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

KURŞUN İÇERMEYEN TUNGSTEN BRONZ YAPILI FERROELEKTRİK SERAMİK FİBERLERDE DOKU OLUŞUMU VE 1–3 KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

SİNAN DURSUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

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

KURŞUN İÇERMEYEN TUNGSTEN BRONZ YAPILI FERROELEKTRİK SERAMİK FİBERLERDE DOKU OLUŞUMU VE 1–3 KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

SİNAN DURSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2011

YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

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

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE : Doç. Dr. Cengiz KAYA

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KURŞUN İÇERMEYEN TUNGSTEN BRONZ YAPILI FERROELEKTRİK SERAMİK FİBERLERDE DOKU OLUŞUMU VE 1–3 KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: SİNAN DURSUN

Bu tez çalışmasında sualtı sonar sistemlerinden, medikal görüntüleme sistemlerine kadar yaygın alanda ticari olarak kullanılan kurşunlu 1–3 piezokompozitlerin yerini alabilecek özellikte alternatif kurşunsuz 1–3 piezokompozit üretimi amaçlanmıştır. Fakat kurşunsuz piezoelektrik seramik alternatiflerin hiç biri doğrudan PZT'ye eşdeğer özellikler sergileyememektedir. Kurşunsuz piezoelektriklere yapılan katkılandırma çalışmaları da bu anlamda yetersiz kalmaktadır. Kurşunsuz piezoelektriklerin özelliklerini iyileştirmek için başvurulabilecek en temel çözüm bu malzemelerin tanelerinin tercihli olarak belirli doğrultularda yönlendirilmesi yoluyla kristalografik bir dokuya (texture) sahip olarak üretilmesidir. Bunun için özgün ve yeni bir yöntem olan alginate jelleşmesi ile literatürde yaygın kullanımı olan şablonlu tane büyütme ilk kez birlikte kullanılarak kurşunsuz piezoelektrik fiberler dokulu bir şekilde üretilmiştir. Bu amaçla potasyum stronsiyum niyobat (KSN) esaslı kurşunsuz piezoelektrik seramik prototip olarak seçilmiştir. İlk aşamada KSN'nin toz ve şablon parçacıkları sentezlenerek ayrıntılı mikroyapı analizleri yapılmıştır. Daha sonra farklı enjektör iğne çaplarından üretilen yaş fiberlere farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanarak şablonlu tane büyütmesi yöntemi uygulanmıştır. SEM ile mikroyapı analizi yapılan fiberlerden 1–3 kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin içerisindeki fiberlerin doku analizleri Lotgering Factor ve Rocking Curve metotlarıyla yapılarak en yüksek doku oranı % 97 olarak belirlenmiştir. Son olarak dokulu ve rastgele yönlenmiş KSN fiberlerden hazırlanan 1–3 piezokompozitlerin elektriksel ve elektromekaniksel ölçümleri alınmış ve kıyaslanmıştır. Dokuya sahip fiberlerden elde edilen en yüksek kalıcı polarizasyon 12 $\mu C/cm^2$, piezoelektrik yük sabiti (d_{33}) 75 pC/N ve % gerinimin 0.04'e kadar çıktığı belirlenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: DEVELOPMENT OF TEXTURE IN THE LEAD-FREE FERROELECTRIC CERAMIC FIBERS WITH TUNGSTEN BRONZE STRUCTURE AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF 1–3 COMPOSITES

AUTHOR NAME: SİNAN DURSUN

Commercially available lead-containing 1-3 piezocomposites have a wide field of application from underwater sonar systems to medical imaging systems. The objective of this thesis is to fabricate alternative lead-free 1-3 piezocomposites that can replace the commercially available lead-containing ones. However, non of the lead-free alternative piezoelectric ceramics can directly match the properties of PZT. The doping of these compositions have also failed to provide a viable performance. Thus, the main solution to improve the properties and performance of the lead-free piezoelectric seems to be to produce them with a crystallographic texture though preferred grain orientation. A novel and new method called alginate gelation was used for the first time in combination with the well-established templated grain growth method to obtain textured lead-free piezoelectric fibers. Potassium strontium niobate (KSN) based lead free piezoelectric ceramic was chosen as the prototype material for this purpose. In the first stage, KSN powder particles and templates were synthesized and their microstructure was analyzed in details. Then, green fibers were drawn in different diameters using various injector needles and templated grain growth was realized through heat treatments at various temperatures and durations. Microstructural analysis of the fibers was done using SEM, after which 1-3 composites were prepared from the fibers. The texture of the fibers in the composites were analyzed through determination of Lotgering Factor and also through Rocking Curve analysis, and a maximum texture of 97% was obtained. Finally, electrical and electromechanical properties of 1-3 piezocomposites prepared from textured and random KSN fibers were investigated and compared. Piezoelectric charge coefficient of 75 pC/N, remnant polarization of 12μC/cm^2 and electric field induced strain of up to 0.04 were obtained from piezocomposites with textured fibers.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, maddi-manevi yardımlarını benden esirgemeyip akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım ve değerli büyüğüm Doç. Dr. Sedat ALKOY'a ve Gebze Teknoloji Enstitüsünde daha önce 2 yıl beraber çalıştığım değerli hocam Doç. Dr. Cihangir DURAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuar, ofis ve okuldaki sevgili arkadaşlarım ile bir çok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla Sayın Adem ŞEN ve Sayın Ahmet NAZIM'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatımda her zaman her konuda desteklerini, dualarını ve sevgilerini benden eksik etmeyen değerli annem Zennure Dursun ve değerli babam Aşur Dursun'a, canım ablam Çiğdem Dursun ve sevimli canım kardeşim Şeyma Dursun'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum, sizi çok seviyorum.

En özel ve kalpten teşekkürlerimi ise, bu tezin yapımından yazımına kadar her zaman yanımda olan, hayatımı paylaştığım Burcu Gençer'e sunuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiix
TABLOLAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Genel Bakış	4
2.2. Dielektrik Özellik	5
2.3. Piezoelektrik Özellik	7
2.4. Ferroelektrik Özellik	12
2.5. Elektroseramik Kompozitler (Piezokompozitler)	15
2.6. Alginate Jelleşmesi Yöntemiyle Fiber Üretimi	19
2.7. Elektroseramiklerde Şablon Parçacıklar Kullanarak Doku Oluşturulması	23
2.8. Şablonlu Tane Büyüme Gereksinimleri	26
2.9. Tungsten Bronz (TB) Kristal Ailesi	28
2.10. Tungsten Bronz Kristal Yapısında Doku Oluşumu	33

2.11. Ergiyik Tuz Çözeltisi ile Şablon Parçacık Sentezi 34

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35

3.1 Toz ve Şablon Parçacıkların Sentezi 35

3.2 Alginate Jelleşmesi Yöntemiyle Taneleri Yönlenmiş Fiber Üretimi ve Doku Gelişimi 38

3.3. 1–3 Piezokompozitlerin Hazırlanması 44

3.4. Faz Oluşumu ve Doku Karakterizasyonu 45

3.5. Elektriksel Karakterizasyon 49

4. SONUÇLAR VE İRDELEME 50

4.1. Sentezlenen Toz ve Şablonların Yapısal Özellikleri 50
4.1.1. KSN Şablonların Faz Oluşumu 51
4.1.2. KSN Şablonların Boyut Analizi 54
4.1.3. KSN Şablonların Büyüme Kinetiği ve Morfolojisi 58
4.1.4. KSN Matris Tozunun Faz Analizi 61

4.2. Viskozite Ölçüm Sonuçları 62

4.3. Şablon İçermeyen Sinterlenmiş Fiberlerin Yapısal Özellikleri 65

4.4. Şablonlu Fiberlerde Doku Oluşumu 70

4.5. Şablon İçeriği ve Fiber Çapına Bağlı Olarak Doku Gelişimi 78

4.6. 1–3 Kompozitlerin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları 99

4.7. KSN 1–3 Bağlantılı Kompozitlerin Dielektrik Sabiti (K) ve Dielektrik Kayıp (Tanδ) Sonuçları 107

4.8. Elektromekaniksel Ölçümler 111

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 118

5.1 Genel Sonuçlar 118

5.2 Öneriler 119

KAYNAKLAR 120

ÖZGEÇMİŞ

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
f	Doku Kesri
γ_{SL}	Katı-Sıvı Ara Yüzey Enerjisi
º	Derece
θ	Theta
ε	Elektriksel Geçirgenlik
ε_0	Vakum Geçirgenliği
ºC	Derece Santigrat
°C/dk	Derece Santigrat/dakika
µm	Mikrometre
A	Alan
AB	Avrupa Birliği
BSKNN	$Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$
cm	Santimetre
d_{33}	Piezoelektrik Yük Katsayısı (pC/N)
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan
FWHM	Full Width at Half Maxima
gr	Gram
Hz	Hertz
K	Dielektrik Sabiti
kHz	Kilohertz
K_{max}	Maksimum Dielektrik Sabiti
KSN	$KSr_2Nb_5O_{15}$

lt	Litre
m	Metre
M-D	March-Dollase
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MSS	Molten Salt Synthesis
PBN60	$Pb_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$
PbO	Kurşun Oksit
PLS	Perovskite Layer Structure
P_p	Doyum Polarizasyonu (Saturation Polarization)
P_r	Kalıntı Polarizasyon (Remanent Polarization)
P_s	Kendiliğinden Polarizasyon (Spontaneous Polarization)
PZT	Kurşun Zirkonat Titanat
Q	Elektrositriktif Katsayı
r	Yönlenme Parametresi
R	Gaz Sabiti
RC	Rocking Curve
RoHs	Restriction of Hazardous Substances
rpm	Dönme Hızı
S	Gerinim
s	Bağdaşma Faktörü
SAED	Selective Area Electron Diffraction
SBN	$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$
SCNN	$Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$
SEM	Scanning Electron Microscopy

SN	$SrNb_2O_6$
T	Gerilme
TB	Tungsten Bronz
T_c	Curie Sıcaklığı
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGG	Templated Grain Growth
V_m	Molar Hacim
WEEE	The Waste Electrical and Electronic Equipment
WPMA	Workshop on Piezoelectric Materials and Applications
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Dipol Momenti Gösterimi 7

2.2. Temel Simetri Üzerinde Piezoelektrik Ve Alt Grubunun İlişkisi 9

2.3. Piezoelektrik Malzemelerde Düz ve Ters Piezoelektrik Etkiyi Özetleyen Çizim 10

2.4. Piezoelektrik Malzeme Üzerine Etkiyen Kuvvet Yönleri ve Polarizasyon Yönü 11

2.5. Sonar, Hızlandırıcılar (Accelerometers), Eyleyiciler (Actuators), ve Sensörler Gibi Piezoelektrik ve Elektrostriktif Uygulamalarda Kullanılan Çeşitli Ferroelektrik Seramikler 12

2.6. Ferroelektrik Histerisiz Döngüsü 14

2.7. İki Fazlı Kompozitlerin Oluşturabileceği 10 Farklı Bağlantı Şekli 17

2.8. Bağlantılarına Göre Çeşitli Kompozit Örnek Şekilleri 18

2.9. 1–3 Kompozite Ait Şematik Görünüm 19

2.10. Alginate Kopolimerin Yapısı 21

2.11. Alginate Jelleşme Prensibi a) İki Alginate Zincirinin Gösterimi b) GG Diziliminde Egg-Box Model Gösterimi 22

2.12. Doku Oluşturulmuş Piezoelektrik Seramiklerin Şablonlu Tane Büyümesi 25

2.13. Doku Mühendisliği Tekniklerine Ait Şematik Gösterimler 26

2.14. Tungsten Bronz Ailesinden KSN' nin (001) ve (100) Düzlemlerinden A, B ve C Konumlarının Şematik Gösterimi 29

2.15. $KNbO_3$-$SrNb_2O_6$ Sisteminin Faz Diyagramı 32

3.1. Ergiyik Tuz Sentezi Yöntemi İle $KSr_2Nb_5O_{15}$ Tek Kristal Şablon Parçacıkların Üretimine Ait Akış Diyagramı. 36

3.2. MSS Yöntemiyle KSN Şablon Parçacıkların Üretimine Ait Isıtma-Soğutma Rejimi 37

3.3. KSN Fiber Üretim Sürecine Ait Akış Şeması 40

3.4. Fiber Çekme Makinesi, Fiber Çekme Başlığı ve Fiber Toplama Makarası 42

3.5. 2000 μm Çaplı Enjektör İğnesinden Çekilmiş Sinterlenmemiş Fiberlerin (Green Fibers) Görüntüsüne Ait Resim 43

3.6. a) θ - 2θ Taraması (Normal XRD) ve b) ω Taraması (Rocking Curve) 48

4.1. 1050°C'de 5 Saat Kalsine Edilen SN Tozuna Ait X-Işını Kırınım Deseni 51

4.2. Sentezlenen Şablonlara Ait X-Işını Kırınım Deseni 52

4.3. MSS İle Sentezlenen KSN Şablonların a) A2 ve b) A10 Sem görüntüsü. 55

4.4. Üretilen Şablon Parçacıkların Boylarının Çaplarına Oranı 56

4.5. KSN Şablon Parçacıkların (410) Piklerinin Gauss Eğrisine Fit Edilmesiyle Şablonların Üretilmesinde Kullanılan Tuz Oranın Değişimine Göre Hesaplanan FWHM Değerleri. 58

4.6. a) KCl-$SrNb_2O_6$ Sistemi İçin Bir KSN Tek Kristalinin Aşamalı Yüzey Büyüme Mekanizmasının Temsili Gösterimi, b) A2 KSN Şablonundan Alınan Kesit Görüntüsü, c) KSN ye ait, A2 Şablonu Ve Matris Tozlarının Sem Görüntüsü 60

4.7. 1250°C'de 5 Saat Kalsine Edilmiş Ksn Tozuna Ait X-Işını Kırınım Deseni 61

4.8. Farklı Kesme Hızlarında Asıltının Viskozite Davranışı 62

4.9. Na-Alginate Esaslı Asıltı İçinde, Molce Artan $CaCl_2$'ye Göre Asıltının Jelleşme Davranışı 63

4.10. 0.8, 1.6 ve 2 mm'lik Enjektör İğnelerinden Çekilen KSN Fiberlerinin Isıl İşlem Öncesi Görünümleri 65

4.11. 1400ºC'de 2 saat sinterlenen 8R, 16R ve 20R Kompozitleri Ve Üretilen Şablonsuz Fiberlerin Öğütülmesiyle Pelet Şekline Getirilen ℜ Numunesine Ait X-Işını Kırınım Desenleri 66

4.12. 1400^{o}C ve 1450^{o}C'de 2 Saat Süreyle Sinterlenen 16R ve 20R Şablonsuz Fiberlerin Kesitlerine Ait Sem Görüntüleri 67

4.13. 1400^{o}C ve 1450^{o}C'de 2 Saat Süreyle Sinterlenen 16R ve 20R Şablonsuz Fiberlerin Kesit (a) ve Yüzeylerine (b) Ait Sem Görüntüleri 68

4.14. 1450^{o}C'de 6 saat ve 1400^{o}C'de 2 Saat Süreyle Sinterlenen (a-b) 20T10, (c-d) 16R Fiberlerine Ait Sem Görüntüleri Ve Bu Fiberlerden Yapılan Kompozitlerin Kesitlerinden Alınan (e-f) X-Işını Kırınım Desenleri 71

4.15. 1450^{o}C'de 6 Saat Süreyle Sinterlenen 16T25 ve 16T100 Fiberlerine Ait SEM Görüntüleri ve Bu Fiberlerle Yapılan 1–3 Kompozitlere Ait X-Işını Kırınım Desenleri 73

4.16. 1000^{o}C'de Yüksek Büyütmede (a-b) İki Farklı Bölgeden Alınan BNKT Seramiğine Ait Malzeme Taşınım Mekanizmasını Açıklayıcı Sem Görüntüsü 75

4.17. 20T10 Fiberlerinde Sinterleme Öncesi a-b) ve Farklı Sıcaklıklarda 6 Saat Süreyle Sinterlenen Fiberlere Ait Doku Oluşumunu ve Yoğunlaşmayı Gösteren Yüzey ve Kesitlerden Alınan Sem Görüntüleri, c-d) 1300 ºC, e-f) 1350 ºC, g-h) 1400 ºC, i-j) 1450 ºC 77

4.18. 1400ºC'de 2 Saat ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 8T5 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyinden Çekilmiş Sem Fotoğrafları (a-d) ve 8T5 Kompozitlerinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 80

4.19. 1400ºC'de 2 Saat (a-b) ve 6 Saat (c-d) Süreyle Sinterlenen 8T10 Kompozitinin Kesit ve Yüzeyinden Alınmış Sem Görüntüleri ve X-Işını Kırınım Desenleri 82

4.20. 1400ºC'de 6 Saat Süreyle Sinterlenen 8T5 ve 8T25 Fiberlerinin Kesitlerinden Çekilen SEM Görüntüleri 83

4.21. 1400ºC'de 2 Saat ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 8T25 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyinden Çekilen Sem Görüntüleri (a-d) ve Bu Fiberlerden Üretilen Kompozitlerin Kesitlerinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 85

4.22. 1450ºC'de 2 ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 16T10 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyine Ait Sem Görüntüleri (a-d) ve 16T10 Kompozitinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 87

4.23. 1450ºC'de 2 ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 16T25 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyine Ait SEM Görüntüleri (a-d) ve 16T25 Kompozitinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 89

4.24. 1450ºC'de 2 ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 20T10 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyine Ait SEM Görüntüleri (a-d) ve 20T10 Kompozitinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 92

4.25. 1450ºC'de 2 ve 6 Saat Süreyle Sinterlenen 20T25 Fiberlerinin Kesit ve Yüzeyine Ait SEM Görüntüleri (a-d) ve 20T25 Kompozitinden Alınan X-Işını Kırınım Desenleri (e-f) 94

4.26. Şablonlu Tane Büyümesi Yönteminde Kullanılan Şerit Döküm Bıçağı (Bıçak Yüksekliği 200 µm Olarak Ayarlanmıştır) (Doctor Blade) ve Farklı Boyut ve Çaplara Sahip Enjektör İğnelerinin Görüntüleri 95

4.27. Farklı İğne Çaplarında Üretilen Fiberlerin Doku Kesrinin İçerdiği Şablon Miktarına Göre Değişimi 96

4.28. Dokulu 16T10-6h Kompozitin Rocking Curve X-Işını Kırınım Verisinin March-Dollase Eşitliğine Fit Edilmiş Eğrisi 97

4.29. 16T10 ve 8T10 Kompozitlerinin Rocking Curve Verilerinden (002) Pikinde Gauss Dağılımına Fit Edilerek Bulunan FWHM Değerleri 98

4.30. Farklı Hacim Kesirlerine Sahip 20R Kompozitlerinin Normalize Edilmiş Histerisiz Döngülerine Ait Grafik 100

4.31. Sırasıyla 1450ºC'de 6 Saat ve 1400ºC'de 2 Saat Süreyle Sinterlenen 20T10, 20R Kompozit ve Fiberlerine Ait P-E Histerisiz Döngüsü ve SEM Görüntüleri 101

4.32. 1.6 mm'lik Enjektör İğnesi Kullanılarak Çekilen Fiberlerin 1450ºC'de 2–6 Saat ve 1400ºC'de 2 Saat Süreyle Sinterlenerek Hazırlanan Kompozitlerin Sinterleme Süresinin Polarizasyona Etkisini Gösteren Grafik 102

4.33. Farklı Enjektör İğnesinden Çekilen Fiberlerin 1400ºC (8T) ve 1450ºC (20T, 16T) Sıcaklıklarında 2 Saat Süreyle Sinterlenmesiyle Üretilen Fiberlerden Oluşturulan Kompozitlerin P-E Histerisiz Döngüleri 103

4.34. Ağırlıkça % 10 ve % 25 Şablon Parçacık İçeren 20T Fiberlerinden Üretilen Kompozitlerden ve 20R Kompozitinden Alınan P-E Histerisiz Döngüsü 104

4.35. 1400ºC'de Sinterlenen 8R, 16R, 20R ve 8T Kompozitleri ve 1450ºC'de Sinterlenen 16T ve 20T Fiberlerinin Normalize Edilen Kalıcı Polarizasyon Değerlerinin (P_{Nr}) Doku Oranının Bir Fonksiyonu Olarak Değişmesi 105

4.36. 2mm, 1.6mm ve 0.8mm'lik Enjektör İğne Uçlarından Çekilen, Farklı Oranlarda Şablon İçeren Fiberlerden Üretilen Kompozitlerin, Doku Oranlarına Göre Değişen 100 kHz Frekansta Hesaplanan Normalize Edilmiş Dielektrik Sabiti Değerleri 108

4.37. 20T ve 20R Kompozitlerine Ait Bipolar % Gerinim-Elektrik Alan (S-E) Grafikleri 112

4.38. Farklı Enjektör İğne Uçlarına Göre Çekilen Ağırlıkça %25 Şablon İçeren Fiberlerden Üretilen 16T25, 20T25, 8T25 Kompozitlerinin S-E Grafiği 113

4.39. 1.6 mm'lik Enjektör İğnesinden Çekilen Ağırlıkça % 10–25 Şablon İçeren Fiberlerden Üretilen 16T10 ve 16T25 Kompozitleri ve Şablonsuz Fiberlerden Üretilen 16R Kompozitlerinin S-E Grafiği 114

4.40. 2mm, 1.6mm ve 0.8mm'lik Enjektör İğne Uçlarından Çekilen, Farklı Oranlarda Şablon İçeren Fiberlerden Üretilen Kompozitlerin, Doku Oranlarına Göre Değişen d_{33} Değerleri 115

4.41. 2 ve 1.6 mm'lik Enjektör İğnelerinden Çekilen, Şablonlu (20T10, 16T10) ve Şablonsuz (20R, 16R) Fiberden Üretilen Kompozitlerin Unipolar % Gerinim-Elektrik Alan Grafikleri 116

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo **Sayfa**

2.1. Tungsten Bronz ailesi 30

2.2. Tungsten Bronz yapısına sahip tek kristallerin bazı özellikleri verilmişir 31

3.1. Tozların ve şablonların üretiminde kullanılan hammaddeler ve ticari özellikleri 35

3.2. Hazırlanan asıltıda kullanılan hammaddeler, kullanım amaçları ve ticari özellikleri 39

3.3. Hazırlanan 1–3 kompozitlerin isimlendirilmeleri ve içerdiği fiberlerin üretilme koşulları 45

4.1. 1–3 Kompozitlerden alınan X-ışını kırınım desenindeki piklerden hesaplanan, f ve r parametreleri ve FWHM değerleri 98

4.2. P-E histerisiz ölçümü yapılan kompozitlerin, kompozit ve normalize edilmiş durumdaki P_p (doyum polarizasyonu) ve P_r (kalıcı polarizasyon) değerleri 106

4.3. Tüm kompozitlerin kutuplama öncesi ve sonrası hesaplanan dielektrik sabitleri (K) ve % kayıpları (tanδ) 110

4.4. Tüm kompozitlerin Bipolar % gerinim-elektrik alan, unipolar % gerinim-elektrik alan, d_{33} katsayıları ve unipolar % gerinim-elektrik alan grafiğinin eğiminden hesaplanan yüksek alan d_{33}* değerleri 117

1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

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, 1991]. Piezoelektrikler de bu genel tanım içerisinde gerilme, basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği karşılıklı olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen malzemelerdir. Sualtı sonar, tıbbi ultrason ve tahribatsız muayene gibi dönüştürücü cihaz uygulamalarında genellikle tercih edilen elektroaktif malzemeler piezoelektrik seramiklerdir.

Piezoelektrik seramiklerin kullanıldığı dönüştürücü uygulamalarının neredeyse tümünde aktif piezoelektrik bileşen olarak yüksek piezo/dielektrik özelliklerinden dolayı kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı ve $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ morfotropik faz sınırı bileşimindeki seramikler kullanılmaktadır. Fakat PZT esaslı bileşimlerin en önemli ve en temel problemi PZT bileşiminin ağırlıkça % 60'ının kurşundan oluşmasıdır. Bilindiği gibi kurşun sağlığa ciddi zararları bulunan ve özellikle çocuklarda etkili olan en önemli nörotoksindir. Son yıllarda gelişmiş ülkelerde çıkarılan çevre kanunları ve yönetmelikleriyle kurşun içeren tüm ürünler her türlü uygulamada kullanımdan kaldırılmakta ve yasaklanmaktadır [RoHS, 2003 WEEE, 2003]. Dolayısıyla kurşunsuz piezoelektrik seramikler PZT'ye alternatif malzemeler olarak son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır.

Fakat kurşunsuz piezoelektrik seramik alternatiflerin hiç biri doğrudan PZT'ye eşdeğer özellikler sergileyememekte ve katkılandırma (doping) vb. yöntemler yetersiz kalmaktadır [Saito, 2004; Shrout, 2007]. Kurşunsuz piezoelektriklerin özelliklerini iyileştirmek için başvurulabilecek en temel çözüm; bu malzemelerin tanelerinin tercihli olarak belirli doğrultularda yönlendirilmesi (preffered grain orientation) yoluyla kristalografik bir dokuya (texture) sahip olarak üretilmesidir. Bu şekilde seramiğin bünyesinde anizotropi (özelliklerin yöne bağlı

olarak değişmesi) yaratılmakta ve belirli doğrultularda tek kristale yakın özellikler elde edilmektedir. Nitekim bugüne kadar PZT ile kıyaslanabilir özellikler sergileyen tek kurşunsuz piezoelektrik seramik, dokulu olarak üretilmiş ve katkılandırılmış potasyum sodyum niyobat [$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–KNN] esaslı seramiklerdir [Saito, 2004]. Dolayısıyla kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin dokulu olarak üretilmesi teknolojik bir zorunluluktur. Kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin her tür uygulamada taneleri yönlendirilmiş ve doku (texture) kazandırılmış olarak üretilmesine yönelik araştırma ve çalışmalar son yıllarda artmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada da, sualtı sonar sistemlerinden medikal görüntüleme sistemlerine kadar yaygın alanda ticari olarak kullanılan kurşunlu 1–3 piezokompozitlere alternatif oluşturabilecek özellikte, yapısında kristalografik olarak doku kazandırılmış kurşunsuz piezoelektrik seramik fiberler içeren 1–3 piezokompozitlerin ilk kez üretilmesi amaçlanmıştır. Bunun için tungsten bronz ailesinden, tek bir polarizasyon eksenine sahip (uniaxial), iğnesel bir anizometrik morfolojide büyüme eğiliminde olan, potasyum stronsiyum niyobat (KSN) bileşiği seçilmiştir. Bu çalışmada sırasıyla;

- Şablonlu tane yönlendirme ve alginate jelleşmesi yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla KSN'nin şablon taneleri yönlenmiş olarak fiber formunda yaş olarak üretilmesi,

- Yaş fiberlerin ısıl işlemler sırasında gerçekleşen şablonlu tane büyümesi yoluyla yüksek oranda kristalografik dokuya sahip olarak sinterlenmesi ve yoğunlaştırılması,

- Dokulu fiberlerden 1–3 bağlantısına sahip polimer matrisli piezokompozitlerin hazırlanması ve

- Piezokompozitlerin elektriksel ve elektromekaniksel özelliklerinin saptanması amaçlanmıştır.

Bu yeni doku oluşturma yönteminde çalışma üç ana üretim süreci (proses) üzerine kurulmuştur;

- Katı hal kalsinasyon yöntemiyle tek fazlı KSN tozunun ve ergiyik tuz sentez yöntemiyle KSN şablon parçacıkların üretimini gerçekleştirmek;

- Bölümümüz laboratuarında Doç. Dr. Sedat Alkoy tarafından geliştirilmiş özgün bir yöntem olan ve doğal bir blok kopolimer olan alginate'in çok valanslı iyonların varlığında iyon değişimi yoluyla ani jelleşmesini temel alan alginate jelleşmesi yöntemini kullanarak sulu KSN seramik asıltılarından fiberlerin çekilmesi ve;

- Isıl işlemler sırasında şablonlu tane büyümesi ile yüksek kristalografik dokuya sahip fiberlerin elde edilmesidir.

Çalışmada incelenen temel parametreler;

- Şablon içeren ve içermeyen KSN fiberlerden 1–3 kompozitler hazırlanması ve özelliklerinin kıyaslanması yoluyla doku gelişiminin elektriksel özelliklere etkisi

- Alginate esaslı asıltının kalsiyum tuz çözeltisi içeriğine bağlı olarak jelleşme davranışı

- Farklı nozül çaplarının doku oluşumuna etkisi

- Şablon miktarının doku oluşumuna etkisi

- Sinterleme sıcaklığı ve zamanının mikroyapıya etkisi

- Kompozitlerde kullanılan fiberlerin hacim kesridir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Genel Bakış

Seramik malzemeler kimyasal olarak birbirine birinci derece iyonik ve/veya kovalent bağlı, metalik veya metal olmayan elementlerden oluşan inorganik malzemelerdir [Kingery et al., 1976].

Seramik malzemelerin kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir. Seramik malzemelerin özellikleri atomlar arası bağ yapısına göre değişir. Seramikler karakteristik özellikleri bakımından genellikle sert, kırılgan, aşınmaya karşı direnç gösteren, iletim elektronları olmadığından elektriksel ve termal olarak yalıtkan, kimyasal olarak kararlı ve oksidasyon direnci bulunan malzemelerdir. Bu genel özelliklerin yanı sıra, seramiklerde bazı istisna durumlar da mevcuttur, örneğin bazı seramikler elektriksel ve termal olarak oldukça iletken iken, bazıları çok düşük sıcaklıkta süperiletken özellik gösterebilir. Seramikler güçlü atom bağları nedeniyle kimyasal olarak kararlıdır ve yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Bu özellikler seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılar [Smith, 1996].

Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler, geleneksel seramikler (traditional ceramics) ve ileri seramikler (advanced ceramics) olmak üzere iki grupta toplanır. Geleneksel seramikler binlerce yıldan beri kullanılırken ileri seramikler son yüzyılda gelişim göstermiştir. Geleneksel seramikler üç temel bileşenden oluşur: kil, silika ve feldispat. Geleneksel seramiklere örnek olarak, yapı endüstrisinde kullanılan tuğla, fayans ve elektriksel endüstrisinde kullanılan elektro porselenleri gösterebiliriz. “Özel”, “teknik” veya “mühendislik” seramikler olarak da adlandırılan ileri seramikler saf veya safa çok yakın olan oksitli, karbürlü ve nitrürlü bileşiklerden oluşur. İleri seramikler, üstün mekanik, elektriksel, optik, magnetik özelliklerin yanında, yüksek korozyon/oksidasyon direnci gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı ileri seramikler elektronik seramik malzeme (electroceramic materials) olarak yüksek teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar [Carter and Norton, 2007].

Elektronik seramikler ileri seramiklerin bir alt grubudur ve 20. yüzyılın ortalarından itibaren yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin (Baryum titanat gibi) bulunmasıyla birlikte pek çok elektronik uygulamada kullanılmıştır. Elektroseramikler dünya genelinde diğer ileri seramiklerin kullanım oranına göre düşük yüzdeli olmasına rağmen yüksek katma değere sahip olduğundan dolayı elektronik malzemeler, seramikler içerisinde büyük bir pazar payına sahiptir. Elektronik seramik malzemelerin uygulamaları oldukça geniş olmakla beraber bu uygulamalardan bazıları; elektroseramiklerin dielektrik özelliklerinden kapasitörlerde, yarı-iletken özelliklerinden ısıtıcılarda, elektrotlarda, gaz detektörlerinde, varistörlerde, termistörlerde, iyonik iletkenlik özelliklerinden pillerde, optik özelliklerinden optik fiberlerde kullanılır. Bununla birlikte elektroseramiklerin içinde piezoelektrik seramik olarak adlandırılan bir grup seramik, genellikle sualtı görüntüleme, dinleme, haberleşme (sonar, hidrofon), otomatik ateşleme sistemleri, medikal görüntüleme (ultrason) uygulamalarında kullanılır.

Elektronik seramiklerin en dikkat çekici ve genellikle uygulamalarda kullanılan özellikleri; dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleridir.

2.2. Dielektrik Özellik

Seramikler artı (proton) ve eksi (elektron) yüklü iyonlar içerir. Bu iyonlar dielektrik malzeme içinde iletkenliğe izin vermeyen sınırlı bir harekete sahiptir ve bu hareket ancak ve ancak yeterli bir enerjiye sahip olduklarında gerçekleşir. Bir yalıtkan dışarıdan bir yükle yüklendiğinde bu yükü belirli bir bölgede tutarken, bir iletken yüklerin serbestçe malzeme içinde hareketine ve yeniden yerleşmesine izin verir. Yalıtkan ve iletken malzemeler arasındaki bu farklılık yüklerin malzeme içindeki hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Dielektrikler ise elektriği iletmeyen ancak elektrostatik alanlardan etkilenen malzemelerdir [Uchino, 2000]. Dielektrik terimi yerine bazen “iletken olmayan (nonconductor)” veya “yalıtkan (insulator)” terimleri kullanılabilir. Bunla birlikte bazı dielektrik malzemeler sadece yalıtkan özellikleriyle değil aynı zamanda yüksek dielektrik sabitleri (K) ile ön plana çıkarlar [Carter and Norton, 2007].

Dielektrik sabiti bir malzemenin elektrik alan içinde elektrik yüklerini depolayabilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Skaler formda bu ilişki Eşitlik (2.1)'deki gibi tanımlanır.

$$D = \varepsilon E \tag{2.1}$$

Burada, D: elektriksel yer değiştirme (C/m^2), ε: elektriksel geçirgenlik (F/m) ve E: elektrik alan (V/m) dır. Dielektrik sabiti veya bağıl geçirgenlik (K) Eşitlik (2.2)'deki gibi ifade edilir.

$$K = \varepsilon / \varepsilon_0 \tag{2.2}$$

Burada, ε_0: Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m). Dielektrik yer değiştirme (D), elektrot üzerinde depolanmış bütün yükler ile polarizasyon (P, C/m^2) , toplamına eşittir.

$$D = \varepsilon_0 E + P \tag{2.3}$$

(2.1) ve (2.3) nolu Eşitlikler kullanılarak:

$$P = (K-1)\varepsilon_0 E = \chi \varepsilon_0 E \tag{2.4}$$

burada, χ, dielektrik duygunluk (susceptibility) olarak tanımlanır ve yük/serbest yük oranının bir ölçüsüdür (örnek P/Q). Dielektrik duygunluk dielektrikler için kutuplanabilirliğin bir ölçüsüdür, bir başka deyişle malzemenin dielektrik duygunluk değeri ne kadar büyükse o kadar çok yük depolayabilme özelliğine sahip olur [Carter and Norton, 2007], [Newnham, 2005].

Düşük yoğunluklarından dolayı gazların dielektrik sabitleri çok düşüktür. Bir atmosfer basınç altında havanın dielektrik sabiti 1.0006 dır. Pek çok seramik ve polimer malzemelerin dielektrik sabiti 2 ile 10 arasındadır. Polyethylenin dielektrik sabiti 2.3 iken silika camın 3.8 dir. Bu malzemelerin dielektrik sabitlerinin düşük

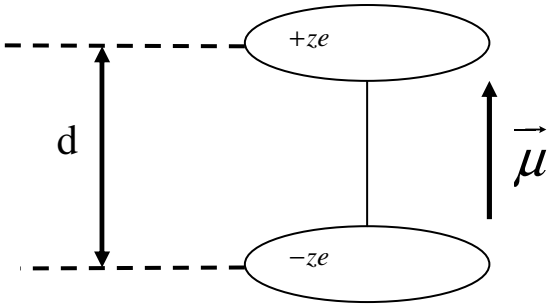
olmasının nedeni düşük yoğunluğa ve kovalent bağ yapısına sahip olmalarındandır. NaCl ve Al_2O_3 gibi iyonik malzemelerde K değerleri 6 ile 10 arasında değişir. Baryum titanat ($BaTiO_3$) (K~1000) gibi ferroelektrik faz dönüşümlerine ve dipollerin yönelimini kapsayan özel polarizasyon mekanizmalarına sahip malzemelerde dielektrik sabitleri yüksektir [Newnham, 2005].

Dielektrik malzeme bir elektrik alana maruz kaldığında elektrik alan etkisiyle iyon yükleri malzeme içinde yeniden konumlanır böylece kutup çiftleri denilen dipoller oluşur. Bir dipol momenti, μ, Eşitlik (2.5)'deki gibi tanımlanır.

$$\vec{\mu} = qd \tag{2.5}$$

Burada, d, bir dipolün pozitif ve negatif yüklerin arasında kalan uzaklıktır. Dipol yönü ise negatif yükten pozitif yüke doğrudur. Malzeme bu şekliyle polarize olmuştur ve polarizasyon (veya birim hacim başına düşen dipol momenti) Eşitlik (2.6)'da verilmiştir.

$$P = Nqd \qquad \text{(N: dipollerin sayısı)} \tag{2.6}$$

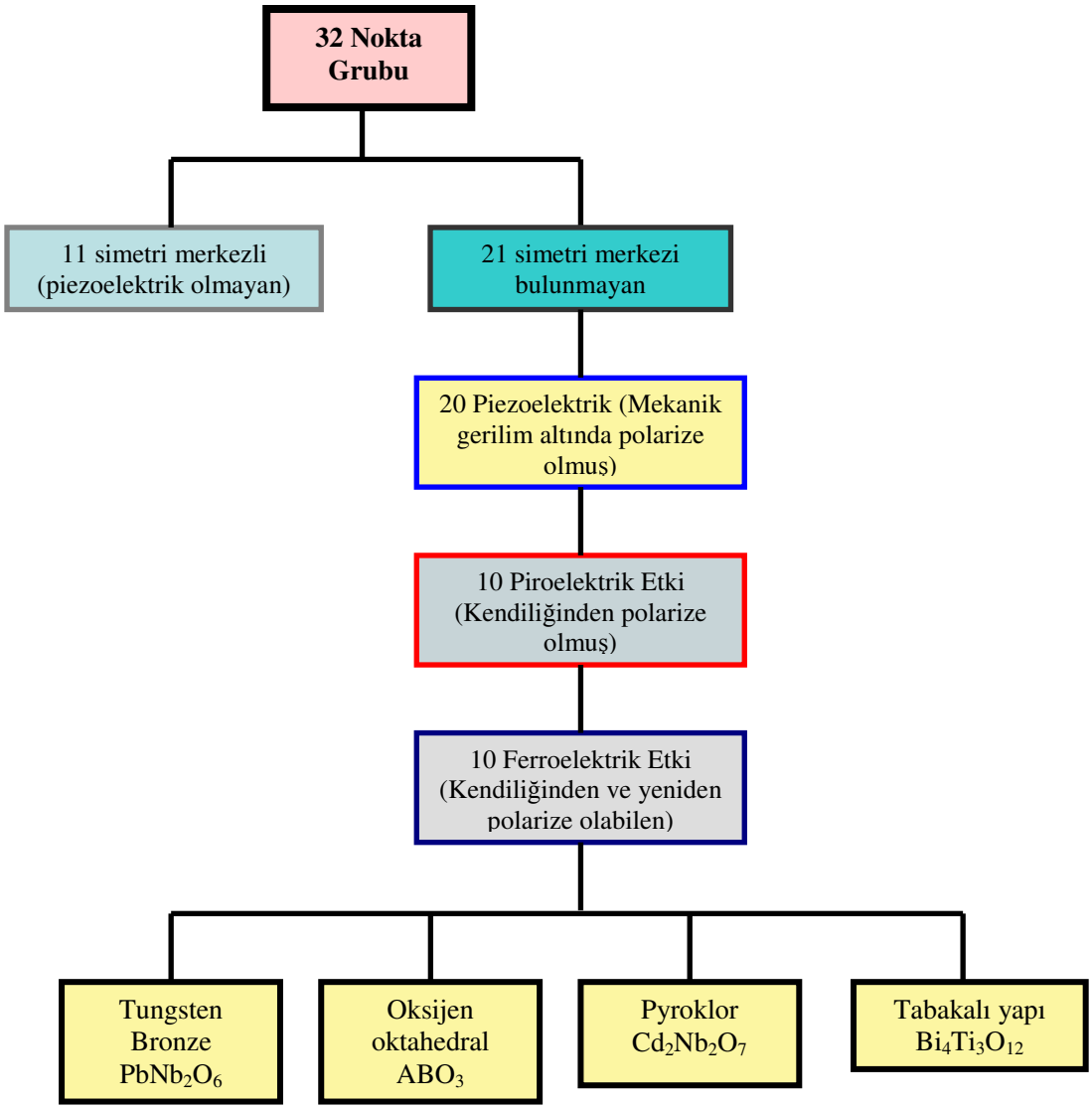


Şekil.2.1. Dipol momenti gösterimi

2.3. Piezoelektrik Özellik

Katılarda piezoelektrik kavramının anlaşılması tek kristallerin iç yapılarının anlaşılmasıyla başlamıştır. Bu kristaller pozitif ve negatif iyonlardan oluşmuş kimyasal bir bileşime sahiptir ve bu iyonlar kristal içinde belirli yerlerde tekrarlanıp

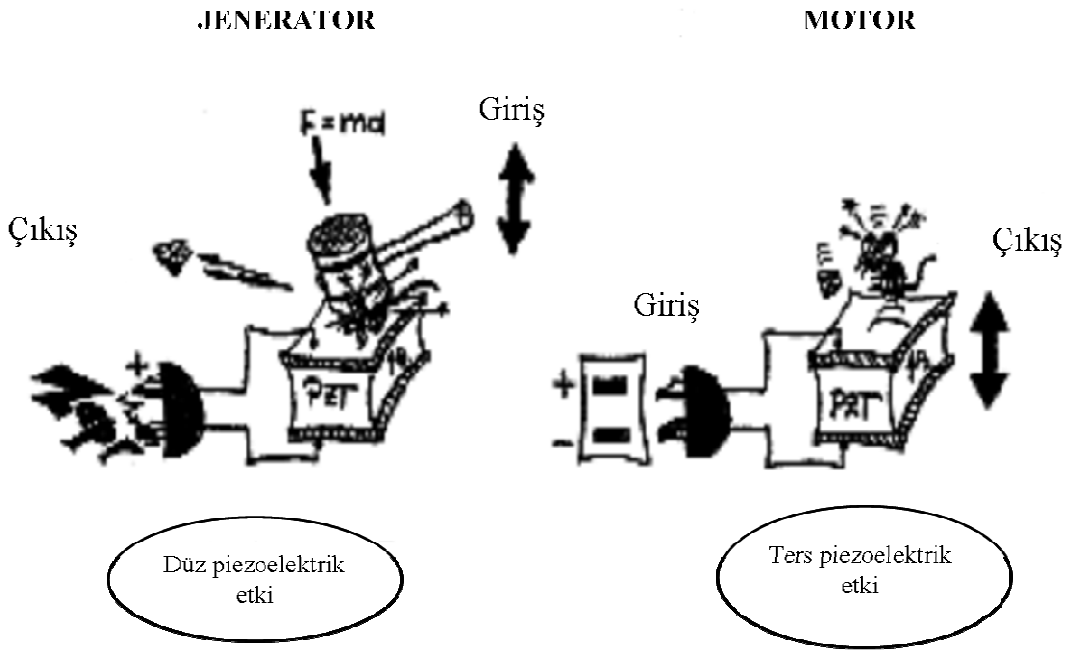
kristal örgü oluştururlar. Örgünün tekrarlanan en küçük birimi birim hücre olarak adlandırılır ve birim hücrenin sahip olduğu simetri piezoelektrik özelliğin olup olmadığını belirler. Ayrıca Neumann prensibine (Neumann's principle) göre kristalin iç yapısının simetrisi dış özelliklerinin simetrisini yansıtır yani bir kristalin herhangi bir fiziksel özelliğinin simetrisi, bu kristalin nokta grubunun simetrisini de içermek durumundadır [Newnham, 2005]. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi bütün kristaller 32 kristal sınıfa veya nokta grubuna ayrılabilirler. Bu 32 nokta grubunun temel 7 alt bölümü vardır, artan simetri sırasına göre, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral (trigonal), hekzagonal ve kübik'dir. Bu 32 nokta grubunun 21'i simetri merkezine sahip değildir (piezoelektrik için gerekli koşulu sağlar) ancak bunlardan 20'si piezoelektrik özellik gösterir, kalan 1 grup diğer simetri gruplarının karışımı olduğu için simetri merkezi olmamasına rağmen piezoelektrik özellik göstermez. Bu 20 nokta grubunun da 10 tanesinde mekanik gerilme altında polarizasyon meydana getirilirken geri kalan 10 tanesi ise kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Bu kristallerde kalıcı polarizasyon bulunduğundan kristal, hem piezoelektrik hem de piroelektrik davranış gösterir. Bu 10 grubun altında da kendiliğinden ve yeniden yönlendirilebilir polarizasyon gösteren malzemelerin oluşturduğu bir alt grup bulunur. Bu alt grup ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik davranışlarının hepsini gösterir.



Şekil.2.2. Temel simetri üzerinde piezoelektrik ve alt grubunun ilişkisi [Haertling, 1999].

Simetri merkezi bulunmayan kristallerde piezoelektrik özellik 18.yy sonlarına doğru Jacques and Pierre Curie trafından quartz, turmalin gibi kristallere uygulanan etki kuvvetine karşı tepki olarak, kristal yüzeyinde elektrik yüklerinin birikmesiyle keşfedilmiştir. Yunancadan gelen "piezo" nun sözcük anlamı sıkışma veya baskı yapma anlamına gelir. Piezoelektrik etki, kristal malzemelerin mekanik gerilme uygulandığında elektriksel yük yaratması veya elektrik alana tabi tutulduğunda mekanik şekil değişimine uğramasıdır. Malzemenin mekanik gerilme altında polarizasyon göstermesi düz piezoelektrik etki (bir elektrik üretimi olduğundan jeneratör olarak düşünülebilir) ; bunun tam tersi olan elektrik alan uygulandığında ise

mekanik şekil değişimine uğraması (mikro şekil değişimi) ters piezoelektrik etkidir (bir hareket üretimi olduğundan motor olarak düşünülebilir). Bu iki etkiyi ifade eden gösterim Şekil 2.3.'de verilmiştir [Haertling, 1999].



Şekil.2.3. Piezoelektrik malzemelerde düz ve ters piezoelektrik etkiyi özetleyen çizim [Haertling, 1999].

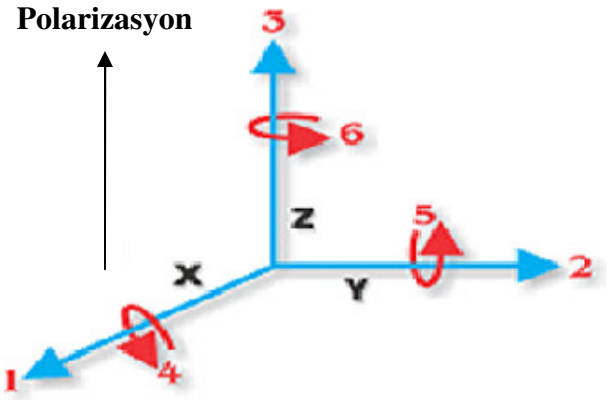
Düz ve ters piezoelektrik etkileri tanımlayan elektrik ve elastik özelliklere ilişkin eşitlikler Eşitlik 2.7 ve 2.8 de tanımlanmıştır.

$$D = dE + \varepsilon^T E \qquad \text{(Düz etki, jenaratör)} \qquad 2.7$$

$$S = s^E T + dE \qquad \text{(Ters etki, motor)} \qquad 2.8$$

D: dielektrik yer değiştirme (polarizasyona eşit olarak düşünülebilir), T: gerilme, E: elektrik alan, S: gerinim, d: piezoelektrik yük katsayısı, s: malzeme bağdaşma faktörü (ters elastik modülü), ε: dielektrik sabiti dir. Denklemlerde yazılan üst indis parametreleri sabit tutulmuştur. Bu iki denklemin, kristalin farklı doğrultularındaki piezoelektrik özellikleri ile ilişkili olan matris formu da bulunur

çünkü elektriksel yer değiştirme (electric displacement) ve gerinim (strain) kristalin yönlerine bağlıdır. Bundan dolayı yöne bağlı piezoelektrik özelliklerin belirlenebilmesi için ölçüm göstergeleri ölçülen özelliğin alt indisi olarak yazılır. Örnek olarak d_{31} piezoelektrik yük katsayısı 1 yönünde (kutuplanma yönüne dik) uygulanan gerilmenin, 3 yönünde (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ya da 3 yönünde uygulanan elektrik alanın, 1 yönünde oluşturduğu gerinimi gösterir. d_{33} ise 3 yönünde uygulanan birim gerilme, 3 yönünde (malzemenin kutuplu yönüne paralel) oluşturduğu kutuplanmayı ifade eder ya da 3 yönünde uygulanan elektrik alanın, yine 3 yönünde oluşturduğu gerinimi gösterir [Akça E., 2010], [American Piezo Comp.]. Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet ve polarizasyon yönleri şekil 2.4'de gösterilmiştir. Piezoelektrik yük katsayısı düz etki için genellikle 10^{-12} C/N olarak, ters etki için 10^{-12} m/V olarak ifade edilir. Sonar ve siren gibi titreşimsel cihazlar için yüksek d katsayısı istenen bir özelliktir [Haertling, 1999].



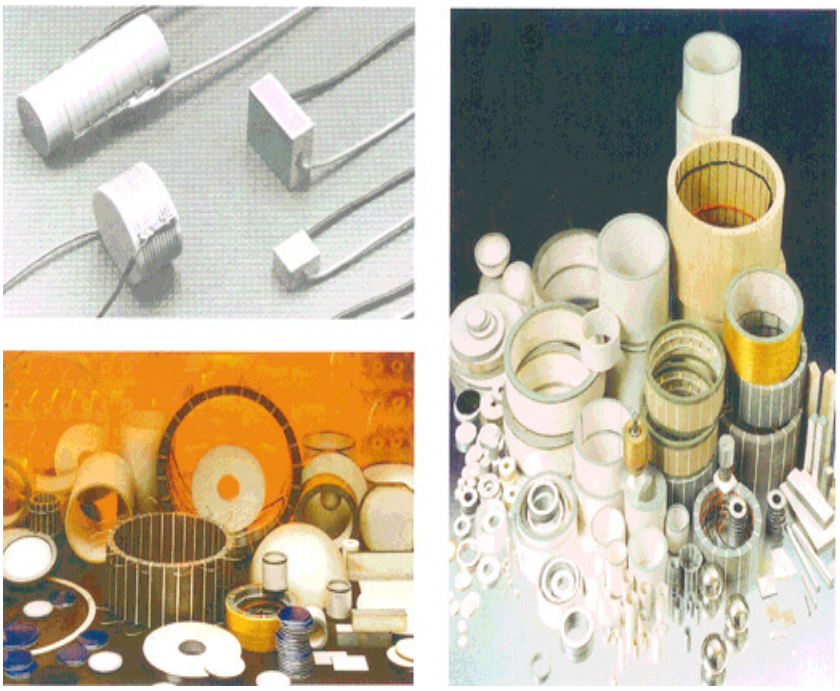
Şekil.2.4. Piezoelektrik malzeme üzerine etkiyen kuvvet yönleri ve polarizasyon yönü [American Piezo Comp.].

Piezoelektrik seramiklerin kullanım alanı oldukça yaygındır şekil 2.5.'de bazı uygulamalarda kullanılan ticari piezoseramik malzemelerin resmi görülmektedir. Bu malzemelerin yaygın kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır.

- Frekans kontrol ve sinyal işlemlerinde; hassas zaman kontrolü, yüzey akustik dalga (SAW) cihazları,

- Ses ve ultrason işlemlerinde; buzzer, mikrofonlar ve hoparlörler, ultrasonik görüntüleme cihazları, hidrofonlar, yüksek güç dönüştürücüleri ve şok dalgası üreticileri,

- Atomizerler, eyleyiciler ve motor uygulamalarında; yazıcılar, motorlar ve dönüştürücüler, bimorph eyleyiciler, çok katmanlı eyleyiciler, püskürtme sistemleri, hızlandırıcı sensörler dir [Heywang et al. 2008], [Carter and Norton, 2007].



Şekil.2.5. Sonar, hızlandırıcılar (accelerometers), eyleyiciler (actuators), ve sensörler gibi piezoelektrik ve elektrostriktif uygulamalarda kullanılan çeşitli ferroelektrik seramikler [Photograph courtesy of EDO Western, Haertling, 1999].

2.4. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektriklik, dielektrik katıların en ilginç özelliklerinden biridir. Yeniden yönlendirilebilen kendiliğinden polarizasyona sahip malzemelere ferroelektrik

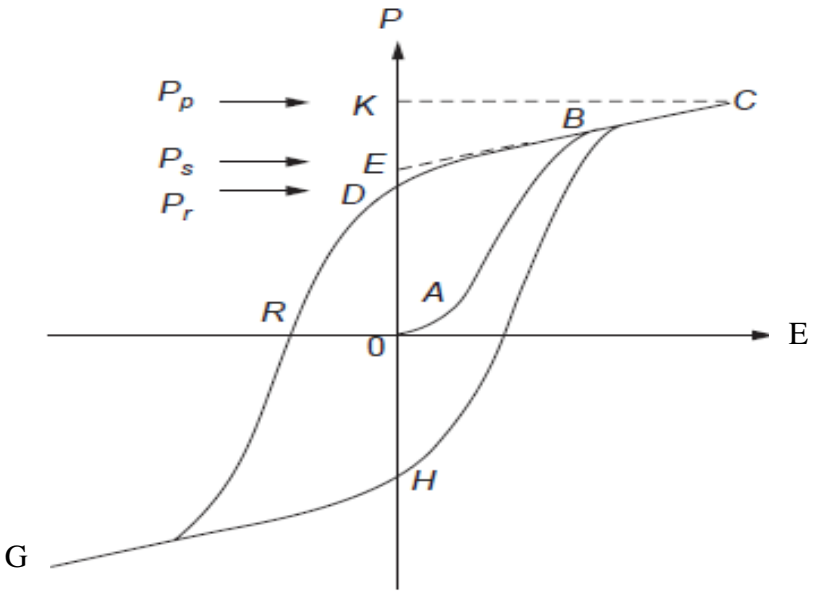
malzemeler denir. Bunlar tek kristal olabileceği gibi çok kristalli (polikristalin) katı şeklinde de bulunur. Normal dielektrik malzemelerde dışarıdan uygulanan bir elektrik alanla oluşan polarizasyon çok küçüktür, dielektrik sabiti genellikle 100 den az iken ferroelektrik malzemelerde dielektrik sabiti 10^4 mertebesine kadar çıkar. Ferroelektrik özellik, Curie sıcaklığı (T_c) denilen bir geçiş noktasıyla sınırlanmış belli bir sıcaklık bölgesinde gözlemlenebilen, elektrik alan altında yeniden yönlendirilebilir kendiliğinden polarizasyon ile tanımlanabilir. T_c sıcaklığı üzerinde malzeme ferroelektrik özelliğini kaybeder ve normal dielektrik davranış gösterir. Ferroelektrik malzemeler genellikle T_c üzerindeki sıcaklıklarda polar olmayan davranış gösterir ve özellikle Curie sıcaklığına yakın bölgelerde oldukça yüksek dielektrik sabitine sahiptirler [Kao, 2004].

Ferroelektrikler yeniden yönlendirilebilir kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Kendiliğinden polarizasyon elektrik alan uygulanmadığı zaman polarizasyonun sıfır olmamasıdır. Yeniden yönlendirme ise polarizasyon yönünün uygulanan elektrik alana bağlı olarak değiştirilebilmesidir. Ferroelektriklerde en belirgin özellik polarizasyon (*P*) ile uygulanan elektrik alan (*E*) arasında oluşan histerisiz döngüsüdür.

Tipik bir histerisiz eğrisi Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Küçük bir elektrik alan uygulandığında polarizasyon uygulanan elektrik alanla birlikte lineer olarak artar (0–A kısmı). Elektrik alan domainlerin yönelimi için yeterince büyük olmadığında bu lineer artış elektrik alanla oluşan polarizasyondan kaynaklıdır. Elektrik alan arttırıldığında domainlerin yönelimiyle birlikte polarizasyonda lineer olmayan artış gözlenir (A–B kısmı). Uygulanan elektrik alan yükseldiğinde çoğu domain kutuplanma yönünde yönlenecek ve polarizasyon bir doyum noktasına ulaşacaktır (B–C kısmı, P_p, saturation polarization). Elektrik alan azaltıldığında ise polarizasyon CBD yolunu izleyerek kalıcı bir değere sahip olacaktır.

Lineer CB bölgesinden polarizasyon eksenine bir doğru çizildiğinde oluşan E noktasındaki OE bölgesi kendiliğinden polarizasyonu (P_s, spontaneous polarization) ve OD bölgesi ise kalıcı polarizasyonu (P_r, remanent polarization) göstermektedir. P_s' den P_p' ye polarizasyondaki lineer artış aslında normal elektrik alanla indüklenmiş dielektrik polarizasyondan kaynaklanır. P_r, P_s' den küçüktür çünkü

elektrik alan sıfıra indiğinde bazı domainler oluşan gerinimden dolayı eski orijinal konumlarına dönebilir ve böylece domainlerin net polarizasyona katkısı azalır [Kao, 2004].



Şekil.2.6. Ferroelektrik histerisiz döngüsü [Kao, 2004].

Genel ferroelektrik malzeme gruplarının alt kategorisi olarak verilen dört tip ferroelektrik seramik vardır (bkz. Şekil 2.2.). Bunlar birim hücre yapılarına göre gruplandırılmışlardır:

1) Tungsten bronz yapısı
2) Oksijen oktahedrasına sahip perovskite yapısı (ABO_3)
3) Pyroklor yapısı
4) Bizmut tabakalı yapı

İlk bulunan ferroelektrik malzemeler ABO_3 perovskite yapısına sahiptir. Bu yapıya ait ferroelektrik seramikler uygulamalarda en çok kullanılan ve en yüksek pazar payına sahip gruptur. Baryum titanat ($BaTiO_3$), kurşun zirkonat-titanat (PZT), kurşun titanat - kurşun manganat niyobat bileşiği (PMN-PT) ve sodyum-potasyum niyobat $(Na,K)NbO_3$ kompozisyonları bugün dünyada ticari olarak üretilen ferroelektrik malzemelerdir. Diğer grup olan tungsten bronz (TB) yapısı 1952'de

Goodman tarafından kurşun niyobatın (PN, lead niobate) bulunmasıyla keşfedilmiştir [Goodman G., 1953]. Tungsten bronz yapısına sahip malzemeler orta simetrili (medium symmetry system) olmasından dolayı bu gruba ait malzemelerin taneleri kontrollü olarak çok iyi derecede yönlendirilebilir (grain orientation) özellikte olduğu belirtilmiştir [Messing et al., 2004].

2.5. Elektroseramik Kompozitler (Piezokompozitler)

Ferroelektrik malzemeler ferroelektrik özelliklerinden dolayı şimdilik uygulamalarda kullanımları pek yaygın değillerse de yüksek piezoelektrik özelliklerinden ötürü piezoelektrik uygulamaların çoğunda kullanılırlar. Kurşun zirkonat titanat katı çözeltisi (PZT), sualtı akustik (hidrofon, sonar) veya medikal görüntüleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir [Newnham, 1994]. Fakat bulk PZT'nin düşük duyarlılığı ve yüksek akustik dirence sahip olmasının yanında, düşük hidrostatik piezoelektrik yük katsayısı (d_h) ve voltaj katsayısı (g_h) PZT nin bulk şeklinde kullanımını kısıtlar. Hidrostatik piezoelektrik sabiti Eşitlik 1.9.'da aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$d_h = d_{33} + 2d_{31} \tag{1.9}$$

PZT için d_{31} değeri d_{33} değerinin yaklaşık yarısına ve zıt işaretine eşit ($d_{31} \approx -\frac{1}{2} d_{33}$) olduğu için d_h (~30 pC/N) değeri çok küçüktür, g_h değeri d_h değeri ile bağlantılı olarak Eşitlik (1.10) de verilmiştir;

$$g_h = d_h / \varepsilon_{33} \tag{1.10}$$

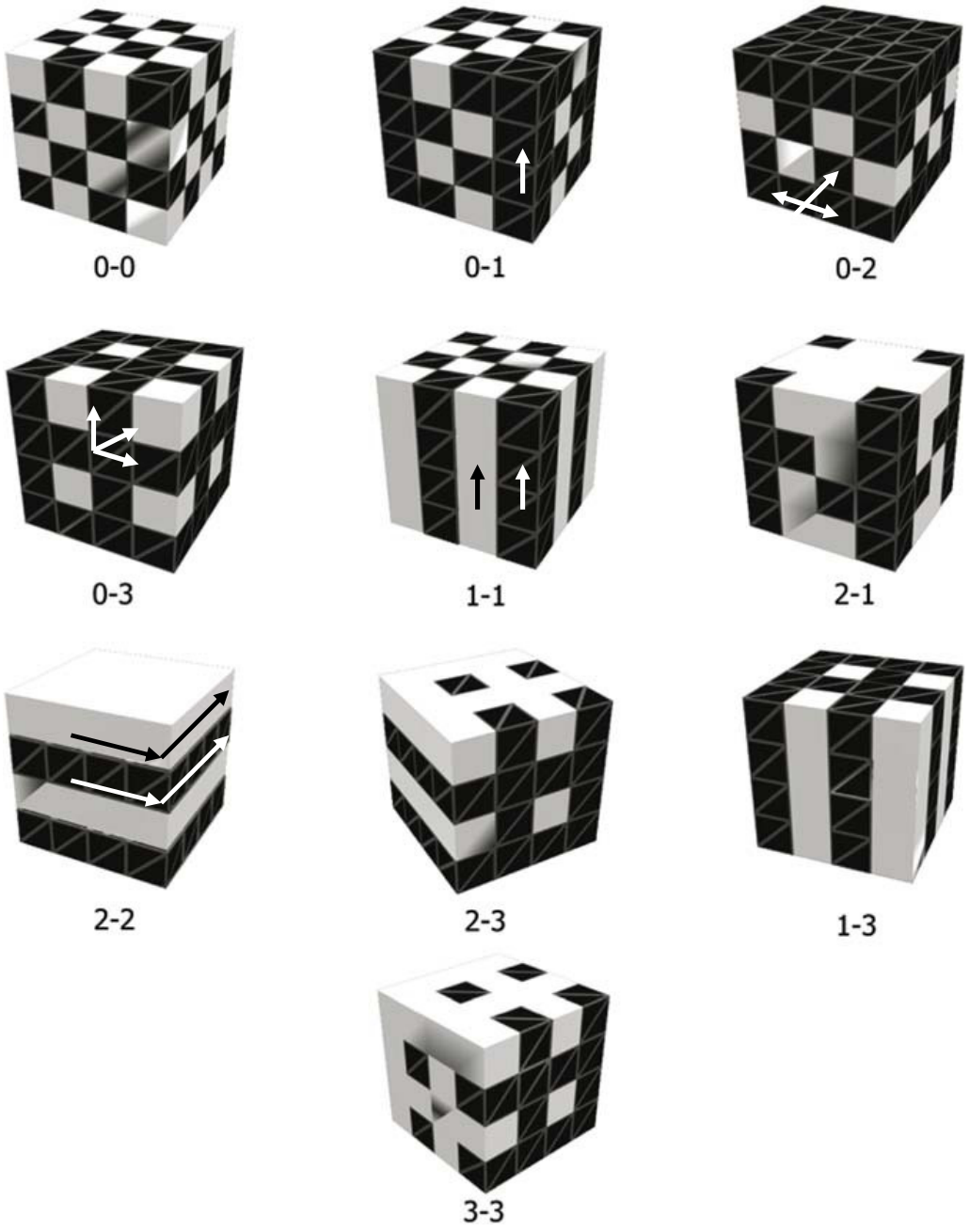
Bu eşitlikte d_h değerinin çok düşük olmasından ve yüksek ε_{33} (dielektrik geçirgenlik) değerinden dolayı g_h (~ $3x10^{-3}$ Vm/N) değeri de çok küçüktür. Bu sebeplerden dolayı hidrostatik "Figure of Merit" ($d_h g_h$) düşük olacaktır [Klicker et al., 1979], [Gururaja et al., 1980]. Ayrıca bulk şeklinde piezoseramiklerden üretilen ultrason dalgalarının, malzeme ile yayıldığı ortam arasında (örneğin su veya insan vücudu) düşük akustik uyum vardır. Uygun şekillendirme ile bu akustik uyumsuzluğun giderilebilmesi için

polimer zincirleri bakımından bir yönelime sahip piezoelektrik özellik gösteren bazı polimerler vardır. En yaygın olanları, polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) veya P(VDF-TrFE) birleşik polimeridir. Bu polimerlerin üretiminin pahalı olmasının yanında düşük dielektrik sabiti ve elektromekanik bağdaşma katsayısına sahip olmalarından dolayı kullanımları kısıtlıdır [Janas et al., 1994].

Bu nedenle pek çok ultrasonik uygulamalarında bulk PZT gibi piezoseramiklerin yukarıda bahsedilen dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için içinde biri pasif olmak üzere en az iki farklı fazın bulunduğu kompozit malzemeler geliştirilmiştir [Newnham, 2004].

1970'lerin sonlarında Pensilvanya Eyalet Üniversitesin'den (Pennsylvania State University, U.S.A) Prof. Newnham ve arkadaşları piezoelektrik seramikler (aktif faz) ile polimeri (pasif faz) uygun bir bağlantı (connectivity) ile birleştirerek o zamana kadar bazı ultrasonik uygulamalarda diğer piezoelektrik bulk malzemelerle elde edilemeyen özelliklerin bu tasarımla mümkün olduğunu göstermişlerdir [Newnham, 1978]. Bu nedenle, 1980'li yıllarda ultrason dönüştürücüler (ultrasound transducer) için umut vadeden özelliklerde kompozit tasarımları geliştirilmeye başlanmıştır. İstenilen özellikler, aktif seramik fazın birbiriyle olan aralıkları (veya uzaklıkları), hacim kesri (volume fraction) ve aktif/pasif fazın bağlantılarının (connectivity) değiştirilmesiyle elde edilmiştir [Wersing, 1986], [Smith, 1992].

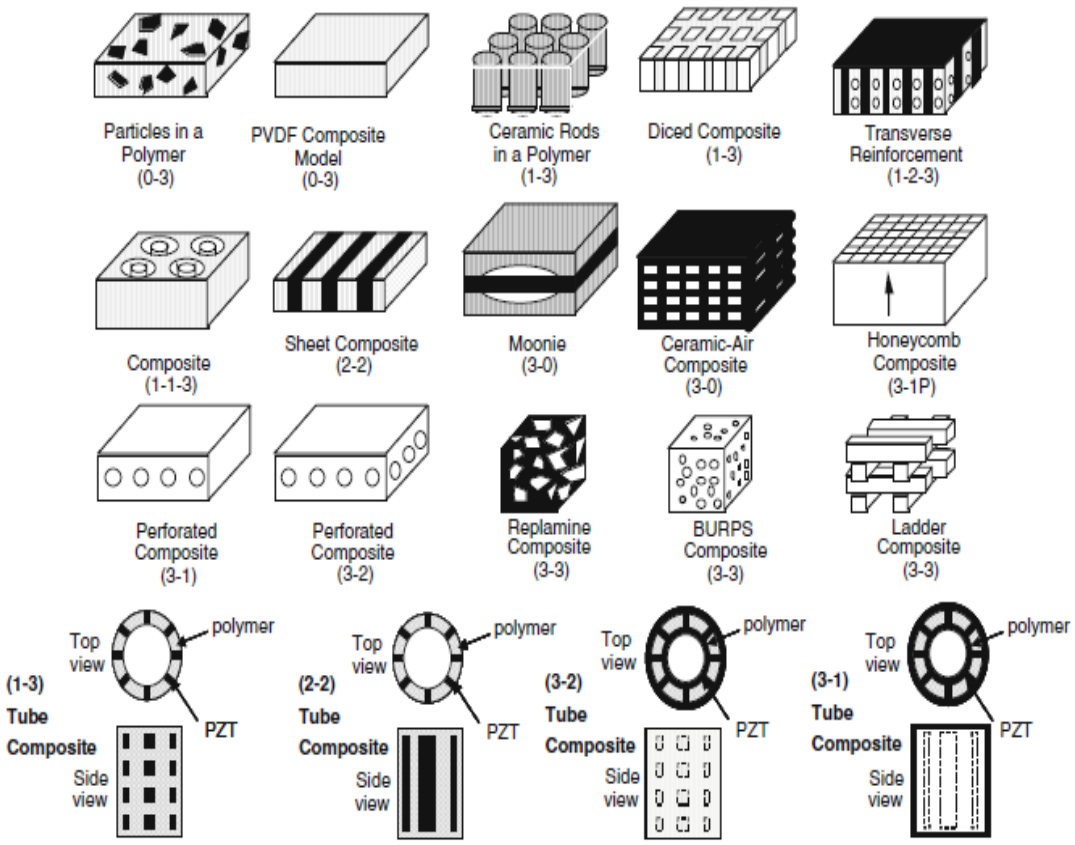
Bir piezoelektrik kompozit oluşumunda aktif ve pasif fazların dizilimi elektromekaniksel özellikleri etkiler, bu nedenle piezokompozitlerin mimarı Newnham ve ark birbirinden ayrı fazları sistemli bir şekilde kodlamak için beyaz (aktif faz için) ve siyah (pasif faz için) simetri ilkelerini önermişlerdir [Skinner, 1978]. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi, içinde iki faz bulunduran bir sistem için her faz, sıfır, bir, iki veya üç boyutta sürekli olabilen 10 bağlantı şekli vardır [Pilgrim et al., 1987].



Şekil.2.7. İki fazlı kompozitlerin oluşturabileceği 10 farklı bağlantı şekli [Heywang et al., 2008].

(0–0), (0–1), (0–2), (0–3), (1–1), (1–2), (2–2), (1–3), (2–3), ve (3–3) piezo kompozitleri tanımlamak için uluslararası kabul görmüş bir terminolojidir. Bu gösterimde parantez içindeki rakamlardan ilki piezoelektrik aktif fazın, diğeri ise pasif fazın kompozit içindeki serbestlik derecesini ifade eder. Örneğin (1–3) kompozit için piezoelektrik seramiklerin bir boyutta sürekli olduğunu ve bu seramiklerin 3 boyutta sürekli olan pasif bir faz (örneğin epoxy) ile çevrili oldukları

anlamına gelir. Esasen kompozit içindeki polimer, akustik empedansı ve dielektrik geçirgenliği azalttığı için her zaman pasif faz olarak seçilir. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi bazı piezoelektrik seramik/polimer kompozitler yukarıda anlatılan bağlantı (connectivity) kavramı temelinde geliştirilmiştir [Heywang et al., 2008].



Şekil.2.8. Bağlantılarına göre çeşitli kompozit örnek şekilleri [Heywang et al., 2008].

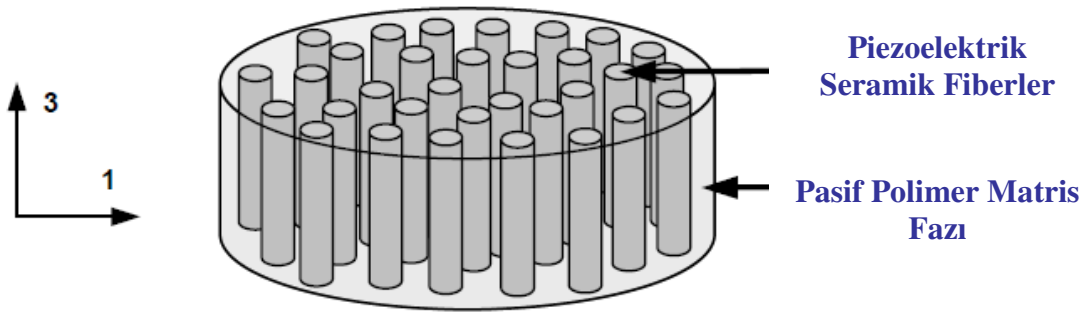
PZT seramiklerden, polimer içine gömülü olarak genellikle 0–3, 2–2 ve 1–3 bağlantılı kompozitler tasarlanmıştır. Ticari olarak kullanılan bu kompozitler birçok sebepten ötürü konvansiyonel elektroseramiklerin yerine tercih edilirler. Bunlardan bazılarını sıralarsak:

- Piezokompozitler, normal seramiklere göre akustik empedansı azaltarak su ve insan dokusuyla daha iyi uyum sağlarlar.
- Komşu dönüştürücü elemanlar için akustik yalıtım görevi görürler.

- Hidrostatik dalgalar için gelişmiş hassasiyet gösterirler.
- Aktif ve pasif titreşimleri absorbe edebilirler.
- Çok yüksek frekanslarda çalışabilirler.
- Mekaniksel kırılmaya ve elektriksel bozulmaya (break down) karşı dayanıklılık gösterirler.

- Mükemmel ışın oluşturabilme kapasitesine sahiptirler [Newnham, 2004].

Günümüzde pek çok tasarımı olan, en çok kullanılan ve ticarileşen 1–3 bağlantılı piezokompozit şekil 2.9.'da görülmektedir. İlk tasarlandığından beri 1–3 kompozitlerde aktif seramik faz olarak üstün piezoelektrik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kurşun bileşikli seramik (PZT gibi) fiberler kullanılmıştır.



Şekil.2.9. 1–3 kompozite ait şematik görünüm [Newnham et al., 1978].

2.6. Alginate Jelleşmesi Yöntemiyle Fiber Üretimi

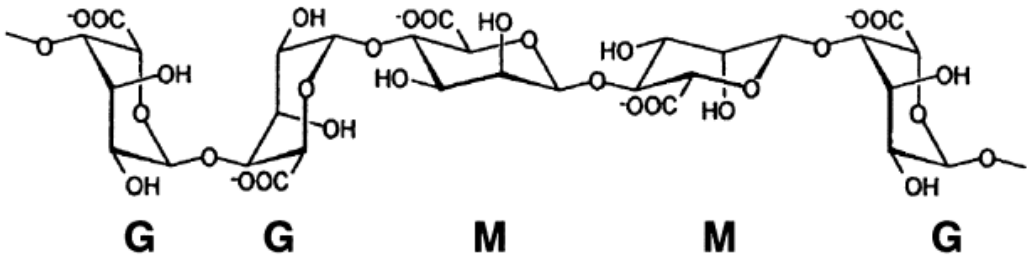
1–3 kompozitlerde kullanılan fiberlerin üretilmesinde, ekstrüzyon (extrusion) [Klicker et al., 1981], viskoz asıltıdan fiber çekme (viscous suspension spinning process, VSSP) [Cass, 1991] ve sol-jel (sol-gel) [Selvaraj et al., 1992] ile üretim şeklinde 3 temel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin yanı sıra yakın zamanda

S.Alkoy tarafından enjeksiyon ile sodyum alginate jelleşmesine dayalı elektroseramik fiberler üretilmiştir. Bu yöntemde sodyum alginate esaslı asıltı ile, bu asıltıdan enjeksiyon yöntemiyle elektroseramik fiberler üretilmiştir. Çalışmada Na-alginate in viskoziteye ve tri ammonium citrate miktarının fiberlerin mikro ve makro yapısına etkisi araştırılmış ve PZT fiberlerin üretimi için uygun şartlar aranmıştır. Sonuç olarak alginate jelleşmesine dayalı enjeksiyon ile çekilen, 200-300 μm çapında, uniform şekilde PZT fiberler üretilmiştir [Alkoy et al., 2007].

Sodyum alginate bir çeşit kahverengi deniz yosunundan elde edildiği için tamamen doğal, oda sıcaklığında suda çözünebilen ve iki değerlikli metal iyonuyla (Ca^{2+} gibi) reaksiyona girdikten hemen sonra jelleşebilen bir polisakkarit (polysaccharide) çeşididir [Draget et al., 2005]. Diğer sentetik polimerler ile karşılaştırıldığında (örneğin şerit döküm için kullanılan binder) toksin içermeyen, üretimi ucuz ve doğal bir polimerdir. Bu nedenle sodyum alginate yemek endüstrisinden seramik şekillendirme proseslerine kadar geniş bir alanda kullanılır. Seramik şekillendirme işlemlerinde; kuru şekillendirme (dry moulding), ekstrüzyon (extrusion), kalıp döküm (slip casting) gibi tekniklerde esneklik, şekillendirilebilirlik, ıslak ve kuru dayanıklılık sağlamak için kullanılır [Alkoy et al., 2007]. Bununla beraber sodyum alginate jel döküm (gel-casting), şerit döküm (tape-casting) gibi seramik üretim tekniklerinde de kullanılmıştır [Jia et al., 2002], [Isabel et al., 2002].

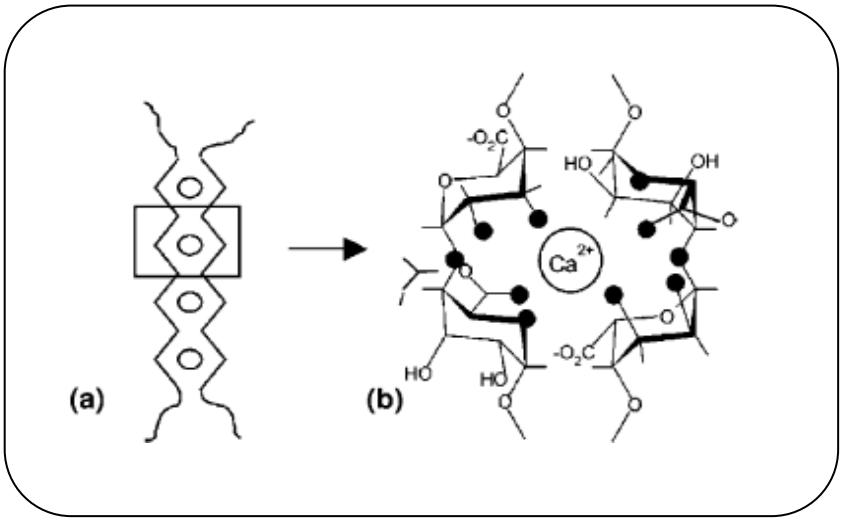
Alginate, 100–3000 arasında değişen yapıtaşlarının esnek bir bağ ile birbirine bağlandığı polisakkarit yapıdır. Doğal oluşan bu polimer yapılar biopolimer olarak adlandırılmaktadır. Yapısı Şekil 2.10.'da görünen dallanmamış kopolimer (iki ya da daha fazla monomerden oluşan kimyasal bileşik) ailesinden olan alginate, (1→ 4) bağlantılı β-D-mannuronic asit (M) ve α-L-guluronic asit (G) den meydana gelmiştir. Alginate monomer zincirleri düzenli olarak sıralanmaz ve monomerlerin polimer zincir boyunca dağılımı Bernoullian istatistiği ile tanımlanamaz. Deniz yosunu türüne ve yosunun hangi bölümünden elde edildiğine bağlı olarak alginate'deki mannuronic ve guluronic asit oranları değişiklik gösterebilir. Poli-guluronic asit blokları kalsiyum iyonları ile poli- mannuronic asit bloklarına oranla daha etkin bağ oluştururlar. Guluronic asit içeriği yüksek olan deniz yosunu türlerinden elde edilen alginatelerde, kalsiyum iyonlarıyla güçlü bir bağ oluşumu gözlendiği için bu durum güçlü bir jel oluşumu sağlar. Alginatelerin üretiminde üronik asit, mannuronat (M)

ve guluronat (G) tuzu formuna dönüşmektedir. G- ve M- birimleri birbirine, G blok (GG…), M blok (MM…), MG blok (GMMGMMG…) şeklinde üç farklı blok yapı ile bağlanır. Bu blokların oranını, dağılımını ve uzunluğunu alginate moleküllerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlemektedir [Draget et al., 2005], [Isabel et al. 2002].



Şekil.2.10. Alginate kopolimerin yapısı [Draget et al.,2005].

Alginatelerin jelleşme özelliklerinin temeli sahip oldukları özel iyon bağlanma karakteristiklerinden ileri gelir. Alginate denge diyagramının üzerinde yapılan pek çok araştırma, zincir içinde α-L-guluronate miktarının artması ile belli toprak alkali metal iyonlarının (Mg^{2+} iyonuna göre daha kuvvetli Ca^{2+}) seçici bağlanmasının belirgin bir şekilde arttığını göstermiştir. Alkali metal iyonların yüksek seçiciliği G-bloklarının (guluronate dizilimlerinden oluşan yapı) yapısal özelliğinden kaynaklanmaktadır. Guluronate bağlantı biçimlerine dayanan bu olayı açıklamak için "yumurta kutusu (egg-box)" olarak adlandırılan model ileri sürülmüştür. Bir alginate zincirinde (Şekil 2.11.a), Ca^{2+} iyonunun olası bağlanma durumu (Şekil 2.11.b) verilmiştir [Draget et al., 2005].



Şekil.2.11. Alginate jelleşme prensibi a) iki alginate zincirinin gösterimi b) GG diziliminde egg-box model gösterimi [Draget et al.,2005].

Ca^{2+} iyonlarının varlığında sodyum alginate (Na-Alginate) jelleşmesi aşağıda verilen kimyasal denkleme göre gerçekleşir.

$$2\text{Na-alginate} + Ca^{2+} \quad \leftrightarrow \quad \text{Ca-alginate} + 2Na^{+} \qquad (1)$$

Ca^{2+} iyonları ile Na^{+} iyonlarının değişimiyle, lineer polimerlerin çapraz bağlanmasıyla üç boyutlu bir ağ oluşur ve seramik parçacıkların bunun içinde tutunmasını sağlayarak sağlam bir yaş seramik formunun oluşmasına yol açar. Bağlanma reaksiyonları kalsiyum ve şelat yapıcının miktarına göre değişir. Jel döküm veya bazı seramik şekillendirme uygulamalarında jelleşme davranışının kontrolü açısından bu çok önemlidir. Bununla beraber enjeksiyon ile fiber üretiminde yüksek jelleşme hızı $CaCl_2$ çözeltisi içine çekilen fiberlerin şeklini koruması açısından çok önemlidir [Alkoy, 2007] [Jia et al., 2002].

2.7. Elektroseramiklerde Şablon Parçacıklar Kullanarak Doku Oluşturulması

PZT sahip olduğu benzersiz piezoelektrik özelliklerinden dolayı kullanımı yaygınlaştıkça yapısında bulundurduğu toksin bir madde olan kurşun oksidin çevreye verdiği zararlar ciddi boyutlara ulaşmıştır. PbO'nun buharlaşma sıcaklığı (~830°C) bileşiklerine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşeceğinden bu bileşiklerin kalsinasyonu ve sinterlenmesi yoluyla PbO buharlaşarak atmosfere karışır ve geri dönüşüm ile yaşam alanına geri dönerek hayatı tehdit eder. Nitekim bu nedenlerden dolayı 2006 yılında Avrupa Birliği (AB) kurşun oksidin de içinde bulunduğu doğal yaşamı tehdit eden maddelerin yerine zararsız maddelerin kullanılmasına karar vermiştir ve gelecek 10 yıl içinde kurşun kullanımı azaltılarak tamamen sona erdirilmesi planlanmaktadır. Bu kararla birlikte bilim insanları kurşunlu piezoseramiklere alternatif olabilecek kurşunsuz piezoseramiklere (lead-free piezoceramics) yönelmişlerdir. Buna paralel olarak 1950 ve 70 lerde kurşun esaslı piezoseramiklerle ilgili yayınlanan çoğu bilimsel makalenin yerini artık günümüzde ağırlıklı olarak kurşunsuz piezoseramikler almıştır [Rödel et al., 2009].

Gelinen bu noktada en önemli problemlerden biri üstün piezoelektrik özellikleri olan kurşunlu bileşiklerin (PZT, PMN-PT, PZN-PT, PN gibi) karşısına hangi kurşunsuz bileşiği veya bileşikleri çıkaracağımızdır. Çünkü kurşunlu bileşiklerin üstün özellikleri yapısında bulunan kurşun elementinin son orbitalinde bulunan elektron çiftinden (polar lone-pair ions) ileri gelir (Pb^{2+}) ve bunun gibi doğada bir kaç (Bi^{3+} gibi) element vardır [Newnham, 2004], [Megaw, 1957]. Hâlihazırda bilinen kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin hiçbiri PZT ile kıyaslanabilecek elektriksel özelliklere sahip değildir. Bu noktada PZT' ye rakip olarak kurşunsuz tek kristal piezoseramikler aklımıza gelebilir fakat halen üretimde karşılaşılan problemler ve çok yüksek maliyete sebep olmaları yaygın olarak kullanımlarını engeller. Bununla beraber 1980 lerde piezoseramiklerde [Granahan et al., 1981] tane yönlendirme (grain-oriented) çalışmaları ile başlayan süreç, günümüzde şablonlu tane büyümesi yöntemi kullanılarak (Templated Grain Growth, TGG) tek kristal özelliklerine yakın özellik gösterebilen elektroseramik

malzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Bu sayede kurşunlu bileşiklere alternatif özellikler gösteren malzemeler geliştirilebilmiştir [Saito et al., 2004].

Bu bilgilerin ışığında şimdiye kadar yoğun olarak çalışılmış 1–3 bağlantılı PZT piezokompozitlerin yerine enjeksiyon (injection) ile üretime uygun dokulu (textured) fiberler üretilerek piezokompozit alanında da PZT'nin polarizasyon özelliklerine yaklaşabilen kurşunsuz piezokompozitler üretilebileceği gösterilmiştir [Dursun and Alkoy, 2010].

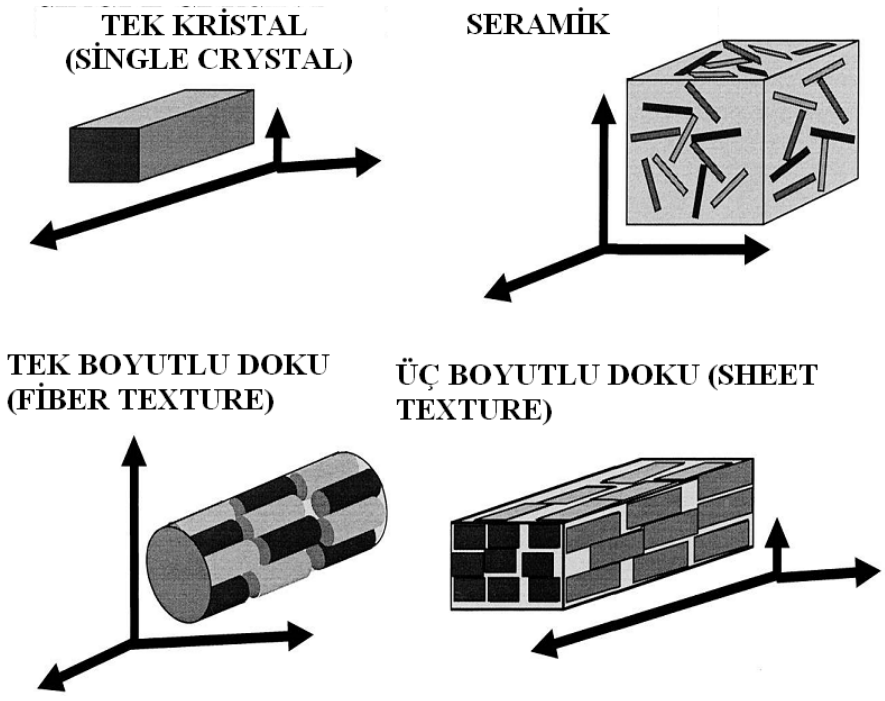
Pek çok durumda tek kristal malzemeler anizotropik özelliklerinden dolayı üstün elektrik, elektro-mekanik, elektro-optik özellikler göstermesine rağmen üretim zorluğu ve yüksek maliyetleri tek kristallerin günlük hayattaki kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bundan dolayı tek kristaller daha çok kritik uygulamalarda kullanılmaktadır [Linz et al., 1965], [Elwell and Scheel., 1975].

Çok taneli seramik malzemelerin taneleri malzeme içinde rastgele yönlendiği için özelliklerinin (elektrik, mekanik vb.) çoğu tek kristal malzemelere göre önemli ölçüde düşüş gösterir. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalarda üretimi çok daha kolay olan çok taneli malzemeleri şablon parçacıklar kullanarak kristalografik yönlenmeyle tek kristallerin özelliklerine ulaştırılabilmesi amaçlanmıştır [Watanabe et al., 1991], [Ma and Bowman, 1991]. Bu şekilde çok taneli seramiklerde mikroyapının kontrol edilerek yönlendirilmesi işlemine "doku oluşumu" (texture formation) denir [Messing et al., 2004].

Tek kristal şablon parçacıklar kullanarak, taneleri rastgele yönlenmiş çok taneli malzemelerde kristalografik büyüme yönüne göre yönelmiş bir mikroyapı oluşturmak için kullanılan en kolay yöntemlerden biri şablonlu tane büyümesi (templated grain growth, TGG) dir. [Duran et al., 2004], [Sabolsky et al., 2001]. Bununla beraber sadece anizotropik şekilli şablon parçacıklarından oluşan karışıma kesme gerilimi uygulanarak hazırlanan yaş numuneler sinterlendikten sonra yüksek doku oluşumu görülmüş fakat parçacıkların iyi yerleşememesi nedeniyle yoğunluk % 90 üzerine çıkamamıştır [Watanabe et al., 1991]. Bu nedenle şablonlu tane büyümesinde şablon parçacıkların yanı sıra matris tozu da kullanılmaktadır. Şablon

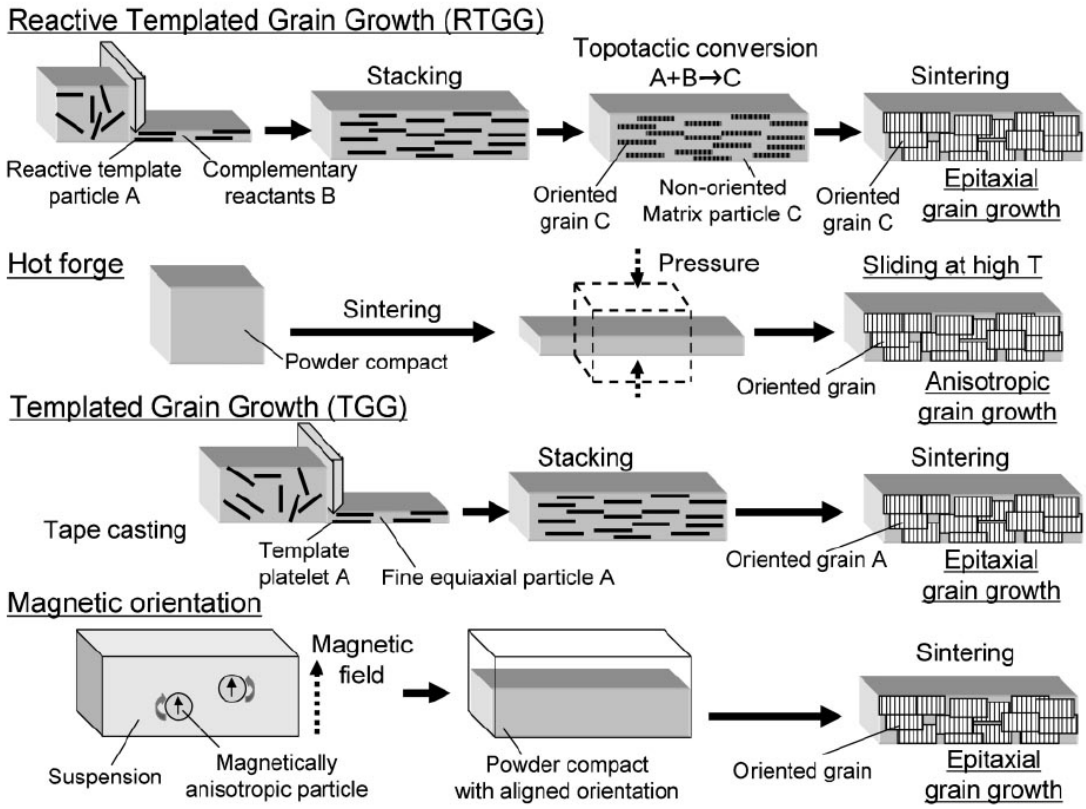
parçacıkları uygulanan şekillendirme ve sıcaklıkla beraber istenilen yönlenmenin sağlanabilmesi için yüksek anizometrik şekle sahip olmalıdır [Duran et al., 2004].

Anizometrik tek kristal parçacıklar (şablonlar) şablonlu tane büyümesiyle üretilen dokulu seramikler için çok önemlidir [Sabolsky et al., 2001]. Yaş seramik içindeki şablonların başlangıç yönelimleri, şablonların büyümesi ve doku oluşumu sinterleme süresince gelişir. Bundan dolayı şablon parçacıkların büyüklüğü ve morfolojisi doku oluşumunun miktarını etkiler. Şablonlu tane büyümesiyle yüksek dokuya sahip seramikler genelde iğnemsi (needle like) ve/veya plakasal (plate like) şablon parçacıklarıyla gerçekleştirilmiştir [Hirao et al., 1994], [Hong ve Messing, 1992], [Yurdal et al., 2004]. Şablon parçacıkların kristal simetrisi ve morfolojisi oluşturulacak dokunun yönünü belirler. Şablonlar matris içinde uygun şekilde yönlendirilerek aşağıdaki Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi tek boyutlu yönlenmiş "Fiber Texture", ya da üç boyutta yönlenmiş "Sheet Texture" seramikler elde etmek mümkündür [Duran et al., 2004], [Sabolsky et al., 2001], [Messing et al., 2004].



Şekil.2.12. Doku oluşturulmuş piezoelektrik seramiklerin şablonlu tane büyümesi [Messing et al., 2004].

Şablon parçacıkların yönlendirilerek doku oluşumu çeşitli yöntemlerle sağlanabilir (Şekil 2.13). Bunlar sıcak presleme (hot pressing) veya sıcak dövme (hot forge) [Ma and Bowman, 1991], şerit döküm (tape casting) [Hiro et al., 1995], asıltı döküm (slip casting) [Sacks et al., 1996], katmanlı üretim (layered manufacturing) [Hagh et al., 2005], manyetik alan yardımıyla jel döküm (magnetic field assisted gelcasting) [Hovis and Faber, 2001] yöntemidir.



Şekil.2.13. Doku mühendisliği tekniklerine ait şematik gösterimler [Tani, 2006].

2.8. Şablonlu Tane Büyüme Gereksinimleri

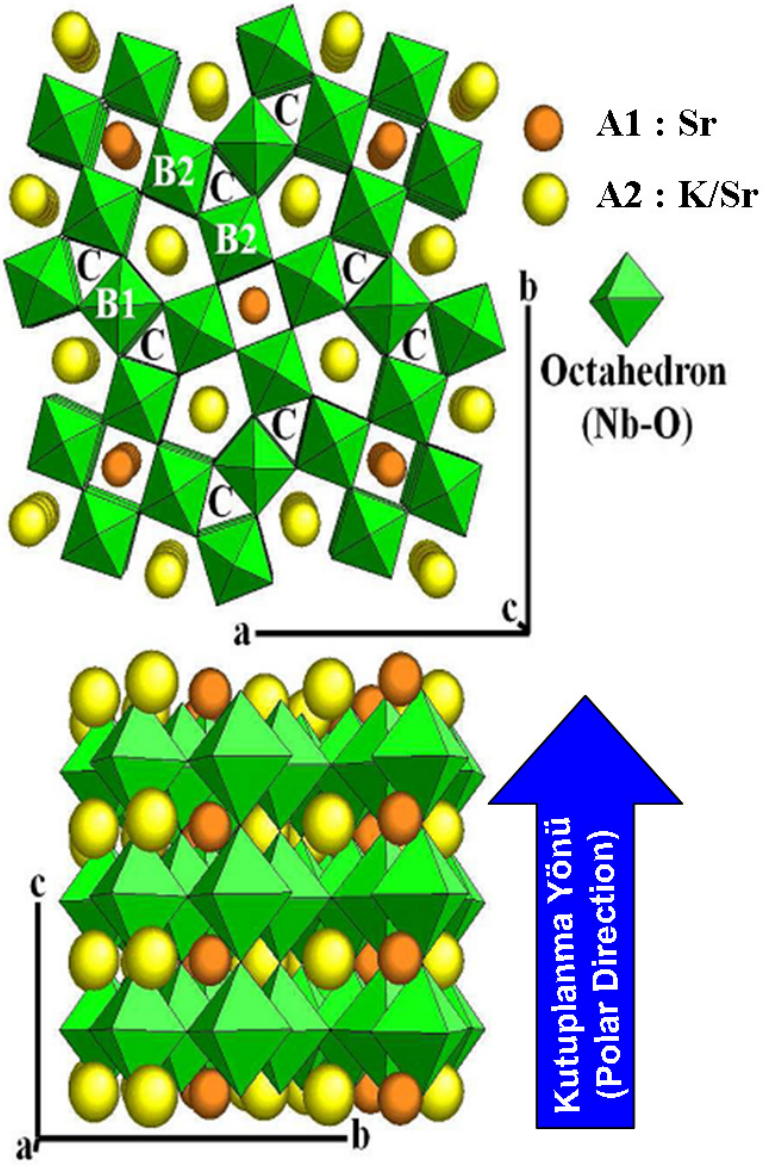
Şablonlu tane büyümesiyle malzemelerde yüksek doku oluşumu için en önemli kıstaslardan biri şablonların yaş numunedeki yönelimine bağlı olmasıdır. Çünkü bu parçacıkların çoğu ilk konumlarını koruyarak ve büyüyerek (şablon parçacıklar üzerinde epitaksiyel tane büyümesinin gerçekleşmesiyle) doku oluşumunu sağlarlar. Bu nedenle numune içinde ne kadar kristalografik yönde yönelmiş şablon parçacık varsa doku oluşumu o kadar yüksek olur. Ek olarak matris

ve şablon parçacıkların birbirine göre büyüklüğü doku gelişiminde yoğunlaşma süresince önemli rol oynar. Başka bir ifade ile şablonlar matris içinde uygulanan sıcaklık esnasında ilk yönlenmeleri boyunca büyümeleri için yeterince büyük olmalıdırlar. Bu nedenle şablon parçacıklar şekillendirme boyunca matris içinde yönlendirilebilmeleri için anizotropik şekilde olmalıdırlar [Duran, 2001]. Şerit dökümle (tape casting) yapılan yönlendirme işlemlerinde döküm karışımında hacimce veya ağırlıkça % 5-15 şablon parçacık bulunmasının yüksek doku oluşumu için yeterli olduğu belirtilmiştir [Suvacı and Messing, 2000], [Duran and Alkoy, 2004]. Bununla beraber şablonlu tane büyümesinde etkili durumlar aşağıda sıralanmıştır;

- İtici güç sağlamak için homojen ve tane boyutu küçük matris tozu,
- Kararlı morfolojiye sahip tek kristal şablon parçacıklar,
- Şablon parçacıklar üzerinde epitaksiyel büyüme olacağı için şablonlar ile matris tozunun iyi bir şekilde eşleşmesi,
- Şablonların matris tozu içinde homojen dağılması,
- Madde taşınım mekanizmaları (yüzey enerjisi, kinetik, anizotropik şablon büyüme oranı ve sıvı faz),
- Matris içinde aşırı tane büyümesinden kaçınma,
- Şablon ile matris tozun uniform bir şekilde temasının olması gerekir [Duran, 2001].

2.9. Tungsten Bronz (TB) Kristal Ailesi

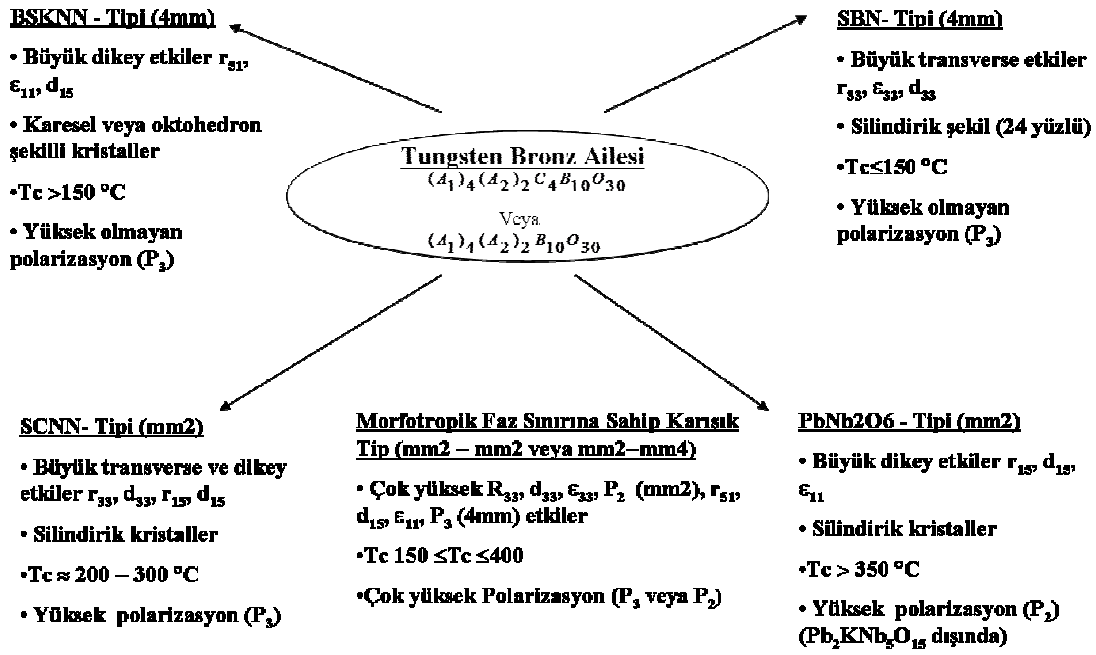
Bu çalışmada tungsten bronz kristal yapısına sahip potasyum stronsiyum niyobat - KSN ($KSr_2Nb_5O_{15}$) kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin şablonlu tane büyütme ve alginate jelleşmesi yöntemiyle dokulu olarak fiber formunda üretilmesi amaçlanmıştır. Tungsten bronz ailesi oksijen oktahedran çatısına sahiptir. Yapının temeli köşeleri oksijen atomlarıyla dolu olan oktahedranların (Nb-O) birbirlerine köşelerinden bağlanmasıyla oluşur [Neurgaonkar et al., 1993]. Tungsten bronz yapısında 3 çeşit konum vardır, bu konumlar üçgen (C), dörtgen (A1) ve beşgen (A2) şeklindedir. Bu yapı $KSr_2Nb_5O_{15}$ için Şekil 2.14.'de gösterilmiştir [Lee et al., 2010]. Tungsten bronz kompozisyonlar $(A_1)_4(A_2)_2C_4B_{10}O_{30}$ veya $(A_1)_4(A_2)_2B_{10}O_{30}$ şeklinde formüle edilir. A_1 katyonları 12 li dönüş kordinatlı konumlar (12-fold coordinated site), A_2 katyonları 15 li dönüş kordinatlı konumlar (15-fold coordinated site), C katyonları 9 lu dönüş kordinatlı konumlar (9-fold coordinate site), ve B katyonları iki farklı 6 lı dönüş kordinatlı konumlara (6- fold coordinated site) sahiptir. A boşlukları (A_1, A_2 sites) potasyum (K), sodyum (Na) gibi tek değerlikli, stronsiyum (Sr), gibi iki değerlikli veya lantalum (La) gibi üç değerlikli iyonlarla, B konumları (B_1, B_2 sites) ise genellikle yüksek yüke sahip niyobyum (Nb), tantalum (Ta), tungsten (W), titanyum (Ti) gibi katyonlarla doludur. C konumları ise boş ya da lityum (Li) gibi küçük iyonlarla dolu olabilir [Neurgaonkar et al., 1994].



Şekil.2.14. Tungsten bronz ailesinden KSN' nin (001) ve (100) düzlemlerinden A, B ve C konumlarının şematik gösterimi [Lee et al. 2010].

Tungsten bronz kristalleri 4/mmm nokta gurubuna dâhildir. Ferroelektrik geçiş fazı 4/mmm den 4mm e (tetragonal-tetragonal) veya 4/mmm den mm2 e (tetragonal-orthorhombic)'dir. Tetragonal tungsten bronz ailesi (tek kristalleri için) optiksel ve ferroelektrik özelliklere dayanan dört gruba ayrılabilir [Neurgaonkar et al., 1993].

Tablo 2. 1. Tungsten bronz ailesi [Neurgaonkar et al., 1994].



1) $KSr_2Nb_5O_{15}$, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ vb. gibi malzemeler 4mm simetrisine ve ⟨001⟩ kutuplanma eksenine sahiptir. Bu malzemeler yüksek dielektrik (K_{33}), elektro-optik (r_{33}) ve piezoelektirik (d_{33}) özellik gösterir. Hemen hemen silindirik yüzlü (24 yüzlü), ferroelektrik geçiş sıcaklığı (Curie Temperature, T_c) 150°C' den küçük, yüksek olmayan polarizasyona sahiptirler.

2) $Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$, $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ vb. gibi malzemeler 4mm simetrisine ve ⟨001⟩ kutuplanma eksenine sahiptir. Bu malzemeler yüksek r_{51}, K_{11} ve d_{15} özellik gösterir, kare veya oktahedran şekline, T_c 150°C' den büyük ve yüksek olmayan polarizasyona sahiptir.

3) $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ vb. gibi malzemeler mm2 simetrisine ve ⟨001⟩ kutuplanma eksenine sahiptir. Bu malzemeler yüksek r_{15}, r_{33}, d_{15} ve d_{33} özellik gösterir. Silindirik şekle ve geçiş sıcaklığı 200°C ile 300°C arasında değişen, yüksek polarizasyona sahip malzemelerdir.

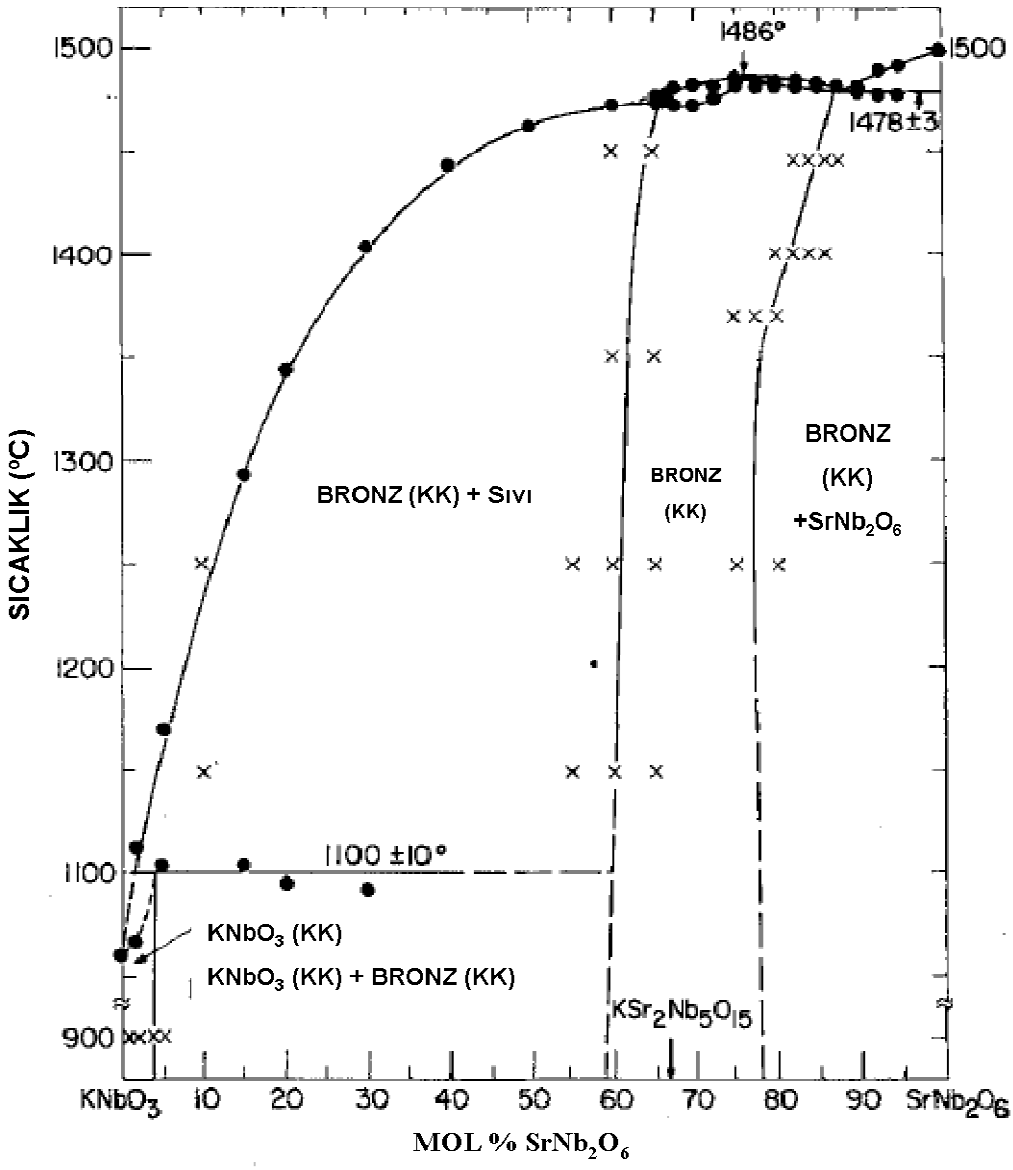
4) $Pb_2KNb_5O_{15}$, $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ vb. gibi malzemeler mm2 simetrisine ve ⟨001⟩ veya ⟨010⟩ kutuplanma eksenine sahiptir. Bu malzemeler yüksek r_{51}, K_{11}, d_{15}, ve d_{33} özellik gösterir. Geçiş sıcaklığı yaklaşık 350°C olan, yüksek polarizasyona sahip malzemelerdir [Neurgaonkar et al., 1994].

Tablo 2.2. Tungsten bronz yapısına sahip tek kristallerin bazı özellikleri verilmişir [Messing et al., 2004].

Kristal	T_c , °C	Piezoelektrik Sabiti, pC/N (25°C)	Dielektrik Sabiti (25 °C)
$Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ (SBN75)	56	d_{33} = 670	K_{33} = 3000
$Sr_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$ (SBN60)	75	d_{33} = 180	K_{33} = 1000
$Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$ (SBN50)	128	d_{33} = 110	K_{33} = 450
$Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ (BSKNN-1)	209	d_{15} = 80	K_{11} = 370
$Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ (BSKNN-2)	178	d_{15}=200 d_{33}=80	K_{11} = 690 K_{33} = 190
$Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$ (BSKNN-3)	180	d_{15} = 93	K_{11} = 750
$Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (SCNN)	270	d_{15} = 248 d_{33} = 270	K_{11} = 1700 K_{33} = 1740
$Pb_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$ (PBN60)	300	$d_{15} \geq 300$	K_{11} = 1900
$K_3Li_2Nb_5O_{15}$ (KLN)	405	d_{15} = 147	K_{11} = 350
$KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN)	157	d_{33} = 95	K_{33} = 1100
$(Ba,Sr)_6Ti_2Nb_8O_{30}$ (BSTN)	114	d_{33} = 125	K_{33} = 345
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)	560	d_{15} = 45 d_{33} = 20	K_{33} = 47 K_{11} = 240

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen tungsten bronz ailesinden, Tablo 2.2.'de tek kristaline ait bazı elektriksel özellikleri verilen KSN seramiği incelenecektir. $KNbO_3$-$SrNb_2O_6$ birleşiminin oluşturduğu kompozisyonların ısıtma rejimleri (quench runs) ve DTA ölçümlerine dayanan KSN'ye ait faz diyagramı Şekil 2.15.'de görülmektedir. Tetragonal bronz yapının katı çözeltileri, yaklaşık 1100 ^oC' de molce % 59 $SrNb_2O_6$'dan 1478 ^oC' de 87 mol% $SrNb_2O_6$' a kadar uzanır. Katı çözelti molce % 67 $SrNb_2O_6$'dan daha az olduğu için, yeterince büyük olan K^+ (1.64) ve/veya Sr^{2+} (1.44) katyonları, yapının daha büyük olan A_2 (1.9 Å) konumuna (site) yerleşmeleri beklenmektedir. Sr^{2+}' nin iyon çapı (1.44 Å), A_1 (1.4 Å) konumundan biraz daha büyüktür. Bu nedenle Sr iyonu A_1 konumunu zorlayarak yerleşir ve

bundan dolayı KSN'nin faz oluşumu yüksek sıcaklıklarda (~ 1200 ºC) gerçekleşeceği bildirilmiştir (bkz. Şekil 2.14) [Wei et al., 2008] [Scott et al., 1970].



Şekil.2.15. $KNbO_3$-$SrNb_2O_6$ sisteminin faz diyagramı. ● = DTA katılaşma (solidus) ve sıvılaşma (liquidus) sıcaklıkları ve x = quench runs [Scott et al., 1970].

2.10. Tungsten Bronz Kristal Yapısında Doku Oluşumu

Taneleri yönlenmiş tungsten bronz kristal yapısındaki seramikler şablon parçacıklar kullanılmadan birkaç farklı yöntemle üretilmiştir. İlk olarak Neurgaonkar et al., (1991) şablon parçacık kullanmadan sıcak dövme (hot-forged, bknz. Şekil 2.13) ile $Pb_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$ (PBN60) ve La katkılı PBN60 seramiklerde tane yönlenmesi sağlamıştır ve rastgele (random) yönlenmiş tanelerden oluşan PBN60 seramiklerine göre dielektrik ve piezoelektrik özelliklerin daha da arttığını belirtmişlerdir. Bununla beraber PBN60'ın kendiliğinden polarizasyonu (spontaneous olarization, P_s) tek kristal değerinin çok aşağısında kalmıştır. Kimura et al. (1997) bir ve iki aşamalı sıcak presleme (hot pressing, HP, bknz. Şekil 2.13) yöntemiyle $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) seramiğin tane yönlenmesini buna bağlı olarak dielektrik özelliklerini artırmıştır. Bu çalışmada Lotgering factor kullanarak yapılan analizler doku miktarının sıcak preslemenin ikinci aşamasından sonra % 23 den % 86 ya çıktığını göstermiştir.

Şerit döküm yöntemiyle (tape casting , bknz. Şekil 2.13) $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$ seramiklerinde KSN şablon parçacıklar kullanarak yüksek miktarda doku oluşumu sağlanmıştır. Doku oluşum yüzdesi Lotgering factor ile hesaplanarak doku oluşumunun % 90'dan büyük olduğu belirtilmiştir. Yüksek miktardaki doku oluşumu dielektrik özellikleri artırmıştır. Doku oluşum oranı % 93 olan numunelerde dielektrik sabiti K_{max} = 23.600 olarak ölçülmüştür. Bu yöntemle elde edilen seramiklerin piezoelektrik katsayıları (d_{33} = 84 pC/N) tek kristalin % 76 - 93'ü kadardır [Duran et al., 2002], [Duran et al., 2004].

Yurdal et al. (2004) yine şerit döküm yöntemiyle KSN şablon parçacıkları kendi matris tozu (KSN) içerisinde yönlendirerek yüksek miktarda doku oluşumu sağlamışlardır. $SrNb_2O_6$ ve $KNbO_3$ tozları ve ağırlıkça % 10 KSN şablon parçacıklar kullanarak reaktif sinterleme yaparak maksimum % 94 doku oluşumu sağlamıştır. Yapıya fazladan Nb_2O_5 katarak sıvı faz sinterleme ile seramiklerin yoğunluğunu ve doku oluşum yüzdesini artırmayı amaçlamıştır.

2.11. Ergiyik Tuz Çözeltisi ile Şablon Parçacık Sentezi

Seramik üretim süreçleri sayesinde yapılan işlemler ile yüksek miktarda doku içeren seramikler ekonomik bir şekilde hazırlanabilir. Hatta dokulu seramikler (textured ceramics) için, rastgele yönlenmiş seramiklere (random ceramics) göre daha büyük anizotropi içerdiğinden "fakir adamın" tek kristali yakıştırması yapılmıştır [Zhao et al., 2005], [Neurgaonkar et al., 1994]. Genel olarak dokulu seramik hazırlamak için yaş numune içerisinde az bir miktarda (hacimce % 5–15) yönlenmiş anizotropik şablon parçacıklara ihtiyaç vardır. Aynı zamanda şablonlu tane büyümeyle etkili bir şekilde doku gelişimi olması için şablon parçacıkların 5–40 μm uzunluğunda olması gerektiği belirtilmiştir [Seabaugh et al., 1997]. İğnesel ve plakasal şablonların şerit döküm ve ekstrüzyon/enjeksiyon (extrusion/injection) teknikleri ile yönlenmeleri uygundur [Watanabe et al., 1989], [Kang et al., 1994].

Tek kristal şablon parçacıkları sentezlenmek için çözeltiden büyütme (solution growth) ve hidrotermal (hydrotermal) olmak üzere iki yaygın yöntem vardır [Duran, 2001], [Dawson et al., 1991]. Bunlara alternatif olarak üretim açısından daha kolay bir yöntem ise ergiyik tuz sentezi (Molten salt synthesis, MSS) metodudur. Bu işlem oksitli ve/veya karbonatlı bileşikler (tepkiyen, çözünen olarak) ile ergiyik tuzun (çözücü olarak) tepkimeye girmesine dayanır. Başlangıç oksitleri ve/veya karbonatları tuz ile karıştırılır ve tuzun erime noktasının üzerine çıkılana kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta uzun süre beklenerek reaksiyonun oluşması için zaman tanınır. İstenen kompozisyon dışında bileşikler oluşturacak kompozisyonlardan kaçınılmalı, tozlar, tuz ve pota uygun şekilde seçilmelidir [Yurdal, 2004]. Ergiyik tuz olarak NaCl, KCl, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 tuzları kullanılabilir [Ye, 2008]. Ergiyik tuz çözeltisiyle ferritler [Hovis and Faber, 2001], titanatlar [Aboujalil, 1998], niyobatlar [Kimura et al., 1983], [Li et al., 1991], [Brahmaroutu, 1999] sentezlenmiştir.

Zhao et al., (2005) ergiyik tuz sentezi ile sentezlediği KSN şablon parçacıkları geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM) ile incelemiş ve şablonların, seçilmiş alan elektron kırınımı (Selective Area Electron Diffraction, SAED) KSN parçacıkların tek kristal difraksiyonuna sahip olduğunu göstermiştir.

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Toz ve Şablon Parçacıkların Sentezi

Yönlendirme işleminde kullanılacak, potasyum stronsiyum niyobat ($KSr_2N_5O_{15}$, bundan sonra KSN olarak yazılacak) tek kristal iğnemsi parçacıklar ergiyik tuz sentezi (molten salt synthesis, bundan sonra MSS olarak yazılacak) sentezlenmiştir. Yönlendirme işleminde matris tozu olarak kullanılacak KSN ise tek faz olarak katı hal kalsinasyon yöntemiyle üretilmiştir. Tozların ve şablon parçacıkların sentezlenmesinde kullanılan hammaddeler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Şablonların oluşumunda gerçekleşen tüm reaksiyonlar, veriler, sonuçlar kısmında verilmiştir.

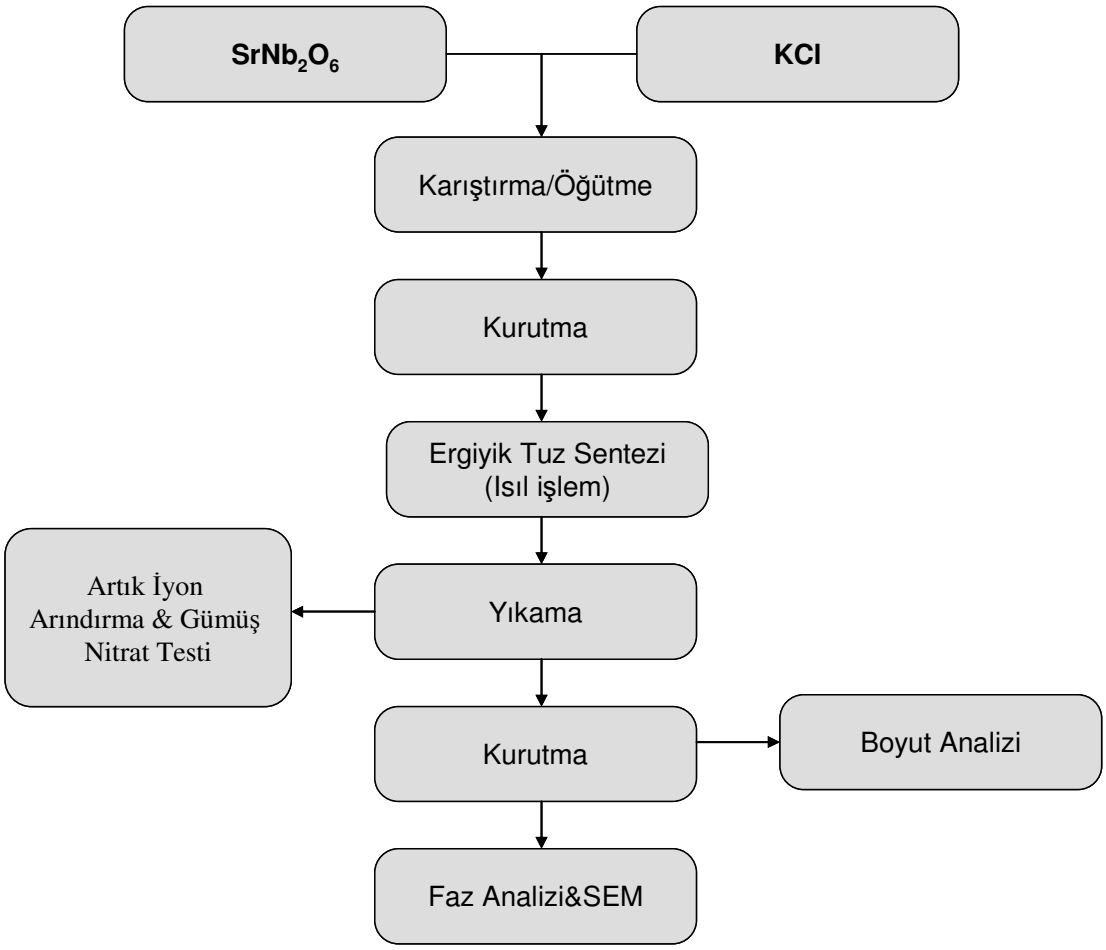
Tablo 3.1. Tozların ve şablonların üretiminde kullanılan hammaddeler ve ticari özellikleri

Hammaddeler	Saflık (purity)	Yapıldığı Şirket
$SrCO_3$	99 % (Assay), (Ba, 1%)	Alfa Aesar
Nb_2O_5	99.5 %	Alfa Aesar
K_2CO_3	99 %	Merck
KCl	99 %	Merck

KSN tek kristal şablon parçacıklar $SrNb_2O_6$ (SN) – KCl sisteminden sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle SN tozu $SrCO_3$ ve Nb_2O_5 başlangıç tozları kullanılarak katı hal kalsinasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Başlangıç tozları, aşınma direnci ve tokluğu yüksek olan 3 ve 5 mm çapındaki ZrO_2 bilyalar ile yüksek yoğunluklu polietilen kap içerisinde (Nalgane^{TM}) yüksek uçuculuğa sahip isopropilen sıvısı kullanılarak 24 saat bilyalı değirmende 150 rpm ile etkili bir şekilde karıştırılmıştır. Asıltı manyetik karıştırıcıda kurutulduktan sonra, elde edilen karışım toz, kapaklı alümina pota içerisine alınıp, 5°C/dk ısıtma ve 10 °C/dk soğutma hızı ile

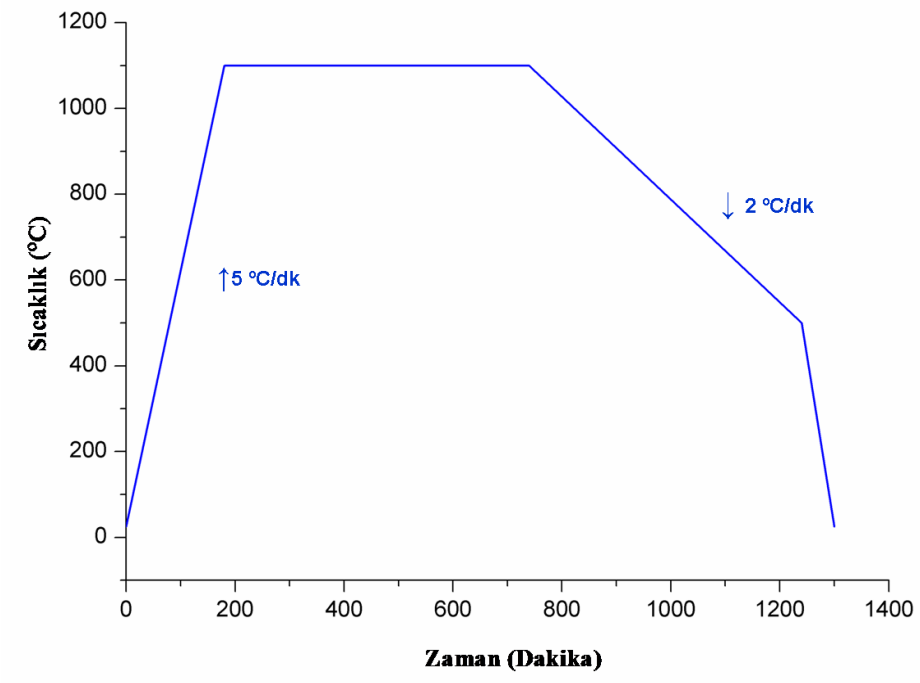
1050°C sıcaklıkta 5 saat bekletilerek kalsinasyon yapılmıştır [Duran, 2000]. Kalsinasyondan sonra tekrar bilyeli değirmene konulan tozlar 24 saat süreyle öğütülmüş ve etüvde kurutulduktan sonra faz oluşum tayini için XRD analizine verilmiştir.

Dokulu fiberler (textured fibers) üretmek için kullanılacak olan KSN şablon parçacıklar MSS yöntemiyle daha önce üretilen SN tozu ve KCl tuzundan sentezlenmiştir. En uygun şablonların üretilmesi için tuz ve tozun ağırlıkça oranı değiştirilerek sentezleme yapılmıştır. Parçacıkların sentezlenme yöntemini gösteren akış şeması Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil.3.1. Ergiyik tuz sentezi yöntemi ile $KSr_2N_5O_{15}$ tek kristal şablon parçacıkların üretimine ait akış diyagramı.

KCl tuz miktarının KSN parçacıklarının mikroyapısına etkisini araştırmak için, kullanılan SN toz miktarı sabit tutulmuş sadece kullanılan tuzun ağırlığı değiştirilmiştir. Tuz/Toz ağırlığı; 1:1 (A1) , 1.25:1 (A1.25), 1.5:1 (A1.5) , 2:1 (A2), 4:1 (A4), 10:1 (A10), oranları şeklinde karıştırılmış ve parantez içindeki gibi isimlendirilmişlerdir. Tuz ve toz karışımının homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için ilk önce tuz agat havanda 15 dk öğütülmüştür. Daha sonra bu işleme toz eklenerek 30 dk daha devam edilmiştir. Toz ve tuzun etkili bir şekilde karıştırılabilmesi için çok az miktarda karışımdaki tuzu çözmeyen özellikte bir sıvı olan aseton kullanılarak karıştırma ve öğütme işlemi yapılmıştır. Bu işlem aseton tamamen uçana kadar devam etmiştir. Karışımlar kurutulduktan sonra, MSS işlemi Nabertherm kutu fırın kullanılarak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta buharlaşmayı kontrol altında tutabilmek için bu işlemler kapaklı bir pota sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 5 °C/dakika ısıtma hızıyla 1100 °C' ye çıkarılarak çözünmenin tam olarak gerçekleşebilmesi için 6 saat bekletilmiş, 1100 °C' den 500 °C ye 2 °C/dakika soğutma hızıyla, 500 °C den oda sıcaklığına fırının kendi soğumaya hızıyla inilmiştir (Şekil 3.2) [Duran, 2004].



Şekil.3.2. MSS yöntemiyle KSN şablon parçacıkların üretimine ait ısıtma-soğutma rejimi.

Isıl işlem sonrası KSN şablonlar sıcak distile su ile 6 kez ultrasonik titreştirici (Sonics & Materials. INC, USA) yardımıyla yıkanmıştır. Bu yıkama ile KSN şablon parçacıklar dışında kalan Cl^- ve tepkime artığı KCl tuzunun çözünerek yapıdan alınması sağlanmıştır. Her yıkamada distile su içinde yıkanan şablonlar dipte biriktikten sonra yüzeyde kalan Cl^- ve KCl bir pipet yardımıyla alınmıştır. Bu yıkama işleminden sonra, distile su ile hazırlanmış gümüş nitrat çözeltisi ile şablon tozunun Cl^- iyonlarından temizlenip temizlenmediği tespiti yapılmıştır. Hazırlanan şablon parçacıklar 50°C de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen şablonların faz tayini CuK_α (λ=1.5405°A) radyasyonu kullanan (Bruker D8 Advance, Germany) X-ışını kırınımı cihazı ile mikroyapı incelemeleri ise taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) (XL30 SFEG, Philips-FEI, Germany) ile yapılmıştır.

Fiber üretiminde kullanılacak olan KSN matris tozu geleneksel katı-hal kalsinasyon sentezleme yöntemiyle, Tablo 3.1'den $SrCO_3$, Nb_2O_5 ve K_2CO_3 başlangıç tozları kullanılarak elde edilmiştir. Tozlar 24 saat bilyeli değirmende karıştırılıp kurutulduktan sonra potasyum buharlaşmasını en aza indirgemek için kapaklı alümina pota sistemi içerisine alınıp, 5^oC/dk ısıtma ve 10 ^oC/dk soğutma hızı ile 1250°C sıcaklıkta 5 saat bekletilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyondan sonra tozlardaki topaklaşma ve kısmi sinterlemenin ortadan kaldırılması için, tozlar isopropanol ile 24 saat süreyle bilyeli değirmende öğütülmüş ve etüvde kurutulmuştur. Daha sonra istenen fazın oluşup oluşmadığı X-ışınları analizi ile kontrol edilmiştir.

Toz ve şablonların yeterli miktarda hazırlanması ile sodyum alginate esaslı asıltı hazırlanmış ve fiber çekim işlemi yapılmıştır.

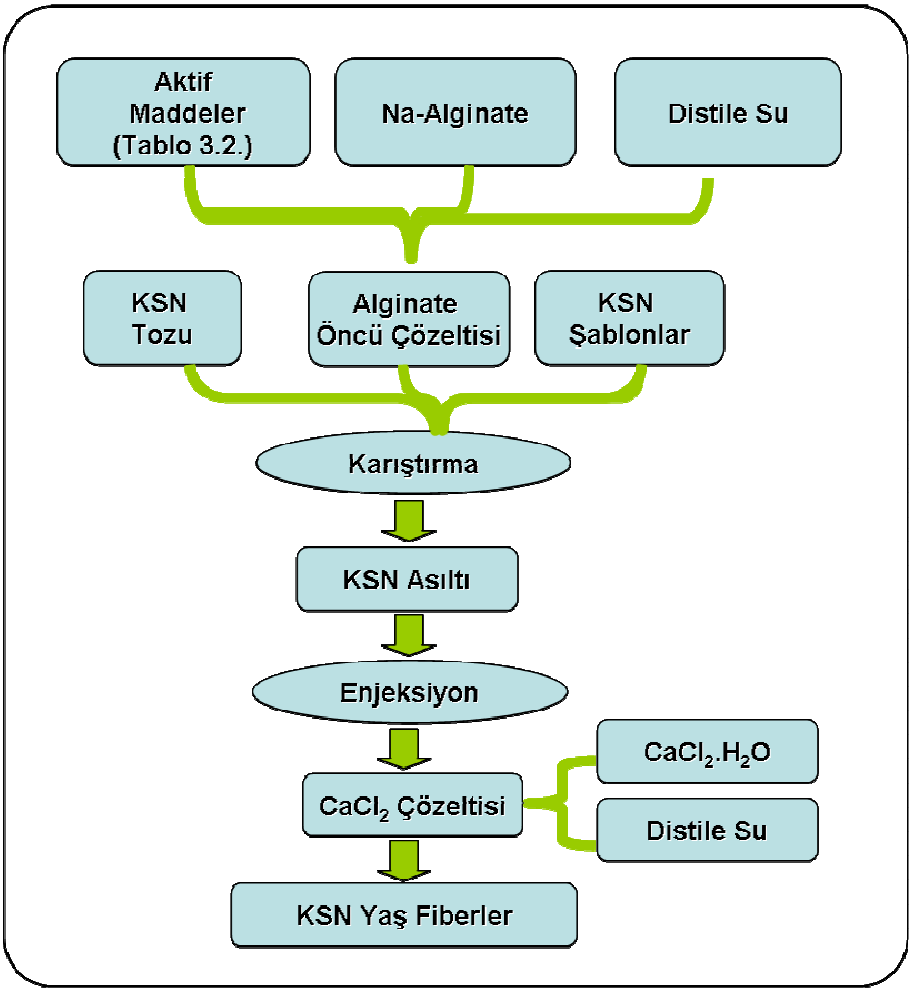
3.2 Alginate Jelleşmesi Yöntemiyle Taneleri Yönlenmiş Fiber Üretimi ve Doku Gelişimi

Fiber üretimi için ilk olarak sodyum alginate esaslı öncü çözelti hazırlanmıştır. Bu öncü çözeltinin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler Tablo 3.2'de verilmiştir. Homojen bir çözelti için, ilk olarak Tablo 3.2 de verilen

hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak 200 mL'lik bir beherde distile su ile manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Daha sonra hazırlanan bu öncü çözeltiye uygun miktarda KSN tozu eklenerek alginate esaslı su bazlı seramik asıltısı elde edilmiştir. Eklenen toz ve çözeltinin homojen bir şekilde karışabilmesi için 300 rpm hızında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Asıltı hazırlanmasına ilişkin aşamalar Şekil 3.3'deki akım şemasında gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan asıltıda kullanılan hammaddeler, kullanım amaçları ve ticari özellikleri.

Hammaddeler/Ticari İsim	**Kullanım Amacı Saflık**	**Üretildiği Şirket/Yer**
Alginic Acid (sodium salt) From Macrocystis pyrifera (kelp)	2% lik çözeltide (25 ^{o}C) viskozitesi yaklaşık 3.500 cps	Sigma–Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany
Duramax (TM) D–3005 Polymer	Ammonium polyacrylate bazlı ticari bir dağıtıcı	Rohm and Haas International Trading (Shanghai) Co., Ltd., China
Surfynol 104E	Islatıcı ve köpük giderici ajan	Air products, Nederland BV Utrecht, Netherlands
Glycerol	Plastikleştirici ≥99.5 %	Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Tri-ammonium citrate (NH4)3C6H5O7	Chelator jelleşme kontrol ajanı ≥98.5 %	AnalaR BDH Chemicals Ltd., Poole, England



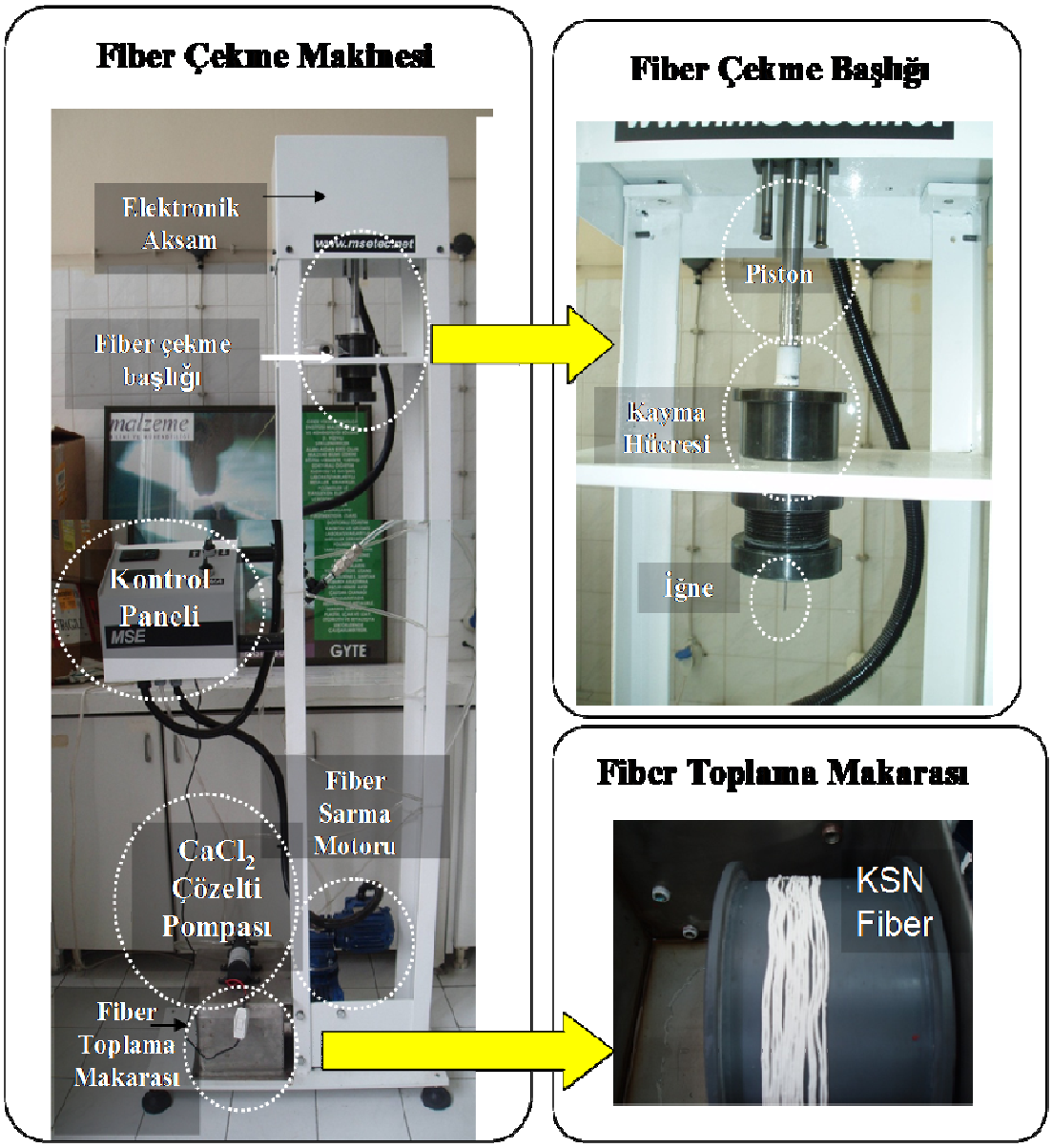
Şekil.3.3. KSN Fiber Üretim sürecine ait akış şeması

Fiber çekimi öncesi asıltının viskozitesi Brookfield RVT viskozimetre cihazı ve 21 no'lu spindel aparatı kullanılarak ölçülmüştür. 0.5/1/1.5/2/2.5/3 rpm dönüş hızında ölçümler alınmıştır. Bunun yanında, $CaCl_2$ esaslı jelleştirme çözeltisinin alginate esaslı seramik asıltı üzerindeki jelleşme davranışını gözlemlemek için de ölçümler yapılmıştır. Bu amaçla 25 mL'lik asıltılara 0.005/0.01/0.015/0.02/0.025 mol $CaCl_2$ jelleştirme çözeltisi eklenerek, asıltının jelleşmesi ve buna bağlı viskozite artışı ölçülmüştür.

Hazırlanan alginate esaslı sulu asıltıların iyon değişimi yoluyla jelleştirilmesinde kullanılacak iki veya çok değerlikli metal katyonlarını içeren sulu çözelti, uygun miktarda kalsiyum klorür dihidrür tuzu ($CaCl_2$) distile su içerisinde tamamen çözününceye kadar karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu işlemde şekil 3.3'deki akım şemasında yer verilmiştir.

Şablonsuz KSN fiber çekmek için asıltı beherden fiberin çekileceği enjektöre doldurulur. Enjektör iğne çapı çekilen fiberlerin kalınlığı için önemlidir. Bu çalışmada 800 μm, 1600 μm ve 2000 μm çapında enjektör iğneler kullanılmış ve her defasında 20 ml' lik enjektörden sulu katyon çözeltisine enjekte edilmiştir. Bu şekilde 1 metreden 5 metreye kadar değişen uzunluklarda sürekli fiberler elde edilmiştir. Elde edilen fiberlerin kalsiyum klorür dihidrür çözeltisi içerisinde 1 gün bekletilmesi sonucu bütün fiber kesitinin jelleşmesini sağlanmıştır. Jelleşen fiberler $CaCl_2$ çözeltisinin içinden alındıktan sonra saf su ile yıkanarak askıya alınıp kurutulmuş ve sinterleme işlemi için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.5).

Fiber çekme işlemleri Elektronik Malzemeler Araştırma Laboratuarında bulunan ve özel olarak alginate jelleşmesi yoluyla fiber çekilmesi için Doç. Dr. Sedat Alkoy tarafından tasarlanmış bir fiber çekme makinesinde yapılmıştır. Makinenin fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmiştir.

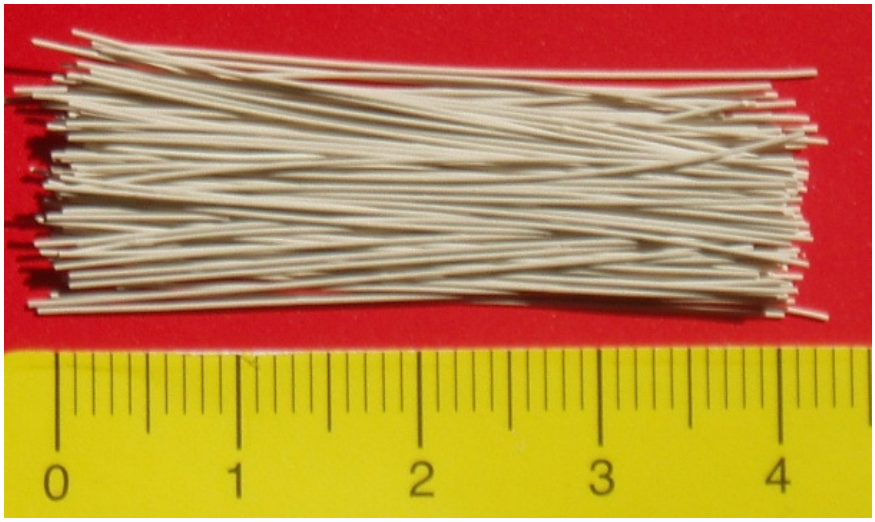


Şekil.3.4. Fiber çekme makinesi, Fiber çekme başlığı ve Fiber toplama makarası [Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Elektronik Malzeme Araştırma Laboratuarı, 2010].

Şablonlu fiberlerin üretim süreci şablonsuz KSN fiberlerin üretimine büyük ölçüde benzemektedir. Aradaki tek fark seramik asıltının hazırlanması aşamasında KSN şablonların asıltıya eklenmesidir. KSN şablon parçacıklar asıltı içindeki KSN matris tozun ağırlıkça % 5 (sadece 0.8 mm'lik enjektör iğnesinden üretilen fiberler için), % 10, % 25 ve % 100 (sadece 1.6 mm'lik enjektör iğnesinden çekilen fiberler için) olarak eklenmiştir. Şablon parçacıklar 25 ml lik saf su içerisine alınıp 2 kez 1 er dakika ultrasonik titreştirici ile titreşim yapılarak homojenizasyon sağlanmış ve bir

pipet yardımıyla beher içinde hazırlanan asıltıya eklenmiştir. Daha sonraki işlemler şablonsuz fiberlerin üretim süreciyle aynıdır.

Sinterlememiş/yaş fiberlerin (green fibers) sinterleme işlemi, Şekil 3.5'da görüldüğü gibi 4 cm uzunlukta kesilen fiberler kapaklı bir alümina pota içerisine yerleştirilerek yapılmıştır. Sinterleme esnasında yüksek sıcaklıkta potasyum kaybını kontrol etmek amacıyla pota ile kapak arasındaki boşluklar alümina çamuru ile kapatılmıştır. Sinterleme işlemi için 5ºC/dakika ısıtma hızıyla ısıtılan fırın öncelikle 500ºC' ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenerek asıltının içerdiği tüm organiklerin parçalanması ve yapıyı terk etmesi sağlanmıştır. Şablon parçacık içermeyen farklı çaptaki enjektör iğnelerinden çekilen fiberlerin hepsi 1400°C de 2 saat sinterlenmiştir. Şablon parçacık içeren 1600 μm ve 2000 μm çaplı enjektör iğnesinden çekilen fiberler 1450 °C de 2–6 saat sinterlenirken, 800 μm çaplı enjektör iğnesinden çekilen fiberler 1400°C de 2–6 saat sinterlenmiştir (Tablo 3.3.).



Şekil.3.5. 2000 μm çaplı enjektör iğnesinden çekilmiş sinterlenmemiş fiberlerin (green fibers) görüntüsüne ait resim [Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Elektronik seramik Laboratuarı, 2010].

3.3. 1–3 Piezokompozitlerin Hazırlanması

Sinterleme işlemlerinden sonra sinterlenen fiberlerden 1–3 kompozitler hazırlanmıştır. Pasif faz olarak epoxy (EpoFix Resin, Struers, Ballerup, Denmark) ve sertleştirici (EpoFix Hardener, Struers, Ballerup, Denmark) uygun miktarlarda bir kaba alınıp 2 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan epoxy yaklaşık 3 cm'lik bir tüp içine doldurulmuş ve daha sonra sinterlenen KSN fiberler tüp içine dizilerek 24 saat bekletilmiştir. Tüp içinde hazırlanan kompozit elmas kesici ile istenen kalınlıkta kesilerek faz oluşumu, doku ve elektriksel karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir. Sinterlenen fiberlerin mikroyapı görüntüleri fiberlerin kesit ve yüzeyinden taramalı elektron mikroskobuyla (XL30 SFEG, Philips-FEI, Germany) alınmış ve sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Kompozitlerin isimlendirilmesinde, fiber üretiminde kullanılan 800 μm, 1600 μm ve 2000 μm çaplı enjektör iğnelerini belirtmesi açısından, çapların son iki rakamı atılarak en başa yazılmıştır. Ortada ise, R harfi şablonsuz fiberlerden oluşan kompozitleri, T harfi ise şablonlu fiberlerden oluşturulan kompozitleri ifade etmek için eklenmiştir. Şablonlu kompozitlerin sonlarında yer alan rakamlar kullanılan şablonların ağırlıkça oranları olarak verilmiştir (ağırlıkça % 5 şablonlar sadece 800 μm çaplı fiberlerde kullanılmıştır) (Tablo 3.3).

Tablo 3.3. Hazırlanan 1–3 kompozitlerin isimlendirilmeleri ve içerdiği fiberlerin üretilme koşulları.

1–3 Kompozit İsimlendirme	Kullanılan Şablon Miktarları (% ağırlıkça)	Enjeksiyon İğne Çapı (μm)
8R	0	800
8T5	5	
8T10	10	
8T25	25	
16R	0	1600
16T10	10	
16T25	25	
20R	0	2000
20T10	10	
20T25	25	

3.4. Faz Oluşumu ve Doku Karakterizasyonu

Hazırlanan 1–3 kompozitlerin faz oluşumunu, doku yüzdesini (Lotgering factor) ve yönlenme derecesini (rocking-curve) belirlemek için CuK_α (λ=1.5405°A) radyasyonu kullanan (Bruker D8 Advance, Germany) X-ışını kırınımı cihazı kullanılmıştır. Kullanılan metoda göre parametreler aşağıda verilmiştir.

Şablonlu fiberlere sahip kompozitlerin doku karakterizasyonu için kristalografik yönlenme miktarını yüzde olarak veren "Lotgering factor (f)" yöntemi kullanılmıştır [Messing, 2004]. ⟨001⟩ düzlemindeki doku oranı (texture fraction) Lotgering metotla şu şekilde hesaplanır;

$$f_{(00l)} = \frac{P_{(00l)} - P_0}{1 - P_0} \tag{3.1}$$

$$P_{(00l)} = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \tag{3.2}$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \qquad (3.3)$$

Denklem 3.1 deki f doku oranını ifade etmektedir, tamamen rastgele yönlenme için f = 0 dır, tamamen doku oluşumu için ise f = 1 dır. Bu çalışmada f Lotgering faktörü 20–50° arasında taranmış ve 2θ değeri için hesaplanarak doku miktarı yüzde olarak belirlenmiştir.

Denklem 3.2 deki;

$\sum I_{(00l)}$ Doku oluşturulmuş numunelerden alınan XRD patterni içindeki bütün (001) (örneğin 001, 002 gibi…) pik şiddetlerinin toplamıdır.

$\sum I_{(hkl)}$ Doku oluşturulmuş numunelerden alınan XRD patterni içindeki bütün (hkl) pik şiddetlerinin toplamıdır.

Denklem 3.3 deki;

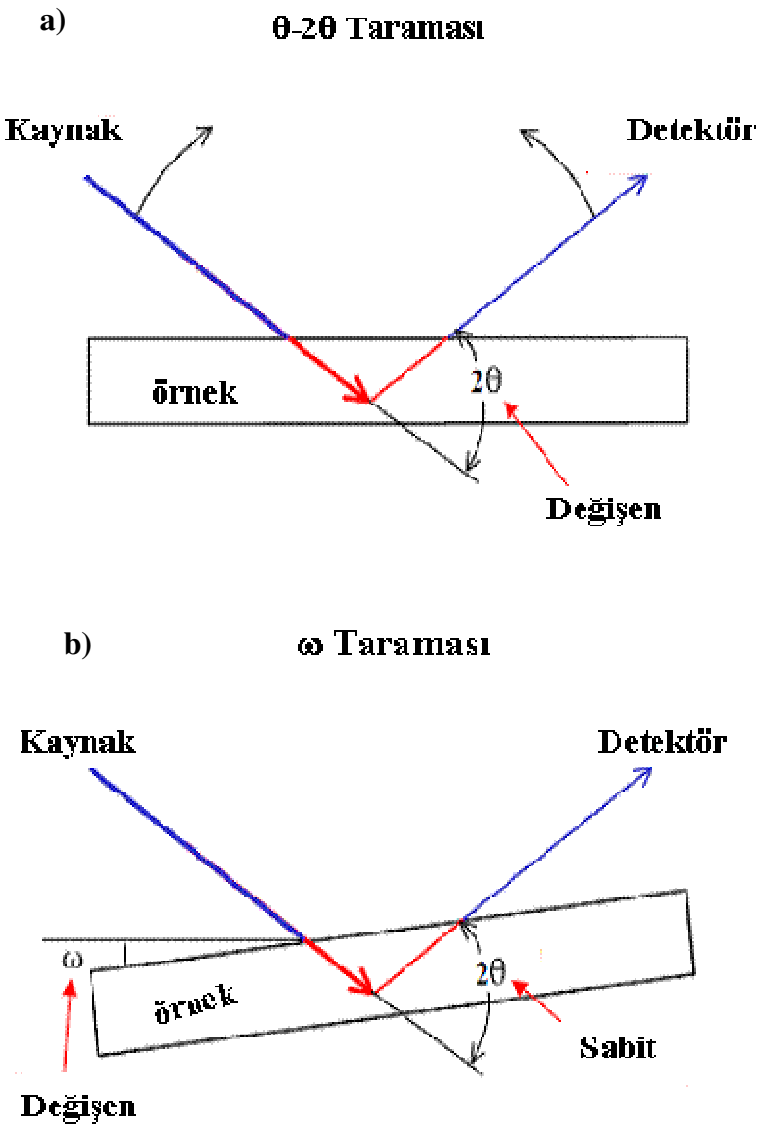
$\sum I_{0(00l)}$ ve $\sum I_{0(hkl)}$ rastgele yönlenmiş numune için sırasıyla (00l) ve bütün (hkl) pik şiddetlerinin toplamıdır.

Lotgering factor metodu ile doku karakteristiği kolayca hesaplanmasına karşın, bu yöntem doku derecesinin yarı-nicel tahmini değerini verir. Yani Lotgering factor metodu bağıl pik şiddetlerine bağlı doku analizi olup en basit analiz yöntemidir ve malzeme içindeki tanelerin kristal yönelimlerinin dağılımı hakkında bilgi vermez [Borosnan et al., 2006]. Bu nedenle, Lotgering metodu malzemeler için gerekli olan kapsamlı bir doku karakterizasyonu için yetersizdir. Bir diğer X- ışını kırınımı tekniği olan rocking curve analiz metodu dokulu piezoelektrik seramiklerde yönlenme dağılımı hakkında sayısal bilgi vermesinden dolayı kullanılır [Seabaugh et al., 2000]. Bu nedenle kristalografik yönlenme dağılımı, KSN (002) piki kullanılarak dokulu fiberlere sahip kompozitlerde, rocking-curve (veya ω taraması) metodu ile belirlenmiştir (Şekil 3.6.). Örneklerin eğim açısı aralığı (the specimen tilt angle, ω)

– 20^o den + 20^o ye, derece büyüklüğü (step size) 0.02^o ve bekleme zamanı 0.5 s olarak ayarlanmıştır. Rocking curve verilerinin background, absorption ve defocus işlemleri TexturePlus programı [Vaudin, 2002] kullanılarak düzeltilmiştir. Düzeltilen rocking curve verileri, için Eşitlik 3.4 de verilen March-Dollase eşitliğine ticari bir yazılım olan OriginPro8 programında fit edilerek dokunun yönlenme derecesi hesaplanmıştır.

$$Q(f,r,\omega) = f\left(r^2\cos^2\omega + \frac{\sin^2\omega}{r}\right)^{-3/2} + (1-f) \qquad (3.4)$$

f ; doku kesri (texture fraction), r ; yönlenme derecesi ve ω; doku yönündeki (örneğin [001]) sapma açısı olarak verilmiştir. Denklemdeki r parametresi anizotropik tanelerin dokudaki dağılımının genişliğinin göstergesidir ve r parametresi değeri $0 \le r \le 1$ şeklinde (r = 1 rastgele yönlenmiş taneler için; r=0 ise tamamen yönlenmiş (perfectly oriented) tanelere sahip malzemeler için) değişir [Seabaugh, 2000].



Şekil.3.6. a) θ-2θ taraması (normal XRD) ve b) ω taraması (rocking curve) [Vaudin, 2000].

3.5. Elektriksel Karakterizasyon

Tüm 1–3 kompozitlerin Hioki-Japan model indüktans-kapasitans-rezistans (LCR) metre ile 1KHz, 10KHz, 100 KHz, 1MHz frekans değerlerinde ölçüm yapılmış ve oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde, numunelerin kutuplama öncesi ve sorası, kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (D) değerleri belirlenmiştir. Daha sonra Eşitlik 3.5. ile 100KHz deki kapasitans değerinden dielektrik sabiti bulunmuştur. Yüzde kayıp yani tanδ ise D değerinin 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.

$$K = \frac{C.d}{\varepsilon_0 A} \tag{3.5}$$

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

Kompozitlerin bipolar ve unipolar elektrik alan altındaki gerinim (strain) ölçümleri ve polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerisiz ölçümleri Radiant–Precision LC ve MTI 2000 Fotonic Sensor marka cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Histerisiz ölçümlerinde 10–50 kV/cm arasında değişen elektrik alan ve histerisiz zamanı 75 ms (13.33 Hz) olarak uygulanmıştır.

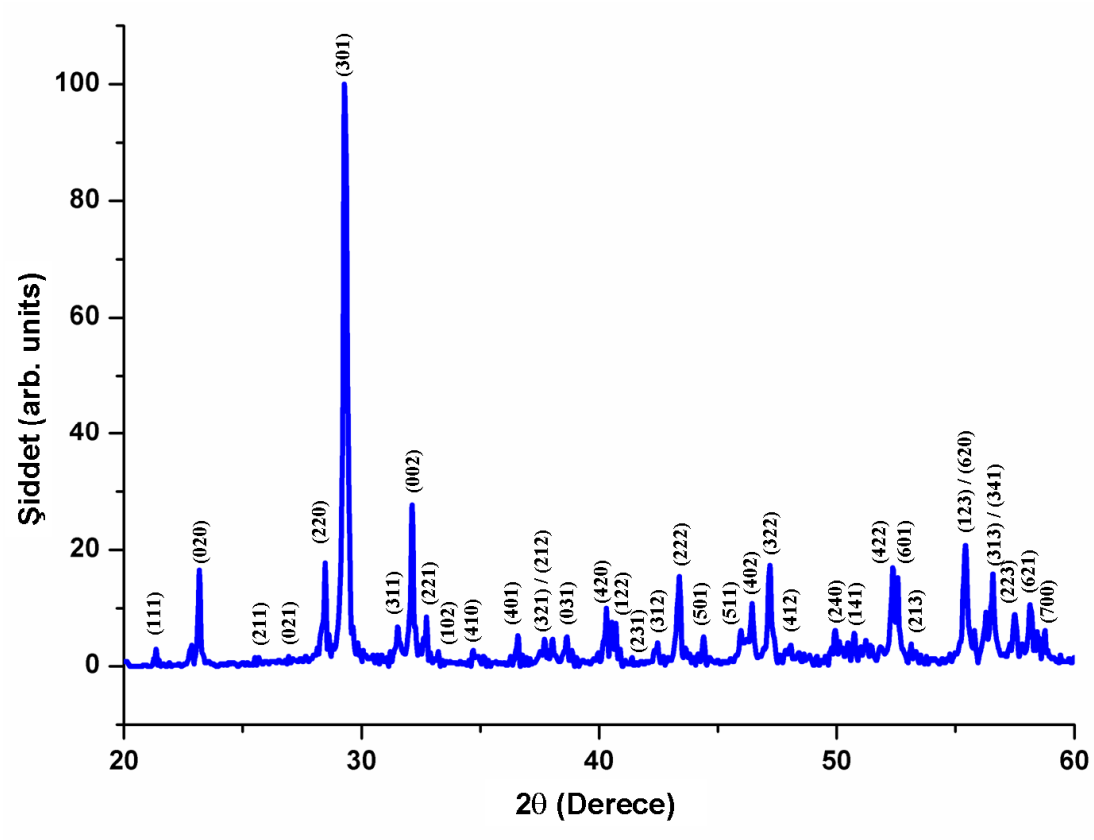
Kompozitlerin kutuplama işlemleri Julabo Innovative Technology marka yağ banyosu içinde oda sıcaklığında 10 dakika süreyle, 35 kV/cm'lik bir elektrik alan altında kutuplanmıştır. Uygulanan elektrik alan ise Trek Model 610 D H.V. supply Amplifier/controller cihazı ile sağlanmıştır. Kutuplama işleminden 48 saat sonra APC International, Ltd., YE2730A model d_{33} metre kullanılarak piezoelektrik yük katsayısı, d_{33}, ölçümleri yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Sentezlenen Toz ve Şablonların Yapısal Özellikleri

Yang et al., (2007) $SrCO_3$ + Nb_2O_5 + K_2CO_3 başlangıç tozları kullanılarak anizotropik yapıda parçacıklar elde edildiğini fakat doku oluşumu için yeterli şartları sağlayamadığı için doku oluşturmak için kullanılamayacağını belirtmişlerdir. Bu nedenle ergiyik tuz sentez (MSS) yöntemiyle KSN şablonların sentezi için $SrNb_2O_6$ (SN) tozu ve KCl tuzu kullanılmıştır. SN tozu ile KCl tuzu reaksiyona sokularak istenen fazda ve özelliklerde şablonlar elde edilmiştir. KSN şablonların faz oluşumunda ergiyik KCl tuzu hem çözücü hem de K^+ kaynağı olarak önemli rol oynandığı belirtilmiştir [Yang et al., 2007]. Farklı bir çalışmada Duran et al. (2004) KSN şablonların, yüksek sıcaklıkta SN tozunun KCl tuz eriğinin içinde çözünmesi ile oluştuğunu rapor etmişlerdir.

Tek kristal KSN şablon parçacıkların sentezlenmesinde kullanılacak olan $SrNb_2O_6$ (SN) tozu $SrCO_3$ + Nb_2O_5 başlangıç tozlarından 1050°C de 5 saat kalsine edilerek sentezlenmiştir. Şekil 4.1'de bu toza ait X-ışınları kırınım deseni verilmiştir. Bu desendeki piklerin tümü $SrNb_2O_6$ fazına aittir. Herhangi bir ikinci fazın varlığına rastlanmamıştır.

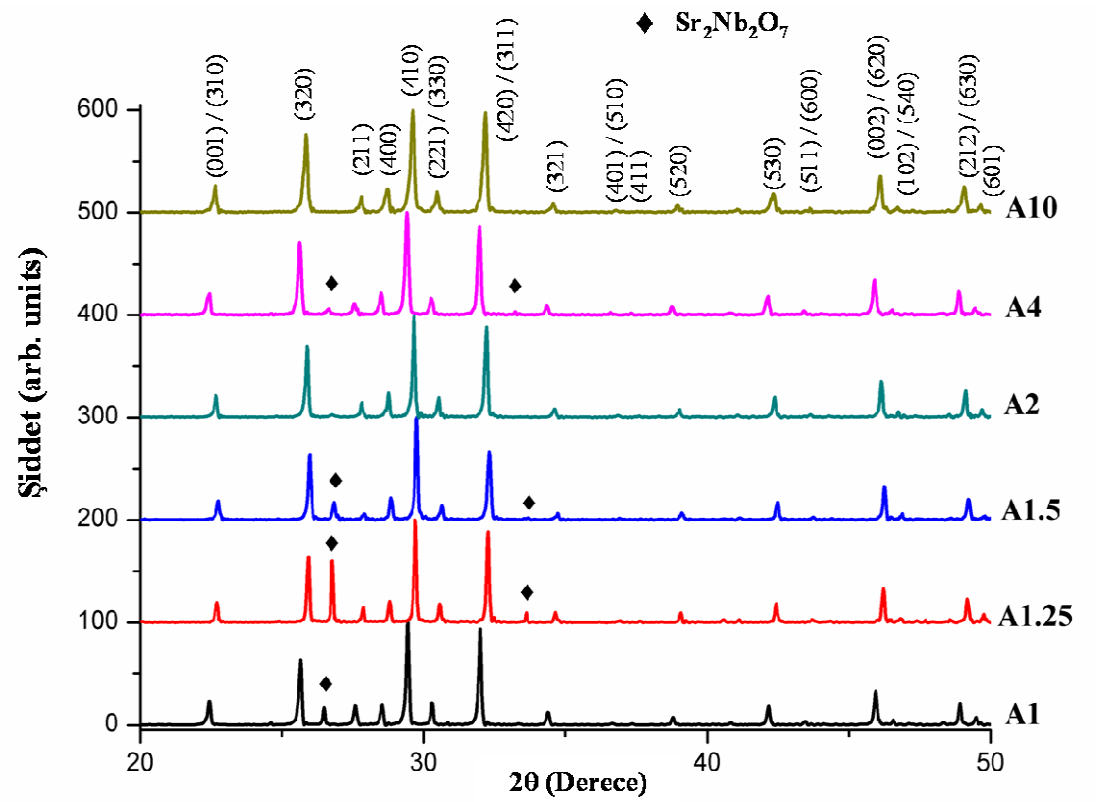


Şekil.4.1. 1050°C'de 5 saat kalsine edilen SN tozuna ait X-ışını kırınım deseni (JCPDS kart numarası 00–028–1243).

4.1.1. KSN Şablonların Faz Oluşumu

SN tozu ve KCl tuzunun ağırlıkça farklı oranlarda karıştırılarak ergiyik tuz sentez (MSS) yöntemi ile tepkimeye sokulması sonucu tek kristal KSN şablon parçacıklar sentezlenmiştir. Şablonlara ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2.'de verilmiştir. Sentezlenen şablonların KSN'ye ait piklerin tümünü içerdiği görülmektedir, fakat bunun yanında kırınım deseninde karışımdaki tuz oranına bağlı olarak değişen, perovskite tabakalı yapısına (perovskite layer structure, PLS) sahip Curie sıcaklığı 1342 ºC olan, yüksek sıcaklık piezoelektrik $Sr_2Nb_2O_7$ fazına ait ana pik'de görülmüştür [Brahmaroute et al., 1999]. Bununla beraber tuz-toz karışımında ağırlıkça değişen tuz oranıyla (tuz:toz 1, 1.25, 1.5, 2, 4, 10) $Sr_2Nb_2O_7$ fazının ana pik şiddetinin değiştiği gözlenmiştir. A1, A1.25, A1.5 şablonlarında yüksek oranda $Sr_2Nb_2O_7$ faz şiddeti bulunurken artan tuz oranına bağlı olarak A2 ve A4

şablonlarında $Sr_2Nb_2O_7$ fazına ait piklerin şiddeti çok az seviyeye inmiştir, A10 şablonlarında ise tümüyle kaybolmuştur.



Şekil.4.2. Sentezlenen şablonlara ait X-ışını kırınım deseni (JCPDS kart numarası 00–034–0108).

$Sr_2Nb_2O_7$ fazının oluşmasıyla ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan başlangıç malzemelerine bileşimlerine bağlı olarak farklı tepkimelerin gerçekleşeceği belirtilmektedir. Örneğin $SrCO_3$ içeren bir başlangıç karışımı ile tepkimenin gerçekleştirilmesi durumunda, $SrCO_3$'ün 550–650°C de SrO ve CO_2 şeklinde ayrışarak SrO oluşumuna yol açtığı ve 800°C'de SrO'nun KCl ergiyiği içinde çözünürlülüğü 0.2g / 100g iken, 1100°C'deki çözünürlülüğünün 1g / 100g değerlerine çıktığı belirtilmiştir [Neiman et al., 1983]. Bu sebeple artan yüksek sıcaklık ve zamana bağlı olarak Sr'ce zengin $Sr_2Nb_2O_7$ fazı oluştuğu rapor edilmiştir. $Sr_2Nb_2O_7$ fazının oluşumuna dair reaksiyonlar için iki görüş öne sürülmüştür; Duran et al., göre KCl ve SN tozu arasında gerçekleşebilecek olan reaksiyon

$$KCl_{(sıvı)} + \frac{1}{2}Nb_2O_{5(katı)} + 2SrNb_2O_{6(katı)} + \frac{1}{4}O_{2(gaz)} \rightarrow KSr_2Nb_5O_{15(katı)} + \frac{1}{2}Cl_{2(gaz)} \qquad (4.1)$$

gibidir. SrO, KCl eriğinin içinde çözündüğünde SN 4.2 reaksiyonu şeklinde ayrışır, fakat Nb_2O_5 alkali kloridler (örn. KCl, NaCl gibi.) içinde çözünmediği için serbest kalır [Picard and Bocage, 1991].

Böylece KCl (sıvı) ve SN (katı) arasında reaksiyon gerçekleşirken SrO ve Nb_2O_5 arasında;

$$2SrO + Nb_2O_5 \rightarrow Sr_2Nb_2O_7 \qquad (4.2)$$

reaksiyonu gerçekleşerek Sr'ce zengin $Sr_2Nb_2O_7$ oluşur. Bu reaksiyonlar tuzun (1.98 g/cm^3) ve tozların (Nb_2O_5 = 4.47 g/cm^3, $SrNb_2O_6$ = 5.16 g/cm^3) yoğunluk farkından dolayı kapaklı pota sisteminin tabanında meydana geleceğini belirtmişlerdir.

Öte yandan SN tozunun kullanılması durumunda, Zhao et al.'na göre (2004) 1100 ºC civarında, SN tozu ve ergiyik KCl arasında;

$$5SrNb_2O_{6(katı)} + 2KCl_{(sıvı)} \rightarrow 2KSr_2Nb_5O_{15(katı)} + SrCl_{2(katı)} \qquad (4.3)$$

ve

$$SrNb_2O_{6(katı)} + SrCl_{2(katı)} + \frac{1}{2}O_{2(gaz)} \rightarrow Sr_2Nb_2O_{7(katı)} + Cl_{2(gaz)} \qquad (4.4)$$

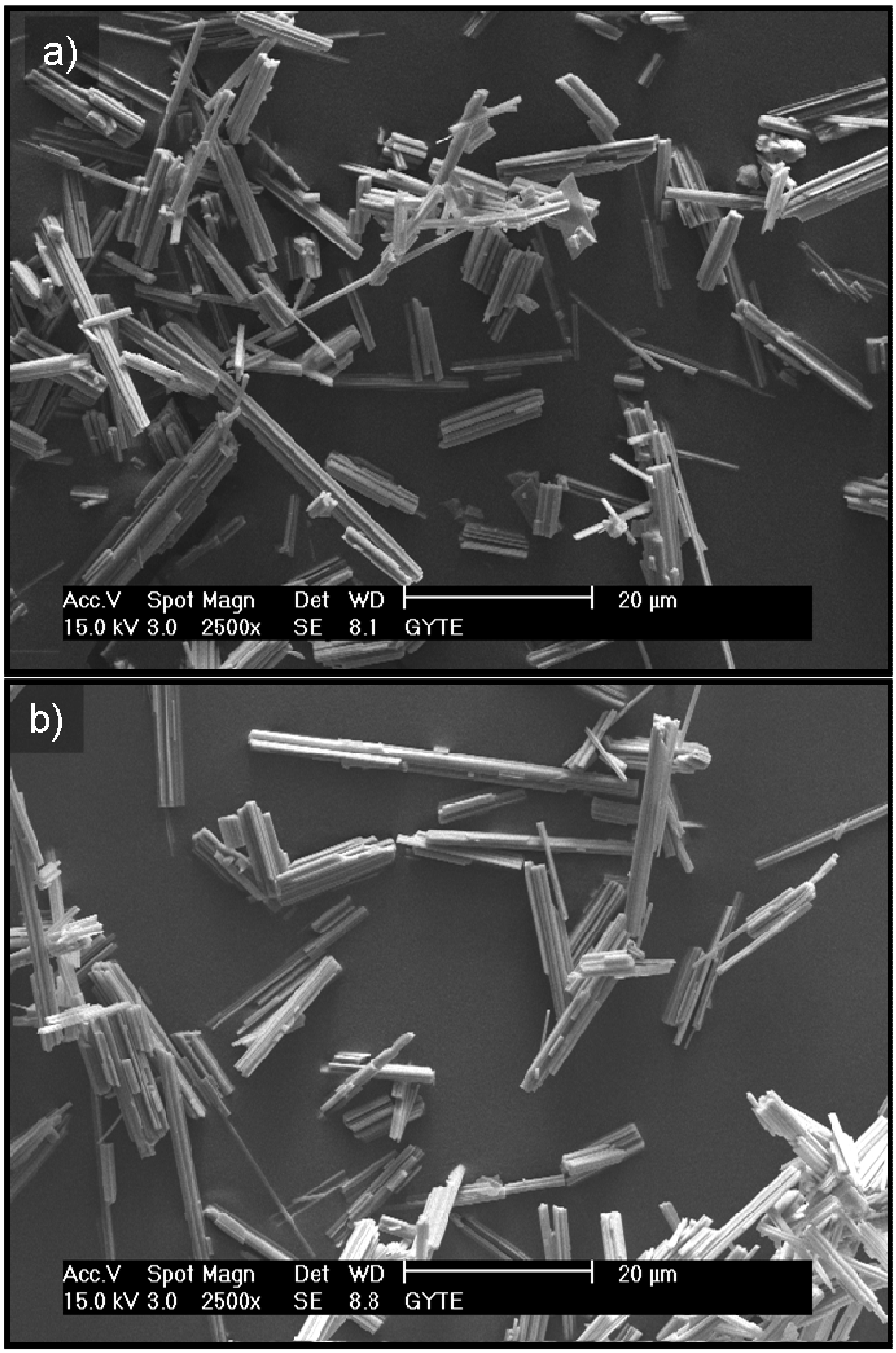
şeklinde, reaksiyon (4.3)'ün hemen ardından reaksiyon (4.4) gerçekleşerek $Sr_2Nb_2O_7$ fazının oluşacağını belirtmişlerdir.

Literatür sonuçlarına göre yukarıda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu, $Sr_2Nb_2O_7$ fazı, kalsine edilmiş tek faz SN ve KCl sistemi ile sentezlenen KSN şablonlarda her zaman bulunacağı ve tamamen saf KSN şablon parçacıkların oluşmayacağı sonucuna varılmıştır. Bununla beraber Şekil 4.2 deki A10 şablonlarına

ait X-ışını kırınım deseninde $Sr_2Nb_2O_7$ fazının olmadığı, A2 şablonlarında ise en az seviyede olduğu görülmektedir.

4.1.2. KSN Şablonların Boyut Analizi

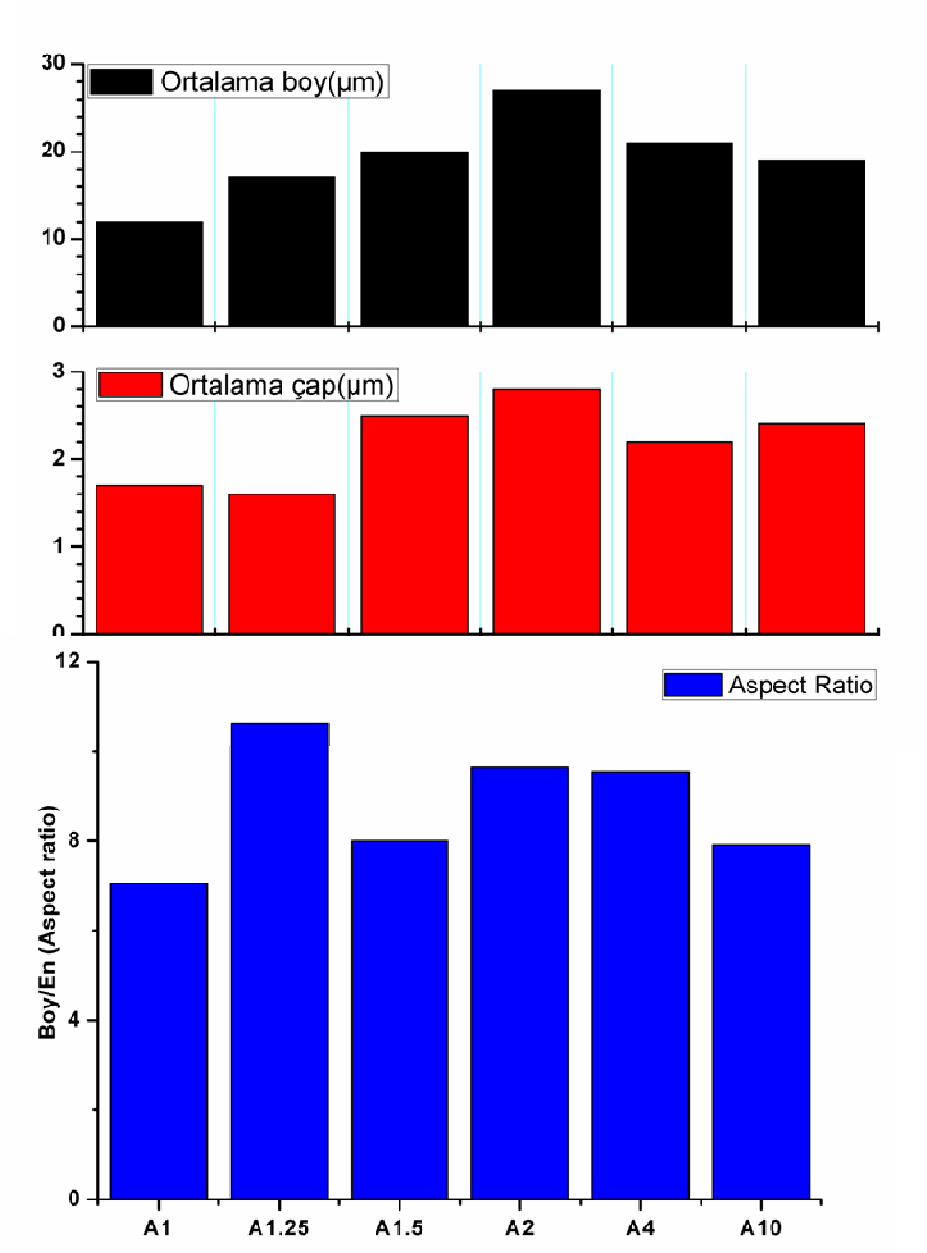
Şekil 4.3.'de A2 ve A10 şablonlarına ait taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerinde, sentezlenen KSN şablon parçacıkların anizometrik iğnemsi yapıda olduğu görünmektedir. SEM görüntülerinden tuz miktarının 5 katına çıkmasıyla boyutlarındaki azalma tam fark edilememektedir. Fakat aşağıda da belirtildiği gibi FWHM dağılımında ve şablonların ayrı ayrı boyut analizinde, A1 ve A10 arasındaki fark daha açık şekilde görülmüştür. Yang et al., (2007) tuz miktarının, şablonların boyutlarını etkilediğini belirtilmiştir. Benzer bir durum Şekil 4.4.'de farklı tuz oranlarına göre sentezlenen şablonların ortalama boy, çap ve boy/çap oranlarında da (aspect ratio) görülmektedir. En yüksek ortalama boy ve çap uzunluğuna A2 şablonlarının sahip olduğu görülmüştür. TTB yapısına sahip ($Sr_{0.61}B_{0.39}Nb_2O_6$, $Ba_2NaNb_2O_5$, $Sr_2NaNb_5O_{15}$ gibi) MSS ile sentezlenerek yapılan çalışmalarda ağırlıkça en uygun tuz/toz oranının 2 olduğu belirtilmiştir.



Şekil.4.3. MSS ile sentezlenen KSN şablonların a) A2 ve b) A10 SEM görüntüsü.

Şablon parçacıkların boylarının çaplarına oranı (aspect ratio) şablonların anizotropisinin bir göstergesidir ve yönlendirme işlemlerinde şablonların kullanılabilmesi için bu değerin yüksek olması istenir. Şekil. 4.4 şablonların değişen tuz miktarına bağlı olarak ortalama boylarının çaplarına oranı görülmektedir. Şekil

4.4.'den de görüldüğü gibi Tuz/Toz oranı 1 iken (A1) oran 7.05, Tuz/Toz oranı iki katına çıktığında ise (A2) oran 9.6 ya yükselmiştir. Şablonların, şablonlu tane büyüme yönteminde (TGG) kullanılması için uygun özellikte olduğu belirlenmiştir.



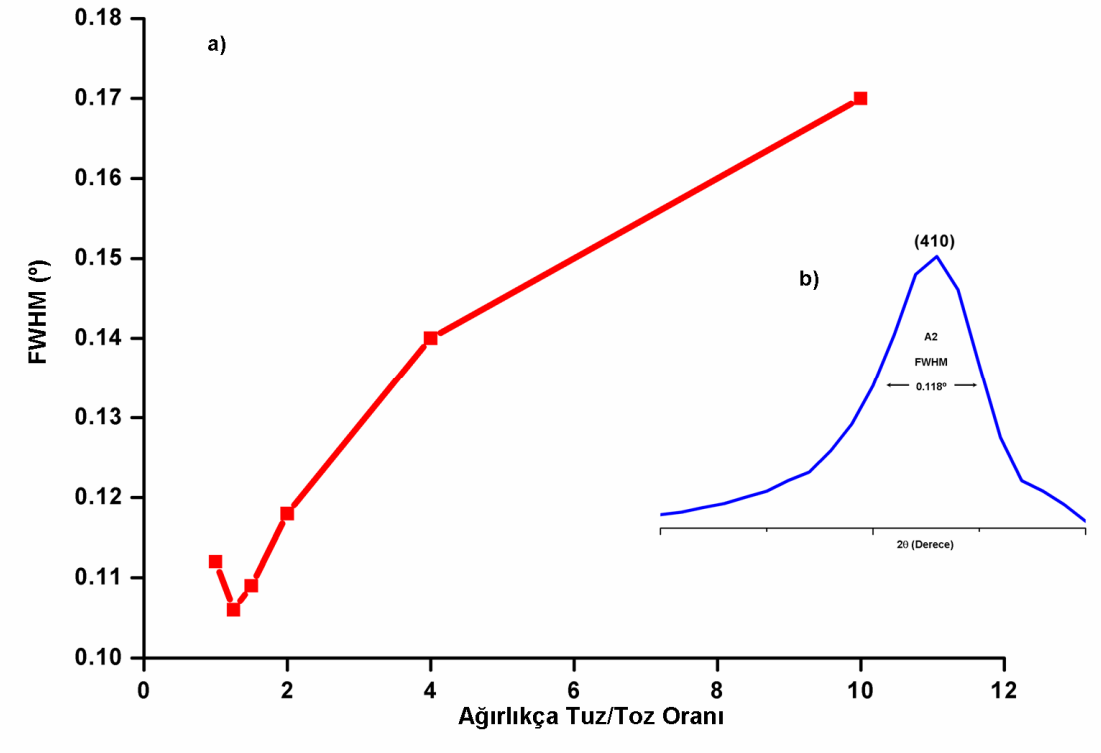
Şekil.4.4. Üretilen şablon parçacıkların boylarının çaplarına oranı

Üretilen şablonların parçacık boyutları şablonlu tane büyümesi için çok önemlidir. KSN şablonların X-ışını kırınım desenlerinde görülen (Şekil 4.2.) (410) ana pikinin tam genişlik yarı yüksekliğinden (full-width at half-maxima, FWHM) Eşitlik 4.5 de verilen Scherrer formülüne göre tane boyutları ve şablonların

kristalinitesi ile ilgili bir fikir edinilebilir. Zira Scherrer formülü ile en çok 1000Å (100 nm) büyüklüğündeki tanelerin boyutlarının hesaplamasında kullanılabileceği belirtilmiştir [Roy et al., 2008]. Aynı zamanda şablonların kristalinitesi (crystallinity) arttıkça FWHM değerinin azalıp daha dar bir aralıkta dağılım verdiği belirtilmiştir [Mochiku et al., 1997].

$$D = \frac{0.9\lambda}{BCos\theta} \tag{4.5}$$

Burada, D, tane boyutu, λ, X-ışını kırınım cihazında kullanılan ışının dalga boyu, CuK_α radyasyonu ~ 1.54 Å, θ, 2θ daki pik pozisyonunun yarısı ve B, FWHM ölçümünden gelen değerdir. Şekil 4.5.a)'da şablonların ana piki olan (410) piklerinden alınan X-ışını kırınım deseninin gauss eğrisine fit edilmesiyle hesaplanan FWHM değerleri, şablonların üretilmesinde kullanılan ağırlıkça tuz/toz oranının bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekil 4.5.b)'de ise doku oluşumu için kullanılan A2 şablonlarının (410) pik eğrisi ve FWHM değeri verilmiştir. Şekil 4.3.a) grafiğinden MSS ile şablonların sentezlenmesinde kullanılan ağırlıkça tuz oranın artmasıyla FWHM (A1.25 de 0.106º iken A10 da 0.17º) dağılımının genişlediği görülmektedir. Eşitlik 4.5.'den D, tane boyutu ile B, FWHM değeri ters orantılı olduğu için geniş dağılım veren şablonların boylarının ve kristalinite özelliklerinin daha az olması beklenir. Nitekim Şekil 4.3.'te örnek olarak verilen SEM mikrografları temel alarak yapılan analizlerin Şekil 4.4.'de sunulan sonuçlarından da görüldüğü gibi A10 şablonların boyutlarının nispeten daha küçük olduğu SEM ile yapılan boyut analiziyle belirlenmiştir. Bununla beraber A1.25 ve A1.5 şablonlarında iğnemsi KSN şablon boyutlarına göre daha büyük boyutta plakasal $Sr_2Nb_2O_7$'nin bolca bulunduğu SEM ve X-ışını kırınım analizlerinde görülmektedir. Bu nedenle A1.25 ve A1.5 şablonlarının FWHM değerlerinin düşük çıktığı düşünülmüştür.



Şekil.4.5. KSN şablon parçacıklarının (410) piklerinin gauss eğrisine fit edilmesiyle şablonların üretilmesinde kullanılan tuz oranın değişimine göre hesaplanan FWHM değerleri.

4.1.3. KSN Şablonların Büyüme Kinetiği ve Morfolojisi

Bir çeşit kristal tanesi büyütme işlemi olan MSS, parçacıkların bireysel olarak çekirdeklenmesi (nucleation of individual particles) ve daha sonra kabalaşması ile (coarsening) iki adımda gerçekleşir. Genellikle Ostwald ripening olayı olarak adlandırılan bu durum büyük parçacıkların, görece daha küçük parçacıkları tüketerek büyümesidir. Ostwald-Freundlich eşitliğine göre (Eşitlik 4.6.)

$$S = S_0 \exp \frac{4\gamma_{SL} V_m}{RTd} \qquad (4.6)$$

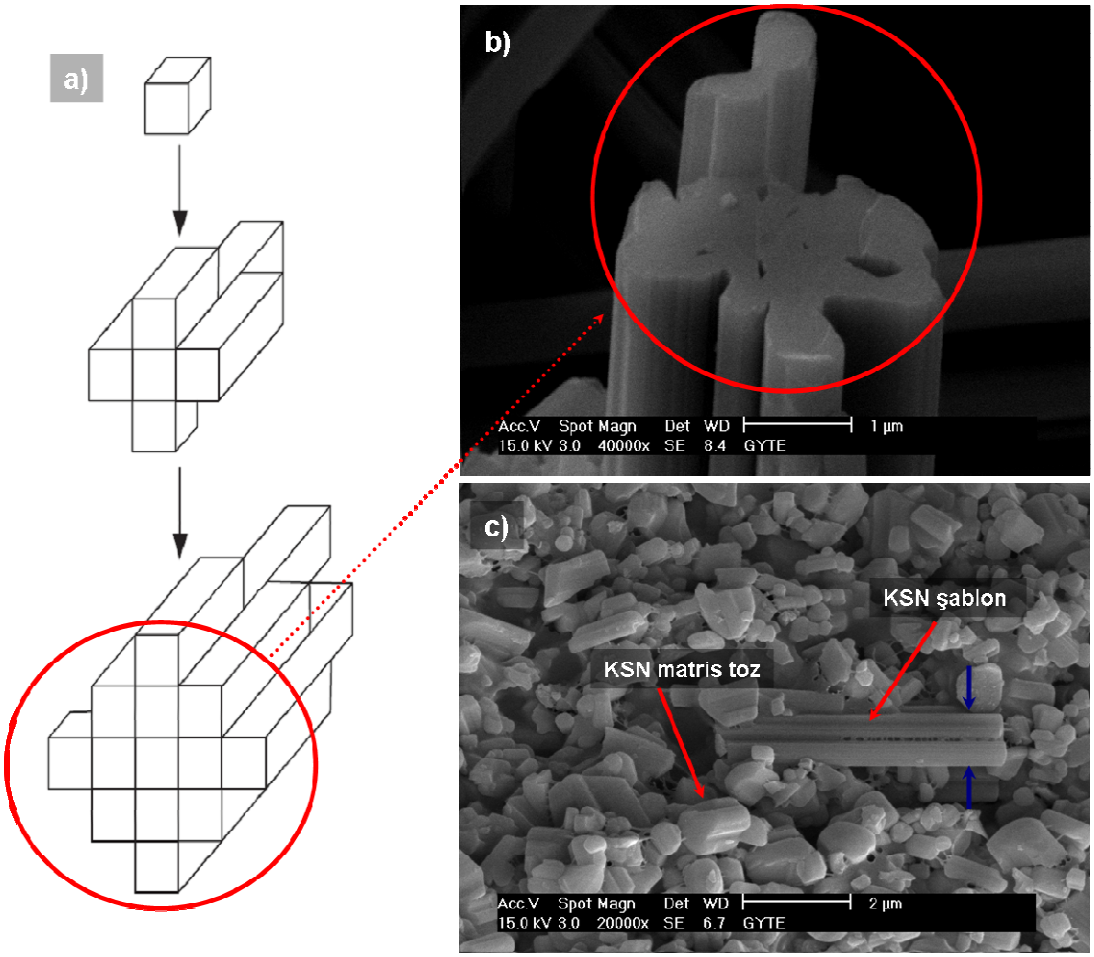
çekirdeklenme süresince şekillenen boyutu d olan parçacığın çözünürlülüğü, sıvı-katı ara yüzey enerjisine (γ_{SL}) bağlıdır. V_m, katının molar hacmi, R, gaz sabiti, T, sıcaklık ve S_0, düz (flat) yüzeyin çözünürlülüğüdür. Genellikle oksitler (oxides) için iyonik mobilite MSS'de katı hal reaksiyonuna göre ~ 10^{10} kat daha fazladır. Bu nedenle

anizometrik büyüme çok hızlı gerçekleşecektir. Yönlendirme işleminde kullanılabilecek KSN şablonların katı hal yöntemiyle üretilememesi bu sebeptendir. Eğer MSS yöntemi yerine katı hal toz sentezi yöntemiyle SN ($SrCO_3$ ve Nb_2O_5 başlangıç tozlarından) parçacıkları büyütülmeye çalışılsaydı, ~ 2500 ºC'de parçacıkların boyu ancak 5 µm uzunlukta olabileceği hesaplanmıştır. Bu nedenle Eşitlik 4.6.'ya göre SN tozunun MSS ile faz ve morfolojisinin dönüşümü termodinamik ve kinetik faktörler ile ilgili olduğu belirtilmiştir [Roy et al., 2008], [Zhao et al., 2007].

Tek kristal KSN şablonların büyüme morfolojisi tetragonal tungsten bronz (TTB) yapısıyla yakından ilgilidir. Neurgaonkar et al. (1993) Czochralski tekniği ile büyütülmüş TTB yapısına sahip pek çok tek kristalin kristal morfolojisini incelemiş ve çoğu kristal de c-ekseni boyunca büyümenin diğer eksenlere kıyasla daha hızlı gerçekleştiği ve buna bağlı olarak iğnemsi büyüme morfolojisi sergilediğini göstermiştir.

Nitekim Şekil 4.3.'te verilen şablonlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde KSN şablonların iğnemsi morfolojide olduğu görülmektedir, fakat yüzeylerinin düz şekilde (smooth) olmadığı ve belirli bir topaklanmanın söz konusu olduğu göze çarpmaktadır. KCl-SN sistemi için KSN şablonların yüzey morfolojileri Zhao et al. (2004) tarafından "aşamalı yüzey morfolojisi (stepwise surface morphology)" olarak tanımlanmıştır ve yaptıkları TEM analizleri sonucunda KSN parçacıkların sahip olduğu aşamalı yüzeylerin tek kristal deseni verdiğini göstermişlerdir. Zira aynı çalışmada $SrCO_3$ + Nb_2O_5 + KCl sistemiyle üretilen KSN şablonlarda aşamalı yüzeyin oluşmadığı bildirilmiştir. Aşamalı yüzey morfolojisinin oluşma nedeni KCl-SN sisteminde, SN tozlarının sadece reaksiyon bölgeleri olarak değil aynı zamanda KSN tek kristal şablon parçacıkların oluşumu için çekirdek (seed) olarak davranmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Çekirdek olarak davranan SN parçacıklarının etrafı ergiyik KCl ile çevrildiği için, KSN fazının oluştuğu yerlerde çoklu çekirdeklenme (multiple nucleation) meydana gelir ve bunun sonucunda KSN tek kristal şablon parçacıklar Şekil 4.3. teki morfolojiyle büyüdükleri düşünülmüştür [Zhao et al. 2004], [Duran et al. 2004]. Bu görüşü destekler şekilde, Şekil 4.6. b)'deki mikrografta bir iğnesel KSN şablon parçacığın kesitinde de aşamalı yüzey morfolojisi net olarak görülmektedir. Hatta Şekil 4.6. c) görüntüsünde KSN matris

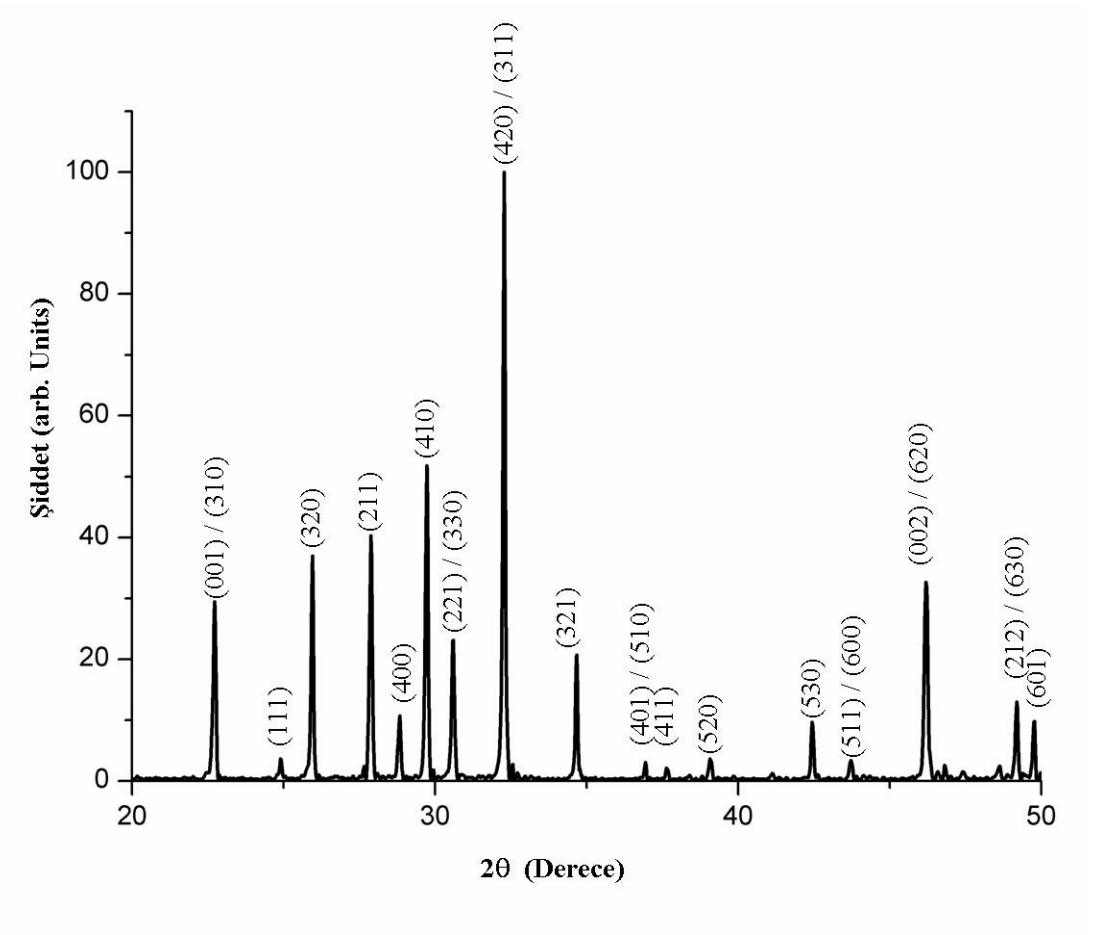
tozunun da aşamalı yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen tek kristal KSN şablonların büyüme morfolojisi, kristal yüzeyin merkezleri ve köşelerinde iki boyutlu çekirdeklenme başlayarak oluştuğu düşünülmektedir. Bunun için Zhao et al., tek kristal KSN parçacıkların büyüme mekanizmasının Şekil 4.6.'da ki gibi oluştuğunu resmetmişlerdir bununla birlikte bu tezde sentezlenen A2 şablonuna ait kesit ve yüzey SEM görüntüsü Şekil 4.6 b-c) de verilmiştir.



Şekil.4.6. **a)** Zhao et al.,'na göre KCl-$SrNb_2O_6$ sistemi için bir KSN tek kristalinin aşamalı yüzey büyüme mekanizmasının temsili gösterimi, b) A2 KSN şablonundan alınan kesit görüntüsü, c) KSN ye ait, A2 şablonu ve matris tozlarının SEM görüntüsü.

4.1.4. KSN Matris Tozunun Faz Analizi

Şablonlu tane büyümesi yöntemiyle doku oluşumu işleminde matris tozu olarak kullanılacak olan $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) tozu 1250°C de 5 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen tozlar tetragonal tungsten bronz yapısında olup Şekil 4.7.'de indekslenerek verilen X-ışını kırınım desenindeki tüm pikler KSN tozlarına aittir. Aynı zamanda Kimura et al., (1990) katı hal sentezleme yöntemiyle KSN faz oluşumunun 700°C'de $SrNb_2O_6$ ve $KNbO_3$ ara ürünleriyle başladığını ve 1100°C' ye kadar devam ettiğini ve 1200°C'de tek faz KSN fazının oluştuğunu tespit etmişlerdir.



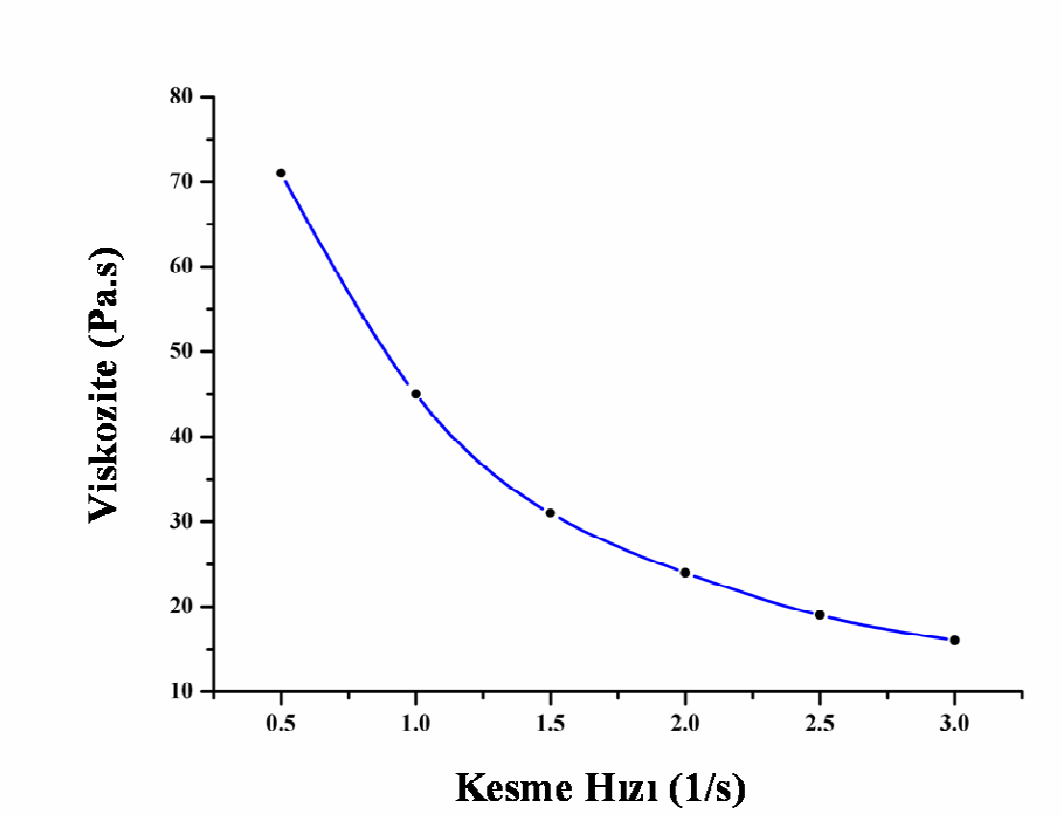
Şekil.4.7. 1250°C'de 5 saat kalsine edilmiş KSN tozuna ait X-ışını kırınım deseni (JCPDS kart numarası 00–034–0123).

Alginate esaslı asıltının hazırlanması aşamasında Tablo 3.2.'de verilen karışım hammaddelerinin homojen olarak karışması yüksek kalitede (iyi derecede) (homojen, uniform) fiber üretimi için çok önemlidir. Bu nedenle asıltının

hazırlanmasında kullanılan KSN matris tozun asıltı içine homojen bir şekilde dağılması için kalsinasyon yöntemiyle tek faz olarak üretilmesi önemlidir.

4.2. Viskozite Ölçüm Sonuçları

KSN fiberlerin şablon taneleri yönlenmiş olarak alginate jelleşmesiyle üretimi sırasında asıltı ile enjektör iğnesinin duvarları arasında oluşan kesme kuvvetleri şablon tanelerin yönlenmesini sağlayan temel etkendir. Bu nedenle hazırlanan asıltının viskozitesi, uniform fiberlerin çekilmesi ve şablonların ilk yönelimi açısından büyük önem taşır. Hazırlanan asıltının viskozitesinin kesme kuvvetinin bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4.8.'de verilmiştir.

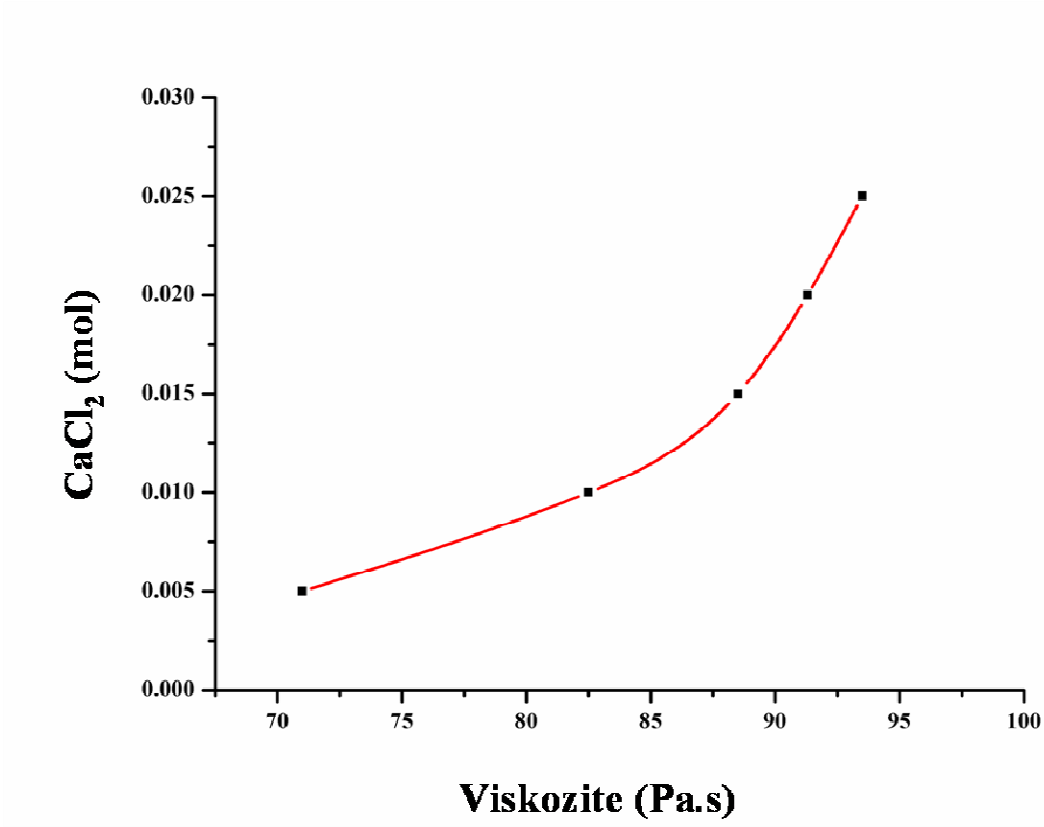


Şekil.4.8. Farklı kesme hızlarında asıltının viskozite davranışı.

Şekil 4.8.'de hazırlanan asıltının, artan kesme hızıyla beraber viskozitenin azalarak pseudoplastik davranış gösterdiği ve fiber üretimi için uygun olduğu görülmektedir [Alkoy et al., 2007]. Enjeksiyon ile uygulanan itme kuvvetiyle asıltı,

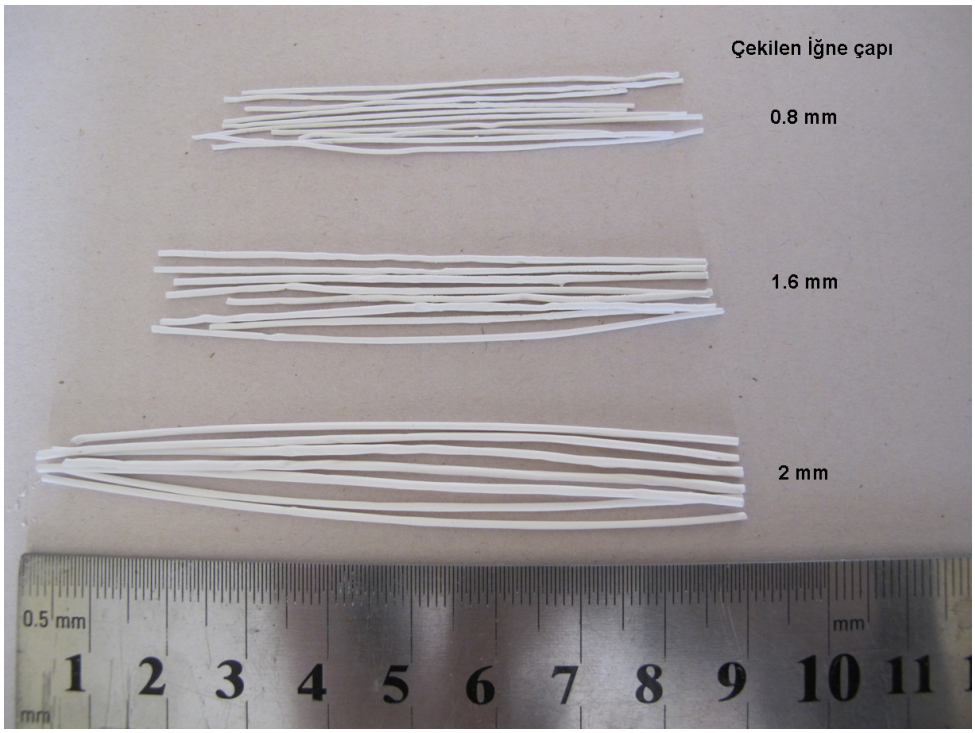
enjektör iğnenin iç duvarlarında oluşan kesme kuvvetine maruz kalacak ve asıltının viskozitesi düşecektir. Sonuç olarak fiber çekim yönünde şablon parçacıklar ilk yönelimleri için uygun bir ortam bulacak ve bu da yüksek oranda doku oluşumunun önünü açmış olacaktır [Alkoy and Dursun, 2010].

Seramik asıltılarından fiber çekilirken elde edilen tane yönlenmesinin korunması için jelleşme olayının hızla gerçekleşmesi gereklidir. Alginate jelleşmesinin temeli Na^{+} ile Ca^{2+} iyonları arasında gerçekleşen yer değiştirmeye dayandığından, jelleştirme katyon çözeltisinde ki Ca^{2+} iyon konsantrasyonu kritiktir. Ca^{2+} iyon konsantrasyonunun etkisinin gözlenmesi amacıyla viskozite ölçümlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, Na-alginate esaslı seramik asıltısına $CaCl_2$ çözeltisi eklenerek viskozitedeki değişim gözlenmiştir.



Şekil.4.9. Na-alginate esaslı asıltı içinde, molce artan $CaCl_2$ ye göre asıltının jelleşme davranışı.

Şekil 4.9'da Ca^{2+} iyon konsantrasyonu arttığında asıltı viskozitesi artarak hızlı bir şekilde jelleşme meydana gelmiştir. Sodyum alginate esaslı asıltı içine $CaCl_2$ çözeltisi eklenir eklenmez, Ca^{2+} iyonu Na^+ iyonu ile yer değiştirir (ion exchange) ve çözeltinin viskozitesi artar, çözelti içindeki Ca^{2+} iyon yoğunluğu arttıkça viskozite de artar ve ortama yeterli Ca^{2+} nu eklenirse bu süreç geri dönüşümsüz olarak jelleşme ile sonuçlanır. Şekil 4.9.'de 20 ml alginate esaslı çözelti içine 0.025 mol $CaCl_2$ çözelti koyulduğunda, 0.5 (1/s) kesme hızında en yüksek viskozite değerine ulaşılmıştır. 0.03 mol $CaCl_2$ çözeltisi 20 ml'lik asıltıyı tamemen jelleştirmiş ve bu nedenle 0.5 (1/s) dönüş hızında ölçüm alınamamıştır. Sonuç olarak çözeltideki Ca^{2+} iyon konsantrasyonun jelleşme hızını etkilediği görülmüştür. Jelleşme hızı enjeksiyon ile çekilen fiberlerin şeklini koruması açısından çok önemlidir. Şerit döküm yöntemiyle yönlendirme işlemlerinde, döküm esnasında şablonların istenmeyen şekilde yönlenebileceği belirtilmiştir [Alkoy and Duran, 2008]. Fakat bu çalışmadaki jelleşmeye dayalı yönlendirme işleminde ise şablonların ilk yönlerinin değişmesi beklenmez çünkü çekilen fiberler $CaCl_2$ çözeltisinin içine girer girmez çok hızlı bir şekilde jelleşerek fiziksel şekillerini korurlar. Bu şekilde 2, 1.6 ve 0.8 mm'lik enjektör iğnelerinden çekilmiş ve ısıl işlem uygulanmamış KSN fiberler Şekil 4.10.'da verilmiştir. Tüm fiberlerin üretilmesinde % 45 KSN (toz + şablon) ve orta viskoziteli % 1.25 sodyum alginate tozu kullanılarak fiberler uygun şekil ve düzgünlükte 1–10 m uzunlukta (bkz Şekil 3.4), 0.4 mm ile 1.15 mm arasında değişen çaplarda üretilmiştir.

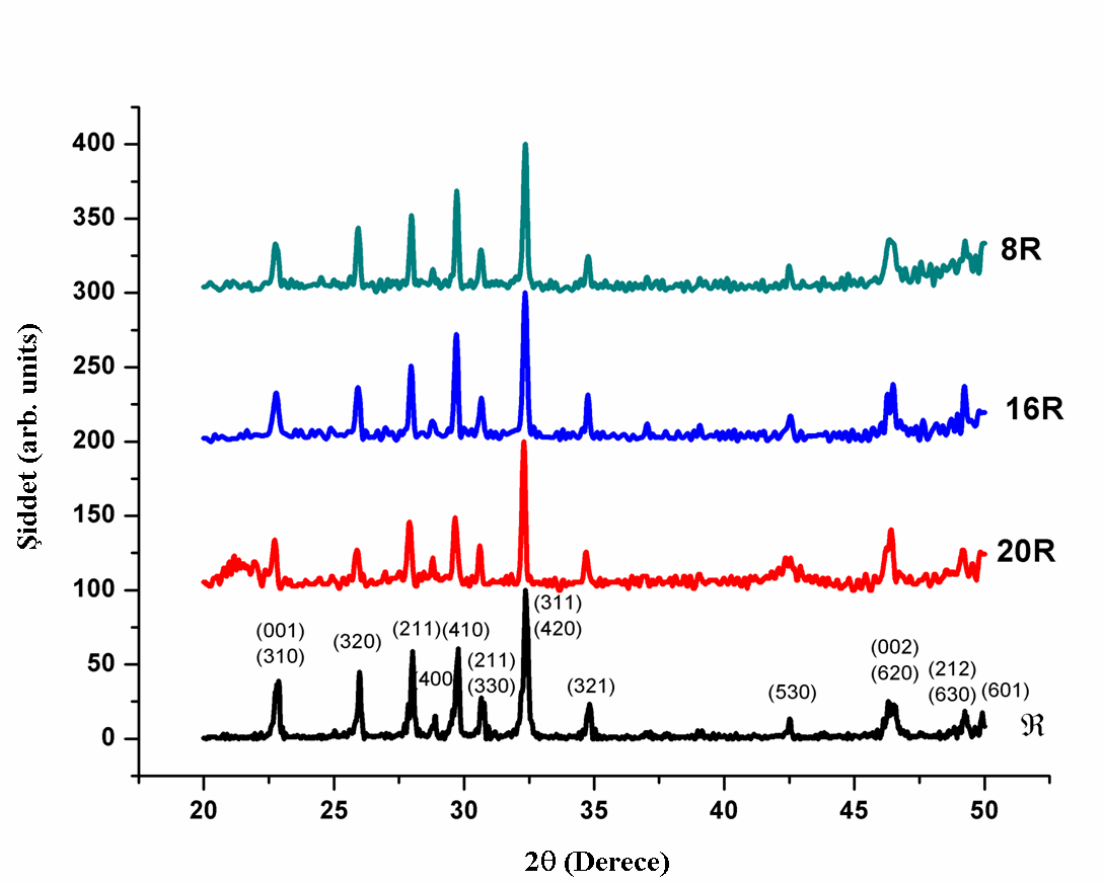


Şekil.4.10. 0.8, 1.6 ve 2 mm'lik enjektör iğnelerinden çekilen KSN fiberlerinin ısıl işlem öncesi görünümleri.

4.3. Şablon İçermeyen Sinterlenmiş Fiberlerin Yapısal Özellikleri

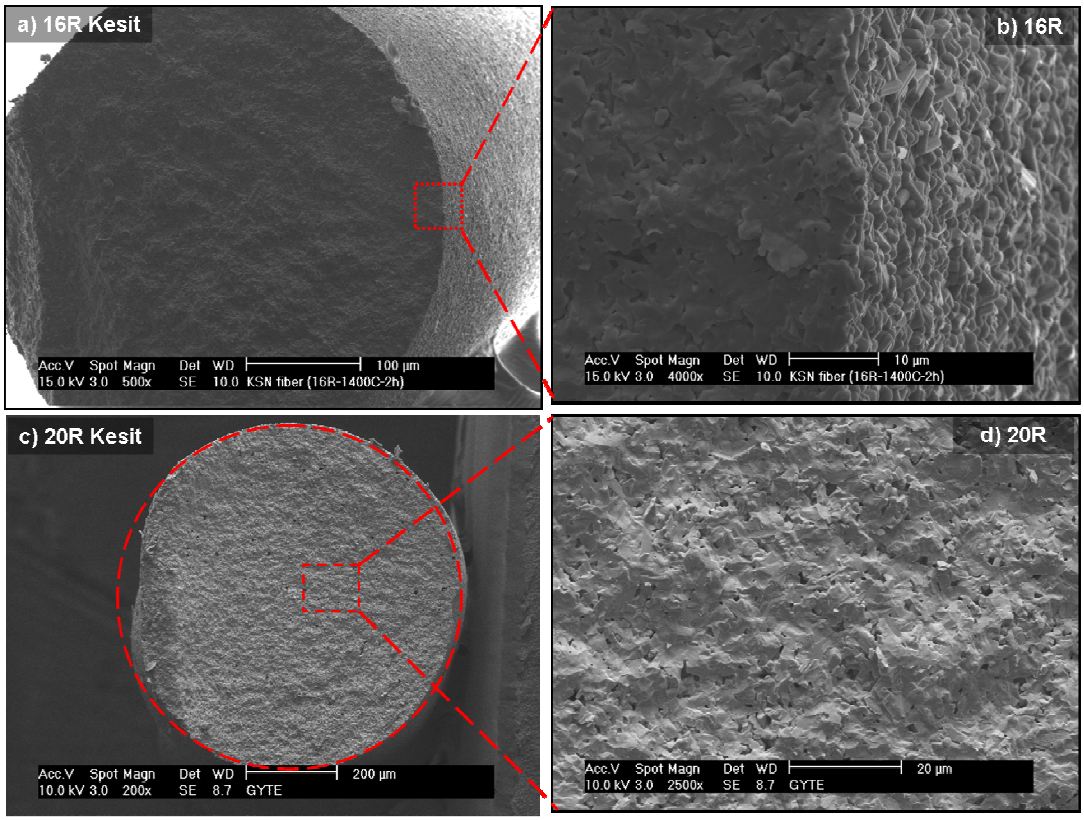
1–3 kompozitlerin uygulamalarda, uygulanan elektrik alanla birlikte mekanik olarak yüklenmeye sebep olmayacak şekilde akustik sinyallerin iletimine imkân vermesi istenir. Üretilen KSN fiberler 1–3 kompozitlerin yapımında kullanılacak olmasından dolayı fiberlerin mikro ve makro yapısal özellikleri son derece önemlidir.

Şekil 4.11.'de 1400^{o}C'de 2 saat süreyle sinterlenen ve şablon içermeyen 20R, 16R, 8R fiberlerinden üretilen kompozitlerden ve bu fiberlerin kurutulup öğütülmesinden elde edilen tozun preslenerek aynı koşullarda sinterlenmesinden alınan X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şablonsuz fiberlerin üretiminde tek faz KSN tozu kullanılmıştır. Sinterlenen fiberlerin tetragonal yapıda tek faz KSN piklerinden meydana geldiği görülmektedir.



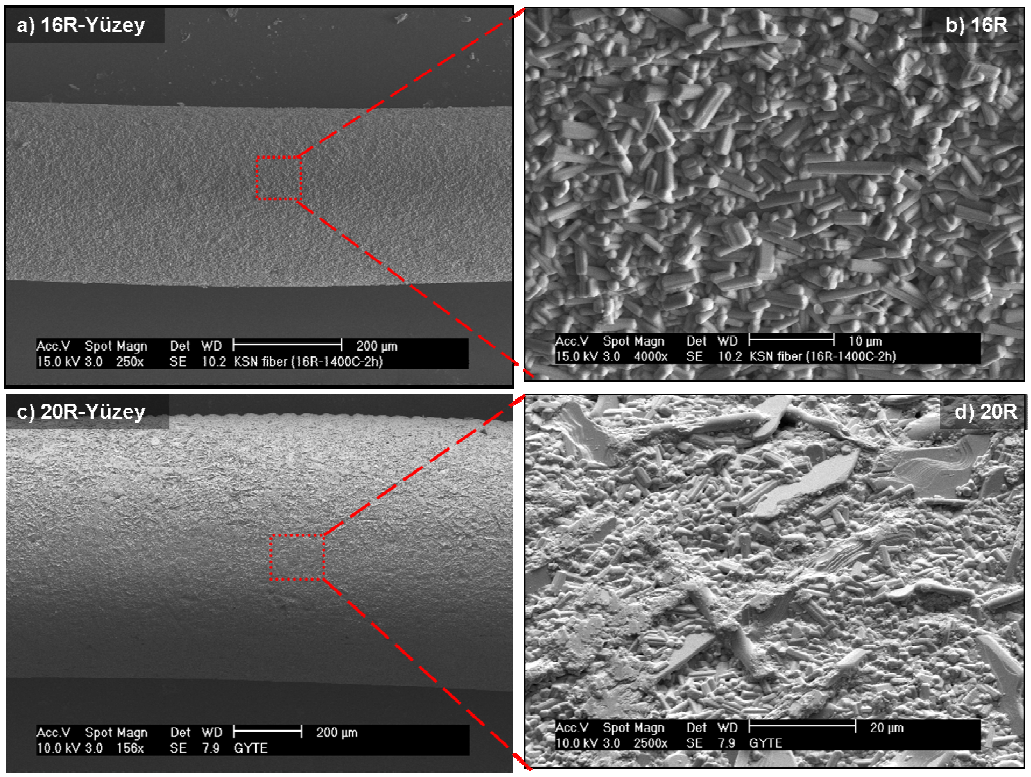
Şekil.4.11. 1400ºC de 2 saat sinterlenen 8R, 16R ve 20R kompozitleri ve üretilen şablonsuz fiberlerin öğütülmesiyle pelet şekline getirilen ℜ numunesine ait X-ışını kırınım desenleri (JCPDS kart numarası 00–034–0108).

Şekil 4.12.'de 1400 ve 1450 ºC'de 2 saat süreyle sinterlenmiş 16R ve 20R KSN fiberlerine ait kesitlerinden çekilen SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil.4.12. 1400^{o}C ve 1450^{o}C'de 2 saat süreyle sinterlenen 16R ve 20R şablonsuz fiberlerin kesitlerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.12.'de 16R fiber kesit görüntüsünden 1400 ºC'de şeklini koruduğu ve yoğunlaşma derecesinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. 20 R fiberinde ise fiberlerin kesitlerinin homojenliğini göstermekle beraber 1450 ºC de sahip olduğu gözeneklerin tamamen kapanmayacağını göstermektedir. Bu gözeneklerin fiberlerin üretilmesinde kullanılan organiklerin yakılması sonucunda oluştuğu ve sinterleme süresince kapanmamasından meydana geldiği düşünülmektedir. Fiberlerin uniform ve homojen şekle sahip olmasının en önemli sebeplerinden biri olan asıltının viskozitesinin yanı sıra asıltıdaki katı miktarıdır [Alkoy et al., 2007].



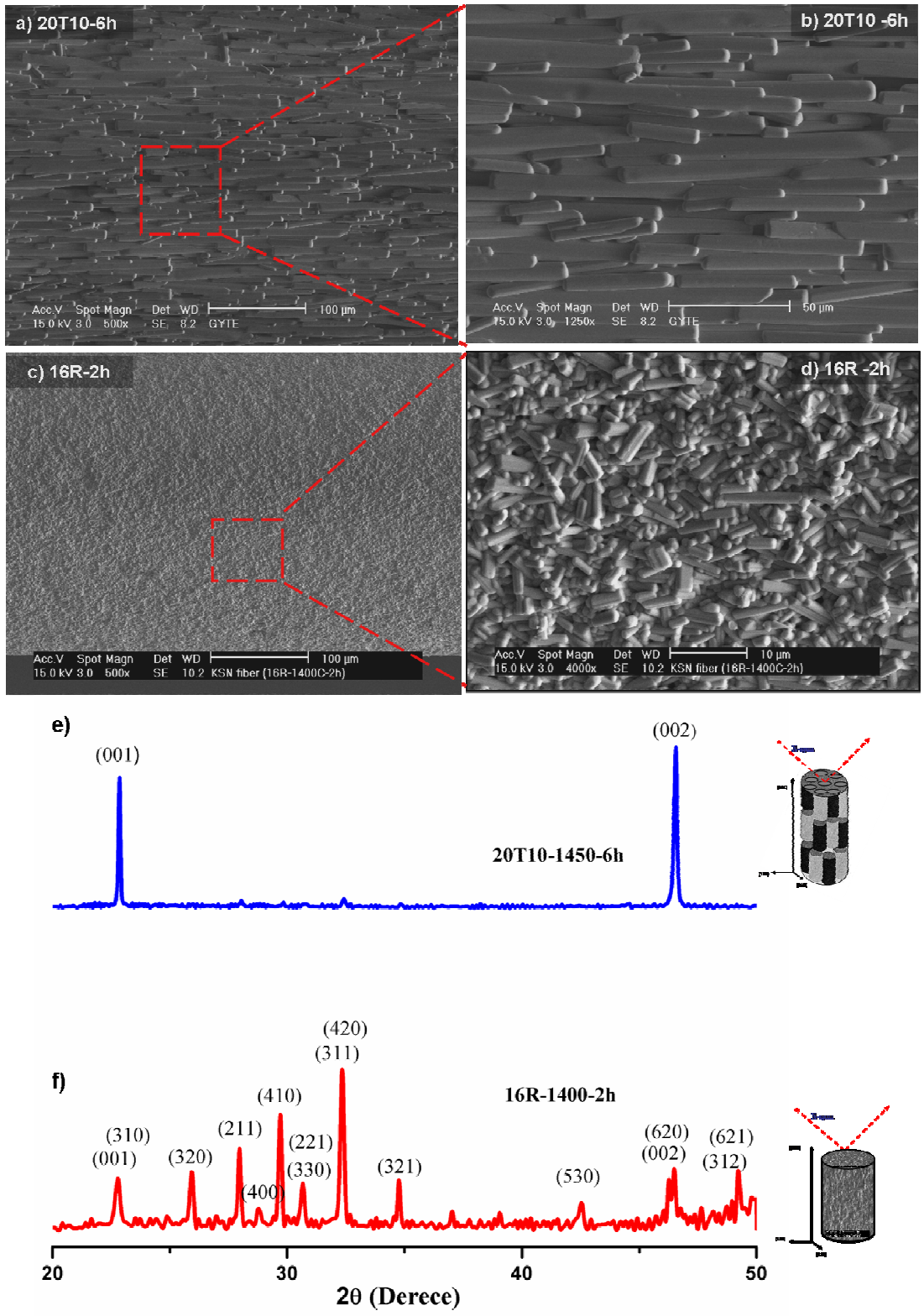
Şekil.4.13. 1400°C ve 1450°C'de 2 saat süreyle sinterlenen 16R ve 20R şablonsuz fiberlerin kesit (a) ve yüzeylerine (b) ait SEM görüntüleri

Şekil 4.13'de 1400 ve 1450 ºC'de 2 saat süreyle sinterlenmiş 16R ve 20R fiberlerinin yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri görülmektedir. 16R fiberi ve 20R fiberi arasındaki kalınlık farkı kullanılan iğne çaplarından kaynaklanmaktadır. 1.6 mm çaplı iğneden çekilen 16R fiberi sinterleme öncesi ~ 0.9 mm iken sonra ise ~ 0.5 mm kalınlıkta olduğu görülmektedir. 2 mm çaplı iğneden çekilen 20R fiberinde ise sinterleme öncesi 1.15 mm olan fiber kalınlığı sinterleme sonrası ~ 0.75 mm ye düştüğü görülmektedir. KSN seramik fiberlerin 1400°C ve 1450°C'daki sinterleme sıcaklığındaki çekme davranışları hemen hemen aynı iken mikroyapıları oldukça farklılık göstermektedir. TTB yapısına sahip seramiklerin c-yönündeki ([001]) büyüme hızı a,b-yönlerinden daha büyük olduğundan tanelerin iğne şeklinde anizotropik olarak c-yönünde büyüdüğü belirtilmiştir [Neurgaonkar et al., 1983]. 16R fiberi 1400°C'de, mikroyapısı 3–5 µm uzunlukta değişen iğnemsi tane yapısına sahip tanelerden oluşurken, 1400°C'de 20R(b) fiberinin ise 3–5 µm uzunluğunda tanelerin yanında, tane boyutları oldukça büyük, kabalaşan tane yapısına sahip ikili yapıdan (duplex structure) meydana geldiği görülmektedir. Kimura et al., (1990)

KSN mikroyapısında görülen ikili yapının anormal tane büyümesine (abnormal grain growth) ve bunun mikroyapıda yüksek iç streslere yol açarak çatlaklara hatta numunenin parçalanmasına neden olduğunu belirtilmişlerdir. Bununla birlikte Curie sıcaklığı ile dielektrik sabitinin KSN seramiğin mikroyapısına bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada KSN tozunu katı hal sentezleme yöntemiyle üretmişler ve pelet halinde şekillendirerek, 1300^{o}C ile 1350^{o}C arasında farklı sürelerde sinterlemişlerdir. 1300^{o}C'de 1 saat süreyle sinterlenen peletler teorik yoğunluğun (5.002 g/cm^{3}) 88%'ine, sinterleme sıcaklığı 1350^{o}C'de 10 dakika olduğunda yoğunlaşma teorik yoğunlun 94%'üne ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta sinterleme süresinin 20 dakikaya çıkmasıyla birlikte KSN peletlerin mikroyapılarında Şekil 20R(b)'dekine benzer, büyüklükleri 2.5 µm den 200 µm'ye değişen küçük ve büyük tanelerin bir arada görüldüğü sinterleme zamanının 1 saate kadar çıkmasıyla birlikte KSN peletlerde anormal tane büyümesinin olduğu gözlemlenmiştir. Farklı bir çalışmada, Duran, (2006) şerit döküm yöntemi kullanılarak reaktif sinterleme ile üretilen şablonsuz KSN seramiklerin 1400^{o}C'de sinterlenmesinin yoğunlaşma için yeterli olacağını belirtmiştir. Bu nedenle 1–3 kompozitlerin yapımında kullanılacak tüm şablonsuz fiberler 1400^{o}C'de sinterlenmiş ve herhangi bir anormal tane büyümesine yol açmamak içinse sinterleme zamanı 2 saatle sınırlandırılmıştır [Alkoy and Duran, 2008].

4.4. Şablonlu Fiberlerde Doku Oluşumu

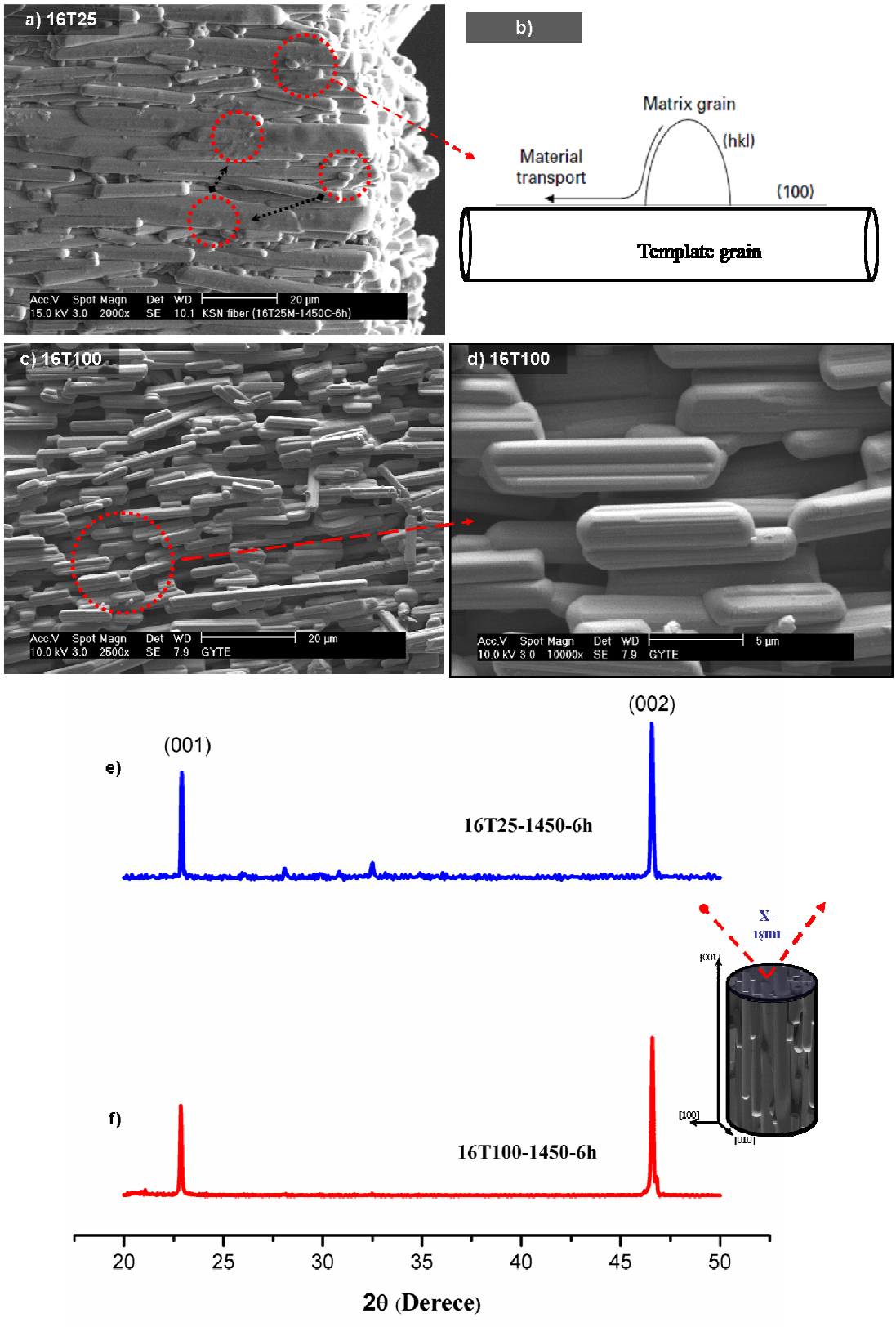
Bu tezin ana temelinden biri olan şablonlu tane büyümesi ile doku oluşturma işlemi, KSN matris tozu ve şablonlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'de sırasıyla 1450 ^{o}C'de 6 saat ve 1400 ^{o}C'de 2 saat süreyle sinterlenen (a-b) 20T10, (c-d) 16R fiberlerine ait SEM görüntüleri ve X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. 20T10 fiberlerinin büyütülmüş SEM görüntüsünde tanelerin [001] yönünde mükemmel bir şekilde yönlendiği görülmektedir. Yoğunlaşma sıcaklığında, 16R fiberinde KSN toz tanelerinde anizotropik tane büyümesi (anisotropic grain growth) gerçekleşirken, 20T10 fiberinde ise şablonların anizometrik tane büyümesi (anisotropic templated grain growth) gerçekleşmiştir. Bundan dolayı istenen yönde şablonlu tane büyümesinin meydana gelebilmesi için sinterleme öncesi ilk (şablonlar ile) yönlenmenin olması şarttır [Messing et al., 2004]. 16R fiberlerin tane boyutları (grain size) ~ 3–5µm uzunluğunda, ~ 1–2 µm kalınlığı arasında değişirken, 20T10 fiberlerin tane boyutları ~ 20–80 µm uzunluğunda, ~5–8 µm kalınlığı arasında değişim göstermiştir. 16R kompozitlerinden alınan X-ışını kırınım desenindeki tüm pikler TTB yapısında rastgele yönlenmiş KSN seramik fazına ait olup herhangi bir kristalografik yönlenmeyi göstermez. 20T10 fiberlerinde ise istenen yönde (örn. [001]) kristalografik yönlenme olduğu X-ışını kırınım deseninden görülmektedir.



Şekil.4.14. 1450°C'de 6 saat ve 1400°C'de 2 saat süreyle sinterlenen (a-b) 20T10, (c-d) 16R fiberlerine ait SEM görüntüleri ve bu fiberlerden yapılan kompozitlerin kesitlerinden alınan (e-f) X-ışını kırınım desenleri.

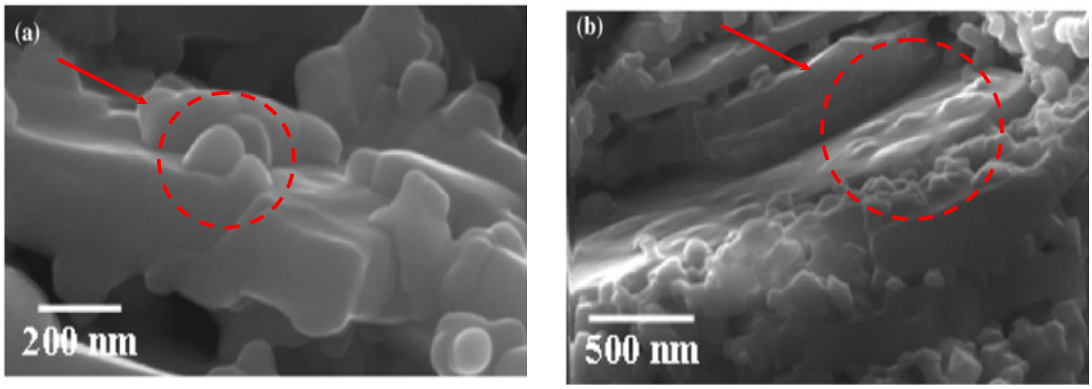
Şekil 4.13.d) görüntüsünde 1450^{o}C'de 2 saat süreyle sinterlenen 20R fiberlerinde, anormal tane büyümesine yol açan dubleks mikroyapı görülürken, aynı sıcaklıkta 6 saat süreyle sinterlenen 20T10 fiberlerinde çok iyi derecede homojen mikroyapı göze çarpmaktadır (Şekil 4.14.a-b). Burada KSN seramik sistemi için şablonların mikroyapı üzerinde düzenleyici etkisi görülmektedir. Matris tozları, yönlendirilmiş şablonların dizilimleri boyunca yapısına katılarak tane büyümesine imkân verir, yani tane büyümesi (dışarıdan) kontrollü şekilde gerçekleştirilir. Bu nedenle şablonlu fiberlerde dubleks yapı oluşmamaktadır. Ayrıca anormal tane büyümesi veya mikro/makro çatlak gözlenmemiştir. Bu sonucun KSN'nin şerit döküm yönlendirme ve reaktif şablonlu tane büyütme (reactive template grain growth) ile doku oluşturulması durumunda da geçerli olduğu literatürde belirtilmiştir [Yurdal et al., 2004].

Mikroyapı kontrolü ile doku oluşumda şablon parçacıkların yanı sıra matris tozlarının önemi de çok büyüktür. Doku oluşumu esnasında matris tozları ve şablon taneleri arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 4.15.'de (a) 16T25 ve (c-d) 16T100 fiberlerinden çekilen SEM görüntüleri ve bu fiberlerle yapılan kompozitlerin kesitlerinden alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.15. (e-f)'de verilmiştir.



Şekil.4.15. 1450°C'de 6 saat süreyle sinterlenen 16T25 ve 16T100 fiberlerine ait SEM görüntüleri ve bu fiberlerle yapılan 1–3 kompozitlere ait X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.15.a)'da 16T25 kodlu fibere ait SEM görüntüsünde kesikli daireler içine alınan bölgelerde matris tanesinin (001) doğrultusunda büyümüş taneye, malzeme taşınım mekanizmasıyla katılımı gösterilmiştir. Aynı görüntünün karşısında verilen Şekil 4.15.b) ise malzeme taşınım yönünün matristen (001) doğrultusuna olduğu gösterilmiştir. Şablonların büyümesindeki itici kuvvet (driving force), Ostwald ripening ile malzeme taşınım mekanizmasına benzemekle beraber, matris ve template taneleri arasındaki boyut farklılıklarından ileri gelir [Yılmaz et al., 2003]. Tamamı şablon parçacıklardan oluşan 16T100 fiberinin X-ışını kırınım deseninde (Şekil f) yüksek miktarda doku oluşumu varmış gibi görünmektedir. Fakat SEM görüntüsü incelendiğinde doku oluşumunun olmadığı, sadece şablonların yöneliminin ve kısmen uzamasının meydana geldiği görülmektedir. Matris tozunun doku oluşumuna katkısı şöyle açıklanabilir; Şekil 4.15. (a) ve (b) şekillerinde görüldüğü gibi matris tanesi (hkl) eğimli yüzeye (curved surface) sahipken, template tanesi (001) daha düz bir yüzeye sahiptir. Bu sistem için, (001)'in yüzey enerjisi (hkl)'nin yüzey enerjisinden daha düşüktür. Genel olarak, tane büyümesinin itici kuvveti tane sınırları arasındaki toplam enerjiyi (birim alan başına düşen sınır enerjisi (γ) ve tane sınırlarındaki fazlardan oluşan enerji) azaltmayı tercih eder. Bu nedenle Şekil 4.15.(a)'da daireler içine alınan alanlarda matris tanelerinin (001) yüzeyine yayılarak şablon tanelerine katıldıkları görülmüştür. Yani $\gamma_{(001)} << \gamma_{(hkl)}$ olduğu için malzeme taşınımı, toplam yüzey enerjisini azaltarak matris (hkl) yüzeyinden, şablonun (001) yüzeyine doğrudur. Buradan doku oluşumun meydana gelebilmesi için matris tozuna ihtiyaç olduğu sonucu çıkarılabilir. Zira matris tozunun olmadığı ortamda şablonların yüzey enerjileri (γ) birbirinin aynı olduğu için, kontak noktalardan herhangi bir malzeme taşınımının olması zor olacaktır. Şablonların büyümeleri ancak ve ancak nispeten daha küçük şablonların (yüzey enerjisi daha büyük) daha büyük şablonlar yüzeyinde büyümesi ile gerçekleşir ki, bu da sınırlı bir doku oluşumuna yol açar. Fuse and Kimura, (2006) aynı davranışın düz yüzeye sahip (flat surface) $Bi_{0.5}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.5}TiO_3$ (BNKT) için de geçerli olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 4.16.).

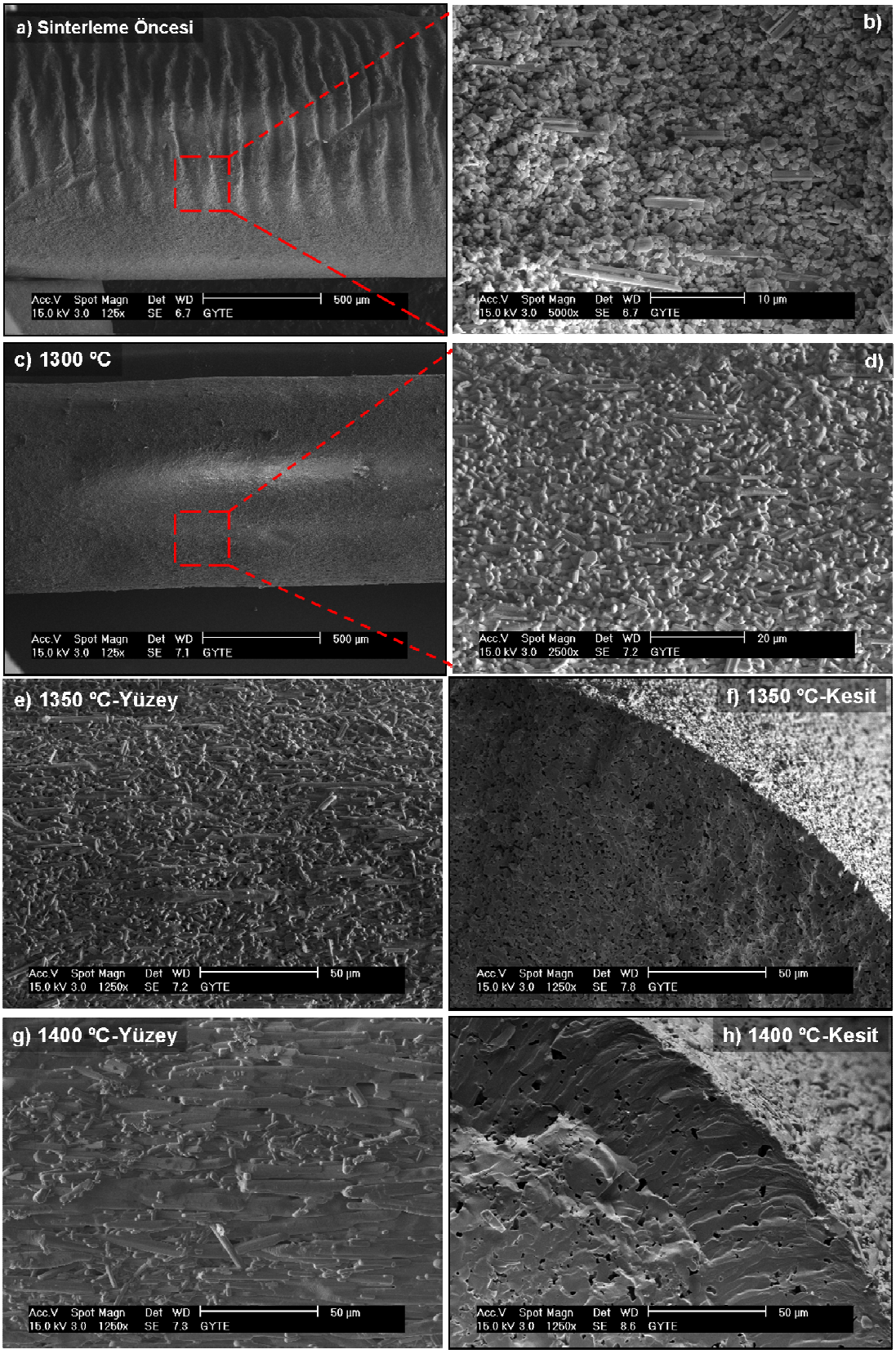


Şekil.4.16. 1000°C de yüksek büyütmede (a-b) iki farklı bölgeden alınan BNKT seramiğine ait malzeme taşınım mekanizmasını açıklayıcı SEM görüntüsü [Fuse and Kimura, 2006].

Doku oluşumunun meydana gelmesinde matris tozların ve şablon parçacıkların varlığı çok önemli olduğu gibi, kullanılan şablonların matris tozu içindeki ilk yönelimleri ve sinterleme ile yoğunlaşma sıcaklığı da o derece önemlidir.

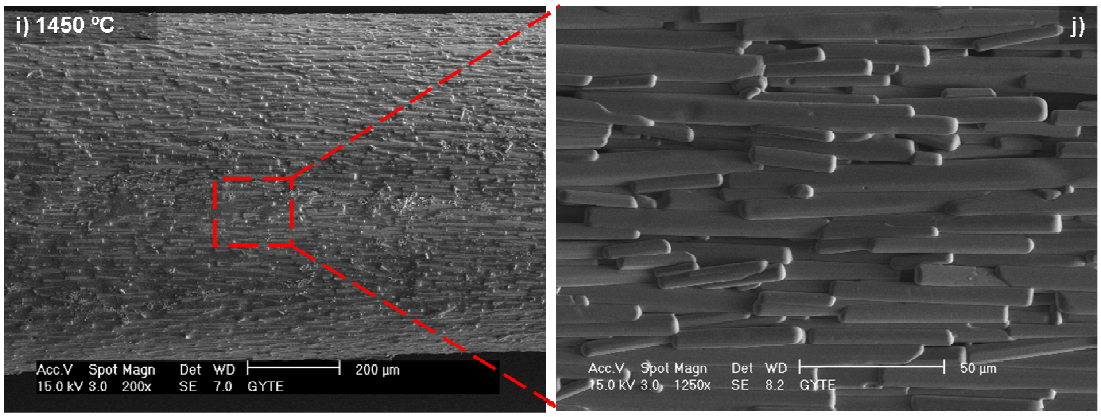
Şekil 4.17. a ve b'de 20T10 fiberine ait sinterleme öncesi fiber görünümü ve matris tozlarının içinde, şablonların ilk yönelimleri görülmektedir. 20T10 fiberleri, 2 mm'lik enjektör iğnesi kullanılarak çekildikten sonra kurutulmuş ve sinterleme öncesi fiberlerin çapları ortalama ~1.15 mm olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.17. c ve d'de verilen 1300ºC'de sinterlenen 20T10 fiberinin SEM görüntüsünde ise fiberlerin sinterleme etkisiyle, çapı 1.15 mm'den ~0.95 mm ye düştüğü belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta herhangi bir doku oluşumu görülmemekle birlikte şablon boylarının az da olsa uzama eğiliminde olduğu görülmektedir. Sıcaklık 1350 ºC'ye çıktığında, şablon boylarındaki büyüme daha çok boyca uzama eğilimindeyken (Şekil e.), 1400ºC'de taneler hem boyuna hem de enine büyüyerek doku oluşumunu meydana getirmişlerdir (Şekil g). Diğer taraftan artan sıcaklıkla beraber Şekil 4.17. f ve h' de verilen 20T10 fiberlerine ait kesit görüntülerinden artan sinterleme sıcaklığıyla beraber KSN tane boyutlarının büyüyerek gözeneklerin azaldığı ve yoğunlaşmanın meydana geldiği görülmektedir. 20T10 fiberinin 1400ºC de gözlenen dokulu yapısının yanında, büyümesi tamamlanmamış veya büyüyememiş tanelerin bulunduğu görülmektedir. Bununla beraber sinterleme sıcaklığı 1450ºC'ye çıktığında şablon oluşumunun uniform ve homojen büyüklükte tanelerle tamamlandığı

görülmektedir. Fiber çapı ise 1350 ºC'de ~0.95 iken 1450 ºC'de ~ 0.75 mm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.17 i-j). Bu sıcaklıktan itibaren büyüyen tanelerin birbirlerine çarpmasından (grain impingement) dolayı doku gelişiminin azaldığı veya durduğu belirtilmiştir [Yılmaz et al., 2003]. Anizometrik tanelerin büyümesi, Şekil 4.17 a)'da görüldüğü gibi görece küçük matris tozlarının büyük şablon tanelerinin etrafını sarmasıyla başlamış ve artan sıcaklıkla beraber malzeme taşınım işlemiyle matris tozlarının şablonlarla, kontak bölgelerinden katılımıyla, şablonların yönlendirildiği doğrultuda büyüyerek geliştiği gözlenmiştir (Şekil 4.17). Yüksek derecede doku oluşumunun meydana gelebilmesi için, yoğunluğun yüksek olması gerektiği Şekil 4.17. j) ve Şekil 4.15. c)'den anlaşılmaktadır. Suvacı et al., (2000) yüksek miktarda doku oluşumunda, şablonların büyümeye başlaması için, yoğunluğun malzemenin teorik yoğunluğunun % 90'ı olması gerektiğini belirtmişlerdir. Şekil 4.17 (a-j)'de görünen SEM görüntülerinde de doku oluşumu ve gelişimi 1400–1450 ºC sıcaklıklarında görece daha yüksek yoğunlukta gerçekleşmiştir.



Şekil.4.17. 20T10 fiberlerinde sinterleme öncesi a-b) ve farklı sıcaklıklarda 6 saat süreyle sinterlenen fiberlere ait doku oluşumunu ve yoğunlaşmayı gösteren

yüzey ve kesitlerden alınan SEM görüntüleri, c-d) 1300 ºC, e-f) 1350 ºC, g-h) 1400 ºC, i-j) 1450 ºC



Şekil 4.17. Devamı

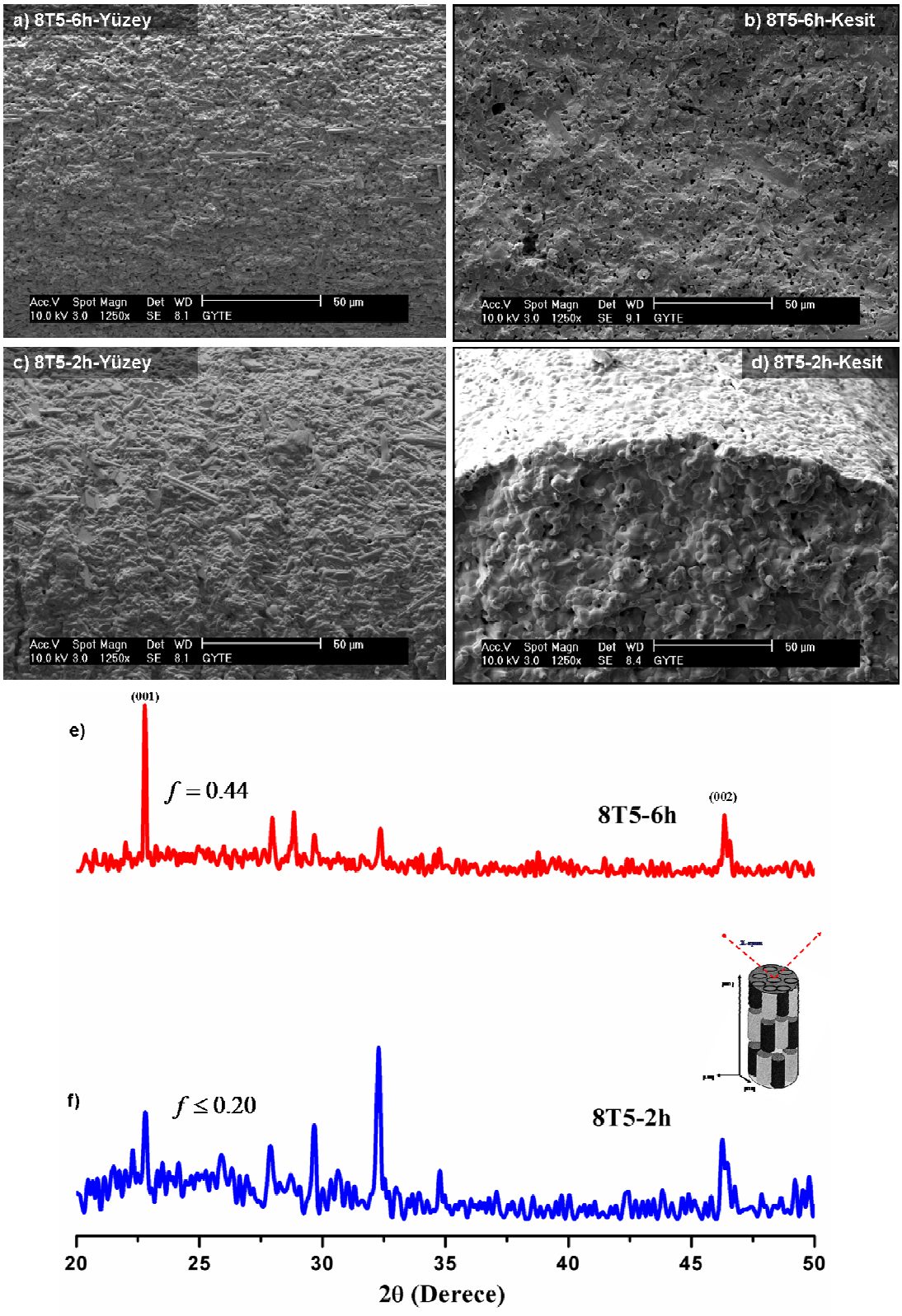
4.5. Şablon İçeriği ve Fiber Çapına Bağlı Olarak Doku Gelişimi

8T5, 8T10, 8T25, 16T10, 16T25, 20T10, 20T25 kompozisyonlarına ait fiberlerin doku karakterizasyonları her birinin SEM görüntüleri alınarak incelenmiş ve bu fiberler kullanılarak üretilen 1–3 kompozitlerden alınan X-ışını kırınım desenlerinden lotgering faktör ile her bir kompozitin doku yüzdeleri (f) hesaplanmıştır. Doku oran yüzdeleri yüksek çıkan kompozitler rocking curve (ω-taraması) yapılarak oryantasyon parametresi (r) ve (002) piklerinin yarı yükseklikteki tam genişliği (full width half at maximum, FWHM) bulunarak doku karakterizasyonları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Özellikle yönlendirilmiş seramiklerde mikroyapı ile X-ışını kırınım deseni arasında çok yakından ilişki vardır. Aynı zamanda okuyucunun konuyu takibini kolaylaştırması açısından fiberlerden alınan SEM görüntüleriyle bu fiberler kullanılarak yapılan kompozitlerden alınan X-ışını kırınım desenleri birlikte sunulmuştur. Üretilen fiberler ve bu fiberlerden oluşturulan 1–3 kompozitler için herhangi bir karışıklılığa yol açmamak için isimlendirme aynı şekilde kullanılmıştır, örneğin 8T10 kompozisyonu için, SEM görüntüsünden bahsederken *8T10 fiberi*

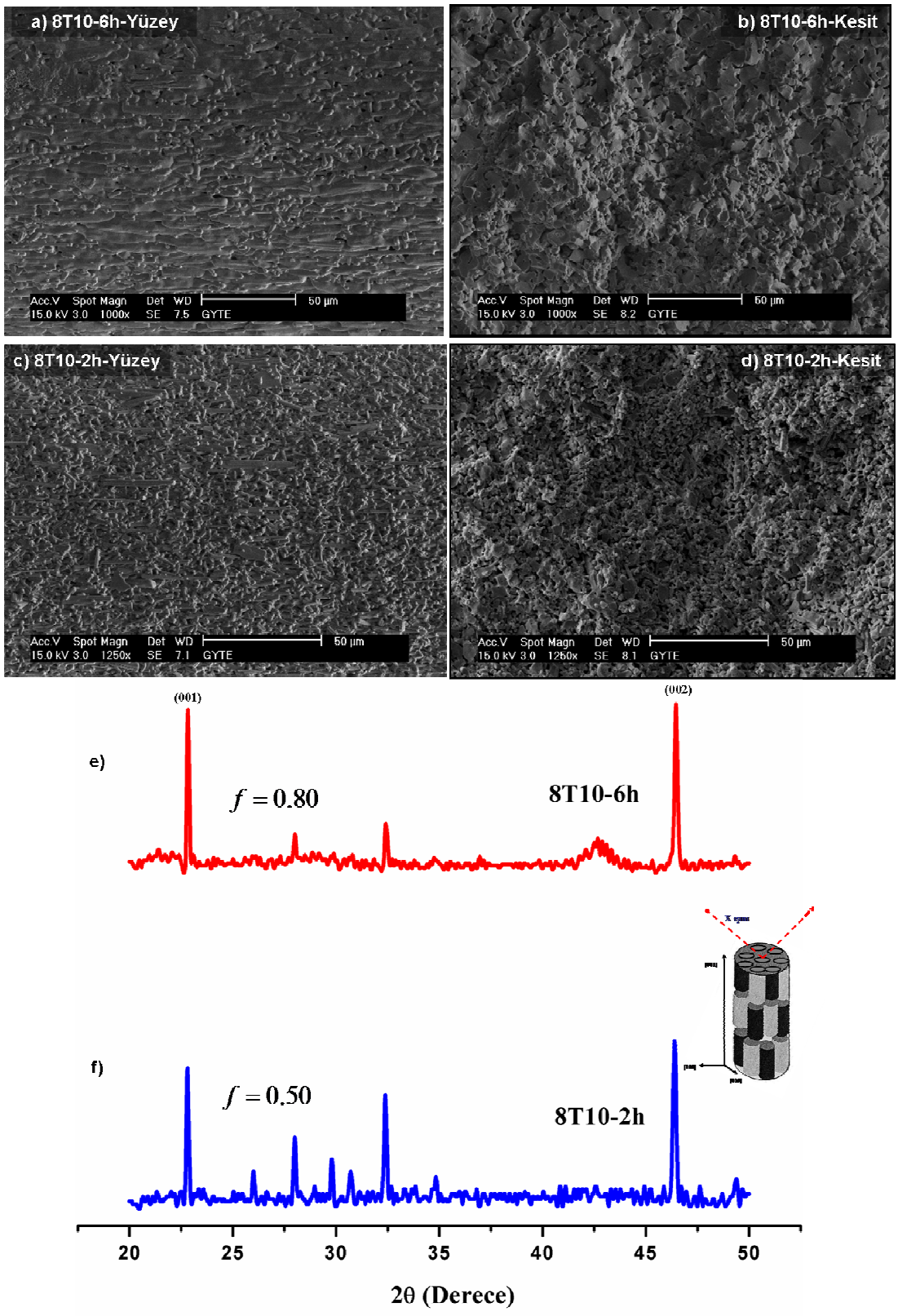
şeklinde, XRD veya elektriksel özelliğinden bahsederken ise *8T10 kompoziti* şeklinde ifade edilmiştir.

İlk olarak 0.8 mm'lik enjektör iğnesi kullanılarak ağırlıkça % 5, 10 ve 25 şablon eklenerek üretilen ve 1400ºC'de 2 ve 6 saat sinterlenen fiberler Şekil 4.18.–4.21.'de incelenmiştir. 1400 ºC'de 2 saat sinterlenen 8T5 fiberine (bundan sonra 8T5-2h şeklinde yazılacak) ait yüzeyden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde şablonların büyüyemediği aksine matris tozlarının sinterleme etkisiyle rastgele şekilde büyüyerek herhangi bir doku oluşumunun meydana gelmediği görülmüştür. Aynı zamanda 8T5-2h-kesit görüntüsünde tanelerin herhangi bir anizotropiye sahip olmayıp eş eksenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu fibere ait kompozitin X-ışını kırınım deseni taneleri rastgele yönlenmiş KSN X-ışını kırınım desenine benzemektedir (bkz. Şekil 4.11). Sinterleme süresi 6 saate çıktığında, 8T5-6h yüzey görüntüsünden difüzyon ile malzeme taşınımına zaman tanınmış ve bunun etkisiyle şablonların anizometrik büyümeleri nispeten artmıştır. 8T5-6h kompozitine ait X-ışınımı kırınım deseninde tanelerin anizotropisinin artmasıyla birlikte (001) pikinin büyüdüğü görülmekle birlikte diğer (hkl) piklerininde görülmesi doku oluşumunun sınırlı olduğunu göstermektedir. Nitekim doku oranı her iki kompozit içinde % 50'nin altında kalmıştır. (00l) düzleminin (şablon parçacıkların) azalmasıyla TGG için itici kuvvetin azaldığı böylece doku oluşumunun sınırlı kaldığı söylenebilir. Aynı şekilde şablonlu tane büyümesi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu, ağırlıkça veya hacimce % 5 eklenen şablonların yüksek derecede doku oranı (>>% 90) için yeterli olmadığını göstermiştir [Suvacı et al., 2000], [Duran, 2006]. Bu nedenle diğer 20T ve 16T kompozitleri için ağırlıkça % 5 şablon içeren fiberlerden üretilmesine gerek görülmemiştir.

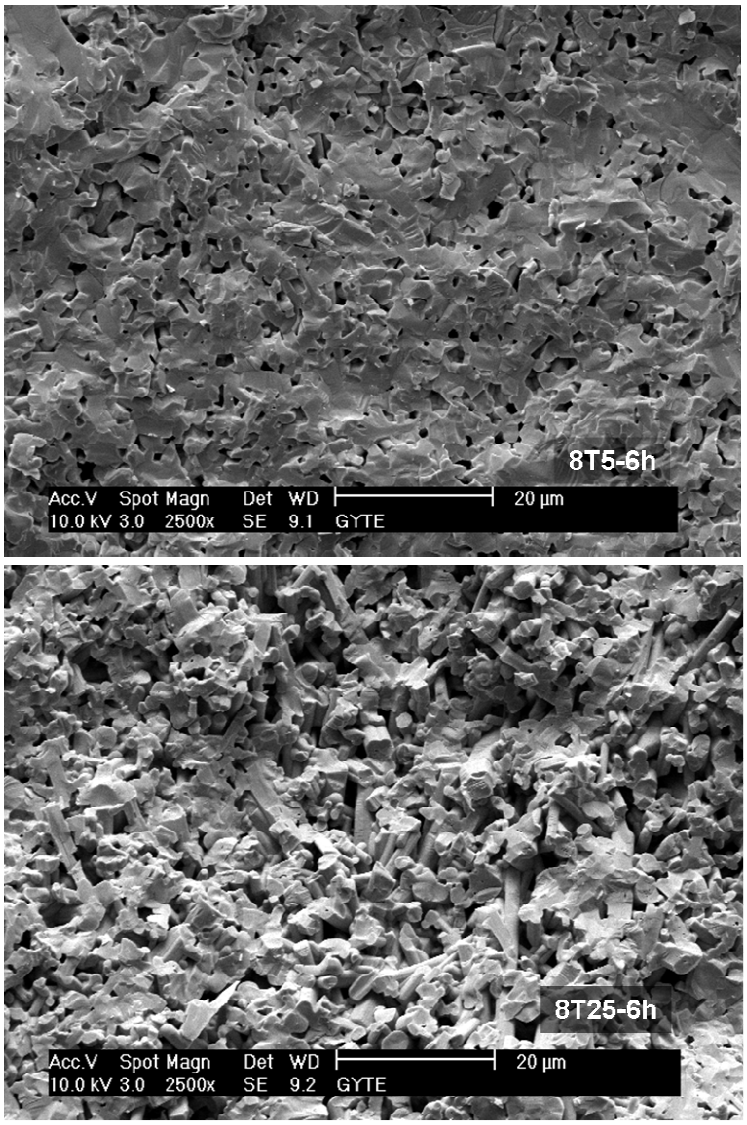


Şekil.4.18. 1400ºC'de 2 saat ve 6 saat süreyle sinterlenen 8T5 fiberlerinin kesit ve yüzeyinden çekilmiş SEM fotoğrafları (a-d) ve 8T5 kompozitlerinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

1400 ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenen, şablon oranı ağırlıkça % 10 olan (8T10) fiberlerin yüzey ve kesitlerinden çekilen SEM görüntüleri ve bunlara ait kompozitlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.19.'da verilmiştir. 8T10-2h fiberlerinin mikroyapısının 8T5-2h fiberlerine göre (00l) pik şiddetlerinin artmasıyla beraber daha yüksek derecede (% 50) doku oranına sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanında KSN'nin yönlenmemiş tanelerinin verdiği (hkl) kırınım düzlemleri de görülmektedir. 8T10 fiberlerinin sinterleme sıcaklığı 6 saate çıktığında doku oranının arttığı 8T10-6h fiberinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır. X-ışını kırınım deseninden de doku oranının % 80 e çıktığı hesaplanmıştır. 8T10 fiberlerinin kesit SEM görüntülerinden artan sıcaklıkla beraber tanelerin büyüyerek gözeneklerin sayısının azaldığı görülmektedir. Şablon oranı ağırlıkça % 25 e çıktığında ise Şekil 4.20.'de görüldüğü gibi 8T25-6h fiber kesitlerinde görülen gözenek büyüklüğü ve sayısının, 8T5-6h fiberlerine göre arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak şablon miktarının artmasıyla birlikte 8T25 fiberleri için yoğunlaşma sıcaklığının daha yüksek sıcaklığa çıktığı düşünülmüştür. Bununla beraber 8T25 kompozitinde doku oranı 2 saat sinterlenen fiberler için % 43 iken 6 saat sinterlenenler için % 72 olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni olarak şablonların yapısına katılmayan rastgele yönlenmiş matris tozlarının varlığı düşünülebilir. 8T fiberlerinde, doku oluşumunun düşük olmasına rağmen en uygun şablon oranının % 10 olduğu belirlenmiştir. Literatürde de KSN'de şablonlu tane büyümesi yöntemiyle doku oluşumu için gerekli olan en uygun şablon oranının ağırlıkça %10 olduğu belirtilmiştir [Alkoy and Duran, 2009]. Fakat 8T10 fiberlerinde yüksek miktarda doku oluşumu ($\geq$ % 90) gözlenememiştir.



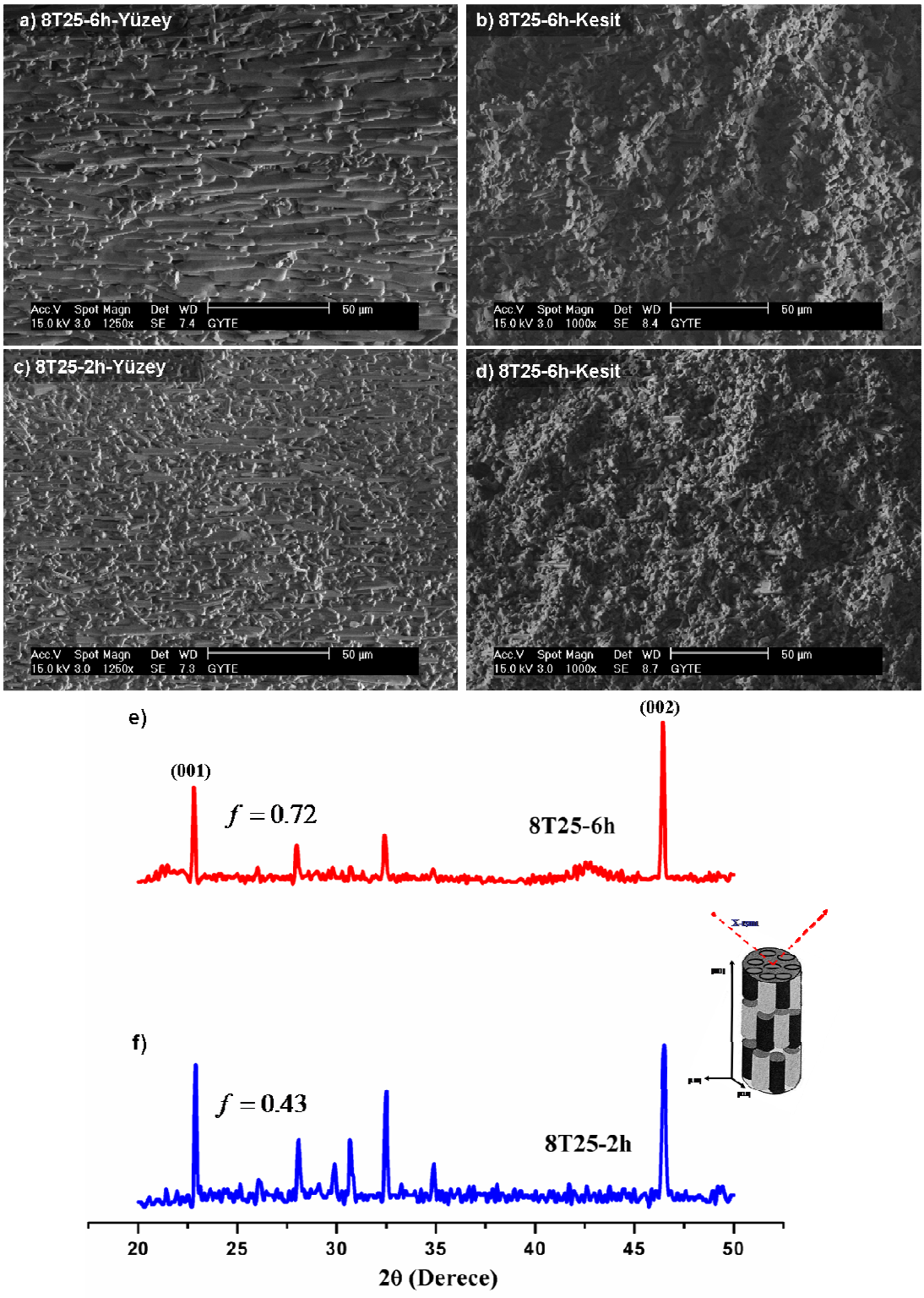
Şekil.4.19. 1400ºC'de 2 saat (a-b) ve 6 saat (c-d) süreyle sinterlenen 8T10 kompozitinin kesit ve yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve X-ışını kırınım desenleri.



Şekil.4.20. 1400ºC'de 6 saat süreyle sinterlenen 8T5 ve 8T25 fiberlerinin kesitlerinden çekilen SEM görüntüleri.

Duran (2001) ve Yurdal (2004) şerit döküm yöntemiyle üretilen TTB yapısına sahip SBN ve KSN seramiklerinde, doku oluşumu için eklenen şablonların her iki sisteminde sinterleme sıcaklığını yukarıya çektiğini belirtmişlerdir. Şablonsuz sinterlenen fiberler için, 1400ºC'de yoğunlaşma daha iyiyken şablonlu fiberler için yoğunlaşma sıcaklığı 1450ºC'ye çıkmıştır. Daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmanın gerçekleşebilmesi için SBN içine fazladan sıvı faz yapıcı V_2O_5, KSN içine ise Nb_2O_5 eklenmiştir [Duran et al., 2002]. Suvacı et al., (2000) şablonlu tane büyümesi yönteminde yoğunlaşmayı, doku oluşumu üzerinde önemli faktörlerden biri olarak belirlemişlerdir.

Yüksek derecede doku oluşumunun (≥ % 90) meydana gelebilmesi için gerekli olan teorik yoğunluğun % 90 ve üzerinde olması gerektiğini göstermişlerdir. Bununla beraber düşünce olarak 0.8 mm'lik enjektör iğnesi bu tezde kullanılan iğnelerin en küçük çapa sahip olanı olmasından dolayı yönlenmenin bu iğne ile daha iyi olacağı düşünülmüştür. Zira iğneden çekilen akışkan olduğu için ve akışkanlar kesit alanı daraldıkça daha hızlı hareket edeceği için yönlenmenin daha etkili şekilde olacağı düşünülmüştür. Bu düşünceyi destekler şekilde, Iverson et al., (2008) şerit döküm yönteminde döküm parametrelerine bağlı bir model önermişlerdir. Buna göre diğer parametreler sabit tutulduğunda, bıçak hızı ile yüksek derece yönlenmenin doğru orantılı olduğu rapor edilmiştir. Şerit döküm ve enjeksiyon ile fiber çekimi ile yapılan yönlendirme işlemi aynı prensibe dayanır. Şerit dökümde bıçak ile cam arasında kesme kuvvetiyle yönlendirme işlemi olurken, enjeksiyon'da ise asıltı ile iğne duvarları arasındaki kesme kuvvetleri ile yönlendirme işlemi gerçekleşir. Bu nedenle 8T ile yönlendirilen şablonların iğneden akış hızı 16T ve 20T'ye göre daha hızlı olduğundan 0.8 mm'lik iğnenin çok iyi derecede doku oluşumuna imkan vermesi beklenmiştir.

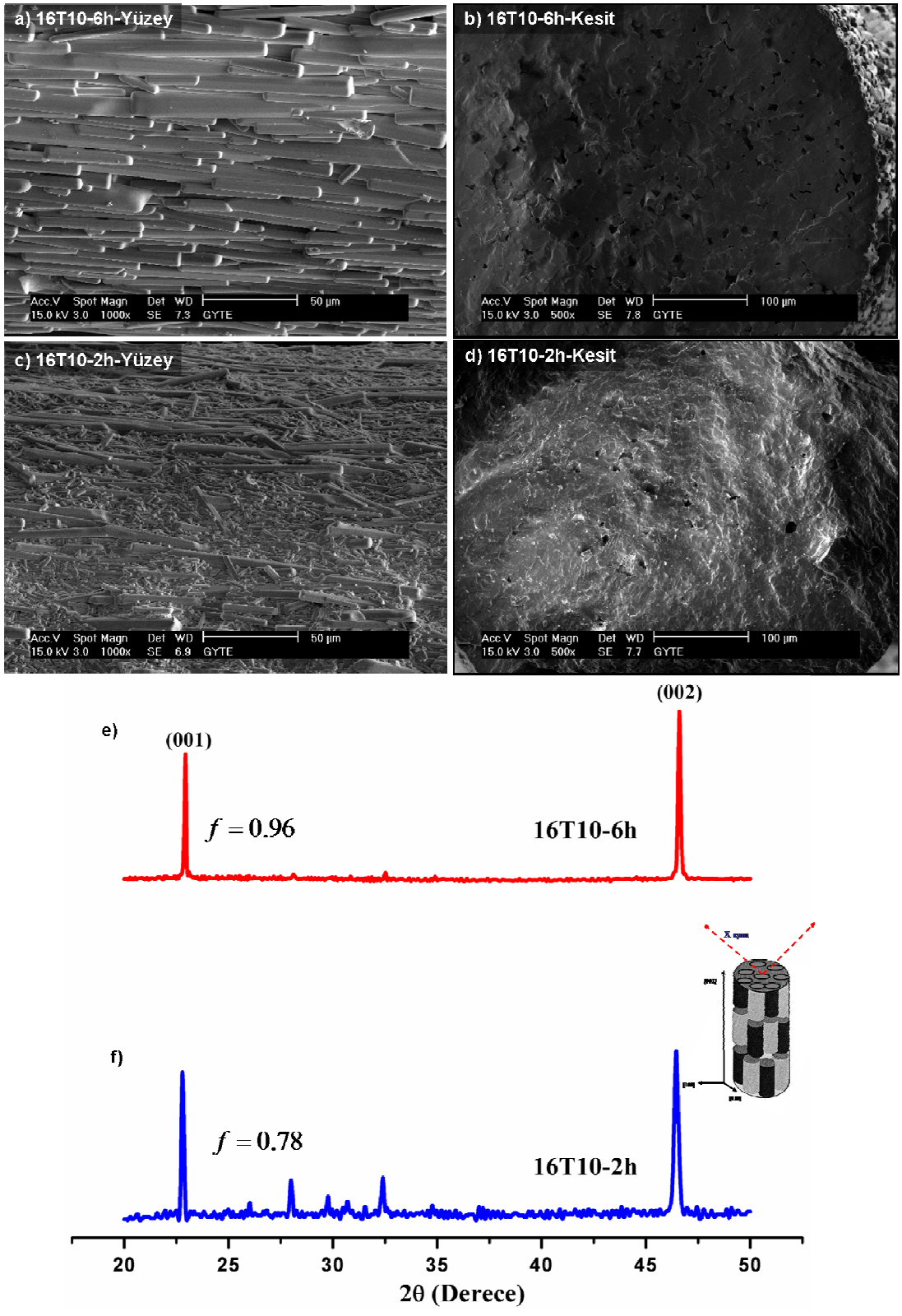


Şekil.4.21. 1400ºC'de 2 saat ve 6 saat süreyle sinterlenen 8T25 fiberlerinin kesit ve yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri (a-d) ve bu fiberlerden üretilen kompozitlerin kesitlerinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

Tüm 8T fiberleri şablonsuz fiberler gibi 1400ºC de sinterlendiği gibi daha yüksek yoğunluğa ulaşmak için 1450ºC de'de sinterlenmiştir, fakat 1450 ºC'de sinterlenen fiberlerin, eriyip şekillerinin bozuldukları ya da tamamen uçtukları gözlenmiştir. Bu nedenle 1400ºC'de sinterlenen 8T (5, 10, 25) fiberlerinde en yüksek doku oranı % 80 olarak belirlenmiştir.

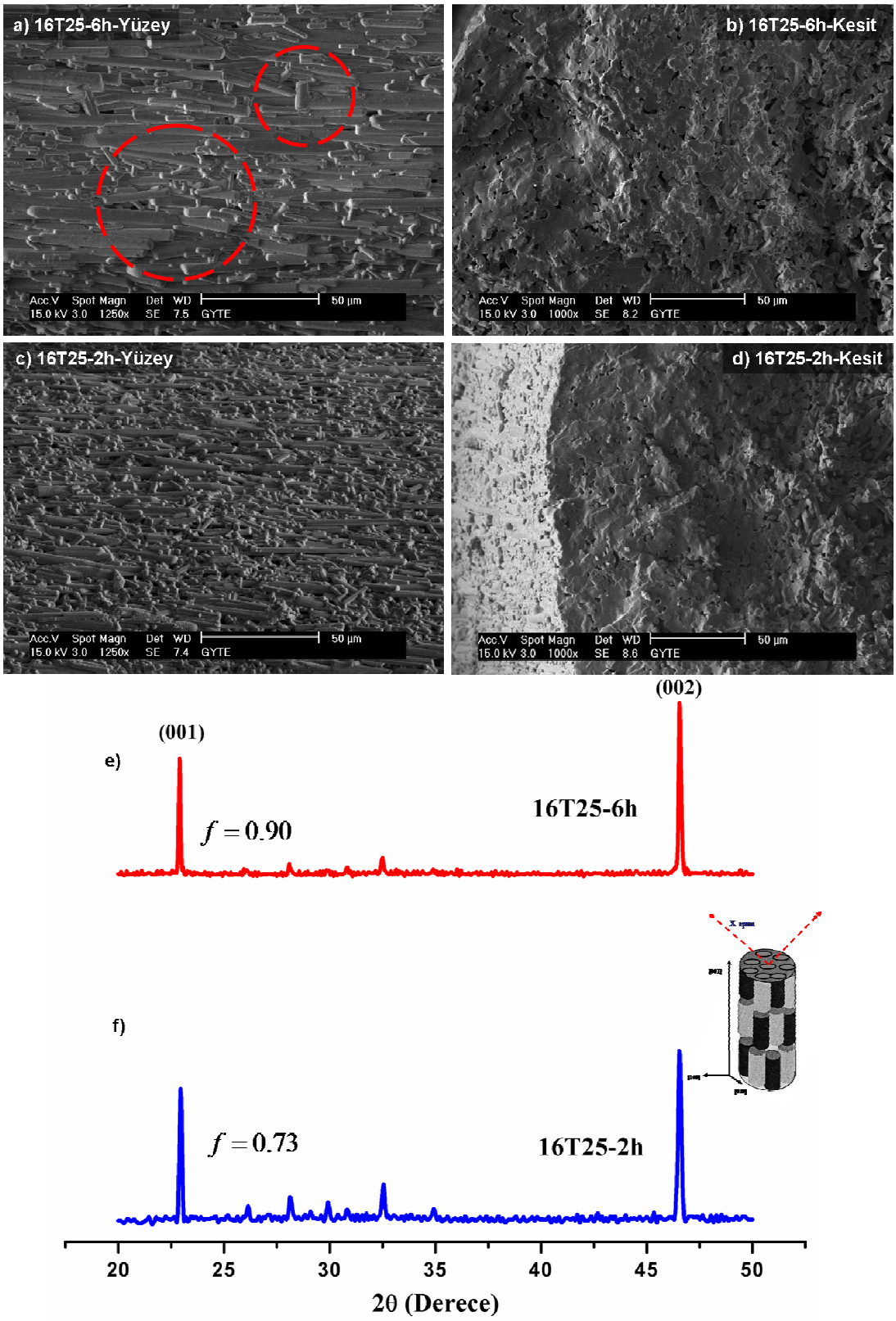
1400 ºC'de sinterleme sıcaklığının yüksek miktarda doku oluşumu için yeterli olmadığı belirlendiğinden daha büyük çaplı enjektör iğneleri kullanılmış bununla beraber daha kalın fiberler üretilmiştir. Bu fiberler 1450ºC sıcaklıkta 2 ve 6 saat süreyle sinterlenmiştir. 1450ºC'de sinterlenen 8T fiberlerindeki yukarıda yazılan problemler görece daha kalın fiberlerde görülmemiştir. Kalın fiberler 1.6 ve 2 mm'lik enjektör iğnesinden çekilerek üretilmiştir.

1.6 µm çaplı enjektör iğnesinden çekilerek üretilen ve ağırlıkça % 10 (16T10) ve % 25 (16T25) şablon parçacık içeren fiberlere ait SEM görüntüleri ve bu fiberlerin kompozitlerinden alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.22. ve 4.23.'de verilmiştir.



Şekil.4.22. 1450ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenen 16T10 fiberlerinin kesit ve yüzeyine ait SEM görüntüleri (a-d) ve 16T10 kompozitinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

Şekil 4.22. 16T10-2h, SEM görüntüsünde şablonların ilk yönelimleri boyunca boylarının uzadığı ve fakat hala mikroyapıda şablonlara katılacak matris tozlarının olduğu görülmektedir. Bu nedenle X-ışını kırınımında yüksek şiddette (001) ve (002) düzlemlerinden yansıyan piklerin yanı sıra diğer düzlemlerden gelen (hkl) yansıma şiddetleri görülmektedir. Sıcaklık süresinin 2 saatten 6 saate çıkmasıyla matris tozlarının şablonların yapısına katılımı artar, böylece tanelerin boyları ve kalınlıklarının artması sonucunda doku oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. Nitekim 16T10-6h fiberlerden alınan X-ışını kırınım deseninde (hkl) piklerinin çoğunun kaybolduğu gözlenmiş ve kalan piklerden hesaplanan doku oranının % 78 den % 96 değerine çıktığı görülmüştür. Aynı zamanda 1450 ºC'de sinterlenen 16T10-2h fiberlerinin kesit görüntülerinden 8T fiberlerinin kesit görüntülerine göre, gözeneklerin kapanarak daha yüksek yoğunlukta, daha yüksek doku oranına sahip olduğu görülmüştür.



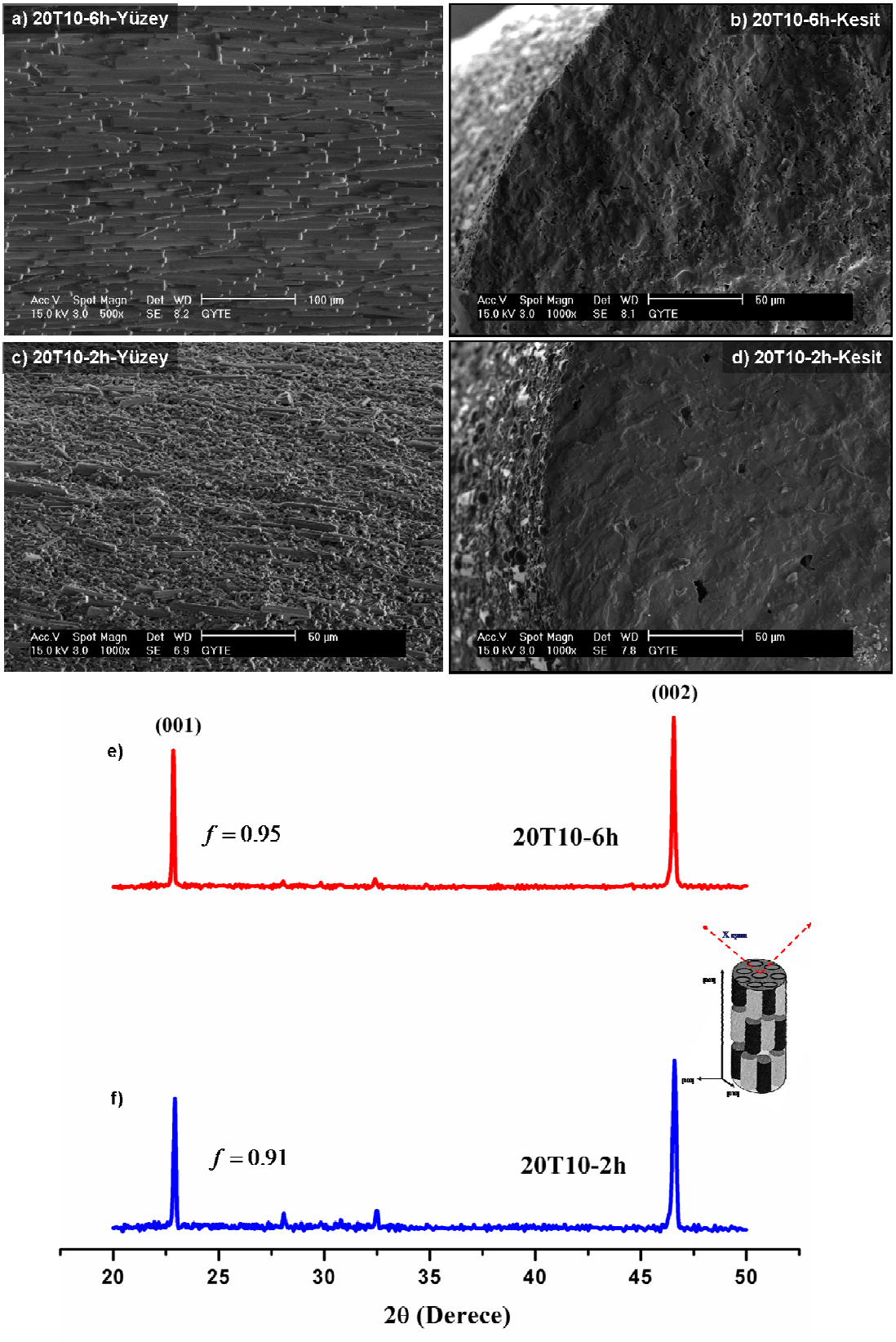
Şekil.4.23. 1450ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenen 16T25 fiberlerinin kesit ve yüzeyine ait SEM görüntüleri (a-d) ve 16T25 kompozitinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi şablon miktarının % 25'e çıkmasıyla 16T25-2h kompozitinin doku oranı % 73 iken, 16T25-6h kompozitinin doku oranı ise % 90 olarak hesaplanmıştır (Şekil e-f). Ağırlıkça şablon miktarı % 10'dan % 25 çıkmasıyla 1.6 mm'lik enjektörden çekilen fiberlerde % doku miktarı azalmıştır. Bunun sebeplerinden biri 16T25-6h SEM görüntüsünden büyüyen tanelerin bazılarının diğer (nispeten daha küçük) tanelere temas ederek yönlerini değiştirdiği ve yanlış yönlenmeye (misorientation) yol açtığı düşünülmektedir. Farklı bir sebep ise şablonlar arası uzaklığın 16T10 fiberlerine göre azalmasıyla birlikte şablon-şablon etkileşiminin artmış olmasından meydana gelebileceği düşünülmüştür. Bununla beraber 16T10 fiberlerine göre 16T25 fiberlerinde, şablon tanesi başına düşen matris tozunun azalmasıyla şablonlar uniform şekilde büyüyememiş ve nispeten yönlenmeleri rastgele olan parçacıklar yapıda kalmıştır. Bu etkilerin doku oluşumunu sınırlandırdığı düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, Alkoy and Duran (2008) şerit dökümle üretilen dokulu KSN seramiklerinde ağırlıkça % 15 KSN şablonların döküm sırasında birbirlerine temas ederek ilk yönlenmenin bozulduğu (tangling of templates) ve böylece doku oranının ~ % 50'ye kadar düştüğünü belirtmişlerdir. Fakat bu tezde, (dokulu) fiber üretiminde kullanılan yöntem jelleşme yöntemidir ve enjeksiyon ile şablonlu yönlendirme sağlanmış yaş fiberler $CaCl_2$ çözeltisinin içerisine girer girmez viskozitesi artarak hızla jelleşeceğinden bu üretim tekniğinde şablonların ilk yönlendirmeden sonra yönlerinin değişmesi için gerekli viskoz ortamı bulamayacağı düşünülmüştür. Kaldı ki eklenen şablon miktarı % 25 olmasına rağmen 16T25 fiberlerinde doku oluşum oranı ~ % 90 olarak hesaplanmıştır.

1.6 mm'lik enjektör iğnesi kullanılarak çekilen % 10 şablon içeren fiberler, 1450 ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenmiş ve yüksek doku oranına sahip oldukları belirlenmiştir. Aynı sinterleme şartlarında, enjektör iğne çapının eklenen şablon miktarının doku oranına etkisinin araştırılması için laboratuar imkânları dâhilinde enjektör iğne çapı 2 mm'ye çıkarılmıştır. Şekil 4.24 ve 4.25'de verilen SEM görüntüleri ve X-ışını kırınım desenleri, ağırlıkça % 10 ve % 25 şablon parçacık içeren 20T10 ve 20T25 fiberlerinin 1450 ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenmesi ile elde edilen fiber ve kompozitlerine aittir.

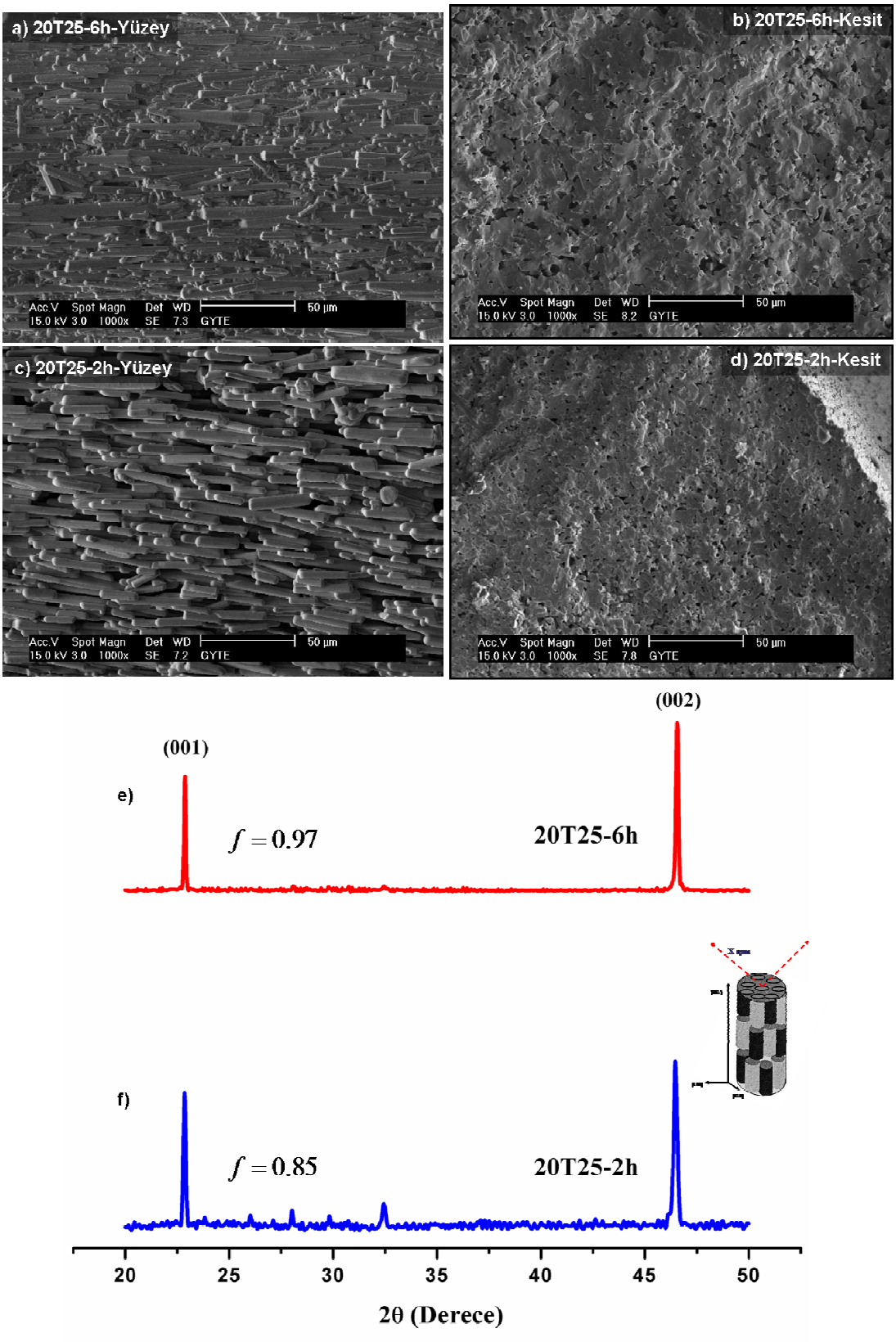
Şekil 4.24.'de 20T10-2h ve 20T10-6h fiberlerinin kesit görüntülerinden gözeneklerin neredeyse tamamının kapanarak fiberlerin yüksek yoğunluğa ulaştığı

görülmektedir. Bunun sonucunda 2 saat süreyle sinterlenen 20T10 fiberinde doku oranı ~ % 91 iken, 6 saat süreyle sinterlenen 20T10 fiberinde doku oranı ~ % 95 olarak hesaplanmıştır (Şekil e-f). 20T10-6h fiberinin yüzey SEM görüntüsünden tanelerin mükemmel dizilimle, fiber çekim doğrultusunda (001) yönlenmiş olduğu ve yoğunlaşma sıcaklığında 6 saat bekletilmesi ile matris tozlarının tamamının tükendiği bunun sonucunda anizotropik tane büyümesiyle tane boyutlarının ortalama 80 µm uzunluğunda, 5–8 µm kalınlığında olduğu görülmektedir.



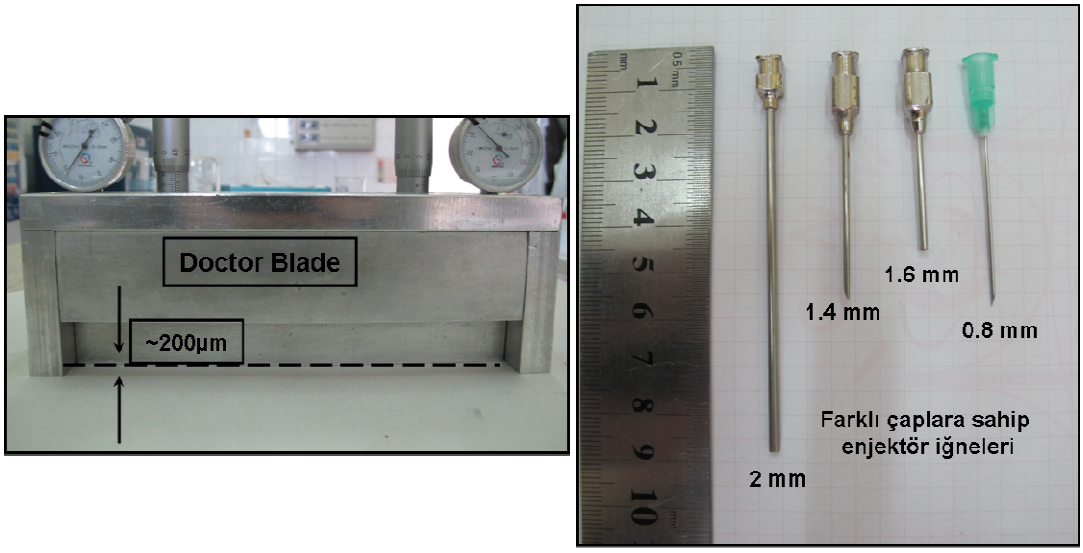
Şekil.4.24. 1450ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenen 20T10 fiberlerinin kesit ve yüzeyine ait SEM görüntüleri (a-d) ve 20T10 kompozitinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

Şablon tanelerinin ağırlıkça miktarı % 25'e çıktığında 20T25-6h kompozitinden yansıyan piklerden hesaplanan doku oranı ~ % 97 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.25-e). Bu değer 20T10-6h kompozitindeki doku oranıyla karşılaştırıldığında (~ % 95) çok yakın değerdedir. Bunun yanında 20T25-6h fiberinden alınan SEM görüntüsünde tanelerin fiber çekim doğrultusunda çok iyi derecede yönlendirildiği ve bu fiberlerden üretilen 1–3 kompozitten alınan X-ışını kırınım deseninde neredeyse tüm (hkl) piklerinin kaybolduğu ve (00l) piklerinin bulunduğu görülmektedir. 16T10-6h kompozitinin doku oranı % 95 iken şablon miktarının artmasıyla 16T25-6h kompozitinin doku oranı % 90'a düşmüştür. Aynı durum 20T kompozitleri için geçerli olmadığı X-ışını kırınım deseninden hesaplanan lotgering faktör ile belirlenmiştir. Bunun sebebinin enjektör iğne çapının artmasıyla birlikte şablonlar arası boşluğun (inter-template spacing) artması sonucu şablon-şablon etkileşiminin azalmasıyla açıklanabileceği düşünülmüştür.

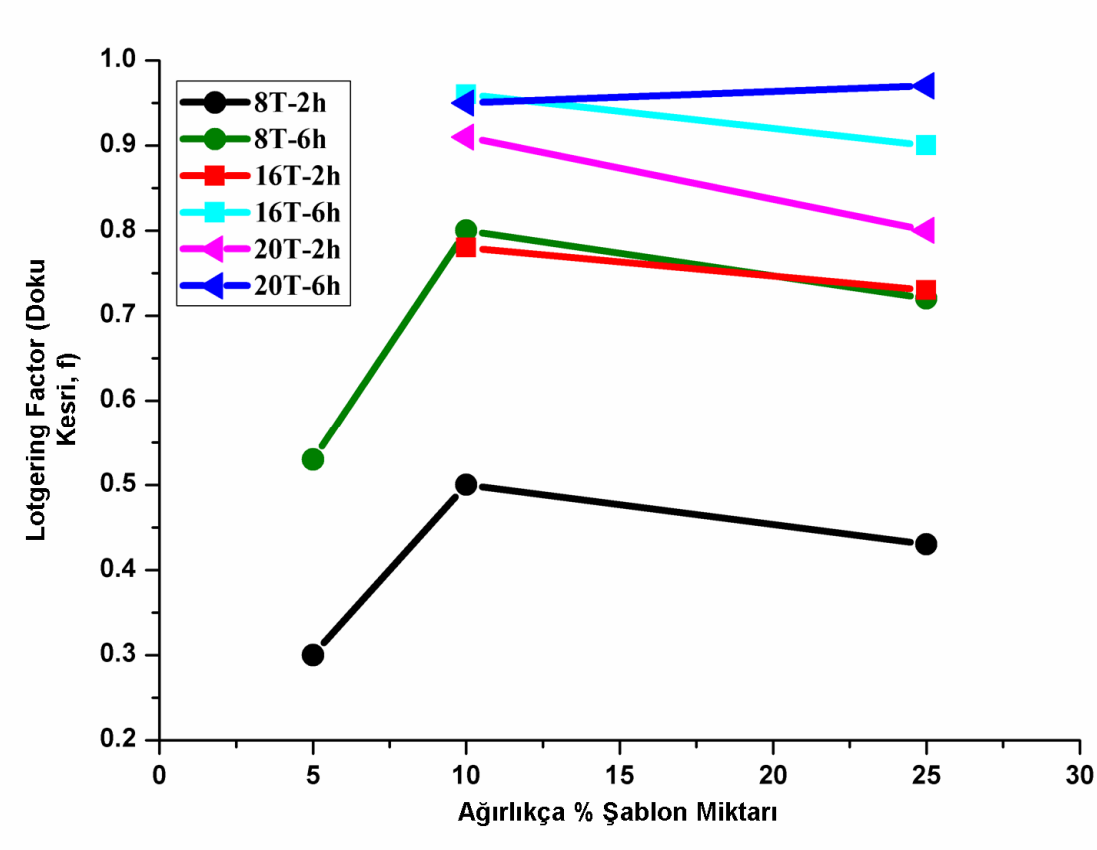


Şekil.4.25. 1450ºC'de 2 ve 6 saat süreyle sinterlenen 20T25 fiberlerinin kesit ve yüzeyine ait SEM görüntüleri (a-d) ve 20T25 kompozitinden alınan X-ışını kırınım desenleri (e-f).

Literatürde şerit döküm ile yapılan dokulu seramik çalışmalarında doctor-blade'in cam altlıktan yüksekliği genellikle 200 µm olarak alınmış fakat farklı yüksekliklerde yönlendirme çalışması yapılmamıştır. Şerit döküm ile enjeksiyonla yönlendirme arasında bir bağlantı kurarsak, şerit dökümün bıçak yüksekliği ile enjektör iğnesinin çapının yönlendirme işleminde aynı görevi göreceğini söyleyebiliriz (Şekil 4.26.). Nitekim Suvacı et al., (2000) ve Seabaugh et al., (2000) yaptıkları çalışmalarda şablonlu tane yönlendirme işlemlerinde kritik şablon konsantrasyonunun proses özelliklerine (şerit döküm, tek-eksenli presleme, slip döküm gibi) ve proses parametrelerine (kompozisyon ve şablon parçacıkların en-boy oranına) dayandığını belirtmişlerdir. Bu tez ile birlikte elektro seramiklerde ilk defa uygulanan enjeksiyon ile şablon parçacık kullanarak yönlendirme işleminde iğne çapına göre kritik şablon miktarının değiştiği görülmüştür. Şekil 4.27.'de doku oranının (lotgering factor) şablon miktarın fonksiyonu olarak çizilen grafikten 0.8 mm ve 1.6 mm'lik enjektör iğnesi çapına göre üretilen şablonlu fiberler için en uygun iğne oranı, ağırlıkça % 10 iken, 2 mm çaplı iğne için en uygun şablon miktarı % 10 ile % 25 olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.26. Şablonlu tane büyümesi yönteminde kullanılan Şerit döküm bıçağı (bıçak yüksekliği 200 µm olarak ayarlanmıştır) (Doctor Blade) ve Farklı boyut ve çaplara sahip enjektör iğnelerinin görüntüleri [Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Elektronik Malzeme Araştırma Laboratuarı, 2010].

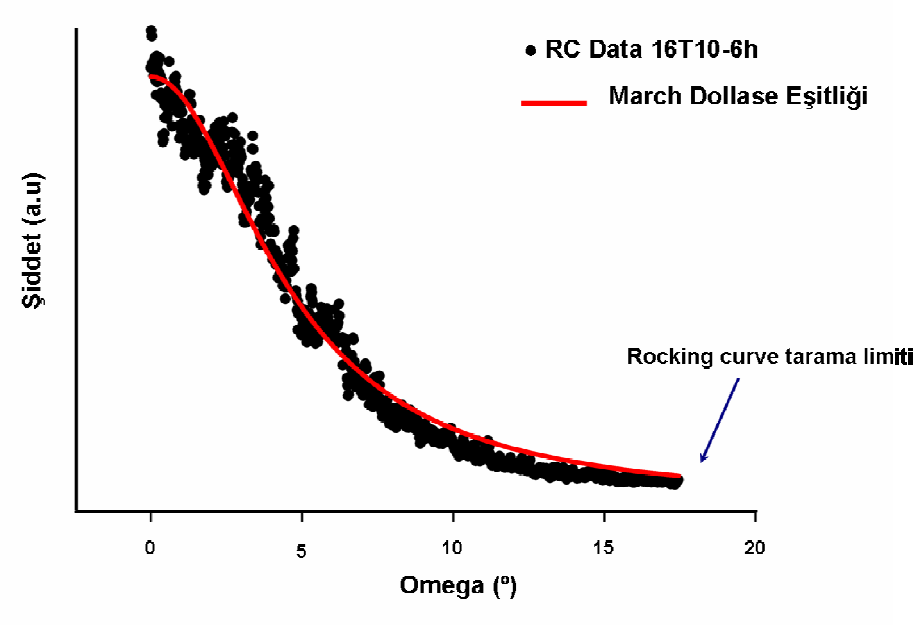


Şekil.4.27. Farklı iğne çaplarında üretilen fiberlerin doku kesrinin içerdiği şablon miktarına göre değişimi.

Doku analizinde en kolay ve en hızlı yöntem olan Lotgering analizinin Bragg pik şiddetlerine göre yarı-nicel tahmini doku oranını verdiği belirtilmiştir [Brosnan et al., 2006]. Bu nedenle Lotgering analizi malzemenin doku oluşumuna bağlı özelliklerini değerlendirmek için yeterli olsa da, kapsamlı kristalografik yönlenmenin derecesini (sayısal değer olarak) belirlemek için yetersizdir. Bu nedenle yüksek doku oranına sahip bazı KSN 1–3 kompozitlerin (002) piki için, rocking curve (RC) analizleri March-Dollase (M-D) denklemine fit edilerek, r (yönlendirilmiş malzemenin yönlenme derecesi) bulunmuştur. Buna ek olarak RC analizinde elde edilen (002) pik dağılımı gauss dağılımına fit edilerek dokulu kompozitlerin FWHM (full-width half at maxima) değerleri bulunmuş ve Tablo 4.1.'de verilmiştir.

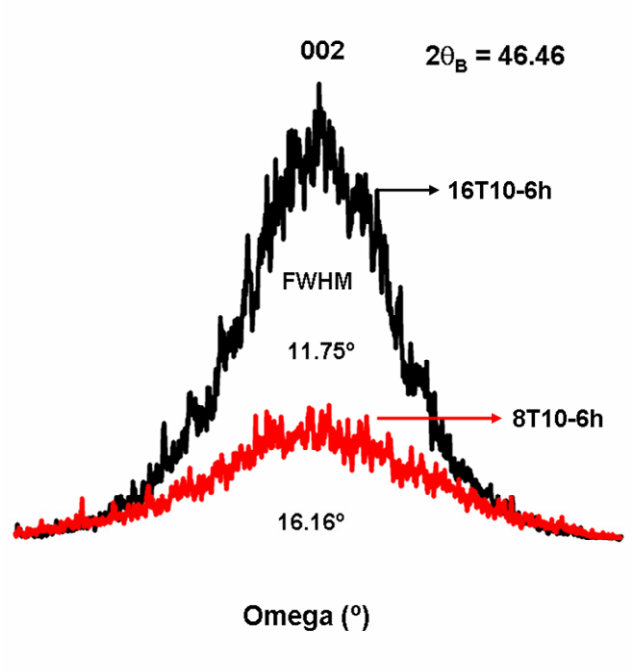
Şekil 4.28.'de verilen grafik, 16T10-6h kompozitinin, X-ışını kırınım cihazı ile alınmış rocking curve verilerinin M-D eşitliğine fit edilmiş şeklini göstermektedir. Bununla beraber bu tekniğin limiti Şekil 4.27'de belirtilmiştir. 2θ derecesindeki

yönelim dağılımını bulmak için geniş ω-taraması yapılmalıdır. Fakat KSN seramiğinin (002) piki 2θ = 46.014º olduğu için standart θ-2θ toz X-ışını kırınım cihazı kullanıldığından ω değeri ± 20º ile sınırlanmıştır. Numune boyutları bu tekniğin kullanımı için önemli olmakla birlikte, numune yüzey alanının ≈ 1 cm^2 olması istenir [Brosnan et al., 2006]. Buna rağmen KSN RC analizi ile alınan verilerin MC eşitliğine fit edilmesiyle elde edilen χ^2 (Adj. R-Square) değeri, KSN 1–3 kompozitlerin yüzey alanları ≈ 0.18 cm^2 olmasına rağmen, 0.94 ile 0.98 arasında değer almıştır (Tablo 4.1.).



Şekil.4.28. Dokulu 16T10-6h kompozitin rocking curve X-ışını kırınım verisinin March-Dollase Eşitliğine fit edilmiş eğrisi.

Şekil 4.29.'de ~ % 96 doku oranına sahip, yönlenme derecesi, r = 0.20 olan 16T10-6h kompozitinin ve ~ % 80 doku oranına sahip, yönlenme derecesi, r = 0.28 olan 8T10-6h kompozitinin (002) pikinde hesaplanan FWHM değerleri verilmiştir. 16T10 kompozitlerinin doku dağılımının 8T10 kompozitlerinin dağılımına göre daha dar şekilde olduğu görülmektedir. FWHM azaldıkça kristografik yönlenmenin arttığı görülmektedir.



Şekil.4.29. 16T10 ve 8T10 kompozitlerinin rocking curve verilerinden (002) pikinde gauss dağılımına fit edilerek bulunan FWHM değerleri.

Tablo 4. 1. 1–3 kompozitlerden alınan X-ışını kırınım desenindeki piklerden hesaplanan, f ve r parametreleri ve FWHM değerleri.

Kompozit İsmi	Sinterleme Sıcaklığı (°C) –Süresi (saat)	f	r	Adj. R-Square	FWHM (°)
20T10	1450-6h	0.95	0.23 ±0.01	0.981	12.98
20T10	1450-2h	0.91	0.24 ±0.01	0.982	15.74
20T25	1450-6h	0.97	0.21 ±0.01	0.981	11.85
20T25	1450-2h	0.85	0.22 ±0.01	0.983	14.51
16T10	1450-6h	0.96	0.20 ±0.01	0.976	11.75
16T25	1450-6h	0.90	0.22 ±0.01	0.983	14.36
8T10	1400-6h	0.80	0.28 ±0.01	0.949	16.16

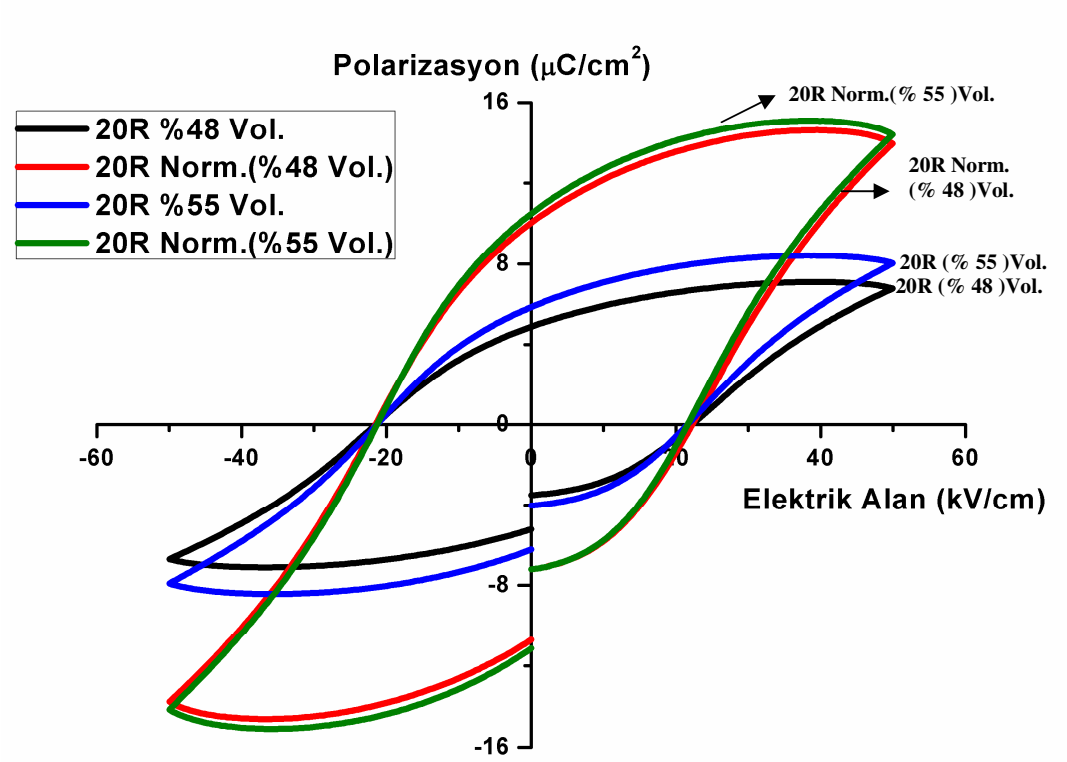
* **f**, Lotgering parametresi, **r**, March-Dollase parametresi

Tablo 4.1.'de verilen f parametresi Lotgering analizi ile r parametresi ise RC verilerinin MD eşitliğine fit edilmesiyle bulunmuştur. χ^2 (Adj. R-Square) değerleri ise RC verilerinin MD eşitliğine fit edilme uygunluğunun bir ölçüsüdür ve bulunan

değerler MD eşitliğinin RC verileri için yeterli uygunluktadır [Brosnan et al., 2006]. Doku oranı % 97 olan 20T25-6h kompozitlerinin r parametresi 0.21, FWHM ise 11.85º dir. % 96 doku oranına sahip 16T10-6h kompozitinin r parametresi 0.2, FWHM ise 11.75º dir. Yani 1.6 µm lik enjektör iğnesi için yüksek derecede doku oluşumu için gerekli olan şablon miktarı ağırlıkça % 10 iken, 2 mm'lik enjektör iğnesi içinde % 25 olduğu ayrıntılı doku analiziyle de görülmüştür. Şerit dökümle üretilen dokulu KSN seramiklerinde yapılan RC analizi ile en yüksek r değeri 0.21 olarak rapor edilmiştir [Duran 2006].

4.6. 1–3 Kompozitlerin Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

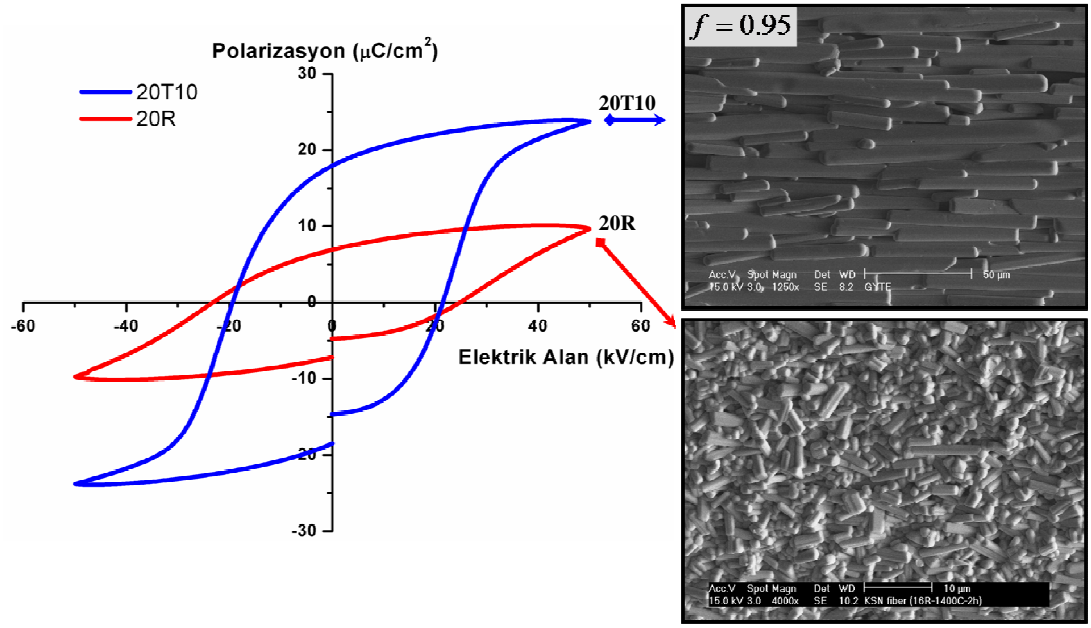
Üretilen 1–3 kompozitler farklı sayıda KSN fiber içerebilmektedir. Bu nedenle her kompozitin aktif/pasif fazı birbirine göre değişmektedir. Elektriksel ölçümlerde, ölçülen özellik aktif faza (fiberlere) göre değiştiğinden kompozit içindeki aktif fazın hacim kesri (volume fraction) sonuçları değerlendirebilmek açısından çok önemlidir. Zira kompozitlerin elektriksel özelliklerinin birçoğunun hacim kesrine göre değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Kompozitlerin polarizasyon sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir, bu nedenle tüm kompozitler, bulk şekle (% 100) normalize edilerek karşılaştırılmıştır. Buna alınan ölçümlerden örnek verilecek olursa Şekil 4.30.'da 2 mm'lik enjektör iğnesinden çekilen 1400 ºC'de 2 saat süreyle sinterlenen 20R kompozitlerine ait Polarizasyon-Elektrik Alan (P-E) histerisiz döngüleri verilmiştir. Bu kompozitlerden birinde aktif faz olarak KSN fiber hacimce % 48 iken diğerinde bu oran % 55 dir. Şekil 4.30.'dan açıkça görüldüğü gibi Normalizasyon öncesi (P-E) döngülerinde kayda değer bir fark varken, Normalizasyon dan sonra (P-E) döngüleri birbirlerine eşit hale gelmiştir. İki döngü arasında kalan çok küçük fark ise fiberlerin hepsinin aynı fiziksel yapıda (şekil, kalınlık, yapım aşamasında meydana gelen çatlaklar, kırılmalar) olamamasından meydana geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle P-E histerisizlerin tümü Normalizasyon edilerek verilmiştir. Bununla beraber alınan tüm veriler (kompozit ve Normalizasyon (bulk) değerleri) tablo halinde bölümün sonunda verilmiştir.



Şekil.4.30. Farklı hacim kesirlerine sahip 20R kompozitlerinin normalize edilmiş histerisiz döngülerine ait grafik.

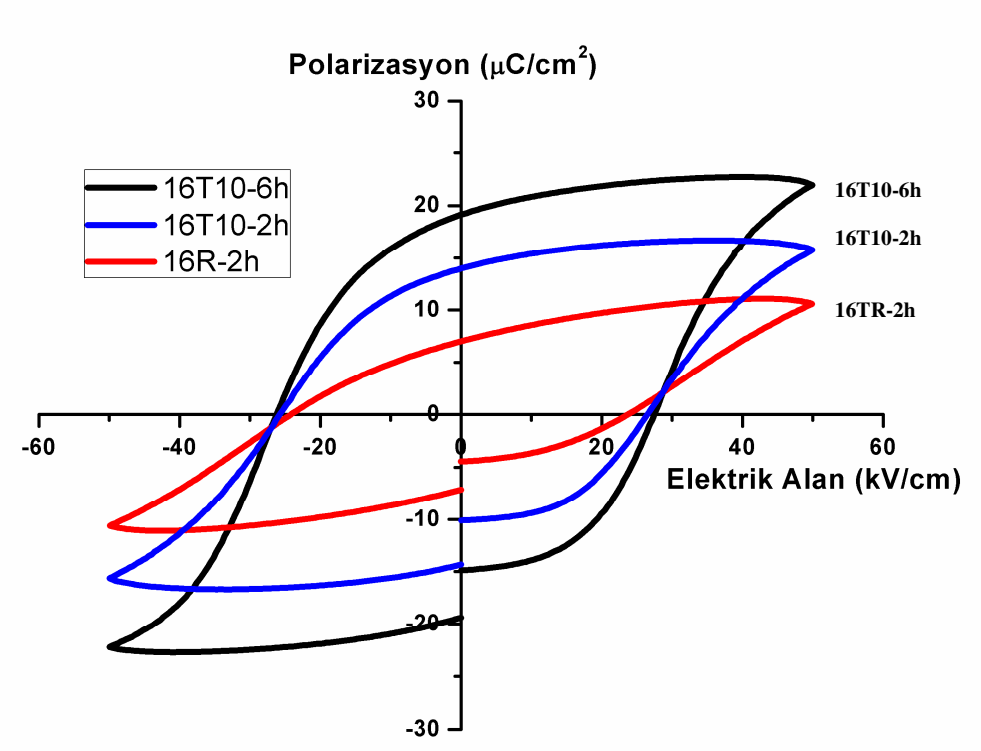
Şekil 4.31.'de yapılan çalışmanın bütünlüğünü ve takibini sağlamak amacıyla, 20T10-6h ve 20R-2h kompozitine ait P-E histerisiz döngüleri hemen karşılarında ise mikroyapılarını gösteren SEM görüntüleriyle birlikte verilmiştir. KSN seramiği (001) tek eksenli polarizasyona sahiptir ve sadece 180º domain hareketine izin verir [Clarke and Burfoot 1975]. Nitekim (00*l*) doğrultusundaki doku oluşumunun P-E histerisiz üzerindeki etkisi Şekil 4.31.'de çok açık bir şekilde görülmektedir. (001) doğrultusunda (fiber çekim yönünde, c-yönünde) yönlendirilmiş fiberlerden elde edilen 20T10 kompozitine ait P-E döngüsü iyi şekilli, 50kV/cm'de doymuş, tipik histerisiz çevrimine sahiptir. Doku oranı % 95 olan fiberlere sahip kompozitin kalıcı polarizasyon (remanent polarization, P_r) değeri ~ 18 μC/cm^2 iken doyum polarizasyonu (saturation polarization, P_p) değeri 24 μC/cm^2 dir. Bu değer SEM görüntüsünden görüldüğü gibi rastgele yönlenmiş mikroyapısına sahip fiberlerden yapılan 20R-2h kompozitinin P_r (~7 μC/cm^2) ve P_p (~9 μC/cm^2) değerlerinin çok üzerinde (P_r değerinin ~2.5 katı) dir. Aynı zamanda literatürde KSN tek kristali için verilen P_p değeri 25 μC/cm^2 olup 20T10-6h kompoziti bu değere çok yakındır [Neurgaonkar et al., 1993]. Polarizasyon arttıkça zorlayıcı alan (E_c)

azalması histerisiz döngüsünün tipik bir özelliğidir. Nitekim zorlayıcı elektrik alan değerleri 20T10-6h kompoziti için 20 kV/cm iken 20R kompozitinde ise 25 kV/cm dir.



Şekil.4.31. Sırasıyla 1450ºC'de 6 saat ve 1400ºC de 2 saat süreyle sinterlenen 20T10, 20R kompozit ve fiberlerine ait P-E histerisiz döngüsü ve SEM görüntüleri.

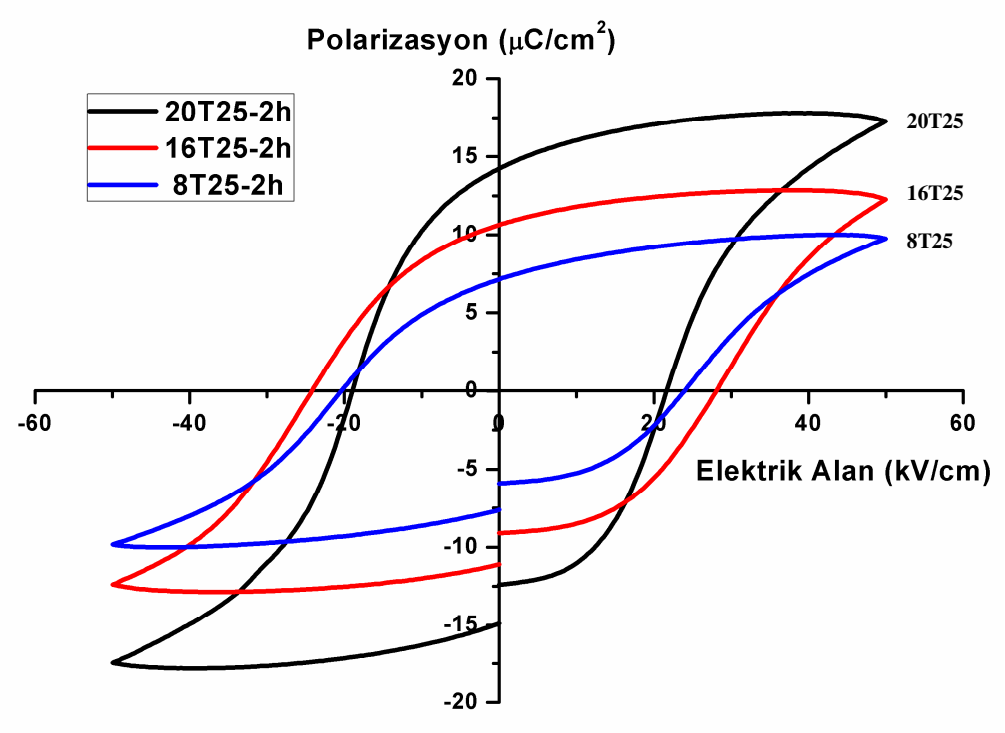
Şekil 4.32.'de 16T ve 16R kompozitleri verilerek sinterleme sıcaklık süresinin bir fonksiyonu olarak P-E histerisiz döngü grafikleri verilmiştir. Şablonlu fiberler aynı sıcaklıkta fakat farklı sürelerde sinterlenmiştir. 1450 ºC'de 2 saat süreyle sinterlenen doku oranı % 78 olan 16T10 kompozitinin P_r değeri ~14 μC/cm^2 iken, 6 saat süreyle sinterlenen doku oranı % 96 olan 16T10 kompozitinin P_r değeri ise ~19 μC/cm^2 civarına kadar çıkmıştır. Taneleri rast gele yönlenmiş fiberden yapılan 16R kompozitinin P_r ve P_p değerleri ise sırasıyla ~ 6.5 μC/cm^2 ve ~10 μC/cm^2 olup dokulu kompozitlerin çok aşağısında kaldığı görülmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı süresiyle beraber fiberler yoğunlaşarak mikroyapıları (001) doğrultusunda yeniden düzenlenmiş ve bunun sonucunda ise polarizasyon özellikleri artmıştır.



Şekil.4.32. 1.6 mm'lik enjektör iğnesi kullanılarak çekilen fiberlerin 1450ºC'de 2–6 saat ve 1400ºC'de 2 saat süreyle sinterlenerek hazırlanan kompozitlerin sinterleme süresinin Polarizasyona etkisini gösteren grafik.

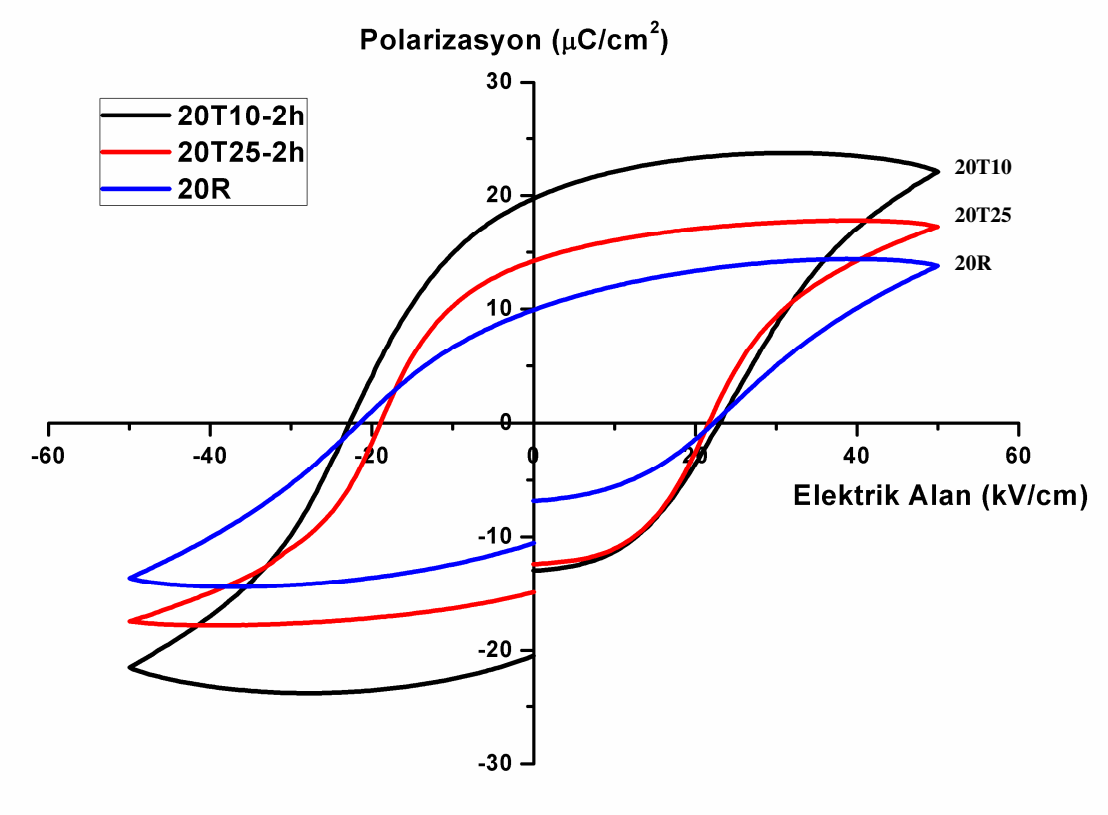
Elektriksel özelliklerin mikroyapı ile çok yakından bağlantılı olduğu şekil 4.31.'de verilmişti. Bununla beraber mikroyapı gelişiminin üretim yöntemindeki parametrelerle ilişkili olduğu bölüm 4.5.'de incelenmiştir. Enjektör iğne çapının doku oluşumuna etkisi incelenmiş ve aynı şekilde elektriksel özelliklere etkisini göstermek amacıyla 8T25, 16T25 ve 20T25 kompozitlerine ait P-E histerisiz döngüleri Şekil 4.33. verilmiştir. Her üç kompozite ait histerisiz döngüsü ~50 kV/cm de doyuma ulaşmıştır. 20T25, 16T25, 8T25 kompozitlerinin zorlayıcı alan değerleri sırasıyla, $E_c \cong 21$ kV/cm, $E_c \cong 24$ kV/cm ve $E_c \cong 22$ kV/cm dir. Bunun yanında 20T25, 16T25 ve 8T25 kompozitlerine ait doku oranları sırasıyla % 85, % 73, % 43 olarak bölüm 4.5.'de belirtilmiştir. Fiberlerin % doku oranlarıyla, polarizasyon değerlerinin orantılı olarak değiştiği Tablo 4.2.'den söylenebilir. 8T25 kompozitlerinde kullanılan fiberlerin sinterleme sıcaklığı diğer kompozitlere göre daha az olduğu için yoğunluğunun düşük olduğu ve bu nedenle daha az doku oranına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle 8T25 kompozitinin P_r değeri 7 μC/cm^2'de kalmıştır. 1450 ºC'de sinterlenen 20T ve 16T kompozitlerinin P-E histerisiz

döngüleri arasında göze çarpan bir fark vardır. 16T ve 20T kompozitlerinin arasındaki bu fark uygun şablon miktarının fiber çapına göre değişmesinden ileri gelmektedir. 20T kompozitleri için % 25 ağırlıkça şablon miktarı % 85 doku oluşumuna imkân verirken 16T kompoziti için doku miktarı % 73 de kalmıştır. Bu nedenle de P-E histerisiz döngüleri birbirinden farklıdır. Nitekim 20T25 kompoziti için P_r değeri ~14 μC/cm^2 iken 16T25 kompoziti için bu değer ~11 μC/cm^2 civarında kalmıştır. Doku karakterizasyon bölümünde belirtildiği gibi şerit döküm yöntemiyle dokulu yapıya sahip elektroseramiklerin üretiminde şerit döküm bıçağının (doctor blade) yüksekliği değiştirilerek herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Farklı çapta enjektör iğnelerinde aynı oranda şablon miktarının kullanılmasıyla, uygun şablon miktarlarına göre doku oranı değişmiş bunun etkisi Şekil 4.33.'de P-E histerisiz döngüsünde görülmüştür.



Şekil.4.33. Farklı enjektör iğnesinden çekilen fiberlerin 1400ºC (8T) ve 1450ºC (20T, 16T) sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenmesiyle üretilen fiberlerden oluşturulan kompozitlerin P-E histerisiz döngüleri.

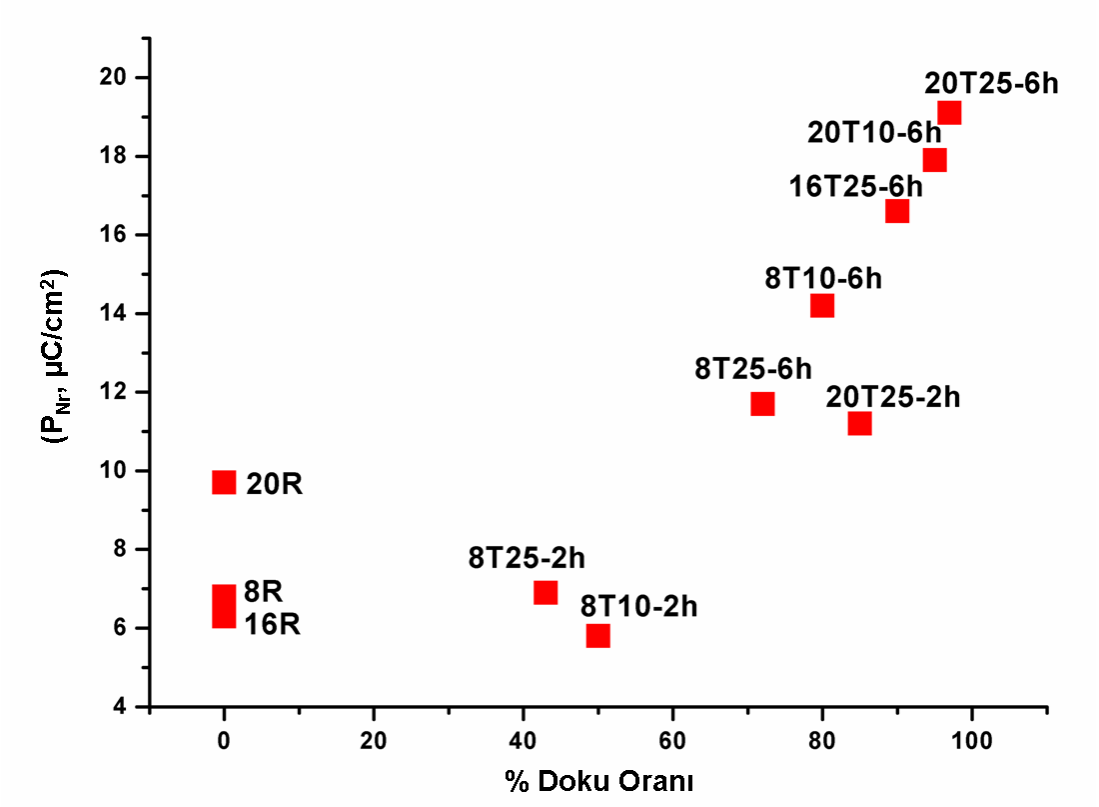
Şekil 4.34.'teki 20T kompozitlerinde ağırlıkça % şablon miktarının P-E histerisiz döngüsüne etkisinin görülebilmesi için verilmiştir. Bunun yanında 1400ºC'de 2 saat süreyle sinterlenen şablonsuz fiberlerden üretilen 20R kompozitlerine ait P-E histerisiz döngüsü de verilmiştir. 50kV/cm'de 20T kompozitlerinde şablon miktarı ağırlıkça % 10'dan % 25'e çıkarken doku oranı % 95'den % 85'e düşmüş bununla bağlantılı olarak P_r değeri ise ~ 20 μC/cm^2 den ~ 14 μC/cm^2' e inmiştir. 20R kompozitlerinde ise P_r değeri ~ 9 μC/cm^2'de kalmıştır. 20T25-2h kompozitine ait histerisiz döngüsü diğerlerine göre daha doymuş olmakla beraber tüm kompozitlerin zorlayıcı alanı (E_c) ~ 22 kV/cm olduğu görülmüştür.



Şekil.4.34. Ağırlıkça % 10 ve % 25 şablon parçacık içeren 20T fiberlerinden üretilen kompozitlerden ve 20R kompozitinden alınan P-E histerisiz döngüsü.

Kompozitlerin hacim kesirleri (volume fraction) birbirlerinden farklı olduğu için ölçülen P-E histerisiz döngülerinin çizdirilen grafiklerin Normalize edilerek verildiği bölüm başında belirtilmiştir. Tablo 4.2.'de 15 farklı kompozitin, doku oranları, hacim kesirleri, normalizasyon öncesi ve sonrası P-E döngülerinden elde edilen P_r ve P_p değerleri ortalama olarak verilmiştir. Bu değerler Şekil 4.35.'de bir

grafik olarak sunulmuştur. Bu nedenle yukarıda verilen grafikler ile Tablo 4.2 ve Şekil 4.35.'deki değerler birbirlerine göre değişiklik gösterebilir. Doku oranları % 90 ve üzerinde olan kompozitlerin normalize P_r değerleri ~ 15 $\mu C/cm^2$ ile ~ 20 $\mu C/cm^2$ arasında değişmektedir. Düşük doku yüzdesine sahip 8T kompozitlerinin yoğunlaşma problemi olduğundan bazılarının polarizasyon değerleri şablonsuz kompozitlerin değerlerinin aşağısında kalmıştır.



Şekil.4.35. 1400 ºC'de sinterlenen 8R, 16R, 20R ve 8T kompozitleri ve 1450 ºC'de sinterlenen 16T ve 20T fiberlerinin Normalize edilen kalıcı polarizasyon değerlerinin (P_{Nr}), doku oranının bir fonksiyonu olarak değişmesi.

Tablo 4.2. P-E histerisiz ölçümü yapılan tüm kompozitlerin, kompozit ve normalize edilmiş durumdaki (bulk halde) P_p (Doyum Polarizasyonu) ve P_r (Kalıcı Polarizasyon) değerleri.

				Normalizasyon Öncesi (Kompozit Halde)			Normalizasyon Sonrası (Bulk Halde)	
	Kompozit ismi	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (saat)	% Doku Oranı	~ P_p ($\mu C/cm^2$)	~ P_r ($\mu C/cm^2$)	% Hacim Kesri	~ $P_{N(p)}$ ($\mu C/cm^2$)	~ $P_{N(r)}$ ($\mu C/cm^2$)
20T	20T10	1450-6h	95	12.5	9.5	53.0	23.5	17.9
	20T10	1450-2h	91	10	8.5	47.7	20.9	18.0
	20T25	1450-6h	97	11.5	10	52.1	22.1	19.1
	20T25	1450-2h	85	7.0	5.5	49.1	14.2	11.2
16T	16T10	1450-6h	96	11	9.5	46.6	23.6	20.3
	16T10	1450-2h	78	7.5	6.5	43.9	17.0	14.7
	16T25	1450-6h	90	8.1	6.5	38.9	20.7	16.6
	16T25	1450-2h	73	6	5	44.3	13.5	11.2
8T	8T10	1400-6h	80	7	6	42.1	16.6	14.2
	8T10	1400-2h	50	3.3	2.5	42.6	7.7	5.8
	8T25	1400-6h	72	5.5	5	42.7	12.8	11.7
	8T25	1400-2h	43	4.2	2.8	40.3	10.4	6.9
R	20R	1400-2h	-	7	5	51.4	13.5	9.7
	16R	1400-2h	-	4.8	2.9	45.5	10.5	6.3
	8R	1400-2h	-	4.8	3	43.5	11.0	6.8

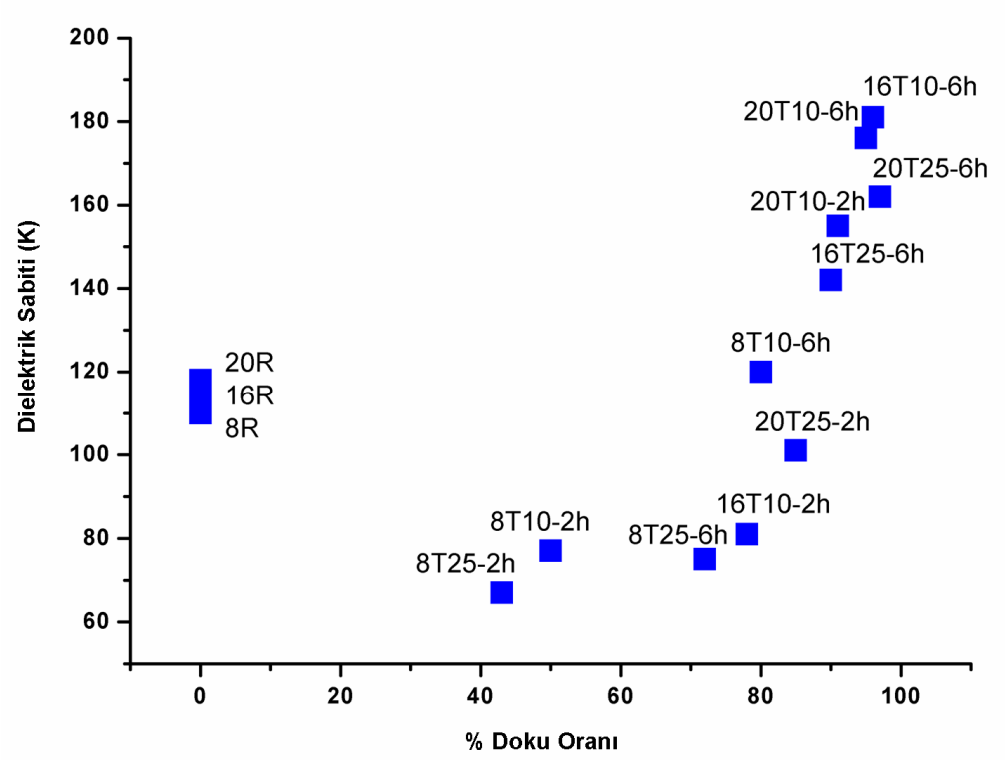
4.7. KSN 1–3 Bağlantılı Kompozitlerin Dielektrik Sabiti (K) ve Dielektrik Kayıp (Tanδ) Sonuçları

1–3 kompozitlerde dielektrik sabiti pasif ve aktif faz ile Eşitlik 4.7.'deki gibi bir ilişki içindedir.

$$\overline{K_{33}} = {}^{1}V\,{}^{1}\varepsilon + {}^{2}V\,{}^{2}\varepsilon \qquad (4.7)$$

burada ^{1}V ve ^{1}ε aktif faza, ^{2}V ve ^{2}ε ise pasif faza ait ait hacim kesri ve dielektrik sabitidir [Gururaja et al., 1980]. Yani KSN kompozitlerin fiber hacim kesri ile dielektrik sabiti orantılı olarak değişecektir. Bu nedenle tüm kompozit dielektrik sabiti değerleri normalize edilerek kutuplama işleminden sonraki değerleri Şekil 4.36.'da doku oranının bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Bölüm sonunda ise üretilen 1–3 kompozitlerin kutuplama öncesi ve sonrası kompozit halde ve normalize edilmiş durumda dielektrik sabiti ile % kayıp değerleri verilmiştir. Tüm dielektrik sabitleri 100 kHz de alınmış kapasitans değerlerinden hesaplanarak bulunmuştur.

Şekil 4.36.'da doku oranın artmasıyla birlikte dielektrik sabitlerinin arttığı görülmektedir. % 96 doku oranına sahip 16T10-6h kompozitinin dielektrik sabiti 181 iken % 43 doku oranına sahip 8T25-2h kompozitinin dielektrik sabiti 67 olarak hesaplanmıştır. Şablonsuz kompozitlerin dielektrik sabitleri ortalama 115 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 8T kompozitlerinin hepsinin dielektrik sabitinden büyüktür. Genel eğilim doku miktarının artmasıyla dielektrik sabitinin artışı yönünde olmasına rağmen % 85 doku oranına sahip 20T25-2h kompozitinin dielektrik sabiti değeri yönlenmemiş fiberlerden oluşan kompozitlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber doku oranı % 90 ve üzerinde olan kompozitlerin dielektrik sabitleri 140 ile 180 arasında değişmektedir. Bunun nedeni yine 8T kompozitlerinin ve 2 saat sinterlenmiş şablon içeren 16T ve 20T fiberlerin yoğunlaşmalarının yeterli olmaması ile açıklanabilir.



Şekil.4.36. 2mm, 1.6mm ve 0.8mm'lik enjektör iğne uçlarından çekilen, farklı oranlarda şablon içeren fiberlerden üretilen kompozitlerin, doku oranlarına göre değişen 100 kHz frekansta hesaplanan normalize edilmiş dielektrik sabiti değerleri.

Tablo 4.3.'de kutuplama öncesi ve sonrası dielektrik sabiti, % kayıp ve normalizasyondan sonra dielektrik sabitleri verilmiştir. Tablo incelendiğinde % 90 üzerinde doku oranına sahip kompozitlerin kutuplama öncesi yüksek olan % kayıpları kutuplama sonrası azalmış, dielektrik sabitleri ise kutuplama etkisiyle artmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda KSN seramiğin oda sıcaklığında dielektrik sabiti 900 civarında olduğu belirtilmiştir [Alkoy and Duran, 2008]. Fakat yönlendirilmiş fiberlerden oluşan 1–3 KSN kompozitlerin dielektrik sabitleri kutuplu ve normalize halde bile en çok 181 olarak belirlenmiştir. Bunun sebeplerinden birinin Na-alginate jelleşmesine dayalı fiber işleminde KSN seramiğinin yapısına giren Ca^{2+} (1.34 Å) ve Na^{1+} (1.39 Å) iyonlarının olduğu düşünülmektedir. Zira yapıya giren iyonların A1 (1.4 Å) ve A2 (1.9 Å) boşluklarına yerleşerek elektriksel özellikleri etkileyebileceği düşünülmüştür. Esasında dielektrik sabitlerinin düşük olması kompozitlerin en faydalı özelliğidir. Çünkü dielektrik sabitinin düşmesiyle

piezoelektrik voltaj katsayısı g_{33} ($g_{33} = d_{33}/\varepsilon_{33}$) yükselecektir. Bu da 1–3 kompozitlerin sualtı akustik uygulamalarda kullanımını elverişli duruma getirecektir.

Tablo 4.3. Tüm kompozitlerin kutuplama öncesi ve sonrası hesaplanan dielektrik sabitleri (K) ve % kayıpları (tan δ).

(tüm ölçümler 100 Khz frekansta ve oda sıcaklığında yapılmıştır)

Normalizasyon Sonrası

Kompozit İsmi	Sinterleme Sıcaklığı (°C)ve Süresi (saat)	% Doku Oranı	Kutuplama Öncesi		Kutuplama Sonrası		Kompozitlerin Hacim Kesri (%)	Kutuplama Öncesi	Kutuplama Sonrası
			K	tanδ (%)	K	tanδ (%)		K	K
20T10	1450 - 6h	95	92	2.8	96	0.9	54	169	176
20T10	1450 - 2h	91	27	3.6	74	0.8	48	57	155
20T25	1450 - 6h	97	52	1.2	85	1	52	99	162
20T25	1450 - 2h	85	62	5.6	58	1.2	57	108	101
16T10	1450 - 6h	96	43	4.9	82	0.5	45	94	181
16T10	1450 - 2h	78	36	1.6	35	1.2	43	83	81
16T25	1450 - 6h	90	56	2.2	56	1.4	39	140	142
16T25	1450 - 2h	73	58	1.7	63	0.9	43	135	146
8T10	1400 - 6h	80	31	4.8	51	1.6	43	73	120
8T10	1450 - 2h	50	30	1.2	35	0.5	45	68	77
8T25	1400 - 6h	72	31	2.1	30	1.8	40	76	75
8T25	1450 - 2h	43	29	1	28	0.3	42	68	67
20R	1450 - 2h	-	59	2.5	54	0.5	45	128	118
16R	1450 - 6h	-	55	2.2	56	0.4	49	112	115
8R	1450 - 6h	-	56	5.5	44	0.3	39	141	110

4.8. Elektromekaniksel Ölçümler

Tüm 1–3 kompozitlerin elektromekanik özellikleri ölçümleri ters piezoelektrik özellikten yararlanarak, bipolar % gerinim -elektrik alan, monopolar % gerinim-elektrik alan değişimleri ile belirlenmiştir. Ayrıca düz piezoelektrik özelliklerden yararlanılarak Berlincourt metoduyla piezoelektrik yük katsayısı (d_{33}) ölçümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve bölüm sonunda tablo olarak tüm değerler verilmiştir. P-E histerisiz döngüleri kompozitlerin doluluk oranına (aktif fazın hacim kesrine) bağlı olduğundan tüm grafikler normalize edilerek verilmişti. Elektromekanik ölçümlerde 1–3 bağlantılı kompozitlerin teorik piezoelektrik ifadesi Eşitlik 4.8.'de verilmiştir [Gururaja et al., 1980].

$$\overline{d_{33}} = \frac{{}^1V\,{}^1d_{33}\,{}^2s_{33} + {}^2V\,{}^2d_{33}\,{}^1s_{33}}{{}^1V\,{}^2s_{33} + {}^2V\,{}^1s_{33}} \qquad (4.8)$$

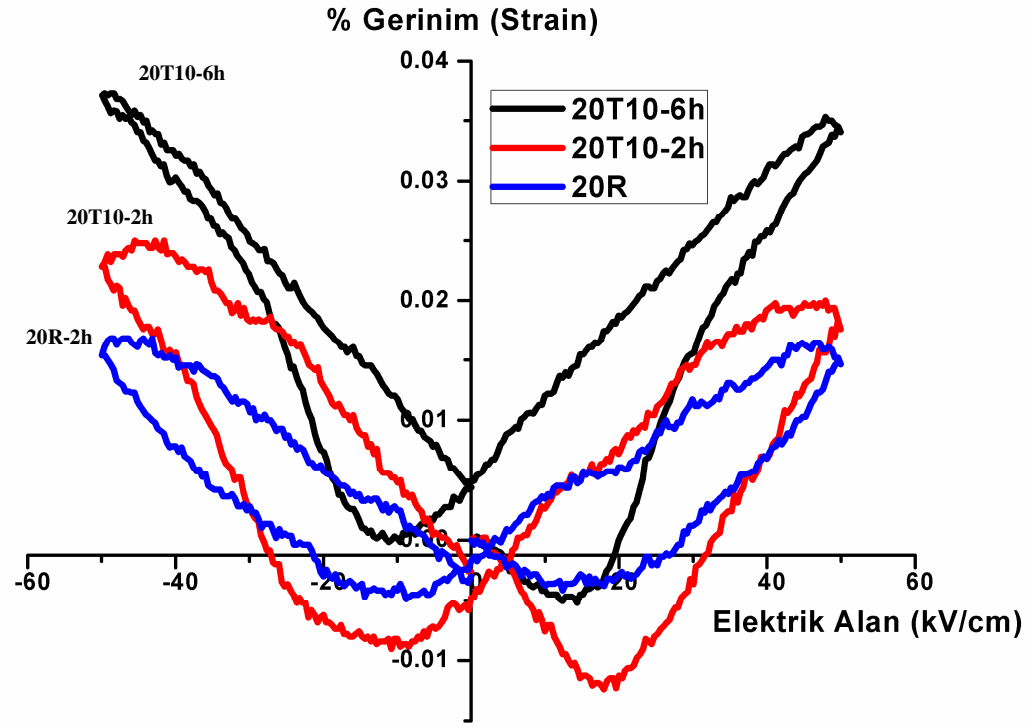
${}^1V$, hacim kesri, ${}^1d_{33}$, piezoelektrik sabiti, ${}^1s_{33}$, elastik uyumluluk aktif faza ait (faz 1) değerlerdir. Ortalama sabit ise $\overline{d_{33}}$ ile gösterilmiştir. Diğer değerler ise bir çeşit polimer olan epoxy fazına (pasif faza) aittir. Pasif faz ile aktif fazın değerleri arasında;

$${}^1d_{33} >> {}^2d_{33} \qquad \text{ve} \qquad {}^2s_{33} >> {}^1s_{33}$$

şeklinde ilişki vardır. Bu nedenle $\overline{d_{33}} \cong {}^1d_{33}$ dir. Yani piezoelektrik yük katsayısı KSN kompozitlerinin hacim kesrine bağlı değildir. Bu nedenle bu verilerin sunulmasında normalizasyon yapılmamıştır.

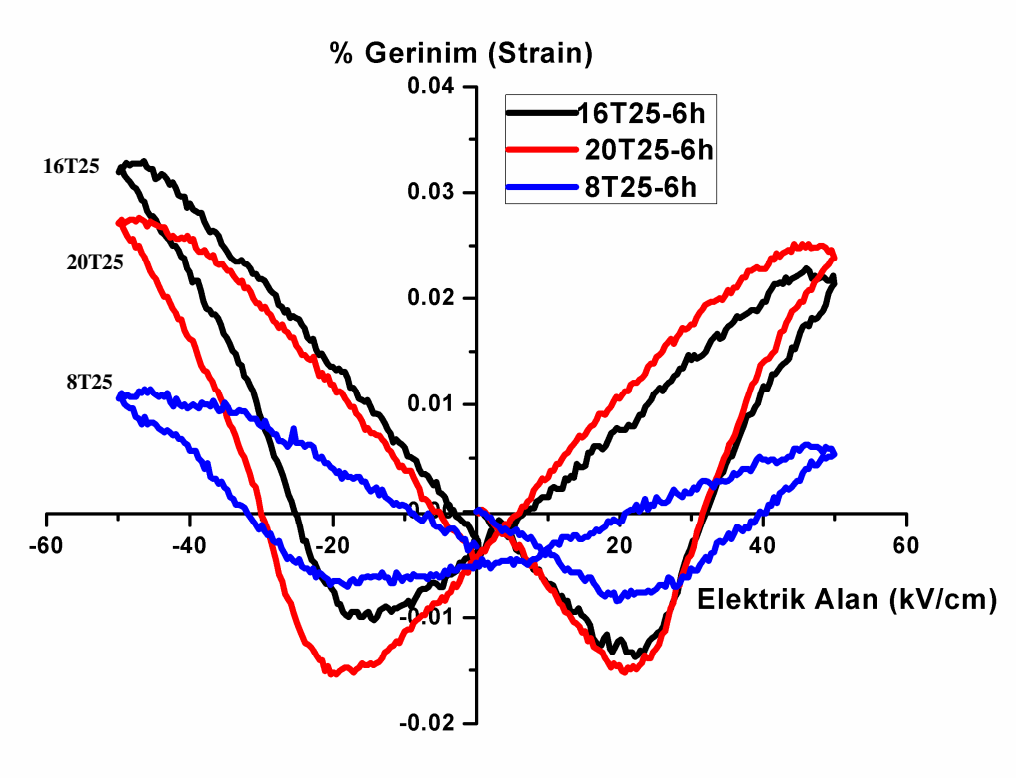
Kompozitlerin bipolar, % Gerinim (Strain) - Elektrik Alan (S-E) ölçümleri yapılmış ve bölümün sonunda tablo olarak, bazıları da karşılaştırmalı olarak Şekil 4.37 – 4.39.'da verilmiştir. Grafikler incelediğinde normal ferroelektrik malzemelere özgü kelebek eğrilerinin (butterfly) elde edildiği görülmüştür. Şekil 4.37.'de, 50kV/cm elektrik alanda, doku oranı % 95 olan 20T10-6h kompozitinin sahip olduğu gerinim miktarı ~ % 0.04 iken, % 91 doku oranına sahip kompozitin % gerinim değeri ~ % 0.025 olarak elde edilmiştir. Taneleri rastgele yönlenmiş fiberlerden

oluşan 20R kompozitinin gerinim miktarı ise ~ % 0.015'de kalmıştır. 20T10-6h kompozitinin S-E grafiği daha düzgün olmasının sebebi mikroyapısının uniform şekilde olmasından ileri geldiği düşünülmüştür [Dursun and Alkoy, 2010].



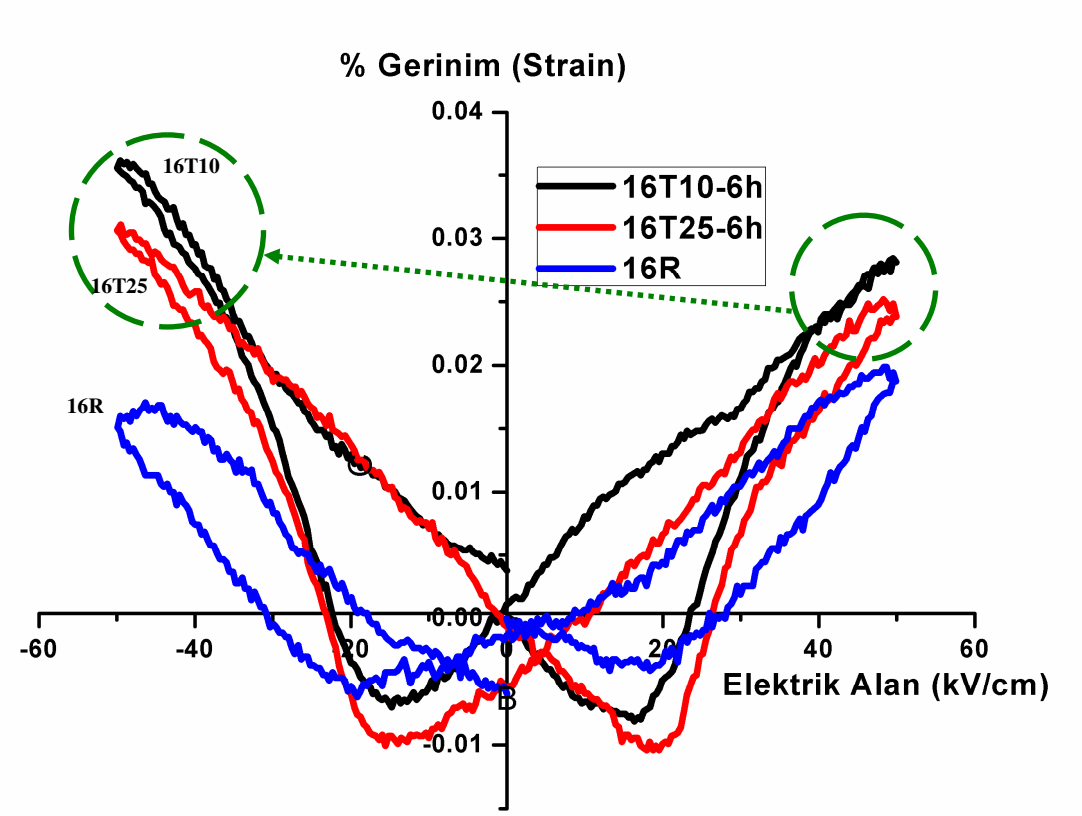
Şekil.4.37. 20T ve 20R kompozitlerine ait bipolar % gerinim - elektrik alan (S-E) grafikleri.

Farklı enjektör iğneleriyle çekilen şablonlu fiberlerden üretilen 16T25, 20T25 ve 8T25 kompozitlerine ait S-E grafikleri Şekil 4.38.'de verilmiştir. 1400 ºC'de 6 saat süreyle sinterlenen 8T25 kompozitinin % gerinim değeri ~ 0.01 iken 1450 ºC'de 6 saat sinterlenen 16T25 ve 20T25 kompozitlerinin % gerinim değerleri ~ 0.03 dır. % 70 doku oranına sahip olan 8T25 kompozitinin % gerinim değeri 20R kompozitinin gerinim değerinden (~ % 0.015) daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 8T25 fiberlerinin, şablonsuz 20R fiberlerine göre yoğunluğunun daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı sıcaklıkta sinterlenen 8T25 ve 20R fiberlerinin yoğunluk farkının, 8T fiberlerine eklenen şablonların yoğunlaşma sıcaklığını yukarı çekmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [Yurdal, 2004].



Şekil.4.38. Farklı enjektör iğne uçlarına göre çekilen ağırlıkça %25 şablon içeren fiberlerden üretilen 16T25, 20T25, 8T25 kompozitlerinin S-E grafiği.

Farklı şablon miktarı içeren ve şablonsuz fiberlerden üretilen 16T kompozitlerine ait S-E eğrileri Şekil 4.39.'da verilmiştir. Ölçülen tüm kompozitlerin içinde en yüksek % gerinim değeri ~ % 0.04 ile 16T10-6h kompozitine aittir. 16R kompozitinin % gerinim değeri 0.015 de kalırken 20R kompozitinin % gerinim değerine eşittir. Genelde Bipolar ölçüm + ve – kutuplu ölçümdür. Yeşil daire içine alınan bölgelerde S-E grafiğinin asimetri davranışı dokulu yapıya sahip olan kompozitlerde daha baskın olmakla birlikte hemen hemen tüm kompozitlerde görülmüştür. Bunun sebebinin ölçüm sırasında ilk uygulanan alanla birlikte malzemede tek kutupta (- kutupta) kutuplama etkisinin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



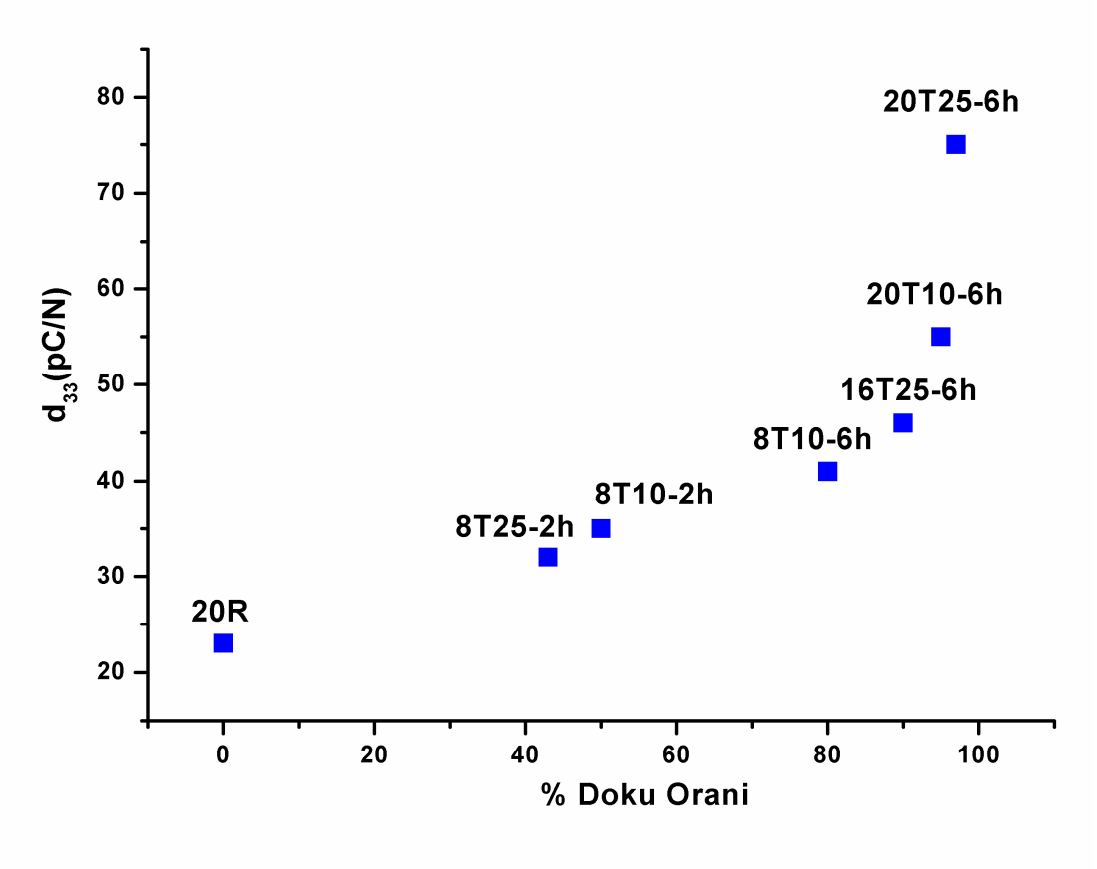
Şekil.4.39. 1.6 mm'lik enjektör iğnesinden çekilen ağırlıkça % 10–25 şablon içeren fiberlerden üretilen 16T10 ve 16T25 kompozitleri ve şablonsuz fiberlerden üretilen 16R kompozitlerinin S-E grafiği.

Şekil 4.40.'da 2mm, 1.6mm ve 0.8mm'lik enjektör iğne uçlarından çekilen, farklı oranlarda şablon içeren fiberlerden üretilen kompozitlerin piezoelektrik yük katsayıları (d_{33}) doku oranlarının bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Doku oranına bağlı olarak d_{33} katsayısının arttığı açıkça görülmektedir. Şablonsuz fiberlerden üretilen 20R kompozitlerinin d_{33} katsayısı, 23 pC/N iken, P_r değeri en yüksek (~ 19.1 $\mu C/cm^2$) doku oranı ~ % 97 olan 20T25-6h numunesinden d_{33} 75 pC/N dur. Zira polarizasyon değeri ile d_{33} arasında Eşitlik 4.8'de verilen ilişki vardır.

$$d_{33} \approx 2Q\varepsilon_0 KP_r \qquad (4.9)$$

Q, elektrositriktif katsayı, ε_0, vakumun dielektrik geçirgenliği, K, dielektrik sabiti (oda sıcaklığında) ve P_r, kalıcı polarizasyondur [Park and Shrout, 1997]. 8T kompozitlerinin d_{33} katsayı değerleri, 20T ve 16T kompozitlerine göre daha düşük

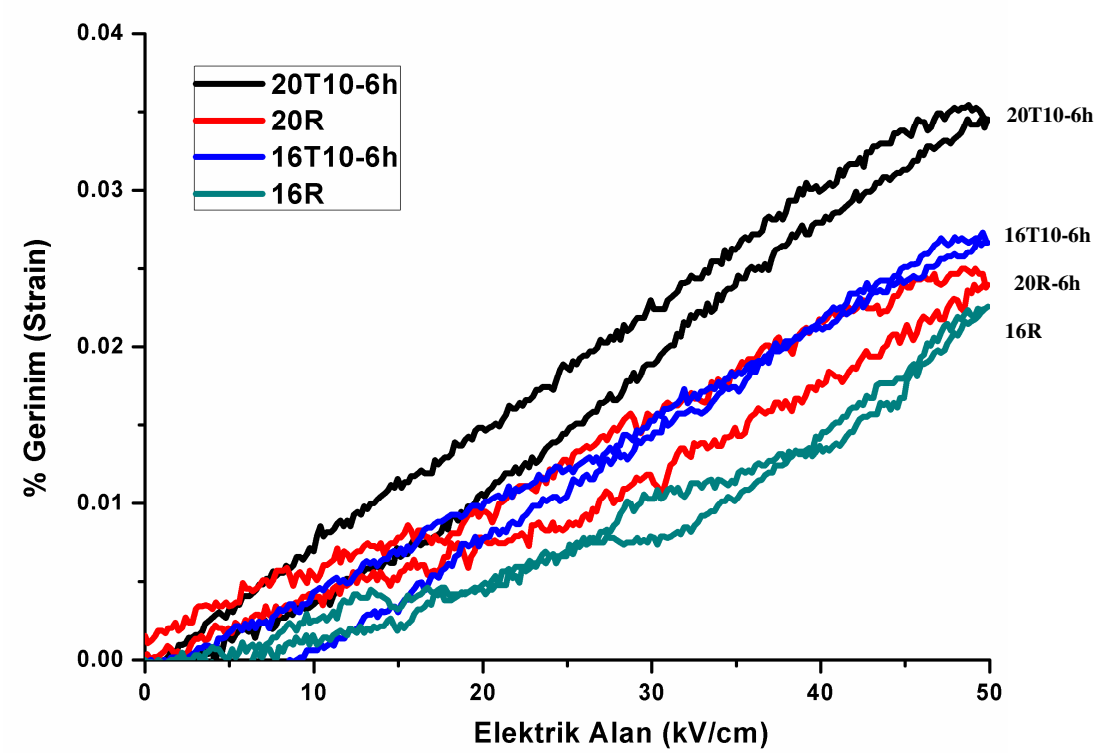
seviyelerdedir. Bunun nedeni daha düşük sıcaklıkta sinterlenmeleri ve bundan dolayı yoğunluklarının ve doku oranlarının 20T ve 16T kompozitlerine göre daha az seviyede olmasından ileri gelmektedir. KSN seramiklerinde, şerit döküm ile KSN şablonlar kullanılarak yapılan doku oluşturma çalışmalarında d_{33} değeri 65 pC/N bulunmuştur [Alkoy and Duran, 2008]. Diğer bir çalışmada ise Tanaka et al. (2010) katı hal yöntemiyle ürettikleri KSN tozlarını çok yüksek manyetik alan (10 Tesla) uygulayarak yönlendirerek ve % 92 teorik yoğunluk ve yüksek derecede doku oluşumu (% 99) sağlayarak d_{33} katsayısını 101 pC/N olarak belirtmişlerdir. Fakat bu değer tek kristal KSN'nin d_{33} katsayısından (95 pC/N) daha fazladır.



Şekil.4.40. 2mm, 1.6mm ve 0.8mm'lik enjektör iğne uçlarından çekilen, farklı oranlarda şablon içeren fiberlerden üretilen kompozitlerin, doku oranlarına göre değişen d_{33} değerleri.

Şekil 4.41.'de şablonlu (20T10, 16T10) ve şablonsuz (20R, 16R) kompozitlerden alınan unipolar % gerinim-elektrik alan grafikleri verilmiştir. 50 kV/cm elektrik alanda alınan ölçümlerde en yüksek unipolar % gerinim değeri ~

0.027 ile 20T10 kompozitine aittir. Ters piezoelektrik etki eşitliğinden (S = dE, Eşitlik 1.8) faydalanarak, unipolar gerinim grafiklerinin eğiminden, 20 ile 50 kV/cm arasında, yüksek alan piezoelektrik yük sabitleri (d_{33}*) hesaplanmıştır. 20T10-6h kompozitlerin yüksek alan d_{33}* katsayısı 83 pC/N iken, % 0.025 gerinime sahip 16T10 kompozitinin d_{33}* katsayısı 58 pC/N olarak hesaplanmıştır. 20R ve 16R kompozitinin yüksek alan d_{33}* katsayıları ise sırasıyla 58 ve 53 pC/N olarak hesaplanmıştır. Piezoelektrik malzemelerde yüksek elektrik alanlar altında ölçülen d_{33}* katsayıları genellikle d_{33} metre ile ölçülen değerlerin çok üzerinde olmaktadır. Bu durum yüksek elektrik alanlarda domain duvarlarının hareketinden kaynaklanan bir katkının da piezoelektrik etkiyi artırmasıyla ilişkilidir. Öte yandan KSN'de yüksek alanlarda ters piezoelektrik etkiden kaynaklanan d_{33}* değerinin, d_{33} metre ile ölçülen düz d_{33} değerleriyle aynı mertebelerde çıkması KSN'nin unipolar bir ferroelektrik olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil.4.41. 2 ve 1.6 mm'lik enjektör iğnelerinden çekilen, şablonlu (20T10, 16T10) ve şablonsuz (20R, 16R) fiberden üretilen kompozitlerin unipolar % gerinim-elektrik alan grafikleri.

Tablo 4.4. Tüm kompozitlerin Bipolar % Gerinim-Elektrik Alan, Unipolar % Gerinim-Elektrik Alan, d_{33} katsayıları ve unipolar % gerinim-Elektrik alan grafiğinin eğiminden hesaplanan yüksek alan d_{33}* değerleri.

				Elektromekaniksel Karakterizasyon			
	Kompozit ismi	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (saat)	% Doku Oranı	% Gerinim (Bipolar)	% Gerinim (Unipolar)	d_{33} (pC/N)	Yüksek Alan d_{33} (pC/N)
20T	20T10	1450-6h	95	0.037	0.036	55	83
	20T10	1450-2h	91	0.025	0.017	36	50
	20T25	1450-6h	97	0.027	0.031	75	60
	20T25	1450-2h	85	0.028	0.027	43	52
16T	16T10	1450-6h	96	0.036	0.028	40	58
	16T10	1450-2h	78	0.016	0.020	44	51
	16T25	1450-6h	90	0.028	0.035	45	79
	16T25	1450-2h	73	0.015	0.027	46	73
8T	8T10	1400-6h	80	0.032	0.020	36	47
	8T10	1400-2h	50	0.005	-	35	-
	8T25	1400-6h	72	0.011	0.015	41	40
	8T25	1400-2h	43	0.002	-	32	-
R	20R	1400-2h	-	0.015	0.023	22	58
	16R	1400-2h	-	0.015	0.022	17	53
	8R	1400-2h	-	0.015	0.022	16	50

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Genel Sonuçlar

Bu tez çalışması ile literatürde ilk kez Alginate esaslı asıltıyla enjeksiyon yardımıyla dokulu mikroyapıya sahip fiberler üretilerek elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere 1–3 kompozitleri yapılmış ve karakterize edilmiştir. Bu yöntemin uygulaması için piezoelektrik özellik gösteren prototip bir malzeme seçimi yapılmış ve bu malzemenin tetragonal tungsten bronz ailesinden c-yönünde büyüme morfolojisine ve polarizasyonuna sahip KSr_2Nb_5O15 olmasına karar verilmiştir. İlk olarak yönlendirme işleminde kullanılacak KSN şablonların tek faz olarak üretilmesi amaçlanmış bunun için farklı tuz/toz oranları denenmiştir. Bunun sonucunda A2 ve A10 şablonları tek faz olarak üretilmiş ve kristal özellikleri en uygun olan A2 şablonları yönlendirme işleminde kullanılmıştır. KSN matris tozları ise katı-hal toz sentezi yöntemiyle tek faz olarak sentezlenmiştir. Alginate esaslı asıltının viskozite ölçümleri yapılarak en uygun viskozite özelliği görünen asıltıda (pseudoplastik), tek faz KSN matris tozu ve KSN ağırlığının % 0, 5, 10, 25, 100 oranında şablonlar eklenerek 0.8, 1.6, 2 mm'lik enjektör iğnelerinden fiber çekimi yapılmıştır. Fiberler devamlı bir şekilde çekilerek 1 – 10 m arasında homojen şekilde, yaş iken şekillendirilebilir özellikte fiberler üretilmiştir. Şablonsuz (8R, 16R, 20R) fiberleri ve şablonlu 8T (5, 10, 25) fiberleri 1400 ºC'de 2 saat süreyle sinterlenirken, 16T ve 20T fiberleri 1450 ºC'de 6 saat sinterlenmişlerdir. Şablonlu fiberlerin doku analizinde Lotgering ve Rocking Curve analizleri kullanılmıştır. Bu analizler ile en yüksek doku oranına ve yönlenme parametresine sahip kompozitler % 96 doku oranı, 0.20 yönlenme parametresi ile 16T10-6h ve % 97 doku oranı, 0.21 yönlenme parametresi ile 20T25-6h kompozitleri bulunmuştur. Elektriksel karakterizasyon, üretilen 15 farklı kompozitin her birinden 5 numune hazırlanarak yapılmıştır. Bölüm sonlarında verilen tablolarda bu 5 numuneden elde edilen ortalama değerler verilmiştir. Yüksek doku oranına sahip ($\geq$ % 90) kompozitlerin ölçülen tüm elektriksel özelliklerinin diğerlerine göre ($\leq$ % 90) daha yüksek değerde çıktığı görülmüştür.

Bu tez ile yapısında kurşun içermeyen piezokompozitlerin mikroyapı kontrolü ile elektriksel özelliklerinin arttığı gösterilmiştir. Dokulu yapıya sahip piezokompozitlerin sualtı akustik uygulamalardan medikal görüntüleme uygulamalarına kadar geniş bir alanda kurşun esaslı kompozitlerin yerini alabileceğine dair umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasıyla birlikte kurşunsuz seramiklerin başarılı şekilde tek kristal özelliklere yaklaşabilen yüksek derecede dokulu piezokompozit olarak üretildiği gösterilmiştir. Devamında ise enjeksiyon iğne uç çapları, uzunlukları, en uygun şablon miktarı, fiber çekim hızı gibi parametreler belirlenip modelleme yapılabilir. Çok ince iğne uçları (0.8 mm çaplı ve daha az) için sıvı faz yapıcılar malzeme içine eklenerek doku oluşumu karakterize edilebilir. Şablonlu fiberler yaş iken şekillendirilebilir olduğundan farklı geometrik şekillere sahip dokulu fiber üretimi yapılabilir.

KAYNAKLAR

Aboujalil A., Deloume J. P., Chassagneux F., Scharff J. P., and Durand B., "Molten Salt Synthesis of Lead Titanate ($PbTiO_3$), Investigation of the Reactivity of Various Titanium and Lead Salts with Molten Alkali-metal Nitrides", J. Mater. Chem., 8, 1601-1606 (1998)

Akça E., "Kurşun esaslı elektroseramik tozların sentezlenmesi ve seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonları", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (2010)

Alkoy S. and Duran C., "Electrical Properties of Textured Potassium Strontium Niobate ($KSr_2Nb_5O_{15}$) Ceramics Fabricated by Reactive Templated Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., 91[5], 1597-1602 (2008)

Alkoy S., Yanık H., Yapar B., "Fabrication of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Gelation of Sodium Alginate", Ceramics International 33, 389–394, (2007)

Brahmaroutu B., Messing G. L., ve Trolier-McKinstery S., "Molten Salt synthesis of Anisotropic $Sr_2Nb_2O_7$ Particles", J. Am. Ceram. Soc., 82, 1565-68 (1999)

Brosnan K. H., Messing G.L., Meyer R. J., ve Vaudin M. D., "Texture measurements in <001> fiber-oriented PMN-PT", J. Am. Ceram. Soc., 89[6], 1965-71 (2006)

Carter C.B. and Norton M.G., "Ceramic Materials- Science and Engineering", Springer, 2007

Cass R. B., Fabrication of continuous ceramic fiber by the viscous suspension spinning process, Am. Ceram. Soc. Bull. 70 (3), 424, (1991).

Clarke R. ve Burfoot J. C., "Domain effects in the ferroelectric 'tungsten-bronze', $KSr_2Nb_5O_{15}$" J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 8, pp 115–20, 1975.

Dawson J., Preston J. C., ve Swartz S. L., "Processing Issues of Hydrothermal Synthesis of Fine Dielectric Powders", pp. 27–32 in Ceramic Transactions, Vol. 22, Ceramic Powder Science IV. Edited by S. Hirano, G. Messing, and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, (1991)

Draget K. I., Semidsrød O., Skjåk-Bræk G., "Alginates From Algea", Willey-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2005)

Duran C. "Fabrication and Electrical Properties of Textured $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$ Ceramics Prepared by Templated Grain Growth", Doctor of Philosophy Thesis, Pennsylvania State University, (2001)

Duran C. "Processing and Ferroelectric Behavior of Textured $KSr_2Nb_5O_{15}$ Ceramics," J. Mater. Sci. 41, pp. 7620–7627 (2006)

Duran C., Trolier-McKinstry S., Messing G. L., "Fabrication and Electrical Properties of Textured $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$ Ceramics by Templated Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., 83[9], 2203-13 (2000)

Duran C., Trolier-McKinstry S., ve Messing G. L., "Dielectric and Piezoelectric Properties of Textured Sr0.53Ba0.47Nb2O6 Ceramics Prepared by Templated Grain Growth", J. Mater. Res., Vol. 17, No.9 (2002)

Duran C., Messing G. L, Trolier-McKinstry S., "Molten salt synthesis of anisometric particles in the $SrO–Nb_2O_5–BaO$ system", Materials Research Bulletin, 39, 1679–1689, (2004)

Dursun S., Alkoy S., "Electrical properties of 1-3 piezocomposite prepared from textured $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) ceramic fibers", Joint meetings ;19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics and 10th European Conference on the Application of Polar Dielectrics, Accepted proceedings, Edinburgh, 9-12 Ağustos (2010).

Dursun S. ve Alkoy S., "Electrical Properties of 1-3 Piezocomposites Prepared from Textured $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) Ceramic Fibers" accepted for publication in Ferroelectrics (August 2010)

E. M. Sabolsky, A. R. James, S. Kwon, S. Trolier-McKinstry, and G. L. Messing, "Piezoelectric Properties of ⟨001⟩ textured $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Ceramics," Appl. Phys. Letters, 78[17], 2551-53 (2001)

Elwell D. and Scheel H. J., "Crystal growth from high temperature solution", Academic Pres, London (1975)

Fuse K., and Kimura T., "Effect of particle sizes of starting materials on microstructure development in texture $Bi_{0.5}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.5}TiO_3$", J. Am. Ceram. Soc., 89[6], pp. 1957-64 (2006)

Goodman G., "Ferroelectric Properties of Lead Metaniobate", J. Am. Ceram. Soc., 36[11], 368- 372 (1953)

Granahan M., Holmes M., Schulze W.A. ve Newnham R.E., "Grain-Oriented $PbNb_2O_6$ Ceramics", Communications of the American Ceramic Society, 64[4], C68–69, (1981)

Gururaja T.R., Newnham R.E., Klicker K.A., Lynn S.Y., Schulze W.A., Shourt T.R. ve Bowen L.J., "Composite piezoelectric transducers", IEEE, Ultrasonic Symposium.,pp 576-581. (1980)

Hagh N. M., Nonaka K., Allahverdi M., ve Safari A., "Processing-Property Relations in Grain-Oriented Lead Metaniobate Ceramics Fabricated by Layered Manufacturing", J. Am. Ceram. Soc., 88[11], 3043-3048 (2005)

Haertling G. H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", J. Am. Ceram. Soc., 82[4], 797- 818 (1999)

Heywang W., Lubitz K., Wersing W., "Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology", Part I: Basic Materials, "Piezoelectric Composites by Solid Freeform Fabrication: A Nature-Inspired Approach" by Safari A., Akdoğan E.K., Springer Series in Materials Science e-ISBN 978-3-540-68683-5 (2008)

Hirao K., Nagaoka T., Brito M. E. ve Kanzaki S., "Mikrostructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β-Si_3N_4 particles", J. Am. Ceram. Soc., 77[7], 1857-1862, (1994)

Hiro K., Ohashi M., Brito M. E., ve Kanzaki S., "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc., 78[6], 1687-90 (1995)

Hong S.H. ve Messing G.L., "Development of Textured Mullite by Templated Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., 82[4], 867-872 (1992)

Hovis D. B. ve Faber K. T., "Textured Microstructures in Barium Hexaferrite by Magnetic Field Assisted Gelcasting and Templated Grain Growth", Scripta Mater. Vol. 44, pp. 2525–2529 (2001)

http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/piezoelectric_constants.html (31.10.2010)

Isabel S., Carlos A. G., Maria I. N., Rodrigo M., "Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology", Materials Research Bulletin Vol. 37, pp. 671–82 , (2002)

Iverson B., Kim J. H., Slamovich E., Bowman K., "Texture Evolution in Tape Cast Lead Metaniobate", Journal of the European Ceramic Society, 28, 863–69 (2008)

Janas V.F., Ting S.M., Livneh S.S., Walker F.R., Schaeffer R., McNulty T.F. ve Safari A., "Fine-scale, large area piezoelectric fiber/polymer composite for transducer applications", Applications of Ferroelectrics, Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium, pp. 295–298, 7 Ağustos (1994)

Jia Y., Kano Y., Zhi-peng Xie, “New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate”, Journal of European Ceramic Society 22, 1911–1916, (2002) John Wiley and Sons Inc., (1990)

Kang C. G., ve Kang S. S., “Effect of extrusion on fiber orientation and breakage of alumina short fiber composites’’, J. Compos. Mater. 28 (2), 155–166 (1994)

Kao K.C., “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes” Elsevier, Inc. (2004)

Kimura T., Miyamoto S. and Yamaguchi T., “Microstructure Development and Dielectric Properties of Potassium Strontium Niobate Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 73[1], pp. 127-30 (1990)

Kimura T., Machida M., ve Yamaguchi T., “Products of Reaction Between PbO and Nb_2O_5 in Molten KCl or NaCl”, Communications of the Am. Ceram. Soc. C–195 (1983)

Kimura T., Saiubol S., ve Nagata K., “Effect of Grain Orientation on the Cruie Temperature of $KSr_2Nb_5O_{15}$ solid solutions”, J. Ceram. Soc. Japan, Int. Ed., 103[2], 132-137 (1997)

Kingery W.D., Bowen H. K. and Uhlman D. R. “Introduction to Ceramics” John Wiley and Sons Inc., (1990)

Klicker K.A., Biggers J.V. ve Newnham R.E., “Composites of PZT and epoxy for hydrostatic transducer applications”, Electronic Division Fall Meeting, The American Ceramic Soc. Williamsburg, Virginia, Eylül 18, pp. 39-E-79F, (1979)

K.A. Klicker, J.V. Biggers, R.E. Newnham, Composites of PZTand epoxy for hydrostatic transducer applications, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1), pp. 5–9, (1981)

Lee S., Dursun S., Duran C., Randall C., "Thermoelectric power factor enhancement of textured ferroelectric $Sr_xBa_{x-1}Nb_2O_{6-\delta}$ ceramics", J. Mater. Res., Vol. 26, No. 1, pp. 26-30. Jan 14, (2011)

Li C. C., Chiu C. C., ve Desu S. B., "Formation of Lead Niobates in Molten Salt Systems", J. Am. Ceram. Soc., 74, 42-47 (1991)

Linz A., Belruss V., and Naiman C. S., "Solution-growth perovskite", J. Electrochem. Soc., 112[6], 60C-66C, (1965)

Ma Y., Bowman K. J., "Texture in Hot-Pressed or Forged Alumina," J. Am. Ceram. Soc., 74[11], 2941-44 (1991)

Megaw H. D., "Ferroelectricity in Crystals", London: Methuen & Co., pp 199-201 (1957)

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., "Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics", Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 29, 45–96, (2004)

Mochiku T., Hirata K., Kadowaki K., "Crystallinity Improvement of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Single Crystal by TSFZ Method", Physica C, 282-287, pp. 475-76, (1997)

Neiman, A. Y., Zapasskaya I. P., Podkorytov A. L. and Zhukovskii V. M., "The macro-mechnism of the solid-phase reactions of alkaline earth metal carbonates and oxides with niobium and molybdenum oxides", J. Inorg. Chem., 28, 1259–63, (1983)

Neurgaonkar R. R., Cory W. K., Oliver J. R., Sharp E. J., Wood G. L., ve Salamo G. J., "Growth and Optical Properties of Ferroelectric Tungsten Bronze Crystals", Ferroelectrics, 142, 167–188, (1993)

Neurgaonkar R. R., Oliver J. R., Cory W. K., Cross L. E. ve Viehland D., "Piezoelectricity in Tungsten Bronze Crystals", Ferroelectrics, 160, 265–276, (1994)

Neurgaonkar R. R., Oliver J. R., Nelson J. G., ve Cross L. E., "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of La-modified and Unmodified Tungsten Bronz $Pb_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$ Dense Ceramic", Mat. Res. Bull., 26, 771-777 (1991)

Neurgaonkar R. R., Cory W. K., Oliver J. R., "Growth and applications of ferroelectric tungsten bronze family crystals", Ferroelectrics, Volume 51, pp. 3 – 8 (1983)

Newnham R.E., "Fifty Years of Ferroelectrics", IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, Montreal, Kanada, pp. 1-6 (2004)

Newnham R.E., "Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure", Oxford University Press, (2005)

Newnham R.E., Fernandez J.F., Markowski K.A., Fielding J.T., Doğan A., ve Wallis J., "Composite piezoelectric sensors and actuators", Symposium I1, MRS Fall Meeting (1994)

Official Journal of the European Union "on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, (RoHS)", Directive 2002/95/EC of The European Parliament And Of The Council of 27 January, L37/19, (2003)

Official Journal of the European Union "on waste electrical and electronic equipment (WEEE)", Directive 2002/96/EC of The European Parliament And Of The Council of 27 January, L 37/24, (2003)

Packter A., "The crystallization of alkaline erath metal oxides from metal chloride melts: solubility-temperature phase diagram analyses and preliminary experimental studies", Krist. Tech., 15, 413–420, (1980)

Picard G. and Bocage P., “The niobium chemistry in molten LiCl + KCl eutectic”, Mater. Sci. Forum, 73, 505–512, (1991)

Pilgrim S.M., Newnham R.E., Rohlfing L.L., “An extension of the composite nomenclature scheme”, Mater. Res. Bull. 22[5], 677– 684 (1987)

R. E. Newnham R. E., D.P. Skinner and L.E. Cross, “Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites”, Mat. Res. Bull., vol. 13[5], pp. 525- 536, (1978)

Rödel J., Jo W., Seifert K. T. P., Eva-Maria Anton, and Granzow T., “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 92[6], 1153-1177 (2009)

Roy B., Ahrenkiel S. P. and Fuierer A., “Controlling the Size and Morphology of TiO_2 Powder by Molten and Solid Salt Synthesis”, J. Am. Ceram. Soc., 91[8], 2455 - 63 (2008)

Sacks M. D., Scheiffele G. W., ve Staab G. A., “Fabrication of Textured Silicon Carbide via Seeded Anisotropic Grain Growth”, J. Am. Ceram. Soc., 79[6], 1611-1616 (1996)

Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura, Seabaugh M. M., Kerscht I. H., ve Messing G. L., “Textured development by templated grain Growth in liquid-phase sintered α-Alumina”, J. Am. Ceram. Soc., 80[5], 1181-1188 (1997)

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

Seabaugh M. M., Messing G. L. ve Vaudin M. D., “Texture development and microstructure evolution in liquid-phase-sintered α-Alumina ceramics prepared by templated grain growth”, J. Am. Ceram. Soc., 83[12], 3109-16 (2000)

Seabaugh M. M., Vaudin M. D., Cline J. P ve Messing G. L., "Comparison of texture analysis techniques for highly oriented α-Al_2O_3", J. Am. Ceram. Soc., 83[8], 2049-54 (2000)

Selvaraj U., Prasadarao A.V., Komarneni S., Brooks K., Kurtz S., "Sol-gel processing of $PbTiO_3$ and $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ fibers", J. Mater. Res. 7 (4), pp. 992–96, (1992)

Scott B. A., Biess E. A., O'kane D. F. ve Burns G., "Phase Equilibria in the $KNbO_3$-$SrNb_2O_6$ ve $KNbO_3$ – $BaNb_2O_6$ Systems", J. Am. Ceram. Soc., 53[2], pp. 106–09, (1970)

Shrout T. R., Zhang S. J., "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?", J Electroceram., 19, pp. 111–124, (2007)

Skinner D.P. ve Newnham D.P., "Flexible composite transducers", Mater. Res. Bull. 13[6], 599–607 (1978)

Smith W.F. "Malzeme Bilimi ve Mühendisligi", Literatür yayınları, Çeviren: Nihat. G. Kınıkoglu, (1996)

Smith W.A., "New opportunities in ultrasonic transducers emerging from innovations in piezoelectric materials", Invited Paper, SPIE Vol. 1733, pp. 1-26, (1992)

Suvacı E. and Messing G. L., "Critical Factors in the Templated Grain Growth of Textured Reaction-bonded Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 83[8], 2041-2048 (2000)

Tani T., "Texture Engineering of Electronic Ceramics by the Reactive-Templated Grain Growth Method", Journal of the Ceramic Society of Japan 114 [5], pp. 363–70, (2006)

Uchino K., " Ferroelectric Devices", Marcel Dekker, Inc., (2000)

Vaudin M. D., "TexturePlus," National Institute of Standards and Technology, Ceramics Division, Gaithersburg, MD. (Program mark.vaudin@nist.gov adresinden mail ile istenebilir veya ;
http://www.ceramics.nist.gov/webbook/TexurePlus/texture.htm)

Vaudin M. D., "Texture in electronic applications introductions and overview", Introduction and Overview NIST, 10th October, (2000)

Watanabe H., Kimura T., and Yamaguchi T., "Sintering of platelike bismuth titanate powder compacts with preferred orientation", J. Am. Ceram. Soc., 74[1], 139-47 (1991)

Watanabe H., Kimura T., ve Yamaguchi T., "Particle Orientation During Tape Casting in the Fabrication of Grain-Oriented Bismuth Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 72 [2] 289-93 (1989)

Wei L., Yang Z., Chang Y. ve Gu R., "Effect of Seeding Sr_2KNb5O_{15} on Phase Formation and Microstructural Development in Reactive Sintering of $Sr_2NaNb_5O_{15}$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 91 [4], 1077-82, (2008)

Wersing W., in Proceedings of 6th IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics, pp. 212, 8–11 Haziran, (1986)

Yang Z., Wei L., and Chang Y., "Preparation and Morphology of Anisometric KSN particles" Journal of European Ceramic Society, 27, pp. 267–72, (2007)

Ye Z. G., "Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, Synthesis, properties and applications", Part VII: Novel processing and new materials, "Processing of textured piezoelectric and dielectric perovskite-structured ceramics by the reactive-templated grain growth method" by Kimura T., Keio University, Japan Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, (2008)

Yılmaz H., Messing G. L., Trolier-McKinstry S., "(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$) Ceramics-I Processing", Journal of Electroceramics, Vol. 11, pp. 207-215, (2003)

Yurdal K., "Ferroelektrik $KSr_2Nb_5O_{15}$ Seramiklerinde Şablon Parçacıklar Kullanarak Doku Oluşturulması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü, (2004)

Yurdal K., Duran C., Alkoy S. ve Balkan H.İ., "Texture Development in $KSr_2Nb_5O_{15}$ Ceramics Fabricated by Reactive Templated Grain Growth", Key Engineering Materials Vol. 264–268, pp. 1285–1288 (2004)

Zhao L., Gao F., Zhang C., Zhao M., Tian C., "Molten Salt Synthesis of Anisometric $KSr_2Nb_5O_{15}$ Particles", Journal of Crystal Growth, 276, 446–452 (2005

ÖZGEÇMİŞ

Sinan DURSUN 1982 yılının son günü Gebze'de dünyaya geldi. Lise öğrenimini Sarkuysan Düz Lisesi'nde bitirdi. 2002 yılında Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde (GYTE) Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.