T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARYUM OKSİT VE LANTANYUM OKSİT KATKILI KÜBİK ZİRKONYA SERAMİKTE MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE İYONİK İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

Bülent AKTAŞ

DOKTORA TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANLAR
Prof. Dr. Serdar SALMAN (Marmara Ünv.)
Prof. Dr. Süleyman TEKELİ (Gazi Ünv.)

İSTANBUL 2008

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARYUM OKSİT VE LANTANYUM OKSİT KATKILI KÜBİK ZİRKONYA SERAMİKTE MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE İYONİK İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

Bülent AKTAŞ
(141202220040156)

DOKTORA TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANLAR
Prof. Dr. Serdar SALMAN (Marmara Ünv.)
Prof. Dr. Süleyman TEKELİ (Gazi Ünv.)

İSTANBUL 2008

TEŞEKKÜR

Çalışmanın tasarlanması, planlaması, gerçekleştirilmesinde ve bana her konuda yardımcı olan, yol gösteren, sabırla çalışmalarımı yönlendiren, değerli yardım ve bilgilerini esirgemeyen ve hayatım boyunca her zaman örnek alabileceğim değerli hocalarım Prof. Dr. Serdar SALMAN'a ve Prof. Dr. Süleyman TEKELİ'ye en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bana bütün deneyleri yapma imkanını sağlayan ve laboratuvarlarını her zaman kullandırma konusunda her türlü desteği veren Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü saygıdeğer hocalarıma ve yüksek frekans yanıtlamalı empedansmetre cihaz kullanımı için değerli yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan ve her türlü problemlerimde yanımda olan Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü öğretim üyelerinden sayın Yrd. Doç. Dr. H. Özkan GÜLSOY'a ve değerli arkadaşım Arş. Grv. Gültekin KÜPELİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarıma yardım ve katkıları olan Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Malzeme Ana Bilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜRAL'a ve işyerimde bana sürekli destek olan mesai arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca her zaman yürekleriyle yanımda olan ve bana her türlü maddi, manevi desteği sağlayan anneme, babama ve tüm aile fertlerine ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

Kasım, 2008 **Bülent AKTAŞ**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR.....i

İÇİNDEKİLER.....ii

ÖZET.....viii

ABSTRACT.....x

YENİLİK BEYANI.....xii

SEMBOLLER.....xiii

KISALTMALAR.....xv

ŞEKİLLER.....xvi

TABLOLAR.....xxviii

BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....1

I.1. GİRİŞ.....1

BÖLÜM II. ZİRKONYA.....3

II.1. ZİRKONYA İÇEREN SERAMİKLERİN KULLANIM ALANLARI.....4

II.2. ZİRKONYA (ZrO_2) TOZLARININ ÜRETİMİ.....5

II.2.1. Klorlayıcı ve Termal Ayrışma Yöntemi.....**5**

II.2.2. Alkali Oksit Ayrışması Yöntemi.....**5**

II.2.3. Fluosilikat Ergitme Yöntemi.....**6**

II.3. ZrO_2'nın KRİSTAL YAPISI.....7

II.3.1. Kübik Fazı.....**7**

II.3.2. Tetragonal Fazı.....**8**

II.3.3. Monoklinik Fazı.....**8**

II.4. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ.....8

II.4.1. Monoklinik ↔ Tetragonal Faz Dönüşümü.....**9**

II.4.2. Tetragonal ↔ Kübik Faz Dönüşümü.....**9**

II.5. ZrO_2'da DÖNÜŞÜM TOKLAŞMASI.....9

II.5.1. Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması.....**10**

II.5.2. Gerimli Güdümlü Dönüşüm Toklaşması……**11**
II.5.3. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakası……..**12**
II.6. ZrO_2'nın STABİLAZASYONU……..12
II.6.1. Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ)……...**15**
II.6.2. Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ)……..**15**
II.6.2.1. Kısmen Stabilize Zirkonya Üretimi……**18**
II.6.3. Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP)……..**21**
II.7. İKİLİ FAZ DENGELERİ……...23
II.7.1. ZrO_2–Y_2O_3 Sistemi……**23**
II.7.2. ZrO_2 – MgO Sistemi……**25**
II.7.3. ZrO_2 – CaO Sistemi……**26**
BÖLÜM III. SERAMİK MALZEMELERDE TANE BÜYÜMESİ……27
III.1. TANE BÜYÜMESİ……27
III.2. İTİCİ GÜÇ……27
III.3. TANE BÜYÜMESİ DENKLEMİNİN OLGUSAL OLARAK ELDE EDİLMESİ…….....28
III.3.1. Saf Tek Fazlı Sistem…….....**28**
III.3.2. Saf Olmayan (Empürite içeren) Tek Fazlı Sistemler……**29**
III.3.3. Sıvı Faz İçeren Sistem……..**30**
III.3.4. İkinci Faz İnklüzyonları İçeren Sistem…….....**30**
III.4. ANORMAL TANE BÜYÜMESİ……31
III.5. STATİK VE DİNAMİK TANE BÜYÜMESİ……37
III.6. TANE BOYUTU KONTROLÜ……...38
BÖLÜM IV. OKSİT MALZEMELERDE ELEKTRİKSEL İLETİM……45
IV.1. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK……45
IV.2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÇEŞİTLERİ……...47
IV.2.1. Elektronik İletkenler ($t_e >> t_i$)……...**47**
IV.2.2. İyonik İletkenler ($t_e << t_i$)……**49**
IV.2.3. Karışık İyonik ve Elektronik İletkenler ($t_e \approx t_i$)……**50**
IV.3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİĞİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER……..54

IV.4. NOKTASAL KUSURLAR VE METAL OKSİTLERDE İYON TRANSFERİ……54
IV.4.1. Metal Oksitlerde Kendi Kendine Difüzyon……**55**
IV.4.2. İyonik İletkenlik ve Kendi Kendine Difüzyon Arasındaki İlişki……**57**
IV.4.3. İyon Transfer Sayısı……...**59**
IV.4. YİTRİYA İLE KARARLI HALE GETİRİLMİŞ ZİRKONYADA (YSZ) İYONİK İLETKENLİK……..60
BÖLÜM V. YAKIT HÜCRELERİ……..64
V.1. YAKIT HÜCRESİNİN ÖZELLİKLERİ……..64
V.2. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ……65
V.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ……...66
V.3.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Çalışması……..**66**
V.3.2. Yakıt Hücresi Bileşenleri……**67**
V.3.2.1. Elektrolit……**67**
V.3.2.2. Katot……..**68**
V.3.2.3. Anot……...**68**
V.3.2.4. Ara Bağlantı Elemanı……**68**
V.4. EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ……69
V.4.1. Empedans……**70**
V.4.2. Küçük sinyal AC modeli……**71**
V.4.3. İyonik malzeme modeli……...**72**
V.4.4. Tuğla tabaka modeli……**72**
BÖLÜM VI. SERAMİK MALZEMELERDE KIRILMA TOKLUĞU……..76
VI.1. SERAMİK MALZEMELERDE KIRILMA TOKLUĞUNUN BELİRLENMESİ……..80
VI.2. SERAMİKLERDE TOKLAŞTIRMA METOTLARI……...83
VI.2.1. Takviye Yolu ile Toklaştırma……**84**
VI.2.2. Mikroçatlak Oluşumu……**85**
VI.2.3. Dönüşüm ile Toklaştırma……....**86**
VI.3. SERAMİK MATRİKSLİ KOMPOZİTLERDE ÇATLAK İLERLEME ŞEKLİNİN DEĞİŞİMLERİ……...88

VI.3.1. Artık Gerilmeler ve Mikroyapı……...**88**
VI.3.2. Servis Şartları (Çevre)……**95**
VI.3.3. Yükleme / Boşaltma Oranı…….**97**
BÖLÜM VII. DENEYSEL ÇALIŞMALAR……...99
VII.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler…….**99**
VII.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi……**99**
VII.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi……...**100**
VII.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi……**101**
VII.5. Tane Büyütme İşlemleri ve Tane Boyutunun Belirlenmesi……...**102**
VII.6. Mikroyapı İncelemesi……**102**
VII.7. Sertlik ve Kırılma Tokluklarının Belirlenmesi……..**103**
VII.8. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Numunelerin Hazırlanması…….**104**
VII.9. İyonik iletkenliğin Ölçülmesi……**104**
BÖLÜM VIII. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA……...107
VIII.1. Katkı Elemanlarının Kübik Zirkonyanın (8YSZ) Kristal Yapı ve Kafes Parametresine Etkisi ……...**107**
VIII.1.1. BaO Katkılı 8YSZ Numunelerde Katkı Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim.……**107**
VIII.1.2. La_2O_3 Katkılı 8YSZ Numunelerde Katkı Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim…….**112**
VIII.2. Katkı Elemanlarının 8YSZ'nin Sinterlenebilirliğine Etkisi……**116**
VIII.3. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına Katkı Elemanlarının Etkisi……...**119**
VIII.3.1. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına BaO Katkısının Etkisi……**119**
VIII.3.2. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına La_2O_3 Katkısının Etkisi……**125**
VIII.4. Kübik Zirkonyanın (8YSZ) Oda Sıcaklığı Mekanik Özellikleri……**131**
VIII.4.1. 8YSZ Seramiklerin Kırılma Tokluğuna BaO katkısının Etkisi……**131**

VIII.4.2. 8YSZ Seramiklerin Kırılma Tokluğuna
La_2O_3 katkısının Etkisi……...**139**
VIII.5. Tavlama Sonrası Tane Yapısı ve Mikroyapı……..**145**
VIII.5.1. 8YSZ Seramiğin Tane büyümesine BaO
İlavesinin Etkisi…….**147**
VIII.5.2. 8YSZ Seramiğin Tane büyümesine La_2O_3
İlavesinin Etkisi…….**170**
VIII.6. Kübik Zirkonyada (8YSZ) Elektriksel İletkenlik……..**189**
VIII.7. Kompleks Empedans Diyagramları……...**190**
VIII.8. Komplex Empedans Diyagramlarına
Katkı Elemanlarının Etkisi…….....**192**
VIII.8.1. BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Komplex Empedans
Diyagramlarının Sıcaklığa Göre Değişimi……..**192**
VIII.8.2. La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Komplex Empedans
Diyagramlarının Sıcaklığa Göre Değişimi……..**199**
VIII.9. Sabit Katkı Oranlarında Deney Sıcaklığının
Elektriksel İletkenliğe Etkisi…….**205**
VIII.9.1. Sabit BaO Katkı Oranında Deney Sıcaklığının
8YSZ'nin Elektriksel İletkenliğine Etkisi……..**205**
VIII.9.2. Sabit La_2O_3 Katkı Oranında Deney Sıcaklığının
8YSZ'nin Elektriksel İletkenliğine Etkisi……..**207**
VIII.10. Sabit Sıcaklıkta Katkı Oranın Elektriksel
İletkenliğe Etkisi……**210**
VIII.10.1. Sabit Sıcaklıkta BaO Katkı Oranın Elektriksel
İletkenliğe Etkisi…….**210**
VIII.10.2. Sabit Sıcaklıkta La_2O_3 Katkı Oranın Elektriksel
İletkenliğe Etkisi…….**213**
VIII.11. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi……..**217**
VIII.11.1. 8YSZ'nin Aktivasyon Enerjisine BaO
Katkısının Etkisi……..**217**
VIII.11.2. 8YSZ'nin Aktivasyon Enerjisine La_2O_3
Katkısının Etkisi…….....**220**

BÖLÜM IX. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..222

IX.1. Genel Sonuçlar……...**222**

IX.2. Öneriler……...**225**

KAYNAKLAR…….226

ÖZGEÇMİŞ…….236

ÖZET

BARYUM OKSİT VE LANTANYUM OKSİT KATKILI KÜBİK ZİRKONYA SERAMİKTE MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE İYONİK İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada; BaO ve La_2O_3 katkılarının kübik zirkonyanın (8YSZ) faz dengesi, mikroyapı, oda sıcaklığı mekaniksel özellikler ve elektriksel iletkenliğe etkisini belirlemek için % 8 mol yitria ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya ve ağırlıkça % 15'e kadar BaO ve La_2O_3 tozları kullanıldı. Kolloidal işlem tozların birbiri içerisinde uniform bir şekilde dağıtılması ve homojen bir mikroyapının oluşturulması amacı ile tercih edildi. Katkısız ve ağırlıkça %15 oranına kadar BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numuneleri basınçsız olarak 1550 ^oC'de 1 saat süre ile sinterlendi. X ışını kırınım sonuçları; 8YSZ'nin %1 BaO ilavesiyle ortalama kafes parametresinin 5.146 Å'dan 5.158 Å'a kadar arttığı ve % 1 ile 5 arasında kafes parametresinde bir değişme olmadığını göstermiştir. 8YSZ matriks içerisinde daha büyük iyonik yarıçaplı BaO'in çözünmesi kafes parametresinde bir artışa sebep olmuştur. Ayrıca X ışını kırınım sonuçları, 8YSZ'nin içerisinde çözünemeyen BaO'in yüksek sinterleme sıcaklığında ZrO_2 ile reaksiyona girerek $BaZrO_3$ ikinci fazının oluştuğunu göstermiştir. La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin X ışını kırınım sonuçları ise La_2O_3 katkı oranının artışı ile birlikte 8YSZ'nin kafes parametresinin 5.146 Å'dan 5.181 Å'a kadar değişmiştir. Kafes parametresindeki bu artışa, ZrO_2 ve La_2O_3 atomlar arasındaki iyonik yarıçaplardaki farklılık sebep olmuştur. 8YSZ matriks içerisinde ağırlıkça %5 oranına kadar La_2O_3'in çözündüğünü göstermiştir. 8YSZ matriks içerisinde çözünemeyen La_2O_3'in ZrO_2 ile reaksiyona girdiği ve piroklorik $La_2Zr_2O_7$ bileşiğini oluşturduğu gözlenmiştir.

BaO katkılı 8YSZ numunelerinin tane boyutu ölçüm sonuçları, kübik zirkonyaya yapılan BaO katkısı ve katkı oranının artışı ile 8YSZ'nin tane boyutunda bir azalma göstermiştir. Tane boyutunda meydana gelen azalmaya BaO'in kübik zirkonya içerisindeki sınırlı çözünürlükten kaynaklanmıştır. 8YSZ matrikste çözünemeyen BaO, 8YSZ'nin tane sınırlarında ikinci faz olarak çökelmiş ve pinning effect yaparak

zirkonyanın tane sınırı hareketini sınırlandırmıştır. La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerinde ise ağırlıkça %1 La_2O_3 katkısı 8YSZ'nin tane büyümesini teşvik etmiştir. Ağırlıkça %1 La_2O_3 ilave oranından sonra 8YSZ'nin tane boyutunda bir azalma meydana gelmiştir. Tane boyutunda meydana gelen azalma zirkonyanın tane sınırlarında bulunan $La_2Zr_2O_7$ ikincil fazın çözelti çekmesini meydana getirmesi ve tane sınırlarının hareketinin kısıtlanmasından kaynaklanmıştır.

Kırılma toklukları Vickers çentik yöntemi ile her bir numuneye 2 kg yük 15 sn uygulanarak ölçüldü. Kırılma tokluk test sonuçları, BaO katkısı ile 8YSZ'nin kırılma tokluğu 1.64 MPa.$m^{1/2}$'dan 2.08 MPa.$m^{1/2}$'a çıkmıştır. Kırılma tokluğundaki bu artış; BaO katkısı ile 8YSZ'nin tane boyutunda meydana gelen azalma ve 8YSZ ve BaO'un farklı termal genleşme katsayısı ve Young modüllerine sahip olmasından kaynaklanmıştır. La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin kırılma tokluğu 1.64 MPa.$m^{1/2}$'dan 2.94 MPa.$m^{1/2}$'a yükselmiştir.

Elektriksel iletkenlik için ağırlıkça % 15'e kadar BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numuneler 100 mHz-13 MHz frekans ve 300-800 ^oC sıcaklık aralığında empedans spektroskopisi kullanılarak ölçüldü. Elektriksel iletkenlik sonuçları; test sıcaklıklarındaki artış ile birlikte iletkenliklerde bir artma olduğunu gösterdi. Ağırlıkça %5 BaO ilavesi ile 8YSZ'nin tane içi iletkenliğinde bir artış gelmiştir. Tane içi iletkenlikte meydana gelen artışın nedeni; 8YSZ matrikste çözünen Ba^{2+} katyonlarının kristal kafeste meydana getirdiği çarpılma ile kristal kafes içerisinde bulunan oksijen boşluk konsantrasyonun artmasıdır. 300-800 ^oC sıcaklık aralığında La_2O_3 katkısı ile 8YSZ'nin tane sınırı iletkenlik değerlerinde bir artış olmuştur. Tane sınırı iletkenliğindeki bu artışa $La_2Zr_2O_7$ proklorik fazının tane sınırlarında ikinci faz olarak bulunması neden olmuştur.

Kasım, 2008 **Bülent AKTAŞ**

ABSTRACT

AN INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND IONIC CONDUCTIVITY OF BARIUM OXİDE AND LANTANIUM OXİDE DOPED CUBIC ZIRCONIA CERAMIC

In this study; to determine the effect of BaO and La_2O_3 additions in cubic zirconia on phase stability, microstructure, room temperature mechanical properties and electrical conductivity, 8 mol% yittria stabilized cubic zirconia (8YSZ) doped up to 15 wt% BaO and La_2O_3 powders were used. Colloidal processing was prefered in order to dispers the powders uniformly and to form homogeneous microstructure. Undoped and up to 15 wt% BaO and La_2O_3 doped 8YSZ powders were pressurelles sintered at 1550 ^oC for 1 hour. XRD results showed that the lattice parameter of 8YSZ increased from 5.146 Å to 5.158 Å with up to 1 wt% BaO addition and did not change between 1 and 5 wt%. The increase in the lattice parameter was caused by the dissolution of BaO with bigger ionic radius in the 8YSZ matrix. XRD results also showed that undissolved BaO in the 8YSZ matrix reacted with ZrO_2 at high sintering temperatures forming $BaZrO_3$ as second phase. For the XRD results of La_2O_3 doped 8YSZ, the lattice parameter of 8YSZ changed from 5.146 Å to 5.181 Å with the increase of La_2O_3 additions. The reason for this lattice parameter increase was caused by the difference between the ionic radius of ZrO_2 and La_2O_3. It was seen that up to 5 wt% La_2O_3 was dissolved in the 8YSZ matrix. It was also observed that undisolved La_2O_3 in the 8YSZ matrix reacted with ZrO_2 forming pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ compound.

The grain size measurement of BaO doped 8YSZ showed that the grain size of 8YSZ decreased with BaO addition and amount. The decreased grain size was resulted in with limited solubility of BaO in the 8YSZ matrix. Undisolved BaO in the 8YSZ matrix precipitated at the 8YSZ grains as second phase limiting grain boundary motion of 8YSZ by pinning effect. In the La_2O_3 doped 8YSZ specimens, 1 wt% La_2O_3 addition incouraged grain growth of 8YSZ. The grain size of 8YSZ

decreased after 1 wt% La_2O_3 addition. The decrease in the grain size was resulted in with the presence of $La_2Zr_2O_7$ second phase at ZrO_2 grain boundaries causing precipitation drag that limited grain boundary motion.

Fracture toughness was measured by Vicker indentation method appling 2 kg load for 15 second for each specimen. Fracture toughness of 8YSZ increased from 1.64 MPa.$m^{1/2}$ to 2.08 MPa.$m^{1/2}$ by BaO addition. This increase in the fracture toughness was caused by the decrease of 8YSZ grain size with BaO addition and by the different thermal expansion coefficient and Young modulus of 8YSZ and BaO grains. The fracture toughness of 8YSZ increased from 1.64 MPa.$m^{1/2}$ to 2.94 MPa.$m^{1/2}$ with La_2O_3 addition.

Electrical conductivity of up to 15 wt% BaO and La_2O_3 doped 8YSZ was measured by high frequence impadence meter at 100 mHz-13 mHz frekans at 300-800 ^oC. The results showed that the electrical conductivity increased with increasing temperature. It was seen that bulk conductivity of 8YSZ increased with 5 wt% BaO addition. The reason for this increase was the distortion of crystal structure caused by Ba^{+2} ion with the increase of oxyen defect consantration. The grain boundary of 8YSZ increased at temperatures of 300-800 ^oC with La_2O_3 addition. The reason for this increase was the presence of $La_2Zr_2O_7$ second phase at grain boundaries.

November, 2008 **Bülent AKTAŞ**

YENİLİK BEYANI

BARYUM OKSİT VE LANTANYUM OKSİT KATKILI KÜBİK ZİRKONYA SERAMİKTE MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE İYONİK İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

Ülkemizde enerji üreteci olarak değişik türde yakıt hücreleri (proton değişim membran yakıt hücresi, ergimiş karbonat yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi v.b.) üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmakta ve bu yakıt hücreleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Fakat yüksek verimlilik, düşük emisyon, yüksek güç yoğunluğu ve kullanılan yakıtın esnekliği açısından bir çok yakıt hücresine göre daha avantajlı olan katı oksit yakıt hücresi üzerine sistematik bir çalışma ülkemizde yapılmamaktadır.

Bu çalışma ile iki önemli amaç gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bunlar; 1) katı oksit yakıt hücresi elemanlarından en önemlisi olan ve elektrolit malzemesi (kübik zirkonya) olarak değişik metal oksitler ile katkılanıp yüksek sıcaklıklardaki aşırı tane büyümesi engellenmeye çalışılmıştır ve buna bağlı olarak bu malzemenin mekanik özellikleri geliştirilmiş ve iletkenliklerde de artış sağlanmıştır (Yapılan literatür çalışmaları değişik seramik bileşiklerin ve metal oksitlerin kübik zirkonyanın tane büyümesi ve kinetiği üzerine etkileri hakkında sistematik bir çalışmanın bulunmadığını göstermiştir). Ayrıca bu çalışma 2) gelecekte enerji üretiminde kullanılması yüksek olasılıkta olan katı oksit yakıt hücrelerinin üretilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi açısından da bir ilk olmuştur.

Tez içerisindeki bütün bilgiler etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulmuş ve orjinal olmayan her türlü bilgiye eksiksiz atıf yapılmıştır.

Kasım, 2008 **Prof. Dr. Serdar SALMAN** **Bülent AKTAŞ**

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

SEMBOLLER

Q : Aktivasyon enerjisi (kjoul/mol)

R : Gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık (K)

k : Boltzman sabiti

$\mathbf{M_b}$: Tane sınırı hareketliliği

$\mathbf{S_v}$: Tane sınırı alanı

Ω : Atom hacmi

δ : Tane sınırı kalınlığı

$\mathbf{R^{-1}}$: Tane sınırı eğrisi yarıçapı

r : İnklüzyon yarıçapı

$\mathbf{N_v}$: Her birim hacimdeki atomların yoğunluğu

$\mathbf{C_s}$: Hacim konsantrasyonu

$\mathbf{D_b}$: Tane sınırı difüzivitesi

λ : Segregasyon genişliği

$\mathbf{C_{gb}}$: Tane sınırındaki çözelti konsantrasyonu

n : Tane büyüme üssü

σ : Elektriksel iletkenlik

$\mathbf{n_j}$: j indisindeki yük taşıyıcısının konsantrasyonu

$\mathbf{z_j e}$: Elektron taşıyıcısının yükü

$\mathbf{u_j}$: Yükün hareketliliği

$\mathbf{t_j}$: Yük transfer sayısı

$\mathbf{t_i}$: İyon transfer sayısı

$\mathbf{t_e}$: Elektron transfer sayısı

$\mathbf{V_O^{\cdot\cdot}}$: Oksijen boşluğu

$^{\cdot\cdot}$: Kafesteki pozitif birim yük sayısı

$^{\prime}$: Kafesteki negatif birim yük sayısı

$\mathbf{V_{Me}}$: Metal iyon boşluğu

$\mathbf{h^{\cdot}}$: Elektron boşluğu

$\mathbf{E_a}$: Potansiyel enerji

ν : Kafesteki atomun titreşim frekansı

J_i : İyonların akısı

E : İyon transferi için gerekli aktivasyon enerji (eV)

V : Gerilim (Volt)

I : Akım şiddeti (Amper)

R : Direnç (Ohm)

J_x : Reaktans

Z : Empedans

Y : Admitans

G : Kondüktans

J_B : Süseptans

A : Kesit alanı (cm^2)

L : Kalınlık (cm)

C_{ti} : Tane içi kapasitans

C_{ts} : Tane sınırı kapasitans

R_{ti} : Tane içi direnç (Ohm)

R_{ts} : Tane sınırı direnç (Ohm)

σ_{ti} : Tane içi iletkenlik (S/cm)

σ_{ts} : Tane sınırı iletkenlik (S/cm)

□ : Elektriksel geçirgenlik

γ_{ef} : Etkin kırılma enerjisi

γ_0 : Yüzey enerjisi

K_{IC} : Kırılma tokluğu (MPa. $m^{1/2}$)

K_I : Gerilme şiddet faktörü

H_V : Vickers sertliği (GPa.)

P : Uygulanan yük (kg)

d : İz köşegen uzunluğu (mm)

c : Çentik ucundaki çatlak uzunluğu (μm)

E : Young modülü (GPa.)

α : Termal genleşme katsayısı

E_m : Matriksin elastikiyet modülü

E_p : Partikülün elastikiyet modülü

α_m : Matriksin termal genleşme katsayısı

α_p : Partikülün termal genleşme katsayısı

KISALTMALAR

8YSZ : %8 mol yitriya ile kararlı hale getririlmiş kübik zirkonya

XRD : X ışını kırınım deseni

PZT : Kurşun zirkonat titanat

k-ZrO_2 : Kübik zirkonya

t-ZrO_2 : Tetragonal zirkonya

m-ZrO_2 : Monoklinik zirkonya

TSZ : Tamamen kararlı hale getirilmiş zirkonya

KSZ : Kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya

TZP : Tetragonal zirkonya polikristali

AZY : Az yaşlandırma

OPY : Optimum yaşlandırma

AŞY : Aşırı yaşlandırma

YSZ : Yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya

AFC : Alkalin yakıt hücresi

PEMFC : Proton değişimli membran yakıt hücresi

DMFC : Doğrudan methanol yakıt hücresi

PAFC : Fosforik asit yakıt hücresi

MCFC : Erimiş karbonat yakıt hücresi

SOFC : Katı oksit yakıt hücresi

SLM : Stronsiyum katkılı lantanyum manganit

ES : Empedans spektroskopisi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

EDS : Enerji dispersive x ışını spektrometre

8Y-CSZ : %8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1. Zirkonyanın Kristal Yapısı, a) k-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi, b) t-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi, c) m-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi……..**7**

Şekil II.2. Tetragonal–Monoklinik Faz Dönüşümü Sırasında Mikro Çatlak Oluşumu ve İlerleyen Bir Çatlağın Dallanması veya Yön Değiştirmesi……..**10**

Şekil II.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO_2'nin Martenzitik Dönüşümünün Şematize Edilmiş Durumu…….....**11**

Şekil II.4. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakaları
a) Sinterlenmiş Yüzeye Yakın Zirkonya Tanecikleri
b) Serbest Yüzeyin Etkisiyle Meydana Gelen Dönüşüm Nedeniyle Ana Fazda Oluşan Baskı Gerilimi
c) Zorlamalı Taşlama İle Baskı Gerilimli Tabakanın Kalınlaşması…….....**12**

Şekil II.5. Üç Farklı Mikroyapıya Sahip ZrO_2 Alaşımının Üretim Şekillerini Gösteren Şematik Bir ZrO_2–Metal Oksit İkili Faz Denge Diyagramı….**15**

Şekil II.6. Monoklinik, Kısmen Stabilize ve Tamamen Stabilize Zirkonya'nın Lineer Termal Genleşmesi…….....**17**

Şekil II.7. KSZ Üretiminde Kullanılan ZrO_2 – MO Faz Denge Diyagramının Şematik Gösterilişi…….....**19**

Şekil II.8. Yaşlandırma İşlem Sürelerine Bağlı Olarak t-ZrO_2 Çökelti Boyutlarının ve Dağılımlarının Değişimi…….**21**

Şekil II.9. ZrO_2 Alaşımlarına Ait Mikro Yapıların Şematik Olarak Gösterilişi **a)** TSZ tipi, **b)** KSZ tipi ve **c)** TZP tipi……...**22**

Şekil II.10. TZP'nin Termal Genleşme Katsayısının Sıcaklık İle Değişimi……..**22**

Şekil II.11. ZrO_2 – Y_2O_3 Denge Diyagramı……...**24**

Şekil II.12. ZrO_2 – MgO Faz Diyagramı……**25**

Şekil II.13. ZrO_2 – CaO Faz Diyagramı……**26**

Şekil III.1. Atomların Yer Değişimi Sonucu Oluşan Enerjideki Değişim
a) Tane Sınırı Yapısı, b) Atom Sıçramaları İçin Enerji Değişimi…….**33**
Şekil III.2. Çok Kristalli Bir Numunenin Tane Sınırlarının
İki Boyutlu Olarak Çizimi……**34**
Şekil III.3. NaCl'de Tane Sınırı Hızının (v) İtici Güç İle Değişimi……..**35**
Şekil III.4. logd ve logt'ye Bağlı Tane Çapının Sıcaklıkla Değişim Grafiği…….**36**
Şekil III.5. Kendi Kendine Çekme, Safsızlık (İmpürite) Çekmesi, Sıvı Faz
Difüzyonu ve Gözenek Çekme Mekanizmaları İle Sınırlı
Harekete Sahip Bir Tane Sınırı…….**37**
Şekil III.6. Bir İnklüzyonu Geçerken Tane Sınırında
Meydana Gelen Değişiklik……...**39**
Şekil III.7. Çözelti Çekmesi ve Kendi İç Rejimlerinin Her İkisinde de
Bulunan Tane Sınırı Göçü İçin Güç-Hız Bağıntısı……...**42**
Şekil IV.1. İletkenlikteki Artışın Fonksiyonu Olarak Elektriksel
İletkenlikler İçin Tipik Uygulamalar……**46**
Şekil IV.2. Oksijen İyonik İletkenlerin Elektriksel İletkenliği……...**49**
Şekil IV.3. Oksitlerde Elektronik ve İyonik Taşıyıcıların Kaynağı ve
Hareketlilik Sorumlulukları……..**53**
Şekil IV.4. Metal Oksitin (MO) Şematik Gösterimi.
a) Frenkel Çifti, b) Schottky Çifti, c) Arayer Kusuru……**54**
Şekil IV.5. MO Kafesinde Kendi Kendine Difüzyon İşleminin
Şematik Gösterimi…….....**55**
Şekil IV.6. Tek Boyutlu Bir Kristal Kafeste İyon Göçü Hareketi İçin
Yenilmesi Gereken Enerji Bariyerlerinin Şematik Gösterimi…….....**56**
Şekil IV.7. İyonların Göçü Esnasında Bir Elektrik Alanı Uygulandığında
İyonların Yenmek Zorunda Olduğu Enerji Bariyerinin
Şematik Gösterimi…….....**57**
Şekil IV.8. 1. Kenardan Daha Yüksek Oksijen Konsantrasyonuna Sahip
2. Kenardaki Metal Oksitten (MO) 1. Kenara Doğru Olan
Oksijen Geçişini Gösteren Hücrenin Şematik Gösterimi…….....**60**
Şekil IV.9. Stabilize Zirkonya Birim Hücresi……**61**
Şekil IV.10. ZrO_2 – Stabilleştirici Oksit Sistemlerinde Bileşime Bağlı Olarak
İletkenliğin Değişimi……...**62**

Şekil IV.11. Çeşitli ZrO_2–Stabilleştirici Oksit Sistemleri İçin İyonik İletkenlik (Arrhenius) Eğrileri……**63**
Şekil V.1. Plaka Tipi Yakıt Hücresinin Şematik Gösterimi……..**64**
Şekil V.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi……..**67**
Şekil V.3. a) Boru Tipi ve b) Plaka Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri……**69**
Şekil V.4. Macdonald Genel Modeli……**71**
Şekil V.5. Tuğla Tabaka Modeli……**73**
Şekil V.6. Frekansın (ω) Bir Fonksiyonu Olarak Hayali Bileşenlere Karşı Gerçek Bileşenler Düzleminde Çizilmiş 8Y-CSZ Örneğinin direncini göstermektedir……...**74**
Şekil V.7. Dirençlerin (R) ve Sabit Faz Elementlerinin (Q) Karışımından Oluşan Tuğla Tabaka Modeli İçin Eşdeğer Elektrik Devresi……..**75**
Şekil VI.1. Sertlik Ölçümünde Kullanılan Uç ve İzlerin Şematik Resmi a) Vickers, b) Knoop……..**81**
Şekil VI.2. Vickers Sertlik Testi İle Oluşturulan Sertlik İzi ve Çatlakların Şematik resmi, **a)** Yarı Dairesel, **b)** Palmqvist…….**82**
Şekil VI.3. Fiber Takviyeli Seramik Kompozitlerde Çatlak Köprüleşmesi……..**85**
Şekil VI.4. Çatlak İlerlemesi İle Kırılma Tokluğunda Meydana Gelen Değişim…..**87**
Şekil VI.5. Matriksin Partiküllerden Daha Yüksek Bir Termal Genleşme Katsayısına (α) ve Young Modülüne (E) Sahip Olduğu Bir Seramik Matriksli Kompozitte Çatlak Yolu Değişimi, $\alpha_m > \alpha_p$, $E_m > E_p$ olduğu durumda çatlak, takviyelerin içerisinden geçer…….....**91**
Şekil VI.6. Matriksin Partiküllerden Daha Düşük Bir Termal Genleşme Katsayısına (α) ve Young Modüllerine (E) Sahip Olduğu Bir Seramik Matriksli Kompozitte Çatlak Yolu Değişimi, $\alpha_m < \alpha_p$, $E_m < E_p$ Olduğu Durumda Çatlak, Takviyeler Arasından Geçer…….**92**

Şekil VI.7. Kompozitler için $\alpha_m > \alpha_p$ ve $E_m < E_p$ Durumunda, Çatlak Yolu Geçişi Olur. Uygulanmış Düşük K_I'da Baskın Olan Termal Gerilmeler ve Çatlaklar Partikülleri Etkiler. Bununla Beraber Yüksek K_I'da Baskın Elastik Gerilmeler ve Partikülleri Kesmeyen Çatlaklar Kritik Bir Noktada Çatlak Yolu Geçişine Sebep Olur; $\sigma^A = 3.\sigma_\theta / x - y$ ……**93**

Şekil VI.8. Seramik Matriksli Kompozitlerde Elastik Uyumsuzluk ve Termal Genleşmenin Olası Dokuz Kombinasyonları İçin Uygulanmış Gerilme Şiddeti (R) ve Çatlak-Partikülün Tahmini Temas Derecesi……....**94**

Şekil VI.9. Deneysel Olarak V-K_I Eğrilerinde Gözlenilen Farklı Çatlak Hız Bölgelerinin Şematik Gösterimi…….**96**

Şekil VII.1. Deneylerde Kullanılan Tek Etkili Presleme Kalıbı……..**100**

Şekil VII.2. Sinterleme İşlerinde Kullanılan Kutu Tipi Yüksek Sıcaklık Fırını…….**101**

Şekil VII.3. Solartron 1260 ve 1296 Marka Yüksek Frekans Empedans Analiz Cihazı……...**105**

Şekil VII.4. Yüksek Sıcaklık Numune Tutucusu……..**106**

Şekil VII.5. Yüksek Sıcaklık Numune Tutucusunun Fırın İçine Yerleştirilmesi…….**106**

Şekil VIII.1. Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Numunelerin XRD Desenleri. a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO Katkılı 8YSZ, c) %5 BaO Katkılı 8YSZ, d) %10 BaO Katkılı 8YSZ ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ……**110**

Şekil VIII.2. BaO Katkı Elemanı ve Oranının 8YSZ'nin Ortalama Kafes Parametresi Üzerine Etkisi……**111**

Şekil VIII.3. Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Numunelerin XRD Desenleri. a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3 Katkılı 8YSZ, c) %5 La_2O_3 Katkılı 8YSZ, d) %10 La_2O_3 Katkılı 8YSZ ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**115**

Şekil VIII.4. La_2O_3 Katkı Elemanı ve Oranının 8YSZ'nin Ortalama Kafes Parametresi Üzerine Etkisi…….**116**

Şekil VIII.5. BaO Katkısının 8YSZ'nin Yoğunlaşmasına Etkisi…….**117**
Şekil VIII.6. La_2O_3 Katkısının 8YSZ'nin Yoğunlaşmasına Etkisi……..**118**
Şekil VIII.7. 8YSZ'nin Tane Boyutunun BaO İlavesi İle Değişimi……**120**
Şekil VIII.8. Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Seramiklerde Tavlama Öncesi SEM Mikroyapı Resimleri. a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ…….**122**
Şekil VIII.9. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS Analizi…….**123**
Şekil VIII.10. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin A Noktasından EDS Analizi……...**123**
Şekil VIII.11. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin B Noktasından EDS Analizi……**124**
Şekil VIII.12. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin C Noktasından EDS Analizi……**124**
Şekil VIII.13. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS (mapping) Element Haritası…….....**125**
Şekil VIII.14. 8YSZ'nin Tane Boyutunun La_2O_3 İlavesi İle Değişimi……**126**
Şekil VIII.15. Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Seramiklerde Tavlama Öncesi SEM Mikroyapı Resimleri. a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**128**
Şekil VIII.16. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS Analizi……**129**
Şekil VIII.17. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin A Noktasından EDS Analizi……...**129**
Şekil VIII.18. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin B Noktasından EDS Analizi……...**130**
Şekil VIII.19. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin C Noktasından EDS Analizi……**130**
Şekil VIII.20. 1550 ^oC'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS (mapping) Element Haritası……...**131**

Şekil VIII.21. 8YSZ'nın Sertliğine BaO Katkısının Etkisi……...**132**
Şekil VIII.22. 8YSZ'nın Kırılma Tokluğuna BaO Katkısının Etkisi……...**133**
Şekil VIII.23. 8YSZ Numunelerde, BaO Katkı Miktarına Bağlı Olarak Değişen Çentik – Çatlak uzunlukları……**134**
Şekil VIII.24. Çatlak İlerleme Modları a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ…….....**136**
Şekil VIII.25. Vickers Sertlik Çentik İzleri a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ……**138**
Şekil VIII.26. 8YSZ'nın Sertliğine La_2O_3 Katkısının Etkisi……**139**
Şekil VIII.27. 8YSZ'nın Kırılma Tokluğuna La_2O_3 Katkısının Etkisi……**140**
Şekil VIII.28. 8YSZ Numunelerde, La_2O_3 Miktarına Bağlı Olarak Değişen Çentik – Çatlak Uzunlukları……**141**
Şekil VIII.29. Çatlak İlerleme Modları a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ…….....**143**
Şekil VIII.30. Vickers Sertlik Çentik İzleri a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……...**145**
Şekil VIII.31. Katkısız ve BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 Saat Tavlama Sonrası Tane Boyutları……**148**
Şekil VIII.32. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ……**150**
Şekil VIII.33. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 50 saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ……**151**

Şekil VIII.34. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^{o}C'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ.……**154**

Şekil VIII.35. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ.……**156**

Şekil VIII.36. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ.……**158**

Şekil VIII.37. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) % 15 BaO Katkılı 8YSZ.……**160**

Şekil VIII.38. Değişik Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinde Katkısız ve Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyüme Üssü "n" Değerleri a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ.……...**164**

Şekil VIII.39. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Büyüme Kinetiği Katsayısı (K). a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 BaO, c) %5 BaO, d) %10 BaO ve e) %15 BaO Katkılı 8YSZ.……...**167**

Şekil VIII.40. Katkısız ve BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjileri……...**167**

Şekil VIII.41. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 10, 50 ve 100 Saat Tavlama Sonrası Tane Boyutları……...**170**

Şekil VIII.42. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**172**

Şekil VIII.43. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ….....**174**

Şekil VIII.44. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ….....**176**

Şekil VIII.45. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ….....**178**

Şekil VIII.46. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**180**

Şekil VIII.47. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**182**

Şekil VIII.48. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Değişik Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinde Tane Büyüme Üssü "n" Değerleri; a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……**185**

Şekil VIII.49. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Büyüme Kinetiği Katsayıları (K). a) Katkısız 8YSZ, b) Ağırlıkça %1 La_2O_3, c) %5 La_2O_3, d) %10 La_2O_3 ve e) %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ……..**188**

Şekil VIII.50. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjileri……...**188**

Şekil VIII.51. Frekans Dağılım Ölçümlerinin Analizinde Kullanılan Elektrik Devresi……...**190**

Şekil VIII.52. Komplex Empedans Diyagramı……**191**

Şekil VIII.53. Katkısız 8YSZ' nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Değişim Eğrileri……...**193**

Şekil VIII.54. Ağırlıkça %1 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi…….**193**

Şekil VIII.55. Ağırlıkça %5 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi…….**195**

Şekil VIII.56. Ağırlıkça %10 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi…….**194**

Şekil VIII.57. Ağırlıkça %15 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi…….**195**

Şekil VIII.58. 300 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**196**

Şekil VIII.59. 400 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**196**

Şekil VIII.60. 500 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**197**

Şekil VIII.61. 600 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**197**

Şekil VIII.62. 700 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**198**

Şekil VIII.63. 800 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**198**
Şekil VIII.64. Katkısız 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**199**
Şekil VIII.65. Ağırlıkça %1 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**200**
Şekil VIII.66. Ağırlıkça %5 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**200**
Şekil VIII.67. Ağırlıkça %10 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**201**
Şekil VIII.68. Ağırlıkça %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**201**
Şekil VIII.69. 300 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**202**
Şekil VIII.70. 400 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**202**
Şekil VIII.71. 500 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**203**
Şekil VIII.72. 600 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**203**
Şekil VIII.73. 700 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**204**
Şekil VIII.74. 800 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi……**204**
Şekil VIII.75. Katkısız 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……..**205**
Şekil VIII.76. Ağırlıkça %1 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**205**

Şekil VIII.77. Ağırlıkça %5 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**206**
Şekil VIII.78. Ağırlıkça %10 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**206**
Şekil VIII.79. Ağırlıkça %15 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**207**
Şekil VIII.80. Ağırlıkça %1 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**208**
Şekil VIII.81. Ağırlıkça %5 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**208**
Şekil VIII.82. Ağırlıkça %10 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**209**
Şekil VIII.83. Ağırlıkça %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi……**209**
Şekil VIII.84. 300 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**210**
Şekil VIII.85. 400 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**211**
Şekil VIII.86. 500 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**211**
Şekil VIII.87. 600 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**212**
Şekil VIII.88. 700 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**212**
Şekil VIII.89. 800 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**213**
Şekil VIII.90. 300 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**214**
Şekil VIII.91. 400 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**214**
Şekil VIII.92. 500 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**215**
Şekil VIII.93. 600 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**215**

Şekil VIII.94. 700 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**216**

Şekil VIII.95. 800 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler……...**216**

Şekil VIII.96. Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane İçi Aktivasyon Enerjileri……...**218**

Şekil VIII.97. Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Sınırı Aktivasyon Enerjileri…….**219**

Şekil VIII.98. Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane İçi Aktivasyon Enerjileri……...**220**

Şekil VIII.99. Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Sınırı Aktivasyon Enerjileri……..**221**

TABLOLAR

SAYFA NO

Tablo II.1. m-ZrO_2, t-ZrO_2 ve k-ZrO_2'nın Kafes Parametreleri…….....**8**

Tablo II.2. ZrO_2' ya Yapılan Bazı İlavelerin Katyon İyon Yarıçapları……..**14**

Tablo II.3. Üç Farklı KSZ'ya Ait Mekanik Özellikler……...**16**

Tablo II.4. TZP'nin Özellikleri……...**21**

Tablo II.5. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin Fiziksel Özellikleri…….....**23**

Tablo IV.1. Elektronik İletken Oksitler…….**48**

Tablo IV.2 Karışık İletken Oksitler İçin 800 ^oC'de Ölçülmüş İletkenlik Değerleri……..**52**

Tablo V.1 Yakıt Hücrelerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları……..**65**

Tablo VI.1. Seramik ve Kompozitlerin Oda Sıcaklığında Kırılma Toklukları…...**79**

Tablo VI.2. Küresel Bir Partikülün Kutuplarda ve Ekvatorda Oluşan Elastik Gerilmeler……....**89**

Tablo VII.1. Deneylerde Kullanılan Seramik Tozların Kimyasal Komposizyonu……**99**

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Yakıt hücresi; bir yakıtın kimyasal enerjisinin o yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu ile elektriğe dönüştüğü yerdir. Tipik bir yakıt hücresi bir set elektrot (anot ve katot) ve bir elektrolitten oluşur [1]. Yakıt hücresinin çalışma prensibi bir pilinki ile benzerdir. Fakat pilden farklı olarak, yakıt hücresi ne biter nede tekrar doldurulur. Yakıt hücresi, elektrotlara yakıt ve oksitleyici sağlandığı müddetçe çalışır. Güç kaynağı olarak bir çok uygulama için değişik türde yakıt hücreleri (proton değişim membran yakıt hücresi, ergimiş karbonat yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücresi v.b.) geliştirilmektedir. Katı oksit yakıt hücresi; yüksek verimlilik, düşük emisyon, yüksek güç yoğunluğu ve kullanılan yakıtın esnekliği açısından bir çok yakıt hücresine göre avantajlıdır. Katı oksit yakıt hücreleri otomobil, enerji üretimi ve havacılık gibi bir çok endüstride uygulama alanları bulmaktadır [2].

Zirkonya; sıcaklık ve dengeleyici katkı oranlarına bağlı olarak monoklinik, tertragonal ve kübik kristal yapılarda bulunur. Zirkonyanın fazları arasında florit yapıdaki kübik zirkonya, geniş bir sıcaklık ve oksijen kısmi basıncında yüksek oksijen iyon iletkenliği ve kimyasal dengeye sahiptir [1]. Böylece kübik zirkonya oksijen sensörü, ısı bariyeri ve katı oksit yakıt hücresi elektroliti olarak yaygınca kullanılır. Kübik zirkonya içerisindeki yitria iyonları (+3) zirkonya iyonları (+4) ile yer değişitirir ve elektriksel nötürlüğü sağlamak için bir çok kafes boşluğu oluşur. Yüksek sıcaklıklarda, bu boşluklar kullanılarak aktif hale gelen oksijen iyonları bir yerden diğer bir yere transfer olurlar [3,4]. Kübik zirkonyanın oksijen iyon iletkenliği, kullanılan elektrolitin tabiatı, katkı elemanlarının miktarı ve elektrolitin üretim tekniği tarafından etkilenir. Aynı zamanda yoğunluk, numunelerin tane ve tane sınırı yapılarıda iyonik iletkenliği kuvvetlice etkilerler.

Kübik zirkonyanın yüksek çalışma sıcaklıklarında (katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolitler, en iyi iletkenliği yaklaşık 1000 ^{o}C sıcaklıkta sergiler fakat bu gibi yüksek çalışma sıcaklıklarında düşük çalışma verimliliği oluşur) düşük mekaniksel dayanıma (örneğin kırılma mukavemeti ve tokluğu), aşırı tane büyümesine, yüksek ısıl genleşme ve düşük ısıl şok direncine sahip olduğu bilinmektedir. Kübik zirkonyanın, yüksek sıcaklıklarda sadece yüksek iletkenliğe değil aynı zamanda daha iyi mekaniksel, kimyasal ve elektriksel dengeye sahip olması da istenir (katı oksit yakıt hücrelerinin elektrolitleri için yüksek çalışma sıcaklıklarında yüksek dayanım ve yüksek oksijen iyon iletkenliği beraberce istenir). Böylece yüksek mukavemet ve iletkenlikte elektrolitlerin hazırlanması çok önemlidir. Katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolit ince, sağlam ve oda sıcaklığında oluşan gerilmelere karşı dayanımlı olmalıdır. Aynı zamanda uzun süreli yüksek sıcaklıklarda, oksitleyici ve redükleyici atmosferlerde mekaniksel olarak da kararlı olmalıdır [5]. Bu sebeplerden dolayı katı elektrolitlerin mekaniksel özelliklerinin artırılması çözülmesi gereken önemli bir problemdir. Bu güne kadar kübik zirkonyanın yüksek iyon iletkenliğini bozmadan mekaniksel mukavemetinin artırılması ve aşırı tane büyümesinin engellenmesi için bir çok yaklaşımda bulunulmuştur. Bu çalışmada da kullanılan bu yaklaşımlardan birisi kübik zirkonyaya, değişik metal oksitler ve diğer seramik bileşikler ile katkılama yapılmasıdır. Katkılama işleminde; matris ile ikincil faz arasındaki kafes parametresi ve ısıl genleşme uyumsuzluğunun, tane büyümesini engellemesi ile mekaniksel özelliklerin artması sağlanılmıştır.

Bu çalışmada; değişik oranlarda BaO ve La_2O_3 ilavesinin %8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonyanın (8YSZ) faz dengesine, tane büyümesine, oda sıcaklığı mekaniksel özelliklere ve elektriksel iletkenliğe etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM II

ZİRKONYA

Zirkonya'nın son yıllarda bilim ve teknoloji alanına girmesi, Malzeme Biliminde bir devrim olarak kabul edilmektedir. Zirkonya içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni aşağıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar sırasıyla;

- Ergime sıcaklığının yüksek olması;
- Asidik kimyasal maddelere ve curufa karşı direncinin yüksek olması,
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- Kırılma indisinin yüksek olması ve,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır.

Zirkonya, yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02-0,03 oranında olup Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallerden daha bol miktarda bulunur [6].

Keşfedildikten hemen sonra refrakter uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Ruff ve Ebert x-ışını difraksiyonu ile oda sıcaklığındaki zirkonya'nın monoklinik bir simetriye sahip olduğunu belirlemişler ve buna ilaveten yüksek sıcaklık XRD ile 1000 ˚C'nin üzerinde monoklinik → tetragonal faz dönüşümü üzerinde çalışmışlardır. Aynı yıl Ruff ve arkadaşları, faz dönüşümüyle beraber metal oksitlerin ilavesiyle malzeme stabilizasyonunu ispatlamışlardır. Refrakter uygulamaları, stabilize zirkonya'nın teknik kullanımını gösterirken, Nernst 1900'den daha önceki yıllarda zirkonya'yı kullanmış; Wagner stabilize zirkonya'nın kristal hata yapısını açıklamış; Kiukola ve Wagner, zirkonya'nın elektrolitik doğasını belirleyerek termodinamik ölçümlerle zirkonya'yı bir oksijen konsantrasyon hücresi gibi kullanmışlardır. Kingery de oksijen iyon iletimini, difüzyon ve iletkenlik ölçümleriyle tespit etmiştir.

Her ne kadar zirkonya'nın yüksek sıcaklıklardaki indirgenmesi şüphe uyandırsa da Smith ve Cline yüksek sıcaklık XRD'si ile 2370 ^{o}C'nin üzerinde zirkonya'nın

beklenen kübik fazını bulmayı başarmışlardır. ZrO_2'nin tetragonal → monoklinik geçişleriyle ilgili yapılan çalışmalar, Wolten'nin bu dönüşümü martensite benzetmesine sebep olmuştur. Bu çalışmalar, uygun ısıl işlemlerle kısmen stabilize zirkonya' nın dönüşüm mukavemetinin gelişmesine neden olmuştur [7].

Zirkonya, doğada başlıca iki mineral formunda görülmektedir.

1. Brezilya'da çıkarılan, Baddeleyit (ZrO_2), %80-90 saflıktadır.
2. Hindistan (Kerala'da), Avustralya ve USA'nın Florida eyaletinde çıkarılan Zirkon kumu ($ZrSiO_4$).

Ülkemizde bu güne kadar zirkonya kaynakları hakkında yaygın ve ayrıntılı incelemeler yapılmamıştır. Ancak bazı yöre kumlarının ağır mineral bakımından değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, İstanbul Şile civarında, Çanakkale'de ve Menderes masifinde zirkon minerallerine rastlanılmıştır.

II.1. ZİRKONYA İÇEREN SERAMİKLERİN KULLANIM ALANLARI

Zirkonya'nın özelliklerine bağlı olarak günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özellikleri ile kesici takımlarda kullanılmaya başlanmıştır. Kesilmesi güç olan endüstri ürünlerinin kesilmesinde, evde kullanılan bıçak, makas gibi kesici aletlerde dahi kullanılmaktadır [8]. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır [9]. Özellikle otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonunun zirkonya'dan yapılması %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine yani radyatöre gerek kalmaz [10]. Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde % 6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır.

Zirkonya'nın elektriksel özellikleri nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıl işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır [11]. Su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya

membran kullanılmaktadır. Zirkonya'dan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 ^{o}C'a kadar kullanılabilmektedir. Zirkonya'nın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonat titanat) seramiklerdir [12-14].

II.2. ZİRKONYA (ZrO_2) TOZLARININ ÜRETİMİ

Zirkonya (ZrO_2) tozları, zirkon (ZrO_2 . SiO_2)' dan üretilir. Zirkonya'yı, zirkondan üretebilmek için silis ile zirkonya'yı birbirinden ayırmak gerekir. Bunu sağlamak için üç ayrı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

1. Klorlayıcı ve termal ayrışma yöntemi
2. Alkali oksit ayrışması yöntemi
3. Fluosilikat ergitme yöntemi

II.2.1. Klorlayıcı ve Termal Ayrışma Yöntemi

Grafit kaplı bir ark fırınında 1833 ^{o}C'de Zirkon karbon ile reaksiyona sokulur. 1800 ^{o}C'de uçucu SiO_2 uzaklaştırılıp; 500 ^{o}C' de Cl_2 (klor) ile reaksiyondan sonra $ZrCl_4$ elde edilir.

$$ZrO_2.SiO_{2(katı)} + 4C_{(katı)} \rightarrow ZrC_{(katı)} + SiO_{(gaz)} + 3CO_{(gaz)} \quad \text{(II.1)}$$

$$ZrC_{(katı)} + 2Cl_{2(gaz)} \rightarrow ZrCl_{4(gaz)} + C_{(katı)} \quad \text{(II.2)}$$

Bu reaksiyonlar zirkon ve karbon karışımının 1200 ^{o}C'de klorlanmasıyla tek kademede elde edilir.

II.2.2. Alkali Oksit Ayrışması Yöntemi

550 ^{o}C' nin üzerinde Zirkon kumu ile NaOH karışımı hızlı bir şekilde reaksiyona girer.

$$ZrO_2 . SiO_{2(katı)} + 4NaOH \rightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2O . SiO_2 + 2H_2O \quad \text{(II.3)}$$

Ele geçen kalıntı su ile muamele edilerek reaksiyona girmeyen NaOH ile Na_2SiO_3 çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem sırasında Na_2ZrO_3 de ZrO_2 ye dönüşür. Su ile muamele işleminin ardından ele geçen kalıntı asit ile liç (muamele) yapılır.

$$ZrO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow ZrO(SO_4)_2^{-2} + 2H^{\blacksquare} + H_2O \qquad (II.4)$$

H_2SO_4 asit liçi ile elde edilen çözeltiyi, bu kez NH_3 ile liç edilerek $Zr(OH)_4$ çöktürülür ve 850 ^oC' de kalsine edilip ZrO_2 elde edilir.

II.2.3. Fluosilikat Ergitme Yöntemi

Zirkon 200 mesh'e kadar öğütüldükten sonra K_2SiF_6 ve KCl ile karıştırılıp 650-700 ^oC' de sinterlenir.

$$ZrSiO_4 + K_2SiF_6 \rightarrow K_2ZrF_6 + 2SiO_2 \qquad (II.5)$$

Daha sonra %1' lik HCl ile 85-90 ^oC' de liç (muamele) yapılır. K_2ZrF_6 50-60 ^oC' de saf su ile çözülür ve NH_3 ile $Zr(OH)_4$ çöktürülür. Bilahare 850 ^oC' de kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir [15].

Zirkonya tozlarının yaş-kimya yöntemiyle hazırlanması ise diğer bir yoldur. ZrO_2 tozlarının 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. $Zr(SiO_4)_2 . 4H_2O$ ile $Y(NO_3)_3$ kerosende emülsiyon haline getirilip, bu emülsiyon 170 ^oC' de sıcak kerosene ilave edilir, su ayrılır kurutulur ve 600 ^oC'de O_2 ile kalsine edilir.

Sitrat sentezinde ise $ZrOCl_2.8H_2O$, 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 ^oC' de kalsine edilmesiyle zirkonya tozu elde edilmiş olur.

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

Peroksit sentezinde $Y(NO_3)$ ve $ZrOCl_2$ çözeltisi hidrojen peroksite katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5-9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip 600 ^oC' de kalsine edilir.

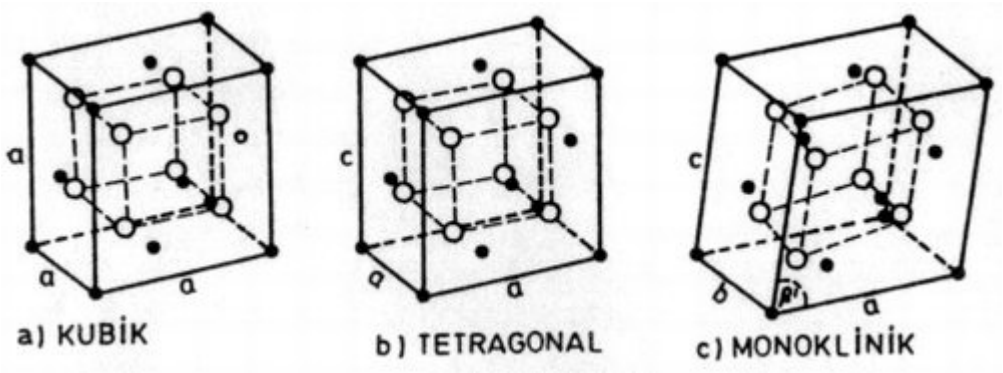
Aseton-toluen sentezinde HNO_3 içerisindeki metal çözeltisi NH_3 ile çöktürülür. Asetonla çalkalanır, toluenle yıkanır. Elde edilen ürün kurutulup öğütülür ve 650 ^oC' de kalsine edilir. Alkoksit sentezi de sol-jel tekniğinin daha genel bir uygulanış şeklidir.

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 ^oC' de sinterlenmesiyle %95 ve 1220 ^oC' de sinterlenmesiyle de %98 yoğunluk elde edilir [16].

II.3. ZrO_2'nın Kristal Yapısı

II.3.1. Kübik Fazı

Kübik faz, 2370 ^oC' den ergime noktası 2680 ^oC' ye (± 15 ^oC) kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr^{+2} ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan flourit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve burda ki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur (Şekil II.1a).



Şekil II.1. Zirkonyanın Kristal Yapısı.
a) k-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi

b) t-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi
c) m-ZrO_2 Fazının Kristal Yapısının Şematik Gösterilişi

II.3.2. Tetragonal Fazı

Bu faz, 1170 ^oC ile 2370 ^oC arasında kararlıdır. t-ZrO_2 basit olarak, distorse olmuş CaF_2 yapısı şeklinde tanımlanır. Latis sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır.

II.3.3. Monoklinik Fazı

Bu faz, 1170 ^oC'nin altındaki bütün sıcaklıklarda kararlıdır. Monoklinik ZrO_2'nin kristal yapısı Mc Cullough ve Trueblood, Smith ve Newkirk ve diğerleri tarafından XRD ile saptanmıştır [17]. Tablo II.1'de monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonya'nın kafes paremetreleri görülmektedir.

Tablo II.1. m-ZrO_2, t-ZrO_2 ve k-ZrO_2'nın Kafes Parametreleri.

Kristal Yapı	**Monoklinik**	**Tetragonal**	**Kübik**
Kafes Parametreleri	a = 5,156 A˚ b = 5,191 A˚ c = 5,304 A˚ β = 98,9˚	a_t = 5,094 A˚ c_t = 5,177 A˚	a_c = 5,124 A˚
Yoğunluk	5,830 g / cm^3	6,1 g / cm^3	6,090 g / cm^3

II.4. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Zirkonya, aşağıdaki faz dönüşümlerini göstermektedir.

Monoklinik ↔ Tetragonal ↔ Kübik ↔ Sıvı

II.4.1. Monoklinik ↔ Tetragonal Faz Dönüşümü

Bu dönüşüm 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 difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskobi gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

ZrO_2'de tetragonal ↔ monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanır. Buda ilk olarak Wolten tarafından saptanmıştır. Bu dönüşüm difüzyonsuzdur. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma işlemiyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir [7]. 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 düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir [18].

t-ZrO_2 partikül boyutu ve partiküllerin sıkıştırıldığı matriks en önemli faktörlerdir. ZrO_2'de kritik bir t-ZrO_2 partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak veya bir gerilme uygulanmasıyla tetragonal-monoklinik dönüşümü meydana gelecektir. t-ZrO_2, tek bir partikül veya kristal olarak serbest halde olabileceği gibi; çökelti disperse fazı olarak bir matris içerisinde sıkıştırılmış halde de olabilir [19].

II.4.2. Tetragonal ↔ Kübik Faz Dönüşümü

2370 ^oC civarlarında tetragonaldan kübik forma dönüşüm, Smith ve Clin [20] tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm difüzyonsuz veya martenzitik 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 [21].

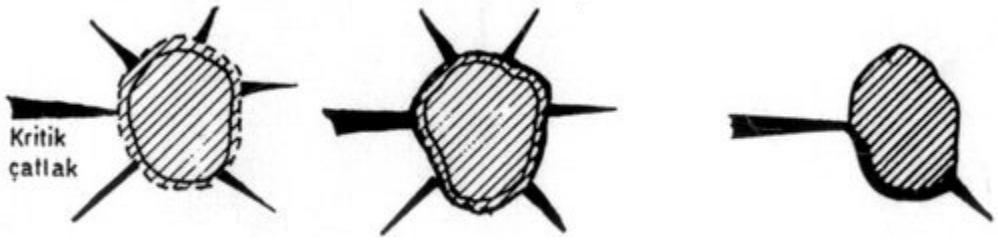
II.5. ZrO_2'da DÖNÜŞÜM TOKLAŞMASI

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 yankılar uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Dönüşüm toklaşmasının mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- Mikro çatlak oluşumu ve
- Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

II.5.1. Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlağın ucunda bulunan mikro çatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu arttırırlar. Seramik malzemelerin tokluğunu arttırmak amacıyla içinde mikro çatlaklar oluşturmanın 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 II.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.

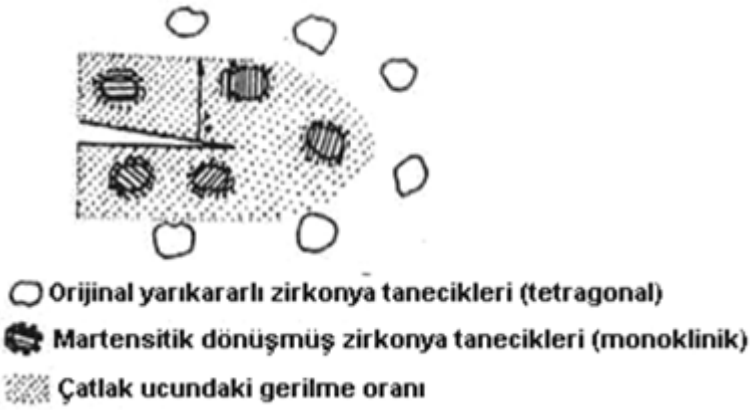


Şekil II.2. Tetragonal–Monoklinik Faz Dönüşümü Sırasında Mikro Çatlak Oluşumu ve İlerleyen Bir Çatlağın Dallanması veya Yön Değiştirmesi.

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.

II.5.2. Gerimli Güdümlü Dönüşüm Toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1100 ^{o}C civarında tetragonal → monoklinik faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri çok küçükse (< 0,5μm) 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 (Şekil II.3).



Şekil II.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO_2'nin Martenzitik Dönüşümünün Şematize Edilmiş Durumu.

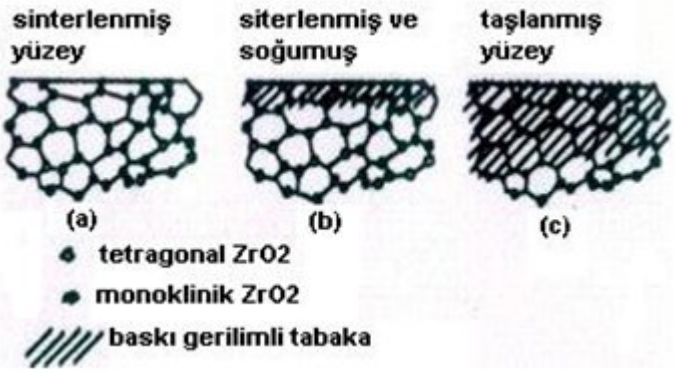
Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırırlar ve yeterince büyük bir değere ulaşırlarsa zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi yaratarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genleşme, ana basma gerilimi ile

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

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 [15].

II.5.3. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakası

Zirkonya ile toklaşmış seramiklerin tetragonal → monoklinik faz dönüşümünün yarattığı gerilimleri serbest yüzeyde karşılayan hidrostatik bir baskı olmaması yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına yol açmaktadır (Şekil II.4). Yüzey taşlaması işlemi yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümünü ilerletmede etkili bir rol oynamaktadır. Çünkü taşlanan yüzeyin altında 10-100 μm derinlikte baskı gerilimi oluşmakta, bu baskı gerilimi seramikte ana fazın kırılma dayanımının iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir. Dayanım artışı yüzey tabakası kalınlığına ve dolayısıyla yüzey parlatma işleminin ağırlığına bağlıdır. Maksimum faydanın sağlanabilmesi için baskı gerilimli yüzey tabakası kalınlığı kritik hata boyutundan geniş fakat seramiğin kesitine göre nispeten dar olmalıdır [8].



Şekil II.4. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakaları
- **a)** Sinterlenmiş Yüzeye Yakın Zirkonya Tanecikleri
- **b)** Serbest Yüzeyin Etkisiyle Meydana Gelen Dönüşüm Nedeniyle Ana Fazda Oluşan Baskı Gerilimi
- **c)** Zorlamalı Taşlama ile Baskı Gerilimli Tabakanın Kalınlaşması

II.6. ZrO_2'nın STABİLİZASYONU

Saf ZrO_2'da 1100 ^oC'de meydana gelen monoklinik ↔ tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır. Soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen %7 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu özellik ZrO_2'nın saf olarak fabrikasyonunu engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilebilmesi için kararlı hale getirilmesi (stabilizasyon) gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda k-ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO, CaO, Y_2O_3) t-ZrO_2 çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO_2 yapısını stabilize ederler ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal ↔ monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır [22].

ZrO_2'nın stabilizasyonunda 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' yı stabilize etmektedir.

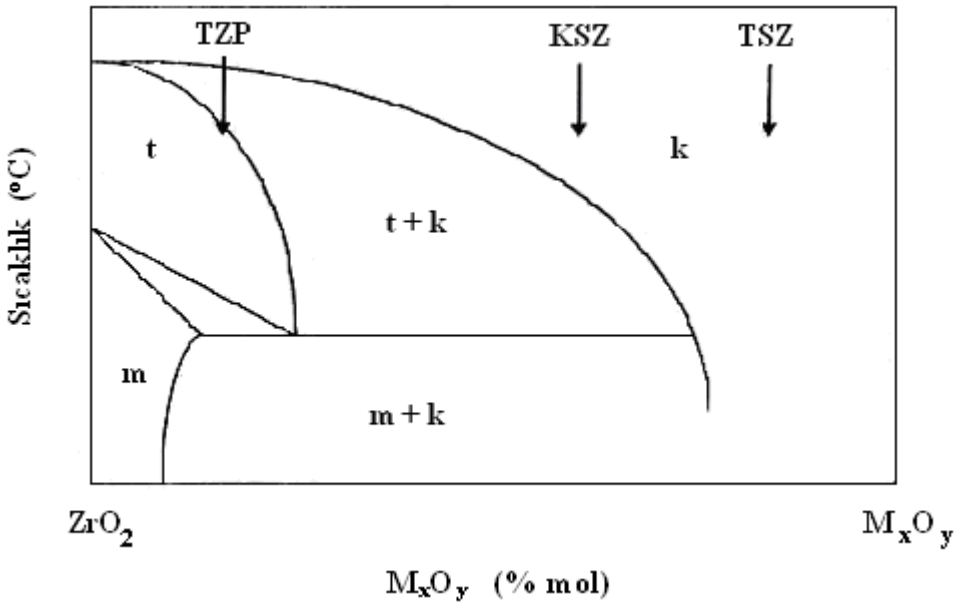
Tablo II.2'de ZrO_2'ya yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO_2' da mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmediği kolaylıkla görülebilir. Sr^{2+} gibi iyonik yarıçapı Zr^{4+} iyonun yarıçap değerinden % 40'tan fazla olan malzemeler,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

Stabilizasyonda Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir. Kararlaştırıcı iyonları 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 olup, dolayısıyla oksijen konsantrasyonları ölçülebilmektedir.

Tablo II.2. ZrO_2' ya Yapılan Bazı İlavelerin Katyon İyon 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

k-ZrO_2 fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO_2'daki faz dönüşüm sıcaklıklarında düşürücü etki yapar. Şekil II.5'de örnek bir ZrO_2–stabilleştirici oksit faz diyagramı verilmiştir. Stabilleştirici oksit ilave edildikçe, t-ZrO_2 ve m-ZrO_2 fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla stabilleştirici oksit ilave edildiğinde ise, k-ZrO_2 katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dahi kararlı halde kalır. Verilen faz diyagramından görüldüğü üzere, tamamen kararlı hale getirilmiş ZrO_2 Polikristali (TSZ) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO_2 seramiği mevcuttur.



Şekil II.5. Üç Farklı Mikroyapıya Sahip ZrO_2 Alaşımının Üretim Şekillerini Gösteren Şematik Bir ZrO_2–Metal Oksit İkili Faz Denge Diyagramı [19].

II.6.1. Tamamen Stabilize Zirkonya (TSZ)

Ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TSZ tipi malzemeler, ZrO_2'ya toprak alkali element oksitlerin ilavesiyle de üretilir ve mikro yapısı Şekil II.9 a)' da verildiği gibi iri k-ZrO_2'dan meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 1600-1800 ^oC' deki yüksek sıcaklıklarda 10-150 μm arasında iri taneler oluşur. Kübik yapılı ZrO_2 seramikler; ergimiş metallerin P_{O2} ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. TSZ seramikler darbelere karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısıl değişim dayanımı zayıftır.

II.6.2. Kısmen Stabilize Zirkonya (KSZ)

KSZ mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Başlangıçta, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta (>1700 ^oC) sinterlenir ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulur. Ötektoid üstü sıcaklıklarda kübik-tetragonal ikili faz bölgesinde kontrollü bir yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulur. KSZ'da kararlaştırıcı olarak MgO, CaO ve Y_2O_3 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 koşulunda k-ZrO_2' nın yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

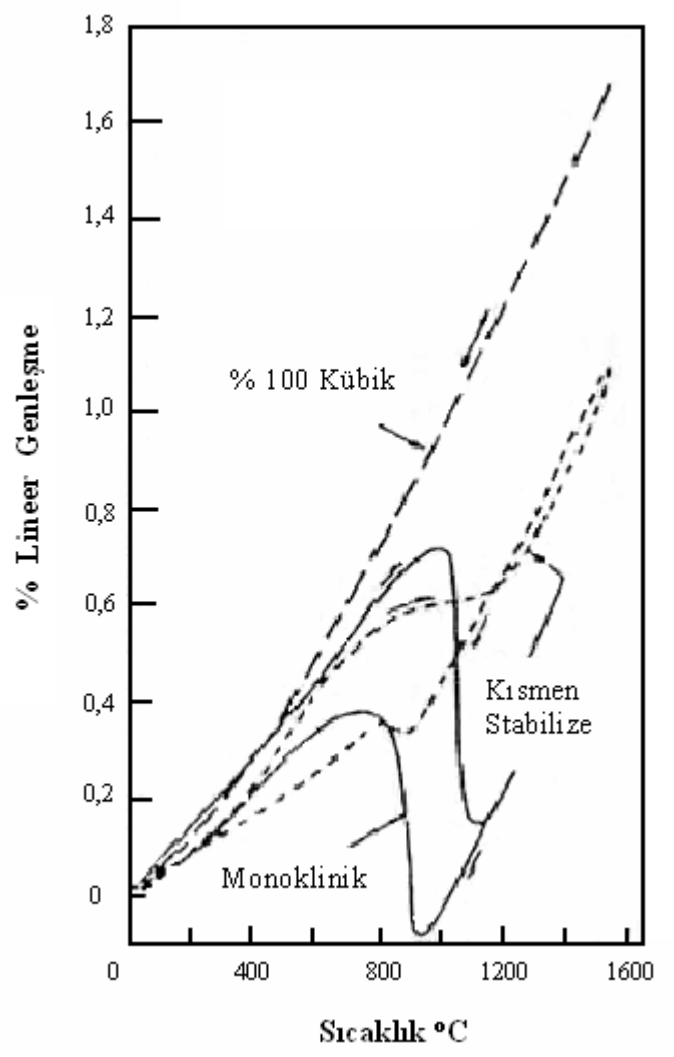
Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO_2 seramiğinde dayanıklılık, ısıl değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısıl genleşme ve ısıl iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Tablo II.3'de üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir.

Tablo II.3. 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 ($MPa.m^{1/2}$)	6-20	6-12	6-8

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 (Şekil II.6).



Şekil II.6. Monoklinik, Kısmen Stabilize ve Tamamen Stabilize Zirkonya'nın Lineer Termal Genleşmesi.

Kısmen stabilize zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu stabilleştirici oksit kullanılır. KSZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, k-ZrO_2 faz alanında veya k-ZrO_2 + t-ZrO_2 faz sınırında gerçekleştirilir. Tane büyümesi k-ZrO_2 fazının oluşumuyla başlamaktadır. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra soğutma işlemi uygulanır. Soğutma işlemi; k-ZrO_2 taneler içinde t-ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtmak, k-ZrO_2 tane sınırlarında t-ZrO_2 fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemek ve oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında t-ZrO_2 olarak muhafaza etmek için yapılır. Soğutma işlemi, hızlı soğutma ve kontrollü yavaş soğutma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. 500 ^oC / 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. Kontrollü soğutma ise ekonomik bir yoldur. Bu soğutma işlemi sonunda elde edilen tane boyutu kritik boyutun hemen altındadır. KSZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası k-ZrO_2 matris de oluşmuş küçük boyutlu t-ZrO_2 çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısıl işlemidir. Bu işlem ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir [7].

II.6.2.1. Kısmen Stabilize Zirkonya Üretimi

KSZ üretiminde kullanılan başlangıç tozları genellikle yüksek saflıktaki ZrO_2 ve ince boyutlu stabilleştirici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme, daha yüksek oranda homojenleşmeyi elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle ZrO_2' daki temel empürite, SiO_2' dır. SiO_2' in olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır [23,24].

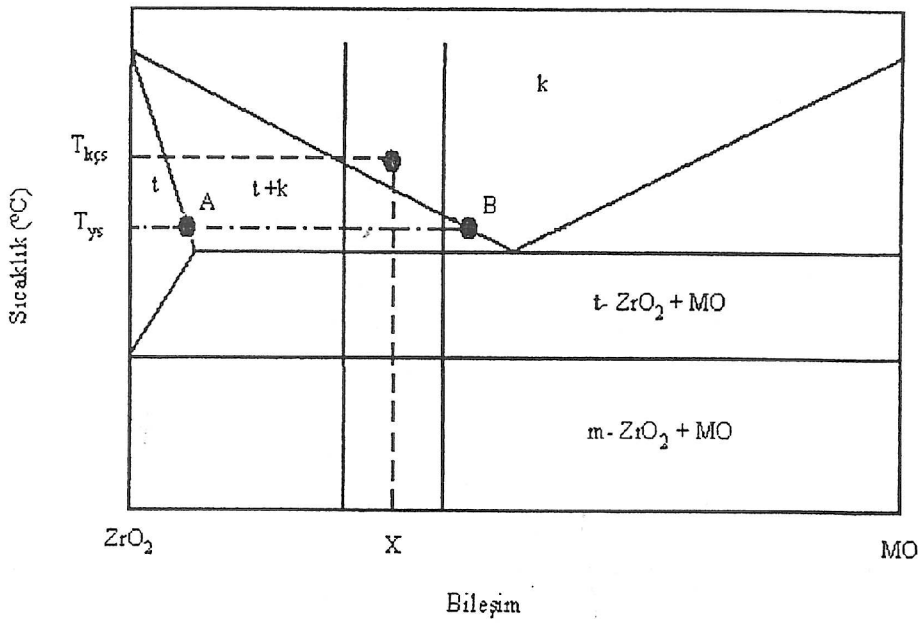
KSZ üretimini, Şekil II.7'de verilen bir ZrO_2 – stabilleştirici oksit (MO) diyagramı üzerinde şematik olarak açıklamak mümkündür [23]. KSZ üretiminin üç temel aşaması;

- Sinterleme
- Hızlı soğutma
- Yaşlandırmadır.

Sinterleme: Şekil II.7'de verilen diyagramda seçilmiş (X) bileşimi için sinterleme sıcaklığı, k-ZrO_2 faz alanında veya k-ZrO_2 + t-ZrO_2 faz sınırında ve katı çözelti sıcaklığında ($T_{kçs}$) gerçekleştirilir. Yüksek katı çözelti sıcaklığının nedeni, KSZ tipi malzemelerin iri taneli yapısıdır. Zira sinterleme esnasında densifikasyonun önemli bir bölümü, 1400 ^oC' ye kadar ciddi bir tane büyümesi olmaktadır. Tane büyümesinin başlangıcında, k-ZrO_2 fazının oluşumuna rastlanmaktadır.

Soğutma: Belli bir süre içinde sinterleme tamamlandıktan sonra sıra hızlı soğutma işlemine gelmektedir. Farklı şekillerde yapılabilen soğutma işleminde temel amaçlar;

a) k-ZrO_2 taneler içinde t-ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtmak,
b) Oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında t-ZrO_2 olarak muhafaza etmek ve
c) k-ZrO_2 tane sınırlarında t-ZrO_2 fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemektir.



Şekil II.7. KSZ Üretiminde Kullanılan ZrO_2 – MO Faz Denge Diyagramının Şematik Gösterilişi [25].

Belirtilen şartların elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan üç farklı soğutma işlemi söz konusudur;

1. Hızlı soğutma
2. Kontrollü yavaş soğutma
3. İzotermal tutma

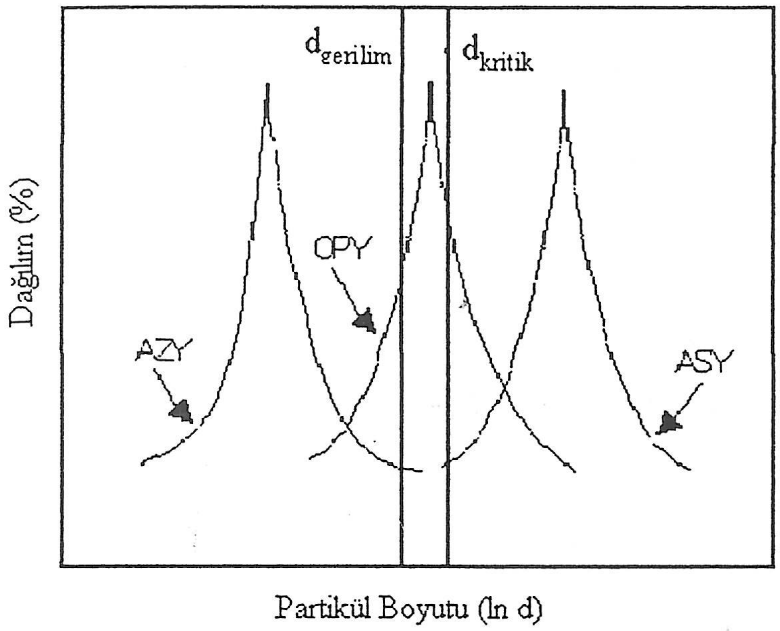
500 ^{o}C/saat' ten daha fazla hızda yapılan bir soğutma, hızlı soğutma olarak bilinir. Geniş hacimli parçalarda termal şok çatlamasına yol açtığı için pratik değildir. Bu soğutma hızında k-ZrO_2 matriksteki t-ZrO_2 çökeltileri, 30-60 nm arasında değişen bir boyuta sahip olacaktır. Bu çökeltilerin t-m faz dönüşüm başlangıç sıcaklıkları oda sıcaklığının altındadır ve oda sıcaklığında yarı kararlı olabilmeleri için bir yaşlandırma ısıl işlemine ihtiyaç duyarlar. Kontrollü yavaş soğutma, sinterlenmiş parçaların yavaş soğutulması için ekonomik açıdan daha uygun bir metot olarak gözükmektedir. Basitçe fırının kapatılması ile gerçekleştirilen soğutma işlemi, boyutları taneden taneye geniş bir aralıkta değişen t-ZrO_2 çökeltilere sahip malzemelerin üretilmesine yol açmıştı. Bu durumun nedeni, t-ZrO_2 denge hacim oranının tutturulmaması ve malzemede mevcut termal gradyenttir. Sinterleme sonrası soğutma işlemi için malzemeyi sinterleme sıcaklığından yaşlandırma sıcaklığına soğutmak ve belli bir süre sonra yaşlandırma işlemi bitince sıcaklığı oda

sıcaklığına düşürmek için soğutma işlemi uygulamak olarak adlandırılan izotermal tutma ise özellikle MgO ile üretilmiş KSZ' de çalışılmıştır. İzotermal tutma ile soğutulmuş malzemelerde farklı çökelti oluşmalarına rastlanmıştır.

Yaşlandırma: KSZ üretiminde son kademe, soğutma sonrası k-ZrO_2 matrikste oluşmuş çok küçük boyutlu t-ZrO_2 çökeltilerinin boyutlarını, malzemenin oda sıcaklığında yarı kararlı hale geldiği ve üstün özelliklerin elde edildiği, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısıl işlemidir. Bu işlem genellikle malzemenin Şekil II.7'de verilen faz diyagramındaki (X) bileşimi için ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında (T_{ys}) belli bir süre tutulması ile gerçekleştirilir. Yaşlandırma işlemi ile k-ZrO_2 matriksteki t-ZrO_2 çökeltilerinin boyutları büyüyecek ve aynı zamanda tetragonal fazın denge hacim oranı A-B hattı boyunca artacaktır. Faz hacim oranları levye kuralına göre belirtilebilir. Yaşlandırma işlemi, aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak gerçekleştirilmelidir;

- Pratik ve ekonomik çökelti büyüme hızları, çok uzun süreli ve yüksek sıcaklık işlemlerinden kaçınılmalıdır.
- Ötektoid parçalanmanın oluşmayacağı bir yaşlandırma sıcaklığının seçimi ve
- Denge çökelti içeriğinin tutturulabileceği yaşlandırma sürelerinin seçilmesi.

Şekil II.8' de yaşlandırma işlem süresi ile t-ZrO_2 çökelti boyutunda meydana gelen değişim verilmiştir. Soğutma sonrası malzemedeki çökelti boyutları, gerilmenin neden olduğu dönüşüm için gerekli olan kritik boyut değerinden ($d_{gerilme}$) az olacaktır. Bu duruma, az yaşlandırma (AZY) denir. Ötektoid sıcaklığın üstünde partikül büyümesine ve t-ZrO_2 miktarının optimuma ulaşmasına imkan sağlayan yaşlandırma işlemine optimum yaşlandırma (OPY) denir. Verilen şekilde Δd ile gösterilen alanın maksimum olduğu bu işlemde çökelti boyutları, kritik değerin hemen altındadır ve bu çökeltiler yarı kararlı haldedir. Eğer yaşlandırma işlemi çok uzun süre yapılırsa çökelti boyutları kritik değeri aşacaktır. Aşırı yaşlandırma (AŞY) olarak bilinen durum, t-ZrO_2 çökeltilerinin t-m dönüşümünün başlangıç sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olmasına ve soğutmada sürekli olarak m-ZrO_2' ya dönüşmelerine neden olacaktır [23,24].



Şekil II.8. Yaşlandırma İşlem Sürelerine Bağlı Olarak t-ZrO_2 Çökelti Boyutlarının ve Dağılımlarının Değişimi [25].

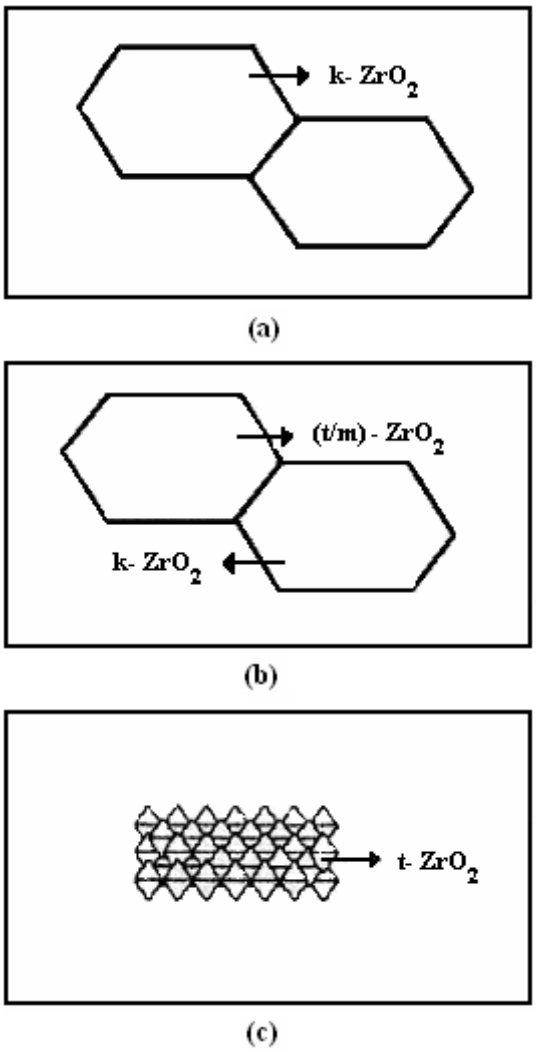
II.6.3. Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP)

t-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.

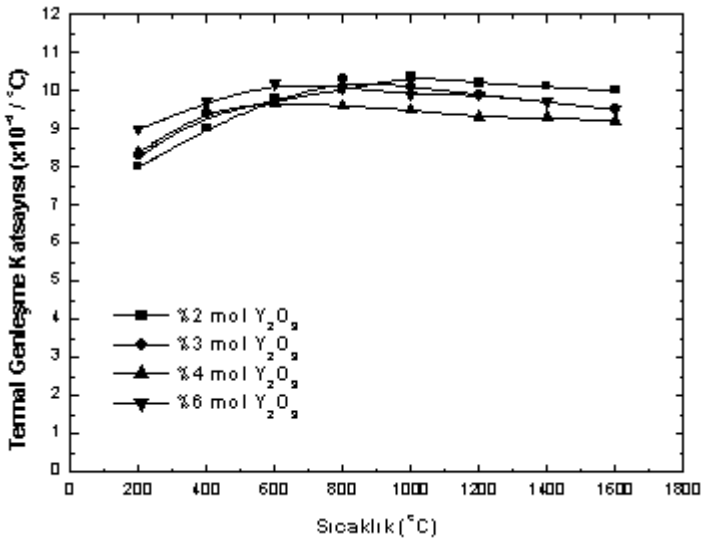
TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. Tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar. Tablo II.4'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. TZP'nin genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi Şekil II.10'da verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde kararlaştırıcı olarak genellikle Y_2O_3 kullanılır.

Tablo II.4. TZP'nin Özellikleri.

Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 ^oC
Kütle Yoğunluğu	6.05 g / cm^3
Termal İletkenlik	0.007 cal / cm.sn ^oC
Termal Genleşme Katsayısı	100 ^oC 8.3 x 10^{-6} / ^oC 800 ^oC 10.5 x 10^{-6} / ^oC
Termal Şok Direnci	360 ΔT ^oC



Şekil II.9. ZrO_2 Alaşımlarına Ait Mikro Yapıların Şematik Olarak Gösterilişi.
a) TSZ Tipi, **b)** KSZ Tipi ve **c)** TZP Tipi



Şekil II.10. TZP'nin Termal Genleşme Katsayısının Sıcaklık ile Değişimi.

TZP, Mg-KSZ'ya göre iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan biri sinterleme sıcaklığının çok düşük olması (1400-1500 ^{o}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 ^{o}C) çok düşük olmasıdır. Tablo II.5'de Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri verilmiştir.

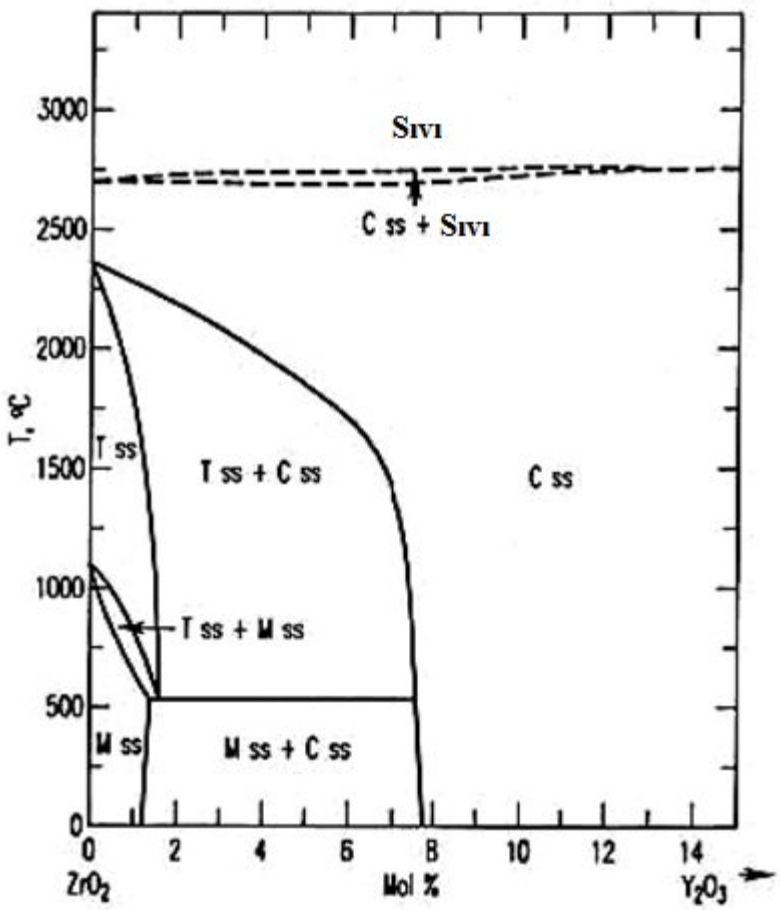
Tablo II.5. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin Fiziksel Özellikleri.

Özellikler	**Mg-PSZ**	**Y-PSZ**	**Y-TZP**
Kütle Yoğunluğu (g / cm^3)	5.9	6.05	6.1
Termal Genleşme Katsayısı (x 10^{-6})	6.8	10.23	10.6
Termal İletkenlik (W.m^{-1}.K^{-1})	1-2	1-2	1-2

II.7. İkili Faz Dengeleri

II.7.1. ZrO_2–Y_2O_3 Sistemi

ZrO_2–Y_2O_3 sistemi üzerinde çok çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiş ve bunlar arasında en güvenilir olarak Scott'ın çizdiği faz diyagramı Şekil II.11'de verilmiştir. Bu diyagramdaki en önemli nokta yitriyum oksit miktarının artması ile tetragonal–monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. MgO ve CaO katkılarında da bu görülmektedir. Bu hareket toklaştırılmış seramiklerin kullanımı ve dizaynı için çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça monoklinik faz bölgesinin üstünde dar bir monoklinik+tetragonal bölgesinden geçilerek dönüşebilir bir faz olan dönüşebilir tetragonal katı çözeltisi mevcuttur. Yitriyum oksit miktarı arttıkça kübik faz oluşumu da artmaktadır.

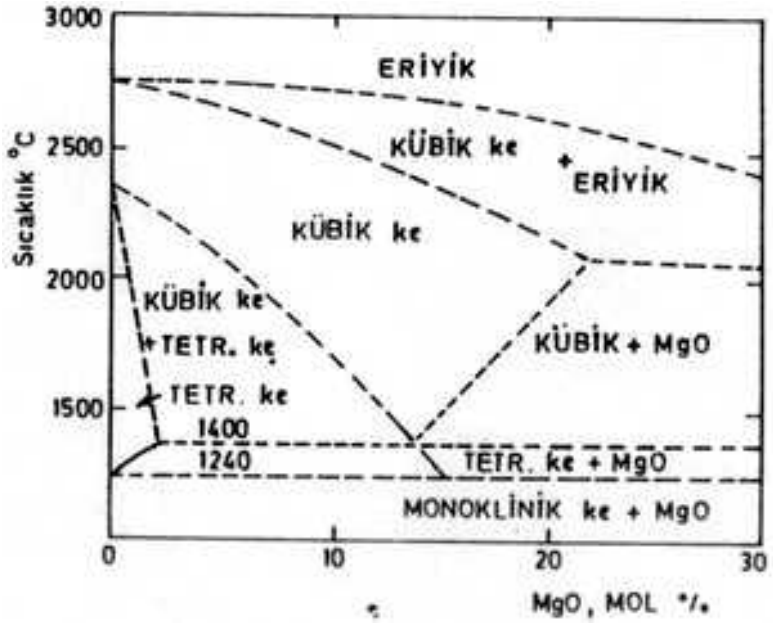


Şekil II.11. $ZrO_2 – Y_2O_3$ Denge Diyagramı [26].

$ZrO_2–Y_2O_3$ sisteminde; %2-3 mol kadar Y_2O_3, 1400-1500 ^oC 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 ^oC gibi sıcaklıklarda üretilebilir. $ZrO_2–Y_2O_3$ sistemi, düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi (1400-1500 ^oC) ve ötektoid dönüşüm sıcaklığının (Y_2O_3-TZP; 500 ^oC) çok düşük olması nedeniyle diğer ikili sistemlere nazaran daha avantajlıdır.

II.7.2. ZrO_2 – 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 II.12' 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 [8].

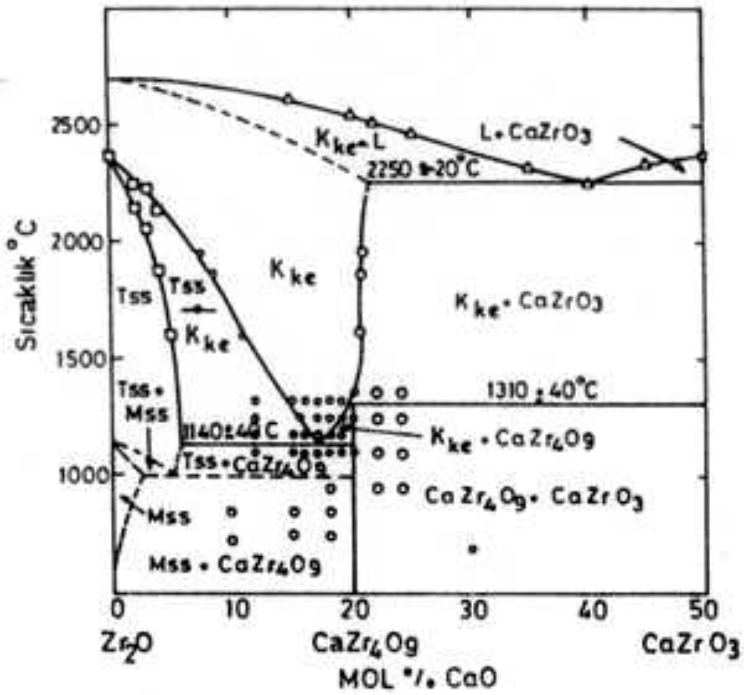


Şekil II.12. ZrO_2 – MgO Faz Diyagramı [27].

TSZ ve KSZ tipli seramik malzeme üretmek için sinterleme işlemi k-ZrO_2 veya t-ZrO_2 + k-ZrO_2 faz alanlarında katı çözeltiyi alma yada diğer bir deyişle sinterleme işlemi uygulanır ve daha sonra hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilir. Soğutma esnasında ötektoid parçalanma reaksiyonu gerçekleşmez ve diyagramda gösterilen fazlar oluşmaz. Zira ötektoid reaksiyon için gerekli itici güç belirtilen sıcaklıklarda çok düşüktür. Reaksiyon oluşumu ve dengeye erişim kinetiği için çok uzun sürelere ihtiyaç duyulur [28].

II.7.3. ZrO_2 – CaO Sistemi

Kalsiyum oksit de üzerinde çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil II.13'de gösterilmiştir. 2000 ^oC'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 + $CaZr_4O_9$ oluşur. Bu tepkime ancak çok uzun zaman sonunda gerçekleşmektedir. 1140 ^oC'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 ^oC arasında tetragonal fazla birlikte $CaZr_4O_9$ oluşur, 1000 ^oC altına soğutulduğunda ise tetragonal katı eriyik martenzitik olarak monoklinik katı eriyiğe dönüşür [29].



Şekil II.13. ZrO_2 – CaO Faz Diyagramı [30].

BÖLÜM III

SERAMİK MALZEMELERDE TANE BÜYÜMESİ

III.1. TANE BÜYÜMESİ

Tane büyümesi, tane boyut dağılımında bir değişiklik olmaksızın ısıl işlem süresince sürekli artan ortalama tane boyutu ile ilgili bir işlemdir [31]. Teorik olarak verilen yüksek bir sıcaklık ve ikinci faz itici gücün yokluğunda çok kristalli katılar tek bir kristale yavaş yavaş dönüşür bununla birlikte tek bir kristale asla ulaşılamaz [32]. Seramiklerde tane büyümesinin önemi iki kat daha fazladır. Malzemenin özellikleri tane boyutu ile değişir. Tane büyümesi kontrolü, teorik yoğunluğa ulaşmak için gereklidir [33]. Tane büyümesi üç aşamada gerçekleşir: Birincil kristalleşme, tane büyümesi ve ikincil yeniden kristalleşmedir. Birincil kristalleşme, tanelerin yeniden çekirdeklenip büyümesiyle meydana gelir. İkincil yeniden kristalleşme ve anormal tane büyümesi ise süreksiz tane büyümesi olarak adlandırılır. Tane büyümesi, çekirdeklenen ince tanelerin büyük tanelerce yenmesi ve büyümesi ile olan bir işlemdir [31].

III.2. İTİCİ GÜÇ

Tane büyümesi için iki farklı temel özellik mevcuttur. Birincisi, tane sınırının yüzey geriliminden dolayı farklı kimyasal potansiyel tepkiler meydana gelir. İkincisi ise tane sınırı yüzeyi eğrisindeki basınç dağılımıdır [34]. Bu iki özellik yani yüzey gerilimi ve basınç dağılımı eğrisinin çapı ile tane büyümesi oranını elde etmek için kullanılabilir. Tane büyümesi için gerekli olan itici güç tane sınırı ile ilişkili olan aşırı serbest enerjinin minimize edilmesi ile açığa çıkar. Tane sınırından dolayı serbest enerjinin büyüklüğü direk olarak tane sınırının yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Farz edelim ki tane sınırı kavisli bir alana sahip olsun, iki komşu tane arasındaki alan arttıkça tane sınırının eğimi artar. Buna benzer olarak, tane sınırı alanının azalması eğimin azalmasına sebep olur. Bu nedenle tane sınırının serbest enerjisinde bir azalma olur.

$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \qquad \text{(III.1)}$$

Denklem III.1'de görüldüğü gibi serbest enerjideki değişim atomların geçişini engeller. Burada; ΔG; fazlar arası geçiş için gerekli olan serbest enerji değişimi, V; malzemenin molar hacmi, γ; sınır enerjisi, r_1 ve r_2 eğrinin yarıçapıdır. Eğrinin yarıçapının artmasıyla (örneğin daha geniş tane) serbest enerjinin azalacağı açıktır. Eğrinin yarıçapı sonsuz değere ulaştığı zaman (tek kristal) ΔG'nin büyüklüğü minimum bir değere yaklaşır.

III.3. TANE BÜYÜMESİ DENKLEMİNİN OLGUSAL OLARAK ELDE EDİLMESİ

Bütün güçlerin kaynağı çeşitli sistemlerin tane büyümesine karışmasına rağmen çeşitli sistemlerde farklı tane büyümesi kanunları az çok birbirine benzerdirler. Bütün sistemlerde tanelerin hacmindeki değişim, tane sınırlarında ortaya çıkan kimyasal potansiyel gradyenti ile belirlenir [35]. Tane sınırları gelişen tanelerin yüzey gerilimi gücü ile reaksiyonda kavis oluştururlar [36]. Eğriden kimyasal potansiyel sonucu tane sınırının hareketinin doğrultusuna karşı içbükey yüzeyli taneden dışbükey yüzeyli taneye doğru iyonların akışına sebep olur [35]. Tane büyümesine karışan çok önemli sistemlerin bazıları aşağıdaki bölümde incelenecektir.

III.3.1. Saf Tek Fazlı Sistem

Bu sistem tane büyümesi için gerekli olan madde transferinin (yani tane sınırı içine doğru bir komşu taneden diğerine doğru olan transfer) en basit uygulamasıdır [33]. Bu işlemde bir tanenin küçülmesi diğerinin büyümesine neden olur. Bir tane sınırı eğrisinin yarıçapı doğrudan tane çapı ile orantılıdır. Küçük yarıçaplı malzemeler daha büyük yarıçaplı malzemelere göre daha yüksek tane sınırı enerjisine sahiptir. Bundan dolayı küçük taneciklerin tane büyüme oranı büyük tanelerden hızlıdır. Sonuç olarak, bir tane boyutundaki değişikliğin oranı tane yarıçapı veya boyutu ile ters orantılıdır.

$$\frac{\delta(d)}{\delta t} \propto \frac{1}{d} \qquad \text{(III.2)}$$

$$\frac{\delta(t)}{\delta t} \propto \frac{k}{d} \tag{III.3}$$

Burada; t zaman, k oran sabiti, (δ) kısmi türev tane boyutundan (d) ayırt etmek için kullanılır. İşlem aşağıdaki gibi devam eder.

$$d\delta d = k\delta t \tag{III.4}$$

$$\frac{1}{2}d^2 \int_{d_0}^{d} = kt \tag{III.5}$$

$$d^2 - d_0^2 = 2kt \tag{III.6}$$

d_0, t=0'da ki tane çapıdır. Bu tek faz sistemlerde kontrol edilen difüzyonda görülen eşitliktir. Denklem III.6'da ki denklemde, tane sınırında meydana gelen güçler göz önüne alınır. Parabolik tane büyümesi kanunu sadece erime sıcaklığına yakın saf metallerde geçerlidir.

III.3.2. Saf Olmayan (Empürite içeren) Tek Fazlı Sistemler

Bütün malzemeler katı çözeltide bazı safsızlıkları içerir. Bu safsızlıkların bulunması tane sınırı hareketini engelleyen sürükleme etkisi yapar, bundan dolayı tane büyümesi sınırlanır [37]. İtici güce bağlı olarak kafes parametresi uyumsuzluğu, valansdaki farklılık veya boşluk şarz etkisinin olabildiği safsızlıklar tane sınırına doğru veya tane sınırından uzaklaşabilir [38]. Safsızlıkların var olduğu sistemlerde Denklem III.7 geçerlidir.

$$\frac{\delta(d)}{\delta t} \propto \frac{1}{d^2} \tag{III.7}$$

$$d^3 - d_0^3 = kt \tag{III.8}$$

Eğer çözelti çekme (solute drag) mekanizması tane sınır hareketini kontrol ederse Denklem 3.8'deki kübik tane büyüme kanunu ortaya çıkar [35].

III.3.3. Sıvı Faz İçeren Sistem

Genelde sinterleme hedeflerinde sıvı ıslatma ile kompakt tozun yoğunlaşmasını geliştirmek için üretim esnasında kullanılır [39]. Bir sıvı fazın varlığındaki tane büyümesi; viskoz katı / sıvı ara yüzey reaksiyonu ve sıvı faza doğru olan difüzyon olmak üzere iki mekanizma ile olmaktadır. Daha düşük işlemler tane büyümesi oranını kontrol eder. Parabolik büyüme kanunundaki sonuçlar ara yüzey durumunda tane büyümesini kontrol etmektedir. Eğer sıvı faza doğru olan difüzyonu kontrol eden mekanizma oranında olursa Denklem III.8'de gösterilen kübik büyüme kanunu elde edilir [35].

III.3.4. İkinci Faz İnklüzyonları İçeren Sistem

İkinci faz inklüzyonları varlığında iki olasılık ortaya çıkar; ikinci faz hareketsiz (sabit) yada hareketli olabilir. Sabit ikinci fazın varlığında difüzyon kafese doğru yada tane sınırına doğru olabilir. Eğer kafes difüzyonu daha düşük mekanizmada olursa kübik kanun denklem III.8 elde edilir [40]. Hareketsiz (sabit) ikinci faz inklüzyonların varlığındaki tane sınırı difüzyonu sonucunda Denklem III.9 elde edilir.

$$d^4 - d_0^4 = kt \qquad \text{(III.9)}$$

Belki sunulan bu çalışma ile ilgili en önemli durum hareketli ikinci faz inklüzyonlarını içeren sistemlerin durumlarıdır. Porozite içeren hareketli ikinci faz inklüzyonlarını göstermek için önemlidir. Boşluklar pinning etken olarak rol oynayabilir ve seramik malzemelerin tane büyümesini sınırlayabilir. Özellikle sinterleme esnasında ve tam yoğunluktan önce oluşan porozite tane boyutunu kontrol etmede önemli bir rol oynar [33]. Hareketli ikinci faz inklüzyonlarının varlığında tane büyümesine karışan dört mekanizma vardır [35]. Eğer buhar taşınması varlığında ara yüzey reaksiyonu tane büyüme oranı kontrol edilirse parabolik kanun elde edilir. Difüzyon durumu buhar taşınımı varlığında kontrol edilir yada kafes difüzyonu kübik kanunla sonuçlanır. Hareketli ikinci fazın yüzey difüzyonu Denklem III.9'daki kanuna benzer şekilde sonuçlanır.

III.4. ANORMAL TANE BÜYÜMESİ

Anormal tane büyümesi önemlidir. Çünkü Denklem III.1'de tarif edildiği gibi deformasyon oranı malzemenin tane boyutu ile ters orantılı olduğundan anormal tanelerin bulunması süperplastik deformasyonu engeller. Ayrıca iri taneler geniş sürünme boşlukları için etkili çekirdeklenme alanları oluştururlar [41].

Anormal tane büyümesi veya ikinci yeniden kristalleşme esnasında, daha küçük tanelerin yerine büyümeye devam eden bazı büyük tanecikler çekirdeklenir. Şekil III.2.'de görüldüğü gibi küçük taneciklerin dışbükey sınırları fakat büyük tanelerin içbükey sınırları vardır. Tane sınırının serbest enerjisi kavis yarıçapı ile ters orantılı olduğundan büyük tanelerin sınırlarında minimize olmuş serbest enerji, tane sınırının eğiminin merkezine doğru hareket etmesini gerektirir. Bu olağanüstü büyük tanelerin içbükey tane sınırları küçük taneleri tamamen yiyip bitirmek için dışarı doğru hareket eder. Üniform dağılımlı yüksek yüzey enerjili ana malzemenin küçük tanecikleri kalmadığında sistemin serbest enerjisi minimize olur. Bu olay anormal tanelerin büyüme oranının çok hızlı bir şekilde normal tanelere benzemesinden dolayıdır. Anormal taneler zamanla orantılı lineer bir oranda büyürler.

$$d - d_0 = kt \tag{III.10}$$

ilerleyen evrelerde görülen bütün kinetik eşitliklerin genel şekli şu şekilde genelleştirilebilir;

$$d^n - d_0^n = kt \tag{III.11}$$

"n" tane büyümesi üssü, "k" büyüme oranı sabitidir.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.12}$$

"k_0" malzeme sabiti, Q; tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerji R; gaz sabiti, T; mutlak sıcaklıktır.

$$d^n - d_0^n = k_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{(III.13)}$$

Denklem III.13 tane büyümesi eşitliği olarak isimlendirilir ve bu eşitlik malzemelerin tane büyümesi kinetiğinin bulunması için kullanılır.

Tane sınırının her iki tarafındaki malzemenin serbest enerjisindeki farklılık, sınırdan tane sınırı eğrisinin merkezine doğru hareketi sağlayan itici gücü oluşturur. Tane sınırı yapısını göz önüne alırsak, atomun fazlar arası atlamasındaki oran kontrol altına alınırsa tane büyümesi engellenmiş olur. Atomların yer değişimi sonucu oluşan enerjideki değişim Şekil III.1' de gösterilmiştir ve atom atlamasındaki sıklık aşağıdaki formüle bağlıdır.

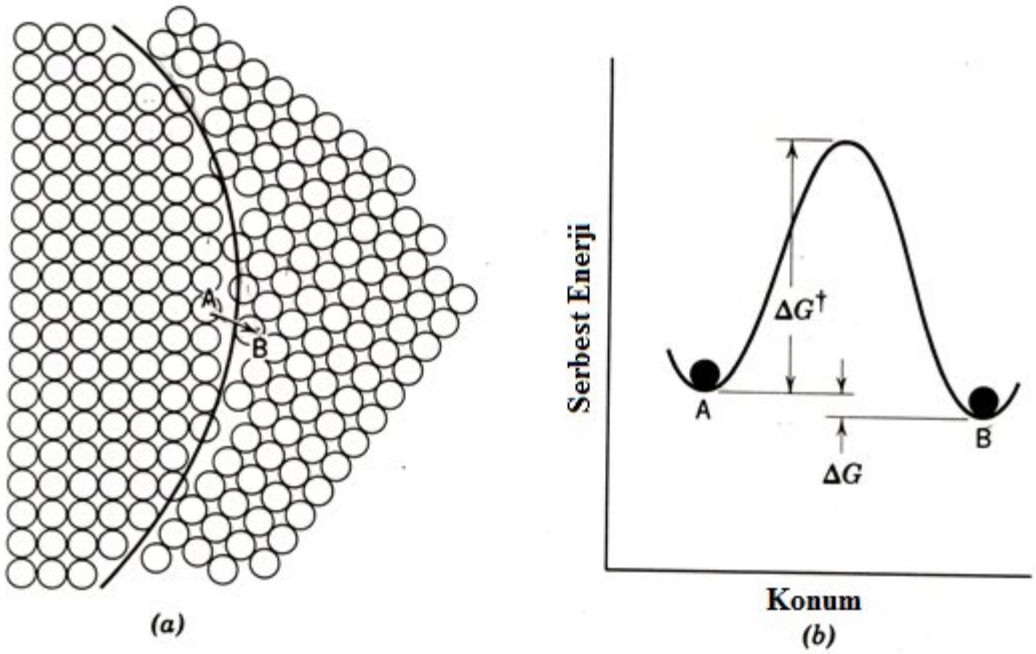
$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh}\exp \quad \text{(III.14)}$$

Atomların tersine atlamasındaki sıklık ise;

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh}\exp\left(-\frac{\Delta G^{+} + \Delta G}{RT}\right) \quad \text{(III.15)}$$

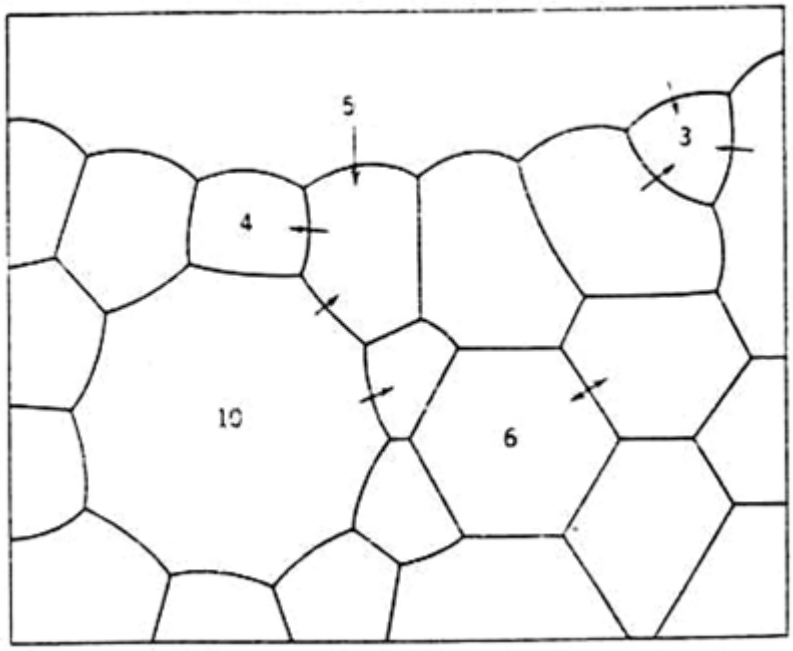
Bu yüzden net büyüme işlemi U= λf, atlama mesafesidir.

$$U = \lambda f\left(f_{AB} - f_{BA}\right) = (\lambda)\exp\left(\frac{\Delta G^{+}}{RT}\right)\left(1 - \exp\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{(III.16)}$$



Şekil III.1. Atomların Yer Değişimi Sonucu Oluşan Enerjideki Değişim.
a) Tane Sınırı Yapısı, **b)** Atom Sıçramaları İçin Enerji Değişimi

Tane büyümesi esnasında ortalama tane boyutu artar ve tanelerin toplam sayısı da hacmi korumak için azalır. Bütün tane sınırları enerji eşit ise 120° 'lik açı ile birleşmek ister çünkü tane sınırları için en düşük enerji konumu 120° dir. Tane büyümesi mekanizması aşağıda iki boyutlu şekilde açıklanmaktadır (Şekil III.2). Bütün tane sınırları, 120°'lik bir açı ile birleşmek isterse sadece eğri olmayan tane sınırları altı kenarlı olur. Düşük kenarlı (kenar sayısı altıdan az olan) tanenin merkezinden bakıldığında, dışbükey olan tane sınırlarına sahip olduğu görülür. Tane sınırları kavisin merkezine doğru göç ettiğinde, kenarları altıdan az olan taneler daha az büyüme eğiliminde olur ve kenarları altıdan fazla olan daha fazla büyüme eğilimindedir.



Şekil III.2. Çok Kristalli Bir Numunenin Tane Sınırlarının İki Boyutlu Olarak Çizimi.

Herhangi bir tane için bir kenarının yarıçapı direk olarak tanenin çapı ile orantılıdır. Bu yüzden itici kuvvet ve tane büyümesinin oranı, tanenin boyutu ile ters orantılıdır. Tane sınırı göçünün hızı, sınır eğrisindeki itici gücün etkisine ve tane sınırı hareketliliğine (M_b) bağlıdır.

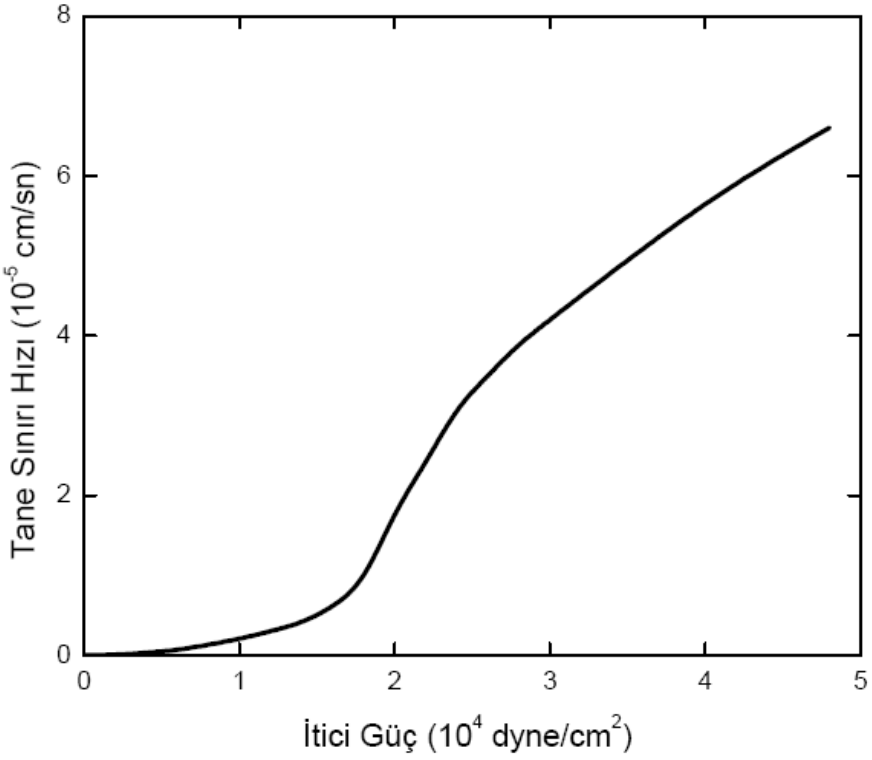
$$V = M_b.F \tag{III.17}$$

Tane büyümesinin oranını belirlemek için ilk önce itici güç dikkate alınır. Her bir tane sınırı için iki tane tarafından paylaşılan ortalama tane çapı "g" olan polikristalin her birim hacimdeki arayüzey enerjisinden elde edilebilir ve itici güç aşağıdaki eşitlik ile bulunur.

$$F = \gamma.S_V \approx \gamma\left(\frac{3}{g}\right) \tag{III.18}$$

Formülde "S_v" her birim hacimdeki tane sınırı alanıdır ve tanelerin küresel olduğu kabul edilerek hesaplanır. Tane büyümesinde tane sınırı sadece fazla enerji

ile itilmez aynı zamanda tane sınırı eğrisi ile de itilir. Şekil III.3'de görüldüğü gibi itici güç tane sınırı ile aynı anda artmaktadır.



Şekil III.3. NaCl'de Tane Sınırı Hızının (v) İtici Güç ile Değişimi [42].

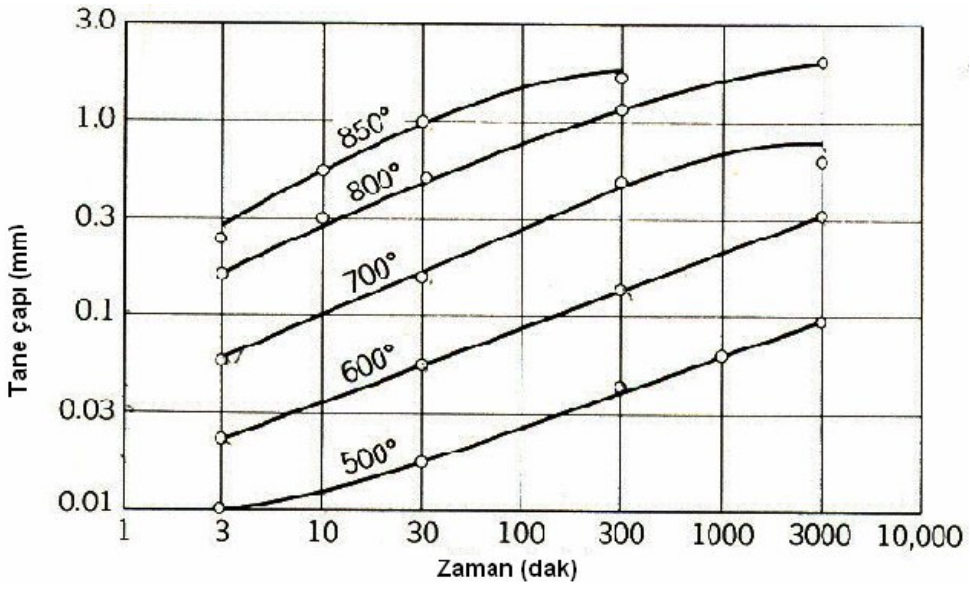
Ortalama ölçüdeki tanenin büyüme oranı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\frac{d_g}{d_t} = 2V = 2M_b \frac{\gamma}{g} \tag{III.19}$$

$$d^2 - d_0^2 = 2M_b\gamma \tag{III.20}$$

Formülde "d_0" 0 zamanındaki tane boyutudur. Tane büyümesi parabolik büyüme olarak adlandırılan bu ilişkiye uyar ve bu şekilde isimlendirilen zamanın karekökündeki "d" ye bağlılığı için normal tane büyümesi bütün örneklerde olmayan parabolik-zaman kinetiklerini sergiler. Deneysel olarak log d, log t' ye karşı çizildiğinde doğrusal bir hat boyunca olduğu görülür fakat genellikle eğim 1/2'den küçük veya eğim 1/3 civarında olur. Bu düşüklük birkaç sebepten dolayı meydana gelebilir. Birincisi, "d_0" sıklıkla "d" den miktar olarak daha küçük olmasıdır ya da

tane sınırı hareketliliği tane boyutu ile sabit değildir. İkincisi kapanımlar ve katı segragasyonların tane büyümesini engellemesidir. Çözelti segregasyonundaki artış ya da tane sınırlarında bir sıvı film tabakasının kalınlığının artışı tane boyutunun azalmasına neden olur. Deneysel olarak logd ve logt ye bağlı tane çapının grafiği çıkarıldığında Şekil III.4 elde edilir.

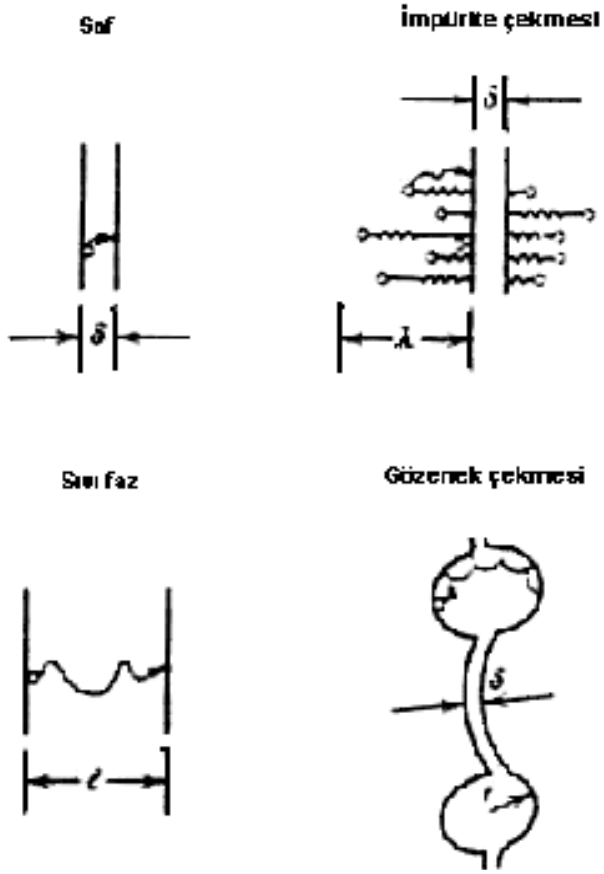


Şekil III.4. logd ve logt ye Bağlı Tane Çapının Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

Tane sınırları, çapraz sınır düzlemi boyunca, bireysel atomların bir çoğunun hareketi sonucunda yer değiştirir (Şekil III.1). Tane sınırı hareketliliği aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$M_b = \frac{D_b \Omega}{\delta K T} \qquad \text{(III.21)}$$

Burada; Ω; atom hacmi, δ ise tane sınırı kalınlığıdır (yaklaşık 0.5 nm). İyonik bir katı için katyon ve anyonlarda sınır difüzyonu D_b daha yavaştır. Bununla beraber seramiklerde, seyrek olarak yüksek hareketlilik sınırının olması Denklem III.21'de gösterilmektedir. Sınırda segrege olmuş çözeltiler, gözenekler, kapanımlar ve ikinci faz filmleri aynı zamanda tane sınırında bir çekme gücü oluşturur (Şekil III.5).



Şekil III.5. Kendi Kendine Çekme, Safsızlık (İmpürite) Çekmesi, Sıvı Faz Difüzyonu ve Gözenek Çekme Mekanizmaları ile Sınırlı Harekete Sahip Bir Tane Sınırı.

III.5. STATİK VE DİNAMİK TANE BÜYÜMESİ

Statik tane büyümesi, numunenin dış gerilmeye maruz kalmadığı durumlardaki bir tavlama işlemi ve işlemin tamamı esnasında değişmemiş numune kalıntılarının şekli durumunda meydana gelir. Dinamik tane büyümesi, numunenin deformasyon esnasında olan tane büyümesidir. Yapılan birkaç çalışma, statik şartlar ile dinamik yükleme karşılaştırıldığında statik ve dinamik şartların seramik ve metallerin tane büyümesini arttırdığını doğruladı[42-48]. Tane büyümesinin oranı, gerilme oranın artması ile arttığı, sürünme ve süperplastisite deneyleri esnasında gözlemlendi [49].

Hem statik hem de dinamik tane büyümesi oranlarına rağmen genelde Denklem III.10'daki tane büyümesi için klasik teoriyi takip ettiği görülür.

$$n_s \approx n_d$$

$$Q_s > Q_d$$

$$k_s < k_d$$

Alt indiste yazılan "s" ve "d" sırasıyla statik ve dinamik büyümeyi ifade eder. Statik ve dinamik büyüme esnasında aktivasyon enerjisi büyüklüğündeki farklılık, tane büyümesine yardım eden dış gerilmeler yüzündendir.

$$Q_s = Q_d + \Delta E \qquad \text{(III.22)}$$

ΔE; tane büyümesi için aktivasyon enerjisine dış gerilmenin katkısıdır. Genelde tane büyüme üssü hem statik hem de dinamik rejimler için benzerdir bununla birlikte kinetik sabit "k" aktivasyon enerjisinin bir üstel fonksiyonu olduğu için dinamik tane büyümesinde kinetik sabit, statik tane büyümesinin kinetik sabitinden daha büyük olduğu bulunur. Dinamik tane büyümesinin kaynağını özetlersek, ΔE'nin bir miktarı ile tanelerin büyümesi için daha düşük aktivasyon enerjili dış gerilme enerjisi durumunda olabilmektedir.

III.6. TANE BOYUTU KONTROLÜ

Bir seramik ürünün tane boyutunu çeşitli parametreler etkiler. Bunlar;

a) Sıcaklık oranı

b) Sinterleme sıcaklığı

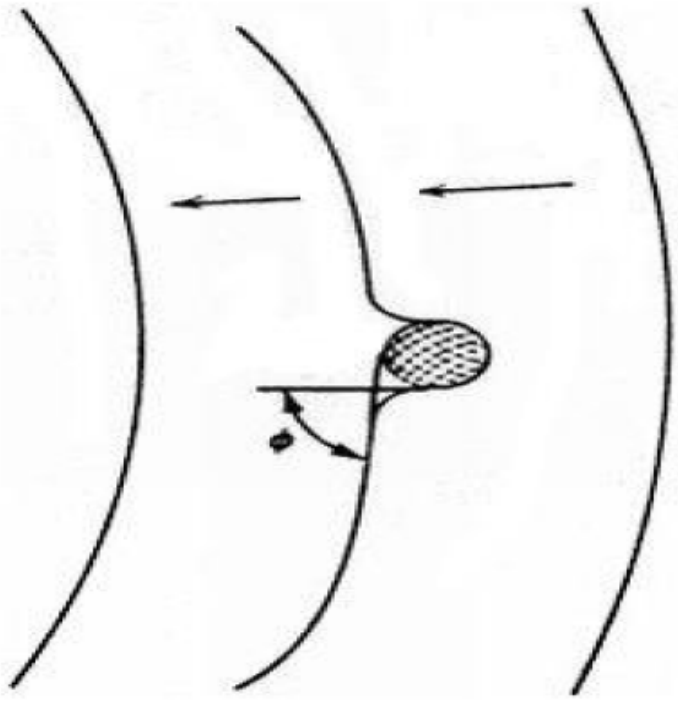
c) Sinterleme zamanı

d) Boşluklar ve ikinci fazın mevcut olmasıdır.

Genelde tam yoğunluğu elde etmek için yüksek sinterleme sıcaklığı ve yüksek sinterleme zamanı seçilir fakat bu parametrelerin hepsi büyük tanelerin oluşmasına sebep olur. Tane büyümesini minimumda tutarak tam yoğunluk elde etmek için bu parametreleri optimize etmek gerekir. Boşluklar ve ikinci faz genellikle tane boyutunu etkilemede benzer bir rol oynar. Bu boşluk ve ikinci fazların her birinin kesir hacmini küçülterek ve diğer parametre sabitlerini koruyarak daha küçük tane ebatları elde edilir. Ama boşluk ve ikinci fazların varlığı malzemenin mekanik

özelliklerinin azalmasına neden olabilir. Boşluk miktarını en aza indirmek ve ikinci fazın miktarını minimumda tutmak en çok istenilen durumdur. Kafeste yer alan safsızlıkların (impüriteler) etkisi tane sınırı hızını ve itici gücü keskin bir şekilde azaltır. Örneğin bu inhibitörler Al_2O_3 içerisinde MgO, KCl içerisinde $CaCl_2$, Y_2O_3 içerisinde ThO_2 ve $BaTiO_3$ içerisinde Nb çözünürlük sınırlarının altındaki belirli miktarlarının katkısı ile tane büyümesini yavaşlatıcı etkiye sahiptirler.

Gözenekler ve ikinci faz kapanımları, kesişen tane sınırlarında aynı zamanda tane sınırı göçüne birer engel teşkil etmektedir. C. Zener ikinci faz kapanımlarının konumlarını ve hareketsiz olan ikinci faz kapanımlarını hesaba katmıştır. Şekil III.6'daki eğrinin merkezine doğru, tane sınırının kesişim noktasındaki bir kapanımın göçü $Fd= \gamma/R$ gibi bir itici gücün etkisi altındadır. Burada R^{-1} net tane eğrisidir. Kapanım, tane sınırını engelleme gücü olarak kullanılır.



Şekil III.6. Bir İnklüzyonu Geçerken Tane Sınırında Meydana Gelen Değişiklik.

$$F_r = 2\pi\gamma r \sin\varphi\cos\varphi \qquad \text{(III.23)}$$

Burada "r" inklüzyonun yarıçapıdır, "Φ" Şekil III.6'da gösterilen açıdır. SinΦ.cosΦ; Φ=45° 'de maksimum bir değer olan 1/2' ye eşit olur. Her kapanımın tane sınırı hareketini engelleme gücü π.γ.r'dir. Birim alandaki inklüzyonlar "n_s" olan bir sınır için her birim alanın toplam engelleme gücü $F_T = n_s.\ \pi.\gamma.r$'dir. Eğer itici güç, çekme gücünü aşarsa yani $F_d > F_T$ olursa kapanımlar tane sınırını aşarak arkaya geçerler. Bu olay tane büyümesinin ilk safhalarında meydana gelmektedir. Bununla birlikte tane büyümesinin ilerlemesi ile beraber ortalama R artar; böylece F_T sabit aynı durumda kalırken F_d azalır. (Bu ideal gösterimde kapanımlar ne irileşir ne de hareket ederler). Bir R_1 tane boyutu sınırında, denge şartlarına ulaşılan tane sınırının çekme gücüne itici güç tarafından tamamen engel olunur ve tane büyümesi tamamen durdurulur. $F_d=F_T$ şartından $n_s.\pi.r.R_1=1$ bulunur. Alan yoğunluğu ve çökeltilerin hacim yoğunluğu "n_s" yaklaşık $n_v.r$ bağıntısıyla ilişkilidir. Burada n_v; her birim hacimdeki kapanımların sayısıdır. Kapanımların hacmi $V_f = n_v.\left(\frac{4}{3}\right)\pi.r^3$ bağıntısı ile verilir. R_1 tane boyutu sınırı için aşağıdaki Denklem III.24 kullanılır.

$$\frac{R_1}{r} = \frac{4}{3.V_f} \qquad \text{(III.24)}$$

Örneğin; kapanımların hacimce oranı %1 olursa taneler yaklaşık olarak inklüzyon boyutunun 100 katı kadar büyüyebilir; kapanımların hacimce oranı %10 olduğunda ise taneler kapanım boyutunun 10 katına büyüyebilmektedir. Basit ve yaklaşık olarak Denklem III.24'de partikül boyutu olarak artan tane büyümesi sınırında kapanımların etkinliliğinin azaltıldığı ve hacminin arttırıldığı görülmektedir [50].

Sonuç olarak, kapanım bir tane sınırının üzerinde bulunduğu zaman, bazı limit sınırına ulaştıktan sonra tane büyümesi devam ediyorsa tane sınırının normal kavisi yetersiz hale gelir. Denklem III.25 kullanılarak bu büyüklük bulunur.

$$d_1 = \frac{d_i}{f_{di}} \qquad \text{(III.25)}$$

"d_1" tane boyutu limiti, "d_i" kapanımın partikül boyutu, "f_{di}" kapanımın kesir hacmidir. Şekil III.6'da ilişkilendirilen işlem için tane sınırı ilerler, partiküller birleşir ve hemen ardından ikinci faz partikülleri sınırı delerek geçer. Diğer bir olasılık ise sınır hareket eder etmez kalıntı partiküllerle birleşir ve anlık olarak sürüklenir.

Çözelti çekmesi, ayrı olan safsızlıklar arasında güçlü bir etkileşim olduğunda olur. Çözünmüş maddeler, tane sınırının çekirdek düzensizliğine doğru bir bitişik uzay yükü bulutunda ayrılabilir. Tane sınırına yakın bölgede, çözünmüş maddelerin difüzyonu genellikle tane sınırı düzleminde yerleşmiş olan atomların kendi iç difüzyonundan daha yavaştır ve difüzyon hızı da sınırlı olmaktadır. Çözünen maddeler bile tüketim bölgesinden tane sınırı boyunca taşınmış olan çekme uygulaması ile bir tane sınırında tüketilir; tüketimin eşdeğer miktarı için tane sınırı çekmesi ayrılma ile aynı olmaktadır. J. W. Chan'nin çözelti çekme teorisinde [51], tane sınırının, kendi iç çekme sınırında çözelti çekmesi ile karşılaştırılmaktadır. Sınır hareketliliği sınırdan bir x mesafesi ile verilir ve çözelti çekmesi Denklem III.26 ile gösterilir.

$$M_{b(\text{çözeltiçekmesi})} = \left[C_s.4.N_V.k.T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2\left(\frac{U_{(X)}}{2.k.T}\right)}{D_{(X)}}.d_x \right]^{-1} \qquad \text{(III.26)}$$

Burada;

C_s : Hacim konsantrasyonu,

N_v : Her birim hacimdeki atomların yoğunluğu,

$D_{(x)}$:Uzaysal-değişen çözelti difüzivitesidir,

$U_{(x)}$:Çözelti ve sınır düzlemi arasındaki (x=0) uzaysal olarak değişen, etkileşim enerjisidir.

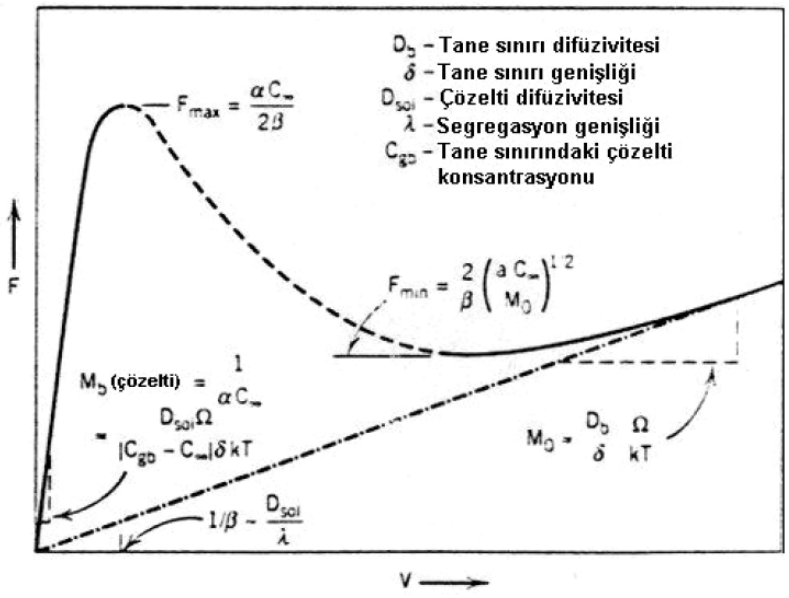
Segregasyon işleminde yapılan bir basitleştirme ile çözelti yayınma (difüzyon) katsayısı D_s olan 2δ genişliğinin üzerinde üniform olarak meydana gelir ve konsantrasyonu ise $C_s.\exp(U/R.T)$ formülü ile verilir. Denklem III.27'de tane sınırı hareketliliği ile difüzyon sınırı oranının doğru orantılı olduğu ve tane sınırına segrege olmuş çözeltinin konsantrasyonu ile de ters orantılı olduğu görülmektedir.

$$M_{b(\text{çözeltiçekmesi})} = \frac{D_S.\Omega}{2.\delta.k.T\left(C_S.e\right)^{U/RT}} \qquad \text{(III.27)}$$

Hız ve itici güç arasındaki teorik bağıntı Şekil III.7' de gösterilmektedir. Eğim, kendi kendine statik çekme ve çözelti çekmesi bileşenlerinin her ikisine de sahip olan tane sınırı hareketliliğinin tersi olur ve aşağıdaki Denklem III.28 ile verilir.

$$M_{b(\text{çözeltiçekmesi})} = \frac{V}{F} = \left[\frac{1}{M_{b(saf)}} + \frac{1}{M_{b(\text{çözeltiçekmesi})}}\right]^{-1} \qquad \text{(III.28)}$$

Tane sınırı hareketliliği, düşük hız ve itici güçte çözelti çekmesini sınırlandırır ve tane sınırı hareketliliği Denklem III.27 veya Denklem III.28 ile verilir. İtici güçteki hızın artması ile kendiliğinden hareketliliğe ani bir geçiş olur. Şekil III.7' deki iki kol arasındaki negatif eğimli nokta nokta çizgi kararsız olan orta büyüklükteki hareketliliğin üzerindeki itici gücün bir sırasını göstermektedir. Tane sınırında çözeltinin hareketliliği aşağıya doğru yavaşlar veya kendi tane sınırına doğru da artar. Bu yapılan gözlemler üniform olmayan tane sınırı hareketliliğini (A.M. Glaeser, H.K. Bowen ve R.M. Cannon) gösterir [52].



Şekil III.7. Çözelti Çekmesi ve Kendi İç Rejimlerinin Her İkisinde de Bulunan Tane Sınırı Göçü İçin Güç-Hız Bağıntısı.

Eğim, karşılıklı tane sınırı hareketliliğini temsil eder ve M_b^{-1} dir [51]. Çok kristalli seramiklerdeki sinterleme esnasındaki yoğunlaşma yüzünden genellikle kapanımların çoğu gözeneklerdir ve genellikle kapanımlar hareketsiz ve sabit bir hacime sahip değildir. Seramik malzemelerde, gözenek boşluğu tane sınırlarında ilk olarak yerleşmiştir ve gözenekler birbirine bağlıdır ve genelde sınırlarda olur. Yoğunlaşmanın ilerlemesi ile gözenekler küçülür ve gözenek hacmi birkaç yüzde değerinde olduğu zaman parça yoğun olur. Denklem III.24'deki Zener' in yapmış olduğu analizden görüldüğü gibi bu safhada, başlangıç tanelerin boyutunun birkaç kattan daha çok büyüyemeyeceği görülmektedir. Yapılan analizlerde varsayıldığı gibi gözeneklerin hareketsiz olduğu düşünülerek bir basitleştirme yapılmıştır. Eğer yüzey difüzyonu ile gözenekte çapraz malzeme taşınımı, buhar taşınması ya da kafes difüzyonu varsa gözenekler önemli bir harekete sahip olabilmektedir. Katı veya sıvı kapanımlar ara yüzey boyunca atom difüzyonuyla hareket edebilmektedir. Gözenek hareketliliği aşağıdaki Denklem III.29 ile verilir.

$$M_p = \frac{A.\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{r^n} \qquad \text{(III.29)}$$

Burada; "A" bir sabitedir, "Q" işlemin başlaması için gerekli aktivasyon enerjisidir ve üs katsayısı "n" hacim difüzyonu için 3, yüzey difüzyonu için 4 ve buhar taşınımı için 2 veya 3 dür. Verilen bir malzemedeki daha küçük gözenekler bu nedenle göç mekanizmasına bakılmadan her zaman daha yüksek bir hareketliliğe sahiptir.

Tane sınırı hareketliliğinde gözeneklerin hareketinin etkisi R. J. Brook tarafından araştırıldı [33]. Her bir tane sınırına bağlanmış olan kalıntı gözenekler F_p gibi bir çekme gücünü kullanır, $N.F_p$' nin her birim alanındaki gözenekler N' den net bir çekme gücü sonucunda F_p gibi bir çekme gücünü kullanır. Bu itici güç, aşağıdaki bağıntıya uygun olarak tane sınırında net itici gücün azalmasıdır.

$$V_b = M_b\left(F - N.F_p\right) \qquad \text{(III.30)}$$

Burada; "M_b" gözeneklerin bulunmadığı tane sınır hareketliliğidir ve "F" yalnız tane sınırı eğrisi yüzünden meydana gelen itici güçtür. Tane sınırı boyunca gözenek

hızları eşittir ($V_b=V_p=M_p.F_p$). Birleşmiş gözenekli tane sınırının net hareketliliği Denklem III.31 ile verilir.

$$M_{net} = \frac{V_b}{F} = \frac{M_b.M_p}{\left(N.M_b + M_p\right)} \qquad \text{(III.31)}$$

Tane sınırının hareket etmesinin gözenek hareketliliği ile ilişkisi vardır. Gözenek yoğunluğu düşük ise tane sınırı hareketi yüksek olur. $N.M_b>>M_p$ ve $M_{net}=M_p/N$ olduğunda tane sınırı bir hareketliliğe sahip olur. Tane sınırı göçü, gözenekler ile sınırlanır ve gözeneklerin alansal yoğunluğu olarak N'deki artışı ile tane sınırı hareketliliği azalır veya yüksek hareketliliğe sahip oldukları zaman $M_b<<M_p$ olur. Burada tane sınırlarının göçü, gözeneklerin olmadığı $M_{net}=M_b$ olduğunda olur. Başka türlü bir ifadeyle tane sınırı hareketliliği, Denklem III.31'de verilen sınırlar arasında bulunur.

BÖLÜM IV

OKSİT MALZEMELERDE ELEKRİKSEL İLETKENLİK

IV.1. Elektriksel İletkenlik

Oksitler; süper iletkenler, metalik iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar dahil olmak üzere iletkenliğin bütün aralığını kapsar [53, 54]. Oksitlerin elektronik özellikleri basit bir metal ile karşılaştırıldığında temel karakteristik özellikler gösterirler. Bu özelliklerden birisi, metalik bir iletken olan yalıtkan, basınç, sıcaklık yada temel bir kompozisyondaki metal-yalıtkan geçişidir [55]. Diğer bir karakteristik özelliği ise kısmi oksijen basıncının bir fonksiyonu olan elektriksel iletkenliktir. Kısmi oksijen basıncının değişimi ile yük taşıyıcı konsantrasyonundaki azalma yada artma, oksitlerde elektronik kusurların üretimine yol açar [56]. Sonuç olarak; oksitlerin elektronik iletim özelliklerine ek olarak bazı oksitlerde iyonik iletimin olması önemli bir özelliktir.

Wagner tarafından saptanan iyonik kristaller için elektriksel iletim teorisinin genel bir şekli karışık bir iletken (iyonik ve elektronik) olan iyonik kristal fikrinden doğmuştur [57]. Elektriksel iletkenlik; uygulanan bir elektrik alanın varlığındaki yükün net taşınmasıdır. Bir katının elektriksel iletkenliği (σ), sadece yük taşıyıcısının her tipi ile ortak olan kısmi iletkenliğin toplamı olur ve aşağıdaki Denklem IV.1 ile verilir.

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sigma_e + \sigma_i = \sigma_n + \sigma_{m^-} + \sigma_{m^+} \qquad \text{(IV.1)}$$

Burada; $\sigma_e, \sigma_i, \quad \sigma_n, \sigma_p, \sigma_{m^-}$ ve σ_{m^+} sırasıyla; iletkenliğe katkıda bulunan elektronik yük taşıyıcıları, iyonik yük taşıyıcıları, elektronları, boşlukları, anyonları ve katyonları temsil etmektedir. Oksitler için elektronik iletkenliğin; oksijen kısmi basınca bağlılığı $\sigma_e = \sigma_n^o P_{O_2}^{-1/n} + \sigma_p^o P_{O_2}^{1/n}$ ile ifade edilebilir. Elektronik yada iyonik taşıyıcılardan birisinin taşınmasını temsil edebilen her bir kısmi iletkenlik σ_j, aşağıdaki Denklem IV.2 ile tarif edilir.

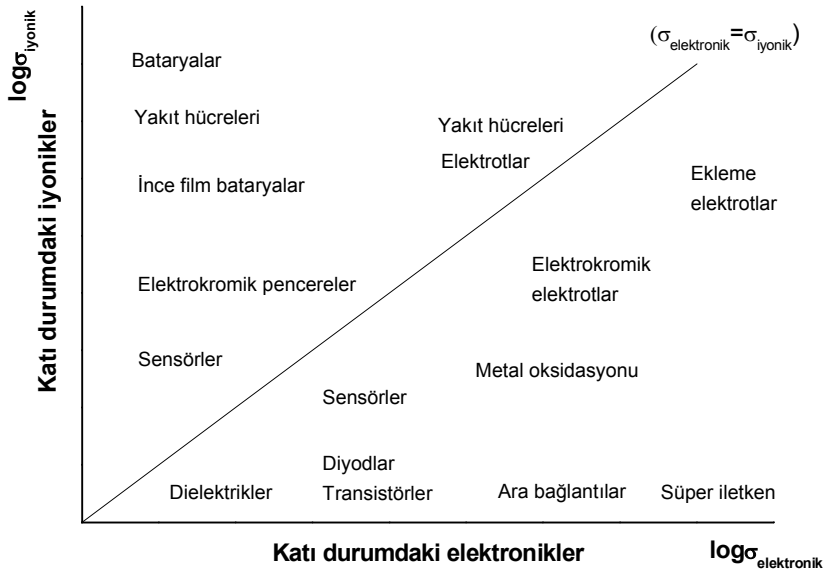
$$\sigma_j = n_j (z_j e) \mu_j \qquad \text{(IV.2)}$$

Burada; "n_j" j indisindeki yük taşıyıcısının konsantrasyonudur, $z_j e$ ise onun yüküdür ve "μ_j" yükün hareketliliğidir.

Her bir yük taşıyıcısı ile iletkenliğe katkıda bulunan toplam iletkenlik aşağıdaki Denklem IV.3 ile verilir.

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \qquad \text{(IV.3)}$$

Burada; t_j, transfer sayısı olarak bilinir. İyonik transfer sayısı t_i, katyon ve anyon katkılarını ve elektronik transfer sayısı (t_e) ise elektron ve boşluk transfer sayılarının toplamını (t_n+t_p) temsil eder. Transfer sayısı; CeO_2 esaslı ve $LaAlO_3$ esaslı malzemeler olduğunda oksijen kısmi basınçların bir fonksiyonu olarak değişebilir [58, 59]. Ne t_i nede t_e hep doğrusal olarak sıfır olamayacağı için bütün katılar prensip olarak karışık iletkenlerdir. Genellikle yük taşıyıcısının yalnızca bir tipi yük taşınmasına hükmeder ve bu yüzden azınlıktaki yük taşıyıcılarının katkıları ise genellikle önemsenmez ve ihmal edilir. Bu yüzden elektriksel iletkenlikler aşağıda belirtildiği gibi üç durumda sınıflandırılabilir ve bazı uygulama alanları Şekil IV.1'de gösterilmektedir.



Şekil IV.1. İletkenlikteki Artışın Fonksiyonu Olarak Elektriksel İletkenlikler İçin Tipik Uygulamalar.

IV.2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÇEŞİTLERİ

- Elektronik iletkenlikler ($t_e >> t_i$)
- İyonik iletkenler ($t_e << t_i$)
- İyonik ve Elektronik Karışık İletkenler ($t_e \approx t_i$)

IV.2.1. Elektronik İletkenler ($t_e >> t_i$)

Düşük sıcaklıkta, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerde valans bandı tamamen elektronlar tarafından işgal edilir ve iletim bandı boştur. Sonuç olarak; bir elektrik alanı uygulandığında, elektronların karşı komşu band boşluğu uyarılmaz ise elektronlar için uygun enerji durumları olmaz. Bu yüzden, yeterli seviyede olmayan bu elektrik alanı etkisinde elektronda etkileme olamaz ve kristal iletken olmaz. Elektronik yük taşıyıcıları; valans bandındaki eksik elektronlar (elektron boşlukları) tarafından yada iletim bandındaki elektronlar tarafından sağlanır. Bu taşıyıcıların hareketinde, bandın kalınlığına bağlı olan iki iletim tipi ayırt edilebilir. Elektronlar; sınır bandında, serbest elektronların kristale doğru olan hareketi sınırlı değildir ve elektronların yerleşim yerlerindeki atomlardan sağladığı potansiyel küçük bir miktar bozulmaya maruz kalır. Dar bandlarda elektronların, belirli atomlar etrafında ve komşu atomları etrafındaki potansiyelden beklenen hareketi ise sınırlı olur. İletimin bu tipi; metal iyonlarının bir oksidasyon durumunda bulunan bileşiklerde görülebilir ve bu nedenle geçiş metal oksitlerinde gözlenme olasılığı fazladır.

İyi bir elektrot malzemesi geliştirmek için küçük boşluklara sahip malzemeler genelde daha çok ilgi çekmektedir. $SrVO_3$ gibi iletim bandı içinde uzanan fermi enerjisindeki bir oksit malzeme seçmek daha uygundur [53]. Aynı sonuç, malzeme içerisine katkı yapılarak başarılabilir. Bir elektronik dengeyi sağlamak için katkı konsantrasyonu, oksijen kısmi basıncı ve sıcaklık gibi parametreler iyi seçilmelidir. Katkı için değişken valanslı bir katyonun seçimi, stokiometrik yapıyı bozduğu için daha yüksek elektronik iletkenliklere sebep olur ve Denklem IV.4 ile gösterilir.

$$O_O = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- \qquad \text{(IV.4)}$$

Bu nedenle CeO_2; düşük kısmi oksijen basıncında Ce kolayca +3 ve +4 valans değerlikleri ile yüklenebildiği zaman +4 valans değerliklerine sahip ZrO_2 veya

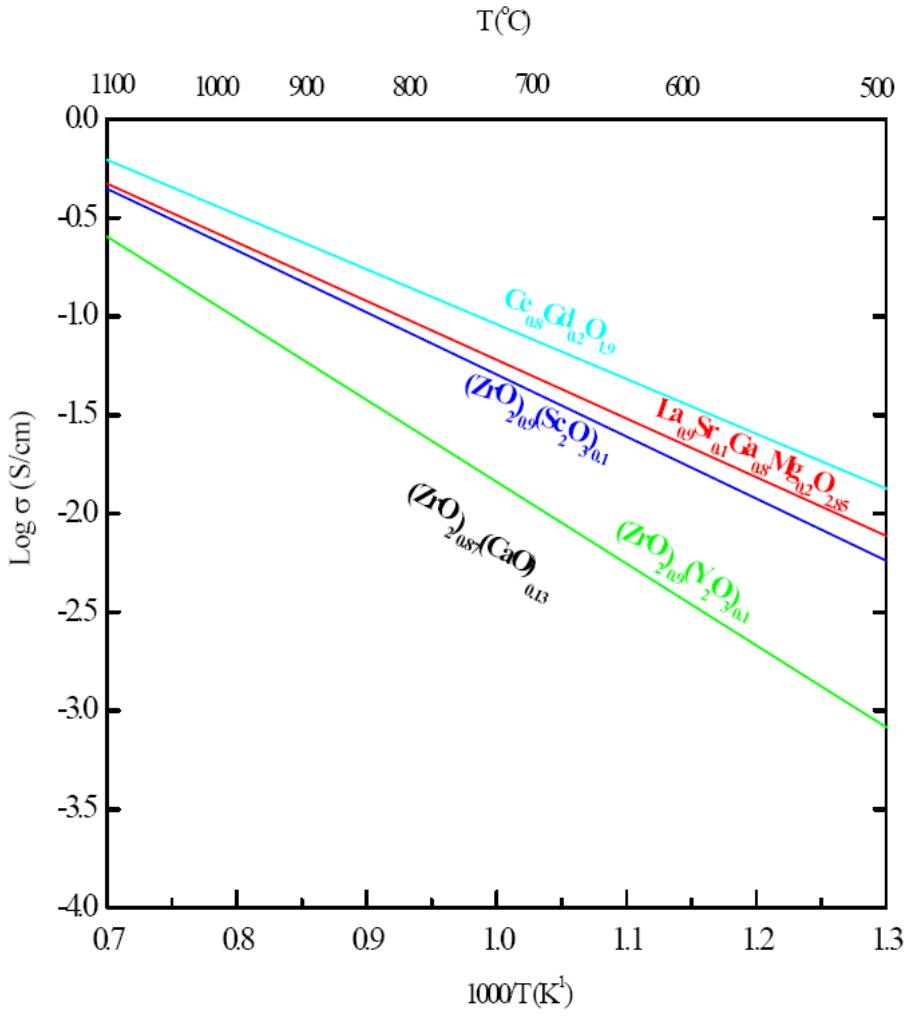
ThO_2'nın yaptığından daha yüksek elektronik iletkenlik gösterir. Eğer sabit valans değerlikli ev sahibi katyonlar ile katı malzemelerde elektronik iletkenliğin olması isteniyorsa, bu katı çözelti içerisine değişken valans katyonları getirilmelidir. Tablo IV.1'de bazı yüksek iletkenliğe sahip oksitler gösterilmektedir.

Tablo IV.1. Elektronik İletken Oksitler [60].

Oksitler	İletkenlik 300 K' de (S/cm)	Referanslar
$LiTi_2O_4$	$5x10^5$	Inukai ve diğerleri, 1982
LiV_2O_4	$1.3x10^5$	Rogers ve diğerleri, 1967
Fe_3O_4	$2.5x10^4$	Adler, 1968
ReO_3	$1x10^7$	Sleight ve Gillson, 1966
$LaTiO_3$	$8.3x10^2$	Greedan ve Maclean, 1978
$YTiO_3$	$1.3x10^{-3}$	Greedan ve Maclean, 1978
$CaVO_3$	$2.5x10^2$	Chamberland ve diğerleri, 1971
$SrVO_3$	$3.3x10^6$, tek kristal	Dougier ve diğerleri, 1975
$La_{1-x}Sr_xVO_3$	$1x10^3$, x=0.3'de, M-I	Sayer ve diğerleri, 1975
$Gd_{1-x}Sr_xVO_3$	$3.1x10^3$	Dougier ve Casalot, 1970
$CaCrO_3$	$1.4x10^5$, tek kristal	Weiher ve diğerleri, 1971
$SrCrO_3$	$2.5x10^5$	Chamberland, 1967
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$1x10^4$, M-I	Goodenough, 1971
$CaFeO_3$	3.3	Takeda ve diğerleri, 1978
$SrFeO_3$	$5x10^4$	MacChesney ve diğerleri, 1965
$SrCoO_3$	$1x10^4$	Takeda ve diğerleri, 1972
$YCoO_3$	Metal > 1200 K	Jadhao ve diğerleri, 1975
$LaCoO_3$	Metal > 700 K, M-I	Thornton ve diğerleri, 1982
$La_{1-x}Sr_xCoO_3$	$1x10^6$ x=0.5 de, metal	Raccah ve diğerleri, 1968
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-}$	$2.5x10^2$ x=0.3 de, M-I	Anderson ve diğerleri, 1995
$LaNiO_3$	$1x10^5$, metal	Mohan Ram ve diğerleri, 1986
$LaNi_{1-x}M_xO_3$	M=Cr, Mn, Fe, Co, M-I	Ganguly ve diğerleri, 1984
$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$	1.2	Webb ve diğerleri, 1977
$BaPbO_3$	$3.3x10^5$, tek kristal	Bagatko ve diğerleri, 1980
$SrMoO_3$	$1x10^6$	Hayashi ve diğerleri, 1979
V_2O_3	$1x10^5$, M-I 168 K' de	Honig ve Reed, 1968
Ti_2O_3	$1.1x10^4$, M-I □ 660 K	Leiva ve diğerleri, 1982
VO_2	$2x10^5$, metal > 340 K	Bianconi ve diğerleri, 1981
Ti_3O_5	$1x10^4$, metal > 460 K	Bartholomew ve diğerleri, 1969
SnO_{2-x}	$5x10^3$	Fonstad ve Rediker, 1971

IV.2.2. İyonik İletkenler ($t_e << t_i$)

Elektronik iletkenliklerde katı malzeme taşınması olmazken iyonik iletkenlerde katı malzeme taşınması olur. İyonik iletkenlikler farklı iletim mekanizmalarına sahip olabilmektedir. Bunlardan bazıları; örneğin YSZ (Yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya) gibi malzemeler dışardan gelen (arayer kusuru gibi) büyük kusur konsantrasyonuna sahiptirler. Diğerleri ise örneğin β alümina içeren malzemelerde kanallar, düzlemler veya hızlı iyon göçüne izin veren daha kompleks açık yollara sahiptirler [61]. Yüksek derecede iletken bir kompozit üretmek için birbirine katkılama yapılmış LiI/Al_2O_3 gibi iki fazlı kompozit sistemler ilgi uyandırmaktadır [62]. Bazı oksit elektrolitler için iyonik iletkenlik, Şekil IV.2'de görüldüğü gibi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir.



Şekil IV.2. Oksijen İyonik İletkenlerin Elektriksel İletkenliği [63].

Eğer malzeme içerisinde oluşan kusurların difüzyonu sağlanabilirse bu kusurlardan herhangi birisi iyonik iletkenliğin yükselmesine sebep olur. İyonik iletkenliğin olması için difüzyon boşlukları yada arayer kusurlarından birisinin malzeme içerisinde bulunması gerekir. Bir arayer-boşluk çiftini oluşturmak için yaklaşık olarak 1-5 eV bir aktivasyon enerjisi gerekir ve malzemeye doğru arayer iyonu veya boşluk hareketi için bu eşdeğerde bir enerji gerekir. İyonik hareketlilikte, difüzyon katsayısı gibi sıcaklığın artışı ile güçlü bir şekilde artan aktif bir işlemdir. Bu işlem aynı zamanda bir önceki kısımda anlatıldığı gibi istenilen elektron iletiminde de kullanılır. Sadece yüksek sıcaklıklarda yüksek termal enerjiye sahip olan iyonlar ve oldukça büyük kusur konsantrasyonları durumunda iletkenliğin artışı hissedilir derecede olur. Sadece yüksek kusurlu bölgedeki hareketlilikler, hem yeterli ve yüksek seviyede katkılı, hemde yapısal olarak düzensiz olması durumunda karışık iletim sergilemesi olasılığı fazladır. Bu yollardan birisi ile veya hepsi ile yüksek iyonik taşıyıcı yoğunlukları sağlanılabilir [64]. Katı malzemelerdeki entropi göz önüne alınırsa katılar iç yapısal olarak düzensiz olmaya meyillidirler. Bu sonuç; Schottky, Frenkel veya anti-yer düzensizliklerinden çıkarılabilir. Oksitler için kristal kafesteki oksijenin, Frenkel düzensizliği aşağıdaki gibi gösterilir;

$$O_i^{''} + V_O^{\bullet\bullet} = \varphi \qquad \text{(IV.5)}$$

Büyük valans değerlikli fluorit tipi oksitlerde CeO_2, ThO_2 gibi ve monoklinik düzensiz yapıdaki ZrO_2'da bu mekanizma yüksek iyonik iletkenlikleri sağlamak için yetersiz sayıda iyonik taşıyıcı sağlar. İyonik kusurlar; gaz ile katının dengesiyle açıklanabilir. Bu yüzden; indirgenme Denklem IV.4 ile tarif edilebilir. Bu mekanizma açık bir şekilde karışık iletime yol açar. Yük dengelemesini sağlamak için yük alıcı empüriteler oksijen boşlukları ile dengelenmelidirler.

IV.2.3. İyonik ve Elektronik Karışık İletkenler ($t_e \approx t_i$)

Genelde iyonik ve elektronik iletimi oluşturan nedenler birbirinden bağımsızdır [65]. İlk önce kristal yapı ile ilişkilidir, ikinci olarak da daha çok bileşen iyonlarının bireysel özelliklerine bağlı olan elektronik band boşluğu ile ilgilidir. Bu yüzden eğer bir kristal yapı, yüksek iyonik hareketlilik içinde ve hızlı iyonik hareket için uygun durumda olursa bu hem düşük hem de yüksek bir elektronik iletkenliklere sebep

olabilir. Toplam iletkenliğe; kısmi katkısı olan iyon transfer sayısı atmosfere bağlı olarak değişebilir [58, 59].

Çoğu durumlar için sadece iyonik ve elektronik taşıyıcı tiplerinden birisi ağır basar. O zaman, $t_e \approx t_i$ şartını gerektirir ve şu şekilde gösterilir;

$$n_i \mu_i \approx n_e \mu_e \qquad \text{(IV.6)}$$

Çünkü elektronik hareketlilikler; tipik olarak 10^4-10^8 kez, yüksek sıcaklıklardaki iyonik hareketlilikten daha büyüktürler. Bütün karışık iletkenlerin iyonik taşıyıcıların konsantrasyonları, elektronik taşıyıcılardan 10^4-10^8 kez daha büyük olma zorunluluğuna sahip olması önemlidir. Hareketli iyonların yüksek yoğunluklardaki oksitlerde memnun edici şartı, katkı ile yada kristalografik düzensizlikle, geniş bir enerji band boşluğunun olması ile veya iç yapısal olan elektronik taşıyıcıların düşük bir konsantrasyonunun sağlanması ile olabilir. Tablo IV.2 $LaMnO_3$ dışındaki önemli iyonik iletkenliğe sahip bazı karışık iletkenler gösterilmektedir. Karışık iletkenler hakkında daha fazla bilgi litaratürde bulunabilir [63, 66].

Eş zamanlı iyonik ve elektronik iletimli oksitlerdeki işlemler ve işlemlerin sayısı kritik bir rol oynar. Örneğin; malzemenin oksidasyon-indirgenme kinetikleri gaz nüfuz oranları, metallerdeki oksit tabakaların şeklinin oranı önemlidir. Temel katalitik oksit elektrotların etkili bir şekilde çalışması, karışık iletimin bir sonucu neticesinde olduğuna inanılır [67].

Tablo IV.2 Karışık İletken Oksitler İçin 800 ^{o}C' de Ölçülmüş İletkenlik Değerleri [60].

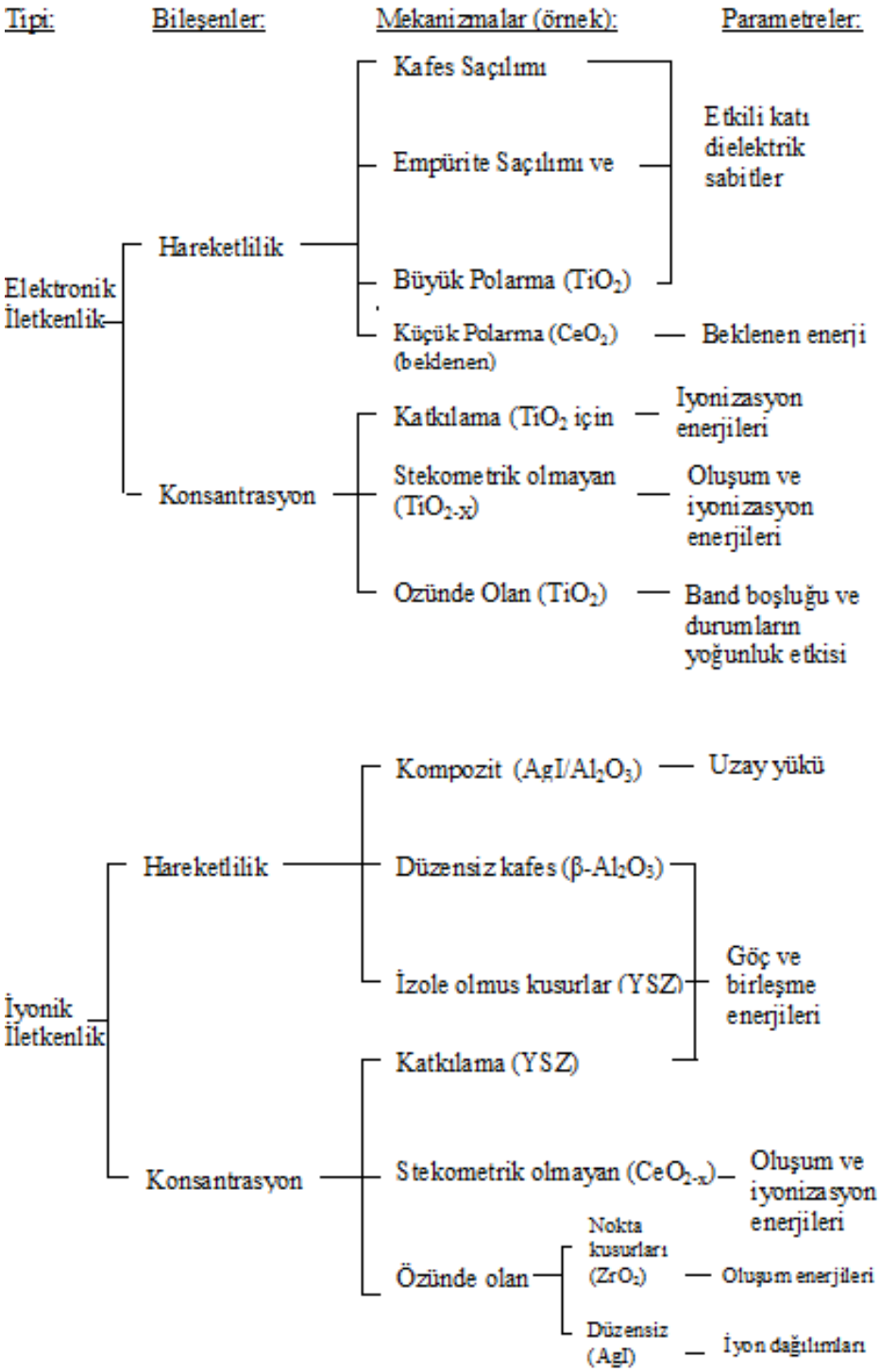
Bileşikler	Elektronik σ_e (S/cm)	İyonik σ_i (S/cm)	Referanslar
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$		0.1	Eguchi ve diğerleri, 1992
ZrO_2-9%Y_2O_3		0.035	Feng ve Goodenough, 1994
$SrTiO_3$	$6x10^{4}$	$6x10^{5}$	Chan ve diğerleri, 1981
$SrTi_{0.9}Al_{0.1}O_3$	$3x10^{-3}$	$4x10^{-4}$	Takahashi, 1971
$SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	0.3	$1.5x10^{-2}$	Steinsvik ve diğerleri, 1994
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	100	10	Teraoka ve diğerleri, 1998
$CaTiO_3$	$3x10^{-4}$	$3x10^{-5}$	Iwahara ve diğerleri, 1988
$CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	0.09	0.04	Iwahara ve diğerleri, 1988
$CaTi_{0.95}Mg_{0.05}O_3$	$6.4x10^{-3}$	$4x10^{-3}$	Takahashi, 1971
$CaTi_{0.5}Al_{0.5}O_3$	$3x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	Takahashi, 1971
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	870	0.4	Kharton ve diğerleri, 1995
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	250	0.1	Teraoka ve dğerleri, 1988
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	500	~0.05	Carter ve diğerleri, 1992
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	~50	0.03	Ishigaki ve diğerleri, 1988
$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_3$	10^{-3}	$5x10^{-4}$	Takahashi, 1971
$La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	320	~10^{-8}	Carter ve diğerleri, 1992

IV.3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİĞİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Elektriksel iletkenlikler, atomik bağın ve kristal yapının doğasıyla birincil olarak belirlenirler ve yük taşıyıcı konsantrasyonu, Denklem IV.2'deki hareketlilik ile ilişkilidir [68, 69]. Mekanizmaları kontrol eden elektronik ve iyonik taşıyıcı üretimi ve onların hareketliliklerini içeren şematik bir diyagram Şekil IV.3'de verilmiştir.

Elektriksel iletkenliği etkileyen faktörler [70];

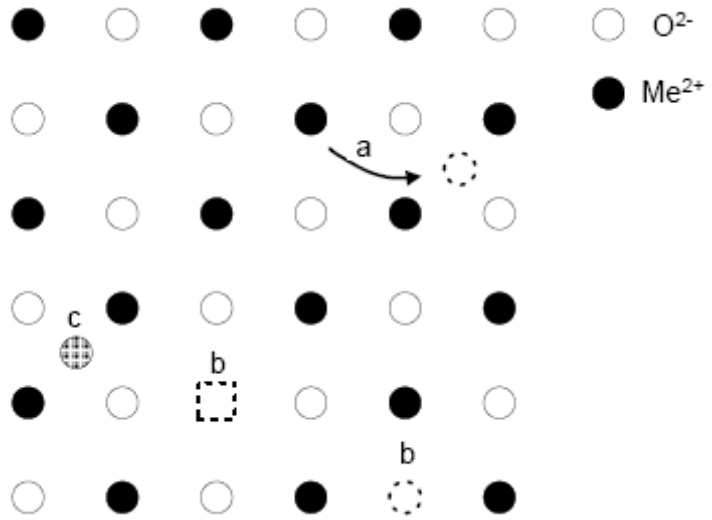
- Elektronik yapı
- Sıcaklık
- Yapısal kusurlar
- Kısmi oksijen basıncı



Şekil IV.3. Oksitlerde Elektronik ve İyonik Taşıyıcıların Kaynağı ve Hareketlilik Sorumlulukları [66].

IV.4. NOKTASAL KUSURLAR VE METAL OKSİTLERDE İYON TRANSFERİ

Metal oksitlerde iyonların hareketi; kafesten kararlı bir noktadan diğer boş bir yere hareket eden bireysel iyonlar ile olur. Bu işlem için iyonun sıçrayabileceği sıkı paketlenmiş kafeste uygun bir komşu boş yerin var olması zorunludur. Bu boş yerler olarak isimlendirilen noktasal kusurlar bütün kristalli katılarda görülür. Noktasal kusurların denge yapısı ve konsantrasyonu termodinamik temeller ile hesaplanabilmektedir. İyonik kristaller için başlıca üç tip kristal kafes kusuru vardır bunlar; frenkel, schottky veya dışardan gelen arayer kusurlarıdır. Kusur içeren iki boyutlu bir metal oksitin şematik bir görünümü Şekil IV.4'de gösterilmektedir.



Şekil IV.4. Metal Oksitin (MO) Şematik Gösterimi.
a) Frenkel Çifti, **b)** Schottky Çifti, **c)** Arayer Kusuru

Şekil IV.4 a)'da gösterilen ok bir frenkel kusurunun oluşumunu göstermektedir. Bir metal iyonu kafesteki yerinden ayrılır ve bir ara yer konumuna hareket eder. Bütün kusur reaksiyonları için yük dengesinin muhafaza edilmesi zorunludur. Bu yüzden ara yer pozisyonundaki metal iyonun pozitif yük, boş yer konumundaki negatif bir yükle eşit olarak dengelenmek zorundadır. Genellikle Kroger-Vink notasyonu kusur reaksiyonlarını göstermek için kullanılır. Şekil IV.4 a)'da Frenkel kusurunun oluşumu gösterilmektedir.

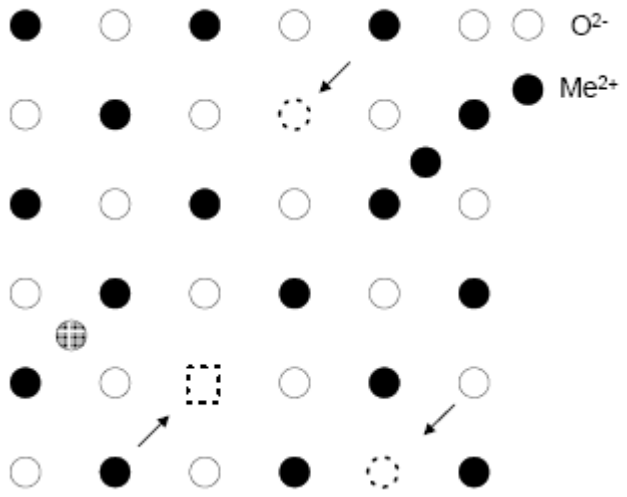
$$M_{e_{Me}^{x}} \Rightarrow V_{Me}^{''} + M_{e_i}^{\bullet\bullet} \qquad \text{(IV.7)}$$

Yukarıdaki reaksiyonda Me_{Me}; bir kafes konumundaki bir metal iyonunu, M_{ei}; arayer konumundaki bir metal iyonunu , $^{\bullet\bullet}$; pozitif birim yüklerinin sayısını, $''$; kafesteki negatif birim yüklerinin sayısının ve $V_{Me;}$ boş olan metal iyonlarını göstermektedir.

Şekil IV.4-b)'de bir schottky çifti şeklinde olan iki boşluğa sahip boş yer kusuru gösterilmektedir. Boşluklar şeklinde olan zıt yükler şarj nötralitesini yerine getirir. Bununla birlikte kafeste boşlukların oluşumu ile şarj nötralitesini sağlamak gerekli değildir. Diğer olasılık elektronik kusurların (i.e.), serbest elektronların (e') veya elektron boşluklarının ($h^{\bullet}$) oluşumudur. Şekil IV.4-c)'de arayer konumundaki yabancı arayer atomunun bulunduğu böyle bir kusur reaksiyonu için yükü dengeleyebildiği gösterilmektedir [71, 72].

IV.4.1. Metal Oksitlerde Kendi Kendine Difüzyon

M ve O iyonları minimum bir enerjideki kafeste, ortalama bir yer civarında bir ν frekansla devamlı titremektediler. Bazı iyonların o kadar yüksek bir enerjiyi yenebilmesi, kafesteki enerji bariyerinin üstesinden gelebilmeleri, boş yerlere doğru hareket edebilmeleri ve kafeste yeni boşluklar bırakacakları kesin olan bir durumdur. Bu proses kendi kendine difüzyon olarak bilinir ve şematik olarak Şekil IV.5 'de gösterilmektedir.



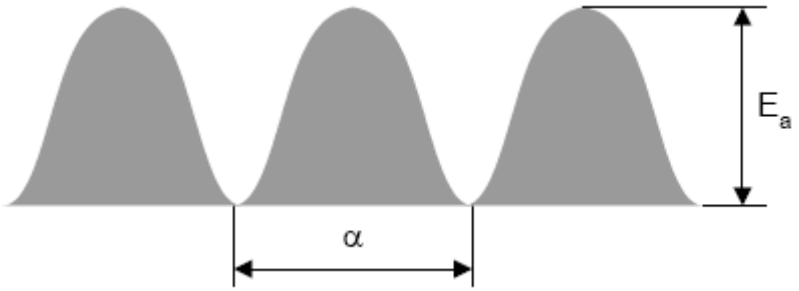
Şekil IV.5. MO Kafesinde Kendi Kendine Difüzyon İşleminin Şematik Gösterimi.

Eğer metal oksit, tek boyutlu olarak gösterilirse Şekil IV.6'da gösterilen ardışık enerji bariyerlerinin periyodik bir sırası ile modellenebilmektedir. Eğer bir iyon minimum enerji seviyesinin altında olursa muhtemelen her saniye P bir minimum enerji seviyesinden uygun olan bir enerji seviyesi konumuna hareket edebileceği durum maxwell-Boltzman denklemi ile ifade edilir.

$$P = \nu \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \tag{IV.8}$$

Yukarıdaki denklemde E_a; potansiyel enerji bariyerinin yüksekliğini ve ν ise kafesteki atomun karakteristik titreşim frekansını göstermektedir. Sadece bu durumun çok zayıf konsantrasyon gradyentlerinde ve iyon sıçramalarının rastgele bir yol boyunca olacağı farz edilirse difüzyon katsayısı (D_i), Şekil IV.6'dan elde edilebilmektedir.

$$D_i = \frac{1}{2}\alpha^2 \nu \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \tag{IV.9}$$



Şekil IV.6. Tek Boyutlu Bir Kristal Kafeste İyon Göçü Hareketi İçin Yenilmesi Gereken Enerji Bariyerlerinin Şematik Gösterimi [73].

Yukarıdaki Denklem IV.9'da α; sıçrama mesafesini göstermektedir. Gerçek bir metal oksitte iyon seyehatlerinin yaptığı yol, üç boyutlu kristal yapıya bağlıdır. Bu yüzden denklem IV.9'un içerisine geometrik faktör (g) girer ve bu durum hesaba katılır. İyon hareketi için kafeste uygun olan boşlukların olması zorunludur.

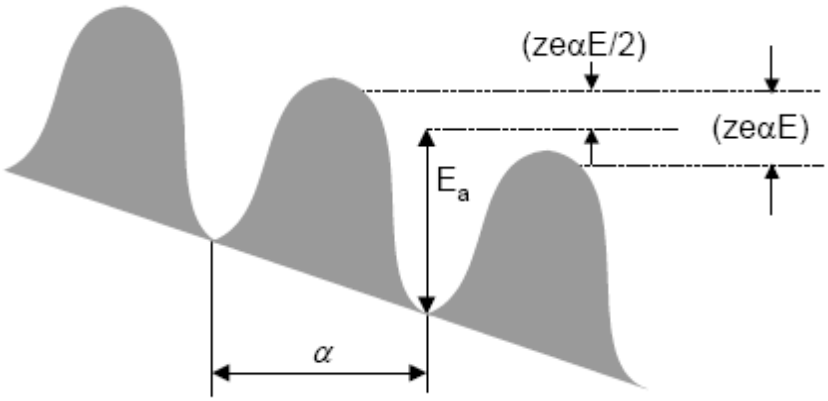
$$D_i = g\alpha^2 \nu [V_i] \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \quad \text{(IV.10)}$$

Eğer metal oksitin küçük bir kısmı iyon göçüne maruz bırakılırsa ve iyonik türlerin sabit konsantrasyon gradyenti ($i\frac{d_{c_i}}{d_x}$), tek boyutlu bir oksit içerisinde bu iyon türlerin akısı J_i Fick'in birinci kanunu ile gösterilmektedir.

$$J_i = -D_i \frac{d_{c_i}}{d_x} \quad \text{(IV.11)}$$

IV.4.2. İyonik İletkenlik ve Kendi Kendine Difüzyon Arasındaki İlişki

İyonların akışı için itici gücün bir konsantrasyon gradyentinde olması zorunlu değildir. Bir elektrik alanı aynı etkiye sahip olacaktır. Eğer Z_e yüklü bir iyon bir metal oksitte kararlı bir yer konumuna yerleşirse ve bir elektrik alana maruz bırakılırsa oluşacak durum Şekil IV.6'da gösterilenden biraz farklı olarak Şekil IV.7'de gösterildiği gibi meydana gelir.



Şekil IV.7. İyonların Göçü Esnasında Bir Elektrik Alanı Uygulandığında İyonların Yenmek Zorunda Olduğu Enerji Bariyerinin Şematik Gösterimi [73].

İyonların bir yerden başka bir yere göçü için yenmek zorunda oldukları aktivasyon enerjisi (E_a) Şekil IV.7'de şematik olarak gösterilen bir yolda, eğer bir elektrik alanı (E) uygulanırsa denklem yeniden düzenlenir. Yüklü partiküllerin göçü aynı anda alanın doğrultusundan güçlü bir şekilde etkilenir. Farz edelim ki

iyonların Denklem IV.8'de açıklandığı gibi alanın her bir doğrultusundaki α sıçrama uzunluğunu yapmak için aynı benzer bir olasılığa sahip olduğu kabul edilirse, iyonların elektrik alan doğrultusundaki net hızı (V) ve alanın doğrultusu ile ters doğrultuda olan sıçramalar arasında bir farklılık olduğu görülecektir [73].

$$V = v\alpha \exp\left[-\left(\frac{E_a - \frac{1}{2} z_e \alpha E}{k \cdot T}\right)\right] - v\alpha \exp\left[-\left(\frac{E_a - \frac{1}{2} z_e \alpha E}{k \cdot T}\right)\right] \quad \text{(IV.12)}$$

Düşük büyüklükte uygulanan alanlar ve hızları ve uygulanan alan arasında sabit bir orantı vardır ve iyon hareketliliği şu şekilde yazılabilir.

$$\mu_i = \left(\frac{v\alpha^2 z_e}{k \cdot T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad \text{(IV.13)}$$

İyonik iletkenlik ise şu şekilde yazılabilir;

$$\sigma_i = C_i z_e \mu_i \quad \text{(IV.14)}$$

Denklem IV.14'de C_i; iyon göçü türlerinin konsantrasyonudur. İletkenliğin sıcaklılığa bağlılığı ise Denklem IV.13 ve Denklem IV.14'in birleştirilmesi ile elde edilebilir.

$$\sigma_i = \left(\frac{C_i v\alpha^2 z^2 e^2}{k \cdot T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad \text{(IV.15)}$$

İletkenligi (σ_i) tarif eden denklem, difüzyon katsayısı (D_i) için kullanılan Denklem IV.10'a çok benzerdir. Hareketli kusurların konsantrasyonunun (C_i) gösterilmesi ise aşağıdaki Denklem IV.16 ile açıklanabilir.

$$C_i = [V_i](1 - [V_i])N \approx [V_i]N \quad \text{(IV.16)}$$

Burada N; her birim hacimdeki iyonun (i) sayısıdır. İletkenlik ile difüzyon arasındaki ilişki Nernst-Einstein bağıntısı ile yazılabilir.

$$\frac{\sigma_i}{D_i} = \frac{Nz^2e^2}{k \cdot T} \tag{IV.17}$$

IV.4.3. İyon Transfer Sayısı

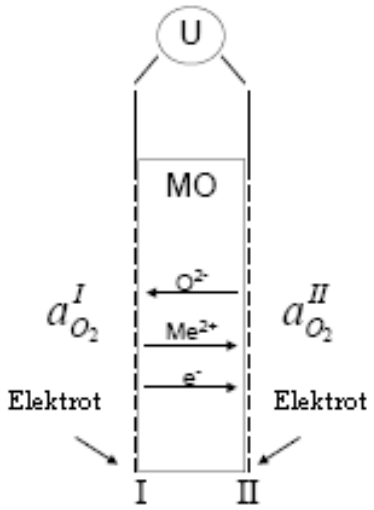
Sadece bazı birkaç metal oksit tamamen iyonik iletkendir. Bu yüzden iletkenlik ve difüzyon arasındaki Denklem IV.17, bu durum dikkate alınarak kullanılmalıdır. Genellikle metal oksitler; anyonlar, katyonlar, elektronlar ve elektron boşlukları gibi farklı yük taşıyıcıları ile akım meydana getirdiği için karışık iletkenlerdir. Transfer sayısı (t); iletkenliğe katkıda bulunan anyonlar, katyonlar, elektronlar ve elektron boşlukları gibi iyon taşıyıcıları ile açıklanabilir. Eğer bir malzemenin toplam iletkenliği σ ile gösterilirse o zaman toplam iletkenlik şu bağıntı ile ifade edilir.

$$\sigma = \sigma\left(t_{Katyonlar} + t_{Anyonlar} + t_{Delikler}\right) \tag{IV.18}$$

$$\sum t_n = 1 \tag{IV.19}$$

Bireysel iyon transfer sayısının her birinin değeri, oksit katkının ve onu çevreleyen atmosferin tipine bağlıdır. $t_{boşluklar}$'ın sayısı 1 'e çok yakın olan bir metal oksite bir örnek NiO olmasına karşın $t_{anyonlar}$'ın sayısı YSZ için 1'e çok yakın olduğu bilinmektedir.

Bir metal oksitte iyonik transfer sayısı, oksijen aktivitesindeki bir gradyentine maruz bırakılarak ölçülebilir ve potansiyel farklılığını ölçmek için Şekil IV.8'de gösterilen sistem geliştirilmiştir.

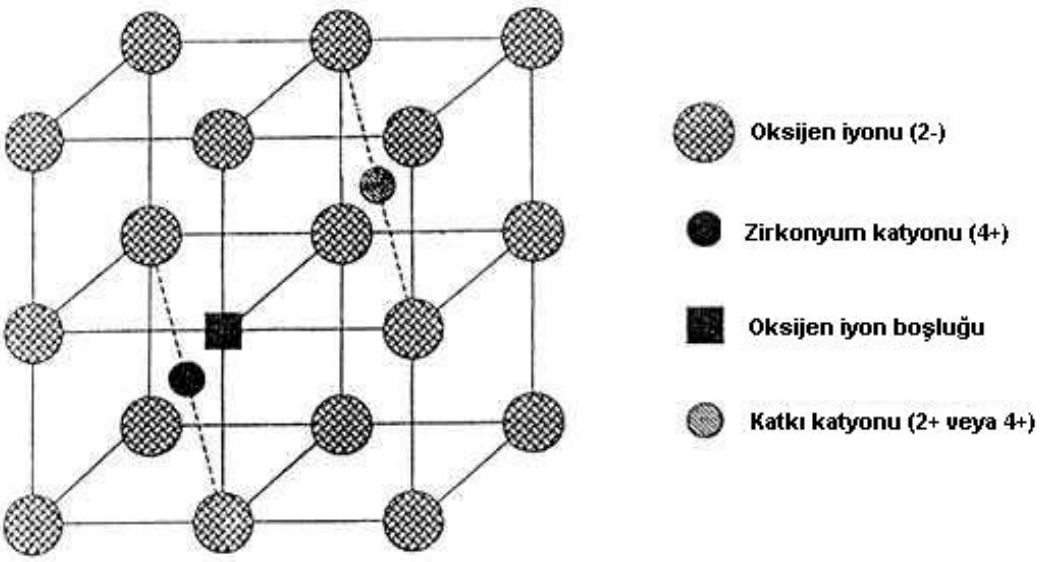


Şekil IV.8. 1. Kenardan Daha Yüksek Oksijen Konsantrasyonuna Sahip 2. Kenardaki Metal Oksitten (MO) 1. Kenara Doğru Olan Oksijen Geçişini Gösteren Hücrenin Şematik Gösterimi [74].

IV.5. YİTRİYA İLE KARARLI HALE GETİRİLMİŞ ZİRKONYADA (YSZ) İYONİK İLETKENLİK

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 latisinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya 1170 ^oC'de %5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve 2370 ^oC'de ise kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan 2680 ^oC'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 stabilize 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 (V_{OII}) yaratılmış olur. Örneğin, mol'ce %20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya'da; $Zr_{0.67}Y_{0.33}O_{1.83}(V_{OII})_{0.17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının %8,5'u kadar oksijen boşlukları, mol'ce %15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $Zr_{0.85}Ca_{0.15}(V_{OII})_{0.15}$, oksijen atomlarının %7,5'u kadar oksijen boşlukları oluşur [75, 76]. Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil IV.9'da

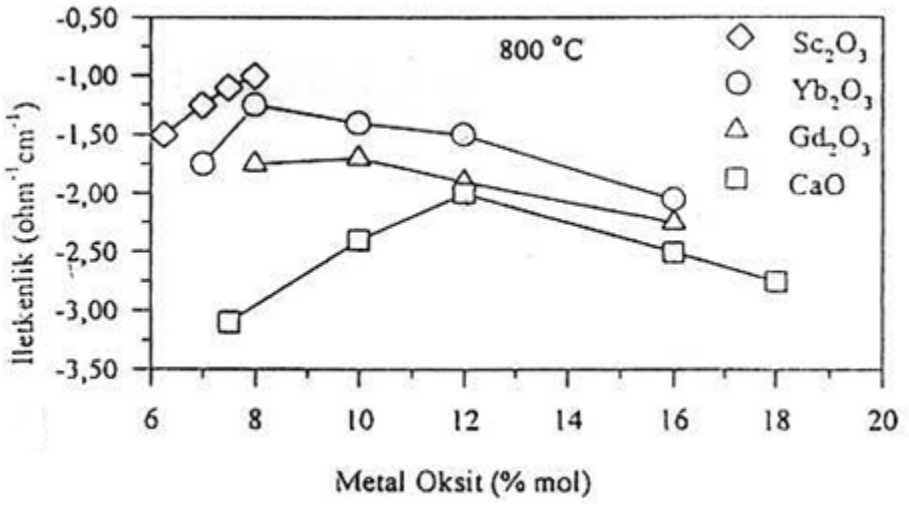
oksijen iyon boşluğu ve stabilleştirici katyonu gösteren stabilize zirkonya birim hücresi görülmektedir.



Şekil IV.9. Stabilize Zirkonya Birim Hücresi [77].

ZrO_2 latisindeki boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme konsantrasyonuna bağlı olarak % 4-8 arasında değişir. ZrO_2'ya 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 IV.10'da 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–stabilleştirici oksit konsantrasyonu eğrilerindeki maksimum nokta, malzeme sisteminde flourit yapıdaki kübik fazı tamamen stabilize etmek için gerekli minimum metal oksit miktarı belli bir değeri geçtikten sonra iletkenlik düşmeye başlamıştır. Bu durumun nedenleri; hata çiftleri arasındaki etkileşim, boşlukların düzenli hale gelmesi ve birbirleriyle kilitlenmesidir. ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de, ilave edilen stabilleştirici

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 IV.10'da verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilir.

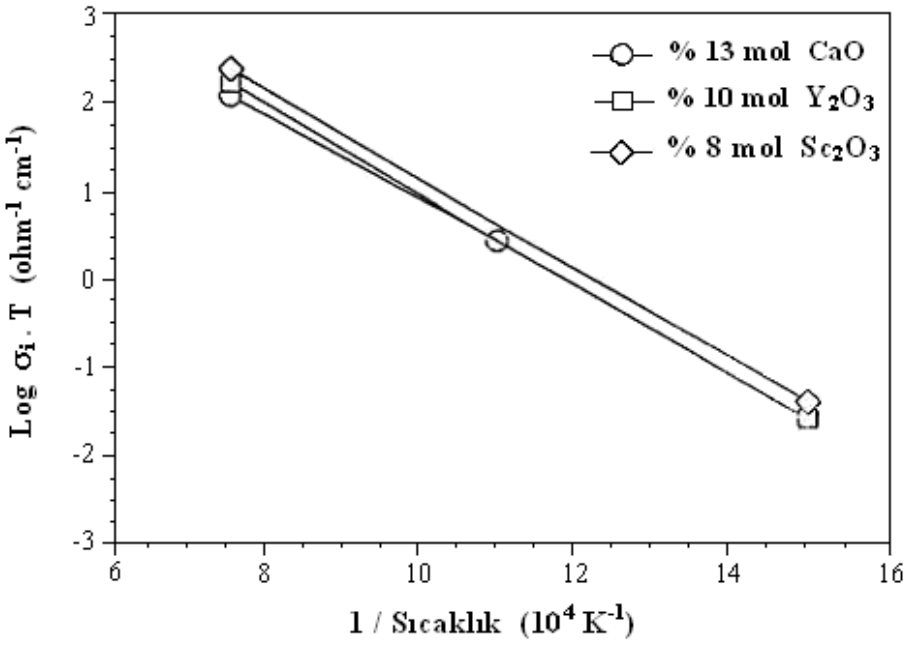


Şekil IV.10. ZrO_2 – Stabilleştirici Oksit Sistemlerinde Bileşime Bağlı Olarak İletkenliğin Değişimi [78].

Şekil IV.10'da çeşitli ZrO_2-metal oksit sistemlerine ait iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, genellikle Arrhenius eşitliği şeklinde açıklanır;

$$\sigma_i \cdot T = A_i \cdot \exp [-E / (kT)] \qquad \text{(IV.20)}$$

Bu eşitlikte A_i, sıcaklıktan bağımsız eksponansiyal terimi; E, aktivasyon enerjisini; k, Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil IV.11'de verildiği gibi, $\log\sigma_i.T$ (iletkenlik) – (10^4 T) eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verir.



Şekil IV.11. Çeşitli ZrO_2–Stabilleştirici Oksit Sistemleri İçin İyonik İletkenlik (Arrhenius) Eğrileri [79].

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 [80];

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

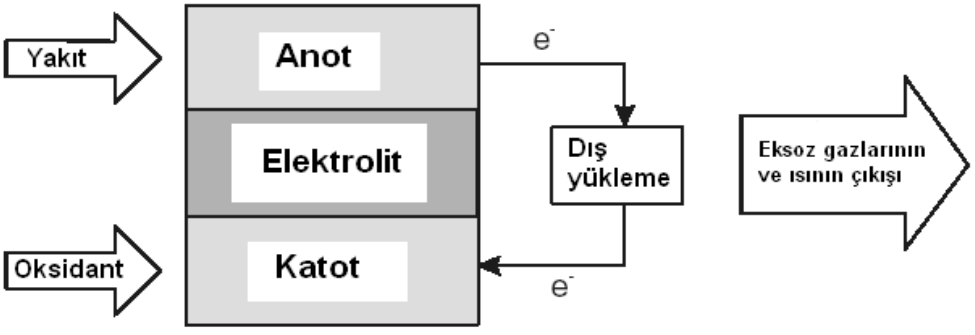
BÖLÜM V

YAKIT HÜCRELERİ

V.1. YAKIT HÜCRESİNİN ÖZELLİKLERİ

Yakıt hücreleri bir yakıt ve oksidant arasındaki reaksiyonu kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal araçlardır. Yakıt hücreleri tipik olarak bir çift elektrot (anot ve katot) ve bir elektrolite sahiptir. Pillerin tersine yakıt hücreleri elektriği depo etme kabiliyeti olmaksızın değişik kimyasal yakıtı elektriğe dönüştüren araçlardır. Şekil V.1 gözenekli elektrotlar ile temas halindeki bir elektrottan ibaret olan bir yakıt hücresinin temel elemanlarını göstermektedir. Yakıt, anot olarak adlandırılan negatif elektrot olarak bilinmektedir. Oksidant gazlar genellikle havadaki oksijen gazı katot olarak bilinen pozitif elektrotun yüzeyi boyunca akar. Gerçek elektrokimyasal hareket; elektrot, elektrolit ve uygun olan gazların bulunduğu çok sınırlı, üçlü faz alanında meydana gelir.

Yakıt hücreleri; yakıt kullanımı açısından hidrojen, ethanol, methanol ve doğal gaz gibi çok esnekliğe sahiptir. Sıvı fosil yakıtlar ve belki kömüründe bir yakıt olarak kullanılması, bunları gaz durumuna dönüştürüldükten sonra gerçekleşir. Yakıt hücreleri, sınırsız voltaja bağlılık derecesiyle ve akım gereksinimleriyle etkili bir şekilde kümelere birleştirilebilirler [81].



Şekil V.1. Plaka Tipi Yakıt Hücresinin Şematik Gösterimi.

V.2. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ

Yakıt hücresinin çeşitleri genellikle kullanılan elektrolitin tipiyle isimlendirilir. Başlıca yakıt hücresi türleri:

- Alkalin Yakıt Hücresi (AFC)
- Proton Değişimli Membran Yakıt Hücresi (PEM veya PEMFC)
- Doğrudan Methanol Yakıt Hücresi (DMFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Tablo V.1. Yakıt Hücrelerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları [82].

Yakıt Hücreleri				
Tip	**Mobil İyon**	**Elektrolit**	**Çalışma Sıcaklığı**	**Uygulama Alanları**
AFC	OH^-	KOH	50 – 200 °C	Uzay araçları
PEMFC	H^+	İyon Değişimli Membran	30 – 100 °C	Mobil düşük enerji kaynakları
DMFC	H^+		20 – 90 °C	Taşınabilir düşük enerji kaynakları (Laptop, Cep telefonu gibi...)
PAFC	H^+	Fosforik Asit	~ 220 °C	200 – Kw
MCFC	CO_3^{2-}	Alkali Karbonatlar	~ 650 °C	Büyük ölçekli sistemlerde
SOFC	O^{2-}	Katı Oksitler (ZrO_2)	500 – 1000 °C	Bütün boyutlardaki sabit enerji cihazlarında

Dizayn, ölçü, maliyet ve çalışma sahası gibi faktörlerden dolayı yakıt hücrelerinin farklı tiplerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu sebeplerle yakıt hücreleri uygulama alanlarına göre farklılık arz etmektedir. Düşük sıcaklık yakıt hücreleri (AFC, PEMFC, DMFC, PAFC) baskın iyonik akım taşıyıcıları olan OH^- yada H^+ iyonlarındaki sulu elektrolitleri kullanırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda MCFC' nin erimiş tuz elektrolitteki CO_3^{2-} iyonlar ve SOFC' nin katı elektrolitteki O^{2-} iyonlar iyonik taşıyıcılardır.

Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı; dizayn, etkili çalışma ve yakıt hücrelerinde kullanılan malzeme tipi için büyük öneme sahiptir. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerindeki (AFC, PEM, DMFC, PAFC) düşük çalışma sıcaklığı, doğal gaz gibi

hidrokarbon yakıtların doğrudan oksidasyonuna imkan vermez bu yüzden bu tür yakıt hücrelerinde hidrojen ve methanol gibi yakıtlar kullanılır. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin genellikle laptop, telefon ve arabalar gibi (mobil) hareketli küçük uygulamalarda kullanılması önerilmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için (MCFC, SOFC) hidrojen ve karbon monoksiti yakıt hücresi içerisinde oluşturabilen doğal gaz daha çok kullanılır.

V.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

V.3.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Çalışması

Bir SOFC' nin çalışma prensibi Şekil V.2'de gösterilmektedir. Anot ve katot bir katı elektrolit tarafından ikiye ayrılmıştır. Oksidant, katotta indirgenir ve yakıt ise anotta yükseltgenir. SOFC diğer yakıt hücrelerinden konsept olarak daha basittir. Çünkü elektrolit olarak oksijen iyonu ileten seramik bir malzemenin kullanımı onu tamamı ile bir katı hal aracı yapar. Yitriyum ile kararlı hale getirilmiş zirkonya 800 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda iyi bir oksijen iyonu iletkeni olur. Eğer sistemde hidrojen ve oksijen yakıtı ve bir oksidant olursa nispeten yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonlar, oksidasyon ve elektrotlardaki oksijenin indirgenmesine yardımcı olurlar. Katotta meydana gelen oksijen indirgenmesi genellikle havadan gelir ve reaksiyon olarak şu şekilde yazılabilir;

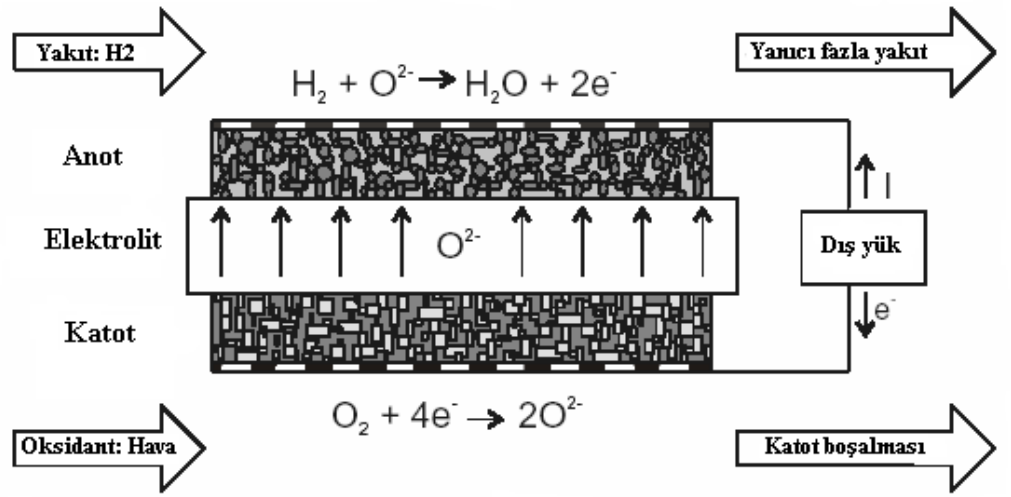
$$O_2 + 4e^- = 2O^{2-} \qquad (V.1)$$

Anottaki hidrojen oksidasyonu için reaksiyon şu şekilde yazılabilir;

$$2H_2 + 2O^{2-} = 2H_2O + 4e^- \qquad (V.2)$$

Eğer sistemde karbon monoksit, oksijen yakıtı ve oksidant olursa nispeten katot reaksiyonuda aynı olur ve anot reaksiyonu ise şu şekilde olur [83];

$$2CO + 2O^{2-} = 2CO_2 + 4e^- \qquad (V.3)$$



Şekil V.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC).

V.3.2. Yakıt Hücresi Bileşenleri

Bir seramik yakıt hücresinin temel bileşenleri elektrolit, anot, katot ve ara bağlantı elemanıdır. Her bir bileşen yakıt hücresinde birkaç fonksiyonu yerine getirir. Bu fonksiyonlar; kimyasal uyumluluk, iyi iletkenlik, kimyasal ve şiddetli oksitlenmede mekaniksel kararlılıktır. Aynı zamanda bileşenler, yakıt hücresinin çevre indirgemesini içeren temel gereksinimleri karşılamak zorundadır. Elektrolit ve ara bağlantı elemanı, oksidant ve yakıtı ayıracak kadar yeterli yoğunlukta olmalıdır. Elektrolit ve ara bağlantı elemanı aynı zamanda, anot ve katot reaksiyon yerlerine gaz taşınmasına izin verecek kadar gözenekli olmalıdır. Elektrolit ve yakıt, üçlü faz sınırı ile elektrolit arasındaki maksimum temas alanında yakıt hücresinin performansı kritik seviyede olur.

V.3.2.1. Elektrolit

% 8 –10 mol yitriya ile katkılı zirkonya, yüksek sıcaklık SOFC' ler (katı oksit yakıt hücresi) için hala en etkili elektrolit malzemesidir [82, 84, 85]. Fakat zirkonyadan başka diğer Bi_2O_3 ve CeO_2 gibi malzemeler ise oksijen iyon iletimi için hala araştırılmaktadır. Bi_2O_3, Y_2O_3'dan çok daha yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptir fakat iyonik iletim için kısmi oksijen basıncı, çalışma sahası gibi nedenlerden dolayı kullanımı sınırlıdır.

CeO_2 mükemmel bir oksijen iyon iletkenidir fakat yüksek sıcaklıklarda Y_2O_3' den daha az kararlıdır [86-94]. Yitriyum ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (YSZ) 800 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda iyi bir oksijen iletkenidir.

V.3.2.2. Katot

Katot, reaktant ve ürün gazlarının hızlı bir katı taşınmasına izin verebilmesi için gözenekli bir yapıda olması zorunludur. Stronsiyum katkılı lantanyum manganit ($La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$) (SLM) bir p tipi yarıiletkendir ve çok yaygın olarak bir katot malzemesi olarak kullanılır. SLM temel olarak bir elektronik iletkendir ve oksijen indirgeme reaksiyonu ara yüzeydeki katot malzemesi, elektrolit ve oksijen gaz fazı arasında meydana geldiği varsayılır. Diğer malzemeler; (MIEC) $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}COyO_{3-y}$ (LSCF) gibi karışık iyonik ve elektronik iletkenlerdir ve daha düşük sıcaklıklarda kullanımları için hala çalışmalar yapılmaktadır [82, 85, 90, 92, 95-101].

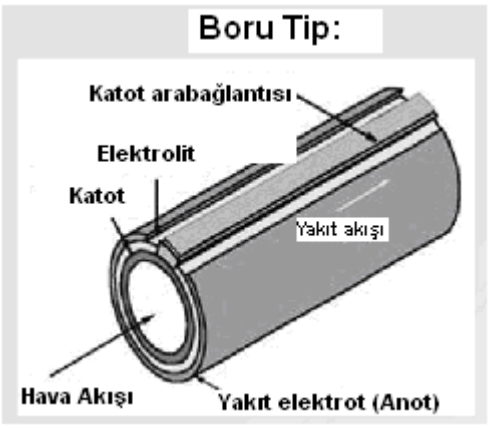
V.3.2.3. Anot

Nikel / yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (Ni / YSZ) seramik – metal karışım (serment) en yaygın anot malzemesidir. Nikel, oksidasyonsuz katı oksit yakıt hücresinin (SOFC) çalışma şartlarına dayanabilen birkaç metalden birisi olduğu için anot malzemesi olarak daha çok kullanılmaktadır. Zirkonya metal partiküllerin sinterlenmesini engellemeye yardım eder ve elektrolite bir termal genleşme katsayısı sağlar. Reaktantların katı taşınımı ve ürün gazlarının taşınımı engellenmesin diye anot yüksek bir poroziteye sahiptir.

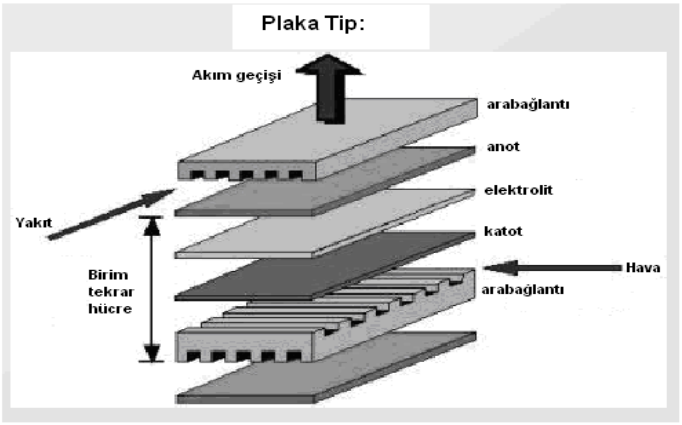
Diğer olası anot malzemesi olabilecek metaller ise kobalt ve soy metallerdir fakat uçuculuk, kararlılık ve maliyet açısından bakıldığında nikeli sürekli en iyi anot malzemesi adayı yapar [82,85, 90, 92, 101, 102].

V.3.2.4. Ara Bağlantı Elemanı

Ara bağlantısı yakıt hücresinde anot ile katot arasında bulunur. Planer tip için yakıt hücreleri genellikle pahalı INCONEL (NiCrFe)' den üretilmiş biploar tabaka kullanılır. Boru tipi yakıt hücresi yapımı için lantanyum kromat gibi ara elemanı seramik malzemelerin kullanımı daha çok tercih edilmektedir [82, 85, 90, 92, 94, 103, 104]. Şekil V.3 bir boru tipi ve plaka tipi katı oksit yakıt hücresi (SOFC) kümesini göstermektedir. Diğer dizayn şekilleri olarak maksimum yüzey alanını içeren zikzak ve waffle desenlerinin kullanılması önerilmektedir [84, 88, 91, 105, 106].



a)



b)

Şekil V.3. a) Boru Tipi ve **b)** Plaka Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri.

V.4. EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

Empedans Spektroskopisi (ES), malzemelerin arayüzey mikroyapısal ve elektrokimyasal davranışları ile ilişkili olan malzemelerin elektriksel özelliklerinin karekterizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Empedans Spektroskopisi, herhangi bir tür katı ya da sıvı malzemenin hacim ya da ara yüzey alanındaki sıçramalarını veya hareket eden yüklerin dinamik durumlarını incelemek için kullanılabilir. Empedans Spektroskopisi iyonik, yarı iletken, karışık iletken, elektronik-iyonik ve dielektrik malzemelerin analizinde kullanılır.

Empedans Spektroskopisi analizi şu şekilde ikiye ayrılabilir;

- Hacim malzeme özellikleri
- Ara yüzey özellikleri

Hacim Malzeme Özellikleri

- σ, ε ve μ (iletkenlik, elektriksel geçirgenlik ve geçirgenlik)
- Şarj edilmiş konsantrasyon türleri (denge)
- Hacim üretimi / tekrar birleşim oranları

Ara Yüzey Özellikleri

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

Bu işlem için Arhenius denklemi dikkate alınarak sıcaklıklığın değişimi ve aktivasyon enerjisinin işlemleri ile ilgili bir çok özellikleri belirlemek için Empedans Spektroskopisi kullanılarak belirlenebilir.

Empedans Spektroskopisi, frekansın bir fonksiyonu olarak empedansı ölçer. Bu empedans verisi, malzemelerin hacmindeki ve ara yüzeylerindeki elektriksel özellikleri hakkında bir bilgi sahibi olmak için genellikle Nyquist stili (hayali eksene karşı gerçek eksen) kullanılır. Empedans Spektroskopisi, her türlü sıcaklık, atmosferik ve malzeme şartları altında çalışabilir. Empedansın ölçümünü, küçük bir tek-frekans voltajı uygulayarak veya empedans büyüklüğünü ve faz yönünü ölçerek yapabiliriz.

V.4.1. Empedans

Elektriksel empedans kavramı 1880'li yıllarda Oliver Heaviside'nin yaptığı çalışmalara dayanmaktadır. Empedans spektroskopisi, Denklem V.4, V.5, V.6, V.7 ve V.8 voltaj, akım ve empedans arasındaki matematiksel ilişkide ve eşit frekans girişi ile küçük sinyal sinüsoidal voltajına göre ölçüm yapmaktadır. Empedansın gerçek kısmı direnç, hayali kısmı ise tepkime diye isimlendirilir. Hayali j sayısı, saat yönünün tersine bir dönüşü gösterdiği için kapasitif tepkime negatiftir. Ancak Empedans Spektroskopisinde tepkimeyi pozitif almak yaygın bir durumdur. Giriş (admitans), gerçek kısım için iletken ile empedansın tersi ve hayali kısım için ise süseptansın tersidir.

Gerilim: $$v(t) = V_{\max} SIN(\omega t) = V_{\max} \exp(j\omega t) \quad \text{(V.4)}$$

Akım: $I(t) = I_{max} SIN(\omega t + \theta) = I_{max} \exp(j\omega t + \theta)$ (V.5)

Empedans: $Empedans = |Z(\omega)| = V_{max}(\omega) / I_{max}(\omega)$ (V.6)

Empedans Direnç Reaktans

$Z(\omega) = v(t) / I(t) = \quad R(\omega) \quad + \quad jX(\omega)$ (V.7)

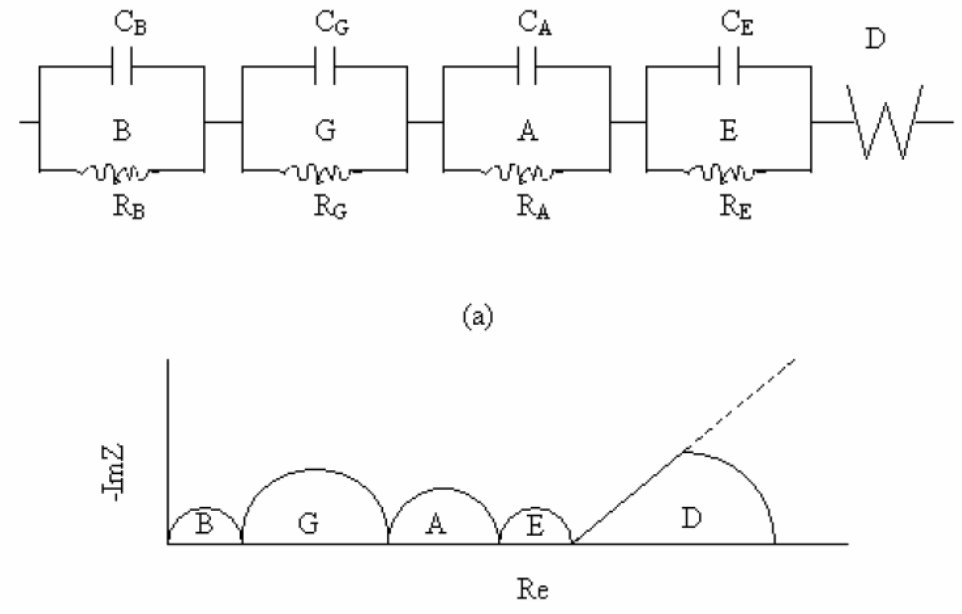
Admitans (Giriş) İletkenlik Suseptans

$Y(\omega) = 1 / Z(\omega) = \quad G(\omega) \quad + \quad jB(\omega)$ (V.8)

Bu denklemlerde; V; gerilim, I; akım, R; direnç, jX; reaktans, Z; empedans, Y; Admitans, G; Kondüktans (İletkenlik) ve jB ise Süseptansdır.

V.4.2. Küçük sinyal AC modeli

Yetmişli yılların ortalarında Ross Macdonald, iki paralel elektrot arasına yerleştirilmiş bir katı için beş işlemli modeli önermiştir (Şekil V.4). Bir frekans ve sıcaklık fonksiyonu 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 işlemlerdeki zaman sabitlerinin (T=RC) farklılık göstermesi gereklidir [107,108].



Şekil V.4. Macdonald Genel Modeli [108].

Şekildeki fiziksel işlemler;

B: Hacimdeki şarj ayırımı

R: Elektrottaki şarj transfer reaksiyonu

A: Emme reaksiyonu

E: Üretim ve tekrar birleşmedir.

V.4.3. İyonik malzeme modeli

1969'da J. E. Bauerle empedans ölçüm metodunu, katı bir elektrolit sistemine uygulayan ilk kişi olmuştur [109]. Bauerle test ve analizlerini giriş (admitans) ile yapmıştır ve halen pek çok araştırmacı bu benzer empedans yaklaşımını kullanmaktadır.

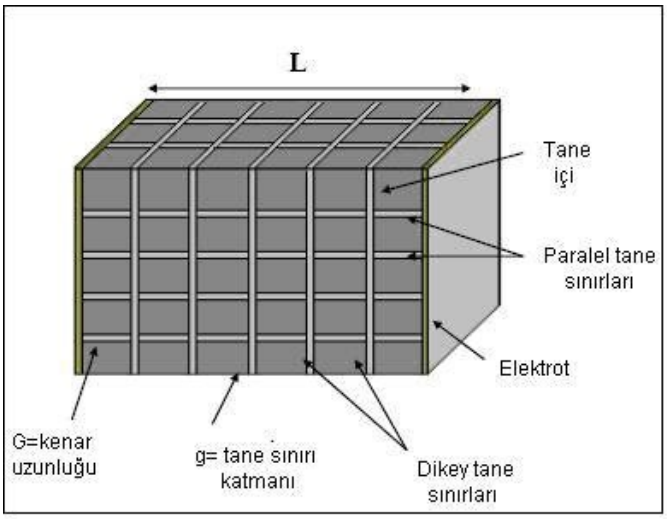
Yayların şekilleri ve boyutlarının çeşitli uzunluğa sahip olması onların ölçüm sırasında numune yüzey alanına karşı çok duyarlı olduğunu gösterir. Numune geometrisinin dikkatli olarak seçimi, deney yapılan numuneden anlamlı ve doğru bir veri almak için önemlidir. Aynı zamanda deney sıcaklığı, frekans aralığının ve yayların şekilleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

V.4.4. Tuğla tabaka modeli

Empedans spektroskopisi, tane sınırları ve hacim iletkenliği analizi için kullanışlı bir modeldir. Ancak, verinin doğru bir şekilde yorumlanması için bu tekniğin altında yatan varsayımlar bilinmelidir. Şekil V.5; bir kenarı d olan kübik tuğlalar olarak polikristalli bir malzemenin tanelerini göstermektedir. Tuğlalar, tane sınırlarını temsil eden δ kalınlığındaki harç tabakaları ile birbirinden ayrılmışlardır. Şekil V.5'de ki örnekte; uzunluk (L), tanelerin toplamı (∑d) ve toplam tane sınırı kalınlığını (∑δ) göstermektedir. Örneğin kesit alanı (A), genellikle uygun bir elektrot malzemesi ile kaplanmış bir alan için kullanılır. Tuğla tabaka modelini kullanarak, elektrotlara paralel ve dikey olan tane ve tane sınırlarının iyonik iletkenliğini analiz edebiliriz.

Elektrota dik olan tane sınırlarının toplam uzunluğu ve alanı aşağıda verilmiştir;

$$L_{ts} \perp = (\sigma / d)L \qquad A_{ts} \perp = A \tag{V.9}$$



Şekil V.5. Tuğla Tabaka Modeli [110].

Elektrota paralel olan tane sınırlarının toplam uzunluğu ve alanı aşağıda verilmiştir;

$$L_{ts}II = L \qquad A_{ts}II = (2\sigma / d)A \tag{V.10}$$

Empedans verilerinin bir frekansın fonksiyonu olarak yerleştirilmesi ile ($-Z_{hayali}$ eksenine karşı $Z_{gerçek}$) elektriksel veri düzlemindeki eğriden çıkarılabilir. Şekil V.6, iki yay eğrisine sahip polikristalli bir 8Y-CSZ'nın empedans spektroskopisini göstermektedir. Boukamp'ın "eşdeğer devre" yazılımı kullanılarak doğrusal olmayan eğrinin karelerine eşit R_1, R_2, C_1 ve C_2 değerleri uygun ve doğru bir şekilde tespit edilebilmektedir [111]. Şekil V.7'de gösterildiği gibi birinci yayın (R_1) büyüklüğü tane içi ve tane sınırı ile ilişkilidir.

$$1/R_1 = 1/R_{ts}\text{II} + 1/R_{ti} \qquad C_1 = 1/R_1\omega_{pik1} \tag{V.11}$$

İletkenlik, $\sigma = L/A(R^{-1})$ (V.12)

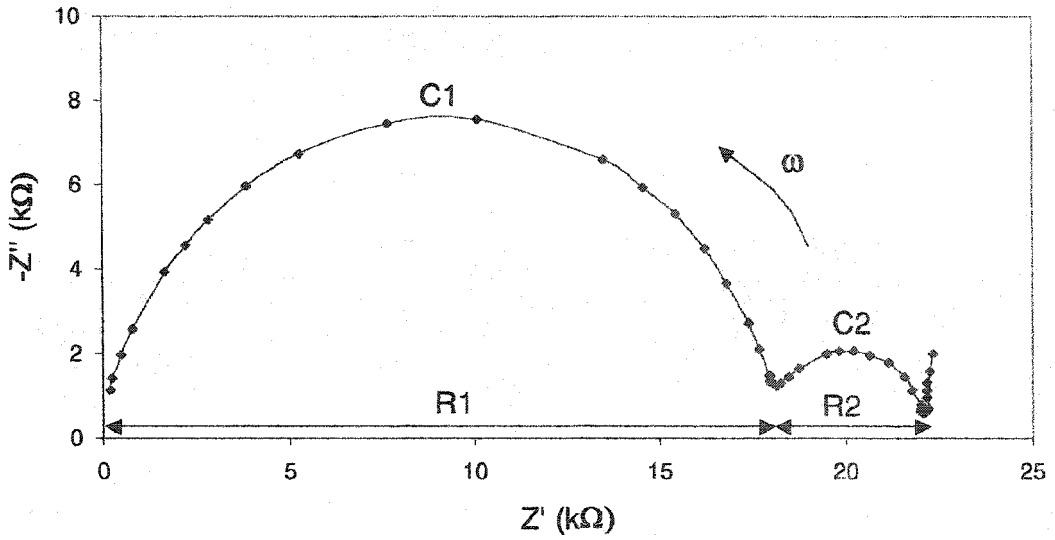
$\sigma_1 = \sigma_{ts}\text{II} + \sigma_{ti} = (2\delta/d)\sigma_{ts} + \sigma_{ti}$ olur. (V.13)

İkinci yayın büyüklüğü (Şekil V.7'deki R_2) dik tane sınırı direnci ile ilişkilidir;

$$1/R_2 = 1/R_{ts} \perp = (A/L)(d/\delta)\sigma_{ts} \qquad C_2 = 1/R_2\omega_{pik2} \tag{V.14}$$

σ_1'in σ_2'ye oranı (R_2'nin R_1'e), hem fiziksel ($\sigma_{ts}/\ \sigma_{ti}$) hem de mikro yapısal ($\delta/d$) özelliklerine bağlıdır.

$$\sigma_1/\sigma_2 = R_2/R_1 = 2(\delta/d)^2 + (\delta/d)\sigma_{ti}/\sigma_{ts} \tag{V.15}$$



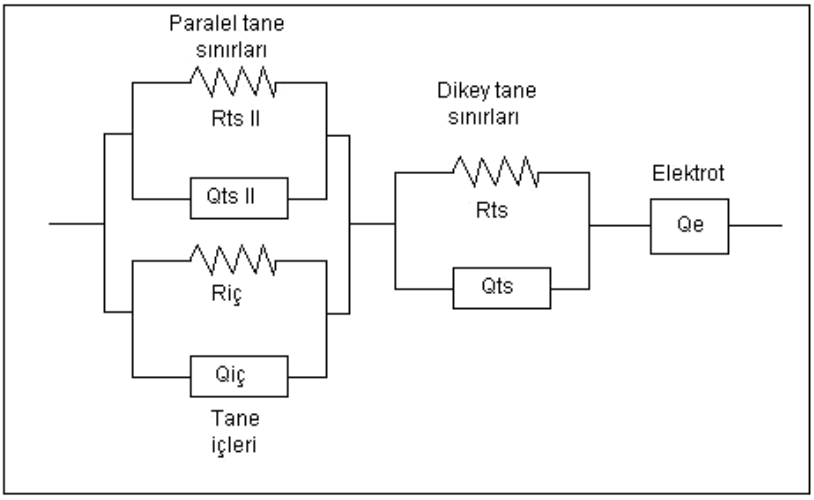
Şekil V.6. Frekansın (ω) Bir Fonksiyonu Olarak Hayali Bileşenlere Karşı Gerçek Bileşenler Düzleminde Çizilmiş 8Y-CSZ Örneğinin Direncini Göstermektedir [116].

Tane sınırı kalınlıklarının bu örnek için 4 nanometreden 11 nanometreye kadar değişeceği ve aynı zamanda bu esnada tane büyüklüklerinin de 0.3'den 30 mikrona kadar değişeceği görülebilir.

Bu nedenle, $\sigma << d$ olduğunun yorumunu yapabiliriz ve $(\sigma/d)^2$ teriminide yok sayabiliriz.

$$\sigma_1/\sigma_2 = (\delta/d)\sigma_{ti}/\sigma_{ts} \qquad \text{ve} \quad \sigma_1 = \sigma_{ti} \tag{V.16}$$

Bu yüzden, $\sigma_{ts} = (\delta/d)\sigma_2$ olur. (V.17)



Şekil V.7. Dirençlerin (R) ve Sabit Faz Elementlerinin (Q) Karışımından Oluşan Tuğla Tabaka Modeli İçin Eşdeğer Elektrik Devresi [110].

$\sigma_{ti}>\sigma_{ts}$ büyük olduğu için yüksek frekans yayı ile ilişkili karakteristik kapasitans C_1, tamamı ile tane içleri nedeni ile olur [112];

$$C_1 \sim C_{ti}(A/L)\varepsilon_{ti}\varepsilon_o \qquad \text{(V.18)}$$

Aynı zamanda düşük frekanslı yayla ilişkili karekteristik kapasitans C_2, tamamı ile dik tane sınırları yüzünden olur;

$$C_2 \sim C_{ts} \perp = (A/L)(d/\delta)\varepsilon_{ts}\varepsilon_o \qquad \text{(V.19)}$$

8Y-CSZ, oda sıcaklığında 2 ile 25 arasında elektriksel geçirgenliğe (□) sahiptir [113] ve 350 °C'de ise yaklaşık olarak 60 değerine ulaşmaktadır [114]. Silikanın oda sıcaklığında elektriksel geçirgenliği (ε_1) yaklaşık olarak 4'dür ve bu değer 400 °C'de yaklaşık olarak 9'a çıkmaktadır [115]. Bu yüzden dielektrik sabiti, sıcaklık ile orantılı olarak değişir.

$$C_1/C_2 = \delta/d \qquad \text{(V.20)}$$

Tane boyutunun mikroyapısal olarak belirlenmesi ile Denklem V.20; empedans ölçümlerinden spesifik tane sınırı iletkenliği değeri ile tane sınırı kalınlığının hesaplanmasına yardımcı olur.

BÖLÜM VI

SERAMİK MALZEMELERDE KIRILMA TOKLUĞU

Seramikler gevrek malzemelerdir ve mikroyapılarını değiştirmek suretiyle kırılma tokluklarını artırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemlerden biri, seramik matrikse takviye faz (seramik matriksli kompozitler) ya da bir matriks faza çok kristalli seramiği (sermetlerde olduğu gibi seramik-metal kompozit) ilave etmektir. Diğer bir yöntem; iç gerilim alanları, kusur ya da iğnemsi çatlaklar oluşturabilen matriks ile termal uyumsuzluğa sahip ikinci faz ilavesidir. Bu grup içerisine ikinci faz ilavesi olarak zirkonyanın kullanımı dikkate alınabilir. Zirkonyada t ↔ m faz dönüşümü hacim artışına sebep olur ve bu da çatlak ilerlemesini durdurarak seramiğin toklaşmasını sağlar. Tetragonal zirkonya partikülleri tokluk artırmak amacı ile alümina, kordierit ve mulliti içeren birçok çok kristalli seramiklere ilave edilebilir. Tok seramik mikroyapıları elde etmede kullanılan bu teknik büyük oranda heterojen tanelerden oluşan bir yapı içerir [117, 118-120].

Yüksek mukavemetli çok kristalli seramikleri elde etmenin yolu çatlaksız malzeme üretmektir. Bu ise yüksek yoğunluklara sinterlenebilen saf tozların gelişimine yol açmıştır. Bunlar çok az oranda çatlak içeren ve daha yüksek mekanik mukavemete sahip pişmiş seramiklerin üretimine imkan sağlamıştır.

Kırılma, gerilme altında bir cismin iki ya da daha fazla parçaya ayrılmasıdır. Kırılma tüm kesit boyunca bir defada gerçekleşmez, belirli bir bölgeden başlar ve çoğalır; yani çatlak oluşumu ve çoğalmasını gerektirir. Çatlak ya malzemenin üretiminden kaynaklanır ya da uygulanan gerilme esnasında oluşur [121]. Çatlak, porozite, inklüzyon gibi ya da anormal tane büyümesi sonucu oluşan iri taneler gibi kusurlar malzemede gerilme konsantrasyonu oluştururlar. Kusur, parça içinde orijinal olarak uygulanan gerilmeden daha yüksek etkili gerilmelere sebep olur. Bu yüzden kusur, gevrek olan seramik malzemelerin mukavemetini kısıtlayan mikroyapısal özelliktir. Seramiklerde bulunan kusurlar, metaller gibi uygulanan gerilmeyi azaltan büyük plastik bölgeye sahip değildirler. Mukavemeti sınırlandıran kusurun boyut, şekil ve pozisyonu önemlidir. Bunun içindir ki yüksek mukavemetli

yoğun seramiklerin üretiminde bu kritik kusurları ortadan kaldırmak amaçlanmaktadır [117,122].

Çatlak oluşumu için gereken enerji etkin kırılma enerjisi (γ_{ef}) olarak isimlendirilir ve Denklem VI.1 ile belirlenir.

$$\gamma_{ef} = 2\gamma_0 + \gamma_{pl} + \gamma_{pr} + \gamma_{kin} \qquad \text{(VI.1)}$$

γ_0, yüzey enerjisidir, 0 ^oK'de ~ 1 Jm^{-2}'dir, sıcaklığın artması ile yavaşça azalır. γ_{pl}, çatlak ucu önünde dislokasyonların hareketi esnasında absorbe edilen dislokasyon enerjisi, γ_{pr}, çatlak ucu önünde mikroçatlak oluşumu, ikizlenme ve gerilme kaynaklı faz dönüşümü gibi diğer prosesler sonucu absorbe edilen enerji, γ_{kin}, büyüyen çatlağın ucunda elastik dalgaların enerjisidir ve ihmal edilebilir bir değerdir.

Metallerin tokluğu, çatlak ucu önünde plastik deformasyon bölgesi oluşturan dislokasyonların hareket kabiliyeti ile $\gamma_{pl} \sim 10^4 - 10^5$ Jm^{-2} değerinde elde edilen güçlü enerji absorbsiyonunun sonucu kazanılır. Plastik deformasyon çatlak ucunun körelmesine ve gerilme konsantrasyonunun da azalmasına neden olur.

Seramiklerin gevrekliği ise dislokasyonların hareket kabiliyetinin çok düşük olması nedeni ile etkili bir plastik deformasyon bölgesinin oluşamamasından kaynaklanır. Dislokasyon hareketi ile kazanılan plastik enerji birkaç Jm^{-2}'dir. Seramiklerde γ_{ef}'ye ana katkı ana çatlağın ucu önünde yeni mikroçatlakların oluşumu ve yavaşça çoğalmasıyla γ_{pr}'den gelir. En yaygın kullanılan seramikler için bu değer γ_{pl} ~10 Jm^{-2} ve en iyi tür olan ince taneli seramikler için 100 Jm^{-2}'ye kadar ulaşır, ancak bu da metallerden 2-3 kez daha düşük bir değerdir. Bugünün seramikleri keskin çatlakların ilerlemesine karşı yeterli olarak korunamamaktadır ve belirli bir gerilme konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman klivaj prosesle çatlak çok hızlı ilerler ve gevrek kırılma oluşur [123].

1920'de Griffith gevrek bir malzemede çatlak bulunması halinde kırılmadan dayanabileceği maksimum gerilmeyi σ_{GR} belirlemiştir (Denklem VI.2). Griffith denklemine göre c uzunluğundaki bir çatlak $\sigma < \sigma_{GR}$ gerilmesi durumunda kararlıdır, $\sigma > \sigma_{GR}$ durumunda ise çatlak yayılır.

$$\sigma_{GR} = (2\gamma_0 E / \pi c)^{1/2} \qquad \text{(VI.2)}$$

Griffith yalnızca birim çatlak alanı oluşturmaya dayalı yüzey enerjisi terimini göz önüne alarak hasaplama yapmıştır ancak çatlak ilerlemesini etkileyen diğer mekanizmalar da vardır. Bu nedenle Griffith denklemindeki $2\gamma_0$ yerine etkili kırılma enerjisi γ_{ef} yerleştirilir ve bu durum Denklem VI.3'de verilmiştir.

$$\sigma_{GR} = \sqrt{\frac{2}{\pi (1-\nu^2)} \gamma_{ef} \frac{E}{c}} \approx \sqrt{\gamma_{ef} \frac{E}{c}} \qquad \text{(VI.3)}$$

Denklem VI.3 çatlaklı malzemenin çekme mukavemetini vermektedir. Bu mukavemet, etkili kırılma enerjisinin artması ve çatlak boyutunun azalması ile artar, çatlak boyutunun küçük olması tehlikenin daha az olacağı anlamına gelmektedir.

Griffith kriterinin bir dezavantajı malzemenin şekli ve boyutu, çatlağın pozisyonu, şekli ve yükleme koşullarını içermiyor olmasıdır. Bu dezavantaj kırılma mekaniği olarak isimlendirilen disiplinlerarası alan tarafından elimine edilmiştir. Yük altında bir malzemede, çatlak ucu önünde σ_y çekme gerilmesi konsantrasyonu oluşur.

$$\sigma_y = K (c, L, P) / \sqrt{2 \pi x} \qquad \text{(VI.4)}$$

Çatlak ucundan mesafe (x) ve gerilme şiddet faktörü (K), çatlak boyutu (c), malzemenin boyutları (L) ve dış yük (P)'nin bir fonksiyonu olarak elastisite teorisi metotları ile hesaplanabilir. Gerilme şiddet faktörü Denklem VI.5 ile hesaplanabilir.

$$K = \sigma_0 Y \sqrt{c} \qquad \text{(VI.5)}$$

σ_0 çatlağın olmadığı durumda nominal gerilme, Y geometrik faktör, K gerilme şiddet faktörü, yüke maruz kalan malzemede çatlak ucu önünde bulunan gerilme konsantrasyonunun büyüklüğüdür ve birimi $MPa.m^{1/2}$'dir. Kırılma mekaniği, gerilme şiddet faktörünün kritik bir değeri 'kırılma tokluğu' (K_{IC}) olarak isimlendirilen bir değeri aştığında çatlağın kararlılığını kaybedeceğini göstermiştir. Tablo VI.1'de bazı

malzemelere ait kırılma tokluğu değerleri verilmektedir [117,124,125].

Tablo VI.1. Seramik ve Kompozitlerin Oda Sıcaklığında Kırılma Toklukları [125].

Malzemeler	**K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)**
Silikat camlar	0,7-0,9
Cam seramikler	~ 2,5
Tek kristal NaCl	~ 0,3
Tek kristal Si	~ 0,6
Tek kristal MgO	~ 1
Tek kristal SiC	1,5
Sinterlenmiş, sıcak preslenmiş SiC	4-6
Tek kristal Al_2O_3	-
(0001)	4,5
$(10\bar{1}0)$	3,1
$(10\bar{1}2)$	2,4
$(11\bar{2}0)$	2,4
Çok kristalli Al_2O_3	3-4
Al_2O_3 - Al kompozit	6-11
Reaksiyon sinterleme ile üretilmiş Si_3N_4	2,5- 3,5
Kübik stabilize ZrO_2	~ 2,8
MgO ile KSZ	9-12
TZP	6-12
Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitleri	5-13
Tek kristal WC	~ 2
Metal (Ni, Co) ile bağlanmış WC	5-18
Alüminyum alaşımları	35-45
Dökme demir	37-45
Çelikler	40-60

Mekanik yüke maruz kalan seramikler birkaç sebepten ötürü en küçük tane boyutunda hazırlanmak istenir [125].

1. Malzemede mevcut çatlaklar tane sınırları boyunca uzanır ve ince taneli malzemelerde daha küçük ve daha az tehlikelidir. İnce taneli malzemelerde ilerleyen çatlak ucu etrafında daha büyük toplam tane sınırı alanı mevcuttur ve bu da K_{IC}'da artış sağlar.

2. İnce taneli malzemelerde çatlaklar öncelikle tane sınırları boyunca ilerler (kaba taneli malzemelerde çatlak tane içinden geçebilir) yani çatlak daha kompleks bir yola sahiptir. Dallanma ve enerji absorbsiyonu artar.

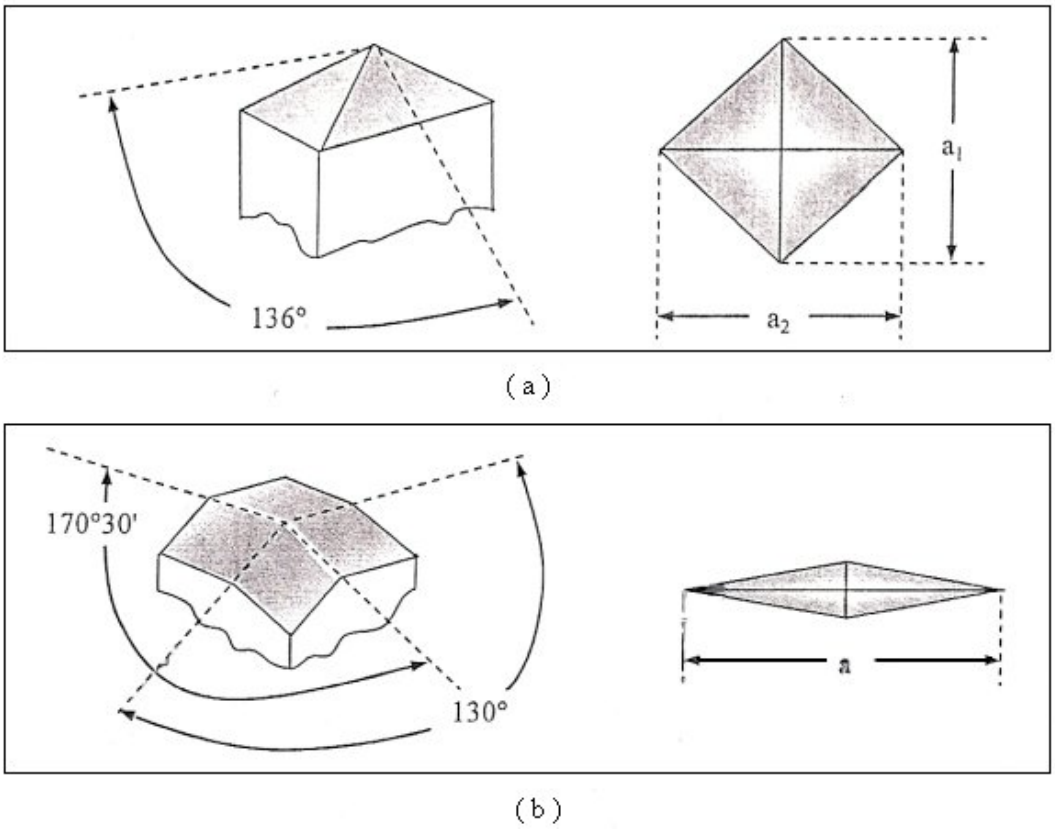
3. Son olarak, termal genleşmenin homojensizliği ve anizotropinin bir sonucu olarak sinterleme sıcaklığından soğuma ile oluşan mikroskobik kalıntı gerilmeleri önemli bir role sahiptir. Gerilmelerin büyüklüğü tane boyutuna bağlı değildir, ancak çatlak oluşumu tane boyutu ile ilgilidir.

VI.1. SERAMİK MALZEMELERDE KIRILMA TOKLUĞUNUN BELİRLENMESİ

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde büyük çatlaklı; bir kenarı çatlaklı çubuk (single edge notched beam), bir kenarı V çentikli çubuk (single edge V-notched beam) ya da mikroçatlaklı; indentasyon mikroçatlak (indentation microcracking), indentasyon gerilmesi ile eğme (indentation strength bending) ve eğmede yüzey çatlaması (surface crack in flexure) gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Bu metotların içinde indentasyon metodunun kullanımı diğer metotlarla karşılaştırıldığında oldukça kolaydır. Ağır makinelerin kullanımı, kompleks numune geometrileri ve deneysel yöntem gerektirmeden sadece iyi parlatılmış bir yüzey üzerinde standart bir sertlik ölçer ile indentasyon izi ve çatlak oluşumunu içerir [126-130].

Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers ya da Knoop sertlik testi ile ölçülür (Şekil VI.1). Vickers sertlik testi tepe açısı 136°, Knoop ise iki farklı tepe açısına sahip 130° ve 172° 30' elmas piramit ucu kullanır.

Vickers ya da Knoop sertlik değeri batıcı ucun belirli bir yük altında, belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir.



Şekil VI.1. Sertlik Ölçümünde Kullanılan Uç ve İzlerin Şematik Resmi [127].
a) Vickers, **b)** Knoop

Vickers sertlik değeri HV denklem 6.6, Knoop sertlik değeri HK ise Denklem VI.7 ile kgf/mm^2 olarak hesaplanır [127].

$$Hv = \frac{1{,}854\ P}{a^2}, \quad a = (a_1 + a_2)/2 \tag{VI.6}$$

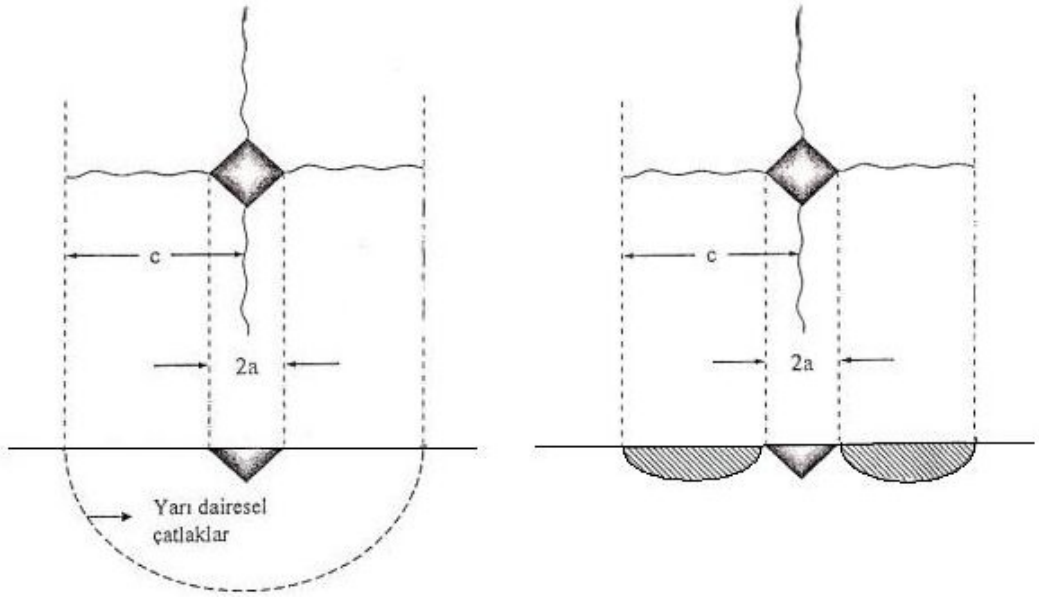
$$Hk = \frac{14{,}229\ P}{a^2}, \quad a = \text{uzun köşegen} \tag{VI.7}$$

Sertlik testinde uygulanan yüke bağlı olarak indentasyon izinin köşelerinden radyal çatlaklar üretilebilir. Yük uygulandığında elastik limit aşıldığında piramit ucun altında plastik deformasyon bölgesi oluşur. Piramit uç bir kama gibi etki eder ve malzeme yüzeyinde onu saran çekme gerilmeleri üretir. Yükleme fazı esnasında çekme gerilmeleri uygulanan yükün basma gerilmeleri ile çatışır. Maksimum yüke ulaşınca çatlaklar oluşmaya başlar ve yük, elmas piramitten kaldırılınca basma gerilmesi alanı (bu zamana kadar çatlakların ilerlemesini sınırlandırmıştır) kaybolur

ve oluşan çatlaklar final boyuta ulaşır, malzemenin tokluğuyla dengede olan gerilme şiddetine kadar büyür.

Kırılma tokluğunun belirlenmesinde genellikle Vickers uç kullanılır ve malzemeye bağlı olarak iki tür çatlak oluşur (Şekil VI.2). Bunlardan birincisi sertlik izinin altında alt yüzey çekme gerilmeleri ile başlayan yarı dairesel çatlaklar (Şekil VI.2 a)), diğeri ise daha düşük yüklerde ve daha tok olan malzemelerde (WC-Co sermetleri gibi) sertlik izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlaklardır (Şekil VI.2.b)).

Sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğunu seramiğin kırılma tokluğu, indentasyon kalıntı gerilmeleri ve indentasyon yükü arasındaki ilişki belirler. Bu buluş kırılma tokluğunun belirlenmesinde indentasyon metodunun kullanımına sebep olmuştur.



(a) Yarı dairesel çatlaklar (b) Palmqvist çatlak

Şekil VI.2. Vickers Sertlik Testi İle Oluşturulan Sertlik İzi ve Çatlakların Şematik Resmi, **a)** Yarı Dairesel, **b)** Palmqvist [127, 131].

Genel olarak eğer çatlak c < 3.5a'yı sağlıyor ise Palmqvist, c >> a'yı sağlıyor ise radyal çatlak sistemi olduğu kabul edilir [132].

1976'da Evans ve Charles, 1980'de Lawn, 1981'de Anstis ve 1982'de Niihara kırılma tokluğunu indentasyon metodu ile oluşturulan çatlakların uzunluğu ve uygulanan yükü kullanarak belirlemişlerdir [127]. Yarı dairesel çatlaklar için kırılma

tokluğunun belirlenmesinde kullanılan iki farklı formül Denklem VI.8 ve Denklem VI.9, Palmqvist çatlaklar için kullanılan formül ise Denklem VI.10 ile verilmiştir [130, 133, 134].

$$K_{IC} = 0{,}016 \sqrt{\frac{E}{H}}\ P c^{-3/2} \qquad \text{(VI.8)}$$

E = Elastik Modül

H = Sertlik

P = Uygulanan yük

$$\left(\frac{K_{IC}\Phi}{H a^{0,5}}\right)\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{0,4} \quad \alpha = \left(\frac{c}{a}\right)^{(c/18a)-1,51} \qquad \text{(VI.9)}$$

$$\alpha = 14\left[1 - 8\left(\frac{4\nu - 0{,}5}{1+\nu}\right)^{4}\right]$$

$$\left(\frac{K_{IC}\Phi}{H a^{0,5}}\right)\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{0,4} = 0{,}0035\left(\frac{c}{a}\right)^{-1/2} \qquad \text{(VI.10)}$$

Φ = Baskı faktörü $\cong 3$

α = Boyutsuz faktör

ν = Poisson oranı

VI.2. SERAMİKLERDE TOKLAŞTIRMA METOTLARI

İleri yapısal seramikleri en azından bazılarını günlük hayatta kullanılabilir hale getirmek için bazı teknolojik engeller vardır. En önemli kısıtlamalar bu malzemelerin doğasından gelen çatlak hassasiyeti veya gevreklikleri ile mekanik özelliklerin (özellikle de kırılma tokluklarının) onları kullanılabilir hale getirecek düzeye getirilmeleri gerekir.

Literatürde, seramik malzemelerin kırılma tokluğunu artırmak için kullanılan 8-10 teknikten (çatlak köprüleşmesi, çatlak körelmesi, dönüşüm toklaşması, v.b.) söz edilmektedir. Birçok halde bunların bir kısmını birbiri ile ilişkilendirip teknik sayısı azaltılabilir. Daha çok sözü edilen tokluk artırma yolları şunlardır [135-142].

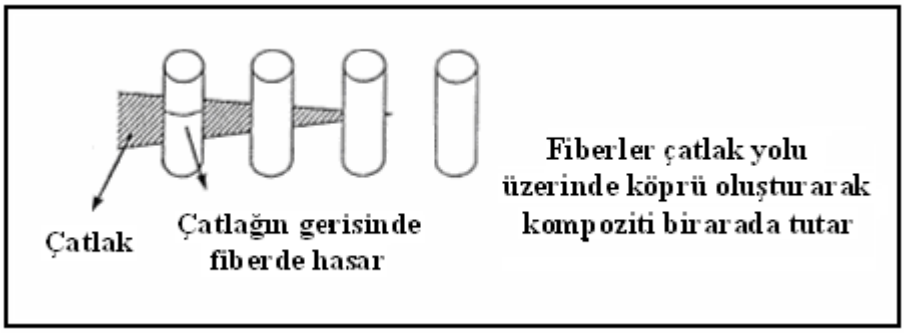
1. Takviye yolu ile toklaştırma
- Fiber takviyesi
- Partikül takviyesi (sert ve sünek partikül)

2. Mikroçatlak oluşumu
3. Dönüşüm toklaşması

VI.2.1. Takviye Yolu ile Toklaştırma

Mekanik özellikleri (özellikle tokluk) geliştirilmiş seramik malzemeler elde etmek için uygulanan stratejilerden bazıları çatlak ilerleme prosesi sırasında ya çatlak ilerlemesine direnç gösteren veya çatlak ilerleme enerjisini absorbe eden mikroyapı mühendisliğini kapsarlar. Her iki amaç fiber veya partikül takviyeli mikroyapılarda eş zamanlı olarak elde edilebilmektedir. Bu tür mikroyapılara sahip seramiklerde, çatlaklar düz bir yoldan saptırılmaktadır; bu, çatlak boyunda önemli bir artışa yol açar, aynı zamanda ilerleyen bir çatlak ucunun arkasındaki partiküller çatlağa köprü kurarak matrisi bir arada tutar ve çatlağı kapatmaya meyleder [125, 135, 139].

Çatlak köprüleşmesinde matris çatlar ve çatlak ucunun gerisinde (wake olarak adlandırılan bölge) partikül ya da fiber takviye malzemesi kırılmadan kalır ve çatlak açılımını engeller. Şekil VI.3'de görüldüğü gibi [117, 137, 139]. Ayrıca seramik kompozitlerde matris tane içinde ve tane sınırında yer alan nano boyutlu ikinci faz partikülleri dislokasyonların oluşumuna neden olur. Seramik malzemelerde dislokasyonları hareket ettirmek güç olduğu için bu bölgeler nano boyutlu çatlakların oluşumuna orijin oluştururlar ve dolayısıyla da gevrek seramik malzemelerde tokluk artışı sağlarlar [136].



Şekil VI.3. Fiber Takviyeli Seramik Kompozitlerde Çatlak Köprüleşmesi [117].

VI.2.2. Mikroçatlak Oluşumu

Seramiklerde kırılma tokluğu artışına yol açabilen diğer bir mekanizma mikroçatlak oluşumudur (mikroçatlama). Mikroçatlama, taneleri anizotropik olan (mekanik özellikleri yönle değişen) tek-fazlı çok kristalli seramiklerde veya bu amaç için bilinçli olarak üretilen iki-fazlı çok kristalli mikroyapılarda meydana gelir. Bu olay iki etkiye sahiptir [125, 135, 141].

Birincisi, tali çatlakların açılması için kullanılan enerji ana çatlağın yayılması için gerekli enerjiyi artırır.

İkincisi, ana çatlak ilerledikçe, ana çatlağa komşu fakat çatlak ucunun arkasında proses zonunda veya dönüşüm (etkilenmiş-wake) zonunda çatlak açılımı hacimde bir artış meydana getirir, bu da ana çatlağı kapatmaya meyleder. Bu şekilde çatlak ilerlemesine direnç artar. Farklı termal genleşme katsayılı bileşenlerden oluşan iki fazlı bir seramik malzeme göz önüne alındığında; üretim sıcaklığından soğuma ile, malzemenin içerisinde bir kalıntı gerilme dağılımı meydana gelecektir. Bu durum esasen dönüşüm toklaşmasıyla aynıdır, ancak dönüşüm şekil değişimi (ε_T) termal genleşme uyumsuzluğu şekil değişimi ($\Delta\alpha$-ΔT) ile yer değiştirmiştir ve kırılma tokluğu eşitliği Denklem VI.11'e dönüşür [125].

$$K_{IC} = C\,\Delta\alpha\;\Delta T\,E\sqrt{V_p\,h} \qquad \text{(VI.11)}$$

C = Geometrik faktör ≅ 0,22

α = Termal genleşme katsayısı

E = Elastisite modülü

h = Dönüşüm zon genişliği

V_P = Dönüşen yarı kararlı ZrO_2 partikül hacmi

VI.2.3. Dönüşüm ile Toklaştırma

Çok güçlü bir toklaştırma mekanizması olup bir tür martensitik dönüşüm gösteren birkaç seramik malzemede meydana gelebilir. Seramik malzemeler için en ümit verici toklaştırma mekanizması olup bir faz dönüşümü içerir. Alümina, dikalsiyum silikat ($Ca_2.SiO_4$) gibi başka malzemeler de dönüşüm yolu ile toklaşabilmekle beraber, bu prosesin prototip malzemesi zirkonyadır.

Basit olarak dönüşüm toklaşması ilerleyen çatlak ucunda oluşan bir faz dönüşümü ile kırılma tokluğunda meydana gelen artıştır. Başarılı dönüşüm toklaşması aşağıda belirtilen ihtiyaçları karşılamalıdır. Birincisi; malzeme içinde yarı kararlı bir fazın bulunması ve bu fazın çatlak ucu gerilme alanında kendisinin bir gerilme alanı oluşturmasıdır. İkincisi; dönüşüm kendiliğinden ve zamandan bağımsız olmalıdır. Üçüncüsü şekil ya da hacim değişimine neden olmalıdır. Bu son özellik gerilme oluşturur. Toklaşma kaynağını sağlar, dönüşüm ile meydana gelen şekil değişimi çatlak açılımına zıt yerel gerilmeler üretir. Son olarak, malzemenin tokluğunda net bir artış olur, bu dönüşen ürün ana fazdan önemli miktarda daha gevrek olmamalıdır.

Dönüşüm toklaşmasının esası Şekil VI.4'de gösterilmiştir. Bu enerji absorbe edici prosesler ilerleyen bir çatlağın varlığıyla ortaya çıkar. Çatlağın ilerlemesinin başlangıcında önce yalnız ön bölge (frontal zon) etkilenir. Bu durumda dönüşümden kaynaklanan net bir tokluk artışı kaydedilmez.

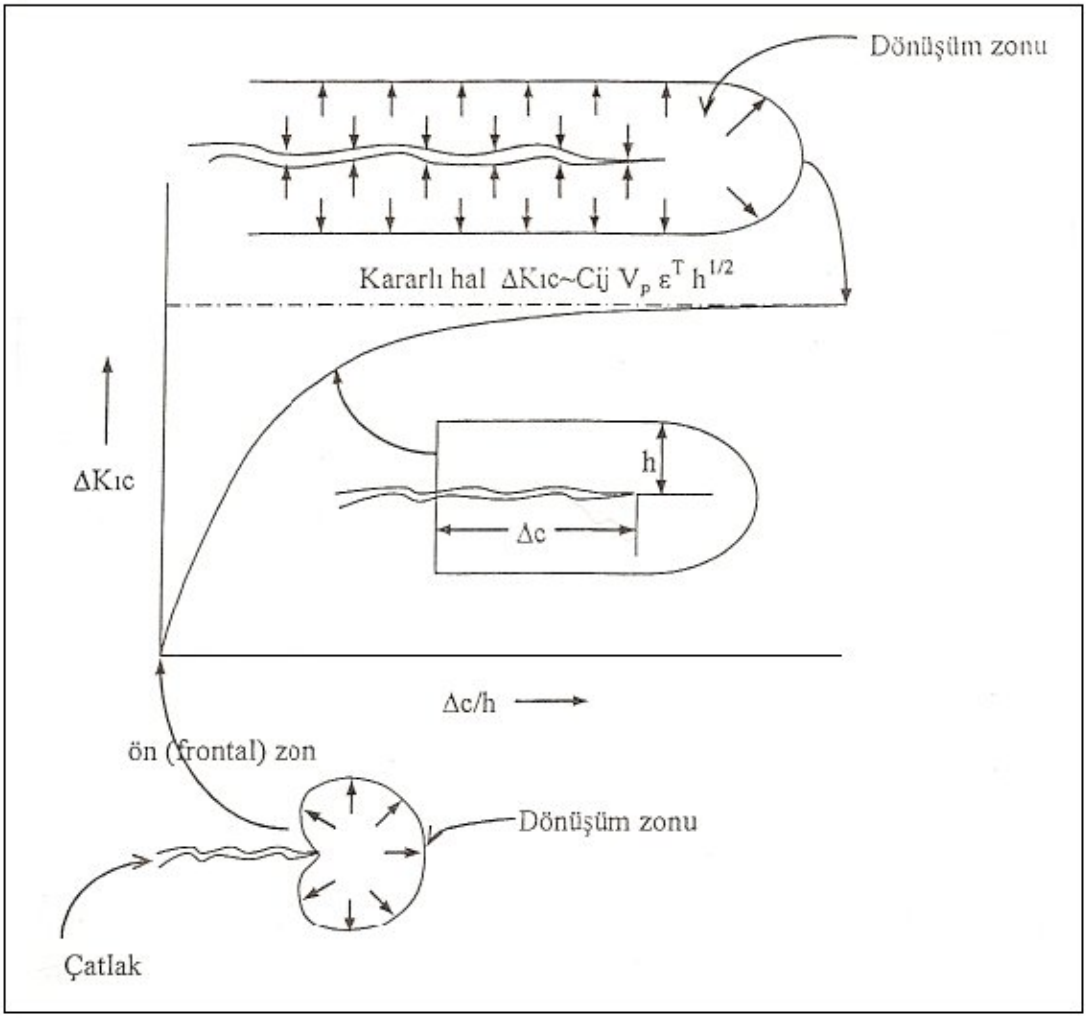
Proses devam ederse çatlak h genişliğinde t-ZrO_2 partiküllerinin dönüşmüş olduğu bölgede ilerleyecektir, bu durumda çatlak ilerlemesine daha büyük bir direnç oluşur, yani toklukta artış sağlanır. Yaklaşık 4h genişliğinde bir ilerlemeden sonra Denklem VI.12 ile orantılı kararlı hal çatlak direncine ulaşılır [143].

$$\Delta K_{IC} = 0{,}22\, Cij\, V_p\, \varepsilon^T \sqrt{h} \qquad \text{(VI.12)}$$

V_P = Dönüşen yarı kararlı ZrO_2 partikül hacmi

ε^T = Dönüşüm şekil değişimi tensörü

C_{ij} = Elastik sabit tensörü



Şekil VI.4. Çatlak İlerlemesi İle Kırılma Tokluğunda Meydana Gelen Değişim.

Dönüşüm toklaşması yüksek mukavemetli ve yüksek tokluklu seramik malzeme üretiminde çok önemli bir atılım olmuştur. Normal bir seramikteki bir çatlak, seramik boyunca hareket eder, buna çok küçük bir engelleme vardır, bunun sonuncunda hızlı bir şekilde gevrek kırılma meydana gelir. Dönüşümle toklaştırılmış zirkonya, normal zirkonyadan ve bir çok diğer seramikten 3-6 kat daha yüksek bir kırılma tokluğuna (çatlak yayılmasına direnç) sahiptir. Bu malzeme dökme demirden daha toktur ve tokluğu WC-Co sermetininki ile kıyaslanabilir. Dönüşüm toklaştırılmış zirkonya bir çekiç ile muameleye dayanacak kadar toktur [144].

VI.3. SERAMİK MATRİKSLİ KOMPOZİTLERDE ÇATLAK İLERLEME ŞEKLİNİN DEĞİŞİMLERİ

Bir malzemede çatlak yolu; çatlak üretimi ve çatlak tipi çatlak yakınında bulunan bölgesel gerilme alanı arasındaki etkileşimle belirlenir. Çatlak üretiminde, gerilme şiddet faktöründeki değişikler ve kompozitin kırılma özelliklerindeki değişiklik nedeni ile çatlak yolu etkilenecektir. Çatlak yolunun birkaç faktör tarafından etkilendiği önerilmektedir [145-148]. Bunlar;

- Artık gerilmeler ve kompozitin mikroyapısı
- Servis şartları (çevre)
- Yükleme / boşaltma oranı

VI.3.1. Artık Gerilmeler ve Mikroyapı

Artık gerilmeler; termal genleşme katsayısındaki uyumsuzluk nedeni ile ($\Delta\alpha = \alpha_{\mathrm{m}} - \alpha_p$, burada; sırasıyla p ve m partikül ve matriksin termal genleşme katsayısını temsil etmektedir.) yüksek işlem sıcaklığındaki malzemenin soğutma derecesinde gelişir ve uygulanan gerilmeden bağımsızdırlar. Termal artık gerilmeler; termal genleşme katsayısındaki uygun olmayan gerinim $(\Delta\alpha, \Delta T)$, partikül hacmi, partikül boyutu ve partikül / matriks arasındaki Young modül oranları gibi bir çok faktör tarafından etkilenirler [149-152]. Termal artık gerilme, aşağıdaki Denklem VI.13 kullanılarak hesaplanabilir [152].

$$P = \left(\alpha_p - \alpha_m\right)\left(T_R - T_P\right)\left[\frac{0.5\left(1+\nu_m\right) + f_p\left(1-2\nu_m\right)}{E_m\left(1-f_p\right)} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}\right]^{-1} \tag{VI.13}$$

$$\sigma_m = \frac{P}{1-f_p}\left(\frac{a^3}{r^3} - f_p\right) \tag{VI.14}$$

$$\sigma_{\theta m} = \frac{P}{1-f_p}\left(\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^3} + f_p\right) \tag{VI.15}$$

$$\sigma_{rp} = \sigma_{\theta p} = P \tag{VI.16}$$

Burada; α_p ve α_m, termal genleşme katsayılarıdır; v_p ve v_m, poisson oranı; E_p ve E_m Young modülleri; f_p, partikülün hacim kesiri; r, partikül merkezine olan mesafe; P, partikül içindeki basınç; σ_{rm} ve $\sigma_{\theta m}$, sırasıyla matriksdeki gerilmenin radyal ve çevresel bileşenleri ve σ_{rp} ve $\sigma_{\theta p}$, sırasıyla partiküldeki gerilmenin radyal ve çevresel bileşenleridir.

Elastik uyumsuzluk yüzünden oluşan gerilme, sadece uygulanmış bir gerilmenin olması durumunda oluşur ve uygulanan gerilme şiddeti oranında artar. Tablo VI.2'de gösterildiği gibi Faber [153], küresel bir partikül için partikül ve matriksin uygun olmayan elastik modül oranlarını temel alarak hesaplamıştır.

Tablo VI.2. Küresel Bir Partikülün Kutuplarda ve Ekvatorda Oluşan Elastik Gerilmeler [145, 154].

$\frac{E_p}{E_m}$	Elastik gerilmeler Kutupta $\left(\sigma_r = x^*.\sigma_n^{**}\right)$	Elastik gerilmeler Ekvatorda $\left(\sigma_\theta = y^*.\sigma_A\right)$
0	0	$2.0\,\sigma_A$
0.25	$0.40\,\sigma_A$	$1.60\,\sigma_A$
0.5	$0.67\,\sigma_A$	$1.33\,\sigma_A$
1	σ_A	σ_A
2	$1.33\,\sigma_A$	$0.67\,\sigma_A$
5	$1.67\,\sigma_A$	$0.33\,\sigma_A$
10	$1.82\,\sigma_A$	$0.18\,\sigma_A$

*: x ve y E_p/E_m oranına bağlı sabitler

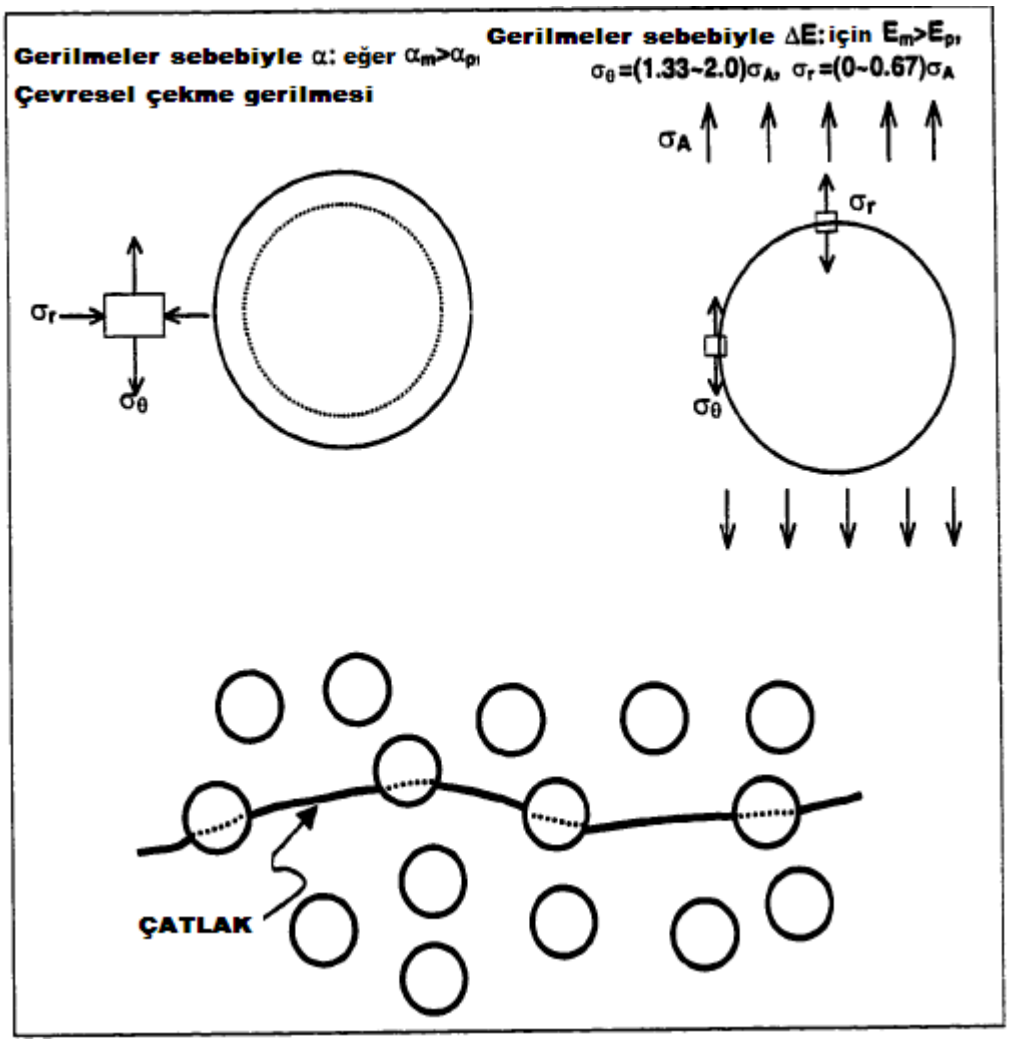
**: σ_A uygulanan gerilmedir.

Çatlak yolundaki termal genleşme katsayısı (α) ve Young modülündeki (E) uyumsuzluğun bireysel etkileri önceden tahmin edilebilir [153, 155, 156]. Radyal ve çevresel çekme gerilmesi altında bir pozitif Δα (termal genleşme katsayısı) matrikste, partikül ve ara yüzey basınç altında olur ve çatlaklar partiküllere doğru çekilirler. Eğer Δα, negatif durumda olursa bu olay tersine döner yani çatlaklar partiküller tarafından itilir ve çatlaklar partikül ve matriks tane sınırlarından geçerek ilerler. Bir pozitif $\Delta E\left(\Delta E = E_m - E_p\right)$ gerilme durumu oluşturacak böyle çatlaklar, çatlak tipinin

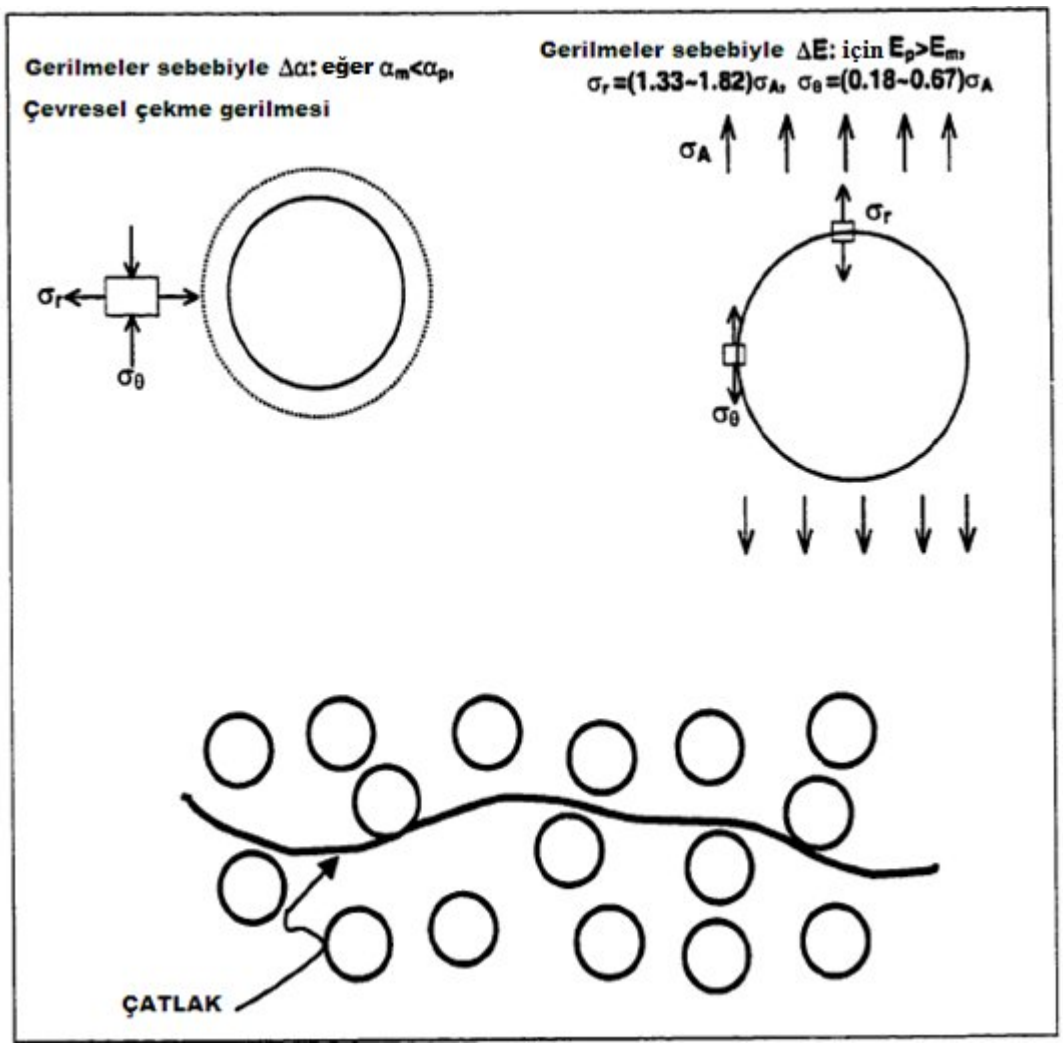
ana partiküller karşısında çekirdeklenebilen bazı çatlaklar ve takviye ile etkilenirler. Aksine, bir negatif ΔE (Young modülü); partiküllerin içinde çekirdeklenebilen çatlaklar oluşturur yada çatlakları partiküllerin sonlarına doğru saptırırlar [153]. Şekil VI.5 ve Şekil VI.6 şematik olarak iki durum için çatlak yollarını göstermektedir. Bunlar; sırası ile $\alpha_p > \alpha_m$, $E_p > E_m$ ve $\alpha_p < \alpha_m$, $E_p < E_m$'dir.

Bu yüzden seramik kompozitlerin çoğu, ihmal edilebilir olmayan termal genleşme ve uygun olmayan Young modüllerine sahiptir. Termal genleşme katsayısısı $(\Delta\alpha)$ ve Young modülleri (ΔE) yüzünden oluşan gerilmeler, herhangi gerilme anında oluşacak çatlak yolunun konumu, iç gerilmeler ile zorunlu olarak etkilenecektir. Çatlak yolu, Şekil VI.7'de gösterildiği gibi düşük uygulanan gerilmedeki termal artık gerilmelerle ve daha yüksek uygulanan gerilmedeki elastik olarak uygun olmayan gerilme ile güçlü bir şekilde daha çok etkilenecektir [145-148]. Çatlak yolu geçişleri, $\Delta\alpha$ ve ΔE'deki uyumsuzluk yüzünden seramik matriksli kompozitlerde gözlenebilmektedir. Bhargava ve çalışma arkadaşları [145-148] tarafından yapılan çalışmalar Şekil VI.8'de gösterildiği gibi seramik matriksli kompozitlerde uyumsuz elastik ve termal genleşmenin farklı kombinasyonları temeline bağlı olarak çatlak yolu ve uygulanmış gerilme şiddet faktörü arasında olan olası dokuz ilişkinin var olduğunu gösterdiler [145]. Deneysel olarak böyle çatlak yolu geçişleri, son yıllarda birkaç seramik matriksli kompozitlerde gözlemlenmiştir [145-148].

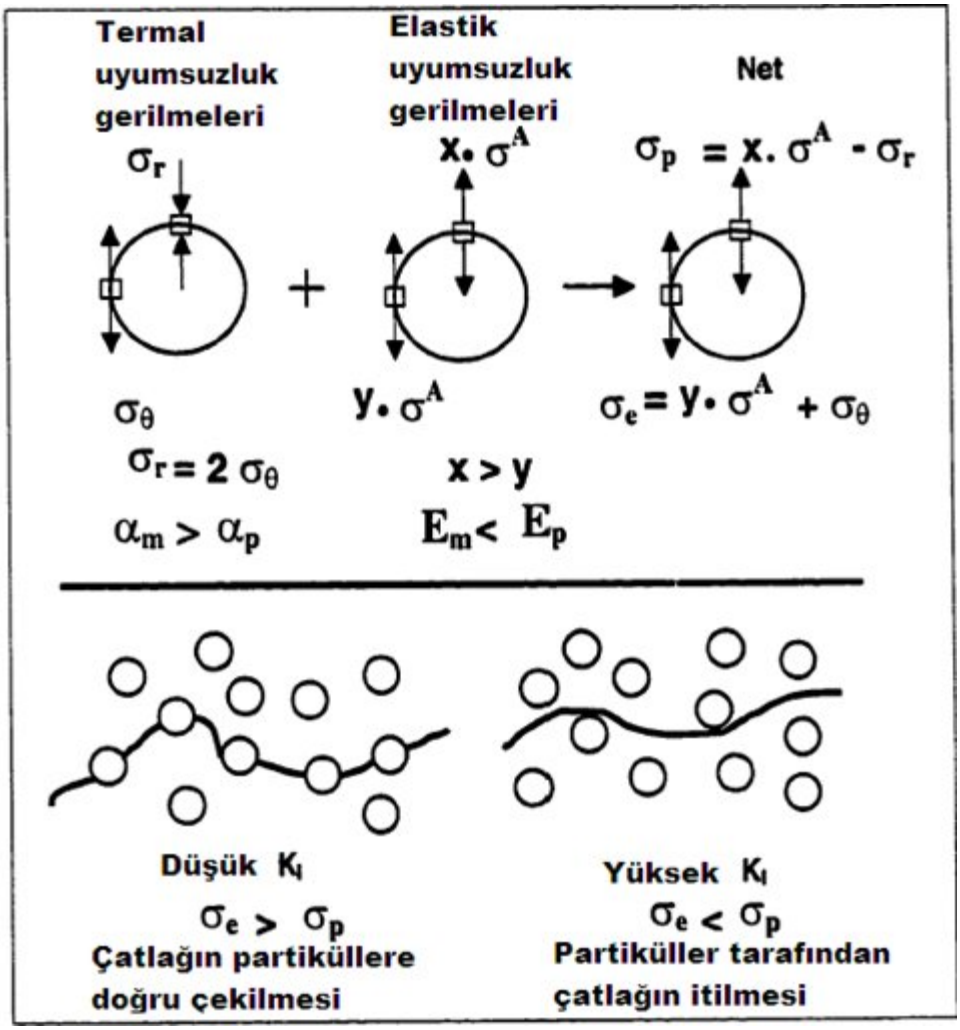
Mikroyapısal durum, partikül hacmi, partikül boyutu ve morfolojisi, artık gerilmenin büyüklüğü ve artık gerilmenin dağılımı çatlak yolunu etkileyen faktörlerdir. Örneğin küçük bir partikül, büyük bir partikülden daha az termal artık gerilmeye sahip olacaktır.



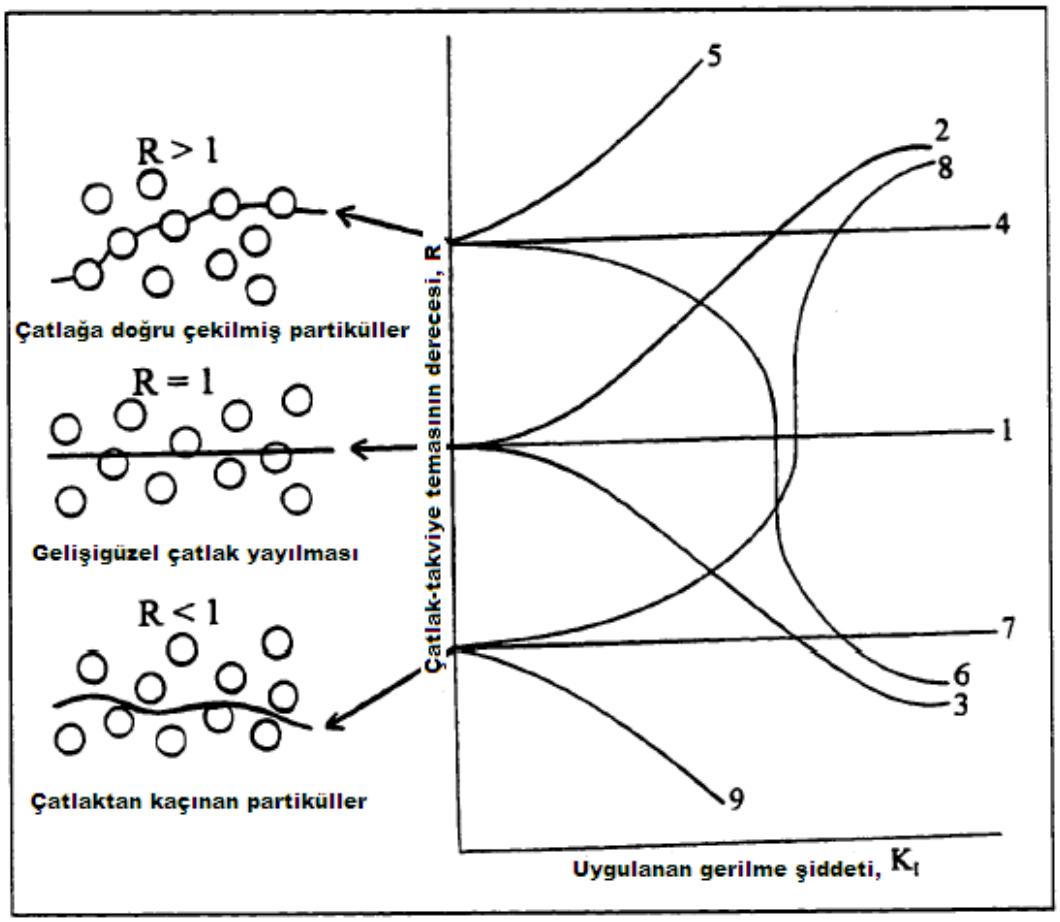
Şekil VI.5. Matriksin Partiküllerden Daha Yüksek Bir Termal Genleşme Katsayısına (α) ve Young Modülüne (E) Sahip Olduğu Bir Seramik Matriksli Kompozitte Çatlak Yolu Değişimi. $\alpha_m>\alpha_p$, $E_m>E_p$ Olduğu Durumda Çatlak, Takviyelerin İçerisinden Geçer.



Şekil VI.6. Matriksin Partiküllerden Daha Düşük Bir Termal Genleşme Katsayısına (α) ve Young Modüllerine (E) Sahip Olduğu Bir Seramik Matriksli Kompozitte Çatlak Yolu Değişimi. $\alpha_m<\alpha_p$, $E_m<E_p$ Olduğu Durumda Çatlak, Takviyeler Arasından Geçer.



Şekil VI.7. Kompozitler İçin $\alpha_m > \alpha_p$ ve $E_m < E_p$ Durumunda, Çatlak Yolu Geçişi olur. Uygulanmış Düşük K_I'da Baskın Olan Termal Gerilmeler ve Çatlaklar Partikülleri Etkiler. Bununla Beraber Yüksek K_I'da Baskın Elastik Gerilmeler ve Partikülleri Kesmeyen Çatlaklar Kritik Bir Noktada Çatlak Yolu geçişine Sebep olur; $\sigma^A = 3.\sigma_\theta / x - y$ [145, 153].



Durum	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Şartlar	$\alpha_m = \alpha_p$ $E_m = E_p$	$\alpha_m = \alpha_p$ $E_m > E_p$	$\alpha_m = \alpha_p$ $E_m < E_p$	$\alpha_m > \alpha_p$ $E_m = E_p$	$\alpha_m > \alpha_p$ $E_m > E_p$	$\alpha_m > \alpha_p$ $E_m < E_p$	$\alpha_m < \alpha_p$ $E_m = E_p$	$\alpha_m < \alpha_p$ $E_m > E_p$	$\alpha_m < \alpha_p$ $E_m < E_p$

Şekil VI.8. Seramik Matriksli Kompozitlerde Elastik Uyumsuzluk ve Termal Genleşmenin Olası Dokuz Kombinasyonları İçin Uygulanmış Gerilme Şiddeti (R) ve Çatlak-Partikülün Tahmini Temas Derecesi [145].

Gerilme gradyentindeki değişiklikler aynı zamanda çatlak yolunun varyasyonlarında bir rol oynayacaktır. Artık gerilmenin dağılımı, böyle yüksek hacimde yerleşen partiküller için uygulanabilir.

Termal genleşme katsayısı (α) ve Young modülü (E) anizotropik parametrelerdir. Basitleştirme için α ve E bütün çalışmalarda izotropik olduğu kabul edilir.

VI.3.2. Servis Şartları (Çevre)

Çevredeki kimyasal etkileşimlerle oluşan gerilme şiddeti, çatlak tipini etkiler. Camlarda, sadece nemli atmosferlerde çentik yükleme zamanı ile çentik sertliğinde meydana gelen azalma, çentik sürünmesi ve nemin olduğu statik yükleme zamanıyla camın kırılma tokluğunu azaltmaktadır. Bunun sebebi statik yorulmadır [157]. Korozyon gerilmesi çatlak yayılmasına yardım ettiği için seramik matriksli kompozit esaslı Si_3N_4'de meydana gelen önemli çentik çatlak büyümesi olduğunu göstermektedir [158]. Saf Al_2O_3'de ve ağırlıkça %25 SiC / Al_2O_3 kompozitte Zeng, Breder ve Rowcliffe [159] tarafından yapılan dinamik yorulma çalışması ile suda test yapıldığında her iki malzemenin kırılma yüzeyinde bulunan üç farklı bölgeyi gösterdiler. Ön çentik çatlağı bölgesinin tane içinden ve yavaş olduğunu, çatlak büyüme bölgesine yardım eden su ortamındaki çatlağın, taneler arasından olduğunu ve hızlı kırılma bölgesinde ise çatlağın tane içinden olduğunu gösterdiler. Bu çevresel etki yüzünden gerilme şiddet faktörü ve çatlak tipindeki değişiklikler çatlak yolunda değişime neden olabilir.

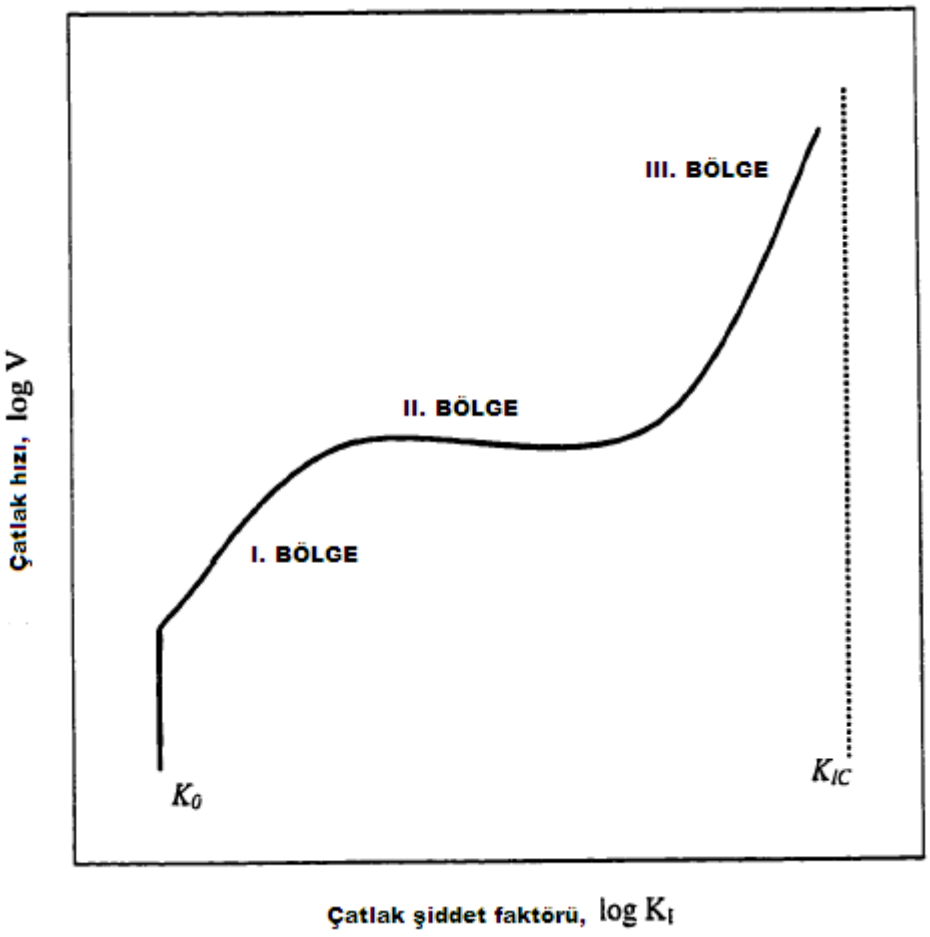
Seramiklerin düşük çatlak büyüme davranışı, tipik olarak Şekil VI.9'da gösterildiği gibi çatlak hızına (v) karşı çatlak gerilme şiddet faktörünün (K_I) çizildiği grafikte üç aşamada çatlak büyümesini tarif eder [160]. I. bölge daha önemlidir çünkü yavaş çatlak büyümesinin çoğu bu bölgede olur. Bu bölgede, $v - K_I$'nın davranışı ampirik bir denklem ile tarif edilir (güç denklemi);

$$v = v_0 \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n \qquad \text{(VI.17)}$$

Burada; "v_0", K_{IC} ve K_I yaklaşımları gibi çatlak tipinin çatlak hızıdır ve "n" çevresel etkinin dayanımını temsil eder. Daha büyük "n" değerleri, çatlak büyümesinde daha az çevresel etkiye sahip olduğunu ifade eder. $v - K_I$'nın II. bölgesi, uygulanan gerilmeye duyarsızdır. III. bölge, vakum ortamındaki çatlak davranışını temsil eder; bu çevresel olmayan etmenler çatlak uzamasının olmadığı ani kırılma noktasında K_I, K_{IC}'ya ulaşıncaya kadar olur.

Seramiklerin yavaş çatlak büyüme davranışı ve K_{IC}'nın ölçümündeki zorluk gibi sebeplerden kaçınmak son derece zordur. Metaller için K_{IC}'nın ölçümünde; çatlak yayılmasının başlangıcındaki özen bütün araştırma merkezlerinde E399 metotta

açıkça belirtilen operasyon işlemini kullanarak ölçüldüğü gibi dizayn edilmiş K_{IC} gerilme şiddet faktörünün değeri olan kırılma tokluğu, düşük yükleme oranları için mod I'deki durumlarda ASTM E399 kullanılabilir. Bununla birlikte seramikler için çevresel etkiler yüzünden K_{IC} yükleme eğrisindeki ani bir yük düşmesi ile belirlendiği gibi hızlı çatlak yayılmasının olduğu bir noktadaki gibi tarif edilebilmektedir. Yükleme eğrisinde süreksizlik olmadığı için teorik olarak kritik bir nokta olmaz. Bu yüzden K_{IC} değeri belirsiz bir tarife sahiptir. Deneysel olarak seramiklerde yavaş çatlak büyümesi vakum altında veya inert çevrede gözlenebilmektedir [161].



Şekil VI.9. Deneysel Olarak V-K_I Eğrilerinde Gözlenen Farklı Çatlak Hız Bölgelerinin Şematik Gösterimi [162].

VI.3.3. Yükleme / Boşaltma Oranı

Seramik malzemelerin çoğu yavaş çatlak büyümesine yardım eden çevrenin (servis şartları) etkisine karşı duyarlıdırlar. Çatlak hızındaki değişiklikler, çatlak yolunda değişikliklere sebep olabilir. Monolithik seramikler için çatlak hızının kırılma yolunu etkilediği çok iyi bilinmektedir [163, 164]. Örneğin taneler arası kırılmanın çok kristalli seramikler için düşük çatlak hızında olduğu gözlenmektedir [159-161, 163]. Rice, Al_2O_3'nın kırılma özelliklerini çalışmış ve yüksek çatlak hızında ve küçük taneli Al_2O_3 için taneler içi kırılma ve düşük çatlak hızında ise iri taneli Al_2O_3 için taneler arası kırılmayı göstermiştir [163, 164]. Swanson, Fairbanks, Lawn, Mai ve Hockey [165] $10\ \mu m/s.$'den daha düşük bir çatlak hızında bir $20\ \mu m$ tane boyutuna sahip Al_2O_3'da genel olarak taneler arası kırılma meydana geldiğini doğruladılar. Cook, Lawn ve Fairbanks; Vickers çentik yöntemini kullanarak Al_2O_3'da başlangıç çatlağının genellikle taneler içi olduğunu gözlemlediler bununla birlikte çatlak büyüdüğünde genellikle çatlak yolunun taneler arası olduğunu gözlemlediler [166]. Bu davranış, Vickers çentiğinde çatlak hızının çatlak yolunu etkilediğini gösterir. Son yıllarda Zeng ve Roweliffe'nin Vickers çentiği yöntemi ile çok kristalli Al_2O_3'nın kırılma tokluğu çalışmasında, çentik yüklemesi / boşaltma oranın Al_2O_3'nın kırılma özelliklerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterdiler [167]. Hızlı yükleme / boşaltma oranı (1 N/s.) yada yüksek çatlak hızı (çatlak hızı, $11.4\ \mu m/s.$) başlıca taneler içi kırılmaya sebep olur. Çentik altındaki kırılma yüzeyi ve çatlak yolu mikroskobik olarak düzdür. Bununla birlikte düşük yükleme / boşaltma oranı (10^{-4} N/s.) yada düşük çatlak hızı (çatlak hızı, $0.006\ \mu m/s.$) genel olarak taneler arası kırılmaya yol açar. Çentik altındaki kırılma yüzeyi mikroskobik olarak pürüzlüdür ve çatlak yolu dolambaçlıdır.

Jessen ve Lewis, Fe-Ni-Co / Cam kompozitlerin mekanik davranışını ve kompozitte çatlak yolundaki çatlak yayılma oranının etkilerini incelediler [168]. Hacimce %10 oranında metal partikül takviyeli numunenin hızlı kırılma yüzeyinde ve hacimce %5 oranında metal partikül takviyeli yavaş kırılma numunelerinde çatlak yolunu ve mekanik davranışlarını araştırdılar. Hızlı kırılma numuneleri için (%10 metal partikül takviyeli cam) kırılma tokluğunun (K_{IC}) matriks ile karşılaştırıldığında %71 oranında arttığını bununla beraber yavaş kırılma numunelerinde (%5 metal partikül takviyeli cam) ise kırılma tokluğunda matriksin %40'ı kadar artış olduğunu gözlemlediler. Vaidya ve Chawla, bazı fiber takviyeli cam kompozitlerde çatlak

sapmasının gerinim oranı ve fiber çekme uzunluğundaki değişikliklere bağlı olduğunu gözlemlediler [169]. Gerinim oranındaki önemli değişiklikler, fiber takviyeli cam kompozitlerin kırılma enerjisi, statik tokluk ve dayanımını etkilemektedir. Son yıllarda, birçok seramik takviyeli kompozitdeki çalışmalar, çentik yüklemesi / boşaltma oranlarındaki değişiklikler ile çatlak yolunun ilerlemesine etkisini göstermiştir [145-148].

BÖLÜM VII

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

VII.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ana matriks malzemesi olarak %8 mol Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya (8YSZ) ve katkı elemanı olarak BaO ve La_2O_3 tozları kullanılmıştır. 8YSZ tozları Tosoh (Japonya) ve katkı elemanı olarak kullanılan tozlar ise Taimei (Japonya) firmasından temin edildi. Ortalama toz boyutları 8YSZ için 0.3 μm, BaO için 0.4 μm ve La_2O_3 için 0.25 μm'dir. Kullanılan tozların kimyasal kompozisyonları Tablo VII.1'de verilmiştir. Katkı elemanı olarak kullanılan tozlar sırası ile kübik zirkonya (8YSZ) içerisine ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 15 oranında katılmıştır.

Tablo VII.1. Deneylerde Kullanılan Seramik Tozların Kimyasal Komposizyonu.

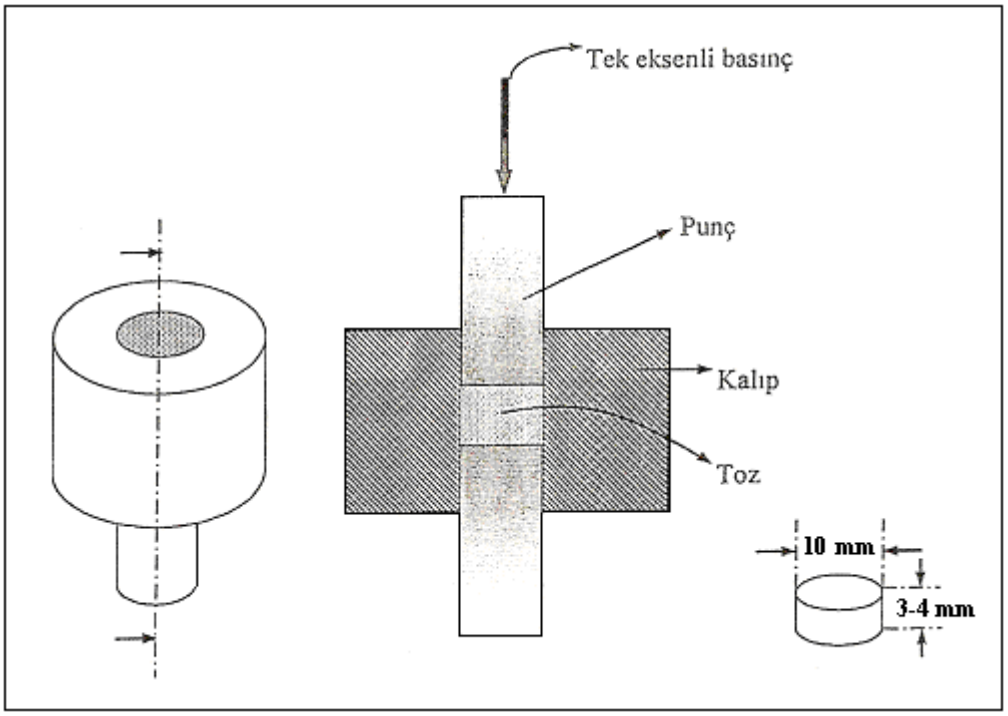
Tozlar	**Ağırlıkça %**									
	ZrO_2	Y_2O_3	BaO	La_2O_3	TiO_2	FeO_2	Na_2O_3	CaO	Al_2O_3	SiO_2
8YSZ	85.9	13.6	-	-	0.1	0.003	0.01	0.02	0.25	0.1
BaO	-	-	99.9	-	-	0.02	-	-	0.01	0.07
La_2O_3	-	-	-	99.99	-	0.003	-	0.005	-	0.002

VII.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi

Katkılama işlemleri BaO, La_2O_3 ve 8YSZ tozların bir plastik konteyner içerisinde zirkonya bilya ve ethanol ortamında mekanik karıştırma işlemi ile gerçekleştirildi. Mekanik karıştırma "speks" karıştırıcıda 200 dev/dak. hızda 12 saat süre ile yapıldı. Hazırlanan bulamaçlar plastik konteynerin kapağı açılarak 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutma işlemi sonunda oluşan orta sertlikteki topaklaşmış tozları birbirinden ayırmak ve kırmak için plastik konteyner içerisinde zirkonya bilyalar ile 10 dakika karıştırma yapıldı. Bu karıştırma neticesinde elde edilen tozlar 60 μm' lik bir elekten geçirildi.

Mekanik karıştırma ile elde edilen tozlar sinterleme eğrileri, mikro yapı incelemeleri, yoğunluk ölçümleri, iyonik iletkenlik ve oda sıcaklığı mekanik

özelliklerinin belirlenmesi için Şekil VII.1' deki tek eksenli presleme kalıbında 200 MPa. basınçda 10 mm çapında ve 4 mm yüksekliğinde peletler üretildi. Her bir kuru presleme işleminden sonra çelik kalıp iç yüzeyleri dikkatlice temizlendi ve kalıp yan duvarlarına tekrar stearik asit sürüldü.



Şekil VII.1. Deneylerde Kullanılan Kuru Presleme Kalıpları.

VII.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi

Sinterleme işlemleri Şekil VII.2'de görülen kutu tipi bir fırın kullanılarak normal atmosfer şartlarında yapıldı. Preslenen pelletler ilk önce 1000 °C' de ön sinterleme işlemine tabi tutuldu. Ön sinterleme işlemi, yüksek sıcaklıklarda sinterleme esnasında meydana gelebilecek kırılmaları önlemek ve yoğunluk ölçümleri için düzgün geometri de numuneler hazırlamak amacıyla gerçekleştirildi.

Katkı elemanlarının 8YSZ' nin sinterlenebilirliğine etkisini belirlemek için numuneler; 5 °C /dak ısıtma ve soğutma hızlarında, normal atmosfer şartlarında 1200 ile 1550 °C sıcaklık aralığında 1 saat süre ile sinterlendi.



Şekil VII.2. Sinterleme İşlerinde Kullanılan Kutu Tipi Yüksek Sıcaklık Fırını.

Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları kütle – hacim ilişkisi ile belirlendi. Değişik oranlarda BaO ve La_2O_3 ilavesi ile elde edilen zirkonya kompozit numunelerin teorik yoğunlukları karışım kuralı ile ayrı ayrı sırasıyla 8YSZ için 5.95 g/cm^3, BaO için 5.99 g/cm^3 ve La_2O_3 için 6.51 g/cm^3 teorik yoğunluk değerleri kullanılarak belirlendi.

Relatif (nispi) yoğunlukları; sinterlenen numunelerin tamamen kübik fazda oldukları varsayılarak aşağıdaki Denklem VII.1 kullanılarak hesaplandı ve elde edilen değerler neticesinde sinterleme eğrileri çıkarıldı.

$$\text{Nispi yoğunluk} = \frac{\text{Sinterleme sonrası yoğunluk}}{\text{Malzemenin teorik yoğunluğu}} \qquad \text{(VII. 1)}$$

VII.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi

Değişik oranlarda 8YSZ içerisine ilave edilen BaO ve La_2O_3 katkı elemanlarının, kübik zirkonyanın (8YSZ) kristal kafes yapısında ve kafes parametresinde oluşturacağı muhtemel değişimleri belirlemek için TÜBİTAK-MAM'daki Shimadzu XRD-6000 marka (CuK_α, λ=1.5405 ^{o}A) X ışını kırınım cihazı

kullanıldı. Değişik oranlarda BaO ve La_2O_3 katkılarının 8YSZ'nin kristal kafesi içerisindeki çözünürlüklerinin belirlenmesi için ağırlıkça % 0 ile % 15 oranlarında katkılanmış numuneler 0^o - 80^o tarama aralığı ve 0.03 derece/sn tarama hızında test edildi ve kırınım açıları bulundu. Kırınım açıları kullanılarak her kompozisyon için kafes parametresi değerleri belirlendi.

VII.5. Tane Büyütme İşlemleri ve Tane Boyutunun Belirlenmesi

Tane büyütme işlemleri için optimum sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerin 5 ^oC'lik bir ısıtma hızında 1400 ve 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat süreyle tavlanması ile gerçekleştirildi. Tane büyütme işlemleri esnasında numunelerin kirlenmesini (cross contamination) önlemek için her numune alümina tüpler içerisine konuldu. Tane büyütme işlemlerinden sonra fırın belirtilen sıcaklıklardan oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Değişik sıcaklık ve bekleme sürelerinde taneleri büyütülen numunelerin tane boyutları mikro yapı resimleri üzerinden "Ortalama Doğrusal Kesme Metodu" (Mean Linear Intercept Method) ile aşağıdaki Denklem VII.2 kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{L_i}{N_i . M} \qquad \text{(VII.2)}$$

Burada;

D: Ortalama tane boyutu

N_i: Bilinen toplam L_i uzunluğundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı

L_i: Bilinen toplam doğru uzunluğu

M: Büyütme oranı

VII.6. Mikroyapı İncelemesi

Mikroyapı incelemelerinde Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'ndeki JEOL 6060 Lv marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Mikroyapı incelemeleri için numuneler soğuk gömme yöntemi ile kalıplandı. Numuneler 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik SiC zımparalarla yüzeydeki çizikler giderilene kadar zımparalandı ve daha sonra numune yüzeyleri 6, 3 ve 1 μm'luk

elmas pastalar kullanılarak parlatıldı. Yüzeyleri parlatılmış numuneler Şekil VII.2' deki kutu tipi bir fırında 5 ^{o}C/dak'lık bir ısıtma ve soğutma hızlarında numunelerin sinterleme sıcaklıklarının 50 ^{o}C altında 1 saat bekletmek suretiyle termal olarak dağlandı. Daha sonra SEM numunelerin yüzeyleri ince bir altın tabakası ile kaplanarak mikroyapı incelemesi için hazır hale getirildi. Ayrıca EDS (Enerji dispersive X-ışını spektrometre) analiz ünitesi ile tane içi ve tane sınırlarının mikro analizleri yapıldı.

VII.7. Sertlik ve Kırılma Tokluklarının Belirlenmesi

Katkı elemanlarının kübik zirkonyanın oda sıcaklığı mekanik özelliklerine olan etkisini belirlemek için Vickers mikro sertlik cihazı kullanıldı. Alaşımlanmış numunelerin oda sıcaklığındaki sertlik ölçümleri 2 kg yük 15 sn beklenerek gerçekleştirildi. Her numune üzerinde 10 adet sertlik ölçümü yapıldı. Sertlik değerleri her bir ölçümde numune yüzeyinde meydana gelen iz üzerindeki diagonallar ölçülüp aşağıdaki Denklem VII.3 kullanılarak hesap edildi.

$$H_V = \frac{1.854P}{d^2} \qquad \text{(VII.3)}$$

Burada;

H_V : Vickers sertliği

P: Uygulanan yük (kg)

d: İzin diyagonal uzunluğu (mm)

Numunelerin kırılma toklukları ise Half Peny Crack metodu kullanılarak vickers sertlik yöntemi ile aşağıdaki Denklem VII.4 kullanılarak hesap edildi [126].

$$K_{IC} = 0.016\left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2}\left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \qquad \text{(VII.4)}$$

Burada;

K_{IC} : Kırılma tokluğu

E : Malzemenin elastikiyet modülü

H_V : Malzemenin Vickers sertliği

P : Uygulanan yük

C : Çatlak uzunluğu

VII.8. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için 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. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde doğru sonuçlar almak için numune tutucusundaki iki gözenekli elektrot arasına yerleştirilen numune yüzeylerinin elektrot ile tam temasını sağlamak için ince bir tabaka şeklinde platin pasta ile boyandı. Bu çalışmada kullanılan platin pasta Delta Elektronik firmasından temin edildi. Platin pastanın numune yüzeyine iyi tutunması için numuneler ilk önce 600 gridlik zımpara ile zımparalanarak yüzeyleri kabalaştırıldı. Daha sonra numunelerin her iki yüzeyine fırça yardımıyla ince bir tabaka platin pasta tatbik edildi. Her iki yüzeyine platin pasta tatbik edilmiş numuneler Şekil VII.2'deki kutu tipi bir fırında alümina altlık üzerine yerleştirilip 1000 ^{o}C'de 1 saat süre ile kurutuldu.

Her iki yüzey arasında temas sağlayacağı düşünülerek boyama ve sinterleme işlemlerinden sonra yanal yüzlere taşan platin pastalar temizlendi. Ayrıca platin pastanın yüzeylere tam olarak yapıştığından emin olmak için her numune avometre yardımıyla ölçüldü ve yalnızca 0,5Ω direnç değeri veren numuneler deneylerde kullanıldı. Eğer bu direnç değeri elde edilmemiş ise 600 gridlik zımparalama, boyama ve kurutma işlemleri tekrar edildi.

VII.9. İyonik İletkenliğin Ölçülmesi

Elektriksel iletkenlik ölçümleri Şekil VII.3' de görülen Solartron marka 1260 ve 1296 yüksek frekans empedans analiz cihazları kullanılarak yapıldı. Ölçümler normal şartlarda 100 mHz – 13 MHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Numunelere AC 300 mV gerilim uygulandı.

Numuneler 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 ^{o}C sıcaklıklarda test edildi. Numuneler ölçüm işlemine başlamadan önce Şekil VII.4' 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 (Şekil VII.5). Daha sonra 300^{o}C'ye ısıtılan numune tutucusu 15 dk bekletilip ölçüm işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemler kademeli ısıtma ile 400, 500, 600, 700 ve 800 ^{o}C sıcaklılarda tekrar edildi. Ölçümlerin sağlamasını yapmak için 800 ^{o}C den soğutulan numuneler 400 ^{o}C'de tekrar ölçüm yapıldı ve 400 ^{o}C'de ısıtma işleminde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Deney verilerinin toplanması ve yorumlanması bir bilgisayar yardımı ile Smart ve Z view programları kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil VII.3. Solartron 1260 ve 1296 Marka Yüksek Frekans Empedans Analiz Cihazı.



Şekil VII.4. Yüksek Sıcaklık Numune Tutucusu.



Şekil VII.5. Yüksek Sıcaklık Numune Tutucusunun Fırın İçine Yerleştirilmesi.

BÖLÜM VIII

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

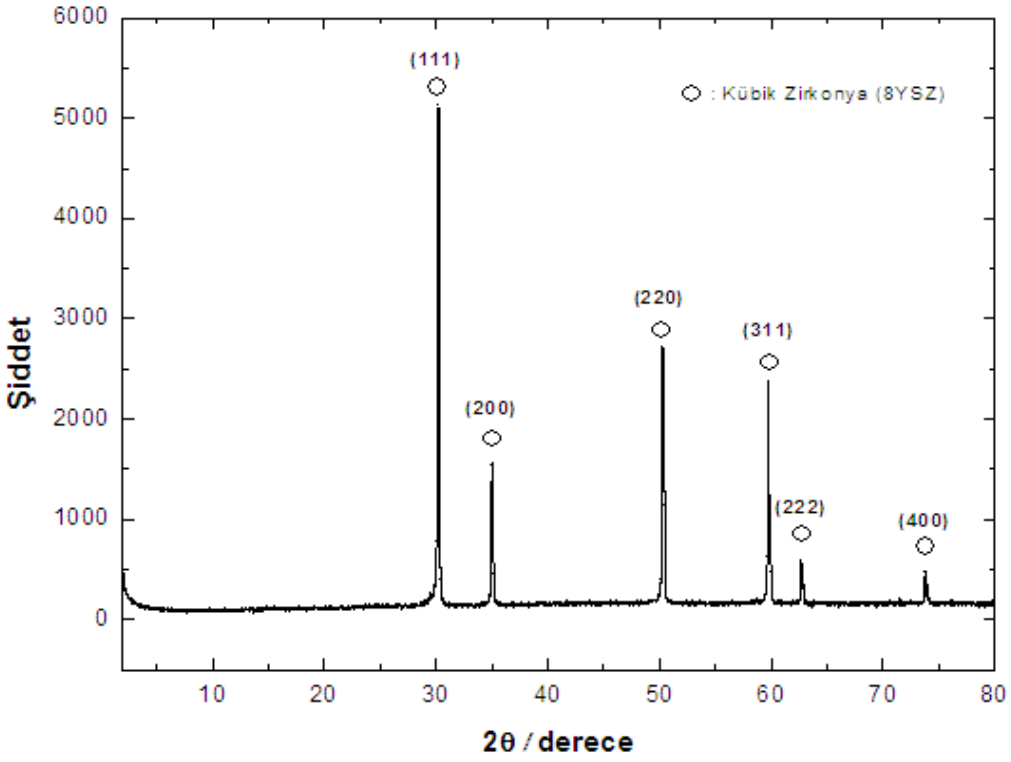
VIII.1. Katkı Elemanlarının Kübik Zirkonyanın (8YSZ) Kristal Yapı ve Kafes Parametresine Etkisi

VIII.1.1. BaO Katkılı 8YSZ Numunelerde Katkı Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim

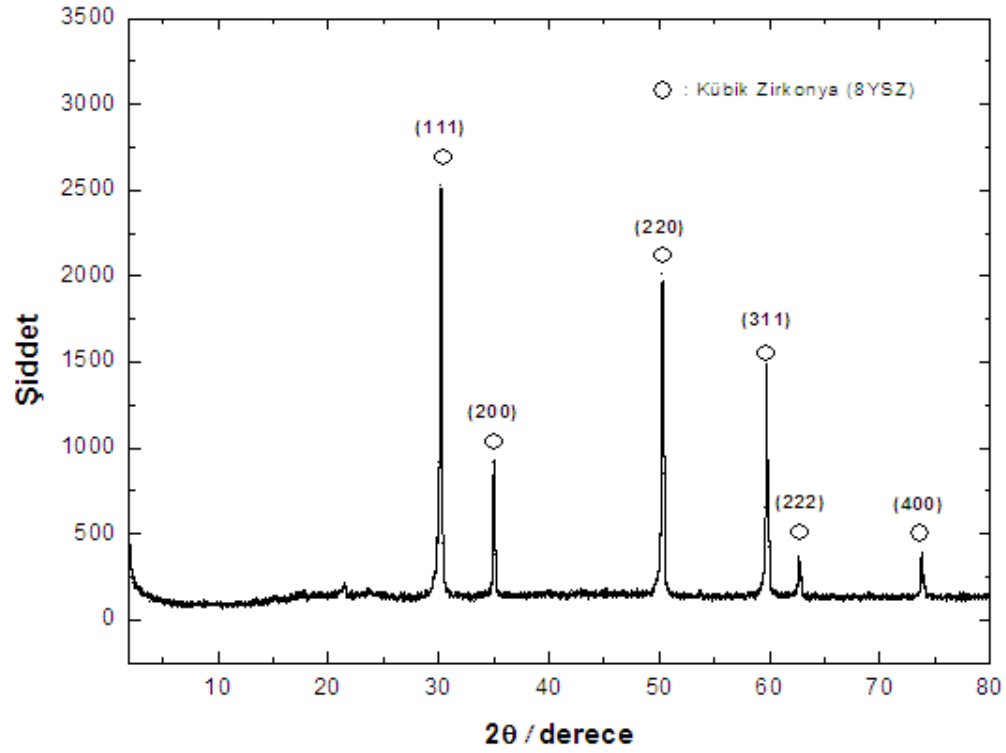
BaO ilavesiyle kübik zirkonyada (8YSZ) meydana gelebilecek kristal yapı değişikliği ve oluşabilecek ikincil fazların belirlenebilmesi için ağırlıkça % 0'dan % 15 oranına kadar BaO içeren 8YSZ numuneler 1550 ^{o}C'de 1 saat süre ile sinterlendi. Sinterlenmiş ve yüzeyleri parlatılmış numuneler XRD cihazında 0 ^{o} ile 80 ^{o} tarama aralığında 0,03 derece/sn tarama hızında test edildiler.

Şekil VIII.1'de değişik miktarlarda BaO içeren ve 1550 ^{o}C'de sinterlenmiş numunelerin XRD desenleri gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi ağırlıkça %1 oranında BaO katkılı 8YSZ numunelerde herhangi bir kristal yapı değişikliği gözlenmemiştir (Şekil VIII.1-a-b). Yani ağırlıkça %1 BaO katkısı ile ana matrisin kübik kristal yapısı, herhangi farklı bir kristal yapıya dönüşmemiştir. Fakat %1 oranının üzerindeki katkı oranlarında ana piklerin arasında daha az şiddette küçük pikler gözlenmiştir. Bu piklerin ise BaO'in ZrO_2 ile yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu $BaZrO_3$ bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. XRD sonuçlarından da görüleceği gibi BaO; kübik kristal yapılı 8YSZ içerisinde ağırlıkça % 1 oranına kadar çözünmektedir. Ağırlıkça %1 oranının üzerindeki (%5, %10 ve %15) BaO katkılı 8YSZ numunelerde ise BaO'in kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde çözünmediği bunun yerine tane sınırlarında ikinci faz olarak çökeldiği gözlenmiştir (Şekil VIII.1-c-d-e). ZrO_2 kristal kafesi içerisinde çözünmeyen BaO; yüksek sıcaklıklarda yaklaşık olarak 800 ^{o}C'in üzerinde ZrO_2 ile reaksiyona girerek $BaZrO_3$ bileşiğini oluşturur [170]. Şekil VIII.1-c-d-e'de ana pikler arasında daha az şiddette gözlemlenen bu piklerin BaO ile ZrO_2'nın yüksek sıcaklıkta oluşturduğu $BaZrO_3$ ikincil fazına ait olduğu tespit edilmiştir.

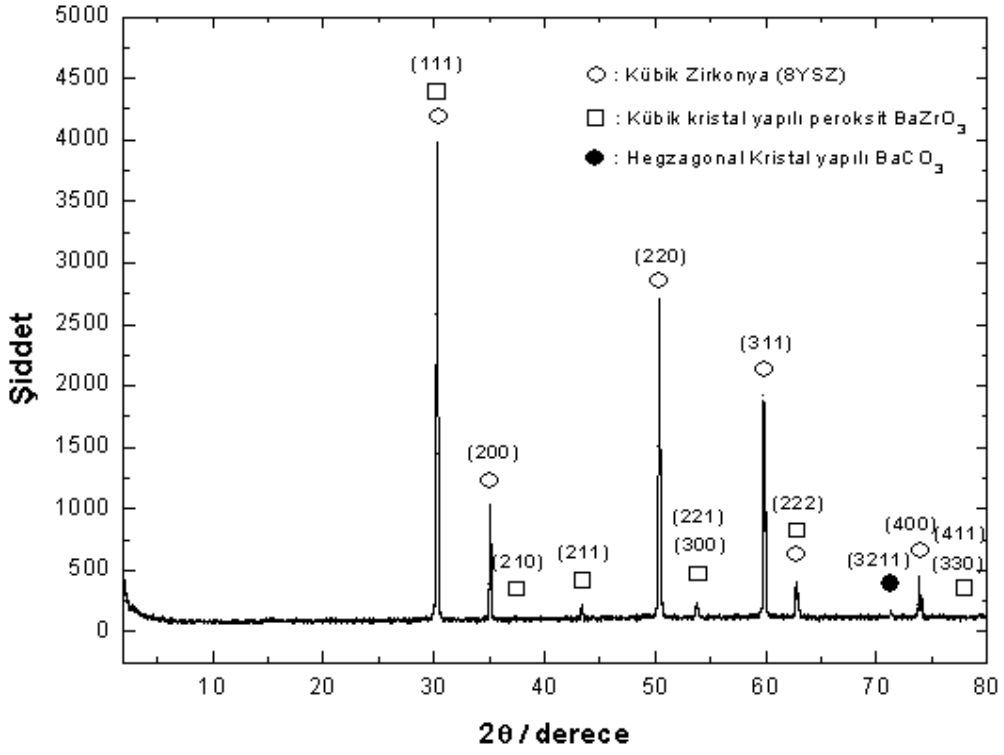
Kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde ikinci faz olarak bulunan $BaZrO_3$ bileşiğinin peroksit yapıda ve kübik krisal yapısına sahip olduğu bilinmektedir [171]. Ağırlıkça %5, 10 ve 15 oranındaki BaO katkılı 8YSZ numunelerin XRD deney sonuçları; $BaZrO_3$ kübik peroksit fazının (111), (210), (211), (222), (300)-(221) ve (411)-(330) düzlemlerinde var olduğunu göstermiştir (Şekil VIII.1-c-d-e). (3211) düzleminde bulunan fazın ise faz dönüşümüne uğramış hekzagonal kristal yapılı $BaCO_3$ fazı olduğu düşünülmektedir. BaO içerisinde az miktarda impürite olarak bulunan CO_3 bileşiğinin BaO ile reaksiyona girdiği tahmin edilmektedir.



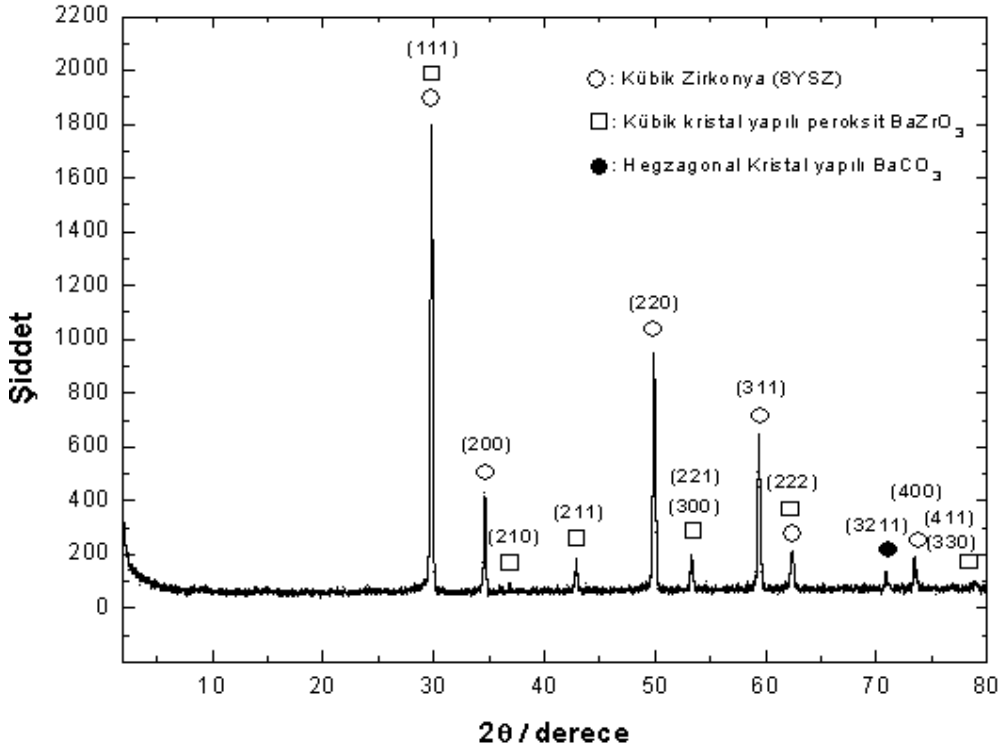
(a)


Şiddet
2θ / derece
: Kübik Zirkonya (8YSZ)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)

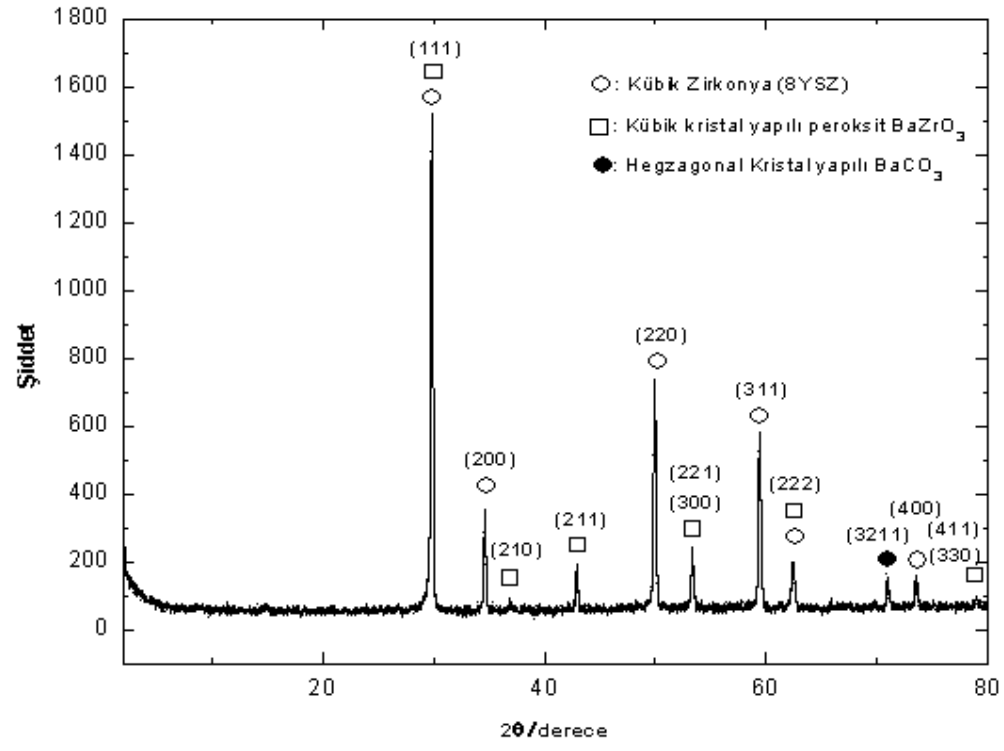
(b)


Şiddet
2θ / derece
: Kübik Zirkonya (8YSZ)
: Kübik kristal yapılı peroksit BaZrO3
: Hegzagonal Kristal yapılı BaCO3
(111)
(200)
(210)
(211)
(220)
(221)
(300)
(311)
(222)
(400)
(3211)
(411)
(330)

(c)



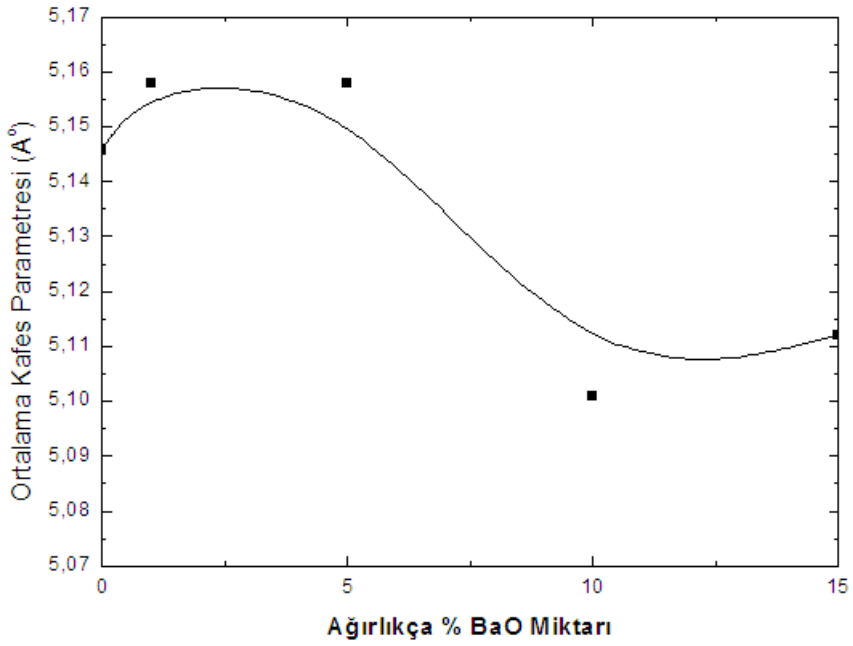
(d)



(e)

Şekil VIII.1. Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Numunelerin XRD Desenleri. **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO katkılı 8YSZ.

Şekil VIII.2'de BaO katkı elemanı ve oranının 8YSZ'nin ortalama kafes parametresi üzerine olan etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi BaO katkılı 8YSZ numunelerde ortalama kafes parametresi ağırlıkça %1 BaO oranına kadar doğrusal olarak artmış ve %5 BaO katkı oranına kadar ise kafes parametresinde herhangi bir değişme olmamıştır. Vegards'ın kuralına karşılık gelen bu doğrusallık ve ağırlıkça %1 BaO oranına kadar kafes parametresinde meydana gelen bu artışın Ba^{+2} iyonlarının ZrO_2 kübik kristal kafesi içerisinde Zr^{+4} ve Y^{+3} iyonları ile yer değiştirmesine bağlanabilir. Bilindiği gibi Ba^{+2}, Y^{+3} ve Zr^{+4}'ün iyonlarının yarıçapları sırasıyla 1.42, 1,019 ve 0,84 Å 'dur. Bu sonuçlar dikkate alındığında; kübik zirkonya (8YSZ) kristal kafesi içerisinde çözünen BaO'in iyonik yarıçapının büyük olması 8YSZ'nin ortalama kafes parametresini arttırmıştır. Ağırlıkça %1 BaO katkı oranından sonra aşırı doymuş 8YSZ-BaO katı çözeltisi 8YSZ matriks içerisinde daha fazla BaO'i çözememiş ve çözünemeyen BaO, ZrO_2 ile yüksek sinterleme sıcaklığında reaksiyona girerek $BaZrO_3$ ikinci faz bileşeğini oluşturmuştur. Bu tane sınırlarında oluşan $BaZrO_3$ ikincil fazının varlığını, yapılan XRD, taramalı elektron mikroskop ve EDS analizi sonuçlarıda kanıtlamaktadır.



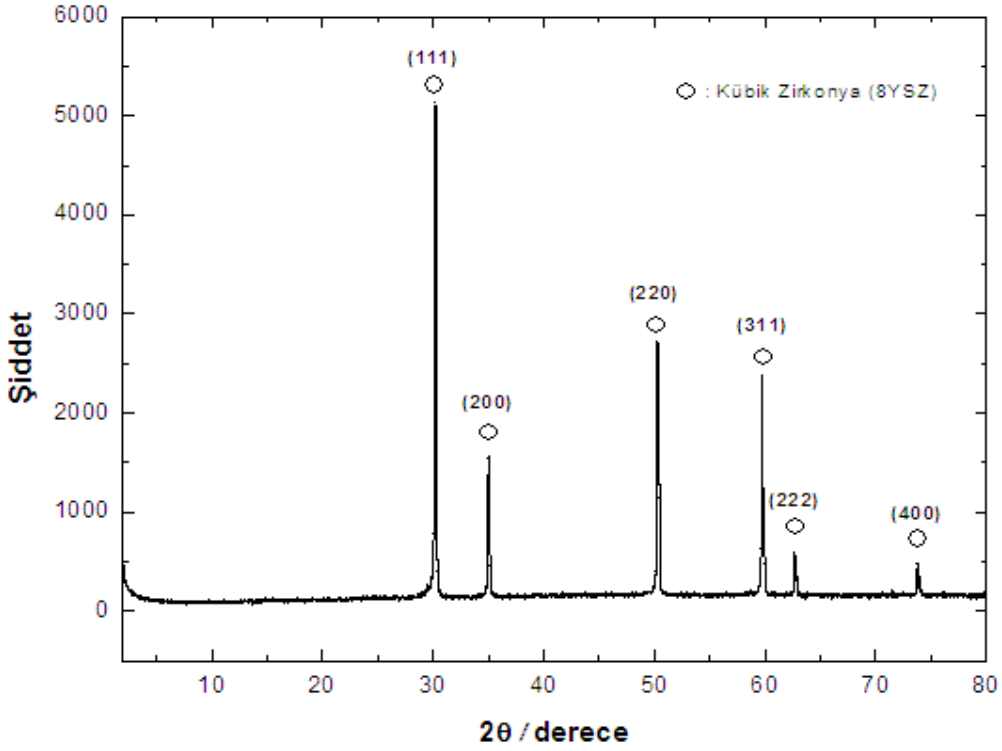
Şekil VIII.2. BaO Katkı Elemanı ve Oranının 8YSZ'nin Ortalama Kafes Parametresine Etkisi.

VIII.1.2. La_2O_3 Katkılı 8YSZ Numunelerde Katkı Oranına Bağlı Olarak Kristal Yapı ve Kafes Parametresindeki Değişim

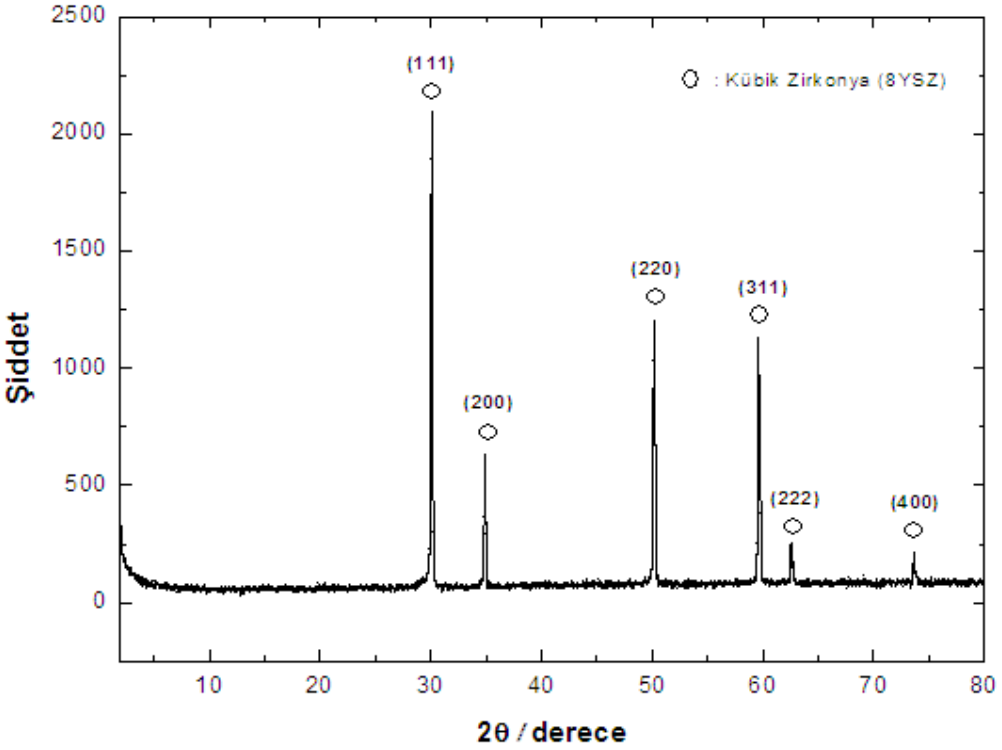
Şekil VIII.3'de değişik oranlarda La_2O_3 katkılı ve 1550 ^oC'de 1 saat sinterlenmiş numunelerin XRD desenleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ağırlıkça %1 ve %5 La_2O_3 katkı oranına sahip 8YSZ numunelerin tümünün kübik kristal yapıya sahip olduğu ve bu katkı oranlarında La_2O_3 ilavesi ile 8YSZ'nin kristal yapısında herhangi bir değişim meydana gelmediği gözlenmiştir. Fakat ağırlıkça %10 ve %15 La_2O_3 katkı oranlarında 8YSZ pikleri arasında $La_2Zr_2O_7$ piroklorik bileşiğinin meydana geldiği gözlenmiştir. Piroklorik yapı birbiri içerisine geçmiş iki farklı yapı olarak tarif edilir. Bu iki farklı yapıdan birincisi oktahedral ZrO_6'in katyon merkezli olarak sıralanmasıdır. Diğeri ise tetrahedral La_4O'in anyon merkezli olarak yerleşmesidir. İki oktahedral ve bir tetrahedral yapının birleşmesi; oktahedral kafesin hekzagonal penceresinde yerleşmiş olan La^{+3} katyonları ile $La_2Zr_2O_7$ bileşiğini oluşumunu verir [172].

XRD sonuçlarına göre La_2O_3; 8YSZ kübik kristal yapısı içerisinde ağırlıkça %5 oranına kadar çözünebilmektedir. Ağırlıkça %5 oranının üzerinde ise La_2O_3'in kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde çözünemediğini fakat $La_2Zr_2O_7$ ikincil faz olarak tane sınırlarına çökeldiğini göstermektedir. Bunun sebebi La^{+3} ile Zr^{+4} iyonu arasındaki iyonik yarıçap ve kristal yapı farklılığından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi La^{+3}'in iyonik yarıçapı 1.016 Å ve Zr^{+4}'in iyonik yarıçapı ise 0.84 Å dur. Kristal yapıları ise sırası ile La^{+3} hekzagonal sıkı paketli Zr^{+4} ise kübik kristal kafes yapısına sahiptir. Kübik zirkonya (8YSZ) matrikste çözünemeyen La_2O_3 1000 ^oC'in üzerindeki sıcaklıkta ZrO_2 ile reaksiyona girer ve piroklorik $La_2Zr_2O_7$ bileşiğini oluşturur [173].

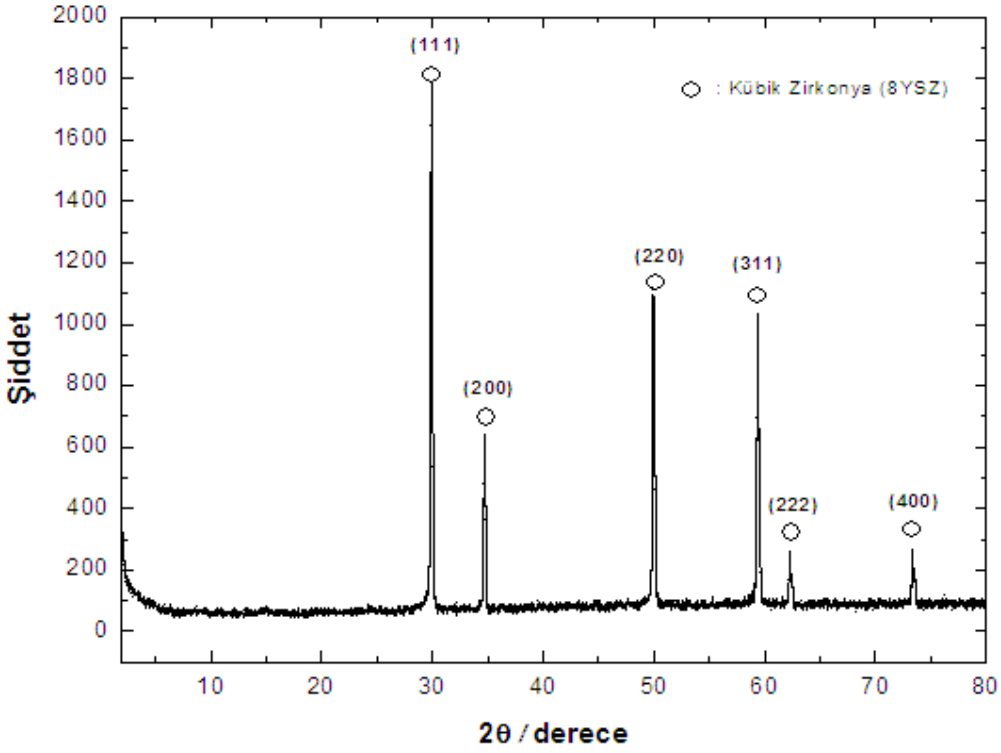
Ağırlıkça %10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin XRD desenleri incelendiğinde; (111), (200), (311), (3211), (411), (330), (2111) ve (2211) düzlemlerinde $La_2Zr_2O_7$ piroklorik bileşiğinin var olduğu görülmektedir (Şekil VIII.3-d-e).


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Şiddet
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
: Kübik Zirkonya (8YSZ)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ / derece

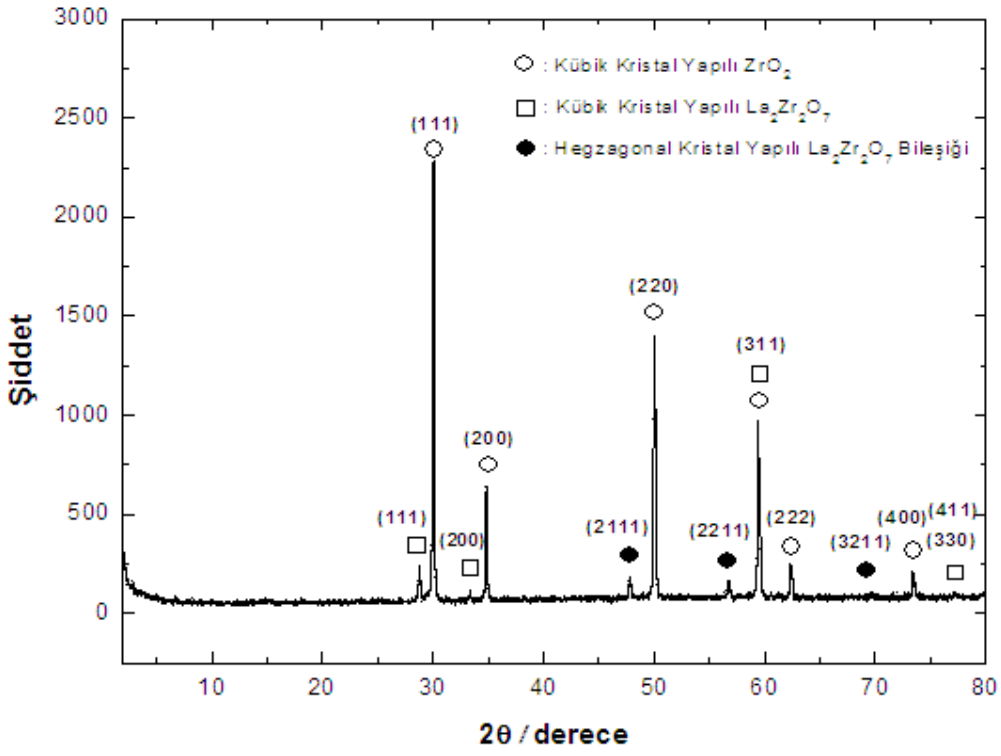
(a)


2500
2000
1500
1000
500
0
Şiddet
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
: Kübik Zirkonya (8YSZ)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ / derece

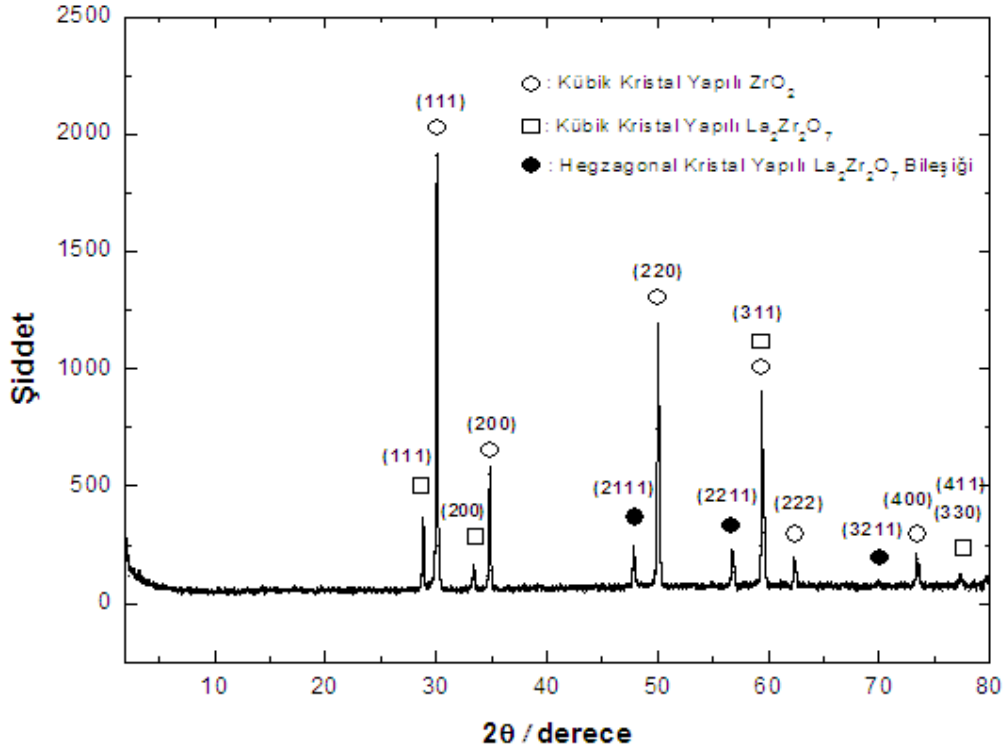
(b)


Şiddet
2θ / derece
: Kübik Zirkonya (8YSZ)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)

(c)


Şiddet
2θ / derece
: Kübik Kristal Yapılı ZrO2
: Kübik Kristal Yapılı La2Zr2O7
: Hegzagonal Kristal Yapılı La2Zr2O7 Bileşiği
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
(411)
(330)
(3211)
(2111)
(2211)

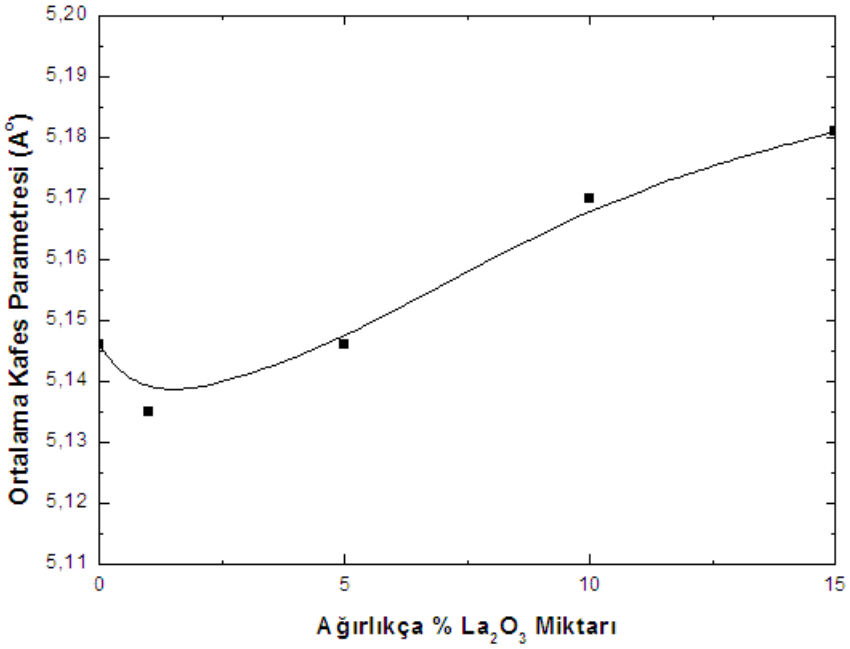
(d)



(e)

Şekil VIII.3. Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Numunelerin XRD Desenleri. **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

Şekil VIII.4'de La_2O_3'in 8YSZ'nin kafes parametresine olan etkisi görülmektedir. Şekil VIII.4'de görüldüğü gibi katkısız 8YSZ'nin kafes parametresi 5.146 Å iken bu değer ağırlıkça % 15 oranında La_2O_3 ilavesi 5.181 Å değerine çıkmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi La_2O_3 ilavesi ile 8YSZ'nin ortalama kafes parametresinde bir artma olmuştur. Vegards'ın kuralına karşılık gelen bu kafes parametresindeki artış, La^{+3} iyonlarının 8YSZ kübik kristal kafes içerisindeki Zr^{+4} ve Y^{+3} iyonları ile yer değiştirmesine bağlanabilir. Bilindiği gibi La^{+3}, Y^{+3} ve Zr^{+4}'ün iyonik yarıçapları sırası ile 1.016, 1.019 ve 0,84 Å'dur. Zr^{+4}'ün iyonik yarıçapından yaklaşık %20 oranında büyük olan La^{+3} iyonları, 8YSZ matriksi içerisinde çözünmüş ve 8YSZ'nin kafes parametresini arttırmıştır.

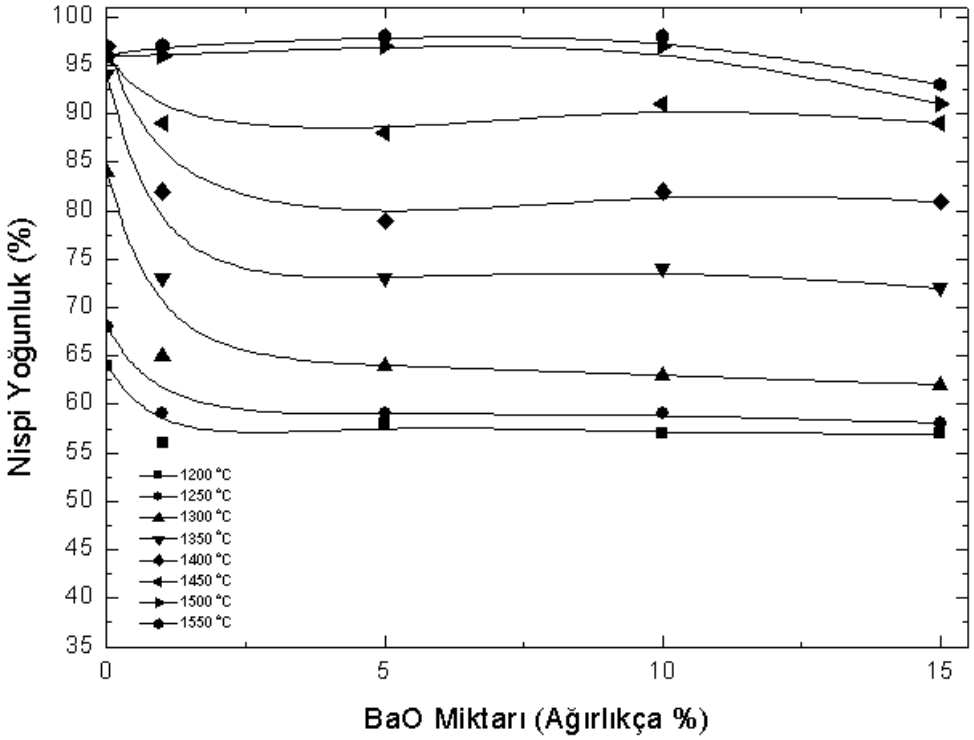


Şekil VIII.4. La_2O_3 Katkı Elemanı ve Oranının 8YSZ'nin Ortalama Kafes Parametresi Üzerine Etkisi.

VIII.2. Katkı Elemanlarının 8YSZ'nin Sinterlenebilirliğine Etkisi

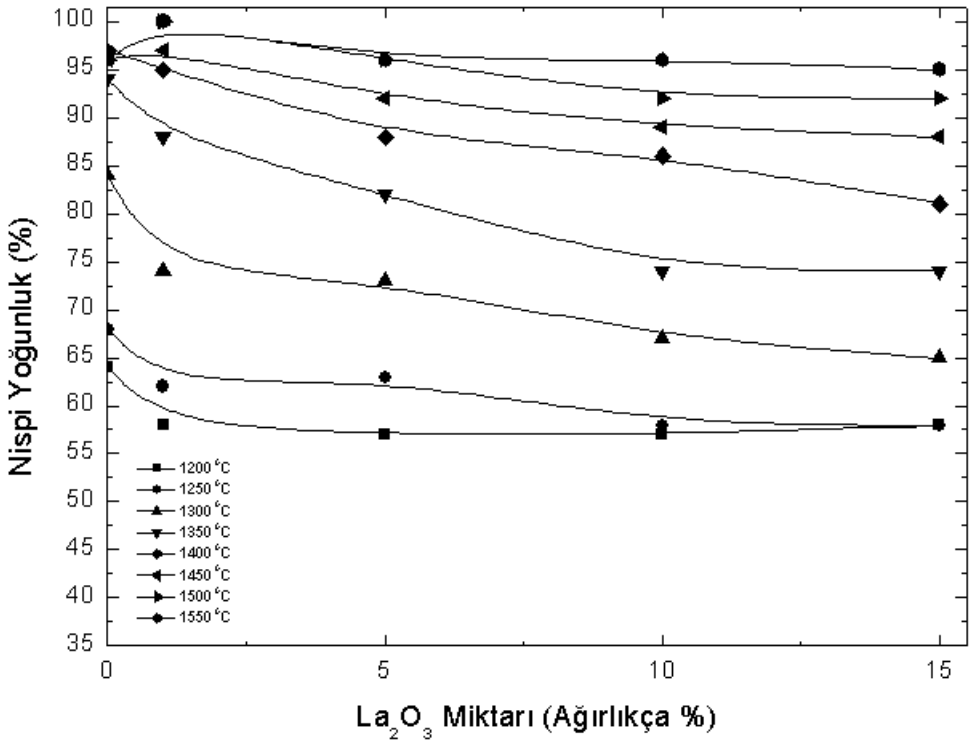
Şekil VIII.5'de BaO ilavesi ve oranının 8YSZ'nin sinterlenebilirliği üzerine etkisi görülmektedir. Değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitler 1000 ^oC sıcaklıktaki ön sinterlemenin ardından 1200 ile 1550 ^oC arasında 1 saat süre ile sinterlemiştir. Şekil VIII.5'de görüldüğü gibi katkısız 8YSZ 1400 ^oC'de % 97 nispi yoğunluğa ulaşırken ağırlıkça % 1, 5, 10 ve % 15 BaO katkılı 8YSZ kompozitler ise 1550 ^oC'de sırası ile % 97, 98, 98 ve % 93 nispi yoğunluklara ulaşıldığı görülmektedir. BaO ilavesi ile zirkonyanın sinterlenme sıcaklığı yükselmiştir. BaO katkılı numunelerde, sinterleme sıcaklığındaki artma şu şekilde açıklanabilir; Ba^{+2} ile Zr^{+4} arasındaki iyonik yarıçaplardaki farklılık %69 olduğu için BaO, 8YSZ matriks içerisinde ağırlıkça %1 oranına kadar çözünebilmektedir. %1 BaO oranından sonra BaO kübik zirkonya (8YSZ) ile 800 ^oC'in üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona girer ve $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiğini oluşturmaktadır. 8YSZ matriks içerisinde bulunan $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiği sinterleme sıcaklığını yükseltmiş olabilir. Ayrıca 8YSZ matriks içerisinde çözünen BaO ile zirkonya arasındaki difüzyon katsayıları arasındaki fark sinterleme sıcaklığını yükseltmiş olabilir. Zirkonyanın tane sınırlarında bulunan $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiği ve 8YSZ matriks taneleri arasındaki,

Young modülü ve termal genleşme katsayılarındaki farklılık yoğunluğun bir miktar azalmasına sebep olmuş olabilir.



Şekil VIII.5. BaO Katkısının 8YSZ'nin Yoğunlaşmasına Etkisi.

Şekil VIII.6'da La_2O_3 katkısının 8YSZ'nin sinterlenebilirliğine olan etkisi görülmektedir. Değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler 1000 ^oC sıcaklıktaki ön sinterlemenin ardından 1200 ile 1550 ^oC sıcaklık aralığında 1 saat süre ile sinterleme yapıldı. Sıcaklık arttıkça yoğunlaşmada artma olduğu Şekil VIII.6'da görülmektedir. Nispi yoğunluklar; katkısız 8YSZ için 1400 ^oC'de % 97 ve 1550 ^oC'de 1 saat sinterlenen ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise sırası ile % 100, 96, 96 ve 95 olduğu görülmektedir. Özellikle ağırlıkça %1 La_2O_3 katkı oranından sonra yoğunluklarda bir miktar düşme olduğu görülmektedir. Bunun sebebi; 8YSZ matriks içerisinde çözünemeyen La_2O_3, ZrO_2 ile yüksek sinterleme sıcaklığında $La_2Zr_2O_7$ proklorik bileşiğinin meydana getirir. Bu tane sınırlarında oluşan ikinci faz proklorik $La_2Zr_2O_7$ bileşiği yoğunlukta azalmaya sebep olmuş olabilir.



Şekil VIII.6. La_2O_3 Katkısının 8YSZ'nin Yoğunlaşmasına Etkisi.

Şekil VIII.5'de değişik oranlarda BaO katkısının 8YSZ seramiğin nispi yoğunluğuna olan etkisi görülmektedir. BaO ilavesi ile kübik zirkonyanın nispi yoğunluklarında bir miktar artma olduğu görülmektedir (Şekil VIII.5). Bu yoğunluktaki artma sadece, ağırlıkça %1 ile % 10 oranları arasındaki BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde görüldü. Ağırlıkça %15 BaO katkılı 8YSZ kompozitte ise yoğunlukta bir miktar düşme olduğu görüldü. XRD çözünebilirlik deney sonuçlarına göre BaO zirkonya matriks içerisinde ağırlıkça %1 oranına kadar çözünebilmektedir. Ağırlıkça %1 oranından sonraki BaO bileşimlerinde BaO, kübik zirkonyanın tane sınırlarında ikinci faz olarak çökelir ve tane sınırında bu ikinci fazın hacimsel miktarındaki artış hem sinterlenme sıcaklığını arttırmıştır hemde yoğunlukta bir miktar düşme meydana getirmiştir. XRD sonuçları; tane sınırlarında oluşan bu ikinci faz bileşiğinin $BaZrO_3$ olduğunu göstermiştir.

Şekil VIII.6'da değişik oranlardaki La_2O_3 ilavesinin 8YSZ seramiğin nispi yoğunluğuna olan etkisi görülmektedir. Kübik zirkonya (8YSZ) içerisine ilave edilen La_2O_3 miktarındaki artış ile yoğunlukta bir miktar azalma gözlenmiştir (Şekil VIII.6). Özellikle ağırlıkça %1 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitte nispi yoğunlukta bir artma gözlenmiştir. La_2O_3 ile 8YSZ'nin iyonik yarıçap ve kristal

yapılarındaki farklılıktan ötürü 8YSZ kristal yapısı içerisinde La_2O_3 sınırlı miktarda çözünebilmektedir. Kübik zirkonya (8YSZ) matrikste çözünen ağırlıkça %1 La_2O_3 bileşimi tane sınırlarının kolay difüzyon olmasını sağlar ve böylece yoğunlukta bir artma olur. Özellikle ağırlıkça %1 La_2O_3 katkısından sonra kübik zirkonyanın yoğunluğunda, katkı miktarının artması ile bir miktar düşme olduğu görülmektedir (Şekil VIII.6). Bunun sebebi; 8YSZ kübik kristal yapısı içerisinde çözünemeyen düşük viskositeye sahip La_2O_3'in camsı faz olarak tane sınırlarına çökelmesidir. Kübik zirkonya tane sınırlarında çökelmiş olan bu camsı faz 1550 ^oC gibi bir yüksek sinterleme sıcaklığında buharlaşır ve bunun sonucunda tane sınırlarında gözenekler meydana getirir. Bu tane sınırlarındaki düşük viskositedeki camsı fazın buharlaşması ile meydana gelen gözenekler yoğunluklarda bir miktar azalmaya sebep olmuştur.

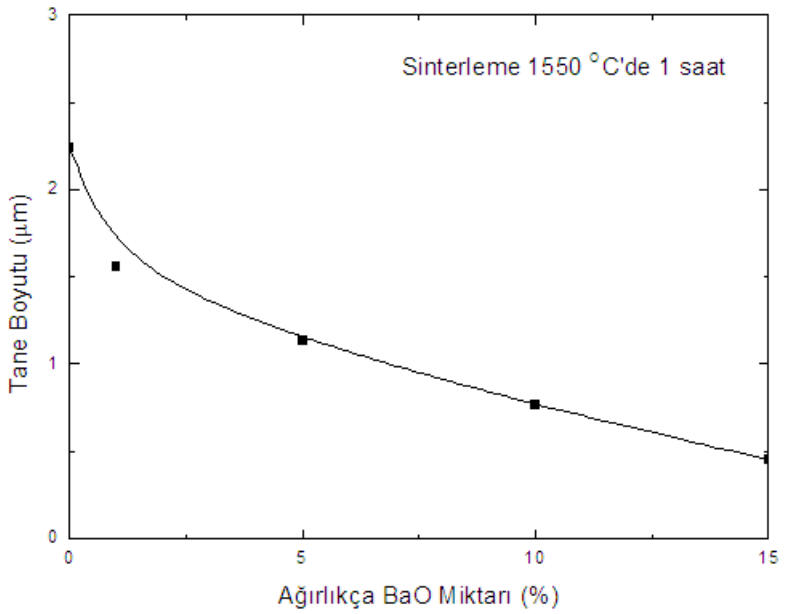
VIII.3. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına Katkı Elemanlarının Etkisi

VIII.3.1. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına BaO Katkısının Etkisi

Şekil VIII.7'de tane boyutunun BaO miktarı ile değişimi görülmektedir. BaO miktarındaki artış ile 8YSZ seramiklerin tane boyutunda bir azalma olduğu görülmektedir. 1400 ^oC'de 1 saat süre ile sinterlenen katkısız 8YSZ'nin tane boyutu 2.24 μm iken, 1550 ^oC'de 1 saat sinterlenen BaO - 8YSZ kompozitlerde ise tane boyutları sırası ile ağırlıkça %1 BaO katkılıda 1.56 μm, %5 BaO katkılıda 1.13 μm, %10 BaO katkılıda 0.76 μm ve %15 BaO katkılı 8YSZ kompozitte ise 0.45 μm olarak hesaplandı. BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde meydana gelen tane boyutundaki azalma şu şekilde açıklanabilir; BaO ile ZrO_2 arasındaki iyonik yarıçaplar arasındaki fark %69'dur ve ayrıca valans değerlikleri de birbirine yakın olmadığı için BaO katkı elemanı 8YSZ matriks içerisinde katı çözelti oluşturmak yerine tane sınırlarında ikinci bir faz olarak çözünür ve pinning etkisi yaparak tane sınırlarının hareketini kısıtlar. Bu tane sınırlarında oluşan bu ikinci fazın $BaZrO_3$ bileşiğine ait olduğu XRD deney sonuçları ile tespit edilmiştir.

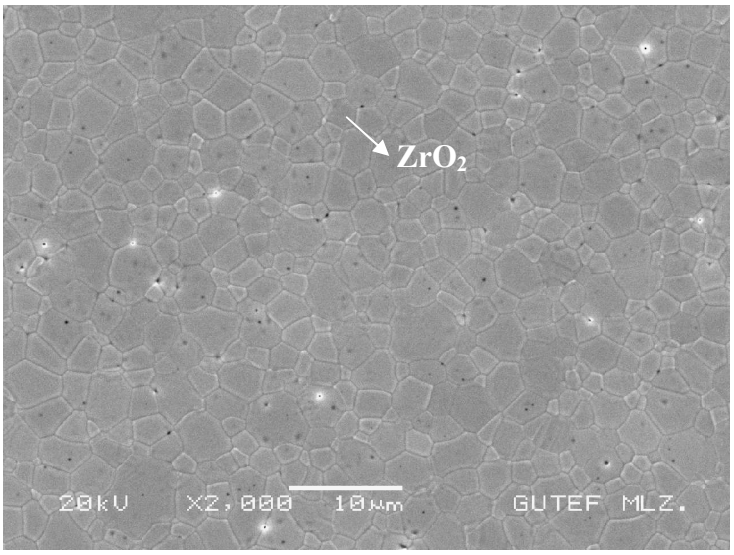
Katkısız ve BaO katkılı kübik zirkonya kompozitlerde tane büyümesindeki farklılıklar, tane sınırlarında çözünen katyonların segregasyonundaki farklılıklar ile ilişkilidir. EDS sonuçlarıda kübik zirkonyanın tane sınırında BaO konsantrasyonunun daha fazla olduğunu gösterdi (Şekil VIII.9-VIII.12). BaO'in kübik zirkonya (8YSZ) matrikste düşük çözünürlüğü (ağırlıkça %1), difüzyona karşı bir bariyer olarak rol oynar. Kübik zirkonya matrikste BaO'in düşük çözünürlüğü nedeni ile tane

büyümesi; BaO içeren kübik zirkonya kompozitlerde daha düşük olacağı beklenilir. Katkısız kübik zirkonya, BaO katkılı kübik zirkonya (8YSZ) kompozit ile karşılaştırıldığında hızlı tane büyümesine uğrar ve tane sınırlarına sadece sınırlı katyon segregasyonu olur. Sonuç olarak katkısız kübik zirkonya daha düşük bir tane sınırı kohesiv dayanımına ve daha yüksek bir tane sınırı hareketliliğine ve enerjisine sahiptir.

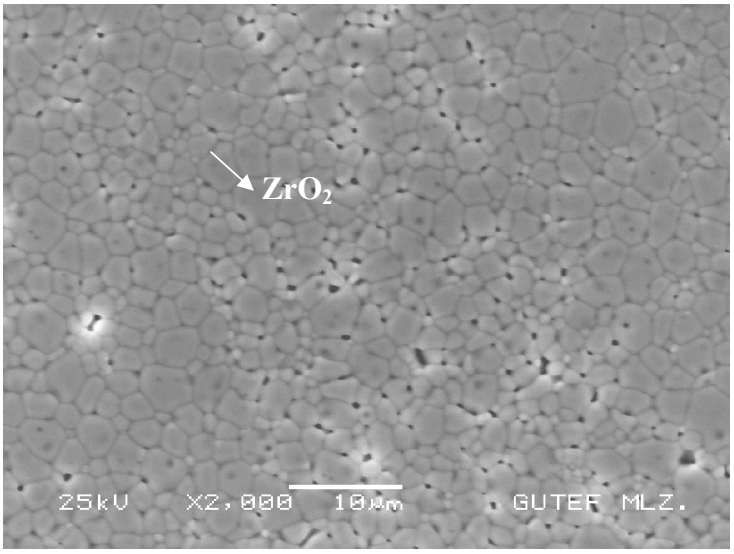


Şekil VIII.7. 8YSZ'nin Tane Boyutunun BaO İlavesi İle Değişimi.

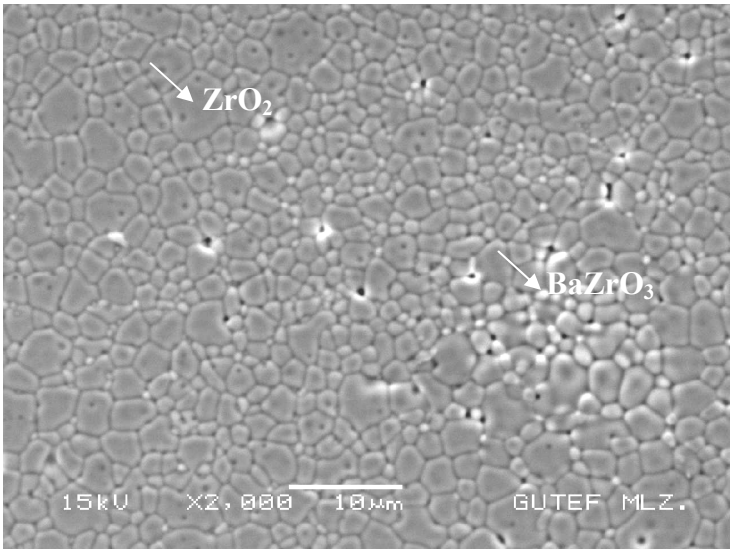
Şekil VIII.8'de katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ numunelerin 1400 ve 1550 ^{o}C'de 1 saat sinterleme sonrası ve tavlama öncesi mikroyapıları görülmektedir. Katkısız 8YSZ eş kesimli, köşeli ve iri taneli bir yapıya sahiptir. BaO katkılı 8YSZ'ler ise eş kesimli, üniform dağılımlı, yuvarlak ve daha küçük taneli yapılardan oluştuğu görülmektedir. Kübik zirkonyanın tane sınırlarında bulunan ince taneli yapı $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiğine aittir. Bu ikinci faz bileşiği 8YSZ matrikste çözünemeyen BaO'in ZrO_2 ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir.


ZrO2
20kV X2,000 10µm GUTEF MLZ.

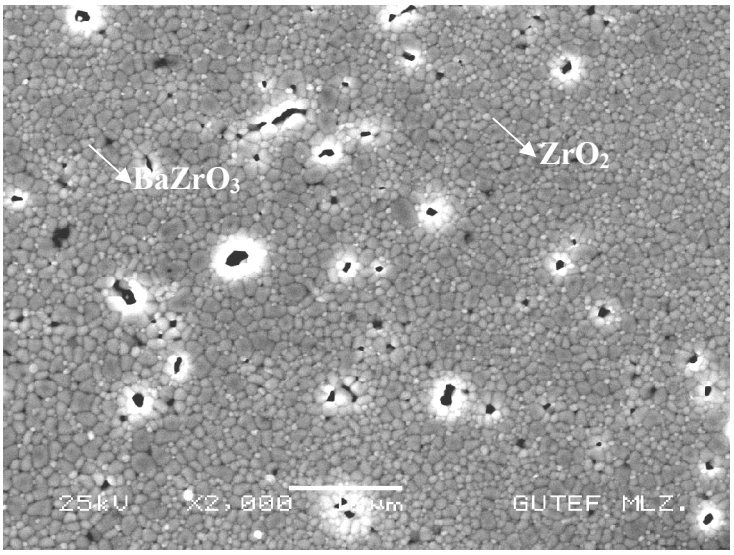
(a)


ZrO2
25kV X2,000 10µm GUTEF MLZ.

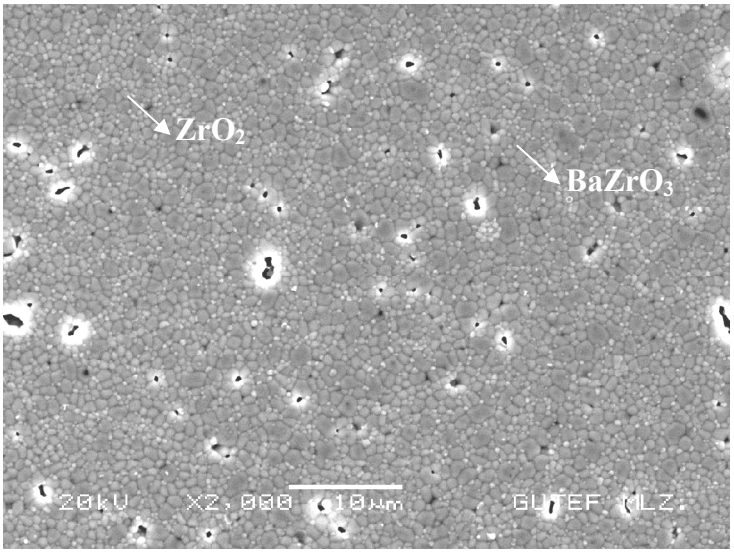
(b)


ZrO2
BaZrO3
15kV X2,000 10µm GUTEF MLZ.

(c)



(d)

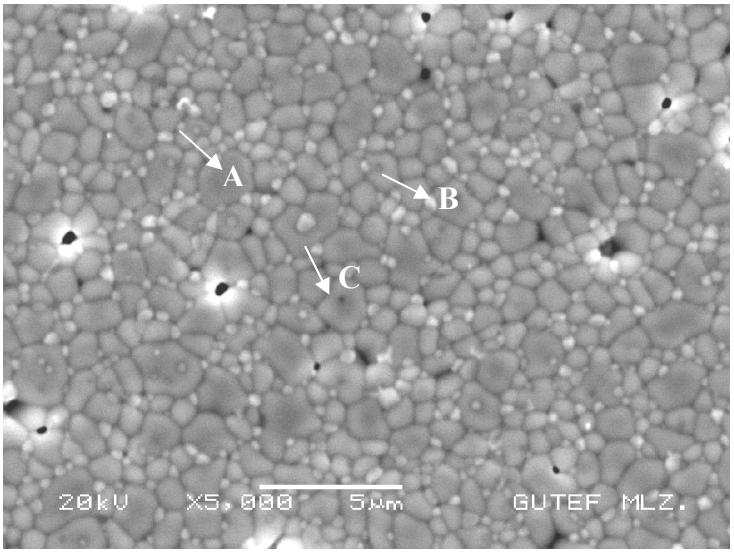


(e)

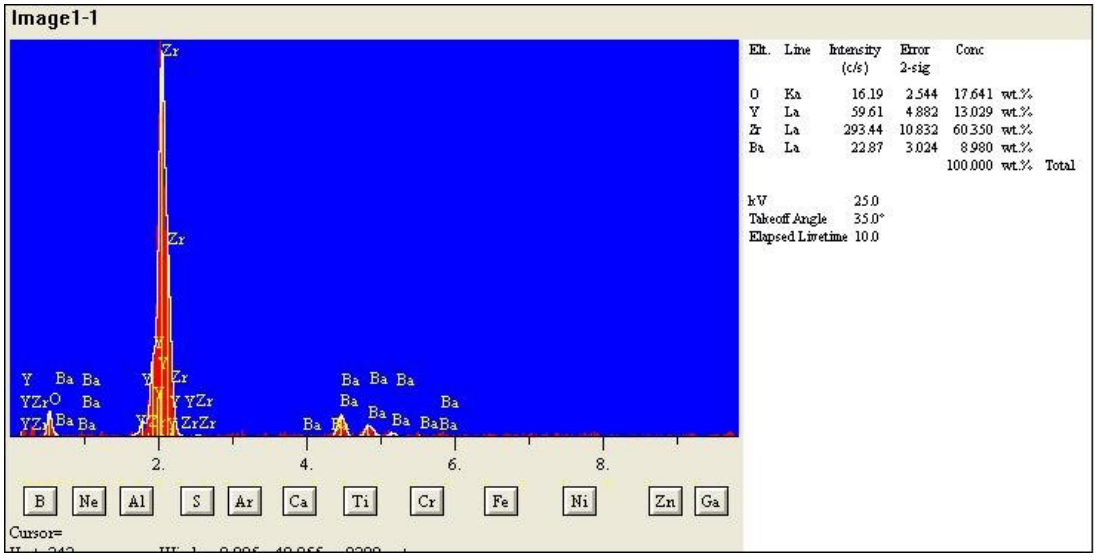
Şekil VIII.8. Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Seramiklerde Tavlama Öncesi SEM Mikroyapı Resimleri. **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO Katkılı 8YSZ.

Şekil VIII.9-VIII.12'deki EDS analiz sonuçları incelendiğinde; BaO katkısının 8YSZ'nin tane içinde ağırlıkça % 8.98 oranında çözünürken tane sınırlarında ikinci faz olarak ağırlıkça % 12.071 oranında çözündüğü görülmektedir. Ba^{+2} ile Zr^{+4} arasındaki valans yük değerindeki uyumsuzluk ve iyonik yarıçap arasındaki farkın yüksek olması nedeni ile BaO kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde sınırlı miktarda çözünmüştür ve Ba^{+2} konsantrasyonunun tane içinde düşük olduğu gözlenmiştir. Buna karşın bu yukarıda belirtilen sebeplerden ötürü Ba^{+2} katyonu 8YSZ'nin tane sınırlarında çökelmiştir ve tane sınırlarında Ba^{+2} konsantrasyonunun yüksek olduğu görülmektedir (Şekil VIII.9-VIII.12).

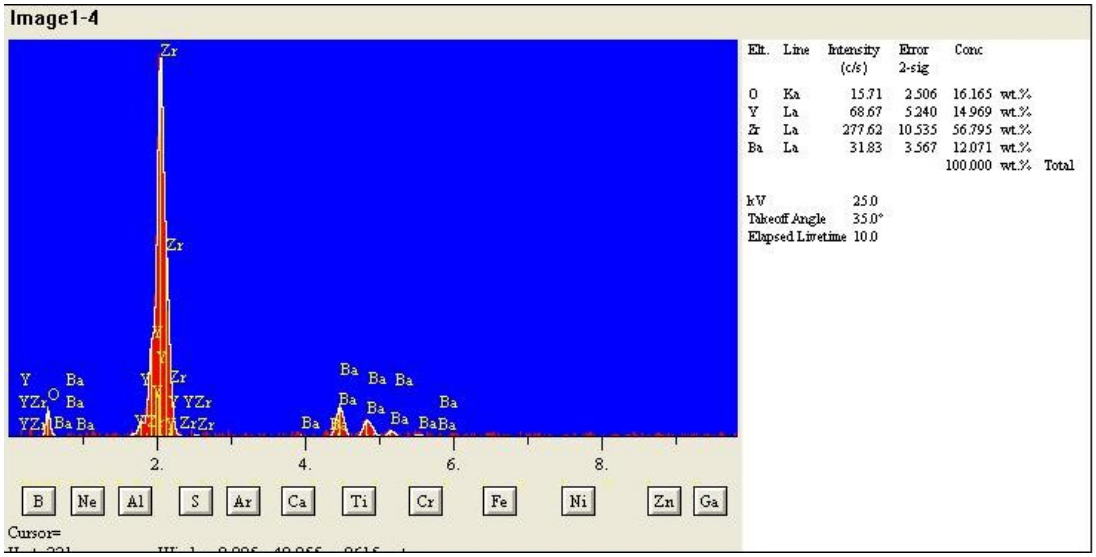
Şekil VIII.11'de B noktasından alınan EDS analizi sonucuna göre; Ba^{+2}, Zr^{+4} ve O^{-2} elementlerinin B noktasında bulunması $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiğinin tane sınırlarında oluştuğunu kanıtlamıştır.



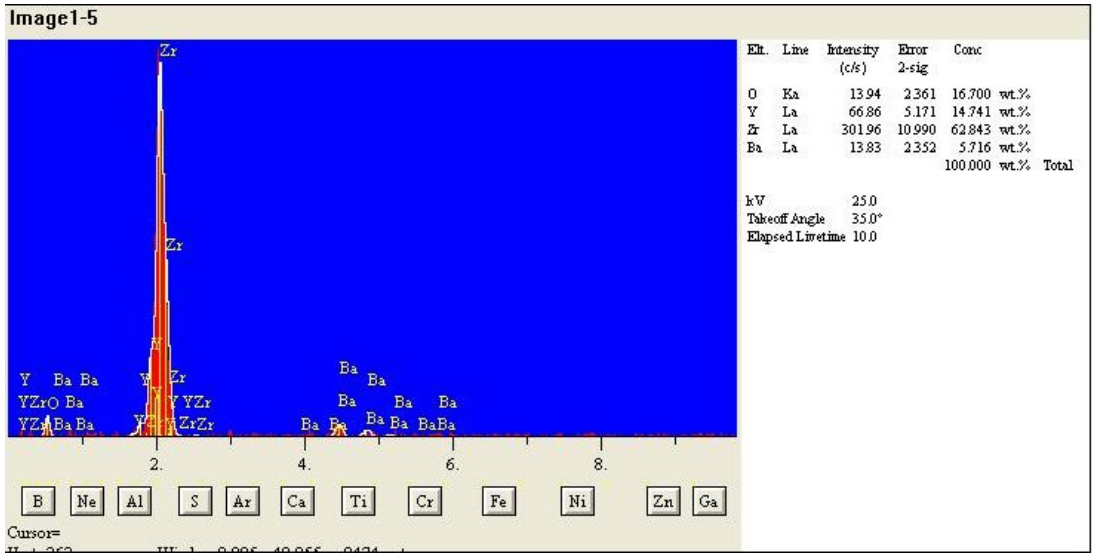
Şekil VIII.9. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS Analizi.



Şekil VIII.10. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin A Noktasından EDS Analizi.

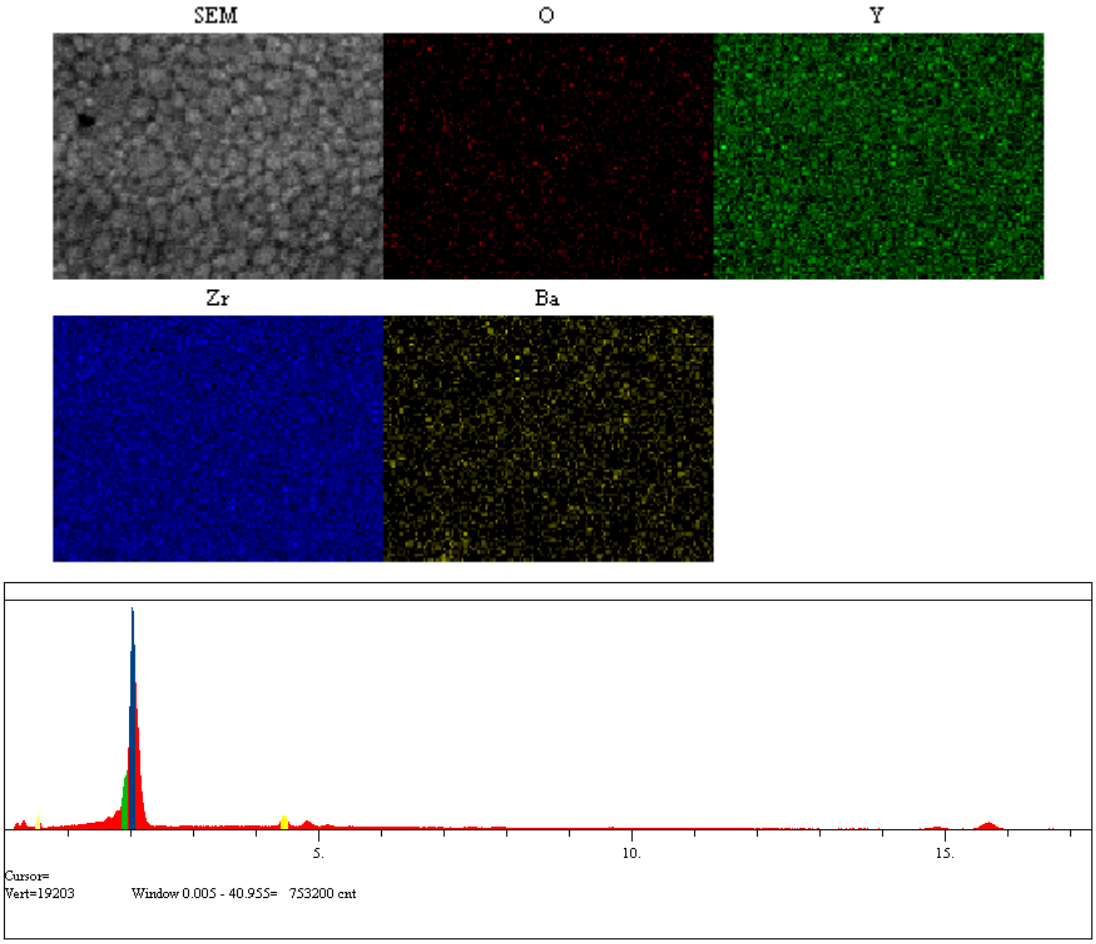


Şekil VIII.11. 1550 ^{o}C'de 1 saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin B Noktasından EDS Analizi.



Şekil VIII.12. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin C Noktasından EDS Analizi.

Şekil VIII.13'de BaO katkılı 8YSZ kompozit numunelerin XRF cihazı ile elementel olarak haritalaması görülmektedir. Kollodial işlem ile üretilen BaO katkılı 8YSZ kompozit numunelerin XRF element haritalaması sonuçları incelendiğinde, BaO ilavesinin 8YSZ matriks içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil VIII.13). EDS element haritalama sonuçlarına göre BaO ilavesinin kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde kollodial işlem ile homojen bir karışım sağlandığı sonucuna varıldı.

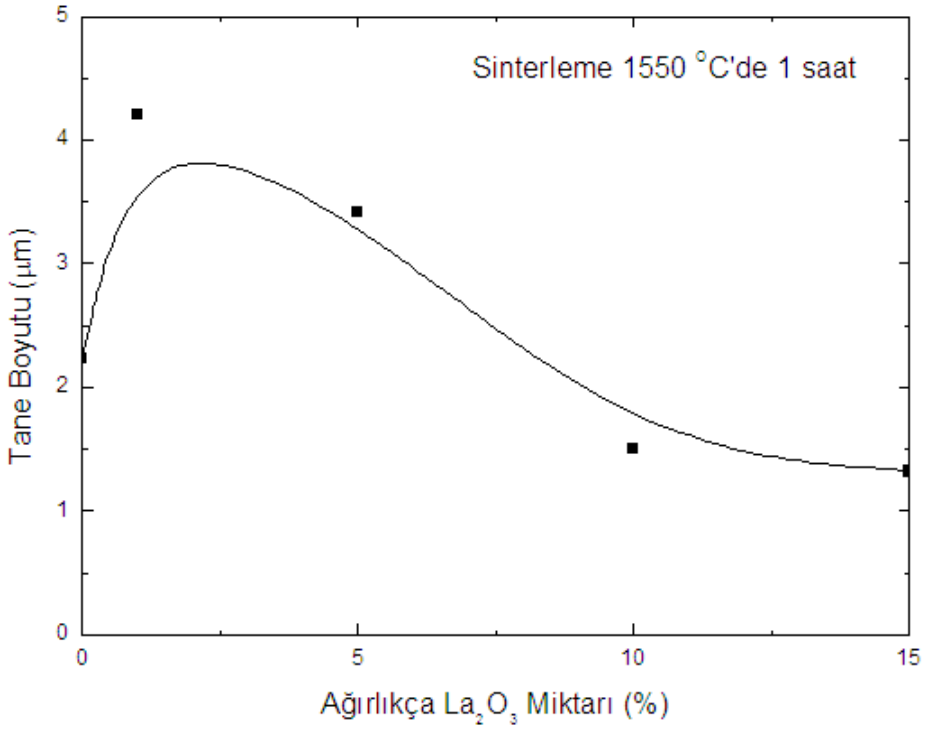


Şekil VIII.13. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 BaO Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS (mapping) Element Haritası.

VIII.3.2. 8YSZ'nin Tane Yapısına ve Mikroyapısına La_2O_3 Katkısının Etkisi

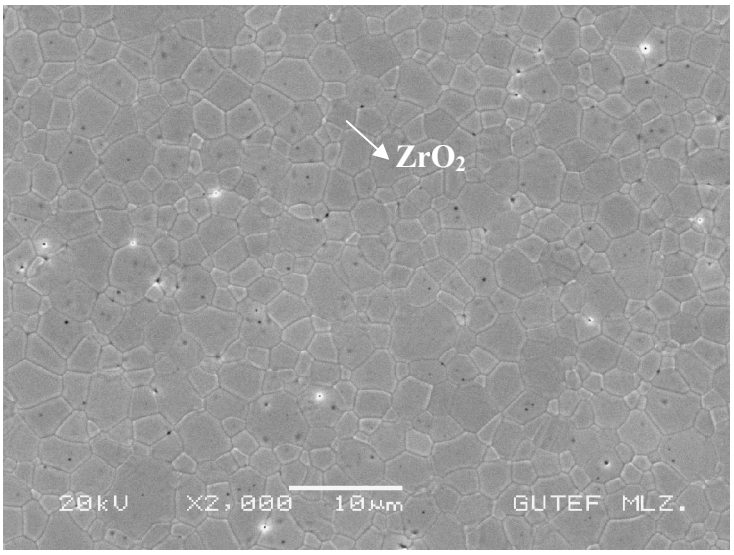
Şekil VIII.14'de tane boyutunun La_2O_3 miktarı ile değişimi görülmektedir. La_2O_3 miktarındaki artış ile 8YSZ seramiklerin tane boyutunda bir azalma olduğu görülmektedir. 1400 ^{o}C'de 1 saat sinterlenen katkısız 8YSZ'nin tane boyutu 2.24 µm iken 1550 ^{o}C'de 1 saat sinterlenen La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise ortalama tane boyutları sırası ile %1 katkılıda 4.2 µm, %5 katkılıda 3.42 µm, %10 katkılıda 1.5 µm ve %15 katkılıda ise 1.32 µm olarak hesaplandı. Şekil VIII.14'de ağırlıkça %1 La_2O_3 katkılı 8YSZ numunenin tane boyutunda bir artış olduğu görülmektedir. Çözünürlük bölümünde de açıklandığı gibi ağırlıkça %1 La_2O_3 kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde çözünmüştür ve bu matrikste çözünen La_2O_3, 8YSZ tane sınırlarının hareketini kolaylaştırmış ve tane büyümesine neden olmuştur. Ağırlıkça %5, 10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise tane boyutunda katkı miktarının

artışı ile doğru orantılı olarak tane boyutunda bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi; katkı elemanı olan La_2O_3'in %1 oranından sonra artık camsı faz olarak tane sınırlarına çökelmesidir. Bu tane sınırlarındaki camsı faz kübik zirkonya tane sınırlarının hareketini kısıtlamış ve tane boyutunda bir azalmaya sebep olmuştur. Ayrıca tane sınırlarında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen proklorik $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiği tane sınırlarının kohesiv direncini arttırarak tane sınırlarının hareketini kısıtlamıştır.

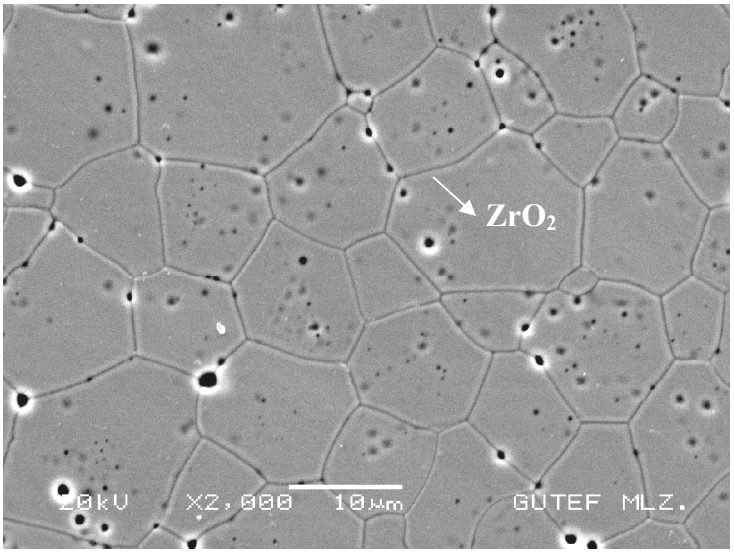


Şekil VIII.14. 8YSZ'nin Tane Boyutunun La_2O_3 İlavesi İle Değişimi.

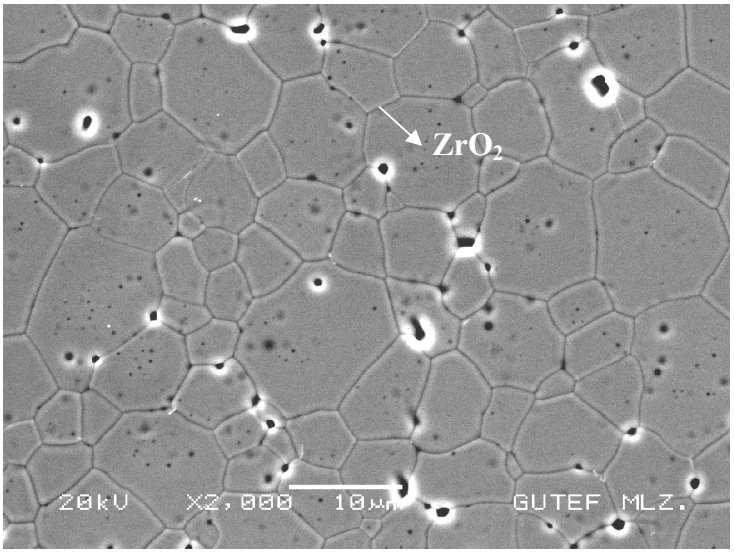
Şekil VIII.15'de katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin 1400 ve 1550 ^oC'de 1 saat süre ile sinterleme sonrası ve tavlama öncesi mikroyapıları görülmektedir. Katkısız 8YSZ eş kesimli, köşeli ve iri taneli bir yapıya sahiptir (Şekil VIII.15-a). Değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler ise köşeli ve eş kesimli zirkonya tanelerin arasında yerleşmiş olan küresel ve daha ufak taneli $La_2Zr_2O_4$ proklorik ikinci faz bileşiği taneleri görülmektedir (Şekil VIII.15-b-c-d- e).


ZrO2
20kU X2,000 10µm GUTEF MLZ.

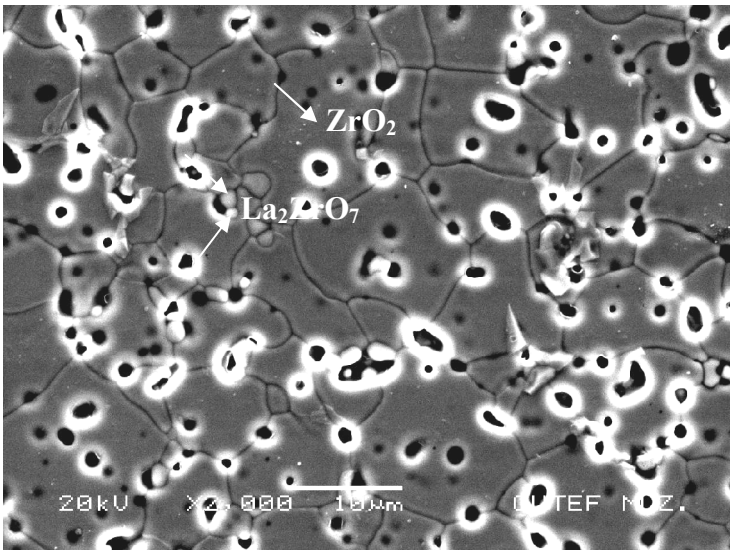
(a)


ZrO2
20kU X2,000 10µm GUTEF MLZ.

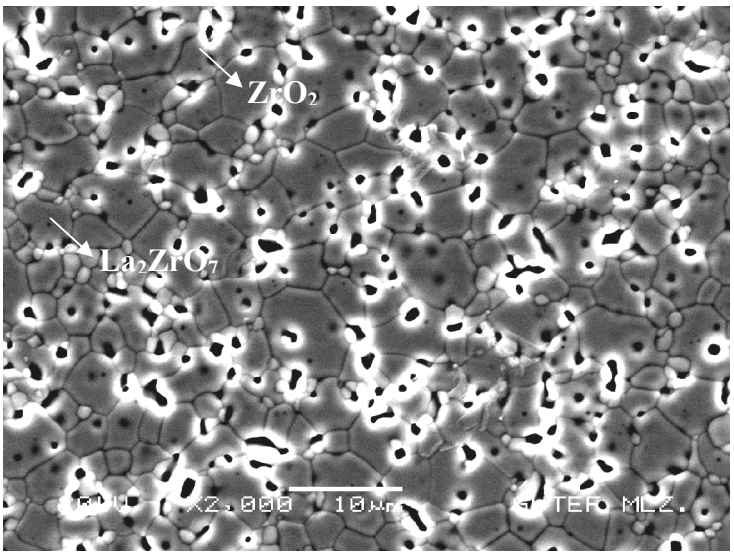
(b)


ZrO2
20kU X2,000 10µm GUTEF MLZ.

(c)



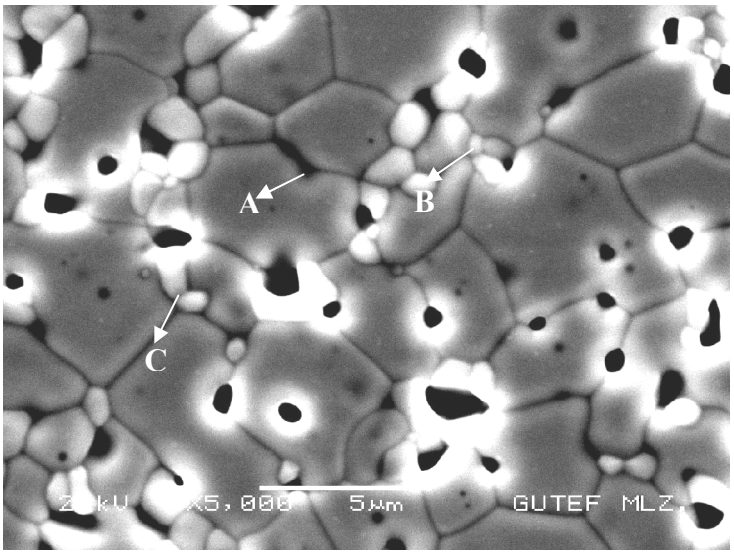
(d)



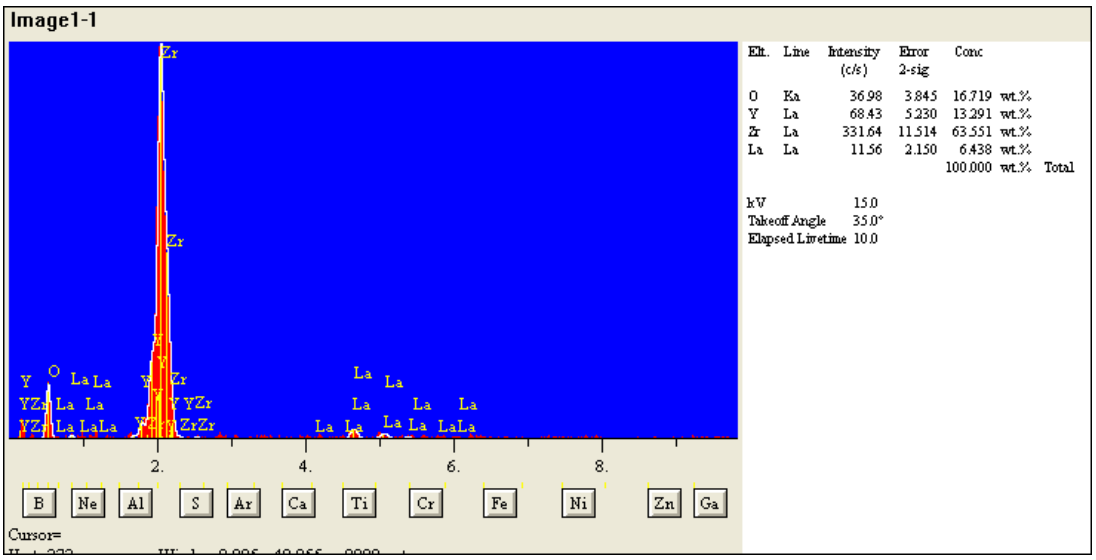
(e)

Şekil VIII.15. Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Seramiklerde Tavlama Öncesi SEM Mikroyapı Resimleri. **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3 **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

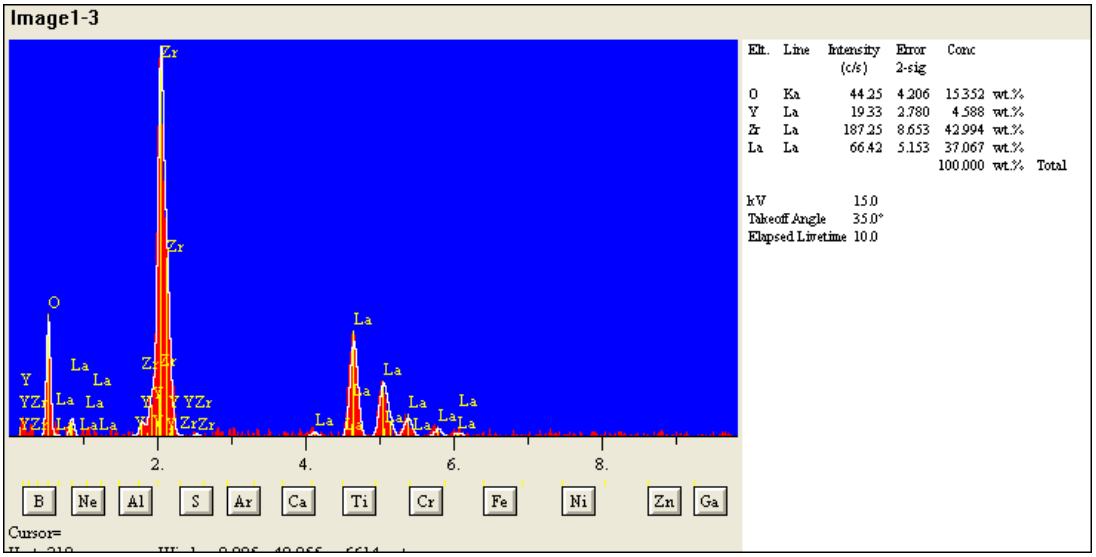
Şekil VIII.16-VIII.19'daki EDS analizi sonuçlarına incelendiğinde; La_2O_3 katkısının 8YSZ'nin tane içinde ağırlıkça % 6.438 oranında çözünürken tane sınırlarında ikinci faz olarak ağırlıkça % 37.067 oranında çözündüğü görülmektedir. EDS sonuçlarına göre; kübik zirkonya tane sınırlarında görülen ikinci fazın yüksek sıcaklıklarda La_2O_3 ile ZrO_2'nın reaksiyonu ile oluşan $La_2Zr_2O_7$ proklorik bileşiğine ait olduğunu kanıtlamıştır.



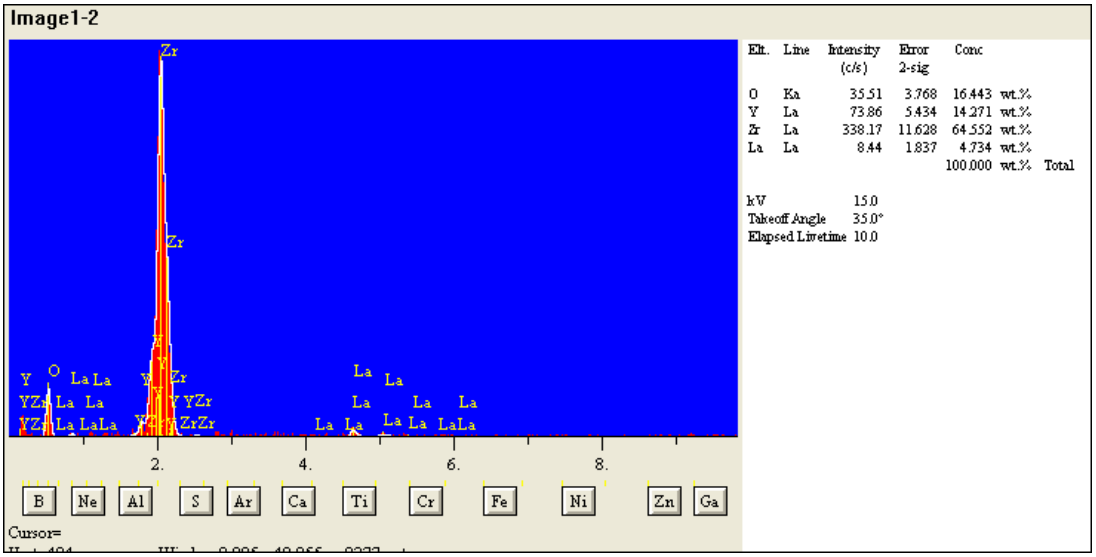
Şekil VIII.16. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS Analizi.



Şekil VIII.17. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin A Noktasından EDS Analizi.

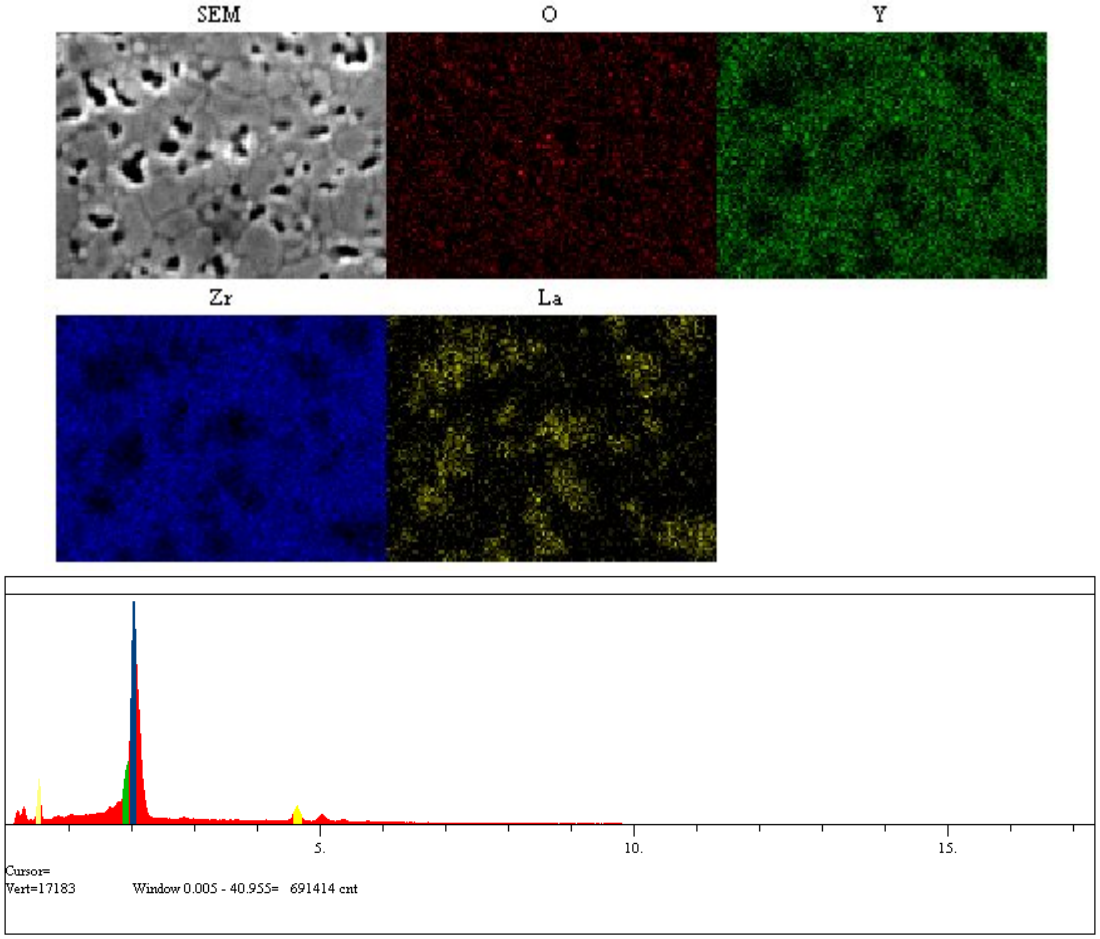


Şekil VIII.18. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin B Noktasından EDS Analizi.



Şekil VIII.19. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin C Noktasından EDS Analizi.

Şekil VIII.20'de La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozit numunelerin EDS element haritası gösterilmektedir. Kollodial işlem ile üretilen La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozit numunelerin EDS element haritası sonuçları incelendiğinde, La_2O_3 ilavesinin 8YSZ matriks içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir (Şekil VIII.20).



Şekil VIII.20. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Ağırlıkça % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitin EDS (mapping) Element Haritası.

VIII.4. Kübik Zirkonyanın (8YSZ) Oda Sıcaklığı Mekanik Özellikleri

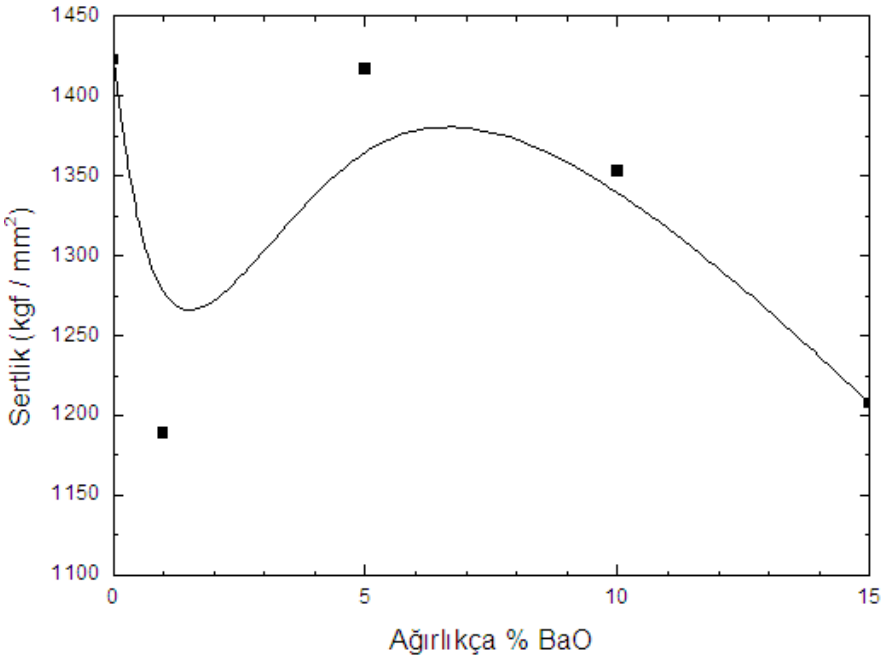
VIII.4.1. 8YSZ Seramiklerin Kırılma Tokluğuna BaO katkısının Etkisi

Bu çalışmada; 1400 ve 1550 ^{o}C'de 1 saat sinterlenen katkısız ve değişik oranlarda (%1-15) BaO katkılı 8YSZ kompozitin oda sıcaklığında sertlik ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Sertlik ve kırılma tokluğu deneyleri Vickers sertlik ölçme cihazında 2 kg'lık yük, 15 saniye süre ile malzeme üzerine tatbik edilerek gerçekleştirilmiştir.

1550 ^{o}C'de 1 saat sinterlenmiş katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ numunelerine ait Vickers sertlik değerleri Şekil VIII.21'de gösterilmektedir. Katkısız ve ağırlıkça %1 ile 15 bileşim aralığında değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin sertlik deney sonuçları sırası ile 1423, 1189, 1417, 1353 ve 1208 kg/mm^2 olarak bulundu. Özellikle ağırlıkça %1 oranında BaO katkılı 8YSZ numunede önemli miktarda sertlikte bir düşme olduğu görüldü. Seramiklerin

sertliğine; malzemenin içsel olarak deformasyon edilebilme ve çoklu faz, tane boyutu, tane sınırı oryantasyonu, porozite ve tane sınırının oluşum şekli gibi birçok faktör etki etmektedir [126].

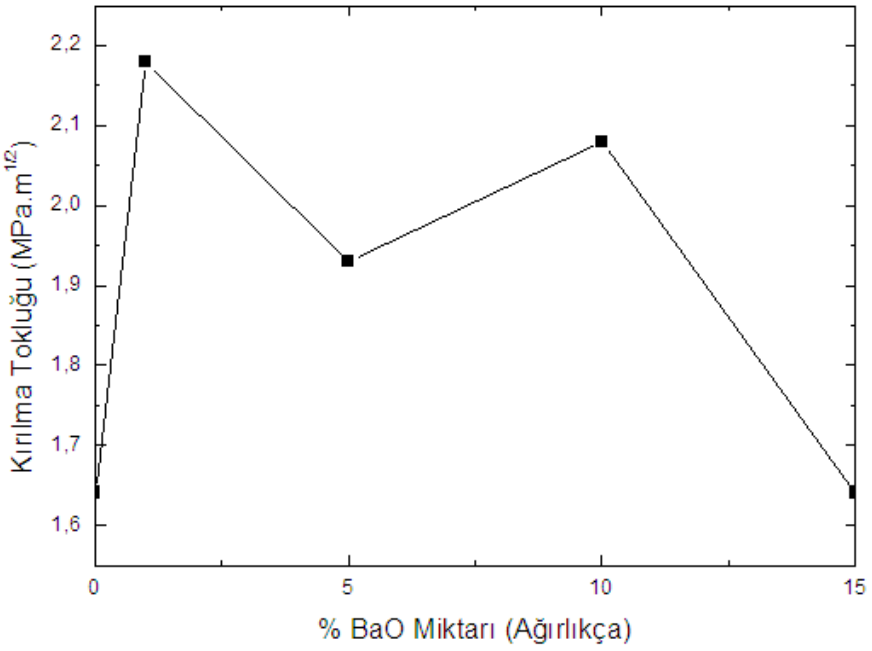
Ağırlıkça %1 BaO katkılı 8YSZ'de görülen sertlikteki düşmenin nedeni BaO katkısının 8YSZ matriks içerisinde tamamen çözünmesi malzemenin içsel olarak deformasyon edilebilme özelliğini arttırmasına sebep olmuş olabilir ve buda sertlikte düşmeye neden olabilir. Ayrıca tane boyutunda meydana gelen azalma ile orantılı olarak sertlikte düşme olduğu görüldü. Bilindiği gibi ince taneli yapının sertliği iri taneli yapıya göre düşük olması beklenir.



Şekil VIII.21. 1550 ^{o}C'de 1 saat sinterlenmiş 8YSZ'nın Sertliğine BaO Katkısının Etkisi.

Kübik zirkonyanın BaO katkı miktarı ve kırılma tokluğu arasındaki ilişkisi Şekil VIII.22'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ağırlıkça %10 BaO katkı içeriğine kadar kırılma tokluğu değerleri artmıştır fakat %15 BaO katkılı 8YSZ numunelerin kırılma tokluğunda ani bir düşme olduğu görüldü. Deney sonuçlarına göre Vickers indentasyon kırılma tokluk değerleri sırası ile katkısız 8YSZ için 1.64 MPa.m$^{1/2}$, ağırlıkça %1 BaO katkılı 8YSZ için 2.18 MPa.m$^{1/2}$, %5 BaO için 1.93 MPa.m$^{1/2}$, %10 BaO için 2.08 MPa.m$^{1/2}$ ve %15 BaO katkılı 8YSZ için ise 1.64 MPa.m$^{1/2}$ olarak hesaplandı.

BaO katkısı ile kırılma tokluğunda meydana gelen artma şu şekilde açıklanabilir; BaO yaklaşık olarak ağırlıkça %1 oranına kadar 8YSZ matriks içerisinde çözünebilmektedir. Bu oranın üzerindeki BaO, tane sınırında ikinci faz olarak bulunur. Yüksek sinterleme sıcaklığında BaO, ZrO_2 ile reaksiyona girerek tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikincil fazını oluşturur. Tane sınırlarında bulunan ikincil faz $BaZrO_3$, çatlağın oluştuğu yerin hemen yanında çatlak yolu üzerinde köprü oluşturarak çatlağın yön değiştirmesine sebep olur. Bunun yanı sıra BaO katkı miktarının artışı ile kübik zirkonyanın tane boyutunda meydana gelen küçülmede kırılma tokluğunun artmasına sebep olmuştur. Ayrıca ikinci faz olarak kübik zirkonyanın (8YSZ) tane sınırlarında oluşan $BaZrO_3$, çatlağın yön değiştirmesine sebep olur ve kırılma tokluğunu arttırır. %15 BaO katkılı 8YSZ numunede görülen düşük kırılma tokluğuna ise, yapıda bulunan porozitenin fazla olması sebep olabilir.

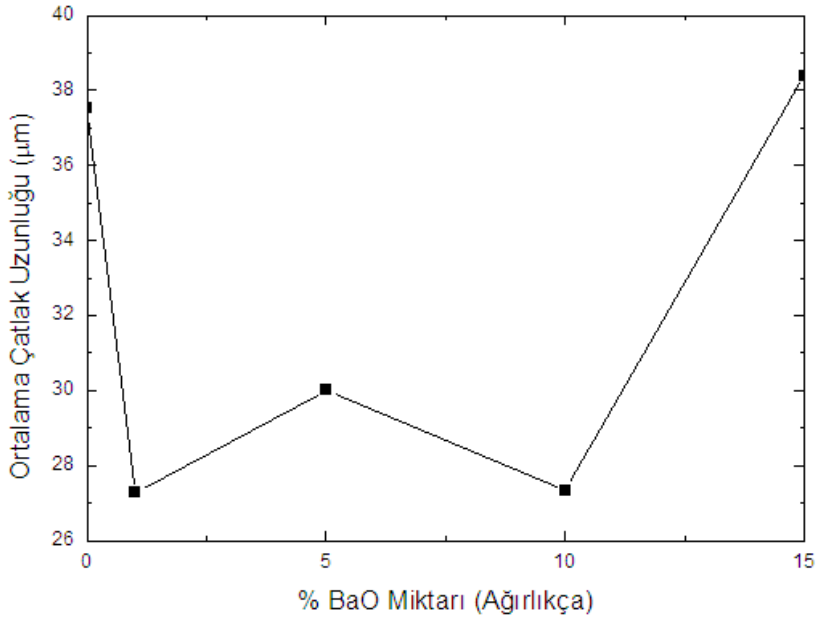


Şekil VIII.22. 8YSZ'nın Kırılma Tokluğuna BaO Katkısının Etkisi.

1550 ^{o}C'de 1 saat sinterlenmiş BaO katkılı 8YSZ numunelerde BaO miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları Şekil VIII.23'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde ağırlıkça %1 ile %10 arasında değişen bileşimde; BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde indentasyon çatlak uzunluğunda bir azalma meydana geldiği görülmektedir. BaO katkısı ile tane boyutunda meydana gelen azalma ve BaO'in kübik zirkonya ile tane sınırlarında bir $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiğini oluşturması,

çatlakların yön değiştirmesine sebep olmuştur ve çatlak uzunluklarının azalmasına neden olmuştur.

Ağırlıkça %10 BaO bileşiminden sonra çatlak boyunda ani bir artış görülmektedir (Şekil VIII.23). Ağırlıkça %15 BaO katkılı 8YSZ kompozitte görülen bu çatlak boyundaki ani artışa, yapıda bulunan porozitelerin sebep olduğu düşünülmektedir.



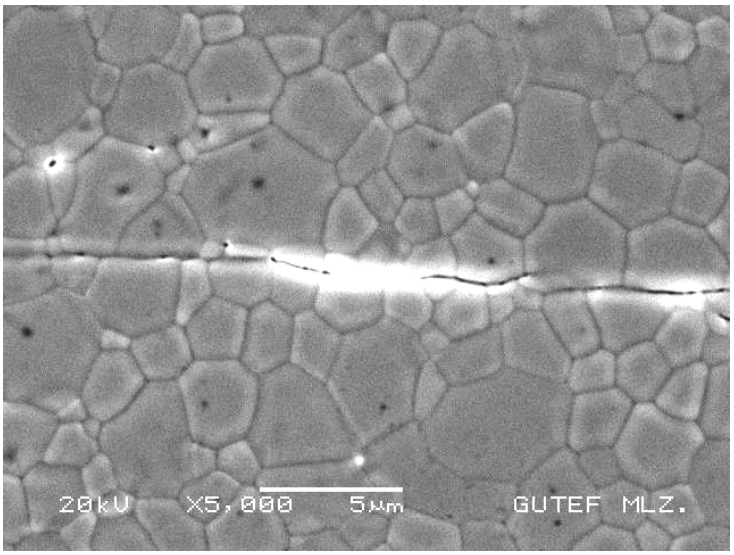
Şekil VIII.23. 8YSZ Numunelerde, BaO Katkı Miktarına Bağlı Olarak Değişen Çentik – Çatlak uzunlukları.

Katkısız ve ağırlıkça %1 ile %15 bileşim aralığında BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin kırılma modları Şekil VIII.24'de gösterilmektedir. Çatlak ilerleme modları incelendiğinde; katkısız 8YSZ'de ve değişik oranlarda (ağırlıkça %1-15) BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde çatlak ilerlemesi taneler arası şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil VIII.24 a-b-c-d-e). 8YSZ matriksin termal genleşme katsayısı, takviye elemanı olan BaO'in termal genleşme katsayısından düşük olduğu için ve ayrıca ince taneler, iri tanelere göre daha az termal artık gerilme barındırdığı için çatlak ilerlemesi taneler arası şeklinde meydana gelmiştir.

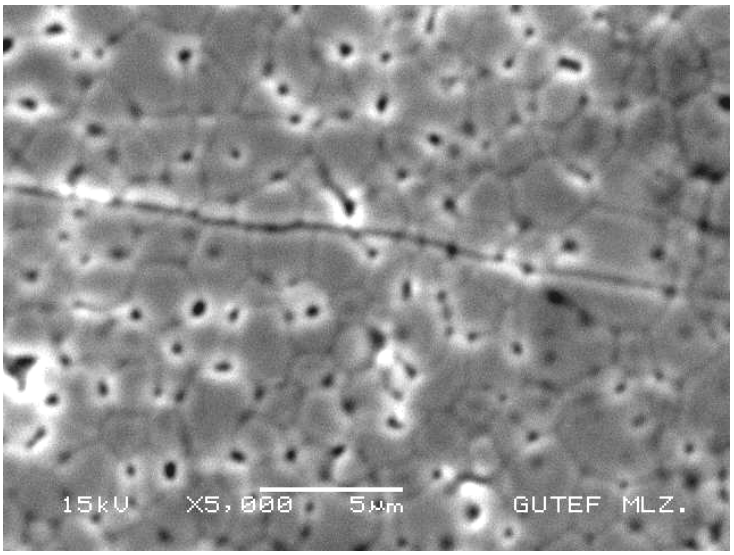
Bilindiği gibi kübik zirkonyanın (8YSZ) termal genleşme katsayısı $\alpha_m=8.3x10^{-6}$ K^{-1} ve takviye elemanı olan BaO'in termal genleşme katsayısı ise $\alpha_t=12.8x10^{-6}$ K^{-1} dir. Bu matriksin termal genleşme katsayısının takviye elamanı BaO katkı elamınından düşük olması çatlakların ilerlemesinin taneler arası şeklinde olmasına

sebep olur. Bunun yanı sıra BaO katkısı ile tane boyutunda meydana gelen azalma artık gerilmenin azalmasına sebep olur ve bu da çatlakların ilerlemesinin taneler arası şeklinde olmasına neden olmuştur.

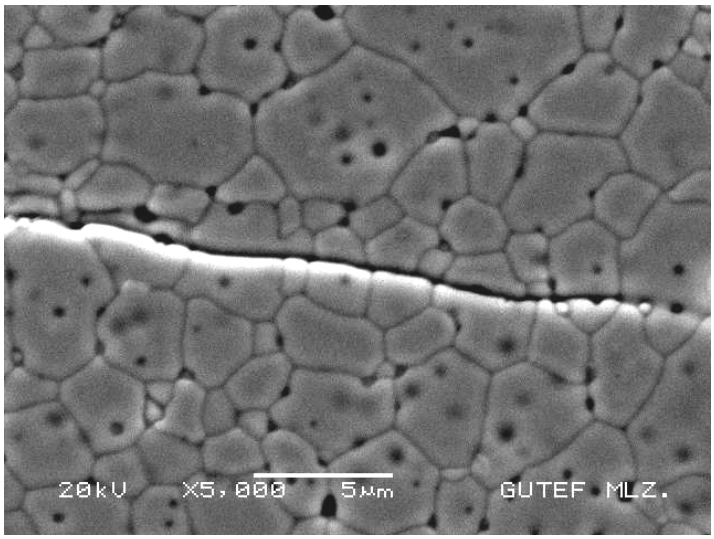
Seramik esaslı kompozitlerde çatlak ilerlemesi; artık gerilmeler, seramik malzemenin mikro yapısı, çevre şartları ve yükleme / boşaltma oranı gibi birçok faktör tarafından etkilenmektedir [161].



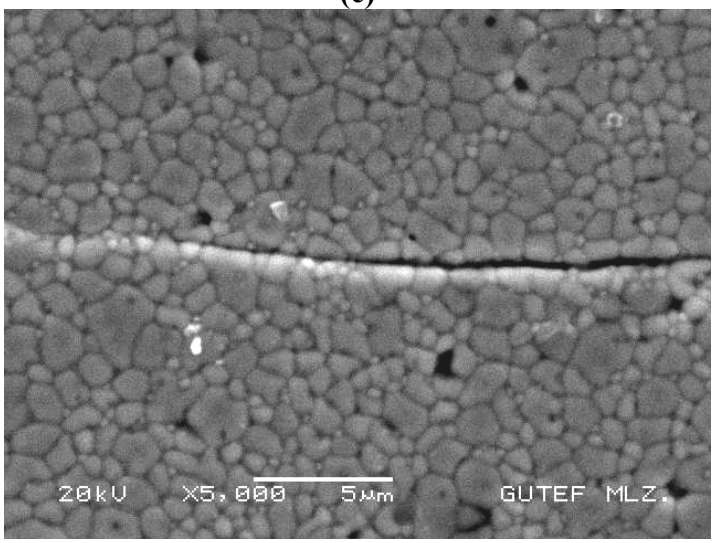
(a)



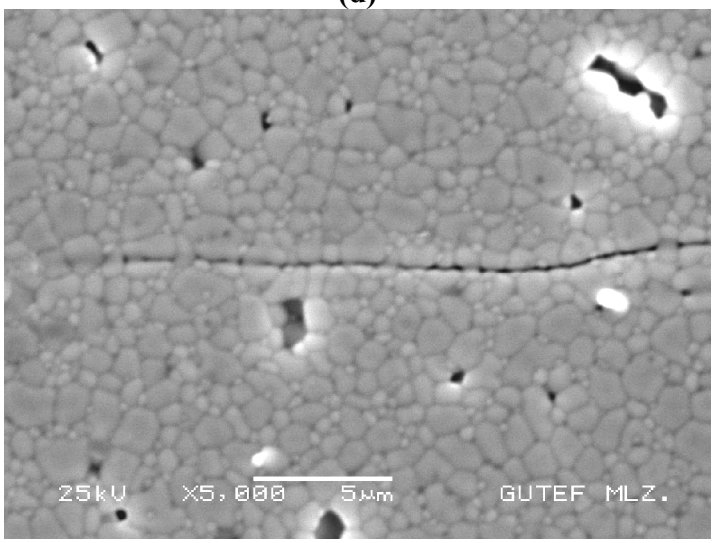
(b)



(c)



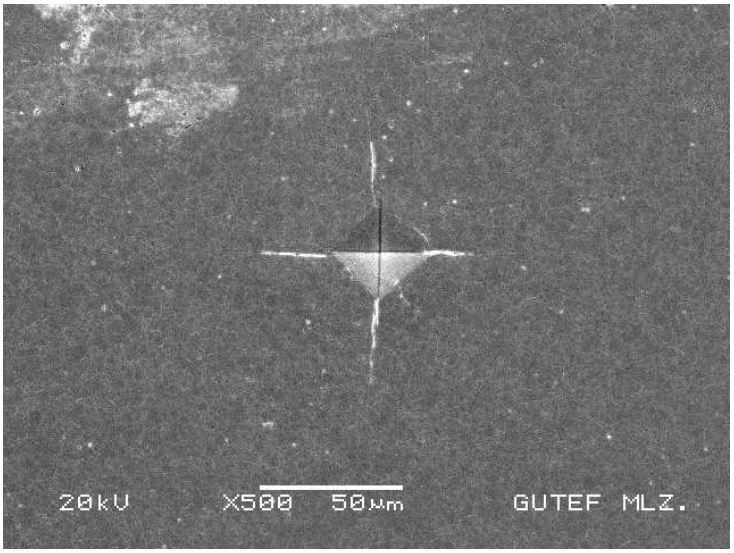
(d)



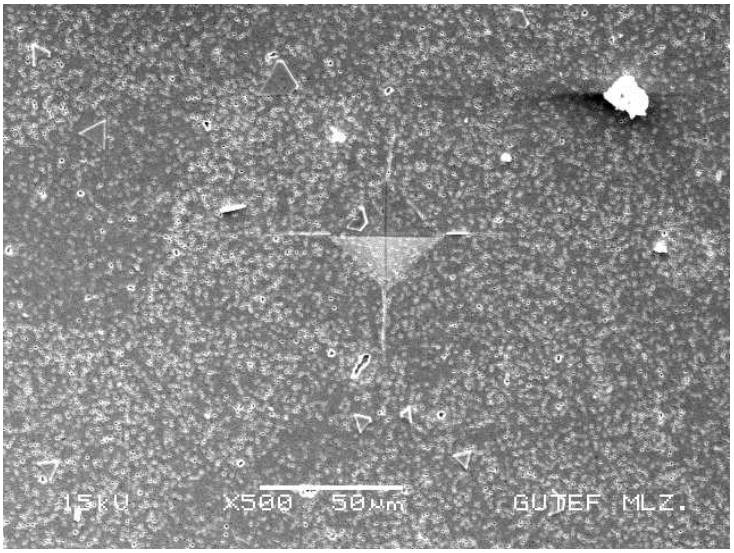
(e)

Şekil VIII.24. 1550 ^{o}C'de 1 Saat Sinterlenmiş Numunelerin Çatlak İlerleme Şekilleri **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO Katkılı 8YSZ.

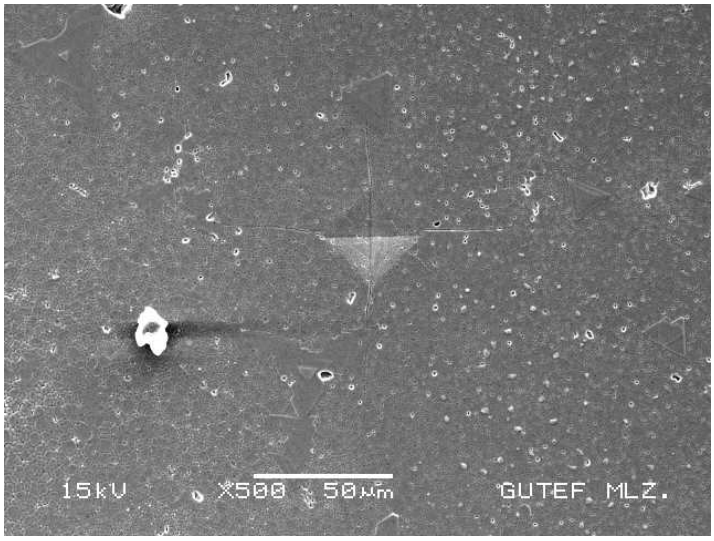
Şekil VIII.25'de katkısız ve ağırlıkça %1 ile 15 arasında BaO bileşimli 8YSZ kompozitlerin Vickers indentasyon (çentik) izleri gösterilmektedir. İndentasyon izleri incelendiğinde BaO katkı miktarı arttıkça 8YSZ kompozitlerin çatlak boylarında bir azalma olduğu görülmektedir. Çatlak boylarındaki azalmanın sebebi; BaO'in kübik zirkonya içerisinde ağırlıkça %1 oranına kadar ki çözünürlüğünden sonraki oranlarda; BaO, ZrO_2 ile yüksek sinterleme sıcaklıklarında tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikinci faz bileşiği olarak çökelir ve bu ikinci faz bileşiği çatlakların yön değiştirmesine neden olmasıdır.



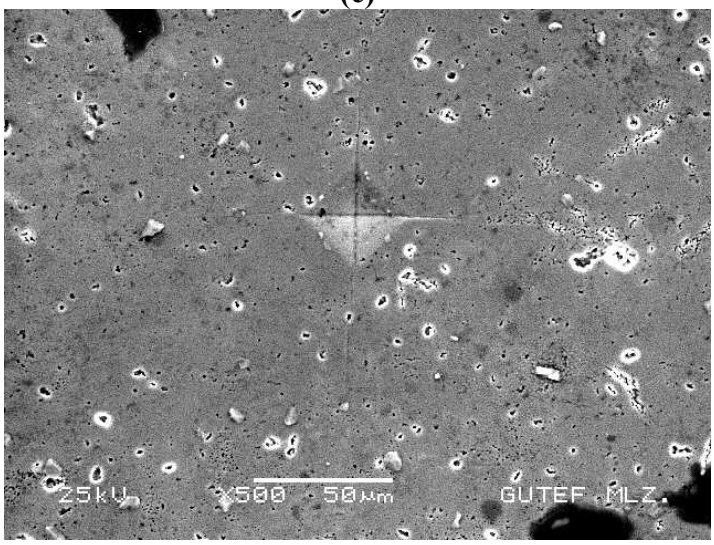
(a)



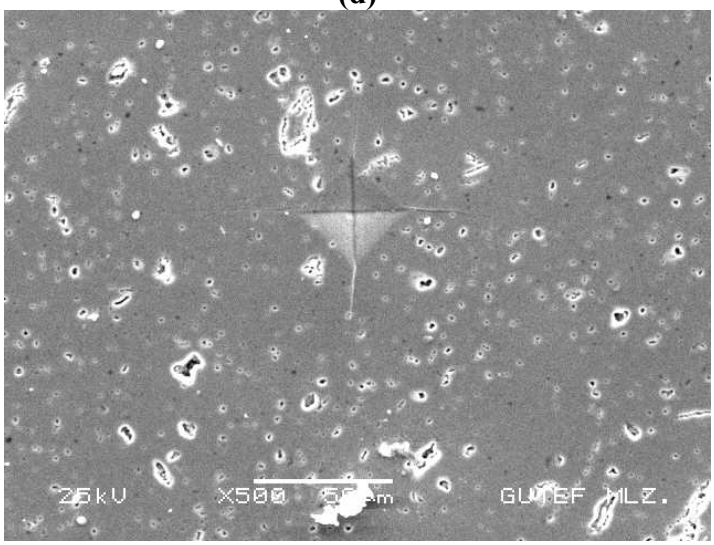
(b)



(c)



(d)



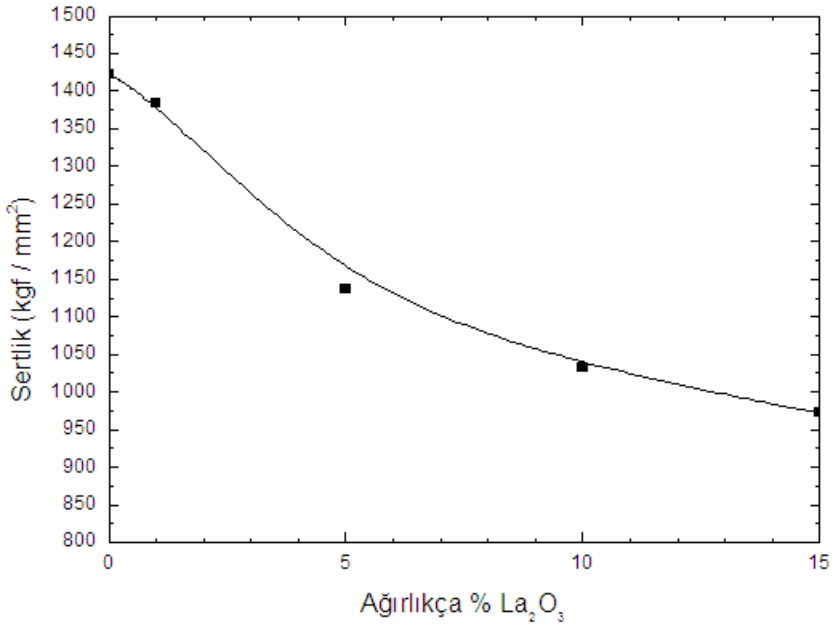
(e)

Şekil VIII.25. Vickers Sertlik Çentik İzleri **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** %1 BaO Katkılı, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO Katkılı 8YSZ.

VIII.4.2. 8YSZ Seramiklerin Kırılma Tokluğuna La_2O_3 katkısının Etkisi

1550 ^oC'de 1 saat sinterlenmiş katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerine ait Vickers sertlik değerleri Şekil VIII.26'da gösterilmektedir. Katkısız ve ağırlıkça %1 ile 15 arasında değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin sertlik deney sonuçları sırası ile 1423, 1384, 1137, 1033 ve 972 kg/mm^2 olarak bulundu. Sertlik sonuçları; La_2O_3 katkısı ve katkı oranın artması ile birlikte sertlikte bir azalma meydana geldiği görülmektedir (Şekil VIII.26). Bu sertlikte meydana gelen azalma; La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin tane boyutunda meydana gelen azalma ve La_2O_3 ile 8YSZ arasındaki termal genleşme ve Young modüllerindeki uyumsuzluk, sertliğin azalmasına sebep olmuş olabilir. Ayrıca La_2O_3 katkı miktarı arttıkça 8YSZ seramik matrisinde porozite miktarının arttığı, sinterlenebirlik ve mikroyapı deney sonuçlarında belirtilmişti. Bu La_2O_3 karkılı 8YSZ kompozitlerin matriks mikroyapısındaki porozite miktarının artması sertlikte düşmeye sebep olduğu düşünülmektedir.

Seramiklerin sertliğine; malzemenin içsel olarak deformasyon edilebilme ve çoklu faz, tane boyutu, tane sınırı oryantasyonu, porozite ve tane sınırının oluşum şekli gibi bir çok faktör etki etmektedir[126].



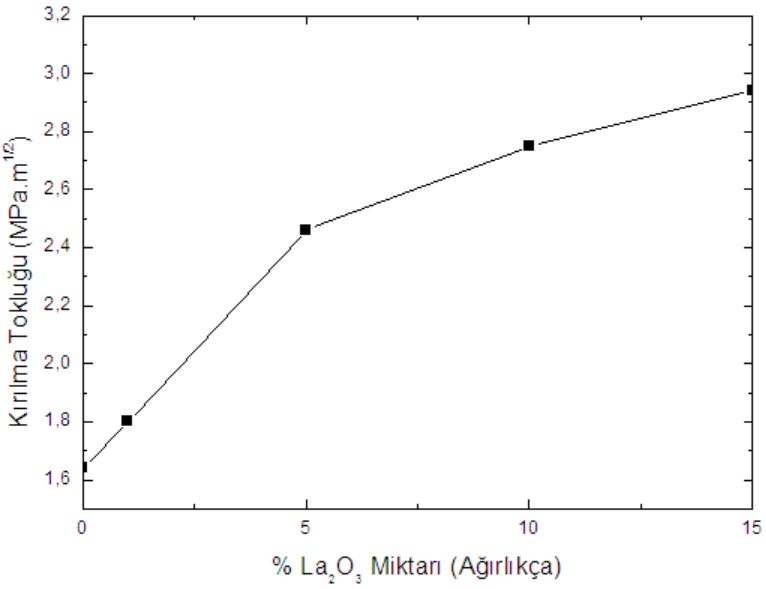
Şekil VIII.26. 8YSZ'nın Sertliğine La_2O_3 Katkısının Etkisi.

La_2O_3 katkısı ile kırılma tokluğu arasındaki ilişki Şekil VIII.27'de gösterilmektedir. La_2O_3 katkı miktarı arttıkça 8YSZ'nin kırılma tokluğu değerlerinde

bir artış olduğu görülmektedir. Deney sonuçlarına göre Vickers indentasyon kırılma tokluk değerleri sırası ile katkısız 8YSZ için 1.64 MPa.m$^{1/2}$, ağırlıkça %1 La_2O_3 katkılı 8YSZ için 1.8 MPa.m$^{1/2}$, %5 La_2O_3 katkılı 8YSZ için 2.46 MPa.m$^{1/2}$, %10 La_2O_3 katkılı 8YSZ için 2.75 MPa.m$^{1/2}$ ve %15 La_2O_3 katkılı 8YSZ için ise 2.94 MPa.m$^{1/2}$ olarak hesaplandı.

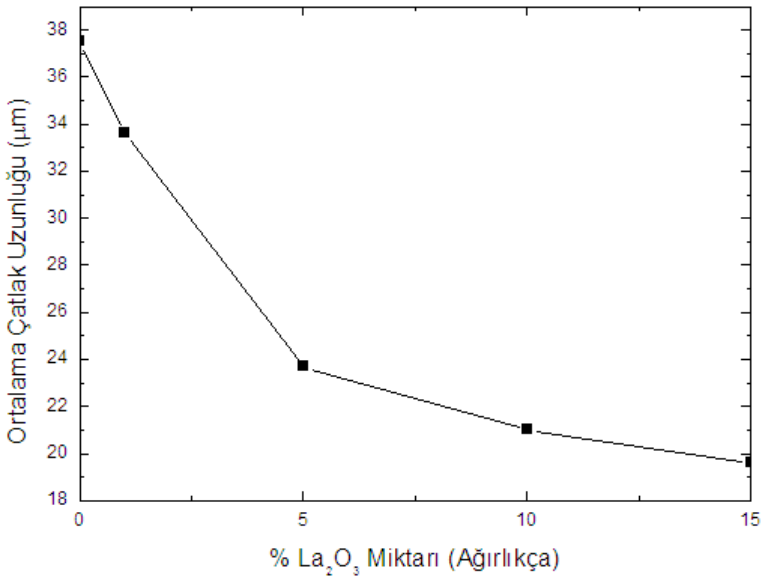
La_2O_3 katkısı ile 8YSZ (8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya) seramiklerin kırılma tokluğunda bir artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil VIII.27). Bu kırılma tokluğundaki artış; La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın tane boyutunda meydana gelen azalma ile açıklanabilir. Genelde, daha küçük taneli mikroyapıdaki malzemeler daha yüksek kırılma tokluğu sergilerler. Bir çatlak oluşturulduğunda çatlak, hem tane sınırlarını hemde tane içini takip ederek ilerler. Tanelerin çatlak ile birbirinden ayrılması ile yeni yüzeyler oluşturulmuş olur. Yeni yüzeylerin oluşması daha büyük yüzey enerjisine ve daha yüksek kırılma tokluğuna sebep olur. Bu yüzden tane boyutunun kontrolü ile kırılma tokluğu kontrol edilebilir.

La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde görülen yüksek kırılma tokluğunun diğer bir sebebide tane sınırlarında görülen $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğidir. $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiği, ağırlıkça %5 La_2O_3 bileşim aralığından sonra oluşmaktadır. Yapılan XRD deney sonuçları; ağırlıkça %10 ve 15 La_2O_3 katkı bileşimlerinde $La_2Zr_2O_7$ bileşiğinin oluştuğunu göstermiştir. Kübik zirkonya (8YSZ) tane sınırlarında bulunan $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiği çatlakların yön değiştirmesine sebep olmuştur ve kırılma tokluğunda bir artış meydana getirmiştir.



Şekil VIII.27. 8YSZ'nın Kırılma Tokluğuna La_2O_3 Katkısının Etkisi.

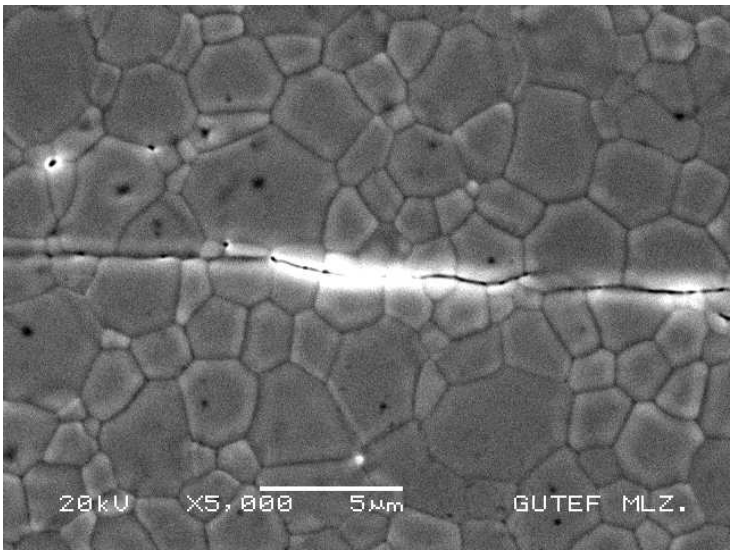
La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerde; La_2O_3 miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları Şekil VIII.28'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde La_2O_3 katkı miktarı arttıkça 8YSZ kompozitlerde indentasyon çatlak uzunluğunda bir azalma meydana geldiği görülmektedir. La_2O_3 katkısı ile tane boyutunda meydana gelen azalma ve $La_2Zr_2O_7$ bileşiğinin 8YSZ'nin tane sınırlarında ikinci faz olarak bulunması çatlakların yön değiştirmesine sebep olur ve çatlağın ilerlemesini yavaşlatırlar.



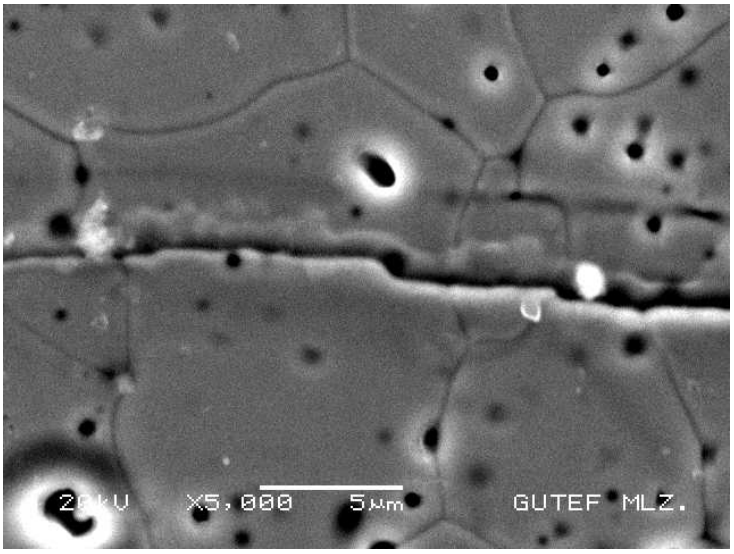
Şekil VIII.28. 8YSZ Numunelerde, La_2O_3 Miktarına Bağlı Olarak Değişen Çentik – Çatlak Uzunlukları.

Katkısız ve ağırlıkça %1 ile %15 bileşim aralığında La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin çatlak ilerleme modları Şekil VIII.29'da gösterilmektedir. Çatlak ilerleme modları incelendiğinde; katkısız 8YSZ'de ve değişik oranlarda (ağırlıkça %1-15) La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde taneler arası çatlak ilerlemesi olduğu görülmektedir (Şekil VIII.29 a-b-c-d-e). 8YSZ seramik matriksin termal genleşme katsayısı takviye elamanı olan La_2O_3'in termal genleşme katsayısından daha düşük olduğu için çatlak ilerlemesi taneler arası şeklinde meydana gelmiştir.

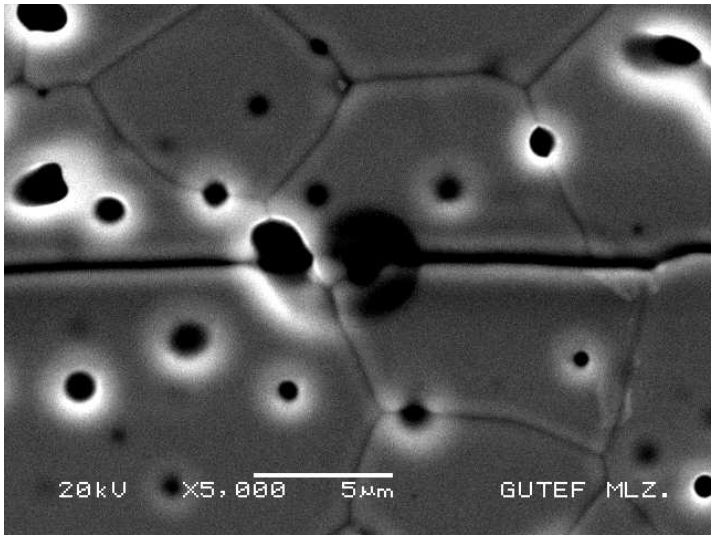
ZrO_2 ve La_2O_3'in termal genleşme katsayıları sırası ile; $8.3x10^{-6}$ ve $10.4x10^{-6}$ K^{-1} olduğu bilinmektedir. Genelde matriksin termal genleşme katsayısı takviye elamanınkinden küçük ise çatlak ilerlemesi taneler arası şeklinde meydana gelmektedir [161].


20kU X5,000 5µm GUTEF MLZ.

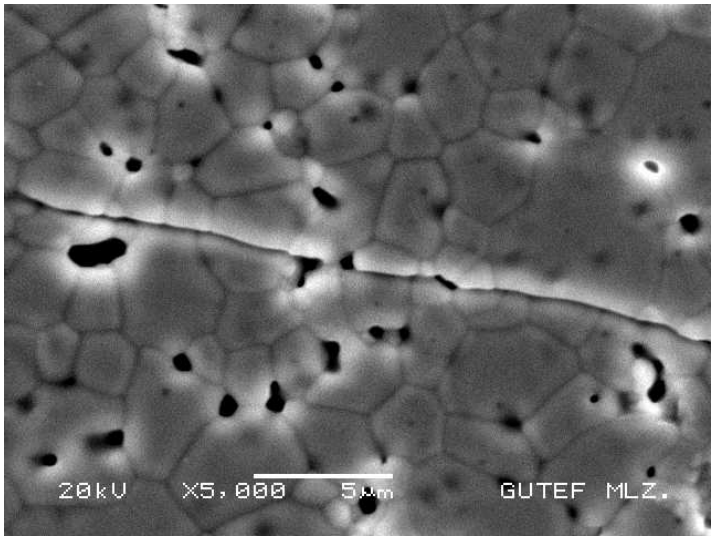
(a)


20kU X5,000 5µm GUTEF MLZ.

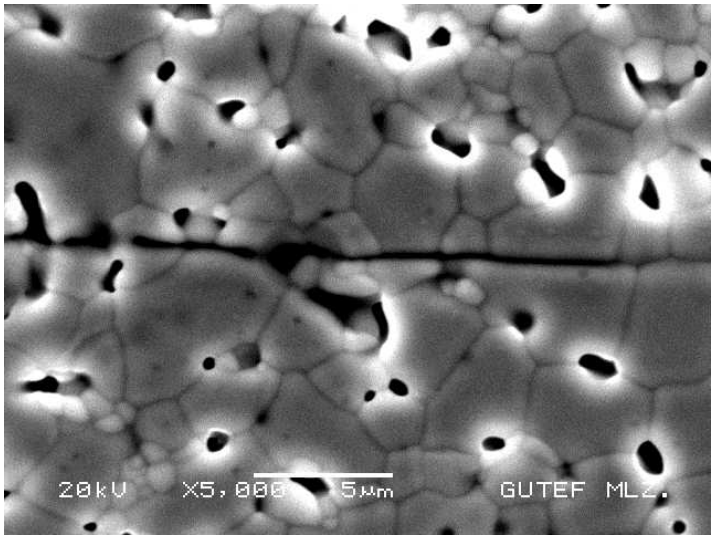
(b)


20kU X5,000 5µm GUTEF MLZ.

(c)



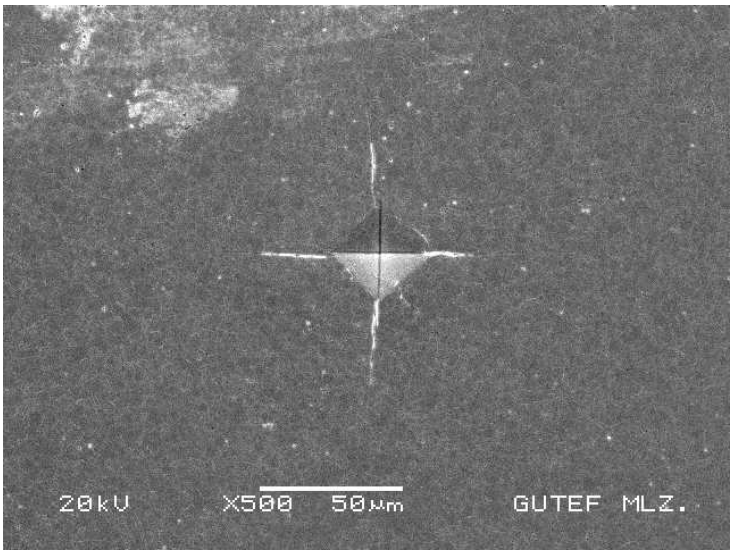
(d)



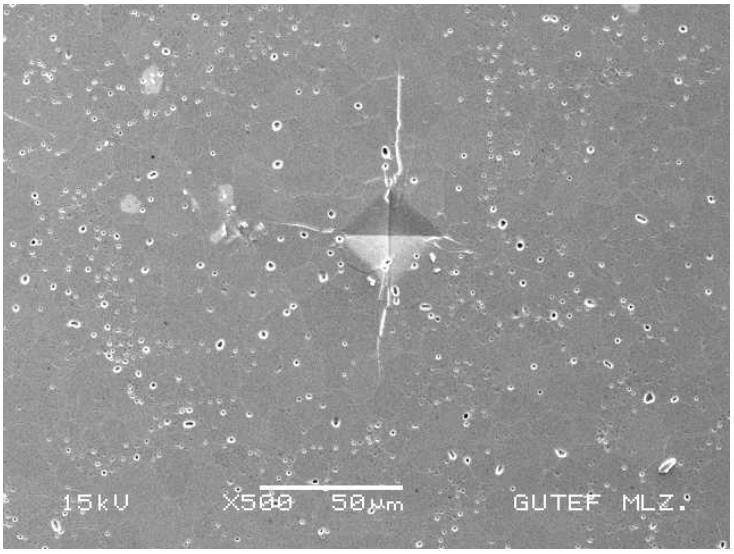
(e)

Şekil VIII.29. Çatlak İlerleme Modları **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

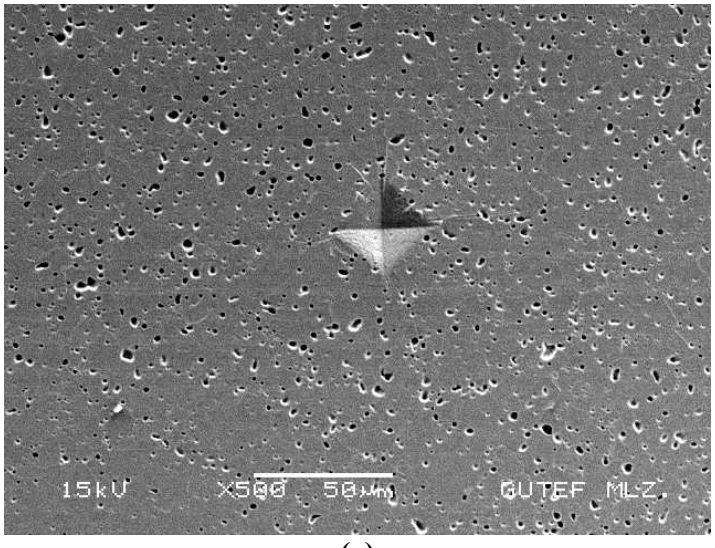
Şekil VIII.30'da katkısız ve ağırlıkça %1 ile 15 bileşim aralığında La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin Vickers indentasyon (çentik) izleri gösterilmektedir. İndentasyon izleri incelendiğinde La_2O_3 katkı miktarı arttıkça 8YSZ kompozitlerin çatlak boylarında bir azalma olduğu görülmektedir. Çatlak boylarındaki azalma; kübik zirkonyanın tane sınırlarında oluşan $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğinin çatlaklarının yön değiştirmesine sebep olması ile açıklanabilir. Bilindiği gibi ikinci faz partikülüne rastlayan çatlak yön değiştirir.


20kV X500 50µm GUTEF MLZ.

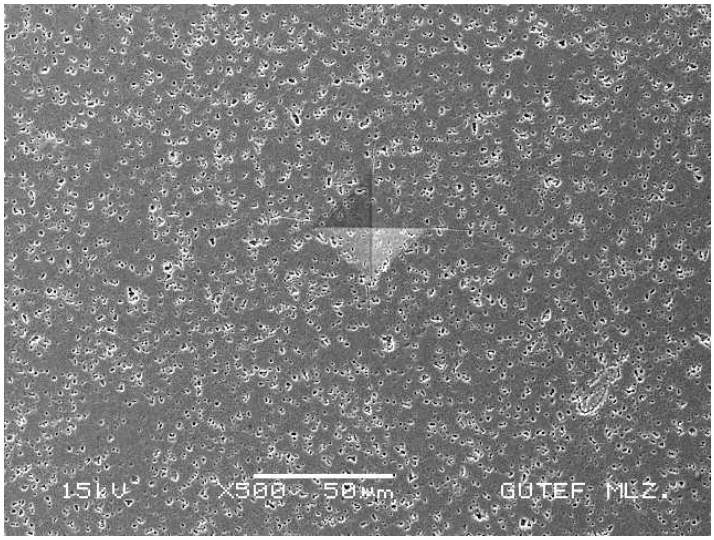
(a)


15kV X500 50µm GUTEF MLZ.

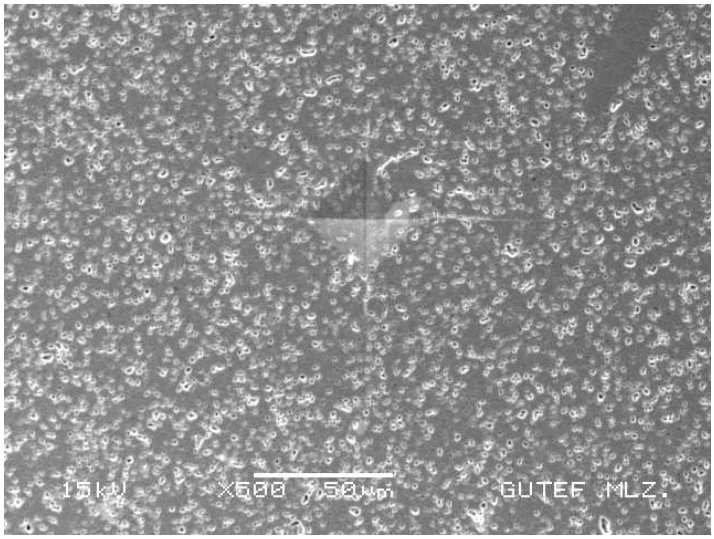
(b)


15kV X500 50µm GUTEF MLZ.

(c)



(d)



(e)

Şekil VIII.30. Vickers Sertlik Çentik İzleri **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

VIII.5. Tavlama Sonrası Tane Yapısı ve Mikroyapı

Seramiklerde, sinterleme ve yüksek sıcaklık tavlama işlemleri sırasında tane büyümesi meydana gelmektedir. Kaba taneli seramiklerin mekanik özellikleri ince taneli seramiklere göre düşüktür. Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıl işlemleri esnasında tane irileşmesini önlemek ve yapıyı kararlı kılmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar tam yoğunlukta sinterleme yapmak için sinterlemeyi kolaylaştıran katkı elemanların yapıya ilavesi (sıvı faz sinterleme), seramik mikro yapısını 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.

Süperplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen üniform ve aşırı deformasyonun sağlandığı seramik ve metallerde görülen bir net şekle şekillendirme işlemidir. Bu deformasyon yönteminde gerekli ön şartlar; a) deformasyon sıcaklığının malzemenin ergime sıcaklığının 0,5' i kadar olması ($0,5.T_m$) b) düşük deformasyon hızlarında şekillendirmenin yapılması ve c) tane boyutunun seramiklerde 1 metallerinde 10 μm'dan küçük olmasıdır. Aynı zamanda başlangıç tane boyutu yüksek sıcaklıklarda büyümeye karşı kararlı olmalıdır. Süperplastik deformasyon işleminde tanelerin küçük ve kararlı olmalarındaki zorunluluk, deformasyon mekanizması olan tanelerin birbiri üzerinde kayma işleminin tam gerçekleşmesini sağlamak içindir. İnce taneli seramiklerdeki süperplastik deformasyon son yıllarda seramikleri net şekle şekillendirme yöntemleri arasında geniş ilgi çekmiş ve yoğun araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, örneğin yitriya ile kararlı hale getirilmiş tetragonal zirkonya, alümina, hydroxyopotite, zirkonya-alümina kompozit, mullit-zirkonya kompozit, silisyum karbür ve silisyum nitrür gibi seramik ve seramik kompozitlerde süperplastik deformasyon yöntemi ile şekillendirme yapılmıştır [174-177]. Yukarda ki seramikler arasında üzerinde en fazla çalışmanın yapıldığı seramik, yitriya ile kararlı hale getirilmiş tetragonal zirkonyadır.

Tetragonal zirkonyada elde edilen yüksek oranlardaki uzama miktarı, bu seramiğin sinterleme ve deformasyon esnasında ultra ince tane boyutunu korumasındandır. Tetragonal zirkonyada ki bu çok düşük oranlardaki tane büyümesi zirkonya tane sınırlarına çökelen katyon ve tane içlerindeki yitriya' nın yavaş ayrışmasına bağlanmıştır. Bu sonuçların aksine aynı orjinden gelen seramik olmasına rağmen tetragonal zirkonyada elde edilen %1038'lik uzama değeri kübik zirkonyada (8YSZ) elde edilememiştir. 8YSZ' deki bu düşük deformabilite oranı, sinterleme ve deformasyon esnasında ki aşırı tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Lee ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [178] tetragonal zirkonya ile kübik zirkonya arasındaki tane büyüme oranı kübik zirkonya lehinde 30–250 kere daha büyük olduğu gözlenmiştir. Kübik zirkonyadaki bu aşırı tane büyümesi, tane sınırlarına çökelen yitriya oranın düşük olması ve bunla bağlantılı olarak düşük tane sınırları çekme mukavemeti ve tane sınırlarındaki yüksek enerjiden kaynaklanmaktadır. 8YSZ'ye süperplastik deformabilite özelliği kazandırmak için, bu malzemede

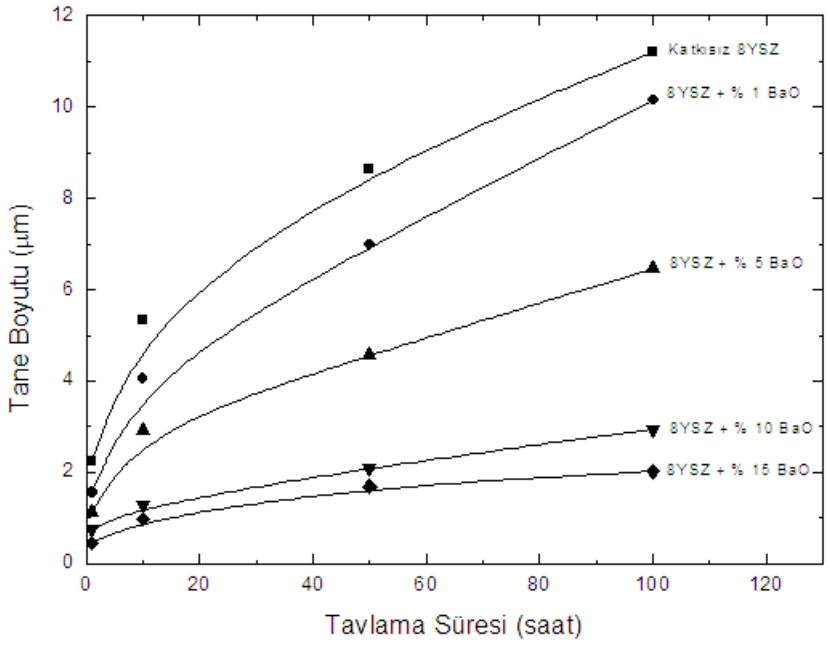
sinterleme esnasında oluşan içsel tane büyümesini (statik tane büyümesi) ve tane sınırlarının birbirleri üzerinde kaymasını teşvik eden ve deformasyon esnasında meydana gelen tane büyümesinin (dinamik tane büyümesi) engellenmesi şarttır.

Bu çalışmada; %8 mol Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya (8YSZ) seramiğe BaO ve La_2O_3 ilaveleri ile kompozit yaparak ve taneler arası fazlar oluşturulurak 8YSZ'de ki aşırı tane büyümesi kontrol edilmeye çalışıldı.

VIII.5.1. 8YSZ Seramiğin Tane büyümesine BaO İlavesinin Etkisi

Tane büyütme işlemleri için optimum sinterleme sıcaklığında (1400 ve 1550 ^oC'de 1 saat) sinterlenen numuneler dakikada 5 ^oC'lik bir ısıtma hızında ve basınçsız sinterleme ile 1400 ve 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat süreyle tavlama ile tane büyütme işlemi yapıldı.

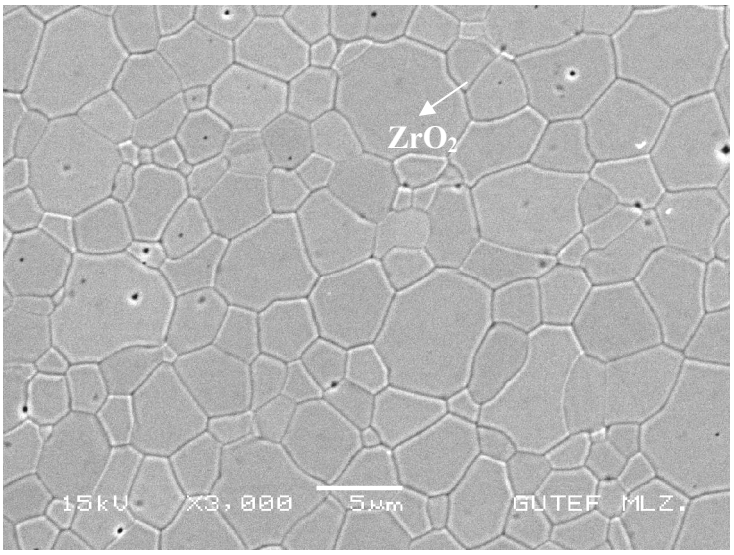
Şekil VIII.31'de 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat sinterleme sonrası katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin tane boyutları gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde tavlama sonrasında katkısız 8YSZ'de tane irileşmesi meydana gelmiştir. Fakat ağırlıkça %1 ile 15 bileşim aralığında BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde ise tane büyümesi yavaşlamış ve daha ince taneli bir yapı elde edilmiştir. Ayrıca BaO ilavesinin artışı ile orantılı olarak tane boyutunda bir azalma meydana geldiği görülmektedir. BaO ilavesi ile tane boyutunda meydana gelen azalma şu şekilde açıklanabilir; BaO kübik zirkonyanın matriksinde sınırlı miktarda çözünebilmektedir (ağırlıkça %1) BaO ilave oranı 8YSZ kübik kristal yapısı içerisinde çözünme sınırının üzerinde olduğu için BaO matrikste çözünememiştir ve çözünemeyen BaO, kübik zirkonya (8YSZ) tane sınırlarında ikinci bir faz olarak çözünmüş ve zirkonyanın tane sınırı hareketini kısıtlayarak tane büyümesini yavaşlatmış ve tane boyutunda bir azalma meydana getirmiştir.



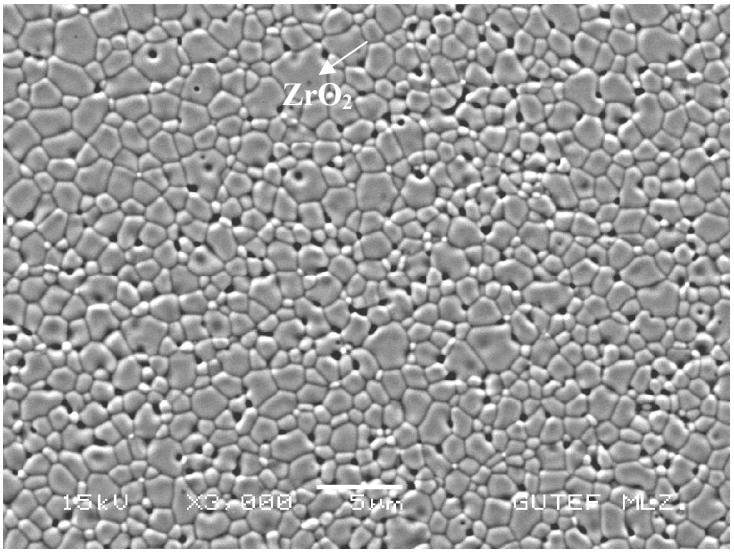
Şekil VIII.31. Katkısız ve BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 10, 50 ve 100 Saat Tavlama Sonrası Tane Boyutları.

Şekil VIII.32-VIII.34'de 1400 ^{o}C'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlanmış katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) mikroyapıları gösterilmektedir. Aşağıdaki mikroyapılar incelendiğinde; katkısız kübik zirkonya (8YSZ) iri taneli ve poligonal eş eksenli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde ise BaO ilave oranı arttıkça tanelerin küreselleştiği ve daha ince taneli bir yapıda olduğu görülmektedir.

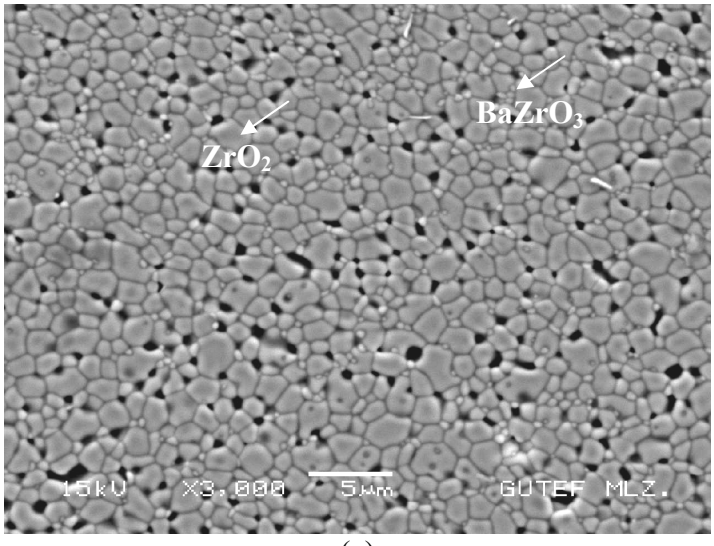
Değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin mikroyapıları incelendiğinde; kübik zirkonya taneleri arasında daha açık renkte ve küresel tane yapısına sahip bir ikinci fazın bulunduğu göstermektedir. Bu ikinci fazın $BaZrO_3$ ikinci fazına ait olduğu XRD ve EDS analiz sonuçları neticesinde tespit edilmiştir. $BaZrO_3$ ikinci fazı, kübik zirkonya matriks içerisinde çözünemeyen BaO'in ZrO_2 ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmesi ile oluşmaktadır.


ZrO2
15kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

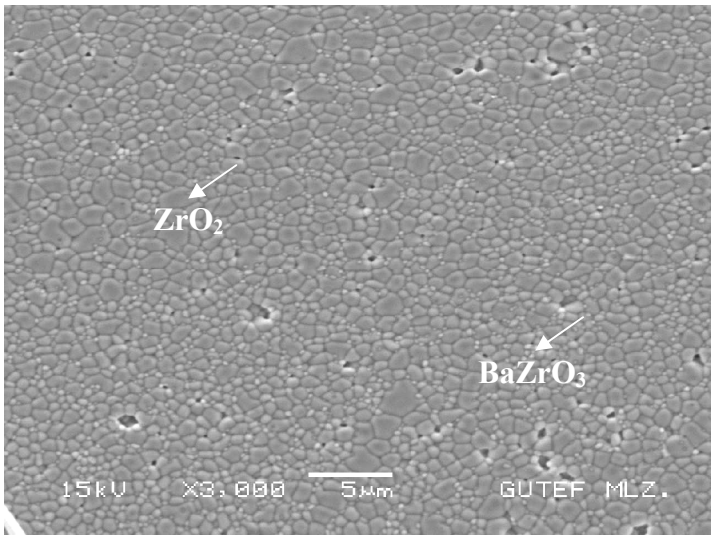
(a)


ZrO2
15kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

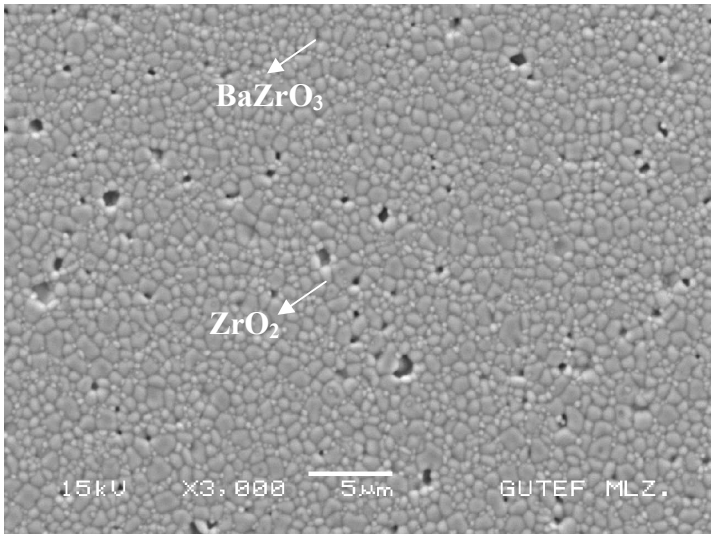
(b)


BaZrO3
ZrO2
15kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

(c)

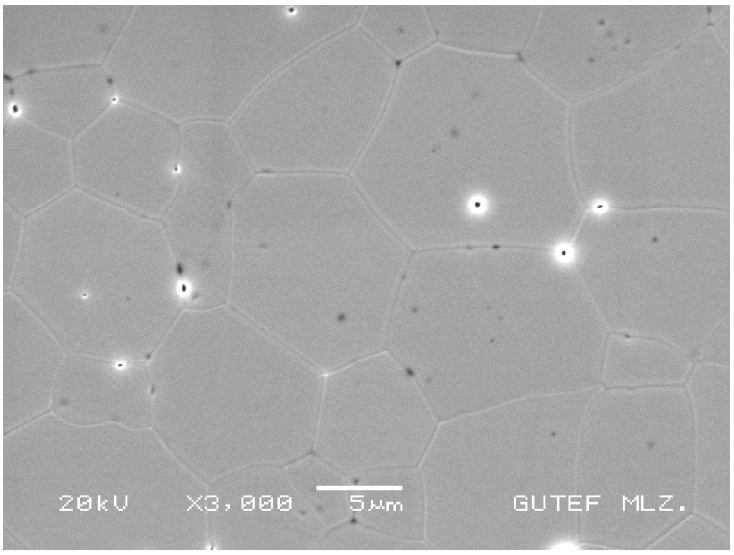


(d)

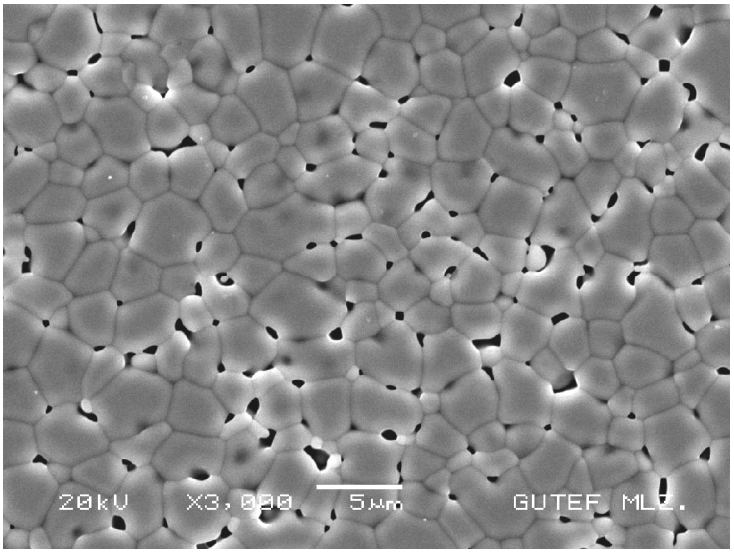


(e)

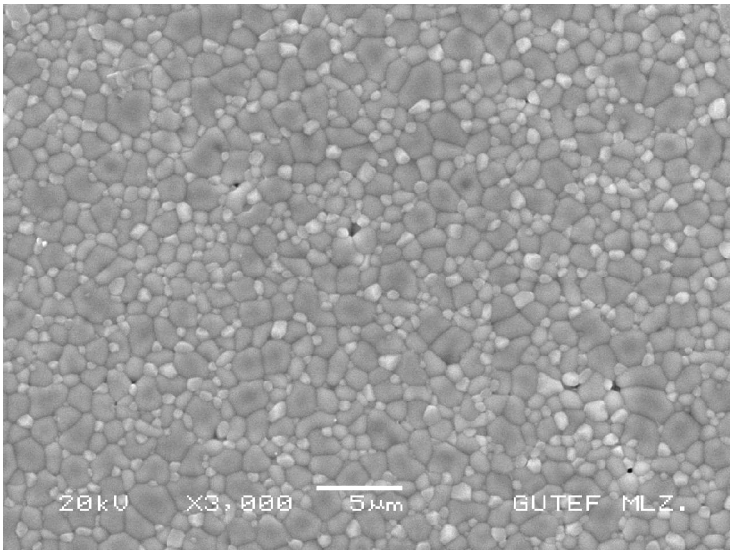
Şekil VIII.32. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^{o}C'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

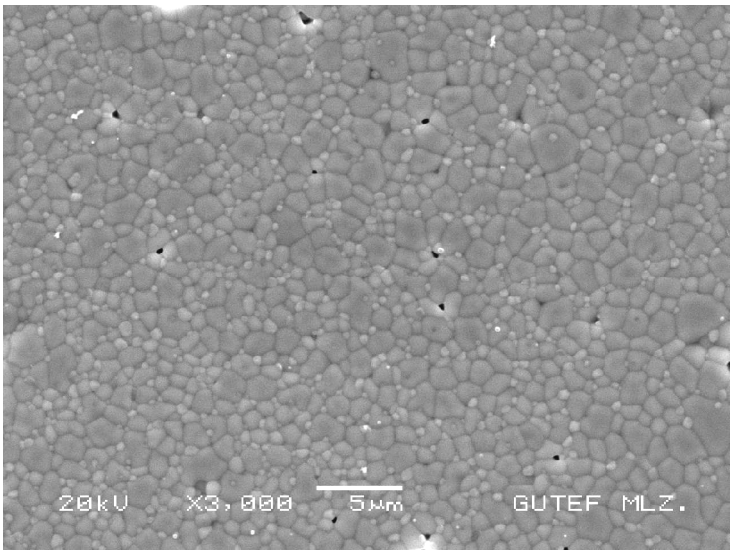
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

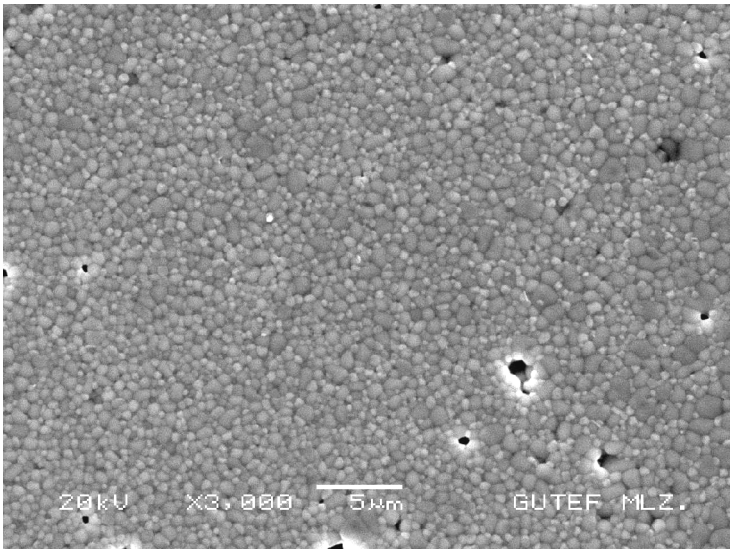
(b)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

(c)

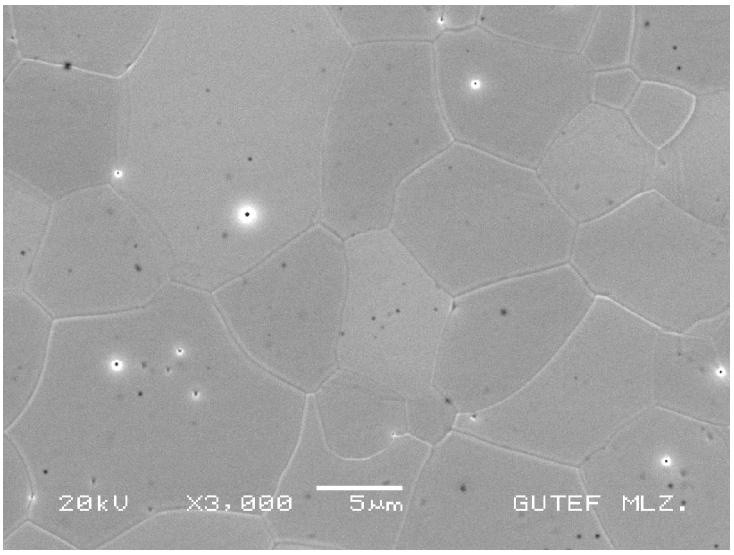


(d)

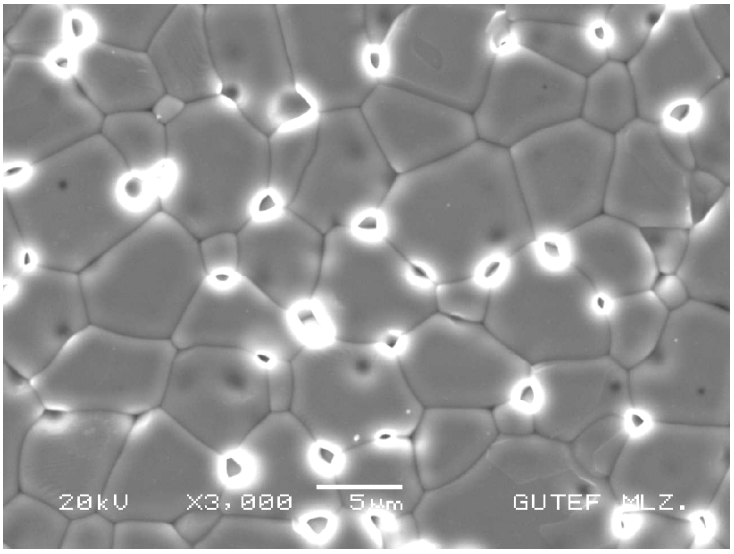


(e)

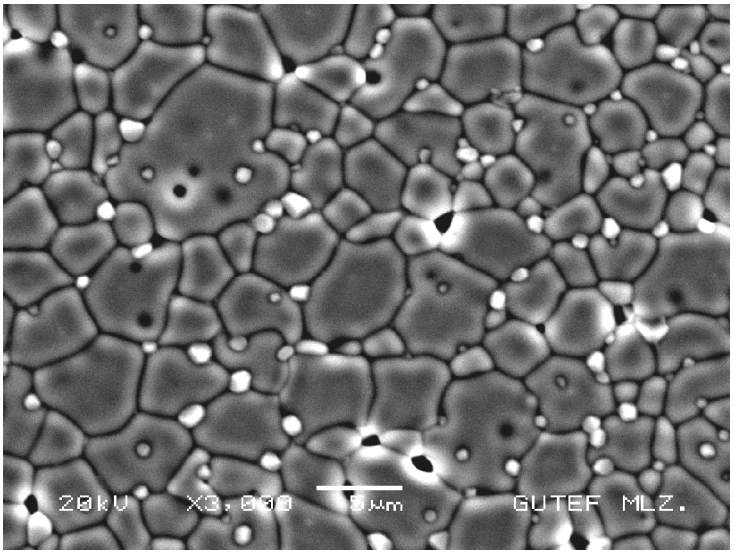
Şekil VIII.33. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^{o}C'de 50 saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.


20kU X3,000 5μm GUTEF MLZ.

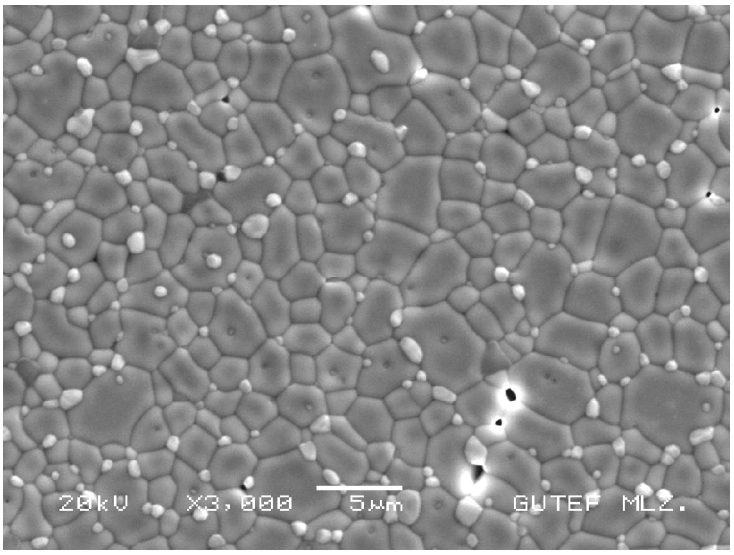
(a)


20kU X3,000 5μm GUTEF MLZ.

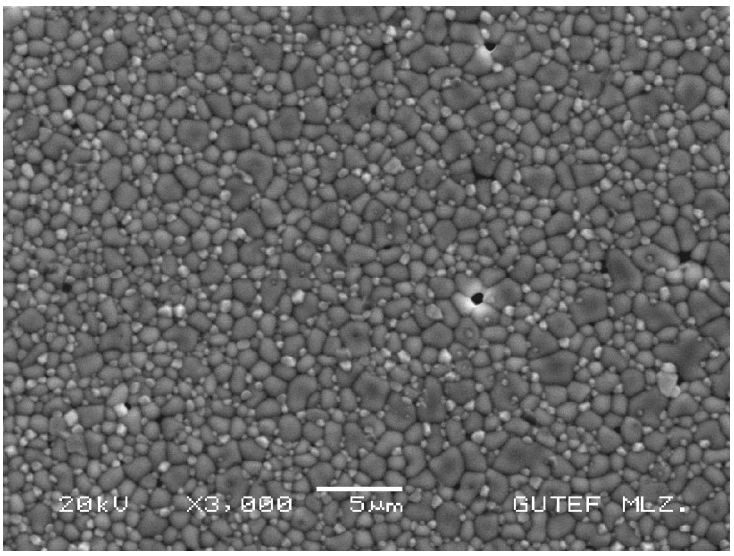
(b)


20kU X3,000 5μm GUTEF MLZ.

(c)



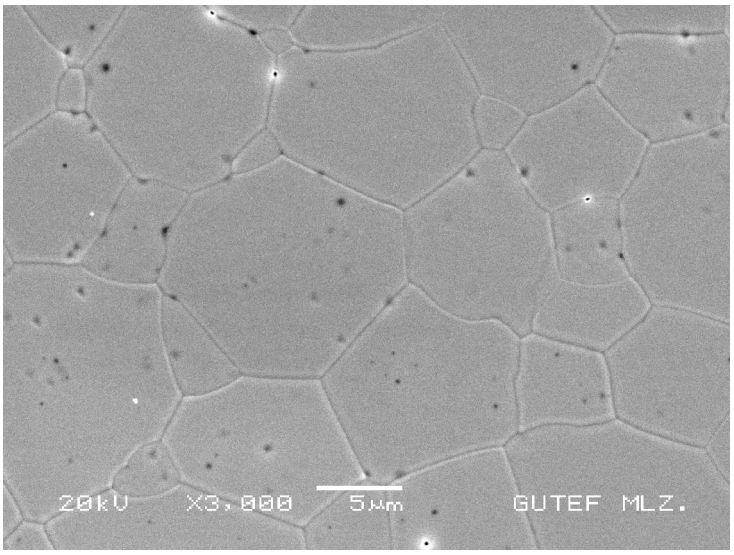
(d)



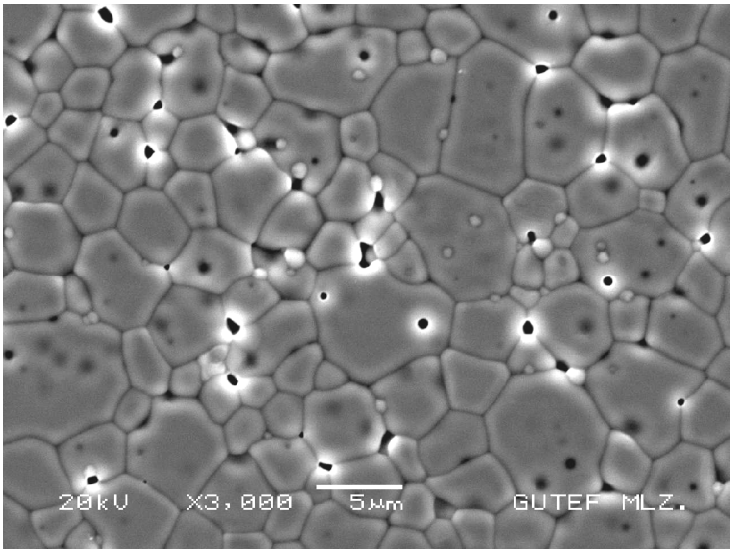
(e)

Şekil VIII.34. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^{o}C'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.

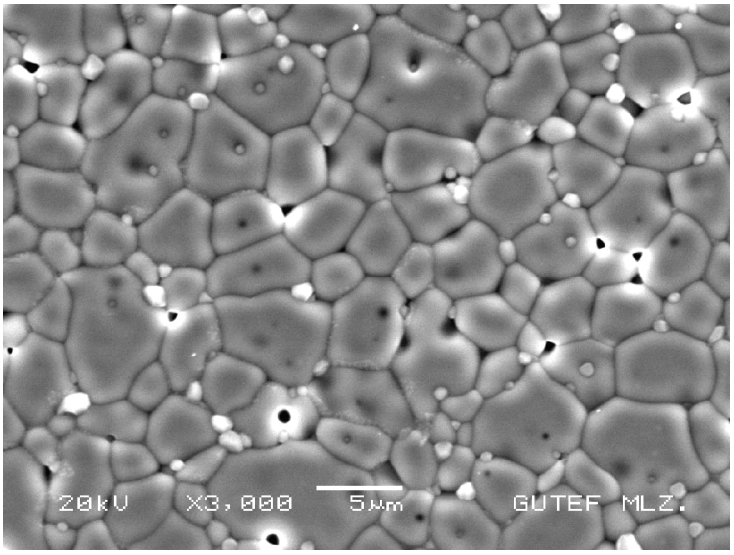
Şekil VIII.35-VIII.37'de 1500 ^{o}C'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlanmış katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Katkısız ve BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde sıcaklığın ve tavlama süresinin artması ile tanelerde büyüme meydana gelmiştir. Katkısız 8YSZ'de aşırı tane irileşmesi gözlenirken BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde tane büyümesi daha az meydana gelmiştir. Bunun sebebi; kübik zirkonya tane sınırlarında oluşan $BaZrO_3$ ikinci fazının tane sınırlarının hareketini kısıtlamasıdır.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

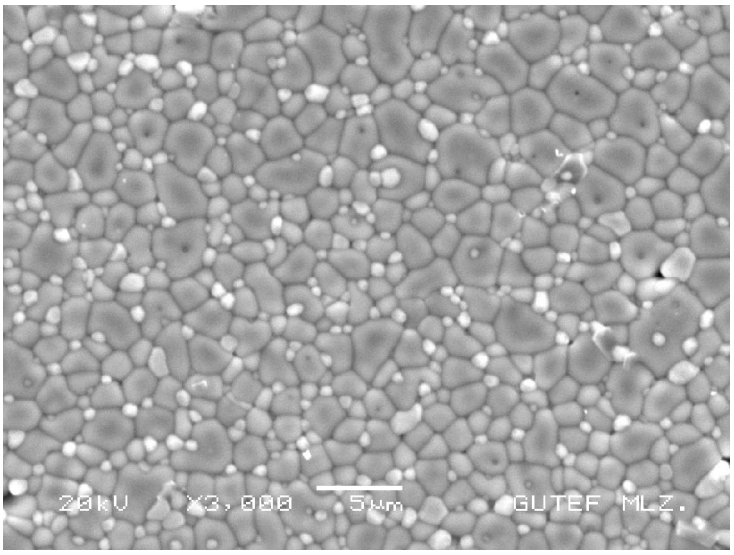
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

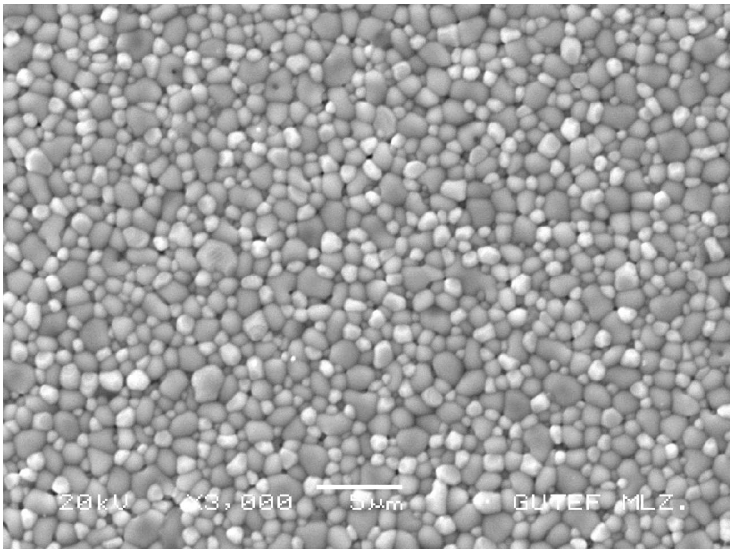
(b)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

(c)

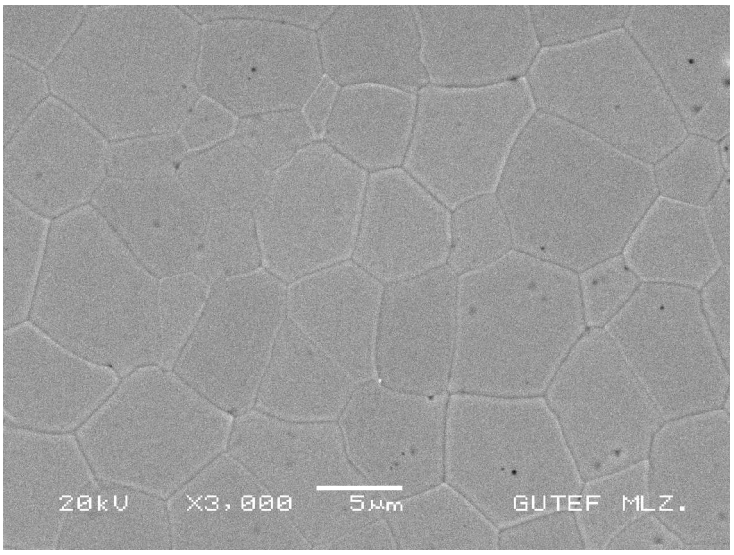


(d)

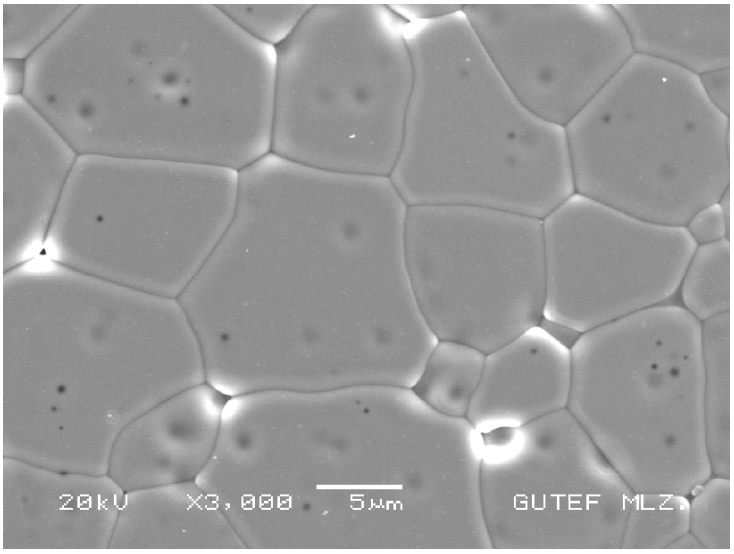


(e)

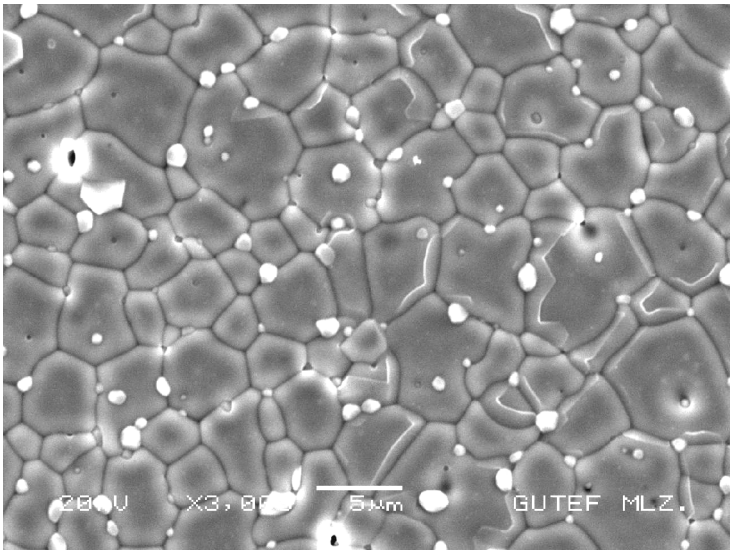
Şekil VIII.35. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

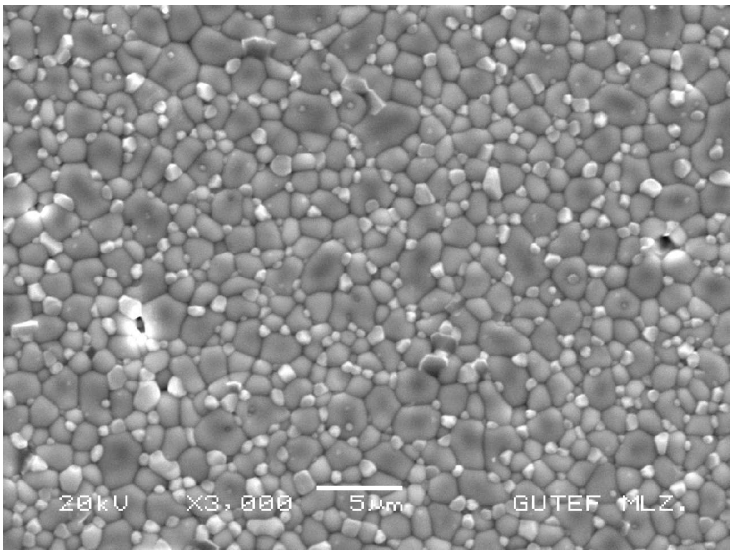
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

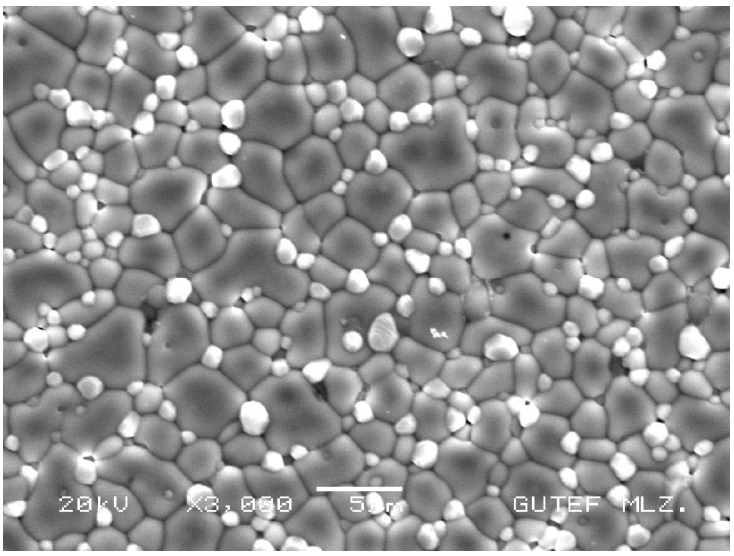
(b)


5μm GUTEF MLZ.

(c)

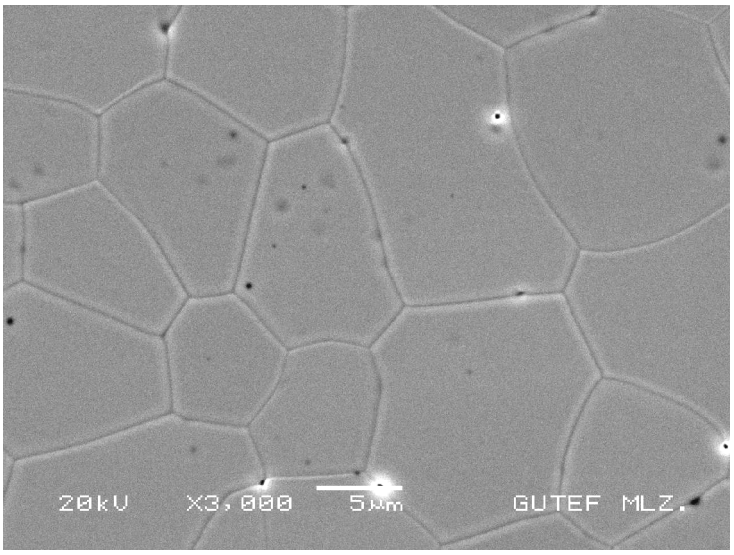


(d)

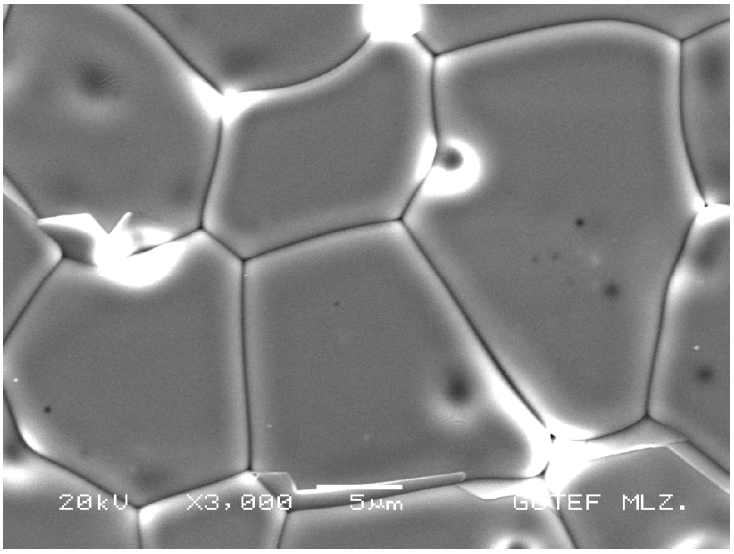


(e)

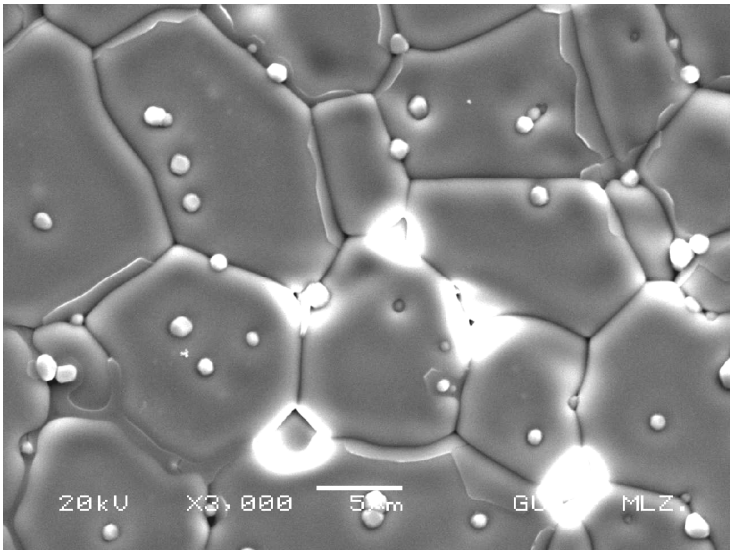
Şekil VIII.36. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

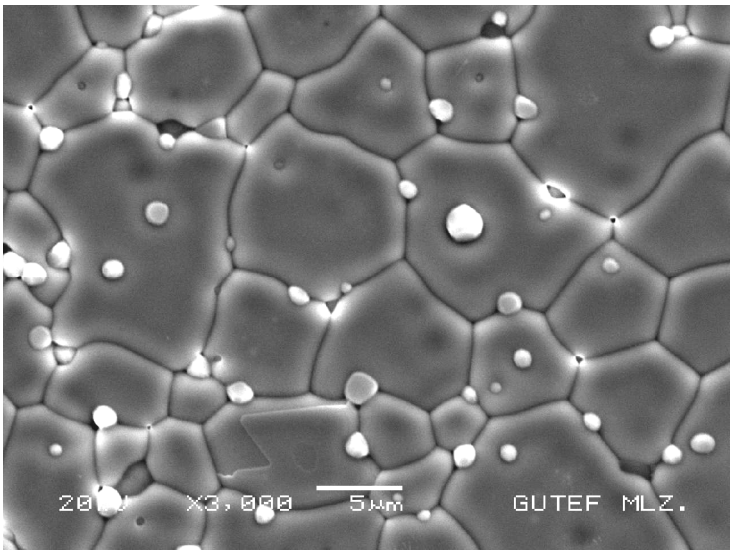
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

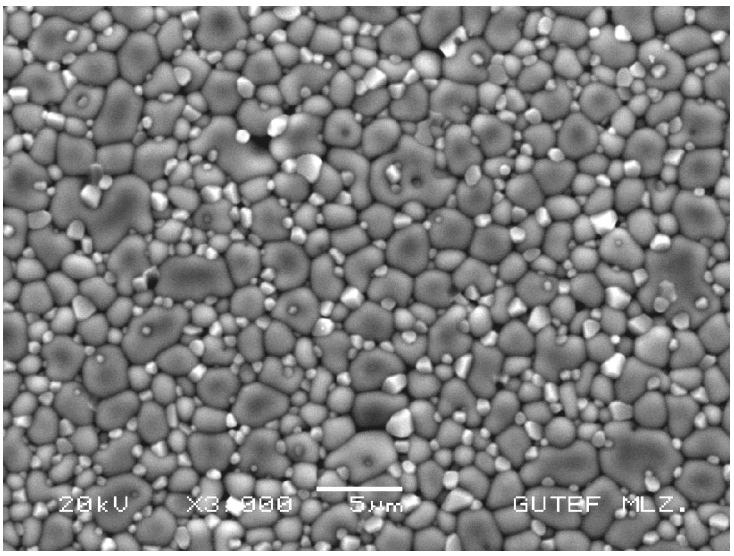
(b)


20kV X3,000 5μm

(c)



(d)



(e)

Şekil VIII.37. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^{o}C'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** % 15 BaO Katkılı 8YSZ.

SEM mikroyapıları incelendiğinde tane büyümesi artan tavlama sıcaklığı ve bekleme süresiyle artmaktadır. Tane büyümesi en şiddetli olarak katkısız 8YSZ' de ve en az şiddet de ise BaO katkılı 8YSZ' de meydana gelmiştir. BaO'in kübik zirkonyada (8YSZ) düşük çözünürlüğü difüzyona karşı bir bariyer olarak rol oynar. Kübik zirkonyada BaO'in düşük çözünürlüğü sebebi ile tane büyümesi BaO içeren kübik zirkonya numunelerde daha düşük olacağı beklenilir.

Katkısız kübik zirkonya (8YSZ), BaO katkılı kübik zirkonya ile karşılaştırıldığında hızlı tane büyümesine uğrar ve tane sınırlarına sadece sınırlı

katyon segregasyonu olur. Sonuç olarak; katkısız kübik zirkonya, daha düşük bir tane sınırı kohesiv dayanımına sahipken, daha yüksek bir tane sınırı hareketliliğine ve enerjisine sahiptir.

Tane büyüme kinetiği aşağıdaki formüller kullanılarak belirlenebilir;

$$D^n - D_0^n = K\left(t - t_0\right) \qquad \text{(VIII.1)}$$

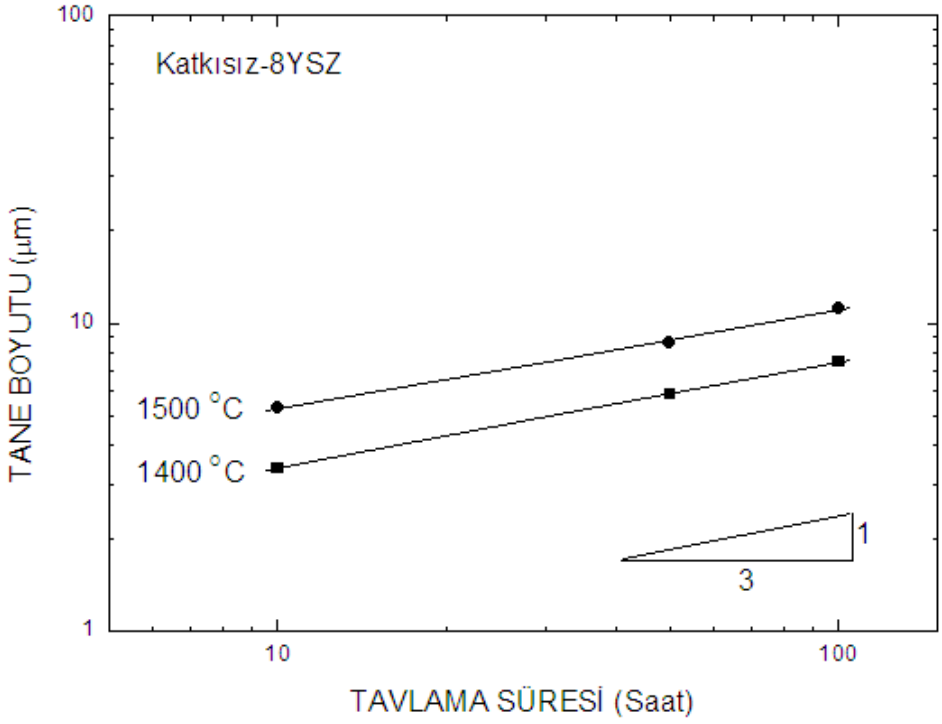
$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{(VIII.2)}$$

Burada; D, t süresindeki tane boyutu, D_0; başlangıç tane boyutu, n; tane büyüme üssü, K; tane sınırına ve sıcaklığa bağlı kinetik sabit, K_0; sıcaklığa bağımlı olmayan bir sabit ve Q, R ve T ise sırasıyla aktivasyon enerji, gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır.

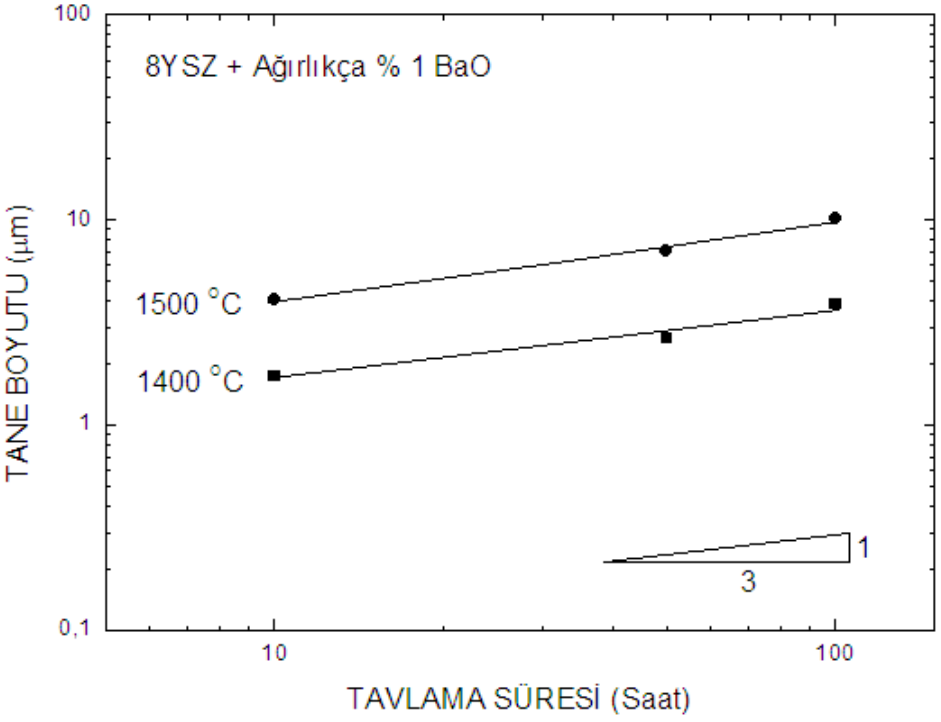
Yukarıdaki formüller kullanılarak tane büyümesi üssü "n"; log (D) – log (t) grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminin tersinin alınmasıyla hesaplanır (1/n). Şekil VIII.38'de katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin tane büyüme üssü "n" değerlerini veren grafikler gösterilmektedir. Tane büyüme üssü "n" Şekil VIII.40'da gösterilen grafiğin eğiminden hesaplandı. Tane büyüme üssü "n" değeri numune mikroyapısına bağlı olarak değişebilmektedir [179]. Tane büyüme üssü mikroyapıya bağlı olup 1 ile 4 arasında bir değer alır. Normal tane büyümesi 'n' in iki olduğu değer parabolik bir ilişkiyi sergiler ve genellikle bu değer yüksek sıcaklıklarda tek fazlı sistemlerde görülür. 'n'in üç olması tane büyümesinin katı çözelti çekmesi (solid solution drag) tarafından kontrol edildiğini gösterir. Katı çözelti çekmesi için gerekli şart; katı çözelti bileşenlerinden bir tanesinin tane sınırlarına çökelmesidir. 'n'in dört olması durumunda ise tane büyüme hızının tane sınırı difüzyonu mekanizması tarafından kontrol edildiğini gösterir.

Katkısız 8YSZ ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ için tane büyüme üssü "n" değerleri 3 olarak bulundu. Bu çalışmada "n"in katkısız 8YSZ'de 3 olarak bulunması literatürle bir uyumluluk göstermiştir [180]. Kübik zirkonyayı oda sıcaklığında kararlı hale getirmek için 8YSZ'e içerisine katılan Y_2O_3'in kübik zirkonya kristal kafes içinde çözünmesi ve 8YSZ'nin yüksek sıcaklıktaki tane büyümesinin empürite çekme mekanizması ile kontrol edildiğini gösterir. 8YSZ gibi iyonik iletken bir katıda tane büyümesi; impürite çekmesi, tane sınırı hızı,

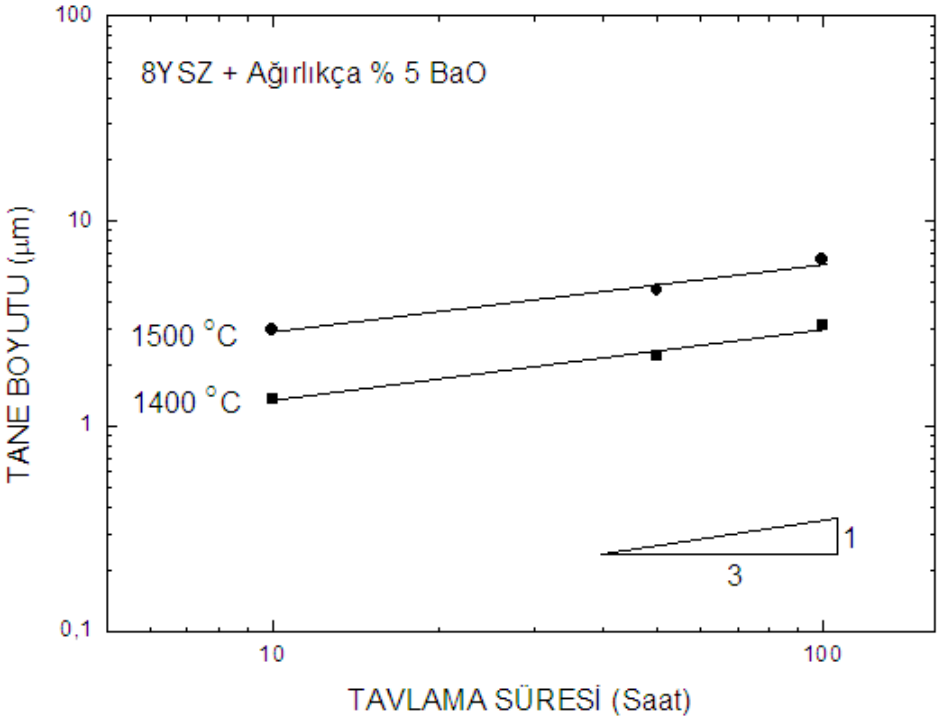
impüritenin konsantrasyonu ve belirli difüzyon oranında başlangıçta oluşan noktasal kusurların etkisi ile olmaktadır [181]. BaO katkılı 8YSZ'lerde "n" değerinin 3 çıkması da yukarıda da açıklandığı gibi tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın sonucudur. Aynı zamanda "n"in 3 olması tane büyümesinin çözelti çekmesi (solute drag) tarafından kontrol edildiğinin bir göstergesidir. BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde matrikste çözünemeyen BaO, kübik zirkonya tane sınırlarında ikinci bir faz olarak çökelir. Tane büyüme üssü 'n'in 3 olması; tane sınırlarında bulunan ikinci fazın tane sınırının hareketini sınırlandırdığını (pinning effect) ve tane büyümesinin çözelti çekmesi ile kontrol edildiğini göstermektedir.



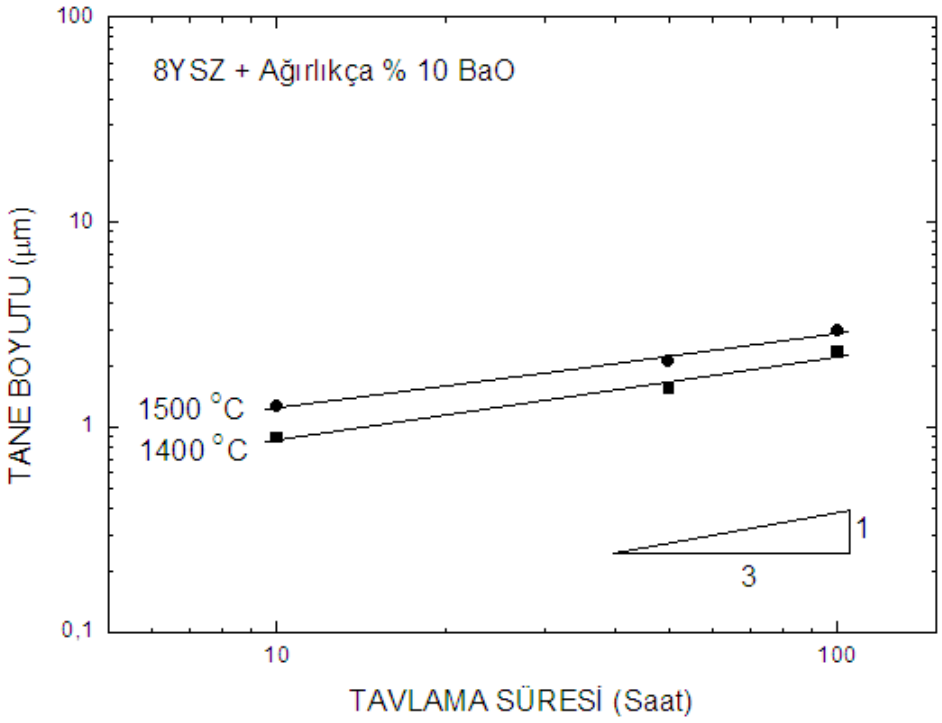
(a)


8YSZ + Ağırlıkça % 1 BaO
TANE BOYUTU (µm)
100
10
1
0,1
1500 °C
1400 °C
1
3
10
100
TAVLAMA SÜRESİ (Saat)

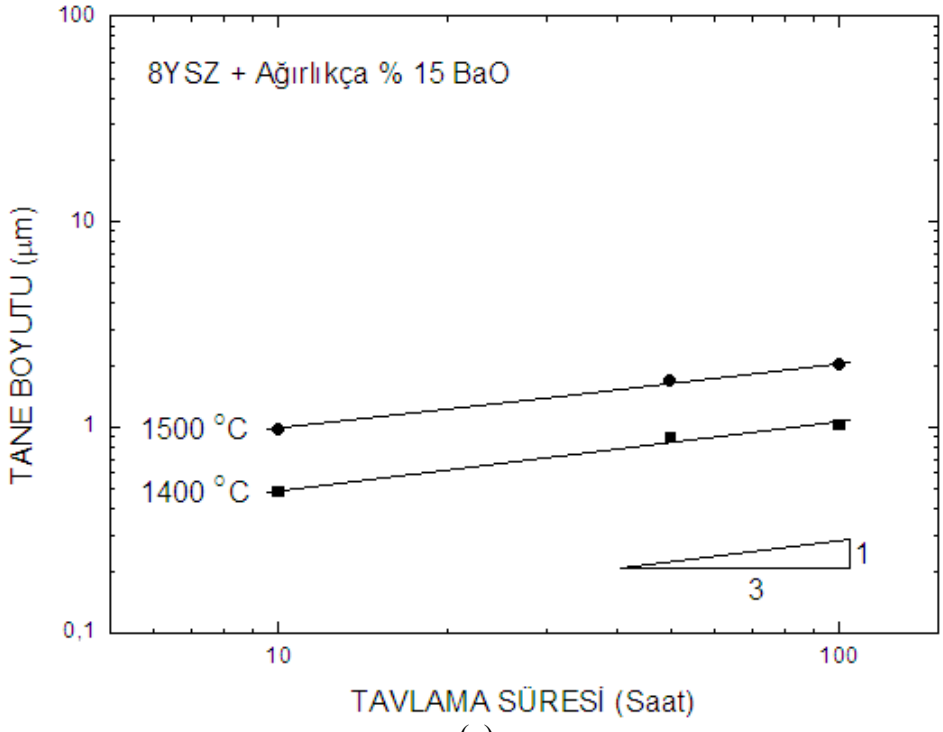
(b)


8YSZ + Ağırlıkça % 5 BaO
TANE BOYUTU (µm)
100
10
1
0,1
1500 °C
1400 °C
1
3
10
100
TAVLAMA SÜRESİ (Saat)

(c)



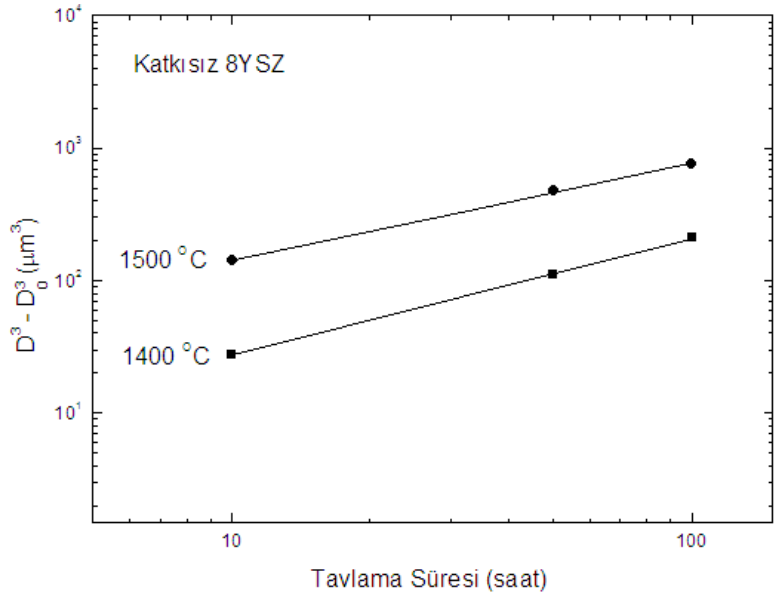
(d)



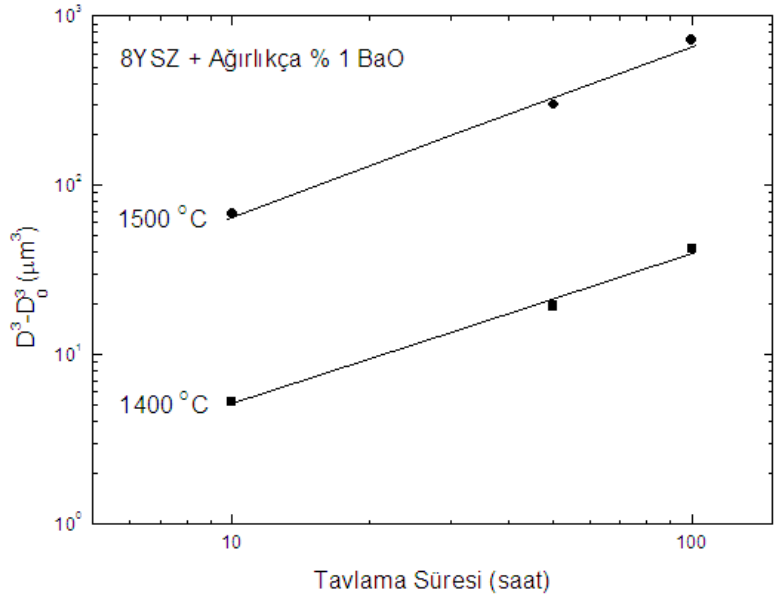
(e)

Şekil VIII.38. Değişik Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinde Katkısız ve Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyüme Üssü "n" Değerleri **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO Katkılı 8YSZ.

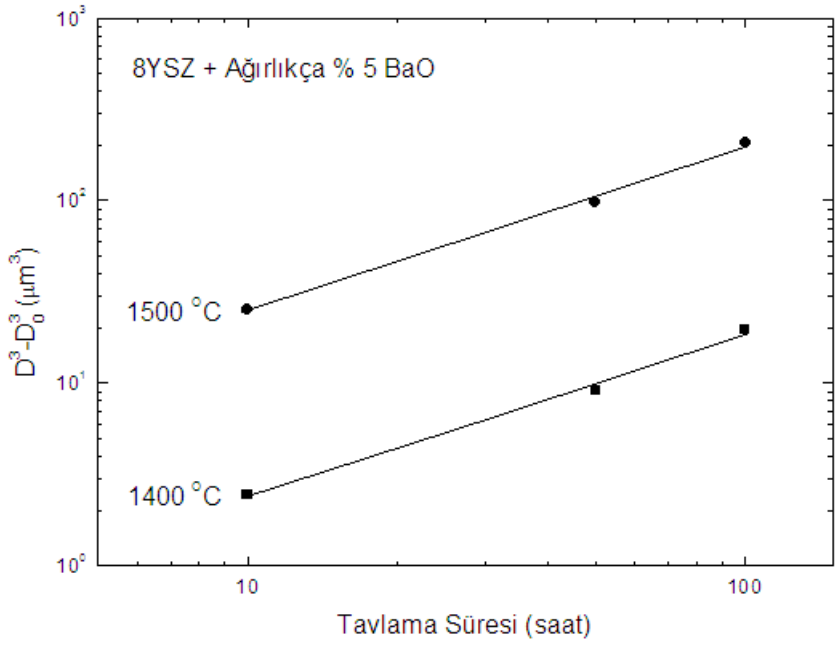
Şekil VIII.39'da katkısız ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin tane büyüme kinetiği (K) değerlerini gösteren grafikler verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm veri noktaları bir doğru çizgi üzerindedir. Ayrıca "K" değerleri katkısız 8YSZ'de en yüksek değerde çıkmış olup, bu değer BaO katkılı 8YSZ kompozitlere oranla daha yüksektir. "K" değerleri ayrıca BaO katkı miktarındaki artışla da azalmıştır. Katkısız 8YSZ'deki "K" değerinin BaO katkılı 8YSZ kompozitlere oranla yüksek çıkması, bu malzemedeki tane büyümesinin daha hızlı ve fazla gerçekleştiğini gösterir.



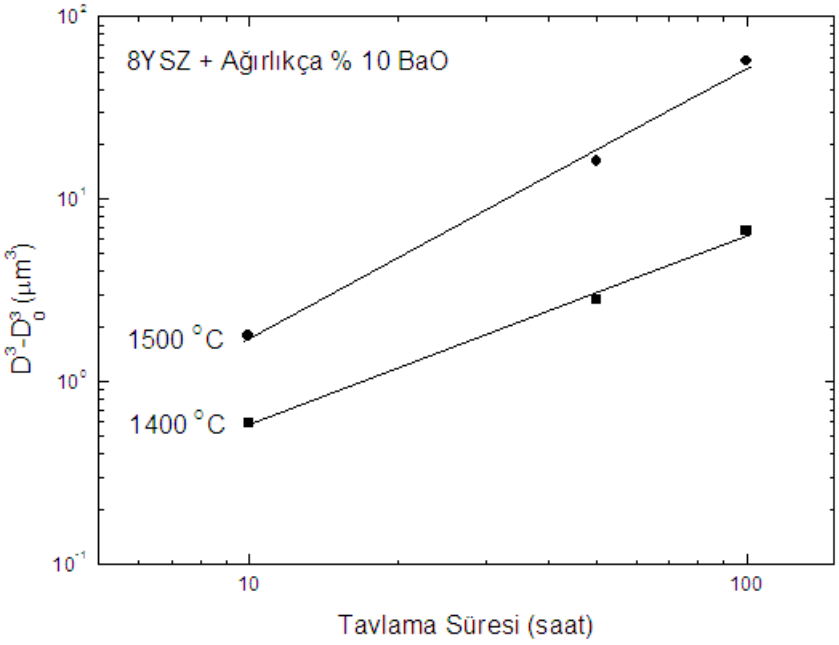
(a)



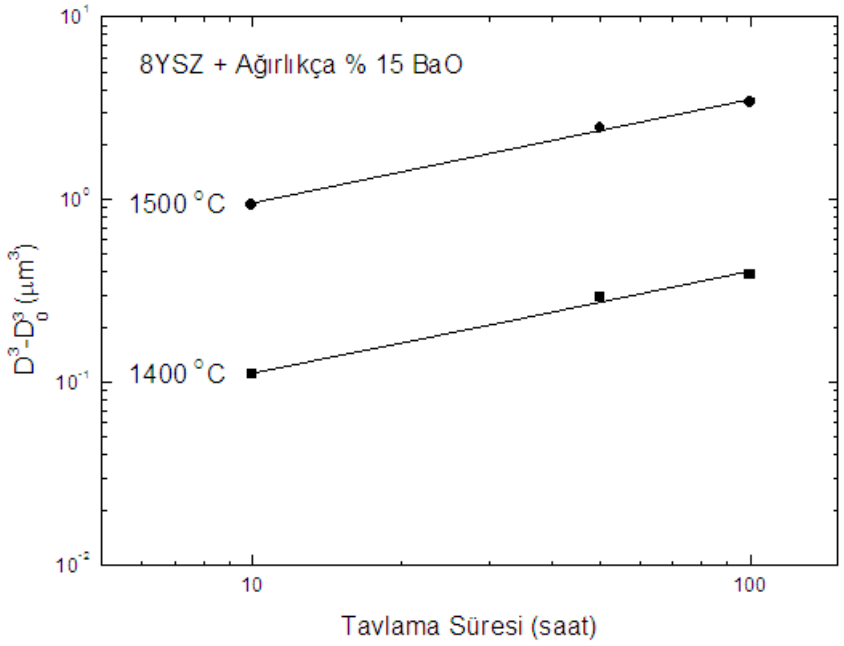
(b)


8YSZ + Ağırlıkça % 5 BaO
1500 °C
1400 °C
$D^3-D_0^3$ (μm^3)
Tavlama Süresi (saat)
10
100

(c)


8YSZ + Ağırlıkça % 10 BaO
1500 °C
1400 °C
$D^3-D_0^3$ (μm^3)
Tavlama Süresi (saat)
10
100

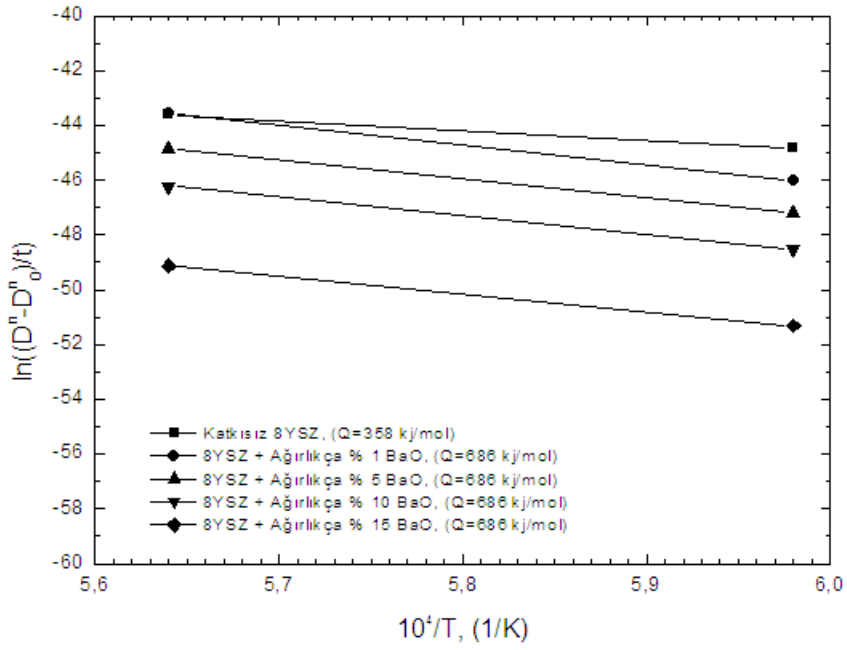
(d)



(e)

Şekil VIII.39. Katkısız ve Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Büyüme Kinetiği Katsayısı (K). **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 BaO, **c)** %5 BaO, **d)** %10 BaO ve **e)** %15 BaO Katkılı 8YSZ.

Tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (Q); ln (($D^n - D_0^n$)/t) – 1/T grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminden hesap edilir.



Şekil VIII.40. Katkısız ve BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjileri.

Şekil VIII.40'da görüldüğü gibi değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde aktivasyon enerjisi, katkısız 8YSZ'den daha yüksektir. Katkısız 8YSZ için aktivasyon enerjisi 358 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 BaO katkılı 8YSZ kompozitlerde ise aktivasyon enerjisi 686 kJ/mol olarak bulunmuştur. BaO katkılı 8YSZ kompozitlerdeki yüksek aktivasyon enerjisi bu malzemelerdeki tane büyümesinin katkısız 8YSZ'ye göre düşük olmasına bağlanabilir. Tane büyümesini engellemek yada azaltmak; tane sınırı hareketliliği ve enerjisi ile birlikte malzeme içerisindeki safsızlıklar, boşluklar, katkılar ve ikinci faz parçacıkları ile azaltılabilir. Malzeme içerisindeki sınırlı çözünürlüğe sahip ikinci faz parçacıklarının tane sınırlarını bağlaması, statik ve dinamik tane büyümesi üzerine etkili olduğu gözlenmiştir [182]. Sturm ve arkadaşlarının ifade ettiği gibi tane sınırlarına efektif olarak bağlamak için ikinci fazın tanelerinin aşağıdaki şartları sağlaması gerekmektedir [183].

a) Katı katyonların matris içerisinde difüzyon katsayıları düşük olmalıdır
b) Katı katyonların matris içerisinde ya çok az yada hiç çözünmemesi gerekir
c) İki faz arasında düşük yüzeyler arası enerji bulunmalıdır
d) İki fazın homojen olarak dağılması gerekir
e) Çözünme ve kabalaşmaya karşı kararlı olmalıdır

Saf bir malzemedeki tane sınırı hareketliliği aşağıdaki eşitlikle verilir [184].

$$M = \frac{D_{gb}}{WRT} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Burada; M tane sınırı hareketliliği, D_{gb} tane sınırı difüzyon katsayısı, W tane sınırı genişliği, R gaz sabiti ve T sıcaklık sabitidir. Bu eşitlikten görüldüğü gibi tane sınırı hareketliliği tane sınırı genişliğinin artışı ile birlikte azalır. Tane sınırı genişliğindeki artış sadece tane sınırı hareketliliğini azaltmaz ve tane kabalaşmasını engellemez aynı zamanda difüzyon mesafesini de artırır. Tane sınırı genişliğini arttıran katkılar tane sınırı kabalaşmasını minimize etmede de etkili olabilir. Fakat tane sınırı hareketliliği tane büyümesi üzerine etki eden yegane etki değildir. Tane kabalaşması aynı zamanda tane sınırı enerjisine de bağımlıdır. Tane kabalaşması için hız eşitliği aşağıdaki eşitlikle verilebilir [184].

$$D^n - D_0^n = 2M\gamma V_t \qquad \text{(VIII.4)}$$

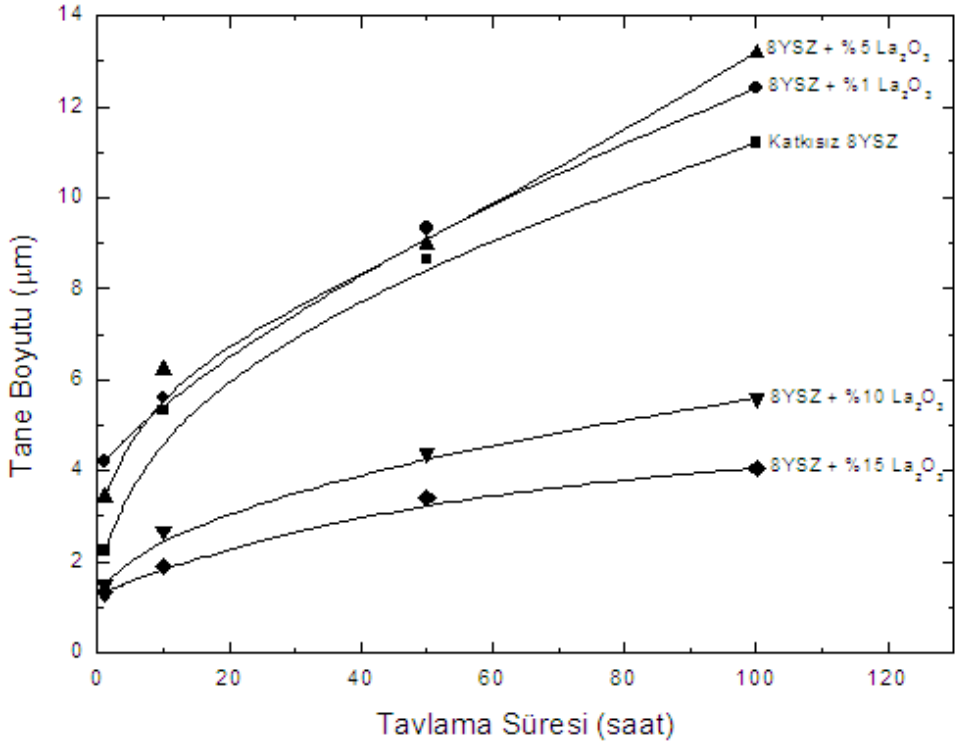
Burada; "D" t anındaki tane boyutu, "D_0" t =0 olduğu durumda tane boyutu, "n" tane büyüme üssü, "M" tane sınırı hareketliliği, "γ" tane sınırı enerjisi ve "V" atomsal hacimdir. Tane sınırı enerjisini azaltan katkı elemanları aynı zamanda tane kabalaşmasını da minimize eder. Tane sınırı enerjisindeki azalma, taneler arasındaki fazların tane sınırını ıslattığı zaman oluşur. BaO'in tane sınırlarını bağlama ve tane kabalaşmasını engellemedeki etkinliği Zener'in bağlanma mekanizması ile tahmin edilebilir [184].

Bu çalışmada; katkısız ve BaO katkılı 8YSZ'de ki tane irileşmesindeki farklılık, tane sınırlarına çökelen katı katyonlarının farklılığına bağlıdır. Çözünebilirlik kısmında belirtildiği gibi BaO'in 8YSZ matriks içerisinde çözünürlüğü sınırlı olup bu oran ağırlıkça yaklaşık olarak % 1 civarındadır. Deneylerde BaO katkı oranı ağırlıkça % 15 oranında kullanılmıştır. Bu oran BaO 'in 8YSZ içerisindeki çözülebilirlik limitinin çok üzerinde olduğu için katkı elamanın küçük bir oranı matris içinde çözünmüş, geri kalan kısım ise tercihli olarak tane sınırlarına ve tanelerin birleşme noktalarına çökelmiştir. Ba^{+2} iyonlarının tane sınırlarına çökelmesine çözen ve çözünen iyonların arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerjisindeki azalma katkıda bulunmuştur. 8YSZ matriks içerisinde çözünmeyen BaO, ZrO_2 ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girerek tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikinci fazını oluşturur. Çözünebilirlik bölümünde yapılan XRD deney sonuçları, tane sınırlarında oluşan bu ikinci fazın $BaZrO_3$ bileşiğine ait olduğunu göstermiştir. Ayrıca EDS analiz sonuçlarıda, BaO katkılı 8YSZ'nin tane sınırında Ba^{+2} konsantrasyonun 8YSZ matriksten daha yüksek olduğunu göstermiştir. BaO miktarındaki artışla tane sınırındaki BaO konsantrasyonu da artmıştır.

Bilindiği gibi tane sınırı hareketliliği, tane sınırı genişliği veya uzunluğunun artmasıyla azalır. Bu yapılan çalışmada da artan BaO katkı miktarı ile tane boyutu azalmış yani tane sınırı genişliği veya uzunluğu artmıştır. Böylece yüksek viskozite ve düşük çözünürlüğe sahip BaO fazı, 8YSZ tane sınırında Y_2O_3 ve ZrO_2'lerin taşınmasında düşük difüzyon ortamı oluşturmuştur.

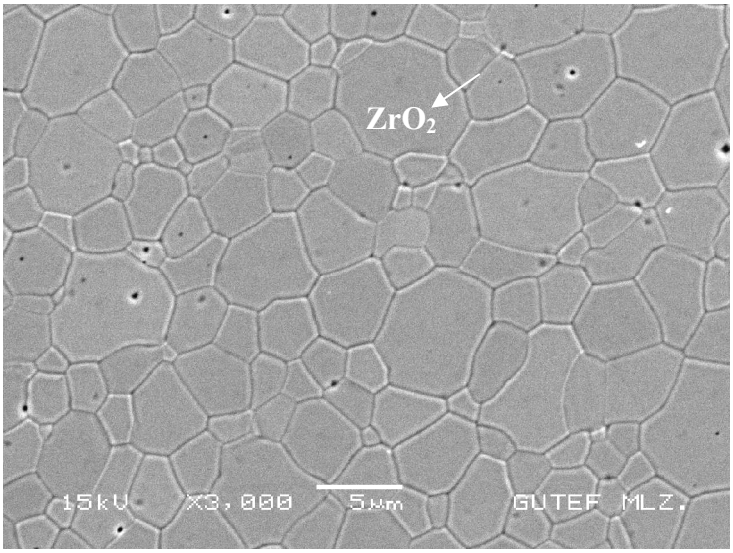
VIII.5.2. 8YSZ Seramiğin Tane büyümesine La_2O_3 İlavesinin Etkisi

Aşağıda Şekil VIII.41'de 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat sinterleme sonrası katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin tane boyutları gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde tavlama sonrasında katkısız 8YSZ'de tane irileşmesi meydana gelmiştir. Ağırlıkça %1 ve 5 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise tane büyümesi katkısız 8YSZ'e göre daha fazla olmuştur. Bunun sebebi; La_2O_3 katkı elamanı 8YSZ matriks içerisinde ağırlıkça %5 oranına kadar çözünebilmektedir. Bu matriks içerisinde çözünen La_2O_3 kübik zirkonya tanelerinin difüzivitesini arttırmış ve tane sınırlarının difüzyonu kolaylaştırmıştır. Fakat ağırlıkça %10 ve 15 oranında La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise tane büyümesi yavaşlamış ve daha ince taneli bir yapı elde edilmiştir. Bunun sebebi ise 8YSZ matriks içinde çözünmeyen La_2O_3 yüksek sinterleme sıcaklıklarında ZrO_2 ile reaksiyona girer ve tane sınırlarında $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğini oluşturur. Kübik zirkonya tane sınırlarındaki $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiği tane sınırlarının hareketini kısıtlamış ve tane büyümesi daha yavaş olmuştur.

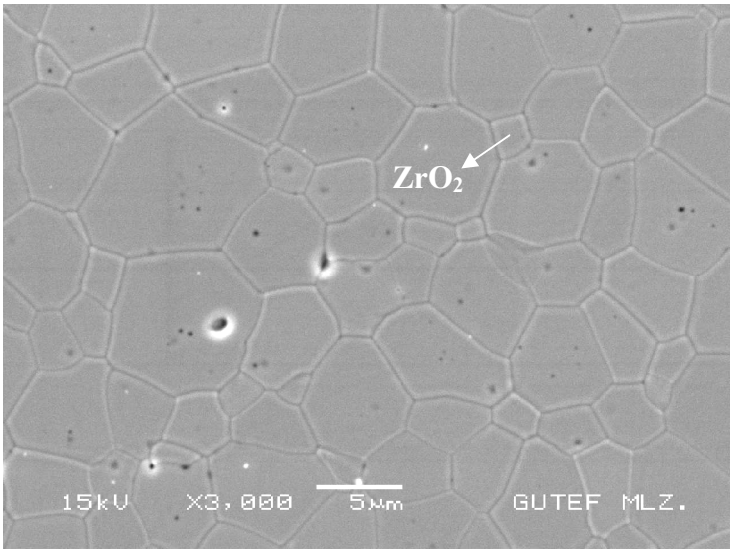


Şekil VIII.41. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 Saat Tavlama Sonrası Tane Boyutları.

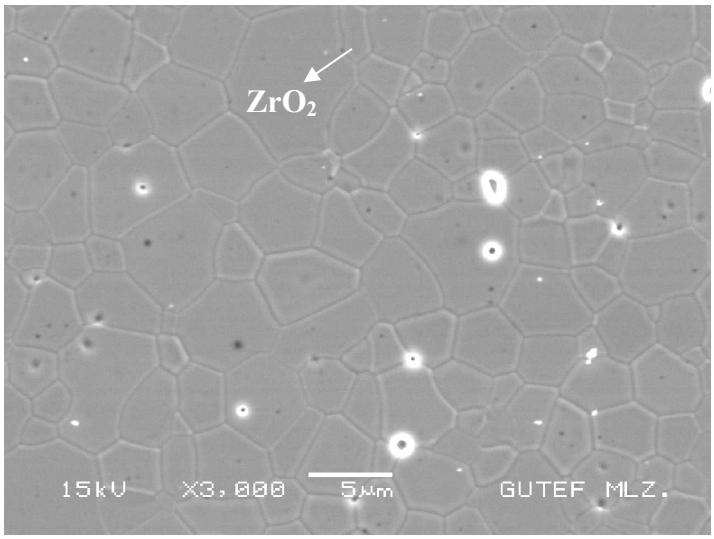
Şekil VIII.42-VIII.44'de 1400 ^{o}C'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlanmış katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Aşağıdaki mikroyapılar incelendiğinde; katkısız kübik zirkonya (8YSZ) iri taneli ve poligonal eş eksenli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise daha ince taneli ve poligonal bir tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Özellikle ağırlıkça % 10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde poligonal eş eksenli zirkonya taneleri arasında daha ince taneli $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci fazının meydana geldiği görülmektedir.



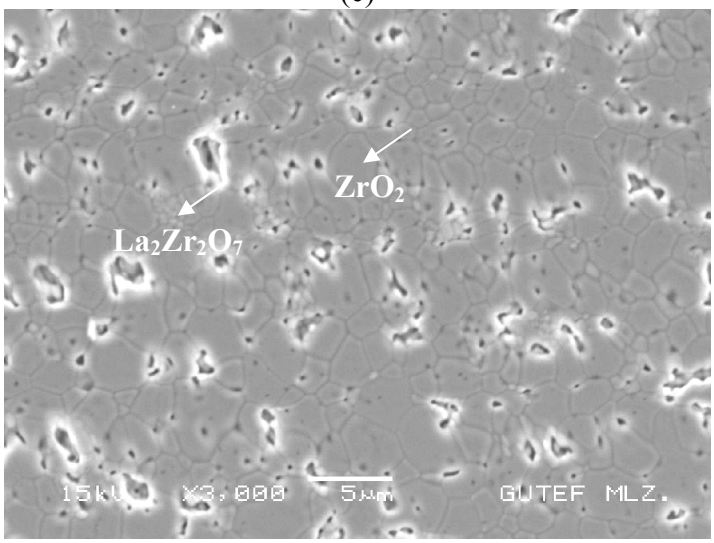
(a)



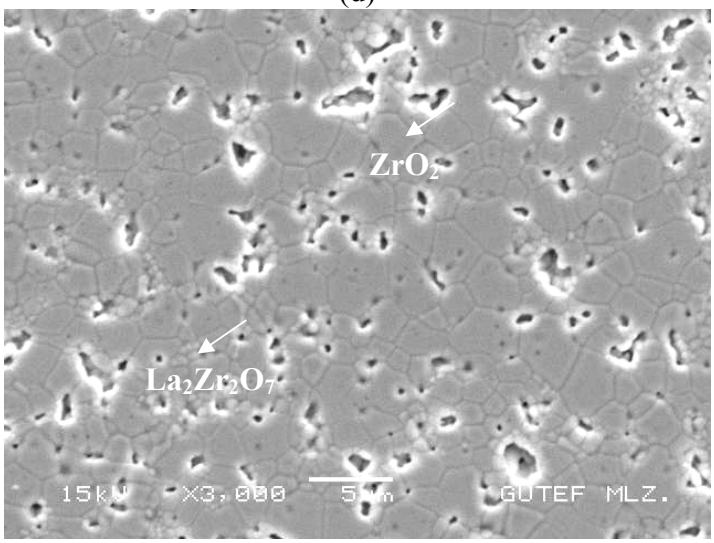
(b)



(c)

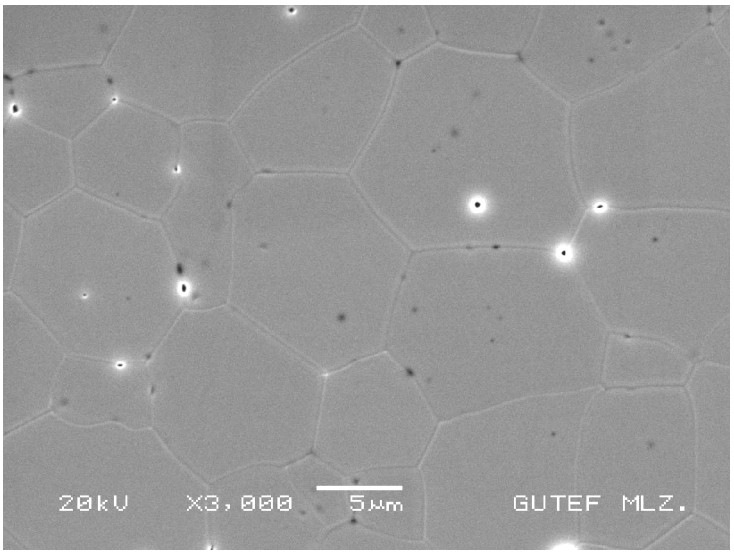


(d)

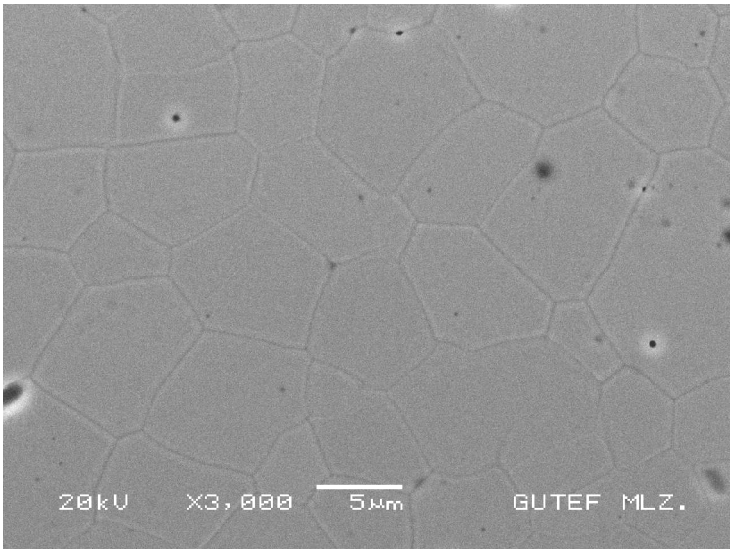


(e)

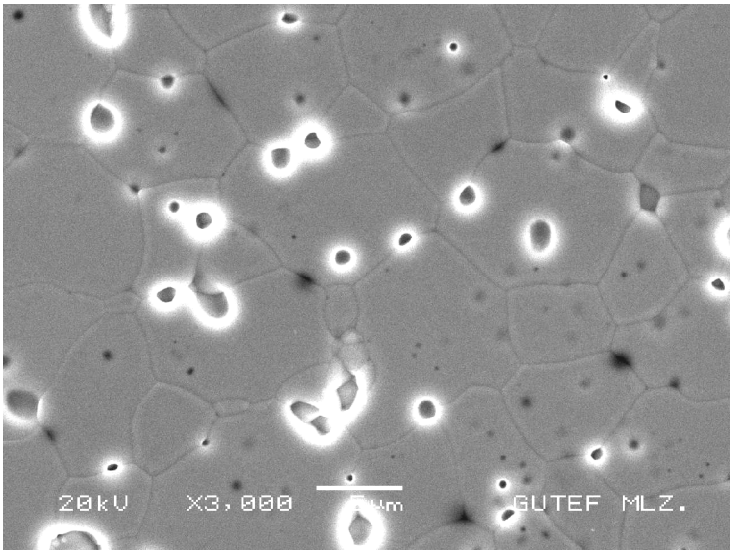
Şekil VIII.42. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

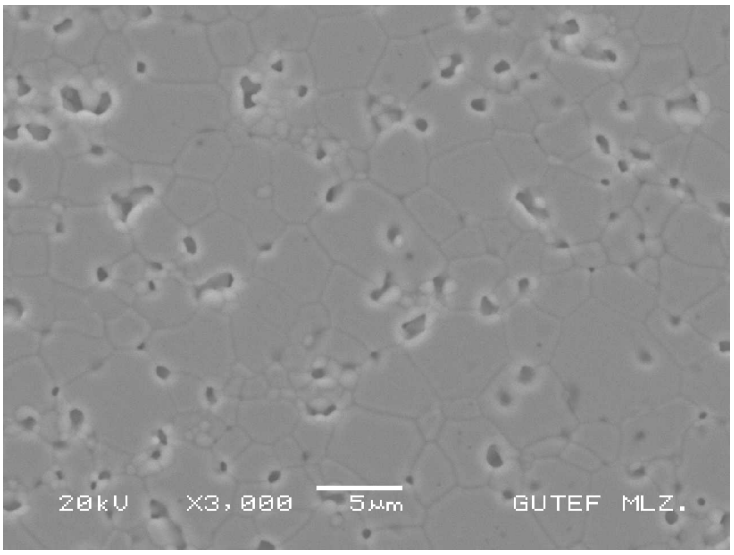
(a)


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

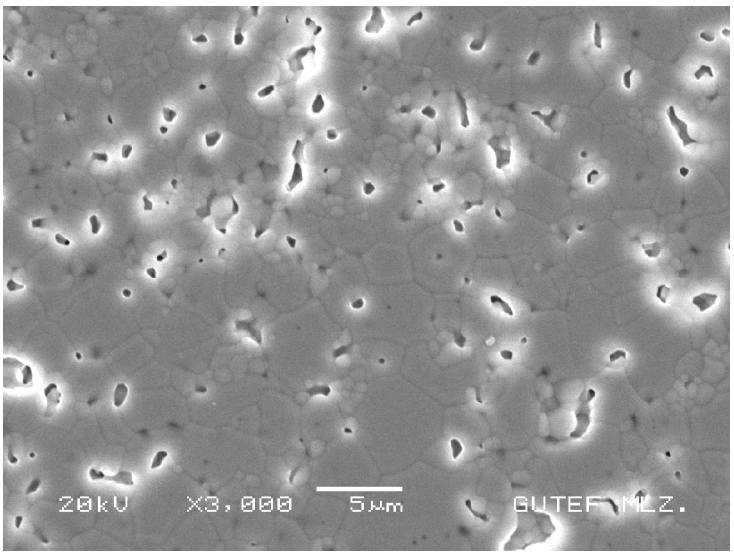
(b)


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

(c)

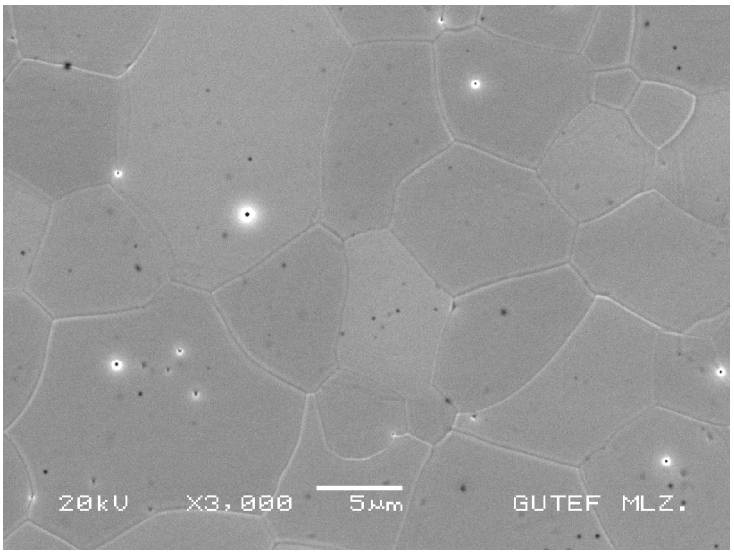


(d)

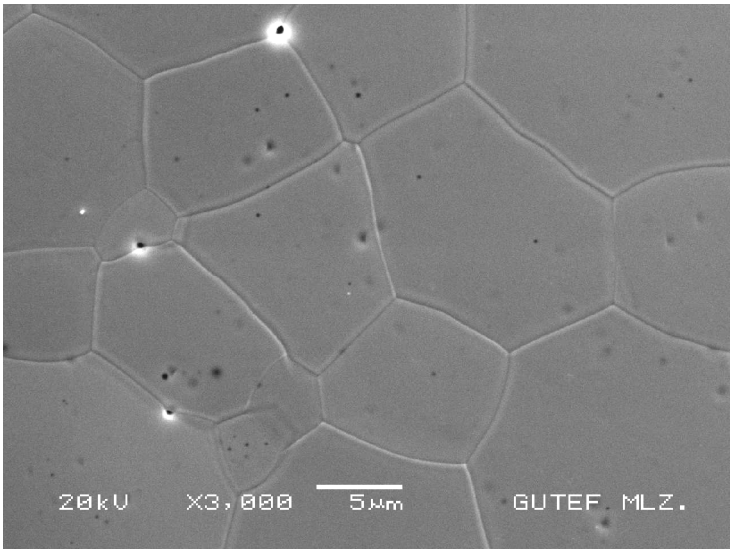


(e)

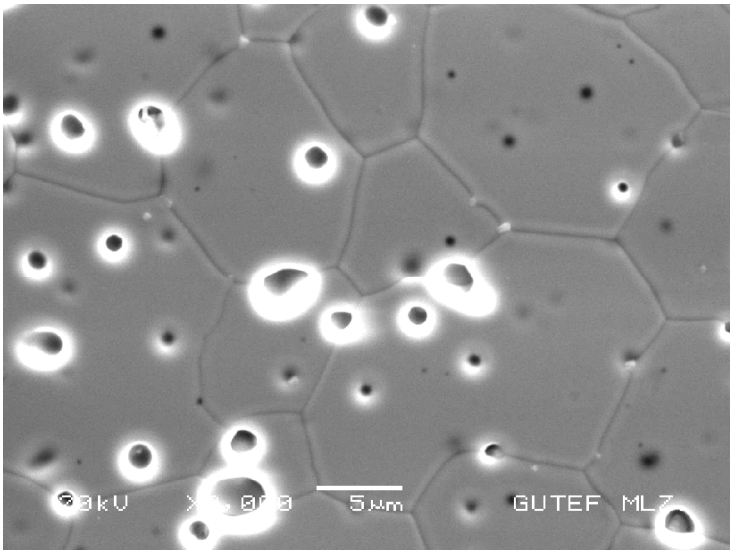
Şekil VIII.43. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

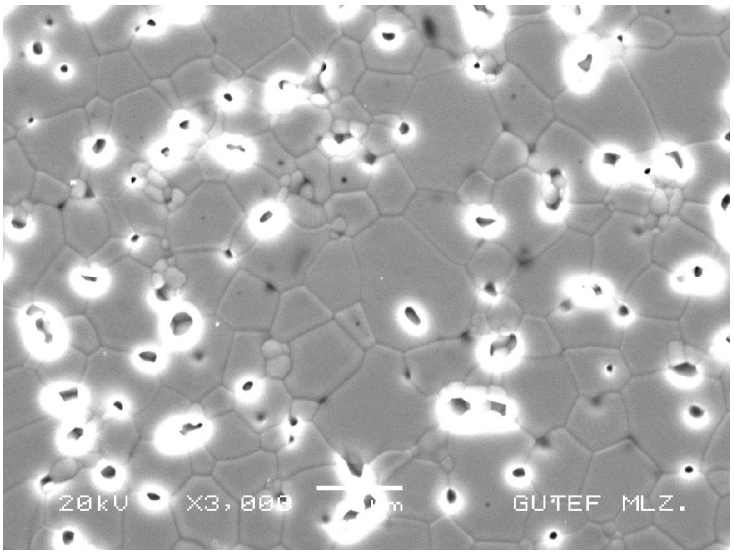
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

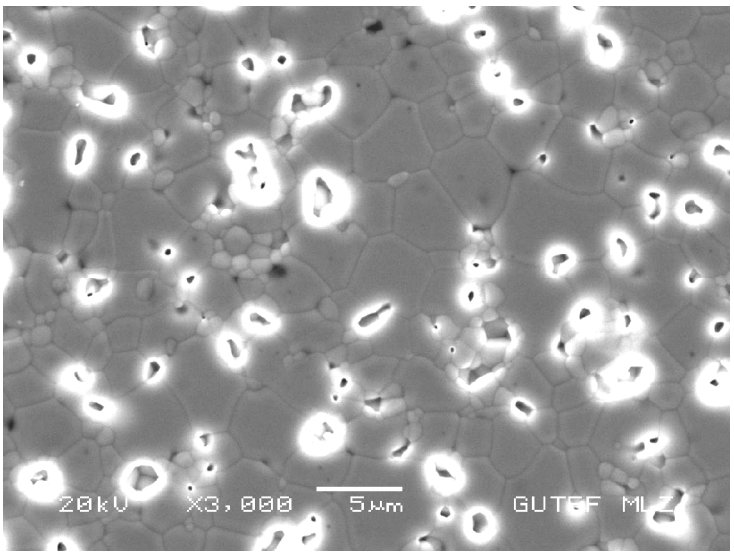
(b)


5μm GUTEF MLZ

(c)



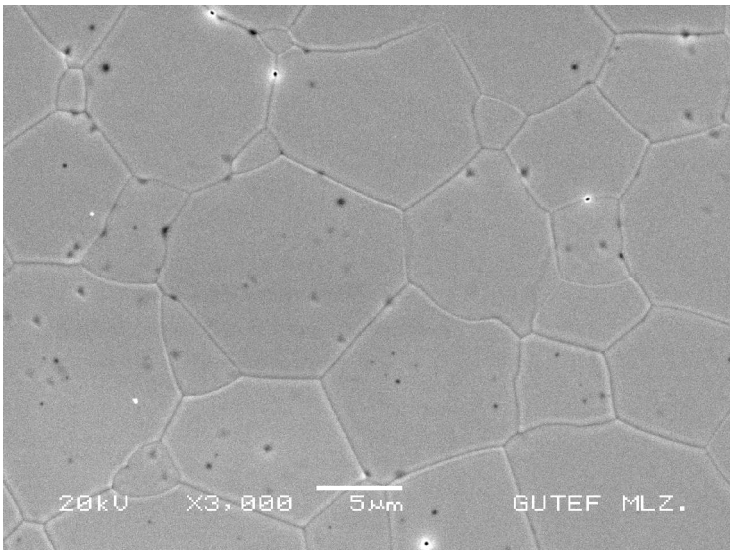
(d)



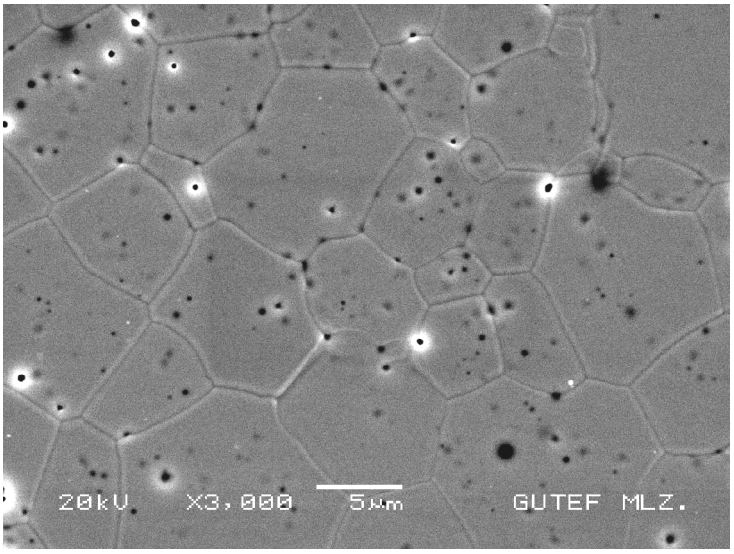
(e)

Şekil VIII.44. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1400 ^oC'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

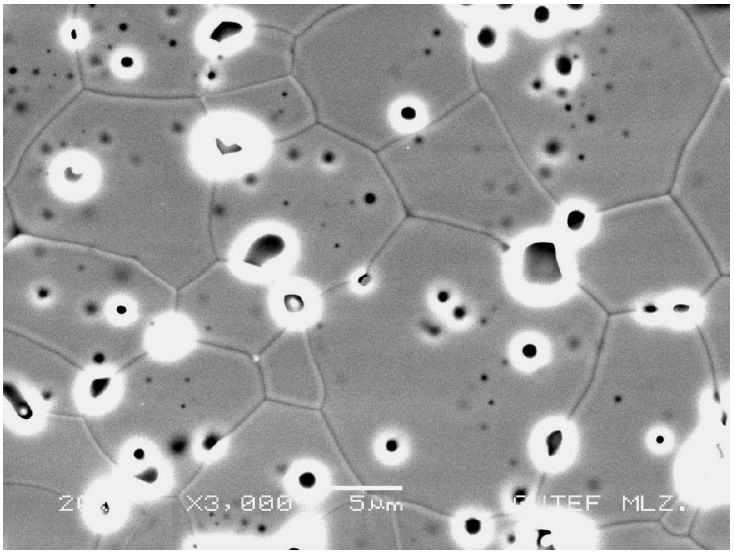
Aşağıda Şekil VIII.45-VIII.47'de 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlanmış katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Katkısız ve La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde sıcaklık ve tavlama süresinin artışı ile birlikte orantılı olarak tanelerde büyüme meydana gelmiştir. Katkısız 8YSZ'de aşırı tane irileşmesi gözlenirken La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde tane büyümesi daha az meydana gelmiştir.



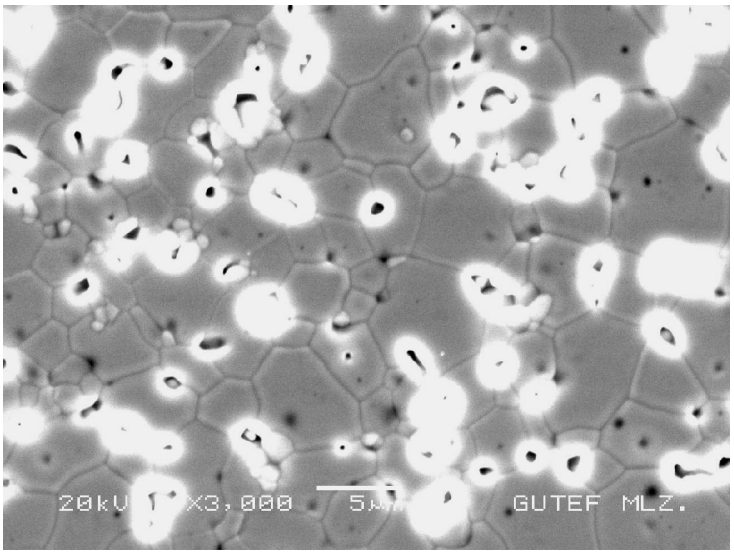
(a)



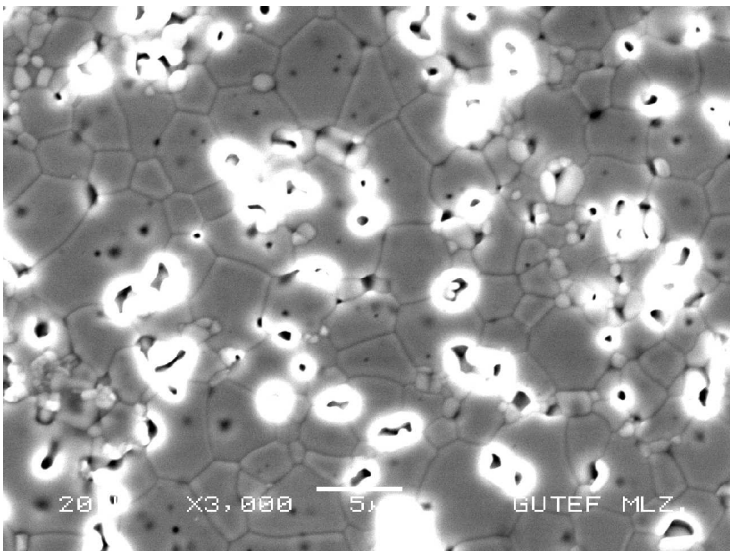
(b)



(c)

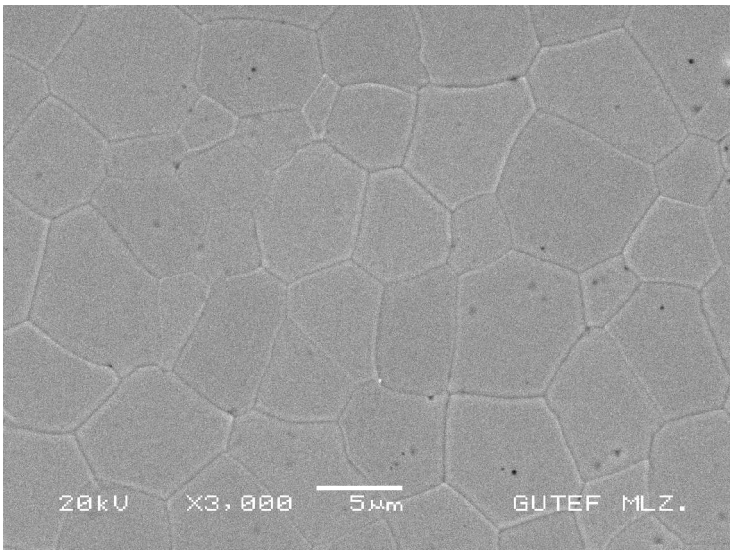


(d)

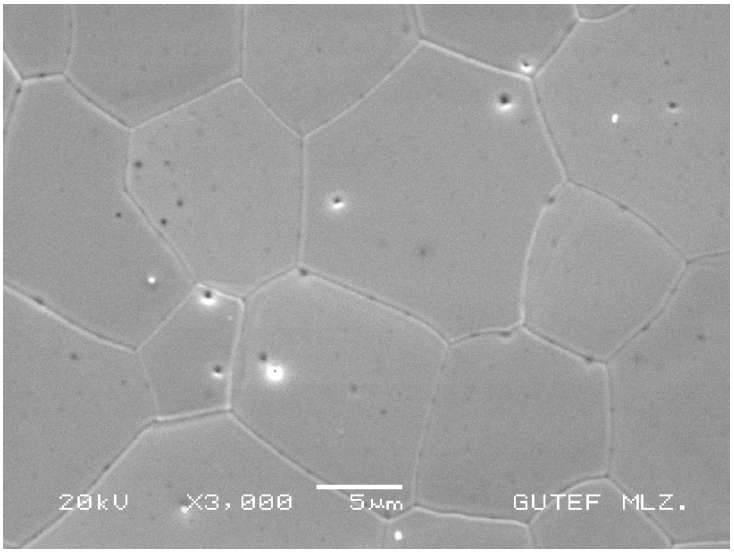


(e)

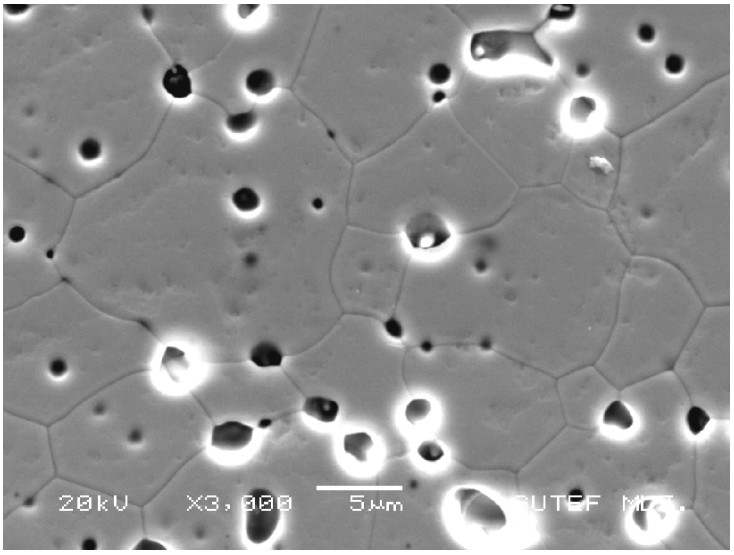
Şekil VIII.45. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 10 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

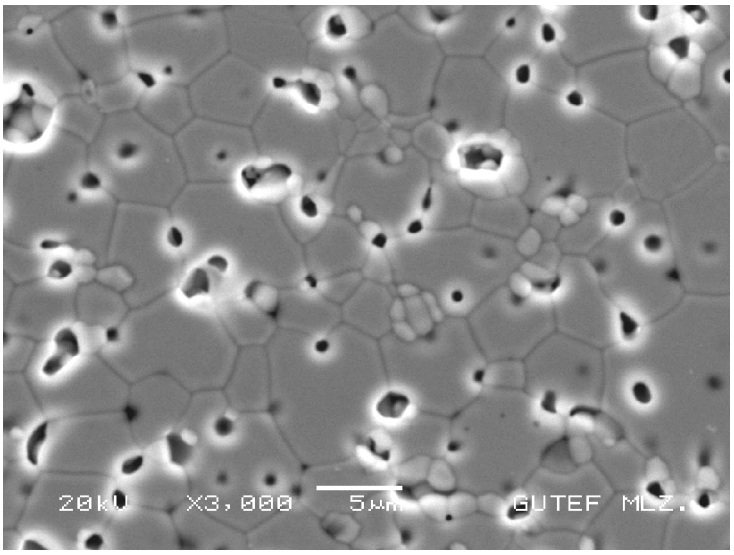
(a)


20kV X3,000 5μm GUTEF MLZ.

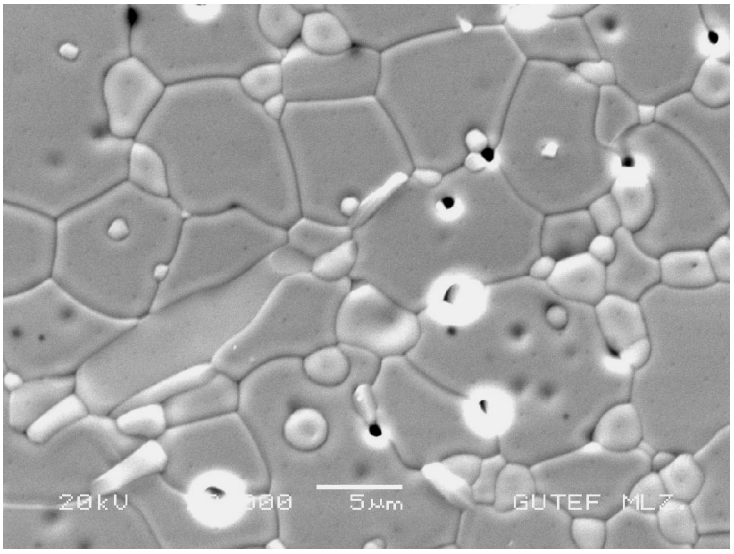
(b)


20kV X3,000 5μm

(c)

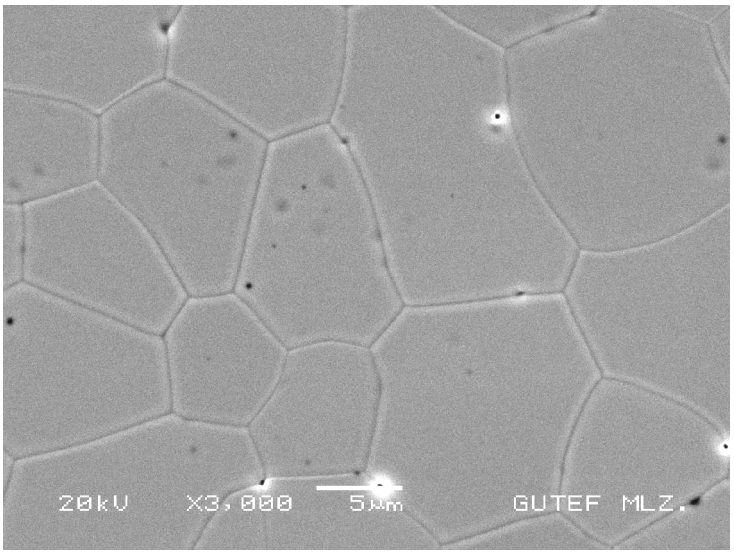


(d)

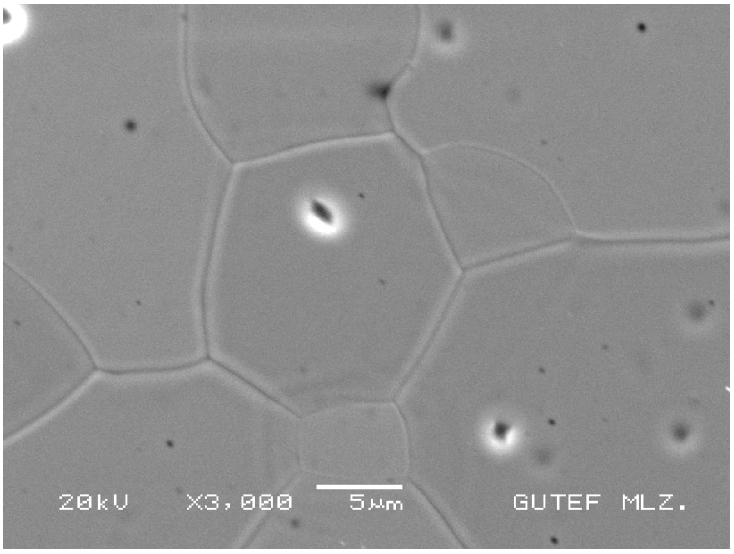


(e)

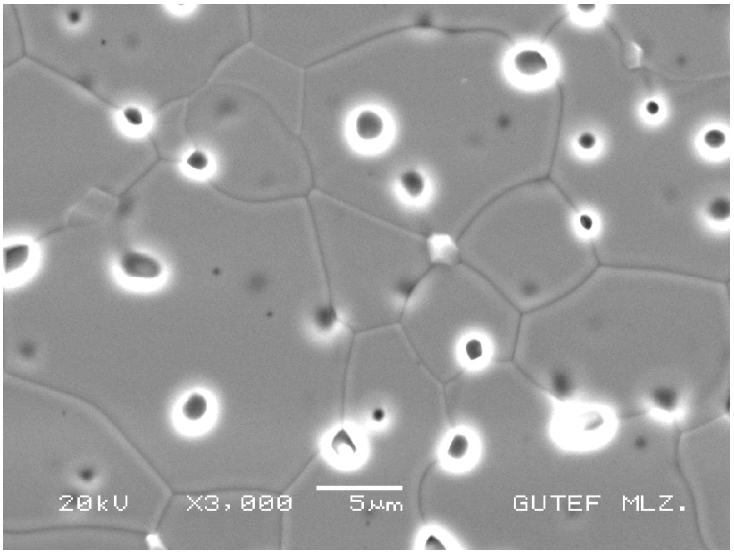
Şekil VIII.46. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 50 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

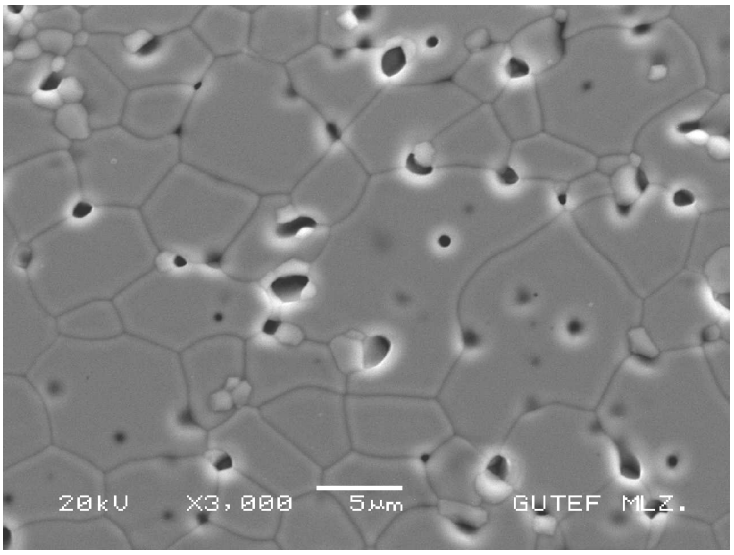
(a)


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

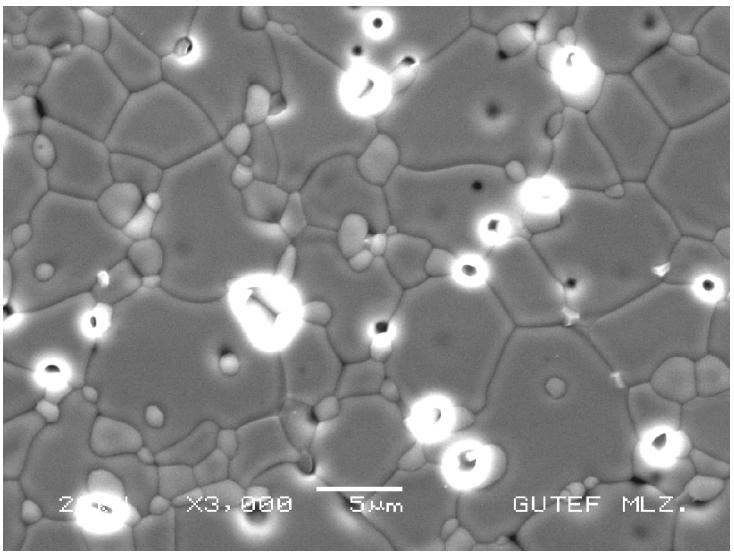
(b)


20kU X3,000 5µm GUTEF MLZ.

(c)



(d)

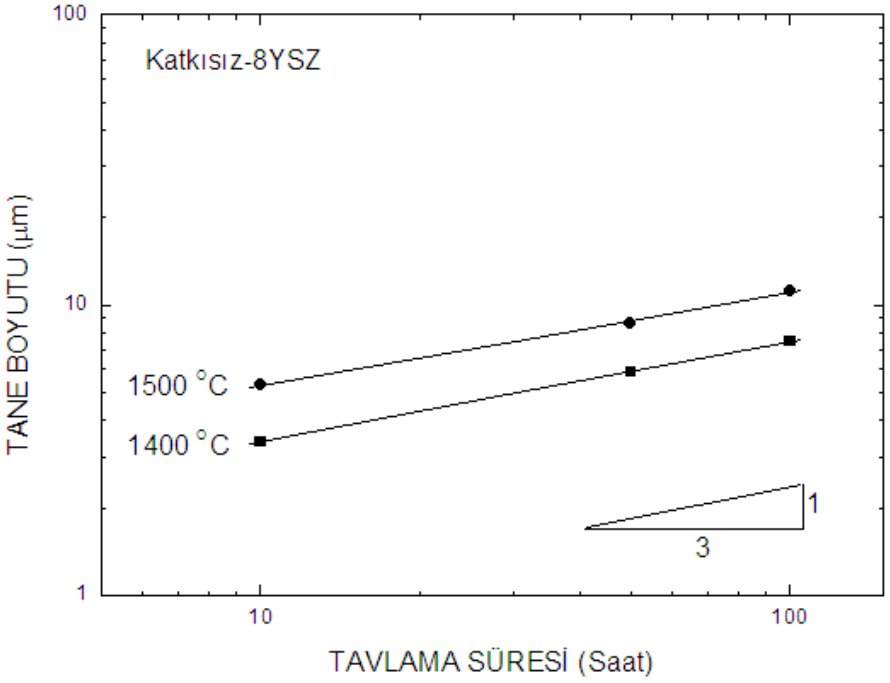


(e)

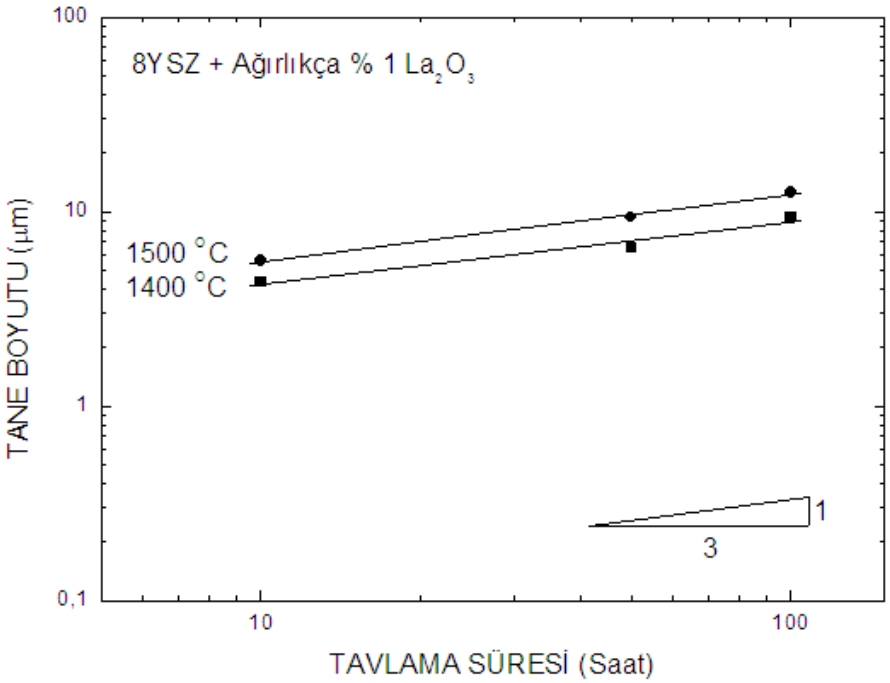
Şekil VIII.47. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin 1500 ^oC'de 100 Saat Tavlama Sonucu Oluşan SEM Mikroyapıları, **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** % 15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

Aşağıda Şekil VIII.48'de katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin tane büyüme üssü "n" değerinin hesaplandığı grafik gösterilmektedir. Tane büyüme üssü "n" değeri, Şekil 8.48'de ki eğrilerin eğiminin tersi alınarak hesaplandı. Buna göre değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler için "n" değeri 3 olarak bulundu. Tane büyüme üssü "n" değerinin 3 olması tane büyümesinin tane sınırlarında bulunan bir ikinci faz tarafından çözelti çekmesi ile kontrol edildiğini göstermektedir [179]. Çözünebilirlik kısmında açıklandığı gibi kübik zirkonya matriks içerisinde çözünemeyen La_2O_3, ZrO_2 ile yüksek sinterleme

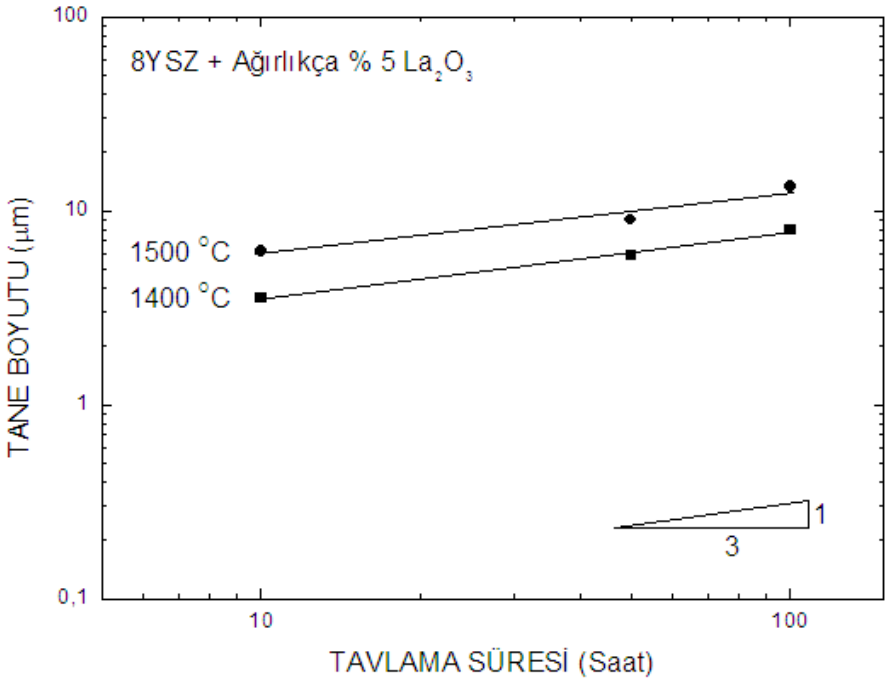
sıcaklığında reaksiyona girmiş ve tane sınırlarında $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğini oluşturmuştur. Bu tane sınırlarındaki ikinci faz tane sınırlarının hareketini çözelti çekmesi (solute drag) ile sınırlandırmıştır.



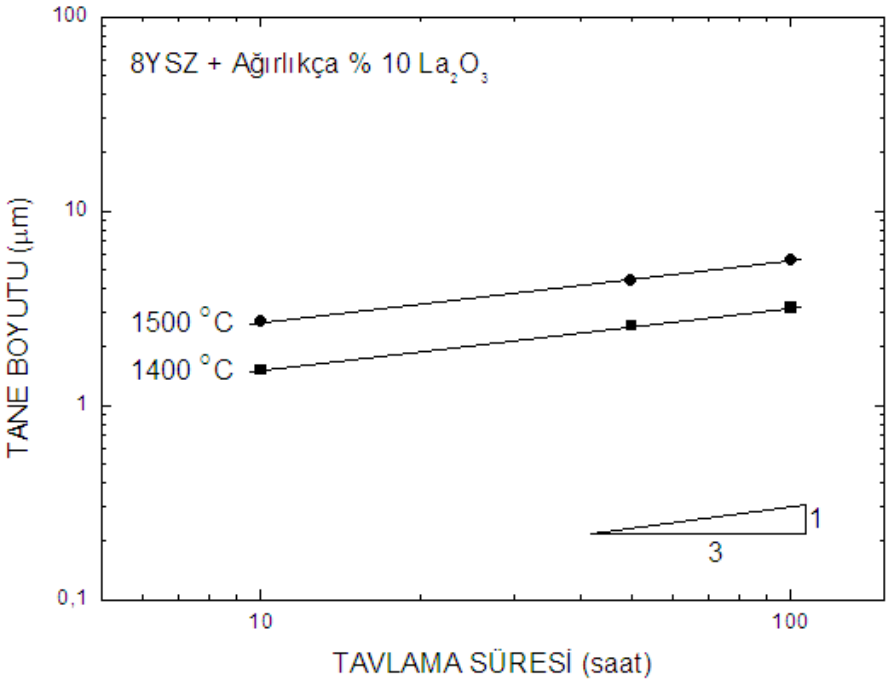
(a)



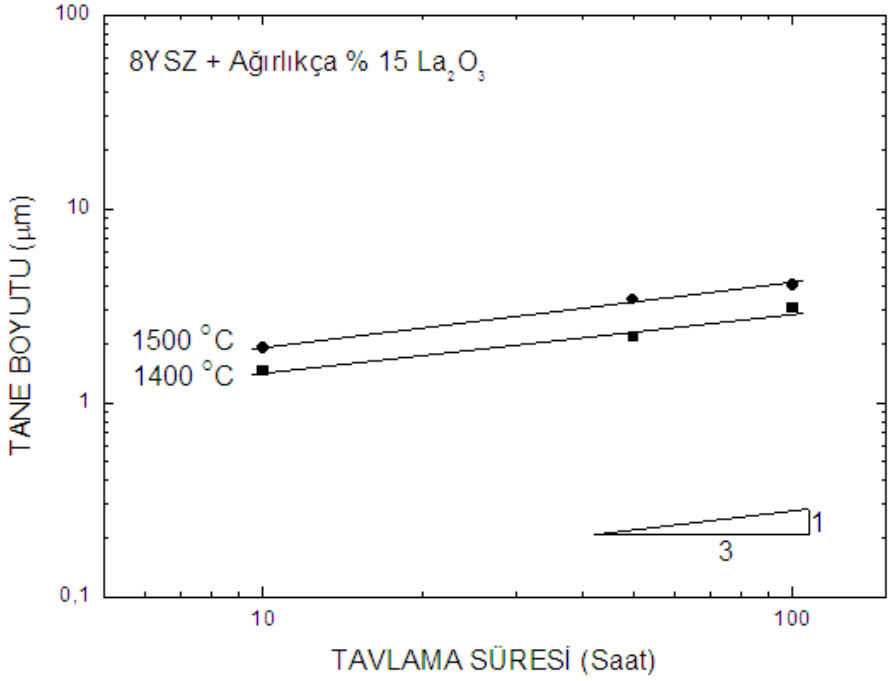
(b)


8YSZ + Ağırlıkça % 5 La2O3
1500 °C
1400 °C
TANE BOYUTU (μm)
TAVLAMA SÜRESİ (Saat)
100
10
1
0,1
10
100
1
3

(c)


8YSZ + Ağırlıkça % 10 La2O3
1500 °C
1400 °C
TANE BOYUTU (μm)
TAVLAMA SÜRESİ (saat)
100
10
1
0,1
10
100
1
3

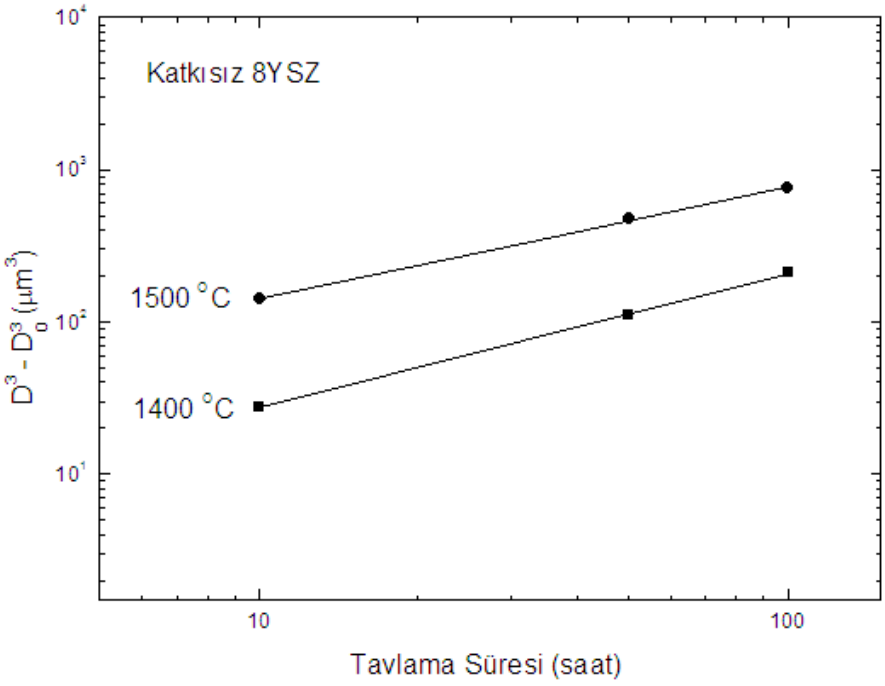
(d)



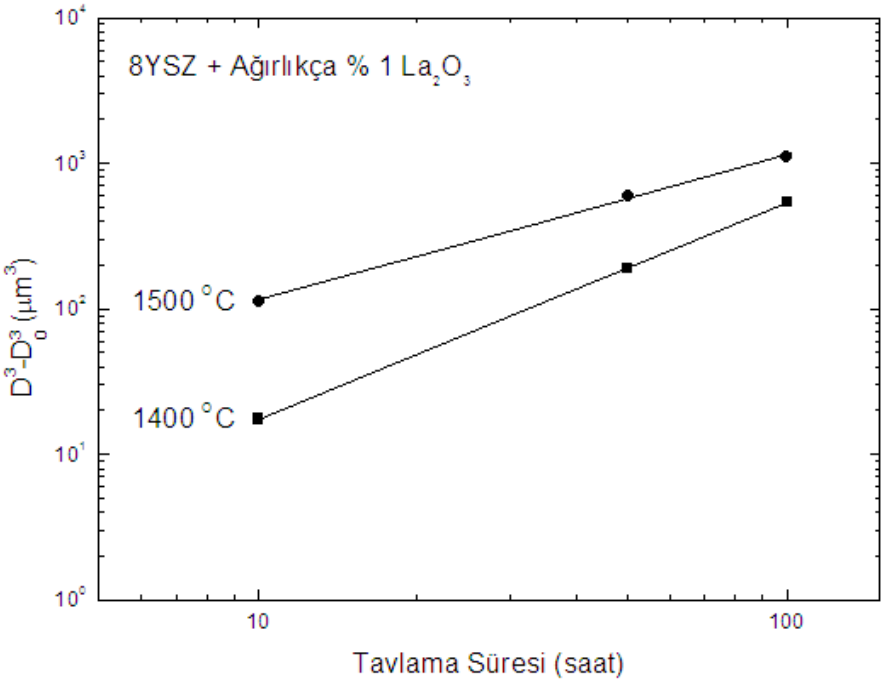
(e)

Şekil VIII.48. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Değişik Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinde Tane Büyüme Üssü "n" Değerleri. **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

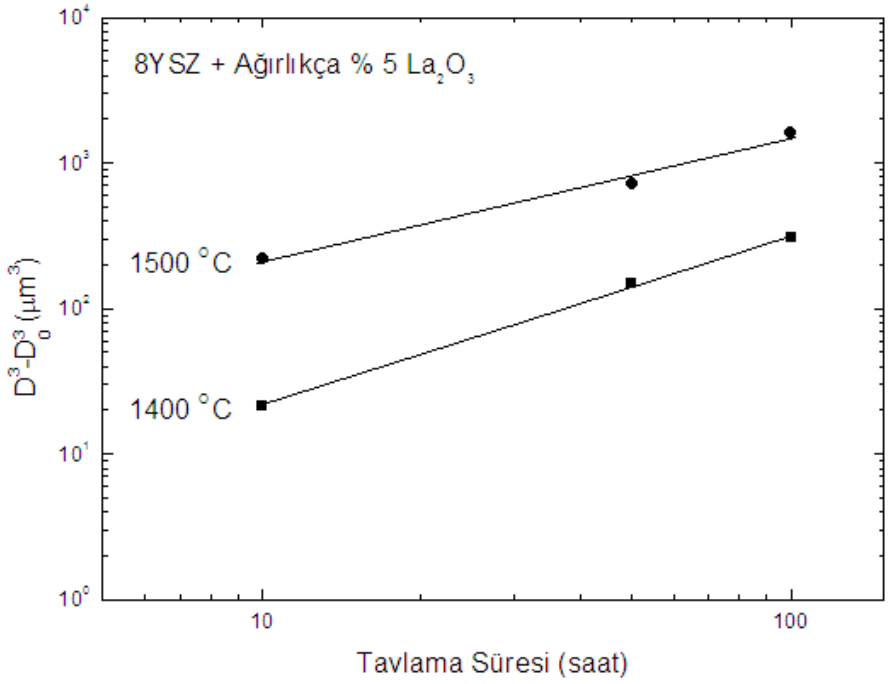
Aşağıda Şekil VIII.49'da katkısız ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin tane büyüme kinetiği (K) değerlerini gösteren grafikler verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm veri noktaları bir doğru çizgi üzerine düşmüştür. Ayrıca "K" değerleri katkısız 8YSZ'de en yüksek değerde çıkmış olup, bu değer La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlere oranla daha yüksektir. "K" değerleri ayrıca La_2O_3 miktarındaki artışla da azalmıştır. Katkısız 8YSZ'deki "K" değerinin La_2O_3 katkılılara oranla yüksek çıkması bu malzemedeki tane büyümesinin daha hızlı ve fazla gerçekleştiğini gösterir.


Katkısız 8YSZ
1500 °C
1400 °C
$D^3 - D_0^3$ (μm^3)
Tavlama Süresi (saat)

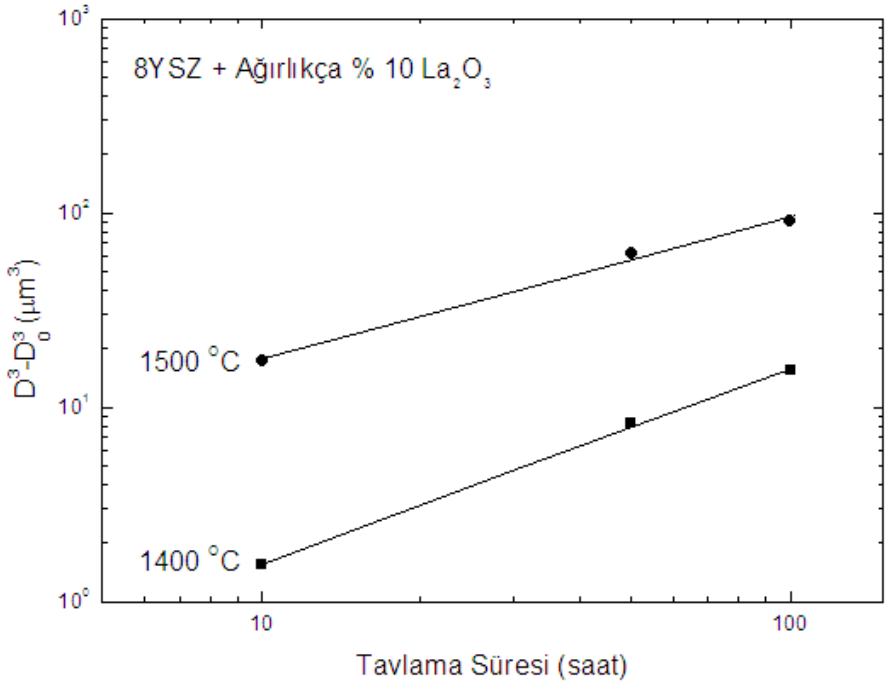
(a)


8YSZ + Ağırlıkça % 1 La_2O_3
1500 °C
1400 °C
$D^3 - D_0^3$ (μm^3)
Tavlama Süresi (saat)

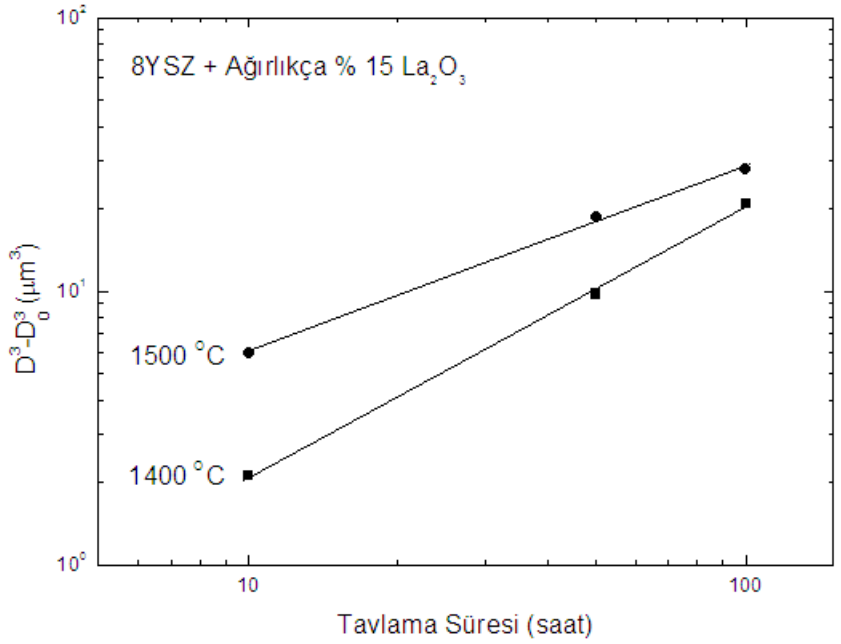
(b)


8YSZ + Ağırlıkça % 5 La2O3
1500 °C
1400 °C
D3-D03 (µm3)
Tavlama Süresi (saat)
10
100

(c)


8YSZ + Ağırlıkça % 10 La2O3
1500 °C
1400 °C
D3-D03 (µm3)
Tavlama Süresi (saat)
10
100

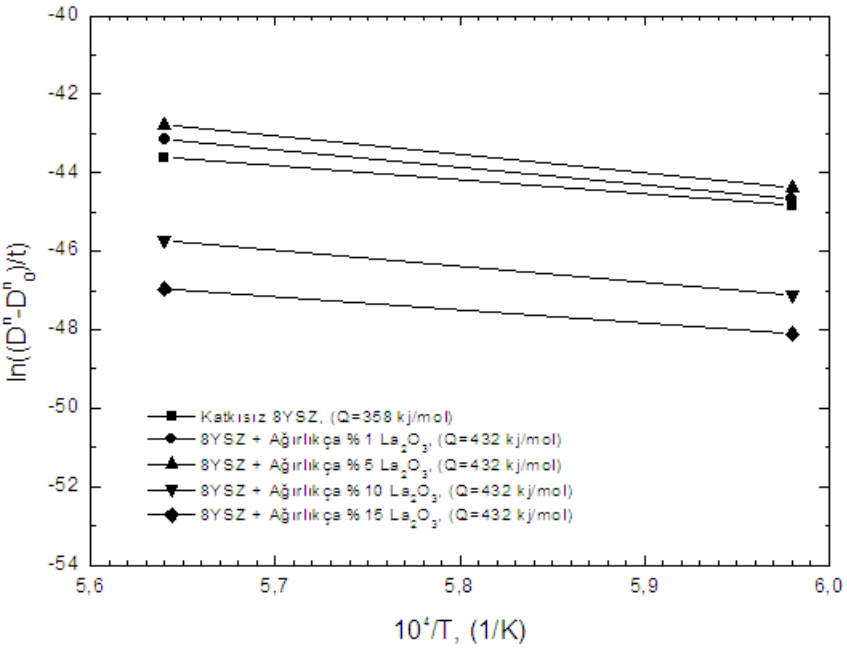
(d)



(e)

Şekil VIII.49. Katkısız ve Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Büyüme Kinetiği Katsayıları (K). **a)** Katkısız 8YSZ, **b)** Ağırlıkça %1 La_2O_3, **c)** %5 La_2O_3, **d)** %10 La_2O_3 ve **e)** %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ.

Tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (Q); ln $((D^n - D_0^n)/t)$ – 1/T grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminden hesap edilir.



Şekil VIII.50. Katkısız ve La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjileri.

Şekil VIII.50'de görüldüğü gibi değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde aktivasyon enerjisi, katkısız 8YSZ'den daha yüksektir. Katkısız 8YSZ için aktivasyon enerjisi 358 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde ise aktivasyon enerjisi 432 kJ/mol olarak bulunmuştur. La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerdeki yüksek aktivasyon enerjisi bu malzemelerdeki tane büyümesinin katkısız 8YSZ'ye göre düşük olmasına bağlanabilir.

Kübik zirkonyanın tane sınırlarında oluşan proklorik $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiği zirkonya tane sınırlarının hareketini sınırlandırmıştır. Bu durum; La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerde tane sınırlarının hareketi için daha yüksek bir enerjiye ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

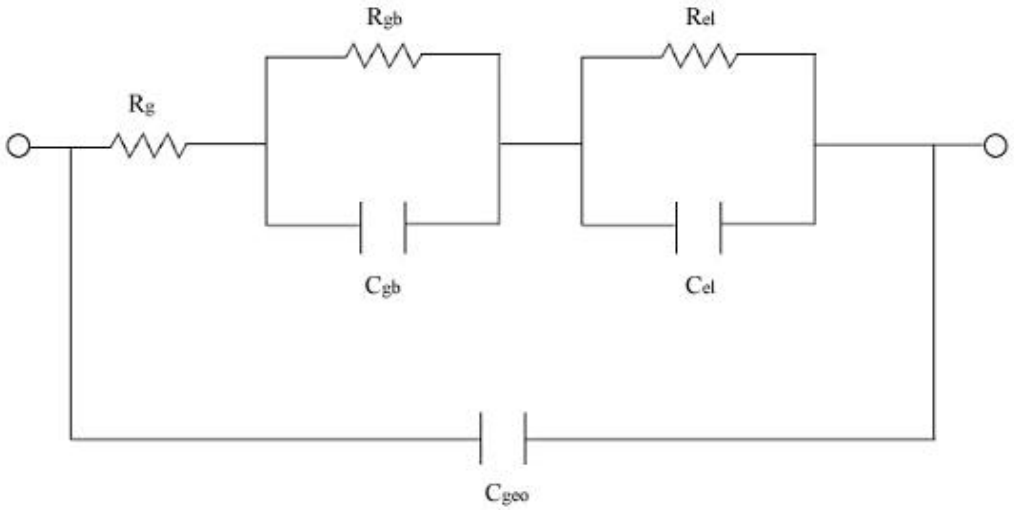
VIII.6. Kübik Zirkonyada (8YSZ) Elektriksel İletkenlik

Günümüzde katı oksit yakıt hücrelerinde genellikle elektrolit malzemesi olarak % 8 mol yitria ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya kullanılmaktadır. Çünkü kübik zirkonya, farklı sıcaklık ve oksijen kısmı basınçlarında dengeli bir yapı ve yüksek oksijen iyon iletkenliği sergiler [1]. Kübik Zirkonya kristal kafes içerisinde, yitriya iyonları (+3) zirkonya (+4) iyonları ile yer değiştirir ve kutup nötürlüğünü 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 ^oC'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 katkılanmaya başlanmıştır [3,4]. 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 BaO ve La_2O_3 ilavesinin kübik zirkonyadaki elektriksel iletkenliğe olan etkisi incelenecektir.

VIII.7. Kompleks Empedans Diyagramları

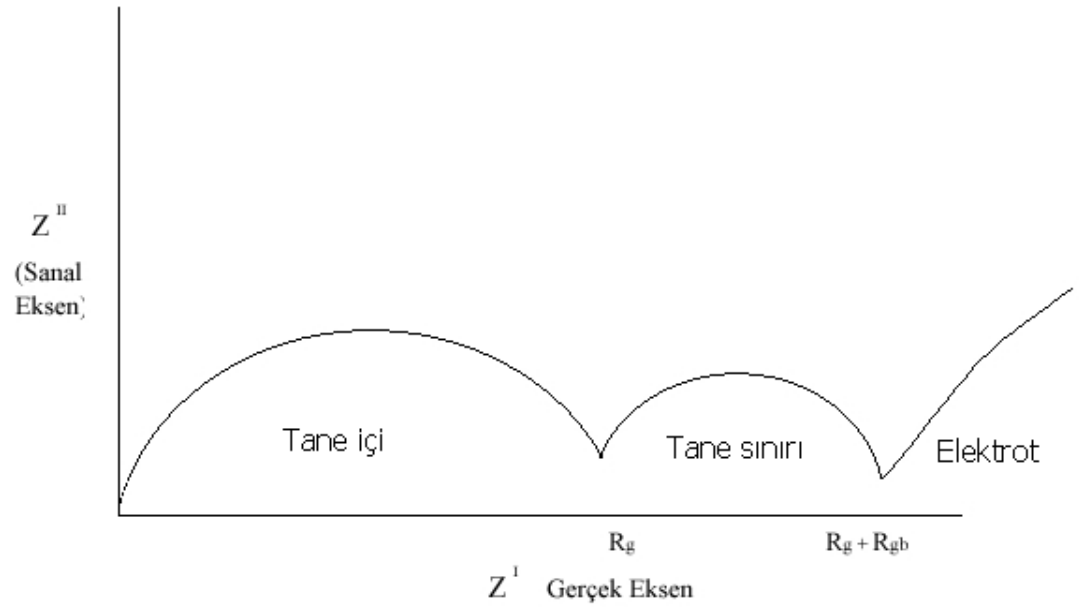
Frekans dağılım ölçümleri Şekil VIII.51'de görülen elektrik devresi kullanılarak analiz edildi.



Şekil VIII.51. 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 [185]. Bu modelde homojen bir tabakaya sahip tane sınırının tane içinden daha yüksek bir dirence sahip olduğu ve tane sınırları boyunca paralel olmayan iletim yollarının var olduğu varsayılır. Bu model böylece Şekil VIII.51'de gösterilen elektrik devresi ile sonuçlanır. Şekil VIII.52'de ise Şekil VIII.51'de verilen devreyi temsil eden komplex empedans diyagramı görülmektedir.



Şekil VIII.52. Komplex Empedans Diyagramı.

Bu diyagramda AC iletkenlik sonuçları komplex empedans düzleminde çizilmiştir. Bu diyagramdan görüldüğü gibi sırasıyla yüksek frekanslarda tane içi orta frekanslarda tane sınırı ve düşük frekanslarda ise elektrot gevşemesi ile bağlantılı olarak 3 farklı yarım daire oluşturduğu görülmektedir. 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.

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

$$\sigma_g = \frac{1}{Rg} . \frac{L}{A} \qquad \rho_{g = Rg} . \frac{A}{L} \tag{VIII.5}$$

formülleri ile ve tane sınırı iletkenlik ve direnci ise;

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} . \frac{L}{A} \qquad \rho_{gb = Rgb} . \frac{A}{L} \tag{VIII.6}$$

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

VIII.8. Komplex Empedans Diyagramlarına Katkı Elemanlarının Etkisi

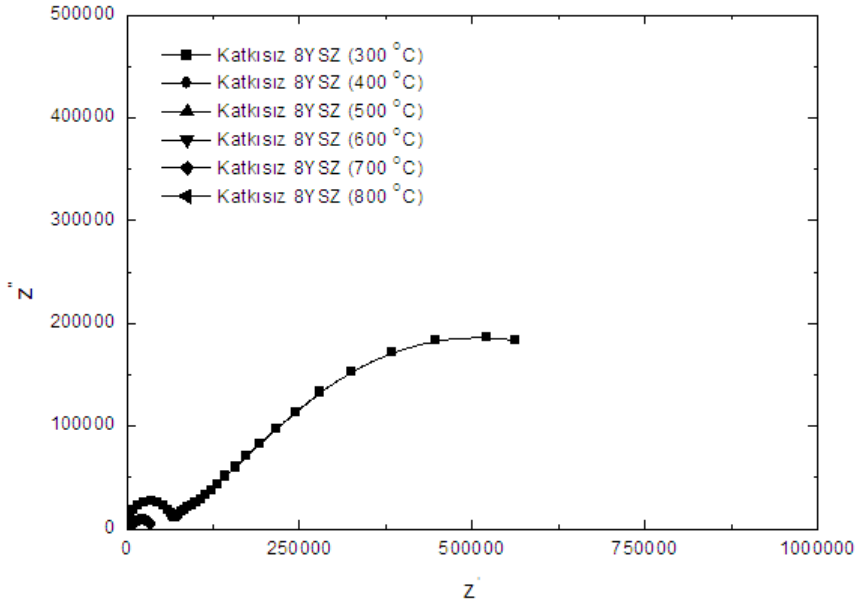
Değişik oranlarda BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitlerin sabit katkı oranı ve sabit sıcaklıklarda empedans diyagramlarındaki değişimler incelendi.

VIII.8.1. BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Komplex Empedans Diyagramlarının Sıcaklığa Göre Değişimi

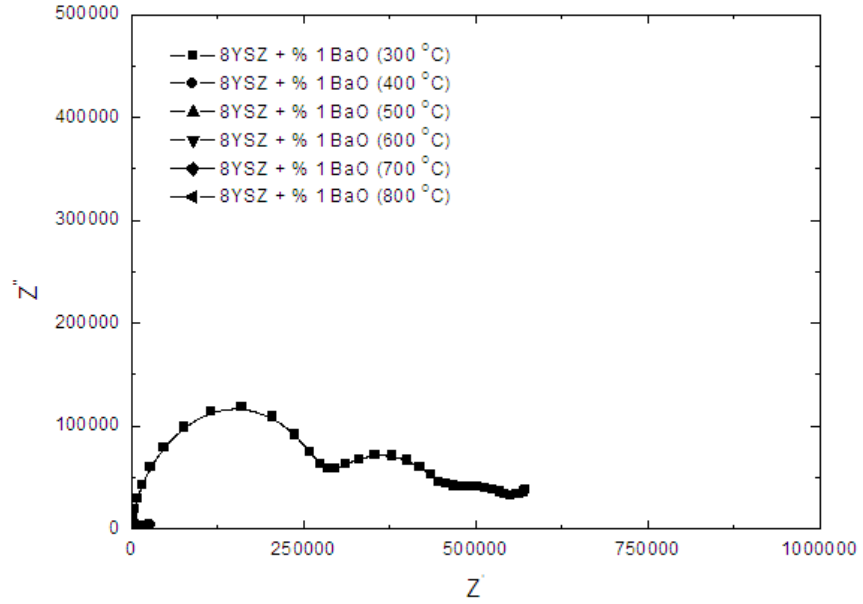
Şekil VIII.53-VIII.57'de 1550 ^oC'de 1 saat sinterlenmiş BaO katkılı 8YSZ numenelerin sabit BaO katkı oranında farklı test sıcaklıklarına bağlı olarak komplex empedans eğrilerinin değişimi görülmektedir. Eğrilerden görüleceği gibi sabit katkı oranlarında sıcaklık artışı ile birlikte hem tane içi hem de tane sınırı dirençleri azalmaktadır. 300, 400, 500 ve 600 ^oC sıcaklıklarda tüm BaO oranlarında ideal üç yarım daire elde edilmiştir. Fakat 600 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda üç yarım daire elde edilmemiştir ve her bir sıcaklığa bağlı olarak elektrik devre modelinin değiştiği görülmüştür. Tüm grafiklerde 300 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda direnç çok fazla düştüğü için diğer sıcaklıklar aynı grafik üzerinde net bir şekilde gösterilememiştir.

Aşağıdaki diyagramlarda katkısız 8YSZ ve değişik oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitlerin empedans grafikleri incelendiğinde; ağırlıkça %1 BaO katkılı numunelerde tane içi direnç değerleri tane sınırına oranla daha yüksektir (ilk yarım daire ikinci yarım daireden büyüktür). Bu trend tüm sıcaklıklar için aynı kalmıştır. Bunun sebebi; XRD deney sonuçlarına göre BaO ağırlıkça %1 oranında kübik zirkonya içerisinde çözünmektedir. 8YSZ matriks içerisinde çözünen Ba^{2+} iyonu Zr^{4+} ve Y^{3+} iyonları ile yer değiştirir ve sonuçta 8YSZ kristal kafesinde oksijen boşlukları bırakır. Bu matriksteki oksijen boşlukları iyon taşınımına yardım ettiği için tane içi direnç değerlerinde bir düşme olmaktadır. Fakat ağırlıkça %5, 10 ve 15 BaO katkılı 8YSZ numunelerde ise tam aksine tane içi direnç değerleri tane sınırına göre daha düşüktür (birinci yarım daire ikinci yarım daireden küçüktür). Ağırlıkça %1 BaO oranından sonra tane sınırlarındaki direnç değerlerinin yüksek olmasının sebebi; 8YSZ kübik kristal kafesinde çözünemeyen BaO tane sınırlarında ikinci faz olarak çökelir ve böyle iyon iletimini engelleyen yalıtkan bir fazın bulunması tane sınırı direncini arttırmıştır. Deney sonuçlarında, yarım dairelerin elde edilmesi kapasitif

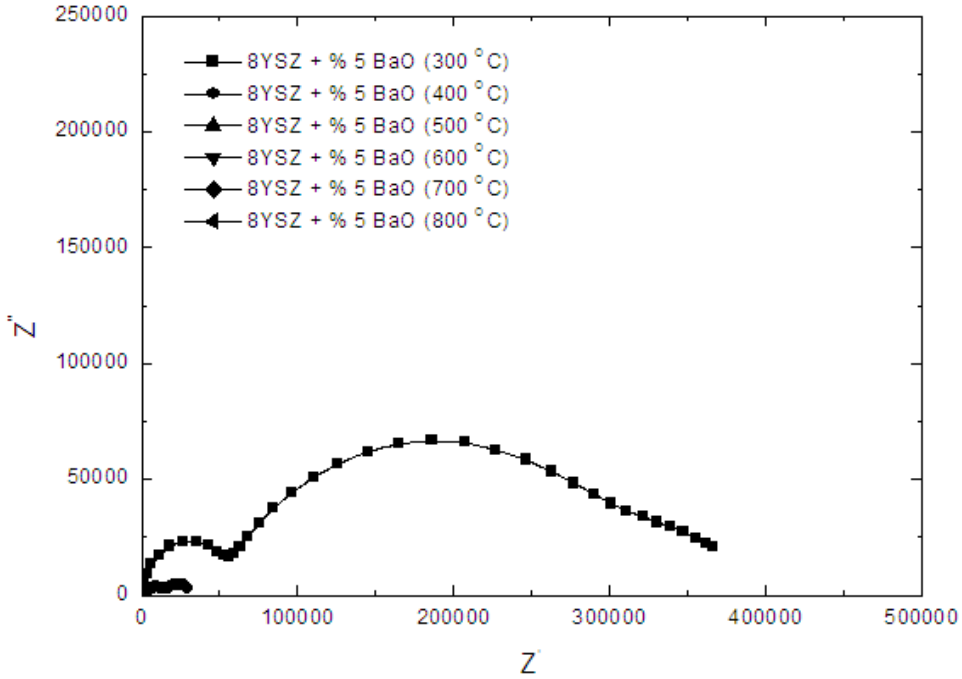
etkinin düşük olmasından dolayıdır. Aksi taktirde kapasitif etkinin yüksek olması durumunda elde edilecek eğrinin sanal eksene yakın bir çizgi olması beklenirdi.



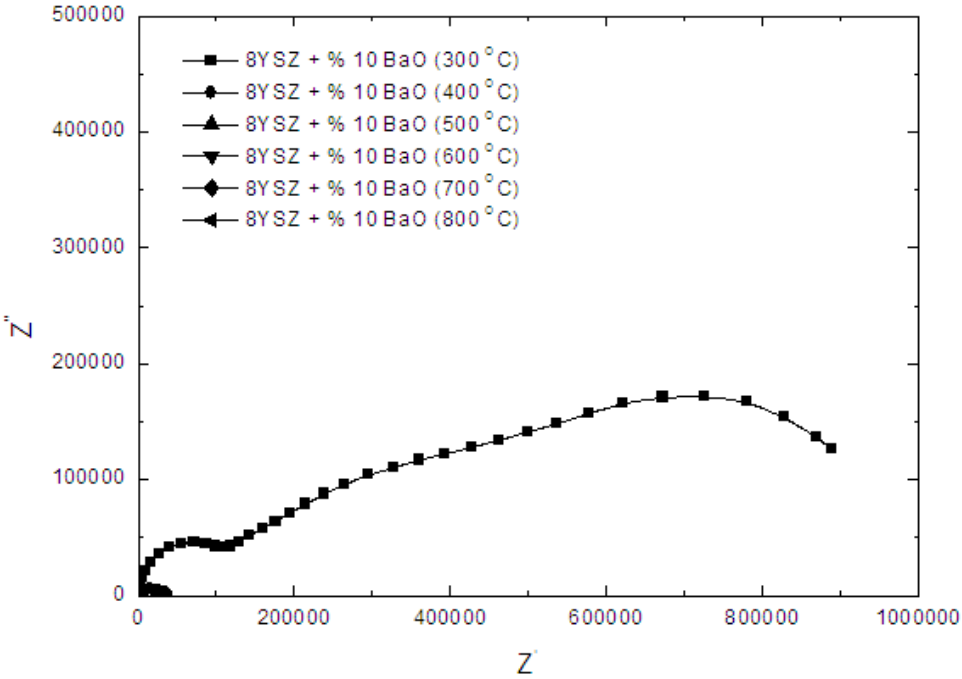
Şekil VIII.53. Katkısız 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



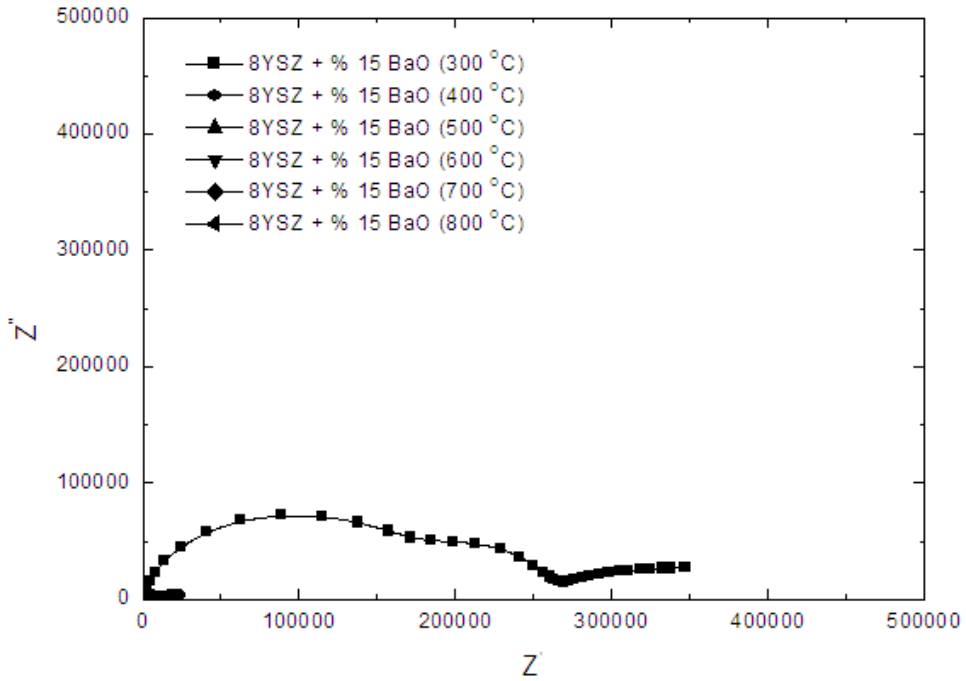
Şekil VIII.54. Ağırlıkça %1 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



Şekil VIII.55. Ağırlıkça %5 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

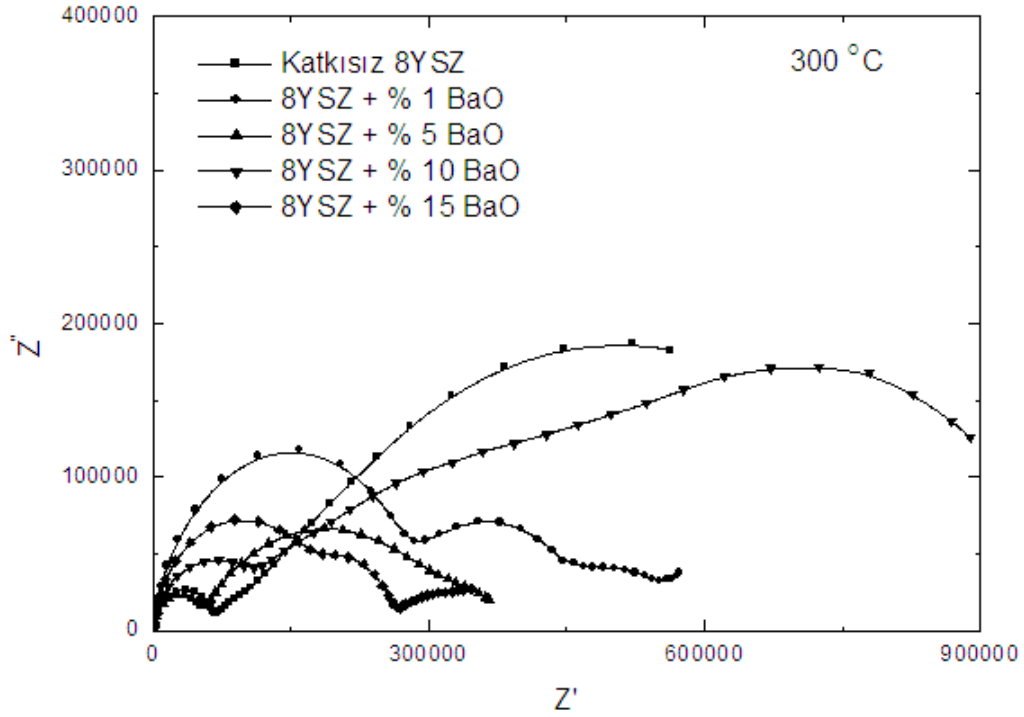


Şekil VIII.56. Ağırlıkça %10 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

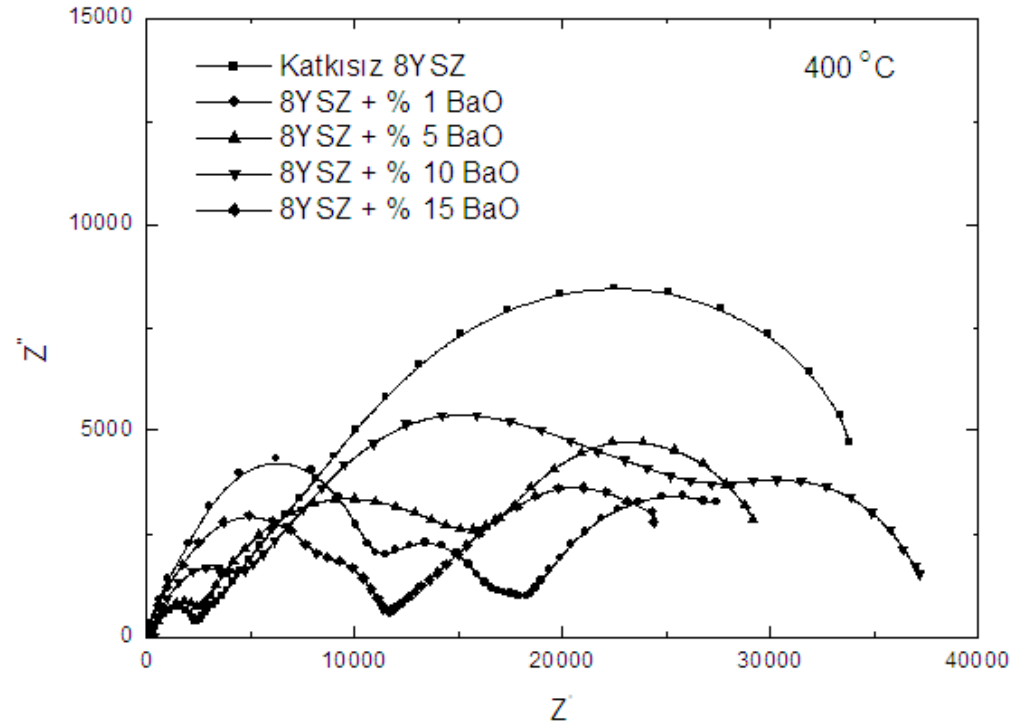


Şekil VIII.57. Ağırlıkça %15 BaO Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

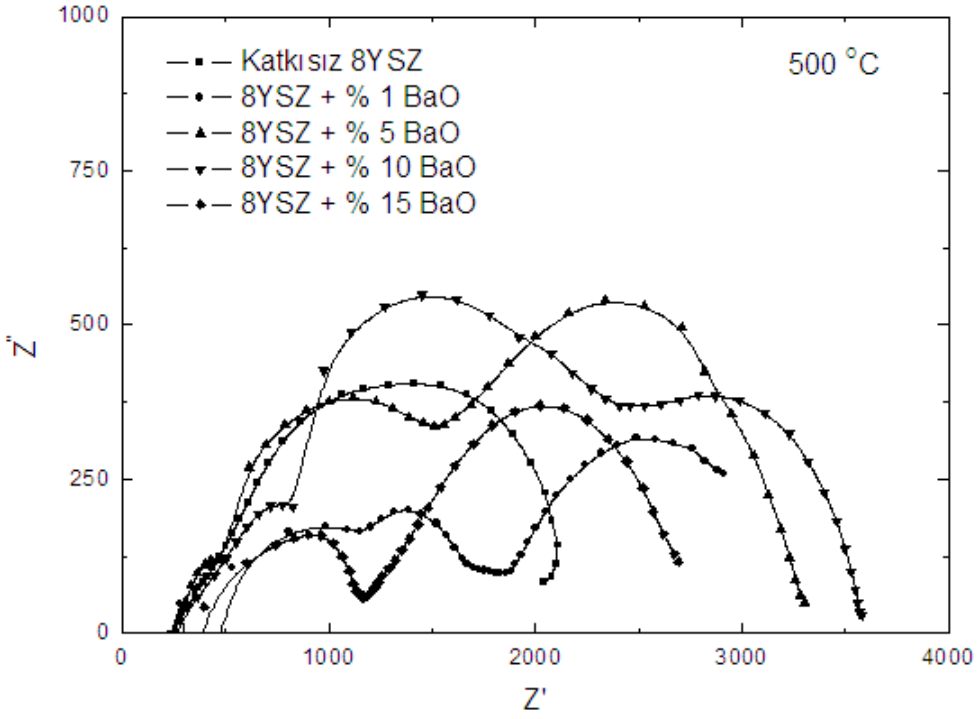
Şekil VIII.58-VIII.63'de sabit sıcaklıkta farklı BaO katkı oranlarına bağlı olarak komplex empedans değişim eğrileri verilmektedir. Şekillerden görüleceği gibi 300 ^{o}C sıcaklıkta tane içi direnç %5 BaO katkı oranında düşmüştür. %1, 10 ve 15 BaO katkı oranında ise tane içi direnç değerlerinde yükselme olmuştur. 300 ^{o}C'nin üzerinde ise bütün BaO katkı oranlarında tane içi direnç değerleri katkısız 8YSZ'e göre yükselmiştir. Tüm sıcaklıklarda tane sınırı direnç değerleri ise bütün BaO katkı oranlarında katkısız 8YSZ'e göre düşük olduğu görüldü.



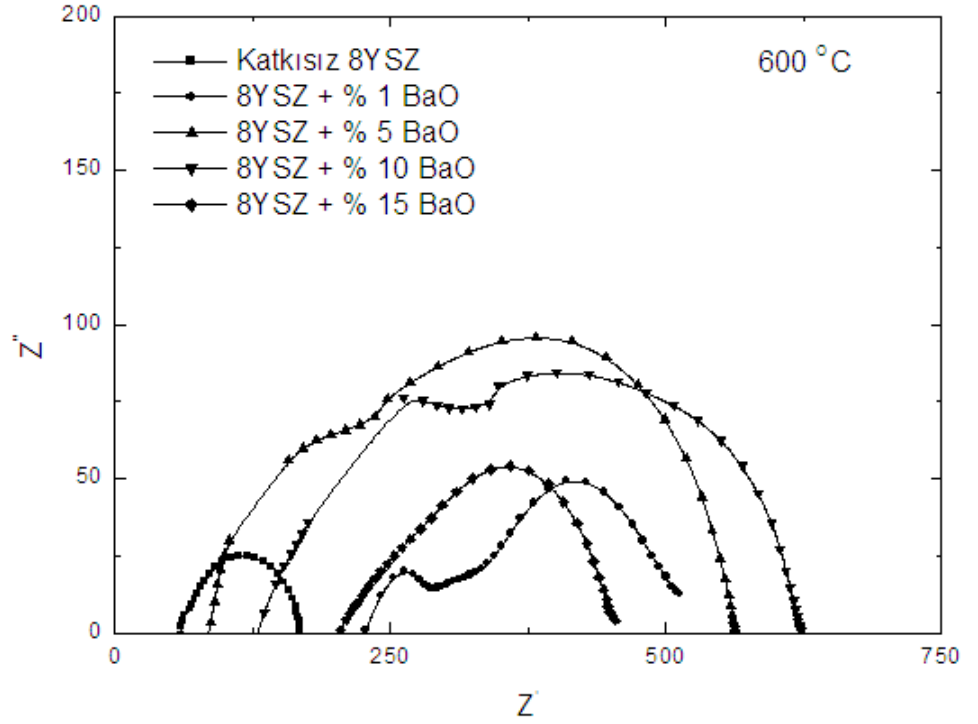
Şekil VIII.58. 300 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



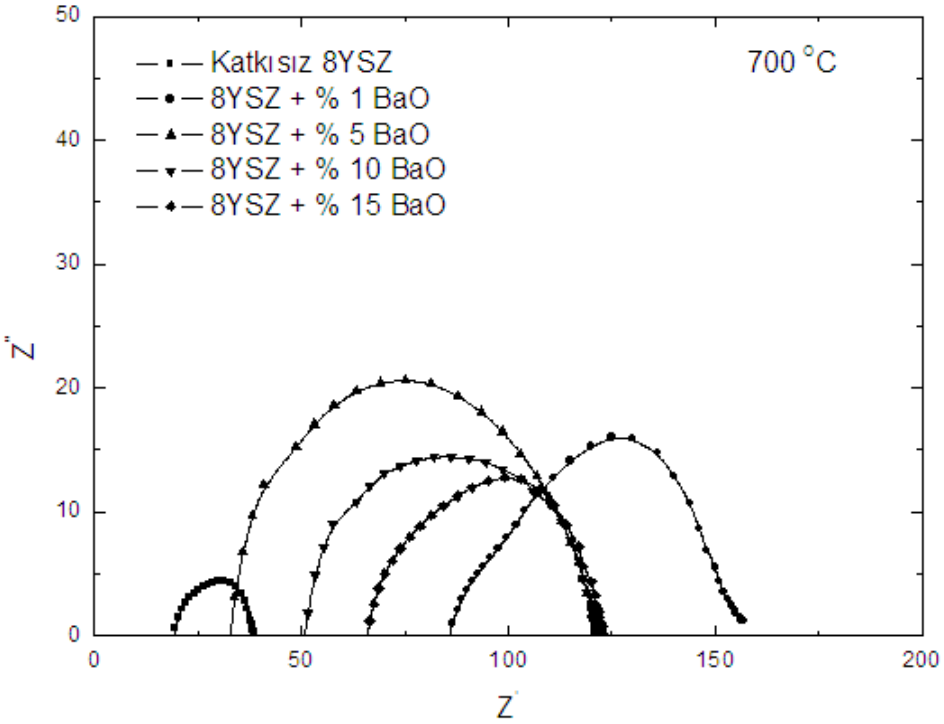
Şekil VIII.59. 400 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



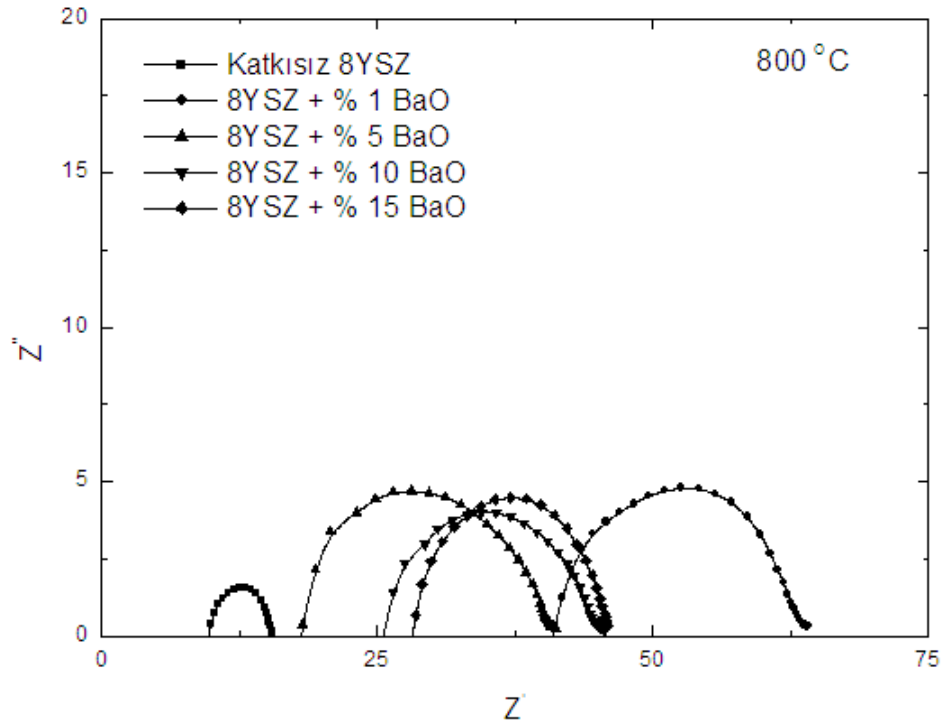
Şekil VIII.60. 500 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



Şekil VIII.61. 600 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



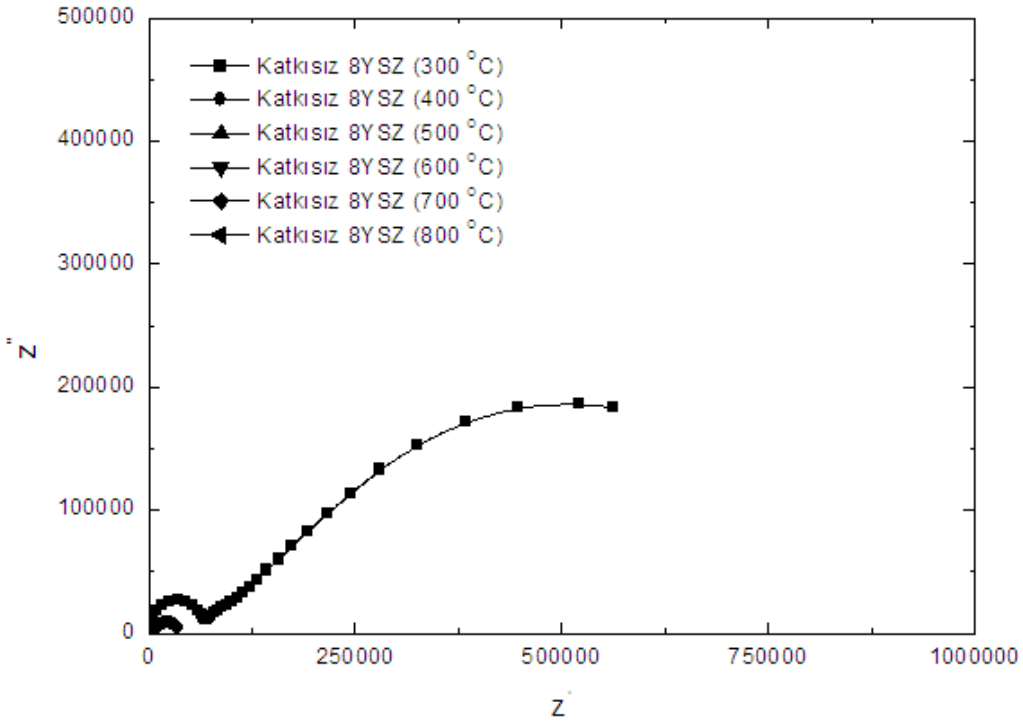
Şekil VIII.62. 700 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



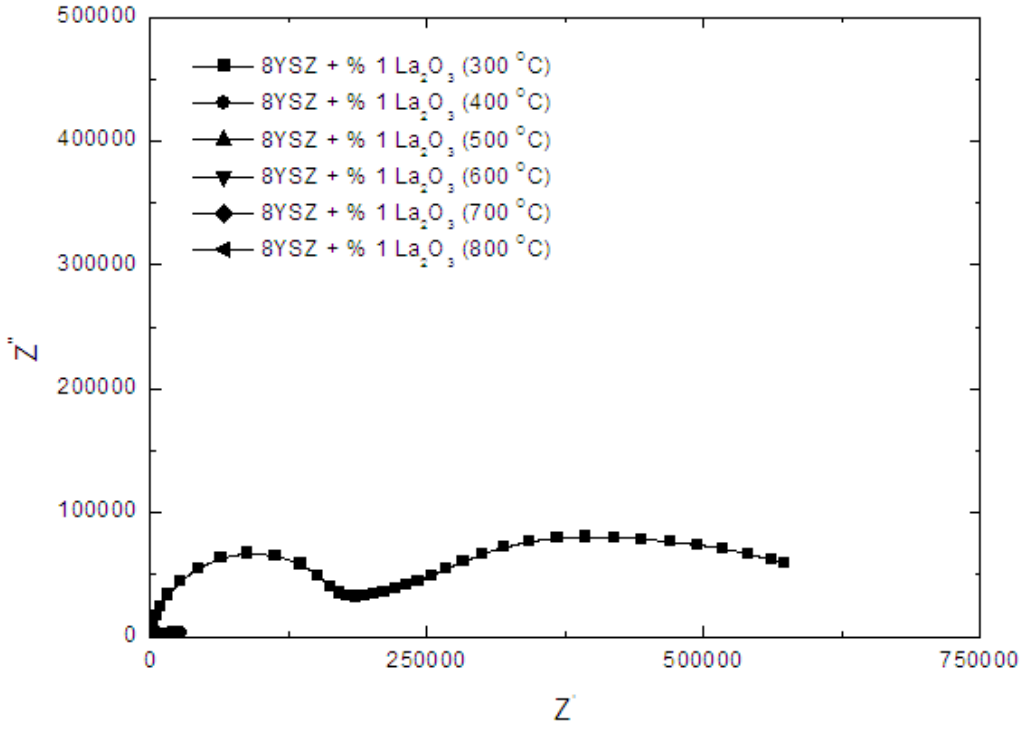
Şekil VIII.63. 800 ºC'de Değişik Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

VIII.8.2. La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerin Komplex Empedans Diyagramlarının Sıcaklığa Göre Değişimi

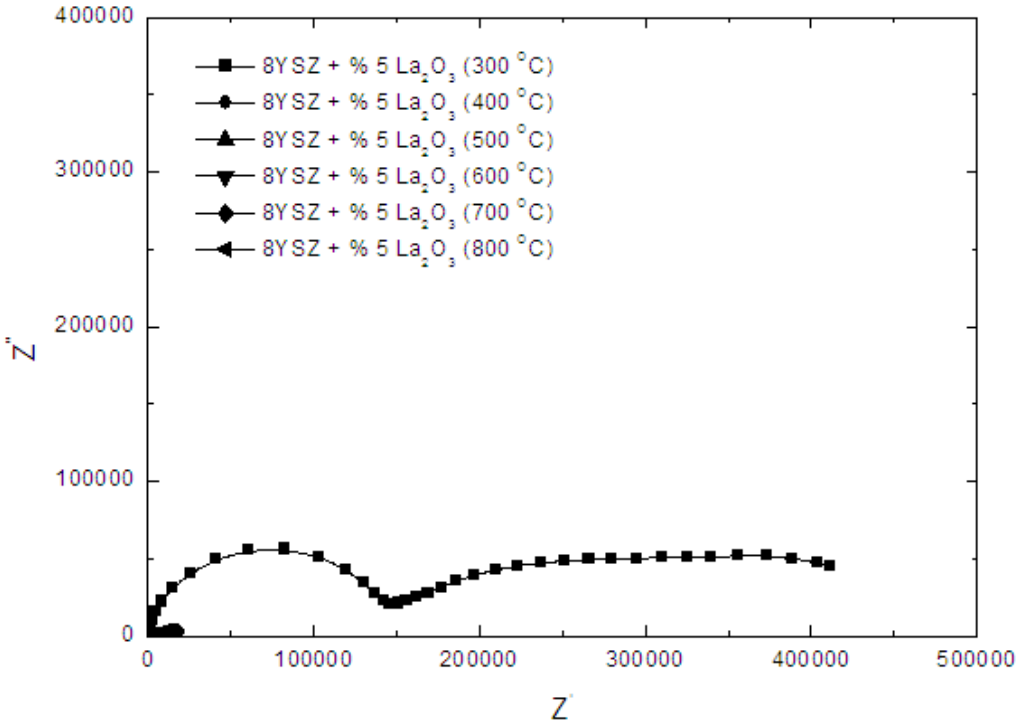
Şekil VIII.64-VIII.68'de 1550 ^oC'de 1 saat sinterlenmiş La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin sabit La_2O_3 katkı oranına ve farklı test sıcaklıklarına bağlı olarak komplex empedans eğrilerinin değişimi görülmektedir. Eğrilerden görüleceği gibi sabit katkı oranlarında sıcaklık artışı ile birlikte hem tane içi hem de tane sınırı dirençleri azalmaktadır. 300, 400 ve 500 ^oC sıcaklıklarda tüm La_2O_3 katkı oranlarında ideal üç yarım daire elde edilmiştir. Fakat 500 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda üç yarım daire elde edilmedi ve her bir sıcaklığa bağlı olarak elektrik devre modelinin değiştiği görüldü. Aşağıdaki diyagramlarda katkısız 8YSZ ve değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerinin empedans grafikleri incelendiğinde tane içi direnç değerleri tane sınırına oranla daha yüksektir (ilk yarım daire ikinci yarım daireden büyüktür). Bu trend tüm sıcaklıklar için aynı kalmıştır. Bunun sebebi; 8YSZ kübik kristal yapısı içinde çözünemeyen La_2O_3 yüksek sinterleme sıcaklıklarında ZrO_2 ile reaksiyona girmesi ile oluşan proklorik $La_2Zr_2O_7$ ikinci fazının kübik zirkonya tane sınırlarında bulunması, tane sınırlarının iyon geçişine karşı direncini düşürmüştür.



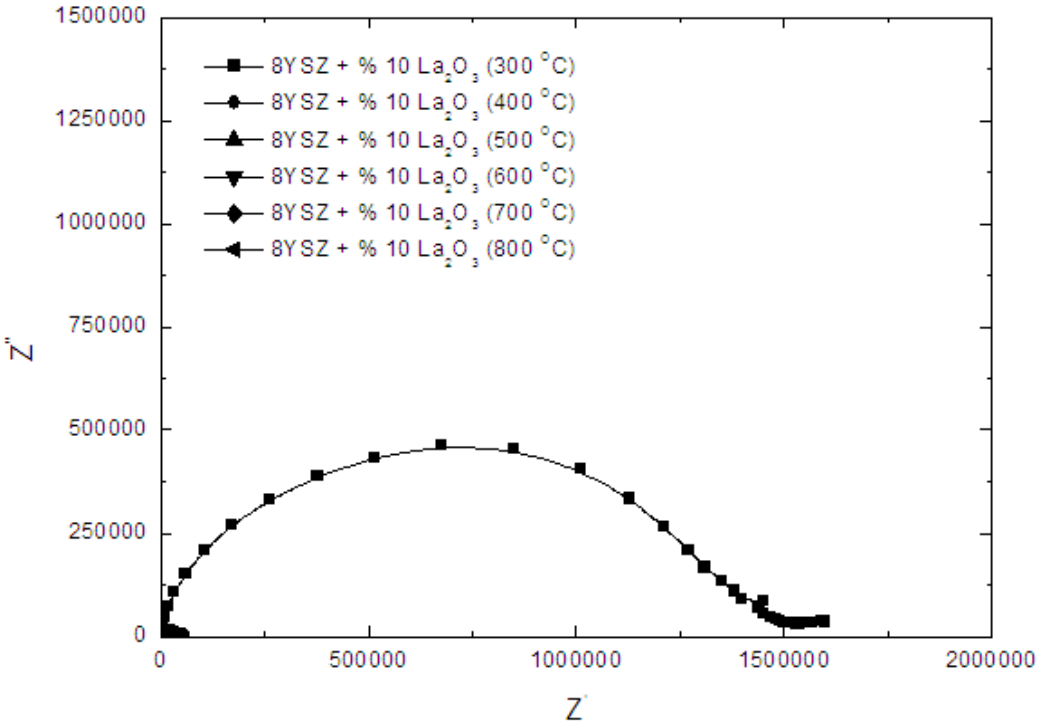
Şekil VIII.64. Katkısız 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



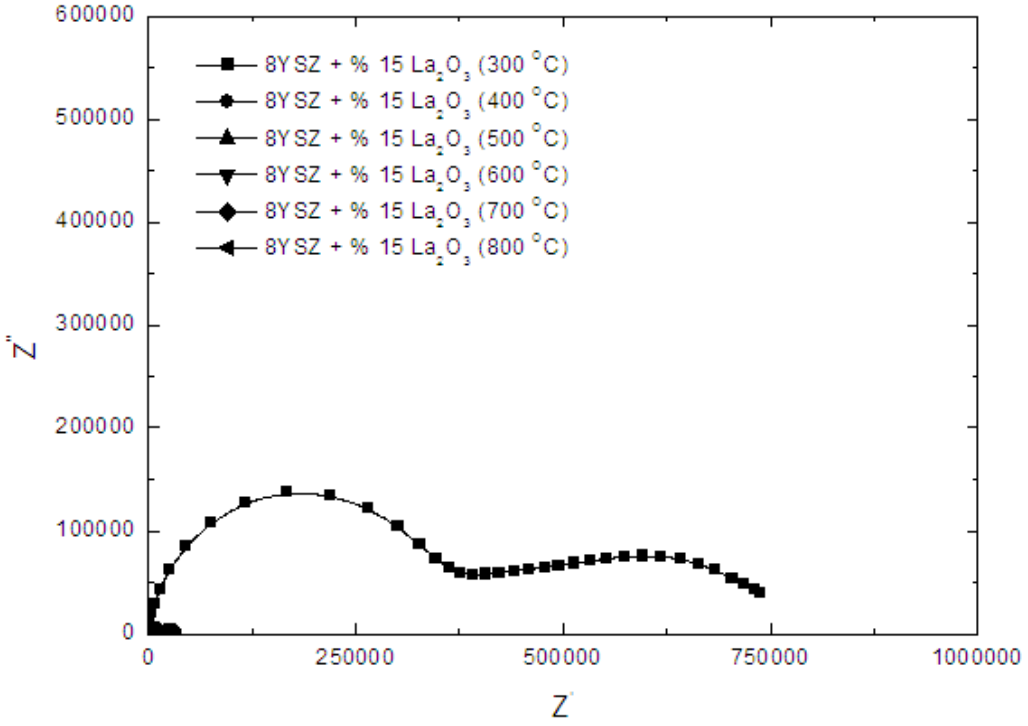
Şekil VIII.65. Ağırlıkça %1 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



Şekil VIII.66. Ağırlıkça %5 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

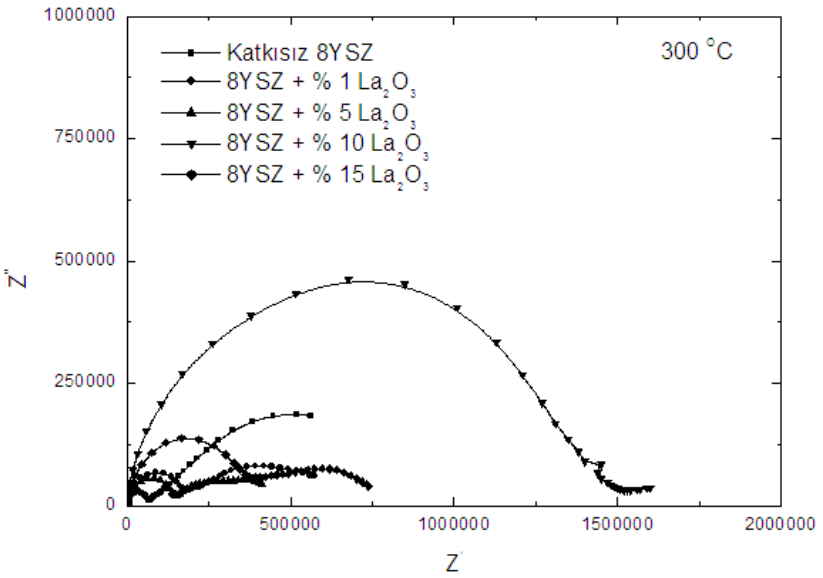


Şekil VIII.67. Ağırlıkça %10 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

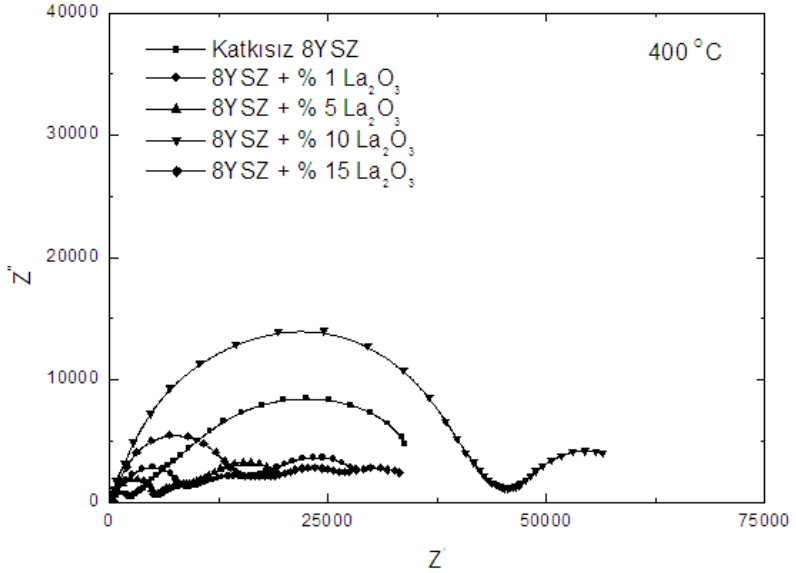


Şekil VIII.68. Ağırlıkça %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Sıcaklığa Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

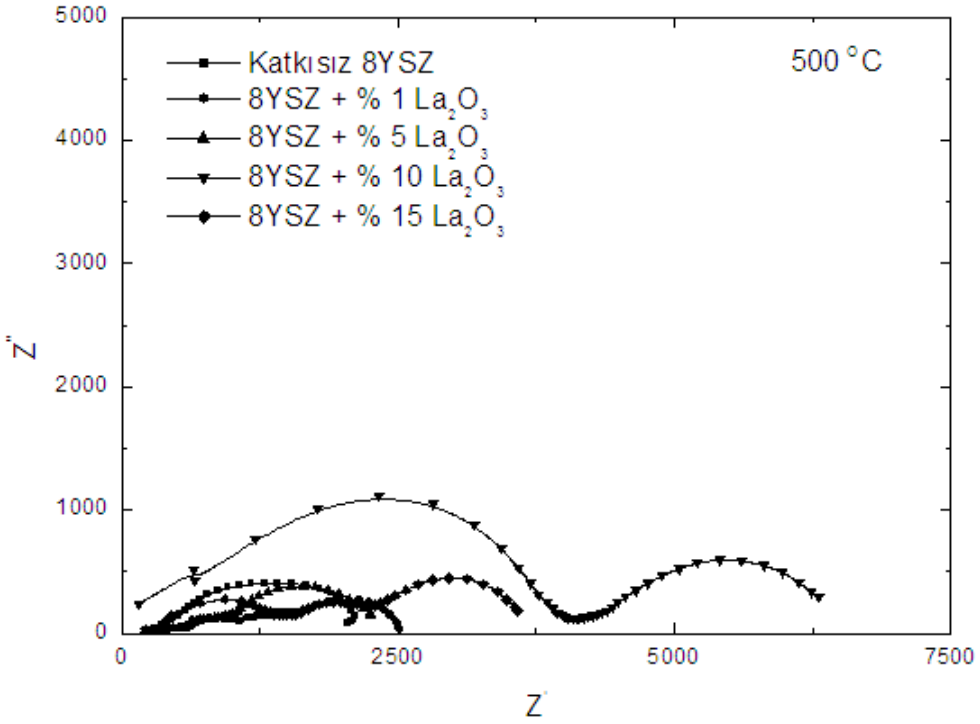
Şekil VIII.69-VIII.74'de sabit sıcaklıkta farklı La_2O_3 katkı oranlarına bağlı olarak komplex empedans değişim eğrileri verilmektedir. Şekillerden görüleceği gibi sabit sıcaklıkta tane içi direnç tüm deney sıcaklıklarında %10 La_2O_3 katkı oranına kadar düşmüştür ve %10 La_2O_3 oranının üzerinde, tane direnç değerlerinde ise yükselme olduğu görülmektedir. Bütün deney sıcaklığı ve La_2O_3 katkı oranlarında tane sınırı direnç değerlerinde ise düşme olduğu görülmektedir (birinci yarım daire ikinci yarım daireden küçük).



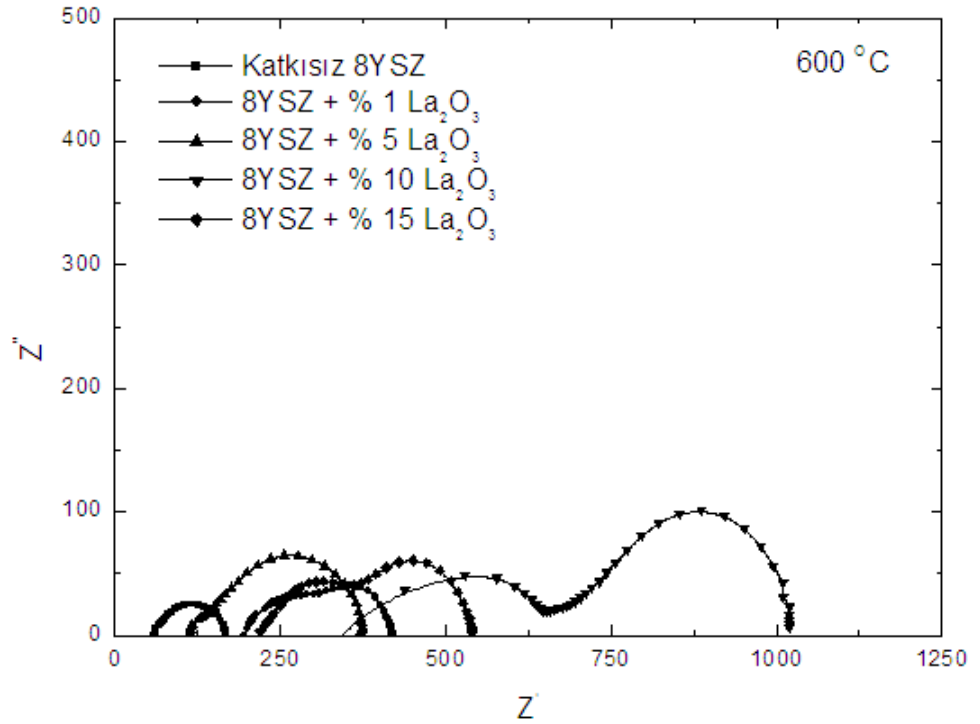
Şekil VIII.69. 300 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



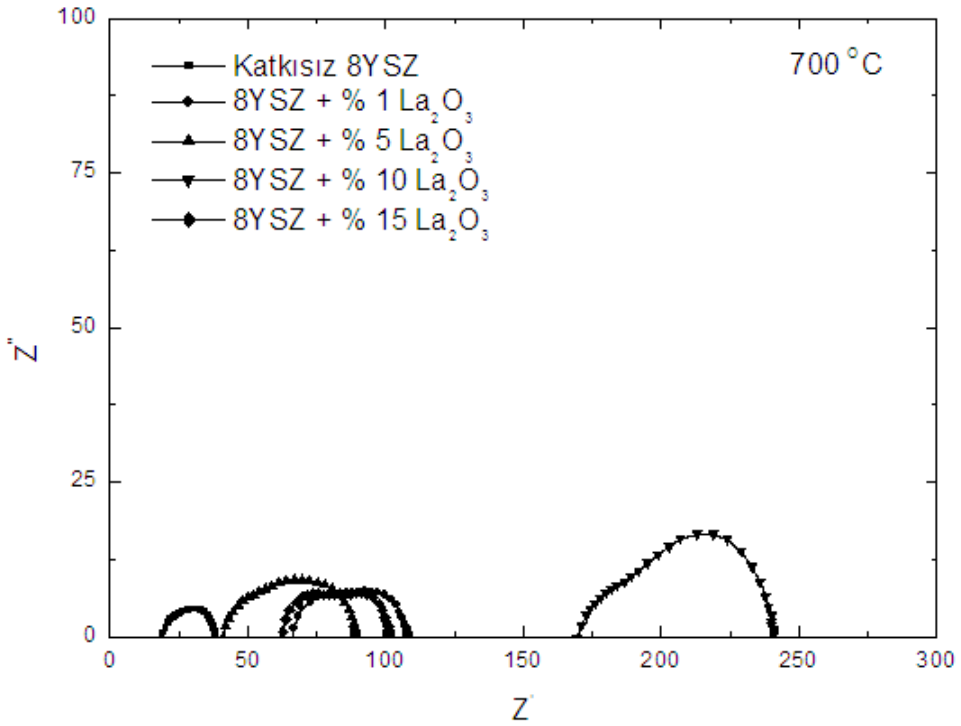
Şekil VIII.70. 400 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



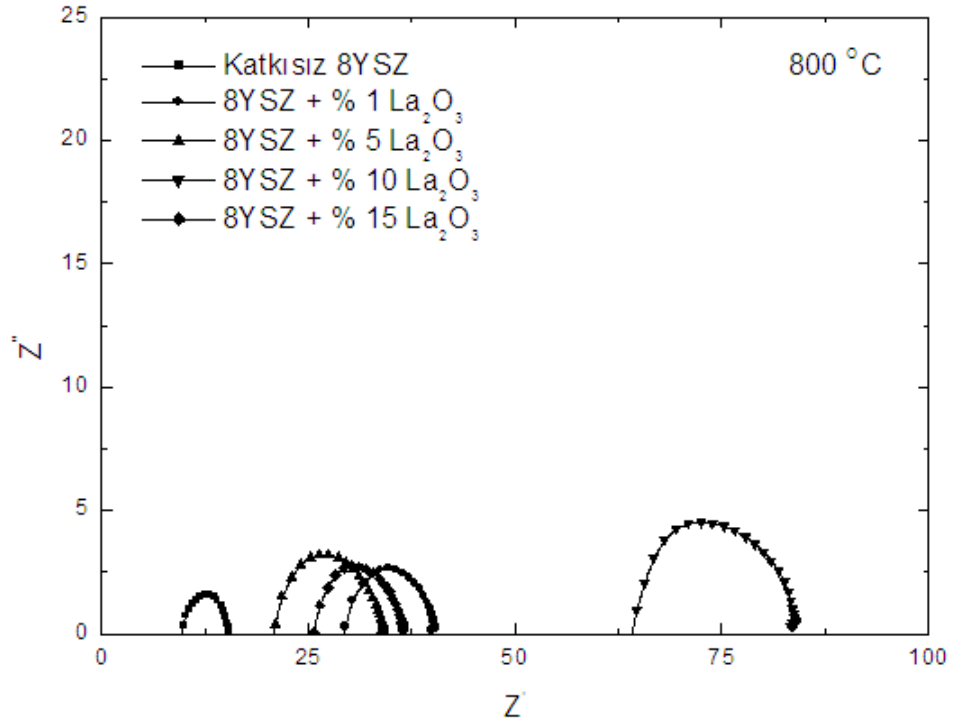
Şekil VIII.71. 500 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



Şekil VIII.72. 600 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.



Şekil VIII.73. 700 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

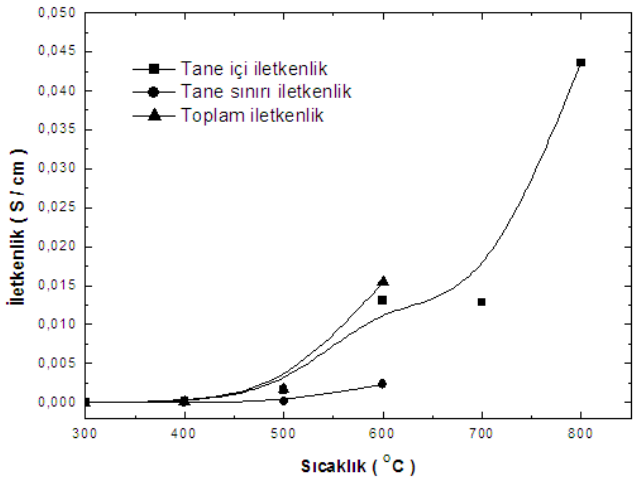


Şekil VIII.74. 800 ºC'de Değişik Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ'nin Katkı Oranına Bağlı Olarak Komplex Empedans Eğrilerinin Değişimi.

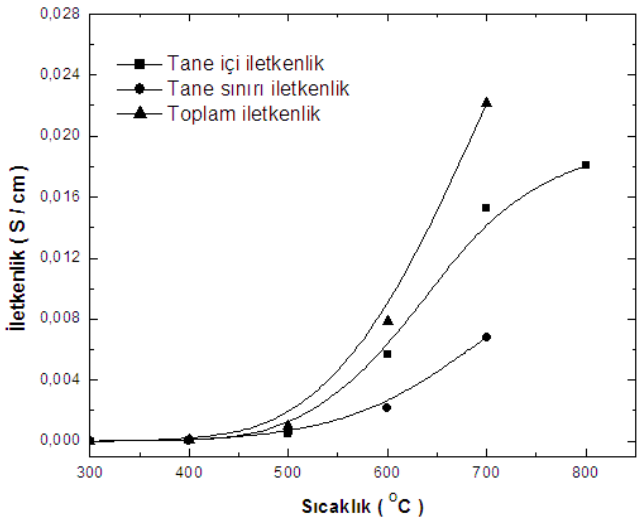
VIII.9. Sabit Katkı Oranlarında Deney Sıcaklığının Elektriksel İletkenliğe Etkisi

VIII.9.1. Sabit BaO Katkı Oranında Deney Sıcaklığının 8YSZ'nin Elektriksel İletkenliğine Etkisi

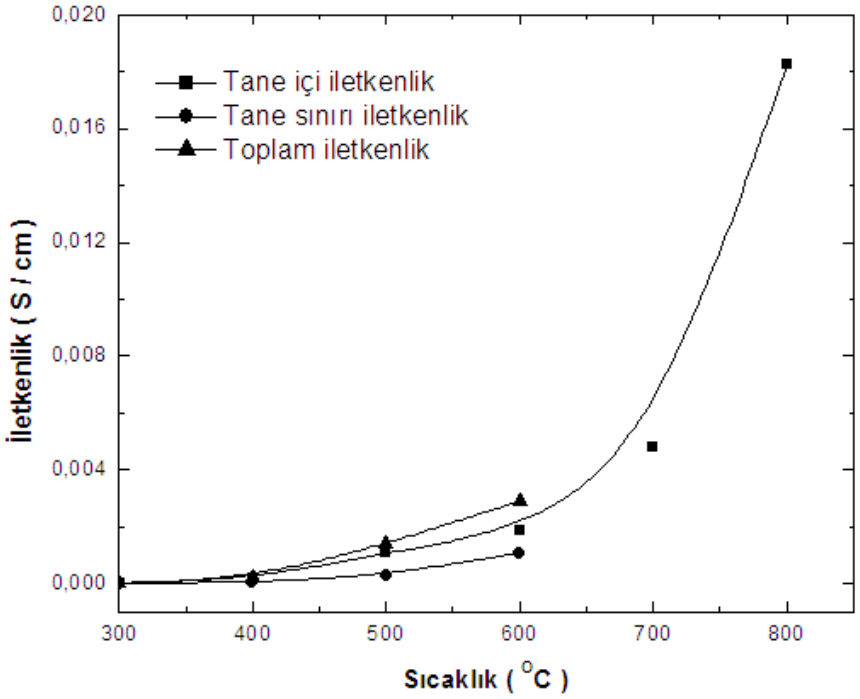
Şekil VIII.75-VIII.79'da sabit BaO katkı oranında deney sıcaklığının tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik üzerine etkisi görülmektedir. Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. Ayrıca bütün numunelerde toplam iletkenlik değerleri; tane içi ve tane sınırı iletkenlik değerlerinden fazladır. Özellikle tane içi iletkenlik değerinde 600 ^{o}C'den sonra aniden bir artış olduğu görülmektedir.



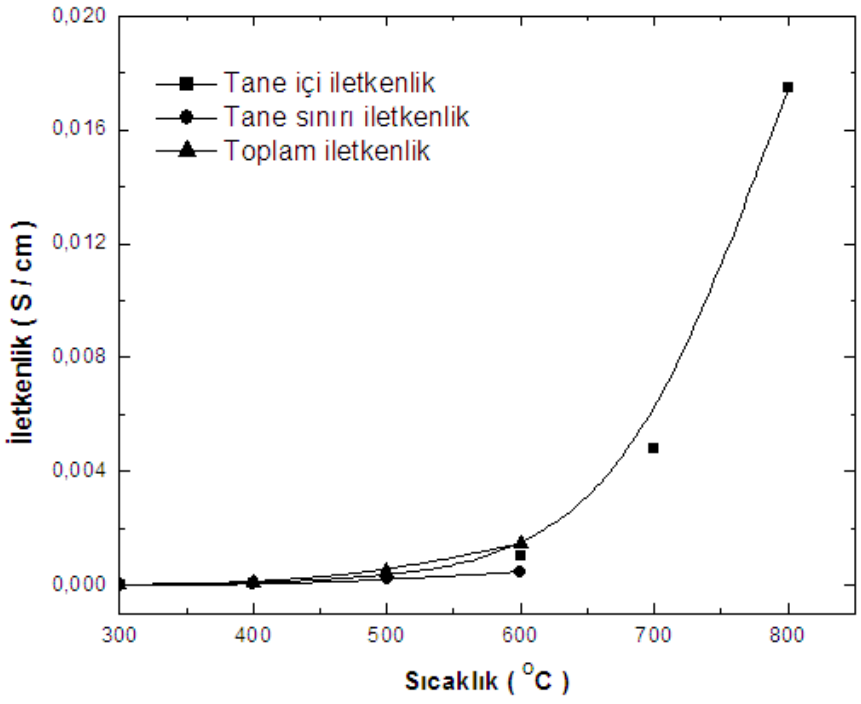
Şekil VIII.75. Katkısız 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.



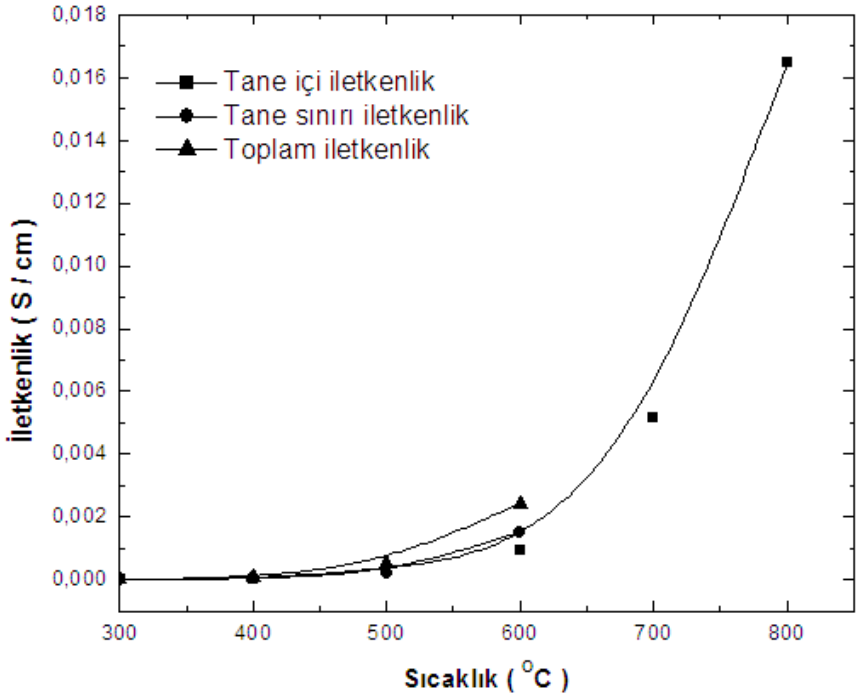
Şekil VIII.76. Ağırlıkça %1 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.



Şekil VIII.77. Ağırlıkça %5 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.



Şekil VIII.78. Ağırlıkça %10 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.

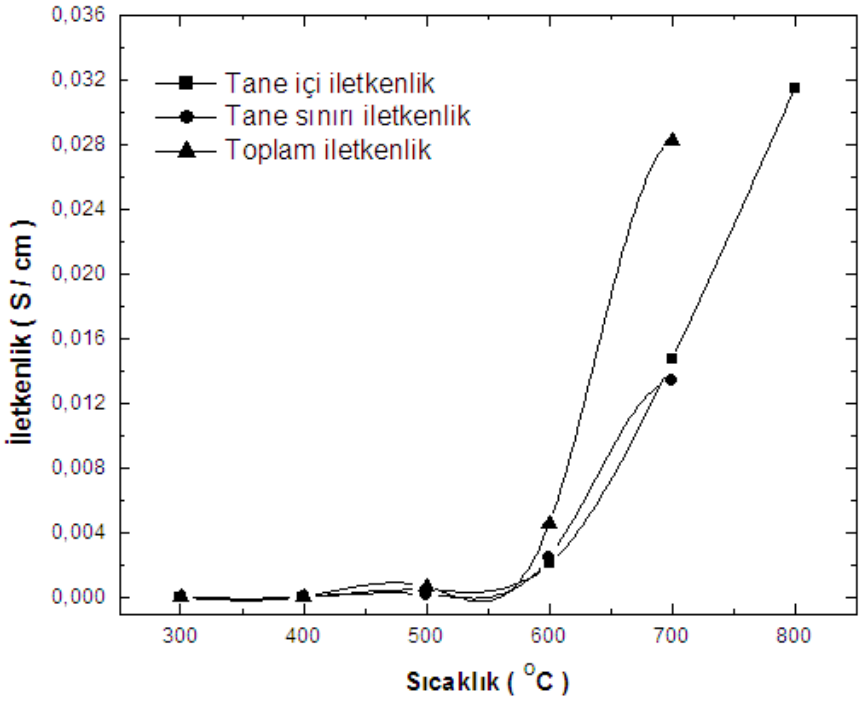


Şekil VIII.79. Ağırlıkça %15 BaO Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.

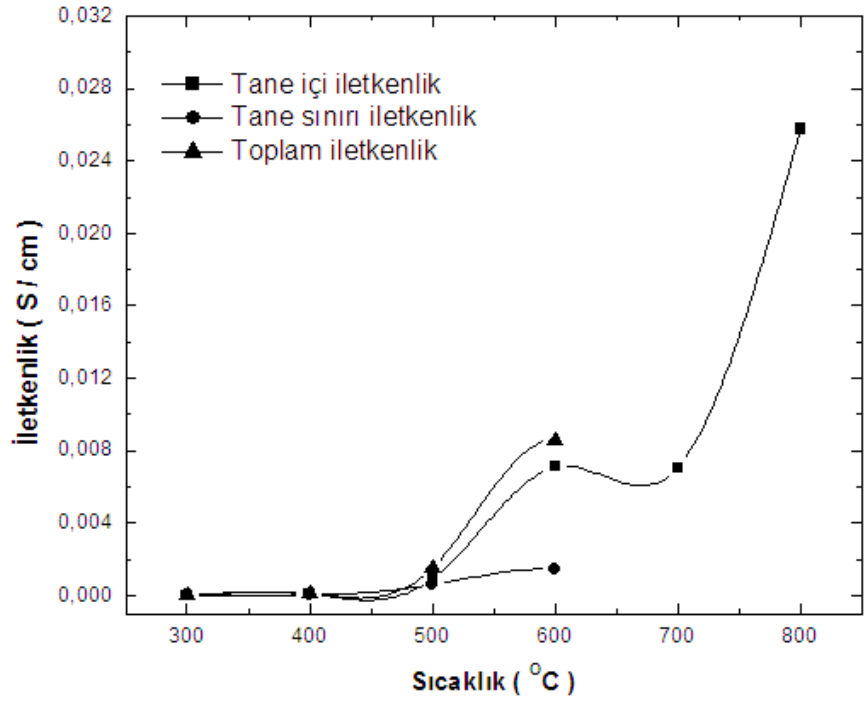
VIII.9.2. Sabit La_2O_3 Katkı Oranında Deney Sıcaklığının 8YSZ'nin Elektriksel İletkenliğine Etkisi

Şekil VIII.80-VIII.83'de sabit La_2O_3 katkı oranında deney sıcaklığının tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik üzerine olan etkisi görülmektedir. Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerleri artmıştır. Ayrıca tüm numunelerde tane içi ve toplam iletkenlik değerleri, tane sınırı iletkenlik değerlerinden fazladır. Özellikle tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik değerlerindeki artış, 600 ^oC'den sonra daha fazla olmuştur.

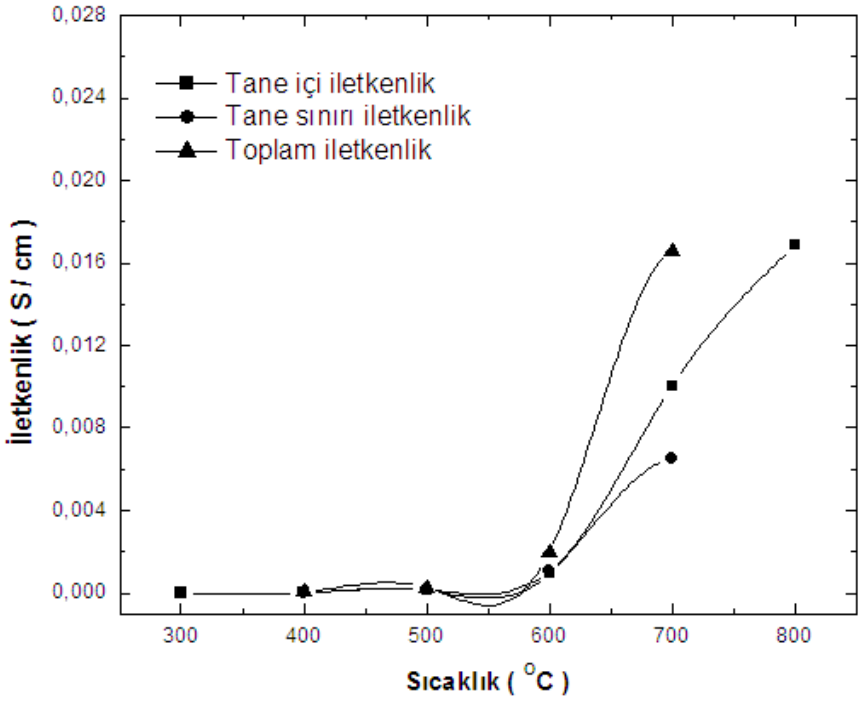
Katkısız ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerde tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenliklerde gözlenen 600 ^oC sıcaklıktan sonraki ani artışın sebebi; bu sıcaklık değerinde oksijen iyonlarının transferi daha kolay olmaktadır. Bilindiği gibi sıcaklık arttıkça oksijen boşluklarının transferi kolay olmaktadır.



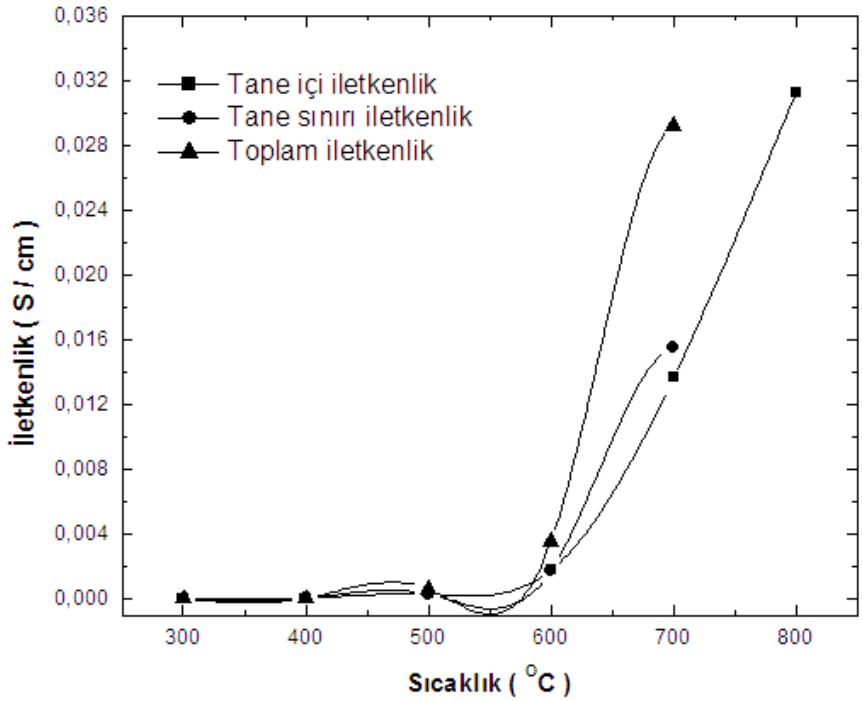
Şekil VIII.80. Ağırlıkça %1 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.



Şekil VIII.81. Ağırlıkça %5 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.



Şekil VIII.82. Ağırlıkça %10 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.

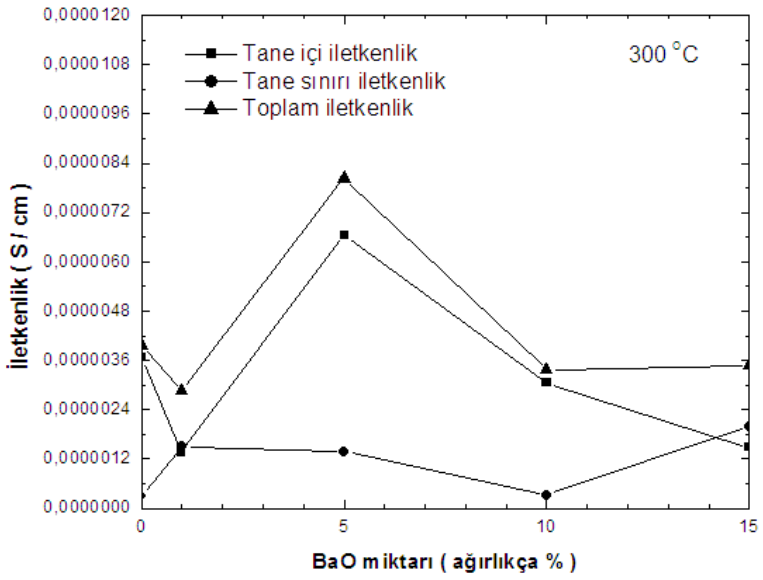


Şekil VIII.83. Ağırlıkça %15 La_2O_3 Katkılı 8YSZ'de Deney Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.

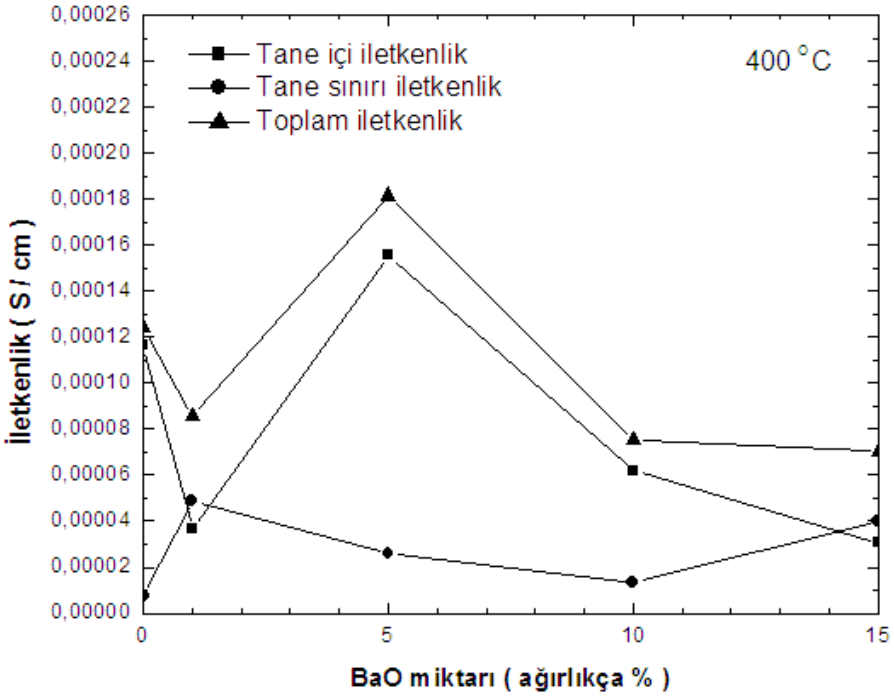
VIII.10. Sabit Sıcaklıkta Katkı Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi

VIII.10.1. Sabit Sıcaklıkta BaO Katkı Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi

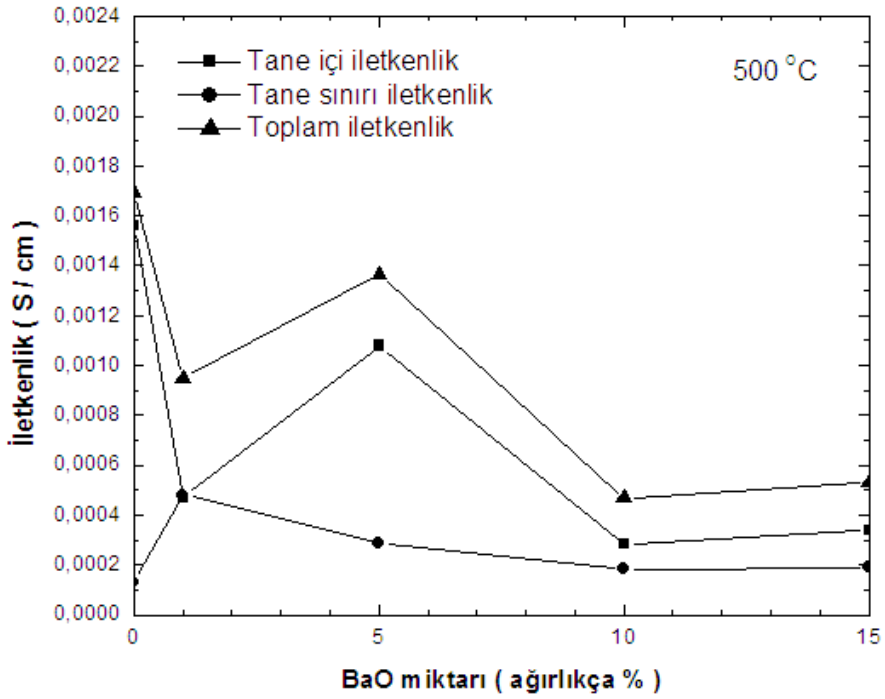
Şekil VIII.84-VIII.89'da 300 ile 800 ^{o}C sıcaklık aralığındaki tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenliğin BaO miktarındaki artış ile değişimi görülmektedir. Ağırlıkça %1 BaO katkılı 8YSZ numunelerde 300 ile 600 ^{o}C aralığında, tane içi ve toplam iletkenlik değerlerinde bir azalma olmuştur. Fakat tane sınırı iletkenliğinde ise 300 ile 600 ^{o}C aralığında bir artış olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %1 BaO katkılı 8YSZ numunelerin tane içi ve toplam iletkenlik değerindeki düşmenin nedeni; BaO ağırlıkça %1 oranında 8YSZ matriks içerisinde çözünmektedir. 8YSZ matrikste çözünen Ba^{2+} katyonlarının çapı, Zr^{4+} katyonlarından daha büyük olması oksijen boşluklarının hareketini kısıtlar. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke ederler. Fakat ağırlıkça %5 BaO katkılı 8YSZ numunelerinde ise aynı sıcaklık aralığında tüm iletkenlik değerlerinde bir artma olduğu görülmektedir. Bu iletkenlikteki artış, Ba^{2+} katyonlarının 8YSZ'nin kristal kafesinde meydana getirdiği çarpılma, matriks içerisinde oksijen boşluk konsantrasyonun artmasına neden olmuş ve iletkenliklerde bir artış gözlenmiştir. Ağırlıkça % 5 BaO katkı oranından sonra bütün iletkenlik değerlerinde düşme olmuştur. Bunun sebebi; ağırlıkça %5 BaO konsantrasyonundan sonra hata çiftlerindeki etkileşim ile birlikte boşlukların düzenli hale gelmesi ve birbirleriyle kilitlenmesidir.



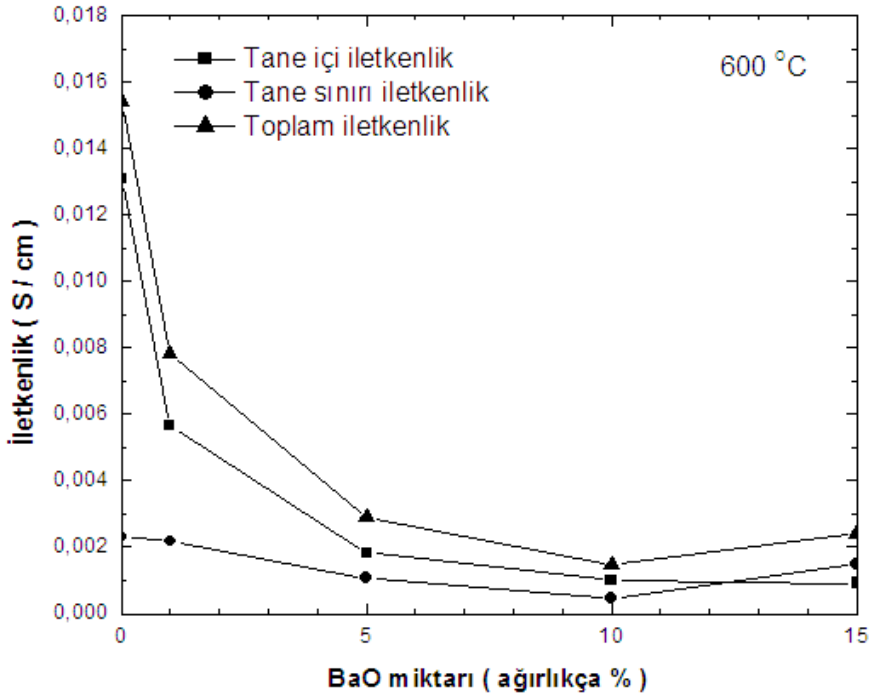
Şekil VIII.84. 300 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



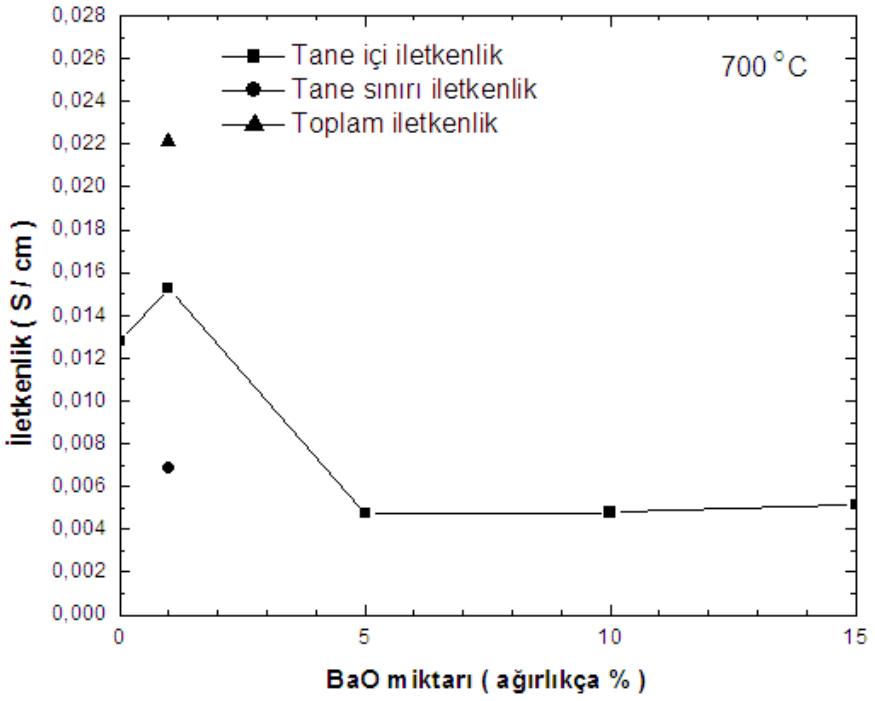
Şekil VIII.85. 400 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



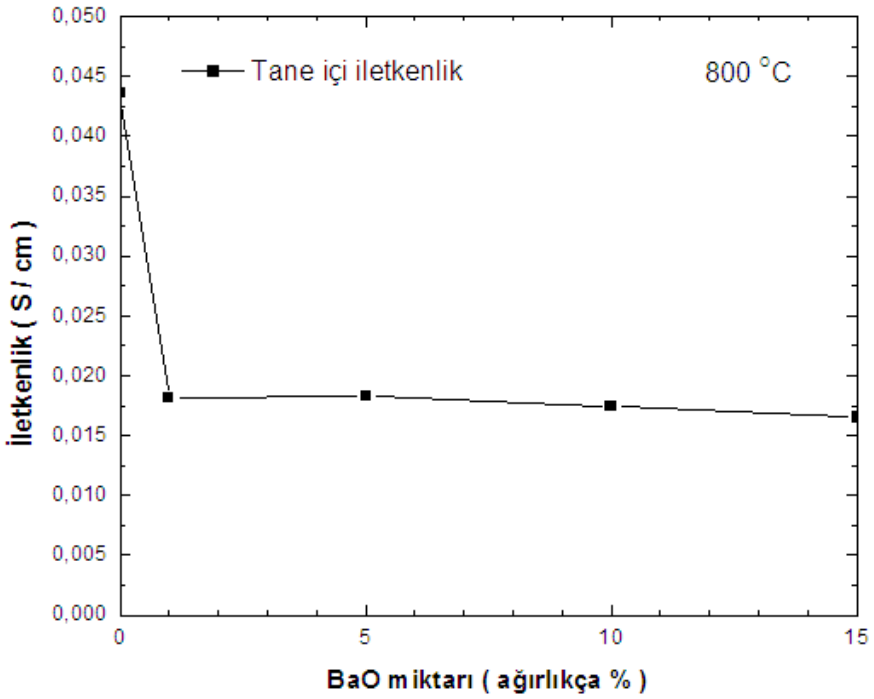
Şekil VIII.86. 500 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



Şekil VIII.87. 600 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



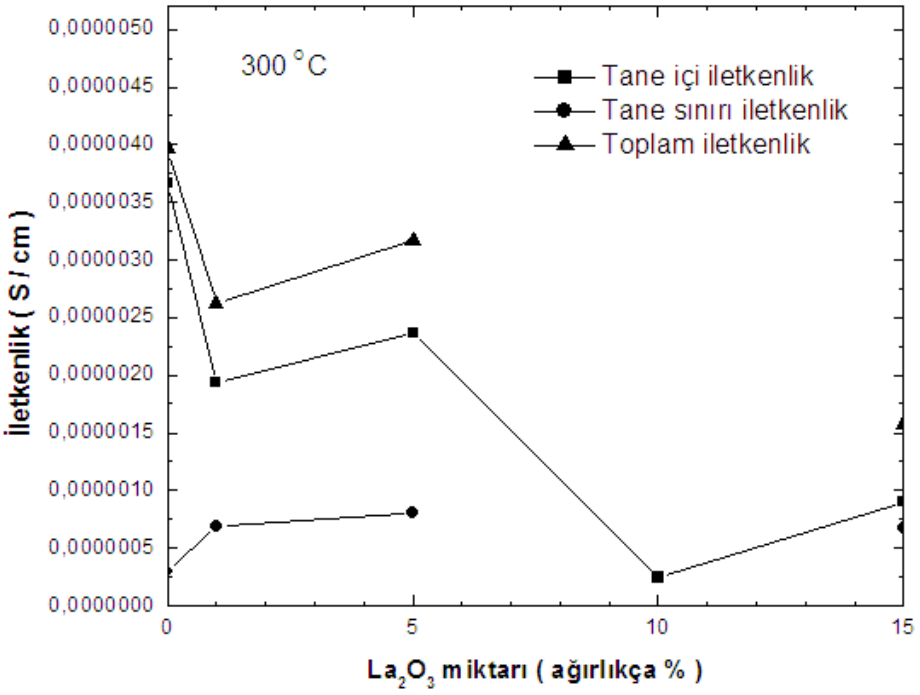
Şekil VIII.88. 700 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



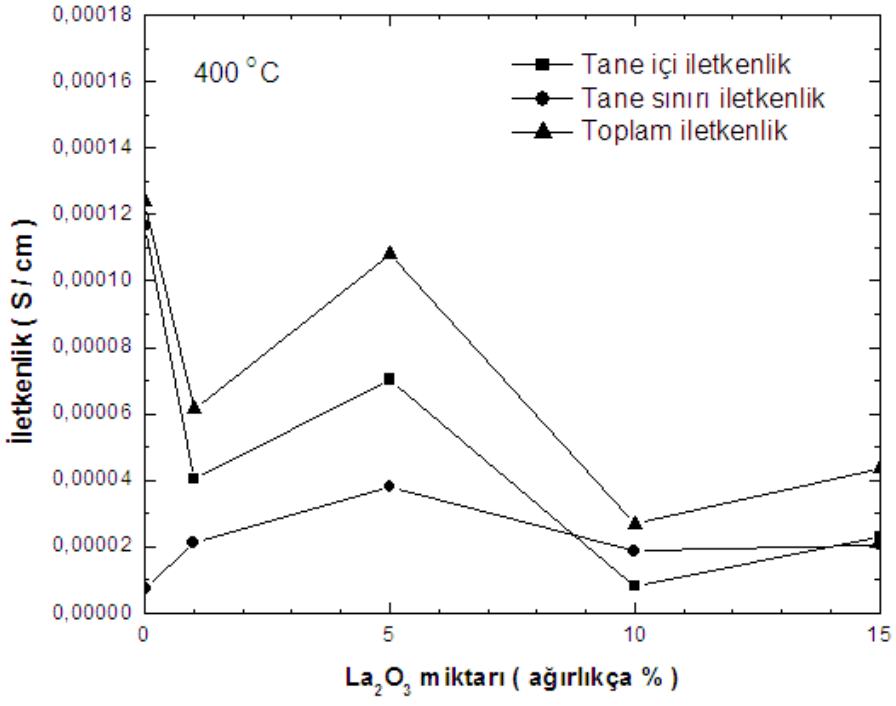
Şekil VIII.89. 800 ºC'de Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.

VIII.10.2. Sabit Sıcaklıkta La_2O_3 Katkı Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi

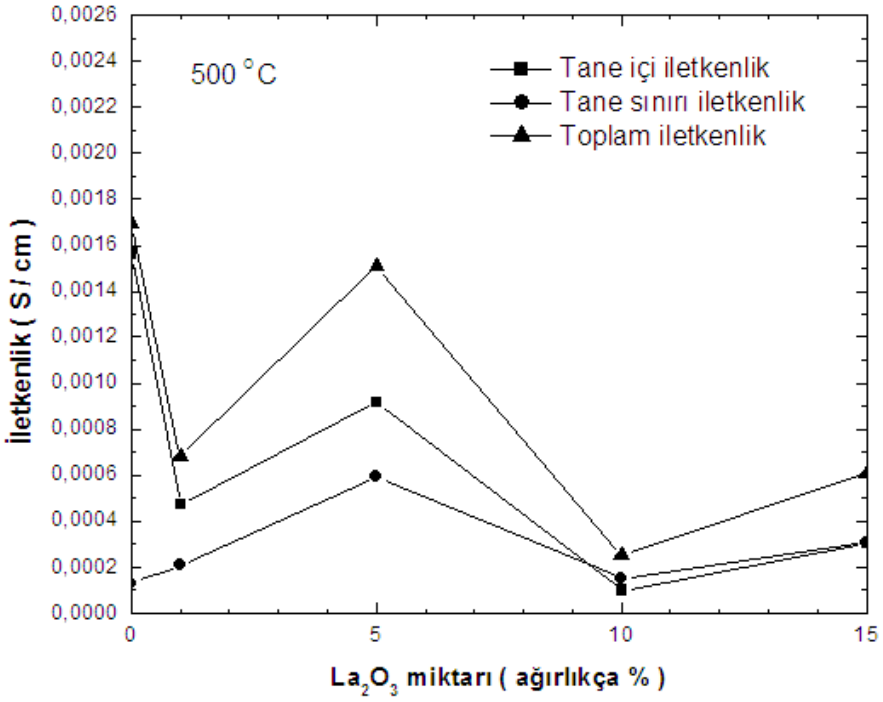
Şekil VIII.90-VIII.95'de 300 ile 800 ^oC sıcaklık aralığındaki tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenliğin La_2O_3 miktarındaki artış ile değişimi görülmektedir. Tane içi ve toplam iletkenlik değerleri; tüm La_2O_3 katkı oranlarında 300-800 ^oC sıcaklık aralığında düşmüştür. Fakat tüm La_2O_3 katkı oranlarında 300-800 ^oC sıcaklık aralığında tane sınırı iletkenlik değerlerinde ise bir artış olmuştur. Tane sınırı iletkenliğindeki bu artışa kübik zirkonyanın kristal yapısı içerisinde çözünemeyen La_2O_3, yüksek sinterleme sıcaklıklarında ZrO_2 ile oluşturduğu $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğinin tane sınırlarında ikinci faz olarak olarak bulunması sebep olmuştur. Bu tane sınırlarında iyi bir iletken olan $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiğinin bulunması tane sınırı iletkenliğini arttırmıştır.



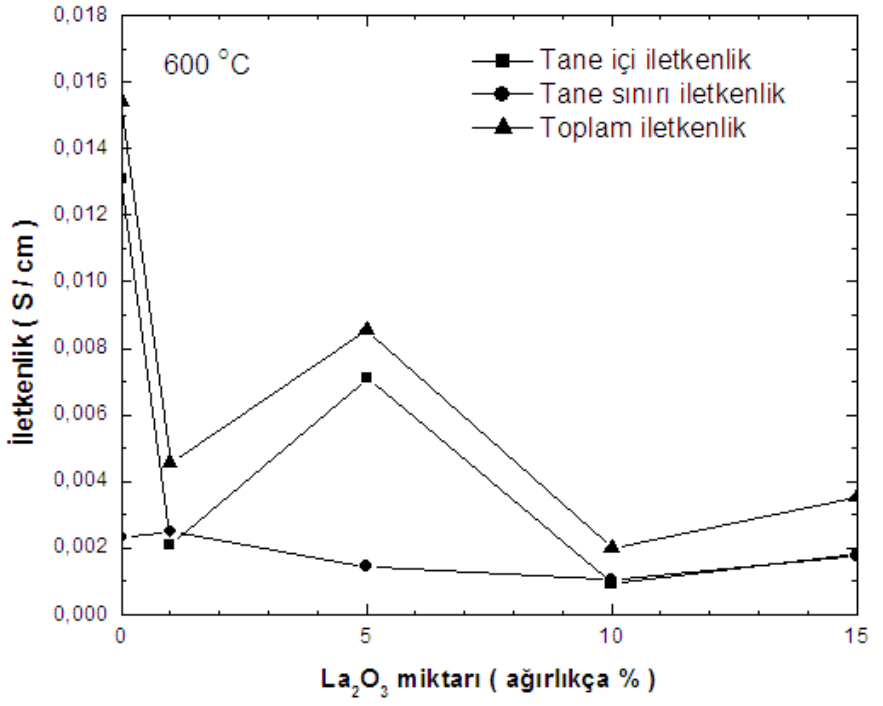
Şekil VIII.90. 300 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



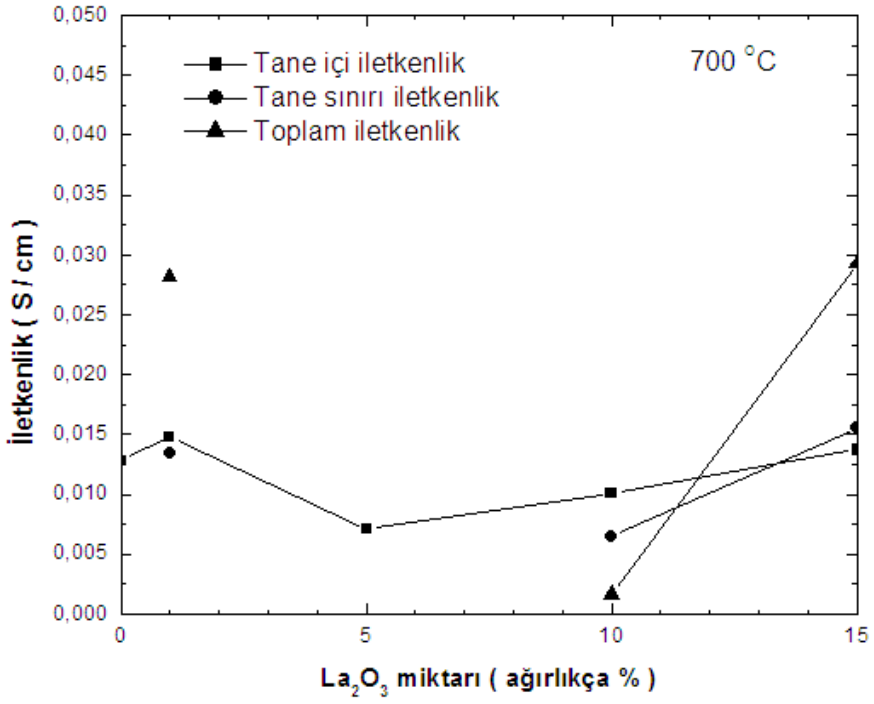
Şekil VIII.91. 400 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



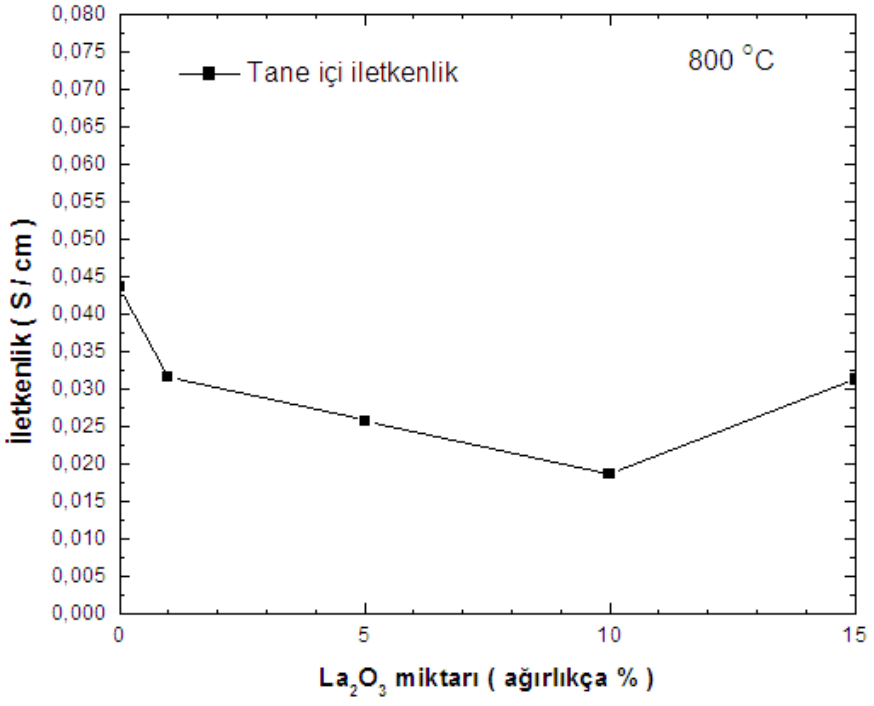
Şekil VIII.92. 500 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



Şekil VIII.93. 600 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



Şekil VIII.94. 700 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.



Şekil VIII.95. 800 ºC'de Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitlerde İletkenlikler.

VIII.11. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

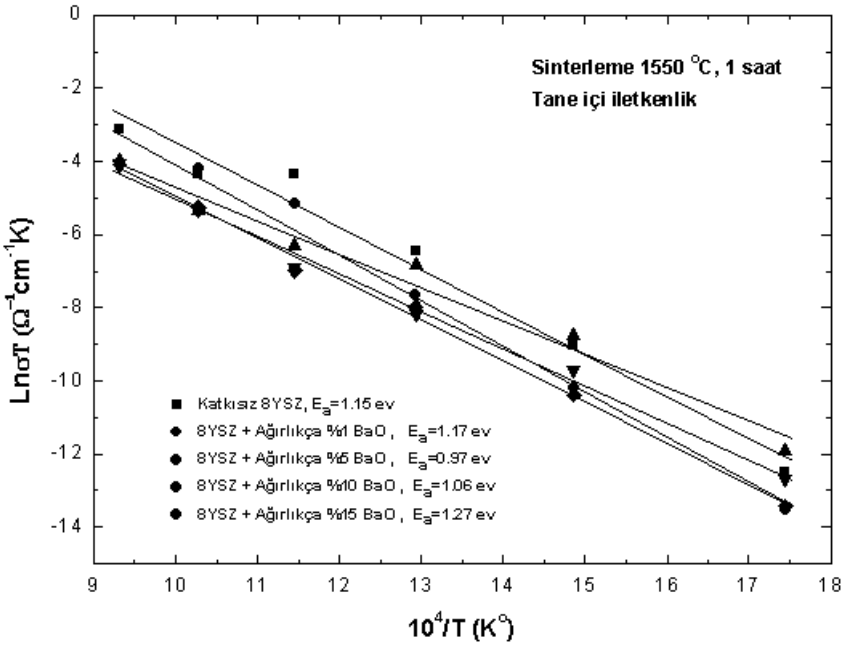
Tane içi ve tane sınırı için aktivasyon enerji değerleri aşağıdaki Arhenius denklemi kullanılarak katkısız ve değişik oranlarda BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozit numuneleri için hesap edildi. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri çizildi ve elde edilen grafiklerin eğimleri hesap edildi.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT) \qquad \text{(VIII.7)}$$

Bu denklemde; "T" mutlak sıcaklık, "σ_0" sabit katsayı, "E_a" iyonların hareketi içi aktivasyon enerjisi ve R ise gaz sabitidir.

VIII.11.1. 8YSZ'nin Aktivasyon Enerjisine BaO Katkısının Etkisi

Şekil VIII.96 ve VIII.97'de farklı oranlarda BaO katkılı 8YSZ numuneleri için tane içi ve tane sınırı aktivasyon enerji değerleri verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi tüm veriler bir doğru üzerine düşmüştür. Katkısız ve ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 BaO katkılı 8YSZ numuneleri için tane içi aktivasyon enerji sonuçları sırası ile E_a=1.15 eV, E_a=1.17 eV, E_a=0.97 eV, E_a=1.06 eV ve E_a=1.27 eV olarak bulundu. Aktivasyon enerjisi sonuçlarına göre ağırlıkça %1, %5 ve 10 BaO katkısı ile tane içi iyon transferi katkısız kübik zirkonyaya göre daha kolay olmaktadır. Bunun sebebi; BaO ilavesinin bir kısmı kübik zirkonya (8YSZ) matriks içerisinde çözünmesi ile birlikte oksijen boşlukları meydana getirir ve 8YSZ matrikste oluşan bu oksijen boşlukları iyonik iletimine yardımcı olur.



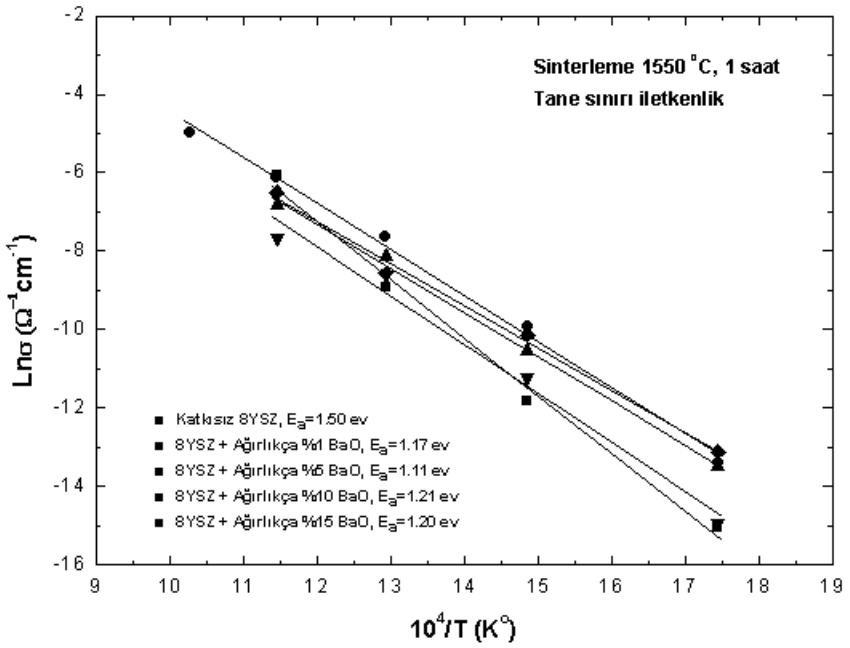
Şekil VIII.96. Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane İçi Aktivasyon Enerjileri.

Şekil VIII.97'de farklı oranlarda BaO katkılı 8YSZ kompozitler için tane sınırı aktivasyon enerjisi değerleri verilmektedir. Katkısız ve ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 BaO katkılı 8YSZ'ler için tane sınırı aktivasyon enerji sonuçları sırası ile E_a=1.50 eV, E_a=1.17 eV, E_a=1.11 eV, E_a=1.21 eV ve E_a=1.20 eV olarak hesaplandı. Katkısız 8YSZ'nin tane sınırı aktivasyon enerjisi değerinin, BaO katkılı 8YSZ kompozitlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil VIII.97). Tane sınırlarının iyon transferine karşı direncin artması, (tane içi direncine göre) tane sınırının kilitlenme etkisi olarak bilinir. Tane sınırlarında bulunan impüriteler tane sınırının kilitlenmesine sebep olur. %8 mol yitriya ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonyada (8YSZ) tane sınırının spesifik iletkenliği, tane içine göre daha az iletkenlik sergiler [186, 187]. Bir numunedeki toplam tane sınırı alanının daha fazla olması (daha küçük taneli), bu numunenin daha düşük toplam iletkenliğe sahip olması demektir. Guo ve Maier, yüksek sıcaklıkta malzemelerde görülen bu iç tane sınırı direnci, uzay yükü oksijen boşluğunun yok olmasının sonucu ile olabileceğini işaret etmektedirler [188]. Tane sınırı; tane sınırının kilitlenme etkisine neden olabilecek uzay yükü tabakasındaki oksijen boşluğunun azalması ile ve tane sınırı çekirdeğiyle iki uzay yükü tabakalarına ayrılmış olarak düşünülebilir. Kararlı hale getirilmiş zirkonyada (8YSZ) yitriyum segregasyonu, tane içindekinden yaklaşık olarak iki kat daha yüksek oranda 8YSZ'nin tane sınırlarında görülür ve bu kusurun kusurla etkileşimi

ile lokalize olan oksijen boşluğunun azalmasına veya oksijen boşluğunu yok eden bir mekanizma ortaya çıkarmaktadır.

%8 mol Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonyanın (8YSZ) tane sınırlarına segrege olan Y_2O_3 tane sınırlarını kilitlenme etkisi yaparak, oksijen boşluklarının yok olmasına sebep olduğu için tane sınırı aktivasyon enerjisi değerinin katkısız 8YSZ'de yüksek olması beklenir.

BaO katkısı ile 8YSZ'nin tane sınırı aktivasyon enerjisi değerleri, katkısız 8YSZ'ya göre düşük olduğu görülmektedir (Şekil VIII.97). BaO katkılı 8YSZ numunelerin tane sınırı aktivasyon enerjisinin düşük olması, tane sınırından iyon transferinin katkısız kübik zirkonyaya göre daha kolay olması demektir.



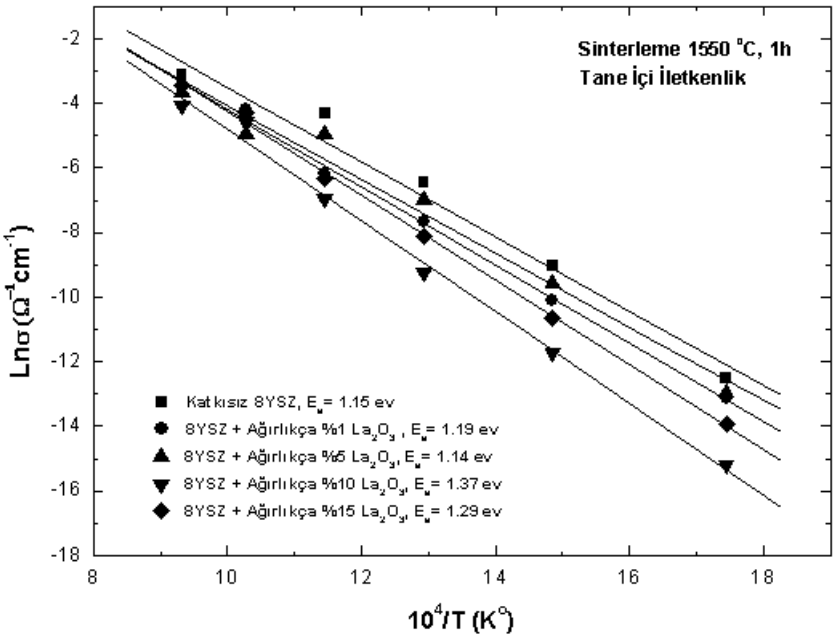
Şekil VIII.97. Farklı Oranlarda BaO Katkılı 8YSZ Kompozitler için Tane Sınırı Aktivasyon Enerjileri.

BaO katkılı 8YSZ kompozitlerdeki tane sınırı aktivasyon enerjisinin katkısız 8YSZ'ya göre düşük olmasının sebebi; tane sınırı çekirdeği bölgesinde BaO yeni oksijen boşlukları meydana getirmiş ve bu yeni oluşan oksijen boşluklarının iyon taşınımına yardımcı olması neden olmuştur.

VIII.11.2. 8YSZ'nin Aktivasyon Enerjisine La_2O_3 Katkısının Etkisi

Şekil VIII.98 ve Şekil VIII.99'da değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler için tane içi ve tane sınırı aktivasyon enerjisi değerleri verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi tüm veriler bir doğru üzerine düşmüştür. Katkısız ve ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ numuneler için tane içi aktivasyon enerjisi sonuçları; sırası ile E_a=1.15 eV, E_a=1.19 eV, E_a=1.14 eV, E_a=1.37 eV ve E_a=1.29 eV olarak hesaplandı.

La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın (8YSZ) tane içi aktivsayon enerji değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir (Şekil VIII.98). La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyada görülen tane içi aktivasyon enerjisinin katkısız 8YSZ'ye göre yüksek olması, tane içinde iyon transferinin daha zor olacağını göstermektedir. Kübik zirkonyaya katkı elemanı olarak ilave edilen La_2O_3'in katyon çapının büyük olması 8YSZ matriksinde oluşan oksijen boşluklarının hareketini bloke ederler. Dolayısı ile bu durum matrikste bulunan oksijen boşluklarının transferini zorlaştırmaktadır ve oksijen boşluklarının transferi için daha yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.

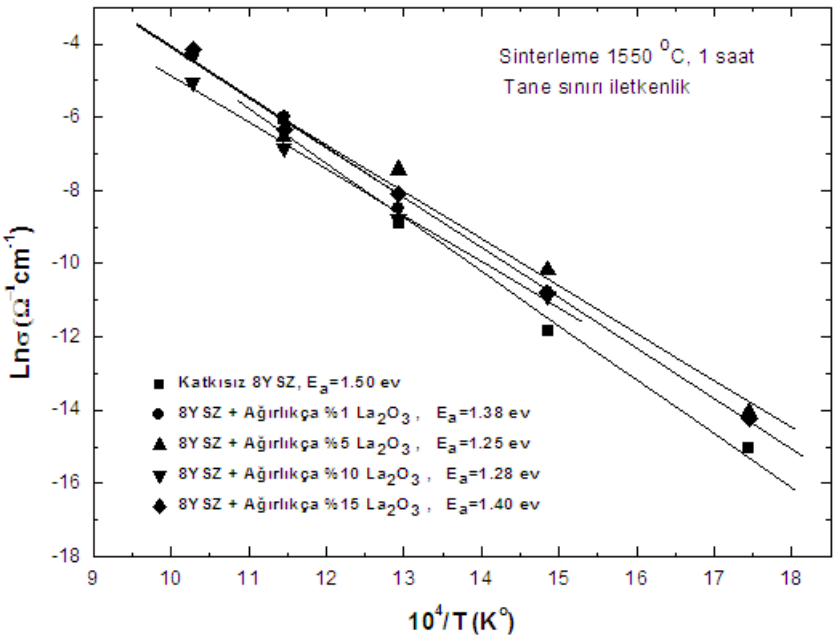


Şekil VIII.98. Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane İçi Aktivasyon Enerjileri.

Şekil VIII.99'da değişik oranlarda La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler için tane sınırı aktivasyon enerjisi değerleri verilmektedir. Katkısız ve ağırlıkça %1, 5, 10 ve 15 oranlarında La_2O_3 katkılı 8YSZ kompozitler için tane sınırı aktivasyon enerjisi sonuçları; sırası ile E_a=1.50 eV, E_a=1.38 eV, E_a=1.25 eV, E_a=1.28 eV ve E_a=1.40 eV olarak hesaplandı.

La_2O_3 katkısı ile 8YSZ'nin tane sınırı aktivasyon enerjisi değerlerinde bir azalma olduğu görülmektedir (Şekil VIII.99). La_2O_3 katkısı ile 8YSZ'nin tane sınırı aktivasyon enerjisindeki azalma; La_2O_3 katkısı ile zirkonyanın tane sınırı çekirdeğinde yeni oksijen boşlukları meydana getirmiştir ve tane sınırı çekirdeği uzay yükü tabakasının pozitif potansiyele sahip olmasını sağlamıştır. Yani tane sınırı çekirdeği bölgesinde oksijen konsantrasyonu artmıştır. Pozitif potansiyele sahip olan tane sınırı çekirdeği bölgesinde La_2O_3, elektronik kusurlar (Scottkhy kusuru) ve iyonik kusurlar meydana getirir. Bu kusurlar; tane sınırı çekirdeğinde oksijen boşluğu konsantrasyonunu arttırır ve iyonik iletim için yeni yollar oluşturur.

La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın tane sınırı aktivasyon enerjisindeki azalmanın nedeni, bu tane sınırı çekirdeği bölgesindeki oksijen konsantrasyonun artması neden olmuştur.



Şekil VIII.99. Farklı Oranlarda La_2O_3 Katkılı 8YSZ Kompozitler İçin Tane Sınırı Aktivasyon Enerjileri.

BÖLÜM IX

DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

IX.1. Genel Sonuçlar

1) XRD deney sonuçlarına göre; BaO katkılı 8YSZ numunelerde ağırlıkça %1 BaO katkı oranına kadar herhangi bir kristal yapı değişikliği gözlenmemiş tüm numuneler kübik kristal yapı sergilemişlerdir ve tüm pikler 8YSZ'ya karşılık gelmektedir. Fakat ağırlıkça %1 BaO oranının üzerinde ise ana piklerin arasında daha az şiddette küçük piklerde gözlenmiştir. Bu piklerin ise kübik ve hekzagonal kristal yapılı $BaZrO_3$ bileşiğine ait olduğu bulunmuştur. XRD sonuçlarına göre BaO, ağırlıkça %1 oranına kadar 8YSZ'nin kristal kafesi içinde tamamen çözünmüş ve ikinci bir faz oluşturmamıştır. Fakat % 1 oranından sonra BaO kübik zirkonya içerisinde çözünememiş ve tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikinci fazını oluşturmuştur.

La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın kristal yapısı ve kafes parametresinde meydana getirdiği değişim sonuçları; ağırlıkça %1 ve 5 La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin kübik kristal yapıya sahip olduğunu göstermiş ve La_2O_3 ilavesi ile 8YSZ'nin kristal yapısında herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Fakat ağırlıkça %10 ve 15 La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerde ise proklorik $La_2Zr_2O_7$ reaksiyon fazının bulunduğu gözlenmiştir. La_2O_3'in kübik zirkonya kristal kafesi içerisinde ağırlıkça %5 oranına kadar çözündüğü tespit edilmiştir.

2) BaO ilavesi ile zirkonyanın sinterlenme sıcaklığı yükselmiştir. BaO katkılı numunelerde, sinterleme sıcaklığındaki artma şu şekilde açıklanabilir; Ba^{+2} ile Zr^{+4} arasındaki iyonik yarıçaptaki farklılık %69 olduğu için BaO, 8YSZ matriks içerisinde ağırlıkça %1 oranına kadar çözünebilmektedir. BaO, ağırlıkça %1 oranından sonra daha çok kübik zirkonyanın tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikinci fazı olarak çökeldiği tespit edilmiştir. 8YSZ matriks içerisinde çözünen BaO ile zirkonya arasındaki difüzyon katsayıları arasındaki fark sinterleme sıcaklığını yükseltmiş olabilir. BaO katkı oranı arttıkça yoğunluklarda bir miktar azalma

gözlenmiştir. Yoğunluktaki bu azalmanın nedeni zirkonyanın tane sınırlarında çözünen $BaZrO_3$ partikülleri ile 8YSZ matriks taneleri arasındaki Young modülü ve termal genleşme katsayılarındaki farklılık yoğunluğun azalmasında etkili olmuştur.

La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerde katkı miktarı arttıkça yoğunluklarda bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi; La_2O_3 kübik zirkonya matrikste ağırlıkça %5 oranına kadar çözünebilmektedir. Bu sınırdan sonra matrikste çözünemeyen La_2O_3'in kübik zirkonya tane sınırlarında $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiği olarak bulunması etkili olmuştur.

3) BaO ve La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın tane boyutunda bir azalma meydana gelmiştir. Bu tane boyutunda meydana gelen azalma, katkı miktarındaki artış ile birlikte artmıştır. Tane boyutunda meydana gelen azalmaya, kübik zirkonya matriksinde çözünemeyen BaO ve La_2O_3'in tane sınırlarında $BaZrO_3$ ve $La_2Zr_2O_7$ ikinci fazın olarak çökelmesi etkili olmuştur. Bu tane sınırlarındaki ikinci faz zirkonyanın tane sınırı hareketini çözelti çekmesi ile sınırlandırmış ve tane boyutunda bir azalma meydana getirmiştir.

4) BaO ve La_2O_3 katkısı ile 8YSZ seramiğin sertliğinde bir miktar azalma meydana gelmiştir. Katkı miktarındaki artış ile birlikte doğru orantılı olarak sertlikte bir düşme olmuştur. Tane sınırlarındaki $BaZrO_3$ ve $La_2Zr_2O_7$ ikinci fazlarının varlığı etkili olmuştur. Ayrıca katkı oranı arttıkça nispi yoğunlukta meydana gelen düşme de sertliğin azalmasında etkili olmuştur.

Kırılma tokluğu sonuçları ise ağırlıkça %10 BaO katkısına kadar kırılma tokluk değerlerinde bir artış olmuştur. Tane sınırlarında bulunan ikinci faz, çatlakların yön değiştirmesine sebep olmuş ve kırılma tokluğunda bir artış meydana getirmiştir. BaO katkılı 8YSZ numunelerde, çatlaklar taneler arasından ilerleyerek kırılma olmuştur. Taneler arası kırılmaya matriks ile ikinci faz partikülleri arasındaki termal genleşme katsayısı neden olmuştur.

La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerde ise katkı miktarı arttıkça kırılma tokluk değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Kırılma tokluğunun artmasına, tane sınırlarında bulunan $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiği etkili olmuştur. Tane sınırlarındaki bu ikinci faz bileşiği çatlak yön değiştirme mekanizması ile kırılma tokluğunda bir artış meydana getirmiştir.

5) 1400 ve 1500 ^oC'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlanan BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin tane büyüme deney sonuçları; BaO katkısı ile 8YSZ'de tane

büyümesinin yavaşladığını göstermiştir. 8YSZ'nin tane büyüme aktivasyon enerjisi BaO katkısı ile 358 kj/mol'den 686 kj/mol değerine çıkmıştır. Bu artışa, BaO ilavesinin 8YSZ'nin tane sınırlarında $BaZrO_3$ ikinci fazı olarak çökelmesi etkili olmuştur. La_2O_3 katkısı ile 8YSZ'nin tane büyüme aktivasyon enerjisi ise La_2O_3 katkısı ile 358 kj/mol'den 432 kj/mol çıkmıştır.

6) BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin elektriksel iletkenlik deney sonuçları; BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerinde test sıcaklığının artması ile birlikte iletkenliklerde bir artış meydana gelmiştir. Test sıcaklığının artması tane boyutunda bir artış meydana getirmesi ile toplam tane sınırı alanını azalması iyon taşınımı kolaylaştırmıştır. Ağırlıkça %5 BaO ilavesine kadar kübik zirkonyanın tane içi iletkenliğinde bir artış meydana gelmiştir. Tane içi iletkenlikte meydana gelen artışın nedeni; Ba^{2+} katyonlarının 8YSZ'nin kristal kafesinde meydana getirdiği çarpılma matriks içerisinde oksijen boşluk konsantrasyonun artmasına neden olmuş ve iletkenliklerde bir artış gözlenmiştir.

300-800 ^oC sıcaklık aralığında La_2O_3 katkısı ile 8YSZ'nin tane sınırı iletkenlik değerlerinde bir artış olmuştur. Tane sınırı iletkenliğindeki bu artışa kübik zirkonyanın kristal yapısı içerisinde çözünemeyen La_2O_3 yüksek sinterleme sıcaklıklarında ZrO_2 ile oluşturduğu $La_2Zr_2O_7$ proklorik ikinci faz bileşiğinin tane sınırlarında ikinci faz olarak olarak bulunması sebep olmuştur. Bu tane sınırlarında iyi bir iletken olan $La_2Zr_2O_7$ ikinci faz bileşiğinin bulunması tane sınırı iletkenliğini arttırmıştır.

Katkısız ve ağırlıkça %1'den 15'e kadar BaO katkılı 8YSZ numunelerin tane içi iyon taşınımı için gerekli aktivasyon enerjileri sırasıyla E_a=1.15 eV, E_a=1.17 eV, E_a=0.97 eV, E_a=1.06 eV ve E_a=1.27 eV olarak hesaplandı. Aktivasyon enerjisi sonuçlarına göre ağırlıkça %1, %5 ve 10 BaO katkısı ile tane içi iyon transferi katkısız kübik zirkonyaya göre daha kolay olmaktadır.

Katkısız ve ağırlıkça %1'den 15'e kadar La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin tane içi aktivasyon enerjileri sırasıyla E_a=1.15 eV, E_a=1.19 eV, E_a=1.14 eV, E_a=1.37 eV ve E_a=1.29 eV olarak hesaplandı. La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyanın (8YSZ) tane içi aktivsayon enerji değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. La_2O_3 katkısı ile kübik zirkonyada görülen tane içi aktivasyon enerjisinin katkısız 8YSZ'ye göre yüksek olması, tane içinde iyon transferinin daha zor olacağını göstermektedir.

IX.2. Öneriler

1) Bu çalışmada, değişik oranlardaki BaO ve La_2O_3 katkılarının 8YSZ'nin sinterlenme, tane büyümesi, oda sıcaklığı mekaniksel özellikleri ve elektriksel iletkenlik üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu özellikler farklı metal oksit ve camsı faz katkı elemanları içinde incelenebilir.

2) BaO ve La_2O_3 katkılı 8YSZ numunelerin oda ve yüksek sıcaklıklardaki şekillendirilebilirlikleri incelenmelidir.

3) BaO ve La_2O_3 katkı elemanlarının tane sınırlarına çökelmeleri, oluşan tane sınırı fazlarının miktarı, kalınlığı ve tane sınırı enerjisi ve hareketlilik değerleri geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

[1] Bamba, N., Choa, Y.H., Sekino, T., Niihara, K.; "Microstructure and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia / Silicon Carbide Nanocomposites" Journal of the European Ceramic Society", 18 (1998) 693-699.

[2] Martin, M.C.; "Grain Boundary Analysis and Ionic Conductivity of Superplastic Cubic Zirconia for Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes", PhD Thesis, University of California, Irvine, (2003) 5-19.

[3] 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 (1982) 3113-3122.

[4] Miyayama, M., Yanagida, H., Asada, A.; "Effects of Al_2O_3 Additions on Resistivity and Microstructure of Yttria-Stabilized Zirconia", American Ceramic Society Bull., 64 (1985) 660-664.

[5] Zhang, T., Zeng, Z., Huang, H., Hing, P., Kilner, J.; "Materials Letters, 57 (1) (2002) 124-129.

[6] Geçkinli, E.A.; "İleri Teknoloji Malzemeleri", İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, Türkiye, (1992) 105-118.

[7] Subbarao, E.C.; "Advanced in Ceramics", The American Ceramic Society Inc., 12 (1984) 1-24.

[8] Kınıkoğlu, S.; "Mullit-Zirkonya Esaslı Seramik Kompozitlerinin Tepkime Sinterlenmesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1992) 21-35.

[9] Gulati, S.T., Helfinstine, J.D., Davis, A.D.; "Determination of Some Useful Properties of Partially Stabilized Zirconia and Application to Extrusion Dies", Journal of the American Ceramic Society, 59 (2) (1980) 211-19.

[10] Marmach, M., Servent D., Hannink, R.H.J., Swain, M.V.; "Toughened PSZ Ceramics-Their Role as Advanced Engine Compenents", Metal Powder Report, (1984) 7-12.

[11] Steele, B.C.H., Drennan, J., Slotwinski, R.K., Branas, N., Butler, E.P.; "Factors Influencing the Performance of Zirconia-Based Oxygen Monitors", Advances in Ceramics, Vol. 3: Science and Technology of Zirconia I, Hever, A.H., Hobbs, L.W., (Editors), The American Ceramic Society, 3 (1981) 286.

[12] Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S.; "Sr-La Katkılı $Pb(ZrTi)O_3$ ve Ca-Pb Katkılı $BaTiO_3$ Seramiklerin Üretim Teknikleri ve Özellikleri", 1. Seramik Kongresi, Ankara, Türkiye, (1981).

[13] Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S.; "Piezoelektrik Seramiklerin İmalat Teknolojisinin Geliştirilmesi", TÜBİTAK Raporu, Ankara, (1984).

[14] Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S.; "Mn-Cr ve Sr-Ni Katkılı Kurşun Zirkonat Piezoelektrik Seramik Yapımı ve Özellikleri", 2. Seramik Kongresi, Ankara, Türkiye, (1985).

[15] Yılmaz, Ş.; "YSZ Esaslı Mühendislik Seramiklerinin Enjeksiyon Döküm Yöntemiyle Üretim Süreçlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2000) 28-49.

[16] Çevik, İ.; "Zirkonya Esaslı Seramik Kaplamanın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1990).

[17] Lee, W.E., Rainforth, W.M.; "Structurel Oxides II: ZrO_2, Ceramic Microstructures", Chapman and Hall, London, (1994) 318-387.

[18] Khachaturyan, A.G.; "Theory of Structurel Transformations in Solids", John Wiley and Sons, Newyork, (1983).

[19] Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.; "Crystallograpy of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially Stabilized Zirconia", Journal of the American Ceramic Society, 69 (7) (1986).

[20] Mccmeeking, R.M., Evans, A.G.; "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials", Journal of the American Ceramic Society, 63 (5) (1980) 242-246.

[21] Tekeli, S., Davies, T.J.; "Effect of Y_2O_3 Content on Sinterability and Grain Growth in Zirconia-Based Ceramics", Material Science and Engineering A, 297-1-2 (2001) 168-175.

[22] Ekinci, Ş.; "Zirkonyum Dioksit ile Simule Edilen Uranyum Dioksit Tabletlerinin Tahribatsız Yöntemlerle Karekterizasyonu", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1990).

[23] Hannink, R.H., Green, D.J., Swain, M.V.; "Transformation Toughening of Ceramics", CRC Press, Florida, (1989).

[24] Kelly, P.M., Muddle, B.C., Hannink, R.H.J.; "Transformation Toughening in Zirconia Containing Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 83 (3) (2000) 461-487.

[25] Kazcı, E.; "ZrO_2-CaO-MgO Esaslı Oksijen Sensörlerinin Üretimi ve Karekterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2001) 32-34.

[26] Scott, M.G.; "Phase Relations in the Zirconia-Yttria System", Journal of Material Science, 10 (1975) 1527-1535.

[27] Grain, C.F.; "Phase Relations in the ZrO_2-MgO System", Journal of the American Ceramic Society, 50 (6) (1967) 288-290.

[28] Garvie, R.C., Nicholson, P.S.; "Phase Analysis in Zirconia Systems", Journal of the American Ceramic Society, 55 (6) (1972) 303-305.

[29] Stevens, R.; "Zirconia and Zirconia Ceramics", Magnesium Electron Ltd., Manchester, (1986).

[30] Stubican, V.S., Hellman, J.R.; "Phase Equilbria in some Zirconia Systems", Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia, Hever, A.H. and Hobbs, L.W., The American Ceramic Society, 3 (1981).

[31] Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R.; "Introduction to Ceramics", Massachusetts Institute of Technology, (1975) 452-456.

[32] Atkinson, H.V.; "Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems", Acta Materialia, 36 (3) (1998) 469-91.

[33] Brook, R.J.; "Controlled Grain Growth", In Treatise on Materials Science and Technology, Academic Press, (1976) 331-65.

[34] Burke, J.E.; "Some Factors Affecting the rate of Grain Growth in Metals", Transactions of the American Institute of Mining, 180 (1949) 73-91.

[35] Bennison, S.J.; "Grain Growth in Ceramic and Glasses", ASM International, Metals Park, Ohio (1987) 304-312.

[36] Smith, C.S.; "Grains Phases and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", Trans. AIME, (1949) 15-23.
[37] Chan, J.W.; "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion", Acta Metallurgica, 10 (1962) 789-98.
[38] Kingery, W.D.; "Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain Boundary Phenomena: II Solute Segregation, Grain Boundary Diffusion and General Discussion", Journal of the American Ceramic Society, 57 (2) (1974) 74-83.
[39] Buist, D.S., Jackson, B., Stephenson, I.M.; "Kinetics of Grain Growth in Two Phase (Solid-Liquid) Systems", Transaction British Ceramic Society, 64 (1965) 243-248.
[40] Greenwood, G.W.; "Growth of Dispersed Precipitates", Acta Metall., 4 (4) (1956) 243-248.
[41] Evans, A.G.; "Structural Reliability: a Processing Dependent Phenomeon", Ceramic Society, 65 (3) (1982) 127-37.
[42] Nieh, T.G., Wadsworth, J.; "Dynamic Grain Growth during Superplastic Deformation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", Journal of the American Ceramic Society, 72 (8) (1989) 1469-72.
[43] Nieh, T.G., Tomasello, C.M., Wadsworth, J.; "Dynamic Grain Growth in Superplasticity Y-TZP and Al_2O_3 / YTZ", In Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics, Mayo, M.J., Kobayashi, M., Wadsworth, J., Editors, San Fransisco, (1990) 348-58.
[44] Wakai, F., Kato, H., Sakaguchi, S., Murayana, N.; "Compressive Deformation of Y_2O_3-Stabilized ZrO_2 / Al_2O_3 Composite", Journal of the American Ceramic Soceity, 94 (9) (1986) 1017-20.
[45] Anthony, A.M.; "High Temperature Refractory Applications of Zirconia", In Science and Technology of Zirconia, Hever, A.H., Hobbs, L.W., Editors, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1980) 437-44.
[46] Chokshi, A.H., Porter, J.R.; "Analysis of Concurrent Grain Growth During Creep of Polycrystalline Alumina", Journal of The American Ceramic Society, 69 (2) (1986) C37-C9.
[47] Lee, D.; "The Nature of Superplastic Deformation in Mg-Al Eutectic", Acta Metallurgy, 17 (1969) 1057-69.
[48] Wilkinson, D.S., Caeres, C.H.; "On The Mechanics of Grain Growth During Superplastic Deformation", Acta Metallurgy, 32 (1984) 1335-45.
[49] Sharif, A.A.; "Design of Superplastic Cubic Yttria Stabilized Zirconia", PhD Thesis, University of California, Irvine, USA, (1988) 34-36.
[50] Chiang, Y.M., Dunbar, P.B.; "Principles for Ceramic Science and Engineering", Physical Ceramics, 3 (1985) 374-380.
[51] Chan, J.W.; "Avarage Grain Size in Polycrystalline Ceramics", Acta Metallurgy, 10 (1962) 789.
[52] Glaesser, A.M., Bower, H.K., Cannon, R.M.; "Effect of Attrition Milling and Post Sintering Heat Treatment on Fabrication, Microstructure and Properties of Transformation Toughened", Journal of the American Ceramic Society, 69 (2) (1986) 119-25.
[53] Cox, P.A.; "In Transition Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford (1992).
[54] Tsuda, N., Nasu, K., Yanase, A., Siratori, K.; "In Electronic Conduction in Oxides", Springer-Verlag, New York (1991).
[55] Imada, M., Fujimori, A., Tokura, Y.; "Rev. Mod. Phys.", 70 (1998) 1039.

[56] Kofstad, P.; "In Nonstiochiometry Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Robert E. Krieger Publishing, Florida, (1983).
[57] Wagner, C.; "Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet.", 7 (1957) 361.
[58] Tuller, H.L., Nowick, A.S.; "Electrochemical Society", 122 (1975) 255.
[59] Kilner, J.A., Barrow, P., Brook, R.J.; Journal Power Sources, 3 (1978) 67.
[60] Shiqiang, Hui, M.S.; "Evaluation of Yttrium-Doped $SrTiO_3$ as a Solid Oxide Fuel Cell Anode", PhD Thesis, McMaster University, Hamilton Ontario, (2000) 28-34.
[61] Hayes, W., Stoneham, A.M.; "In Defects and Defect Process in Nonmetallic Solids", John Wiley and Sons, New York, (1985).
[62] Maier, J.; Journal Physic Chemical Solids, 46 (1985) 309.
[63] Steele, B.C.H.; Material Science Engineering, B13 (1992) 79-87.
[64] Tuller, H.L.; Journal Physic Chemical Solids, 55 (1994) 1393.
[65] Heyne, L.; In Solid Electrolyte, Geller, S., Editor, Springer-Verlag, Heidelberg (1977).
[66] Tuller, H.L.; In Nonstiochiometric Oxides, Sorenson, O.T., Editor, Academic Press, New Yoerk, (1981).
[67] Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Trimble, L.E., Cooper, A.S., Disalvo, F.J., Gallagher, P.K.; Journal of Solid State Chemistry, 14 (1975) 395-406.
[68] Cox, P.A.; In The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press, Oxford, (1987).
[69] Hoffman, R.; In Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, VCH Publisher, New York (1988).
[70] Goodenough, J.B.; Prog. Solid State Chemistry, 5 (1971) 145.
[71] El-Aiat, M.M., Kröger, F.A; Journal of Applied Physics, 53 (1982) 3658.
[72] Norby, T., Kofstad, P.; High Temperatures-High Pressures, 20 (1988) 345.
[73] Tilley, R.J.D.; In Defect Crystal Chemistry, Blackie and Son Ltd., London, (1987) 20-71.
[74] Oijerholm, J.; "Ionic Transport in Metal Oxides Studied in Situ by Impedance Spectroscopy and Cyclic Volttemmetry", PhD Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (2007) 11-13.
[75] Moulson, A.J., Herbert, J.M.; Electroceramics Materials, Properties, Applications, Chapman and Hall, London, (1990) 154.
[76] Buchanan, R.J.; Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker Inc., New York, (1990) 455.
[77] Doughty, G.R., Hind, D.; "The Applications of Ion Conducting", Key Engineering Materials, 122-124 (1996) 145-162.
[78] Dell, R.M., Hooper, A.; "Oxygen Ion Conductors", Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications, Academic Press, New York, (1978).
[79] Badwal, S.P.S.; "Ceramic Superionic Conductors", Materials Science and Technology, 11 (1994) 568-627.
[80] Tekeli, S.; "Influence of Alumina Additionon Grain Growth and Room Temperature Mechanical Properties of SYSCZ / Al_2O_3 Composites", Composites Science and Technology, 65 (2005) 967-972.
[81] Kuo, J.H., Anderson, H.U., Sparlin, D.M.; "Oxidation-Reduction Behaviour of Undoped and Sr-Doped $LaMnO_3$: Defect Structure, Electrical Conductivity and Thermoelectric Power", Journal of Solid State Chemistry, 87 (1990) 55-63.

[82] Larminie, J., Dicks, A.; "Fuel Cell Systems Explained", 2nd Ed., John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, England, (2003) 428.

[83] Hirschenhofer, J.H., Staoffer, D.B., Engleman, R.R., Klett, M.G.; "Fuel Cell Handbook", Dept. Of Energy, National Energy Technology Laboratory, Strategic Center for Natural Gas, Morgantown, (2000).

[84] Liu, J., Liu, W., Lu, Z., Pei, L., Jia, L., He, L., Su, W.; "Study on The Properties of Electrolyte Made by Plaster Casting Method and The Applications in Solid Oxide Fuel Cells", Solid State Ionics, 118 (1-2) (1999) 67-72.

[85] Singhal, S.C.; "Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology", Solid State Ionics, 135 (1-4) (2000) 305-313.

[86] Badwal, S.P.S., Ciacchi, F.T., Milosevic, D.; "Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation", Solid State Ionics, 136 (2000) 91-99.

[87] Demin, A.K., Gulbis, F.Y.; "Zirconia-Based SOFC with Non-Noble Electrodes Fed by Air-Methane Mixture", (2000) 451-456.

[88] Minh, N.Q.; "Ceramic Fuel Cells", Journal of the American Ceramic Society, 76 (3) (1993) 563-588.

[89] Tsoga, A.A., Naoumidis, A., Stover, D.; "Total Electrical Conductivity and Defect Structure of ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3 Solid Solutions", Solid State Ionics, 135 (1-4) (2000) 403-409.

[90] Steele, B.C.H.; "Materials for IT-SOFC Stacks", Solid State Ionics, 134 (1-2) (2000) 3-20.

[91] Badwal, S.P.S., Foger, K.; "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review", Ceramics International, 22 (3) (1996) 257-265.

[92] Badwal, S.P.S.; "Stability of Solid Oxide Fuel Cell Compenents", Solid State Ionics, 143 (1) (2001) 39-46.

[93] Sammes, N.M., Cai, Z.; "Ionic Conductivity of Ceria / Yttria Stabilized Zirconia Electrolyte Materials", Solid State Ionics, 100 (1-2) (1997) 39-44.

[94] Zhu, B.; "Fast Ionic Conducting Film Ceramic Membranes with Advanced Applications", Solid State Ionics, 119 (1999) 305-310.

[95] Jorgensen, M.J., Primdahl, S., Bagger, C., Mogensen, M.; "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Performance of LSM-YSZ Composite Cathodes", Solid State Ionics, 139 (1-2) (2001) 1-12.

[96] Dusastre, V., Kilner, J.A.; "Optimisation of Composite Cathodes for Intermediate Temperature SOFC Applications", Solid State Ionics, 125 (1-2) (1999) 163-174.

[97] Maguire, E., Gharbage, B., Marques, F.M.B., Labrincha, J.A.; "Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFC's", Solid State Ionics, 127 (3-4) (2000) 329-335.

[98] Kuscer, D., H.J., H.M., B.S., S.Z., K.D.; "Interactions between a Thick Film $LaMnO_3$ Cathode and YSZ-SOFC Electrolyte during High Temperature Ageing", Solid State Ionics, 78 (1-2) 79-85.

[99] Iwase, M., Jacob, K.T.; "Mixed Ionic and Electronic Conduction in Zirconia and Its Application in Metallurgy", The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 12 (1984) 646-659.

[100]Tuller, H.L.; "Semiconduction and Mixed Ionic-Electronic Conduction in Nonstoichiometric Oxides", Impact and Control, (1997) 63-74.

[101]Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Li, W., Yan, J., Lu, Z.; "Electrochemical Performance of Mixed Ionic-Electronic Conducting Oxides as Anodes for Solid Oxide Fuel Cell", Solid State Ionics, 120 (1999) 75-84.

[102]Porat, O., Heremans, C., Tuller, H.L.; "Stability and Mixed Ionic Electronic Conduction in $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$ under Anodic Conditions", (1997) 75-83.

[103]De Souza, S., Visco, S.J., De Jonghe, L.C.; "Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-Temperature", Solid State Ionics, 98 (1-2) (1997) 57-61.

[104]Yamazaki, Y.T., Namikawa, T., Ide, T., Oishi, N., Suziki, O.; "New Interconnections for Planer Alloy-Separator SOFC Stacks in Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion II Batteries, Capacitors and Fuel Cells", Material Research Society, Boston, USA, (1997) 205-210.

[105]Wetzko, M., Belzner, A., Rohr, F.J., Harbach, F.; "Solid Oxide Fuel Cell Stacks Using Extruded Honeycomb Type Elements", Journal of Power Sources, 83 (1-2) (1999) 148-155.

[106]Yanhai, D., Sammes, N.M., Tompsett, G.A.; "Optimisation Parameters for the Extrusion of Thin YSZ Tubes for SOFC Electrolytes", Journal of the European Ceramic Society, 20 (7) (2000) 959-965.

[107]Mcdonald, J.R.; "Simplified Impedance / Frequency-Response Results for Intrinsically Conducting Solids and Liquids", Journal of Chemical Physics, 61 (10) (1974) 3977-3996.

[108]Choudhary, C.B.; "Defect Structure and Transport Properties", In Solid Electrolytes and Their Applications, Subbarao, E.C., Maiti, H.S., Editors, Plenum Press, New York, USA, (1980).

[109]Bauerle, J.E.; "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 30 (12) (1969) 2657-2670.

[110]Haile, S.M., West, D.L., Campbell, J.; "The Role of Microstructure and Processing on the Proton Conducting Properties of Gadolinium-Doped Barium Cerate", Journal of Materials Research, 13 (6) (1998) 1576-1595.

[111]Bavkamp, B.A.; "Equivalent Circuit", University of Twente, The Netherlands, (1988).

[112]Nafe, H.; "Ionic Conductivity of ThO_2 and ZrO_2 Based Electrolytes between 300 and 2000 K", Solid State Ionics, 13 (3) (1984) 255-263.

[113]Badwal, S.P.S., Drennan, J.; "Yttria-Zirconia: Effect of Microstructure on Conductivity", Journal of Materials Science, 22 (9) (1987) 3231-3239.

[114]Steil, M.C., Thevenot, F., Kleitz, M.; "Densification of Yttria-Stabilized Zirconia, Impedance Spectroscopy Analysis", Journal of the Electrochemical Society, 144 (1) (1997) 390-398.

[115]Van Vlack, L.H.; "Physical Ceramics for Engineers", Addison-Wesley Series in Ceramics, Norton, F.H., Editor, (1954) 344.

[116]Michael, C.M.; "Grain Boundary Analysis and Ionic Conductivity of Superplastic Cubic Zirconia for Solide Oxide Fuel Cell Electrolytes", PhD Thesis, University of California, Irvine, USA, (2003) 59-60.

[117]Lee, W., Rainforth, W.M.; "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman and Hall, London, (1994).

[118]Chen, X.M., Yang, B.; "A New Approach for Toughening of Ceramics", Materials Letters, 33 (1997) 237-240.

[119]Tan, H., Yang, W.; "Toughening Mechanisms of Nano-Composite Ceramics", Mechanics of Materials, 30 (1998) 111-123.

[120]Ohji, T., Jeong, Y., Choa, Y., Nihara, K.; "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites", Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 1453-1460.
[121]Kaya, C., Butler, E.G.; "Zirconia-Toughened Alumina Ceramics of Helical Spring Shape with Improved Properties from Extruded Sol-Derived Pastes", Scripta Materilia, 48 (2003) 359-364.
[122]Ravaglioli, A., Krajewski, A.; "Bioceramics", Chapman and Hall, London, (1992) 161-162.
[123]İpek, M.; "İki Farklı Yolla Üretilmiş Alümina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2005) 36-47.
[124]"Structure and Properties of Ceramics", Edited by Koller, A., Elsevier, Amsterdam, (1994).
[125]Wachtman, J.B.; "Mechanical Properties of Ceramics", John Wiley, USA, (1996).
[126]Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R.; "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", Journal of the American Ceramic Society, 64 (9) (1981) 533-538.
[127]Elssner, G., Hoven, H., Kiessler, G., Wallner, P.; "Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation", Amsterdam, (1999).
[128]Rice, R.W.; "Mechanical Properties of Ceramics and Composites: Grain and Particle Effects", New York, (2000).
[129]Muchtar, A., Lim, L.C.; "Indentation Fracture Toughness of High Purity Submicron Alumina", Acta Materialia, 46 (5) (1998) 1683-1690.
[130]Smith, S.M., Scattergood, O.R.; "Crack Shape Effects for Indentation Fracture Toughness Measurements", Journal of the American Ceramic Society, 75 (2) (1992) 305-315.
[131]Gong, J., Zhao, Z., Guan, Z.; "On the Local Crack Resistance of Al_2O_3-TiC Composites Evaluated by Direct Indentation Method", Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 941-946.
[132]Gök, T.Ö.; "Yönlendirilmiş Mullit İçeren Anortitin Mikroyapısının Karakterizasyonu ve Mikroyapının Mekanik Davranışına Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Gebze/Kocaeli, (2006) 15.
[133]Magnani, G., Brillante, A.; "Effects of the Composition and Sintering Process on Mechanical Properties and Residual Stress in Zirconia-Alumina Composites", Journal of the European Ceramic Society, (2004).
[134]Leon, A.B., Morikawa, Y., Kawahara, M., Mayo, M.J.; "Fracture Toughness of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia with Low Yttria Content", Acta Materialia, 50 (2002) 4555-4562.
[135]Reimanis, I.E.; "A Review of Issues in the Fracture of Interfacial Ceramics and Ceramic Composites", Material Science and Engineering A, 237 (1997) 159-167.
[136]Awaji, H., Choi, S.M., Yagi, E.; "Mechanisms of Toughening and Strengthening in Ceramic-Based Nanocomposites", Mechanics of Materials, 34 (2002) 411-422.
[137]Soboyejo, W.; "Mechanical Properties of Engineered Material", New York, USA, (2002).
[138]Davidge, R.W.; "Mechanical Behaviour of Ceramics", London, (1986).
[139]Barsoum, M.W.; "Fundamentals of Ceramics", New York, (1997).

[140]Huang, J.L., Lin, H.D., Jeng, C.H., Lii, D.F.; "Crack Growth Resistance of Cr_3C_2 / Al_2O_3 Composites", Materials Science and Engineering A, 279 (2000) 81-86.
[141]Ramachandran, N., Shetty, D.K.; "Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behaviour of Toughened Alumina and Silicon Nitride", Journal of the American Ceramic Society, 74 (10) (1991) 2634-2641.
[142]Timms, L.A., Ponton, C.B.; "Processing of Al_2O_3 / SiC Nanocomposites Part I: Aqueous Colloidal Processing", Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 1553-1567.
[143]Kelly, P.M., Rose, L.R.F.; "The Martensitic Transformation in Ceramics-Its Role in Transformation Toughening", Progress in Materials Science, 47 (2002) 463-557.
[144]Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C.; "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 461-487.
[145]Bhargava, P.; "Crack-Microstructure Interactions in Ceramic Matrix Composites", PhD Thesis, University of Alabama, Birmingham, (1996).
[146]Bhargava, P., Patterson, B.R.; "Quantitative Characterization of Indention Crack Path in a Cubic Zirconia-10 Vol. % Alumina Composite", Journal of the American Ceramic Society, 80 (7) (1997) 1863-67.
[147]Bhargavai, P., Wu, S., Patterson, B.R.; "Crack Path Transitions in Ceramic Matrix Composites", 99th Ann. Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH, (1997).
[148]Wu, S., Patterson, B.R., Bhargava, P., Ferber, M.K.; "Influence of Crack Path on Mechanical Behaviour of Ceramic Matrix Composites", 100th Ann. Meeting of the American Ceramic Soceity, Cincinnati, OH, (1998).
[149]Taya, M., Hayashi, S., Kobayashi, A.S., Yoon, H.S.; "Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic Matrix Composite by Thermal Residual Stress", Journal of the American Ceramic Society, 72 (5) (1990) 1382-91.
[150]Todd, R.I., Boccaccini, A.R., Sinclair, R., Yallee, R.B., Young, R.J.; "Thermal Residual Stresses and Their Toughening Effect in Al_2O_3 Platelet Reinforced Glass", Acta Materialia, 47 (11) (1999) 3233-40.
[151]Cai, H., Padture, N.P., Hooks, B.M., Lawn, B.R.; "Flaw Tolerance and Toughness Curves in Two-Phase Particulate Composites: SiC / Glass System", Journal of the European Ceramic Society, 13 (1994) 149-57.
[152]Chawla, K.K.; "Ceramic Matrix Composites", Chapman and Hall, New York, (1993) 277-81.
[153]Faber, K.T.; "Toughening of Ceramic Materials by Crack Deflection Process", PhD Thesis, University of California, Berkeley, CA, (1982).
[154]Becher, P.F.; "Microstructurel Design of Toughned Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 74 (2) (1991) 255-69.
[155]Khaund, A.K., Kristic, V.D., Nicholson, P.S.; "Influence of Elastic and Thermal Mismatch on the Local Crack-Driving Force in Brittle Composites", Journal of Materials Science, 12 (1977) 2269-73.
[156]Huang, J.L., Lin, J.C.; "Role of Elastic Property Mismatch in the Failure of Ceramic Composites", Journal of Materials Science, 28 (1993) 1074-80.
[157]Tomozawa, M.; "Fracture of Glasses", Ann. Rev. Material Science, 26 (1996) 43-74.

[158]Solamah, A.G., Tucci, A., Esposito, L.; "Indentation Fracture of Si_3N_4-Based Ceramic Matrix Composites", Ceramic Engineering and Science Process, 14 (9-10) (1993) 1411-52.
[159]Zeng, K., Breder, K., Rowcliffe, D.; "Comparison of Slow Crack Growth Behaviour in Alumina and SiC-Whisker-Reinforced Alumina", Journal of the American Ceramic Society, 76 (7) (1993) 1673-80.
[160]Fuller, E.R.; "An Evaluation of Double-Torsion Testing-Analysis", In Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials, ASTM STP 678, Philadelphia, (1979) 3-18.
[161]Wiederhorn, S.M., Johnson, H., Diness, A.M., Hever, A.H.; "Fracture of Glass in Vacuum", Journal of the American Ceramic Society, 57 (8) (1974) 336-41.
[162]Shanghua, W.; "Influence of Crack Path on Fracture Toughness of Ceramic Matrix Composites", PhD Thesis, University of Alabama, USA, (2001) 15-16.
[163]Rice, R.W.; "Fractography of Ceramic and Metal Failure", ASTM STP 827, Edited by Macholsky, J.J., Powel, S.R., ASTM, Philadelphia, (1984) 5-8.
[164]Rice, R.W.; "Treatise on Materials and Technology", Edited by Maccrone, R.K., Academic Press, New York, 11 (1977) 199-206.
[165]Swanson, P.L., Fairbanks, C.J., Lawn, B.R., Mai, Y.W., Hockey, B.J.; "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina", Journal of the American Ceramic Society, 70 (4) (1987) 279-89.
[166]Cook, R.F., Lawn, B.R., Fairbanks, C.J.; "Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness", Journal of the American Ceramic Society, 68 (11) (1985) 604-15.
[167]Zeng, K., Rowcliffe, D.; "Identification of Fracture Sequences During Sharp Indentation of Polycrystalline Al_2O_3", Journal of Materials Research, 9 (7) (1994) 1693-1700.
[168]Jessen, T.L., Lewis, D.; "Effect of Crack Velocity on Crack Resistance in Brittle-Matrix Composites", Journal of the American Ceramic Society, 72 (5) (1989) 818-821.
[169]Vaidya, R.U., Chawla, K.K.; "Effect of Strain Rate on the Fracture of Ceramic Fiber Reinforced Glass Matrix Composites", Journal of Material Science, 29 (1994) 3535-41.
[170]Brezinska, J., Haberko, K., Bucko, M.M., "Barium Zirconate Ceramic Powder Synthesis by the Coprecipitation-Calcination Tecnique", Materials Letters, 56, (2002) 273-278.
[171]Wu, J., "Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites", PhD Thesis, California Institute of Technology, USA, (2004) 1-125.
[172]Hyde, B.G., Thompson, J.G., Withers, R.L., "Crystal Structures of Principal Ceramic Materials", Materials Science and Technology A, 11, (1994) 35.
[173]Fuertes, M.C., Lopez, J.M., "Mechanochemical Synthesis and Thermal Evolution of La^{+3}-ZrO_2 Cubic Solid Solutions", Ceramics International, 30, (2004) 2137-2142.
[174]Lee, W.E., Rainforth, W.M., "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman and Hall, UK, (1994).
[175]Wakai, F., Sohoguchi, S., Matsuna, Y., "Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals", Advanced Ceramic Materials, 1 (3), (1986) 259.
[176]Conor, W.R., Rhades, W.H., Hever, A.H., Journal American Ceramic Society, 63, (1980) 46-53.

[177]Yoon ,C.K., Chen, W.I., Journal American Ceramic Society, 73, (1990) 1555.
[178]Lee, I.G., Chen, I.W., "Sintering and grain growth in tetragonal and cubic zirconia", In Sintering, Editors, Somya, S., Yoshimura M., Watanabe, R., Elsevier, London, 87 (1), (1988) 340.
[179]Lin, Y.J., Angelini, P., Mecartney, M.L., "Microstructural and Chemical Influence of Silicate Grain Boundary Phases in Yttria-Stabilized Zirconia", Journal of the American Ceramic Society, 73 (9), (1990) 2728-35.
[180]Sharif, A.A., Imamura, P.H., Mitchell, T.E., Mecartney, M.L., "Control of Grain Growth Using Intergranular Silicate Phases in Cubic Yttria Stabilized Zirconia", Acta Materialia, 46 (11), (1998) 3863-72.
[181]Schubert, H., Claussen, N., Rühle, M., "Preparation of Y_2O_3-Stabilized Tetragonal ZrO_2 Polycrystalls (Y-TZP) from Different Powders", in Advances in Ceramics, Editors, Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984) 766-73.
[182]Chen, I. W., Xue, L. A., Journal of American Ceramic Society, 57, (2002) 124-129.
[183]Sturm, A., Betz, U., Scipione, U., Hahn, H., Nano Structure Materials, 11, (1999) 651-661.
[184]Sharif, A. A., Imamura, P. H., Mecartney, M. L., "Superplastic Deformation of Cubic Zirconia Ceramics with Intergranular Phase", Materials Science Forum**,** 304-306, (1999) 443-450.
[185]Dijk, T.V., 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), (1981) 229-40.
[186]Aoki, M., Chiang, Y.M., Kosacki, I., Lee, L.J.R., Tuller, H., Yaping, L., Journal of the American Ceramic Soceity, 79, (1996) 1169.
[187]Verkerk, M.J., Middelhuis, B.J., Burggraaf, A.J., Solid State Ionics, 6 (1982) 159.
[188] Guo, X., Maier, J., Journal of the Electrochemical Society, 148, (2001) E121.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Mersin'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mersin' de tamamladı. 1994-1999 yılları arasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde Lisans eğitimi aldı. Ardından 2002 yılında Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Anabilim dalında Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. 2004 yılında 295. Dönem kısa dönem er olarak askerlik hizmetini yerine getirdi. Askerlik hizmetinden sonra 2004 yılında Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Anabilim dalında Doktora eğitimine başladı.

1999 yılında Gebze Endüstri Meslek Lisesine Metal Teknolojisi Öğretmeni olarak atandı ve şuanda bu görevine devam etmektedir.