T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TANTALYUM PENTA OKSİT (Ta_2O_5) VE VANADYUM PENTA OKSİT (V_2O_5) KATKILI SIZDIRMAZLIK CAMI KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

KÜBRANUR ÇATALBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. NESLİHAN TAMSÜ SELLİ

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TANTALYUM PENTA OKSİT (Ta_2O_5) VE VANADYUM PENTA OKSİT (V_2O_5) KATKILI SIZDIRMAZLIK CAMI KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

KÜBRANUR ÇATALBAŞ

YÜKSEK LİSANS
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. NESLİHAN TAMSÜ SELLİ

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF SEALING GLASS COMPOSITIONS WITH TANTALUM PENTA OXIDE (Ta_2O_5) AND VANADIUM PENTA OXIDE (V_2O_5) ADDITIVES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

KÜBRANUR ÇATALBAŞ

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

ADVISOR: ASSOC. PROF. NESLİHAN TAMSÜ SELLİ

JULY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/07/2024 tarih ve 2024/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kübranur ÇATALBAŞ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ

ÜYE : Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE : Dr. Betül YILDIZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
……/……./...…. tarih ve …..…/…..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmanın amacı CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_5-SiO_2 cam sistemine Ta_2O_5 ve V_2O_5 katkılayarak bu camların kristalleşme kinetiğini incelemek ve katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere sızdırmazlık camı geliştirmektir. Yapılan literatür araştırmaları ışığında Ta_2O_5 ve V_2O_5 katkısının camsı geçiş sıcaklığını (Tg) düşüreceği, iyi bir ıslanabilirlik sağlayacağı ve kullanıldıkları altlıklara iyi yapışacağı ön görülmüştür. Ayrıca kompozisyona Ta_2O_5 ve V_2O_5 eklenmesinin bir nedeni ise bor uçuculuğunu engellemektir. Camlar 1400 °C'de ergitildikten sonra eriyik söndürme yöntemi ile soğuk suya dökülerek cam eldesi gerçekleştirilmiştir. Cam oluşumu X-ışını Kırınımı Analizi yapılarak her kompozisyon için doğrulanmıştır. Camların kristalizasyon kinetiği çalışmaları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri analizi ve ısı mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Yapılan kinetik çalışmaların ardından kristalleşme için en düşük aktivasyon enerjisine sahip kompozsiyon T1/V1 kompozisyonu olmuştur. Kristalizasyon mekanizması hakkında bilgi veren Avrami parametresi değerleri T1/V1 kompozisyonu için 3,088 hesaplanırken diğer tüm cam kompozisyonları için 1'den düşüktür. Bu da T1/V1 kompozisyonu dışındaki diğer tüm kompozisyonlarda yüzey kristalleşme görüldüğünü göstermektedir. Cam kompozisyonların termal genleşme katsayıları Mayer ve Havas yöntemi ile hesaplanmıştır. Camların cam-seramiğe dönüştürülmesi için en uygun sıcaklık yapılan ısı mikroskobu analizi sonucunda 850 °C olarak belirlenmiştir. Isıl işlem sonrası T1/V1, T2, T3, V2, V3 cam-seramiklerinin her birinde wollastonit, stronsiyum alüminyum silikat, stronsiyum alüminyum oksit, bizmut oksit fazları görülmüştür. T4 ve V4 cam-seramiklerinde bizmut oksit fazı bulunmamaktadır. Ayrıca T2, T3, T4 cam-seramiklerinde tantalyum oksit fazı görülürken, V2, V3, V4 cam-seramiklerinde vanadyum oksit fazı belirlenmiştir. Bu fazların her ikisi de camsı yapıya gömülü, çubuk şeklinde kristallerdir. Yapılan kinetik çalışmaların ardından sekiz cam kompozisyonu arasından en uygun iki tanesi seçilmiş ve bu iki kompozisyona sızdırmazlık testleri uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cam-seramikler, Sızdırmazlık Camları, Katı Oksit Yakıt Hücreleri

ABSTRACT

The aim of this study is to examine the crystallization kinetics of these glasses by adding Ta_2O_5 and V_2O_5 to the CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_5-SiO_2 glass system and to develop sealing glass for use in solid oxide fuel cells. In the light of the literature research, it was predicted that Ta_2O_5 and V_2O_5 additives would lower the glass transition temperature (Tg), provide good wettability and adhere well to the substrates on which they are used. Additionally, one reason for adding Ta_2O_5 and V_2O_5 to the composition is to prevent boron volatility. After the glasses were melted at 1400 °C, glass was obtained by pouring them into cold water using the melt quenching method. Glass formation was confirmed for each composition by performing X-ray Diffraction Analysis. Crystallization kinetics studies of glasses were carried out using DSC analysis and heat microscopy. Following the kinetic studies, the composition with the lowest activation energy for crystallization was the T1/V1 composition. The Avrami parameter values, which provide information about the crystallization mechanism, are calculated as 3.088 for the T1/V1 composition, while they are lower than 1 for all other glass compositions. This shows that surface crystallization is observed in all compositions except the T1/V1 composition. Thermal expansion coefficients of glass compositions were calculated by the Mayer and Havas method. The most suitable temperature for converting glasses into glass-ceramic was determined as 850 °C as a result of heat microscope analysis. After heat treatment, wollastonite, strontium aluminum silicate, strontium aluminum oxide and bismuth oxide phases were observed in each of the T1/V1, T2, T3, V2, V3 glass-ceramics. There is no bismuth oxide phase in T4 and V4 glass-ceramics. In addition, while tantalum oxide phase was observed in T2, T3, T4 glass-ceramics, vanadium oxide phase was determined in V2, V3, V4 glass-ceramics. Both of these phases are rod-shaped crystals embedded in the glassy structure. Following the kinetic studies, the three most suitable glass compositions were selected among eight glass compositions and sealing tests were applied to these three compositions.

Keywords: Glass-ceramics, Sealing Glasses, Solid Oxide Fuel Cells

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez yazım sürecim boyunca bana yol gösteren, benimle bilgi ve tecrübelerini paylaşan kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli'ye, yine süreç boyunca hep yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Neslihan Başaran'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalara katkılarından dolayı sayın hocam Doç. Dr. Aligül Büyükaksoy'a teşekkür ederim. Yine deneysel çalışmalardaki yardımlarından ötürü Ünsal Ünver'e, laboratuvar çalışmalarımda her zaman destek veren bölümümüz uzmanı Öğr. Gör. Ahmet Nazım ve bölümümüz teknikeri Adem Şen'e teşekkür ederim. Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitim sürecimde de benim yanımda olan, bana inanan ve güvenen, sevgilerini ve desteklerini bir an olsun esirgemeyen annem Nurhan Çatalbaş, babam Sami Çatalbaş ve kardeşim Salih Said Çatalbaş'a da teşekkür ederim. Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 122M536 numaralı 1001 projesi ile desteklenmiştir. Destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1. Yakıt Hücreleri	3
2.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi	4
2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	6
2.4. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	8
2.4.1 Alkalin Yakıt Hücreleri	8
2.4.2 Polimer Elektrot Membran Yakıt Hücreleri	8
2.4.3 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri	9
2.4.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri	9
2.4.5 Katı Oksit Yakıt Hücreleri	10
2.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri ve Bileşenleri	10
2.5.1 Anot	11
2.5.2 Katot	12
2.5.3 Elektrolit	12
2.5.4 Sızdırmazlık Elemanı	13
3. CAM-SERAMİKLER	15
3.1. Cam-seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi	15
3.2. Kristalleştirme Aşaması ve Cam-seramik Oluşturulması	17
3.3. Cam-seramiklerin Uygulama Alanları	18
3.4. Sızdırmazlık Elemanı Olarak Cam-seramikler	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
4.1. Camın Elde Edilmesi	25
4.2. Camın Kristalizasyon Çalışmaları	27
4.2.1 Camın Termal Analizi	27
4.2.2 Cam Oluşturma Eğilimi	28
4.2.3 Isı Mikroskobu	29
4.2.4 Cam Kompozisyonlarının Termal Genleşme Katsayısının Hesaplanması	29
4.3. Cam-seramiğin Elde Edilmesi	29
4.3.1 XRD ile Fazların Belirlenmesi	29
4.3.2 Cam-seramiklerin Mikroyapı Çalışmları	30

4.4. Sızdırmazlık Testleri 30
5. SONUÇLAR 31
5.1. Cam Fritlerin Karakterizasyonu 31
5.2. Kristalizasyon Kinetiği 34
5.3. Cam Oluşturma Eğilimi 40
5.4. Termal Genleşme Katsayıları 41
5.5. Sinterlenme Davranışı 45
5.6. XRD ile Fazların Tayini ve Cam-seramiklerin Mikroyapı Çalışmaları 49
5.7. Sızdırmazlık Testleri 55
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57
6.1. Genel Sonuçlar 57
6.2. Öneriler 58

KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 68
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR 69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrat derece
%	:	Yüzde
dk	:	Dakika
m	:	Metre
cm	:	Santimetre
mm	:	Milimetre
nm	:	Nanometre
µm	:	Mikrometre
atm	:	Atmosfer
MPa	:	Megapaskal
kJ	:	Kilojul
ΔH	:	Entalpi
kW	:	Kilowatt
kV	:	Kilovolt
mA	:	Miliamper
ΔG	:	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔU_0	:	Termodinamik denge voltajı
F	:	Faraday sabiti
R	:	Evrensel gaz sabiti
E_a		Aktivasyon enerjisi
YSZ	:	İtriya stabilize zirkonya
Ta	:	Tantalyum
V	:	Vanadyum
Nb	:	Niyobyum
Sr	:	Stronsiyum
Si	:	Silisyum
O	:	Oksijen
Al	:	Alüminyum
Ca	:	Kalsiyum
CaO	:	Kalsiyum oksit
SrO	:	Stronsiyum oksit
B_2O_3	:	Borik oksit
Al_2O_3	:	Alümina
Bi_2O_3	:	Bizmut oksit
SiO_2	:	Silisyum dioksit
BaO	:	Baryum oksit
MgO	:	Magnezyum oksit
ZnO	:	Çinko oksit
Ta_2O_5	:	Tantalyum penta oksit
V_2O_5	:	Vanadyum penta oksit
P_2O_5	:	Fosfor penta oksit
Li_2CO_3	:	Lityum karbonat
K_2CO_3	:	Potasyum karbonat
Nb_2O_5	:	Niyobyum penta oksit
CTE	:	Termal genleşme katsayısı
S	:	Siemens
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetri

XRD	:	X-ışını kırınımı
DTA	:	Diferansiyel termal analiz
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	:	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	:	Ergime sıcaklığı
Tp	:	Kristalleşme sıcaklığı
N	:	Avrami parametresi
ΔT	:	Kristalizasyon zirvesinin yarı yüksekliğinde genişliğin uç noktasına karşılık gelen sıcaklık farkı
COE	:	Cam oluşturma eğilimi
KOYH	:	Katı oksit yakıt hücresi
OCV	:	Açık devre potansiyeli
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1:	Yakıt hücresinin tarihsel gelişiminin şematik gösterimi.	6
Şekil 2.2:	Yakıt hücresinin çalışma prensibi.	8
Şekil 2.3:	KOYH konusunda yapılan yayınların yıllara göre dağılımı.	11
Şekil 3.1:	Yayınlanan cam-seramik makale sayısının yıllara göre değişimi.	16
Şekil 3.2:	Cam-seramikler için proses, yapı, özellik ve performans arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram.	17
Şekil 3.3:	Camdan cam-seramik elde etme aşamaları a) çekirdek oluşumu b) çekirdeklerde kristal büyümesi c) cam-seramik malzemenin mikroyapısı.	18
Şekil 3.4:	Sızdırmazlık sağlayan camların KOYH'de kullanımının şematik gösterimi.	20
Şekil 4.1:	Eriyik söndürme yöntemi ile cam elde edilmesi.	26
Şekil 5.1:	T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının XRD analiz grafiği.	31
Şekil 5.2:	V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının XRD analiz grafiği.	32
Şekil 5.3:	T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının tane boyutu dağılımı grafiği.	33
Şekil 5.4:	V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının tane boyutu dağılımı grafiği.	33
Şekil 5.5:	T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının DSC analiz grafiği.	35
Şekil 5.6:	V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının DSC analiz grafiği.	36
Şekil 5.7:	T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının $\ln(Tp^2/ß)$ vs 1/Tp grafiği.	37
Şekil 5.8:	V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının $\ln(Tp^2/ß)$ vs 1/Tp grafiği.	37
Şekil 5.9:	Isı mikroskobu analizi sonuçları.	46
Şekil 5.10:	Tantalyum katkılı kompozisyonların ısı mikroskobu analizi grafikleri.	47
Şekil 5.11:	Vanadyum katkılı kompozisyonların ısı mikroskobu analizi grafikleri.	48
Şekil 5.12:	Tantalyum oksit katkılı camların 850 °C'de ısıl işlem sonrası XRD grafiği.	49
Şekil 5.13:	Vanadyum oksit katkılı camların 850 °C'de ısıl işlem sonrası XRD grafiği.	50
Şekil 5.14:	Termal olarak dağlanmış a) T1 b) T2 c) T3 ve d) T4 numunelerinin SEM görüntüleri.	51
Şekil 5.15:	a) T2 numunesinin SEM görüntüsü b) W olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu c) Sa olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu d) s olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu ve e) B olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.	52
Şekil 5.16:	a) T3 numunesinin SEM görüntüsü b) T3 numunesinin SEM görüntüsü ve T olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.	53
Şekil 5.17:	Termal olarak dağlanmış a) V1 b) V2 c) V3 ve d) V4 numunelerinin SEM görüntüleri.	54
Şekil 5.18:	a) S olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu b) W olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu c) V4 numunesinin SEM	54

görüntüsü d) V olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu ve
e) Sa olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.
Şekil 5.19: T4 camına uygulanan OCV ölçümü grafiği. 55
Şekil 5.20: Sızdırmazlık testi sırasında çatlayan numunenin görüntüsü. 55

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 4.1:	Ta2O5 katkılı sızdırmazlık camı kompozisyonu detayları.	25
Tablo 4.2:	V2O5 katkılı sızdırmazlık camı kompozisyonu detayları.	25
Tablo 5.1:	T1, T2, T3 ve T4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre kristalleşme ve cam geçiş sıcaklıkları ile ΔT sıcaklıkları.	38
Tablo 5.2:	V1, V2, V3 ve V4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre kristalleşme ve cam geçiş sıcaklıkları ile ΔT sıcaklıkları.	38 39
Tablo 5.3:	T1, T2, T3 ve T4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre Avrami parametreleri.	40
Tablo 5.4:	V1, V2, V3 ve V4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre Avrami parametreleri.	
Tablo 5.5:	T1 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	41
Tablo 5.6:	T2 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	42
Tablo 5.7:	T3 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	42
Tablo 5.8:	T4 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	43
Tablo 5.9:	V1 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	43
Tablo 5.10:	V2 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	44
Tablo 5.11:	V3 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	44
Tablo 5.12:	V4 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.	45

1. GİRİŞ

Giderek artan dünya nüfusunun beraberinde getirdiği en mühim sorunlardan biri de giderek artan enerji ihtiyacıdır. Günümüzde hala enerji ihtiyacının çok büyük bir kısmı yenilenebilir olmayan fosil yakıtların kullanımıyla karşılanmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı esnasında CO_2 gibi zararlı gazların çevreye salınması gibi olumsuz etkiler hâlihazırda bilinmektedir. Bu durum küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi birçok ciddi sorunun temelinde yer almaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıt rezervlerinin bir gün tükeneceği de ortadadır. Dolayısıyla bilim insanları temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları için arayışa geçmişlerdir.

Çevreye duyarlı enerji dönüşüm teknolojilerini içinde barındıran katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) yakıttan elektrik üretimini sağlayan ekipmanlar olarak tanımlanmaktadır. Yakıt olarak çeşitli hidrokarbonları kullanan bu enerji dönüşüm üniteleri kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çevirdikleri için katalizör gerektirmez ve çevreye zararlı herhangi bir gaz salınımına sebep olmazlar **[1].** Çalışma sıcaklıklarındaki yüksek verimlilik dikkat çekici özelliklerinden sadece biridir. Ayrıca, yapısı diğer yakıt hücrelerine göre daha basittir. Katı oksit yakıt hücresi, dünyanın enerji kaynaklarının tükenmesini azaltabilecek en önemli çözüm yöntemlerinden biridir.

KOYH birçok bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan biri de sızdırmazlık (conta) bileşenidir. Sızdırmazlık bileşenleri için, genellikle yüksek mekanik mukavemetleri, sıcaklıkla birlikte altlığa yapışabilme kabiliyeti ve yapısında kontrollü oluşturulan kristaller sayesinde kontrol edilebilir termal genleşme katsayısı değerlerinden dolayı cam-seramik malzemeler seçilmektedir. Katı oksit yakıt hücresinin sızdırmazlık sağlayan ve dolgu macunu şeklinde kullanılacak olan bileşeninin belli başlı mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip olması istenmektedir. Sızdırmazlık halen katı oksit yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki en önemli engellerden biridir. Sızdırmazlık malzemesinin uzun ömürlü olması, ısıtma soğutma çevrimlerine, sıcaklık gradyanına ve ani ısıl şoklara dayanıklı ve uzun ömürlü olması beklenmektedir. Bu özeliklerin tümünü sağlayan bir sızdırmazlık malzemesi henüz ticari olarak bulunmamaktadır. Dünyada cam-seramik malzemeleri geliştiren birçok firma olmasına rağmen KOYH çalışma şartlarına uygun cam-seramik malzeme geliştiren

sadece birkaç firma bulunsa da geliştirdikleri ürünleri pazara sunmamaktadırlar **[2]**. Bu nedenle KOYH sızdırmazlık malzemelerinde yapılacak iyileştirme sıcaklık gradyenti altındaki davranışlarının incelenmesi KOYH'lerinin ticarileşmesi açısından büyük önem arz etmektedir.

Literatürdeki bilgiler ışığında etkin olabilecek oksitler ve KOYH sistemindeki zorluklar dikkate alınarak bu çalışmada 2 farklı ana kompozisyon üzerinden gidilerek kompozisyonlar hazırlanmıştır. İlk olarak ana matriks olarak CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 camı baz alınmış ve Ta_2O_5 katkılandırılmıştır. Ta_2O_5'in genellikle cam kompozisyonlarında kullanıldıklarında camın camsı geçiş sıcaklığını (Tg) düşürdüğü, iyi bir ıslanabilirlik sağladığı, kompozisyonun termal, kimyasal kararlılığını arttırdığı ve kullanıldıkları altlıklara iyi yapıştığı bilinmektedir **[3] - [5]**. İkinci olarak da yine aynı ana cam matriks yapısı baz alınarak V_2O_5 katkılandırılmıştır. Vanadyum açısından zengin olan cam bileşimlerinin tantalyum penta oksitte olduğu gibi yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Sızdırmazlık camlarında V_2O_5 katkısı ile ilgili yapılan çalışmalar ise oldukça azdır. Bu çalışmalar fosfor penta oksit katkısı ile birlikte kullanılmıştır **[6]**. Ancak, bu çalışmada V_2O_5 bileşeni Bi_2O_3 ile birlikte kullanılmıştır. Daha önceden bu şekilde bir kompozisyonla V_2O_5'in kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada Ta_2O_5 ve V_2O_5'in seçilmesinin diğer bir nedeni ise, bor uçuculuğunu engellemektir. KOYH'de sızdırmazlık camlarında bulunan uçucu bor türleri genellikle katot ile reaksiyona girerek katot aktivitesini azaltmaktadır. Hazırlanan bütün kompozisyonların termal genleşme katsayılarının sızdırmazlık malzemeleri için gereken aralıkta ($9x10^{-6}$ - $12x10^{-6}$ 1/°C aralığında) olması beklenmektedir.

Her iki cam kompozisyonunun da katı oksit yakıt hücrelerinde sızdırmazlık elemanı olarak kullanılabilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda cam kompozisyonlarının eriyik söndürme yöntemi ile elde edilmesi ve kristalleşme kinetikleri araştırılmıştır.

2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bölümden oluşan ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir.

2.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi, günümüzde çevre dostu, sürdürülebilir ve yüksek verimli enerji dönüşüm sistemleri sağlayan elektrokimyasal bir cihazdır **[7]**. Yakıt hücreleri, yakıt hücresine giren ve çıkan reaktan akışlarına sahip açık sistemlerdir, bu da onları enerji depolamadıkları için pillerden farklı kılar. Enerji depolayan pillerin aksine yakıt hücreleri, bir yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürmek için kullanılır. Anotta metanol, karbondioksit ve proton üretmek üzere oksitlenir. Protonlar elektrolit yoluyla katoda doğru hareket eder. Katotta oksijen, su oluşturmak üzere indirgenir. Elektronlar harici bir devre boyunca anottan katoda doğru hareket eder. Metanol, olası birçok yakıttan sadece biridir; en yaygın yakıt hidrojen gazıdır. Yakıt hücreleri, hidrojen gazı gibi birçok farklı yakıt türünden elektrik enerjisi üretirler **[8].**

Hidrojen gazı gibi birçok farklı yakıt türünden elektrik enerjisi üreten yakıt hücrelerinin en önemli özelliklerinden biri, yakıtın elektrik enerjisine dönüştürülmesindeki yüksek verimdir. Termal motorlar Carnot döngüsünün verimliliği ile sınırlıyken yakıt hücreleri bununla sınırlanmazlar. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdüğü için, yakıtın ısıya, mekanik enerjiye ve ardından elektrik enerjisine dönüştürülmesindeki tipik kayıplar ortadan kalkar. Yakıt hücresi verimi, yan ürün olarak ortaya çıkan ısı tamamen kullanıldığında daha da artar **[9]**.

Tipik akünün aksine, yakıt hücreleri çevrilmez, ancak sürekli yakıt ve oksidan akışıyla süresiz çalışırlar. Yakıt ve oksidan sağlandığı sürece şarj edilmeleri gerekmez, sessiz ve verimli çalışırlar ve yakıt olarak hidrojen kullanıldığında atık olarak sadece içme suyu üretirler. Bu özellikleri nedeniyle, yakıt hücreleri sıfır emisyonlu bir motor olarak adlandırılırlar **[8], [9]**.

Yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan seramik yakıt hücreleri, yüksek verimlilik, malzeme korozyonu ve elektrolit yönetimi sorunlarını ortadan kaldıran seramik elektroliti

sayesinde diğer yakıt hücresi teknolojilerinden ayrılırlar. Seramik yakıt hücreleri, malzeme korozyonu ve elektrolit yönetimi sorunlarına çözüm sunan seramik elektroliti sayesinde daha dayanıklı ve daha uzun ömürlüdür **[4]**.

Özetle yakıt hücreleri, herhangi bir mekanik enerji uygulamadan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek yüksek verim sağlayan temiz ve sürdürülebilir bir enerji dönüşüm sistemi olduğu söylenebilir. Diğer geleneksel sistemlerle karşılaştırıldığında, yakıt hücreleri daha verimlidirler ve daha az kirliliğe neden olurlar.

2.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi

Yakıt hücrelerinin başlangıcı 19.yüzyıla dayanmaktadır. İlk olarak "gazlı voltaik pil" olarak bilinen yakıt hücresi, 1842 yılında William Grove tarafından icat edildi. Grove, gaz halindeki voltaik bataryasında reaktif olarak hidrojen ve oksijen içeren platin elektrotlar ve sülfürik asit elektrolit kullandı. Bu deneyler, daha sonraları yakıt hücresinin temelini oluşturan ilke ve teknolojilerin geliştirilmesinde önemli bir adım oldu. Tarihsel olarak yakıt hücresinin gelişimine baktığımızda, Grove'un platin elektrotlar ve sülfürik asit elektroliti kullanarak oluşturduğu gazlı voltaik pil ile başlayan süreç, günümüzde farklı tiplerde yakıt hücreleri ile devam etmektedir **[9]**.

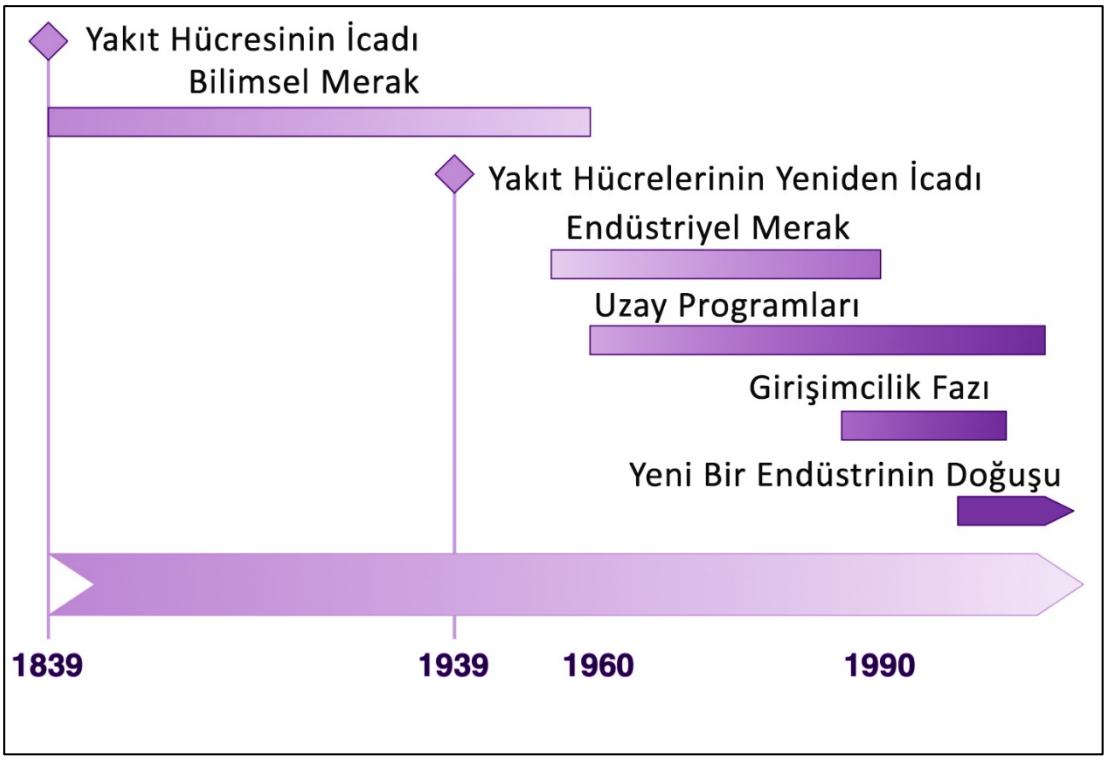
1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücresinin bileşenlerinin (elektrotlar, elektrolit, oksitleyici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) birbirine bağlantısını deneysel olarak belirledi. O zamanlar Grove, gaz pilindeki eylemin elektrot, elektrolit ve gaz arasındaki temas alanında gerçekleştiğini tahmin etmişti ancak hâlâ anlaşılması gereken çok şey vardı. Ostwald, yakıt hücrelerindeki fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarla ilgili öncü çalışmaları sayesinde bu alanda daha ileri araştırmalara temel oluşturdu. 1896'da William W. Jacques pratik uygulamaları olan ilk yakıt hücresini geliştirdi ve 1900'de Walther Nernst zirkonyumu katı elektrolit olarak ilk kez kullandı **[11]**.

On dokuzuncu yüzyılın sonlarında ve yirminci yüzyılın başlarında yakıt hücreleri alanında önde gelen araştırmacılar William W. Jacques ve Emil Baur'du **[6]**. 1921'de Baur ilk erimiş karbonat yakıt hücresini inşa etti. Jacques, yüksek güçlü sistemler kuran ilk kişiydi.

1933'ün başlarında Thomas Francis Bacon, pratik kullanıma sahip, hidrojen ve oksijenden yapılmış ilk yakıt hücresini geliştirdi. Yakıt hücresi, elektrokimyasal işlemler yoluyla havayı ve hidrojeni doğrudan elektriğe dönüştürdü. 1939'da elektrolitin elektrotların gözeneklerine taşmasını önlemek için yüksek basınçta (200 atm) çalışan nikel elektrotlu bir hücre inşa etti. İkinci Dünya Savaşı sırasında Bacon, Kraliyet Donanması'nın denizaltılarında kullanılmak üzere bir yakıt hücresi geliştirdi. 1958'de Britanya Ulusal Araştırma Geliştirme Kurumu'na 25,4 mm çapında elektrotlara sahip alkalin yakıt hücresini sundu. Bacon'un yakıt hücreleri, yüksek maliyetlerine rağmen, Bacon'un Apollo uzay aracında kullanılan yakıt hücresine ilişkin çalışmasının patentini alan Pratt & Whitney firmasının dikkatini çekti. 1959 yılında Marshall Aerospace şirketinin desteğiyle 40 hücreli, 5 kW gücünde ve %60 verimli bir yakıt hücresini tanıttı **[11]**. 1965 yılında ABD Donanması Elektronik Bölümü ile ortaklaşa olarak bu hücre, izole yerlerde elektrik enerjisi üretmeye de elverişli olduğundan, işletmesinde başarılı oldu **[13]**.

Katı oksit yakıt hücresi de yirminci yüzyılın başında geliştirildi. Gelişimi 1930'ların sonlarında Baur ve Preis'in seramik elektrolit hücreleri üzerinde yaptığı çalışmalar ile başladı. 1940'larda Davtyan, o tarihe kadar analiz edilenlerden daha iyi iyonik iletkenlik tepkisine sahip bazı seramik katıları da inceledi. Fakat ancak 1950'li yıllardan sonra, Hollanda'nın Lahey kentindeki Central Teknik Enstitüsü, Pensilvanya'daki Consolidation Coal Company ve New York Schenectady'deki General Electric arasında bir ortaklık kurulduğunda, bu tür bir yakıt hücresinin geliştirilmesi ve elektrik enerjisi için uygun bir kaynak olarak kullanılması mümkün oldu **[14]**.

1973'te petrol krizi nedeniyle birçok hükümet, güvenilir ve sürdürülebilir elektrik üretimi için alternatif kaynakların geliştirilmesini destekledi. Dolayısıyla bu on yıldan itibaren yakıt hücrelerinin araştırılması ve geliştirilmesinde bir artış oldu. 2000 yılından itibaren ise evlerde kullanılmasının yanı sıra, ticaret ve endüstriye yönelik otomobillerde, otobüslerde, taşınabilir pillerde ve sabit enerji üretiminde kullanılmak üzere ticarileştirilmeye başlandı **[13]**. Yakıt hücresinin gelişim süreci **Şekil 2.1**'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Yakıt hücresinin tarihsel gelişiminin şematik gösterimi **[13].**

2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Çoğu yakıt hücreli güç sistemi bir dizi bileşenden oluşur. Bu bileşenler şu şekilde sıralanabilir:

•Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği birim hücreler

•İstenilen çıkış kapasitesine sahip üniteler oluşturmak için bireysel hücrelerin elektriksel olarak bağlanmasıyla modüler olarak birleştirildiği yığınlar

•Diğer yardımcı ve arayüz fonksiyonlarının yanı sıra besleme akışı koşullandırma (gerekirse bir yakıt işlemcisi dahil), termal yönetim ve elektrik gücü koşullandırma sağlayan bileşenlerden oluşan tesis dengesi

Yakıt hücreleri, kimyasal reaksiyonun serbest enerjisinin elektrik enerjisine (elektrik akımı yoluyla) dönüştürüldüğü galvanik hücrelerdir. Bir kimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi hücre voltajıyla şu şekilde ilişkilidir:

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \tag{2.1}$$

Burada n reaksiyona dahil olan elektronların sayısıdır, F Faraday sabitidir ve ΔU_0 bir akım akışı olmadığında hücrenin termodinamik denge için voltajıdır. Yakıt

hücrelerindeki anot reaksiyonu ya hidrojenin doğrudan oksidasyonu ya da metanolün oksidasyonu şeklindedir. Bir reformasyon adımı yoluyla dolaylı bir oksidasyon da meydana gelebilir. Yakıt hücrelerindeki katot reaksiyonu ise çoğu durumda havadan gelen oksijenin indirgenmesidir **[15]**.

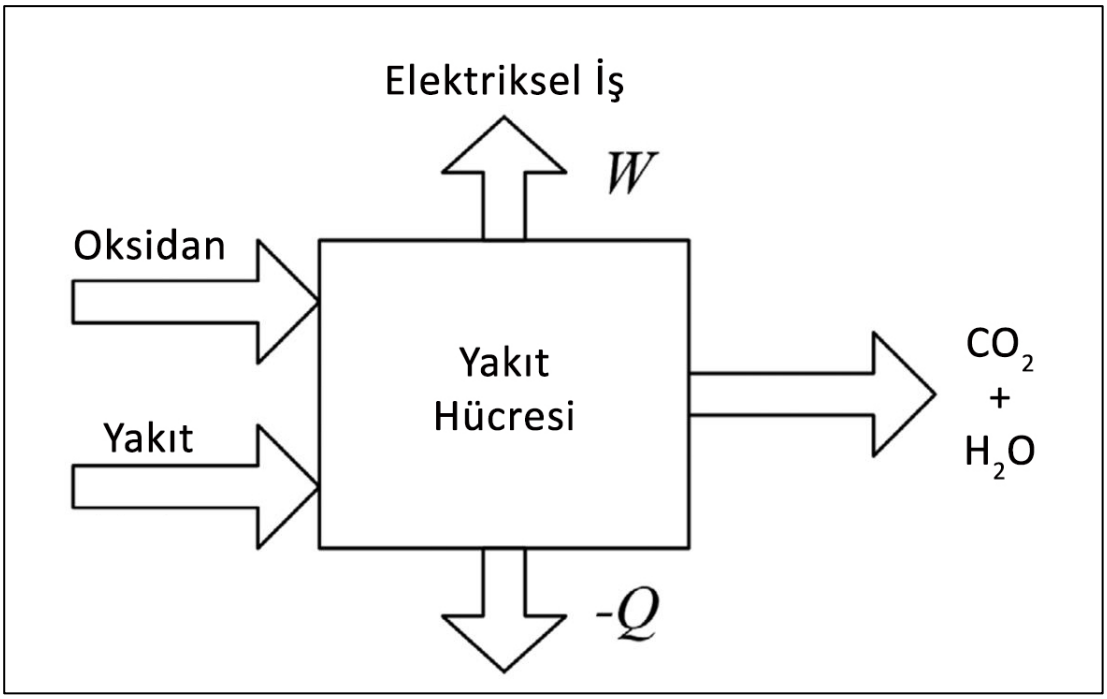
Tüm yakıt hücrelerinin temel yapısı benzerdir: hücre, elektrolitle ayrılan ve harici bir devreye bağlanan iki elektrottan oluşur. Elektrotlara yakıt veya oksidan (örn. hidrojen veya oksijen) sağlamak için elektrotlar gaz veya sıvı akışına maruz bırakılır. Elektrotların gaz veya sıvı geçirgen olması ve dolayısıyla gözenekli bir yapıya sahip olması gerekir. Gaz difüzyon elektrotlarının yapısı ve içeriği oldukça karmaşıktır ve pratik uygulama için önemli ölçüde optimizasyon gerektirir. Elektrolitin mümkün olduğu kadar düşük gaz geçirgenliğine sahip olması gerekir **[15]**. Yakıt hücrelerini genel olarak ele alırsak, anotta (negatif elektrot), yakıt karbondioksit ve proton üretmek üzere oksitlenir. Protonlar elektrolit üzerinden katoda (pozitif elektrot) doğru hareket eder. Katotta oksijen indirgenerek su oluşturulur. Elektronlar, harici bir devre aracılığıyla anottan katoda doğru hareket eder ve kimyasal reaksiyonlar şu şekildedir **[7]**:

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Şekil 2.2 yakıt hücresinin çalışma prensibini şematik olarak göstermektedir. Oksidan ve yakıt girişinin ardından ürün olarak karbon dioksit ve su üretilir. Bu elektrokimyasal reaksiyon sonucu kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür.



Şekil 2.2: Yakıt hücresinin çalışma prensibi.

2.4. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

2.4.1 Alkalin Yakıt Hücreleri

Bu hücreler yeterli güç sağlayabilen ilk pratik çalışan yakıt hücresi olarak kabul edilmektedirler. Özellikle ulaştırma sektörüne önemli ölçüde yardımcı oldular. Ay'a yapılan Apollo görevlerinde, uzay mekiği yörünge aracında ve Gemini uzay aracında elektrik güç kaynağı olarak alkali yakıt hücresi kullanıldı. Bu teknoloji, Grove tarafından yakıt hücresinin icat edilmesinden 100 yıl sonra, İngiliz mühendis Francis T. Bacon'un 1939'daki öncü çalışmasının bir sonucudur **[16]**. Alkalin yakıt hücreleri daha düşük maliyet, yüksek dayanıklılık, iyi dahili termal yönetim ve kirliliklerin kolayca giderilmesi gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, bu hücreler yaygın olarak ticarileştirilmemiştir çünkü nispeten düşük güç yoğunluğu gibi belirgin bir kusurları vardır **[17]**.

2.4.2 Polimer Elektrot Membran Yakıt Hücresi

Proton değişim membranlı yakıt hücresi olarak da anılan bu güç kaynağı, bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal reaksiyon yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu yakıt hücreleri, düşük kirlilik emisyonları ve düşük çalışma sıcaklığı avantajları nedeniyle ilgi toplamaktadırlar. Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı ve

çevre dostu olmaları, onları küçük ölçekli uygulama pazarı için oldukça çekici kılmaktadır **[18]**. Polimer elektrot membran yakıt hücreleri taşınabilir güç kaynağı, askeri uygulamalar, sabit güç kaynağı, ulaşım ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Taşınabilir yakıt hücreleri; kompakt, hafif, yüksek verimlilik ve dayanıklılık avantajları nedeniyle cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda ve oyuncaklarda yaygın olarak kullanılmaktadır **[19]**.

2.4.3 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri

Bu güç kaynağı elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanan bir yakıt hücresidir. Fosforik asit kullanımı su basıncını en aza indirir, dolayısıyla fosforik asit yakıt hücresinde su yönetimi zor değildir. Bu yakıt hücresinin ana sınırlaması, diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında daha düşük verimliliğe sahip olmasıdır. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 150–250 °C'dir **[20]**.

2.4.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleridir. Genel olarak 650 °C'de çalışırlar. Bu yüksek çalışma sıcaklığı, %48-49'a kadarı elektrik gücü olmak üzere %90'lık genel termal verimlilik sağlar. Elektrolit olarak karbonatlar (Li_2CO_3, K_2CO_3) kullanılır. Elektrotlar nikel (Ni) malzemelerden oluşur. Anot, mikroyapısal stabilite için tipik olarak Krom (Cr) veya Alüminyum (Al) ile alaşımlanan Ni'den yapılır ve katot, yerinde lityumlanmış nikel oksitten yapılır **[21]**.

2.4.5 Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Bu yakıt hücresindeki elektrolit katı, gözeneksiz bir metal oksittir ve yük taşıyıcıları oksijen iyonlarıdır. Elektrolit her zaman katı halde kalır. Katı oksit yakıt hücresi 700–1000 °C arasında çalışır. Çalışma sıcaklığı çok yüksek olduğundan reaksiyon hızı da yüksektir. Bu özelliğinden dolayı bu tip yakıt hücrelerinin çalışması için katalizörlere gerek yoktur **[20]**. Katı oksit yakıt hücreleri temiz ve sürdürülebilir enerji üretimi için umut verici bir teknoloji olarak geniş çapta incelenmiştir. Ancak yüksek çalışma sıcaklığı, bozulma ve maliyet gibi çeşitli zorluklar söz konusudur **[22]**.

2.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri ve Bileşenleri

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), dünyanın enerji kaynaklarının tükenmesini azaltabilecek en önemli çözüm yöntemlerinden biridir. KOYH, gaz halindeki yakıtları

(hidrojen, karbon monoksit ve metan gibi) bir oksitleyici ile (hava) elektrokimyasal etkileşime sokarak, bu yakıtları elektrik enerjisine ve ısıya dönüştürebilen bir enerji dönüşüm ünitesidir **[1], [23]**. Elektrokimyasal prensibe göre çalışırlar ve bu nedenle KOYH, Carnot çevrimi ile sınırlı değildir. KOYH yüksek dönüşüm verimliliği nedeniyle kimyasal bileşimlerden elektrik üretmek için çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle KOYH, geniş bir uygulama yelpazesi ile (küçük ünitelerden büyük ölçekli enerji santrallerine dönüşme potansiyeli gibi) temiz enerji üretmek için umut verici teknolojilerin başında yer almaktadır **[2]**.

Katı oksit yakıt hücreleri:

• Katot,

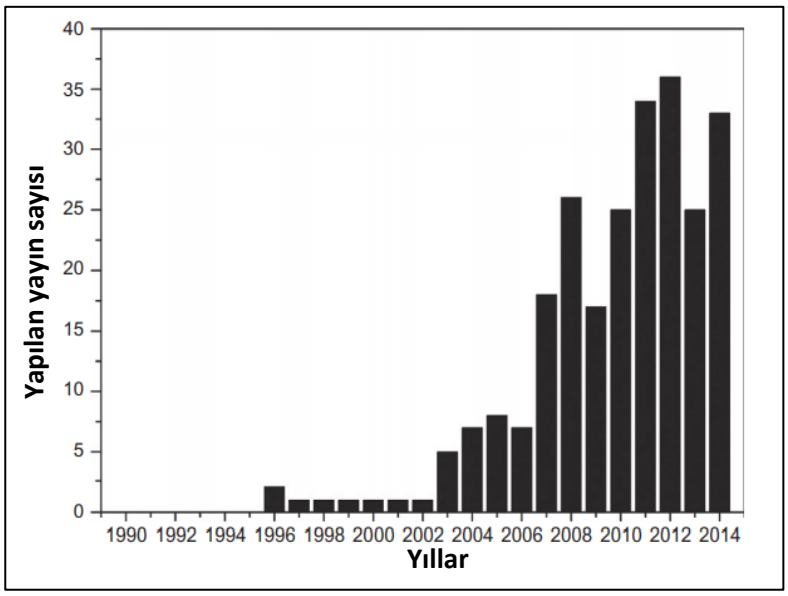
• Anot,

• Elektrolit (8 mol.% Y_2O_3-ZrO_2, Termal Genleşme Katsayısı (CTE): 10^{-11} x 10^{-6} 1/°C)

• Ana bağlantı elemanı (Crofer-22 çeliği, CTE: 11^{-12} x 10^{-6} 1/°C)

• Sızdırmazlık malzemeleri gibi bir dizi bileşenden oluşmaktadır. Genellikle camlar ve cam-seramikler, sızdırmazlık işlevini yerine getirebilmek için KOYH hücrelerinde kullanılmaktadır.

KOYH konusu üzerine birçok araştırmacı son zamanlarda oldukça yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. **Şekil 2.3**'de **[24]** görüleceği göre senelere göre bu konuda yayımlanan makale sayısında da oldukça büyük bir artış vardır.



Şekil 2.3: KOYH konusunda yapılan yayınların yıllara göre dağılımı.

2.5.1 Anot

KOYH için anodun ana işlevi, yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu için reaksiyon alanları sağlamaktır. Bu nedenle anot malzemesinin yakıt azaltıcı ortamda stabil olması ve çalışma koşullarında yakıt gazı reaksiyonu için yeterli elektronik iletkenliğe ve katalitik aktiviteye sahip olması gerekir. KOYH yüksek sıcaklıklarda (600 °C ila 1000 °C) çalıştığından, anodun oda sıcaklığından çalışma sıcaklıklarına ve hatta yakıt hücresinin üretildiği daha yüksek sıcaklıklara kadar diğer hücre bileşenleriyle kimyasal ve termal olarak uyumlu olması gerekir. Anodun yakıt ortamında kimyasal, morfolojik ve boyutsal olarak kararlı olması gerekir **[25]**. Anot, çalışma sıcaklığında indirgeyici ortamda elektron akışı için yeterli elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Genel olarak, ohmik kayıpları en aza indirmek için mümkün olan maksimum anot iletkenliği arzu edilir. Anodun, yalnızca çalışma sıcaklığında değil, aynı zamanda yakıt hücresi seramik yapısının üretildiği çok daha yüksek sıcaklıkta diğer bileşenlerle kimyasal olarak uyumlu olması gerekir. Anodun termal genleşmesi, termal döngü de dâhil olmak üzere imalat ve çalışma sırasında çatlama ve delaminasyonu önlemek için diğer hücre bileşenlerininkiyle (oda sıcaklığından çalışma ve üretim sıcaklıklarına kadar) eşleşmelidir. Anodun reaksiyon bölgelerine gaz taşınmasına izin verecek yeterli gözenekliliğe sahip olması gerekir. Anot, yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu için yeterli katalitik aktiviteye, dolayısıyla düşük polarizasyona sahip olmalıdır. Anodun, yakıt gazında yaygın olarak bulunan belirli seviyelerdeki kirletici maddelere (örneğin

kükürt) karşı toleranslı olması gerekir. Anot, hidrokarbonların dahili reformasyonu için katalizör olarak kullanılıyorsa, anodun uzun çalışma süreleri boyunca reformasyon etkinliğini de koruması gerekir **[25]**, **[26]**. KOYH için anot malzemesi tipik olarak nikel (Ni) ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) gibi bir elektrolit bileşeninden oluşan nikel bazlı sermetlerden oluşur. Nikel, katı oksit yakıt hücrelerinin anodunda hem iletken bir malzeme hem de katalizör görevi görür **[27]**.

2.5.2 Katot

Katodun ana işlevi, oksidantın elektrokimyasal indirgenmesi için reaksiyon alanları sağlamaktır. Bu nedenle katot malzemesinin oksitleyici ortamda stabil olması ve çalışma koşullarında oksidan gaz reaksiyonu için yeterli elektronik iletkenliğe ve katalitik aktiviteye sahip olması gerekir. KOYH yüksek sıcaklıklarda (600 ila 1000 °C) çalıştığı için katodun, oda sıcaklığından çalışma sıcaklıklarına ve yakıt hücresinin üretildiği daha yüksek sıcaklıklara kadar diğer hücre bileşenleriyle kimyasal ve termal olarak uyumlu olması gerekir. Katodun oksitleyici ortamda kimyasal, morfolojik ve boyutsal olarak kararlı olması gerekir. Katot malzemesinin, oda sıcaklığı ile imalat sıcaklığı arasında (molar hacimde büyük değişiklikler içeren) hiçbir yıkıcı faz dönüşümüne sahip olmaması gerekir. Katodun uzun süreli çalışmada istenilen mikroyapısını koruması gerekir; önemli mikroyapısal değişiklikler hücre performansında bozulmaya neden olabilir. Katot, çalışma sıcaklığında oksitleyici ortamda elektron akışını desteklemek için yeterli elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Katodun, yalnızca çalışma sıcaklığında değil, aynı zamanda yakıt hücresi seramik yapısının üretildiği çok daha yüksek sıcaklıkta da diğer bileşenlerle kimyasal olarak uyumlu olması gerekir. Katodun termal genleşmesi, termal döngü de dahil olmak üzere imalat ve çalışma sırasında çatlama ve katmanlara ayrılmayı önlemek için diğer hücre bileşenlerininkiyle (oda sıcaklığından çalışma ve imalat sıcaklıklarına kadar) eşleşmelidir. Katot, reaksiyon bölgelerine gaz taşınmasına izin verecek yeterli gözenekliliğe sahip olmalıdır. Oksidanın elektrokimyasal indirgenmesi için katotun yeterli katalitik aktiviteye, dolayısıyla düşük polarizasyona sahip olması gerekir **[25]**.

2.5.3 Elektrolit

Elektrolit, oksit iyonlarını katottan anoda ileten ve burada H_2O üretmek üzere hidrojen iyonlarıyla veya H_2O ve CO_2 oluşturmak üzere hidrokarbonlarla reaksiyona girerek genel elektrokimyasal reaksiyonu tamamlayan KOYH ünitesinin kalbidir. Oksit iyonu

iletimi, termal olarak etkinleştirilen bir işlem olan oksijen boşluğu atlama mekanizması yoluyla gerçekleşir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit malzemeleri elde etmek için, kristal yapılarının, yüksek düzeyde nokta kusur bozukluğuna ve düşük göç entalpisine izin veren geniş interiyonik açık alana sahip olması gerekir **[28]**. Katı elektrolit için temel gereklilik, hücre empedansını en aza indirmek için iyi iyonik iletkenliğe sahip olması, ancak aynı zamanda kaçak akımları en aza indirmek için çok az elektronik iletkenliğe sahip olması veya hiç olmamasıdır, bu nedenle iyonik ve elektronik yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun ve hareketliliğinin kontrolü kritik öneme sahiptir. Örneğin elektrolitin termal genleşmesi, termal döngü de dâhil olmak üzere imalat ve çalışma sırasında çatlama ve delaminasyonu önlemek için diğer hücre bileşenlerininkiyle (oda sıcaklığından çalışma ve imalat sıcaklıklarına kadar) eşleşmelidir. Elektrolit malzemenin termal genleşme katsayısı, çalışma sırasında değişmeden kalmalıdır. Elektrolit tipik olarak temel malzeme olarak seçilir ve diğer malzemelerin termal genleşme özellikleri elektrolitinkine uyacak şekilde uyarlanır. Elektrolit malzemesi aynı zamanda kimyasal ve mekanik olarak diğer yakıt hücresi bileşenleriyle uyumlu olmalıdır. Bu uyumluluk, bazı işlemlerin birden fazla bileşen mevcutken gerçekleştirilmesi gerekebileceğinden, parametre aralığını (örneğin sıcaklık veya basınç) tüm bileşenler için kabul edilebilir değerlerle sınırladığından, imalat işlemlerini de kapsar **[25]**, **[29]**, **[30]**. Bir elektrolitin verimli çalışabilmesi için temel gereksinimler şunlardır: (i) oksit iyon iletkenliğinin yeterince yüksek olması, (ii) düşük elektronik aktarım numarası, (iii) termodinamik ve kimyasal kararlılık, (iv) ihmal edilebilir buharlaşma, (v) hem işleme hem de servis sırasında elektrot malzemelerine karşı kimyasal olarak inertlik, (vi) katı elektrolitin elektrotlarla uyumluluğu ve (vii) güvenilir mekanik özelliklere sahip olması **[31]**.

2.5.4 Sızdırmazlık Elemanı

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt-oksidan karışımını önlemek ve yığınlara elektrik yalıtımı sağlamak için hermetik sızdırmazlık elemanları gerekir. Bu sızdırmazlık elemanları ayrıca gerekli mekanik dayanıma ve korozyon direncine de sahip olmalıdır. Katı oksit yakıt hücresi için gerekli sızdırmazlık elemanları metal-metal, seramik-seramik ve metal-seramik sızdırmazlık elemanları olarak sınıflandırılabilir **[32]**. Hassas elektrolit-elektrot düzeneği, ~650–800 °C'de çalışan bir katı oksit yakıt hücresinde anodu katottan fiziksel ve elektriksel olarak (yalıtım olarak) ayırmak için sızdırmazlık malzemesi oldukça önemlidir. Sonuç olarak, bir sızdırmazlık sistemi

yalnızca seramik bileşenlere mümkün olan en düşük gerilimi iletmekle kalmamalı, aynı zamanda 5000 ila 40.000 saat arasındaki uzun bir süre boyunca 650–850 °C'lik yüksek sıcaklıklarda stabil olmalıdır **[33]**.

Metal-seramik sızdırmazlık elemanı yapımında en yaygın olarak camlar kullanılır çünkü bunlar diğer yakıt hücresi bileşenleriyle çok yakın bir termal genleşme uyumuna sahip olacak şekilde modifiye edilebilir. Ayrıca cam sızdırmazlık elemanları iyi termal ve çevresel stabilitenin yanı sıra iyi hermetik özellik gösterir. Her ne kadar camlar katı oksit yakıt hücresi bileşenlerini yalıtmak için iyi bir seçenek olsa da doğaları gereği kırılgandırlar. Cam sızdırmazlık elemanının kırılganlığı nedeniyle, termal döngü veya şok sırasında sızdırmazlıkta çatlaklar gelişebilir ve bu da sızıntıya neden olarak hücre performansında ve sistem verimliliğinde bozulmaya neden olabilir **[33]**.

Sızdırmazlık elemanı olarak cam-seramikler bu tez içerisinde ayrı bir başlıkta daha detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3. CAM-SERAMİKLER

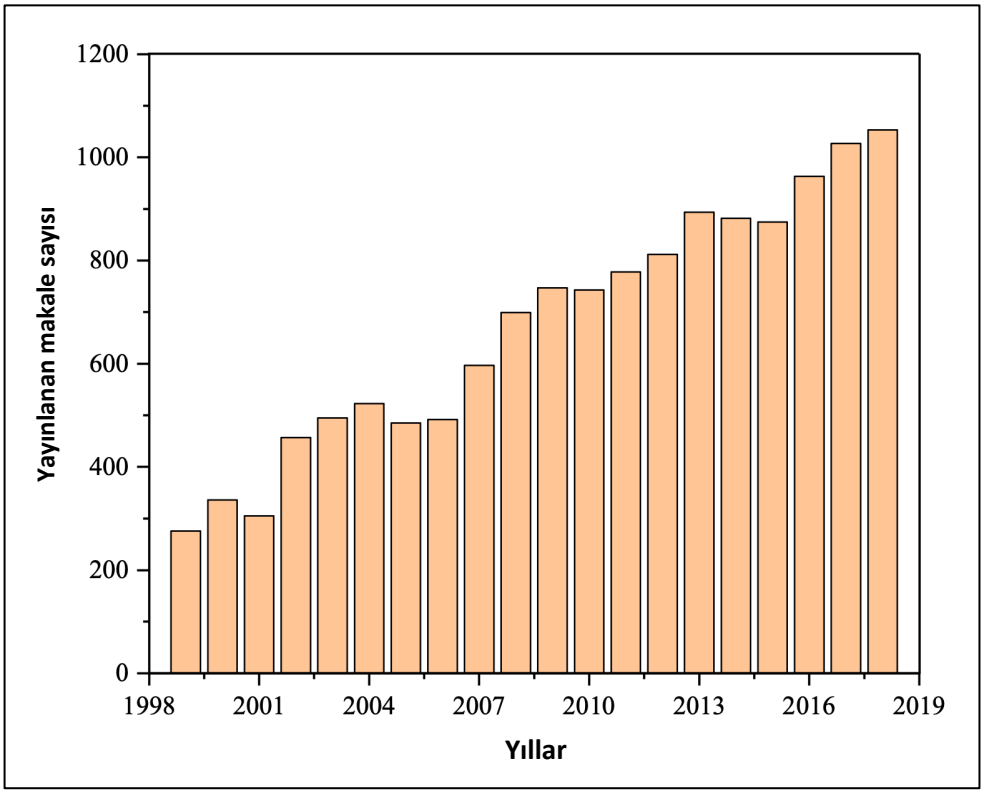
Cam-seramikler en az bir cam fazı ve bir kristal fazından oluşan çok fazlı malzemelerdir. Cam-seramikler, kontrollü çekirdeklenme ve kristalleşme mekanizmaları kullanılarak baz camlardan üretilirler. Cam öncelikle ergitilip dökülür, sonrasında ise ısıl işleme tabi tutularak kontrollü bir şekilde kristalleştirilir **[34]**, **[35]**. Cam-seramikler, cama göre çok daha yüksek mekanik dayanıma ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliklerine ve daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olan çok kristalli malzemelerdir. Çeşitli mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş birçok cam-seramik sistemi bulunmaktadır **[36]**.

3.1. Cam-seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

Cam, insanlık tarihiyle senkronize olan birkaç bin yıllık uzun bir geçmişe sahip, stabil, kristal olmayan bir malzemedir. Optik şeffaflık, sertlik, gaz ve sıvı geçirimsizliği ve kolayca şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. Öte yandan insan yaşamıyla da bağlantılı uzun bir geçmişe sahip olan seramikler, polikristalin malzemeler olarak çeşitli özellikler göstermektedir. Araştırmacılar bu iki malzemenin en iyi özelliklerini taşıyan yeni bir malzeme geliştirmek için uzun süredir çalışmaktadırlar **[37]**. Camın kristalleşmesinin ilk deneyinin 1739'da Fransız kimyager Rene-Antoine Ferchault de Reaumur'un çalışmasına dayandığı söylenir. Reaumur, soda-kireç-silika cam şişelerini kum ve alçı karışımı ile içte ve dışta paketledikten sonra şişeleri saatlerce ısıtarak tamamen kristalize porselen eşyalar elde etmiştir. Bununla birlikte, kristalize cam, şişe yüzeyinden içe doğru uzanan kaba kristallerle kontrolsüz bir yüzey kristalleşmesi nedeniyle orijinal camdan daha kırılgan olmuştur **[38]**.

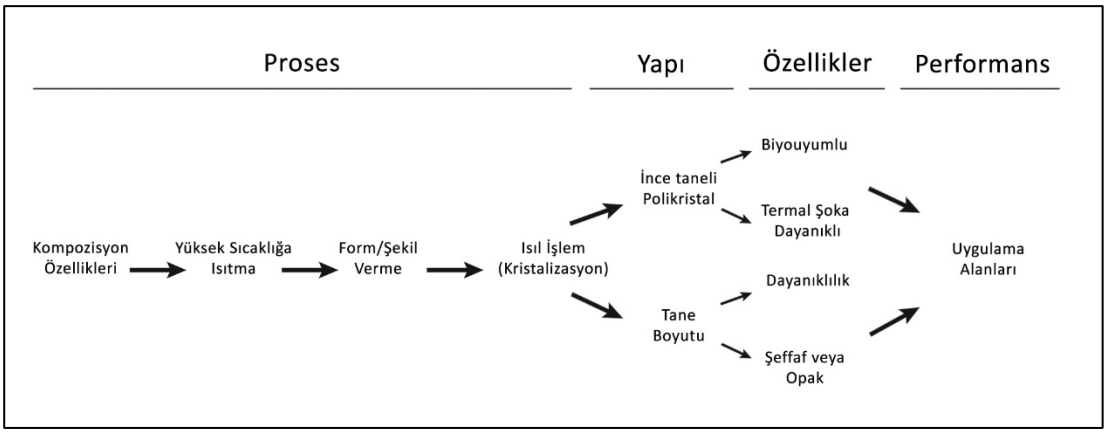
Cam-seramik terimi, 1957'de Corning Glass Works tarafından ticarileştirilen Pyroceram (Cam kodu 9606) için S.D. Stookey tarafından ortaya atılmıştır. Stookey, bu yeni malzeme sınıfı için prosese dayalı bir tanım kullanmayı tercih etmiştir. Prosesi öncelikle çekirdekleyici malzemeler içeren özel camların ergitilip şekillendirilmesi, ardından kontrollü bir şekilde kristallenmenin sağlanması olarak iki aşamada tanımlamıştır **[39]**. Başlangıçta cam-seramik teriminin yalnızca önemli hacimde kristal fraksiyonları (>%50) içeren malzemeleri tanımlaması beklenirken, son 60 yılda önemli ölçüde daha düşük kristal hacim fraksiyonlarına sahip cam-seramikler de

geliştirilmiştir **[40]**. Son yirmi yılda cam-seramik bilim camiasında insanların büyük ilgisini çekmiştir. **Şekil 3.1 [41]**, yayınlanmış makaleler açısından cam-seramiklerin bilimsel önemi hakkında bir fikir vermektedir. 1999 yılında sadece 276 makale varken, son 20 yılda bu sayı artmaya devam ederek 2018'de yaklaşık 1100'e ulaşmıştır. Bu, araştırma enstitüleri ve üniversitelerdeki malzeme bilimcilerinin giderek daha fazla cam-seramikle ilgilenmeye başladığını göstermektedir **[41]**.



Şekil 3.1: Yayınlanan cam-seramik makale sayısının yıllara göre değişimi.

Şekil 3.2'de Williams ve ark. tarafından oluşturulmuş olan bir ilişki diyagramı görülmektedir. Bu diyagramda cam-seramikler için proses, yapı, özellik ve performans arasındaki ilişki gösterilmiştir.



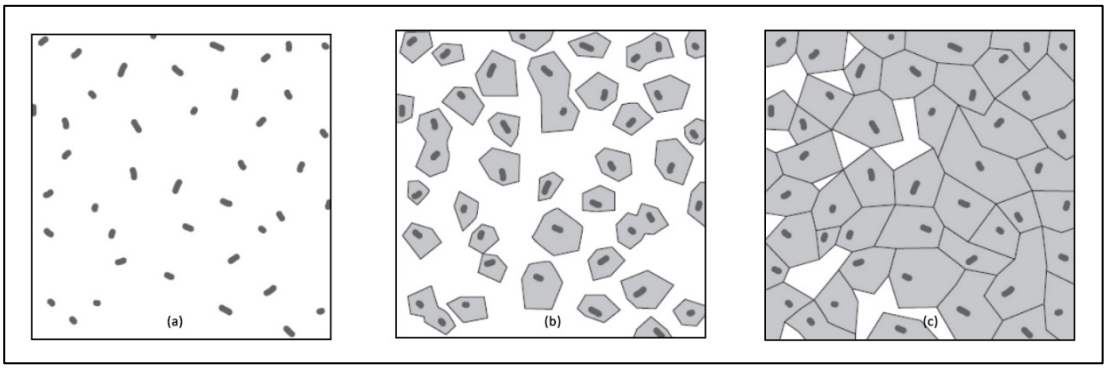
Şekil 3.2: Cam-seramikler için proses, yapı, özellik ve performans arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram.

Cam-seramikler ilgi çekici termal özelliklere sahiptir. Genleşme katsayıları sıfır veya negatif değerlerde olabilir. Genleşme katsayılarının arzu edildiği şekilde kontrol edilmesi cam-seramiklere geniş bir çalışma ve araştırma alanı sunmaktadır. Optik özellikler açısından camsı fazda olmaları ve gözeneksiz yapıları nedeniyle cam-seramikler hem opak hem de şeffaf olabilirler. Cam-seramik uygulamalarının bir diğer optik özelliği de istenilen rengin elde edilebilmesidir. Kimyasal olarak dayanıklı, biyouyumlu ve biyoaktif olabilirler. Kolay işlenebilen, yüksek mukavemetli, tok malzemelerdir **[42]**. Bu özellikler çeşitli şekilde kombine edilip istenilen özelliklerde cam-seramikler elde etmek mümkündür.

3.2. Kristalleştirme Aşaması ve Cam-seramik Oluşturulması

Cam-seramik elde etme süreci öncelikle homojen bir camın elde edilmesiyle başlar. Cam şekillendirilir, ardından kontrollü bir ısıl işlem sürecine tabi tutulur. Bu süreç **Şekil 3.3**'te şematize edilmiştir. Cam matris içerisinde belirli özelliklere sahip kristallerin büyütülmesi sayesinde cama sahip olmadığı yeni özellikler kazandırılır. Isıl işlem sırasında sadece gerekli fizikokimyasal özelliklerin sağlanması yeterli değildir, aynı zamanda deformasyon, çatlama veya diğer zararlı etkilerden de kaçınılmalıdır. Cam-seramikler yüzde yüzün altında bir kristalizasyon derecesi sergileyerek kompozitte önemli miktarda artık cam tutar. İyi tasarlanmış ısıl işlem döngüleri ve uygun kompozisyon seçimiyle elde edilen artık camın bileşimi ile mikroyapı üzerindeki hassas kontrol malzemeye, parçacıklar arası etkiler yoluyla daha

fazla mekanik dayanıklılık, iyonlar ve elektronlar için iletken yollar gibi ek özellikler kazandırabilir. Cam-seramikler, birden fazla istenen özelliği tek bir malzemede birleştirme konusunda eşsiz bir yeteneğe sahiptir **[43]**.



Şekil 3.3: Camdan cam-seramik elde etme aşamaları a) çekirdek oluşumu b) çekirdeklerde kristal büyümesi c) cam-seramik malzemenin mikroyapısı **[35].**

Kristalleşme süreci cam-seramikler için en mühim adımdır. Camın ergitilip şekillendirilmesi ardından gerçekleştirilen ısıl işleme bağlı kristalizasyon aşaması kontrollü bir şekilde yürütülmelidir. Cam-seramikler toz yapıdaki amorf malzemelerin toz halde şekillendirildikten sonra sinterlenmesi ile de elde edilebilir.

1957 yılında Kissinger cam-seramiklerin kristalleşme kinetiği hakkında önemli bir çalışma yapmıştır. Kissinger yöntemi, kinetik parametrelerin termal analizle belirlenmesinde en popüler yaklaşımlardan biridir **[44]**. Daha sonrasında bu denklem Matusita ve Sakka tarafından geliştirilerek kinetik çalışmalarda sıkça kullanılmıştır **[45]**.

3.3. Cam-seramiklerin Uygulama Alanları

Cam-seramiklerin de içinde bulunduğu seramik malzeme grubu genel olarak mühendislik uygulamalarında sıkça kullanılan malzemelerdir. Cam-seramikler elektriksel özelliklerinin yanı sıra sertliği, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara karşı direnci, boyutsal kararlılığı, optik özellikleri ve başka hiçbir malzemeye benzemeyen diğer iletim özellikleri nedeniyle çok sayıda özel uygulamada kullanılırlar. Günümüzde cam-seramikler, füze başlıklarından teleskop aynalarına, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbelere ve vücut protezlerine kadar, mutfak eşyalarından günlük kullanım alanlarına kadar pek

çok ileri teknoloji alanında uygulamaları bulunan malzemelerdir. Metallere göre üstün aşınma ve korozyon direnci, camlara göre üstün tokluk ve darbe dayanımı cam-seramiklerin en büyük tercih nedenlerindendir **[42]**.

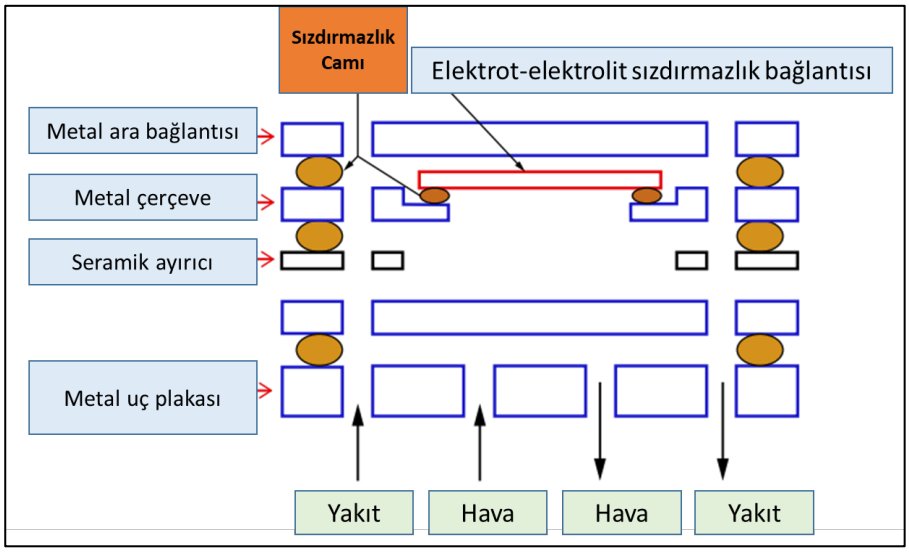
İnşaat alanında kullanılan en popüler cam-seramiklerden biri, ana kristal fazı wollastonit olan Neopariés LT'dir. Neopariés, mermer ve granite benzer yumuşak, zengin bir görünüme sahip, gözeneksiz, kısmen kristalize bir malzemedir. Ancak doğal taşın bakım sorunlarının hiçbirine sahip değildir. Dış ve iç bina duvarları ve masa üstleri için ilgi çeken, kullanışlı bir malzemedir **[46]**. Termal özellikleriyle ilgi çeken bir diğer malzeme ise SCHOTT tarafından üretilen yarı şeffaf, gözeneksiz bir cam-seramik olan Zerodur'dur. Zerodur'un son derece düşük bir ısıl genleşme katsayısı vardır (0 °C ile 50 °C arasında $0{,}00 \pm 0{,}02 \times 10^{-6}$/K), hatta bazı sıcaklık aralıklarında sıfıra veya hafif negatife bile dönüşebilir. Bu cam-seramiğin bir diğer benzersiz özelliği de olağanüstü derecede iyi homojenliğidir. Büyük malzeme bloklarında bile mekanik ve termal özelliklerdeki dalgalanmaları ölçmek neredeyse imkânsızdır. Zerodur, benzersiz özellikleri nedeniyle uydu aynaları için üretilen hafif petek ayna montajlarında tercih edilen bir malzemedir. Diğer tipik uygulamalar arasında hassas optikler, büyük astronomik teleskoplar için ayna alt katmanlar, X-ışını teleskopları için ayna alt katmanlar, kuyruklu yıldız sondaları için optik öğeler, halka lazer jiroskopları ve hassas ölçüm teknolojisine yönelik standartlar yer alır **[46]**, **[47]**.

Hench tarafından sentezlenen biyocam (45S5) tıp alanında başarıyla kullanılmaktadır **[48]**. Fakat düşük mukavemet ve düşük toklukları sebebiyle yük taşıyan bir biyomateryal olarak kullanılmaları güçtür. Öte yandan kalsiyum ortofosfat apatit içeren cam-seramikler, iyi bir biyouyumluluk ve hatta birçok durumda biyoaktivite göstermiş ve bu da onları kemik implantları ve protezler olarak kullanışlı hale getirmiştir. Geleneksel toz işleme teknikleri kullanılarak üretilen, fluorapatit ve wollastonit bazlı karışık fosfat-silikat cam-seramikler biyoaktiftir ve 200 MPa'ya kadar iyi bir bükülme mukavemetine sahiptir **[49]**.

Inda Y. ve ark. 2007 yılında yüksek performanslı lityum iyon iletken cam-seramikler geliştirdiler. Bu cam-seramikler, NASICON tipi yapıya sahip $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ kristal formuna sahiptir ve oda sıcaklığında 10^{-3} Scm^{-1} veya daha yüksek bir yüksek lityum iyon iletkenliği sergiler. Üstelik bu malzeme açık atmosferde ve hatta nemli havaya maruz kaldığında dahi stabildir ve uygulamalarından biri lityum iyon pil için katı bir elektrolittir **[50]**.

3.4. Sızdırmazlık Elemanı Olarak Cam-seramikler

Cam-seramiklerin kullanım alanlarından biri de katı oksit yakıt hücreleridir. KOYH sızdırmazlık sağlayan bileşeni, genellikle macun kıvamında hazırlanan cam ya da cam-seramik kompozisyonundan oluşan bir malzemedir. Bir katı oksit yakıt hücresinde sızdırmazlık camı kullanımı **Şekil 3.4**'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Sızdırmazlık sağlayan camların KOYH hücresinde kullanımının şematik gösterimi **[33].**

Katı oksit yakıt hücresinin sızdırmazlık sağlayan ve dolgu macunu şeklinde kullanılacak olan bileşeninin aşağıdaki mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip olması istenmektedir.

Bunlar:

Mekanik özellikler

• Bitişik katı oksit yakıt hücresi bileşenleriyle termal genleşme katsayısının uyumlu olması

• Termal döngü kararlılığı

• Hermetik ya da hermetiğe yakın olması

• Termal şoka dayanımlı olması

Kimyasal özellikler

• Oksitleyici ve yaş ortamda uzun süreli kimyasal kararlılık göstermesi

• Hidrojen gevrekleşmesine ve korozyona karşı dirençli olması

Elektriksel özellikler

• Yalıtkan olmalı

Fabrikasyon/üretim özellikleri

• Düşük maliyetli olmalı

• Sızdırmazlık koşulunun diğer bileşenlerle uygun olması

Fonksiyonlar

• Sızdırmazlık bileşeni yakıt ve oksidanın yığın içinde karışmasını engellemelidir.

• Sızdırmazlık bileşeni hücreleri elektriksel olarak izole etmelidir.

Diğer kritik fonksiyonlar

• Camsı geçiş sıcaklığı aralığının KOYH çalışma sıcaklığına uygun olması (400-600 °C) arasında olması

• Altlık (Crofer 22API, Crofer 22H çelikleri) ve yitria ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektrolit ile uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olması (9^{-12} x 10^{-6} 1/°C)

• Oluşacak ara faz bileşimlerinin çatlaklara neden olmaması gerekmektedir.

Bu özelliklere sahip, sızdırmazlık bileşeni kompozisyonları literatürde genellikle cam ve cam-seramik kompozisyon hazırlama prensipleriyle yer almaktadır. Cam sistemleri temel olarak silikatlar, fosfatlar ve boratlara dayanmaktadır **[51]**. Cam bileşenlerin kısmi ikamesi veya belirli elementlerin küçük miktarlarda eklenmesi, nihai camların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir **[52]**. Alkali oksitler ve silikatlar, borosilikatlar ve alüminosilikatlar veya alüminoborosilikatlar içeren nadir toprak oksitler dâhil olmak üzere çok sayıda cam ve cam-seramik sistemlerin KOYH uygulamaları için umut verici sızdırmazlık malzemeleri olduğu bildirilmiştir **[52]**.

Cam-seramikler orta sıcaklıktaki KOYH'ler için en umut verici malzemelerdir çünkü özellikleri, cam bileşimleri değiştirilerek istenen şekilde uyarlanabilir. Bu sızdırmazlık malzemelerinin en büyük avantajları, ayarlanabilir bir termal genleşme katsayısına ve termal özelliklerde yüksek potansiyele sahip uzun vadeli stabiliteye sahip olmalarıdır **[53]**. Gödeke ve Dahlmann yaptıkları çalışmada $MgO–Al_2O_3–BaO–SiO_2–B_2O_3$ sisteminden elde edilen SCHOTT cam-seramiklerini araştırmış ve bunların termal özellikleri ve kristallenmelerini incelemişlerdir. Çalışmada ana kristalin fazların, 1000

saatlik bir maruz kalma süresi boyunca değişmeden kaldığı maruz kalan numunelerdeki dilatometrik ölçümlerle doğrulanmıştır. Gözlenen özellikler, özellikle de yüksek sıcaklık ve zaman içindeki termal genleşme katsayısı stabilitesi SCHOTT cam-seramiklerinin KOYH sızdırmazlık malzemeleri olarak kullanım için uygun olduğunu göstermiştir **[54]**.

Pascual ve ark. (mol.%) 55SiO_2-27BaO-18MgO bileşimli cam-seramiklerin KOYH için uygun bir kompozisyon olduğunu belirtmişlerdir **[55]**. Özellikle bileşimler 8YSZ elektroliti ve alüminyum bazlı ara bağlayıcı FeCr alaşımı ile iyi bir etkileşim göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklığı 713.5 °C ve termal genleşme katsayısı (CTE) değerinin 8.1 x 10^{-6} 1/°C olduğu belirlenmiştir. Ancak bu bileşim krom bazlı ferritik paslanmaz çelikler (Crofer 22) uygulandığında $BaCrO_4$ (CTE: 18-20 x 10^{-6} 1/°C) oluşmuş ve bu bileşim ara yüzeyde çökelmiştir. Bu çökelme, KOYH'de delaminasyona ve çatlaklara neden olmuştur. Reddy ve ark. kalsiyum-magnezyum-aluminyum-silikat (CMAS) sisteminde KOYH için aluminasilikat cam ve cam-seramik sızdırmazlık kompozisyonlarını incelemişlerdir **[56]**. Cam bileşimi (mol.%) 38.7CaO-9.7MgO-12.9Al_2O_3-38.7SiO_2'dir. Cam geçiş sıcaklığı 732 °C ve CTE değeri 9.7x10-6 1/°C'dir. Ancak bu sistemde elde edilen camsı geçiş sıcaklığı te çalışmasında istediğimiz değere göre oldukça yüksektir. Ayrıca bu cam kompozisyonunun bir KOYH'ne entegresiyle performansı da incelenmemiştir.

Borosilikat esaslı sızdırmazlık camlarının özellikleri de bazı çalışmalarda yer almıştır. Bu camlarda veya cam-seramiklerde cam değiştiricilerin toprak alkali metal iyonları olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, alkali toprak metal iyonlarının alan kuvveti, iyon yarıçapı ve elektronegatiflik gibi termal genleşme katsayısı (CTE), camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kristalleşme davranışı, elektrik iletkenliği ve camların reaktivitesini güçlü bir şekilde etkileyen farklı kimyasal özelliklere sahip olmasıdır **[57]**.

Luo ve ark. BaO–CaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2 cam-seramik sızdırmazlık camlarının büyük boyutlu düzlemsel KOYH'de, KOYH bileşenleri ve açık devre voltajının varyasyonu ile ara yüzey mikroyapısını içeren uygulamasını bildirmiştir **[58]**. Ancak bu çalışmalarda da hücre performansı bir bütün olarak incelenmemiş, kinetik çalışmaları yapılmamıştır.

Brendt ve ark. Al_2O_3, B_2O_3, V_2O_5 ve ZnO eklenmiş zirkonya lifleri ile güçlendirilmiş BaO-CaO-SiO2 camın kristalliği üzerine V_2O_5 ve çinko oksitin (ZnO) etkilerini

araştırmıştır **[59]**. Sinterleme işlemi sırasında V_2O_5 ve ZnO ilavesi cam-seramiklerin çekirdeklenmesini ve kristalleşmesini geciktirmiştir. Ancak bu çalışmada ana matris camı yapısından bizim çalışmamızdan oldukça farklıdır. Sharma vd., SiO_2-SrO-BaO-Al_2O_3 matrisinde V_2O_5 ve fosfor penta oksit (P_2O_5) kullanarak cam-seramiklerin sızdırmazlık performanslarını incelemişlerdir **[6]**. Bu çalışmada kullanılan ana matris cam kompozisyonu da bizim çalışmamızdan oldukça farklıdır, ayrıca katkılandırılan diğer bileşim P_2O_5'tir. Bu çalışmada ise P_2O_5 kullanılmamıştır. Yine Sharma ve ark. 2021 yılında yaptıkları çalışmada V_2O_5 ve hacimce %15 vanadyum diborür (VB_2) bileşimlerini SiO_2-SrO-BaO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 ana cam matrisine katkılamışlardır **[60]**.

Literatürdeki bilgiler ışığında etkin olabilecek oksitler ve KOYH sistemindeki zorluklar dikkate alınarak bu çalışmada 2 farklı ana kompozisyon üzerinden gidilerek kompozisyonlar hazırlanacaktır.

İlk olarak ana matriks olarak CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2 camı baz alınacak ve (Ta_2O_5) katkılandırılacaktır. (Ta_2O_5)'in genellikle cam kompozisyonlarında kullanıldıklarında camın camsı geçiş sıcaklığını (Tg) düşürdüğü, iyi bir ıslanabilirlik sağladığı, kompozisyonun termal, kimyasal kararlılığını arttırdığı ve kullanıldıkları altlıklara iyi yapıştığı bilinmektedir **[3]**, **[4]**. Ancak, bu oksitin Ta_2O_5 sızdırmaz camlarda kullanımına yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Çalışmada ayrıca Ta_2O_5 ile periyodik cetvelde aynı grupta yer alan V_2O_5 de kullanılmıştır. İkinci olarak da yine aynı ana cam matriks yapısı baz alınarak V_2O_5 katkılandırılacaktır. Vanadyum açısından zengin olan cam bileşimlerinin tantalyum penta oksitte olduğu gibi yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Sızdırmazlık camlarında (V_2O_5) katkısı ile ilgili yapılan çalışmalar ise oldukça azdır. Daha önceden de belirtildiği üzere bu çalışmalar fosfor penta oksit P_2O_5 katkısı ile birlikte kullanılmıştır **[6]**, **[60]**. Ancak, bu çalışmada V_2O_5 bileşeni Bi_2O_3 ile birlikte kullanılmıştır. Daha önceden bu şekilde bir kompozisyonla V_2O_5'in kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada Ta_2O_5 ve V_2O_5'in seçilmesinin diğer bir nedeni ise, bor uçuculuğunu engellemektir. KOYH'de sızdırmazlık camlarında bulunan uçucu bor türleri genellikle katot ile reaksiyona girerek katot aktivitesini azaltmaktadır. Bu yüzden genellikle bor oksit içeren kompozisyonlara niobyum oksit (Nb_2O_5) ilavesi yapılmaktadır. Bu ilave silisyum oksit tetrahedralini yoğunlaştırır ve [BO3]→[BO4] geçişini teşvik eder. Bor içeren ($Ca_3B_3O_6$) ve ($Ca_2B_2Si_2O_8$) fazlarının

oluşumunu geliştirir ve bu şekilde camdan bor uçuculuğunu azaltır. Bu çalışmada ise, kompozisyon bor oksit içereceği için Nb_2O_5 yerine, periyodik cetvelde aynı grupta yer alan Ta_2O_5 ve V_2O_5 katkılandırılmasıyla aynı etkinin elde edilmesi öngörülmüştür. Bu şekilde bor uçuculuğu da önlenmiş olacaktır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Camın Elde Edilmesi

Cam-seramik elde etmenin ilk adımı istenen özelliklere uygun bir cam elde etmektir **[43]**. Camı hazırlamak için gerekli hammaddeler bir hassas terazi yardımıyla istenen ölçülerde tartıldıktan sonra iyice karıştırılmıştır. Bu çalışmada Ta ve V katkılarının sızdırmazlık camı oluşumundaki etkilerini incelemek için, her bir bileşikten 4 olmak üzere toplamda 8 farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonların bileşenleri **Tablo 4.1** ve **Tablo 4.2**'de gösterilmiştir. Kompozisyonları oluşturmak için SiO_2 (CAS No: 14808-60-7, %98, Sigma Aldrich), CaO (CAS No: 471-34-1, %98, Thermo Scientific), SrO (CAS No: 1314-11-0, %99.9, Alfa Aeser), B_2O_3 (CAS No: 26398-91-4, %99, Sigma Aldrich), Al_2O_3 (CAS No: 1344-28-1, %98, Tekkim), Bi_2O_3 (CAS No:1304-76-3, %99.9, Thermo Scientific), Ta_2O_5 (CAS No: 1314-61-0, %99, Chempur) ve V_2O_5 (CAS No: 1314-62-1, %98, TCI) kullanılmıştır.

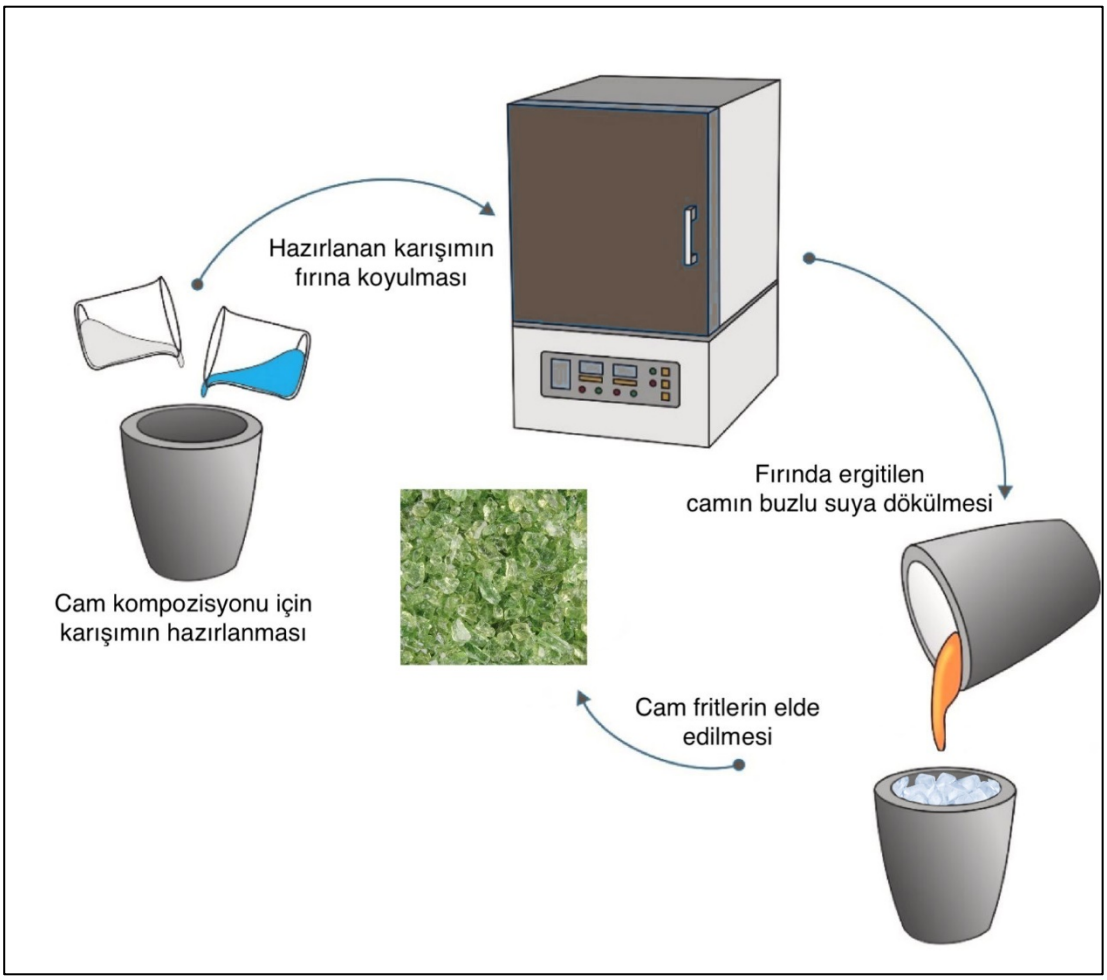
Tablo 4.1: Ta_2O_5 katkılı sızdırmazlık camı kompozisyonu detayları.

Kompozisyon	Oksitler (Mol %)						
	SiO_2	CaO	SrO	B_2O_3	Al_2O_3	Bi_2O_3	Ta_2O_5
T1	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.005	0
T2	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.003	0.001
T3	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.001	0.003
T4	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0	0.005

Tablo 4.2: V_2O_5 katkılı sızdırmazlık camı kompozisyonu detayları.

Kompozisyon	Oksitler (Mol %)						
	SiO_2	CaO	SrO	B_2O_3	Al_2O_3	Bi_2O_3	V_2O_5
V1	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.005	0
V2	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.003	0.001
V3	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0.001	0.003
V4	0.38	0.32	0.15	0.09	0.05	0	0.005

Toz halindeki hammaddeler ile hazırlanan bu karışımlar alümina potalara konularak cam ergitme fırınına yüklenmiştir. Karışımlar 10 ºC/dk hızla 1400 ºC sıcaklığına çıkarılmış ve 1400 ºC sıcaklığında 2 saat bekletilerek ergitilmiştir. Ergiyen karışımlar suya dökülerek hızlı bir şekilde katılaştırılmıştır. Bu üretim yöntemine eriyik söndürme (melt quenching) yöntemi denilmektedir ve basitliği nedeniyle cam yapımında en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem genel olarak **Şekil 4.1**'de gösterilen aşamaları içermektedir **[61]**.



Şekil 4.1: Eriyik söndürme yöntemi ile cam elde edilmesi.

Eriyik söndürme yöntemi ile elde edilen camların amorf durumu, X-Işını kırınımı (RIGAKU 2200 DMAX diffractometer (CuKα radyasyonu, λ = 0,154 nm)) ile doğrulanmıştır. Sinterleme ve kristalizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere toz halinde numuneler elde etmek için cam fritler bilyalı değirmende 54 saat süreyle kuru öğütülmüştür. Öğütmeden sonra, bir lazer kırınımlı parçacık boyutu analiz cihazı (Malvern Mastersizer 3000) kullanılarak parçacık boyutu dağılım analizi yapılmış ve

bütün cam kompozisyonları için benzer tane boyutu dağılımı elde edildiği doğrulanmıştır.

4.2. Camın Kristalizasyon Çalışmaları

4.2.1 Camın Termal Analizi

Termoanalitik bir yöntem olan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), sıkı bir şekilde kontrol edilen sıcaklık değişikliklerine maruz kalan numunenin ısı akışını (entalpi değişimini) ölçer. Kristalliği hesaplamak için kullanılan cam geçiş sıcaklıkları (Tg), erime başlangıcı, erime zirvesi (Tm) ve füzyon entalpisi (ΔH) gibi malzeme özelliklerinin belirlenmesini sağlar **[62]**. Eriyik söndürme yöntemi ile elde edilen camların kristalleşme davranışları hakkında bilgi edinmek amacıyla bütün cam numunelerinin (T1, T2, T3, T4, V1, V2, V3 ve V4), oda sıcaklığından yaklaşık 1000 °C'ye kadar 10 $°C/dk$, 20 $°C/dk$ ve 40 $°C/dk$ ısıtma hızlarında DSC (Netzsch DSC 404C Pegasus) analizi yapılmıştır. DSC analizinin sonuçları, camların camsı geçiş ve kristalleşme sıcaklıklarını hesaplamak ve buna göre cam oluşum eğilimlerini tahmin etmek için kullanılmıştır **[63]**.

Kissinger denklemi, kristalleşme tepe sıcaklığının daha yüksek değerlere kaydırılması ve ısıtma hızının artmasıyla kristalleşme tepe alanının arttırılması esasına dayanmaktadır **[64]**. Kissinger yöntemi, reaksiyonun ekzotermik zirvesi kaydedilirken reaksiyona giren malzemenin küçük miligram miktarlarının çeşitli ısıtma hızlarında (β) ısıtıldığı bir dizi deneye dayanmaktadır. Sabit bir dönüşüm noktası olarak alınan ekzotermik tepe sıcaklığı (Tm), her ısıtma hızında ölçülür. $1/T_m$'ye karşı bir ekran hazırlanır ve verilere düz bir çizgi yerleştirilir. Doğrunun eğimi −E/R'ye eşitken kesişme noktası ln[ZR/E] verir; burada E aktivasyon enerjisidir, Z Arrhenius ön üstel faktörüdür ve R gaz sabitidir (=8,314 J/mol K) **[65]**. Kissinger sabit ısıtma hızlarında (her test sırasında sabit, testler arasında farklı) gerçekleştirilen çeşitli izotermal olmayan testlerden elde edilen verilerden fiziksel veya kimyasal süreçlerdeki aktivasyon enerjisini tahmin etmek mümkündür. Kristalleşmenin kinetik çalışmasını gerçekleştirmek için Matusita ve Sakka'nın Kissinger denklemine (Denklem (1)) **[66]** dayalı olarak geliştirdiği model kullanılır **[67]**.

$$\ln\left(\frac{T_P^2}{ß}\right) = \frac{E_a}{RT_P} + C \tag{4.1}$$

Burada β ısıtma hızıdır, T_P DTA izlerindeki ekzotermik pikin maksimum sıcaklığıdır, R evrensel gaz sabitidir, Ea kristalizasyon için aktivasyon enerjisidir ve C bir sabittir. Her cam bileşimi için ln (T_P^2/β)'ye karşı $1/T_P$ grafiği çizilmiş ve R2'nin ilgili korelasyon katsayısı olduğu grafiğin eğimi kullanılarak Ea ve R2 hesaplanmıştır. Kristalleşme mekanizmasının yüzey kristalleşmesi mi yoksa toplu kristalleşme mi olduğu çok önemlidir. Bu konuda fikir sahibi olabilmek için DSC ekzotermik zirvesinden Augis-Bennett eşitliğine göre aşağıdaki formülle Avrami parametresi hesaplanmıştır **[68]**.

$$n = \left(\left(\frac{2.5}{\Delta T}\right) \times \left(\frac{RT_P^2}{E_a}\right)\right) \tag{4.2}$$

Burada ΔT kristalizasyon zirvesinin yarı yüksekliğinde genişliğin uç noktasına karşılık gelen sıcaklık farkıdır. n değeri 1'e yakın olduğunda yüzey kristalleşmesi meydana gelirken, 3 olduğunda üç boyutlu kristalleşme gözlenir. n değeri 1 ile 3 arasında olduğunda yığın ve yüzey kristalleşmesinin birlikte gerçekleşmesi beklenir **[69]**.

4.2.2 Cam Oluşturma Eğilimi

Malzemenin kimyasal bileşimine ve moleküler yapısına bağlı olan cam oluşturma eğilimi, bir malzemenin soğutma veya basınç gibi belirli koşullar altında camsı bir durum oluşturma yeteneğini ifade eder. Cam oluşturma eğilimi yüksek olan malzemelerin kristalleşme eğilimi düşüktür ve hızlı bir şekilde camsı bir durum oluşturabilirler. Cam oluşturma eğilimi düşük olan malzemeler ise camsı duruma ulaşmadan önce kristalleşme eğilimindedir **[70]**, **[71]**.

DSC grafiklerinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_P) arasındaki fark bize cam kompozisyonlarının cam oluşturma eğilimi hakkında fikir verir. Kompozisyonların cam oluşturma eğilimleri aşağıdaki denklem ile niceliksel olarak belirlenebilir **[72]**.

$$Cam\ Oluşturma\ Eğilimi\ (COE) = T_P - T_g \tag{4.3}$$

T_g ve T_P arasındaki fark ne kadar belirgin olursa, bileşimin cam oluşturma eğilimi de o kadar yüksek olur. COE değeri ne kadar büyük olursa camın stabilitesi de o kadar yüksek olur **[73]**, **[74]**.

4.2.3 Isı Mikroskobu

Isı mikroskobu, camlardaki sinterleme olayını incelemek için uygun bir deneysel teknik olarak kabul edilir. Bu teknikle sadece niteliksel gözlemler değil aynı zamanda sinterleme kinetiğine ilişkin niceliksel çalışmalar da yapılabilir **[75]**. Bu çalışmada test numuneleri, tek eksenli bir pres kullanılarak 2 mm çapında ve 3 mm yüksekliğinde silindirik olarak hazırlanmıştır. Isı mikroskobu (Misura ODHT-HSM 1400 5008, Expert Systems Srl, Modena, İtalya) analizi, test numuneleri üzerinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterleme davranışını belirlemek için numuneler üzerinde ısı mikroskobu testi 1100 °C'de yapılmıştır. Cihaz, 1,5 m uzunluğunda optik bir tezgâh üzerine monte edilmiş üç merkezi üniteden oluşur ve halojen lamba ışık kaynağı, elektronik fırın ve numune taşıyıcı içerir. Sisteme dahil edilen mikroskop ile numunelerin şekil değişiklikleri gözlemlenir. Numune yüksekliği ve temas açısı eğrilerinin yüzdesi de ısı mikroskobu ile ölçülür.

4.2.4 Cam Kompozisyonlarının Termal Genleşme Katsayısının Hesaplanması

Geliştirilen cam kompozisyonların termal genleşme katsayıları Mayer ve Havas yöntemi ile tek tek hesaplanmıştır. Bu yönteme göre kompozisyonun kimyasal bileşimi hesaplanarak, bileşimdeki oksitlerin % miktarları ilgili katsayılarıyla çarpılıp bu çarpımların toplanması ve toplamın 3'e bölünmesi durumunda kompozisyonun teorik lineer ısıl genleşme katsayısı bulunur **[76]**.

4.3. Cam-Seramiğin Elde Edilmesi

Yapılan kristalizasyon çalışmaları ve ısı mikroskobu analizi sonuçlarına göre elde edilen cam fritlere 850 °C'de ısıl işlem uygulanmıştır. Numuneler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 850 °C'ye ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta bir saat bekletilmiştir. İki saat sonunda numuneler serbest soğumaya bırakılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur.

4.3.1 XRD ile Fazların Belirlenmesi

Elde edilen cam-seramik numunelerin içindeki fazların tayini için bütün numunelere XRD analizi yapılmıştır. XRD için, toz halindeki numuneler, 40 kV'da bir RIGAKU 2200 DMAX difraktometre (CuKα radyasyonlu, λ=0,154 nm) ve 2 °/dk'lık bir tarama hızında, 5°–70°'lik bir 2θ aralığında ve 40 mA koşullarında taranmıştır.

4.3.2 Cam-seramiklerin Mikroyapı Çalışmaları

Cam-seramiklerin mikroyapı analizleri SEM ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) (Philips XL30 SFEG Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak yapılmıştır. SEM/EDS analizleri için 1 cm çapında pelet numuneler kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri sırası ile 80-120-320-500-800-1000-1200-2000 numaralı zımpara kağıtları ile zımparalanmış, daha sonra 4000 numaralı zımpara kâğıdı ile parlatılmıştır. Parlatma işlemi sonrasında etanol ile temizlenip kurutulan numunelere, camsı fazı ve kristal fazları ortaya çıkarmak için termal dağlama yapılmıştır. Numunler oda sıcaklığından 650 °C'ye 10 °C/dk hızla çıkarılmış ve 650 °C'de bir saat bekletilerek termal dağlama işlemi uygulanmıştır.

4.4. Sızdırmazlık Testleri

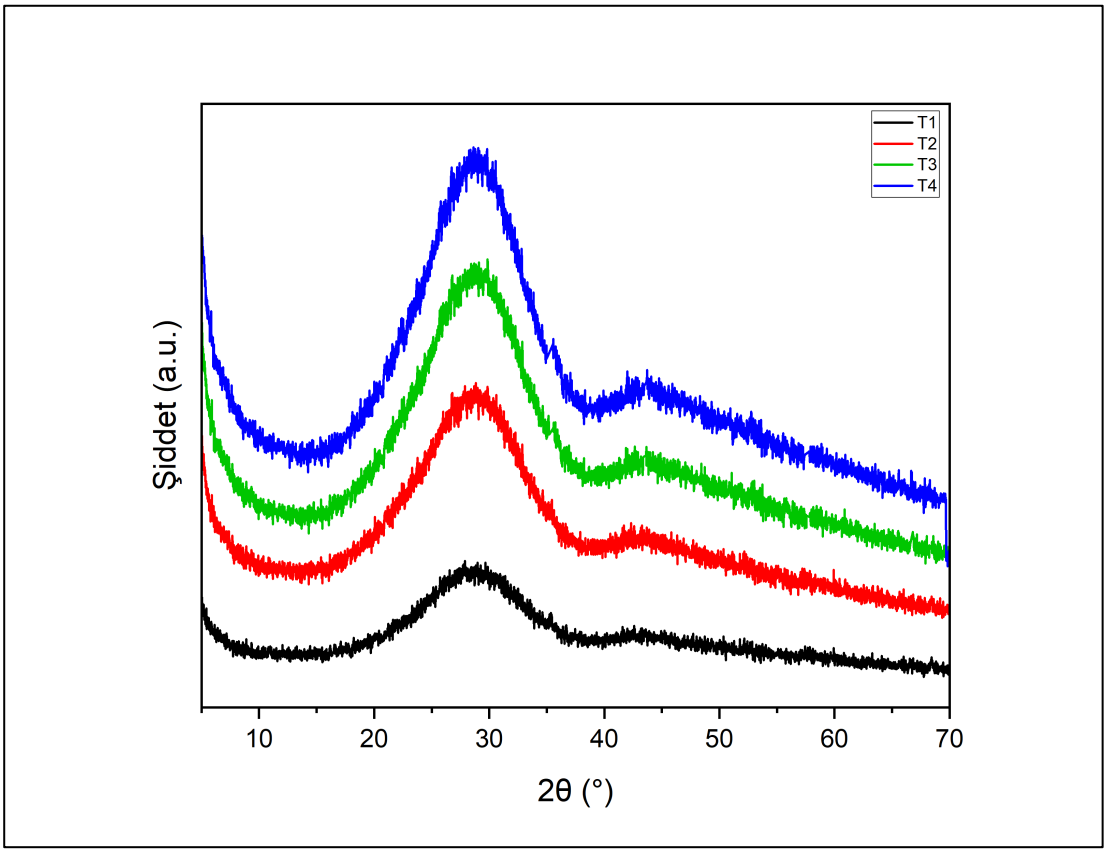
Test edilmek üzere tantalyum oksit ve vanadyum oksit katkılı bileşimler arasından aktivasyon enerjisi, camsı geçiş sıcaklığı ve bizmut oksit içermemesi açısından en uygun olarak T4 camı seçilmiş ve sızdırmazlık testi T4 camı üzerinde yapılmıştır. Hazırlanan cam kompozisyonlarının sızdırmazlık performanslarını tespit edebilmek için ilk önce yoğun YSZ elektrolit altlıkları üretilmiştir. YSZ altlıkları için ticari YSZ (TOSOH TZ-8Y) tozu kullanılıp tek eksenli pres ile preslendikten sonra 1400 °C de 4 saat sinterlenmiştir. Akım toplayıcı olarak ise YSZ pelletlerin her iki yüzeyine gümüş pasta sürülmüştür. Pasta, gümüş tozunun a-terpineol (Alfa-Aesar, >%96) ve 2-butoksietanol (Sigma-Aldrich) ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Ardından elektriksel bağlantının sağlanması için gümüş teller (Alfa Aesar, 0.5 mm diameter, 99.9%) kullanılmıştır. Gümüş telleri akım toplayıcı katmanın üzerinden geçirilerek numune yüzeyine seramik yapıştırıcı (Ceramabond 503, Aremco) ile yapıştırılmıştır. Kontağı hazır olan numune daha sonrasında alümina tüp üzerine seramik yapıştırıcı ile tutturulmuştur. Seramik yapıştırıcı kuruduktan sonra ise gaz sızdırmazlığını sağlamak için seçilen cam kompozisyonlarına ait tozların PVB, DBP, toluen ve etanol karışımıyla hazırlanan bağlayıcı ile karıştırılarak üstüne sürülmüştür.

Cam kompozisyonlarının sızdırmazlık performanslarını tespit edebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) (Gamry Potentiostat, Reference 3000) ile açık devre potansiyeli (OCV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. OCV ölçümleri ise katot tarafı hava ortamına ve anot tarafı ise %10 H_2 – %90 Ar içeren nemlendirilmiş gaz karışımına maruz bırakılarak 600-750 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir.

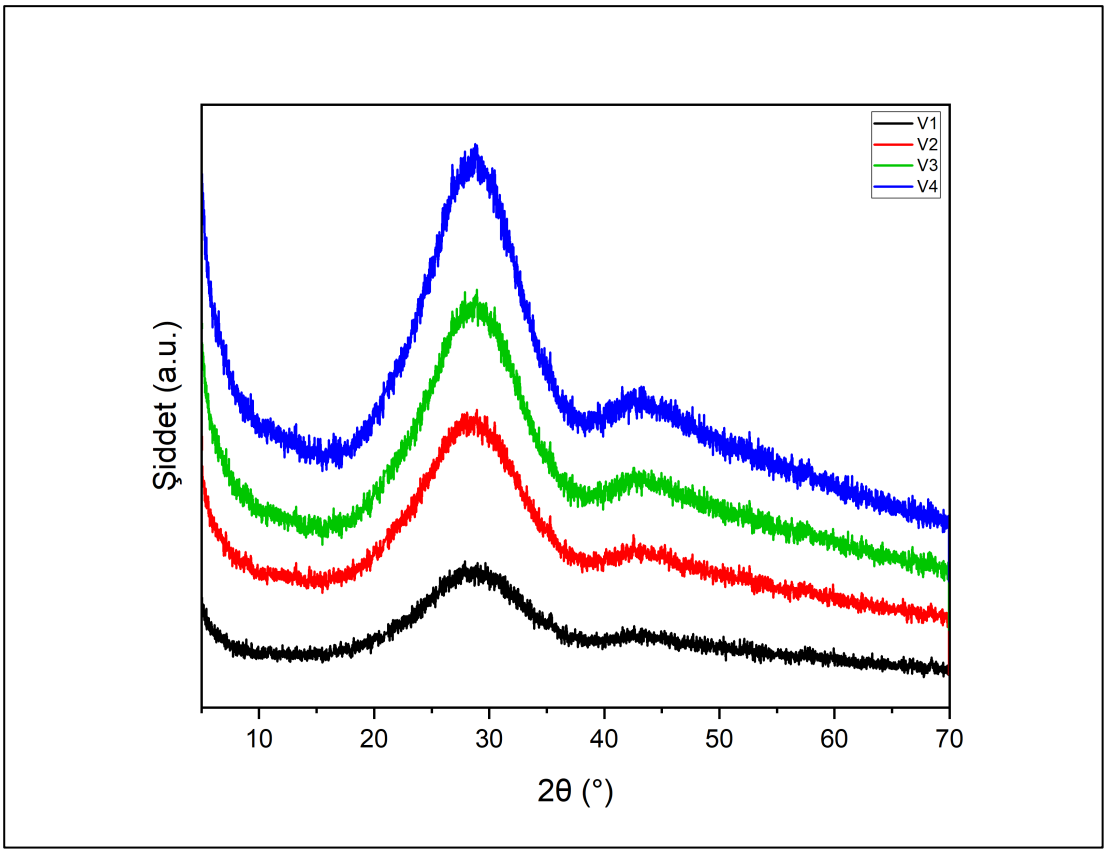
5. SONUÇLAR

5.1. Cam Fritlerin Karakterizasyonu

Şekil 5.1 ve **Şekil 5.2**'de gösterildiği üzere öğütme işleminden sonra yapılan X-ışını kırınım analizleri ile hazırlanan kompozisyonların her biri için cam yapının oluşumunu doğrulanmıştır. 25°-35° 2θ değerleri arasında geniş tümseklerin gözlenmesi malzemede amorf bir fazın varlığına işaret eder **[77]**.

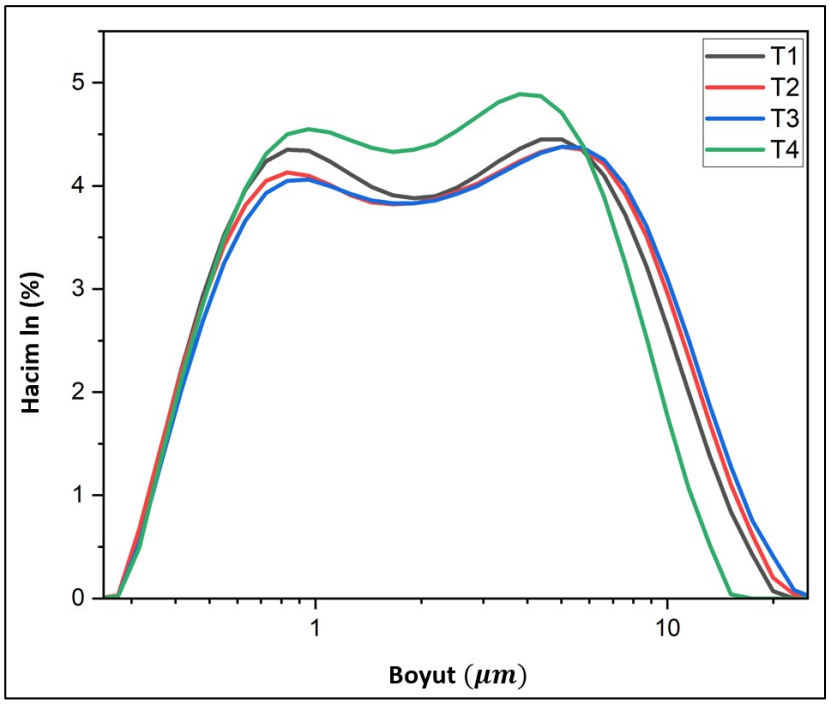


Şekil 5.1: T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının XRD analiz grafiği.

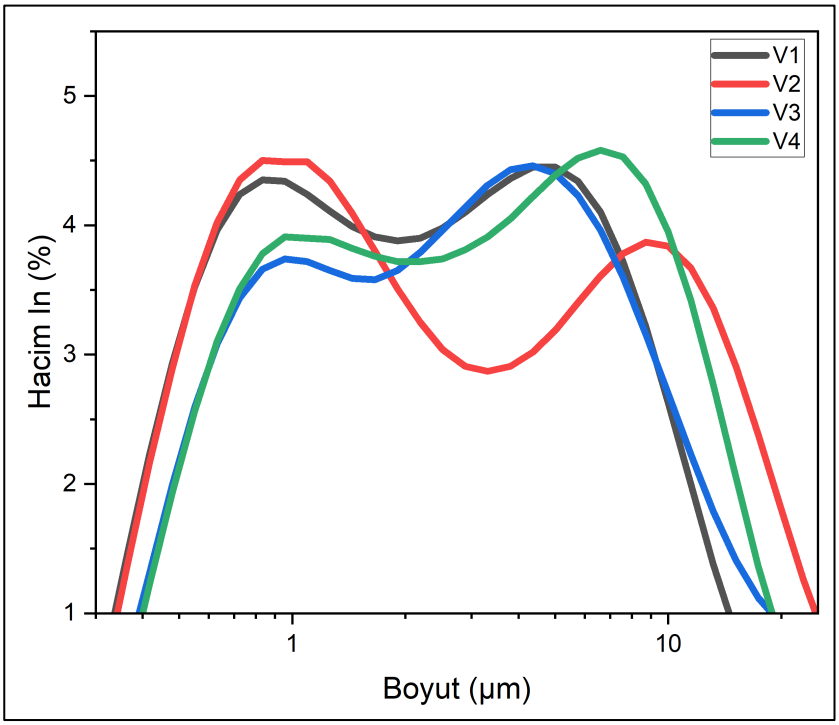


Şekil 5.2: V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının XRD analiz grafiği.

Parçacık boyutu etkisini ortadan kaldırmak için tüm bileşimler aynı parçacık boyutuna ve parçacık boyutu dağılımına sabitlendi (**Şekil 5.3** ve **Şekil 5.4**). Eşit kaba ve ince parçacık boyutu oranlarına sahip iki modlu bir parçacık boyutu dağılımı gözlemlendi. Tüm camların ortalama parçacık boyutu yaklaşık 2,5 µm'dir **[78]**, **[79]**.



Şekil 5.3: T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının tane boyutu dağılımı grafiği.



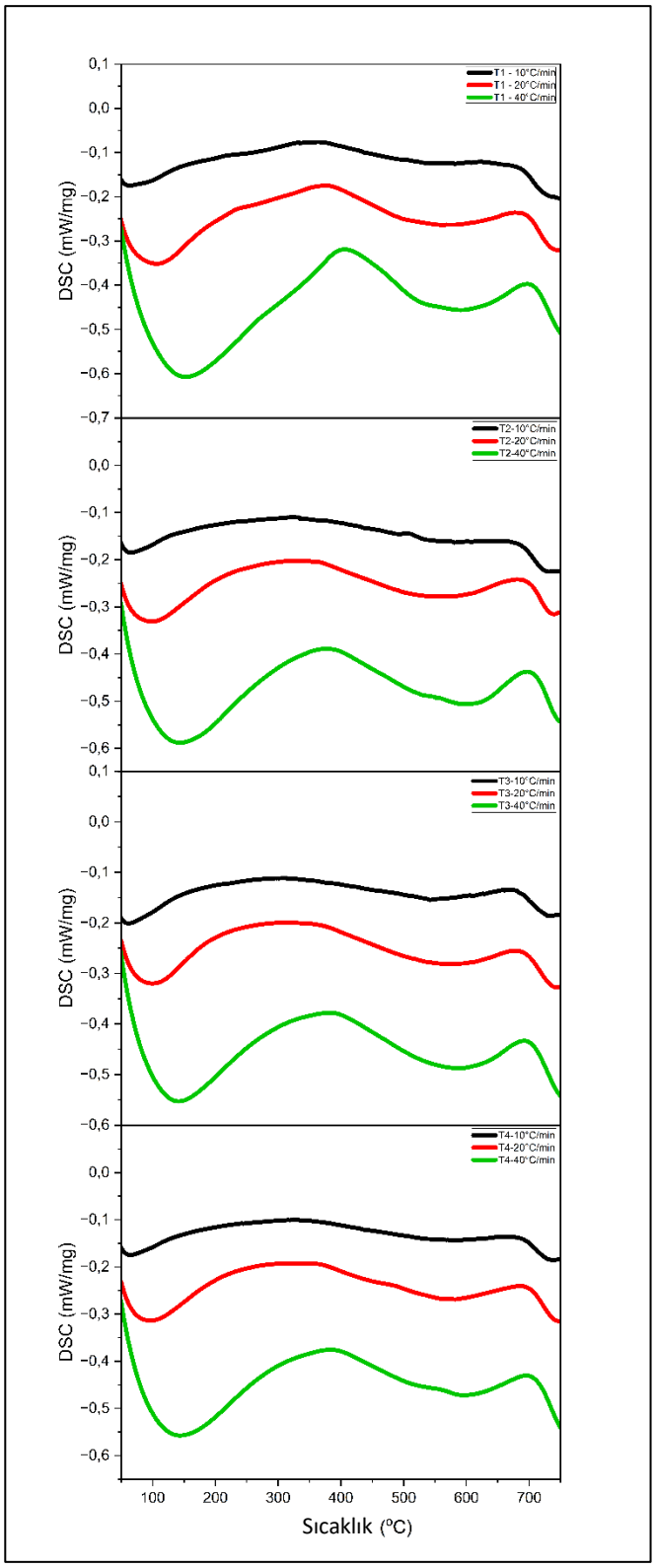
Şekil 5.4: V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının tane boyutu dağılımı grafiği.

5.2. Kristalizasyon Kinetiği

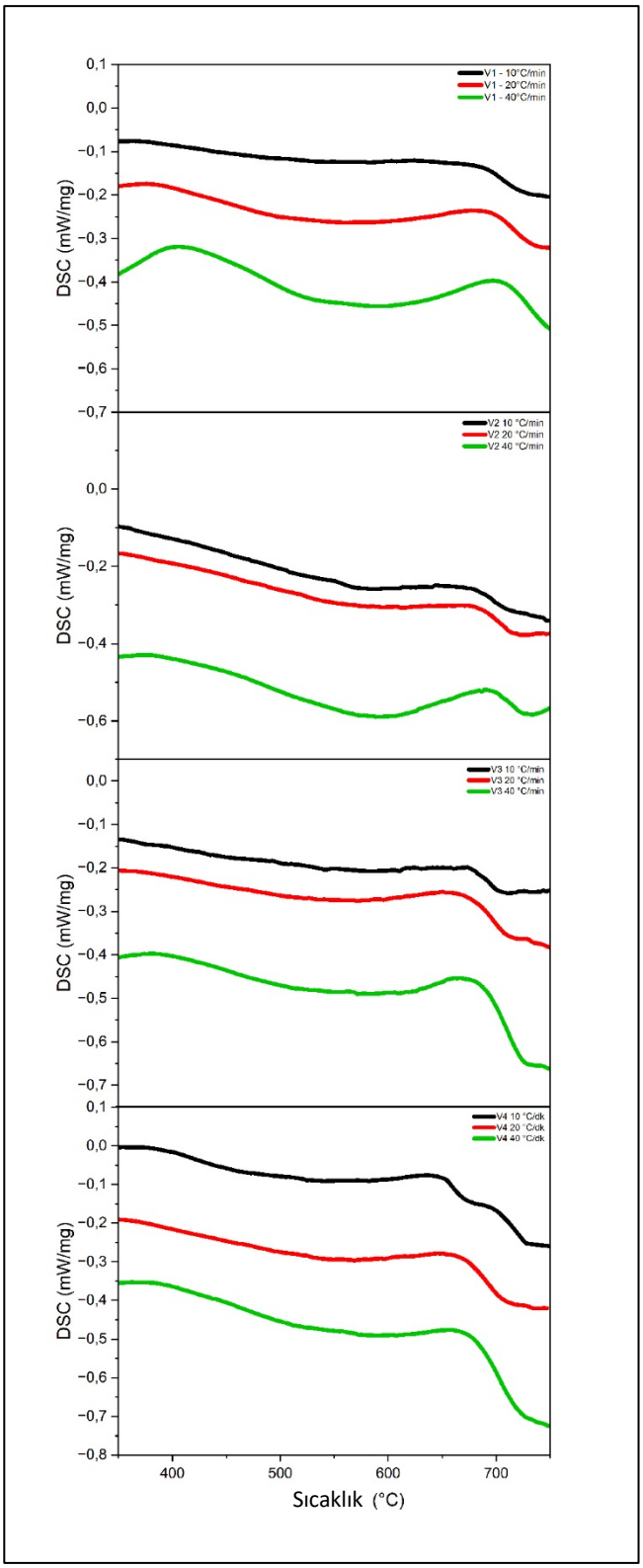
DSC analizleri üç farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir: 10 °C/dk, 20 °C/dk ve 40 °C/dk. Bu analizlerden elde edilen DSC grafikleri her bir cam için ayrı ayrı çizilmiş ve **Şekil 5.5** ve **Şekil 5.6**'da gösterilmiştir. Analiz edilen numunelerin tümü için, düşük ısıtma hızlarında kristalizasyon tepe noktalarının görünümü çok belirgin değildir. Isıtma hızı 40 °C/dk'ya yükseldiğinde, bütün cam kompozisyonlarının tamamında tepe noktaları daha belirgin hale gelmiştir. Bütün cam kompozisyonları için ısıtma hızlarının artmasıyla birlikte grafikteki piklerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Kissinger denklemi kullanılarak, cam bileşimlerinde kristal fazların oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi, **Şekil 5.7**'de gösterilen $\ln(Tp^2/ß)$ vs 1/Tp grafiklerinden hesaplanmıştır. Tantalyum oksit içeren cam kompozisyonları için regresyon çizgisinin eğiminden elde edilen aktivasyon enerjisinin değeri T1 için 109,4 kJ / mol, T2 için 302,14 kJ /mol, T3 için 471,5 kJ /mol ve T4 için 344,7 kJ /mol'dür. En yüksek aktivasyon enerjisi değeri T3 bileşiminde elde edilirken, en düşük aktivasyon enerjisine T1 bileşimi sahiptir. Dört cam bileşiminin tümü için elde edilen tüm değerler **Tablo 5.1**'de listelenmiştir.

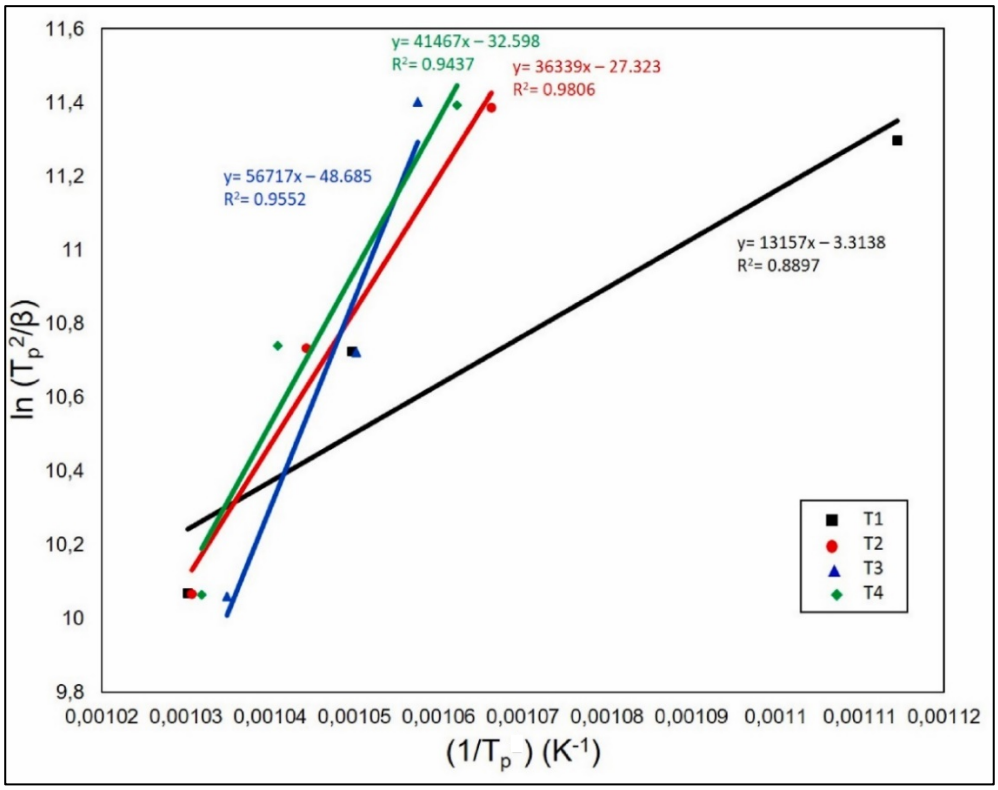
Kissinger denklemi kullanılarak, cam bileşimlerinde kristal fazların oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi, **Şekil 5.8**'de gösterilen $\ln(Tp^2/ß)$ vs 1/Tp grafiklerinden hesaplanmıştır. Vanadyum oksit içeren cam kompozisyonları için regresyon çizgisinin eğiminden elde edilen aktivasyon enerjisinin değeri V1 için 109,4 kJ / mol, V2 için 558,03 kJ /mol, V3 için 947,9 kJ /mol ve V4 için 651,8 kJ /mol'dür. En yüksek aktivasyon enerjisi değeri V3 bileşiminde elde edilirken, en düşük aktivasyon enerjisine V1 bileşimi sahiptir. Dört cam bileşiminin tümü için elde edilen tüm değerler **Tablo 5.2**'de listelenmiştir.



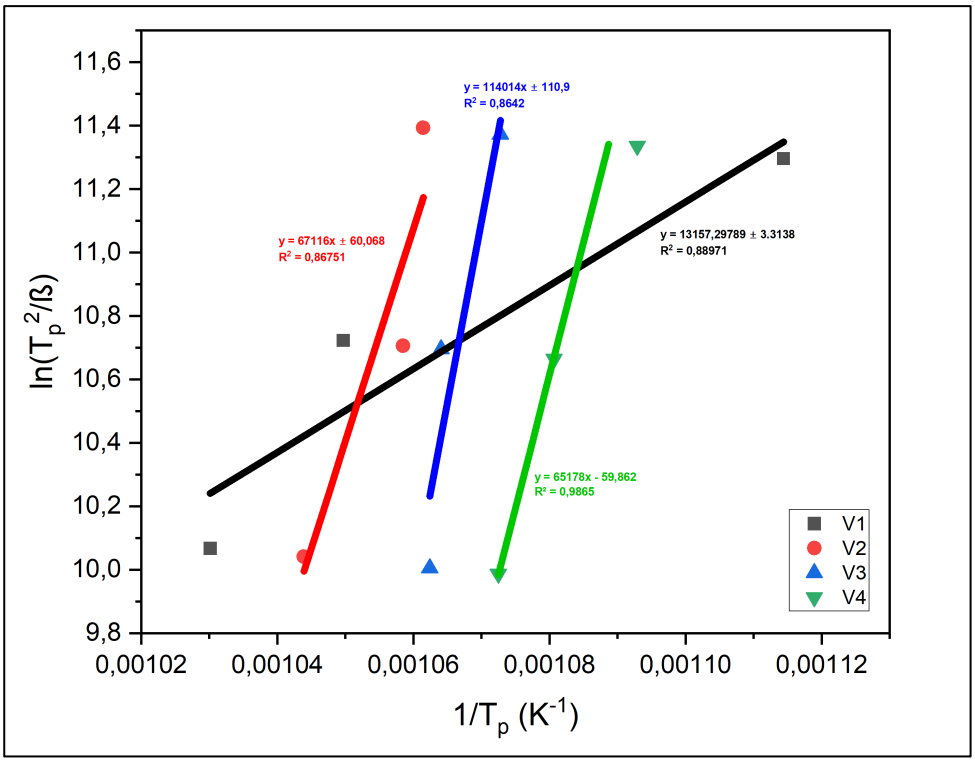
Şekil 5.5: T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının DSC analiz grafiği.



Şekil 5.6: V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının DSC analiz grafiği.



Şekil 5.7: T1, T2, T3 ve T4 kompozisyonlarının ln(Tp^2/ß) vs 1/Tp grafiği.



Şekil 5.8: V1, V2, V3 ve V4 kompozisyonlarının ln(Tp^2/ß) vs 1/Tp grafiği.

Tablo 5.1: T1, T2, T3 ve T4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre kristalleşme ve cam geçiş sıcaklıkları ile COE sıcaklıkları.

Kompozisyon/ Isıtma Hızı (°C/dk)	T1			T2		
	10	20	40	10	20	40
T_p (°C)	624.2	679.5	697.5	644.3	683.3	698
T_g (°C)	435.4	449.6	479.4	430.1	445.1	476.9
COE (°C)	188.7	229.8	218.8	214.2	238.2	221.1
	T3			T4		
T_p (°C)	672.5	679	693.2	668.3	687.6	696
T_g (°C)	429.2	443.4	472.8	429.2	436.4	468.2
COE (°C)	243.3	235.6	220.4	239.1	251.2	227.8

Tablo 5.2: V1, V2, V3 ve V4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre kristalleşme ve cam geçiş sıcaklıkları ile COE sıcaklıkları.

Kompozisyon/ Isıtma Hızı (°C/dk)	V1			V2		
	10	20	40	10	20	40
T_p (°C)	624.2	679.5	697.5	668.9	671.6	684.8
T_g (°C)	435.4	449.6	479.4	453.1	471.2	504.9
COE (°C)	188.7	229.8	218.8	215.8	200.4	179.9
	V3			V4		
T_p (°C)	659	666.6	668.1	641.8	652.2	659.3
T_g (°C)	450	468.8	479.5	446.2	451.2	476.2
COE (°C)	209	197.8	188.6	195.6	201	183.1

Ergimiş camların kristalleşme mekanizması hakkında fikir sahibi olmak için Avrami parametresi (n) her bir ısıtma hızı için DSC grafikleri yardımıyla denklem 5.1 kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan n değeri ve $\bar{n}$ olarak gösterilen n'nin ortalama değeri **Tablo 5.3**'te gösterilmiştir. T1 bileşimi için $\bar{n}$ değeri 3,088 olarak

hesaplanmıştır. Bu, iki boyutlu kristal büyümesine karşılık gelen n değeridir. T2, T3 ve T4 bileşimleri için $\bar{n}$ değerinin birden küçük olması yüzey kristalleşmesini gösterir. Yine **Tablo 5.4**'te ise V1, V2, V3 ve V4 cam kompozisyonlarının n ve $\bar{n}$ değerleri gösterilmektedir. Bu değerlere göre V1 kompozisyonu iki boyutlu kristal büyümesi gösterirken V2, V3 ve V4 cam kompozisyonlarında yüzey kristalleşmesi gözlenir

Tablo 5.3: T1, T2, T3 ve T4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre Avrami parametreleri.

			T1	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	624.2	41.3	3.704	3.0888
20	679.5	62	2.781	
40	697.58	64.4	2.780	
			T2	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	644.3	78.8	0.734	0.8497
20	683.3	73.5	0.856	
40	698	67.7	0.958	
			T3	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	672.5	73.3	0.537	0.6098
20	679	62.4	0.640	
40	693.2	63.2	0.651	
			T4	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	668.347	67.35	0.793	0.7854
20	687.6	75.873	0.733	
40	696	68.27	0.829	

Tablo 5.4: V1, V2, V3 ve V4 cam bileşimleri için ısıtma hızına göre Avrami parametreleri.

			V1	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	624.2	41.3	3.704	3.088
20	679.5	62	2.781	
40	697.58	64.4	2.780	
			V2	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	668.9	55.63	0.594	0.542
20	671.6	61.87	0.537	
40	684.8	68.78	0.496	
			V3	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	659	41.56	0.458	0.347
20	666.6	55.36	0.350	
40	668.1	82.93	0.234	
			V4	
Isıtma Hızı (°C/dk)	**Tp (°C)**	**ΔT (°C)**	**Avrami Parametresi (n)**	**Ortalama n Değeri**
10	641.8	49.54	0.648	0.497
20	652.2	74.3	0.442	
40	659.3	83.12	0.401	

5.3. Cam Oluşturma Eğilimi

Tablo 5.1 ve **Tablo 5.2**'de DSC sonuçlarına göre elde edilen Tp, Tg kritik sıcaklıkları ve bunların farkından hesaplanan COE sıcaklıkları verilmektedir. COE cam oluşturma eğilimini ifade etmektedir. **Tablo 5.1**'de Ta_2O_5 miktarının artmasıyla Tp sıcaklıklarının arttığı, Tg sıcaklıklarının ise azaldığı gözlenmiştir. Tp arttıkça ve Tg azaldıkça COE değerleri giderek arttı yani Ta_2O_5 katkısı cam oluşturma eğilimini artırmıştır. Komatsu ve ark. yaptıkları bir çalışmadan niyobyum pentoksiti (Nb_2O_5) incelemişlerdir. Oksit cam özelliklerinin tasarlanması ve kontrol edilmesinde oksidin önemli bir bileşen olduğunu belirtmişlerdir. Nb_2O_5'in cam oluşturma yeteneği yüksek

bir oksit olduğunu bildirmişlerdir **[80]**. Nb ve Ta, periyodik tablonun 5B grubunda komşudurlar ve aynı tip kristal kafese, hemen hemen aynı atom yarıçapı ile benzer kafes parametrelerine sahiptirler. Nb'nin atom kütlesi ve yoğunluğu Ta'nınkinin yaklaşık yarısı kadardır **[81]**. Nb_2O_5 yerine Ta_2O_5 kullanıldığında da aynı cam oluşturma eğilimine sahip olması beklenir. **Tablo 5.1**'deki veriler de bu sonuçları desteklemektedir. Tantalyum miktarının artmasıyla COE artmıştır; bu nedenle camlar daha yüksek cam oluşturma eğilimi ve termal stabilite göstermiştir **[78]**.

5.4 Termal Genleşme Katsayıları

Geliştirilen cam kompozisyonların Mayer ve Havas yöntemi ile hesaplanan termal genleşme katsayıları aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir. Bütün camlar için termal genleşme katsayıları istenen değer de, yani $9x10^{-6}$ - $12x10^{-6}$ 1/°C aralığında hesaplanmıştır. Sonrasında mekanik dilatometrede yapılan çalışmalar ile bu değerler doğrulanmıştır.

Tablo 5.1: T1 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

T1	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	3	1,3	3,9
Ta_2O_5	0	0,9	0
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		274,414
			Alfa 91,77133

Tablo 5.2: T2 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

T2	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	2	1,3	2,6
Ta_2O_5	2	0,9	1,8
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		274,914
			Alfa 91,638

Tablo 5.3: T3 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

T3	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	1	1,3	1,3
Ta_2O_5	3	0,9	2,7
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		274,514
			Alfa 91,50467

Tablo 5.4: T4 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

T4	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	0	1,3	0
Ta_2O_5	4	0,9	3,6
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		274,414
			Alfa 91,37133

Tablo 5.5: V1 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

V1	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	3	1,3	3,9
V_2O_5	0	1,2	0
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		274,414
			Alfa 91,87133

Tablo 5.6: V2 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

V2	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	2	1,3	2,6
V_2O_5	2	1,2	2,4
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		275,514
			Alfa 91,838

Tablo 5.7: V3 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

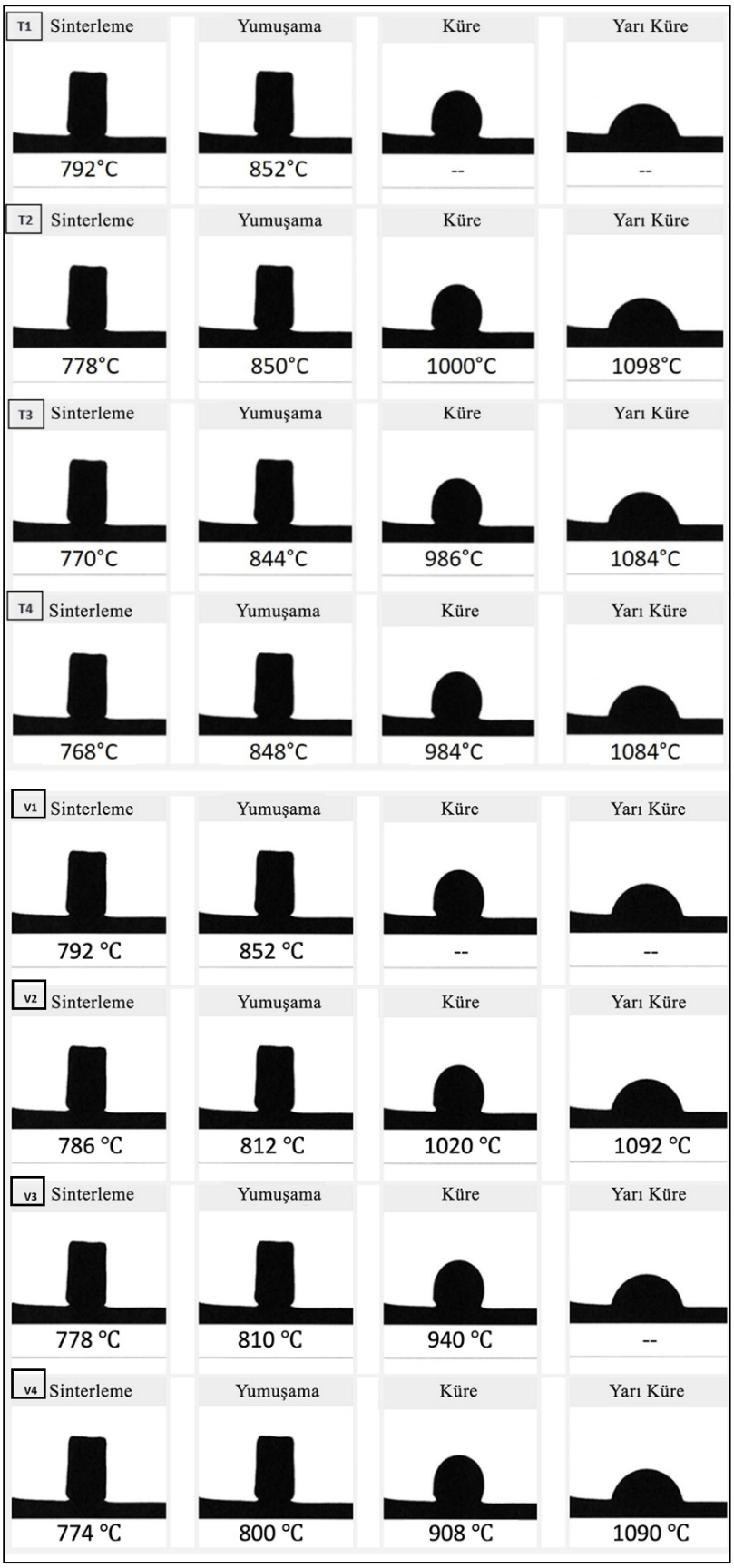
V3	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	1	1,3	1,3
V_2O_5	3	1,2	3,6
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		275,414
			Alfa 91,80467

Tablo 5.8: V4 cam kompozisyonu için termal genleşme katsayısı hesabı.

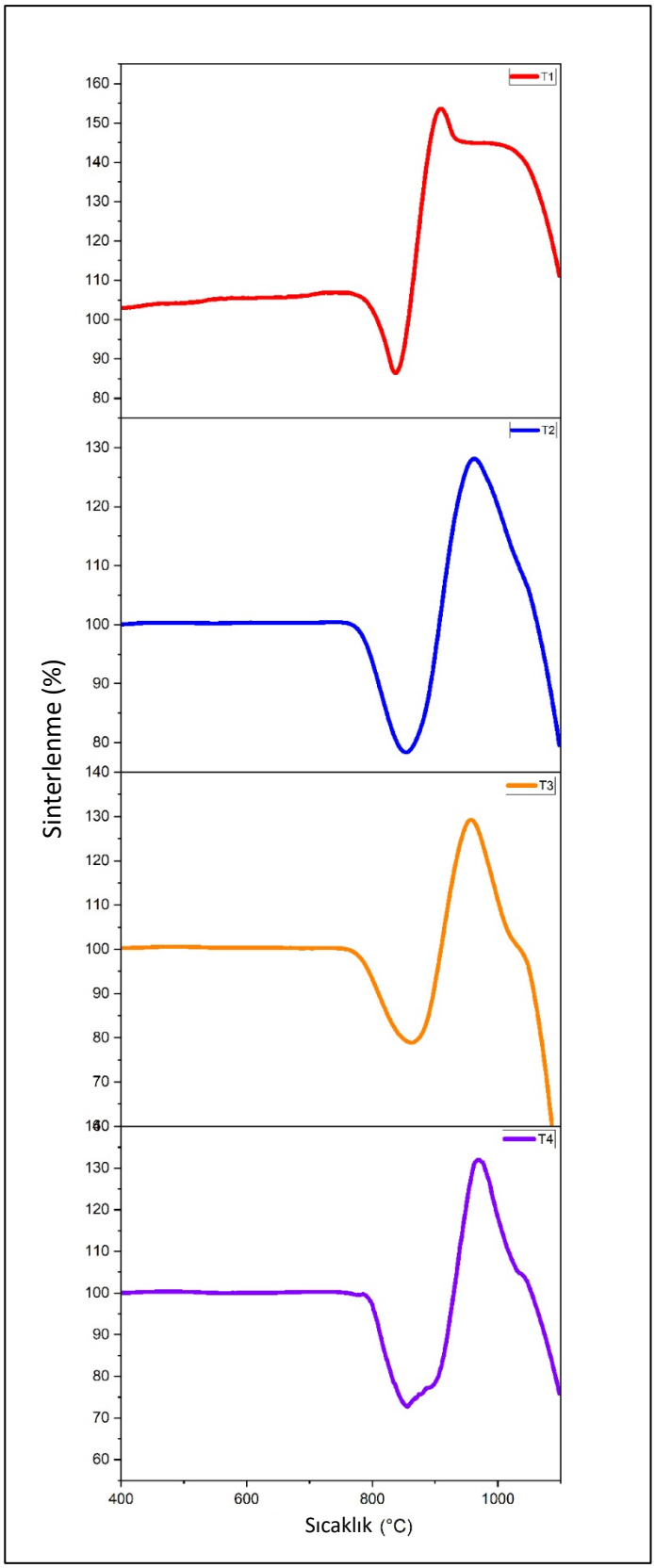
V4	Oksit (%)	Mayer ve Havas'a göre Ortalama Katsayı	MH* Oksit%
SiO_2	34	5,8	197,2
Al_2O_3	6	0,84	5,04
SrO	22	1,392	30,624
Bi_2O_3	0	1,3	0
V_2O_5	4	1,2	4,8
CaO	25	1,2	30
B_2O_3	9	0,85	7,65
	100		275,314
			Alfa 91,77133

5.5. Sinterlenme Davranışı

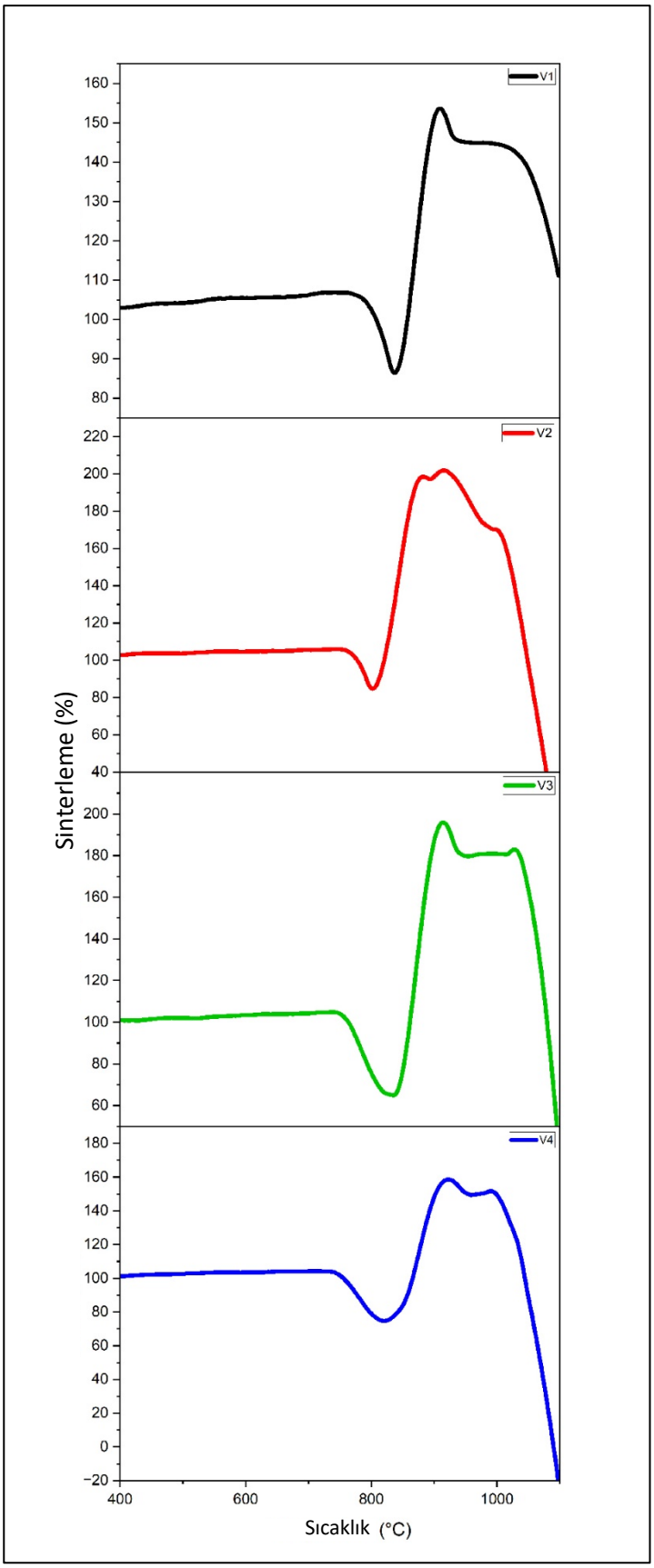
Camların 10 °C/dk hızla 1100 °C'ye kadar ısıtıldığı ısı mikroskobu testi sonuçlarından elde edilen karakteristik sıcaklıklar **Şekil 5.9**'da verilmiştir. **Şekil 5.10** ve **Şekil 5.11**'de ise cam kompozisyonlrının ısı mikroskobu analizinin grafikleri bulunmaktadır. Camlar sinterleme sıcaklığına ulaştığında hacminde azalma olmuş ve sinterlenmeye başlamıştır. Yumuşama sıcaklığına ulaştıklarında cam hacmindeki büzülme maksimum seviyeye ulaşır ve cam tozunun sinterleme sıkışma noktasına ulaşılır **[82]**. Bu sıcaklıklar dikkate alınarak dört cam için de ısıl işlem için uygun sıcaklık 850°C olarak seçilmiştir. Tantalyum pentoksit miktarı arttıkça karakteristik sıcaklıkların düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar DSC sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 5.9: Isı mikroskobu analizi sonuçları.



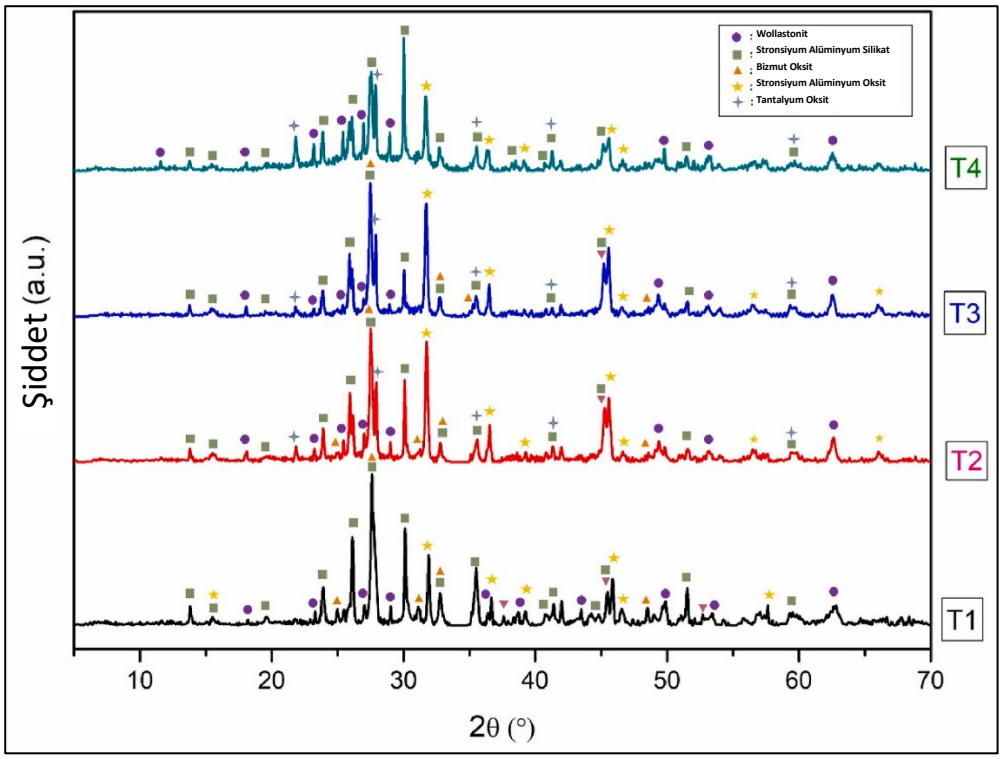
Şekil 5.10: Tantalyum katkılı kompozisyonların ısı mikroskobu analizi grafikleri.



Şekil 5.11: Vanadyum katkılı kompozisyonların ısı mikroskobu analizi grafikleri.

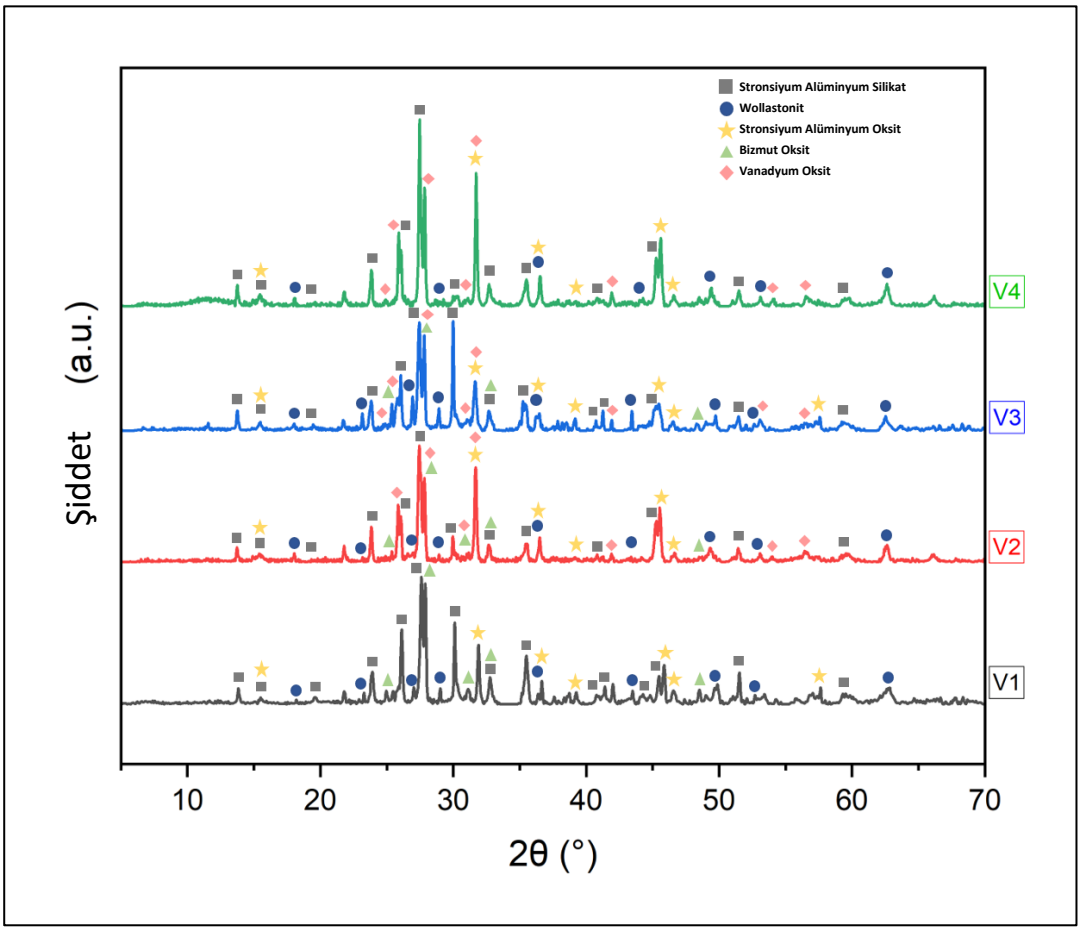
5.6. XRD ile Fazların Tayini ve Cam-seramiklerin Mikroyapı Çalışmaları

Şekil 5.12'deki XRD sonuçlarında tantalyum katkılı camlarda 850 °C'de ısıl işlem sonrası oluşan kristal fazların gelişimi gösterilmektedir. Kristalizasyon işlemi sonucunda Wollastonit ($CaSiO_3$, JCPDS #043-1460) **[83]**, Stronsiyum alüminyum silikat ($SrAl_2Si_2O_8$, JCPDS #038-0588) **[84]**, Stronsiyum alüminyum oksit ($Sr_3Al_2O_6$, JCPDS #028-1203) **[85]**, Bizmut oksit (Bi_2O_3, JCPDS #074-1375) **[86]** fazları T1, T2 ve T3 cam seramiklerinde oluşmuştur. T4 camında ise hammadde olarak yer almadığı için Bi_2O_3 fazı oluşumu gözlemlenmemiştir. T1'den T4'e doğru bizmut oksit oranı azalarak T4'te sıfıra ulaşır. XRD sonuçlarında bizmut oksit fazının yoğunluğunun T1'de en yüksek olması ve giderek azalması da bunu desteklemektedir. Hammadde olarak tantalyum oksit içermeyen T1 dışındaki tüm cam seramiklerde tantalyum oksit (Ta_2O_5, JCPDS #019-1299) **[87]** fazı oluşmutşur. Tantal miktarının artmasıyla Ta_2O_5'in giderek arttığı, stronsiyum alüminyum silikat ve stronsiyum alüminyum oksit fazları azalarak yerini Ta_2O_5'in aldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.12: Tantalyum oksit katkılı camların 850 °C'de ısıl işlem sonrası XRD grafiği.

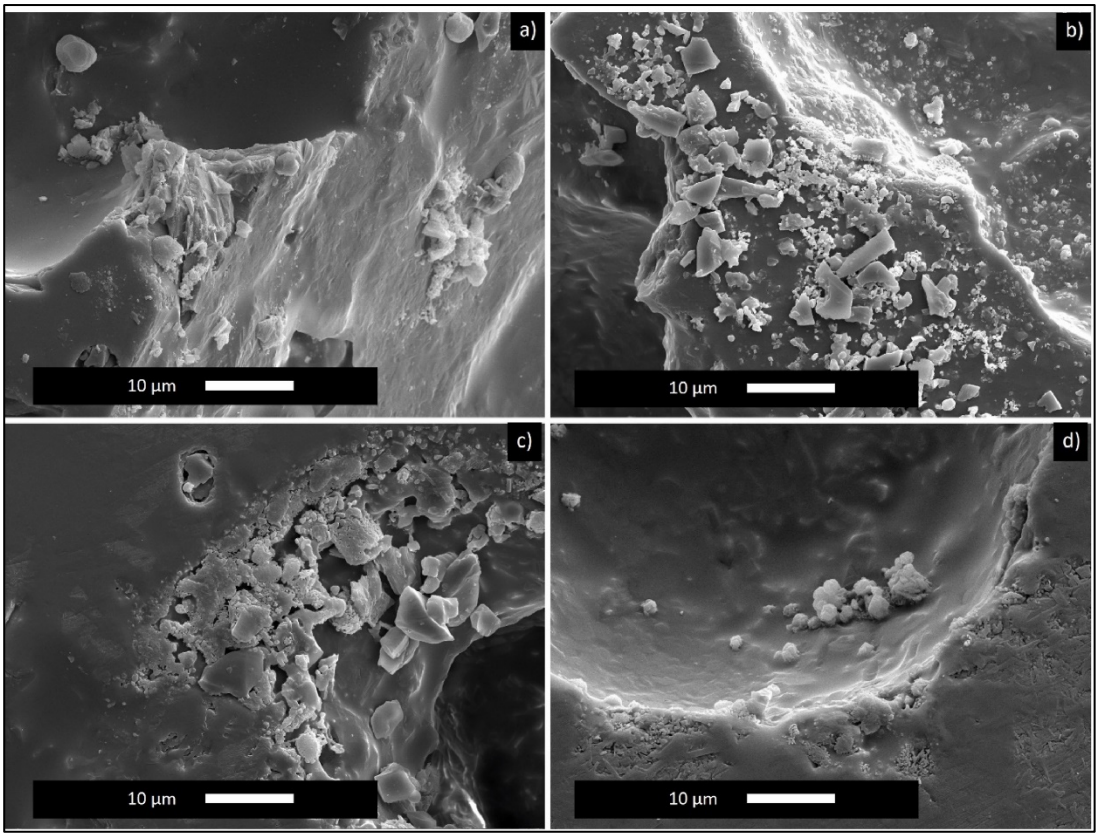
Şekil 5.13'teki XRD sonuçlarında vanadyum katkılı camlarda 850 °C'de ısıl işlem sonrası oluşan kristal fazların gelişimi gösterilmektedir. Kristalizasyon işlemi sonucunda Wollastonit ($CaSiO_3$, JCPDS #043-1460) **[83]**, Stronsiyum alüminyum silikat ($SrAl_2Si_2O_8$, JCPDS #038-0588) **[84]**, Stronsiyum alüminyum oksit ($Sr_3Al_2O_6$, JCPDS #028-1203) **[85]**, Bizmut oksit (Bi_2O_3, JCPDS #074-1375) **[86]** fazları V1, V2 ve V3 cam seramiklerinde oluşmuştur. V4 camında ise hammadde olarak yer almadığı için Bi_2O_3 fazı oluşumu gözlemlenmemiştir. Hammadde olarak vanadyum oksit içermeyen V1 dışındaki tüm cam seramiklerde vanadyum oksit (V_2O_5, JCPDS #041-1426) fazı oluşmutşur. Yapılan XRD sonuçları bütün cam-seramik kompozisyonları için kristalizasyon çalışmalarının başarılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.13: Vanadyum oksit katkılı camların 850 °C'de ısıl işlem sonrası XRD grafiği.

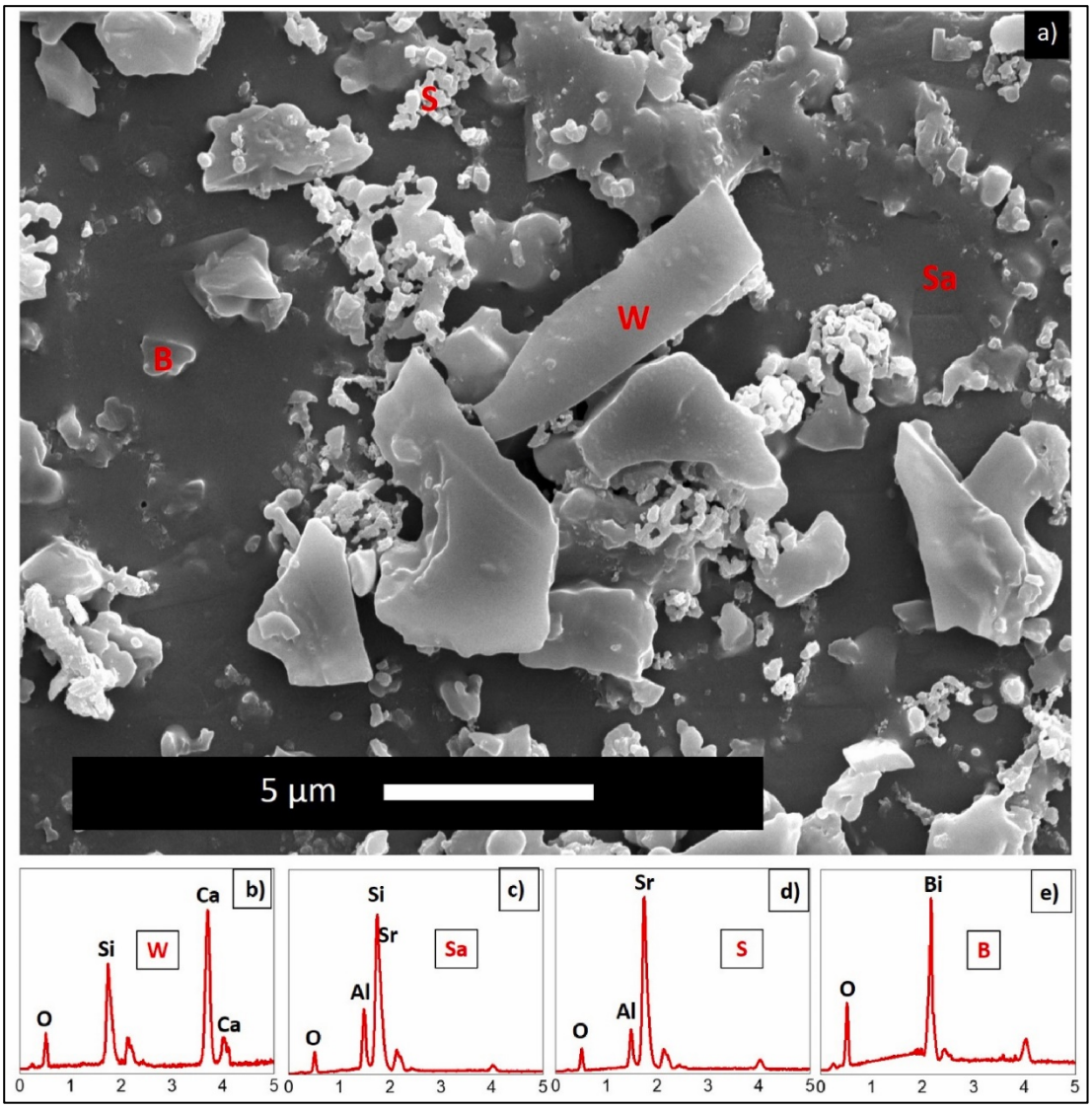
Şekil 5.14'te cam-seramiklerin termal olarak dağlanmış numunelerinin aynı büyütmede SEM görüntüleri verilmektedir. T3'e kadar camsı faz azalır ve kristal miktarı artar, T4'ten sonra ise camsı faz tekrar artar. T4 cam-seramikte XRD sonuçları camsı fazın ve amorfizmin arttığını göstermektedir. 25 ila 35° arasında cam tam olarak

kristalleşmemiştir ve inişli çıkışlı bir yapı kalmıştır, bu da amorfizmi gösterir (**Şekil 5.12**). Bu da bize T4 cam-seramiklerin diğerlerine göre daha amorf bir yapıya sahip olduğunu gösteriyor. T4 cam-seramiklerde aktivasyon enerjisi T3'e kadar artar ve daha sonra tekrar azalır, bu da camsı fazdaki artışa bağlanabilir **[88]**.



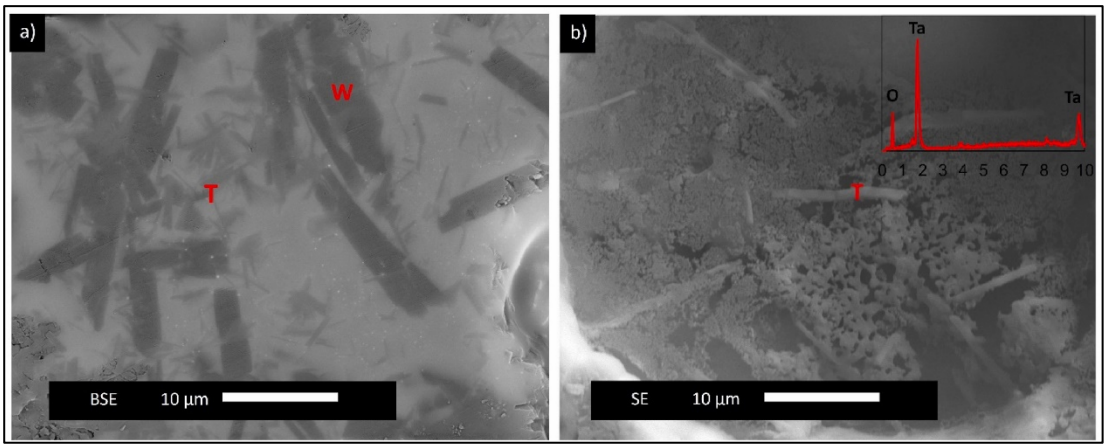
Şekil 5.14: Termal olarak dağlanmış a) T1 b) T2 c) T3 ve d) T4 numunelerinin SEM görüntüleri.

Şekil 5.15'te tantalyum oksit katkılı cam-seramiklere yapılan SEM/EDS analizine ait sonuçlar görülmektedir. Ca, Si ve O elementlerini içeren w olarak adlandırılan büyük, uzun ve köşeli kristaller wollastonit kristalleridir (**Şekil 5.15b**). Numunenin yüzeyine yayılan ve Sr, Si, Al ve O elementlerini içeren Sa adı verilen kristaller Stronsiyum alüminyum silikat kristalleridir (**Şekil 5.15c**). Sr, Si ve O elementlerini içeren S adlı minik, küresel beyaz kristaller Stronsiyum alüminyum oksit kristalleridir (**Şekil 5.15d**). Bi ve O elementlerini içeren ve B olarak adlandırılan küçük kareye benzer kristaller bizmut oksit kristalleridir (**Şekil 5.15e**).



Şekil 5.15: a) T2 numunesinin SEM görüntüsü b) W olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu c) Sa olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu d) s olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu ve e) B olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.

Şekil 5.16'daki SEM/EDS analizi T3 cam seramiğine aittir ve tantalyum oksit kristallerini göstermektedir. EDS analizine göre Ta ve O elementlerini içeren T adı verilen uzun, ince, çubuk benzeri kristaller tantalyum oksit kristalleridir.

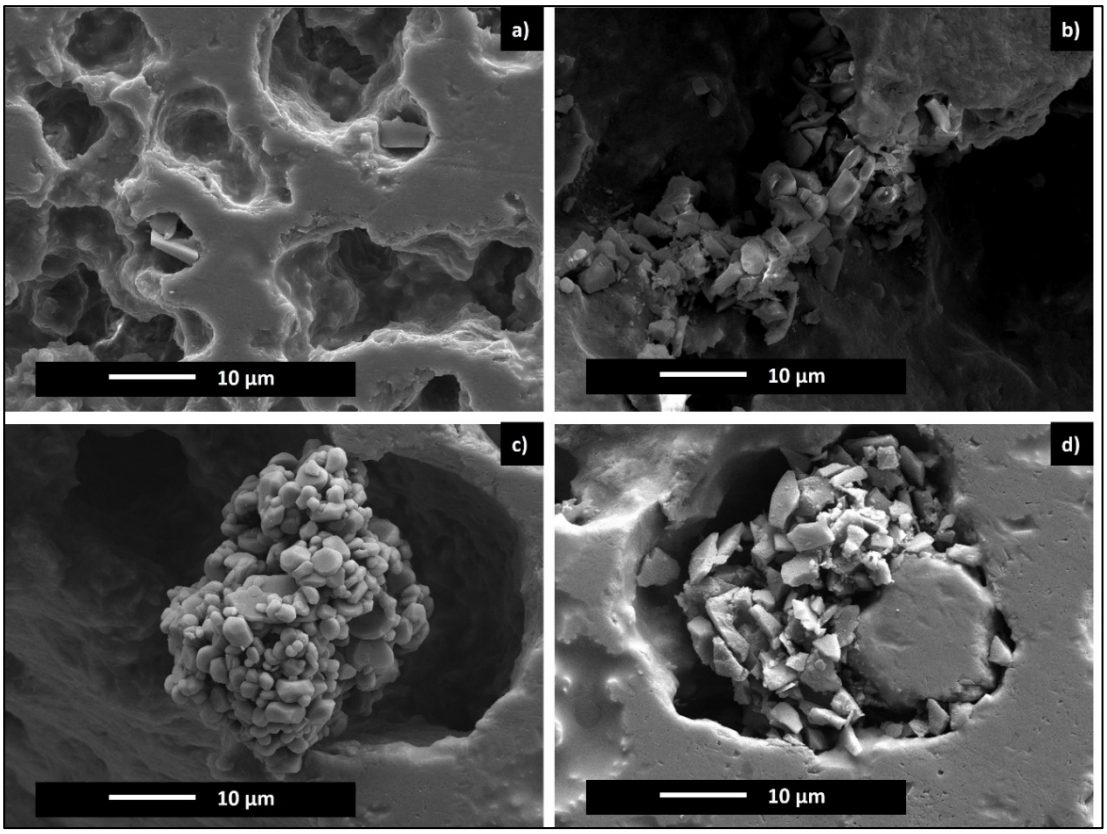


Şekil 5.16: a) T3 numunesinin SEM görüntüsü b) T3 numunesinin SEM görüntüsü ve T olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.

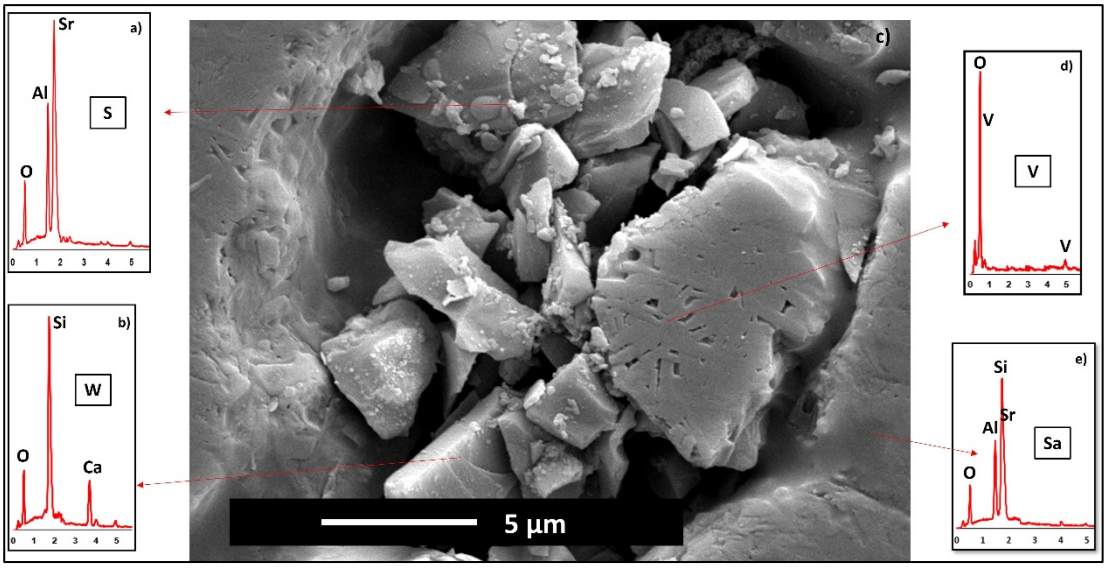
Şekil 5.17'de vanadyum katkılı cam-seramiklerin termal olarak dağlanmış numunelerinin aynı büyütmede SEM görüntüleri verilmektedir. Tantalyum oksit katkılı cam-seramiklerde olduğu gibi vanadyum oksit katkılı cam-seramiklerde de V3'e kadar camsı faz azalır ve kristal miktarı artar, V4'te ise camsı faz tekrar artar. Vanadyum oksit katkılı cam-seramiklerde de aktivasyon enerjisi V3'e kadar artar ve daha sonra tekrar azalır, bu da camsı fazdaki artışa bağlanabilir.

Şekil 5.18'de vanadyum oksit katkılı cam-seramiklere yapılan SEM/EDS analizine ait sonuçlar görülmektedir. Sr, Si ve O elementlerini içeren S adlı minik, küresel beyaz kristaller Stronsiyum alüminyum oksit kristalleridir (**Şekil 5.18a**). Ca, Si ve O elementlerini içeren W olarak adlandırılan büyük, uzun ve köşeli kristaller wollastonit kristalleridir (**Şekil 5.18b**). Camsı faza gömülü olan, çubuk şeklindeki kristaller V ve O elementlerini içermekte olup vanadyum oksit kristalleridir (**Şekil 5.18d**). Numunenin yüzeyine yayılan ve Sr, Si, Al ve O elementlerini içeren Sa adı verilen kristaller Stronsiyum alüminyum silikat kristalleridir (**Şekil 5.18e**).

Yapılan SEM/EDS analizlerinin her biri ilgili cam-seramiklere ait XRD analizleri ile uyumludur.



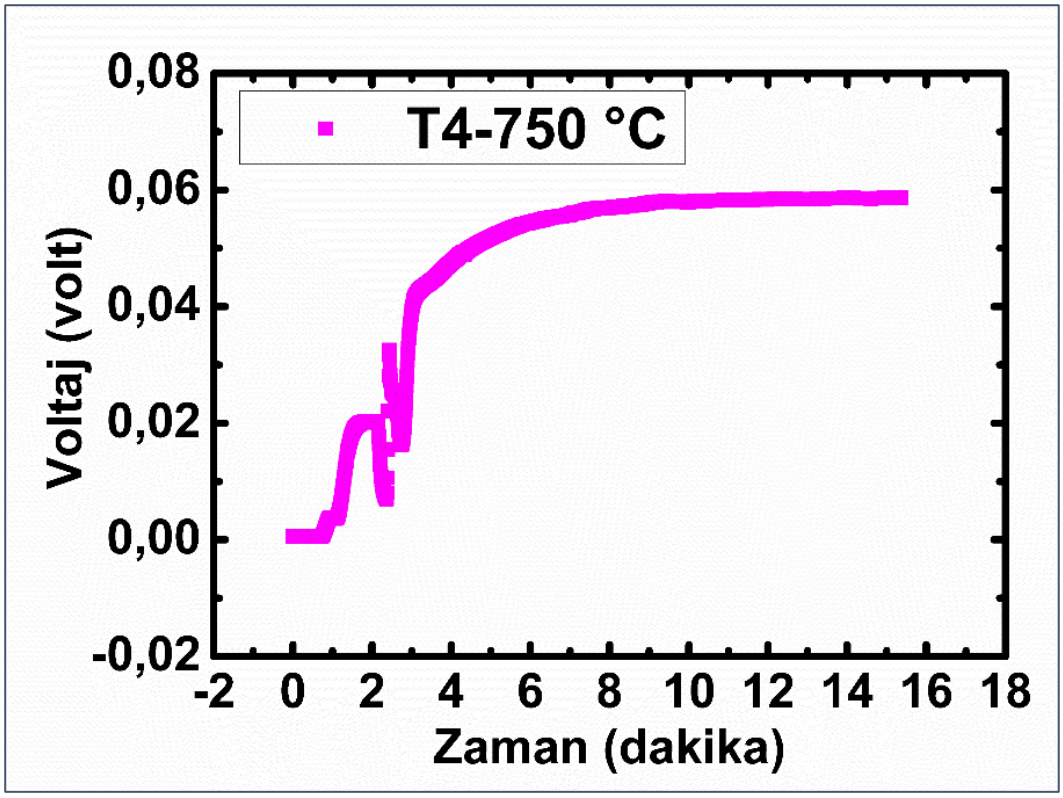
Şekil 5.17: Termal olarak dağlanmış a) V1 b) V2 c) V3 ve d) V4 numunelerinin SEM görüntüleri.



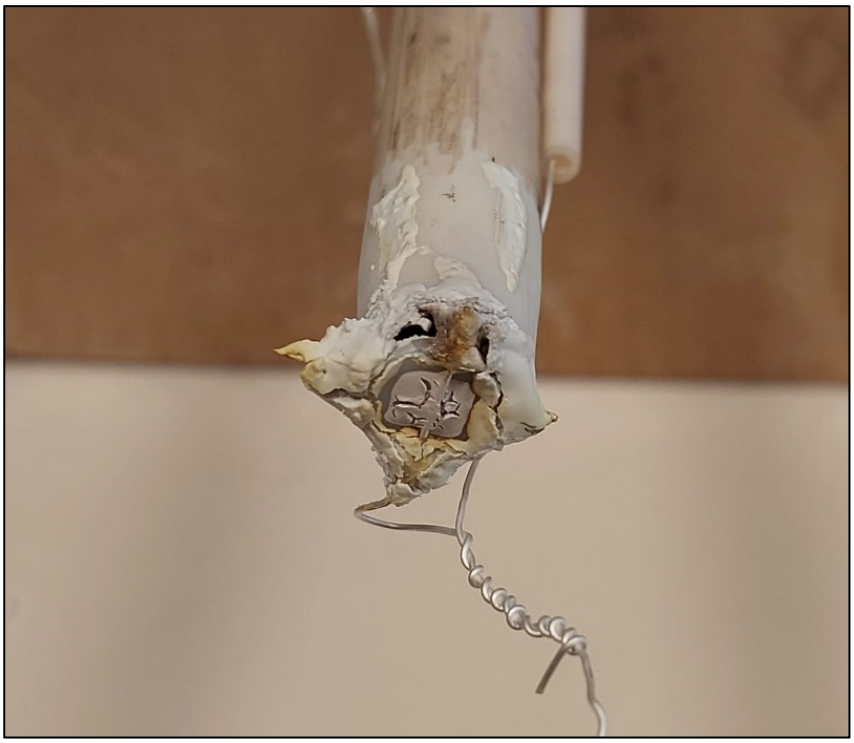
Şekil 5.18: a) S olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu b) W olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu c) V4 numunesinin SEM görüntüsü d) V olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu ve e) Sa olarak isimlendirilen kristalin EDS sonucu.

5.7. Sızdırmazlık Testleri

Sızdırmazlığı test etmek için OCV ölçümü yapılmıştır. OCV ölçümü için ilk olarak 750 °C sıcaklığa çıkılmış, bu sıcaklıkta on saat kadar bekledikten sonra sistem %10 H2 – %90 Argon içeren nemlendirilmiş gaz karışımına maruz bırakılmış ve ardından ölçüm alınmıştır. Ölçüme dair grafik **Şekil 5.19**'da gösterilmektedir. Yapılan sızdırmazlık testlerinde beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Test sırasında sızdırmazlık elemanında oluşan çatlaklar nedeniyle sızdırmazlık sağlanamamış, OCV ölçümünde beklenen voltaj değeri okunamamıştır. Test esnasında numunede oluşan çatlaklar **Şekil 5.20**'de görülmektedir.



Şekil 5.19: T4 camına uygulanan OCV ölçümü grafiği.



Şekil 5.20: Sızdırmazlık testi sırasında çatlayan numunenin görüntüsü.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Yapılan çalışmalar doğrultusunda CaO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_5-SiO_2 cam sistemine çeşitli oranlarda katkılanan Ta_2O_5 ve V_2O_5 ile elde edilen kompozisyonlardan, eriyik söndürme yöntemi ile cam elde edildiği XRD analizleri ışığında doğrulanmıştır. Elde edilen cam fritler üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ardından şu genel sonuçlar elde edilmişir:

- Elde edilen cam kompozisyonların aktivasyon enerjileri T1/V1 için 109.4 kJ/mol, T2 için 302.14 kJ/mol, T3 için 471.5 kJ/mol, T4 için 344.7 kJ/mol, V2 için 558,03 kJ /mol, V3 için 947,9 kJ /mol ve V4 için 651,8 kJ /mol olarak hesaplanmıştır.
- Ta_2O_5 ve V_2O_5 ilavesi cam kompozisyonlarının camsı geçiş sıcaklığını (Tg) azaltmış, ekzotermik kristalleşme tepe sıcaklığını (Tp) ve kristalleşme aktivasyon enerjisini arttırmıştır.
- Aynı cam kompozsiyonu için artan ısıtma hızıyla birlikte Tg ve Tp değerlerinin daha yüksek sıcaklığa kaydığı gözlenmiştir.
- Camsı geçiş sıcaklığı ile kristalleşme sıcaklığı arasındaki farkın artması cam oluşturma eğiliminin arttığını göstermektedir. Tantalyum oksit ve vanadyum oksit katkıları cam kompozisyonlarının cam oluşturma eğilimini artırmıştır.
- Avrami parametrelerinin ortalamasına bakıldığında T1/V1 camında iki boyutlu kristal büyümesi, diğer tüm camlarda ise yüzey kristalleşmesi gözlenmiştir. Yüzey kristalizasyonu sızdırmazlık camlarında istenen bir özelliktir.
- Sızdırmazlık camlarının camsı geçiş sıcaklığı aralığı, KOYH'lerin çalışma sıcaklığına (400-600 °C) uygun olmalıdır. Bu çalışmadaki bütün cam kompozisyonlarının camsı geçiş sıcaklığı değerleri istenilen aralıktadır.
- Cam kompozisyonların termal genleşme katsayıları Mayer ve Havas yöntemi ile hesaplanmıştır ve bütün camlar için termal genleşme katsayıları istenen aralıktadır ($9x10^{-6}$ - $12x10^{-6}$ 1/°C).
- Yapılan ısı mikroskobu analizi sonucunda camların 850 °C'de kristalleştirilmesine karar verildi. Bütün cam kompozisyonları bu sıcaklıkta ısıl işleme tabii tutularak kontrollü bir şekilde kristalleştirildi. Isıl işlem sonucunda

T1/V1, T2, T3, V2 ve V3 cam-seramiklerinin hepsinde wollastonit, stronsiyum alüminyum silikat, stronsiyum alüminyum oksit ve bizmut oksit fazları oluştu. V4 ve T4 cam-seramiklerinde ise bizmut oksit fazı görülmedi. Ayrıca T2, T3 ve T4 cam-seramiklerinde tantalyum oksit, V2, V3 ve V4 cam-seramiklerinde ise vanadyum oksit kristalleri görüldü. Kristalizasyon çalışması başarıyla sonuçlandı.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada elde edilen cam kompozisyonu KOYH'de sızdırmazlık elemanı olarak kullanılmak için umut vadedicidir. Çalışmada ölçüm sıcaklığı 750 °C olarak seçilmiştir. Sonuçları iyileştirmek adına sızdırmazlık testleri farklı sıcaklık koşullarında yeniden tekrarlanabilir. İkinci bir öneri olarak, hazırlanan cam kompozisyonları gözden geçirilip yeniden düzenlenebilir. Cam kompozisyonundan bizmut oksit çıkarılarak bizmut uçuculuğu engellendikten sonra camlar daha yüksek sıcaklıklarda yeninden test edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] V. Kozhukharov, (2016), "Ceramic materials for SOFCs: Current status," Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, 41 (5).

[2] A. Bakal, F. Aydin, M. D. Mat, B. Ibrahimoğlu, and I. Pamuk, (2014), "A novel two-part interconnector for solid oxide fuel cells," International Journal of Energy Research, 38 (14), 1835–1842.

[3] M. Riaz, R. Zia, F. Saleemi, and T. Hussain, (2018), "In Vitro antibacterial activity of Ta_2O_5 doped glass-ceramics against pathogenic bacteria," Journal of Alloys and Compounds, 764, 10–16.

[4] M. Sarraf vd., (2017), "Nanomechanical properties, wear resistance and in-vitro characterization of Ta2O5 nanotubes coating on biomedical grade Ti–6Al–4V," Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 66, 159–171.

[5] M. I. Miranda-López vd., (2018), "Effect of milling speed and time on electrical properties and microstructure of SnO_2-Co_3O_4-Dy_2O_3-Ta_2O_5 varistors," Ceramic International, 44 (18), 23185–23190.

[6] K. Sharma, G. P. Kothiyal, L. Montagne, F. O. Méar, and B. Revel, (2013), "Synergic effect of V_2O_5 and P_2O_5 on the sealing properties of barium–strontium–alumino-silicate glass/glass–ceramics," International Journal of Hydrogen Energy, 38 (35), 15542–15552.

[7] T. F. Fuller, (2018), "Electrochemical engineering" Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.

[8] M. Z. Iqbal, S. Siddique, A. Khan, S. S. Haider, and M. Khalid, (2020), "Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells," Materials Research Bulletin, 122, 110674.

[9] G. Hoogers, (2002), "Fuel Cell Technology Handbook" (Seveth Edition), EG&G Technical Services, Inc.

[10] N. Q. Minh and T. Takahashi, (1995), "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Oxford: Elsevier Science Ltd.

[11] J. M. Andújar and F. Segura, (2009), “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (9), 2309–2322.

[12] C. Stone and A. E. Morrison, (2002), “From curiosity to ‘power to change the world®,’” Solid State Ionics, 152–153, 1–13.

[13] S. V. M. Guaitolini and J. F. Fardin, (2018), “Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications,” Advances in Renewable Energies and Power Technologies, 2, 123–150.

[14] A. B. Stambouli and E. Traversa, (2002), “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (5), 433–455.

[15] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, (2001), “Fuel Cells – Fundamentals and Applications,” Fuel Cells, 1 (1), 5–39.

[16] A. T. Hamada, M. F. Orhan, and A. M. Kannan, (2023), “Alkaline fuel cells: Status and prospects,” Energy Reports, 9, 6396–6418.

[17] Q. Zhao, H. Zhang, Z. Hu, and Y. Li, (2021), “An alkaline fuel cell/direct contact membrane distillation hybrid system for cogenerating electricity and freshwater,” Energy, 225, 120303.

[18] Z. Wang, Z. Liu, L. Fan, Q. Du, and K. Jiao, (2023), “Application progress of small-scale proton exchange membrane fuel cell,” Energy Reviews, 2 (2), 100017.

[19] W. J. Song, H. Chen, H. Guo, F. Ye, and J. R. Li, (2022), “Research progress of proton exchange membrane fuel cells utilizing in high altitude environments,” International Journal of Hydrogen Energy, 47 (59), 24945–24962.

[20] R. K. Pachauri and Y. K. Chauhan, (2014), “A study, analysis and power management schemes for fuel cells,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 1301–1319.

[21] A. Mehmeti, F. Santoni, M. Della Pietra, and S. J. McPhail, (2016), "Life cycle assessment of molten carbonate fuel cells: State of the art and strategies for the future," Journal of Power Sources, 308, 97–108.

[22] M. Tang vd., (2023), "Advances in solid oxide fuel cell electrolyte fabrication by pulsed laser deposition," International Journal of Hydrogen Energy, 50, 618-632.

[23] N. Laosiripojana, W. Wiyaratn, W. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, A. Soottitantawat, and S. Assabumrungrat, (2009), "Reviews on solid oxide fuel cell technology," Engineering Journal, 13 (1), 65–84.

[24] B. Karmakar, (2017), "Functional Glasses and Glass-Ceramics: Processing, Properties and Applications" (First Edition), Butterworth-Heinemann.

[25] N. Q. Minh and T. Takahashi, (1995), "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier.

[26] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, (2003), "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells," Materials Science and Engineering: A, 362 (1), 228–239.

[27] J. Wang vd., (2024), "Novel SOFC system concept with anode off-gas dual recirculation: A pathway to zero carbon emission and high energy efficiency," Appl Energy, 361, 122862.

[28] P. Vinchhi, M. Khandla, K. Chaudhary, and R. Pati, (2023), "Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review," Inorganic Chemistry Community, 152, 110724.

[29] S. R. Hui vd., (2005), "Various Approaches to Enhance Ionic Conductivity of Selected Oxide Electrolytes," ECS Proceedings Volumes, 2005–07 (1), 964.

[30] J. W. Fergus, (2006), "Electrolytes for solid oxide fuel cells," Journal of Power Sources, 162 (1), 30–40.

[31] R. N. Basu, (2007), "Materials for solid oxide fuel cells," Recent Trends in Fuel Cell Science And Technology, 286–331.

[32] W. Surdoval, (2003), “Fossil Energy Fuel Cell Program,” in SECA Workshop/Meeting, 8–9.

[33] R. N. Singh, (2007), “Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC),” International Journal of Application Ceramic Technology, 4 (2), 134–144.

[34] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, and R. Frieser, (1997), “Introduction to Ceramics,” Journal of the Electrochemical Society, 124 (3), 152C, 1977.

[35] Wolfram Höland, George H. Beall (2012), “Glass-Ceramic Technology”, 407–414.

[36] A. A. Omar, A. W. A. El-Shennawi, and A. R. El-Ghannam, (1991), “Thermal expansion of Li2O-ZnO-Al2O3-SiO2 glasses and corresponding glass-ceramics,” Journal of Material Science, 26 (22), 6049–6056.

[37] A. Sakamoto and S. Yamamoto, (2010), “Glass–Ceramics: Engineering Principles and Applications,” International Journal of Applied Glass Science, 1 (3), 237–247.

[38] S. Stookey and R. Maurer, (1961), “Catalyzed crystallization of glass - Theory and practice,” Progress in Ceramic Science, 2, 77–101.

[39] S. D. Stookey, (1958), “History of the Development of Pyroceram,” Res Manage, 1 (3), 155–163.

[40] J. Deubener vd., (2018), “Updated definition of glass-ceramics,” Journal of Non Crystalline Solids, 501, 3–10.

[41] L. Fu, H. Engqvist, and W. Xia, (2020), “Glass-Ceramics in Dentistry: A Review,” Materials, 13.

[42] Callister W.D. and Rethwisch D.G., (2018), Materials science and engineering an introduction, (10th Edition), John Wiley & Sons, Inc.

[43] M. J. Davis and E. D. Zanotto, (2017), "Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope," *MRS Bulletin*, 42 (3), 195–199.

[44] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal Chem*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, Nov. 1957, doi: 10.1021/ac60131a045.

[45] K. Matusita and S. Sakka, (1980), "Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot," Journal of Non Crystalline Solids, 38–39 (2), 741–746.

[46] E. Zanotto, (2010), "A Bright Future for Glass-Ceramic," American Ceramic Society Bulletin, 89, 19–27.

[47] W. Pannhorst, (1997), "Glass ceramics: State-of-the-art," Journal of Non Crystalline Solids, 219, 198–204.

[48] L. L. Hench, (2006), "The story of Bioglass®," Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 17 (11), 967–978.

[49] L. R. Pinckney, (2001), "Glass Ceramics," Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 3535–3540.

[50] Y. Inda, T. Katoh, and M. Baba, (2007), "Development of all-solid lithium-ion battery using Li-ion conducting glass-ceramics," Journal of Power Sources, 174 (2), 741–744.

[51] S. Rodríguez-López vd., (2016), "Glass–ceramic seals in the system $MgOBaOB_2O_3SiO_2$ operating under simulated SOFC conditions," International Journal of Hydrogen Energy, 41, 34, 15335–15345.

[52] S.-F. Wang, H.-C. Lu, Y.-X. Liu, Y.-F. Hsu, and Z.-Y. Liu, (2017), "Characteristics of glass sealants for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications," Ceramics International, 43, S613–S620.

[53] P. S. Anjana, M. S. Salinigopal, and N. Gopakumar, (2021), "Glasses and glass-ceramics as sealants in solid oxide fuel cell applications," Energy Materials: Fundamentals to Applications, 373–404.

[54] D. Gödeke and U. Dahlmann, (2011), "Study on the crystallization behaviour and thermal stability of glass-ceramics used as solid oxide fuel cell-sealing materials," Journal of Power Sources, 196 (21), 9046–9050.

[55] M. Pascual, L. Pascual, and D. A, (2001), "Determination of the Viscosity-Temperature Curve for Glasses on the Basis of Fixed Viscosity Points Determined by Hot Stage Microscopy," Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, 42, 61–66.

[56] A. A. Reddy vd., (2013), "Study of calcium–magnesium–aluminum–silicate (CMAS) glass and glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells," Journal of Power Sources, 231, 203–212.

[57] D. Tulyaganov, A. Allu, V. Kharton, and J. Ferreira, (2013), "Aluminosilicate-Based Sealants for SOFCs and Other Electrochemical Applications - A Brief Review," Journal of Power Sources, 242, 486–502.

[58] L. Luo vd., (2015), "Application of $BaO–CaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ glass–ceramic seals in large size planar IT-SOFC," Ceramics International, 41 (8), 9239–9243.

[59] J. Brendt, S.-M. Gross-Barsnick, C. Babelot, and G. Natour, (2018), "The influence of ZnO and V_2O_5 on the crystallization behavior of $BaO-CaO-SiO_2$ glass-ceramic sealants," Journal of Non Crystalline Solids, 501, 78–84.

[60] K. Sharma, L. Montagne, G. P. Kothiyal, and F. O. Méar, (2021), "Influence of V_2O_5 on a sealing glass and self-healing VB2-glass composites," Solid State Science, 119, 106706.

[61] A. Ardiansyah vd., (2023), "Physical, mechanical, optical, and gamma radiation shielding properties of the BaO-based glass system prepared by the melt-quench technique: A review," Radiation Physics and Chemistry, 210, 111059.

[62] J. M. Lynch vd., (2024), "Differential scanning calorimetry (DSC): An important tool for polymer identification and characterization of plastic marine debris," Environmental Pollution, 346, 123607.

[63] W. She, W. Xu, T. Yang, S. Cao, J. Wang, and J. Han, (2023), "Microstructure and crystallization behavior of $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics with MgO additions," Ceramics International, 49 (14), 22644–22653.

[64] K. Thieme and C. Thieme, (2022),"Correction to: Determination of the crystallization mechanism of glasses in the system BaO/SrO/ZnO/SiO2 with differential scanning calorimetry," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 147 (2), 1899.

[65] R. L. Blaine and H. E. Kissinger, (2012), "Homer Kissinger and the Kissinger equation," Thermochimica Acta, 540, 1–6.

[66] X. Miao vd., "Crystallisation kinetics and structural stability of transparent CaF_2 glass ceramics: Dependence of light transmittance on the amount of CaF_2 added," Ceramics International, 46 (10), 15314–15324.

[67] Z. Wang and R. Xu, (2023), "Non-isothermal crystallization kinetics of CaO-SiO_2-B_2O_3-TiO_2 glass studied by differential thermal analysis in the case of 'site saturation,'" Ceramics International, 49 (11A), 19346–19354.

[68] H. Savabieh, P. Alizadeh, B. Nayebi, and F. J. Clemens, (2019), "Kinetics of crystallization in 13.2Li_2O-67.6SiO_2-14.49Al_2O_3-3.3TiO_2-0.4BaO-0.97ZnO glass ceramic powder: Part I: A model-free vs. model-fitting approach," Ceramics International, 45 (7B), 8856–8865.

[69] T. Benitez, S. Y. Gómez, A. P. N. de Oliveira, N. Travitzky, and D. Hotza, (2017), "Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications," Ceramics International, 43 (16), 13031–13046.

[70] R. Bobbili, (2023), "Interpretable glass forming ability prediction of amorphous alloys through tree based algorithms," Materials Letters, 349, 134774.

[71] A. Goel, E. R. Shaaban, F. C. L. Melo, M. J. Ribeiro, and J. M. F. Ferreira, (2007), "Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2 glass," Journal of Non Crystalline Solids, 353 (24), 2383–2391.

[72] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, and S. M. Lima, (2011), "Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses," Journal of Non Crystalline Solids, 357 (15), 2907–2910.

[73] X. He vd., (2020), "Glass forming ability, structure and properties of Cr_2O_3–Fe_2O_3 co-doped MgO–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3 glasses and glass-ceramics," Journal of Non Crystalline Solids, 529, 119779.

[74] J. Jiusti et al., (2020), "Effect of network formers and modifiers on the crystallization resistance of oxide glasses," Journal of Non Crystalline Solids, 550, 120359.

[75] C. Lara, M. J. Pascual, M. O. Prado, and A. Durán, (2004), "Sintering of glasses in the system RO–Al_2O_3–BaO–SiO_2 (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy," Solid State Ionics, 170 (3), 201–208.

[76] A. O. Knecht, (1940), "Control Of Crazıng In Sanıtary Ware Glazes By Mayer And Havas Coefficıent Of Expansıon Factors*," Journal of the American Ceramic Society, 23 (2), 61–64.

[77] B. G. Simba, M. V. Ribeiro, M. F. Manuel, J. E. Vasconcelos Amarante, K. Strecker, and C. dos Santos, (2021), "Effect of the temperature on the mechanical properties and translucency of lithium silicate dental glass-ceramic," Ceramics International, 47 (7), 9933–9940.

[78] F. B. Fantecelle vd., (2023), "Structural, mechanical, and in vitro characterization of freeze-cast scaffolds prepared using a sol-gel-derived bioactive glass from the SiO_2–CaO–Na_2O–P_2O_5–K_2O–MgO system," Ceramics International, 49 (2), 2183–2193.

[79] M. J. Cattell, T. C. Chadwick, J. C. Knowles, and R. L. Clarke, (2005), "The crystallization of an aluminosilicate glass in the K_2O–Al_2O_3–SiO_2 system," Dental Materials, 21 (9), 811–822.

[80] T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva, and V. Dimitrov, (2022), "Structural role of Nb_2O_5 in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review," Journal of Non Crystalline Solids, 581, 121414.

[81] Y. Zhang, Q. Zhang, X. He, H. Liang, T. Liu, and A. Lu, (2021), "Effect of partial substitution of Ta2O5 by Nb2O5 on the glass formation, structure and electrical properties of Li2O-Ta2O5-ZrO2-SiO2 glasses," Journal of Non Crystalline Solids, 571, 121054.

[82] M. Wei, F. He, X. Cao, B. Zhang, C. Zheng, and J. Xie, (2022), "Structure and sintering behavior of BaO–SrO–B2O3–SiO2 sealing glass for Al_2O_3 ceramic substrates," Ceramics International, 48 (19), 27718–27730.

[83] A. Zocca vd., (2023), “Microstructural characterization of AP40 apatite-wollastonite glass-ceramic,” Ceramics International, 49 (8), 12672–12679.

[84] H. Abdoli, P. Alizadeh, and K. Agersted, (2014), “Fabrication and sealing performance of rare-earth containing glass–ceramic seals for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications,” Ceramics International, 40 (5), 7545–7554.

[85] S. Y. Al nami and A. Hossan, (2023), “Facile preparation of smart nanocomposite adhesive with superhydrophobicity and photoluminescence,” Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 303, 123236.

[86] J. Ayawanna, N. Kingnoi, and N. Laorodphan, (2019), “Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs,” Journal of Non Crystalline Solids, 509, 48–53.

[87] M. Xu, J. Chen, Y. Wen, J.-H. Du, Z. Lin, and L. Peng, (2020), “17O Solid-State NMR Studies of Ta_2O_5 Nanorods,” ACS Omega, 5 (14), 8355–8361.

[88] A. Talimian, L. Wondraczek, and D. Galusek, (2021), “Densification of glass powder studied by master sintering curve and master kinetic curve methods,” International Journal of Applied Glass Science, 12 (4), 541–550.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretmini İstanbul, Balıkesir ve Kastamonu'da, orta öğretimini ise Kastamonu Kuzeykent Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden lisans derecesini alıp yine aynı sene Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

K. Catalbas, N. Basaran, and N. T. Selli, (2022), "Non-isothermal crystallization kinetics for $CaO–SrO–B_2O_3–Al_2O_3–Bi_2O_3–SiO_2$ glass system with Ta_2O_5 addition," Ceramics International, 50 (8), 13137–13145.

K. Catalbas, N. T. Selli, (2024), "Ta_2O_5 İlaveli $CaO–SrO–B_2O_3–Al_2O_3–Bi_2O_3–SiO_2$ Cam Sistemi için İzotermal Olmayan Kristalleşme Kinetiği Çalışması" Sözlü Sunum, 8.GTU Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu