

**FARKLI ORANLARDA Al_2O_3 KATKILI % 8 MOL YİTRİA İLE
DENGELENMİŞ KÜBİK ZİRKONYADA MİKROYAPI-ELEKTRİKSEL
İLETKENLİK İLİŞKİSİ**

Ahmet KAYIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Ahmet KAYIŞ tarafından hazırlanan FARKLI ORANLARDA Al_2O_3 KATKILI % 8 MOL YİTRİA İLE DENGELENMİŞ KÜBİK ZİRKONYADA MİKROYAPI-ELEKTRİKSEL İLETKENLİK İLİŞKİSİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Osman GÜRDAL
Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Etem KÖKLÜKAYA

Üye : Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

Üye : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Doç. Dr. Osman GÜRDAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mahir DURSUN

Tarih : 20/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ahmet KAYIŞ

**FARKLI ORANLARDA Al_2O_3 KATKILI % 8 MOL YİTRİA İLE
DENGELENMİŞ KÜBİK ZİRKONYADA MİKROYAPI-ELEKTRİKSEL
İLETKENLİK İLİŞKİSİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ahmet KAYIŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006

ÖZET

Al_2O_3 'ün kübik zirkonyada (c- ZrO_2) faz dengesi, mikroyapı ve elektriksel iletkenliğe etkisini belirlemek için ticari saflıkta % 8 mol yitria ile dengelenmiş ve ağırlıkça % 10'a kadar Al_2O_3 ile katkılanmış kübik zirkonya tozlar kullanıldı. Kolloidal işlem tozların birbiri içerisinde uniform bir şekilde dağıtılması ve homojen bir mikroyapının oluşturulması amacı ile tercih edildi. X ışını kırınım sonuçları c- ZrO_2 'nin ortalama kafes parametresinin 5.139 Å'dan 5.134 Å'a kadar %0.3 Al_2O_3 ilavesiyle lineer bir şekilde düştüğünü ve bu parametrenin ilave edilen Al_2O_3 miktarının artması ile değişmediğini gösterdi. Bu doğrusallık Al_2O_3 'ün c- ZrO_2 içerisindeki çözünürlüğünün %0.3 olduğunu gösterdi. Al_2O_3 katkı c- ZrO_2 'lerde düşük kafes parametrelerinin bulunması Zr^{+4} ve Y^{+3} 'den daha küçük atomik yarıçapa sahip Al^{+3} 'lerin Zr^{+4} ve Y^{+3} 'ler ile yer değiştirmesinden kaynaklanmıştır. Aynı zamanda Al_2O_3 katkı c- ZrO_2 'lerde tane büyümesi katkısız c- ZrO_2 'lerden daha yavaş olmuş ve tane büyümesi Al_2O_3 miktarındaki artışla azalmıştır.

Ağırlıkça %10'a kadar Al_2O_3 katkılı numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri Frequency Responce Analyzer kullanılarak 300 ile 800 °C sıcaklık aralığında ve 5 Hz ile 13 MHz frekans aralığında belirlendi. Deneysel sonuçlar sabit Al_2O_3 oranında sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığını gösterdi. Bu, sıcaklık artışı ile büyüyen tanelerin sebep olduğu tane sınırı alanının azalmasından kaynaklanmıştır. Al_2O_3 katkılı c-ZrO₂ numunelerindeki tane içi iletkenlik Al_2O_3 'ün %1 katkı oranına kadar artmış ve bu orandan sonraki Al_2O_3 miktarlarında ise azalmıştır. Tane sınırı ve toplam iletkenlik değerleri Al_2O_3 miktarındaki artışla azalmıştır.

Bilim Kodu : 703-710.1.092
Anahtar Kelimeler : Kübik Zirkonya, Mikroyapı, Al_2O_3 , tane büyümesi, elektriksel iletkenlik
Sayfa Adedi : 108
Tez Yöneticileri : Doç. Dr. Osman GÜRDAL
Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

**MICROSTRUCTURE-ELECTRICAL CONDUCTIVITY RELATIONSHIP IN
VARIOUS AMOUNTS OF Al_2O_3 DOPED 8 MOL % YTRIA STABILIZED
CUBIC ZIRCONIA**

(M.Sc. Thesis)

Ahmet KAYIŞ

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 2006

ABSTRACT

In order to determine the influence of Al_2O_3 content on phase stability, microstructure and electrical conductivity of cubic zirconia, high purity commercial powders of 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia (c- ZrO_2) doped with up to 10 wt% Al_2O_3 were used. Colloidal processing was used for the mixing of powders in order to achieve a uniform distribution and homogeneous microstructure. X-ray diffraction results showed that the average lattice parameter of c- ZrO_2 linearly decreased from 5.139 Å to 5.134 Å, as the Al_2O_3 content increased up to 0.3 wt% and the parameter did not vary with further increase in the Al_2O_3 content. This linearity shows that solid solubility limit of Al_2O_3 in c- ZrO_2 is about 0.3 wt%. The lower values of the lattice parameter found for Al_2O_3 -doped c- ZrO_2 could be due to the dissolution in the cubic phase of some Al_2O_3 which has a smaller ionic radius than Zr^{+4} and Y^{+3} and

thus replacing the smaller Al^{+3} ions with Zr^{+4} and Y^{+3} in the cubic lattice. It was also seen that the grain growth in Al_2O_3 doped c- ZrO_2 occurred slowly and more sluggish than that in undoped c- ZrO_2 and the grain growth decreased with increasing Al_2O_3 content.

The electrical conductivity of the specimens was measured using a frequency response analyzer in the frequency range of 5 Hz-13 MHz in air and in the temperature range of 300-800 °C. The experimental results showed that the conductivity increased with increasing temperature at constant Al_2O_3 amount. This increase was mainly a result of the increased grain size and the consequent reduction in the total grain boundary area. The bulk conductivity of Al_2O_3 doped c- ZrO_2 increased with increasing Al_2O_3 content up to 1 wt% and and the parameter decreased with further increase in the Al_2O_3 content. The grain boundary and total conductivity both decreased with increasing Al_2O_3 content.

Science Code	: 703-710.1.092
Key Words	: Cubic Zirconia, Microstructure, Al_2O_3 , grain growth, electrical conductivity
Page Number	: 108
Advisers	: Assoc. Prof. Dr. Osman GÜRDAL Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocalarım Doç. Dr. Osman GÜRDAL ve Prof. Dr. Süleyman TEKELİ'ye, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye, bu tezi çalışmama sebep olan 2001K120590 No.lu DPT projesine, ayrıca laboratuvarında ve tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen çok kıymetli arkadaşım Ali AKÇİMEN'e ve Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü doktora öğrencisi Mehmet GÜLLÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	i
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Zirkonya (ZrO_2).....	5
2.1.1. Zirkonya seramiklerin kullanım alanları	6
2.1.2. Zirkonya tozlarının üretimi.....	6
2.1.3. ZrO_2 'nin kristal yapısı	10
2.1.4. Zirkonyanın faz dönüşümleri.....	11
2.1.5. Zirkonyada dönüşüm toklaşması	12
2.1.6. Zirkonya seramiklerinin iyonik iletkenliği	15
2.1.7. Zirkonyanın dengelenmesi.....	20
2.1.8. İkili denge diyagramları	26
2.2. Alumina (Al_2O_3)	30
2.2.1. Alumina seramik üretim kuralları, mikroyapı ve özellikleri.....	32

Sayfa

2.3. Yakıt Hücreleri	37
2.3.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi	37
2.3.2. Yakıt hücresi türleri	39
2.4. 8Y-CSZ'deki İyonik İletkenlik	44
2.4.1. İyonik iletkenlik	44
2.4.2 İletkenlik, difüzyon ,kütle ulaşımı ve ohm kanunu	45
2.4.3.Boşluklar ve Kröger-Vink	49
2.4.4.Maksimum iyonik iletkenliği	51
2.5. Empedans Spektroskopisi	53
2.5.1_Empedans	54
2.5.2.Küçük sinyal AC modeli	55
2.5.3.İyonik materyal modeli	56
2.5.4.Tuğla tabaka modeli	56
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	61
3.2. Alışım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi	61
3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi	62
3.4.Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi	64
3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi	64
3.6. Mikroyapı İncelemesi	64
3.7. Elektriksel İletkenliğin Tespitinde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması	65
3.8. İyonik iletkenliğin Ölçülmesi	65

Sayfa

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
4.1. Al_2O_3 Katkılı c- ZrO_2 Numunelerde Al_2O_3 Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim	69
4.2. Al_2O_3 İlavesi ile c- ZrO_2 'deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim	71
4.3. Kübik Zirkonyadaki Elektriksel İletkenlik	76
4.4. Kompleks Empedans Diyagramları	77
4.5. Kompleks Empedans Diyagramlarının Al_2O_3 ve Sıcaklığa Göre Değişimi	79
4.6. Sabit Al_2O_3 Oranında Test Sıcaklığının Elektrik İletkenliğe Etkisi	85
4.7. Sabit Sıcaklıkta Al_2O_3 Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi	88
4.8. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	92
5. SONUÇLAR	96
6. ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	108

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	3
Çizelge 2.1. ZrO_2 'nın fazları, yoğunlukları ve geçiş sıcaklığı.....	5
Çizelge 2.2. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri	11
Çizelge 2.3. ZrO_2 'ye yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları	22
Çizelge 2.4. Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler	24
Çizelge 2.5. TZP'nin özellikleri	26
Çizelge 2.6. Aluminanın fiziksel özellikleri.....	31
Çizelge 2.7. %85,0- 99,7 saflıkta alumünaların fiziksel ve mekanik özellikleri	31

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ZrO_2 'nin değişik fazlardaki şematik gösterilişleri.....	11
Şekil 2.2. Tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi	14
Şekil 2.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu	15
Şekil 2.4. Dengeli zirkonya birim hücresi	17
Şekil 2.5. ZrO_2 –dengeleyici oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi	18
Şekil 2.6. Çeşitli ZrO_2 –stabilleştirici oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri	19
Şekil 2.7. Zirkonya elektrot kullanılan (yakıt hidrojen veya karbon monoksit) katı oksit yakıt hücresi	20
Şekil 2.8. Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 –metal oksit ikili faz denge diyagramı ...	23
Şekil 2.9. Farklı tiplerdeki ZrO_2 alaşımına ait mikroyapıların şematik gösterilişi	27
Şekil 2.10. $ZrO_2 - Y_2O_3$ denge diyagramı	28
Şekil 2.11. ZrO_2 –MgO faz diyagramı	29
Şekil 2.12. $ZrO_2 - CaO$ faz diyagramı	29
Şekil 2.13. Katı oksit yakıt hücresinin şematik şekli	42
Şekil 2.14. Westinghouse katı oksit yakıt hücresinin şematik şekli	43
Şekil 2.15. Metalik, Kovalent ve İyonik iletim şekli	46
Şekil 2.16. Kondansatördeki şarj akımı	47
Şekil 2.17. YSZ'deki maksimum iyonik iletkenlik.....	52

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18. Macdonald genel modeli	55
Şekil 2.19. Tuğla tabaka modeli	57
Şekil 2.20. Bir frekans işlevi olarak yerleştirilmiş hayali bileşenlere karşı gerçek bileşenleri içeren 8Y-CSZ örneğinin direnci	58
Şekil 2.21. Direnç ve sabit değer elementlerinden oluşan tuğla tabaka modeli için eşit elektrik devresi	59
Şekil 4.1. Değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ numunelerden elde edilen XRD desenleri	70
Şekil 4.2. Al_2O_3 katkı elemanı ve oranının c-ZrO ₂ 'nin ortalama kafes parametresi üzerine etkisi	71
Şekil 4.3. Tane boyutunun Al_2O_3 miktarı ile değişimi.....	75
Şekil 4.4. Frekans dağılım ölçümlerinin analizinde kullanılan elektrik devresi	77
Şekil 4.5. Kompleks empedans diyagramı	78
Şekil 4.6. Katkısız c-ZrO ₂ 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	80
Şekil 4.7. Ağırlıkça % 0,5 Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	80
Şekil 4.8. Ağırlıkça % 1 Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	81
Şekil 4.9. % Ağırlıkça 5 Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	81
Şekil 4.10. % Ağırlıkça 10 Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	82
Şekil 4.11. 300°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	82
Şekil 4.12. 400°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c-ZrO ₂ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	83

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. 500°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	83
Şekil 4.14. 600°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	84
Şekil 4.15. 700°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	84
Şekil 4.16. 800°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri	85
Şekil 4.17. Katkısız c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi	86
Şekil 4.18. %0,5 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi ...	86
Şekil 4.19. %1 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi	87
Şekil 4.20. %5 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi	87
Şekil 4.21. %10 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi	88
Şekil 4.22. 300°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' deki tane içi iletkenlik	89
Şekil 4.23. 400°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' deki tane içi iletkenlik	89
Şekil 4.24. 300°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'deki tane sınırı iletkenlik	90
Şekil 4.25. 400°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' deki tane sınırı iletkenlik	90
Şekil 4.26. 300°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' deki toplam iletkenlik	91
Şekil 4.27. 400°C'de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' deki toplam iletkenlik	91
Şekil 4.28. Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'ler için tane içi aktivasyon enerji değerleri	92
Şekil 4.29. Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'ler için tane sınırı aktivasyon enerji değerleri	93

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.30. Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'ler için toplam aktivasyon enerji değerleri	93
--	----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. 1500 °C'de MgO ilavesiz sıvı faz sinterlemesi ile elde edilmiş porotize ve düşük miktarda cam fazı içeren ~ %95 Al ₂ O ₃ SEM mikrografı	36
Resim 2.2. 1650 °C'de MgO ilaveli sıvı faz sinterlemesi ile elde edilmiş %99 Al ₂ O ₃ SEM mikrografı	37
Resim 2.3. Siemens Westinghouse tarafından inşa edilmiş 5A boru şeklinde yakıt ünitesi elektrik santrali	45
Resim 3.1. Mekanik alaşımlama cihazı	62
Resim 3.2. Kutu tipi fırın.....	63
Resim 3.3. Deneylerde kullanılan numuneler	66
Resim 3.4. Solartron 1260 ve 1296 marka yüksek frekans empedans analiz cihazı	67
Resim 3.5. Yüksek sıcaklık numune tutucusu.....	68
Resim 3.6. Yüksek sıcaklık numune tutucusunun fırın içine yerleştirilmesi...	68
Resim 4.1. Değişik oranlarda Al ₂ O ₃ katkılı numunelerin mikroyapıları	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
AC	Alternatif akım
Al₂O₃	Alumina
c-ZrO₂	Kübik zirkonya
DC	Doğru akım
E	Elektrik alanı
Ea	Aktivasyon enerjisi
H₂	Hidrojen
kw	Kilo watt
LaMnO₃	Lantanyum manganat
MPa	Mega paskal
MW	Mega watt
O₂	Oksijen
YSZ	Yitria ile stabilize edilmiş zirkonya
ZrO₂	Zirkonya
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
Kısaltmalar	Açıklama
EP	Empedans Spektroskopisi
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
TZP	Tetragonal Zirkonya Polikristalleri

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı her geçen yıl yaklaşık %4-5 oranında artmakta, fakat bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervleri ise çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile en geç 2030-2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini veya ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı atmosfer sıcaklığını da son bin yılın en yüksek değerlerine çıkarmış ve hava kirliliğini artırmıştır. Atmosfer sıcaklığındaki artış buzulların erimesi ve sel/fırtına gibi doğal afetlerin gözle görülür bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Şimdiden deniz seviyesinde bulunan birçok adada yerleşim alanları buzulların erimesi ve su seviyesinin yükselmesinden dolayı boşaltılmıştır. Yoğun hava kirliliğinin tehdidi altındaki büyük şehirlerdeki yüzlerce insan hava kirliliği nedeniyle dolaylı olarak hayatını kaybetmektedir. Asit yağmurları sebebiyle birçok doğal ekosistem tamamen ölmüş ve doğadaki gıda ve maddeler ile ağır metaller insan vücuduna girmeye başlamıştır. Bu nedenle insanoğlu fosil yakıt rezervlerinin bitmesini beklemeden temiz enerji kaynaklarına yönelmek zorunda kalmışlardır [1]. Son yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak güneş, rüzgar, su, biokütle, nükleer enerji ve hidrojen kullanılmaya ve bu enerji kaynakları üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu kaynaklar arasında hidrojen yüksek verimlilik, temizlik ve yenilenebilirlik açısından en dikkati çeken ve kabul gören bir enerji kaynağı olmuştur.

Hidrojen, metan, propan, metanol, doğal gaz v.b yakıtlar yakıt hücrelerinde enerjiye dönüşürler. Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücresi Apollo uzay programı için 1960'larda

yapılmış ve günümüzde hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. Yakıt hücreleri yüksek verimlilik, hafiflik, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu ve yan ürün olarak su üretilmesinden dolayı uzay uygulamaları için vazgeçilmez enerji üreteçleridir [2,3].

Yakıt olarak hidrojen kullanan yakıt hücreleri katı fazda çalışarak atık olarak sadece su çıkarmaları ve çok yüksek verimlilikleri nedeniyle gelecekte enerji temininde önemli bir potansiyele sahip olacaklardır. Bunların emisyonların düşürülmesine katkısı hidrojenin elde edileceği birincil enerji kaynağının türüne bağlıdır. Eğer nükleer veya yenilenebilir kaynaklar kullanılarak suyun elektrolizi sonucu hidrojen elde edilir ve bu hidrojen yakıt hücrelerinde yakılırsa böyle bir yakıt çevriminde hiç CO₂ ortaya çıkmayacaktır. Diğer taraftan biyolojik, termokimyasal ve elektrokimyasal hidrojen üretimi prosesleri konularındaki Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir [2]. Başlıca yakıt hücresi türleri;

- 1) Proton değişim membran yakıt hücreleri
- 2) Erimiş karbonat yakıt hücreleri
- 3) Fosforik asit yakıt hücreleri
- 4) Katı oksit yakıt hücreleri

Aşağıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi verimliliği en yüksek yakıt hücresi katı oksit yakıt hücresidir. Katı oksit yakıt hücresi; elektro-kimyasal olarak bir iyon iletkenliğine sahip elektrolit yardımıyla gaz halinde bir yakıt ve bir oksitlendirici gazın birleşimiyle elektriğin üretildiği bir aygıttır. 700 ile 1000 °C arasında çalışan katı oksit yakıt hücreler 1 kW ile 10 MW arasında ve % 65 verimlilikte elektrik üretirler [4]. Bir katı oksit yakıt hücresinde iyonlar (O²⁻) gözenekli bir elektrottan (katot) bir oksijen iyon iletkeni elektrolit içinden tekrar bir gözenekli yakıt elektrotuna (anot) iletilir. Burada oksijen iyonları yakıtla (H₂, doğal gaz, metan v.b) reaksiyona girip elektrik üretmek için dış devreye elektronlarını verirler. Böylece anot ve katot arasında 1 V'luk bir potansiyel oluşur.

Aşağıdaki çizelgede yakıt hücreleri karşılaştırmalı olarak açıklanmaktadır [2].

Çizelge 1.1. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

Hücre Özellikleri	Yakıt Hücresi Türü			
	Proton değişim membran	Fosforik asit	Erimiş karbonat	Katı oksit
Elektrolit	İyon değiştirici polimer membran	Fosforik asit	Bazik karbonat karışımı	Kübik zirkonya
Çalışma sıcaklığı (°C)	80	200	650	1000
Yük taşıyıcı	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Elektrolit şekli	Katı	Hareketsiz sıvı	Hareketsiz sıvı	Katı
Hücre donanımı	Karbon-metal	Grafit	Paslanmaz çelik	Seramik
Katalizör	Platinyum	Platinyum		
Yakıt hücresi verimi %	<40	40-45	50-55	50-65

Genellikle elektrolit malzemesi olarak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarını katottan anota mükemmelce ileten yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya (c-ZrO₂) kullanılır. Anot malzemesi olarak elektriksel iletkenliğe sahip nikel ve yitria ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (sermet) kullanılır. Katotta ise, elektronik ve iyonik iletkenliklerinin her ikisine de sahip peroksit, Lantanyum manganat (LaMnO₃) kullanılır [2-5]. Katı oksit yakıt hücrelerinde yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi mekaniksel, kimyasal ve elektriksel kararlılıkta istenir. Fakat katı oksit yakıt hücrelerinin ~1000 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına gereksinimlerinden dolayı daha düşük çalışma verimliliği ortaya

ıkar. Ayrıca kübik zirkonyanın düşük mekaniksel dayanımı yüksek sıcaklıklarda uzun süreli bekleme ile de meydana gelir. Buda bu malzemenin katı elektrolit olarak kullanılmasını sınırlar. Aynı zamanda kübik zirkonya yüksek tane büyüme hızına da sahiptir [6]. Kübik zirkonyadaki mekaniksel özelliklerin geliştirilmesi ve aşır tane büyümesini engellemek için birçok yaklaşım önerilmiştir [7]. Bunlardan en yaygını ve etkilisi kompozit oluşturma yoludur. Bu yolla ana matris içerisinde çözünürlüğü düşük olan ikinci fazın homojen bir şekilde dağıtılması sağlanır. Böylece ana matris ile ikinci faz arasındaki kafes parametresi ve termal genleşme katsayısı farklılığı tane büyümesine engel teşkil ederek mekanik özelliklerin gelişmesi sağlanır.

Bu çalışmada; katı elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılan yitriya ile dengelenmiş kübik zirkonya ($c\text{-ZrO}_2$) değişik oranlarda Al_2O_3 ile katkılanıp muhtemel oluşabilecek faz dönüşümleri, mikroyapı incelemeleri ve elektriksel iletkenlik incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Zirkonya (ZrO_2)

Zirkonya, % 0.028 bolluğu ile yer kabuğundaki elementler arasında 11'inci sırayı işgal eder ve Cu, Pb, Ni, Zn' den daha fazla oranda bulunur. Zirkonya mineralleri, daima % 0.5 – 2.0 arasında hafniyum (Hf) içerirler. Zirkonya en az 37 değişik mineral içinde bulunmasına rağmen ticari önemi olan mineralleri zirkon ($ZrSiO_4$), badeleyit (ZrO_2) ve "eudialyte" $((Na\ Ca)_6\ ZrOH\ (Si_3O_9)_2)$ ' dir.

Zirkonya, 1727 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Zr' nin kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 'nin bir kısmı ZrO ' ya dönüşür ve oksijen açığa çıkar. ZrO_2 yüksek ergime noktasına (2710 ± 35 °C), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir. Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal formda bulunur. Çizelge 2.1'de ZrO_2 'nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmektedir. Zirkonya'nın oda sıcaklığındaki tabii formu monoklinik formdur ve 1170 °C a kadar kararlıdır. 2370 °C a kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680 °C a kadar kübik fazda kalır [8-9].

Çizelge 2.1. ZrO_2 'nin fazları, yoğunlukları ve geçiş sıcaklığı

Kristal Form	Yoğunluk gr/cm^3	Geçiş Sıcaklığı °C
Monoklinik	5,83	<1170
Tetragonal	6,10	1170 – 2370
Kübik	6,09	2370 - 2680

2.1.1. Zirkonya seramiklerin kullanım alanları

Zirkonya, günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunları başlıca şu şekilde sıralayabiliriz.

- a) Refrakter malzeme olarak,
- b) Isıtıcı eleman olarak,
- c) İzolasyon malzemesi olarak,
- d) Abrasiv kesici aletlerin üretiminde,
- e) Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
- f) Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
- g) Seramik filtre üretiminde,
- h) Yakıt hücrelerinde,
- i) Piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde,
- j) Katı elektrolit ve oksijen sensör imalinde,
- k) Dizel ve ısı motorlarında.

Örneğin ZrO_2 'den üretilen motorlar dökme demir motorlarla kıyaslandığında

- a) Yaklaşık %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlaması,
- b) Soğutma düzeneğine gerek olmayışı,
- c) Yağlamaya gerek duyulmayacak derecede aşınmanın çok az olması,
- d) Birçok sisteme gerek kalmadığından sistemin hafiflemesi gibi birçok üstünlükleri vardır [10].

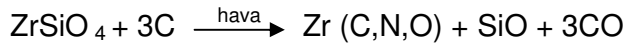
2.1.2. Zirkonya tozlarının üretimi

Zirkon kumundan silisin uzaklaştırılması

Zirkon minerali kimyasal reaksiyonlara oldukça dayanıklıdır. Zr ile Hf'yi silisyumdan ayırmak için kullanılan en önemli prosesler şunlardır:

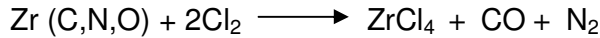
- a) Karbür prosesi ve klorinasyon,
- b) Alkali eritilişi ve asit liçi,
- c) Fluorosilikat eritilişi ve su liçi,

a) Karbür prosesi ve klorinasyon: Zirkon ve kok kömürü bir elektrik ark fırınında ham zirkonyum siyanitrit üretmek üzere reaksiyona sokulur (ağırlıkça ~ %6 C, %2 N, %1 O)



Zirkon kumundan ZrCl_4 üretiminde, karbür yerine siyanonitrit tercih edilir, çünkü bundan sonraki klorinasyon aşamasında daha düşük sıcaklıklarda klorla ekzotermik olarak reaksiyona girer.

Klorinasyon sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon:



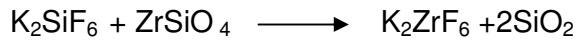
b) Alkali eritilişi ve asit liçi: Zirkon kumu çok ince öğütülerek eritilmiş NaOH ile 550 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda hızla reaksiyona sokulur:



Buhar çıkışı ve karışımın viskoz hale gelmesinden sonra karışım kırılgan ve gözenekli frit adı verilen bir kütleye dönüşür. Frit üretiminde zirkon/NaOH oranı 1/8, fritleme sıcaklığı 400-1000 °C ve fritleme süresi 15 dak. ile 2 saat arasında değiştirilerek optimum eritiş şartları sağlanır. En uygun şartların zirkon/NaOH oranı 1/1,6, sıcaklığın 650 °C ve ısıtma süresinin 1/2 saat olduğunda elde edilmiştir.

Soğutmadan sonra frit öğütür ve sıcak su ile liç edilir. Filtrasyon sonucu suda çözünen sodyum silikat uzaklaştırılır suda çözünmeyen sodyum zirkonat ise Zr-Hf ayrılmasında uygulanacak yönteme bağlı olarak HNO_3 , H_2SO_4 veya HCl içinde çözülür.

c) Fluorosilikat eritişi ve su liçi: Bu proseste, zirkon 200 mesh'in altında öğütüldükten sonra KCl ile iyice karıştırılır, karışım $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlemeye tabi tutulur. Eritiş sırasında oluşan reaksiyon:



Daha sonra %1' lik HCl ile $85\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de liç (muamele) yapılır. K_2ZrF_6 $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de saf su ile çözülür ve NH_3 ile $\text{Zr}(\text{OH})_4$ çöktürülür. Bilahare $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir [11].

Zirkonya tozlarının yaşkimya yöntemiyle hazırlanması

Homojenliği ve sinterlemeyi arttırmak için seramik tozlarının “yaş kimya” yöntemi ile üretilmesi uygundur. Son çeyrek asırda bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda, sinterleşme yeteneği düşük tozlar elde edilmiştir. Bunun nedeni, seramik tozlarının üretimi esnasında topaklaşmanın yeterli ölçüde kontrol edilmemesidir. Çünkü, sinterlemede, toz boyutundan ziyade, yapıda yer alan topaklar densifikasyonu olumsuz yönde etkilenmektedir. Topaklaşma toz hazırlamanın erken safhalarında oluşmakta ve kurutma, kalsinasyon gibi ısı işlem prosesleri sonucunda durumlarını daha da pekiştirerek yapıda toz boyutundan daha küçük boyutlarda porozite oluşmasına sebep olmaktadır.

ZrO_2 tozlarının “yaşkimya” yöntemiyle hazırlanması ile ilgili literatürde değişik yöntemler yer almaktadır. Bunlar sırasıyla;

1. Sıcak kerosen sentezi
2. Sitrat sentezi
3. Sol-jel mikro küre sentezi
4. Peroksit sentezi
5. Aseton-toluen sentezi
6. Alkoksit sentezi
7. Klorür sentezidir.

Sıcak kerosen sentezinde % 17 Y_2O_3 içeren ZrO_2 elde edilir. $Zr(SiO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ile $Y(NO_3)_3$ kerosende emülsiyon haline getirilir, bu emülsiyon 170 °C'de sıcak kerosene ilave edilir, su ayrılır kurutulur. 600 °C O_2 ile kalsine edilir.

Sitrat sentezinde ise $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, HNO_3 ' de çözülür ve buna Y_2O_3 ilave edildikten sonra NH_3 ile çöktürülüp filtre edilir, yeniden nitrat asidi ve NH_3 ilavesi yapılır. İşlem sonunda sitrik asit ilave edilip kompleks bir yapı elde edilir. Suyu uçurulan kalıntının 650 °C'de kalsine edilmesiyle zirkonya tozu elde edilmiş olur.

Sol-jel tekniği ile üretim çeşitli şekillerde yapılabilir. Yöntemin esası çözüldüden veya kollodial süspansiyondan partiküllerin büyütülmesinden ibarettir. Kollodial süspansiyon metalik asitleri veya klorürleri ve metal alkoksitleri içerir. Bu yöntemle üretilen tozların boyutu 1-20 mikron mertebesinde.

Peroksit sentezinde $Y(NO_3)_3$ ve $ZrOCl_2$ çözeltisi hidrojen peroksit ile katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5-9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip 600°C' de kalsine edilir. Aseton-toluen sentezinde HNO_3 içerisindeki metal çözeltisi NH_3 ile çöktürülür. Asetonla çalkalanır, tolue ile yıkanır. Elde edilen ürün kurutulup öğütülür ve 650 °C'de kalsine edilir. Alkoksit sentezi de sol-jel tekniğinin daha genel bir uygulamasıdır. Klorür sentezinde ise $ZrCl_4$ ve YCl_3 den başlayarak çökeltme yöntemi ile jel

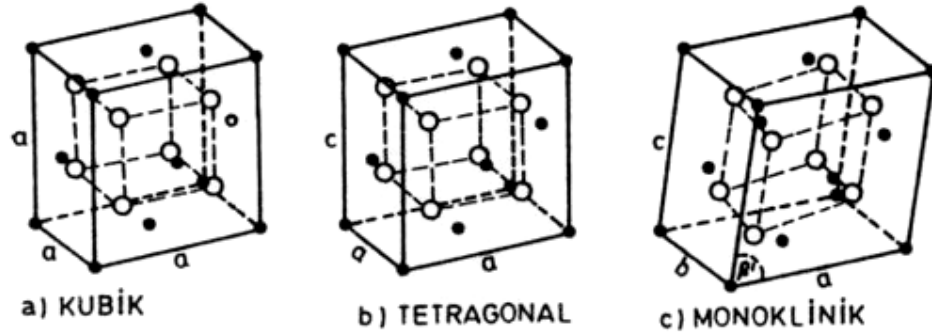
oluşturulur. Aslında bu yöntem de alkoksit yönteminin diğer bir şekli olup nihai ürünün 1180 °C’de sinterlenmesiyle % 95 ve 1220 °C’de sinterlenmesiyle de % 98 yoğunluk elde edilir [12].

2.1.3. ZrO₂’nin kristal yapısı

Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Zirkonyanın üç farklı kristal yapısı vardır bunlar; Monoklinik, Tetragonal ve Kübik yapılardır. Monoklinik yapı 1170 °C’nin altındaki tüm sıcaklıklarda karardır. Tetragonal yapı 1170 – 2370 °C sıcaklıkları arasında karardır. Tetragonal-ZrO₂ basit olarak, distorse olmuş CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Kübik yapı, 2370 °C’den ergime noktası 2680 °C’ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr⁺²’ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve burda ki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur. (Şekil 2.1a)

Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş % 3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Çizelge 2.2’deki değerlerden anlaşıldığı gibi kafes hacmi giderek azalmaktadır. Bu faz dönüşümü sonucu seramik malzeme genellikle parçalanmaktadır. Bu durumu önlemek ve yapıyı oda sıcaklığında kübik yapıda kararlı kılmak amacıyla zirkonyaya CaO, MgO, Y₂O₃ gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır.

Zirkonya kafesi içerisine kübik yapıyı kararlı kılmak amacı ile Ca⁺², Mg⁺² ve Y⁺³ iyonlarının girmesi, anyon boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu ise 1000 °C civarında oksijen iyonu iletkenliği ile sonuçlanır. Bunun anlamı kübik yapıda kararlı hale getirilmiş Zirkonyanın, “katı elektrot” olarak kullanılabilmesidir [10].



Şekil 2.1. ZrO_2 'nin değişik fazlardaki şematik gösterilişleri

- a) Kübik- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi,
- b) Tetragonal- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi,
- c) Monoklinik- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

Çizelge 2.2. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
$a = 5,156 \text{ Å}^\circ$	$a = 5,094 \text{ Å}^\circ$	$a = 5,124 \text{ Å}^\circ$
$b = 5,119 \text{ Å}^\circ$	$b = 5,177 \text{ Å}^\circ$	-
$c = 5,304 \text{ Å}^\circ$	-	-
$\beta = 98,9 \text{ Å}^\circ$	-	-
$d = 5,830 \text{ gr/cm}^3$	$d = 6,100 \text{ gr/cm}^3$	$d = 6,090 \text{ gr/cm}^3$

2.1.4. Zirkonyanın faz dönüşümleri

Monoklinik–Tetragonal faz dönüşümü; ilk olarak, yüksek sıcaklık XRD'si kullanarak 1929 yılında Ruff ve Ebert tarafından keşfedilmiştir. Bu tarihten sonra ve özellikle son 35 yıl zarfında, bu önemli dönüşümün teorisini anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacim değişikliğinin pratik önemi yüzünden bu konu üzerinde bir çok teknik kullanarak (DTA, X-ışını ve elektron kırınımı, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskop gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

ZrO_2 'de tetragonal $\longrightarrow$ monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martensitik dönüşüm olarak tanımlanır. Buda ilk olarak Wolten tarafından saptanmıştır. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma

işlemleriyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir [13]. Bu gibi bir dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz ve ayrıca başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönler dönüşümle oluşan fazda mevcuttur. Böylece bu dönüşüm, sabit düzlemler ve yönleriyle tanımlanabilir [14]. Garvie bu dönüşümün $1174 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ da gerçekleştiğini ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir [15]. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm %3-5 lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişler [16], buda mühendislik seramikleri alanında bir devrim olarak nitelendirilmiştir.

Tetragonal- ZrO_2 partikül boyutu ve partiküllerin sıkıştırıldığı matris en önemli faktörlerdir. ZrO_2 'de kritik bir tetragonal- ZrO_2 partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak veya bir gerilme uygulanmasıyla tetragonal-monoklinik dönüşümü meydana gelecektir. Tetragonal- ZrO_2 , tek bir partikül veya kristal olarak serbest halde olabileceği gibi; çökelti disperse fazı olarak bir matris içerisinde sıkıştırılmış halde de olabilir [17].

Tetragonal $\longrightarrow$ kübik faz dönüşümü ise $2370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında tetragonaldan kübik forma dönüşümdür ve Smith ve Clin [18] tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm difüzyonsuz veya martensitik bir dönüşümdür. Bu formun kristal yapısı, CaF_2 ile eş yapısal olup, diğer bir çok oksitlere (HfO_2 , ThO_2 ...) benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, katı çözünürlüğün olmayışı ve yüksek buhar basınçlarından dolayıdır [19].

2.1.5. Zirkonyada dönüşüm toklaşması

Zirkonya'nın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen % 3–5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığı ilk kez Garvie ve

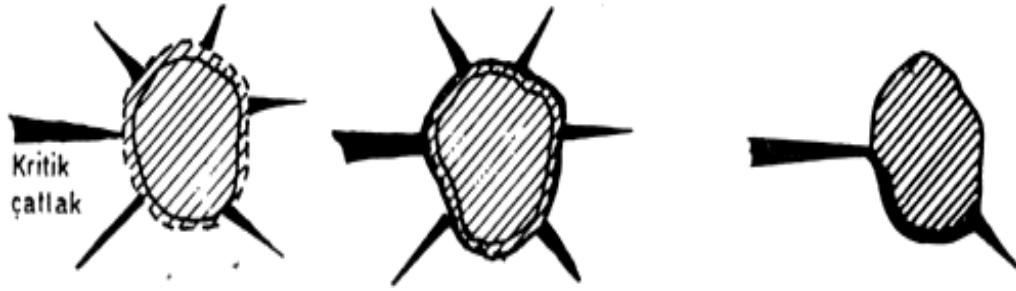
arkadaşları tarafından “seramik çelik” adıyla yayınlandığında büyük yankı uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Dönüşüm toklaşması ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- a) Mikro çatlak oluşumu ve
- b) Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

Mikro çatlak oluşumu yoluyla dönüşüm toklaşması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlağın ucunda bulunan mikro çatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu arttırmırlar. Seramik malzemelerin tokluğunu arttırmak için mikro çatlaklar oluşturma bir yolu belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonya'nın bu malzemelere katılmasıdır. Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda % 3–5'lik bir hacim artışına uğrarlar. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi zirkonya taneleri çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur. Oluşan bu mikro çatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine veya dallanmasına ve böylece seramik malzemenin tokluğunun artmasına neden olur.

Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonya'nın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerin altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi, zirkonya'nın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler) gibi parametreler ile yakından ilgilidir. Ayrıca, maksimum tokluk elde etmek için zirkonya'nın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir.



Şekil 2.2. Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi

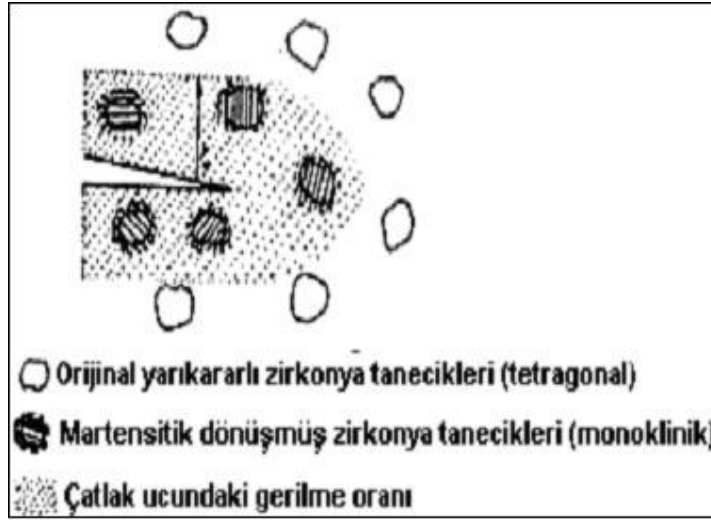
Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170 °C civarında tetragonal - monoklinik faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri çok küçükse ($< 0,5\mu\text{m}$) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar.

Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur.

Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir değere ulaşırlarsa zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi oluşturarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genişleme, ana basma gerilimi ile birlikte martensitik reaksiyona neden olur.

Bu olay çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir, buda malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu

Tetragonal zirkonya'nın gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğünün altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise hemen dönüşüme uğrayacaktır. Bu, zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, matrisin uyguladığı baskı, zirkonya'nın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler gibi) ile yakından ilgilidir [20].

2.1.6. Zirkonya seramiklerinin iyonik iletkenliği

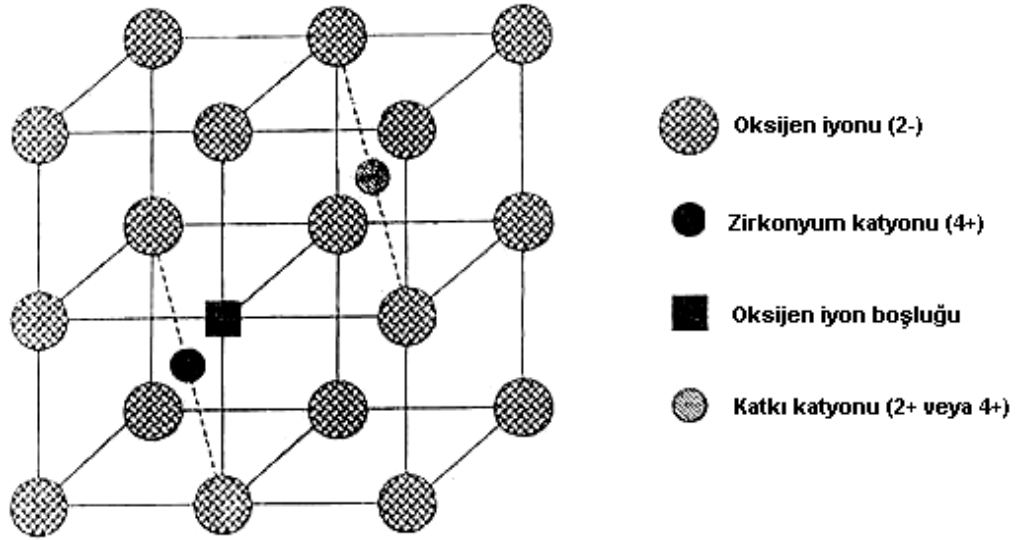
Oksijen iyonunun taşınmasına dayanan katı elektrolitler, oksijen içeren sistemlerde, termodinamik ve kinetik özelliklerinin tespitine yönelik temel araştırmalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Katı elektrolitler, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde, yanma kontrolünde ve oksijen sensör olarak tıpta ve metalurji sanayinde kullanılmaktadır. Katı elektrolitler, kübik yapıda olan ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 ve CeO_2 katı eriyiklerdir. Bu katı eriyiklerden herhangi birinin kullanımında, sisteme toprak alkali, nadir toprak veya Y^{+3} iyonları ilave edilerek oksijen boşluklarının oluşması sağlanır. İyi bir oksit elektrolitte aranan özellikler şunlardır;

- a) Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. (elektronik iletkenlik ihmal edilecek kadar düşük olmalıdır).
- b) İyonik iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır.
- c) Metalurjik uygulamalarda, ZrO_2 , HfO_2 , veya ThO_2 'li problemlerin yoğunluğunun yüksek ve termal şoka dayanıklı olması gerekir.
- d) Gazlara karşı geçirgenliği çok düşük olmalıdır [10].

En iyi bilinen ve en yaygın olarak kullanılan oksijen iyon iletkenleri stabilize ZrO_2 esaslı oksit seramiklerdir. Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik değişimler gösterir ve kristal kafesinde hata yoğunluğu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya 1170 °C'de % 5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve bu yapıda 2370 °C'de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kararlıdır.

Zirkonya'nın katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir ve bunlar Zr^{+4} iyonlarıyla yer alan atomlar şeklinde değişimde bulunurlar. Bu durumda zirkonya kübik yapıda dengede olur ve malzeme allotropik değişim göstermez. Ayrıca, yapı içinde Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} gibi daha düşük değerlikte atomların yer alması sonucunda kristalin şarj nötralitesinin korunabilmesi için yapıda çok sayıda oksijen boşlukları (Voll) oluşturulmuş olur. Örneğin, mol'ce % 20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya'da; $Zr_{0.67}Y_{0.33}O_{1.83}(Voll)_{0.17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının % 8,5'i kadar oksijen boşlukları, mol'ce % 15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $Zr_{0.85}Ca_{0.15}(Voll)_{0.15}$, oksijen atomlarının % 7,5'i kadar oksijen boşlukları oluşur [21,22]. Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil 2.4'de oksijen iyon boşluğu ve dengeleyici katyonu gösteren stabilize zirkonya birim hücresi görülmektedir. ZrO_2 kafesindeki boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme yoğunluğuna bağlı olarak % 4-8 arasında değişir. ZrO_2 'ye ilave edilen MgO , CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 ve Yb_2O_3 gibi oksit seramiklerin oluşturdukları katı çözeltilerin elektrik iletkenlikleri, genellikle kimyasal bileşimin ve sıcaklığın bir

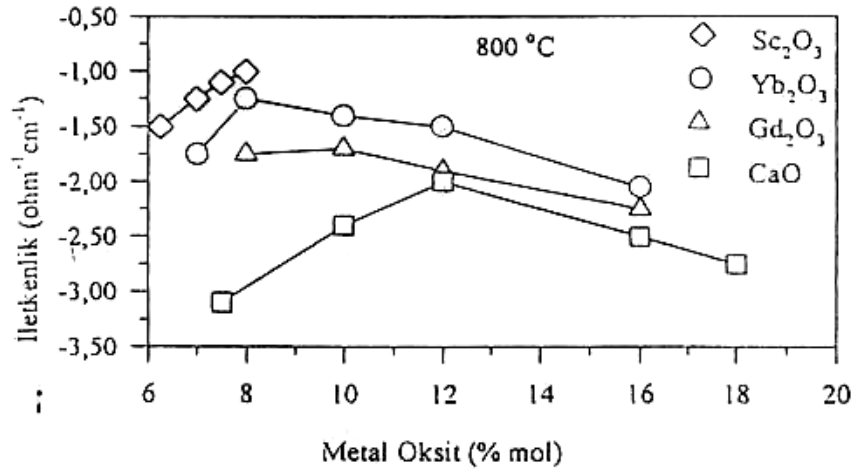
fonksiyonu olarak gösterilir. Birçok ZrO_2 esaslı katı elektrolit sistemde maksimum iletkenliğin, ilave edilen oksit malzeme miktarının bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 2.4. Dengeli zirkonya birim hücresi [23]

Şekil 2.5'de çeşitli ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinin bileşime bağlı olarak iletkenlikleri verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, her ZrO_2 –metal oksit sistemi için maksimum iletkenliğin elde edildiği bir bileşim değeri mevcuttur. Genellikle maksimum iletkenlik değerleri, her katı elektrolit malzemenin M^{+3} iyonları için % 3,75 ve M^{+2} iyonları içinse % 6–6,5 oranında oksijen anyon boşluk konsantrasyonuna sahip olduğu bileşim değerlerine denk gelmektedir. İletkenlik–kararlaştırıcı oksit yoğunluğu eğrilerindeki maksimum nokta, malzeme sisteminde florit yapıdaki kübik fazı tamamen denge haline getirmek için gerekli minimum metal oksit miktarı belli bir değeri geçtikten sonra iletkenlik düşmeye başlar. Bu durumun nedenleri; hata çiftleri arasındaki etkileşim, boşlukların düzenli hale gelmesi ve birbirleriyle kilitlemesidir. ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de, ilave edilen kararlaştırıcı oksit katyonlarının boyutudur. Zira katyon çapı, Zr^{+4} iyonun çapına yakın olan malzemeler en yüksek

iletkenlik değerlerine sahiptirler. Dolayısıyla artan katyon çapıyla iletkenlikte bir düşme gözlenecektir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke ederler. Bu açıdan bakıldığında, Şekil 2.5'de verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 2.5. ZrO₂-dengeleyici oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi [24]

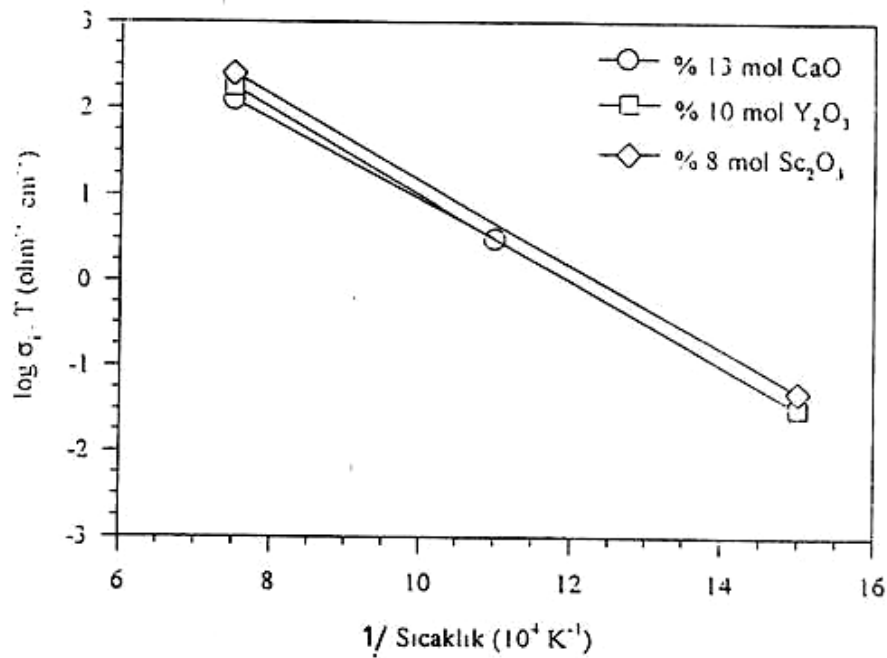
Şekil 2.6'da çeşitli ZrO₂-metal oksit sistemlerine ait iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, genellikle Arrhenius eşitliği şeklinde açıklanır;

$$\sigma_i.T = A_i \cdot \exp[-E/(kT)] \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte A_i , sıcaklıktan bağımsız eksponansiyal değer; E , aktivasyon enerjisini; k , Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 2.6'da verildiği gibi, $\log \sigma_i.T$ (iletkenlik) – $(10^4/T)$ eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verir.

Şekil 2.7.'deki katı oksit yakıt pili (KOYP) membranın anotundan hidrojen veya karbon monoksit geçirilir bu sistemin yakıcısıdır. Diğer tarafından yani

katodundan ise oksijen geçirilir. Genelde yakıt hidrojen , metan gazı veya doğal gaz olabilir. Anottaki oksijen molekülü atomlarına ayrılıp her oksijen atomu iki elektron üzerine alır ve O^{-2} iyon olarak elektrolit malzemenin içinden geçip karşı tarafa geldiğinde yakıt olan hidrojenle birleşir. Hidrojenin oksijen ile birleşebilmesi için bir elektron serbest bırakması gerekir ve H^{+} iyonu olur. Hidrojen ile oksijen birleştiğinde ısı ortaya çıkmadan (veya çok az ısıyla) elektrik üretilir. Çünkü biz hidrojenin verdiği elektronları dış bir elektrik devresi üzerinden oksijene iletirken bir lambayı yakabiliriz. Bu reaksiyonun atıkları su yada karbondioksittir. İkisi de çevreye son derece duyarlı atıklardır. KOYP'nin önemli avantajı çok yüksek verimle çalışıyor olmasıdır.

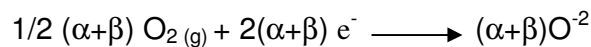


Şekil 2.6. Çeşitli ZrO₂—stabilleştirici oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arhenius) eğrileri [25]

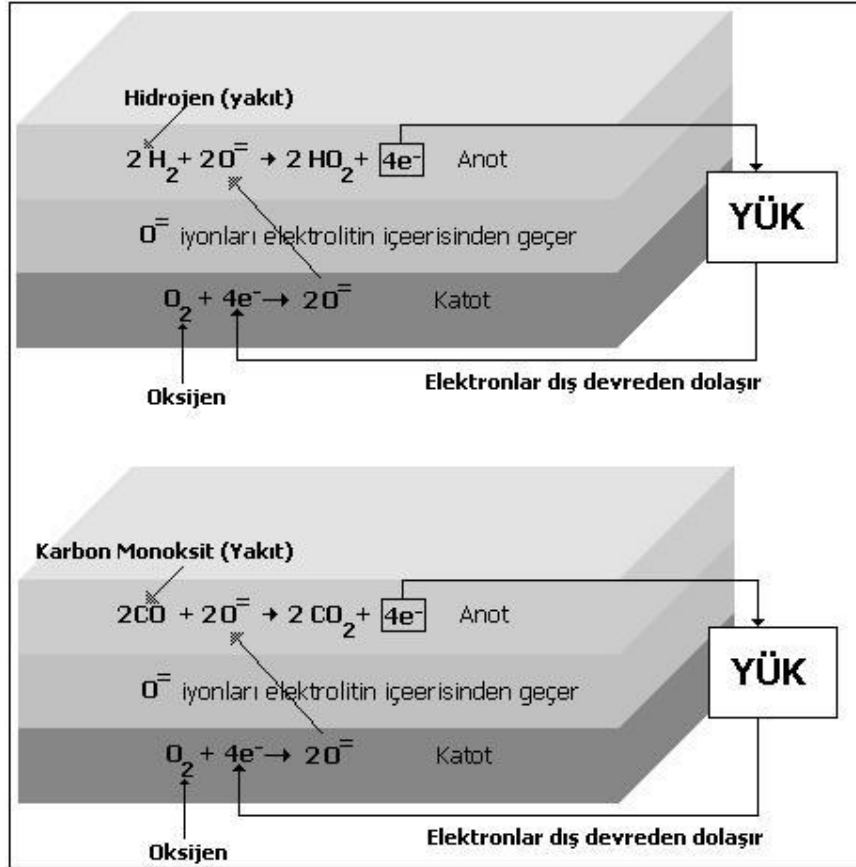
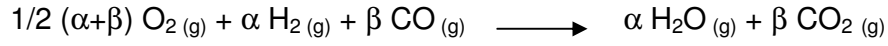
Anot reaksiyonu



Katot reaksiyonu



Hücre reaksiyonu



Şekil 2.7. Zirkonya elektrot kullanılan (yakıt hidrojen veya karbon monoksit) katı oksit yakıt hücresi

Bu sistem 1000 °C derecede çalışır. Eğer bu gazlar birbirleriyle bu sıcaklıkta gaz fazda buluşurlarsa kuvvetli ekzotermik bir reaksiyon yani patlama olur. Dolayısıyla yakıt ve yakıcı gazları birbirinden yalıtılması gerekir.

2.1.7. Zirkonyanın dengelenmesi

Saf ZrO_2 'da 1170 °C'de meydana gelen monoklinik–tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır. Soğuma sırasında

tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen % 3-5 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu özellik ZrO_2 'nin saf olarak fabrikasyonunu engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilebilmesi için kararlı hale getirilmesi yani stabilizasyonu gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda kübik- ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO , CaO , Y_2O_3) tetragonal- ZrO_2 çökeltilerinin mevcut olduğu kübik- ZrO_2 yapısını stabilize ederler ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır [26].

ZrO_2 'nin dengelenmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri kullanılabilir. Çünkü ilave oksitlerin ZrO_2 ile katı çözelti oluşturması ve uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması gerekir ve bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri ZrO_2 ile katı çözelti oluştururlar. Zr^{+4} iyonu ile 8'li bir koordinasyona sahip olan, iyonik yarıçapları Zr^{+4} iyonunkinden % 40 kadar küçük veya büyük olan iyonlar, ZrO_2 'yi stabilize etmektedir.

Çizelge 2.3'de ZrO_2 'ye yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO_2 'da mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmedeği kolaylıkla görülebilir. Sr^{+2} gibi iyonik yarıçapı Zr^{+4} iyonun yarıçap değerinden % 40'tan fazla olan malzemeler, Zr^{+4} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, stabilizasyon için ZrO_2 'ye büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler.

Stabilizasyonda Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir. Kararlaştırıcı iyonlar Zr iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluklar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları bu boşluklara sıçrayabilmekte ve yeni boşluklar oluşturabilmektedir.

Böylece oksijen iyonu ileten katı bir elektrolit meydana gelmekte ve dolayısıyla oksijen konsantrasyonu ölçülebilmektedir.

Çizelge 2.3. ZrO₂'ye yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları

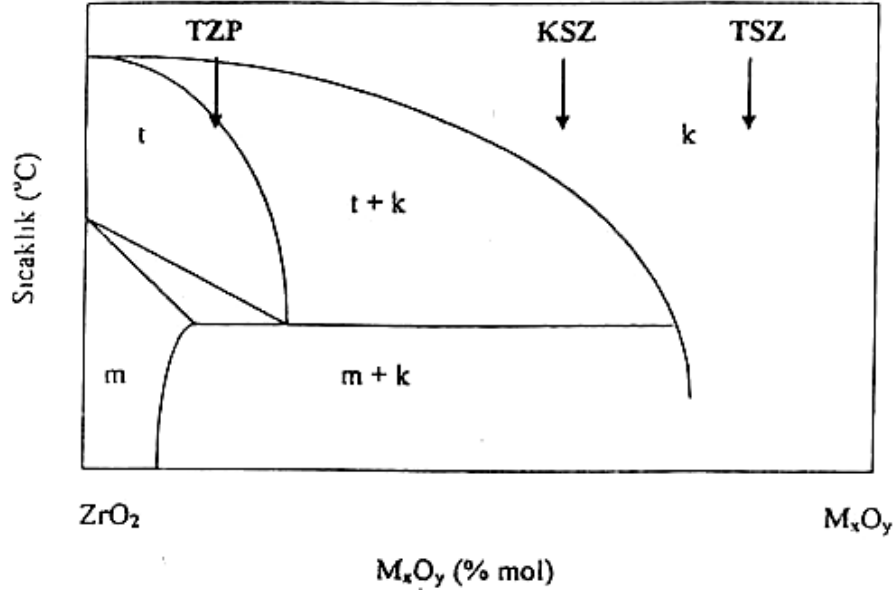
Element	İyonik Yarıçap (nm)	Zr ⁺⁴ 'e göre farklılık (%)
Zr ⁺⁴	0.084	-
Hf ⁺⁴	0.083	-1
Ce ⁺⁴	0.097	+15
Y ⁺³	0.1019	+21
Sc ⁺³	0.087	+3.6
Yb ⁺³	0.1125	+36
Ca ⁺²	0.112	+33
Mg ⁺²	0.089	+6
Sr ⁺²	0.126	+50
Ba ⁺²	0.142	+69

Kübik-ZrO₂ fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'daki faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürücü etki yapar. Şekil 2.8'de örnek bir ZrO₂-dengeleyici oksit faz diyagramı verilmiştir. Dengeleyici oksit ilave edildikçe, tetragonal- ZrO₂ ve monoklinik-ZrO₂ fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla dengeleyici oksit ilave edildiğinde ise, kübik-ZrO₂ katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dahi kararlı halde kalır. Verilen faz diyagramından görüldüğü üzere, tamamen dengelenmiş ZrO₂ polikristali (TZP) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur.

Tamamen stabilize zirkonya (TSZ)

Ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TSZ tipi malzemeler, ZrO₂'ya toprak alkali element oksitlerin ilavesiyle de üretilir ve mikroyapısı iri kübik-ZrO₂'dan meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 1600-1800 °C'deki yüksek sıcaklıklarda 10-150 µm arasında iri taneler oluşur. Kübik yapılı ZrO₂ seramikler; ergimiş metallerin PO₂ ölçümünde ve katalitik dönüştürücülerde

oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. TSZ seramikler darbelere karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısı değişim dayanımı zayıftır.



Şekil 2.8. Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 –metal oksit ikili faz denge diyagramı [20]

Kısmen stabilize zirkonya (KSZ)

Kübik yapıdaki zirkonyanın mekanik özellikleri zayıftır. Tetragonal zirkonyadan monoklinik zirkonyaya dönüşüm ise 850-1000 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve bu dönüşüm su verilmiş çeliklerde görülen martensitik dönüşüm karakterisliğine sahiptir. Zirkonyada yer alan martensitik dönüşümün önemi ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi nedeniyle, tamamen kararlı kübik yapı yerine, içerisinde çökelti halinde monoklinik veya tetragonal faz içeren kısmen stabilize edilmiş zirkonya (KSZ) tercih edilmektedir. Kübik yapıda tetragonal zirkonya bulunması mekanik özelliklerde önemli ölçüde gelişme sağlamaktadır. Mekanik özelliklerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar sonucu mikroyapıyı kontrol ederek günümüzde kırılma mukavemeti 1000 MPa'nın üzerine çıkmış ve tokluk 16 MPa $m^{1/2}$ ye

ulaşmıştır. Ancak hedeflenen değerler, kırılma mukavemeti için 2500 MPa ve tokluk için 20 MPa m^{1/2} dir [10].

KSZ mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Başlangıçta, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta (>1700 °C) sinterlenir ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulur. Ötektoid üstü sıcaklıklarda kübik-tetragonal ikili faz bölgesinde kontrollü bir yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulur. KSZ'da kararlaştırıcı olarak MgO, CaO ve Y₂O₃ kullanılır. Stabilleştirici oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KSZ'nın üretilmesi için; stabilleştirici oksitin, tamamen stabilizasyon için gerek duyulan miktardan daha az bir konsantrasyona sahip olması ve uygun bir sıcaklık ve zaman şartında kübik-ZrO₂'nin yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

Çizelge 2.4. Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler

Özellik	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ.%)	2.5-3.6	3-4.5	5-10
Sertlik (GPa)	10-14	14-17	8-12
Young Modülü (GPa)	170-210	200-220	180-220
Eğme Mukavemeti (MPa)	440-720	400-650	650-1000
Kırılma Tokluğu (MPam ^{1/2})	6-20	6-12	6-8

Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO₂ seramiğinde dayanıklılık, ısı değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısı genleşme ve ısı iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.4'de üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir. Stabilleştirici oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarını düşürmekle birlikte iki fazlı bir malzemenin lineer termal genleşme katsayısının da azalmasına neden olurlar.

Kısmen stabilize zirkonya'nın lineer termal genleşme katsayısının, saf zirkonya'dan ve tamamen stabilize zirkonya'dan daha düşük olması, kübik

(stabilize) ve monoklinik (saf) zirkonya'dan daha iyi bir termal şok direncine sahip olmasına neden olur. Kısmen stabilize zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu stabilize edici oksit kullanılır. KSZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, kübik- ZrO_2 faz alanında veya kübik- ZrO_2 +tetragonal- ZrO_2 faz sınırında gerçekleştirilir. Tane büyümesi kübik- ZrO_2 fazının oluşumuyla başlamaktadır. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra soğutma işlemi uygulanır. Soğutma işlemi; kübik- ZrO_2 taneler içinde tetragonal- ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtmak, kübik- ZrO_2 tane sınırlarında tetragonal- ZrO_2 fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemek ve oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında tetragonal- ZrO_2 olarak muhafaza etmek için yapılır. Soğutma işlemi, hızlı soğutma ve kontrollü yavaş soğutma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. 500 °C/saatlik bir soğutma hızına hızlı soğutma denir. Hızlı soğutmada, çökeltiler lens şeklindedir ve kübik matriksin {100} düzlemlerine paralel konumdadırlar. Bu soğutma hızında çökeltilerin boyutu 30-60 nm aralığında değişir. Bu soğutma işlemi sonunda elde edilen tane boyutu kritik boyutun hemen altındadır. KSZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası kübik- ZrO_2 matris de oluşmuş küçük boyutlu tetragonal- ZrO_2 çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem, ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir [13].

Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP)

Tetragonal- ZrO_2 tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TSZ ve KSZ'ya göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır.

TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı

malzemeye direnç sağlar. Çizelge 2.5'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde stabilleştirici olarak genellikle Y_2O_3 kullanılır.

Çizelge 2.5. TZP'nin özellikleri

Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 °C
Kütle Yoğunluğu	6.05 g / cm ³
Termal İletkenlik	0.007 cal / cm.sn°C
Termal Genleşme Katsayısı	100 °C $8.3 \times 10^{-6} / ^\circ C$, 800 °C $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$
Termal Şok Direnci	360 ΔT °C

TZP, Mg-KSZ'ye göre iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan biri sinterleme sıcaklığının çok düşük olması (1400-1500 °C gibi) ve dolayısıyla çok ince taneli ve yüksek mukavemetli seramiklerin üretiminin mümkün olması ve ikinci olarak da ötektoid sıcaklığının (Y_2O_3 -TZP; 500 °C) çok düşük olmasıdır.

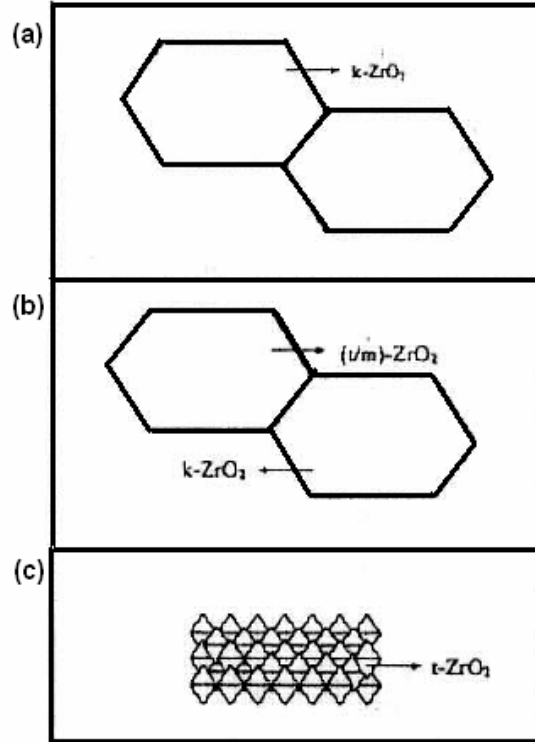
2.1.8. İkili denge diyagramları

ZrO₂-Y₂O₃ sistemi

ZrO₂-Y₂O₃ sistemi üzerinde çok çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiş ve bunlar arasında en güvenilir olarak Scott'un çizdiği faz diyagramı Şekil 2.10'da verilmiştir. Bu diyagramdaki en önemli nokta yitrium oksit miktarının artması ile tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. MgO ve CaO katkılarında da bu görülmektedir. Bu hareket toklaştırmış seramiklerin kullanımı ve dizaynı için çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça monoklinik faz bölgesinin üstünde dar bir monoklinik+tetragonal bölgesinden geçilerek dönüşebilir bir faz olan tetragonal katı çözeltisi mevcuttur. Yitrium oksit miktarı arttıkça kübik faz oluşumu da artmaktadır.

ZrO₂-Y₂O₃ sisteminde; % 2-3 mol kadar Y_2O_3 , 1400-1500 °C sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve TZP tipi malzeme üretilebilir. Bu sistemle KSZ malzemeler ise % 3-6 mol aralığında Y_2O_3 içeren bileşimlerde

1700 °C gibi sıcaklıklarda üretilebilir. $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ sistemi, düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi (1400-1500 °C) ve ötektoid dönüşüm sıcaklığının ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TZP}$; 500 °C) çok düşük olması nedeniyle diğer ikili sistemlere nazaran daha avantajlıdır.



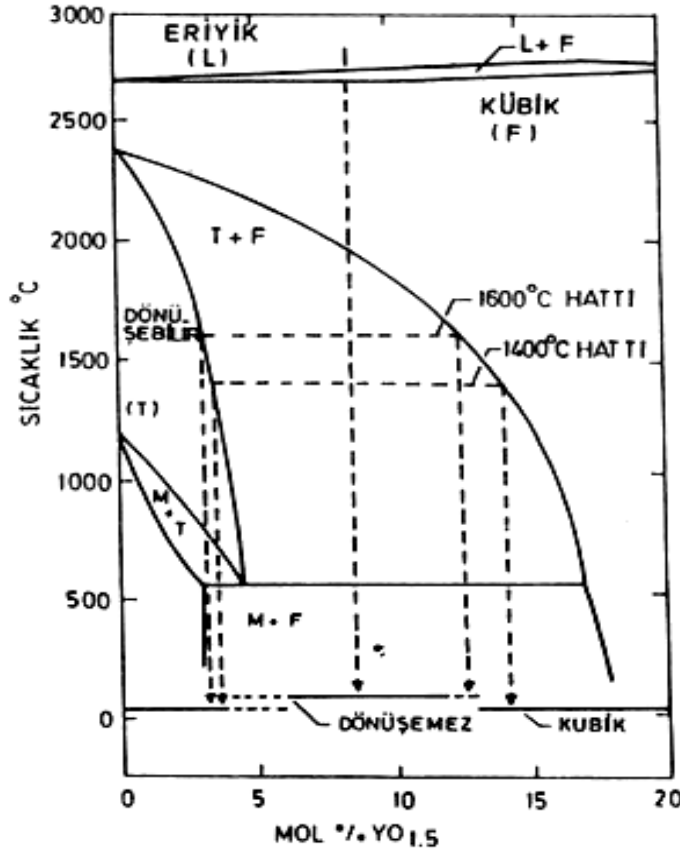
Şekil 2.9. Farklı tiplerdeki ZrO_2 alaşımına ait mikroyapıların şematik gösterilişi

- a) TSZ tipi ZrO_2 alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi,
- b) KSZ tipi ZrO_2 alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi,
- c) TZP tipi ZrO_2 alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi

$\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ Sistemi

Bu sistem araştırmacılar tarafından oldukça geniş bir şekilde çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiştir. Grain tarafından çizilen ve en güvenilir olarak kabul edilen faz diyagramı Şekil 2.11'de verilmektedir. Kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik bölgeleri teknolojik açıdan önemlidir. %6-8,5 mol MgO içeren kübik katı eriyik ısıtıldığında homojen bir katı eriyik elde edilir. Bu kübik katı eriyik tetragonal katı eriyik bölgesine soğutulduğunda tetragonal

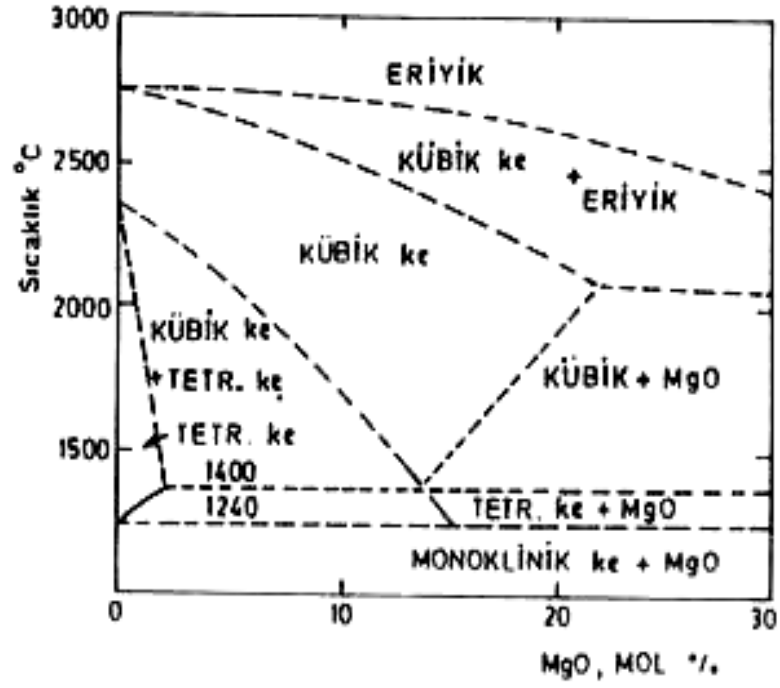
faz çekirdeklenmeye başlar, oda sıcaklığına soğutulduğunda tetragonal faz monoklinik faza dönüşür. TSZ ve KSZ tipli seramik malzeme üretmek için sinterleme işlemi kübik-ZrO₂ veya tetragonal-ZrO₂+kübik-ZrO₂ faz alanlarında uygulanır [10].



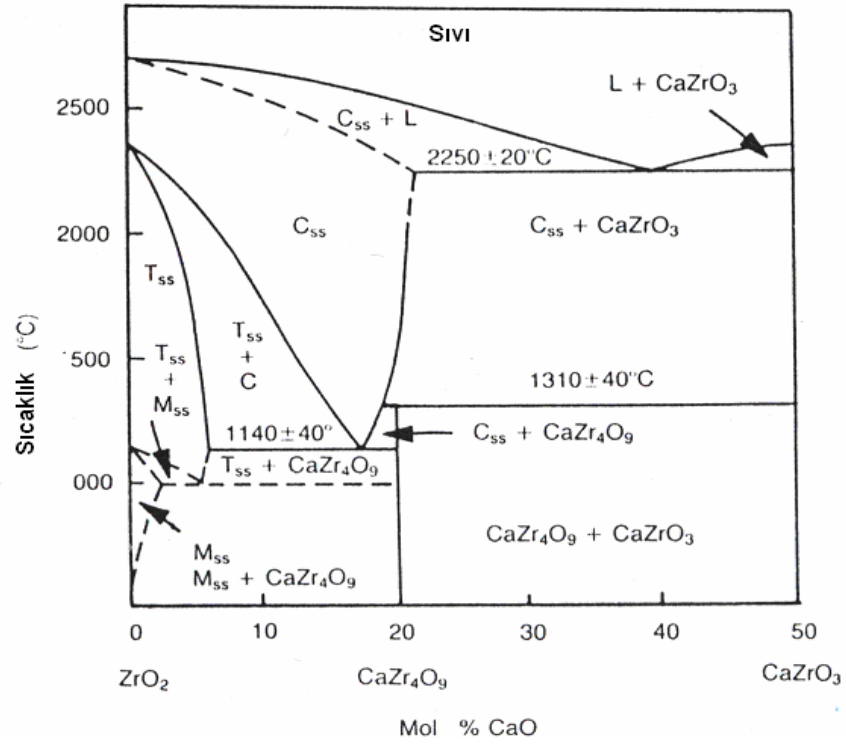
Şekil 2.10. ZrO₂ – Y₂O₃ denge diyagramı [27]

ZrO₂-CaO Sistemi

Kalsiyum oksit de üzerinde çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil 2.12'de gösterilmiştir. 2000 °C'nin altında yaklaşık % 6 mol CaO'e kadar tetragonal karı eriyik kararlıdır, soğutulmaya başlandığında tetragonal katı eriyik+monoklinik katı eriyik bölgesinden geçilir, soğutulmaya devam edildiğinde monoklinik katı eriyik+CaZr₄O₉ oluşur.



Şekil 2.11. ZrO_2 - MgO faz diyagramı [28]



Şekil 2.12. ZrO_2 - CaO faz diyagramı [30]

Bu tepkime ancak çok uzun zaman sonunda gerçekleşmektedir. 1140 °C'nin üstünde % 6-17 mol CaO miktarında tetragonal katı eriyik+kübik katı eriyik mevcut olup, bu bölgede malzeme kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya'dır. Hızlı soğutma sonunda tetragonal katı eriyik monoklinik katı eriyik fazına dönüşür, yavaş soğutmada ise 1140-1000 °C arasında tetragonal fazla birlikte CaZr_4O_9 oluşur, 1000 °C altına soğutulduğunda ise tetragonal katı eriyik martensitik olarak monoklinik katı eriyiğe dönüşür [29].

2.2. Alumina (Al_2O_3)

Alumina yüksek elastik modülü, yüksek aşınma direnci, yüksek kimyasal korozyon direnci, yüksek sıcaklık kararlılığı, ucuz ve kolay elde edilebilir olması nedeni ile biyolojik implantlardan aşındırıcı, yalıtkan ve refrakterlere kadar çok geniş bir alanda yaygın olarak kullanılan mühendislik seramik malzemesidir.

Aluminanın belli başlı özellikleri şu şekilde sıralanabilir [31-35];

- Yüksek basma mukavemeti
- Yüksek sertlik
- Abrasiv aşınmaya direnç
- Çok geniş bir aralıktaki kimyasallar ile etkileşime karşı direnç (hatta yüksek sıcaklıklarda)
- Biyouyumluluk
- Termal şoka direnç
- Yüksek derecede refrakterlik
- Yüksek dielektrik mukavemeti
- Yüksek sıcaklıklarda yüksek elektrik direnci
- Mikrodalga radyo frekanslarını geçirgenliği
- Kolay hammadde üretimi

Çizelge 2.6 ve 2.7’de bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilen alüminanın yıllık üretimi ~45 milyon ton civarında olup, bunun %90’ı alüminyum metalinin üretiminde kullanılmaktadır. Geri kalan %10’luk alüminanın ise %50’si refrakter, %20’si abrasivler, %15’i beyaz eşya ve buji, %10’u mühendislik seramikleri ile çeşitli kimyasallar için kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen alüminanın çoğu alüminyum hidroksit’in kalsinasyonu ile elde edilir. Alüminyum hidroksit’in de neredeyse tamamı Bayer Prosesi ile elde edilmektedir [31-33].

Çizelge 2.6. Alüminanın fiziksel özellikleri [33,36]

Ergime noktası, °C	2015±15
Refraktif indeks	1,765
Moleküler ağırlık, g/mol	101,96
ΔG_f° Oluşum serbest enerjisi, kJ/mol	-1582,4

Çizelge 2.7. %85,0- 99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri

Alümina içeriği, %	85,0	95,0	99,7
Yoğunluk, g/cm ³	3,5	3,7	3,9
Dielektrik sabiti	8,5	9,2	9,0-10,1
Dielektrik mukavemeti, kV/mm	28	---	10-35
Hacim direnci, $\Omega \cdot \text{cm}$ (600 °C’de)	4×10^6	5×10^9	4×10^{10}
Termal iletkenlik, W/m °C	15	20	28-35
Termal genleşme katsayısı, $10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (20-1000 °C)	7	7,6	8
Maksimum kullanım sıcaklığı, °C	1300	1500	1700
Spesifik ısı, J/K kg	920	900	---
Eğme mukavemeti, MPa (20 °C’de)	300	350	350
Basma mukavemeti, MPa (20 °C’de)	1800	2000	2200-2600
Elastik modül, GPa	260-330	340-375	380-410
Poisson oranı	0,22-0,25	0,23-0,26	0,24-0,27
Sertlik, HV1,0	800-1000	1200-1600	1500-2000

Bugünün modern alümina kimyasalları endüstrisinin geçmişi yüzyılı ancak bulmuş ve bu kadar kısa zamanda belirli özelliklere ve uygulamalara sahip

büyük bir sektör haline gelmiştir. 1821 yılında Berthier, Fransa'nın güneyinde ismini büyük rezervlere sahip küçük bir kasaba olan Les Baux'tan aldığı boksiti bulmuş ve 1859'da küçük ölçekli ilk maden çıkarma işlemleri başlamıştır. Bilim keşfinin altın çağı 18 ve 19. yüzyıllarda birçok araştırmacı alüminyum metalinin üretimi için çeşitli prosesler üzerine deneyler yapmış ve alüminyum metalinin üretiminde maliyet etkin üretim prosesi 1886'da ABD'de Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul Heroult tarafından geliştirilmiştir. Birbirinden bağımsız benzer buluşları, kriyolit (Na_3AlF_6) içinde alumina çözeltisinden alüminyumun elektrolitik ekstraksiyonunu içermektedir. Bu nedenle alüminyum üretiminin temel hammaddesi de alüminadır [31,32,37].

Ticari alüminyum üretiminde diğer önemli bir ilerleme Dr. Karl Josef Bayer tarafından geliştirilen boksitten alumina ekstraksiyonunu içeren Bayer Prosesi'dir. Bayer, 1887'de sodyum alüminat çözeltilerinden alüminyum hidroksit çöktürebilmesi ve 1892'de ise ikinci ve belki de daha önemli buluşu olan boksit içindeki alüminyum hidroksitin ısı ve basınç altında sodyum hidroksit içinde çözündürülebilmesi üzerine patent almıştır. Bayer Prosesi ile nispeten düşük maliyette ve çok miktarda alüminyum oksit ile yüksek saflıkta alüminyum hidroksitler üretilir. Bu olay, Bayer ürünlerinin alüminyum endüstrisi dışında kullanımına neden olmuş ve bu alanda da büyük bir pazar oluşturmuştur. Günümüzde alumina kimyasalları endüstrisi dünyanın önde gelen alüminyum firmalarının iştirak ettiği çok geniş bir endüstri alanı haline gelmiştir. Alumina kimyasalları içeren ürünlerin bazıları; dişmacı, plastikler, kağıt, boya, endüstriyel seramikler, elektronik altlıklar, elektriksel yalıtkanlar, refrakterler, sigara tutucuları, sentetik mermer, ince çini, optik cam, katalist, abrasiv, parlatma bileşikler, seçici adsorbanlar, desikantlardır [31-33].

2.2.1. Alumina seramik üretim kuralları, mikroyapı ve özellikleri

Yüksek yoğunlukta ve yüksek alumina içerikli seramikler ya viskoz akıştaki bir sıvı yardımıyla yoğunlaştırılarak (sıvı faz sinterlemesi) ya da katı halde

sinterleme ile elde edilir. Aluminaların katı halde sinterlemeleri yüksek saflıktaki (>%99,7) başlangıç tozlarının kullanımını gerektirir. Katı halde sinterleme ile elde edilen aluminalar sodyum buhar lambaları gibi yüksek sıcaklıkta iyi mekanik özellikler gerektiren uygulamalarda kullanılır. Sıvı fazdan sinterlenen aluminaların saflığı daha düşüktür (%80-99,7). Sıvı faz sinterlemesi ile tane sınırlarında az miktarda silikat camı içeren yüksek saflıktaki aluminalar elektrik ve mühendislik uygulamalarında kullanılır. Örneği, %96 alumina kompozisyonları mikroelektronik devrelerinde altlık olarak kullanılır. Daha az saflıktaki ya da değeri düşük olan sıvı faz sinterlemesi ile elde edilen aluminaların ise camın viskoz akışından dolayı yüksek sıcaklık özellikleri zayıftır. Elektrik yalıtkanları, mekanik parçalar ya da düşük kalite refrakter yapımında kullanılırlar [31,38].

Katı hal sinterlemesi

Aluminanın katı hal sinterlemesi ticari ihtiyaçtan gelişmiştir. 1950'lerin sonunda General Electric Company laboratuvarlarındaki araştırmacılar sodyum buhar lambalarında yüksek sıcaklıklarda alkali saldırısına dirençli yarısaydam malzemeye ihtiyaç duymuşlardır. Birinci problem porozitenin varlığından kaynaklanan opaklık olmuştur. 1961'de Coble %0,25 MgO ilavesi ile hidrojen atmosferinde 1700-1800 °C'de pişirildikten sonra düşük poroziteli yarı saydam halde alumina elde etmiştir. Bu malzemeye Lucalox (transLUCent ALuminium OXide-yarı saydam alüminyum oksit) ismi verilmiştir [31].

Redükleyici atmosferde (hidrojen) pişirilen ürünlerde tam yoğunluğa ulaşılmıştır. Normal atmosfer koşulunda ise porlar oksit taneleri içinde hapsediği için %5 kalıntı porozite içerebilir. Bu porozitelerin tane sınırları yardımı ile dış yüzeye difüze olması için por gazı gereklidir. Azot sinterleme sıcaklığında alumina içinde çözülmez ve bu yüzden porlar, proses esnasında artan iç gaz basıncı yüzey enerjisindeki azalmayı dengeleyinceye kadar yalnızca büzülür. Diğer taraftan hidrojen çözünür ve sistem dışına kolaylıkla

difüze olur. Alumina anizotropik refraksiyon indeksine sahip olduğu için tane sınırlarında bazı ışık saçılmaları oluşur. Büyük tane boyutu tane sınırlarının sayısını azaltır ve bu yüzden ışık yayılımı artar [31].

Aluminanın ilk katı hal sinterlemesi temel incelemeleri iki mikroyapı özelliğinin varlığından dolayı karışıktı [31,39,40]. Başlangıç toz empüritelerinden gelen tane sınırlarındaki sıvı fazlar ve başlangıç toz aglomerelerinden ve ham kompakt oluşumundaki kusurlu toz paketlemesinden kaynaklanan porlar. Katkısız alumina çok miktarda porozite içeren kaba ve anizotropik büyüyen yönlenmiş (faceted) tanelerden oluşur. Ancak, daha önce de bahsedildiği gibi, %0,25 MgO ilavesi ile tane büyümesi önemli ölçüde azaltılır ve tam yoğun malzeme sinterlenebilir. MgO süreksiz tane büyümesini, por-tane sınırı ayrımını yok eder ve yoğun aluminada ortalama tane büyüme hızını azaltır. Ancak MgO ilavesi ile elde edilen bu özelliklerin nasıl kazanıldığı hala birçok araştırmanın konusudur. Seramiklerin sinterlenmesi, yoğunlaşma mekanizması (hacim ya da tane sınırı difüzyonu) ve kabalaşma mekanizması (buharlaşıma/yoğunlaşma, hacim difüzyonu ya da yüzey difüzyonu) arasında rekabet gerektirir. Son zamanlarda toplam empürite içeriği 325 ppm'den daha az olan ultra saf tozların kullanımıyla önceki çalışmalarda mevcut olan sıvı ve porozite kaldırılmıştır. Bennison ve Harmer (1985) MgO'in tane sınırı göçünü engellediğini bulmuşlardır. Katkısız mikroyapılar, MgO ilave edilmiş aluminaya benzer dihedral açılı ancak daha büyük boyutta eşeksenli tanelere sahiptir. Bu yazarlar alumina içindeki MgO katı çözeltilisinin daha yavaş tane sınırı göçüne sebep olduğunu önermişlerdir [31].

MgO ilave edilmiş ve edilmemiş malzemelerin her ikisinde de bazal düzlemin {0001} büyüme yönü düzlemseldir (planar), fakat katkılı malzemede düzlemlerin büyümesi katkısız malzemeye oranla oldukça hızlı ve uniform değildir. MgO tane sınırı mobilitesini azaltmakla kalmayıp aynı zamanda tanelerin anizotropik büyümesini de engellemektedir [31,41-43].

Sıvı faz sinterlemesi

Çoğu ticari alumina CaO ve SiO_2 içermektedir. SiO_2 'nin alumina içerisindeki çözünürlüğü düşüktür ve tane sınırlarında segregasyon olur. Yüksek sıcaklıkta yeterli miktarda sıvı faz oluşumu mevcut ise soğuma ile kompozisyona bağlı olarak bazı kristalin oluşumlar olsa bile genellikle cam fazı oluşur. Sıvı faz sinterlemesinde MgO ilavesiz aluminada anizotropik tane büyümesi ve yönelme söz konusudur [31, 44].

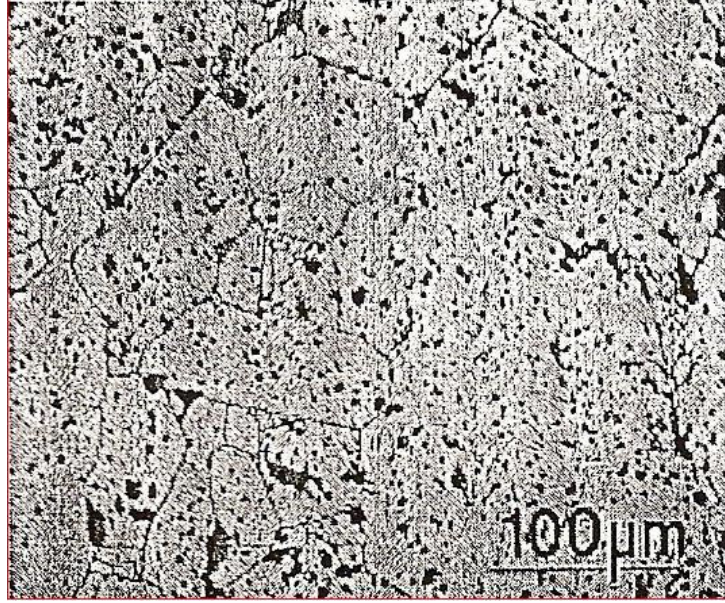
MgO ilavesiz sıvı faz sinterlemesi

Ticari saflıktaki aluminada anormal tane büyümesi (Resim 2.1) Ca ve Si gibi safsızlıkların varlığından ileri gelmektedir. Başlangıç tozundaki homojensizlikler anormal tane büyümesini teşvik etmektedir. Katkıların yerel konsantrasyonları mikroyapı oluşumu üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Küçük tane sınırı camı içeren bölgelerde porlar tane sınırlarına bitişik kalır ve dihedral açı dağılımı dardır (120° civarındadır). Daha yüksek yerel cam içerikli aluminada dihedral açı dağılımı geniştir (180° 'ye yakın bir çok açı ile) ve porlar tane sınırlarından ayırılırlar. Song ve Coble %0,25 mol $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, $\text{SrO} + \text{SiO}_2$ ve $\text{BaO} + \text{SiO}_2$ ile dop edilen aluminalarda plaka benzeri (platelike) anormal taneler gözlemlenmiştir [31]. Plaka benzeri tane oluşumunun alumina ile sıvı anizotropik arayüzey enerjileri ve eğriliğinden dolayı büyüyen ve küçülen taneler arasında çözünürlükteki fark olduğunu belirlemişlerdir. Katkıların arayüzey reaksiyon hızı artırmakta ve bazal düzlemli en düşük enerjili düzlem haline getirmektedir.

MgO ile sıvı faz sinterlemesi

Diğer sıvı oluşturan empüritelere ilave olarak MgO , bütün tane sınırı enerjilerinin birbirine eşit dihedral açının 120° 'ye yakın olduğu eş eksenli mikroyapının oluşumuna neden olur (Resim 2.2). Bu yüzden MgO sıvı faz sinterlemesinde mikroyapı üzerinde homojenleştirme etkisine sahiptir ve katı

halde sinterlenmiş aluminada olduğu gibi aluminanın anizotropik özelliğini azaltır. Ancak taneler eşeksenli yapıya sahip olmalarına rağmen hale anormal bir şekilde büyüktür. Sisteme MgO ilavesi SiO_2 'nin çözünürlüğünü artırmakta ve tane sınırlarındaki silika içeriğini azaltmaktadır [31,44].

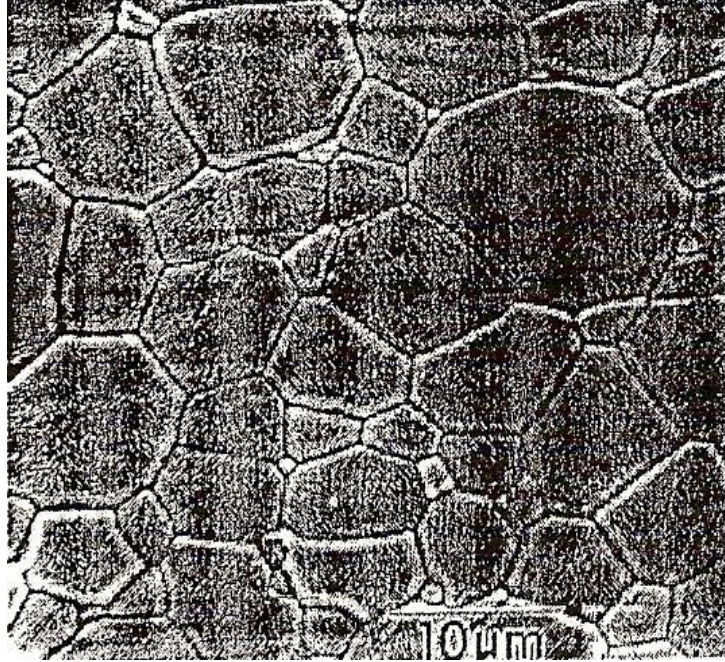


Resim 2.1. 1500 °C'de MgO ilavesiz sıvı faz sinterlemesi ile elde edilmiş porotize ve düşük miktarda cam fazı içeren ~ %95 Al_2O_3 SEM mikrografı [31]

Özet olarak MgO aluminanın katı halde ya da sıvı faz sinterlemesinde mikroyapı stabilizörüdür. MgO, porozite-tane sınırı ayrımı eğilimini azaltmaya yol açan katı çözelti zorlaması (pinning) ile tane sınırı mobilitesini azaltır, homojen olmayan ham haldeki bileşenlerden meydana gelen anormal tane büyümesine ve /veya uniform olmayan sıvı faz dağılımına karşı korur.

İlginçtir ki, anizotropik tane büyümesi ve/veya sıvının varlığından oluşan mikroyapılar, uzamış taneler çatlak ilerlemesine engel olan köprüler gibi davranabildiği için arzu edilen R-direnç eğrisi davranışı sergileyebilirler. Benzeri davranış seramiklerde çok önemlidir. R-direnç eğrisi davranışı çatlak

veya kusura olan hassasiyeti azaltır ve özellikle de kaba taneli aluminada ($>15\ \mu\text{m}$) (eğer taneler arası kırılma baskın ise) belirlenmiştir [31,38-44].



Resim 2.2. 1650 °C'de MgO ilaveli sıvı faz sinterlemesi ile elde edilmiş %99 Al₂O₃ SEM mikrografı [31]

2.3. Yakıt Hücreleri

2.3.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi

Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür.

Yakıt hücreleri ilk defa 19. Yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfirik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrotdan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır.

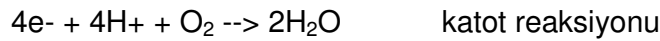
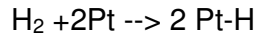
Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894'de Wilhwm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur.

1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Labaratuarı ve Brookhaven Ulusal Labaratuarları kurulmuştur.

2.3.2. Yakıt hücresi türleri

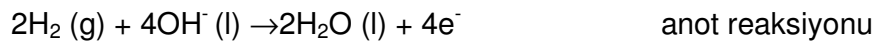
Proton değişim membran yakıt hücreleri

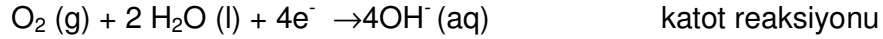
Bu sistemlerde proton geçirgen polimerik membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar yaklaşık 50µm kalınlığındadır. Elektrot reaksiyonları asidik yakıt hücre sistemlerindeki gibidir. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Bir diğer yaklaşım ise hidrojeni difüzleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum ya da paladyum-gümüş membranların kullanılmasıdır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C'dir.



Bazik yakıt hücreleri

Bazik yakıt hücrelerinde KOH elektrolit olarak kullanılmaktadır (ağırlıkça 30-45%). Bu hücreler oda sıcaklığında çalışırlar ve diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek voltaj verimi elde edilir.

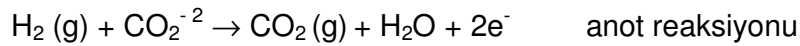




Bazik ortamda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO_2 bulunmasına izin verilmemektedir. Poroz nikel anot ve katotla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C 'de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir. AFC sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve deniz altılarda kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

Erimiş karbonat yakıt hücreleri

MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO_2 matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar:

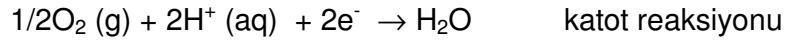


Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı $500-700^\circ\text{C}$ arasındadır. Bu sıcaklıklarda elektrotları aktifleyen Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında hücreye direk olarak beslenirler ve burada hidrojen içeren gazlara dönüşürler. Yakıt hücresinin dayanımı

önemli bir problemdir. Hücrenin yapımında kullanılacak düşük maliyetli materyallerin bulunması da karşılaşılan önemli bir zorluktur.

Fosforik asit yakıt hücreleri

Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar:



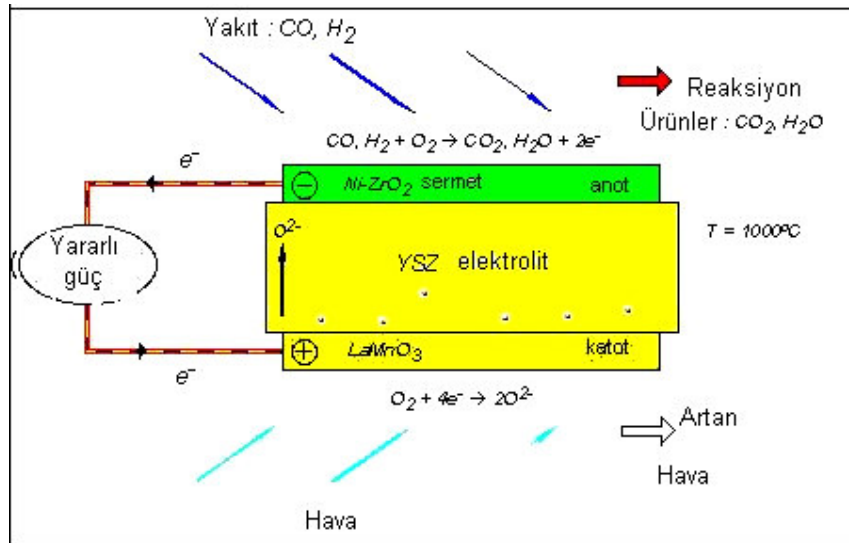
Kullanılan elektrolit kararlıdır ve bu hücreler karbondioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 170-200°C arasındadır. Oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları katalizörlerin CO ile zehirlenmesini azaltır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40000 saat çalışma ömrüne ulaşılabilir.

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)

Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH) elektrolit malzemesi olarak seramik kullanılır. Burada tercih edilen seramik malzeme yoğun yitria ile stabilize edilmiş zirkonyadır (YSZ veya CSZ). Bu malzemenin kullanılmasının sebebi ise yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonlarını mükemmel bir şekilde iletmesidir. Bu yakıt hücrelerinde katot magnezyum katkılı lantanum manganet, anot ise gözenekli/nikel zirkonya sermettir.

Genel olarak, bir katı oksit yakıt hücresi bir elektrolit ve bu elektrolitin iki yüzeyine bağlanan elektrotlardan (anot ve katot) oluşur (Şekil 2.13). Bu

ünitelerde yakıt olarak genellikle anot tarafında H_2 veya CH_4 , katot tarafında ise O_2 veya hava kullanılır. Yakıt ünitesinin yararlı güç sağlayabilmesi için elektrolitin ısıtılması gerekmektedir. Isıtılan elektrolit belli bir enerji seviyesinden sonra oksijen iyonlarını iletmeye başlar. İletilmeye başlanan bu oksijen iyonları anottaki H_2 'le reaksiyona girerek yararlı güç üretmeye başlar. Aynı zamanda oksijen iyonları (O^{2-}) dış elektrik devresinden elektronları kabul ederek katodu besler. Burada elektrolit, şarj dengesini sürdüren elektrotlar arasındaki iyonları iletir. Bu olayların sonucunda dış elektrik devresindeki elektron akışı ile yararlı güç sağlanmış olur. KOYH'de uygun voltaj üretmek için yakıt hücreleri birbirlerine lantanum kromit ($La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$) denilen katkılı bir malzemeyle seri olarak bağlanır. Burada seri bağlantının olabilmesi için bir yakıt ünitesinin anodu diğer yakıt ünitesinin katoduna bağlanmalıdır.

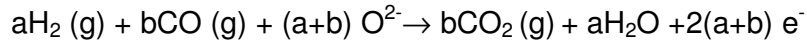


Şekil 2.13. Katı oksit yakıt hücresinin şematik şekli

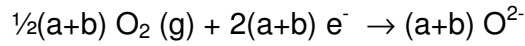
Aşağıdaki şekilde (Şekil 2.14) Westinghouse yakıt hücresinin şematik şekli görülmektedir. Bu yakıt ünitesinin çalışma prensibi yukarıda genel olarak anlatılan KOYH'nin çalışma prensibiyle paralellik arz etmektedir.

Westinghouse katı oksit yakıt hücresi reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

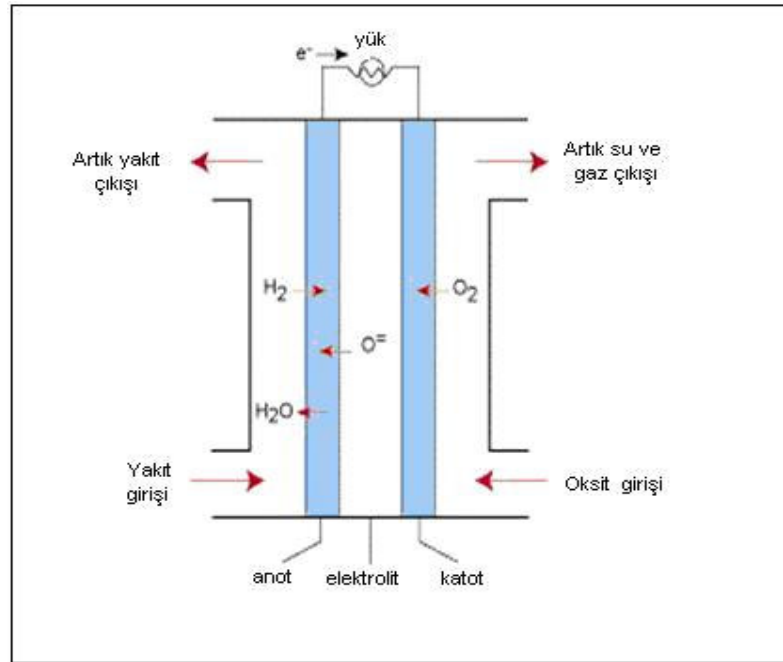
- anot reaksiyonu



- katot reaksiyonu



- hücre reaksiyonu



Şekil 2.14. Westinghouse katı oksit yakıt hücresinin şematik şekli

Gelişim hücrelerinde ve küçük yığınlarda, katı oksit yakıt hücresi yaklaşık 232 A/ft²'de 0.6 v/hücre göstermiştir. Tek hücreler için 30000 saati aşan ömürler, sıcaklık/soğukluk elektrik devrelerinin sayısı olarak gösterilmiştir. Şu andaki mevcut basınçsız katı oksit yakıt hücreleri %45 dolayında elektrik

verimliliklerinde çalışmaktadır. Argonne National Laboratories (Argonne Ulusal Laboratuvarları) basınç altına alınmış sistemlerin %60 yakıt verimliliğinde çalışabileceğini ileri sürmektedirler.

Anot, metal parçacıkların sinterlemesine engel olmayı ve diğer hücre malzemelerine kıyasla termal genişleme katsayısı sağlamayı gören metalik Ni ve Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 'den oluşmaktadır. Anodun yapısı, tepkiyen ve ürün gazlarının kütleli naklini kolaylaştırmak için %20 ile 40 arasında bir gözeneklilikle oluşturulur. Katotta en sık kullanılan malzeme Sr katkı lantanum manganettir ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $x = 0.10-0.15$). Sr katkı lantanum manganet p -tipi bir iletkenidir. Anoda benzer şekilde, katotta da tepkiyen ve ürün gazlarının hızlı bir şekilde kütleli nakline izin vermesi için gözenekli bir yapıdan oluşturulmuştur.

Katı oksit yakıt hücresinin 1000°C çalışma sıcaklığı, önemli bir başlangıç zamanını gerektirmektedir. Hücre performansı, çalışma sıcaklığına çok duyarlıdır. Sıcaklıktaki %10 oranındaki bir düşüş iç dirençten dolayı hücre performansında yaklaşık %12'lik bir düşüşe sebep olur. Bu tür sistemlerde yüksek sıcaklık söz konusu olduğu için burada çalışan personeli korumak ve ısıyı kaybetmemek için çok iyi bir termal kaplayıcıyla izole edilmesi gerekmektedir. Aşağıdaki resimde (Resim 2.3) Siemens Westinghouse tarafından inşa edilmiş 5A boru şeklinde bir yakıt ünitesi elektrik santrali görülmektedir. Burada personeli korumak ve ısıyı kaybetmemek için yakıt hücresinin etrafı termal koruyucu içeren bir sistemle kaplanmıştır [2].

2.4. 8Y-CSZ'deki İyonik İletkenlik

2.4.1. İyonik iletkenlik

Seramiklerin iletme özellikleri, süper iletkenlerden yalıtkanlara kadar sıralanabilir. İletme, elektriksel alanın etkisi altında elektriksel şarj boyunca gerçekleşen elektron akışından oluşmaktadır. Bu elektrik alanının etkisinde



Resim 2.3. Siemens Westinghouse tarafından inşa edilmiş 5A boru şeklinde yakıt ünitesi elektrik santrali

taşınan şarj bir elektron iletkenliğin üç türünü yönlendiren bir iyon olabilir. Bu iletkenlik türleri sırasıyla metalik, kovalent ve iyoniktir. Şekil 2.15'de metalik, kovalent ve iyonik iletim tipleri görülmektedir.

2.4.2 İletkenlik, difüzyon ,kütle ulaşımı ve ohm kanunu

Şekil 2.16'da gösterildiği üzere, eğer bir materyal ünite hacmi başına n şarjı taşıyorsa, Q şarjı taşıyan her bir taşıyıcı, elektrik alanı (E) içerisine yerleşmiş demektir. Şarj taşıyıcıları artan bir güç çekerler. Şarj taşıyıcıları yolu sürekli olarak termal enerjik atomlarla ya da kafes eksiklikleri etkileşimleri ile engellenirlerse, maksimum sürat hızlı bir şekilde ulaşırlar. Bu sürüklenme sürati olarak bilinir ve v ile gösterilir. Şekil 2.16'da A kesit alanını L materyalin birim uzunluğunu göstermektedir. Birim zaman başına düşen akım yoğunluğu:

$$j = nQv \text{ dir.} \quad (2.2)$$

Sürüklenme sürati:

$$v = \mu E \text{ dir.} \quad (2.3)$$

Yerine koyma ile:

$$j = nQ\mu E \text{ dir.} \quad (2.4)$$

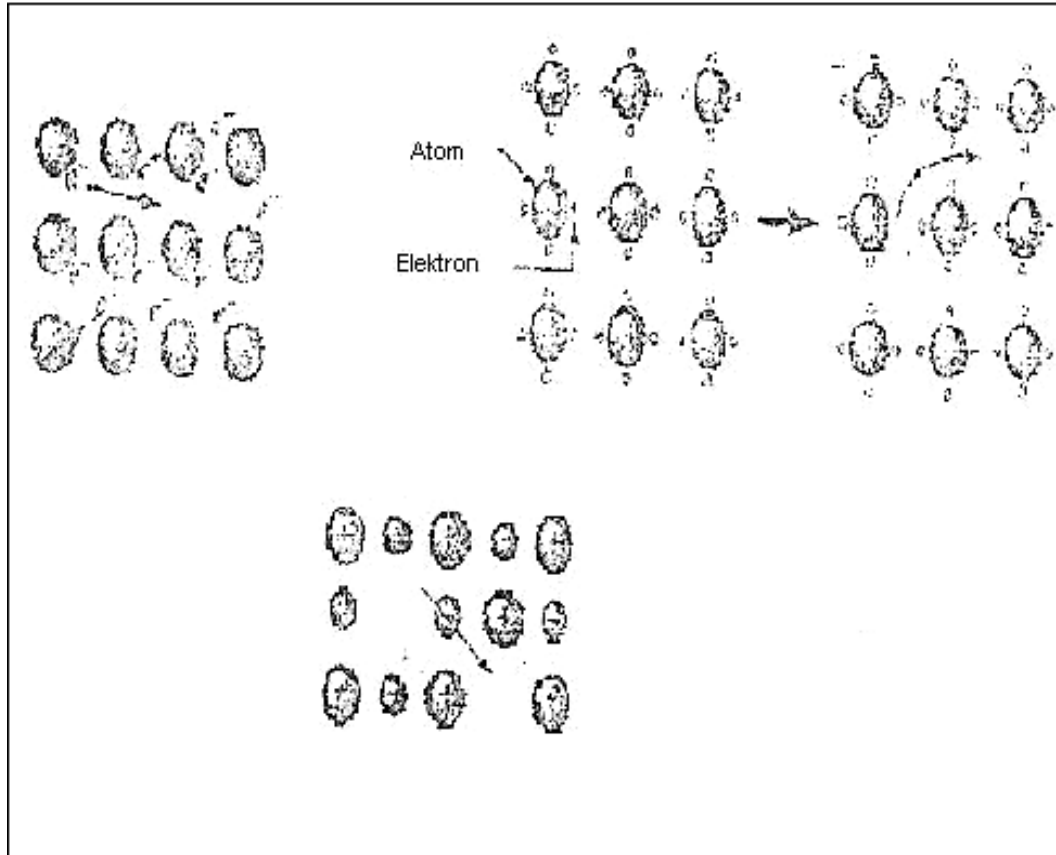
$nQ\mu$, bir materyalin iletkenliğidir ve σ olarak tanımlanır:

$$\sigma = nQ\mu \quad (2.5)$$

Sabit sıcaklıkta, iletkenliğin sabit olduğu yerlerdeki materyaller için:

$$j = \sigma E \text{ dir.} \quad (2.6)$$

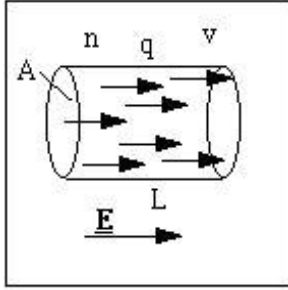
Bu Ohm kanununun ifadesidir.



Şekil 2.15. Metalik, Kovalent ve İyonik iletim şekli

Dirençlilik (ρ) iletkenlik gibi, bir malzeme özelliğidir ve ikisi arasında şöyle bir bağlantı vardır:

$$\rho = 1/\sigma \quad (2.7)$$



Şekil 2.16. Kondansatördeki şarj akımı

Katı bir madde elektrik alanına yerleştirildiğinde, polarizasyon zorlaması materyaldeki şarj edilmiş kısımlar üzerinde manyetik bir güç kullanır. Yüksek sıcaklıktaki iyonlar 8Y-CSZ'deki gergin sıçrayış elektronlarından daha değişkendir. Böylece üretilen elektrik oksijen iyonlarının difüzyonu tarafından materyal boyunca iletilir. Katı bir elektrolit boyunca iyonların difüzyonu kristal kafesteki eksikliklere bağlıdır. Bütün kristal yapılar sıfır Kelvin'in üstünde kafes eksikliklerine sahiptir. Yüksek iyonik iletkenliği gösteren materyallerde, iletmenin nokta eksiklikleri boyunca olduğu görülmüştür. Bir nokta eksikliği kendine has ve dışa has iki mekanizmadan gelişebilir. Kendine has eksiklik termal boşluklar gibi materyal içindeki asıl olandır. Kendine has nokta kusurlarının örnekleri Schottky kusurları ve Frenkel karışıklıklarıdır. Dışa has kusur, zirkonya yitria eklenen gibi 4 kristal grubu içindeki 3 element grubuna ek gibi dış kaynak tarafından materyalde geliştirilenlerden biridir. İyonik iletme katılarındaki difüzyon işlemleri mikroyapı ve iletkenlik arasındaki karşılıklı ilişki için önemlidir.

Konsantrasyon eğilimindeki kütle için denge difüzyon işlemleri, bir termal değişimdeki ısı ve elektrik alanındaki şarj sırasıyla FICA'nın ilk kanunu, Fourier'in ısı iletme kanunu ve Ohm kanunu tarafından tanınır.

FICA'nın ilk yasası:

$$J_{mass} = D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.8)$$

J(kütle) kütle akışıdır, D difüzyondur, ve C konsantrasyondur.

Fourier'in ısı iletme kanunu:

$$J_{heat} = K \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2.9)$$

J(ısı) ve q ısı akışıdır, K termal iletkenliktir, ve T sıcaklıktır.

Ohm kanunu:

$$J_{elx} = I = \sigma \frac{\partial \phi}{\partial X} \quad (2.10)$$

J_{mass} ve I, elektrik akımı, σ iletkenliktir ve Φ , akı yoğunluğunu göstermektedir.

Sürücü gücündeki sabit durumda ve şarj taşıyıcıların iyonik iletimindeki elektrik alanında aynı şarj taşıyıcıların konsantrasyon akışına sebep olan kütle ulaşımı gibi aynı olmalıdır. Bu bağlantı Nernst-Einstein eşitliğinde gösterilmektedir:

$$D = \frac{\sigma k T}{N q^2} \quad (2.11)$$

D'nin iyonik iletkenlikle ilgili difüzyonluk; σ , dc iletkenliği; k, Boltzmann sabiti; T, mutlak sıcaklık; N, şarj taşıyıcılarının yoğunluğu ve q, şarjdır. Bu, empedans spektroskop ile şarjlı parçacıkların difüzyonuna doğrudan ulaşımı

sağlar. DC iletkenliği, çok düşük frekans ve yüksek çeşitli elektrot etkilerini yok sayan toplam iletkenlik olarak tahmin edilebiliriz [45-58].

Boşluklar ve Kröger-Vink

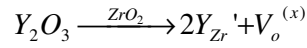
8Y-CSZ'deki oksijen iyonu iletkenliği, boşluklara bağlıdır. Bir boşluk, bir atom tarafından normal olarak meydana gelen bir boş kafes yeridir ve bir nokta kusuru olarak bilinir. Boşluklar, katılma esnasında oluşur, ancak sıcaklığın artması durumunda kafes titreşimlerinin sonucu olarak da meydana gelir. Belirli bir materyal için kendine has boşluğun denge sayısı N_v , 2.12 eşitliğine göre değişir. [52, 55, 59-61]

$$N_v = N \exp(-Q_v/kT) \quad (2.12)$$

N 'nin toplam atomik yer sayısı olması durumunda; Q_v , bir boşluk oluşturmak için aktivasyon enerjisi; k , Boltzmann sabiti ve T , mutlak sıcaklıktır.

8Y-CSZ, çok zayıf bir elektron iletkenidir ve düşük sıcaklıklarda 8Y-CSZ iyi bir elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Sıcaklığın artması durumunda, 8Y-CSZ bir iyonik iletken olur. İyonik iletkenlik mekanizması, oksijen iyonlarının boşluktan boşluğa "sıçrayarak" kütsel taşınmasıdır. Oksijen iyonları, temel olarak birbirine komşu tetrahedral yerler arasındaki bu farklı sıçrama süreci vasıtası ile hareket ederler. İletkenlik, sadece oksijen iyonları, ana kristal yapıların karakteristik uzaklıklarından daha büyük mesafelerde hareket etmelerinde meydana gelir. Bulunabilir akış sadece bir seri iyon hareketinin materyal üzerindeki şarjdaki net değişimin oluşmasıyla meydana gelir. İyonların bu hareketi, enerji bariyerleri üzerindeki farklı sıçrama işlemleri olarak düşünülebilir. Dışa has kusurlar, kafes içerisindeki katışık eklenmesinin sonucu olarak meydana gelir. Yitrianın zirkonyaya eklenmesi hem kübik flüorür yapının stabilize edilmesi hem de her bir Y_2O_3 için bir boşluğun sağlanmasına yarar. Her bir Y_2O_3 yer değişimi iki zirkonyum yeri kullanır, ancak yerine aldığından daha az oksijen getirir. Kröger-Vink gösteriminde

Y_2O_3 , ZrO_2 'nin yerini aldığı anda, iki yitria atomu zirkonyum yerlerine yerleşir ve bir boşluk şarj dengesi sağlamaya yol açar. Yitria ile stabilize edilmiş zirkonyada iyonik iletkenliği artırmak için boşluk sayısı fazla olmalıdır [62-69].



V_o , dışa has boşluklara bağlıdır ve sıcaklıkla değişir.

$$D = V_o D_o \exp(-Q_d/kT) \quad (2.13)$$

D_o , bağımsız üstel öncesi sıcaklık; Q_d , difüzyon için aktivasyon enerjisi; k , Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Normalde, difüzyon sürecinde, oksijen iyonları fcc kafesi içerisindeki Zr^{4+} oktahedral yerlerde bulunmamaktadır. ^{18}O iz iyonları kullanılarak, oksijen difüzyon katsayısı, yaklaşık 1eV aktivasyon enerjisi ile kübik stabilize edilmiş zirkonya içerisinde $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (1400 °C) olarak bulunmuştur. Oysa, yitria ile stabilize edilmiş zirkonyadaki difüzyon, yaklaşık 3eV daha yüksek aktivasyon enerjisiyle $10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ (1400 °C)'de daha düşüktür [64,70]. Bu şunu göstermektedir ki; oktahedral yerler ve difüzyonun YSZ iyonik iletkenliğinin oksijen iyon difüzyon işlemi üzerinde hiçbir rol oynamamaktadır [62, 64, 68, 71, 72].

İletkenlik Arrhenius denklemi şöyledir:

$$\sigma = A/T \exp(-Q/kT) \quad (2.14)$$

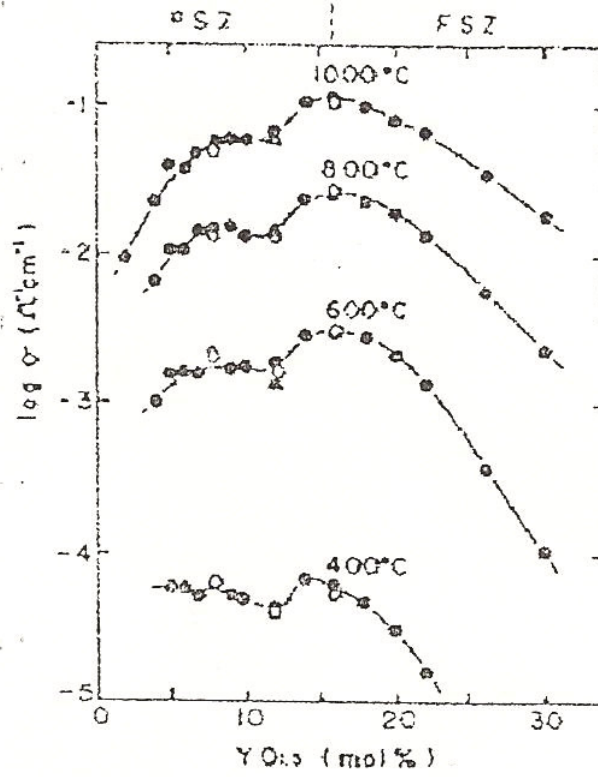
k , Boltzmann sabiti ve Q , aktivasyon enerjisidir. Ters sıcaklık ile iletkenliğin doğal logaritmasının haritasını çıkarma, düz çizgi ilişkisi oluşturur. Bu çizginin eğimi, reaksiyon (Q) için aktivasyon enerjisidir. İyonik iletkenlik sıcaklık bağılılığı, üç geniş kategoriye ayrılır. Düşük sıcaklıklarda (400 °C'den 700 °C'ye), iyonik iletkenlik kusur ilişkisi ve iyon hareketinin eksikliğinden engellenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (> 700 °C), yararlı sensör

Çalışma alanında, tanecik sınır engelleme etkisi yok olur ve aktivasyon enerjisi ve iletkenlik, genelde iyonların hareketliliği ve dışa has kusurlar yitria katkısı ile belirlenir. Erime noktasına yakın daha yüksek sıcaklıklarda kendine has kusurların konsantrasyonu artar. Arrhenius planının eğimi bu durumda, bu kusurların üretim enerjisine ve hareket ettirilmeleri için gerekli enerjiye yansır. Katı bir elektrolit kullanılır iken, orta sıcaklık alanında çalışılması önemli bir unsurdur. Diğer alanlarda, sıcaklıktaki küçük değişimler, materyallerin iletkenlikleri üzerinde doğrusal olmayan değişiklikler meydana getirebilirler [55-57, 59,60, 73-77, 80, 81].

Maksimum iyonik iletkenliği

Zirkonyaki katı solüsyon içerisinde ne kadar çok yitria varsa, o kadar yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonu ve daha yüksek iletkenlik söz konusu olur. Ancak, yitria eklenmesi 8Y-CSZ iyonik iletkenliğinin artmasını kesinlikle devam ettirmez. Tek kristallerde, yitria konsantrasyonlarının % 8 mol'den yüksek olmasının YSZ iyonik iletkenliğinde azalmaya neden olduğunu görülmüştür [76, 78, 79]. Yamamura tarafından hesaplanmış iletkenlik ayrıca bildirilmiş deneysel veri ile uygun maksimum % 8 mol göstermektedir [79]. şekil 2.17'de gösterildiği gibi, 600 C'de yitria da tane ilerinin %8'den tane sınırında %11'e artmıştır [78]. Azaltılmış iyonik iletkenlik, ikinci komşu yitria iyonları ile paylaşılan yerlerdeki boşlukların engellenmesinden kaynaklanan boşluk hareketliliğinde azalmaya bağlanmaktadır. [79]

Tek kristal 8Y-CSZ'de bulunan düzenli kristal kafes, oksijen iyon sıçraması için boşlukların kullanılmasına izin verir. Çoklu kristal 8Y-CSZ, kafes düzenini aksatan tane sınırlarına sahiptir. Tane sınırları, saf materyallerde bile tane i yapılarından iletkenlik olarak daha düşük büyüklükte iki ya da üç sıra bulunabilmiştir [82, 83].



Şekil 2.17. YSZ'deki maksimum iyonik iletkenlik [78]

Guo ve Maier, yüksek saflık materyallerindeki bu kendine özgü tanecik sınır direncinin kirlenmeden ziyade boşluk şarjı oksijen boşluk tükenmesinin sonucu olabilir [84, 85]. Tanecik sınırının, bir tanecik sınır özü ile ayrılmış iki boşluk şarj tabakasından oluştuğu düşünüldüğü için, boşluk şarj tabakasındaki oksijen boşluk bitimi, bu tanecik sınır engelleme etkisinin nedeni olabilir [84-87]. Tanecik içerisindekinden yaklaşık iki kere daha yüksek bulunan tanecik sınırındaki yitria konsantrasyonlu yitria ayrımı, Y-CSZ tanecik sınırları ve yerleşmiş oksijen boşluk bitimi ve/veya boşluk ağzı için bir mekanizma sağlayabilen etkileşimin kusurunda da mevcuttur [77, 88-92]. Yitriadaki %6'lık azalma iletkenliği yarıdan fazla düşürür [78]. Y-CSZ Shibata'nın bikristal kullanımı, sınır yapısını kısıtlayabilmek için tanecik sınırının etrafında yedi katı koordinasyonu şekillendirmeyi zorlaştıran sebepler bulmuştur [93]. Kübik flüorür yapı normal olarak sekiz kat

koordinasyona sahip bulunmaktadır. Yitria iyonlarının ayrımının, sınırda yerel koordinasyon içinde değişiklik ile ilgili olduğu düşünölmektedir [93].

2.5. Empedans Spektroskopisi

Empedans Spektroskopisi (ES), materyallerin pek çok elektriksel özelliklerini, ilişkili elektrokimyasal mikroyapıları ile karakterize etme metodu sağlar. Empedans Spektroskopisi, herhangi bir çeşit katı ya da sıvı materyalin hacim ya da ara yüzey alanındaki sıçrama ya da hareket eden şarjının dinamiklerini incelemek için kullanılabilir. Empedans Spektroskopisi iyonik, yarı iletken, karışık elektronik-iyonik ve dielektrik (yalıtkanlar) materyallerin analizinde kullanılır.

Empedans Spektroskopisi analizi şu şekilde ikiye ayrılabilir: [94]

Hacim materyal özellikleri:

- σ , ϵ ve μ (iletkenlik, izin verebilirlik ve geçirgenlik)
- Şarj edilmiş çeşit konsantrasyonu (denge)
- Hacim üretimi / tekrar birleşim oranları

Ara yüzey özellikleri:

- Elektrot-materyal ara yüzeyi
- Emme / tepkime oran sabitleri
- Ara yüzey kapasitansı
- Elektrottaki difüzyon katsayısı

İşlem için Arrhenius prensibi aktivasyon enerjisini takip eden işlemler ilgili özellikler, birçok sıcaklıkta Empedans Spektroskopisi kullanılarak belirlenebilir.

Empedans Spektroskopisi, bir frekans işlevi olarak empedansı ölçer. Bu empedans verisi, materyallerin ve ara yüzeylerinin elektrik özellikleri

hakkında bir anlayışa sahip olmak için genellikle Nyquist stili (hayale karşı gerçek) planlanır. Empedans Spektroskopisi, pek çok sıcaklık, atmosferik ve materyal şartı altında çalışabilir. Empedansın ölçümünü, küçük bir tek-frekans voltajı uygulayarak ve empedans büyüklüğünü ve faz yönünü ölçerek yapabiliriz.

Empedans

Elektriksel empedans kavramı 1880'e dayanmakta ve Oliver Heaviside'e bağlanmaktadır. Denklem 2.15, 2.16, 2.17, 2.18 ve 2.19 voltaj, akım ve empedans arasındaki matematiksel ilişkiyi eşit frekans girişinin küçük sinyal sinüsoidal voltajına göre özetlemektedir. Empedansın gerçek parçası direnç, hayali kısmı tepkime diye adlandırılır. Hayali j sayısı saat yönünün tersine bir dönüşü tanımladığı için kapasitif tepkime negatiftir. Ancak, Empedans Spektroskopisinde, tepkimeyi pozitif almak yaygındır. Giriş, gerçek kısım için iletken ile empedansın ve hayali kısım için süseptansın tersidir.

$$\text{Gerilim: } v(t) = V \max \sin(\omega t) = V \max \exp(j\omega t) \quad (2.15)$$

$$\text{Akım: } I(t) = I \max \sin(\omega t + \theta) = I \max \exp(j\omega t + \theta) \quad (2.16)$$

$$\text{Empedans: } \text{impedance} = IZ(\omega)I = V \max(\omega) / I \max(\omega) \quad (2.17)$$

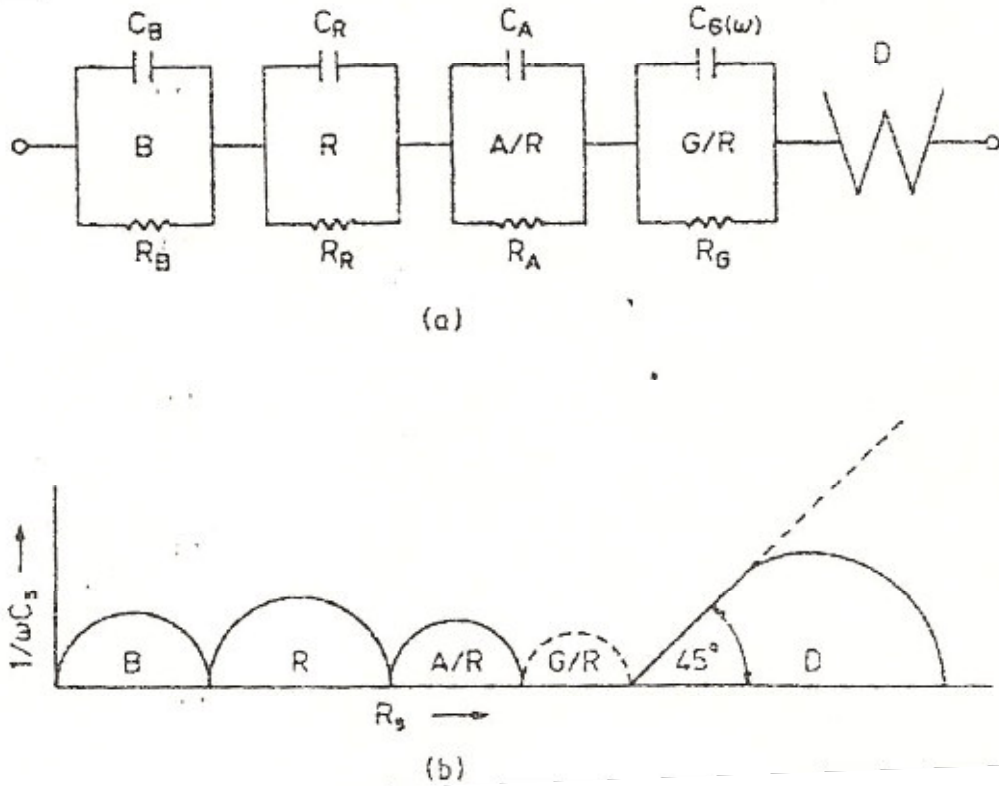
$$Z(\omega) = v(t) / I(t) = R(\omega) + jX(\omega) \quad (2.18)$$

$$Y(\omega) = 1 / Z(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) \quad (2.19)$$

Bu denklemlerde V gerilim, I akım, R rezistans, jX reaktans, Z empedans, Y Admittans, G Kondüktans ve jB Süseptansdır.

Küçük sinyal AC modeli

Yetmişlerin ortalarında Ross Macdonald, iki paralel elektrot arasına yerleştirilmiş bir katı için beş işlem modelini önermiştir (Şekil 2.18). Bir frekans ve sıcaklık işlevi olarak empedans ölçümleri, her bir işlem için aktivasyon enerjisinin tespitini sağlar. Pratikte, her beş işlemin de aynı zamanda gözlenmesi olası değildir. Farklı bir yay oluşturmak için, bu işlemlerin zaman sabitleri ($T=RC$) farklılık göstermelidir [54, 95].



Şekil 2.18. Macdonald genel modeli

Şekildeki fiziksel işlemler;

B: Hacimdeki şarj ayırımı

R: Elektrottaki şarj nakil reaksiyonu

A/R: Emme reaksiyonu

G/R: Üretim ve tekrar birleşmedir.

İyonik materyal modeli

1969'da J. E. Bauerle empedans ölçüm metodunu, katı bir elektrolit sistemine uygulayan ilk kişi olmuştur [96]. Bauerle test ve analizlerini giriş ile yapmıştır ve halen pek çok araştırmacı benzer empedans yaklaşımını kullanmaktadır.

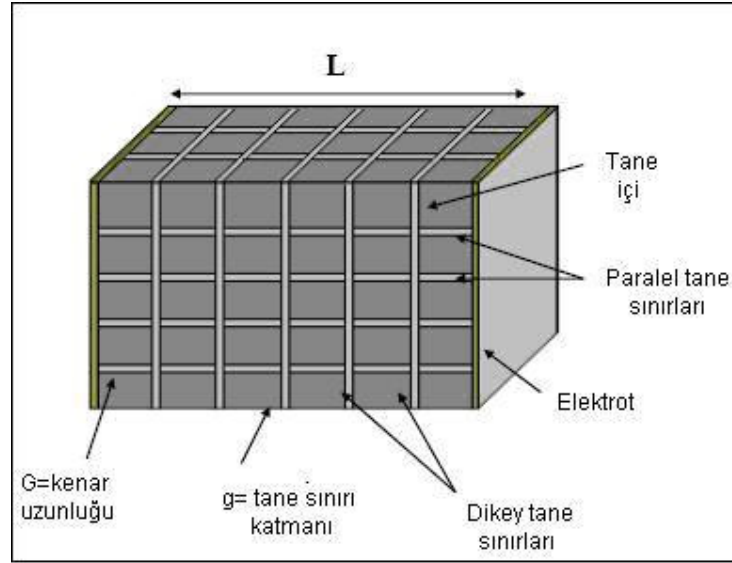
Yayların şekil ve boyutlarının çeşit uzunluğu ve yüzey alanına daha duyarlı olmasından dolayı, seçim geometrisinin dikkatli seçimi, fenomenin incelenmiş olduğunu anlamlı bir şekilde yansıtan verinin başarılı bir şekilde toplanmasının gerekliliği olarak görülmektedir. Testin sıcaklığı aynı zamanda, frekans aralığı ve yayların şekli üzerinde bildirilmiş bir etkiye sahiptir.

Tuğla tabaka modeli

Empedans spektroskopisi, tanecik sınırları ve hacim iletkenliği analizi için kullanışlı bir modeldir. Ancak, verinin doğru bir şekilde yorumlanması için, bu tekniğin altında yatan varsayımlar bilinmelidir [94, 97, 98]. Şekil 2.19, yan boyutu d olan kübik tuğlalar olarak polikristalin materyal taneciklerini tanımlamaktadır. Tuğlalar, tanecik sınırlarını betimleyen δ genişliğindeki harç tabakaları ile ayrılmışlardır. Örnek uzunluk L , tanecik ($\sum d$) ve tanecik sınır genişliği ($\sum \delta$) özetlemektedir. Örnek kesit alanı A , genellikle uygun bir elektrot malzemesi ile kaplanmış bir alan için kullanılır. Tuğla tabaka modelini kullanarak, elektrotlara paralel ve dikey olan iyonik iletkenliği analiz edebiliriz.

Elektrota dik olan tanecik sınırlarının toplam uzunluğu ve alanı aşağıda verilmiştir:

$$L_{gb} \perp = (\sigma / d)L \quad A_{gb} \perp = A \quad (2.20)$$



Şekil 2.19. Tuğla tabaka modeli

Elektrota paralel olan tanecik sınırlarının toplam uzunluğu ve alanı aşağıda verilmiştir:

$$L_{gbII} = L \quad A_{gbII} = (2\sigma / d)A \quad (2.21)$$

Empedans verisinin bir frekans işlevi olarak yerleştirilmesi ile ($-Z_{hayali}$ 'ne karşı $Z_{gerçek}$) elektriksel veri plandan doğrudan çıkarılabilir. Şekil 2.20 iki yayı polikristalin 8Y-CSZ'nin empedans spektroskopuna özgüdür. Düzlemsel olmayan kare eğrilerinin uygunluğunu yerine getirmek için Boukamp'ın "Eşit Devre" yazılımından, makul doğruluk ile R_1 , R_2 , C_1 ve C_2 değerleri tespit edilebilir [99]. İlk yayın (R_1) büyüklüğü, Şekil 2.21'de gösterilen elektrik devresi ile modellenmiş tanecik iç yapısı ve paralel tanecik sınır direnci ile ilişkilidir.

$$1/R_1 = 1/R_{gbII} + 1/R_{interior} \quad C_1 = 1/R_1 \omega_{peak1} \quad (2.22)$$

$$\text{İletkenlik, } \sigma = L / A(R - 1) \quad (2.23)$$

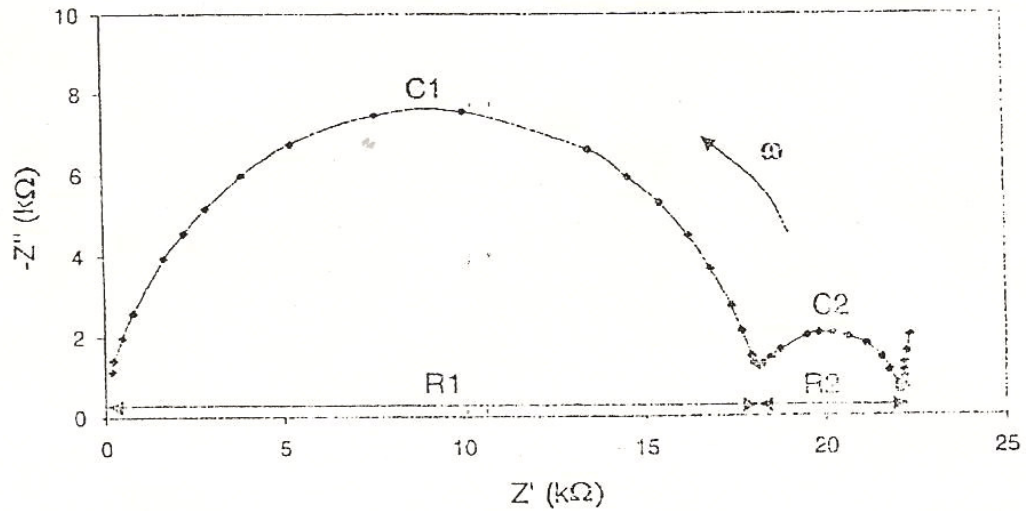
$$\sigma_1 = \sigma_{gb} + \sigma_{interior} = (2\delta/d)\sigma_{gb} + \sigma_{interior} \text{ olur.} \quad (2.24)$$

İkinci yayın büyüklüğü (Şekil 2.20'deki R2) tanecik sınır direncine dik olan bölümle ilişkilidir:

$$1/R_2 = 1/R_{gb} \perp = (A/L)(d/\delta)\sigma_{gb} \quad C_2 = 1/R_2\omega_{peak2} \quad (2.25)$$

σ_1 'in σ_2 'ye oranı (R_2 'nin R_1 'e) hem fiziksel hem de mikro yapısal özelliklerdir.

$$\sigma_1/\sigma_2 = R_2/R_1 = 2(\delta/d)^2 + (\delta/d)\sigma_{interior}/\sigma_{gb} \quad (2.26)$$



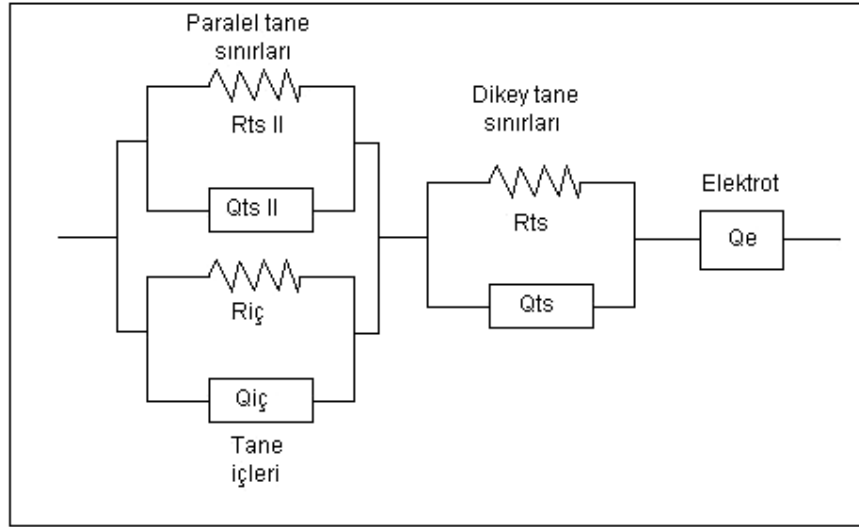
Şekil 2.20. Bir frekans işlevi olarak yerleştirilmiş hayali bileşenlere karşı gerçek bileşenleri içeren 8Y-CSZ örneğinin direnci

Tanecik sınır genişliklerinin bu örnek için 4 nanometreden 11'e kadar değişeceğini, bu sırada tanecik büyüklüklerinin de 0.3'ten 30 mikrona kadar değişeceği görülebilir.

Bu nedenle, $\sigma \ll d$ tahminini yapabiliriz ve $(\sigma/d)^2$ terimini yok sayabiliriz.

$$\sigma_1 / \sigma_2 = (\delta / d) \sigma_{interior} / \sigma_{gb} \quad \text{ve: } \sigma_1 = \sigma_{interior} \quad (2.27)$$

$$\text{Bu yüzden, } \sigma_{gb} = (\delta / d) \sigma_2 \text{ olur.} \quad (2.28)$$



Şekil 2.21. Direnç ve sabit değer elementlerinden oluşan tuğla tabaka modeli için eşit elektrik devresi [97]

$\sigma_{iç} > \sigma_{gb}$ olarak oluşturulduğu için yüksek frekans yayı, C_1 ile ilişkili karakteristik kapasitansı tanecik iç yapıları nedeniyle hemen hemen tamdır [96].

$$C_1 \sim C_{interior} (A / L) \epsilon_{interior} \epsilon_0 \quad (2.29)$$

Ayrıca, düşük frekans yayı, C_2 ile ilişkili karakteristik kapasitansı, hemen hemen dik tanecik sınırlarına tamdır:

$$C_2 \sim C_{gb} \perp = (A / L) (d / \delta) \epsilon_{gb} \epsilon_0 \quad (2.30)$$

Y-CSZ bir oda sıcaklığı nisbi izin verilebilirliğine sahiptir, ϵ_1 , 22'den 25'e ve yaklaşık 350 °C'de 60'tır [100, 101]. Silika, 400 °C'de yaklaşık 4 ve yaklaşık

9'un ε oda sıcaklığına sahiptir [102]. Bu nedenle, dielektrik sabiti, orantılı olarak sıcaklık ile değişir.

$$C1/C2 = \delta / d \quad (2.31)$$

Tanecik büyüklüğünün mikro yapısal tespiti ile, empedans ölçümlerinden belirli tanecik sınır iletkenliği olarak tanecik sınır genişliği hesaplanmasına izin vermektedir.

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ana malzeme olarak %8 mol Y_2O_3 ile dengelenmiş kübik zirkonya ($c-ZrO_2$) ve katkı elemanı olarak yüksek saflıkta (>99,999%) alümina tozları ($\alpha-Al_2O_3$) kullanıldı. $c-ZrO_2$ tozları Tosoh (Japonya) ve $\alpha-Al_2O_3$ tozları Sumitoma (Japonya) firmalarından temin edildi. Ortalama toz boyutları $c-ZrO_2$ için 0,3 μm ve $\alpha-Al_2O_3$ için 0,4 μm 'dir. Kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Katkı elemanı olarak kullanılan Al_2O_3 ağırlıkça % 10 oranına kadar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan seramik tozların kimyasal kompozisyonu

Malzemeler	Ağırlıkça %							
	$ZrO_2(HfO_2)$	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO
8YSCZ	85,9	13,6	0,25	0,1	0,1	0,003	0,01	0,02
$\alpha-Al_2O_3$	-	-	99,9	0,04-0,08	-	0,01-0,02	0,08	-

3.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi

Alaşım tozları farklı ağırlık oranlarındaki (% 0 ile 10 arası) Al_2O_3 tozlarının $c-ZrO_2$ tozları ile karıştırılmasından elde edildi. Her bir alaşım hacimce % 40 toz'un etanol ile Resim 3.1'de görülen mekanik alaşımlama cihazının kabı içinde ZrO_2 bilyalar yardımı ile karıştırılarak elde edildi. Mekanik alaşımla işlemi 200 dev/dak hızda 24 saat süre ile yapıldı. Hazırlanan bulamaçlar argon gaz ortamında kurutuldu. Kurutma işlemi sonucunda oluşan orta sertlikteki topaklaşmış toz partikülleri bir seramik havan yardımıyla tekrar toz haline dönüştürülüp 60 μm 'lik bir elekten geçirildi.

Deneylerde kullanılan 10 mm çapındaki peletler bir çelik kalıp içerisinde 40 MPa'lık presleme basıncında üretildi.



Resim 3.1. Mekanik alaşımlama cihazı

Her bir kuru presleme işleminden sonra çelik kalıp dikkatlice temizlendi ve kalıp yan duvarlarına stearik asit sürüldü. Preslenen peletler daha sonra lastik kalıplar içerisinde konup vakumlandı ve 100 MPa presleme basıncı altında soğuk izostatik presleme işlemine tabii tutuldu. İzostatik presleme işlemi sinterleme öncesi yapı içerisindeki kapalı gözenekleri kapatmak amacıyla yapılmıştır. İzostatik presleme işlemleri Tokyo üniversitesi ileri malzemeler bölümünde gerçekleştirildi.

3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi

Sinterleme işlemleri Resim 3.2'de görülen kutu tipi bir fırın içerisinde normal atmosfer şartları altında yapıldı. Preslenen peletler ilk önce 1000°C'de ön sinterleme işlemine tabii tutuldu. Ön sinterleme işlemi yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi esnasında termal şok etkisi ile meydana gelebilecek

kırılmaları önlemek ve düzgün geometriğe sahip numuneler hazırlamak amacı ile yapıldı.



Resim 3.2. Kutu tipi fırın

Eğer ön sinterleme yerine doğrudan sinterleme yapılmış olsa idi numunelerde kırılma ve sinterleme ile tam yoğunluk ve sertliğe ulaşan numunelerin zımparalanarak düzgün geometrik şekillere şekillendirilmesi problemleri ile karşılaşılabilirdi. Optimum sinterleme sıcaklıklarını belirlemek için numuneler önsinterleme ve zımparalama işlemleri sonrası 1250 ile 1450 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dak ısıtma/soğutma hızlarında sinterlendi. Numuneler sinterleme sıcaklıklarında homojen ısı dağılımı sağlamak amacı ile 1 saat süre ile tutuldu. Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş peletlerin yoğunlukları kütle-hacim ilişkisi ile belirlendi. Peletlerin teorik yoğunlukları, karışım kuralı ile ayrı ayrı kübik zirkonya (5,95 g/cm³) ve alümina'nın (3.99 g/cm³) teorik yoğunlukları kullanılarak belirlendi. Tüm sinterleme işlemleri numunelerin birbirlerini kirletmesini önlemek için ayrı ayrı saf Al₂O₃ potalar içerisinde yapıldı.

3.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi

Değişik oranlarda Al_2O_3 katkısının c- ZrO_2 'nin kristal kafes yapısında ve kafes parametresinde oluşturacağı muhtemel değişimleri belirlemek için Tokyo Üniversitesi İleri Malzemeler Bölümündeki Rigoku Marka (RINT 2500V) X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanıldı. Al_2O_3 'ün c- ZrO_2 kristal kafesi içerisindeki çözülme oranını belirlemek için ağırlıkça %0 ile 10 arasında katkılanmış numuneler 25° ile 55° tarama aralığında $0,01$ derece/sn tarama hızında kırınım açıları (θ) bulundu. Bulunan kırınım açıları kullanılarak her alaşım için kafes parametresi değerleri belirlendi.

3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi

Optimum sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin tane boyutları “Ortalama Doğrusal Kesme Metodu” (Mean Linear Intercept Method) ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi;

$$D = Li / NiM \quad (3.1)$$

Burada; D:Ortalama tane boyutu, Ni: Bilinen toplam Li boyundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı, Li: Bilinen toplam doğru uzunluğu ve M:Büyütme oranı.

3.6. Mikroyapı İncelemesi

Tane boyutu ve büyümesini belirlemek için mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemelerinde Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'ndeki JEOL 6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Mikroyapı incelemeleri için numuneler polyester kullanılarak soğuk gömme yöntemi ile kalıplandı. Numuneler sırasıyla 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik SiC zımparalarla yüzeydeki tüm çizikler giderilene kadar zımparalandı ve daha sonra numune yüzeyleri 6, 3, ve $1 \mu\text{m}$ 'luk elmas pastalar kullanılarak

parlatıldı. Son parlatma işlemi ise alümina solüsyonu kullanılarak yapıldı. Yüzeyleri parlatılmış numuneler Resim 3.2'deki kutu fırında 5 °C/dak'lık bir ısıtma/soğutma hızlarında ve sinterleme sıcaklıklarından 50°C daha düşük bir sıcaklıkta dağlandı. Daha sonra numunelerin yüzeyleri ince bir altın tabakası ile kaplanarak mikroyapı incelemeleri yapıldı.

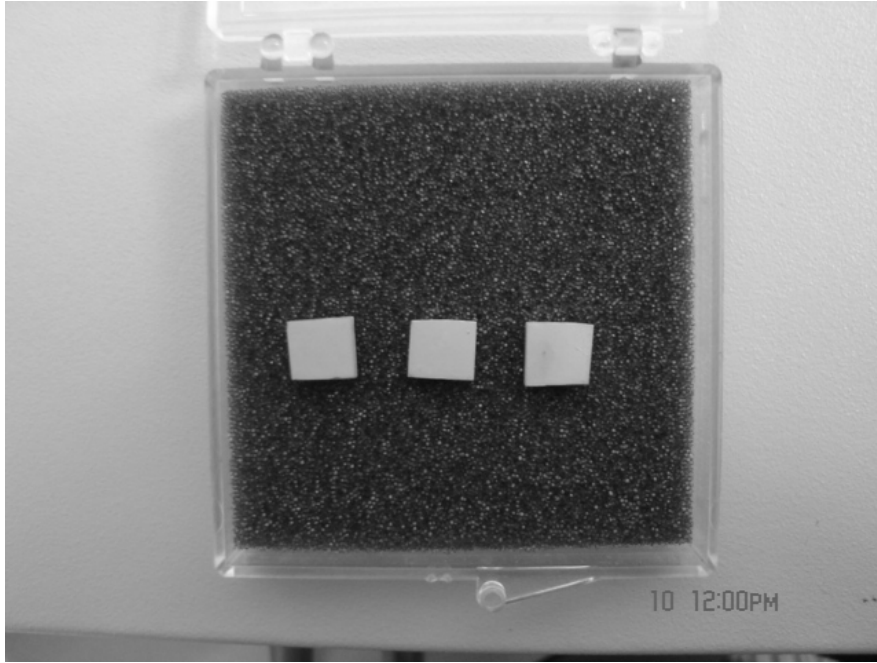
3.7. Elektriksel İletkenliğin Tespitinde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması

Optimum sıcaklıkta sinterlenmiş ve mikroyapıları incelenmiş numuneler aynı zamanda elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde de kullanıldı. Mikroyapı incelemeleri için kullanılan numunelerin yüzeyleri parlatıldığı için bu numuneler doğrudan elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde kullanılmadı. Numuneler ilk önce 600 gridlik zımpara ile zımparalanıp platin pastanın yüzeye iyi tutunmasını sağlamak için yüzeyler kabalaştırıldı. Daha sonra numunelerin bir yüzeyine fırça yardımıyla ince bir tabaka platin pasta tatbik edildi. Bu çalışmada kullanılan platin pasta Delta Elektronik firmasından temin edildi. Bir yüzeyine platin pasta tatbik edilen numuneler Resim 3.2'deki kutu tipi fırında alümina pota içerisine yerleştirilip 1000 °C'de 1 saat süre ile kurutuldu. Aynı işlemler numunenin ikinci yüzeyi içinde tekrar edildi. Resim 3.3.'de yüzeyleri platin pasta ile kaplanmış numuneler görülmektedir. Her iki yüzey arasında temas sağlanacağı düşünülerek boyama ve kurutma işlemlerinden sonra yanal yüzlere taşan platin pastalar temizlendi. Ayrıca platin pastanın yüzeye tam olarak yapıştığından emin olmak için her numune bir avometre yardımıyla ölçüldü ve yalnızca 0,5 Ω direnç değeri veren numuneler deneylerde kullanıldı. Eğer bu direnç değeri elde edilmemiş ise 600 gridlik zımparalama, boyama ve sinterleme işlemleri tekrar edildi.

3.8. İyonik iletkenliğin Ölçülmesi

Elektrik iletkenlik ölçümleri Resim 3.4'de görülen Solartron marka 1260 ve 1296 yüksek frekans empedans analiz cihazları kullanılarak yapıldı. Ölçümler

normal şartlarda 5Hz-13MHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Numunelere AC 300 mV gerilim uygulandı.



Resim 3.3. Deneylerde kullanılan numuneler

Numuneler 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda test edildi. Numuneler ölçüm işlemine başlamadan önce Resim 3.5’de görülen yüksek sıcaklık numune tutucusunun elektrotları arasındaki platin disklerin arasına yerleştirildi. Bu numuneler bir yay mekanizması aracılığıyla biri üstten diğeri alttan değen elektrotlar arasına yerleştirilip fırın içerisine dikey vaziyette sürüldü (Resim 3.6). Daha sonra 300°C’ye ısıtılan numune tutucusu 15 dk bekletilip ölçüm işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemler kademeli ısıtma ile 400, 500, 600, 700 ve 800 °C’lerde de tekrar edildi. Ölçümlerin sağlamlasını yapmak için 800 °C den soğutulan numuneler 400 °C’de tekrar ölçüm yapıldı ve 400 °C’de ısıtma işleminde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Deney verilerinin toplanması ve yorumlanması bir bilgisayar yardımı ile Smart ve Z view programları kullanılarak gerçekleştirildi.



Resim 3.4. Solartron 1260 ve 1296 marka yüksek frekans empedans analiz cihazı



Resim 3.5. Yüksek sıcaklık numune tutucusu

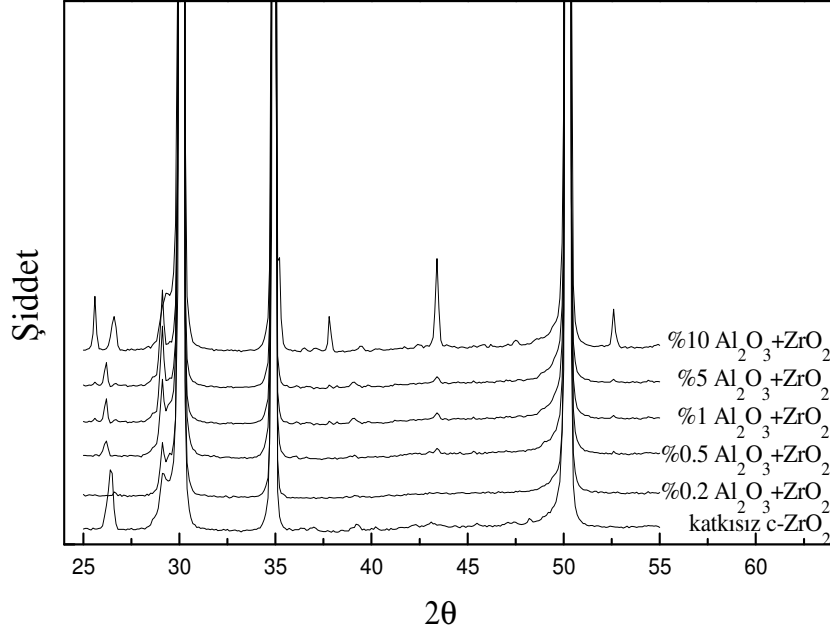


Resim 3.6. Yüksek sıcaklık numune tutucusunun fırın içine yerleştirilmesi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Al_2O_3 Katkılı c- ZrO_2 Numunelerde Al_2O_3 Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim

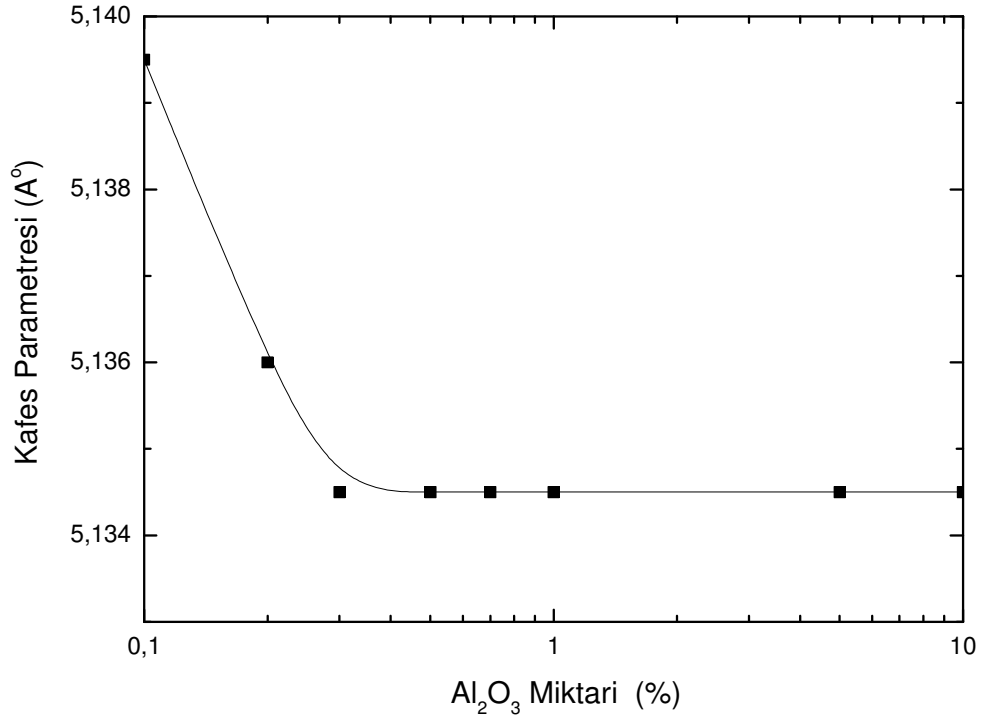
Al_2O_3 ilavesiyle c- ZrO_2 'de meydana gelebilecek kristal yapı değişikliği ve oluşabilecek ikincil fazların belirlenebilmesi için ağırlıkça % 10'a kadar Al_2O_3 içeren c- ZrO_2 numuneler 1450 °C'de sinterlendi. Elde edilen numuneler XRD cihazında 25 ° ile 55 ° tarama aralığında 0,01 tarama hızında test edildiler. Şekil 4.1'de değişik miktarlarda Al_2O_3 içeren ve 1450 °C'de sinterlenmiş numunelerin XRD değerleri verilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi Al_2O_3 katkıli numunelerde herhangi bir kristal yapı değişikliği gözlenmemiş tüm numuneler kübik kristal yapı sergilemişlerdir. Yani Al_2O_3 katkısı ile ana matrisin kübik kristal yapısı herhangi bir farklı kristal yapıya dönüşmemiştir. Ayrıca ağırlıkça % 0,5 Al_2O_3 katkı oranına kadar tüm pikler c- ZrO_2 'e karşılık gelmektedir. Fakat % 0,5 oranının üzerinde özellikle %5 ve 10 Al_2O_3 katkıli numunelerde ana piklerin arasında daha az şiddette küçük piklerde gözlenmiştir. Bu piklerin ise Al_2O_3 'e ait olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlardan da görüleceği gibi Al_2O_3 % 0,5 oranına kadar c- ZrO_2 'nin kristal kafesi içinde tamamen çözülmüş ve ikinci bir faz oluşmamıştır. Fakat % 0,5 Al_2O_3 katkı oranının üzerinde ise aşırı doymuş kübik kristal yapı daha fazla Al_2O_3 'ü çözememiş böylece Al_2O_3 'ler tane sınırlarına çökerek ikinci bir faz oluşturmuştur. Bu oluşan ikincil faz Al_2O_3 miktarındaki artış ile daha da artmıştır. Şekil 4.1'de ana pikler arasındaki daha az şiddetteki pikler bu Al_2O_3 ikincil fazından elde edilmiştir. Al_2O_3 'ün c- ZrO_2 kristal kafes içerisindeki çözünürlüğünün tam olarak belirlenmesi ve XRD sonuçlarının doğrulanması için ağırlıkça %10'a kadar Al_2O_3 c- ZrO_2 ile katkılanıp 1450 °C'de sinterlendi. Katkılanmış numuneler X ışınları kırınım cihazında 25 ° ile 55 ° tarama aralığında ve 0,01 derece /sn tarama hızındaki kırınım açıları belirlendi.



Şekil 4.1. Değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 numunelerden elde edilen XRD desenleri

Şekil 4.2’de Al_2O_3 katkı elemanı ve oranının c- ZrO_2 ’nin ortalama kafes parametresi üzerine etkisi görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ’de ortalama kafes parametresi ağırlıkça %0,3 oranına kadar doğrusal olarak azalmış ve bu değerden sonra Al_2O_3 oranındaki artışla değişmemiştir. Vegards’ın kuralına karşılık gelen bu doğrusallık ve ağırlıkça %0,3 oranına kadar kafes parametresindeki düşüş Al^{+3} iyonlarının kübik kafes içerisinde Zr^{+4} ve Y^{+3} iyonları ile yer değişmesine bağlanabilir. Bilindiği gibi Al^{+3} , Y^{+3} ve Zr^{+4} ’ün iyonla yarıçapları sırasıyla 0,52, 1,015 ve 0,84 Å’dur. Bu sonuçlar dikkate alındığında Al_2O_3 ’ün c- ZrO_2 içinde çözünürlük sınırı ağırlıkça %0,3 gibi bir düşük değerde olduğu için Al_2O_3 hemen hemen c- ZrO_2 taneleri çevresinde yada tane sınırları boyunca çökelmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.1’deki sonuçlar ile de örtüşmektedir. Ayrıca bu çalışmanın ileri kısımlarında

mikroyapı çalışmalarında yüksek oranlarda Al_2O_3 katkılı numunelerde tane sınırlarına çökelen Al_2O_3 fazının varlığını da görülecektir.



Şekil 4.2. Al_2O_3 katkı elemanı ve oranının c- ZrO_2 'nin ortalama kafes parametresi üzerine etkisi

4.2. Al_2O_3 İlavesi ile c- ZrO_2 'deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim

Seramiklerde, sinterleme ve yüksek sıcaklık tavlama işlemleri esnasında tane büyümesi meydana gelir. Kaba taneli seramiklerin mekanik özellikleri ince taneli seramiklere göre düşüktür. Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri esnasında tane irileşmesini önlemek ve mikroyapıyı daha kararlı kılmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar; tam yoğunlukta sinterleme yapmak için sinterlemeyi kolaylaştıran katkı elemanların yapıya ilavesi (sıvı faz sinterleme oluşturmak), seramik mikroyapıyı kompozit yaparak tanelerin büyümesini engelleme, mekanik özellikleri bozmadan düşük oranlarda tane

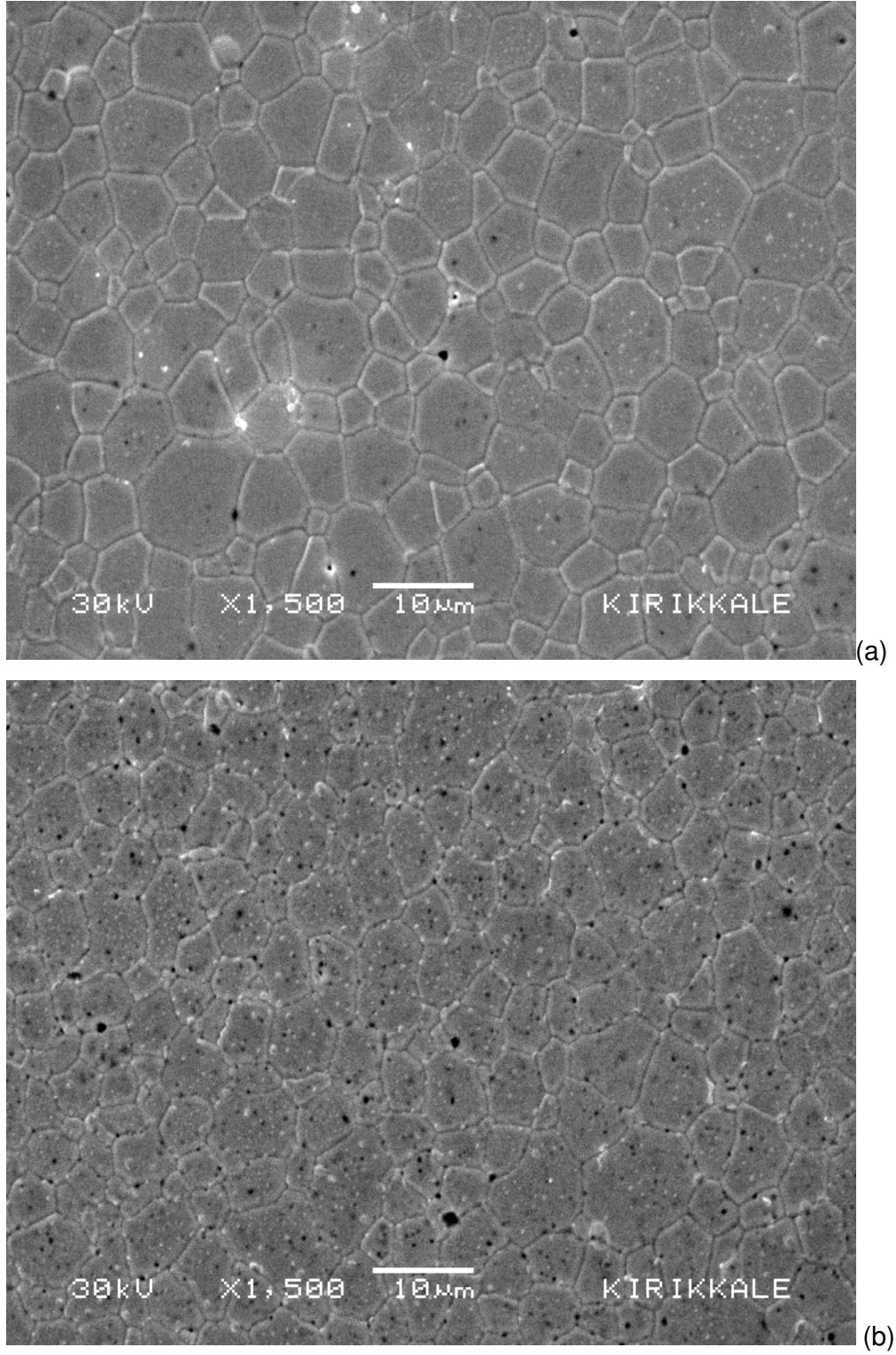
büyümesini engelleyici katkıların yapıya ilavesi ve soğuk ve sıcak izostatik presleme işlemleri ile tanelerin büyümesini engellemektir.

Malzeme içinde sınırlı çözünürlüğe sahip ikinci bir fazın bulunması kompozit yapının oluşmasını sağlayarak malzemede oluşan statik ve dinamik tane büyümesini etkilediği gözlenmiştir. Sturm ve arkadaşlarının ifade ettiği gibi kompozit yapıda tane sınırlarının efektif olarak bağlanması için ikinci fazın tanelerinin aşağıdaki şartları sağlaması gerekmektedir [103].

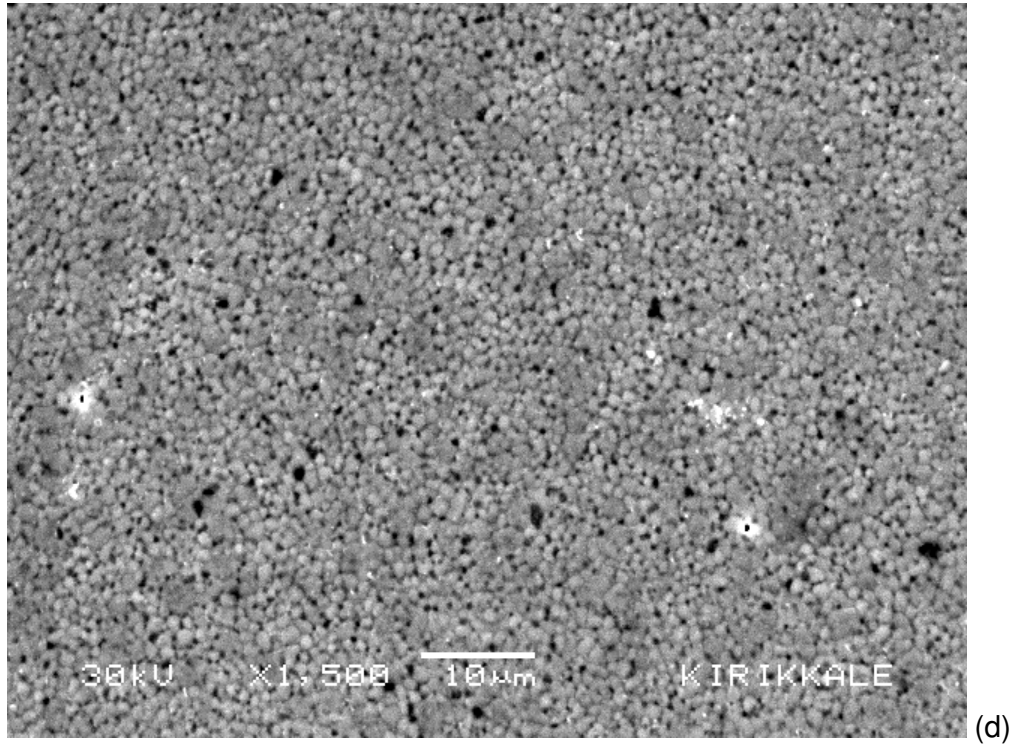
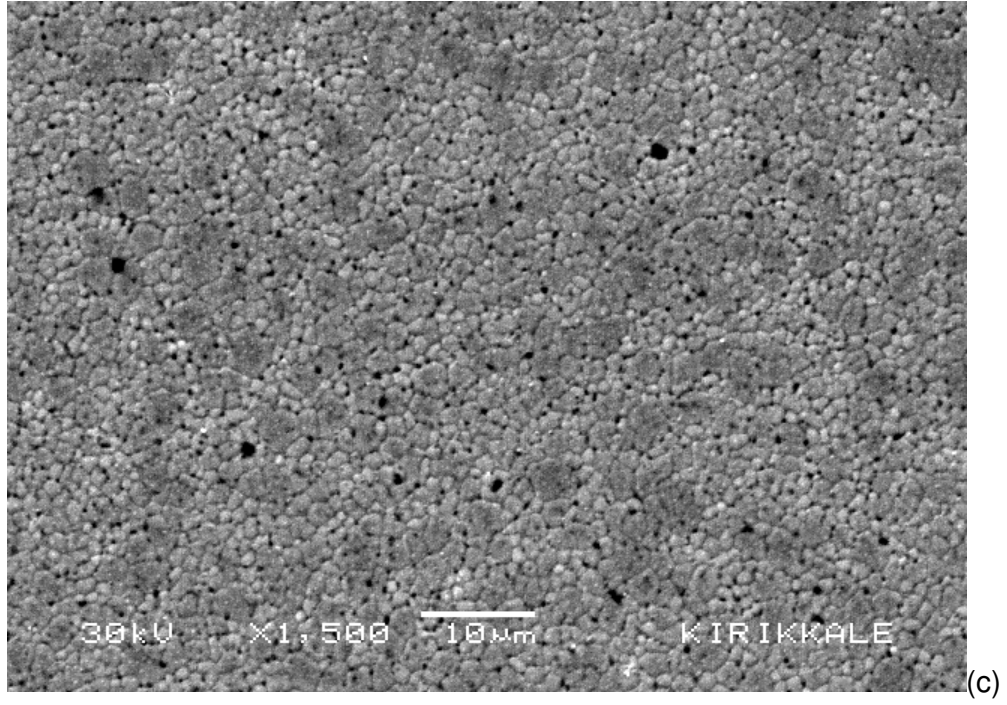
- a) Katı katyonların matris içerisine difüzyon katsayıları düşük olmalı
- b) Katı katyonların matris içerisinde ya çok az yada hiç çözünmemesi
- c) İki faz arasında düşük yüzeyler arası enerjinin bulunması
- d) İkinci fazın homojen olarak dağılması
- e) Çökelme ve kabalaşmaya karşı kararlı olmalıdır.

Bu çalışmada değişik oranlarda Al_2O_3 katkısı ile kompozit yapı oluşturulmuş ve bu yapının tane büyümesi üzerine etkisi gözlenmiştir. Bu amaçla ağırlıkça %10'a kadar Al_2O_3 katkılı numuneler 1450 °C sinterlenmiştir. Resim 4.1'de bu numunelere ait SEM mikroyapıları görülmektedir. Bu yapılardan da görüldüğü gibi, katkısız numunede homojen dağılımlı, eşkesimli, boşluksuz ve tanelerin büyük olduğu bir mikroyapı vardır (Resim 4.1.a). Fakat Al_2O_3 katkılı numunelerde ise mikroyapı içerisinde kısmen boşluklu, eşkesimli, homojen dağılımlı ve tanelerin daha küçük olduğu mikroyapılar elde edilmiştir (Resim 4.1 b, c,d). Tane boyutu Al_2O_3 oranındaki artışla daha da azalmıştır (Şekil 4.3). Örneğin; 1450 °C sinterlenen katkısız c-ZrO₂'nin ortalama tane boyutu 5,7 µm iken bu değer aynı sıcaklıkta sinterlenmiş % 1, 5 ve 10 Al_2O_3 katkılı c-ZrO₂ ler için sırası ile 4,2, 1.65 ve 1.1 µm olarak bulunmuştur.

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında şu sonuçlar çıkarılabilir. Bölüm 4.1 ve 2' de belirtildiği gibi, Al_2O_3 ' in c-ZrO₂ içinde çözünürlüğü çok sınırlı olup bu oran ağırlıkça yaklaşık olarak % 0,3 civarındadır.

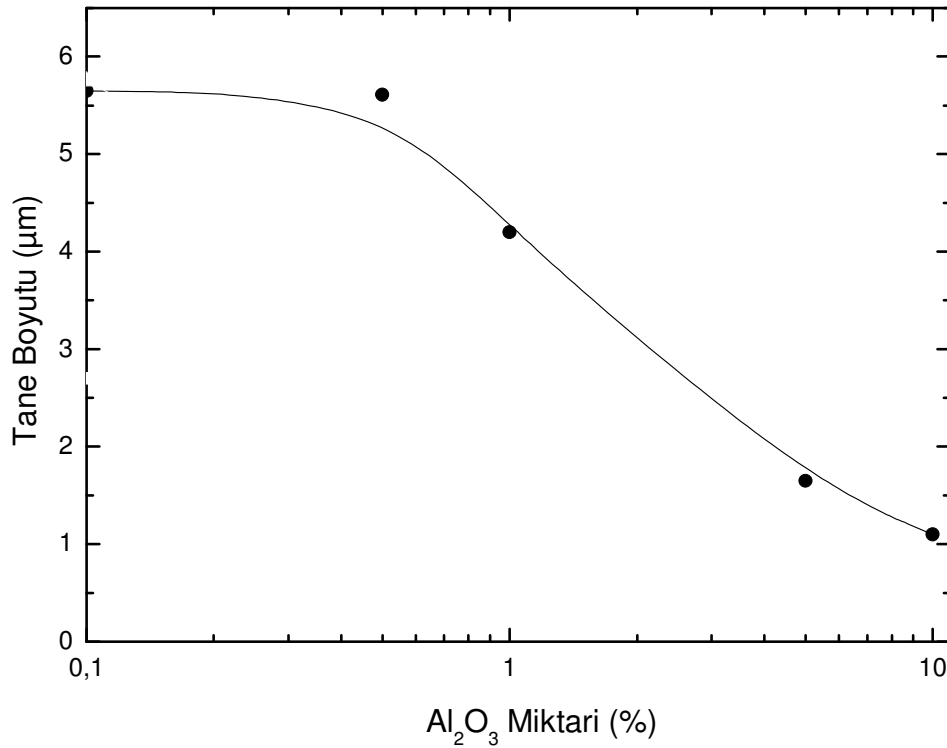


Resim 4.1. Değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı numunelerin mikroyapıları a) katkısız b) %1 Al_2O_3 katkılı



Resim 4.1. Değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı numunelerin mikroyapıları c) %5 Al_2O_3 katkılı ve d) %10 Al_2O_3 katkılı

Deneylerde Al_2O_3 katkı oranı ağırlıkça %10'a kadar seçilmiştir. Bu oran Al_2O_3 'ün c- ZrO_2 içerisindeki çözünübilirlik limitinin çok üzerinde olduğu için, katkı elemanının küçük bir kısmı matris içinde çözülmüş geri kalan kısmı ise tercihli olarak tane sınırlarına ve taneler arasına çökelmiştir. Al^{+3} iyonunun tane sınırlarına ve taneler arasına çökmesine çözen ve çözünen iyonların arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerji azalması (strain energy relaxation) katkıda bulunmuştur.



Şekil 4.3. Tane boyutunun Al_2O_3 miktarı ile değişimi

Katkısız ve Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'deki tane kabalaşmasındaki farklılık tane sınırlarına çökelen katı katyonların farklılığına bağlıdır. SEM çalışmaları Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'nin tane sınırındaki Al_2O_3 konsantrasyonunun katkısız c- ZrO_2 'dekinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yukarıdaki sonuçların ışığında, tane boyutu dengesi tane boyutu hareketliliği ve enerjisini düşüren

ve tane sınırlarına çökelen katı katyonların konsantrasyonuna bağlıdır. c-ZrO₂ içindeki düşük oranlardaki Al₂O₃ çözünürlüğü difüzyona karşı bir bariyer gibi davranır. Böylece Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂ numunelerde tane büyümesi yavaştır. Fakat katkısız c-ZrO₂'ler tane sınırlarındaki sınırlı Al₂O₃ çökmesinden dolayı hızlı bir tane büyümesine maruz kalır. Böylece c-ZrO₂'ler düşük tane sınırı kohezyonu ve yüksek tane sınırı hareketliliği ve enerjisine sahiptir.

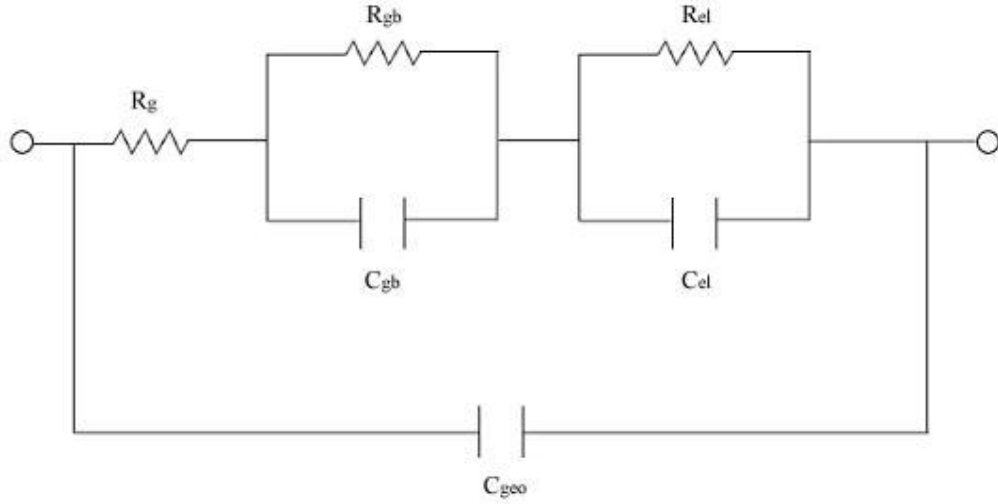
4.3. Kübik Zirkonyadaki Elektriksel İletkenlik

Günümüzde katı oksit yakıt hücrelerinde genellikle elektrolit malzemesi olarak % 8 mol yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya kullanılmaktadır. Çünkü bu malzeme farklı sıcaklık ve oksijen kısmı basınçlarında dengeli bir yapı ve yüksek oksijen iyon iletkenliği sergiler [103]. Kübik Zirkonya kristali içerisinde, yitria ionları (+3) zirkonya (+4) iyonları ile yer değiştirir ve kutup nötrülüğünü sağlamak için birçok oksijen kafes boşlukları oluşur. Yüksek sıcaklıklarda ısı ile aktive olmuş oksijen iyonları bu boşluklar yardımı ile taşınır. Yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip kübik zirkonya elektrolitte katı oksit yakıt hücrelerinin en verimli çalışma sıcaklığı olan 1000 °C'de tane büyümesine maruz kalır ve bu sıcaklıklarda mekanik özellikleri düşer. Böylece katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolitlerin sık sık değiştirilmesi gerekir. Bu da bu yolla enerji üretimini hem zorlaştırmakta hem de maliyeti yükseltmektedir.

Son yıllarda bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için kübik zirkonya değişik metal oksit ve kimyasal bileşiklerle katılanmaya başlanmıştır [104,105]. Tabii bu çalışmalarda dikkat edilen en önemli husus mükemmel oksijen iyon iletkenliğine sahip kübik zirkonyanın mekanik özelliğini artırma pahasına iletkenlikten taviz vermemek olmuştur. Bu sebepten dolayı bu çalışmanın bu kısmında değişik oranlardaki Al₂O₃ ilavesinin kübik zirkonyadaki elektrik iletkenliğine etkisi incelenecektir. Ayrıca bu Al₂O₃ 'ün kübik zirkonyanın mekanik özellikleri üzerine etkisi de başka bir çalışmada incelenmektedir.

4.4. Kompleks Empedans Diyagramları

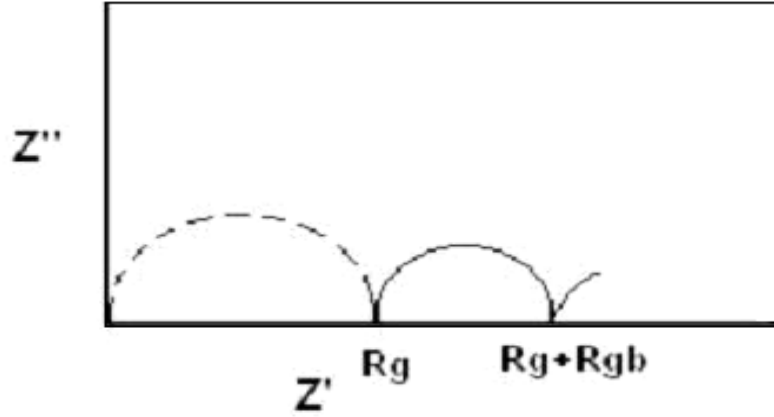
Frekans dağılım ölçümleri Şekil 4.4'de görülen elektrik devresi kullanılarak analiz edildi.



Şekil 4.4. Frekans dağılım ölçümlerinin analizinde kullanılan elektrik devresi.

R_g : tane içi direnci, R_{gb} : tane sınırı direnci, R_{el} : elektrodun direnci, C_{gb} : tane sınırı kapasitansı, C_{el} : elektrodun kapasitansı ve $C_{geometri}$: tane içi kapasitans.

İlk defa Brick Layer modeli Van Dijk ve Burggraaf tarafından önerilmiştir [106]. Bu modelde homojen bir tabakaya sahip tane sınırı tane içinden daha yüksek bir dirence sahip olduğu ve tane sınırları boyunca paralel olmayan iletim yollarının var olduğu varsayılır. Bu model böylece Şekil 4.4. 'de görülen elektrik devresi ile sonuçlanır. Şekil 4.5'de ise Şekil 4.4.'de verilen devreyi temsil eden kompleks impedans diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.5. Kompleks empedans diyagramı

Bu diyagramda AC iletkenlik sonuçları kompleks empedans düzleminde çizilmiştir. Bu diyagramdan görüldüğü gibi sırasıyla yüksek frekanslarda tane içi orta frekanslarda tane sınırı ve düşük frekanslarda ise elektrot gevşemesine bağlantılı 3 farklı yarım daire oluşturmuştur. Yüksek frekanslarda ilk yarım dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane içi direnç elde edilebilir. Benzer yolla tane içi ve tane sınırı dirençlerinin toplamı ikinci yarım daireden hesaplanır. Düşük frekanslarda üçüncü yarım dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane sınırı ve elektrot dairesinin toplamı belirlenir.

Elektrik iletkenlik ve dirençlerinin belirlenmesinde numune geometrisi dikkate alınmıştır. Tane içi iletkenlik ve direnci

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{L}{A} \quad \rho_g = R_g \cdot \frac{A}{L} \quad (4.1)$$

formülleri ile ve tane sınırı iletkenlik ve direnci ise;

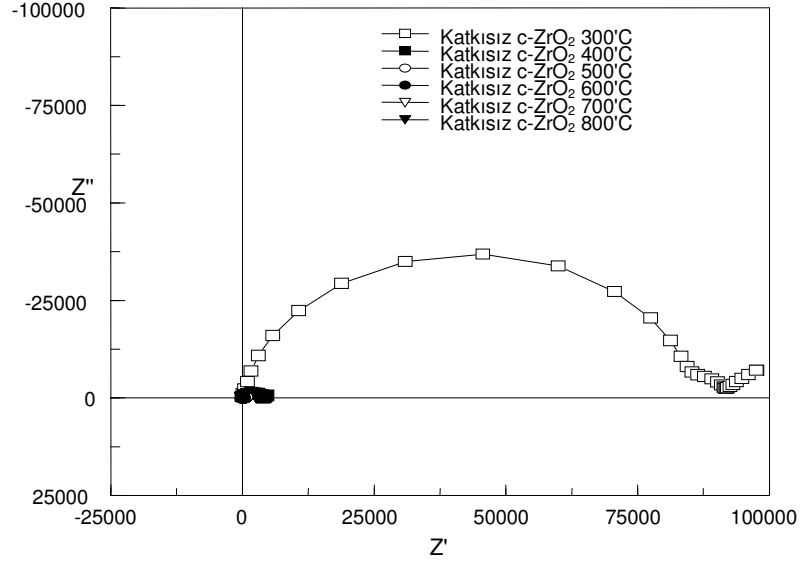
$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{L}{A} \quad \rho_{gb} = R_{gb} \cdot \frac{A}{L} \quad (4.2)$$

formülleri yardımıyla hesaplanmıştır. Burada A numunenin tek bir yüzeyinin alanı L ise numunenin kalınlığını gösterir.

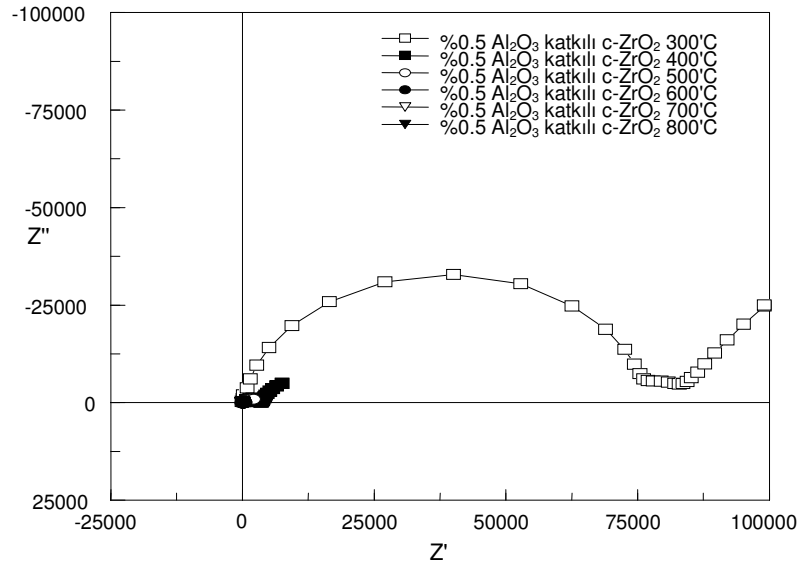
4.5. Kompleks Empedans Diyagramlarının Al₂O₃ ve Sıcaklığa Göre Değişimi

Şekil 4.6-10'da sabit Al₂O₃ oranında farklı test sıcaklıklarına bağlı olarak kompleks empedans eğrilerinin değişimi görülmektedir. Eğrilerden görüleceği gibi sabit katkı oranlarında sıcaklık artışı ile birlikte hem tane içi hem de tane sınırı dirençleri azalmaktadır. 300°C'de tüm Al₂O₃ oranlarında ideal üç yarım daire elde edilmiştir. Fakat 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üç yarım daire elde edilmemiş ve her bir sıcaklığa bağlı olarak elektrik devre modeli değişmiştir. Tüm şekillerde 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda direnç çok fazla düştüğü için diğer sıcaklıklar aynı grafik üzerinde net bir şekilde gösterilememiştir. Ayrıca bu diyagramlarda sabit katkı oranlarında tane içi direnç değerleri tane sınırına oranla daha yüksektir (ilk yarım daire ikinci yarım daireden büyüktür). Bu trend tüm sıcaklıklar için aynı kalmıştır. Sonuçlarda yarım dairelerin elde edilmesi kapasitif etkinin düşük olmasından dolayıdır. Aksi taktirde kapasitif etkinin yüksek olması durumunda elde edilecek eğrinin sanal eksene yakın bir çizgi olması beklenirdi.

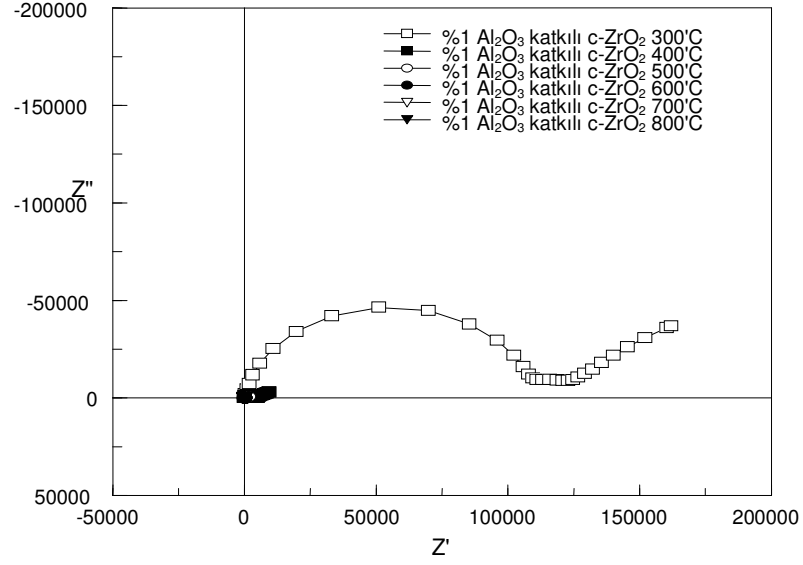
Şekil 4.11-16'da sabit sıcaklıkta farklı Al₂O₃ katkı oranlarına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri verilmektedir. Şekillerden görüleceği gibi sabit sıcaklıkta tane içi direnç %1 Al₂O₃ oranına kadar düşmüş bu Al₂O₃ değerinin üzerindeki değerlerde ise yükselmiştir. Bu konuyla ilgili daha detaylı bilgi bölüm 4.6'da verilecektir.



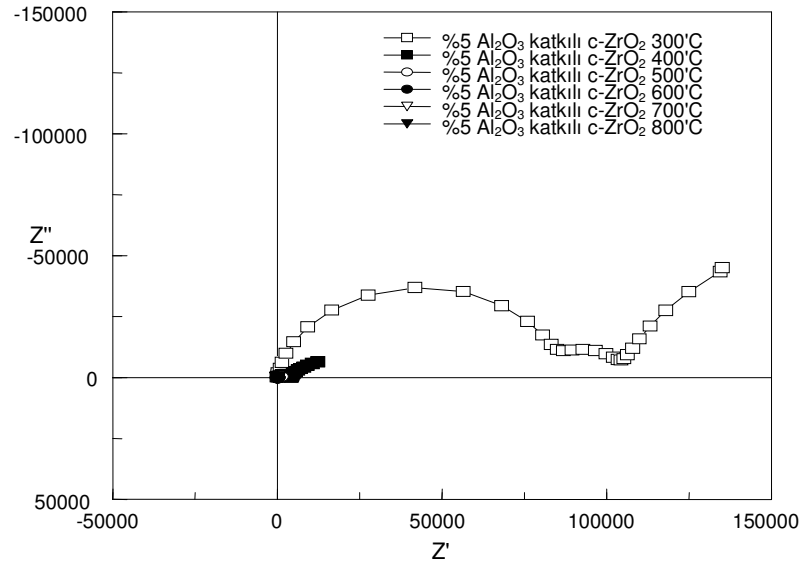
Şekil 4.6. Katkısız c-ZrO₂' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



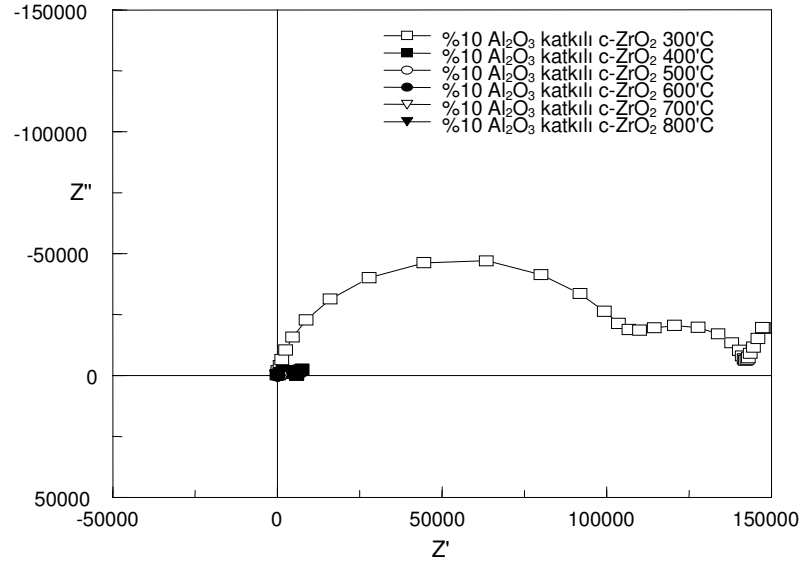
Şekil 4.7. Ağırlıkça % 0,5 Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



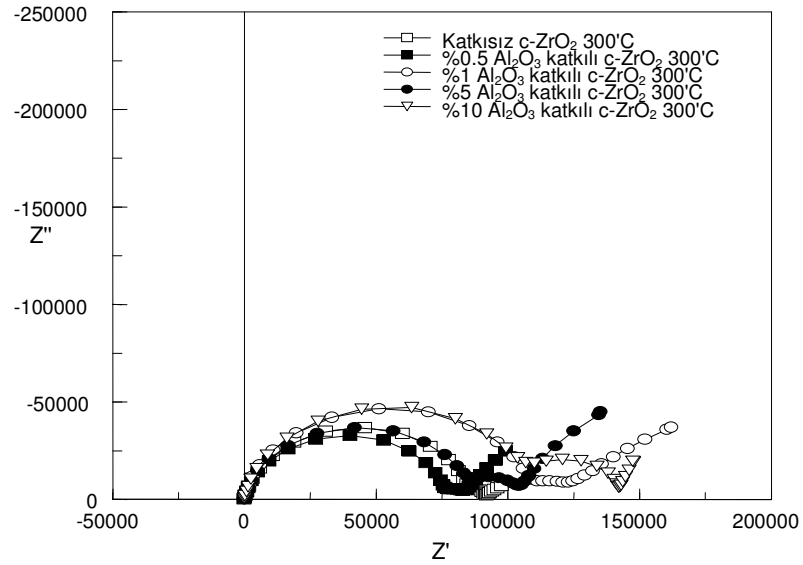
Şekil 4.8. Ağırlıkça % 1 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



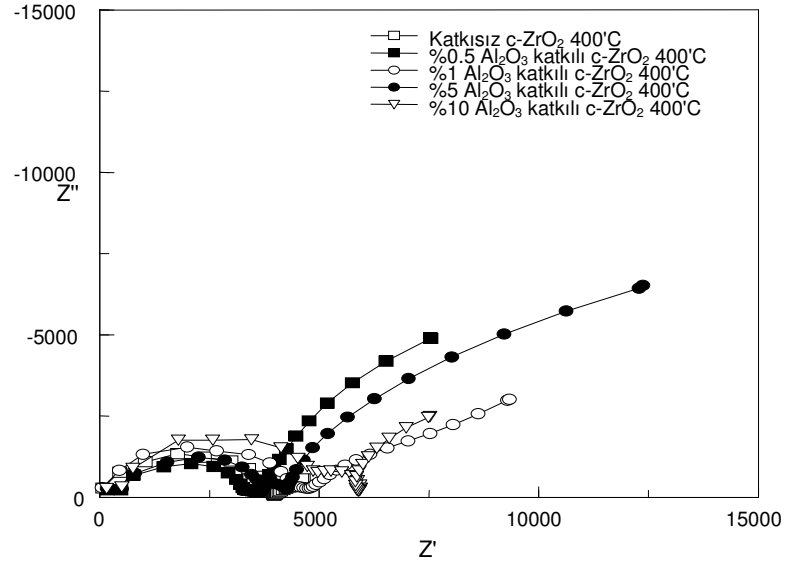
Şekil 4.9. % Ağırlıkça 5 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



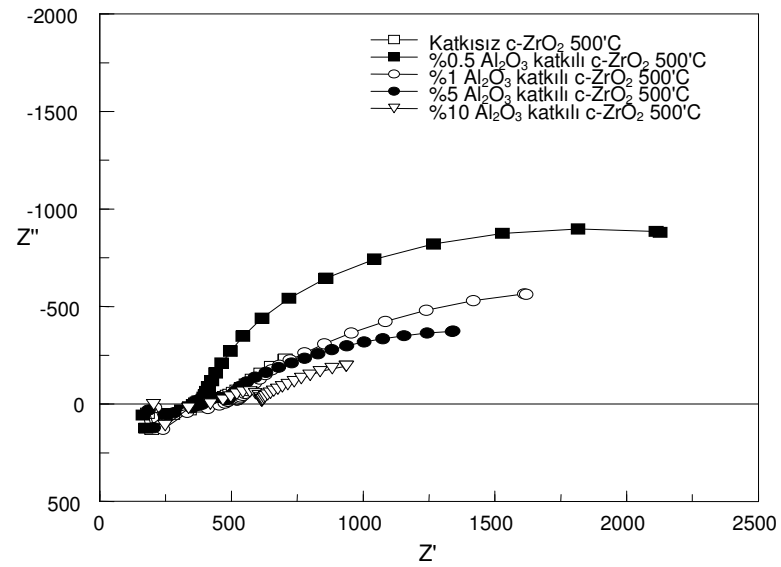
Şekil 4.10. % Ağırlıkça 10 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



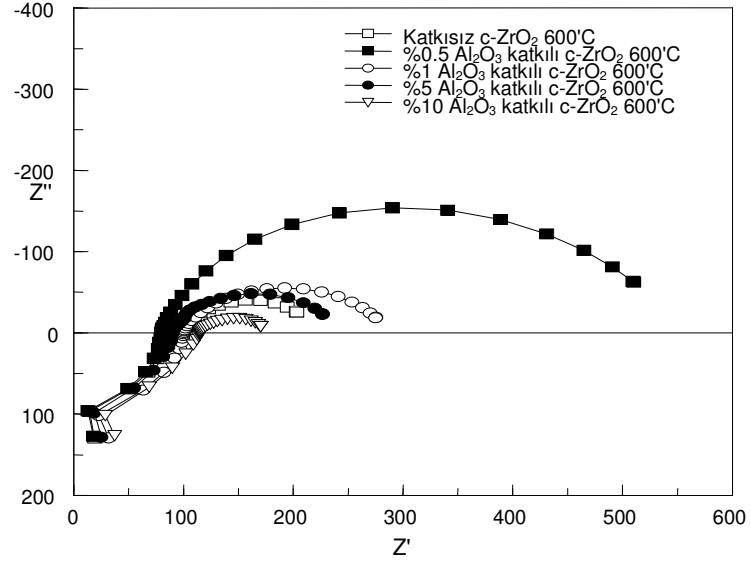
Şekil 4.11. 300°C'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



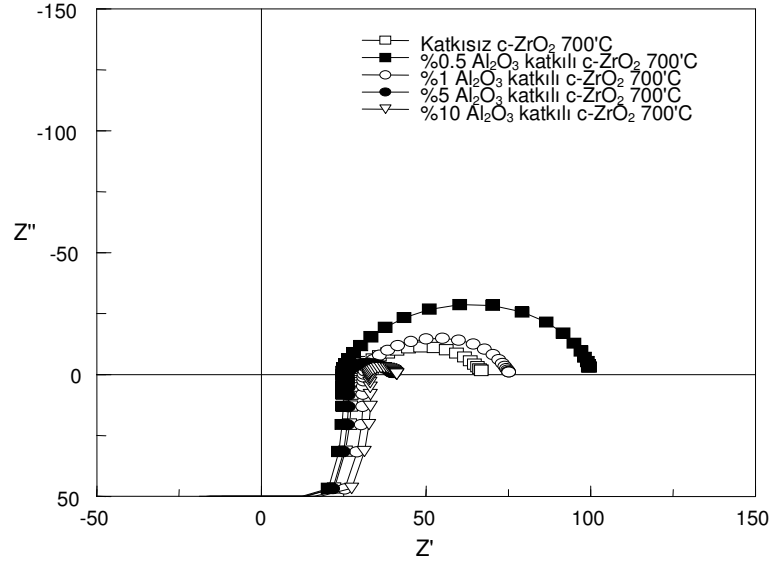
Şekil 4.12. 400°C 'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı $c\text{-ZrO}_2$ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



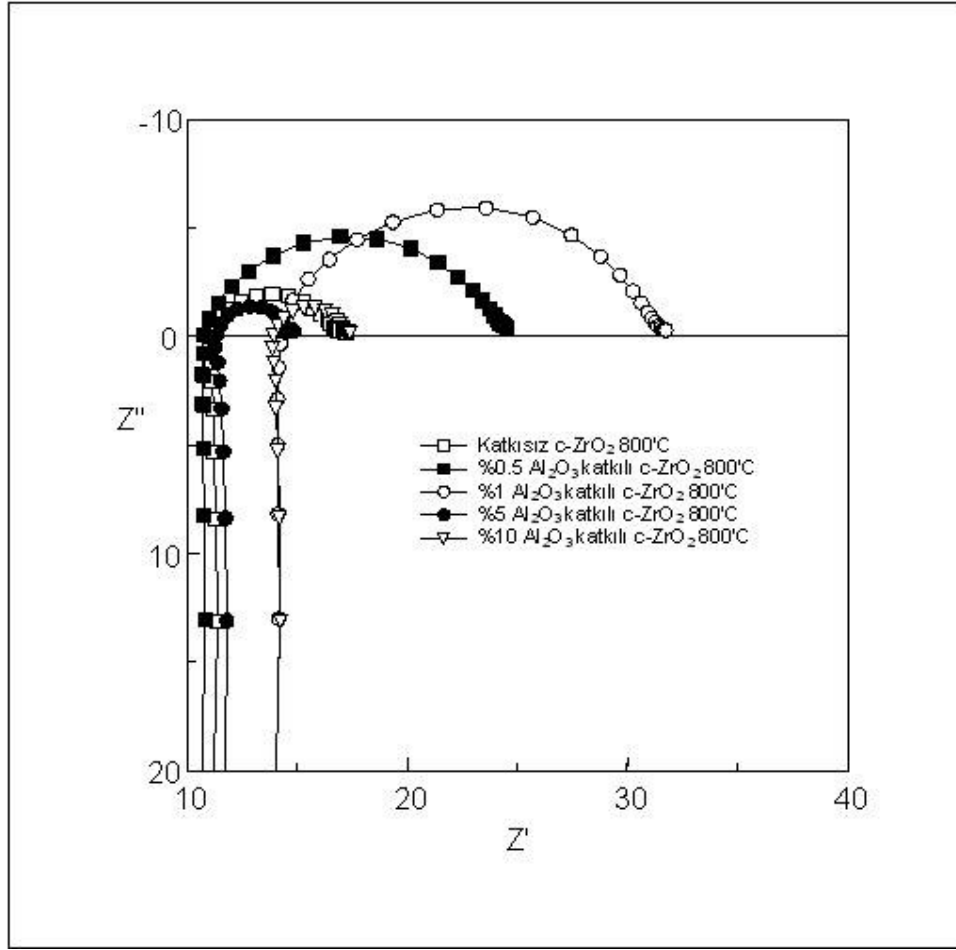
Şekil 4.13. 500°C 'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı $c\text{-ZrO}_2$ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



Şekil 4.14. 600°C 'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı $c\text{-ZrO}_2$ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



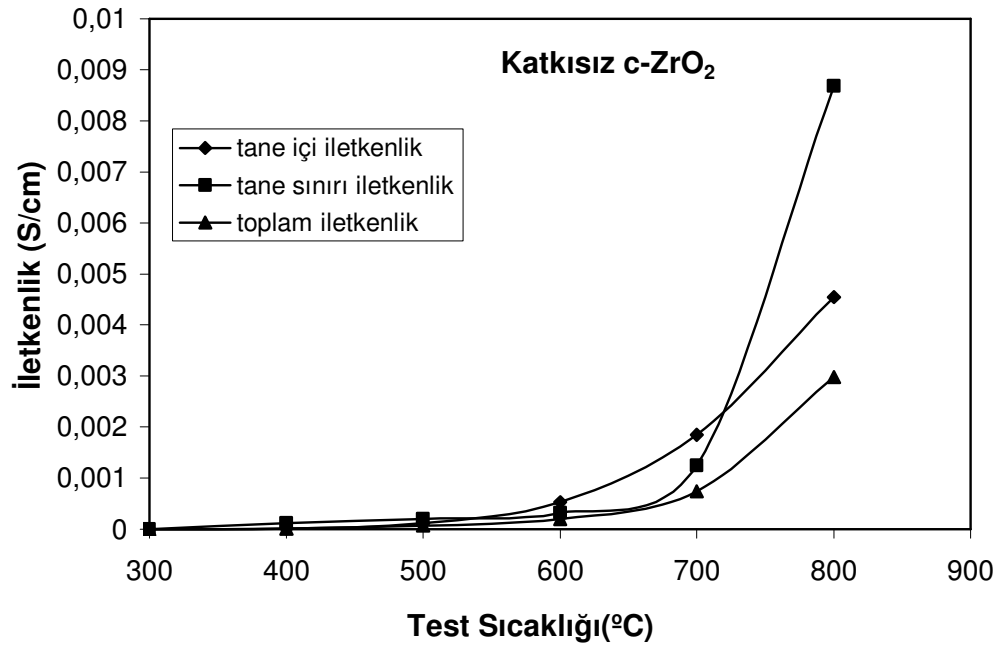
Şekil 4.15. 700°C 'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı $c\text{-ZrO}_2$ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



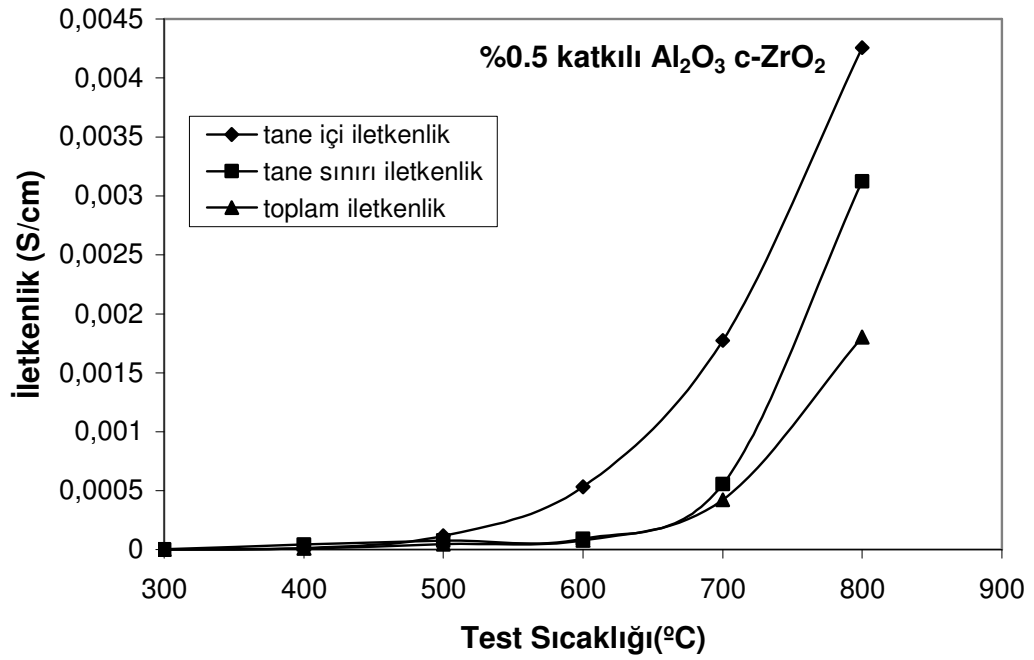
Şekil 4.16. 800°C 'de değişik oranlarda Al_2O_3 katkılı $c\text{-ZrO}_2$ 'nin katkı oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri

4.6. Sabit Al_2O_3 Oranında Test Sıcaklığının Elektrik İletkenliğe Etkisi

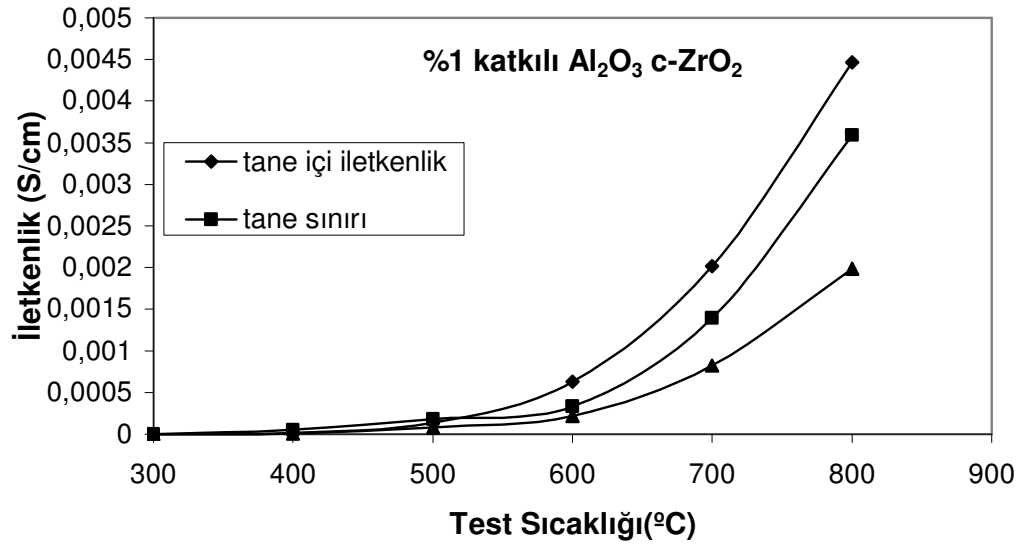
Şekil 4.17-21'de sabit Al_2O_3 oranında test sıcaklığının tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik üzerine etkisi görülmektedir. Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerleri artmıştır. Ayrıca tüm numunelerde tane sınırı iletkenliği tane içi ve toplam iletkenlik değerlerinden fazladır. Özellikle her üç iletkenlik için artış 600°C 'den sonra daha fazla olmuştur.



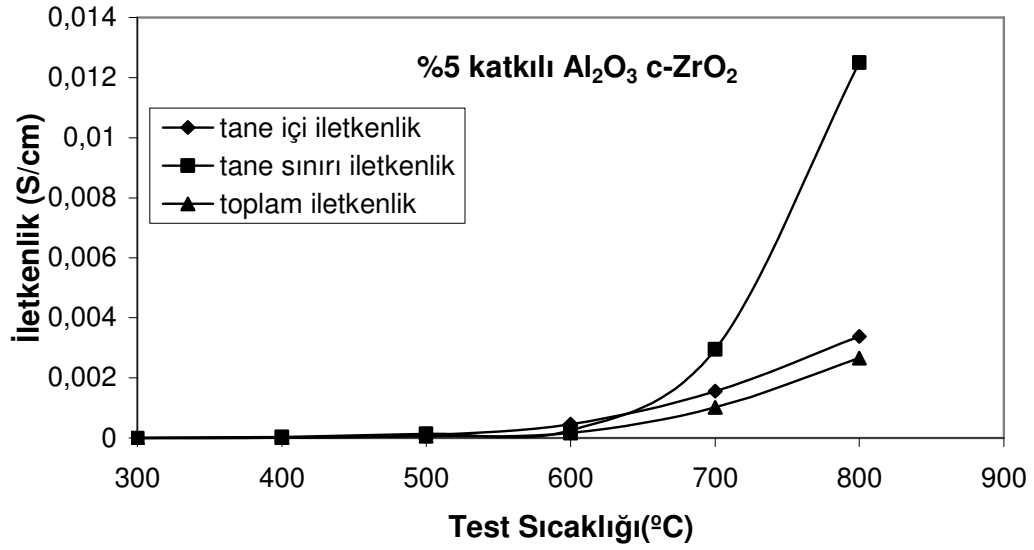
Şekil 4.17. Katkısız c-ZrO₂' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



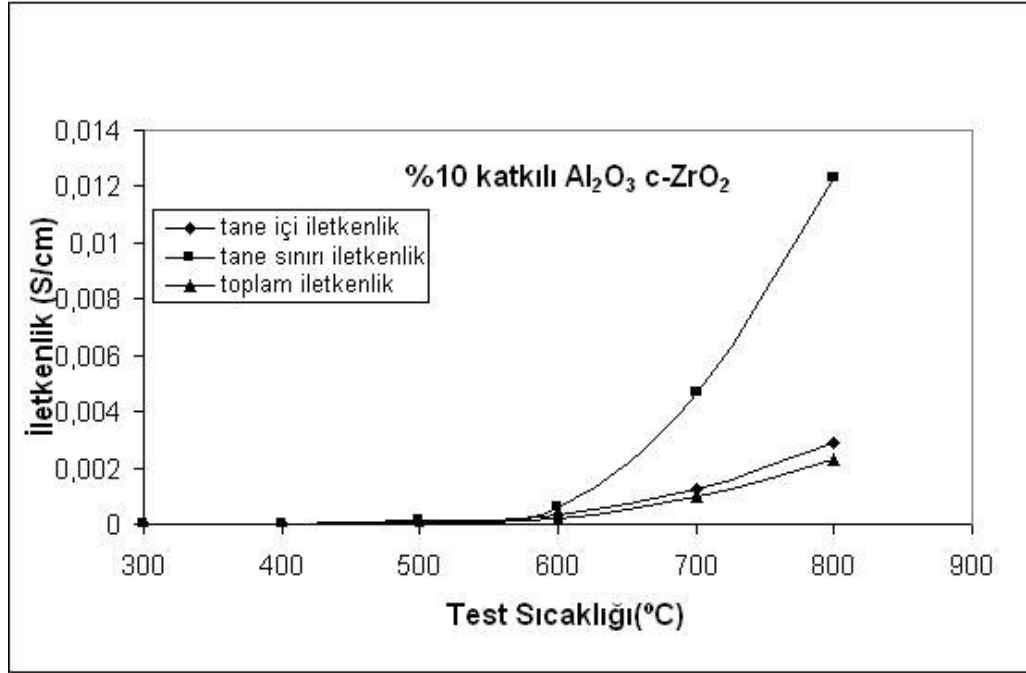
Şekil 4.18. %0,5 Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



Şekil 4.19. %1 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



Şekil 4.20. %5 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi

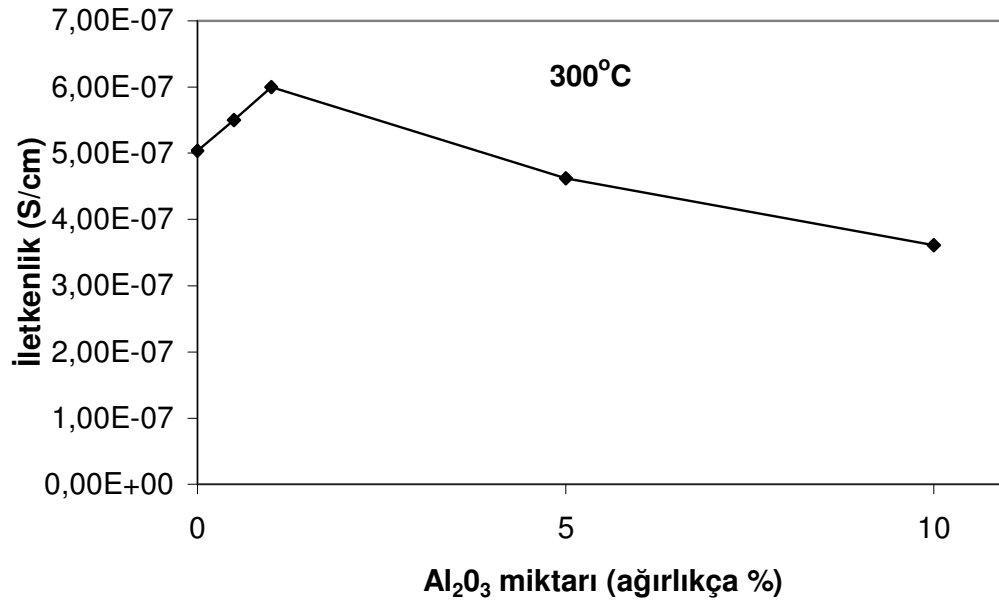


Şekil 4.21. %10 Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ’de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi

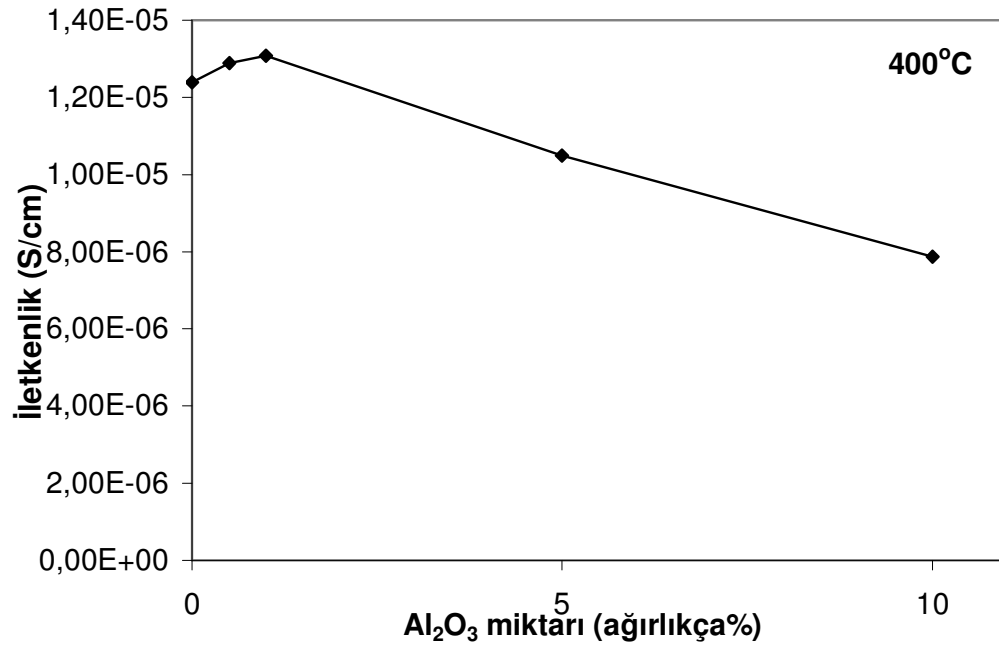
4.7. Sabit Sıcaklıkta Al_2O_3 Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi

Şekil 4.22 ve 4.23’te 300°C ve 400°C’deki tane içi iletkenliğin Al_2O_3 miktarındaki artış ile değişimi görülmektedir. Tüm numunelerde tane içi iletkenlik %1 Al_2O_3 oranına kadar artmış ve bu Al_2O_3 oranından sonra tane içi iletkenlik düşmüştür.

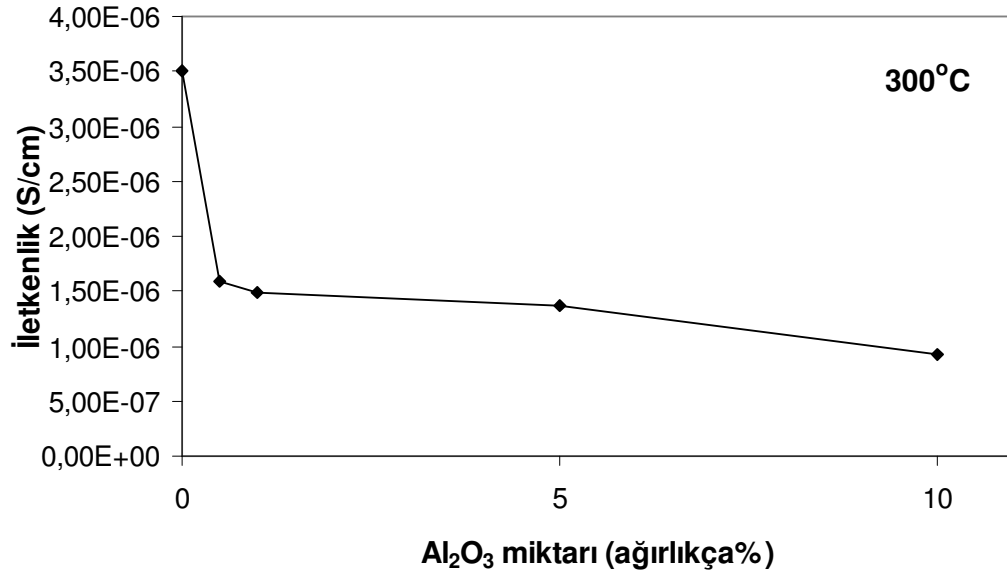
Şekil 4.24 ve 4.25’de 300°C ve 400°C’deki tane sınırı iletkenliklerinin Al_2O_3 miktarındaki artış ile değişimi verilmektedir. Şekillerden görüleceği gibi tane sınırı iletkenlikleri Al_2O_3 miktarındaki artış ile azalmıştır. Bu deneyler 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklar içinde yapılmıştır. Fakat elde edilen eğrilerin karmaşıklığından dolayı tane sınırı iletkenlik değerleri doğru bir şekilde değerlendirilemediği için buraya konulmamıştır.



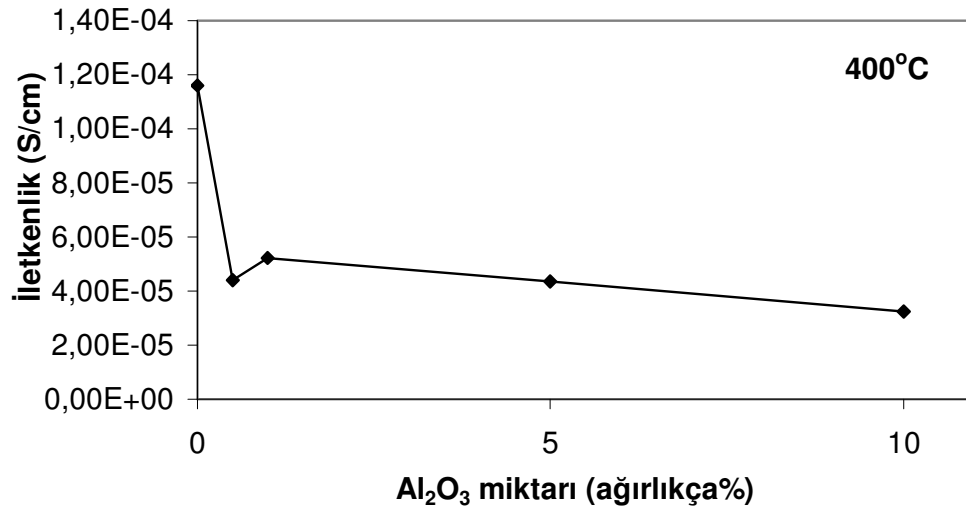
Şekil 4.22. 300°C'de farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂' deki tane içi iletkenlik



Şekil 4.23. 400°C'de farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂' deki tane içi iletkenlik

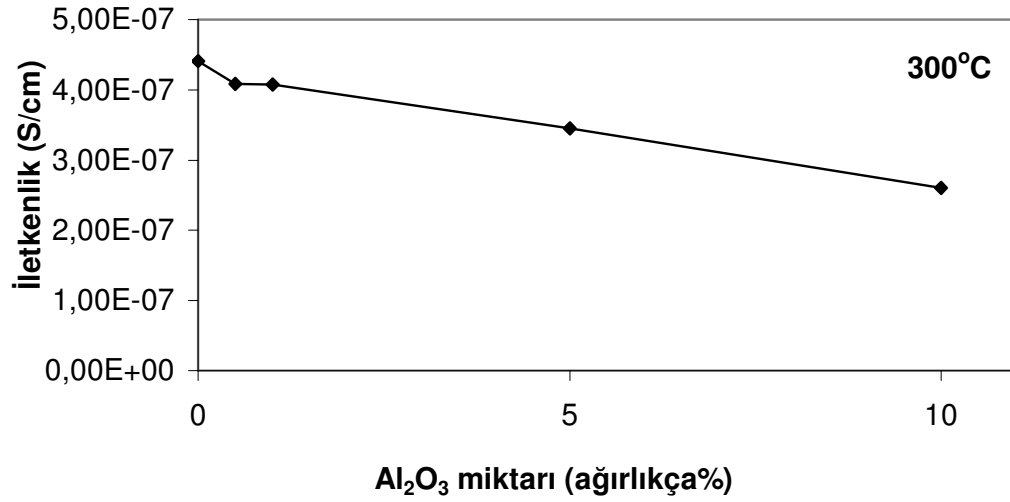


Şekil 4.24. 300°C’de farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂’deki tane sınırı iletkenlik

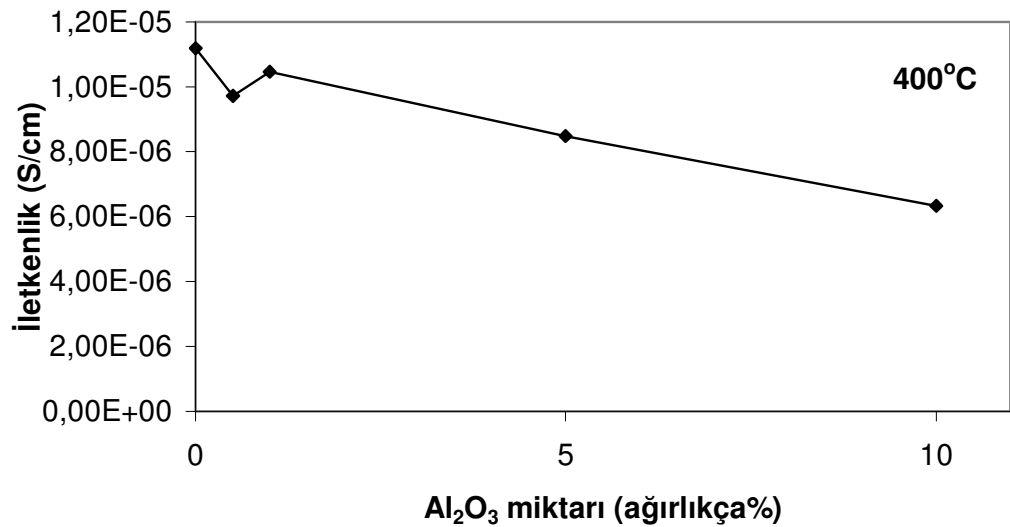


Şekil 4.25. 400°C’de farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂’deki tane sınırı iletkenlik

Şekil 4.26 ve 4.27’de 300°C ve 400°C’deki toplam iletkenliğin Al_2O_3 miktarındaki artış ile değişimi verilmektedir. Bu numunelerde de toplam iletkenlik Al_2O_3 oranındaki artış ile azalmıştır.



Şekil 4.26. 300°C’de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ’deki toplam iletkenlik



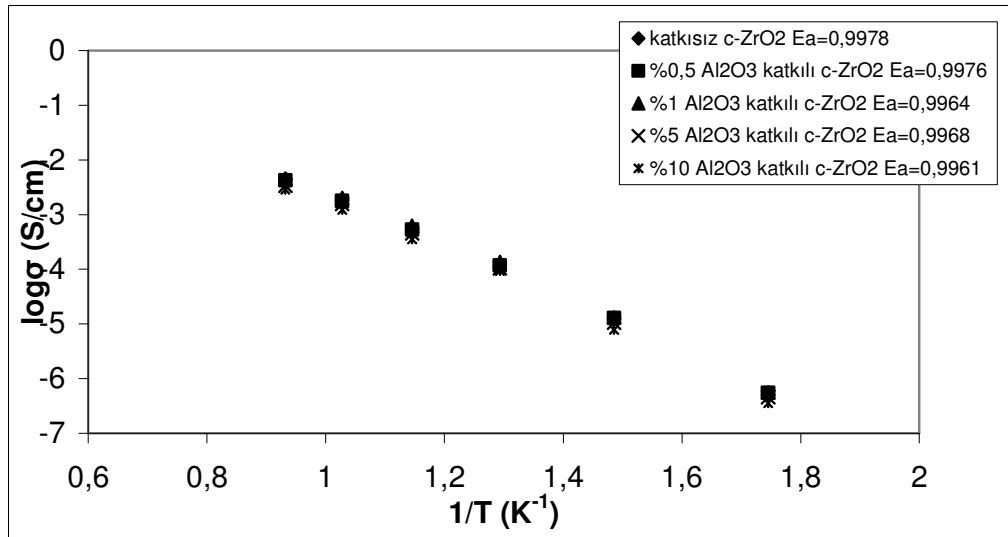
Şekil 4.27. 400°C’de farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı c- ZrO_2 ’deki toplam iletkenlik

4.8. Aktivasyon Enerjinin Belirlenmesi

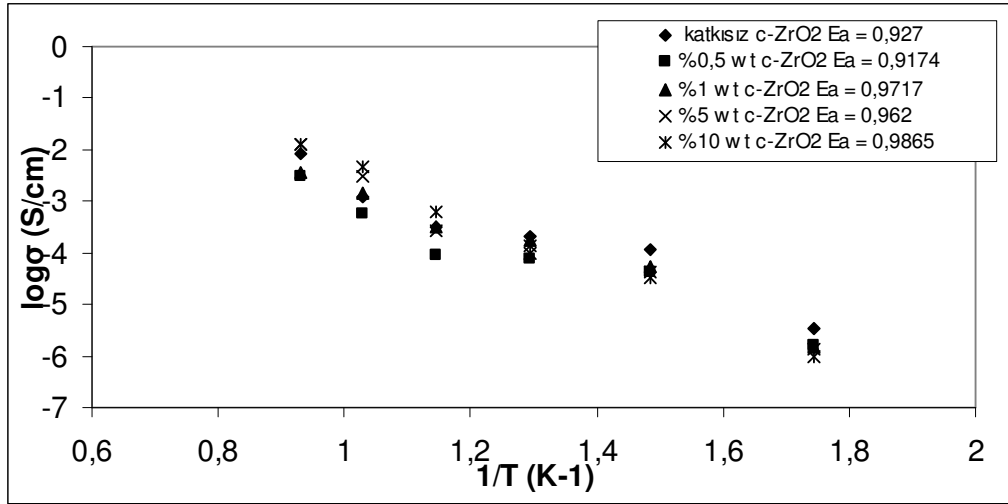
Tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik için aktivasyon enerji değerleri aşağıdaki Arrhenius denklemi kullanılarak katkısız, ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10 Al₂O₃ katkılı numuneler için hesaplandı. Bunun için iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri çizilip elde edilen eğrilerin eğimleri hesaplandı.

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_a / RT) \quad (4.3)$$

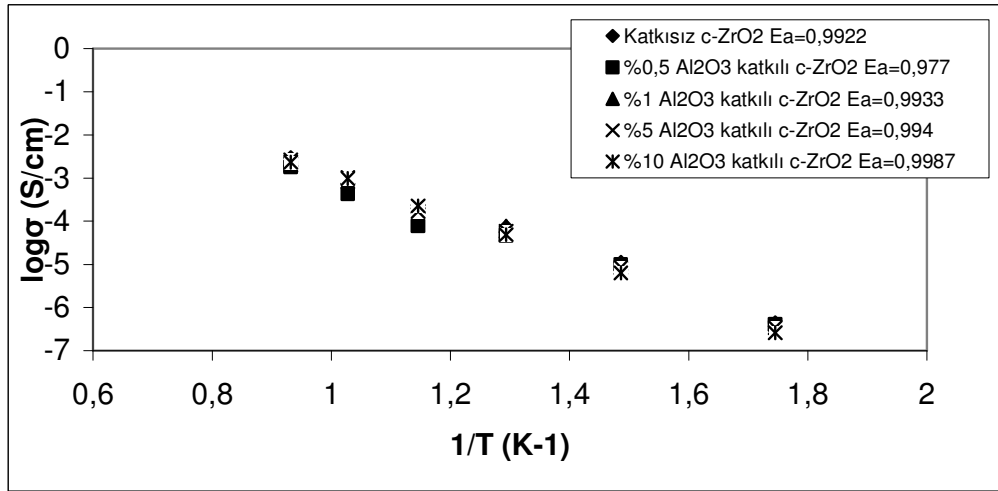
Bu denklemde T gerçek sıcaklık, σ_0 sabit katsayı, E_a iyonların hareketi için aktivasyon enerjisi ve R ise gaz sabitidir. Şekil 4.28–4.30'da farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂'ler için aktivasyon enerji değerleri verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi tüm veriler bir doğrultu üzerine düşmüştür.



Şekil 4.28. Farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂'ler için tane içi aktivasyon enerji değerleri



Şekil 4.29. Farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂'ler için tane sınırı aktivasyon enerji değerleri



Şekil 4.30. Farklı oranlarda Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂'ler için toplam aktivasyon enerji değerleri

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında katkısız ve Al₂O₃ katkılı c-ZrO₂ 'deki elektriksel iletkenliğe test sıcaklığı ve Al₂O₃'ün etkisi şu şekilde izah edilebilir. Daha öncede bahsedildiği gibi tüm Al₂O₃ katkı oranlarında sıcaklık artışı ile tane içi ve tane sınırı direnç azalmakta yani iletkenlik artmaktadır. İletkenlikteki bu artış sıcaklık artışı ile tanelerin büyümesi ve bunun sonucu toplam tane sınırının azalması ile izah edilebilir. Bilindiği gibi büyük taneli yapılar küçük taneli yapılara göre daha iyi tane içi ve tane sınırı iletkenliğe

sahiptir. Tane sınırı iletkenliğinin tane içi ve toplam iletkenlikten yüksek olması da aynı sebep ile izah edilebilir.

Bölüm 4.7.'de bahsedildiği gibi tane içi iletkenlik değerleri Al_2O_3 oranının %1 olduğu değere kadar artmış bu orandan sonra ise azalmıştır. İletkenlikteki artış şu şekilde izah edilebilir; SiO_2 yalıtkan bir bileşik olup genellikle iyonik iletkenler içerisinde varlığı istenmez. SiO_2 seramik tozların üretimi, işlenmesi ve tozun cevherinde varlığı ile ortaya çıkar ve tamamen giderilmesi mümkün değildir. Bu çalışmada kullanılan c- ZrO_2 seramik tozu içerisinde de üretici tarafından tamamen giderilemeyen bir miktar SiO_2 mevcuttur ve bu c- ZrO_2 'nin iyonik iletkenliğini olumsuz etkiler. Yine Bölüm 4.1.'de bahsedildiği gibi Al_2O_3 c- ZrO_2 kristal yapısı içerisinde çok sınırlı bir çözünürlüğe sahip olup (ağırlıkça ~ % 0,3) katılan Al_2O_3 'ün büyük bir kısmı c- ZrO_2 kafesi içerisinde çözünme yerine ikinci bir faz olarak tane sınırlarına ve taneler arasına çökelerler. c- ZrO_2 içerisinde sınırlı oranda çözünen Al_2O_3 toz içerisinde bulunan ve iletkenliğin düşmesine sebep olan SiO_2 'yi toplar. Bu etkiye SiO_2 'in Al_2O_3 tarafından tutulması etkisi denir. (Scavenging effect). Böylece SiO_2 'lerden kurtulan c- ZrO_2 'de iletkenlik artışı gözlenir. Bu çalışmada da sınırlı oranda c- ZrO_2 kafesi içerisinde çözünen Al_2O_3 SiO_2 'leri tutmuş ve tane içi iletkenliğin artmasını sağlamıştır. Benzer sonuçlar literatürde de görülmüştür [107,108]. Ayrıca mikroyapı çalışmaları %1 Al_2O_3 katkı oranına kadar katkılı c- ZrO_2 'lerde katkısız c- ZrO_2 'ye oranla bir miktar tane büyümesinin gerçekleştiğini göstermiştir. Bu tane büyümesi c- ZrO_2 içerisinde sınırlı orada çözünen Al_2O_3 'ün iyonlar için kolay bir difüzyon yolu oluşturması ile açıklanabilir. Tane içi iletkenlik % 1 Al_2O_3 oranına kadar katkılı c- ZrO_2 'lerde büyük taneli yapının oluşması ve toplam tane sınırının azalması ile bir miktar artmıştır. Al_2O_3 oranının %1'in üzerinde olması ile tane içi iletkenliğin azalması şu şekilde izah edilebilir. Bölüm 4.1.'de bahsedildiği gibi çözünebilirlik sınırını aşan Al_2O_3 c- ZrO_2 tane sınırlarına ikinci bir faz olarak çökelmişti. Tane sınırlarına çökelen yalıtkan Al_2O_3 tabakası, Al_2O_3 miktarındaki artışla kalınlaşmıştır. Ayrıca aşırı tane büyümesine meyilli olan c- ZrO_2 taneleri tane sınırlarındaki bu ikincil faz yardımı ile büyümeleri

engellenmiş ve ince taneli bir yapı oluşmuştur. İşte bu %1 Al_2O_3 katkı oranından sonra oluşan ince taneli yapı ile toplam tane sınırı oranı artmış ve tane içi iletkenlik azalmıştır. Tane içi iletkenliğin azalmasına diğer bir sebep ise yalıtkan Al_2O_3 oranının artması ve iletken c- ZrO_2 oranının azalması ile de izah edilebilir.

Al_2O_3 oranındaki artış ile tane sınırı ve toplam iletkenlikteki azalış ise şu şekilde açıklanabilir. Çözünürlük sınırı aşıl原因 Al_2O_3 tane sınırlarına çökelerek ikinci bir faz oluşturduğu yukarıda söylenmişti. Tane sınırlarındaki yalıtkan faz Al_2O_3 miktarının artışı ile kalınlaşmıştır. İşte yalıtkan Al_2O_3 fazı tane sınırlarında bulunarak tane sınır ve toplam iletkenliği azaltmıştır. Diğer bir şekilde iletkenliklerdeki azalma şu şekilde de izah edilebilir. Tane sınırlarındaki yalıtkan Al_2O_3 fazı oksijen iyon transferini engellemiş ve böylece iletkenlik azalmıştır. Ayrıca tane sınırlarındaki Al_2O_3 fazı aşırı tane büyümesine meyilli olan c- ZrO_2 tanelerindeki tane büyümesini engellemiş ve daha ince taneli bir yapı oluşmuştur. Böylece ince taneli yapıda tane sınırı oranı artmış ve iletkenlik düşmüştür. Son olarak artan Al_2O_3 fazı ile iletken c- ZrO_2 fazı azalmış böylece tane sınırı ve toplam iletkenlik değerleri düşmüştür.

5. SONUÇLAR

1. XRD sonuçları Al_2O_3 ilavesi c- ZrO_2 numunelerde herhangi bir kristal yapı değişikliği oluşturmamıştır.
2. Ağırlıkça % 0,5 katkı oranına kadar tüm XRD pikleri c- ZrO_2 kristal yapıya karşılık gelmektedir. Fakat % 0,5'in üzerinde özellikle % 5 ve 10 Al_2O_3 katkı oranlarında ana piklerin arasında daha az şiddette Al_2O_3 pikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar % 0,5 Al_2O_3 oranına kadar Al_2O_3 'ün kübik kristal yapı içerisinde tamamen çözülüp bir katı çözelti oluştuğunu, fakat bu oranın üzerindeki Al_2O_3 ilavelerinde aşırı doymuş c- ZrO_2 kristal yapı daha fazla Al_2O_3 'ü çözememiş ve Al_2O_3 'ler tane sınırlamasına çökelerek ikincil bir faz oluşturmuşlardır.
3. Yukarıdaki sonuçlar XRD deneylerinin daha düşük tarama hızlarında yapılarak da ispatlanmıştır. Bu sonuçlara göre c- ZrO_2 'nin kafes parametresi Al_2O_3 'ün ağırlıkça % 0,3 oranına kadar doğrusal azalmakta bu orandan sonra ise Al_2O_3 değerindeki artışla değişmemektedir. Vegards'ın kuralına karşılık gelen bu doğrusallık ve ağırlıkça % 0,3 oranına kadar kafes parametresindeki düşüş Al^{+3} iyonlarının Zr^{+4} ve Y^{+3} iyonları ile yer değiştirmesine bağlanabilir. Al_2O_3 'ün c- ZrO_2 içerisinde % 0,3 gibi düşük orandaki çözünürlüğü Al_2O_3 'ün gerçekte c- ZrO_2 kristal yapısı içerisinde çözünmeyip c- ZrO_2 tane sınırlarına çökelediğini gösterir.
4. SEM çalışmaları katkısız numunede homojen dağılımlı, eşkesimli, boşluksuz ve tanelerin büyük olduğu bir yapı göstermiştir. Fakat Al_2O_3 katkılı numunelerde ise kısmen boşluklu ve tanelerin daha küçük olduğu mikro yapılar elde edilmiştir. Tane boyutundaki azalma Al_2O_3 miktarındaki artışla daha da azalmıştır.
5. Kompleks empedans eğrileri sabit Al_2O_3 katkı oranında sıcaklık artışı ile hem tane içi hem de tane sınırı dirençleri azalmıştır. 300 °C'de tüm Al_2O_3 oranlarında ideal 3 yarım daire elde edilmiştir. Fakat 300 °C'nin üzerindeki

sıcaklıklarda 3 yarım daire elde edilememiş ve her bir sıcaklığa bağlı olarak devre modeli değişmiştir.

6. Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerleri artmıştır.

7. Tüm numunelerde tane içi iletkenlik % 1 Al_2O_3 oranına kadar artmış ve bu Al_2O_3 oranından sonra tane içi iletkenlik düşmüştür. Tane sınırı ve toplam iletkenlikleri ise Al_2O_3 miktarındaki artış ile azalmıştır.

6. ÖNERİLER

1. Farklı metal oksitler ile katkılanmış kübik zirkonyalarda da mikro yapısal ve elektrik iletkenlik değişimleri belirlenmelidir.
2. Tane sınırları TEM ile incelenerek mikroyapı iletkenlik ilişkisi daha ayrıntılı incelenmelidir.
3. Al_2O_3 katkı oranı %10'dan daha fazla katılarak mikroyapısal ve elektriksel iletkenlik değişimleri araştırılmalıdır.
4. Al_2O_3 katkısının c- ZrO_2 'nin oda sıcaklığı mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmelidir.

KAYNAKLAR

1. İnternet:Yenilenebilir enerji kaynakları, <http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/platform/enerji/bolum6.html> (2006)¹
2. Bıyıkoglu, A., “Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensibi ve bugünkü durumu”, **Gazi Üniv. Fen Bilimleri Dergisi** 16(3):523-542 (2003)
3. İnternet :Yılser.G., Yakıt hücresinin tarihçesi, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/fuelcell.htm> (2006)¹.
4. İnternet: Yakıt Hücreleri, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/yilser/yakitpili.htm> (2006).¹
5. Tiffe E.I., Singhal, S.C., Universitat Karlsruhe, Institutu Für Werkstoffe Der Elektrotechnik. **Solid State Ionics**, 152-153:405-410 (2002).
6. Lee, I.G., Chen, I.W., “Sintering and Grain Growth in Tetragonal and Cubic Zirconia” **Proceedings of 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering**, London, Elsevier, 1:340 (1988).
7. Kwon N.H., Kim G.H., Song, H.S., Lee, H.L., “Anisotropy Quantum Beat in Two-Photon Ionization of Coherently Excited Hyperfine States of Na”, **Materials Science and Engineering**, A 299 : 185-194, (2001).
8. Benedict,M., Pigford,T.H., Levi,H.W., “Nuclear chemical engineering”, **Mc Graw - Hill Book Company, Inc.**, USA 318-351 (1981).
9. Othmer, K., “Zirconium and zirconium compounds”, Encyclopedi of Chemical Technology, **Jonh Wiley and Sons, Inc.**, 24: 867-902 (1987).
10. Geçkinli, E. A., “İleri Teknoloji Malzemeleri”, **İstanbul Teknik Üniv. Matbaası**, İstanbul 10-14 (1992).
11. Öztürk, S., Erkol, A., “Zirkonyum Kumundan Başlayarak Nükleer Safılıkta Zirkonyumun Üretiminin incelenmesi”, **Çekmece Nükleer Araş. ve Eğt. Merkezi Kimya Bölümü**, İstanbul 1-5 (1986).
12. Çevik, İ., “Zirkonya esaslı seramik kaplamanın fiziksel ve kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi”, Doktora Tezi **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası Fen Bil. Enst.** İstanbul 43-47 (1990).
13. Heuer, A. H., Hobbs, L. W., Subbarao, E. C., Zirconia, Advanced in ceramics, “Science and Technology of Zirconia”, **The American Ceramic Socieity Inc.**, Columbus, Ohio 12:1-24, (1984).

14. Khachaturyan, A. G., "Theory of structurel transformations in solids", **John Wiley and Sons**, Newyork 129 (1983).
15. Garvie, M., "Intrinsic Size Dependence of The Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals", **Journal of Materials Science**, 21:1253-57 (1986).
16. Garvie, R.C., Hannik, R.H., Pascoe,R.T "Ceramic Steel" , **Nature**, 258:703-704 (1975).
17. Muddle, B. C., Hannink, R. H. J., "Crystallograpy of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially stabilized zirconia", **Journal of American Ceram.Soc**, 69: 120-125 (1986).
18. Mccmeeking, R. M., Evans, A. G., " Mechanics of trasformation toughening in brittle materials", **Journal of American Ceram.Soc**, 63(5):242-246 (1980).
19. Tekeli, S., Davies, T. J., "Effect of Y₂O₃ content on sinterebility and grain growth in zirconia-based ceramics", **Materials Science and Engineering A**, 297:168-175 (2001).
20. Yılmaz, Ş., "YSZ esaslı mühendislik seramiklerinin enjeksiyon döküm yöntemiyle üretim süreçlerinin incelenmesi", **Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul 27-29 (2000).
21. Moulson, A. J., Herbert, J.M., "Infulence of CeO₂ Content on The Elektrical Properties of Y₂O₃ – TZP", **Electroceramics materials, properties, applications**, Chapman and Hall, London, 154 (1990).
22. Buchanan, R. J., "Ceramic materials for electronics", **Marcel Dekker Inc.**, Newyork, 455 (1990).
23. Doughty, G. R., Hind, D., "The applications of ion conducting trans tech publications", **Key Engineering Materials**, Switzerland 122-124:145-162 (1996).
24. Dell, R. M., Hooper, A., "Oxygen ion conductors, Solid Eelectrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications", **Academic Press**, Newyork, 347 (1978).
25. Badwal, S. P.S., "Ceramic superionic conductors", **Materials Science and Technology**, 11: 568-627 (1994).

26. Ekinci, Ş., “Zirkonyum dioksit ile simule edilen uranyum dioksit tabletlerinin tahribatsız yöntemlerle karakterizasyonu”, Doktora Tezi **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul 37-41 (1990).
27. Scott, M. G., “Phase relations in the zirconia-yitria system”, **Journal of Materials. Sci.**, 10:1527-1535 (1975).
28. Grain, C.F., “Phase relations in the ZrO_2 -MgO system”, **Journal of American Ceram.Soc**, 50:288-290 (1967).
29. Stevens, R., “Zirconia and zirconia ceramics”, **Magnesium Electron Ltd.**, Manchester 113 (1986).
30. Stubican, V. S., Hellman, J. R., “Phase equilibria in some zirconia systems”, **Advances in Ceramics**, 3:25(1981).
31. Lee, W. And Rainforth, W.M., “Ceramic Microstructures: Property Control by Processing”, **Chapman&Hall**, London, 400-405(1994).
32. “Alumina Chemicals”, Science and Technology Handbook, **the American Ceramic Society**, USA, 617 (1990).
33. İnternet: Alumina(Al_2O_3), <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=52> (2006).¹
34. Ravaglioli, A. and Krejewsiki, A., “Bioceramics”, **Chapman&Hall**, London, 161-162 (1992).
35. Schehl, M., Diaz, L.A. and Torrecilas, R., “Alumina Nanocomposites from Powder-Alkoxide Mixtures”, **Acta Materialia**, 50:1125-1139 (2002)
36. Bever, M. B., “Encyclopedia of Materials Science and Engineering”, **Pergamon Pres**, New York, 1059 (1986).
37. Burkin, A. R., “Production of Aluminium and Alumina”, **Critical Reports on Applied Chemistry**, 20:13-46 (1987).
38. Chiang, Y.M., Birnie, D., and Kingery, W.D., “Physical Ceramics; Principles for ceramic Science and Engineering”, **John Wiley and Sons**, New York, 522 (1997).
39. Shaw, N.J. and Brook, R.J., “Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina”, **J. American Ceramic Society**, 69(2):107-110, (1986).

40. Cho, S.J., Kim, K.H., Kim, D.J. and Yoon, K.J., "Abnormal Grain Growth at the Interface of Centrifugally Cast Alumina bilayer During Sintering", **J. American Ceramic Society**, 83(7):1173-1776 (2000).
41. Bae, S. and Baik, S., "Sintering and Grain Growth of Ultrapure Alumina", **J. Materials Science**, 28(7):1173-1776 (2000).
42. Cho, S.J., Lee, Y.C., Lee, H.L., Sim, S.M. and Yanagisawa, M., "Chemical Inhomogeneity in Commercial Alumina Powders and its Effect on Abnormal Grain Growth During Sintering", **J. European Ceramic Society**, 23:2281-2288 (2003).
43. Gavrilov, K.L., Bennison, S.J., Mikeska, K.R., Levi-Setti, R., "Grain Boundary Chemistry of Alumina By High- Resolution Imaging SIMS", **Acta Materiala**, 47:4031-4039 (1999).
44. Song, H., Coble, R.L., "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", **J. American Ceramic Society**, 73(7):2086-2090 (1990).
45. Steele, B.C.H., "Materials for IT-SOFC Stacks. 35 years R&D:the inevitability of gradualness?" **Solid State Ionics**, 134(1-2):3-20 (2000).
46. Mokchah, M., Siebert, E., Millot, F., Chemia, M. and Boreau, G. "Comment about experimental procedure for the determination of diffusion coefficients in ionic compounds- application to yttrium-doped zirconia" **Solid State Ionics**, 126:379-382 (1999).
47. Steele, B.C.H., "Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes", **Solid State Ionics**, 157-165 (1995).
48. Filal, M., Petot, C. Mokchah, M, Chateau, C. and Carpentier, J.L. "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect". **Solid State Ionics** 80(1-2):27-35 (1995).
49. Jamnik, J and Maier, J. "Charge transport and chemical diffusion involving boundaries", **Solid State Ionics**, 94(1-4):189-198 (1997).
50. Jamnik, J and Maier, J. "Defect chemistry and chemical transport involving interfaces" **Solid State Ionics**, 119 (1-4):191-198 (1999).
51. Jamnik, J and Maier, J. "Transport across boundary layers in ionic crystals. II. Stationary chemical diffusion" **Journal of the Physics and Chemistry of Solids**, 59(9):1555-1569 (1998).
52. Shewmon, P., "Diffusion in solids", Pa:Minerals, **Metals&Materials Society**, 246, (1989).

53. Maugis, P. and Martin, G. "Interface Transfer-Coefficient in 2nd-Phase-Growth Models" **Physical Review B**, 49(17):11580-11587 (1994).
54. MacDonald, J.R., "Simplified Impedance/frequency-response results for intrinsically conducting solids and liquids", **Journal of Chemical Physics**, 61(10):3977-3996 (1974).
55. Mannig, P.S., Sirman, J.D., De Souza, R.A. and Kinler, J.A., "The kinetics of oxygen transport in 9.5mol% single crystal yttria stabilised zirconia" **Solid State Ionics**, 100(1-2):1-10 (1997).
56. Moulson, A.J. and Herbert, J.M. "Electroceramics Materials Properties Applications", **Chapman&Hall**, New York, 464 (1990).
57. Jiles, D., "Introduction to the Electronic Properties of Materials" **Chapman&Hall**, New York, 372 (1994).
58. De Ridder, M., Van Welzenis, R.G., Brongersma, H.H., and Kreissig, U., "Oxygen Exchange and diffusion in the near surface of pure and modified yttria-stabilised zirconia" **Solid State Ionics**, 158(1-2):67-77 (2003).
59. Hummel, R.E., "Electronic Properties of Materials" **Springer-Verlog**, New York, 404, (1992).
60. Callister, W.D., Materials Science and Engineering an Introduction, Fourth, **John Wiley&Sons**, New York, 852, (1997).
61. Chiang, Y.M., Birnie, D.P. and Kingery, W.D., "Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering", **J.Wiley**, New York, 522 (1997).
62. Brinkman, H.W., Briels, W.J., and Verweij, H. "Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia" **Chemical Physics Letter**, 247(4-6):386-390 (1995).
63. Chang Ho, L. and Gyeong Man, C., "Electrical Conductivity of CeO₂-doped" **YSZ**, 653-661 (2000).
64. Heitjans, P. and Indris, S. "Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics", **Journal of Physics-Condensed Matter**, 15(30):1257-1289 (2003).
65. Luo, J., Hairetdinov, E.F., Almond, D.P. and Stevens, R., "The characteristic frequencies for ionic conduction in 12 mol% Y₂O₃ doped ZrO₂" **Solid State Ionics**, 122(1-4):205-210 (1999).

66. Nowick, A.S and Yang, D., "High-Temperature protonic conductors with perovskite-related structures" ***Solid State Ionics***, 77:137-146 (1995).
67. Otake, T., Yugami, H., Naito, H., Kawamura, K., Kavada, T., and Mizusaki, J., "Csp 3+/concentration in $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system studied by electronic Raman scattering", ***Solid State Ionics***, 663-667, (2000).
68. Perumal, T.P., Sridhar, V., Murthy, K.P.N., Easwarakumar, K.S. and Ramasamy, S. "Molecular dynamics simulations of oxygen ion diffusion yttria-stabilized zirconia", ***Physica a-Statistical Mechanics and its in Applications***, 309(1-2):35-44 (2002).
69. Pimenov, A., Ullrich, J., Lunkenheimer, P., Loidl, A. and Ruscher, C.H., "Ionic conductivity and relaxations in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions" ***Solid State Ionics***, 109(1-2):111-118 (1998).
70. Berbon, M.Z. and Langdon, T.G., "An examination of the flow process in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia" ***Asta Materialia***, 47(8):2485-2495 (1999).
71. Bak, T., Nowotny, J. Prince, K. Rekas, M. and Sorrell, C.C., "Grain boundary diffusion of magnesium in zirconia" ***Journal of the American Ceramic Society***, 85(9):2244-2250 (2002).
72. Maier, J., "On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry" ***Solid State Ionics***, 112(3-4):197-228 (1998).
73. Arachi, Y., Saki, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., and Imanishai, N., "Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=lanthanides) system. ***Solid State Ionics***, 121:133-139 (1999).
74. Guo, X., "Effect of Nb_2O_5 on the space-charge conduction of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 " ***Solid State Ionics***, 99(1-2):137-142 (1997).
75. Li, Y., Gong, J.H., Xie, Y.S. and Chen, Y.F., "Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubix zirconia stabilized with yttria and calcia" ***Journal of Materials Science Letters***, 21(2):157-159 (2002).
76. Ramamoorthy, R., Sundararaman, D. and Ramasamy, S., "Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs" ***Solid State Ionics***, 123:271-278 (1999).
77. Santos, A.P., Domingues, R.Z. and Kleitz, M., "Grain boundary blocking effect in tetragonal yttria stabilized zirconia" ***Journal of the European Ceramic Society***, 18(11):1571-1578 (1998).

78. Ikeda, S., Sakurai, O., Uematsu, K., Mizutani, N. and Kato, M. "Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals" ***Journal of Materials Science***, 20(12):4593-4600 (1985).
79. Yamamura, Y., Kawasaki, S., and Sakai, H., "Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia" ***Solid State Ionics***, 126:181-189 (1999).
80. Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., "Introduction to Ceramics" **John Wiley & Sons**, New York, 522 (1976).
81. Godickemeier, M., Michel, B., Orliukas, A., Bohac, P., Sasaki, K., Gauckler, L., Heinrich, H., Schwander, P., Konstorz, G., Hofmann, H. and Frei, O., "Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3YTZP", ***Journal of Materials Research***, 9(5):1228-1240 (1994).
82. Aoki, M., Chiang, M., Kosacki, I., Lee, R., Tuller, H. and Yaping, L., "Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia", ***Journal of the American Ceramic Society***, 79(5):1169-1180 (1996).
83. Verkerk, M.J., Middelhuis, B.J., and Burggraaf, A.J., "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics" ***Solid State Ionics***, 6(2):159-170 (1982).
84. Guo, X., Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: role of the space-charge layers", ***Solid State Ionics***, 81(3-4):242 (1995).
85. Guo, X., and Maier, J., "Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis" ***Journal of the Electrochemical Society***, 148(3):121-126 (2001).
86. Chu, S.H. and Seitz, M.A., "The AC electrical behavior of polycrystalline $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ", ***Journal of Solid State Chemistry***, 23(3-4):297-314 (1978).
87. Verkerk, M.J., Winnubst, A.J.A. and Burggraaf, A.J., "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia" ***Journal of Materials Science***, 17(11):3113-3122 (1982).
88. Dickey, E.C., Xudong, F., and Pennycook, S.J., "Structure and chemistry of yttria-stabilized cubic-zirconia symmetric tilt grain boundaries", ***Journal of the American Ceramic Society***, 84(6):1361-1368 (2001).
89. Stemmer, S., Vleugels, J., and Van Der Biest, O., "Grain boundary segregation in high-purity, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals

- (Y-TZP)" *Journal of the European Ceramic Society*, 18(11):1565-1570 (1998).
90. Hwang, S.L. and Chen, W.I., "Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept", *Journal of the American Ceramic Society*, 73(5):3269-3277 (1990).
 91. Boutz, M.M.R., Chu Sheng, C., Winnubst, L. and Burggraaf, A.J., "Characterization of grain boundaries in superplastically deformed Y-TZP ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 77(10):2632-2640 (1994).
 92. Ikuhara, Y., Thavorniti, P. and Sakuma, T., "Solute segregation at grain boundaries in superplastic SiO₂-doped TZP", *Acta Materialia*, 45(12):5275-5284 (1997).
 93. Shibata, N., Oba, F., Yamamoto, T., Ikuhara, Y. and Sakuma, T., "Atomic structure and solute segregation of a Sigma=3,110/(111) grain boundary in an yttria-stabilized cubic zirconia bicrystal", *Philosophical Magazine Letters*, 82 (7):393-400 (2002).
 94. MacDonald, J.R., "Impedance spectroscopy:emphasizing solid materials and systems", *Wiley-Interscience*, New York, 346 (1987).
 95. Choudhary, C.B., Subbarao E.C. and Maiti, H.S., "Defect Structure and Transport properties, in solid Electrolytes and their application" *Plenum Pres*, New York, 1 (1980).
 96. Bauerle, J.E., "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 30(12):2657-2670 (1969).
 97. Haile, S.M., West, D.L. and Campbell, J., "The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate", *Journal of Materials Research*, 13(6):1576-1595 (1998).
 98. Nafe, H., "Ionic conductivity of ThO₂- and ZrO₂-based electrolytes between 300 and 2000K", *Solid State Ionics*, 13(3):255-263. (1984).
 99. Boukamp, B.A., "Equivalent Circuit", *University of Twente*, The Netherlands, 217 (1988).
 100. Badwal, S.P.S. and Drennan, J., "Yttria-zirconia:effect of microstructure on conductivity", *Journal of Materials Science*, 22(9):3231-3239 (1987).

101. Steil, M.C., Thevenot, F. and Kleitz, M., "Densification of yttria-stabilized zirconia, impedance spectroscopy analysis, **Journal of the Electrochemical Society**, 144(1):390-398 (1997).
102. Van Vlack, L.H., Norton, F.H., "Physical Ceramics for Engineers", **Addison-Wesley Publishing Company**, Massachusetts, 344 (1964).
103. Bamba, N, Choa, Y.H., Sekino, T., and Niihara, K., "Microstructure and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia/Silicon Carbide Nanocomposites", **Journal of the european Ceramic Society** ,18:693-699 (1998)
104. Verkerk, M.J., Winnubst, A.J.A., Burggraaf, A.J., "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia", **Journal of materials science** 17:3113-3122 (1982)
105. Miyayama, M., Yanagida, H. and Asada, A., "Effects of Al₂O₃ additions on resistivity and Microstructure of Yttria-Stabilized Zirconia," **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 64:660–64 (1985)
106. Dijk, T.V., and Burggraaf, A.J. "Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-x/2} solid solutions," **Phys. Stat. Sol. A**, 63(1):229-40 (1981).
107. Mori, M., Yoshikawa, M., Itoh, H., Abe, T., "Effect of alumina on sintering behavior and electrical conductivity of high-purity yttria-stabilized zirconia", **Journal of the American Ceramic Society**, 77(8):2217-2219 (1994)
108. Butler, E.P., Drennan, J., "Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions", **J. Am. Ceram. Soc.**, 65:474 (1982)

¹ : Kaynaklar kısmında kullanılan 1, 3, 4 ve 33 numaralı kaynaklar yazılı kaynak bulunamadığından internetten alınmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KAYIŞ, Ahmet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 26.07.1980 Malatya
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (422) 361 59 29
Cep Telefonu : 0 (532) 352 18 63
e-mail : ahka44@mynet.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniv./ Elektrik Eğt. Böl.	2002
Lise	Yunus Emre E.M.L.	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Ankara Gazi M.Y.O.	Öğretim görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar, Gezi, Elektronik, Spor.