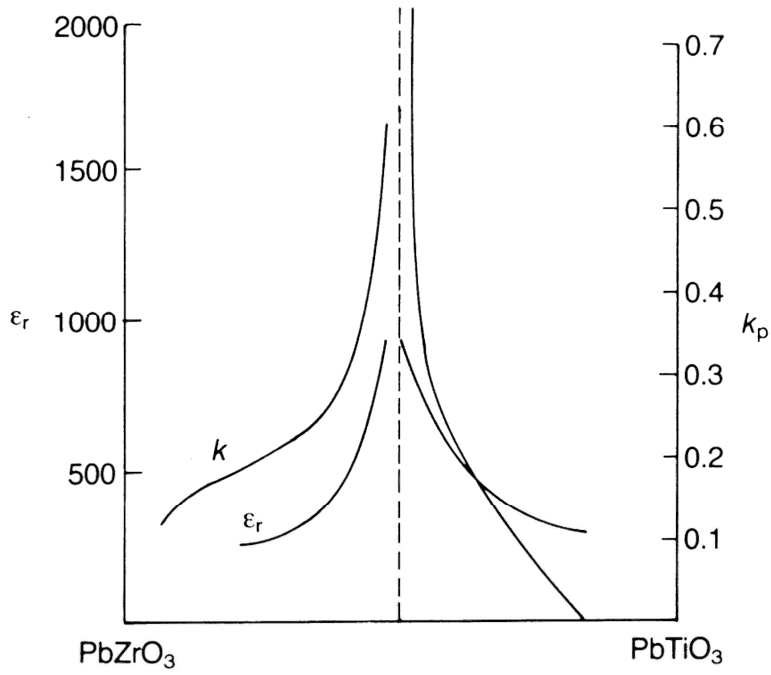
[Moulson A.J et al, 1990] (Şekil 1.4)



Şekil 1 .2 Perovskite yapı



Şekil 1.3 PbZrO_3 - PbTiO_3 denge diyagramı ve morfolotropik faz sınırı



Şekil 1.4: Farklı PZT kompozisyonlarında piezoelektrik parametreler

MBP rombohedral ve tetragonal ferroelektrik fazlarının en etkin polarize olabildikleri bölgedir. Bu faz sınırındaki kompozisyonlarda 14 adet olası kutuplanma yönü geniş bir sıcaklık aralığında bulunmaktadır ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bu nedenle MBP bölgesinde piezoelektrik parametreler yüksek değerlere sahiptir.

[Moseley H.T et al ,1996]

PZT sistemlerine eklenen katkılar elektriksel özellikleri değiştirmektedir. Bu katkılar donör (Pb^{+2}) yerine La^{+3} , Bi^{+3} , Nd^{+3} , Sb^{+3} , Th^{+4} , (Ti ve Zr) yerine Nb^{+5} , Ta^{+5} , Sb^{+5} , W^{+6} , acceptor (Pb yerine) K^{+} , Na^{+} , Rb^{+} , (Ti ve Zr) yerine Fe^{+3} , Al^{+3} , Sc^{+3} , In^{+3} , Cr^{+3} , Co^{+3} , Ga^{+3} , Mn^{+3} , Mn^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} elementleridir. PZT 'lere donör katkı konulduğunda kristal yapı içerisinde metal boşlukları oluşur. Bu boşluklar tıpkı + ve – yük gibi davranıp dipoller oluştururlar. Malzemeye elektrik alan uygulandığında hareket kabiliyetleri yüksek olduğundan domain hareketlerini kolaylaştırıp iyileştirirler. Bu malzemeler yumuşak PZT olarak adlandırılırlar. Yüksek piezoelektrik özellikleri olmasına rağmen yüksek elektrik alan altında depolarize olurlar. Genellikle algılayıcı ve sensör olarak kullanılırlar.

PZT'lere acceptor katkı konulduğu zaman kristal yapı içerisinde oksijen boşlukları oluşur. Bu boşluklarda tıpkı metal boşlukları gibi dipoller oluştururlar fakat bu dipollerin hareket kabiliyeti daha zayıftır ve domain hareketlerini zorlaştırırlar. Sert PZT olarak adlandırılan bu malzemeler yüksek elektrik alan altında rahatlıkla kullanılabilirler. Piezoelektrik özellikleri yumuşak PZT'ler kadar yüksek olamamasına rağmen yüksek elektrik alan altında bu özelliklerini kaybetmezler ve şekil değişimine uğrarlar. Sonar olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar [Tressler J. F et al,1998].

1.1.3. Piezoelektrik Malzemelerin Uygulamaları

Piezoelektrik malzemelerin uygulamalarına örnekler;

- Tıbbi Ultrason (teşhis ve tedavi)
- Sualtı Sonar (Navigasyon, balık avlanma, mayın arama, petrol arama, sualtı dinleme ve haberleşme vs.)

- Tahribatsız Muayene (hata saptama, yoğunluk, vizkozite ve elastisite türü malzeme özelliklerini ölçme)
- Mekatronik (eyleyici ve ultrasonik motor uygulamaları)
- Hava Akustik (mikrofon, hoparlör vs..) [D.F.Jones,1996]
- Sensör (gaz, rutubet)

Endüstri kaynaklarına göre, deniz kuvvetlerinde, sonar uygulamaları, talebin %80'nini ve dolar cinsinden satışların %50'sini tutmaktadır[Geçkinli.A.E,1991].

1.1.4. Piezoelektrik Seramiklerin Üretimi

Piezoelektrik malzemeler bilinen seramik üretim süreçleri (kuru presleme, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, asıltı döküm..) ile üretilebilmektedir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır.

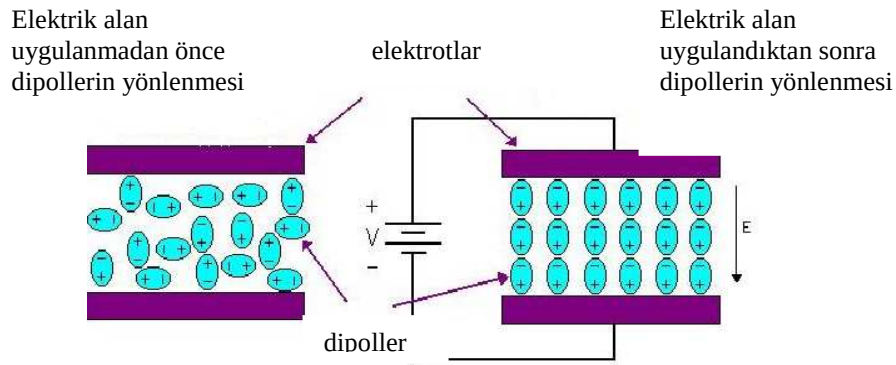
Presleme yöntemi seri üretime uygun bir paketleme yöntemidir. Aynı kalıpta doldurulan toz miktarını değiştirerek farklı kalınlıkta, paketleme basıncını değiştirerek farklı yoğunlukta ürün üretilebilir. Bu yöntem ile ancak basit şekiller üretilebilmektedir. Slip döküm diğer bir şekillendirme yöntemi olup maliyeti yüksek kalıp malzemeleri ve yüksek basınç ekipmanları gerektirmez. Döküm sonrası elde edilen yaş parçanın mukavemeti çok yüksek değildir ve seri üretimde bu yöntem kullanılmak istenir ise geniş bir alana ihtiyaç vardır. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamada ise makine ve kalıp maliyetleri çok yüksektir. Genellikle çelik kalıp kullanılmakta ve her şekil için ayrı bir kalıp hazırlanmaktadır. Ekstrüzyon ile şekillendirmede genellikle içi boş tüpler ve farklı çapta borular, fırın tüpleri, tuğlalar, izolatörler, kapasitör boruları, katalitik altlıklar üretilmektedir. Bu yöntem ile 1 mm'den daha ince kalınlıkta malzeme üretmekte mümkündür.

Enjeksiyon kalıplama ile yüksek yoğunluklu kompleks şekiller üretilebilmektedir. Hangi şekillendirme yöntemi ile üretilirse üretilsin parça kalıptan çıkarıldıktan sonra yoğunluk kazandırmak amacı ile sinterleme işlemine tabi tutulur.

Kullanım amacına bağlı olarak elektrotlanır. En son basamak ise kutuplama işlemidir. Bu işlem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır [Reed J. S, et al ,1995].

1.1.5. Kutuplama (poling)

Seramiklerin aktif olarak kullanılabilmesi ve piezoelektrik özellik gösterebilmeleri için elektriksel olarak polarize edilmeleri gerekmektedir. Uygulanan elektrik alan doğrultusunda her bir kristal içerisindeki dipoller yönlenirler. Polarizasyon eksenine boyunca malzemede hafif genişleme, diğer yönlerde ise (polarizasyon eksenine dik) çekilme olur. Polarizasyon işlemi genellikle $>100^{\circ}\text{C}$ 'de yağ içerisine gömülmüş numuneye 1-4MV/m verilerek gerçekleştirilir.



Şekil 1.5 Kutup Çiftlerinin (Dipole) Yönlenmesi

Polarizasyon sırasındaki sıcaklık sızıntı akımıyla sınırlandırılmıştır. Malzemenin iç sıcaklığının artmasına ve ısısal bozunmalara neden olur. Uygulanan voltaj 1kV'un üzerinde ise elektrot yüzeyi ile polarize edilecek yüzey arasının temiz olmasına dikkat edilmesi gerekir. Yüksek bağıl geçirgenliğe sahip malzemeler hava ile temas ettiklerinde elektrot ile seramik yüzeyi arasında bozunmalar olur.

Polarizasyon yönünün tam aksi yönünde bir elektrik alan uygularsak malzemenin polarizasyonu yok olur. Yüksek elektrik alan uygulandığında yüksek dielektrik kayıp olması malzemenin ısınmasına neden olmaktadır. Ferroelektrik malzemelerde kendiliğinden polarizasyonun tam olarak yok olduğu nokta Curie sıcaklığının üzeridir [Moulson A.J et al, 1990].

1.1.6. Piezoelektrik Malzemelerin Özellikleri

Piezoelektrik malzemelerin ve dönüştürücülerin tanımlanabilmesi için düzlemsel elektromekanik bağlaşma faktörü (k_p) mekanik kalite faktörü (Q_m), piezoelektrik şarj sabiti (d_{33}) ve dielektrik sabiti parametrelerinin bilinmesi gerekmektedir.

1.1.6.1. Dielektrik Sabiti

Dielektrik sabiti, elektrodlanmış bir malzemede depolanan elektrik yükünün boşluktaki yüküne oranıdır. Dielektrik sabitinin ölçümünü anlayabilmek için öncelikle kapasitans tanımını bilmekte yarar vardır. Kapasitans, vakum ortamında birbirinden ‘d’ mesafesi kadar ayrı bulunan paralel iki iletken levhaya elektrik alanı uygulandığında levhalar arasında yük tutabilme kapasitesidir.

$$C_0 = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

ϵ_0 = vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

A = iletken levhaların alanı

d = levhalar arasındaki uzaklık

Paralel levhaların arasına bir dielektrik malzeme yerleştirilecek olursa, sistemin yük tutabilme kapasitesi artacaktır.

Kapasitans ölçümünden sonra dielektrik sabiti aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır. Dielektrik sabiti veya bağıl geçirgenlik malzemenin dielektrik

geçirgenliğinin vakumun geçirgenliğine oranıdır. Dielektrik sabiti kapasitans ile doğru orantılıdır.

$$C = \frac{\epsilon_r A}{t} , \quad C = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

C= Kapasitans

A= Malzeme yüzey alanı

t= Malzeme kalınlığı

1.1.6.2. Dielektrik Dayanım

Dielektrik gücü etkileyen faktörler kompozisyon, mikroyapısal özellikler (porozite, çatlak, kılcal çatlaklar, ikincil fazlar vs.), ölçüm parametreleri örneğin elektrot konfigürasyonu, numune kalınlığı, sıcaklık, zaman, frekans, nem ve ısı transfer durumlarıdır.

Malzemenin amorf veya kristal yapısında hareketli iyonlar malzemenin iletkenliğini artırmaktadırlar ve yüzeyin daha hygroscopic (nem çekici) olmasına neden olurlar. Yüzey porozitesi, yüzey alkalileri ve nem yüksek yüzey akımı ve bozunmaya (breakdown) neden olurlar. Nemli bir ortamda yüksek elektrik altında olan bir malzemenin mikroyapısında bulunan çatlak ve poroziteler sıkışmış gazların iyonize olmasına neden olurlar. Bu da yüksek akım geçişine, bölgesel ısınmaya, çatlaklara ve termal bozunmaya neden olur. Tane yapısı ve ikincil fazlar mikroyapı ile ilgili değişkenlerdir. Genellikle küçük taneli malzemelerin dielektrik gücü yüksektir çünkü küçük taneler katı içerisindeki iletimi düşürürler.

Çevreden gelen etkileri de azaltmak için numune silikon yağı içerisine gömülür ve dielektrik ölçüm yapılır. Ölçüm oda sıcaklığında ve 60Hz'de yapılır. Numune kalınlığı da dielektrik ölçümlere etki eder. Eğer numune çok kalın ise dielektrik ölçüm düşük çıkabilir. Uygulanan voltajın zaman aralığı veya kısa atımlar yüksek frekanslarda düşük iletkenlik ve polarizasyonda kayba neden olduğundan ölçülen dayanım yüksektir. Özel uygulamalar için dielektrik ölçümleri belli sıcaklık

ve frekansta yapılır. Yüksek sıcaklıkta dielektrik güç düşüktür çünkü katı içerisinde iletkenlik yüksektir [Buchanan R.C,1988].

1.1.6.3. Mekanik Bağlaşma Faktörü

Malzemeye uygulanan mekanik veya elektrik gücün dönüşüm verimini gösteren bir parametredir.

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{mekanik enerjinin elektrik enerjiye dönüşümü}}{\text{Uygulanan mekanik enerji}}$$

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{elektrik enerjinin mekanik enerjiye dönüşümü}}{\text{Uygulanan elektrik enerji}}$$

1.1.6.4. Mekanik Kalite Faktörü (Qm)

Mekanik kalite faktörü (Qm) birimsiz bir sabit olup piezoelektrik malzemenin titreşim elemanı olarak kalitesini tanımlar ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

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

f_r, f_a = rezonans ve anti rezonans frekansları (Hz)

Z_m = rezonanstaki empedans (ohm)

C = kapasitans (farad)

1.1.6.5. Piezoelektrik Yük (d_{33}) ve Voltaj (g_{33}) Sabitleri

Piezoelektrik yük sabiti (d), malzemeye mekanik gerilme (stress) uygulandığında yüzeyde oluşan yük yoğunluğunun veya malzemeye elektrik alan uygulandığında oluşan mekanik gerinimin (strain) göstergesidir. Voltaj sabiti (g) ise malzemeye mekanik gerilme uygulandığında oluşan elektrik alanı gösterir. Simgeler

ölçümün kutuplama yönünde yapıldığını gösterir. Voltaj sabiti g ile d arasında aşağıda verilen bağıntı bulunur.

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 K_3^T} \dots\dots\dots \frac{\text{Volt.metre}}{\text{Newton}}$$

d_{33} = piezoelektrik şaj sabiti

ϵ_0 = boşluğun geçirgenliği

K_3^T = dielektrik sabiti

1.1.6.6. Curie Sıcaklığı

Piezoelektrik seramik malzeme ısıtıldığı zaman belli bir sıcaklıkta piezoelektrik özelliklerini kaybeder. Bu sıcaklık curie sıcaklığı olarak tanımlanır ve dielektrik sabitinin sıcaklıkla gösterdiği değişimden saptanır. Curie sıcaklığı baryum titanat türü seramiklerde 100-120°C, PZT türü seramiklerde ise 250-350°C arasında olup, bileşime yapılan katkıya göre önemli değişim gösterir [Bozyap Ö,1985].

Jel Döküm Yöntemi

İleri seramikler elektronik, otomotiv ve savunma endüstrisinde her geçen gün daha büyük bir önem kazanmaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin ticarileşmesinde, güvenilirlik ve yeniden üretilebilirlik önemli bir rol teşkil etmektedir. Şu anda kullanılan presleme, asıltı döküm, enjeksiyon kalıplama yöntemleri her türlü ihtiyaca cevap verememektedir. Örneğin, asıltı dökümde döküm zamanı uzun ve elde edilen parça zayıf bir yapıya sahiptir. Enjeksiyon kalıplamada da bağlayıcı uzaklaştırılırken çökmeler meydana gelmektedir [Young A. G, 1991]. Ayrıca üretimdeki yüksek maliyetler ticari uygulamaların yaygınlaşmasında kısıtlayıcı olmuştur [Schoenung J.M, 1991].

Jel döküm yöntemi kompleks şekilli parçacıkların yüksek kalitede üretiminde kullanılan yeni ve ilgi çekici bir seramik şekillendirme tekniğidir. 1980’li yılların

ortalarında Oak Ridge Ulusal Laboratuvarlarında çalışan araştırmacılar Janney, Ommate ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [Huha M .A, 2000].

Jel döküm yöntemi geleneksel seramik şekillendirme yöntemlerine benzerdir. Tamamen organik esaslı bir sistem olup bu sayede her türlü seramik sistemi için kullanılabilir. Çünkü işlem sırasında ortamda katyon empüritesi bırakmamaktadır. Tablo 1.'de Jel döküm yönteminin diğer seramik şekillendirme yöntemleriyle bir kıyaslaması yapılmıştır.

Yüzlerce farklı kompozisyonda seramik parça (alümina bazlı refrakterler, yüksek performanslı silisyum nitrür, ergimiş silika, ferrit, silisyum, silisyum karbür, çinko oksit, vb.) bu yöntemle üretilebilmektedir [Gilissen R et al. , 2000].

Tablo 1. Jel Döküm ve diğer seramik şekillendirme yöntemlerinin karşılaştırılması

Özellikler	Jel döküm	Asıltı Döküm	Enjeksiyon Kalıplama	Basınçlı Döküm
Kalıplama zamanı	5-60 dakika	1-10 saat	10-60 saniye	10 dakika-5 saat
Döküm işleminden sonra mukavemet	Jel sistemine bağlı olarak yüksek	Düşük	Yüksek	Düşük
Kuru haldeki mukavemet	Çok yüksek	Düşük	-	Düşük
Kalıp malzemeleri	Metal,cam,polimer,mum	Alçı	Metal	Gözenekli plastik
Bağlayıcının uzaklaştırılması	2-3 saat	2-3 saat	7 güne kadar sürmekte	2-3 saat
Kalıp hataları	Minumum	Minumum	Önemli	Minumum
Maksimum parça boyutları	> 1 metre	> 1 metre	~ 30cm bir boyut ≤ 1 cm	~ 1 metre
Kurutma /bağlayıcı uzaklaştırma esnasında şekil değişimi	Minumum	Minimum	Ciddi olabilir	Minimum

Üretilen parçaların boyutları 1 gr'dan küçük, 6 kg'dan büyük ve kompleks şekilli parçacıklar için ise 0.2 mm'lik ince kesitlere ulaşmak mümkün olmaktadır. Birçok jel döküm parçası döküm haliyle kullanılabilmektedir. Bazı parçalar sinterlenmeden önce yüzeylerine değişik özellikler kazandırmak amacıyla işlenebilmektedir [Janney M. A.,1998].

Jel döküm yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir[R. Gilissen ,2000].

- 1) Enjeksiyon kalıplamada olduğu gibi kompleks şekilli parçacıkların üretilmesi
- 2) Cihazların düşük maliyeti
- 3) Düşük maliyetli kalıp malzemeleri
- 4) Yaş mukavemet
- 5) Yaş halde mükemmel şekillendirme
- 6) Homojen malzeme özellikleri
- 7) Düşük organik içerikten dolayı bağlayıcının kolay uzaklaştırılabilmesi
- 8) Metal ve seramikler için kullanılıyor olabilmesi
- 9) Kısa sürede hazırlama
- 10) Geniş aralıkta kalıp malzemesi kullanabilme
- 11) Maksimum bir metre büyüklüğünde ince ve kalın bölgeleri olan parça üretebilme şansı
- 12) Minimum kalıp hataları

Bu yöntem 1990'ların başına kadar endüstriyel olarak pek ilgi çekmemiştir. Ancak Allied Signal Ceramic Components of Torrance, Calif. (Honeywell Ceramic Components (HCC), ORNL ile ortak çalışmaya başlayıp yöntemin lisansını aldıktan sonra türbin motor parçaları üretmeye başlamıştır. Yaklaşık bir yıl sonra jel döküm yöntemi için ORNL R&D 100 ödülünü almıştır [Shepard L.M., 2000].

1.2.1. Jel Döküm Asıltısının Hazırlanması

Jel döküm yönteminde seramik tozundan su esaslı bir asıltı hazırlanmakta ve içerisine zincir yapıcı ve çapraz bağlayıcı monomer eklenip gözeneksiz bir kalıba dökülmektedir. Kalıba dökülmeden önce asıltı içine polimerizasyonu başlatıcı ve hızlandırıcı kimyasallar eklenmekte ve kalıp içerisinde jelleşme gerçekleşmektedir. Polimerizasyonun başlaması, kullanılan kimyasalların yanı sıra sıcaklık etkisi ile de gerçekleşebilmektedir. Seramik toz parçacıklarının polimerik ağ yapısı içerisinde hapsolması ile elde edilen bu parça kalıptan yaş olarak çıkarılmakta ve kontrollü nem ve sıcaklık ortamında kurutulduktan sonra sinterlenmektedir.

Bu süreçte MAM (methacrylamide) monomer olarak, MBAM(Metil bis akrilamit) ve PEG-DMA (poly(ethylene glycol) dimethacrylate) çapraz bağlayıcı olarak, APS (amonyum per sulfat) serbest radikal başlatıcı, ve TEMED (tetramethylethylenediamine) katalizör olarak kullanılmaktadır. Asıltı hazırlanırken kullanılan çözücü su olabildiği gibi diğer organik çözücüler de olabilmektedir. Polimer çözücü sistemi ağırlıkça % 15- 20 polimer, % 80-85'i su'dan oluşmaktadır. Suyun çözücü olarak kullanıldığı sistemlerde seçilecek monomerin su içerisinde düşük sıcaklıklarda çözülmesi fakat yüksek sıcaklıklarda polimerleşmesi istenmektedir.

Proses sırasında kullanılacak monomer çözeltisi en azından birer adet, tek fonksiyonel gruplu veya çift fonksiyonel gruplu monomerler içermelidir. Fonksiyonel gruplar alil veya vinil olmalıdır [Janney M.A, 1991]. Kullanılan monomerler eğer tek fonksiyonel grup (tek vinil bağ) taşıyor ise su içinde minimum %20 wt çözünmelidir. Bu miktardan daha fazla çözünmesi tercih nedeni olmaktadır. Tek fonksiyonel gruba sahip monomerler su ile homopolimer oluştururlar ve elde edilen polimer, su ile çapraz bağlanma olmuş ise yüksek olasılıkla jel formundadır. Genellikle akrilik sistemlerde monomerin çapraz bağlayıcıya oranı 3: 1'dir [Janney M .A,1998].

Asıltı ısıtıldığında serbest radikal başlatıcı polimerleşmeyi başlatır. Radikal başlatıcılar genellikle oda sıcaklığında inaktif durumdadır. Katalizör katılması ile

birlikte polimerleşme oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Başlatıcı olarak kullanılan APS oldukça asidik olduğundan bazik bir asıltı içerisine katıldığında vizkozitede artışa neden olmaktadır. Viskozitede ani artışın olmaması için asıltıya hızlı bir şekilde karıştırılması gerekmektedir [Omatete O. O, 1998].

Katalizör konulmadığı durumda polimerleşme sıcak su banyosu içerisinde 60-80 °C de gerçekleşmektedir. Jelleşme süreci egzotermik bir reaksiyondur [Janney M.A.et al ,1991].

Yüksek katı oranına erişilebilen bu proseste kullanılan tozun, su ve monomerlerden oluşan önkarişım çözeltisi içinde iyice dağılması için uygun bir dağıtıcı kullanılması gerekmektedir. Literatürde kullanılan dağıtıcılara örnek olarak Darvan C, Daxad (30,31,32,34) ve Dolapix PC75 verilebilir [Albert, C. 1991]. Tozun asıltı içinde iyice dağılabilmesi için uygun dağıtıcı seçimi çok önemlidir. Dağıtıcılar anyonik, katyonik ve iyonik olmayanlar olmak üzere üç çeşittir. Seramik parçacıkların asıltıda etkin olarak dağılımı dengeleme maksadı ile kullanılan elektrolit ilavesine bağlıdır. Tozların asıltıda etkin olarak dağılımı yüksek paketlenmiş yoğunluklara erişilebilmesi için gereklidir. Her pH değerinde pozitif, negatif ve nötr bölgeler bulunmaktadır. Düşük PH'da pozitif yüklü tanecikler çoğunlukta, yüksek pH da ise negatif yüklü tanecikler çoğunlukta. Pozitif ve negatif yüklerin eşit olduğu noktada toplam yük sıfırdır ve bu nokta "sıfır yük noktası" (zpc: zero point of charge) olarak adlandırılır [Erkalfa.H,1992].

Düşük vizkoziteli su bazlı monomer çözeltisinde seramik tozları uygun dağıtıcı ile karıştırılarak akışkan bir yapı elde edilmektedir [Mark A.Janney,1998]. Dağılma bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise taneciklerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmeleridir. Elektrolitler taneciklere yük verirler. Yüklenmenin nedeni, kolloidal taneciklerin ancak yüklü oldukları zaman kararlı hale geçmeleridir. Bir çökelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa OH⁻ iyonları ile, pozitif yüklü koloidal çözelti oluşturuyorsa H⁺ İyonları ile dağıtılabilir. Karışımın pH'ı sisteme eklenecek asit miktarı ile ayarlanabilmektedir[Tarar.S, 1994].

pH değerine bağlı olarak parçacık yüzeylerindeki zeta potansiyellerinde değişiklikler yapılabilir. Tane yüzeyleri benzer elektrik şarj ile yüklenerek itme güçlerinin geliştirilmesi sağlanabilir. Polimer asıltı içine ilavesi sırasında tanecik yüzeylerinde adsorbe olan polimer miktarına bağlı olarak taneciklerin birbirleri ile olan etkileşimleri de birbirleri ile topaklaşma halinden, tamamen birbirlerini itme haline kadar değiştirebilir [Tübitak-MAM 1991].

Toz seramik süspansiyonu içinde polimerleşebilen organik monomerlerin olması döküm ve katılaşma işleminin kontrol edilebilmesini sağlamaktadır [Albert C,1991]. Hazırlanan asıltı kolayca kalıba dökülebilmekte ve kalıbın şeklini alabilmektedir. Asıltı döküm ve spray kurutma yöntemlerinde kullanılan dağıtıcılar ve diğer kimyasallar bu yöntemde de kullanılabilir [Omatete O. O, 1991].

Asıltı elle veya herhangi bir karıştırıcı ile karıştırılabilir fakat tozun tamamen dağılması ve aglomere parçacıkların kalmaması için bilyalı değirmen genelde tercih edilen bir yöntemdir. Karıştırma işlemi için farklı cihazlar (bilyalı değirmen, atritör) da kullanılabilir [Omatete O. O, 1991].

1.2.2. Reaksiyonun Başlaması ve Jelleşme

Jelleşme reaksiyonu iki aşamada gerçekleşir.

- a) başlama
- b) gelişme

Başlangıç zaman aralığı genellikle “ kuluçka devresi” olarak adlandırılabilir çünkü makroskopik olarak reaksiyonun başladığına dair hiçbir belirti yoktur. Asıltının viskozitesi artmaz ve sıcaklık yükselmez. Ancak gelişme bölümünde reaksiyon olduğu gözlemlenmektedir. Reaksiyon sırasında sıcaklık artmakta ve APS miktarına bağlı olarak reaksiyon hızlanmaktadır. Genellikle jelleşme 40-80 °C arasında gerçekleşmektedir. Böylelikle başlatıcı eklendikten sonra 30-120 dakika kadar zaman hava alma ve kalıba dökme için kalmış olur. MAM bazlı çözeltiler

HMAM'a göre daha fazla başlatıcı gerektirir. MAM, HMAM'a göre daha az reaktiftir ve HMAM reaksiyonuna göre daha az egzotermiktir.

APS eklendikten sonra reaksiyon yavaş yavaş ilerler fakat TEMED katıldıktan sonra reaksiyon hızlanır. Kullanılan seramik tozunun da bu reaksiyona etkisi vardır. Reaksiyonun başlaması için gerekli olan gerçek başlatıcı konsantrasyonu sıvı monomer fazının %0.05-0.2'si kadardır. Su bazlı sistemlerle yapılan jel dökümde kullanılan bütün başlatıcılar oldukça iyonik ve asidiktir. (pH $\approx$ 2) İyonik gücün yüksek olması ve asidik özelliğin birleşimi ile koagülasyon problemleri yaşanabilmektedir. Bunu engellemek için asıltı içerisine başlatıcı karıştırılarak konulur böylelikle yüksek konsantrasyondaki başlatıcı seyreltilmiş olur. Karıştırma işlemi sırasında sisteme hava karıştığı için hava almak gerekmektedir.

Enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon'da olduğu gibi çamurun yoğunluğu jelleşen parçanın yoğunluğu ile aynıdır. Bu yüzden çamura katı yükleme kontrol edilebilir. Yüksek katı oranı kurutma ve pişirme sırasında minimum çekmeye neden olmaktadır. Minimum çekilme de çatlama ve şekil bozulmalarına engel olmaktadır. Yüksek katı oranı elde edebilmek için uygun dağıtıcı ve karıştırma sistemi belirlemek gerekmektedir. Kullanılan en efektif karıştırma şekli bir santimetre çaplı top kullanılarak yapılan bilyalı karıştırma.

Yüksek katı oranı elde etmek için seramik tozu farklı oranlarda veya tamamen monomer karışımı içine eklenebilmektedir. Örneğin, önce kullanılan tozun yarısı monomer karışımı içine eklenir ve sonra kalan toz da iki eşit parçaya bölünerek sisteme eklenip karıştırılabilir. Başka bir karıştırma oranında ise yine önce tozun yarısı eklenip, kalan tozun önce yarısı ve sonra kalan kısım da eşit miktarlarda iki kerede sisteme eklenip karıştırılabilir. (1/2, 1/4, 1/4 veya 1/2 , 1/4, 1/8, 1/8) Islanma zorluğuna göre karıştırma için bilyalı değirmen kullanılıyor ise tozun ikinci veya üçüncü eklenmesinde düşük hızda karıştırmak sonra hızlı karıştırma yapmak gerekir. Düşük karıştırma hızı efektiftir. Çünkü asıltının akışkan olmasına izin verir. Jel dökümdeki katı oranı asıltı döküm ve püskürtme kurutma yöntemine göre daha fazladır. Asıltı dökümde olduğu gibi asıltı kalıba döküldükten sonra su kaybı olmadığı için katı oranı yaş bünyenin yoğunluğunu belirler. Hava alma işleminin kolay yapılabilmesi için katı oranını artırırken vizkozitedeki değişime (<500mPa.s)

de dikkat etmek yararlı olacaktır. Yüksek katı oranı yüksek yoğunluklu yaş bünye elde edilmesini sağlamakta ve kurutma, bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme esnasında, kırılma, çatlama gibi deformasyonların oluşmasını engellemektedir. Maksimum %60 'a kadar katı oranı elde edilebilmiştir [Omatete O. O, 1998].

1.2.3. Hava Alma İşlemi

Hava alınması jel döküm prosesinde çok önemli bir aşamadır. Hava alma sırasında 3 farklı kabarcık oluşmaktadır:

- A. Mekanik olarak yapıyı terk eden hava
- B. Çözülmüş hava
- C. Kaynamış çözücü

Mekanik olarak sisteme girmiş hava ve çözücü içinde çözünen hava kritiktir. Bu hava kabarcıkları jel parçanın dayanımının düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca nihai üründe gözenek olmasına da neden olmaktadır. Bu gözeneklerden sinterleme esnasında dahi kurtulmak mümkündür değildir [Gilissen R,2000].

Kullanılan vakum seviyesinin çözücünün buhar basıncından daha yüksek olmaması gerekmektedir. Bunun yanısıra hava alma işlemi 0-1 °C de yapılmalıdır ki su kaybı olmasın [Albert.C,1991]. Yüksek vakum yüzeyde kılcal çatlakların oluşmasına neden olur. Vakum seviyesi desikatörün altına bir miktar su konularak kontrol edilebilir. Böylece vakum seviyesi suyun buhar basıncını aşmamış olur. Hava alma işlemi bittikten sonra TEMED eklenir ve hızla karıştırılır. Daha sonra %10'luk APS eklenip tekrar karıştırılır. Tekrar hava alma işlemi yapıldıktan sonra uygun kalıba dökülür [Mark A.Janney,1998, Gelcasting]. Döküm sırasında hava girişini engellemek için kalıp vibrasyonlu bir yer üzerine alınabilir veya vakum çemberi içinde döküm yapılabilir [Gilissen R. ,2000]

1.2.4. Kalıplar ve Kullanımları

Kalıp seçimi ve kullanımı başarılı bir jel döküm yapmak için en önemli parametrelerden biridir. Deneyimler gösteriyor ki kalıp malzemesinin seçimi ve yapılması, kalıba dökme yöntemi ve kalıptan ayrılma mükemmel bir parça yapmak için önemli kriterlerdir. Kullanılan kalıp malzemeleri gözeneksizdir. Jel döküm yönteminde kullanılabilecek birçok kalıp malzemesi vardır. En çok kullanılan kalıp malzemeleri alüminyum, cam, PVC, PE (polivinilklorür, polietilen)'dir. Ayrıca cam, mum, metal (paslanmaz çelik, pirinç, kalay, alüminyum) de kullanılabilir kalıp malzemeleridir. Alüminyum kolayca işlenebildiği ve yüzeyi anodize olabildiği için jel içinden kolaylıkla çıkarılabilmektedir. Fakat birçok uygulamada başarısız olmuştur çünkü jel kalıp içine sıkışıp kalabilmektedir. Cam kalıp malzemesi olarak kullanılmakta fakat kolayca işlenemediği için üretimde kullanılmamaktadır. En çok kullanılan malzeme PVC'dir. PE ve PS de laboratuarda test numuneleri yapmak için kullanılmakta ve PVC'de olduğu gibi yüzeyde jelleşmemiş bir tabaka görülmektedir. Jelleşen asıltı ve kalıp malzemesi arasında bazı etkileşimler olmakta ve asıltı kalıp yüzeyinde korozyona neden olabilmektedir. Jelleşen parçanın bazı kısımları kalıp yüzeyine yapışabilmektedir. Bu etkileşimi minimuma indirmek için kalıp yüzeyi kaplanabilmektedir veya kalıptan ayırma malzemeleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak mum, yağlar, polimer dispersiyonları, yağ asitleri, yağ asit türevleri, inorganik tozlar vb. verilebilir [Albert C,1991] .

1.2.5. Kurutma

Jel döküm prosesinin en önemli aşamalarından biri de kurutmadır. Jelleşen parçanın çok hızlı ve kontrolsüz kurutulması, boyutlarında değişikliğe, şekil bozukluklarına ve yüzeyde çatlamalara neden olmaktadır. Bu yüzden kurutma işlemine %95 nem içeren ortamda başlanır. Parçalarda çekilme sona erdiğinde ve ağırlık kaybı minimum seviyeye geldiğinde nem seviyesi düşürülerek hızlı kurutma sağlanır. Kurutma hızı artırılmak istenir ise sıcaklık artırılabilir. Alümina, silisyum nitrür ve SiAlON için farklı kurutma şartlarından elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında;

- a) Yüksek nem oranının etkinliği ve ince parçalar için oda sıcaklığında kurutmanın yeterli olduğu
- b) Asıltı döküm parçalarında ve saf jellerde olduğu gibi sabit kurutma zamanının olmadığı
- c) Kurutma süresinin nem ve sıcaklık ile değiştiği gözlenmiştir.

Kurutma şartları numune kalınlığına, ortamın nem ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık arttıkça kuruma süresi düşmekte fakat nem ve numune kalınlığı arttıkça kuruma süresi uzamaktadır [Ghosal, S.,1999].

Kuruma sırasında çekilme genellikle izotropik olup asıltının katı oranına bağlı olarak %1-4 arasında değişmektedir. Kurutma esnasında su buharlaşmakta ve polimerler ise sistemden belli bir sıcaklıkta uzaklaşmaktadır. Katı oranına, monomer miktarına ve tozun yoğunluğuna bağlı olarak kurumuş parçada ağırlıkça % 2-4 polimer kalmaktadır. Enjeksiyon kalıplamada ise sistemde kalan polimer miktarı jel döküm yöntemindeki polimer miktarının yaklaşık 5 katı kadardır.

1.2.6. Bağlayıcının uzaklaştırılması

Jel döküm ile elde edilen parçanın bağlayıcı uzaklaştırma süreci kuru presleme ve soğuk izostatik presleme ile elde edilen parçalarinkine benzerdir. Seramik içindeki polimer miktarı da yaklaşık aynı oranlardadır. Bu yüzden polimerlerin sistemden yanarak uzaklaşması için gereken sıcaklık da birbirine yakındır. Alümina ve silisyum nitrit için ısıtma rejimi 650 °C'ye kadar 0.5-1°C/dakika'dır. Eğer jel döküm parçası büyük ve ısı iletkenliği düşük ise yavaş ısıtma tercih edilmektedir [Janney M A et al.,1998]. Örneğin MAM/MBAM için kullanılan rejim HMAM için uygun değildir çünkü pişirilmiş parçada istenilen yoğunluğa ulaşılamamaktadır [Omatete O. O,1998].

Bağlayıcı uzaklaştırılmadan önce parçaların yaş halde yoğunlukları ölçülmektedir. Uygun bir bağlayıcı uzaklaştırma rejimi için öncelikle TGA-DTA analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bağlayıcıları uçurma işlemi normal atmosfer altında bir kutu fırında yapılmaktadır [J.O. Kiggans, 1991]

1.3. Çalışmanın Amacı

Piezoelektrik dönüştürücü cihazlarda cihazın kullanılacağı frekans aralığı ve performansını belirleyen temel parametreler kullanılan seramik bileşimi, parçanın boyutları ve geometrik şeklidir.

Bu tez çalışması, bugüne kadar genellikle teknik seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan jel döküm yönteminin, içerisinde boşluklar içeren karmaşık şekilli seramik kabukların üretiminde kullanılabilmesi için gerekli üretim ve jelleşme koşullarının belirlenmesi amacına yönelik giriş niteliğinde bir çalışmadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, yaygın olarak PZT-4 ve PZT-5A kodları ile bilinen, polyvinyl alcohol bağlayıcı ile püskürtmeli kurutucuda hazırlanmış ticari piezoelektrik tozlar (Lockheed Martin) kullanılmıştır. Jel döküm sürecinde monomer olarak methacrylamide (MAM) ve poly(ethylene glycol) 400 dimethacrylate (PEG(600)DMA), jelleşmeyi başlatıcı olarak ammonium persulfate (APS), katalizör olarak tetramethylethylenediamine (TEMED), köpükleşmeyi önleyici olarak Surfynol 104E, plastikleştirici olarak Glycerol ve dağıtıcı olarak Darvan 821A kullanılmıştır.

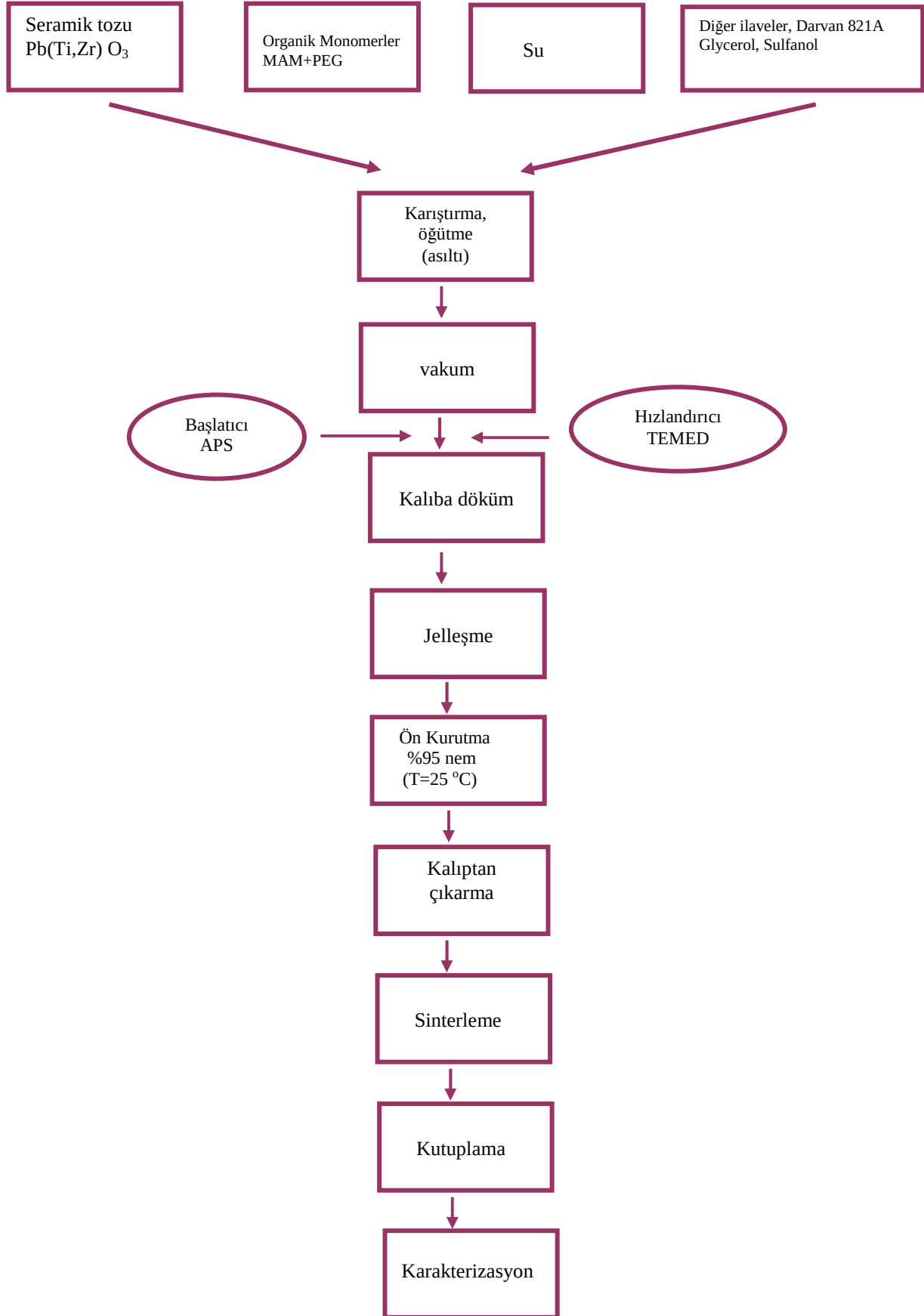
Jel döküm sürecinde öncelikle ağırlıkça % 15-20 monomer, % 3-4 glycerol ve surfynol içeren sulu ön çözeltiler hazırlanmış, bu ön çözeltiye daha sonra giderek artan miktarlarda seramik tozu ve yine değişen miktarlarda dağıtıcı olarak Darvan 821A eklenerek hacimce % 35-45 katı içeren asıtlılar hazırlanmıştır. Asıtlıların hazırlanma koşullarının belirlenmesinde Zeta Potansiyeli ve pH ölçümlerinden yararlanılmıştır. Asıtlılara eklenecek dağıtıcı miktarı viskozite ölçümleri sonucu belirlenmiştir. Asıtlılar 12 saat boyunca bilyalı değirmende 5 mm çaplı zirkonya bilyalar kullanılarak karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır stok çözeltiler olarak saklanmıştır. Bu stok çözeltilerden alınan küçük miktarlardaki (~10 ml) numunelere değişen miktarlarda APS ve TEMED eklenerek ve bu numune çözeltilerin zamana bağlı olarak sıcaklıkları ölçülerek jelleşme hızının değişimi incelenmiştir.

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında kullanılmak üzere, mumdan hazırlanan kalıplara 2-3 mm kalınlığında, 17 mm çapında disk numuneler dökülmüştür. Döküm sonrası numuneler vakum altında tutularak karıştırmadan kaynaklanan hava kabarcıklarının yapıyı terketmesi sağlanmıştır. Numunelerin başlangıç monomer karışımı, katı oranı, başlatıcı ve katalizör miktarları ve sinterleme şartlarına bağlı olarak yaş ve sinterleme sonrası çekilme miktarları kaydedilmiştir. Kullanılan jel döküm monomerlerinin ve diğer organiklerin yapıyı terk ettikleri şartlar TGA ölçümü ile belirlenmiş ve sinterleme öncesi TGA sonuçlarına uygun bir bağlayıcı uçurma rejimi belirlenmiştir. Sinterleme

şartlarının belirlenmesi amacıyla 1100-1300°C arasında 30-120 dakika arası değişen sürelerde sinterleme deneyleri yapılmıştır. Sinterleme işlemi kapaklı bir alümina pota içerisinde, ağırlıkça 1.8:1.0 oranlarında PbO:ZrO₂ içeren bir toz karışımının yarattığı atmosferde gerçekleştirilmiştir.

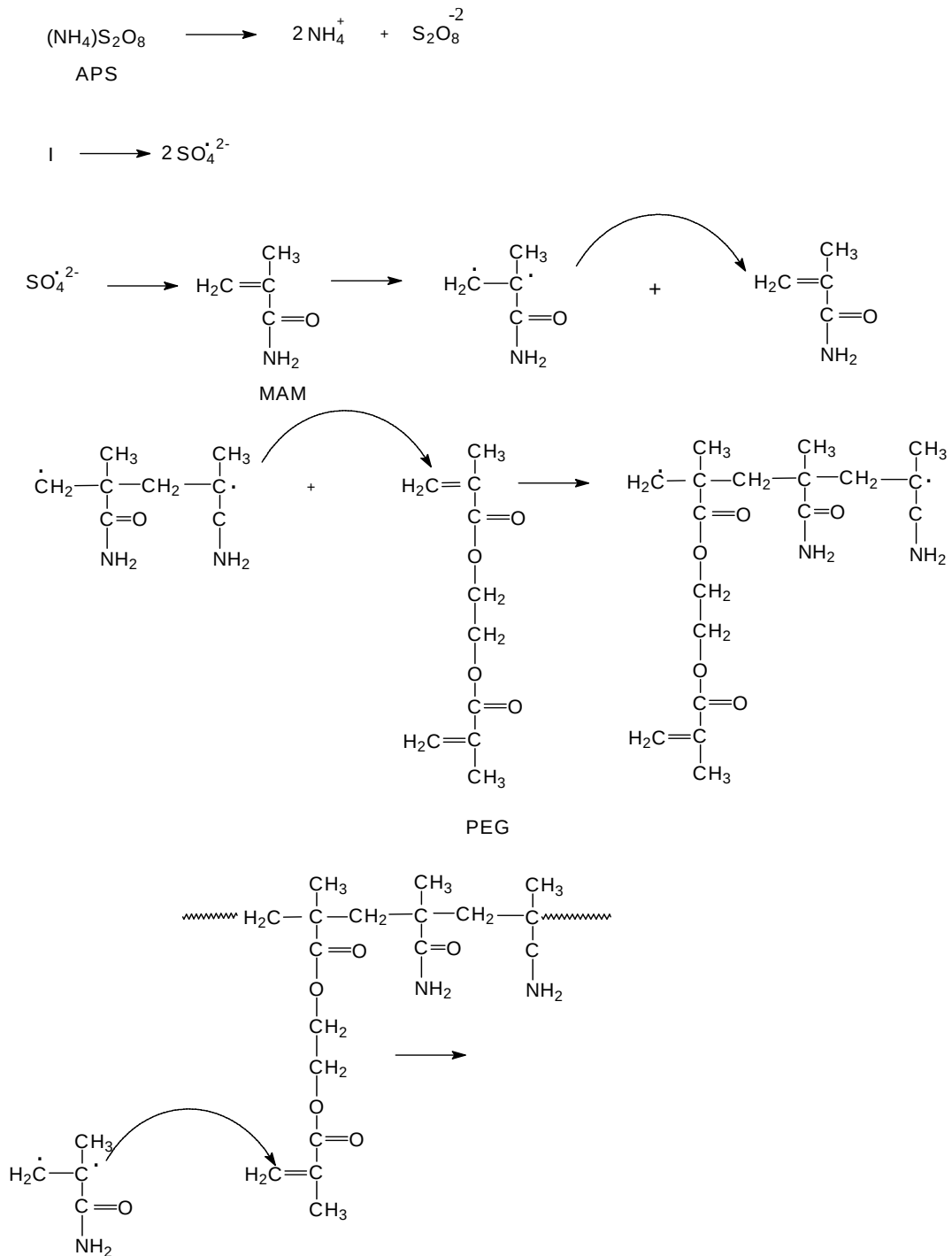
Bu tezde yapılmış olan deneysel çalışmalar (akım şeması, kimyasal reaksiyon, asıltı hazırlanması ve diğer çalışmalar) ayrıntılı bir şekilde ilerleyen kısımlarda anlatılmıştır.

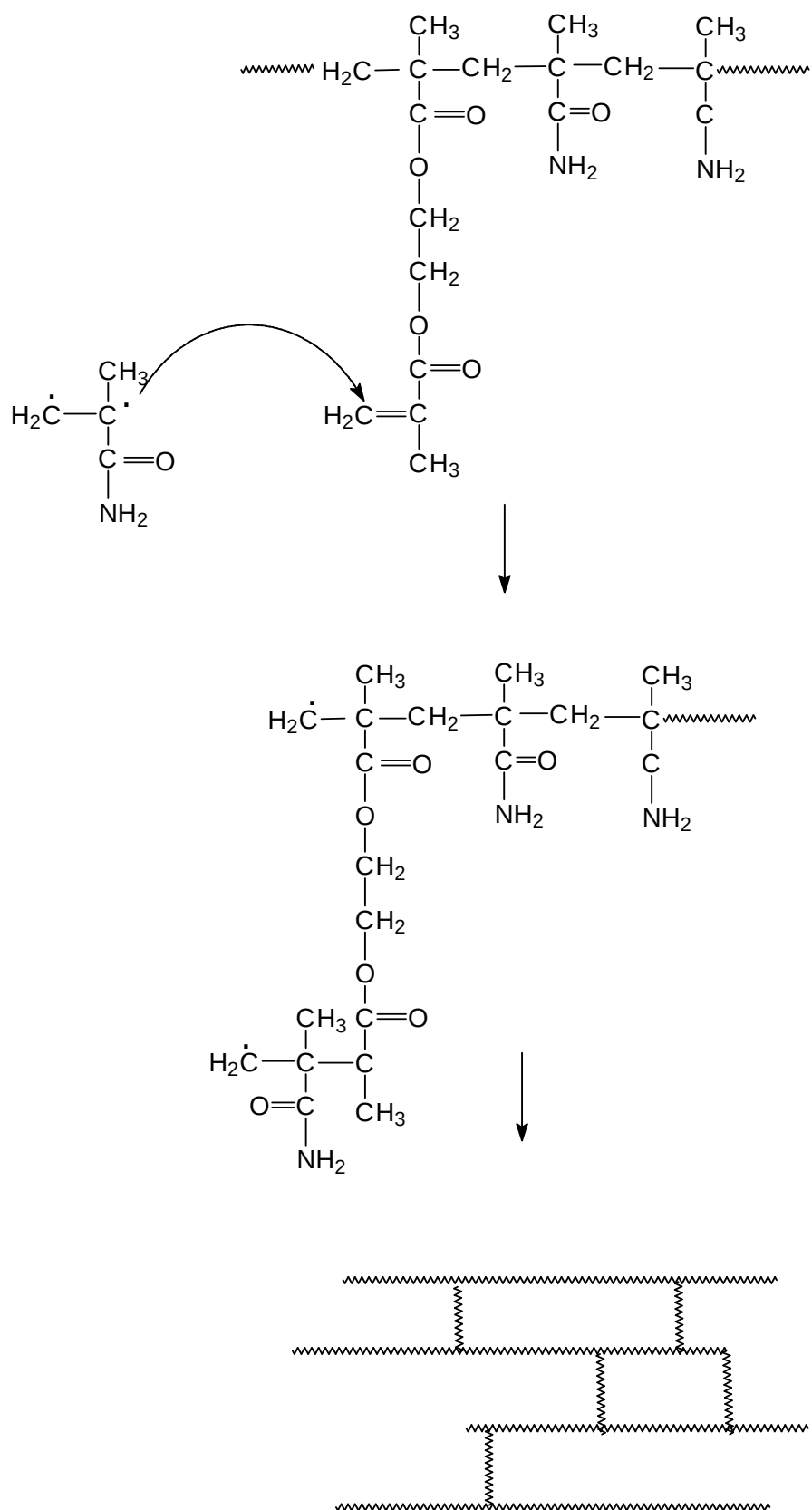
2.1. Deneysel Akım Şeması



2.2. Kimyasal Reaksiyon

Jel Döküm yönteminde gerçekleşen polimerik reaksiyon radikal polimerizasyonudur. Oda sıcaklığında parçalanan başlatıcı serbest radikal oluşturup monomerin çifte bağı ile reaksiyona girer. Aktif hale gelen monomer ortamdaki diğer monomerler ile birlikte monomer çapraz bağlayıcı ile birleşerek çapraz bağlı bir yapı oluşturur. Reaksiyon ortamda monomer konsantrasyonu bitene kadar devam eder.





2.3. Zeta Potansiyel Ölçümü

Zeta potansiyel ölçümü için yaklaşık 150ml~150gr su içerisine ağırlıkça %16 3:1 (MAM,PEG) oranında (24 g) monomer ve asılının %1'i kadar 1.74 gr Darvan konulup karıştırılmış ve ölçümlerde bu karışım kullanılmıştır.

PZT4 tozunun zeta potansiyel ölçümleri Malvern-Zetasizer /3 cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda, düşük kuvvetli bir Helyum Neon gaz lazer kaynağından gelen 2 zayıf lazer ışını ışın dağıtıcıyla ikiye ayrılmaktadır. Her 2 yandaki sabitleştirilmiş ayna ve optik modülatörden yansıyan ışınlar, hücre duvarında kırılmaktadır. Bu ışınlar hücrenin içerisindeki kapiler boru içinde çapraz ışın oluşturmaktadır. Zeta potansiyel ölçümlerinde bu çapraz ışın içerisindeki fotonların saçtıkları ışınlar saptanarak, zeta potansiyel değeri saptanır. Zeta potansiyel elektroforetik mobilitateye Henry eşitliği ile

$$U_E = \frac{\epsilon \xi f(K\alpha)}{6\pi\eta} \quad (2.1)$$

bağlıdır. Zeta potansiyelin elektroforetik olarak saptanması genellikle dielektrik sabitesi yüksek bir ortamda orta ile yüksek elektrolit konsantrasyonunda yapılmaktadır. Sonuçta $K\alpha$ değeri büyük olmaktadır. Bu koşullarda $f(K\alpha) = 1.5$ olduğundan, Henry eşitliğinin Smoluchowski formu yürürlüğe girer. Burada $1/K$, tanenin etrafını saran elektriksel çift tabakanın kalınlığıdır. Buna göre;

$$\xi = \frac{U_E 4\pi\eta}{\epsilon} \quad (2.2)$$

U_E = Elektroforetik mobilitate ($\mu\text{m}/\text{sn}/\text{volt}/\text{cm}$)

ϵ = Dielektrik sabiti

ξ = Zeta potansiyel (mV)

α = Tane çapı (μm)

η = Viskozite

K= Debye Huckel parametresi (elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır)

2.4. Asıltı Hazırlanması

Seramik tozundan su esaslı hazırlanan tüm asıltılar için kullanılan su miktarının ağırlıkça %16'sı kadar MAM (zincir yapıcı) ve PEG (çapraz bağlayıcı) eklenmiştir. Çözücü içerisine önce MAM konulmuş ve 5 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılıp çözüldükten sonra, PEG eklenmiştir. Ön çözelti (MAM+PEG)'in ağırlıkça %20'si kadar glycerol ve %0.065'i kadar sulfanol eklenmiştir. Hazırlanan ön çözelti içerisine her defasında bir miktar seramik tozu ekleyip orta büyüklükte zirkonyum bilyalar (~5mm çapında) kullanılarak bilyalı değirmende 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan asıltıların ağırlıkça %1'i kadar Darvan 821A (dağıtıcı) eklenmiştir. Hazırlanan asıltıların içeriği tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 7A,7B,7C ve 8 no'lu çözeltilerin içeriği

Asıltı No	Çözücü(su) Miktarı	MAM	PEG	Glycerol	Sulfanol	Darvan 821 A	Toplam Toz Miktarı	Toplam Asıltı Miktarı
8 No'lu çözelti	300.41 gr	36gr	12gr	9.6gr	0.03gr	18gr	1500gr	1845.5gr
7A,B,C No'lu Çözelti	20gr	3.9gr 2.8gr 2.1gr	1.3gr 1.4gr 21 gr	0.84gr	0.00273gr	4.35gr	150gr	179.39gr

2.5. Viskozite ölçümleri

Viskozite ölçümleri için, 300ml destile su içerisine %16 ağırlıkça (MAM+PEG) monomer karışımı, bu karışımın ağırlıkça %20'si kadar glycerol, %0.065'i kadar sulfanol eklendi. Daha sonra toplam 1500 gr PZT tozu eklendi. Her seferinde 500 gr toz eklenerek 10 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırılarak süspansiyon hazırlandı. Viskozite ölçümlerine başlamadan önce asıltı içerisine %10'luk 3 gr Darvan eklenmiş fakat akışkan hale gelmediği için (6grsu+6grdarvan) ile hazırlanan karışımdan 6ml eklenmiş ve vizkosite ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Önce 3 nolu spindle kullanılmış 0.5/1/2/2.5/4 RPM'de ölçümler alındıktan sonra sisteme 3 gr daha darvan eklenmiş ve 5 nolu spindle ile 1/2/3/4/5/6/10/12/20/30/50/60 RPM de ölçümler alınmış fakat 60RPM'min üzerinde 5 nolu spindle işlev görmemiştir. 6 no'lu spindle ile çalışılmadan önce asıltıya 6 gr daha Darvan eklenmiş ve 1-100 RPM arasında ölçümler alınmıştır. Her seferinde 3'er gr Darvan eklenerek 4 kez ölçüm alınmıştır. Asıltıya toplam 18 gr Darvan eklenmiştir. Süspansiyon hazırlanmasında, **Heidolph-D34531** mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızı ve karıştırma süresine göre PZT süspansiyonunun viskozite değerlerinin değişimi **Brookfield RVT** model viskozimetre cihazı ile ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda **300-500-800-1300-2000 devir/dakika** kesme kuvvetlerinde, 10 dakika karıştırılan numune bekletilmeden viskozite ölçümüne tabi tutulmuştur.

2.6. Jelleşme Kinetiği

Asıltılar behere alındıktan ve başlatıcı (APS) konulup karıştırılıp havası alındıktan sonra ön sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Daha sonra TEMED katıldıktan sonra asıltı iyice karıştırıldıktan sonra sıcaklık değişimi ölçümü yapılmıştır. Asıltılar kalıplara döküldükten sonra havaları vakumlu desikatöre alınmıştır. Başlatıcı ve hızlandırıcı miktarlarının jelleşme kinetiğine katkısını görmek amacı ile asıltılara farklı miktarda APS ve TEMED katılmıştır. Asıltılar için kullanılan APS ve TEMED miktarları tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Farklı asıtlar için kullanılan APS ve TEMED miktarları.

Asıtlı No	APS (ağırlıkça)	TEMED (ağırlıkça)
8-1	%1	% 0.04
8-2	%1	%0.02
8-3	%1	%0.06
8-4	%0.5	%0.12
8-5	%0.5	%0.06
7C	%1	%0.02
7Ba	%1	%0.05
7Bb	%1	%0.075
7Bc	%0.5	%0.075

8:5 no'lu çözelti kullanılarak mum kalıplara yaklaşık 20 adet döküm sinterleme çalışması için dökülmüştür. Numunelerin kurutma işlemi için önce altı su ile dolu (%97nem-22 oC) desikatör içerisinde 2 gün bekletilmiş ve sonra desikatörün içerisindeki su boşaltılarak tekrar nem ve sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Yaklaşık %78 nem ve 36 °C sıcaklık kaydedilmiştir. Bu şartlarda yaklaşık bir hafta bekledikten sonra numuneler dışarı alınmıştır.

2.7. Sıcaklık ile Jelleşme

8 nolu çözeltiden 10ml~ 39.24 gr alınarak içerisine katalizör koymaksızın %1 ağırlıkça APS ekleyip karıştırdıktan sonra havasını alınmış ve kalıplara dökülmüştür. Altına su konulmuş bir kap içerisine yerleştirilen numuneler etüve yaklaşık 50°C sıcaklığa bırakılmış fakat reaksiyon başlamadığı için sıcaklık 60 °C'ye çıkarılmıştır. Bu noktada mum kalıbın eridiği gözlenmiştir. Numuneler içeride iken yüzeylerinin kuruduğu ve çatlamaya başladığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında kurumaya bırakılan numunelerin şekillerinin bozulduğu ve yüzeylerinde derin çatlaklar oluştuğu tespit edilmiştir.

2.8. TGA

Yaş numunelerin 800°C'ye kadar Termo Gravimetrik Analizi (TGA) yoluyla, PZT jellerin içerdiği kimyasalların yapıyı terkettiği sıcaklıkların ve buna uygun bir bağlayıcı uçurma rejiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Termal gravimetrik analizde, artan sıcaklıkla beraber sistemdeki ağırlık kayıp veya kazançları ölçülmektedir. Ölçüm Perkin Elmer Ins. PYRIS 1 TGA cihazında yapılmıştır.

2.9. Sinterleme

Numuneler (8-5 no'lu) 1100-1200-1300°C sıcaklıklarda ve 1/2, 1, 2 saatlik sürelerle sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemlerinde **Nabertherm model elektrik ısıtmalı fırın** kullanılmıştır. Fırın ısıtma hızı 0-200-600 °C arasında 100 °C/saat olarak, 600-1100, 1200, 1300 °C 'ler arasında 200 °C/saat olarak belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrası fırında, yine 200°C/saat soğutma hızıyla kontrollü olarak inilmiş ve daha sonra numuneler fırında soğumaya bırakılmıştır. Sinterleme işlemi 1:8:1:0 (PbO-ZrO₂) içeren toz karışımının yarattığı atmosferde yapılmıştır. Sinterleme öncesi ve sonrası kalınlık ve çap ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin teorik yoğunluklarını hesaplayabilmek için önce 8x8 mm boyutlarında ISOMET 1000 Precision SAW kullanılarak kesilmiştir. Kesme işlemi sonrasında her numunenin ağırlığı tartılmıştır. Seramik parçaların yatay ve düşey eksen uzunluklarının yanısıra kalınlıkları da ölçülmüştür. Bu ölçümler sonrasında teorik yoğunluklar hesap edilmiştir.

2.10. Tarama Elektron Mikroskop Çalışması

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen PZT'lerin mikroyapıları Philips XL 30 S FEG Tarama Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Tane yapılarını görebilmek için termal dağlama yapılmıştır. Bu amaçla numuneler Nabertherm model elektrik ısıtmalı fırın kullanılarak 400 °C/saat hızla 2.5 saatte 1000 °C'ye kadar çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra fırında soğumaya bırakılmıştır.

2.11. Dielektrik Ölçümleri

Farklı TEMED ve APS oranlarında hazırlanmış 8-1, 8-2, 8-3, 8-4 ve 8-5 no'lu ve farklı monomer oranlarında hazırlanan 7A,7B ve 7C no'lu asıtların kutuplama öncesi ve sonrasında kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri HP 4194A, Impedance/Gain-Phase Analyzer cihazında yapılmıştır.

2.12. Kutuplama

Kutuplama işlemi 40kV/cm elektrik alan uygulanarak $\sim 115^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dakika boyunca sirkülasyon ve yağ ısıtma banyosunda yapılmıştır.

2.13. d_{33} Ölçümleri

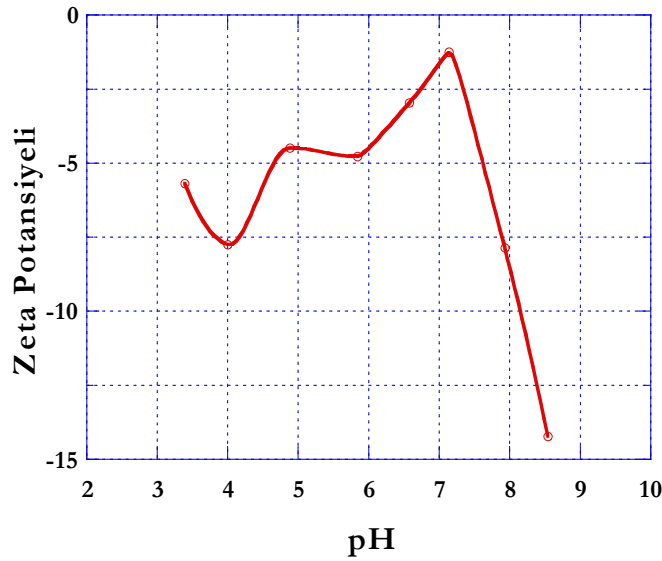
d_{33} ölçümleri Berlincourt Piezod₃₃ Meter Channel Products,Inc. Cihazında yapılmıştır.

3. SONUÇLAR ve İRDELENMESİ

Bu bölümde; deneysel çalışmalar sırasında elde edilen bulgular ait oldukları konu başlıklarına göre sunulmuştur.

3.1. Zeta Potansiyel Ölçümü Sonuçları

Jel döküm asıtlarının hazırlanacağı koşulların ve Darvan 821A ile hazırlanan elektrolit içerisinde PZT tozlarının davranışının belirlenmesi amacıyla asıtlının pH'a bağlı olarak Zeta Potansiyeli ölçülmüştür. Şekil 1.'de verilen ölçüm sonuçlarına göre $\text{pH} > 8.5$ koşullarında PZT tozlarının elektrolit içerisinde iyi bir dağılma göstermesi beklenmelidir.

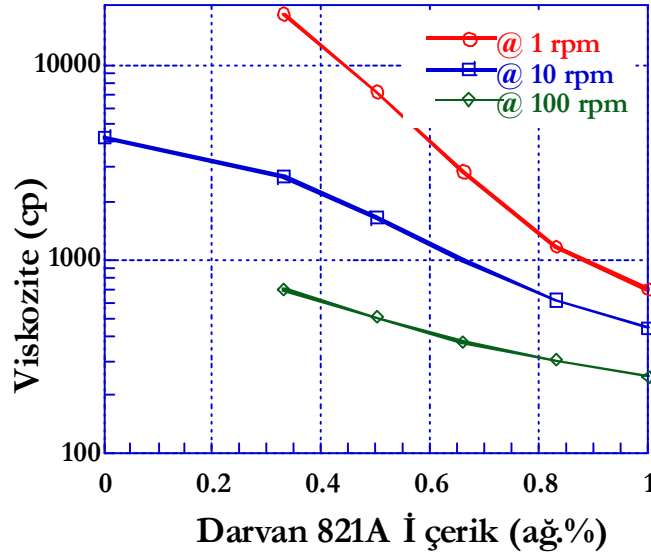


Şekil.3.1 Darvan 821A ile dağıtılmış PZT 4 asıtlısının Zeta Potansiyeli eğrisi

Jel döküm asıtlarının hazırlanmasında kullanılan ve çözeltiye sırasıyla eklenen monomerler, Darvan 821A, glycerol, APS ve TEMED'in çözeltinin pH'ını nasıl değiştirdiği de incelenmiştir. Bu kimyasalların tümü jel döküm için gerekli miktarlarda eklendiğinde çözeltinin pH'ının 6.4'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Özellikle de asidik karaktere sahip APS, genellikle % 0.1 (ağ.) gibi az miktarlarda eklenmesine rağmen, çözeltinin pH'ını ciddi boyutlarda düşürmektedir. Zeta potansiyeli ve pH ölçüm sonuçlarına göre çözeltinin bazik şartlarda hazırlanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

3.2. Viskozite Ölçüm Sonuçları

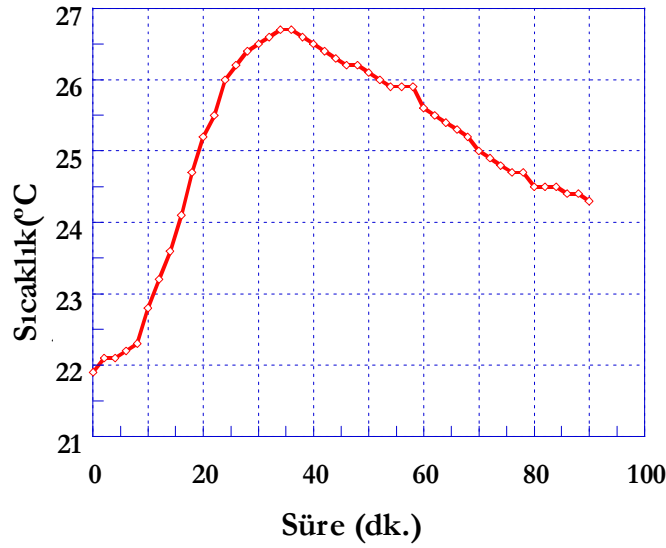
Literatürde jel dökümün 200-300 cp vizkoziteye sahip asıtlar ile yapıldığı belirtilmektedir [5]. Bu koşullara ulaşmak için PZT asıtlısına eklenmesi gerekli Darvan 821A dağıtıcı miktarının belirlenmesi için vizkozite ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5'de verilen ölçüm sonuçlarına göre toplam asıtlı ağırlığının % 1.0'i oranında dağıtıcı yeterli bulunmuştur.



Şekil.3.2 Değişen Darvan 821A dağıtıcı miktarına bağlı olarak asıtlının vizkozitesin değişimi. (Toplam asıtlı ağırlığının %'si olarak verilmiştir)

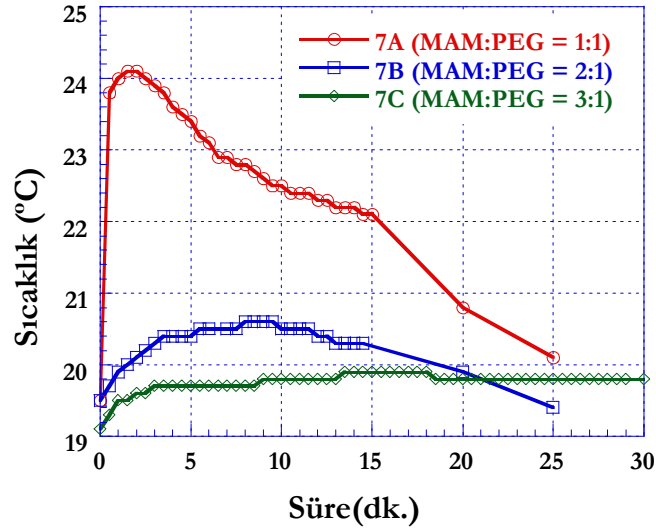
3.3. Jelleşme Kinetiği Ölçüm Sonuçları

Literatürde jel döküm işleminde gerçekleşen polimerizasyon sürecinin egzotermik bir reaksiyon olduğu belirtilmektedir [Albert.C, 1991]. Jelleşme sürecinin kinetiğinin belirlenmesi hazırlanan asıtlar , başlatıcı APS ve katalizör TEMED eklendikten sonraki, çalışma süresinin belirlenmesi ve kontrolü açısından önemlidir. Bu amaçla öncelikle seramik tozu içermeyen, su içeriğinin ağırlıkça % 20'si oranında 3:1 MAM:PEG içeren bir jel çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti ağırlıkça % 1 APS ön çözeltisi (%10 APS + %90 saf su karışımı) ve % 0.1 TEMED ilavesi ile jelleştirilmiştir. Jelleşme sırasında zamana bağlı olarak çözeltinin sıcaklığı kaydedilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.'da verilmiştir. Buna göre asıtların jelleşme davranışının sıcaklık ölçümleri ile gözlenebileceği açıktır.



Şekil 3.3 Seramik tozu içermeyen jel çözeltisinin jelleşme eğrisi

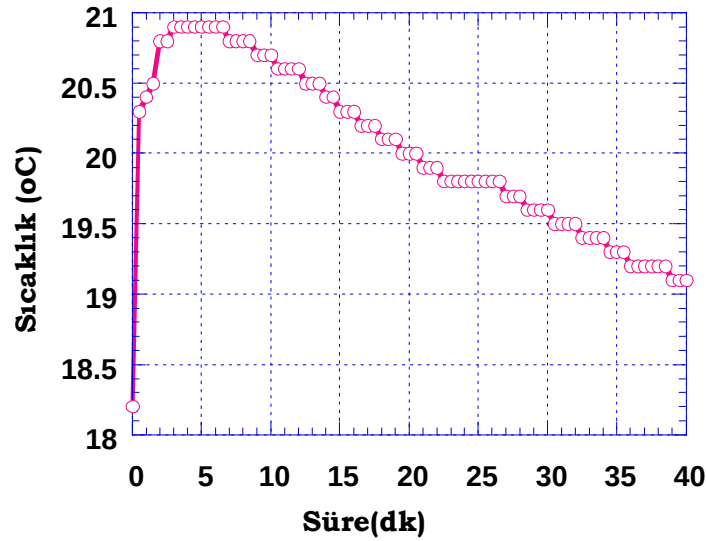
Benzer deneyler seramik tozu ile tekrarlandığında jelleşmenin bu çözeltilerde çok daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Su içeriğinin ağırlıkça % 20'si oranında ve 1:1 ile 3:1 arasında değişen oranlarda MAM:PEG içeren PZT 4 jel çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler ağırlıkça % 1 APS ön çözeltisi (%10 APS + %90 saf su karışımı) ve % 0.2 TEMED ilavesi ile jelleştirilmiştir. Jelleşme sırasında zamana bağlı olarak çözeltilerin sıcaklık değişimi Şekil 7.'te verilmiştir. Bu sonuçlardan, çapraz bağ yapıcı monomer miktarı arttığında jelleşmenin daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir



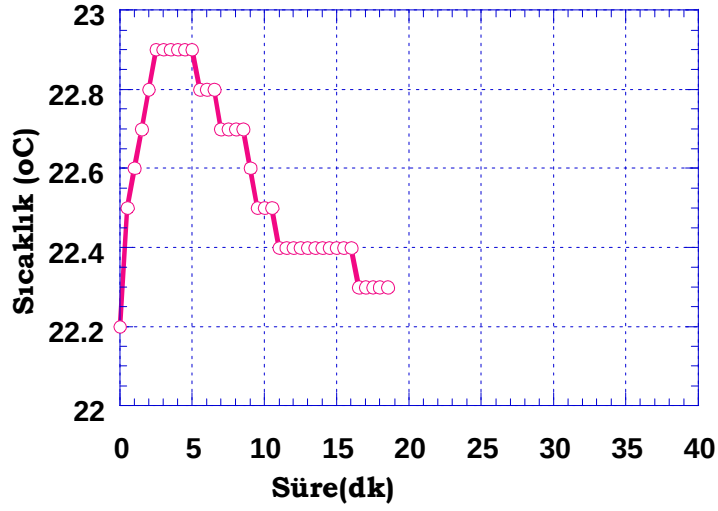
Şekil 3.4. PZT tozu ve değişen oranlarda zincir yapıcı (MAM) : çapraz bağ yapıcı (PEG) içeren asıtların jelleşme davranışı

Benzer deneyler, 3:1 oranında MAM:PEG ve değişen miktarlarda APS ve TEMED içeren asıtlar ile tekrarlanmış ve APS ile TEMED miktarının jelleşme süresine etkisi incelenmiştir.

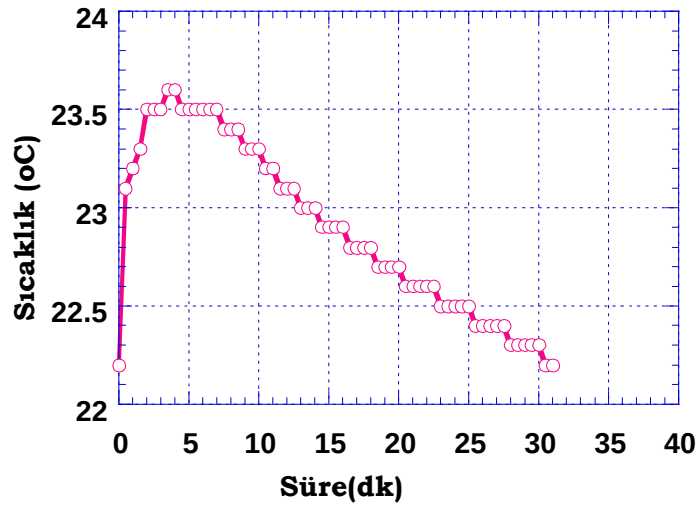
Jelleşme kinetiği hazırlanan 8 no'lu stok çözelti için farklı APS (başlatıcı) ve TEMED (katalizör) oranlarında da incelenmiştir. Bu amaçla beş farklı APS, TEMED oranı stok çözelti kullanılarak hazırlanmış ve jelleşme sırasında zamana bağlı olarak çözeltilerin sıcaklık değişimi 8-1(%1 APS,%0.04 TEMED), 8-2 (%1APS,%0.02 TEMED), 8-3 (%1 APS,%0.06 TEMED), 8-4 (%0.5 APS,%0.12 TEMED), 8-5 (%0.5 APS,%0.06TEMED) Şekil 8,9,10,11,12.'de verilmiştir



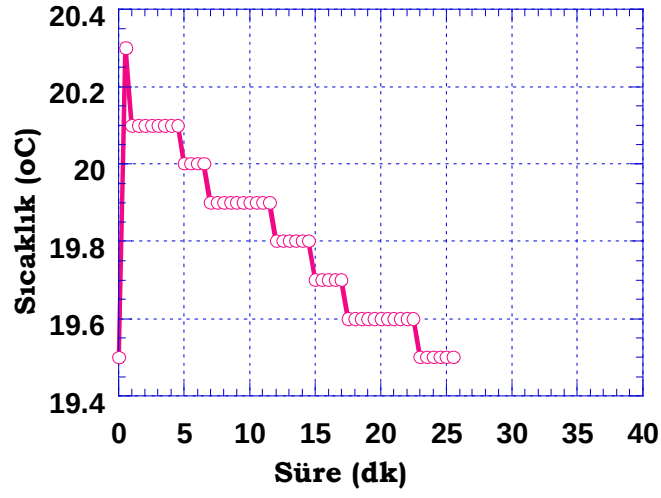
Şekil 3.5. 8-1 ((%1 APS,%0.04 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi



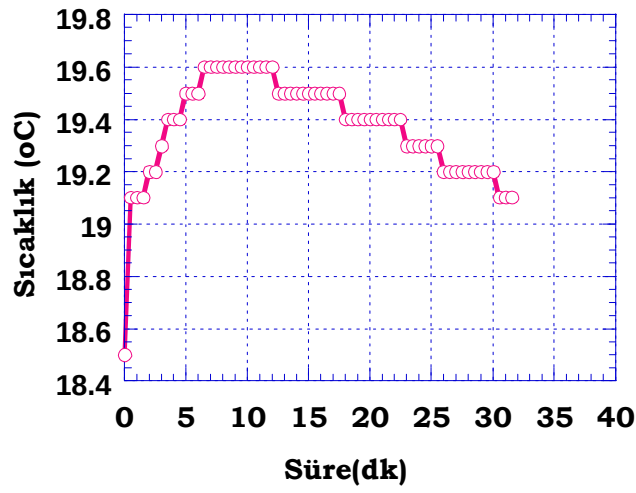
Şekil 3.6. 8-2 (%1APS,%0.02 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi



Şekil 3.7. 8-3 (%1 APS,%0.06 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi



Şekil 3.8. 8-4 (%0.5 APS,%0.12 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi

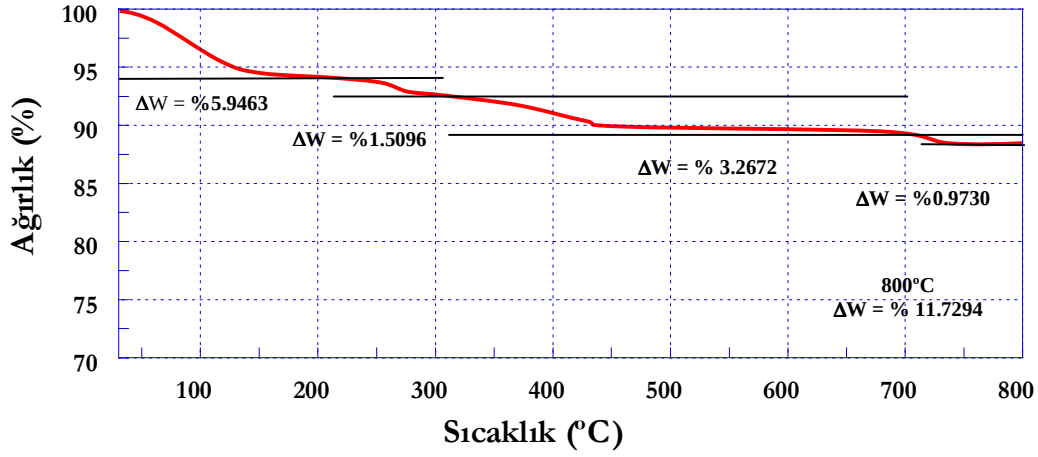


Şekil 3.9. 8-5 (%0.5 APS,%0.06 TEMED), jel çözeltisinin jelleşme eğrisi

Bu deneyler sonucunda APS ve TEMED miktarlarının jelleşme süresine ciddi boyutta bir etkisi gözlenmemiştir.

3.2. TGA Ölçüm Sonuçları

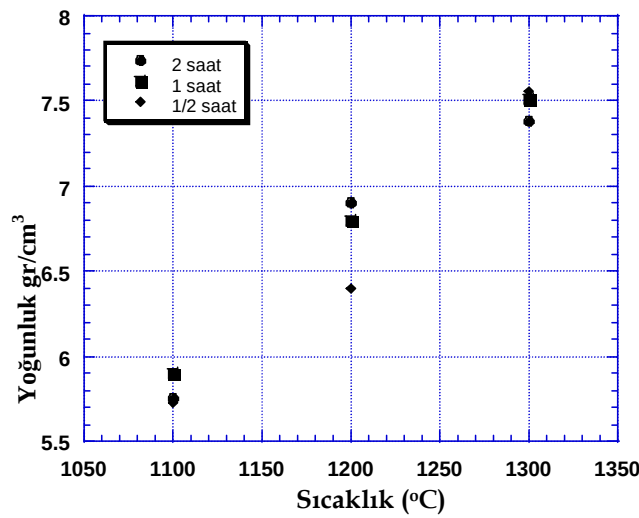
PZT asıtlarının jelleşme davranışından sonra sinterlenme sıcaklık ve süresinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu süreçte öncelikle yaş numunelerin Termo Gravimetrik Analizi (TGA) yoluyla, PZT jellerin içerdiği kimyasalların yapıyı terkettiği sıcaklıkların ve buna uygun bir bağlayıcı uçurma rejiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 3.10'da verilen TGA eğrisine göre 100°C'lerde jelin içerdiği su yapıyı terkettikten sonra jel kimyasallarının uzaklaşması 250°C'lerde başlamakta ve 450°C'lerde büyük oranda tamamlanmaktadır. Numunede 800°C'de % 11.73 oranında bir toplam ağırlık kaybı gözlenmiştir. Fakat bu ölçümde kullanılan numune tümüyle kurutulmamıştır ve TGA grafiğinde de görüldüğü gibi ağırlık kaybının yaklaşık % 6'sı suyun uçması, diğer % 6 ise kimyasalların parçalanıp yapıyı terketmesi ile ilişkilidir.



Şekil 3.10. Jel döküm ile elde edilmiş yaş numunenin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı

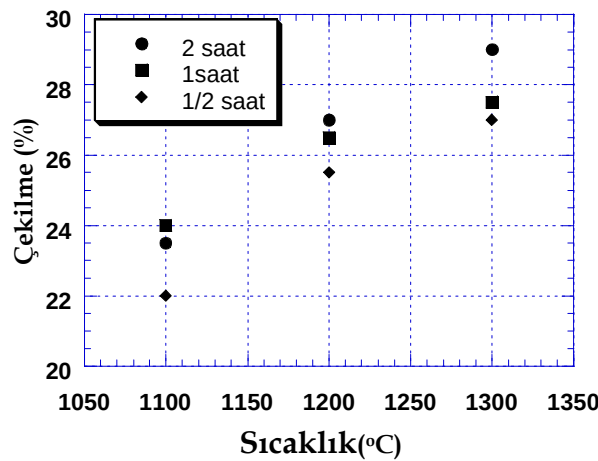
3.5. Sinterleme Çalışmaları Sonuçları

PZT jellerin sinterlenme rejiminin belirlenmesi amacıyla 8-5 (%0.5APS,%0.06 TEMED) setinde üretilen numuneler 200°C'ye kadar 100°C/saat hızla ısıtılmış, bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuş, 600°C'ye kadar 100°C/saat hızla ısıtılmış, bu sıcaklıkta yine 30 dakika tutulmuştur. Bu bağlayıcı uçurma rejiminden sonra numuneler 200°C/saat hızla ısıtılarak sinterleme sıcaklığına (1100 - 1300°C) çıkarılıp belirlenen sürelerde (1/2 – 2 saat) bekletilmiş ve daha sonra fırın içerisinde soğumaya terkedilmiştir. Sinterleme işlemi kapaklı alümina pota içerisinde, ağırlıkça 1.8:1.0 PbO:ZrO₂ içeren bir toz karışımının yarattığı atmosferde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme öncesi ve sonrası çap ve kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Teorik yoğunluk hesaplamak ve daha sonra yapılacak olan dielektrik ölçümleri için numunelerin hepsi 80,240,600,1000 no'lu zımparalar kullanılarak yaklaşık 1mm inceliğe getirilmiştir. Parlatılan numuneler ~8x8 mm boyutlarında kesilmiş, tekrar yatay ve düşey uzunlukları ölçülerek tartılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme sonucunda yapılan hesaplara göre teorik yoğunluklar hesaplanmıştır. Şekil 3.11'de sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi görülmektedir.



Şekil 3.11. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yoğunluk değerindeki değişim

8 no'lu stok çözültiden hazırlanan numunelerin sinterleme çalışmalarından sonra farklı oranlarda MAM&PEG içeren diğer numuneler için uygun sinterleme rejimi seçilmiştir. 7A (%1APS,%0.1TEMED ve % 1APS, %0.05 TEMED) 7B (% 0.5 APS, %0.075 TEMED , % 1 APS ,%0.075 TEMED ve %1 APS, %0.05 TEMED, 7C (%1APS, %0.02 TEMED) ,8-1 (%1APS, %0.04 TEMED), 8-2 (%1 APS, %0.02 TEMED) 8-3 (%1 APS %0.06 TEMED),8-4 (%0.5 APS, %0.12 TEMED) no'lu hazırlanan numuneler 275°C'ye kadar 100°C/saat hızla ısıtılmış, bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuş, 475 °C'ye kadar 100°C/saat, bu sıcaklıkta yine 30 dakika tutulmuştur. Bağlayıcı sistemden uzaklaştırıldıktan sonra numuneler 200°C/saat hızla ısıtılarak sinterleme sıcaklığına (1285°C) çıkarılıp 90 dakika bekletilmiştir. Sinterleme ,işleminde önce ve sonra numunelerin çapları ölçülerek yüzde çekilme oranları hesaplanmıştır. 8-1-5 No'lu numunelerin kuruma çekilmeleri %10 –15 arasında değişmektedir. Sinterleme sonrası çekilme oranları Şekil 3.12'de görülmektedir. 7 No'lu çözelti ile hazırlanan numunelerin kurutma çekilmeleri de %11-13 arasında değişmektedir. Bu numunelerin sinterleme sonrası çekilme oranlarının ise %27-30 arasında değiştiği gözlenmiştir. 8-5 No'lu çözültiden hazırlanan numunelere yapılan parlatma ve kesme işlemleri bu numuneler için de yapılmıştır.

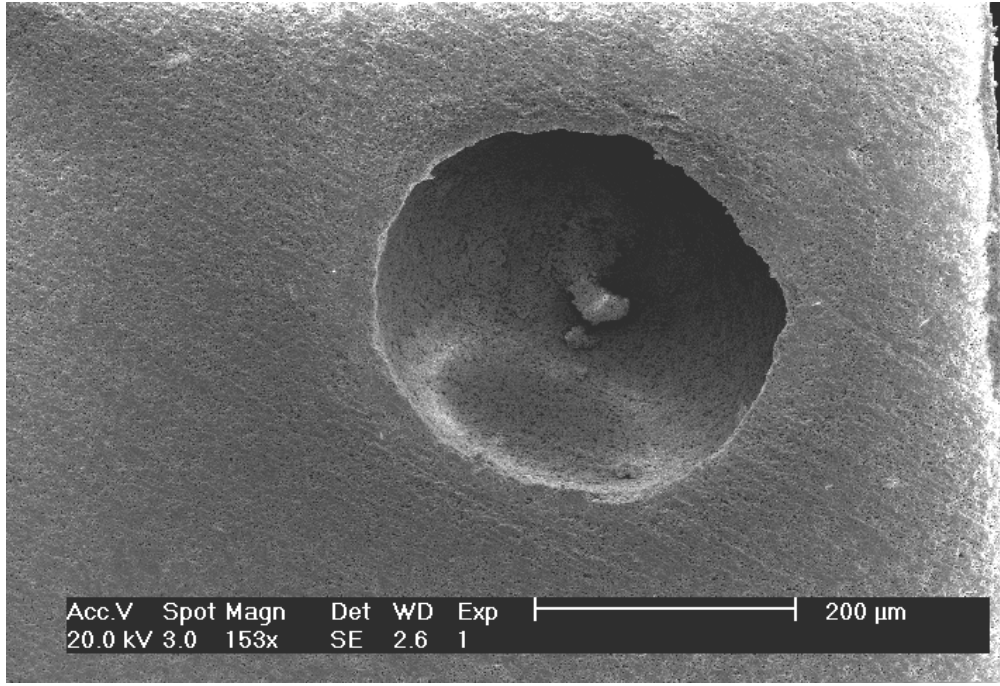


Şekil 3.12. Sinterleme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak % çekilme oranları

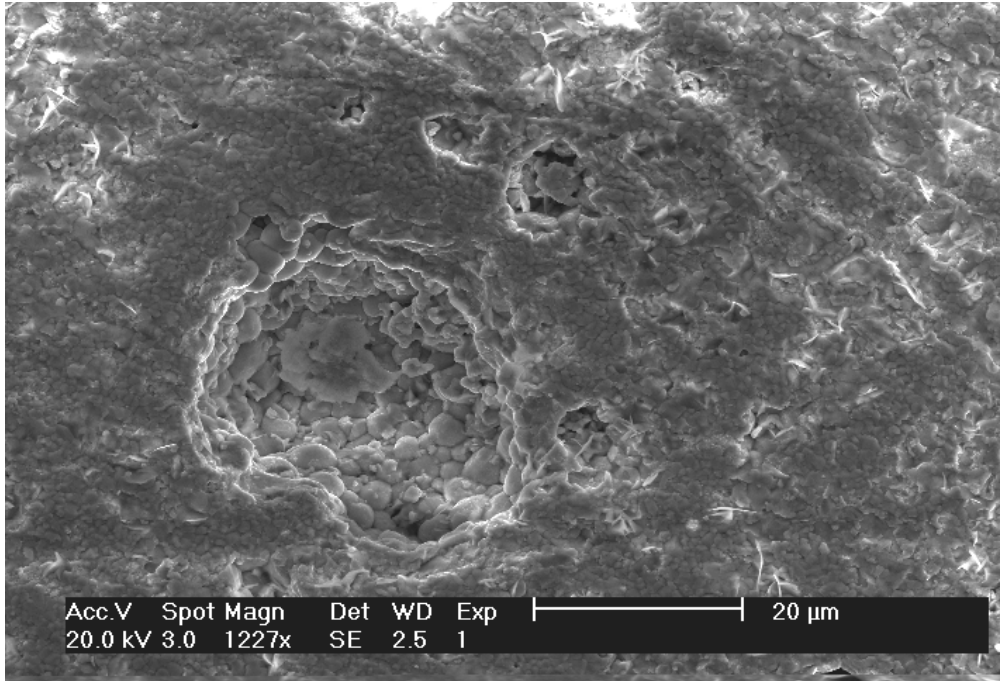
3.6. Taramalı Elektron Mikroskop Çalışması

Taramalı Elektron Mikroskop çalışması ile farklı sinterleme sıcaklık ve süresinde hazırlanan PZT numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

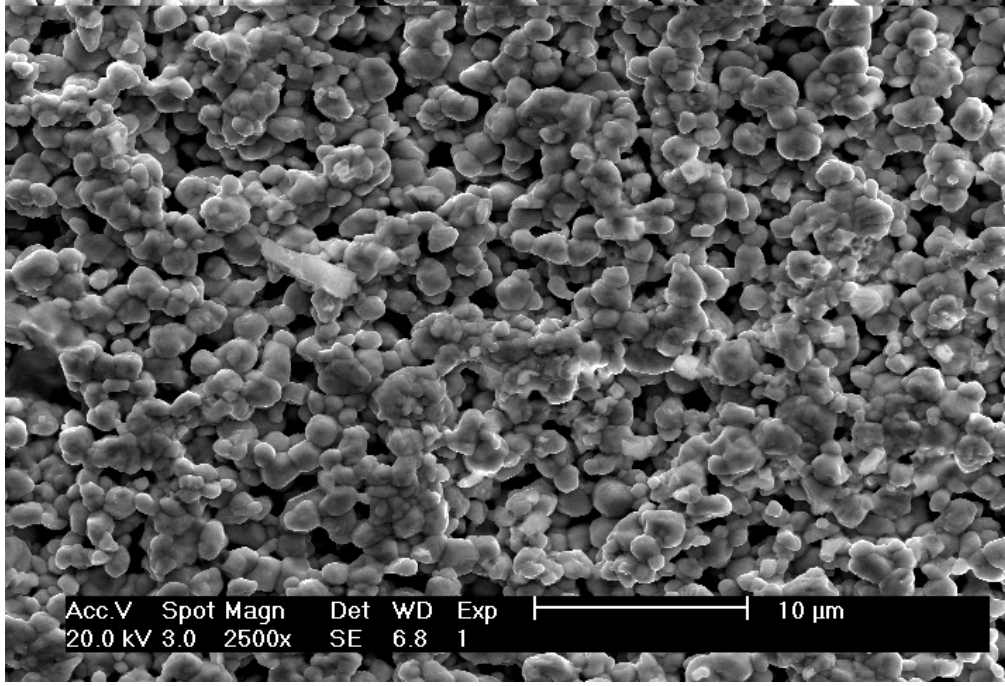
Bazı numunelerin yüzeyinde $\sim 200 \mu\text{m}$ boyutunda hava kabarcıkları şeklinde yüzey hataları gözlenmiştir. Döküm işleminin hemen ardından karıştırma sırasında asılıya giren havayı uzaklaştırmak amacı ile vakum altında hava alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin yetersiz olması nedeni ile yüzeyde bu tip hatalar görülmüştür. Bağlayıcı uzaklaştırma sırasında olduğu düşünülen $\sim 20\mu\text{m}$ ve daha küçük boyutlarda yüzey hataları görülmüştür. Bunun sebebi olarak da bağlayıcının tam olarak dağıtılamadığı ve bazı bölgelerde lokal olarak bulunduğu, bağlayıcı uçurma sonrasında da bu bölgelerde boşluk bıraktığı düşünülmektedir. Şekil 3.13’de hava kabarcıklarından kaynaklanan ve Şekil 3.14’de bağlayıcı uzaklaştırmadan kaynaklanan hatalar görülmektedir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda sinterlemenin de tam anlamı ile bitmediği düşünülürse daha gözenekli bir yapı fakat yüksek sıcaklıkta daha yoğun bir yapı görülmüştür. Yüksek büyültmede çekilen fotoğraflardan da sinterleme sıcaklığının tane boyutuna çok fazla etki etmediği gözlenmiştir.



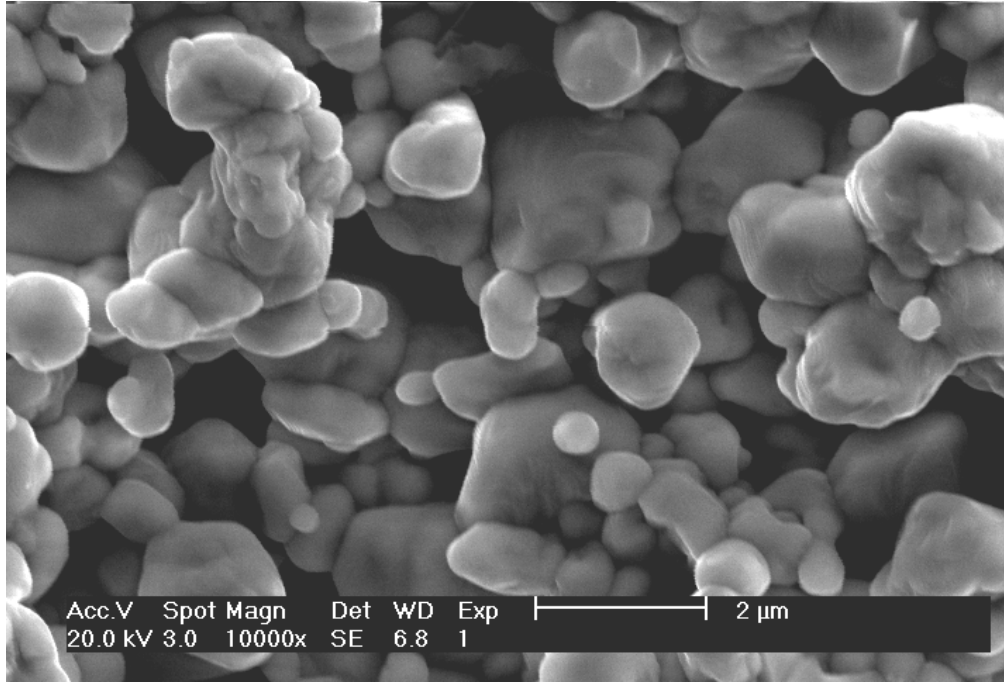
Şekil 3.13. Hava kabarcıklarından kaynaklanan yüzey hatası



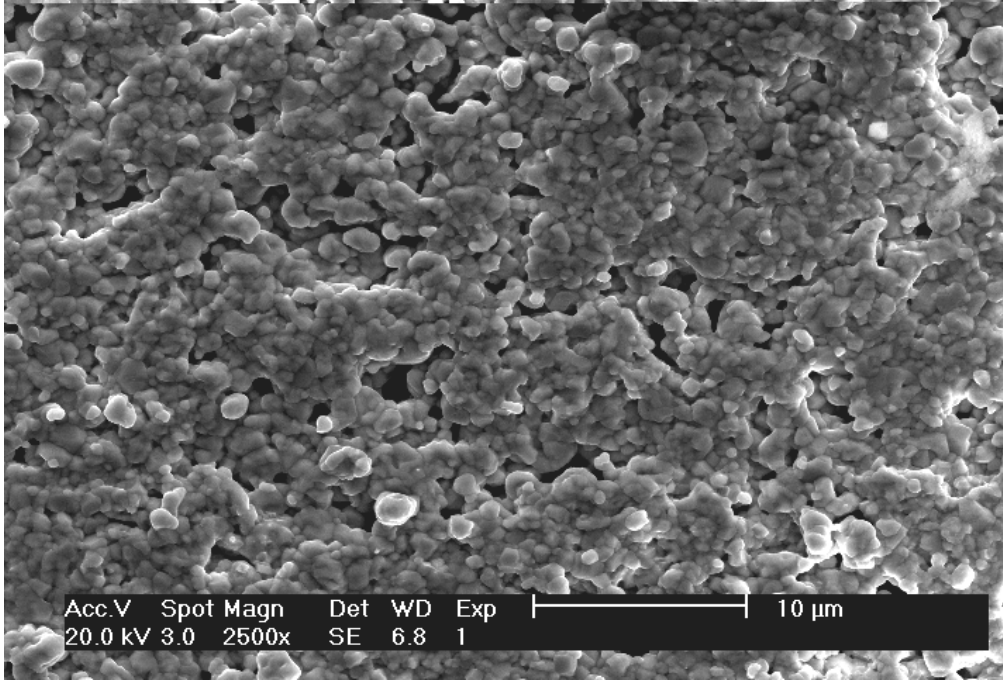
Şekil 3.14. Bağlayıcı uçurma sırasında ortaya çıkan hatalar



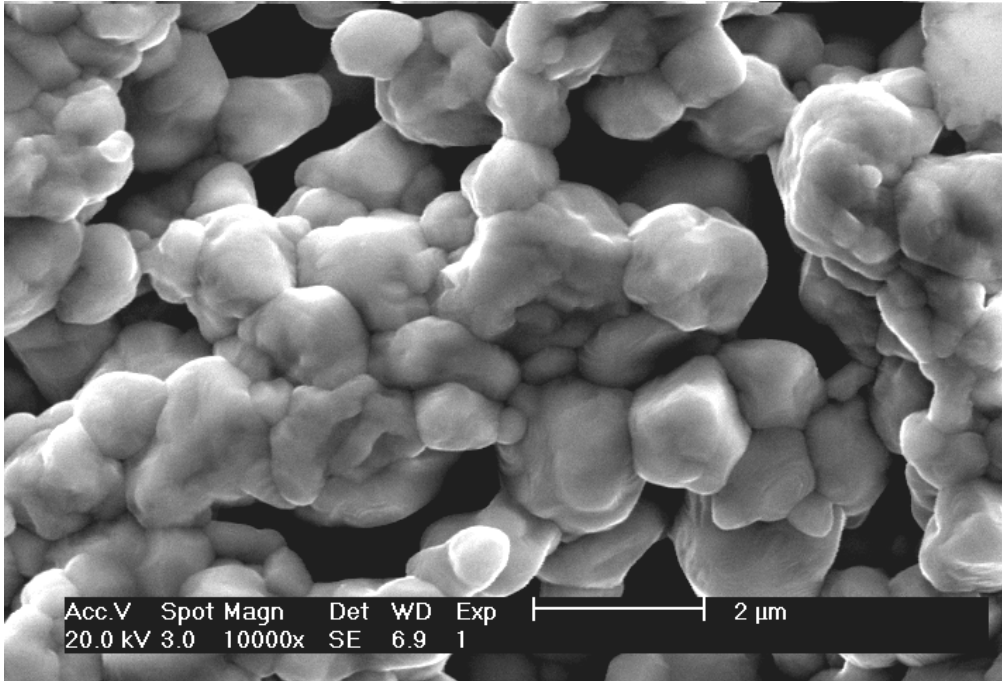
Şekil 3.15. 1100 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



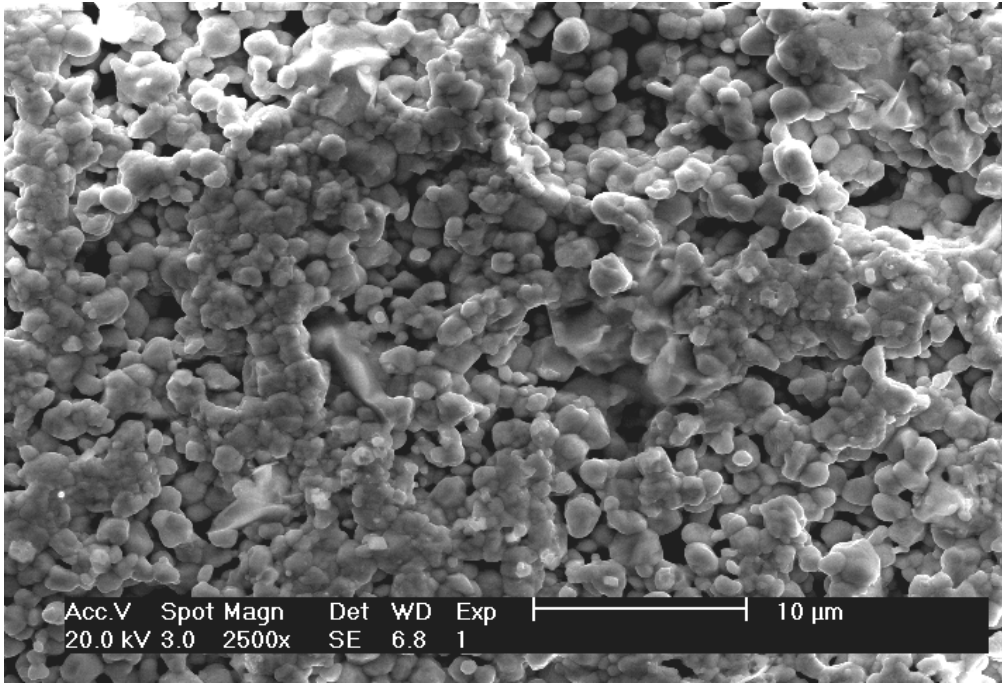
Şekil3.16. 1100°C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin görünümü



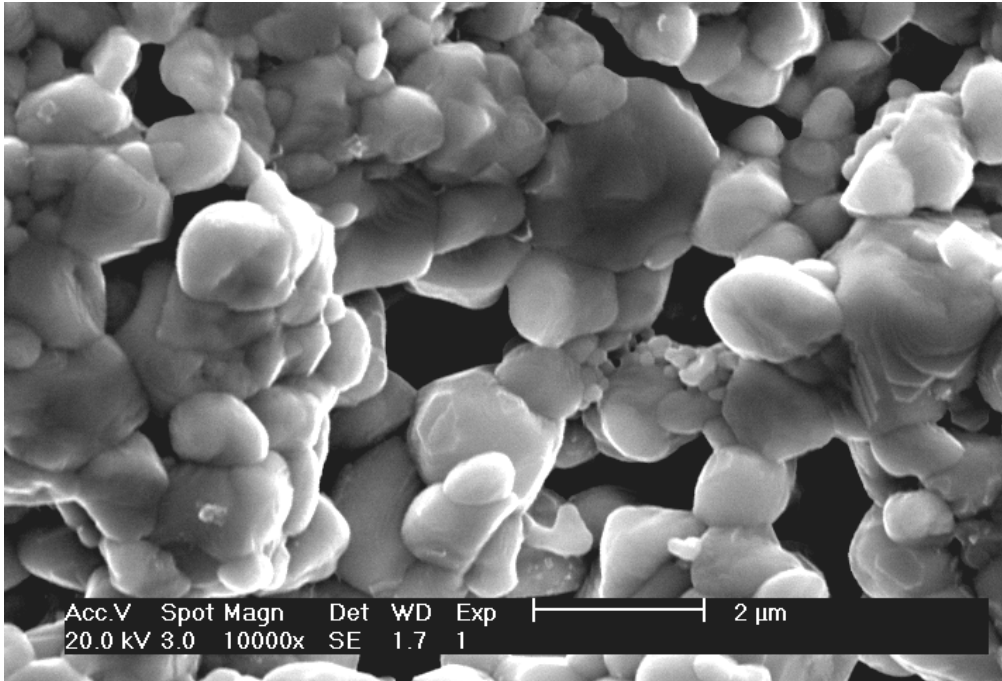
Şekil 3.17.1100 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



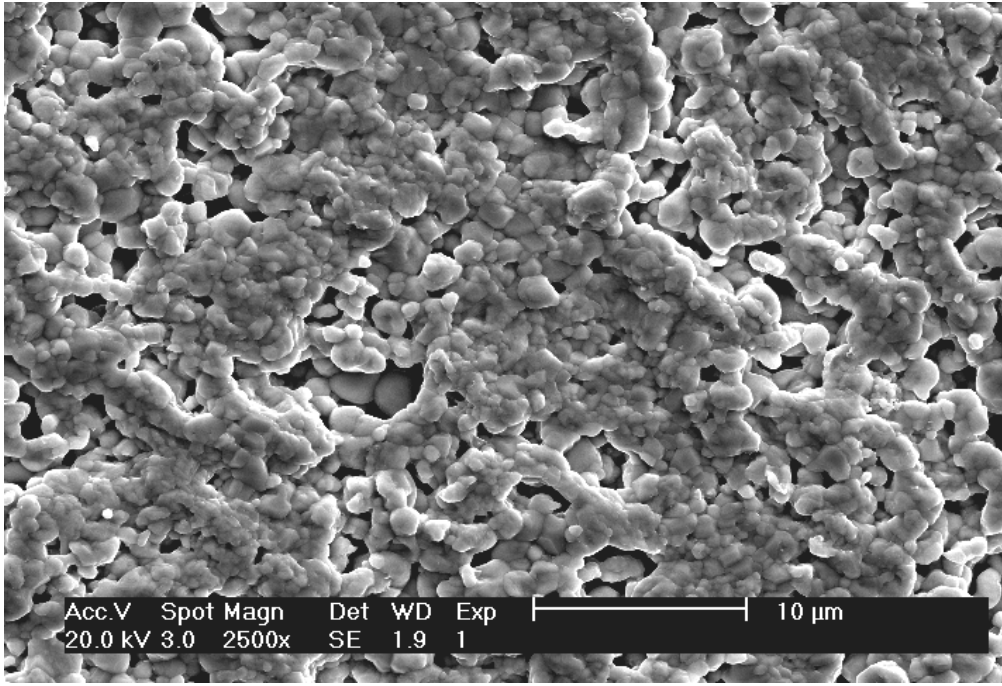
Şekil 3.18.1100°C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin görünümü



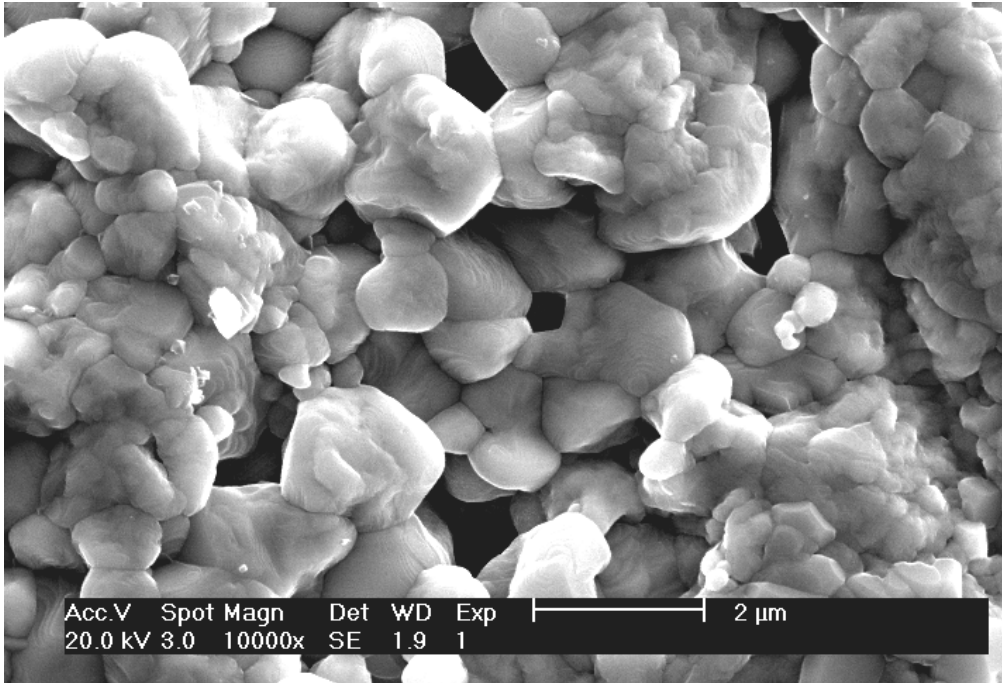
Şekil 3.19. 1100 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



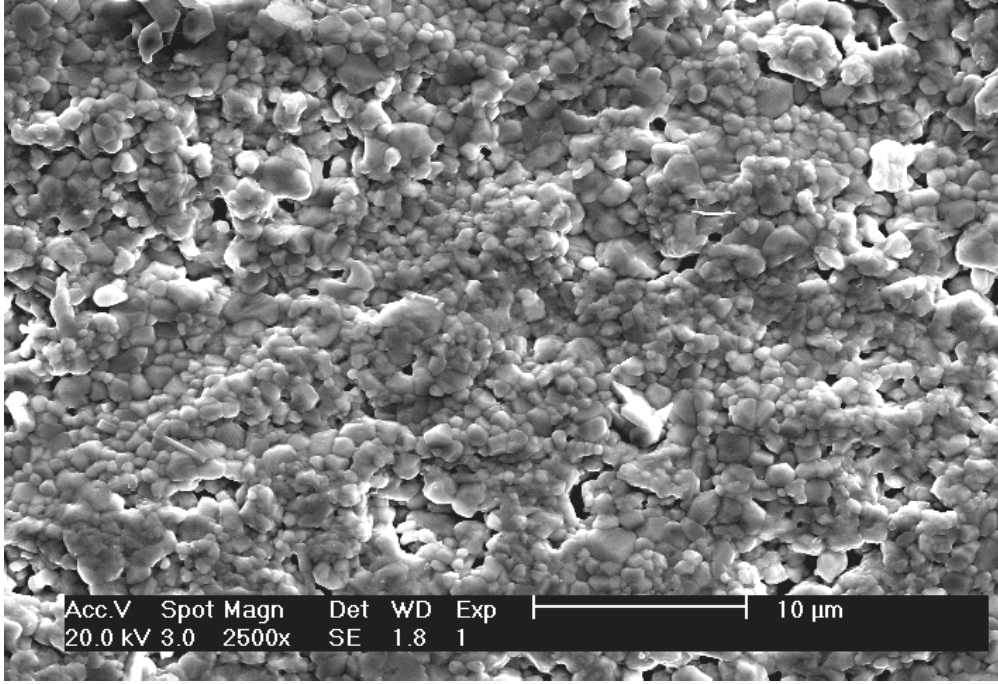
Şekil 3.20. 1100°C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü.



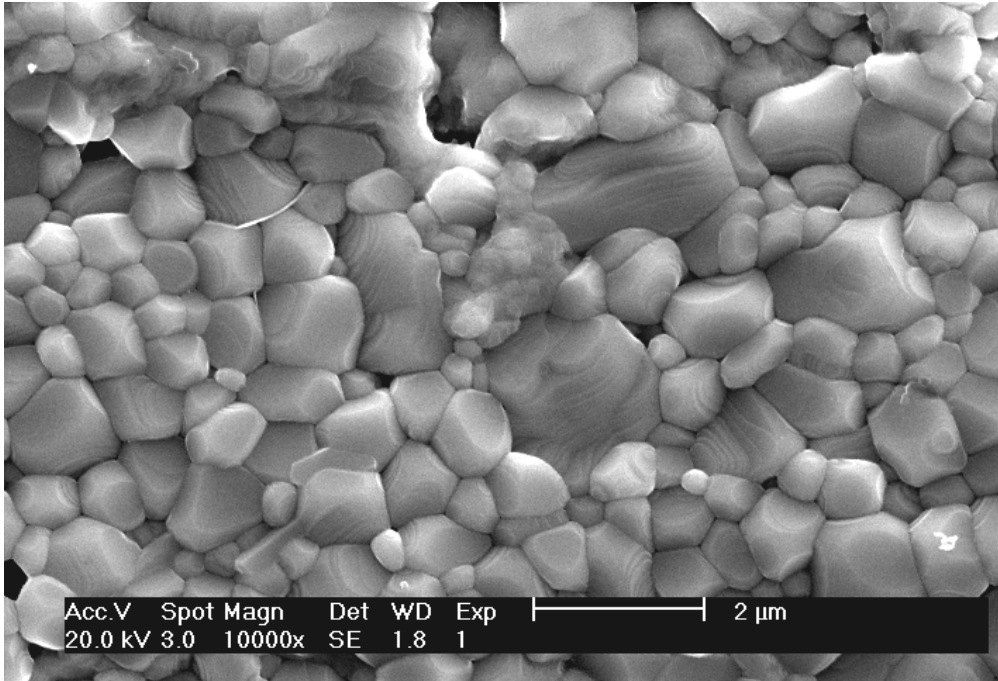
Şekil 3.21. 1200 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



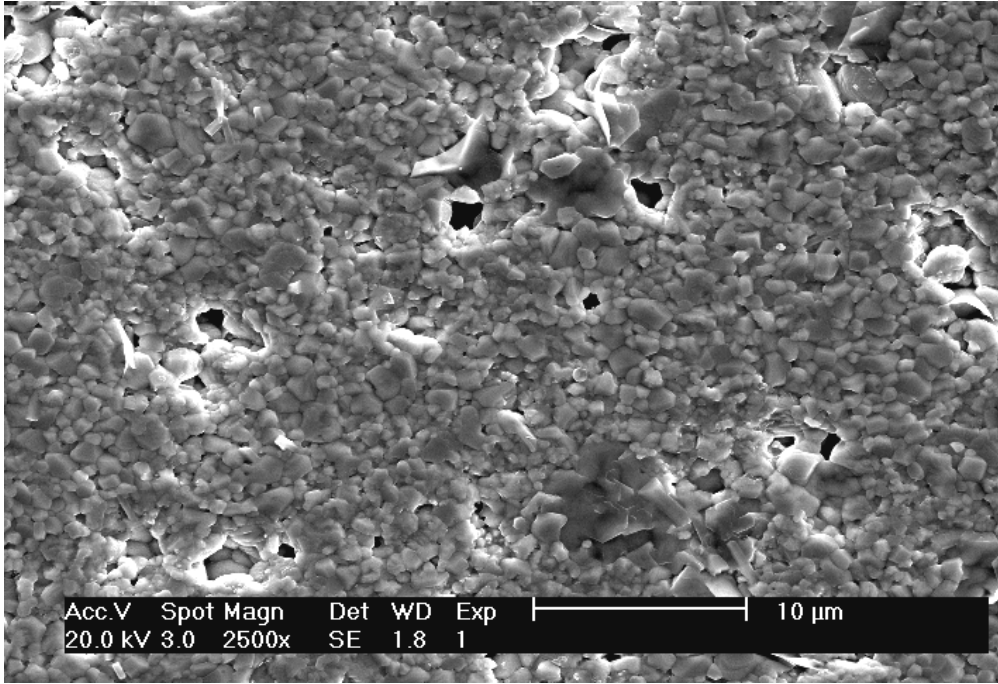
Şekil 3.22. 1200°C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü



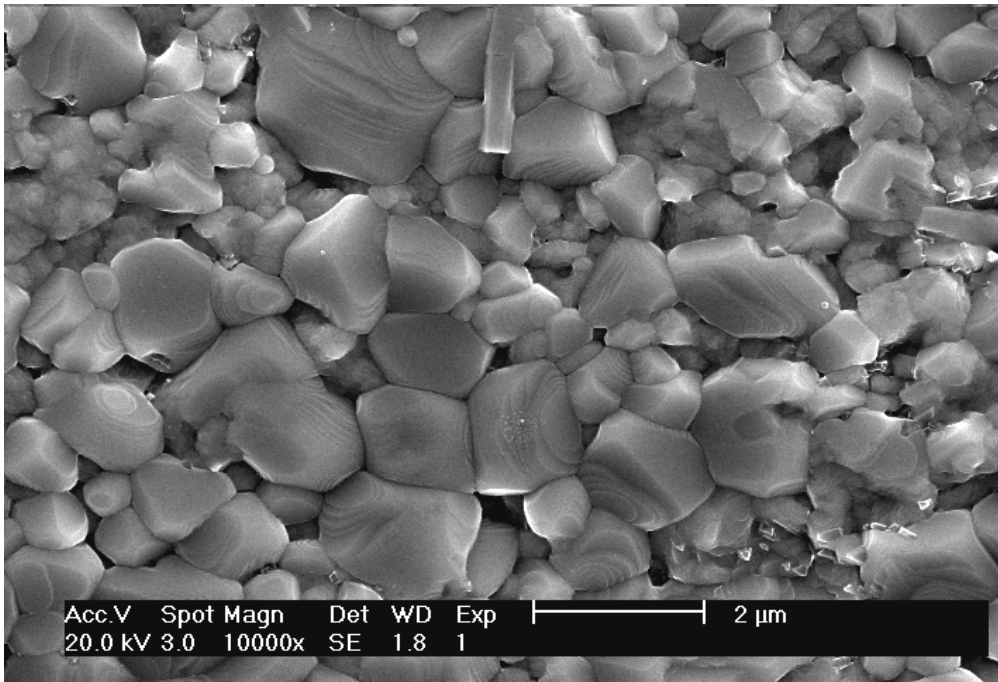
Şekil 3.23. 1200 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



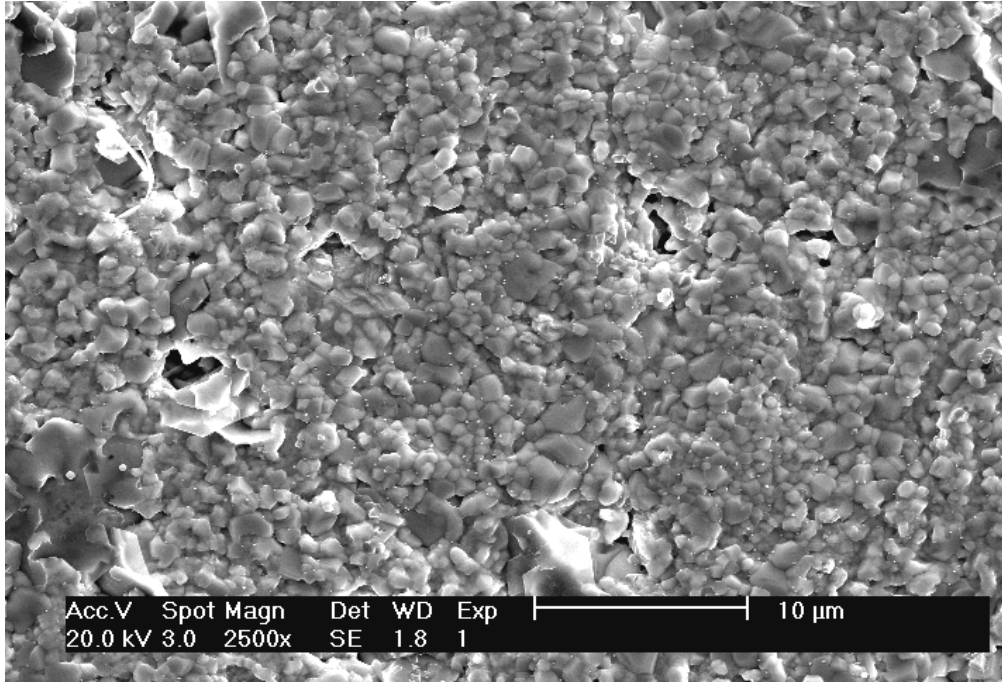
Şekil 3.24. 1200°C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü



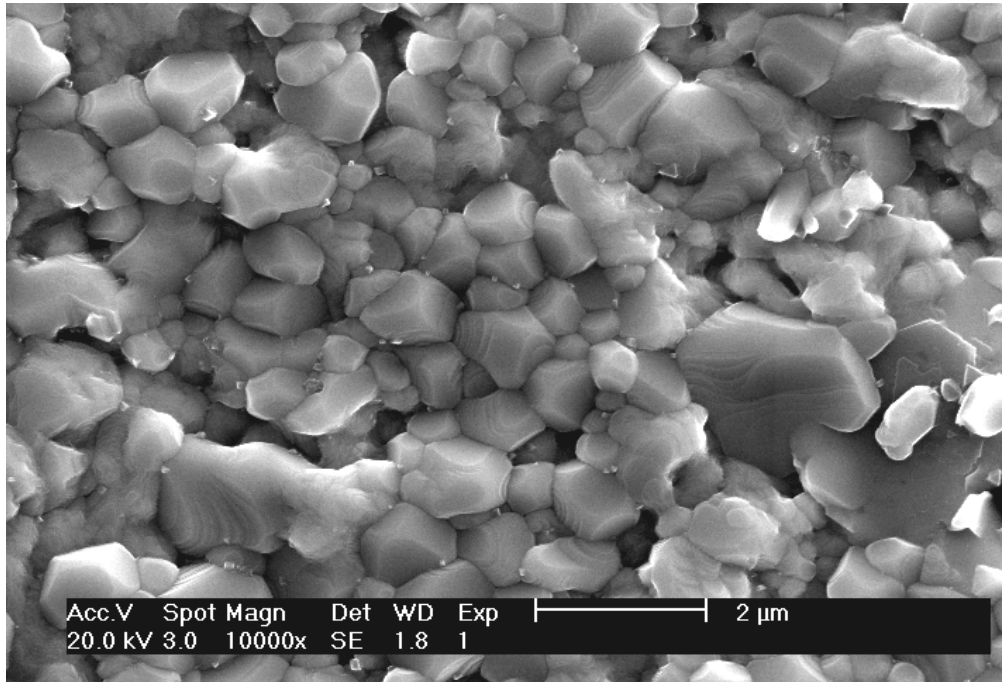
Şekil 3.25. 1200 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



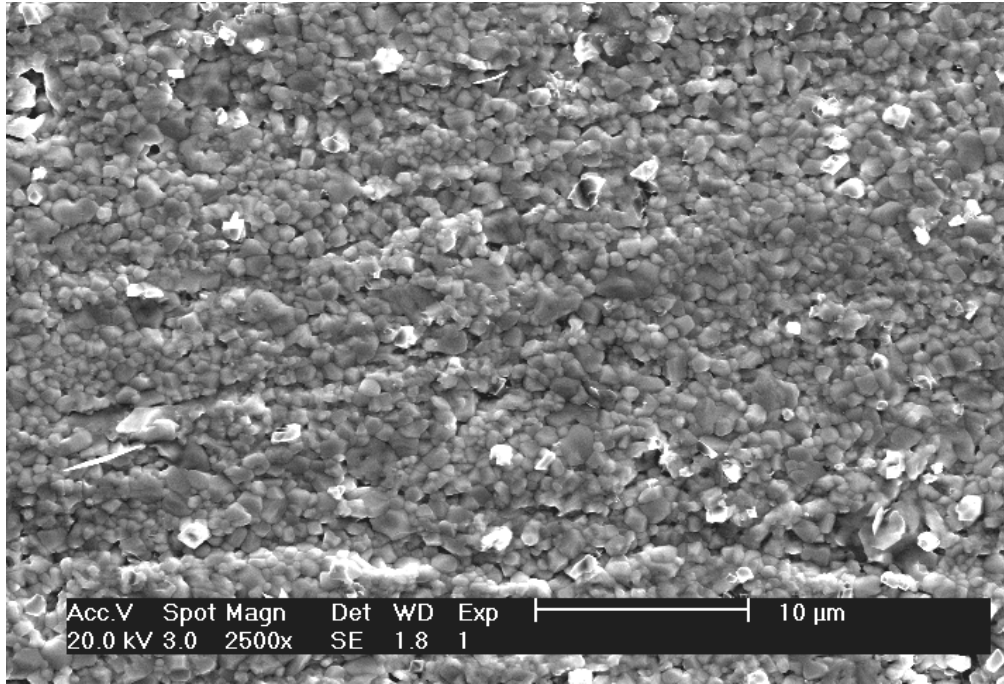
Şekil 3.26. 1200°C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü



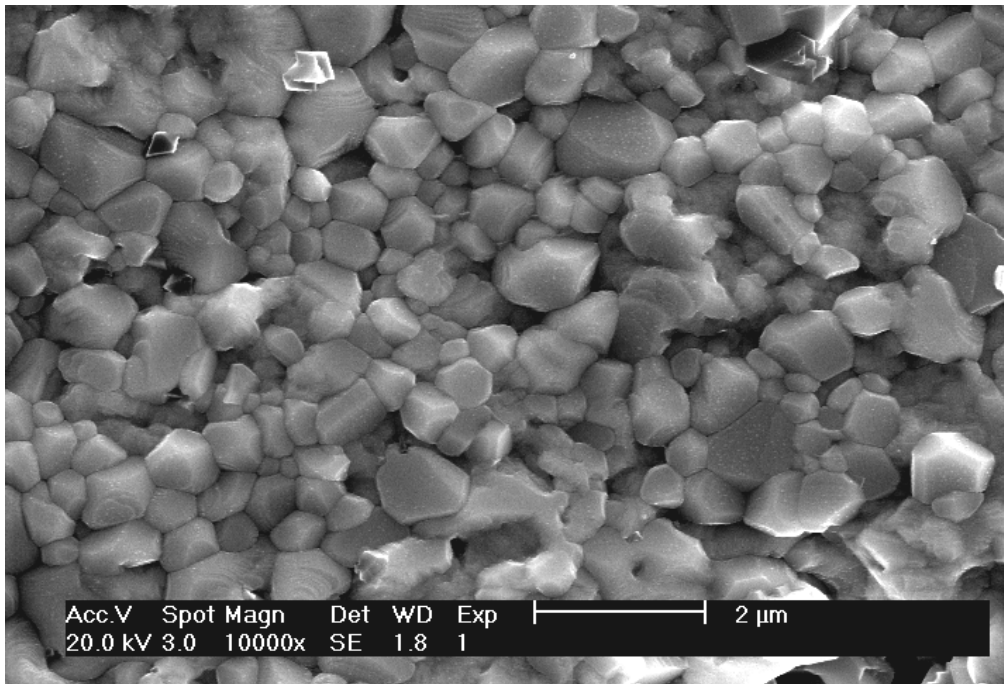
Şekil 3.27. 1300 °C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



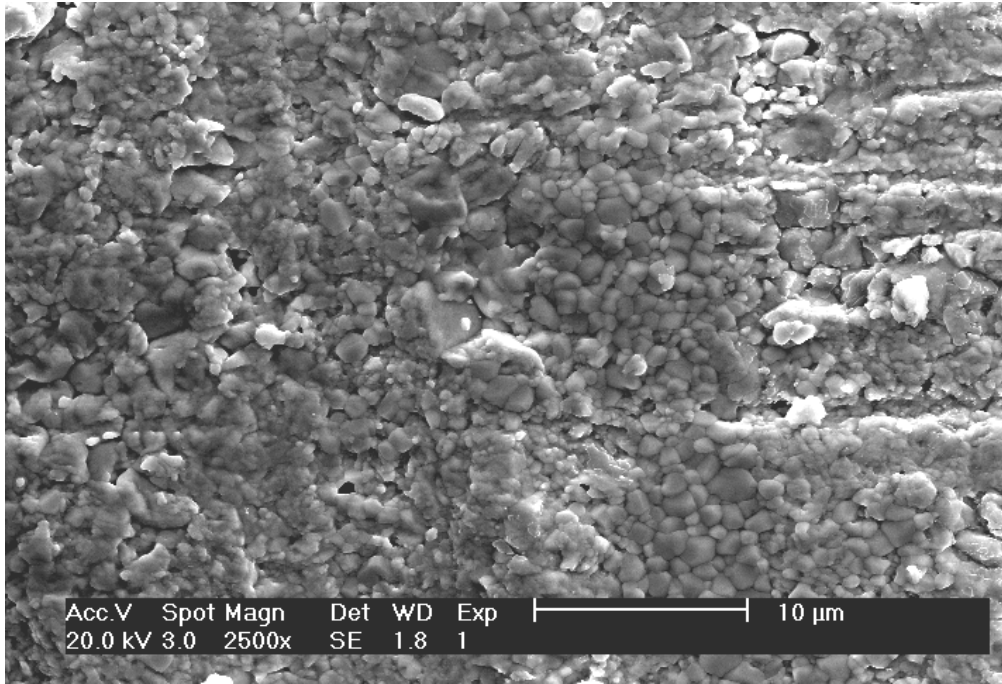
Şekil 3.28. 1300°C 30 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü



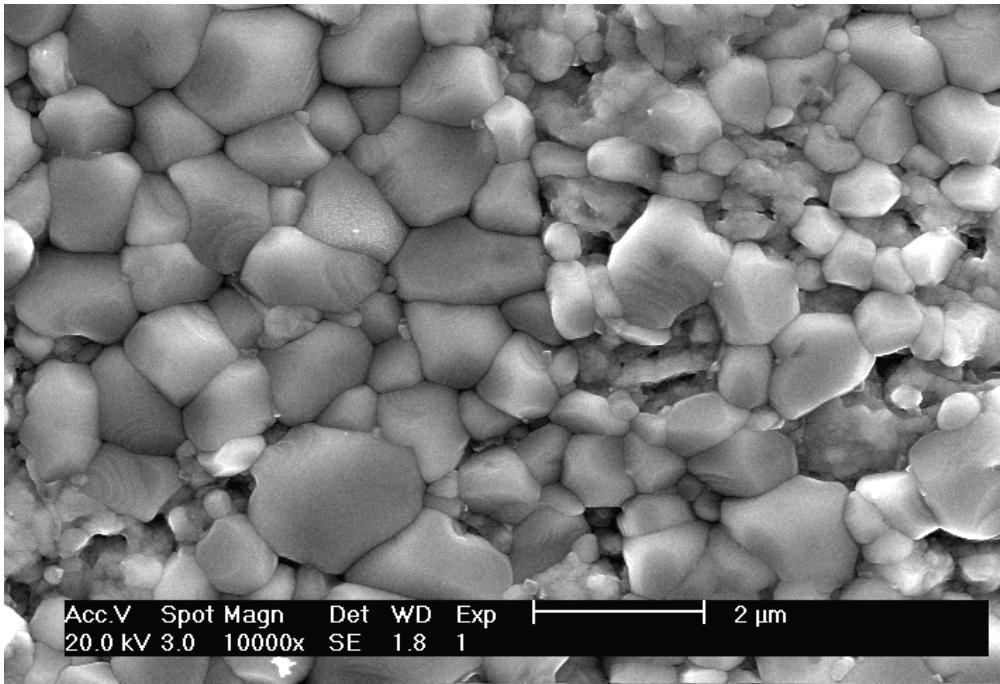
Şekil 3.29. 1300 °C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görünüm



Şekil 3.30. 1300°C 60 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü



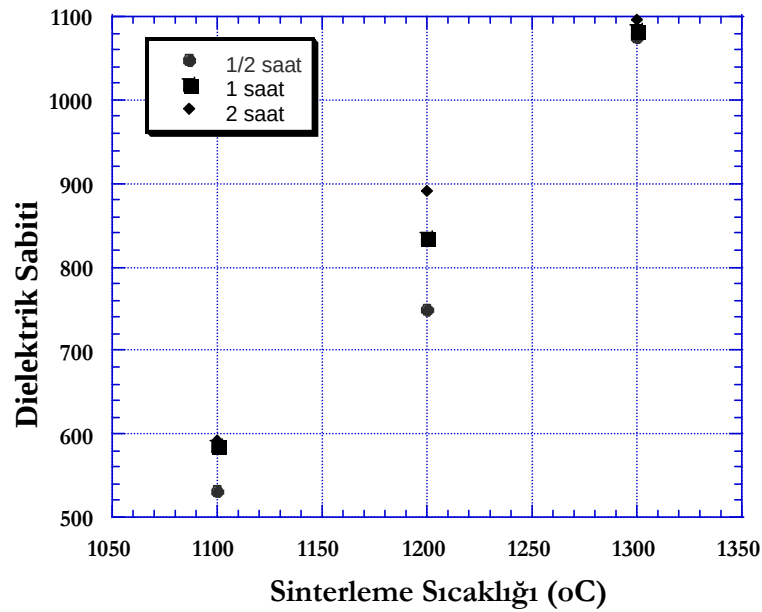
Şekil 3.31. 1300 °C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki genel görün



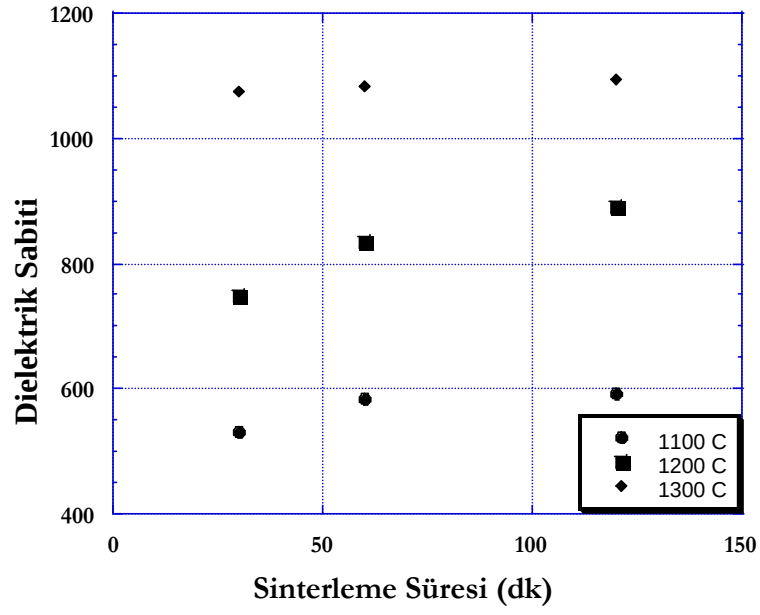
Şekil 3.32. 1300°C 120 dakika sinterleme sıcaklığı ve süresindeki tanelerin Görünümü

3.7 Dielektrik Ölçüm Sonuçları

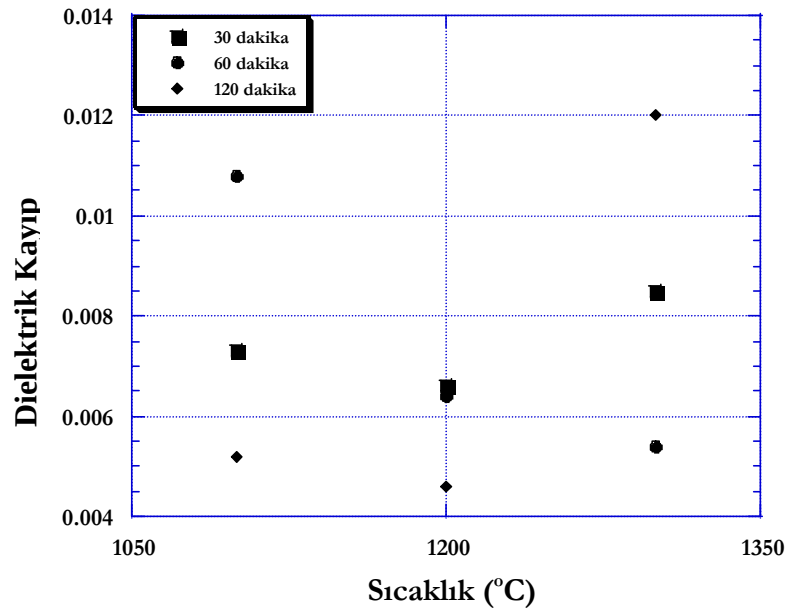
7 no'lu ve 8 no'lu tüm çözeltiler için polarizasyon öncesi ve sonrası kapasitans ve dielektrik ölçümleri yapılmıştır. Polarizasyon öncesi ve sonrası ölçülen kapasitans değerleri kullanılarak dielektrik sabit değerleri hesaplanmıştır. Özellikle 8-5 no'lu çözelti için farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin nasıl değiştiğini belirlenmiştir. Şekil 3.33-36'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak dielektrik sabitinde artış gözlenmiştir. Bir saatten daha uzun süreyle sinterlemenin dielektrik sabitinde dikkate değer bir artış sağlamadığı gözlenmiştir.



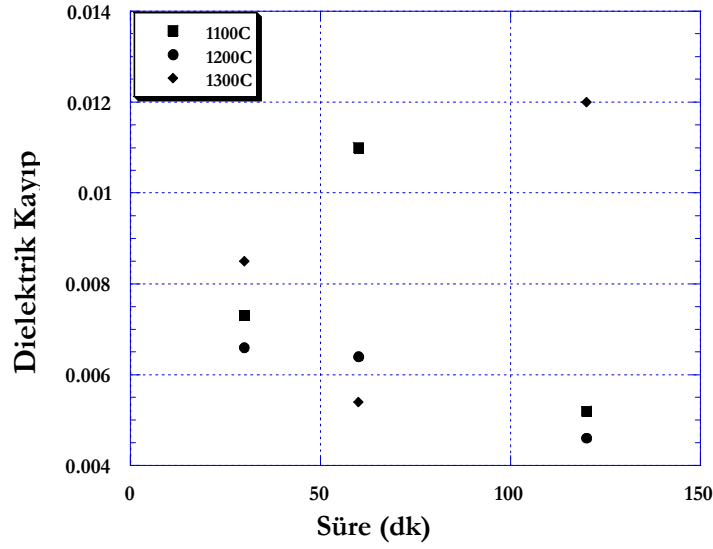
Şekil 3.33. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak dielektrik sabit değerindeki değişim



Şekil 3.34. Sinterleme süresine bağlı olarak dielektrik sabit değerindeki değişim



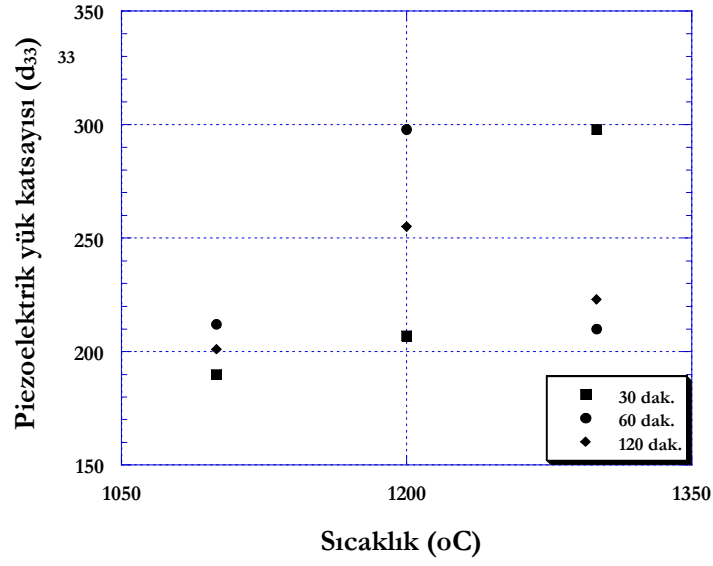
Şekil 3.35. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak dielektrik kayıp değerindeki değişim



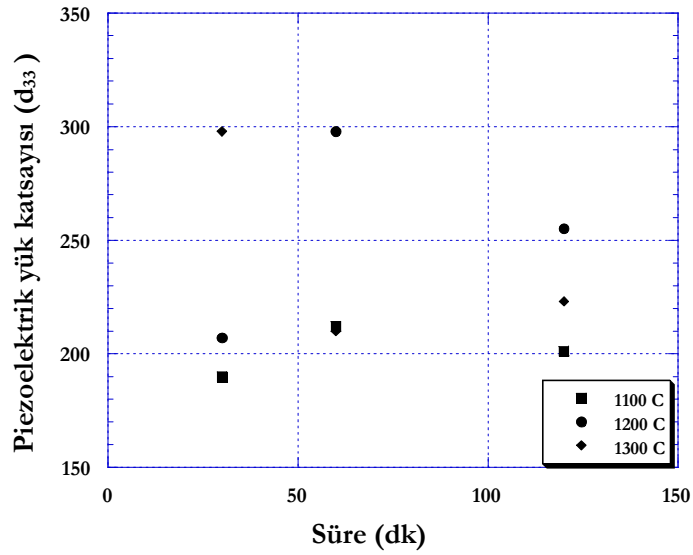
Şekil 3.36. Sinterleme süresine bağlı olarak dielektrik kayıp değerindeki değişim

3.8. d_{33} Ölçüm Sonuçları

7 no'lu ve 8 no'lu tüm çözeltiler için polarizasyon sonrası piezoelektrik yük katsayısı tüm numuneler için ölçülmüştür. 8-5 no'lu çözelti için farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin nasıl değiştiğini belirlenmiştir. Şekil 3.36-37' de görüldüğü gibi Piezoelektrik Yük Katsayısının optimum değere ulaştığı sinterleme sıcaklığı 1200 °C olarak belirlenmiştir. 60 dakikadan daha uzun sinterleme süresinin piezoelektrik yük katsayısına fazla etki etmediği görülmüştür.



Şekil.3.37. Sinterleme süresine bağlı olarak piezoelektrik yük katsayısı değerindeki değişim



Şekil.3.38. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak piezoelektrik yük katsayısı değerindeki değişimi

4. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, bugüne kadar genellikle teknik seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan jel döküm yönteminin, içerisinde boşluklar içeren, ince kesitli ve karmaşık şekilli piezoelektrik seramik dönüştürücülerin şekillendirilmesinde kullanılabilmesi için gerekli üretim ve jelleşme koşulları incelenmiştir.

Bu amaçla, öncelikle iyi bir asıltı hazırlayabilmek için PZT tozların elektrolit içerisinde en iyi dağıldığı pH değeri Zeta Potansiyeli Ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu ölçüm sonucunda $\text{pH} \geq 8.5$ bazik ortamda tozların iyi bir dağılım göstermesi beklenmelidir. İyi bir döküm yapabilmek amacı ile viskozite ölçümü yapılmış ve toplam asıltı ağırlığının %1'i kadar dağıtıcı yeterli bulunmuştur. (~248 cp) Asıltıların jelleşme davranışının sıcaklık ile ölçülebildiği görülmüştür. Jelleşme kinetiğine bakıldığında sabit PEG ve artan MAM konsantrasyonu ile birlikte jelleşme süresinin uzadığı görülmüştür. 3:1 oranında MAM:PEG ve değişen miktarlarda APS ve TEMED içeren asıltılar ile jelleşme kinetiği incelenmiş fakat jelleşme süresi üzerinde kayda değer bir etkisi görülememiştir.

TGA yöntemi ile, 100°C'lerde jelin içerdiği suyun yapıyı terk ettiği, jel kimyasallarında ise bu sürenin 250°C'lerde başlayıp 450°C'lerde tamamlandığı gözlenmiştir. 800°C'lerde numunede %11.73 oranında ağırlık kaybı gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak numunelerde artan sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Yaklaşık %90 teorik yoğunluk değerine ulaşıldığı ölçülmüştür. 8 no'lu ve 7 no'lu asıltılar için sinterleme öncesi ve sonrası çekilme oranları hesaplanmıştır. 8 no'lu asıltı için sinterleme öncesi çekilme oranı %10-15, 7 no'lu asıltı için %11-13 arasında olduğu görülmüştür. Sinterleme sonrası her iki asıltı için çekilme oranının %27-30 oranında değiştiği tespit edilmiştir. Çekilme oranının bu denli yüksek olması istenilen yükseklikte katı oranına ulaşamamasından kaynaklanmaktadır.

Sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak dielektrik sabitinde artış gözlenmiştir. Bir saatten daha uzun süreyle sinterlemenin dielektrik sabitinde dikkate değer bir artış sağlamadığı saptanmıştır. Dielektrik kayıplar ve piezoelektrik

özellikler açısından en elverişli sinterleme sıcaklığının 1200°C olarak belirlenmiştir. Sinterleme süresi 60 dakikanın üzerine çıktığında piezoelektrik yük katsayısında pek bir değişiklik görülememiştir. Elektriksel ölçüm sonuçlarında jel döküm yöntemiyle üretilen piezoelektrik seramiklerin geleneksel yöntemlerle üretilen seramiklerle kıyaslanabilir özelliklere sahip olduğu saptanmıştır.

PZT numunelerin mikroyapıları incelendiğinde bazı numunelerde yüzey hataları görülmüştür. Asıltıdan döküm alma işlemini takiben vakum altında yapılan hava alma işleminin tam anlamı ile gerçekleştirilememesi nedeni ile bazı yüzeylerde yaklaşık $\sim 200 \mu\text{m}$ çapında hava kabarcıkları görülmüştür. Ayrıca bağlayıcı uzaklaştırma sırasında meydana geldiği düşünülen $\sim 20 \mu\text{m}$ çapında ve daha küçük boyutlarda boşluklar tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda sinterlemenin de tam anlamı ile bitmediği düşünülürse daha gözenekli bir yapı fakat yüksek sıcaklıkta daha yoğun bir yapı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının tane boyutuna çok fazla etki etmediği de gözlenmiştir.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmada asıltı hazırlama, hava alma, kurutma işlemlerinin daha kontrollü olarak gerçekleştirilmesi, APS ve TEMED miktarlarının jelleşme süresine etkisi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alkoy,S., “ Piezoelectric Hollow Sphere Transducers :THE ‘BBs’ sf.8, 1999
- Bozyap,Ö., Özkan.T.O., A, Işık., K,Atok., Taşar.S.M., Tuncel. S., E .Tarık, E Cemal Ekim-1985 Sonar Altı Aylık gelişme Raporu
- Buchanan.R.C., Ceramic Materials for Electronics. Processing,properties and Applications , 1988
- Erkalfa.H, Mısırlı.Z., Baykara.T., Tekin.A., “Yüksek Alüminalı Süspansiyonların Polimerik Katkılarla Dengelenerek Hazırlama” Mart 1992 Süreçleri. Malzeme Araştırma Bölümü
- Geçkinli A.E., 1991, İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Ghosal. S., Emami-Naeini A., Harn.Y. P., Draskovich.B., and Pollinger.J. P., “A Physical Model for Drying of Gelcast Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc, Vol.82, No.3, sf 513-533 (1999).
- Gilissen.R., Erauw1.J.P., Smolders.A., Vanswijghoven.E.&Luyten.J., “Gelcasting, a near net shape technique”, Materials and Design, vol.21, sf 251-257, (2000)
- Huha.M.A. & Lewis.J.A., “Polymer Effects on the Chemorheological and Drying Behavior of Alumina#150Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No.8, sf 1957-1963 (2000)
- İleri Teknoloji Alümina Seramikleri Üretim Süreçleri Tübitak-MAM 1991 Malzeme Bölümü
- Janney. M.A., Nunn S.D., Walls C.A., Omatete.O.O., Ogle.R.B., Kirby.G.H. & McMillan.A.D., “Gelcasting”, The Handbook of Ceramic Engineering, Marcel Dekker, 1998.

Janney. M.A., Omatete.O.O., Walls C.A., Nunn.S.D., Ogle.R.J., and Westmoreland. G., “Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.81, No.3, sf 581-672 (1998)

Janney.M.A. and Omatete.O.O., “Method for Molding Ceramic Powders Using a Water –Based Gelcasting”, United States Patent number: 5,028,362, July2,1991

Jones.D.F., Prasad.S.E. and Wallace.J.B., “Piezoelectric Materials and Their Applications”, Sensor Thecnology Limited,1996

Kiggans.J.O. Jr., Tiegs.T.N., Montgomery.F.C., Maxey.L.C. and Lin.H.T., “Starting Materials and Processes- Gelcast forming of PZT Materials”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.20, Issue 3, sf.209-216, 1999

Moseley.H.T., Crocker A.J., 1996 Sensor materials

Moulson.A.J., Herbert J.M., 1990 Electroceramics Materials Properties .Aplications Newnham, R.E. & Ruschau.G.R., “Smart Electroceramics”, J. American Ceramic Society, vol. 74, no 3, sf. 463-80, 1991.

Omatete. O.O, Janney.M.A. & Strehlow.R.A., “Gelcasting – A new ceramic forming process”, Ceramic Bulletin, vol. 70, no 10, 1641-9, 1991.

Omatete.O.O, Colic.M., “Advanced Materials Partnership: “Gelcast Slurry Enhancement” Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol.20, Issue 3, sf.233-240, 1999

Omatete.O.O, Colic.M., “Advanced Materials Partnership: Gelcast Silicon Nitride Turbomachinery Technology to Commercialization-Improved Gelcasting Systems” Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol.20, Issue 3, sf.241-250, 1999

Özkan.T.O., Kınıkoğlu.S., Taşar.S.M., 1984 MAM-MKTAE Piezoelektrik seramiklerin imalat teknolojisinin geliştirilmesi.

Reed S.J., 1995, Principles of Ceramic Processing, Second Addition

Schoenung.J.M., “Cost modelling and analysis for advanced structural silicon nitride Turbomachinery Ceramics” Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol.20, Issue 3, sf.209-216, 1999

Sheppard.L.M., “Gelcasting Enters the Fast Lane”, Ceramic Industry, vol.150, issue 4, sf. 26-34, April 2000.

Smith.W.A., “New opportunities in ultrasonic transducers emerging from innovations in piezoelectric materials” SPIE Proc. New Developments in Ultrasonic Transducers and Transducer Systems, vol 1733, sf. 3-26, 1992.

Tarar.S., Günay.V., MA Böl. Ocak 1994 “ Metal-Alkoksit kullanarak Sol-Gel Yöntemi ile Al_2O_3 Üretimi”

Tressler.J.F., Alkoy.S., & Newnham.R.E., “Piezoelectric Sensors and Sensor Materials”, J. Electroceramics, vol. 2, no 4, sf. 257-72, 1998.

Young.A.C., Omatete.O.O., Janney.M.A., and Menchhofer.P.A., “Gelcasting of Alumina”, J. Am. Ceram. Soc. 74(3) 612-18 (1991).

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1991 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Kimya Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı ve 1996 yılında tamamladı. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1997 yılından beri Tübitak- Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitü’sü ,Elektron Mikroskop Laboratuvarında araştırmacı olarak çalışmaktadır.