



**ÇOK KATMANLI PİEZOELEKTRİK
SERAMİKLERİN TASARIMI, ÜRETİMİ VE
ELEKTRİKSEL YORULMA DAVRANIŞLARININ
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mert GÜL

Danışman

Prof. Dr. Taner KAVAS

İkinci Danışman

Prof. Dr. Aydın DOĞAN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ekim 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.71 numaralı Doktora BAP projesi ile Afyon Kocatepe Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ÇOK KATMANLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN
TASARIMI, ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL YORULMA
DAVRANIŞLARININ KARAKTERİZASYONU**

Mert GÜL

Danışman

Prof. Dr. Taner KAVAS

İkinci Danışman

Prof. Dr. Aydın DOĞAN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ekim 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Mert GÜL tarafından hazırlanan "Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramikden Tasarımı, Üretimi ve Elektriksel Yorulma Davranışlarının Karakterizasyonu" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 18/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Taner KAVAS

İkinci Danışmanı : Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Başkan : Prof. Dr. Taner KAVAS
Afyon Kocatepe Üniv. Mühendislik Fak.
Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA
Eskişehir Teknik Üniv. Mühendislik Fak.
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL
Afyon Kocatepe Üniv. Mühendislik Fak.
Üye : Prof. Dr. Sedat ALKOY
Gebze Teknik Üniv. Mühendislik Fak.
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Z.Özgür YAZICI
Afyon Kocatepe Üniv. Mühendislik Fak.

İmza
.....
.....
.....
.....
.....

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin ilmiye kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

18/Ekim/2019



Mert GÜL

ÖZET

Doktora Tezi

ÇOK KATMANLI PİEZOELEKTRİK SERAMİKLERİN TASARIMI, ÜRETİMİ ve ELEKTRİKSEL YORULMA DAVRANIŞLARININ KARAKTERİZASYONU

Mert GÜL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner KAVAS

İkinci Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Çok katmanlı piezoseramik malzemeler düşük uygulama voltajları, yüksek mekanik rijitlik ve yüksek deplasman sergilemeleri nedeniyle yüksek hassasiyet gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Kurşun esaslı malzemelerin kullanımına getirilmeye başlanılan kısıtlamalardan dolayı kurşunsuz sistemlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar 2000li yıllardan sonra ivmelenmiştir. Yüksek kalıcı polarizasyona ve yüksek koersif elektrik alana sahip $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ kompozisyonu, BaTiO_3 ile oluşturduğu morfotropik faz sınırı kompozisyonu sayesinde araştırılmaya değer bulunmaktadır. Bu çalışmada, mangan katkılı ve katkısız ($94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$) ($94\text{NBT-}6\text{BT}$) polikristal malzeme üretilmiş, geliştirilmiş ve tane boyutunun NBT-BT sistemindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu kompozisyonlar kullanılarak çok katmanlı seramikler şerit döküm yöntemiyle üretilmiştir. Çok katmanlı mangan katkılı ve katkısız ($94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$) ($94\text{NBT-}6\text{BT}$) piezoseramiklerin tasarımı, farklı elektrotlar kullanılarak üretimi, bunların elektriksel yorulma davranışlarının karakterizasyonu ve karşılaştırılması yapılmıştır.

2019, xvii + 202 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çok katmanlı, piezoelektrik, NBT-BT, mangan, elektriksel özellikler, yorulma

ABSTRACT

PhD Thesis

DESIGN, PRODUCTION and CHARACTERIZATION of ELECTRICAL FATIGUE BEHAVIOUR of MULTILAYER PIEZOELECTRIC CERAMICS

Mert GÜL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Taner KAVAS

Co-Supervisor: Prof. Aydın DOĞAN

Multilayer piezoceramic materials are used in applications requiring high precision due to their low application voltages, high mechanical stiffness and high displacement. Investigations on the development of lead-free systems have been accelerated after the 2000s due to restrictions imposed on the use of lead-based materials. The composition of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ with high permanent polarization and high coercive electric field is worth researching due to the morphotropic phase boundary composition generated by BaTiO_3 . In this study, polycrystalline material with and without manganese doped ($94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$) (94NBT-6BT) was produced, developed and the effect of particle size on NBT-BT system was investigated. Furthermore by using these compositions, multi-layer ceramics were produced by tape casting method. The design of multilayer manganese added and non-additive ($94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$) (94NBT-6BT) piezoceramics, production by using different electrodes, characterization and comparison of their electrical fatigue behavior have been made.

2019, xvii + 202 pages

Keywords: Multilayer, piezoelectric, NBT-BT, manganese, electrical properties, fatigue

TEŞEKKÜR

Bize özgür bir ülkede çalışma fırsatı sunan ve bu uğurda hayatlarını feda eden başta Mareşal Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e, silah arkadaşlarına, tüm şehit ve gazilerimize teşekkürü bir borç bilirim. Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı sistematik çalışmayı öğrendiğim tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a ve Sayın Prof. Dr. Taner KAVAS'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarına yorumları ve önerileriyle yön veren Dr. Öğretim Üyesi Metin ÖZGÜL'e,

Prof. Dr. Alpagut KARA'ya, Seramik Araştırma Merkezi'nde çalışan başta Mustafa ÇOBANCI ve Pervin GENÇOĞLU olmak üzere tüm personele,

Kompozisyonel ve deneysel süreçlerdeki desteklerinden ötürü Doç. Dr. Mevlüt GÜRBÜZ'e teşekkür ederim.

Başta Ali BIYIKLI olmak üzere deneysel süreçlerde beraber çalıştığım A.Baturay GÖKÇEYREK'e, Nebahat BIYIKLI'ya teşekkürler.

Araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen laboratuvar ve çalışma arkadaşlarım Sayın Ayşe Gül TOKTAŞ, Hakan GÜLEÇ, Görkem HATİPOĞLU, İrem PANTA, İ. Enes DÜDEN, Emre ÜNEŞİ ve Yiğit Alp OKUMUŞ'a, Esra ERDOĞAN ve Ayşe KORKMAZ'a her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Analiz çalışmalarındaki yardımlarından dolayı TUAM çalışanları Serhat TIKIZ ve Hakan ŞAHİN'e,

Isparta Süleyman Demirel Üniv. YESEM personeli Salih AKYÜREKLİ'ye,

Laboratuvar yardımlarından dolayı METROLOJİSTİK KALİBRASYON Firmasına,

Hasan YAVUZ ve HASER OTOMASYON çalışanlarına, Şevket TEKİN ve 3G PROJECT'e, Ayhan MURAT ve KORUMEDİKAL'e

17.FEN.BİL.71 nolu Doktora Tez Projesi ile Afyon Kocatepe Üniv. BAPK Birimine,

1705F199, 1605F333 nolu projelerle desteği için Eskişehir Teknik Üniv. BAP Birimine,

Doktora sürecim boyunca çalıştığım firmam NANOTECH İleri Tek. Malz. Ltd. Şti.'ne,

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı başta sabırlı eşim Alev GÜL olmak üzere, babam emekli matematik öğretmeni Murtaza GÜL'e ve tüm akrabalarıma, çalışmak üzere beraber geçireceğimiz vakitlerden ayırdığım kızım Mihri Zeynep GÜL'e teşekkür ederim.

Mert GÜL
Afyonkarahisar 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	4
2.1 Piezoelektrik Malzemeler ve Kullanım Alanları	4
2.2 Piezoelektrik Malzemelerde Ölçülen Değerler	8
2.3 Piezoelektrik Malzemelerde Yaşlanma ve Elektriksel Yorulma	10
2.3.1 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulmanın Belirlenmesi	11
2.3.2 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulma Mekanizmaları	11
2.3.3 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulmayı Etkileyen Faktörler	13
2.3.3.1 Test Frekansının Yorulmaya Etkisi	13
2.3.3.2 Elektrik Alan Şiddeti ve Profilinin Yorulmaya Etkisi.....	14
2.3.3.3 Test Sıcaklığının Yorulmaya Etkisi.....	15
2.3.3.4 Yönlenmenin Yorulmaya Etkisi	15
2.3.3.5 Tane Boyutunun Yorulmaya Etkisi	16
2.3.3.6 Malzeme Boyutunun Yorulmaya Etkisi	16
2.3.4 Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramiklerde Elektriksel Yorulma	16
2.3.5 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemelerde Yorulma	17
2.3.6 Çok Katmanlı Kurşunsuz NBT-BT Seramiklerde Elektriksel Yorulma.....	19
2.4 Yaygın Kullanılan Piezoelektrik Malzemeler ve Kullanım Alanları.....	20
2.4.1 Kurşun İçerikli Piezoelektrik Seramik Malzemeler	22
2.4.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Malzemeler.....	24
2.4.2.1 NBT-BT Özellikleri ve Üretimi.....	25
2.4.2.2 Mangan Katkılı NBT-BT	29
2.4.3 Sinterleme Sıcaklığının Düşürülmesi	33
2.4.3.1 Başlangıç Tane Boyutunun Düşürülmesi	33
2.4.3.2 Ergitici İlavesi	34

2.5 Endüstriyel Amaçlı Üretilen Piezoelektrik Malzemeler	36
2.5.1 Bulk (Yekpare) Piezoseramik Malzemeler	36
2.5.2 Tek Kristal Seramik Malzemeler	37
2.5.3 Piezoelektrik Polimerler	38
2.5.4 Bimorf Piezoelektrik Malzemeler	39
2.5.5 Kompozit Aktüatör ve Malzemeler	39
2.5.6 Çok Katmanlı Malzemeler ve Üretim Yöntemleri	41
2.6 Çok Katmanlı Piezoseramiklerin Şerit Döküm Yöntemiyle Üretimi	41
2.7 Şerit Dökümü Etkileyen Parametreler	43
2.7.1 Döküm Çamuru Bileşenlerinin Şerit Döküme Etkisi	43
2.7.1.1 Partikül Boyut ve Miktarının Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi	43
2.7.1.2 Taşıyıcı Sistemin Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi	45
2.7.1.3 Bağlayıcının Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi	47
2.7.1.4 Plastikleştiricinin Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi	49
2.7.2 Çamur Hazırlamanın Şerit Döküme Etkisi	51
2.7.3 Çamur Reolojisinin Şerit Döküme Etkisi	52
2.7.4 Şerit Döküm	53
2.7.4.1 Rezervuar Yüksekliği	54
2.7.4.2 Taşıyıcı Film Hızı	54
2.7.4.3 Doktor Bıçak Yüksekliği ve Tipi	55
2.7.4.4 Taşıyıcı Film-Çamur İlişkisi	55
2.7.4.5 Şerit Dökümde Görülen Hatalar	56
2.7.4.6 Kurumaya Bağlı Oluşan Hatalar	59
2.7.5 Şeritlerin Korunması	61
2.7.6 Elektrolama ve Elektrot Malzemesi	62
2.7.6.1 Elektrot Kalınlığı	62
2.7.6.2 Elektrolama Deseni	62
2.7.6.3 İç Elektrolama Malzemesi	63
2.7.6.4 Dış Terminasyon Elektrotu	67
2.7.7 Katmanlama	68
2.7.8 Sinterleme	68
2.8 Çok Katmanlı Kurşunsuz BNT-BT Aktüatör Üretimi	69
3. MATERYAL ve METOT	70
3.1 Piezoelektrik Kompozisyon Sentezi	70

3.1.1 Toz Sentezi.....	70
3.1.2 Kalsinasyon.....	71
3.1.3 Kalsinasyon Sonrası Öğütme.....	72
3.1.4 Düşük Sıcaklıkta Sinterlenebilen NBT-BT Toz Sentezi.....	72
3.1.5 Yoğunlaştırma.....	73
3.1.5.1 Şekillendirme	73
3.1.5.2 Sinterleme.....	73
3.1.6 Yüzey İşlemleri ve Polarizasyon	75
3.2 Çok Katmanlı Seramik Üretimi	75
3.2.1 Şerit Döküm Çamuru Hazırlama	76
3.2.2 Şerit Döküm Çalışmaları	76
3.2.3 Şeritlere Yapılan İşlemler	77
3.2.4 Yoğunlaştırma.....	79
3.2.5 Çok Katmanlı Seramik Yüzey İşlemleri ve Polarizasyon.....	79
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	80
3.3.1 Yapısal Analizler	80
3.3.1.1 Tane Boyut Ölçümü.....	80
3.3.1.2 Katı Miktarı Ölçümü	80
3.3.1.3 Reolojik Ölçümler	81
3.3.1.4 X-Işını Difraksiyonu.....	81
3.3.1.5 X-Işını Floresansı.....	81
3.3.1.6 Isı Mikroskobu Tayini	81
3.3.1.7 TG-DTA	81
3.3.1.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	82
3.3.2 Elektriksel Analizler.....	82
3.3.2.1 Tek Katmanlı Numunelerde Elektriksel Analizler	82
3.3.2.2 Çok Katmanlı Seramiklerde Elektriksel Analizler	83
3.3.3 Yorulma Ölçümleri.....	83
4. BULGULAR.....	84
4.1 Tek Katlı Numune Üretimi.....	84
4.1.1 Baryum Titanat Sentezi.....	85
4.1.2 NBT Toz Sentezi	86
4.1.3 NBT-6BT Toz Sentezi	87
4.1.4 Kalsine Tozun Tane Boyutunun Sinterlemeye Etkisi	89
4.1.5 Mn Katkılı NBT-BT Tek Katlı Numune Üretimi.....	99

4.1.6 Lityum Katkılı NBT-BT Numune Üretimi	101
4.1.7 Mangan ve Lityum katkılı Tek Katmanlı Seramiklerin Üretilmesi.....	117
4.2 Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramik Üretimi	119
4.2.1 Şerit Dökümü Etkileyen Parametreler.....	120
4.2.1.1 Bağlayıcı/Plastikleştirici Oranının Döküm Kalitesine Etkisi.....	120
4.2.1.2 Tane Boyutunun Çamur Viskozitesine Etkisi	121
4.2.2 Şeritlerin Katmanlanması.....	122
4.2.3 Çok Katmanlı Piezoseramiklerin Sinterlenmesi	129
4.2.3.1 NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi	129
4.2.3.2 Mangan Katkılı NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi.....	134
4.2.3.3 Lityum Katkılı NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi	135
4.3 NBT-BT Piezoseramiklerin Elektriksel Özellikleri.....	138
4.3.1 Tane Boyutunun Tek Katmanlı NBT-BT seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi	138
4.3.2 Mangan Katkısının Tek Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi	143
4.3.3 Lityum Katkısının NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi.....	148
4.3.4 Lityum ve Mangan Katkısının Tek Katmanlı NBT-BT seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi	153
4.3.5 Çok Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Ölçümleri	154
4.3.6 Tek Katlı Mangan Katkılı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri	163
4.3.7 Tek Katlı Lityum Katkılı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri .	163
4.3.8 Çok Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri.....	166
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	179
6.KAYNAKLAR.....	183
ÖZGEÇMİŞ.....	201

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ABO ₃	Perovskit Kristal Yapısı
Ag/Pd	Gümüş Paladyum
DC	Doğru akım
dk	Dakika
g/mol	Gram/mol
kV	KiloVolt
μC	Mikrocoulomb
μm	Mikrometre
Mn ²⁺	+2 değerlikli Mangan iyonu
Mn ³⁺	+3 değerlikli Mangan iyonu
Mn ⁴⁺	+4 değerlikli Mangan iyonu
mPa.s	Mili paskal saniye
MPa	Mega Paskal
R3c	Simetri grubu
P4mm	Simetri grubu

Kısaltmalar

BT	Baryum Titanat
KNN	Potasyum Sodyum Niyobat
kt	Kütlece
NBT	Sodyum Bizmut Titanat
NBT-BT	Sodyum Bizmut Titanat-Baryum Titanat
PE	Poli Etilen
PEG	Poli Etilen Glikol
PET	Poli Etilen Terafitalat
PMN-PT	Kurşun Magnezyum Niyobat-Kurşun Titanat
PVA	Poli Vinil Alkol
PVB	Poli Vinil Bütral
PZT	Kurşun Zirkonat Titanat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG-DTA	Termogravimetri-Karşılaştırmalı Termal Analiz
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
YSZ	Yitriya Stabilize Zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dielektrik seramikler ve alt grupları (Li <i>et al.</i> 2013).....	4
Şekil 2.2 Perovskit kristal yapısı.....	5
Şekil 2.3 Piezoelektrik seramiklerde yönlenme etkisi (İnt. Kyn. 1).....	5
Şekil 2.4 Elektrik alana bağlı polarizasyon ve deformasyon eğrileri (Li <i>et al.</i> 2013).....	6
Şekil 2.5 Polarizasyon mekanizmaları (Moulson and Herbert 2003).....	7
Şekil 2.6 Dielektrik sabitesinin frekansa bağlı değişimi (Moulson and Herbert 2003).....	8
Şekil 2.7 Yorulmada mikrobeyut etkisi (Genenko <i>et al.</i> 2015).	11
Şekil 2.8 BNT-8BT ve BNT-6BT-3KNN kompozisyonunda bulk ve çok katmanlı seramik karşılaştırması a) polarizasyon b) çevrim sayısına bağlı unipolar yorulma c) BNT-6BT-3KNN yorulma davranışı (Sapper <i>et al.</i> 2014).....	20
Şekil 2.9 Kullanım alanlarına göre piezoelektrik malzemeler (Gürbüz 2013)	21
Şekil 2.10 PZT faz diyagramı (Jaffe <i>et al.</i> 1971).....	23
Şekil 2.11 PZT’de polarizasyon vektörleri (Cross 1996)	23
Şekil 2.12 Baryum titanatın dielektrik sabitesinin sıcaklığa bağlı değişimi (Lines and Glass 1977).....	25
Şekil 2.13 NBT-BT faz diyagramı (Takenaka <i>et al.</i> 1991).....	27
Şekil 2.14 NBT-BT faz deseninin BT oranına göre değişimi a) (Xu <i>et al.</i> 2008) b) (Lidjici <i>et al.</i> 2015)	28
Şekil 2.15 Katkısız NBT’nin Raman spektroskopisi (Bai <i>et al.</i> 2015).....	32
Şekil 2.16 Bulk piezoseramik malzemeler (İnt. Kyn. 2)	36
Şekil 2.17 Tek kristal PMN-PT kristali (İnt. Kyn. 3)	37
Şekil 2.18 Bimorf şekil ve deplasman davranışı (İnt. Kyn. 4)	39
Şekil 2.19 Kompozit aktüatörler (Dogan <i>et al.</i> 2001)	40
Şekil 2.20 Kompozit yapıları malzemeler ve aktüatörler (İnt. Kyn. 5)	40
Şekil 2.21 Çok katmanlı seramik üretimi (İnt. Kyn. 7)	42
Şekil 2.22 Katı konsantrasyonunun döküm çamurunun viskozitesine etkisi (Jian <i>et al.</i> 2012).....	44
Şekil 2.23 Farklı bağlayıcı ilaveli sistemlerin viskozitelerinin karşılaştırması (Yoon and Lee 2004).....	46
Şekil 2.24 Farklı taşıyıcı sistemlerin viskozite-kayma oranı değişimi grafiği (Michalek <i>et al.</i> 2015).....	47

Şekil 2.25 Şerit kalınlık ve yaş yoğunluk değerlerinin bağlayıcı oranına bağlı değişimi a) birinci; sulu solüsyon ekleme yöntemi b) ikinci; direkt bağlayıcı ekleme yöntemi.....	48
Şekil 2.26 Döküm çamuru viskozitesinin farklı plastikleştirici kullanımına bağlı değişimi	49
Şekil 2.27 Farklı plastikleştiricilerin kullanımıyla çekme mukavemet değerlerinin yüzde uzamaya karşılık değişimi (Kurutulmuş şeritler için)	50
Şekil 2.28 Yaş şerit yoğunluğunun öğütme süresine bağlı değişimi (PI Uygulama Notları, 2012)	51
Şekil 2.29 Sinterlenmiş ürün yoğunluğunun öğütme süresine bağlı değişimi (Mistler and Twiname 2000)	52
Şekil 2.30 Şerit döküm haznesi şematik gösterimi ve parametreleri (Jabbari <i>et al.</i> 2016a)	53
Şekil 2.31 Rezervuar yüksekliğinin kapiler kuvvete etkisinin şematik gösterimi	54
Şekil 2.32 Şerit kalınlığının taşıyıcı film hızına bağlı değişimi (Mistler and Twiname 2000).....	55
Şekil 2.33 Doktor bıçağın altından geçen çamurun döküm yönü (Mistler and Twiname 2000).	57
Şekil 2.34 Doctor blade yüksekliği 1 mm olduğunda şerit kalınlığının taşıyıcı hızına bağlı değişimi (Jabbari <i>et al.</i> 2013).....	57
Şekil 2.35 Şerit kalınlığı değişiminin deneysel, kararlı ve yarı kararlı teorik karşılaştırılması (Jabbari <i>et al.</i> 2013).....	58
Şekil 2.36 Şerit kalınlığının döküm sürecinde doktor blade yüksekliği ve taşıyıcı film hızı ile değişimi (Jabbari <i>et al.</i> 2013).	58
Şekil 2.37 Şerit kalınlığının, doktor bıçağın altından geçen döküm çamurunun doktor bıçağına olan uzaklığı ile değişiminin karşılaştırılması (Jabbari <i>et al.</i> 2013). ...	59
Şekil 2.38 Şerit dökümde kurumaya bağlı oluşan hatalar (Mistler and Twiname 2000).....	60
Şekil 2.39 Yaş şeritin nem miktarına bağlı olarak a) çekme mukavemeti değişimi b) yüzde uzaması değişimi (Imanaka 2005)	61
Şekil 2.40 Yaygın kullanımdaki çok katmanlı seramik elektrot desenleri (Pritchard <i>et al.</i> 2001).....	63
Şekil 2.41 Ag-Pd faz diyagramı (İnt. Kyn. 9)	64

Şekil 2.42 Ag-Pd elektrot metali ile perovskit latis arasındaki mükemmel uyumun şematik gösterimi (Newnham 1982).....	64
Şekil 2.43 Gümüş içerisinde Paladyumun stabilitesi (Randall <i>et al.</i> 2005)	65
Şekil 3.1 Toz kompozisyonu kalsinasyon profili	71
Şekil 3.2 Polikristal seramiklerin sinterleme profili	74
Şekil 3.3 Polikristal seramik üretim akım şeması	74
Şekil 3.4 Çok katmanlı seramik üretim akım şeması.....	75
Şekil 3.5 Şerit döküm çamuru bileşenleri.....	76
Şekil 3.6 Şerit döküm ünitesinde a) döküm haznesi, doctor blade b) üretilen şerit örneği	77
Şekil 3.7 Çok katmanlı seramiğin kesitten şematik görünümü (Wang and Han 2007)...	78
Şekil 3.8 Ham çok katmanlı seramik izostatik presleme (CIP) profili	78
Şekil 3.9 Çok katmanlı seramik sinterleme profili	79
Şekil 3.10 Dinamik lazer yansıması yöntemi şematik gösterimi (Lim <i>et al.</i> 2013).....	80
Şekil 4.1 Başlangıç hammaddelerinin SEM görüntüleri a)Bi ₂ O ₃ b)NaCO ₃ c)TiO ₂ d)BaCO ₃	84
Şekil 4.2 Baryum karbonat a. öğütülmemiş b. öğütülmüş eşksenli taneli	85
Şekil 4.3 BaTiO ₃ kompozisyonunun TG-DTA eğrisi.....	86
Şekil 4.4 NBT kompozisyonunun TG-DTA eğrisi.....	87
Şekil 4.5 NBT-BT kompozisyonunun sıcaklığa bağlı XRD deseni	88
Şekil 4.6 NBT-BT kompozisyonun sıcaklığa bağlı davranışının ısı mikroskobu analizi.....	89
Şekil 4.7 Kalsinasyon sonrası farklı sürelerde öğütülmüş tozların SEM görüntüleri a)12h b)24h c)48h	90
Şekil 4.8 Kalsinasyon sonrası farklı sürelerde öğütülen NBT-BT tozların tane boyut dağılımları.....	91
Şekil 4.9 NBT-BT kompozisyonun öğütme zamanına bağlı ortalama tane boyutu değişimi	92
Şekil 4.10 NBT-BT-A kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri a)1100°C b)1125°C c)1150°C	93
Şekil 4.11 NBT-BT-B kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri a)1100°C b)1125°C c)1150°C	94

Şekil 4.12 NBT-BT-C kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri a)1100°C b)1125°C c)1150°C	96
Şekil 4.13 Farklı sürelerde öğütülen tozlar kullanılarak üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi	96
Şekil 4.14 1100°C’de farklı süreler boyunca sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri (NBT-BT-B) a) 2saat b) 4saat c) 6saat	98
Şekil 4.15 Mangan katkılı kompozisyonların XRD desenleri.....	99
Şekil 4.16 Kütlece %0.2 Mangan katkılı kompozisyonun (B) farklı süre ve büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a)1110C-4s-10kx b)1110C-4s-20kx c)1110C-6s-10kx d)1110C-6s-20kx	100
Şekil 4.17 Mangan katkılı ve katkısız NBT-BT seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi	101
Şekil 4.18 Lityum katkılanıp öğütülmüş kompozisyonun tane boyutu analizi (L5-1). 102	
Şekil 4.19 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş L5-1 seramikler a)950°C b)1000°C c)1025°C 5000x	103
Şekil 4.20 L5-1 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerlerinin değişimi	104
Şekil 4.21 L5-1 kompozisyonunun a)1000°C’de farklı sürelerde b)4 saat farklı sıcaklıklarda yoğunluk değerlerinin değişimi	105
Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmiş L5-2 kompozisyonun numunelerinin 5000x büyütmele SEM görüntüleri a)950°C b)975°C c)1000°C	106
Şekil 4.23 2 saat boyunca sinterlenmiş L5-2 seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı bulk ve teorik yoğunluk grafiği.....	107
Şekil 4.24 Farklı sıcaklıklarda 4 saat boyunca sinterlenmiş seramiklerin yoğunluk değerleri	107
Şekil 4.25 Kütlece lityumkarbonat katılan sistemlerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması	108
Şekil 4.26 L6 kompozisyonunun 10 kx büyütmele Sem görüntüleri a)975°C b)1000°C	109
Şekil 4.27 L6 kompozisyonunun 10 kx büyütmele Sem görüntüleri a)1025°C b)1050°C c)1075°C.....	110
Şekil 4.28 L6 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi	111

Şekil 4.29 L7 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı SEM görüntüleri a)925°C b)950°C c)975°C	112
Şekil 4.30 L7 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi	113
Şekil 4.31 L8 kompozisyonunun farklı sinterleme sıcaklıklarındaki Sem görüntüleri 10kx a)925°C b)950°C c)975°C d)1000°C e)1025°C	115
Şekil 4.32 L8 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi	116
Şekil 4.33 NBT-BT ve Li ₂ CO ₃ katkılı NBT-BT seramiklerin sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması	116
Şekil 4.34 2 saat boyunca sinterlenmiş kütlece %0.1 Li ₂ CO ₃ ve %0.3MnO ₂ katkılı NBT-6BT seramikler 5000x a) 950°C b) 1000°C c) 1025°C	118
Şekil 4.35 Kütlece %0.1 Li ₂ CO ₃ ve MnO ₂ katkılanmış NBT-BT kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk grafiği	118
Şekil 4.36 Mangan katkılanmış ve katkılanmamış kütlece %0.1 Li ₂ CO ₃ katkılı seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması	119
Şekil 4.37 Döküm çamurunun viskozitesinin artan su miktarına göre değişimi	121
Şekil 4.38 Viskozitenin farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş toz kompozisyonlarına bağlı değişimi	121
Şekil 4.39 Şeritin mylardan el ile ayrılması	123
Şekil 4.40 1125°C-2s sinterlenmiş numune yan kesit görünümü	124
Şekil 4.41 Elektrotlama süreci ve elektrotlanmış şerit	125
Şekil 4.42 Farklı marka iç elektrotlar kullanılarak 1120°C’de 4 saat sinterlenerek üretilecek çok katmanlı seramiklerin elektron mikroskopundaki yüzey görüntüleri a-c)SJA b-d)Gwent	126
Şekil 4.43 SJA marka 7/3 Ag/Pd oranına sahip elektrotun farklı büyütme oranlarında sinterleme süresine bağlı yüzey oluşum görüntüleri a-c)1120°C-2s, b- d)1120°C-4s	127
Şekil 4.44 Elektrotlanmış katmanların üst üste getirilmesi	128
Şekil 4.45 Katmanlanan ham seramiğin kesilmesi ve bölgelere göre numaralandırılması	128
Şekil 4.46 CIPlenen yaş seramik kesit ve katman görüntüsü	129
Şekil 4.47 NBT-BT seramiğin sinterleme öncesi ve sonrası görüntüsü	129

Şekil 4.48 Üretilen çok katmanlı seramiklerden örnekler a) lamine olan b) düzgün sinterlenmiş	132
Şekil 4.49 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin d_{33} ve k_p değerlerinin grafiksel gösterimi	140
Şekil 4.50 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin dielektrik sabite değerlerinin grafiksel gösterimi.....	140
Şekil 4.51 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin Z_m ve Q_m değerlerinin grafiksel gösterimi	141
Şekil 4.52 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin histeris eğrisi.....	142
Şekil 4.53 NBT-BT-B ve mangan katkılı kompozisyonların d_{33} ve k_p değerlerinin karşılaştırılması	146
Şekil 4.54 NBT-BT-B ve mangan katkılı kompozisyonların Q_m değerlerinin karşılaştırılması	147
Şekil 4.55 Mangan katkılı B, C ve E kompozisyonları ile NBT-BT-B nin histeris eğrilerinin karşılaştırılması.....	148
Şekil 4.56 Li_2CO_3 katkılı ve katkısız NBT-BT kompozisyonlarının sinterleme sıcaklığına bağlı d_{33} ve k_p değerleri	150
Şekil 4.57 Li_2CO_3 katkılı ve katkısız NBT-BT kompozisyonlarının sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik geçirgenlik ve Q_m değerleri	151
Şekil 4.58 Molce % Li_2CO_3 katkılanmış NBT-BT kompozisyonların sinterleme sıcaklığına bağlı polarizasyon döngüsü grafikleri a) L6, b) L7 ve c) L8	152
Şekil 4.59 Lityum katkılı ve katkısız NBT-BT seramiklerin histeris döngülerinin karşılaştırılması	152
Şekil 4.60 Lityum, mangan ve lityum-mangan katkılı NBT-BT seramiklerin elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması a) d_{33} b) k_p c) dielektrik geçirgenlik d) Q_m	154
Şekil 4.61 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a) 1120°C b) 1115°C c) 1110°C.....	157
Şekil 4.62 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a) 6 saat b) 4 saat c) 2 saat.....	158
Şekil 4.63 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a) 1120°C b) 1115°C c) 1110°C	159

Şekil 4.64 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)6 saat b)4 saat c)2 saat.....	160
Şekil 4.65 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)1110°C b)1115°C	161
Şekil 4.66 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)2saat b)4 saat.....	161
Şekil 4.67 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)990°C b)1000°C	162
Şekil 4.68 Mangan katkılı NBT-6BT kompozisyonlarının histeris çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri a) B kompozisyonu b) C kompozisyonu	163
Şekil 4.69 L6 kompozisyonunun farklı sinterleme sıcaklıklarında çevrim sayısına bağlı histeris eğrileri	164
Şekil 4.70 L7 ve L8 kompozisyonlarının farklı sinterleme sıcaklıklarında çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri	165
Şekil 4.71 NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.....	169
Şekil 4.72 NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.....	172
Şekil 4.73 NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.....	175
Şekil 4.74 NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.....	177

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerin elektriksel özellikleri	22
Çizelge 2.2 Yumuşak ve sert PZT özelliklerinin birbirlerine göre karşılaştırılması (Jaffe <i>et al.</i> 1971)	24
Çizelge 2.3 NBT-BT'nin elektriksel özelliklerinin değişimi (Chu <i>et al.</i> 2002).....	28
Çizelge 2.4 ABO ₃ Perovskit yapı içerisindeki katyonların boyutları	35
Çizelge 2.5 Tek kristal PMN-PT ve PIN-PMN-PT malzemelerin PZT-5H seramik ile karşılaştırılması (İnt. Kyn. 3)	37
Çizelge 2.6 PVDF elektriksel özellikleri (Harrison and Ounaies 2001)	38
Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan taşıyıcı sistemlerin özellikleri (20°C)	45
Çizelge 3.1 NBT tabanlı kompozisyonların açık halleri	70
Çizelge 3.2 Lityumkarbonat katkılı toz kompozisyonlarının açık halleri	73
Çizelge 4.1 Kalsine edilen NBT-6BT tozunun XRF analizi	88
Çizelge 4.2 BT ve NBT-BT numunelerin yaş yoğunluk değerleri	88
Çizelge 4.3 Farklı sürelerde öğütülen NBT-BT tozların ortalama tane boyut değerleri	91
Çizelge 4.4 Mangan katkılı seramiklerin farklı sıcaklıklardaki sinterleme yoğunluk değerleri	99
Çizelge 4.5 Yapılan döküm çamuru denemelerinde bağlayıcı plastikleştirici oranı değişimi.....	120
Çizelge 4.6 Farklı kurutma ortamlarının nem ve sıcaklık değerlerine bağlı şeritlerin durumu	122
Çizelge 4.7 Çok katmanlı seramiklerin kodları ve karşılaştırma matrisi	125
Çizelge 4.8 NBT-G-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi	130
Çizelge 4.9 NBT-G-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi	131
Çizelge 4.10 NBT-J-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi	132
Çizelge 4.11 NBT-J-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi	133
Çizelge 4.12 NBT-H-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi	134
Çizelge 4.13 NBT-H-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi	135
Çizelge 4.14 NBT-K-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi	136
Çizelge 4.15 NBT-K-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi	137
Çizelge 4.16 NBT-BT-A kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.....	138

Çizelge 4.17 NBT-BT-B kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.....	139
Çizelge 4.18 NBT-BT-C kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.....	139
Çizelge 4.19 B kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.....	143
Çizelge 4.20 C kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.....	143
Çizelge 4.21 E kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.....	144
Çizelge 4.22 G kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.....	144
Çizelge 4.23 J kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.....	145
Çizelge 4.24 L5-1 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri	148
Çizelge 4.25 L5-2 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri	149
Çizelge 4.26 L6 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.....	149
Çizelge 4.27 L7 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.....	149
Çizelge 4.28 L8 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.....	150
Çizelge 4.29 Lityum ve mangan katkılı NBT-BT numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri	153
Çizelge 4.30 7/3 Ag/Pd elektrot kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı elektriksel değerleri	155
Çizelge 4.31 NBT-BT ve mangan Katkılı NBT-BT çok katmanlı seramiklerin elektriksel değerlerinin sıcaklığa bağlı karşılaştırması	155
Çizelge 4.32 Lityum katkılı NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı elektriksel özellikleri.....	156
Çizelge 4.33 NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.....	166
Çizelge 4.34 NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.....	170
Çizelge 4.35 NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.....	173
Çizelge 4.36 NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.....	176

1. GİRİŞ

Piezoelektrik malzemeler, üzerlerine uygulanan mekanik kuvvetle birlikte elektrik şarjı üreten ya da uygulanan elektrik alanla beraber belirli bir miktar deformasyon gösteren malzemelerdir. Piezoelektrik seramik malzemeler sensör ve eyleyici elemanlar olarak dönüştürücü sistemlerde titreşim sönümleme uygulamalarından enerji hasatına, kontrol ünitelerinden uyarıcı sistemlere kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin sonar, hidrofon vb. dönüştürücü sistemlerde askeri ve stratejik kullanım alanları da bulunmaktadır. Piezoelektrik malzemeler polimer, seramik ve kompozit esaslı olabilmektedirler. Ancak piezoelektrik özellik merkezi simetriye sahip olmayan malzemelerde görülmektedir. Polimer ve kompozit bazlı olanlar esnek olması sebebiyle tercih edilmektedirler. Seramik bazlı malzemeler nispeten yüksek sıcaklıkta yapısal özelliklerini koruyabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Piezoelektrik seramiklerin en bilindik ve önemli olanları kuvars kristali, kurşun zirkonat titanat (PZT) ve baryum titanattır. Bu malzemelerden baryum titanat (BaTiO_3) piezoelektrik özelliğinin dışında yüksek dielektrik sabiti nedeniyle kapasitör eleman olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektriksel özellikleri bu tür uygulamalar için yeterli olan piezoelektrik malzemelerin kompozisyonuna, zamana, kullanım şartlarına, kullanım döngüsüne ve çevrim sayısına bağlı olarak özelliklerinde düşüşler meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşturulacak yapıların yorulma davranışları da önem arz etmektedir. Çünkü bu tür sistemler sürekli olarak çalışan ve kullanım esnasında piezoelektrik malzemeleri doğrudan elektrik alanına maruz bırakan sistemlerdir. Bu nedenle piezoelektrik yapıların elektriksel özellikleri araştırılırken elektriksel yorulma davranışının da belirlenmesi gerekmektedir.

Piezoelektrik doğrusal uyarıcılar yüksek sürme voltajında düşük deplasman sergilemeleri nedeniyle çok katmanlı yapıların yüksek mekanik rijitlik, düşük sürüm voltajı ve yüksek enerji dönüşümü sağlayan çok katlı ve çok katmanlı yapılara yönelinmiştir. Piezoelektrik çok katlı ve katmanlı malzemeler yüksek deplasman gerektiren dizel injeksiyon sistemlerinde, hassas deplasman oluşturması gereken uzay teleskoplarında, dijital kameraların odaklamasında ve mikropozisyonlama cihazlarında yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Çok katmanlı seramikler, bulk (yekpare) olarak üretilen piezoelektrik malzemelerin tüm özelliklerini göstermelerine hatta bazı alanlarda

öncelikli olarak kullanım olanağı bulmalarına rağmen üretimi zor, zahmetli ve pahalıdır. Bunun nedeni ilk yatırım maliyeti genellikle yüksek ve ileri teknoloji gerektirmesidir. Piezoelektrik malzemelerle ilgili araştırmalar sürmekte olmasına rağmen halen eksik bazı çalışma alanları bulunmaktadır. Yapılan tez çalışmasıyla dünya literatüründe oldukça geniş bir yer bulan çok katmanlı piezoelektrik malzemeler, şerit döküm yöntemiyle üretilmiştir. Aynı zamanda dünyadaki gelişmeler ülkemiz teknolojik alanına başarılı bir şekilde aktarılmış ve Türkiye’de ilk defa aktif, çalışan kurşunsuz çok katmanlı seramik üretilmiştir. Yapılan çalışmada kurşunsuz çok katmanlı yapılar tasarımı, üretilmiş ve elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. Çok katmanlı yapılar oluşturulurken kompozisyon ve iç elektrot malzemesi gibi üretim parametreleri değiştirilerek bunun elektriksel özellikler ve elektriksel yorulma davranışı üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışması; Kompozisyon Geliştirilmesi ve Üretilmesi, Çok Katmanlı Seramik Tasarımı ve Üretimi, Elektriksel Yorulma Testleri olmak üzere 3 ayrı bölümden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar; kullanılan hammadde, maliyet ve süreç zamanlarından tasarruf etmek amacıyla eniyileştirme çalışmaları öncelikle ticari toz kompozisyonları üzerinde yapıldıktan sonra özgün kompozisyonlar üzerinde yapılmıştır.

a. Kompozisyon Geliştirilmesi ve Üretilmesi

1. NBT-BT toz kompozisyonu geliştirilmesi ve üretilmesi,
2. Mangan katkılı NBT-BT toz kompozisyonu geliştirilmesi ve üretilmesi,
3. Düşük sıcaklıkta sinterlenebilen Lityum katkılı NBT-BT toz kompozisyonu geliştirilmesi ve üretilmesi.

b. Çok Katmanlı Seramik Tasarımı ve Üretimi

1. Çok katmanlı Ag/Pd 7/3 oranına sahip NBT-BT seramik üretilmesi,
2. Çok katmanlı Ag/Pd 7/3 oranına sahip Mangan katkılı NBT-BT seramiklerin üretilmesi,
3. Çok katmanlı Ag/Pd 9/1 oranına sahip düşük sıcaklıkta sinterlenebilen NBT-BT seramiklerin üretilmesi.

c. Yorulma Testleri

1. Tek katmanlı NBT-BT seramiklerin histeris davranışlarının belirlenmesi,
2. Tek katmanlı mangan katkılı NBT-BT seramiklerin histeris davranışlarının belirlenmesi,
3. Tek katmanlı lityum katkılı düşük sıcaklıkta sinterlenebilen NBT-BT seramiklerin histeris davranışlarının belirlenmesi,
4. Çok katmanlı NBT-BT seramiklerin histeris ve yorulma davranışlarının belirlenmesi,
5. Çok katmanlı mangan katkılı NBT-BT seramiklerin histeris ve yorulma eğrileri,
6. Çok katmanlı lityum katkılı düşük sıcaklıkta sinterlenebilen NBT-BT seramiklerin histeris ve yorulma davranışlarının belirlenmesidir.

Burada amaç; Mangan katkısının ve Ag/Pd oranı değişen iç elektrot malzemelerinin NBT-BT tabanlı çok katmanlı seramiklerin yorulma davranışına etkisini görmektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

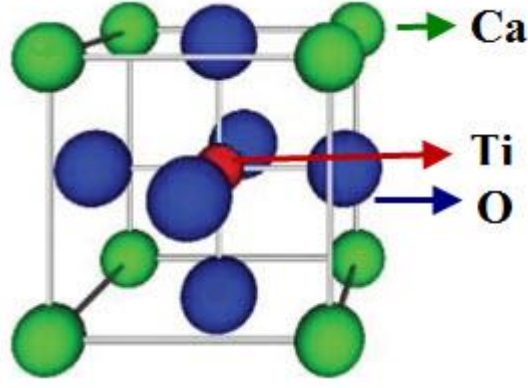
2.1 Piezoelektrik Malzemeler ve Kullanım Alanları

Piezoelektrik malzemeler üzerlerine kuvvet uygulandığında elektrik şarjı üreten veya elektrik gerilim uygulandığında deplasman oluşturan malzemelerdir. Malzemeye kuvvet uygulandığında elektrik potansiyel ölçülüyorsa etkiye “direkt piezoelektrik etki” denir. Bunun tersine, elektrik gerilim uygulanıp mekanik deplasman elde ediliyorsa “ters piezoelektrik etki” denmektedir. Piezoelektrik malzemeler dielektrik malzemelerin altında piroelektrik ve ferroelektrik malzemeleri kapsayacak şekilde üst grupta yer almaktadırlar (Jaffe *et al.* 1971).



Şekil 2.1 Dielektrik seramikler ve alt grupları (Li *et al.* 2013).

Kristallografik simetrilerine göre 32 nokta grubuna ayrılan kristal malzemelerden, merkezi simetriye sahip olmayan kristal (kübik 432 hariç) 20 nokta grubu piezoelektrik özelliğe sahiptir. Kristal yapıya bağlı olarak malzemelerde kendiliğinden bir polarize olma durumu vardır. Bu malzemelerin polarizasyon durumları elektrik alanla birlikte değiştirilebiliyorsa bu malzemelere ferroelektrik malzemeler denilmektedir (Uchino 2000). Piezoelektrik malzemeler genelde perovskit yapısına dayalı kristal yapı özelliği gösterirler.

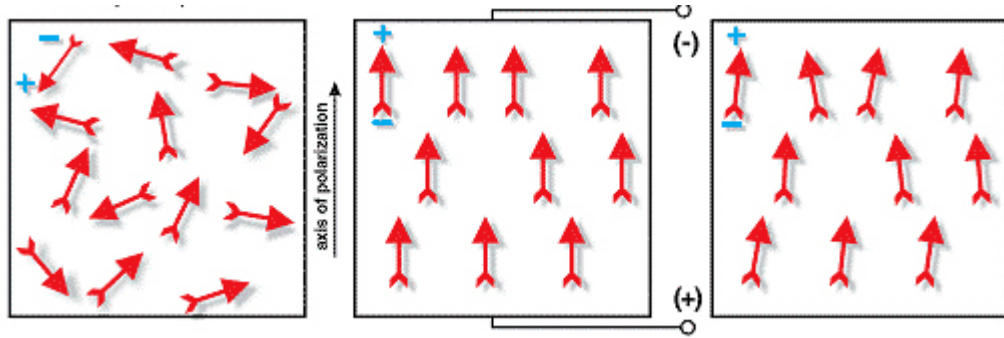


Şekil 2.2 Perovskit kristal yapısı.

Perovskit yapısına ait malzemelerdeki atom dizilimleri şu şekildedir;

- köşelerde yer alan +3 valans değerlikli büyük boyutlu (Ca,Ba,Pb,Na,Bi) atomlar,
- yüzeylerde yer alan -2 değerlikli oksijen atomları ve
- merkezde yer alan +4 valans değerlikli küçük boyutlu atomlar (Ti,Zr)

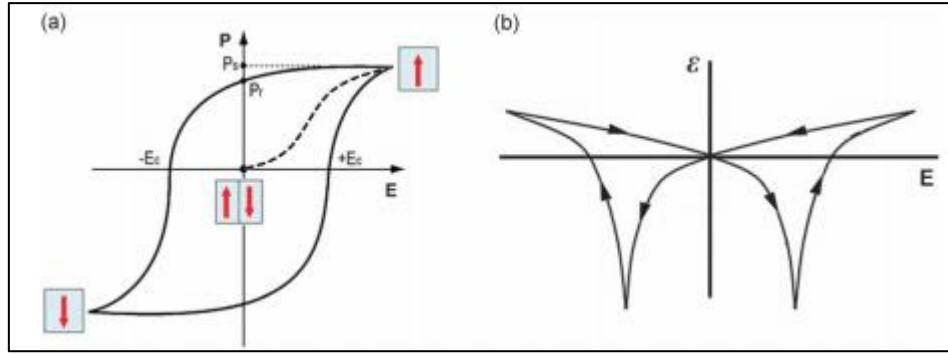
Birim hücreler kristal içerisine rasgele yerleşirler. Kristal yapılarda aynı yöne yönelmiş birim hücrelerin birleşmesi sonucu domain denilen bölgeler oluşur. Domain adı verilen bölgeler kendi aralarında yönelmiş taneler olup bir tanenin içerisinde farklı yönde yerleşebildiği gibi, tek kristallerde olduğu gibi aynı yöne doğru yönelmiş de olabilirler.



Şekil 2.3 Piezoelektrik seramiklerde yönelme etkisi (İnt. Kyn. 1).

Bu malzemeye belirli bir elektrik alan uygulandığında (kutuplama) bu küçük boyuttaki atomlar, elektrik alanın yönüne göre yer değiştirirler ve elektriksel olarak dengede bulunan yapıdaki denge bozulur. Ayrıca yapıdaki elektrik denge bozulduğunda atomik düzeyde bir büyüme gerçekleşir. Makro boyutta ise boyutsal bir değişme olur. Bu değişme en fazla % 0.5 seviyelerindedir. Malzemeler ise elektrik alanın şiddetine ve

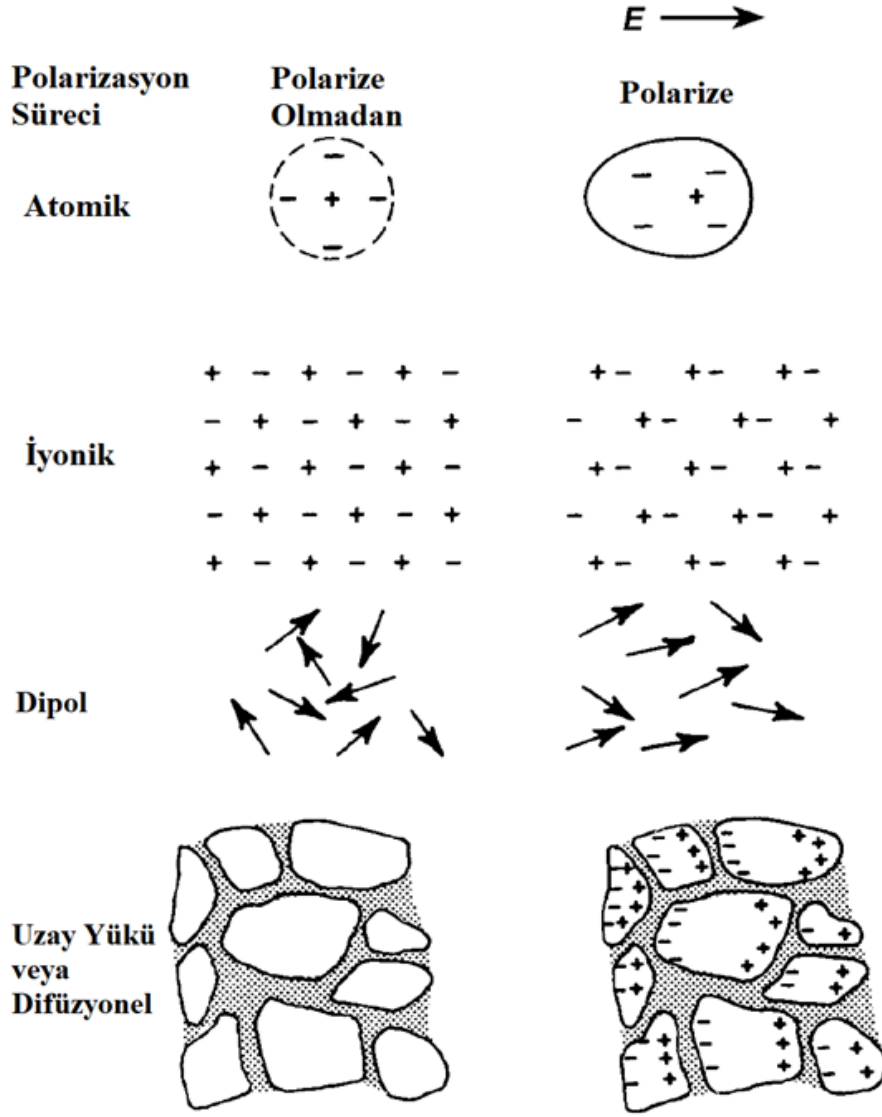
yönüne bağılı olarak polarizasyon durumlarını değiştirip bir döngü oluştururlar. Bu döngüye histerisis döngüsü denir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Elektrik alana bağılı polarizasyon ve deformasyon eğrileri (Li *et al.* 2013).

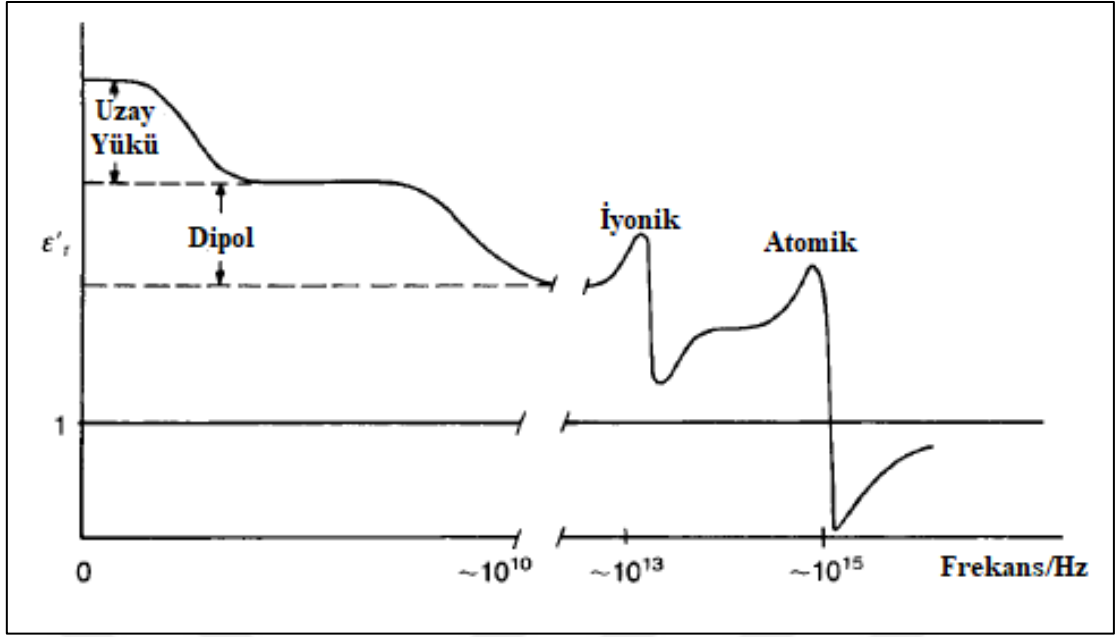
Şekil 2.4 a’da Elektrik alan (E_c) uygulandığında domain yönlenmesi maksimuma ulaşır (P_s). Elektrik alan kaldırıldığında domainler gevşer ve piezoelektrik malzeme, kararlı olan kalıcı polarizasyon değerine (P_r) ulaşır. Elektrik alan ters yönde verildiğinde malzeme ters yönde maksimum polarizasyona ulaşır. Yine elektrik alan kaldırıldığında domainler gevşer. Bu bir döngüdür. Şekil 2.4.b’de ise elektrik alan piezoelektrik malzemeye uygulandığında malzeme deformasyon gösterir. Elektrik alan kaldırıldığında malzeme eski haline döner. Elektrik alan tersine uygulandığında malzeme ters yöne deformasyon gösterir fakat genellikle ilk deformasyon değeri kadar olmaz. Burada da bir döngü oluşur. Bu eğri kelebek eğrisi (butterfly curve) olarak bilinir.

Dengedeki birim hücreyi mekanik etki ile dislokasyona uğrattığımızda birim hücreler sıkışıp birim hücredeki elektriksel yük dengesi bozulur ve ortadaki atomlar yük dengesini yeniden kurabilmek için aniden yer değiştirirler. Bu durumda ise elektrik enerjisini dışarıya verirler. Yapıdaki dengesizlik haline kutuplanma yani **polarizasyon** denmektedir. Polarizasyon mekanizmaları şekil 2.5’te verilmektedir (Moulson and Herbert 2003).



Şekil 2.5 Polarizasyon mekanizmaları (Moulson and Herbert 2003).

Atomik veya elektronik polarizasyon mekanizmasında atomun çevresindeki elektron bulutu elektrik alana bağlı olarak yer değiştirir. İyonik polarizasyonda elektrik alan yönünde katyon ve anyonlar birbirlerine doğru yönelirler. Bu mekanizma en yaygın polarizasyon mekanizmasıdır. Dipol veya oryantasyonel polarizasyonda moleküler dipoller elektrik alan yönünde yönelirler. Uzay yükü veya difüzyonel polarizasyonda ise elektrik alan yönlenmesine bağlı olarak yapı içerisindeki anyonlar hareket ederler. Tüm polarizasyon mekanizmaları anizotropi yeteneğine bağlıdır (Newnham 2004). Bu polarizasyon mekanizmalarının dielektrik dağılımda hangi frekansta etkin oldukları şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6 Dielektrik sabitesinin frekansa bağlı değişimi (Moulson and Herbert 2003).

Görüldüğü üzere uzay yükü polarizasyonu çok küçük frekans değerlerinde etkindir. Dipol polarizasyonu 10^4 - 10^5 Hz değerinde etkindir. İyonik ve atomik polarizasyon ise 10^{13} Hz ve 10^{15} Hz değerlerinde etkindir (Moulson and Herbert 2003).

2.2 Piezoelektrik Malzemelerde Ölçülen Değerler

Piezoelektrik malzemelerde fonksiyonelliği tanımlayan temel denklemler aşağıdaki gibidir.

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (2.2)$$

D dielektrik yerdeğiştirme, T stres, E elektrik alanı, S deformasyon, d piezoelektrik katsayısı, s malzeme uyumu (elastisite modülünün tersi), and ϵ dielektrik sabitesi (geçirgenlik) (Jaffe *et al.* 1971). Temel denklemler direkt etkiyi (2-1) ve ters etkiyi (2-2) tanımlamaktadır.

Bununla ilgili basit denklemler ise aşağıdaki gibidir.

$$D_3 = d_{33} T_3 \text{ (direk etki)} \quad (2.3)$$

$$S_3 = d_{33} E_3 \text{ (ters etki)} \quad (2.4)$$

Uygulanan elektriksel ve mekanik kuvvetlerin yönleri piezoelektrik uygulamalardaki verimlilik hesaplamalarında önemli yer tutmaktadır. Alt indisler piezoelektrik özelliklerin yönlerini ifade etmektedirler. Sözelimi (2-3) denklemde dij, i yönünde polarizasyonu, j yönünde mekanik kuvveti ifade etmektedir.

Piezoelektrik malzemelerde sabiteler Jaffe *et al.* (1971) tarafından

Constant stres, serbest (stres free),

Constant field (kısa devre)

Constant displacement (açık devre)

Constant strain (kısıtlanmış) olarak tanımlanmıştır.

d sabiti, kısa devre koşullarında sabit kuvvete karşılık birim alanda ölçülen şarj değerini ifade eder ve yöne bağlıdır. Örneğin d_{31} ifadesi 1 yönünde uygulanan kuvvete karşılık 3 yönünde elde edilen şarj değerini ifade eder. Birimi C/N veya m/V dur. **g sabitesi** ise açık devre koşullarında sabit kuvvete karşılık birim alanda ölçülen şarj değerini ifade eder. Birimi V/N'dur. d sabitesi gibi yöne bağlıdır.

Dielektrik sabite, iki iletken plaka arasında kalan bölgenin dielektrik geçirgenliğinin havanın dielektrik geçirgenliğine oranıdır.

$$K = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (2.5)$$

Formülde K dielektrik sabiteyi, t kalınlığı (m), C bölgenin kapasitansını (F), ϵ_0 havanın dielektrik geçirgenliğini ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), A ise elektrotlu alanı (m^2) belirtir.

Dielektrik kayıp, dielektrik malzemede alternatif voltajda malzeme içerisinde sızıntı direci veya dielektrik absorpsiyondan kaynaklanan şarj birikmesinin neden olduğu kayıplara denilmektedir. Kayıp faktörü, tan loss, tan δ olarak ifade edilebilmektedir.

Mekanik kalite faktörü terimi genel olarak resonator ya da osilatör uygulamalarında titreşim direnci olarak bilinir. Ne kadar yüksek olursa operasyon sırasında daha kararlı çalışma performansı gösterir (Shekhani and Uchino 2015).

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi C Z_m f_r (f_a^2 - f_r^2)} \quad (2.6)$$

Formülde Q_m mekanik kalite faktörünü, Z_m rezonans anındaki direnci, f_r rezonans frekansını, f_a antirezonans frekansını ifade etmektedir. Sert karakterdeki PZT piezoelektrik seramiklerde Q_m değeri yüksek olmakta ve yüksek güç uygulamalarında tercih edilmektedirler.

Piezoelektrik malzemeler belirli koşullarda özelliklerini kaybederler. Buna depolarizasyon denir. Piezoelektrik malzemeler zamana, sıcaklığa ve kuvvete bağlı olarak depolarize olurlar. Depolarize olduğu sıcaklık T_d olarak ifade edilir. Piezoelektrik malzemelerin, malzemeye göre değişen kritik bir sıcaklığın üzerine çıktığında domain yönlenmeleri başlangıç haline döner. Bu kritik sıcaklığa **Curie Sıcaklığı** denilmekte ve T_c olarak gösterilmektedir (Jordan and Ounaies 2001).

Histeris Eğrisinin kareselliği de hesaplanmaktadır. Bu hesaplama

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1,1} E_c}{P_s} \quad (2.7)$$

formülasyonunda histeris eğrisindeki değerler kullanılarak yapılmaktadır. İdeal karesellik değeri 2 olmaktadır. Ancak malzemeye göre değişkenlik göstermektedir (Jin *et al.* 1997).

2.3 Piezoelektrik Malzemelerde Yaşlanma ve Elektriksel Yorulma

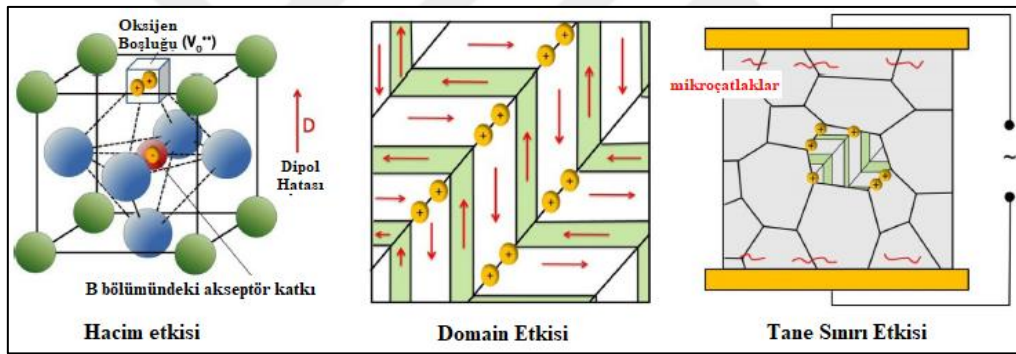
Piezoelektrik malzemelerin elektriksel özelliklerinde dış koşullardan bağımsız ve zamana bağlı olarak düşüş meydana gelmektedir. Bu etkiye **yaşlanma** adı verilmektedir (Lupascu 2004). Bu etkinin nedeni ise Glaum ve Hoffman (2015) tarafından elektronik ve iyonik şarj taşıyıcıların domain duvarı ile etkileşime girmesiyle domain duvarının hareketsizleşmesi olarak açıklanmıştır. Yaşlanma değerleri standartlarda belirtilmekte olup uygulama alanlarında bu değerlere göre kullanılmaktadır (Barzegar *et al.* 2001). Çoğu piezoelektrik malzeme, uygulanan elektrik alan çevrim sayısına bağlı olarak elektriksel özelliklerinde kayıp yaşar. Bu etkiye **yorulma** denmektedir (Lupascu 2004).

2.3.1 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulmanın Belirlenmesi

Yorulma elektrik alan altındaki malzemenin çevrim sayısına bağlı olarak; polarizasyon ve strain eğrilerindeki düşüş, deformasyon eğrisindeki asimetrik oluşumlar, yöne bağlı olarak özelliklerin değişmesi (anizotropi), sızıntı akımının artması, seramikteki yorulma sonrası renk değişimi sonrası anlaşılabilen ve özelliklerin değişimi belirlenebilmektedir (Lupascu 2004).

2.3.2 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulma Mekanizmaları

Yorulma en küçük boyuttaki atomik etkiden başlar (Şekil 2.7). Yorulma davranışı ile ilişkili parametreler tespit edilmeye çalışılırken, buna neden olan etmenler PZT tabanlı ferroelektriklerden yola çıkmıştır.



Şekil 2.7 Yorulmada mikrobeyut etkisi (Genenko *et al.* 2015).

Yorulma atomik boyuttan makroskobik boyuta şu şekilde açıklanmaktadır (Lupascu 2004).

Latis içerisinde herhangi bir hata varsa, bu hata şarj altında iletken veya valans bandına geçtiğinde komşu atoma kuvvet uygular. Buna fizik kimyasında komşu atomun gevşemesi denir. Bu kuvvet komşu atomun polarizasyon durumunun değişmesini gerektirir. Bu kuvvet nedeniyle ferroelektrik malzemelerin güçlü polarizasyon etkisi karşısında latisin elektriksel döngü işleyişi bozulur (Lupascu 2004). Oksijen boşluklarının ve bunları oluşturan katkıların yorulma davranışı üzerinde etkisi negatiftir (Warren *et al.* 1995). Nb^{5+} gibi donör katkılar yorulma davranışını atomik boyutta

düzenlemek için, özellikle düzensiz tane sınırlarındaki yorulma dayanımını artırmak için kullanılabilmektedir (Ozgul 2003, Lupascu 2004).

İnce filmlerin yorulması konusunda darbe iyonizasyonu adı verilen bir model iddia etmektedirler. Burada 1 MV/cm civarında uygulanan elektrik alan sonucunda Titanyum atomunun valans konfigürasyonu değişmektedir. Ti^{4+} elektron vererek Ti^{3+} konumuna geçmektedir. Yeni elektronik durumla birlikte O iyonları oksijenin az olduğu bölgelere hareket etmeye zorlanır (Glaum and Hoffman 2014).

Bir sonraki boyut olan aglomerasyonlar tek dipolden, bir tabaka boyutuna kadar ulaşabilir. İzole edilmiş şarjlanmamış bir dipol, şarjlanmış diğer dipollerin bozulmasına neden olabilmektedir. Bu da içinde bulunduğu domainin polarizasyonu ile etkileşimine yöneltmekte ve domainin kilitlenmesine yol açabilmektedir (Lupascu 2004). Bunun yanında şarj taşıyıcıların tane sınırı gibi iç hatalarda aglomere olması ve domainlerin kilitlenmesi sonucu elektrik bias alanı gelişebilir. Bu tip yorulma histeris döngüsünde 0 konumuna ulaşamamaya neden olup, unipolar ve DC elektrik alan uygulamalarında gözlenmektedir (Glaum and Hoffman 2014).

Domainler aynı polarizasyon yönlenmesine sahip latislerden oluşan bir bölgedir. Domainler elektrik alana bağlı olarak yönlenmesini değiştirirler. Elektrik alan domain yönlenmelerini değiştirdiği gibi elektronik ve iyonik şarj taşıyıcılarının dağılımını da tekrar değiştirir. Bu şarj taşıyıcıları Brennan modeline göre iyonik hatalar polarize oldukları durumda komşu atomu da etkilerler. Bu sebeple arada kalan atomlar karşıda kalan atomlara ters yönde mezoskopik bir düzlem oluşturur. Bu etki her bir çevrimde daha da artarak devam eder. Şarj taşıyıcılar domain duvarı ile etkileşime girdiği için, domain duvarı hareketsizleşir (Glaum and Hoffman 2014). Bu oluşan domainler birbirlerini kilitlerler ve döngü direnci artar. Bunun yanında domain yönlenmelerinin tamamlanamaması veya donması durumunda bias alanı gelişir ve malzemenin yorulması artar.

Sistemde çevrim sayısına bağlı olarak çok fazla domain sınırı oluşması durumunda domain duvarları hareketsizleşir ve geçirgenlik artar. Alt ve Üst elektrot katmanların arasında domain çekirdeklenmesinin engellenmesinin, ve bu sebeple ölü katmanların

oluşmasının elektriksel yorulma davranışının nedeni olduğunu öne sürmektedirler (Glaum and Hoffman 2014).

Tane sınırları düzensiz yapıları sebebiyle içerisinde çok fazla hata içermektedir. Bu nedenle atomlar polarizasyonu takip edemez ve polarizasyonda düşüşe sebep olur. Bunun yanında domain boyutlarının küçük olmasına ve malzemenin Curie sıcaklığının altına soğutulduğunda mekanik strese neden olan tane sınırları, hatalardan kaynaklı olarak elektrik alan döngüsünü takip edemezler.

Faz sınırları farklı kristal yapıda bulunabildikleri için düzensizlik söz konusudur. Domain sistemin kristal yapıdaki hatalarla etkileşimi, rombohedral veya tetragonal yapı içerisindeki hata konfigürasyonlarını stabilize edebilir. Bu sebeple faz değişimlerine neden olabilir (Lupascu 2004).

Numune üzerine kaplanan elektrot malzemeleri farklı çalışma enerjilerine sahiptir. Çalışma enerjisi (Work Function), metalden bir adet elektron koparmak için gerekli olan enerji miktarıdır (Hözl and Schulte 1979). Gümüş 4.26 eV, Altın 5.10eV, Platin 5.65eV, Paladyum ise 5,4eV (Hözl and Schulte 1979) çalışma enerjisine sahiptir. Bu elektrot malzemeler ile ferroelektrik seramik arasındaki çalışma enerjisi farklılığı ve latis uyumsuzluğu sonucunda arada iyonik hatalı schottky bariyeri oluşur. Bu bariyerin yüksekliğini düşürmek amacıyla daha düşük çalışma enerjisine sahip elektrot malzemeler kullanılmalıdır (Ozgul 1998).

2.3.3 Piezoelektrik Malzemelerde Elektriksel Yorulmayı Etkileyen Faktörler

Yorulma davranışını ve değerini etkileyen makroskopik etkilerin yanısıra yorulma süreci parametreleri de yorulma davranışını etkilemektedir.

2.3.3.1 Test Frekansının Yorulmaya Etkisi

Frekans arttıkça kalıcı polarizasyon değeri değişimi azalacaktır. Nb katkılı PZT üzerinde yapılan çalışmada 10^4 bipolar çevrim sonrası kalıcı polarizasyon değeri azalması; 1 Hz uygulandığında %28 iken, 100 Hz uygulandığında % 9-10 olmakta, 500

Hz uygulandığında ise % 1 seviyelerine bile ulaşmamaktadır (Ozgul 1998). Kalıcı polarizasyon değerinin değişimi için kullanılan bağıntı şu şekildedir:

$$P_r = axf^n \quad (2.8)$$

P_r kalıcı polarizasyon, f frekans, a özgül alan gücü sabiti, n özgül alan büyüklüğü şiddeti katsayısıdır. Malzemenin yorulma geçmişine dayalı olarak a ve n katsayısı her malzeme için ve her çevrim değerinde değişik bir değer almaktadır (Ozgul 2003).

2.3.3.2 Elektrik Alan Şiddeti ve Profilinın Yorulmaya Etkisi

Elektrik alan şiddeti ve yorulma ile ilgili çalışmalar çelişkili sonuçlar vermektedir. Platin elektrot kullanılarak üretilen PZT kapasitörlerde yapılan çalışmalarda elde edilen değerler yorulmanın elektrik alan şiddetinden bağımsız olduğunu veya elektrik alan şiddeti arttıkça yorulma oranının arttığını göstermektedir. Ancak platin ve oksit elektrotlar kullanılarak üretilen kapasitörlerde ise düşük şiddetteki elektrik alan uygulanmasının yorulma etkisini arttırdığı gözlenmiştir (Tagantsev *et al.* 2001). Bunun yanında Nb katkılı PZT’de elektrik alan şiddeti arttıkça 10^5 çevrim sonrası kalıcı polarizasyon değerleri benzer oranda azalsa da, dielektrik sabite değeri düşüş oranı artmaktadır. Bunun nedeni ise boşlukların artan elektrik alanla birlikte daha fazla taşınması ve elektrot yakınındaki bölgelerde düşük kapasitanslı ölü bölgeler oluşturmasıdır (Ozgul 1998).

Numune üzerinde unipolar elektrik alan uygulandığında, elektriksel özellikleri %1 oranında düşerken, bipolar elektrik alan uygulandığında ise %75-85 aralığında düşüş göstermiştir (Ozgul 1998). Sesquipolar elektrik alan uygulandığında ise numune $2P_r$ değeri unipolar ve bipolar elektrik alan değerlerinin arasında kalmaktadır. Bunların nedeni ise DC voltaj altında hata ve boşlukların hareketi tek yönlü olacaktır. AC voltaj altında bu hareket iki yönlü olacaktır. Bu da domain hareketinin daha az olmasını sağlayacaktır (Lupascu and Rödel 2005).

Elektrik alan kullanılarak kalıcı polarizasyon değerleri, çevrim başlangıç konumuna yakın değerlere getirilebilir (Ozgul *et al.* 2004). Ancak deformasyonda oluşan asimetri

eski haline getirilemez. Bunun nedeni ise yerel içsel bias alanının oluşup, kilitlenen veya donmuş olarak nitelenen domainlere sebep olmasıdır (Ozgul, 2003).

2.3.3.3 Test Sıcaklığının Yorulmaya Etkisi

Yorulma deneylerinde sıcaklık etkisi çok fazla incelenmemiştir. Ancak yapılan çalışmalarda farklı sıcaklık aralıklarında yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmektedir (Tagantsev *et al.* 2001).

Yapılan denemeler sonucunda artan sıcaklıkla birlikte malzemelerin yorulma dayanımı artabilir veya azalabilir. Burada etkili olan parametre sıcaklık artış ve azalışın yanı sıra sıcaklık değişim aralığıdır (Lupascu 2004). Örneğin oda sıcaklığında (111) yönündeki PZN-4.5 PT tek kristalde 10^5 çevrimde yorulma gözlenirken, 85°C ve üzerinde yorulma gözlenmemektedir. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklığın, domainin kilitlenmesine yol açan şarj taşıyıcıların domain hareketini sınırlamasına izin vermemesidir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıkla birlikte polarizasyon yönlenmesini sağlayan domain çekirdeklenmesi oluşum olasılığı artmaktadır (Ozgul 2003).

Bunun yanında yorulma gerçekleştikten sonra Curie sıcaklığının üstüne çıkılarak malzeme tekrar canlandırılabilir. Eğer domain hareketini sınırlayan hatalar, sıcaklık etkisiyle dağıtılabilirse malzeme tekrar eski haline getirilebilir. Yapılan çalışmada tek kristal malzemede gözlenen yorulma davranışı, ısı tavlama yoluyla giderilmiş olup, koersif elektrik alan değeri artmasına rağmen kalıcı polarizasyon değeri başlangıç seviyesine getirilmiştir (Ozgul *et al.* 2008). Bunun nedeni de elektrik alan şiddeti ile yeniden canlandırma konusunda anlatıldığı gibi yerel içsel bias alanının oluşup, kilitlenen veya donmuş olarak nitelenen domainlere sebep olmasıdır (Ozgul 2003).

2.3.3.4 Yönlenmenin Yorulmaya Etkisi

Özellikle yönlendirilmiş (textured) veya tek bir yönde yönlendirilmiş tek kristal malzemelerde (single crystal), yöne bağlı olarak piezoelektrik özellikler iyileşir. Bu bağlamda yapılan yorulma çalışmalarında yöne bağlı olarak tek kristal malzemelerin yorulma davranışı değişim göstermektedir. PZN-4.5PT tek kristalinde <001> yönünde

yorulma gözlenmezken, $\langle 111 \rangle$ yönünde malzeme yorulmaktadır. Bunun nedeni ise $\langle 001 \rangle$ yönünde, özellikle rombohedral yapı içerisinde yönelen domainlerin, domain duvarı hareketliliğinin yüksek olması olarak açıklanmıştır (Takemura *et al.* 2000, Ozgul 2003).

2.3.3.5 Tane Boyutunun Yorulmaya Etkisi

Tane boyutu arttıkça yorulma direnci düşmektedir. Tane boyutunun etkisi ile ilgili çalışmalar elektrostrikatif Kurşun Lantanyum Zirkonat Titanat (PLZT) malzemede sistematik olarak yürütülmüştür. Mekanizma ise belirli bir tane boyutunun üzerinde malzemenin elektrik voltaj ile birlikte yüksek deplasman oluşturmaya ve içeride mikroçatlaklar oluşturarak yorulma davranışını etkilemesi olarak açıklanmıştır (Jiang *et al.* 1994). Bir başka çalışmada da aynı şekilde ince filmlerde tane boyutu arttıkça yorulma direnci düşmüştür. Burada ise yorulma mekanizması, oksijen boşluklarının elektrot bölgesinin hemen altında aglomere şeklinde birleşmesi olarak açıklanmıştır (Lupascu 2004).

2.3.3.6 Malzeme Boyutunun Yorulmaya Etkisi

Bulk seramik ve ince film seramikler arasında boyutsal olarak fark bulunduğu için içyapılarında bulunan hata ve boşluk konsantrasyonları da farklı olacaktır (Ozgul 1998). Bu nedenle mekanizmalar aynı olsa da döngüye bağlı olarak domain kilitlemeleri bulk numunede daha fazla olacağı için ince film numunelerin yorulma dayanımları daha yüksek olacaktır (Genenko *et al.* 2015).

2.3.4 Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramiklerde Elektriksel Yorulma

Çok katmanlı seramiklerin güvenilirliği; elektrotlu katmanların delamine olmaması, iç elektrot kenarlarında kırık oluşturabilecek içsel streslerin bulunmaması, deformasyon oluşturacak seramik kompozisyonu, elektrotun geometrisi ve bunların dışında, uygulanan elektrik alan, stres, sıcaklık ve nem koşullarına bağlıdır (Pritchard *et al.* 2001). Bu iç ve dış etkenler değiştirilerek çok katmanlı seramiklerin yorulma davranışları belirlenmeye ve azaltılmaya çalışılmaktadır. Delaminasyon hataları,

elektrot ve seramiğin ısı genleşmelerinin optimize edilmesi bunun için uygun sinterleme sıcaklığında sinterleme yapılması ayrıca uygun geometride elektrot kullanımı ile giderilebilir. Elektrot metal kompozisyonu ve içeriğindeki cam frit miktarı optimize edilmesi de delaminasyon hatalarını gidermede etkili olabilmektedir. Bunların yanında dielektrik bozunuma ve deformasyondan kaynaklı mekanik kırılmaya sebep olmayacak uygun kalınlıkta şeritlerin üstüste dizilmesi, mekanik kırılmaya neden olmayacak seramik kompozisyonu kullanılması ile çok katmanlı seramiklerin yorulma dayanımları azaltılabilir.

Çok katmanlı piezoelektrik seramiklerin yorulmasını etkileyen diğer etmenlerden olan nem %40 seviyelerinde çok katmanlı seramik 10 saat dayanırken, %85 nem oranında 1 saat 200V DC akıma dayanabilmektedir. Bunun sebebi ise elektrotların pozitif kutbundan çıkan elektrot katyonlarının negatif kutuba doğru ilerleyerek tane sınırlarına yerleşmesi olarak modellenmiştir. Yüksek nem oranlarında bu etkinin arttığı söylenmektedir. Aynı zamanda artan sıcaklıkla birlikte bu katyon hareketi artacağı için yine aynı etkiyle karşılaşılmaktadır (Thongrueng *et al.* 1998).

Çok katmanlı piezoelektrik seramikler basma kuvvetleri altında en fazla yüke dayanabilen tasarıma sahiptir (Dogan *et al.* 2001). Ancak stres de yorulmaya etkiyen bir etmen olarak karşımıza çıkmaktadır. Yang vd. (2008) PZT tabanlı çok katmanlı seramiklere uygulanan yük değeri arttıkça, çok katmanlı seramiklerin kalıcı polarizasyon değerlerinin arttığını söylemektedir. Bunun ise mekanik yük altında 180° olmayan domainlerin duvarlarının daha aktif hale geldiğinden, böylece kalıcı polarizasyon değerini arttırdığından bahsetmektedir. Bu fenomen ise **uyanış fenomeni** olarak adlandırılmıştır.

2.3.5 Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemelerde Yorulma

BNT tabanlı malzemelerin gösterdiği elektriksel yorulma davranışı iki mekanizma ile açıklanmaktadır;

1. İlk alan uygulamalarına bağlı Psedo-kübik yapıdan polar yapıya dönüşüm,
2. Domain duvarlarının hareketsizleşmesi veya şarj taşıyıcıların aglomere olup iç bias elektriksel alan görülmesi.

94NBT-6BT sistemindeki yorulma çalışmasında bipolar ve unipolar elektrik alanlar uygulanarak yorulma davranışı incelendiğinde, başlangıç $2P_r$ (kalıcı polarizasyon) değeri bipolar elektrik alan uygulandığında 10^4 çevrim sonrası ilk değerinin %52,6'sı kadar gerçekleşmiştir. 10^4 ve 10^6 çevrim arasında % 3'lük bir artma olmaktadır. Malzeme 10^4 çevrim sonrası yorulmaktadır. Unipolar elektrik alan uygulandığında ise 10^4 çevrim sonrası ilk değerinin %67'si, değer olarak ölçülmüştür. 10^4 ve 10^7 çevrim sonrası aradaki fark ise %2'dir.

Bipolar elektrik alanın uygulanması durumlarında daha fazla yorulma gözlenmektedir. Ayrıca 10^4 çevrim sayısının üzerindeki uygulamalarda mekanik olarak yorulma da gerçekleşmekte ve mikro çatlaklara yol açmaktadır. Bu sebeple ölçüm düzeyleri de sınırlı kalmaktadır (Luo *et al.* 2011a).

Bu yapıdaki çatlakların tavlama işlemleri ile giderilebileceği öngörülmüştür. Psedo-kübik yapıdaki bakır numuneden çekilen XRD desenine göre (200) piki, 10^4 çevrimden sonra oluşan yorulma sonucu (200) ve (002) piklerine ayrışmaktadır. Isıl işlem sonucunda ise yapı tekrar eski haline dönmektedir (Luo *et al.* 2011a).

Morfotropik faz sınırındaki 94NBT-6BT kompozisyonuna farklı katkılar yapılarak yorulma dayanımı artırılmaya ve çatlak oluşumu azaltılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmalardan birinde %1 mol bakır katkılanmasıyla mikroçatlak oluşumunun önüne geçildiği belirtilmiştir (Ehmke *et al.* 2011). Bu çalışmada 100 çevrime kadar olan sayılardaki çevrimlerde bakır içeren NBT-BT kompozisyonunun herhangi bir yorulma davranışı gözlenmemiştir. Bunun nedenini iki mekanizmaya dayandırmaktadırlar.

-Birincisi; Yerel yükler domain sınırı üzerinde iğne merkezi gibi davranıp, $2P$ değerinin düşmesine sebep olurlar. Bunun nedeni ise 3 değişik değeriğe sahip olabilen A bölgesindeki atomun şarjındaki düzensizliktir. Yeterli şarj düzensizliği başlangıçtan bu yana vardır. Bu sistemde, kararlı aglomerelerin oluşumu tamamlanmadan ve elektromekanik özellikler sabitlenmeden -PZT gibi sistemlerin aksine- bekletme zamanı yoktur. Bu sebeple en büyük özellik kaybı başlangıçtaki sınırlı sayıdaki çevrimde yaşanır. Bunun yanında NBT-BT-Cu sisteminde sinterleme esnasında sıvı fazın oluşmasından dolayı elektriksel iletkenlik değerleri bakır katkılanmayan sisteme

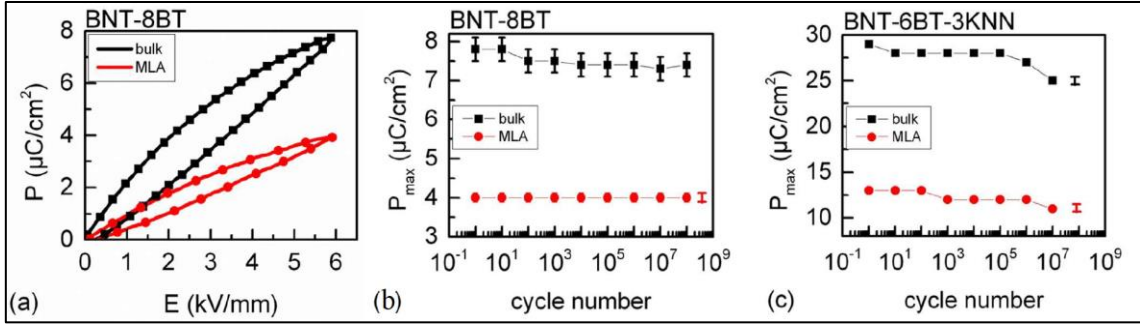
nazaran daha düşüktür. Taneler daha dirençlidir. Daha düşük elektriksel iletkenlik, şarj taşımanın yorulmada etkin olamayacağını gösterir (Ehmke *et al.* 2011).

-İkinci etkin mekanizma ise Cu ilaveli NBT-BT kompozisyonu ile ilavesiz kompozisyon arasındaki simetri farkıdır. Katkısız NBT-BT kompozisyonunda elektrik döngü ile birlikte başlangıç rombohedral durumdan tetragonal faza değişim gözlenir. Tanelerin birbirine geometrik biçimde yerleşiminden ötürü 180° domain yönlenmesi mümkündür ve 90° domain yönlenmesi engellenir. Bu da makro düzeyde polarizasyonu ve domain döngü hareketini sınırlı kılmaktadır.

Yapılan katkılardan bir diğeri ise NBT-BT kompozisyonuna KNN katkısıdır. Bu katkı %1 oranında yapıldığında elektrik alan altında yorulma gözlenmektedir. Yorulma mekanizması, KNN katkısının yapıyı düzensizleştirmesi nedeniyle domain duvarı hareketsizleşmesi olarak açıklanmaktadır. KNN katkısı yapıldığında da bipolar elektrik alan altında mekanik hasar oluşmaktadır. Unipolar elektrik alan uygulandığında ise domain duvarı hareketsizleşmesinin yanında başka bir yorulma mekanizması olan uzay yükü akümüasyonu oluşmaktadır. KNN katkısı artırıldığında ise yorulma dayanımı artırılmıştır fakat ferroelektrik yapı bozulduğu için kalıcı polarizasyon değerleri dörtte bir seviyesine düşmüştür (yaklaşık $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Bu durumda domain duvarı hareketsizleşmesi değil, polar yapı oluşumları kaynaklı yorulma gerçekleşmektedir. Unipolar elektrik alan uygulandığında da tek mekanizma uzay yükü oluşumundan kaynaklanan yorulma etkisidir (Luo *et al.* 2011b).

2.3.6 Çok Katmanlı Kurşunsuz NBT-BT Seramiklerde Elektriksel Yorulma

Üzerinde çalışılan kompozisyonlardan NBT-8BT’de yapılan çalışmada bulk ve çok katmanlı seramik karşılaştırması yapılmıştır. Burada bulk seramiğin daha fazla polarizasyon gösterdiği görülmektedir. Ayrıca çevrim sayısına bağlı olarak unipolar elektrik alan altında bulk seramik yorulurken, çok katmanlı seramik 10^8 çevrime kadar polarizasyonunu korumaktadır. NBT-6BT-3KNN kompozisyonu ile karşılaştırıldığında ise yorulma dayanımının daha fazla olduğu gözlenmiştir.

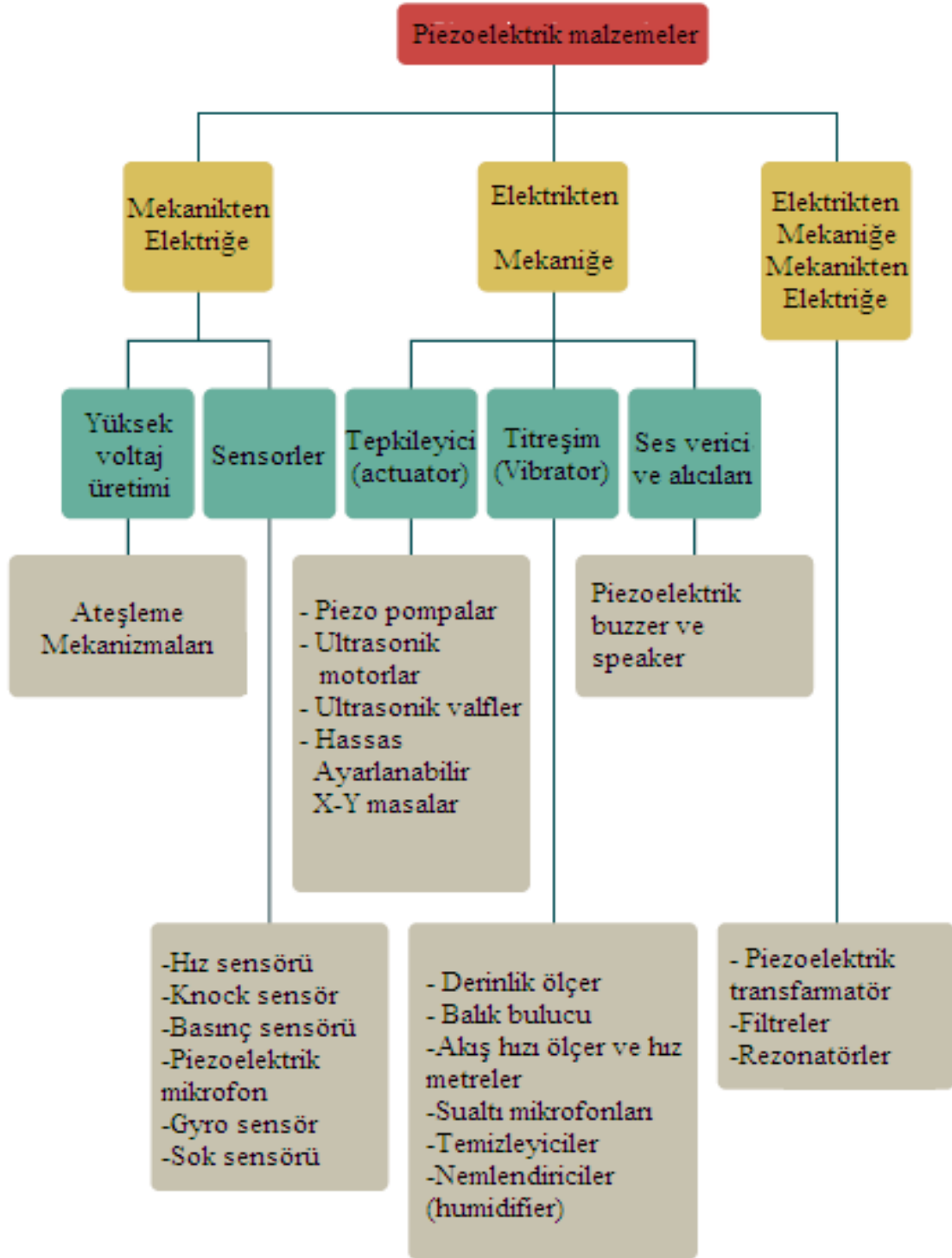


Şekil 2.8 BNT-8BT ve BNT-6BT-3KNN kompozisyonunda bulk ve çok katmanlı seramik karşılaştırması a) polarizasyon b) çevrim sayısına bağlı unipolar yorulma c) BNT-6BT-3KNN yorulma davranışı (Sapper *et al.* 2014).

NBT-8BT kompozisyonunda unipolar elektrik alan altında polarizasyonunu korumasının sebebi ise kararlı tetragonal yapısını koruması olarak belirtilmiştir. Çalışmada BNT-BT-3KNN kompozisyonunda maksimum deformasyon %0.15 ten fazla iken, BNT-8BT kompozisyonunda en fazla % 0.08 kadar gerçekleşmektedir. Ancak yüksek deplasman aktif olmayan bölgedeki mikroçatlaklar BNT-BT-KNN kompozisyonunun daha erken yorulmasının sebebi değildir. Erken yorulmanın sebebi elektrot bölgesindeki veya seramikteki hatalar olarak tanımlanmıştır. Ayrıca elektrik alana bağlı NBT-6BT-3KNN kompozisyonunda iç sıcaklık artmakta ve elektromekanik değerlerin düşmesine neden olmaktadır (Sapper *et al.* 2014).

2.4 Yaygın Kullanılan Piezoelektrik Malzemeler ve Kullanım Alanları

Piezoelektrik malzemelerin üretimi birçok üretim basamağını içerirler. Bu nedenle üretimleri zahmetli ve pahalıdır. Piezoelektrik malzemelerin özellikleri kullanım alanlarına göre şekillendirilmektedir. Kullanım alanları ise enerji dönüşümüne göre belirlenmektedir. Enerji dönüşümüne göre piezoelektrik malzemelerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması şekil 2.9’da verilmektedir.



Şekil 2.9 Kullanım alanlarına göre piezoelektrik malzemeler (Gürbüz 2013).

Kullanım alanlarına göre sınıflandırılmış yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerin kompozisyonlarına bağlı olarak elektriksel özellikleri ve bu tez çalışması kapsamında yapılan kompozisyonlardan üretilen NBT-6BT elektriksel özelliklerinin karşılaştırması çizelge 2.1’de verilmektedir.

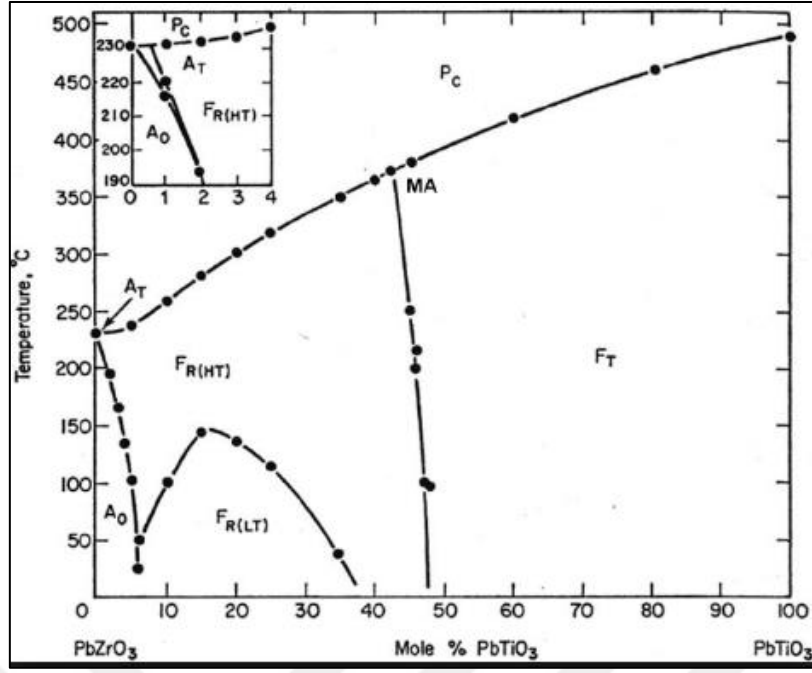
Çizelge 2.1 Yaygın kullanılan piezoelektrik malzemelerin elektriksel özellikleri.

	PZT4	PZT5	KNN	94NBT-6BT
Özellik	(Glaum and Hoffman 2014)	(Glaum and Hoffman 2014)	(Birol <i>et al.</i> 2006)	(Chu <i>et al.</i> 2002)
K	900-1400	1600-5000	472	601
Tan δ	0.0010	0.02	0.02	0.0179
T _c (°C)	300	330	400	225
T _d (°C)	-	-	-	100
P _r (μC/cm ²)	20	35.7	20	40
E _c (kV/cm)	1.5	0.75	20	28.80
d ₃₃ (pC/N)	270-320	350-600	110	122
k _p	0.4-0.55	0.5-0.7	0.39	0.29
Q _m	300-1000	50-100		

PZT-4 olarak sınıflandırılan malzemeler genellikle titreştirici ve rezonatör uygulamalarında, yüksek mekanik kalite faktörü ve düşük tan δ değerleri sebebiyle kullanılırlar. PZT-5 malzemeler ise genellikle algılama gerektiren sensör ve ateşleyici uygulamalarında yüksek d₃₃ ve k_p değerlerinden dolayı kullanılmaktadır.

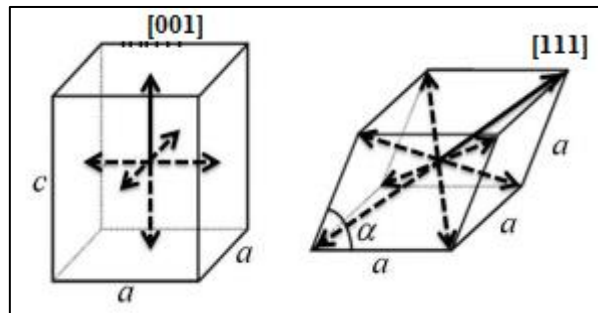
2.4.1 Kurşun İçerikli Piezoelektrik Seramik Malzemeler

Kurşun titanat zirkonat katı solüsyonunun üstün özellikleri olduğu 1950’li yıllarda ortaya atılmıştır. Kurşun titanat (PbTiO₃) 1950’li yıllarda ortaya çıkmış, BaTiO₃ ile benzerliğiyle ve Curie sıcaklığının yüksek olmasıyla (500°C) bilinmektedir. Kurşun titanat tetragonal kristal yapıya sahiptir. 1953 yılında kurşun zirkonatın ferroelektrik özellik gösterdiği raporlanmıştır. Kurşun zirkonat ortorombik kristal yapıdadır. Kurşun zirkonat titanatta kurşun atomları köşelerde latis iskeletini oluştururken, oksijen atomları yüzey merkezlerinde, titanyum ya da zirkonyum atomları ise oksijen oktahedrasının merkezinde yer almaktadır. Zr⁴⁺ katyonu tetragonal yapı içerisine girdikçe, kurşun titanat tetragonal yapısı rombohedral yapıya doğru kaymaya başlar (Jaffe *et al.* 1971). İki bileşik birbirleri içerisinde çözünebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 PZT faz diyagramı (Jaffe *et al.* 1971).

Faz diyagramının PbZrO_3 kısmında kalan bölge rombohedral, PbTiO_3 kısmında kalan bölge ise tetragonaldır. Faz diyagramının ortasında bulunan çizgiye sıcaklıktan bağımsız morfortropik faz sınırı denmektedir. 48/52 veya 47/53 faz sınır bölgesinde çalışıldığında piezoelektrik ve dielektrik özellikler artmaktadır. Bunun nedeni ise, aynı anda hem tetragonal $\langle 001 \rangle$ 6 adet hem de rombohedral $\langle 111 \rangle$ 8 adet toplamda 14 adet polarizasyon yönlenmesi gerçekleşebilmesidir (Şekil 2.11) (Cross 1996).



Şekil 2.11 PZT’de polarizasyon vektörleri (Cross 1996).

PZT malzemelerin kullanım alanlarında farklı özellikler gerekmesinden ötürü çeşitli katkılarla da modifiye edilmektedirler. Bu katkıların değiştirdiği piezoelektrik özelliklere göre sert veya yumuşak olarak adlandırılır ve kullanılırlar. Bu katkıları girdiği bölgedeki atomun değerliğinden daha büyük değerlikli atomla yer değiştirip, birim hücrenin hareketine izin veriyorsa donör katkı olarak adlandırılır. Donör katkıları La^{3+} ,

Nb^{5+} vb. Donor katkıların kullanıldığı kompozisyonlara **yumuşak PZT** denir. Katkılanan atom, girdiği bölgedeki atomdan daha düşük valans değerliğine sahip olup, oksijen boşluğu oluşturuyorsa akseptör katkı olarak adlandırılır. ABO_3 perovskit yapısından A yerleşimine yapılan donör katkıları La^{3+} , ABO_3 yapıda B yerleşimine yapılan akseptör katkıları ise Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} , Co^{3+} vb. olup, sistem içerisindeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bunların değerlikleri Ti^{4+} ve Zr^{4+} atomundan daha düşüktür ve sisteme eklendiklerinde oluşturdukları oksijen boşluğundan dolayı latis deformasyonuna sebep olurlar. Bu sebeple domain hareketini sınırlayarak seramiğin daha zor polarize olmasına sebep olurlar. Bu nedenle bunların kullanıldığı kompozisyonlara **Sert PZT** denir. PZT malzemeler sert veya yumuşak olmasına göre piezoelektrik özellikleri değişir (Çizelge 2.2). Valans değeri aynı (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}) olup özelliklerin kararlılığını sağlıyorsa isovalent katkı olarak adlandırılır (Jaffe *et al.* 1971).

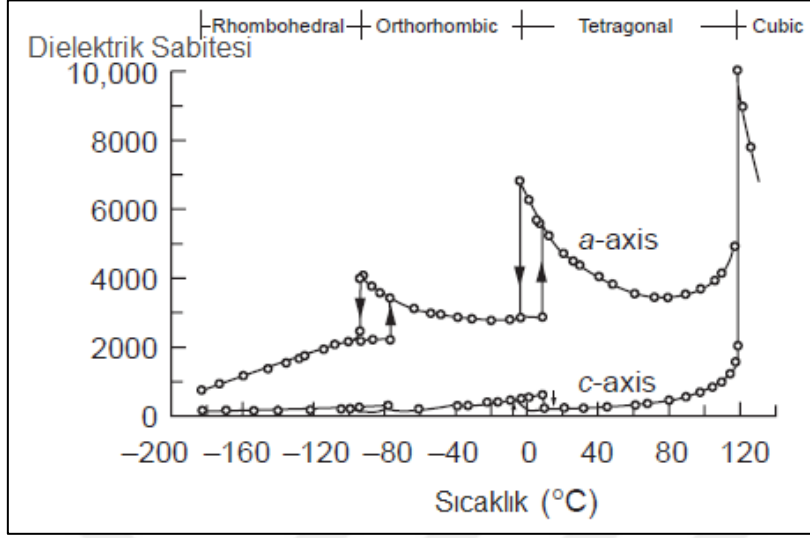
Çizelge 2.2 Yumuşak ve sert PZT özelliklerinin birbirlerine göre karşılaştırılması (Jaffe *et al.* 1971).

SERT	←PZT→	YUMUŞAK
DÜŞÜK (<350)	d_{33} sabite değeri (pC/N)	YÜKSEK (>350)
DÜŞÜK (<1500)	Dielektrik sabiti	YÜKSEK (>1500)
DÜŞÜK (~0.6)	Dielektrik kayıp (%)	YÜKSEK (~2.0)
YÜKSEK (>150)	Mekanik Kalite Faktörü	DÜŞÜK (<100)
DÜŞÜK (~0.59)	Kapling sabitesi	YÜKSEK (>0.6)
DÜŞÜK	Direnç (rezonans anındaki)	YÜKSEK
YÜKSEK	Bozulma voltajı	DÜŞÜK
DÜŞÜK (~13)	Elastik Sabite ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	YÜKSEK (>16)
YÜKSEK	Yaşlanma etkisi	DÜŞÜK

2.4.2 Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Malzemeler

Kurşun zirkonat titanat katı çözeltisi iyi elektriksel özellikleri, çalışma sıcaklık aralığının geniş olması, ısı kararlılık, çok iyi cevap verebilme yeteneği gibi üstün özellikleri nedeniyle ticari olarak kapasitör uygulamaları dışında en çok tercih edilen piezoelektrik seramiktir (Takenaka *et al.* 2009). Fakat kurşun içeriğinden dolayı üretiminde ve kullanım sonrasında RoHS standartları gereği sağlık riskleri bulunduğu bilinmektedir (Rödel *et al.* 2009). Kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin en önemlilerinden bir tanesi Baryum titanattır. Baryum titanat dielektrik özelliklerinden dolayı kapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır. Baryum titanat oda sıcaklığında

tetragonal yapıdadır. Ancak dielektrik sabitesi sıcaklığa bağlı polimorfik dönüşümlerinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Baryum titanatın dielektrik sabitesinin sıcaklığa bağlı değişimi (Lines and Glass 1977).

Baryum titanatın Curie sıcaklığı 120°C'dir. Bu sıcaklığın üzerinde kübik yapıdadır ve dielektrik sabitesi 10000 değerinin üzerindedir. 5°C-120°C arasında tetragonal yapıda, (-90)°C ve (+5)°C arasında ise merkezdeki titanyum atomunun polarizasyonundan kaynaklanan oksijen oktahedrasının distorsiyonundan dolayı ortorombik kristal yapıdadır. (-90)°C'nin altında ise rombohedral yapıdadır (Lines and Glass 1977).

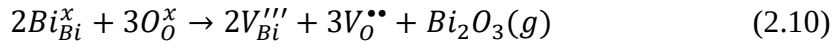
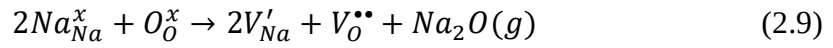
Kurşun içeriğinin azaltılmasına yönelik PZT'ye alternatif olabilecek kurşunsuz piezoelektrik malzeme kompozisyonları üretmek için bir takım çalışmalar başlatılmış olup bunlar KNN ve NBT iki ana perovskit ailesi olarak ayrıştırılabilir (Shrout and Zhang 2007). Geliştirilen kompozisyonlar arasında NBT-BT, KNN gibi malzemeler olmasının yanısıra bunların birbirleriyle oluşturdukları katı çözeltilerin de iyi elektriksel ve ısı özellikler gösterdiği görülmüştür.

2.4.2.1 NBT-BT Özellikleri ve Üretimi

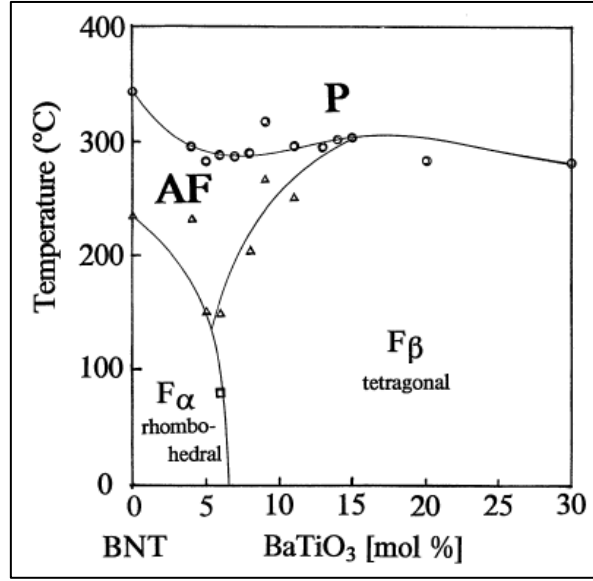
1960'lı yıllarda $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ tipi ferroelektrik seramikler keşfedilmiştir. Bu malzemelerin kalıcı polarizasyon değerleri ($P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$), Curie sıcaklıkları ($T_c=320^\circ\text{C}$) ve koersif elektrik alan değerleri de yüksektir ($E_c=73\text{kV}/\text{cm}$) fakat daha zor polarize olmaktadır (Chu *et al.* 2002).

NBT kompozisyonu oda sıcaklığında rombohedral yapıda ve R3c grubu simetriye, BaTiO₃ ise tetragonal yapıda P4mm simetriye sahiptir. Morfotropik faz sınırı olan NBT_(1-x)-BT_x x=0.06'da ise iki yapı birlikte sistem içerisinde karışık bir şekilde bulunabildiği için 90° domain oluşumlarına izin vermekte, bu sayede piezoelektrik ve dielektrik özellikler yüksek çıkmaktadır (Cho *et al.* 2014). Bunun yanında R3c matris içerisinde antiferroelektrik P4bm nanopolar domain oluşumları da TEM yöntemiyle gözlenmiştir (Ma *et al.* 2010).

NBT içerisindeki Bi/Na oranı önemlidir. Na eksikliğinde tane boyutu küçülmekte, d₃₃ artmakta ve T_d düşmektedir (Sung *et al.* 2010a). Ayrıca sistem, ABO₃ yapısının A yerleşimindeki katyonun aktivasyon enerjisi (4eV), B yerleşimindeki katyon taşınımı aktivasyon enerjisi (14eV) ve oksijen taşınımı aktivasyon enerjisi (1eV) daha düşük olarak hesaplandığı için sürekli oksijen boşluğu oluşturma eğilimindedir. Na/Bi oranı düştükçe katyon ve oksijen boşluklarından dolayı XRD pikleri daha yüksek değerlere kaymakta ve tane boyutu da düşmektedir. Bu da polarizasyonda süreksizliğe neden olmakta ayrıca piezoelektrik özelliklerin düşmesine neden olmaktadır (Qiao *et al.* 2016).



1990'lı yılların başında alternatif kompozisyonlar çalışılmıştır (Rödel *et al.* 2015). Faz diyagramlarında 2 tip faz dönüşümü piezoelektrik ve dielektrik özellikleri etkilemektedir. Bunlardan ilki KNN kompozisyonunda görülen sıcaklık bağımlı polimorfik faz dönüşümüdür. İkincisi ise genellikle sıcaklıktan bağımsız morfotropik faz sınırıdır (Jo *et al.* 2011). Bu malzemelerden bir tanesi de NBT-BT katı çözeltilisidir (Takenaka and Nagata 2005).



Şekil 2.13 NBT-BT faz diyagramı (Takenaka *et al.* 1991).

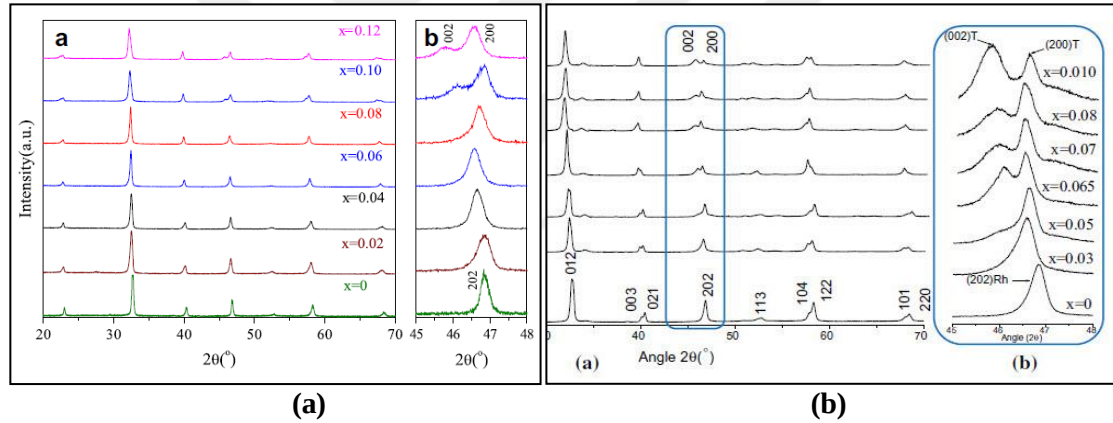
NBT tabanlı yapılan çalışmalarda oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen kompozisyonlar; alkali karbonatlar ve oksitlerin alkalilerin suda çözünmesi sebebiyle (Pitch *et al.* 2010) alkol ortamında öğütülüp karıştırılma, 800-950 °C de kalsine edilme, peletlenme ve 1080-1180°C sinterlenme yöntemiyle üretilmişlerdir (Bai *et al.* 2015, Guo *et al.* 2014, Chu *et al.* 2002). Üretim esnasında kullanılan kimyasallar ve stokiometri kristal yapının oktahedral eğilme derecesi bakımından önemli olmakla birlikte, dielektrik özelliklerin ve üretilen malzemelerin uygulama alanlarının dahi değişmesine sebep olabilmektedir (Li *et al.* 2015).

PZT de olduğu gibi, kompozisyonun NBT/BT faz oranının morfotropik faz sınırında olmasıyla birlikte piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler çok daha yüksek değerlere ulaşmaktadır (Çizelge 2.3) (Anthoniappen *et al.* 2015, Silva *et al.* 2016, Badapanda *et al.* 2017). Bunun sebebinin Sung vd. (2010b) tarafından tetragonal latiste meydana gelen distorsiyon ve c/a oranının artması olduğu söylenmiştir. Bunun yanında NBT-BT içerisindeki BT oranı arttıkça $Ba'_{Bi} - Ba_{Na}$ tane sınırı iğnelenmesinden ötürü tane boyutunun düştüğü söylenmektedir. Lidjici vd. (2015) ve Chen vd.(2008) tarafından da NBT-BTx kompozisyonunda x değeri arttıkça tane boyutu düşmektedir. NBT içerisinde BT çözünmesi durumunda, BT tane büyümesini sınırlamaktadır.

Çizelge 2.3 NBT-BT'nin elektriksel özelliklerinin değişimi (Chu *et al.* 2002).

Ölçülen Özellik	Malzeme				
	NBT-2BT	NBT-4BT	NBT-6BT	NBT-8BT	NBT-10BT
k_p	0.20	0.21	0.29	0.13	0.14
d_{33} (pC/N)	78	87	122	112	94
K^T	402	445	601	841	764
N_t	2680	2570	2522	2375	2418
$\tan \delta$ (%)	0.0173	0.0207	0.0179	0.0204	0.0239
T_c (°C)	180	165	100	140	170
Pr ($\mu C/cm^2$)	37	-	40	36	22.5
Ec (V/mm)	4700	-	2880	3200	2880

BNT-BT oranına göre faz değişimi piezoelektrik değerlerle değil, kristal yapının değişimi ile de kontrol edilmektedir. Yapılan çalışmalarda XRD desenlerinde NBT-BT morfolotopik faz sınırında piklerin kayması veya (002) ve (200) piklerinin ayrışması görülebilmektedir (Şekil 2.14a ve 2.14b).



Şekil 2.14 NBT-BT faz deseninin BT oranına göre değişimi a) (Xu *et al.* 2008) b) (Lidjici *et al.* 2015).

Şekil 2.14.a'daki XRD sonuçlarına bakıldığında NBT-xBT kompozisyonunda x oranı 0'dan 0.06 değerine doğru arttıkça rombohedral (202) piki sola doğru kaymıştır. Kristal yapıda c/a oranı düşmektedir. Köşelerde yer alan Na ve Bi atomlarının yerlerine Ba atomu yerleşmektedir (Xu *et al.* 2008). Şekil 2.14.b'de NBT kompozisyonu 45-48 2θ değerinde karakteristik (202) piki görünmektedir. $x=0.065$ oranında BT katkılандığında rombohedral (202) piki tetragonal (002) ve (200) pikleri olarak ayrılmaktadır. $NBT_{(1-x)}-BT_x$ $x=0.08$ değerine ulaştığında yapı tamamen tetragonal hale gelmiştir (Lidjici *et al.* 2015).

BNT-BT sistemi içerisindeki Bi_2O_3 ve Na_2O uçucudur. Bi_2O_3 'in buharlaşma sıcaklığı 817°C , Na_2O 'nun ise 1132°C 'dir (Li *et al.* 2013). Fakat TG verileri incelendiğinde 1130°C 'nin üzerinde daha fazla kütle kaybı olduğu görülmüştür. Bu nedenle 1130°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme yapıldığında piezoelektrik özelliklerin düşebileceği belirtilmiştir (Takenaka and Nagata 2005).

NBT-BT içerisinde ise bizmut oranı arttıkça kristal yapıda herhangi bir değişim gözlenmese de, ABO_3 yapısında A yerleşimindeki donör katkı olarak değerlendirilip dielektrik ve piezoelektrik sabite değerleri artmaktadır. Sodyum oranı arttıkça ise ABO_3 yapısında A yerleşimindeki akseptör katkı olarak davranmakta, rombohedral distorsiyonu artırmaktadır. Dielektrik ve piezoelektrik sabite düşmekte iken, mekanik kalite faktörü değerleri artmaktadır (Praserpalichat and Cann, 2016).

Ayrıca NBT-BT sistemi içerisinde titanyum oranı da önemlidir. Titanyum yokluğunda tane boyutunun düşmekte olduğu gözlenmektedir (Naderer *et al.* 2014).

NBT-BT'nin BT/NBT oranı tek kristal büyütme çalışmalarında da yer bulmuştur. BT oranı arttıkça yapının tetragonalliğinin arttığı XRD çalışmalarından görülmüştür. Morfotropik faz sınırına yaklaşıldıkça $\langle 001 \rangle$ yönünde piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin arttığı, uygulanan elektrik alan arttıkça 96/4 kompozisyonunda domainlerin büyüdüğü ve genişliklerinin 1-3 μm aralığına ulaştığı gözlenmiştir (Zhang *et al.* 2011).

2.4.2.2 Mangan Katkılı NBT-BT

BNT-BT sistemi farklı bileşimlerle modifiye edildiğinde tetragonal-rombohedral faz dönüşümlerini sağlayabilecek NBT-BT katı çözeltilerin daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Takenaka *et al.* 1991, Bai *et al.* 2015, Li *et al.* 2005, Priya and Nahm 2012).

BNT-BT'ye yapılan Nb^{5+} , Co^{3+} , La^{3+} , Cu^+ , Zr^{4+} gibi katkıların PZT sisteminde olduğu gibi donör ve akseptör katkı gibi davrandığı gözlenmiş olup, faz sistemi oluşturmak yerine katkıların NBT-BT sistemine mikroyapısal, ferroelektrik ve piezoelektrik etkileri

incelenmiştir (Chu *et al.* 2002, Li *et al.* 2004, Li *et al.* 2014, Zidi *et al.* 2014, Chen *et al.* 2014).

Chu vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada BNT-BT_{0.08} sistemine Nb⁵⁺ ve Co³⁺ eklenmiştir. Burada Co³⁺ katyonu, oksijen boşluğunun oluşmasıyla latisteki deformasyonun artmasına sebep olmakta, böylece 2Theta değerinde 22°'deki pikin ayrışmasına sebep olmaktadır. Ayrıca d₃₃ değeri 112 pC/N değerinden, 108 pC/N değerine düşmektedir. Nb⁵⁺ ise d₃₃ değerinin 149 pC/N değerine artmasını sağlamaktadır. Böylece Nb, PZT'deki gibi donör katkı, Co³⁺ katyonu ise akseptör katkı yapmaktadır.

Li vd. (2004) tarafından BNT-BT_{0.08} sistemine Co³⁺ katyonu ilave edildiğinde tane boyutu artmaktadır. Ayrıca d₃₃ ve k_t değeri de artmaktadır. Ancak Co ile birlikte La³⁺ eklendiğinde tane boyutu düşmektedir. Bununla birlikte k_t ve d₃₃ değerleri de düşmektedir. Aynı şekilde Nb eklendiğinde de tane boyutu düşmektedir. Piezoelektrik özellikler aynı kalmakla birlikte elektromekanik özellikler düşmektedir. Piezoelektrik özellikler bakımından NBT-BT sistemi de, PZT sisteminde olduğu gibi davranmaktadır.

Çalışılacak olan sistemin benzeri olan sistemlere yapılan katkılardan bir tanesinin de mangan (Mn) olduğu literatür araştırma sonuçlarından gözlenmiştir (Zhou *et al.* 2005).

Mangan farklı sıcaklıklarda farklı formlarda bulunabilmektedir. MnCO₃ yerine MnO₂ hammaddeler arasına katıldığında ise yüksek sıcaklığa doğru Mn⁴⁺ iyonu Mn³⁺ ve Mn²⁺ şekline redüklenir (Fan *et al.* 2007). Ayrıca BT tabanlı malzemelere kalsinasyon öncesi ve sonrasında katılmasına göre de dielektrik özelliklerinde bazı farklılıklar gözlenebilmektedir. Kalsinasyon öncesinde katıldığında perovskit yapı içerisine daha kolay girip, dielektrik sabite ve içsel elektrik alan değerleri daha yüksek olmaktadır (Chen *et al.* 2016).

NBT kompozisyonuna mangan katyonu ilave edildiğinde polarizasyon ve deformasyon değerleri artmaktadır (Wang *et al.* 2014). Bu değer artışı Mn²⁺ veya Mn³⁺ valans değeri farketmeksizin gerçekleşmektedir. Mangan katyonu Mn²⁺, Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ olarak oksijen atomlarının çevrelediği oktahedronun merkezinde Ti⁴⁺ atomunun yerine girer (Guo *et*

al. 2014, Aksel *et al.* 2011). Mn^{3+} veya Mn^{2+} şeklinde latis içerisinde yer alması oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişir (Lupascu 2004). Ancak redükleyici ortam oluşturan farklı kimyasallar kullanılarak veya ABO_3 yapısında A yerleşimindeki atomun çok fazla boşluk oluşturmaması sonucunda A yerleşiminde yer alabilir (Tkatch *et al.* 2005, Yao *et al.* 2012).

Yao vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada NBT tek kristallerde mangan iyonları, ABO_3 yapısında A yerleşiminde yer aldığı durumlarda; oksijen boşluk sayısını ve böylece elektriksel iletkenliği azaltmakta olduğu, Ge vd. (2010) tarafından ise ferroelektrik-antiferroelektrik, kübik-tetragonal ve tetragonal-rombohedral faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürmekte, rombohedral fazdan kalan ferroelestik domain boyutlarını küçültmekte olduğu söylenmektedir. Bu sayede yapı sıkı kalmakta, polarizasyon ve strain değerleri artmaktadır.

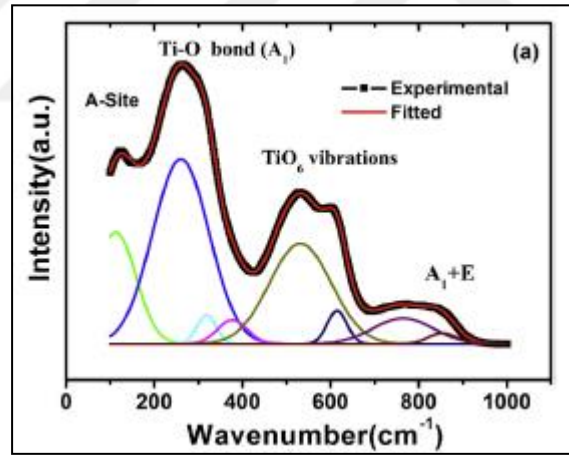
NBT-BKT yapıda da ABO_3 'ün B yerleşimine girdiğinde makro boyutta elektron dengesinin korunması gerekmektedir. B yerleşimine girdiğinde oksijen boşluğu oluşur ve kitle difüzyon gerçekleşir. Bu sayede tane sınırları büyüme eğilimi gösterir (Bhandari *et al.* 2016).

$$O_O^x \leftrightarrow \frac{1}{2}O + 2 + V_O + 2e \quad (2.11)$$

Genelde B yerleşimine girmesinin nedeni Ti^{4+} atomunun iyonik yarıçapına yakın olmasıdır. Mn^{2+} (0.72 Å), Mn^{3+} (0.67 Å), Mn^{4+} (0.53 Å) Ti^{4+} (0.605 Å) (Anthoniappen *et al.* 2010)) boyutlarındadır. Böylece oksijen boşlukları oluşur ve kristal yapıda distorsiyon meydana gelir. Bu da domain duvarının hareketini sınırlandırdığı için Q_m ve k_p değeri artar (Fan *et al.* 2007). Genelde düşük MnO_2 katkısı ile latiste kayma meydana gelir ve yapı 90° domain hareketine izin verir. Ayrıca Ti^{4+} katyonundan daha düşük değerlikli katyonun sisteme girmesi sebebiyle oluşan oksijen boşluğu sonucunda c/a oranı düşer, domain duvar hareketi kolaylaşacağı için ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler artar. Ancak oran arttıkça sistem doygunluğa ulaşır. Bunun sonucunda mangan iyonları tane sınırlarına yerleşir (Li *et al.* 2008). Mangan katyonları tane sınırlarına yerleşerek domain hareketlerini sınırlandırır ve sabitleme (pinning) etkisi sonucunda piezoelektrik özellikler düşer (Fan *et al.* 2007, Zhou *et al.* 2005).

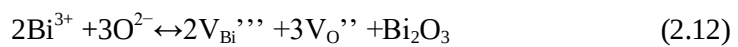
Büyük boyutlu oksijen iyonlarının ayrılmasıyla iyonik iletkenlik orta sıcaklıklarda artar (Yao *et al.* 2012). Yüksek sıcaklıklarda ise ABO_3 -B yerleşimine mangan katkısı, yapısal ısı kararlılığı artırır (Anthoniappen *et al.* 2010).

Şekil 2.15'te NaBiTiO_3 malzemesinin Raman spektroskopisi verilmiştir. $200\text{-}450\text{cm}^{-1}$ aralığında Ti-O titreşimlerini gösterdiği belirtilmiştir. Mn ilavesi arttıkça bu pikin daha düşük değerlerdeki frekanslara kaydığı gözlemlenmiş olup, bunun da titanyum kanyonları ile oksijen arasındaki bağlanmanın zayıflamasına bağlı olduğu düşünülmektedir. 450 cm^{-1} üzerindeki frekanslarda oksijen oktahedralinin hareketinden kaynaklanan TiO_6 titreşimlerini belirtmektedir. $450\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında daha yüksek iç stresten dolayı TiO_6 oktahedralinin distorsiyonuna bağlı olarak, pikler daha düşük dalga sayısına doğru kaymaktadır. Bu stres kaynaklı distorsiyonun ise ferroelektrik seramiklerde polarizasyonu artırdığı öngörülmektedir. Bu sonuçlar mangan katkılı BNT içerisindeki fonon hareketlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir (Bai *et al.* 2015, Guo *et al.* 2014).

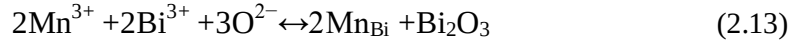


Şekil 2.15 Katkısız NBT'nin Raman spektroskopisi (Bai *et al.* 2015).

Ayrıca mangan ilavesinin özellikle tek kristal büyütme çalışmalarında da araştırılmaya başlanmış olduğu görülmektedir. Kristal büyümesi esnasında bizmutun buharlaşmasından dolayı bizmut ve oksijen boşlukları oluşmaktadır.



Bu boşluklar, mangan ilavesinin ABO_3 yapısında A yerleşiminde kalması sağlanarak oksijen boşluklarının konsantrasyonu düşürülmüştür.



Bizmut ve oksijen boşluklarından kaynaklanan uzay yükü iletkenliği ise Mangan atomunun yerdeğişiminden ötürü engellenmiştir ve tek kristal malzemelerdeki sızıntı akımının düşmesinin sağlandığı görülmüştür (Zhang *et al.* 2014).

Ayrıca mangan ilavesiyle birlikte BNT ve BNT-BT bazlı malzemelerde kalıcı polarizasyon (Pr), Qm ve kp değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Guo *et al.* 2014).

2.4.3 Sinterleme Sıcaklığının Düşürülmesi

Seramiklerin sinterleme sıcaklıkları, çok katmanlı seramiklerin iç elektrot malzemesi olarak kullanılan metal içerikli pastaların ergime sıcaklıklarından yüksek olabilmektedir. Hem seramiklerin sinterlenebileceği hem de iç elektrot-seramik bağlantısının oluşabileceği içerisinde mikrokırık bulunmayan, çatlaksız, düzgün boyutlu, deforme olmamış seramiklerin elde edilebileceği bir sinterleme sıcaklığı bulunması gerekmektedir. Bu nedenle BNT-BT esaslı kompozisyonun sinterleme sıcaklığının düşürülmesi çalışmalarına başlanmıştır. Bunun birkaç farklı yöntemi bulunmaktadır;

- 1- Başlangıç tozlarının tane boyutunun düşürülmesi,
- 2- Başlangıç tane boyutunun düşürülmesi (Kong *et al.* 2000),
- 3- Ergitici ilavesi.

2.4.3.1 Başlangıç Tane Boyutunun Düşürülmesi

Başlangıç tane boyutunun düşürülmesi amacıyla öğütme yöntemleri kullanılmaktadır. Geleneksel bilyalı öğütme (GBM) ve Yüksek enerjili bilyalı öğütme (YEBM) denemeleri; Aynı miktarda toz elde edildiğinde öğütme süresi 24 saatten toplamda 9 saate düşmektedir. Nihai tane boyutları arasında ise çok büyük bir fark gözlenmemiştir (950°C de GBM=3,3 μm , YEBM=3,1 μm). Yüksek enerjili bilyalı öğütme ile yapılan

denemede elde edilen d_{33} değerleri (490-575 pC/N), geleneksel bilyalı öğütme ile yapılan denemeye göre %5 seviyesinde (511-594 pC/N); k_p değerlerinde ise %4 seviyesinde yüksektir (Lee *et al.* 2007).

Öğütme süresi arttıkça tane boyutu düşse de belli bir seviyenin altına inmemektedir. 48 saatten daha fazla yapılan öğütmenin KNN malzeme üretiminde etkili olmadığı, optimum tane boyutunda en iyi elektriksel değerlerin elde edilebileceği gözlenmiştir (Bae *et al.* 2015).

Bunun yanında öğütme süresi arttıkça, aynı başlangıç değerine sahip malzemelerde sinterleme sıcaklığında belirli bir düşüş gözlenebilmektedir. Ayrıca aynı özellikleri sağlayan katkılı kompozisyonlarda katkı miktarları öğütme süresine bağlı olarak değişmektedir (Ahn *et al.* 2008).

2.4.3.2 Ergitici İlavesi

Ergitici ilavesi sinterleme sıcaklığı yüksek olan seramik-cam vb geleneksel seramik sistemlerin üretiminde oldukça yoğun şekilde kullanılan bir yöntemdir. Ergitici ilavesi tek kristal üretim çalışmaları başta olmak üzere ileri teknoloji alanında da kullanılmaktadır. Kompozisyonların içerisinde kullanılan malzemeler de ergitici olarak davranabilirler. Bu sebeple ergitici olarak da davranan başlangıç hammaddesi fazla (excess) konularak sistem daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir ve yoğunlaşma gerçekleşebilir (Wang *et al.* 2008). Kondo vd. (2003) tarafından kurşun içerikli sistemde fazla PbO konularak sistemin daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi sağlanmış, gümüş iç elektrot kullanılarak çok katmanlı seramik üretilerek maliyet düşürülmüştür. KNN sistemlerde CuO, Li₂O gibi oksitler tek başlarına kullanıldığı (Park *et al.* 2008a, Kim *et al.* 2007) gibi farklı ilavelerle birlikte de kullanılabilmektedirler (Park *et al.* 2008, Park *et al.* 2008b). Kurşun içerikli sistemlerde de CuO, ZnO, La₂O₃ gibi oksitler ergitici ilavesi olarak kullanılmaktadır (Ahn *et al.* 2004, Ahn *et al.* 2006, Yoo *et al.* 2013). Kurşun içerikli sistemlerde çok katmanlı seramik uygulamalarına yönelik olarak Li₂CO₃ ilavesi yapılmakta ve katkısız özelliklerine eşdeğer özellikler elde edilmektedir (Zuo *et al.* 2002a, Chao *et al.* 2008, Yoo *et al.* 2005). Kurşun içerikli sistemlerde Li⁺ katyonu ABO₃-B yerleşimi içerisinde

Ti^{4+} yerine geçer, böylece c aksı kısalır (Vuong and Gio, 2013). Lityum alkali gibi davranmasına rağmen, iyon boyutu Li^+ (0.74 Å) olarak Ti^{4+} (0.61Å°), Zr^{4+} (0.72Å°) ve Zn^{2+} (0.74Å°) katyonlarına daha yakındır. Li-O oluşturma enerjisi de (333.5kJ/mol) düşük olduğu için ABO_3 -B yerleşimine yerleşmektedir (Hou *et al.* 2007). Tanelerin etrafını ısıtılan ve sarılan sıvı faz, sinterlemenin erken ve orta aşamalarında düşük sinterleme sıcaklığına sahip Li_2CO_3 tarafından oluşturulur. Böylece çözünme ve taşınma işlemleri hızlanır. Sıvı fazın oluşturduğu kapiler kuvvet yardımıyla yoğunlaşma ilerler. Sinterlemenin son aşamasında ise lityum iyonları latiste tekrar yerleşir. Normalde sıvı faz nedeniyle tanelerin de büyümesi gerekirken, lityum katyonlarının sistem içerisindeki çözünürlüğü kısıtlı olduğu için latis içerisinde çözünemeden kalan iyonlar tane sınırlarında çökelerek, katı çözelti safsızlık sürüklenme mekanizmasına uygun olarak tane büyümesini engellemektedirler (Vuong and Gio, 2013).

NBT tabanlı sistemlerde ise Li^+ katyonu alkali olarak davranıp atom boyutu küçük olmasına rağmen ABO_3 yapıda A yerleşimine girmektedir. Atom boyutları çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 ABO_3 Perovskit yapı içerisindeki katyonların boyutları.

Katyon	Atom Boyutu (Å°)	
	(Lei <i>et al.</i> 2011)	(Lin and Kwok 2010)
Na^+	1.32	0.98
Bi^{3+}	1.11	
Li^{2+}	0.74	0.68

ABO_3 perovskit kristal yapıda A yerleşimi bozulduğunda latis yapısı tamamen bozulduğu için tetragonallik bozulmaktadır. Lityum iyonu ABO_3 -A yerleşimine girdiğinde morfortropik faz sınırı NBT tarafına doğru kaymaya yani rombohedral yapıya doğru gitmeye başlar. Sistem içerisindeki rombohedral latis miktarında artış yaşanır. Böylece dielektrik ve ferroelektrik özellikler değişir (Lei *et al.* 2011). Lityum miktarı arttıkça koersif elektrik alan değeri düşmektedir. Belli bir değerin üzerinde ise antiferroelektrik fazın oluşumuna sebep olmaktadır (Wang *et al.* 2007).

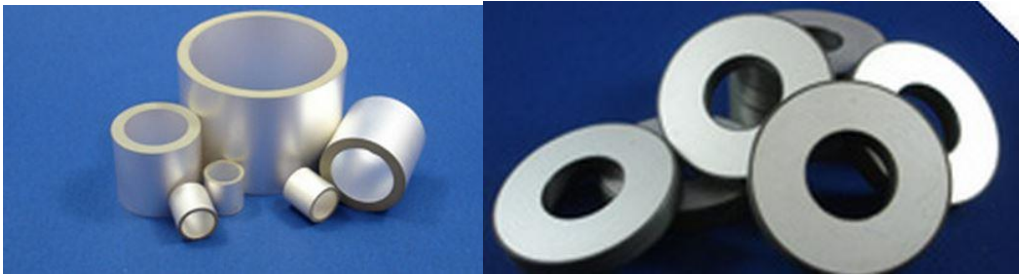
NBT-BT yapıda ise sinterleme sıcaklığını, sinterleme ortamında sıvı faz oluşturarak 60°C kadar düşürüp, elektriksel özelliklerin iyileşmesini sağlamıştır. Latis içerisinde PZT tabanlı perovskit yapıların aksine Na ve Bi atomlarının yerini alır ve latis yapısını bozar. Küçük atom boyutu sayesinde elektrik alanı daha iyi takip eder. Bu sayede kalıcı polarizasyon değerinin artmasını, koersif elektrik alan değerinin düşmesini sağlamıştır (Zhang *et al.* 2012).

2.5 Endüstriyel Amaçlı Üretilen Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik malzemelerin kullanım alanlarına göre farklı kompozisyonlar kullanılarak üretilebileceğinden Bölüm 2.4.1 de bahsedilmişti. Bunun yanı sıra farklı kullanım alanları için farklı şekil, boyut ve mekanik özelliklerde malzemeler üretilmekte ve farklı amaçlar için kullanılabilir.

2.5.1 Bulk (Yekpare) Piezoseramik Malzemeler

Bulk malzemeler geleneksel seramik üretim süreçlerine benzer şekilde üretilmektedirler. Geleneksel seramik işlemlerinden farkları toz hazırlama, granüle etme, şekillendirme, sinterleme işleminden sonra yüzey işlemleri, elektrotlama ve polarizasyon işlemleri ve sonrasında elektriksel ölçümlerinin yapılmasıdır. Son ürün örnekleri Şekil 2.16’da gösterilmektedir.



Şekil 2.16 Bulk piezoseramik malzemeler (İnt Kyn.2).

Bulk piezoelektrik malzemeler diğer üretilen tipteki piezoseramik malzemelere nazaran daha ekonomik olarak kitle üretim yöntemleriyle üretilbildiği ve kararlı özellikler sergiledikleri için endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla kullanılmaktadırlar. Farklı

kompozisyonel seçeneklerle piyasaya sürülmekte olup, teknolojik açıdan gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde üretilmektedirler.

2.5.2 Tek Kristal Seramik Malzemeler

Tek kristal malzemeler tane sınırı içermezler. Üretimleri özel ve kontrollü fırınlarda Chrozalski, Bridgman, eriyikten büyütme (Flux Growth), Katı Hal sentez yöntemi (SSSG) ve Üstten Beslemeli Çözelti büyütme (TSSG) yöntemleriyle üretilmektedirler (Gurbuz 2013).



Şekil 2.17 Tek kristal PMN-PT kristali (İnt. Kyn. 3).

Tek kristal malzemelerin üretimleri zor, zahmetli ve pahalıdır. Tek yönde yönlendirilmiş domainler üstün piezoelektrik özellikleri sağlarlar (Çizelge 2.5). Bu sebeple çok özel uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Çizelge 2.5 Tek kristal PMN-PT ve PIN-PMN-PT malzemelerin PZT-5H seramik ile karşılaştırılması (İnt. Kyn. 3).

Özellik	Seramik	PMN-PT Tek Kristal		PIN-PMN-PT Tek Kristal
	PZT-5H	X2A	X2B	X4
T_r (°C)	...	90-100	85-98	110-130
T_c (°C)	>210	>132	>142	
$K_{33}T$	3800-3900	4000-6000	5000-7500	4000-6000
Loss (%)	≤0.02	≤0.6	≤0.6	≤0.6
E_c (kV/cm)	7.8	1.9-2.5	1.9-2.5	4.5-6
D_{33} (pm/V)	650-690	1300-2000	1500-2300	1200-1900
k_{33}	0.75	0.89-0.94	0.91-0.95	0.89-0.95
k_t	0.55	0.54-0.58	0.55-0.59	0.54-0.58
N_{33} (Hzm)			599	
N_t (Hzm)	2360	2270	2002	
Q_m		80	80	150

2.5.3 Piezoelektrik Polimerler

Piezoelektrik polimerlerin elektriksel özellikleri endüstriyel seramiklerin çok altındadır. Buna rağmen seramik malzemelerin kullanımlarının sınırlı olduğu esnek yapılar üzerinde kullanılmaktadır. Polimerlerin piezoelektrik olarak tanımlanması için a) kalıcı moleküler dipollere b) moleküler dipolleri yönlendirebilme yeteneğine c) dipol yönlenmesini koruyabilme yeteneğine d) mekanik stres altında yüksek deformasyona dayanabilme yeteneğine sahip olması gerekir. Bu polimerler yarıkristal yapıya sahiptir ve kendi moleküler yapısı içerisinde bir polarizasyonu vardır. Piezoelektrik polimerlerin özellikleri çizelge 2.6’da verilmektedir.

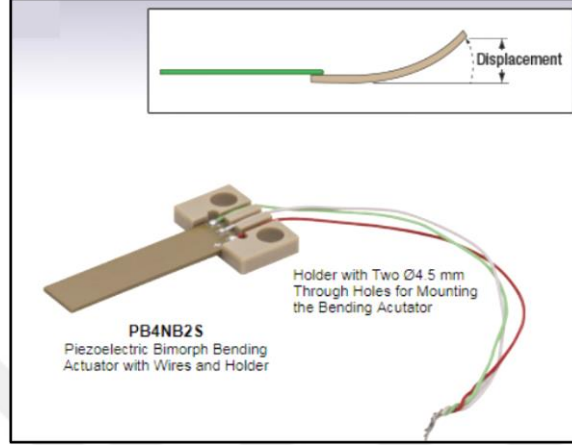
Çizelge 2.6 PVDF elektriksel özellikleri (Harrison and Ounaies 2001).

Polimer	Yapı	T _g (°C)	T _m (°C)	Max Kullanım Sıc. (°C)	d ₃₃ (pC/N)	Ref.
PVDF	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$	-35	175	80	20-28	2
PtFE	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---CH---} \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$	32	150	90-100	12	2
Nylon11	$\left(\text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right)_n$	68	195	185	3-14	22
Poliüretan	$\left(\text{CH}_2 \text{---} \text{HN} \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \text{HN} \right)_n$	50	180		-	28

Piezoelektrik polimerler Politetrafluoroetilen, Naylon-11, Poliürea ve Polivinilidenflore (PVDF)’dir. Bunlar arasından en bilineni PoliVinilidilFlore (PVDF)’dir.

2.5.4 Bimorf Piezoelektrik Malzemeler

Bimorf aktüatörler bir (unimorf) veya birkaç katmandan oluşan (bimorf) yassı, genellikle dikdörtgen şekilli piezoelektrik ürünlerdir.

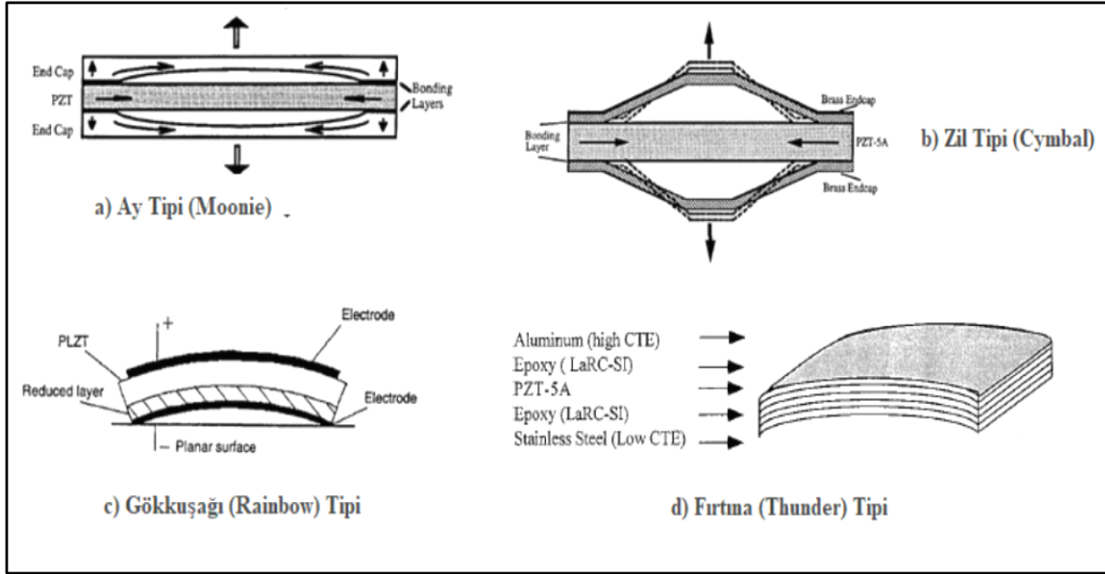


Şekil 2.18 Bimorf şekil ve deplasman davranışı (İnt. Kyn. 4).

Tek noktadan sabitlenerek kullanılırlar ve yüksek deplasman sergilerler. Endüstriyel amaçlı kullanımları da bu doğrultudadır.

2.5.5 Kompozit Aktüatör ve Malzemeler

Kompozit piezoelektrik malzemeler metal-seramik veya polimer-seramik olabilmektedir. Bu malzemeler sınırlı uygulama alanlarında seramik tabanlı malzemelerin kullanılması amacıyla geliştirilmektedir. Boyuna deformasyonları radyal eğrilmeyle birleştirip, mekanik yükselteç olarak kullanılmak amacıyla geliştirilen aktüatörler Ay tipi transduser (Moonie), Zil tipi transduser (Cymbal), Gökkuşağı (Rainbow) ve Fırtına (Thunder) tipi olarak isimlendirilmişlerdir. Bunların yapıları ve şekilleriyle ilgili açıklama verilmektedir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Kompozit aktüatörler (Dogan *et al.* 2001).

NASA tarafından geliştirilen Makro Fiber Kompozit (MFC), patent ve üretim lisansları Smart materials firması tarafından alınmış olup, üretilmektedir. Piezoelektrik fiberlerin bir doğrultuda yerleştirilip, üzerine epoksi ve iletken tabaka uygulanıp poliimid film arasına konulmasıyla yaklaşık 300 mikron kalınlığında üretilabilmektedir (İnt. Kyn. 5).



Şekil 2.20 Kompozit yapıları malzemeler ve aktüatörler (İnt. Kyn. 5).

Uygulama alanına göre şekil ve polarizasyonları değiştirilen bu ürünler eyleyici, sensör veya enerji hasat ünitesi olarak kullanım alanına göre 10^8 - 10^{11} çevrim arasında kullanılabilir.

2.5.6 Çok Katmanlı Malzemeler ve Üretim Yöntemleri

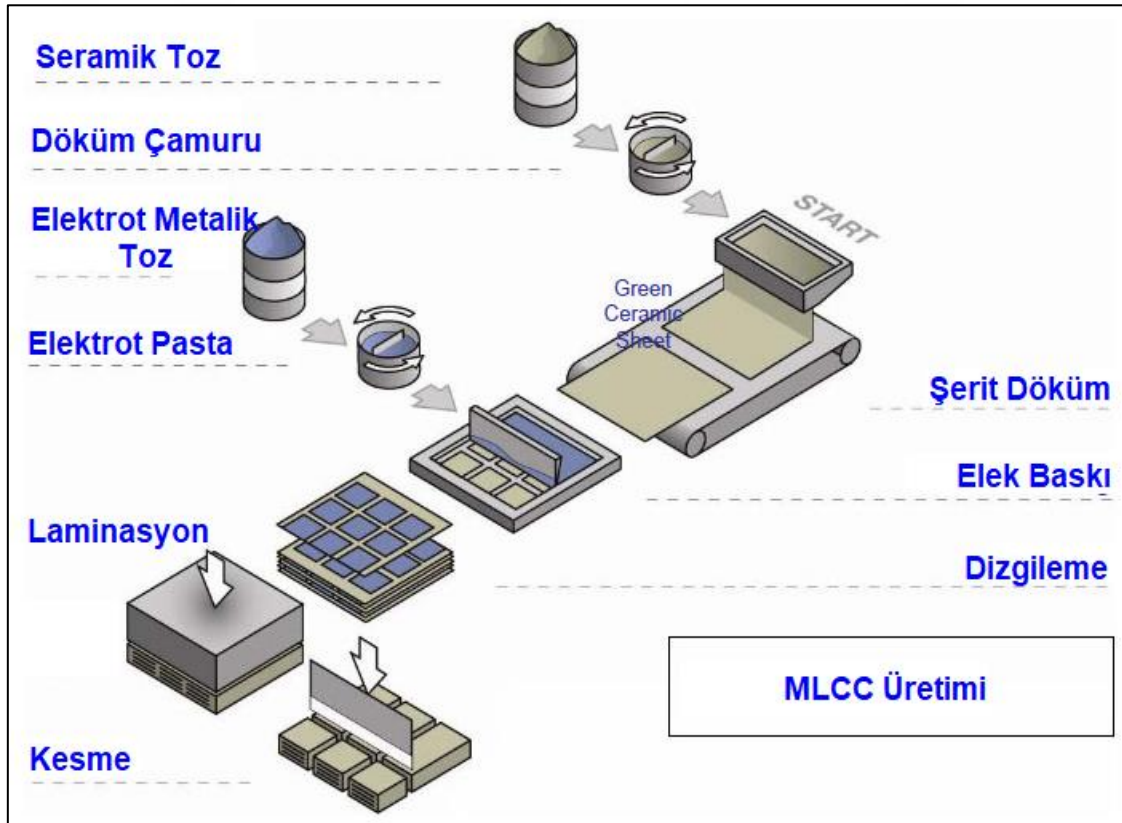
Çok katmanlı malzemeler terimi; genelde film şeklinde üretilip yaş olarak üst üste paketlenip sonrasında sinterlenen malzemeler için kullanılırlar. Üretim teknikleri genellikle şerit döküm yöntemidir. Şerit döküm yönteminde polimer bir film üzerine döküm yapıp, sıyırma yöntemi kullanılarak şeritler oluşturulur. Şerit döküm yöntemine alternatif olabilecek diğer yöntemler ise Yoon vd. (2005a) tarafından bahsedilen co-ekstrüzyon prosesi, Medesi vd. (2016) tarafından bahsedilen manyetik folyo yöntemidir. Bunun yanında teknolojik gelişmelerle birlikte ortaya çıkan 3D baskı yöntemi de alternatif olabilecek bir yöntemdir (İnt. Kyn. 6). Şerit döküm yöntemi aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmaktadır. Co-ekstrüzyon prosesinde piezoelektrik kompozisyon ve iletken pasta eklenmiş malzeme, birbirleriyle uyumlu olmasını sağlayacak kimyasallar kullanılarak plastik kıvama getirilmektedir. Sonrasında sıralı olarak istenen katman sayısında ekstrüzyon haznesine dökülmektedir. Bu plastik malzemeler ekstrüzyon haznesi tarafından sıkıştırılarak, hazne ucundan eş zamanlı olarak birbirlerinin üzerine kaplanmış şekilde çıkmaktadır. Yoon vd. (2005a, b) tarafından bu yöntem kullanılarak istenilen sayı ve kalınlıkta çok katmana sahip malzeme üretilbildiği ve elektriksel sonuçlarının da uygun olduğu söylenmiştir. Medesi vd. (2016) tarafından bahsedilen manyetik folyo yönteminde; PMMA panel üzerine yerleştirilmiş düz bir sert manyetik levha üzerine dökülen azeotropik karışım doktor bıçak ile şerit haline getirilir ve kurutulur. Elektrot deseni olarak manyetik çelik folyo veya PEG destekli kapton grafit folyo kullanılarak istenilen desen şeklinde yaş şerit üzerine konulur. Elektrot pasta sürüldükten sonra tekrar döküm yapılır ve istenilen katman sayısına ulaşıncaya kadar bu adımlar tekrar eder. Çok katmanlı yaş seramikler bütün halinde elde edildikten sonra kesilir ve sinterlenir. 3D baskı yönteminde ise koordinatları belirli olan düzlem üzerine uygun reolojideki malzeme dökülüp katılaştırılarak, üzerine istenilen desendeki iletken pasta yine koordinat düzleminde ilerleyen püskürtme ucu tarafından döşenmektedir. Bu sayede katmanlama yapılmadan malzemeler üstüste getirilmektedir (İnt. Kyn. 6).

2.6 Çok Katmanlı Piezoseramiklerin Şerit Döküm Yöntemiyle Üretimi

Şerit döküm yöntemi doktor blade, bıçak kaplama yöntemi olarak da bilinmektedir. Glenn Howatt bu yöntemin babası olarak bilinmektedir. İlk patentler ve yayınlar onun

tarafından yapılmıştır. Doktor bıçağın altından geçen malzemenin bir film üzerine kaplanması yöntemiyle üretilmektedir. Şerit döküm tekniği, 50 mikrona kadar ince, düz yüzeyli seramik ve metalik parçaların üretilmesi için oldukça uygundur. Çünkü bu parçaların aynı kalitede malzeme eldesi olarak diğer şekillendirme yöntemlerinden olan presleme, ekstrüzyon gibi yöntemlerle yapılması mümkün değildir (Mistler and Twinn 2000). Şerit döküm bunun yanı sıra yönlendirilmiş taneler içeren sistemlerin üretilmesinde de kullanılırlar (Suvacı *et al.* 1999).

Şerit döküm yöntemiyle çok katmanlı piezoelektrik seramik üretim süreci sinterleme öncesinde birçok üretim basamağı içermektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Çok katmanlı seramik üretimi (İnt. Kyn. 7).

Şeritler, şerit döküm yöntemiyle üretilip kesildikten sonra elektrotlanırlar. İç elektrot üstüste katmanlanacak katman yüzeylerinin iletken hale gelmesini sağlamaktadır. İç elektrot düzgün bir ortamda kurutulur. Bu işlemden sonra katmanlar üstüste dizgilenirler. Katmanlama işleminden sonra seramikler izostatik olarak preslenirler. Düzgün bir şekilde preslenen malzemeler kesilirler ve sonra sinterlenirler. Sinterleme

işleminden sonra yüzey işlemleri yapılır ve sonrasında dış terminasyon elektrotlaması yapılır. Bu işlem ya dip daldırma ya da yüzeye uygulama şeklinde gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra dış terminasyon elektrotunun bağlanma sıcaklığına uygun bir sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanır. Isıl işlem bittikten sonra malzemeler kutuplanır ve elektriksel testleri yapılır. Üretim basamağındaki adımlar Bir veya birkaç sonraki üretim basamağındaki adımları veya son ürün özelliklerini etkileyebilmektedir.

2.7 Şerit Dökümü Etkileyen Parametreler

Şekil 2.21’de görüldüğü üzere şerit döküm işlemi çok fazla adım içermektedir. Bu adımların hepsi son ürün üzerinde etkilidir.

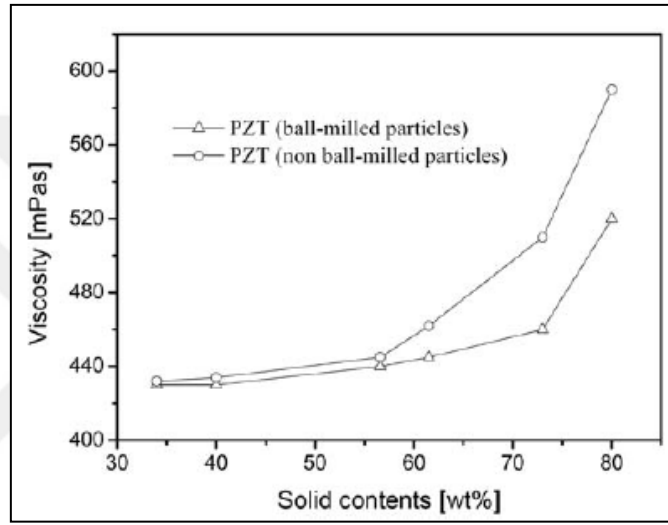
2.7.1 Döküm Çamuru Bileşenlerinin Şerit Döküme Etkisi

Şerit Döküm “sıvı oluşturma ve işleme sürecidir”. Bu sıvıyı oluşturan aşağıdaki bileşenler homojen bir karışım meydana getirmek durumundadır (Mistler and Twiname, 2000).

2.7.1.1 Partikül Boyut ve Miktarının Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi

Çamur hazırlamada kullanılacak olan partikülün; tane boyutu, yüzey alanı, tane boyut dağılımı ve şeklinin önemli olduğunu belirtilmektedir. Bu parametreler geleneksel seramik üretiminde paketleme yoğunluğunu belirledikleri gibi çok katmanlı seramik üretiminde de paketleme yoğunluğuna bağlı olarak kuruma ve yaş yoğunluk değerlerini etkilemektedir. Ayrıca döküm çamurunun topaklanma davranışını, viskozitesini (Zhang *et al.* 2003), pH değerini ve zeta potansiyelini etkilemektedir. Toz yoğunluğu ise çamur hazırlama esnasında önemsenecek bir başka parametredir. Eğer yoğunluğu çok yüksek bir toz kullanılacaksa; D50 değerinin düşük yoğunluklu tozlardan daha düşük olması önerilir. Bunun nedeni ise ağır partiküllerin süspansiyon içerisinde kararlı kalmasıdır (Mistler and Twiname 2000).

Döküm çamuru içerisinde kullanılan parçacık boyutu düşük ise çamur viskozitesi; ince partiküllerin floküle olan bağ yapısına daha çabuk bağlanması sebebiyle yüksek olmaktadır. Bunun da dökümü etkilediği bilinmektedir (Sharma and Mukherjee 2015). Olhero ve Ferreira (2004) ve Traiphol (2007) tarafından yapılan çalışmalarda partikül boyutu düştükçe partiküller arasındaki kuvvet artmakta ve aglomeralar oluşmaktadır. Böylece çamur viskozite değeri artmaktadır. Jian vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada katı konsantrasyonu belli bir değerin üzerine çıktıkça viskozite değeri artmaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Katı konsantrasyonunun döküm çamurunun viskozitesine etkisi (Jian *et al.* 2012).

Katı konsantrasyonu fazla olduğunda, partiküller sayıca fazla olduğu için yapıda çözünememekte ve daha fazla aglomere oluşturmaktadır. Bu sebeple kayma etkisini engellemekte ve böylece viskozitenin artmasına sebep olmaktadır (Jian *et al.* 2012). Katı miktarının hesaplanması ise Mistler ve Twiname (2000) tarafından aşağıdaki şekilde yapılmıştır

$$\% \text{ katı oranı} = \frac{\text{toz miktarı}}{\text{toz miktarı} + \text{çözücü miktarı}} \quad (2.14)$$

Partikül boyutu yalnızca döküm kalitesini değil, nihai ürün özelliklerini de etkilemektedir. 2 mikrometre tane boyutundaki mikroyapıya sahip numune kapasitans özellikleri ve yorulma direnci (10^9 çevrim sonrası) bakımından uygun bulunmuştur (Andersen and Ringgard 1995).

2.7.1.2 Taşıyıcı Sistemin Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi

Şerit dökümde kullanılan taşıyıcı malzemeler solvent bazlı ve su bazlı olmak üzere iki tiptedir. Solvent bazlı sistemler Metil etil keton (MEK), Xylene, 1,1,1 trikloroetan (TCE), toluen, etanol, isopropanol, metanol, bütanol ve karışımlarının oluşturduğu sistemlerdir. Etanol ve isopropanol bazlı sistemler kuruma oranları, maliyetleri, zehirliliklerinin az olması ve diğer solventlerle karışabilirliği nedeniyle en çok kullanılan sistemlerdendir.

Su bazlı sistemler özellikle çevresel sağlık, güvenlik ve maliyet açılarından tercih edilmektedirler. Su bazlı sistemlerin yavaş kuruma hızı ve buna bağlı oluşan gerilimler, flokulasyon ve suyun yüksek yüzey tansiyonundan dolayı ıslatma problemleri ve alkali türevli bazı maddelerle reaksiyonu dışında katkı maddeleri ve iyileştirilen süreçlerle kullanılması uygun hale getirilmiştir (Navarro *et al.* 2004). Bağlayıcı ve plastikleştirici olarak selüloz eterler, polivinil alkoller ve lateks bazlı organik bazlı malzemeler kullanılmaktadır (Kristoersson *et al.* 1998).

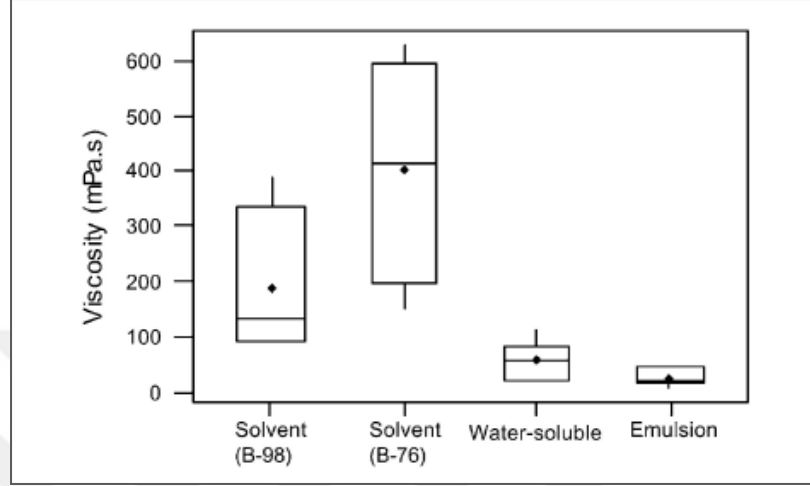
Taşıyıcı sistemin şerit dökümden ayrılma davranışı oldukça önemlidir. Çok yavaş buharlaşmanın olduğu durumlarda su bazlı sistemler yerine solvent bazlı sistemler tercih edilmektedir.

Çizelge 2.7’de verilen viskozite değerlerine bakılarak solvent bazlı sistemlerde hazırlanan döküm çamurlarında su bazlı sistemlerle yakın değerler elde edilmesi öngörülmektedir.

Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan taşıyıcı sistemlerin özellikleri (20°C).

Taşıyıcı	Su	Etanol	Toluen
Yüzey Çekmesi (dyne/cm)	73.05	24.05	28.50
Dielektrik Sabite	80	24	2.4
Polarizelik (C^2m^2/J)	1.85	1.69	0.36
Viskozite(mPa.s)	1.002	1.200	0.590
Kaynama Noktası (°C)	100	78.5	110.6
Yoğunluk (g/cm^3)	0.998	0.789	0.867

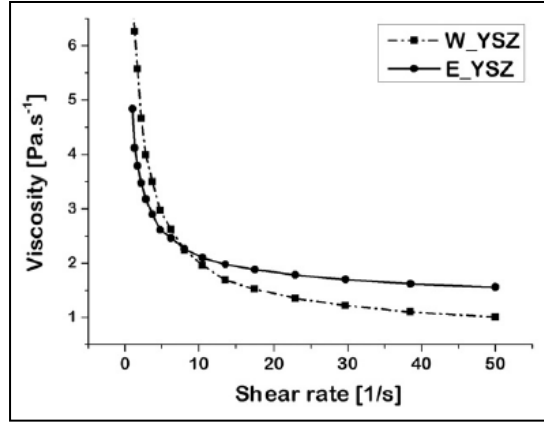
Ancak sistem içerisinde kullanılan bağlayıcının etkisi de farklı olabilmektedir. Baryum titanat kullanılarak farklı solvent ve su bazlı sistemlerle 102 mPa.s kayma oranında farklı molekül ağırlığa sahip (B-98=55000g/mol; B-76=105000g/mol; WB40B=100000g/mol) bağlayıcılar (kullanım kütlece %10) denenerek yapılan bir çalışmada solvent bazlı sistemlerin daha yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 2.23 Farklı bağlayıcı ilaveli sistemlerin viskozitelerinin karşılaştırması (Yoon and Lee 2004).

Şekil 2.23 taşıyıcı sistem bazlı incelendiğinde, benzer molekül ağırlığa sahip bağlayıcı kullanılarak üretilen döküm çamurları kıyaslanacak olursa, su ve emülsiyon bazlı sistemin viskozite değerinin 100cp değerinin altında olduğu görülmüştür.

Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ) tozu ile yapılan başka bir çalışmada da sulu ve solvent bazlı sistemlerle döküm çamurları hazırlanmış ve viskozite değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmada da solvent bazlı sistemin viskozite değeri su bazlı sistemden yüksektir. Bunun ise sulu sistemdeki akrilik bazlı bağlayıcının artan kayma oranıyla birlikte, etanol bazlı polivinil butral bağlayıcıya oranla polimer zincirlerinin daha kolay kırılması olarak belirtilmiştir (Michalek *et al.* 2015).



Şekil 2.24 Farklı taşıyıcı sistemlerin viskozite-kayma oranı değişimi grafiği (Michalek *et al.* 2015).

Buna rağmen etanol bazlı sistemlerde zirkonya ile yapılan sinterleme çalışmasında sulu sisteme oranla daha yüksek değer ölçülmüştür.

2.7.1.3 Bağlayıcının Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi

Bağlayıcı madde, içerisinde seramik maddeyi barındıran polimer matrisin ana malzemesidir ve sistemde seramik ve solventten sonra kütlece en fazla miktarda kullanılan malzemedir. Bağlayıcı maddeler şeritlerin mukavemetini, esnekliğini, plastiklik özelliğini, katmanlanabilirliğini, dayanıklılığını, tokluğunu, baskılanabilirliğini ve yüzey pürüzlülüğünü etkileyen en önemli etmendir.

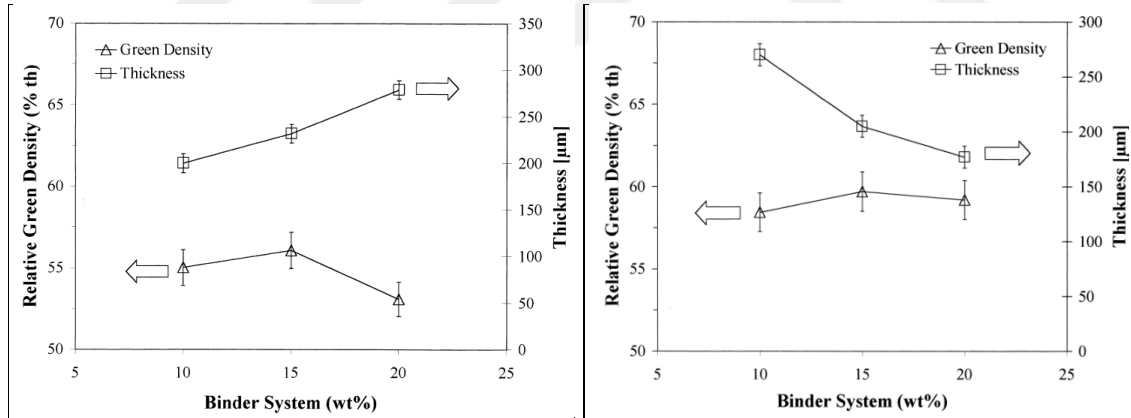
Bağlayıcı maddeyi seçerken solvent ile çözünürlüğü, viskozitesi, mukavemeti, camsı geçiş sıcaklığı veya camsı geçiş sıcaklığının modifiye kabiliyeti, kullanılan tozun sinterleme atmosferi, bıraktığı kalıntı, yanma sıcaklığı, yan ürünleri ve maliyeti gibi parametreler göz önünde bulundurulur (Mistler and Twiname 2000).

Bağlayıcı maddenin molekül ağırlığı arttıkça polimer matris çamurun viskozitesi artmaktadır. Şekil 2.23'te bahsedilen baryum titanat kullanılarak farklı solvent bazlı sistemlerle 102 mPa.s kayma oranında farklı molekül ağırlığa sahip (B-98=55000g/mol; B-76=105000g/mol) bağlayıcılar (kullanım kütlece %10) denenerek yapılan çalışmada, solvent bazlı sistemi inceleyecek olursak yüksek molekül ağırlığa sahip olan B-76 bağlayıcısı kullanıldığında döküm çamurunun daha yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmüştür.

Düşük molekül ağırlığına sahip olan polimerler daha kısa polimer zincir uzunluğuna sahipken; çamur içerisinde çözündüğünde daha düşük viskozite değeri gösterecektir. Düşük molekül ağırlığı ile yapılan çamurların kullanımını ticari olarak dengelemek amacıyla pratikte, kullanılan partikül boyutunu düşürerek ve daha uzun polimer zincirleri bulunan polimerler kullanılmaktadır (Mistler and Twiname 2000).

Bağlayıcının yumuşama sıcaklığı (T_g), bekleme ortamındaki nemin plastikleştirici gibi davranmasından dolayı düşmektedir. Yumuşama sıcaklığı ise yaş şeritin mukavemet değeri ile ilişkilidir (Feng and Dogan, 2000).

Bağlayıcı ve kullanılan bağlayıcının miktarı sadece çamur üzerinde değil şerit dökümü yapılarak üretilen şeritler ve kaliteleri üzerinde de etkili olabilmektedir (Gutierrez and Moreno 2001). Kullanılan bağlayıcı miktarı ve katı konsantrasyonları farklı yöntemlerle değiştirilerek yapılan çalışmada katı konsantrasyonunun birinci yöntemde sulu %10 ve %15 lik solüsyon eklenerek %84 ten %80 e düşürülmüş, ikinci yöntemde direkt bağlayıcı ilavesi yapılarak katı konsantrasyonu düşürülmüştür.



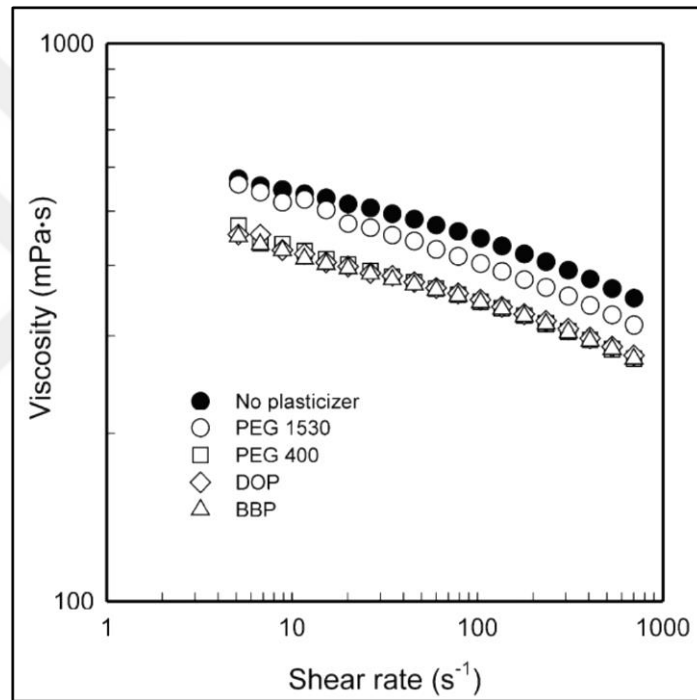
Şekil 2.25 Şerit kalınlık ve yaş yoğunluk değerlerinin bağlayıcı oranına bağlı değişimi a) birinci; sulu solüsyon ekleme yöntemi b) ikinci; direkt bağlayıcı ekleme yöntemi.

Birinci yöntemle üretilen şeritlerin kalınlıkları, artan bağlayıcı miktarıyla birlikte artmaktadır. Bunun tersi olarak ikinci yöntemde, artan bağlayıcı oranıyla birlikte üretilen şeritlerin kalınlıkları düşmektedir. Burada bir yöntemiyle üretilen şeritlerin üst ve alt yapışma yüzeylerinde homojenlik problemi ortaya çıkmış, iki yöntemiyle daha homojen şeritler üretilebildiği gözlenmiştir. Bağlayıcı oranının iki yöntemiyle arttırıldığı sistemde daha homojen bir yapı elde edilmiş, taneler arası yapışma daha iyi

gerçekleşmiş olup taşıyıcı filme yapışma daha az gerçekleşmiştir. Bu sebeple kalınlığın azaldığı belirtilmiştir.

2.7.1.4 Plastikleştiricinin Döküm Çamuru Özelliklerine Etkisi

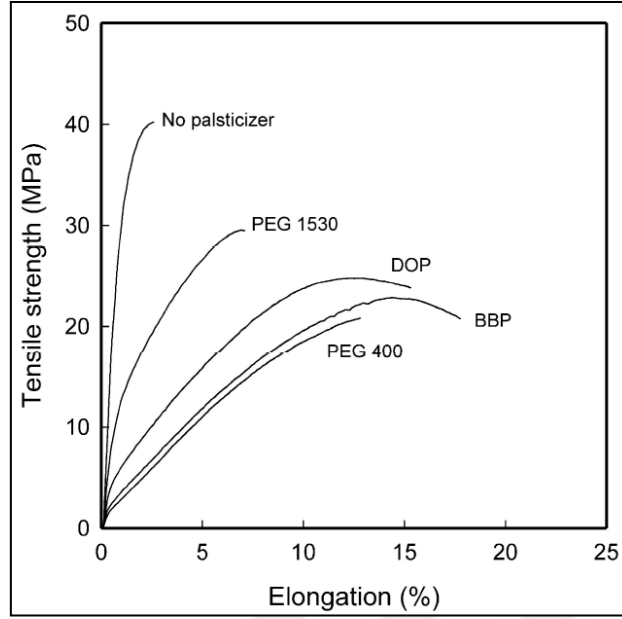
Plastikleştiricinin döküm çamurundaki rolü, bağlayıcının camsı geçiş sıcaklığını düşürerek şeritlere esneklik kazandırması olarak belirtilmiştir (Yoon and Lee 2004). Bu etkisinin yanında, hazırlanan çamurun viskozitesinde değişikliklere neden olmaktadır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Döküm çamuru viskozitesinin farklı plastikleştirici kullanımına bağlı değişimi.

Baryum titanat toz kullanılarak PVB sistem içerisinde farklı bağlayıcıların kullanıldığı çamurda; hiç bağlayıcı kullanılmayan sistemde viskozite değeri daha yüksek ölçülmüş olup, molekül ağırlığı yüksek olan plastikleştirici kullanılarak üretilen çamurun viskozitesi daha yüksek değerde ölçülmüştür (Kim *et al.* 2004, Shi *et al.* 2009).

Döküm çamuruna etkisinin dışında kuruyan şeritlerin çekme davranışını da etkilemektedir (Kim *et al.* 2004). Bunun yanı sıra uzama davranışları üzerinde de etki göstermektedir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 Farklı plastikleştiricilerin kullanımıyla çekme mukavemet değerlerinin yüzde uzamaya karşılık değişimi (Kurutulmuş şeritler için).

Şekilde görüldüğü üzere molekül ağırlığı fazla olan plastikleştirici kullanılarak hazırlanan ve şerit dökümü yapılan şeritlerin çekme mukavemetleri, aynı uzama değerinde daha yüksek değerde çıkmaktadır. Aynı zamanda plastikleştirici kullanılmayan çamur ile hazırlanan şeritler uzama özelliği göstermemektedir.

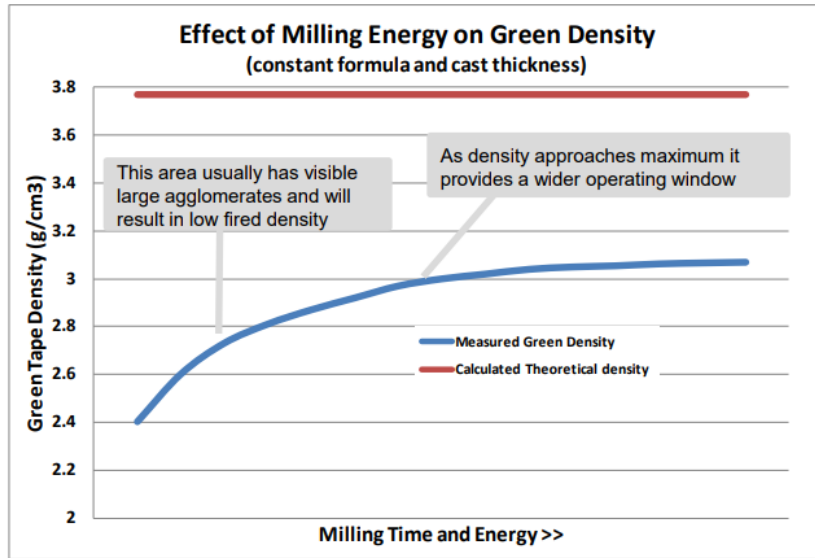
Bunun yanında bağlayıcı-plastikleştirici etkileşimi Khamkasem ve Chaijaruwanich (2013) tarafından da bahsedilen gerek mekanik özellikler, gerekse döküm çamurunun son ürünü etkileyen etmenlerinden olan reolojik özelliklerini etkilemektedir (Kim *et al.* 2004). PZT şerit döküm çalışmasında bağlayıcı olarak PVB ve plastikleştirici olarak DBP (Dibütilpatalat) kullanıldığı koşullarda farklı bağlayıcı/plastikleştirici oranları ile döküm çamuru kompozisyonu hazırlanmış ve şeritler üretilmiştir. %70 oranından daha az bağlayıcı içeren sistemde, PZT partikülleri arasındaki kuvvet yetersizliğinden dolayı çekme dayanımı değeri çok düşük olmakla birlikte; artan bağlayıcı oranıyla birlikte kopma oranı düşerken, çekme dayanımı değeri 12 MPa değerine kadar artış göstermektedir (Song *et al.* 2000).

Bu iki bileşenin birbirlerinin polimerik olarak nasıl etkilediklerinin bir modeli olarak “mozaik karo modeli” öne sürülmüştür (Mistler and Twiname 2000). Tip I ve Tip II olarak iki farklı tip plastikleştirici türü ortaya konmuştur. Tip I de plastikleştirici,

bağlayıcının Tg noktasının düşmesini sağlarken mozaik şeklinde birbirlerine bağlandığında zincirin eğilme yeteneğini sınırlayan etmen blok içerisindeki içsel sürtünmedir. Karolar birbiri üzerinden kayarken, lastik bantlar lastik bantların üzerinden sıyrılırlar, bu lastik bantlar da karoların üzerinden kayar. Tip II plastikleştirici ise plastikleştirici, lastik bantların üzerine yağ dökülmüş gibi tüm matrisin sürtünmesiz bir şekilde hareket etmesini sağlar. Bu durumda tüm matris kolay hareket eder matris kendi içerisinde bir borunun etrafını sarıyormuşçasına dolar ama bir noktadan sonra ani şekilde kopar. Tip II ayrıca laminasyon esnasında boşlukların etrafının daha kolay sarılabilmesi sebebiyle laminasyon hatalarının çoğalmasını önler ve “katmanlama yardımcısı” olarak görev yapar.

2.7.2 Çamur Hazırlamanın Şerit Döküme Etkisi

Çamur hazırlanırken dikkat edilmesi gereken parametrelerden bir tanesi de öğütme zamanıdır. Çamur bileşenleri genelde iki aşamada eklenir. Bu aşamalar son ürüne etki eden pişmemiş (PI Uygulama Notları, 2012) ve pişmiş ürün (Mistler and Twiname 2000) yoğunluklarını içermektedir.



Şekil 2.28 Yaş şerit yoğunluğunun öğütme süresine bağlı değişimi (PI Uygulama Notları, 2012).

Öğütme zamanı artarsa yaş yoğunluk değeri artmaktadır. Ancak bu belirli bir öğütme süresine kadar geçerlidir. Bu sebeple öğütme süresine bağlı yaş yoğunluk değerleri grafiğinde yoğunluk değerlerini gösteren grafik azalan eğim ile artmaktadır.

Öğütme zamanı aynı zamanda sinterlenmiş ürün yoğunluk değerini etkilemektedir. Tek aşamalı öğütülen sistemlerde pişmiş ürün yoğunluk değeri genelde düşüktür (Mistler and Twinn 2000) (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Sinterlenmiş ürün yoğunluğunun öğütme süresine bağlı değişimi (Mistler and Twinn 2000).

Öğütme zamanı ne kadar fazlaysa, yoğunluk o kadar artmaktadır. Ancak iki aşamalı 24er saatlik öğütmelerle birlikte sinterlenmiş yoğunluk değeri en fazla olmaktadır. 2 aşamalı öğütmede ilk aşama öğütmeyi ikinci aşama ise karıştırma-homojenleştirme işlemlerini içermektedir. Homojen karıştırma uygulanmazsa sistem içerisinde kalınlıkta anormal değişimler meydana gelebilmektedir (Gutierrez and Moreno 2001).

2.7.3 Çamur Reolojisinin Şerit Döküme Etkisi

Hazırlanan çamur non-Newtonian akış özelliklerinden olan kayma ile akışkanlaşan (shear thinning) davranış göstermelidir. Bağlayıcının moleküler ağırlığının, hazırlanan çamur viskozitesi ve şeritin çekme mukavemetine etkisi olduğu bilinmektedir (Cho *et al.* 2003, Song *et al.* 2000).

Şerit döküm çamuru pseudoplastik davranış göstermelidir. Bunun nedeni ise bıçağın altından geçen çamur çok düşük bir kayma oranında iyi dağılmış homojen bir süspansiyon halinde kalarak partiküllerin çökmesini önler ve bu şekilde katılaşır (Traiphol 2007).

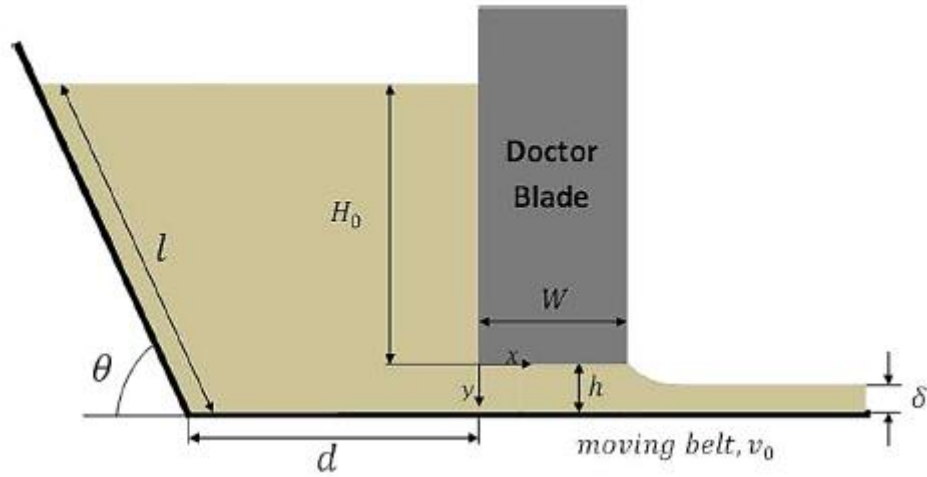
Pseudoplastik davranış aşağıdaki denklemle açıklanır

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (2.15)$$

Burada K kayma faktörü, n kayma oranı katsayısı η viskozitedir. Shear thinning sistemde n değeri 1 değerinden küçüktür.

2.7.4 Şerit Döküm

Şerit döküm için modeller geliştirilmiş ve bunların deneysel olarak karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 2.30 Şerit döküm haznesi şematik gösterimi ve parametreleri (Jabbari *et al.* 2016a).

ρ çamur yoğunluğu, g yerçekimi ivmesi, H_0 doctor blade in önündeki çamur yüksekliği, W doktor blade in genişliğidir.

$$\frac{dp}{dx} = -A_0 = -\frac{\rho g H_0}{W} \quad (2.16)$$

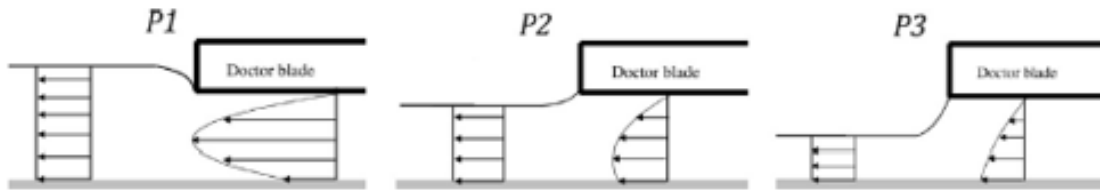
Imanaka (2005) tarafından şerit kalınlığı denklem (2.17) ile ifade edilmektedir.

$$t = \alpha \left(\frac{\rho g H}{12 \mu l V_0} h^3 + \frac{h}{2} \right) \quad (2.17)$$

t= şerit kalınlığı, g= yerçekimi l= bıçak kalınlığı, α =kuruma küçülmesi oranı H= çamur yüksekliği V_0 = taşıyıcı film hızı, ρ = yoğunluk, μ =çamur viskozitesi, h=doctor blade boşluğudur. Şerit döküme etkileyen parametreler döküm çamuru ve şerit kalınlığını etkileyen faktörlerdir.

2.7.4.1 Rezervuar Yüksekliği

Matematiksel modellerden anlaşılacağı üzere rezervuar yüksekliğinin oluşturduğu hidrostatik basınç; kapiler kuvvete etkileyen kuvvet olması sebebiyle şerit dökümü etkileyen önemli süreç parametrelerindendir.

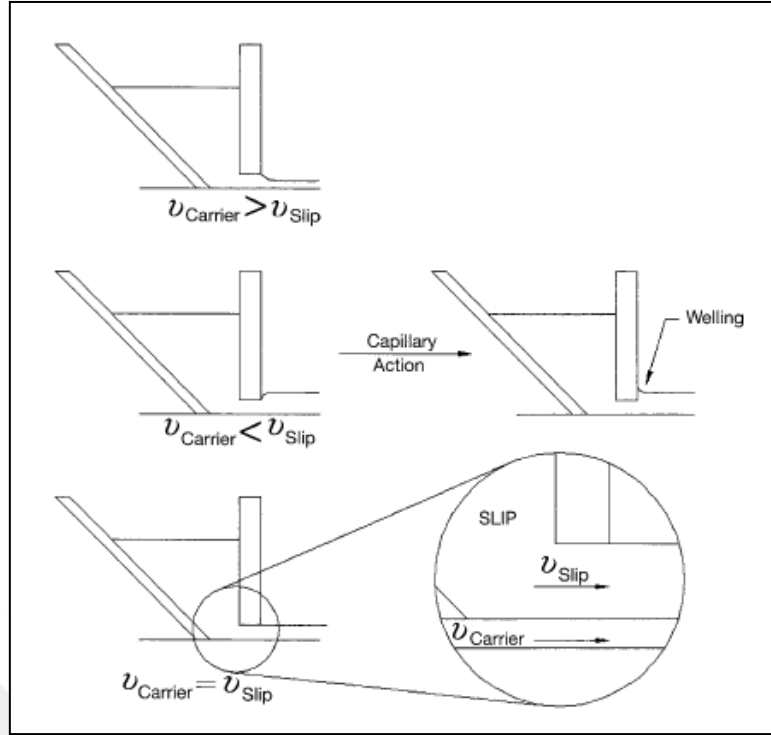


Şekil 2.31 Rezervuar yüksekliğinin kapiler kuvvete etkisinin şematik gösterimi.

Şekil 2.31’de görüldüğü üzere rezervuarın uyguladığı basınç P şeklinde ifade edilmiş ve rezervuar yüksekliği koşulları ile ilişkilendirilmiştir. $P1 > P2 > P3$ olduğu durumda Rezervuar yüksekliği arttıkça bıçağın ucundaki basınç artar ve bu sebeple kapiler kuvvet artar. Böylece şerit kalınlığı da artar (Jabbari *et al.* 2016b).

2.7.4.2 Taşıyıcı Film Hızı

Taşıyıcı film hızı çamur akma hızından büyükse kalınlık inceler (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Şerit kalınlığının taşıyıcı film hızına bağlı değişimi (Mistler and Twiname 2000).

Bunu değiştirmenin yolu ise rezervuar yüksekliğini düşürmek veya taşıyıcı film hızını artırarak, geçen çamur miktarını artırmak ve kapiler kuvveti bu sayede dengelemektir (Jabbari *et al.* 2016b).

2.7.4.3 Doktor Bıçak Yüksekliği ve Tipi

Doktor bıçak yüksekliği direkt olarak şerit döküm kalınlığını etkilemektedir (Mistler and Twiname 2000). Şerit döküm kalınlığı ise son ürün nihai özellikleri üzerinde etkili olabilmektedir. Şerit kalınlığı 200 mikrometre ise d_{33}/d_{33} bulk oranı 1 civarındadır. Şerit kalınlığı 60 mikrometre civarında ise d_{33}/d_{33} bulk oranı 0.6-0.7 civarına düşmektedir (Jeong *et al.* 2004).

2.7.4.4 Taşıyıcı Film-Çamur İlişkisi

Taşıyıcı film çamuru bünyesine almamalı, herhangi bir reaksiyona girmemeli ve üzerinden kolayca sıyrılabilmelidir. Eğer çamur taşıyıcı üzerine yapışıyor bu engellemenin üzere çeşitli kimyasallar kullanılabilmektedir. Ancak bunlar dökümün yoğunluğunu düşürdüğü için istenmemektedir.

2.7.4.5 Şerit Dökümde Görülen Hatalar

Şerit dökümde görülen hatalar homojen olmayan döküm çamurundaki aglomerasyon kaynaklı yumru ya da tümsekler; çizgilere neden olan proses kaynaklı kirlilik ve gaz boşlukları ya da kalınlık kaynaklı hatalardır (İnt. Kyn. 8). Şerit döküm hataları genellikle sonradan anlaşılan ve kuruma davranışı ile ilişkilendirilen hatalardır. Bu hataların oluşma ve giderilme yöntemleri aşağıda açıklanmaktadır.

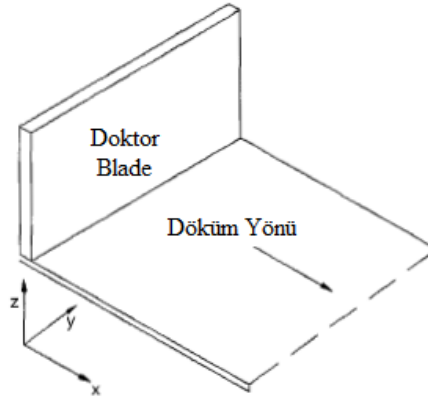
Çamur içerisindeki yumuşak aglomerasyonlar bağlayıcı yakma sonucunda boşluklara neden olmakta ve homojen karıştırma ile giderilebilmektedir. Burada amaç çözünmemiş bağlayıcı kalmamasıdır. Sert aglomerasyon olarak adlandırılan ve şerit içerisinde oluşan veya kalan katı parçacıklar yumru ve tümseklere hatta çatlaklara neden olabilirler. Burada aynı anda reaksiyona giren parçacıklar bunun nedeni olabilmektedir. Her iki problemi gidermenin yolu ise hem homojen bir süspansiyon oluşumunu sağlayacak hem de tüm bileşenlerin aynı anda reaksiyona girmesini önleyecek olan iki aşamalı öğütmedir. İki aşamalı öğütme ayrıca nihai ürün özelliklerini de etkilemektedir (Şekil 2.29).

Gaz boşlukları ise hem çözünmemiş bağlayıcı hem de çamur içerisinde kalan gazlar sebebiyle oluşmaktadır. Çözünmemiş bağlayıcı yukarıda açıklanmıştır. İçeride kalan veya sonradan oluşan ve gaz içeren baloncukları gidermek için birkaç yöntem vardır; Bunlardan ilki çamur bekletme yöntemi ile kendi kendine gaz ve köpüklerin gitmesidir (PI Uygulama Notları, 2012). Bu esnada ultrasonik titreşim de uygulanabilir. Diğerisi ise gazların vakum veya daha başka bir gaz kullanılarak gaz giderme işleminin yapılmasıdır (İnt. Kyn. 8). Bir başka yöntem ise çamur içerisine köpük giderici kimyasallar eklenmesidir. Tek bir yöntem etkili olmuyorsa her ikisi ya da her üçünün birden uygulanmasının da sakıncası yoktur.

Kirlilik kaynaklarını engellemenin yolu ise etkili bir temizlik ve kurutma ünitesi hava girişine filtre yerleştirmektir (İnt. Kyn. 8).

Kalınlık Farklılıkları (Bulatova et al. 2016)

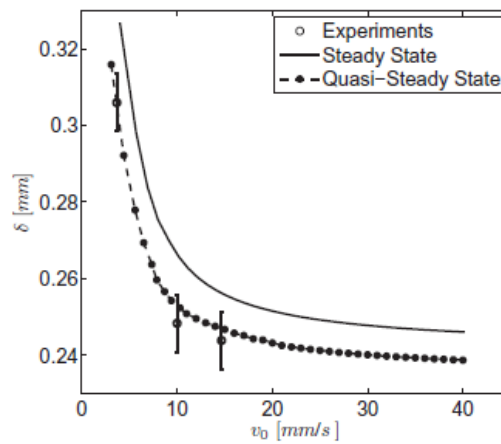
Şerit dökümde kalınlık farklılıkları y ve x yönünde farklılıklar görülebilmektedir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 Doktor bıçağın altından geçen çamurun döküm yönü (Mistler and Twiname 2000).

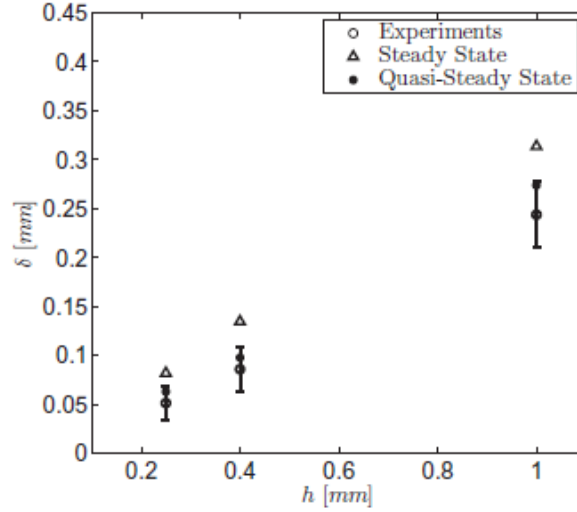
Y yönünde görülen farklılıklar doktor blade boşluğunun değişimi kaynaklı ya da homojen olmayan (aglomerasyon içeren) döküm çamuru kaynaklı farklılıklardır.

Şerit döküm zamana bağlı olarak gerçekleştirilen bir süreçtir. Bu nedenle X yönünde görülen kalınlık farklılıkları, döküm esnasında bir veya birden fazla parametrenin değişim göstermesi sebebiyle oluşmaktadır. Bunlardan ilki döküm çamurunun viskozitesinin değişimi sonucu tiksotropik davranış göstermesidir (Jabbari et al. 2016a). İkincisi taşıyıcı film hızıdır (Şekil 2.34).



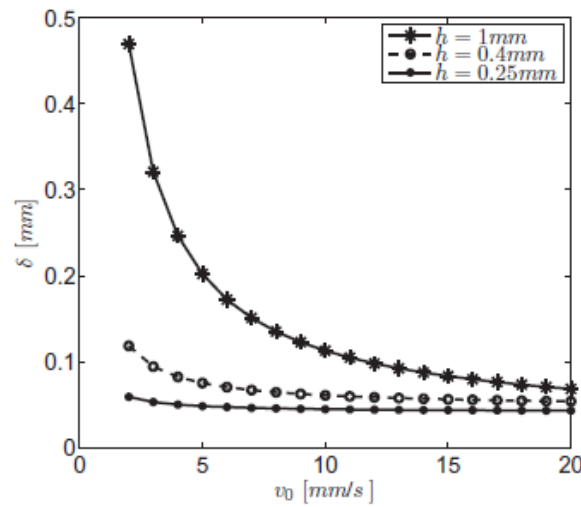
Şekil 2.34 Doctor blade yüksekliği 1 mm olduğunda şerit kalınlığının taşıyıcı hızına bağlı değişimi (Jabbari et al. 2013).

Burada taşıyıcı film hızı arttıkça şerit kalınlığı hiperbolik olarak düşer (Kim *et al.* 2006). Kalınlık farklılıklarına sebep olan üçüncü etmen ise Doctor blade yüksekliğidir. Doctor blade yüksekliği arttıkça sabit taşıyıcı film hızında ($v_0=3,67$ mm/s) şerit kalınlığı artmaktadır. Yapılan çalışmada model ve deneysel çalışmalar karşılaştırılmıştır (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 Şerit kalınlığı değişiminin deneysel, kararlı ve yarı kararlı teorik karşılaştırılması (Jabbari *et al.* 2013).

Yarı-kararlı modellerle yapılan analizler ile deneysel olarak yapılan çalışma örtüşmektedir. Burada doctor blade yüksekliği arttıkça şerit kalınlığı artmaktadır. Bunun yanında doctor blade yüksekliğinin taşıyıcı film hızı ile değişimi de görülmek istenmiştir.



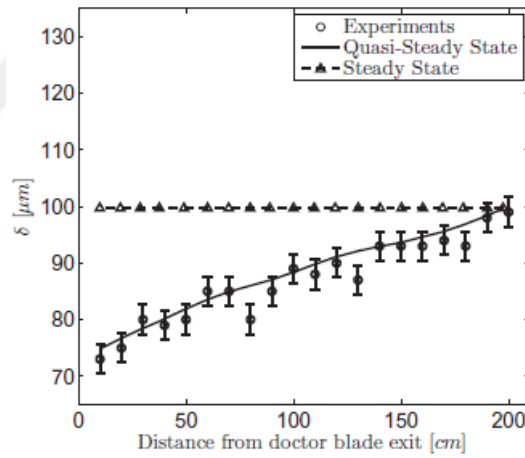
Şekil 2.36 Şerit kalınlığının döküm sürecinde doktor blade yüksekliği ve taşıyıcı film hızı ile değişimi (Jabbari *et al.* 2013).

Yarı-kararlı model kullanılarak yapılan çalışmada taşıyıcı film hızı arttıkça doctor blade yüksekliğinin oluşturduğu fark azalmaktadır (Jabbari *et al.* 2013).

Şerit kalınlığını etkileyen bir diğer ana parametre ise rezervuar yüksekliğinin oluşturduğu hidrostatik basınç kuvvetidir. Bu kuvvet şu şekilde ifade edilmiştir.

$$\omega = \frac{\Delta P \cdot h}{2\mu W \vartheta_0} \quad (2.18)$$

ω basınç kuvvetinin viskoz kuvvete oranıdır. ΔP doctor blade bölgesindeki akışkan basıncıdır ve $\Delta P = \rho g H$ olarak ifade edilir. h doctor blade yüksekliği, W doctor blade genişliği, μ akışkanın viskozitesi, ϑ_0 taşıyıcı film hızıdır. Rezervuar yüksekliği zamana bağlı olarak düştüğünde sabit taşıyıcı film hızında hidrostatik basınç düşmekte ve ω oranı artmaktadır. Bunun yanında doktor bıçağın altından geçen döküm çamurunun bıçağa olan uzaklığı da şerit kalınlığı farklılıklarını etkilemektedir (Şekil 2.37).



Şekil 2.37 Şerit kalınlığının, doktor bıçağın altından geçen döküm çamurunun doktor bıçağa olan uzaklığı ile değişiminin karşılaştırılması (Jabbari *et al.* 2013).

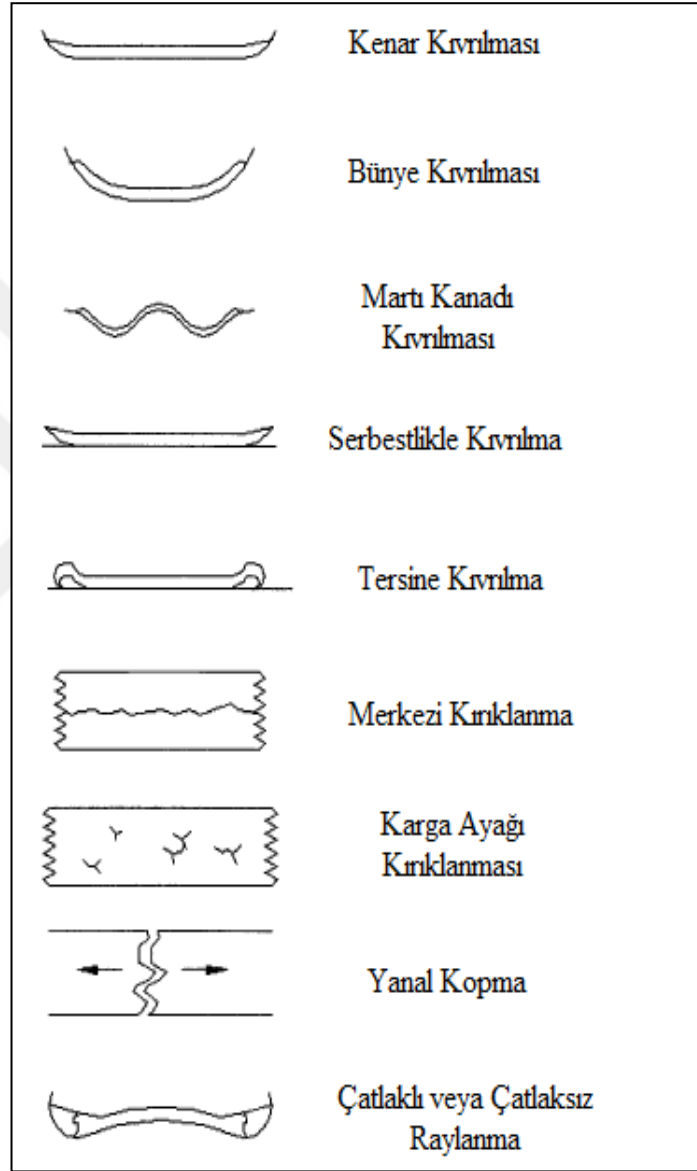
Hidrostatik basınç azalmakta iken akışkan içerisindeki çekme kuvvetleri artmakta ve bununla birlikte şerit kalınlığı azalmaktadır (Jabbari *et al.* 2016a).

2.7.4.6 Kurumaya Bağlı Oluşan Hatalar

Yüzeydeki bağlanmamış katmanın, filme bağlı taşıyıcı katmandan daha fazla çekmesi sonucu Kenar Kıvrılması oluşur. Tip II plastikleştirici eklemek, Tip I plastikleştirici

oranını yükseltmek veya kurutucu havanın sıcaklığını artırmak suretiyle düzeltilebilir. Fakat havanın sıcaklığının artırılması kuruma davranışını tümünden değiştireceği için daha fazla probleme yol açabilir.

Kenar kıvrılması gibi yüzeydeki katmanın daha fazla çekmesi sonucu bünye kıvrılması oluşur.



Şekil 2.38 Şerit dökümde kurumaya bağlı oluşan hatalar (Mistler and Twiname 2000).

Şerit döküm sonucunda çıkan şeritlerin belli başlı özelliklere sahip olması istenmektedir. Bunlar Imanaka (2005) tarafından bahsedilmiştir.

-Hatasız şerit; Yüzeyde polarizasyon sonrası kısa devreye neden olacak hatalar bulunmamalıdır.

-Homojen kalınlık

-Yüzey pürüzsüzlüğü

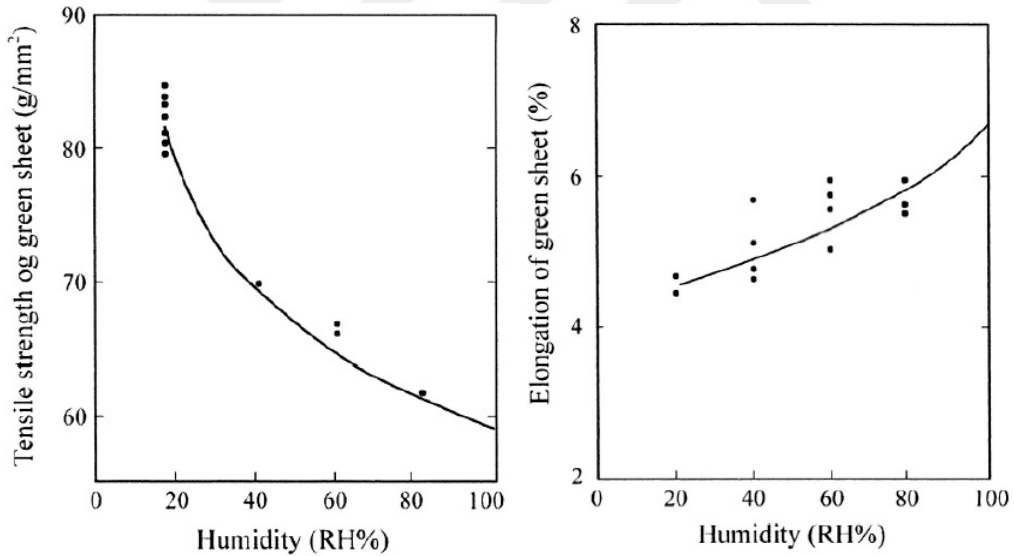
-Uygun Çekme Dayanımı

-Uygun nem oranı

-İşlenebilirlik

2.7.5 Şeritlerin Korunması

Döküm sonrası çıkan ve kuruyan şeritler belirli bir sıcaklıkta ve nem oranındadırlar. Bu şeritler elektrotlanmak üzere beklemeye alınırlar. Fakat bekleme esnasında şeritlerin kuruma ortamlarının sıcaklıkları ve nem oranları şeritlerin PET filminden ayrılmasını ve ayrıldıktan sonra çekme mukavemetini etkilemektedir (Imanaka 2005).



Şekil 2.39 Yaş şeritin nem miktarına bağlı olarak a) çekme mukavemeti değişimi b) yüzde uzaması değişimi (Imanaka 2005).

Nem miktarı arttıkça yaş şeritin çekme mukavemeti düşmektedir. Buna paralel olarak ise yaş şeritin yüzde uzaması artmaktadır. Şeritlerin katmanlama esnasında yapışma davranışını ve üzerlerine uygulanan pres basıncına bağlı deformasyonunu etkilediği için şeritlerin uzama oranlarının yeterince olması istenir. Bu nedenle hem yaş şerit mukavemetini hem de istenilen yüzde uzamasını sağlayacak nem oranında bekletme ve süreç koşulları uygulanmalıdır (Imanaka 2005).

2.7.6 Elektrotlama ve Elektrot Malzemesi

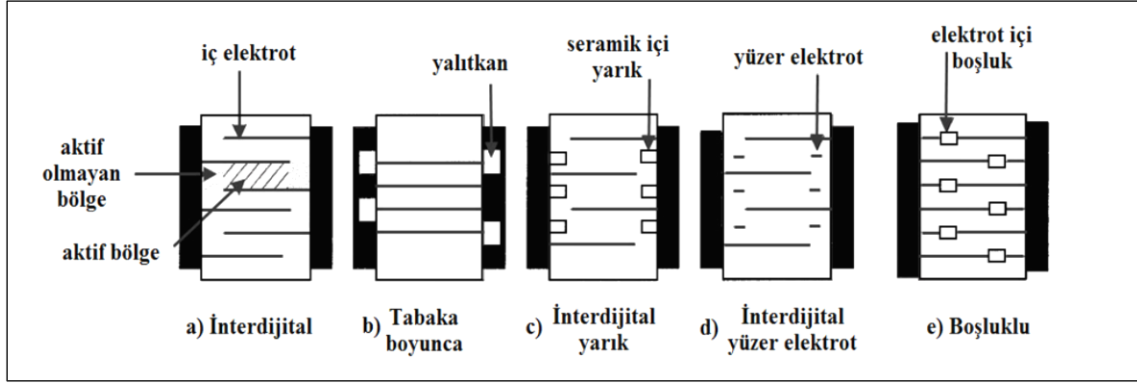
Şerit döküm gerçekleştirilip, şeritler uygun boyuta kesildikten sonra katmanlama aşaması için delik delme işlemi yapılır. Sonrasında elek baskı işlemi gerçekleştirilmektedir (Choi *et al.* 2008a). Elek baskı işlemi için kullanılan elektrot malzemeleri, kutuplanacak olan seramik bölgenin kalitesi açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle maliyeti de içerecek kalitede elektrot malzemesi kullanılması zorunludur (Schonecker *et al.* 1996).

2.7.6.1 Elektrot Kalınlığı

Çok katmanlı seramik üretiminde elektrot malzemesinin yanı sıra elektrot kalınlığının da önemi bulunmaktadır. Terada 2002 yılında yaptığı çalışmada iç elektrot ve seramiğin birlikte bimorf yapı oluşturduğundan ve k_p değeri verdiğinden bahsetmiştir. Buna uygulanabilecek olan formülasyonda ise iç elektrotu elastik tabaka olarak düşünüp, kalınlığını formülasyona yerleştirmiştir. Sato vd. (1991) Y5V çok katmanlı kapasitörlerde elektrot kalınlığı arttıkça yaş seramik üretiminden ve sinterlemeden kaynaklanan stres oranının arttığını ve bu nedenle seramiğin basma kuvvetlerine dayanımının azaldığını söylemektedir.

2.7.6.2 Elektrotlama Deseni

Elektrotlama kalınlığı ve malzemesi kadar elektrotlama deseni de çok katmanlı seramiğin nihai özellikleri üzerinde etkilidir. Çok katmanlı seramiklerin iç elektrot desenleri farklılıklar göstermektedir. Bu elektrot desenleri hem özellikleri hem de performanslarında değişiklikler göstermesine neden olmaktadır (Pritchard *et al.* 2001). Kullanılan yaygın elektrot desenleri şekil 2.40'ta şematik olarak verilmektedir.

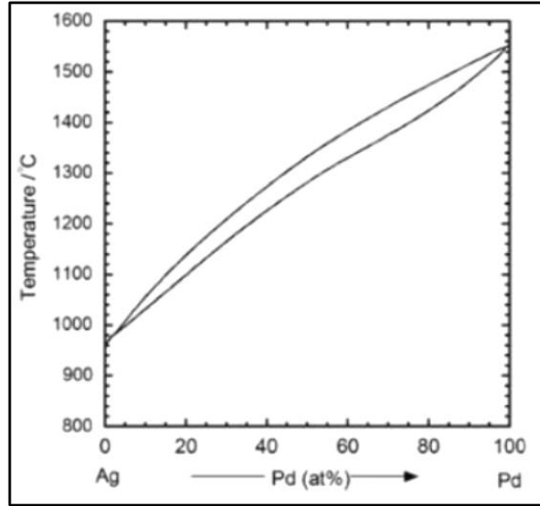


Şekil 2.40 Yaygın kullanımdaki çok katmanlı seramik elektrot desenleri (Pritchard *et al.* 2001).

Bu tasarımlar çok katmanlı seramiklerin dayanımını artırma üzere yapılmaktadır. Örneğin yüzer elektrot deseni seramiğin tokluğunu artırmada kullanılmaktadır (Kim and Beom 2010). Elektrotun pozisyonuna ve uzunluğuna göre seramik içerisinde oluşan stres dağılımını etkilemektedir (Maeng *et al.* 2005).

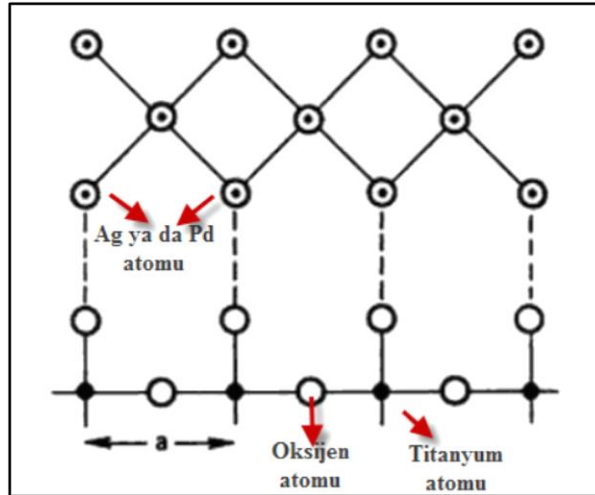
2.7.6.3 İç Elektrotlama Malzemesi

Dünyada çok katmanlı seramiklerin en fazla kullanıldığı yer olan kapasitör uygulamalarında 550 trilyon kapasitör satılmakta ve 6 trilyon dolarlık bir pazar oluşturmaktadır. Bu pazarda her bir ürünün maliyeti 10 cent tutarının altında olmaktadır (Kishi *et al.* 2003). İç elektrotlama için kullanılan elektrot malzemeler pahalı fakat stabilizasyonu iyi olan paladyum, gümüş paladyum alaşımı gibi metaller olduğu gibi, nispeten ucuz nikel ve bakır içerikli malzemeler de olabilmektedir. Ancak maliyeti düşürmek için kullanılan nikel ve bakır elektrot malzemeler redükleyici ve kontrollü atmosfer gerektirmektedir (Takeoka and Mizuno 2011). Bu durum da üretimlerinde önemli bir maliyet kalemini oluşturmaktadır. Bu nedenle maliyeti düşürme çalışmaları kapsamında, elektriksel ve mekanik özelliklerini kontrol altında tutmak kaydıyla çok katmanlı seramik girdi maliyetinin azaltma çalışmaları yapılmaktadır (Kondo *et al.* 2003). Özellikle paladyum içerikli elektrot malzemelerde paladyum oranı azaltılmak istenmektedir (Choi *et al.* 2008b). Bu sebeple birbiri içerisinde çözünebilen metaller araştırılmıştır. Çok katmanlı seramik üretiminde en çok kullanılan malzemelerden biri de gümüş-paladyum (Ag-Pd) alaşımıdır (Şekil 2.41).



Şekil 2.41 Ag-Pd faz diyagramı (İnt. Kyn. 9).

Paladyum yüksek erime sıcaklığı ve latis boyutunun uygunluğu nedeniyle, gümüş ise iyi iletken olması sebebiyle tercih edilmektedir ve birbirleri içerisinde çözünabilmelerinden dolayı katı-katı çözeltileri oluşabilmektedir. Aynı durum Pd-Cu, Pd-Au, Pd-Pt, Pd-Ni ve tüm alaşımlarında da görülmektedir. Ag-Pd malzemelerin kullanılma nedenini Newnham (1982) yaklaşık olarak $4A^\circ$ boyutunda olan perovskit yapısının, yüzey merkezli kübik metaller ve alaşımlarıyla eşleşebilmeleri olarak açıklamıştır (Şekil 2.42).

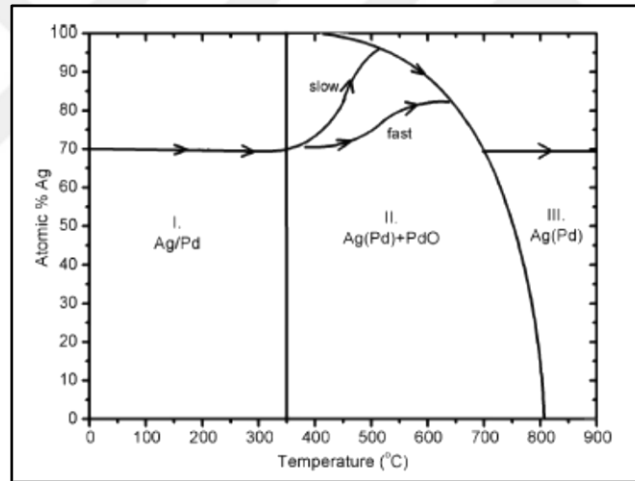


Şekil 2.42 Ag-Pd elektrot metali ile perovskit latis arasındaki mükemmel uyumun şematik gösterimi (Newnham 1982).

Fakat Ag-Pd malzemeler gümüş difüzyonu nedeniyle 800°C 'nin altında yoğunlaşırlar ve tek başlarına metal seramik arayüzlerini oluşturamayabilirler. Bu sebeple içerisine cam

frit katılır. Ancak bu da elektrot ve seramik arasındaki ısıtılma uyumsuzluğuna sebep olur (Zuo *et al.* 2002b). Seo vd. (2009) tarafından elektrot pasta içerisindeki cam frit miktarının, film yoğunlaşmasına ve iletken pastanın iletkenliğine etkisi araştırılmıştır. Buna %9 oranında kurşunsuz frit katıldığında en düşük direnç değerine ve en düşük sıcaklıktaki yoğunlaşma değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Shiyong vd. (2008) ise kurşun içermeyen gümüş içerikli pastalarda istenen mikroyapı, sertlik, yapışma mukavemeti ve direnç değeri için cam frit oranının %4-6 arasında olması gerektiğini savunmaktadır. Cam frit bunun dışında sistem içerisinde ergiyerek, Ag/Pd iletken pastalardaki gümüş taşınımını sınırlar ve özelliklerin düşmesini engeller. Ancak yüksek viskoziteleri buna engel olabilmektedir (Zuo *et al.* 2001a).

Gümüş difüzyonunun etkisi ve Ag-Pd oluşum rejimleri Randall vd. (2005) tarafından çalışılmıştır (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 Gümüş içerisinde Paladyumun stabilitesi (Randall *et al.* 2005).

Şekil 2.43 incelendiğinde I numaralı bölgede Ag ve Pd bulunmaktadır. 350-800°C arasında yüzde içeriğine göre Ag ve Pd partikülleri yüzey oksidasyonuna uğrar. II numaralı bölgede PdO fazı ile Ag (Pd) kararlı halde bulunmaktadır. III aşamada oksit fazı tekrar metalik hale döner ve homojen bir alaşım oluştururlar (Randall *et al.* 2005).

Paladyum tabanlı elektrot malzemeleri, kurşun içerikli malzemelerde kullanıldığında PdPbO₂ ve PbPd₃ reaksiyonları gerçekleşip, delaminasyon hatalarına ve elektriksel olarak iletimsizliğe sebep olabilmektedir (Jiang *et al.* 2000, Zuo *et al.* 2001b). Bunun

dışında çok küçük miktardaki gümüş difüzyonu da dielektrik özellikleri ve mikroyapıyı iyileştirse de fazla miktardaki gümüş katkısı performansta düşüşe neden olmaktadır (Zuo *et al.* 2000).

Krauss vd. (2011) NBT tabanlı çok katmanlı seramik üretiminde Ag-Pd elektrot kullanıldığında Bi-Pd reaksiyonu gerçekleşmekte olduğundan bahsetmektedir. Wang ve Huebner (1992) tarafından bu reaksiyonlar gerçekleştiğinde oluşan bileşiklerin 350°C civarında dekompoze olmasından dolayı ortamda oksijen oluşumu gerçekleştiğinden ve Pd(Pb) için ~1200°C olan solidus sıcaklığının Pd(Bi) bileşiği için ~1000°C'ye düşüşüne sebep olduğundan bahsetmektedirler.



NBT tabanlı çok katmanlı seramiklerde Nagata vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada bu durumdan dolayı platin elektrot kullanılmıştır. Fakat bu reaksiyonun ortamda serbest bizmut bulunmadığı durumlarda gerçekleşmediği Schuetz vd. (2010) tarafından XRD, SEM, TG-DTA çalışmalarıyla gösterilmiştir.

Çok katmanlı seramik üretiminde kullanılan elektrot malzemesi seramik içerisine difüze olur (Caballero *et al.* 1997). Bu difüzyon sonrasında arada uyumlu bir tabaka oluşur. Bu tabakada seramik- elektrot arayüzünün termal olarak daha uyumlu hale getirmek gerekli olabilmektedir. Bunun için bir yöntem çok katmanlı seramiğin kendi kompozisyonundan toz karıştırmaktır (Yoon *et al.* 2006). Bir diğeri ise farklı fakat termal iletkenliği düşük seramik malzemeler katkılamaştır (Zuo *et al.* 2002b).

Kondo vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada gümüş ve gümüş-paladyum elektrot kullanılarak üretilen çok katmanlı seramikler, uygulanan elektrik alana bağlı yerdeğiştirme ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır. 10^9 çevrim sonunda gümüş kullanılarak üretilen çok katmanlı seramikler, gümüş-paladyum kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerden daha iyi yorulma ve degradasyon direnci gözlenmiştir.

Elektrot pasta içeriğindeki metal ve camı malzemelerin dışındaki malzemelerin etkisi de araştırılmaktadır. Caballero vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada çok katmanlı

PNN-PZT kompozisyonunda başka bir faz oluşmadığı durumda elektrot pasta içeriğindeki fosfat ester ile bileşik yaparak ortamda kalıntı fosfat kalmasına sebep olmuştur. Bu sayede sinterleme sıcaklığı düşmüş böylece sinterlenmiş yoğunluk artmıştır. Lin vd. (2008) yaptığı çalışmada elek baskıda kullanılan iletken pastaların içeriğinde bulunan taşıyıcı sistem, çözücü ve dolgu malzemelerinin reolojik davranışa etkisini incelemiştir. Uygun reolojide elektrot pasta için taşıyıcı ve çözücü sistemlerin uygunluğu, dolgu malzemelerinin miktarı ve yüzey özelliklerinin önemi olduğu sonucuna varılmıştır.

Elektrot-seramik arasındaki uyumsuzluğu gidermek üzere elektrot malzeme içerisine seramik toz kompozisyonlarından çeşitli oranlarda katkılar yapılmış ve bunun da elektrot seramik arasındaki arayüz bağlantılarının seramik dayanımı özelliklerindeki değişimi incelenmiştir. Seramik toz konularak çok katmanlı seramiğin dielektrik bozunma çevrim sayısının artırılabilceği sonucuna varılmıştır (Lee *et al.* 2009).

Son ürün haline getirilmiş çok katmanlı seramik ile iletken elektrot arasındaki bağıntının Wang ve Han (2007) tarafından çok katmanlı seramiklerin yorulma davranışına etkisi bulunmakta olduğu şeklinde açıklanmaktadır. Yorulma; segmentasyon kırıkları, elektrot uç kırıkları, elektrot delaminasyonları ve dielektrik bozunma şeklinde olabilmektedir (Zeng and Rajapakse 2002). Bu nedenle elektrot-seramik arayüzünde çeşitli bağıntılarla burada oluşan stres dağılımı analiz edilmeye çalışılmaktadır.

2.7.6.4 Dış Terminasyon Elektrotu

Dış terminasyon elektrotu her ne kadar üretilen malzemenin üzerinde etkin olmasa da malzemenin kutuplanma ve son ürün haline gelmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Dış terminasyon elektrotunun; iç elektrot malzemesi ile uyumu çok önemlidir. İç elektrot malzemesi ile intermetalik reaksiyona veya Kirkendall etkisi oluşturacak bir difüzyona neden olursa bu iç veya dış elektrot malzemenin birine zarar verebilir. Örneğin Pd iç elektrot üzerine Ag terminasyonu yapıldığında süreksizlik meydana gelmektedir. Bunun yanında uygulanma parametrelerinin kalınlık, uygulandığı bölgenin alanı gibi uygulama parametreleri de elektrik voltaja dayanım, neme ve

sıcaklığa karşı dayanım ve stres dağılımını sağlama koşulları üzerinde etkindir (Burks 1982).

Dış terminasyon elektrotu tüm katmanlarla bağlantı kurmalıdır. Uygulandığı bölgede stres dağılımını sağlamalı ve seramik yapıda mikroçatlaklar oluşturmamalıdır. Lee vd. (2006) tarafından seramik terminasyon arayüzünün çekme dayanımını artırmak üzere terminasyon elektrotun içerisine farklı oranlarda seramik tozu ekleyerek çekme dayanımını artırmışlardır. Fakat katkı oranı %40 civarında olduğunda elektriksel değerler düşmüştür.

Bunun yanında bir diğer özellik olarak dış terminasyon elektrotu lehim yapılabilir ve tamir edilebilir nitelikte olmalıdır. Ayrıca kullanılan lehimin de dış terminasyonla intermetalik reaksiyon göstermemesi gerekir. Aksi takdirde iç elektrotların zarar görmesi bile mümkün olabilmektedir. Bunu önlemek üzere lehim ile intermetalik bağ kurabilen Nikel ve Bakır gibi bir lehim koruyucu katmanla bariyer uygulaması yapılabilir.

2.7.7 Katmanlama

Laminasyon basıncının çok katmanlı ünite yaparken önemli olduğunu 30-40 MPa yaptığında strain değerlerini düzgün olduğunu fakat 50-60 MPa seviyesine çıktığında iç elektrot malzemesinde süreksizliklerin oluşabildiğini elektron mikroskobu görüntüleriyle göstermiştir. Ayrıca bu basınç değerlerinde üretilen malzemelerin frekans spektrumları incelenerek yapılan çalışmada düşük kapling sabitesine sahip malzemenin yüksek mekanik kalite faktörü vermesinin nedeninin kısmi kenetlenme (clamping) etkisi göstermesi olabileceğini belirtmiştir (Seal and Sen 2014).

2.7.8 Sinterleme

Araştırmacılar yıllardır kırık oluşumu, delaminasyon ve ısı genleşme farklılıklarından dolayı gerçekleşen sinterleme küçülmesi deformasyonlarını azaltmaya çalışmaktadırlar. Bu hataların ise çok katmanlı seramiklerin yorulma ve özelliklerinin düşmesinde ana sorumlu olduğu düşünülmektedir (Pritchard 2001).

Çok katmanlı seramiklerde sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak seramik-iç elektrot arayüzü bağlantılarında süreksizlikler meydana gelmektedir. Ayrıca sinterleme sıcaklığı arttıkça lineer kalınlık çekmesi azalmakta, yanal çekmesi ise artmaktadır. Bunun yanında sinterleme arttıkça çok katmanlı seramiğin eğriliği önce artmakta sonra ise azalmaktadır. Bu sebeple hem seramiğin sinterlenmesini sağlayacak, hem çekme ve eğriliği düzenleyecek hem de iç elektrotta sürekliliği sağlayacak sinterleme rejimi ve sıcaklığı bulunmalıdır (Nguyen *et al.* 2012).

2.8 Çok Katmanlı Kurşunsuz BNT-BT Aktüatör Üretimi

NBT-BT içeriğinde bulunan alkaliler sebebiyle su bazlı sistemler kullanılarak üretilmesinden kaçınılmaktadır (Pitch *et al.* 2010). Ayrıca bizmut ve paladyumun 650°C'den başlayan sıcaklıklardan itibaren reaksiyona girmesinden dolayı Ag-Pd iç elektrot kullanılmaktan kaçınılmaktadır. Ancak serbest bizmut oksit bulunmadığı sürece bu reaksiyonun gerçekleşmediği gösterilmiştir (Krauss *et al.* 2011). Platin elektrot kullanılarak yapılan çalışmada BNKLT kompozisyonu kullanılarak 100 mikron kalınlıkta 10 aktif katmanlı çok katmanlı seramik seramik-elektrot arayüzünde reaksiyon veya difüzyon olmadan (birleşim yüzeyi zayıf olsa da) üretilmiştir. 70 kV/cm elektrik alan uygulandığında da %0.17 deformasyon ve 2.1 µm deplasman göstermiştir (Nagata *et al.* 2010).

70/30 Gümüş-paladyum elektrot kullanılarak Sapper vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada 50 mikron kalınlığındaki 32 aktif katmanlı NBT-8BT ve NBT-6BT-3KNN kompozisyonları kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin elektriksel yorulma davranışları incelenmiştir. Burada çok katmanlı seramiklerin voltaj uygulandığında oluşan iç ısınmalarına bağlı olarak dielektrik bozunmaya uğradıklarını göstermişlerdir. Bunun yanında frekansa bağlı olarak polarizasyon ve deformasyon değerlerinin daha düşük çıktığını, NBT-6BT-3KNN kompozisyonunda bu değerlerin frekansa daha bağlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca NBT-6BT-3KNN kompozisyonunun daha yüksek (%0.15) deformasyon göstermesine rağmen, 10^4 çevrim sonrası elektrot ve seramiklerdeki hatalara bağlı olarak yorulmaya uğradığını belirtmektedirler. Sonuç olarak ise NBT-8BT kompozisyonunun daha az yorulduğunu söylemektedirler.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde toz üretim işlemleri, polikristal numune üretimi, çok katmanlı numune üretim basamakları, toz ve döküm karakterizasyonu yöntemleri açıklanmaktadır.

3.1 Piezoelektrik Kompozisyon Sentezi

Toz hazırlama, şekillendirme ve ısıtma işlemleri bu bölümde açıklanmaktadır. Toz hazırlama ve analiz süreçleri ise şekil 3.3'te ayrıntılı şekilde verilmektedir.

Çizelge 3.1 NBT tabanlı kompozisyonların açık halleri

Malzeme Kodu	Açık Formülasyon
BT	BaTiO_3
NBT	$(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$
94NBT-6BT	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3$
B	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3 + 0.2\text{wt}\%\text{MnO}_2$
C	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2$
E	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3 + 0.5\text{wt}\%\text{MnO}_2$
G	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3 + 0.7\text{wt}\%\text{MnO}_2$
J	$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3 + 1.0\text{wt}\%\text{MnO}_2$

3.1.1 Toz Sentezi

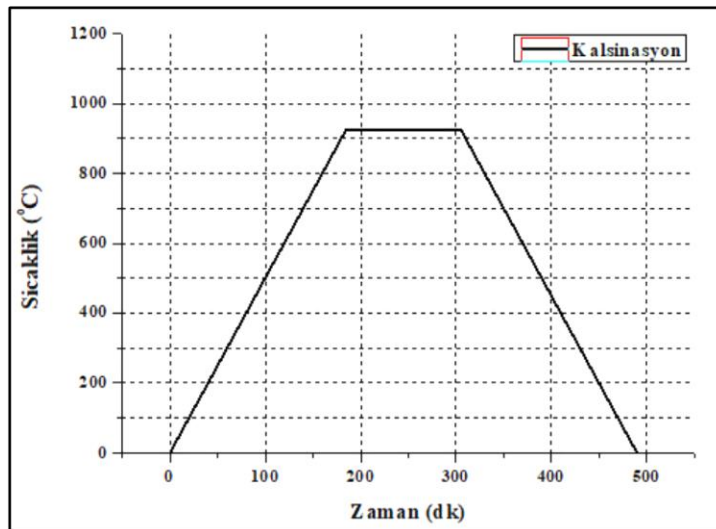
Saflik dereceleri yüksek Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , ve TiO_2 tozları stokiometrik oranda tartılarak 24 saat bilyalı değirmende 60 rpm dönüş hızında karıştırılmışlardır. Alkali türevli malzemelerin suda çözünme davranışında bulunmaları mümkün olduğundan, çözünme davranışı sergilemedikleri etanol ortamında karıştırma ve öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Toz kompozisyonları $\frac{1}{4}$ mol oranında üretilmiştir. Sistemi tanımak amacıyla öncelikle BaTiO_3 ve $(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$ olarak, sonrasında morfolotopik $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{ BaTiO}_3$ oranında katı solüsyon oluşturacak şekilde üretilmiştir.

Kompozisyona $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.06 \text{BaTiO}_3 + x \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ olacak şekilde; $x=0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 \text{ MnO}_2$ katkılanmıştır. Mangan katyonunun sistem içerisine girebilmesi amacıyla katkılar kalsinasyon öncesinde yapılmıştır. Stokiyometrik oranda tartılıp karıştırılan oksit ve karbonatlar 500 ml PE şişede, YSZ bilyalar (TOSOH Corp-çap 3 mm) kullanılarak 24 saat öğütülmüş ve karıştırılmışlardır. Sonrasında moleküler ağırlıkları farklı olan oksit ve karbonatların çökme ihtimaline karşın, toz karışımı homojen bir şekilde kuruması amacıyla Buchi R-210 döner kurutucu cihazında 65°C suda 175 mBar vakum altında kurutulmuşlardır.

Şerit döküm çamuru için toz kompozisyonu hazırlamak üzere 1 mol üzerinden stokiyometrik hesaplamalar yapılarak tartılıp karıştırılan oksit ve karbonatlar 1000 ml PE şişede, YSZ bilyalar (TOSOH Corp-çap 3 mm) kullanılarak 24 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütme sonrasında aynı yöntemle kurutulmuş ve kalsinasyona hazırlanmıştır.

3.1.2 Kalsinasyon

Kalsinasyon işlemi hem perovskit kristal yapıyı oluşturacak şekilde ön reaksiyonların gerçekleştirilmesi, hem de preslenmiş numunelerde boşluk, çatlak vb. oluşumuna yol açabilen karbonatların oluşturduğu gazların dışarı atılması amacıyla yapılmaktadır. Kalsinasyon profili şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1 Toz kompozisyonu kalsinasyon profili.

Homojen şekilde kurutulmuş olan toz kompozisyonları alumina potalar içerisine yerleştirilmiş ve 5°C/dak rampa hızında 925°C’de 2 saat boyunca Protherm marka fırında kalsine edilmişlerdir.

3.1.3 Kalsinasyon Sonrası Öğütme

Kalsine edilen toz kompozisyonları presleme için homojen bir tane boyutuna ulaşılması amacıyla kütlece %0.1 oranında dağıtıcı (Darvan-C-N, Vanderbilt) ilave edilmiş saf su ile 500 ml PE şişede, YSZ bilyalar (TOSOH Corp-çap 3 mm) kullanılarak 24 saat boyunca öğütülmüştür. Morfotropik $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3+0.06\text{BaTiO}_3$ toz kompozisyonu ise tane boyutuna bağlı olarak sinterleme davranışının belirlenebilmesi amacıyla 12, 24 ve 48 saat boyunca sadece öğütme süresi değiştirilerek öğütülmüştür. Toz kompozisyonları, öğütme sonrasında etüvde (Mettler U650) 60°C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu öğütme sonrasında toz kompozisyonlarının tane boyutları Bölüm 5.3.1’de açıklandığı şekilde ölçülmüştür. Kurutulan toz kompozisyonlarına, kütlece % 1 oranında PVA (Polyvinil alkol MA:60000) eklenerek 75 mikron mesh boyutundaki elekten geçirilmiştir. Sonrasında granüle edilerek preslemeye hazırlanmıştır.

3.1.4 Düşük Sıcaklıkta Sinterlenebilen NBT-BT Toz Sentezi

Kalsine edilip öğütülmüş olan toz kompozisyonları, çok katmanlı seramiklerin uygun elektrot sıcaklığında sinterlenebilmeleri amacıyla, daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmelidirler. Bu nedenle üretilen toz kompozisyonlarının sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için iki farklı yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntemde; üretilen toz kompozisyonlarının kalsinasyon sonrasındaki öğütme süreleri değiştirilerek başlangıç tane boyutları düşürülmüştür. Bölüm 5.1.3’te açıklanmıştır. İkinci yöntemde ise $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3+0.06 \text{BaTiO}_3$ morfotropik toz kompozisyon sistemi kalsine edilip 24 saat öğütüldükten sonra, içerisine ergitici olarak Li_2CO_3 ilavesi yapılmış ve birlikte 24 saat daha öğütülmüşlerdir. Kompozisyona kütlece ve molce $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3+0.06 \text{BaTiO}_3 + x \% \text{Li}_2\text{CO}_3$ $x=0.1$ ve 0.2 olacak şekilde Li_2CO_3 ilavesi yapılmış ve seramik üretim süreci uygulanmıştır. Farklı süre ve sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Li_2CO_3 eklenerek oluşturulan kompozisyonlar çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Lityumkarbonat katkılı toz kompozisyonlarının açık halleri

Malzeme Kodu	Açık Formülasyon
L5-1	NBT-BT+kütlece %0.1 Li_2CO_3
L5-2	NBT-BT+kütlece %0.2 Li_2CO_3
L6	NBT-BT+mölce %0.1 Li_2CO_3
L7	NBT-BT+mölce %0.15 Li_2CO_3
L8	NBT-BT+mölce %0.2 Li_2CO_3

Kalsine edilen NBT-BT toz kompozisyonlarına lityum karbonat katkısı, kütlece ve mölce olarak yapılmıştır. Sonrasında tekrar öğütme işlemi uygulanmıştır.

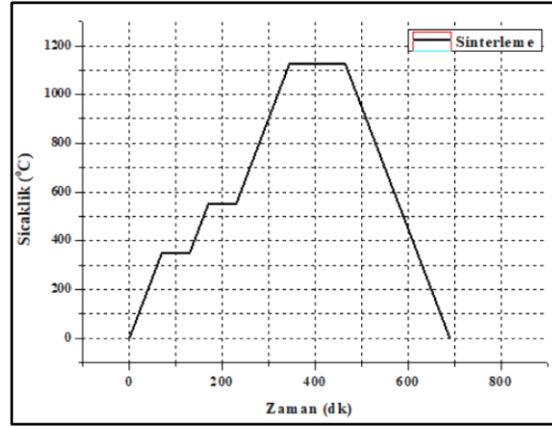
3.1.5 Yoğunlaştırma

3.1.5.1 Şekillendirme

Bağlayıcı eklenen ve granüle edilen toz kompozisyonları hidrolik preste 15 mm çapındaki kalıp kullanılarak 2 ton/cm^2 basınçla tek eksenli olarak preslenip, pelet haline getirilmiştir. Kalıp kenarları, presleme basıncının sürtünmeden dolayı azalmaması amacıyla kalıp kaydırıcı stearat kullanılarak temizlenmiştir. Bu sayede basıncın tam olarak numune üzerinde uygulanması sağlanmıştır. Tek eksenli presleme işleminden sonra peletler, yoğunluğun artırılması amacıyla vakum poşetlerine alınarak izostatik presleme cihazında (Stanford CIP) 200 MPa basınçla 1 dk. boyunca preslenmişlerdir.

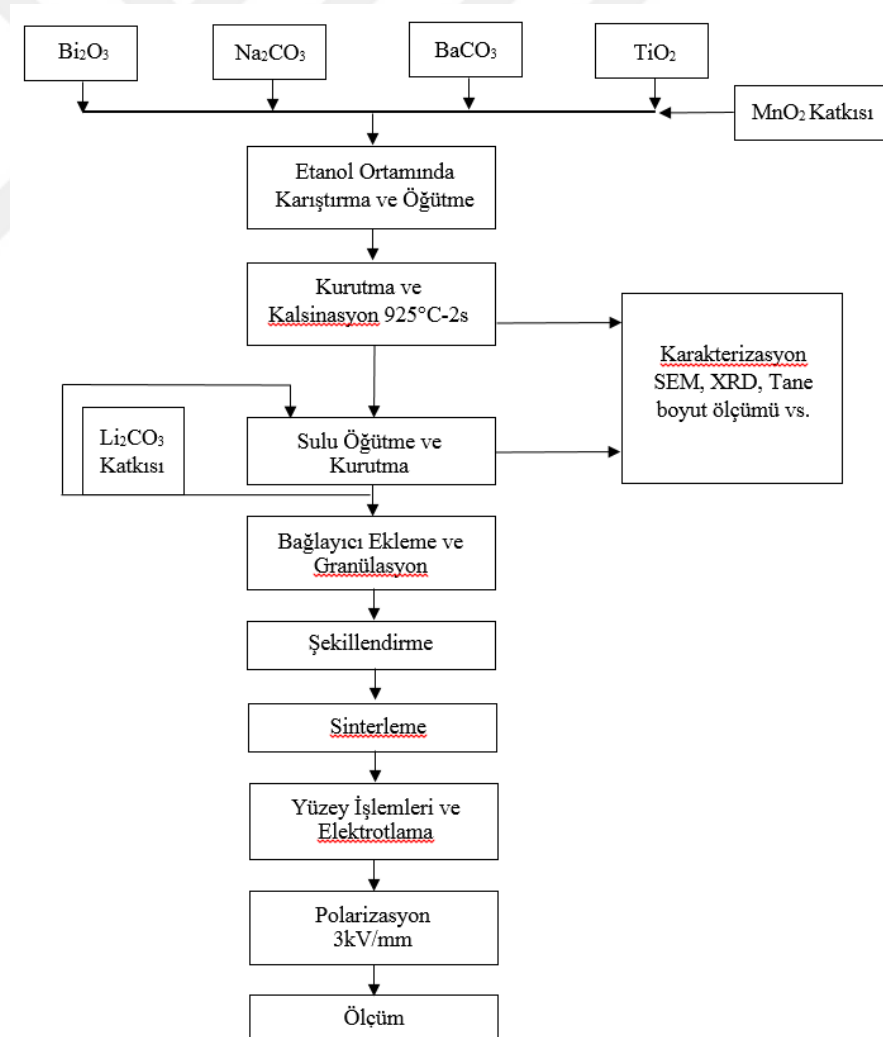
3.1.5.2 Sinterleme

Sinterleme işlemi, ham malzemelerin mukavemetinin artmasını sağlayan, difüzyonla gerçekleşen bir ısıtılma işlemi prosedir. Bu işlemde bir kalıp içerisinde preslenmiş toz partiküllerinin konsolide olması sağlanmakta, bu şekilde uygun tane yapısı oluşturulmaktadır. Ham halde bulunan seramik numuneler şekil 3.2'ye uygun olarak farklı sıcaklıklarda alumina altlıkların üzerine yerleştirilmişlerdir. Üzerlerine uçucu oksitlerin hem daha fazla uçmasını önlemek hem de kendi atmosfer basıncını koruması amacıyla alumina potalar kapatılmıştır.



Şekil 3.2 Polikristal seramiklerin sinterleme profili.

Polikristal pelet şekline getirilmiş seramikler yukarıdaki profile uygun şekilde sinterlenip, işlem basamakları şekil 3.3'teki akım şemasına göre devam ettirilmiştir.



Şekil 3.3 Polikristal seramik üretim akım şeması.

3.1.6 Yüzey İşlemleri ve Polarizasyon

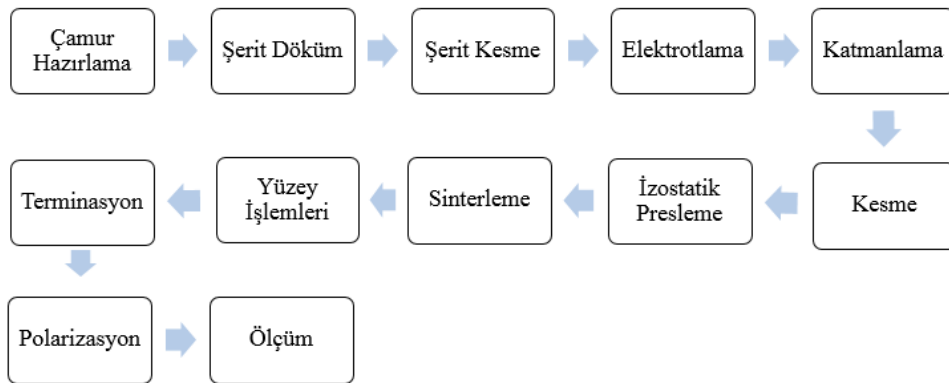
Sinterlenen numuneler, yüzeylerinde gerçekleşen buharlaşmaların etkisinden kurtulmak amacıyla ilk olarak 320 mesh silisyum karbür zımpara kağıtları ile numune yüzeyinin her iki tarafından yaklaşık 200 mikron zımparalanmıştır. Sonrasında 500 mesh Silisyum karbür aşındırıcı tozlar ile yüzeyleri paralel hale getirilerek düşük alan elektriksel ölçüm (Small Signal Analysis) yapılan pelet numuneler standart olarak 1 mm kalınlığa getirilmiştir. Ferroelektrik ölçüm (Large Signal Analysis) yapılan peletler ise 0.6 mm kalınlığa getirilmişlerdir. Sonrasında distile su kullanılarak temizlenmiş ve etanol ortamında 3 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu sayede yüzeylerindeki kirliliklerden arındırılmışlardır.

Paralel hale getirilen ve yüzeyleri temizlenen pelet numunelerin her iki yüzeyi de gümüş elektrot pasta ile 100 mesh ipek elek kullanılarak elektrotlanmışlardır. Elektrotlama sonrası 680°C sıcaklıkta 15 dk ısıtım işlemi uygulanarak elektrotların yüzeye tutunması sağlanmıştır.

Elektrotlanan ve düşük alan elektriksel ölçüm yapılacak olan pelet numuneler 60°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde 15 dk boyunca 3 kV değerinde DC elektriksel alana maruz bırakılarak polarize edilmişlerdir.

3.2 Çok Katmanlı Seramik Üretimi

Çok katmanlı seramik üretimi; çamur hazırlama ve şerit dökümden elde edilen şeritler kullanılarak gerçekleştirilir. Akım şeması şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Çok katmanlı seramik üretim akım şeması.

3.2.1 Şerit Döküm Çamuru Hazırlama

Şerit döküm çamuru hazırlamak için 2 lt hacminde PE şişeler hazırlanmıştır. Öğütme haznesine haznenin hacimce 1/3'ü kadar YSZ bilya (Çap:3mm-5mm-10mm) ve 1/3 kadar olacak şekilde kompozisyon tozu konularak işleme başlanmıştır. Daha sonra sisteme sırasıyla su bazlı kimyasallar; bağlayıcı, plastikleştirici ve solvent eklendikten sonra 24-30 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Şerit döküm çamuru bileşenleri.

Sonrasında sisteme bağlayıcı ve köpük giderici ilavesi yapıldıktan sonra tekrar 24-30 saat daha karıştırılmıştır. Homojen bir kolloid hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarları çok önemlidir. Bu doğrultuda bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarının değiştirildiği bir matris oluşturulmuş ve deneysel bölümde açıklanmaktadır.

3.2.2 Şerit Döküm Çalışmaları

Şişelerde 1 saat bekletilip gaz giderme (de-airing) işlemi yapılan şerit döküm çamuru, öğütme için kullanılan bilyalar ayrıştırılarak behere süzülmüştür. Burada da yaklaşık olarak 1 saat bekletilen şerit döküm çamurunun içerisinde minimum miktarda hava kalması sağlanmıştır. 38 µm kalınlığında PE film üzerine dökümü yapılan çamur, şerit döküm cihazında 3.1 mm/dak hızla gidecek şekilde 45°C'lik sıcak hava dolaşan 40°C'lik döküm bölgesinde kurutulmuştur. Şerit kalınlıkları mikrometre ile ölçülmüş ve 50-60 µm arasında olması sağlanmıştır.



Şekil 3.6 Şerit döküm ünitesinde a) döküm haznesi, doctor blade b) üretilen şerit örneği.

3.2.3 Şeritlere Yapılan İşlemler

Şeritler 15.6x15.6 mm boyutuna kesildikten sonra çok katmanlı seramikler; yarı otomatik KEKO Equipment çok katmanlı seramik üretim ünitesi kullanılıp, çok katmanlı seramik üretim süreci izlenerek üretilmeye başlanmıştır.

Elektrotlama

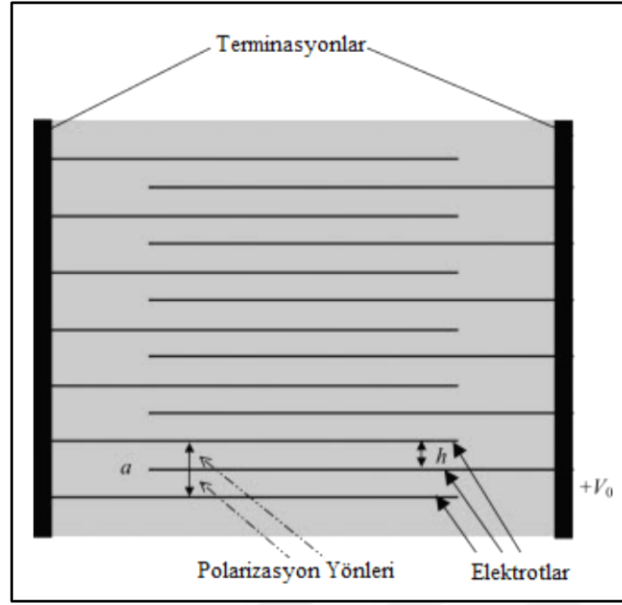
Kullanılacak olan 7/3 Ag/Pd Gwent-7/3, Ag/Pd SJA ve 9/1 Ag/Pd SJA elektrotlar 12 saat boyunca değirmende karıştırılmıştır. Elektrotlama cihazında 100 mesh elek, 50N Ragle basıncında 45 mm/sn hızla 7/3 Ag/Pd ve 9/1 Ag/Pd elektrotlar kullanılarak elektrotlanmıştır.

Kurutma

Elektrotlanan şeritler 45°C etüv sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır. Bu esnada nem miktarı önemsenmemiştir. Kurutma sonrasında, katmanlanacak olan şeritler 3 saat boyunca 20°C’de %40 nem oranında kontrollü ortamda bekletilmişlerdir.

Katmanlama-Dizgileme

Dizgileme cihazında döküm çamurunda kullanılan kimyasalların bozunma sıcaklığına uygun olacak şekilde 65°C sıcaklıktaki şerit besleyicinin vakumla aldığı şeritler; 50 Bar basınç kullanılarak 60°C sıcaklıktaki katmanlama haznesinde üst üste konulup 6 adet üstte 6 adet altta tampon katman ve 10 adet aktif seramik katman olacak şekilde katmanlanmıştır.



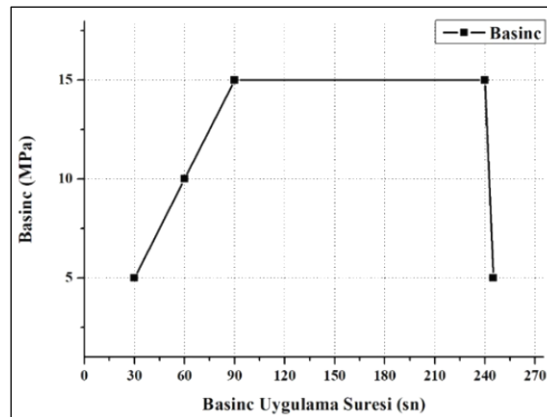
Şekil 3.7 Çok katmanlı seramiğin kesitten şematik görünümü (Wang and Han 2007).

Kesme

Katmanlanan çok katmanlı seramik, NITTO sheet adı verilen kesme yardımcı plakasına yapıştırılmıştır. Sonrasında elektrot deseni boyunca; kullanılan kimyasalların cam geçiş ve bozunma sıcaklığına uygun olacak şekilde 60°C sıcaklıkta vakum kontrollü olarak 400µm bıçak kullanılarak 100 mm/sn inme hızında kesilmiştir.

İzostatik Presleme

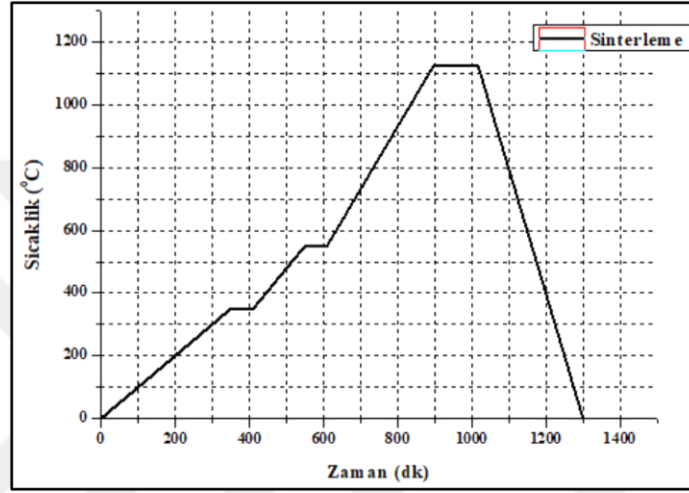
Kesilen çok katmanlı sinterlenmemiş ham seramikler 50°C sıcaklıktaki hazne içerisine vakum paketi içerisinde vakuma alınarak daldırılmıştır. Şekil 3.8’de gösterildiği şekilde 15 MPa basınçla 2,5 dk boyunca izostatik preslenmişlerdir.



Şekil 3.8 Ham çok katmanlı seramik izostatik presleme (CIP) profili.

3.2.4 Yoğunlaştırma

Çok katmanlı ham seramikler şekil 3.9'a uygun olarak farklı sıcaklıklarda alumina altlıkların üzerine kendi kompozisyonundan tozlar serpilerek üstlerine numuneler konulmak suretiyle yerleştirilmişlerdir. Üzerlerine uçucu oksitlerin hem daha fazla uçmasını önlemek hem de kendi atmosfer basıncını koruması amacıyla alumina potalar kapatılmıştır.



Şekil 3.9 Çok katmanlı seramik sinterleme profili.

Üretilen yaş haldeki çok katmanlı seramikler şekil 3.9'daki sinterleme profiline uygun olarak sinterlenmişlerdir.

3.2.5 Çok Katmanlı Seramik Yüzey İşlemleri ve Polarizasyon

Sinterlenen çok katmanlı seramiklerin, 500 mesh silisyum karbür aşındırıcı tozlar kullanılarak yüzey paralelliği sağlanmıştır. Sonrasında terminasyon elektrotları gümüş elektrot kullanılıp yüzeye fırça ile sürülerek yapılmış ve 680°C'de 15 dk ısıtıl işlem uygulanmıştır.

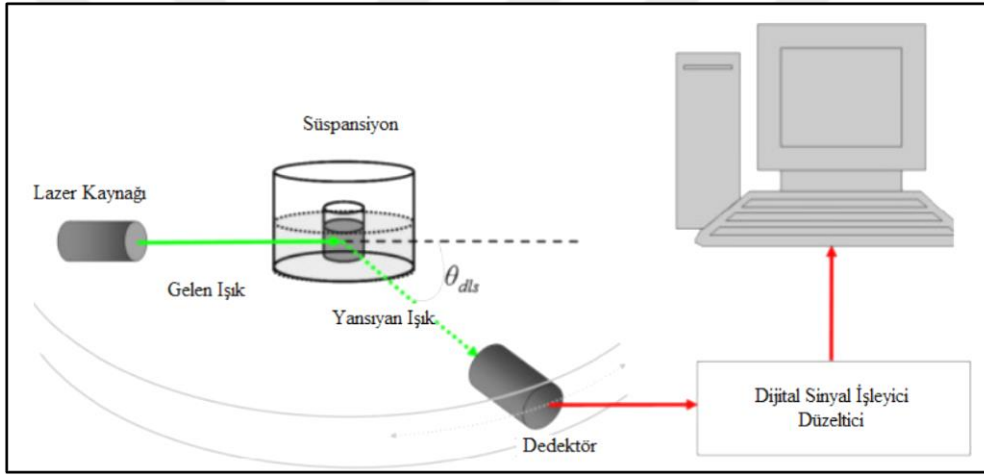
Terminasyon bağlantıları yapılan paralel yüzeyli çok katmanlı seramikler, 60°C sıcaklıkta, hava ortamında 5 dk boyunca 3kV/mm olacak şekilde DC elektrik alan altında polarize edilmişlerdir.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

3.3.1 Yapısal Analizler

3.3.1.1 Tane Boyut Ölçümü

Öğütülen toz kompozisyonlarının ortalama tane boyutunu ölçebilmek ve tane boyut dağılımı hakkında bilgi alabilmek amacıyla Malvern Zeta Sizer 3000 HS cihazında etanol ortamında ölçüm yapılmıştır. 1 gr katı numune 100 ml etanol ortamında 1 dk boyunca ultrasonik olarak dağıtıldıktan sonra 25°C de tane boyut hücresi kullanılarak ölçümler alınmıştır. Ölçüm mekanizması şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Dinamik lazer yansıması yöntemi şematik gösterimi (Lim et al.2013).

Bu ölçüm dinamik rastlantısal (Brownian) olarak hareket eden parçacıkların hareketine dayalı olarak lazer ışınımının ölçümü yöntemiyle boyut ölçümü almayı sağlamaktadır.

3.3.1.2 Katı Miktarı Ölçümü

Çok katmanlı elektroseramik üretiminde istenilen yoğunluğa ulaşma kriterlerinden bir tanesi de seramik, polimer oranının uygunluğudur. Bu sebeple katı miktarları hesaplanmaktadır.

3.3.1.3 Reolojik Ölçümler

Şerit döküm çamurunun viskozitesi Mars Haake 6000 Rheostress reometrede P35 Ti L S profiline sahip ölçüm ucu kullanılarak $0-100 \text{ s}^{-1}$ kayma geriniminde 30 saniye boyunca ölçülmüştür. Bunun yanında Anton Paar MCR 102 cihazında PP50 kodlu ölçüm ucu kullanılarak tiksotropik grafiği çıkartılmıştır.

3.3.1.4 X-Işını Difraksiyonu

X ışını difraksiyonu, numunede oluşan fazları görebilmek amacıyla karıştırılmış tozlar, kalsine edilmiş toz numuneler ve sinterlenmiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yöntem Miniflex Cupper Ka ışınması altında 20 kV ve 40mA tüp voltaj ve akım değerlerinde $10-80^\circ 2 \text{ Theta}$ değerlerinde uygulanmıştır.

3.3.1.5 X-Işını Floresansı

X ışını floresansı kalsine edilmiş ve sinterlenmiş toz numuneler üzerinde, içeriklerindeki oksit miktarlarını belirleyebilmek amacıyla Rigaku ZSX Primus 2 cihazıyla uygulanmıştır.

3.3.1.6 Isı Mikroskobu Tayini

Isı mikroskobu analizi kalsine edilmiş ve öğütülmüş numune üzerinde sıcaklığa bağlı davranışını görüntü analizine dayalı olarak Misura Flex cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1.7 TG-DTA

Toz numunelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıplarını görebilmek, kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıklarını belirleyebilmek amacıyla Netzch STA 449 F3 cihazında Argon atmosferinde yapılmıştır.

3.3.1.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu karıştırılmış ve sinterlenmiş numuneler üzerinde mikroyapıyı gözlemlemek amacıyla yapılmıştır. Analiz numuneleri altın ve altın-paladyum ile 40 saniye boyunca vakum altında şarjlanmayı engellemek amacıyla kaplanmışlardır. Analizler Zeiss EVO, Zeiss Leo, FEI Quanta FEG 250 ve Zeiss Supra olmak üzere 4 farklı cihaz kullanılarak 20 kV hızlandırma voltajında ve farklı büyütmelemlerde gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Elektriksel Analizler

3.3.2.1 Tek Katmanlı Numunelerde Elektriksel Analizler

İki yüzeyi iletken hale getirilmiş 1 mm kalınlığındaki peletlerin piezoelektrik özelliklerinin bulunması amacıyla Agilent 4294A Kazanç-Faz Analizöründe 1 V elektrik potansiyel uygulanarak 5-300 kHz aralığında ölçümler yapılmıştır. Dielektrik sabite (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerinin bulunması amacıyla kapasitans ölçümleri ise standart olarak 1 kHz frekans değerinde yapılmıştır. Her bir farklı sıcaklık veya kompozisyonun elektriksel değeri için en az 5 farklı pelet üretilmiş ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.

Peletlerin piezoelektrik sabitesi (d_{33}) ölçümleri Sinocera YE2730 d_{33} metre kullanılarak 250×10^{-3} N kuvvet uygulanarak polarizasyondan 24 saat sonra yapılmıştır. Tüm ölçümler d_{33} metre kalibrasyonu standart numunelerle doğrulandıktan sonra yapılmıştır.

Malzemelerin yüksek alan elektriksel histerisis ölçümleri (Large Signal Analysis) ise 0.6 mm kalınlığındaki iki yüzeyi elektrotlanmış peletler kullanılarak Aixacct TF Analyzer 2000 Ferroelektrik Ölçüm Ünitesinde (AixPES) dinamik histerisis modunda, bipolar elektrik alan uygulanarak 1 Hz frekans değerinde yapılmıştır.

3.3.2.2 Çok Katmanlı Seramiklerde Elektriksel Analizler

Çok katmanlı seramiklerde histerisis ölçümleri Aixacct Ferroelektrik Ölçüm Ünitesinde (AixCMA) dinamik histerisis modunda, bipolar elektrik alan, 1 Hz frekans değerinde ve 100 N kuvvet uygulanarak yapılmıştır. Her bir test için 3 farklı numune ölçülerek ortalaması alınmıştır.

3.3.3 Yorulma Ölçümleri

Yorulma ölçümleri pelet numunelerde AixPES kullanılarak bipolar elektrik alan altında 100 Hz değerinde

$$E_y = E_c \times 1,5 \quad (3.1)$$

E_y : Yorulma elektrik alanı, E_c : Koersif elektrik alan olacak şekilde uygulanmış ve sonrasında 1 Hz değerinde bipolar elektrik alan altında histerisis ölçümleri yapılmıştır. Yorulma eğrileri $1-10-10^2-10^3-10^4-10^5$ çevrim şeklinde kurgulanmıştır. Buna bağlı olarak her bir çevrim sonrasında elektrik alana bağlı polarizasyon eğrileri ortaya çıkarılmıştır. Her bir test için en az 3 adet numune üzerinde deneme yapılarak ortalaması alınmıştır.

Çok katmanlı seramik numuneler de AixCMA kullanılarak bipolar elektrik alan altında, 100 N kuvvet uygulanarak, 100 Hz değerinde

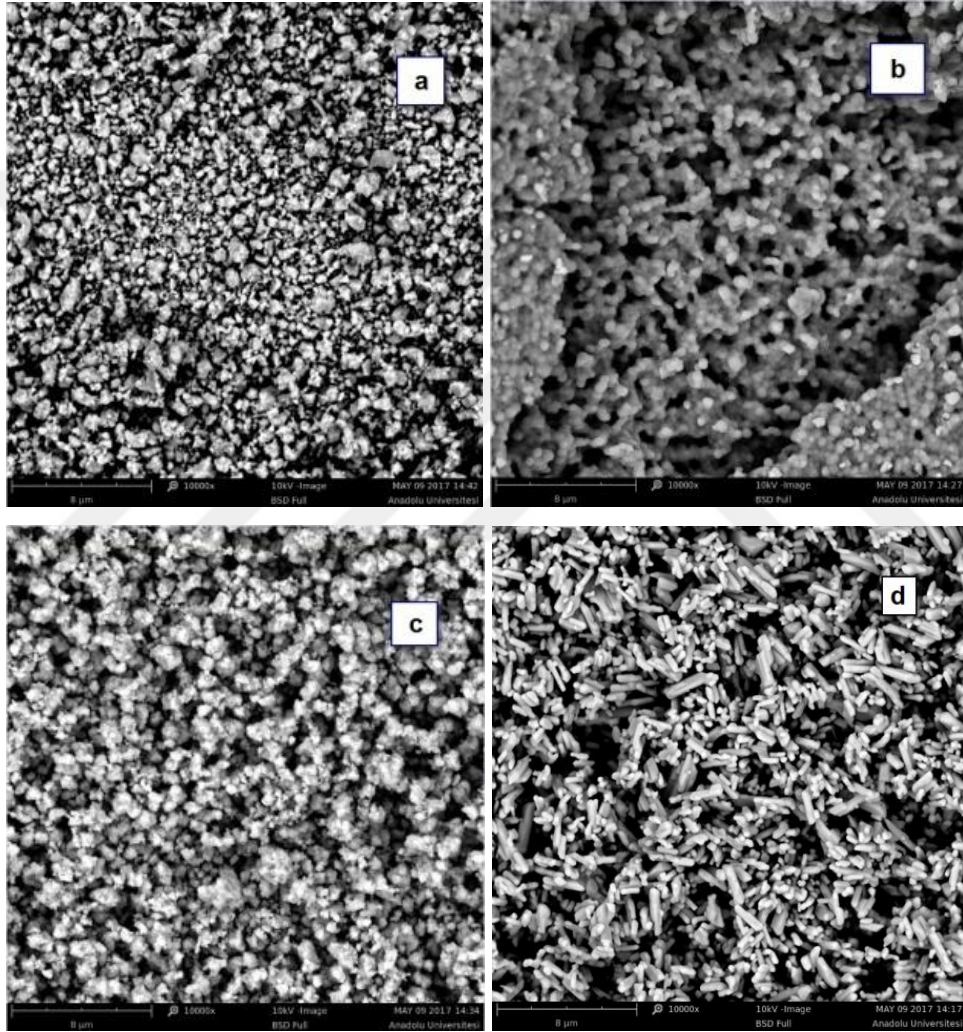
$$E_y = E_c \times 1,5 \quad (3.2)$$

E_y : Yorulma elektrik alanı, E_c : Koersif elektrik alan olacak şekilde uygulanmıştır. Yorulma eğrileri $1-10-10^2-10^3-10^4-10^5$ çevrim şeklinde kurgulanmıştır. Yine buna bağlı olarak her bir çevrim sonrasında elektrik alana bağlı polarizasyon ve deformasyon değerleri grafiksel olarak ortaya çıkarılmıştır. Her bir test en az 3 adet numune üzerinde deneme yapılarak ortalaması alınmıştır.

4. BULGULAR

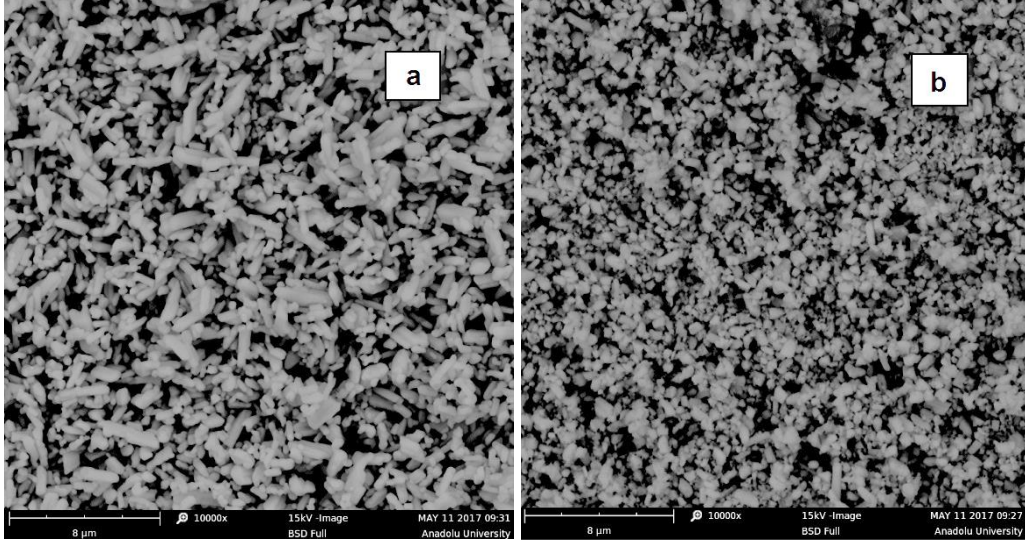
4.1 Tek Katlı Numune Üretimi

Homojen toz sentezi yapılması amacıyla kullanılan başlangıç oksitlerin (BaCO_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 , Bi_2O_3) tane şekil ve boyutları elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Başlangıç hammaddelerinin SEM görüntüleri a) Bi_2O_3 b) NaCO_3 c) TiO_2 d) BaCO_3 .

Tüm hammaddeler homojen mikroyapıya sahip olup, baryum karbonat incelendiğinde çubuksu tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Burada toz sentezi sonucunda homojen mikroyapı eldesi için baryum karbonat öğütülmüş ve sonrasında SEM analizleri ile incelenerek daha fazla eşeksenli partikül elde edildiği görülmüştür.

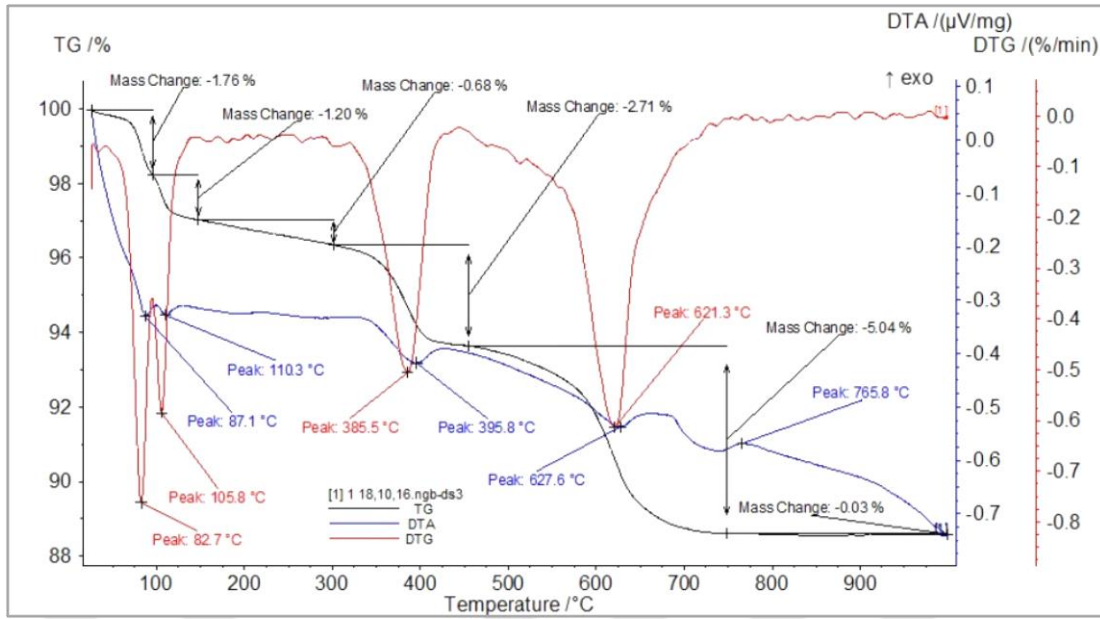


Şekil 4.2 Baryum karbonat a. öğütülmemiş b. öğütülmüş eşeksenli taneli.

NBT-BT toz sentezi ve homojen mikroyapı oluşumu için kompozisyonun içerisindeki Ti ve Ba oranının ve katı-katı çözeltinin sıcaklığa bağlı davranışının önemli olduğu bilinmektedir (Şekil 2.13). BaTiO_3 , NBT, 94NBT-6BT toz sentezi yapılmıştır.

4.1.1 Baryum Titanat Sentezi

BaCO_3 ve TiO_2 tozları kullanılarak hazırlanan karışım etanol ortamında öğütüldükten sonra kurutulmuştur. Başlangıç tozlarının elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kurutulan toz numunelere, içeriğinde bulunan baryum karbonatın (BaCO_3) dekompozisyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla ilk olarak sıcaklığa bağlı DTA-TG analizi yapılmıştır (Şekil 4.3).

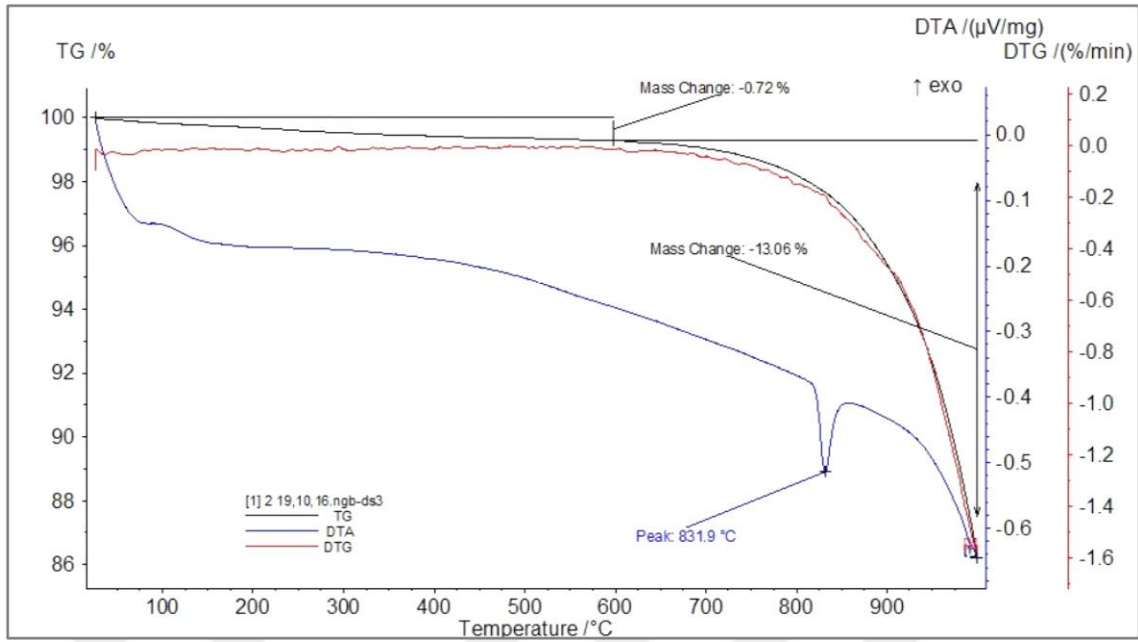


Şekil 4.3 BaTiO₃ kompozisyonunun TG-DTA eğrisi.

Bu grafiğe göre 765,8°C’de karbonatlar sistemden tamamen uzaklaşmaktadır. Toplamda %12’ye yakın bir kütle kaybı yaşanmaktadır.

4.1.2 NBT Toz Sentezi

Na₂CO₃, Bi₂O₃ ve TiO₂ tozları kullanılarak hazırlanan stokiometrik karışım etanol ortamında öğütüldükten sonra kurutulmuştur. Bu başlangıç tozlarının elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kurutulan toz numunelere, içeriğinde bulunan sodyum karbonatın (Na₂CO₃) dekompozisyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla ilk olarak DTA-TG analizi yapılmıştır (Şekil 4.4).

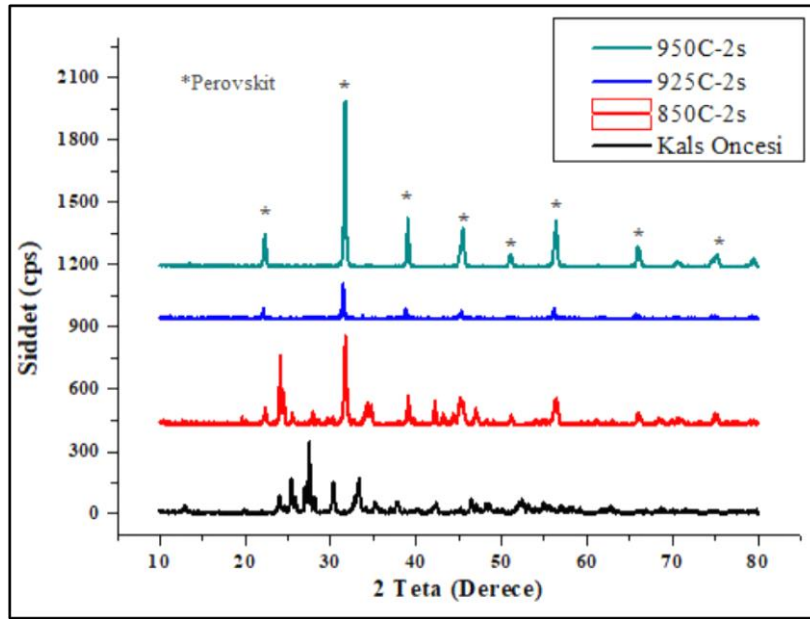


Şekil 4.4 NBT kompozisyonunun TG-DTA eğrisi.

Yukarıdaki analize göre kütle kayıpları incelenmiş ve sonrasında NBT-6BT toz sentezi yapılmıştır.

4.1.3 NBT-6BT Toz Sentezi

Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 ve TiO_2 tozları kullanılarak hazırlanan karışım etanol ortamında öğütüldükten sonra kurutulmuştur. Bu başlangıç tozlarının elektron mikroskobu görüntüleri şekil 4.1’de verilmektedir. Kurutulan toz numuneler 850°C-950°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 NBT-BT kompozisyonunun sıcaklığa bağlı XRD deseni.

XRD sonucuna göre perovskit fazların 925°C’de oluşmuş olduğu görülmektedir. Ayrıca içeriğinde uçucu oksit ve karbonatlar bulunan kompozisyonun kalsinasyon sonrası XRF analizi çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kalsine edilen NBT-6BT tozunun XRF analizi.

Bileşen	Bi ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	BaO
Yüzdesi	49.62	37.66	7.72	4.34

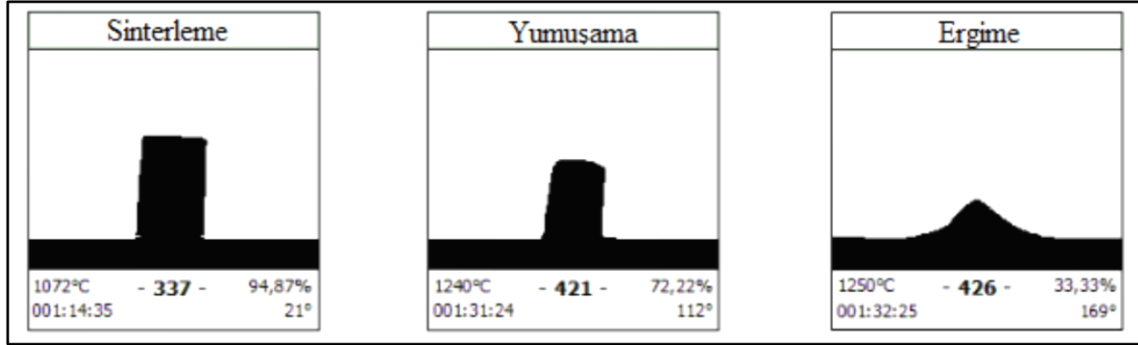
Çizelge 4.1’e göre NBT-BT kompozisyonu başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kalsine edilen tozlar 24 saat öğütüldükten sonra %1 oranında PVA bağlayıcı ilave edilip, 75 mikronluk elekten geçirildikten sonra granüle edilmiştir.

Elde edilen tozlar 1 ton/cm² değerinde tek eksenli olarak sonrasında 150 MPa eşeksenli olarak preslenmiştir. Presleme sonucunda oluşan yaş yoğunluk değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 BT ve NBT-BT numunelerin yaş yoğunluk değerleri.

Kompozisyon	Yaş Yoğunluk (g/cm ³)
BT	3.30
NBT-BT	3.49

NBT-BT kompozisyonun ısı mikroskopunda sinterleme sıcaklığı belirlenmeye ve sinterleme sıcaklık sıcaklığına bağlı olarak sinterleme davranışı gözlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.6).

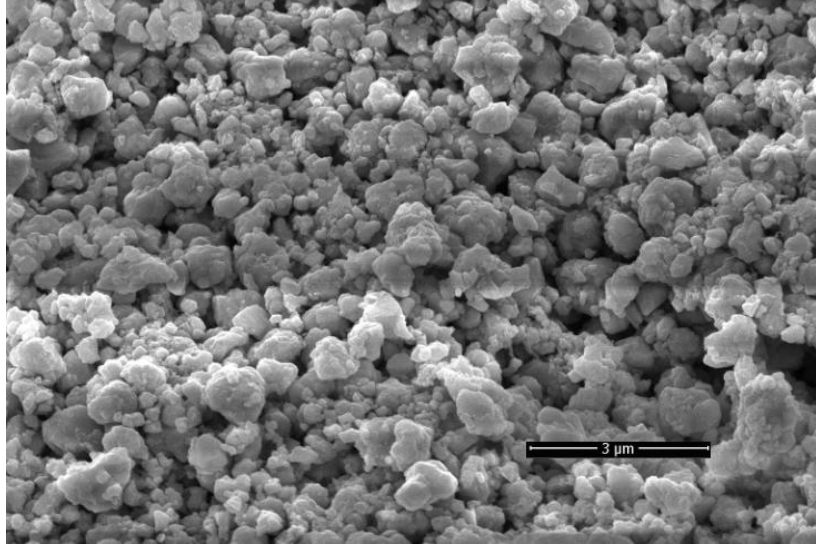


Şekil 4.6 NBT-BT kompozisyonun sıcaklığa bağlı davranışının ısı mikroskobu analizi.

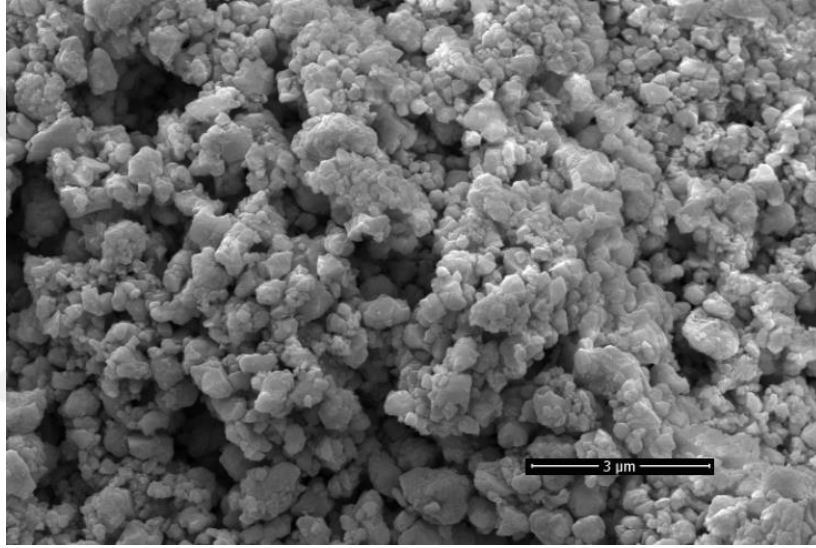
Şekil 4.6 incelendiğinde 1072°C sıcaklığında sinterlemenin başladığı görülmektedir. Kompozisyon çok dar bir ergime aralığına sahiptir. Kompozisyon 1240°C’de yumuşamaya başlamış ve 1250°C’de ergimektedir.

4.1.4 Kalsine Tozun Tane Boyutunun Sinterlemeye Etkisi

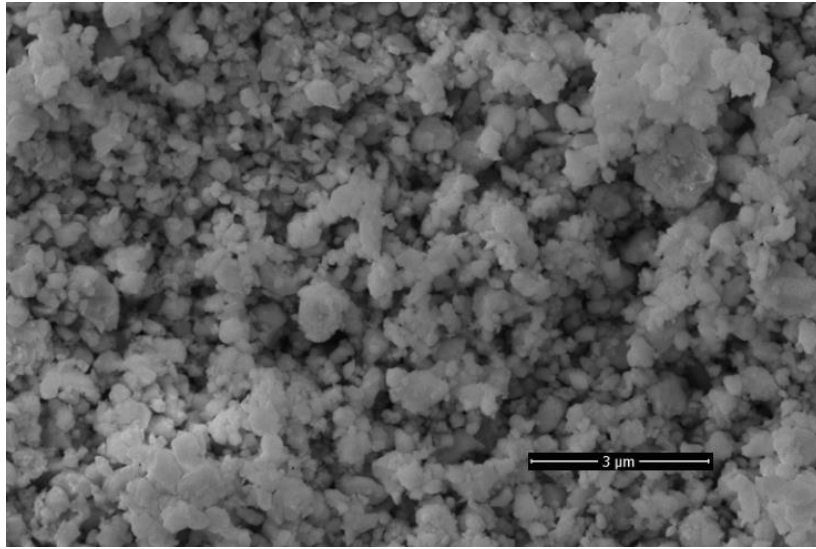
Sinterleme difüzyonla gerçekleşen, malzemenin mekanik mukavemetini artıran bir ısı işlem sürecidir. Sinterlemeyi etkileyen faktörler; kompozisyonun içeriği, sinterleme ortamı, başlangıç tane boyut dağılımı, sinterleme sıcaklığı ve süresidir. Çok katmanlı seramik üretiminde kullanılacak olan toz kompozisyonunun daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi amacıyla sinterleme öncesi başlangıç tane boyutunun düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla kalsine edilen toz kompozisyonları kalsinasyon sonrasında 12, 24 ve 48 saat boyunca öğütülmüşlerdir. Elde edilen toz yapısı SEM analizi ile incelenmiş ve şekil 4.7’de verilmiştir.



a



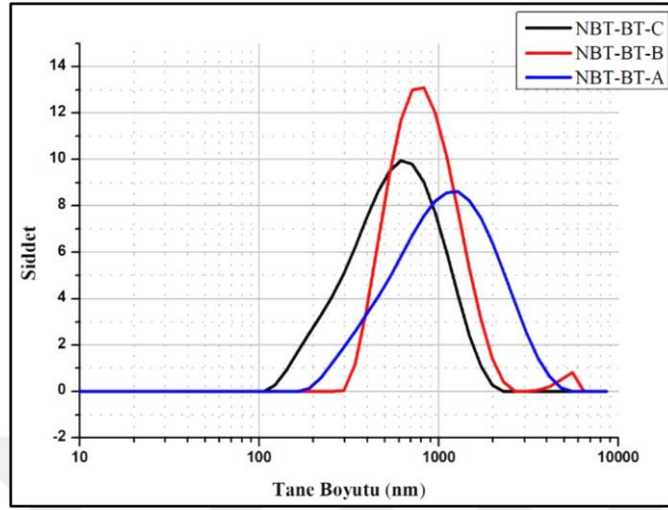
b



c

Şekil 4.7 Kalsinasyon sonrası farklı sürelerde öğütülmüş tozların SEM görüntüleri a)12h b)24h c)48h.

Kalsinasyon sonrası öğütülerek tane boyutu düşürülen toz kompozisyonlarının tane boyut ölçümleri yapılmış olup, şekil 4.8’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



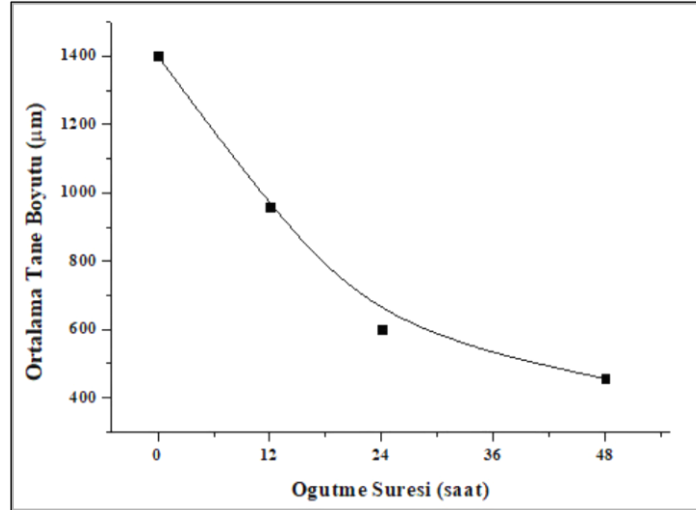
Şekil 4.8 Kalsinasyon sonrası farklı sürelerde öğütülen NBT-BT tozların tane boyut dağılımları.

Toz kompozisyonunun öğütme sonrası tane boyutları ve kodları çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı sürelerde öğütülen NBT-BT tozların ortalama tane boyut değerleri.

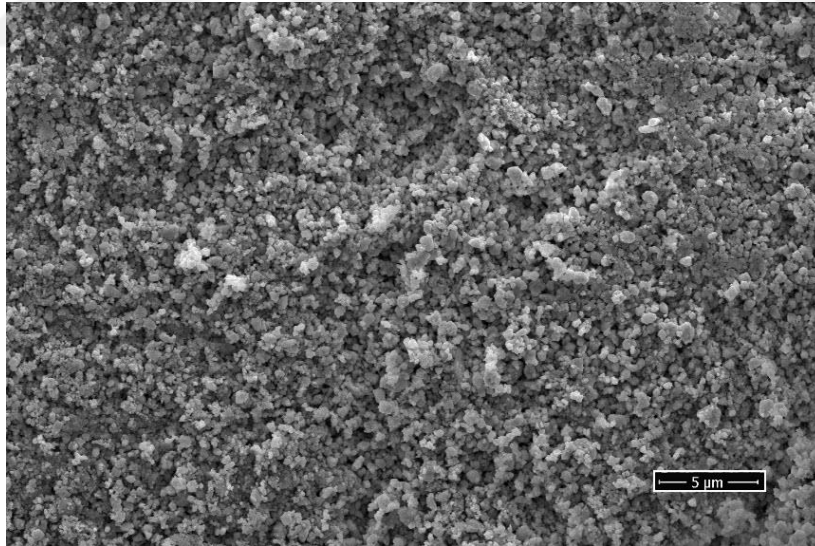
Kompozisyon Adı	Öğütme Süresi (Saat)	Ortalama Tane Boyutu (μm)
NBT-BT	Öğütülmemiş	1.5
NBT-BT-A	12	1
NBT-BT-B	24	0.7
NBT-BT-C	48	0.5

Yukarıdaki bulguların ışığında, literatür sonuçları da göz önüne alınarak 94NBT-6BT kompozisyonunda da kalsinasyon sonrası tane boyutunun öğütme süresi arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.9).

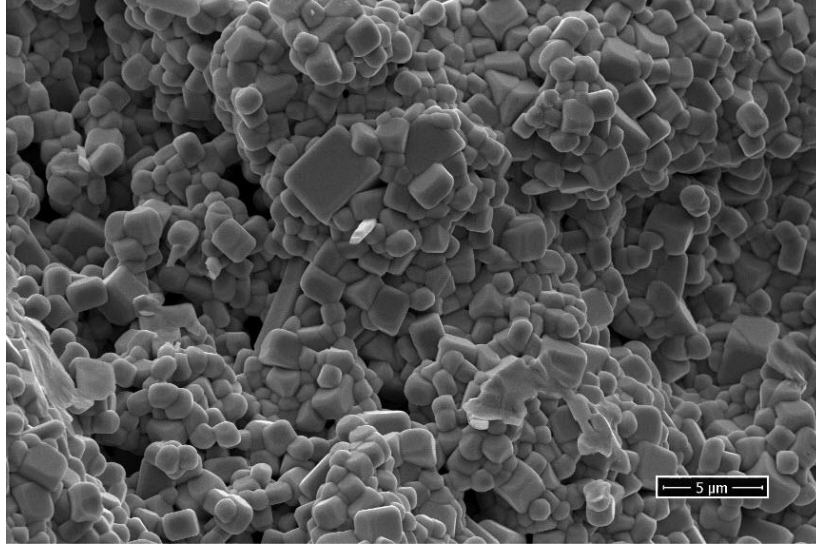


Şekil 4.9 NBT-BT kompozisyonunun öğütme zamanına bağlı ortalama tane boyutu değişimi.

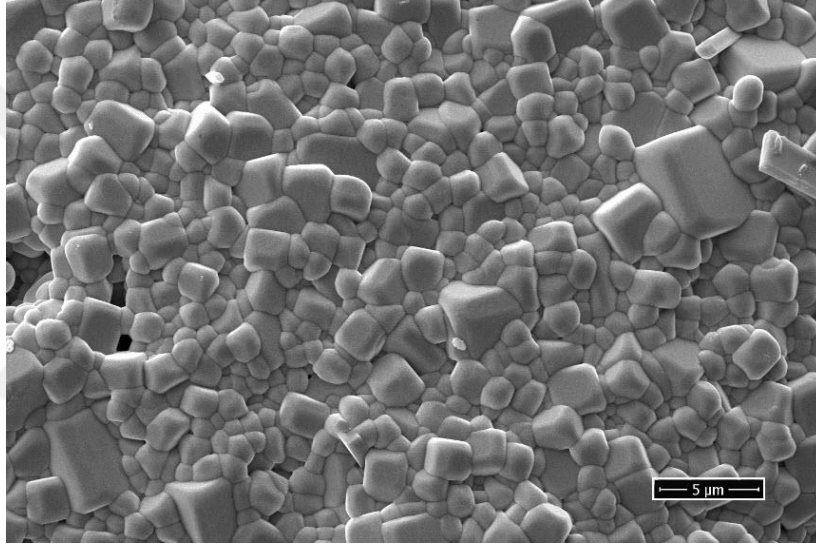
12, 24 ve 48 saat boyunca öğütülen toz kompozisyonları PVA'lanıp granüle edilerek preslenmiştir. Sonrasında 1075°C, 1100°C, 1125°C, 1150°C, 1175°C sıcaklıklarda sinterlenmiş, mikroyapıları SEM analizleriyle incelenmiş (Şekil 4.10-4.11-4.12), piezoelektrik ve ferroelektrik ölçümleri yapılmıştır.



a



b

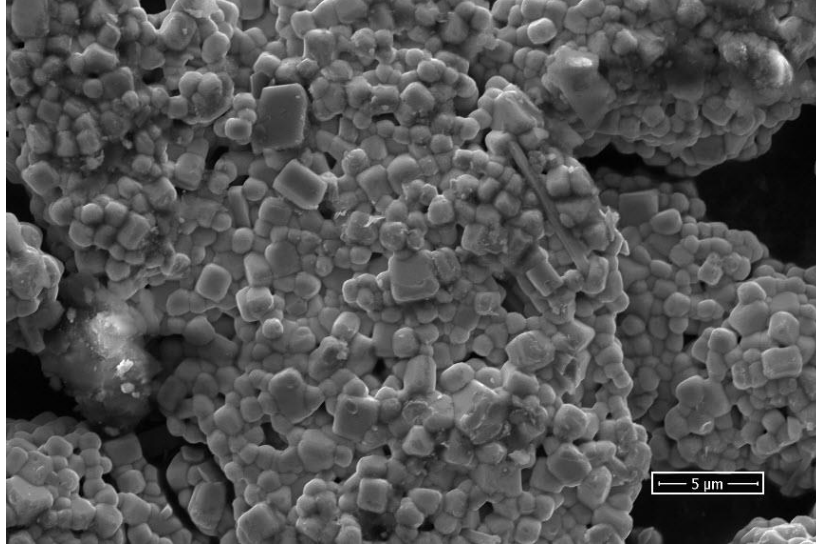


c

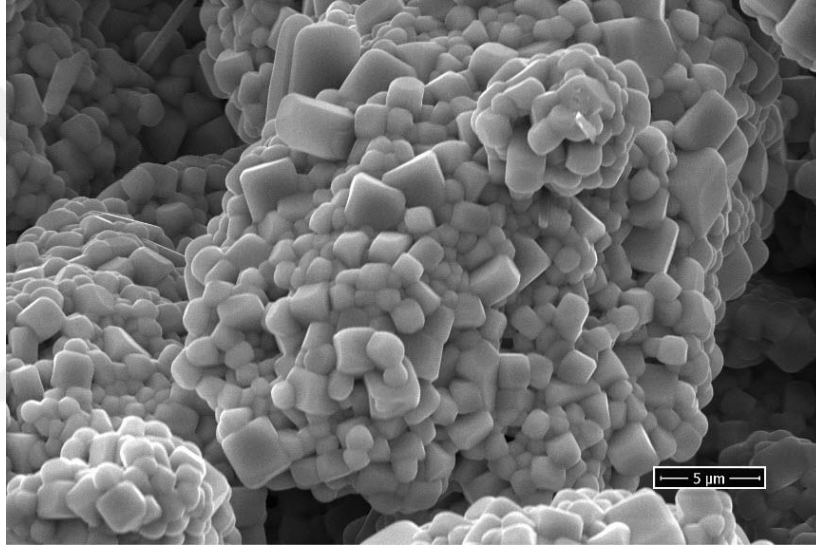
Şekil 4.10 NBT-BT-A kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri a)1100°C b)1125°C c)1150°C.

SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere NBT-BT-A kodlu numunenin 1100°C’de sinterlenmediği görülmektedir. Aynı zamanda sinterleme sıcaklığı arttıkça gözenekliliği azalmakta ve yoğunluğu artmaktadır.

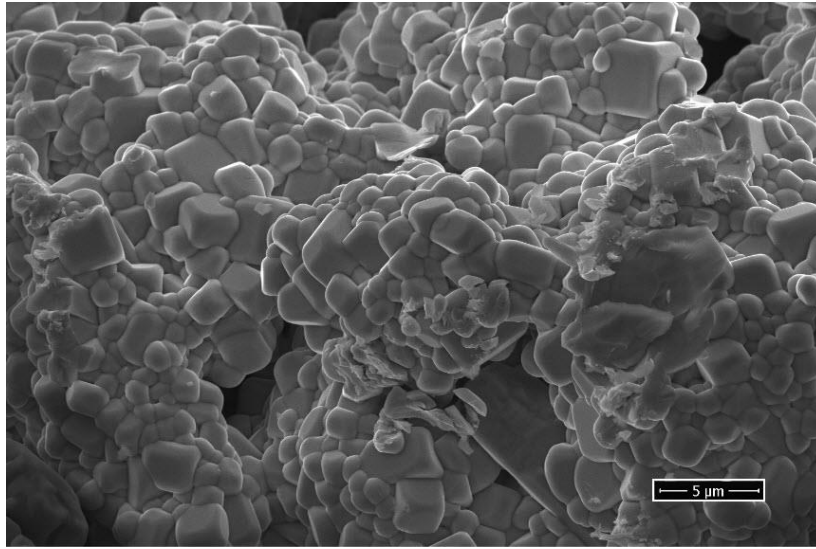
Tane boyut değeri daha düşük olan NBT-BT-B kompozisyonunun 2 saat boyunca 1100°C-1125°C ve 1150°C sıcaklıklarında sinterlenmiş malzemelere SEM analizi yapılmış ve görüntüleri incelenmiştir (Şekil 4.11).



a



b

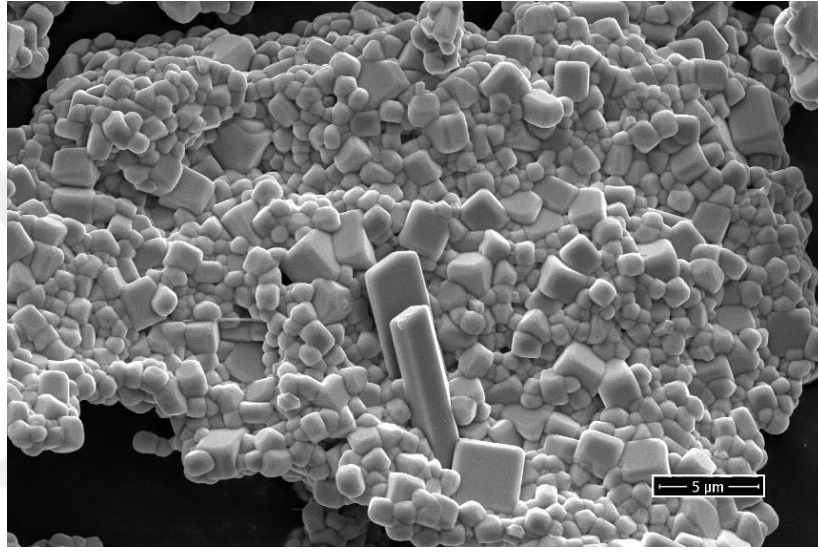


c

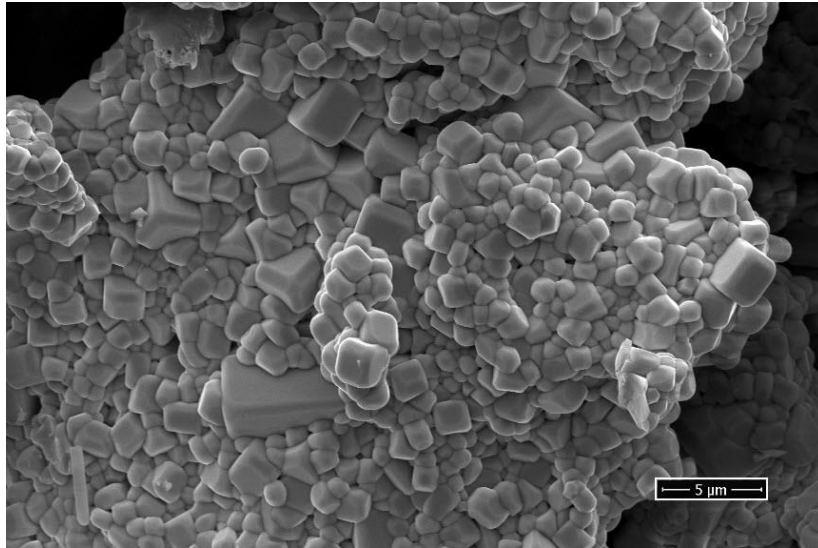
Şekil 4.11 NBT-BT-B kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri
a)1100°C b)1125°C c)1150°C.

Şekil 4.11'deki SEM görüntüleri incelendiğinde; NBT-BT-B kompozisyonunda sinterleme sıcaklığı arttıkça gözeneklilik azalmıştır. 1100°C'de ise sinterleme tam olarak gerçekleşmemiştir. Tane yapıları ise kübik oluşumlar sergilemektedir. 1150°C'ye çıkıldıkça sıvı faz miktarı artmış ve katılaşmıştır. Ortalama tane büyüklükleri de sıcaklık arttıkça artmıştır.

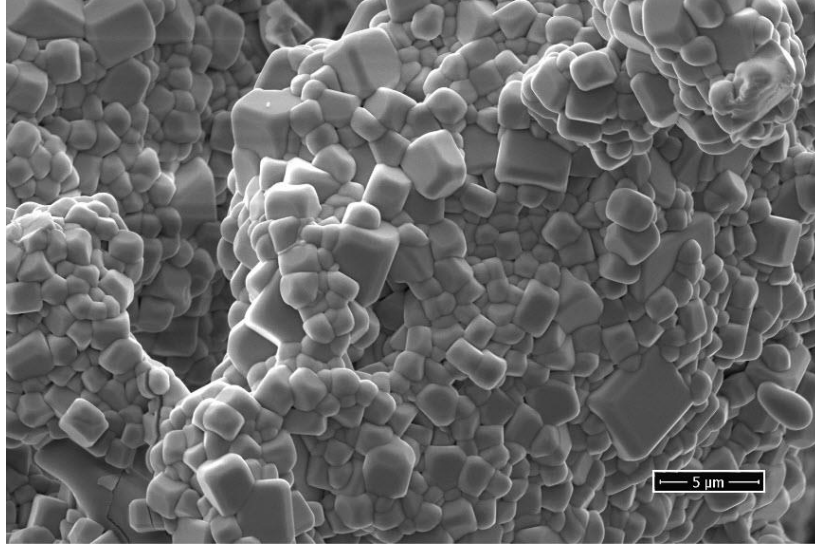
Tane boyut değeri daha düşük olan NBT-BT-C kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı mikroyapı oluşumları da incelenmiştir (Şekil 4.14).



a



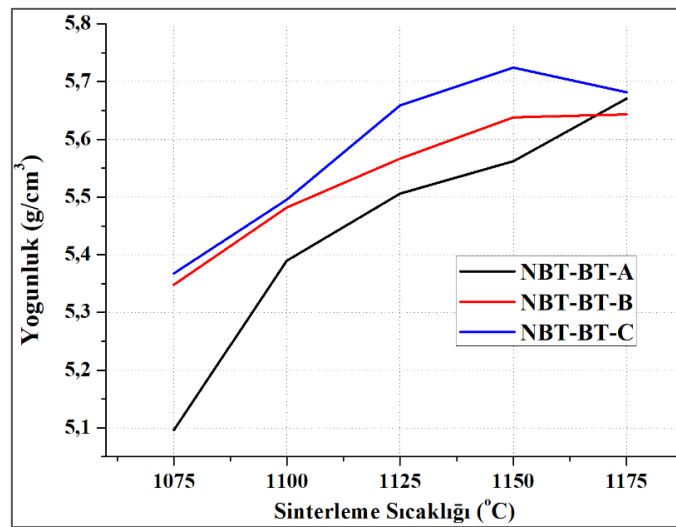
b



C

Şekil 4.12 NBT-BT-C kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası görüntüleri a)1100°C b)1125°C c)1150°C.

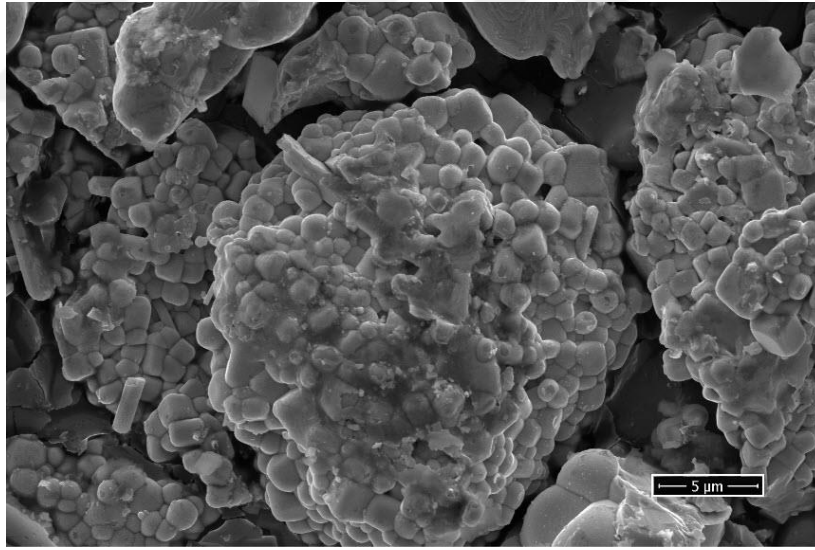
NBT-BT-C kodlu kompozisyonundan üretilen seramik NBT-BT-A ve NBT-BT-B kodlu kompozisyonlara oranla daha küçük boyutlu olup, 1100°C sinterleme sıcaklığında sinterlenmiştir. Farklı tane boyutuna sahip olan seramiklerin aynı sinterleme sıcaklığında ve süresinde sinterlenme davranışları birbirinden farklıdır. NBT-BT-C seramiklerinin sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak gözeneklilikleri azalmakta, 1150°C’de daha da yoğunlaşmaktadır. Ancak tane boyutuna bağlı olarak belli bir sıcaklıktan sonra yoğunluk değeri azalmaya başlamıştır (Şekil 4.13). Malzeme içerisindeki tane yapıları istenilen özelliklerden uzaklaşmaya başlamaktadır.



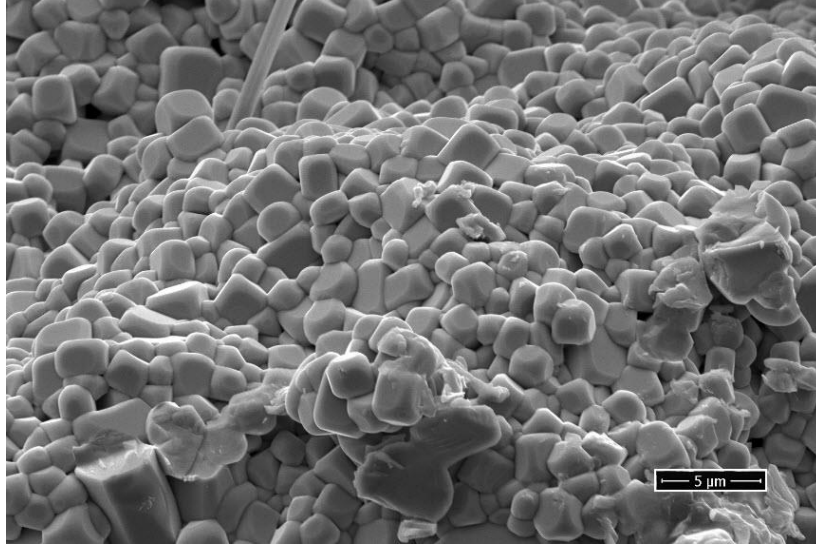
Şekil 4.13 Farklı sürelerde öğütülen tozlar kullanılarak üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi.

Şekilden de görüleceği üzere tane boyutu değiştikçe malzemelerin optimum sinterleme sıcaklığı değişiklik göstermektedir. En yüksek yoğunluk değerlerine tane boyutu en düşük olan kompozisyonda ulaşılmıştır. 24 saat öğütülen numuneler (NBT-BT-B) ise ortalama yoğunluk değerlerine sahiptir. NBT-BT-B ve NBT-BT-C kompozisyonlarının en yüksek yoğunluk değerlerine 1150°C’de 2 saat boyunca yapılan sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. NBT-BT-A kompozisyonunda ise sinterleme reaksiyonları tam olarak gerçekleşmediği için aynı sıcaklıkta daha düşük yoğunluk değerlerinde kalmıştır ve yoğunluk değeri sürekli artma eğilimindedir. Yoğunluk değerleri belirli bir değerden düşük olan peletlerin elektriksel özellikleri de nispeten düşüktür. Ancak yoğunluk arttıkça tüm elektriksel özelliklerin de en yüksek noktalara çıkması beklenemez. Numunelerin tane boyutlarının ve yoğunluk değerlerinin de optimum seviyede olması istenir.

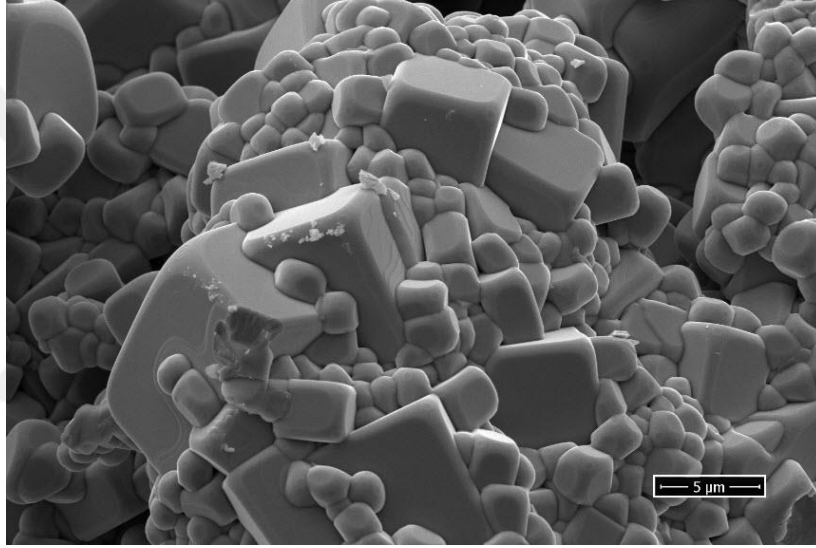
NBT-BT-B kompozisyonu sinterlenmesi esnasında sinterleme sıcaklığı 1100°C sabit tutularak farklı sürelerde sinterlenmiş ve sinterleme davranışı gözlenmiştir.



a



b



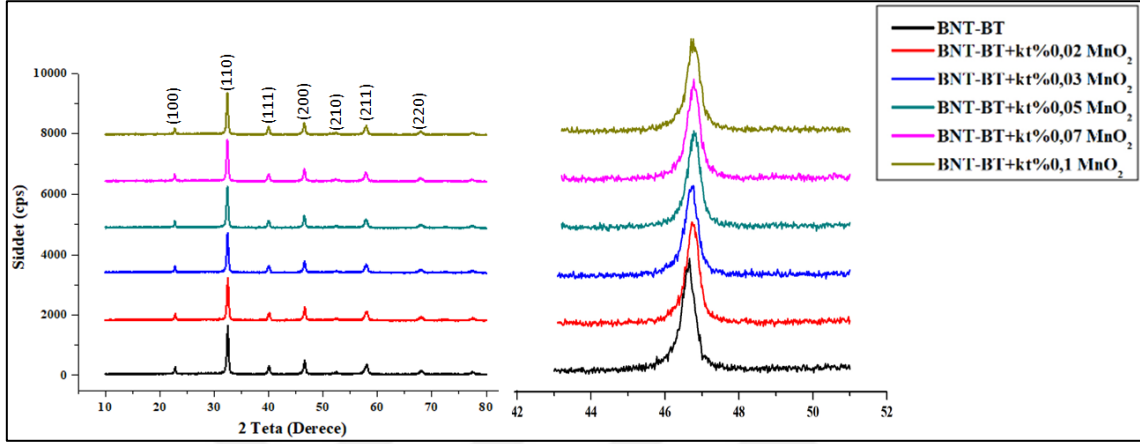
c

Şekil 4.14 1100°C’de farklı süreler boyunca sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri (NBT-BT-B) a) 2saat b) 4saat c) 6saat.

SEM analizlerinden görüldüğü üzere NBT-BT-B kompozisyonu 1100°C sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlendiğinde tam olarak sinterlenmemiştir. 4 saat boyunca sinterlendiğinde ise tane yapısı oluşmuştur. Ayrıca bazı bölgelerde eriyik faz kalıntıları bulunmaktadır. Sinterleme süresine bağlı olarak da taneler büyüme eğilimine girmiştir. Hatta 6 saat boyunca sinterlenen malzemenin tane yapısındaki bazı taneler aşırı büyümüşlerdir. NBT-6BT kompozisyonu için de sinterleme süresi artışına paralel olarak tane boyutu artmaktadır.

4.1.5 Mn Katkılı NBT-BT Tek Katlı Numune Üretimi

Akım Şemasına uygun olarak Çizelge 3.1’de belirtilen oranlardaki kompozisyonlar tartılıp MnO_2 eklenerek, 925°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. XRD desenleri şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.15 Mangan katkılı kompozisyonların XRD desenleri.

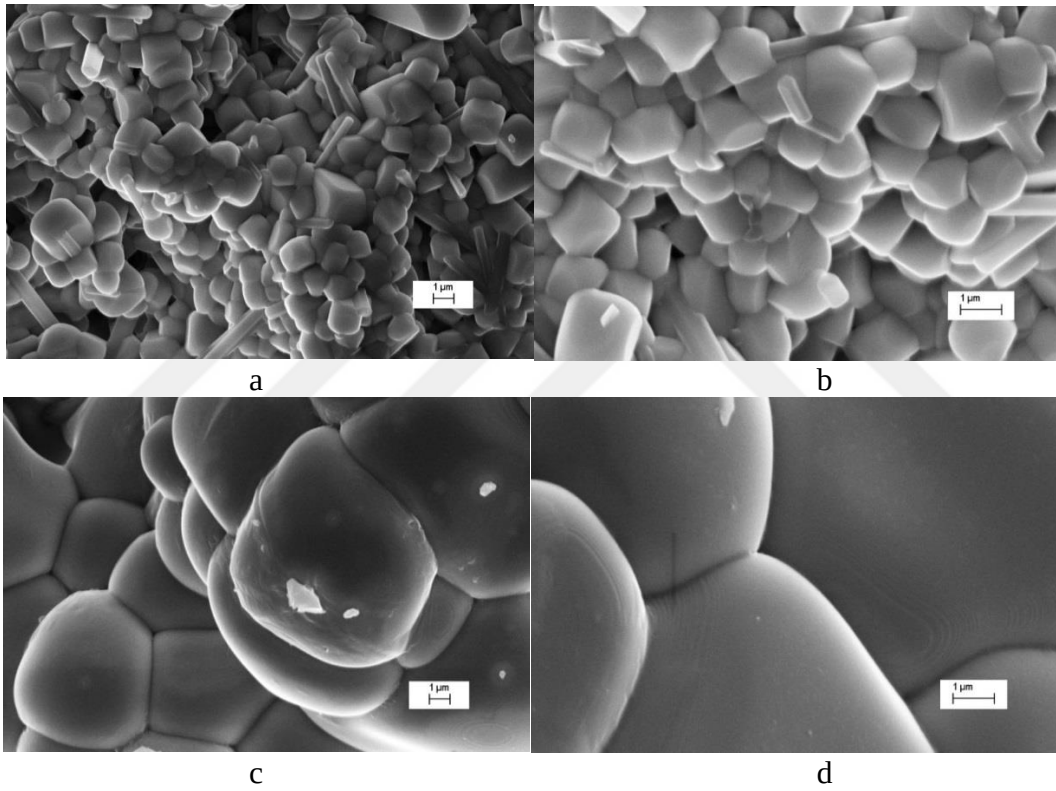
XRD desenlerine bakıldığında mangan katkısı piklerin sağa kaymasına sebep olmaktadır. Burada latis içerisine giren mangan katyonunun ABO_3 perovskit kristal yapı içerisinde B-yerleşiminde yer alan titanyum veya bizmut atomunun yerini aldığı düşünülmektedir. Kristal yapı içerisinde latis boyutunun küçültmesine sebep olmaktadır (Li *et al.* 2008). Literatürde yer alan detaylı Raman analizleri sonucunda da mangan katyonunun kristal yapı titreşimlerini değiştirdiği söylenmektedir (Guo *et al.* 2014). Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yoğunluk değerlerindeki değişimler verilmiştir.

Çizelge 4.4 Mangan katkılı seramiklerin farklı sıcaklıklardaki sinterleme yoğunluk değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Yoğunluk Değerleri (g/cm^3)					
	NBT-BT	B	C	E	G	J
1075	5.35	5.4	5.51	5.48	5.62	5.62
1100	5.48	5.63	5.54	5.68	5.71	5.68
1125	5.57	5.64	5.66	5.71	5.71	5.68
1150	5.64	5.65	5.65	5.68	5.63	5.59
1175	5.64	5.61	5.56	5.56	5.49	5.45

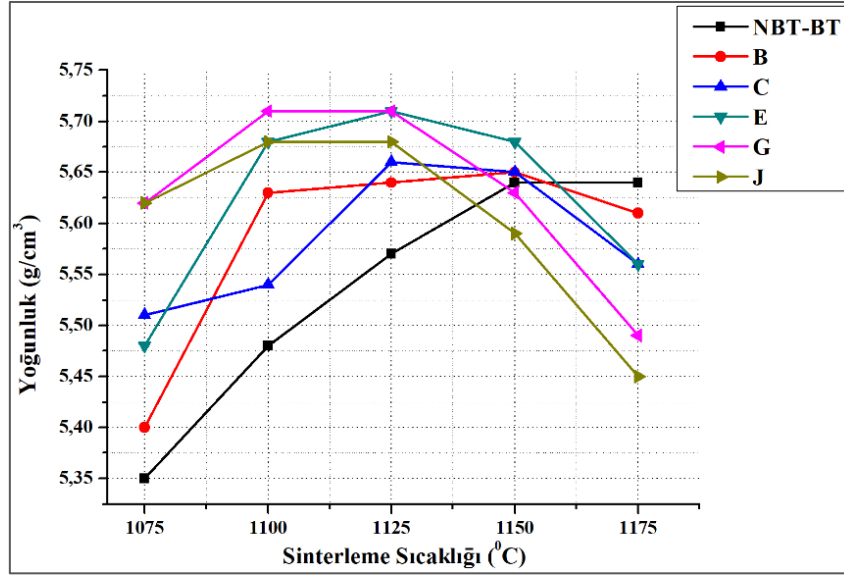
Yapısal özelliklerin yanında piezoelektrik ve elektromekanik özellikleri de ölçülmüştür. Mangan katkılı pelet numunelerde mekanik kalite faktörü (Q_m) değerinin artması da Mn^{2+} iyonunun sistem içerisinde ABO_3 kristal yapısının düşük valans değerlikli akseptör katkı olarak adlandırılan B yerleşiminde yer aldığını göstermektedir (Li *et al.* 2008, Zhou *et al.* 2005).

Kütlece %0.3 mangan katkısının elektriksel özelliklerde en fazla iyileştirme gösterdiğini söylemek mümkündür. Daha fazla mangan eklenmesi durumunda, mangan katyonları tane sınırlarında segregasyon eğilimine girmektedir (Li *et al.* 2008, Zhou *et al.* 2005).



Şekil 4.16 Kütlece %0.2 Mangan katkılı kompozisyonun (B) farklı süre ve büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri a)1110C-4s-10kx b)1110C-4s-20kx c)1110C-6s-10kx d)1110C-6s-20kx.

SEM analizinden de görüleceği üzere mangan atomu difüzyonu kolaylaştırarak tanelerin köşeli yapılarının daha yuvarlaklaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca aynı sıcaklıkta sinterlenen mangan katkılı ve katkısız numuneler incelendiğinde; mangan katkılı seramiklerin daha büyük tane boyut ve yapısına sahip olduğu gözlenmektedir. Mangan katkılı numunelerin yoğunluk değerleri grafiksel olarak şekil 4.17’de gösterilmektedir.



Şekil 4.17 Mangan katkılı ve katkısız NBT-BT seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi.

Şekil 4.17’den görüldüğü üzere aynı öğütme süresinde öğütülen tozların karşılaştırmasında; 1150°C ve düşük sinterleme sıcaklıklarındaki mangan katkılı kompozisyonların yoğunluk değerleri, katkısız NBT-BT kompozisyonun yoğunluk değerlerinden fazladır. Bu sıcaklıkta katkısız NBT-BT kompozisyonun yoğunluk değeri mangan katkılı NBT-BT kompozisyonlarından yüksek değerlere ulaşmaya başlamıştır. 1125°C’den yukarıdaki sıcaklıklarda ise mangan katkılı NBT-BT kompozisyonların yoğunluk değerleri düşmeye başlamıştır. Bu şekilden de mangan katkısının sinterleme sıcaklığını düşürmeye yardımcı olduğu gözlenmektedir.

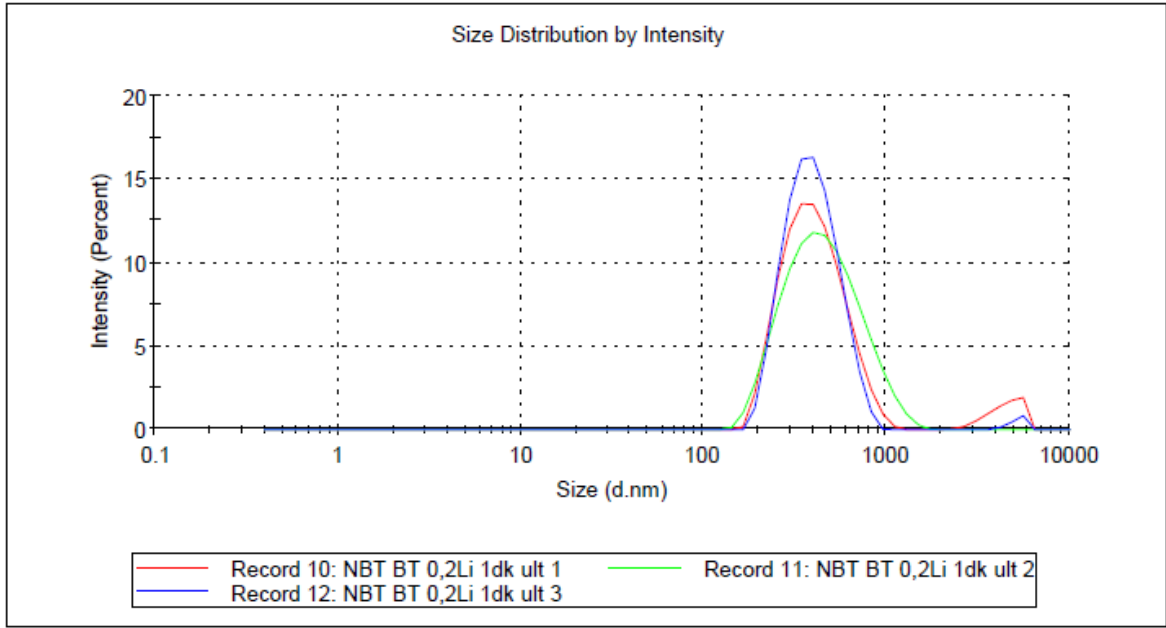
4.1.6 Lityum Katkılı NBT-BT Numune Üretimi

Tez çalışması kapsamında üretilecek olan çok katmanlı seramiğin içerisinde kullanılacak bir başka elektrot malzeme olan (9-1 Ag-Pd) elektrotun ergime sıcaklığı faz diyagramından belirlendiği kadarıyla yaklaşık 900°C-1000°C aralığındadır. Seramiğin sinterleme sıcaklığının da bu sıcaklıklara yakın bir sıcaklık olması için ergitici ajan olarak lityum katkısı kullanılacaktır.

Lityum katyonu (Li^+) küçük boyutlu olduğu için ABO_3 kristal yapısında A yerleşimi içerisine girerek latis yapısını bozar. Ayrıca Li_2CO_3 ‘ün ergime sıcaklığı 723°C’dir. Bu sayede sinterleme ortamında daha fazla sıvı faz oluşturur. Böylece latis yapısı bozulan

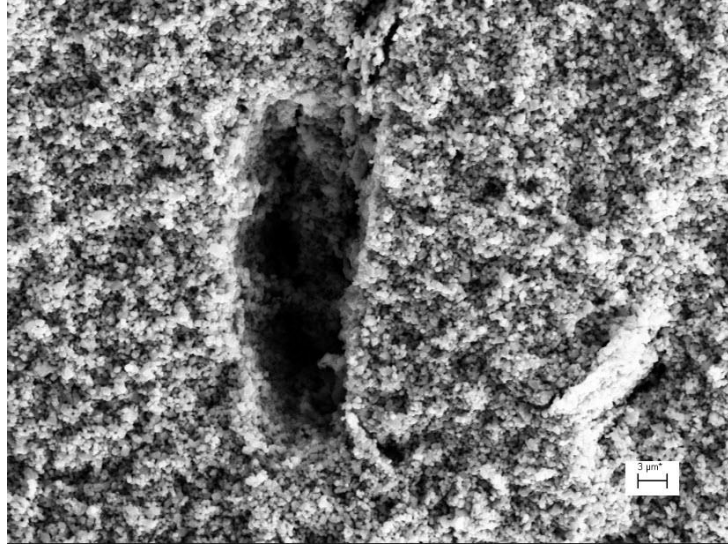
ve taneleri sıvı faz tarafından sarılan sistemde çözünme ve taşınma işlemleri hızlanır, kapiler kuvvet yardımıyla yapı yoğunlaşır ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir. Bu çalışmada yapılan katkı oranları çizelge 3.2’de verilmiştir.

Sistem içerisine lityum karbonat kalsinasyon sonrasında katkılanmış ve tekrar 24 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda sistemi oluşturan parçacık tane boyutu değişmiş olup, dinamik lazer saçınımı yöntemiyle ölçülmüştür (Şekil 4.18).

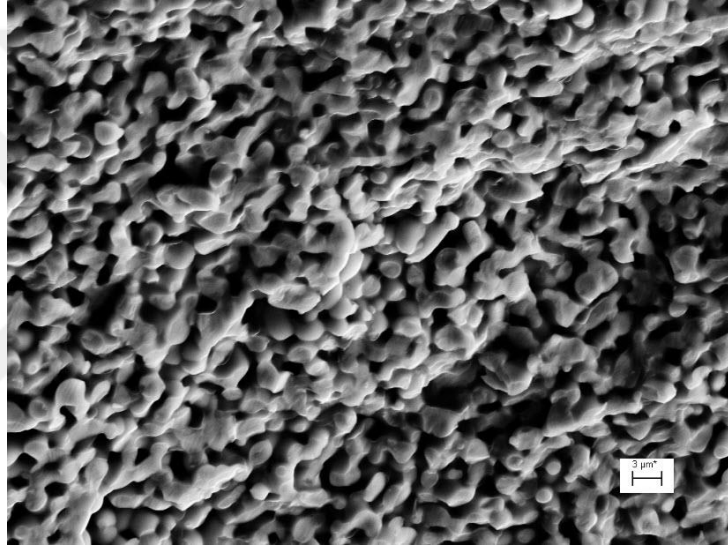


Şekil 4.18 Lityum katkılanıp öğütülmüş kompozisyonun tane boyutu analizi (L5-1).

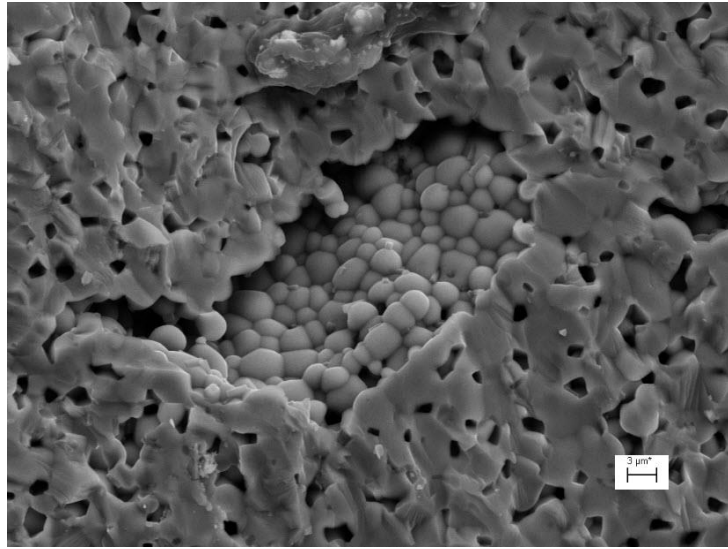
350-400 nm ortalama tane boyutuna sahip toz kompozisyonlarına bağlayıcı eklenip, granüle edildikten sonra preslenmiş ve 950°C-1025°C aralığında 2 saat boyunca sinterlenmişlerdir. Sonrasında SEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 4.19).



a



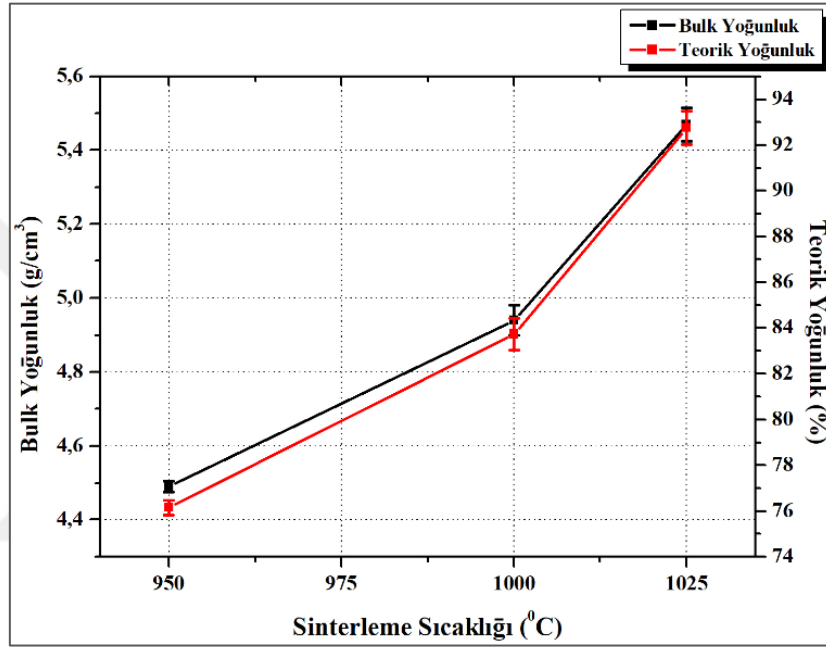
b



c

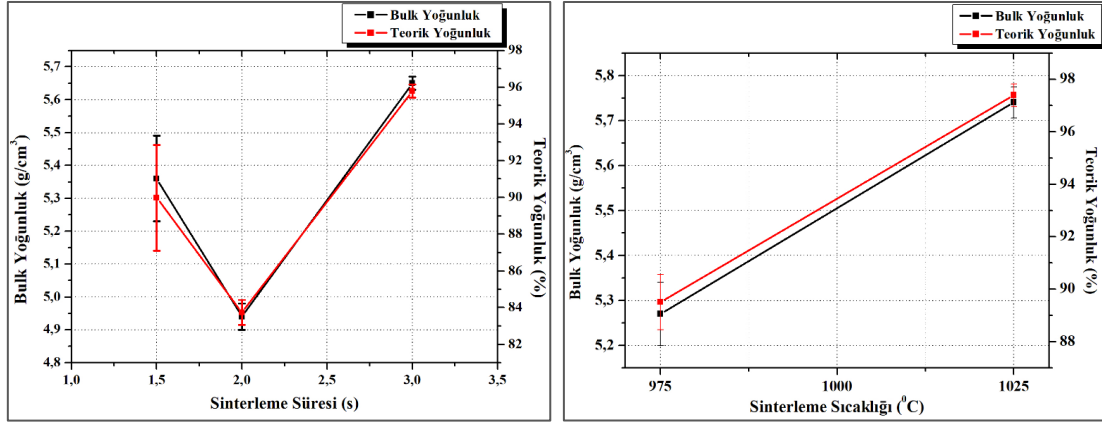
Şekil 4.19 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş L5-1 seramikler a)950°C b)1000°C c)1025°C 5000x.

SEM analizlerinden 950°C’de 2 saat boyunca sinterlenen numunede istenilen mikroyapı oluşmadığı, 1000°C’den itibaren ise boyun oluşumlarının gerçekleştiği ve mikroyapının oluşmaya başladığı görülmektedir. Kurşunsuz seramiklerin yoğunlaşma problemleri olduğu bilinmektedir. Sinterleme tüm aşamalarıyla gerçekleşip istenilen mikroyapı oluşsa, sıvı faz oranları yardımcı ilavelerle artırılrsa dahi, içerisinde boşluklu yapıların kaldığı 1025°C’de 2 saat boyunca sinterlenen yapının SEM analizinden de gözlenmiştir. Yoğunluk değerleri ise sinterleme sıcaklığına bağlı olarak artmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 L5-1 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerlerinin değişimi.

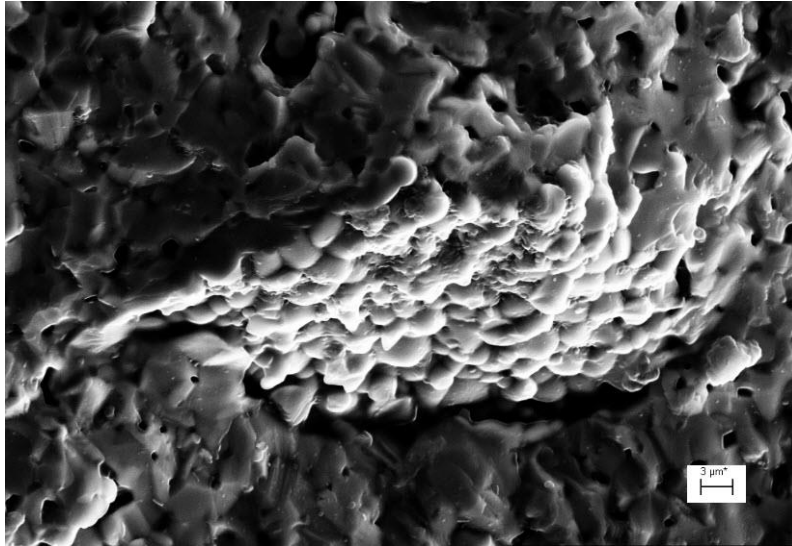
Grafikten de görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk değeri artmaktadır. En fazla yoğunluk değeri 1025°C’de 2 saat sinterlenmiş olan seramiklerde, 5.47 g/cm³ ve % 92.75 relatif yoğunluk olarak elde edilmiştir. Sinterleme süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla 975°C ve 1025°C sıcaklıklarda 4 saat, 1000°C’de 1.5 saat ve 3 saat boyunca sinterleme çalışmaları yapıp fiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.21).



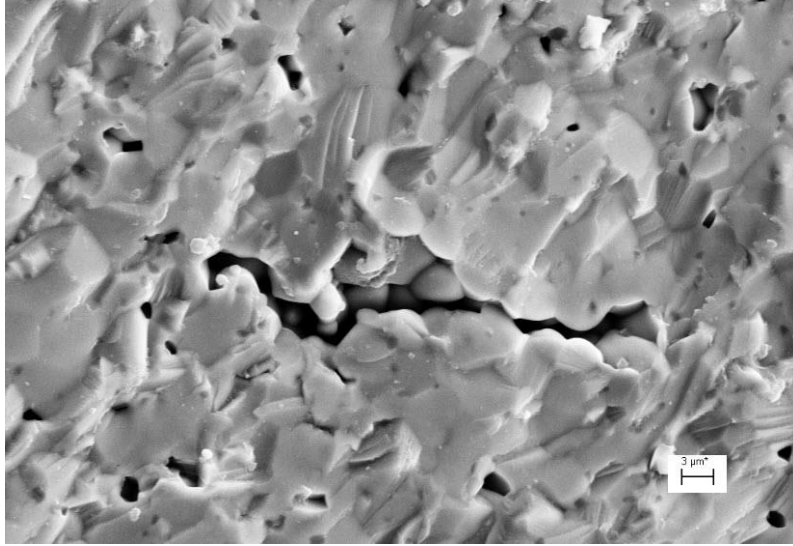
Şekil 4.21 L5-1 kompozisyonunun a)1000°C’de farklı sürelerde b)4 saat farklı sıcaklıklarda yoğunluk değerlerinin değişimi.

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere 1000°C- 2saat boyunca sinterlenen malzemede en düşük bulk ve teorik yoğunluk değeri elde edilmiştir. Ayrıca 4 saat boyunca sinterlenen malzemelerden 975°C’den 1025°C’ye çıkıldıkça yoğunluk değeri artmakta, 5.74g/cm³ bulk ve %97.39 relatif yoğunluğa ulaşmaktadır.

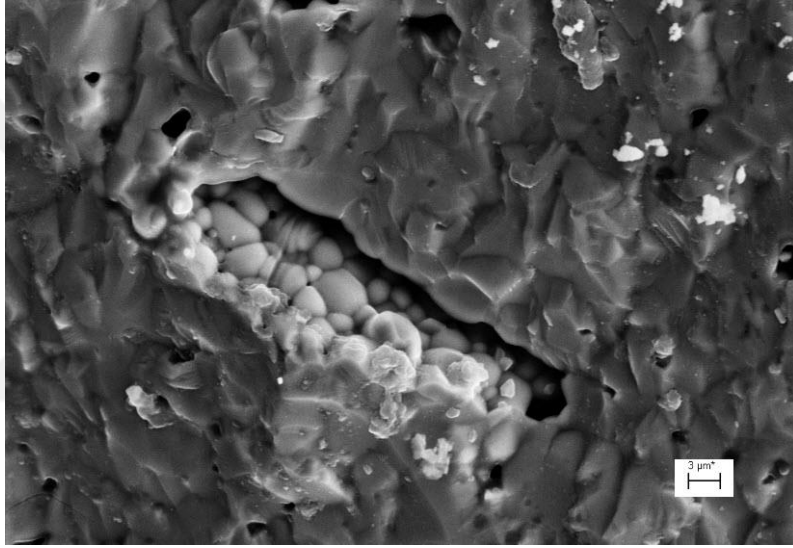
Lityum karbonat NBT-BT sistemine kütlece %0.2 Li₂CO₃ ilave edilmiş (L5-2 kompozisyonu) ve SEM görüntüleri incelemesi yapılmıştır (Şekil 4.22).



a



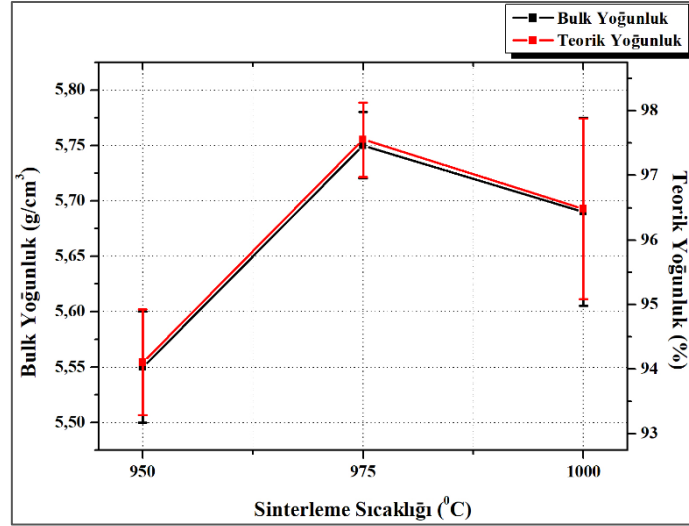
b



c

Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmiş L5-2 kompozisyonun numunelerinin 5000x büyütmeli SEM görüntüleri a)950°C b)975°C c)1000°C.

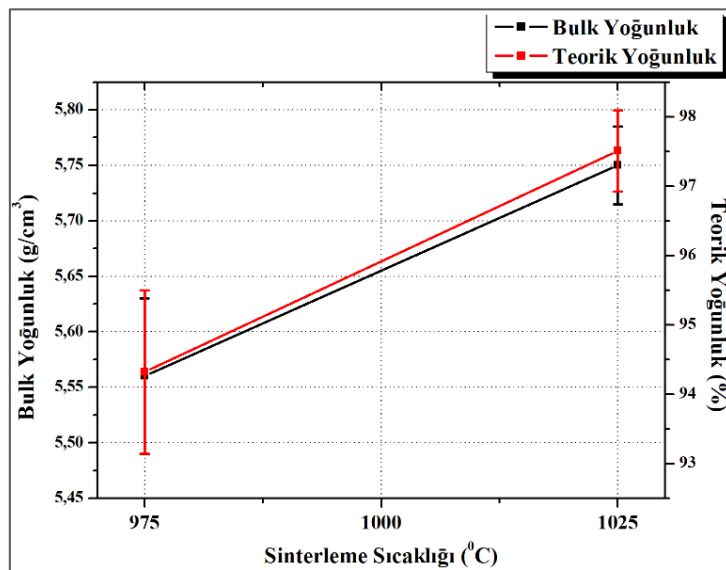
SEM görüntülerinde 950°C’de 2 saat boyunca sinterlenen numunelerde mikroyapı oluşumunun, kütlece %0.1 Li_2CO_3 içeren sisteme oranla daha fazla gerçekleştiği görülmektedir. Lityum katkısı arttıkça, sistem içerisinde sıvı faz oranı artmış ve böylece sinterleme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. 950°C ve 1000°C sıcaklıklarda sinterlenmiş seramiklerin gözenek miktarlarında da düşüş gözlenmektedir. Ayrıca seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23 2 saat boyunca sinterlenmiş L5-2 seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı bulk ve teorik yoğunluk grafiği.

Sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri incelendiğinde, 975°C sıcaklıkta 5.75g/cm³ bulk yoğunluk ve % 97.55 relatif yoğunluk değerinin elde edildiği görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı daha da arttıkça yoğunluk azalmaktadır.

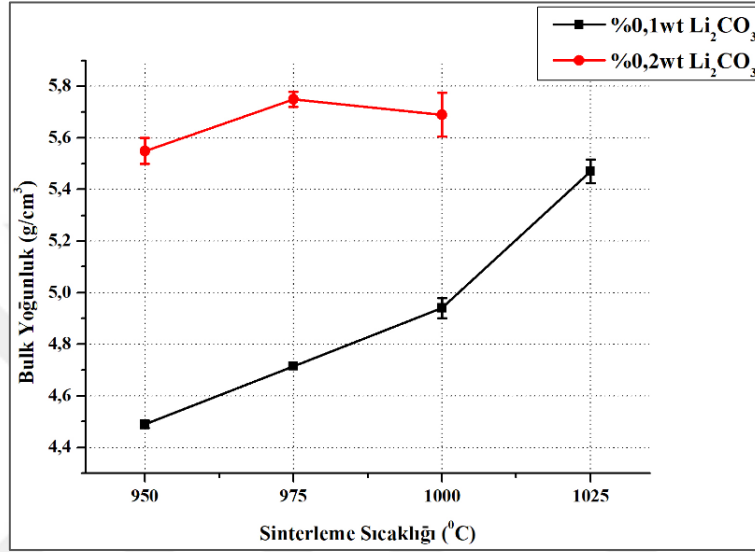
Sinterleme sıcaklığına bağlı sonuçların yanı sıra sinterleme süresinin yoğunluk ve elektriksel özelliklere etkisi de incelenmiştir. Burada 4 saat süre boyunca 975°C ve 1025°C sıcaklıklarda sinterlenen malzemelerin yoğunluk değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 Farklı sıcaklıklarda 4 saat boyunca sinterlenmiş seramiklerin yoğunluk değerleri.

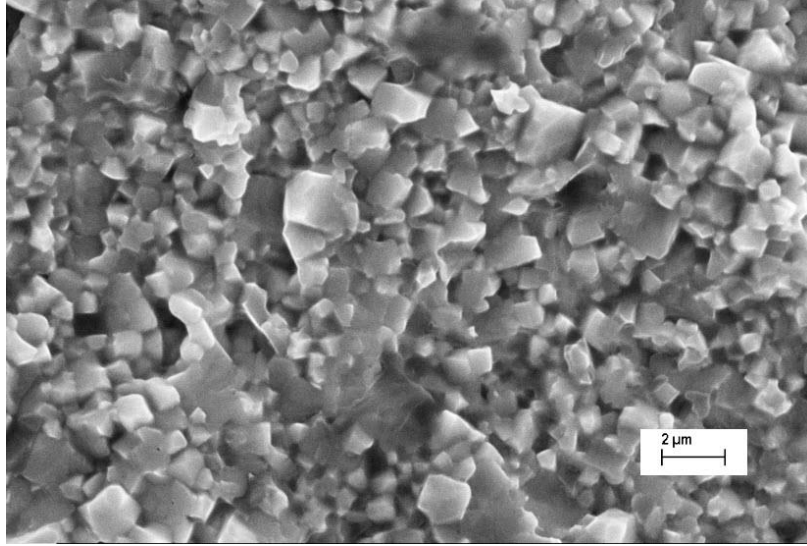
Görüldüğü üzere 4 saat boyunca sinterlenen malzemelerin sinterleme sıcaklığı arttırılınca yoğunluk değerleri artmıştır. $5,75 \text{ g/cm}^3$ ve %97,51 teorik yoğunluk değerine ulaşmıştır.

Kütlece %0.1 ve %0.2 Li_2CO_3 içeren NBT-6BT sisteminin sinterleme sıcaklığına bağlı bulk yoğunluk değerlerinin sonuçları Şekil 4.25'te incelenmiştir.

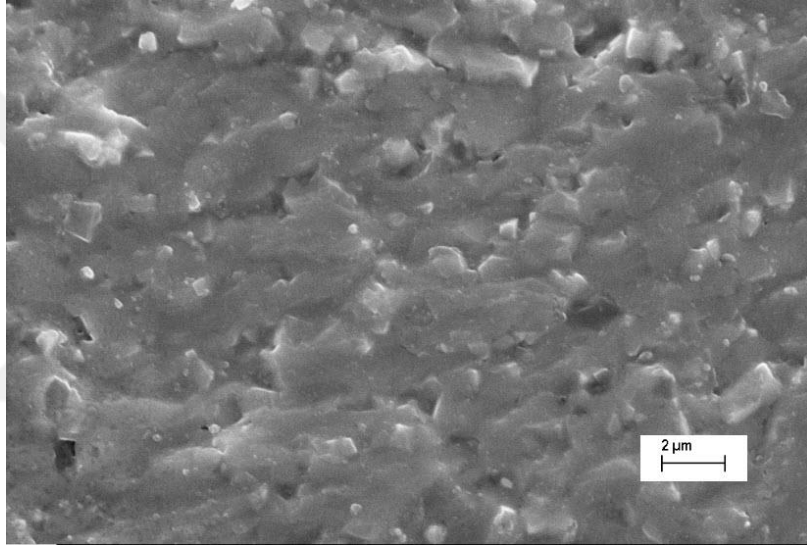


Şekil 4.25 Kütlece lityumkarbonat katılan sistemlerin yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.

Literatür de incelendiğinde NBT-BT seramik kompozisyonuna % molce lityum katkısının ve fazla (excess) Bizmut katkısının da gerçekleştiği, numunelerin 1060°C sinterleme sıcaklığında yüksek yoğunluk ve elektriksel özellikler sergilediği görülmektedir. Bu sebeple sinterleme sıcaklığının daha da düşürülmesi amacıyla farklı oranlarda % molce katkı yapılmıştır. %0.1 mol Li_2CO_3 içeren NBT-6BT kompozisyonlarından preslenen pelet numuneler, 2 saat süre boyunca 975°C - 1075°C sinterleme sıcaklık aralığında Şekil 3.2'deki sinterleme profiline uygun olarak sinterlenmiş ve SEM incelemeleri yapılmıştır (Şekil 4.26).



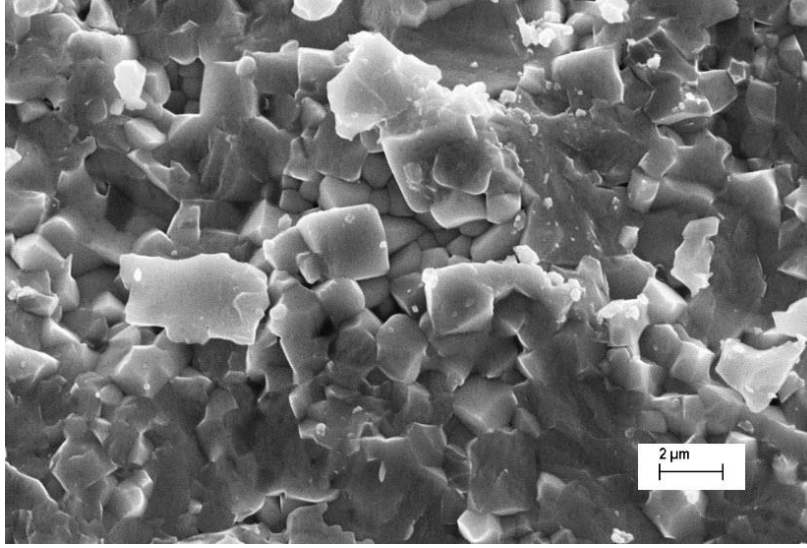
a



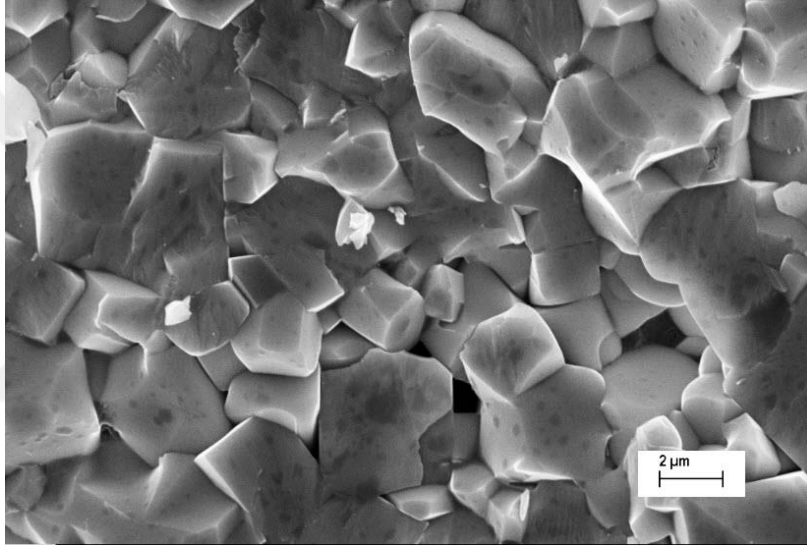
b

Şekil 4.26 L6 kompozisyonunun 10 kx büyütme SEM görüntüleri a)975°C b)1000°C.

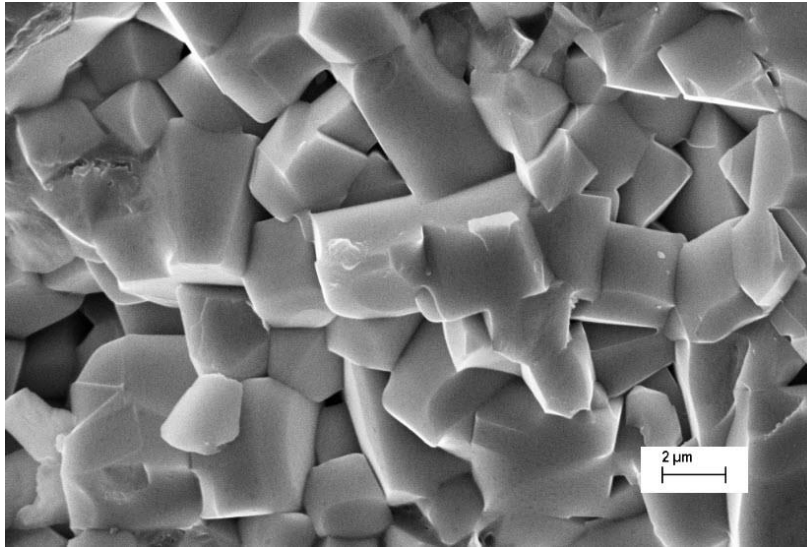
975°C-2saat boyunca sinterlenen numunelerin 10kx büyütme SEM görüntülerinden görüldüğü üzere mikroyapı oluşumu gerçekleşmiştir. Ancak sistemde çok fazla sıvı faz oluşmuş ve katılaşmıştır. 1000°C sinterleme sıcaklığında ise numunelerde yeniden kristalizasyon gerçekleştiği düşünülmektedir. Daha yüksek sinterleme sıcaklıklarındaki mikroyapı oluşumları da incelenmiştir (Şekil 4.27).



a



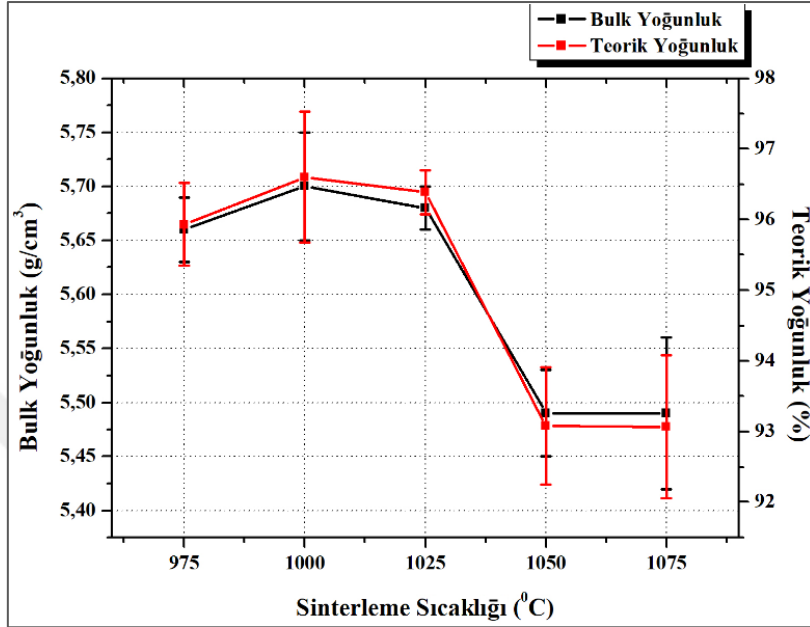
b



c

Şekil 4.27 L6 kompozisyonunun 10 kx büyütmeli Sem görüntüleri a)1025°C b)1050°C c)1075°C.

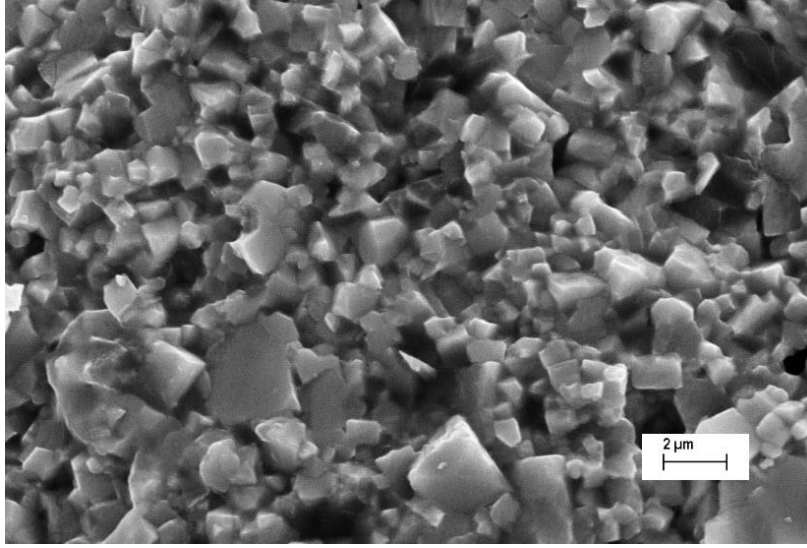
SEM incelemelerine ve yoğunluk değerlerine bakılarak daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında molce %0.1 Li_2CO_3 içeren L6 kompozisyonunda mikroyapı oluşumu gerçekleşmiştir. Sinterlenen numunelerin bulk ve teorik yoğunluk değerleri hesaplanmış ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafik halinde oluşturulmuştur (Şekil 4.28).



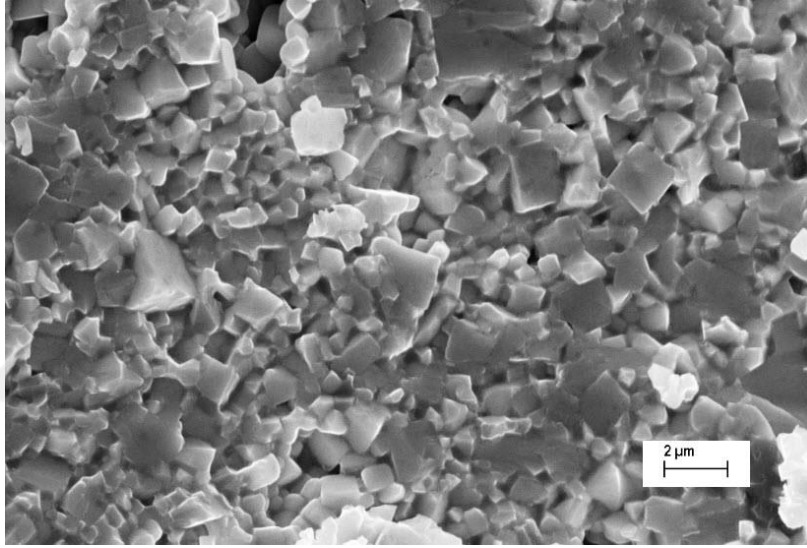
Şekil 4.28 L6 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi.

Şekilde görüldüğü üzere yoğunluk değerleri 1025°C'den sonra belirgin bir şekilde %96.39 teorik yoğunluk, 5.68 g/cm³ bulk yoğunluk değerinden %93.08 teorik yoğunluk, 5.49 g/cm³ bulk yoğunluk değerine düşmüştür.

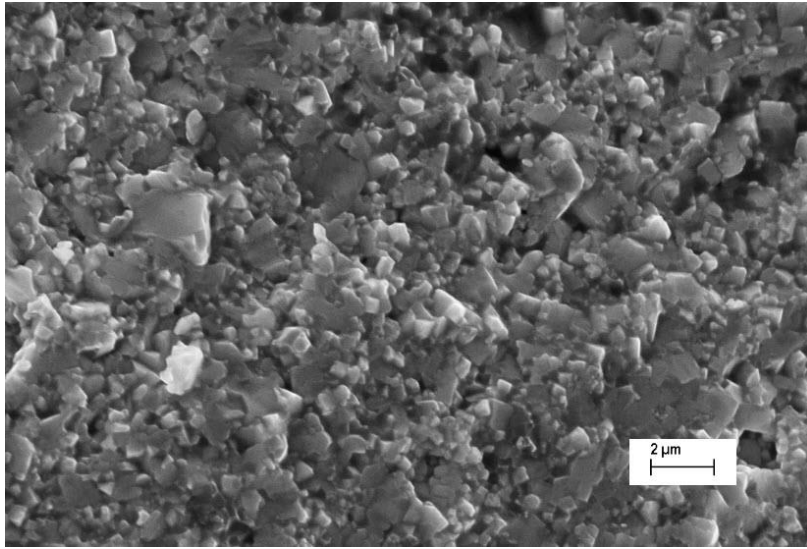
Molce %0.15 Li_2CO_3 içeren L7 kodlu NBT-6BT kompozisyonu 2 saat boyunca 925°C-975°C sıcaklık aralığında sinterlenmiş ve SEM incelemeleri yapılmıştır (Şekil 4.29).



a



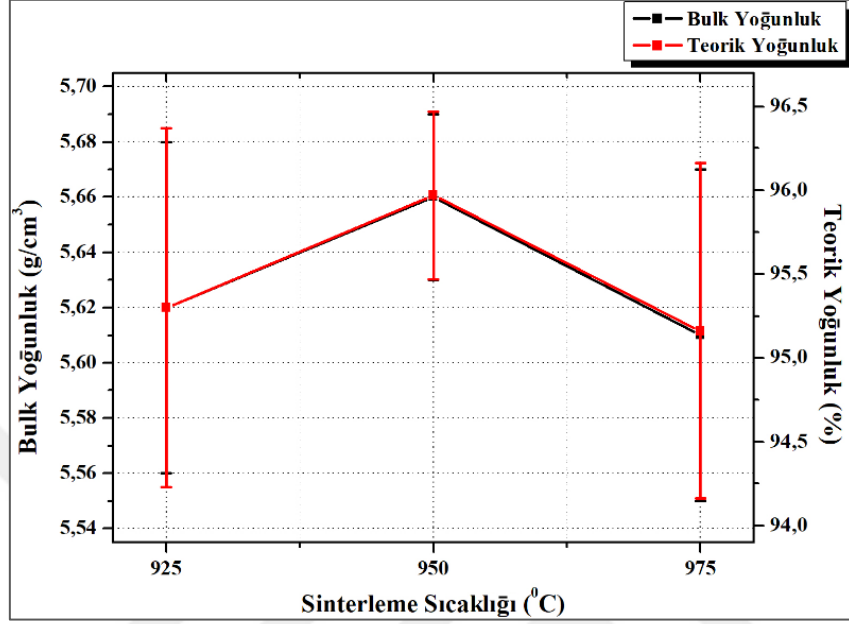
b



c

Şekil 4.29 L7 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı SEM görüntüleri a)925°C b)950°C c)975°C.

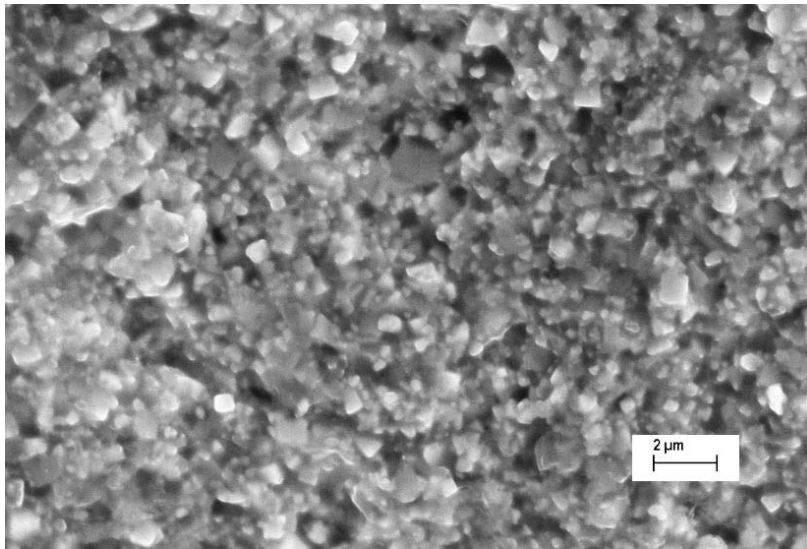
Li_2CO_3 miktarı artırıldıkça sistemin sinterleme sıcaklığının belirgin şekilde düştüğü gözlenmiştir. Ancak tek başına mikroyapı oluşumu gözlemi yeterli olmamaktadır. Bu sebeple yoğunluk değerleri incelenmiştir (Şekil 4.30).



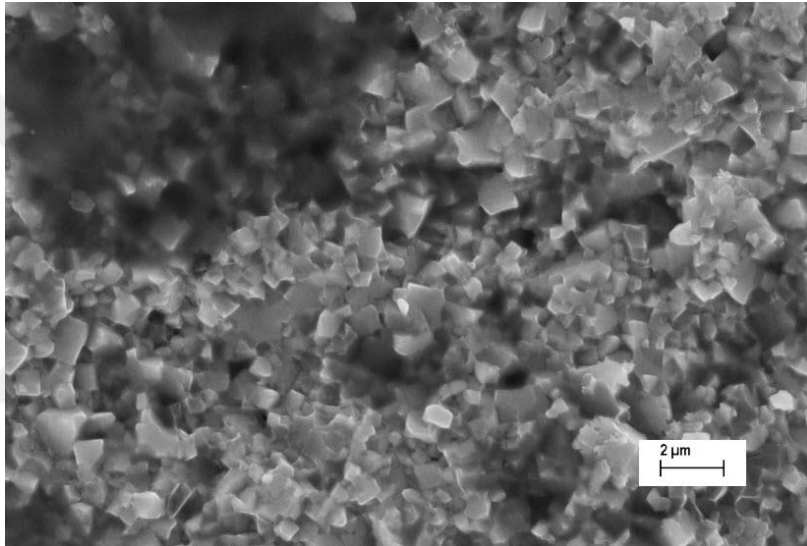
Şekil 4.30 L7 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi.

Sinterleme sıcaklığı 950°C olduğunda en yüksek yoğunluk değerleri olan 5.66g/cm³ bulk, %95.97 teorik yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır.

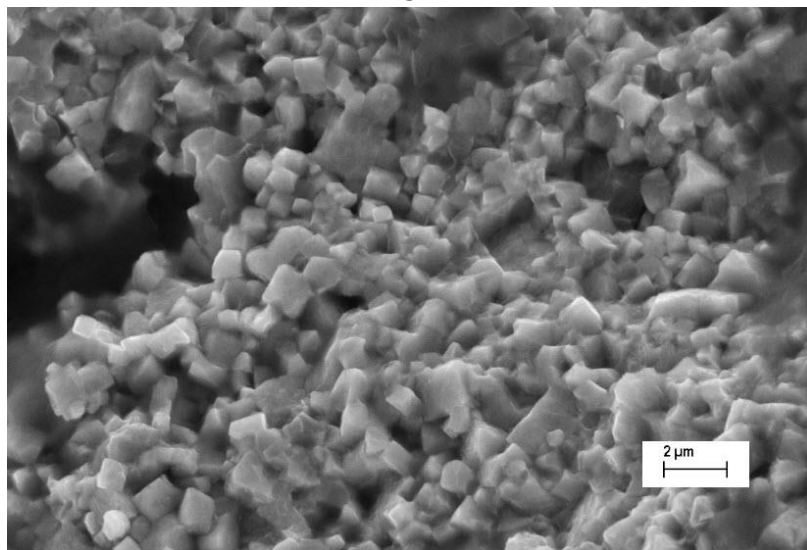
Molce %0.2 Li_2CO_3 içeren NBT-6BT kompozisyonunun sinterlemesi 2 saat boyunca 925°C-1025°C sıcaklık aralığında yapılmış olup SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.31).



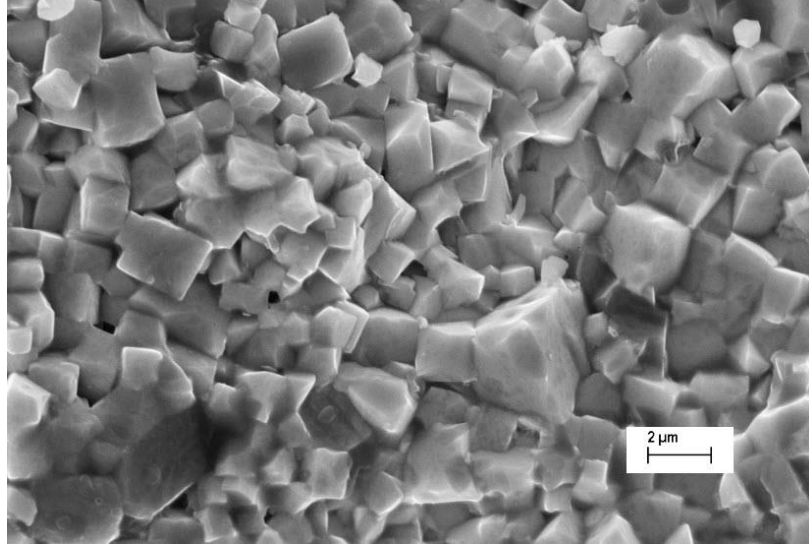
a



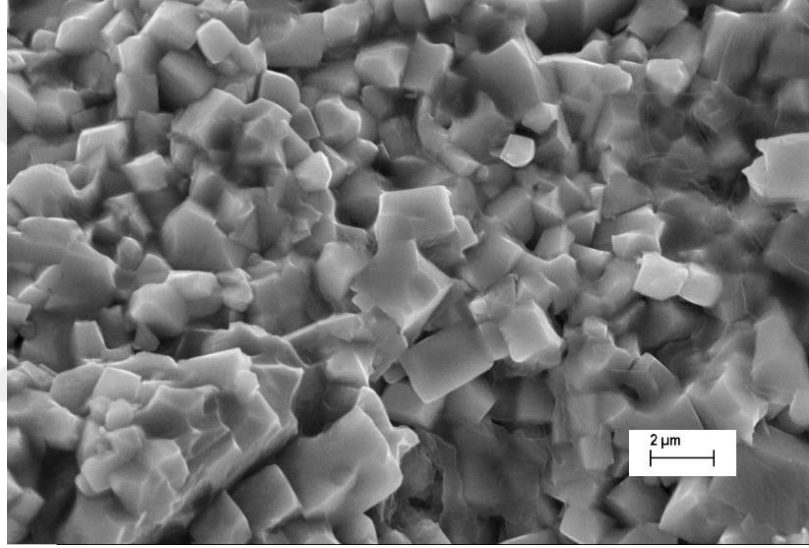
b



c



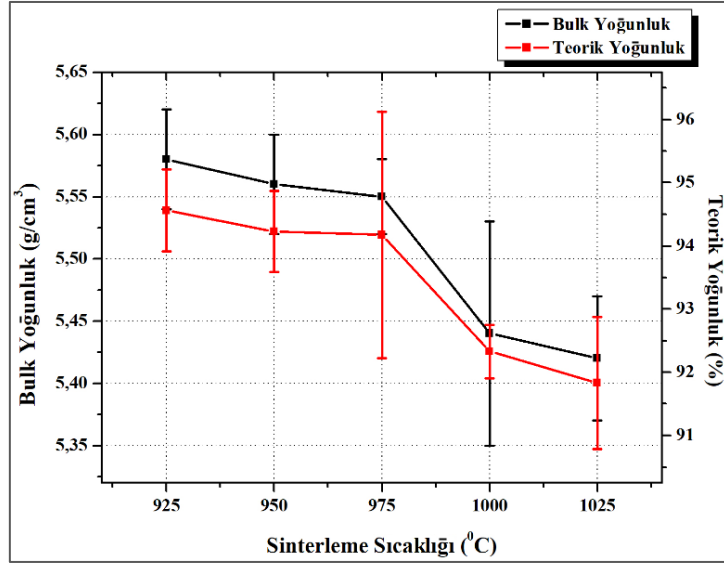
d



e

Şekil 4.31 L8 kompozisyonunun farklı sinterleme sıcaklıklarındaki Sem görüntüleri 10kx a)925°C b)950°C c)975°C d)1000°C e)1025°C.

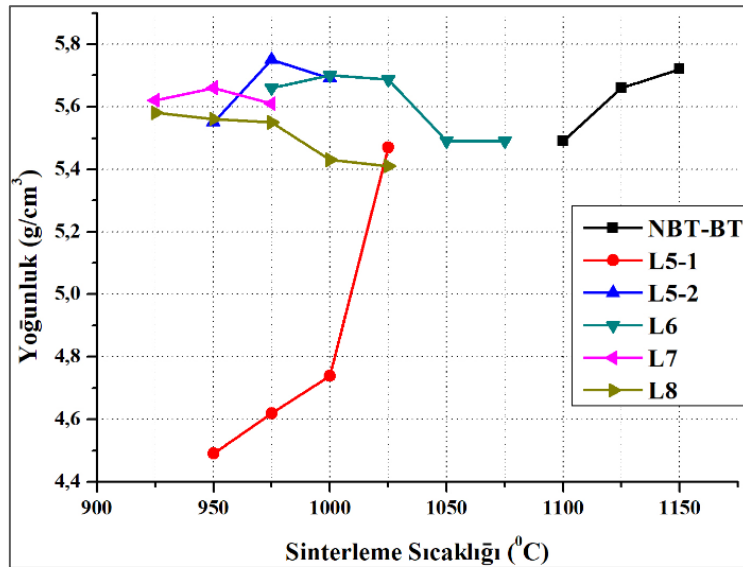
SEM incelemelerine bakılarak 950°C sinterleme sıcaklığında sıvı faz oranının arttığını ve sistemin bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda mikroyapı oluşumu gerçekleştirdiği gözlenmektedir. Bunun yanında sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri de ölçülmüştür (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 L8 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi.

Bulk yoğunluk değerleri 5.58 g/cm^3 , teorik yoğunluk değerleri %94,56 değerinden 1025°C sıcaklıkta 5.42 g/cm^3 bulk ve %91,83 teorik yoğunluk değerlerine sürekli olarak düşüş göstermiştir.

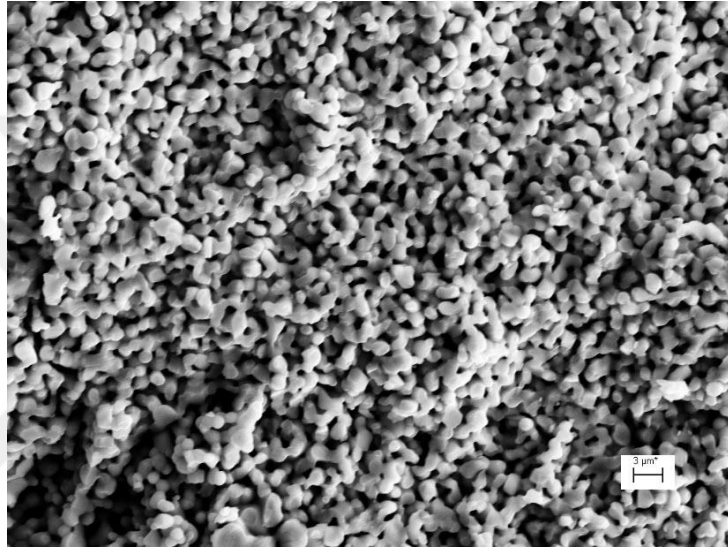
NBT-BT kompozisyonu ile Li_2CO_3 katkılanan NBT-BT seramiklerin yoğunluk değerleri tek bir grafikte kıyaslanmıştır (Şekil 4.33).



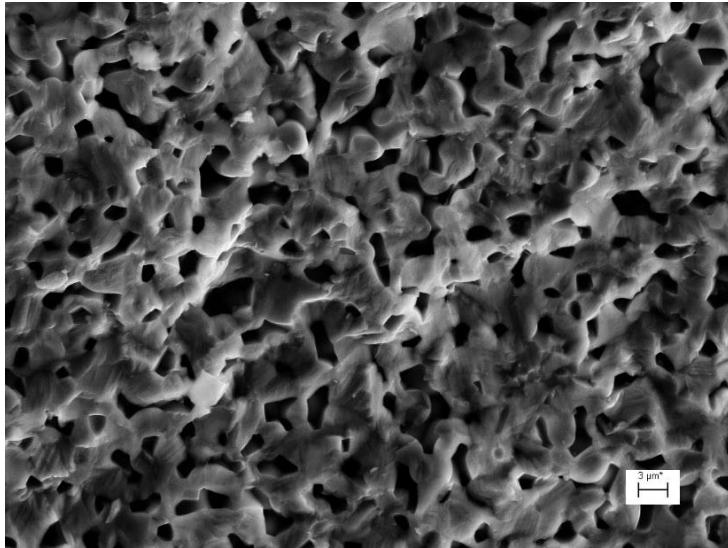
Şekil 4.33 NBT-BT ve Li_2CO_3 katkılı NBT-BT seramiklerin sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.

4.1.7 Mangan ve Lityum katkılı Tek Katmanlı Seramiklerin Üretilmesi

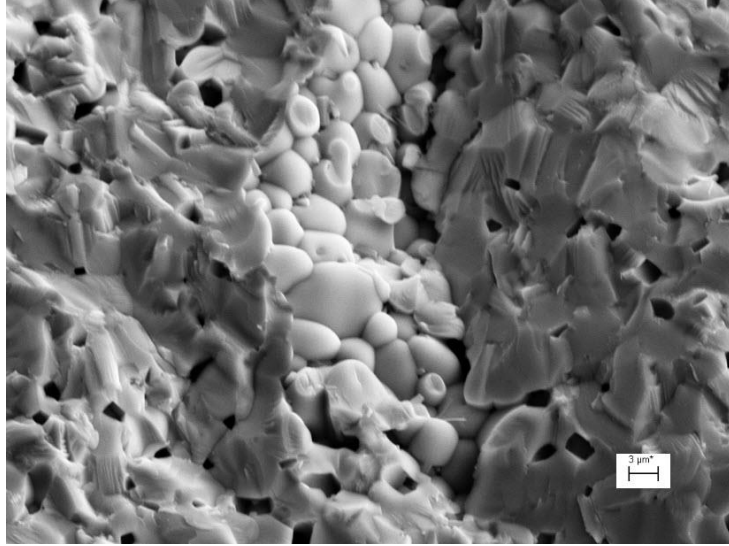
Sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla yapılan çalışmalarda; mangan katkısının sinterlemeyi kolaylaştırıp, sinterleme sıcaklığını düşürdüğü bilinmesine rağmen bu düşüş yeterli gelmemektedir. Bu kapsamda kütlece %0.3 manganoksit (MnO_2) katkılı NBT-6BT kompozisyon, kalsine edildikten sonra lityumkarbonat sistem içerisine dahil edilerek numune hazırlama işlemleri yapılmıştır. Numuneler 2 saat boyunca 950°C - 1025°C sıcaklıklarda sinterlenmiş ve SEM incelemeleri yapılmıştır (Şekil 4.34).



a



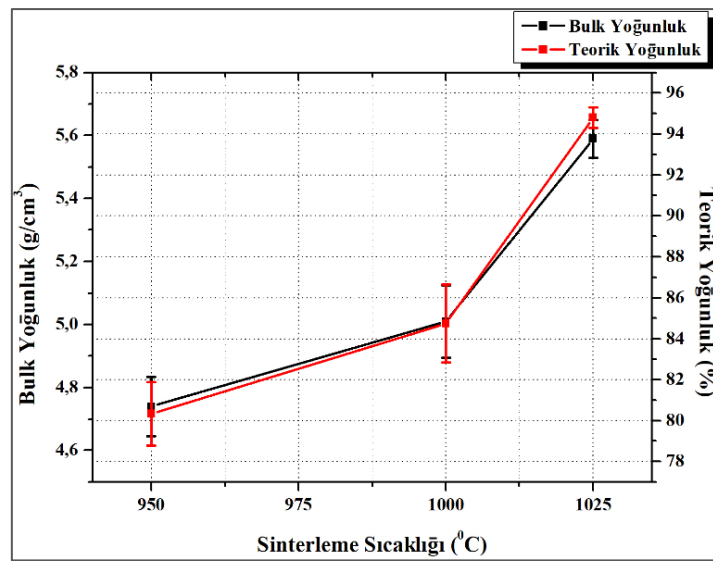
b



C

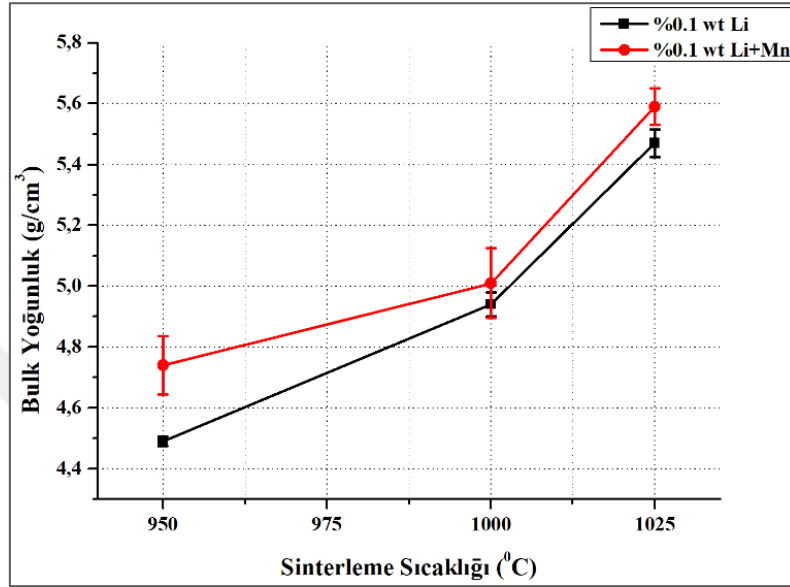
Şekil 4.34 2 saat boyunca sinterlenmiş kütlece %0.1 Li_2CO_3 ve %0.3 MnO_2 katkılı NBT-6BT seramikler 5000x a) 950°C b) 1000°C c) 1025°C.

Şekil 4.21 (sf.101) ile karşılaştırıldığında mangan ve lityum katkılı seramiklerin 950°C sıcaklıkta boyun oluşumlarının başladığı görülmektedir. 1025°C sinterleme sıcaklığında ise benzer mikroyapı oluşumlarına rağmen tane boyutları daha büyük ve yuvarlağımsıdır. Bunun yanında kırılma yüzeyleri de incelendiğinde mangan ve lityum katkılı seramik sisteminin içerisinde daha fazla sıvı faz oluştuğu söylenebilir. Seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk ölçümleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35 Kütlece %0.1 Li_2CO_3 ve MnO_2 katkılanmış NBT-BT kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk grafiği.

Kütlece %0.1 Lityumkarbonat içeren mangan katkılı NBT-6BT kompozisyonun sinterleme sıcaklığı arttıkça bulk yoğunluk değeri 4.74 g/cm^3 değerinden 5.59 g/cm^3 değerine, teorik yoğunluk değeri %80.34 değerinden %94.8 değerine kadar ulaşmıştır. Mangan katkısı bulunmayan kütlece %0.1 lityumkarbonat katkılı NBT-6BT seramik ile bulk yoğunluk değeri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 Mangan katkılanmış ve katkılanmamış kütlece %0.1 Li_2CO_3 katkılı seramiklerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması.

Grafiğe göre mangan ve lityum katkılı seramiğin yoğunluk değeri bütün sinterleme sıcaklıklarında sadece lityum katkılı seramiğin yoğunluk değerinden fazladır.

4.2 Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramik Üretimi

Çok katmanlı seramik üretiminde; her bir adımdaki parametre, bir sonraki adımda ve/veya nihai ürün özelliklerinde etki göstermektedir. Örneğin döküm çamuru hazırlama esnasında iki aşamalı karıştırma işleminin bile pişme yoğunluğu üzerine etkisi olduğu bilinmektedir (Mistler and Twiname 2000). Bu nedenle üretim basamaklarındaki her bir parametre kontrol edilmelidir.

4.2.1 Şerit Dökümü Etkileyen Parametreler

Şekil 2.21’de görüldüğü üzere şerit döküm işlemi çok fazla adım içermektedir. Bu adımların hepsi son ürün üzerinde etkilidir.

4.2.1.1 Bağlayıcı/Plastikleştirici Oranının Döküm Kalitesine Etkisi

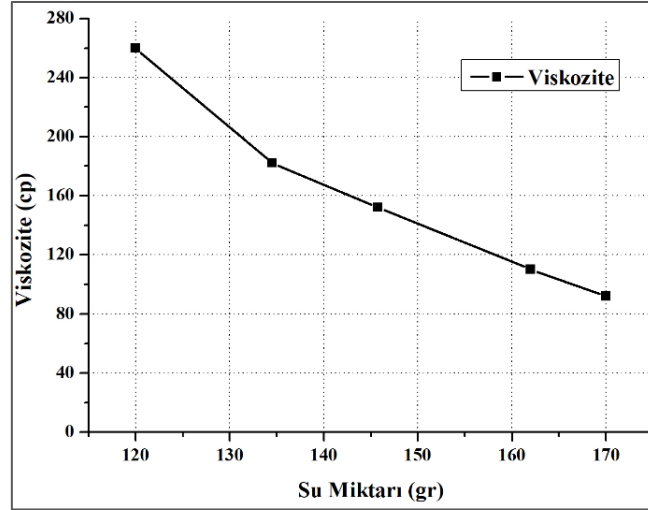
Homojen bir kolloid hazırlamak için kullanılan kimyasalların bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarının değiştirildiği bir matris oluşturulmuştur. Bu matris çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Yapılan döküm çamuru denemelerinde bağlayıcı plastikleştirici oranı değişimi.

Bağlayıcı(%wt) Plastik.(%wt)	0.9x	x	1.1x
0.9y	DS-1	DS-2	DS-3
y	DS-4	DS-5	DS-6
1.1y	DS-7	DS-8	DS-9

Bu oranlara bağlı kalarak ticari toz kompozisyonları kullanılıp hazırlanan çamurların dökümü yapılmış olup, çamur içerisindeki plastik malzemelerin bozunma sıcaklıklarına uygun olarak katmanlama çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen yapışma sonuçlarına göre en uygun çamur kompozisyonları olarak DS-2, DS-7 ve DS-9 olarak bulunmuştur. Bu kompozisyonlar baz alınarak kurşunsuz NBT-BT döküm çamurları hazırlanmıştır. Katı oranı ise DS-2 kompozisyonunda %56 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan döküm çamuru denemelerinde çamur içeriğine göre viskozite değerleri değişiklik göstermektedir. Döküm esnasında karşılaşılan problemlerden ötürü su miktarları değiştirilmiş ve buna bağlı viskozite değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.37).

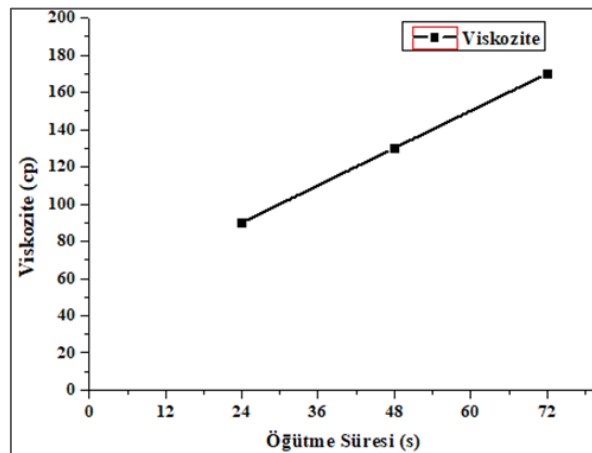


Şekil 4.37 Döküm çamurunun viskozitesinin artan su miktarına göre değişimi.

Hazırlanan döküm çamurları sıcaklık ve atmosfer kontrollü şerit döküm ünitesi ile dökülmüş ve yapışma davranışları incelenmiştir.

4.2.1.2 Tane Boyutunun Çamur Viskozitesine Etkisi

Çamur hazırlamada kullanılan toz kompozisyonunun, hem başlangıç partikül boyutu hem de öğütme sonrası partikül boyutu döküm çamurunun viskozitesini değiştirmektedir. Literatürde de benzer bulgular yer almaktadır (Olhero and Ferreira 2004). Şekil 4.40'da döküm çamurunun katkıları aynı oranlarda kullanıldığı durumda, viskozitenin farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş toz kompozisyonlarına bağlı değişimi yer almaktadır.



Şekil 4.38 Viskozitenin farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş toz kompozisyonlarına bağlı değişimi.

Şekil 4.38’den görüldüğü üzere 24 saat öğütülmüş toz kullanarak hazırlanan döküm çamurunun viskozite değeri 90.28 cp iken, 48 saat öğütülmüş toz kullanarak hazırlanan çamurun 135.47 cp ve 72 saat öğütülen toz kullanarak hazırlanan döküm çamurunun viskozite değeri 170.23 cp olarak ölçülmüştür. Buna bağlı olarak öğütme süresi artıp, tane boyutu küçüldükçe aynı miktar kimyasallar kullanılarak hazırlanan döküm çamurunun viskozite değeri artmaktadır.

4.2.2 Şeritlerin Katmanlanması

Üretilen şeritlerin yapışma davranışında, şeritlerin bulunduğu ortamın nem ve sıcaklık değerlerinin önemli olduğu gözlenmiştir. Bu konu ile ilgili (Imanaka 2005) araştırmalar da yapılmış olup nem oranının arttıkça yaş şeritin çekme mukavemet değerinin azaldığı, bununla ters orantılı şekilde uzama miktarının arttığı belirtilmiştir. Bu kapsamda en uygun nem ve sıcaklık değerlerinin belirlenip bu koşula uygun şekilde şerit kurutma-bekletme çalışmaları yapılabileceği öngörülmüştür. Bu şekilde farklı nem ve kurutma koşullarında bekletme işlemleri yapılmıştır. Nem ortamları ve inceleme işlemleri çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı kurutma ortamlarının nem ve sıcaklık değerlerine bağlı şeritlerin durumu.

Ortam Koşulları		Nem Oranı	Sıcaklık	Şerit Durumu	
Sıcaklık	Kontrollü	%55-60	25°C-Klima	Şeritler	mylardan ayrılmıyor.
İklimlendirme	Kabini	%30	24°C	Şeritler	mylardan ayrılıyor fakat yapışmıyor.
Nem Kontrollü Oda		%40-45	20-21°C	Şeritler	mylardan ayrılıp yapışıyor.

Sıcaklık kontrollü odada klima ile sıcaklık sabitlenmiştir fakat ortamdaki nem miktarı mevsim seviyelerine göre %55-60 seviyelerine ulaşmaktadır. İçerdiği nem miktarına bağlı olarak şeritlerin çekme dayanımı değerleri düşmüş olup, şerit dökümde üzerine döküm yapıldıkları mylardan ayrılmamış ve bu nedenle katmanlamamışlardır. İklimlendirme kabininde sıcaklık ve nem sabit tutulmakta fakat ortamdaki hava

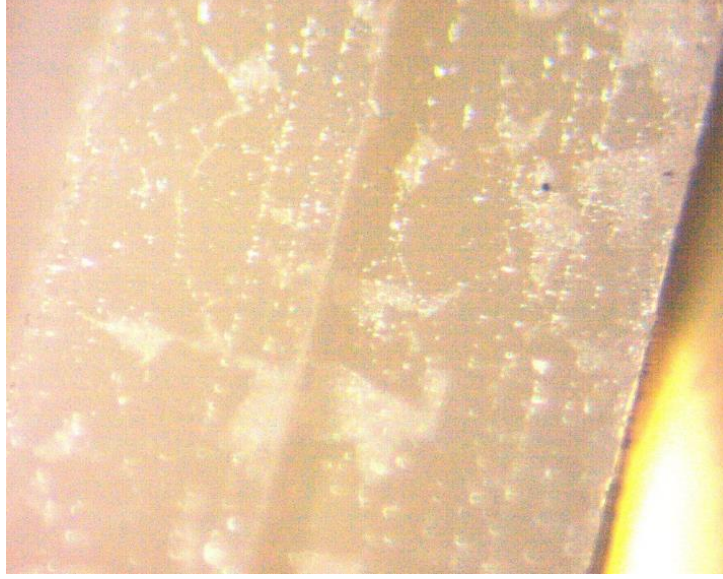
sirkülasyonu şerit yüzeyindeki nemi sistemden uzaklaştırmakta, bu sebeple uygun yapışma davranışı gözlenmemektedir. Sıcaklık kontrollü odada nem seviyesi %40-45 değerinde kaldığı durumda uygun yapışma davranışı gözlenmiştir. Bu sayede şerit döküm mevsimsel koşullardan arındırılması gerektiği anlaşılmıştır.

Mylardan ayrılan şeritler el ile üst üste getirilmiş ve 8 kg kuvvet uygulanmıştır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39 Şeritin mylardan el ile ayrılması.

Nem oranı % 55-60 olduğu koşulda şeritlerin dayanımları düşmekte ve uzamaları artmaktadır. Bununla birlikte mylardan ayırmak için gereken kuvvet değişmediği için dayanımı düşen şerit kopmaktadır. Nem oranı düşük olan iklimlendirme kabini ise sıcaklık kontrolü fan yardımıyla gerçekleştiği için şeritlerin yüzeyinde kuruma davranışı gözlenmektedir. Bunun sonucunda uygun nem miktarını kendi bünyesinde hapsedemeyen şerit kopmakta veya kopmasa da birbirine yapışmamaktadır. Nem ve sıcaklık kontrollü odada ise uygun nem oranını içerisinde hapseden şeritler hem uzama davranışını hem de yapışma davranışını sağlamaktadır. El yordamıyla üst üste getirilen şeritler, 1125°C sıcaklığa 2 saat süreyle sinterlemeye konulmuştur (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 1125°C-2s sinterlenmiş numune yan kesit görünümü.

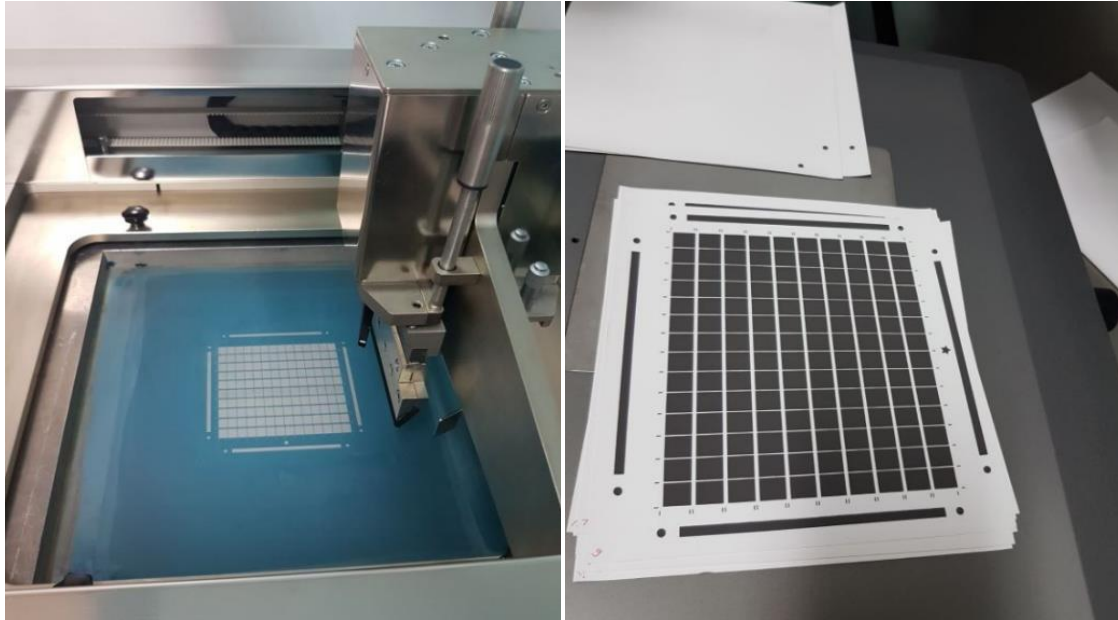
Görüldüğü üzere şeritler birbirine tam olarak yapışmış ve laminasyon hatası gözlenmemiştir. Şerit döküm ünitesi ile birlikte dökülen şeritler giyotin yardımıyla cihazlara uygun boyutlarda kesilmişlerdir. Kesilen şeritler sonrasında otomatik printer elek baskı cihazı ile elektrotlanmıştır.

Bu çalışmada elektrotun çok katmanlı seramiklerin elektriksel yorulma davranışı incelenmeye çalışıldığı için deneysel süreçlerde üç farklı iç elektrot kullanılmıştır. Bunlardan ilki Ag/Pd oranı 7/3 olan Gwent Marka elektrot, ikincisi yine Ag/Pd oranı 7/3 olan SJA marka elektrot, diğeri ise Ag/Pd oranı 9/1 olan SJA marka elektrottur. Bu malzemeler kendi aralarında matris oluşturulup NBT-BT tabanlı farklı kompozisyonel içeriğe sahip kompozisyonlardan çok katmanlı seramikler üretilmiştir. Üretilen malzemeler ve karşılaştırma matrisi Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Çok katmanlı seramiklerin kodları ve karşılaştırma matrisi.

Kullanılan Elektrot	Yaklaşık Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kompozisyon	Çok Katmanlı Seramik Kodu
Gwent 7/3	1120/1115	NBT-BT ve NBT-BT+Mn	NBT-G-ML/ NBT-H-ML
SJA 7/3	1120	NBT-BT	NBT-J-ML
SJA 9/1	1000	NBT-BT+Li	NBT-K-ML

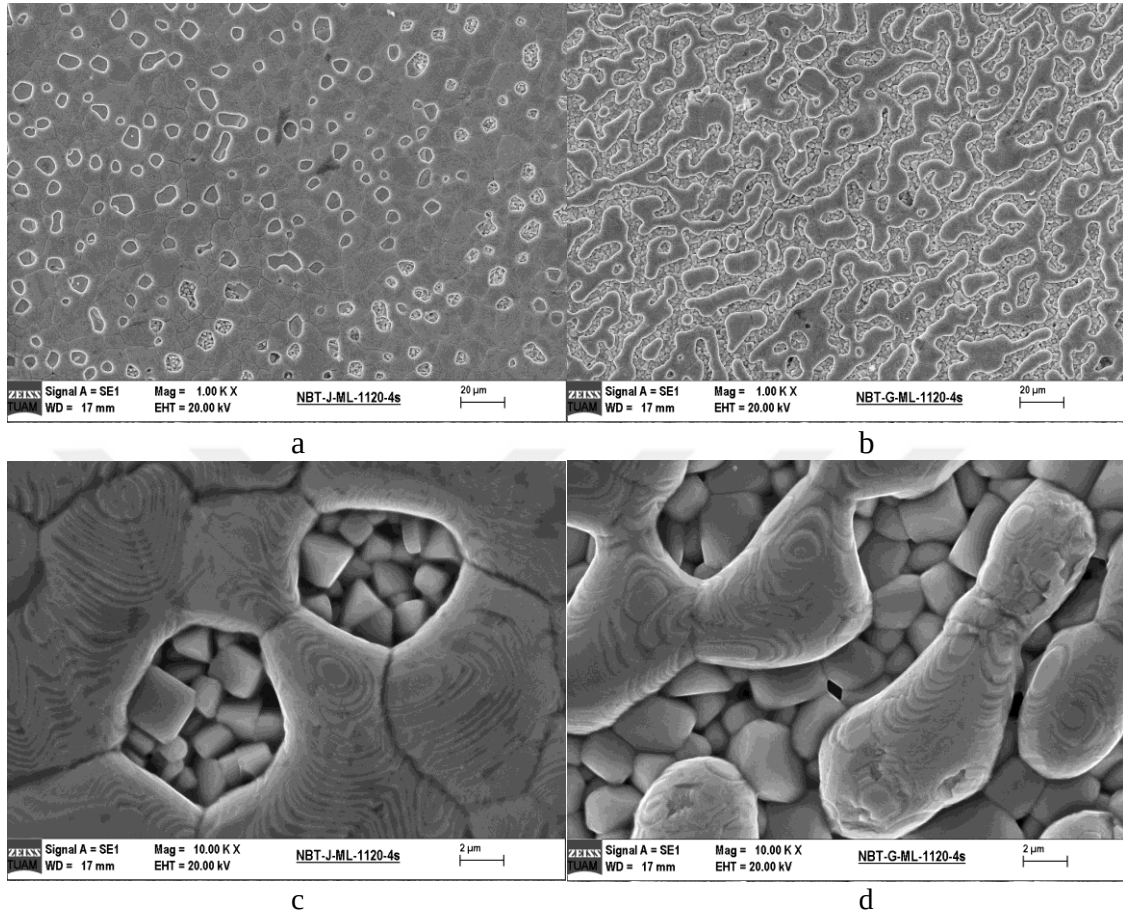
Çok katmanlı piezouyarıcıların üretiminde elektrotlama basamağı, seramikler arasında elektrik voltaj geçen bölgeler olduğu için kritik süreçlerden bir tanesidir. Katmanlar arasındaki elektrotun, katmanların birbiriyle elektriksel iletimini sağladığı için hiçbir hatanın olmaması gerekmektedir. Elektrotlama prosesinde dikkat edilmesi gereken önemli parametreler elek deseni, kullanılan elektrotun viskozitesinin çok düşük veya yüksek olmaması ve elek baskı sırasında seramiğin üzerine yapılan baskı şiddetidir. Bu parametreler göz önünde bulundurularak elek baskı cihazı ile elektrotlama işlemi yapılmış ve çıkan şeritler oda şartlarında kurumaya bırakılmışlardır (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 Elektrotlama süreci ve elektrotlanmış şerit.

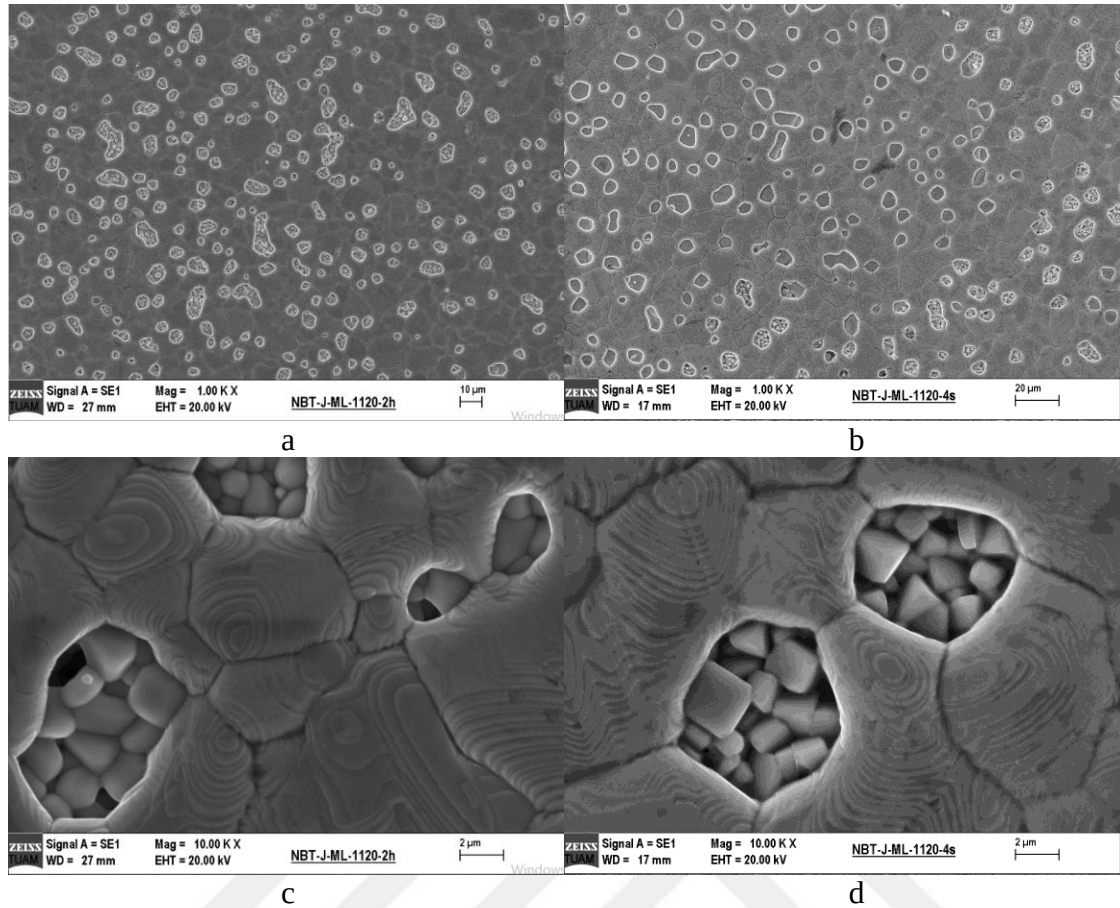
Ragle basıncı ve hızı aynı belirlenerek, aynı Ag/Pd oranına sahip iç elektrot malzemeleri kullanılarak aynı ortamda üretilen ve 1120°C 'de 4 saat boyunca sinterlenen

seramiklerin yüzey oluşumları incelenmiş ve Şekil 4.42’de SEM görüntülerinde verilmektedir.



Şekil 4.42 Farklı marka iç elektrotlar kullanılarak 1120°C’de 4 saat sinterlenerek üretilen çok katmanlı seramiklerin elektron mikroskopundaki yüzey görüntüleri a-c)SJA b-d)Gwent.

Görüldüğü üzere SJA marka Ag/Pd 7/3 elektrot ile kaplanan yüzey, şerit yüzeyinin büyük kısmını kaplamış ancak yer yer boşluklar bulunmaktadır. Fakat Gwent marka aynı Ag/Pd oranına sahip elektrot kullanılarak üretilen çok katmanlı seramik yüzeyindeki elektrot tabakası, adacıklar şeklinde oluşmuş olup çok fazla boşluklu bölge bulunmaktadır. Buna rağmen elektriksel değerlerde çok büyük bir farklılık görülmemektedir. Bunun yanında elektrotların sinterleme süresi ile birlikte davranışı da incelenmiştir (Şekil 4.43).

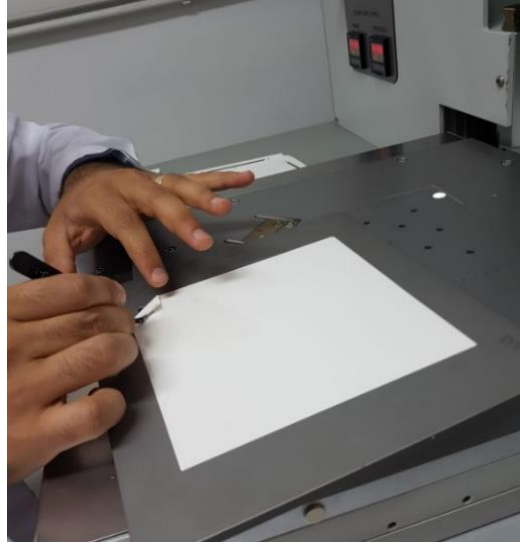


Şekil 4.43 SJA marka 7/3 Ag/Pd oranına sahip elektrotun farklı büyütmelerde sinterleme süresine bağlı yüzey oluşum görüntüleri a-c)1120°C-2s, b-d)1120°C-4s.

Şekilden de görüldüğü üzere 1120°C’de 2 saat boyunca sinterlenen numunenin yüzey oluşumdaki porlar biraz daha küçük ve sayıca fazladır. 1120°C’de 2 saat ve 4 saat boyunca sinterlenen seramiklerin elektrot yüzeyleri sinterleme süresine bağlı olarak benzer oluşumlar sergilemektedirler. Ancak sinterleme süresinin artmasıyla birlikte küçük porlar birleşip daha büyük porlar meydana getirmişlerdir.

Aynı parametreler kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin aynı zamanda elektrot kalınlığı ve yüzey birleşiminde farklılıklar meydana gelmektedir. Bu konuya ait elektron mikroskobu görüntüleri farklı sıcaklıkta sinterlenen tüm seramikler için Seramiklerin Sinterlenmesi bölümünde verilecektir.

Elektrotlanan seramik-polimer katmanlar; tampon olarak adlandırılan desensiz katmanlar üste ve alta gelecek şekilde 50°C sıcaklık ve 50 Bar basınç uygulanarak katmanlama cihazında üst üste getirilmişlerdir (Şekil 4.44).



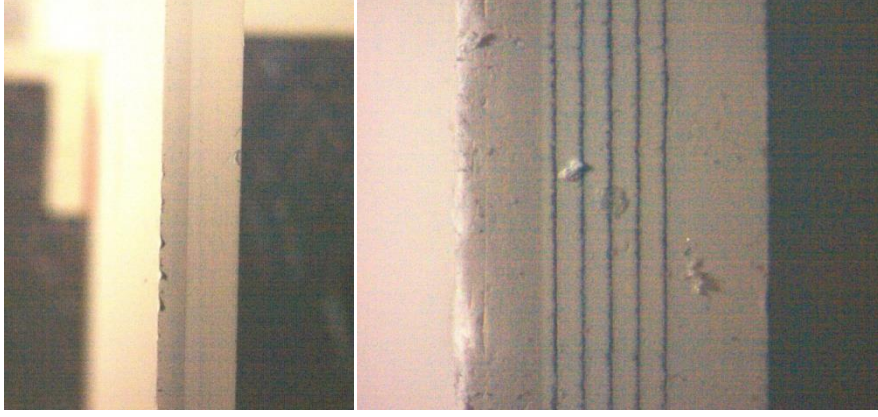
Şekil 4.44 Elektrotlanmış katmanların üst üste getirilmesi.

Üstüste getirilen katmanlar daha sonra kesme cihazında elektrot desenine uygun olacak şekilde kesilmiş ve bölgelerine göre numaralandırılmışlardır (Şekil 4.45).



Şekil 4.45 Katmanlanan ham seramiğin kesilmesi ve bölgelere göre numaralandırılması.

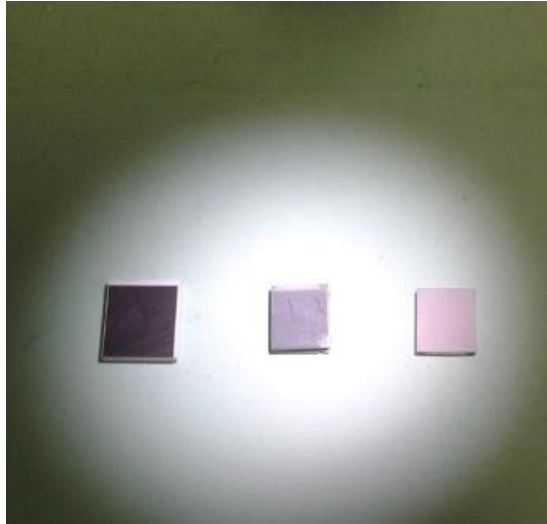
Kesilen seramikler 15MPa değerinde 50°C sıcaklıkta izostatik olarak preslenmişlerdir (Şekil 4.46).



Şekil 4.46 CIPlenen yaş seramik kesit ve katman görüntüsü.

4.2.3 Çok Katmanlı Piezoseramiklerin Sinterlenmesi

Çok katmanlı seramikler Şekil 3.9’da yer alan sinterleme profiline göre sinterlenmişlerdir. Çok katmanlı seramiklerin bağlayıcı giderme işlemleri de sinterleme profiline eklenererek fazladan bir bağlayıcı giderme işlemi uygulanmamıştır. Sinterleme sonrasında seramikler kalınlıktan % 15, boyutsal olarak ise %8 oranında küçülmüşlerdir (Şekil 4.47).



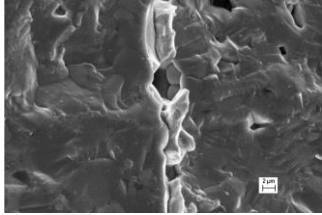
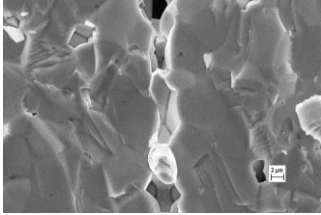
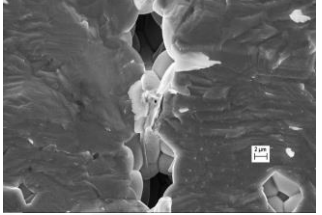
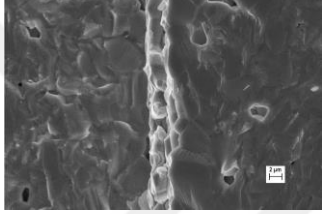
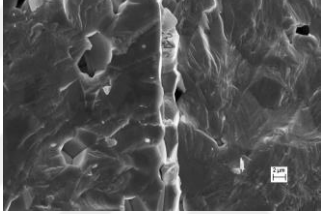
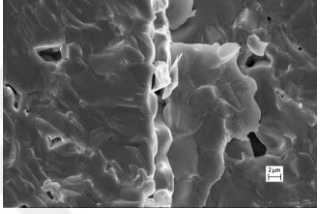
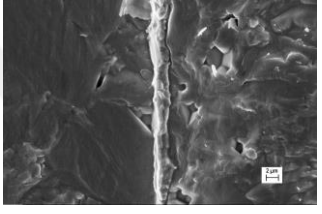
Şekil 4.47 NBT-BT seramiğin sinterleme öncesi ve sonrası görüntüsü.

4.2.3.1 NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi

Tane boyutuna bağlı olsa da NBT-BT seramiklerin enuygun sinterleme sıcaklık bölgesi 1100°C-1150°C civarında belirlenmiştir. Bu sonuç literatür sonuçları ile de

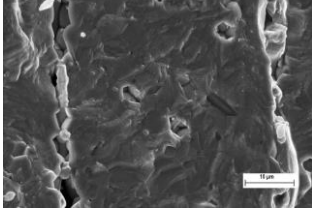
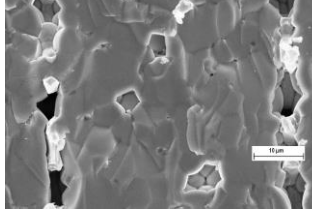
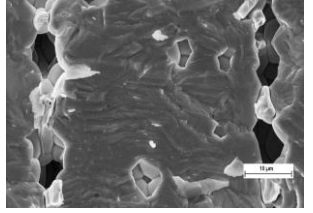
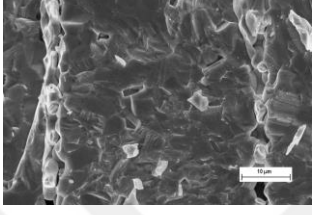
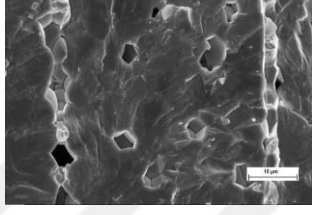
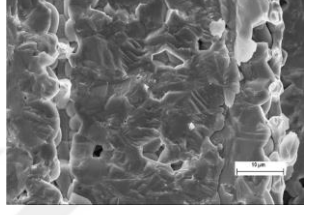
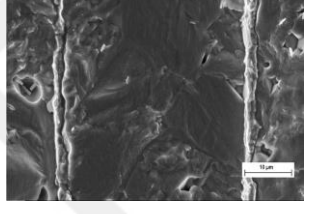
eşleşmektedir. Sinterleme için bir matris oluşturulup bu matris kullanılarak sinterlemeler yapılmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 NBT-G-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi.

Sinter				
Sıc.	2 saat	4 saat	6 saat	
(°C)				
1120				
1115				
1110				

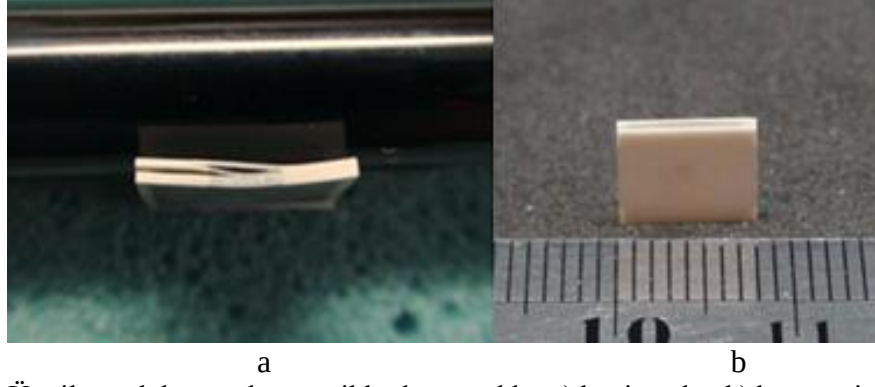
Çizelge incelendiğinde elektrot katmanlarındaki farklılıklar gözlenebilmektedir. Gwent marka 7/3 Ag/Pd elektrotun kullanıldığı durumda, elektrotlama bölümünde açıklandığı üzere süreksizlikler görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı ve süresi azaldıkça çok katmanlı Gwent elektrotlu seramikler daha sürekli oluşum göstermiştir. NBT-BT sisteminin sinterleme sıcaklığı çok katmanlı NBT-BT seramiklerin sinterleme sıcaklığına yakın olmakla birlikte, Gwent elektrotun kullanıldığı çok katmanlı seramiklerin sinterlenmesinde daha düşük sıcaklıklarda daha süreksiz elektrot seramik arayüzü oluşacağı düşünülmektedir. Ancak elektriksel özelliklerin de belirlenmesi gerektiği aşikardır. Katmanlar arasındaki seramik ve por oluşumlarının kırık yüzey görüntüleri çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 NBT-G-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi.

Sinter Sıc. (°C)	2 saat	4 saat	6 saat
1120			
1115			
1110			

Çizelge 4.9’da verilen görüntüler kırık yüzey görüntüleri olmakla birlikte kurşunsuz piezoelektrik sistemlerde tane dayanımları çok düşük olduğu için tane sınırlarından kırılma pek mümkün olmamıştır. Kırık yüzeylerden gözlenebildiği kadarıyla sinterleme süresi arttıkça katmanlar içerisinde boşluklar yüzey alanı olarak artmaktadır. Bunun nedeninin boşlukların sinterleme ile birlikte daha büyük boşluklar halini alması olarak düşünülmektedir.

Sinterleme sıcaklığı yüksek olan seramikler seramik-metal genleşme farklılıklarından ötürü çok fazla konveks olarak bükülecek ve hatta lamine olacaktır (Şekil 4.48).



Şekil 4.48 Üretilen çok katmanlı seramiklerden örnekler a) lamine olan b) düzgün sinterlenmiş.

Bu türlü bükülme ve lamine olmadan en yüksek sıcaklıkta sinterlenerek uygun özellikte çok katmanlı seramik elde edilmiştir (Şekil 4.48).

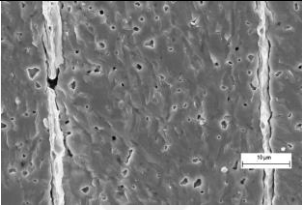
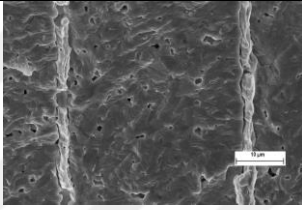
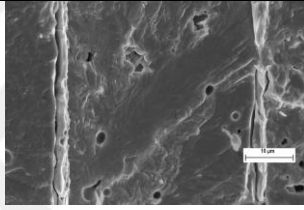
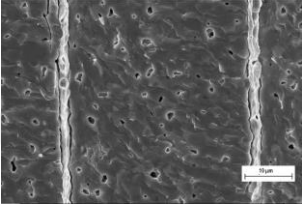
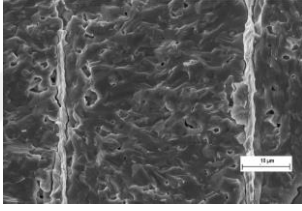
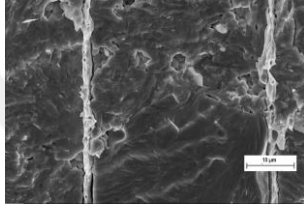
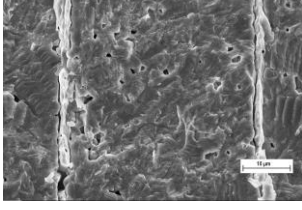
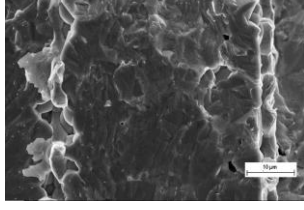
SJA 7/3 Ag/Pd elektrot kullanılarak elde edilen çok katmanlı seramikler farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numune görüntüleri çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 NBT-J-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi.

Sinter			
Sıc.	2 saat	4 saat	6 saat
(°C)			
1120			
1115			
1110			

Çizelge incelendiğinde SJA elektrot kullanıldığı durumda seramik-elektrot arayüzündeki süreksizlikler çok azalmıştır. Kullanılan elektrotun sinterleme sonrası kalınlıkları 2-3 mikron civarında olup, seramik-elektrot arayüzünü homojen olarak oluşturmaktadır. SJA elektrotun kullanım sıcaklığı, NBT-BT elektrotun sinterleme sıcaklığı ile örtüşmektedir. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak seramik katman oluşumundaki farklılıklar gözlenebilmektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 NBT-J-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi.

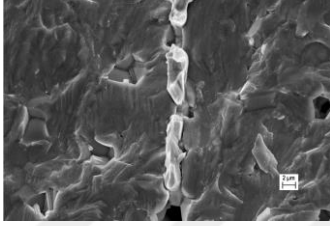
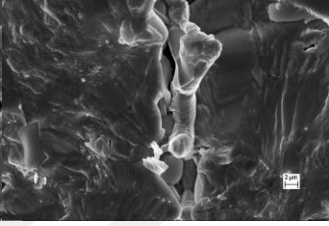
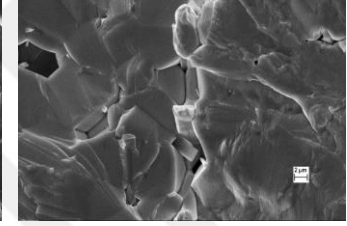
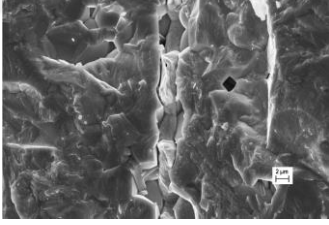
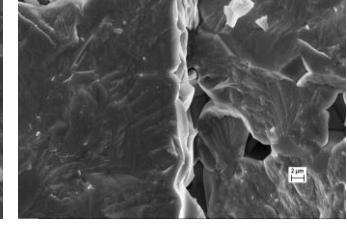
Sinter			
Sıc.	2 saat	4 saat	6 saat
(°C)			
1120			
1115			
1110			

Çizelgeden incelendiği üzere katmanların içerisinde boşluklar oluşmaktadır. Aynı zamanda Gwent elektrotun kullanıldığı durumdakine benzer şekilde, sinterleme süresi arttıkça boşluk yüzey alanları artmaktadır. Ayrıca elektrot kalınlıkları da homojen olarak arayüzü oluşturmuştur. 1100°C sıcaklıkta 6 saat boyunca sinterlenen malzemelerde seramik-elektrot arayüzünde problemler görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı düştükçe SJA elektrotun kullanımında süreksizlikler görülmektedir.

4.2.3.2 Mangan Katkılı NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi

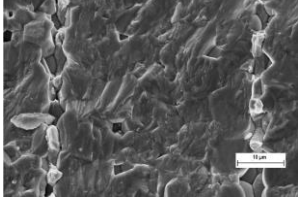
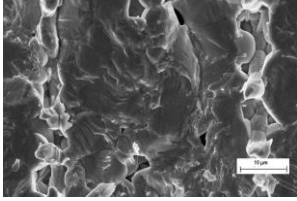
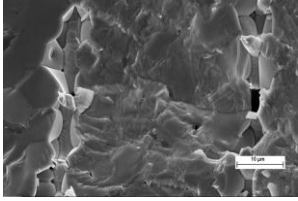
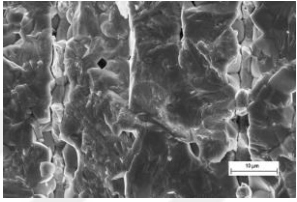
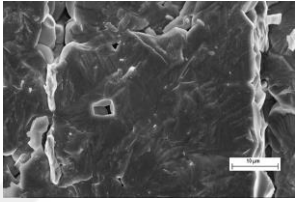
Mangan katkısının NBT-BT seramiklerin sinterlemesini kolaylaştırdığı söylenmiş ve deneysel olarak da gözlendiği önceki bölümlerde açıklanmıştır (Li *et al.* 2008). Bu nedenle laminasyona uğramamış çok katmanlı seramik elde edebilmek amacıyla, Mangan katkılı NBT-BT çok katmanlı seramiklerin elektrotlamasında Gwent marka 7/3 Ag/Pd oranına sahip elektrot kullanılmıştır. 2 saat, 4 saat ve 6 saat boyunca 1110°C ve 1115°C sıcaklıkta sinterlenmiş ve SEM görüntüleri çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 NBT-H-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi.

Sinter			
Sıc.	2 saat	4 saat	6 saat
(°C)			
1115			
1110			

Mangan katkılı çok katmanlı seramiklerin elektrotlu bölgelerinde de bazı süreksizlikler görülmektedir. Ancak elektrot kalınlıklarının homojen olduğu ve kalınlığının 2-3 mikron civarında olduğu görülmektedir. Sinterleme süresi arttıkça daha fazla sıvı faz oluşumundan kaynaklı olarak kırılma yüzeyleri daha pürüzsüzdür. İki katman arası seramik bölge oluşumu da elektron mikroskobu ile incelenmiştir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13 NBT-H-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi.

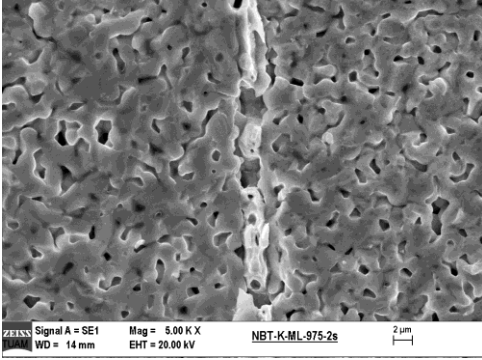
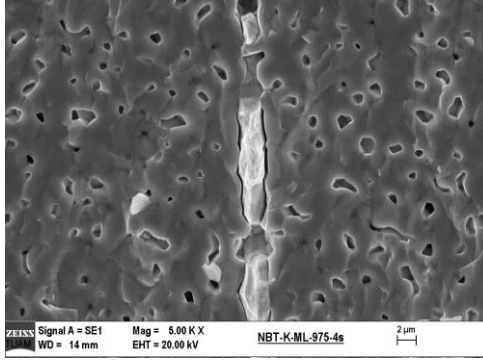
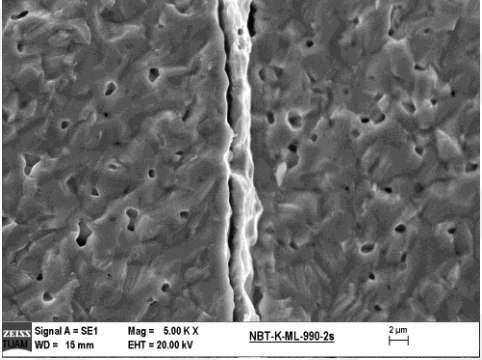
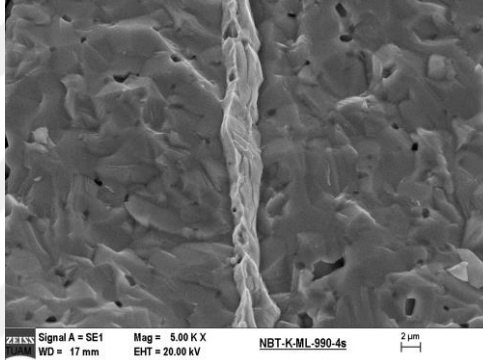
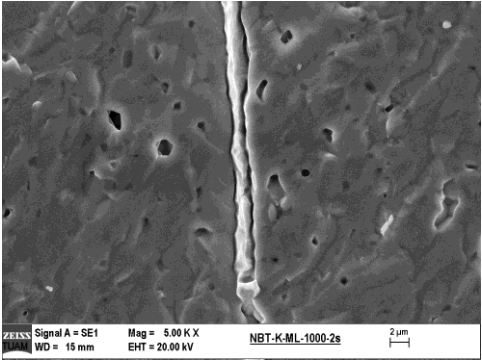
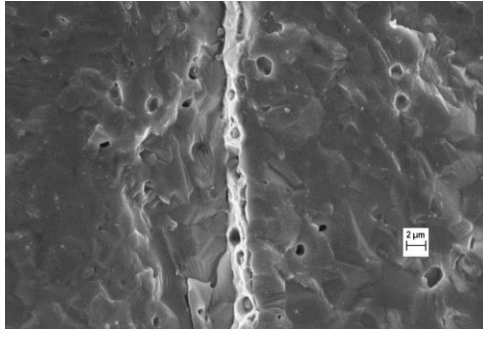
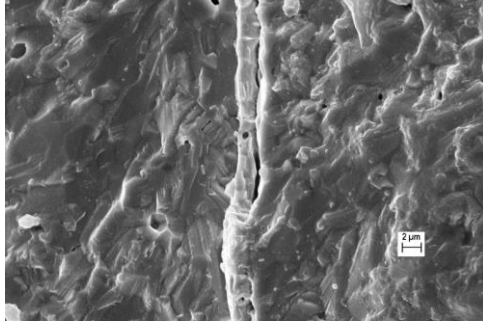
Sinter				
Sıc.	2 saat	4 saat	6 saat	
(°C)				
1115				
1110				

Mangan katkılı NBT-BT kompozisyonunun farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenme matrisi incelendiğinde; sinterleme süresi arttıkça tane büyüklüklerinin artmasıyla birlikte kırılmaların, büyümüş tanelerin arasından gerçekleşmesi sebebiyle kırık yüzeyler daha pürüzsüz hale gelmiştir. Katman kalınlıkları homojen olup 38-45 mikron arasındadır.

4.2.3.3 Lityum Katkılı NBT-BT Seramiklerin Sinterlenmesi

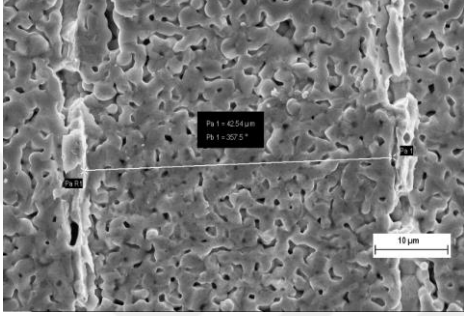
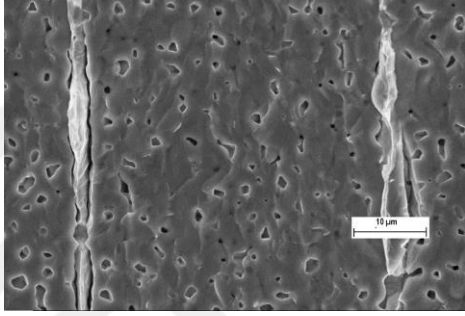
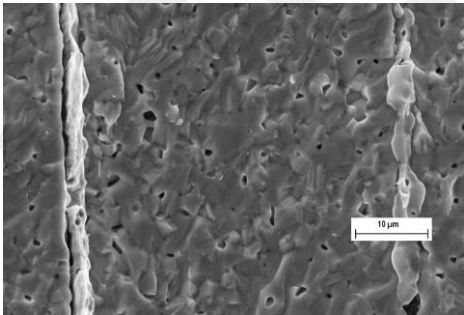
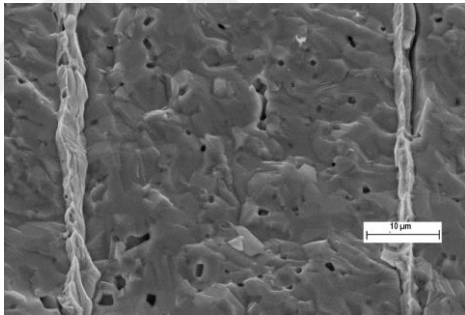
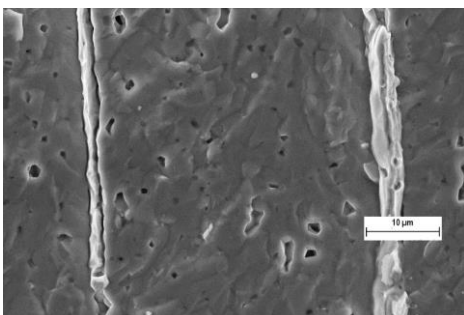
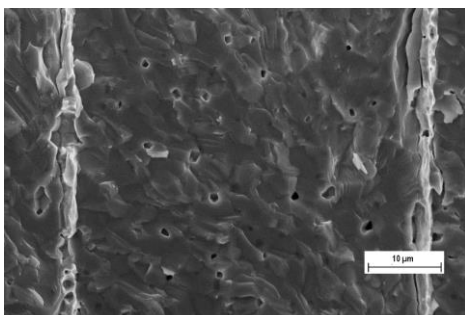
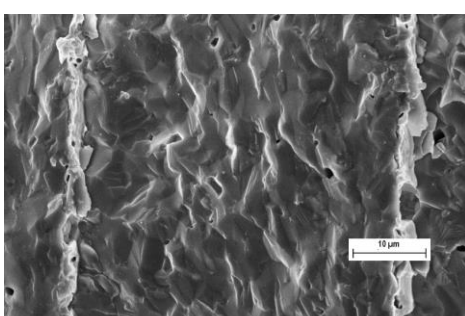
Lityum katkılı seramiklerin sinterlenmesinde SJA 9/1 Ag/Pd oranına sahip elektrot malzeme kullanılmıştır. Bu orana sahip elektrotun kullanım sıcaklığı 950°C-1050°C arasında olduğu Ag/Pd faz diyagramından belirlenmiştir (İnt. Kyn. 9). Lityum katkısı, seramiklerin sinterlenmesinde sıvı faz oluşumuna yardımcı olarak sinterlenmenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Sinterlenme süresi arttıkça sıvı faz oluşumu artacağı için lityumkarbonat katkılı kompozisyon ile üretilmiş olan NBT-BT çok katmanlı seramikler 975°C-1010°C sıcaklıklarda 2 saat ve 4 saat süre boyunca sinterlenmişlerdir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14 NBT-K-ML sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı sinterleme matrisi.

Sint.		
Sıc. (°C)	2 saat	4 saat
975		
990		
1000		
1010		

Tablodan görüldüğü üzere 975°C sıcaklıkta ve 2 saat süre sonunda elektrotta süreksizlikler görülmektedir. Ayrıca taneler arası bağlanma gerçekleşse de yoğunlaşma gerçekleşmemiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça elektrot daha sürekli ve daha homojen hale gelmiştir. Katmanlar arası görüntülerin bulunduğu matris oluşturulmuştur (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 NBT-K-ML elektrotlar arası bölgelerin SEM incelemesi.

Sint. Sıc (°C)	2 saat	4 saat
975		
990		
1000		
1010		

Çizelge incelendiğinde 975°C sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlenen seramikte sinterlenme başlamış fakat tam olarak gerçekleşmemiştir. Ancak 975°C sıcaklıkta 4 saat süreyle sinterlenen seramiklerin sinterlenmesi boşluklar kalsa da gerçekleşmiştir. Sinterleme süresi arttıkça, ortamdaki sıvı fazın artmasından ötürü kırılma yüzeyleri farklılaşmıştır. Özellikle düşük sıcaklıklarda sinterleme süresi arttıkça seramiklerde yoğunlaşma gerçekleştiği görülmektedir.

4.3 NBT-BT Piezoseramiklerin Elektriksel Özellikleri

4.3.1 Tane Boyutunun Tek Katmanlı NBT-BT seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Sinterleme öncesinde 12, 24 ve 48 saat sürelerde öğütülüp farklı tane boyutuna sahip olan NBT-BT-A, NBT-BT-B ve NBT-BT-C kodlu malzemeler 2 saat boyunca 1075°C-1175°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterlenip elektriksel özellikleri ölçülmüş ve sonuçları ayrı ayrı çizelgelerde karşılaştırılmıştır. Kalsinasyon sonrasında 12 saat boyunca öğütülüp, en büyük tane boyutuna sahip olan (1000-1400 nm) kompozisyonlardan üretilen peletlerin elektriksel sonuçları verilmiştir (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16 NBT-BT-A kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m
1075	43	0.1636	0.209	1280	23	561
1100	58	0.0327	0.195	598	109	526
1125	88	0.0172	0.236	93	279	450
1150	85	0.0140	0.245	72	304	484
1175	101	0.0271	0.242	150	151	596

Çizelgeden görüldüğü üzere d_{33} değerleri sinterleme sıcaklığı arttıkça artmaktadır. En yüksek değerine ise 1175°C sıcaklıkta ulaşmaktadır. k_p değerleri de 1150°C ve 1175°C sıcaklıklarda en yüksek değerlere ulaşmıştır. Q_m değeri ise 1125°C ve 1150°C sıcaklıklarda en yüksek değerlere ulaşmıştır.

Kalsinasyon sonrasında 24 saat öğütülüp, yaklaşık 550-600 nm tane boyutuna sahip kompozisyonlardan üretilmiş peletlerin elektriksel sonuçları verilmiştir (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17 NBT-BT-B kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m
1075	76	0.0176	0.210	128	292	424
1100	83	0.0146	0.212	104	304	441
1125	93	0.0131	0.228	85	345	454
1150	92	0.0128	0.243	67	342	488
1175	107	0.0179	0.263	89	216	520

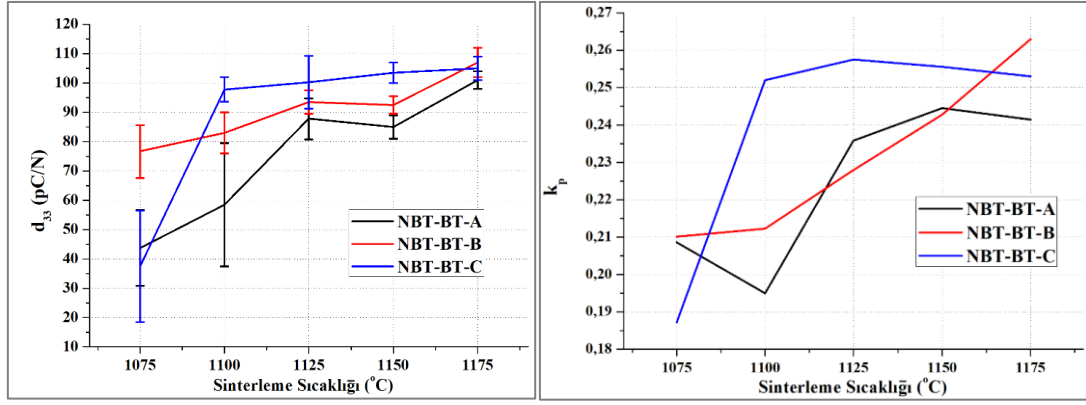
Sinterleme sıcaklığı 1150°C’de iken en düşük Z_m değerini, en yüksek mekanik kalite faktörü değerini göstermektedir. Diğer elektriksel özellikler de ortalama değerlere sahiptir. Dielektrik kayıp (tanloss) değeri de 1150°C’de en düşük seviyeye gelmiştir. Bu kompozisyon için SEM sonuçları da göz önünde bulundurulursa 1125°C-1150°C arası optimum sinterleme sıcaklığı olarak verilebilir.

Tane boyutu düştükçe sinterleme başlangıç sıcaklığı da düşmektedir. 48 saat öğütülen NBT-BT-C kodlu numunenin elektriksel ölçüm sonuçları da incelenmiştir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18 NBT-BT-C kodlu seramiklerin elektriksel özellikleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m
1075	37	0.1128	0.187	1024	82	555
1100	98	0.0188	0.252	87	223	502
1125	100	0.0225	0.258	117	164	529
1150	103	0.0258	0.256	96	180	571
1175	105	0.0263	0.253	117	152	576

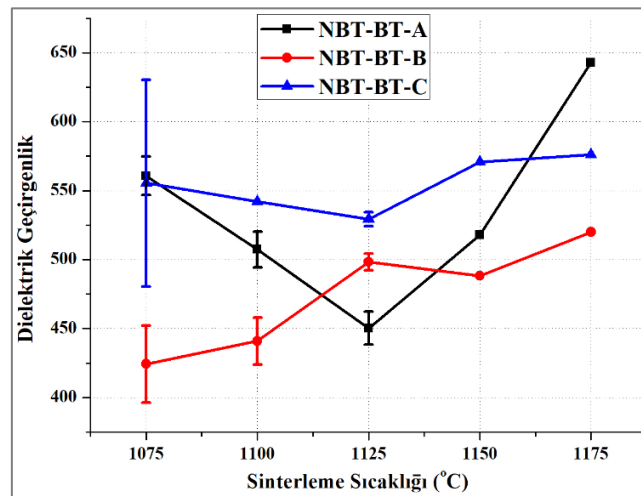
Çizelgeye göre d_{33} değerleri sinterleme sıcaklığı arttıkça artmakta iken, k_p değeri 1100°C’den itibaren 0.25 seviyelerine ulaşmaktadır. Ayrıca Z_m değeri de en düşük değer olan 87 ohm değerine, Q_m değeri de 223 olan en yüksek değerine 1100°C’de ulaşmaktadır. Bu sonuçlar grafik olarak sinterleme sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin d_{33} ve k_p değerlerinin grafiksel gösterimi.

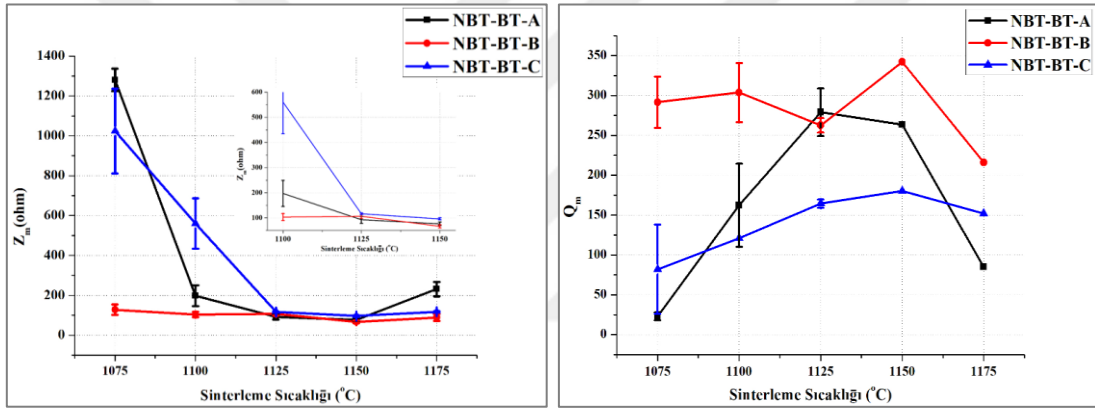
Bu grafiğe göre NBT-BT-C kodlu kompozisyon 1100°C’de sinterlenmeye başlamıştır ve en düşük sıcaklık seviyelerinde en yüksek d_{33} sonuçlarını göstermektedir. NBT-BT-A kodlu kompozisyon ise tüm sinterleme sıcaklıklarında en düşük değerleri göstermektedir. Ayrıca tüm kompozisyonlar için sinterleme sıcaklığı arttıkça d_{33} değerleri artmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça NBT-BT-B kodlu kompozisyonun k_p değeri artmaktadır. Fakat diğer kompozisyonların k_p değerleri belli bir sıcaklıktan sonra düşüşe geçmektedir. NBT-BT-C kodlu kompozisyonun 1100°C-1150°C sıcaklık aralığında en yüksek k_p değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Dielektrik sabite değerleri için de Çizelge 4.18-4.19 ve 4.20’de verilen değerler grafiğe yansıtılmıştır (Şekil 4.50).



Şekil 4.50 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin dielektrik sabite değerlerinin grafiksel gösterimi.

Şekil 4.50’den görüldüğü üzere oda sıcaklığındaki en yüksek dielektrik sabite değerine tane boyutu küçük olan NBT-BT-C kodlu kompozisyon sahiptir. Bunun nedeni küçük tane boyutlu malzemelerde tane boyutuna bağlı olarak domain genişliğinin düşük olup, tane içerisindeki domain yoğunluğunun artması ve buna bağlı daha yüksek dielektrik sabiteye neden olmasıdır. Bu mekanizma tam olarak bilinmese de 90° domain ikizlenmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Kim 1994). Artan sinterleme sıcaklığı ile dielektrik sabite değerinde az da olsa artış görülmektedir. NBT-BT-A kodlu kompozisyonun dielektrik sabite değeri 1125°C ’ye kadar düşüş, bu noktadan sonra ise artış göstermiştir. Bunun sebebinin tane boyut dağılımı olduğu düşünülmektedir. Tabloda yer alan diğer değerler, Z_m ve Q_m değeri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafik halinde karşılaştırılmıştır (Şekil 4.51).

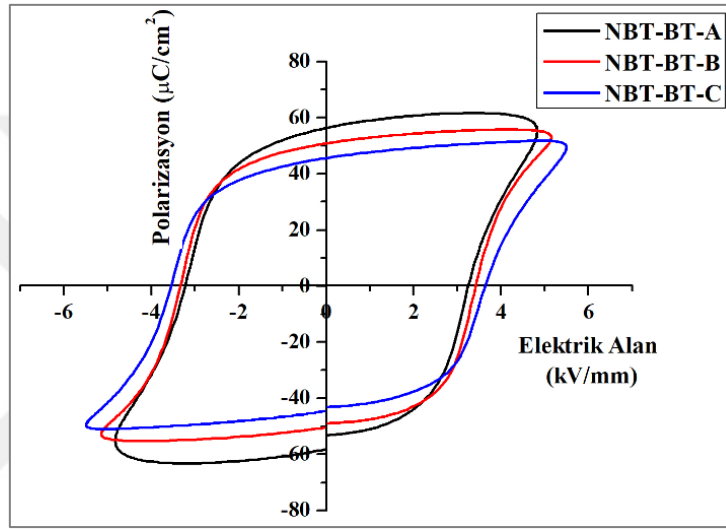


Şekil 4.51 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin Z_m ve Q_m değerlerinin grafiksel gösterimi.

Şekil 4.51’den görüldüğü üzere, rezonans anındaki direnç değeri rezonans-titreşim modunda enerji hasatı, titreşim sönümlenme uygulamalarında kullanılan piezoseramikler için önem arz etmektedir. Burada en düşük empedans değeri sinterleme sıcaklığı arttıkça belirli bir değere kadar düşmektedir. Empedans değeri; tane, tane sınırı ve elektrot empedansının toplamı olarak bilinmektedir. Elektrot empedansı tüm numunelerde benzerdir. Bu nedenle değişkenler tane ve tane sınırlarıdır. Tane sınırları düzensiz yapılar olduğu için ne kadar az tane sınırı olursa, direnç değerinin o kadar düşük olması beklenmektedir. NBT-BT-B kompozisyonu en düşük direnç değerini göstermektedir. Bu kompozisyonun ayrıca en yüksek mekanik kalite faktörü değeri gösterdiği Şekil 4.51.b’deki grafikten anlaşılmaktadır. Mekanik kalite faktörü, rezonans anında taneler içerisindeki domain duvarlarının sürtünmesi sonucunda oluşan içsel

dirençten kaynaklanan kayıpların matematiksel ifadesidir. Bu nedenle ne kadar az tane sınırı varsa o kadar az kayıp olacak, mekanik kalite faktörü o kadar yüksek olacaktır. NBT-BT-C kompozisyonunun Q_m değeri düşük olmasının sebebi, düşük tane boyutuna sahip olup, içsel sürtünmelerinin fazla olmasıdır. Bu sebeple tüm değerlerin optimize edilip uygulama alanına bağlı olarak optimum tane yapısı elde edilmelidir.

Farklı tane boyutlarına sahip NBT-6BT toz kompozisyonu kullanılarak üretilmiş peletlerin histeris eğrileri Şekil 4.52’de verilmiştir.



Şekil 4.52 Farklı sürelerde öğütülen kompozisyonlardan üretilen peletlerin histeris eğrisi.

Tane boyutu büyük olan numunelerde kalıcı polarizasyon değeri daha yüksek çıkmıştır. Bu ferroelektrik malzemelerde bir fenomen olarak bilinmektedir (Leu *et al.* 2003). Tane boyutu küçüldükçe aynı hacime sahip numunelerde daha fazla tane sınırı bulunmaktadır. Tane sınırları düzensiz yapıları nedeniyle düşük ferroelektrikliğe sahiptirler. Bu nedenle domainlerde oluşacak polarizasyonu sekteye uğratırlar. Ayrıca tane boyutu düştükçe koersif elektrik alan değeri artmıştır. Tane boyutunun düşmesi sebebiyle ferroelektrik döngünün tamamlanabilmesi için gereken enerji miktarı artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı tane boyutu düştükçe koersif elektrik alan değeri artmakta, kalıcı polarizasyon değeri düşmektedir (Shieh *et al.* 2010).

4.3.2 Mangan Katkısının Tek Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Farklı oranlarda mangan katkılanmış NBT-BT kompozisyonuna yapılan katkıların oranları ve kompozisyon kodlamaları Çizelge 3.1’de açıklanmıştır. Her kompozisyondan üretilen peletlerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elektriksel ölçümleri yapılmış olup, çizelgeler halinde verilmektedir (Çizelge 4.19-4.24). Bu çizelgeler en düşük sinterleme sıcaklığından yükseğe doğru sıralanmaktadır.

Çizelge 4.19 B kompozisyonun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m	K^T
1075	104	0.0189	0.225	289	0.521	114	474
1100	86	0.0268	0.216	114	0.541	198	558
1125	106	0.0184	0.239	87	0.490	222	564
1150	86	0.0232	0.249	83	0.499	185	606
1175	84	0.0296	0.226	268	0.801	27	620

Çizelge 4.19 incelendiğinde k_p değeri 1150°C de en yüksek değerine ulaşmıştır. En düşük direnç değerine de aynı sıcaklıkta sahiptir. Ancak en yüksek mekanik kalite faktörü ve d_{33} değerine 1125°C’de ulaşmıştır. En iyi değerlerin elde edildiği sinterleme sıcaklığı değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 4.20’de C kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.20 C kompozisyonun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m	K^T
1075	108	0.0125	0.227	198	0.460	171	431
1100	96	0.0152	0.228	91	0.513	257	487
1125	114	0.0081	0.271	38	0.463	454	459
1150	93	0.0119	0.260	71	0.476	251	470
1175	84	0.0282	0.231	290	0.735	39	485

Çizelge 4.20 incelendiğinde en yüksek d_{33} , k_p ve mekanik kalite faktörünün ayrıca en düşük direnç ve dielektrik kayıp değerlerinin 1125°C sıcaklıkta sinterlendiğinde elde edildiği gözlenmektedir. Bu sebeple en iyi elektriksel değerler 1125°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Çizelge 4.21’de E kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.21 E kompozisyonun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m	K^T
1075	96	0.0102	0.229	170	0.432	209	403
1100	86	0.0259	0.215	103	0.454	230	529
1125	103	0.0203	0.226	85	0.440	266	533
1150	101	0.0211	0.238	74	0.451	245	557
1175	91	0.0315	0.210	272	0.726	43	576

Çizelge incelendiğinde en yüksek d_{33} ve mekanik kalite faktörü değerleri 1125°C sıcaklıkta gözlenmekte iken, en yüksek k_p değeri ve en düşük direnç değeri 1150°C’de gözlenmektedir. Ayrıca 1075°C’de en düşük dielektrik kayıp gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklığında en iyi değerlerin elde edildiği sıcaklık değişkenlik göstermekte olup, sinterleme sıcaklığı düştükçe bazı elektriksel değerler iyileşmektedir.

Çizelge 4.22’de G kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.22 G kompozisyonun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m	K^T
1075	82	0.0283	0.213	240	0.524	158	499
1100	99	0.0339	0.251	43	0.458	539	444
1125	83	0.0455	0.244	45	0.493	508	464
1150	78	0.0482	0.232	500	0.473	315	438
1175	72	0.0588	0.190	527	0.639	176	594

Çizelge incelendiğinde en yüksek d_{33} , k_p ve mekanik kalite faktörü değerlerinin ayrıca en düşük direnç değerinin 1100°C’de elde edildiği gözlenmektedir. Bunun dışında en düşük dielektrik kayıp değeri de 1075°C’de elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı katkılanan mangan oranı arttıkça artmıştır.

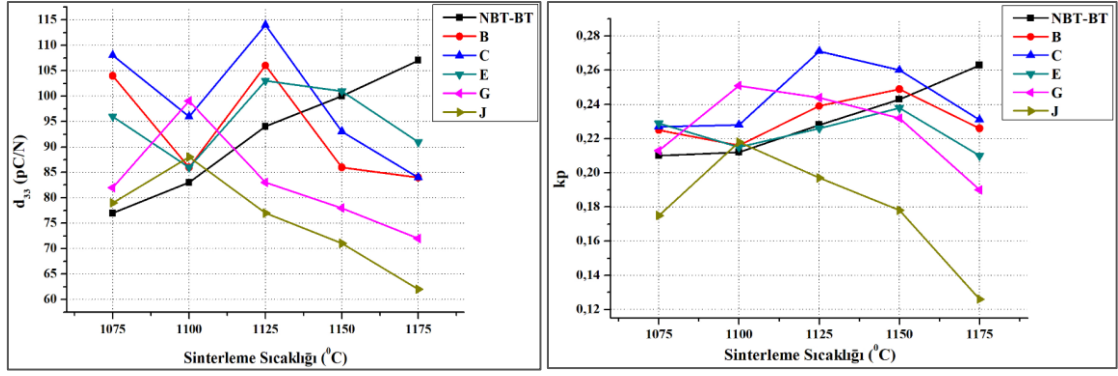
Çizelge 4.23’te ise J kompozisyonunun sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elektriksel özelliklerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.23 J kompozisyonun sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel özelliklerinin değişimi.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	C (nF)	Q_m	K^T
1075	79	0.0727	0.175	357	0.773	90	711
1100	88	0.0952	0.218	76	0.515	357	495
1125	77	0.1081	0.197	78	0.498	437	461
1150	71	0.0976	0.178	121	0.510	344	477
1175	62	0.0889	0.126	373	0.544	232	505

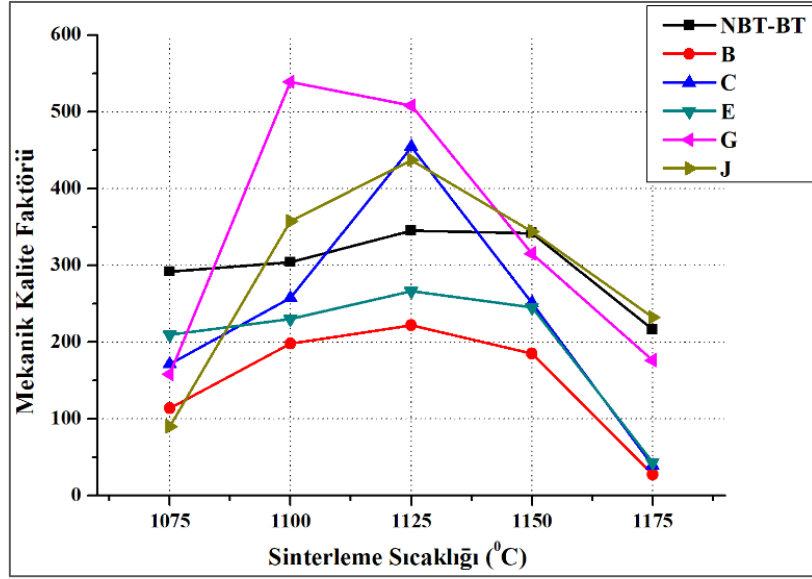
Çizelge incelendiğinde G kompozisyonundan elde edilen sonuçlara benzer şekilde en yüksek k_p , d_{33} değerleri 1100°C’de elde edilmiştir. Ancak bu değerler B, C ve E kompozisyonlarından oldukça düşüktür. Latis içerisinde yer alma oranından fazla katkılандığında, manganın tane sınırlarında segrege olarak elektriksel özelliklerin düşüşüne sebep olduğu bilinmektedir (Zhou *et al.* 2005). Mangan katkısı kütlece %0.5 oranından fazla olduğu durumlarda elektriksel özelliklerin düşüşüne sebep olmaktadır.

Mangan katkısına ve elektriksel özelliklerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi ve kalsinasyon sonrası 24 saat süre boyunca öğütölüp tane boyut dağılımları benzer olan katkısız NBT-6BT (NBT-BT-B) kompozisyonu ile karşılaştırması grafiklere yansıtılmıştır. Şekil 4.53’te d_{33} değerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.53 NBT-BT-B ve mangan katkılı kompozisyonların d_{33} ve k_p değerlerinin karşılaştırılması.

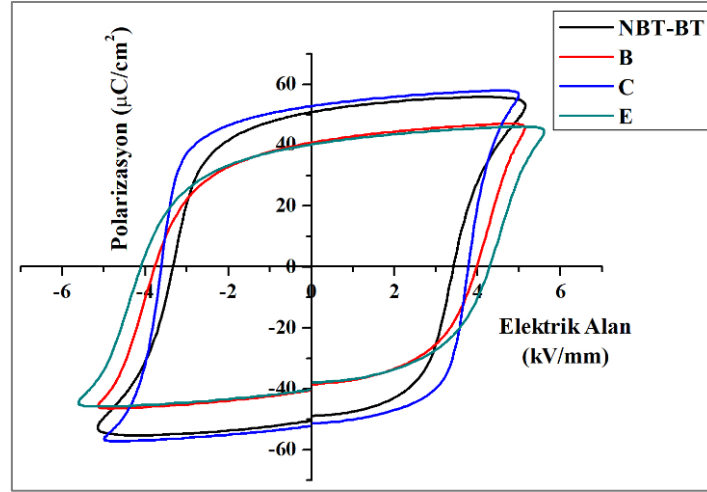
Şekil 4.53 incelendiğinde en yüksek d_{33} değerine C kompozisyonu 1125°C sıcaklıkta ulaşmıştır. Katkısız NBT-BT kompozisyonun d_{33} değeri sinterleme sıcaklığı arttıkça artmaktadır ancak C kompozisyonunda elde edilen değere ulaşamamıştır. B ve E kompozisyonunda da elde edilen d_{33} değerleri 1125°C’de en yüksek noktasına ulaşmıştır. Grafikte ayrıca mangan oranları yüksek olan G ve J kompozisyonlarında sinterleme sıcaklığı düştükçe kompozisyonlardan elde edilebilecek en yüksek d_{33} sonuçları elde edilmektedir. sinterleme sıcaklığı 1125°C’den yukarı çıkıldıkça tüm mangan katkılı kompozisyonların d_{33} değerleri düşmektedir. Kapling faktör değerlerine bakıldığında katkısız NBT-BT kompozisyonun sinterleme sıcaklığı artarken artmakta iken, kütlece %0.3 mangan katkılıandığında 1125°C sıcaklıkta 0.27 değerini göstermektedir. Ayrıca mangan oranı arttıkça kompozisyonların en yüksek kapling faktör değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaştığı gözlemlenmektedir. Mangan literatürde de bahsedildiği gibi sinterleme sıcaklığında düşüş sağlamaktadır. Kompozisyonların Z_m ve Q_m değerlerinin incelemesi şekil 4.54’te verilmektedir.



Şekil 4.54 NBT-BT-B ve mangan katkılı kompozisyonların Qm değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.54 incelendiğinde en düşük direnç değeri C kompozisyonunda elde edilmektedir. Katkısız NBT-BT kompozisyonunda sinterleme sıcaklığı 1150°C’de en düşük direnç değeri elde edilirken, C kompozisyonunda 1125°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Ayrıca mangan oranı %0.5’in üzerinde olan G ve J kompozisyonlarında en düşük direnç değerleri 1100°C’de elde edilmektedir. Sinterleme sıcaklığına bağlı mekanik kalite faktörü grafiği incelendiğinde ise katkısız NBT-BT kompozisyonunda 1075°C-1150°C sinterleme sıcaklık aralığında elde edilen mekanik kalite faktörü değeri 300-350 olup, C kompozisyonunda 1125°C sıcaklığında 450 değerine ulaşmıştır. Mangan oranı arttıkça tane büyümesi gerçekleştiği için daha az tane sınırı ve daha büyük boyutta domain bölgeleri oluşmakta ve böylece elektrik alan değişimlerinde iç stres azalarak daha yüksek mekanik kalite faktörü değeri elde edilmektedir.

Mangan katkılı C kompozisyonunun histeris ölçümleri yapıp, katkısız BNT-6BT kompozisyonu ile histeris eğrisi karşılaştırması verilmiştir (Şekil 4.55).



Şekil 4.55 Mangan katkılı B, C ve E kompozisyonları ile NBT-BT-B nin histeris eğrilerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.55'teki histeris eğrisi incelendiğinde Mangan katkılı C kompozisyonunun kalıcı polarizasyon (P_r) değerinin katkısız seramiğe göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Kalıcı polarizasyon değeri $53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerine yakındır. Katkısız BNT-6BT kompozisyonundan üretilen peletlerin ise kalıcı polarizasyon değeri $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir. Ayrıca koersif elektrik alan değerleri de yüksektir. Bunun sebebi ise latis içerisine giren atom boyutu küçük olan mangan katyonunun polarizasyonu daha kolay takip edebilmesidir (Zhang *et al.* 2012).

4.3.3 Lityum Katkısının NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Üretilen numuneler yüzey işlemlerinden sonra elektrotlanmış ve polarize edilmişlerdir. Elektriksel ölçüm sonuçları Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24 L5-1 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	$\tan \text{ loss}$ (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
950°C	Numunelerden sonuç alınamadı					
1000°C	94	0.020	0.15	665	94	347
1025°C	73	0.014	0.18	463	66	637

Çizelgeden görüldüğü üzere 950°C'de sinterlenen numunelerden elektriksel sonuç alınamamıştır. Şekil 4.19.a'daki SEM görüntüleri de incelendiğinde sinterlemenin tam olarak gerçekleşmediği görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk, k_p ve

dielektrik sabite değeri artmakta, Z_m değeri düşmektedir. Kütlece eklenen Lityum karbonat miktarının artırıldığı L5-2 kompozisyonu daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmiştir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25 L5-2 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
925°C	12	0.025	0.06	638	302	927
950°C	26	0.024	0.08	427	208	1072
975°C	39	0.016	0.063	424	393	1095

L5-1 kompozisyonuna oranla daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmiştir. L5-2 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığı arttıkça Z_m ve tanloss değeri düşmüş, K^T ve d_{33} değeri artmıştır. Molce %0.1 Li_2CO_3 eklenen L6 kompozisyonunu farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen elektriksel sonuçlar çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.26 L6 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
975°C	50	0.037	0.14	336	106	918
1000°C	56	0.037	0.14	314	114	866
1025°C	104	0.030	0.21	132	136	784
1050°C	111	0.021	0.23	103	175	639
1075°C	104	0.017	0.22	110	208	554

L6 kompozisyonunun literatüre uygun şekilde sinterleme sıcaklığı arttıkça elektriksel sonuçları iyileşmiştir. Hatta 1050°C-1075°C aralığında en iyi değerlere sahip olduğu görülmektedir. Katkı miktarı artırılarak üretilen L7 kompozisyonunun elektriksel sonuçları Çizelge 4.27’de verilmektedir.

Çizelge 4.27 L7 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
925°C	27.2	0.036	0.11	610	82	915
950°C	50	0.035	0.12	518	97	873
975°C	62.4	0.037	0.14	332	113	883

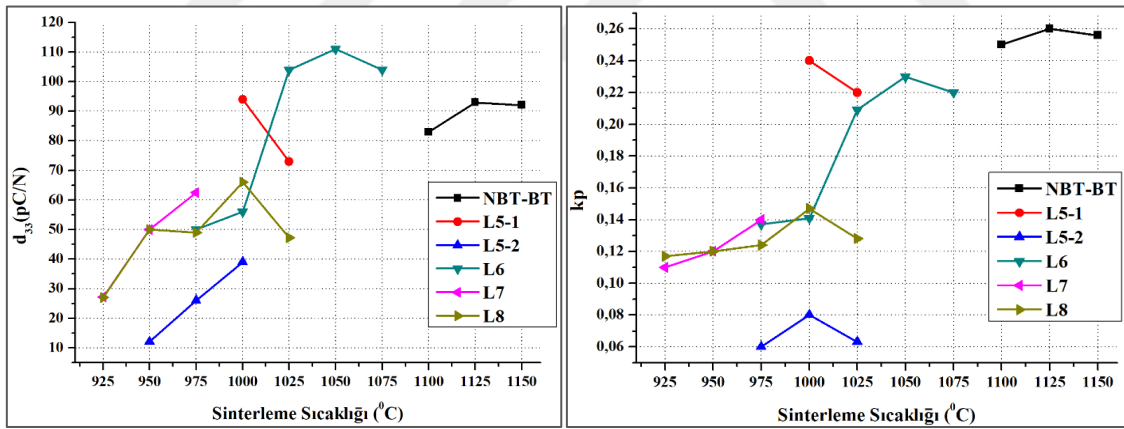
L7 numunelerinin sinterleme sıcaklığı arttıkça d_{33} , k_p ve Q_m değerleri artmakta K_t ve Z_m değerleri düşmektedir. Katkı miktarı daha da arttırıldığındaki sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel ölçümler çizelge 4.28’de verilmektedir.

Çizelge 4.28 L8 numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
925°C	27	0.041	0.117	613	87	818
950°C	50	0.047	0.12	520	100	813
975°C	49.2	0.038	0.124	462	109	807
1000°C	66	0.037	0.147	315	122	750
1025°C	47.2	0.041	0.128	539	94	766

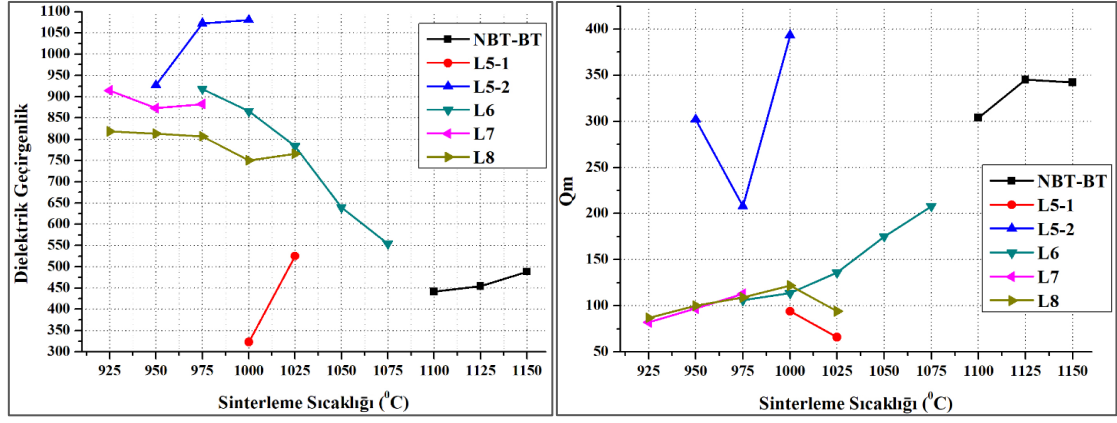
Bu çalışma kurşun içerikli malzemeler için gerçekleştirilmiş olup, kütlece %0.1 Li_2CO_3 ilavesi ile birlikte sıcaklık aralığı 1125°C’den 975-1000°C aralığına çekilmiştir.

Lityum katkılı NBT-BT seramiklerin elektriksel değerleri sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kıyaslanmıştır (Şekil 4.56).



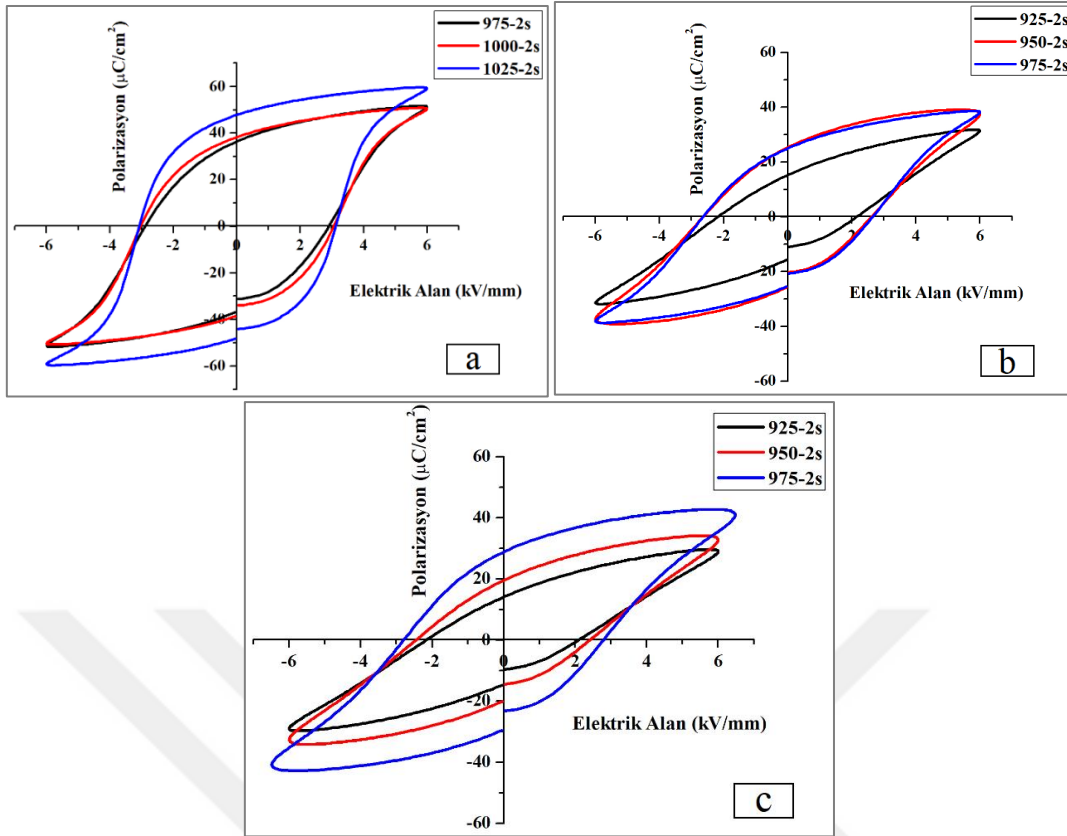
Şekil 4.56 Li_2CO_3 katkılı ve katkısız NBT-BT kompozisyonlarının sinterleme sıcaklığına bağlı d_{33} ve k_p değerleri.

Kütlece ve molce Li_2CO_3 katkılanan NBT-BT sistemlerin d_{33} ve k_p sonuçları incelendiğinde L5-1 ve L6 kompozisyonlarının d_{33} ve k_p değerleri NBT-BT sistemine yakındır. L5-2, L7 ve L8 kompozisyonlarının değerleri ise oldukça düşüktür. Bunların dışında dielektrik geçirgenlik ve mekanik kalite faktörü grafikleri de oluşturulmuştur (Şekil 4.57).



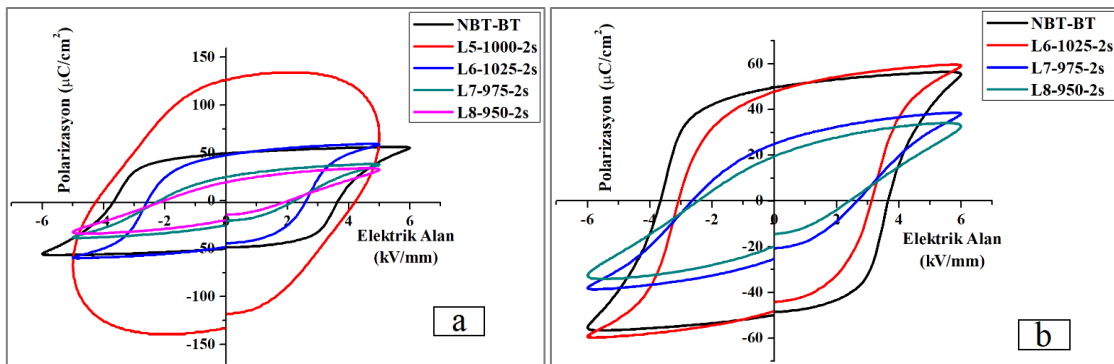
Şekil 4.57 Li_2CO_3 katkılı ve katkısız NBT-BT kompozisyonlarının sinterleme sıcaklığına bağlı dielektrik geçirgenlik ve Q_m değerleri.

L5-1 kompozisyonunun dielektrik geçirgenlik değeri, NBT-BT sistemininkine yakındır. Daha fazla Li_2CO_3 katkılандığında ise dielektrik geçirgenlik değeri artmaktadır. Bunun nedeninin yeterince sıvı faz oluşup, taneler arasında hava içeren boşlukların kalmaması olduğu düşünülmektedir. Molce lityumkarbonat katkılanan L6, L7 ve L8 seramiklerin piezoelektrik özelliklerinin yanı sıra ferroelektrik özellikleri de sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür (Şekil 4.58). Kütlece lityumkarbonat katkılı seramiklerin dielektrik bozunmadan dolayı sinterleme sıcaklığına bağlı ferroelektrik özellikleri ölçülememiştir.



Şekil 4.58 Molce % Li_2CO_3 katkılanmış NBT-BT kompozisyonların sinterleme sıcaklığına bağlı polarizasyon döngüsü grafikleri a) L6, b) L7 ve c) L8.

Şekil 4.58'deki grafikler incelendiğinde genel olarak sinterleme sıcaklığı arttıkça kalıcı polarizasyon değerleri ve koersif elektrik alan değerleri artmaktadır. Ayrıca en yüksek kalıcı polarizasyon değerine L6 kompozisyonu sahiptir. Li_2CO_3 katkılı kompozisyonlar ayrıca NBT-BT kompozisyonu ile de kıyaslanmışlardır (Şekil 4.59).



Şekil 4.59 Lityum katkılı ve katkısız NBT-BT seramiklerin histeris döngülerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.59.a'da Li_2CO_3 katkılı kompozisyonların karşılaştırılmasında L5 kompozisyonunun histeris eğrisi kareselliği çok düşüktür. Bu grafik sızıntı akım değeri yüksek olan kompozisyonlara benzerdir. Anlamlı verilerin karşılaştırılması şekil 4.61.b'de görüldüğü üzere BNT-6BT kompozisyonu en yüksek kalıcı polarizasyon ve koersif elektrik alan değerine sahiptir. Lityum oranı arttıkça histeris eğrisinin şekli de değişmektedir. ABO_3 ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) kristal yapı içerisinde kendine A yerleşiminde Na veya Bi yerine geçerek tetragonallığı düşürür. Lityum iyonunun boyutu yerine geçtiği Na^+ veya Bi^{3+} ya göre küçüktür. Bu nedenle Wang vd. (2007) tarafından lityum atomunun koersif elektrik alanı düşürdüğü ve Zhang vd. (2012) tarafından polarizasyonu daha kolay takip edebildiği öne sürülmüştür.

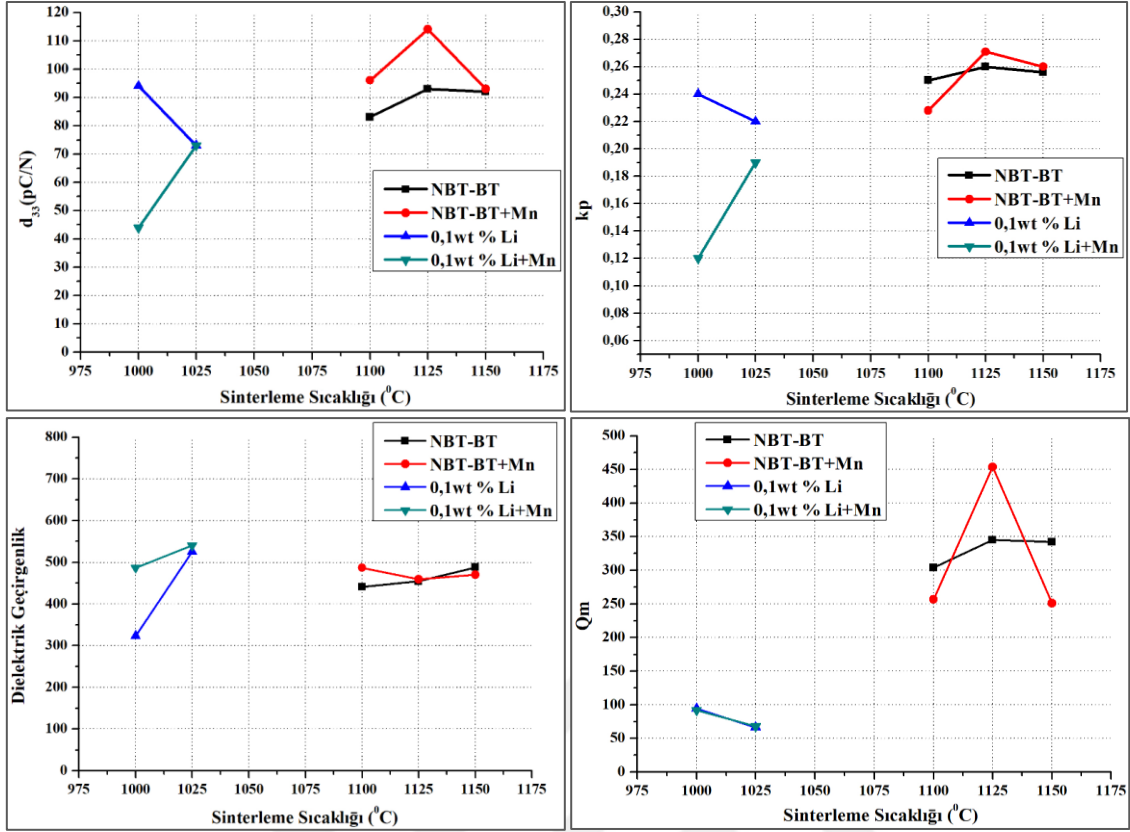
4.3.4 Lityum ve Mangan Katkısının Tek Katmanlı NBT-BT seramiklerin Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Kütlece %0.3 mangan katkılanan C kompozisyonunda %0.1 lityum karbonat katkılanmış, numunelerin elektriksel özellikleri ölçülmüştür (Çizelge 4.29).

Çizelge 4.29 Lityum ve mangan katkılı NBT-BT numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı elektriksel değerleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	d_{33} (pC/N)	tan loss (%)	k_p	Z_m	Q_m	K^T
950-2s	Numuneler El ile kırıldı.					
1000-2s	44	3.7	0.12	831	92	487
1025-2s	73	1.3	0.19	439	68	540

Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça; d_{33} , dielektrik sabite ve k_p değerlerinin de arttığı, Q_m ve Z_m değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu değerler katkısız NBT-BT, kütlece %0.1 Li_2CO_3 ve sadece kütlece %0.3 mangan katkılı NBT-BT seramiklerle karşılaştırılmıştır (Şekil 4.60).



Şekil 4.60 Lityum, mangan ve lityum-mangan katkılı NBT-BT seramiklerin elektriksel özelliklerinin karşılaştırılması a) d_{33} b) k_p c) dielektrik geçirgenlik d) Q_m .

Şekil 4.60'dan görüldüğü üzere lityum, mangan ve lityum-mangan katkılı NBT-BT sistemlerin sinterleme sıcaklıkları 1000°C civarındadır. k_p , d_{33} ve Q_m değerleri NBT-BT ve mangan katkılı NBT-BT sistemlerden düşüktür.

4.3.5 Çok Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Elektriksel Ölçümleri

Üretilen 7/3 Ag/Pd elektrotlu çok katmanlı seramiklerin elektriksel ölçümleri yapılmış olup, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak çizelge haline getirilerek çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30 7/3 Ag/Pd elektrot kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı elektriksel değerleri.

İç elektrot		NBT-G-ML			NBT-J-ML		
		Gwent 7-3			SJA 7-3		
Sinterleme	d_{33}	C_p	Q_e	d_{33}	C_p	Q_e	
Sıc. & Süre	(pC/N)	(nF)		(pC/N)	(nF)		
1120°C-6s	629	45.07	69	931	43.39	62	
1120°C-4s	856	45.81	78	582	46.48	78	
1120°C-2s	519	48.08	66	483	48.29	71	
1115°C-6s	765	44.43	82	861	48.12	57	
1115°C-4s	688	46.47	64	852	43.37	55	
1115°C-2s	784	47.23	67	743	47.39	74	
1110°C-6s	765	44.44	82	705	44.77	64	
1110°C-4s	747	45.45	55	727	50.56	64	

Bu sonuçlara bakıldığında SJA marka 7/3 Ag/Pd kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin d_{33} değerleri 1115°C’de 4 saat ve 6 saat süre boyunca yapılan sinterlemelerde görece yüksek çıkmıştır. Ancak kapasitans ve Q_e değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Bu sebeple hem Gwent hem SJA 7/3 Ag/Pd iç elektrot kullanılarak üretilen çok katmanlı seramikler kapasitans, dielektrik kayıp ve d_{33} değerleri bakımından benzer özelliktedir denilebilir.

Gwent 7/3 Ag/Pd elektrot kullanılarak üretilen NBT-G-ML ve mangan katkılı NBT-H-ML kompozisyonlar karşılaştırılmış ve Çizelge 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.31 NBT-BT ve mangan Katkılı NBT-BT çok katmanlı seramiklerin elektriksel değerlerinin sıcaklığa bağlı karşılaştırması.

İç Elektrot		NBT-G-ML			NBT-H-ML		
		Gwent 7-3			Gwent 7-3		
Sinterleme	d_{33}	C_p	Q_e	d_{33}	C_p	Q_e	
Sıc. & Süre	(pC/N)	(nF)		(pC/N)	(nF)		
1120°C-2s	519	48.08	66	--	--	--	
1115°C-6s	765	44.43	82	689	48	75	
1115°C-4s	688	46.47	64	783	43.68	76	
1115°C-2s	784	47.23	67	820	46.40	72	
1110°C-6s	765	44.44	82	808	43.08	86	
1110°C-4s	747	45.45	55	700	48.94	63	

1115°C’den yüksek sıcaklığa çıkıldıkça mangan katkılı seramiklerden elektriksel özellikler alınamamıştır. Bu sebeple kıyaslama 1115°C-6s’te bırakılmıştır. Çizelgeden görüldüğü üzere mangan katkılı NBT-BT çok katmanlı seramiklerin 1110°C-6s,

1115°C-4s ve 1115°C-2s sinterlenme koşullarında d_{33} ve Q_e değerleri katkısız NBT-BT seramiklerden yüksektir. Ancak yine de aralarında çok fazla ve sistematik bir fark görünmemektedir. Kapasitans değerlerinin düşük olması ise katman kalınlıklarının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

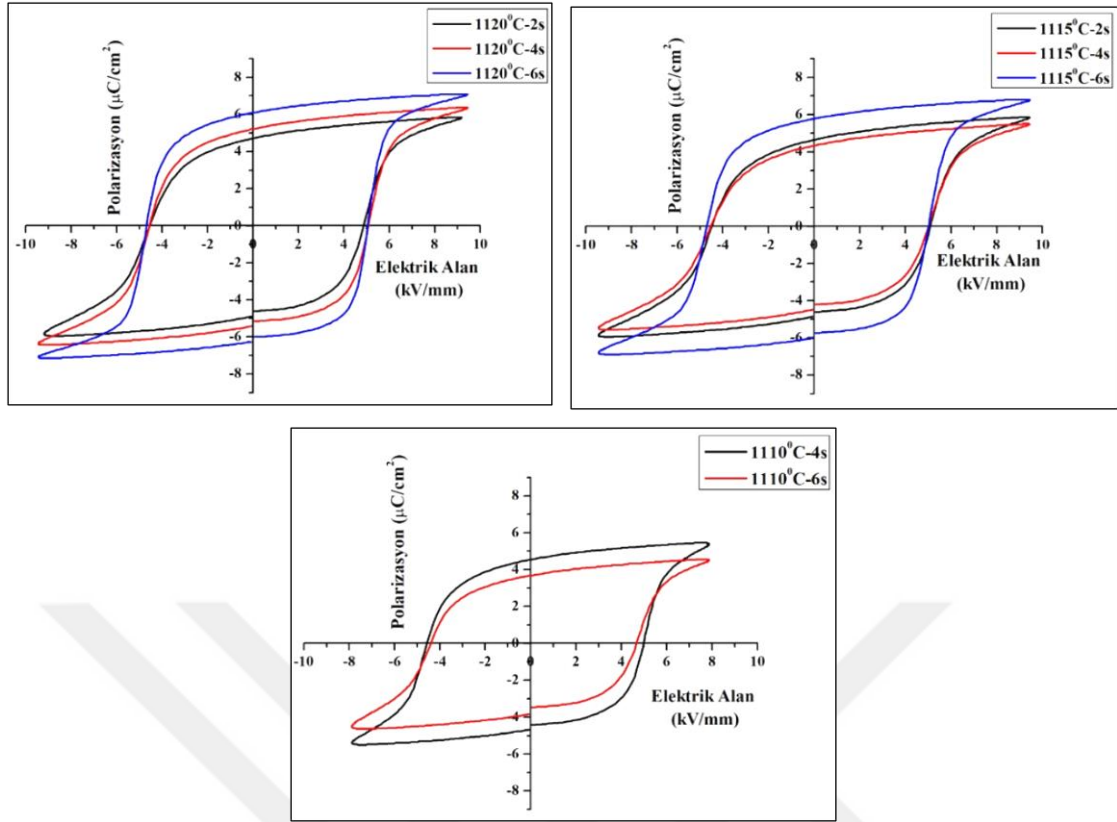
Üretilen lityum karbonat katkılı NBT-BT çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklıkları, NBT-BT çok katmanlı seramiklerden düşüktür ve 9/1 Ag/Pd elektrot kullanılmıştır. Elektriksel özellikleri sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32 Lityum katkılı NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı elektriksel özellikleri.

Sinterleme Sıc. & Süre	d_{33} (pC/N)	C_p (nF)	Q_e
1010°C-4s	274	73.74	42
1000°C-4s	265	71.50	65
990°C-4s	256	72.52	76
975°C-4s	276	65.58	73
1000°C-2s	250	70.94	69
990°C-2s	239	69.33	69

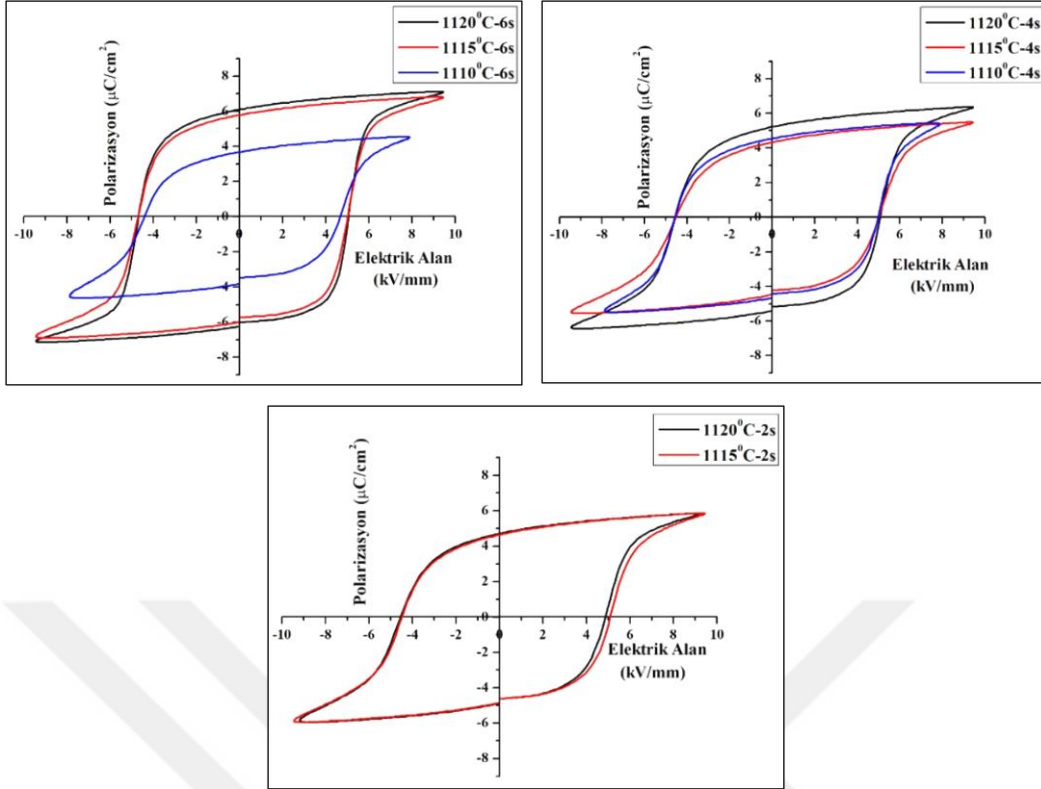
SJA 9/1 Ag/Pd elektrot kullanılarak üretilen lityum katkılı NBT-K-ML çok katmanlı numunelerinin d_{33} değerleri %60 oranında düşüktür. Bunun yanında kapasitans değerleri %15 oranında daha yüksektir.

SJA 7/3 Ag/Pd elektrot kullanılan NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklığında farklı sürelerde sinterlenme sonucu elde edilen numunelerin histeris eğrileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.61).



Şekil 4.61 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)1120°C b)1115°C c)1110°C.

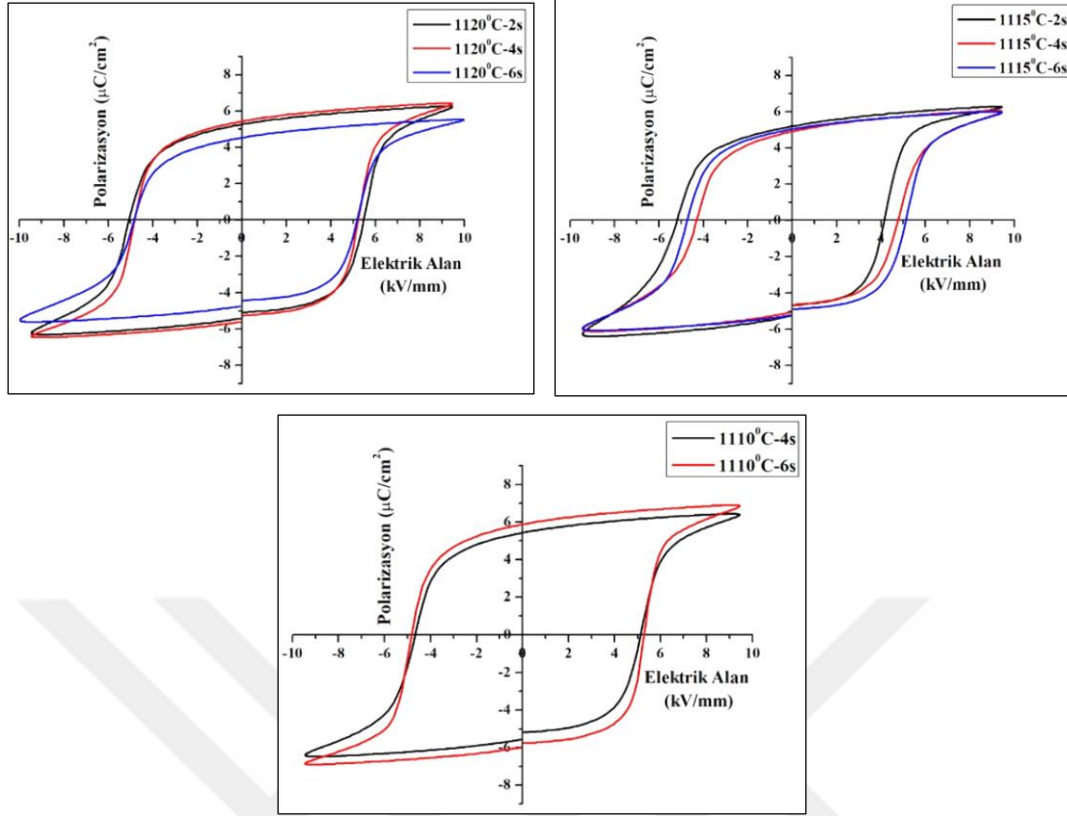
NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerinin 1120°C ve 1115°C sıcaklıklarda sinterleme süresi arttıkça P_r değerleri artmaktadır. Buna bağlı olarak P_s değerleri de artmaktadır. Koersif elektrik alan değerlerinde bir değişiklik görülmemektedir. Bunun yanında çok katmanlı seramikleri dielektrik bozunuma uğratmadan uygulanan voltaj değeri 360V'dur. Seramiklerin sinterleme sıcaklığı sabit tutularak sinterleme süresine bağlı olarak histeris eğrilerinin değişimi verilmiştir (Şekil 4.62).



Şekil 4.62 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)6 saat b)4 saat c)2 saat.

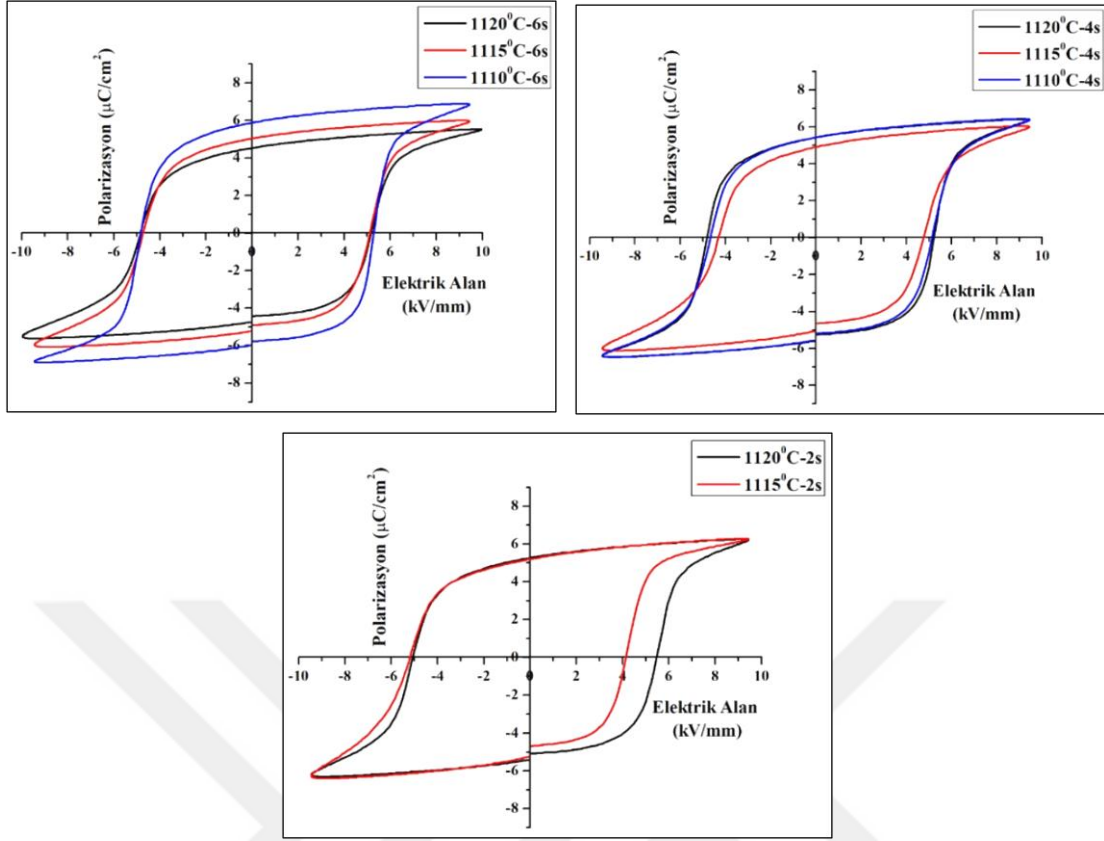
NBT-J-ML kodlu çok katmanlı seramiklerin sinterleme süresine bağlı olarak histeris eğrilerine göre sinterleme sıcaklığı 1120°C'den 1110°C'ye düştüğünde kalıcı polarizasyon değerleri düşmektedir. Ayrıca en yüksek koersif elektrik alan değerleri 1115°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

NBT-G-ML seramiklerinin de 1120°C, 1115°C ve 1110°C 2 saat, 4 saat ve 6 saat sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin histeris ölçüleri yapılmıştır (Şekil 4.63).



Şekil 4.63 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)1120°C b)1115°C c)1110°C.

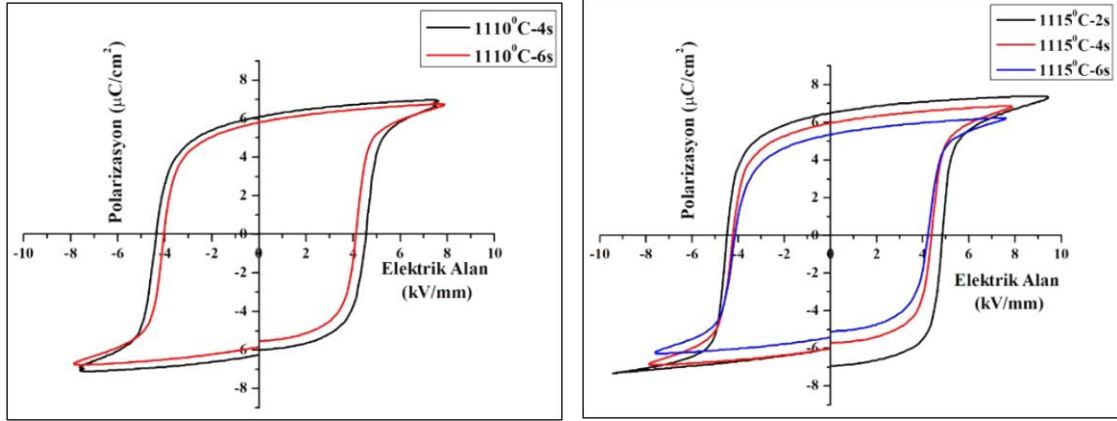
1120°C’de sinterlenen NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin sonuçlarına bakıldığında, sinterleme süresi 6 saate ulaştığında P_r değerinin önemli ölçüde düştüğü söylenebilir. 1115°C’de ise sinterleme süresi arttıkça P_r değeri yakın olsa da, koersif elektrik alan değeri azalmaktadır. 1110°C’de sinterleme süresi arttıkça P_r değeri $6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerinin üzerine çıkmaktadır. Sinterleme süresi sabit tutulup sinterleme sıcaklıkları değiştirilmek suretiyle karşılaştırılmışlardır (Şekil 4.64).



Şekil 4.64 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)6 saat b)4 saat c)2 saat.

Şekil 4.64 incelendiğinde, sinterleme sıcaklığı düştükçe Pr değerleri çok fazla değişim göstermemiştir. En fazla gösterdiği değişim 6 saat boyunca yapılan sinterlemelerde gözlenmiştir. Fakat burada da malzemelerin dayanabildiği maksimum voltaj değeri düşmüştür.

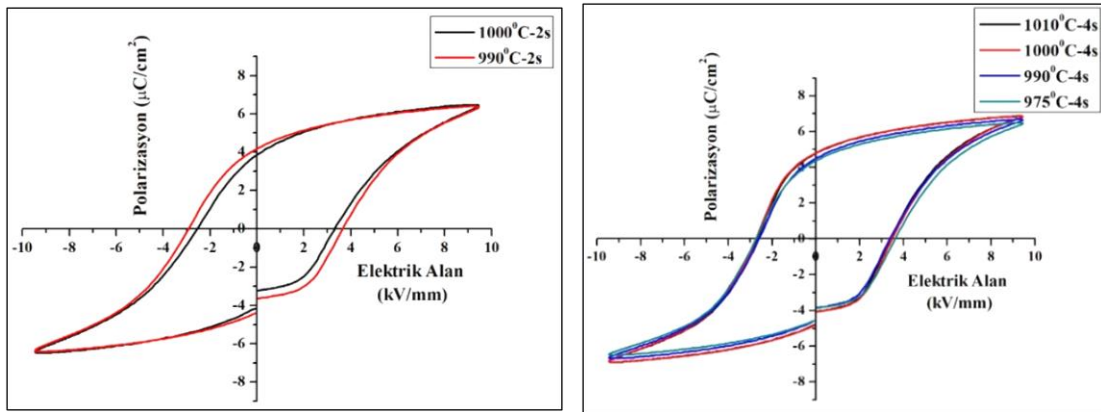
Mangan katkılı NBT-BT kompozisyonunun (NBT-H-ML) sinterleme sıcaklığı sabit tutularak histeris eğrileri çıkarılmış ve karşılaştırma yapılmıştır (Şekil 4.65).



Şekil 4.65 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)1110°C b)1115°C.

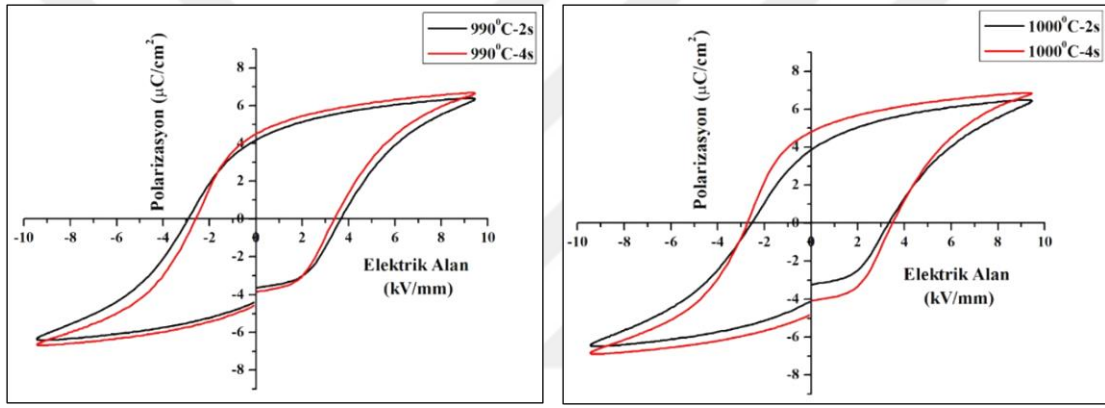
Histeris eğrileri incelendiğinde 1115°C’de 2 saat boyunca sinterlenen numunelerin uygulanabildiği en yüksek elektrik alan değeri operasyonel olarak 300V- 10kV/mm değerine çıkabilmiş, numunelerde bu değerden yüksek değerlerde bozulmalar yaşandığı için daha düşük elektrik alan uygulanmıştır. Ayrıca koersif elektrik alan değerleri de NBT-G-ML numunelere oranla daha düşüktür. Fakat mangan katkılı NBT-H-ML çok katmanlı numunelerinin kalıcı polarizasyon değerleri katkısız çok katmanlı seramiklere oranla daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen değerlerin hemen hepsi $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerinden yüksektir.

9/1 Ag/Pd elektrot kullanılarak üretilen 2 saat ve 4 saat boyunca farklı sıcaklıklarda sinterlenen Lityum katkılı NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.66).



Şekil 4.66 Farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)2saat b)4 saat.

Kalıcı polarizasyon değerleri $4-6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ aralığında ölçülmüştür. Bu bakımdan P_r değerleri de katkısız NBT-BT seramiklere oranla düşmüştür. Bunun yanında tüm NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerinin koersif elektrik alan (E_c) değerleri de $4 \text{ kV}/\text{mm}$ değerinden düşüktür. Lityum katyonu ABO_3 A yerleşimindeki atomlardan daha düşük boyuta sahiptir. Latis yapısının değişmesi nedeniyle yönlenme için gereken enerji miktarı düşmüştür (Zhang *et al.* 2012). Ancak koersif elektrik alan değeri düşmesine rağmen, mikroyapıda sıvı fazdan ve lityum atomunun yerdeğiştirmesinden kaynaklanan düzensizlikler ferroelektrik sıralanma yapısında değişiklikler meydana getirdiği için P_r değeri düşüktür. Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan sinterleme çalışmaları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.67).

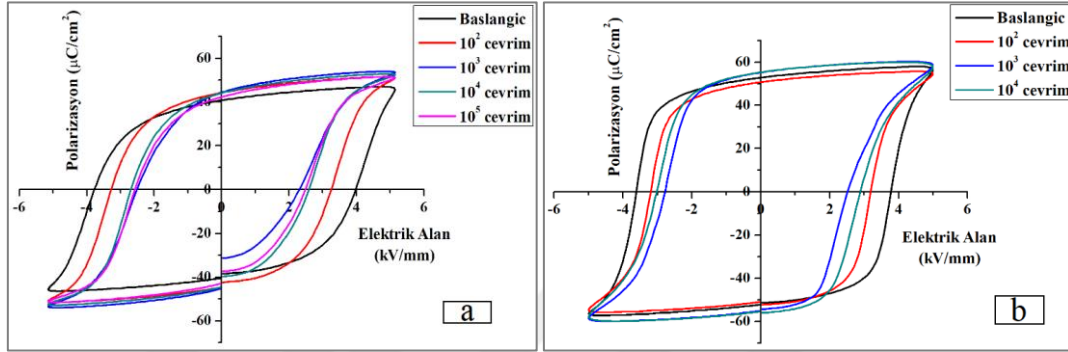


Şekil 4.67 Farklı süreler boyunca sinterlenen NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin histeris eğrileri karşılaştırması a)990°C b)1000°C.

Sinterleme sıcaklığı sabit tutulup sinterleme süresine bağlı ferroelektrik ölçümleri incelendiğinde sinterleme süresi arttıkça P_r değerinin artmakta olduğu görülmektedir. Verilen enerji miktarı arttıkça koersif elektrik alan değeri bakımından Zhang vd. (2012) tarafından yapılan değerlendirmeye uygundur. Ancak P_r değerinin elektrot-seramik arayüzündeki oluşumlarla ilgisi olduğu düşünülmektedir. 990°C sıcaklığında sinterlenen numunelerin sinterleme süresi arttıkça koersif elektrik alan değeri azalmaktadır. Lityum katkılı çok katmanlı seramiklerin histeris eğrilerindeki kayıp değerleri de lityum katkısız seramiklerden daha düşük değerdedir. Kayıp değerlerinin azalmasının sebebi de ferroelektrik sıralanma yapısının değişmesidir (Ma *et al.* 2010).

4.3.6 Tek Katlı Mangan Katkılı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri

Mangan katkısıyla birlikte NBT-BT seramiklerin kalıcı polarizasyon değerleri artmaktadır. Ancak yorulma dayanımı konusunda bir bilgi bulunmamaktadır. B ve C kompozisyonunun çevrim sayısına bağlı polarizasyon döngü değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.68).

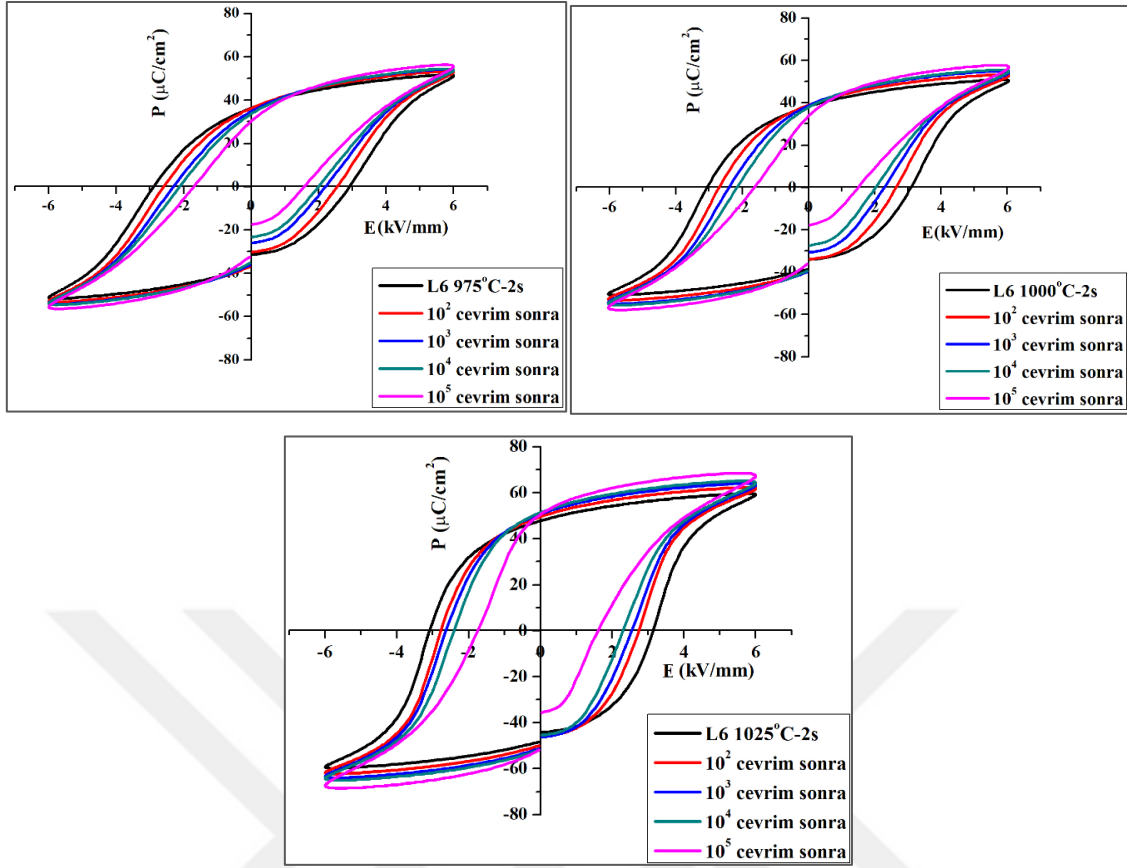


Şekil 4.68 Mangan katkılı NBT-6BT kompozisyonlarının histeris çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri a) B kompozisyonu b) C kompozisyonu.

Şekil 4.68.a incelendiğinde B kompozisyonunun çevrim sayısı 10^5 çevrime kadar dielektrik bozunma yaşanmadan ulaşmıştır. Ancak histeris eğrisinin kareselliği C kompozisyonuna oranla düşüktür. Kalıcı polarizasyon değerinde 10^4 çevrim sonunda başlangıç değerinden %11.82 artış, 10^5 çevrim sonunda ise başlangıç değerinden %4.79 kadar artış meydana gelmiştir. Koersif elektrik alan değeri ise 10^4 çevrim sonrasında başlangıç değerinden %34.92, 10^5 çevrim sonrası %39.69 kadar düşüktür. Şekil 4.68.b incelendiğinde C kompozisyonunun kalıcı polarizasyon değeri 10^4 çevrim sonrasında başlangıç değerinden %7.04 kadar artmıştır. Bunun yanında koersif elektrik alan değeri %20.54 düşüş göstermiştir.

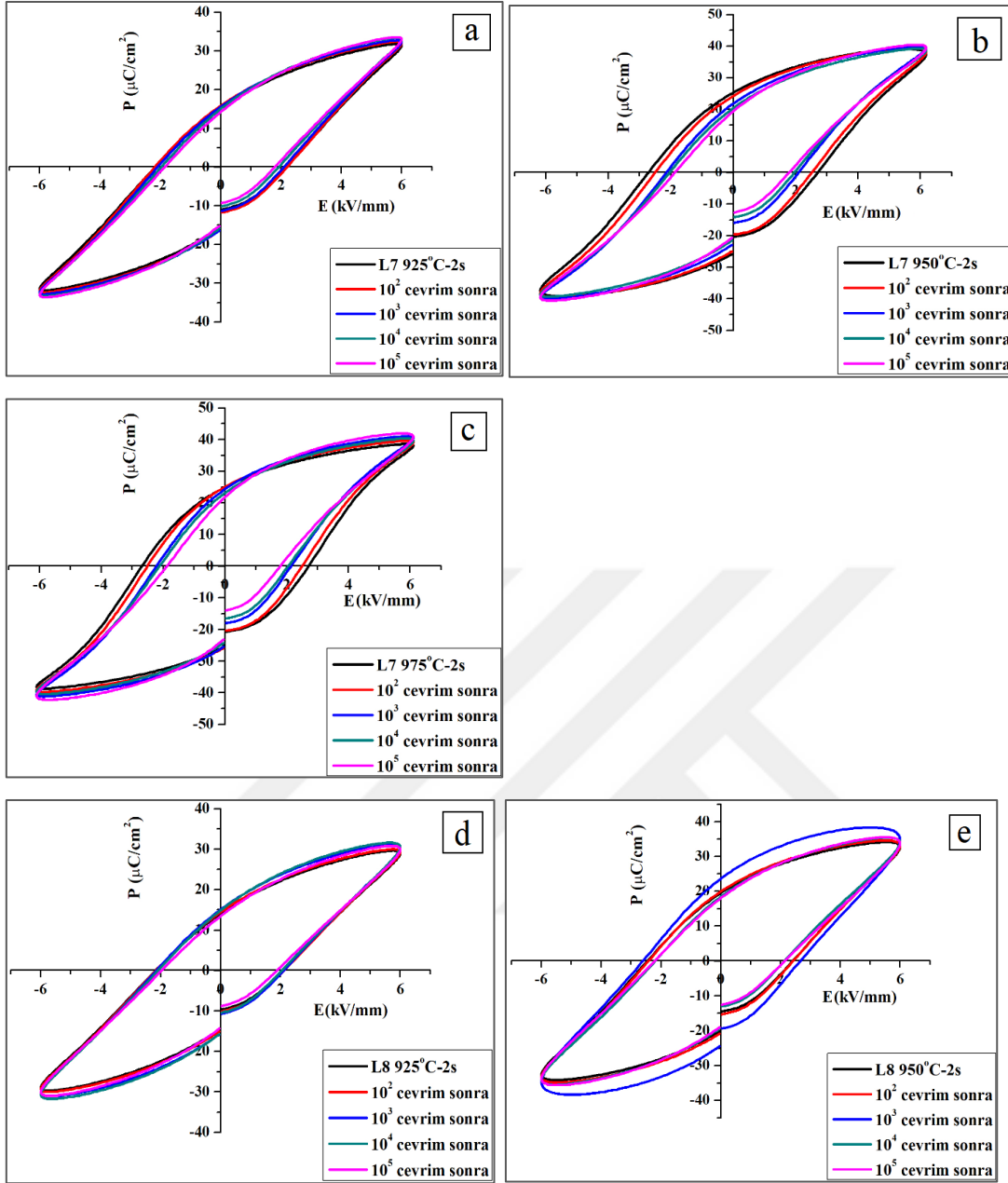
4.3.7 Tek Katlı Lityum Katkılı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri

Molce lityum katkılı NBT-BT tek katlı seramiklerin polarizasyon ve koersif elektrik alan değerleri düşmektedir. Çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.69-4.70).



Şekil 4.69 L6 kompozisyonunun farklı sinterleme sıcaklıklarında çevrim sayısına bağlı histeris eğrileri.

Şekil 4.69 incelendiğinde L6 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığı arttıkça kalıcı polarizasyon değerleri artmıştır. 1025°C sinterleme sıcaklığında elde edilen histeris eğrisi kareselliğe oldukça yakındır. Ancak çevrim sayısı arttıkça histeris kareselliği de bozulmaktadır. Ayrıca çevrim sayısı arttıkça P_s değeri de artmaktadır. Genel olarak lityum karbonat katkılı seramiklerin, mangan katkılı NBT-BT seramiklerden daha fazla çevrim sayısına ulaşabildiği görülmüştür (Şekil 4.70).



Şekil 4.70 L7 ve L8 kompozisyonlarının farklı sinterleme sıcaklıklarında çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.

Şekil 4.70 incelendiğinde 925°C’de sinterlenen L8 numunelerinin 10^5 çevrim sonrasında kalıcı polarizasyon değerleri değişmemiştir. Ancak kayıp polarizasyon (P_s) değerinde azalma söz konusudur. Koersif elektrik alan değerleri %5.8 oranında azalmıştır. 950°C’de sinterlenen L8 numunelerinin ise 10^2 çevrim sonrasında kalıcı polarizasyon değerleri artmış olup, 10^5 çevrim sonrasında %6.7 oranında azalmıştır. Koersif elektrik alan değerleri ise %8.9 oranında azalmıştır.

4.3.8 Çok Katmanlı NBT-BT Seramiklerin Yorulma Ölçümleri

Çok katmanlı NBT-J-ML seramiklerinin histeris ölçümleri 1110°C sinterleme sıcaklığında sinterlenen seramikler haricinde 360V değerinde alınmıştır. 1110°C sıcaklıkta sinterlenen seramikler ise 300V değerine kadar dayanabilmişlerdir. Bu değerlerin çevrim sayısına bağlı olarak yer aldığı tablo oluşturulmuştur (Çizelge 4.33).

Çizelge 4.33 NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.

Sinterleme Sıc. ve Süresi		Başlangıç (0 konumu)	10 ² çevrim sonra	10 ³ çevrim sonra	10 ⁴ çevrim sonra
1110°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	172.82	204.33	276.2	276.13
	Ec (V)	189.06	172.24	142.27	137.27
	Dp (μm)	2113.13	2090.86	2030.8	2015.42
1110°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	139.83	173.17	291.46	338.07
	Ec (V)	177.17	161.51	144.19	146.58
	Dp (μm)	2073.08	2060.15	2004.43	1967.27
1115°C-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	176.52	199.74	271.38	267.49
	Ec (V)	193.56	172.02	149.02	144.35
	Dp (μm)	2388.17	2353.6	2357.5	2315.8
1115°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	164.67	194.96	284.23	280.51
	Ec (V)	190.4	170.76	151.58	146.14
	Dp (μm)	2246.46	2240.17	2261.15	2301.02
1115°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	219.84	250.97	357.26	475.92
	Ec (V)	190.37	171.81	146.98	181.1
	Dp (μm)	2462.18	2491.41	2437.41	2366.59
1120°C-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	179.11	192.23	235.32	231.98
	Ec (V)	185.1	178.23	177.62	171.62
	Dp (μm)	2296.04	2294.12	2337.27	2357.94
1120°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	198.24	224.32	272.96	270.22
	Ec (V)	193.06	171.69	145.41	139.58
	Dp (μm)	2406.52	2702.85	2651.08	2277.5
1120°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	231.55	246.83	308.44	311.25
	Ec (V)	191.93	172.41	139.85	133.67
	Dp (μm)	2404.14	2336.57	2343.55	2350.88

NBT-J-ML numunelerinde 1110°C’de 4 ve 6 saat sinterlenen numunelerde kalıcı polarizasyon değerleri incelendiğinde başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar sırasıyla %18 ve %23 civarında bir artma söz konusu iken, 10^2 - 10^3 çevrim arasında %35.17 ve % 68.3 değerlerinde bir artış gözlenmektedir. 10^3 - 10^4 çevrim arasında ise 4 saat sinterlenen numunelerde %0.2 civarında azalma gözlenirken, 6 saat sinterlenen numunelerde ortalama %16 lık bir artış gözlenmektedir. Bu numunelerde koersif elektrik alan değerleri incelendiğinde başlangıç değerinden 10^2 çevrime kadar %8.85’lik, 10^2 - 10^3 çevrim arasında sırasıyla %17.4 ve %10.7’lik azalmalar gözlenmektedir. Deplasman değerlerinde ise yorulmaya bağlı olarak sürekli azalma gözlenmektedir. Ayrıca 10^4 çevrime kadar toplamda %4.62 ve %5.1’lik düşüş meydana gelmektedir.

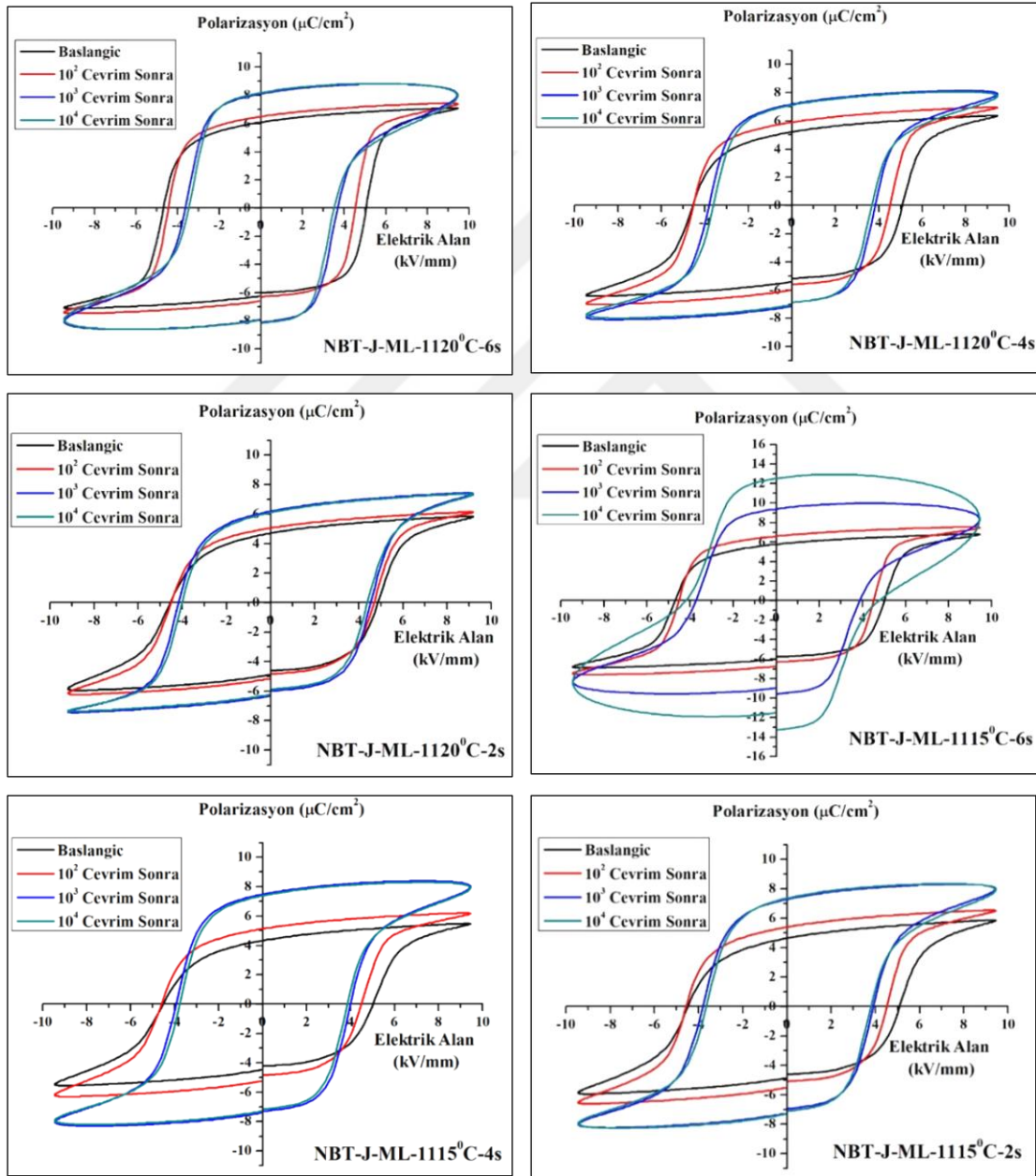
1115°C’de 2 saat, 4 saat ve 6 saat sinterlenen numunelerin başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar kalıcı polarizasyon değerleri de sırasıyla %13.15-%18.39 ve %14.16 değerinde artmıştır. 10^2 - 10^3 çevrim arasında Bu değerler %35.86-%45.78 ve %42.35 oranında artmıştır. 10^3 çevrimden sonra 2 ve 4 saat sinterlenen numunelerin değerlerinin %1.3 oranında azaldığı, 6 saat sinterlenen numunelerin değerlerinin % 33.21 oranında arttığı gözlenmiştir. Koersif elektrik alan değerleri incelendiğinde ise ortalama olarak %9.79-11.15’lik azalma söz konusudur.

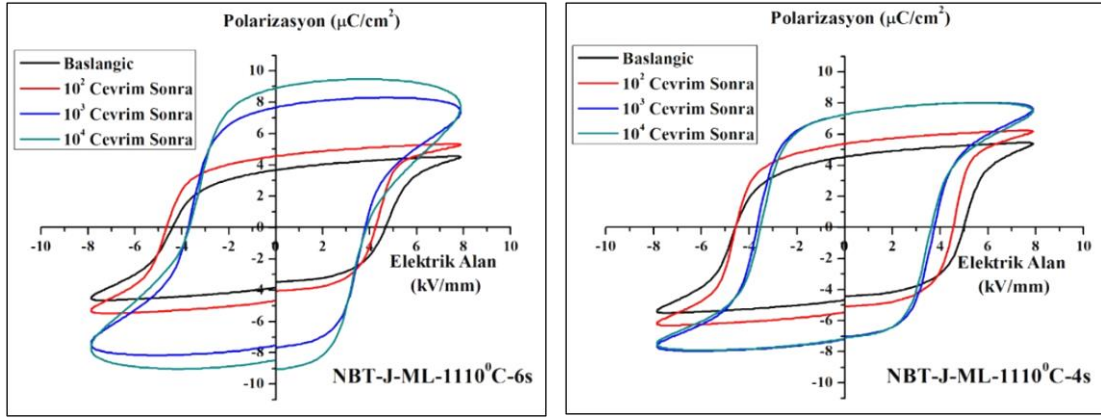
1120°C’de farklı sürelerde sinterlenen numunelerin kalıcı polarizasyon değerleri incelendiğinde ise başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar %9’luk bir artış, 10^2 - 10^3 çevrim arasında %23’lük bir artış söz konusudur. 10^3 - 10^4 çevrime kadar 2 ve 4 saat sinterlenen numunelerin değerleri %1.2 değerinde azalırken 6 saat sinterlenen numunelerin değerleri %0.9 oranında artmıştır. Koersif elektrik alan değerlerinde ise %8.31 ortalama bir azalma gözlenmektedir.

1115°C ve 1120°C sinterlenen numunelerde deplasman değerlerinin 1110°C’de sinterlenen numunelere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı farklılığının tane boyutunu değil, seramik-metal elektrot arasındaki bağlanmanın kalitesini etkilediği ve bu sayede yüksek deplasman değerleri elde edildiği düşünülmektedir.

Aynı sinterleme sıcaklığında farklı sinterleme süresinde sinterlenen numunelerde; 2 saat ve 4 saat sürede sinterlenen numunelerde 10^3 - 10^4 çevrim arasında kalıcı polarizasyon değerlerinde azalma gözlenirken, 6 saat sinterlenen numunelerde %16, %33 ve %1'lik artış gözlenmektedir. Bunun ise tane boyutu ile ilgisi olduğu düşünülmektedir.

Uygulanan elektrik alana bağlı kalıcı polarizasyon değerlerinin çevrim sayısına bağlı döngü grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.71).





Şekil 4.71 NBT-J-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.

Şekil 4.71 incelendiğinde çevrim sayısı arttıkça kalıcı polarizasyon değerinde düşme beklenirken, artma meydana geldiği gözlenmiştir. 100N uygulanarak yapılan ölçümler sonucu görülen bu olgu, bölüm 2.3.4'te uyanış fenomeni olarak açıklanmaktadır. 6 saat boyunca sinterlenen numunelerin histeris eğrilerinin boşklinin bozulduğu görülmektedir. 1115°C-2s ve 4s, 1120°C-2s ve 4s sinterlenen numunelerde histeris eğrilerinin 10^4 düngü sonrası sızıntı akımı artacak şekilde bozulmadığı, 1120°C'de 2 saat boyunca sinterlenen numunelerde çevrim sayısına bağlı olarak en düşük seviyede histeris eğrisinde deformasyon meydana geldiği gözlenmiştir.

Gwent 7/3 Ag/Pd iç elektrot kullanılarak üretilen NBT-G-ML seramiklerin çevrim sayısına bağlı olarak elde edilen kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri

Çizelge 4.34'te verilmektedir.

Çizelge 4.34 NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.

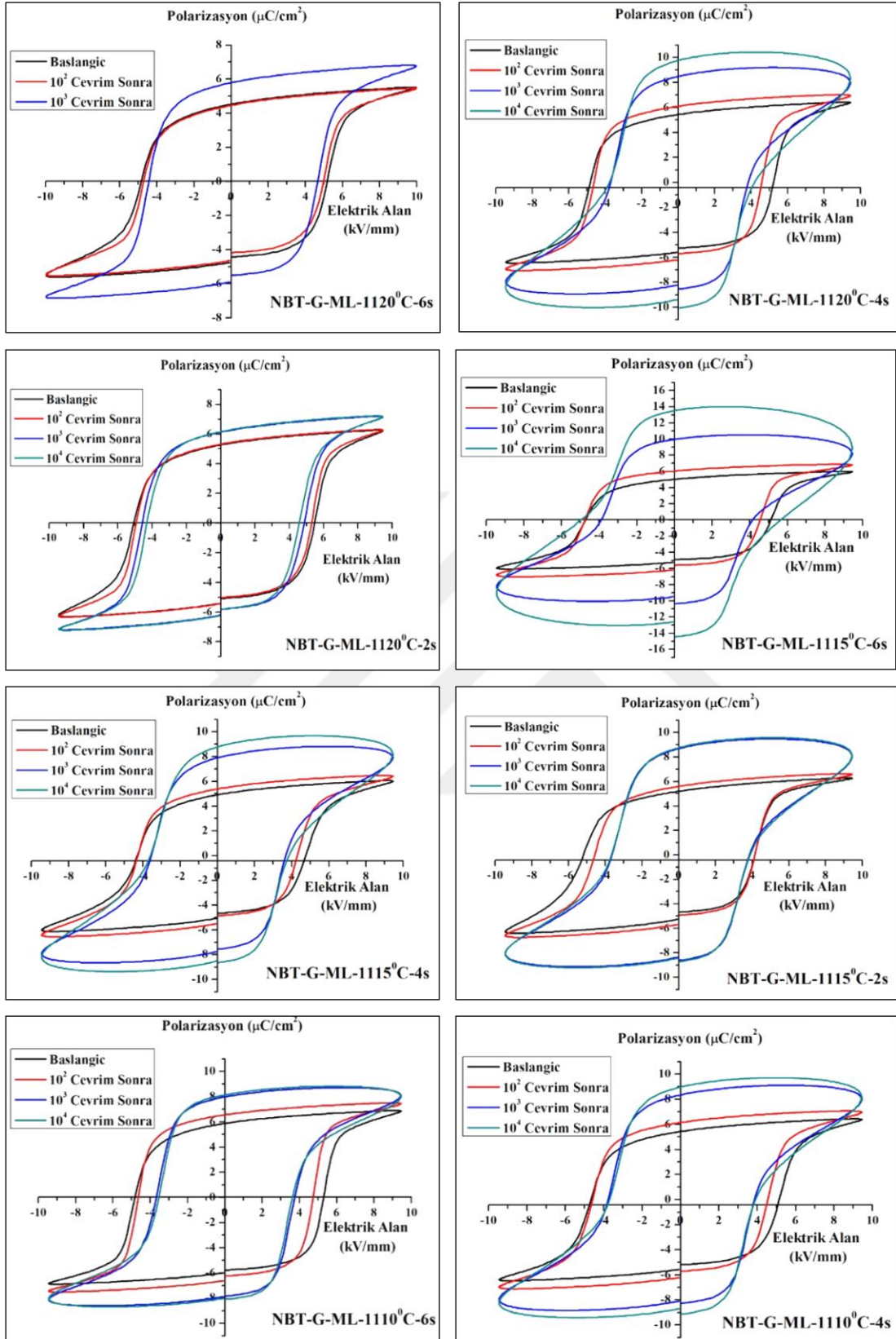
Sinterleme Sıcaklık ve Süresi		Başlangıç (0 konumu)	10 ² çevrim sonra	10 ³ çevrim sonra	10 ⁴ çevrim sonra
1110°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	206.35	233.32	317.35	340.81
	Ec (V)	195.33	172.88	145.99	148.14
	Dp (μm)	2470.66	2462.55	2326.63	2365.13
1110°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	223.25	249.18	303.32	309.29
	Ec (V)	201.04	179.64	142.11	137.52
	Dp (μm)	2447.18	2440.51	2374.84	2363.72
1115°C-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	223.27	329.73	333.51	332.65
	Ec (V)	188.57	145.87	147.15	147.48
	Dp (μm)	2459.72	2403.17	2304.39	2407.81
1115°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	186.59	204.55	299.67	333.41
	Ec (V)	180.55	163.69	139.48	154.95
	Dp (μm)	2468.85	2482.35	2347.72	2363.57
1115°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	191.3	229.92	378.56	513.86
	Ec (V)	194.63	173.12	157.63	214.61
	Dp (μm)	2505.52	2470.69	2719.5	2353.78
1120°C-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	199.93	201.95	232.86	233.84
	Ec (V)	208.16	201.51	184.92	174.18
	Dp (μm)	2344.12	2340.65	2280.69	2310.81
1120°C-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	206.39	231.57	322.26	370.68
	Ec (V)	198.65	174.25	145.59	159.17
	Dp (μm)	2437.26	2469.56	2415.95	2360.38
1120°C-6s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	163.69	169.6	220.03	--
	Ec (V)	193.22	188.97	176.98	--
	Dp (μm)	2697.14	2500.23	2472.38	--

1110°C’de sinterlenen numunelerde kalıcı polarizasyon değerlerinde 10² çevrime kadar %12 değer artışı gerçekleşmiştir. 4 saat sinterlenen numunelerde 10²-10³ çevrim arası %36 seviyesine çıkarken 6 saat sinterlenen numunelerde %21.7 seviyesinde artış gerçekleşmiştir. Koersif elektrik alan değerlerinde ise 10² çevrime kadar %11 değerinde

düşüş gözlenirken 10^2 - 10^3 çevrim arası ortalama %17.2'lik düşüş gözlenmektedir. Deplasman değerlerindeki düşüş ise başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar %0.29 olarak gerçekleşirken 10^2 - 10^3 çevrim arasında artarak; 4 saat sinterlenen numunelerde %5.51; 6 saat sinterlenen numunelerde ise %2.69 olarak gerçekleşmiştir. Toplamda kalıcı polarizasyon değerleri olarak 4 saat sinterlenen numunelerde %65.16; 6 saat sinterlenen numunelerde ise %38.53 artış gerçekleşmiştir. 10^4 çevrim sonunda koersif elektrik alan değerleri %27, deplasman değerleri %3.9 oranında düşmüştür.

1115°C'de 2 saat, 4 saat ve 6 saat sinterlenen numunelerin başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar kalıcı polarizasyon değerleri de sırasıyla %47.68-%9.62 ve %20.18 değerinde artmıştır. 10^2 - 10^3 çevrim arasında bu değerler %1.14-%46.5 ve %64.64 oranında artmıştır. 10^3 çevrimden sonra 2 saat sinterlenen numunelerin değerlerinin %0.25 oranında azaldığı, 4 ve 6 saat sinterlenen numunelerin değerlerinin %11.25 ve %35.74 oranında arttığı gözlenmiştir. Koersif elektrik alan değerleri incelendiğinde ise ortalama olarak 2 saat, 4 saat ve 6 saat sinterlenen numunelerin değerlerinde sırasıyla 10^4 çevrim sonucunda %21.79; 14.17 ve 10.26 değerinde azalmalar söz konusudur.

1120°C'de 2 saat, 4 saat ve 6 saat sinterlenen numunelerin kalıcı polarizasyon değerleri incelendiğinde ise başlangıç konumundan 10^2 çevrime kadar sırasıyla %1.01; %12.2 ve %3.61 değerinde bir artış, 10^2 - 10^3 çevrim arasında %15.3; %39.16 ve %29.73'lük bir artış söz konusudur. 10^3 - 10^4 çevrime kadar 2 ve 4 saat sinterlenen numunelerin değerleri %1.2 değerinde azalırken 6 saat sinterlenen numunelerin bu çevrim sayısında bozunmuşlardır. Koersif elektrik alan değerlerinde ise 10^4 çevrim sonucunda toplamda ortalama %16'nın üzerinde bir azalma gözlenmektedir.



Şekil 4.72 NBT-G-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.

Şekil 4.72 incelendiğinde 1110°C ve 1115°C’de sinterlenen numunelerde çevrim sayısına bağlı olarak başlangıç konumundan 10^2 çevrim sayısına kadar olan değerlerdeki artışın belli bir seviyede olduğu gözlenmektedir.

Mangan katkılı NBT-BT kompozisyonu kullanılarak üretilen NBT-H-ML numuneleri de ölçülmüştür (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.35 NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.

Sinterleme Sıcaklık ve Süresi	Başlangıç (0 konumu)	10^2 çevrim sonra	10^3 çevrim sonra	10^4 çevrim sonra
1110-4s				
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	231.75	237.06	251.09	-
Ec (V)	172.18	150.71	118.63	-
Dp (μm)	2033.81	2132.11	1957.24	-
1110-6s				
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	220.48	225.73	244.55	-
Ec (V)	156.39	140.55	117.79	-
Dp (μm)	2114.13	2117.33	2032.08	-
1115-2s				
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	214.36	214.2	223.33	224.4
Ec (V)	154.71	130.98	98.77	99.85
Dp (μm)	2090.76	2066.75	1965.52	1991.03
1115-4s				
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	226.48	234.27	251.91	-
Ec (V)	166.28	148.42	120.03	-
Dp (μm)	2086.23	2082.08	2009.85	-
1115-6s				
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	203.47	203.77	208.16	208.88
Ec (V)	160.71	155.87	143.48	114.98
Dp (μm)	1999.22	2008.79	2000	1950.92

1110°C’de sinterlenen numunelerde 10^2 -0 arasında Pr değeri %2.3 artmıştır. Koersif elektrik alan değerlerinde ise 1110°C’de 4 saat sinterlenen numunelerde %12.47’lik bir düşüş, 6 saat sinterlenen numunelerde ise %10.12’lik bir düşüş gözlenmiştir. 1110°C’de sinterlenen NBT-H-ML numunelerde sinterleme süresi farketmeksizin koersif elektrik alan ortalama % 11.29 oranında azalmıştır.

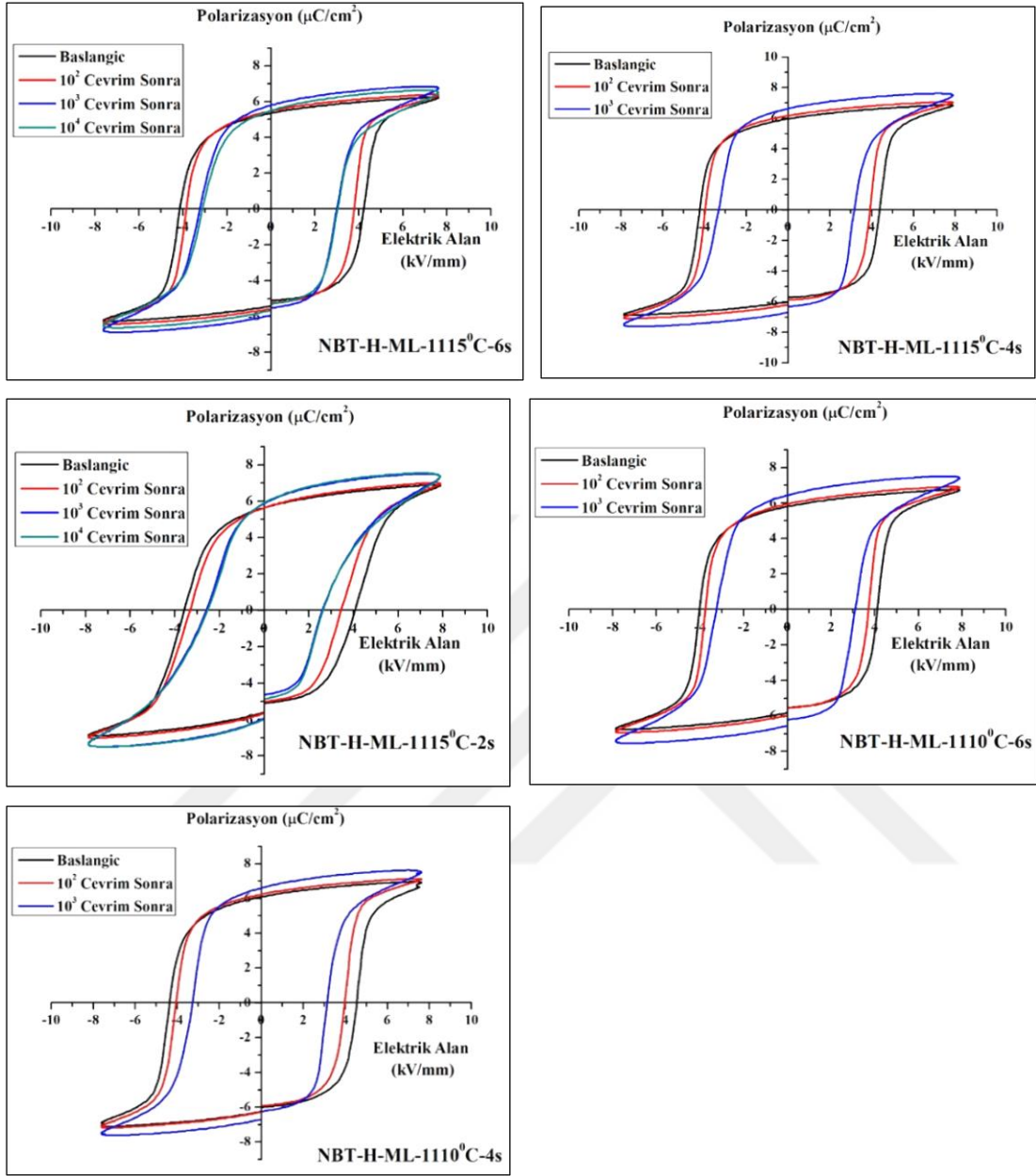
10^3 - 10^2 arasında ise 4 saatte sinterlenen malzemeler % 5.91 oranında artışla 237.06 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerine, 6 saat sinterlenen malzemeler ise %8.33 artışla 225.73 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerine artmıştır. Buradaki koersif elektrik alan, 4 saatte sinterlenen malzemelerde % 21.28 oranında azalırken, 6 saatte sinterlenen malzemelerde % 16.19 oranında azalmıştır.

Başlangıç konumundan 10^3 çevrime kadar Pr değerleri 1110°C-4 saat sinterlenen malzemelerde %8.34'lük artış, 6 saat sinterlenen malzemelerde ise %10.91'lik bir artış gözlenmiştir. Koersif elektrik alan değerleri incelendiğinde ise 4 saat sinterlenen malzemelerde % 31.10'luk bir düşüş, 6 saat sinterlenen malzemelerde %24.68'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Deplasman değerleri ise %3.8 oranında azalmıştır. 1110°C'de sinterlenen malzemeler 10^4 çevrime ulaşmadan kırılmışlardır. NBT-H-ML numunelerde 10^2 -0 arasında malzeme yorulma göstermemiştir ve 10^3 çevrimden sonra yorulmaya başlamışlardır.

1115°C'de sinterlenen numunelerde başlangıç durumundan 10^2 çevrim sonrasındaki değerler incelendiğinde 2 saat boyunca sinterlenen numunelerde Pr değeri azalmıştır ancak değişim oranı % 0.07 oranında ve ihmal edilebilecek kadar düşüktür. 1115°C'de 4 saat sinterlenen numunelerde ise %3.44'lük bir artış gözlenmektedir. 1115°C-6saat boyunca sinterlenen malzemelerde Pr değeri ise % 0.15 artış gözlenmiştir. Koersif elektrik alan değerlerinde ise 2 saat boyunca sinterlenen numunelerde %15.34; 4 saat sinterlenen numunelerde %10.74; 6 saat sinterlenen numunelerde ise %3.01'lik bir düşüş görülmektedir.

1115°C'de sinterlenen numunelerin 10^2 - 10^3 arasındaki Pr değerleri değişimleri incelendiğinde 2 saat boyunca sinterlenen numuneler %4.26; 4 saat sinterlenen numuneler %7.53; 6 saat sinterlenen numuneler ise %2.15'lik bir artış göstermiştir. Koersif elektrik alan değerleri incelendiğinde ise 2,4 ve 6 saat sinterlenen numuneler sırasıyla %24.59; %19.13 ve %7.95 düşüş göstermiştir.

NBT-H-ML numunelerine uygulanan operasyonel voltaj değerleri 300V değerinde olup, mangan katkısız NBT-G-ML numunelerine oranla düşüktür (Şekil 4.73).



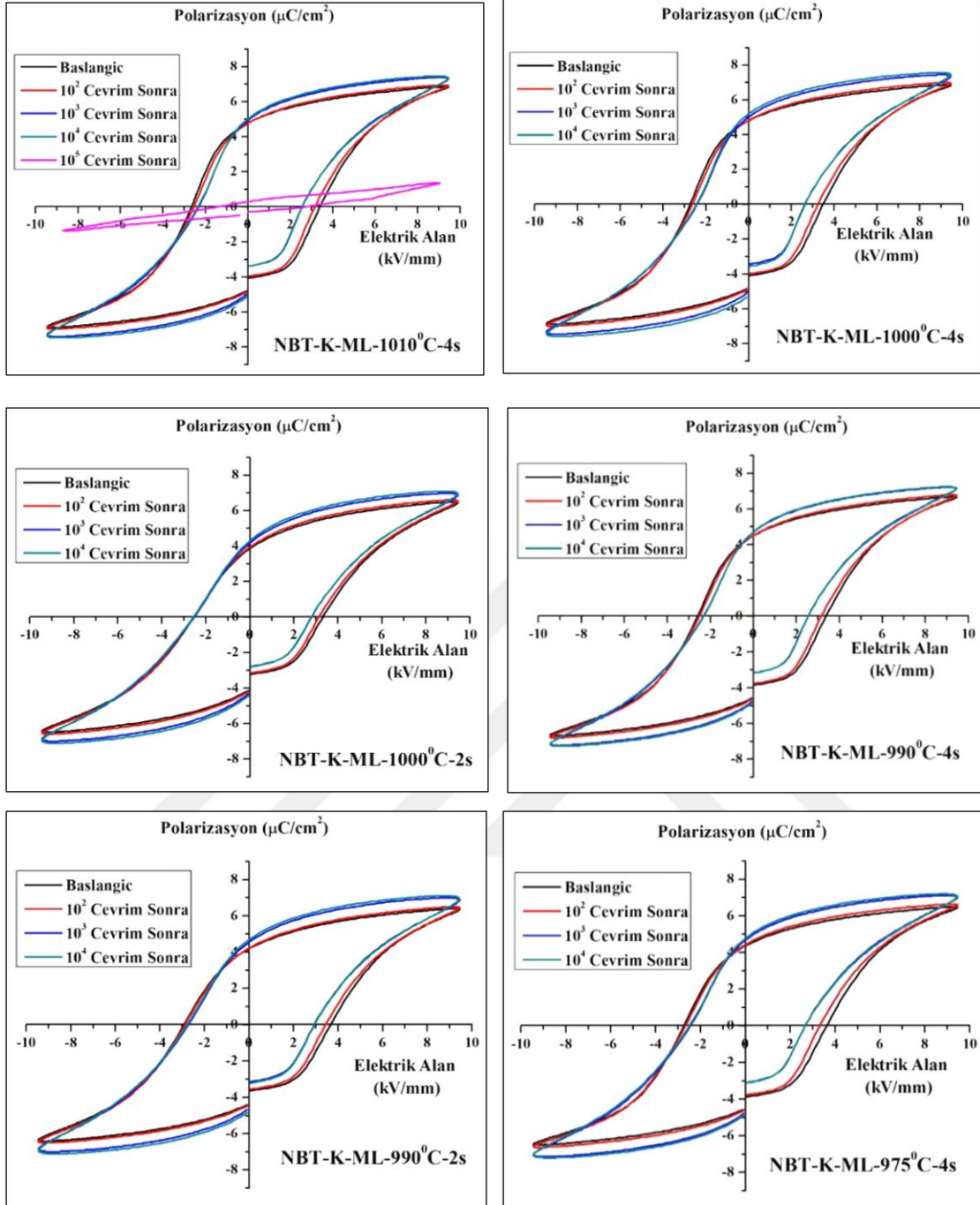
Şekil 4.73 NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.

Burada NBT-H-ML numunelerin P_r değeri NBT-G-ML numunelerin P_r değerlerinden daha yüksektir. Ancak yorulma performansı daha düşüktür. Ayrıca 2000 μm civarındaki deplasman değerlerine karşılık, NBT-G-ML numuneleri daha yüksek deplasman göstermektedir. Bunun nedeni ise mangan atomunun tetragonallığı bozup makro boyuttaki deplasmanı düşürmesidir.

Çizelge 4.36 NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı kalıcı polarizasyon, koersif elektrik alan ve deplasman değerleri.

Sinter. Sıcaklık ve Süresi		Başlangıç (0 konumu)	10^2 çevrim sonra	10^3 çevrim sonra	10^4 çevrim sonra	10^5 çevrim sonra
990-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	158.86	160.32	172.99	177.96	
	Ec (V)	138.85	130.63	111.15	110.59	
	Dp (μm)	2448.19	2465.78	2369.78	2365.44	
1000-2s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	146.39	147.18	148.52	155.35	156.61
	Ec (V)	125.88	120.27	108.08	102.93	102.85
	Dp (μm)	2445.22	2351.36	2363.55	2304.84	2349.09
975-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	165.84	168.12	177.58	181.2	
	Ec (V)	137.53	125.98	101.15	101.32	
	Dp (μm)	2457.87	2432.3	2451.71	2380.09	
990-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	170.87	171.23	178.08	179.11	
	Ec (V)	128.47	120.2	96.99	69.81	
	Dp (μm)	2226.05	2201.89	2369.78	2374.81	
1000-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	182.79	183.15	190.84	197.4	
	Ec (V)	132.53	122.96	99.98	99.64	
	Dp (μm)	2456.97	2714.18	2712.79	2404.01	
1010-4s	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	181.86	182.47	187.84	190.46	11.29
	Ec (V)	128.85	119.95	97.04	96.62	103.73
	Dp (μm)		2322.88	2289.99	2338.86	2279.01

Lityum katkılı 9/1 Ag/Pd iç elektrot ve lityum karbonat katkılı NBT-6BT toz kompozisyonu kullanılarak üretilen NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin kalıcı polarizasyon değerleri NBT-J-ML değerlerinden genel olarak düşüktür. Ancak çevrim sayısına bağlı olarak kalıcı polarizasyon değerleri 2 saat ve 4 saat süreyle sinterlenen malzemeler için sırasıyla; 0- 10^2 arasında %0.2-%1 oranlarında, 10^2 - 10^3 çevrim arasında %3.82-%7.91 oranında, 10^3 - 10^4 çevrim arasında ise %0.6-%4.6 oranında artmaktadır. NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin 10^4 çevrim sonucu kalıcı polarizasyon değerlerinde oluşan artış, en fazla %12.02 civarındadır.



Şekil 4.74 NBT-K-ML çok katmanlı seramiklerin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerindeki çevrim sayısına bağlı histeris döngüleri.

Bipolar çevrim altında kalıcı polarizasyon değerlerinin artış oranı da NBT-J-ML ile karşılaştırıldığında çok düşük seviyede kalmaktadır. 2 saat boyunca yapılan sinterlemelerde, sinterleme sıcaklığı arttıkça P_r değerleri düşmektedir. 4 saat boyunca yapılan sinterlemelerde ise sinterleme sıcaklığı arttıkça P_r değerleri artmaktadır. Koersif elektrik alan değerleri ise 10^2 çevrime kadar % 6 civarında, 10^2 - 10^3 çevrim arasında

%14.91-%19.71 oranında ve 10^3 - 10^4 çevrim arasında ise 990°C-4s ve 1000°C-2s sinterlenen numuneler hariç %1 oranında düşmüştür. 1000°C-2s malzemelerde %4.76; 990°C-4s malzemelerde ise %28 oranında düşmüştür. Bu farklılıkların nedeninin elektrot-seramik arayüzündeki homojen olmayan bölgelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında yüksek mekanik kalite faktörüne sahip ve sert PZT olarak adlandırılan kompozisyonlara alternatif olarak kullanılabilecek NBT-BT katı çözeltilisinin, morfortropik faz sınırında bulunan NBT-6BT kompozisyonuna mangan katkısının piezoelektrik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bunun yanı sıra bu kompozisyonlar kullanılarak Türkiye’de ilk defa aktif ve çalışan kurşunsuz çok katmanlı seramikler üretilmiş ve NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin yorulma davranışları incelenmiştir. Ayrıca farklı kompozisyonel içerikteki metal tabanlı iç elektrot malzemelerinin bu kompozisyonlar kullanılarak üretilen çok katmanlı seramiklerin yorulma davranışına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, yapılan çalışmalar 3 ana kısımda incelenmiştir. İlki NBT-6BT ve mangan katkılı NBT-6BT kompozisyonun geliştirilmesi ile sinterleme sıcaklığının düşürülmesine yönelik yapılan çalışmalar, ikincisi farklı Ag/Pd oranına sahip ve farklı markalara ait elektrotlar kullanılarak aktif ve uygulamalarda kullanılabilir çok katmanlı seramiklerin Türkiye’de ilk defa üretilmesidir. Çalışmaların üçüncü kısmı ise üretilen tek katlı ve çok katmanlı seramiklerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve çevrim sayısına bağlı olarak yorulma davranışlarının belirlenmesidir.

İlk kısımda NBT-6BT kompozisyonu homojen bir şekilde üretilmiş ve elektriksel özellikleri ölçülmüştür. SEM görüntülerinde kübik yapıda oluşumlar gözlenmiş olup, XRD sonuçları ile perovskit faz yapısının, XRF ve EDX sonuçları ile NBT-6BT stokiometrisinin olduğu söylenebilir. Burada piezoelektrik özelliklerin literatür sonuçlarına kıyasla düşük olmasının sebebinin kullanılan kimyasallar ve özellikleri, ayrıca sinterleme atmosferi olabileceği düşünülmektedir. Yapılan karşılaştırma ve eşleştirmeler aynı koşullarda uygulanmıştır. Ayrıca NBT-6BT kompozisyonuna mangan katkısının piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Kütlece %0.2-%0.3-%0.5-%0.7-%1.0 yapılan katkılardan %0.3 mangan katkılanan NBT-6BT sistemin en iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. d_{33} ve mekanik kalite faktörü değerlerinde de %5 lik bir artış söz konusudur. Ayrıca kalıcı polarizasyon değerleri de katkısız NBT-6BT kompozisyona oranla %5 oranında daha yüksektir. Bu nedenle yapılan mangan katkılı NBT-6BT çok katmanlı seramik NBT-6BT+kt %0.3 Mn kompozisyonu kullanılarak üretilmiştir. Mangan katyonu ayrıca literatürdeki söylemlere

uygun şekilde, ergitici ajan olarak davranıp sinterleme sıcaklığında 10°C'lik bir sinterleme sıcaklığı düşüşünü sağlamıştır. Ek olarak NBT-6BT kompozisyonuna %0.2 kt mangan katyonu katkılanmasıyla yorulma davranışı üzerine olumlu bir etkisi olmuştur. Literatürde yer alan bulgulara NBT-6BT kullanılarak üretilen seramikler 2Pr değerinde 10^4 çevrim sayısından sonra %47.4 düşüş gösterirken, B kompozisyonu 10^5 çevrim sayısına ulaşabilmiş ve Pr değerinde %4.79'luk bir artış bulunmaktadır. Bu artışın, üzerine uygulanan kuvvetten kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Gümüş-paladyum faz diyagramına göre 1100°C-1130°C aralıklarında kullanılabilen 7/3-Ag/Pd ve 950°C-1050°C sıcaklık aralıklarında kullanılabilen 9/1-Ag-Pd elektrotların kullanılabilmesi için seramik sinterleme sıcaklığının düşürülerek hatasız çok katmanlı seramik üretilmesi gerekli olmuştur. NBT-BT kompozisyonunun daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi için bir başka etken ise yüksek uçuculuğa sahip sodyum, bizmut gibi elementler içermesi ve stokiometrik oranının değişip elektriksel özelliklerde bozulmaya neden olmamasıdır. Yapılan çalışma sinterleme başlangıç tane boyutunun değiştirilmesi ve NBT-6BT kompozisyonuna lityum katkısını içermektedir. Tane boyutu arttıkça sinterleme sıcaklığı da artmıştır. Ayrıca tane boyut dağılımı da değişkenlik gösterdiği için elektriksel özelliklerde bazı tutarsızlıklar gözlenmiştir. Tane boyutu düştükçe sinterleme sıcaklığı da 1150°C'den 1100°C'ye düşmüş olup, piezoelektrik özellikler ve dielektrik sabite değeri artmıştır. Ancak mekanik kalite faktörü %50 oranında düşmüştür. Bu nedenle uygulama alanına bağlı olarak tane boyutunun optimum seviyede tutulması sağlanmalıdır. Sinterleme sıcaklığının düşürülmesine yönelik bir diğer çalışma da ergitici ajan katkısıdır. Bu amaçla Lityum karbonat farklı kütle ve mol oranlarında katkılanmıştır. Bu katkılar kütlece %0.1-%0.2 iken molce %0.1-%0.15-%0.2-%0.4 oranlarında yapılmıştır. Literatürde bununla ilgili yapılan çalışmada molce yapılan lityum karbonat katkısı %0.1 yapıldığı durumda NBT-BT seramik 1060°C-1100°C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki elektriksel özellikleri daha da artırmış olduğu gözlenmiştir. Ancak daha düşük sıcaklıklardaki elektriksel ve fiziksel özellikleri incelenmemiştir. Tez çalışmasında yapılan Li_2CO_3 katkılarda, düşük sıcaklıklardaki sinterleme koşullarında elektriksel özelliklerin oldukça düştüğü 1000°C sinterleme sıcaklığında kütlece %0.1 Li_2CO_3 kullanıldığında en iyi elektriksel özelliklerin elde edildiği görülmüştür. Bu sebeple 9/1

Ag/Pd elektrot kullanılarak yapılan çok katmanlı seramik üretiminde bu kompozisyon kullanılmıştır.

Kullanılan elektrot malzemelerden Ag/Pd oranı 7/3 olan farklı markalara ait elektrotlarda belirgin bir çevrim sayısı farklılığı oluşmadığı, yalnızca sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak yapılan çalışmalarda Gwent marka elektrotun NBT-6BT kompozisyonunda 4 ve 6 saat sinterleme yapıldığında 10^4 çevrime ulaşamadığı gözlenmiştir. Bu da Gwent marka elektrotun, NBT-6BT yapı ile daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde yorulma çevrim sayısını artıran bir yapıya kavuştuğunu göstermektedir.

Çok katmanlı olarak mangan katkılı NBT-H-ML kompozisyonu üretilirken sinterleme sıcaklığı 5°C daha düşük gerçekleşmiştir. Bunun nedeni ise mangan elementinin NBT-BT sisteminde sinterleme sıcaklığında düşüşe yol açmasıdır. NBT-H-ML çok katmanlı seramiklerin polarizasyon değerleri aynı Ag/Pd oranına sahip ve aynı marka iç elektrot ile üretilen NBT-G-ML numunelerine oranla biraz daha yüksek, koersif elektrik alan değerleri ise düşüktür. Fakat yorulma çevrim sayıları 10^3 seviyesinde kalmıştır. Buna rağmen 10^3 çevrimdeki artış oranları NBT-G-ML ile karşılaştırıldığında daha kararlı bir artış oranı sergilemekle birlikte, histeris döngüsündeki kareselliğini korumaktadır. Bu nedenle nispeten daha yüksek kalıcı polarizasyon değerini ve daha kararlı durumları gerektiren uygulamalarda tercih edilebilir.

9/1 Ag/Pd iç elektrotun kullanıldığı NBT-K-ML çok katmanlı seramikleri NBT-J-ML seramiklere oranla daha düşük kalıcı polarizasyon ve koersif elektrik alan değerine sahiptir. Bunun yanı sıra histeris eğrisinin kareselliği de azalmıştır. Ancak NBT-K-ML seramiklerin yorulma dayanımları 10^4 - 10^5 çevrim sayısına kadar ulaşabilirken, NBT-J-ML seramiklerin çevrim sayıları 10^4 çevrimde kalmıştır. NBT-K-ML seramiklerde elektrik alana bağlı oluşan deplasman değerleri de NBT-J-ML seramiklere benzerdir. Bunun yanı sıra kalıcı polarizasyon ve koersif elektrik alan değerlerinde değişimler daha azdır. Bu nedenle çevrim sayısına bağlı olarak elektriksel özelliklerinin kararlılığı yüksek olması istenen sistemlerde kullanımı uygundur.

Bu tez çalışmasında yorulma test koşulları malzeme ve kompozisyonları ile ilişkilendirilmiş olup, katman sayısı, sıcaklık, nem, uygulanan ön kuvvet, frekans gibi yorulma performansını etkileyebilecek tüm test parametreleri sabit tutulmuştur. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda yorulma test parametreleri sistematik bir şekilde çalışılmalı ve NBT-6BT ailesinde literatürde eksik olan bilgiler tamamlanmalıdır. Ayrıca çok katmanlı seramiklerde sistematik şekilde yapılan yorulma test çalışmaları, yekpare (bulk) olarak üretilen seramiklere de uygulanabilir ve literatüre eklenebilir.



6. KAYNAKLAR

- Ahn C.W., Nahm S., Ryu J., Uchino K., Yoon S.J., Song J.S. (2004). Effects of CuO and ZnO additives on sintering temperature and piezoelectric properties of $0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.36\text{PbTiO}_3-0.23\text{PbZrO}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**: 205–210.
- Ahn C.W., Song H.C., Nahm S., Priya S., Park S.H., Uchino K., Lee H.G., Lee H.J. (2006). Effect of ZnO and CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of a hard piezoelectric ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**: 921–925.
- Ahn C.W., Nahm S., Yoo M.-J., Lee H.G., Priya S. (2008). Effect of particle size distribution on microstructure and piezoelectric properties of MnO_2 -added $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.5\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal Of Materials Science*, **43**: 6016–6019.
- Aksel E., Jakes P., Erdem E., Symth D.M., Ozarowski A., Tol J.V., Lones J.L., Eichel R.A. (2011). Processing of manganese-doped $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$ ferroelectrics: reduction and oxidation reactions during calcination and sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**: 1363–1367.
- Andersen B., Ringgård E. (1995). The Effect of Ceramic Microstructure on the Properties and Durability of Multilayer Actuators. 7. International Exhibition with Cong. for Sensors, Transducers and Systems Kongresi, Nürnberg, Almanya.
- Anthoniappen J., Tu C.S., Chen P.Y., Chen C.S., Idzerda Y.U., Chiu S.J., (2010). Raman spectra and structural stability in B-site manganese doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**: 3495–3506.
- Anthoniappen J., Tu C.S., Chen P.Y., Chen C.S., Chiu S.J., Lee H.Y., Ting Y., Wang S.F., Chai C.K. (2015). Structural phase stability and electric field induced relaxor-ferroelectric phase transition in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **618**: 120–126.

- Badapanda T., Sahoo S., Nayak P. (2017). Dielectric, ferroelectric and piezoelectric study of BNT-BT solid solutions around the MPB region. *Materials Science and Engineering*, **178**: 012032.
- Bae S.G., Shin H.G., Chung K.H., Yoo J.H., Im I.H. (2015). Effect of particle size on the dielectric and piezoelectric properties of $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Transactions On Electrical And Electronic Materials*, **16**:179-182.
- Bai W., Li P., Li L., Zhang J., Shen B., Zhai J. (2015). Structure evolution and large strain response in BNT-BT lead-free piezoceramics modified with $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, **649**: 772-781.
- Barzegar A., Bagheri R., Taheri A.K. (2001) Aging of piezoelectric composite transducers. *Journal of Applied Physics*, **89**: 2322-2326.
- Bhandari S., Sinha N., Kumar B.(2016). Enhanced microstructure and electrical properties of Mn-modified BNKT ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, **42**: 4274–4284.
- Birol H., Damjanovic D., Setter N. (2006) Preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **26**: 861-866.
- Bulatova R., Gudik-Sørensen M.,Negra M.D.,Andersen K.B., Kaiser A., Bahl C.R.H.(2016). The effect of tape casting operational parameters on the quality of adjacently graded ceramic film. *Ceramics International*, **42**: 4663–4671.
- Burks D. (1982). End metallization systems. workshop on the reliability of multilayer ceramic capacitors , National Academy of Sciences, Washington D.C., 29-31 Mart 1982, 107-132.
- Caballero A.C., Nieto E., Duran P., Moure C., Kosec M., Samardzija Z. Drazic G. (1997). Ceramic–electrode interaction in PZT and PNN–PZT multilayer piezoelectric ceramics with Ag/Pd 70/30 inner electrode. *Journal Of Materials Science*, **32**: 3257-3262.
- Chao X., Yang Z., Li G., Cheng Y. (2008). Fabrication And characterization of low temperature sintering PMN–PZN–PZT step-down multilayer piezoelectric transformer. *Sensors and Actuators A*, **144**: 117–123.

- Chen M., Xu Q., Kim B.H., Ahn B.K., Ko J.H., Kang W.J., Nam O.J. (2008). Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**: 843-849.
- Chen P.Y., Chen C.S., Tu C.S., Chang T.L. (2014). Large E-field induced strain and polarevolution in lead-free Zr-doped $92.5\%(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $7.5\%\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **34**: 4223–4233.
- Chen W., Zhao X., Sun J., Zhang L., Zhong L.(2016). Effect of the Mn doping concentration on the dielectric and ferroelectric properties of different-routes-fabricated BaTiO_3 -based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **670**: 48-54.
- Cho J.H.,Jeong Y.H.,Nam J.H.,Yun J.S.,Park Y.J. (2014). Phase transition and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics. *Ceramics International*, **40**: 8419–8425.
- Cho Y.S., Yeo J.G., Jung Y.G., Choi S.C., Kim J., Paik U. (2003). Effect of molecular mass of poly(vinyl butyral) and lamination pressure on the pore evolution and microstructure of BaTiO_3 laminates. *Materials Science and Engineering A*, **362**: 174–180.
- Choi J.J., Lee J.H., Hahn B.D., Yoon W.H., Park D.S. (2008a). Co-firing of PZN-PZT/Ag multilayer actuator prepared by tape-casting method. *Materials Research Bulletin*, **43**: 483–490.
- Choi M.S., Kim S.H., Kim Y.H., Kim W., Jeong S.J., Song J.S., Lee J.S. (2008b). Application of Ag–ceramic composite electrodes to low firing piezoelectric multilayer ceramic actuators. *Journal of Electroceramics*, **20**: 225–229.
- Chu B.J., Chen D.R., Li G.R., Yin Q.R. (2002). Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **22**: 2115-2121.
- Cross L.E. (1996). Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *Materials Chemistry and Physics*, **43**: 108-115.
- Dogan A., Tressler J.F., Newnham R.E. (2001). Solid-State ceramic actuator designs. *AIAA JOURNAL*, **39**: 1354-1362.

- Ehmke M., Glaum J., Jo W., Granzow T., Rödel J.(2011). Stabilization of the fatigue resistant phase by CuO-Addition in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**: 2473–2478.
- Fan G.F., Lu W.Z., Wang X.H., Liang F. (2007). Effects of manganese additive on piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal Of Materials Science*, **42**: 472–476.
- Feng J.H., Dogan F. (2000). Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes. *Materials Science and Engineering A*, **283**: 56–64.
- Ge W., Li J., Viehland D., Luo H. (2010). Influence of Mn doping on the structure and properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, **93**: 1372-1377.
- Genenko Y.A., Glaum J., Hoffmann M.J., Albe K. (2015). Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics. *Materials Science and Engineering B*, **192**: 52–82.
- Glaum J., Hoffman M. (2014). Electric fatigue of lead-free piezoelectric materials. *Journal of the American Ceramic Society*, **97**: 665–680.
- Guo Y., Fan H., Long C., Shi J., Yang L., Lei S. (2014). Electromechanical and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3\text{-}\delta$ ceramics with high remnant polarization. *Journal of Alloys and Compounds*, **610**: 189–195.
- Gutierrez C.A., Moreno R. (2001). Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al_2O_3 . *Materials Research Bulletin*, **36**: 2059–2072.
- Gürbüz M.(2013). Production and characterization of 94NBT-6BT piezoelectric single crystal materials. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Harrison J.S., Ounaies Z. (2001) Piezoelectric polymers. NASA-ICASE Raporu.NASA/CR-2001-211422. Virginia, ABD.
- Hou Y.D., Chang L.M., Zhu M.K., Song X.M., Yan H. (2007). Effect of Li_2CO_3 addition on the dielectric and piezoelectric responses in the low-temperature sintered 0.5PZN–0.5PZT systems. *Journal Of Applied Physics*, **102**: 084507.
- Hözl J. and Schulte F.K. (1979). Work function of metals Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin.

- Imanaka Y., (2005). Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. Springer Science. Boston, ABD.
- Jabbari M., Bulatova R., Hattel J., Bahl C.R.H. (2013). Quasi-steady state power law model for the flow of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ceramic slurry in tape casting. *Materials Science and Technology*, **29**:1080-1087.
- Jabbari M., Bulatova R., Tok A.I.Y., Bahl C.R.H., Mitsoulis E., Hattel J.H. (2016a). Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering B*, **212**: 39–61.
- Jabbari M., Spangenberg J., Hattel J.H.(2016b). Particle migration using local variation of the viscosity (LVOV) model in flow of a non-Newtonian fluid for ceramic tape casting. *Chemical Engineering Research And Design*, **109**: 226–233.
- Jaffe B, Cook W.R. Jr., Jaffe H. (1971). Piezoelectric Ceramics. Academic Press, New York, ABD.
- Jeong S.J., Ha M.S., Song J.S. (2004). Effect of geometry on properties of multilayer structure actuator. *Sensors and Actuators A*, **116**: 509–518.
- Jian G., Hu Q., Lu S., Zhou D. Fu Q. (2012). Effect of solid content variations on PZT slip for tape casting. *Processing and Application of Ceramics*, **6**: 215–221.
- Jiang, Q., Subbarao, E. C., and Cross, L. E. (1994). Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics. *Acta metallurgica Materialia*, **42**: 3687-3694.
- Jiang X., Liao J., Zhang W., Li G., Chen D., Yin Q. (2000). PZN-PZT Piezoelectric multilayer actuator with Ag/Pd Electrodes. *Journal of Materials Science and Technology*, **16**: 421-423.
- Jin B.M., Kim J., Kim S.C. (1997). Effects of grain size on the electrical properties of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics A* **65**: 53–56.
- Jo W., Daniels J.E., Jones J.L., Tan X., Thomas P.A., Damjanovic D., Rödel J. (2011). Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 piezoceramics. *J. Appl Phys.* **109**: 014110–014117.

- Jordan T.L., Ounaies Z. (2001) Piezoelectric ceramics characterization. NASA-ICASE Raportu.NASA/CR-2001-211225. Virginia, ABD.
- Kao K.C. (2004). Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier Academic Press, California, ABD.
- Khamkasem C., Chaijaruwanich A. (2013). Effect of binder/plasticizer ratios in aqueous-based tape casting on mechanical properties of bovine hydroxyapatite tape. *Ferroelectrics*, **455**:129–135.
- Kim D.H., Lim K.Y., Paik U., Jung Y.G. (2004). Effects of chemical structure and molecular weight of plasticizer on physical properties of green tape in BaTiO₃/PVB system. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 733-738.
- Kim H.J., Krane M.J.M., Trumble K.P., Bowman K.J. (2006). Analytical fluid flow models for tape casting. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**: 2769-2775.
- Kim M.S., Jeong S.J., Song J.S. (2007). Microstructures and piezoelectric properties in the Li₂O-excess 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–0.05LiTaO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**: 3338–3340.
- Kim N. (1994). Grain size effect on the dielectric and piezoelectric properties in composition which are near the morphotropic phase boundary of lead zirconate-titanate based ceramics. Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, ABD.
- Kim Y.H., Beom H.G. (2010). Effects of floating electrodes on the reliability of electrostrictive ceramic multilayer actuators. *Smart Materials and Structures*, **19**: 015011.
- Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. (2003). Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives. *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**: 1–15.
- Kondo M., Hida M., Omote K., Taniguchi O., Mita T., Umemiya S., Kurihara K. (2003). Preparation of PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃–PbTiO₃–PbZrO₃ ceramic multilayer actuator with silver internal electrodes. *Sensors and Actuators A*, **109**: 143–148.

- Kong L.B., Ma J., Zhu W., Tan O.K. (2000). Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling. *Materials Letters*, **46**: 274–280.
- Krauss W., Schütz D., Naderer M., Orosel D., Reichmann K. (2011). BNT-based multilayer device with large and temperature independent strain made by a water-based preparation process. *Journal of the European Ceramic Society* **31**: 1857–1860.
- Kristoersson A., Roncari E., Galassi C. (1998). Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, **18**: 2123–2131.
- Lee J. S., Choi M. S., Nguyen V. H. Kim Y. S, Kim I. W., Park E. C., Jeong S. J., Song J. S. (2007). Effects of high energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramics. *Ceramics International*, **33**: 1283–1286.
- Lee J.S., Choi M.S., Han H.S., Kong Y.M., Kim S., Kim I W., Kim M.S., Jeong S.J. (2009). Effects of internal electrode composition on the reliability of low-firing PMN–PZT multilayer ceramic actuators. *Sensors and Actuators A*, **154**: 97–102.
- Lee Y.C., Lee C.T., Wang S., Shieu F.,S. (2006). A study of ceramic addition in end termination of multilayer ceramics capacitors with cofiring process. *Materials Chemistry and Physics*, **100**: 355–360.
- Lei N., Zhu M., Wang L., Yang P., Hou Y. (2011). Microstructure and phase transition of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ferroelectrics via different Li^+ introduction sources. *Physics Status Solidi A*, **208**: 186–190.
- Leu C.C., Chen C.Y., Chien C.H., Chang M.N., Hsu F.Y., Hu C.T. (2003). Domain structure study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films by scanning capacitance microscopy. *Applied Physics Letters*, **82**:3493–3495.
- Li H.D., Feng C.H., Yao W.L. (2004). Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 morphotropic-phase-boundary composition. *Materials Letters*, **58**: 1194 – 1198.

- Li H., Kang J., Guo F., Qu Y., Yang D. (2013). Effect of the Nb₂O₅ content on electrical properties of lead-free BaTiO₃–Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics. *Ceramics International*, **39**: 7589–7593.
- Li J., Liu Y., Zhang Y., Cai H.L., Xiong R.G. (2013). Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology. *Physical Chemistry of Chemical Physics* **15**: 20786–20796.
- Li M., Zhang H., Cook S.N., Li L., Kilner J.A., Reaney I.M., Sinclair D.C. (2015). Dramatic influence of A-site nonstoichiometry on the electrical conductivity and conduction mechanisms in the perovskite oxide Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *Chemistry of Materials*, **27**: 629–634.
- Li Q., Wang H., Fan H., Long C., Liu X. (2014). Ferroelectric, electromechanical, and dielectric properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ co-doped MnO₂ and La₂O₃ lead-free ceramics. *Journal Of Materials Science*, **49**: 211–217.
- Li X-J., Wang Q., Li Q-L. (2008). Effects of MnO₂ addition on microstructure and electrical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics. *Journal of Electroceramics*, **20**: 89-94.
- Li Y., Chen W., Xu Q., Zhou J., Gu X., Fang S. (2005). Electromechanical and dielectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–BaTiO₃ lead-free ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, **94**: 328–332.
- Lidjici H., Lagoun B., Berahal M., Rguitti M., Hentatti M.A., Khemakhem H. (2015). XRD, Raman and electrical studies on the (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ xBaTiO₃ lead free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **618**: 643–648.
- Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, **8**:381.
- Lin D., Kwok K.W. (2010). Effect of Li-substitution on piezoelectric and ferroelectric properties of (Bi_{0.92}Na_{0.92-x}Li_x)_{0.5}Ba_{0.06}Sr_{0.02}TiO₃ lead-free ceramics. *Current Applied Physics*, **10**: 1196–1202.
- Lin H.W., Chang C.P., Hwu W.H., Ger M.D. (2008). The rheological behaviors of screen-printing pastes. *Journal of Materials Processing Technology*, **197**: 284–291.

- Lines M.E., Glass A.M. (1977). Principles and applications of ferroelectric and related materials. Clarendon Press, Oxford, İngiltere.
- Luo Z., Glaum J., Granzow T., Jo W., Dittmer R., Hoffman M., Rödel J. (2011a). Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**: 529–535.
- Luo Z., Granzow T., Glaum J., Jo W., Rodel J., and Hoffman M. (2011b). Effect of ferroelectric long-range order on the unipolar and bipolar electric fatigue in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**: 3927.
- Lupascu D.C. (2004). Fatigue in ferroelectric ceramics and related issues. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ABD.
- Lupascu D.C., Rödel J. (2005). Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials. *Advanced Engineering Materials*, **7**: 882-898.
- Ma C., Tan X., Dul'kin E., Roth M. (2010). Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal Of Applied Physics*, **108**:104105.
- Maeng S.Y., Lee D.K., Choi J.W., Kim H.J., Kang C.Y., Nahm S., Yoon S.J. (2005). Design and fabrication of multilayer actuator using floating electrode. *Materials Chemistry and Physics*, **90**: 405–410.
- Medesi A.J., Hagedorn F., Schepperle M., Megnin C., Hanemann T. (2016). The co-casting process: A new manufacturing process for ceramic multilayer devices. *Sensors and Actuators A*, **251**:266-275.
- Michálek M., Blugan G., Graule T., Kuebler J. (2015). Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO_2 suspensions. *Powder Technology*, **274**: 276–283.
- Mistler R.E., Twinaime E.R. (2000). Tape Casting Theory and Practice. The American Ceramic Society, Ohio, ABD.
- Moulson A.J., Herbert J.M. (2003). Electroceramics, John Wiley & Sons Ltd, 2. edition West Sussex, İngiltere

- Naderer M., Kainz T., Schütz D., Reichmann K. (2014). The influence of Ti-nonstoichiometry in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, **34**: 663–667.
- Nagata H., Hiruma Y., Takenaka T. (2010). Electric-field-induced strain for $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free multilayer actuator. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118**: 726-730.
- Navarro A., Alcock J.R., Whatmore R.W. (2004). Aqueous colloidal processing and green sheet properties of Lead Zirconate Titanate (PZT) ceramics made by tape casting. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 1073-1076.
- Newnham R.E. (1982). Structure property relations for ceramic capacitors. workshop on the reliability of multilayer ceramic capacitors, National Academy of Sciences, Washington D.C., 29-31 Mart 1982, 53-66.
- Newnham R.E. (2004). Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure. Oxford University Press, Oxford, İngiltere.
- Nguyen V.Q., Han H.S., Lee H.B., Yoon J., Ahn K.K., Lee J.S. (2012). Preparation and properties of Bi-based lead-free ceramic multilayer actuators. *Journal of Ceramic Processing Research*. **13**: 282-285.
- Olhero S.M., Ferreira J.M.F. (2004). Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technology*, **139**: 69–75.
- Ozgul M. (1998). Electrochemical phenomena in piezoelectric ceramics leading to polarization fatigue. Master Tezi, Pennstate Universitesi, ABD.
- Ozgul M. (2003). Polarization switching and fatigue anisotropy in relaxor-lead titanate ferroelectric single crystals. Doktora Tezi, Pennstate Universitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, ABD.
- Ozgul M., Trolier-McKinstry S., Randall C.A. (2004). Influence of electrical cycling on polarization reversal processes in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric single crystals as a function of orientation. *Journal of Applied Physics*, **95**: 4296-4302.
- Ozgul M., Trolier-McKinstry S., Randall C.A. (2008). Fatigue induced effects on bipolar strain loops in PZN-PT piezoelectric single crystals. *Journal of Electroceramics*, **20**:133–138.

- Park H.Y., Choi J.Y., Choi M.K., Cho K.H., Nahm S., Lee H.G., Kang H.W. (2008a). Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**: 2374–2377
- Park H.Y., Seo I.T., Choi M.K., Nahm S., Lee H.G., Kang H.W., Choi B.H. (2008b). Microstructure and piezoelectric properties of the CuO-added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal Of Applied Physics*, **104**: 034103.
- Park S.J., Park H.Y., Cho K.H., Nahm S., Lee H.G., Kim D.K., Choi B.H. (2008). Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of lead-free $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{CaTiO}_3$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, **43**: 3580–3586.
- Picht G., Töpfer J., Hennig E. (2010). Structural properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **30**: 3445–3453.
- PI Uygulama Notları (2012). Polymer Innovations, Inc. 2426 Cades Way, Vista, CA 92081-7830, ABD.
- Prasertpalichat S., Cann D.P. (2016). Hardening in non-stoichiometric $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal Of Materials Science*, **51**: 476–486.
- Pritchard J., Bowen C. R., and Lowrie F. (2001). Multilayer actuators: review. *British Ceramic Transactions*, **100**: 265-274.
- Priya S., Nahm S., (2012). Lead Free Piezoelectrics. Springer, New York, ABD.
- Qiao X.S., Chen X.M., Lian H.L., Zhou J.P., Liu P. (2016). Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties and impedance analysis of nonstoichiometric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94+}x\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**: 3995–4001
- Randall C.A., Kelnberger.A., Yang G.Y., Eitel R.E., Shrout T.R. (2005). High strain piezoelectric multilayer actuators—a material science and engineering challenge. *Journal of Electroceramics*, **14**: 177–191.

- Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.M., Granzow T., Damjanovic D. (2009). Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**:1153–1177.
- Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D. (2015). Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**: 1659–1681.
- Sapper E., Gassmann A., Gjodvad L., Jo W., Granzow T., Rödel J. (2014). Cycling stability of lead-free BNT-8BT and BNT-6BT-3KNN multilayer actuators and bulk ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **34**: 653-661.
- Sato T., Sakabe Y., Wakino K., Canner J.P. (1991). Development of MLCs highly resistant to mechanical and thermal failures. Symposium on Improvement of Multilayer Ceramic Reliability, 1–6.
- Schonecker A., Gesemann H.-J., Seffner L. (1996). Low-sintering PZT-ceramics for advanced actuators. ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. East Brunswick, NJ, ABD.
- Schuetz D., Krauss W., Albering J., Kurta C., Reichmann K., (2010). The chemical interaction of silver-pledadium alloy electrodes with bismuth-based piezomaterials. *Journal of the American Ceramic Society*, **93**:1142-1147.
- Seal A., Sen A. (2014). Effect of lamination pressure on the strain response of PZT based multilayer actuators. *Integrated Ferroelectrics*, **150**:75–87.
- Seo D.S., Park S.H., Lee J.K.(2009). Sinterability and conductivity of silver paste with Pb-free frit. *Current Applied Physics*, **9**: S72–S74.
- Sharma D., Mukherjee A. (2015). Essential parameters responsible for rheological assessment of concentrated dispersion:-a comprehensive review. *Journal of Ceramic Processing Research*, **16**: 690-704.
- Shekhani H.N., Uchino K. (2015). Evaluation of the machanical quality factor under high power conditions in piezoelectric ceramics from electrical power. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**: 541-544.

- Shi P., Ren C., Jin H., Gao L. (2009). The effect of tape casting slurry system for process performance of green ceramic tape used for electronic packaging. International Conference (ICEPT-HDP). 10-13 Ağustos, Pekin, Çin Halk Cum.
- Shieh J., Lin Y.C., Chen C.S. (2010). Intricate straining of manganese-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**: 025404.
- Shiyong L., Ning W., Wencai X., Yong L. (2008). Preparation and rheological behavior of lead free silver conducting paste. *Materials Chemistry and Physics*, **111**: 20–23.
- Silva Jr P.S., Diaz J.C.C.A., Florêncio O., M. Venet M., Peko J.C.M. (2016). Analysis of the phase transitions in BNT-BT lead-free ceramics around morphotropic phase boundary by mechanical and dielectric spectroscopies. *Archives of Metallurgy and Materials*, **61**: 17-20.
- Shrout T.R., Zhang S.J. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics*, **19**: 111–124.
- Song J.K., Um W.S., Lee H.S., Kang M.S., Chung K.W., Park J.H. (2000). Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**: 685-688.
- Sung Y.S., Kim J.M., Cho J.H., Song T.K., Kim M.H., Chong H.H., Park T.G., Do D., Kim S.S. (2010a). Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, **96**: 022901.
- Sung Y.S., Kim J.M., Cho J.H., Song T.K., Kim M.H., Park T.G. (2010b). Roles of lattice distortion in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{--}x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, **96**: 202901.
- Suvacı E., Seabaugh M.M., Messing G.L. (1999). Reaction based processing of textured alumina by templated grain growth. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**: 2465-2474.
- Tagantsev A.K., Stolichnov I., Colla E.L., Setter N. (2001). Polarization fatigue in ferroelectric thin films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios and microscopic features. *Journal Of Applied Physics*, **90**: 1387-1402.

- Takahashi S., Takahashi M. (1972). Effect of impurities on the mechanical quality factor of lead zirconate titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **11**:31-35.
- Takemura K., Ozgul M., Bornand V., Trolier-McKinstry S., Randall C.A. (2000). Fatigue anisotropy in single crystal $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$. *Journal Of Applied Physics*, **88**: 7272-7277.
- Takenaka T., Maruyama K.I., Sakata K., (1991). NBT–BT system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**: 2236–2239.
- Takenaka T., Nagata H., (2005). Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**: 2693–2700.
- Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. (2009). Phase transition temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based bismuth perovskite lead-free ferroelectric ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **56**:8.
- Takeoka S., Mizuno Y. (2011). Effect of internal electrode materials in multilayer ceramic capacitors on electrical properties. *Journal of Applied Physics*, **50**:09NC06-1-5.
- Terada J. (2002). Actuator characteristic and electrode of multilayer piezoelectric ceramics. *Electronics and Communications in Japan*, **86**: 1.
- Thongrueng J., Tsuchiya T., Nagata K. (1998). Lifetime and degradation mechanism of multilayer ceramic actuator. *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**: 5306-5310.
- Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A.L. (2005). Structure–microstructure–dielectric tunability relationship in Mn-doped strontium titanate ceramics. *Acta Materialia*, **53**: 5061-5069.
- Traiphol N. (2007) Effects of ball milling time and dispersant concentration on properties of a lead zirconate titanate aqueous suspension for tape casting. *Journal of Ceramic Processing Research*. **8**: 137-141.
- Uchino K., (2000). *Ferroelectric Devices*. Marcel Dekker Inc., New York, ABD.

- Vuong L.D., Gio P.D. (2013). Effect of Li_2CO_3 addition on the sintering behavior and physical properties of PZT-PZN-PMnN ceramics. *International Journal of Materials Science and Applications*, **2**: 89-93.
- Wang B. L., Han J. C. (2007). An analytical model for electrode–ceramic interaction in multilayer piezoelectric actuators. *Acta Mechanica Sinica*, **23**: 199–208.
- Wang K., Li J.F., Liu N. (2008). Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified „Na, K...NbO₃ lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, **93**: 092904.
- Wang S.F., Huebner W. (1992). Interaction of Ag/Pd metallization with lead and bismuth oxide-based fluxes in multilayer ceramics capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**: 2339-2352.
- Wang S.F., Tu C.S., Chang T.L., Chen P.Y., Chen C.S., Schmidt V.H., Anthoniappen J. (2014). Structural stability and depolarization of manganese-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectrics. *Journal Of Applied Physics*, **116**: 154101–154109.
- Wang X.Y., Wang C.L., Zhao M.L., Wang J.F., Yang K., Li J.C. (2007). Ferroelectric properties of lithia-doped $(\text{Bi}_{0.95}\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Letters*, **61**: 3847–3850.
- Warren W.L., Tuttle B.A., Dimos D., (1995). Ferroelectric fatigue in perovskite oxides. *Applied Physics Letters*, **67**: 1426-1428.
- Xu C., Lin D., Kwok K.W. (2008). Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*, **10**: 934-940.
- Yang G., Yue Z., Ji Y., Chu X., Li L. (2008). Improvement of fatigue resistance for multilayer lead zirconate titanate (PZT)-based ceramic actuators by external mechanical loads. *Journal Of Applied Physics*, **104**:126103.
- Yao J., Ge W., Yan L., Reynolds W.T., Li J., Viehland D., Kiselev D.A. Kholkin A.L., Zhang Q., Luo H. (2012). The influence of Mn substitution on the local structure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals: increased ferroelectric ordering and coexisting octahedral tilts. *Journal Of Applied Physics*, **111**: 064109.

- Yoo J., Lee C., Jeong Y., Chung K., Lee D., Paik D. (2005). Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li_2CO_3 addition. *Materials Chemistry and Physics*, **90**: 386–390.
- Yoo S.Y., Ha J.Y., Yoon S.J., Choi J.W. (2013). High-power properties of piezoelectric hard materials sintered at low temperature for multilayer ceramic actuators. *Journal of the European Ceramic Society*, **33**: 1769–1778.
- Yoon C.B., Koh Y.H., Park G.T., Kim H.E. (2005a). Multilayer actuator composed of PZN–PZT and PZN–PZT/Ag fabricated by co-extrusion process. *Journal of the American Ceramic Society*, **88**: 1625–1627.
- Yoon C.B., Park G.T., Kim H.E., Ryu J. (2005b). Piezoelectric ultrasonic motor by co-extrusion process. *Sensors and Actuators A*, **121**: 515–519.
- Yoon C.B., Lee S.H., Lee S.M., Kim H.E. (2006). Multilayer bender-type PZT-PZN actuator by co-extrusion process. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**: 2345–2348.
- Yoon D.H., Lee B.I. (2004). Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part II: Comparison of the properties. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**: 753–761.
- Zeng X., Rajapakse R. K. N. D. (2002). Modeling of electrode-ceramic interaction in a multilayered ferroelectric actuator. Proc. SPIE 4699, Smart Structures and Materials 2002: Active Materials: Behavior and Mechanics, 11 Temmuz, San Diego, ABD.
- Zhang Q., Luo X., Li W., Zhuang H., Yan D. (2003). Tape casting of AlN/glass composites for LTCC substrate. *Journal Of Materials Science*, **38**: 1781 – 1785.
- Zhang Q., Zhang Y., Wang F., Wang Y., Lin D., Zhao X., Luo H., Ge W., Viehland D. (2009). Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties in Mn-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, **95**: 102904.
- Zhang, Q., Zhao, X., Sun, R., ve Luo, H. (2011). Crystal growth and electric properties of lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary. *Physics Status Solidi A*, **208**: 1012–1020.

- Zhang Y., Chu R., Xu Z., Chen Q., Liu Y., Zhang G. (2012). Effects of Li_2CO_3 on the sintering behavior and piezoelectric properties of Bi_2O_3 -excess $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Current Applied Physics*, **12**: 204-209.
- Zhou X.Y., Gu H.S., Wang Y., Li W.Y., Zhou T.S.(2005). Piezoelectric properties of Mn-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Letters*, **59**: 1649 – 1652.
- Zidi N., Chaouchi A., d'Astorg S., Rguiti M., Courtois C. (2014). Dielectric and impedance spectroscopy characterizations of CuO added $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **590**: 557-564.
- Zuo R., Li L., Gui Z.(2000). Influence of silver migration on dielectric properties and reliability of relaxor based MLCCs. *Ceramics International*, **26**: 673-676.
- Zuo R., Li L., Gui Z., Ji C., Hu X. (2001a). Vapor diffusion of silver in cofired silver/palladium–ferroelectric ceramic multilayer. *Materials Science and Engineering B*, **83**: 152–157.
- Zuo R., Li L., Gui Z. (2001b). Relationships between interfacial interaction, electrode formulation and cofiring mismatch of relaxor-based multilayer ceramic devices. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, **12**: 117-121.
- Zuo R., Li L., Gui Z., Hu X., Ji C. (2002a). Effects of additives on the interfacial microstructure of cofired electrode-ceramic multilayer systems. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**: 787–93.
- Zuo R., Li L., Gui Z. (2002b). Effects of BaTiO_3 additive on densification mechanism of silver–palladium paste. *Materials Chemistry and Physics*, **74**: 182–186.

İnternet Kaynakları

- 1) <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center.html>, 12.01.2018
- 2) <https://www.americanpiezo.com/standard-products.html>, 29.10.2017
- 3) <http://www.trstechnologies.com/Materials>, 10.06.2018
- 4) <https://www.thorlabs.co.jp>, 23.04.2018
- 5) <https://www.nasa.gov/aeroresearch/tech-excellence/2007>, 10.11.2018
- 6) <http://www.ceradrop.com/en/products>, 10.03.2016
- 7) <http://www.johansondielectrics.com>, 19.05.2014
- 8) <http://www.ceramicindustry.com/articles/86713-casting-quality>, 11.09.2017
- 9) <http://www.mralabs.com/electrode-inks/>, 04.01.2018



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mert GÜL
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir-1984
Yabancı Dili : İngilizce / 2018-YÖKDİL/1-75
İletişim (Telefon/e-posta) : mertggg@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Yunusemre Süper Lisesi, (1998-2002)
Lisans : Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, (2002-2007)
Yüksek Lisans : Anadolu Üniversitesi Endüstriyel Tasarım Anabilim Dalı, (2007-2012)
Doktora : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, (2013-2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Evren Metal Sanayi, (2008-2009)
Nanotech İleri Teknolojik Malzemeler, (2009-2019)

Yayınları (SCI ve diğer) :

- Karacaoglu E, Gül M. (2017). The effects of activator and co-dopant concentrations on the photoluminescence properties of (Ba,Ca)₂SiO₄ compound. *Journal of Australian Ceramic Society*, **53**:667–672 (SCI Index)
- Gul M., Gokceyrek B., Gurbuz M., Toktas A.G., Kavas T., Dogan A. (2019) Electrical properties of 94NBT-6BT ceramics by optimizing particle size and sintering temperatures. *Archives of Metallurgy and Materials*, **Basım Aşamasında** (SCI Index)
- Mert Gül, A. Baturay Gökçeyrek, Mevlüt Gürbüz, Ayşe Gül Toktaş, Taner Kavas, Aydın Doğan. Investigation of Ferroelectric Properties of Lithium and Manganese Doped NBT-BT Ceramics. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10 - 12 Ekim 2018
- Hakan Güleç, Mert Gül, Ayşe Gül Toktaş, Mevlüt Gürbüz, Aydın Doğan. Cochlea Shaped Energy Harvesting Device. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10 - 12 Ekim 2018

- Mert Gül, Taner Kavas. Production of Cement And Concrete Phases (C4AF) By Using Alternative Raw Materials And Methods. IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), 10 - 12 Ekim 2018
- Mert GÜL, A.Baturay GÖKÇEYREK, Ayşe Gül TOKTAŞ, Aydın DOĞAN. NBT-6BT Kompozisyonun Düşük Sıcaklıkta Sinterlenmesi. ElektroseramikTR 2017 Çalıştayı, 2-3 Kasım 2017, GTÜ , Gebze , Kocaeli
- Ayşe Gül TOKTAŞ , Mert GÜL, Hakan GÜLEÇ, Aydın DOĞAN. Li_2CO_3 katkılı PMN-PZT Elektroseramiklerin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. ElektroseramikTR 2017 Çalıştayı, 2-3 Kasım 2017, GTÜ , Gebze , Kocaeli
- Mert GÜL, Ayşe Gül AKYÜREKLİ, Hakan GÜLEÇ, Mevlüt GÜRBÜZ, N.KUROSAKI, Aydın DOĞAN. Energy Harvesting with Multilayer Piezoelectric Ceramics. 23.IEEE Uluslararası Ferroelektrik Uygulamaları Sempozyumu ISAF, Uluslararası Akustik Dönüştürücü Malzeme ve Cihazları Çalıştayı IWATMD, Piezotepki Güç Mikroskobu Çalıştayı PFM 12-16 May 2014, Penn State Univ. A.B.D. [SCI Atıf Sayısı:1-2017]
- Mert GÜL, Taner KAVAS. Investigation of Hydration Behavior of C4AF Phase in Cement at Different Magnetic Fields. III. Uluslararası Seramik, Cam Emaye, Sır ve Boya Kongresi 15-17 Ekim 2014, Eskişehir, Türkiye
- Hakan GÜLEÇ, Ayşe Gül AKYÜREKLİ, Mert GÜL, Mevlüt GÜRBÜZ, Burhanettin KOÇ, Aydın DOĞAN. Wide-Band Piezoelectric Resonance Frequency Energy Harvester. 23.IEEE Uluslararası Ferroelektrik Uygulamaları Sempozyumu ISAF, Uluslararası Akustik Dönüştürücü Malzeme ve Cihazları Çalıştayı IWATMD, Piezotepki Güç Mikroskobu Çalıştayı PFM 12-16 May 2014, Penn State Univ.
- Ayşe Gül AKYÜREKLİ, Mevlüt GÜRBÜZ, Mert GÜL, Hakan GÜLEÇ, Aydın DOĞAN. Energy Potential of Lead Free (NBT-BZT) Piezoelectric Ceramics. 23.IEEE Uluslararası Ferroelektrik Uygulamaları Sempozyumu ISAF, Uluslararası Akustik Dönüştürücü Malzeme ve Cihazları Çalıştayı IWATMD, Piezotepki Güç Mikroskobu Çalıştayı PFM 12-16 May 2014, Penn State Univ. A.B.D [SCI Atıf Sayısı: 1-2018]
- Mert GÜL, Cem Hüseyin ORHUN, Emre TÜFEKÇİOĞLU, Mevlüt GÜRBÜZ, Aydın DOĞAN. The Effect Of Endcap Cavity Depth On Energy Harvesting Characteristics Of Flexensional Cymbal Transducers. 7th International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators IWPMA 2010 10-13 Ekim, 2010
- Mevlüt GÜRBÜZ, Emre TÜFEKÇİOĞLU, Cem Hüseyin ORHUN, Mert GÜL, Aydın DOĞAN. Growth Of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Single Crystals By The Flux Growth Method. 7th International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators IWPMA 2010 10-13 Ekim, 2010