KURŞUN İÇERMEYEN PİEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ ELASTOMER NANOKOMPOZİT

Onat TOKAY

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN İÇERMEYEN PİEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ ELASTOMER NANOKOMPOZİT

Onat TOKAY
502035006

Prof. Dr. Murat YAZICI
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURŞUN İÇERMEYEN PİEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ ELASTOMER NANOKOMPOZİT

Onat TOKAY

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat YAZICI

Piezoelektrik özellikli elastomer kompozitler yüksek deformasyona uğrayabilme özelliklerinden dolayı önemli bir araştırma konusu olup piezoelektrik özellikli polimerlerin bir alt grubudur. Günümüzde kurşun içeren malzemelerin kullanımını insan sağlığı ve doğaya zararlarından ötürü azaltılması gerekmektedir. Bu nedenle kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler geliştirmeye ve uygulamalarına dönük çalışmalara daha fazla ihtiyaç bulunmaktadır. Sunulan tezde bahsedilen nedenden dolayı kurşun içermeyen ve tip 2 FKM kauçuk ile hazırlanan numuneler ile hem FKM kauçuğun piezoelektrik özelliği hem de vulkanizasyon ile polarizasyon koşullarının piezoelektrik özellik üzerine etkisi incelenmiştir. Piezoelektrik özelliğin tespiti dinamik kuvvet altında açık devre voltajı ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Vulkanizasyonun piezoelektrik özelliği düşürdüğü fakat hem vulkanize hem de ham kauçuğun uygun polarizasyon ile piezoelektrik özelliğinin arttırılabildiği tespit edilmiştir. Vulkanize kauçuk numunede en yüksek 20 V açık devre voltajı ölçülürken ham kauçukta 27 V olarak ölçülmüştür. Çalışmada ayrıca polarizasyon prosesinin hem vulkanize hem de ham kauçuklarda çapraz bağ oluşumu ile ilişkisi incelenmiş ve polarizasyon sırasında elektrik alanın uygulanan seviyelerde çapraz bağ oluşumuna önemli bir etkisi tespit edilmemiştir. Fakat polarizasyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi durumunda malzeme basınç altında yüksek sıcaklıkta beklerse uygun koşullar sağlandığı için bir miktar çapraz bağ oluşumu görülmektedir. Bu çalışmada üretilen FKM kauçuğun elastik özelliğin gerektiği piezoelektrik uygulamalarda kullanımı uygundur.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik, Elastomer, Kurşun içermeyen, FKM, Kompozit, Polarizasyon

ABSTRACT

MSc Thesis

LEAD-FREE ELASTOMER NANOCOMPOSITE WITH PIEZOELECTRIC PROPERTIES

Onat TOKAY

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Murat YAZICI

Piezoelectric elastomer composites are a subgroup of piezoelectric polymers. They can undergo large deformation, making them an important research topic for piezoelectric materials. Nowadays, the use of lead is decreasing due to its toxic effects on human health and the environment, which increases the importance of lead-free piezoelectric materials. In this study, both piezoelectricity of lead-free type 2 FKM rubber and the effects of vulcanization and polarization processes on its piezoelectricity have been studied. Piezoelectricity of the samples has been determined by measuring the open-circuit voltage of samples under dynamic load. It has been found that the vulcanization decreases the piezoelectric properties of the elastomer compound, but both vulcanized and unvulcanized samples can be polarized under proper conditions to increase piezoelectric properties. The maximum measured open-circuit voltage is 27 V for unvulcanized FKM, whereas it is 20 V for vulcanized FKM. The effect of polarization on the crosslinking density of vulcanized and unvulcanized rubber is also studied, but a significant relationship could not be found between crosslinking density of the samples and the applied electric field. However, if polarization takes place under high temperatures and under compression, crosslinking occurs. The prepared FKM rubber in the study can be used in some piezoelectric applications where elastic properties are required.

Keywords: Piezoelectric, Elastomer, Lead-free, FKM, Composite, Polarization

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Yüksek lisan öğrenimim ve tez çalışma sürecim boyunca tecrübeleriyle bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen, değerli fikirlerini benimle paylaşan ve bana tez çalışmamı gerçekleştirebilmem için imkan sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Murat Yazıcı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sürecinde deneysel çalışmalarımda bana destek olan ve karşılaştığım zorluklarda fikirleriyle beraber bir çözüm bulmamı sağlayan Araş. Gör. Harun Güçlü'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca her konuda bana güvenen, hem akademik hem de kişisel hayatımda bana ellerinden gelen tüm desteği sağlayıp hayatımda bu günlere gelmemi sağlayan değerli aileme minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Onat TOKAY
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
ABSTRACT vii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
1.GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 5
2.1.Piezoelektriğin Tarihçesi 5
2.2.Elektrik Alan ile Etkileşim Gösteren Malzemeler 9
2.2.1.Dielektrik malzemeler 10
2.2.2.Piezoelektrik malzemeler 11
2.2.3.Piroelektrik malzemeler 11
2.2.4.Ferroelektrik malzemeler 12
2.3.Piezoelektrik Etki 13
2.3.1.Direkt piezoelektrik etki 13
2.3.2.Ters piezoelektrik etki 14
2.4.Dipol Moment 15
2.5.Küri Sıcaklığı 16
2.6.Polarizasyon 17
2.7.Depolarizasyon 19
2.8.Dielektrik Sabiti (K) ve Dielektrik Kayıp (tanδ) 20
2.9.Temel Piezoelektrik Eşitlikler 21
2.10.Elastik, Piezoelektrik ve Dielektrik İlişki Katsayıları 24
2.10.1. Piezoelektrik katsayılar 26
2.10.2. Elastik sabitler 33
2.10.3. Dielektrik sabitler 34
2.11.Piezoelektrik Malzemenin Elektrik Alan Histerezis Çevrimi 35
2.12.Piezoelektrik Kaplin Katsayısı ve Mekanik Kalite Faktörü 36
2.13.Piezoelektrik Malzemeler 37
2.13.1. Doğada bulunan piezoelektrik özellikli kristaller 38
2.13.2. Piezoelektrik seramikler 40
2.13.3. Piezoelektrik polimerler 46
2.13.4. Piezoelektrik kompozitler 48
2.14.Elastomerler 50
2.15.Kauçuk Hamuru 52
2.16.Floroelastomerler (FKM) 53
2.17.Vulkanizasyon 56
2.17.1. Basınçla kalıplama 58
2.17.2. Transfer kalıplama 58
2.17.3. Enjeksiyon kalıplama 59
3. MATERYAL ve YÖNTEM 60
3.1.Kullanılan Malzemeler 60
3.1.1.Floroelastomer 60
3.1.2.Toluen 61
3.2.Üretim Metodu ve Numune Hazırlama 63

3.2.1.Basınç kalıplama 63
3.2.2.Polarizasyon 63
3.3.Test Metotları 66
3.3.1.Rheometre 66
3.3.2.Açık devre voltajı ölçümü 68
3.3.3.Basma testi 69
3.3.4.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 70
3.3.5.Çözücü ile genişleme metodu (Solvent swelling method) 70
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 72
4.1.Malzeme Karakterizasyonu 72
4.1.1.Rheometre sonucu 72
4.1.2.FTIR sonuçları 74
4.2.Piezoelektrik Özelliklerin İncelenmesi 76
4.3.Mekanik Özelliklerin İncelenmesi 77
4.4.Çapraz Bağ Yoğunluğunun İncelenmesi 79
4.4.1.Basma testi ile çapraz bağ ilişkisi 79
4.4.2.Çözücü ile genişleme metodu ile çapraz bağ ilişkisi 80
4.4.3.FTIR ile çapraz bağ ilişkisi 82
5. SONUÇ 85
KAYNAKLAR 88
ÖZGEÇMİŞ 93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
d	Direkt piezoelektrik etki katsayısı
g	Direkt piezoelektrik voltaj katsayısı
h	Direkt piezoelektrik sertlik katsayısı
e	Direkt piezoelektrik e sabiti
d*	Dolaylı piezoelektrik etki katsayısı
g*	Dolaylı piezoelektrik voltaj katsayısı
h*	Dolaylı piezoelektrik sertlik katsayısı
e*	Dolaylı piezoelektrik e katsayısı
c	Elastik sertlik
s	Elastik uyum sabiti
ε_r	Rölatif geçirgenlik
ε	Mutlak geçirgenlik
ε_0	Boş alanın geçirgenliği
ε'_r	Rölatif geçirgenliğin gerçek kısmı
ε''_r	Rölatif geçirgenliğin sanal kısmı
β	Ters elektrik geçirgenliği
$\tan\delta$	Dielektrik kayıp faktörü
K	Dielektrik sabiti
S	Gerinim
T	Gerilim
D	Elektrik deplasmanı
E	Elektrik alan
k	Kaplin faktörü
k_p	Düzlemsel yöndeki kaplin katsayısı
k_t	Kalınlık yönündeki kaplin katsayısı
Q_m	Mekanik kalite faktörü
T_C	Küri sıcaklığı
T_d	Depolarizasyon sıcaklığı
T_{O-T}	Orthorhombic - tetragonal faz değişim sıcaklığı
T_{R-O}	Rhombohedral - orthorhombic faz değişim sıcaklığı
P-E	Polarizasyonun elektrik alana bağlı değişimini gösteren histerezis çevrimi
S-E	Gerinimin elektrik alana bağlı değişimini gösteren histerezis çevrimi
E_{max}	Maksimum polarizasyon görülen elektrik alan
P_S	Doygunluk polarizasyonu
P_r	Kalıcı polarizasyon
V_{oc}	Açık devre voltajı
V	Volt
W_0	Başlangıç ağırlığı
W_{eq}	Denge ağırlığı
ϕ_p	Çözücü ile polimerin denge durumundaki oran
ρ_p	Polimer yoğunluğu
ρ_s	Çözücü yoğunluğu
n_c	Çapraz bağ yoğunluğu
V_s	Çözücünün mol hacmi

χ	Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi
MU	Mooney viskozitesi
Shore A	Kauçuklarda şormetre sertlik birimi
phr	100 birim kauçukta 1 birim
S′	Rheometre eğrisi
S″	Rheometre eğrisi

Kısaltmalar	**Açıklama**
RoHS	Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi
PZT	Kurşun zirkonat titanat
$BaTiO_3$	Baryum titanat
BNT	Bizmut sodyum titanat
BF	Bizmut ferrit
KNN	Potasyum sodyum niyobat
$PbTiO_3$	Kurşun titanat
$PbZrO_3$	Kurşun zirkonat
PMNT	Pb(Mg1/3Nb2/3)0.65Ti0.35O3
MPB	Morphotropic hal değiştirme sınırı
ABO_3	Peroksit yapı
PVDF	Poliviniliden florür
PVDF-HFP	Kopoliviniliden florür hekzafloropropilen
PVDF-TrFE	Kopoliviniliden florür trifloretilen
PLLA	Poli-l-laktik asit
PDLA	Poli-d-laktik asit
PP	Polipropilen
PA	Poliamid
PA11	Poliamid 11
FKM	Floroelastomer
VDF	Viniliden florür
HFP	Hekzafloropropilen
TFE	Tetrafloroetilen
PFVE	Perfloralkil vinil eter
E	Etilen
P	Propilen
TAIC	Triallilizosiyanürat
VUP	Vulkanize edilmiş ve polarize edilmemiş numune
VPHT	Vulkanize edilmiş ve yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş numune
VPRT	Vulkanize edilmiş ve oda sıcaklığında polarize edilmiş numune
UVUP	Vulkanize edilmemiş ve polarize edilmemiş numune
UVPHT	Vulkanize edilmemiş ve yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş numune
UVPRT	Vulkanize edilmemiş ve oda sıcaklığında polarize edilmiş numune
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Elektrik alan ile etkileşim gösteren malzemelerin sınıflandırılması…….	9
Şekil 2.2.	Kapasitörün şematik gösterimi……..	10
Şekil 2.3.	Piroelektrik malzemelerin sıcaklık altındaki dipol momentlerinin dizilimi a) Sıcaklık etkisi olmadan b) Sıcaklık artmakta c) Sıcaklık sabit d) Sıcaklık azalmakta……..…….…….……	12
Şekil 2.4.	Direkt piezoelektrik etkinin şematik gösterimi a) Basma yönünde kuvvet uygulandığında b) Çekme yönünde kuvvet uygulandığında..	14
Şekil 2.5.	Ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi a) Elektrik alan altında serbest hareket b) Elektrik alan altında hareket kısıtlı……	15
Şekil 2.6.	Ters piezoelektrik etki sonucu statik ve dinamik tepkinin şematik gösterimi a) Elektrik alan uygulanmadığında b) Statik bir elektrik alan uygulandığında c) Dinamik bir elektrik alan uygulandığında……	15
Şekil 2.7.	Dipol moment vektörü……..…	16
Şekil 2.8.	Baryum titanatın kristal yapısının küri sıcaklığı ile değişimi a) Küri sıcaklığının üzerinde b) Küri sıcaklığının altında……	17
Şekil 2.9.	Polarizasyonun dipol momentler üzerine etkisi a) Polarizasyondan önce b) Polarizasyon sırasında……...	18
Şekil 2.10.	Polarizasyon metotları a) Korona polarizasyonu b) Geleneksel polarizasyon……...	19
Şekil 2.11.	Rölatif geçirgenliğin bileşenleri…….	21
Şekil 2.12.	Elastik, piezoelektrik ve dielektrik ilişkiler……	25
Şekil 2.13.	Yönlerin şematik gösterimi……	26
Şekil 2.14.	Histerezis çevrimleri a) P-E döngüsü b) S-E döngüsü……	36
Şekil 2.15.	Kuvars kristali……	39
Şekil 2.16.	Turmalin kristali…….	39
Şekil 2.17.	Rochelle tuzu…….	40
Şekil 2.18.	PZT faz diyagramı……..	41
Şekil 2.19.	Baryum titanatın kristal yapısı a) Küri sıcaklığının üzerinde b) Küri sıcaklığının altında…….	42
Şekil 2.20.	Sinterlenme derecesine bağlı baryum titanatın piezoelektrik özelliği……...	42
Şekil 2.21.	KNN faz değişim grafiği……	43
Şekil 2.22.	$BiFeO_3$'ün kristal yapısı…….	45
Şekil 2.23.	PVDF'nin fazları……	47
Şekil 2.24.	Amorf yapıdan kristalin yapıya geçiş……	48
Şekil 2.25.	*Hevea Brasiliensis* ağacı……	50
Şekil 2.26.	Kauçukların isimlendirilmesi…….	51
Şekil 2.27.	FKM tiplerinin içerdiği bazı monomerler……...	54
Şekil 2.28.	FKM parçalar…….	56
Şekil 2.29.	Rheometre eğrisi……	58
Şekil 2.30.	Vulkanizasyon metotları a) Basınç kalıplama b) Transfer kalıplama c) Enjeksiyon kalıplama…….	59
Şekil 3.1.	FKM tip 2'nin kimyasal yapısı……..	60
Şekil 3.2.	Toluenin kimyasal yapısı……...	62

Şekil 3.3. Basınç kalıplama ile vulkanize edilmiş FKM plaka…….. 63
Şekil 3.4. Polarizasyon aparatı a) Aparatın parçaları b) Aparatın montajlı hali.. 64
Şekil 3.5. Polarizasyon prosesinin şeması……. 65
Şekil 3.6. Rheometre cihazı…….. 67
Şekil 3.7. Dinamik test cihazının şeması…… 68
Şekil 3.8. Açık devre voltaj ölçümüne hazırlanmış numune…….. 69
Şekil 3.9. Üniversal test cihazı…….. 70
Şekil 4.1. Rheometre eğrisi…… 73
Şekil 4.2. Rheometre ölçüm değerleri…… 74
Şekil 4.3. 600-4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR transmitans ölçüm sonuçları……. 74
Şekil 4.4. 600-4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR abosrbans ölçüm sonuçları……. 75
Şekil 4.5. Açık devre voltajı ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması……. 76
Şekil 4.6. Basma testi sonuçlarının karşılaştırılması…….. 78
Şekil 4.7. Çözücü ile genişleme metodu numuneleri a) Tüm numuneler b) VUP ve UVUP……... 81
Şekil 4.8. Çözücü ile genişleme metodu sonucunda elde edilen çapraz bağlanma yoğunlukları……... 82
Şekil 4.9. TAIC ve peroksit pişirici istemli FKM'nin vulkanizasyon reaksiyonları a) Başlama reaksiyonları b) Çapraz bağlanma reaksiyonları…….. 83
Şekil 4.10. 2500-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında transmitans FTIR sonuçları……. 84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Piezoelektrik malzemelerinin etkilerine göre kullanım şekilleri……	13
Çizelge 2.2.	Piezoelektrik sabitler……..	27
Çizelge 2.3.	PZT'nin özellikleri…….	41
Çizelge 2.4.	İyon katkıların KNN'nin faz değişim sıcaklıklarına etkileri……...	44
Çizelge 2.5.	Piezoelektrik özellikli polimerlerin piezoelektrik sabitleri…….	47
Çizelge 2.6.	PZT-PVDF polimer kompozit malzemenin faz yapılarının etkileri..	49
Çizelge 2.7.	FKM tipleri ve açıklamaları……...	54
Çizelge 2.8.	FKM ile yaygın kullanılan pişirici yardımcıları…….	55
Çizelge 3.1.	Tecnoflon® P X647'nin içeriği……..	61
Çizelge 3.2.	Tecnoflon® P X647'nin özellikleri……	61
Çizelge 3.3.	Toluenin özellikleri……	62
Çizelge 3.4.	Numunelerin detaylı açıklaması…….	66
Çizelge 4.1.	Numunelerin basma testi ile ölçülen gerinim, gerilim ve elastik sertlik değerleri……..	79
Çizelge 4.2.	Çözücü ile genleşme metodu hesaplamaları……..	81

1. GİRİŞ

Malzemeler insan hayatında çok önemli bir konumda yer almaktadır. Ulaşım, barınma, giyim, iletişim, gıda üretimi gibi bir insanın temel ihtiyaçlarını gidermeye yarayan ve gündelik yaşamın büyük bir bölümünü oluşturan bu konularda malzemelerin büyük bir etkisi bulunmaktadır. Mühendisler, malzemelerin özelliklerini kullanarak insan hayatına olumlu yönde etki eden ve kolaylaştıran aletler yapmaktadır. Malzemelerin bu özelliklerine yüke dayanım, ısı iletimi veya yalıtkanlığı, elektrik iletkenliği ya da yalıtkanlığı, manyetik iletkenlik ya da yalıtkanlık, ışık geçirgenliği ya da yansıtma gibi özellikler örnek olarak verilebilir (Ashby, Shecliff ve Cebon, 2007). Malzeme bilimindeki gelişmeler tıp ve sağlık, iletişim, ulusal güvenlik, ulaşım, sanat, tekstil, tarım ve gıda üretimi, kişisel hijyen gibi birçok konuda teknolojinin gelişmesine büyük katkıda bulunmuştur (Prakash Pandey ve Singh, 2015).

Malzeme bilimindeki gelişmeler günümüzde insan hayatına katkı sağlayacak aletlerin üretiminde artık akıllı malzemeleri kullanmamıza olanak sağlamaktadır. Akıllı malzemeler bir etki sonucunda tepki veren malzemelerdir, bu sebeple başka bir isimleri de uyarı-cevap malzemelerdir. Akıllı malzemeler bir ya da birden fazla fiziksel ya da kimyasal uyarıya cevap verebilirler. Bu uyarılara; ortam sıcaklık değişimi, pH değişimi, elektrik veya manyetik alan değişimi, ışık yoğunluğu değişimi, belirli biyolojik moleküllere tepki verme, mekanik stres, iyonik şiddet gibi durumlar örnek verilebilir. Bu uyarılar sonucunda ise malzemede iletkenlik, su geçirgenliği, şekil değişikliği, transparanlaşma, hacim değişikliği ve renk değişimi gibi tepkiler gözlemlenebilir (Aguilar ve San Román, 2014) . Akıllı malzemeler sağlık, inşaat, taşımacılık, iletişim gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Lendlin ve Langer, 2002) . İlaç salınımı, laboratuvar ekipmanı, biyouyumlu cihazlar, kendi kendini iyileştirebilen sistemler, aktüatörler, mekanik, kimyasal veya optik sensörler, titreşim kontrolü, kromatografi gibi birçok farklı amaç ile kullanılmaktadır (Bayraktar, 2013; Ekici, 2016; Filipcsei, Csetneki, Szilágyi ve Zrínyi, 2007; J. Li, Duan, Zhang ve Wang, 2018; Tüylek, 2019).

Piezoelektrik malzemeler de akıllı malzemelere örnektir. İlk olarak 1880 yılında Pierre Curie ve Jacques Curie tarafından doğada bulunan kuvars kristalinde piezoelektrik etkiyi

keşfedilmesi ile insan hayatına girmiştir. Piezoelektrik malzemeler elektrik alan altında mekanik şekil değişimi veya mekanik bir etki altında elektrik üretimi gözlemlenebilen malzemelerdir (Nelson, 2010). Bu özellikleri sayesinde bir sürü alanda insan hayatına katkı sağlamaktadırlar. Piezoelektrik etki ilk olarak doğal kristallerde gözlenmesine rağmen, doğal kristallerin düşük piezoelektrik özellik gibi dezavantajlarından ötürü piezoelektrik seramiklerin keşfi ile insan hayatında çok daha büyük bir yer elde etmiştir. Özellikle kurşun zirkonat titanat (PZT) ile gözlenen yüksek piezoelektrik özellik ile birlikte piezoelektrik seramikler birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Piezoelektrik seramikler üzerlerinde oluşan gerilme sonucunda oluşan elektrik akımının ölçülmesi ile birlikte sensör olarak kullanılabilirler. Piezoelektrik sensörler sayesinde mekanik etkiden enerji hasadı gerçekleştirilebilir. Başka bir kullanım alanları ise elektrik alana tabi tutulduklarında meydana gelen şekil değiştirmeleri sayesinde aktüatör olarak kullanılmalarıdır. Mekanik etki ile elektrik enerjisi üretimi ve tam tersi durumda elektrik alan altında mekanik şekil değişikliği gösterebildikleri için damper olarak kullanımları da mevcuttur (Jeric, 1999). PZT keşfi ile beraber en yaygın kullanılan piezoelektrik seramik olmuştur. Bunun en önemli sebebi yüksek piezoelektrik katsayısı d_{33}= 470-610pC/N, yüksek küri sıcaklığı T_C= 300-400°C gibi çok iyi piezoelektrik özelliklere, aynı zamanda yüksek dielektrik katsayısına K= 1700-2100 ve iyi kaplin faktörüne k= %45-70 sahip olmasıdır (H. H. Pan, Lin ve Yang, 2016; Panda ve Sahoo, 2015; Rödel ve diğerleri, 2009; Siddiqui, Mohamed ve Ahmad, 2020).

Kurşun zirkonat titanatın da ana bileşenlerinden biri olan kurşun, hem insan sağlığına hem de doğaya zararlı bir maddedir. Bu sebeple kurşunun kullanımın azaltılması gerekmektedir. Günümüzde artan farkındalık ile beraber kurşunun kullanımın önlenmesi veya azaltılması amacıyla ülkeler yasal önlemler de almaya başlamışlardır. Bu yasal önlemlerin bir tanesi Avrupa Birliği tarafından kabul edilen Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi (RoHS)'dir. Kurşunsuz direktif olarak da anılan bu direktif kurşun, cıva, kadmiyum gibi hem insan sağlığı hem de doğaya zararlı birçok maddenin kullanımını kısıtlamaktadır. Dünyanın diğer bölgelerinde de benzeri yasal önlerler alınmaktadır. Bu yasal önlem alan ülkelere Türkiye, Çin, Güney Kore, Amerika Birleşmiş Devletleri, Norveç dahildir (Rödel et al., 2009).

Günümüzdeki artan bilinçlenme sonucu kurşun içermeyen malzemelerin tercih edilmesinde büyük bir artış gözlemlenmiş ve bu artış da PZT kullanımına bir alternatif arama gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler üzerine günümüzde birçok araştırma ve araştırma derleme çalışmaları yapılmıştır. Kurşun içermeyen piezoelektrik seramikler dört temel grupta incelenebilir, bunlar baryum titanat ($BaTiO_3$), bizmut sodyum titanat (BNT), bizmut ferrit (BF) ve potasyum sodyum niyobat (KNN) (Tokay ve Yazıcı, 2022). Kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin saf hallerinin piezoelektrik özellikleri PZT'ye kıyasla düşüktür. Aralarında en yüksek piezoelektrik özellik gösteren $BaTiO_3$'ün piezoelektrik katsayısı d_{33}= 190pC/N (Shin, Kim ve Koh, 2018). BNT ise d_{33}= 73-95pC/N değerinde piezoelektrik katsayıya sahiptir (Batra, Sinha ve Kumar, 2019). En düşük piezoelektrik özellik gösteren BF'nin piezoelektrik katsayısı d_{33}= 40pC/N (Jabeen ve diğerleri, 2021). KNN'nin piezoelektrik katsayısı d_{33}= 80-180pC/N'dir (Cross, 2004; Nandini, Krishna, Suresh ve Narasimha Murthy, 2018; Dongsheng Zhang ve Zhang, 2014). Ayrıca kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerde üretim zorluğu, düşük küri sıcaklığı, düşük depolarizasyon sıcaklığı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Dolayısıyla bu dezavantajların önüne geçmek amacıyla kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklere katkı maddesi ilavesi gerekmektedir. Katkı maddeleri ile malzemelerin özellikle sıcaklığa bağlı faz yapılarında ve faz değişim sıcaklıklarında geliştirmeler yapılarak malzemelerin piezoelektrik özelliği ve küri sıcaklığı gibi özelliklerinde iyileşme gözlemlenebilmektedir. Ayrıca katkı maddeleri ile sinterlenme zorluğu gibi üretim zorluklarının da önüne geçilebilmektedir. Günümüzde PZT'ye alternatif olabilecek kurşun içermeyen piezoelektrik seramikler üretilebilmektedir (Panda ve Sahoo, 2015; Tokay ve Yazıcı, 2022).

Bir diğer kurşun içermeyen piezoelektrik özellikli malzeme örneği ise piezoelektrik polimerlerdir. Piezoelektrik özellik gösteren polimerlerin en yaygın kullanılan örnekleri poliviniliden florürdür (PVDF)(Jung, Shin, Kim, Choi ve Kang, 2017) ve türevleri olan kopoliviniliden florür hekzafloropropilen (PVDF-HFP)(Polat, 2020) ile kopoliviniliden florür trifloretilendir (PVDF-TrFE)(Wang et al., 2021). PVDF ve türevleri termoset plastik türünde olup piezoelektrik özellik bakımında saf bir haldeyken piezoelektrik özellikleri bakımından PZT'ye göre düşük özellik göstermektedir. Fakat seramiklere göre esnek yapılarından ötürü PVDF esnek enerji hasadı amacıyla piezoelektrik film sensör

olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İyi yorulma direnci ve sünme özelliğinin yanı sıra piezoelektrik özellik gösteriyor olması esnek enerji hasadında kullanılma sebepleridir (Jung ve diğerleri, 2017).

Piezoelektrik polimerlerin altında başka bir grup ise piezoelektrik özellikli elastomerlerdir. Az miktarda çapraz bağlı polimerlerdir ve kuvvet altında çok yüksek oranda elastik şekil değişikliği gösterebilirler. Kuvvet kalktığında ise eski şekillerine geri dönerler. Çapraz bağ miktarlarının az olmasından ötürü termoplastiklerden daha esnektirler (Saçak, 1998). Bu sebeple esnek piezoelektrik enerji hasadında kullanılmak amacıyla PVDF'ye rakip olabilirler. Literatürde piezoelektrik özellik gösteren bir kauçuk bulunmasa da dolgu malzemesi katkılı piezoelektrik özellikli kompozit elastomer malzemeler ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda elastomer matrisli kompozit malzemeler kurşun içeren veya içermeyen piezoseramik dolgu malzemeleri ile üretilip dielektrik, piezoelektrik özellikler elde edilebilmektedir.

Viskoelastik özelliklerin ve piezoelektrik özelliklerin aynı anda bulunmasından ötürü piezoelektrik elastomerler hızlı sensör uygulamalarında önemli bir konumdadırlar. Piezoelektrik malzeme elastomer yapısı sayesinde yorulma ömrü açısından piezoelektrik termosetlere ve seramiklere kıyasla çok daha gelişmiş bir malzeme olacaktır. Bu çalışma kapsamında gerekli üretim ve polarizasyon metotları ile birlikte piezoelektrik özellikli bir elastomer kompozit malzeme üretilmiştir. Vulkanizasyon ve polarizasyon işlemlerinin piezoelektrik özelliklere, mekanik özelliklere ve çapraz bağ yoğunluğuna etkileri incelenecek ve test edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Piezoelektriğin Tarihçesi

Piezoelektrik etki ilk olarak gözlemlenip bu isim verilmeden önce bile insanlık tarafından çeşitli amaçlarda kullanılmaktaydı. Kuvars kristalinin bir türevi olan çakmak taşı, taş devri döneminde insanlar tarafından ateş yakmak amacıyla kullanılmaktaydı ve çakmak taşı mekanik bir etki sonucunda ateş üretilmesini sağlamaktaydı (Carazo, 2002).

1880 yılına gelindiğinde ise Pierre Curie ve kardeşi Jacques Curie tarafından kuvars kristali ile yapılan çalışmalar sonucunda piezoelektrik etki gözlemlenmiş ve "piezoelektrik" ismi verilmiştir (Jeric, 1999). Piezoelektrik kelimesi Yunancada bulunan bastırmak anlamındaki "piezin" kelimesinden gelmektedir. Malzemedeki basınç veya şekil değişikliği ile elektriksel kuvvet arasındaki ilişkiyi simgelemesi için piezoelektrik ismi verilmiştir (Carazo, 2002). Curie kardeşler piezoelektrik malzemelerde mekanik bir basınç sonucunda bir elektrik akımı oluşumunu gözlemlemiştir. Fakat, aynı malzemelerde bunun tersi bir etki gözlemlenip gözlenemeyeceğini denememişlerdir. Daha sonrasında 1881 yılında Gabriel Lippmann tarafından bu malzemelerin bir elektrik alana maruz kaldığı durumlarda, malzemede mekanik bir şekil değiştirme olduğunu gözlemlenmiştir (Wu, 2018).

Piezoelektrik etki ilk olarak doğada bulunan kristallerde tespit edildi. Kuvars kristaline ek olarak bunlara Turmalin, Rochelle tuzu ve şeker kamışı da örnek verilebilir. Bu doğal kristallerin piezoelektrik özellikleri 1. Dünya Savaşı sırasında sonar uygulamaları olarak kullanılmıştır. 1917 yılında Langevin ve iş arkadaşları kuvars kristalinin piezoelektrik özellikleri sayesinde denizaltı tespiti amacıyla kullanmak üzere bir detektör geliştirmiştir. 50 kHz frekansta rezonansa girecek şekilde tasarladıkları iki çelik plaka arasındaki ince bir kuvars kristali biçiminde olan transdüseri suya daldırmaya uygun bir biçimde kullanıp denizaltı detektörü geliştirmeyi başarmışlardır. Detektör suya yüksek frekansta sinyal göndermekte ve sinyali gönderilişi ile geri dönüşü arasındaki arasında geçen zamandan derinliği tespit edebilmeyi başardılar (Carazo, 2002).

Doğada bulunan piezoelektrik kristaller kullanımlarını kısıtlayan dezavantajlara sahipler. Kuvars, Turmalin ve Rochelle tuzu gibi piezoelektrik malzemeler düşük piezoelektrik özellik ve düşük mekanik dayanım göstermektedir. Bazıları neme karşı hassas ve ayrıca çalışma sıcaklıkları da çok kısıtlıdır (Nelson, 2010). Dolayısıyla daha gelişmiş piezoelektrik malzemeler keşfetmek üzerine geçmişte bir sürü çalışmalar yapılmıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında ABD, Japonya ve Sovyetler Birliği'nde yapılan çalışmalarda doğadaki kristallerden yüz kat daha yüksek dielektrik özellik gösteren metal oksit tozların sinterlenmesi ile üretilen $BaTiO_3$ malzemesi bulunmuştur. Fakat malzemenin iç yapısındaki kristalin yapının rastgele dağınık olmasından ötürü malzeme makroskopik ölçekte incelendiğinde bir piezoelektrik etki gözlemlenememiştir. 1946 yılında $BaTiO_3$ gibi yapıdaki malzemelerin bir elektrik alan ile iç yapılarındaki dağınık kristalin yapının yönlendirilebileceği ve bu malzemelere piezoelektrik özellik kazandırılabileceği bulununca, piezoseramikler adı ile bilinen ve doğal kristallerden çok daha gelişmiş özelliklere sahip bir piezoelektrik malzeme türü ortaya çıkmış oldu. Piezoseramiklere, elektrik alan altında piezoelektrik özellik kazandırma işleminin adı polarizasyon işlemidir(Carazo, 2002).

$BaTiO_3$'ün keşfi ile piezoelektrik malzemelerde büyük bir gelişme yaşandıktan bir diğer gelişme ise 1952 yılında kurşun zirkonat titanat olarak isimlendirilen bir diğer piezoseramiğin keşfi ile gerçekleşmiştir. Keşfinden sonra en yaygın kullanılan piezoseramik olan PZT, $BaTiO_3$'ten çok daha gelişmiş piezoelektrik özelliklere sahiptir. Ferroelektrik kurşun titanat ($PbTiO_3$) ve ferroelektrik olmayan kurşun zirkonattan ($PbZrO_3$) oluşan PZT farklı faz yapıları gösterebilmektedir. Zr'nin yoğun olduğu durumlarda rhombohedral, Ti'nin yoğun olduğu durumlarda ise tetragonal kristal faz yapısına sahiptir. Oda sıcaklığında bu iki kristal yapının aynı anda bulunduğu durumlara is morphotropic hal değiştirme sınırı (MPB) denmektedir. Bu durum PZT'nin diğer piezoseramiklerden çok daha gelişmiş piezoelektrik özellikler göstermesini sağlamaktadır (Panda ve Sahoo, 2015). Gelişmiş piezoelektrik özelliklerin yanı sıra PZT mekanik olarak dayanıklı, sert, kimyasal olarak atıl ve nemden etkilenmemektedir. PZT'nin keşfinden sonra piezoelektrik malzemelerin kullanımı amacına uygun olacak şekilde üretilen piezoseramikler sayesinde çok genişledi. Piezoseramikler mekanik bir hareketin olduğu durumlarda ortamdaki hareketten faydalanarak elektrik üretimi ile enerji

hasadı gerçekleştirilmesi ve bunun ek bir güç kaynağının kullanmanın mantıklı olmadığı ya da kullanılamayacağı durumlarda kullanılması gibi yeni olanaklara yol açtı (Nelson, 2010).

PZT ve türevleri içerdikleri kurşunun insan sağlığı ve doğaya olan zararlarından ötürü günümüzde piezoelektrik uygulamalarda giderek daha az tercih edilmektedir. Günümüzde insan sağlığına ve doğaya zararlı maddelere karşı olan bilinç giderek artmakta ve ülkeler bu konuda yasal önlemler almaktadırlar. Bu yasal önlemlere hem Avrupa'da Avrupa Birliği tarafından kabul edilen Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi hem de dünyanın Türkiye, Çin, Güney Kore, Amerika Birleşmiş Devletleri, Norveç gibi diğer bölgelerinde ülke içinde alınan yasal önlemler örnek gösterilebilir. Bu yasal önlemler sayesinde kurşun, cıva, kadmiyum gibi hem insan sağlığı hem de doğaya zararlı birçok maddenin yaygın kullanımının önüne geçilmektedir (Rödel ve diğerleri, 2009). Bu yasal önlemler ve artan duyarlılık sayesinde günümüzde kurşun içermeyen piezoelektrik malzemelere olan önem giderek artmaktadır.

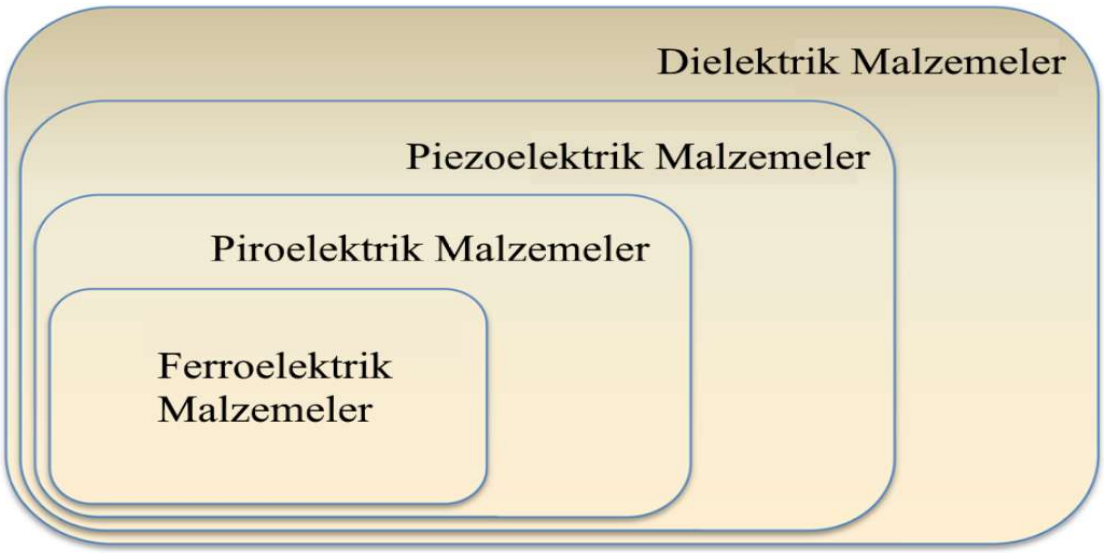
Kurşun içermeyen piezoseramikler kurşun içeren piezoseramiklere göre daha düşük piezoelektrik özellik göstermekte ve ayrıca üretim zorluğu, düşük küri sıcaklığı, düşük depolarizasyon sıcaklığı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Fakat günümüzde katkı maddeleri kullanılarak bu dezavantajları önleyip PZT'ye alternatif olabilecek özelliklerde kurşun içermeyen piezoseramik malzemelerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde kullanılan dolgu malzemeleri ile üretilen kurşun içermeyen piezoseramiklerde aynı PZT'de olduğu gibi oda sıcaklığında birden fazla kristal faz yapısının aynı anda gözlemlenebilmesi hedeflenmektedir. Bu şekilde piezoelektrik özellikte büyük bir artış elde edilebilir. Malzemenin hem piezoelektrik katsayısı hem de küri sıcaklığı gibi özelliklerinde büyük artış görülür (Panda ve Sahoo, 2015). Ayrıca bazı kurşun içermeyen piezoseramiklerde görülen yüksek sinterlenme sıcaklığından kaynaklanan üretim zorluğu da CuO, Bi_2O_3, MnO_2, La_2O_3 gibi erime sıcaklığı düşük sinterlenmeye yardımcı malzemeler ile önlenebilir ve bu hem üretim kolaylığına hem de piezoelektrik özelliklerde gelişmeye yol açtığı keşfedilmiştir (Chen ve diğerleri, 2019; Condurache ve diğerleri, 2019; Shin ve Koh, 2017).

Piezoseramikler dışında 1969 yılında piezoelektrik ve piroelektrik özellik gösteren poliviniliden florür isimli bir polimer malzeme bulunmuştur. PVDF de piezoseramikler gibi elektrik alan altında polarizasyon sonucunda kuvvetli piezoelektrik özellik gösterebilmektedir. Ayrıca PVDF bir termoplastik polimer olduğu için piezoseramiklerden çok daha esnek bir yapıdadır. PVDF'ye ek olarak piezoelektrik gösteren Poliamid (PA, Naylon) ve Polivinil klorür (PVC) gibi başka polimerler de keşfedilmiştir fakat bunların piezoelektrik özellikleri PVDF'ye kıyasla çok daha küçüktür (Carazo, 2002).

Günümüzde piezoelektrik özellikli polimerlerin bir alt grubuna girebilecek piezoelektrik özellikli elastomer kompozit malzemelerle ilgili çalışmalar artmaktadır. Bunlara örnek olarak Mensah, 2018'de yaptıkları çalışmada altın fonksiyonlu grafen oksit dolgulu akrilonitril bütadien kauçuk üretimi yapıp hem piezodirenç hem de piezoelektrik uygulamalardaki kullanımını incelemiştir. Çalışmaların sonucunda altın dolgusu ile dielektrik özelliklerde gelişme gözlemlenmiştir. Bu malzeme dielektrik enerji depolanması ve piezodirenç amacı ile kullanıma uygundur (Mensah ve diğerleri, 2018). 2019'da Samadoloh ise, doğal kauçuk matrisli bir piezoelektrik elastomer kompozit malzeme üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada dolgu malzemesi olarak $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ (PMNT) kullanılmıştır. Üretilen kompozit malzeme ile 1,3V değerinde bir piezoelektrik katsayısı gözlemlenmiştir (Samadoloh, Promsawat, Kalkornsurapranee, Pojprapai ve Promsawat, 2019). Fakat bu çalışmada kullanılan dolgu malzemesinin kurşun içermektedir ve günümüzdeki artan farkındalık ile beraber gelen kurşunsuz malzemelerin tercih edilmesi durumuna uymamaktadır. Shafeeq 2020'de yaptıkları çalışmada nano hidroksiapatit ve etilen vinil asetat dolgulu poliüretan kompozit malzemesinin dielektrik, piezoelektrik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Üretilen malzeme piezoelektrik amaçlı kullanıma uygun bir malzemedir (Shafeeq, Subash, Varghese ve Unnikrishnan, 2020). 2021'de El-Gamal da $BaTiO_3$ dolgulu doğal kauçuk üzerine yaptığı çalışmasında $BaTiO_3$ dolgusunun pişme özellikleri, morfolojik özellikler, mekanik özellikler ve dielektrik özellikler üzerine etkisini incelemiştir. Üretilen kompozit malzemede dielektrik özellik gözlemlenmiştir. Fakat bu çalışmada elde edilen malzemenin piezoelektrik özellikleri üzerine ölçüm mevcut değildir (El-Gamal, 2021).

2.2. Elektrik Alan ile Etkileşim Gösteren Malzemeler

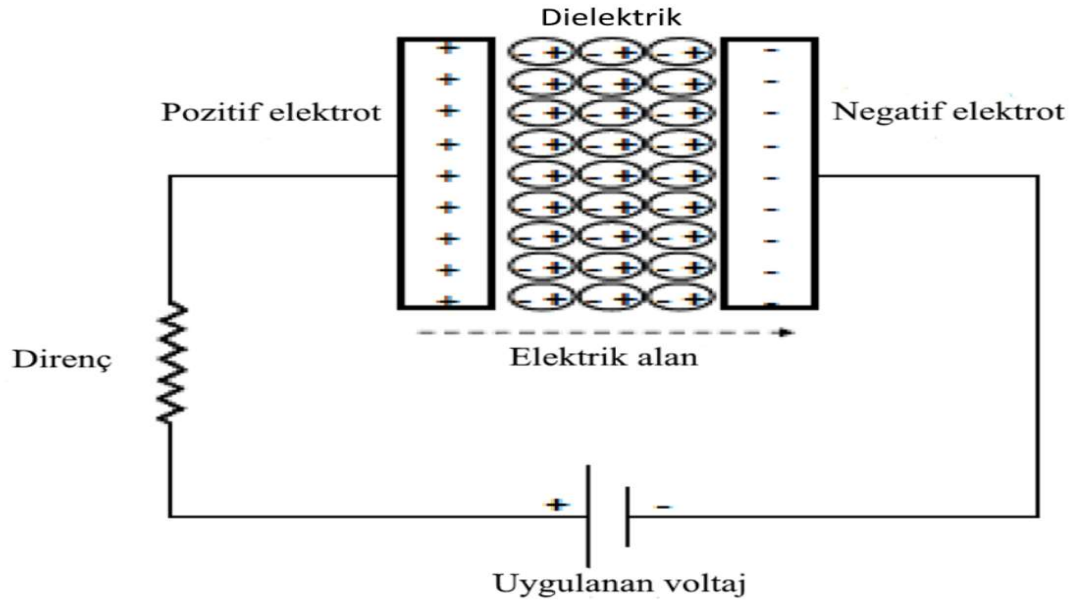
Bazı malzemeler elektrik alana maruz kalmaları sonucu farklı tepkiler gösterirler. Elektrik alan ile etkileşime girebilen bu malzemeler gösterdikleri özellikler çerçevesinde dört grup altında incelenebilir. Bunlar dielektrik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, piroelektrik malzemeler ve ferroelektrik malzemelerdir. Bu gruplar aslında birbirlerinden bağımsız değillerdir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi diğer dört grubu kapsayan dielektrik malzemelerden sonra sırası ile piezoelektrik malzemeler, piroelektrik malzemeler ve ferroelektrik malzemeler birbirlerinin alt gruplarıdır. Bir diğerinin daha özelleşmiş bir alt grubu olan bu gruplardaki malzemelerde diğer gruplarda gözlemlenen özellikler de görülür. Örnek olarak en alt grup olan ferroelektrik malzemelerde, piroelektrik malzemelerin özellikleri, piezoelektrik malzemelerin özellikleri ve dielektrik malzemelerin özellikleri de gözlemlenmektedir. Dielektrik malzemeler otuz iki farklı kristal yapıdan birine sahip olabilir. Bu otuz iki kristal yapının merkezden simetrik yapıda olmayan yirmi tanesinde piezoelektrik özellik gözlemlenir. Bu yirmi kristal yapının on tanesi ise kendiliğinden polarize olma eğilimi gösterdikleri polar kristal yapı olarak isimlendirilir. Polarizasyonun sıcaklığa bağlı olduğu durumdaki kristal yapılar piroelektrik, bunun bir alt grubu ise tersine çevrilebilir polarizasyonun olduğu kristal yapılar ferroelektrik malzemeleri oluşturur (Prasad, 2009).



Şekil 2.1. Elektrik alan ile etkileşim gösteren malzemelerin sınıflandırılması (Kim, Kim ve Kim, 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

2.2.1. Dielektrik malzemeler

Dielektrik terimi ilke olarak Faraday tarafından kapasitörün yüklenmesi sırasında bir elektrik akımının bir plakadan diğerine yalıtkan bir malzeme üzerinden geçmesi durumunu ifade etmek amacıyla ortaya sürülmüştür. Dielektrik malzemeler yalıtkan olmalarına rağmen elektrostatik alanlardan etkilenirler ve elektrostatik alanlar için iyi bir destektirler. Boşta elektronları bulunmaz fakat uygulanan elektrik alandan etkilenir ve polarize olurlar. Elektrik alan uygulandığında malzeme içerisindeki pozitif ve negatif yüklü tanecikler uygulanan elektrik alanın zıt kutuplarına doğru ayrılırlar. Malzeme içindeki yüklü taneciklerin bu şekilde zıt kutuplara ayrılması sonucu dielektrik malzeme polarize olmuş olur. Dielektrik malzemeler katı, sıvı veya gaz formunda olabilirler. Dielektrik malzemelerin birçok kullanım alanı vardır, makro, mikro ya da nano ölçekte kullanılabilirler. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi kapasitörlerde genellikle metal olan plakaların arasında kullanılan yalıtkan malzemeler dielektrik malzemelerdir. Ayrıca optik fiber kablolarda mikro ölçekte dielektrik malzemeler kullanılmaktadır. Dielektrik malzemelerin nano ölçekte kullanılmalarına ise enerji hasadı veya sensörler gibi uygulamalarda kullanılan metamalzemeler örnek verilebilir (Choudhury, 2019).



Şekil 2.2. Kapasitörün şematik gösterimi (Das, Dey, Biswas ve Mohanty, 2014'den değiştirilerek alınmıştır)

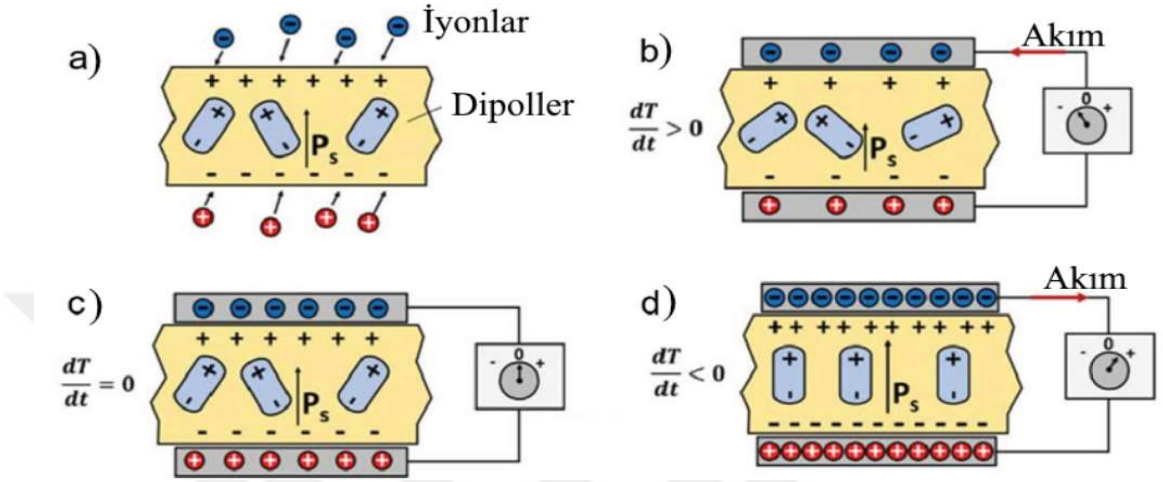
2.2.2. Piezoelektrik malzemeler

Piezoelektrik malzemeler 1880 yılında Curie kardeşlerin piezoelektrik etkiyi keşfetmeleri sonucu önce doğada bulunan Kuvars, Turmalin ve Rochelle tuzu gibi örneklerle insan hayatına girmiş fakat daha sonrasında bu alanda yapılan çalışmaların artması ile daha gelişmiş piezoelektrik özellikler gösteren piezoelektrik seramikler, piezoelektrik polimerler ve piezoelektrik kompozit malzemeler ortaya çıkmıştır (Carazo, 2002). Tüm piezoelektrik malzemeler aynı zamanda bir dielektrik malzemedir fakat bunun tersi geçerli değildir. Dielektrik malzemelerin bir alt grubu olan piezoelektrik malzemeler de elektrik alan altında polarizasyon olma özelliği gösterirler. Temel özellikleri elektrik alan ve mekanik enerji arasında tersinir bir ilişkiye sahip olmalarıdır. Elektrik alana maruz kaldıklarında mekanik bir şekil değişikliği gösterirken, tersi bir durumda mekanik bir strese maruz kaldıklarında ise malzeme üzerinde bir potansiyel fark sonucu elektrik üretimi gerçekleşir. Piezoelektrik malzemeler için kristal yapıda merkezden simetrik olmama koşulu vardır. Dielektrik özellik gösteren otuz iki kristal yapısından yalnızca yirmi bir tanesi merkezden simetrik değildir. Bu merkezden simetrik olmayan yirmi bir kristal yapısından bir tanesi ise istisnadır ve merkezden simetrik olmamasına rağmen başka simetri durumlarından ötürü diğer yirmi kristal yapının aksine piezoelektrik özellik göstermez (Prasad, 2009).

2.2.3. Piroelektrik malzemeler

Piroelektrik özellik geçmişte Antik Yunanlılar tarafından turmalin ile kullanılmış olmasına rağmen bilimsel açıdan yapılan ilk çalışmalar çok daha sonra gerçekleşmiştir. Piroelektrik terimi ilk olarak 1824 yılında David Brewster tarafından kullanılmıştır (Prasad, 2009). Piroelektrik malzemelerin bu isimle anılmalarının sebebi ortamdaki sıcaklık değişimi ile birlikte malzemede kendiliğinden gözlenebilen polarizasyonun yoğunluğundaki değişim sonucunda bir elektriksel tepki göstermeleridir. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere piroelektrik malzemelerin sıcaklıkları arttığında dipol momentlerindeki osilasyonun artması ile beraber malzemenin polarizasyonunda düşüş gözlemlenirken sıcaklığın azalması ile beraber polarizasyon kuvvetlenir. Piroelektrik malzemeler piezoelektrik malzemelerin bir alt grubudur. Tüm piroelektrik malzemeler piezoelektrik

malzemelerin özelliklerine sahiptir fakat tam tersi piezoelektrik malzemeler için geçerli değildir. Piezoelektrik özellik gösterebilen yirmi çeşit merkezden simetrik olmayan kristal yapıdan yalnızca on tanesi polar kristal yapıdadır ve piroelektrik özellik gösterebilir (Ding Zhang, Wu, Bowen ve Yang, 2021).



Şekil 2.3. Piroelektrik malzemelerin sıcaklık altındaki dipol momentlerinin dizilimi. a) Sıcaklık etkisi olmadan b) Sıcaklık artmakta c) Sıcaklık sabit d) Sıcaklık azalmakta (Ding Zhang ve diğerleri, 2021'den değiştirilerek alınmıştır)

2.2.4. Ferroelektrik malzemeler

Ferroelektrik özellik ilk olarak 1920 yılında Valasek tarafından Rochelle tuzunda keşfedilmiştir. Daha sonra ise $BaTiO_3$'ün keşfi ve $BaTiO_3$'ün piezoelektrik ile piroelektrik özelliklerinin keşfinden sonra bunların yanı sıra Wul ve Goldman tarafından $BaTiO_3$'ün ferroelektrik özellikleri de olduğu keşfedilmiştir (Prasad, 2009). Ferroelektrik malzemeler dış elektrik alan uygulaması olmadığında bile kalıcı polarizasyona sahip malzemelerdir. Bunun yanı sıra yüksek küri sıcaklığı, düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere de sahiptirler (Wazalwar, 2021). Piroelektrik malzemelerin bir alt grubu olan ferroelektrik malzemeler piroelektrik malzemelerin tüm özelliklerine sahiptirler. Piroelektrik malzemelerin özelliklerine ek olarak ferroelektrik malzemelerin kendiliğinden sahip oldukları polarizasyonun yönü dışarıdan bir elektrik alan uygulaması değiştirilebilir (Kim ve diğerleri, 2018). Ferroelektrik malzemeler transdüser, sensör, enerji hasadı, erişilebilir bellek, fotodetektör, biyosensör gibi birçok farklı kullanıma sahiptir (Wazalwar, 2021).

2.3. Piezoelektrik Etki

Piezoelektrik malzemelerde gözlemlenen elektrik enerjisi ve mekanik enerji arasındaki ilişki piezoelektrik etki olarak isimlendirilir ve bu tersinir bir etkidir. Direkt piezoelektrik etki ve ters piezoelektrik etki olarak iki farklı başlık altında incelenebilir ve örnek kullanım şekilleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

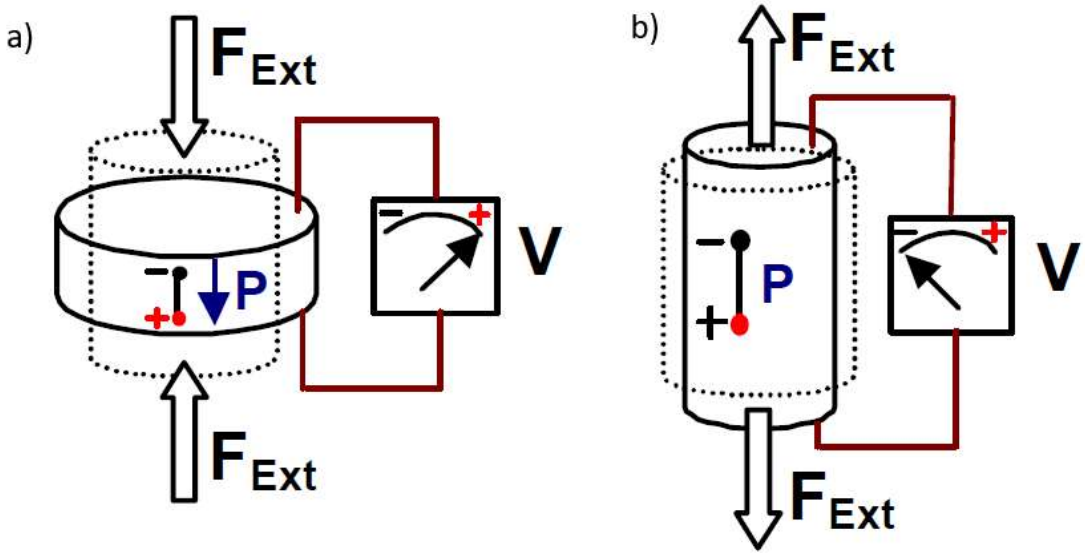
Çizelge 2.1. Piezoelektrik malzemelerinin etkilerine göre kullanım şekilleri (Wu, 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

Etki	Direkt piezoelektrik etki		Ters piezoelektrik etki	Hem direkt hem de ters piezoelektrik etki
Kullanım Şekli	Sensör	Jeneratör	Aktüatör	Transdüser
Kullanım Amaçları	İvme ölçer	Yüksek voltajlı buji	Titreşim azaltıcı	Ultrasonik sonar
	Darbe sensörü	Enerji hasadı	Ultrasonik motorlar	Mesafe ölçer
	Basınç/kuvvet sensörü		Tekstil makineleri	Ultrasonik malzeme karakterizasyonu
	Dinamik gerilme sensörü			Dönüştürücü

2.3.1. Direkt piezoelektrik etki

Piezoelektrik özellik gösteren bir malzemeye kuvvet uygulanırsa malzemenin yüzey yükleri uyarılır ve malzeme içerisinde bir potansiyel fark oluşur. Bu potansiyel fark malzemeye bağlanan elektrotlar ve voltmetre yardımı ile ölçülebilir. Şekil 2.4'te

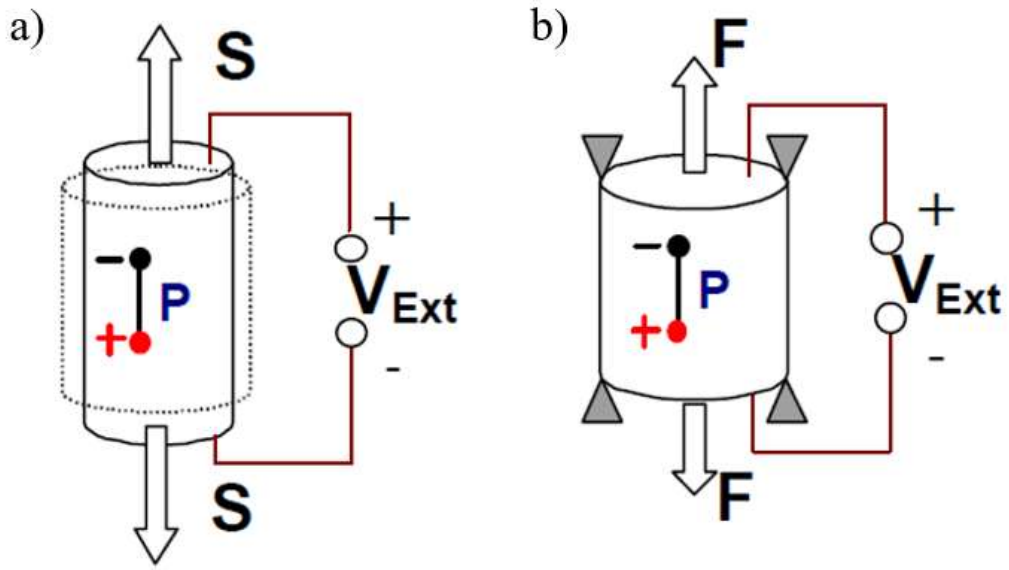
görüldüğü gibi piezoelektrik malzemeye uygulanan mekanik kuvvet malzemeyi Şekil 2.4.a'daki gibi sıkıştırmak ya da Şekil 2.4.b'deki gibi çekmek yani boyunu uzatmak şeklinde uygulanabilir. Direkt piezoelektrik etki mekanik bir etki sonucunda elektrik enerjisi üretilmesi şeklinde ifade edilebilir (Carazo, 2002).



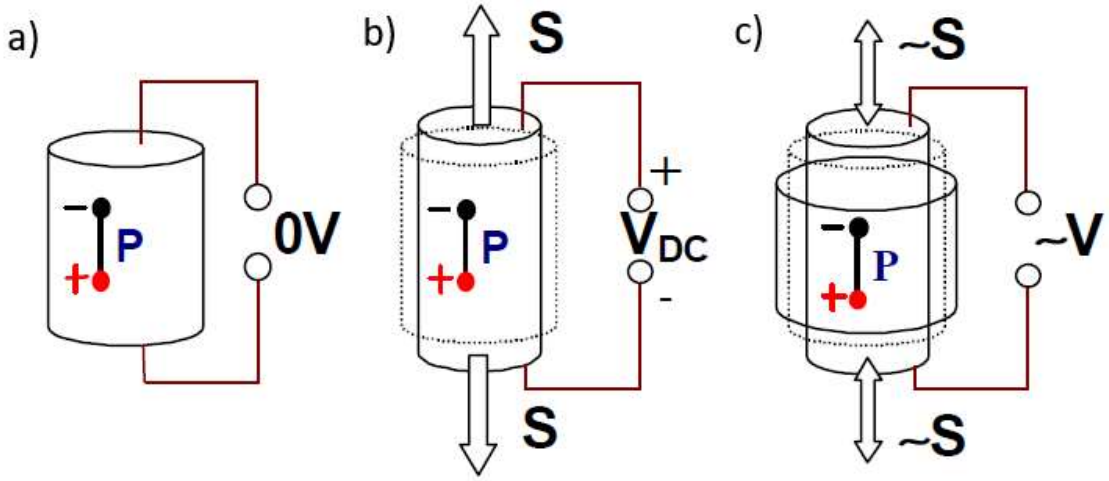
Şekil 2.4. Direkt piezoelektrik etkinin şematik gösterimi a) Basma yönünde kuvvet uygulandığında b) çekem yönünde kuvvet uygulandığında (Carazo, 2002)

2.3.2. Ters piezoelektrik etki

Ters piezoelektrik etki Şekil 2.5.a'da görüldüğü gibi piezoelektrik malzemelerde dışarıdan uygulanan elektrik alan sonucu malzemenin şeklinde mekanik bir değişim gözlemlenmesi şeklinde ifade edilir. Şekil 2.5.b'te görüldüğü gibi eğer piezoelektrik bir malzeme elektrik alana maruz bırakılır fakat şekil değiştirmesi önlenirse normalde şekil değişikliğine uğraması gereken yüzeyde bir kuvvet gözlemlenir. Direkt piezoelektrik etkide olduğu gibi tersine piezoelektrik etkide çift yönlü gözlemlenebilmektedir. Bu sebeple Şekil 2.6.b'de görülebileceği gibi doğru akım ile elektrik alan oluşturulması durumunda piezoelektrik malzemeden statik bir tepki elde ederken Şekil 2.6.c'deki gibi alternatif akım ile elektrik alan oluşturulması durumunda piezoelektrik malzemeden dinamik bir tepki elde edilebilir (Carazo, 2002).



Şekil 2.5. Ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi a) Elektrik alan altında serbest hareket b) Elektrik alan altında hareket kısıtlı (Carazo, 2002)



Şekil 2.6. Ters piezoelektrik etki sonucu statik ve dinamik tepkinin şematik gösterimi a) Elektrik alan uygulanmadığında b) Statik bir elektrik alan uygulandığında c) Dinamik bir elektrik alan uygulandığında (Carazo, 2002)

2.4. Dipol Moment

Malzemeler içinde negatif ve pozitif yüklü tanecik çiftlerine elektrik dipolü denir. Bu zıt yüklü tanecikler arasında negatif yükten pozitif yüke doğru oluşan vektöre ise dipol moment denir. Dielektrik özellikli malzemelerde elektrik alana maruz kalmaları

durumunda negatif ve pozitif yüklü taneciklerin zıt kutuplara doğru çekilmesinden malzeme içerisinde negatif yüklerden pozitif yüklere doğru dipol momentler oluşur. Bazı dielektrik malzemeler polar kristal yapıda olup ferroelektrik veya piroelektrik özellik gösterip kalıcı dipol momentlere sahipken, kalıcı dipol moment bulunmayan dielektrik malzemelerde ise dipol momentler indüklenebilir. Bu pozitif ve negatif yüklerin arasındaki mesafe dipol moment yoğunluğu ile ifade edilir (Fang, Wei ve Li, 2012). Dipoller arasında oluşan bu vektörün büyüklüğü dipolü oluşturan taneciklerin yükleri ve aralarındaki mesafenin çarpımı ile hesaplanır. Dipol moment Şekil 2.7'de gösterildiği gibi negatif yükten pozitif yüke doğru oluşacağı için pozitif ve negatif yüklü tanecikler, bir elektrik alana maruz kalıp hareket ettikleri zaman bu yüklü taneciklerin arasında oluşacak dipol momentin yönü ve ayrıca büyüklüğü değişebilir (Mu ve diğerleri, 2017).

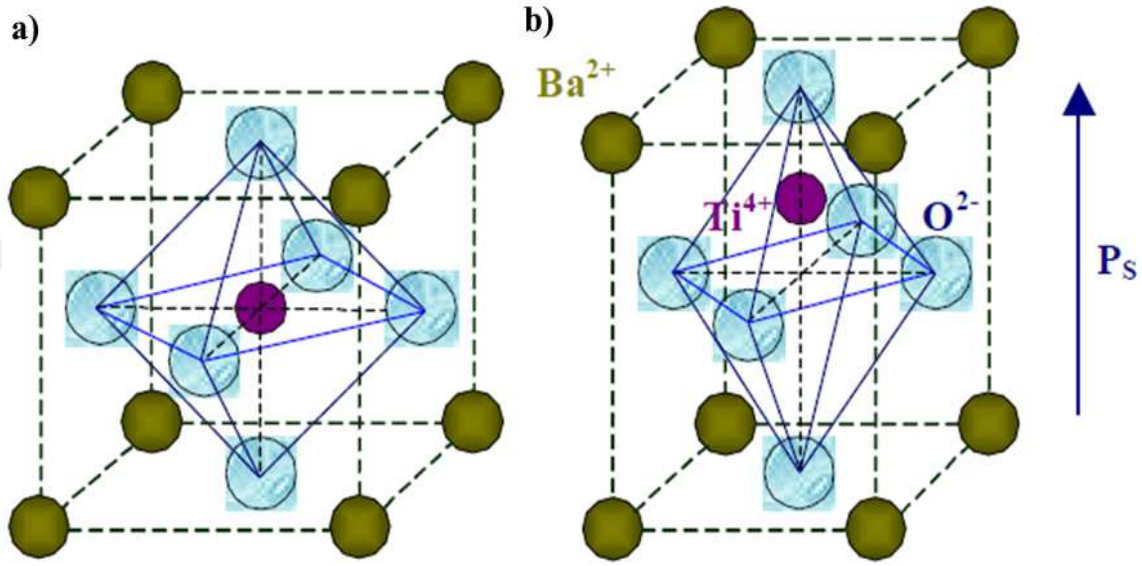


Şekil 2.7. Dipol moment vektörü

2.5. Küri Sıcaklığı

Küri sıcaklığına sahip olma dielektrik özellik gösteren malzemelerin özelliklerinden biridir. Dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik malzemelerin hepsinin küri sıcaklığı mevcuttur. Bu malzemeler küri sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda özelliklerini yitirirler (Kim ve diğerleri, 2018). Küri sıcaklığı malzemeden malzemeye değişiklik göstermektedir. Bu sıcaklık malzemenin kristal yapısında simetrisi düşük bir yapıdan simetrisi yüksek bir yapıya geçtiği sıcaklıktır. Merkezden simetrik olmayan kristal yapıdaki malzemeler, küri sıcaklığının üstündeki sıcaklıklara çıkıldığında merkezden simetrik bir yapıya gelmekte ve piezoelektrik özelliklerini kaybetmektedirler. Bir piezoseramik olan $BaTiO_3$'ün kristal yapısının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 2.8.a'da görüldüğü gibi küri sıcaklığının altındayken tetragonal yapıda ve merkezden simetrik

değilken, küri sıcaklığının üzerine çıkıldığında Şekil 2.8.b'deki gibi kübik ve simetrik bir yapı haline gelmektedir (Nelson, 2010). Ayrıca küri sıcaklığının üzerinde malzemenin sahip olduğu dipol momentlerin bir elektrik alan yardımı ile yönlendirilebileceği kritik sıcaklıktır. Dipol momentlerin elektrik alan ile yönlendirilmeleri için önce malzemenin küri sıcaklığına kadar ısıtılması gerekmektedir (Jeric, 1999).

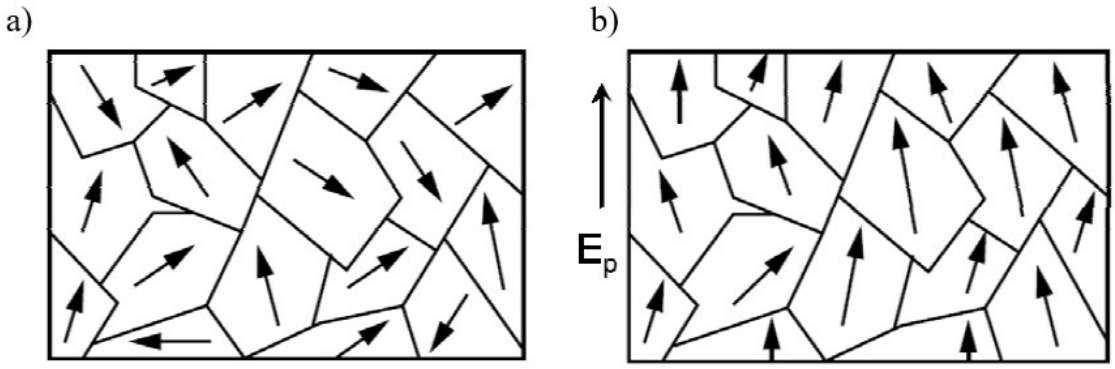


Şekil 2.8. Baryum titanatın kristal yapısının küri sıcaklığı ile değişimi a) Küri sıcaklığının üzerinde b) Küri sıcaklığının altında (Carazo, 2002)

2.6. Polarizasyon

Dielektrik malzemelerin alt grupları olan piroelektrik ve ferroelektrik malzemelerde kendiliğinden kalıcı dipol momentler bulunmaktadır. Fakat bu gruplara dahil olmayan dielektrik malzemelerde dipol momentlerin oluşmaları için elektrik alan ile indüklenmeleri gerekmektedir. Polarizasyon işlemi malzemenin küri sıcaklığına kadar ısıtılıp polarize edilmesi istenen doğrultuda bir elektrik alana tabi tutulması ile gerçekleştirilir. Bu işlemin iki amacı bulunmaktadır. Bunlardan kalıcı dipol moment bulunmayan dielektrik malzemelerde pozitif ve negatif yüklerin hareketi ile birlikte istenen doğrultuda dipol momentlerin indüklenmesi. Bir diğeri ise ferroelektrik ve piroelektrik malzemelerde rastgele bir şekilde bulunan kalıcı dipol momentlerin istenen yönde doğrultulmasıdır. Malzeme içinde bulunan dipol momentlerin doğrultulması ile malzemenin piezoelektrik özelliklerinde büyük bir artış gözlemlenmektedir. Tüm dipol

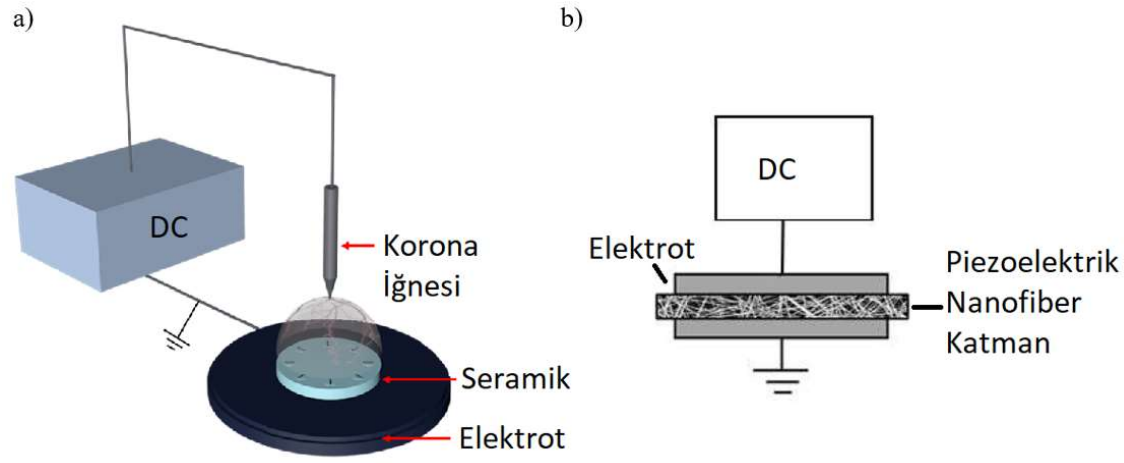
momentlerin aynı yönde olduğu durumda malzemenin maksimum polarizasyona ulaşır. Polarizasyon işlemi sırasında uygulanan sıcaklık, süre ve elektrik alan gibi parametreler ile birlikte malzemede gerçekleşecek olan polarizasyon miktarı etkilenir. Bu sebeple polarizasyon prosesi piezoseramik malzemelerin üretimindeki en önemli adımlardan biridir. Polarizasyon prosesi uygulanırken optimal parametrelerin belirlenmesi ve uygulanması gerekmektedir. Polarizasyon prosesinin gerçekleşmesi için önce malzeme küri sıcaklığına kadar ısıtılır. Sonrasında belirlenen büyüklükte bir elektrik alana maruz bırakılır. Küri sıcaklığının üzerinde olduğu için malzemenin dipol momentleri yönlendirilebilir bir biçimdedir. Belirlenen süre boyunca elektrik alana maruz kalan malzemede elektrik alan doğrultusunda yönlenen dipol momentler sayesinde piezoelektrik özelliklerde büyük bir gelişme olur. Sonrasında malzeme küri sıcaklığının altına düşürülür ve ardından elektrik alan kaldırılır. Polarizasyon işlemi öncesi Şekil 2.9.a'da görüldüğü gibi piezoseramik malzemelerde rastgele bir biçimde bulunan dipol momentler elektrik alan doğrultusunda Şekil 2.9.b'deki gibi yönlendirilmiş olur (Nelson, 2010).



Şekil 2.9. Polarizasyonun dipol momentler üzerine etkisi a) Polarizasyondan önce b) Polarizasyon sırasında

Polarizasyon işlemi farklı metotlar ile gerçekleştirilebilir. Geleneksel polarizasyon metodunda Şekil 2.10.b'de görüldüğü gibi numune üzerinde zıt kutuplara bağlanan yüksek iletkenlikli elektrotlar ve elektrik kaynağı ile birlikte numune üzerine bir elektrik oluşturulur. Küri sıcaklığına ısıtılmış numunenin bu sıcaklığa maruz kaldığında dipol momentlerinde yönlenme veya elektrik alan doğrultusunda dipol moment indüklenmesi meydana gelir. Fakat bu metodun bazı dezavantajları vardır. Kompleks şekillerdeki

malzemelerde bu metodun uygulanması çok zordur, özellikle de polarizasyonun istendiği doğrultuda malzemede düz yüzeyler mevcut değil ise (Rotan, Zhuk ve Glaum, 2020). Geleneksel metotta malzemenin piezoseramiklerin kaçak akımı ve atlama dayanımları polarizasyonun sıcaklığını ve elektrik alanı kısıtlamaktadır. Fakat başka bir polarizasyon metodu olan korona polarizasyonunda bu gibi problemler ile karşılaşılmamaktadır. Şekil 2.10.a'da görüldüğü gibi korona polarizasyonunda bir yüzeyi topraklanmış bir piezoseramiğin diğer yüzeyinden birkaç milimetre yüksekte bulunan bir iğnenin ucundan uygulanan yüksek voltaj ile piezoseramik yüksek bir elektrik alana maruz bırakılmakta. Korona polarizasyonunun geleneksel metoda kıyasla bir sürü avantajı bulunmaktadır. Korona polarizasyonu geniş yüzey alanlı numunelerde kullanılabilir, seri üretim amacıyla kullanıma uygundur (Nelson, 2010).



Şekil 2.10. Polarizasyon metotları a) Korona polarizasyonu b) Geleneksel polarizasyon (X. Li ve diğerleri, 2022'den değiştirilerek alınmıştır; Selleri ve diğerleri, 2021'den değiştirilerek alınmıştır)

2.7. Depolarizasyon

Dielektrik malzemelerde dipol momentlerinin bir elektrik alan doğrultusunda indüklenmesine ve bu elektrik alan doğrultusunda malzemenin kutuplanmasına polarizasyon işlemi denirken, kutuplanmış olan bu dipol momentlerin doğrultularının bozulmasına is depolarizasyon denir. Depolarizasyon sonrasında malzeme polarizasyon sayesinde kazandığı tüm etkileri ya da bir kısmını kaybeder. Depolarizasyon durumuna sebep olabilecek etkenlerden biri malzemenin polarizasyon yönüne zıt yönde güçlü

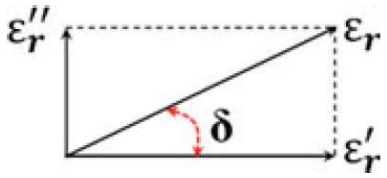
elektrik alana maruz kalmasıdır (L. Zhang, Li, Chen, Jin ve Cheng, 2022). Zıt yündeki güçlü elektrik alan dışında ortam sıcaklığı da malzemelerin depolarizasyona uğramalarında etkilidir. Malzemelerin depolarizasyona uğramaya başladıkları sıcaklık BNT esaslı piezoseramiklerde küri sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta olan depolarizasyon sıcaklığı ile ifade edilir ve T_d gösterilir, fakat diğer piezoseramiklerde depolarizasyon işlemi polarize olmuş malzemenin tekrar küri sıcaklığına veya üzerine çıkması ile gerçekleşir. Polarize işlemi ile yönlendirilmiş dipol momentler malzeme eğer mevcutsa depolarizasyon sıcaklığına, değilse küri sıcaklığına geldikten sonra tekrar yönlenebilir olup rastgele dağılıma geçmesiyle gerçekleşir (Wu, 2018). Depolarizasyon ayrıca malzemeye etki eden mekanik kuvvetler ile de gerçekleşebilir. Polarizasyon yönüne paralel olan basma yönündeki kuvvetler ya da polarizasyon yönüne dik olan çekme yönündeki kuvvetler malzemedeki dipol momentlerin yönlendirilmelerini bozabilir (Nelson, 2010).

2.8. Dielektrik Sabiti (K) ve Dielektrik Kayıp (tanδ)

Dielektrik sabiti, diğer bir adıyla yalıtkanlık sabiti malzemenin depolayabildiği elektrik yükünü ifade eder. Dielektrik malzemeler bulundurdukları elektrik yükünün kutuplaşması ile polarize oldukları için dielektrik sabiti aynı zamanda malzemenin polarize olabilme yeteneğini de gösterir. Denklem 2.1'de görüldüğü gibi dielektrik sabiti rölatif geçirgenliğe (ε_r) eşittir. Bir malzemenin rölatif geçirgenliği ise malzemenin mutlak gerçirgenliğinin (ε) boş alanın geçirgenliğine (ε_0) oranına eşittir(Jeric, 1999; Wu, 2018).

$$K = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \tag{2.1}$$

Malzemenin rölatif geçirgenliği iki parçada incelenebilir. Bunlardan biri dış bir elektrik altında malzemenin ne kadar elektrik alan depolayabileceğidir ve rölatif geçirgenliği gerçek kısmı (ε'_r) ile ifade edilir. Diğeri ise aynı şekilde bir elektrik alana maruz kaldığında malzemenin bu elektrik alanın ne kadarı depolayamayacağı, yani kaybedeceği ile ilgilidir ve rölatif geçirgenliği sanal kısmı (ε''_r) ile ifade edilir. Rölatif geçirgenliği sanal ve gerçek kısımlarına ayrılışı Şekil 2.11'deki gibi gösterilmektedir(Wu, 2018).



Şekil 2.11. Rölatif geçirgenliğin bileşenleri (Wu, 2018)

Dielektrik malzemeler dış bir elektrik alana maruz kaldıklarında, bu elektrik alanın tamamını depolayamazlar ve bir kısmı kayıp olarak gider bu sebeple rölatif geçirgenliğin sanal kısmı sıfırdan büyüktür. Fakat dielektrik malzemelerin temel özelliklerinden biri olan bu ve dielektrik sabiti ile de ifade edilen bu enerji depolayabilme özelliklerinden ötürü genelde depolayabildikleri enerji, kaybolan enerjiden çok daha büyüktür. Dolayısıyla Şekil 2.11'de görülen tanjant δ değeri alındığında, yani kaybolan enerji depolanan enerjiye bölündüğünde değer sıfıra çok yakın çıkar. Bu tanδ oranı aynı zamanda dielektrik kayıp olarak da ifade edilir ve denklem 2.2'deki gibi hesaplanır (Wu, 2018).

$$tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{Kaybedilen\ enerji}{Depolanan\ enerji} \tag{2.2}$$

2.9. Temel Piezoelektrik Eşitlikler

Piezoelektrik malzemeler elektrik enerjisi ile mekanik enerji arasında çift yönlü ilişki içeren malzemelerdir. Piezoelektrik malzemelerin bu özellikleri temel piezoelektrik eşitlikleri ile ifade edilir. Bu eşitlikler malzeme üzerine etki eden mekanik enerjinin elektrik enerjisine çevrimini ya da malzeme üzerine etki eden elektrik enerjisinin mekanik enerjiye çevrimini gösterir. Piezoelektrik malzemelerin eşitliklerinde 2 tane mekanik 2 tane de elektriksel olacak şekilde 4 değişken bulunmaktadır. Bu mekanik değişkenler S ile ifade edilen gerinim ve T ile gösterilen gerilimdir. Elektriksel değişkenler ise E ile gösterilen elektrik alan ve D ile ifade edilen elektrik deplasmanıdır. Bu değişkenlerden biri elektriksel ve biri mekanik olacak şekilde herhangi ikisi bağımsız değişken olarak seçilip piezoelektrik katsayılar, elastik katsayılar ve dielektrik katsayılar kullanılarak diğer 2 değişkenden biri bağımlı değişken olacak şekilde eşitlikler yazılabilir (Carazo, 2002).

Piezoelektrik eşitliklerden direkt piezoelektrik etkiyi ifaden eden eşitlik denklem 2.3'te görülebilirken ters piezoelektrik etkiyi ifade eden eşitlik denklem 2.4'te görülmektedir. Direkt ve ters piezoelektrik etkiyi ifade eden eşitlikler piezoelektrik etki katsayısı olan d katsayısını içermektedir. Direkt piezoelektrik etki eşitliğinde bağımlı değişken olan elektrik deplasmanının bağımsız değişken olan elektrik alan ve gerilim ile ilişkisi görülmektedir. Denklem 2.4'te elektrik deplasmanı bağımlı değişkeni malzeme özelliklerinden elektrik geçirgenliği ve piezoelektrik etki katsayısı ile ilişkilidir. Elektrik geçirgenliğinin malzemeye etki eden elektrik alanla çarpımıyla ve de piezoelektrik katsayının malzemeye etki eden gerilim ile çarpımıyla doğru orantılıdır. Ters piezoelektrik etki ise bağımlı değişken gerinim ile bağımsız değişken gerilim ve elektrik alan ile ilişkilidir. Malzemenin gerinim ve gerilimi arasındaki ilişki elastik katsayılar ile ifade edilir. Mekanik olarak malzemenin gerinimi, gerilimin elastik uyum sabiti (s) ile çarpılması ile elde edilirken piezoelektrik malzemeye etki eden elektrik alanda gerinime etki eder ve piezoelektrik katsayı ile çarpılar bu etki hesaplanabilir (Carazo, 2002; Nelson, 2010).

$$D = d * T + \varepsilon * E \tag{2.3}$$

$$S = s * T + d * E \tag{2.4}$$

D = Elektrik deplasmanı
E = Elektrik alan
T = Gerilim
S = Gerinim
d = Piezoelektrik etki katsayısı
ε = Elektrik geçirgenliği
s = Elastik uyum sabiti

Gerilim ve elektrik deplasmanının bağımsız değişken olduğu durumlarda bağımlı değişken gerinim denklem 2.5'teki gibi elde edilebilirken elektrik alan ise denklem 2.6'taki gibi hesaplanır. Gerilim ve elektrik deplasmanının bağımsız değişken olduğu eşitliklerde piezoelektrik katsayı olarak piezoelektrik voltaj katsayısı yani g katsayısı kullanılır. Bağımlı gerinim değişkenini hesaplamak için bağımsız gerinim değişkenini

elastik uyum sabiti ile çarpmak gerekmektedir. Ayrıca gerinime elektrik deplasmanı da etki eder ve bu etki piezoelektrik g katsayısı ile çarpılarak ifade edilebilir. Bağımlı değişken elektrik alan ise elektrik deplasmanın malzemenin elektrik geçirgenliğinin tersini simgeleyecek β şeklinde ifade edilebilecek başka bir sabit ile çarpılması sonucunda hesaplanabilir. Ayrıca malzemeye etki eden gerilimin piezoelektrik g katsayı ile çarpılması ile de gerilimin elektrik alan üzerindeki etkisi hesaplanabilir (Carazo, 2002).

$$S = s * T + g * D \tag{2.5}$$

$$E = -g * T + \beta * D \tag{2.6}$$

S = Gerinim

T = Gerilim

D = Elektrik deplasmanı

E = Elektrik alan

g = Piezoelektrik voltaj katsayısı

β = Ters elektrik geçirgenliği

s = Elastik uyum sabiti

Gerinim ve elektrik deplasmanının bağımsız değişken olduğu piezoelektrik eşitlikler denklem 2.7 ve denklem 2.8'de görülmektedir. Bu piezoelektrik eşitliklerde piezoelektrik etkinin bağımlı değişkenlere etkisi hesaplanırken piezoelektrik h katsayısı kullanılır. Gerilim ve elektrik deplasmanına bağlı olarak gerinimin hesaplanmasında gerilimin etkisi malzemenin elastik sertlik sabitinin gerilim ile çarpılması ile hesaplanır. Elektrik deplasmanının etkisi ise piezoelektrik h katsayısı ile ifade edilir. Gerilim ve elektrik deplasmanına bağlı olarak elektrik alanı ifade eden piezoelektrik eşitlikte elektrik deplasmanının etkisi β ile çarpılarak bulunur. Gerinimin elektrik alan üzerine etkisi ise piezoelektrik h sabiti ile hesaplanır (Carazo, 2002).

$$T = c * S - h * D \tag{2.7}$$

$$E = -h * S + \beta * D \tag{2.8}$$

T = Gerilim

S = Gerinim

D = Elektrik deplasmanı

E = Elektrik alan

h = Piezoelektrik sertlik katsayısı

β = Ters elektrik geçirgenliği

c = Elastik sertlik sabiti

Gerinim ve elektrik alanın bağımsız değişken olduğu piezoelektrik eşitlikler denklem 2.9 ve denklem 2.10'da verilmiştir. Bu eşitliklerde, piezoelektrik etki e piezoelektrik e sabiti ile hesaplanır. Gerinim ile bağımsız gerilim değişkeninin arasındaki ilişki malzemenin elastik sertlik sabiti ile ifade edilir. Gerinim ile bağımsız elektrik alan arasındaki ilişki denklem 2.9'da görüleceği üzere piezoelektrik e sabiti yardımı ile hesaplanır. Elektrik deplasmanı, bağımsız gerinim ve elektrik alan değişkenleri arasındaki ilişki denklem 2.10'da görüleceği üzere gerinimin piezoelektrik e katsayısı ile çarpımı ve elektrik alanın elektrik geçirgenliği ile çarpımıyla ilişkilidir (Carazo, 2002).

$$T = c * S - e * E \tag{2.9}$$

$$D = e * S + \varepsilon * E \tag{2.10}$$

T = Gerilim

S = Gerinim

E = Elektrik alan

D = Elektrik deplasmanı

e = Piezoelektrik e katsayısı

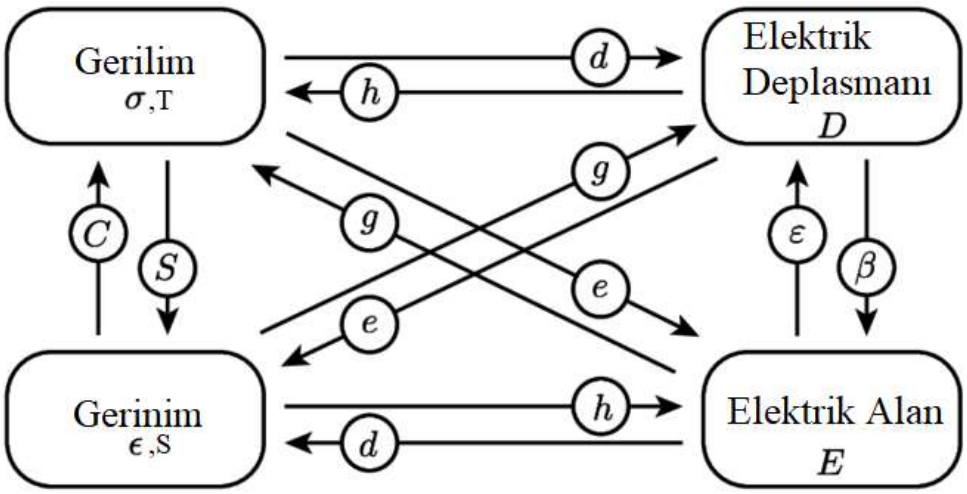
ε = Elektrik geçirgenliği

c = Elastik sertlik sabiti

2.10. Elastik, Piezoelektrik ve Dielektrik İlişki Katsayıları

Piezoelektrik ilişki dielektrik malzemelerde elektrik enerjisi ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyi tanımlar. Bu sebeple piezoelektrik ilişkiyi eşitlikler ile açıklarken malzemenin piezoelektrik özelliği ile ilgili olan katsayıların yanı sıra elastik ve dielektrik özellikleri ile ilgili olan malzeme sabitlerinin de incelenmesi gerekmektedir. Piezoelektrik eşitliklerde de yer alan değişkenler arasındaki bağımsız değişkenin bağımlı değişene olan etkileri Şekil 2.12'de de görüleceği üzere bu elastik sabitler, dielektrik sabitler ya da

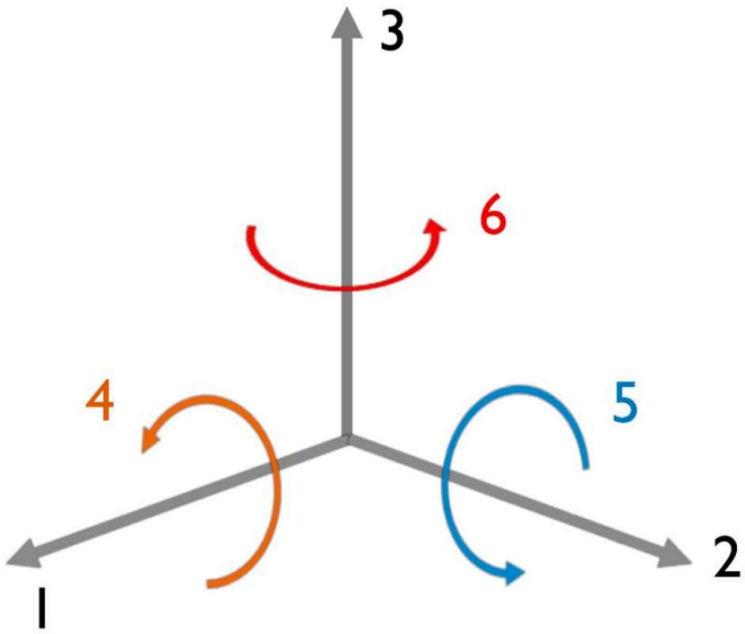
piezoelektrik sabitler ile ifade edilir. Bu değişkenlerin arasındaki ilişkilerin ifade edilmesinde kullanılan piezoelektrik katsayılar d, g, h ve e ile gösterilir. Elastik sabitler c ve s, dielektrik sabitler ise ε ve β ile ifade edilmekte. Şekil 2.12'nin Gerilim ve gerinim değişkenlerinin bulunduğu bölüm mekanik bölümdür ve aralarında bulunan oklar elastik ilişkileri gösterirken elektrik deplasmanı ve elektrik alan ise elektriksel bölümde bulunup aralarındaki ilişki ise dielektrik ilişkileri göstermektedir. Mekanik bölüm ile elektriksel bölüm arasında ilişkiler ise piezoelektrik ilişkileri ifade eder (Tholander, 2014). Bu ilişkilerden mekanik enerjinden elektrik enerjisine dönüşüm ifade eden ilişkiler direkt piezoelektrik ilişkiler olarak isimlendirilir. Elektrik enerjisinden mekanik enerjiye dönüşümü gösteren piezoelektrik ilişkiler ise dolaylı piezoelektrik ilişkilerdir. Dolaylı piezoelektrik ilişkilerinin gösteriminde d^* gibi piezoelektrik katsayısının üzerinde yıldız üst simgesi olacak şekilde gösterilebilir. (Smith ve Kar-Narayan, 2022).



Şekil 2.12. Elastik, piezoelektrik ve dielektrik ilişkiler (Tholander, 2014'ten değiştirilerek alınmıştır)

Piezoelektrik ilişkilerde enerjinin dönüşümü sırasında malzemenin polarizasyonu ve etki eden enerjinin yönü önemlidir. Bu sebeple Şekil 2.13'te görülen XYZ kartezyen koordinat sisteminden oluşan gösterim kullanılır. Malzemenin dipol momentlerinin yönlendirilmiş olduğu polarizasyon yönü Z ekseni doğrultusunda gösterilir. Dolayısıyla malzeme üzerine bu doğrultuda gelen mekanik ya da elektrik enerjisini bir diğerine yüksek miktarlarda dönüştürür. Bu koordinat ekseninde yönler 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 sayıları

ile gösterilir. Bu sayılar 1, 2 ve 3 sırasıyla X , Y ve Z eksenlerinin doğrultusunu ifade eder. Bu doğrultularda gelen elektrik enerjisi sonucunda malzeme üzerinde sıkışma veya boyda uzama ya da bu doğrultuda mekanik enerji gelmesi sonucu elektrik alan veya elektrik deplasmanı görülür. 4, 5 ve 6 sayıları ile ifade edilen yönler ise malzeme sırasıyla X, Y ve Z eksenlerine dik şekilde kesme hareketleriyle ilişkilidir. Bu yönler piezoelektrik katsayılarda i ve j indisleri ile ifade edilir. Bu indislerden i malzeme üzerine etki eden enerjinin yönünü, j ise bu enerjinin piezoelektrik etki sonucunda dönüşeceği tepki enerjisinin yönünü ifade eder (Smith ve Kar-Narayan, 2022). Örnek olarak direkt piezoelektrik etki olan d_{33} değeri polarizasyon yönü olan Z ekseni yani 3 numaralı doğrultuda gelen mekanik enerjinin yine 3 numaralı elektrik enerjisine dönüşümünü ifade eder.



Şekil 2.13. Yönlerin şematik gösterimi (Smith ve Kar-Narayan, 2022)

2.10.1. Piezoelektrik katsayılar

Piezoelektrik katsayılar piezoelektrik yük katsayısı d, piezoelektrik voltaj katsayısı g, piezoelektrik sertlik katsayısı h ve piezoelektrik e katsayısı olacak şekilde dörde ayrılmaktadırlar. Bu katsayıların her biri direkt ve dolaylı etki olacak şekilde mekanik ve elektrik enerjisi arasında çift yönlü bir şekilde kullanılabilir. Dolayısıyla bu piezoelektrik

katsayıların ifade ettikleri etkinin yönüne göre birimleri de değişiklik göstermektedir. Birimlerine bakıldığında piezoelektrik katsayının mekanik enerjiden elektrik enerjisine mi yoksa elektrik enerjisinden mekanik enerjiye dönüşüm sırasında mı kullanılacağı belli olur. Dolaylı piezoelektrik sabitleri d*, g*, h* ve e* şeklinde de gösterilir. Piezoelektrik d, g, h ve katsayılarının birimleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

Çizelge 2.2. Piezoelektrik sabitler (Smith ve Kar-Narayan, 2022)

Piezoelektrik Sabiti	Etki		Birimi
d_{ij}	$= \left(\frac{\delta D_i}{\delta T_j}\right)_E$	Direkt	$\frac{C}{N}$
d_{ij}^*	$= \left(\frac{\delta S_i}{\delta E_j}\right)_T$	Dolaylı	$\frac{m}{V}$
g_{ij}	$= \left(\frac{\delta E_i}{\delta T_j}\right)_D$	Direkt	$\frac{V * m}{N}$
g_{ij}^*	$= \left(\frac{\delta S_i}{\delta D_j}\right)_T$	Dolaylı	$\frac{m^2}{C}$
h_{ij}	$= \left(\frac{\delta E_i}{\delta S_j}\right)_D$	Direkt	$\frac{V}{m}$
h_{ij}^*	$= \left(\frac{\delta T_i}{\delta D_j}\right)_S$	Dolaylı	$\frac{N}{C}$
e_{ij}	$= \left(\frac{\delta D_i}{\delta S_j}\right)_E$	Direkt	$\frac{C}{m^2}$
e_{ij}^*	$= \left(\frac{\delta T_i}{\delta E_j}\right)_S$	Dolaylı	$\frac{N}{V * m}$

Piezoelektrik yük katsayısı d_{ij} ile gösterilir, piezoelektrik gerinim katsayısı olarak da bilinir. Direkt piezoelektrik etkideki mekanik gerilim sonucunda elektrik deplasmanı oluşumunda ve tersine piezoelektrik etkideki elektrik alana maruz kalan malzemede gözlenen gerinim piezoelektrik gerinim sabiti ile ifade edilir. Piezoelektrik gerinim katsayısı direkt piezoelektrik etki eşitliğinde kullanıldığında denklem 2.11'deki gibi ifade

edilir. Malzeme üzerindeki elektrik deplasmanının gerilime oranı ile bulunur. Elektrik deplasmanı birim alandaki elektrik yükünü ifade eder ve birimi C/m^2'dir. Gerilim ise birim yüzeye etki eden kuvvet anlamına gelir ve N/m^2 ile gösterilir. Dolayısıyla direkt piezoelektrik etkide elektrik deplasmanının gerilime bölümünde geriye piezoelektrik d katsayısının birimi olarak C/N kalmaktadır (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$d = \frac{Elektrik\ Deplasmanı}{Gerilim} = \frac{D}{T} = \frac{\frac{C}{m^2}}{\frac{N}{m^2}} = \frac{C}{N} \tag{2.11}$$

Farklı yönlerde etki edebilecek mekanik gerilim sonucu oluşabilecek elektrik deplasmanını ifade eden matris denklem 2.12'deki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde etki edebilecek normal gerilim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerilimi sonucunda 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek elektrik deplasmanı ifade edilmektedir. D_i ile elektrik deplasmanının yönü, T_i ile de gerilimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} \tag{2.12}$$

Ters piezoelektrik etki eşitliğinde kullanılan piezoelektrik d^* katsayısı ise denklem 2.13'teki gibi hesaplanır. Gerinimin elektrik alanına oranını ifade etmektedir bu sebeple tersine piezoelektrik etki durumunda elektrik alan sonucu oluşan gerinimin hesaplanmasında kullanılır. Gerinim malzemenin yüzde cinsinden uzamasını ifade ettiği için birimi yoktur. Elektrik alanın birimi ise V/m'dir. Dolayısıyla dolaylı piezoelektrik d katsayısının birimi m/V şeklinde bulunur (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$d^* = \frac{Gerinim}{Elektrik\ Alan} = \frac{S}{E} = \frac{1}{\frac{V}{m}} = \frac{m}{V} \tag{2.13}$$

Farklı yönlerde etki edebilecek elektrik alan sonucu oluşabilecek mekanik gerinimi ifade eden matris denklem 2.14'teki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek normal gerinimin ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme geriniminin, 1, 2 ve 3 yönlerinde etki eden elektrik alanı ile ilişkisi ifade edilmektedir. E_i ile elektrik alanın yönü, S_i ile de gerinimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11}^* & d_{12}^* & d_{13}^* \\ d_{21}^* & d_{22}^* & d_{23}^* \\ d_{31}^* & d_{32}^* & d_{33}^* \\ d_{41}^* & d_{42}^* & d_{43}^* \\ d_{51}^* & d_{52}^* & d_{53}^* \\ d_{61}^* & d_{62}^* & d_{63}^* \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \tag{2.14}$$

Piezoelektrik voltaj katsayısı g_{ij} ile gösterilir. Direkt piezoelektrik etkideki mekanik gerilim sonucunda elektrik alan oluşumunda ve dolaylı piezoelektrik etkideki elektrik deplasmanı etkisi ile birlikte malzemede gözlenen gerinim piezoelektrik voltaj sabiti ile ifade edilir. Piezoelektrik voltaj katsayısı direkt piezoelektrik etki eşitliğinde kullanıldığında denklem 2.15'teki gibi ifade edilir. Malzeme üzerindeki elektrik alanın gerilime oranı ile bulunur. Elektrik alanın birimi V/m ve de gerilimin birimi N/m^2'dir. Dolayısıyla direkt piezoelektrik etkide elektrik alanın gerilime bölümünde geriye piezoelektrik voltaj katsayısının birimi olarak Vm/N kalmaktadır (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$g = \frac{Elektrik\ Alan}{Gerilim} = \frac{E}{T} = \frac{\frac{V}{m}}{\frac{N}{m^2}} = \frac{V*m}{N} \tag{2.15}$$

Farklı yönlerde etki edebilecek mekanik gerilim sonucu oluşabilecek elektrik alanı ifade eden matris denklem 2.16'daki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde etki edebilecek normal gerilim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerilimi sonucunda 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek elektrik alanı ifade edilmektedir. E_i ile elektrik alanın yönü, T_i ile de gerilimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & g_{14} & g_{15} & g_{16} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & g_{24} & g_{25} & g_{26} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & g_{34} & g_{35} & g_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} \quad (2.16)$$

Dolaylı piezoelektrik etki eşitliğinde kullanılan piezoelektrik g^* katsayısı ise denklem 2.17'deki gibi hesaplanır. Gerinimin elektrik deplasmanına oranını ifade etmektedir. Bu sebeple elektrik deplasmanı sonucu oluşan gerinimin hesaplanmasında kullanılır. Gerinimin malzemenin yüzde cinsinden uzamasını ifade eder ve uzama miktarının ilk boya bölümü ile hesaplanır. Bu yüzden de birimi yoktur. Elektrik deplasmanıysa birim alandaki elektrik yükünü ifade ettiği için birimi C/m^2'dir. Dolayısıyla dolaylı piezoelektrik g katsayısının birimi m^2/C şeklinde bulunur (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$g^* = \frac{Gerinim}{Elektrik\ Deplasman} = \frac{S}{D} = \frac{1}{\frac{C}{m^2}} = \frac{m^2}{C} \quad (2.17)$$

Malzemeye farklı yönlerde etki edebilecek elektrik deplasmanı sonucu oluşabilecek mekanik gerinimi ifade eden matris denklem 2.18'deki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek normal gerinim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme geriniminin, 1, 2 ve 3 yönlerinde etki eden elektrik deplasmanı ile ilişkisi ifade edilmektedir. D_i ile elektrik deplasmanın yönü, S_i ile de gerinimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} g^*_{11} & g^*_{12} & g^*_{13} \\ g^*_{21} & g^*_{22} & g^*_{23} \\ g^*_{31} & g^*_{32} & g^*_{33} \\ g^*_{41} & g^*_{42} & g^*_{43} \\ g^*_{51} & g^*_{52} & g^*_{53} \\ g^*_{61} & g^*_{62} & g^*_{63} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} \quad (2.18)$$

Piezoelektrik sertlik katsayısı h_{ij} ile gösterilir. Direkt piezoelektrik etkideki mekanik gerinim sonucunda elektrik alan oluşumunda ve dolaylı piezoelektrik etkideki elektrik deplasmanı etkisi ile birlikte malzemede gözlenen gerilim piezoelektrik sertlik katsayısı

ile ifade edilir. Piezoelektrik h katsayısı direkt piezoelektrik etki eşitliğinde kullanıldığında denklem 2.19'daki gibi ifade edilir. Malzeme üzerindeki elektrik alanın gerinime oranı ile bulunur. V/m birimli elektrik alan birimi olmayan gerinimin ile bölündüğünde elde edilen piezoelektrik sertlik katsayısının birimi elektrik alanın birimi ile aynı olacak şekilde V/m'dir (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$h = \frac{Elektrik\ Alan}{Gerinim} = \frac{E}{S} = \frac{\frac{V}{m}}{1} = \frac{V}{m} \tag{2.19}$$

Farklı yönlerde etki edebilecek mekanik gerinim sonucu oluşabilecek elektrik alanı ifade eden matris denklem 2.20'deki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde etki edebilecek normal gerinim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerinimi sonucunda 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek elektrik alanı ifade edilmektedir. E_i ile elektrik alanın yönü, S_i ile de gerinimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} & h_{14} & h_{15} & h_{16} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} & h_{24} & h_{25} & h_{26} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} & h_{34} & h_{35} & h_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} \tag{2.20}$$

Dolaylı piezoelektrik etki eşitliğinde kullanılan piezoelektrik h^* katsayısı ise denklem 2.21'deki gibi hesaplanır. Gerilimin elektrik deplasmanına oranını ifade etmektedir. Bu sebeple elektrik deplasmanı sonucu oluşan gerilimin hesaplanmasında kullanılır. Gerilimin birimi malzemeye etki eden kuvvetin etki ettiği alana bölümüdür, N/m^2. Elektrik deplasmanıysa birim alandaki elektrik yükünü ifade ettiği için birimi C/m^2'dir. Dolayısıyla dolaylı piezoelektrik h katsayısının birimi N/C şeklinde bulunur (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$h^* = \frac{Gerilim}{Elektrik\ Deplasmanı} = \frac{T}{D} = \frac{\frac{N}{m^2}}{\frac{C}{m^2}} = \frac{N}{C} \tag{2.21}$$

Malzemeye farklı yönlerde etki edebilecek elektrik deplasmanı sonucu oluşabilecek mekanik gerilimi ifade eden matris denklem 2.22'deki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek normal gerilim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerilimi ile 1, 2 ve 3 yönlerinde etki eden elektrik deplasmanı arasındaki ilişki ifade edilmektedir. D_i ile elektrik deplasmanın yönü, T_i ile de gerilimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11}^* & h_{12}^* & h_{13}^* \\ h_{21}^* & h_{22}^* & h_{23}^* \\ h_{31}^* & h_{32}^* & h_{33}^* \\ h_{41}^* & h_{42}^* & h_{43}^* \\ h_{51}^* & h_{52}^* & h_{53}^* \\ h_{61}^* & h_{62}^* & h_{63}^* \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} \tag{2.22}$$

Piezoelektrik katsayılarından e_{ij} direkt piezoelektrik etkideki mekanik gerinim sonucunda elektrik deplasmanı oluşumunda ve dolaylı piezoelektrik etkideki elektrik alan etkisi ile birlikte malzemede gözlenen gerilimi ifade eder. Piezoelektrik e katsayısı direkt piezoelektrik etki eşitliğinde kullanıldığında denklem 2.23'teki gibi ifade edilir. Malzeme üzerindeki elektrik deplasmanının gerinime oranı ile bulunur. Birim alandaki elektriksel yükü ifade eden elektrik deplasmanı yüzde uzamayı ifade eden gerinime oranlandığı zaman piezoelektrik e katsayısının birimi C/m^2 olarak hesaplanır (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$e = \frac{Elektrik\ Deplasmanı}{Gerinim} = \frac{D}{S} = \frac{\frac{C}{m^2}}{1} = \frac{C}{m^2} \tag{2.23}$$

Farklı yönlerde etki edebilecek mekanik gerinim sonucu oluşabilecek elektrik deplasmanını ifade eden matris denklem 2.24'teki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde etki edebilecek normal gerinim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerinimi sonucunda 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek elektrik deplasmanı ifade edilmektedir. D_i ile elektrik deplasmanının yönü, S_i ile de gerinimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} \quad (2.24)$$

Dolaylı piezoelektrik etki eşitliğinde kullanılan piezoelektrik e* katsayısı ise denklem 2.25'teki gibi hesaplanır. Gerilimin elektrik alana oranını ifade etmektedir. Bu sebeple elektrik alan sonucu oluşan gerilimin hesaplanmasında kullanılır. Gerilimin birimi malzemeye etki eden kuvvetin etki ettiği alana bölümüdür, N/m^2. Elektrik alanın birimi ise V/m'dir. Dolayısıyla dolaylı piezoelektrik e katsayısının birimi N/Vm şeklinde bulunur (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

$$e^* = \frac{Gerilim}{Elektrik\ Alan} = \frac{T}{E} = \frac{\frac{N}{m^2}}{\frac{V}{m}} = \frac{N}{V*m} \quad (2.25)$$

Malzemeye farklı yönlerde etki edebilecek elektrik alan sonucu oluşabilecek mekanik gerilimi ifade eden matris denklem 2.26'daki gibi gösterilebilir. Bu matriste 1, 2 ve 3 yönlerinde oluşabilecek normal gerilim ve ayrıca 4, 5 ve 6 yönleri ile ifade edilen sırasıyla x, y ve z eksenlerine dik kesme gerilimi ile 1, 2 ve 3 yönlerinde etki eden elektrik alan arasındaki ilişki ifade edilmektedir. E_i ile elektrik alanın yönü, T_i ile de gerilimin yönü ifade edilir (Carazo, 2002).

$$\begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} e^*_{11} & e^*_{12} & e^*_{13} \\ e^*_{21} & e^*_{22} & e^*_{23} \\ e^*_{31} & e^*_{32} & e^*_{33} \\ e^*_{41} & e^*_{42} & e^*_{43} \\ e^*_{51} & e^*_{52} & e^*_{53} \\ e^*_{61} & e^*_{62} & e^*_{63} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.26)$$

2.10.2. Elastik sabitler

Malzemelerin elastik özellikleri gerinim ve gerilim davranışları arasındaki ilişkiye bağlıdır. İki temel elastik malzeme sabiti vardır. Bunlar elastik sertlik ve elastik uyum

sabitleridir. Malzemelerin elastik özellikleri gerinim ve gerilime bağlı olduğu için yönlü özelliklerdir. Hem gerinim hem de gerilim üç tane basma ya da çekme yönünde 3 tane de x, y ve z eksenlerine dik olacak şekilde kesme yönü olduğu kabul edilirse elastik özellikler denklem 2.27 ve 2.28'deki gibi 6x6 boyutunda matris ile ifade edilebilir (Tholander, 2014). Elastik sabitlerden elastik sertlik c ile ifade edilir ve denklem 2.29'da gösterildiği gibi gerilimin gerinime oranı ile bulunur. Malzemenin boyunda %1 birim uzamasını sağlayacak ve kuvvet yüzeyine etki edecek birim kuvveti ifade eder. Elastik sertlik sabiti malzemenin üzerine etki eden kuvvete karşı uğrayacağı deformasyona karşı direncidir. Diğer bir elastik sabit olan elastik uyum sabiti ise s ile ifade edilip denklem 2.30'da gösterildiği gibi gerinimin gerilime oranı ile bulunur ve elastik sertliğin tersidir (Carazo, 2002).

$$[c_{ij}] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \tag{2.27}$$

$$[s_{ij}] = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \tag{2.28}$$

$$c_{ij} = \left(\frac{\delta T}{\delta S}\right) = \frac{Gerilim}{Gerinim} = \frac{\frac{N}{m^2}}{1} = \frac{N}{m^2} \tag{2.29}$$

$$s_{ij} = \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right) = \frac{Gerinim}{Gerilim} = \frac{1}{\frac{N}{m^2}} = \frac{m^2}{1} \tag{2.30}$$

2.10.3. Dielektrik sabitler

Piezoelektrik ilişkilerde de kullanılan iki dielektrik sabiti bulunmaktadır. Dielektrik sabitleri elektrik deplasmanı ve elektrik alanın birbirleri ile olan ilişkisini ifade eder. Hem elektrik deplasmanı hem de elektrik alan 1, 2 ve 3 yönlerine sahip olabildiği için bu iki dielektrik sabiti de denklem 2.31 ve 2.32'de görüldükleri gibi 3x3 matris ile gösterilebilir (Smith ve Kar-Narayan, 2022). Bunlardan biri denklem 2.33'te de görüldüğü gibi birim elektrik alan başına düşen elektrik deplasmanını ifade eder ve başka bir ifade ile elektrik

geçirgenliği olarak isimlendirilir. Elektrik geçirgenliği ε ile gösterilir. Bir diğer dielektrik sabiti ise β ile gösterilir ve denklem 2.34'te görüldüğü gibi birim elektrik deplasmanına etki eden elektrik alanı ifade eder (Qin, 2012).

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \tag{2.31}$$

$$[\beta_{ij}] = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{bmatrix} \tag{2.32}$$

$$\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\delta D}{\delta E}\right) = \frac{Elektrik\ Deplasmanı}{Elektrik\ Alan} = \frac{\frac{C}{m^2}}{\frac{V}{m}} = \frac{C}{V*m} \tag{2.33}$$

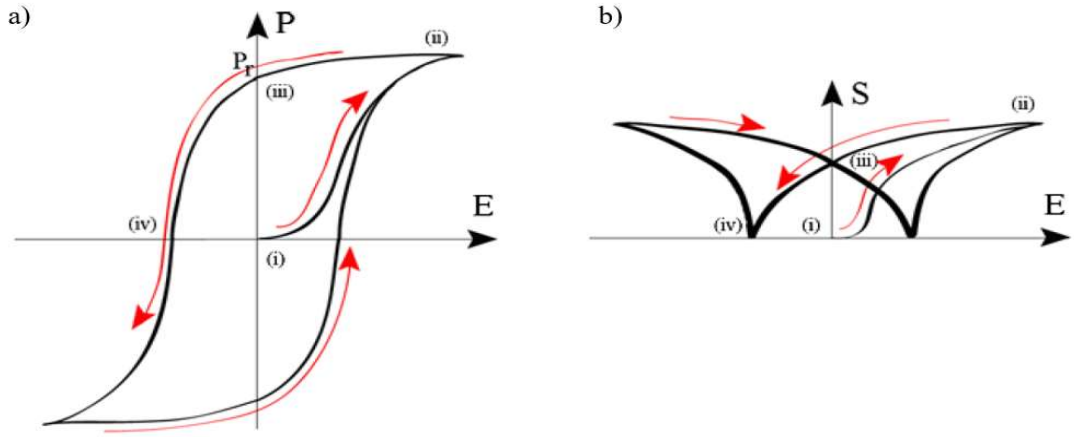
$$\beta_{ij} = \left(\frac{\delta E}{\delta D}\right) = \frac{Elektrik\ Alan}{Elektrik\ Deplasmanı} = \frac{\frac{V}{m}}{\frac{C}{m^2}} = \frac{V*m}{C} \tag{2.34}$$

2.11. Piezoelektrik Malzemenin Elektrik Alan Histerezis Çevrimi

Ferroelektrik malzemelerin elektrik alan altındaki davranışları histerezis çevrimi ile ifade edilir. Bu histerezis çevrimi Şekil 2.14.a'da görüldüğü polarizasyonun elektrik alana bağlı değişimi ya da Şekil 2.14.b'de görüldüğü gibi gerinimin elektrik alana bağlı değişimi olarak gösterilir. Polarizasyonun elektrik alana bağlı değişimini gösteren histerezis çevrimine P-E çevrimi, gerinimin elektrik alana bağlı değişimini gösteren histerezis çevrimine de S-E çevrimi denir. P-E çevriminde dağınık bir biçimde dipol moment bulunduran Ferroelektrik malzemelerin polarizasyon yönünde elektrik alan etkisi yönlendirilmesi ve E_{max} ile ifade edilen elektrik alan değerinde maksimum polarizasyona ulaşmaları görülür. Bu maksimum polarizasyonun görüldüğü polarizasyon değerine doygunluk polarizasyonu denir ve P_S ile ifade edilir. Bu noktadan sonra elektrik alan artmaya devam etse bile polarizasyon daha fazla artamaz. Çünkü, tüm dipol momentler elektrik alan doğrultusunda hizalanmışlardır. Daha sonrasında elektrik alan azalmaya başlayarak sıfıra gelir. Elektrik alan tamamen kaldırıldığında malzemenin dipol momentleri başlangıçtaki dağınık konumun aksine hala bir miktar polarizasyona sahip olurlar. Bu polarizasyonun ismi elektrik alan kalktığı halde malzemede görülmeye devam ettiği için kalıcı polarizasyondur ve P_r ile gösterilir. Daha sonrasında polarizasyona tam zıt yönde bir elektrik alan uygulanmaya başlanır. Bu elektrik alan önce kalıcı

polarizasyonu bozar. Daha sonrasında da negatif E_{max} değerine ulaşıldığında negatif yönde bir doyum polarizasyonuna ulaşılır ve bu $-P_S$ değerine eşittir. Bu sefer negatif yöndeki elektrik alan azalmaya başlar ve sıfıra ulaşıp elektrik alan tamamen ortadan kalktığında negatif yönde $-P_r$ değerinde bir kalıcı polarizasyon var olmaya devam eder. Bu döngü ile bir çevrim tamamlanmış olur (Heywang, Lubitz ve Wersing, 2008).

Elektrik alana bağlı gerinim döngüsünde ise malzemenin uygulanan elektrik alana bağlı olarak uğradığı şekil değişikliği görülür. Bu S-E döngüsüne aynı zamanda şeklinde ötürü kelebek döngüsü de denir. Malzemeye elektrik alan uygulandığında boyunda şekil değişikliği görülmektedir. Elektrik alanın maksimuma ulaştığı noktada gerinim de maksimuma ulaşır. Daha sonra elektrik alan kaldırıldığında aynı kalıcı polarizasyonda olduğu gibi gerinimde de bir kalıcılık olmaktadır ve malzemenin boyu ilk konuma dönmemektedir. Daha sonra negatif yönde uygulanan bir elektrik önce bu kalıcı gerinimi sıfırlar ve sonra tersi yönde bir gerinim oluşmasını sağlar. Bu negatif yöndeki elektrik alan da kaldırıldığında negatif yönde bir kalıcı gerinim olur ve gerinim elektrik alan döngüsünün bir çevrimi bu şekilde tamamlanır (Heywang ve diğerleri, 2008).



Şekil 2.14. Histerezis çevrimleri a) P-E döngüsü b) S-E döngüsü (Dahiya ve Valle, 2014)

2.12. Piezoelektrik Kaplin Katsayısı ve Mekanik Kalite Faktörü

Piezoelektrik kaplin katsayısı ve mekanik kalite faktörü piezoelektrik malzemelerin elektromekanik uygulamalarındaki hesaplamalarda kullanılan temel faktörlerdendir. Piezoelektrik kaplin katsayısı malzemenin denklem 2.35'te gösterildiği gibi etki eden

elektrik enerjisini ne kadarını mekanik enerjiye ya da denklem 2.36'da gösterildiği gibi etki eden mekanik enerjinin ne kadarını elektrik enerjisine dönüştürebileceğinin göstergesidir (Dahiya ve Valle, 2014). Piezoelektrik kaplin sabiti malzemenin enerji dönüşümü sırasındaki verimini ifade ettiği için aktüatörler, transdüserler, sinyal işlemcileri gibi kullanımlarda enerji dönüşüm verimliliği hesaplamak için bir parametre olarak kullanılır. Enerji dönüşümü hiçbir zaman kayıpsız gerçekleşemeyeceği için piezoelektrik kaplin katsayısı her zaman 1'den küçüktür (Siddiqui ve diğerleri, 2020).

$$k^2 = \frac{Dönüştürülen\ Mekanik\ Enerji}{Etki\ Eden\ Elektrik\ Enerjisi} \tag{2.35}$$

$$k^2 = \frac{Dönüştürülen\ Elektrik\ Enerjisi}{Etki\ Eden\ Mekanik\ Enerji} \tag{2.36}$$

Piezoelektrik kaplin katsayısı da yöne bağlı bir katsayıdır ve k_{ij} biçiminde alt indisler ile ifade edilir. Üzerine etki eden enerjinin yönü i, dönüştürülen enerjinin yönü ise j indisi ile ifade edilir. Örnek olarak k_{31} kaplin katsayısı malzemeye polarizasyon doğrultusunda etki eden mekanik enerjinin ya da elektrik enerjisinin bir diğerine çevrilme verimini ifade eder. Farklı gösterimlerden olan k_p ve k_t kaplin katsayıları ise sırasıyla düzlemsel ve kalınlık yönlerindeki kaplin katsayıları olup örnek olarak disk şeklindeki numunelerin radyal ve eksenel yöndeki enerji dönüşüm verimini ifade etmektedirler. (Siddiqui ve diğerleri, 2020).

Mekanik kalite faktörü ise Q_m ile ifade edilir ve rezonatör rezonans sırasındaki mekanik enerji kaybının derecesini belirlemekte kullanılır. Denklem 2.37'deki gibi rezonans sırasında depolanan mekanik enerjinin harcanan mekanik enerjiye oranı ile bulunur (Siddiqui ve diğerleri, 2020).

$$Q_m = 2\pi \frac{Depolanan\ Mekanik\ Enerji}{Harcanan\ Mekanik\ Enerji} \tag{2.37}$$

2.13. Piezoelektrik Malzemeler

Kullanılan ilk piezoelektrik malzemeler, Curie kardeşler tarafında piezoelektrik etkinin keşfedildiği kuvars kristalinin de içinde bulunduğu doğada bulunan piezoelektrik özellikli

kristallerdir. Fakat doğada bulunan kristallerin piezoelektrik özellikleri düşüktür ve bu sebeple kullanımları kısıtlıdır. Piezoelektrik malzemelerin kullanımı ilk olarak 1. Dünya Savaşı'nda Paul Langevin tarafından çelik plakalar arasında kuvars kristali kullanarak sandviç formunda üretilen ve de sonar olarak deniz altı tespiti için kullanılan transdüser ile artış kazanmıştır. 2. Dünya Savaşı sırasında keşfedilen piezoelektrik seramikler ise piezoelektrik malzemelerin tarihinde çok önemli bir yeri tutmaktadır. Piezoseramikler çok yüksek piezoelektrik özellikler gösterdikleri için piezoelektrik kristallerin yerini almışlardır (Siddiqui ve diğerleri, 2020). Piezoelektrik malzemelerin bir diğer grubu ise piezoelektrik özellik gösteren polimerlerdir. Piezoelektrik özellik gösteren polimerlerin ilk örneği 1969 yılında Heiji Kawai tarafından poliviniliden florürdür. Piezoelektrik polimerler seramiklere kıyasla daha esnek yapıya sahip oldukları piezoseramiklerden daha ön plana çıktıkları kullanım alanları bulunmaktadır. Fakat piezoelektrik polimerlerin piezoelektrik özellikleri seramiklere kıyasla düşük olduğu bu özelliklerini iyileştirme üzerine çalışmalar mevcuttur. Günümüzde piezoelektrik malzemelerin bir diğer grubu olan piezoelektrik kompozitler ile ilgili olan çalışmalar artmakta ve genellikle piezoelektrik seramik dolgu malzemelerinin kullanıldığı termoplastik veya elastomer matrisler ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

2.13.1. Doğada bulunan piezoelektrik özellikli kristaller

Doğada bulunan piezoelektrik kristallerin en yaygın örnekleri Kuvars, Turmalin ve Rochelle tuzudur. Bu kristaller insanlık tarafından kullanılan ilk piezoelektrik malzemeler olup hem direkt hem de piezoelektrik etkinin keşfedilmesinde rol oynamışlardır.

Kuvars kristali SiO_2 kimyasal formülüne sahiptir. Doğada çok yaygın bir şekilde bulunan kuvars kristali Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Kimyasal ve mekanik ayrışmaya karşı dayanıklıdırlar. Erime özelliğine sahip değildirler. Kuvars kristali piezoelektrik etkinin keşfedildiği malzemedir. Genellikle piezoelektrik malzeme olarak örnek gösterilseler de aynı zamanda piroelektrik özellikler de göstermektedirler. Genellikle sensör, sonik rezonatör ve kristal osilatörlerde uygulamalarında kullanılmaktadır. Ölçüm hassasiyeti gereken uygulamalarda kuvars kristalinden faydalanılabilir (Boran, Batukan, Altunbaş ve Tekin, 2021).



Şekil 2.15. Kuvars kristali (Boran ve diğerleri, 2021)

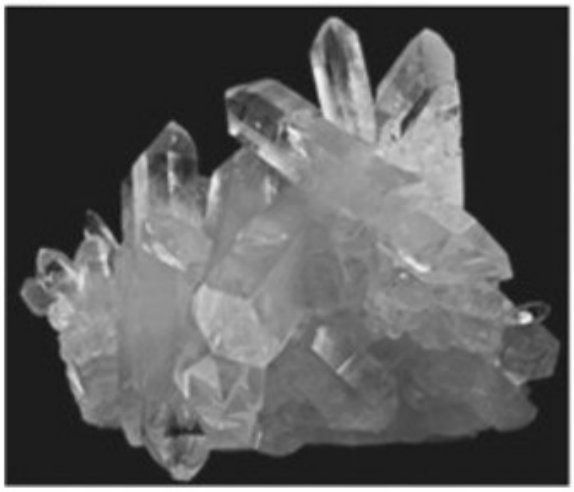
Bir diğer doğada bulunan ve piezoelektrik özellik gösteren kristal ise Şekil 2.16'da gösterilen Turmalindir. Turmalin kristali $Na(Mg,Fe,Li,Al,Mn,)_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,F)_4$ olarak ifade edilir. Pahalı bir kristaldir. Turmalin de kuvars gibi piezoelektrik özelliklerinin yanı sıra piroelektrik özellikler göstermektedir. Yeşil, pembe, siyah, mavi ve şeffaf olarak bulunabilirler. Güzel görünüşleri yüzünden genellikle estetik amaçlarla kullanılmasının yanı sıra piezoelektrik özellikleri sayesinde mikrofon, kulaklık, hız ölçer, osilatör, sonar, titreşim algılayıcı gibi birçok farklı amaçla da kullanılabilmektedirler (Boran ve diğerleri, 2021).



Şekil 2.16. Turmalin kristali (Boran ve diğerleri, 2021)

Rochelle tuzunun kimyasal formülü ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$) ile ifade edilir. Şekil 2.17'de de görülen Rochelle tuzu şeffaftır. Piezoelektrik malzeme olmanın yanı sıra ferroelektrik özellikler göstermektedir. İki tane küri sıcaklığı bulunmaktadır ve bunlar -18°C ile 24,9°C'dir. Bu derecelerin arasında ferroelektrik özellikler gösterir. Yüksek piezoelektrik katsayısı ve dielektrik sabitine sahiptir. 100pm/V'den büyük ters piezoelektrik etki gösterir. Ayrıca düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilir olması tercih edilme

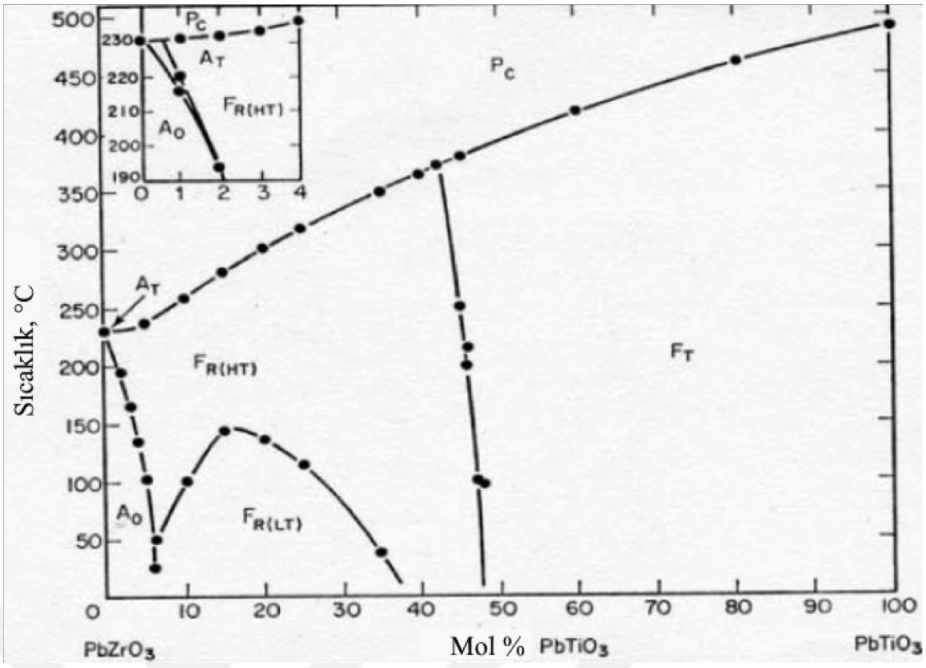
sebeplerindendir. Fakat ortam sıcaklığından kolayca etkilenebiliyor olması kullanımını çok kısıtlar (Lemaire, Thuau, de Vaulx, Vaissiere ve Atilla, 2021).



Şekil 2.17. Rochelle tuzu (An, Kim ve Sohn, 2014)

2.13.2. Piezoelektrik seramikler

En yaygın kullanılan piezoelektrik seramik kurşun zirkonat titanattır ve genellikle PZT ile ifade edilir. PZT ferroelektrik özellik gösteren bir piezoseramiktir. İçerisindeki Zr oranı fazla olan durumlarda rhombohedral kristal faz yapısına sahipken Ti fazla olan durumlarda tetragonal kristal faz yapısı göstermektedir. Şekil 2.18'deki PZT faz diyagramında görülmektedir. En önemli özelliği ise bu oranın eşit olduğu durumlarda her iki faz yapısını gösterebiliyor olmasıdır. Ayrıca, 53:47 Zr:Ti oranına sahip olan durumlarda bu çoklu faz yapısı oda sıcaklığında görülmektedir. Birden fazla kristal faz yapısının aynı anda bulunup asimetrinin artması PZT'nin çok iyi piezoelektrik özellikler göstermesini sağlamaktadır. Kimyasal formülü $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ olan PZT genel formülü ABO_3 olan peroksit tipindedir. "A" katyonu küp yapısının köşelerinde, "B" katyonu merkezde ve de oksijen ise yüzeylerin ortasında yer almaktadır. Elektrik alana maruz kalınca A ya da B katyonları aşağı yönde ya da yukarı yönde hareket eder ve merkezden simetri bozulup polarizasyon oluşur. Çizelge 2.3'te görüldüğü gibi PZT çok yüksek piezoelektrik ve dielektrik özelliklere sahiptir. Bu sebeple de çok tercih edilir. Fakat PZT'nin içerisinde bulunan ve insan sağlığı ile doğa için zararlı olan kurşun sebebiyle günümüzde sürekli PZT'ye alternatifler bulunmaktadır (Panda ve Sahoo, 2015).



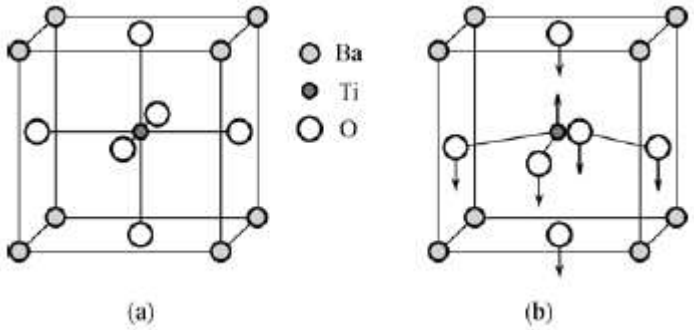
Şekil 2.18. PZT faz diyagramı (Panda ve Sahoo, 2015)

Çizelge 2.3. PZT'nin özellikleri (Panda ve Sahoo, 2015'ten değiştirilerek alınmıştır)

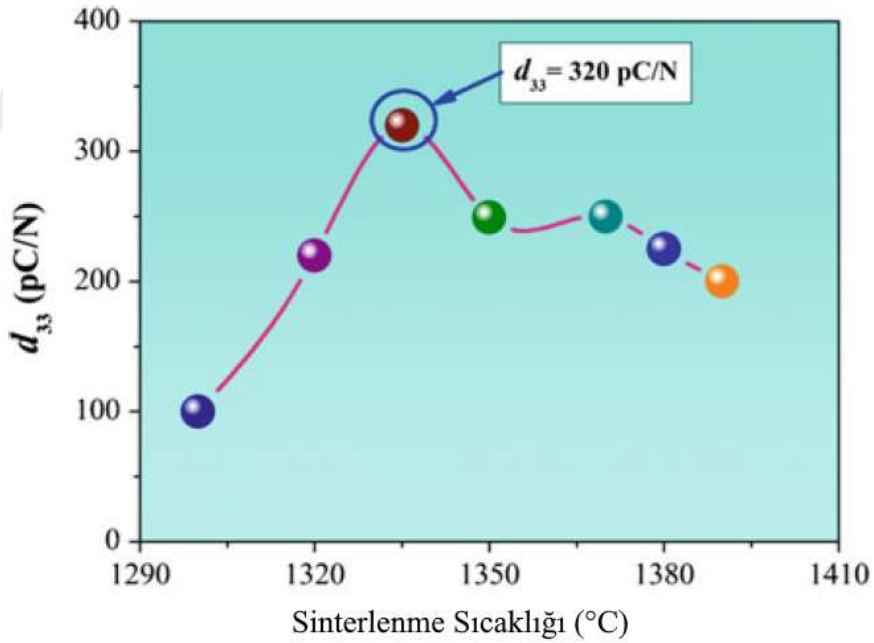
Özellikler	Değerler
Yoğunluk (gm/cc)	7,6-7,7
Piezoelektrik yük sabiti (pC/N)	590-610
Rölatif dielektrik sabiti (K)	1700-1790
Kayıp faktörü (tanδ)	0,025-0,035

Bir diğer çok yaygın piezoseramik ise $BaTiO_3$ kimyasal formülüne sahip olan baryum titanattır. Baryum titanat kurşun esaslı olmaya bir piezoseramiktir ve 2. Dünya Savaşı sırasında bulunmuştur. Baryum titanat piezoelektrik özelliklerin yanı sıra ferroelektrik özellikler de gösterir. Şekil 2.19'da görüldüğü gibi $BaTiO_3$ de PZT gibi peroksit tipindedir ve elektrik alana maruz kaldığında polarizasyona uğrar. $BaTiO_3$'ün piezoelektrik özellikleri PZT kadar olmasa da yüksektir. Fakat bu piezoelektrik özellikler Şekil 2.20'de görüleceği üzere üretim proseslerinden olan sinterlenme ile çok ilişkilidir. Sinterlenme prosesinin optimize edilmesi ile piezoelektrik yük katsayısı d_{33}= 320 pC/N olan $BaTiO_3$ elde edilebilir. Fakat baryum titanatın sinterlenme prosesi çok yüksek

sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır ve de yüksek sıcaklıklarda yüksek tanecik boyutu oluşmasına sebebiyet verir. Baryum titanatın bir diğer dezavantajı ise küri sıcaklığının düşük olmasıdır. Küri sıcaklığı düşüktür ve bu da baryum titanatın çalışma sıcaklığını kısıtlamaktadır (Wu, 2018).



Şekil 2.19. Baryum titanatın kristal yapısı a) Küri sıcaklığının üzerinde b) Küri sıcaklığının altında (Qin, 2012)

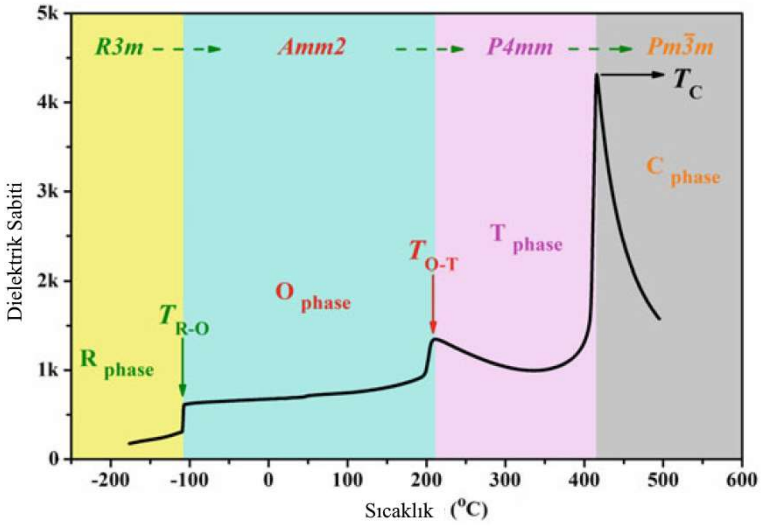


Şekil 2.20. Sinterlenme derecesine bağlı baryum titanatın piezoelektrik özelliği (Wu, 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

$BaTiO_3$ esaslı piezoseramiklerde dolgu malzemeleri kullanılarak piezoelektrik özellikler geliştirilebilir. Kalsiyum (Ca) ve Kalay (Sn) dolgu malzemeleri sayesinde rhombohedral,

pseudocubic ve orthorhombic fazların aynı anda bulunduğu $(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.91}Sn_{0.09})O_3$ piezsoremiği ile piezoelektrik katsayısı d_{33}= 752pC/N olacak kadar yüksek malzeme elde edilebilir (Ataei, Hassanzadeh-Tabrizi, Rafiei ve Monshi, 2019). Zirkonyum (Zr) ve kalsiyum dolguları sayesinde elde edilen $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ piezoseramiğinde hem yüksek piezoelektrik katsayısı d_{33}= 512 pC/N hem de küri sıcaklığı olan T_C= 104°C bir baryum titanat esaslı piezoseramik elde edilmiştir (Syal ve diğerleri, 2020). $BaTiO_3$ esaslı piezoseramikler sinterlenme işlemi sırasında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır ve bu da üretim zorluğuna sebep olmaktadır. Fakat bu problem bakır oksit (CuO) gibi düşük erime sıcaklığı sayesinde sinterlenmeye yardımcı malzeme ilavesi ile çözülebilir. $BaTiO_3$'e CuO ilavesi sinterleme prosesini iyileştirerek malzemenin piezoelektrik özelliğinde de gelişim sağlamaktadır (Shin ve Koh, 2017).

Bir başka kurşun içermeyen piezoseramik olan potasyum sodyum niyobat, KNN ile gösterilir. KNN, $NaNbO_3$ ve $KNbO_3$'ten meydana gelmektedir. KNN'nin en önemli avantajlarından biri yüksek küri sıcaklığına sahip olmasıdır. Saf KNN 400°C'den büyük küri sıcaklığına sahiptir. Ayrıca Şekil 2.21'de görüldüğü gibi iki faz değiştirme sıcaklığına sahiptir. Bunlardan biri T_{R-O} rhombohedral kristal fazından orthorhombic kristal fazına diğeri ise T_{O-T} orthorhombic kristal fazından tetragonal kristal fazına. Fakat KNN'nin dezavantajları ise düşük PZT'ye kıyasla düşük piezoelektrik özelliklere sahip olmasıdır. KNN'nin piezoelektrik yük sabiti 80-180 pC/N'dir (Cross, 2004).



Şekil 2.21. KNN faz değişim grafiği (Wu, 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

KNN esaslı piezoseramikler dolgu malzemeleri ile dezavantajları elimine edilip PZT'ye alternatif olacak seviyelerde kurşunsuz piezoseramik üretiminde kullanılabilir. KNN'nin piezoelektrik özelliklerini arttırabilmek için dolgu malzemeleri ile faz geçiş sıcaklıklarının birini yükselterek diğerini ise düşürerek oda sıcaklığına getirmek ve de oda sıcaklığında birden fazla fazın bir arada bulunduğu bir durum yaratmak hedeflenir. Aynı PZT'de olduğu gibi bu çoklu faz oluşumu elde edilebilirse KNN esaslı piezoseramiklerin piezoelektrik özelliklerinde büyük bir artış görülür (Tokay ve Yazıcı, 2022). Bazı katkıların KNN'nin faz değişim sıcaklıklarına etkileri Çizelge 2.4'te görülmektedir. KNN esaslı piezoseramiklerde piezoelektrik yük katsayısının 308-451 pC/N ve küri sıcaklığının 250-328°C olduğu piezoseramikler elde etmek mümkündür (F. Li ve diğerleri, 2017; D. Pan ve diğerleri, 2017; Yang ve diğerleri, 2020).

Çizelge 2.4. İyon katkıların KNN'nin faz değişim sıcaklıklarına etkileri (Tokay ve Yazıcı, 2022'den değiştirilerek alınmıştır)

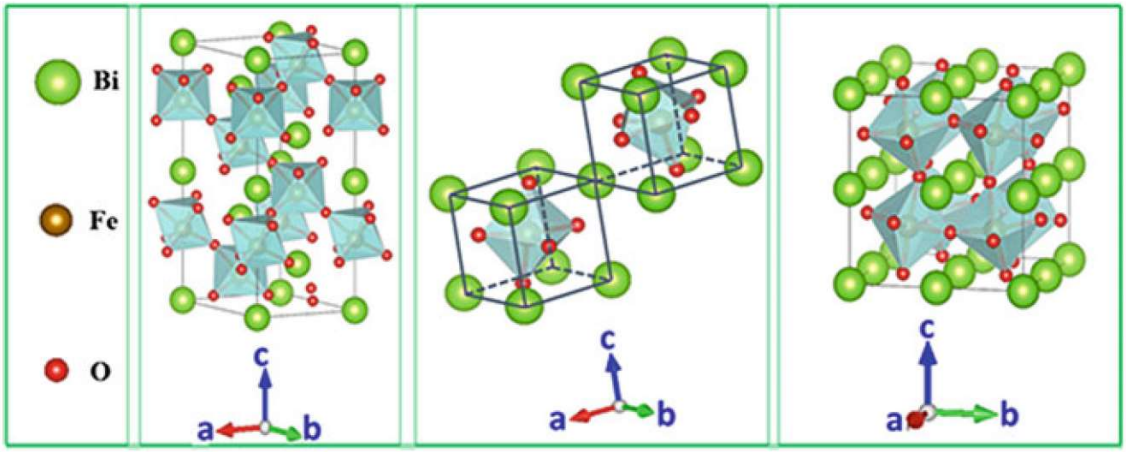
Katkı	T_C	T_{O-T}	T_{R-O}
Li	↑	↓	-
Sb	↓	↓	↑
Ta	↓	↓	↑
Zr		↓	↑
Hf	↓	↓	↑
Ag	↑	↓	↑

Bizmut sodyum titanat, ilk olarak Smolenskii tarafından 1960'ta bulunmuştur. Ferroelektrik özellikler gösterir. Saf BNT rhombohedral kristal faz yapısına sahiptir. İyi yanları yüksek kalıcı polarizasyon ve yüksek küri sıcaklığına sahip olmasıdır. Küri sıcaklığı T_C=320°C iken kalıcı polarizasyonu da P_r=38μC/cm^2'dir. Fakat saf BNT'nin yüksek iletkenlik ve yüksek zorlayıcı elektrik alana sahip olduğu için polarizasyon işlemi zordur. Bu sebeple de düşük polarizasyon düşük piezoelektrik özellikler göstermesine sebep olur. Piezoelektrik yük katsayısı d_{33}=73-95pC/N'dir (Batra ve diğerleri, 2019). Ayrıca yüksek sinterlenme sıcaklığında ötürü yoğunlaşma problemi de mevcuttur (Panda ve Sahoo, 2015). Bunlara ek olarak bir de küri sıcaklığı dışında depolarizasyon sıcaklığı

olarak ifade edilen ve küri sıcaklığında daha düşük bir sıcaklıkta polarizasyonda kaybolmaya sebep olan bir sıcaklığı mevcuttur. Bu sebeple de kullanım sıcaklığı kısıtlanır (Hiruma, Nagata ve Takenaka, 2009).

BNT esaslı piezoseramiklerde katkı maddeleri sayesinde dezavantajların bir miktar önüne geçilebilir. En önemli dezavantajlarından biri olan depolarizasyon sıcaklığını yükseltmek amacıyla BNT esaslı piezoseramiklerde ZnO ya da Al_2O_3 katkıları kullanılabilir. Katkı malzemeleri sayesinde elektrik iletkenliğinde düşüş yani iyileştirme elde edilen BNT esaslı piezoseramiklerde, daha iyi polarizasyon sonucu piezoelektrik özelliklerde iyileşme görülür (Tokay ve Yazıcı, 2022). Potasyum ve zirkonyum eklentisi ile daha iyi piezoelektrik özellikler d_{33}=240pC/N ve T_C=320°C olacak şekilde elde edilebilir (Sumang, Bongkarn, Kumar ve Kamnoy, 2017).

Önemli kurşunsuz piezoseramiklerden sonuncusu bizmut ferrittir. Bizmut ferrit Şekil 2.22'de görüldüğü gibi ABO_3 yapısına sahip bir ferroelektrik malzemedir. Oda sıcaklığında tek fazlıdır ve rhombohedral yapıdadır. BF'nin avantajı çok yüksek küri sıcaklığına sahip olmasıdır, yaklaşık 830°C. Bu sebeple çok yüksek sıcaklıklarda dahi piezoelektrik etki gösterebilmektedirler. Fakat sentezi sırasında yük dengesizliğinden ötürü oksijen boşlukları yüksek kaçak akım yoğunluğuna sebebiyet verir. Bu sebeple de polarizasyonu çok zordur (Zia, Jaffari, Awan, Rahman ve Lee, 2019).



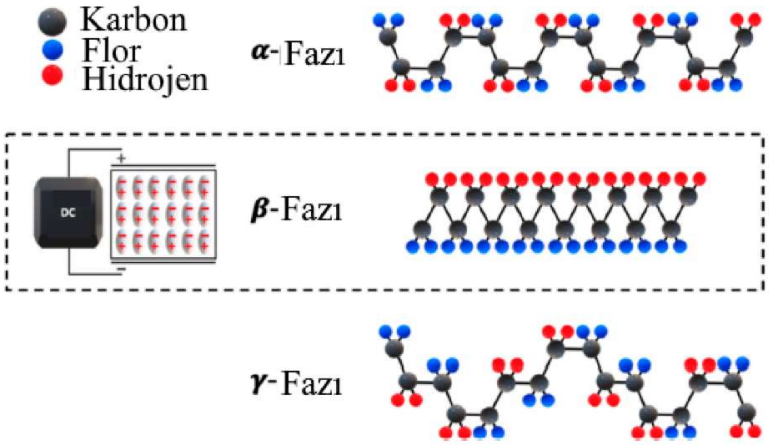
Şekil 2.22. $BiFeO_3$'ün kristal yapısı (Wu, 2018)

Saf BF'nin piezoelektrik özellikleri de düşüktür. Piezoelektrik yük katsayısı d_{33}= 40pC/N'dir (Jabeen ve diğerleri, 2021). Fakat katkılar sayesinde BF esaslı piezoseramiklerde kaçak akım yoğunluğunu azaltmak ve oda sıcaklığında çoklu faz oluşumunu sağlamak mümkündür. Bu sayede BF esaslı piezoseramiklerde PZT'ye alternatif olabilecek piezoelektrik yük katsayısı d_{33}=402pC/N ve küri sıcaklığı T_C=454°C olacak şekilde kurşunsuz piezoseramik üretmek mümkündür (Tokay ve Yazıcı, 2022).

2.13.3. Piezoelektrik polimerler

Polimerlerden floropolimerler, poliüreler, poliamidler, polipeptidler, polisakkaritler ve polyesterler piezoelektrik özellik gösterebilen polimer ailelerine örnektir. Bu polimer ailelerinden en sık piezoelektrik özelliği ile kullanılanı floropolimerler olup en yaygın örneği de poliviniliden florür ve kopolimerleridir (Smith ve Kar-Narayan, 2022).

PVDF ilk incelenen piezoelektrik polimer olup 1969 yılında Kawai tarafından bulunmuştur. Hem piezoelektrik özellik göstermesi ve hem de esnek yapıda olması kullanımı açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Kalın film, ince film ya da kalın malzeme olarak kullanılabilir. PVDF'nin dielektrik sabiti 12 olmasına rağmen çoğu polimerden fazladır. PVDF malzemenin beş farklı kristal faz yapısı mevcuttur. PVDF polarize edilebilir ve bu fazlardan Şekil 2.23'te de görülen β fazı PVDF'nin piezoelektrik ve ferroelektrik özellik gösterdiği faz yapısıdır. β fazı PVDF'de mekanik stres veya elektrik alan etkisi ile oluşur (Muge ve Feyza, 2018). PVDF'nin kopolivinilidenflorür hekzaflora propilen (Polat, 2020) ile kopolivinilidenflorür trifloretilen de piezoelektrik özellik göstermektedir (Wang ve diğerleri, 2021).



Şekil 2.23. PVDF'nin fazları (Kalimuldina ve diğerleri, 2020)

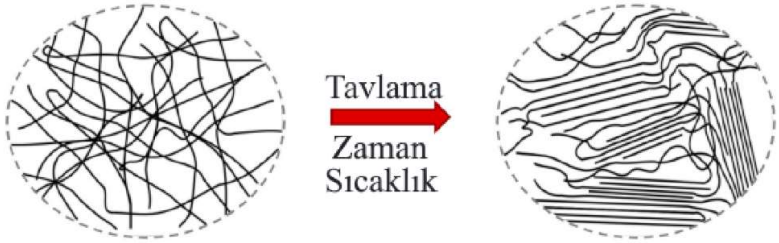
Piezoelektrik özellikli polimerlere PVDF ve kopolimerleri dışında tek sayılı naylonlar, poli-l-laktik asit (PLLA), poli-d-laktik asit (PDLA), polipropilen (PP) ve poliamid 11 (PA11) örnek olarak verilebilir. Bu piezoelektrik özellikli polimerlerin piezoelektrik sabitleri Çizelge 2.5'te verilmiştir. Bazı polimerler hem kesme hem de normal yönde piezoelektrik özellik gösterebilirken bazıları gösterememektedir, bu duruma PVDF-TrFE ve PLLA örnek verilebilir. PVDF kopolimeri her iki yönde de piezoelektrik özellik gösterebilmektedir. Fakat, PLLA yalnızca kesme yönünde piezoelektrik etki gösterebilir (Muge ve Feyza, 2018; Smith ve Kar-Narayan, 2022).

Çizelge 2.5. Piezoelektrik özellikli polimerlerin piezoelektrik sabitleri (Muge ve Feyza, 2018; Smith ve Kar-Narayan, 2022'den değiştirilerek alınmıştır)

Polimer	Piezoelektrik Sabiti	pC/N
PVDF	d_{31}	20-28
PVDF-TrFE	d_{33}	30
PP	d_{31}	127-129
PA 11	d_{31}	14
Tek Sayılı Naylon	d_{31}	3
PLLA	d_{14}	10

Piezoelektrik polimerlerde temel olarak piezoelektrik özelliği malzeme içindeki elektronegatif elementlerden dolayı oluşan polarizasyondan kaynaklanmakta olduğu

düşünülebilir. Fakat bu elektronegatif elementlere ve doğru simetriye sahip olup piezoelektrik özellik göstermeyen polimerler de mevcuttur. Piezoelektrik polimerlerde piezoelektrik etki ile kristallenme derecesi arasında ilişki bulunmaktadır. PVDF ve kopolimerlerinin piezoelektrik özelliği ile kristalin yapılarındaki kristal bölgenin amorf bölgeye göre yoğunluğuna bağlıdır. Tavlama metoduyla amorf yapıdan kristalin yapıya dönüştürülen PVDF ve kopolimerlerinde piezoelektrik özelliklerde artış görülmektedir. Amorf yapıdan Şekil 2.24'teki gibi tavlama ile kristalin yapıya geçiş aynı zamanda amorf yapıların yönlendirilmesi olarak da ifade edilebilir (Aguilar ve San Román, 2014).



Şekil 2.24. Amorf yapıdan kristalin yapıya geçiş (Smith ve Kar-Narayan, 2022'den değiştirilerek alınmıştır)

2.13.4. Piezoelektrik kompozitler

Piezoelektrik seramikler kırılgan yapıları ve içlerinde bulunan mikro çatlaklar sebebiyle artmakta olan yüksek mekanik isterleri olan kullanımlar için yetersiz kalmaktadır. Bu problemleri aşabilmek için piezoseramik malzemeler piezoelektrik özellik gösteren veya göstermeyen polimerler ile birlikte kompozit yapıda kullanılmaktadır (Qin, 2012). Polimer ve seramik kompozitlerde seramik malzemeler aşınma dayanımı ve elastik modülü gibi özellikleri geliştirmektedir. Piezoelektrik kompozitlerin yüksek kaplin faktörü, düşük akustik empedans gibi özellikleri bulunmaktadır. Bu malzemeler, kompozit malzemelerin doğası gereği piezoelektrik kompozitin kullanım amacına uygun olacak bir şekilde üretilebilir (Ponnamma, Sasasivuni, Cabibihan ve Al-Maadeed, 2017). Piezoelektrik kompozitlerin temel konsepti piezoelektrik kompoziti oluşturan fazların istenen özelliklerini bir araya getirerek kullanımına uygun bir piezoelektrik malzeme üretmektir. Piezoelektrik kompozit malzemelerin kompozit yapılarını tanımlarken kullanılan bağlantı düzeni parametresi piezoelektrik kompozit içindeki fazların özelliklerinin manipülasyonunda çok önemli bir rol almaktadır. Piezoelektrik malzeme

içerisindeki her faz kendisi ile 0, 1, 2 veya 3 düzeninde bağlantı kurabilir. Bu sebeple oluşabilecek bağlantı düzenleri örnek olarak 0-0, 3-0 veya 3-1 gibi gösterilebilir. Polimer seramik piezoelektrik kompozitlerde bulunan her 2 fazın da 3 bağlın düzeni bulunduğu için toplamda dokuz farklı bağlantı düzeni bulunmaktadır (Ting, 1991). Yaygın kullanılan seramik ve polimer piezoelektrik kompozitlerden biri PZT/PVDF'dir. Bu piezoelektrik kompozitten PZT'nin çok yüksek piezoelektrik özelliğinden faydalanırken aynı zamanda da kırılganlık probleminin önüne geçip PVDF sayesinde esnek bir malzeme elde edilir. PZT ve PVDF fazlarının etkileri Çizelge 2.6'da görülmektedir (Jain, Prashanth, Sharma, Jain ve P.n, 2015). Piezoelektrik kompozitlerin özelliklerinde içerdikleri malzemelerin dışında üretim metodu, kristal yapıların düzeni, polarizasyon koşulları gibi etkili parametreler de mevcuttur (Ponnamma ve diğerleri, 2017).

Çizelge 2.6. PZT-PVDF polimer kompozit malzemenin faz yapılarının etkileri (Jain ve diğerleri, 2015'den değiştirilerek alınmıştır)

Özellik	Etki eden faz	Not
Dielektrik özellik	PZT	PZT'nin artışı d katsayısını arttırır.
Elektrik iletkenliği	PZT	İyon atlamasından dolayı meydana gelir.
Dielektrik kaybı	PVDF	Düşük frekans ve yüksek sıcaklıkta PZT de katkıda bulunur.
Mikro yapıda küreselliğin kaybolması	PZT	Küresellik artan PZT miktarı ile kaybolur.
PVDF β fazının gözenekliliği	PZT	PZT gözenekleri kapladığı için gözenekli yapı azalır.
Yüzey enerjisi	PZT	PZT'nin boyutu arttıkça yüzey enerjisinde artış görülür.
Dielektrik gevşemesi	PVDF	Düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığı etkilidir.

2.14. Elastomerler

Elastomerler polimerlerin zincir yapılarından dolayı sahip oldukları özelliklerine göre ayrıldıkları gruplardan biridir. Elastomerler kauçuk ismi ile de anılırlar. Esnek ve elastik malzemeler olan kauçuklar uzun ve az oranda çapraz bağlı esnek zincir yapısına sahiptirler. Bu sebeple mekanik kuvvet etkisi ile yüksek elastik deformasyon gösterme özellikleri bulunur. Bu mekanik kuvvet kalktığında ise eski şekillerine geri dönerler (Saçak, 1998). Kristalin veya camsı yapıdaki malzemeler dış kuvvetlere maruz kaldığında atomlar plastik deformasyona uğramadan yalnızca birkaç angström kadar birbirinden uzaklaşabilir, daha fazlasında kalıcı deformasyon görülür. Fakat elastomerler her bir uzun polimer zinciri şekil değişikliğine uğradığında kuvvete karşı bir yay görevi görür ve kuvvet kalktığında malzeme eski haline döner (Drobny, 2014).

Kauçuklar sentetik ve doğal olacak şekilde iki gruba ayrılırlar. Doğal kauçuk en yaygın kullanılan elastomerlerden biridir ve kimyasal ifadesi poli(cis-izopren)'dir. Şekil 2.25'te görülen *Hevea Brasiliensis* ağacından elde edilir. İyi yırtılma ve aşınma direnci, mekanik dayanım ve şekil değiştirme kabiliyeti sayesinde başta otomotiv sanayinde olmak üzere tekerlek, hortum, keçe, kasnak ve titreşim sönümleyici gibi birçok amaçla kullanılmaktadırlar (Hamilton, 2016).



Şekil 2.25. *Hevea Brasiliensis* ağacı (Hamilton, 2016)

Sentetik kauçuklar ise spesifik durumlarda çalışma sıcaklığı, kimyasal direnç gibi doğal kauçukların yetersiz kaldığı durumlarda kullanılmak üzere üretilmektedir. Sentetik kauçuklar yapay olarak üretilip doğal kauçuklardan farklı özelliklere sahiptirler. Genellikle doymamış monomerlerin polimerizasyonu veya polikondenzasyonu ile elde edilirler. Bu polimerizasyon işleminin sıcak veya soğuk ortamda yapılması, kullanılan farklı monomer ya da kopolimerler üretilen sentetik kauçuğun çok farklı kullanım alanları olmasını sağlar. Sentetik kauçuklar düşük çalışma sıcaklığı, yüksek çalışma sıcaklığı, kimyasal direnç, aşınma direnci, yanmazlık, düşük gaz geçirgenliği, yaşlanma direnci, ozon direnci, iyi mekanik özellikler, elektrik iletkenliği veya yalıtkanlığı gibi birçok özelliğe sahip olup özel kullanımlarda doğal kauçukların yerine tercih edilebilir (Bhatia ve Goel, 2019). Hem doğal kauçuk hem de sentetik kauçuklar kimyasal ve yaygın isimlerine ek olarak bir de kısaltmalar ile isimlendirilirler. Şekil 2.26'da bazı kauçuk örneklerinin isimlendirilmesi görülmektedir.

ASTM İşareti	İsmi	ASTM	SAE
NR	Tabii Kauçuk	R	
SBR	Stiren-Bütadien		
BR	Bütadien		
IIR	İsobütilen-İsopren		
BIIR	Bromobütil		
CIIR	Klorobütil		
EPM	Etilen-Propilen Kopolimer		
EPDM	Etilen-Propilen Terpolimer		
IR	Izopren		
T	Polisülfid	S	SA
CR	Kloropren		SC
CM,CSM	Klorosülfonepolietilen		SC
NBR	Akrilonitrilbütadien		SB
AU,EU	Poliester veya polieter poliüretan		SB
CO	Epiklorohidrin		SA
ECO	Epiklorohidrin kopolimer		SA
ACM	Poliakrilat	T	TB
PVMQ	Silikon (Metil-vinil-fenil)		TA
MQ	Silikon (Metil)		TA
FVMQ	Silikon (Florin-vinil-metil)		TA
VMQ	Silikon (Metil-vinil)		TA
FKM	Florokarbon		T

Şekil 2.26. Kauçukların isimlendirilmesi

2.15. Kauçuk Hamuru

Kauçukların elastomer özelliklerinin geliştirilip bir ürün üretimi gerçekleştirilebilmesi için vulkanizasyon prosesi gereklidir. Bu proseste aslında kullanılan kauçuk saf bir kauçuk değildir. Bu sebeple kauçuk hamuru olarak isimlendirilir. Kauçuk hamuru, kauçuk malzemenin son ürüne dönüşmesi için gerekli birçok katkı maddesi içermektedir. Bu katkı maddeleri farklı gruplara ayrılmaktadır ve her grupta bir kauçuk formülünde kullanılabilecek birçok seçenek (Bhatia ve Goel, 2019).

Bu gruplardan bir kauçuk formülü için en önemlisi pişiricilerdir. Pişiriciler çapraz bağ içermeyen kauçuk hamurunun vulkanizasyon sırasında oluşan çapraz bağlarının oluşum mekanizmalarını etkiler. En yaygın pişirici sülfür olmakla beraber günümüzde endüstride birçok pişirici sistem kullanılmaktadır. Bunlara organik peroksitler, kinonlar, metal oksitler, reçineler ve amin türevleri örnek verilebilir. Pişirici sistemlerin birbirlerine göre farklı kullanım durumları ve avantajları bulunmaktadır. Peroksit pişirici sistemler etilen propilen kauçuk ya da silikon kauçuk gibi doymuş elastomerlerin vulkanizasyonu gibi diğer pişicilerin kullanılamayacağı durumlarda kullanılır. Peroksit pişiriciler ile oluşan çapraz bağlar karbon atomları arasında oluşan bağlardır. Sülfür pişirici sistemlerin avantajları ise vulkanizasyon adımlarının daha kolay ayarlanabilmesi, çapraz bağ uzunluklarının ayarlanabilmesi, daha iyi mekanik özelliklere sahip kauçuk üretimi ve ekonomik açıdan daha uygun olmaları yüzünden tercih edilirler. Fakat ısı dirençleri ve bası yönündeki kuvvetlerdeki kalıcı ezilmeleri peroksitlerden daha kötüdür (Bhatia ve Goel, 2019).

Pişirici sistemlerle uyumlu olarak kauçuk hamurlarının içine hızlandırıcı ve geciktirici katkı malzemeleri de konmaktadır. Bu katkı malzemeleri kauçukların özelliklerini kazanmaları için çok önemli bir adım olan vulkanizasyon adımının kontrollü bir biçimde gerçekleşmesini sağlar. Hızlandırıcılar sayesinde günler sürebilecek vulkanizasyon süresi dakikalara düşürülür. İnorganik ve organik hızlandırıcılar mevcuttur. İnorganik hızlandırıcılar için magnezyum oksit, kurşun oksit ve çinko oksit yaygın örneklerdir. Organik hızlandırıcılar inorganiklere göre çok daha etkilidirler. İlk olarak nitrojen içerikli anilin ve türevleri ile bulunmuş olan organik hızlandırıcıların günümüzde nitrojen

içermeyen ditiyokarbamat ve tiyuram gibi örnekleri mevcuttur. Geciktirici katkı malzemeleri ise kauçukların vulkanizasyonunu yavaşlatıp vulkanizasyonda oluşabilecek hatalardan biri olan ve yanma adı verilen durumların önlenmesini sağlar. Fakat doğru hızlandırıcı ve pişirici sistemi seçimi ile geciktirici kullanımına gerek kalmayabilir ve bunun mümkün olduğu durumlarda geciktirici kullanımı önlenmelidir (Bhatia ve Goel, 2019).

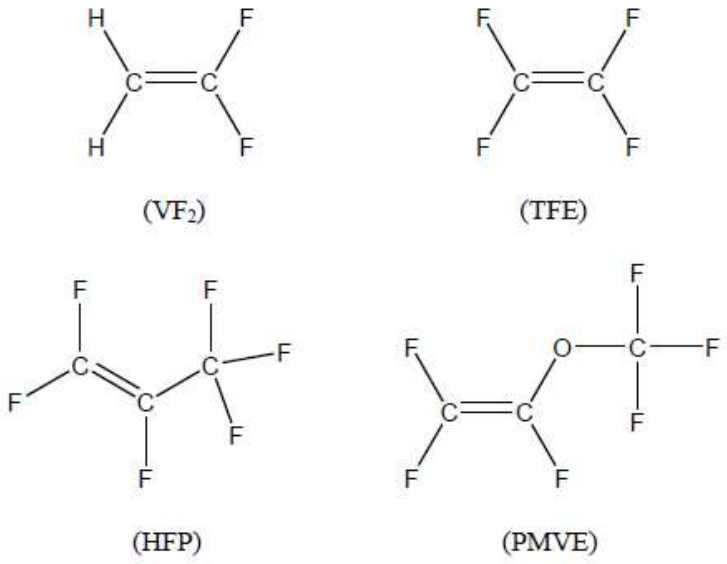
Kauçuk hamurlarında dolgu malzemesi adı verilen katkı gurubu malzemenin mukavemetinin iyileştirilmesi, sertliğinin iyileştirilmesi, ucuzlaştırılması gibi etkenlere sahiptir. Dolgu malzemelerinin boyutu, miktarı, yüzey alanı, yüzey reaktifliği ve kimyasal özellikleri üretilmek istenen kauçuğun özelliklerinde etkilidir. Dolgu malzemeleri pişirici ile reaksiyona girip çapraz bağ oluşumunu da etkiler. En önemli iki dolgu malzemesi örneği karbon siyahı ve silikadır. Karbon siyahları üretim metotlarına göre yaygın örnekleri HAF, FEF, SAF ve ISAF olacak şekilde gruplara ayrılır. Bu üretim metotları üretilen karbon siyahının ortalama boyutunu da etkiler. Karbon siyahları vulkanizasyonda sülfür ile etkileşime girip çapraz bağ yoğunluğunu arttırır. Silika dolgu malzemeleri de karbon siyahları gibi küçük parçacık boyutunda üretilebilir. En önemli özellikleri üretilen kauçuğun yüksek sıcaklıklardaki ömrünü arttırmalarıdır (Bhatia ve Goel, 2019).

Diğer katkı maddelerine örnek olarak antioksidanlar, yumuşatıcılar, plastikleştiriciler, renk pigmentleri verilebilir. Bunlar kauçuğun rengi, ozon direnci, ısı direnci, yanmazlık, düşük sıcaklıklarda esneklik gibi farklı özelliklerinde etkilidirler ve böylece kullanım amacı için uygun olacak kauçuk üretilmesini sağlarlar (Bhatia ve Goel, 2019).

2.16. Floroelastomerler (FKM)

Floroelastomerler ya da florokarbon elastomerler şeklinde isimlendirilen flor içeren elastomer ailesi bazı monomerlerin farklı kombinasyonlarından oluşan kopolimer, terpolimer ya da pentapolimerleri içermektedir. Floroelastomerler sentetik elastomerler grubuna girerler ve literatürde FKM kısaltmasıyla anılırlar. Fakat çok ünlü ticari FKM türlerinden biri olan ve DuPont tarafından üretilen Viton ticari ismi birçok kaynakta

floroelastomerler için kullanılmaktadır. Floroelastomer ailesinin 5 üyesi bulunmaktadır ve bunlar FKM tip 1, 2, 3, 4 ve 5 olacak şekilde isimlendirilir. FKM tiplerinin her biri, bir kısmının kimyasal formülü Şekil 2.27'de de görülen, viniliden florür (VDF), hekzafloropropilen (HFP), tetrafloroetilen (TFE), perfloralkil vinil eter (PFVE), etilen (E) ve propilen (P) monomerlerinin farklı kombinasyonlarda bir araya gelerek oluşturduğu polimerlerdir. Çizelge 2.7'de de görüleceği gibi FKM tipleri; tip 1 VDF-HFP dipolimeri, tip 2 VDF-HFP-TFE terpolimeri, tip 3 VDF-TFE-PMVE terpolimeri, tip 4 VDF-TFE-P terpolimeri ve tip 5 VDF-HFP-TFE-PMVE-E pentapolimeri olarak ayrılırlar (Turland, 2011).



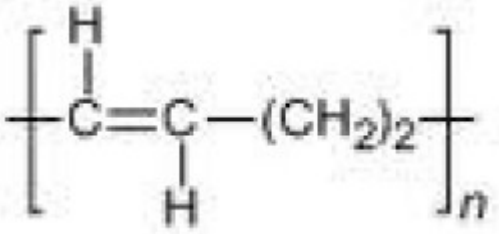
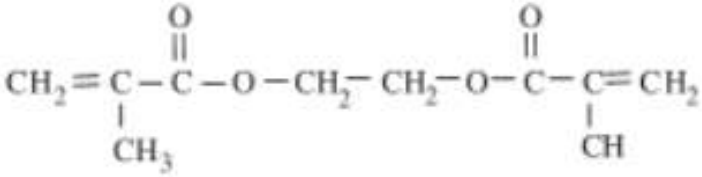
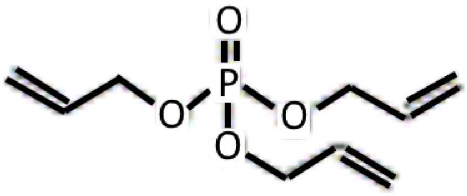
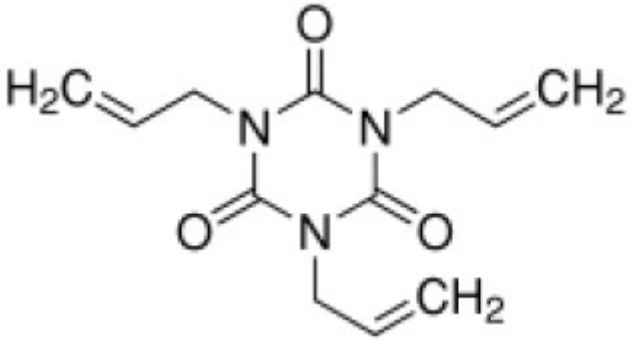
Şekil 2.27. FKM tiplerinin içerdiği bazı monomerler (Hiltz, 2009)

Çizelge 2.7. FKM tipleri ve açıklamaları (Turland, 2011'den değiştirilerek alınmıştır)

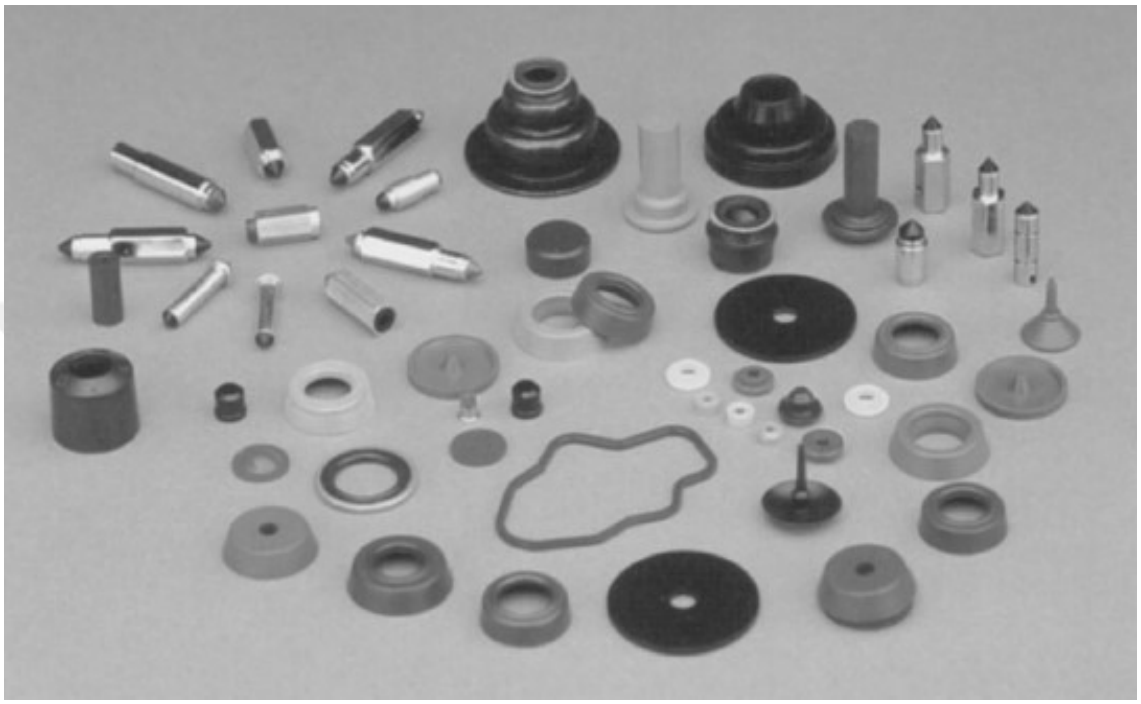
FKM Tipleri	Açıklaması
Tip 1	Hekzafloropropilen ve viniliden florür dipolimeri
Tip 2	Tetrafloroetilen, hekzafloropropilen ve viniliden florür terpolimeri
Tip 3	Tetrafloroetilen, florlu vinil eter ve viniliden florür terpolimeri
Tip 4	Tetrafloroetilen, propilen ve viniliden florür terpolimeri
Tip 5	Tetrafloroetilen, hekzafloropropilen, etilen, florlu vinil eter ve viniliden florür pentapolimeri

FKM kauçuk üretiminde üç tür pişirici kullanılabilir. Bunlar diamin, bisfenol ve peroksit pişirici sistemlerdir. Bu pişirici sistemler arasından en iyi mekanik özellikleri peroksit pişirici sistemlerde yardımcı malzeme olan triallilizosiyanürat (TAIC) sağlamaktadır. FKM kauçuklarının vulkanizasyon öncesi hamur hazırlanmalarında genellikle Çizelge 2.8'deki pişirici yardımcıları kullanılmaktadır (Turland, 2011).

Çizelge 2.8. FKM ile yaygın kullanılan pişirici yardımcıları (Turland, 2011'den değiştirilerek alınmıştır)

İsim	Kimyasal Yapı
Polibütadien	
Etilen glikol dimetakrilat	
Triallilfosfat	
Triallilizosiyanürat	

FKM kauçuklar kimyasal direnci, yük sıcaklıklardaki dengesi ve düşük sıcaklıklardaki esneklikleri sayesinde birçok alanda kullanılabilir. Otomotiv, havacılık ve endüstriyel kullanımlarda olmak üzere şekil 2.28'de gösterildiği gibi keçe, o ring, diyafram, sızdırmazlık contası örnek olarak birçok şekilde kullanılır (Drobny, 2016).



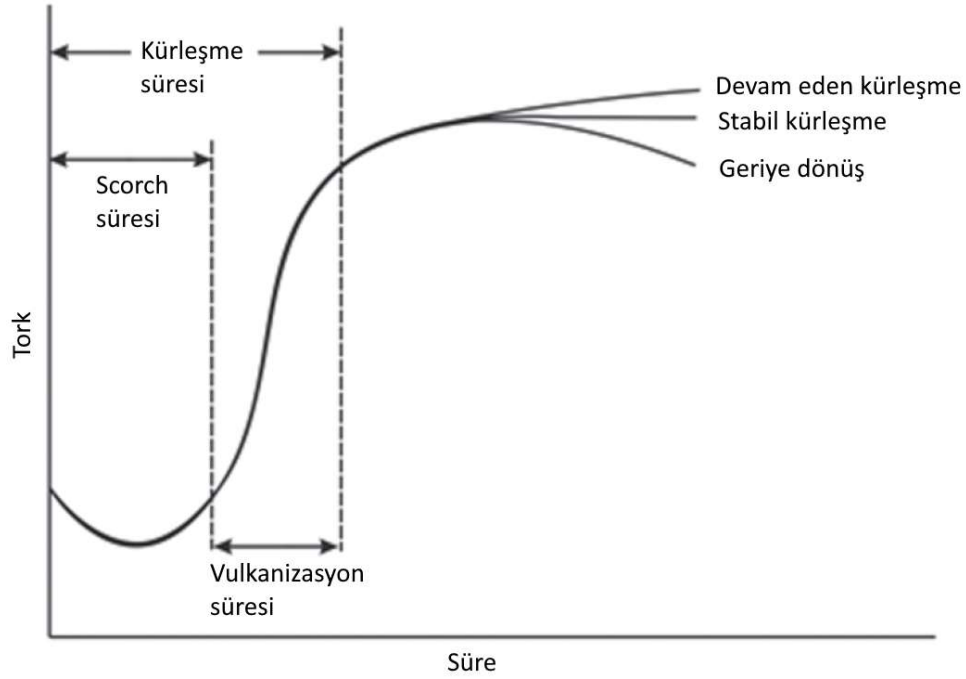
Şekil 2.28. FKM parçalar (Drobny, 2016)

2.17. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon prosesi aynı zamanda pişme ya da kürleşme prosesi olarak da bilinir. Bu proses kauçukların üretimindeki en önemli prosestir. Vulkanizasyon işlemi öncesinde kauçuk hamurları viskoelastik uzun fakat birbirine bağlı olmayan polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Henüz kürleşmemiş bu kauçuk hamurları kötü mekanik özelliklere sahiptir. Çözücüler içinde kolayca çözünebilir bir yapıdadırlar. Kauçuk hamurundan kauçuk parçaya dönüşümü ve malzemenin kullanımına uygun özellikler kazanması vulkanizasyon işlemi sırasında gerçekleşir. Vulkanizasyon sırasında bu polimer zincirler arasında çapraz bağlanmalar oluşur. Bu çapraz bağların oluşum mekanizması kauçuk formülünün içerisindeki temel kauçuğa ve pişirici sistemine bağlıdır. Bu sebeple kauçuk hamuru hazırlanırken belirlenen pişirici sistemi seçimi vulkanizasyon prosesi için çok

önemli bir parametredir. Vulkanizasyon prosesi malzemenin belirli bir süre boyunca basınç ve sıcaklık altında beklemesi ile gerçekleşir. Bu süreçte aktifleşen pişirici sistemi polimer zincirlerin çapraz bağlar ile birbirine bağlanmasını sağlar. Vulkanizasyon işlemi sırasında belirlenen parametreler elde edilecek son ürünün kalitesi üzerinde büyük etkiye sahiptir (Bhatia ve Goel, 2019).

Kauçukların kürleşme davranışını ölçebilmek için rheometre isimli bir cihaz kullanılır. Rheometre ölçümü ile elde edilmiş kürleşme eğrisi Şekil 2.29'da görüldüğü gibidir. Kauçukların vulkanizasyonu üç ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar kürleşme başlangıcı ya da scorch süresi, vulkanizasyon süresi ve son olarak da kürleşme sonrasıdır. Kauçuk hamurunun özelliklerine ve proses parametrelerine bağlı olarak kauçukların kürleşmesi sırasında bazı problemler görülebilir. Bunlardan biri erken kürleşmedir. Kauçuk hamurunun vulkanizasyon prosesi başlamadan kürleşmesine denir, kauçuk hamurunun pişirici sistemi ve bekleme koşulları ile ilgilidir. Uygun saklama koşulları sayesinde önlenebilir. Kauçukların kürleşme sonrası davranışları kauçuk formülünün özellikleri ile ilgilidir. Kürleşme tamamlandıktan kauçuğa enerji verilmeye devam edilirse kürleşme eğrisi artabilir, stabil devam edebilir ya da geri dönüşe geçebilir. Geri dönüş durumunda kauçukta vulkanizasyon sırasında oluşmuş çapraz bağlar kopmaya başlar. Bu sebeple kauçuk malzemelerin vulkanizasyon proses parametreleri kürleşme sonrası geriye dönüş olmasını önleme amacıyla doğru seçilmelidir (Bhatia ve Goel, 2019).



Şekil 2.29. Rheometre eğrisi (Joseph ve George, 2015'ten değiştirilerek alınmıştır)

2.17.1. Basınçla kalıplama

Basınç kalıplama metodu vulkanizasyon proseslerine bir örnektir. Şekil 2.30.a'da gösterildiği gibi bir kalıp içerisine belirli ağırlıkta kauçuğun konması ve daha sonrasında kalıbın kapatılıp kauçuk hamuruna bir süre boyunca sıcaklık altında basınç uygulanması şeklinde gerçekleştirilir. Basınç oluşabilmesi için boşluğun hacminden bir miktar daha fazla kauçuk kalıp içerisine konur. Bu vulkanizasyon metodunda başlangıçta kalıp içerisine konan kauçuk miktarı çok önemlidir. Eğer kontrollü bir şekilde üretim sağlanamazsa kalıp kapandığında boşluklardan taşan hamurlar yüzünden üretilen ürünler arasında ölçüsel farklar olma ihtimali çok fazladır (Bhatia ve Goel, 2019).

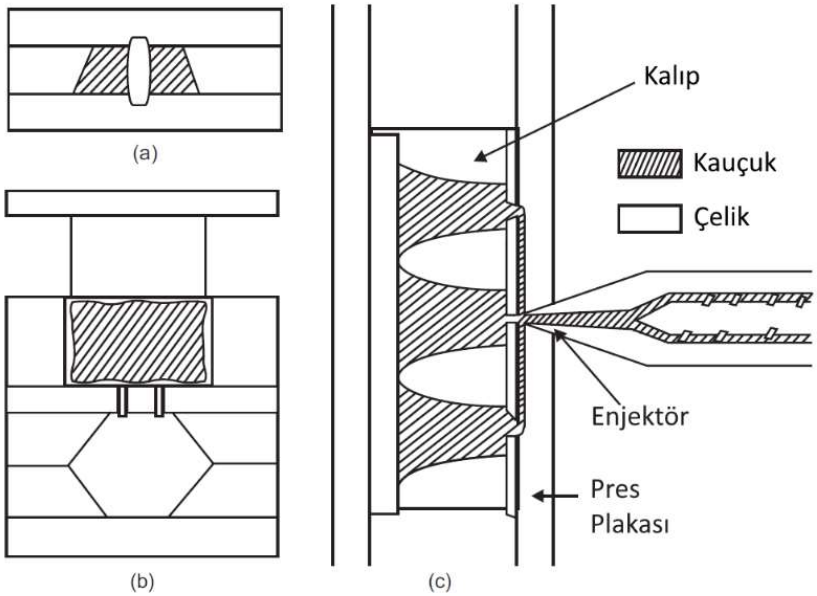
2.17.2. Transfer kalıplama

Transfer kalıplama metodu Şekil 2.30.b'de gösterilmektedir. Kauçuk hamuru ısıtılmış bir bölgede tutulur ve bir enjeksiyon yardımı ile kalıbın içine transfer edilir. Enjeksiyon kalıplama metodunun bir çeşidi olarak da düşünülebilir. Transfer metodunda da basınç kalıplamada olduğu gibi kauçuk hamuru ölçülür fakat transfer bölgesine konur. Kalıp kapatıldığında belir bir süre boyunca sıcaklık ve basınç altında bekleyerek kauçuk

üzerinde kürleşme gerçekleşmesini sağlar. Bu sıcaklık transfer haznesinin sıcaklığında daha fazladır .Transfer metodunda önce kalıp kapatılır sonrasında kauçuk kalıp içerisine transfer edilir, bu sebeple elde edilen ürünlerde ölçüsel hata miktarı daha azdır (Bhatia ve Goel, 2019).

2.17.3. Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplama metodu Şekil 2.30.c'de görüldüğü gibi ayrı bir enjektör yardımı ile kauçuğun bir yolluk adı verilen bir hazneden geçerek kalıbın içine enjekte edilmesi ile gerçekleştirilir. Bu enjektörün içinden geçerken kauçuk ısıtılır. Kalıp içerisinde bir ürünün kürleşme prosesi devam ederken bir sonraki üretimde kullanılacak olan kauçuk hamuru enjektör içinde ısınmaya ve vulkanizasyona hazırlanmaya başlar. Kauçuğun kalıp içerisine ulaşamadan kürleşmesini önlemek amacıyla belirlenen pişirici sistem, enjektör sıcaklığı, kalıp sıcaklığı, basınç ve yolluk mesafesi önemlidir. Diğer metotlara kıyasla çok daha kontrollü bir üretim geçekleştirilebildiği için üretilen ürün kalitesi ölçüsel ve mekanik özellikler açısından daha iyidir. Ayrıca kauçuk hamuruna ön ısıtmadan geçmesi ve bir parça üretilirken sıradakinde kullanılacak hamurun hazırlanması üretim süresini kısaltır. Fakat diğer vulkanizasyon metotlarına kıyasla daha yüksek bir yatırım maliyeti gerektirmektedir (Bhatia ve Goel, 2019).



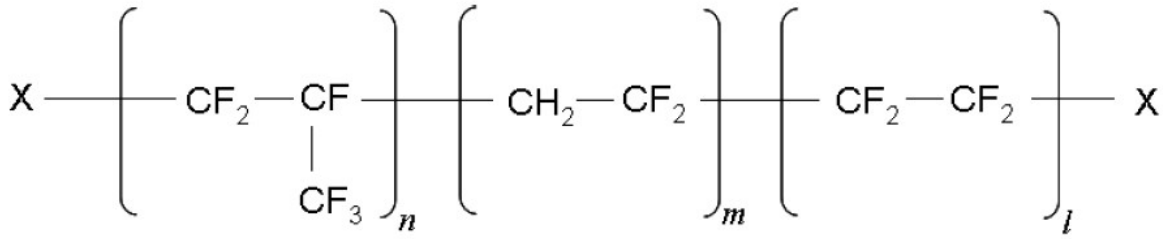
Şekil 2.30. Vulkanizasyın metotları a) Basınç kalıplama b) Transfer kalıplama c) Enjeksiyon kalıplama (Bhatia ve Goel, 2019'dan değiştirilerek alınmıştır)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Floroelastomer

Flor içeren elastomerler ailesi Floroelastomer ya da FKM olarak isimlendirilir. Altı çeşit monomerin farklı kombinasyonlarda bir araya gelip oluşturduğu dipolimer, terpolimer ve pentapolimer yapılarında olmak üzere beş tip FKM elastomeri bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan FKM malzemesi tip 2 olarak isimlendirilen FKM grubuna aittir. Tip 2 FKM kauçuğu VDF, HFP ve TFE monomerlerinden oluşan bir terpolimerdir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi bir kimyasal yapısı bulunmaktadır. Genellikle ağırlığının %67-69'u flordur. Genel özellikleri iyi sıvı direnci, soğuk derecelerde esneklik, yüksek ısı direnci ve iyi çözücü direncidir. Bisfenol, peroksit ve diamin pişirici sistemleri ile kullanılabilir (Turland, 2011).



Şekil 3.1. FKM tip 2'nin kimyasal yapısı (Turland, 2011)

Tezde kullanılan FKM malzemesinin kauçuk hamuru Solvay firmasının bir ticari ürünü olup ticari ismi Tecnoflon® P X647'dir. P X647 düşük viskoziteli, %67 flor içerikli ve peroksit pişirici sistemli bir FKM kauçuk hamurudur. Bu FKM kauçuk hamuru tip 2 FKM türündedir. İyi kimyasal direnç, kolay üretilebilirlik ve yüksek kopma uzaması gibi özelliklere sahiptir. Enjeksiyon, transfer veya basınç kalıplama metotları ile keçe, o ring veya conta gibi kimyasal direnç gerektiren malzemelerin üretiminde kullanıma uygundur. Kauçuk formülünün içeriği Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi olup pişiriciye yardımcı malzeme olarak TAIC kullanılmıştır. Hem ham kauçuğun hem de peroksit pişirici sistem ve karbon siyahı gibi dolgu malzemeleri içeren kauçuk hamurunun özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Heinel Werbeagentur GmbH, 2014).

Çizelge 3.1. Tecnoflon® P X647'nin içeriği (Heinel Werbeagentur GmbH, 2014'ten değiştirilerek alınmıştır)

Kauçuk Hamuru Bileşenleri	Miktar
Tecnoflon® P X647	100 phr
Luperox® 101XL-45	3 phr
Drimix® TAIC (75 %)	4 phr
ZnO	5 phr
N-990 MT Karbon siyahı	30 phr

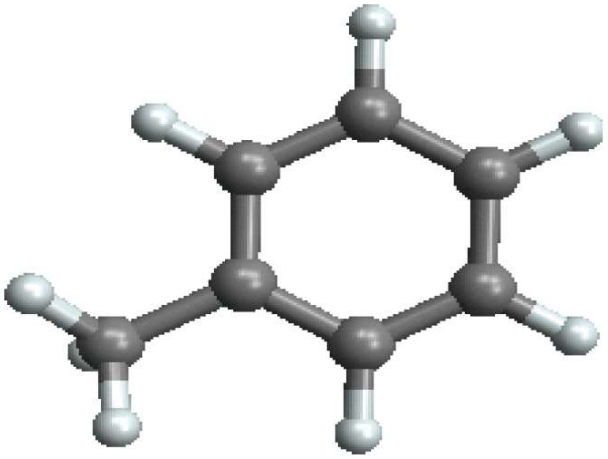
Çizelge 3.2. Tecnoflon® P X647'nin özellikleri (Heinel Werbeagentur GmbH, 2014'ten değiştirlerek alınmıştır)

	Özellik	Değer
Ham kauçuk	Mooney Viskozitesi	33 MU
	Flor miktarı	%67
	Özgül ağırlık	1,84 g/cm^3
	Renk	Yarı saydam
	Çözünebilirlik	Ketonlar ve esterler
Kauçuk hamuru	Mooney Viskozitesi	37 MU
	%100 uzamada modül	3,5 MPa
	Çekme mukavemeti	20,4 MPa
	Kopma uzaması	%305
	Sertlik	73 ShoreA

3.1.2. Toluen

Toluen, metilbenzen, fenilmetan veya toluol isimleri ile de bilinmektedir. Benzenin de içinde bulunduğu aromatik hidrokarbon kimyasal bileşikler ailesinin bir üyesidir. İlk olarak Kolombiya'da bulunan *Myroxylon Balsamum* ağacından elde edilmiştir. Toluen Şekil 3.2'de görüldüğü gibi aromatik $C_6H_5CH_3$ kimyasal yapısına sahiptir. Ayrıca bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Toluen oda sıcaklığında şeffaf ve renksiz bir sıvı olarak bulunur. Toluen yanıcıdır ve 4,4°C yanma noktasına sahiptir. Yüksek

tepkime eğilimi gösterip birçok kimyasal ile tepkimeye girebilir. Yoğunluğu sudan düşük ve suda çözünmeyen bir sıvı olduğu için suda yüzer. Bulunduğu ortama benzen ailesine özgü olan karakteristik bir koku yayar. Oda sıcaklığında sıvı olarak bulunmasına rağmen düşük buhar basıncı sebebiyle fazla uçucudur. Solunması veya cilt ile temas etmesi durumunda insan sağlığına zararlı olduğu için kullanımı sırasında dikkatli olunması gerekmektedir. Boya, yapıştırıcı, kaplama, tekstil gibi kullanım alanları mevcuttur (Palminteri, 2013). Ayrıca iyi bir çözücü olduğu için çözeltilerde çözücü olarak kullanımı da mevcuttur ve bu çalışmada hazırlanan FKM numuneleri ile birlikte hazırlanan çözeltilerde kullanılacaktır.



Şekil 3.2. Toluenin kimyasal yapısı (Palminteri, 2013)

Çizelge 3.3. Toluenin özellikleri (Palminteri, 2013'ten değiştirilerek alınmıştır)

Özellik	Değer
Kimyasal formül	$C_6H_5CH_3$
Molekül ağırlığı	92,14 g/mol
Yoğunluk	0,867 g/ml
Buhar basıncı	28,4 mm Hg (25°C'de)
Suda çözünürlük	0,59 mg/ml (25°C'de)
Ayrışma katsayısı	2,72
Alevlenme noktası	4,4°C

3.2. Üretim Metodu ve Numune Hazırlama

3.2.1. Basınç kalıplama

Çalışma kauçuk hamurunun vulkanizasyon prosesi için basınç kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Basınç kalıplama yönteminde ilk olarak miktarı belirlenen kauçuk hamuru kalıbın içerisine konulur. Daha sonrasında kalıp bir pres yardımı ile kapanır. Bu süreçte kauçuk hamuruna basınç ve sıcaklık uygulanır. Kauçuk hamuru uygulanan bu enerji ile içerisindeki pişirici sistemine göre vulkanize olur ve polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşur. Çalışmada gerçekleştirilen basınç kalıplama prosesi basınç kalıplama presi ile 170°C'de 4 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Plaka şeklinde numune üretmeye uygun kalıp kullanılmış ve Şekil 3.3'te görüldüğü gibi ölçüleri en 150 mm, boy 150 mm ve kalınlık 3,5 mm olacak şekilde FKM plaka üretimi gerçekleştirilmiştir.

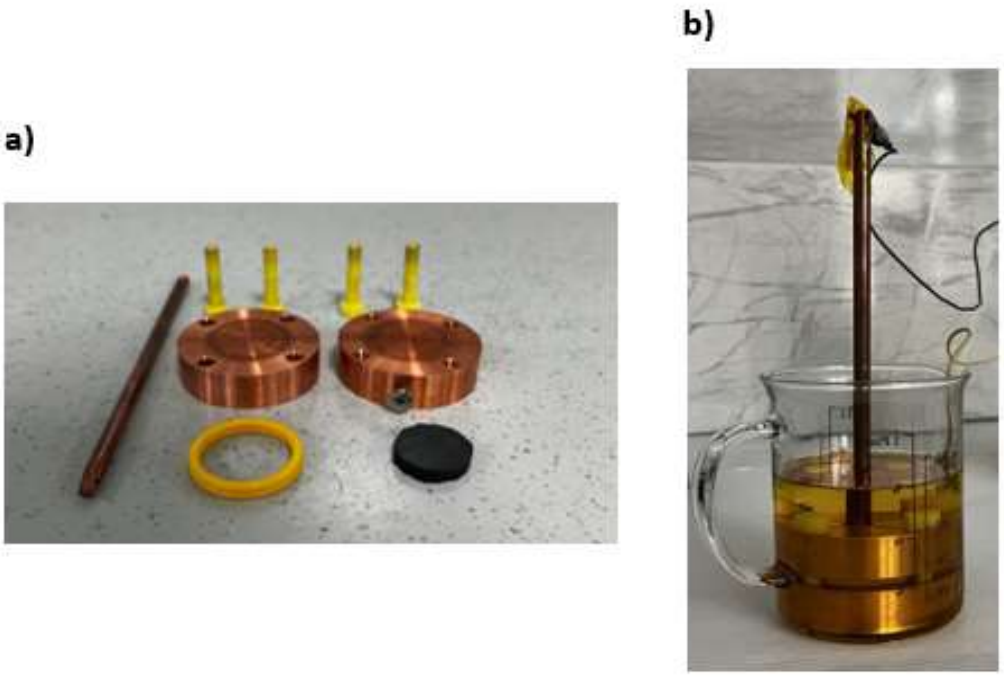


Şekil 3.3. Basınç kalıplama ile vulkanize edilmiş FKM plaka

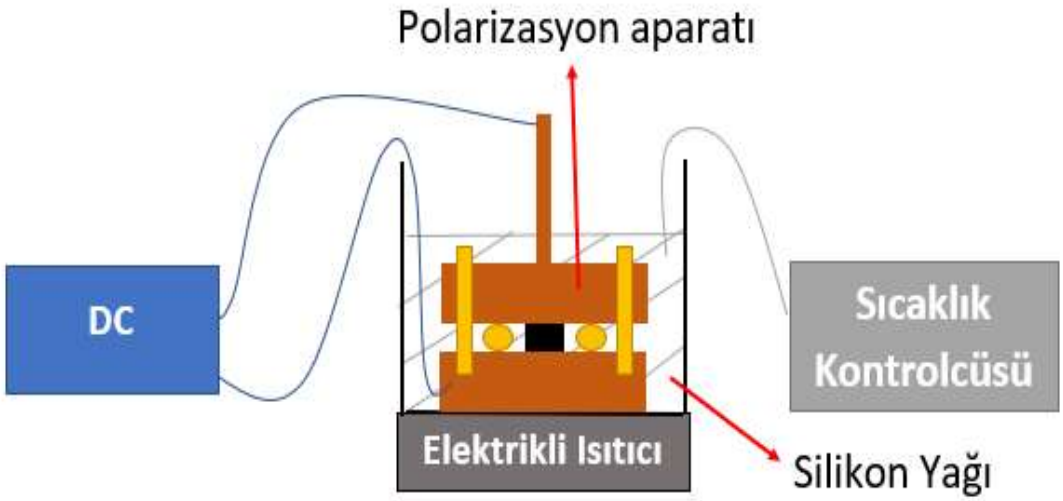
3.2.2. Polarizasyon

Üretilen FKM kauçuktaki dipol momentlerin yönlendirilip piezoelektrik özelliklerinin kazandırılması veya geliştirilmesi amacıyla polarizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Polarizasyon işleminin uygulanmasında kullanılacak olan bir aparat üretilmiştir. Bu aparatın parçaları ve montaj edilmiş hali Şekil 3.4'te görülmektedir. Polarizasyon aparatı kauçuk numunesinin altına ve üstüne konacak iki adet bakır elektrot, bir silikon o ring ve dört adet kestamid cıvatadan meydana gelmektedir. Polarizasyon aparatının formundan ötürü bu proses disk numuneler üzerine uygulanabilmektedir. Bu sebeple polarizasyon uygulanacak numuneleri hazırlamak için 30 mm çapında olacak şekilde disk numuneler kesilmiştir. Polarizasyon aparatı, elektrotların arasına ve o ring'in ortasına olacak şekilde kauçuk numunenin yerleştirilip kestamid cıvatalar yardımıyla sıkıştırılması ile aparat polarizasyon için kullanıma hazırlanır. Polarizasyon işlemi kısa devre oluşumunu önlemek amacıyla silikon yağı içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan silikon o ring ve kestamid cıvataların sıkıştırması yardımıyla aparatta sızdırmazlık sağlanmakta ve silikon yağı elektrotlar ile kauçuk numunesi arasına girmemektedir. Polarizasyon prosesi Şekil 3.5'te görüleceği üzere elektrikli ısıtıcı üzerinde, sıcaklık kontrollü bir şekilde silikon yağı içerisinde bulunan polarizasyon aparatına güç kaynağı yardımı ile doğru akım verilmesi ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.4. Polarizasyon aparatı a) Aparatın parçaları b) Aparatın montajlı hali



Şekil 3.5. Polarizasyon prosesinin şeması

Polarizasyon prosesinin parametreleri polarizasyon gerçekleştirilen numune, polarizasyon gerçekleştirilen ortam, uygulanan elektriksel güç, ortam sıcaklığı ve polarizasyon süresidir. Bu çalışmada bunlardan uygulanan ortam, elektriksel güç ve polarizasyon süresi sabit olarak belirlenip tüm polarizasyon denemelerinde aynı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ortam silikon yağı, elektriksel güç 12,7kV, polarizasyon süresi ise 1 saat olarak belirlenmiştir. 12,7kV olarak belirlenmesinin sebebi daha yüksek elektriksel güç uygulandığında polarizasyonda kısa devre gözlenmiş olmasıdır. Fakat diğer parametreler değiştirilerek farklı polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Vulkanizasyon işleminin piezoelektrik özelliklere ve FKM'nin polarize edilip edilemeyeceğine etkisi görmek amacıyla hem vulkanize olmuş hem de olmamış numunelere polarizasyon uygulanmıştır. Polarizasyon prosesinin sıcaklığı için iki sıcaklık belirlenmiştir, bunlardan biri oda sıcaklığı diğeri ise yüksek sıcaklık olacak şekilde 95°C'dir. Yüksek sıcaklıkta polarizasyon uygulanan numunelerde polarizasyon süresi bitiminde önce ısıtıcı kapatılmış sıcaklık oda sıcaklığına dönene kadar beklenmiş ve sonrasında elektrik alan kapatılmıştır. Yüksek sıcaklıkta ve oda sıcaklığında polarizasyon hem vulkanize edilmiş hem de vulkanize edilmemiş numunelerle gerçekleştirildiği için toplam dört adet polarizasyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polarizasyon prosesinin etkisini ölçebilmek için vulkanize edilmiş ve vulkanize edilmemiş olmak üzere iki adet numune hazırlanıp polarizasyon işlemine tabi

tutulmamıştır. Hazırlanan tüm numuneler ve uygulanan polarizasyon parametreleri Çizelge 3.4'te görülebilir. Bu numuneler vulkanize edilmiş ve polarize edilmemiş (VUP), vulkanize edilmiş ve yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş (VPHT), polarize edilmiş ve oda sıcaklığında polarize edilmiş (VPRT), vulkanize edilmemiş ve polarize edilmemiş (UVUP), vulkanize edilmemiş ve yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş (UVPHT) ile polarize edilmemiş ve oda sıcaklığında polarize edilmiş (UVPRT) olacak şekilde toplam altı numunedir.

Çizelge 3.4. Numunelerin detaylı açıklaması

Numune	Vulkanizasyon	Ortam	Elektriksel güç (kV)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
VUP	Var	Polarizasyon yapılmadı			
VPHT	Var	Silikon yağı	12,7	95	1 saat + Oda sıcaklığına dönüş
VPRT	Var	Silikon yağı	12,7	Oda sıcaklığı	1 saat
UVUP	Yok	Polarizasyon yapılmadı			
UVPHT	Yok	Silikon yağı	12,7	95	1 saat + Oda sıcaklığına dönüş
UVPRT	Yok	Silikon yağı	12,7	Oda sıcaklığı	1 saat

3.3. Test Metotları

3.3.1. Rheometre

Rheometre cihazı Şekil 3.6'da verilmiş olup akışkan malzemelerde belirlenen sıcaklık altında uygulanan kuvvete karşı malzemenin davranışını inceler. Rheometre sonucunda zamana bağlı tork ölçümü eğrisi alınır. Bu rheometre eğrisi kauçuk malzemelerin vulkanizasyon davranışlarının anlaşılması ve proses parametrelerinin doğru

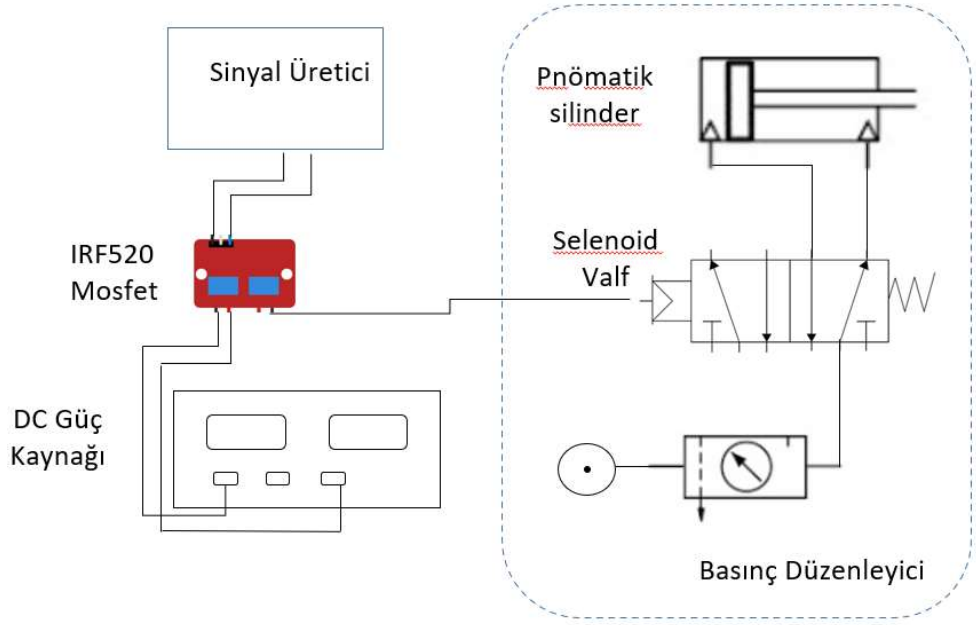
belirlenmesinde rol oynar. Bu çalışmada kullanılan rheometre cihazı belirlenen sıcaklıktaki kalıpların içerine yerleştirilen kauçuk numune üzerine kesme kuvveti uygular ve zamana bağlı malzemenin kesme yüküne karşı uyguladığı direnci tork olarak ölçer. Rheometre ölçümünde iki eğri bulunmaktadır, bunlar S′ ve S″ olarak isimlendirilir. S′ malzemenin zamana bağlı olarak üzerindeki kesme yüküne verdiği direnci tork cinsinden ölçerken S″ ise malzemenin %0 gerinimdeki tork tepkisini ölçer. Bu iki eğri kullanılarak malzemenin tanδ eğrisi hesaplanabilir. Bu çalışmada rheometre cihazı olarak Alpha Technology MDR 2000 isimli cihaz kullanılmıştır. Solvay firmasının ticari bir ürünü olan Tecnoflon® P X647'nin vulkanizasyon işlemi öncesinde 170°C'deki davranışı rheometre ölçümü ile elde edilmiştir. Malzemenin vulkanizasyon öncesindeki, vulkanizasyon sırasındaki ve post kürleşme davranışları incelenmiştir.



Şekil 3.6. Rheometre cihazı

3.3.2. Açık devre voltajı ölçümü

Açık devre voltajı ölçümü, vulkanizasyon ve polarizasyon proseslerinden sonra hazırlanan altı adet numunenin piezoelektrik özelliklerinin tespiti amacıyla uygulanmıştır. Numunelerin mekanik kuvvet altında direkt piezoelektrik etki gösterip elektrik akımı üretip üretmedikleri tespit edilmiştir. Açık devre voltajı ölçümü için Şekil 3.7'deki gibi bir dinamik bir test düzeneği kurulmuştur. Bu dinamik test düzeneğinde sinyal üretici ile belirlenen form ve frekansa uygun olacak şekilde DC güç kaynağından üretilen güç IRF 520 Mosfet sürücüsünde düzenlenmektedir. Sonrasında selenoid valf ve pnömatik silindir yardımıyla bu sinyaller belirlenen frekanslarda mekanik harekete dönüştürülmektedir. Pnömatik silindirin önüne yerleştirilen FKM numunelerine 1 Hz frekansında mekanik darbe uygulanmıştır. Şekil 3.8'deki gibi FKM numunelerinin her iki yüzeyine bağlanan elektrotlar yardımıyla oluşturulan devreden üzerlerine etki eden mekanik darbe sonucunda devrede oluşan sinyaller ölçülmüş ve hazırlanan altı tipteki FKM numunesinin de açık devre voltajı tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. Dinamik test cihazının şeması



Şekil 3.8. Açık devre voltaj ölçümüne hazırlanmış numune

3.3.3. Basma testi

Basma testini gerçekleştirmek için Şekil 3.9'da görülen Zwick Roell marka 10 kN test kuvvetine sahip üniversal test cihazı kullanılmıştır. Test 1 mm/sn hızında gerçekleştirilip deplasman kontrollü bir şekilde uygulanmıştır. Her numune için %25 gerinim olacak şekilde test mesafesi belirlenmiştir. Vulkanize olmuş numuneler için kalınlık yönü stabil ve 3,5 mm olduğu için 1,75 mm basma testi uygulanmıştır. Vulkanize olmamış numuneler ise vulkanize olmuş numuneler kadar düzgün bir forma sahip olmadıkları için çap ve kalınlık ölçüleri numune üzerinde sekiz noktadan ölçülüp ortalaması alınmıştır. Basma testi sırasında disk numunelerinde şişme olmasını önlemek amacıyla sürtünmeyi azaltmak için yağ kullanılmıştır ve test yüzeyleri çok düşük oranda iç bükey olan test aparatları kullanılmıştır. Basma testinden elde edilen numunelere ait kuvvet ve deplasman eğrileri numuneleri birbirleriyle daha doğru bir şekilde karşılaştırabilmek amacıyla numune ölçüleri ile gerinim ve gerilim değerlerine çevrilmiştir.



Şekil 3.9. Üniversal test cihazı

3.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR malzemelerde bulunan fonksiyonel grupların kızılötesi ışınlarla etkileşimini inceleyen analitik bir yöntemdir. Malzeme karakterizasyonunda teyit etme veya tanımlama amacıyla kullanılabilir. Malzeme üzerine gönderilen kızıl ötesi ışının dalgasayısı ya da frekansa bağlı absorbans ya da transmitans değerleri ölçülerek gerçekleştirilir. Bu çalışmada FTIR cihazı ile, hazırlanmış tüm numunelerin 650 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında her dalga sayısında veri alınacak şekilde numunelerin kızılötesi absorbans değerleri ölçülmüş ve dalga sayısına bağlı absorbans eğrisi grafiği elde edilmiştir.

3.3.5. Çözücü ile genişleme metodu (Solvent swelling method)

Çözücü ile genişleme metodu kauçuk malzemelerde uygun bir çözücü kullanarak çapraz bağ yoğunluğunu ölçme amacı ile kullanılan bir metottur. Bu metodun uygulanmasında

önce öncelikle seçilen çözücü ve kullanılan polimerin yoğunluğunun biliniyor olması gerekmektedir. İlk olarak polimer numunenin ağırlığı ölçülür (W_0) ve not edilir. Daha sonra çözücü içerisinde uzun bir süre bekletilir. Numunenin çözeltiyi emip şişmesi dengeye geldiğinde numune çözeltiden çıkarılır ve ağırlığı (W_{eq}) tekrar ölçülür. Sonrasında denklem 3.1'deki gibi denge durumunda çözeltideki şişmiş kauçuk oranı (φ_p) ölçülür (Muroga ve diğerleri, 2021). Çalışmada kullanılan FKM kauçuğunun yoğunluğu (ρ_p) 1,84 g/cm^3, çözücü olan tolüenin yoğunluğu (ρ_s) ise 0,867 g/cm^3'tür.

$$\varphi_p = \frac{{}^{W_0}/_{\rho_p}}{{}^{(W_{eq}-W_0)}/_{\rho_s} - {}^{W_{eq}}/_{\rho_p}} \tag{3.1}$$

Denge durumundaki şişmiş polimerin oranı hesaplandıktan sonra denklem 3.2'de görülen Flory-Rehner eşitliğinde yerine konup numunenin çapraz bağ yoğunluğu (n_c) hesaplanır. Bu denklemde denge durumundaki şişmiş polimerin oranı, çözücünün mol hacmi (V_s) ve Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi kullanılır. Çözücü ve polimer ikilileri için osmotik basınç metodu, buhar emilim metodu ve ters gaz kromotografisi gibi Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) ölçme metotları mevcuttur. Fakat bu çalışmada kullanılan FKM-toluen ikilisi için literatürde mevcut olan 0,421 etkileşim parametresi değeri kullanılmıştır. Ayrıca tolüenin mol hacmi 106,27 cm^3/mol'dür (Aminabhavi, Harlapur ve Ortego, 1997; Muroga ve diğerleri, 2021).

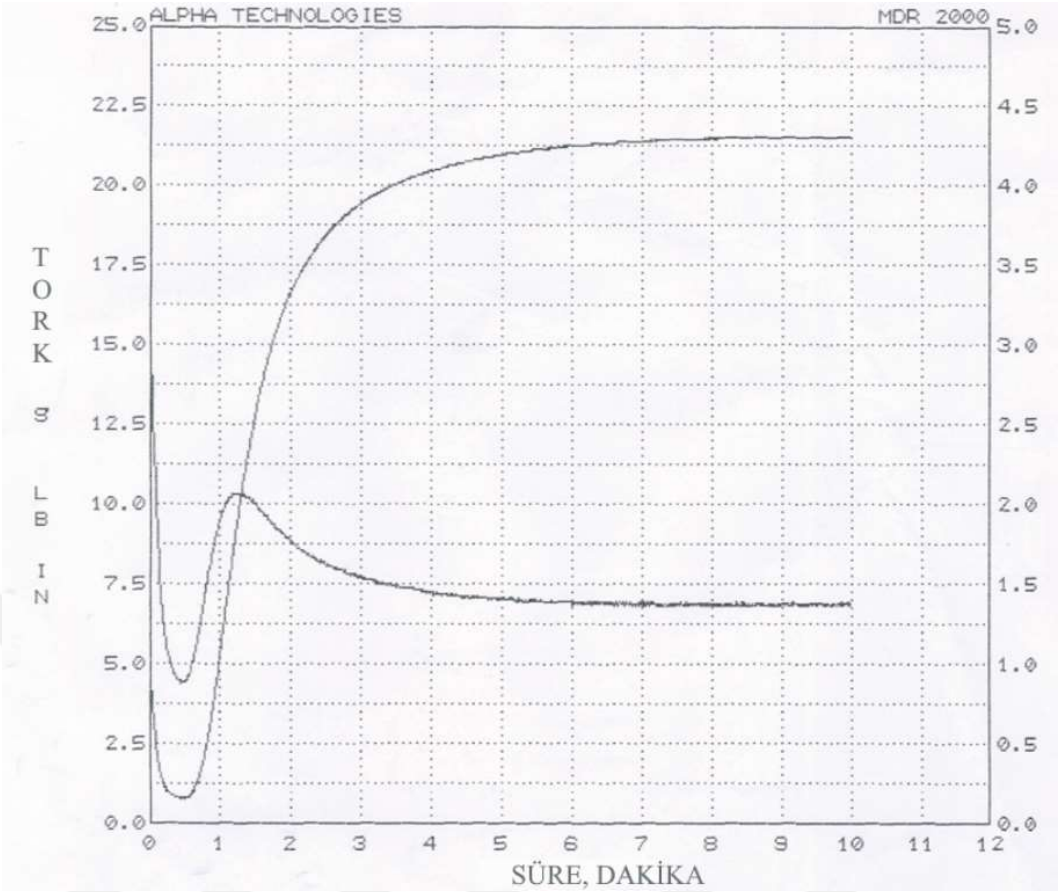
$$n_c = \frac{-[\ln(1-\varphi_p)+\varphi_p+\chi{\varphi_p}^2]}{V_s\left({\varphi_p}^{1/3}-\frac{1}{2}\varphi_p\right)} \tag{3.2}$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Malzeme Karakterizasyonu

4.1.1. Rheometre sonucu

Temin edilen FKM kauçuk hamurunun kürleşme davranışını anlayabilmek için vulkanizasyon öncesinde Rheometre ölçümü yapılmıştır. Rheometre cihazından alınan tork-zaman grafiği Şekil 4.1'de verildiği gibidir. Bu ölçüm 170°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve malzemenin bu derecede üzerine gelen yüklere verdiği tepkiyi göstermektedir. Rheometre ölçümünde tork lb*in birimi cinsinden, zaman ise dakika cinsinden ölçülmüştür. Rheometre grafiğinde görüleceği üzere kürleşme sırasında malzeme üzerinden ölçülen minimum tork değeri 0,81 lb*in, maksimum tork değeri ise 21,53 lb*in olacak şekilde S′ eğrisinde görülmektedir. Malzemenin Rheometre grafiğinde S′ eğrisine malzemenin 170°C'deki kürleşmeye başlama zamanı ve kürleşmenin bitiş zamanı ile ilgili bilgi alabiliriz. Şekil 4.1'de S′ eğrisinin kürleşme hazırlık, kürleşme ve kürleşme sonrası davranışları görünmekte. Çalışmada kullanılan FKM numunesi kürleşmeye ulaştıktan stabile yakın bir davranış sergilemekte ve sıcaklığa maruz kalmaya devam ederse çapraz bağ yoğunluğunda azalma yerine çok az miktarda bir artış gözlemlenmekte.



Şekil 4.1. Rheometre eğrisi

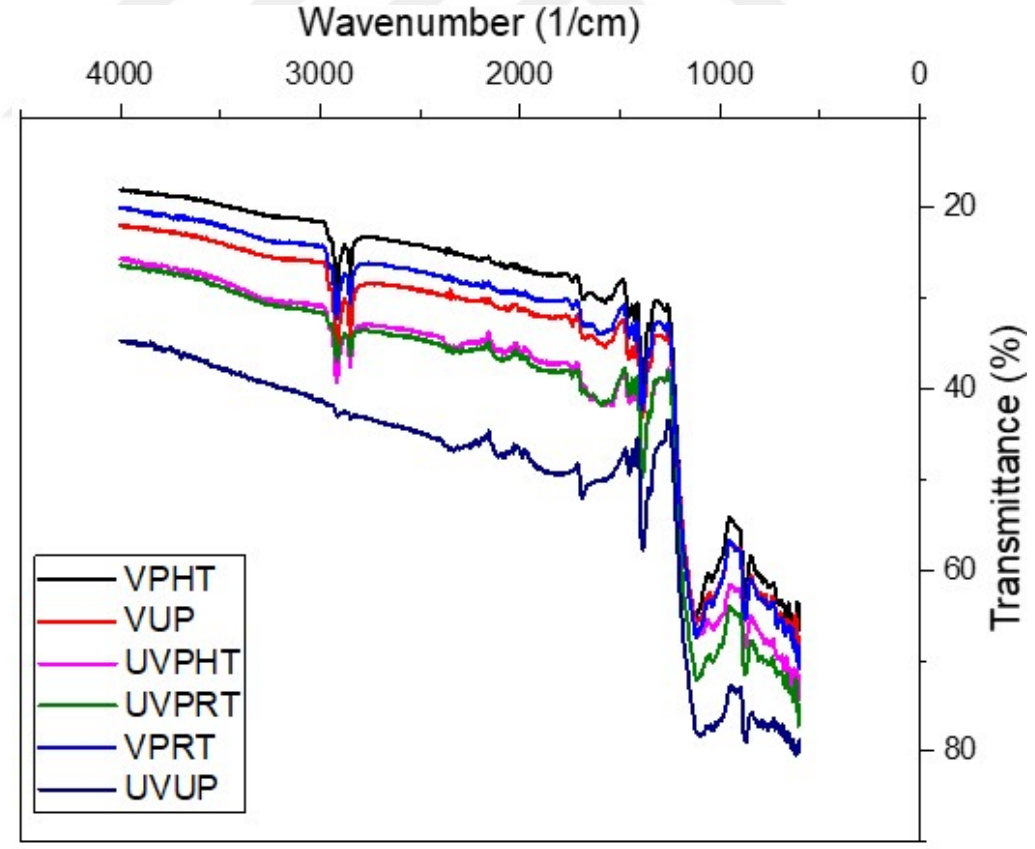
Şekil 4.2'de çalışmada kullanılan FKM numunesinin S eğrisinde ts1 ve ts2 değerleri sırasıyla 45 saniye ve 51 saniye olarak ölçülmüştür. Bu değerler Vulkanizasyon süresinin başlangıcını ifade etmektedir. Minimum tork değerinin 1 birim ve 2 birim fazlasının ölçüldüğü değerlerdir. 45-51'inci saniye ile beraber kürleşme başlamış olarak kabul edilebilir. S′ eğrisinden elde edilen t50 ve t90 değerleri ise kürleşmenin devamı ve bitişi ile ilgili bilgi vermektedir. 1 dakika 23 saniye olarak ölçülen t50 değeri 170°C'deki FKM numunesinin içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunun %50'ye ulaştığını ya da başka bir ifadeyle kürleşme işleminin %50 tamamlandığını ifade etmektedir. 3 dakika 2 saniye olarak ölçülen t90 değeri ise 170°C'deki FKM numunesinin içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunun %90'a ulaştığını ya da başka bir ifadeyle kürleşme işleminin %90 tamamlandığını ifade etmektedir. Bu çalışmada Rheometre eğrisini sonucunda basınçla kalıplama işlemi gerçekleştirilirken malzemenin 170°C'de 4 dakika boyunca vulkanize edilmesi kararlaştırılmıştır.

							37AIH3140
Temp:	170.0 C	ML:	0.81 lb-in	S" @ML:	0.89 lb-in	Tand @ML:	1.108
Temp:	170.0 C	MH:	21.53 lb-in	S" @MH:	1.38 lb-in	Tand @MH:	0.064
tS1:	0:45 m:s	tS2:	0:51 m:s				
t10:	0:51 m:s	t50:	1:23 m:s	t90:	3:02 m:s		

Şekil 4.2. Rheometre ölçüm değerleri

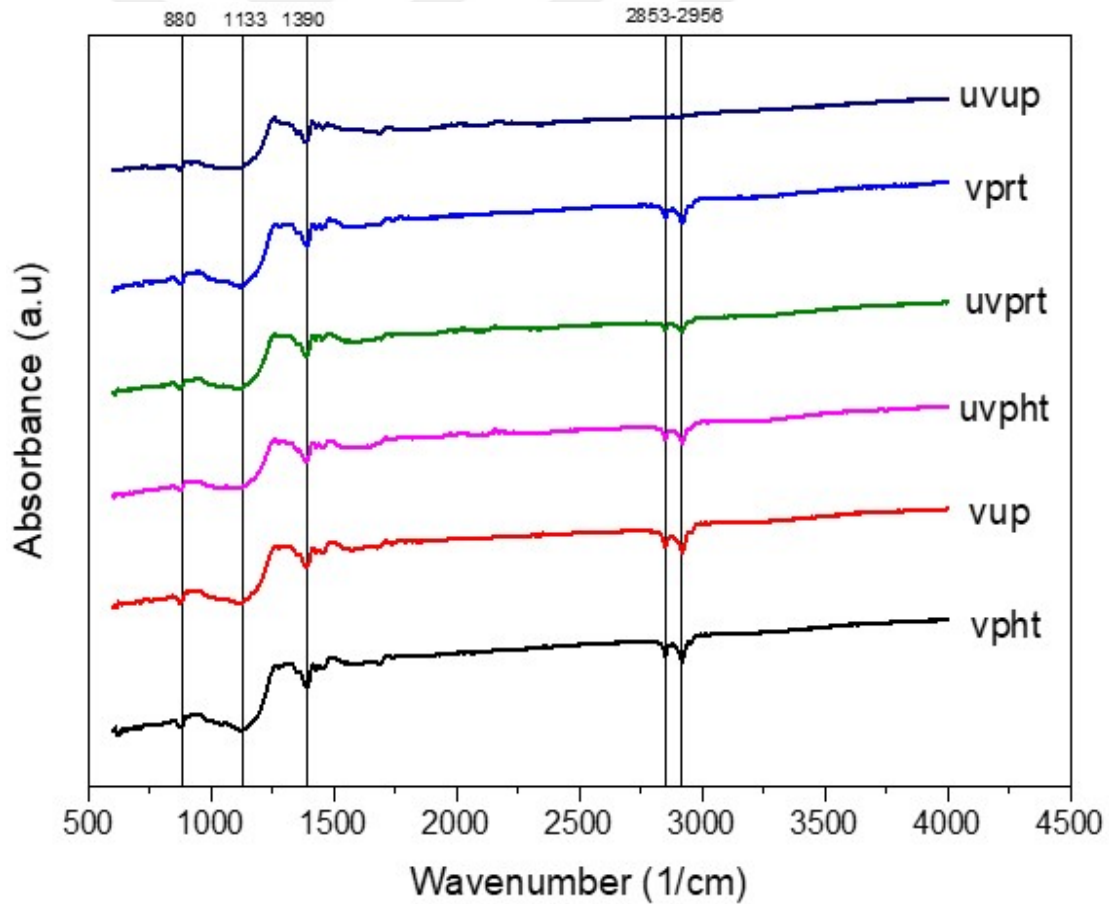
4.1.2. FTIR sonuçları

Vulkanizasyon ve polarizasyon prosesleri sonrasında hazırlanan altı çeşit numunenin hepsi FTIR ölçümüne tabi tutulmuştur. Tüm numunelerin 600-4000 cm^{-1} aralığındaki FTIR ölçümleri dalga sayısına bağlı absorbans ve dalga sayısına bağlı transmitans grafiği olmak üzere iki farklı şekilde Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan FKM numunesinin FTIR ölçüm sonuçları literatürde yer alan FKM tip 2 transmitans ölçümleri ile uyuşmaktadır (Hiltz, 2009).



Şekil 4.3. 600-4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR transmitans ölçüm sonuçları

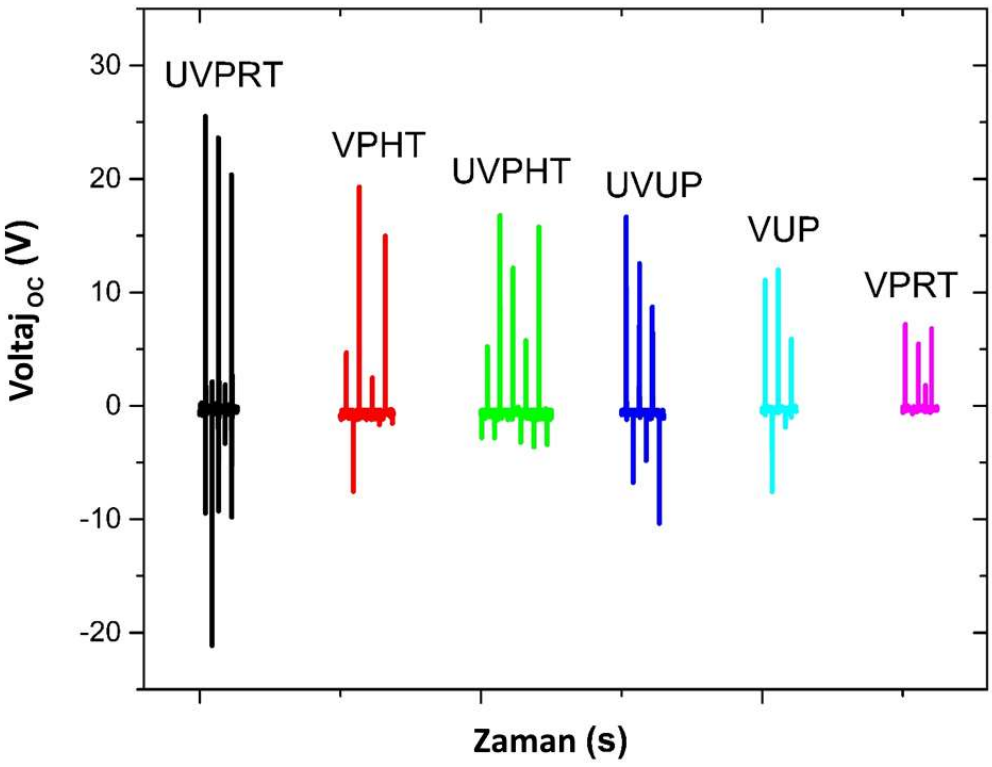
Şekil 4.4'te görülen absorbans FTIR ölçümlerinde farklı vulkanizasyon ve polarizasyon işlemlerinden geçmiş tüm numunelerde 880, 1133, 1390, 2853 ve 2956 cm^{-1} dalga sayılarında pik görülmektedir. Bu görülen pikler tip 2 FKM'nin karakteristik pikleridir. 880 cm^{-1}'deki pik $-CF_3$ bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1133 cm^{-1}'deki pik $-CF_2-$ bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1390 cm^{-1}'deki pik ise -CF- bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu pikler FKM tip 2'nin monomerlerinden biri olan TFE'den dolayı görülmektedir. 2853 cm^{-1} ve 2956 cm^{-1}'de görülen pikler ise sırasıyla -C-H bağının simetrik gerilme titreşimi ve -C-H bağının asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu pikler ise FKM tip 2'nin bir başka monomeri olan HFP sayesinde görülmektedir. FTIR ölçümleri sonucu çalışmada kullanılacak olan kauçuğun tip 2 FKM olduğu doğrulanabilir.



Şekil 4.4. 600-4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR abosrbans ölçüm sonuçları

4.2. Piezoelektrik Özelliklerin İncelenmesi

Vulkanizasyon ve polarizasyon işlemleri sonucunda hazırlanan altı farklı numunenin açık devre voltajları Şekil 4.5'te verilmiştir. Numunelerin hepsinde üzerlerine 1 Hz frekansında uygulanan sabit dinamik yük sonucunda sinyal ölçümü gerçekleşmiştir. Bu sebeple üretilen numunelerin hepsinin direkt piezoelektrik etki gösterip mekanik enerjiden elektriksel enerji üretimi sağladığı söylenebilir. Üretilen numunelerden en yüksek açık devre voltajı ölçümü vulkanizasyon edilmemiş ve sonrasında oda sıcaklığında polarizasyona tabi tutulmuş numunede V_{oc}=25 V olacak şekilde ölçülmüştür. En düşük açık devre voltajı ölçümü ise vulkanizasyon edilmiş ve sonrasında oda sıcaklığında polarizasyona tabi tutulmuş numunede V_{oc}≈7 V olacak şekilde ölçülmüştür. FKM numunelerde piezoelektrik özelliği vulkanizasyon ve polarizasyon ile ilişkileri incelendiği zaman vulkanizasyon ve polarizasyonun FKM numunelerden ölçülen açık devre voltajına etkileri oldukları gözlemlenmekte.



Şekil 4.5. Açık devre voltajı ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

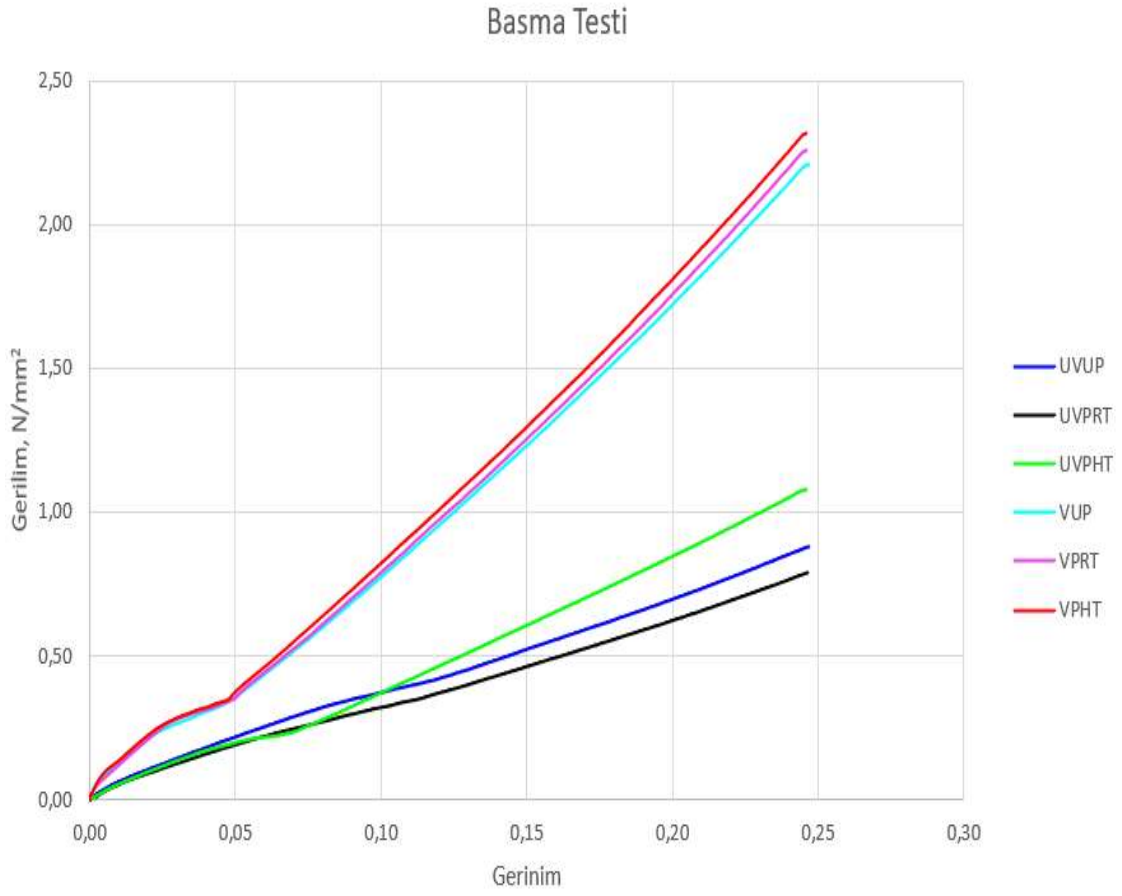
Öncelikle yalnızca vulkanizasyonun etkisini incelemek için polarizasyon edilmeyen iki numuneyi karşılaştırmak gerekir. UVUP ve VUP numunelerinden elde edilen açık devre voltajı incelendiğinde vulkanizasyon sonucunda FKM numuneden elde edilen piezoelektrik etkinin düştüğü gözlemlenmekte. Kauçuk hamuru formundaki FKM numunesi yaklaşık 17 V açık devre voltajı üretirken preste vulkanize edilmiş numune 12 V voltaj üretmekte.

Polarizasyonun piezoelektrik özellik üzerine etkisi vulkanizasyondan bağımsız bir şekilde incelenemez çünkü polarizasyon işleminde önce gerçekleşen vulkanizasyon malzemenin polarize olabilme yeteneğini etkilemektedir. Bu sebep vulkanize edilmiş numuneleri kendi arasında, vulkanize edilmemiş numuneleri de kendi arasında incelemek gerekir. Her iki grupta da polarizasyon edilmemiş, oda sıcaklığında polarize edilmiş ve yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş olacak şekilde üç numune bulunmakta ve bu şekilde malzemenin farklı iki polarizasyon sıcaklığında polarize edilebilirliği incelenebilmektedir. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere, vulkanize edilmiş numuneler ele alındığında oda sıcaklığında polarizasyon piezoelektrik etkiyi azaltırken yüksek sıcaklıkta polarizasyon piezoelektrik etkiyi arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş VPHT numunesinde V_{oc}≈20 V ve oda sıcaklığında polarize edilmiş VPRT numunesinde V_{oc}≈7 V olacak şekilde ölçülmüştür. Vulkanize edilmemiş numunelerde ise her iki polarizasyon sonucunda da piezoelektrik özellik artmaktadır ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen polarizasyonda daha fazla artmaktadır. UVPRT ve UVPHT numunelerinde sırasıyla V_{oc}≈25 V ve V_{oc}≈17 V olarak ölçülmüştür. Çapraz bağ oluşumu gerçekleşmemiş numunelerin elektrik alan etkisi ile polarizasyona daha uygun olduğu görülmüştür.

4.3. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Çalışmada hazırlanan numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde boyutsal ve şekilsel kısıtlardan dolayı çekme testi gerçekleştirilememiş ve mekanik özellikler yalnızca basma yönündeki kuvvet altında sıkışma davranışlarının incelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin basma testi sonucu elde edilen gerilim-gerinim

grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Numunelere ölçüleri %25 gerinim olacak şekilde kuvvet uygulanmış ve ilk ölçüleri göz önüne alınarak numunelerde oluşan gerilim hesaplanmıştır. Mekanik olarak beklendiği gibi vulkanize edilmiş kauçuk numuneler vulkanize edilmemiş numunelere göre çok daha iyi mekanik özellikler sergilemektedirler. Vulkanizasyon işlemi uygulanmış numunelerde %25 gerinim uygulandığında 2,21 N/mm^2, 2,26 N/mm^2 ve 2,31 N/mm^2 gerilimler gözlenirken vulkanizasyon işlemi uygulanmamış olan numunelerde %25 gerinim uygulandığında 0,79 N/mm^2, 0,88 N/mm^2 ve 1,08 N/mm^2 gerilimler oluşmuştur. %5 gerinim ve %25 gerinim arasındaki numunelerin elastik sertlik değerleri Çizelge 4.1'deki gibi olup malzemeler sert davranandan yumuşak davranana doğru önce vulkanize olan numuneler VPHT, VPRT ve VUP sonra da vulkanize edilmemiş numuneler UVPHT, UVUP ve UVPRT olacak şekilde sıralanmaktadır.



Şekil 4.6. Basma testi sonuçlarının karşılaştırılması

Çizelge 4.1. Numunelerin basma testi ile ölçülen gerinim, gerilim ve elastik sertlik değerleri

	Gerilim (N/mm^2) (%5 gerinimde)	Gerilim (N/mm^2) (%25 gerinimde)	Elastik Sertlik (N/mm^2)
UVUP	0,22	0,88	3,3
UVPRT	0,19	0,79	3,0
UVPHT	0,20	1,08	4,4
VUP	0,36	2,21	9,3
VPRT	0,36	2,26	9,5
VPHT	0,38	2,32	9,7

4.4. Çapraz Bağ Yoğunluğunun İncelenmesi

Vulkanizasyon işlemi kauçuk numunelerinde çapraz bağ oluşumunu sağlamaktadır. Fakat, bu tezde polarizasyon işleminin de çapraz bağ yoğunluğuna bir etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Polarizasyon işlemi oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmiş olup bu iki polarizasyon metodunda da kauçuk polarizasyon aparatının kestamid cıvatalar ile sıkıştırılması sonucu kauçuk numuneler üzerine bir miktar basınç uygulanmıştır. Vulkanizasyon işleminde olduğu gibi polarizasyon işleminde de numuneye sıcaklık ve basınç uygulanması çapraz bağ oluşumu için gerekli koşulları sağlamaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesinde karşılaştırılmalı olarak basma testi sonuçları ve FTIR sonuçları incelenmiştir. Ayrıca çapraz bağ yoğunluğunu hesaplama amacıyla çözücü ile genişleme metodu kullanılmıştır.

4.4.1. Basma testi ile çapraz bağ ilişkisi

Basma testi sonuçlarında numunelerin gerilim-gerinim davranışları incelenerek çapraz bağ yoğunlukları ile ilgili yorum yapılabilir. Vulkanize edilmiş kauçukların Şekil 4.6'da verilen sıkışma altında mekanik davranışları ve Çizelge 4.1'de verilen elastik sertlikleri göz önüne alındığında polarizasyon işlemi sırasında vulkanize edilmiş kauçuklarda bir miktar daha çapraz bağ oluşumu gerçekleştiği belirtilebilir. Vulkanizasyon edilmiş numuneler arasında mekanik kuvvete karşı en sert davranan numune yüksek sıcaklıkta

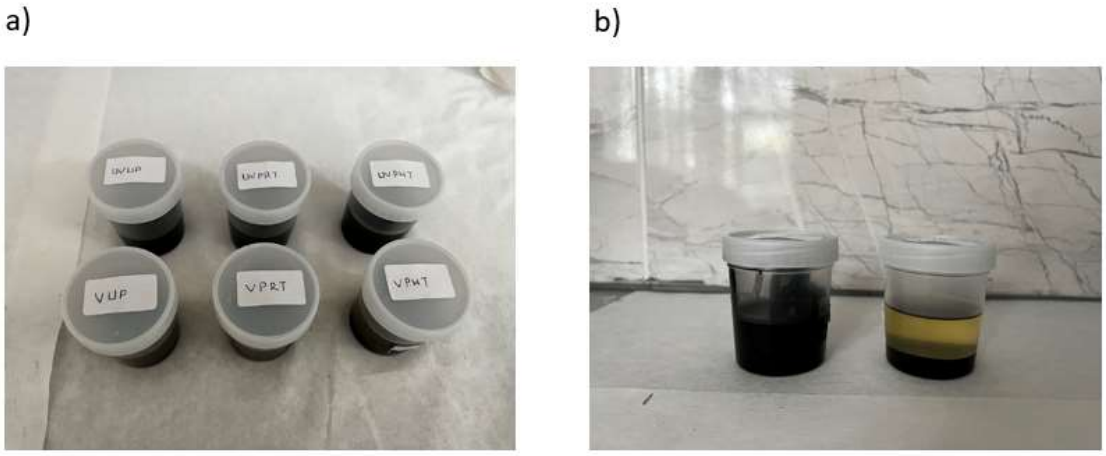
polarize edilen, sonra oda sıcaklığında polarize edilen ve en yumuşak davranan numune is polarizasyona tabi tutulmayan numune olarak görülmektedir. Polarizasyon işlemi vulkanize edilmiş numunelerde elastik sertliği arttırdığı için vulkanize edilmiş numunelerin vulkanizasyon işlemi sırasında maksimum çapraz bağ yoğunluğuna ulaşmamış oldukları yorumu yapılabilir. Çalışmada kullanılan kauçuğun Rheometre eğrisinde de görüldüğü gibi, kürleşme sonrası davranışlarında sıcaklık ve basınca tabi tutulmaya devam edildiklerinde çapraz bağ oluşumu çok az da olsa bir miktar artmaktadır. Bu durum vulkanizasyon edilmiş numunelerin basma test sonuçları ile tutarlıdır.

Vulkanize edilmemiş kauçuklarda ise Şekil 4.6'da verilen sıkışma altında mekanik davranışları ve Çizelge 4.1'de verilen elastik sertlikleri göz önüne alındığında yalnızca yüksek sıcaklıkta polarizasyon işlemi uygulanırsa bir miktar daha çapraz bağ oluşumu gerçekleştiği belirtilebilir. Vulkanizasyon edilmemiş numuneler arasında mekanik kuvvete karşı en sert davranan numune yüksek sıcaklıkta polarize edilen, sonra polarizasyona tabi tutulmayan ve en yumuşak davranan numune ise oda sıcaklığında polarize edilen olarak görülmektedir. Fakat oda sıcaklığında polarizasyon ile polarize edilmeyen kısmen birbirine yakın davranırken yüksek sıcaklıkta polarize edilen numunenin mekanik davranışında fark edilir bir iyileşme mevcuttur bu sebeple vulkanize edilmemiş numuneler arasından yüksek sıcaklıkta polarize edilen numunede çapraz bağ yoğunluğunun arttığı ifade edilebilir.

4.4.2. Çözücü ile genişleme metodu ile çapraz bağ ilişkisi

Çözücü ile genişleme metodu tüm numunelerin çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanması ve böylece polarizasyon işleminin çapraz bağ yoğunluğu üzerine etkisinin olup olmadığının incelenmesi için kullanılmıştır. FKM için uygun bir çözücü olan toluen içerisinde 48 saat boyunca bekletilen numuneler Şekil 4.7.a'da görülmektedir. Bu metot ile vulkanize edilmiş numunelerin çapraz bağ yoğunluklarının ölçümü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olsa da vulkanize edilmemiş kauçukların çapraz bağ yoğunluklarının ölçümü gerçekleştirilememiştir. Bunun sebebi vulkanize edilmemiş kauçuk hamurundan oluşan numunelerin çapraz yeterince çapraz bağlı olmamalarından kaynaklı olarak Şekil 4.7.b'de görüldüğü gibi çözücüyü emip şişmek yerine tamamen çözünmüş olmalarıdır.

Vulkanize edilmemiş kauçuklar için bu metot ile bir ölçüm yapılamamış olsa da yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş numunenin bulunduğu çözelti diğer çözeltilerden daha yoğun bir yapıya sahiptir.



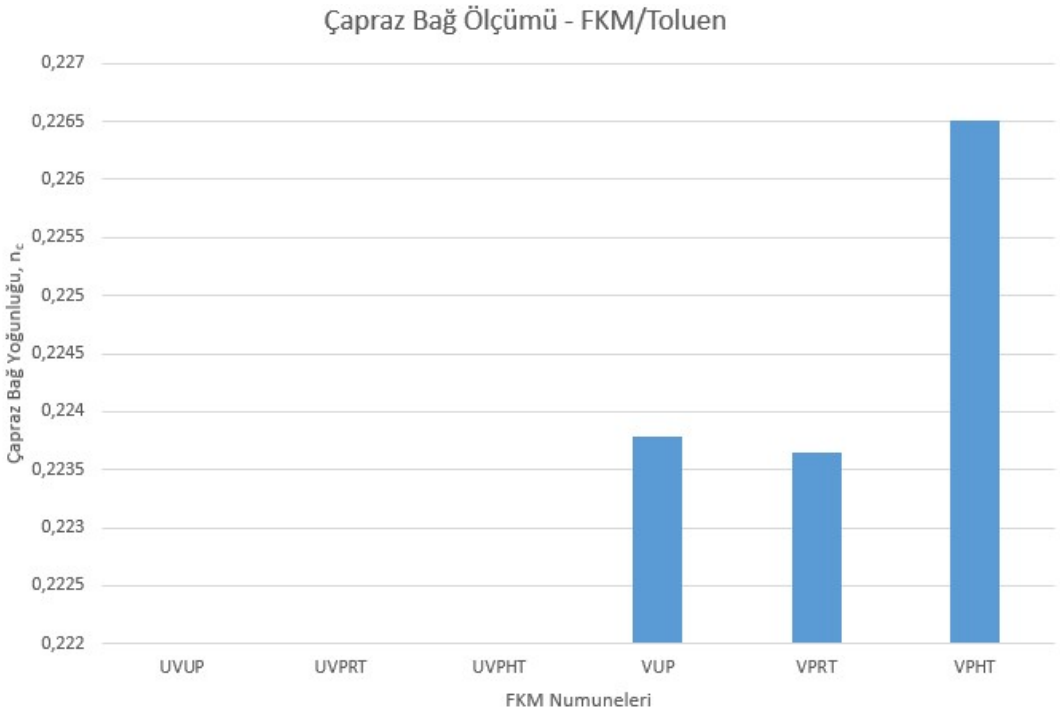
Şekil 4.7. Çözücü ile genişleme metodu numuneleri a) Tüm numuneler b) VUP ve UVUP

Çizelge 4.2. Çözücü ile genleşme metodu hesaplamaları

Polimer-Çözücü parametreleri				Hesaplamalar				
ρ_p	1,84	g/cm^3			W_0	W_{eq}	φ_p	n_c
ρ_s	0,867	g/cm^3		UVUP	9,6899	-	-	-
V_s	106,27	cm^3/mol		UVPRT	11,3428	-	-	-
χ	0,421			UVPHT	10,7532	-	-	-
				VUP	8,1982	15,8516	0,255443	0,2238
				VPRT	8,4777	16,3945	0,255383	0,2237
				VPHT	8,7485	16,8638	0,256655	0,2265

Vulkanize edilmiş numunelerin Flory Rehner eşitliği ile çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları Çizelge 4.2'teki gibi yapılmıştır. FKM'nin yoğunluğu, toluenin yoğunluğu, toluenin mol hacmi, FKM-toluen Flory Higgins etkileşim parametresi, numunelerin başlangıç ve denge ağırlıkları kullanılarak denklem 3.1 ve denklem 3.2'deki hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.8'de görüldüğü gibi vulkanize edilmiş

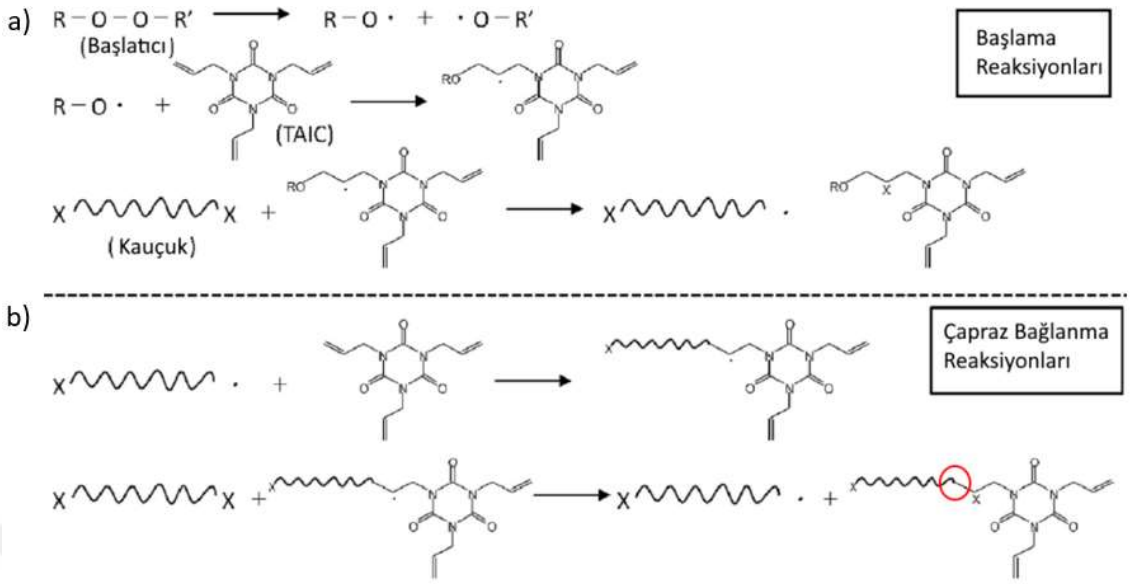
numunelerin çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarında vulkanize edilmiş numuneler arasında yüksek sıcaklıkta polarize edilmiş numunenin çapraz bağ yoğunluğunda bir artış gözlemlenirken polarizasyona tabi tutulmamış ve oda sıcaklığında polarize edilmiş numunelerin çapraz bağ yoğunlukları neredeyse aynı olacak şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Çözücü ile genişleme metodu sonucunda elde edilen çapraz bağlanma yoğunlukları

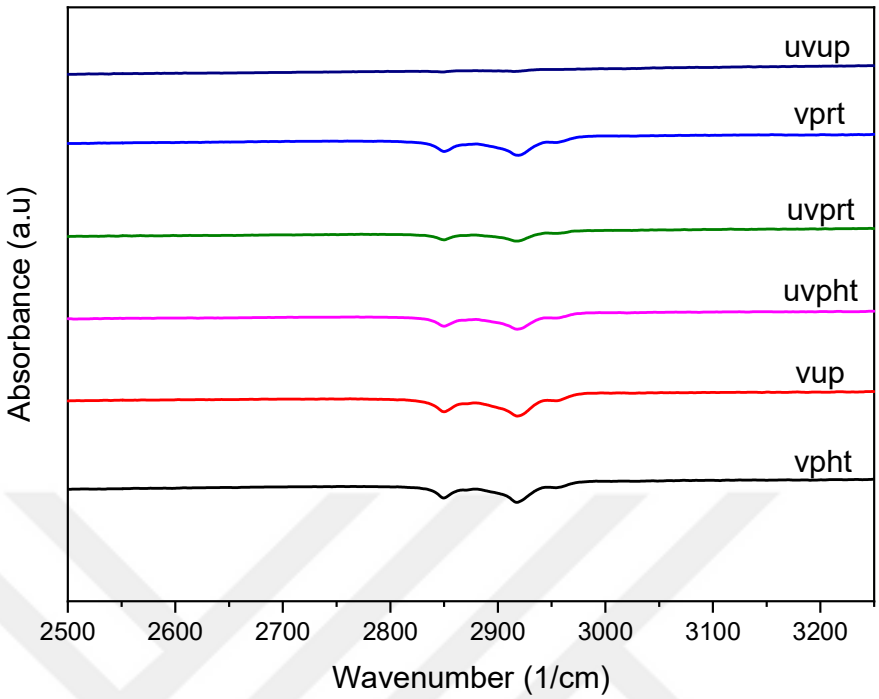
4.4.3. FTIR ile çapraz bağ ilişkisi

Numunelerin absorbans FTIR ölçümlerinin karşılaştırılması ile çapraz bağ yoğunlukları arasında bir ilişki kurmak mümkün. Çalışmada kullanılan FKM numuneleri peroksit pişirici sistem ile pişiriciye yardımcı olarak TAIC içermekte. Vulkanizasyonun başlama ve çapraz bağ oluşum reaksiyonları Şekil 4.9'da görüldüğü gibi TAIC'nin polimer zincirleri arasına girip farklı polimer zincirlerini birbirine bağlaması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sırada Şekil 4.9.b'de kırmızı çember ile gösterilen TAIC'nin çift bağlı karbonları arasındaki bir bağ kopup TAIC'nin polimer zinciriyle birleşmesi gerçekleşir.



Şekil 4.9. TAIC ve peroksit pişirici istemli FKM'nin vulkanizasyon reaksiyonları a) Başlama reaksiyonları b) Çapraz bağlanma reaksiyonları (Muroga ve diğerleri, 2021'den değiştirilerek alınmıştır)

Numunelerin FTIR sonuçları incelendiğinde Şekil 4.10'da görüleceği üzere Numunelerin 2853 cm^{-1} ve 2956 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin derinliğinde farklılık görülmektedir. Bu pikler sırasıyla -C-H bağının simetrik gerilme titreşimi ve -C-H bağının asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Çapraz bağlanma aşamasında TAIC'de bulunan çift bağlı karbon atomları arasındaki bağların bir tanesi kopup polimerde bulunan aralarında tek bağ bulunan karbona bağlı olan hidrojen bağlarının sayısı artmaktadır. Çapraz bağlanma oranı arttıkça daha fazla TAIC polimer zincirlerinin arasına girerek bağlayıcı görevi gördüğü için daha fazla -C-H bağı oluşmaktadır. Şekil 4.10'da -C-H bağının titreşiminden kaynaklanan pik noktasının derinliği ile numunenin çapraz bağ yoğunluğu arasında fikir elde edilebilir. Şekil 4.10'da 2853cm^{-1} ve 2956cm^{-1} piklerinin derinlikleri en fazla VPHT'de görülmekte. Sonrasında da VUP ve VPRT'de eşit derinlikte pik görülmekte. Vulkanize olmamış numuneler incelendiğinde ise UVPHT'de daha çok olacak şekilde polarize olmuş 2 numunede de pik gözlemlenirken polarizasyona uğramamış numune neredeyse düze yakın bir biçimde görülmektedir. FTIR sonuçlarına göre polarizasyon işlemi yüksek sıcaklık altında uygulandığında hem vulkanize edilmiş kauçukta hem de vulkanize edilmemiş kauçukta çapraz bağ yoğunluğunu arttırmıştır.



Şekil 4.10. 2500-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında transmitans FTIR sonuçları

5. SONUÇ

Flor içeren bir elastomer ailesi olan FKM tipleri viniliden florür monomeri içermelerinden ötürü kimyasal yapı olarak piezoelektrik özellik gösteren polivinilidenflorür ile benzerlik göstermektedir. Literatürde PVDF'nin Homopolimer hali dışında hekzafloropropilen ve trifloretilen gibi monomerler ile kopolimer yapılarının da piezoelektrik özellik gösterdiği bilinmektedir. FKM türleri de viniliden florür monomerini içeren dipolimer, terpolimer ve pentapolimerlerden oluştuğu için bir piezoelektrik özellik gösteren polimer olan PVDF gibi piezoelektrik özellik gösterebileceği öngörülmüştür. FKM tiplerinden tip 1 ve tip 2 FKM'ler hem viniliden florür hem de hekzafloropropilen monomerlerini içerdikleri için yapılan çalışmadan bunlardan birini kullanmak daha uygun olacaktır.

Ticari olarak tedarik edilen tip 2 FKM kauçuk hamuru önce Rheometre cihazı ile 170°C'de ölçüme tabi tutulmuştur. Daha sonrasında Rheometre eğrisi incelenip FKM kauçuğunun kürleşme sonrası davranışının stabile yakın olacak şekilde sıcaklığa maruz kalması durumunda çok az çapraz bağ oluşumu olduğu görülmüş ve de ayrıca 170°C'de vulkanizasyon için gerekli süre 4 dakika olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu parametreler ile basınç kalıplama metodu ile 150 mm x 150 mm x 3,5 mm ölçülerinde olacak şekilde kauçuk plaka üretilmiştir. Sonrasında çalışmada kullanılmak üzere hazırlanacak numune tipleri belirlenmiştir. Bu hazırlanan numuneler üç tane vulkanizasyon edilmiş üç tane de vulkanizasyon edilmemiş olacak şekilde 30 mm çapında kesilen disk numunelerdir. Her iki gruptaki üç numunenin bir tanesi polarizasyon işlemine tabi tutulmamış, bir tanesi 95°C sıcaklıkta polarize edilmiş ve diğeri de oda sıcaklığında polarize edilmiştir. Polarizasyon işlemi numunenin polarizasyon aparatı ile sızdırmaz ve sıkılmış bir halde sıcaklık kontrollü bir yalıtkan silikon yağı içerisine konup numune üzerine elektrotlar yardımıyla 12,7 kV güç ile elektrik alan uygulanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu elektrik alan yüksek sıcaklıktaki polarizasyonda 1 saat ve sonrasında sıcaklığın kapatılıp 30°C'ye kadar dönme sırasında geçen süre boyunca uygulanırken oda sıcaklığında gerçekleştirilen numunelerde 1 saat boyunca uygulanmıştır.

Üretim ve polarizasyon işlemlerinden sonra tüm numuneler açık devre voltajı ölçümü, basma testi, çözücü ile genleşme ölçümü ve FTIR ölçümleri ile incelenmiştir. Numunelerin piezoelektrik özellikleri açık devre voltaj ölçümü ile gerçekleştirildiğinde tüm numunelerde piezoelektrik özellik gözlemlenmiştir. En yüksek açık devre voltajı ölçümü 25 V ile vulkanize edilmiş ve oda sıcaklığında polarize edilmiş numunede gözlenmiştir. En düşük piezoelektrik özellik ise oda sıcaklığında polarize edilmiş vulkanize FKM numunesinde 7 V olacak şekilde görülmüştür. Vulkanizasyonun piezoelektrik özelliklere etkisi incelendiğinde polarizasyona tabi tutulmamış vulkanize ve ham kauçuk numuneler incelendiğinde vulkanizasyon ile ham FKM kauçuğunun piezoelektrik özelliğinde düşüş gözlemlenmekte. Polarizasyonun etkisi ise vulkanize olmuş kauçukta ayrı ham kauçukta ayrı görülmektedir. Vulkanize kauçuklarda yükske sıcaklıkta olan polarizasyonda daha fazla olacak şekilde polarizasyon ile piezoelektrik özelliklerde artış görülmektedir. Vulkanize olmamış kauçukta ise oda sıcaklığında gerçekleştirilen polarizasyon piezoelektrik özelliği kötü yönde etkilerken yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen polarizasyon ile piezoelektrik özellikte artış gözlenebilmektedir.

Numunelerin çapraz bağ yoğunluğu üç farklı metotla incelenmiştir. Bu metotların hepsinde bir biriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Çözücü ile genleşme metodunda polimerler toluen içinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir ve sonuçta vulkanize edilmiş kauçukların çapraz bağ yoğunlukları Flory Rehner eşitliği ile hesaplanabilmiştir. Fakat vulkanize edilmemiş kauçuklar yeterince çapraz bağ içermedikleri için kimyasal dirençleri düşük olup toluen içinde tamamen çözülmüşlerdir. FTIR ölçümlerinde vulkanizasyon miktarı ve dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılı olarak derinliği artan 2853cm^{-1} ve 2956cm^{-1} piklerinin ölçümleri basma testi ve çözücü genleşme metodu sonuçları ile doğru orantılı sonuç vermiştir. Vulkanize edilmiş kauçukların çapraz bağ yoğunlukları vulkanize edilmemişlerden yüksektir. Ve bu iki grup kendi içinde incelendiğinde yüksek sıcaklıkta polarize edilen numuneler yüksek sıcaklık ve basınç altında bekletildikleri için bir miktar çapraz bağ oluşumu gözlenip polarize edilmeyen numunelerden bir miktar daha fazla çapraz bağa sahiptirler. Bu numuneler hem elastik sertlik değerleri hem de 2853cm^{-1} ve 2956cm^{-1} piklerinin derinlikleri polarize edilmeyen numunelerde daha fazla ölçülmüştür.

Bu çalışma sonucunda piezoelektrik özelliğe sahip bir elastomer üretilip polarizasyon sonucunda piezoelektrik özelliğinin arttırılabildiği gösterilmiştir. Üretilen piezoelektrik özellikli elastomer malzeme sahip olduğu elastomer yapı sayesinde hem hacimli yapıda olup hem de kalıcı deformasyona uğramadan büyük şekil değiştirmelere maruz kalabilme özelliğine sahiptir. Bu sebeple piezoelektrik özelliğinin kullanımında çok uzun ömre sahip bir piezoelektrik malzeme üretilmiştir. Üretilen bu piezoelektrik elastomer yapı kurşun içermeyen bir malzeme olup günümüzde artan bilinç ile kurşun içermeyen malzemelerin kullanımına katkı sağlamaktadır. Gelecek çalışmalarda polarizasyon işleminin geliştirilmesi, üretim ve polarizasyon işlemlerinin eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesi, piezoelektrik özellikli dolgu malzeme kullanılması gibi metotların piezoelektrik özellikler üzerine etkileri incelenip piezoelektrik özellikleri geliştirilmiş bir piezoelektrik özellikli, kurşun içermeyen ve FKM esaslı nanokompozit malzeme üretimi mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

Aguilar, M. R. ve San Román, J. (2014). Introduction to smart polymers and their applications. *Smart Polymers and their Applications* içinde (ss. 1–11). Elsevier Ltd. doi:10.1533/9780857097026.1

Aminabhavi, T. M., Harlapur, S. F. ve Ortego, J. D. (1997). Sorption and diffusion of organic liquids into fluoroelastomer membranes. *Separation Science and Technology*, *32*(14), 2321–2334. doi:10.1080/01496399708000771

An, Y.-K., Kim, M. K. ve Sohn, H. (2014). Piezoelectric transducers for assessing and monitoring civil infrastructures. M. L. Wang, J. P. Lynch ve H. Sohn (Ed.), *Sensor Technologies for Civil Infrastructures* içinde , Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (C. 55, ss. 86–120). Woodhead Publishing. doi:https://doi.org/10.1533/9780857099136.86

Ashby, M., Shecliff, H. ve Cebon, D. (2007). *Materials: Engineering, science, processing and design*. Elsevier.

Ataei, M. H., Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Rafiei, M. ve Monshi, A. (2019). Design development of (Ba1-xCax)(Ti1-ySny)O3 lead-free piezo ceramic by two manufacturing methods of CSS and SPS, promising for delamination damage detection. *Journal of Alloys and Compounds*, *795*, 197–206. doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.314

Batra, K., Sinha, N. ve Kumar, B. (2019). Flexible lead-free piezo-/ferroelectric Bi 0.5 (Na 0.6 K 0.4) 0.5 TiO 3 ceramic incorporated PDMS polymer composites for energy harvesting application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(6), 6157–6165. doi:10.1007/s10854-019-00917-w

Bayraktar, İ. (2013). *Manyetik hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*.

Bhatia, S. C. ve Goel, A. (2019). *Chemistry and technology of vulcanisation* (1. bs.). New Delhi: Woodhead Publishing India PVT LTD. https://www.ebsco.com/terms-of-use adresinden erişildi.

Boran, B., Batukan, B., Altunbaş, A. ve Tekin, S. A. (2021). Kuvars ve turmalin malzemelerinin piezoelektrik özelliklerinin karşılaştırılması. *European Journal of Science and Technology*. doi:10.31590/ejosat.905232

Carazo, A. V. (2002). *Novel piezoelectric transducers for high voltage measurements*. https://www.researchgate.net/publication/277095786 adresinden erişildi.

Chen, R., Jiang, L., Zhang, T., Matsuok, T., Yamazaki, M., Qian, X., … Zhou, Q. (2019). Eco-friendly highly sensitive transducers based on a new KNN-NTK-FM lead-free piezoelectric ceramic for high-frequency biomedical ultrasonic imaging applications. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, *66*(6), 1580–1587. doi:10.1109/TBME.2018.2876063

Choudhury, P. K. (2019). *Dielectric materials and applications*. Nova Science Publishing, Inc.

Condurache, O. A., Radan, K., Prah, U., Otoničar, M., Kmet, B., Kapun, G., … Benčan, A. (2019). Heterogeneity challenges in multiple-element-modified fead-free piezoelectric ceramics. *Materials*, *12*(24), 4049. doi:10.3390/ma12244049

Cross, E. (2004). Lead-free at last. *Nature*, *432*(7013), 24–25. doi:10.1038/nature03142

Dahiya, R. S. ve Valle, M. (2014). *Robotic tactile sensing: Technologies and system*. *Robotic Tactile Sensing: Technologies and System* (C. 9789400705791). Springer Netherlands. doi:10.1007/978-94-007-0579-1

Das, S., Dey, A., Biswas, A. ve Mohanty, A. (2014). A novel design of super-capacitor used to enhance solar-energy restoration of photo-voltaic cells. *Proceedings of 2014 1st International Conference on Non Conventional Energy: Search for Clean and Safe Energy, ICONCE 2014* içinde (ss. 61–64). IEEE Computer Society. doi:10.1109/ICONCE.2014.6808683

Drobny, J. G. (2014). Introduction. *Handbook of Thermoplastic Elastomers* içinde (ss. 1–11). Elsevier. doi:10.1016/b978-0-323-22136-8.00001-6

Drobny, J. G. (2016). Fundamentals. *Fluoroelastomers Handbook* içinde (ss. 3–14). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-39480-2.00001-4

Ekici, S. (2016). *Kitosan temelli hidrojellerin hazırlanması ve 5-Florourasil salımı davranışlarının incelenmesi*. *Araştırma Makalesi BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi, Cilt* (C. 18).

El-Gamal, A. A. (2021). Electrical and mechanical characterization of vulcanized natural rubber filled with BaTiO3 ceramic filler. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, *34*(3), 287–302. doi:10.1177/0892705719843160

Fang, P., Wei, Z. ve Li, G. L. (2012). Piezoelectrets: Polymer foams for transducer applications. *Proceedings of the 2012 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications, SPAWDA 2012* içinde (ss. 105–108). doi:10.1109/SPAWDA.2012.6464047

Filipcsei, G., Csetneki, I., Szilágyi, A. ve Zrínyi, M. (2007). Magnetic field-responsive smart polymer composites. *Advances in Polymer Science*. doi:10.1007/12_2006_104

Hamilton, J. L. (2016). *Natural rubber : properties, behavior and applications*. (J. L. Hamilton, Ed.). New York: Nova Science Publishers, Inc.

Heinel Werbeagentur GmbH, A. (2014). *Tecnoflon ® P X647 Peroxide Curable Terpolymer*. www.solvay.com adresinden erişildi.

Heywang, W., Lubitz, K. ve Wersing, wolfram. (2008). *Piezoelectricity*. (R. Hull, R. M. Osgood, J. Parisi ve H. Warlimont, Ed.). Springer.

Hiltz, J. (2009). Techniques for the characterization of fluoroelastomers. doi:10.13140/2.1.1534.0329

Hiruma, Y., Nagata, H. ve Takenaka, T. (2009). Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, *105*(8). doi:10.1063/1.3115409

Jabeen, N., Nawaz, S., Qaiser, M. A., Rana, M. A., Hassan, F., Abbas, Z., … Hussain, A. (2021). Stable piezoelectric response of 0-3 type CaBi2Nb2O9:xwt%BiFeO3 composites for high-temperature piezoelectric applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *9*(1), 312–322. doi:10.1080/21870764.2020.1864902

Jain, A., Prashanth, K. J., Sharma, A. K., Jain, A. ve P.n, R. (2015). Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polymer Engineering and Science*, *55*(7), 1589–1616. doi:10.1002/pen.24088

Jeric, K. M. (1999). *An experimental evaluation of the application of the smart damping materials for reducing structural noise and vibrations*.

Joseph, A. ve George, B. (2015). *Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process vulcanization*. https://www.researchgate.net/publication/275519885 adresinden erişildi.

Jung, I., Shin, Y. H., Kim, S., Choi, J. young ve Kang, C. Y. (2017). Flexible piezoelectric polymer-based energy harvesting system for roadway applications. *Applied Energy*, *197*, 222–229. doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.020

Kalimuldina, G., Turdakyn, N., Abay, I., Medeubayev, A., Nurpeissova, A., Adair, D. ve Bakenov, Z. (2020, 2 Eylül). A review of piezoelectric pvdf film by electrospinning and its applications. *Sensors (Switzerland)*. MDPI AG. doi:10.3390/s20185214
Kim, T. Y., Kim, S. K. ve Kim, S. W. (2018, 1 Aralık). Application of ferroelectric materials for improving output power of energy harvesters. *Nano Convergence*. Korea Nano Technology Research Society. doi:10.1186/s40580-018-0163-0
Lemaire, E., Thuau, D., de Vaulx, J. B., Vaissiere, N. ve Atilla, A. (2021). Rochelle salt-based ferroelectric and piezoelectric composite produced with simple additive manufacturing techniques. *Materials*, *14*(20). doi:10.3390/ma14206132
Lendlin, A. ve Langer, R. (2002). Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications.
Li, F., Tan, Z., Xing, J., Jiang, L., Wu, B., Wu, J., … Zhu, J. (2017). Investigation of new lead free (1−x)KNNS–xBKZH piezo-ceramics with R–O–T phase boundary. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(12), 8803–8809. doi:10.1007/s10854-017-6607-1
Li, J., Duan, Q., Zhang, E. ve Wang, J. (2018). Applications of shape memory polymers in kinetic buildings. *Advances in Materials Science and Engineering*. Hindawi Limited. doi:10.1155/2018/7453698
Li, X., Zhang, L., Luo, N., Chen, J., Cheng, J., Ren, W. ve Xu, J. (2022). Enhanced H2S sensing performance of BiFeO3 based MEMS gas sensor with corona poling. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *358*. doi:10.1016/j.snb.2022.131477
Mensah, B., Kumar, D., Lee, G. B., Won, J., Gupta, K. C. ve Nah, C. (2018, 1 Ocak). Gold functionalized-graphene oxide-reinforced acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for piezoresistive and piezoelectric applications. *Carbon Letters*. Korean Carbon Society. doi:10.5714/CL.2018.25.001
Mu, X., Zhou, M., Kuriakose, S., Patowari, K., Bhatt, J., Fujita, T. ve Oshima, S. (2017). *The electric dipole moment challenge*. Morgan & Claypool Publishers.
Muge, Y. S. ve Feyza, A. A. (2018). *Annals of the University of Oradea fascicle of textiles, leatherwork piezoelectric polymers in textile industry*.
Muroga, S., Takahashi, Y., Hikima, Y., Ata, S., Ohshima, M., Okazaki, T. ve Hata, K. (2021). New evaluation method for the curing degree of rubber and its nanocomposites using ATR-FTIR spectroscopy. *Polymer Testing*, *93*. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106993
Nandini, R. N., Krishna, M., Suresh, A. v. ve Narasimha Murthy, H. N. (2018). Effect of MWCNTs on piezoelectric and ferroelectric properties of KNN composites. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *231*, 40–56. doi:10.1016/j.mseb.2018.09.001
Nelson, W. G. (2010). *Piezoelectric materials: Structure, properties and applications*. Nova Science Publishers, Inc.
Palminteri, M. C. (2013). *Toluene chemical properties, applications and toxicology*. (M. C. Palminteri, Ed.). New York: Nova Science Publishers, Inc. http://www.novapublishers.com adresinden erişildi.
Pan, D., Guo, Y., Zhang, K., Duan, H., Chen, Y., Li, H. ve Liu, H. (2017). Phase structure, microstructure, and piezoelectric properties of potassium-sodium niobate-based lead-free ceramics modified by Ca. *Journal of Alloys and Compounds*, *693*, 950–954. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.277

Pan, H. H., Lin, D. H. ve Yang, R. H. (2016). High piezoelectric and dielectric properties of 0-3 PZT/cement composites by temperature treatment. *Cement and Concrete Composites*, *72*, 1–8. doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.05.025
Panda, P. K. ve Sahoo, B. (2015). PZT to lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*, *474*(1), 128–143. doi:10.1080/00150193.2015.997146
Polat, K. (2020). Energy harvesting from a thin polymeric film based on PVDF-HFP and PMMA blend. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *126*(7). doi:10.1007/s00339-020-03698-w
Ponnamma, D., Sasasivuni, K. K., Cabibihan, J.-J. ve Al-Maadeed, M. A.-A. (2017). *Smart polymer and composite materials smart polymer nanocomposites energy harvesting, self-healing and shape memory applications*. Springer. http://www.springer.com/series/13173 adresinden erişildi.
Prakash Pandey, S. ve Singh, V. (2015). *The importance of engineering materials in present world*. *International Journal of Science and Research* (C. 6). www.ijsr.net adresinden erişildi.
Prasad, R. N. (2009). *Dielectric materials: Introduction, research and applications*.
Qin, Q.-H. (2012). *Advanced mechanics of piezoelectricity*. Springer.
Rotan, M., Zhuk, M. ve Glaum, J. (2020). Activation of ferroelectric implant ceramics by corona discharge poling. *Journal of the European Ceramic Society*, *40*(15), 5402–5409. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.058
Rödel, J., Jo, W., Seifert, K. T. P., Anton, E. M., Granzow, T. ve Damjanovic, D. (2009). Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, *92*(6), 1153–1177. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x
Saçak, M. (1998). *Polimer kimyasına giriş*. Ankara: A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
Samadoloh, S., Promsawat, N., Kalkornsurapranee, E., Pojprapai, S. ve Promsawat, M. (2019). Fabrication and characterization of flexible piezoelectric composites with natural rubber matrix. *Integrated Ferroelectrics*, *195*(1), 30–38. doi:10.1080/10584587.2019.1570041
Selleri, G., Gino, M. E., Gasperini, L., Zanoni, M., Gualandi, C., Focarete, M. L. ve Fabiani, D. (2021). Study on the polarization process for piezoelectric nanofibrous layers. *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP* içinde (C. 2021-December, ss. 61–64). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. doi:10.1109/CEIDP50766.2021.9705470
Shafeeq, V. H., Subash, C. K., Varghese, S. ve Unnikrishnan, G. P. (2020). Nanohydroxyapatite embedded blends of ethylene-co-vinyl acetate and millable polyurethane as piezoelectric materials: dielectric, viscoelastic and mechanical features. *Polymer International*, *69*(12), 1256–1266. doi:10.1002/pi.6070
Shin, D. J., Kim, J. ve Koh, J. H. (2018). Piezoelectric properties of (1-x)BZT-xBCT system for energy harvesting applications. *Journal of the European Ceramic Society*, *38*(13), 4395–4403. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.022
Shin, D. J. ve Koh, J. H. (2017). Comparative study on storing energy for (Ba,Zr)TiO3 and CuO-(Ba,Zr)TiO3 ceramics for piezoelectric energy harvesting applications. *Ceramics International*, *43*, S649–S654. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.240
Siddiqui, M., Mohamed, J. J. ve Ahmad, Z. A. (2020). Structural, piezoelectric, and dielectric properties of PZT-based ceramics without excess lead oxide. *Journal of the Australian Ceramic Society*, *56*(2), 371–377. doi:10.1007/s41779-019-00337-3

Smith, M. ve Kar-Narayan, S. (2022). Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities. *International Materials Reviews*, *67*(1), 65–88. doi:10.1080/09506608.2021.1915935
Sumang, R., Bongkarn, T., Kumar, N. ve Kamnoy, M. (2017). Investigation of a new lead-free (1-x-y)BNT-xBKT-yBZT piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, *43*, S102–S109. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.239
Syal, R., Kumar, M., Singh, A. K., De, A., Thakur, O. P. ve Kumar, S. (2020). Enhancement in the piezoelectric properties in lead-free BZT-xBCT dense ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(23), 21651–21660. doi:10.1007/s10854-020-04678-9
Tholander, Christopher. (2014). *A theoretical study of piezoelectricity, phase stability, and surface diffusion in disordered Multicomponent Nitrides*.
Ting, R. Y. (1991). A review on the development of piezoelectric composites for underwater acoustic transducer applications. *Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference* içinde (ss. 410–413). Publ by IEEE. doi:10.1109/imtc.1991.161623
Tokay, O. ve Yazıcı, M. (2022, 1 Haziran). A review of potassium sodium niobate and bismuth sodium titanate based lead free piezoceramics. *Materials Today Communications*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.mtcomm.2022.103358
Turland, D. (2011). *Characterisation of fluoropolymers modified chemically and morphologically using rigid polyimides*. University of Manchester, Manchester.
Tüylek, Z. (2019). sağlık alanında kullanılan akıllı polimerler. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*. doi:10.33715/inonusaglik.518570
Wang, S., Shao, H. Q., Liu, Y., Tang, C. Y., Zhao, X., Ke, K., … Yang, W. (2021). Boosting piezoelectric response of PVDF-TrFE via MXene for self-powered linear pressure sensor. *Composites Science and Technology*, *202*. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108600
Wazalwar, A. N. (2021). *Review of applicatiıons of ferroelectric in materials technology*. *Journal of Advanced Scientific Research* (C. 12). http://www.sciensage.info adresinden erişildi.
Wu, J. (2018). *Advances in lead-free piezoelectric materials*. Springer.
Yang, W., Li, P., Wu, S., Li, F., Shen, B. ve Zhai, J. (2020). Coexistence of excellent piezoelectric performance and thermal stability in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, *46*(2), 1390–1395. doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.102
Zhang, Ding, Wu, H., Bowen, C. R. ve Yang, Y. (2021, 1 Aralık). Recent advances in pyroelectric materials and applications. *Small*. John Wiley and Sons Inc. doi:10.1002/smll.202103960
Zhang, Dongsheng ve Zhang, Z. (2014). Effects of K excess on the preparation and characterization of (K0.5Na0.5)NbO3 ceramics. *Ferroelectrics*, *466*(1), 8–13. doi:10.1080/00150193.2014.894449
Zhang, L., Li, X., Chen, J., Jin, D. ve Cheng, J. (2022). Enhanced photocatalytic activity in ferroelectric BiFeO3 nanoparticles treated by a corona poling method. *Ceramics International*, *48*(11), 15908–15912. doi:10.1016/j.ceramint.2022.02.131
Zia, L., Jaffari, G. H., Awan, N. A., Rahman, J. U. ve Lee, S. (2019). Electrical response of mixed phase (1-x)BiFeO3-xPbTiO3 solid solution: Role of tetragonal phase and tetragonality. *Journal of Alloys and Compounds*, *786*, 98–108. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.357