

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ OLARAK
KULLANILAN TiO₂ KATKILI KÜBİK ZİRKONYADAKİ FAZ DENGESİ VE
İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ**

Ali AKÇİMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Ali AKÇİMEN tarafından hazırlanan KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN TiO_2 KATKILI KÜBİK ZİRKONYADAKİ FAZ DENGESİ VE İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ
Tez Yöneticisi

Doç.Dr. Osman GÜRDAL
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Prof.Dr. Süleyman TEKELİ

Üye : Prof.Dr. Cemil ÇETİNKAYA

Üye : Doç.Dr.Osman GÜRDAL

Üye : Yrd.Doç.Dr. Dursun ÖZYÜREK

Tarih : 20/09/2006

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ali AKÇİMEN

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ OLARAK
KULLANILAN TiO₂ KATKILI KÜBİK ZİRKONYADAKİ FAZ DENGESİ VE
İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ali AKÇİMEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, TiO₂ ilavesinin faz dengesine, mikroyapıya ve elektriksel iletkenliğe etkisi araştırıldı. Kübik zirkonyadaki Ağırlıkça % 10 ' a kadar TiO₂ içeren numuneler koloidal işlemle ve basınçsız sinterleme ile üretildi. XRD sonuçları TiO₂ ilavesinin % 5' in altında olduğu durumlarda numunelerin tamamen kübik fazda olduğunu, fakat TiO₂ ilavesinin % 5' in üzerinde olması durumunda ise kübik yapının dengesizleştiği ve tetragonal zirkonyaya dönüştüğünü gösterdi. Ayrıca kübik matris içerisindeki tetragonal faz TiO₂ miktarındaki artışa bağlı olarak artmıştır. Ağırlıkça % 10 ' a kadar TiO₂ içeren numunelerin elektriksel iletkenlikleri Frequency Response analizör kullanılarak 300 ile 800°C sıcaklık aralığında ve 5 Hz ile 13 KHz frekans aralıklarında belirlendi. Deneysel sonuçlar sabit TiO₂ oranında sıcaklık artışıyla iletkenliğin arttığını gösterdi. Elektrik iletkenliğinde meydana gelen bu artış, sıcaklık etkisiyle büyüyen tanelerin sebep olduğu tane sınırı alanının azalmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca elektriksel iletkenlik TiO₂ miktarının artmasıyla azalmıştır.

Bu azalış oksijen iyon boşluklarının Ti iyonları tarafından yakalanması ve tetragonal fazın sebep olduğu hareket eden oksijen iyon boşluklarının azalmasından kaynaklanmıştır.

Bilim Kodu : 710-703.1092
Anahtar Kelimeler : Kübik Zirkonya, TiO_2 , Mikroyapı, Kafes Parametresi, Elektriksel iletkenlik
Sayfa Adedi : 66
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Süleyman TEKELİ

**AN INVESTIGATION OF PHASE STABILITY AND ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF TiO₂ DOPED CUBIC ZIRKONIA USED AS AN
ELECTROLYTE MATERIAL IN SOLID OXIDE FUEL CELLS**

(M.Sc. Thesis)

Ali AKÇİMEN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 2006

ABSTRACT

The influence of TiO₂ addition on the phase stability, microstructure and electrical conductivity of cubic zirconia was studied. Specimens containing TiO₂ addition up to 10 wt% were produced by colloidal processing and pressureless sintering. XRD results showed that when the TiO₂ amount was less than 5 wt %, the specimens were entirely in single cubic phase; further addition of TiO₂ (5 wt% or more) destabilized cubic zirconia phase and caused the formation of tetragonal phase. Also, the amount of tetragonal phase increased with increasing TiO₂ content in cubic zirconia matrix. The electrical conductivity of the specimens was measured using a frequency response analyzer in the frequency range of 5-13 MHz in air and in the temperature range of 300-800 °C. The experimental results showed that the conductivity increased with

increasing temperature at constant TiO_2 amount. This increase was mainly a result of the increased grain size and the consequent reduction in the total grain boundary area. Also, the electrical conductivity decreased with increasing TiO_2 content. This decrease was due to both a trapping of the oxygen ion vacancies at Ti ions and the formation of tetragonal phase which gives rise to a reduction in moving oxygen vacancies.

Science Code : 710-703.1092
Key Words : Cubic Zirkonia, TiO_2 , Microstructure, Lattice
Parameter, Electrical Conductivity
Page Number : 66
Adviser : Prof.Dr. Süleyman TEKELİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla ben yönlendiren Hocam Prof. Dr. Süleyman TEKELİ'ye yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Doc. Dr. Osman GÜRDAL'a , ayrıca Laboratuvar çalışmalarım esnasında değerli yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr Metin Gürü' ye, Devlet Planlanma Teşkilatı'nın 2001K120590 nolu projesine ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli ailem ve arkadaşlarım Z.Hande ÜNAL ve Ahmet KAYIŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	x
2.1. Zirkonya Seramikler	3
2.1.1. Zirkonya içeren seramiklerin kullanım alanları.....	4
2.1.2. Zirkonyanın kristal yapısı	5
2.1.3 Zirkonya seramiklerin iyonik iletkenliği.....	7
2.1.4 Zirkonyanın kararlı hale getirilmesi	10
2.2. Yakıt Hücreleri	19
2.2.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi.....	19
2.2.2.Yakıt hücresi çeşitleri.....	20
2.2.3.Yakıt hücresi çalışma prensibi.....	24
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	27
3.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi	28

Sayfa

3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi	29
3.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametlerinin Belirlenmesi.....	31
3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi	31
3.6. Mikroyapı İncelemesi	31
3.7.Elektriksel İletkenliğin Tespitinde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması.....	32
3.8.Elektrik iletkenliğin Ölçülmesi.....	33
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
4.1. TiO_2 Katkılı c- ZrO_2 Seramiklerde Kristal Yapı Değişikliği ve TiO_2 ' in Kübik Kristal Kafesteki Çözünürlük Sınırı	36
4.2. TiO_2 İlavesi İle c- ZrO_2 ' deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim	39
4.3. Kübik Zirkonyadaki Elektriksel İletkenlik	41
4.4. Komplex Empedans Diyagramları	42
4.5. Komplex Empedans Diyagramlarının TiO_2 ve Sıcaklığa Göre Değişimi.....	44
4.6. Sabit TiO_2 Oranında Test Sıcaklığının Elektriksel İletkenliğe Etkisi	50
4.7. Sabit Sıcaklıkta TiO_2 Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi.....	52
4.8. Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi.....	56
5.SONUÇLAR.....	60
6.ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafesparametreleri ve yoğunluk değerleri.....	7
Çizelge 2.2 ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları	12
Çizelge 2.3 Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler.....	15
Çizelge 2.4 TZP'nin özellikleri	17
Çizelge 2.5 Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri	19
Çizelge 2.6. Yakıt hücresi tipleri.....	23
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan ana malzeme $c-ZrO_2$ 'nin kimyasal bileşimi.....	28

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ZrO_2 ' nin değişik fazlardaki şematik gösterilişleri.....	6
Şekil 2.2 Kararlı zirkonya birim hücresi	8
Şekil 2.3 ZrO_2 – kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi.....	9
Şekil 2.4 Çeşitli ZrO_2 –kararlaştırıcı oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri.....	10
Şekil 2.5 Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 –metal oksit ikili faz denge diyagramı.	13
Şekil 2.6 Farklı tiplerdeki ZrO_2 alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi.....	14
Şekil 2.7 Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonya'nın lineer termal genleşmesi	16
Şekil 2.8 TZP'nin termal genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi.....	18
Şekil 2.9. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi.....	27
Şekil 4.1. 1450 °C' de sinterlenmiş ve değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerden elde edilen XRD desenleri.....	37
Şekil 4.2. c / a oranındaki ayrılma.....	37
Şekil 4.3. TiO_2 miktarındaki artış ile kübik zirkonyanın kafes parametresinde meydana gelen değişim.....	38
Şekil 4.4. Tane boyutunun TiO_2 miktarı ile değişimi.....	41
Şekil 4.5. Frekans dağılım ölçülerinin analizinde kullanılan elektrik devresi.....	42
Şekil 4.6. Kompleks İmpedans Diyagramı.....	43
Şekil 4.7. Katkısız c- ZrO_2 ' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. Ağırlıkça % 1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	45
Şekil 4.9. Ağırlıkça % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	46
Şekil 4.10. Ağırlıkça % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	46
Şekil 4.11. 300°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	47
Şekil 4.12. 400°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	47
Şekil 4.13. 500°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	48
Şekil 4.14. 600°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	48
Şekil 4.15. 700°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	49
Şekil 4.16. 800°C' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri.....	49
Şekil 4.17. Katkisız c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi.....	50
Şekil 4.18. %1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi.....	51
Şekil 4.19. %5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi.....	51
Şekil 4.20. %10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi.....	52
Şekil 4.21. 300°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik değişimi.....	53
Şekil 4.22. 400°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik değişimi.....	53
Şekil 4.23. 500°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik değişimi.....	54
Şekil 4.24. 600°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. 700°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik değişimi.....	55
Şekil 4.26. 800°C'de farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki iletkenlik değişimi.....	55
Şekil 4.27. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'ler için tane içi aktivasyon enerji değerleri.....	56
Şekil 4.28. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'ler için tane sınırı aktivasyon enerji değerleri.....	57
Şekil 4.29. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'ler için toplam aktivasyon enerji değerleri.....	57

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Mekanik alaşımlama cihaz.....	29
Resim 3.2.Sinterleme işlerinde kullanılan kutu tipi fırın.....	30
Resim 3.3. Deneylerde kullanılan numuneler.....	32
Resim 3.4. Solartron 1260 ve 1296 marka yüksek frekans empedans analiz cihazı.....	34
Resim 3.5. Yüksek sıcaklık numune tutucusu.....	34
Resim 3.6. Numune tutucusunun ısıtıldığı fırın.....	35
Resim 4.1. Değişik oranlarda TiO ₂ katkılı numunelerin mikroyapıları.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Ai	Ekponansiyal terimi
E	Aktivasyon Enerjisi
E_a	İyonların Hareket İçi Aktivasyon Enerjisi
I_c	Kübik Fazın Şiddeti
I_t	Tetragonal Fazın Şiddeti
k	Boltzman Sabiti
M_c	Kübik Fazın Mol Oranı
M_t	Tetragonal Fazın Mol Oranı
T	Sıcaklık
ö	Aktivasyon Enerjisi

Kısaltmalar	Açıklama
Al₂O₃	Alümina
c-ZrO₂	Kübik Zirkonya
EDS	Enerji Dispersif Spektrometresi
MCFC	Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili
NASA	National Aeronautics And Space Administration
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
t-ZrO₂	Tetragonal Zirkonya
XRD	X-Ray Diffraction
YSCZ	Yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya
ZrO₂	Zirkonya
ZrSi₄	Zirkon Kumu

1.GİRİŞ

Katı oksit yakıt hücresi (SOFC); elektro-kimyasal olarak iyon iletkenliğine sahip bir elektrolit yardımıyla gaz halinde bir yakıt ve bir oksitleyici gazın birleşimiyle elektriğin üretildiği bir aygıttır. 700 ile 1000 °C arasında çalışan katı oksit yakıt hücreler 1 kW ile 10 MW arasında ve % 65 verimlilikte elektrik üretirler[1]. Bir katı oksit yakıt hücresinde iyonlar (O^{2-}) gözenekli bir elektrot dan (katot) bir oksijen iyon iletkeni elektrolit içinden tekrar bir gözenekli yakıt elektrotuna (anot) iletilir. Burada oksijen iyonları yakıtla (H_2 , doğal gaz, metan v.b) reaksiyona girip elektrik üretmek için dış devreye elektronlarını verirler. Böylece anot ve katot arasında 1 V'luk bir potansiyel oluşur. Genellikle elektrolit malzemesi olarak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarını katottan anota mükemmel ileten yitriya ile dengelenmiş kübik zirkonya (YSCZ) kullanılır. Anot malzemesi olarak elektriksel iletkenliğe sahip nikel ve yitria ile kararl hale getirilmiş zirkonya (sermet) kullanılır. Katotta ise, elektronik ve iyonik iletkenliklerinin her ikisine de sahip peroksit, Lantanyum manganat ($LaMnO_3$) kullanılır[2-4].

Saf zirkonyanın monoklinik, tetragonal, ve kübik gibi farklı üç polimorfu bulunmaktadır. Bu fazlar denge şartlarında sıcaklık ve kompozisyona bağlı olarak elde edilebilirler. Monoklinik zirkonya 1240 °C'nin altında mevcut olan ve saf zirkonyanın oda sıcaklığında kararl olan bir fazıdır. Tetragonal zirkonya 1240 ile 2370 °C sıcaklıklar aralığında bulunan fazdır. Kübik zirkonya 2370 ile 2680 °C sıcaklıklar aralığında bulunan bir yüksek sıcaklık fazıdır. Kübik zirkonyanın oda sıcaklığında kararl olabilmesi için; MgO , CaO , CeO_2 ve Y_2O_3 gibi metal oksitler ile katı çözelti oluşturmaları gerekir. Bu oksitlerin ilavesi aynı zamanda kübik zirkonyayı daha düşük sıcaklıklarda da kararl yapılabılır[5-7].

Yitria ile stabilize edilmiş kübik zirkonya (YSCZ) yüksek oksijen iyonik iletkenliğine ve değişik sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarında yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle oksijen sensörü, ısı bariyeri ve katı oksit yakıt hücresinde katı elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılır[5]. Bu

uygulamalarda yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi mekanik, kimyasal ve elektriksel kararlılıkta istenir. Fakat katı oksit yakıt hücrelerinin ~ 1000 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına gereksinimlerinden dolayı daha düşük çalışma verimliliği ortaya çıkar. Ayrıca kübik zirkonyanın düşük mekaniksel dayanımı yüksek sıcaklıklarda uzun süreli bekleme ile de meydana gelir. Buda bu malzemenin katı elektrolit olarak kullanılmasını sınırlar. Bu şartlarda çalışan kübik zirkonya ısı ile ortaya çıkan gerilmeler, çalışma sırasında oluşan mekanik gerilmeler ve aşırı tane büyümesinden dolayı kolayca kırılırlar[8]. Kübik zirkonya büyük tane boyutuna ve yüksek tane büyüme hızına sahip olmasından dolayı, katı elektrolitlerdeki mekanik özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir[9]. Kübik zirkonyanın mekanik özelliklerin geliştirilmesi ve aşırı tane büyümesini engellemek için bir çok yaklaşım önerilmiştir[10]. Bunlardan en yaygını kübik zirkonyayı değişik metal oksitler ile katkılamaktır.

Bu çalışmada; elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılan yitriya ile dengelenmiş kübik zirkonya (YSCZ) değişik oranlarda TiO_2 ilave edilerek muhtemel oluşabilecek faz dönüşümleri, mikroyapı incelemeleri ve elektriksel iletkenlik incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Zirkonya Seramikler

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;

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

Zirkonya, yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02-0,03 oranında olup Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallere daha bol miktarda bulunur [11].

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 °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 ısı işlemlerle kısmen stabilize zirkonya' nın dönüşüm mukavemetinin gelişmesine neden olmuştur [12].

Zirkonya, doğada başlıca iki mineral formunda görülmektedir.

1. Brezilya'da çıkarılan, Baddeleyit (ZrO_2), %80-90 saflıktadır.
2. Hindistan (Kerala'da), Avustralya ve ABD'nin Florida eyaletinde çıkarılan Zirkon kumu ($ZrSi_4$).

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.

2.1.1. Zirkonya içeren seramiklerin kullanım alanları

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 [13]. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır [14]. Özellikle otomotiv endüstrisinde,

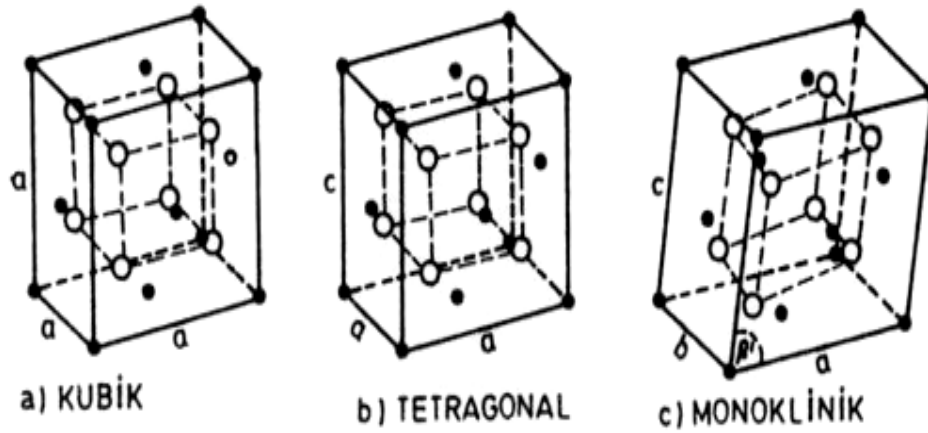
piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonunun zirkonya'dan yapılması %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine yani radyatöre gerek kalmaz [15]. Gaz türbinlerinde, türbin 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, ısı işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır [16]. Su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır. Zirkonya'dan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 °C'a kadar kullanılabilir. Zirkonya'nın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonat titanat) seramiklerdir [17-19].

2.1.2. Zirkonyanın kristal yapısı

Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Zirkonyanın üç farklı kristal yapısı vardır bunlar; monoklinik, tetragonal ve kübik yapılardır. Monoklinik yapı 1170 °C'nin altındaki tüm sıcaklıklarda kararlıdır. Tetragonal yapı 1170–2370 °C sıcaklıkları arasında kararlıdır. Tetragonal-ZrO₂ basit olarak, distorse olmuş CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır.

Kübik yapı, 2370 °C' den ergime noktası 2680 °C'ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr⁺²'ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve burda ki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur. (Şekil 2.1a)



Şekil 2.1. ZrO_2 'nin değişik fazlardaki şematik gösterilişleri

a) Kübic- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

b) Tetragonal- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

c) Monoklinik- ZrO_2 fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş % 3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Çizelge 2.1'deki değerlerden anlaşıldığı gibi kafes hacmi giderek azalmaktadır.

Bu faz dönüşümü sonucu seramik malzeme genellikle parçalanmaktadır. Bu durumu önlemek ve yapıyı oda sıcaklığında kübik yapıda kararlı kılmak amacıyla zirkonyaya CaO , MgO , Y_2O_3 gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır.

Zirkonya kafesi içerisine kübik yapıyı kararlı kılmak amacı ile Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Y^{+3} iyonlarının girmesi, anyon boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu ise 1000 °C civarında oksijen iyonu iletkenliği ile sonuçlanır.

Bunun anlamı kübik yapıda kararlı hale getirilmiş Zirkonyanın, "katı elektrot" olarak kullanılabilmesidir [5].

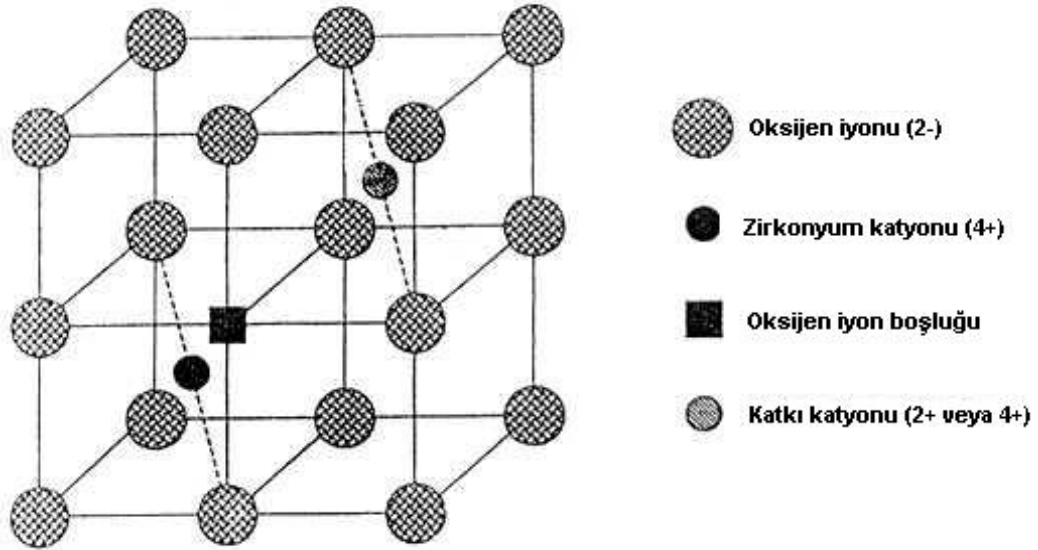
Çizelge 2.1. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri

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

2.1.3 Zirkonya seramiklerin iyonik iletkenliği

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 dönüşümler gösterir ve kristal kafesinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve bu yapıda $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. Zirkonya'nın katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{2+} , Mg^{+2} , Y^{+3} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir ve bunlar Zr^{+4} iyonlarıyla yer alan atomlar şeklinde değişimde bulunurlar. Bu durumda zirkonya kübik yapıda kararlı (stabilize) hale gelir ve malzeme allotropik dönüşüm 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_{O}) yaratılmış olur. Örneğin, mol'ce %20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya'da; $\text{Zr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{O}_{1.83}(\text{V}_{\text{O}})_{0.17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının %8,5'i kadar oksijen boşlukları, mol'ce %15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{V}_{\text{O}})_{0.15}$, oksijen atomlarının %7,5'i kadar oksijen boşlukları oluşur [20,21]. Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil

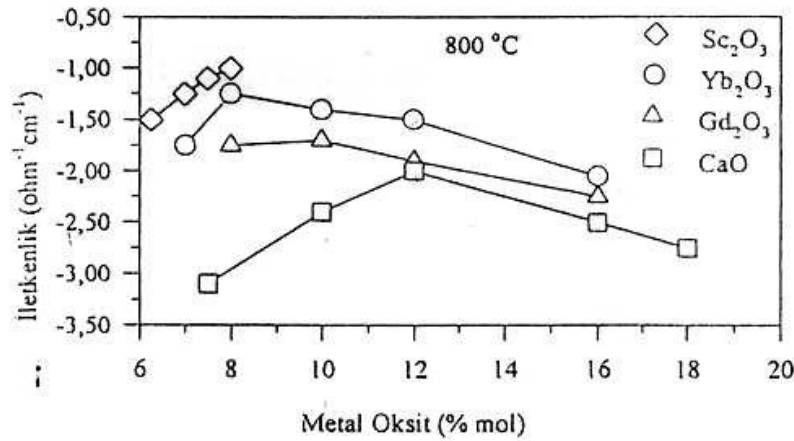
2.2'de oksijen iyon boşluğu ve kararlaştırıcı katyonu gösteren kararlı zirkonya birim hücresi görülmektedir [22].



Şekil 2.2 Kararlı zirkonya birim hücresi

ZrO₂ kafesindeki boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme konsantrasyonuna bağlı olarak % 4-8 arasında değişir. ZrO₂'ye ilave edilen MgO, CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃ ve Yb₂O₃ gibi oksit seramiklerin oluşturdukları katı çözeltilerin elektrik iletkenlikleri, genellikle kimyasal bileşimin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilir. Birçok ZrO₂ esaslı katı elektrolit sistemde maksimum iletkenliğin, ilave edilen oksit malzeme miktarının bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlenmiştir. Şekil 2.3'de çeşitli ZrO₂ esaslı malzeme sistemlerinin bileşime bağlı olarak iletkenlikleri verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, her ZrO₂-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 florit yapıdaki kübik fazı tamamen kararlı hale getirmek 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 kararlaştırıcı oksit katyonlarının boyutudur. Zira katyon çapı, Zr^{+4} iyonun çapına yakın olan malzemeler en yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler. Dolayısıyla artan katyon çapıyla iletkenlikte bir düşme gözlenecektir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke ederler. Bu açıdan bakıldığında, Şekil 2.3’de verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilir [23].

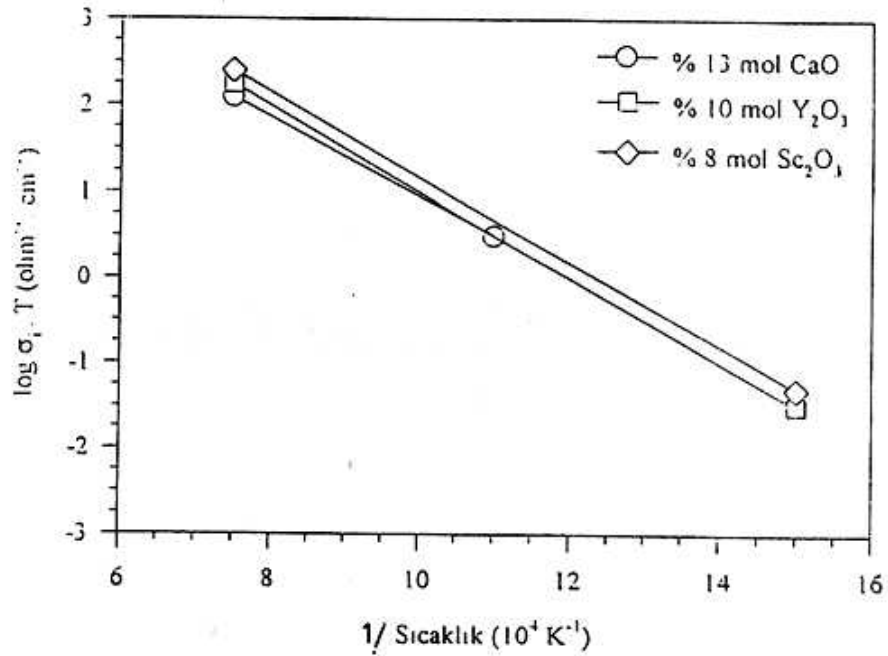


Şekil 2.3 ZrO_2 – kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi

Şekil 2.3’ de çeşitli ZrO_2 -metal oksit sistemlerine ait iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, genellikle Arrhenius eşitliği şeklinde açıklanır;

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

Bu eşitlikte A_i , sıcaklıktan bağımsız eksponansiyal terimi; E , aktivasyon enerjisini; k , Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 2.4'de verildiği gibi, $\log \sigma_i T$ (iletkenlik) – $(10^4/T)$ eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verecektir [24].



Şekil 2.4 Çeşitli ZrO₂-kararlaştırıcı oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri

2.1.4 Zirkonyanın kararlı hale getirilmesi

Saf ZrO₂'da 1100 °C'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 ZrO₂'nın saf olarak fabrikasyonunu engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilebilmesi için kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda kübik zirkonya (c-ZrO₂) fazı kararlı hale

getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO , CaO , Y_2O_3) tetragonal zirkonya (t-ZrO_2) çökeltilerinin mevcut olduğu c-ZrO_2 yapısını kararlı yaparlar ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal–monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır [25].

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

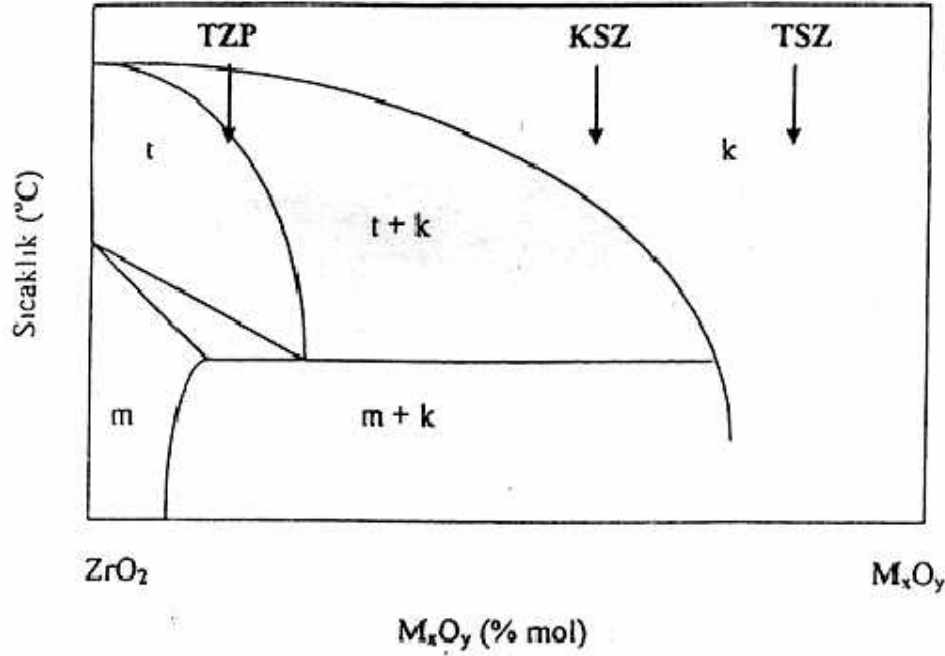
Çizelge 2.2'de ZrO_2 'ye yaygın olarak ilave edilen bazı elementlerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO_2 'da mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değıştirmediğı kolaylıkla görülebilir. Sr^{+2} gibi iyonik yarıçapı Zr^{+4} iyonun yarıçap değerinden %40'tan fazla olan malzemeler, Zr^{+4} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, kararlı hale getirmek için ZrO_2 'ye büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler.

Kararlı hale getirmede Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değıştirmektedir. 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.

Çizelge 2.2 ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları

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

c-ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'daki faz dönüşüm sıcaklıklarında düşürücü etki yapar. Şekil 2.5'de örnek bir ZrO₂–kararlaştırıcı oksit faz diyagramı verilmiştir. Kararlaştırıcı oksit ilave edildikçe, t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazları için katı çözeltili bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla kararlaştırıcı oksit ilave edildiğinde ise, c-ZrO₂ katı çözeltili fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dahi kararlı halde kalır. Verilen faz diyagramından görüldüğü üzere, Tamamen Stabilize Edilmiş (kararlı hale getirilmiş) ZrO₂ Polikristali (TZP) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur [19].



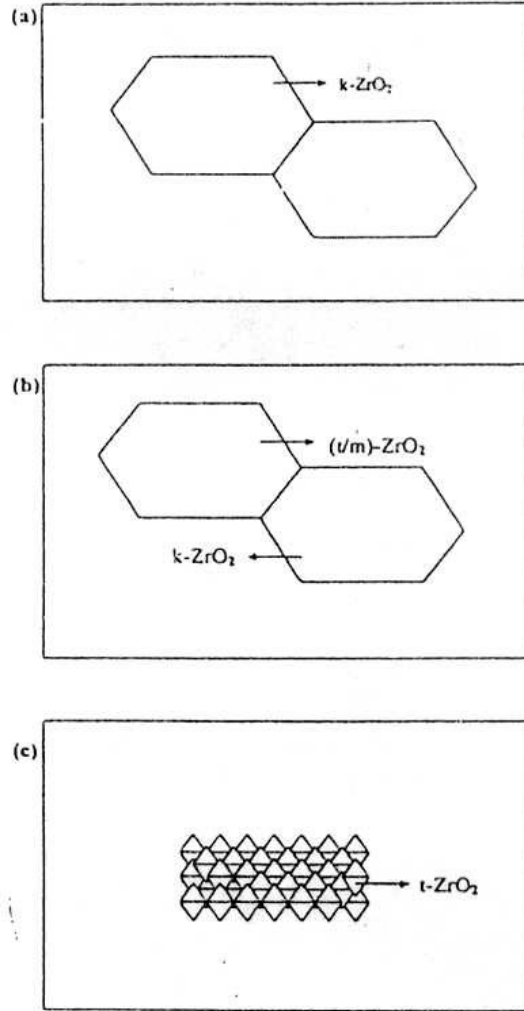
Şekil 2.5 Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 –metal oksit ikili faz denge diyagramı

Tamamen kararlı 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 mikroyapısı şekil 2.6 ' da verildiği gibi iri c- ZrO_2 'dan meydana gelir.

Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 1600-1800 °C' deki yüksek sıcaklıklarda 10-150µm arasında iri taneler oluşur. Kübik yapıli ZrO_2 seramikler; ergimiş metallerin PO_2 ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır.

TSZ seramikler darbelerle karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısıli değişim dayanımı zayıftır.



Şekil 2.6 Farklı tiplerdeki ZrO_2 alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi

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

Kısmen kararlı zirkonya (KSZ)

KSZ mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Başlangıçta, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta ($>1700\text{ }^\circ\text{C}$) 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 Y₂O₃ kullanılır. Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik–tetragonal ve tetragonal–kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KSZ'nın üretilmesi için; kararlaştırıcı oksitin, tamamen kararlı hale getirmek için gerek duyulan miktardan daha az bir konsantrasyona sahip olması ve uygun bir sıcaklık ve zaman koşulunda c-ZrO₂'nin yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

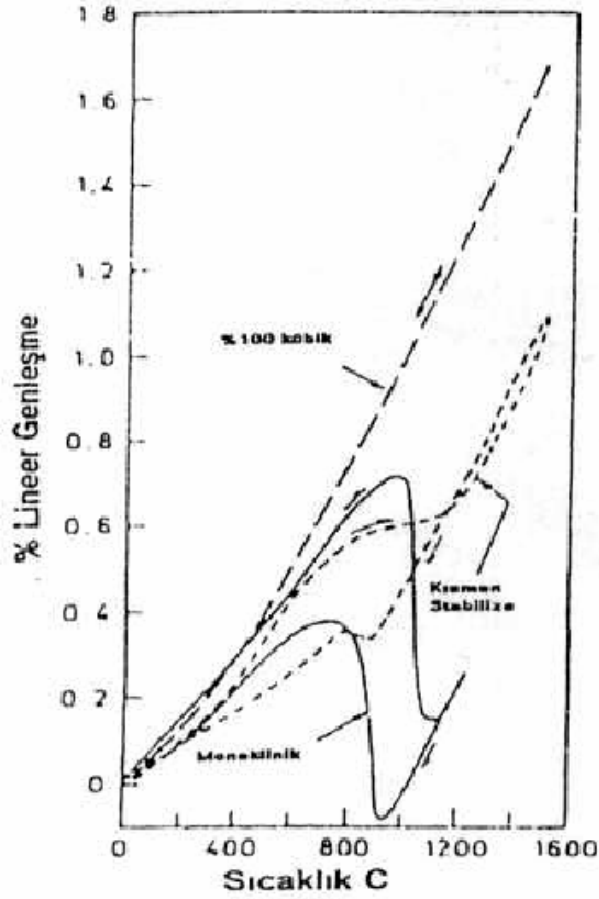
Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO₂ seramiğinde dayanıklılık, ısıl değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısıl genleşme ve ısıl iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.3'de üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Üç farklı KSZ'ya ait mekanik özellikler

Özellik	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ
Kararlaştırıcı oksit (aę.%)	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

Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarını düşürmekle birlikte iki fazlı bir malzemenin lineer termal genleşme katsayısının da azalmasına neden olurlar.

Kısmen kararlı zirkonya'nın lineer termal genleşme katsayısının, saf zirkonya'dan ve tamamen kararlı zirkonya'dan daha düşük olması, kübik (kararlı) ve monoklinik (saf) zirkonya'dan daha iyi bir termal şok direncine sahip olmasına neden olur [12].



Şekil 2.7 Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonya'nın lineer termal genleşmesi

Kısmen kararlı zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu kararlaştırıcı oksit kullanılır. KSZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, c- ZrO_2 faz alanında veya c- ZrO_2 +t- ZrO_2 faz sınırında gerçekleştirilir. Tane büyümesi c- ZrO_2 fazının oluşumuyla başlamaktadır. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra soğutma işlemi uygulanır.

Soğutma işlemi; c- ZrO_2 taneler içinde t- ZrO_2 çökeltilerini homojen olarak dağıtmak, c- ZrO_2 tane sınırlarında t- ZrO_2 fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemek ve oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında

t-ZrO₂ olarak muhafaza etmek için yapılır. Soğutma işlemi, hızlı soğutma ve kontrollü yavaş soğutma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. 500 °C / saatlik bir soğutma hızına hızlı soğutma denir. Hızlı soğutmada, çökeltiler lens şeklindedir ve kübik matriksin {100} düzlemlerine paralel konumdadırlar. Bu soğutma hızında çökeltilerin boyutu 30-60 nm aralığında değişir. Kontrollü soğutma ise ekonomik bir yoldur. Bu soğutma işlemi sonunda elde edilen tane boyutu kritik boyutun hemen altındadır.

KSZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası c-ZrO₂ matris de oluşmuş küçük boyutlu t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir [12].

Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP)

t-ZrO₂ tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TSZ ve KSZ'ya göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır.

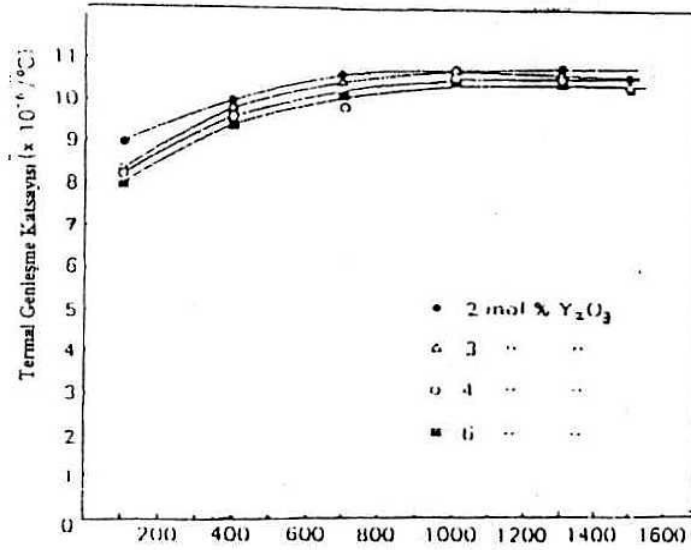
TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. Tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar. Çizelge 2.4'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. TZP'nin genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi Şekil 2.8'de verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde kararlaştırıcı olarak genellikle Y₂O₃ kullanılır.

Çizelge 2.4 TZP'nin özellikleri

Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 °C

Çizelge 2.4. (Devam) TZP'nin özellikleri

Kütle Yoğunluğu	6.05 g / cm ³
Termal İletkenlik	0.007 cal / cm.sn°C
Termal Genleşme Katsayısı	100 °C $8.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 800 °C $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Termal Şok Direnci	360 $\Delta T^\circ\text{C}$



Şekil 2.8 TZP'nin termal genleşme katsayısının sıcaklık ile değişimi

TZP, Mg-KSZ'ye göre iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan biri sinterleme sıcaklığının çok düşük olması (1400-1500 °C gibi) ve dolayısıyla çok ince taneli ve yüksek mukavemetli seramiklerin üretiminin mümkün olması ve ikinci olarak da ötektoid sıcaklığının (Y₂O₃-TZP; 500 °C) çok düşük olmasıdır. Çizelge 2.5'de Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.5 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

2.2. Yakıt Hücreleri

2.2.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi

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

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

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip

bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894'de Wilhwm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresi ile çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinaların başlangıcı olmuştur.

1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [26].

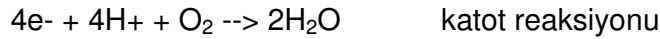
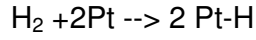
2.2.2.Yakıt hücresi çeşitleri

Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri aşağıda verilmiştir. Çizelge 2.6.'da yakıt hücresi tipleri ve özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Proton değişim membran yakıt hücreleri

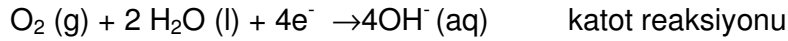
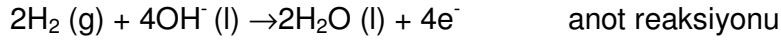
Bu sistemlerde proton geçirgen polimerik membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar yaklaşık 50µm kalınlığındadır. Elektrot reaksiyonları asidik yakıt hücre sistemlerindeki gibidir. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Bir diğer yaklaşım ise hidrojeni difüzeleyen ve diğer gazların

geçişine izin vermeyen paladyum ya da paladyum-gümüş membranların kullanılmasıdır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C'dir.



Bazık yakıt hücreleri

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

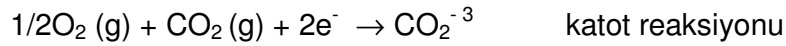
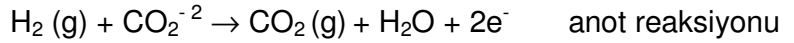


Bazık ortamda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO₂ bulunmasına izin verilmemektedir. Poroz nikel anot ve katotla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C'de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir. AFC sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılarda kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşabilmektedir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden

ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

Erimiş karbonat yakıt hücreleri

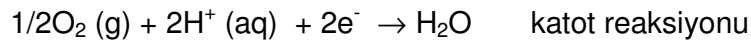
MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO_2 matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar:



Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı $500-700^\circ\text{C}$ arasındadır. Bu sıcaklıklarda elektrotları aktifleyen Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında hücreye direk olarak beslenirler ve burada hidrojen içeren gazlara dönüşürler. Yakıt hücresinin dayanımı önemli bir problemdir. Hücrenin yapımında kullanılacak düşük maliyetli malzemelerin bulunması da karşılaşılan önemli bir zorluktur.

Fosforik asit yakıt hücreleri

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

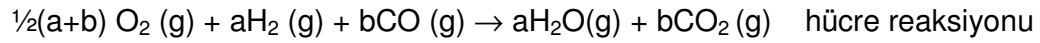
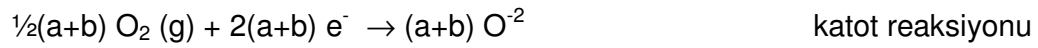
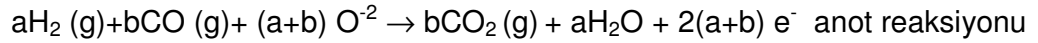


Kullanılan elektrolit kararlıdır ve bu hücreler karbondioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak $170-200^\circ\text{C}$ arasındadır. Oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları katalizörlerin CO ile

zehirlenmesini azaltır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40000 saat çalışma ömrüne ulaşılabilir.

Katı oksit yakıt hücreleri

Bu tür yakıt hücreleri, elektrot ve elektrolit arası kararlı yitrium oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramik bir materyalden yapılmıştır. Bu materyaller 800°C'nin üstünde O^{2-} iyonlarını iletirler. Eğer hücre 900°C civarında çalışıyorsa meydana gelen reaksiyonlar:



Çizelge 2.6. Yakıt hücresi tipleri [26]

Hücre Özellikleri	Yakıt Hücresi Türü			
	Polimer Elektrolit Membran	Fosforik asit	Karbonat	Katı oksit
Elektrolit	İyon değiştirici membran	Fosforik asit	Bazik karbonat karışımı	Yitrium oksit ya da zirkonyum
Çalışma sıcaklığı (°C)	80	200	650	1000
Yük taşıyıcı	H^+	H^+	$CO_3^{=}$	$O^{=}$
Elektrolit şekli	Katı	İmmobilize sıvı	İmmobilize sıvı	Katı

Çizelge 2.6. Yakıt hücresi tipleri

Hücre donanımı	Karbon-metal	Grafit	Paslanmaz çelik	Seramik
Katalizör	Platinyum	Platinyum		
Yakıt hücresi verimi %	<40	40-45	50-60	50-60

2.2.3.Yakıt hücresi çalışma prensibi

Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir işlemle elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlletici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur. H_2 katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve CO_2 'ye veya CO ; CO_2 'ye dönüşebilmektedir.

Yakıt hücrelerinin en önemli uygulaması uzay araçlarında başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmalarıdır. H_2-O_2 yakıt hücrelerinin insanlı uzay araçlarında kullanımı; içme ve soğutma amaçlı olarak saf suyun üretimini sağlamaktır.

Nüfusu yoğun olan bölgelerde bile yakıt hücrelerini baz alan güç istasyonları kurulabilmektedir. Yakıt hücrelerinin; düşük emisyon ve gürültü seviyeleri ile H_2 'nin temel enerji kaynağı olması durumundaki yüksek verimlilikleri nedeniyle yakın gelecekte önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir.Yakıt hücresinin çalışma prensibinin daha kolay anlaşılması için, kimya derslerinde anlatılan suyun elektrolizi deneyi hatırlanmalıdır. Bu deneyde H biçimli bir büretteki suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrıışmaktadır.

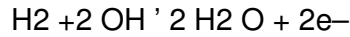
Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su elde edilirken, elektrik enerjisi alınmalıdır. Bu tür bir reaksiyon, ilk defa 1839 yılında W. R. Grove tarafından platin elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bir güç ünitesinin esas amacı, yakıtın enerjisini maliyet, performans ve güvenlik seçeneklerini de dikkate alarak, en verimli yoldan işe dönüştürmektir. Büyük ölçüde tersinmez olan yanma işleminde, yakıtın kimyasal bağ enerjisi yanma ürünlerinin iç enerjisine dönüşmekte ve bu enerji bir ısı makinesinde mekanik işe dönüştürülerek kullanılmaktadır. Bir ısı makinesi ile ulaşılabilecek maksimum verim Carnot çevriminin verimi ile sınırlanmış olmakla birlikte, malzemelerin mekanik ve termik gerilimleri ve tersinmezlikler nedeniyle, maksimum verimler gerçekte %40'lar düzeyinde kalmaktadır. Kimyasal enerjinin önce ısı sonra mekanik enerjiye dönüştürülmesi yerine, daha yüksek verimle doğrudan doğruya elektrik enerjisine (ki bu da termodinamik açıdan mekanik enerjiye eşdeğerdir) dönüştürüldüğü yakıt hücresi ise Carnot çevriminin sınırlamalarından bağımsızdır ve yüzde 60'ın üzerindeki termik verimlere ulaşabilmektedir.

Yakıt hücreleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 150 °C'den düşükse, "düşük sıcaklık yakıt hücresi", 500-1000°C arasında ise "yüksek sıcaklık yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt hücreleri, hidrojen gibi basit bir yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalist gerektirmelerine karşın, yüksek sıcaklık yakıt hücreleri ise hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalist kullanabilme potansiyeline sahiptir. Kullanılan elektrolit asidik veya sıvı, katı veya sıvı-katı karışımı içerisinde alkalın biçiminde olabilir. Yakıt hücresinde, elektrolit olarak potasyum hidroksil (KOH) eriyiği kullanılmakta ve yakıt hücresi esas olarak iç içe geçmiş gözenekli iki karbon tüpten oluşmaktadır. İç tüpten hidrojen akışı başladığı anda yakıt hücresinde elektrik üretimi başlamaktadır.

H₂ |KOH| O₂

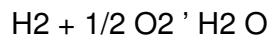
ifadesiyle tanımlanan hücrenin hidrojen elektrotunda;



oksijen elektrotunda;



ve toplam;

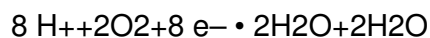


kimyasal reaksiyonları olmaktadır. KOH 'un yapısında herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Yakıt hücresi esas olarak iki elektrot ve bunların arasındaki elektrolitten oluşmaktadır. Temas yüzeyini artırmak amacıyla elektrotlar gözenekli bir malzemeden yapılmıştır. Dış devrede elektronlar anottan katoda doğru akmaktadırlar. [27].

Anot ile elektrolit arasında,



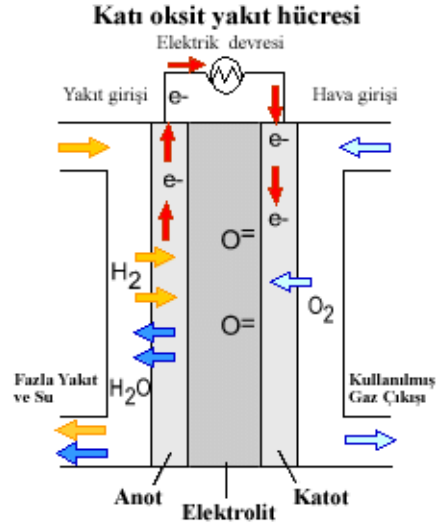
reaksiyonu olmakta; elektrotlar dış devre boyunca ve hidrojen iyonları da elektrolitten geçerek katoda ulaşırken, karbondioksit sistemi terk etmektedir. Katottaki reaksiyon ise;



şeklindedir.

Yakıt hücrelerinde yakıt ile oksijen molekülleri arasında doğrudan temas bulunmamaktadır. Elektrotlar, yakıt moleküllerindeki yörüngelerinden yanma ürünlerindeki yörüngelerine ancak dış devreden geçerek ulaşabildiklerinden, dış devrede iş yaparak enerjileri azalmış olarak katoda geçmektedirler. Katoda ulaşan elektronlar, elektrolitten geçerek katoda ulaşan iyonlarla birlikte yanma

ürünlerini oluşturmaktadırlar. Buradan da açıkça anlaşılacağı gibi, anot ile katot arasındaki potansiyel fark süresince elektrik akımı olacaktır [28, 29].



Şekil 2.9. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ana malzeme olarak %8 mol Y_2O_3 ile dengelenmiş kübik zirkonya ($c-ZrO_2$) ve katkı elemanı olarak titanyum oksit (TiO_2) tozları

kullanıldı. c-ZrO₂ tozları Tosoh (Japonya) ve TiO₂ tozları (Rare Metalik, Japonya) firmalarından temin edildi. Ortalama toz boyutları c-ZrO₂ için 0,3 µm ve TiO₂ için 0,2 µm'dir. Matris malzemesi olarak kullanılan c-ZrO₂ 'ın kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir. Katkı elemanı olarak kullanılan TiO₂ ağırlıkça % 10 oranına kadar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan ana malzeme c-ZrO₂'nin kimyasal bileşimi.

Malzemeler	Ağırlıkça %							
	ZrO ₂ (HfO ₂)	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
c-ZrO ₂	85,9	13,6	0,25	0,1	0,1	0,003	0,01	0,02

3.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi

Alaşım tozları farklı ağırlık oranlarındaki (% 0 ile 10 arası) TiO₂ tozlarının c-ZrO₂ tozları ile karıştırılmasından elde edildi. Her bir alaşım hacimce % 40 toz'un etanol ile Resim 3.1'de görülen mekanik alaşımlama cihazının kabı içinde ZrO₂ bilyalar yardımı ile karıştırılarak elde edildi. Mekanik alaşımla işlemi 200 dev/dak hızda 24 saat süre ile yapıldı. Hazırlanan bulamaçlar argon gaz ortamında kurutuldu. Kurutma işlemi sonunda oluşan orta sertlikteki topaklaşmış toz partiküllerleri bir seramik havan yardımıyla tekrar toz haline dönüştürülüp 60 µm'lik bir elekten geçirildi.

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



Resim 3.1.Mekanik alaşımlama cihazı

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

3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi

Sinterleme işlemleri Resim 3.2’de görülen kutu tipi bir fırın içerisinde normal atmosfer şartları altında yapıldı. Preslenen peletler ilk önce 1000°C’de ön sinterleme işlemine tabii tutuldu. Ön sinterleme işlemi, yüksek sıcaklıklardaki sinterleme işlemi esnasında termal şok etkisi ile meydana gelebilecek kırılmaları önlemek ve düzgün geometriye sahip numuler hazırlamak için yapıldı.



Resim 3.2.Sinterleme işlerinde kullanılan kutu tipi fırın

Eğer ön sinterleme yerine doğrudan sinterleme işlemi yapılmış olsaydı numelerde kırılma ve sinterleme ile tam yoğunluk ve sertliğe ulaşan numunelerin zımparalanarak düzgün geometrik şekillere şekillendirilmesi problemleri ile karşılaşılabilirdi. Optimum sinterleme sıcaklığını belirlemek için numuneler ön sinterleme ve zımparalama işlemi sonrasında 1200°C ile 1450°C sıcaklık aralığında ve $5^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma ve soğutma hızlarında sinterlendi. Numuneler sinterleme sıcaklıklarında homojen ısı dağılımı sağlamak amacıyla bir saat süreyle tutuldu.

Değişik sıcaklarında sinterlenmiş peletlerin yoğunlukları kütle-hacim ilişkisi ile belirlendi. Peletlerin teorik yoğunlukları, karışım kuralı ile ayrı ayrı kübik zirkonya ($5,95 \text{ g/cm}^3$) ve titanyum oksit'in ($4,23 \text{ g/cm}^3$) teorik yoğunlukları kullanılarak belirlendi. Tüm sinterleme işlemleri numunelerin birbirlerini kirlletmesini önlemek için ayrı ayrı saf Al_2O_3 potalar içerisinde yapıldı.

3.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametlerinin Belirlenmesi

Değişik oranlarda TiO_2 katkısının c- ZrO_2 'in kristal kafes yapısında ve kafes parametresinde oluşturacağı muhtemel değişimleri belirlemek için California Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve Malzeme Bilimi bölümündeki Siemens D-5000 marka (RW-2500V) X ışını kırınım cihazı kullanıldı. TiO_2 'in c- ZrO_2 kristal kafesi içerisindeki çözülme oranını belirlemek için ağırlıkça % 0 ile 10 arasında katkılanmış numuneler 20° - 70° tarama aralığında ve $0,01^\circ/\text{sn}$ tarama hızında test edildi. Kırınım açıları kullanılarak her alaşım kafes için parametresi değerleri belirlendi.

3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi

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

$$D = L_i / N_i M \quad (3.1.)$$

D:Ortalama tane boyutu,
 N_i : bilinen toplam L_i boyundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı,
 L_i : bilinen toplam doğru uzunluğu,
 M : büyütme oranı.

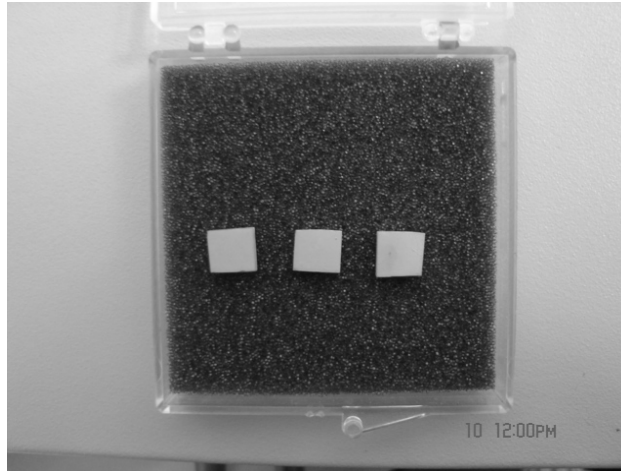
3.6. Mikroyapı İncelemesi

Tane boyutu ve büyümesini belirlemek için mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemelerinde Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'ndeki JEOL 6060 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 numune yüzeyleri 6,3, ve $1 \mu\text{m}$ 'luk elmas pastalar kullanılarak parlatıldı. Yüzeyleri parlatılmış numuneler Resim

3.2'deki kutu fırında 5°C/dak'lık bir ısıtma/soğutma hızlarında, numunelerin sinterleme sıcaklıklarının 50°C altında 1 saat bekletmek suretiyle termal olarak dağıldı. Daha sonra SEM numuneleri bakır altlık üzerindeki karbon filmin üzerine yapıştırılıp yüzeyi ince bir altın tabakası ile kaplanarak mikroyapı incelemesi için hazır hale getirildi.

3.7. Elektriksel İletkenliğin Tespitinde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması

Optimum sıcaklıkta sinterlenmiş ve mikroyapıları incelenmiş numuneler aynı zamanda elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde de kullanıldı. Mikroyapı incelemeleri için kullanılan numunelerin yüzeyleri parlatıldığı için bu numuneler doğrudan elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde kullanılmadı. Numuneler ilk önce 600 gridlik zımpara ile zımparalanıp platin pastanın yüzeye iyi tutunmasını sağlamak için yüzeyler kabalaştırıldı. Daha sonra numunelerin bir yüzeyine fırça yardımıyla ince bir tabaka platin pasta tatbik edildi. Bir yüzeyine platin pasta tatbik edilmiş numuneler Resim 3.2'deki kutu tipi bir fırında alümina pota içerisine yerleştirilip 1000 °C'de 1 saat süre ile sinterlendi. Resim 3.3. ' de yüzeyleri platin pasta ile kaplanmış numuneler görülmektedir.



Resim 3.3. Deneylerde kullanılan numuneler

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

3.8.Elektrik İletkenliğin Ölçülmesi

Elektrik iletkenlik ölçümleri Resim 3.4.de görülen Solartron 1260 ve 1296 marka yüksek frekans empedans analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Ölçümler normal şartlarda 5Hz-13MHz arasındaki frekansta gerçekleştirildi. Numunelere A.C 300 mV gerilim uygulandı.

Numuneler 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda test edildi. Numuneler ölçüm işlemine başlamadan önce Resim 3.5 de görülen yüksek sıcaklık numune tutucusunun elektrotları arasında platin disklerin arasına yerleştirildi. Bu numuneler bir yay mekanizması aracılığıyla biri üstten bir alttan değen elektrotlar arasına yerleştirilip fırın içerisine dikey vaziyette sürüldü. Daha sonra 300°C'ye ısıtılan numune tutucusu 15 dk bekletilip ölçüm işlemi gerçekleştirildi.

Bu işlemler kademeli ısıtma ile 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C'de de tekrar edildi. Ölçümlerin sağlamasını yapmak için 800 °C de soğutulan numuneler 400 °C'de tekrar ölçüm yapıldı ve 400 °C'de ısıtma işleminde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Deney verilerinin toplanması ve yorumlanması bir bilgisayar yardımı ile Smart ve Zview programı kullanılarak gerçekleştirildi.



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



Resim 3.5. Yüksek sıcaklık numune tutucusu



Resim 3.6. Numune tutucusunun ısıtıldığı fırın

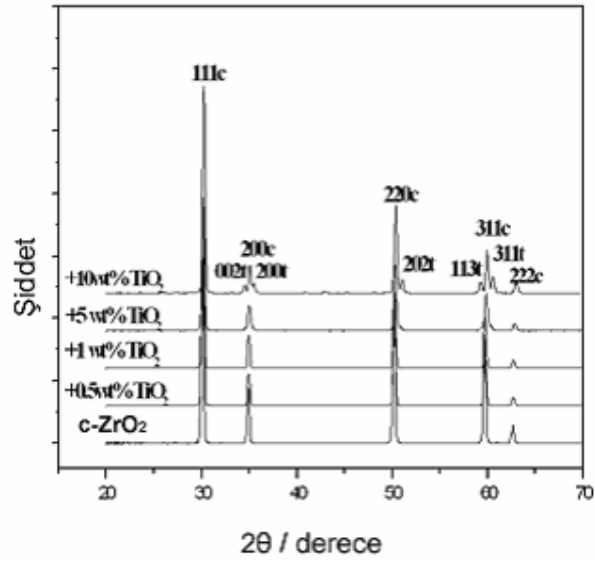
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. TiO_2 Katkılı c- ZrO_2 Seramiklerde Kristal Yapı Değişikliği ve TiO_2 'in Kübik Kristal Kafesteki Çözünürlük Sınırı

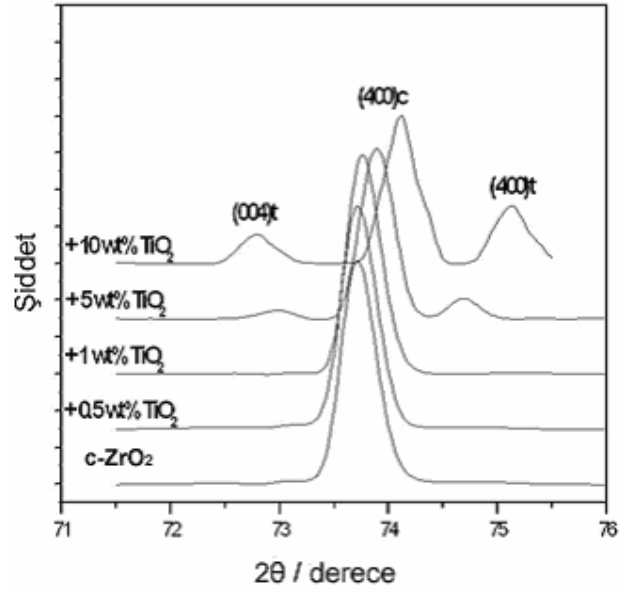
TiO_2 ilavesiyle c- ZrO_2 'de meydana gelebilecek kristal yapı değişikliği ve oluşabilecek ikincil fazların belirlenmesi için ağırlıkça % 10'a kadar TiO_2 içeren c- ZrO_2 numuneler 1450°C 'de sinterlendi. Elde edilen numuneler XRD cihazın da 20° ile 70° tarama aralığında ve 0,01 tarama hızında test edildiler. Şekil 4.1.'de değişik oranlarda TiO_2 içeren ve 1450°C de sinterlenmiş kübik zirkonya numunelerin XRD desenleri görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi % 5 TiO_2 katkı oranına kadar sadece kübik fulorid yapı yansımaları vardır. Fakat TiO_2 konsantrasyonu %5 ve üzerinde olduğu zaman XRD sonuçları kübik fazla birlikte tetragonal fazında oluştuğunu göstermiştir. % 5 ve yukarısı TiO_2 katkılı numunelerdeki tetragonal fazın oluşumu yüksek yansıma açılarında c / a (tetragonal kristal yapının yükseklik ve genişlik oranları) oranındaki ayrılma ile de kanıtlanmıştır(Şekil 4.2.).

XRD sonuçları aynı zamanda % 10 TiO_2 oranına kadar kristal yapıda TiO_2 ve TiZrO_4 fazlarının varlığını göstermemiştir. Bu da %10 oranına kadar TiO_2 'nin kübik zirkonya matrisi içerisinde tamamen katı çözelti oluşturduğunu gösterir. (Bu konu hakkında aşağıda daha detaylı bilgi verilecektir.)

Genel olarak sonuçlar irdelendiğinde % 5 ve üzeri TiO_2 ilavesi kübik fazı dengesiz hale getirmiş ve tetragonal fazın oluşumuna sebep olmuştur. Şekil 4.2.'den aşağıdaki formül kullanılarak elde edilen kübikve tetragonal fazların % mol oranları hesap edilirse ağırlıkça % 5 TiO_2 katkılı numuneden %89 kübik ve %11 tetragonal fazın varlığı bulunabilir. Bu fazların oranları ağırlıkça %10 TiO_2 katkılı numunede ise %63 ve %37 değerlerindedir.



Şekil 4.1. 1450 °C' de sinterlenmiş ve değişik oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerden elde edilen XRD desenleri

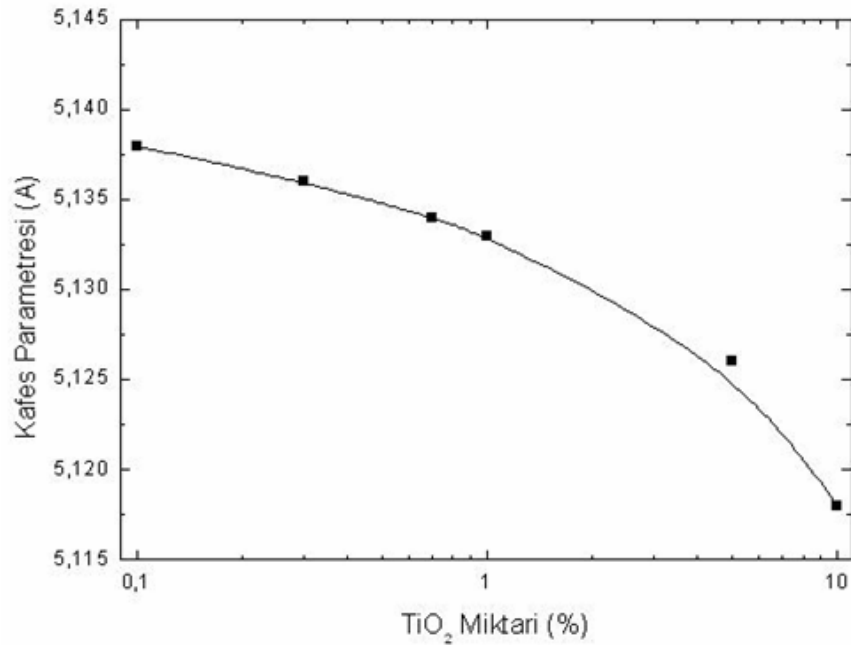


Şekil 4.2. c / a oranındaki ayrılma

$$\frac{M_c}{M_t} = 0,88 \frac{I_c(400)}{I_t(400) + I_t(400)} \quad (4.1.)$$

Burada M_c ve M_t kübik ve tetragonal fazların mol oranı $I_c(400)$ kübik fazın (400) pikindeki şiddeti, $I_t(400)$ tetragonal fazın (400) pikindeki şiddeti, $I_t(004)$ tetragonal fazın (004) pikindeki şiddetidir.

TiO_2 ' nin c- ZrO_2 içerisinde çözünürlük sınırının belirlenmesi için ağırlıkça % 10'a kadar TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numuneler 1450 °C 'de sinterlendi. Sinterlenen numuneler XRD cihazında 20 ° ile 70 ° tarama aralığında ve 0,01 tarama hızında tarama açıları(θ) tespit edildi. Daha sonra bu değerler kullanılarak her kompozisyon için kafes parametreleri belirlendi. Şekil 4.3.' de TiO_2 ' nin c- ZrO_2 kafes parametresine etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi katkısız c- ZrO_2 ' nin kafes parametresi 5.142 Å iken bu değer TiO_2 'nin ilavesiyle azalmış ve % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'de 5.110 Å' değerine ulaşmıştır.



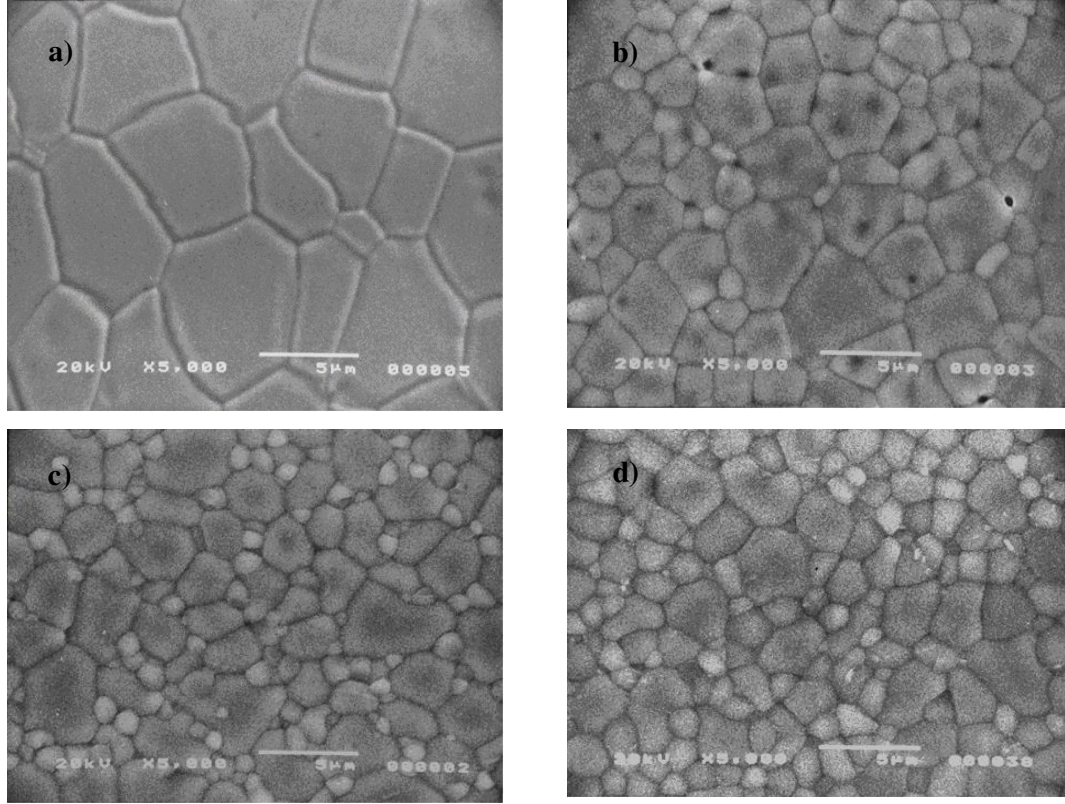
Şekil 4.3. TiO_2 miktarındaki artış ile kübik zirkonyanın kafes parametresinde meydana gelen değişim

Kafes parametresindeki bu azalma Zr^{+4} iyonlarının daha küçük atomik yarıçaptaki Ti^{+4} iyonları tarafından yer değiştirmesi sonucu olduğu düşünülmektedir (Zr^{+4} 'ün iyonik yarıçapı 0,079 nm ve Ti^{+4} 'ün ise 0,068 nm' dir). Bu yarıçap uyumsuzluğu TiO_2 katkısının tamamen c- ZrO_2 kristal kafesi içerisinde çözünerek katı çözelti oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuçlar aynı şekilde Şekil 4.1.' deki sonuçlar ile de uyumludur. Yani TiO_2 katkılı numunelerde TiO_2 ve $TiZrO_4$ gibi fazların görülmemesi TiO_2 'nin tamamen kübik kristal yapı içerisinde çözündüğünü gösterir. Aksi takdirde TiO_2 ve $TiZrO_4$ gibi farklı fazlar % 10 katkı oranına kadar ikincil faz olarak oluşmuş olsalardı bunlar muhtemelen kristal kafes içerisinde değil tane sınırlarına çökelerek oluşmaları gerekiyordu.

4.2. TiO_2 İlavesi İle c- ZrO_2 'deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim

Resim 4.1.'de katkısız ve değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM mikroyapıları görülmektedir. Katkısız c- ZrO_2 numunedeki taneler kaba, eş kesimli olup boşluk içermemektedir. Ağırlıkça % 1 katkılı TiO_2 numune ise katkısız numuneye oranla kısmen daha büyük taneler ve az oranda küçük boşluklar içermektedir. Yoğunluk ölçümleri göstermiştir ki % 1 TiO_2 katkılı numunelerde nispi yoğunluk değeri katkısız numunelere oranlar düşüktür. Ağırlıkça % 5 ve % 10 katkılı numunelerde büyük tanelerine etrafında daha küçük tanelerin varlığı gözlenmiştir. Bu numunelerde ortalama tane boyutu diğer iki numuneye göre kısmen azalmıştır. EDS analizleri bu küçük tanelerin tetragonal zirkonya, büyüklerin ise kübik zirkonya olduğunu göstermiştir.

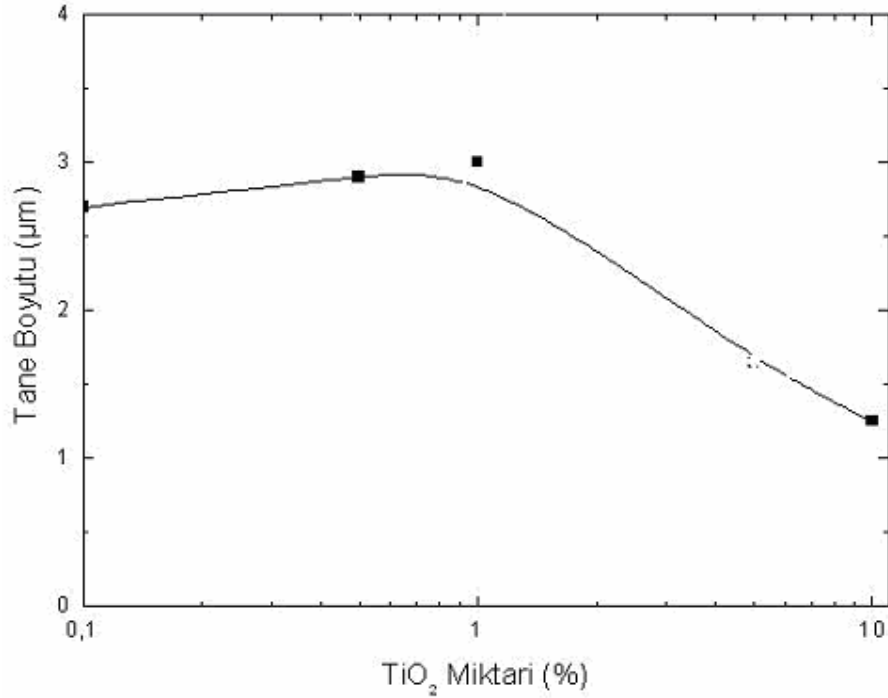
Tane boyutunun TiO_2 konsantrasyonundaki artış ile değişimi Şekil 4.4. ' de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi tane boyutu %1 TiO_2 katkı oranına kadar artmakta, bu oranın üzerindeki ilavelerde ise tane boyutunun azaldığı görülmektedir.



Resim 4.1. Değişik oranlarda TiO_2 katkılı numunelerin mikroyapıları
 a-Katkısız c- ZrO_2 , b-%1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ,
 c-%5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d-%10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2

% 1 oranına kadar TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki artış TiO_2 'nin c- ZrO_2 'nin kafesi içerisinde tamamen çözülmesine ve iyonların kolayca hareket etmesine bağlanabilir. Ayrıca tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın bulunmaması da bağlanma etkisinin (pinnin effect) oluşmaması ve böylece tanelerin serbestçe büyümesine neden olarak açıklanabilir.

Ağırlıkça % 5 ve üzeri TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki azalma bu numunelerde oluşan tetragonal fazın varlığı sonucudur. Daha küçük tane büyüme oranına sahip tetragonal zirkonya daha büyük tane büyüme oranına sahip olan kübik zirkonyadaki tanelerin kabalaşmasını engellemiştir. Bilindiği gibi kübik zirkonyadaki tane kabalaşması tetragonal zirkonyaya oranla % 30 - 250 oranında daha fazladır.



Şekil 4.4. Tane boyutunun TiO₂ miktarı ile değişimi

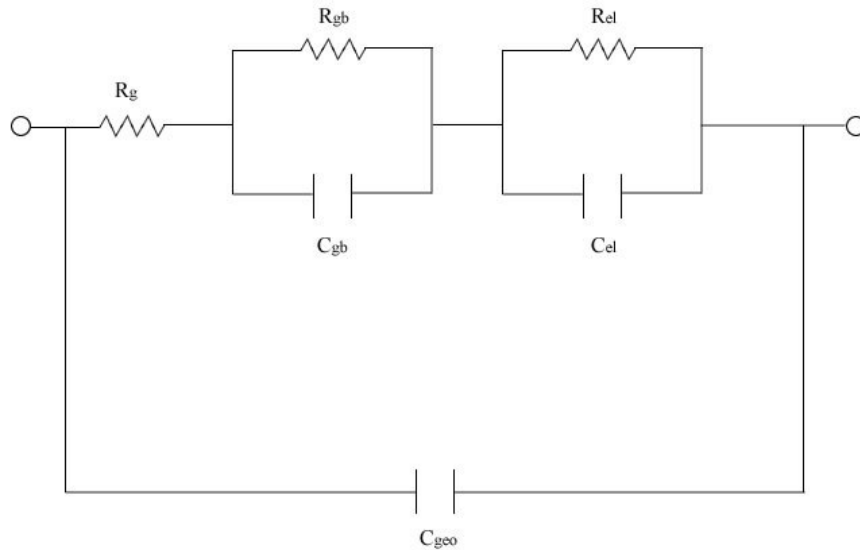
4.3. Kübik Zirkonyadaki Elektriksel İletkenlik

Günümüzde katı oksit yakıt hücrelerinin elektrolit malzemesi olarak %8 mol yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya kullanılmaktadır. Çünkü bu malzeme farklı sıcaklık ve oksijen kısmı basınçlarında dengeli bir yapı ve yüksek oksijen iyon iletkenliği sergiler [30]. Kübik zirkonya kristali içerisinde yitria iyonları (+3) zirkonya (+4) iyonları ile yer değiştirir ve kutup nötrlüğü sağlamak için birçok oksijen kafes boşlukları oluşur. Yüksek sıcaklıklarda ısı ile aktive olmuş oksijen iyonları bu boşluklar yardımı ile taşınır. Yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip kübik zirkonya elektrolitte katı oksit yakıt hücrelerinin en verimli çalışma sıcaklığı olan 1000°C' de tane büyümesine maruz kalıp bu sıcaklıklardaki mekanik özellikleri düşer. Böylece katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolitlerin sürekli 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 kimsayal bileşenlerle katkılanmaya başlanmıştır [31,32]. Tabi 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 çalışmanın bu kısmında farklı oranlarda TiO_2 ilavesinin kübik zirkonyadaki elektrik iletkenliğe etkisi incelenecektir. Ayrıca TiO_2 'nin kübik zirkonyanın mekanik özelliklerine etkisi de başka bir çalışmada incelenmektedir.

4.4. Kompleks Empedans Diyagramları

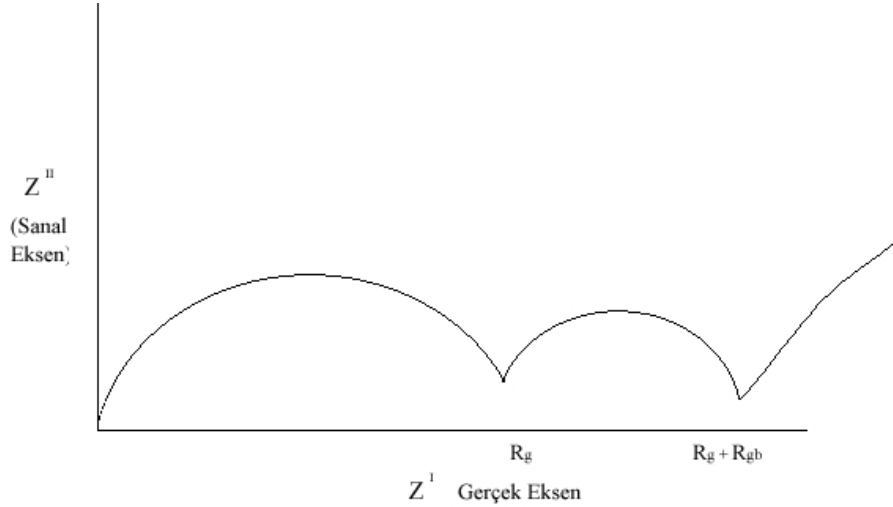
Frekans dağılım ölçüleri Şekil 4.5.' de görülen elektrik devresi kullanılarak analiz edildi.



Şekil 4.5. Frekans dağılım ölçülerinin analizinde kullanılan elektrik devresi
 R_g : tane içi direnç, R_{gb} : tane sınırı direnci, R_{el} : elektron direnci,
 C_{gb} : tane sınırı kapasitansı, C_{el} : elektrodun kapasitansı,
 C_{geo} : tane içi kapasitansı

İlk defa Brick Layer modeli Van Dijk ve Burggraaf tarafından önerilmiştir [33]. Bu modelde homojen bir tabakaya sahip tane sınırı tane içinden daha yüksek

bir dirence sahip olduğu ve tane sınırları boyunca paralel olmayan iletim yollarının var olduğu varsayılır. Bu model böylece Şekil 4.5. 'de görülen elektrik devresi ile sonuçlanır. Şekil 4.6.' de ise Şekil 4.5.'da verilen devreyi temsil eden kompleks empedans diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.6. Kompleks Empedans Diyagramı

Bu diyagramda AC iletkenlik sonuçları kompleks empedans düzleminde çizilmiştir. Bu diyagramdan görüldüğü gibi sırasıyla yüksek frekanslarda tane içi, orta frekanslarda tane sınırı ve düşük frekanslarda ise elektrot gevşemesine bağlantılı 3 farklı yarı daire oluşur. Yüksek frekanslarda ilk yarı dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane içi direnç elde edilebilir.

Benzer yolla tane içi ve tane sınırı dirençlerinin toplamı ikinci yarı daireden hesaplanır. Düşük frekanslarda üçüncü yarı dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane sınırı ve elektrot dairesinin toplamı belirlenir.

Elektrik iletkenlik ve dirençlerinin belirlenmesinde numune geometrisi dikkate alınmıştır.

Tane içi iletkenlik ve direnci

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{L}{A} \quad \rho_g = R_g \cdot \frac{A}{L} \quad (4.2.)$$

Formülleri ile ve tane sınırı iletkenlik ve direnci ise

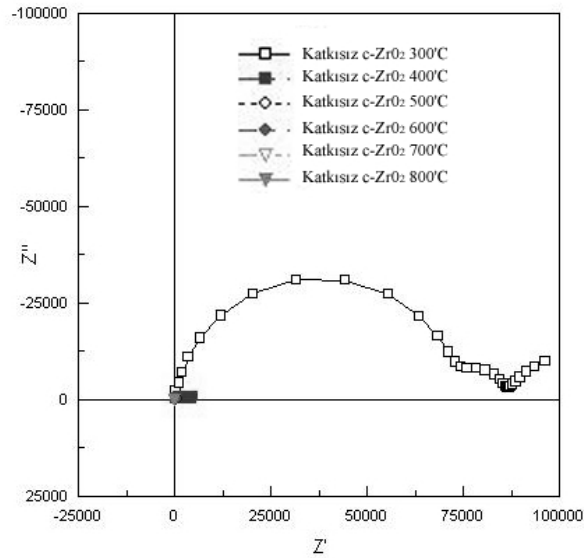
$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{L}{A} \quad \rho_{gb} = R_{gb} \cdot \frac{A}{L} \quad (4.3.)$$

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

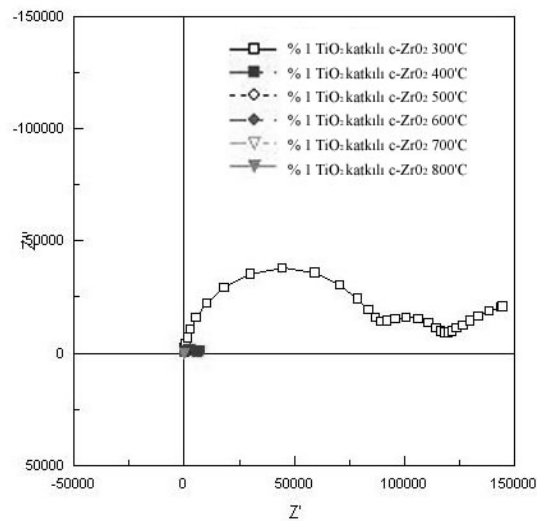
4.5. Kompleks Empedans Diyagramlarının TiO₂ ve Sıcaklığa Göre Değişimi

Şekil 4.7.-4.11.'de sabit TiO₂ oranında sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans eğrilerinin değişimi görülmektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi sabit katkı oranında sıcaklık artışı ile birlikte direnç hem tane içi hem de tane sınırında azalmaktadır. 300°C' de tüm TiO₂ oranlarında ideal 3 yarım daire elde edilmiştir. Fakat 300°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda 3 yarım daire elde edilememiş ve her bir sıcaklığa bağlı olarak devre modeli değişmiştir. Tüm şekillerde 300°C üzerindeki sıcaklıklarda direnç çok fazla düştüğü için diğer sıcaklıklar aynı grafik üzerinde net bir şekilde gösterilememiştir. Ayrıca bu diyagramlarda sabit katkı oranlarında tane içi direnç değerleri tane sınırına oranla daha yüksektir (ilk yarım daire ikinci yarımdan büyüktür). Bu trend tüm sıcaklıklar için aynı kalmıştır. Sonuçlarda yarım dairelerin elde edilmesi kapasitif etkinin küçük olmasından dolayıdır. Aksi takdirde kapasitif etkinin yüksek olması durumunda elde edilecek eğrinin sanal eksene yakın bir çizgi olması beklenirdi. Şekil 4.11.-4.17.' de sabit sıcaklıkta farklı TiO₂ katkı oranlarına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri

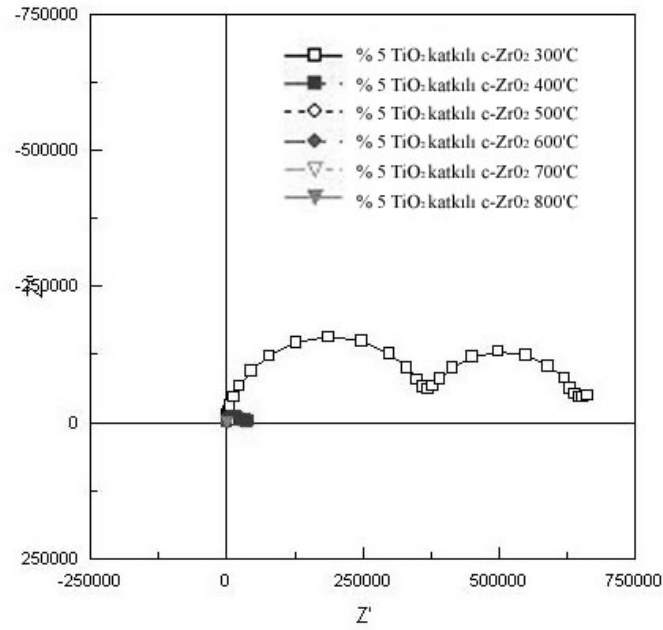
verilmektedir. Şekillerden görülebileceği gibi sabit sıcaklıkta hem tane içi hem tane sınırı direnç değerleri TiO_2 oranındaki artışla birlikte artmıştır. Katkısız ve düşük TiO_2 katkılı numunelerdeki eğriler tam belirgin olarak elde edilememiştir. 500°C 'nin üzerindeki sabit sıcaklıklarda farklı devre modellerinden dolayı ideal yarım daireler görülememiştir.



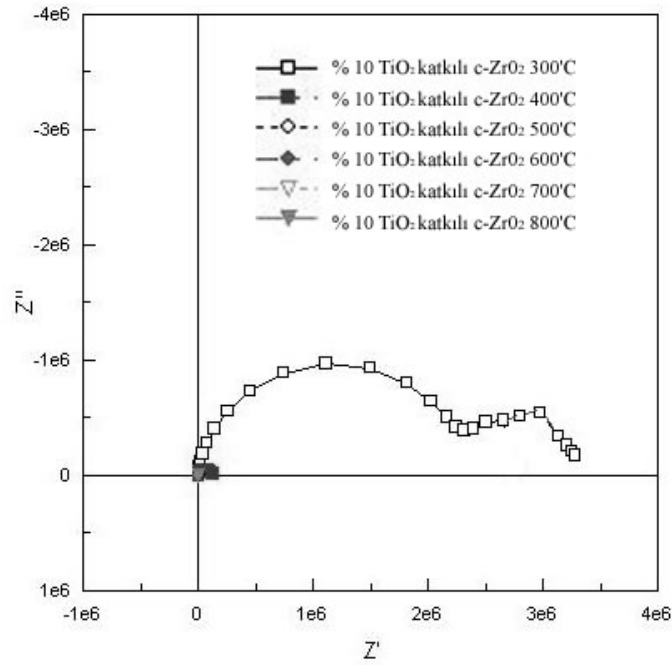
Şekil 4.7. Katkısız c-ZrO₂'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



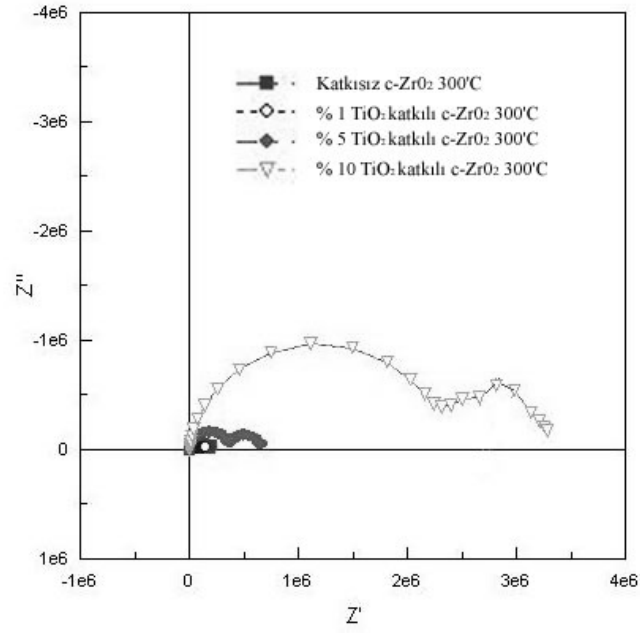
Şekil 4.8. Ağırlıkça % 1 TiO_2 katkılı c-ZrO₂'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



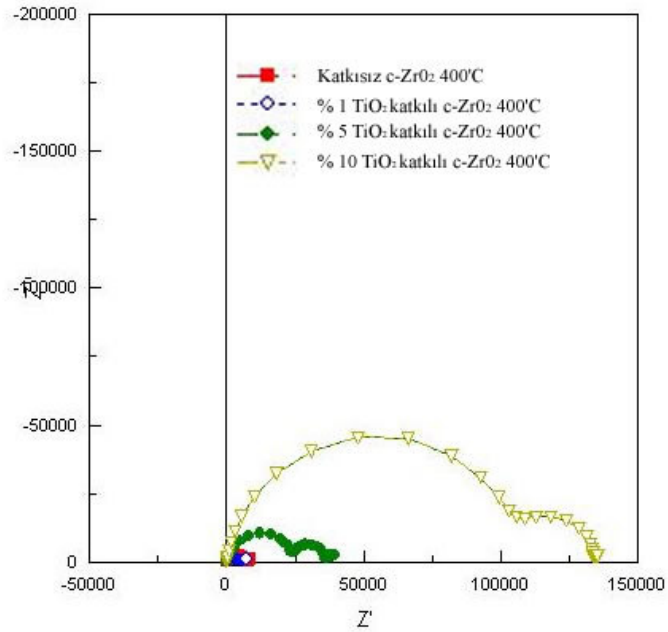
Şekil 4.9. Ağırlıkça % 5 TiO_2 katkılı c-ZrO_2 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



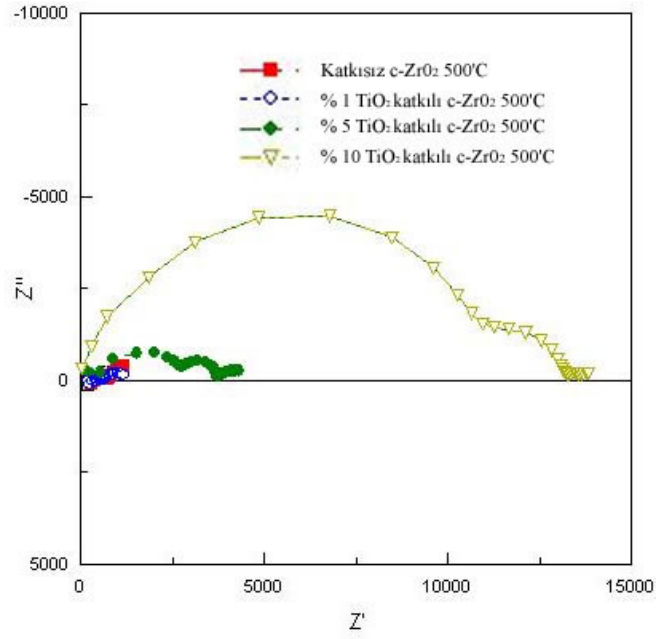
Şekil 4.10. Ağırlıkça % 10 TiO_2 katkılı c-ZrO_2 'nin sıcaklığa bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



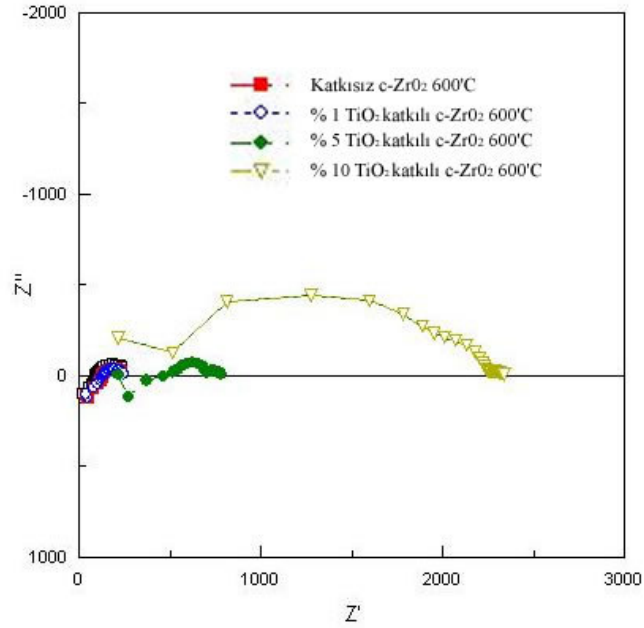
Şekil 4.11. 300°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



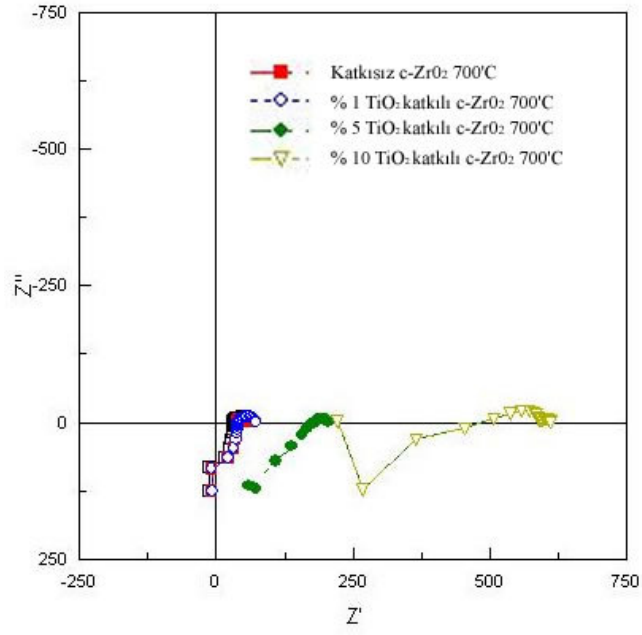
Şekil 4.12. 400°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



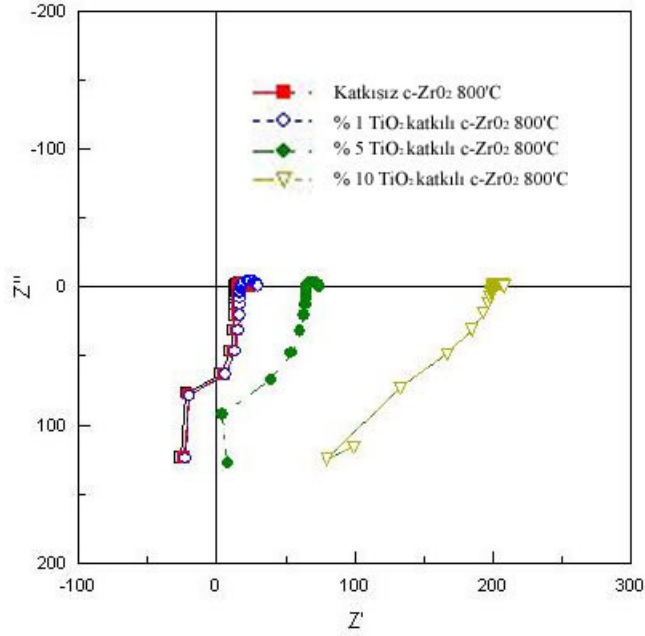
Şekil 4.13. 500°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



Şekil 4.14. 600°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



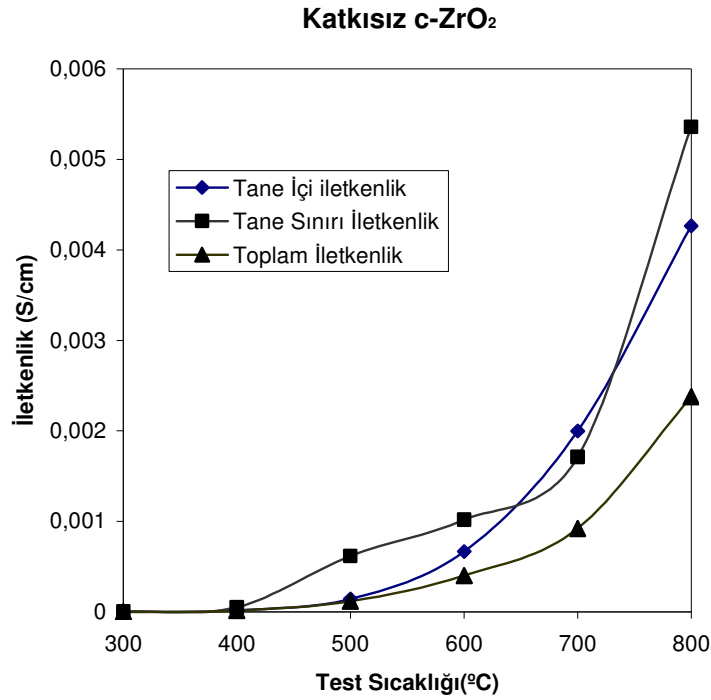
Şekil 4.15. 700°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri



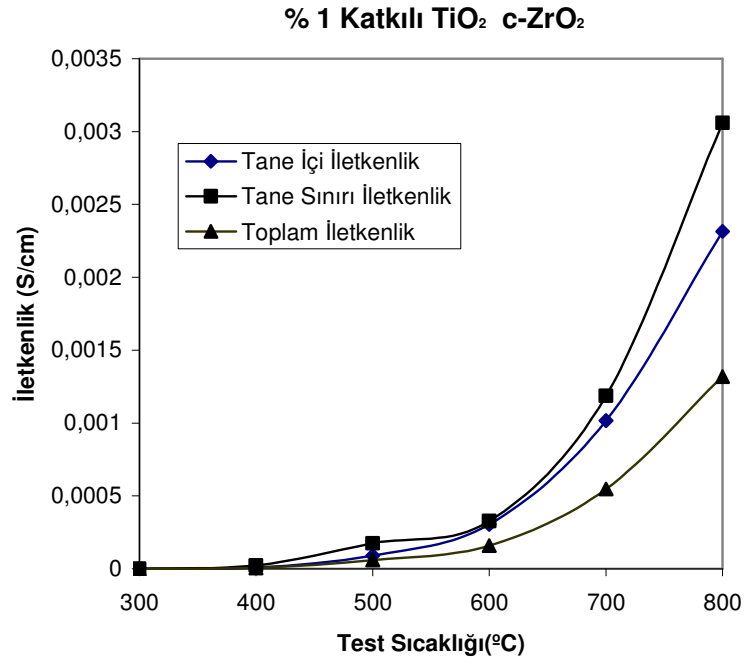
Şekil 4.16. 800°C ' de TiO_2 oranına bağlı olarak kompleks empedans değişim eğrileri

4.6. Sabit TiO_2 Oranında Test Sıcaklığının Elektriksel İletkenliğe Etkisi

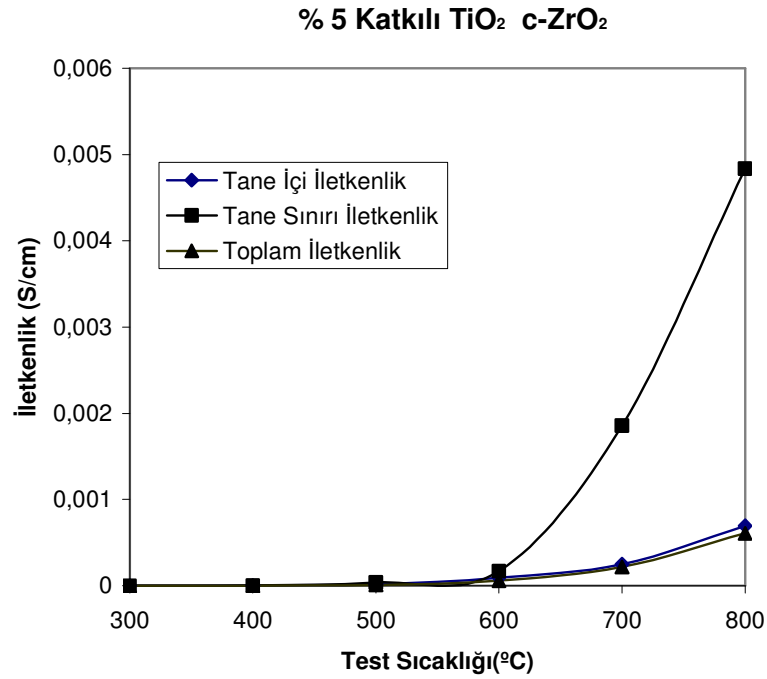
Şekil 4.17. - 4.21. 'de sabit TiO_2 oranında test sıcaklığının tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik üzerine etkisi görülmektedir. Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerleri artmıştır. Ayrıca tüm numunelerde tane sınırı iletkenliği tane içi ve toplam iletkenlik değerlerinden fazla artmıştır. Özellikle her 3 iletkenlikteki artış 600°C ' den sonra daha fazla olmuştur.



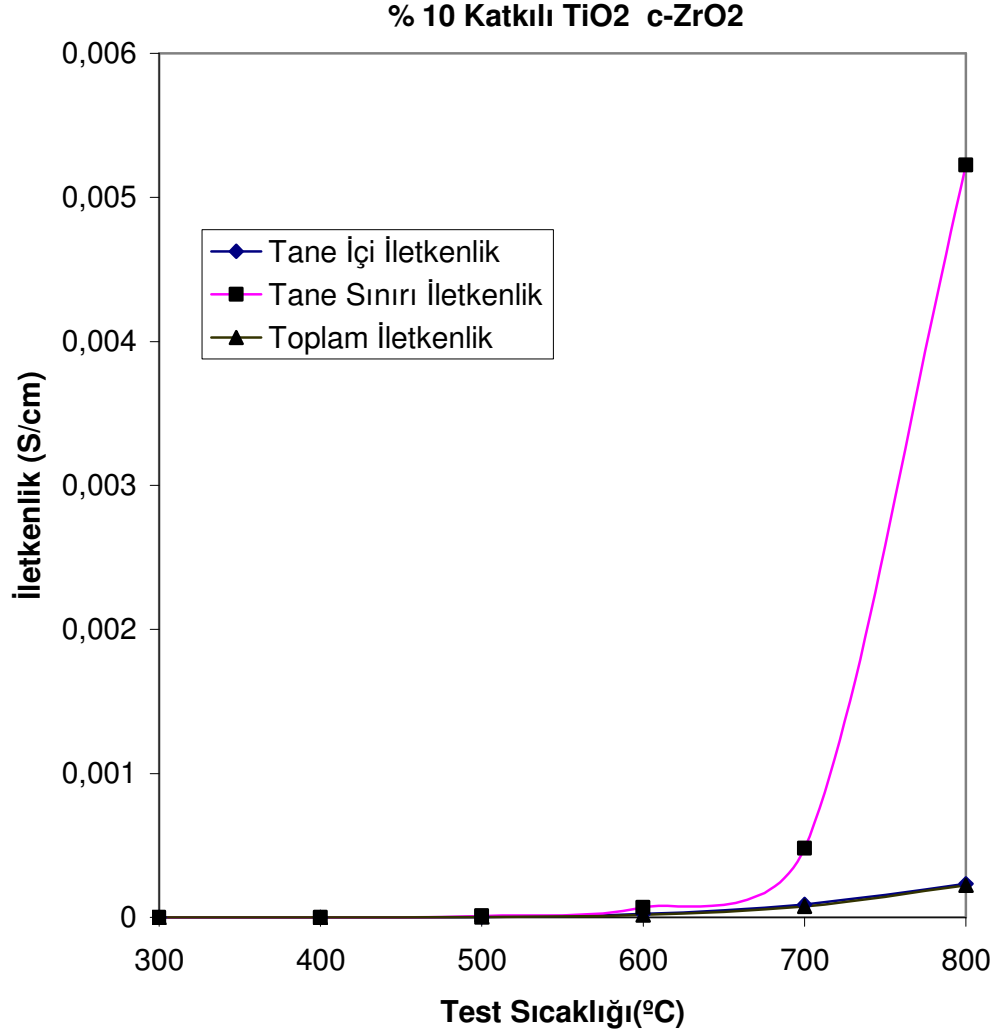
Şekil 4.17. Katkısız c-ZrO₂ ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



Şekil 4.18. %1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



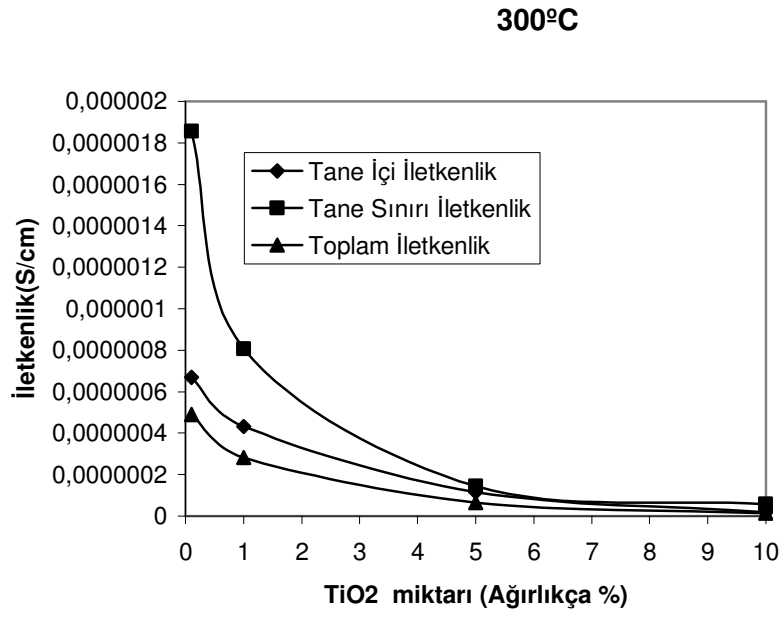
Şekil 4.19. %5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi



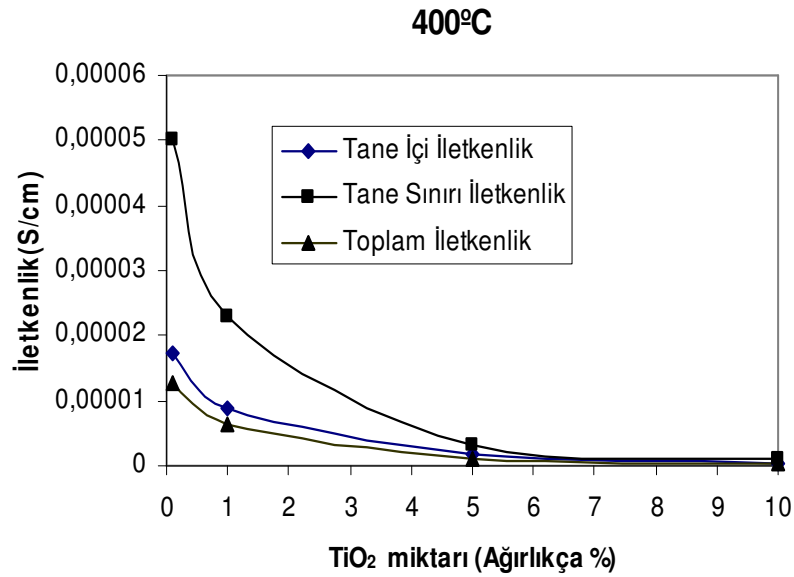
Şekil 4.20. %10 TiO₂ katkılı c-ZrO₂ ' de test sıcaklığının iletkenliğe etkisi

4.7. Sabit Sıcaklıkta TiO₂ Oranın Elektriksel İletkenliğe Etkisi

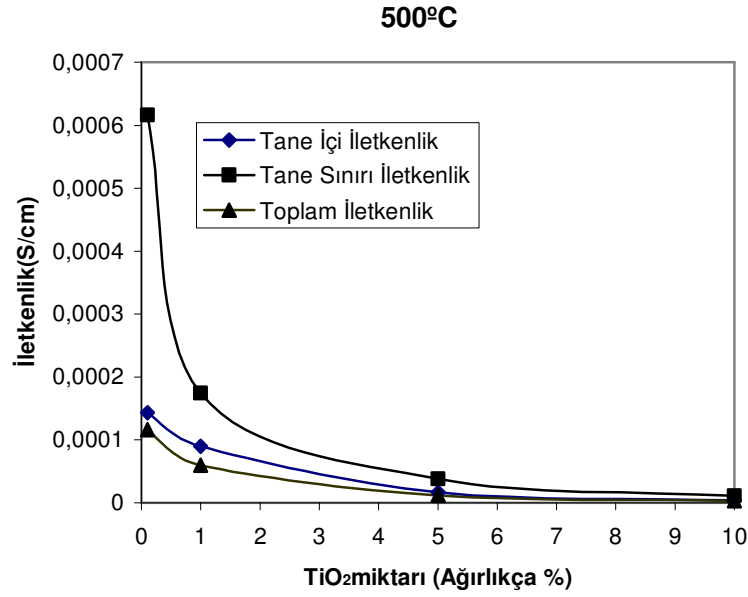
Şekil 4.21.-4.27.' de sabit sıcaklık değerinde tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenliğin TiO₂ miktarındaki artış ile değişimi verilmektedir. Tüm numunelerde TiO₂ mikarındaki artış ile iletkenlik değerleri azalmıştır.



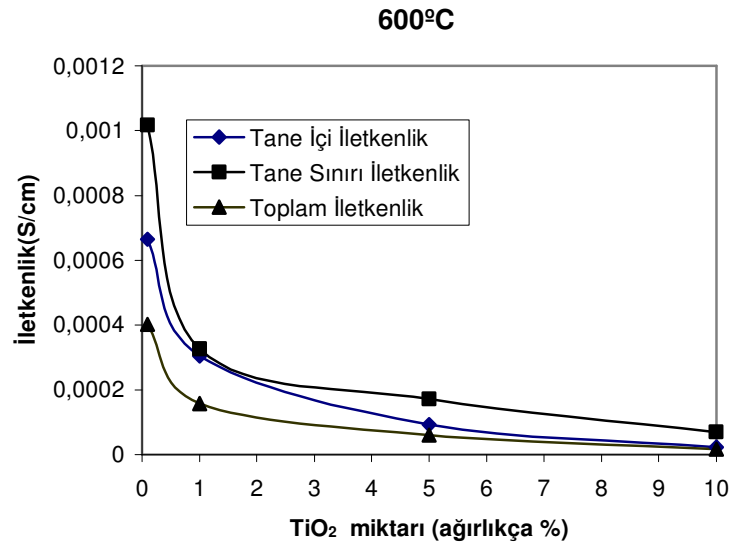
Şekil 4.21. 300°C'de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ 'deki iletkenlik değişimi



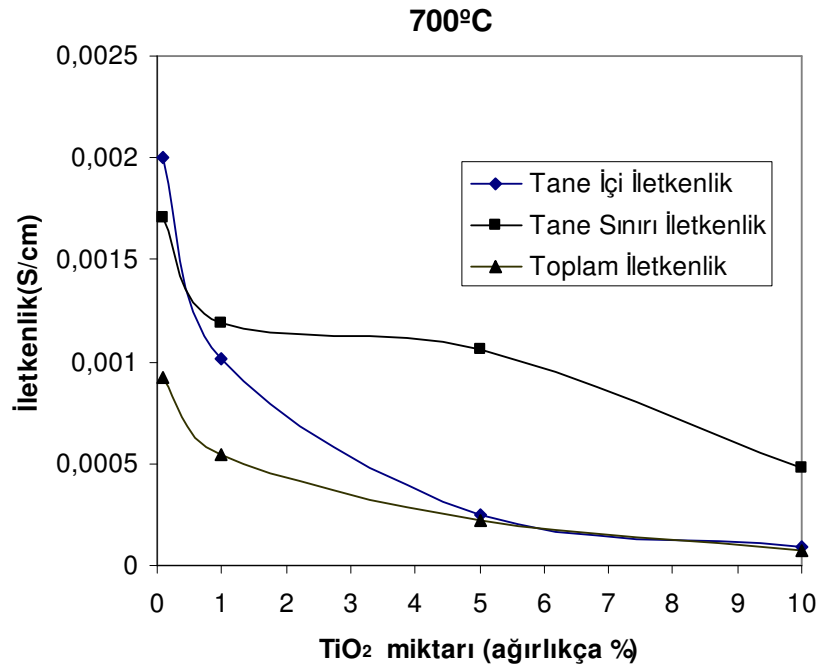
Şekil 4.22. 400°C'de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ 'deki iletkenlik değişimi



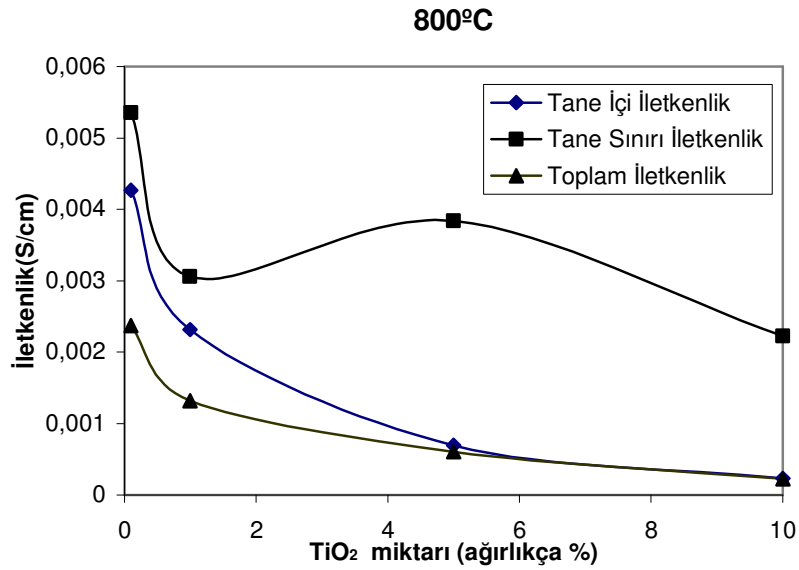
Şekil 4.23. 500°C'de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ 'deki iletkenlik değişimi



Şekil 4.24. 600°C'de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ 'deki iletkenlik değişimi



Şekil 4.25. 700°C’de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ ‘deki iletkenlik değişimi



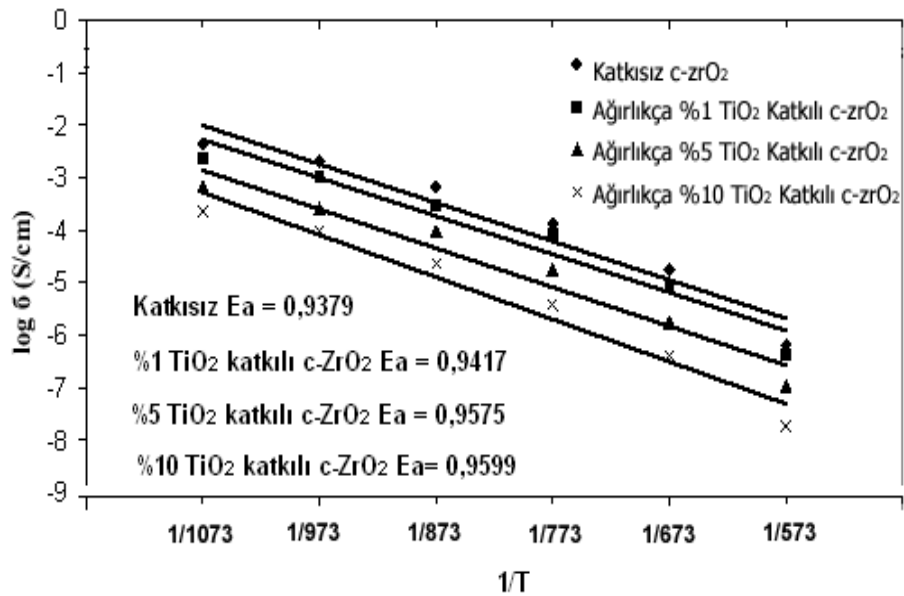
Şekil 4.26. 800°C’de farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ ‘deki iletkenlik değişimi

4.8. Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi

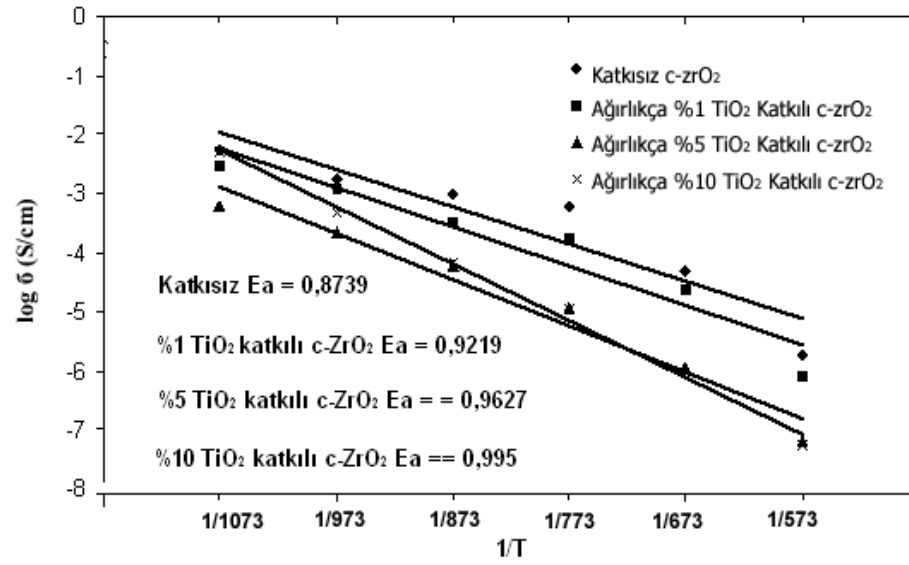
Tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik için aktivasyon enerji aşağıdaki Arrhenius denklemi kullanılarak katkısız, ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10 TiO₂ katkılı numuneler için hesaplandı. Bunun için iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri çizilip elde edilen eğrilerin eğimleri hesaplandı.

$$\sigma = \sigma_0 \exp (E_a / RT) \quad (4.4.)$$

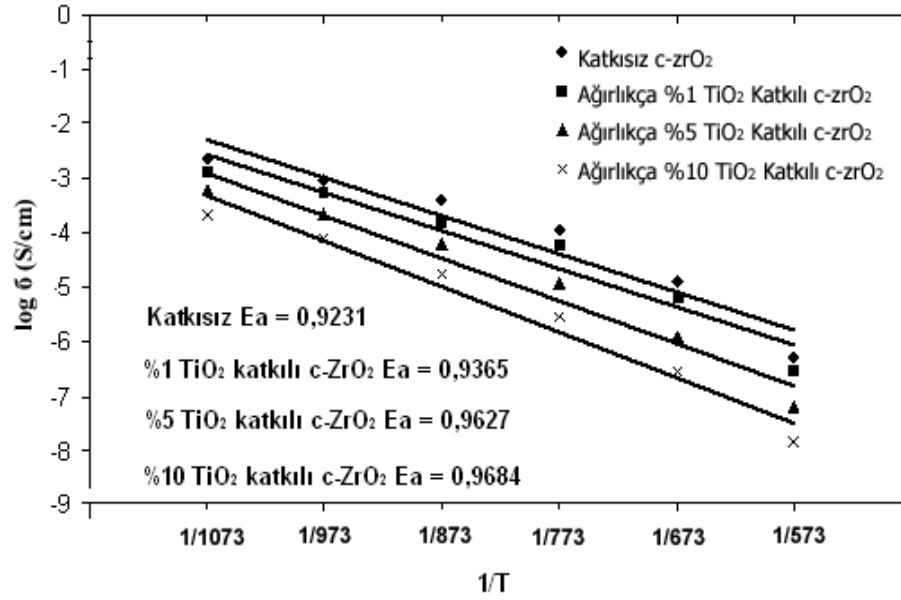
Bu denklemde T gerçek sıcaklık, σ_0 sabit katsayı, E_a iyonların hareketi için aktivasyon enerjisi ve R ise gaz sabitidir. Şekil 4.27. – 4.30. farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂'ler için aktivasyon enerji değerleri verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi tüm veriler doğrultu üzerine düşmüş ve aktivasyon enerjisi TiO₂ miktarındaki artış ile artmıştır. Tane içi, tane sınırı ve toplam aktivasyon enerji değerleri birbiri içerisinde mukayese edildiğinde en düşük aktivasyon enerjisi değeri tane içi aktivasyon enerjisidir.



Şekil 4.27. Farklı oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂'ler için tane içi aktivasyon enerji değerleri



Şekil 4.28. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı c-ZrO_2 'ler için tane sınırı aktivasyon enerji değerleri



Şekil 4.29. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı c-ZrO_2 'ler için toplam aktivasyon enerji değerleri

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında katkısız ve TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'deki elektrik iletkenliğine test sıcaklığı ve TiO_2 'in etkisi şöyle açıklanabilir. Şekiller'den de görüldüğü gibi tüm TiO_2 katkılı oranlarında çalışma sıcaklığındaki artış ile tane içi ve tane sınırı direnci azalmakta yani iletkenlik artmaktadır. İletkenlikteki bu artış, sıcaklıktaki artış ile tanelerin büyümesi ve bunun sonucu toplam tane sınırının azalması ile izah edilebilir. Bilindiği gibi büyük taneli yapılar küçük taneli yapılara göre daha iyi tane içi ve tane sınırı iletkenliğine sahiptir. Tane içi iletkenliğin tane sınırı ve toplam iletkenlikten yüksek olması da aynı sebeplerle izah edilebilir. Tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik değerleri TiO_2 miktarındaki artışla azalmıştır. İletkenlikteki bu azalma şu şekilde açıklanabilir. Daha önceki bölümlerde TiO_2 'in c- ZrO_2 içerisinde çözünabilirliği hakkında bilgi verilmişti ve TiO_2 'in ağırlıkça % 10 değerine kadar tamamen c- ZrO_2 kristal kafes içerisinde çözöldüğüne belirtilmişti. Ayrıca TiO_2 ve c- ZrO_2 birlikte bir ara faz veya ikincil faz oluşturup tane sınırlarına da çökelmemiştir. Böylece c- ZrO_2 kristal kafesi içerisinde tamamen ve homojen olarak çözünen Ti^{+4} iyonları O^{2-} iyonlarının kübik kristal kafes içerisinde yer değiştirmelerini engelleyerek iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur. İletkenliğin düşmesine diğer bir sebep ise TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'lerde tane boyutunun katkısız c- ZrO_2 ' ye göre kısmen küçük olmasıdır. Küçük taneli yapı artan tane sınırı oranı ile iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur. Kübik zirkonyadaki iletkenlik oksijen boşluklarının artmasıyla artar [34]. TiO_2 miktarındaki artışla azalan iletkenlik TiO_2 'nin oluşturduğu katı çözeltide Ti^{+4} iyonlarının Zr^{+4} iyonları ile aynı değerlikte olmasından dolayı fazladan oksijen boşluğu oluşturmamasına da bağlanabilir. Başka bir değişle artan TiO_2 miktarı ile TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'deki Y_2O_3 miktarı azalır ve böylece oksijen boşlukları da azalarak iletkenliğin düşmesine sebep olur. Artan TiO_2 miktarı ile azalan iletkenliğe diğer bir sebep ise oksijen iyon boşluklarının Ti^{+4} iyonları tarafından yakalanması olarak da izah edilebilir. Benzer sonuçlar literatürde de elde edilmiş ve açıklanmıştır [35,36]. Artan TiO_2 miktarı ile azalan iletkenlik son olarak şu şekilde izah edilebilir. Bölüm 4.1 ' de ağırlıkça % 5' in üzerindeki TiO_2 ilavesi ile kübik zirkonya kristal yapısının dengesizleştiği ve tetragonal bir zirkonyaya dönüştüğünü söylemiştik. Ayrıca artan TiO_2 miktarı ile de

tetragonal faz oranı da artmıştı. Artan tetragonal fazı $c\text{-ZrO}_2$ 'deki iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur. Çünkü tetragonal zirkonyadaki oksijen boşluğu kübik zirkonyadaki oksijen boşluğundan daha azdır (bilindiği gibi kübik zirkonyada % 8 mol Y_2O_3 , tetragonal zirkonyada ise % 3 mol Y_2O_3 vardır. Daha fazla Y_2O_3 daha fazla oksijen boşluğu demektir).

5.SONUÇLAR

1) XRD sonuçları % 5 TiO_2 katkı oranına kadar sadece kübik kristal yapının

var olduğunu, fakat TiO_2 miktarının % 5 ve üzeri değerlerinde kübik fazla birlikte tetragonal fazıqnda varlığını göstermiştir. XRD sonuçları aynı zamanda % 10 TiO_2 katkı oranına kadar kristal yapıda TiO_2 ve TiZrO_4 fazlarının varlığını göstermemiştir.

2) % 10 oranına kadar TiO_2 c- ZrO_2 matriste tamamen çözünür ve katı çözelti oluşturur. TiO_2 ' nin c- ZrO_2 içerisinde tamamen çözülmesi, Zr^{+4} iyonlarının daha küçük atomik yarıçaptaki Ti^{+4} iyonları tarafından yer değiştirmesine bağlanabilir.

3) Tane boyutu % 1 TiO_2 katkı oranına kadar artmış, bu oranın üzerindeki TiO_2 ilavelerinde ise tane boyutunun azaldığı gözlenmiştir. % 1 oranına kadar TiO_2 katkılı numunelerde tane boyutundaki artış TiO_2 'nin c- ZrO_2 nin kafesi içerisinde tamamen çözünmesine ve iyonların kolayca hareket etmesine bağlanabilir. Ayrıca tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın bulunmaması da bağlanma etkinsinin oluşmamasına ve tanelerin serbestçe büyümesine neden olduğu söylenebilir. Ağırlıkça % 5 üzeri TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki azalma bu numunelerde oluşan tetragonal fazın varlığının sonucudur. Daha küçük tane büyüme oranına sahip olan tetragonal zirkonya daha büyük tane büyüme oranına sahip olan kübik zirkonyadaki tanelerin kabalaşmasını engellemiştir.

4) Kompleks empedans diyagramları sabit TiO_2 katkı oranlarında sıcaklık artışı ile direnç hem tane içi hem de tane sınırında azalmıştır. 300°C ' de tüm TiO_2 oranlarında ideal 3 yarım daire elde edilmiştir. Fakat 300°C ' nin üzerindeki sıcaklıklarda 3 yarım daire elde edilememiş ve her bir sıcaklığa bağlı olarak devre modeli değişmiştir. Ayrıca bu diyagramlarda sabit katkı oranlarında tane içi direnç tane sınırı dirence göre daha yüksektir.

5) Kompleks empedans diyagramları sabit sıcaklıklarda hem tane içi hem de tane sınırı direnç değerlerinin TiO_2 oranındaki artışla birlikte arttığını göstermiştir.

6) Tüm numunelerde test sıcaklığındaki artış ile tüm iletkenlik değerleri artmıştır. İletkenlikteki bu artış sıcaklıktaki artış ile tanelerin büyümesi ve bunun sonucu toplam tane sınırının azalması ile izah edilebilir.

7) Tüm numunelerde TiO_2 miktarındaki artışla tüm iletkenlik değerleri azalmıştır. İletkenlikteki bu azalmanın aşağıdaki sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TiO_2 % 10 ağırlık oranına kadar c- ZrO_2 matrisinde tamamen çözülmüştü. Böylece tamamen ve homojen olarak çözünen Ti^{+4} iyonları O^{2-} iyonlarının kübik kristal kafes içerisinde yer değiştirmesini engelliyerek iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur.

TiO_2 katkılı numunelerde tane boyutunun katkısız c- ZrO_2 ' ye göre küçük olması ve böylece artan tane sınırı oranı ile iletkenlik azalmıştır.

TiO_2 miktarındaki artışla azalan iletkenlik TiO_2 'in oluşturduğu katı çözeltilerde Ti^{+4} iyonlarının Zr^{+4} iyonları ile aynı değerlikte olmasından dolayı fazla oksijen boşluğu oluşturmamasına da bağlanabilir. Başka bir deyişle artan TiO_2 miktarı ile TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ' deki Y_2O_3 miktarı azalmış ve böylece oksijen boşlukları da azalarak iletkenlik düşmüştür. Artan TiO_2 miktarı ile azalan iletkenliğe diğer bir sebep ise oksijen iyon boşluklarının Ti^{+4} iyonları tarafından yakalanması olarak da izah edilebilir.

Artan TiO_2 oranına bağlı olarak c- ZrO_2 matriste oluşan tetragonal zirkonya miktarı da artmıştı. Artan tetragonal faz c- ZrO_2 ' deki iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur. Çünkü tetragonal fazın iletkenliği kübik zirkonyaya göre daha düşüktür.

6.ÖNERİLER

- 1) Farklı metal oksitler ile katılanmış kübik zirkonyadaki mikroyapısal ve elektrik iletkenlik değişimleri belirlenmelidir.
- 2) Tane sınırları TEM ile incelenerek mikroyapı-iletkenlik ilişkisi daha ayrıntılı incelenmelidir.
- 3) TiO_2 katkı oranı % 10'dan daha fazla katılarak TiO_2 ve TiZrO_4 fazlarının oluşumu gözlenmelidir. Ayrıca c- ZrO_2 matriste oluşan bu fazların mikroyapıya ve iletkenliğe olan etkileri incelenmelidir.
- 4) TiO_2 katkısının c- ZrO_2 'nin oda sıcaklığı mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Tiffe E.I., "Fuel Cells" **Universitat Karlsruhe, Institutu Für Werkstoffe Der Elektrotechnik** 23: 44-46 (2003).
2. İnternet : Introduction To Functional Materials http://alpha.qmul.ac.uk/~ugez644/MAT203/fuel_cells.pdf (2006)¹.
3. İnternet : Yakıt Hücreleri , <http://yunus.hacettepe.edu.tr/yilser/yakitpili.htm> (2006)¹.
4. Singhal S.C., " Development of a Multilayer Anode for solid oxide fuel cells ", **Solid State Ionics** ,152-153, 405-410 (2002).
5. Betz U., Sturm A., Löffler J.F., Wagner W., Wiedenmann A., Hahn H., "Microstructural development during final-stage sintering of nanostructured zirconia based ceramics" **Materials Science and Engineering**, A281 : 68-74 (2000).
6. Grain C.F., "Sintering and Heterogeneous Catalysis, Materials Science Research," **J.Am.Ceram.Soc.**, 50(6): 288, (1967).
7. Scott HG., "Phase relationships in the ZrO_2 -- Zr_3N_4 system", "**J.Mater.Sci.**, 10(9) :1527, (1975).
8. Zhang T, Zeng Z., Huang H., Hing P., Kinler J., "Effect of alumina addition on the electrical and mechanical properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics", "**J.Mater. Lett.**, 57, 124-9, (2002).
9. I.G. Lee, I.W. Chen, "Sintering and Grain Growth in Tetragonal and Cubic Zirconia" **Proceedings of 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering** , London, Elsevier, 1, 340,(1988).
- 10.Kwon N.H., Kim G.H., Song "H.S., Lee H.L., "Anisotropy Quantum Beat in Two-Photon Ionization of Coherently Excited Hyperfine States of Na", **Materials Science and Engineering**, A 299 : 185-194, (2001).
- 11.Geçkinli, E. A., İleri "Teknoloji Malzemeleri", **İst. Tek. Üniv. Matb.**, İstanbul. 12-14 , (1992).
- 12.Heuer A. H., Hobbs L. W., Subbarao, E. C., , Zirconia, , Advanced in ceramics, Vol. 12, "Science and Technology of Zirconia", , **The American Ceramic Socieity Inc.**, Columbus, Ohio. 1-24, (1984).

13. Kınıkoğlu, S., "Mullit-Zirkonya Esaslı Seramik Kompozitlerinin Tepkime Sinterlemesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi", Doktora Tezi, **Yıldız Tek. Üniv. Fen Bil. Enst.**, İstanbul, 24-26 (1992).
14. Gulati, S. T., Helfinstine, J. D., Davis, A. D., "Determination of some useful properties of partially stabilized zirconia and application to extrusion dies" , **Journal American Ceramic Socieity**, 59(2) : 211-19, (1980).
15. Marmach, M., Servent, D., Hannink, R.H.J., Murray, M.J., Swain, M.V., Toughened, "PSZ ceramics-their role as advanced engine compenents", **Metal Powder Report**, 7-12, (1984).
16. 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" **The American Ceramic Socieity**, 3 : 286, (1980).
17. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M. S., "Sr-La katkılı Pb(ZrTi)O₃ ve Ca-Pb katkılı BaTiO₃ seramiklerin üretim teknikleri ve özellikleri" , **1. Seramik Kongresi**, Ankara, 27-29, (1981).
18. Özkan O. T., Kınıkoğlu S., Taşar M. S., , "Piezoelektrik Seramiklerin İmalat Teknolojisinin Geliştirilmesi", **TÜBİTAK Raporu**, Ankara, 33-36 (1984).
19. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, "Mn-Cr ve Sr-Ni katkılı kurşun zirkonat titanat piezoelektrik seramik yapımı ve özellikleri", **2. Seramik Kongresi**, Ankara, 12-14 (1985).
20. Tekeli, S., Davies, T. J., "Effect of Y₂O₃ content on sinterebility and grain growth in zirconia-based ceramics", **Material Science And Engineering A**, 297-1-2 :168-175 (2001).
21. Moulson, A. J., Herbert, J.M., "Electroceramics materials, properties, applications" , **Chapman and Hall**, London, 154, (1990).
22. Buchanan, R. J., "Ceramic Materials for Electronics", **Marcel Dekker Inc.**, Newyork, 455, (1990).
23. Doughty, G. R., Hind, D., "The applications of ion conducting trans tech publications", **Key Engineering Materials**, Switzerland Vols., 122-124, 145-162, (1996).

24. Dell, R. M., Hooper, A., "Oxygen Ion Conductors, Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications " **Academic Press**, Newyork, 55-57, (1978).
25. Badwal, S. P.S., "Ceramic superionic conductors", **Materials Science and Technology**, 11 : 568-627, (1994).
26. İnternet : Yakıt hücresinin tarihçesi, Yılser.G., <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/fuelcell.htm> (2006) ¹.
- 27.8. TÜBİTAK , "Elektrikli Araçlar", **TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Enerji ve Çevre Araştırma Enstitüsü Yayınları** ,Kocaeli, 12-14, (2003).
28. Özdemir E., Kılıçaslan. İ. "Yakıt Hücresi ile Güç Üretimi", **5. Uluslar arası Yanma Sempozyumu**, Ankara , 56-65, (1994).
- 29.13. Ponticel. P., "End of Line for Belcing Buses", **Automotive Engineering**, April ,74-78, (2002).
30. Bomba N., Choa Y.H., Sehino T. ve Niiharo K., "Ceramic Society", **Journal of the Europes**, 18 : 693-699, (1998)

¹ : Kaynaklar kısmında kullanılan 2,3 ve 26 numaralı kaynaklar yazılı kaynak bulunamadığından internette alınmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKÇİMEN, Ali
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.01.1982 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 318 95 33
 Cep Telefonu : 0 (505) 313 86 98
 e-mail : aakcimen@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Ün./ Bilg.Eğt.Böl.	2003
Lise	İnönü Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-2006	Isparta İşt.Eng.Meslek Lisesi	Öğretmen
2006 -	Ankara Ort. Eng.Meslek Lisesi	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Futbol, Grafik Tasarım