



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



B₄C ve PMN-PT SERAMİKLERİN
FLASH SİNERLEME İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Aysel DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Aralık-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aysel DEMİR tarafından hazırlanan “ B₄C ve PMN-PT Seramiklerin Flash Sinterleme İle Üretimi Ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 06/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

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.

Aysel DEMİR
06/12/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

B₄C VE PMN-PT SERAMİKLERİN FLASH SİNERLEME İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Aysel DEMİR

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

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

2021,39 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ
Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYIZ
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

Bu çalışmada, PMN-PT piezoelektrik ve B₄C kovalent seramik malzemelerinin yoğunlaştırılması, elektrik alan destekli flash sinterleme yöntemiyle gerçekleştirildi. PMN-PT malzeme sistemi için 0.67[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.33(PbTiO₃) kompozisyonu seçildi. Flash sinterleme deneyleri için, her iki numune üzerine uygulanmak üzere uygun elektrik alan (PMN-PT: 200 V/mm, B₄C: 50 V/mm) ve yeterli maksimum akım limitleri (PMN-PT: 0,1 amper, B₄C:0,5 amper) numunelerin elektriksel özelliklerine göre belirlendi. Flash sinterleme işlemi PMN-PT numunesi için 90 saniye ve ~700 °C’ de gerçekleşirken, B₄C numunesi için 150 saniye ve ~489 °C olarak gözlemlendi. Sinterlenmiş numunelerin bağıl yoğunluk değerleri %94 ve üzeri olarak ölçüldü ve bu değerler literatürle karşılaştırıldığında makul olduğu görüldü. Taramalı elektron mikroskopu ile mikroyapı analizi, bağıl yoğunluk ölçümü ile uyumlu olan uygun konsolidasyon morfolojisini gösterdi. Aşırı ısınmadan meydana gelebilecek tane ve tane sınırlarında lokal erimeler akım limitlemesi ile bu çalışmada engellendi X-ışınımı kırınımı analizine göre, söz konusu malzeme sistemleri rombohedral kristal yapıda tutarlılık göstermekte ve tüm deney döngüsü boyunca kimyasal ve fiziksel bileşimlerini korumaktadır. Elektrik alan destekli/flash sinterleme tekniği ile PMN-PT için sinterleme sıcaklığı 1200 °C’den 700 °C’ye düşürülürken sinterleme süresi 2 saatten 90 saniyeye düşürüldü. Böylelikle bu sinterleme yöntemi, PMN-PT piezoelektrik seramik için yüksek sıcaklık işlemlerinde ortaya çıkan toksik Pb (kurşun) emisyonunu azaltmak için çok önemlidir. B₄C kovalent seramik malzemesi için, sinterleme süresi 48 saatten 150 saniyeye düşürülerek sinterleme sıcaklığı 1800 °C’den 489 °C’ye düşürülmüştür. Böylelikle bu teknik, B₄C kovalent seramik için sinterleme sıcaklığını ve süresini azaltarak büyük enerji ve zaman tasarrufu yapmamızı sağlar.

Anahtar Kelimeler: B₄C, Elektrik Alan, Flash Sinterleme, Kovalent Seramik, Piezoelektrik Seramik, PMN-PT.

ABSTRACT

MS THESIS

CHARACTERIZATION OF B₄C AND PMN-PT CERAMICS PRODUCED BY FLASH SINTERING

Aysel DEMİR

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ

2021,39 Pages

Jury

Asst.Prof.Dr. Mustafa KOCABAŞ
Advisor Asst.Prof.Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ
Asst.Prof.Dr. Üyesi Gökhan ARICI

In this study, densification of PMN-PT piezoelectric and B₄C covalent ceramic materials are carried out by electric field assisted/flash sintering method. The composition selected for PMN-PT materials system is 0.67[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.33(PbTiO₃). During flash sintering experiment, proper electric field(PMN-PT: 200 V/mm, B₄C: 50V/mm) applied on both sample with suitable current cut-off value (PMN-PT :0,1 amp, B₄C:0,5 amp) according to materials electrical properties. Flash sintering is accomplished in less than 90 sec at ~700 °C for PMN-PT and 150 sec at ~489 °C for B₄C. Relative density for sintered sample is measured approximately 94 % an above which is reasonable values comparing with literature. SEM microstructure illustration exhibits proper consolidation morphology which is agreement with the relative density measurement. There is no local melting observed on grain and grain boundaries which suggests hindering excessive joule heating. According to XRD analysis, the said materials systems shows consistency in rhombohedral crystal structure and preserve their chemical and physical composition during whole experimental cycle. By electric field assisted/flash sintering technique, the sintering temperature for PMN-PT is decreased from 1200 °C to 700 °C along with a decrement in sintering time from 2 hours to 90 seconds. Hence, this densification method gains importance to reduce toxic Pb (lead) emission aroused at high temperature processes for PMN-PT piezoelectric ceramic. Regarding B₄C covalent ceramic, sintering temperature is decreased from 1800°C to 489 °C in conjunction with a decrement in sintering time from 48 hours to 150 seconds. Thus, this technique allow us to huge energy and time savings by reducing sintering temperature and time for B₄C covalent ceramic.

Keywords: B₄C, Covalent Ceramic , Electric Field, Flash Sintering, Piezoelectric Ceramic, PMN-PT.

ÖNSÖZ

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

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bu güne gelirken bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek her türlü desteğini eksik etmeyen tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olarak sonsuz sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen aileme, değerli çalışma arkadaşım Çiğdem OKUR'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aysel DEMİR
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Flash Sinterleme	3
2.1.1. Flash sinterlemede kullanılan malzemeler.....	5
2.2. Malzeme Sistemleri	6
2.2.1: Elektro Seramikler	6
2.3.PMN-PT (Kurşun Magnezyum Niobat) Genel Özellikleri.....	9
2.4. B ₄ C (Bor Karbür) Genel Özellikleri	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Toz Kütlesi Hesabı.....	20
3.2. Kullanılacak Bağlayıcı Miktarı Hesaplama	20
3.3. Pelet Hazırlanması	21
3.4. Bağlayıcıyı Uzaklaştırmak İçin Fırın Ayarları	22
3.5. Flash Sinterleme İşlemi	23
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	25
4.1 PMN-PT Flash Sinterleme	25
4.2 PMN-PT Flash Sinterleme Tartışma.....	29
4.3 B ₄ C Flash Sinterleme.....	29
4.4 B ₄ C Flash Sinterleme Tartışma.....	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
5.1 Sonuçlar	35
5.2 Öneriler	35
KAYNAKÇA	36
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

PbO₃: Kurşun (III) oksit

PbTiO₃: Kurşun (II) titanat

PMN-PT: Kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat

PT: Kurşun titanat

PMN: Kurşun magnezyum niyobat

B₄C: Bor karbür

Sr: Stronsiyum

k: Bağlaşma faktörü

d: Özkütle

m: Kütle

V: Hacim (cm³)

Kısaltmalar

XRD:X-ışınları kırınımı

KT: Bağlı dielektrik sabiti

ϵ_0 : Vakumun geçirgenliği (8,85x10⁻¹² F/m)

ϵ : Malzeme geçirgenliği (F/m)

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

°C: Santigrat derece

kV: Kilovolt

FS: Flash sinterleme

1. GİRİŞ

Piezoelektrik seramik grubunda yer alan PMN-PT (Kurşun Magnezyum Niobat) ve kovalent seramik grubunda yer alan B₄C (Bor Karbür) malzemeleri flash sinterleme (elektrik alan yardımlı sinterleme) işlemi ile yoğunlukları arttırılmıştır. Yaptığımız çalışmalarda kullanılan malzemelerin genel özellikleri, malzemeler üzerinde geleneksel sinterleme ve flash sinterleme karşılaştırılması, deneysel aşamalar, deney verileri, sonuçların iki malzeme için karşılaştırılması üzerinde durulmuştur.

Perovskit yapılı ferroelektrik madde olan PbO₃ ve PbTiO₃; aktüerlerde, kapasitörlerde ve mikro elektrik-mekanik sistemler gibi uygulamalarda kullanılır. Çok katmanlı kapasitörler ve sensörler gibi çeşitli kullanım alanları olan PMN-PT, gelişmiş piezoelektrik özelliklere sahip olması için $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ formülü ile entegre edilmiştir. Genel formüldeki 'x' değeri değiştikçe malzemenin kristal yapısı değişmektedir.

İlginç piezoelektrik davranışlarından dolayı morfotropik faz sınırı bileşimi tercih edilir. Saf PMN-PT; dörtgen, eşkenar dörtgen ve kübik gibi birçok kristal yapı sergileme eğilimindedir. Saf olmayan elementin PMN-PT maddesinin kristal yapısına etkisi literatürde incelenmiş çalışılmıştır. Örneğin sözü edilen malzeme sistemine Sr (stronsiyum) ilavesi yapıldığında eşkenar dörtgen fazını baskın hale getirir.

PMN-PT numunesi geleneksel sinterleme metodu ile 1000 °C'nin üzerinde 2 saat sinterleme ile üretilir. Bu gibi üretim yöntemleri yüksek sıcaklıkta yüksek miktarda toksik kurşun emisyonuna neden olmaktadır. Flash sinterleme metodunda ise daha kısa sürelerde ve daha düşük sıcaklıklarda sinterleme işlemi tamamlanacağından dolayı toksik kurşun emisyonu problemi ortadan kaldırılmaktadır.

Çalışmalarımızda kullanmış olduğumuz kovalent seramik olan bor karbür malzemesi stabil olarak elde edilebilir ve romboedrik kristal yapısına (uzay grubu: R3-m) sahiptir (Domnich, V. ve ark.,2011).

B₄C' nin geleneksel sinterleme yöntemiyle tam yoğunluğa ulaşması zordur. Teorik yoğunluğun %95'inden fazlasına ulaşabilmesi için sıcak presleme ya da sıcak izostatik presleme (HIP) gerekir. Bu metotlar kullanılsa bile 1900-2200 °C gibi sıcaklıklarda sinterlemeyi elde etmek ince silisyum karbür ya da karbon gibi küçük miktarlarda depontlar gerektirmektedir.

Flash sinterleme yöntemi, geleneksel sinterleme yöntemlerine göre daha düşük işlem sıcaklığı ve kısa zaman ile yoğunlaştırma olanağı sağlamaktadır. Flash sinterleme yönteminde ilk aşamada elektriksel olarak yalıtkan özellikte bulunan numunelerde hızlı

kütle aktarımı ile elektriksel iletkenlik saniyeler içinde artar ve daha hızlı yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Bu teknik birçok malzemenin yoğunlaştırılması için uygun bir tekniktir. İyonik iletkenlerde, yalıtkan oksitlerde, yarı iletken oksitlerde ve çok azda olsa metallerde kullanılabilmektedir.

Flash sinterleme yöntemi, atomik seviyede alan kaynaklı boşluk ve Frenkel çiftleri üretimi ve aşırı ısınma gibi mekanikler ile ifade edilmektedir. Flash sinterleme yöntemi ile ilgili en güvenilir açıklama, yüksek çözünürlüklü EDXRD çalışmasından gelmiştir. Bu çalışmaya göre; flash sinterleme yöntemi, numuneden hızlı akım akışı sırasında birim hücrenin anormal genişlemesi olarak yorumlanmıştır. Elektronun sisteme fazla miktarda eklenmesi her atomda polarizasyona yol açar ve lattice yapısındaki interatomik mesafeyi değiştirir. Bundan dolayı seçilen alan-sıcaklık ikilisi ile her bir atomun kütle aktarım oranını ya da atomların yayılma gücünü arttırmaktadır.

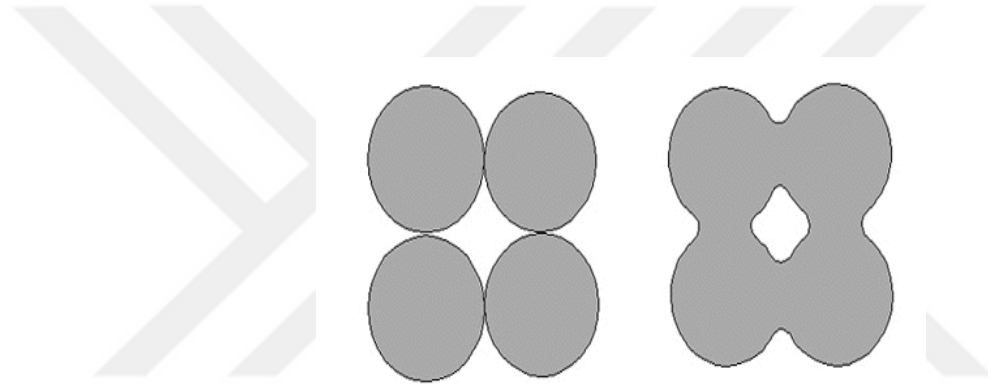
Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu PMN-PT (elektro seramik) ve B₄C (kovalent seramik) malzemelerini düşük sıcaklık ve kısa süreler ile sinterleme işlemi yaparak üretmek amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sinterleme

Sinterleme, birbiriyle temas halinde bulunan parçacıkların yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sonucunda atomların hareketi sonucunda birbirine bağlanmasını sağlar. Bağlanma parçacıkların boyun vermesiyle gözlenebilir. (Sarıtaş ve ark.,2007).

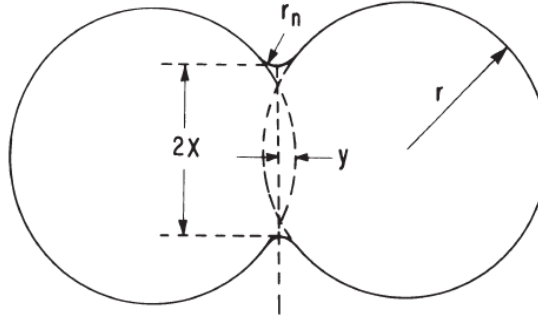
Sinterleme işlemi yapılacak malzemenin erime sıcaklığının yarısı veya dörtte üçü kadarına çıkartılıp bu sıcaklıkta numune bir süre bekletilerek yüksek yoğunluklu numune elde edilmesi işlemine sinterleme denir. Sinterleme işlemini sırasında partiküller arasında birleşme gerçekleşirken toz kütlede büzülme meydana gelip, partiküller arasında boşluklar azalır veya yok olmaktadır (Paladino ve Coble, 1963).



Şekil 2.1: Sinterleme öncesi tozlar ve sinterleme sonrası tozlar (Paladino ve Coble, 1963).

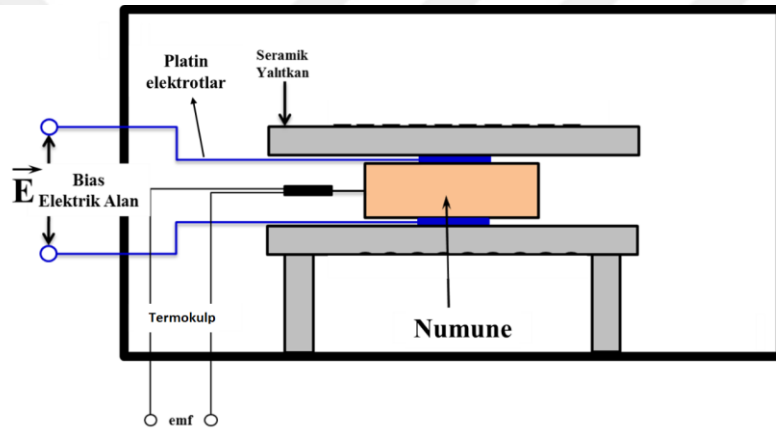
Flash sinterleme, geleneksel sinterlemeye kıyasla birkaç saniye içinde düşük fırın sıcaklıklarında tamamlanan sinterleme işlemini tanımlar. Daha kısa sürede oluşan bu süreç, seramik malzemelerin yoğunlaşması için gerekli güç tüketimini radikal bir şekilde azaltma potansiyeline sahiptir (Su ve ark.,2019a).

Düşük sıcaklıklarda sinterleme malzemelere daha yüksek mukavemet ve tokluk sağlar. Malzemeye bu özellikler kazandırılırken ayrıca tane büyümesi engellenmektedir. Son zamanlarda yaygın olarak kullanılan bu yöntem ile yüksek erime sıcaklığına sahip inorganik seramiklerin sinterleme sıcaklığında %40 ile 70 arasında bir azalma olduğu kaydedilmiştir (Yu ve ark., 2017).



Şekil 2.2: Partiküller arası boyun oluşumu (Burke ve Rosolowski, 1976).

Flash sinterlemede; kütle transferini (difüzyon) sıcaklıkla beraber etkileyen diğer faktörler elektrik alan ve akımdır.



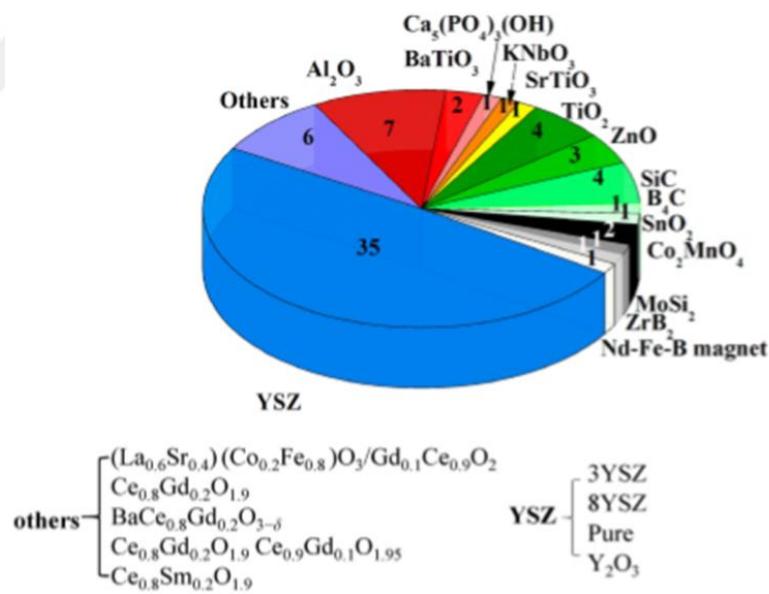
Şekil 2.3: Flash sinterleme deney düzeneği

Farklı oksitler üzerinde yapılan flash sinterleme çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin derlemesi olarak; flash olayı sırasında harcanan gücün $10 - 50 \text{ V/cm}^3$ arasında dar bir aralıkta olduğunu ortaya koyulmuştur (Raj, 2016). Bu güç aralığının parçayı ısıtma hızından, parçaya uygulanan elektrik alanından, parçanın hacminden ve toz partikül boyutundan bağımsız olduğu gösterilmektedir (Chaim ve Estournès, 2019). Tipik olarak 40 V/cm^3 'den az, sinterleme oranı geleneksel sinterlemeye göre kademeli olarak artmaktadır. Böylece uygulanan alan doğrultusunda tane büyümesinde bir azalma meydana gelmektedir (Francis ve ark., 2012).

2.1.1. Flash sinterlemede kullanılan malzemeler

Flash sinterleme mekanizması, genellikle yarıiletken malzemelerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.4'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 anlaşılabacağı gibi farklı malzeme sistemlerinde kullanılan bu teknolojiye daha spesifik örnekler verecek olursak, yttria stabilize zirkonya, alüminyum oksit ve kalay, çinko ve titanyum oksitleri gösterilebilmektedir. Farklı gruplarda ise silikon ve bor karbür, zirkonyum diborid, katı oksit yakıt uygulamaları için malzemeler, ferroelektrik malzemeler ve kompozit malzemelerde kullanılmaktadır (Dancer, 2016).



Şekil 2.4: Flash sinterleme ile literatürde yayınlanmış makalelerdeki malzeme sistemleri (Yu ve ark., 2017)

2.2. Malzeme Sistemleri

Seramik malzemeler; kovalent ya da iyonik kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlı ametal ve metal elementlerden oluşan nitrür, karbür, oksit benzeri inorganik ürünlerdir (Carter ve Norton, 2007).

Malzemenin özellikleri atomların arasındaki bağ yapılarına göre değişiklik gösterebilir. Keramik 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 olduklarından dolayı kimyasal açıdan kararlı ve yüksek erime sıcaklığına sahiptirler.

Çoğu seramik malzemeler elektrik ve elektronik alanda farklı uygulamalarda yer almaktadır. 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, havacılık ve otomotiv, askeri 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).

Genel anlamda baktığımızda özellikleri açısından iki farklı alanda kullanılmaktadırlar. 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).

2.2.1: Elektro Seramikler

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 ürünler üzerine yapılan araştırmalar, teknolojinin gelişmesi ve cihazlarda kullanılabildiğinden ötürü gün geçtikçe artmaktadır. Hızla genişleyen bu alan; endüstriyel üretim, güç mühendisliği, ulaşım, sağlık ve ilaç sektörü, tüketim elektronik ürünleri ve iletişim gibi farklı alanlarda kullanılmaktadırlar.

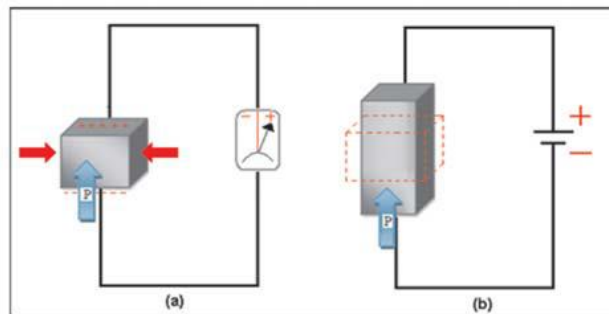
Bu alanlarda kullanılan malzemeler; manyetik, piezoelektrik, dielektrik, yarı iletken iyonik, iletken ve süper iletken özellikteki seramikleri içermektedir (Setter ve Waser, 2000).

2.2.1.1: Piezoelektrik Özellik

“Piezo” kökeni Yunanca olan bir kelimedir. Mekanik ya da sıkışma kuvvetlerine karşılık olarak kullanılan kelimedir. Piezoelektriklik, maruz bırakılan mekanik bir kuvvete karşılık olarak elektriksel potansiyel meydana getiren sfalerit, kuvars ve turmalin benzeri ürünlerin 1880 yılında iki Fransız bilim insanı Jacques - Pierre Curie kardeşler tarafından keşfedilip kullanılmaya başlanılmıştır (Haertling 1999).

Yedi adet kristal kafes sistemi vardır. Artan simetriye göre triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal (rombohedral), hegzagonal ve kübiktir. Bu temel yedi kristal kafesi 32 nokta simetri grubuna ayrılır (Kittel, McEuen et al. 1976). Bunlardan 11'i simetri merkezine sahip iken 21'i değildir. Bu 21 simetri merkezine sahip olmayan nokta grubunun 20'si, mekanik bir kuvvet uygulandığında yüzeylerinde negatif ve pozitif yükler oluşturmaktadırlar. Piezoelektrik etki olarak adlandırılan bu durum aynı zamanda tersinirdir. Yani malzemeye bir elektrik alan uygulandığında mekanik deformasyon oluşmakta olup ters piezoelektrik etki olarak adlandırılan durum gözlemlenmektedir. Diğer bir ifade ile piezoelektriklik, mekanik gerilme ile elektriksel polarizasyon ya da uygulanan elektrik alan altında meydana gelen gerinme arasındaki lineer bağlantıyı tanımlar (Kao 2004).

Direk ve tersinir piezoelektrik malzemelerin etkileri Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir (Vatansever, Hadimani ve ark. 2011).



Şekil 2.5: a) Direk piezoelektrik etki: mekanik kuvvet ile bir potansiyel fark oluşmaktadır, b) Ters piezoelektrik etki: uygulanan elektrik alan ile malzemede bir gerinim oluşmaktadır (Vatansever, Hadimani ve ark. 2011).

2.2.1.2: Dielektrik Özellik

Metallerde görülmeyip seramik ve polimer malzemelerde görülen dielektrik özellik, elektriksel yalıtkanlık ve kutuplaşma (polarizasyon) özelliklerinin her ikisinin de birlikte bulunması ile meydana gelir.

Seramiklerin eksi ile artı yüklü iyonları malzemenin içinde sınırlı hareket edebilme kabiliyetine sahiptir. Malzemedeki artı ve eksi yükler yalnızca yeterli enerji bulundurdıklarında hareket edebilme kabiliyetlerini arttırabilirler. Elektrostatik bölgelerden etkilenererek bağıl hareketlere sahip olan ve aynı zamanda elektriği iletmeyen ürünler dielektrik malzemeler olarak adlandırılırlar (Chen, Uchino ve ark. 2001, Carter ve Norton 2007).

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).

Bir malzemenin elektrik yükü depolama yeteneğine kapasitans denir. Belirli miktar gerilime maruz kalan elektrotlanmış levhalar arasında bulunan malzemenin biriktirdiği yükün, aynı levhalar arasında bulunan vakumun depoladığı yüke oranına ise bağıl dielektrik sabiti (K^T) denir. (Jaffe, Cook ve ark. 1971). Bu kavramdaki eşitlik (2.1)'de gösterilmiştir.

$$K^T = \epsilon / \epsilon_0 \quad \text{Denklem} \quad (2.1)$$

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

ϵ : Malzeme geçirgenliği (F/m)

Kristal yapıya bağlı olan içsel ve kristal kafesteki safsızlıklar, mikro-yapısal kusurlar, tane sınırları, gözeneklilik, mikro çatlaklar olan dışsal kayıpların toplamına dielektrik kayıp denir. (Krupka, 2006).

Maruz bırakılan elektrik enerjisinin mekanik enerjisine dönüşen miktarını ya da tam tersi bir durumu elektromekanik bağlaşma faktörü olarak ifade edilir. Geriye kalan enerjiyse dielektrik veya elastik olarak depolanmış veya harcanmış enerjidir. Kısacası k,

piezoelektriğin elektromekanik açısından ne kadar verimli olduğunu ifade eder(Jaffe, Cook ve ark. 1971). Bu kavramdaki eşitlik (2.2)'de gösterilmiştir.

$$k = \sqrt{\frac{\text{üretilen mekanik enerji}}{\text{sağlanan elektrik enerjisi}}} \quad \text{Denklem (2.2)}$$

2.2.1.3: Ferroelektrik Özellik

Elektrik alan altındaki polar bir kristalde kendiliğinden polarizasyon ve dipollerin yönünün tersinirliği ferroelektriklik olarak tanımlanır. Bu malzemeler dışardan maruz bırakılan elektrik alan ile yönlendirilebilen polar eksenleri içerisinde barındırır (Aydın, 2016).

Ferroelektrik yapılar dört farklı seramik gruba sahiptirler. Kristal birim hücrelerine göre sınıflandırılan ferroelektrik malzemeler; piroklor, perovskit (ABO_3), tungsten bronz ve bizmut tabakalı yapılardır. İçlerinde en sık kullanılırsa perovskit yapılı ferroelektrik malzemelerdir (Haertling, 1999).

Ferroelektrik malzemeler, elektrik ve mekanik enerji karşılıklı olarak dönüşümünü etkin bir şekilde yapabildikleri için sensör, aktüatör ve transdüser olarak pek çok farklı cihazda kullanılmaktadırlar. Kurşun bazlı ferroelektrikler özellikle morfortropik faz sınırının (MPB) yakınında meydana getirdikleri yüksek piezoelektrik katsayıları nedeniyle 1950'li yıllardan beri yaygın biçimde kullanılmaktadırlar (Jaffe, Cook ve ark. 1971).

2.3.PMN-PT (Kurşun Magnezyum Niobat) Genel Özellikleri

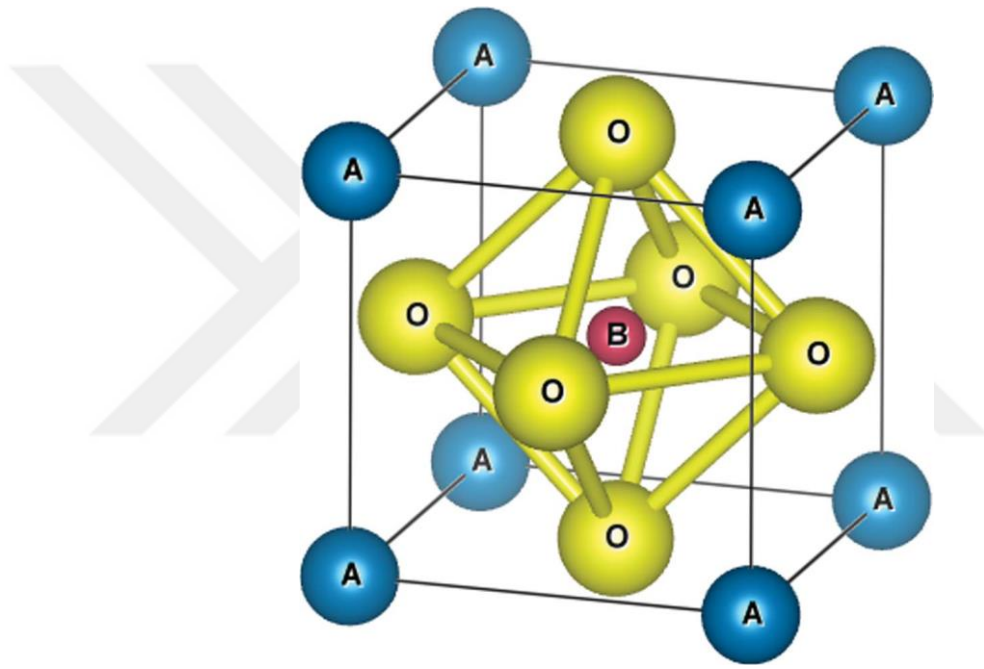
Bu çalışmada kullanılacak olan PMN-PT (kurşun magnezyum niobat) malzemesinin genel formülü $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ şeklindedir. Genel formüldeki 'x' değeri değiştikçe malzemenin kristal yapısı değişmektedir. Kullanmış olduğumuz malzeme perovskit yapıdadır ve ferroelektrik relaxor özelliğindedir. (Şekil 2.6) (Bhakar, A ve ark.,2016).

Ferroelektrik relaxor malzemeler 50 yıl önce kompleks oksitli perovskit yapılar olarak keşfedilmiştir. Relaxor ferroelektrik malzemeler, geleneksel ferroelektrik malzemelerden daha yüksek dielektrik sabitlerine sahip oldukları için yüksek verimli enerji depolama ve enerji dönüşümü uygulamalarında kullanılmaktadır. Geleneksel

ferroelektrikler gibi, relaxor ferroelektrikler de alanlarda kalıcı dipole (kutupsal) momenti gösterir (Bhakar, A ve ark.,2016). Bununla birlikte bu alanlar genellikle mikro uzunluk ölçeğinde olan geleneksel ferroelektrik alanlarının aksine nano-uzunluk ölçeğindedir ve hizalanması için daha az enerji alır.

Sonuç olarak, relaxor ferroelektrikler çok yüksek spesifik kapasitansa sahiptir ve bu nedenle enerji depolama alanlarında çok kullanılmaktadır (Bhakar, A ve ark.,2016).

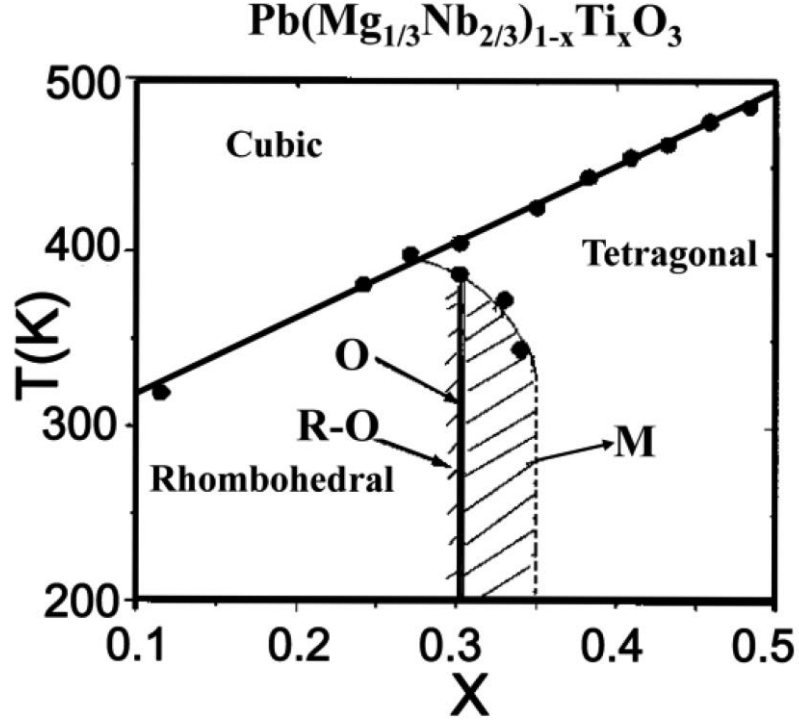
Bu çalışmada kullanılacak kurşun magnezyum niobat (PMN-PT) malzemesi de perovskit yapıya sahip relaxor ferroelektrik malzeme olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.6) (Bhakar, A ve ark.,2016).



Şekil 2.6: PMN, Pb^{2+} 'nın 'A' bölgesinde ve Mg^{2+}/Nb^{5+} iyonlarının 'B' bölgesinde bulunduğu perovskit yapıya (ABO_3 tipi) sahiptir. (Bhakar, A ve ark.,2016).

Kurşun magnezyum niobat titania (PMN-PT) malzemesini kompozisyonunu $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ olarak verilmektedir. 'x' parametresine göre malzemenin kristal yapısı değişmektedir. Şekil 2.7'de verildiği gibi bu malzeme sistemi kübik, romboedrik, tetragonal, monoklinik ve ortorombik kristal yapılarında bulunabilmektedir.

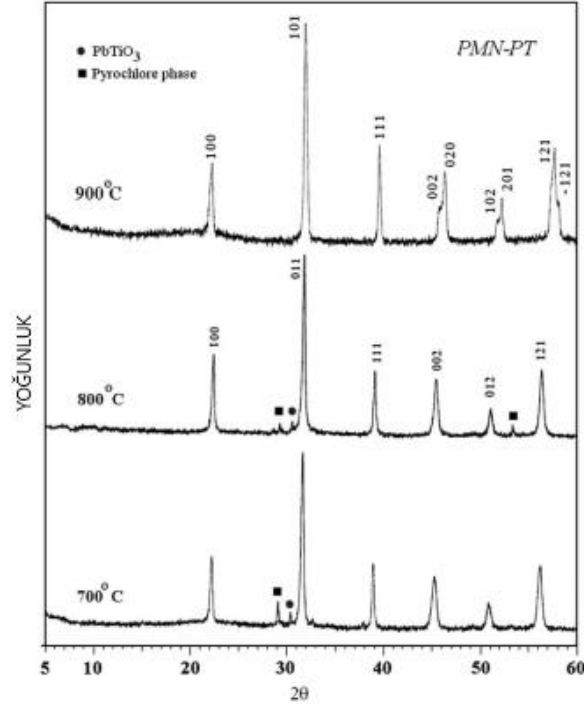
Bu çalışmada flash sinterlemenin PMN-PT (Kurşun magnezyum niobat) malzemesinin kristal yapısına olan etkiside gözlemlenecektir (Ghasemifard, M ve ark., 2009).



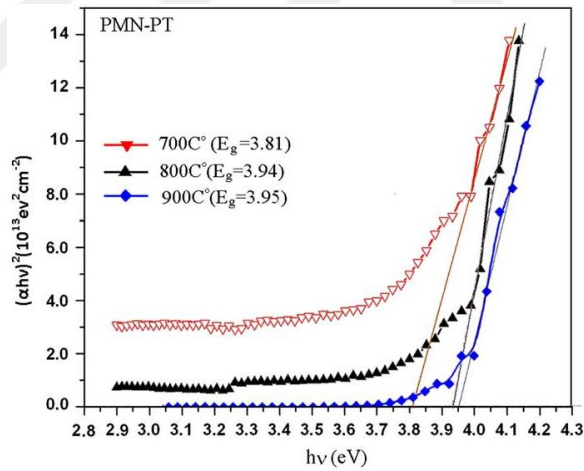
Şekil 2.7: PMN-PT faz diyagramı, C, R, T, M ve O sırasıyla kübik, eşkenar dörtgen, dörtgen, monoklinik ve ortorombik faz bölgelerini ifade eder. (Ghasemifard, M ve ark., 2009).

Flash sinterleme işlemi çok hızlı gerçekleştiği için son ürünlerdeki malzemenin kristal yapısının değişmesi muhtemeldir. Bunun yanında elektrik alan yardımlı bu deneylerde uygulanan voltaj ve numune üzerinden geçen akımın numune içerisinde oluşturacağı joule ısıtması çok yüksek olduğu bazı hesaplamalarda gösterilmiştir. Bu durumda atomik seviyede numunenin sıcaklığı erime noktalarına çıkması durumunda malzemenin kristal yapısını değiştirmesi muhtemeldir.

Şekil 2.8’de verilen x-ışını spektrumu datası farklı sıcaklıklarda alınmıştır ve perovskit yapıyı temsil etmektedir. 700 ve 800 °C’de malzeme tetragonal yapıyı gösterirken 900 °C’de malzemede tetragonal yapının yanında monoklinik kristal yapısı da görülmeye başlanmıştır. Malzeme kompozisyonundaki ve malzeme sıcaklıklarındaki değişimler malzemenin kristal yapısında değişikliklere yol açmaktadır. Flash sinterleme öncesi ve sonrasındaki alınacak x-ışını kırınım dataları ile malzemede oluşabilecek kristal yapı değişiklikleri bu çalışma ile gözlemlenecektir (Ghasemifard, M ve ark., 2009).



Şekil 2.8: 0.65PMN–0.35PT malzemesinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen tozlardan alınmış x-ışını kırınım datası (Ghasemifard, M ve Ark., 2009).



Şekil 2.9: Foton enerjisinin absorpsiyon katsayısına göre değişimi. PMN-PT malzemesinin yasak band aralığının farklı sıcaklıklarda gösterimi (Ghasemifard, M ve ark., 2009).

Yasak bant aralığı enerji uzayında bir malzemenin değerlik (valans) bandı ve iletkenlik bandı arasındaki boşluktur.

Flash sinterleme işleminde malzemenin yasak band aralığında önemli bir rol oynamaktadır. Bilindiği üzere seramik malzemelerde sıcaklık arttıkça malzemenin de iletkenliği artmaktadır. Flash sinterleme de malzeme belirli bir sıcaklığı ulaştığında malzemenin iletkenliği bir anda artmakta ve numune iletken olmaktadır.

Numunenin yalıtkan durumdan iletken duruma geçmesinde etkin olacak sıcaklık ve elektrik alan belirlenmesinde yasak bant aralığı önemli rol oynamaktadır. Yasak bant aralığı düşük numuneler için malzeme üzerine uygulanacak termal ve elektrik alan da düşük olmaktadır. Şekil 2.9’da verilen grafikte sıcaklık arttıkça malzemenin yasak bant değeri de değişmektedir. PMN-PT için; 3.81- 3.95 eV yasak bant aralığı ile bu malzeme yarı-iletken malzeme olarak sınıflandırılabilir ve bu malzeme sistemi flash sinterleme deneyleri için çok uygun bir malzemedir (Ghasemifard, M ve ark., 2009).

1950’lerden beri yaygın olarak araştırılması yapılan ferroelektrik PbTiO_3 (PT), kurşun zirkonat titanat [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ veya (PZT)] ve anti-ferroelektrik PbZrO_3 (PZ) katı eriyiğidir. Farklı Zr/Ti oranlarıyla hazırlanarak üstün elektromekaniksel ve elektriksel özellikleri sebebiyle elektronik sensör, dönüştürücü uygulamalarında kullanılmaktadır (Jaffe et al. 1971, Pan and Zhang 2006a, Kaya et al. 2018).

2.4. B_4C (Bor Karbür) Genel Özellikleri

Bu çalışmada kullanılacak olan bor karbür (B_4C) malzemesi kovalent seramik grubunda yer almaktadır.

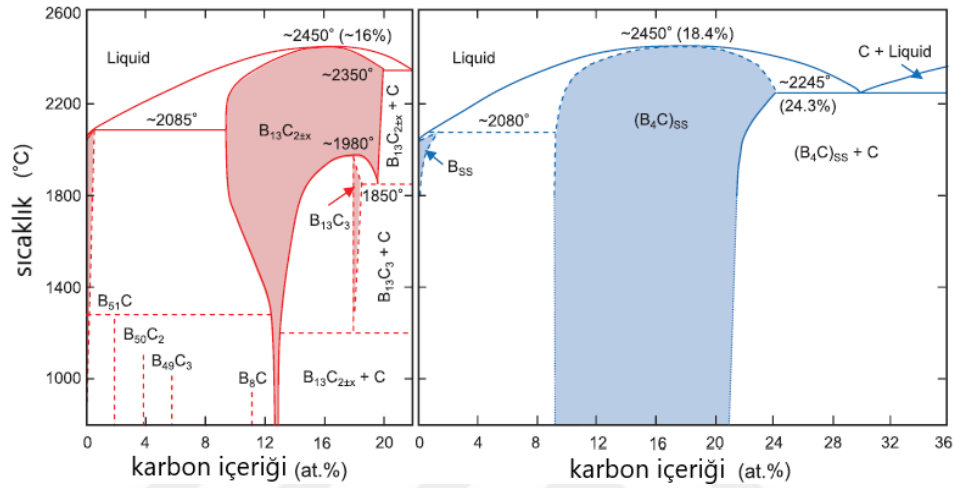
Bor karbür (B_4C); tank zırhlarında, kurşun geçirmez yeleklerde, motor sabotaj tozlarında ve ayrıca çok sayıda endüstriyel uygulamada kullanılan son derece sert bir seramik ve kovalent malzemedir. Yüksek Vickers sertliği (2400–2800 HV) ile kübik bor nitrür ve elmaştan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir. Elastik Modülü (460 GPa) ve kırılma tokluğu ($3,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) elmas ile karşılaştırılınca makul değerlerdedir. (Domnich, V. ve ark.,2011).

Bor karbürün uzun ömürlü radyo-nüklelidler oluşturmada nötronları absorbe etme yeteneği, nükleer santrallerde nötron radyasyonu için bir absorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bor karbürün nükleer uygulamaları arasında koruyucu, kontrol çubukları ve kapatma peletleri olarak kullanımı bulunmaktadır (Biçer, H. ve ark.,2020) . Kontrol çubukları içinde bor karbür, yüzey alanını artırmak için genellikle toz haline getirilir. Bu benzersiz birçok özelliği, B_4C 'yi zırh, aşınmaya dayanıklı bileşenler ve nükleer reaktör kontrol çubukları gibi yapısal seramik uygulamalarında kullanımını sağlamaktadır (Biçer, H. ve ark.,2020).

Molar ağırlığı 55,255 g/mol ve özgül ağırlığı $2,52 \text{ g/cm}^3$ olması nedeniyle demir alaşımlarla karşılaştırıldığında çok hafif bir malzemedir (Domnich, V. ve ark.,2011). Erime sıcaklığı ($2763 \text{ }^\circ\text{C}$) ve kaynama noktasının ($3500 \text{ }^\circ\text{C}$) yüksek olması sayesinde

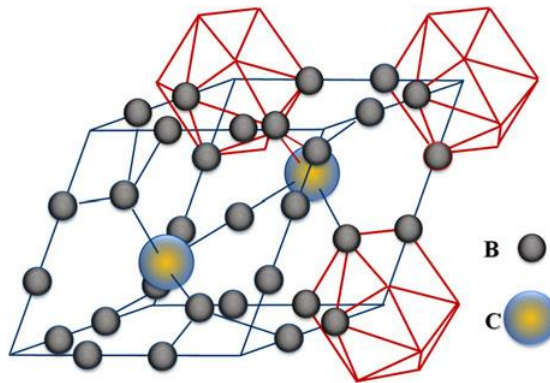
yüksek sıcaklık uygulamalarında da çok tercih edilen bir malzeme olmuştur (Domnich, V. ve ark.,2011).

Bor karbür malzemesinin basit formülü B_4C olarak literatürde verilmektedir. Fakat B_{12} yapısal birimi nedeniyle, "ideal" bor karbürün kimyasal formülü genellikle $B_{12}C_3$ olarak yazılır. Yani kristal yapı içerisinde 12 tane B atomu ile 3 tane C atomu eşleşmektedir (Domnich, V. ve ark.,2011).



Şekil 2.10: Bor karbür malzemesinin faz diyagramı (Domnich, V. ve ark.,2011)

B_4C malzemesindeki karbon içeriği genellikle atomik % 8.8 – 21 arası değişmektedir. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi bu atomik yüzde değerleri içerisinde B_4C formülasyonu stabil olarak elde edilebilir ve romboedrik kristal yapısına (uzay grubu : $R\bar{3}m$) sahiptir (Domnich, V. ve ark.,2011).

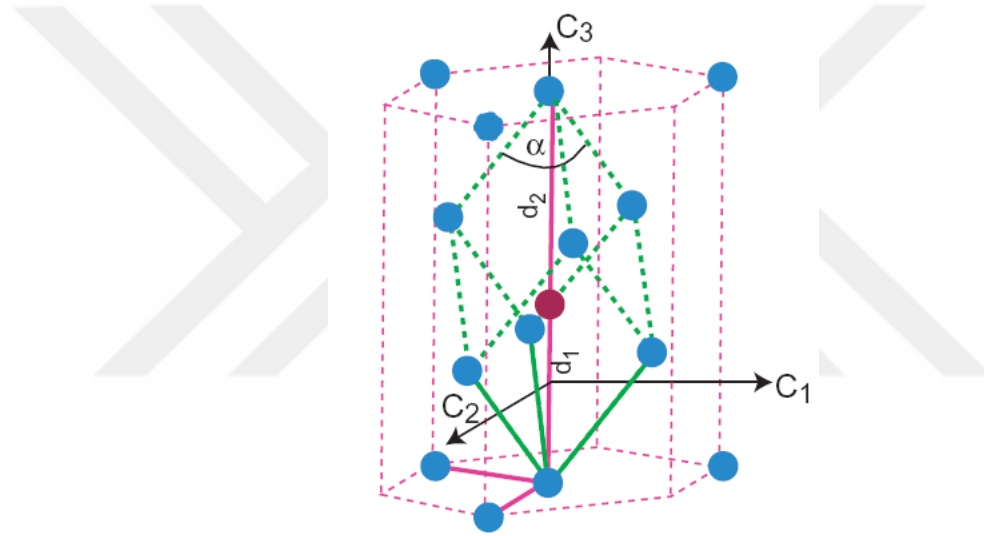


Şekil 2.11: B_4C 'nin romboedrik kristal yapısı ($R\bar{3}m$) (Biçer, H.ve ark., 2020)

Yapı, 12'si deforme olmuş bir yirmi eşkenar üçgen yüzlü yapı köşelerinde yer alan 15 atomdan oluşur, geri kalanı ise doğrusal 3 atomlu zincirler şeklindedir. Yirmi

eşkenar üçgen yüzlü yapı üzerindeki atomlar, komşu yirmi yüzlü yapıdaki atomlara kovalent bağlarla bağlanır. (Biçer, H.ve ark., 2020)

Kafesteki bor ve karbon atomlarının pozisyonlarını kesin olarak saptayabilen deneysel yöntemlerin olmamasına rağmen, teorik modellemeye dayalı olarak bor karbür için çeşitli atomik konfigürasyonlar önerilmiştir. Yirmi eşkenar üçgen yüzlü yapı köşelerinde 12'si (B12) deforme olmuş 15 atomdan oluşur ve geri kalanı lineer 3 atomlu (karbon: CCC) zincirler şeklindedir (Şekil 2.11) (Biçer, H.ve ark., 2020). Yirmi eşkenar üçgen yüzlü yapı üzerindeki atomlar, komşu yirmi eşkenar üçgen yüzlü yapıdaki atomlara kovalent bağlarla bağlanır. Bor ve karbon atomlarının x-ışını saçılım özellikleri benzer olduğu için x-ışını kırınımı analizlerinde net bir ayırım yapılamamakta ve bu yüzden karbon ve bor atomlarının boşluk dolulukları oranları hala tartışmalıdır.

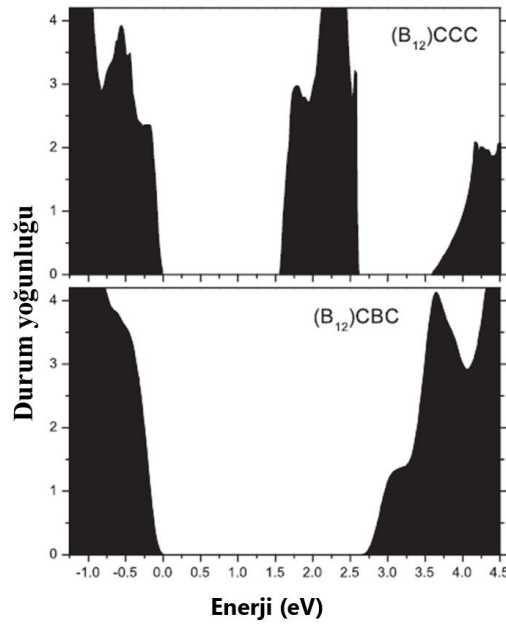


Şekil 2.12: Hegzagonal kafes içerisindeki romboedrik alt kafes yapısının gösterimi, Hegzagonal yapı kırmızı çizgi ile romboedrik yapı yeşil çizgi ile gösterilmiştir. (Cornelius, T. W. ,2006).

Öte yandan, karbon açısından zengin B_4C bileşiği için romboedrik kafes parametreleri, sentez koşullarına ve benzerlerine bağlı olarak küçük değişikliklerle birlikte $a=5,16 \text{ Å}$ ve $\alpha=65,7^\circ$ 'dir. Romboedrik kristal yapıya sahip bor karbür birim hücresinin kafes parametreleri, karmaşık romboedrik sistemi çözmekten daha kolay olduğu düşünülen hegzagonal birim hücrenin parametrelerinden hesaplanabilir (Şekil 2.12) (Biçer, H. ve ark., 2020). Bir hegzagonal latis içerisinde alt latis yapısı bulunmaktadır. Romboedrik kristal sistemde, B_4C 'nin kafes parametreleri $a=5,60 \text{ Å}$ ve $c=12,07 \text{ Å}$ olup, $c/a=2,155$ eksenel oranı vardır. (Cornelius, T. W.,2006). Ayrıca bor ve karbon atomlarının büyüklükleri birbirlerinin yerine geçebilecek kadar yakındır. Bor ve

karbon atomları birbirinin yerine geçerse, bor karbon ile değiştirildiği için bor karbürün birim hücresi hafifçe küçülür.

Bu tür yüksek kovalent seramiklerdeki kristal yapısı ve kimyasal bağlanma çeşidi atomik hareketliliğinin özünde çok düşük olmasına ve bununla çok zayıf katı hal difüzyon kinetiğine yol açmaktadır.



Şekil 2.13: Farklı atomik dizilimlerine göre bor karbür numunesinin durum yoğunluklarının gösterimi (Domnich, V., ve ark., 2011).

Bor karbür, elektronların atlamalı tip (polaron iletken) taşımının hakim olduğu elektronik özelliklere sahip bir yarı iletkenidir. Enerji bant aralığı, içeriğindeki karbon kompozisyonun yanı sıra düzen derecesine de bağlıdır. Bant aralığı 2,09 eV olarak tahmin edilmektedir. Fakat malzeme içeriğine ve atomik dizilimlere göre 1,6 – 2,6 eV arası değişkenlik göstermektedir (Şekil 2.12) (Domnich, V. ve ark., 2011). Malzeme tipik olarak p tipi iletken olarak adlandırılmaktadır. Bu yarı iletkenlik değerleri flash sinterleme yönteminde önemlidir (Biçer, H., ve ark., 2020). Çünkü yasak band aralığı değerine göre malzeme üzerine uygulanacak elektrik alan ve akım limiti ve bunun yanı sıra malzemenin flash sinterleme sıcaklıkları bu değerlerle direkt ilişkilidir.

Düşük band aralığına sahip malzemeler daha az elektrik alan uygulanmakta ve daha düşük sıcaklıklarda iletkenlikleri artmaktadır. Bu nedenle daha düşük sıcaklıklarda flash sinterleme tekniği ile üretilebilmektedir.

Metalik bir malzeme olmadığı için bor karbüre konvensiyonel yöntemlerle şekillendirme ve bükme işlemi yapılamaz.

Elektrostatik olmadığı için mıknatıs özelliği yoktur. Fakat basınç altında şekillendirilip, kesilip ve parlatılınca metallere çok benzer bir görünüm elde etmektedir. Bor karbür; oldukça az olan özgül ağırlığı, yüksek ergime sıcaklığı, korozitif etkilere güçlü dayanımı gibi özellikleri sayesinde yeni nesil zırh teknolojisinin vazgeçilmezlerinden biri haline getirmiştir (Tablo 2.1).

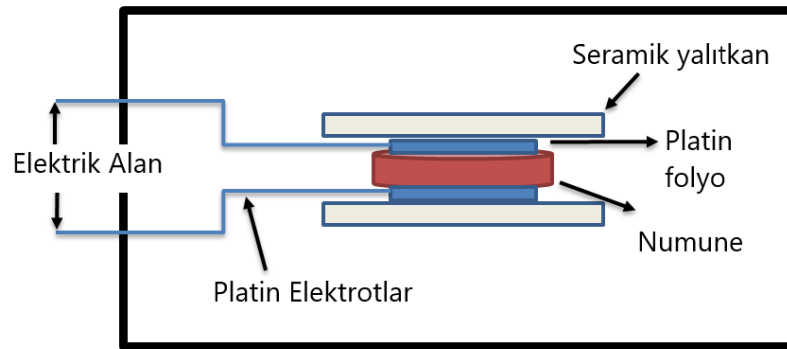
Tablo 2.1: B₄C genel özellikleri

FORMÜL	B ₄ C
YOĞUNLUK	2,52 g/cm ³
MOLAR KÜTLE	55,255 g/mol
ERGİME NOKTASI	2450 °C
KAYNAMA NOKTASI	3500°C
SERTLİK	2400–2800 HV

Bor karbür özellikle; kurşun geçirmez yelekler, tank zırhı, araçların zırhlama plakaları, su jetlerinin kesici ağzı, motorların sabotaj tozları ve çok sayıda endüstriyel uygulamalarda kullanılır.

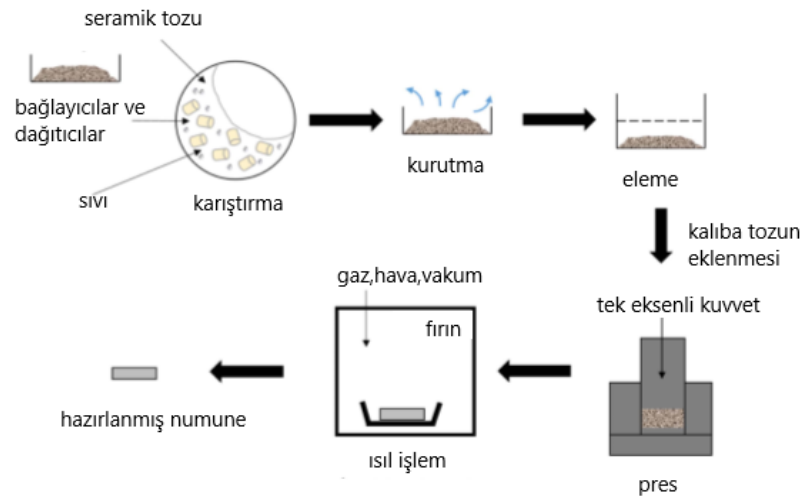
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Elektrik alan destekli flash sinterleme çalışması için $0.33(\text{PbTiO}_3)-67[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ bileşimli PMN-PT tozu kullanılır. PMN-PT sentezi; PMN-PT'nin morfortropik faz sınırına (MPB) yakın bileşimi katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilir. Ortalama bir partikül büyüklüğü $3\ \mu\text{m}$ olan PMN-PT seramik tozu, ağırlıkça %3 sulu çözelti ve ağırlıkça %5 bağlayıcı (PEG) ile karıştırılır ve daha sonra ise presleme işleminden önce toz elenir. 2 mm kalınlığındaki yeşil yoğunluklu disk şeklinde numuneyi elde etmek için; toz, tek eksenli pres kullanılarak ve 50 bar basınç altında 13 mm çapında sertleştirilmiş paslanmaz çelik kalıp yardımıyla preslenir. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi, $1\ ^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 1 saat boyunca $500\ ^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilir. Disk şeklindeki PMN-PT numunesine flash sinterleme işlemi yapmak için paralel plaka kondansatör deney düzeneğine yerleştirilir. Şekil 3.1'de fırının içinde bulunan deney düzeneği gösterilmektedir. Numunenin her iki yüzü, elektrik alanı uygulamak ve tüm deney döngüsü boyunca PMN-PT numunesi tarafından geçici bir akım çekimini indüklemek için kullanılan platin folyolarla kaplanmıştır. Platin folyo kullanmanın temel nedeni, numunenin yüzeyinde düzgün ve homojen ohmik temas oluşturmak ve numunenin her iki yüzüne düzgün elektrik alanı uygulamaktır. Platin folyolar, fırının dışına yerleştirilmiş güç kaynağına platin tellerle tutturulur. Platin folyolar ve tel, yüksek sıcaklıkta iyi elektriksel iletkenliğe ve inert davranışa sahiptir, bu da platini flaş sinterleme çalışmaları için en iyi elektrotlardan biri yapar. Folyolu numune, gelgit teması oluşturmak için Al_2O_3 seramik izolatörler tarafından sıkıştırılır. Çünkü yüksek sıcaklıkta folyolar ve numune arasındaki temasın kaybedilmesi mümkündür.



Şekil 3.1. PMN-PT seramiğinin flash sinterlemesinde kullanılan paralel plaka kondansatör tipi deney düzeneği

Fırın sıcaklığı 12 °C/dk ısıtma hızı ile 750 °C'ye yükseltilir. Flash sinterleme yapıldığı sırada DC güç kaynağı, numuneye 200 V/mm elektrik alanına maruz bırakmak için kullanılır. Joule ısınmasını önlemek için akım kesme değeri 0,1 amper olarak seçilir. Akım ve gerilim değerleri sıcaklık yerine fonksiyon zamanı olarak kaydedilir. Zira numunede bulunan akım çekim işlemi, flash sinterleme işlemi sırasında joule ısıtma olayları sebebiyle fırın içerisinde fazladan sıcaklık artışına yardım eder. Önyargı bilgimiz, ön çalışmalarımız ve literatür taramalarımız ile hem elektrik alan hem de akım kesme değerleri belirlenmiştir. Flash sinterleme işleminden sonra ürünün görünür yoğunluğunu ölçebilmek için Arşimet yöntemi uygulanır. Sinterlenmiş ürünün yüzeyindeki gözenekli yapısının yanı sıra mikro yapıyı değerlendirmek için ise alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Hitachi SU5000) kullanılmıştır. Flash sinterleme işlemi sırasında eşkenar dörtgen perovskit kristal yapısındaki değişiklikleri belirlemek için X-ışını kırınım spektrometresi (Rigaku ZSX Primus-II XRD) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Toz hazırlama ve flash sinterleme deney aşamaları

3.1. Toz Kütlesi Hesabı

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

d: özkütle (g/cm³)
m: kütle (g)
v: hacim (cm³)

Denklem 3.1

Yapılan deneyde yeşil yoğunluk kullanılmıştır. Yeşil yoğunluğu bulabilmek için yoğunluğun yaklaşık olarak %55'i alınmıştır. PMN-PT yoğunluk değeri 8,1 g/cm³ olarak alındığında ham toz yoğunluğunu $8,1 \cdot 0,55 = 4,455$ 8,1 g/cm³ olarak bulabiliriz. Kullanılacak pelet dairesel boyutlara sahip olduğu için; $V = \pi \cdot r^2 \cdot h$ formülü kullanılır. (h=2 mm , r= 6,5 mm) $V = 0,265$ cm³. Bulunan değerleri yerine yazarak toz kütlesi bulunur, yani m=1,180 gram toz 2 mm kalınlığında pelet numune yapmak için gerekli toz miktarıdır.

B₄C malzemesi içinde aynı hesaplamalar yapılarak kullanılacak toz miktarı hesaplanır. B₄C numunesinin yoğunluğunu 2,54g/cm³ kabul edersek kullanılacak toz miktarı: 0,363 gram olarak bulunmaktadır. Yoğunluk miktarları farklı olduğu için her iki numuneden elde edilecek 2mm kalınlığındaki numuneler için farklı kütle değerleri elde edilmiştir. Hassas tartı yardımıyla PMN-PT ve B₄C tozlarından gerekli miktarlar kullanılmak için hazırlanır.

3.2. Kullanılacak Bağlayıcı Miktarı Hesaplama

Toz halindeki seramik numunelerden pelet halinde numuneler elde etmek için toz numuneler kalıp içerisinde pres yardımıyla basılacaktır. Bu işlem sırasında toz numune içerisine polimer bazlı bağlayıcı numune eklenecektir. Bunun sebebi numune pelet halinde basıldıktan sonra ham yoğunluğundan dolayı dağılmamasını sağlamaktır. Polimer bazlı bağlayıcı solüsyonun hazırlanması ve toz numune içerisine eklenmesi işlemleri aşağıdaki gibidir;

- Bağlayıcı olarak polietilen glikol (PEG) kullanıldı.
- PEG içerisine %99 luk saf su eklenerek bir çözelti oluşturuldu.
- Toz miktarının %3 ü kadar PEG kullanılır. 100 ml çözelti içerisine 5 mg PEG ve 95 ml %99 luk saf su karıştırılıp çözelti oluşturulur. Gerekli hesaplamalar yapılarak kullanılacak saf su ve PEG miktarı hesaplanıldı.
- 80 rpm de sıcaklık kullanılmadan 5 dakika boyunca karıştırma işlemi uygulanıldı. Homojen hale gelene kadar çözelti karıştırıldı.

3.3. Pelet Hazırlanması

Hesaplanan toz miktarı ve bağlayıcı yeterli süre karıştırılıp öğütülür. Toz boyutlarında homojenlik sağlanabilmesi için elekten geçirilir (Şekil 3.3).

Elekten geçirilen tozları pelet haline getirebilmek için presleme işlemi gerçekleştirilir (Şekil 3.3). Uygun presleme işlemi için toz kalıba alınıp pres makinesine yerleştirildikten sonra öncelikle 50 Bar basınçta 30 saniye bekletilir ardından 100 Bar basınçta 30 saniye bekletilir ve işlem tamamlanır.

Hazırlanan peletin kalınlığı ve çapı kontrol amaçlı kumpas yardımı ile ölçülür. Uygun olan peletler fırında bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabii tutulur.



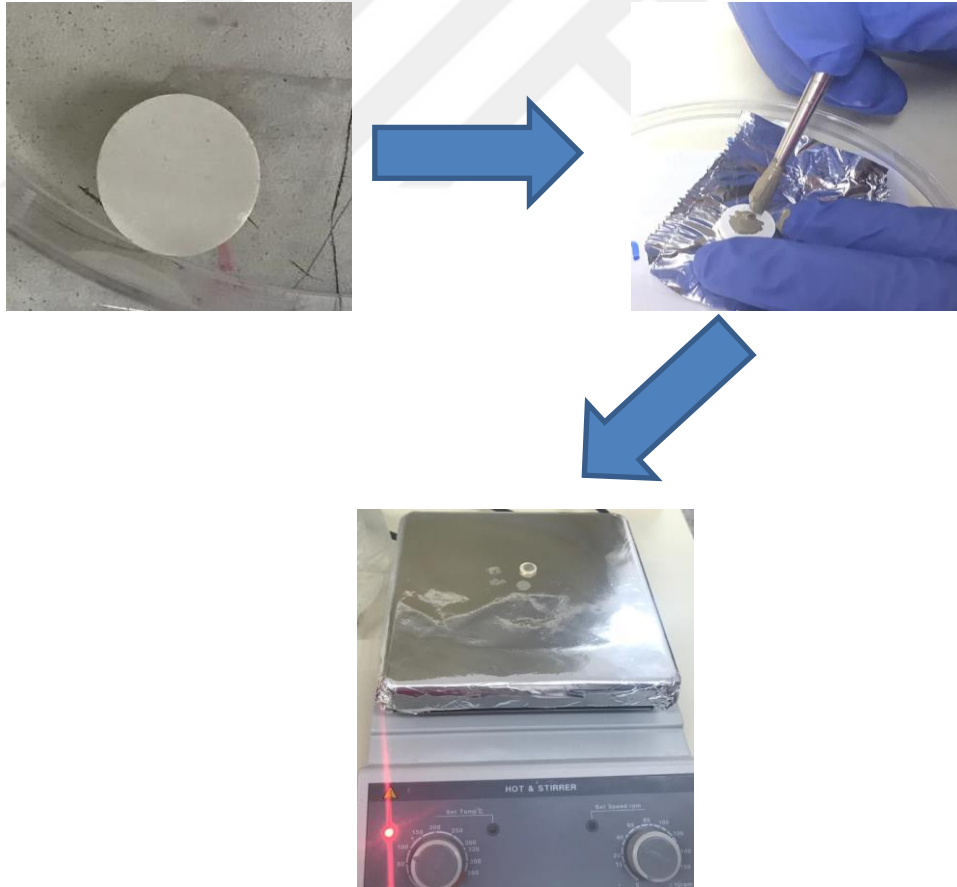
Şekil 3.5. Toz halindeki numunelerin bağlayıcı ile karıştırılıp pelet haline gelme işlemleri

3.4. Bağlayıcıyı Uzaklaştırmak İçin Fırın Ayarları

İlk olarak fırın sıcaklığı 600 °C'ye 2 °C/dk'da çıkarıldı. Yavaş bir şekilde bu sıcaklığa çıkılmasının sebebi numune yüzeyi ve içerisindeki sıcaklık dağılımının homojen olmasıdır. Daha sonra 90 dk boyunca 600 °C'de bekletildi. Sinterleme işlemi bittikten sonra pelet fırında normal soğumaya bırakıldı. Hazırlanmış pelet Şekil 3.4'da gösterilmektedir.

Düzgün ve homojen ohmik temas oluşturmak ve numunenin her iki yüzüne düzgün elektrik alanı uygulanabilmesi için hazırlanan peletin her iki tarafına da 4 kat gümüş pasta sürüldü (Şekil 3.4).

Gümüş pastanın kuruması için karıştırıcı üzerinde 75 °C' de 30 saniye bekletildi ve bu işlem peletin iki tarafında uygulanarak kurutuldu (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Pres ile elde edilen pelet numune üzerine gümüş pasta ile kaplama işlemleri

3.5. Flash Sinterleme İşlemi

Hazırlanmış olan numune deney için fırın içerisine yerleştirilir. Deney esnasında PROTHERM marka PLF 130/10 model 3600 Watt, 220 V, 16 amper özelliklerine sahip bir fırın kullanıldı. (Şekil 3.5)



Şekil 3.5. Deney esnasında kullanılan fırın

Deney sırasında numuneye elektrik alan uygulanabilmesi için fırının arkasında bulunan yalıtımlı girişler kullanıldı. Güç kaynağına bağlı olan elektrotlar yalıtımlı girişlerden fırın içerisine geçişi sağlandı ve numunenin iki yüzeyine şekil 3.7’de görüldüğü gibi sabitlendi. Kullanılan DC güç kaynağı, Şekil 3.6’de gösterilmektedir. Kullanılan cihaz, AMETEK marka XG600 – 2.6 model 1500 W, 2200 VA, 47 – 63 Hz özelliklerine sahiptir.



Şekil 3.6. Deney esnasında kullanılan güç kaynağı

Güç kaynağına bağlı tellerle önce pelete akım verildi. Akımın geçip geçmediği test edildi. Şekil 3.7.'da belirtildiği gibi refrakter- gümüş tel-pelet-gümüş tel-refrakter şeklinde üst üste konularak deney için gerekli düzenek kuruldu. Sıcaklık ile birlikte voltaj verilmeye başlandı.

Fırın ayarları sıcaklığı 60 dakikada 700 °C ye çıkarılacak şekilde ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmesi için ayarlandı. Gerekli değerler güç kaynağında ve fırında programlanarak ayarlandı ve flash sinterleme deney başlatıldı.



Şekil 3.7. Fırın içerisinde sandviç şeklinde hazırlanmış flash sinterleme düzeneği ve akım geçişi sırasındaki görüntülemesi

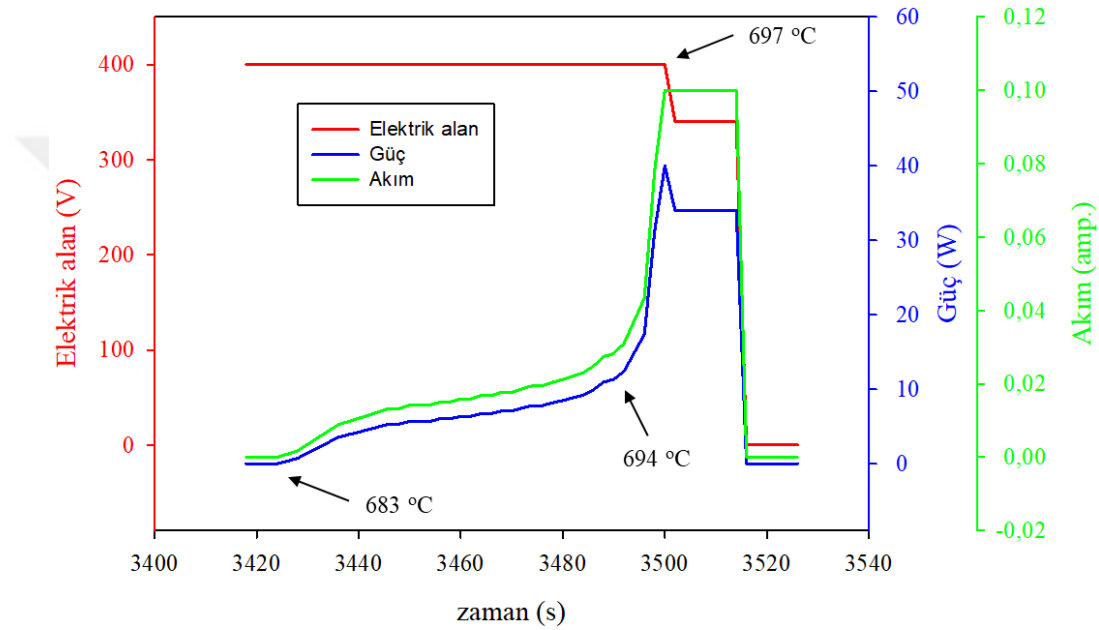
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 PMN-PT Flash Sinterleme İşlemi Sonuçları

DC güç kaynağı, PMN-PT numunesine 200 V/mm elektrik alan uygulamak için bütün deney süresince 400 Volt değerine ayarlandı ve 0,1 amperlik maksimum değeri belirlendi (şekil 4.1).

Bütün elektrik alan yardımcı deneyi 4 ayrı bölüme ayırabiliriz. İlk bölüm numunenin yalıtkan davranış gösterdiği bölge olarak adlandırılabilir. Fırın sıcaklığı 12 °C/dk ısıtma hızıyla 683 °C'ye çıkmasına ve numune üzerine 200 V/mm elektrik alan uygulanmasına rağmen pelet halindeki numune üzerinden hiçbir şekilde akım geçmemiş bu nedenle numune elektriksel olarak yalıtkan olarak tanımlanmıştır. Bunun nedeni, ham yoğunlukta olan numunede partiküller arası temas alanlarının ve bu sıcaklıklarda seramik numunenin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasıdır. Fırın sıcaklığı 683 °C' ye ulaştığında, numune üzerinden 0,001 gibi çok küçük değerde akım geçişi gözlemlenmiştir, bu da elektrik alan yardımcı sinterlemede ikinci bölümün başlangıcı olarak tanımlanabilir. Bu noktadan sonra numunenin iletkenliği artmakta ve numune üzerinden geçen akım miktarı 0,02 ampere kadar yavaşça yükselmiştir. Fırın sıcaklığı 694 °C'ye ulaştığında, flash sinterlemenin doğası gereği PMN-PT seramik numune aniden parabolik iletkenlik artışı göstermiştir ve bu davranış kullandığımız bu tekniğin üçüncü bölümü olarak tanımlanmaktadır. Çok kısa bir süre içerisinde numune üzerinden geçen akım miktarı 5 katına çıkmış 0,1 amperlik bir akım geçişi kaydedilmiştir. 697 °C' de ölçülen bu değer deney başlangıcında belirlediğimiz maksimum akım değeridir. Joule ısıtması olarak tanımlanan elektrik alan ve akımdan meydana gelebilecek numune içerisindeki aşırı ısınmanın engellenmesi amacıyla maksimum akım değeri belirlenmiştir ve bu sayede partikül veya tane sınırlarında meydana gelebilecek erimenin önüne geçilmiştir. Flash sinterleme mekanizmasıyla ilgili belirsizlik hala mevcuttur ve literatürdeki bazı çalışmalarda atomik boyutlardaki çok büyük joule ısıtmasının yeterli kütle taşınımına ve tane sınırı oluşumuna neden olduğunu iddia etmektedir (Raj 2012, Serrazina, Vilarinho ve ark. 2020). Ama diğer yüksek çözünürlüklü EDXRD çalışmaları flash sinterleme işlemi sırasında latis birim hücresinde anormal genişleme olduğunu ortaya koymuştur. Malzeme sistemine çok kısa sürede çok büyük miktarda elektron pompalamak latis içerisindeki her atomun polarize olmasına neden olmaktadır ve bu da atomlar arası mesafenin artması ile sonuçlanmıştır.

Bu bilgiler ışığında numunenin iletkenlik çeşidi göz önüne alınarak maksimum akım değeri 0,1 amper (yeşil çizgi) olarak belirlenmiştir. Sıcaklıkta ileri artış numunenin iletkenliğinin artması veya elektriksel direncinin azalmasına neden olmaktadır. Bu noktada, güç kaynağı otomatik olarak uygulanan elektrik alanı değiştirmekte $V = I \times R$ denklemi gereğince belirlenen akım değerinde sabit tutabilmek için malzemenin iletkenliği değiştikçe uygulanan elektrik alanı değiştirmektedir. Bu sebeple uygulanan elektrik alan 180 V/mm (kırmızı çizgi) e kadar düşmüş ve bu noktada sabitlenmiştir.



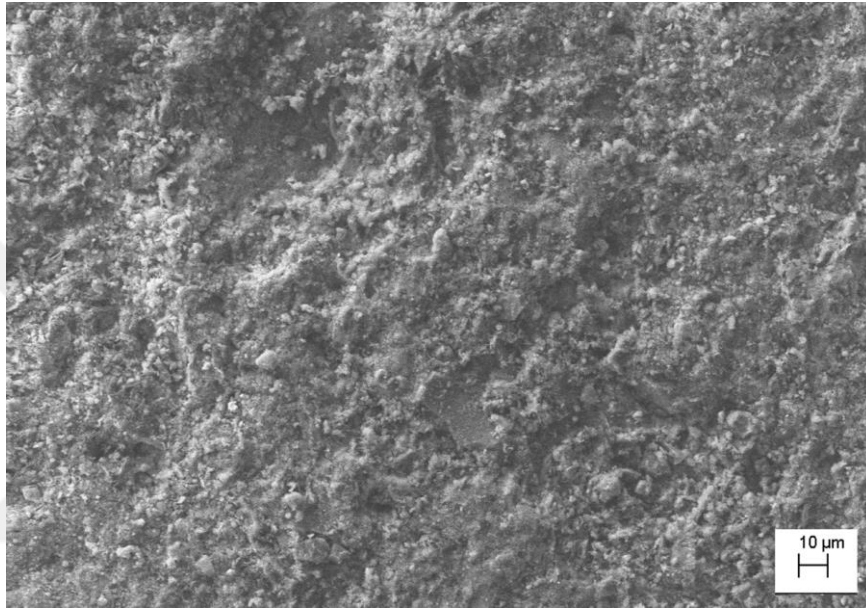
Şekil 4.1. Flash sinterleme sırasında, 200 V/mm elektrik alan altında numune üzerinden akım geçiş davranışı ve numunenin absorbe ettiği güç miktarının gösterimi (Şavklıyıldız, İ., ve Demir, A. 2021)

Flash sinterlemenin son bölümü olarak, 0,1 amper akım geçişi ve 180 V/mm' lik elektrik alan uygulanması bir kaç saniye daha tutulmuştur ve sinterleme mekanizmasının sonuçlandıran kütle transferi tamamlanmıştır. Toplamda 3,76 watt/mm³ (mavi çizgi) maksimum güç dağılımı numune üzerinde hesaplanmıştır. Bu güç değeri flash sinterleme metodu anlamak için önemlidir. Çünkü joule ısıtma nedeni numunenin erime sıcaklığına kadar yükselmesi numune içerisinde çok yüksek kütle transferine neden olması ve porozitenin azalmasıyla sonuçlanmaktadır şeklinde literatürde iddia edilmektedir (Todd, Zapata-Solvas ve ark. 2015, Du, Stevenson ve ark. 2016). Ama numune içerisindeki 90 saniyedeki bu kadarlık güç dağılımı numunenin

sıcaklığını erime sıcaklığına kadar çıkarmadığı literatürde yapılan hesaplamalarla gösterilmiştir (Raj, 2016).

Bu nedenle, latis içerisindeki anormal genişlemeler veya elektro-taşıma mekanizmalar flash sinterleme mekanizmasının nedenleri olabilir son olarak flash sinterleme işlemi yaklaşık olarak 700 °C’de tamamlanmıştır.

Bu değer literatürde yapılan geleneksel sinterleme yöntemlerindeki sıcaklıklarla (~1200°C) karşılaştırıldığında çok düşük kalmaktadır.



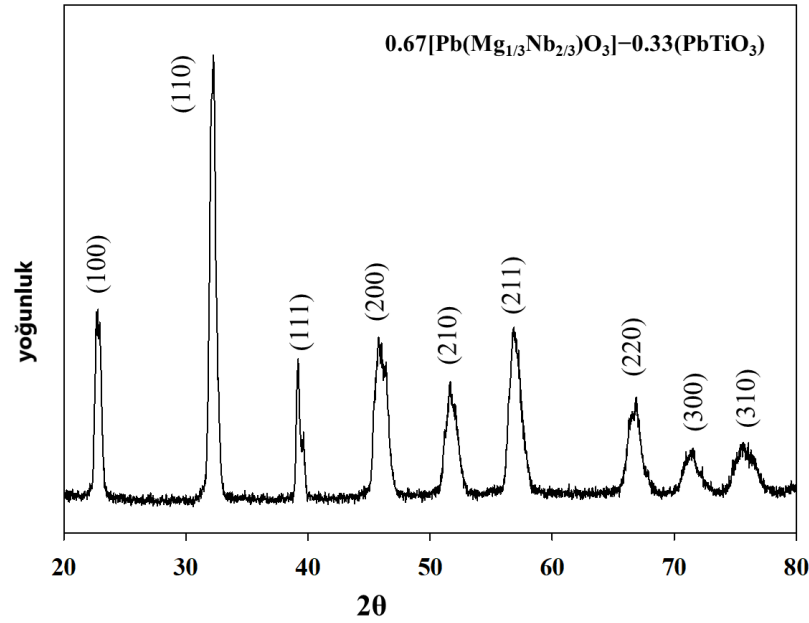
Şekil 4.2. Flash sinterleme prosesi sonrası PMN-PT numunesini FESEM ile alınmış mikroyapısı (Şavklıyıldız, İ., ve Demir, A. 2021)

Numune oda sıcaklığına soğutulup Arşimet metoduyla numunenin yoğunluğu ölçüldü. Göreceli yoğunluk ölçümüne göre %94 değeri bulundu ve bu değer literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında iyi bir değer olduğu bulundu. Flash sinterleme prosesi 90 saniyeden daha kısa bir sürede tamamlandı. PMN-PT seramik malzemesini geleneksel sinterleme ile en azından 2 saat sürede ve 1000 -1200 °C sıcaklık aralığı gereklidir (Wei, Huang ve ark. 2012, Düzen and Kalem 2017, Kalem, Shih ve ark. 2018). Böylelikle, elektrik akım yardımlı/ flash sinterleme ile sinterleme sıcaklığı 700 °C’ ye ve sinterleme süresi 90 saniyeye düşürülmüştür. Şekil 4.2 sinterlenmiş numunenin kırık yüzeyinden alınmış mikroyapıyı temsil etmektedir.

SEM mikroyapısı yüksek yoğunluklu ve az yüzey poroziteli bir yapıyı göstermektedir ve bu durum yapmış olduğumuz yoğunluk ölçümü ile doğru orantılıdır. Numune yüzeyinde ve tane sınırlarında yüksek joule ısıtmasından dolayı oluşabilecek

erimiş bölgeler görülmemektedir. Bu deney sırasında belirlediğimiz akım limiti aşırı joule ısıtmasının önüne geçildiğini göstermiştir.

Düşük sıcaklık ve kısa sürelerde sinterleme işleminin diğer avantajı tane büyümesinin önüne geçilmesidir. Bu yöntemle tane büyümesinin sınırlandırılması son ürünlerdeki malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 4.3. Flash sinterleme elde edilmiş PMN-PT numunesinden alınmış x-ışını kırınımı spektrumu rombohedral perovskite kristal yapının gösterimi (Şavklıyıldız, İ., ve Demir, A. 2021)

PMN-PT morphotropic faz sınırı kompozisyonu ile karışım oranı ve sıcaklığına bağlı olarak tetragonal – rombohedral faz dönüşümü gösterebilir. (Zhao, Fang ve ark. 2002). Flash sinterleme sırasında kristalografik gelişimi anlamak için sinterlenmiş numune üzerinde x-ışının kırınımı analizi yapılmıştır. (Şekil 4.3)'de gösterildiği gibi sinterlenmiş numunenin x-ışını spektrumu PMN-PT numunesinin perovskit rombohedral kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. flash sinterleme çalışmasında sırasında PMN-PT malzeme sistemi başlangıç kristal yapısını korumuştur.

Literatürdeki bazı çalışmalar malzeme sistemlerinde allotropik faz dönüşümü veya geçici faz dönüşümleri flash sinterleme sırasında gözlemlenebileceğini rapor etmişlerdir (Naik, Sglavo et al. 2014, Jha, Lebrun et al. 2016). Fakat bizim malzeme sistemimiz tetragonal – rombohedral gibi hiçbir allotropik faz dönüşümünü göstermemiştir.

Bunun yerine, geleneksel sinterleme metotlarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sürelerde uygun yoğunlaşma mekanizması göstermiştir.

4.2 PMN-PT Flash Sinterleme Tartışma

Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu PMN-PT piezoelektrik seramik elde etmek için elektrik alan destekli/flash sinterleme tekniği yapılmıştır. İlk olarak numune; 0,1 amper akım limiti ile 200 V/mm elektrik alanına maruz bırakıldı ancak deney sisteminde herhangi bir akım geçişi kaydedilmemiştir. Fırın sıcaklığı 683 °C'ye ulaştığında, az miktarda akım geçişi ile monolitik artış kaydedildi. Maksimum akım çekme değeri 697 °C'de elde edildi ve güç kaynağı kendini elektrik alan-akım ilişkisi ile kendiliğinden düzenledi. Tüm flash sinterleme ~700 °C'de ve 90 saniyeden daha kısa sürede tamamlandı. FESEM mikroyapı gösterimi, flash sinterleme ile elde edilen yüksek yoğunluklu malzeme sistemini ortaya koymaktadır ve yoğunluk, FESEM gösterimini doğrulayan %94 olarak belirlenmiştir. Flash sinterleme esnasında kararlı rombohedral perovskit kristal yapısını öneren XRD analizi ile fiziksel ve kimyasal özellik değişimi doğrulandı. 90 sn sinterleme işlemi yapıldıktan sonra sinterleme sıcaklığı minimum 300 °C azaltıldı. Bu deneysel prosedür sayesinde yüksek sıcaklıktaki kurşun bazlı piezoelektrik seramik üretimi esnasında karşılaşılan PMN-PT ürün sistemindeki kurşun emisyonunu ortadan kaldırmamızı sağladı.

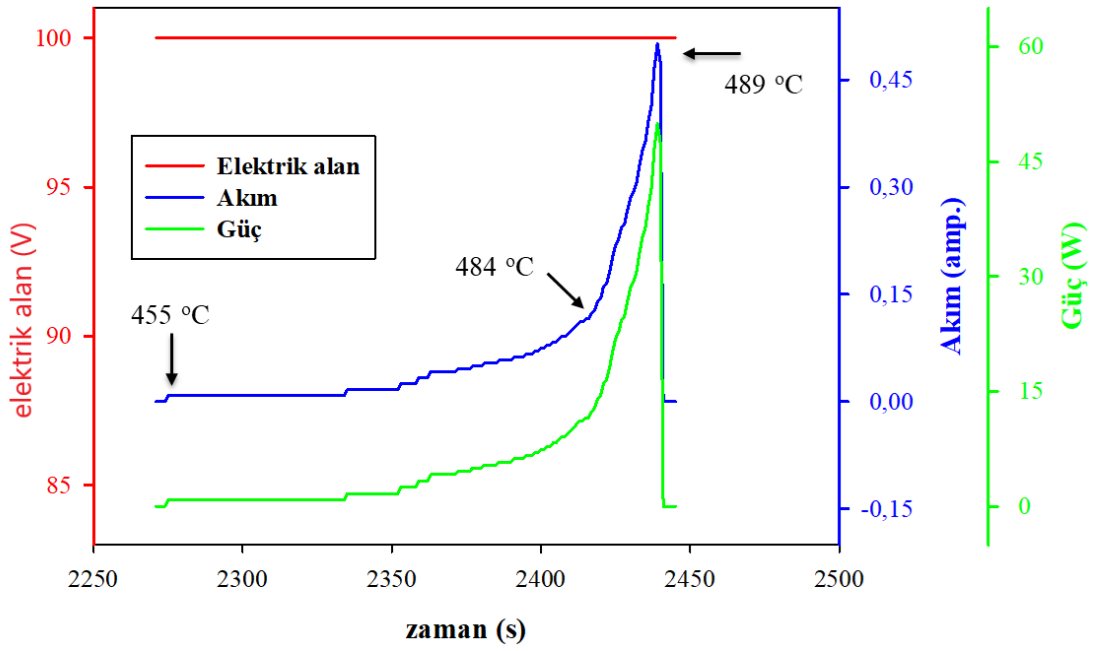
4.3 B₄C Flash Sinterleme

DC güç kaynağı ile 2 mm kalınlığında pelet halindeki B₄C numunesine 50 V/mm elektrik alan uygulamak için 100 Voltluk bir değer belirlendi ve 0,5 amperlik maksimum akım değeri seçildi. (Şekil 4.1)' de görüldüğü gibi PMN-PT deneyinde voltaj değeri 200 V/mm ve akım limiti değeri de 0,1 amper seçilmişti. Uygulanan elektrik alan değerinin B₄C numunesi için küçük olmasının iki nedeni vardır. Bunlar B₄C numunesinin iletkenlik çeşidi ve iletkenlik katsayısıdır. B₄C poloran iletken olarak bir elektriksel özellik gösterirken, PMN-PT iyonik iletkenlik özelliği göstermektedir, yani elektron taşınımı oksijen boşlukları ile sağlamaktadır.

PMN-PT malzemesindeki oksijen boşluğu aktivasyon enerjisi yüksek olduğu için iletkenlik değerinin artması için daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bunun yanında da flash sinterleme için uygulanan elektrik alan değeri de daha yüksek olmaktadır. Maksimum akım limiti bu deneyde 0,5 amper olarak belirlenmiştir. Bu değer PMN-PT malzeme sisteminde 0,1 amper olarak seçilmişti. Bunun sebebi B₄C malzemesi PMN-PT malzemesinden daha iletken olması ve daha fazla akım çekmesidir.

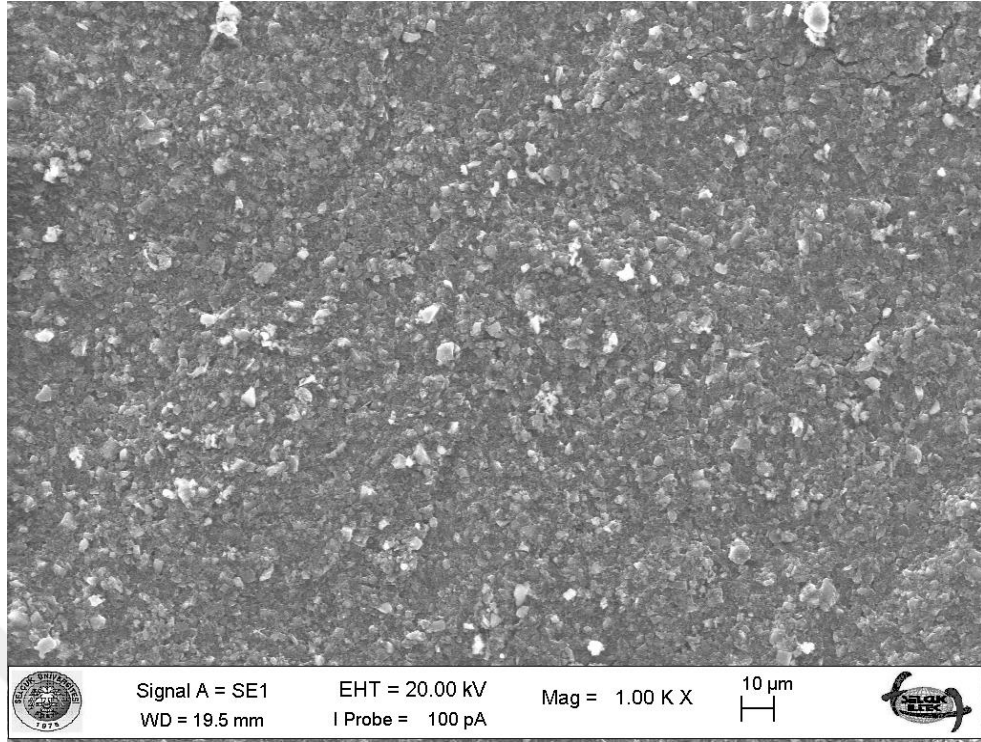
Bu deney sisteminde de ilk bölüm numunenin yalıtkan davranış gösterdiği bölge olarak adlandırılabilir. Fırın sıcaklığı 12 °C/dk ısıtma katsayısıyla 55 °C'ye çıkmasına ve numune üzerine 50 V/mm elektrik alan uygulanmasına rağmen pelet halindeki numune üzerinden hiçbir şekilde akım geçmemiş bu nedenle numune elektriksel olarak yalıtkan olarak tanımlanmıştır. Bunun nedeni diğer malzeme sisteminde açıkladığımız gibi ham yoğunlukta olan numunede partiküller arası temas alanlarının ve bu sıcaklıklarda seramik numunenin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasıdır. Fırın sıcaklığı 455 °C'ye ulaştığında, numune üzerinden 0,008 gibi çok küçük değerde akım geçişi gözlemlenmiştir, bu da elektrik alan yardımcı sinterlemede ikinci bölüm olarak tanımlanabilir.

PMN-PT numunesiyle karşılaştırma yapılırken 239 °C daha düşük sıcaklıkta numune üzerinden akım geçişi gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise üst kısımda açıkladığımız gibi elektriksel iletkenlik çeşidi ve iletkenlik katsayısıdır. Bu noktadan sonra numunenin iletkenliği devamlı olarak artmakta ve numune üzerinden geçen akım miktarı 0,15 amper kadar yavaşça yükselmiştir. Fırın sıcaklığı 484 °C' ye ulaştığında, flash sinterlemenin doğası gereği B₄C kovalent seramik numune aniden parabolik iletkenlik artışı göstermiştir ve literatürde üçüncü bölümü olarak tanımlanan ısıl sürüklenmedir (thermal runaway). Çok kısa bir süre içerisinde numune üzerinden geçen akım miktarı 3 katından fazlaya çıkmış ve 0,5 amperlik bir akım geçişi kaydedilmiştir. 489°C'de ölçülen bu değer deney başlangıcında belirlediğimiz maksimum akım değeridir. Joule ısıtması olarak tanımlanan elektrik alan ve akımdan meydana gelebilecek numune içerisindeki aşırı ısınmanın engellenmesi amacıyla maksimum akım değeri belirlenmiştir ve bu sayede partikül veya tane sınırlarında meydana gelebilecek erimenin önüne geçilmiştir. Bu bilgiler ışığında numunenin iletkenlik çeşidi göz önüne alınarak maksimum akım değeri 0,5 amper(mavi çizgi) olarak belirlenmiştir. Bu sebeple sistem bu noktada kapatılmıştır ve sinterleme için gerekli olan kütle transferi tamamlanmıştır.



Şekil 4.4. Flash sinterleme sırasında 2mm kalınlığındaki B₄C numunesine uygulanan voltaj, akım geçiş davranışı ve numunenin absorbe ettiği güç değişimi

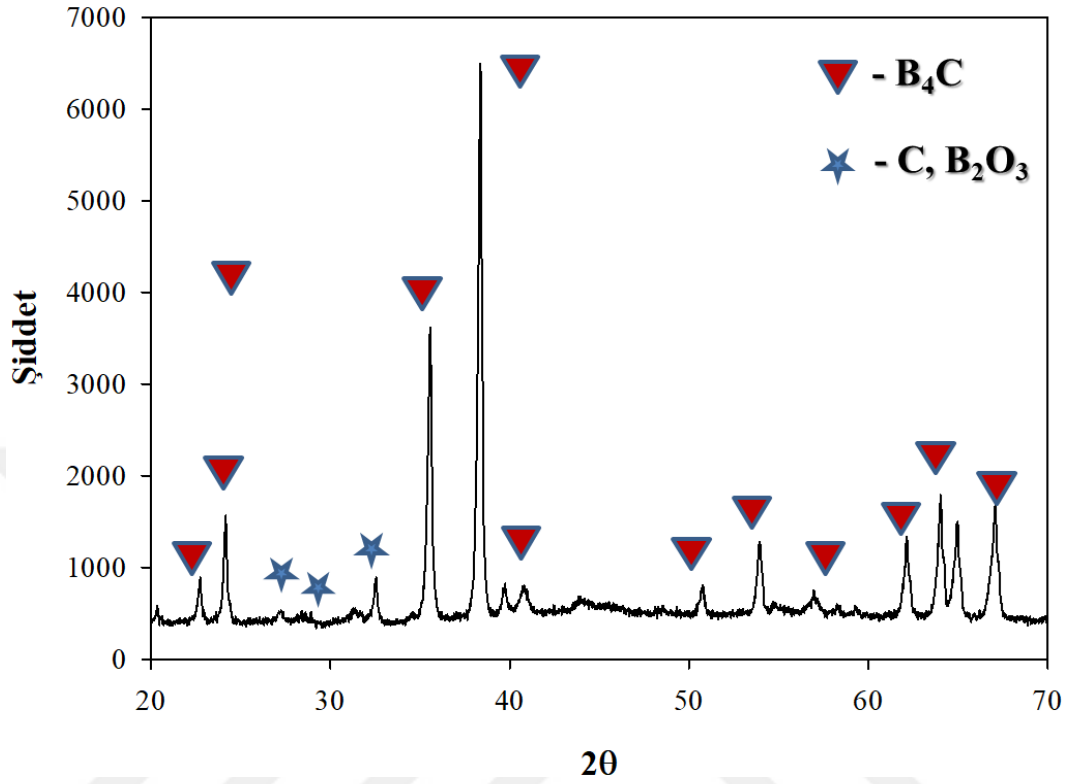
Elektrik akım değerinin maksimum olduğu noktada numune güç kaynağından toplamda 50 W güç çekmiştir (yeşil çizgi). Bu güç değeri diğer numune olduğu gibi joule ısıtma orijinli numunenin erime sıcaklığına kadar yükselmesi için yeterli değildir. Ama numune içerisindeki 150 saniyedeki bu kadarlık güç dağılımı numunenin sıcaklığını erime sıcaklığına kadar çıkarmadığı literatürde yapılan hesaplamalarla gösterilmiştir (Raj 2016). Bu nedenle, elektro-taşınım gibi farklı mekanizmalar flash sinterleme tekniğinin altında yatan ana sebep olabilir. flash sinterleme işlemi yaklaşık olarak 489 °C tamamlanmıştır. Bu değer literatürde yapılan geleneksel sinterleme yöntemlerindeki sıcaklıklarla (~1800-2200 °C) karşılaştırıldığında çok düşük kalmaktadır. Sıcak presleme ile B₄C numunesi 48 saat gibi çok uzun sürelerde sinterlenirken, bizim yöntemimiz ile 489 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve 150 saniye gibi çok düşük sürelerde sinterlenmiştir. Bu yöntem sayesinde düşük sıcaklıklarda sinterleme yaparak enerji tasarrufu sağlarken çok kısa sürede sinterleme ile zamanda kazanım elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Flash sinterleme sonrasında %95 yoğunluğa sahip B₄C numunesinin FESEM ile çekilmiş mikroyapısı.

Numune oda sıcaklığına soğutulup Arşimet metoduyla numunenin yoğunluğu ölçüldü. Göreceli yoğunluk ölçümüne göre 95% değeri bulundu ve bu değer literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında iyi bir değer olduğu görüldü. Flash sinterleme prosesi 150 saniye gibi çok kısa bir sürede tamamlandı. PMN-PT seramik malzemesini geleneksel sinterleme ile en azından 48 saat sürede ve 1800 -2200 °C sıcaklık aralığı gereklidir (Wei, Huang et al. 2012, Düzen and Kalem 2017, Kalem, Shih et al. 2018). Böylelikle, elektrik akım yardımlı/ flash sinterleme ile sinterleme sıcaklığı 489°C ye ve sinterleme süresi 150 saniyeye düşürülmüş ve çok büyük enerji ve zaman tasarrufu sağlanmıştır. (Şekil 4.5) sinterlenmiş numunenin kırık yüzeyinden alınmış FESEM mikroyapısını göstermektedir. FESEM mikroyapısı yüksek yoğunluklu ve az yüzey poroziteli bir yapıyı yansıtmakta olup bu durum yapmış olduğumuz yoğunluk ölçümü ile doğru orantılıdır. Numune yüzeyinde ve tane sınırlarında yüksek joule ısıtmasından dolayı oluşabilecek erimiş bölgeler görülmemektedir. Diğer PMN-PT numunesinde olduğu gibi bu deney sırasında belirlediğimiz akım limiti aşırı joule ısıtmasının önüne geçildiğini göstermiştir. Düşük sıcaklık ve kısa sürelerde sinterleme işleminin diğer avantajı tane büyümesinin önüne geçilmesidir.

Bu yöntemle tane büyümesinin sınırlandırılması Hall-Petch denklemi gereğince son ürünlerdeki mekanik özellikleri iyileştireceği aşikârdır.



Şekil 4.6. B₄C numunesinin flash sinterleme sonrasındaki x-ışını datası. B₄C – (JCPD # 35-0798), B₂O₃ (JCPDS # 76-1655)

B₄C elektrik alan yardımlı sinterleme prosesinde kristalografik değişimini gözlemlemek için sinterlenmiş numune üzerinde x-ışının kırınımı analizi yapılmıştır. (Şekil 4.6)'da gösterildiği gibi sinterlenmiş numunenin x-ışını spektrumu rombohedral kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Flash sinterleme çalışmasında sırasında B₄C malzeme sistemi başlangıç kristal yapısında değişiklik olmamıştır. Literatürde gösterilen bazı çalışmalarda, malzeme sistemlerinde allotropik faz dönüşümü, geçici faz dönüşümleri ve/veya dekompozisyonlar flash sinterleme sırasında gözlemlenebileceğini rapor etmişlerdir (Naik, Sglavo ve ark. 2014, Jha, Lebrun ve ark. 2016). Fakat bizim malzeme sistemimiz herhangi bir allotropik faz dönüşümü veya dekompozisyon göstermemiştir. Bunun yerine, geleneksel sinterleme metotlarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sürelerde uygun yoğunlaşma mekanizması göstermiştir. Fakat, x-ışını datasında az da olsa karbon ve B₂O₃ piklerine rastlanmıştır. Karbon piklerinin görülmesinin nedeni başlangıç B₄C toz içerisinde azda olsa biraz karbon elementinin olmasıdır.

B₄C malzeme sisteminin oksijen afinitesi çok yüksek olduğu için oksitlemeyi önlemek amaçlı B₄C tozları içerisine karbon katkılanması yapılmaktadır. Flash sinterleme işlemi açık atmosferde yapılmış ve 489 °C’ de gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle çok az miktarda olsa yüzeyde oksitlenme meydana gelmiştir. FESEM mikro yapı gösteriminde de yüzeyde görünen beyaz bölgeler B₂O₃ oksitli yapılardır diyebiliriz.

4.4 B₄C Flash Sinterleme Tartışma

Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu B₄C kovalent seramik elde etmek için elektrik alan destekli/flash sinterleme tekniği yapılmıştır. İlk olarak numune, 0,5 amper akım limiti ile 50 V/mm elektrik alanına maruz bırakıldı ancak deney sisteminde herhangi bir akım geçişi kaydedilmemiştir. Fırının ısısı 455 °C’ye ulaştığında, az miktarda akım geçişi ile monolitik artış kaydedildi. Maksimum akım çekme değeri 489 °C’de elde edildi ve güç kaynağı bu sıcaklıkta aşırı ısınmanın önüne geçilmesi için kapatıldı. Tüm flash sinterleme ~489 °C’de ve 150 saniye gibi kısa sürede tamamlandı. FESEM mikroyapı gösterimi, flash sinterleme ile elde edilen yüksek yoğunluklu malzeme sistemini ortaya koymaktadır ve yoğunluk, FESEM gösterimini doğrulayan %95 olarak belirlenmiştir. Kimyasal ve fiziksel yapı değişimini olmadığını gösteren x-ışını analizi yapıldı ve flash sinterleme sırasında kararlı rombohedral kristal yapısını gösteren analiz gösterildi. Bunun yanında yüksek sıcaklıktaki sinterleme prosesi nedeniyle yüzeyde az miktarda oksitlenme görüldü. sinterleme işlemi süresi 48 saatten 150 sn ye düşürülürken, sinterleme sıcaklığı 1800 °C’den 489 °C’ye düşürüldü. Bu deneysel prosedür, yüksek sinterleme sıcaklığı ve zamanı gerektiren B₄C kovalent seramikleri çok büyük enerji ve zaman tasarrufu sağlamamıza yardımcı olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

PMN-PT ve B₄C numunelerinde flash sinterleme işlemi başarıyla üretildi. Bu deneylerde numune üzerlerine elektriksel özelliklerine göre uygun elektrik alan (PMN-PT: 200 V/mm, B₄C: 50V/mm) ve akım limitleri (PMN-PT: 0,1 amper, B₄C:0,5 amper) numuneler flash sinterleme sırasında uygulandı. Flash sinterleme işlemi PMN-PT numunesi için 90 saniye ve ~700 °C’de tamamlandı ve %94 üzerinde numune yoğunluğu elde edildi. Genellikler bu malzeme sistemi geleneksel yöntemlerle üretildiğinde ~1200 °C sıcaklıkta 2 saat kadar beklenmesi gerekmektedir. Bu süreçte yüksek kurşun salınımı olmaktadır ve bu durum insan sağlığı için zararlıdır. Bu çalışmada kullandığımız flash sinterleme tekniği ile sinterleme sıcaklığı ve süresi düşürülmüştür ve bu sayede hem enerji tasarrufu sağlanmış hem de yüksek sıcaklıklardaki numune üzerinden kurşun salınımı sınırlandırılmıştır.

B₄C numunesinin flash sinterleme ile üretimi ~489 °C’de ve 150 saniye içerisinde tamamlanmıştır. Kovalent yapısı nedeniyle bu numune geleneksel yöntemlerle ~2000 °C üzeri ve 48 saat gibi çok uzun sürelerde sinterlenebilmektedir. Bunun yanında bu sıcaklıklara çıkabilecek fırının ilk yatırım maliyeti de çok yüksektir. Elektrik alan yardımlı/ flash sinterleme tekniği ile hem çok yüksek enerji tasarrufu hem de yüksek ilk maliyet tasarrufu sağlanmıştır.

FESEM mikroyapı incelenmesinde her iki numune için de düşük poroziteli bir yüzey yapısı elde edilmesi flash sinterleme işlemlerinin başarılı olduğunu gösteriyor. Bunun yanında numune üzerinden geçen akım nedeniyle numune içerisinde meydana gelebilecek joule ısıtması ve bunun sonucunda tane sınırlarında erime numunelerde gözlemlenmedi. Akım limitleri sayesinde bu durum ortadan kaldırılmış oldu.

Flash sinterleme için 700 °C’ye kadar numune sıcaklıkları artırıldı ve bunun yanında numunelerin üzerine elektrik alan uygulanarak numuneler üzerlerinden akım geçirildi. Bu süreçlerde her iki numunenin de rombohedral kristal yapılarında bir değişiklik olmadı.

5.2 Öneriler

Farklı malzeme sistemlerinde deneyler yapılarak flash sinterleme işleminde kullanılabilecek malzemelerin yelpazesi genişletilebilir. Bunun yanında numune boyutları değiştirilerek sonuçlar karşılaştırılabilir ve optimum sinterleme parametreleri bulunabilir.

KAYNAKÇA

- Aydın, H. S. (2016). PMN-PT [Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃] esaslı piezoelektrik seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhakar, A., Pandey, A. H., Singh, M. N., Upadhyay, A., Sinha, A. K., Gupta, S. M., & Ganguli, T. (2016). Structural analysis of lead magnesium niobate using synchrotron powder X-ray diffraction and the Rietveld method. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72(3), 404-409.
- Bıçer, H., Akdoğan, E. K., Şavklıyıldız, İ., Haines, C., Zhong, Z., & Tsakalakos, T. (2020). Thermal expansion of nano-boron carbide under constant DC electric field: An in situ energy dispersive X-ray diffraction study using a synchrotron probe. *Journal of Materials Research*, 35(1), 90-97.
- Burke, J. and J. Rosolowski (1976). Sintering. *Treatise on solid state chemistry*, Springer: 621-659.
- Carter, C. B. and M. G. Norton (2007). *Ceramic materials: science and engineering*, Springer.
- Carter, C. B. and M. G. Norton (2007). "Sintering and grain growth." *Ceramic Materials: Science and Engineering*: 427-443.
- Chaim, R. and C. Estournès (2019). "Effects of the fundamental oxide properties on the electric field-flash temperature during flash sintering." *Scripta Materialia* 163: 130-132.
- Chen, Y.-H., K. Uchino, M. Shen and D. Viehland (2001). "Substituent effects on the mechanical quality factor of Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3–PbTiO 3 and Pb (Sc 1/2 Nb 1/2) O 3–PbTiO 3 ceramics." *Journal of Applied Physics* 90(3): 1455-1458.
- Cornelius, T. W. (2006). *Fabrication and characterisation of bismuth nanowires* (Doctoral dissertation).
- Dancer, C. (2016). "Flash sintering of ceramic materials." *Materials Research Express* 3(10): 102001.
- Domnich, V., et al. (2011). "Boron carbide: structure, properties, and stability under stress." *Journal of the American Ceramic Society* 94(11): 3605-3628.
- Du, Y., A. J. Stevenson, D. Vernat, M. Diaz and D. Marinha (2016). "Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ." *Journal of the European Ceramic Society* 36(3): 749-759.
- Düzen, O. and V. Kalem (2017). "PMN-PT-PMS Seramiklerinde Sinterleme Sıcaklığı Etkisiyle Yapısal ve Elektriksel Özelliklerin Optimizasyonu." *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi* 5(2): 144-152.
- Francis, J. S., et al. (2012). "Particle size effects in flash sintering." *Journal of the European Ceramic Society* 32(12): 3129-3136.
- Ghasemifard, M., Hosseini, S. M., Bagheri-Mohagheghi, M. M., & Shahtahmasbi, N. (2009). Structure comparison of PMN–PT and PMN–PZT nanocrystals prepared by gel-combustion method at optimized temperatures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(9), 1701-1706.
- Haertling, G. H. (1999). "Ferroelectric ceramics: history and technology." *Journal of the American Ceramic Society* 82(4): 797-818.
- Jaffe, B., W. Cook and H. Jaffe (1971). *"Piezoelectric Ceramics Academic Press."* New York: 148.

- Jha, S., J. Lebrun and R. Raj (2016). "Phase transformation in the alumina–titania system during flash sintering experiments." *Journal of the European Ceramic Society* 36(3): 733-739.
- Kalem, V., W. Y. Shih and W.-H. Shih (2018). "Dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT ceramics doped with strontium." *Ceramics International* 44(3): 2835-2842.
- Kao, K. C. (2004). *Dielectric phenomena in solids*, Elsevier.
- Kittel, C., P. McEuen and P. McEuen (1976). *Introduction to solid state physics*, Wiley New York.
- Krupka, J., et al. (2006). "Measurements of permittivity, dielectric loss tangent, and resistivity of float-zone silicon at microwave frequencies." *IEEE Transactions on microwave theory and techniques* 54(11): 3995-4001.
- Lökçü, E. (2013). *Spinel Mikrodalga Dielektrik Seramiklerinin Polimerik Jel Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Moulson, A. J. and J. M. Herbert (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*, John Wiley & Sons.
- Naik, K. S., V. M. Sglavo and R. Raj (2014). "Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof." *Journal of the European Ceramic Society* 34(15): 4063-4067.
- Paladino, A. E., and R. L. Coble. "Effect of Grain Boundaries on Diffusion-Controlled Processes in Aluminum Oxide." *Journal of the American Ceramic Society* 46.3 (1963): 133-136.
- Raj, R. (2012). "Joule heating during flash-sintering." *Journal of the European Ceramic Society* 32(10): 2293-2301.
- Raj, R. (2016). "Analysis of the power density at the onset of flash sintering." *Journal of the American Ceramic Society* 99(10): 3226-3232.
- Şavklıyıldız, İ., ve Demir, A. (2021) Flash Sintering Effect on PMN-PT Ceramics. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 8(2), 793-799
- Serrazina, R., P. M. Vilarinho, A. M. Senos, L. Pereira, I. M. Reaney and J. S. Dean (2020). "Modelling the particle contact influence on the Joule heating and temperature distribution during FLASH sintering." *Journal of the European Ceramic Society* 40(4): 1205-1211.
- Setter, N. and R. Waser (2000). "Electroceramic materials." *Acta materialia* 48(1): 151-178.
- Smith, W. F., 2009, *Malzeme bilimi ve mühendisliği*, Literatür Yayınları, p.
- Su, X., et al. (2019). "Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under an alternating current electrical field." *Ceramics International* 45(4): 5168-5173.
- Todd, R., E. Zapata-Solvas, R. Bonilla, T. Sneddon and P. Wilshaw (2015). "Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating." *Journal of the European Ceramic Society* 35(6): 1865-1877.
- Vatansever, D., R. Hadimani, T. Shah and E. Siores (2011). Piezoelectric mono-filament extrusion for green energy applications from textiles. *Proceedings of the International Congress of Innovative Textiles, ICONTEX2011, Istanbul*.
- Wei, Z., Y. Huang, T. Tsuboi, Y. Nakai, J. Zeng and G. Li (2012). "Optical characteristics of Er³⁺-doped PMN–PT transparent ceramics." *Ceramics International* 38(4): 3397-3402.
- 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.

- Yu, M., et al. (2017). "Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling." *Advances in Applied Ceramics* 116(1): 24-60.
- Zhao, X., B. Fang, H. Cao, Y. Guo and H. Luo (2002). "Dielectric and piezoelectric performance of PMN–PT single crystals with compositions around the MPB: influence of composition, poling field and crystal orientation." *Materials Science and Engineering: B* 96(3): 254-262.



YAYINLAR

Şavklıyıldız, İ., ve Demir, A. (2021) Flash Sintering Effect on PMN-PT Ceramics. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 8(2), 793-799

