



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**PIEZOELEKTRİK MALZEMELERİN FLASH
SİNERLEME İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Çiğdem OKUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

Ağustos-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Çiğdem OKUR tarafından hazırlanan “Piezoelektrik Malzemelerin Flash Sinterleme İle Üretimi Ve Karakterizasyonu ” adlı tez çalışması 28/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP tarafından 191019035 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Çiğdem OKUR

28.08.2020



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PIEZOELEKTRİK MALZEMELERİN FLASH SİNERLEME İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Çiğdem OKUR

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

2020, 49 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ
Dr. Öğr. Üyesi Cihad NAZİK

Düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemeler, çalışma alanı açısından dikkat çeken bir konudur. Bundan dolayı yapılan çalışmada kullanılan malzemelerin sinterleme sıcaklıkları başta olmak üzere ek olarak çevre ve insan sağlığı da göz önüne alınarak yapıldı.

Çalışma sırasında kullanılan iki tür malzeme vardır. Bunlardan bir tanesi kurşun zirkonat titanat (PZT) ikincisi ise potasyum sodyum niobat (KNN). Toz formunda kullanılarak yapılan çalışmada, pelet şekline getirilen numuneler yeni bir sinterleme metodu olan flash sinterleme yöntemiyle üretimi gerçekleştirildi. Bu yöntem sayesinde kısa sürede üretilen numuneler ile enerji tasarrufu sağlandı. Ayrıca çalışma sonunda yüksek yoğunlukta malzemeler elde edildi.

Kullanılan metotta numune üzerine uygulanan elektrik alan ve sıcaklığın etkisiyle atomların arasındaki boşlukların dolmasıyla sağlandı.

Sonuç olarak yapılan çalışmada 1200 °C'de sinterlenen kurşun zirkonat titanat 502 °C 'ye geldiğinde flash sinterleme işlemi 100 - 150 saniye içerisinde gerçekleşmiştir. Aynı şekilde yaklaşık olarak 1100 °C'de sinterlenen potasyum sodyum niobat, 669°C'de birkaç dakika içinde sinterleme işlemi gerçekleşti. Elde edilen numunelerde yapılan elektriksel ölçümlerde makul veya daha iyi değerler elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Flash sinterleme, Kurşun zirkonat titanat Piezoelektrik malzemeler, Potasyum sodyum titanat

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PIEZOELECTRIC MATERIALS BY FLASH SINTERING

Öğrencinin Adı SOYADI

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgy and Materials Engineering

Advisor: Title Unvanı Adı SOYADI

2020, 50 Pages

Jury

Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Cihad NAZİK

Doç. Dr. Volkan KALEM

Low temperature sintered materials are a matter of caution because of the working area. Apart from that, when we went from the market to the market, the environment and human health were also communicated to transmit sintering temperatures. There are two types of materials used during work. One of them is lead zirconate titanate (PZT) and the second is potassium sodium niobate (KNN). It was carried out by flash sintering method, which is the sintering method in powder form. Thanks to this method, energy savings were achieved with short data generators. Also, high density material was obtained. For us, the method was achieved by filling the spaces of the atoms with the effect of electric field and temperature on the test. Finally, when lead zirconate titanate sintered at 1200 ° C reached 502 ° C, flash sintering process was confirmed for 100-150 seconds. Likewise, potassium sodium niobate, sintered at approximately 1100 ° C, was sintered at 669 ° C within a few minutes. When tested on hand, reasonable or better values were obtained in electrical measurements.

Keywords: Flash sinterleme, kurşun zirkonat titanat Piezoelektrik malzemeler, potasyum sodyum titanat

ÖNSÖZ

Tez sürecimin planlanması ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen bilgi ve birikimlerinden fazlasıyla faydalandığım her daim çalışmalarımdayanımdayan danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans hayatım boyunca laboratuvar deneyimlerini aktaran, bu güne gelirken bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek her türlü desteğini eksik etmeyen Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a ayrıca lisans ve yüksek lisans hayatımda yanımda olarak çalışmalarımı destekleyen Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a, araştırmalarım sırasında yanımda olarak bilgi, birikim ve tecrübesiyle sorularıma çözüm üretmek için yardımcı olan Doç. Dr. Volkan KALEM'e, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca zorlandığım zamanlarda motivasyonumun düştüğünde her zaman yanımda olarak yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI, Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA ve Arş. Gör. Mehmet Şahin ATAŞ'a ve değerli çalışma arkadaşlarım Aysel DEMİR, Elif KELEŞ ve Umre DOĞAN'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olarak sonsuz sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim

Çiğdem OKUR
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1.Elektro Seramikler	2
2.1.1.Seramiklerde dielektrik davranış	3
2.1.2.Piezoelektrik özellik	5
2.1.3.Ferroelektrik özellik.....	6
2.2.Perovskit Yapı.....	7
2.3.Toz Hazırlama.....	8
2.3.1.Karıştırma	8
2.3.2.Şekillendirme	9
2.3.3.Sinterleme	9
2.4.Piezoelektrik Malzemeler	9
2.4.1. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanları.....	11
2.5.1. Elektrik alan destekli sinterleme yöntemi.....	13
2.5.2.Flash sinterleme	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar.....	18
3.1.1. Kullanılan materyaller	19
3.1.2 Kullanılan cihazlar	20
3.2. Numune Hazırlığı	25
3.2.1. Seramik tozların hazırlanması	26
3.3. Presleme İşlemi.....	27
3.4. Polimer Yakma	27
3.5. Flash Sinterleme	28
3.5.1. PZT için flash sinterleme deneyi	30
3.5.2. KNN için flash sinterleme deneyi.....	31
3.5.3. Dielektrik kayıp faktörü ve bağıl geçirgenlik ölçümleri.....	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Flash Sinterleme Deneyi	34
4.1.1. PZT numunesinin flash sinterleme deneyi.....	34
4.1.2. KNN numunesi için flash sinterleme deneyi	35

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelemesi.....	36
4.3. X-ışını Difraktometresi ile Mikroyapı İncelemesi.....	38
4.4. Kutuplaşma (Polarizasyon) Deneyi	39
4.5. Bağlı Geçirgenlik ve Dielektrik Kayıp Faktörü.....	41
4.5.1. KNN numunesi için bağlı geçirgenlik ve dielektrik kayıp faktörü.....	41
4.5.2. PZT Numunesi için Bağlı geçirgenlik ve dielektrik kayıp faktörü.....	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
5.1 Sonuçlar	45
5.2 Öneriler	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ag	: Gümüş
Pt	: Platin
Qm	: Mekanik kalite faktörü
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
KNN	: Potasyum sodyum niobat
k	: Bağlaşma faktörü
ϵ_r	: Düşük dielektrik sabiti
PbO	: Kurşun (II) oksit
Y ₂ O ₃	: İtiryum (III) oksit
d	: Özkütle
m	: Kütle
V	: Hacim (cm ³)
ϵ_0	: Vakumun geçirgenliği (8,85 x 10 ¹² F/m)
ϵ	: Malzeme geçirgenliği (F/m)
k _{ij}	: Elektromekanik bağlaşma katsayısı
s _i ^E _j	: Malzemedeki elastik uygunluk, (m ² /N)
K _i ^T	: Bağıl dielektrik sabiti
f _r	: Rezonans frekansı (Hz)
f _a	: Anti-rezonans frekansı (Hz)
Z _m	: Rezonanstaki empedans (Ω)
C	: 1 kHz'deki kapasitans (F)

Kısaltmalar

KT	: Bağıl dielektrik sabiti
$\tan \delta$: Kayıp faktörü
t	: Tolerans faktörü
d	: Piezoelektrik yük katsayısı
Ra	: A iyonunun yarıçapı
Rb	: B iyonunun yarıçapı
Ro	: Oksijen iyonunun yarı çapı
Rx	: Metalik olmayan anyon
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
°C	: Santigrat derece
kV	: Kilovolt
FS	: Flash sinterleme
SPS	: Spark Plazma Sinterlemesi
AC	: Alternatif akım
DC	: Doğru akım

1.GİRİŞ

Genel olarak malzemeler, metal, seramik ve polimer olarak sınıflandırılır. Bu malzeme gruplarına ek olarak iki veya daha fazla malzemenin beraber kullanılması ile oluşturulan kompozit malzemeler vardır. Diğer bir malzeme grubu ise yarı iletkenler, biyo-malzemeler ve akıllı malzemeler olarak bahsedebiliriz (Callister ve Rethwisch, 2011).

Gelişen teknoloji ile malzeme gruplarında seramik malzemeler, günümüzde çalışmalarda önemli bir yer edinmektedir. Seramik malzemeler, atomların iyonik veya kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla meydana gelen malzemelerdir. Özellikleri açısından bakıldığında düşük tokluğa ve süneklığe sahip olan sert ve kırılğan malzemelerdir. Seramik malzemelerde atom çekirdeğine kuvvetli olarak bağlı elektronları iletim bandına elektron atması zordur. Bu yüzden seramik malzemeler elektriksel açıdan yalıtkan özellik gösterirler. Kimyasal dayanımlarının ve erime sıcaklıklarının yüksek olması kuvvetli atom bağlarından kaynaklanmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2011).

Seramik malzemeler kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilki herkesin bildiği ve günlük hayatta da yaygın kullanılan tuğla, fayans olarak karşımıza çıkan geleneksel seramiklerdir. Diğer grup ise yüksek mekanik, elektrik, optik özellikleri ile bilinen yüksek korozyon direncine sahip teknik veya ileri seramikler olarak adlandırılan malzeme gruplarıdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektro Seramikler

Seramik malzemeler; iyonik ya da kovalent bağlarla birbirlerine bağlı metal ve ametal elementlerden meydana gelen oksit, karbür, nitrür gibi inorganik malzemelerdir (Carter ve Norton, 2007). Atomlar arası bağ yapısına göre malzemenin özelliklerinde değişiklikler olabilir. Seramik malzemelerin iyonik ve kovalent bağlarının, elektron ve iyon hareketliliğinin kısıtlar yapıda olması elektriksel anlamda yalıtkan özellik göstermesine neden olur. Bahsedilen bu bağlar seramik malzeme türünün çoğunda dayanım sağlarken aynı zamanda malzemenin yapısında kırılabilirlik özelliğine de neden olmaktadır (Smith, 2009). Kuvvetli atom bağlarına sahip olmalarının artışı olarak kimyasal açıdan kararlı ve yüksek erime sıcaklığına sahiptir.

Çoğu seramik malzemeler elektrik ve elektronik alanında farklı uygulamalarda yer almaktadır. Bu durum yirminci yüzyılın ikinci yarısında elektroniğin gelişimi ile başlayarak seramik malzemeler büyük bir potansiyel olarak görülmüş ve böylece şaşırtıcı bir şekilde geniş bir elektrik ve mikro elektronik cihaz ve uygulama alanında kullanıma başlanmıştır. Yüksek dielektrik geçirgenliği, yüksek piezoelektrik sabitleri gibi daha birçok özellikleri nedeniyle İkinci Dünya Savaşı sonrasında teknik seramikler önem kazanmıştır (Setter ve Waser, 2000).

Günümüzde tıp, askeri, havacılık ve otomotiv gibi birçok alanda birçok gelişmiş malzeme talep edilerek gelişen ülkemizde akıllı malzeme çağı olarak adlandırdığımız bu devirde araştırma ve geliştirme olarak büyük bir ivme kazanmıştır (Xu, 2016). Artan araştırmalarla beraber kullanılan ve sürekli gelişen bu malzeme türü ileri teknoloji seramikleri olarak adlandırılır. Genel anlamda baktığımızda özellikleri açısından iki farklı alana ayrılmaktadır. Bu alanlardan ilki genel olarak ısısal ve mekanik özelliklerin ihtiyaç duyulduğu yerlerde kullanılan yapısal seramiklerdir. Diğer kullanım alanı ise elektriksel özelliklerin getirdiği birçok alanda, optik ve manyetiklik özelliğine ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılan seramiklerdir (Moulson ve Herbert, 2003).

Elektronik endüstrisinde elektriksel özelliklerinde bir değişimin olması ve sonucunun gözlenmesi sayesinde yaygın olarak kullanılan seramik sınıfında yer alan malzeme türü elektro-seramik malzemelerdir (Setter ve Waser, 2000).

Elektro-seramik malzemeler, özellikleri ve dolayısıyla uygulamaları yapısal, işleme ve bileşimsel değişkenlerin karmaşık etkileşimlerine dayanan ileri teknoloji malzemelerdir (Irvine ve ark., 1990). Bu malzeme türlerine en iyi örnek Ohm yasasına uymayan varistörler ve seramik malzemelerdir. Elektro seramiklerin, mikro yapılarını ve özelliklerini karakterize etmek için, bir seramiğin farklı bölgeleri arasında araştırma veya ayırımı görebilen teknikler gereklidir. Analitik bir tesise sahip mikroskopla elektronların incelenmesi, hem mikro-yapısal karakterizasyon hem de bir katı içindeki bileşimsel varyasyonları belirlemek için en doğru yöntemdir.

Elektro-seramik malzemeler üzerine araştırmalar, teknolojiadaki ilerlemeler ve cihazlarda uygulanabilirliğinden dolayı her geçen gün artmaktadır. Bu genişleyen alan, endüstriyel üretim, ulaşım, güç mühendisliği, ilaç ve sağlık sektörü, tüketim elektronikleri ve iletişim gibi çeşitli alanlarda, birçok manyetik, dielektrik, piezoelektrik, iyonik iletken, yarı iletken ve süper iletken seramikleri içermektedir (Setter ve Waser, 2000).

2.1.1.Seramiklerde dielektrik davranış

Tüm malzemeler elektrik yüklü parçacıkları oluşturan elektron ve protonları içerir. Birçok seramik malzeme de yüklü iyonlar bulunur. Bir dielektrik malzeme, yüklerin hareket kabiliyeti sınırlıdır ve sadece durgunluklarını aşmak için yeterli enerjileri olduğunda hareket ederler. Dielektrik malzemelerde, değerlik bandını ele aldığımızda elektronların değerlik bandından iletim bandına geçmesi için harcamaları gereken enerji aralığı fazla olduğu için dielektrik malzemeler elektrik akımını iletmezler. Böylece yalıtkan özelliğe sahip olurlar. (Lökçü, 2013)

Yalıtkan malzeme bir yük aldığı anda, bu yükü, tanımlanmış bölge içinde sınırlayarak korur. Öte yandan, bir iletken yükün serbestçe akmasına ve malzemenin içinde yeniden dağıtılmasına izin verir. Her zaman açık olmamakla birlikte iletken malzemeler ve iletken olmayan malzeme türleri arasındaki ayrım malzeme içindeki yükün göreceli hareketliliğinden kaynaklanır (Lökçü, 2013).

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler fakat elektrik alandan etkilendiklerinden dolayı bir kutuplanma meydana gelir.

Dielektrik malzemelerde kutuplanma, elektrik alandan etkilenen dielektrik malzemelerde elektrik yük merkezlerinin kayması sonucunda meydana gelmektedir. Oluşan elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi

sağlar. Bu özelliği sayesinde kondansatörlerin yapımında kullanılır. Dielektrik malzemelerin yalıtkanlık özelliğinin kullanılmasının nedeni, elektrik devresinde yük transferinin engellemesini sağlamaktır.

2.1.1.1.Dielektrik kayıp faktörü :

Bir malzemede dielektrik kayıp, elektrik iletimi ve dielektrik gevşeme gibi farklı süreçler nedeniyle nicel olarak ifade edilir. Dielektrik kayıpların ana sebebine baktığımızda ise, elektrik alan ile elektrik yer değiştirme vektörleri arasındaki gecikme ile de alakalı olduğu düşünülebilir. Toplam dielektrik kayıp, kristal yapıya bağlı olan içsel ve kristal kafesindeki safsızlıklar, mikro-yapısal kusurlar, tane sınırları, gözeneklilik, mikro çatlaklar olan dışsal kayıpların toplamıdır (Krupka, 2006).

2.1.1.2.Bağlı dielektrik sabiti :

Kapasitans, bir malzemenin elektrik yükü depolayabilme yeteneği olarak tanımlanır. Bağlı dielektrik sabiti (KT) ise, belirli bir gerilim uygulanan elektrotlanmış levhalar arasındaki malzemenin depoladığı yükün, aynı levhalar arasındaki vakumun depoladığı yüke oranıdır (Jaffe ve ark., 1971). Bu kavram, eşitlik (1.1)'de verilmiştir.

$$K^T = \epsilon/\epsilon_0$$

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

Denklem 1.1.

ϵ : Malzeme geçirgenliği (F/m)

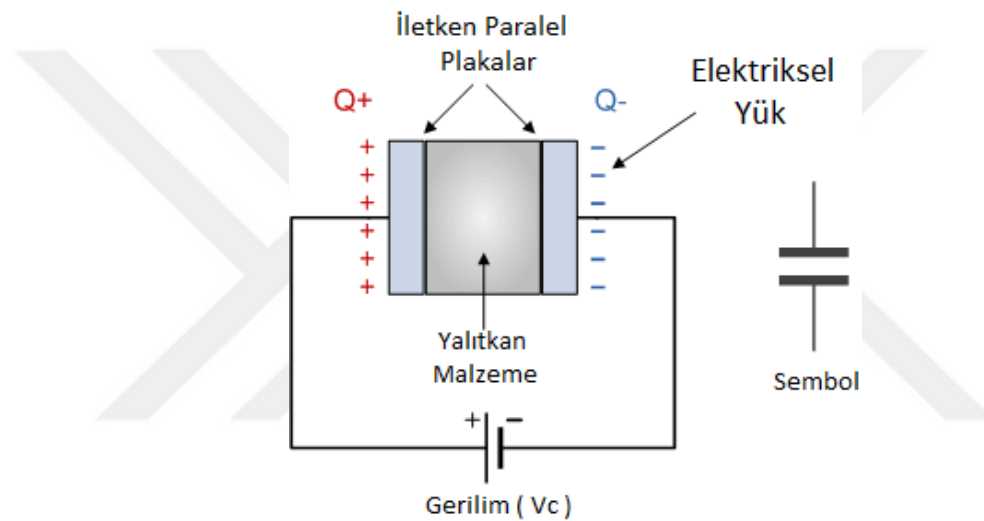
Kovalent bağ yapısı ve düşük yoğunluğa sahip malzemelerde bağlı dielektrik sabiti değerinin düşük olmasına neden olur (Newnham, 2005).

2.1.1.3.Mekanik kalite faktörü:

Mekanik kalite faktörü, QM, elektromekanik rezonans spektrumunun keskinliğini karakterize eden bir parametredir. Mekanik kayıp faktörü en yüksek olan kuvars düşük kayıplı transduserler için kullanılır. Kurşun zirkonat titanat ailesi, yüksek güçlü transduserler için uygun yüksek d ve k gösterir.

Geniş bir rezonans bant genişliği sağlar. Geçiş bandının keskinliği, malzemelerin mekanik kalite faktörü QM'sine bağlıdır. Örneğin ultrasonik motor, ısı oluşumunu baskılamak için yüksek mekanik kalite faktörü QM'ye sahip çok sert bir piezoelektrik özellik gerektirir.

Dielektrik özelliğin yaygın olarak kullanıldığı malzeme türü olan kondansatör malzemelerin genel mantığı, pozitif ve negatif yüklerin arasına konulan elektriksel olarak yalıtkan bir malzemenin yük akışını engellemesiyle oluşturulan bir devre elemanıdır (UZEL, 2019). Kondansatörün genel olarak şematik gösterimi Şekil 2.1.' de ayrıntılı olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Şematik kondansatör gösterimi (UZEL, 2019)

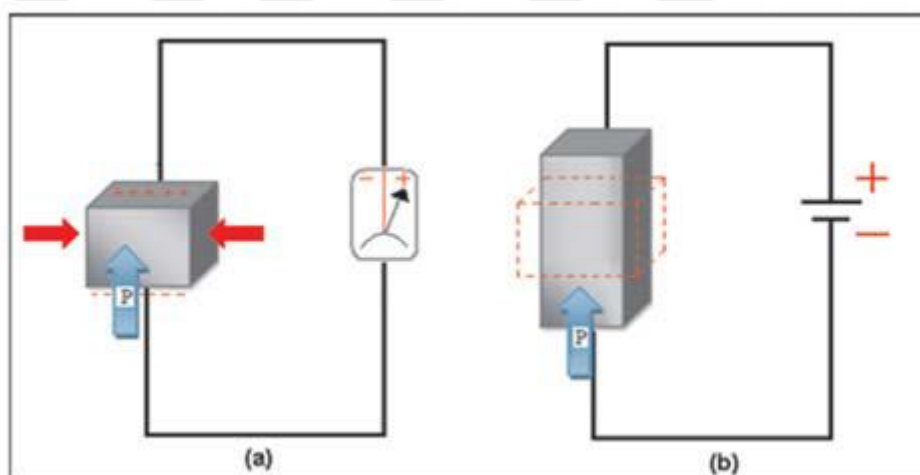
2.1.2. Piezoelektrik özellik

Yunanca kökenli olan "piezo" kelimesi sıkışma veya mekanik kuvvet anlamlarını barındıran bir sözcüktür. Piezo elektrik kavramı, 1880 yılında Jacques – Pierre Curie kardeşler tarafından keşfedilmesiyle, uygulanan mekanik kuvvete tepki olarak elektriksel bir potansiyel oluşturan kuvars, sfalerit ve turmalin gibi malzeme türlerinin keşfiyle ortaya çıkmıştır (Haertling, 1999).

Piezoelektrik, bir gerilme uygulaması üzerine malzemede bir elektrik polarizasyonu, merkezi olmayan simetrik kristaller tarafından sergilenen bir olgudur. Tersine, uygulanan bir elektrik alanı ile doğru orantılı olan indüklenen bir gerilmenin gelişmesidir. İkinci fenomen tersine etkisi olarak bilinir ve harekete geçirmede kullanılır (Tressler ve ark., 1998).

Piezoelektrik özelliğe sahip kristaller iki farklı etkiye sahiptir. Boyutsal olarak şekil değişimine veya titreşime maruz kaldıklarında, elektrik sinyali üretmesi, doğrudan etki olarak tanımlanır. İkinci olarak dolaylı etki olarak tanımlanan bu etki, uygulanan elektrik alanının sonucunda malzemede bir deformasyonun meydana gelmesidir. Yani malzemede kendisine uygulanan elektrik alan karşısında uzama veya kısılma gibi boyutsal değişimler gösterir (Jaffe ve ark., 1971; Jones ve ark., 1996).

Piezoelektrik malzemeler, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi doğrudan etki ve dolaylı etki özellikleri sayesinde malzeme üzerinde farklı özellikler görülmektedir. Doğrudan etki özelliği sayesinde dinamik basınç ve kuvvetlerdeki değişimlerin, şok ve titreşimlerin algılanmasında, dolaylı etki özellikleri sayesinde ise tahrik mekanizmalarının tasarımında kullanılmaktadır (Jaffe ve ark., 1971; Jones ve ark., 1996).



Şekil 2.2. a) Direk piezoelektrik etki b) Ters piezoelektrik etki (Vatansever ve ark., 2011)

2.1.3.Ferroelektrik özellik

Ferroelektrik özellik, harici bir elektrik alanı olmadığında bir elektrikli dipol momentini gösterir. Dipol momentinin yönü, alternatif bir alanın uygulanmasıyla değiştirilebilir. Bu kutuplaşmanın tersine dönme ve kalıcılık özelliği, sadece bir malzemenin yapısına bakılarak ilerisi hakkında kesin bir şey denilemez. Bu durum deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmelidir. Başta $BaTiO_3$ ferroelektrik seramiklere geniş kapsamda aşağıdaki Çizelge 1.1.'de listelenmektedir. Bu tablo, ferroelektrik olan çok sayıda katı çözelti fazını içermez. Birçok ferroelektrik seramik, perovskit yapısına sahiptir, ancak bu durum genellemenin dışında da geçerliliği olan malzemeler vardır.

Bunlara örnek olarak, ilmenit (FeTiO_3) yapısına sahip LiNbO_3 ve piroklor yapısına sahip $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (mineral piroklor $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$) gösterilebilir (Carter ve Norton, 2007).

Çizelge 1.1. : Bazı ferroelektrik bileşikler (Carter ve Norton, 2007)

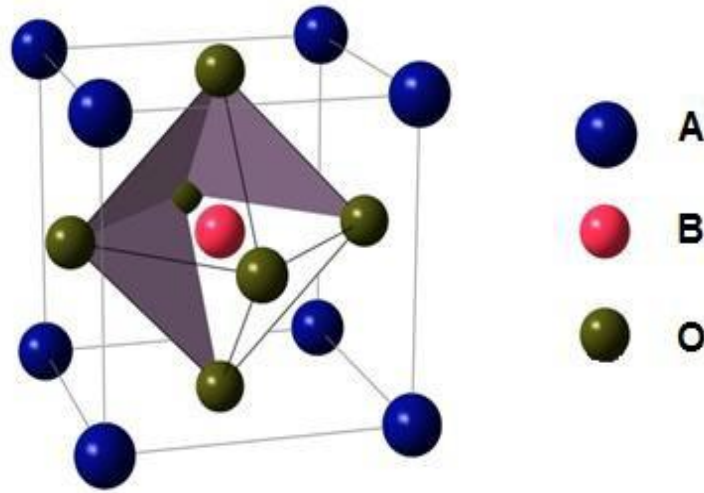
<i>Compound</i>	θ_c ($^\circ\text{C}$)
SrTiO_3	-245
PbTiO_3	490
KNbO_3	435
KTaO_3	-260
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	-85
PbNb_2O_6	570
LiNbO_3	1,200

2.2.Perovskit Yapı

1839 yılında Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir. Bu yapıya örnek verecek olursak yaygın olarak bilinen organik bir bileşik olan CaTiO_3 mineralini verebiliriz. Yapının genel formülü olan ABO_3 , benzer yapıda olan diğer oksit gruplarının genel adı haline gelmiştir (Tailor, 2010).

Şekil 2.3.'de gösterilen perovskit yapıları, hücrenin merkezinden büyük bir oktahedron bulunan yüzey merkezli kübik yapı dizisini oluştururlar ancak şarj nedeniyle tetrahedran yapıları yoktur. Fakat ideal olarak görülen perovskit yapısı basit kübiktir (Carter ve Norton, 2007).

Perovskit yapısında bulunan seramikler, BaTiO_3 , SrTiO_3 ve KNbO_3 içerir. Yeni oluşturulan malzemeler, yalıtkan, yarıiletken, süper iletken ve iyonik iletken olabilmektedir. Yalıtkan olmasının sebebi, çoğu perovskit yapıdaki malzemelerin elektriksel direncinin yüksek olmasıdır. Perovskit yapıları seramik malzemelerin kullanım alanları ise refrakterler malzemeler, elektronik endüstrisinde ve nükleer atıkların depolanması durumunda uygulama alanı bulabilmektedir (Erdinç, 2006).



Şekil 2.3. Kübik prototip perovskite ABO_3 birim hücresi, küp köşelerindeki a-katyonları, yüz Merkezlerindeki oksijen iyonlarını ve oktahedral alanın merkezindeki B-katyonunu oluşturur (Tailor, 2010)

2.3.Toz Hazırlama

1 mm'den küçük olan tozlar için tanımlanan toz hazırlama yöntemi, tozların belirli kimyasal oranlarda karıştırılarak oda sıcaklığında basınç altında belirli bir kuvvet uygulanarak şekillendirildikten sonra uygun sıcaklıkta ve atmosferde sinterlenmesiyle yeni bir parça üretim yöntemidir.

Bu yöntemde önemli bir aşaması olan toz seçiminde üretilen tozların şekli, akıcılığı ve tozun kolay oksitlenmemesi durumlarını göz önünde bulundurulmalıdır.

Kullanılan yöntem sayesinde kısa sürede karmaşık şekilli parçaların üretimini sağlamaktadır. Parçalar üretilirken uygun maliyet ve hassas tolerans sağlanmasıyla yöntem avantajlı hale gelmiştir. Ayrıyeten bu yöntem ile nihai ürün de yüzey kalitesinde iyileşme görülür (Çolak ve Turhan, 2016).

2.3.1.Karıştırma

Toz bileşimlerinin birbiri içerisinde homojen bir dağılım oluşturacak şekilde karıştırılması evresi, parça üretiminin başlangıç kademesini oluşturmaktadır. Bu safhada, saf metal tozları, mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla farklı tozlar ilave edildikten sonra uygun karıştırıcılarda harmanlanır veya mekanik alaşımlama işlemi yapılır.

Deney aşamasında kullanılan tozların birbiri içerisinde eşit olarak dağılım sağlanması için karıştırma işlemi önemli bir rol oynamaktadır. Karıştırma sırasında tozlar mekanik özellikleri iyileştirmek için bazı katkı maddeleri kullanılmaktadır (Akın, 2006). Bahsedilen bu katkı maddeleri, tozlar için uygun bir değerde eklenir.

2.3.2.Şekillendirme

Deneyisel çalışma için belirlenen tozların presleme işleminde, numune üzerine yüksek basınç uygulanarak gerçekleştirilir. Sonucunda ise parça içerisindeki gözenekler azalır.

Şekillendirme işleminin gerçekleştirilmesinde farklı yöntemler vardır. Bu yöntemlere genel olarak bakılacak olursa, basınçlı ve basınçsız yöntemler olarak gruplandırılabilir. Fakat bu yöntemlerden en yaygını ise bir kalıp içerisine tozları aktarıp tek yönlü veya çift yönlü şekillendirme (Salak, 1995).

Tozların şekillendirme işleminin sonucunda nihai ürünün şeklinin bozulmadan kalmasını kolaylaştırmak amacıyla preslenmiş tozların ergime sıcaklığının altında bir değerde katı faz difüzyonunun gerçekleşmesi için numuneye yüksek sıcaklıklarda ısı işlem uygulanır (Torralba ve ark., 2003).

2.3.3.Sinterleme

Şekillendirilmiş parçaya sinterleme işleminin uygulanmasında ki temel amaç, şekillendirilen parçaların mukavemetinin artmasını ve sonucunda parçaların bir bütün halinde (kırılma, çatlama vb. gibi durumlar dâhil) kalabilmesini sağlamaktır.

Sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi için ideal sıcaklık ve atmosfer ortamının olması gerekmektedir. Sinterleme işlemi öncesinde birbirine mekanik bağlarla bağlanmış olan tozlar sinterleme işleminin sonucunda aralarındaki bağ, kimyasal bağa dönüşür (Callister ve Rethwisch, 2011).

Bu aşamadaki en önemli parametreler ise parçayı sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve sinterleme sırasında kullanılan atmosferdir.

2.4.Piezoelektrik Malzemeler

Genellikle sensörlerde kullanılan piezoelektrik malzemeler, dört genel başlık altında incelenmektedir. İlk olarak kuvars, rochelle tuzu olarak bilinen doğal

piezoelektrik malzemeler, ikinci olarak kurşun zirkonat titanat, baryum titanat, kurşun titanatı içeren seramik piezoelektrik malzemeler, üçüncü olarak naylon, trifloretilen, tetrafloretillen bulunduran polimer piezoelektrik malzemeler ve son grup olan kompozit piezoelektrik malzemeler yer almaktadır (Türker, 2009).

Doğal piezoelektrik malzemeler, doğal kristaller olarak da bilinir. Doğal kristaller, bilinen kararlı yapılarından dolayı kullanılan sensörler de daha uzun süre çalışmasını sağlar. Fakat önemli bir dezavantajı, verimli piezoelektrik davranışı elde etmek için kristal doğrultular göz önünde bulundurmaktır.

Seramik piezoelektrik malzemeler, doğal piezoelektrik malzemelere göre birçok özellik açısından (fiziksel, mekanik piezoelektrik özellikler başta olmak üzere) daha iyidir ve ayrıca nem ve atmosferik koşullarda daha dayanıklı olan bu malzeme türü kimyasal olarak daha kararlı bir yapıya sahiptir (Tressler ve ark., 1998).

Piezoelektrik malzemeler baryum titanat, baryum stronsiyum titanat, kurşun zirkonat- kurşun titanat, bizmut titanat, sodyum potasyum niyobat, kurşun magnezyum niyobat vb. içeren çeşitli bileşimlerden üretilmiştir.

Piezoelektrik malzemelerde en yaygın kullanılan baryum titanata ($BaTiO_3$) örnek olarak bakacak olursak en popüler elektronik fonksiyon seramik malzeme sınıfındadır. Sinterleme sıcaklığı $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşmaktadır. Tane boyutunun büyük olması nedeniyle hidrostatik pres veya spark plazma sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Piezoelektrik seramikler çoğunlukla kurşun bazlı seramiklerdir. Fakat kurşun bazlı seramikler, insan sağlığı ve çevre açısından bir tehdit olarak düşünülmektedir. Bu duruma örnek olarak kurşun zirkonat titanat verilebilir. Başka bir örnek olarak sodyum niobat ve alkali niobatlar katı çözeltileri, piezoelektrik özellikli önemli kurşunsuz ailesi gösterilebilir (Su ve ark., 2019a).

Çeşitli kurşunsuz piezoelektrik malzemeler arasında, potasyum sodyum niobat (KNN) bazlı seramikler, PZT ile karşılaştırılabilir. Yüksek piezoelektrik özellikler, yüksek Curie sıcaklığı ve büyük elektromekanik bağlantı katsayısı nedeniyle en iyi adaylardan biridir (Mensur-Alkoy ve ark., 2013).

Kurşun bazlı piezoelektrik malzemeler, farklı kullanım alanlarında yer almaktadır. Bunlardan birkaçının arasında yaygın olarak kullanılan sensörler, rezonatörler ve dönüştürücüler gösterilebilir.

Bizim çalışmamızda kullanacağımız piezo-elektrik malzemeler kurşun zirkonat titanat (PZT) ve potasyum sodyum niobat (KNN) olarak belirlendi. Tozların içerikler ayrıntılı bir şekilde diğer ilerleyen kısımlarda anlatılacaktır.

2.4.1. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanları

Farklı uygulama alanlarına sahip olan piezoelektrik seramik malzemeler genel hatlarıyla 4 ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; sensörler, üreteçler, dönüştürücüler ve öteleyicilerdir. Şimdi bu dört farklı alanı sırayla inceleyelim.

Otomasyonda veya robotik sistemlerde en önemli kısım algılamadır. Algılayıcı olarak kullanılan sensörlerde, algılamak, algıladığı durumu yorumlamak ve sonucunda ona göre bir durum devam ettirmek zorundadır. Böylece algılaması gereken farklı değişkenliklere sahip farklı türlerde sensörler gereklidir.

Doğrudan piezoelektrik etki, sonucunda sensörlerde kullanılırken, dolaylı piezoelektrik etki özelliğinde ise elektriksel enerjisi sonucunda bir şekil değişimi meydana gelmektedir. Böylece mekanik hareket oluşur ve aktüatörler kullanılır (Akgün, 2018).

Üreteçler, basit olarak düşündüğümüzde mekanik bir enerji uyguladığımızda (örneğin basınç gibi) malzemede elektriksel potansiyel üretmektedir. Üretilen enerji basit olarak hayatımızın her alanında günlük yaşantımızda kullandığımız mp3 oynatıcılar da, yakıt ateşleyicilerinde, gaz sobaları, kombi gibi cihazlarda, piezoelektrik çakmaklarda kullanılır. Biraz daha kapsamı genişletirsek ayakkabıların tabanı piezoelektrik bir malzemedan yapıldığında her adımımızda enerji üreterek, bu enerjiyi depolayabilir veya doğrudan kullanabiliriz (Zorlu, 2012; Akgün, 2018).

Dönüştürücüler (transduserler,) elektrik enerjisini ses veya ses üstü mekanik enerjiye dönüştüren akustik dönüştürücüler olarak bilinir. piezoelektrik dönüştürücüler birçok farklı alanda rol oynamaktadır. Bunların başında mesafe, sıvı seviyesi ölçen cihazlar gelmektedir. Bunlara ek olarak seramik malzemelerin işlenmesinde, plastik malzemelerin kaynak işlemesi gibi farklı malzeme türlerinde de kullanımları vardır. Piezoelektrik dönüştürücüler genellikle kurşun zirkonat titanat, piezoelektrik polimerlerde ve kompozitlerde karşımıza çıkmaktadır (Akgün, 2018).

Son olarak, enine, fleksör, eksenel olarak 3 farklı gruplandırılması olan öteleyicilerden (aktüerler) bahsedecek olursak, elektrik sinyallerinin hassas olarak ötelenmeye çevirirler. Birçok kullanım alanına sahip olan aktüerler, makine kalibrasyonlarından hidrolik valflere, optik lenslere kadar birçok kullanım alanları vardır (Türker, 2009).

2.5. Sinterleme

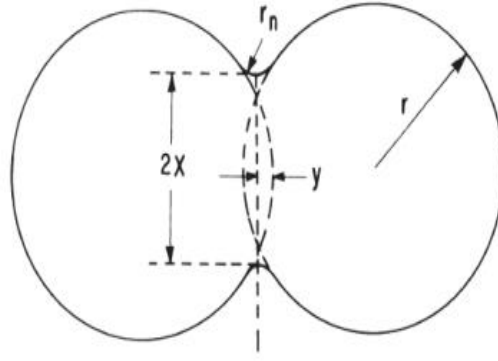
Sinterleme işlemi yapılacak malzemenin erime sıcaklığının yarısı veya dörtte üçü kadarına çıkartıp, bu sıcaklıkta numune bir süre bekletilerek yüksek yoğunluklu numune elde edilmesi işlemine sinterleme denir (Paladino ve Coble, 1963). Sinterleme, birbiriyle temas halinde bulunan parçacıkların yüksek sıcaklarda uygulanan ısı işlem ile birlikte atomların hareketi sonucunda birbirine bağlanmasını sağlar. Bağlanma parçacıkların boyun vermesiyle gözlenebilir (Sarıtış ve ark., 2007). Boyun verme esnasında toz kütlede büzülme meydana gelir, partiküller arasında boşluklar azalır veya yok olur (Paladino ve Coble, 1963).

Isıl işlem esnasında, sinterleme süresinin uzaması durumunda porlar arasında kalan gazlar difüzyonu engellemektedir ve sonucunda numunede tam yoğunluk engellenmiş olur. Bu durumu engellemek için numunenin üzerine basınç uygulaması yapılmaktadır. Bu durum basınçlı sinterleme teknolojisi yöntemiyle örneklendirilebilir. Bu yöntemin asıl amacı ise, parçacıkların birleşmesinden sonra oluşan güçlü yapıdan sonra kütle kaybını azaltmaktır (Öğünç, 2006).

Sinterleme teknolojisi eski dönemlerden beri kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile numuneye yüksek sıcaklık değeri uygulanarak istenilen tozları pekiştirmek için kullanılır. Sinterleme işlemi uygulanırken genellikle ortam şartları basınçsız ve belirli bir atmosfer koşullarında olur (Yu ve ark., 2017).

Sinterlemenin gerçekleşmesi için itici güç ihtiyacı vardır. İtici gücün oluşturulması için toz partiküllerinin arasındaki mesafeler azaltılarak poroziteleri azaltılır veya yok olur.

Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi partiküllerin merkezleri arasındaki mesafeler azalır. Böylece atomik boyutta difüzyon meydana gelerek boyun oluşumu gözlenmektedir. Meydana gelen boyun oluşumunda büzülme ve yoğunlaşma gözlenmektedir.



Şekil 2.4. Partiküller arası boyun oluşumu (Burke ve Rosolowski, 1976).

Sinterleme esnasında katı hal difüzyonu olduğu zaman itici güç olarak sıcaklık düşünülebilir. Bundan dolayı, sinterleme çalışmalarında ki en önemli durumlardan bir tanesi de sinterleme sıcaklığında ve zamandan tasarruf etmek ve böylece nihai ürünün yapı ve özelliklerinde iyileşme gözlemlenmesidir (Burke ve Rosolowski, 1976). Kovalent bağa sahip malzeme türlerinde seramiklerin difüzyon katsayılarının düşük olmasıyla beraber sinterleme işlemin yüksek sıcaklık ve sürelerde gerçekleşebilmektedir. Tane büyümesine neden olan uzun süreler ve yüksek sıcaklık nihai üründe mekanik, optik, elektronik gibi özelliklerde de etki göstermektedir.

Sinterleme yöntemlerine genel olarak baktığımızda sıcak presleme yöntemi, birçok avantajı ile göze çarpan bir yöntemdir. Bu yöntemde grafit kalıp veya yüksek sıcaklıklara dayanabilen sıcak iş kalıplarından üretilen çeliklerle yapılan kalıplar kullanılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Geniş kullanım alanına sahip

içyapısı olarak sorunsuz işlenmesiyle sinterleme işlemi gerçekleştirirken aynı zamanda maliyet açısından tasarruf edilir. Fakat bu yöntemde kullanılan kalıp aksamında sağlanamayan sıcaklık kontrolü ve sürecin yavaş işlemesi dezavantajdır (Nas ve ark., 2013).

Farklı sinterleme yöntemlerinde örneğin spark plazma sinterleme yöntemi, maliyet, zaman ve nihai ürünlerdeki özellikleri iyileştirebilmektedir. Kullanılan bu yöntem uygulanan basınç ve elektrik alan ile sıcaklıkla birlikte itici güç gibi davranmaktadır.

2.5.1. Elektrik alan destekli sinterleme yöntemi

Sinterleme işlemi esnasında veya sonrasında malzemenin özelliklerinde ki olumsuzlukları iyileştirmek amacıyla yeni yöntemler geliştirildi. Son zamanlarda bu

yöntemlerin başında elektrik alan yardımcı sinterleme teknikleri gelmektedir (Yu ve ark., 2017).

Spark plazma yöntemi, basınçlı yöntemler arasında alternatif olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, yüksek akım uygulamasıyla doğru elektrik akımının kullanılan grafit kalıp ile kullanılan tozun içerisinden geçmesiyle uygulanır. Spark plazma sinterleme, metaller, seramikler, polimerler, kompozitler ve termoelektrik gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir (Gençkan, 2009).

Spark plazma yöntemine benzer bir yöntem olan flash sinterleme yöntemi, sistemde herhangi bir basınç uygulaması olmadan uygulanan elektrik alan ile yapılan sinterleme yöntemidir. Bu yöntemle sağlanan zaman ve düşük sıcaklık sayesinde enerji tasarrufu da sağlanmış olmaktadır.

2.5.2. Flash sinterleme

Flash sinterleme (FS) yöntemi, numune üzerine düşük voltaj ve akım uygulayarak kütle transferini (difüzyonu) artırmak ve düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek oranda yoğunluk sağlamaktır. Malzemede bu özellikler kazandırılırken ayrıca tane büyümesini engellemektir. Son zamanlarda yaygın kullanılan bu yöntemi, yüksek erime sıcaklığına sahip inorganik seramiklerin sinterleme sıcaklığında %40 ile 70 arasında bir azalma olduğu kaydedilmiştir (Yu ve ark., 2017).

Genel olarak flash sinterleme, ısıtma işlemi sırasında DC veya AC voltajı uygulandığında, hızlı yoğunlaştırma sağlayan, numunede iletkenlikte ani bir artışın sağlanması fırın içerisinde sinterleme esnasında gerçekleşmektedir. Bunlara ek olarak bu yöntem sayesinde enerji tasarrufu sağlanmıştır (Su ve ark., 2019a).

Flash sinterleme deneyinde başlangıç sıcaklığında elektrik iletkenliğindeki ani artışın sonucunda taneler arasında bölgesel olarak Joule ısınmasına yol açar.

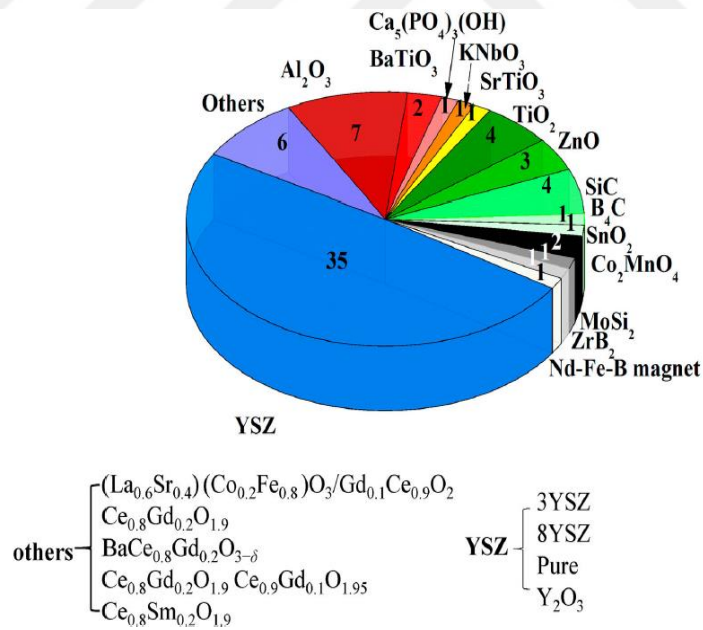
Farklı oksitler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin derlemesi, flash olayı sırasındaki harcanan gücün $10 - 50 \text{ W} \cdot \text{cm}^3$ arasında dar bir aralıkta olduğunu ortaya koymuştur (Raj, 2016). Bu güç aralığının parçayı ısıtma hızından, parçaya uygulanan elektrik alanından, parçanın hacminden ve toz partikül boyutundan bağımsız olduğunu gösterildi (Chaim ve Estournès, 2019).

Tipik olarak 40 V/cm 'den az, sinterleme oranı geleneksel sinterlemeye göre kademeli olarak artar. Böylece uygulanan alan doğrultusunda tane büyümesinde bir azalma meydana gelmektedir (Francis ve ark., 2012).

Flash sinterleme olayını yorumlamak için farklı mekanizmalar önerilmiştir; Joule ısıtma, frenkel çiftlerinin çekirdeklenmesi, bölgesel ısıtma ve termal kaçaktır (Su ve ark., 2019a).

2.5.2.1. Flash sinterlemede kullanılan malzemeler

Flash sinterleme mekanizması, genellikle yarıiletken malzemelerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat Şekil 2.5.' de görüldüğü gibi bu yöntem geniş bir malzeme yelpazesinde kullanılmaktadır. Mavi renkte gösterilen kısım iyonik iletkenlerde, kırmızı renk yalıtkan oksitler, yeşil renk yarı iletken oksitlerde ve son olarak gri renkte gösterilen alan ise metalleri temsil etmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi farklı malzeme sistemlerinde kullanılan bu teknolojiye daha spesifik örnekler verecek olursak, yttria stabilize zirkonya, alüminyum oksit ve kalay, çinko ve titanyum oksitleri gösterebiliriz. Farklı gruplarda ise silikon ve bor karbür, zirkonyum diborid, katı oksit yakıt uygulamaları için malzemeler, ferroelektrik malzemeler ve kompozit malzemelerde kullanılmaktadır (Dancer, 2016).



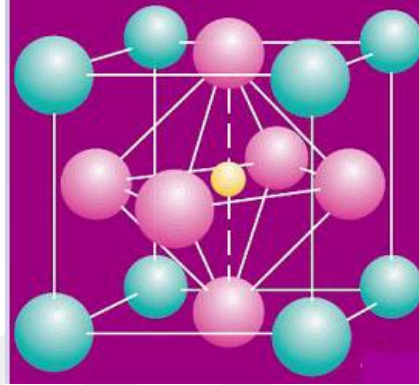
Şekil 2.5. Flash sinterleme ile literatürde yayınlanmış makalelerdeki malzeme sistemleri (Yu ve ark., 2017)

2.5.2.1.1. Kurşun zirkonat titanat

Keşfi yapılan piezoelektrik seramiklerinin ardından geçen on sene içinde kurşun zirkonat titanat (PZT) piezoelektrik seramik malzemelerinden temel endüstriyel ürünü

olmuştur. PZT seramiği, perovskit yapıda olan ferroelektrik bir malzemedir. PZT tozunun yoğunluğu $7,52 \text{ g / cm}^3$ 'dür (Türker, 2009).

Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi PZT'nin biri kafes yapısında kafesin köşelerinde $1,4 \text{ \AA}$ çapında kurşun atomları, yüzey merkezinde ise aynı çapa sahip oksijen atomları vardır. Sonucunda 4\AA 'luk bir kafes parametresine sahip olan yüzey merkezli kübik (YMK) yapısına sahiptir (Türker, 2009)



Şekil 2.6. PZT kafes parametresi (Türker, 2009)

Birkaç on yıl boyunca, kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı seramikler, eşkenar dörtgen, dörtgen ve mono klinik fazlar yakınındaki üstün dielektrik ve piezoelektrik performansları nedeniyle birçok elektronik cihaz uygulamasında önde gelen malzemeler olmuştur (Haertling, 1999). Kurşun zirkonat titanat (PZT) piezoelektrik seramikler farklı kullanım alanlarına sahip elektro-seramik malzemelerdir. Bunlara örnek olarak, sensörler, aktüatörler ve dönüştürücüler gösterilebilir (Gözüaçık ve ark., 2019).

Perovskit yapıda olan ferroelektrik bir malzeme olan kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$), belli bir oranda kurşun zirkonat (PbZrO_3) ve kurşun titanat (PbTiO_3)'ın birleşmesi sonucu katı çözeltilerin oluşturdukları genel formüldür (Tressler ve ark., 1998).

PZT seramiklerinde büyük bir sorun olarak PbO 'nun salınımıyla göze çarpan, toksit olma özelliği sonucunda ortaya çıkan çevre kirliliği görülmektedir. Bu sorunun nedeni olarak da sinterleme sıcaklığının yüksek olması denilebilir. PZT'nin sinterleme sıcaklığı yaklaşık olarak $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak bilinir. Yüksek sıcaklık nedeniyle farklı bir sorun olarak da enerji tüketiminin fazlalığı göze çarpmaktadır (Su ve ark., 2019b).

Bu açıdan düşünüldüğünde çevre ve insan sağlığı ön planda olan yerine kullanılabilir potasyum sodyum niobat (KNN) geliştirilmiştir.

2.5.2.1.2.Potasyum sodyum niobat

Potasyum sodyum niobat (KNN), ABO_3 perovskit yapısına sahiptir. İçerisinde hiçbir alaşım elementi bulunmayan saf halde bulunan KNN'nin oda sıcaklığında ortorombik simetrisi vardır (Mensur-Alkoy ve ark., 2013).

KNN numunesinin yoğunluğu $4,51 \text{ g / cm}^3$ 'tür (Şen, 2010).

KNN seramiklerinin en büyük dezavantajı, havada geleneksel sinterleme ile yüksek yoğunluklu bir malzeme elde edilmesinin zorluğudur (Maeder ve ark., 2004). Başka bir deyişle yaşanan bu zorluk KNN tozunun mikro yapısında homojen olmayan ve tozun içinde gözenek içermesinden dolayı deneylerin tekrarlanmasından sonra aynı sonucu vermesinde güvenilir olmamaktadır.

Bu sorunun çözümleri ise;

- Bazı oksitlerin (CuO, MnO, CeO gibi) ilavesiyle düşük sıcaklık değerlerinde sıvı faz oluşumunun meydana gelmesiyle yoğunlaşmayı desteklemesi,
- KNN katı çözeltisine perovskit yapısında bulunan katyon ve anyonları değiştirerek iyon değişimini sağlayarak faz geçişi davranışını etkileyebilmek,
- Üretilen tozun tane boyutunu küçültmek,
- Farklı sinterleme yöntemleri kullanmak başta gelen çözümlerdir (Yalçın, 2017).
- KNN numunesi mikrodalga ve piroelektrik cihazlar, ultrasonik dönüştürücüler, yüksek güçlü lazerler, optik entegre devreler, optik rezonatörler gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

Potasyum sodyum niobat tozlarının üretimi için katı hal yöntemi ile üretimi gerçekleştirilir. Niyobyum oksit, potasyum karbonat, sodyum karbonat stokiometrik oranları belirlenip tozlar hazır hale geldikten sonra 24 saat süresince bilyeli değirmende ortam olarak etanol kullanılarak öğütülür (Yavuz ve ark.; Kargı ve ark., 2014)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmamızda kurşun zirkonat titanat (PZT) ve potasyum sodyum niobat (KNN) piezoelektrik seramik malzemelerin elektriksel özellikleri incelenmesi üzerinedir.

Çalışmamızın asıl amacı; malzeme üzerine uygulanan elektrik alan neticesinde sinterleme sıcaklığındaki değişimleri gözlemlemek ve işlem sonunda numunede ki yoğunluk değişimiyle birlikte partiküllerin boyutunun nasıl değişeceğini tespit etmektir. Ayrıyeten numunenin daha kısa sürede daha düşük sıcaklıklarda üretimini sağlamaktır.

Deneyler fırın içerisinde farklı kalınlıklarda hazırlanan (her bir toz numunesi için 4 adet numune) pelet numunelerine elektrik alan uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle toz halinde üretilen PZT ve KNN numuneleri uygun bağlayıcı kullanarak havan yardımıyla harmanlandı. Sonrasında ise elimizde bulunan kalıbın içerisine aktarıldı. Kalıpta hazır bulunan tozlar hidrolik pres ile basıldı. Toz halden pelet haline gelen numuneler içerisinde ki polimerin uçması için fırında ısıl işleme tabii tutuldu. Fırında işlemi bitip, oda sıcaklığına gelen numuneler deneysel işleme hazır hale geldi.

Elektriksel temasın iyi bir düzeyde olması için numune yüzeyine gümüş macun sürüldü. Daha sonra güç kaynağına bağlı olan teller, fırının arkasında bulunan yalıtkan elektrik girişi içerisine yerleştirildi.

Hazırlanan deney düzeneği en altta tel üzerine pelet numune ve tekrar üzerine tel gelecek şekilde yerleştirildi. Sonrasında fırının sıcaklık ayarı yapıldı. Eş zamanlı olarak güç kaynağında optimum değerler belirlenip ayarlandıktan sonra elektrik akımı da verilmeye başlandı. İdeal koşullar sağlandığında flash olayı gerçekleşti. Ve bir ışık saçılımı görüldü.

Flash olayı gerçekleşen numune fırın içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Deney aşaması biten numunelere sırasıyla karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Öncelikle numunenin dielektrik özelliklerine bakıldı. Ardından SEM görüntüsü alındı. Sonrasında polarizasyon ve bağlı geçirgenlik deneyleri de gerçekleştirildi.

3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar

Deney aşaması için hem ön hazırlık sırasında hem de deney sırasında kullanılan birçok materyal bulunmaktadır.

3.1.1. Kullanılan materyaller

- Kurşun zirkonat titanat (PZT) tozu
- Potasyum sodyum niobat (KNN) tozu
- Deiyonize Su (DI-Su)
- Bağlayıcı
- Gümüş macun

3.1.1.1. Kurşun zirkonat titanat

Stokiyometrik olarak hazır olan $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ tozu elektriksel anlamda deney için uygun olduğu belirlendi. Sonrasında deneysel aşama için geri kalan aşamalara geçildi.

3.1.1.2. Potasyum sodyum niobat

$K_{0,5}Na_{0,5}NiO_3$ stokiyometrik olarak belirlenen toz, elektriksel anlamda deney için uygun olduğu için sonraki aşamalar için çalışmalara başlandı. Ardından deneysel aşamaya geçildi.

3.1.1.3. Bağlayıcı ve su

Kullanılan tozlar hem bir bütün halinde bir arada kalması için hem de presleme işlemini kolaylaştırmak için bağlayıcı madde kullanıldı. Farklı çalışmalardan da edinilen bilgiler sonucunda belirlenen bağlayıcı (polivinilglükol), ağırlıkça su yardımıyla karıştırılarak çözdürülür ve sonrasında ağırlıkça belirlenen miktarı numune içerisine aktarıldı.

3.1.1.4. Gümüş macun

Gümüş macun, iyi bir elektriksel (ohmic) temas elde etmek için hazırlanan numunenin üst kısmına sürülerek kullanılır. Kullanılan bu macuna alternatif olarak platin (Pt) de örnek gösterilebilir (Cologna ve ark., 2011).

3.1.2 Kullanılan cihazlar

- Havan
- Karıştırıcı
- Elek
- Kalıp
- Tek eksenli hidrolik pres
- Fırın
- Güç kaynağı
- Elektrot

3.1.2.1. Havan

Kullanılacak tozların belirli oranlarda bağlayıcı ve su ile harmanlanması için agat havan kullanılır. Deney aşamasında kullanılan 12,5 cm çaplı agat havan Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deney aşamasında kullanılan agat havan

3.1.2.2. Karıştırıcı

Deney aşamasında bağlayıcıyı hazırlarken kullanılan karıştırıcı ayrıyeten numune üzerine sürülen gümüş macunun kuruması içinde ısıtıcı özelliği kullanıldı. Katı halde bulunan bağlayıcı oda sıcaklığında su ile çözünür. Deney aşamasında kullanılan

karıştırıcı Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi sıcaklık ve ısı ayarı olan MTOPS MS300HS marka bir karıştırıcıdır.



Şekil 3.2. Deney aşamasında kullanılan karıştırıcı

3.1.2.3. Elek

Toz ve bağlayıcı önce bir çamur ardından tekrar toz haline getirilene kadar Şekil 3.1'de gösterilen agat havan yardımıyla karıştırıldı. Hazırlanan toz eş boyutlu olabilmesi için Şekil 3.3.'de gösterilen elek yardımıyla elendi. Numune hazırlık aşamasında elek kullanılmadığı zaman, numune yüzeyinde, yüzey pürüzlülüğü gibi sorunlarla karşılaşıldı. Bu durum da uygulanan işlemin kalitesinde bir düşüş olduğunda dolayı iyi bir sonuç vermemektedir.



Şekil 3.3. Deney aşamasında kullanılan elek

3.1.2.4. Kalıp

Elekten geçirilen toz halindeki numuneleri köpek kemiği, pelet, dikdörtgen vb. gibi şekiller vererek bir bütün halinde durmasını sağlar. Şekil 3.4.'te gösterilen kalıp, tozları birleştirerek pelet şeklinde numuneler elde etmek için kullanılmaktadır.



Şekil 3.4. Deney aşamasında kullanılan kalıp

3.1.2.5. Tek eksenli hidrolik pres

Hazırlanan toz numuneler, Şekil 3.4.'de gösterilen silindir şeklindeki kalıba yerleştirildikten sonra Şekil 3.5.'te gösterilen tek eksenli hidrolik pres yardımıyla belirli bir basınç uygulanarak nihai ürün elde edilir.

Presleme öncesi ve sonrasında elde edilen numuneler Şekil 3.6.'da gösterilmektedir. Kullanılan cihaz Hidroliksan marka, 2019 yılında üretilen bir tek eksenli hidrolik prestir. Yan tarafında bulunan kol yardımıyla kuvvet uygulayarak pres üzerinde bulunan basınç ibresiyle kuvveti kontrol altına alabiliriz.



Şekil 3.5. Tek eksenli hidrolik pres



Şekil 3.6. Toz halinden pelet haline dönüşümü

3.1.2.6. Kamara fırın

Hazır olan numune işlem için fırın içerisine yerleştirilir. Şekil 3.7.'de gösterilen PROTHERM marka PLF 130/10 model 3600 Watt, 220 V, 16 amper özelliklerine sahip bir fırın deney aşamalarının tüm sürecinde kullanıldı. Fırın içerisine flash sinterleme sırasında elektrik alan uygulamak için kullanılan elektrotların girişini sağlayan yalıtımlı girişler vardır. Bunun yanı sıra ön tarafında sinterleme olayını kayıt altına almamızı sağlayacak kuvars cam bulunmaktadır.



Şekil 3.7. Flash Sinterleme Deneyinde Kullanılan Kamara Fırın

3.1.2.7. DC güç kaynağı

Deneyel aşama sırasında kullanılan DC güç kaynağı, Şekil 3.8.'de gösterilmektedir. Kullanılan cihaz, AMETEK marka XG600 – 2.6 model 1500 W, 2200 VA, 47 – 63 Hz özelliklerine sahiptir.

Cihaz, numune üzerinde elektrik alan yaratmak için kullanıldı. 600 volta kadar elektrik alan uygulanabilen bu DC güç kaynağında maksimum 2,6 amper akım sağlanabilmektedir.



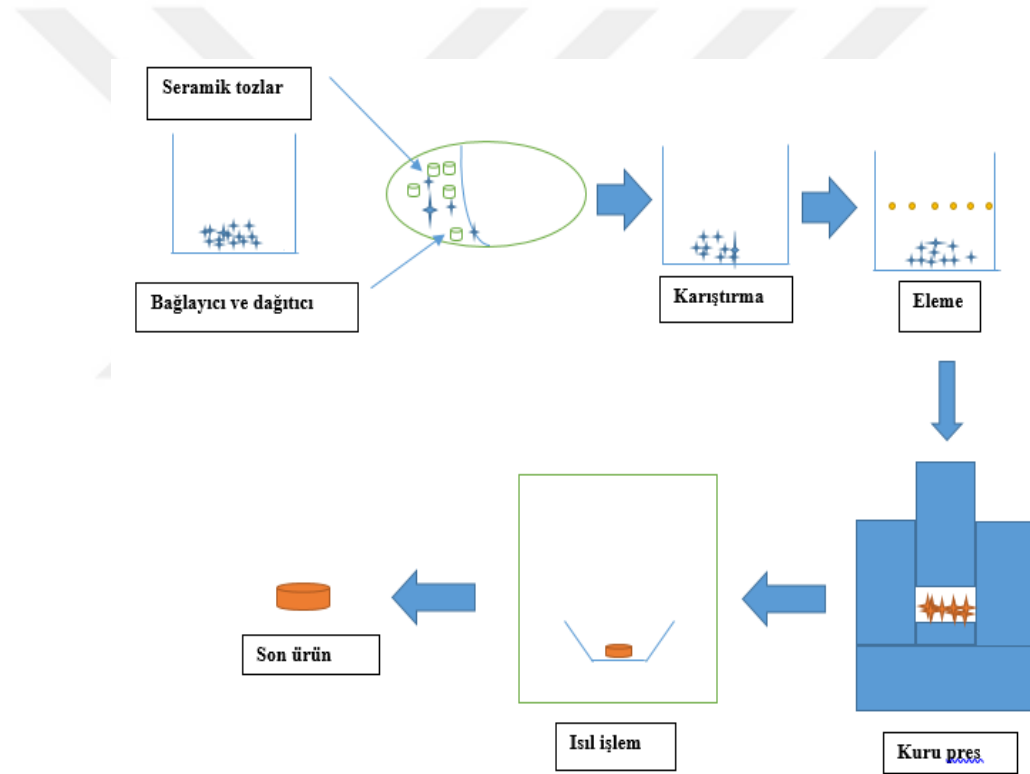
Şekil 3.8. Deney aşamasında kullanılan DC güç kaynağı

3.1.2.8. Elektrot

Deney için hazır olan numunelerin üstüne ve altına gelecek şekilde yerleştirildi. Gümüş, bakır, çelik ve platinden oluşan farklı yapılarda ki teller, numune üzerinde elektrot görevi görerek, elektrik alan uygulaması için kullanıldı.

3.2. Numune Hazırlığı

Deneyel süreç hazırlığı aşağıdaki Şekil 3.9.'da görülen prosedür takip edilmiştir.



Şekil 3.9. Deney numunesi hazırlığı aşamalarının şematik hali

Şemada gösterilen sırasıyla yapılacak olan deneyin öncelikle elektriksel özellikleri de göz önünde bulundurularak toz seçimi gerçekleştirildi. Seçtiğimiz toz için daha önceki çalışmalardan elde ettiğimiz bilgiler neticesinde uygun olan bağlayıcı seçildi. Kullanılan tozu preslerken kullanılan katkı maddeleri arasında yağlayıcıya ihtiyaç olmadığını tespit ettik. Tozlar bağlayıcı ile karıştırıldıktan sonra pres yardımıyla

basıldı. En son polimer yakma işlemi gerçekleşti. Sorasında deney numunemiz hazır hale geldi.

3.2.1. Seramik tozların hazırlanması

Toz halinde bulunan numune pelet haline getirilmesi için öncelikle denklem (3.1) 'de verilen değerler doğrultusunda pelet için gerekli toz miktarı hesaplandı. Elde edilen toz miktarına göre bağlayıcı olarak ağırlıkça % 3 değerinde polietilen glikol (PEG) kullanıldı.

Toz halindeki numune, şekillendirilmesi için içerisine bağlayıcı eklemenin amacı; presleme ile mikron altı parçacık boyutuna sahip tozları bir arada tutabilmek ve peletin pres içinden tek parça halinde çıkmasını sağlamaktır.

$$0.55*d = \frac{m}{v}$$

Denklem (3.1)

d: Malzemenin yoğunluğu

m: Kullanılacak olan toz miktarı

v: Pelet hacmi

Toz numuneler hazırlanırken her iki toz içinde aynı prosedür kullanılarak çalışmalar yapıldı.

PEG bağlayıcı katısı ile çözücüsü olarak kullanılan su bir karıştırıcı yardımıyla öncelikle çözdürüldü ve berrak bir karışım elde edildi.

Toz ve hazırlanan bağlayıcı havan içerisinde belirli oranlarda bir araya getirilerek karıştırıldı. Karışım homojen bir hal aldıktan sonra eş boyuta sahip tozlara sahip olması amacıyla Şekil 3.3.'te gösterilen elek yardımıyla eleme işleminden geçirilmiştir. Elde edilen tozların son hali Şekil 3.10' da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.10. Tozların elekten geçirdikten sonraki hali

KNN numunesinde ek olarak farklı bir formda numune hazırlandı. Literatür çalışmalarında yer alan köpek kemiği şeklinde numune yapıldı.

Köpek kemiği şeklindeki numune için ağırlıkça %3 polivinilglikol bağlayıcı maddesi kullanıldı. Hazırlanan toz numunesi elekten geçirilerek hazır hale geldi.

3.3. Presleme İşlemi

Elekten geçirilmiş eş boyutlu tozlar bir bütün halinde bir arada tutabilmek için 13 mm çaplı silindir kalıbın içerisine konuldu. Farklı kalınlıklarda peletlerin olması için Denklem (3.1) dikkate alınarak hesaplamalar yapıldı. Elde edilen numunelerin boyutları ve şekilleri;

- PZT pelet numunesi için; 1,5 - 2,7 mm arası kalınlıkta toplamda 4 adet numune
- KNN pelet numunesi için; 1,5- 4,0 mm kalınlıkta toplamda 4 adet numune
- KNN köpek kemiği numunesi için; 20mm*4mm*1mm olarak hazırlanan toplamda 1 adet numune şeklindedir.

Numuneler şekillendirilirken kullanılan tek eksenli pres ile uygulanan basınç 100 Bar'dır. Uygulama sonucunda numuneler istenilen şekli aldı.

3.4. Polimer Yakma

Nihai ürün içerisindeki bağlayıcıyı yok etmek amacıyla polimer yakma işlemi yapıldı. Genel anlamda baktığımızda bağlayıcı olarak kullanılan polimerlerin buharlaşma sıcaklığı 300 – 500 °C olarak bilinmektedir. Bundan dolayı çalışmamızda

hazırladığımız pelet içerisinde kullanılan polietilen glikolün buharlaşması 600 °C’de numuneye ısıtma işlemi uygulandı. İlk olarak oda sıcaklığından 600 °C ye 1°C/dk ile çıktı. Bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Daha sonra numune içerisinde çatlak oluşması ve dayanıklılığında bir düşüş olmaması amacıyla oda sıcaklığına kadar fırın içerisinde soğuması beklendi. Fırında soğutulan numunenin son hali Şekil 3.11.’de gösterildiği gibidir.



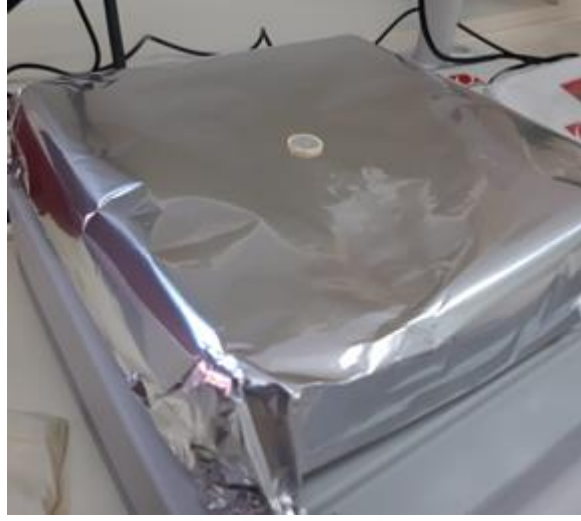
Şekil 3.11. Pelet şeklindeki numune

3.5. Flash Sinterleme

Nihai ürün flash sinterleme deneyi için hazır hale geldi. Numune, elektrot görevi yapması için Şekil 3.12’de gösterildiği gibi bir kalıp yardımıyla iki tarafına da eş kalınlıkta ve uygun bir şekilde gümüş macun sürüldü. Ardından numune, ısıtıcının üzerine bırakılarak Şekil 3.13’te gösterildiği gibi her iki tarafı da kurutuldu.

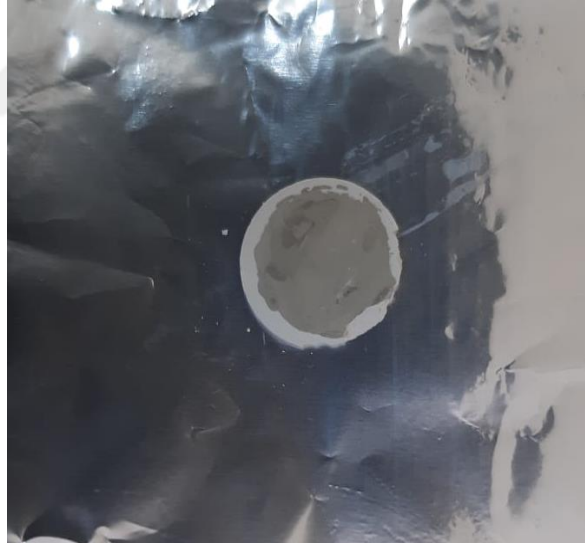


Şekil 3.12. Pelet üzerine kalıp ile gümüş macun sürülmesi



Şekil 3.13. Peletin ısıtıcı üzerinde kurutulması

Gümüş macun kurduktan sonra numunenin son hali Şekil 3.14’te gösterildiği gibidir.



Şekil 3.14. Deney için hazır olan numune

Deney için hazırlanan numune, fırın içerisine sandviç (gümüş tel – numune – gümüş tel) şeklinde bir düzenek hazırlanarak yerleştirildi. Deney sırasında kullanılan gümüş teller numune üzerinde elektrot görevi görmesi için kullanıldı. Çalışma esnasında farklı teller malzemeye sahip (gümüş, çelik, platinyum) teller kullanılarak deney yapıldı. Farklı tellerin kullanılması numuneye uygulanan elektrik alanı tam olarak

iletmesini sağlamaktır. Deney öncesi hali Şekil 3.15’de gösterildiği gibi bir düzenek kurulduktan sonra numune için deneysel aşamaya geçildi.



Şekil 3.15. Deney düzeneği

Fırın içine yerleştirilen numune için fırın sıcaklık ayarı yapıldıktan sonra güç kaynağı da uygun bir değere ayarlandı. Sonrasında numunenin altına ve üstüne yerleştirilen iki tel ile sürekli bir elektrik alan uygulaması numunenin üzerine yapıldı. Numunenin band yapısı, iletkenlik çeşidi ve numune için uygun bir değerde uyguladığımız voltaj değerinin büyüklüğüne bağlı olarak belirli bir sıcaklığa ulaştınca numunenin kendiliğinden iletkenlik değerinde artma meydana geldi.

3.5.1. PZT için flash sinterleme deneyi

Pelet halinde hazırlanan numune, Şekil 3.15.’te gösterildiği gibi fırın içerisinde düzeneğe yerleştirildi. Deney esnasında fırın sıcaklığı en yüksek 600 °C’ye çıkması için ayarlandı. Daha sonra kullanılacak güç kaynağı 100 – 300 Volt ve 0,1 – 2.6 Amper aralıklarında numune ve uyguladığımız sıcaklık göz önüne alınarak uygun bir değere ayarlandı. Fırın sıcaklığı 502 °C ‘ye geldiğinde flash sinterleme işlemi 10 - 15 saniye gibi kısa bir süre içerisinde gerçekleşti. Deneysel aşama bittikten sonra fırın içerisinde numune oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Fırından çıkarılan numunen son hali Şekil 3.16.’da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.16. Deney sonrası numune

3.5.2. KNN için flash sinterleme deneyi

Yüksek sıcaklıklarda PZT gibi malzemelerde oluşan kurşun salınımı sağlık tehdidi unsuru olduğu için KNN malzemesi son yıllarda tercih edilen piezoelektrik malzeme sistemi olmuştur. Bundan dolayı PZT numunesine ek olarak KNN numunesine de çalışmamızda yer verdik.

Numune yüzeyine eşit şekilde ve kalınlıkta gümüş macun sürüldü. Daha sonra fırın içerisine sandviç şeklinde yerleştirildi. Fırın sıcaklığı en yüksek 700 °C olacak şekilde ayarlandı. Ardından güç kaynağını 100 - 600 volt ve 0,1 – 2.6 amper aralıklarında uygun bir değere ayarlandı. Sonrasında sıcaklık ve uygulanan elektrik alan ile numune Şekil 3.17.'de gösterildiği gibi uygun bir değere ulaşıncaya kadar flash sinterleme işlemi Şekil 3.18. 'de gösterildiği gibi bir parlama sonucunda gerçekleşti.

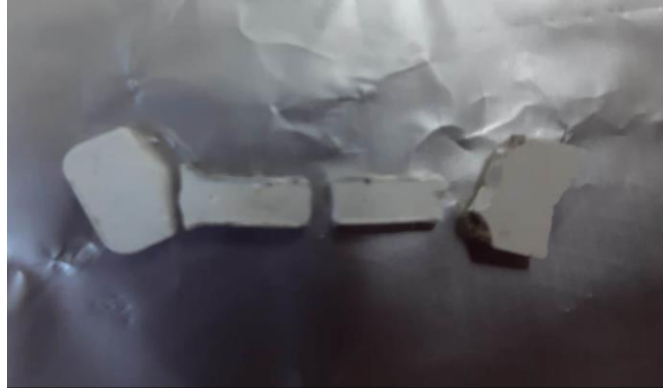


Şekil 3.17. Deney sırasında en uygun değer



Şekil 3.18. Flash sinterleme deneyinde numunenin parlaması

KNN tozu numunesinde deney aşamasında pelet şeklindeki numuneye ek olarak köpek kemiği şeklinde de bir numune hazırlandı. Numune hazırlandıktan sonra deney aşamasına geçtiğinde Şekil 3.19’da görüldüğü gibi kırıldı. Bunun nedeni olarak presleme aşamasında numunede yeterli verim elde edemediğimizden dolayıdır. Yapılan denemeler sonucunda etkili bir numune elde edilemediği için deneysel aşamaların geri kalanında pelet şeklindeki numune ile devam edildi.



Şekil 3.19. KNN numunesinin köpek kemiği formu

3.5.3. Dielektrik kayıp faktörü ve bağıl geçirgenlik ölçümleri

Yapılan deneylerin sonunda elde edilen numuneler Şekil 3.20.'de gösterilen HIOKI marka 9269 – 10 model LCR-metre cihazıyla numunelerin kayıp faktörleri ve bağıl iletkenlik değerleri incelendi. Dielektrik kayıp faktörü yalıtkan malzemelerde ısı olarak açığa çıkar. Bu kayıplar, gerilimin büyüklüğüne, sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişirler. Pelet halindeki numune düzeneğe yerleştirilerek uygun bir değer alması için beklendi.

Malzemenin göreceli geçirgenliği (ϵ_r), bir potansiyel uygulandığında enerji depolama kapasitesini gösterir. Dielektrik sabiti (bağıl geçirgenlik) ve dağılım faktörü, LCR metre kullanılarak ölçülebilir. 65 frekans aralığı 20 Hz ila 1 MHz' dir (Sebastian ve ark., 2017).



Şekil 3.20. Deney sonrası numunenin LCR-metre ile dielektrik ölçümleri

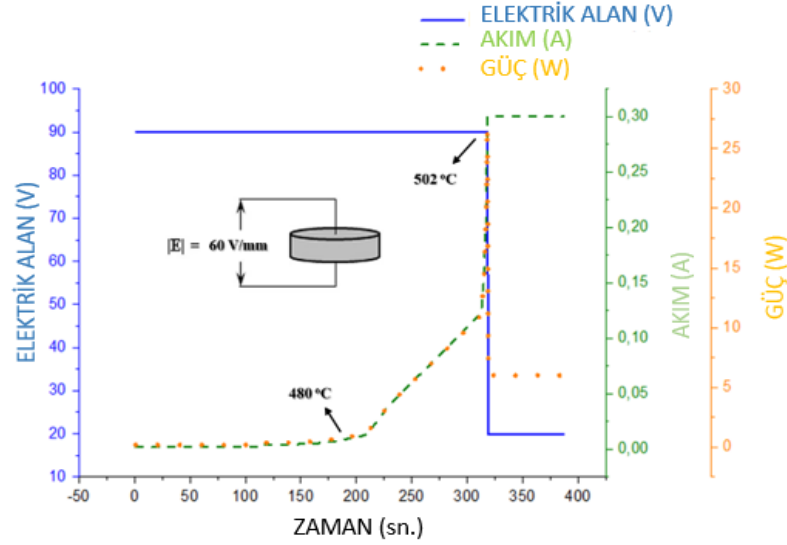
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Flash Sinterleme Deneyi

4.1.1. PZT numunesinin flash sinterleme deneyi

Deney sonunda Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi bir grafik elde edilerek, numune yüzeyine uygulanan elektrik alan başlangıçta sabit iken sıcaklık artışı ile farklı değerler elde edildi.

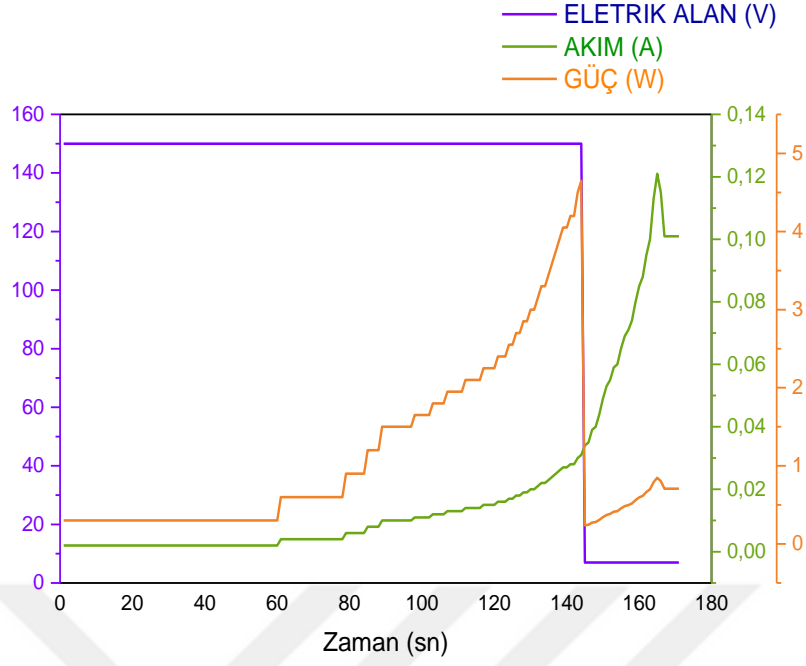
Numune üzerine deney boyunca 60 V/mm elektrik alan uygulandı. Güç kaynağı üzerinden maksimum akım geçiş değerini 0,3 amper olarak ayarlandı. Bunun sebebi yüksek akım ve voltaj değerlerinde numunenin joule ısıtmasıyla aşırı şekilde ısınmasının önüne geçmektir. Bu voltaj ve akım değerleri kendi ön çalışmalarımız ve literatürdeki çalışmalara göre belirlenmiştir. Numune ilk olarak numune ham yoğunluğunda olduğu için ve düşük sıcaklıklarda düşük iletkenlik katsayısına sahip olduğu için yalıtkan olarak davranış gösterdi ve numune üzerinden akım geçişi gözlenmedi. Numune sıcaklığı 10 °C/dk ile ısıtılmaya başlanmıştır. 408 °C ulaştığında taneler arası temas yüzeylerinin oluşması ve numunenin iletkenlik katsayısının artmasıyla numune üzerinden düşük değerlerde (0.02 amper) akım geçişi gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe numune üzerinden geçen akım değerinde artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık 502 °C'ye ulaştığında numune üzerinden geçen akım değeri 0,3 ampere ulaştı. Bu değer maksimum akım değeri olarak ayarlandığı için güç kaynağı otomatik olarak voltaj değerini 20 volt değerlerine düşürdü çünkü numunenin iç direnci sıcaklık artışıyla beraber azalmaya devam edip daha çok akım çekme eğilimdedir. Bu sıcaklıkta numunenin çektiği maksimum güç değeri 28 Watt olarak kaydedildi. Bu sıcaklıktan sonra bir süre daha akım geçişine izin verildi. Çünkü toplam akım geçiş süresi 150 sn gibi kısa sürelerde olduğu için numunenin kütle transferi (difüzyon) hareketlerini tamamlanması sağlanmıştır. Sinterleme işlemi hızlı bir şekilde gerçekleşip, numune istenilen yoğunluk değerine ulaştı.



Şekil 4.1. PZT 1.5 mm kalınlıktaki numunenin flash sinterleme sırasındaki voltaj akım grafiği

4.1.2. KNN numunesi için flash sinterleme deneyi

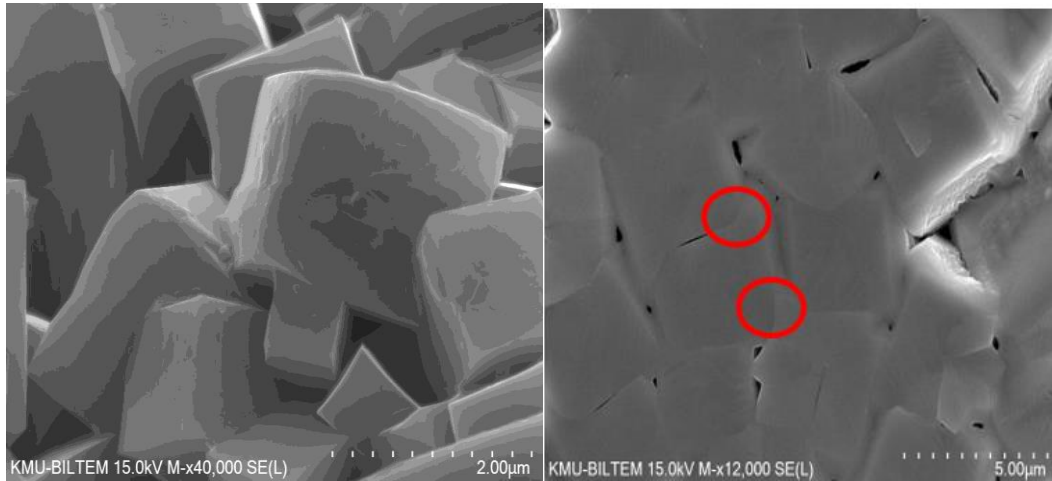
Deney sırasında güç kaynağından kaydedilen değerler sonucunda oluşan grafik Şekil 4.2.'de gösterildiği gibidir. Numune üzerine deney boyunca 100 V/mm elektrik alan uygulandı. Güç kaynağı üzerinden maksimum akım geçiş değerini 0.12 amper olarak ayarlandı. Numune diğer numune gibi ham yoğunluğunda olduğu için ve düşük sıcaklıklarda düşük iletkenlik katsayısına sahip olduğu için yalıtkan olarak davranış gösterdi ve numune üzerinden akım geçişi gözlemlenmedi. Numune sıcaklığı 663 °C'ye ulaştığında numune üzerinden düşük değerlerde (0.02 amper) akım geçişi gözlemlendi. Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe numune üzerinden geçen akım değerinde artış gözlemlendi. Sıcaklık 680 °C'ye ulaştığında numune üzerinden geçen akım değeri 0.12 ampere ulaştı. Bu değer maksimum akım değeri olarak ayarlandığı için güç kaynağı otomatik olarak voltaj değerini 10 volta kadar düşürdü. Bu sıcaklıkta numunenin çektiği maksimum güç değeri 4.8 Watt olarak kaydedildi. Bu sıcaklıktan sonra bir süre daha akım geçişine izin verildi. Çünkü toplam akım geçiş süresi 110 saniye gibi kısa sürelerde olduğu için numunenin kütle transferi (difüzyon) hareketlerini tamamlanması sağlandı.



Şekil 4.2. KNN numunenin flash sinterleme sırasındaki voltaj akım grafiği

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelemesi

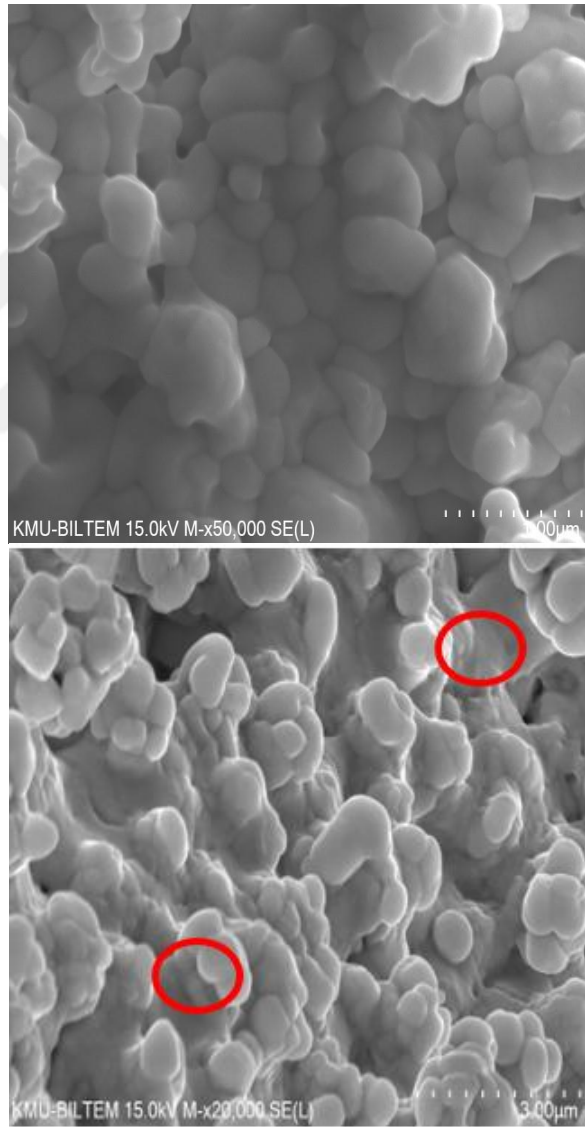
Yapılan tez çalışması sonucunda flash sinterlenen PZT ve KNN tozlarının farklı kalınlıklarındaki değerleri Zeiss markalı taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir.



Şekil 4.3. KNN numunesinin farklı açılardan SEM görüntülemeleri

Yapılan sinterleme işlemi sonucunda KNN tozundan yapılan numune sonucunda elde edilen sonucun SEM görüntüsü Şekil 4.3.'te verilmiştir. Elde edilen SEM

görüntüsü sonucunda taneler arasında boyun verme meydana gelmiştir ve tane sınırı oluşumu gözlemlenmiştir. Flash sinterleme sonucu homojen bir tane boyutu dağılımı gözlenmiştir. Bunun yanında 2 mikron toz boyutuna sahip numunemiz sinterleme sonrası 2-3 mikron arası tane boyutu dağılımına sahip olması flash sinterleme ile tane boyutunda büyümenin olmadığını göstermiştir. Buradan çıkarılacak sonuç ise sinterleme işlemi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir ve tane büyümesi engellenmiştir. Arşimet yöntemiyle yaptığımız yoğunluk ölçümlerinde %95 ve üzeri yoğunluklarda numuneler elde ettik. SEM yaptığımız bu mikro yapı görüntülemeleri de yüksek yoğunluklarda numune elde ettiğimizi doğrulamaktadır.

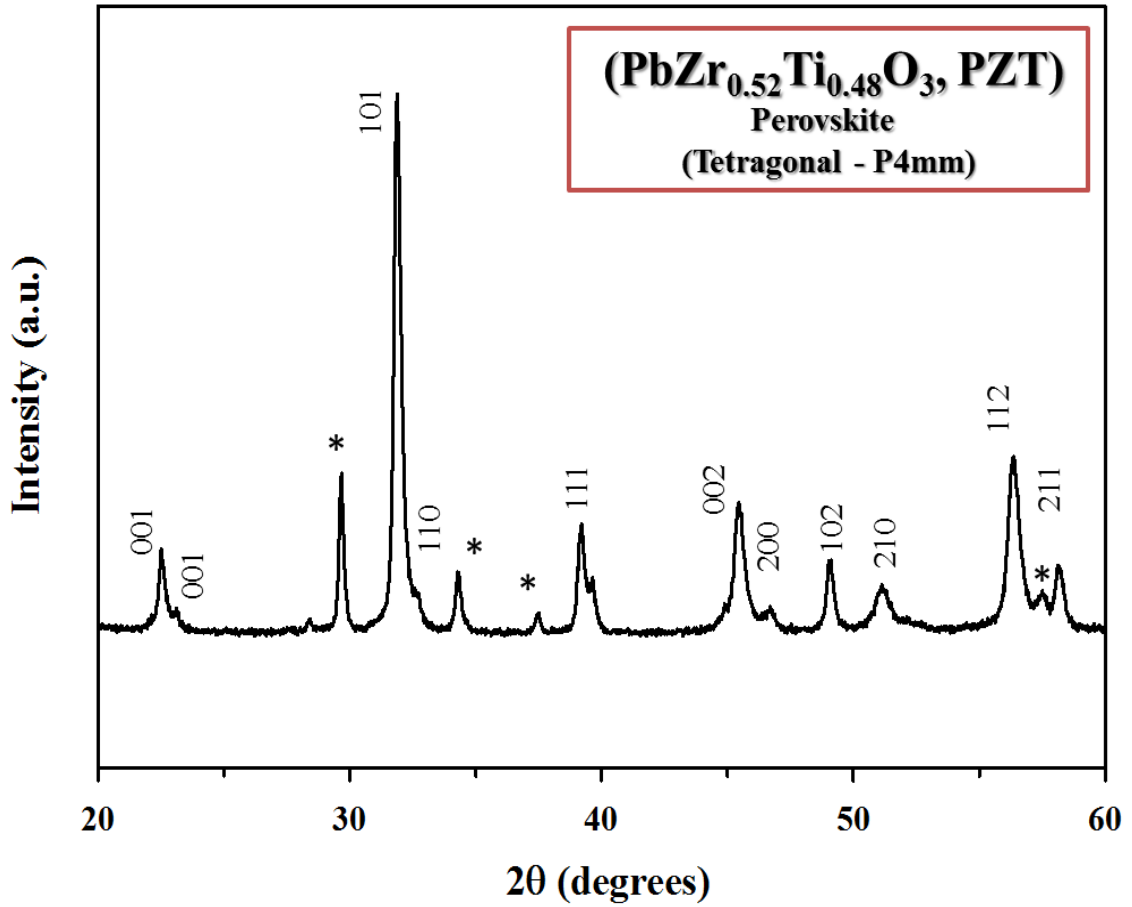


Şekil 4.4. PZT numunesinin farklı bölgelerden elde edilmiş SEM görüntüleri

PZT tozundan hazırlanan deney numunesinin sinterleme işlemi sonucu SEM görüntüleri Şekil 4.4.' de verilmiştir. Taneler arası boyun verme mekanizması homojen bir şekilde gözlemlenmiştir. PZT numunesinde %92 ve üzeri yoğunluklar elde edilmiş olup SEM görüntüleri bu değerleri doğrulamaktadır. PZT numunesinde 500 nm olarak başladığımız toz boyutu flash sinterleme ile mikron-altı (900 mikron) tane yapısına sahip sinterlenmiş numuneler elde edilmiştir.

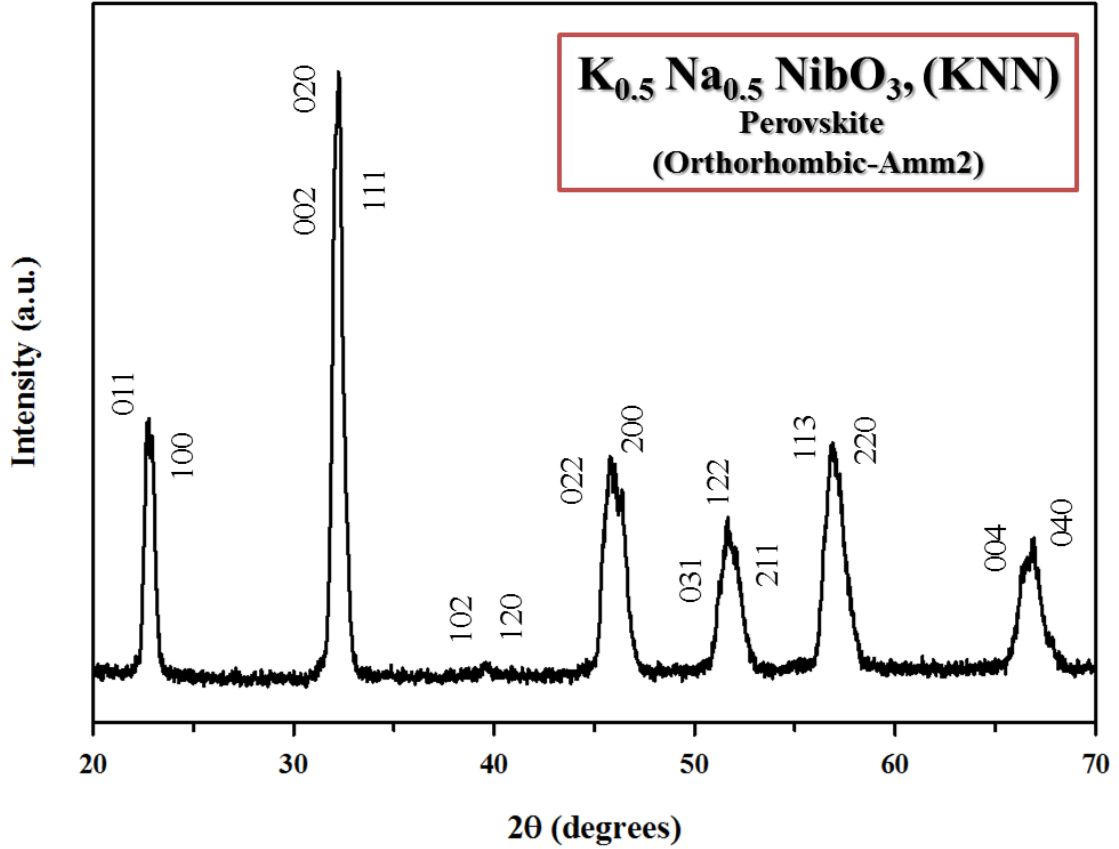
4.3. X-ışını Difraktometresi ile Mikroyapı İncelemesi

Tipik perovskit yapısı malzemede gösterilmektedir. Şekil 4.5'de gösterilen XRD datasında tetragonal yapıya sahip olduğu gösterilen "*" şeklinde farklı bir faz olduğu düşünülmektedir. Eşleşmeyen pikler numune tutucudan gelen pikler olarak düşünülmektedir (Pandey ve ark., 2005) .



Şekil 4.5. PZT numunesine ait XRD kırınım verisi

Tipik perovskit yapısı ortorombik kristal yapı piklerle eşleşmiştir ve Şekil 4.6’da görüldüğü gibi emprüte yoktur. Flash sinterleme sonrası faz dönüşümü gözlemlenmektedir (Murutoğlu, 2018).



Şekil 4.6. KNN numunesine ait XRD kırınım verisi

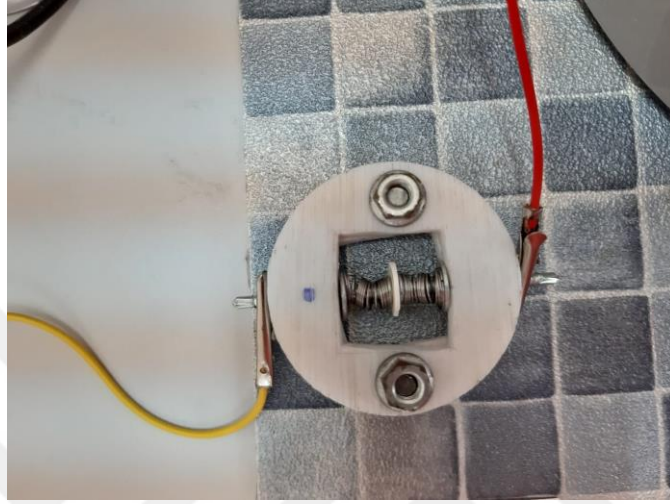
4.4. Kutuplaşma (Polarizasyon) Deneyi

Dielektrik bir malzeme uygulanan elektrik alan sonucunda, elektrostatik etkileşimlerden dolayı pozitif ve negatif yük merkezlerinin ayrışmasıyla dipoller meydana gelir. Birim hacimdeki dipollerin toplamıyla polarizasyon meydana gelir.

KNN tozundan üretilen pelet halindeki numune polarizasyon işlemi yapıldı. Çalışma sırasında hazırlanan farklı kalınlıklara sahip dört numune arasından en iyi elektriksel ölçüm değerlerine sahip 1,5 mm kalınlığındaki KNN numunesi kullanılmıştır. Öncelikle numune Şekil 4.7.’da gösterildiği gibi yapılan düzeneğin içerisine yerleştirildi. Daha sonra numune düzeneği Şekil 4.8.’ da gösterildiği gibi önce bir kabin sonrada ısıtıcı içerisine yerleştirildi. Sıcaklık kontrolü için termocupl düzenek içerisine konuldu. Yapılan deney sırasında numune silikon yağı içerisine yerleştirilip,

sıcaklık 117 °C'ye ayarlandı. Numuneye deney sırasında belli bir değerde voltaj uygulandı. Numuneye uygulanan voltaj değeri her 30 saniyede bir 0,2 kV artırılarak kutuplama deneyi gerçekleştirildi.

Kutuplama sonucunda kullanılan numune düzenek içerisinde kırıldı ve elde edilen sonuç beklendiği gibi olmadı.



Şekil 4.7. Numunenin düzenek içerisinde ki konumu



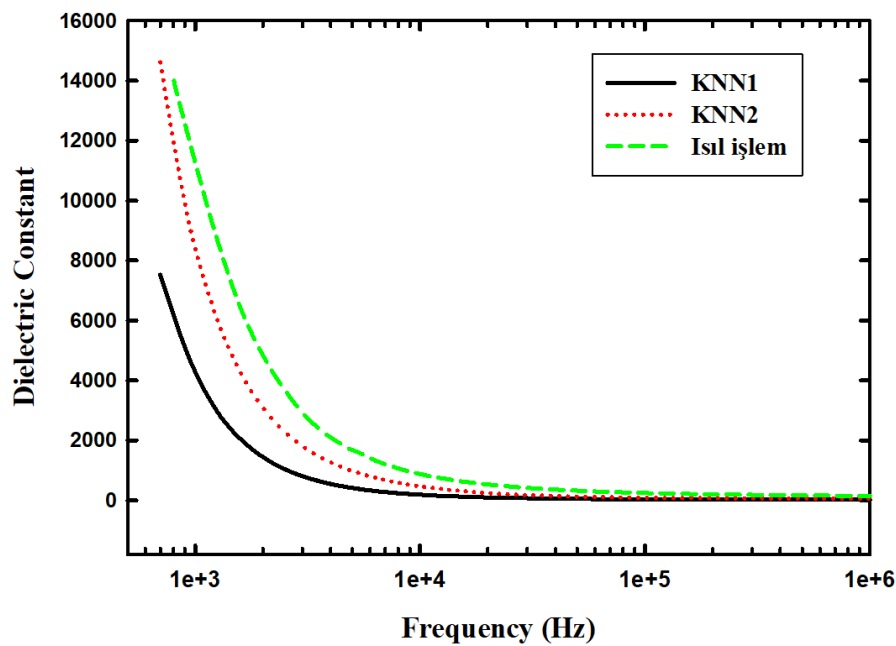
Şekil 4.8. Deney düzeneği

4.5. Bağıl Geçirgenlik ve Dielektrik Kayıp Faktörü

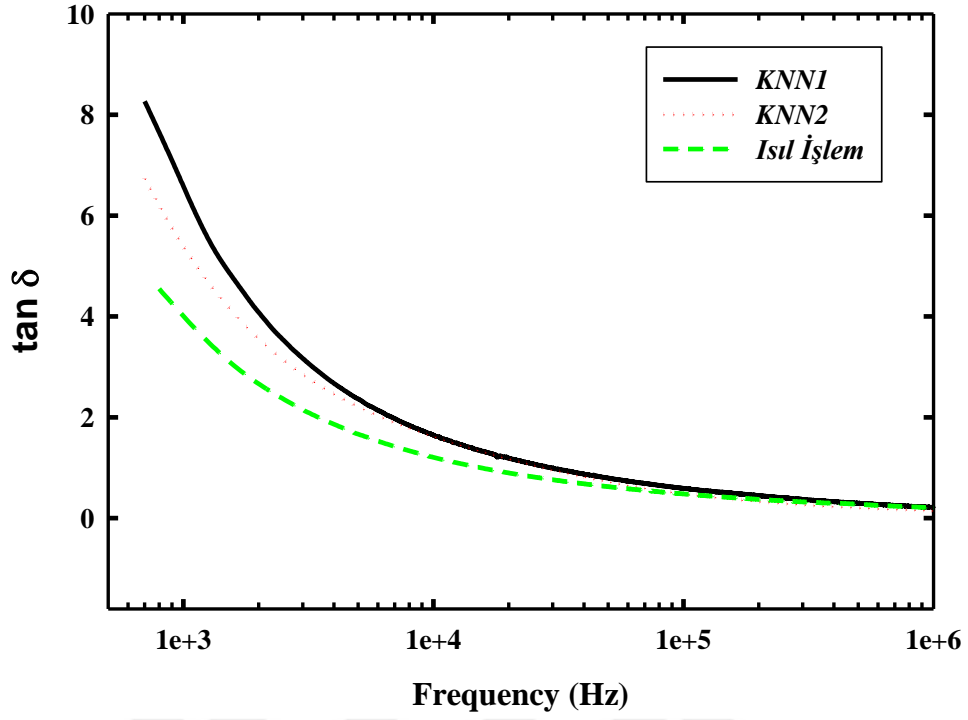
Farklı kalınlıklarda hazırlanan pelet şeklindeki numuneler LCR-metre cihazıyla dielektrik özellikleri ölçüldü.

4.5.1. KNN numunesi için bağıl geçirgenlik ve dielektrik kayıp faktörü

Deneysel aşamaları biten numuneler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra LCR-metre cihazı kullanılarak dielektrik ölçümü yapıldı. Farklı kalınlıklar üzerinde yapılan çalışmalar sonrasında en iyi sonuca 1,5 mm kalınlığında ki numunelerden elde edildi. Şekil 4.9.'da flash sinterleme ile elde edilmiş 2 farklı numunenin bağıl geçirgenlik datası verilmiştir. Bunun yanında KNN2 numunesinin 400 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası verileri de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 kHz'de 4000 ve üzeri dielektrik sabiti elde edildiği görülmüştür. Bu değer literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında çok iyi bir değer olduğu söylenebilir (Irvine ve ark., 1990). Şekil 4.10'da yukarıda bahsedilen numunelerin dielektrik kayıp faktörleri frekansa karşı gösterilmiştir. Bağıl geçirgenlik değerinin artmasıyla kayıp faktöründe azalmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir.

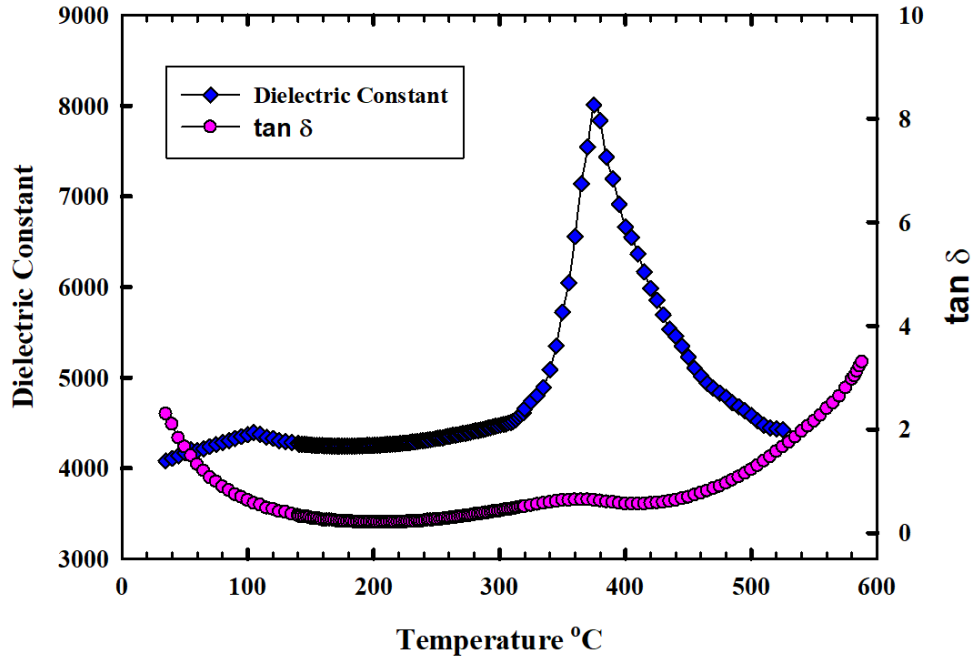


Şekil 4.9. KNN numunesine ait dielektrik değerinin frekansa karşı grafiği



Şekil 4.10. KNN numunesine ait $\tan \delta$ frekansa karşı grafiği

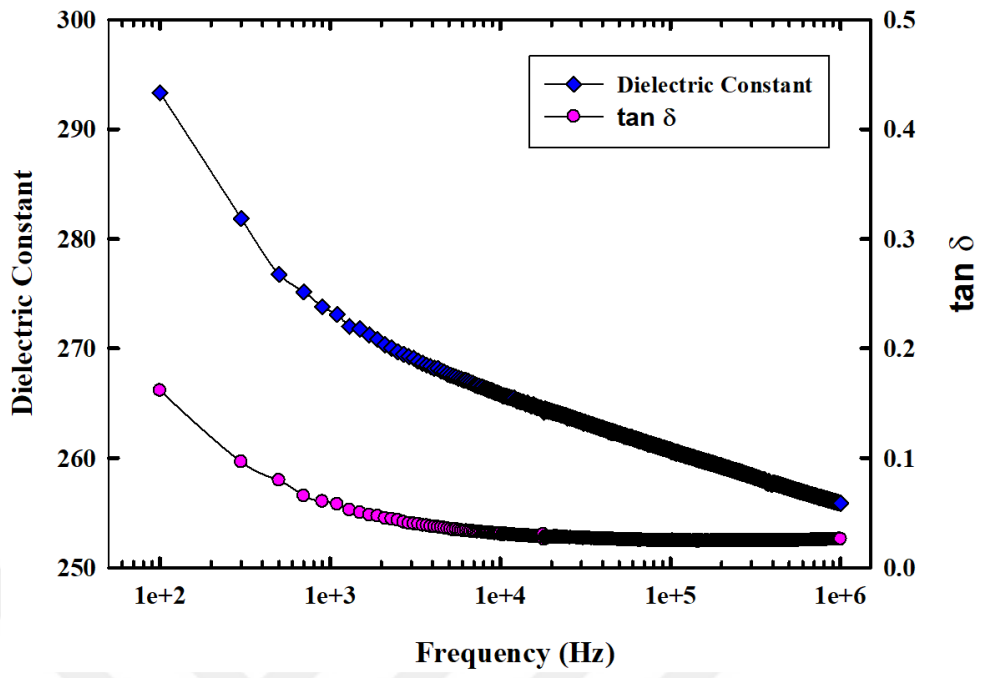
Şekil 4.11’de KNN numunesine ait sıcaklık artışına bağlı olarak bağlı geçirgenlik ve kayıp faktöründeki değişimler gözlemlenmektedir. Sıcaklık artışıyla bağlı geçirgenlik değeri monoton bir şekilde sabit olarak gözlemlenmiştir. Fakat 375 °C’de maksimum değerine ulaşmıştır ve sonrasında azalma eğilimindedir. Bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Kayıp faktörü değeri ise ilk olarak azalma 450 °C’den sonra yükselme eğilimi göstermiştir. Literatür karşılaştırmalarında bulunan bu Curie sıcaklığı makul değerlerde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. KNN numunesine ait sıcaklığa bağlı bağıl geçirgenlik ve $\tan \delta$ değeri (1kHz)

4.5.2. PZT Numunesi için Bağıl geçirgenlik ve dielektrik kayıp faktörü

PZT numunesi için bağıl geçirgenlik değeri KNN numunesine göre daha düşük seviyelerdedir (Şekil 4.12). Fakat literatür araştırmalarında bulunan bu değerlerin makul seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında 0.15 olarak ölçülen kayıp faktörü, sıcaklık artışıyla azalma göstermiştir. KNN numunesiyle karşılaştırıldığında kayıp faktörü, çok düşük seviyelerdedir.



Şekil 4.12. PZT numunesine ait bağı bağıl geçirgenlik ve $\tan \delta$ değeri (1kHz)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Yapılan çalışmalarda deney amacına uygun olarak bir sonuç elde edildi. KNN ve PZT numunelerinin sinterleme süreleri ve sinterleme sıcaklığı gözle görülür bir şekilde azaldı. Bunun yanında elde edilen numunelerin yoğunlukları %95 ve üzerine çıkarılmıştır. Bu durumu desteklemek için yapılan karakterizasyonların başında gelen SEM görüntüsünde ise düşük poroziteleri tane yapısı elde edilmesi sinterleme işleminin başarılı olduğu gözlemlendi. Elde edilen numunelerde yapılan elektriksel ölçümlerde makul veya daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Bundan sonraki yapılacak olan çalışmalar, numunenin kalınlığında farklı değerler sağlanarak veya farklı formlardaki numuneler üzerine yapılabilir. Böylece elde edilen veriler form değişikliğinde de farklı sonuçlar ile daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Veya köpek kemiği çalışmamızda olduğu gibi sorun giderilerek kalınlık da bir değişim olarak veya presleme aşamasında farklı katkı maddeleri kullanarak tekrarlanır ise daha farklı sonuçlar elde edilebilir. Kutuplama işlemi için daha iyi bir deney düzeneği yapılarak farklı elektriksel ölçümler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Akgün, M., 2018, Piezoelektrik özellikli, polimer nano kompozit malzeme geliştirilmesi ve titreşim sensörü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, *Uludağ Üniversitesi*.
- Akın, G., 2006, Toz metalurjisi yöntemiyle alüminyum matrisli bor karbür takviyeli kompozitlerin üretilmesi ve mekanik Özelliklerinin incelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Burke, J. ve Rosolowski, J., 1976, Sintering, In: Treatise on solid state chemistry, Eds: Springer, p. 621-659.
- Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2011, Materials science and engineering, John wiley & sons NY, p.
- Carter, C. B. ve Norton, M. G., 2007, Ceramic materials: science and engineering, Springer, p.
- Chaim, R. ve Estournès, C., 2019, Effects of the fundamental oxide properties on the electric field-flash temperature during flash sintering, *Scripta Materialia*, 163, 130-132.
- Cologna, M., Prette, A. L. ve Raj, R., 2011, Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750° C for possible use in SOFC manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2), 316-319.
- Çolak, N. Y. ve Turhan, H., 2016, Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen Al-Si/B4C kompozit malzemenin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin araştırılması, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28 (2), 259-266.
- Dancer, C., 2016, Flash sintering of ceramic materials, *Materials Research Express*, 3 (10), 102001.
- Erdinç, B., 2006, Perovskit yapıdaki bazı kristallerde izotop yerleştirmenin faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerinin incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana*.
- Francis, J. S., Cologna, M. ve Raj, R., 2012, Particle size effects in flash sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (12), 3129-3136.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., 1999, TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications; BKC, Inc, Tokyo, Japan.
- Gençkan, H. D., 2009, Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile B4C/SiC kompoziti eldesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Gözüaçık, N. K., Mensur-Alkoy, E. ve Alkoy, S., 2019, Effects of lanthanum doping on electrical and electromechanical properties of (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O₃ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (15), 14045-14052.
- Haertling, G. H., 1999, Ferroelectric ceramics: history and technology, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818.
- Irvine, J. T., Sinclair, D. C. ve West, A. R., 1990, Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials*, 2 (3), 132-138.
- Jaffe, B., Cook, W. ve Jaffe, H., 1971, Piezoelectric Ceramics Academic Press, New York, 148.
- Jones, D., Prasad, S. ve Wallace, J., 1996, Piezoelectric materials and their applications, *Key Engineering Materials*, 71-144.
- Kargı, B. D., Tıkız, S. ve Özgül, M., 2014, Kurşunsuz Piozeelektrik Seramiklerde Elektriksel Yaşlanma, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 541-548.
- Krupka, J., 2006, Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies, *Measurement Science and Technology*, 17 (6), R55.

- Lökçü, E., 2013, Spinel Mikrodalga Dielektrik Seramiklerinin Polimerik Jel Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Maeder, M. D., Damjanovic, D. ve Setter, N., 2004, Lead free piezoelectric materials, *Journal of Electroceramics*, 13 (1-3), 385-392.
- Mensur-Alkoy, E., Berksoy-Yavuz, A. ve Alkoy, S., 2013, Electrical properties and impedance spectroscopy of lithium modified potassium sodium niobate ceramics, *Ferroelectrics*, 447 (1), 95-107.
- Moulson, A. J. ve Herbert, J. M., 2003, Electroceramics: materials, properties, applications, John Wiley & Sons, p.
- Murutoğlu, M., 2018, ÇEVRE DOSTU KNN PİEZOSERAMİKLERİNE KATKILANDIRMANIN VE SİNTERLENME ATMOSFERİNİN ETKİSİ, *GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*.
- Nas, E., Gökçaya, H. ve Sur, G., 2013, Sıcak presleme yöntemi kullanılarak kompozit malzemelerin üretilebilirliği üzerine bir değerlendirme, *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 3 (2), 56-65.
- Newnham, R. E., 2005, Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure, Oxford University Press on Demand, p.
- Öğünç, H., 2006, Sıcak presleme ile sinterlenmiş α -SiC matrisli B4C kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Paladino, A. ve Coble, R., 1963, Effect of Grain Boundaries on Diffusion-Controlled Processes in Aluminum Oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 (3), 133-136.
- Pandey, S., James, A., Raman, R., Chatterjee, S., Goyal, A., Prakash, C. ve Goel, T., 2005, Structural, ferroelectric and optical properties of PZT thin films, *Physica B: Condensed Matter*, 369 (1-4), 135-142.
- Raj, R., 2016, Analysis of the power density at the onset of flash sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (10), 3226-3232.
- Salak, A., 1995, Ferrous Powder Metallurgy, Cambridge Int, *Sci. Publ., Cambridge*.
- Sarıtaş, S., Türker, M. ve Durlu, N., 2007, TM ve parçacıklı malzeme işlemleri, Ankara.
- Setter, N. ve Waser, R., 2000, Electroceramic materials, *Acta materialia*, 48 (1), 151-178.
- Smith, W. F., 2009, Malzeme bilimi ve mühendisliği, Literatür Yayınları, p.
- Su, X., Bai, G., Jia, Y., Wang, Z., Hu, Y., Yan, X. ve Xie, J., 2019a, Flash sintering of sodium niobate ceramics, *Materials letters*, 235, 15-18.
- Su, X., Jia, Y., Han, C., Hu, Y., Fu, Z., Liu, K., Yu, Y., Yan, X. ve Wang, Y., 2019b, Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under an alternating current electrical field, *Ceramics International*, 45 (4), 5168-5173.
- Şen, C., 2010, Sodyum Potasyum Niobat Piezoseramiklerin Spark Plazma Sinterleme Yöntemiyle Üretimi Ve Karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Taylor, H. N., 2010, Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions, *Department of Chemistry-Simon Fraser University*.
- Torrallba, J. D., Da Costa, C. ve Velasco, F., 2003, P/M aluminum matrix composites: an overview, *Journal of Materials Processing Technology*, 133 (1-2), 203-206.
- Tressler, J. F., Alkoy, S. ve Newnham, R. E., 1998, Piezoelectric sensors and sensor materials, *Journal of Electroceramics*, 2 (4), 257-272.
- Türker, Ö., 2009, Pzt/polimer esaslı aktif titreşim kontrolüne uygun akıllı giriş tasarımı ve imalatı, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- UZEL, S. D., 2019, YÜKSEK GERİLİM KONDANSATÖRÜ TASARIMI VE ÜÇ BOYUTLU YAZICI İLE ÜRETİMİ, *İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*.

- Vatansver, D., Hadimani, R., Shah, T. ve Siores, E., 2011, Piezoelectric mono-filament extrusion for green energy applications from textiles, *Proceedings of the International Congress of Innovative Textiles, ICONTEX2011, Istanbul*.
- Xu, T.-B., 2016, Energy harvesting using piezoelectric materials in aerospace structures, In: *Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures*, Eds: Elsevier, p. 175-212.
- Yalçın, M. C., 2017, BiNaTiO₃ ve KNaNbO₃ TABANLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERDE KATKILANDIRMA YLA DEĞİŞEN SİNERLEME KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU, *AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*, 101.
- Yavuz, A. B., Alkoy, S. ve Alkoy, E. M., Lityum Katkılı Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Seramiklerin Elektriksel Özellikleri ve Empedans Spektroskopisi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 61-66.
- Yu, M., Grasso, S., Mckinnon, R., Saunders, T. ve Reece, M. J., 2017, Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling, *Advances in Applied Ceramics*, 116 (1), 24-60.
- Zorlu, E. B., 2012, YÜKSEK CURİE SICAKLIĞINA SAHİP KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU, *AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ*.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : ÇİĞDEM OKUR
Uyruğu : TÜRKİYE CUMHURİYETİ
Doğum Yeri ve Tarihi : KAHRAMANMARAŞ / 01.06.1995
Telefon : 5062686217
Faks : -
E-Posta : cigdemokur@outlook.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Atatürk Lisesi	Merkez / Adıyaman		2013
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	Selçuklu / Konya		2018
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu / Konya		-
Doktora	:			

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2020	Yıldız Pul Otomotiv Motor Parçaları San.A.Ş.	Kalite Yönetim Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Piezo elektrik malzemenin incelenmesi, flash sinterleme ile üretimi ve karakterizasyon aşamalarının yapılması.

Nanomalzemelerin sentezlenmesi, fotokatalitik uygulamalarının gerçekleştirilmesi ve karakterizasyon aşamalarının yapılması.

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

İ. ŞAVKLIYILDIZ VE Ç. OKUR, 'Investigation on Dielectric Permittivity of PZT Manufactured by Electric Field Assisted Sintering' International Conference on Engineering Technologies (ICENTE19), Konya2019.