

CAM VE SERAMİK SANAYİNDE KULLANILAN FOSFOR ESASLI MALZEMELER

THE PHOSPHOROUS MATERIALS USED IN CERAMIC AND GLASS INDUSTRIES

Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU - Özlem ÖZKARA
Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü

Yrd.Doç.Dr.Bekir KARASU

1965 yılında Yozgat'ın Boğazlıyan ilçesinde doğdu. İlk ve orta tahsilini tamamladıktan sonra Konya Gazi Lisesi'nden mezun oldu. 1982 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne girerek 1986 yılında iyi bir dereceleyle lisans eğitimini tamamladı. 1988 yılında T.C. Milli Eğitim bakanlığı burslu öğrencisi olma sıfatını kazanarak 1989-90 döneminde Sheffield Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans ve 1990-94 döneminde aynı üniversitenin Cam Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimini tamamladı. Kasım 1994'den itibaren Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde öğretim üyeliği görevine başladı. Nisan-Ekim 1997 tarihleri arasında Japonya'da Seramik Gelişim Teknolojisi II adlı kursa katılan Bekir KARASU Anadolu Üniversitesi'ndeki görevini halen sürdürmektedir.

Özlem ÖZKARA

1978 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini tamamladıktan sonra 1995 yılında Eskişehir Atatürk Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'ne girerek 1999 yılında iyi bir dereceleyle lisans eğitimini tamamladı.

ÖZET

Fosforlar mor ötesi ışınlara tutulduklarında, mavi, yeşil, kırmızı renklerde ışıldama özelliğine sahip malzemelerdir. Sağladıkları fosfor etkisi araştırmacıları ilginç malzemeleri geliştirmeye yöneltmektedir. Bu yazıda çeşitli fosfor malzemeleri ve kullanım alanları hakkında geniş bilgiler verilmiştir.

ABSTRACT

Phosphorous materials have such a capability of absorbing ultra violet light that blue, green, red afterglow super long persistency directs scientists to develop new and interesting materials. In this study, detailed information about these phosphorous materials and their applications are given.

1. GİRİŞ

Birçok endüstri yüksek parlaklık veren, güvenilir kullanıma sahip, ısı, atmosfer ve kimyasallara karşı dayanıklı, fosfor gibi ışık yayan yeni malzemeler geliştirmektedir.

ZnS:Cu fosfor uzun süreli yeşil ışık yayan malzeme olarak 20. yüzyılın başından beri bilinmektedir. Fakat kullanıldığı uygulamalarda sağladığı parlaklık ve bu parlaklığın sürekliliği sınırlıdır. Görünür fosfor etkisi birkaç saatten daha fazla korunmamakta ve fosforesans par-

laklık kolaylıkla bozulmaktadır. Dolayısıyla, parlaklığın sürdürülebilmesi için ZnS:Cu fosfor esaslı boyalara bazen radyoaktif elementler (^{147}Pm ^1H gibi) ilave edilmekte, böylece bu fosfor radyoaktif ışından yayılan enerjiyi verebilmektedir [1]. Ancak, radyoaktif elementlerin işleme ve yok edilme prosedürü çok zordur ve bir çok problemle karşılaşılır. Sonuç olarak, böylesi bir boyanın kullanımı da sınırlıdır.

Yeni ürünler geliştirmek amacıyla yapılan denemelerden en etkin olanı mavi-yeşil ışık yayabilen $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ fosfor eldesidir. Ana kristali (stronsiyum alüminat) ortorombik sisteme sahiptir. Fosforesans parlaklığı zamanla azalmaz ve pratik ölçek boyutunun küçülmesi kullanım alanlarını daha da arttırmaktadır.

Işık depolayan fosfor malzemesi aydınlıkta ışınları absorblayıp, karanlıkta saçar. Malzeme yüksek sıcaklıkta bozunur, ışıldaması ve ışın depolaması azalır, bundan dolayı ticarileştirilmesi zordur. Düşük ergime sıcaklığına sahip cam ilavesi ile pigment geliştirilmesi ticarileştirmeyi mümkün kılar. Kaplama malzemesi flüoresan lambaya 30 dakika tutulduğunda, fosfor parlaklığını 8 saat korur. Işık depolayan malzeme olarak değişik pigmentler kullanılabilir [2].

Araştırmacılar, fosfor esaslı malzemelerin dış cephe elemanları, yol işaretleri ve aksesuar amaçlı uygulamalarını sağlamak için çalışmaktadırlar.

2. BELLİ BAŞLI FOSFOR MALZEMELERİ

2.1. $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Eu^{3+} ile takviye edilmiş itriyum oksit yüksek etkinlikli katot ışık tüpünde (CRT) ve bölgesel yayınlı görüntüleme (FED) kullanılan temel kırmızı ışık yayan fosforlardan biridir. Ancak, geleneksel seramik metotlarıyla Eu^{3+} takviyeli itriyumun hazırlanması pratik değildir. Zira bunlar oksitlerin yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonu ile sinterlenmesi, sonrasında öğütülmesi ve pişirilmesi kademelerini gerektirir. Fosfor tozlarının yüksek kalitede ve küçük pratiköl boyutunda olması için, reaksiyon sıcaklığını azaltmak üzere çeşitli hazırlama metodları (özellikle sol jel, eş zamanlı çöktürme v.b. gibi yaş kimyasal metotlar) benimsenmiştir. Hidroliz tekniği ile düşük sıcaklıklarda (<100°C) sulu çözeltide amorf partiküller hazırlanabilmektedir. Bu süreçler kontrol edilebilen tane boyutu, daha iyi kimyasal homojenlik ve kimyasal saflığa sahip tozları üretme potansiyeli gösterirler. Sözü edilen bu özellikler yüksek çözünümlü ve yüksek etkinlik veren iyi düzenlenmiş fosfor partikülleri ve optimum pişirim şartları sağlarlar.

Üretilenler hidroliz tekniğiyle düşük sıcaklıkta $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ince fosfor partikülleri üretilmiştir [3]. Bu metot ile küresel partiküller elde edilebilir ve partikül boyutunun etkin biçimde kontrolü sağlanabilir.

2.2. $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$

Fosforlar yüksek ışıltama etkinliğiyle foton yayan malzemelerdir. Radyasyon algılayıcıları ve televizyon ekranları, bilgisayar monitörleri gibi görsel işlevlerde kullanılmaktadırlar. Bir görüntü ekranı, cam altlıklar üzerine farklı metotlar ile kaplanmış ince bir fosfor tabakası içerir. Işıltı etkinliğine sahip malzemeler aktivatör elementler ile takviye edilmiş yüksek saflıktaki inorganik bileşenlerden oluşur.

İyi kolorimetrik tanımlamayı sağlayan keskin yayılım çizgisine sahip ve yüksek ışıltama etkinliği $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ fosfor, görüntü sağlayan cihaz ekranında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [4,5]. Ancak, iyi bir $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ fosforun üretimi güçtür. Sentez metotları arasında akışkan içindeki itriyum ve evropiyum oksit karışımının sülfürasyonu, kitlesel üretime uygun olması sebebiyle umut vericidir. Akışkanlaştırıcı malzemeler genellikle Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 v.b. içerirler [6-8].

$Y_2O_3:S:Eu^{3+}$: Eu fosforu akışkan ergitme metodu ile üretilmektedir. Fosfor tozları elektroforetik kaplama metodu ile indiyum-kalay oksit (ITO) cam altlığı üzerine kaplanmaktadır [9]. Elektroforetik kaplama, sıvı içinde asılı halde (süspanse) bulunan partiküllerin uygulanan elektrik alanının etkisi altında altlık üzerinde yoğunlaşmasını sağladığı bir malzeme üretim tekniğidir. Bu metot, katot ışık tüpü ekranının üretiminde ışıltama etkinliğine sahip malzemenin ince bir tabaka halinde uygulanmasında kullanılmaktadır.

2.3. $SnO_2:Eu$

Evropiyum ile aktive edilmiş kalay oksidin ışıltama ile olarak Grabtree [10-12] tarafından, sonra da Matsuka et al. [13,14], Blasse ve Van Keulen [15] tarafından çalışılmıştır. $SnO_2:Eu$, yayılımın düşük enerjili elektronlarla gerçekleştiği ışıltama sistemi olarak ilgi çekmektedir.

Son zamanlarda, Kynev ve arkadaşları [16] $Sn(II)$ 'nin hidroksit yada oksidini kullanarak nispeten düşük lüminofor hazırlama sıcaklıklarında (800-1000°C) 254 nm civa çizgisi altında önemli bir ışıltama etkinliği elde etmiştir. Numunelerin hazırlanması ısı işlem esnasında inert gaz akışından (Ar) oksitleyici gaz akışına (hava ve oksijen) geçiş yapabilen bir ekipmanda gerçekleştirilmiştir [17]. Böylece, gaz atmosferi kompozisyonun kontrolü ve oksidasyon sürecinin ısısal homojenliği sağlanmıştır. Oksidasyon oranı ışıltama bölgesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Oksijenin yokluğunda SnO 'in ısı işlemine eşit mol miktarlı Sn ve SnO_2 oluşumuna yol açtığı göz önüne alınmalıdır [18].

2.4 TOPRAK ALKALİ FLOROFOSFATLAR

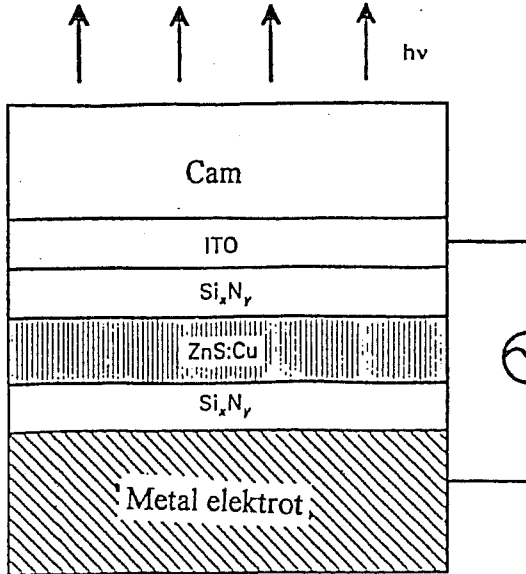
Kalsiyum halofosfatlar genellikle mangan ve anti-man ile aktive edilmiş lamba lüminoforları olarak bilinmektedir. Yapılarına nadir toprak alkali elementlerinin sokulması yayılım bandlarını değiştirir. Böylece bu malzemelere ait ilgi çekici flüoresan özellikler bozulur. Evropiyum ile aktive edilmiş lantanoid fosfatlar ve kalsiyum stronsiyum ortofosfatlar flüoresan lambaların kompozisyonunda kullanılmaktadır [19].

Halofosfat lüminoforlar $Ca_2X(PO_4)_3 \cdot A, B$ genel formülü ile karakterize edilmektedir. X, F^-, Cl^- yada Br^- iyonlarını, A ve B'de ilgili aktivatörleri ve hassaslaştırıcıları temsil etmektedir. İyi bilinen tekniklere göre, halofosfatlar başlangıç çok bileşimli karışımın yüksek sıcaklıkta işlem görmesi sonucu hazırlanmaktadır.

2.5. ZnS:Cu

ZnS kullanılarak geliştirilen mavi fosfor elektro ışıl-dama cihazlarında yoğun renkler vermektedir. Diğer temel renkler için de yüksek kalitede fosforlar mevcuttur. Örneğin yeşil için ZnS:Tb ve kırmızı ZnS:Sm [20-22].

ZnS:Cu tozundan elde edilen filkin konumu 450 nm'dir ve rengi yeşilimsi mavidir. Bu malzeme, mavi filtrelili mavi fosfor olarak kullanılabilir. Yapılan bir araştırmada, indiyum oksit kaplı cam altlıklar üzerine püskürtme yoluyla kaplamalar elde edilmiştir[23]. Bu ürünlerin yapısı cam/SixNy/ZnS fosfor/SixNy/Al'du. Fosfor taşıyıcı malzeme olarak ZnS (%99,99 saflıkta) ve aktivatör olarak ta Cu (%99,99 saflıkta) kullanılmıştır. ZnS tabakasının kalınlığı ~400 nm şeklinde sabit tutulmuştur (Şekil 1).

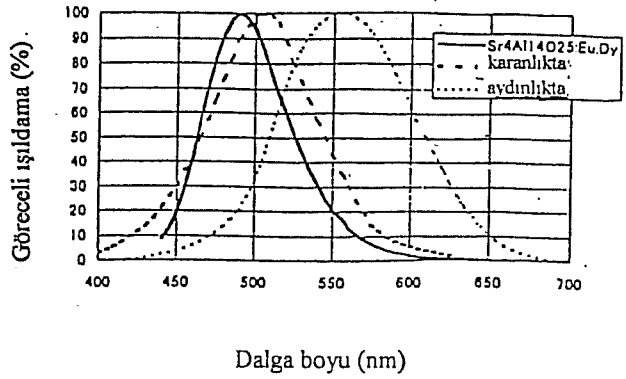


Şekil 1: Üretilen elektro ışıldama (EL) cihazlarının şematik gösterimi [23]. (ITO: İndiyum-kalay oksit, hv: Kuantum enerjisi).

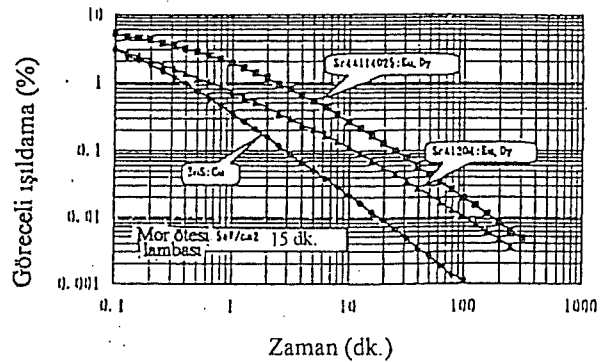
2.6. SrAl₁₄O₂₅:Eu,Dy ve Sr₂Al₂O₂₅:Eu,Dy

Yapılan bir bilimsel araştırmada katı hal reaksiyon metodu ile SrAl₁₄O₂₅:Eu,Dy ve Sr₂Al₂O₂₅:Eu,Dy fosfor tozları hazırlanmıştır [1]. Şekil 2'de Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosforunun yayılım spektrumu ve rölatif olarak karanlıkta ve aydınlıkta insan gözüne olan fosfor etkisi gösterilmektedir. Bu spektrum 490 nm pik değerine ulaşan kaba bir band vermektedir. Yayılım Eu²⁺'nin 4f,5d geçişine işaret etmektedir [24]. Renk canlı mavi-yeşildir ve karanlıkta rölatif olarak insan gözü fosfor spektrumu ile neredeyse

aynıdır. 365,0 nm'lik mor ötesi ışınıyla uyarım sonrası Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosforu, ZnS:Cu fosforu ve SrAl₂O₄:Eu,Dy fosforunun fosforesans karakteristikleri Şekil 3'te gösterilmektedir. SrAl₂O₄:Eu,Dy fosforunun fosforesans parlaklığı uyarılmadan sonraki 10 dakika içinde SrAl₂O₄:Eu, Dy fosforunununkinden yaklaşık iki kat ve ZnS:Cu fosforunkinden on kat daha fazladır.



Şekil 2. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy'nin yayılım spektrası ve insan gözünün rölatif fosfor hassasiyeti [1].

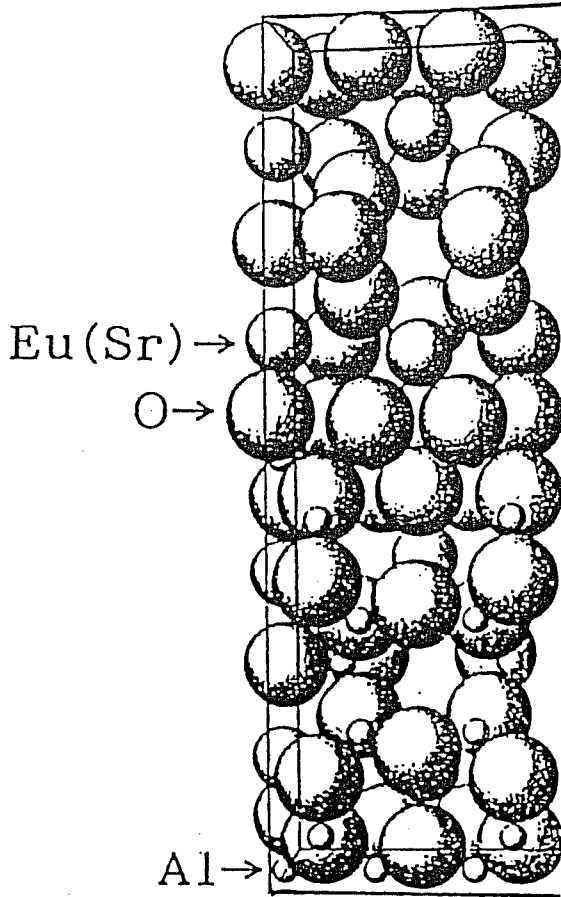


Şekil 3. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, ZnS:Cu ve SrAl₂O₄:Eu, Dy'nin fosforesans karakteristikleri [1].

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, fosforu 700°C'de 30 dakika ısıtıldıktan sonra fosforesans parlaklığını yaklaşık olarak % 90 korumaktadır. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforuna ikinci aktivatör olarak Dy'nin ilavesi çok uzun fosforesans zamanı ve yüksek fosforesans parlaklığı sağlar. Bu yayılım

Eu⁺²'nin 4f-5d geçişine yorumlanmaktadır [1]. Fakat fosforesans açısından Dy'nin Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu'da boşluk tutucu şeklinde davradığı ve oda sıcaklığında ısıl boşalma oranıyla alakalı olarak uygun derinlikte ve yüksek yoğunlukta tutuculuk sağladığı düşünülmektedir [25].

Ayrıca, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforunun kristalin yapısı da araştırılmaktadır. Şekil 4, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, fosforunun kristal yapı modelini göstermektedir. Eu (Sr, Dy) elementlerinin Al₂O₃'nin pek çok oksijeni tarafından çevrelediği düşünülmektedir. Bu yapının Eu⁺²'nin Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, içinde kolayca oksitlenmemesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır [1].



Şekil 4. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforunun kristal yapısı modeli [1].

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforu ısıya karşı mükemmel dayanımından dolayı, kap ve karolarda sır olarak, cam ürünlerde, floresan lambalarda vb. ısıtma prosesi gerektiren birçok uygulamalarda kullanılabilir. Uygun küçük-partikül boyutları elde edilebildiğinden Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforlu boya mürekkepleri ve sentetik fiberler yapılabilir [1].

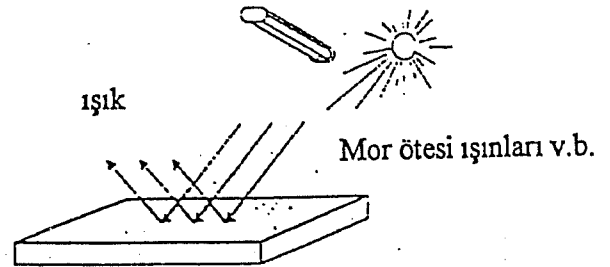
2.6.1 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy Fosfor İle Kaplanan Flüoresan Lamba

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosfor lamba cam ampulün iç kısmına ilk tabaka olarak, üç renkli fosfor ise (başlıca Y₂O₃:Eu, LaPO₄:Tb,Ce, BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu) ikinci tabaka olarak kaplanmaktadır [1]. Daha sonra geleneksel flüoresan lamba üretim metoduyla lamba üretilebilmektedir. Bu flüoresan lamba yaklaşık 1 saatte sürekli olarak görünür ışığı yayar, sonra batarya gibi farklı bir güç kaynağı kullanmaksızın kapatılmaktadır (fakat bu fosforesans etki için 10 dakikadan daha fazla lambanın açık olması gerekmektedir). Bu lambanın özellikleri yüksek ışıldaama akışı, yüksek renk elde etme indeksi ve kapatıldıktan sonra sürekli görünür ışıktır. Bu lamba oldukça güvenilirdir. Elektrik güç kaynağı aniden durduğunda paniğe kapılmaya gerek yoktur.

2.6.2. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy Fosfor Sırının Karolara Uygulanması

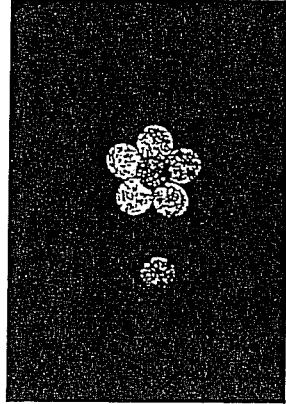
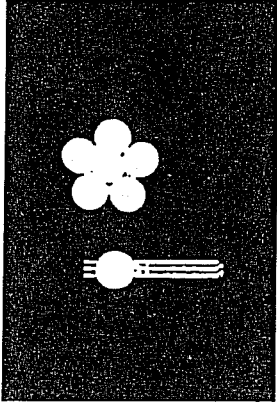
Uygun sır hammaddeleri (SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, B₂O₃, Na₂O, K₂O vb.) ve Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosforu karıştırılarak hazırlanan sır çamuru karo yüzeyine uygulanıp, pirişilir [1]. Burada önemli olan sır ile bünyenin ısıl genişlemelelerinin uyumlu olmasıdır. Sır yüksek fosforesans parlaklığını korur. Bu karo asit ve alkaliye karşı iyi dayanıma sahip olduğundan, dışarı uygulamaları için de uygundur.

Bu malzeme gündüz mor ötesi ışınları absorblayıp karanlıkta parlama özelliğine sahiptir (Şekil 5). Geliştirilmiş ürün yüksek sıcaklıklarda bozulup parlaklık özelliklerini ve ışın depolama karakterini kabettiği için ticari olarak üretiminin önceleri zor olabileceği düşünülmüştür. Düşük ergime sıcaklığına sahip cam (850°C) ilave edilerek geliştirilen bir pigment ticari forma sokulma açısından kolaylık sağlamıştır. Geleneksel tabaka camına kıyasla daha yüksek miktarda borik asit ilavesi ısıl genişleme katsayısını düşürmüştür. Alüminat fosfor malzemesi porselen yüzeyine uygulanıp pişirilmiştir. Sırlı ürün fosfor lambası altında 30 dakika bekletilmiş ve 8 saatlik bir fosfor ışığı verme kapasitesi elde edilmiştir. Parlaklık mavi-yeşil renkte görülür.



Şekil 5. Işık depolayan seramik [2].

Konuyla ilgili çalışmalar ışık depolayan malzeme yerine renklendiriciler kullanılarak hem porselen sektörü hem de inşaat malzemeleri, yol işaretleri ve diğer aksesuar ürünleri (Şekil 6) açısından nasıl değerlendirilmeler yapılabileceği üzerine devam etmektedir [2].



Aydınlıkta

Karanlıkta

Şekil 6. Aksesuarlar [2].

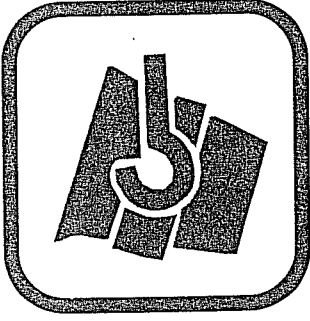
3. SONUÇLAR

1. $Y_2O_3S:Eu^{+3}$ fosforu elektroforetik kaplama metodu ile ITO cam altlık üzerine ince bir tabaka halinde uygulanabilmektedir. Farklı kompozisyonlarda değişik renklerin eldesi mümkündür.
2. ZnS esaslı mavi-yeşil fosforlarla elektro ışıltama etkinlikleri elde edilebilmektedir. Sır bileşiminde uygulanması görülen ZnS:Cu fosforunun ışıltama etkinliği düşük ve ışıltama süresi azdır.
3. $Sr_4Al_4O_{25}:Eu$, Dy ve $SrAl_2O_4:Eu$, Dy fosfor tozları istenen özellikleri sağlamalarından ticarı olarak kullanımlarının uygun olmasından dolayı sır bileşiminde kullanılıp, karo üzerine uygulanabilir. Ayrıca, lamba kaplama malzemesi olarak ta kullanılabilir.
4. Yapılan araştırmalar, yüksek etkinlikli fosfor esaslı malzemelerin dış cephe uygulamaları, flüoresan lambalar, porselen ve cam ürünlerde kullanımları doğrultusunda ilerlemektedir.

KAYNAKLAR

1. Murazaki, Y., Arai, K., Ichinomiya, K., Tomaki, H. and Oishi, T., A Blue-Green Super Long Persistence Phosphor and Its Applications, The Fourth International Display Workshops, IDW'97 Advance Program, November 1997, Tokyo, Japan.
2. Tile Glows 8 Hours After 3 Hr Light Storage, Techno Japan, 1998, 31 (11), 71.

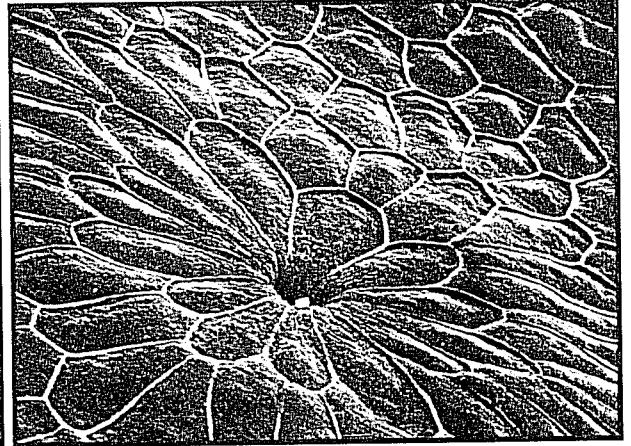
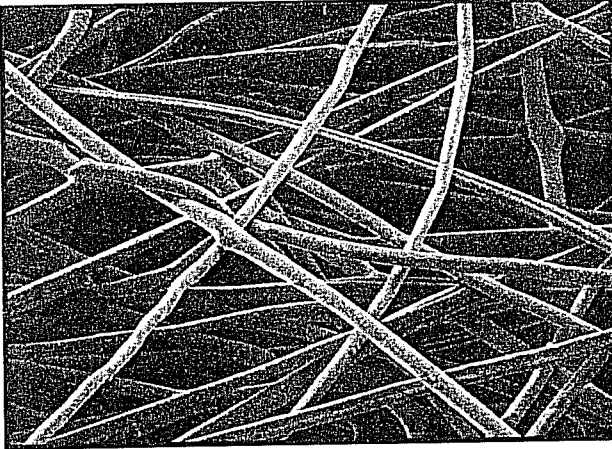
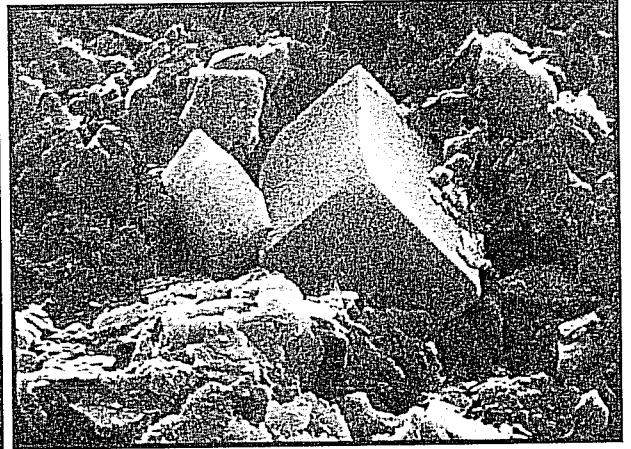
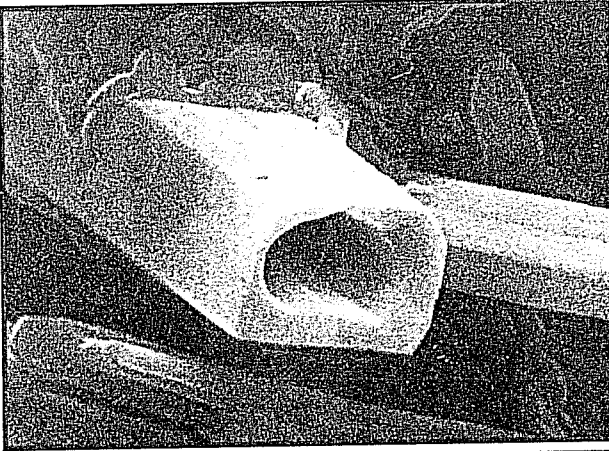
3. Jiang, Y. D., Wong, Z. L., Zhang, F., Paris, H. G. and Summers, C. J., Synthesis and Characterisation of $Y_2O_3:Eu^{+3}$ Powder Phosphor by a Hydrolysis Techniques, J. Mater. Res., 1998, 13 (10), 2850-2855.
4. Yacobi, B. G. and Holt, B. G., Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, 1990, Plenum press, New York.
5. Chakhovskoi, A. G., Kesling, W. D., Trujillo, J. T. and Hunt, C. E., J. Vac. Sci. Technol., 1994, B 12, 785.
6. Ozawa, L., Application of Cathodoluminescence to Display Devices, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1994, 280-294
7. Thi, M. P. and Morell, A., J. Electrochem. Soc., 1991 188, 1100.
8. Konehisa, O., Kano, T. and Yamamoto, H., J. Electrochem. Soc., 1985, 132, 023.
9. Tseng, Y. H., Luminescence Phenomena of $Y_2O_2S:Eu$ Red Phosphor, M. Sc. Thesis, National Chiaotong University, Hsinchu, Taiwan, June, 1997.
10. Grabtree, D. F., J. Phys. D., Appl. Phys., 1975, 8, 107.
11. Idem., Phy. Stat Sol. (a), 1976, 38, 217.
12. Idem. J. Phys. D., Apply. Phys., 1978, 11, 1543.
13. Matsuoka, T., Kasahara, Y. and Tsuchiya, M., J. Electrochem. Soc., 1978, 125, 102.
14. Matsuoka, T., Tonda, T. and Nitta T., Ibid., 1983, 130, 417.
15. Blasse, G. and Keulen, J. V., Chem. phys. Lett., 1986, 124, 534.
16. Kynnew, K., Gutzov, S., Peneva, K. and Apostolov, A. A., Crst. Res. Technol. 30 (University of Sofia, Bulgaria), 1995, 281.
17. Maneva, N., Kynev, K., Grigorov, L. and Jijutov, L., J. Mat. Sci. Letts, 1997, 16, 1037-1039.
18. Bitterer, H., Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 46, 1974, Springer-Verlag., Berlin, Heidelberg., New York, 43.
19. Dafinova, R., Papazova, K. and Bojinova, A., J. Mat. Sci. Lett., 1997 16, 2047-2049.
20. Kitai, A.H., Solid State Luminescence, Chapman & Hall., 1993, 133.
21. Barrow, W. A., Coovet, R.C., Dickey, E., King, C. N., Laakso, C., Sun, S.S., Tuenge, R. T., Wentross, R. and Kane, J., SID. Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 1993, 761.
22. Parodos, T., Maruska, H. P., Halverson, W., Bulzilek, R. A., Monarchie, D. and Schelam E., Ibid., 1993, 777.
23. Kim, D., Choi, S. H., Part, C. O. and Byungsung, O., Luminescence Characteristics of ZnS:Cu Thin Film Electroluminescent Devices Fabricated by Sputtering, J. Mat. Sci. Mat. In Elc., 1998, 9, 31-34.
24. Keikotoi Hand Book, Japan, 1987, 346-349.
25. Matsuzawa, T., Takeuchi, N., Aoki, Y. and Murayama, Y., Electrochem., 1996, 143, 8.



metalurji

TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası
UCEAT Chamber of Metallurgical Engineers

1999 CİLT / VOLUME 23 • SAYI / NO :121 • ISSN 1300 - 4824



ÖZEL SAYI / SPECIAL ISSUE
SERAMİK MALZEMELER / CERAMICS MATERIALS