

Elektroseramiklerin Mikro ve Makro Boyutta Mühendisliği

Sedat ALKOY

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

ENS Piezoaygıtlar Ltd., Gebze, Kocaeli.

e-posta: sedal@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Boyut, şekil (form) ve malzeme özellikleri piezoelektrik seramik dönüştürücülerin aygıt performansını belirleyen en temel karakteristikleridir. Çalışmalarımızda dönüştürücünün şekli ve geometrisiyle oynanarak geliştirilen tasarımlarla piezoelektrik seramiğin kendi içinde büyütme mekanizmaları yaratarak elektromekanik ve elektroakustik performansı iyileştirilmiştir. Bu makro boyutta mühendislik adı verilen bir yaklaşımdır. Piezoelektrik seramikleri içi boş ince kabuk ve fiber gibi formlarda üretmek için asıltı döküm, jel döküm, alginate jelleşmesi gibi yöntemler kullanılmıştır. Öte yandan, malzeme özelliklerini iyileştirmek ve kristalografik dokuya sahip piezoseramikler üreterek tercihli doğrultularda tek kristale yakın özellikler elde etmek de mikro boyutta mühendislik yaklaşımıdır. Kristalografik dokuya sahip piezoseramiklerin üretimi için alginate jelleşmesi ve şablonlu tane büyütme veya manyetik alan altında jel döküm gibi yöntemler kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler

Piezoelektrik seramikler.

Micro and Macroscale Engineering of Electroceramics

Abstract

Dimension, shape and materials' properties are the most basic characteristics of a piezoelectric ceramic transducer determining the device performance. In our studies better electromechanical and electroacoustic performance was obtained from piezoelectric ceramic itself by creating new designs based on built-in amplification mechanisms obtained through the shape and geometry of the transducer. This approach is called the Macroscale Engineering. Piezoelectric ceramics with thin hollow shell and fiber forms were fabricated by various methods such as slip casting, gel casting and alginate gelation. Additionally, improving materials properties and obtaining single crystal-like performance along preferred directions can be achieved through the fabrication of crystallographically textured piezoceramics, i.e. Microscale Engineering. A combination of alginate gelation and templated grain growth, or gelcasting under magnetic field was used to produce piezoceramics with crystallographic texture.

Key words

Piezoelectric ceramics.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Akıllı malzemeler ve sistemler içinde buldukları ortamda meydana gelen değişimleri, malzemenin fiziksel özelliklerinde veya çevreyle etkileşiminde oluşan değişimlerden yola çıkarak algılayan ve buna uygun, kullanışlı bir tepki vererek çevrede değişim yaratabilen malzemeler ve cihazlardır (Newnham, 1991).

Piezoelektrik dönüştürücüler de (transducers) bu genel tanım içerisinde gerilme, basınç gibi mekanik etkileri elektriksel sinyallere dönüştürebilen ve bu özelliği karşılıklı olan, yani elektriksel girdiyi de şekil değişimi, titreşim gibi mekanik veya akustik bir çıktıya dönüştürebilen cihazlardır. Uygun tasarımlar

ve doğru malzeme seçimi ile piezoelektrik malzemeler kuvvet veya hareketteki değişimleri 1 Hz'in altındaki frekanslardan MHz'ler mertebesine kadar algılayabilmektedir. Yine benzer şekilde milimetreler mertebesindeki deplasmanlar (şekil değişimleri) ve mN'dan kN'a kadar kuvvet değişimleri hassas bir şekilde algılanabilmektedir (Tressler *et al.*, 1998).

Sualtı sonar, tıbbi ultrason ve tahribatsız muayene gibi dönüştürücü cihaz uygulamalarında genellikle tercih edilen elektroaktif malzemeler piezoelektrik seramiklerdir.

Boyut, şekil (form) ve malzeme özellikleri piezoelektrik seramik dönüştürücülerin aygıt

performansını belirleyen en temel karakteristikleridir. Piezoelektrik seramikler genellikle dikdörtgenler prizması, silindirik tablet veya halka gibi basit şekillerde ve kuru presleme veya şerit döküm gibi tekniklerle üretilmektedir. Ancak kütleli formdaki piezoelektrikler düşük bir hidrostatik hassasiyete, yüksek akustik empedansa, dar bir bant genişliğine ve düşük gerinimlere sahiptir. Bu problemlerin üstesinden gelmenin en ideal yolu dönüştürücünün şekli ve geometrisiyle oynanarak geliştirilecek tasarımlarla piezoelektrik seramiğin kendi içinde büyütme mekanizmaları yaratarak elektromekanik ve elektroakustik performansı iyileştirmektir. Bu makro boyutta mühendislik adını verdiğimiz bir yaklaşımdır.

Öte yandan, malzeme özelliklerini iyileştirmek ve kristalografik dokuya sahip piezoseramikler üreterek tercihli doğrultularda tek kristale yakın özellikler elde etmek de mikro boyutta mühendislik yaklaşımıdır.

Çalışmalarımızda piezoelektrik seramikleri içi boş ince kabuk ve fiber gibi formlarda üretmek için asıltı döküm (Alkoy, 2007a), jel döküm (Abanoz *et al.*, 2004), alginate jelleşmesi (Alkoy, 2007b) gibi yöntemler incelenmiştir. Ayrıca kristalografik dokuya sahip piezoseramiklerin üretimi için alginate jelleşmesi ve şablonlu tane büyütme (Alkoy, 2012a) veya manyetik alan altında jel döküm (Kaya, 2012) gibi yöntemler birlikte kullanılmıştır. Dokulu piezoseramik çalışmalarında kullanılan şablon parçacıkları ergiyik tuz, hidrotermal, sol-jel veya oda sıcaklığında çözeltiden büyütme gibi yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda elde edilen mikro ve makro boyutta tasarlanmış ve üretilmiş piezoelektrik seramiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri ve performansı detaylı olarak sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarımızda asıltı döküm, alginate jelleşmesi, şablonlu tane büyütme yöntemleri aşağıdaki alt başlıklarda açıklanmıştır.

2.1. Asıltı Döküm Yöntemi

Çalışmalarımızda piezoelektrik seramiklerin küresel, silindirik vb. içi boş ince kabuk formunda

üretiminde asıltı döküm yöntemi kullanılmıştır. Asıltı döküm yöntemi seramik el sanatları, çini, pota, filtre, boru ve ısı motoru bileşenleri gibi malzemelerin üretiminde kullanılan çok geniş uygulama alanına sahip bir yöntemdir ancak ince cidarlı piezoelektrik seramik kabukların üretimine de uygun bir yöntemdir. Su ile hazırlanmış piezoseramik toz süspansiyonlar önceden hazırlanan alçı kalıplar içerisine dökülmüştür. Alçı kalıbın doğasından gelen kılcal emiş gücü, asıltı ortamındaki sıvının emilerek filtre edilmesine ve böylece toz partiküllerinin kalıp duvarına yoğun bir şekilde paketlenerek depolanmasına sebep olur (Schilling and Aksay, 1991). İstenilen paketleme kalınlığına ulaşıldığında fazla asıltı kalıptan alınmıştır. Kalıp içerisindeki döküm parçası kuruma esnasında çekilmeye uğrayarak kalıp içerisinden kolaylıkla çıkarılmış ve kurutulduktan sonra sinterlenmiştir (Alkoy, 2007a).

2.2. Alginate Jelleşmesi Yöntemi

Piezoseramik fiberlerin, şeritlerin ve kristalografik dokuya sahip kütleli piezoseramiklerin üretiminde tarafımızdan geliştirilen özgün bir yöntem olan alginate jelleşmesi kullanılmıştır (Alkoy, 2007b; Alkoy, 2012b ; Menşur Alkoy, 2010).

Sodyum (Na) alginate $[(C_5H_7O_4COONa)_x \cdot yH_2O]$ kahverengi deniz yosunundan elde edilen anyonik bir polisakarittir. Zehirli olmayan, zararlı bir etkisi bulunmayan doğal bir doğrusal blok kopolimer yapısındadır (Draget, 2005). Alginate fiber dokumalar yaygın olarak tıbbi uygulamalarda yaraların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde kıvamlaştırıcı olarak istendiği miktarda kullanımına izin verilen bir gıda katkı maddesidir. Dolayısıyla seramik şekillendirme yöntemlerinde kullanılan diğer kimyasallara kıyasla zehirli olmadığı ve doğal yollardan elde edildiği için avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığında su içerisinde tamamen çözünebilmektedir. Bu açıdan da yine sağlığa zararlı sentetik çözücüler gerektirmemektedir.

Sodyum alginate kalsiyum (Ca^{2+}) ve benzeri iki valanslı katyonların bulunduğu ortamlarda Na^+ 'un iki valanslı katyon ile yer değiştirmesi sonucu üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak oda sıcaklığında

jelleşmektedir. Jelleşme karboksil gruplarının iki valanslı katyonları kullanarak zincirler arası iyonik çapraz bağlar oluşturması yoluyla gerçekleşmektedir (Alkoy, 2007b).

2.3. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi

Çalışmalarımızda dokulu seramik üretilmesinde şablonlu tane büyütme – ŞTB (templated grain growth) ve reaktif şablonlu tane büyütme – RŞTB adı verilen yöntemler kullanılmıştır (Alkoy, 2012a).

ŞTB yöntemi iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada; ince taneli isometrik toz partikülleri ve bunların içerisine belirli oranlarda katılan kafes örgüsü matris ile uyumlu, anizometrik tek kristal çekirdeklerden (şablon parçacıkları) oluşan viskoz bir asıltı hazırlanır. Bu asıltıya alginate jelleşmesi ile ekstrüzyondan oluşan yaş şekillendirme işlemleri sırasında uygulanan yüksek kesme gerilemelerine bağlı olarak şablon parçacıkları kesme gerilemelerine paralel doğrultularda yönelir.

İkinci aşamada ise yüksek sıcaklıkta yapılan sinterleme işlemi sırasında tane büyümesi gerçekleşir. Bu aşamada büyük şablon tanelerinin ince taneli matris tozunu tüketerek büyümesi sonucu bünyedeki yönelmiş tanelerin hacim oranı artmakta ve kristalografik doku oluşumu gerçekleşmektedir (Alkoy, 2012a). Şablonların büyüme mekanizması ısı işlem sırasında ince taneli matris tozu ile büyük şablon kristal parçacıklarının yüzey serbest enerjileri arasındaki farkı temel alır.

3. Bulgular ve Tartışma

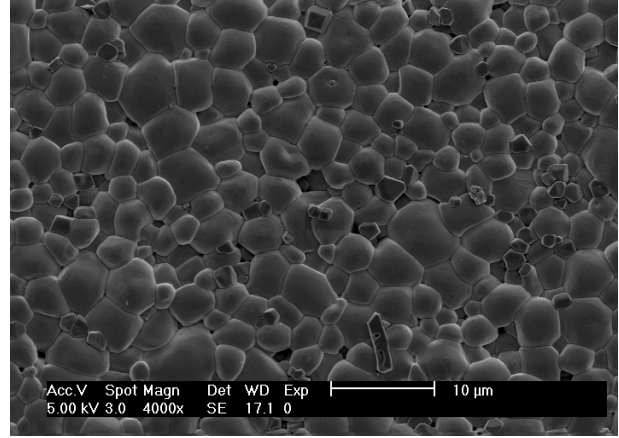
3.1. Asıltı Döküm Yöntemi ile Üretilen İnce Kabuk Piezoseramikler

Asıltı döküm yöntemiyle küresel, yarıküresel, silindirik, konik ve tüp formunda, çeşitli boyutlarda piezoseramikler başarı ile üretilmiştir. Şekil 1.'de yarıküresel piezoseramiklere örnekler verilmiştir.



Şekil 1. Çalışmalarımızda asıltı döküm yöntemiyle üretilmiş yarıküresel ince kabuk piezoseramikler.

Sinterlenen parçaların elektron mikroskobu ile mikroyapıları incelenmiş ve Şekil 2.'de görüldüğü gibi bu parçalarda yoğun ve gözeneksiz bir yapının elde edildiği belirlenmiştir (Alkoy, 2007a).



Şekil 2. Asıltı döküm ile üretilmiş ve sinterlenmiş piezoseramiklerin mikroyapısı.

İnce kabuk formundaki piezoseramikler sinterlendikten sonra paralel yüzeyleri gümüş elektrot ile kaplanmış ve yüksek DC elektrik alan altında elektriksel olarak kutuplanarak piezoseramik dönüştürücüler üretilmiştir (Şekil 3.).



Şekil 3. Sinterlenmiş ve elektrotlanmış konik, silindirik ve tüp formunda ince kabuk piezoseramik dönüştürücüler.

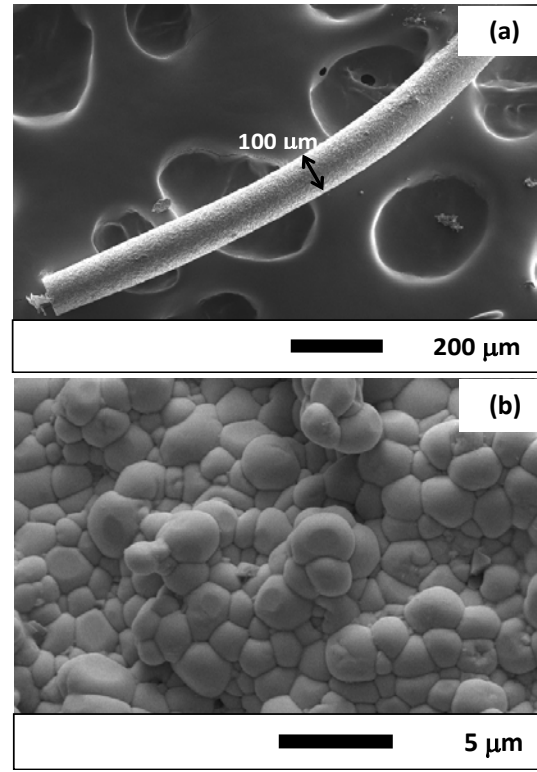
Üretilen ince kabuk dönüştürücülerin elektromekanik karakteristikleri ve rezonans davranışları admittans – frekans ölçümleri ile incelenmiş ve ayrıca sonlu elemanlar analiz (SEA) yöntemleri ile modellenerek deneysel verilerle kıyaslanmıştır. Silindirik dönüştürücü için sonuçlar Şekil 4.'te sunulmuştur. Buna göre silindirin bir temel ve buna ek olarak ikincil titreşim modları mevcuttur. Sonuçların SEA ile uyumlu çıkması da üretim yönteminin amaçlanan yoğunluk ve

özelliklerde piezoseramik eldesine olanak verdiğini göstermektedir (Alkoy, 2006).

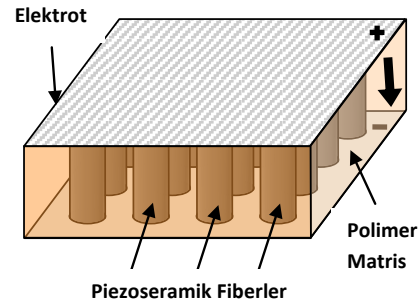
Şekil 4. Silindirik piezoseramik ince kabuk dönüştürücüye ait deneysel rezonans ölçüm sonuçlarının sonlu elemanlar modelleme sonuçları ile karşılaştırılması

3.2. Alginate Jelleşmesi Yöntemi ile Üretilen Fiber Formundaki Piezoseramikler ve Piezokompozitler

Alginate jelleşmesi yöntemiyle 100 μm ie 2 mm arasında değişen çaplarda fiberleri sürekli olarak çekmek mümkündür (Alkoy, 2007b; Alkoy, 2012b). Alginate jelleşmesi yöntemiyle çekilen piezoseramik fiberlerin SEM ile alınmış mikroyapı görüntülerine ise Şekil 5.'te yer verilmiştir. Bu şekilden, fiberlerin boyutlarının düzgün olduğu ve yoğunlaşmanın tümüyle sağlanmış olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Sinterlenmiş bünyenin tane boyutu 1-3 μm arasında değişmektedir. Sinterlenmiş fiberler hacimce %35-70 arasında değişen oranlarda polimer bir matrisin içerisine gömülerek 1-3 bağlantısında piezokompozitler hazırlanmıştır (Şekil 6). Piezokompozitler sualtı sonar ve tıbbi ultrason uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

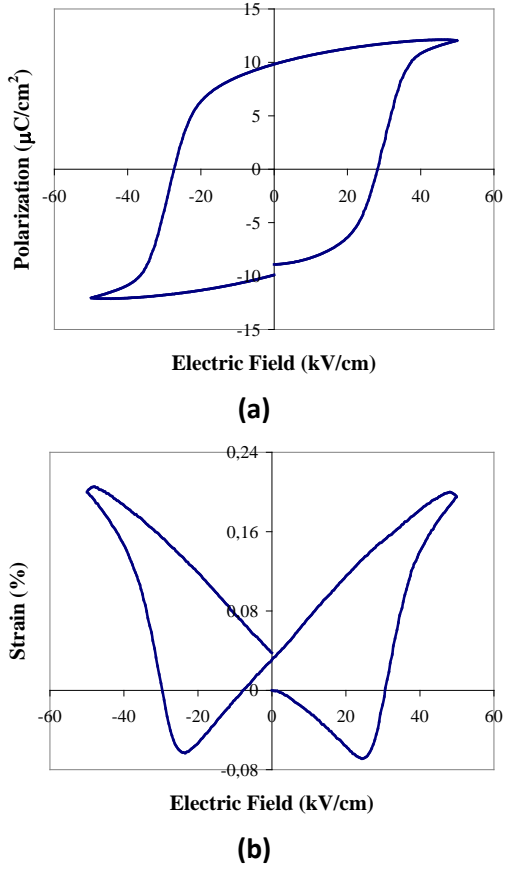


Şekil 5. Alginate jelleşmesi ile üretilmiş piezoseramik fiberlerin (a) genel yapısı ve (b) mikroyapısı.



Şekil 6. Piezoseramik fiber – polimer matrisli piezokompozitlerin yapısı.

İki paralel yüzeyi elektrot ile kaplanan piezokompozitlerin ferroelektrik ve elektromekanik özellikleri ölçümler ile ortaya konulmuştur. Piezokompozitlerin dielektrik sabitinin artan fiber oranına bağlı olarak 100-770 arasında değiştiği saptanmıştır. Piezoelektrik yük katsayısının (d_{33}) 40-230 pC/N arasında değiştiği saptanmıştır. Şekil 7(a)'da piezokompozitlerin polarizasyon - elektrik alan histeresiz eğrisi ve Şekil 7(b)'de bipolar gerinim elektrik alan eğrisi verilmiştir. Bu şekilden piezokompozitlerin ferroelektrik ve elektromekanik aktiviteleri net olarak görülmektedir ve ferroelektrik karakterdeki piezoelektriklere özgü bir davranış sergilemektedirler.

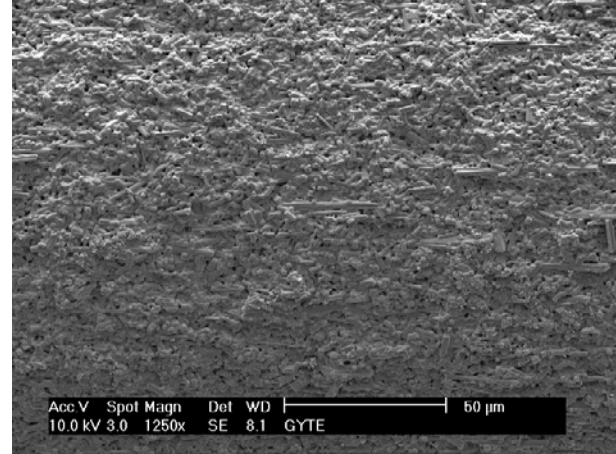


Şekil 7. Piezokompozitlerin (a) polarizasyon - elektrik alan histeresiz eğrisi ve (b) bipolar gerinim elektrik alan eğrisi.

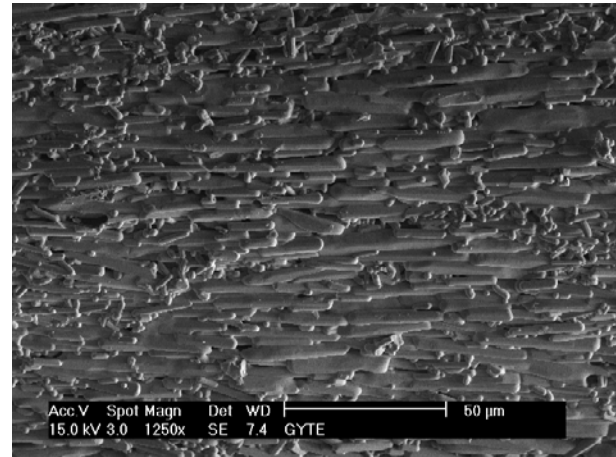
3.2. Şablonlu Tane Büyütme Yöntemi ile Üretilen Kristalografik Dokulu Piezoseramiklerin Karakteristikleri

Piezoelektrik seramiklerin mikroyapılarının modifikasyonu yoluyla kristalografik dokuya sahip olarak üretilmesi ve belirli doğrultularda tek kristale yakın özellikler elde edilmesi amacıyla yürüttüğümüz çalışmalarda prototip piezoelektrik seramik malzeme olarak potasyum stronsiyum niyobat - KSN ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) seçilmiştir (Alkoy, 2012a). KSN'nin dokulu olarak üretimi sırasında iğnesel morfolojideki anizometrik KSN şablon parçacıkların üretimi için ergiyik tuz sentez yöntemi kullanılmıştır. Şablonların ince taneli KSN matris tozu içerisinde tercihli yönlendirmesi için alginate jelleşmesi yönteminden yararlanılmıştır. Şablonları tercihli yönlenmiş yaş seramiklere uygulanan kontrollü ısıl işlem ile şablon parçacıklar matris tozunu tüketerek büyümüş ve dokulu yapı elde edilmiştir. Şekil 8(a).’da yönlenmesi oldukça düşük bir seramiğin mikroyapısı verilmişken, üretim

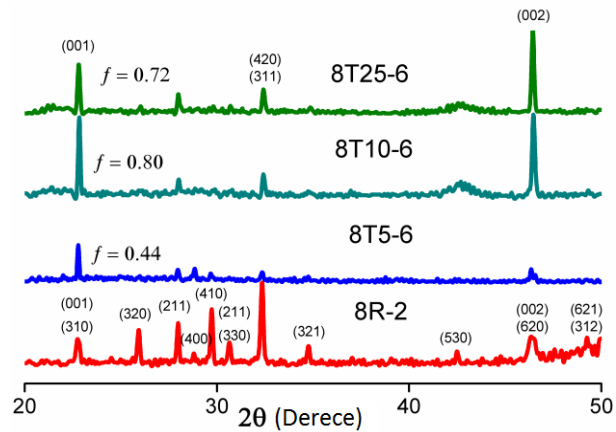
sürecinde yapılan değişikliklere bağlı olarak artan tane yönlenmesi Şekil 8(b).’de net olarak görülmektedir. Üretim süreç parametrelerine bağlı olarak [001] doğrultusunda gelişen doku Şekil 8(c).’deki XRD deseninde de net olarak görülmektedir.



(a)



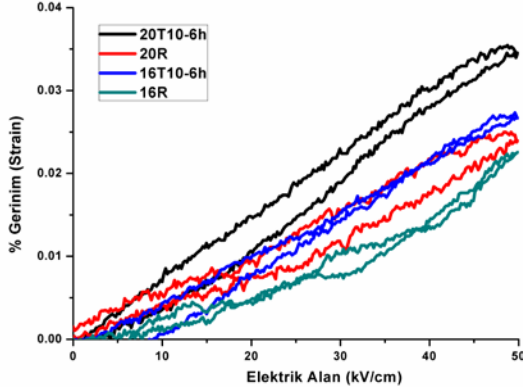
(b)



(c)

Şekil 8. Potasyum stronsiyum niyobat (KSN) seramiğinde kristalografik dokunun gelişimi: (a) %5 KSN şablon içeren ve 1400°C - 2 saat sinterlenmiş (b) %25 KSN şablon içeren ve 1400°C - 6 saat sinterlenmiş, (c) XRD desenleri.

KSN piezoseramiklerinde kristalografik dokunun ortaya çıkması ile birlikte elektriksel ve elektromekanik özelliklerde çarpıcı iyileşmeler gözlenmiştir. Şekil 9'da dokusuz rasgele yönelime sahip (16R ve 20R kodlu numuneler) KSN'nin unipolar gerinim – elektrik alan eğrileri dokulu KSN (16T ve 20T kodlu numuneler) ile kıyaslanmıştır. Sağlanan iyileştirme açık olarak görülmektedir.



Şekil 9. Potasyum stronsiyum niyobat (KSN) seramiğinde kristalografik dokunun artışına bağlı olarak elektromekanik özelliklerde gözlenen iyileşme.

4. Sonuç

Özgün ve yenilikçi tasarımlar geliştirerek ve bu tasarımları gerçekleştirebilecek üretim süreçleri kullanılarak piezoelektrik seramiklerin mikro ve makro ölçekte mühendisliğin yapılması, performans ve özelliklerinin iyileştirilebilmesi mümkündür. Bu makalede grubumuzda bugüne değin bu konuda yürütülen çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

Teşekkür

Çalışmalarımıza finansal destek sağlayan Tübitak'a (Projeler: MİSAG 202, 107M092, 110M627) teşekkür edilir.

Kaynaklar

- Abanoz, D., Yanık, H., Çapoğlu, A., Alkoy, S., 2004. Gelcasting of $Pb(Zr,Ti)O_3$ based piezoelectric ceramics. *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1293-1296.
- Alkoy, S., 2006. Analysis of Thin-Shell Piezoelectric Ceramics with Engineered Resonance Characteristics and Vibration Modes. *Japanese Journal of Applied Physics - Part 2*, **45 (8-11)** L272-L274.
- Alkoy, S., 2007a. Fabrication and Properties of Thin-Shell Monolithic Piezoelectric Ceramic Transducers. *Journal of Materials Science*, **42 (16)**, 6742-6748.

- Alkoy, S., Yanık, H., Yapar, B., 2007b. Fabrication of lead zirconate titanate ceramic fibers by gelation of sodium alginate. *Ceramics International*, **33 (3)**, 389-394.
- Alkoy, S., Dursun, S., 2012a. Processing and Properties of Textured Potassium Strontium Niobate ($KSr_2Nb_5O_{15}$) Ceramic Fibers – Texture Development. *Journal of the American Ceramic Society*, **95 (3)**, 937-945.
- Alkoy, S., Tekdaş, A.S., Tekel E., Olukkent, R., 2012b. Drawing of Piezoceramic Fibers and Ribbons using a Novel Alginate Gelation Method and Properties of Fiber and Ribbon-based Piezodevices. *Advanced Materials Research*, **445**, 380-385.
- Draget K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G., 2005. "Alginates", Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents, ed. Steinbüchel, A.; Rhee, S. K., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1-26.
- Kaya, M.Y., Alkoy, S., 2012. Synthesis of Anisometric Particles and Preparation of Textured Electroceramics by Gelcasting under Magnetic Fields. *Proc. 21th IEEE Int. Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Aveiro, Portugal.
- Menşur Alkoy, E., 2010. Field-Induced Recoverable Strain Behavior of CuO-added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics and 1-3 Fiber/Epoxy Piezocomposites. *Journal of Applied Physics*, **108 (9)**, 094104.
- Newnham, R.E., Ruschau, G.R., 1991. Smart Electroceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **74(3)**, 463-480.
- Schilling C. H and Aksay İ.A, 1991. "Slip Casting", *Engineering Materials Handbook*, **4**, 153-159.
- Tressler, J.F., Alkoy, S., Newnham, R.E., 1998. Piezoelectric sensors and sensor materials, *Journal of Electroceramics*, **2 (4)**, 257-272.