

**YENİ TİP BİZMUT TABANLI KOMPOZİT
ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ŞENEL ÇOBANER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
EKİM - 2021**

**YENİ TİP BİZMUT TABANLI KOMPOZİT
ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ŞENEL ÇOBANER
ORCID ID: 0000-0002-3043-0437

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

Danışman
Doç. Dr. Serdar YILMAZ
ORCID ID: 0000-0002-9030-9356

MERSİN
EKİM - 2021

ÖZET

YENİ TİP BİZMUT TABANLI KOMPOZİT ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tezde katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere sertlik değerleri iyileştirilmiş tekli faza sahip yeni tip bizmut tabanlı kompozit elektrolit malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içerisine, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katkılanarak nano boyutta iki farklı kompozisyonda tozlar Sol-Jel Pechini yöntemiyle üretildi. X ışını toz difraksiyonu (XRD) analizleri yapılarak, elde edilen veriler indislendi ve kübik fazda tozlar elde edilerek örgü parametreleri belirlendi. Kompozit oluşturmak için Bizmut tabanlı kübik yapılı tozlar ticari olarak alınan İtريا Stabilize Zirkonya (YSZ) ile gezegensel bilyeli öğütücüde farklı hız ve sürelerde öğütülerek kompozit tozlar haline getirildi. Kompozit tozların XRD analizleri yapılarak kompozitin örgü parametreleri ve kristal yapıya etkileri incelendi. Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemiyle tozların yüzey alanları ve gözeneklilikleri hesaplandı. Kompozit tozlar tek eksenli pres makinesinde preslenerek tablet haline getirildi. Numunelere son aşamada ısı işlem uygulandı ve tablet halindeki kompozit peletler sinterlendi. Sertlik ölçümü yapılacak kompozit numunelere parlatma işlemi uygulanıp sertlik ölçümleri gerçekleştirildi. Numunelerin yoğunlukları ise Arşimet yöntemiyle belirlendi. Sinterlenen numunelerin mikroyapısı; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılım Spektrumu (EDS) ölçümleri ile belirlendi ve iyonik iletkenlik için Empedans ölçümleri yapıp sonuçları yorumlandı. Öğütme süre ve hız değişiminin örgü parametresine, sertliğe, yoğunluğa, BET yüzey alanına ve iletkenliğe etkileri incelendi. Bu sonuçlara göre, yapılan kompozit işleminin elektrolit malzemenin hem mekanik özelliğini iyileştirdiği ve sertlik değerini artırdığı, hem de numunelerin iletkenliğini artırdığı tespit edilmiştir. 12E10YbSB matrisinin sertliği kompozit oluşumu ile yaklaşık 5,8 kat, 8E30YbSB matrisinin sertliği ise yaklaşık 1,6 kat artırılmıştır. Kompozit iyonik iletkenliğinin, genelde elektrolit malzemesi olarak kullanılan 8YSZ'den 100 kat daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, Mekanokimyasal Yöntem, Elektroseramik, Erbiyum, İterbiyum, Bizmut, Vickers, YSZ, Sol-jel Pechini.

Danışman: Doç. Dr. Serdar YILMAZ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, Mersin.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPE OF BISMUTH BASED COMPOSITE ELECTROCERAMICS

In this thesis, it is aimed to produce new type bismuth-based composite electrolyte materials with improved hardness values and single-phase for use in solid oxide fuel cells. For this purpose; By adding $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ into $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, powders in two different nano size compositions were produced by Sol-Gel Pechini method. By performing X-ray powder diffraction (XRD) analysis, the obtained data were indexed and lattice parameters were determined by obtaining powders in cubic phase. In order to form the composite, Bismuth-based cubic structured powders were ground into composite powders by using commercially purchased Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) in a planetary ball mill at different speeds and times. By performing XRD analysis of composite powders, the lattice parameters of the composite and their effects on the crystal structure were investigated. Surface areas and porosities of the powders were calculated using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. Composite powders were pressed in a uniaxial press machine and made into tablets. At the last stage, the samples were heat treated and the composite pellets in tablet form were sintered. The hardness measurements were carried out by polishing the composite samples to be measured. Densities of the samples were determined by Archimedes method. Microstructure of sintered samples; It was determined by Scanning Electron Microscope (SEM), Transmissive Electron Microscope (TEM), Energy Distribution Spectrum (EDS) measurements, and impedance measurements were made for ionic conductivity and the results were interpreted. The effects of grinding time and speed change on lattice parameter, hardness, density, BET surface area and conductivity were investigated. According to these results, it was determined that the composite process both improved the mechanical properties of the electrolyte material and increased the hardness value, as well as increased the conductivity of the samples. The hardness of the 12E10YbSB matrix was increased approximately 5.8 times with the composite formation, and the hardness of the 8E30YbSB matrix was increased approximately 1.6 times. The ionic conductivity of the composite was found to be 100 times better than 8YSZ, which is generally used as an electrolyte material.

Key Words: Nanocomposite, Mechanochemical Method, Electroceramics, Erbium, Ytterbium, Bismuth, Vickers, YSZ, Sol-gel Pechini.

Advisor: Assoc. Prof. Serdar YILMAZ, Department of Physics, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda, her türlü yardım ve bilgisini esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında önerileri ile beni yönlendiren, danışman hocam Doç. Dr. Serdar YILMAZ' a teşekkür ederim

Bu tez çalışmasına destek veren Mersin Üniversitesi'ne (BAP Proje Protokol No: 2019-3-TP3-3818) teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu tezin deneysel kısımlarının gerçekleştirilmesinde mekân ve altyapı desteği veren Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi yönetim ve çalışanlarına desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Fizik bilimine ve bilimsel çalışmalara olan ilgimi artıran kıymetli hocam Prof. Dr. Orhan UZUN'a, fizikçi olmamda büyük payı olan Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU'na, öğütleriyle beni yönlendiren Prof. Dr. Naci SÜNEL'e, çalışma ve gayretlerimi daima destekleyen Prof. Dr. Meral TURABİK'e ve lisans, yüksek lisans, doktora kendimi geliştirmemi sağlayan tüm hocalarıma en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bilimsel çalışmalarına desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocalarım; iletkenlik deneyleri desteği için Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK'a basınç deneylerindeki destekleri için Doç. Dr. Önder ALBAYRAK'a, sertlik deneyleri desteği için Doç. Dr. Fikret YILMAZ'a ve yorumlarıyla katkı veren Doç. Dr. Ömer GÜLER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince motivasyon ve desteğini esirgemeyen laboratuvar ekip arkadaşlarım başta Bekir KAVİCİ olmak üzere, Pelin GÜLER, Çiğdem ÇELEN, ve Aynur GÜRBÜZ 'e çok teşekkür ederim.

Son olarak, tüm tez çalışmalarımda beni cesaretlendiren ve desteğini hep hissettiğim değerli eşim Aslıhan ARDIÇ ÇOBANER'e ve onlarla daha fazla vakit geçirebilmem için sabırla tezimin bitmesini bekleyen kızım Özge ve oğlum Semih Erdem'e teşekkür ederim.

Şenel ÇOBANER

“Bir yerlerde, muhteşem bir şey, keşfedilmeyi bekliyor ”

Carl Sagan



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	ii
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Yakıt Hücresi Türleri ve Özellikleri	3
2.2. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları	4
2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri	5
2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolit Özellikleri	7
2.5. Elektrolit Olarak Kullanılan Florit Yapılı Malzemeler	8
2.6. Zirkonya ve Özellikleri	9
2.6.1. Zirkonya Kristal Yapısı	10
2.6.2. Monoklinik Zirkonya	11
2.6.3. Tetragonal Zirkonya	12
2.6.4. Kübik Zirkonya	12
2.6.5. Zirkonyumun Kararlı Hale Getirilmesi	12
2.6.6. Tamamen Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya	14
2.6.7. Kısmi Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya (KKZ)	14
2.7. Zirkonyanın Elektriksel İletkenlik Özelliği	15
2.8. Bizmut Oksit Tipi Elektrolitler ve Özellikleri	15
2.9. Seramik Toz Sentez Yöntemleri	18
2.9.1. Katı Hal Reaksiyon Yöntemi	18
2.9.2. Sol-Jel Yöntemi ve Pechini Farkı	18
2.10. Kompozitlerin Tarihçesi ve Özellikleri	20
2.11. Kompozitin Bileşenleri ve Sınıflandırması	24
2.12. Nanokompozitler ve Özellikleri	26
2.12.1. Seramik Matris Nanokompozitler (SMNK)	26
2.12.2. Nano Tozların Sinterlenmesi ve Tane Büyüklüğü	28
2.12.3. Nanokompozitlerde Sertlik ve Mukavemet	28
2.12.4. SMNK 'de Kırılma Tokluğu	29
2.12.5. Nanokompozit Seramiklerin Sentezlenmesi	30
2.13. Mekanokimyasal Yöntem ve Özellikleri	30
2.13.1. Gezegenel Bilyeli Öğütücülerde Tozlara Etki Eden Kuvvetler	31
2.13.2. Gezegenel Bilyeli Öğütücü Özellikleri	32
2.13.3. Öğütme Sürecini Etkileyen Parametreler	34
2.14. Vickers Sertlik Ölçme Yöntemi ve Uluslararası ASTM Standartları	38
2.15. Deneysel Yoğunluk Ölçümleri	41
2.15.1. Arşimet Yöntemiyle Yoğunluk Ölçümü	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1. Materyal	44
3.1.1. Gezegenel Bilyeli Değirmen (Öğütücü)	44
3.1.2. Etüv ve Yüksek Sıcaklık Kül Fırını	44
3.1.3. X-Işınlı Toz Difraktometresi	45

3.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	46
3.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) Analiz Cihazları	46
3.1.6 Yüzey Alanı Analizi Cihazı (BET)	47
3.1.7 Hidrolik Pres	47
3.1.8. Sertlik Analiz Cihazı	48
3.1.9 Potansiyostat/Galvanostat Sistemi	49
3.1.10. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	49
3.2. Yöntem	51
3.2.1. Matris Malzemenin Üretilmesi ve Sol-Jel Pechini Yöntemi Optimizasyonu	51
3.2.2. Kompozit Katı Elektrolit Tozların Üretilmesi	52
3.2.3. Bilyeli Öğütücünün Karıştırma Hızı ve Süresi	53
3.2.3.1. Kavanoz Doluluk Oranı	54
3.2.3.2. Bilye-Toz Oranı	54
3.2.3.3. Sinterleme Süresi ve Sıcaklığı	54
3.2.4. Sertlik Optimizasyonu	56
3.2.5. İletkenlik Karakterizasyonu	56
3.2.5.1. Aktivasyon Enerjisi	59
3.2.6. Mikroyapı Karakterizasyonu	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	61
4.1. Matris Malzemelerin Sentezlenmesi ve Kristal Yapı Analizleri	61
4.2.1. Öğütme Süre ve Hızının Kristal Yapıya Etkisi	67
4.2.2. Öğütme Süre ve Hızının Pik Şiddetine Etkisi	70
4.2.3. Kristalit Büyüklüğü (Crystallite Size) Analizi	71
4.3. Termal Analiz	73
4.4. BET Yüzey Analizi	75
4.5. Mikro-Sertlik Analizi	76
4.6. Yoğunluk Analizi	78
4.7. Yüzey Analizi	82
4.7.1. SEM Görüntüleri	82
4.7.2. TEM Analizi	102
4.8. İletkenlik Analizi	103
4.8.1. Arrhenius Eğrileri ve Aktivasyon Enerjisi	111
4.8.2. İletkenlik - Sertlik İlişkisi	115
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	116
KAYNAKLAR	119
EKLER	126
ÖZGEÇMİŞ	149

TABLÖLER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Yakıt hücresi türlerinin kullanımları.	4
Tablo 2.2. 2016-2020 yılları arası yakıt pillerinde üretilen enerji miktarının megawatt cinsinden karşılaştırması.	5
Tablo 2.3. m-ZrO ₂ , t- ZrO ₂ ve k-ZrO ₂ 'nin kristal parametreleri.	11
Tablo 2.4. Nanokompozit seramik tozların sentez yöntemleri.	30
Tablo 2.5. Vickers sertlik ölçüm metodları ve uygulanan yükler.	41
Tablo 2.6. Sertlik Ölçme Metodları ve Cihazları.	41
Tablo 3.1. Sentezde kullanılan kimyasallar ve miktarları.	51
Tablo 3.2. Bilyeli öğütücüde kullanılan kompozit karışım miktarları.	53
Tablo 3.3. Kütlece yüzde olarak kullanılan kompozit oranları.	53
Tablo 4.1. Matris tozların fazları ve örgü parametresi değerleri.	61
Tablo 4.2. Kompozit numunelerin isimlendirmeleri.	62
Tablo 4.3. 8E Grubu ve 12E Grubu kompozitlerin XRD datalarının indislenmesiyle elde edilen veriler.	66
Tablo 4.4. Sinterlenmiş toz kompozitlerin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.	75
Tablo 4.5. Numunelerin mikrosertlik sonuçları.	77
Tablo 4.6. Kompozit numunelerin Arşimet deneyiyle ölçülen yoğunluk değerleri.	79
Tablo 4.7. Literatürde deneysel olarak ölçülen yoğunluk değerleri .	79
Tablo 4.8. Bazı bizmut tabanlı yapıların ve 8YSZ'nin bildirilen iletkenlikleri.	108
Tablo 4.9. Numunelerin hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.	113
Tablo 4.10. Bizmut oksit temelli sistemlere ait bildirilen bazı aktivasyon enerjisi değerleri	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt hücresi bileşenleri.	3
Şekil 2.2. Yakıt hücresi bileşenleri ve türleri	4
Şekil 2.3. Yakıt hücresi türlerinin 2016-2020 yılları arasındaki kullanım değerleri (1000 birim)	5
Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi ve üçlü faz sınırlarının büyük ölçekli gösterimi.	6
Şekil 2.5. YSZ'nin içinden oksijen iyonlarının geçişi	8
Şekil 2.6. Zirkonyada sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen faz dönüşümleri	10
Şekil 2.7. Zirkonyanın üç çoklu kristal yapısı. Satırlar için a) kübik, b) tetragonal ve c) monoklinik. Sol sütun; katyon ile birlikte ZrO_2 fazları. Orta sütun; koordinasyonlar. Sağ sütun; oksijen örgüleri (Yeşil ve kırmızı toplar sırasıyla O ve Zr atomlarını temsil etmektedir)	11
Şekil 2.8. YSZ florit yapının elde edilmesi ve oksijen boşluklarının oluşumu	13
Şekil 2.9. İttriya –sıcaklık faz dönüşüm grafiği	14
Şekil 2.10. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğin değişimi	15
Şekil 2.11. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı	16
Şekil 2.12. Bi_2O_3 ün δ , β , α ve γ kristal faz görünümü	17
Şekil 2.13. Sol-jel sentezinde kullanılan malzemelerin 5 farklı jelleşme türü	19
Şekil 2.14. Pechini işleminde sitrik asit ve etilen glikol arasında oluşan transesterifikasyon reaksiyonu	20
Şekil 2.15. Pechini yöntemiyle metal/organik jellerin oluşum süreci	20
Şekil 2.16. Tarih boyunca kullanılan malzeme çeşitliliğinin yıllara göre değişim grafiği	21
Şekil 2.17. Çelik, alüminyum ve kompozitlerin özelliklerinin karşılaştırılması	22
Şekil 2.18. Matris ve Takviye türlerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması	25
Şekil 2.19. Nanopartikül [126], nanofiber [127] and nanokil [128] örnekleri.	26
Şekil 2.20. Seramik malzemeler için ortak (nano) kompozit yapıların şeması	27
Şekil 2.21. Dönüşüm toklaşması gösterimi.	29
Şekil 2.22. Bilyeler ve öğütücü kabı (kavanoz) arasında a) Etki kuvveti, b) Kesme (shear) kuvveti, c) Sürtünme kuvveti ile oluşan parçacık küçülmeleri.	31
Şekil 2.23. Tek kavanozlu gezegensel bilyeli öğütücü.	32
Şekil 2.24. a) Toz ve bilyelerin kavanoz içinde yer aldığı gezegensel bilyeli öğütücü, b) öğütücü kavanozunun üstten görünümü	33
Şekil 2. 25. a) Basamak modu (cascading), b) şelale modu(cataracting), c) Dönme modu (rolling)	36
Şekil 2.26. Gezegensel bilyeli öğütücüde farklı hızlarla döndürülen bilyelerin anlık görüntüleri ve yüzdelik kesit olarak hız grafikleri	38
Şekil 2.27. Vickers deneyinde kullanılan piramit ve oluşturduğu iz	38
Şekil 2.28. Numune üzerindeki iki izin aralarında olması gereken mesafeler	39
Şekil 2.29. ASTM C1327-15 standardına göre kabul edilebilen ve kabul edilemeyen izlerin görüntüsü	40
Şekil 2.30. Deneyisel yoğunluk ölçme yöntemleri	42
Şekil 2.31. Arşimet yöntemiyle yoğunluk ölçümü	42
Şekil 3.1. a) Gezegensel bilyeli öğütücü. b) agat kavanoz (havan) ve agat bilyeler.	44
Şekil 3.2. Isıl işlemlerde kullanılan a) etüv, b) kül fırını.	45
Şekil 3.3. XRD cihazının içten ve dıştan görünümü.	45
Şekil 3.4. SEM cihazı.	46
Şekil 3.5. DTA/TG Ölçüm Sisteminin Görüntüsü.	47
Şekil 3.6. BETcihazı açık ve kapalı iken.	47
Şekil 3.7. (a) Hidrolik pres, (b) pres kalıbı.	48
Şekil 3.8. UMT Microindenter (Bruker). Derinlik hassasiyetli Sertlik ölçme cihazı.	48

Şekil 3.9. Otomatik kafalı parlatma cihazı.	49
Şekil 3.10. Empedans cihazı.	49
Şekil 3.11. Geçirimli Elektron mikroskobu (TEM).	50
Şekil 3.12. Deney süreç tablosu.	51
Şekil 3.13. a) 900 °C'de ve b) 1000 °C'de ısıtma işlemi uygulanan kompozit numunelerin 2 saat sıvı faz sinterleme sonrası görüntüsü.	55
Şekil 3.14. Parlatılan numunelerin tekli ve çoklu görünümü.	56
Şekil 3.15. a) Numunelerin sinterlenmeden önceki görüntüsü. b) Sinterleme sonrası görüntüsü.	57
Şekil 3.16. Nyquist eğrisinin şematik gösterimi.	58
Şekil 4.1. a) Matris numunelerin, b) Takviye malzemesi YSZ'nin XRD desenleri.	61
Şekil 4.2. 8E ve 12E Grubu kompozitlerin XRD desenleri.	65
Şekil 4.3. 8E Grubu kompozitlerin öğütme hızı sabitken öğütme sürelerinin artırıldığı durumdaki XRD desenleri.	67
Şekil 4.4. 12E Grubu kompozitlerin öğütme hızı sabitken öğütme sürelerinin artırıldığı durumdaki XRD desenleri.	68
Şekil 4.5. 8E Grubu kompozitlerin öğütme süreleri sabitken öğütme hızlarının artırıldığı durumdaki XRD desenleri.	69
Şekil 4.6. 12E Grubu kompozitlerin öğütme süreleri sabitken öğütme hızlarının artırıldığı durumdaki XRD desenleri.	69
Şekil 4.7. 12E Grubu kompozitlerin öğütme süresi arttığında matris ve takviye gerilimlerinin örgü parametresi ile değişimi.	70
Şekil 4.8. Kompozit içindeki matris ve takviye elemanlarının kristalit büyüklükleri.	72
Şekil 4.9. a) Kristalit büyüklüğüne sürenin etkisi, b) Kristalit büyüklüğüne hızın etkisi.	72
Şekil 4.10. a) Sinterlenmemiş 12E300-6h kompozit numunesinin TG eğrisi. b) Toz halinde 800 °C'de sinterlenmiş 12E300-6h kompozit numunesinin TG eğrisi.	73
Şekil 4.11. a) Sinterlenmemiş YSZ tozlarının TG/DTA eğrisi. b) Sinterlenmiş YSZ tozlarının TG eğrisi.	74
Şekil 4.12. Kompozit numunelerin BET yüzey alanı değerleri.	76
Şekil 4.13. Kompozitlerin hata oranlarıyla birlikte ölçülen mikrosertlik grafiği.	78
Şekil 4.14. 8E ve 12E Grubu kompozitlerin Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunlukları ve karşılaştırılması.	80
Şekil 4.15. 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme hız artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.	80
Şekil 4.16. 12E Grubu kompozit numunelerin öğütme hız artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.	81
Şekil 4.17. 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme süresi artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.	81
Şekil 4.18. 12E Grubu kompozit numunelerin öğütme süresi artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.	82
Şekil 4.19. 12E-0h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüsü.	83
Şekil 4.20. 12E-0h numunesinin 20000 büyütme SEM görüntüsü.	84
Şekil 4.21. 12E-0h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	85
Şekil 4.22. 12E-0h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	85
Şekil 4.23. 12E-0h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	86
Şekil 4.24. 8E200-2h kompozit numunesi.	87
Şekil 4.25. 8E200-2h kompozit numune içeriği.	87
Şekil 4.26. 8E200-2h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	88
Şekil 4.27. 8E200-2h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	88
Şekil 4.28. 8E200-2h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	89
Şekil 4.29. 8E200-2h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüleri.	90
Şekil 4.30. 12E200-4h numunesinin 20000 büyütme SEM görüntüsü.	90
Şekil 4.31. 12E200-4h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	91
Şekil 4.32. 12E200-4h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	91
Şekil 4.33. 12E200-4h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	92

Şekil 4.34. 8E250-6h numunesinin *20 000 büyütme SEM görüntüsü.	92
Şekil 4.35. 8E250-6h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	93
Şekil 4.36. 8E250-6h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	94
Şekil 4.37. 8E250-6h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	94
Şekil 4.38. 12E250-6h numunesinin 20000 büyütme SEM görüntüsü.	95
Şekil 4.39. 12E250-6h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	96
Şekil 4.40. 12E250-6h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	96
Şekil 4.41. 12E250-6h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	97
Şekil 4.42. 12E300-6h numunesinin 20000 büyütme SEM görüntüsü.	98
Şekil 4.43. 12E300-6h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.	98
Şekil 4.44. 12E300-6h numunesinin 5000 büyütme SEM görüntüsü.	99
Şekil 4.45. 12E300-6h numunesinin 2000 büyütme SEM görüntüsü.	99
Şekil 4.46. 12E300-6h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüsü.	100
Şekil 4.47. a) 8E250-6h numunesinin arayüzey SEM görüntüsü. b) Arayüzeyin büyütülmüş görüntüsü.	101
Şekil 4.48. a) 8E250-6h numunesinin arayüzeyine ait EDX görüntüsü. b) Aynı numunenin büyütülmüş SEM görüntüsü.	101
Şekil 4.49. Ara kesit alınan 8E250-6h numune içeriği. (Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut).	102
Şekil 4.50. 8E300-6h numunesinin TEM görüntüsü.	102
Şekil 4. 51. 8E300-6h kompozitinin 800 °C sıcaklıktaki empedansına ait Nyquistic eğrisi ve eşdeğer devresi.	107
Şekil 4. 52. Numunelerin 800 °C'deki iletkenlik ölçüm sonuçları	110
Şekil 4.53. 8E Grubu kompozitlerin sıcaklığa göre iletkenlik değişimi.	110
Şekil 4.54. 12E Grubu kompozitlerin sıcaklığa göre iletkenlik değişimi.	111
Şekil 4.55. 8E Grubu matris ve kompozit elektrolitlerin sıcaklığa Arrhenius eğrileri.	112
Şekil 4.56. 12E Grubu matris ve kompozit elektrolitlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri.	112
Şekil 4.57. Kompozit numunelerin σ_0 değerleri.	114
Şekil 4.58. Kompozitlerin İletkenlik sertlik ilişkisi.	115

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
AFC	Alkali Yakıt Hücresi
PEMFC	Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücresi .
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
XRD	X-Işınları Toz Difraksiyonu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termal Gravimetri
Yb	İterbiyum
ZrO ₂	Zirkonyum Oksit (Zirkonyum Dioksit)
m-ZrO ₂	Monoklinik Zirkonya
t-ZrO ₂	Tetragonal Zirkonya
k-ZrO ₂	Kübik Zirkonya
YKZ (YSZ)	İtriyum Kararlı Bizmut. (İtriy Stabilize Zirkonya)
PSZ	Kısmen (Parçalı) Stabilize Zirkonya
8YSZ	%8 İtriyum katkılı Zirkonya
8E30YbSB	%8 Erbiyum, %30 İterbiyum katkılı Bizmut
12E10YbSB	%12 Erbiyum, %10 İterbiyum katkılı Bizmut
12E200-4h	12E10YbSB ile YSZ'nin 200 rpm hızında 4 saat öğütülmüş kompoziti
TPB	Üçlü Faz Sınırı (Triple Phase Boundary)
SMK	Seramik Matris Kompozitler
SMNK	Seramik Matris Nanokompozitler
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
rpm	Birim Dakikadaki Devir Sayısı
δ	Yüzey Merkezli Kübik Kristal Fazı
β	Tetragonal Kristal Fazı
α	Monoklinik Kristal Fazı
γ	Cisim Merkezli Kübik Kristal Fazı
σ	İletkenlik
k	Boltzman sabiti
E_a	Aktivasyon Enerjisi
σ_o	Ön üstel faktör (Taşıyıcı sayısı)
Z	Empedans
m	Eğim

1. GİRİŞ

Yakıt pilleri olarak da bilinen yakıt hücreleri, tüketicilere uzun vadeli dayanıklılık ve temiz enerji potansiyeli sunmaktadır. Bu nedenle yakıt hücrelerine dayalı güç kaynağı teknolojileri dünya çapında büyük ilgi görmektedir [1,2]. Yakıt çeşitliliği ve yüksek enerji dönüşüm verimleri sayesinde sabit uygulamalardan mobil güç cihazı sağlayıcılarına kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmasının yanı sıra uygun temiz enerji hizmeti, serbest güç uygulamaları ve taşıma özelliklerine de sahip olan yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlar gibi geleneksel enerji üretim teknolojilerine alternatif bir enerji kaynağı olarak hizmet etmektedir [3,4].

Bu teknolojinin temel avantajları; enerji dönüşümünün yanma sürecini içermemesi ve çevre dostu elektrik enerjisi sunmasıdır [4-6]. Doğal yollardan elde edilen yenilenebilir hidrojen yakıt tüketimiyle metanol ve etanol gibi fermantasyon sürecinden üretilmesi kolaydır. Bu özellikleriyle yakıt hücresi teknolojileri, sürdürülebilir ve güvenilir enerji sistemi olarak sınıflandırılmaktadır [7-10].

Dünyada yakıt hücresi kullanımı yaygınlaşarak devam etmektedir. Yakıt hücreleri dünyada dört ana coğrafya bölgesinde kullanılmaktadır; Asya, Avrupa, Kuzey Amerika ve diğer ülkeler [11]. 2016-2020 yılları arasında dört ana bölgeye yapılan yakıt hücresi sevkiyatlarına göre, Asya yakıt hücresinde en büyük paya sahiptir. Asya'nın ilk sırada yer almasının en önemli sebebi, dünyanın en büyük yakıt hücresi otobüs fabrikasının da bulunduğu Çin'deki yakıt hücresi araç üretimidir. Çin'i, Japonya ve Kore takip etmektedir [12-14]. Asyadan sonra Avrupa ve Kuzey Amerika gelmektedir. Dünyanın üç büyük bölgesinden geri kalan, diğer ülkeler bölgesi, çok geniş bir alan oluşturmaya rağmen yakıt hücresi üretiminde çok küçük bir paya sahiptir. Yakıt hücrelerinde kullanım bölgelerinde üretilen enerji miktarları Megawatt cinsinden incelendiğinde, 2019 yılında 1192 MW olan üretimin 2020 yılı tahminlerine göre 1319 MW seviyesine çıkması beklenmektedir. Bu durum yakıt hücreleri ile üretilen enerji miktarının da giderek arttığını göstermektedir.

Ülkemizde ise yakıt hücresi üretimi bilindiği kadarıyla prototip aşamasında olup seri üretime henüz geçilememiştir. Verilerden de anlaşılacağı üzere tüm dünyada yakıt hücresi endüstrisi ve yatırımları giderek artmaktadır. Ülkemizde ise yakıt hücresi alanında başta Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesinde yer alan Prof.Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi olmak üzere sadece bir kaç üniversite seri üretime geçebilecek potansiyele sahiptir [15]. Bu nedenle Türkiye'nin yakıt hücresi alanında seri üretimi destekleyecek yeni strateji ve atılımlara acilen ihtiyacı vardır.

Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinden olan katı oksit yakıt hücrelerinin en önemli dezavantajlarından birisi kullanılan seramik malzemelerin termal ve mekanik dayanıklılığının düşük olmasıdır. Bu tezde, önceki çalışmalarda elde edilen yüksek iletkenliğe sahip iki numune

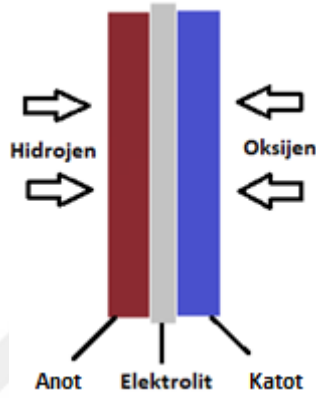
(8E30YbSB ve 12E10YbSB) seçilmiştir. Bu numuneler YSZ ile kompozit oluşturularak mekanik özelliklerinden sertlik özelliği iyileştirilmeye çalışılmıştır. Kompozit oluşumuyla numunelerin sertlik, iletkenlik ve mikro-yapı gibi özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Yakıt Hücresi Türleri ve Özellikleri

Yakıt hücreleri üç temel parçadan oluşmaktadır. Bunlar; Anot, katot ve elektrolittir (Şekil 2.1).

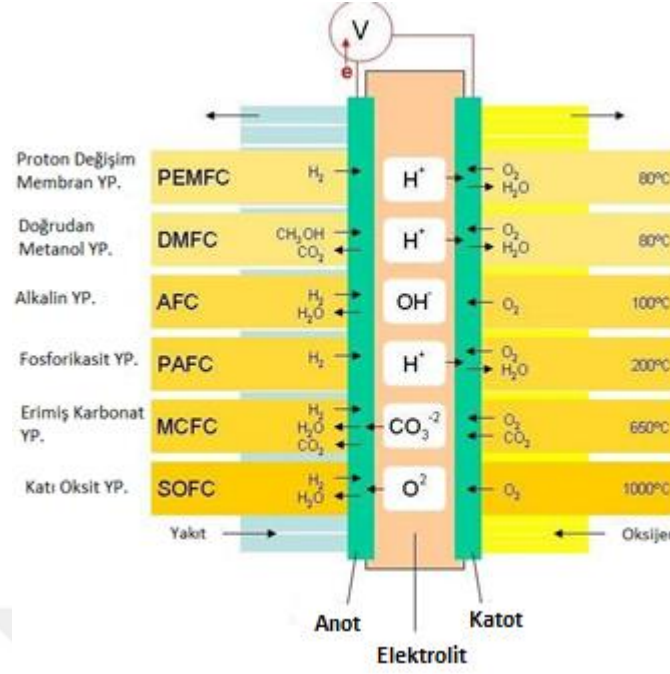


Şekil 2.1. Yakıt hücresi bileşenleri.

Yakıt hücresini, yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir üreteç olarak tanımlayabiliriz. Başka bir deyişle yakıt hücreleri, elektrokimyasal reaksiyonlardan doğru akımda elektrik enerjisinin elde edildiği araçlardır [16].

Yakıt hücreleri, geleneksel bataryalardan farklı olarak dışarıdan yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece sürekli çalışabilen sistemlerdir. Doğada bol miktarda bulunan hidrojen ve oksijen kullanılarak, yüksek verimde elektrik enerjisi elde edilirken atık olarak sadece su ve bir miktar faydalı ısı enerjisi ortaya çıkmaktadır. Bu ısı enerjisi farklı sistemlerde değerlendirildiğinde yakıt hücreleri tabanlı sistemlerin toplam verimi daha da artmaktadır.

Yakıt hücreleri, kullanılan yakıtlara ve elektrolit tiplerine göre adlandırılmaktadır. Şekil 2.2’de en çok kullanılan yakıt hücresi türleri belirtilmiştir [17-20]. Bu çalışmada katı oksit yakıt hücrelerine odaklanıldığı için diğer yakıt hücresi türlerine değinilmemiştir.



Şekil 2.2. Yakıt hücresi bileşenleri ve türleri [26].

Başlıca yakıt hücresi türleri; Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi (PDMYH), Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH), Alkalın Yakıt Hücresi (AYH), Fosforik asit Yakıt Hücresi (FAYH), Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH) ve Katı Oksit Yakıt Hücresidir (KOYH)'dir [18-29].

2.2. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları

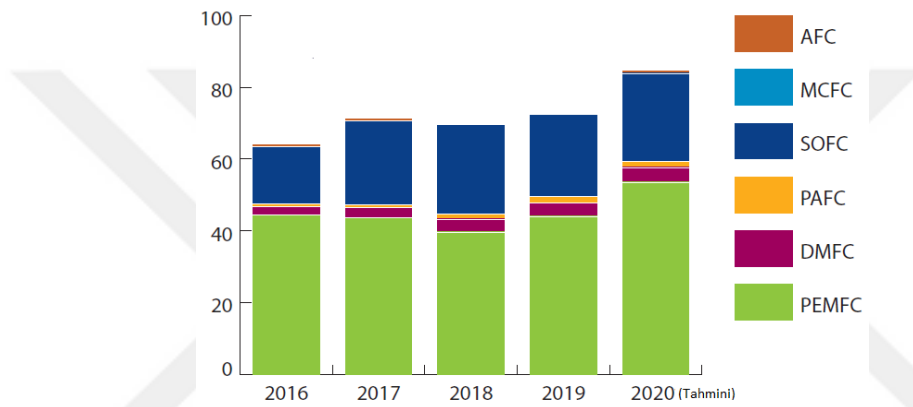
Günümüzde yakıt hücrelerinin üç temel alanda kullanımı gerçekleştirilmektedir; portatif (taşınabilir), sabit (yerleşik istasyon) ve taşıma (nakil aracı). Dünyada yakıt hücresi türlerinin kullanım alanlarına göre güç değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yakıt hücresi türlerinin kullanımları [11].

Uygulama Türü	Portatif (Taşınabilir)	Sabit (Yerleşik İstasyon)	Taşıma (Nakil Aracı)
Tanım	Küçük yardımcı güç birimlerini içeren Yerleşik birimlere taşınabilen veya şarj eden ürünleri taşımak üzerine tasarlanmıştır.	Taşınmak için tasarlanmayan, Elektrik ve bazen ısı sağlayan birim.	Bir araca itici gücü artırmayı veya menzilini uzatmayı sağlayan birim.
Güç aralığı	1 W - 20 kW	0.5 kW - 2 MW	1 kW - 300 kW
İçerdiği Teknoloji	PDMYH DMYH KOYH	PDMYH EKYH AYH KOYH FAYH	PDMYH DMYH
Örnekleri	Küçük yardımcı güç birimleri (karavan, bot,	• Büyük ölçekli sabit ve birleşik ısı ve güç kaynağı.	Malzeme taşıma Araçları

aydınlatma vb.) Askeri uygulamalar (askerin taşıyabildiği güç kaynağı, kızağa monte edilebilen jeneratörler vb.)	• Küçük mikro güç kaynağı. • Kesintisiz güç sağlayıcılar. • Daha büyük kalıcı yardımcı güç kaynakları (kamyonlar, gemiler vb.)	• Yakıt hücreli elektrikli araçlar, • Kamyonlar ve otobüsler, • Raylı araçlar, • Otonom araçlar (hava, kara veya su)
--	--	---

Bu türler içinde en çok kullanılan ilk iki türün PDMYH ve KOYH olduğu görülmektedir. Şekil 2.3'te yakıt hücresi türlerinin birim bazında kullanım miktarları, Tablo 2.2'de ise kullanılan yakıt hücresi türlerinin yıl bazında ürettiği enerji miktarı megawatt cinsinden verilmektedir (2020 yılı verileri tahmini olarak verilmektedir).



Şekil 2.3. Yakıt hücresi türlerinin 2016-2020 yılları arasındaki kullanım değerleri (1000 birim) [11].

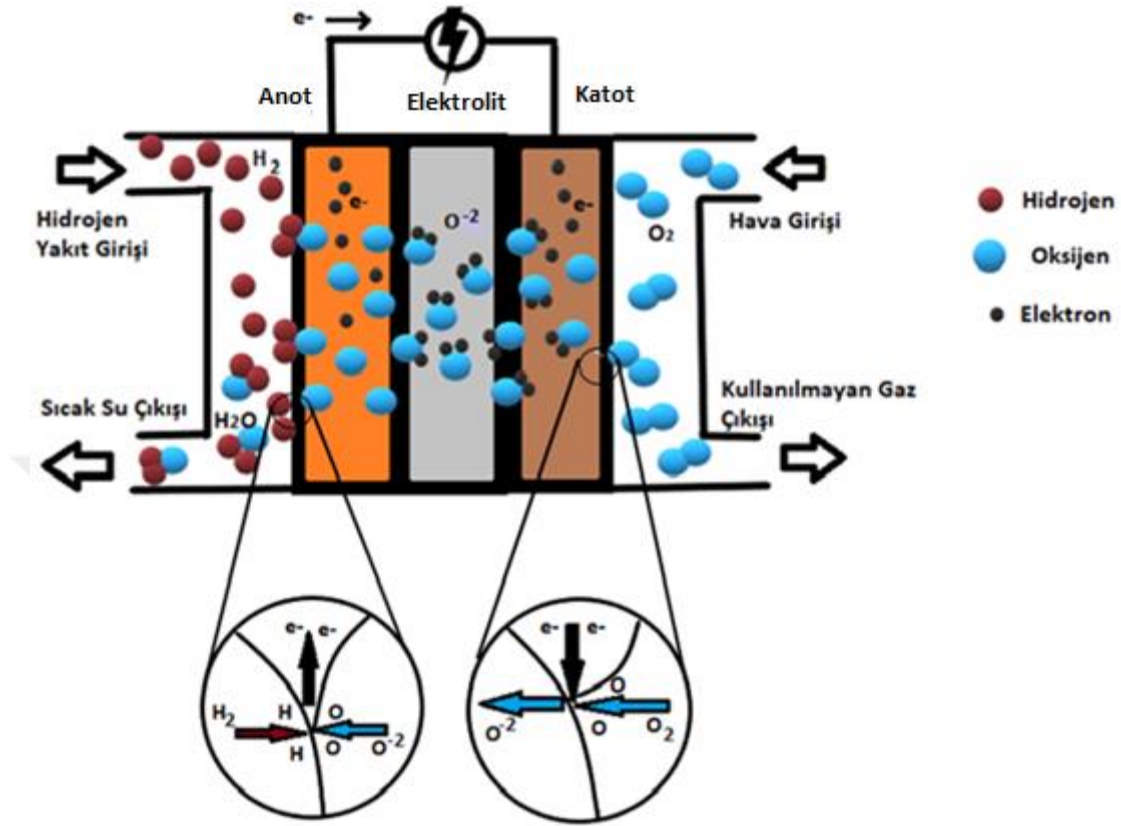
Tablo 2.2. 2016-2020 yılları arası yakıt pillerinde üretilen enerji miktarının megawatt cinsinden karşılaştırması [11].

Megawatt	2016	2017	2018	2019	2020
PDMYH	341.0	466.7	609.0	948.0	1,029.7
DYH	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4
FAYH	56.2	81.0	86.3	130.9	132.2
KOYH	62.9	85.2	84.1	106.8	147.5
EKYH	55.7	24.7	25.8	10.2	8.8
AYH	0.5	0.6	0.1	0.0	0.1
Toplam	516.5	658.6	805.8	1196.3	1318.7

2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi türleri içerisinde yüksek çalışma sıcaklıklarının bir sonucu olarak verimi en yüksek (atık ısı da değerlendirildiğinde yaklaşık %80) olan KOYH'ler bu anlamda çevreye en az zarar vererek elektrik enerjisi üreten çevre dostu enerji dönüşüm sistemleridir. Başta düşük CO₂, CO, NO_x, SO₂ emisyon değerleri olmak üzere, yakıt esnekliği, yüksek güç yoğunluğu, modülerlik,

kojenerasyon veya hibrid uygulamalar için yüksek sıcaklık egzozunu kullanma becerisi gibi geleneksel enerji üretim sistemlerine kıyasla birçok ek avantajları da vardır [30].



Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi ve üçlü faz sınırlarının büyük ölçekli gösterimi.

Tipik bir KOYH membran elektrot grubu, gazların geçişini sağlayan gözenekli anot ve gözenekli bir katot ile birlikte oksijen iyonu ileten yoğun bir elektrolitten oluşur (Şekil 2.4). Sisteme beslenen oksijen molekülleri katoda geldiğinde buradaki elektronlarla birleşerek indirgenir ve



Katot elektrokimyasal tepkimesi ile oksijen atomları oksit iyonlarına dönüşür. Bu reaksiyonlar katot üçlü faz sınırı (Three/Triple Phase Boundary- TPB) olarak adlandırılan bölgelerde gerçekleşmektedir. Üçlü faz sınırının oluşması için katot ve anot için; gözenek (oksijen), oksijen iyonu iletken (elektrolit) ve elektronik iletken (katot katalizörü) fazların birarada bulunması gerekmektedir [31]. Elektron alan oksijen iyonları kendilerini iletebilen katı elektrolitten geçerek anota ulaşır. Burada elektronlarını serbest hale geçiren oksijen iyonları hidrojen ile karşılaşır ve anot üçlü faz sınırlarında,



Anot elektrokimyasal tepkimesi ile su oluşur. Farklı yakıt türleri için ise,



tepkimleri gerçekleşebilir. Serbest kalan elektronların eklenen bir dış devre yardımı ile anottan katoda hareketi ile elektrik enerjisi elde edilir. Toplam reaksiyonlar için;



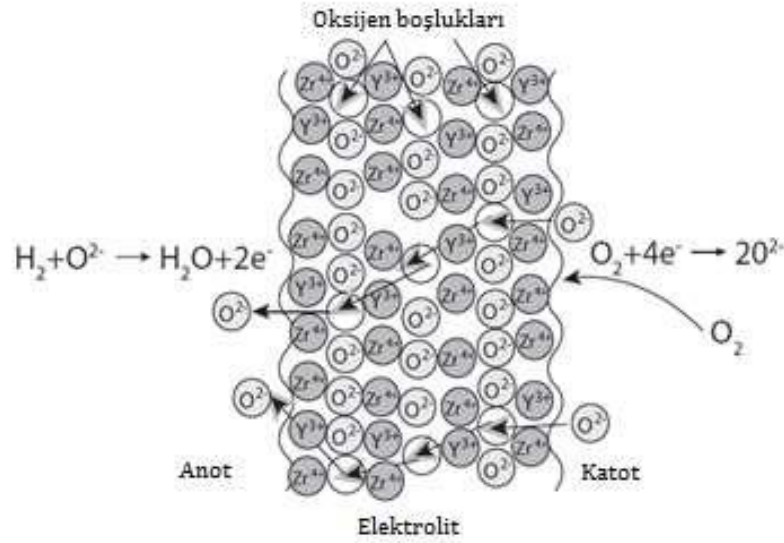
tepkimleri yazılabilir [32,33].

2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolit Özellikleri

Elektrolitler yakıt hücresi teknolojilerinin kalbidir [5]. Yakıt türlerini belirlemede kullanılan kurallarından biri hücre teknolojilerinin tüketimine göre sınıflandırmaktır. Elektrolitler yakıt hücresi sisteminin genel konfigürasyonunda ve prensipte enerji üretimini tamamlamak için çalışırlar [9, 34]. Bu yönüyle elektrolitler yakıt hücresinde önemli bir role sahiptir. Örneğin, daha düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri teknolojileri PDMYH'nın, AYH ve DMYH'nı (metanol ve etanol) sever. Bu yüzden katı polimerlerde genellikle elektrolit olarak poli vinil alkol, poliamid vb. membranlar kullanılır. [35, 36]. Bununla birlikte, katı oksit yakıt hücreleri gibi yüksek sıcaklıklı yakıt teknolojileri, daha yoğun ve sert olan zirkonya tabanlı elektrolit benzeri seramik malzemeler üzerine temellendirilmiştir [5, 37].

Elektrolitler, Yakıt hücrelerinin enerji performansının belirlenmesinde en önemli rolü oynar. Bir KOYH'deki elektrolit, seçici olarak elektronlara karşı iyonları iletir. İyonik iletkenliği yüksek olurken elektronik iletkenliği düşük olmalıdır. İyon aktarım sayısı ideal olarak, 0.99'dan daha yüksek ve kaçak akımları düşürmek için elektronik iletkenlik çok düşük (elektronik transfer sayısı 0.01'den küçük) olmalı veya hiç olmamalıdır [38]. Ayrıca geniş bir oksijen-kısmi basıncı altında oda sıcaklığı ile 1000 °C sıcaklıklar arasında kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalıdır. Termal genleşme katsayısı (TEC), hücre üretimi ve çalışması sırasında çatlamayı önlemek için

katot ve anodun genleşme katsayılarıyla uyumlu olmalıdır. Elektrolit, İyon iletimini engelleyen yan ürünlerin oluşumunu önlemek için katot ve anot ile reaksiyona girmemelidir [39,40].



Şekil 2.5. YSZ'nin içinden oksijen iyonlarının geçişi [41].

KOYH'de katı elektrolit, oksijen iyonik iletken özelliğine sahip olmalıdır. Burada oksijen iyonlarının iletimi, sıcaklığın etkisiyle oksijen iyonlarının kristal birim hücrede komşu boş örgülere hareketiyle sağlanır. Bu iyonik göç hareketi sıçrama (hopping) mekanizmasıyla gerçekleşir [42] (Şekil 2.5). Bu nedenle katı elektrolitlerde bileşikler seçilirken özellikle oksijen kusurları içeren kristal yapıya sahip bileşikler kullanılır. Elektrolitlerde oksijen kusurlu yapılar da iki türdür. Bunlar, Florit yapılı elektrolitler ve Perovskit yapılı elektrolitlerdir. Bu elektrolitlerin özellikleri yüksek lisans tezinde anlatılmıştır [43].

2.5. Elektrolit Olarak Kullanılan Florit Yapılı Malzemeler

Elektrolitin oksit iletkenliği, bileşim ve mikroyapı gibi fiziksel özellikleri kadar sıcaklık gibi dış etkenlere de bağlıdır. Genel olarak oksit iletkenliği sıcaklıkla artar [40]. Bileşim açısından oksit seçimi, elektrolitin genel kristal yapısını belirlerken katkı maddesinin seçimi, oksijen boşlukları ile kusurlu yapıdaki bağlanma entalpisini belirler. Örneğin zirkonyalar ve kararlı skandiya zirkonya (ScSZ) aynı kübik florit kristal yapıda olmasına rağmen kararlı İttriya zirkonyanın (YSZ) bağlanma entalpisini ScSZ'den daha düşük olduğu için ScSZ nin oksit iyon iletkenliği YSZ'den daha büyüktür. Çünkü Zr⁴⁺ ile Sc³⁺'ün kusurlu yapı arasındaki uyumsuzluk Zr⁴⁺ ile Y³⁺ arasındaki uyumsuzluktan daha azdır [44]. YSZ elektrolitleri, KOYH'leri içinde yüksek sıcaklık için en yaygın kullanılan elektrolitlerdir [45]. ZrO₂'nin Y₂O₃ ile katkılanması, kübik florit

yapıdaki ZrO_2 'nin oda sıcaklığında kararlı olmasını ve oksit iyon iletkenliğini artırmasını sağlar. Çeşitli Y_2O_3 bileşimleri arasında özellikle %8 mol katkı ile kararlı hale getirilmiş $Y_2O_3-ZrO_2$ (8YSZ), oda sıcaklığından 2500 °C'ye kadar kararlı kübik faz yapısını alır ve 1000 °C'de en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahiptir [46]. ZrO_2 'un diğer nadir toprak oksitleriyle katılanması ZrO_2 'nin oksit-iyon iletkenliğini artırır. 1000 °C'de, katkı maddesi olarak kullanılan katyonun, iyon iletkenliği büyüklük sıralaması; $Sc^{3+}>Yb^{3+}>Er^{3+}>Dy^{3+}>Gd^{3+}>Sm^{3+}>Nd^{3+}$ şeklindedir [47].

Maliyeti azaltarak verimi artırmak için düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik elde etmek için kapsamlı araştırmalar devam etmektedir. Bu amaç için ZrO_2 ile florit yapılı bizmut oksit (Bi_2O_3) ve seryum oksit (CeO_2) yapıları çalışılmıştır [48]. Seryum tabanlı elektrolitlerde orta sıcaklıkta (yaklaşık 650-800 °C) YSZ ve ScSZ den daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri elde edilmiştir [49]. Ayrıca seryuma katılan alkali toprak oksitlerinden CaO (kalsiyum oksit) ve SrO (stronsiyum oksit) kadar nadir toprak oksitlerinden Sm_2O_3 (samaryum oksit) ve Gd_2O_3 (gadolinium oksit)'in seryum iyonik iletkenliğini artırdığı tespit edilmiştir [50].

Orta sıcaklıktaki seriya bazlı elektrolitlerde, istenmeyen elektronik iletkenlik fazlalığı ile birlikte düşük oksijen-kısmi basıncında iletkenlik sorunları ve kararsızlığın üstesinden gelinmesi gerekmektedir [18]. Öte yandan, Bi_2O_3 daha da yüksek oksit-iyon iletkenliğine sahip olmasına rağmen orta sıcaklıkta (650 °C-800 °C) CeO_2 ve ZrO_2 'ye göre, düşük oksijen-kısmi basınçta kararlılık sorunları vardır [45]. Bunun üstesinden gelmenin bir yolu seriya bazlı elektrolitin anotta ve bizmut tabanlı kompozit oksitin katoda ilavesiyle mümkün olmuştur [51].

2.6. Zirkonya ve Özellikleri

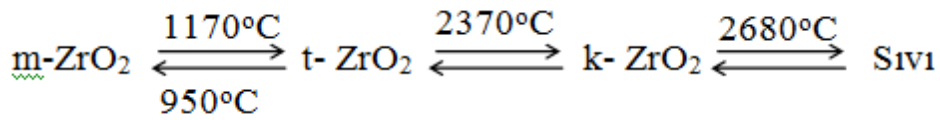
1892'de Sri Lanka'da Joseph Baddeley tarafından keşfedilen Badeleyit aynı zamanda; Zirkonya, Zirkonyum dioksit veya Zirkonyum oksit olarak da isimlendirilir [52]. Zirkonyum doğada saf halde bulunmaz. Badeleyit, ZrO_2 olarak serbest halde veya zirkon, $ZrO_2.SiO_2$ şeklinde silisyum oksit bileşiği halinde bulunur. Termal genleşme katsayısının ve erime sıcaklığının yüksek olması, termal geçirgenliğinin düşük olması Zirkonyayı yüksek sıcaklık malzemesi haline getirmiş ve bu özellikleri sayesinde refrakter malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [53]. Ayrıca iyonik iletkenliği sayesinde de yakıt hücrelerinde aranılan bir malzeme olma özelliğine sahiptir. Ancak, termal şoka karşı dayanımının düşük olması ve maliyetli olması malzemenin dezavantajları arasındadır [54].

Zirkonya mekanik olarak; yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu sağlarken, ısısal olarak; düşük termal iletkenlik ve refrakter özelliğine sahiptir. Kimyasal olarak; korozyona ve inert durumuna dayanıklı ve yüksek dielektrik özelliğine sahiptir. Bu özellikleriyle, oksijen sensörlerinde, yakıt hücrelerinde, katalitik konvertörlerde, termal bariyer kaplamalarda, nükleer

atık hapsedmelerinde, kimyasal pasifleştirilmiş yüzeylerde ve diğer mekanik ve kimyasal alanlarda bu oksidin uygulamaları dünya çapında geniş ilgi uyandırmaktadır [55,56].

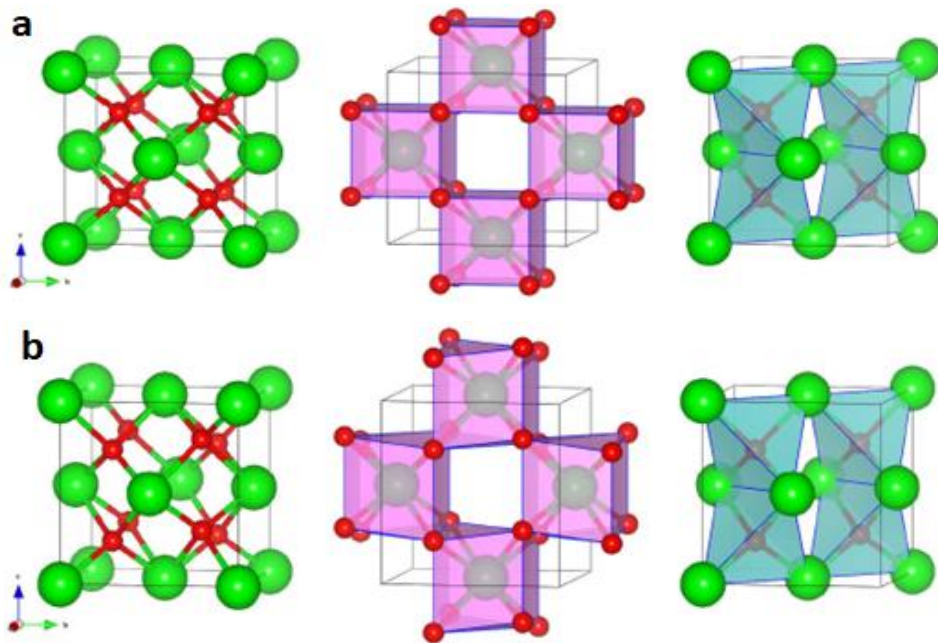
2.6.1. Zirkonya Kristal Yapısı

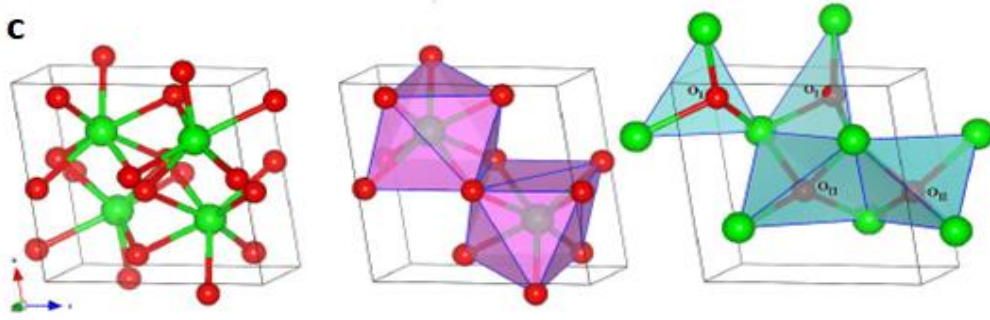
ZrO₂ ortam basıncında, artan sıcaklık ile birlikte ardışık olarak monoklinik, tetragonal ve kübik fazlar sunar (Şekil 2. 6). Sıfırdan 1180 °C'ye kadar, kararlı fazda monoklinik simetriye sahip uzay grubu P21/c olan badeleyittir [57]. 1180 ila 2370 °C arasında, kararlı faz tetragonal simetriye sahiptir ve uzay grubu P42/nmc' dir [58]. 2370 °C ile 2600 °C (erime noktası) arasında kararlı faz, kübik simetriye sahip florit (CaF₂) fazıdır ve Fm-3m uzay grubuna sahiptir [59]. Bu üç ortam basıncı fazının yanı sıra, ZrO₂'nin yüksek basınçlı ortorombik fazları da bulunmuştur. 30 °K'ye soğutulan magnezyumla kararlı hale getirilmiş ZrO₂'nin uzay grubu Pca21 şeklindedir [56, 60, 61].



Şekil 2.6. Zirkonyada sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen faz dönüşümleri [59].

Şekil 2.7'de zirkonyanın üç adet çoklu kristal yapısının şematik gösterimi verilmiştir [62]. Üç kristal yapıda da solda katyonlarla Zirkonyanın konumları, ortada Zirkon atomlarının koordinasyon sayıları ve sağda kristal yapıdaki oksijen atomlarının gösterimi mevcuttur.





Şekil 2.7. Zirkonyanın üç çoklu kristal yapısı. Satırlar için a) kübik, b) tetragonal ve c) monoklinik. Sol sütun; katyon ile birlikte ZrO₂ fazları. Orta sütun; koordinasyonlar. Sağ sütun; oksijen örgüleri (Yeşil ve kırmızı toplar sırasıyla O ve Zr atomlarını temsil etmektedir) [62].

Tablo 2.3’de ise, üç fazın uzay grupları ve örgü parametreleri yer almaktadır. Faz dönüşümlerinde örgü parametrelerinin artışı ile birlikte kristal yapının hacmi giderek artmaktadır. Isı artışıyla gerçekleşen bu durum malzemelerin teknolojik kullanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca kristal hacmin, faz dönüşümü nedeniyle değişmesi, malzemenin termal şok özelliklerini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumu engellemek için MgO, CaO, Y₂O₃ gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri kullanılarak ZrO₂ kararlı hale getirilir [54].

Tablo 2.3. Monoklinik zirkonya (*m*-ZrO₂), tetragonal zirkonya (*t*-ZrO₂) ve kübik zirkonya (*k*-ZrO₂)’nın kristal parametreleri [56].

Fazlar	Kübik florit	Tetragonal	Monoklinik badeleyit
Uzay Grup Sembolleri	Fm-3m	P4 nmc	P2 ₁ c
Uzay Grubu Sayıları	225	137	14
Simetri değerleri	48	16	4
Formül Birimleri	1	2	4
Örgü Parametreleri	$a=5.1189\text{\AA}$	$a=5.1618\text{\AA}$ $c=5.2964\text{\AA}$ $0.0556\ z\ d = \pm$	$a=5.154\text{\AA}$ $b=5.216\text{\AA}$ $c=5.323\text{\AA}$ $b = 99.25\text{\AA}$

2.6.2. Monoklinik Zirkonya

Bu kristalografik fazdan genellikle kaçınıldığı için monoklinik zirkonyayı oluşturma koşulları geleneksel olarak nadiren tartışılmıştır. Termal kaplamalar gibi çoğu uygulamada, tetragonal kararlılığın dönüşüm sertleştirme etkisi malzemeye üstün mekanik özellikler sağladığı

için itriyum katkılı zirkonya kullanılmaktadır. Bu yapının özellikleri ve işleme koşulları iyi bilinmektedir [63].

Badeleyit, oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar monoklinik fazda kararlı haldedir. Badeleyitin doğal formunda yaklaşık %2 oranında HfO_2 bulunur ancak HfO_2 'nin kristal yapısı zirkonyanın aynısı olduğu için zirkonyanın kimyasal özellikleri bu safsızlıktan etkilenmemektedir [64, 65]. Bununla birlikte, katkı maddesi içermeyen monoklinik ZrO_2 üzerine temel çalışmalar nadiren bildirilmiştir. Monoklinik ZrO_2 ile ilgili araştırma eksikliği üretim sürecindeki zorluklara ve ZrO_2 'nin sıcaklık değişimlerine karşı mekanik kararsızlığı rol oynamaktadır [66, 67]. Genelde, ZrO_2 'nin sinterlenmesi 1400 °C'den yüksek bir sıcaklık gerektirir [68, 69]. Yüksek sıcaklıkta sinterlendikten sonra yığın soğutulduğunda (~1400 °C veya daha fazla), bir faz dönüşümünden geçer. Yaklaşık 1200 °C'de monoklinik faz tetragonaldır. Yerel Faz dönüşümü sırasında üretilen stres sinterlenmiş ZrO_2 'da kırılmaya neden olabilmektedir [66, 70]. Bu nedenle monoklinik ZrO_2 uygulamaları şimdiye kadar üretim zorluğunun bulunması ve elektriksel iletkenliğinin düşük olması endüstride pratik olarak kullanılmamasına yol açmıştır [68, 71].

2.6.3 Tetragonal Zirkonya

Zirkonyanın tetragonal fazı ($t\text{-ZrO}_2$), 1170 °C ile 2370 °C arasında kararlıdır. $t\text{-ZrO}_2$ basit olarak, CaF_2 yapısı şeklinde tanımlanır. Örgü parametreleri, Tablo 2.3'te gösterilmiştir [70].

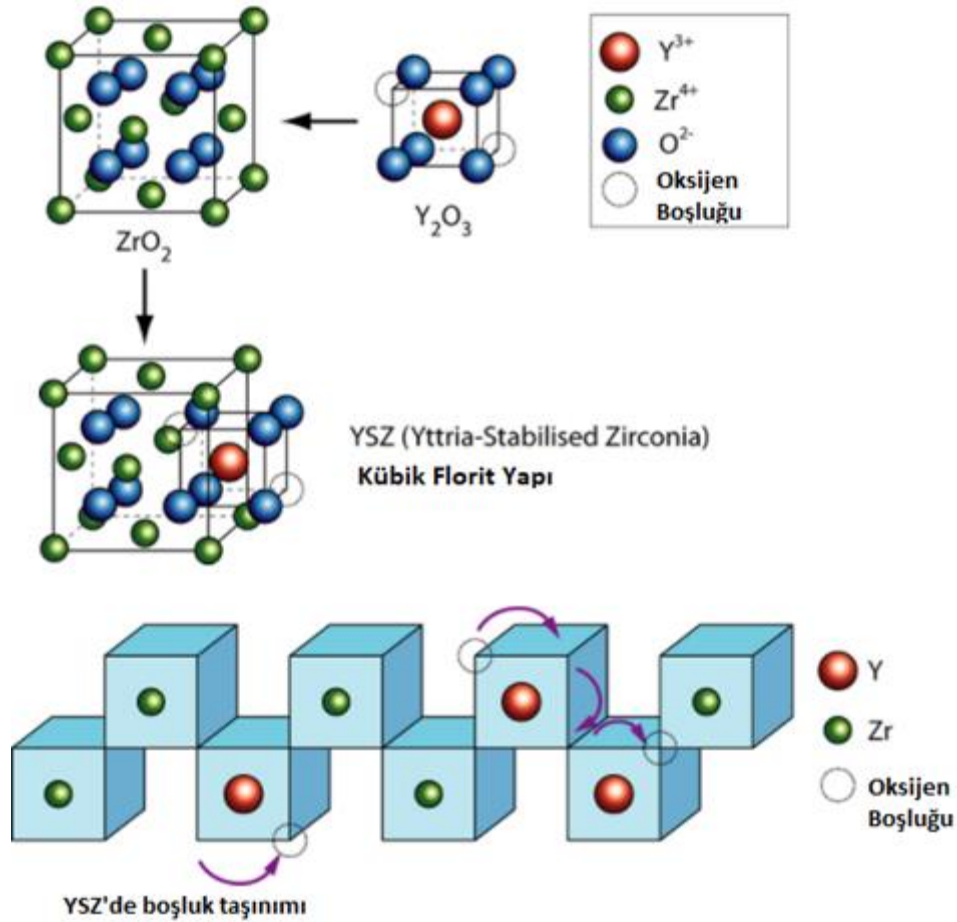
2.6.4. Kübik Zirkonya

Zirkonyanın kübik fazı, 2370 °C'den ergime noktası olan 2680 °C sıcaklığa kadar kararlı durumdadır. Bu fazın kristal yapısı her bir Zr^{+2} atomuna eşit uzaklıkta 8 oksijen ile koordine olan, kübik CaF_2 kristal yapısına benzer [72].

2.6.5. Zirkonyumun Kararlı Hale Getirilmesi

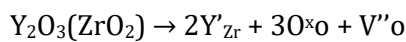
Florit oksitler oksijen iyonu ileten en yaygın malzemelerdir. Kristal yapı, sekiz koordineli katyon tarafından işgal edilen alternatif hacim merkezlerine sahip bir kübik oksijen kafesinden oluşur. Katyonlar, tetrahedral bölgeleri işgal eden anyonlarla yüzey merkezli kübik bir yapı halinde düzenlenir. Bu, büyük oktahedral arayer boşluğuna sahip oldukça açık bir yapı bırakır (Şekil 2.8). Florit yapıların genel formül AO_2 formuna sahiptir, burada A genellikle büyük bir dört değerlikli katyondur, örn. U, Th, Ce vb. Zr^{+4} , florit yapısını düşük sıcaklıklarda sürdürmek için çok küçük yapıda olduğundan, kısmen dopant adı verilen daha büyük bir katyon ile ikame edilmesi

gerekir. Doping, kafes yapısında genellikle düşük değerlik katyonların ikame edilmesini içerir. Yük nötrlüğünü korumak için, oksijen iyonu göçüne izin veren oksijen boşluklarının olması gerekir [73].



Şekil 2.8. YSZ florit yapının elde edilmesi ve oksijen boşluklarının oluşumu [73].

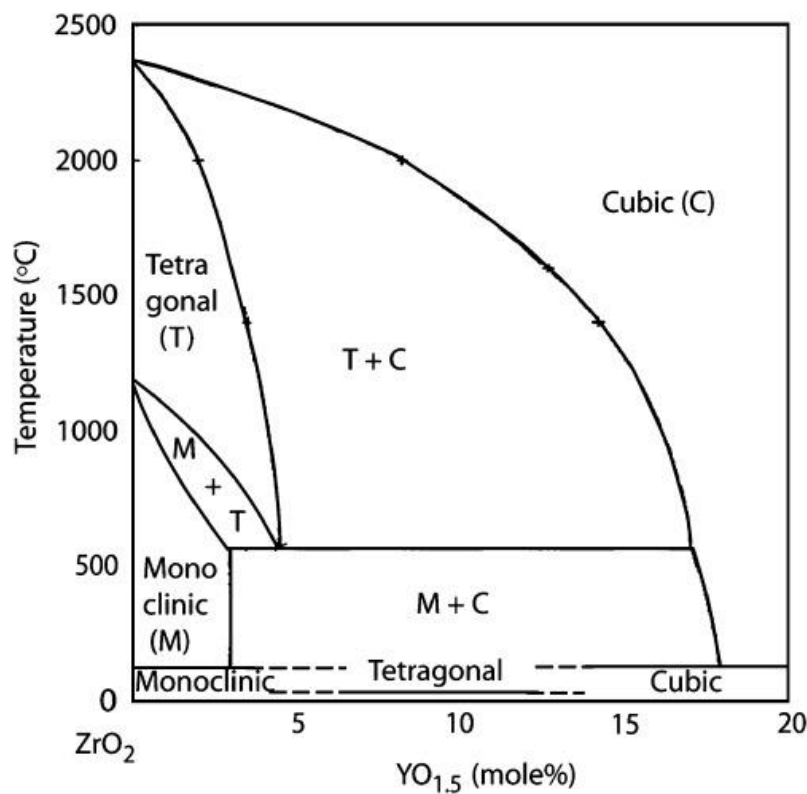
Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, YSZ gibi katı elektrolitlerde oksijen iyonu iletimi bir boşluk mekanizması yoluyla gerçekleşir. Tipik oksijen iyonu iletkenleri, dopantların yüksek konsantrasyonda mobil oksijen boşluk noktası kusurları oluşturduğu katkılı malzemelerdir. Örneğin, YSZ'de, itriyum katkı maddeleri, kusurlu kimyasal reaksiyona göre zirkonyum kafes bölgelerine ikameli olarak yerleşir.



Burada Y'_{Zr}, net yükü -1 olan bir zirkonyum sahasında ikameli olarak yerleşen bir itriyumu temsil eder ve V''_o, +2 net yükü olan bir oksijen boşluğunu temsil eder. Bir kısım itriyanın dopingi, bir kısım oksijen boşluğunu indükleyecektir, bu nedenle takviye konsantrasyonunun artırılması, oksijen boşluğu konsantrasyonunu doğrusal olarak artıracaktır.

2.6.6. Tamamen Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya

Zirkonyayı kararlı hale getirebilmek için, %16 mol CaO, %16 mol MgO veya %8 mol Y₂O₃ zirkonya içerisine ilave edilmelidir. Bu ilaveler yapıldığında kübik formda tamamen kararlı hale getirilmiş zirkonya elde edilmekte ve oda sıcaklığından 2500 °C'ye kadar herhangi bir faz dönüşümüne uğramamaktadır. Bu ilaveler sayesinde malzemenin mukavemetinde önemli artışlar meydana gelmektedir [74]. Şekil 2.9'da YO_{1.5} 'un sıcaklığa bağlı faz dönüşüm grafiği verilmiştir. İtriya değeri değiştikçe farklı fazların elde edildiği bu grafikte %8 mol kadarlık İtriya ile yüksek sıcaklıkta tam kararlı kübik YSZ elde edilmiş olur.



Şekil 2.9. İttriya –sıcaklık faz dönüşüm grafiği [75].

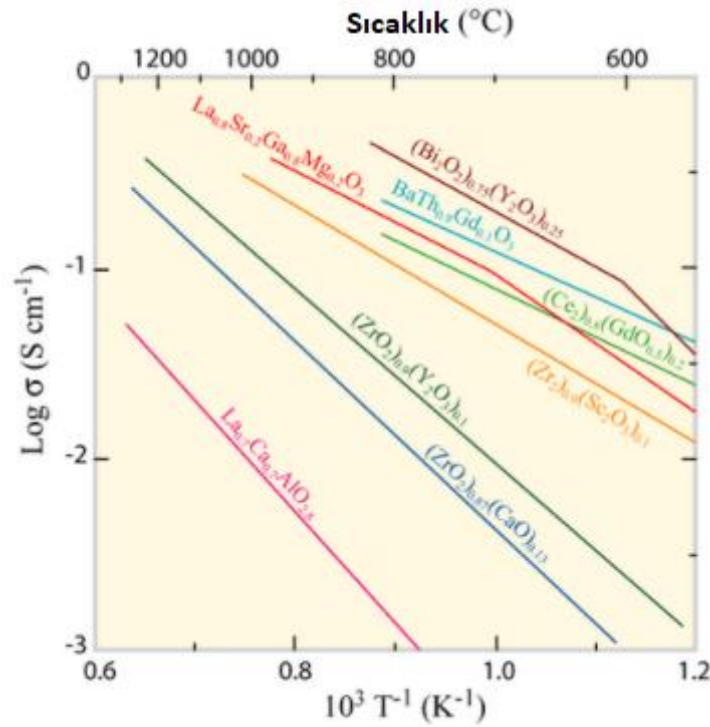
2.6.7. Kısmi Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya (KKZ)

Bu seramiklerde, kararlı hale getirilmiş bir $c\text{-ZrO}_2$ matrisi içinde, $t\text{-ZrO}_2$ tane içi çökeltiler bulunur. Stabilizasyon, tam $c\text{-ZrO}_2$ kararlılığı için gereken konsantrasyonlardan daha düşük CaO, MgO ile La_2O_3 ve Y_2O_3 gibi katkı maddesi ilavesini içerir. Tam kararlı durum bu malzemelerle elde edilemediği için "Kısmen Kararlı Zirkonya (KKZ) veya Parçalı Kararlı Zirkonya (PKZ)" terimi ilgili katkı maddesinin sıklıkla eklendiği PKZ: Ca- PKZ, Mg-PKZ, Y-PKZ, vb. olarak isimlendirilir [76].

Ayrıca, Kısmen kararlı hale gelmiş zirkonya (PKZ) seramiklerin termal şok direnci, tamamen kararlı haldeki seramiklerinkinden üstün olduğu tespit edilmiştir [77, 78].

2.7. Zirkonyanın Elektriksel İletkenlik Özelliği

Şekil 2.10'da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iletkenlik grafiği verilmiştir. İyonik iletkenlik değeri yüksek olan malzemelerin; bizmut, zirkonya, gadolinyum, stronsiyum ve scandiyum tabanlı elektrolitler olduğu görülmektedir. İyonik iletkenlikleri yüksek olduğu için bu çalışmada Bizmut ve YSZ yapıları kompozit oluşturulmuştur.

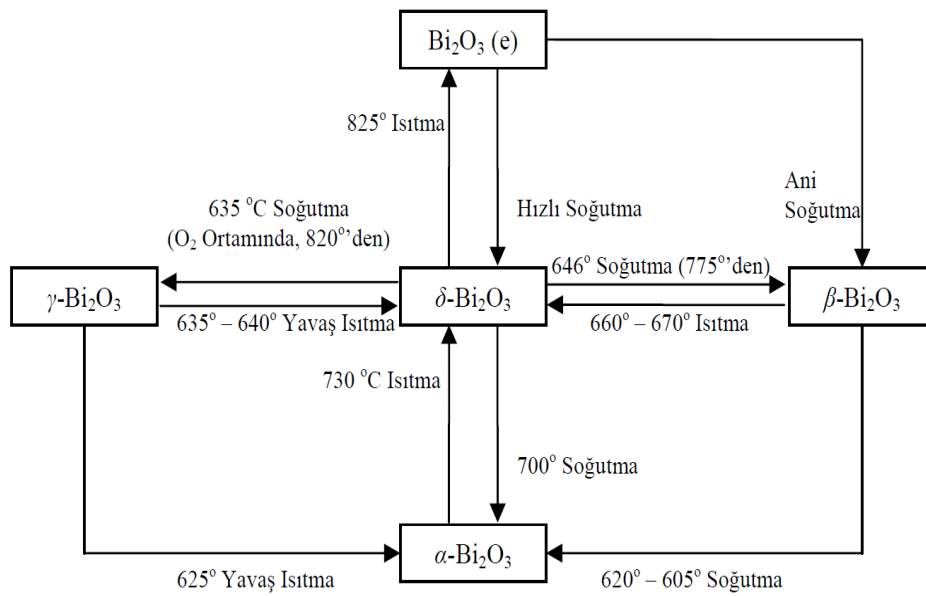


Şekil 2.10. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğin değişimi [79].

2.8. Bizmut Oksit Tipi Elektrolitler ve Özellikleri

Bizmut oksit tabanlı elektrolitler elektrik iletkenlik bakımından oldukça iyi özelliğe sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı elektrokimyasal hücrelerin üretiminde ve endüstride bazı katı oksit elektrolitlere ilaveten membranların üretiminde kullanılmaktadırlar. Bizmut oksit ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalarda, malzemenin daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik özelliği üzerine çalışmalar devam etmektedir. Yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konular hala güncelliğini korumaktadır [80-82].

Saf bizmut oksitin altı kristal fazı mevcuttur. Bunlar; monoklinik faz (α - Bi_2O_3), hacim merkezli kübik (bcc) faz (γ - Bi_2O_3), yüzey merkezli kübik (ymk-fcc) faz (δ - Bi_2O_3), tetragonal (β - Bi_2O_3) faz, ortorombik faz (ϵ - Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω - Bi_2O_3). δ -fazı, saf α - Bi_2O_3 'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir [83]. Erime sıcaklığı 824°C olan saf α - Bi_2O_3 yaklaşık 729°C 'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C 'de meydana gelen δ - Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β -fazına ve yaklaşık 639°C civarında ise γ - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar α - Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler (Şekil 2. 11) [83-87].



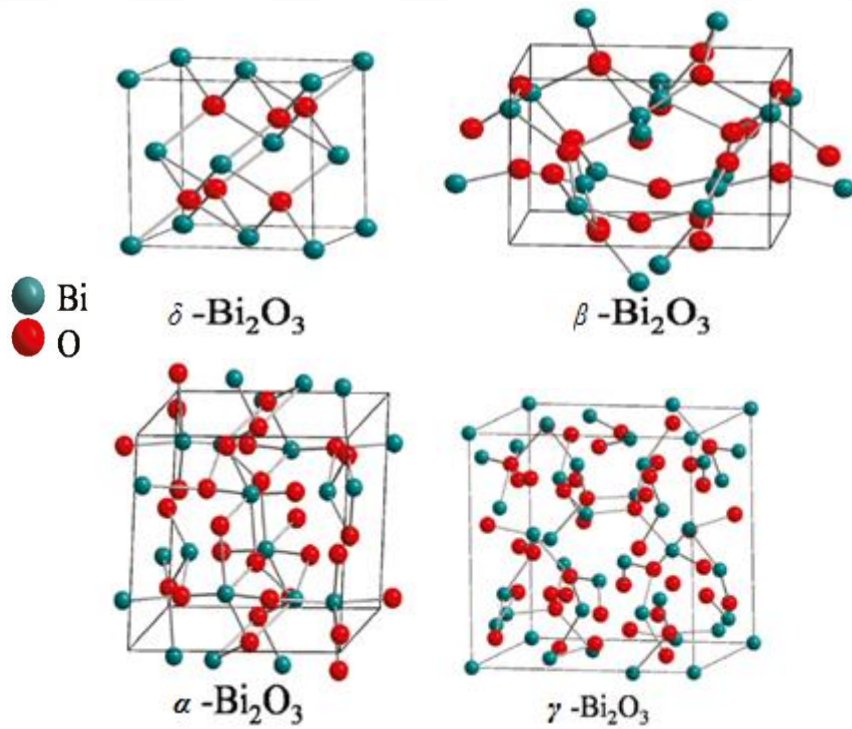
Şekil 2.11. Bi_2O_3 için faz dönüşüm sıcaklıkları diyagramı [81].

Bi_2O_3 bileşiğine ait üç faz olan; β , γ ve δ -fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal fazlarıdır. Bu üç kararsız faz O_2 - iyonu elektrik iletkenliği gösterir. Bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf Bi_2O_3 içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. Bu nedenle bu fazların oda sıcaklığında katkılama yoluyla kararlı hale getirilmesi durumunda, oda sıcaklığında kullanılabilecek bir katı oksijen iyonik iletken elektrolit üretilmiş olur [88-94].

Yapılan çalışmalar, α - Bi_2O_3 fazı, β - Bi_2O_3 , γ - Bi_2O_3 fazlarının oksijen iyonik iletkenlik değerinin, δ - Bi_2O_3 yapıdan daha düşük olduğunu göstermektedir [81, 91, 94-97]. δ - Bi_2O_3 kusurlu florit (CaF_2) tipi kristal örgüsüne ve yüksek oranda oksijen iyon boşlukları sahip olmasından dolayı yüksek oksijen iyonik iletkenlik özellik gösterir. Şekil 2.12'de Bi_2O_3 'ün farklı kristal faz görünüşleri yer almaktadır.

Yakıt pillerinde son zamanlarda maliyeti azaltıp verimi arttırmak üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Maliyeti azaltan faktörlerden biride yakıt pillerinin çalışma sıcaklığını düşürmektir. δ - Bi_2O_3 tipi elektrolitler, yakıt hücresi çalışmalarında oldukça büyük önem arz eder. Düşük sıcaklıkta diğer katı elektrolitlere göre daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik gösterir. Günümüzde kullanılan elektrolitlere nazaran 500-800 °C civarında en yüksek iletkenlik değerine sahiptir. Saf bizmut oksit bileşiği, 725-825 °C arasında kararlıdır oda sıcaklığına soğutulduğunda kararlılığını yitirir. Birçok araştırmacı düşük sıcaklıkta δ - Bi_2O_3 fazını nasıl kararlı hale getirileceği üzerine çalışmalar yapmaktadır [80-82] [97-101]. Saf Bi_2O_3 içerisine çeşitli reaksiyonlarla bazı metal ve toprak alkali metali oksitlerin; (M=Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn ve Pr) Bi_2O_3 içerisine katkılama işlemi ile oda sıcaklığında kararlı fazlar elde edilmektedir. Katkılar yardımıyla yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ - Bi_2O_3 fazı ve diğer fazları oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir [91-93].

Oda sıcaklığında kararlı hale getirilen fazlar, kristal yapılarında oksijen iyonu eksikliğinden kaynaklanan kusurlar içermektedir. İletkenlik değeri kristal yapıdaki oksijen iyonu boşluk miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bizmut oksit fazlarının sentezlenmesinde; katkı oranı, katkı maddesinin cinsi, ısıtma sıcaklığı ve süresi, soğutma hızı, öğütme sıklığı ve süresi, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir.



Şekil 2.12. Bi_2O_3 ün δ , β , α ve γ kristal faz görünümü [102].

2.9. Seramik Toz Sentez Yöntemleri

Son yıllarda, çok sayıda sentez yöntemi geliştirilmiştir. Seramik tozların hazırlanma yöntemleri katı hal reaksiyon yöntemi ve kimyasal tabanlı yöntemler olmak üzere genel olarak iki bölüme ayrılabilir.

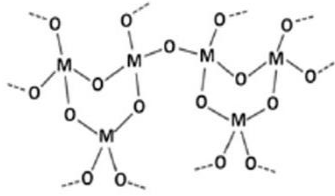
2.9.1. Katı Hal Reaksiyon Yöntemi

Endüstriyel üretimler genellikle katı hal reaksiyonlarına dayanır. Ancak katı hal reaksiyon süreçleri yüksek kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç duyar. Bu gereklilik seramik tozlarda genellikle güvenilir elektronik bileşenler üretme yeteneğini sınırlayan, büyük parçacık boyutu, geniş boyut dağılımı ve yüksek derecede parçacık topaklanması (aglomerasyon) gibi birçok dezavantaja yol açar. Tüm olumsuzluklara rağmen, başlangıç tozlarına mekanokimyasal süreç ve sinterleme özellikleri etkisiyle bu yöntem geliştirilebilir, ancak öğütme işlemi sırasında seramik özellikleri kirliliklerden etkilenebilir [103-105].

2.9.2. Sol-Jel Yöntemi ve Pechini Farkı

Yüksek saflıkta ince seramik malzeme üretmek için farklı kimyasal yollar önerilmiştir. Bunlar; sol-jel işleme, hidrotermal yöntem, sprej yöntemi, piroliz, oksalat yolu, mikrodalga ısıtma, mikroemülsiyon işlemi, polimerik öncü yöntemi vb. [105].

Sol-jel yönteminde, saflaştırılmış bir öncü kullanılarak yüksek saflıkta seramik tozlar elde edildiği için bu yöntem çok etkilidir ve geniş çapta çalışılmaktadır. Sol-jel yolu seramiklerde iyi bir homojenlik sergiler ve nispeten düşük sıcaklıklarda yüksek homojenli çok bileşenli bir sistemdir [106]. Sol-Jel sentezleme süreci şekil 2.13' deki temel adımlarda özetlenmiştir.

Jel Türü	Bağı	Kaynağı	Jel şekli
Kolloidal [7]	Van der Waals veya hidrojen bağı ile bağlı partiküller	Metal oksit veya Hidroksit Solleri	
Metal-Oksan Polimer [4]	Kovalent veya moleküllerarası bağ ile bağlı inorganik polimerler	SiO ₂ gibi Metal Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyonu	

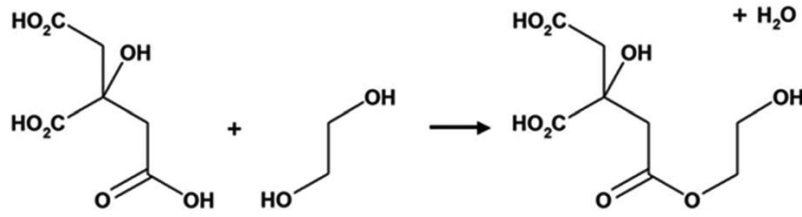
Metal Kompleksler [8]	Zayıf bağ ile bağlı metal kompleksler	Konsantre edilmiş metal kompleks çözeltisi	
Polimer Kompleks I (Pechini metodu) [9,10]	Kovalent ve koordine kovalent bağ ile birbirine bağlı organik polimerler	Etilen glikol gibi Polihidroksil alkol ve metal sitrat gibi metal kompleksler ile karboksilik asit arasındaki poliestereleşme	
Polimer Kompleks II Polimerleri koordine etme ve çapraz bağlama [11]	Koordine kovalent ve moleküllerarası bağ ile birbirine bağlı organik polimerler	Koordine polimerler ve metal tuzu çözeltisi	

Şekil 2.13. Sol-jel sentezinde kullanılan malzemelerin 5 farklı jelleşme türü [107].

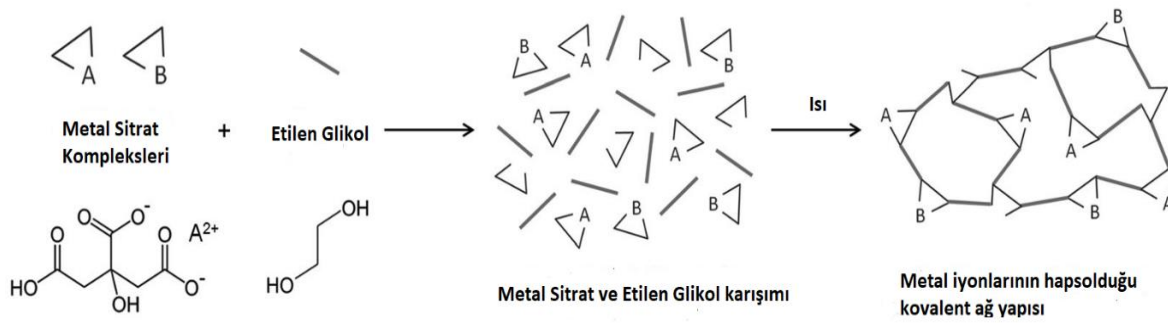
Metal tozları veya metal alkoksit çözeltileri, hidroksitler, oksitler ve nitratlar gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda asit ve su ile birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilir. Bu sol halindeki solüsyon belirli sıcaklıklarda karıştırılır. Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları jel yapı oluşana kadar solün viskozitesini düşürür. Jel ıslak bir katı gibidir, iki fazdan oluşan katı seklinde düşünülebilir. Burada da katı faz bir ağ örgüsü seklinde oluşur ve sıvı faz içinde hareket edemez. Islak Jel ısıtılarak yapı içerisindeki su, alkol ve organik çözücüler gibi maddelerden kurtulunabilir. Bu aşamada jel miktarında büyük bir azalma olur [108]. Bu yöntemde ısı işlem sonucunda başlangıçtaki toz miktarının %50-60'ı uçarak sistemi terketmektedir.

Sol-jel yönteminin biraz değiştirilmiş hali olan Pechini yöntemi, yöntemi bulan kişinin adıyla adlandırılır [109]. Bu yöntem, sıvı fazda süspansiyon halinde bulunan katı partiküllerin (sol) su ya da alkol çıkışı sonucu farklı bir faz (jel) oluşturmaları esasına dayanan bir yöntemdir [110]. Yüksek homojenlik, düşük sinterleme sıcaklığı, yüksek saflıkta ürün eldesi, kolay yöntem kontrolü, basit ve etkili bir yöntem oluşu sebebiyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Pechini metodu; metal tuzlarının polimerizasyon esasına dayanmaktadır [110]. Tuzların sulu çözeltilerine kompleks (şelatlama) aracı olarak (metal katyonların çevresinde kompleks halkaları oluşturmak amacıyla) sitrik asit ilave edilir. Komplekslerin polimerize olabilmesi için etilen glikol ilave edilerek ısıtma uygulanır (Şekil 2.14). Bu polimerizasyonda çapraz bağlanmalar meydana gelir ve ısı etkisiyle uzaklaşan sudan geriye polimerik bir jel kalır (Şekil 2.15). 500–900 °C'de kalsine edilen ürün dekompoze olarak metal oksitleri haline gelir [111, 112]. Dolayısıyla Pechini yöntemini sol-jelden ayıran en büyük özellik; sol-jel yönteminde metal kompleksler biraraya

gelerek topaklanma (aglomer) oluştururken, pechini yönteminde kullanılan etilen glikol topaklanmayı önleyerek kovalent ağ yapısı oluşturmasıdır diyebiliriz.



Şekil 2.14. Pechini işleminde sitrik asit ve etilen glikol arasında oluşan transesterifikasyon reaksiyonu [107].



Şekil 2.15. Pechini yöntemiyle metal/organik jellerin oluşum süreci [107].

Son yıllarda Pechini yönteminde de değişiklikler yapılarak sentezleme yöntemini geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Pechini sentezinin ilk örneklerinden beri, bu süreçte elde edilebilecek yapılar geliştirilmiş ve malzeme çeşitliliğini artırmak için birçok gelişme sağlanmıştır. Bu çeşitliliğin çoğu sitrik asidi; ikili, üçlü veya dörtlü-karboksilik asitler ve/veya etilen glikol ile diğer poliollerle değiştirmeye odaklanmıştır. İlk örneklerde EDTA (etilendiamintetraasetik asit) gibi daha yüksek dağılma sıcaklığına sahip şelatlama ajanlarıyla sitrik asit ikamesine odaklanılmıştır [107].

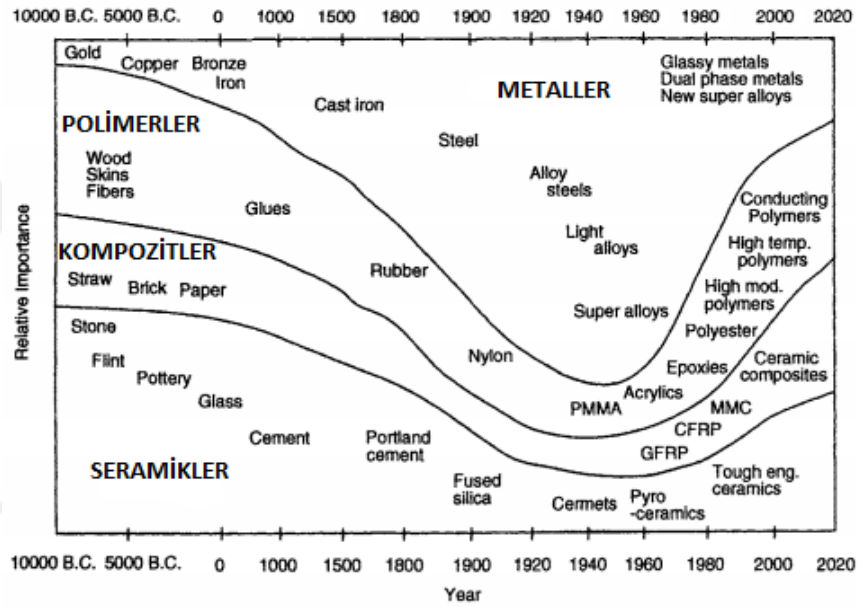
2.10. Kompozitlerin Tarihçesi ve Özellikleri

En genel anlamda kompozit, iki veya daha fazla bileşen veya fazdan oluşan malzemedir. Kompozitlerde amaç, bileşenlerde tek başlarına varolmayan bazı özelliklerin (esneklik, hafiflik, dayanım, vb.) biraraya getirilerek malzemenin geliştirilmesidir [113].

Kompozit malzemeler yüzyıllardır kullanılmaktadır. İnsanların kompozitleri ilk ne zaman kullanmaya başladıkları ile ilgili en eski kayıtlar Mısırlılara kadar uzanmaktadır. O dönemlerde kullanılan kontrplak, kartonpiyer ve tuğlaları güçlendirmek için çamurda saman kullanıldığı

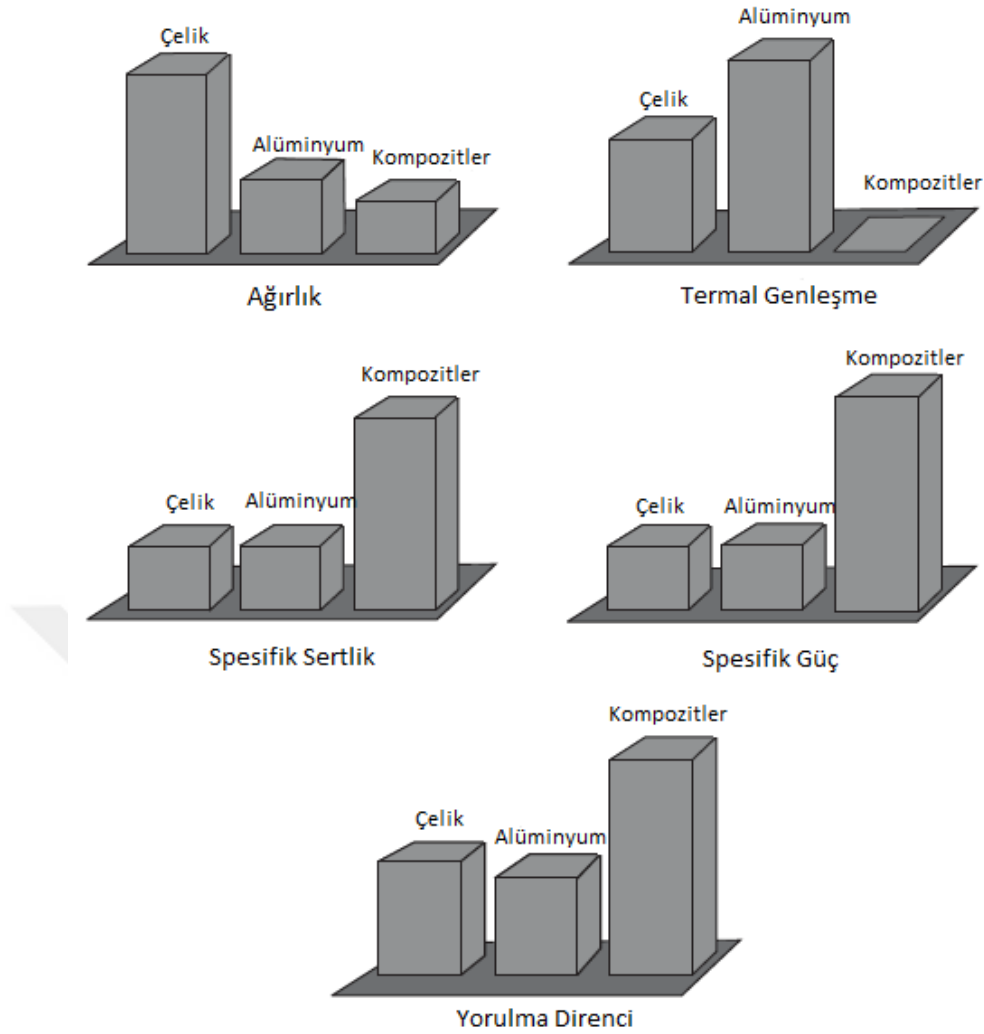
görülmektedir. Benzer şekilde, eski İnka ve Maya medeniyetleri tuğla ve çömlükleri güçlendirmek için bitki liflerini kullanmışlardır. Eskimolar, iglolarda buzı güçlendirmek için şekillendirmede yosun kullandıkları benzer şekilde alçıda at kılı kullandıkları bilinmektedir.

Günümüzde kompozitlerin geniş ölçekli kullanımı otomotiv endüstrisiyle başlamıştır. Bunların tümü, insan yapımı kompozit malzemelerin örnekleridir. Şekil 2.16'da malzeme gelişiminin yıllara göre grafiği görülmektedir. 1960 lı yıllarda uzay yarışının başlaması, 1980 lerde ise savunma sanayi gelişim programlarının artması malzeme geliştirmeyi artırmış ve kompozit malzemelerin kullanımı hız kazanmıştır [114].



Şekil 2.16. Tarih boyunca kullanılan malzeme çeşitliliğinin yıllara göre değişim grafiği [115].

Şekil 2.17'de ise çelik, alüminyum ve kompozitlerin bazı özelliklerine göre karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 2.17. Çelik, alüminyum ve kompozitlerin özelliklerinin karşılaştırılması [116].

Kompozitlerin, hafifliği ile bilinen alüminyumdan daha hafif, sertliği ve dayanıklılığı ile tanınan çelikten daha sert ve sağlam olmasının yanında üç malzeme içerisinde termal genleşmesi en düşük ve yorulma direnci en yüksek malzeme olması onları diğer malzemelerden daha üstün kılmaktadır. Bu durum kompozitlerin kullanım alanlarını genişletmiş ve kompozit türlerinin artmasını sağlamıştır.

Kompozit kullanmanın çok sayıda avantajları olduğu kadar az sayıda da olsa dezavantajları vardır. Kompozitlerin başlıca avantajları aşağıda sıralanmıştır:

a. Yüksek mukavemet, dayanıklılık: Dayanıklılığı düşük olan bir malzeme yüksek dayanımı olan malzeme ile kompozit oluşturarak yüksek dayanıklılığa sahip yeni bir malzeme elde edilebilmektedir.

b. Yüksek rijitlik (sertlik): Seramik gibi kırılğan malzemelerin kompozitleri oluşturulduğunda sertlik/yoğunluk oranı yüksek kompozit seramikler elde edilebilmektedir.

c. Hafiflik: Plastik esaslı kompozitler sayesinde daha hafif ve daha dayanıklı malzemeler elde edilebilmektedir.

ç. Yüksek dielektrik direnç: Kompozitlerin elektrik yalıtım özellikleri sayesinde kompozit malzemeler enerji sektöründe kullanılabilmektedir.

d. Korozyon dayanımı: Metallerin korozyona karşı dayanımı düşük olduğu için kompozit malzemelerin kaplama veya karışımında kullanılması sayesinde malzemeler korozyona karşı dayanıklı hale getirilebilmektedir.

e. Çeşitlilik: Aynı malzemeye farklı özellikler eklenerek çeşitli kompozit türler elde edilmektedir. Örneğin camın kompozitle sert ve dayanıklı hale getirilmesi yanında esneklik özelliğinin de kazandırılması gibi.

f. Kalıplama kolaylığı: Çok parçadan oluşan mekanik yapıların tek parça halinde kompozit olarak üretilmesi hem parça ihtiyacını hem de masrafı önlemektedir.

g. Renk: Özel pigmentlerin kompozitlerde kullanımıyla istenilen renkte ürünler üretilmektedir.

ğ. Tasarım esnekliği ve kolay işlenebilirlik: Karmaşık makine elemanlarının kompozit olarak tasarımı daha kolaydır. Geleneksel malzemelere göre daha kolay işlenip kısa sürelerde hazır hale getirilebilir.

h. Şeffaflık özelliği: Bu özelliği sayesinde hem estetik hem de kullanışlı yapılar oluşturulabilmektedir.

ı. Ahşap, metal ve beton yüzeylere kolay uygulanabilme: Ahşap yüzeylere yapılan kaplamalar, metal yüzeylerde korozyona karşı oluşturulan dayanıklı yüzeyler ve beton yüzeylerde izolasyon olarak kompozitler kullanılmaktadır.

i. Yanmazlık özelliği: Kompozit kaplamalarla yanmaya karşı dayanıklı malzemeler üretilmektedir.

j. Isıya dayanıklılık: Kompozit malzemeler sayesinde ısıya dayanıklı kumaş ve giysiler üretilmektedir.

k. Kolay tamir edilebilme: Kompozit malzemelerin tamiri ve bakımı geleneksel malzemelere göre daha ucuz ve kolay olabilmektedir.

l. Esneklik: Sert malzemelere esneklik kazandırılarak kullanım kolaylığı sağlanmaktadır.

m. Sızdırmazlık: Su borularında ve bina yüzeylerinde su için İzolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır.

n. Kendini temizleyebilme: Boyalarda kullanılan kompozitler sayesinde güneş ışığıyla veya yağmur sularıyla kendini temizleyebilen yüzeyler elde edilmektedir [116-119, 122].

Kompozitlerin Dezavantajları ise; bazı kompozitler yapı gereği gevrek ve kırılgan olabilmektedir. Bu tür kompozitler hasar gördüğünde tamirleri mümkün olmayabilir. Bununla birlikte bazı kompozitlere onarım süresince uygulanan işlemler çok zaman alıcı ve pratik

olmayabilir. Ayrıca tabakalı kompozit malzemelerde (kay kay veya kayak takımı vb.) tabakalar arasındaki mukavemetin düşük olması sebebiyle bu tür kompozitlerde hasar oluşabilmektedir [120-122].

2.11. Kompozitin Bileşenleri ve Sınıflandırması

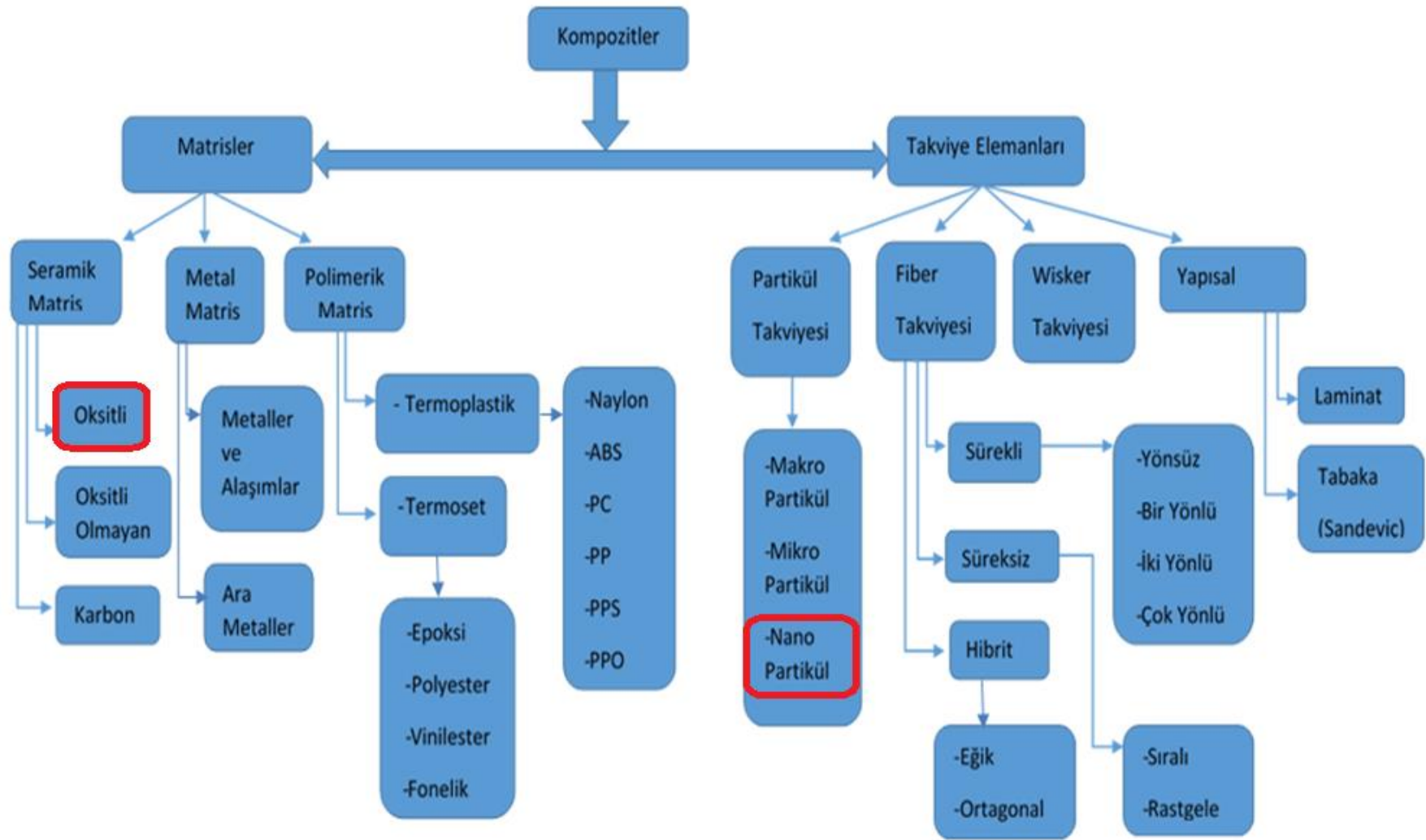
Kompozit yapılar, matris ve takviye elemanı olmak üzere iki temel bileşenden oluşur. Matris; kompoziti oluşturan ana bileşen olup, takviye elemanı sayesinde dayanıklılık, esneklik, sertlik gibi birçok özellik matrise kazandırılması için kullanılır [121].

Literatürde çok farklı şekillerde kompozit sınıflandırmaları bulunmaktadır. Kullanılan malzeme türleri ve özellikleri düşünüldüğünde bu kadar çeşitli sınıflandırmaların olması normaldir. Literatürde geniş anlamda kullanılan kompozit türleri tablosu Şekil 2.18'de verilmiştir.

Matris, kompozit malzemeye aşağıdaki katkıları sağlar [118-122]:

- Kompozitlere uygulanan kuvvetleri takviye elemanlarına (partiküllere, liflere, vb.) iletme ve homojen dağılımını sağlamak,
- kompoziti ve katkı maddelerini ortamın etkilerinden ve darbelerden korumak,
- Kompozit malzemenin kırılmaya karşı direncini (tokluğunu) artırmak,
- Kompozitlerde çatlak oluşmasını veya oluşan çatlakların ilerlemesini engellemek

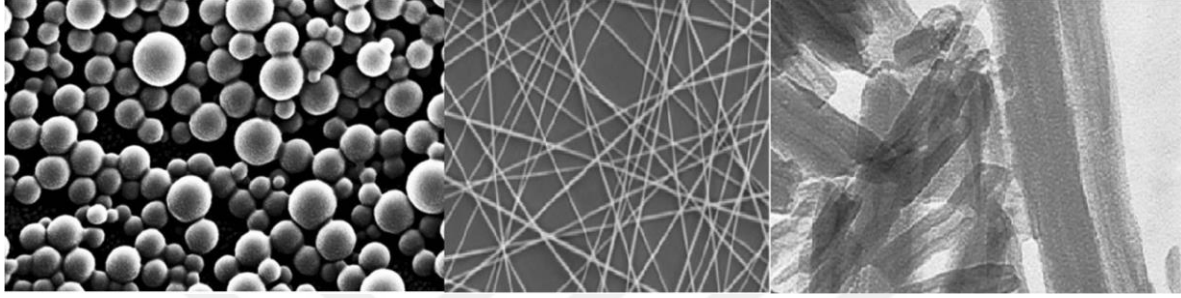
Şekil 2.18'de kırmızı çerçeve içine alınarak işaretlenen yapılar bu çalışmada kullanılan matris ve takviye elemanlarıdır. Matris yapısı olarak bizmut oksit tabanlı seramik oksitli yapı, takviye elemanı olarak partikül takviyeli nano partiküllü YSZ kullanılmıştır. Bu çalışmada seramik nanokompozitlere odaklanıldığı için tüm kompozit türleri ayrıca açıklanmamıştır.



Şekil 2.18. Matris ve Takviye türlerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması [122-134].

2.12. Nanokompozitler ve Özellikleri

Bir nanomateriyalin tipik tane boyutu 100 nm'den küçük iken, ultra ince taneli malzemeler 500 nm'den küçük tane boyutuyla karakterize edilir [123]. Ayrıca, çok fazlı malzemeler için "nanokompozit" terimi, malzemedeki en az bir fazın boyutunun 100 nm'den küçük olduğu kompozit olarak tanımlanabilir [124]. Nanokompozitlere takviye malzemesi olarak dahil edilen nanomalzemeler şunlardır: nanopartiküller, nanofiberler ve nanokiller (Şekil 2.19) [125].



Şekil 2.19. Nanopartikül [126], nanofiber [127] and nanokiller [128] örnekleri.

Nanokompozitler, mikro kompozitlerin ve monolitiklerin mevcut dezavantajlarının üstesinden gelerek geleceğin malzemeleri haline gelmiş durumdadır. Nano kompozitlerin diğer kompozitlere göre temel avantajları [125, 129] ;

- Yüksek yüzey / hacim oranı, küçük dolgu boyutu ve dolgular arasında mesafelere izin vermesi.
- Daha iyi mekanik özelliklere sahip olma (yüksek süneklik, güç kaybı olmadan çizilme direncinin yüksek olması)
- Geliştirilmiş optik özellikler (partikül boyutunda ışık geçirgenliği vb).

Nanokompozit uygulamasının dezavantajları ise;

- Çoğunlukla kompozitin tokluk ve darbe performansı ve nanopartikülün yığın matrisine dahil edilmesi ile ilgilidir.
- Formülasyon / özellik arasında yetersiz yapı ilişkisi sonucunda daha basit parçacıklara ayrılma, dökülme ve dağılma.
- Maliyet etkisi şeklindedir.

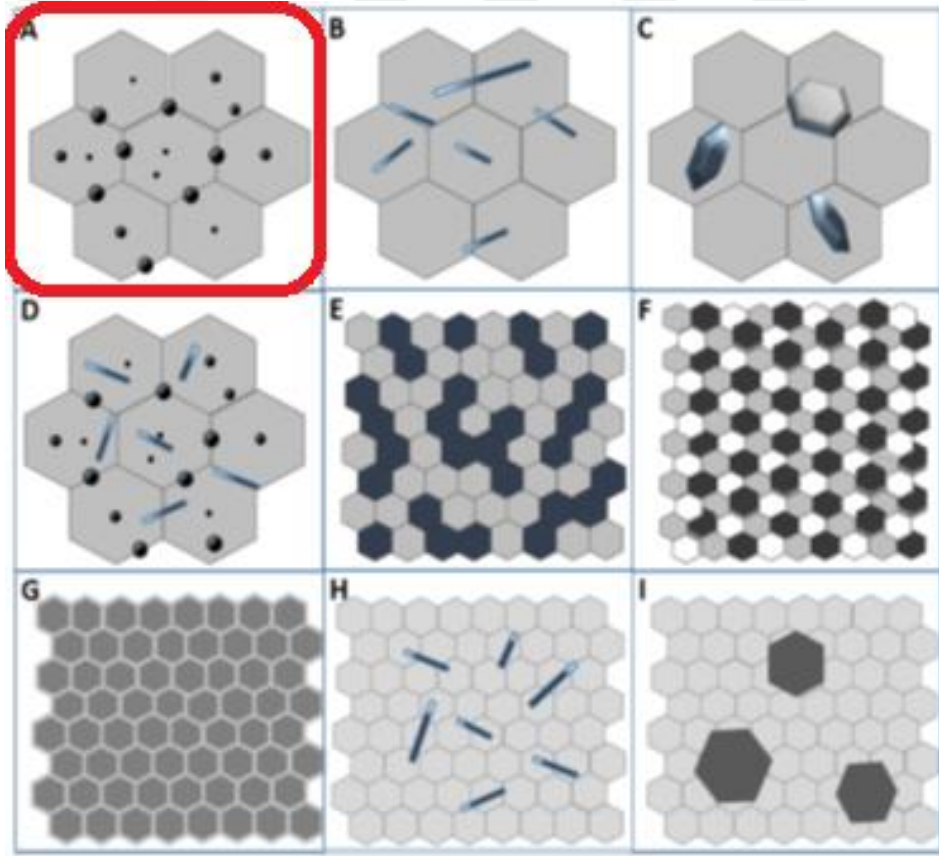
2.12.1. Seramik Matris Nanokompozitler (SMNK)

Seramik matris kompozitlere (SMK), malzemenin, termal ve kimyasal stabilitesini sağlamak ve aşınma direnci gibi özelliklerini geliştirmek için kasıtlı olarak daha farklı seramik fazlar eklenir. Diğer taraftan seramiklerin temel dezavantajı kırılganlıkları ve düşük sertlikleridir.

Seramik matris nanokompozitlerin geliştirilmesi yoluyla bu sınırlamalar ortadan kaldırılmaya başlanmıştır [130].

SMNK'lerin sentezlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları: geleneksel toz yöntemi; polimer öncü yolu (polymer precursor route); spre-piroliz (spray-pyrolysis); buhar teknikleridir (CVD ve PVD). Kimyasal yöntemler ise; sol-jel yöntemi, koloidal ve çökeltme tekniği (colloidal and precipitation) ve şablon sentezi (template synthesis) sayılabilir [125].

Seramikler çok çabuk çatlayabilir ve çatlak yayılımı yoluyla da kolayca kırılır. Bunu önlemek için seramiğin matrisine sünek metal faz ekleyerek daha iyi mekanik özelliklere (sertlik ve kırılma tokluğu vb.) sahip seramikler elde edilebilmektedir. Takviye malzemelerinin yüzey alanı ile hacim arasındaki ilişkisi SMK'larda yapı-özellik ilişkisinin anlaşılması için hayati öneme sahiptir. Tipik kompozit nanokristalin yığın (bulk) yapıları şekil 2.20'de gösterilmiştir [130].



Şekil 2.20. Seramik malzemeler için ortak (nano) kompozit yapıların şeması [130].

Şekil 2.20A'da, mikro matris içinde tanecik içi ve tanecik arasında yerleşmiş mikro/nano kompozit gösterilmektedir. B'de, mikro matris içine gömülü uzatılmış nano takviyelerden oluşan mikro/nano kompozit. C'de, mikro matris içine gömülü levha benzeri nano takviyeler ile güçlendirilmiş mikro/nano kompozit verilmiştir. D'de, mikro matris içinde hem yuvarlatılmış

hem de uzatılmış nano takviyeleri içeren mikro/nano kompozit, E’de, birbirine karışmayan ultra ince fazdan yapılan iki fazlı kompozit, F’de, üç (veya daha fazla) fazdan oluşan ve birbirine karışmayan çok fazlı kompozit, G’de, nano/nano tabaka türünde kompozit, H’de, ince bir matris içine gömülü nano veya mikro lifler, I’da ise ince bir matris içine gömülü geniş ikinci faz çökeltisi görüntüleri yer almaktadır.

Partiküllü (parçacıklı) kompozitler, parçacıklar olarak başlayan en az bir faz ile oluşturulur. Bazı durumlarda, ikinci faz, erimiş polimer veya sıvı metal gibi bir sıvı iken, bazen parçacıklar arasındaki boşlukları doldurmak için bir buhar kullanılır. Çoğu durumda, başlangıç yapısı iki veya daha fazla karıştırılmış katı tozdan oluşur [131].

Seramikler için en yaygın nanokompozit yapılar, içinde mikronik boyutlu nanopartiküllerin gömülü olduğu bir matristen oluşur. Şekil 2.20A’da gösterildiği gibi nanopartiküller, tane sınırlarında, taneler arasında veya tanecik içinde yer alarak özellikle nanodağılımlı matris tanelerine gömülebilir [125]. Bu çalışmada, Şekil 2.20A’da renkli çerçeve ile belirtilen nanokompozit yapı üzerine çalışılmıştır.

2.12.2. Nano Tozların Sinterlenmesi ve Tane Büyüklüğü

Seramik malzemelerin tane boyutunun azaltılması, seramiklerde hem mekanik hem de fiziksel alanda önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Geleneksel tozlar için yoğunlaştırma işlemi iyi bilinirken, nanotozlar için bu durum hem teorik hem de pratik açılarından zorluklar ortaya çıkarır. Bu zorluklardan birincisi, nanopartiküllerin çok geniş yüzey alanı nedeniyle, nanotozların topaklanması (aglomer oluşumu) yoğunlaştırma sürecini olumsuz bir şekilde etkilediği için önemli bir sorundur. Diğer bir sorun ise, malzemeyi nano boyutta sinterleme sorunlarıdır. Sinterleme sıcaklıkları tane boyutuna göre değişmektedir. Nano ölçeğe ulaşıldığında sinterleme sıcaklığının değişip değişmediği önemli bir sorundur. Nano tozlar termodinamik açıdan bakıldığında oldukça kararsızdırlar. Nanokristal tozların birim hacim başına düşen yüzey alanında, aşırı geniş yüzey alanını azaltma eğilimi, nanomalzemelerin sinterleme sürecini yürüten mekanizmasını oluşturur [132].

2.12.3. Nanokompozitlerde Sertlik ve Mukavemet

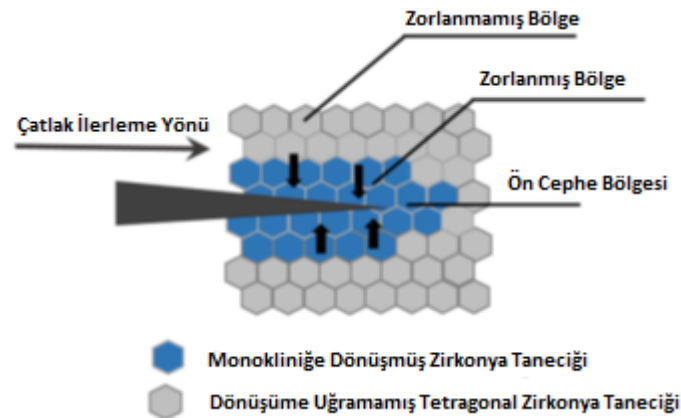
Nanokristal malzemelerin mekanik davranışı ile ilgili literatür incelendiğinde; nanokristal malzemelerin, aynı kimyasal bileşime sahip iri taneli çoklu kristal (polycrystalline) malzemelere göre akma stresine (yield stress) ve mikro sertliğe (Vickers Microhardness - Hv) karşılık gelen malzemedan 2–10 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Aslında, katkı maddeleri veya ikinci faz partikülleri matris fazında çözünmez, bu yüzden sıradan tane boyutlu seramiklere nanokristalin ikinci fazların eklenmesiyle, nano partiküller matristeki grainleri sıkıştırarak matrisin kinetiğini azaltır. Böylece matris fazının tane büyümesinin önüne geçilir. Bu sayede hem mukavemeti daha yüksek hem de iletkenliği azalmamış malzemeler üretilmektedir [132].

2.12.4. SMNK 'de Kırılma Tokluğu

Kırılma tokluğu, bir malzemenin çatlak oluşumuna ve yayılmasına karşı malzemenin direncini ifade eden bir terimdir. Bir malzemenin çatlak oluşurken veya kırılmadan önce enerjiyi emme yeteneği olarak da tanımlanmaktadır. Doğası gereği seramiklerin kırılma tokluğu düşüktür ve genellikle $1-5 \text{ MPa/m}^{1/2}$ aralığında yer alır. İkinci fazların eklenmesiyle seramik matrisli kompozitlerin kırılma tokluğu $6-20 \text{ MPa/m}^{1/2}$ arasında değer almaktadır. Kırılma tokluğundaki bu iyileşmenin nedeni matris fazı ile ikincil fazın arasındaki etkileşimdir. Matriste oluşan çatlakta, ikincil faz olarak elyaf, visker, tanecik vb. malzemelerin kullanılmasıyla çatlağın uç kısmında oluşan gerilme dağılımını azaltarak kompozitlerde çatlağın ilerlemesi önlenir [132].

Bu tür çatlakların önlenmesinde kullanılan etkili yöntemlerden bir diğeri ise dönüşüm toklaşmasıdır. Şekil 2.21'de gösterildiği gibi matrisi oluşturan yapı, faz dönüşümü gerçekleşmemiş tetragonal zirkonyadır. Gerilme sonucunda oluşan çatlakta gerilmeden oluşan strese bağlı olarak malzemede faz dönüşümü gerçekleşir ve monoklinik zirkonya fazı oluşur. Oluşan bu faz çatlağın ilerlemesini önlemektedir.



Şekil 2.21. Dönüşüm toklaşması gösterimi.

Bu martensitik dönüşüm, yaklaşık %3-5 aralığında hacim genişlemesini içerdiğinden ve büyük bir kayma gerilimi (yaklaşık %7) oluşturduğundan çatlak ucunda bir sıkıştırma gerilimini indükler ve sertleştirme etkisi ile çatlak yayılmasını önler [132].

2.12.5. Nanokompozit Seramiklerin Sentezlenmesi

Nanokompozit seramiklerde mükemmel mekanik özellikler elde etmenin en önemli unsurlarından birisi matris içindeki ikinci fazın homojen olarak dağılmasıdır. Ancak nanokristallerin yüzey alanının çok yüksek olması homojen dağılımı zorlaştırmaktadır. Doğal olarak tozların topaklanma eğilimi yüksektir. Bu durum da malzemenin dayanıklılığını olumsuz etkileyecek ve kırılabilirliği artıracaktır. O nedenle kompozitlerin sentezlenme aşaması önemlidir. Ancak sinterlenmiş kompozit seramiklerin mikroyapısı ve özellikleri literatürde çok az tartışılmıştır. Bu tür çalışmaların literatüre kazandırılmasına ihtiyaç vardır. Bazı nanokompozit seramik tozların sentezlenme yöntemleri ve hangi malzemelerin sentezlendiği Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Nanokompozit seramik tozların sentez yöntemleri [130].

Sentez Türü	Kompozit Türü
Mekanokimyasal	Oksit/Oksit Oksit/Oksit olmayan Oksit olmayan/Oksit olmayan
Polimer Öncül (Polymer precursor)	Oksit/Oksit olmayan Oksit olmayan/Oksit olmayan
Buhar Fazı	Oksit/Oksit Oksit olmayan/Oksit olmayan
SHS	Oksit/Oksit olmayan Oksit olmayan/Oksit olmayan
Sol-Jel	Oksit/Oksit Oksit/Oksit olmayan Oksit olmayan/Oksit olmayan
Birlikte Çöktürme (Co-precipitation)	Oksit/Oksit
Solüsyon Yakma (Solution combustion/ Spray decomposition)	Oksit/Oksit Oksit/Oksit olmayan
Yüzey Modifikasyonu (Surface modification Route)	Oksit/Oksit olmayan

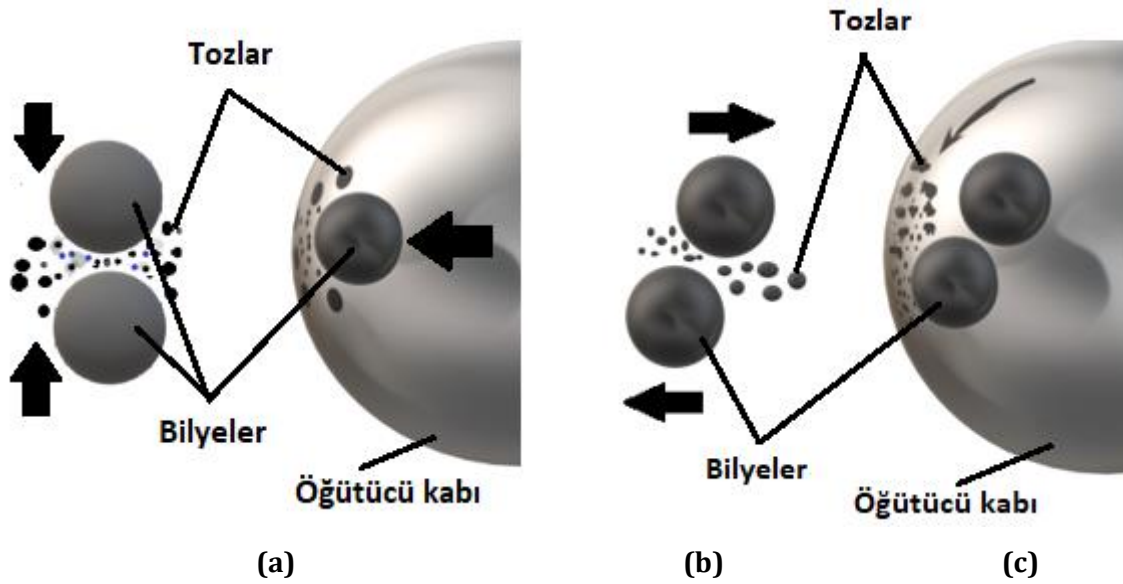
2.13. Mekanokimyasal Yöntem ve Özellikleri

Mekanokimyasal yöntem genelde malzeme sentezlemede, metallerde alaşım oluşturmada ve farklı tür malzemelerden kompozit oluşturmada öğütme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında gezegensel öğütücünden sadece kompozit oluşturmada öğütücü olarak faydalanılmıştır. Dolayısıyla kimyasal bir olay gerçekleşmeden fiziksel öğütme üzerine yoğunlaşmış olup çalışmanın kimyasal tepkime ile sentezleme kısmına değinilmemiştir.

Yüksek enerjili öğütme sırasında yeni yüzeylerin ortaya çıkması, kafes kusurlarının oluşması ve toz karışımlarının aktivasyonu meydana gelir. [133]. Bu işlem, değirmen içindeki toz ve bilyeler arasında farklı tipte kesme, sürtünme ve darbe kuvvetlerinin oluşumu mekanizmasıyla gerçekleşir. Ayrıca tozlara uygulanan mekanik kuvvetlerin etkisiyle yüzey alanı genişlemiş ve yeni yüzeyleri açılmış reaktantların birbiri içine gömülmesi sağlanmaktadır. Böylelikle normal şartlarda reaksiyonun sürmesi için gerekli olan enerjiye ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleşmektedir [134-136].

2.13.1. Gezegenel Bilyeli Öğütücülerde Tozlara Etki Eden Kuvvetler

Gezegensel bilyeli öğütücüde bilyeler ve kavanoz arasındaki tozlara etki eden başlıca kuvvetler şekil 2.22'de gösterilmiştir. Bunlar, etki kuvveti, kesme kuvveti ve sürtünme kuvvetleridir.



Şekil 2.22. Bilyeler ve öğütücü kabı (kavanoz) arasında a) Etki kuvveti, b) Kesme (shear) kuvveti, c) Sürtünme kuvveti ile oluşan parçacık küçülmeleri.

Etki kuvveti, bilyelerin birbirleriyle çarpışması sonucu olabildiği gibi bilyeler ile kavanoz duvarı arasındaki çarpışmalardan da ortaya çıkar (Şekil 2.22a). Kesme (shear) kuvveti, zıt yönde hareket eden bilyelerin çarpışırken arada kalan tozlara kesme kuvveti uygulanması sonucu ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.22b). Sürtünme kuvveti ise, kavanoz içinde dönen bilyelerin dönme sırasında kavanoz duvarına sıkışan tozlara sürtünerek ortaya çıkan kuvvetlerdir (Şekil 2.22c). Tüm bu çarpışmalar sonucunda yeterince öğütülen tozlar küçülür ve fiziksel olarak birbirinin içine gömülür ve kompozitleri oluştururlar. Daha uzun süreli öğütmelerde ise kimyasal

tepkimler oluşturarak sentezlemeyi gerçekleştirirler. Süreler daha da uzatıldığında kristal yapıların bozulmaya başladığı ve amorf yapıların oluştuğu görülmüştür.

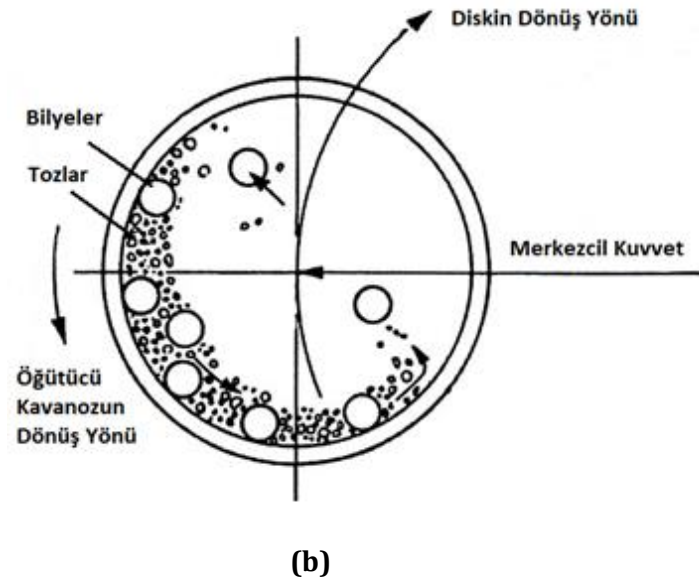
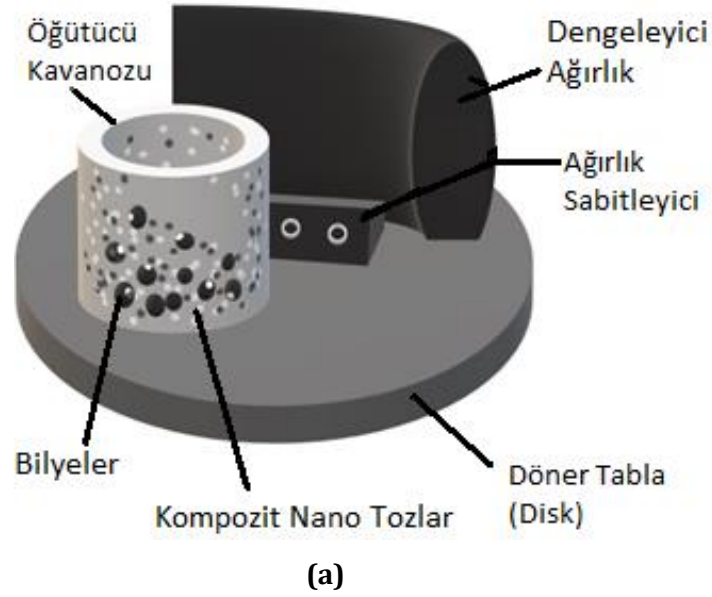
2.13.2. Gezegensel Bilyeli Öğütücü Özellikleri

Çok farklı türde öğütücüler bulunmaktadır. Bu öğütücülerde, içerisinde öğütülen maddenin cinsine, miktarına (2 g'dan başlayıp 10 ton'a kadar) ve dönme yönü ve şekline göre (yatay, düşey vb.) farklı sınıflandırmalar yapılabilmektedir. Bu çalışmada laboratuvar ortamında nanomalzemelerle deneyler yapıldığı için gezegensel bilyeli öğütücü türleri üzerine yoğunlaşmıştır. Gezegensel bilyeli öğütücüler de marka ve modeline göre tekli, ikili, dördü kavanoz şeklinde kullanılmaktadır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Tek kavanozlu gezegensel bilyeli öğütücü.

Gezegensel bilyeli öğütücü, gezegen sistemine benzer bir yapıyı içermektedir. En altta dairesel hareket edebilen disk şeklinde bir tabla bulunmakta ve bu disk üzerinde bilye ve tozların konulacağı bir kavanoz bulunmaktadır. Disk dönerken kavanoz da kendi etrafında dönebilmektedir. Cihaz belirli bir süre çalıştıktan sonra dönüş yönünün tersine hareket edebilmektedir. Cihazın dönme sırasında dengesini koruyabilmesi için de ayrıca dengeleyici ağırlık ve sabitleyicisi bulunmaktadır (Şekil 2.24a).



Şekil 2.24. a) Toz ve bilyelerin kavanoz içinde yer aldığı gezegensel bilyeli öğütücü, b) öğütücü kavanozunun üstten görünümü [136].

Öğütücü kavanoz ve bilyeler seçilirken kullanılan malzemelere dikkat etmek gerekir. Bilye ve kavanozun uyguladığı kuvvetlerle parçalan ve diğer tozlara karışan farklı sertlikteki yapılar tercih edilmemelidir. Türleri ve sertlikleri birbirine yakın malzemeler seçilmesi deneyin başarısını etkileyecektir. Örneğin toz malzeme olarak Zirkonya kullanıldığında, Zirkon veya Agat bilye ve kavanoz tercih edilmelidir. Bu özelliğe dikkat edilmediğinde tozların içine kavanozdan veya bilyelerden yabancı parçaların karışma ihtimali bulunmaktadır.

Öğütücü diski bir yöne döndüğünde kavanoz da diğer yöne döner. Merkezci kuvvetin etkisiyle bilyeler hareket etmeye ve tozlara kuvvet uygulayarak onları öğütmeye başlar (Şekil 2.24b).

2.13.3. Öğütme Sürecini Etkileyen Parametreler

Öğütülen tozların yapısını belirleyen önemli parametreler,

- Öğütücü türü
- Bilye-toz oranı
- Öğütme haznesi
- Kavanozun (haznenin) doluluk oranı
- Öğütme atmosferi
- Öğütme bilyelerinin boyutu, tipi ve boyut dağılımı
- Öğütücünün sıcaklığı
- İşlem kontrol kimyasalı
- Öğütme süresi
- Öğütme hızıdır.

Her bir parametre öğütme sürecini etkilediği gibi bu parametreler birbirinden de etkilenmektedir [137]. O nedenle literatür araştırmasında bu parametrelerin değişim etkileşimi göz önünde bulundurulmalıdır. Öğütme sürecini etkileyen parametreler aşağıda ayrı başlıklar halinde verilmiştir.

Öğütücü Türü, mekanik öğütme işleminde farklı türde öğütücüler kullanılmaktadır. Öğütücü türünün farklı olmasını sağlayan unsurlar, kullanılacak tozun (veya sıvının) miktarı, işlem hızı, öğütme sıcaklığı ve tozların kirlenme miktarını azaltabilme özellikleri bakımından birbirinden ayrılırlar [138].

Bilye-Toz oranı seçimi, kullanılan toplam bilye ağırlıklarının, tozların ağırlığına oranı, öğütme işleminde önemli bir değişkendir. Bilye:toz oranı, 1:1'den 120:1'e kadar geniş bir aralıkta kullanılmaktadır [139]. Laboratuvar ölçekli küçük öğütücülerde (gezegensel bilyeli öğütücü vb.) genellikle 10:1 oranı kullanılmaktadır. Yapılan literatür araştırmaları göstermiştir ki, bilye-toz oranı arttıkça alaşımlama (veya kompozit oluşturma) süresi azalmaktadır [121]. Çünkü bu oran arttıkça daha fazla bilye ile daha fazla miktarda enerji tozlara aktarılacak ve oluşum için geçen süre azalacaktır. Örneğin küçük bir öğütücüde Ti ile %33 Al alaşımında bilye-toz oranı 10:1 olduğunda 7 saatte sonuca ulaşılrken, bu oran 50:1 yapıldığında 2 saatte sonuca ulaşıldığı görülmüştür [121]. Benzer şekilde, düşük bilye:toz oranları kullanıldığında yarı kararlı fazlar oluştuğu gözlenirken yüksek oranlarda kararlı fazlar oluştuğu gözlenmiştir [137].

Öğütme haznesi, öğütme kavanozunun iç duvarlarına bilyeler çarptığında hazneden toz parçacıkları kopabilmektedir. Bu durum tozların kirlenmesine ve bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. O nedenle kullanılan tozların sertliğine yakın sertlikteki hazne ve bilye kullanmak tercih edilen bir durumdur [137].

Öğütücü kavanozun doluluk oranı, hem bilyelerin enerjilerini tam olarak tozlara aktarabilmeleri hem de tozların serbestçe hareket edebilmeleri için kavanozda yeterince boş alan oluşturulmalıdır. Bu oranın genellikle %50 yi aşmamasına özen gösterilmelidir [137].

Öğütme atmosferi, öğütme atmosferinin en büyük etkisi tozların kirlenmesi üzerinedir. Öğütücüdeki kuru öğütmelerde, metal ve alaşım eldesinde oksijenle (veya Azotla) temas malzemede yanmaya yol açtığı için öğütme kavanozunun inert bir ortamda (Argon veya Helyum gazı altında) açılması gerekmektedir [138].

Öğütme bilyelerinin boyutu, genel olarak, büyük boyutlu ve yoğunluğu yüksek bilyeler tozların üzerine daha fazla çarpma enerjisi bırakacakları için daha çok tercih edilirler. Elde edilen tozların yapısı bilye boyutuna bağlıdır [140].

Öğütücünün sıcaklığı, çok yüksek hızlar ve sürelerde kullanıldığında yanma gerçekleşeceği için öğütücünün sıcaklığı kullanılan malzemenin yeniden kristalize olmasına neden olabilecektir [141].

İşlem kontrol kimyasalı, öğütme sırasında parçacıklar arasındaki soğuk kaynaklanmayı azaltarak parçacıkların hazneye ve öğütücü bilyelere yapışmasını engellemektedir. Parçacıkların aglomerasyon ile bir araya gelerek topaklanmalarını da önlemektedir. Bu kimyasal maddeler katı, sıvı veya gaz olabilmektedir [137].

Öğütme süresi, öğütme süresinin çok uzaması faz dönüşümüne neden olabilecektir. O nedenle öğütme süresi yeterli miktarda olmalıdır [137]. Yapılan çalışmalarda öğütülen malzemenin örgü parametresi, öğütmeye karışan iki metal malzemenin örgü parametreleri arasında bir değer alır [137].

Öğütücü Hızı Etkisi, gezegensel bilyeli öğütücülerde kullanılan bilyelerin hızı aktivasyon açısından önemlidir [142]. Bilyeli öğütücülerde kritik hızın üzerine çıktığı zaman, bilyeler de hızlı hareket edeceklerinden bilyeler haznenin iç duvarından aşağıya doğru düşmezler ve tozlarda bir çarpma etkisi yapmazlar. Bu yüzden maksimum hız, bilyeler aşağıya düşebilsin ve maksimum çarpma enerjisi üretebilsin diye bu kritik değerden düşük olmalıdır [141].

2.13.4. Gezegensel Bilyeli Öğütücüde Bilyelerin Hareket Modları

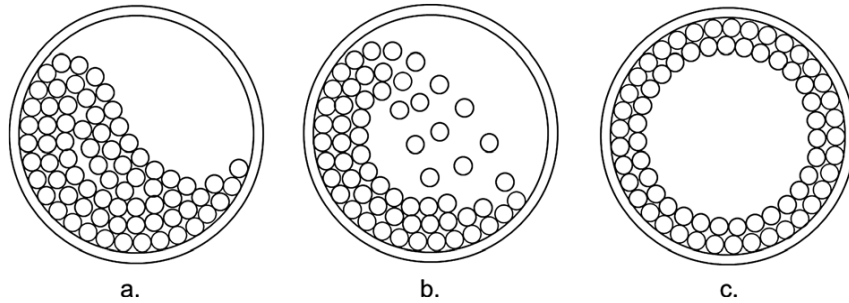
Literatürde gezegensel öğütücülerdeki bilyelerin dönme şekillerine göre farklı isimlendirildiği görülmüştür. Gezegensel bilyeli öğütücülerde yaygın olarak Şekil 2.25'deki hareket modları görülmektedir. Bunlar;

Basamak (Cascading) modu, bu harekette bilyeler birbiri üzerinde hareket ederek havada uçmadan tozları öğütürler. Öğütücünün hız miktarı diğer hareketlerin hızına göre daha düşüktür (Şekil 2.25a).

Şelale (Cataracting) modu, bu harekette bilyeler daha fazla hızlanarak uçmaya başlarlar (Şekil 2.25b).

Dönme (Rolling) modu, bu modda bilyeler sadece kavanoz duvarında dönme hareketi yaparlar. Dolayısıyla sadece kavanoz duvarına ve bilyelere yapışan tozlar üzerinde öğütme yapılır. Dönme modu aslında istenmeyen bir hareket modudur. Diğer hareket modları içinde en fazla hızla elde edilen hareket şeklidir (Şekil 2.25c) [143].

Aktif bir öğütmenin olabilmesi için öğütücü dönme (rolling) moduna geçmeden öğütme gerçekleşmelidir. Öğütücüdeki bilyelerin dönme (rolling) moduna geçme durumu; malzemenin türüne, miktarına, öğütücü hızına, bilye sayısına ve kuru ya da ıslak malzeme olması gibi birçok kritere bağlı olarak değişmektedir. Öğütme deneylerine başlamadan önce yeterli literatür araştırması yapılarak dönme hızı, bilye sayısı vb. özellikler belirlenmelidir. Farklı türde malzemelerin öğütücülerdeki hareketleri için araştırmalar hala devam etmektedir.

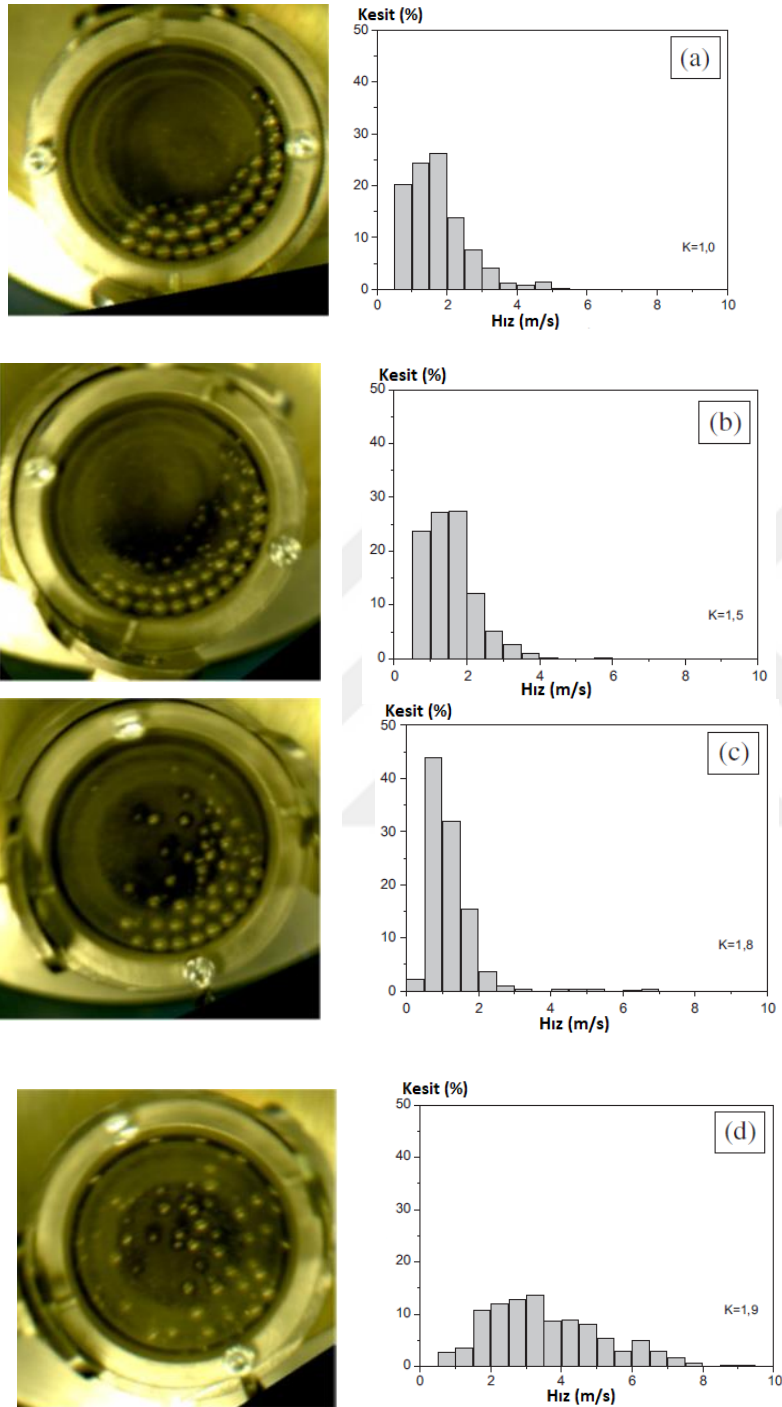


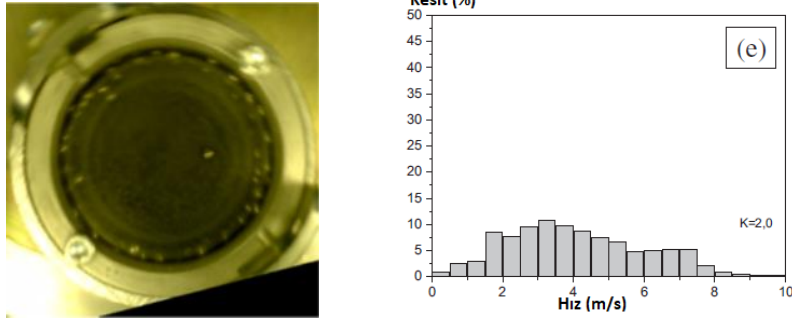
Şekil 2. 25. a) Basamak modu (cascading), b) şelale modu (cataracting), c) Dönme modu (rolling) [143].

Şekil 2.26'da Rogachev ve arkadaşlarının (2015) yaptığı gezegensel bilyeli öğütücü deneyinde bilyelerin öğütücü içindeki hareketleri video kaydına alınarak anlık görüntülerin resimleri ile birlikte bilyelerin hız ve ivmeleri hesaplanmıştır. Hızların yüzdelik kesit değerleri grafik olarak verilmiştir [144].

Bu çalışmanın sonucunda en yüksek ivme değerinin Şekil 2.26a'daki basamak (cascading) moduna ait olduğu tespit edilmiştir. Kavanozun hızının diskin dönme hızına oranı K değeri olarak belirlemişlerdir. Şekil 2.26 grafiklerinde K değerleri belirtilmiştir. K değerleri 1,0 ile 2,0 arasındaki değerler seçilmiştir. K değerinin 1,5 olduğu Şekil 2.26b'de tutuşma sıcaklığının en düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca ortalama ivme değerinin en büyük değerinin Şekil 2.26a (K=1) ve sonraki değerin Şekil 2.26b (K=1,5) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak,

Rogachev ve ark.ları (2015), durağan haldeki bilyelerin de mekanik aktivasyonda etkin rol aldığı şeklinde bir hipotez öne sürmektedirler.



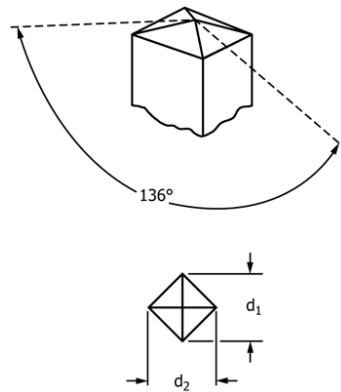


Şekil 2.26. Gezegensel bilyeli öğütücüde farklı hızlarla döndürülen bilyelerin anlık görüntüleri ve yüzdelik kesit olarak hız grafikleri [144].

2.14. Vickers Sertlik Ölçme Yöntemi ve Uluslararası ASTM Standartları

Seramik malzemenin dislokasyon hareketlerine veya plastik deformasyona karşı gösterdikleri dirence sertlik denir. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektroseramiklerde genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışılır. Sıcaklık arttırıldığında; tane büyümesi nedeniyle veya esneklik katsayısında oluşan küçük bir azalma sebebiyle sertlik genellikle düşer. Dayanıklılık ise yakıt pilleri uygulamalarında önemli bir özelliktir. Çünkü yakıt pillerinden yüksek güç elde edebilmek için seri olarak bağlanırlar. Bu durum onların dayanıklılığını düşürür ve yakıt hücresinin zarar görerek çalışmasını engeller [145].

İngiliz Vickers firmasının, araştırmacıları, Robert L. Smith ve George E. Sandland tarafından, 1921 de Brinell metoduna alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde, tepe açısı 136° olan elmas kare piramit baskı elemanı olarak kullanılır (Şekil 2.27). F yükü ile malzemeye belirli kuvvet oranlarında ve belirli sürelerde kuvvet uygulandığında piramit uç, numune üzerinde dörtgen iz oluşturur. Bu izin köşegenleri ölçülerek d_1 ve d_2 uzunluklarının aritmetik ortalaması alınır. Hesaplanan ortalama köşegen uzunluğundan iz alanı hesaplanarak formül 2.8'de yerine konularak sertlik değerleri bulunur.



Şekil 2.27. Vickers deneyinde kullanılan piramit ve oluşturduğu iz [146].

Burada kullanılan birimler ise, d iz köşegenlerinin ortalaması (mm), F uygulanan yükü (kg) olup $d=(d_1+d_2)/2$ formülü ile hesaplanır. d_1 ve d_2 ölçülen köşegen uzunluklarıdır (Şekil 2.6.1). Vickers sertlik değeri HV ile gösterilir ve aşağıdaki gibi formülüne edilir.

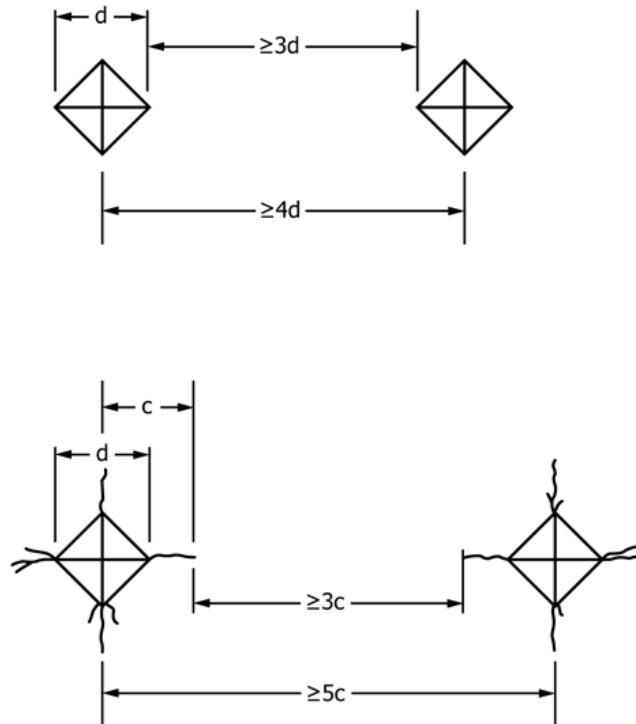
$$\text{Vickers Sertlik Değeri (HV)} = \text{Katsayısı} \times \frac{\text{Test Yüğü (F)}}{\text{İz Alanı (A)}} = \left(\frac{N}{\text{mm}^2} \right) \quad (2.8)$$

değerler yerine yazılırsa,

$$HV = 0,102 \times \left(2F \cdot \frac{\sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} \right) = 0,189 \times \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (2.9)$$

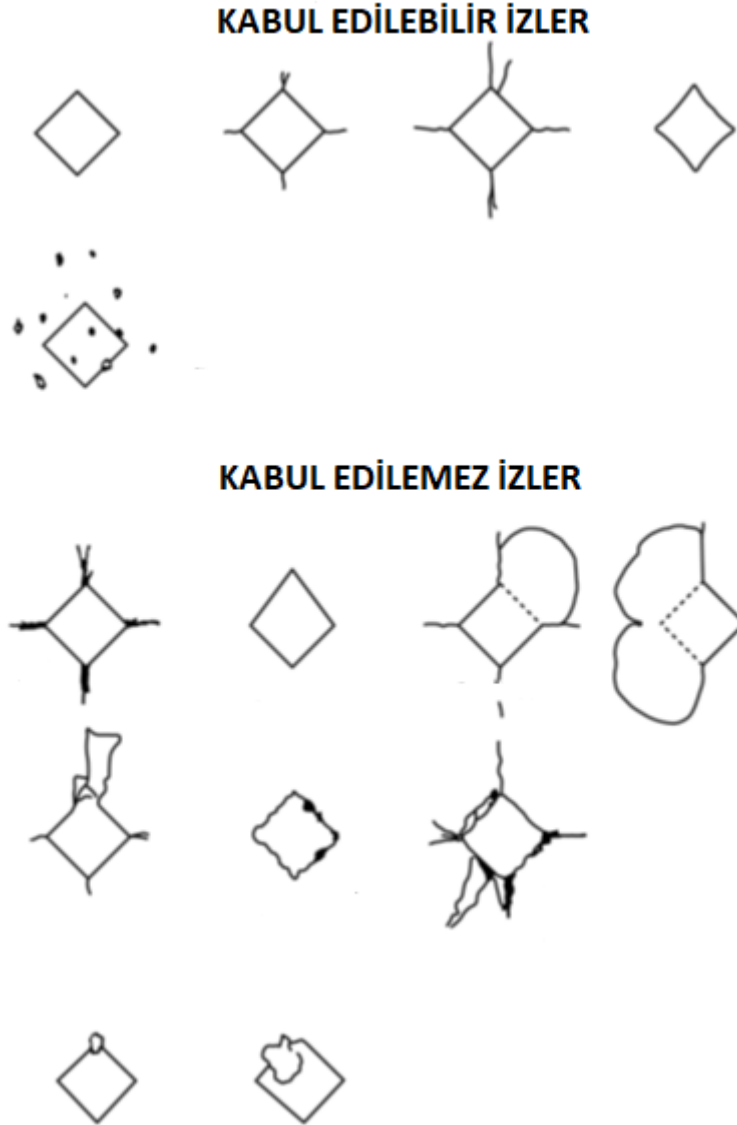
Eşitliği elde edilir. Vickers sertliği, metallerin yanı sıra seramik malzemelerin de sertliğinin ölçümünde güvenilir bir ölçüm yöntemidir [147]. Ancak seramik numunelerin sertlik ölçümü yapılırken her ne kadar sinterleme sonrası seramik malzeme yüzeyi parlak olsa da, oluşan izler görünmeyebilir. Bu tür durumlarda, parlatma veya cilalama işleminin uygulanması gerekir.

İleri seramikler için kullanılan uluslararası kullanılan ASTM (American Society for Testing and Materials) C1327-15 standardına göre numune yüzeyinde oluşturulan iki iz arası uzaklık Şekil 2.28' de gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Numune üzerindeki iki izin aralarında olması gereken mesafeler [146].

Vickers sertlik deneyinde seramikler üzerinde çalışmak diğer sert metallere göre daha zordur. Bu zorluk daha çok oluşan izlerin netliği konusundadır. Seramikler üzerinde uygulanan kuvvetle birlikte yer yer çatlamalar veya kabartı şeklinde bozulmalar meydana gelmektedir. Bu konuda hangi izlerin kabul edilebilir olduğu aynı ASTM standardında Şekil 2.29’da belirtilmiştir [146].



Şekil 2.29. ASTM C1327–15 standardına göre kabul edilebilen ve kabul edilemeyen izlerin görüntüsü [146].

Genel olarak Vickers sertlik ölçme metodu 3 bölüme ayrılır. Bunlar; makro sertlik, düşük yük altında sertlik ve mikro sertliktir. Ölçme metodları ve uygulanan yükler Tablo 2.5’te gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Vickers sertlik ölçüm metodları ve uygulanan yükler [148].

Vickers Sertlik Metodu	Test Durumu	Uygulanan Yükler Kgf (N)
Makro Vickers sertlik testi	$\geq HV 5$	$F \geq 49,03$
Düşük yüklü Vickers sertlik testi	$HV 0,2 - < HV 5$	$1,961 \leq F < 49,03$
Mikro Vickers sertlik testi	$HV 0,01 - < HV 0,2$	$0,09807 \leq F < 1,961$

Tablo 2.6’da ise, uygulanan kuvvetlere göre Vickers sertlik sembolleri yer almaktadır.

Tablo 2.6. Vickers sertlik sembolleri ve yük değerleri [149].

Sertlik Deneyi ^(a)		Düşük- kuvvet sertlik deneyi		Micro Vickers Sertlik Deneyi ^(b)	
Sertlik Sembolü	F Deney kuvveti anma değeri N	Sertlik sembolü	F Deney kuvveti anma değeri N	Sertlik Sembolü	F Deney kuvveti anma değeri N
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807

(a) 980,7’N dan büyük kuvvetleri uygulanabilir.

(b) Mikrosertlik deney kuvvetlerinin kullanılması tavsiye edilir.

2.15. Deneysel Yoğunluk Ölçümleri

Seramik malzemelerin yoğunluklarının ölçümü diğer metal malzemelerdeki gibi kolay olmamaktadır. En büyük sorun, seramik malzeme içine sıkışmış olan hava kabarcıklarının varlığıdır. Pratikte porözitenin önlenmesi %100 olarak sağlanamamaktadır. Toz halindeki numunelerden ziyade tablet veya bulk halindeki seramik numunelerin yoğunluk ölçümü sorun teşkil etmektedir. Teorik olarak hesaplanan yoğunluklar ise deneysel verilerle uyuşmamaktadır. Çünkü teorik yoğunluk hesaplarında atomik boyutta hesaplamalar yapılsa dahi seramik gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtılan numunelerin sıcaklık etkisinden dolayı, teorik yoğunluk ile deneysel yoğunlukları arasında ciddi farklılıklar oluşmaktadır. Bu nedenle literatürde uluslararası standartlara uygun olarak yapılan deneysel yöntem daha da önemli hale gelmiştir. Şekil 2.30’da deneysel olarak yoğunluk ölçme yöntemleri belirtilmiştir. Seramik tablet türü numuneler için genellikle Arşimet deney düzenekleri kullanılmaktadır.

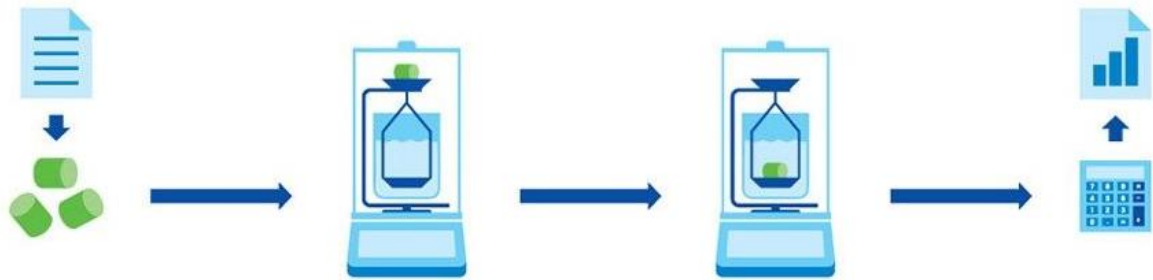
	Gravimetrik, Kaldırma Kuvveti	Gravimetrik, Yer Değiştirme	Piknometre	Dijital Yoğunluk Ölçer
Metotlar				

	Yardımcı sıvının kabı bir platformda veya terazinin altında duruyor.	Yardımcı sıvının kabı terazide duruyor.	Tanımlanmış hacimde cam kap.	osilasyon tüpü teknolojisi
Uygun olduğu alanlar	Katılar, Sıvılar (cam standart ağırlık)	Macunumsu maddeler (gama küresi ile) Sıvılar (cam standart ağırlık) Katılar	Sıvılar, Dağılımlar Toz Tanecikler	Sıvılar, Gazlar
Avantajlar	Hızlı proses, Numune büyüklüğü konusunda esneklik, Tartım cihazı kullanımı	Hızlı proses, Tartım cihazı kullanımı	Doğru metot, Tartım cihazı	Hızlı proses, Peltier elemanlarıyla tam sıcaklık kontrolü, Otomatik yoğunluk ölçümü, Küçük numune hacimleri
Dezavantajlar	Sıcaklığa duyarlı Numune çok dikkatli şekilde ısıtılmalıdır Hava kabarcıkları olmamalıdır	Sıcaklığa duyarlı, Geniş numune hacmi gerekli	Sıcaklığa duyarlı, Zahmetli, Zaman alıcı, Hava kabarcıkları olmamalıdır	Yapışkan numunelerde viskozite düzeltilmesi gerekir (modern cihazlarda mevcuttur).

Şekil 2.30. Deneysel yoğunluk ölçme yöntemleri [150-152].

2.15.1. Arşimet Yöntemiyle Yoğunluk Ölçümü

Seramik malzemelerin yoğunluk ölçümü için ASTM C-373 standardı kullanılır. Bu standarda göre, öncelikle numuneler ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüvde kurutularak hassas terazide tartılıp A değeri elde edilir. Daha sonra manyetik ısıtıcı 120 °C sıcaklığa çıkarılıp numuneler kaynayan su içerisine atılır. 5 saat süresince kaynatma işlemi devam ettirilerek oda sıcaklığına düşene kadar numuneler kendi halinde soğumaya bırakılır. Manyetik ısıtıcıdan alınan numuneler Arşimet terazisinde su içinde tartılarak B değeri elde edilir. Sıvının sıcaklığı bir termometre yardımıyla ölçülerek ρ_0 suyun o sıcaklıktaki yoğunluk değeri tespit edilir. Havanın yoğunluğu da $\rho_L = 0,0012$ olarak alınarak formülde yerine yazılıp numunelerin yoğunlukları hesaplanır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Arşimet yöntemiyle yoğunluk ölçümü [152].

Yoğunluk hesaplamasında kullanılan değerler,

ρ = Numunenin yoğunluğu

A = Numunenin havadaki ağırlığı

B = Numunenin yardımcı sıvıdaki ağırlığı

ρ_0 = Yardımcı sıvının yoğunluğu

ρ_L = Havanın yoğunluğu

olmak üzere, numune yoğunluğu;

$$\rho = \left[\frac{A}{(A-B)} \right] \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (2.9)$$

ile hesaplanır. Arşimet deneyinde sıvının sıcaklığı da dikkate alınmalıdır, çünkü sıvının her santigrat derecede değişmesi yoğunlukta değişimlere neden olur ve bu etki yoğunluğun üçüncü ondalık basamağında görülebilir. Bu nedenle deneyin yapıldığı sıvının sıcaklığı termometre ile ölçülerek o sıcaklıktaki sıvı yoğunluk değeri alınmalıdır.

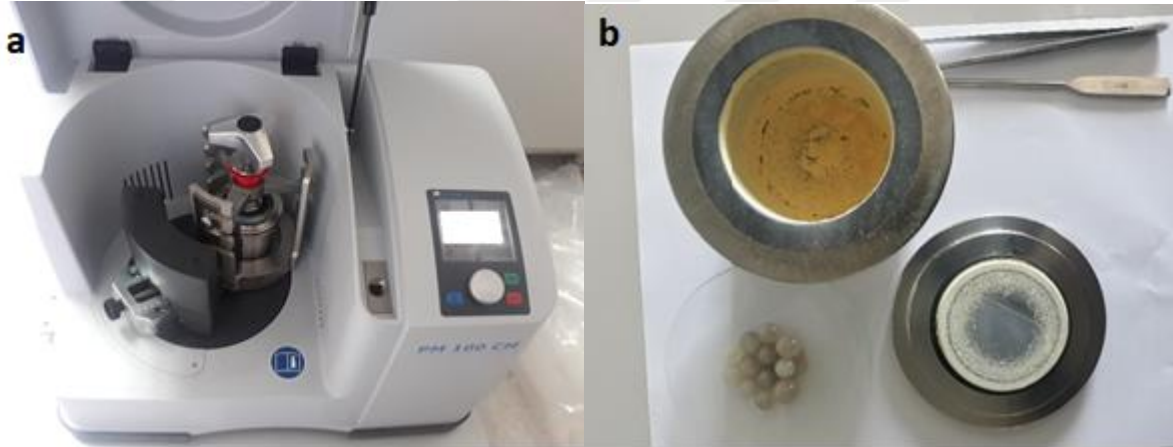
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu bölümde katı elektrolitlerin ve kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu, mikrosertlik ve iletkenlik ölçümleri süresince kullanılan cihazlardan bahsedilmiştir.

3.1.1. Gezegensel Bilyeli Değirmen (Öğütücü)

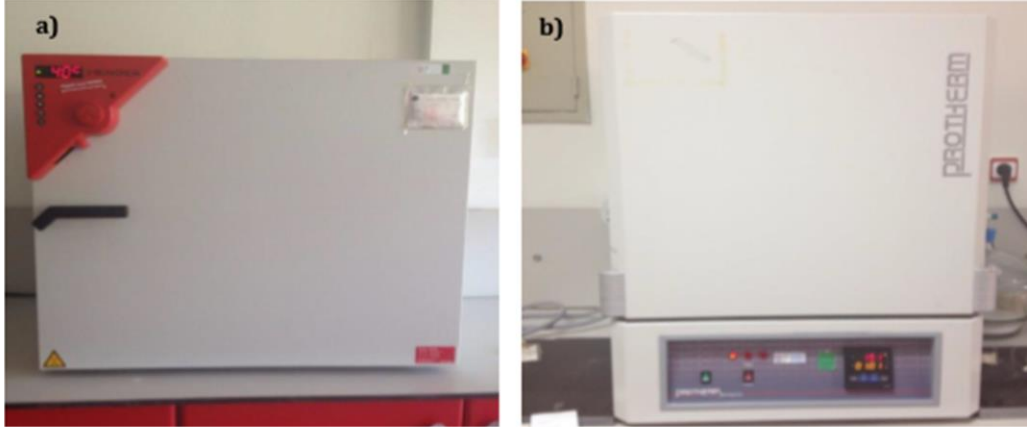
Pechini yöntemiyle üretilen jeller kurutulduktan sonra agattan yapılmış tek kavanozlu gezegensel bilyeli değirmende (Retsch, PM100CM) kuru öğütme yapılmıştır. Öğütmede kullanılan cihaz Şekil 3.1a'da ve kullanılan agat havan ve agat bilyeler Şekil 3.1b'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Gezegensel bilyeli öğütücü. b) agat kavanoz (havan) ve agat bilyeler.

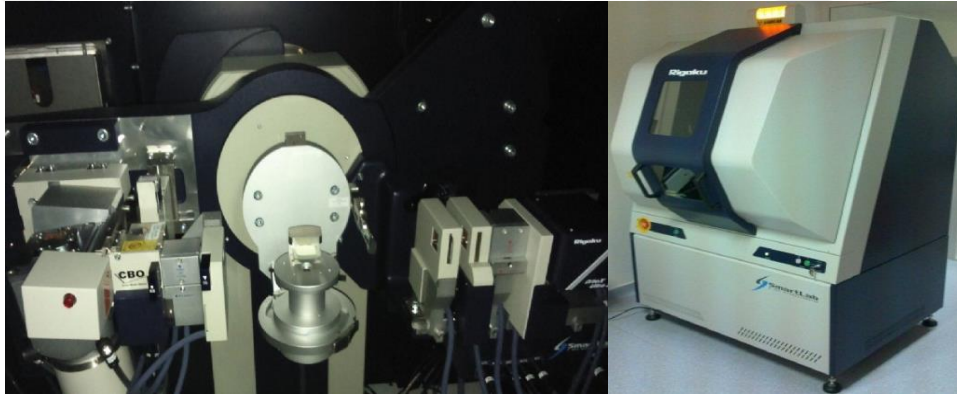
3.1.2. Etüv ve Yüksek Sıcaklık Kül Fırını

Toz halinde katı elektrolit sentezi süresince tüm kurutma işlemleri (5-300 °C) etüvde (Binder, FD 1115) gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması boyunca yapılan tüm sinterleme işlemlerinde yüksek sıcaklık (≈ 1600 °C) kül fırını (Protherm PLF 160/9) kullanılmıştır. Yapılan bütün ısı işlemler açık hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Etüv ve kül fırını doğrulamaları kalibrasyonu yapılmış termal çift ile sağlanmıştır. Isıl işlemlerin yapıldığı etüv ve fırın Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Isıl işlemlerde kullanılan a) etüv, b) kül fırını.

3.1.3. X-Işınları Toz Difraktometresi



Şekil 3.3. XRD cihazının içten ve dıştan görünümü.

XRD ölçümleri Şekil 3.3'teki XRD cihazı (Rigaku, Smartlab) ile yapıldı. Ölçümlerde 40 kV ve 30 mA' de elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanıldı. Numuneler 0,02 derece adım aralığında, 21,6746 °/da tarama hızında ve $7^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon dedektör (The D/teX Ultra 250) ile sayıldı. Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenerek örgü parametreleri hesaplandı. XRD desenlerinde gözlenen $\text{CuK}\beta$ ve $\text{CuK}\alpha_2$ pikleri ihmal edildi. İndislemelerde yalnızca $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturduğu pikler kullanıldı.

3.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM; Scanning Electron Microscope), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür.

Üretilen katı elektrolit tozların tane boyut ve yapıları SEM (Jeol Jem 6610) ile incelendi. Cihazla birlikte EDS sistemi ile belirlenmiş alan taraması ve seçilmiş alan X-ışını haritalanması yapılmıştır. Şekil 3.4'te SEM cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.4. SEM cihazı.

3.1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetri (TG) Analiz Cihazları

Numunelerin termal analizleri eşzamanlı DTA/TG (Perkin Elmer) sisteminde yapılarak sentezlenen malzemelerin termal kararlılıkları ve diğer ilgili termal özellikleri belirlenmeye çalışıldı (Şekil 3.5). Analizler, 10 (°C/da) ısıtma hızı ile oda sıcaklığından itibaren, 800 °C sıcaklıklara kadar, dinamik inert gaz atmosferinde, platin numune kapları içerisinde, ölçüm sonuçları alındı.



Şekil 3.5. DTA/TG Ölçüm Sisteminin Görüntüsü.

3.1.6 Yüzey Alanı Analizi Cihazı (BET)

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) cihazı (Micrometrics, TriStar II) ile pechini metodu optimizasyonu çalışmalarında üretilen katı elektrolit tozların ve üretilen kompozit tozların yüzey alanlarındaki değişim incelenmiştir. BET metoduyla 77 °K'deki sıvı azot ortamında, toz numune yüzeyine azot (N₂) gazının fiziksel adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak analiz yapılmıştır. Analizde kullanılan cihaz Şekil 3. 6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. BET cihazı açık ve kapalı iken.

3.1.7 Hidrolik Pres

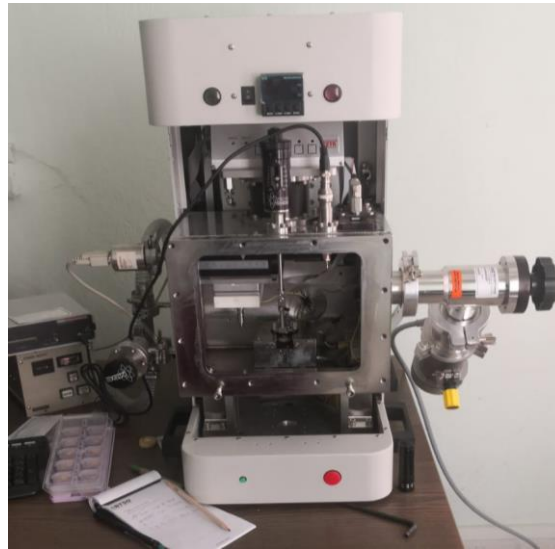
Toz halinde üretilen kompozit katı elektrolitler tek eksenli olarak preslendi. Presleme işlemi için, Şekil 3.7'de görülen manuel pres makinası (MSE MP10) ve 10 mm iç çapa sahip pres kalıbı kullanıldı.



Şekil 3.7. (a) Hidrolik pres, (b) pres kalıbı.

3.1.8. Sertlik Analiz Cihazı

Kompozit tozlar pelet haline getirilip sinterlendikten sonra numunelerin sertlik analizleri. UMT Microindenter (Bruker) derinlik hassasiyetli cihaz ile numunelerin sertlik değerleri ölçüldü (Şekil 3.8). Her bir numune için en az 10 bölgeden test yapılarak ortalama değerler alındı ve standart sapmalar hesaplandı. Numunelerin sertlikleri ölçülmeden önce seramik numuneler üzerinde cihazın oluşturduğu izlerin görünmesini sağlamak için numunelere cilalama (polishing) işlemi yapıldı.



Şekil 3.8. UMT Microindenter (Bruker). Derinlik hassasiyetli Sertlik ölçme cihazı.

Parlatma işlemlerinde Metkon marka otomatik kafalı Forcipol 2V cihazı kullanıldı (şekil 3.9).



Şekil 3.9. Otomatik kafalı parlatma cihazı.

3.1.9 Potansiyostat/Galvanostat Sistemi

Hidrolik pres ile preslenmiş, belirli bir sıcaklık ve sürede sinterlenmiş peletlerin iki nokta AC empedans analizi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Princeton Applied Research marka ve Parstat 2273 model potansiyostat/galvanostat empedans ölçüm sistemi ve Protherm marka fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan empedans ölçüm cihazı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Empedans cihazı.

3.1.10. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) inorganik ve organik malzemelerin eş zamanlı mikro/nano ve kristal yapısının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Özellikle biyolojik, polimerik

ve nano yapılı malzemelerin yüksek çözünürlük (HR) ya da yüksek kontrast (HC) modunda görüntülenmesi için uygundur. TEM görüntüleri Hitachi HighTech HT7700 ile alınmıştır (Şekil 3.11).

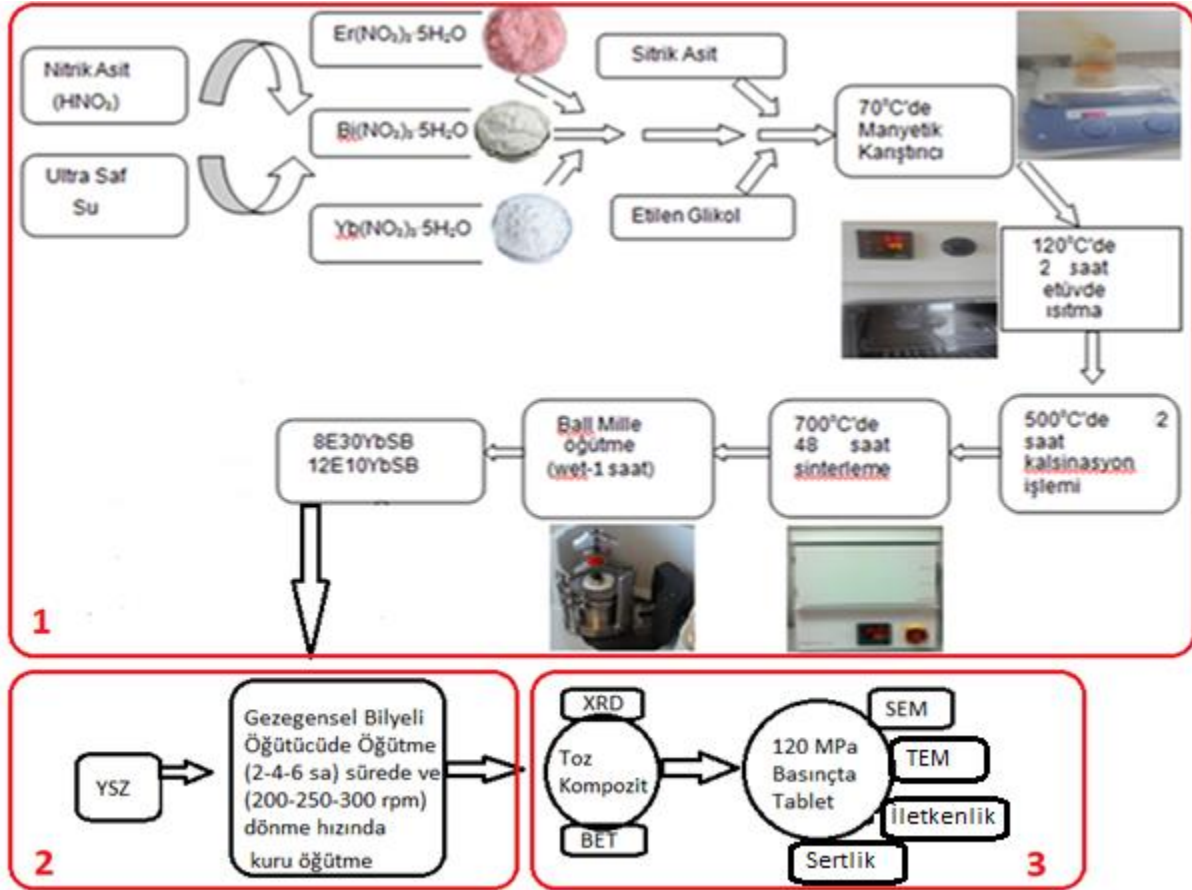


Şekil 3.11. Geçirimli Elektron mikroskobu (TEM).

3.2. Yöntem

3.2.1. Matris Malzemenin Üretilmesi ve Sol-Jel Pechini Yöntemi Optimizasyonu

Şekil 3.12'deki yol haritası izlenerek sol-jel pechini yöntemiyle bizmut oksit tabanlı başlangıç tozları üretilmiştir [153,154]. Matris malzemenin üretilmesi için kullanılan madde miktarları Tablo 3. 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Deney süreç tablosu.

Tablo 3.1. Sentezde kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Numune kodu	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (%mol)	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (%mol)	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (%mol)
8E30YbSB	8	30	62
12E10YbSB	12	10	78

Şekil 3.12'de kompozit eldesi ve analizleri 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada matris numuneleri elde edilmiştir. Bu aşamada, başlangıç karışımındaki nitratların çözünmesi için Bi(NO₃)₃·5H₂O (%99,99 Sigma Aldrich, Ma=485.7 g/mol) içerisine, saf su ve Nitrik Asit (HNO₃) ilave edildi. Daha sonra, bu karışıma katkı yapılacak olan Yb(NO₃)₃·5H₂O (%99,99 Alfa

Aesar, $M_a=359,05$ g/mol) ve $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 Alfa Aesar, $M_a=353,27$ g/mol) eklendi. Erbiyum eklendiğinde karışım renginin pembeye döndüğü gözlemlendi. Daha iyi bir karışım için karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda 70°C 'de gerçekleştirildi. Bu işlem için ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda manyetik balık kullanıldı. Pechini yöntemi için karışım esnasında karışıma sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ve etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) ilave edildi. 3 saat süresince manyetik karıştırma işlemine devam edildi.

Manyetik karışıma ve ısıtma sürecinde karışım içindeki zararlı gazlar dışarı çıktığı için bu işlemler çeker ocak içinde gerçekleştirildi. Madde miktarına göre değişen ve yaklaşık 3 saat sonunda jel haline gelen karışım çeker ocaktan alınarak 120°C 'de 2 saat süreyle etüvde ısıtıldı. Etüvden çıkarılan jel halindeki karışım, oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Soğuyan malzeme agat havanda 10 dakika öğütüldükten sonra, 500°C 'ye gelinceye kadar sıcaklığı $2^\circ/\text{da}$ hızında ve 500°C 'de ise 2 saat boyunca kül fırınında ısıtılarak kalsine edildi. Hazırlanan toz numunelere; alümina krozeler içerisinde, kül fırınında; sıcaklık $0,5^\circ\text{C}/\text{da}$ artacak şekilde, 700°C sıcaklık değerlerinde, açık hava atmosferinde istenilen sıcaklığa ulaşıldığında ise her bir numune için 48 saat süresince ısıtma işlemi uygulandı. Elde edilen tozların homojen karışımı için gezegensel bilyeli öğütücüde yeterince etilen glikol ilavesiyle 1 saat süreyle 200 rpm de karışım sağlandı. Öğütücüden alınan karışım etüvde yaklaşık 3 saat ısıtılarak alkol ve diğer ucucu maddelerin uzaklaşması sağlandı. Kurutularak elde edilen tozlar matris yapısını oluşturdu.

2. aşamada, matris yapısını oluşturan bu tozlar ile ticari olarak satın alınan 30 nm boyutunda monoklinik YSZ (Nanografi) tozları karıştırıldı. Toz karışımlarından kompozit elde etmek için tozlar, kavanozun hızının diskin dönme hızına oranı 1 olan, gezegensel bilyeli öğütücüde kuru olarak 2-4-6 sa sürelerde ve 200-250-300 rpm hızlarında öğütüldü.

3. aşamada ise, elde edilen kompozit tozlara XRD ve BET analizleri yapıldı. Sonrasında 120 MPa basınçta tek eksenli pres makinesinde pelet haline getirilen tabletler sinterleme işlemi için 800°C 'de 2 sa süreyle ısıtma işlemine tabi tutuldu. Son olarak tabletlere SEM, TEM, Vickers mikrosertlik ve iletkenlik analizleri yapıldı.

3.2.2. Kompozit Katı Elektrolit Tozların Üretilmesi

Öğütmelerde, optimum seviyede homojenliğin sağlanması ve elektrolitin tanecik boyutlarının sinterleme aşamasından önce en uygun seviyeye getirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda agat bilye boyut ve miktarı, öğütülecek madde miktarı ve havanda kalacak boşluk miktarı $1/3$ oranına göre belirlenmiştir. Bilyelerin kütlelerinin tozların kütlelerine oranı seramik malzemeler için literatüre uygun şekilde 10:1 oranında alınmıştır. Ayrıca agat bilyelerin çapları 1 cm ile 0,3 cm arasında farklı boyutlarda (15 adet) alınarak büyük bilyelerin ulaşamadığı yerlere

küçük bilyelerin ulaşabilmesi amaçlanmıştır. Öğütme sonrasında, değirmenin ve bilyelerin temizliği çok seyreltik HNO_3 çözeltisi, saf su ve etanol ile yapılmıştır.

Ball Millde öğütme sırasında yeni yüzeylerin ortaya çıkması, kafes gerginliğinin artması ve toz karışımlarının aktivasyonu meydana gelmektedir. Kompozit oluşumunu etkileyen unsurlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

Kompozit karışım miktarları için, literatür taramasıyla öğütmenin daha verimli yapılması için toplam karışım miktarları 2 gr. olarak belirlenmiştir. 0,1 gr. değerleri ise kavanoza veya bilyelere yapışan ve kaybolan toz miktarı düşünülerek ilave edilmiştir [155]. (Tablo 3.2) Kütlece oran seçiminde ise, Tablo 3.3'te belirtilen oranlar kullanılmıştır. Kullanılan YSZ ise 30 nm. boyutunda ticari olarak satın alınmıştır (Nanografi).

Tablo 3.2. Bilyeli öğütücüde kullanılan kompozit karışım miktarları.

	8E30YbSB	YSZ	12E10YbSB	YSZ
Toplam Kompozit Karışım Miktarı (gr.)	1,1	1,1	1,1	1,1

Tablo 3.3. Kütlece yüzde olarak kullanılan kompozit oranları.

Öğütme Hızı (rpm)	8E30YbSB : 8YSZ (Kütlece Yüzde Oran) (1:1)	12E10YbSB : 8YSZ (Kütlece Yüzde Oran) (1:1)
	Öğütme Süresi	Öğütme Süresi
200/250/300	0 saat	0 saat
	2 saat	2 saat
	4 saat	4 saat
	6 saat	6 saat

Li-Der Liu ve ark. (2019) çalışmalarında bizmut oksit oranı %50, %60, %70, %80 ve %90 mol oranlarında alınarak 8YSZ ile oluşturdukları kompozitler incelenmiş ve en iyi iletkenlik sonucunun %50 yani (1:1) oranındaki karışımda elde edildiği görülmüştür [156]. Aynı çalışmada kompozit karışımındaki Bi_2O_3 oranı %50 den %90'a kadar artırıldığında XRD ölçümlerinde elde edilen kompozit yapıların kübik yüzdelерinin %80'lerden %5'lere kadar düştüğü gözlenmiştir [156].

3.2.3. Bilyeli Öğütücünün Karıştırma Hızı ve Süresi

Takacs ve ark. (1993) makalesinde 20 dakikadan başlayarak 1-2-4-6 saatlik 250-300 rpm karıştırma hızlarında kompozit elde edildiği belirtilmiştir [157]. Spelak ve ark. (2012) makalesinde FeGeO kompoziti incelenmiş 350 rpm karıştırma hızında ve 0.5-1-2 sa'lik sürelerde kompozit oluşma şartı olarak belirlenmiştir [158]. Ojeda ve ark. (2017) Ni-YSZ kompozit

makalesinde karıştırma hızı 200-350 iken karıştırma süresi 15 dakika ve 1 saat olarak tespit edilmiştir [159].

Ayrıca Suryanarayana C. (2000) ve (2001) çalışmalarında görülmüştür ki; karıştırma hızının artırılması ve kuru ortamda yapılan karıştırma işlemi kompozit oluşum sürecini kısaltmaktadır [137]. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada ıslak yöntem yerine tozların kuru ortamda karıştırılmasının kompozit oluşumunu kısaltacağı düşünülmüştür. Ayrıca öğütme süresinin 2-4-6 sa sürelerde ve öğütme hızlarının ise 200-250-300 rpm hızlarında yapılmasının kompozit oluşumu için uygun değerler olduğu öngörülmüştür.

3.2.3.1. Kavanoz Doluluk Oranı

Gezegensel bilyeli öğütücü ile karıştırma işleminde kavanozun yeterli miktarda boş bırakılması kompozitin başarısı için önemlidir. Öğütme işlemi sırasında maksimum enerji elde etmek için ortamdaki bilyeler birbirleriyle ve kavanoz duvarıyla serbestçe çarpışmalıdır. Bu nedenle kavanoz doluluk oranı (vial filling rate), literatürde verilen parametrelere bağlı olarak hesaplanarak tespit edilmiştir. Bu parametreler; kavanozun hacmi, bilyelerin hacmi ve numunelerin toplam hacmi olarak alınmıştır.

Bu çalışmada kavanoz doluluk oranı (vfr), %7,3 olarak hesaplanmıştır. Literatürde bu değer %6,5 ile %7,5 olduğu tespit edilmiştir [135,155,159].

3.2.3.2. Bilye-Toz Oranı

Karıştırma sürecinde önemli bir rol oynayan Bilye-Toz oranı, araştırmalarda farklı değerlerde verilmektedir. Bunun en önemli sebebi farklı büyüklük ve türdeki öğütücülerin kullanılmasıdır. Bu aralık (1:1) oranından (220:1) oranına kadar gitmektedir. Ancak laboratuvarlarda kullanılan küçük ölçekli bilyeli değirmenlerde bu oran belirlenirken bilye-toz oranında genel eğilim (10:1) şeklindedir [160].

Li-Der Liu ve ark. (2019) çalışmasında da, Bi_2O_3 ile 8YSZ kompozitinde bilye-toz oranının (10:1) alındığı görülmüştür [156]. O nedenle tez çalışmasında (10:1) oranı kullanılmıştır. Öğütme işleminde 125 ml hacmindeki agat öğütme kavanozu içerisinde 15 adet 2-5-10 mm çapında agat bilyeler kullanılmıştır.

3.2.3.3. Sinterleme Süresi ve Sıcaklığı

Flegler ve ark. (2014) çalışmasında %1-3-5 Bi_2O_3 ile 8YSZ bileşiğinin belirtilen yüzde aralığındaki Bi_2O_3 miktarının arttıkça kompozit yoğunluğunun arttığı ve sinterleme sıcaklığının

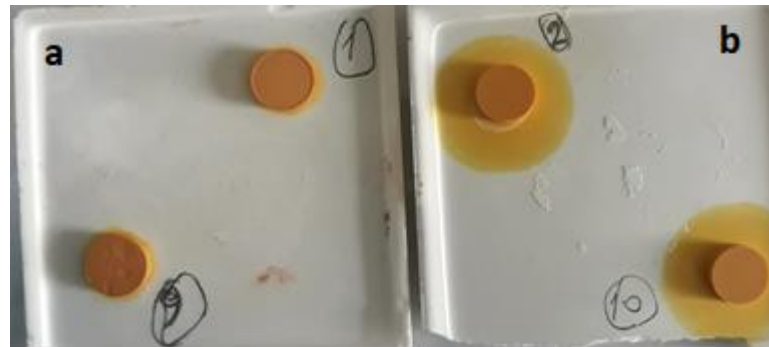
düştüğü belirtilmiştir [162]. Aynı çalışmada sinterleme sıcaklığı en ideal 1100 °C olarak bulunmuş ve en yüksek iletkenlik %5 Bi₂O₃ in 8YSZ ile olan karışımından elde edilmiştir.

Spiridigliozzi ve ark. (2019) çalışmasında ise %4 Bi₂O₃ ile 8YSZ (1:2) oranında katkılama yapılmış ve 3 saat süreyle 900 ile 1100 °C sinterleme sıcaklığı incelenmiştir sonuç olarak 1100 °C deki sinterlemenin en yüksek iletkenlik değerine ulaştığı (6,06.10⁻²S/cm.) tespit edilmiştir [161]. Li-Der Liu ve ark. (2019) çalışmasında sinterleme süre ve sıcaklığı ise, 1 saat ve 750 °C olarak tespit edilmiştir [156].

Literatürdeki bu bilgiler ışığında; Bi₂O₃:8YSZ (1:1) karışımında, sinterleme süresi 2 sa ve bizmutun erime sıcaklığının yaklaşık 830 °C olduğu göz önüne alınarak kompozitlerin sinterleme sıcaklığı 800 °C, olarak düşünülmüştür. Literatür bilgilerine göre Bi₂O₃-8YSZ oranında Bi₂O₃ ün artması kompozit oluşumunu olumsuz etkilemekte ve iletkenlik değerini düşürmektedir [159]. Bu nedenle (1:1) oranından daha yüksek bir bizmut oranı düşünülmemiştir.

Kompozit içine karıştırılan YSZ'nin daha iyi sinterlenebilmesi için 1000-1400 °C sıcaklıklarına çıkmak gerekmektedir. Ancak bizmutun erime sıcaklığının yaklaşık 830 °C olması bu durumu zorlaştırmaktadır.

Bu sorunu aşabilmek için örnek numunelere sıvı faz sinterlemesi denenmiş ancak Randall M. German'ın (2014); *"sıvı faz sinterlemede zayıf bir ıslatma sıvısı, ham parçanın şişmesine yol açar ve muhtemelen de sıvıyı yüzey gözeneklerinden sızdırabilir"* ifadesinin gerçekleştiği görülmüştür [163]. Kompozit peletlere 900 ve 1000 °C'de 2 sa ısıtma işlem uygulandığında bizmut tabanlı yapı ile YSZ arasında zayıf ıslatmadan kaynaklı şişme ve çökmelerin olduğu görülmüştür (Şekil 3.13a'da 9 nolu numune). Ayrıca 1000 °C'de daha fazla olmak üzere her iki sıcaklıkta da numunelerden sıvının dışarı sızdığı gözlenmiştir (Şekil 3.13.a,b). Bu nedenle bu çalışmada sıvı faz sinterleme yöntemi seçilmemiştir. Daha düşük miktarlarda bizmut ilavesi veya daha kısa süreli sinterleme ile kompozit oluşumu başka bir çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.



Şekil 3.13. a) 900 °C'de ve b) 1000 °C'de ısıtma işlem uygulanan kompozit numunelerin 2 saat sıvı faz sinterleme sonrası görüntüsü.

3.2.4. Sertlik Optimizasyonu

Her bir numune için en az 10 bölgeden test yapılarak ortalama değerler alındı ve standart sapmalar hesaplandı. Numunelerin sertlikleri ölçülmeden önce seramik numuneler üzerinde cihazın oluşturduğu izlerin görünmesini sağlamak için numunelere cilalama (polishing) işlemi yapıldı. Numunelerde sırasıyla 220, 1000 ve 1500 mesh'lik zımparalar kullanıldı ve daha sonra 1 µm tane boyutlu alümina süspansiyon sıvısı kullanılarak parlatıldı. Her parlatma kademesinden sonra, numune yüzeyinde kalan parçacıkların bir sonraki kademedeki çizici etkisini engellemek için, numuneler bol suyla yıkandı. Bu şekilde parlatılan numunelerin tekli ve çoklu görünümü şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Parlatılan numunelerin tekli ve çoklu görünümü.

3.2.5. İletkenlik Karakterizasyonu

Empedans ölçümü için toz halindeki elektrolitler tek eksenli olarak 120 MPa basınç altında preslenmiştir. Presleme işlemi için manuel pres makinası ve 10 mm iç çapa sahip pres kalıbı kullanıldı. Presleme sonucunda disk şeklinde yaklaşık 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında sinterlenmeye hazır tabletler elde edildi (Şekil 3.15a). Bu tabletlerin sertleşmesi ve dane oluşumunun sağlanması için numuneler 2 °C/dk ısıtma hızıyla 2 saatte 800 °C sıcaklığa ulaşacak ve 2 saat süresince 800 °C de kalacak ve kendi halinde soğumaya bırakılacak şekilde alümina tabla üzerinde sinterlendi (Şekil 3.15b).



Şekil 3.15. a) Numunelerin sinterlenmeden önceki görüntüsü. b) Sinterleme sonrası görüntüsü.

Empedans analizine başlamadan önce analizi yapılacak peletin tüm yüzeyi fırça kullanılarak akım toplayıcı gümüş pasta ile kaplandı ve 125 °C'de 30 da kurutuldu. Kuruma sonrası peletin diğer yüzeyi de aynı şekilde akım toplayıcı gümüş pasta ile kaplanarak kurutulmuş ve ölçüme hazır hale getirilmiştir. Numune, akım toplayıcı plakalar (interkonnektör) arasına sıkıştırılarak yüksek sıcaklık fırını içerisine yerleştirilmiş ve manuel pres ile sıkışma sağlanmıştır. Akım toplayıcı plakaların iletken kabloları empedans cihazına bağlanmıştır. Empedans ölçümü için yine Princeton Applied Research firmasının PowerSINE adlı yazılımı kullanılarak analiz yapılmıştır. 50 mV potansiyel altında, 1×10^5 Hz ve 10^{-1} Hz frekans değerleri arasında, 400 °C ile 800 °C arası her 50 °C'de bir ölçüm alınacak şekilde ve kapalı kül fırın (Protherm, PLF 160/9) ortamında gerçekleştirilmiştir.

Empedans, herhangi bir devrenin frekansa bağlı olarak AC gerilime karşı gösterdiği davranışını açıklayan bir yaklaşım sunar. DC'de devreye uygulanan frekans 0 Hz olup direnç Ohm yasasına göre Denklem 3.1'de gösterildiği üzere,

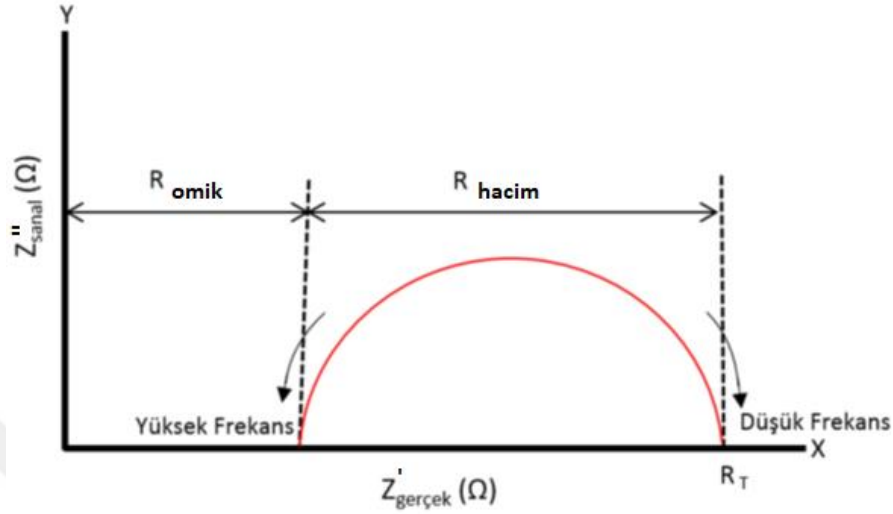
$$V = I \times R \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Eğer, uygulanan DA'da, V gerilimi sonucunda devreden geçen akım I ise, devrenin direnci R denklemi ile hesaplanabilir. Bu ifadede gerilim; volt (V), akım amper (A) ve direnç Ohm (Ω) cinsinden tanımlanır. Alternatif akım (AA) teorisinde ise, devreye uygulanan frekans sıfırdan farklıdır ve Ohm kanuna benzer olarak gerilim denklem 3.2'de;

$$V = I \times Z \quad (3.2)$$

olarak tanımlanır. Z, AA devrenin toplam direncini ifade eder, Ohm (Ω) cinsinden ölçülür ve empedans olarak tanımlanır. AA empedans direncin genel bir ifadesi olup, bataryalar veya yakıt pilleri gibi elektrokimyasal cihazların direnç ölçümlerinde kullanılan önemli bir metottur. Ölçümlerde genel olarak sisteme farklı frekanslarda bir gerilim verilerek buna karşı gelen akım değerleri ölçülmektedir. Empedans ölçümü yapılırken genellikle Nyquist metodu

kullanılmaktadır. Nyquist metodu ile sanal frekans (Z_{sanal}) ve gerçek frekans ($Z_{\text{gerçek}}$) eğrileriyle grafik oluşturularak malzemelerin ve ara yüzeylerin elektriksel özellikleri tespit edilebilir. Şekil 3.16'da tipik bir Nyquist eğrisinin şematik gösterimi verilmiştir [21].



Şekil 3.16. Nyquist eğrisinin şematik gösterimi.

x-ekseni empedans eğrisinin dirençli adımlarını gösterirken, y-ekseni bir empedans eğrisinin kapasitif süreçlerini temsil eder. Hacimsel (Bulk) direnç, R_{bulk} , hem elektrolit hem de ara bağlantılar tarafından kontrol edilir ve Nyquist grafiğindeki yüksek frekans bölümünden ölçülebilir. Toplam direnç, R_T ve R_{bulk} olarak adlandırılan düşük frekanslı kesişim arasındaki fark, polarizasyon direnci olan $R_{\text{polarizasyon}}$ 'u verir. Elektrotlarla ilgili tüm elektrokimyasal işlemler $R_{\text{polarizasyon}}$ ile gösterilir. Grafikteki empedans yaylarının sayısı, elektrot reaksiyonlarının empedansına katkıda bulunan proseslerle ilişkilidir [21].

Empedans ölçümleri sonrasında elektriksel iletkenlik aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \times \left(\frac{t}{S}\right) \quad 3.3$$

Burada; hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değeri σ , empedans eğrilerinden hesaplanan direnç değeri R , tabletlerin kalınlığı t ve tabletlerin aktif yüzey alanı S 'dir. Empedans eğrilerinden R hesaplanırken yüksek ve düşük frekans dirençlerinin izdüşümleri alınarak x-eksenini kestiği değerler arasındaki fark alınmıştır [167].

3.2.5.1. Aktivasyon Enerjisi

İyonik iletkenlerin iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar bulundukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek iletkenlik meydana getirirler. Burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların örgüde bulundukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. İletkenlik denklemlerine ait bu grafiklerde fonksiyon aşağıdaki gibidir [168].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad 3.4$$

denklemin her iki tarafının logaritması alınarak,

$$\ln(\sigma) = \left(-\frac{E_a}{k}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(\sigma_0) \quad 3.5$$

Bu formülde verilen σ gözlenen toplam elektrik iletkenliği, σ_0 ön-üstel faktörü, E_a aktivasyon enerjisini, k Boltzmann sabitini ve T mutlak sıcaklık değerlerini vermektedir. Bu denkleme ait ($\ln\sigma$ - $1/T$) grafiğinin eğiminden E_a bulunur. Çizilen grafiğe Arrhenius Eğrisi adı verilir. Arrhenius grafiklerinin doğru denklemleri; $y = -mx + b$ şeklinde olduğu düşünülürse, doğru eğiminin, $-m = \left(-\frac{E_a}{1000k}\right)$ ve denklem sabitinin $b = \ln(\sigma_0)$ olduğu görülür. Buna göre, E_a değeri aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir.

$$E_a = 1000(k)m \quad 3.6$$

$$\sigma_0 = e^b \quad 3.7$$

Burada σ_0 değeri, doğrudan taşıyıcı sayısını vermektedir.

3.2.6. Mikroyapı Karakterizasyonu

Tablet olarak üretilen numunelerin mikroyapıları SEM cihazı ile incelenerek 15kV voltaj altında 2000, 5000, 10000 ve 20000 katlı farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. Cihazda bulunan ikincil elektron görüntüsü ve geri yansıyan elektron görüntüsü ile SEM görüntüleri elde edilebilmektedir. Cihaza entegre olan EDX sistemi ile birlikte numunelerden renkli olarak alan

taraması yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yalıtkan özelliğinden dolayı numune hazırlama aşamasında iletkenliği artırabilmek için yüksek vakum altında altın kaplama ile numune yüzeyleri kaplanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

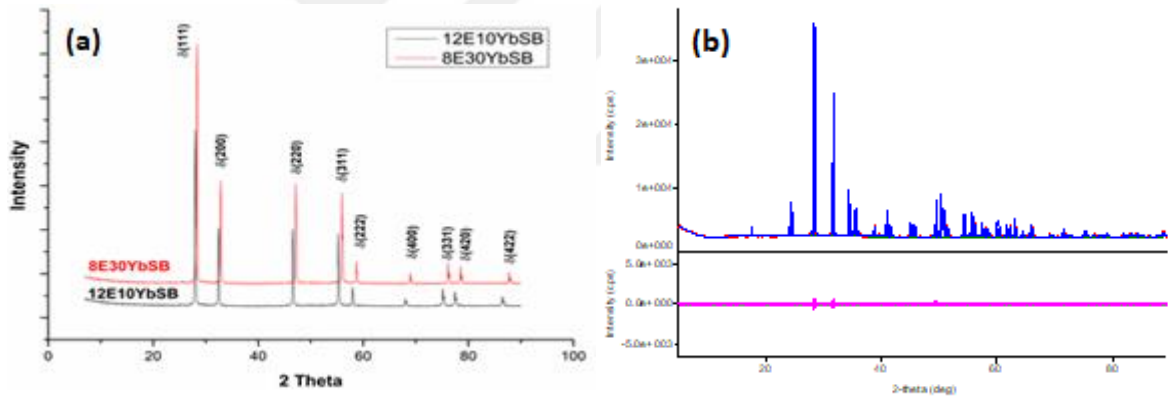
4.1. Matris Malzemelerin Sentezlenmesi ve Kristal Yapı Analizleri

700 °C sıcaklıkta üretilmiş Er ve Yb katkılı bizmut oksit sisteminin kristal yapıları ve yüzey merkezli δ kristal fazına sahip numunelerin örgü parametresi değerleri tablo 4. 1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Matris tozların fazları ve örgü parametresi değerleri.

Numune Adı	Er (% mol)	Yb (% mol)	Bi (% mol)	Faz-Örgü Parametresi
8E30YbSB	8	30	62	δ (5.4363 Å)
12E10YbSB	12	10	78	δ (5.5017 Å)

Kübik kristal yapıya sahip her iki matris numunenin de XRD desenleri Şekil 4.1a’da verilmiştir. Şekil 4.1b’de ise takviye malzemesi olarak kullanılan monoklinik YSZ’ye ait XRD desenleri görülmektedir.



Şekil 4.1. a) Matris numunelerin, b) Takviye malzemesi YSZ’nin XRD desenleri.

XRD desenlerinde toplam katkı miktarının artması ile birlikte piklerde sağa doğru kayma olduğu görülmüştür. Kayma sebebinin, İterbiyum katkısının artması ile birlikte toplam katkının artmasından dolayı numunede oluşan kompresif stresden kaynaklandığı ve bu durumun yapının örgü parametresinin azalmasına yol açtığı önceki çalışmamızda belirtilmişti [153].

4.2. Kompozit Malzemelerin Üretilmesi ve Kristal Yapı Analizleri

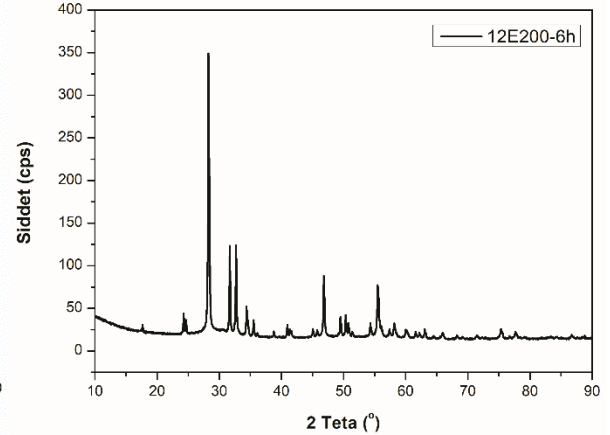
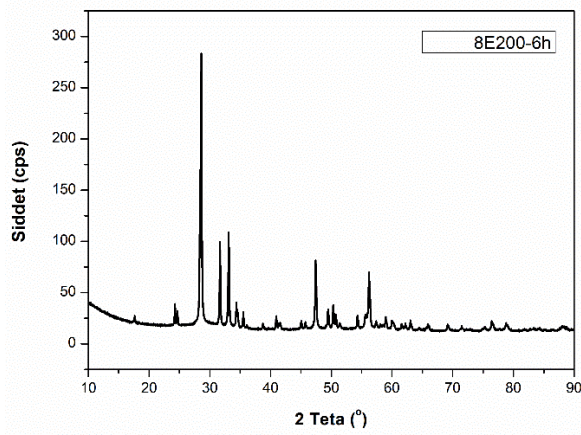
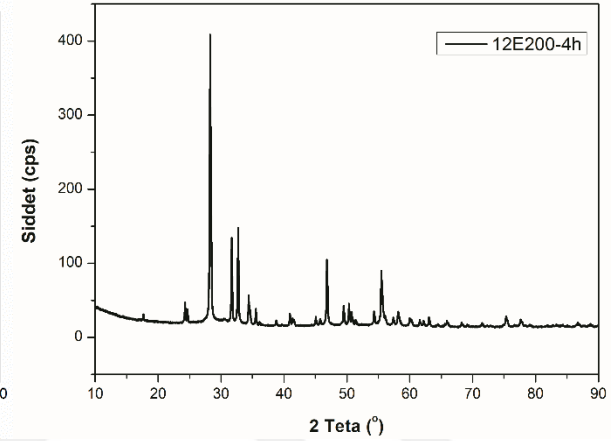
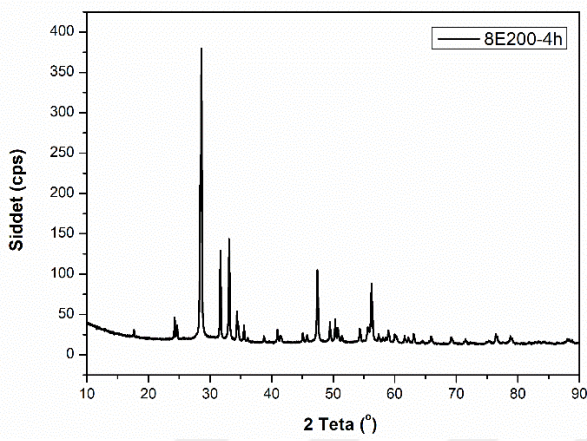
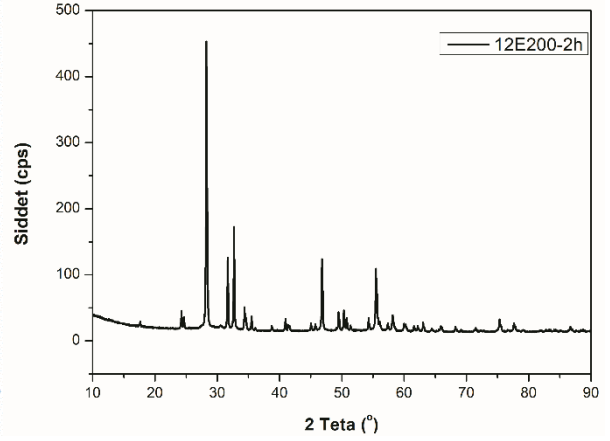
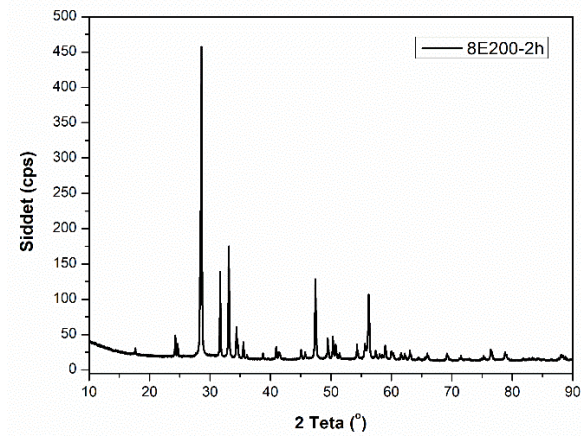
Bu çalışmada kompozit matrisini oluşturan numuneler 8E30YbSB ve 12E10YbSB’dir. Takviye malzemesi olarak YSZ kullanılmıştır. Kompozitleri isimlendirirken; numune türü, öğütücüdeki karıştırma hızı ve süresi dikkate alınmıştır. Bu aşamadan sonra kompozitlerin

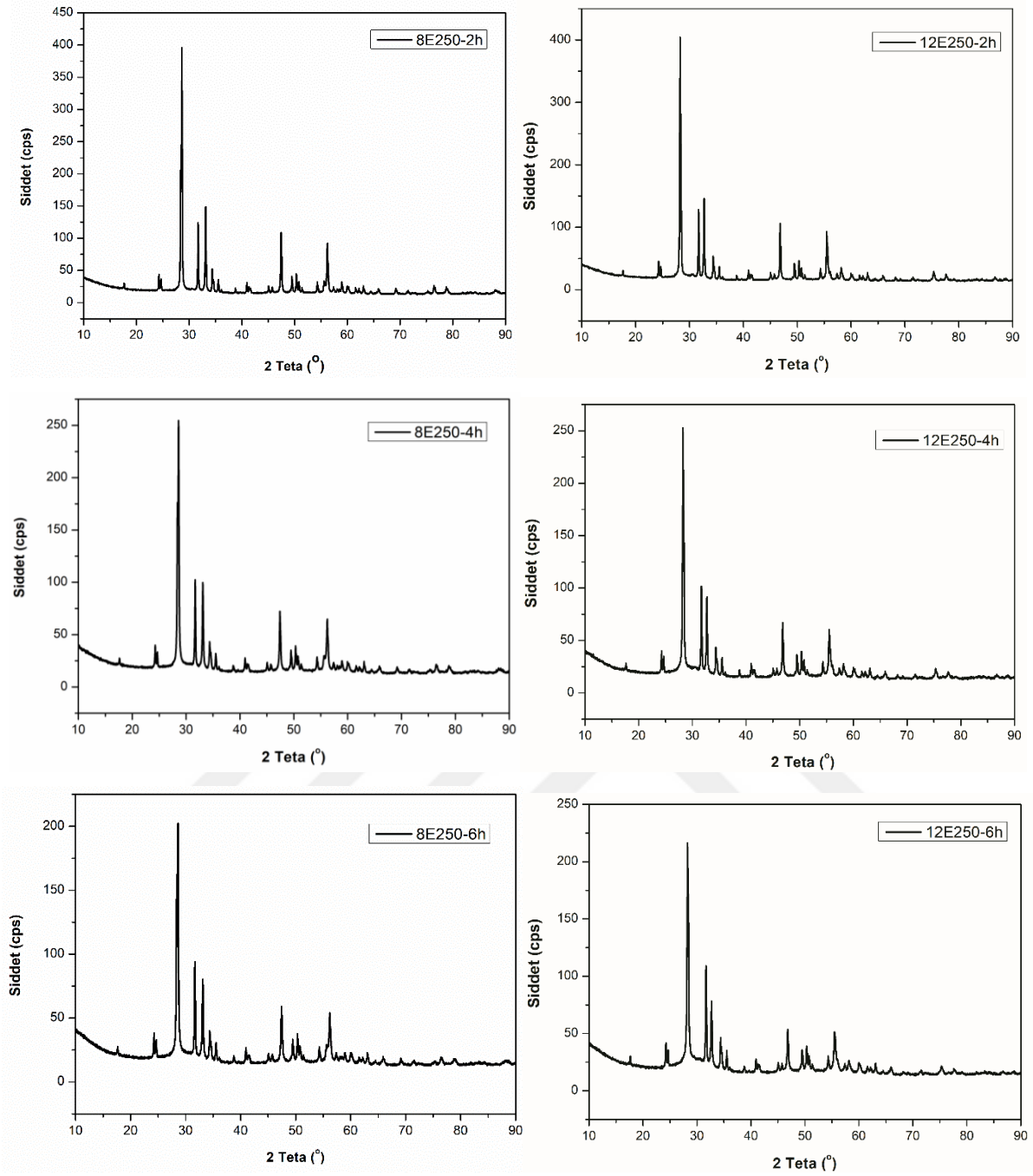
isimlendirmesi Tablo 4.2'ye göre yapılmıştır. Bu tabloda yer alan 8E-0h ve 12E-0h numuneleri, homojen karışım elde etmek için matris ve takviye elemanları karıştırılıp sadece agat havanda 1-2 dakikalık elle öğütme gerçekleştirilerek elde edilmiştir.

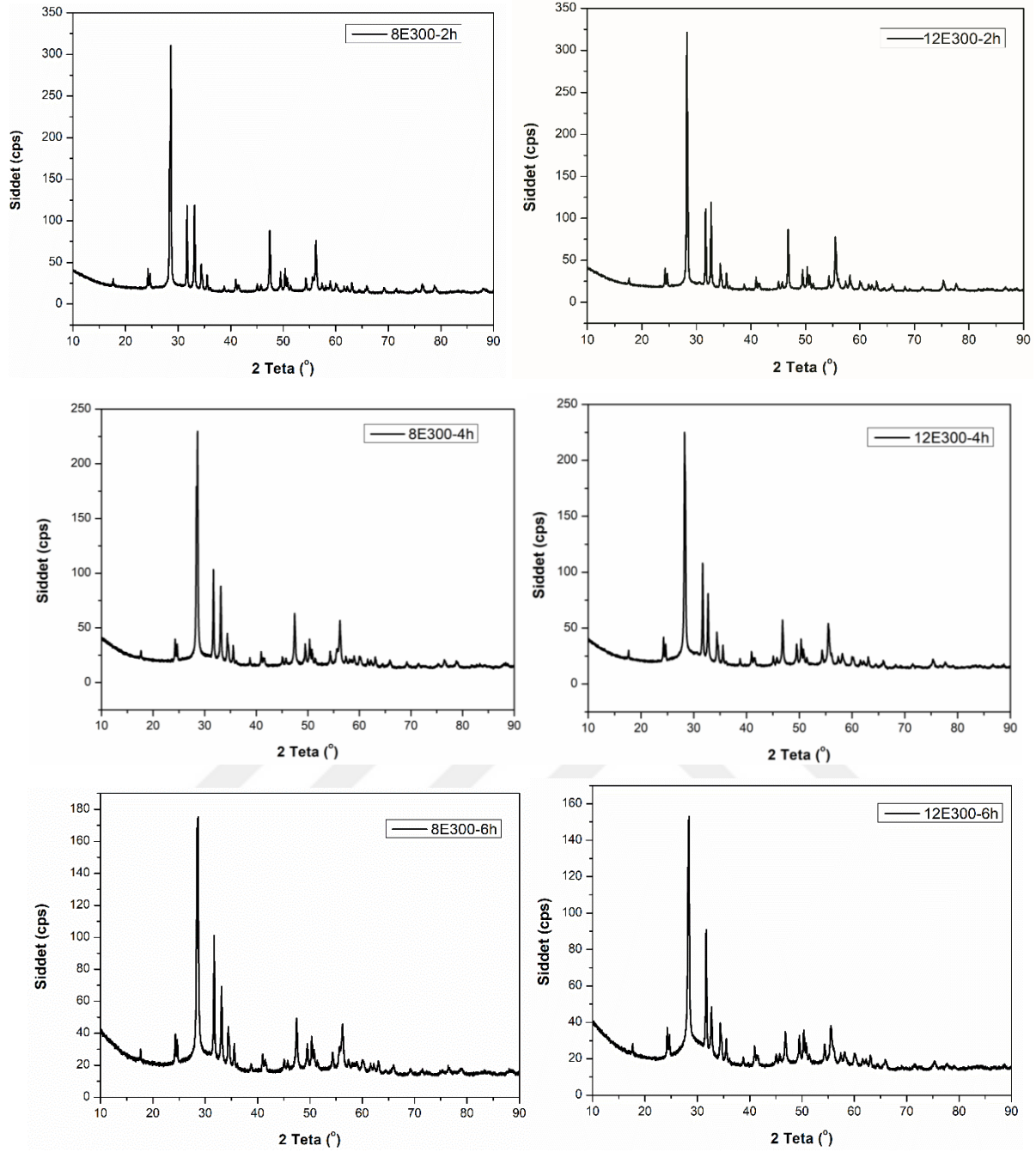
Tablo 4.2. Kompozit numunelerin isimlendirmeleri.

	Numune Kodu	Kompozit İçeriği	Dönme Hızı (rpm)	Dönme Süresi (sa)
	8E-0h	8E30YbSB-YSZ	0	0
	12E-0h	12E10YbSB-YSZ	0	0
8E Grubu	8E200-2h	8E30YbSB - YSZ	200	2
	8E200-4h	8E30YbSB - YSZ	200	4
	8E200-6h	8E30YbSB - YSZ	200	6
	8E250-2h	8E30YbSB - YSZ	250	2
	8E250-4h	8E30YbSB - YSZ	250	4
	8E250-6h	8E30YbSB - YSZ	250	6
	8E300-2h	8E30YbSB - YSZ	300	2
	8E300-4h	8E30YbSB - YSZ	300	4
	8E300-6h	8E30YbSB - YSZ	300	6
	12E200-2h	12E10YbSB - YSZ	200	2
12E Grubu	12E200-4h	12E10YbSB - YSZ	200	4
	12E200-6h	12E10YbSB - YSZ	200	6
	12E250-2h	12E10YbSB - YSZ	250	2
	12E250-4h	12E10YbSB - YSZ	250	4
	12E250-6h	12E10YbSB - YSZ	250	6
	12E300-2h	12E10YbSB - YSZ	300	2
	12E300-4h	12E10YbSB - YSZ	300	4
	12E300-6h	12E10YbSB - YSZ	300	6

Şekil 4.2'de üretilen tüm kompozitlere ait XRD desenleri görülmektedir. Burada sol sütunda 8E grubuna, sağ sütunda ise 12E Grubuna ait kompozitlerin XRD desenleri öğütme süresi ve öğütme hızı artacak şekilde sıralanmıştır.







Şekil 4.2. 8E ve 12E Grubu kompozitlerin XRD desenleri.

Tablo 4.3'te XRD dataları indislenerek kompozit numunelerin örgü parametreleri, pik genişlikleri, kristalit büyüklüğü ve strain gibi değerleri hesaplanmıştır. Devamında ise öğütme süre ve hız değişiminin, kristal yapıyla, pik şiddetleriyle ve örgü parametreleriyle olan ilişkileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Tablo 4.3'te XRD verilerini indislemede, matris yapısı ve takviye elemanı yapısı ayrı ayrı göründükleri için, tabloda belirtilen Bi_2O_3 ile matris yapının, YSZ ile de takviye yapının verileri ayrı ayrı belirtilmiştir.

Tablo 4.3. 8E Grubu ve 12E Grubu kompozitlerin XRD datalarının indislenmesiyle elde edilen veriler.

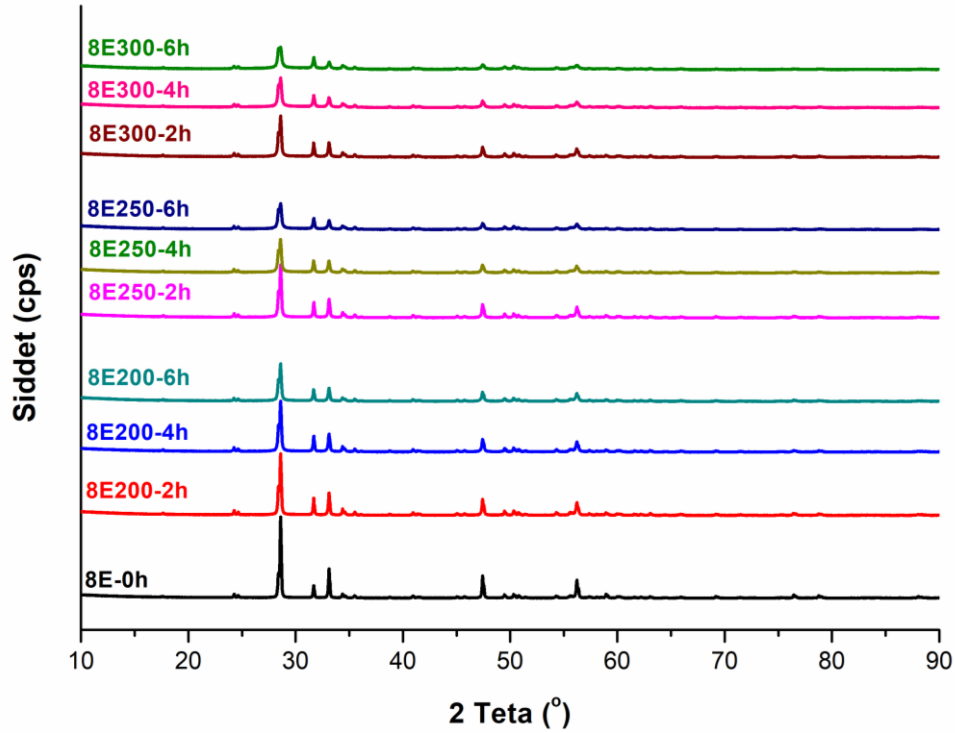
Numune	Bileşen	Pik Orta genişliği (FWHM)	Örgü Parametresi (a)	Örgü Parametresi (b)	Örgü Parametresi (c)	Örgü açısı (α)	Örgü açısı (β)	Örgü açısı (γ)	Hacim V (A^3)	Kristalit Büyüklük (A)	Gerilim (Strain)
8E-0h	Bi ₂ O ₃	0.118	5,42494	5,42494	5,42494	90	90	90	159.656	854	0.050
	YSZ	0.381	5.125	5.191	5.296	90	99.25	90	139.06	676	0.030
8E200-2h	Bi ₂ O ₃	0.362	5,42543	5,42543	5,42543	90	90	90	159.699	685	0.05
	YSZ	0.54	5.128	5.189	5.297	90	80.65	90	139.1	622	0.007
8E200-4h	Bi ₂ O ₃	0.25	5,42433	5,42433	5,42433	90	90	90	159.602	685	0.08
	YSZ	0.52	5.127	5.192	5.298	90	99.13	90	139.23	588	0.02
8E200-6h	Bi ₂ O ₃	0.17	5,2054	5,42054	5,42054	90	90	90	159.268	523	0.05
	YSZ	0.33	5.124	5.193	5.295	90	99.21	90	139.06	655	0.09
8E250-2h	Bi ₂ O ₃	0.096	5,42526	5,42526	5,42526	90	90	90	159.684	620	0.05
	YSZ	0.44	5.128	5.198	5.296	90	99.15	90	139.35	661	0.04
8E250-4h	Bi ₂ O ₃	0.24	5,42542	5,42542	5,42542	90	90	90	159.698	893	0.16
	YSZ	0.28	5.292	5.194	5.128	90	99.26	90	139.1	550	0.06
8E250-6h	Bi ₂ O ₃	0.19	5,42007	5,42007	5,42007	90	90	90	159.227	507	0.06
	YSZ	0.8863	5.124	5.193	5.305	90	99.07	90	139.4	386	0.02
8E300-2h	Bi ₂ O ₃	0.42	5,4183	5,4183	5,4183	90	90	90	159.073	244,7	0.23
	YSZ	0.49	5.125	5.191	5.294	90	99.23	90	139.0	233,2	0.27
8E300-4h	Bi ₂ O ₃	0.18	5,42510	5,42510	5,42510	90	90	90	159.670	1308	0.22
	YSZ	1,14	5.292	5.197	5.125	90	99.23	90	139.1	618	0.10
8E300-6h	Bi ₂ O ₃	0.11	5,4180	5,4180	5,4180	90	90	90	159.040	1057	0.27
	YSZ	0.29	5.123	5.194	5.295	90	99.23	90	139.1	369	0.05
12E-0h	Bi ₂ O ₃	0.59	5,49380	5,49380	5,49380	90	90	90	165.813	248,2	0.26
	YSZ	0.00	5.131	5.193	5.298	90	99.18	90	139.35	444,2	0.08
12E200-2h	Bi ₂ O ₃	0.32	5,49367	5,49367	5,49367	90	90	90	165.801	503	0.03
	YSZ	0.081	5.129	5.197	5.294	90	99.16	90	139.32	564	0.02
12E200-4h	Bi ₂ O ₃	1.03	5,49312	5,49312	5,49312	90	90	90	165.752	857	0.10
	YSZ	0.42	5.130	5.194	5.294	90	99.12	90	139.28	1408	0.12
12E200-6h	Bi ₂ O ₃	0.80	5,49322	5,49322	5,49322	90	90	90	165.761	200,6	0.30
	YSZ	0.24	5.126	5.194	5.291	90	99.20	90	139.06	321,6	0.16
12E250-2h	Bi ₂ O ₃	0.92	5,49314	5,49314	5,49314	90	90	90	165.753	212,8	0.27
	YSZ	0.77	5.130	5.191	5.293	90	80.68	90	139.1	245,5	0.23
12E250-4h	Bi ₂ O ₃	1.14	5,49667	5,49667	5,49667	90	90	90	166.073	615	0.13
	ZrO ₂	0.14	5.128	5.191	5.295	90	99.20	90	139.1	1109	0.14
12E250-6h	Bi ₂ O ₃	0,2193	5,49799	5,49799	5,49799	90	90	90	166,193	616	0,18
	ZrO ₂	0,1714	5.126	5.209	5.296	90	99.20	90	139,16	768	0.14
12E300-2h	Bi ₂ O ₃	0.32	5,49367	5,49367	5,49367	90	90	90	165.801	503	0.03
	ZrO ₂	0.081	5.129	5.197	5.294	90	99.16	90	139.32	564	0.02
12E300-4h	Bi ₂ O ₃	1.08	5,49441	5,49441	5,49441	90	90	90	165.869	397	0.09
	ZrO ₂	0.49	5.131	5.192	5.292	90	99.16	90	139.20	579	0.09
12E300-6h	Bi ₂ O ₃	0.05	5,49629	5,49629	5,49629	90	90	90	166.039	1775	0.4
	ZrO ₂	0.90	5.131	5.190	5.295	90	99.29	90	139.2	1068	0.26

Suryanarayana'nın (2001), kompozitlerin örgü parametreleriyle ilgili olarak metal kompozitler için tespit etmiş olduğu, "kompozitin örgü parametresi, kompoziti oluşturan matris ve takviye elemanlarının örgü parametreleri arasında bir değer alır" ifadesi [137], bu çalışma ile nanoseraamik kompozitler için de doğrulanmıştır. Numuneler içinde en az öğütülen kompozit 8E200-2h (a=b=c=5,42543 Å) ile en fazla öğütülen 8E300-6h (a=b=c=5,4180 Å) kompozitlerinin örgü parametreleri, Bizmut tabanlı matris elemanı (a=b=c=5,4363 Å) ile takviye elemanı YSZ'nin örgü parametreleri (a=5,115507 Å, b=5,211523 Å, c=5,276366 Å) arasında bir değer aldığı Tablo 4.3'te görülmektedir.

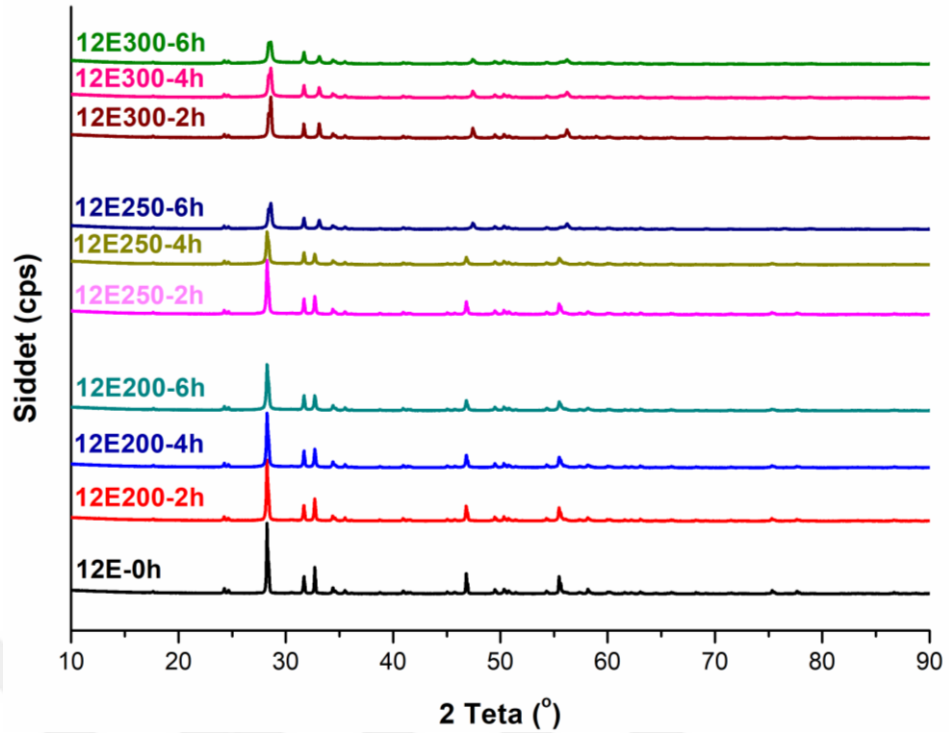
4.2.1. Öğütme Süre ve Hızının Kristal Yapıya Etkisi

Öğütme süresi ve hızının kompozit XRD desenlerine etkisini incelemek amacıyla, kavanoz doluluk oranı (%7,3), bilye-toz oranı (10:1), sinterleme süresi ve sıcaklığı (2 sa, 800 °C) değerleri tüm kompozit numuneler için sabit alınmıştır. Değişken parametreler ise, öğütme süresi ve öğütme hızıdır.

Şekil 4.3'te, 8E Grubu kompozitlerin XRD desenleri birarada verilmiş ve gruplar halinde sabit öğütme hızlarında (200-250-300 rpm), öğütme süreleri 2-4-6 sa olarak artırıldığında XRD desenlerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Buna göre, öğütme sürelerinin artması ile birlikte tüm hız gruplarında pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.4'te ise 12E Grubu kompozitlerin sabit öğütme hızlarında öğütme süresinin artması ile birlikte pik şiddetlerinin benzer şekilde azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. 8E Grubu kompozitlerin öğütme hızı sabitken öğütme sürelerinin artırıldığı durumdaki XRD desenleri.

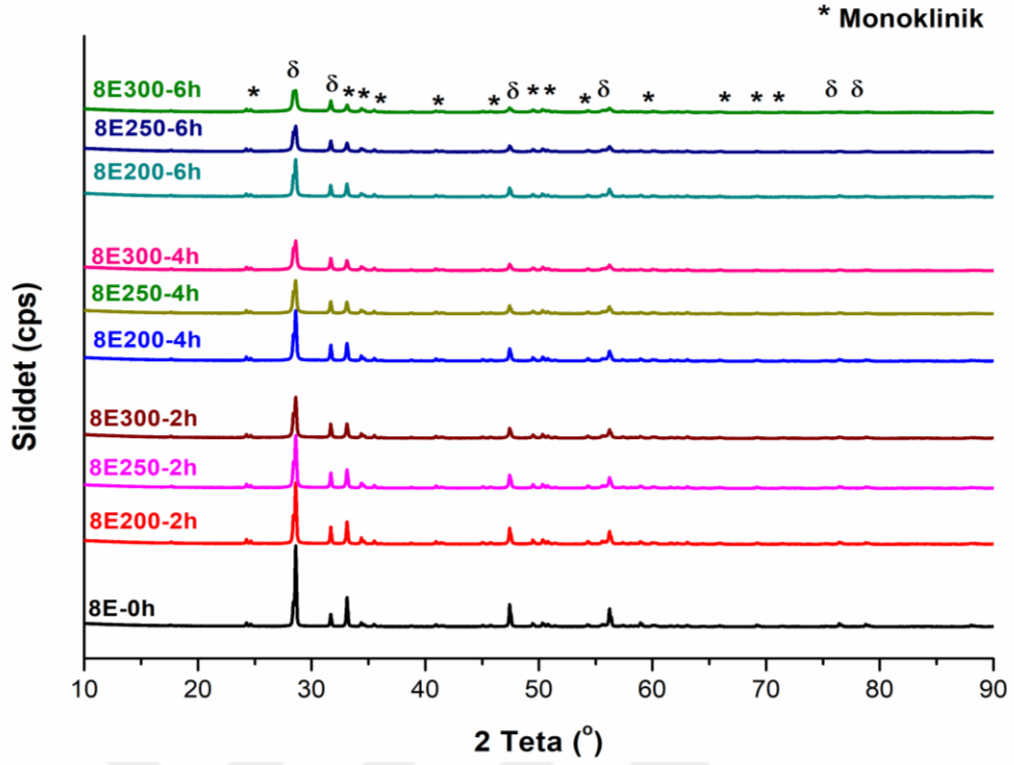


Şekil 4.4. 12E Grubu kompozitlerin öğütme hızı sabitken öğütme sürelerinin artırıldığı durumdaki XRD desenleri.

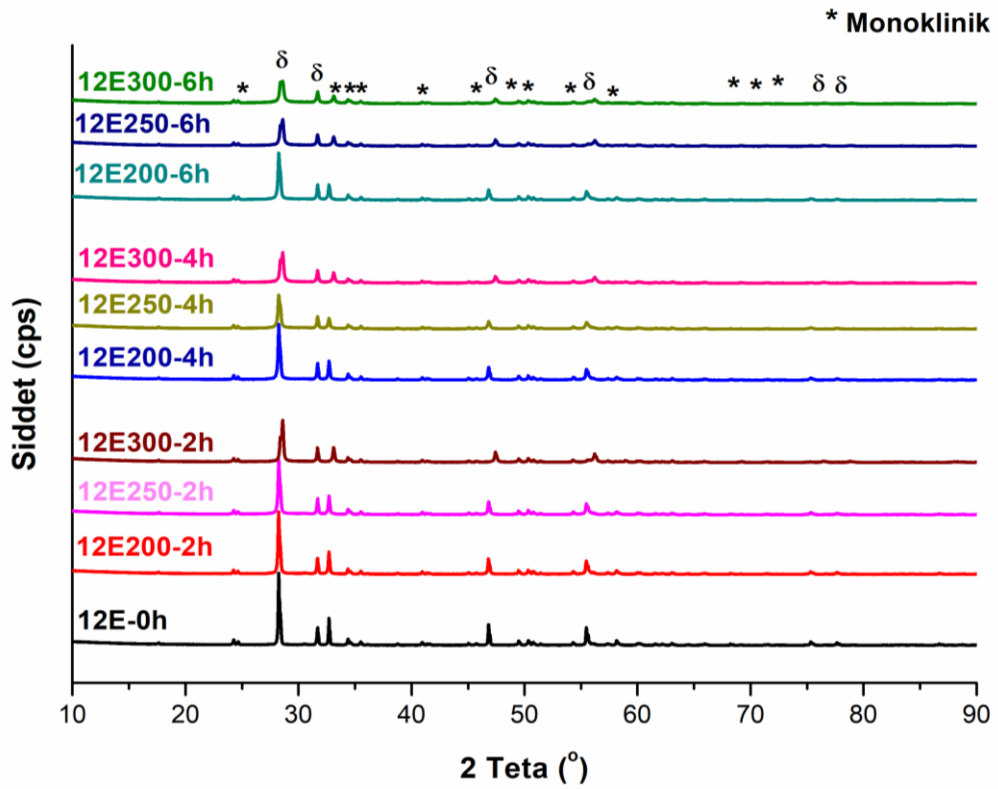
Şekil 4.5'te, 8E Grubu kompozitlerin bu defa da sabit öğütme sürelerinde (2-4-6 sa), öğütme hızlarının artırılması (200-250-300 rpm) ile birlikte pik şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Şekil 4.6'da 12E Grubu kompozitlerin sabit öğütme sürelerinde öğütme hızlarının artırılması ile pik şiddetlerinin yine azaldığı tespit edilmiştir.

8E grubu kompozitlerde daha belirgin olmak üzere her iki kompozit türünde de öğütme süresinin artışı ile birlikte pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca hem 8E Grubu hem de 12E Grubu kompozit piklerinin benzer konumlarda olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki XRD desenlerinde faz dağılımları da verilmiştir. XRD desenlerinde belirtilen kübik fazların bizmut tabanlı matris yapıya, monoklinik fazların ise zirkon tabanlı YSZ'ye ait olduğu tespit edilmiştir. Pik şiddetlerinin değişim sebepleri aşağıda detaylı olarak incelenmiştir. Pik genişlikleri değerlerinde ise belirgin bir düzen ya da düzenli bir değişim gözlenmemiştir.



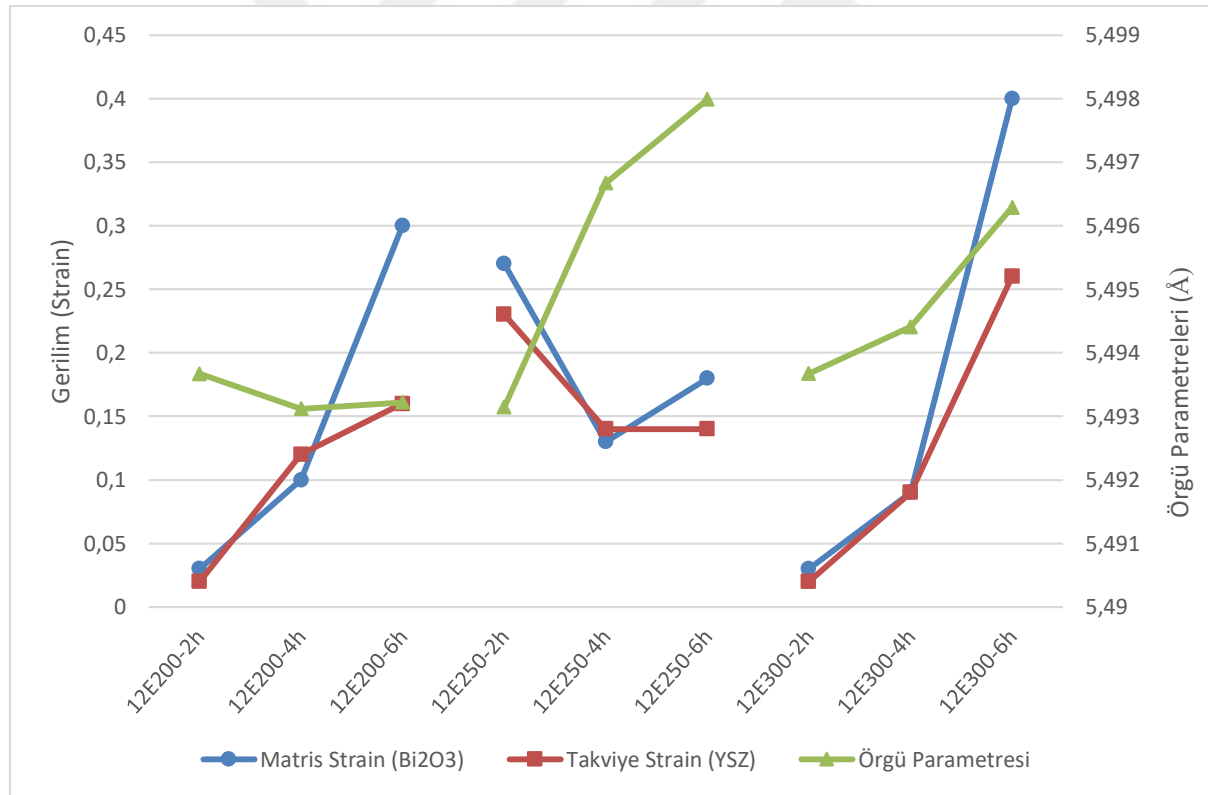
Şekil 4.5. 8E Grubu kompozitlerin öğütme süreleri sabitken öğütme hızlarının artırıldığı durumdaki XRD desenleri.



Şekil 4.6. 12E Grubu kompozitlerin öğütme süreleri sabitken öğütme hızlarının artırıldığı durumdaki XRD desenleri.

4.2.2. Öğütme Süre ve Hızının Pik Şiddetine Etkisi

Yukarıdaki XRD grafiklerinin hepsinde öğütme süre ve hızının artırılmasının pik şiddetlerini azalttığı gözlenmiştir. Piklerin şiddeti ile atom yoğunluğu orantılıdır. Düşük piklerin atom yoğunluğu da düşüktür. Çünkü Bragg's yasası gereğince ($2d\sin\theta=n\lambda$), örgüdeki "d" düzlemler arası mesafe arttıkça " $\sin\theta$ " değeri azalmaktadır. Dolayısıyla düzlemler arası mesafe artınca atom yoğunluğu da azalmış olacak ve pik şiddeti de azalacaktır [164,169]. Bununla birlikte kübik yapılarda düzlemlerarası "d" mesafesinin artması örgü parametresinin de artması anlamına gelir. Şekil 4.7'de 12E Grubu kompozit numunelerin örgü parametreleri incelendiğinde, başlangıçta örgü parametrelerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, öğütme hızının 250 ve 300 rpm'e çıktığı ve öğütme süresinin de arttığı durumlarda örgü parametrelerinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Buna göre, öğütme süresi ve hızı ile örgü parametreleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bu ilişki gerilim (strain) parametreleriyle de bağlantılı bir durumdur.



Şekil 4.7. 12E Grubu kompozitlerin öğütme süresi arttığında matris ve takviye gerilimlerinin örgü parametresi ile değişimi.

Örgü parametresinin değişiminin stres ve gerilmelere bağlı olup olmadığını daha iyi anlayabilmek için kompozit numunelerin, Örgü parametresi - Örgü gerilimi (strain) grafiği aynı

şekil içinde verilmiştir. Kompozit oluştururken yapılan öğütme işleminde, öğütme hızının 200 rpm iken öğütme süresinin artmasının (2-4-6 sa) numunede örgü gerilimlerini artırdığı ancak örgü parametresinde fazla bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Kompozitleri belirli bir hızda (250-300 rpm) ve sürede (2-4-6 sa) öğütmenin, yapıda gerilim (strain) oluşturarak örgü parametresini artırmış olduğu ve gerilimin etkisiyle matris ve takviye yapının kristal örgüsünü büyüttüğü sonucuna varılmıştır. Öğütücünün dönme hızı 300 rpm'e çıktığında örgü geriliminin daha belirgin bir şekilde örgü parametresini artırdığı görülmektedir. Ayrıca matris ve takviye elemanı gerilim değerlerinde benzer değişimler gözlenmiştir.

Sonuç olarak, çalışılan kompozitlerde artan gerilmelerin örgü parametrelerini artırdığı kritik öğütme hız ve saatinin en az 250 rpm ve 4 sa olduğu görülmektedir.

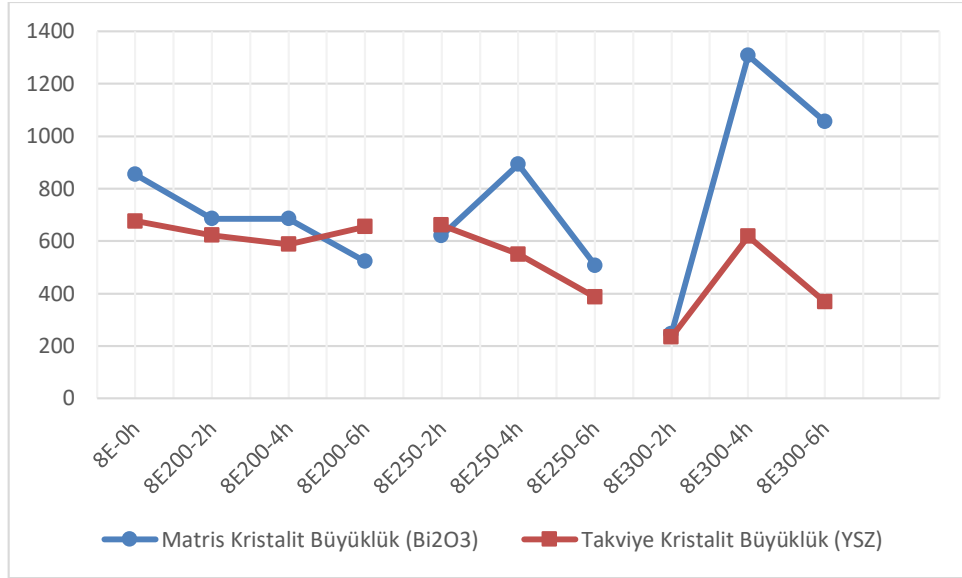
4.2.3. Kristalit Büyüklüğü (Crystallite Size) Analizi

Kristalit büyüklüğü (D), XRD analizi sırasında aşağıdaki Scherrer denklemi ile hesaplandı.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 4.1$$

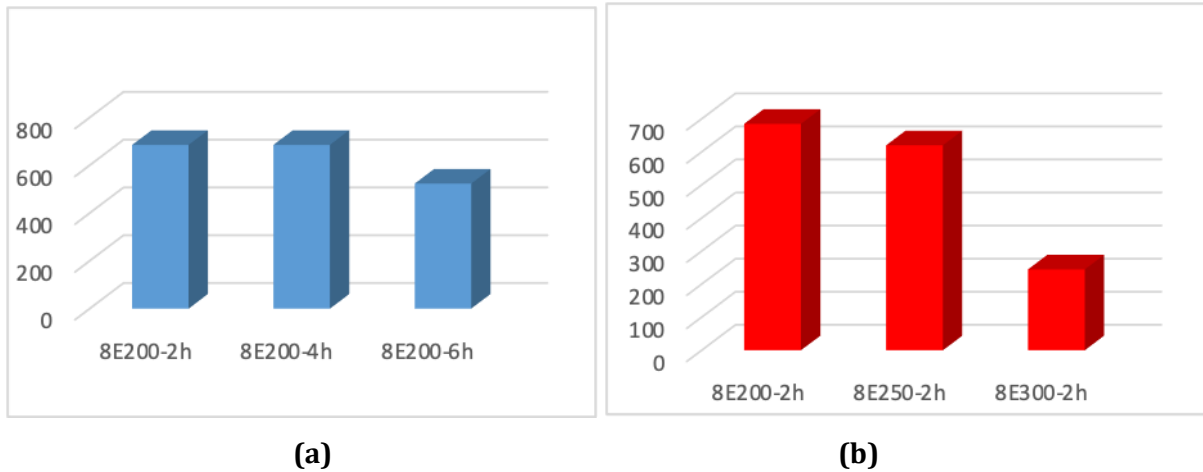
Formül 4.1'de, D kristalit büyüklüğünü (crystallite size), k Boltzman sabitini, β piklerin yarı genişliğini (FWHM) ve θ açısı ışığın gelme açısını göstermektedir. Kristalit büyüklüğü, kristalin ışığı tutarlı bir şekilde kıran kısımdır. Grainleri oluşturan yapılar olarak da düşünülebilir ve grainler de bir araya gelerek tanecikleri oluştururlar [164,169].

Tablo 4.3'teki verilerle oluşturulan Şekil 4.8'de, kompozit yapısında bulunan bizmut tabanlı matris yapının ve YSZ takviye yapısının kristalit büyüklük değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre; aynı kompozitin içindeki matris yapının kristalit büyüklüğünün, takviye yapısından daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca, gerek öğütme süresinin gerekse öğütme hızının değişimi sonucunda kristalit büyüklüklerinin artış ve azalışları benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.8. Kompozit içindeki matris ve takviye elemanlarının kristalit büyüklükleri.

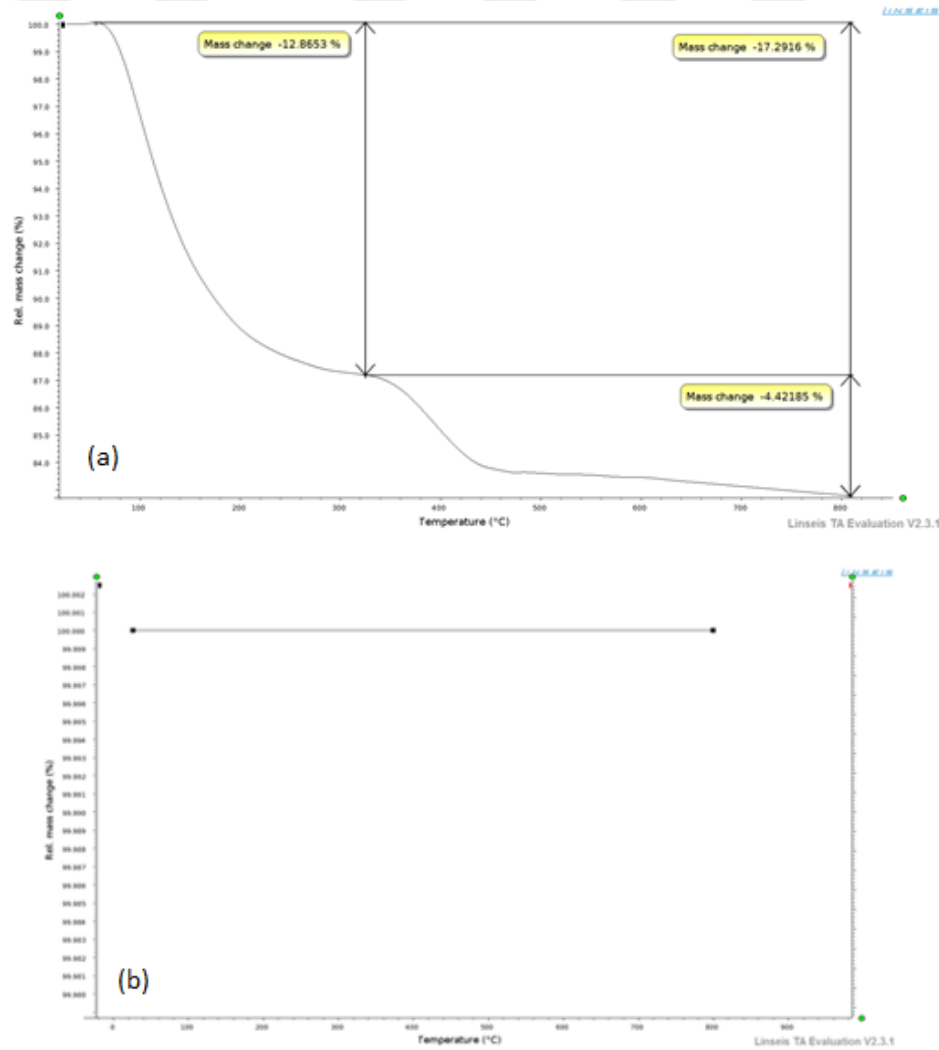
Öğütme hızının mı yoksa öğütme süresinin mi kristalit büyüklüğü daha fazla etkilediği araştırıldığında; Şekil 4.9a'da, 8E200-2h-4h-6h kompozitlerinin **öğütme süresi arttıkça** kristalit büyüklüğün azaldığı görülmektedir. Şekil 4.9b'de ise, 8E200-250-300-2h kompozitlerinin **öğütme hızı arttıkça** kristalit büyüklüğünün benzer şekilde azaldığı görülmektedir. Öğütme süresi 2h'dan 6h'a yani 3 katına çıktığında kristalit büyüklük 1,3 kat azalırken, öğütücü hızının 200 rpm'den 300 rpm'e yani yarısı büyüklüğüne çıktığında kristalit büyüklüğün 2,8 kat azaldığı hesaplanmıştır. Sonuç olarak, 8E Grubu 200 rpm ve 2-6 sa'lik öğütme süreleri için, öğütme hızının kristalit büyüklüğüne etkisinin, öğütme süresinden daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



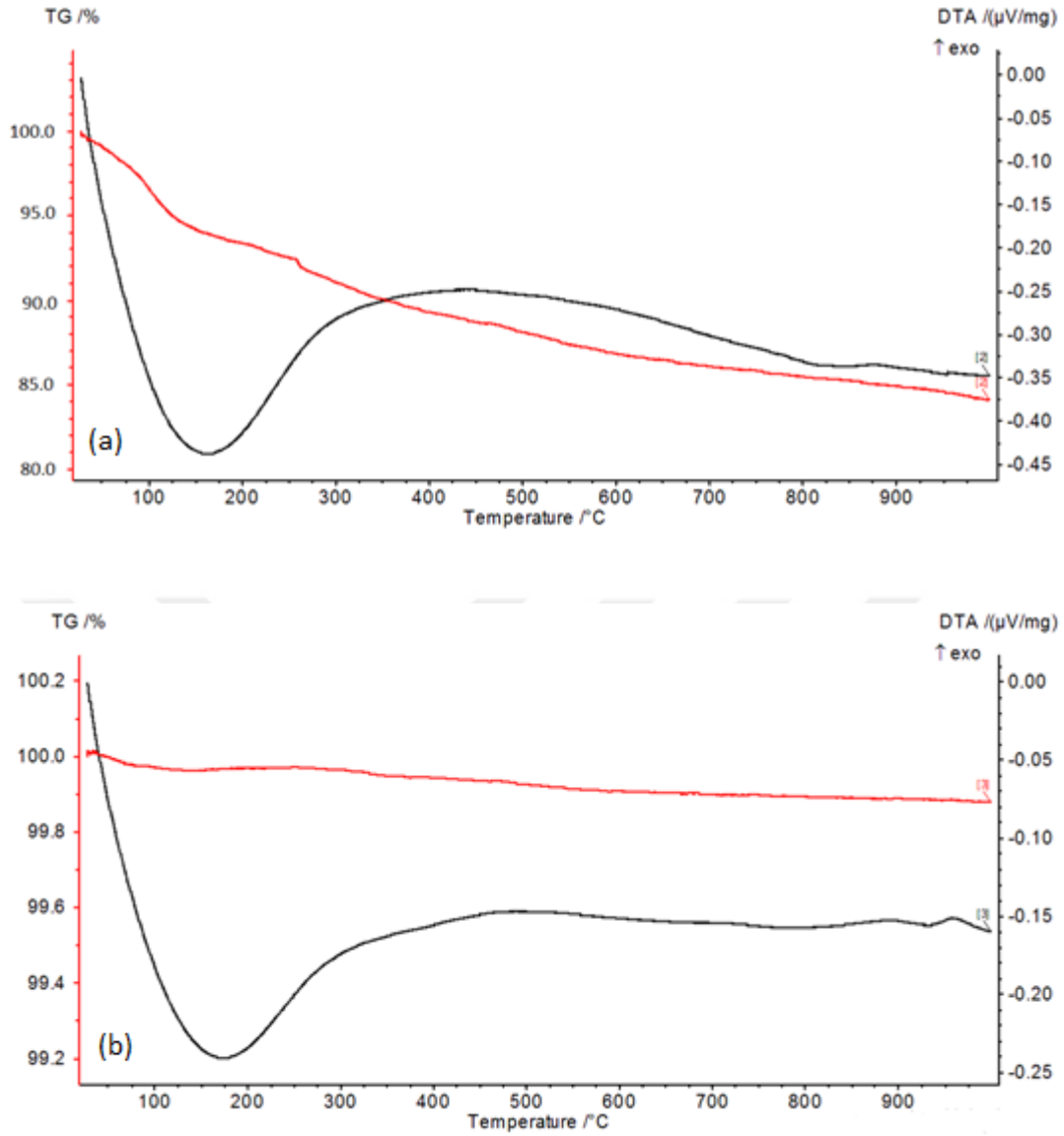
Şekil 4.9. a) Kristalit büyüklüğüne sürenin etkisi, b) Kristalit büyüklüğüne hızın etkisi.

4.3. Termal Analiz

Şekil 4.10a'da sinterlenmemiş toz kompozit 12E300-6h numunesinin TG eğrisi görülmektedir TG işleminde uygulanan ısı ile 0-800 °C sıcaklık aralığında toplam %17,29 kadarlık kütle azalması meydana gelmiştir. En büyük kütle kaybı 50-345 °C sıcaklıkları arasında %12,86 olarak ölçülmüştür. Devamında ise %4,42'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybının sebebinin ticari olarak satın alınan takviye malzemesi (YSZ) içinde bulunan katkıların olduğu düşünülmüştür. Yaklaşık 800 °C 'den itibaren bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu nedenle sinterlenme sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen bir numuneye ait TG eğrisi 4.10b'de görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 800 °C'de sinterleme sonucunda kütle kaybı görülmemiştir. Benzer durumlar diğer numunelerde de gözlemlenmiş ve tüm numunelere 800 °C sinterleme sıcaklığı uygulanmıştır.



Şekil 4.10. a) Sinterlenmemiş 12E300-6h kompozit numunesinin TG eğrisi. b) Toz halinde 800 °C'de sinterlenmiş 12E300-6h kompozit numunesinin TG eğrisi.



Şekil 4.11. a) Sinterlenmemiş YSZ tozlarının TG/DTA eğrisi. b) Sinterlenmiş YSZ tozlarının TG eğrisi.

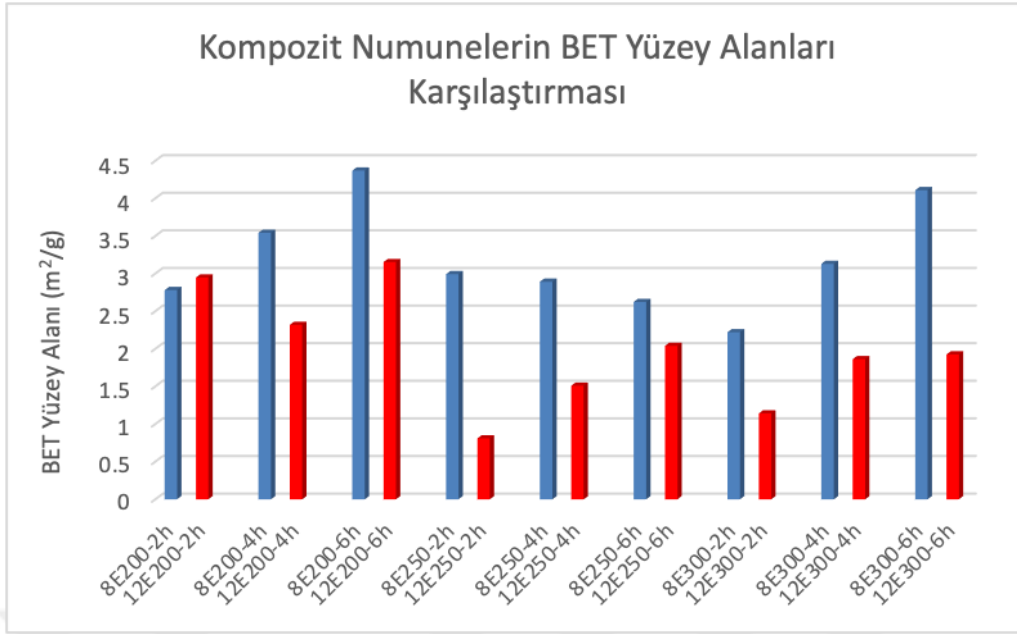
Şekil 4.11a'da sinterlenmemiş YSZ tozlarının TG ve DTA grafikleri birlikte verilmiştir. YSZ'nin sinterleme öncesi sıcaklıkla birlikte kütle kaybının %15'ler civarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu da Şekil 4.10a'da kompozit içindeki %17,29'luk kütle kaybının büyük çoğunluğunun YSZ içindeki maddelerden kaynaklandığı sonucunu doğrulamaktadır. Şekil 4.11b'de ise sinterleme sonrası TG grafiğinde kütle kaybının %0.1 civarında olması sinterlemenin gerçekleştiğini ve kompozit numuneleri 800 °C'de sinterlemenin uygun olacağı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca Şekil 4.11b'deki DTA eğrisine bakıldığında kompozit numuneler için 450 °C ile 800 °C arasında numuneleri sinterlemenin herhangi bir faz dönüşümüne yol açmayacağı ve kompozit numuneler için uygun sıcaklık aralığı olduğu tespit edilmiştir. İletkenlik ölçümlerine de bu sıcaklık aralığında yapılması kararlaştırılmıştır.

4.4. BET Yüzey Analizi

Sinterlenmiş ve oluşumu tamamlanmış kompozit tozların tanecik boyutlarını incelemek için yapılan BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Bu tabloda beş adet numunenin, BET cihazı tarafından bazı mikropor değerleri (t-Plot Surface Area Micropore Area) hesaplanamamıştır. Bu numunelerin BET yüzey alanlarının çok küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Tablo 4.4. Sinterlenmiş toz kompozitlerin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

Numune Adı	BET Surface Area (m ² /g)	Langmuir Surface Area (m ² /g)	t-Plot External Surface Area (m ² /g)	t-Plot Surface Area Micropore Area (m ² /g)	Horvath-Kawazoe (Maximum pore volume at p/p°) (cm ³ /g)	DFT Pore Size (Total Area in Pores) (m ² /g)	Pore Size BJH Adsorption average pore width (4V/A)
8E200-2h	2,7814	3,2371	3,7734	-	0,005444	2,483	68,865 Å
8E200-4h	3,5428	2,9649	4,8384	-	0,008307	3,658	91,554 Å
8E200-6h	4,3695	5,1504	5,6186	-	0,009973	4,368	89,052 Å
8E250-2h	2,9925	3,2898	2,4878	0,5046	0,006848	2,995	124,686 Å
8E250-4h	2,8923	3,6322	0,2276	2,6647	0,006265	2,560	506,143 Å
8E250-6h	2,6228	3,2035	1,4331	1,1897	0,006482	1,937	529,197 Å
8E300-2h	2,2212	2,8832	0,0114	2,2098	0,004608	1,911	408,668 Å
8E300-4h	3,1300	3,9133	1,3823	1,7477	0,010366	3,450	188,148 Å
8E300-6h	4,1092	5,1539	2,1105	1,9987	0,013534	4,670	199,215 Å
12E200-2h	2,9485	2,4255	1,6292	1,3193	0,002043	1,556	44,773 Å
12E200-4h	2,3181	2,8232	2,2502	0,0679	0,005398	2,469	111,948 Å
12E200-6h	3,1535	3,7396	4,3712	-	0,008874	3,375	106,562 Å
12E250-2h	0,8099	0,6252	0,4343	0,3756	0,000765	0,451	947,403 Å
12E250-4h	1,5106	1,8298	0,9315	0,5791	0,003150	0,802	710,440 Å
12E250-6h	4,3252	3,6762	5,7078	-	0,010429	4,560	96,063 Å
12E300-2h	1,1418	1,3518	0,6954	0,4463	0,004970	0,795	790,027 Å
12E300-4h	1,8635	2,4785	1,2941	0,5694	0,009061	2,040	549,114 Å
12E300-6h	1,9261	2,2196	0,2065	1,7195	0,009453	1,771	729,293 Å
YSZ (monoklinik)	0,2782	0,3243	0,1798	0,0984	0,979562	0,169	1001,752 Å



Şekil 4.12. Kompozit numunelerin BET yüzey alanı değerleri.

Tüm kompozit numunelere ait BET yüzey alanı karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.12’de çizilmiştir. Buna göre, öğütme süresinin artması ile birlikte 12E Grubu kompozitlerde, BET yüzey alanı değerleri artmaktadır. Öğütücüde karıştırma süresi arttıkça parçacıkların boyutları küçüldüğü için yüzey alanı artmaktadır. 8E Grubu kompozitlerde ise sadece 8E250-2h-4h-6h numunelerinin BET yüzey alanlarının öğütme süresi ile birlikte artmadığı birbirine yakın değerler aldığı görülmüştür. Öğütme hızı artırılarak 300 rpm’e çıkarıldığında BET yüzey alanları tekrar artmaktadır. Şekil 4.12’de 8E Grubu kompozitlerin BET yüzey alanlarının, 12E Grubu kompozitlerin BET yüzey alanı değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, 8E Grubu kompozitlerin daha fazla küçüldüğü anlamına gelmektedir.

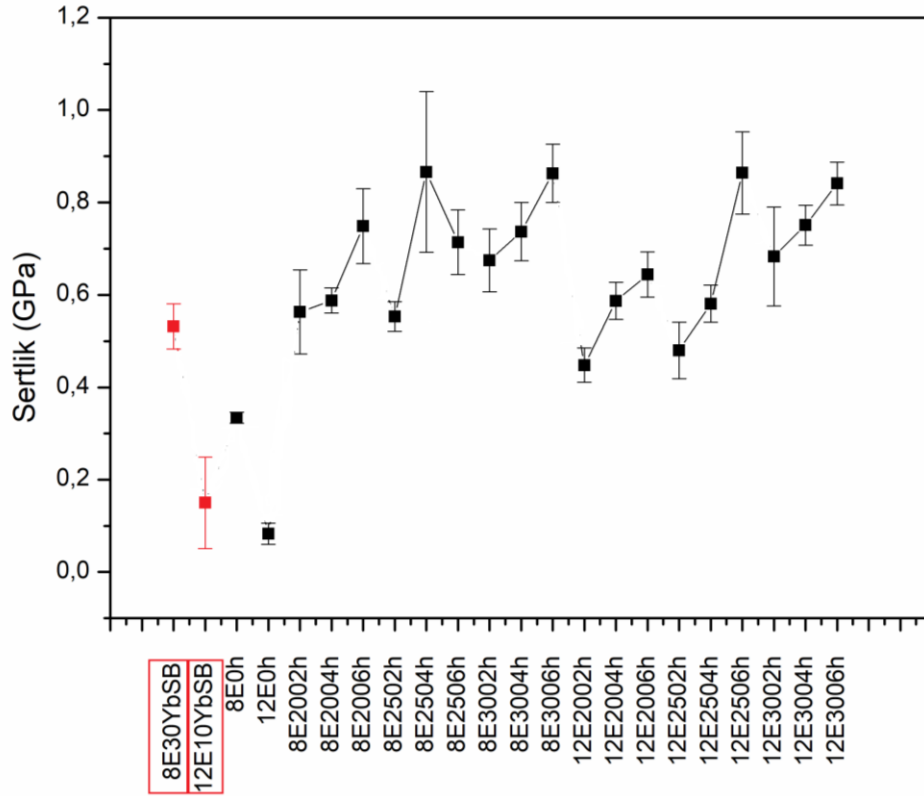
4.5. Mikro-Sertlik Analizi

Aynı şartlarda üretilen tüm tablet numunelere uygulanan mikrosertlik analizi sonucunda elde edilen Vickers sertlik değerleri tablo 4.5’te verilmiştir.

Tablo 4.5. Numunelerin mikrosertlik sonuçları.

NUMUNE	Sertlik (Hardness) (GPa)
8E30YbSB	0.532 ± 0.049
12E10YbSB	0.15 ± 0.099
8E0h	0.334 ± 0.012
8E2002h	0.563 ± 0.091
8E2004h	0.588 ± 0.027
8E2006h	0.749 ± 0.081
8E2502h	0.553 ± 0.032
8E2504h	0.866 ± 0.174
8E2506h	0.714 ± 0.07
8E3002h	0.675 ± 0.068
8E3004h	0.737 ± 0.063
8E3006h	0.863 ± 0.063
12E0h	0.083 ± 0.023
12E2002h	0.448 ± 0.037
12E2004h	0.587 ± 0.040
12E2006h	0.644 ± 0.049
12E2502h	0.480 ± 0.061
12E2504h	0.581 ± 0.040
12E2506h	0.864 ± 0.089
12E3002h	0.683 ± 0.107
12E3004h	0.751 ± 0.043
12E3006h	0.841 ± 0.046

Şekil 4.13'te ise, numunelerin hata oranlarıyla birlikte ölçülen mikrosertlik değerleri görülmektedir. Öğütme hızlarının gruplandırılarak çizildiği bu grafikte, hem 8E Grubu hem de 12E Grubu kompozit numunelerin öğütme hız ve süreleri arttığında sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca matrislerin (kırmızı renkle belirtilen, 8E30YbSB ve 12E10YbSB) kompozit oluşumu ile birlikte sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Matris yapıya göre karşılaştırma yapıldığında, 12E Grubu kompozitlerin kendi matrisine göre sertliğinin 8E Grubu kompozitlerinin kendi matrisine göre sertliğinden daha yüksek olduğu görülmektedir. 12E10YbSB matrisinin sertliği kompozit oluşumuyla en fazla yaklaşık 5,8 kat, 8E30YbSB matrisinin sertliği ise en fazla yaklaşık 1,6 kat artırılmıştır.



Şekil 4.13. Kompozitlerin hata oranlarıyla birlikte ölçülen mikrosertlik grafiği.

4.6. Yoğunluk Analizi

Tablo 4.6’da Arşimet deneyi ile kompozit numunelerinin hesaplanan yoğunluk değerleri verilmiştir. Tablo 4.7’de ise Wójtowicz B. ve ark.ları (2013), tarafından YSZ’nin deneysel olarak farklı sıcaklıklarda ölçülen yoğunluk değerleri verilmiştir [165]. Tablo 4.7’den, sinterleme sıcaklığının artmasının YSZ’nin yoğunluğunu artırdığı ve 800 °C’deki yoğunluk değerinin 3,76 gr/cm³ olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Heuer ve ark.larının (1984) çalışmalarında 100 MPa basınçta ve 800 °C’de YSZ yoğunluğunun yaklaşık 3,4 gr/cm³ olduğu belirtilmiştir [166]. Bu tez çalışmasında 800 °C’de sinterlenerek yoğunlukları hesaplanan kompozit numunelerin yoğunluk değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

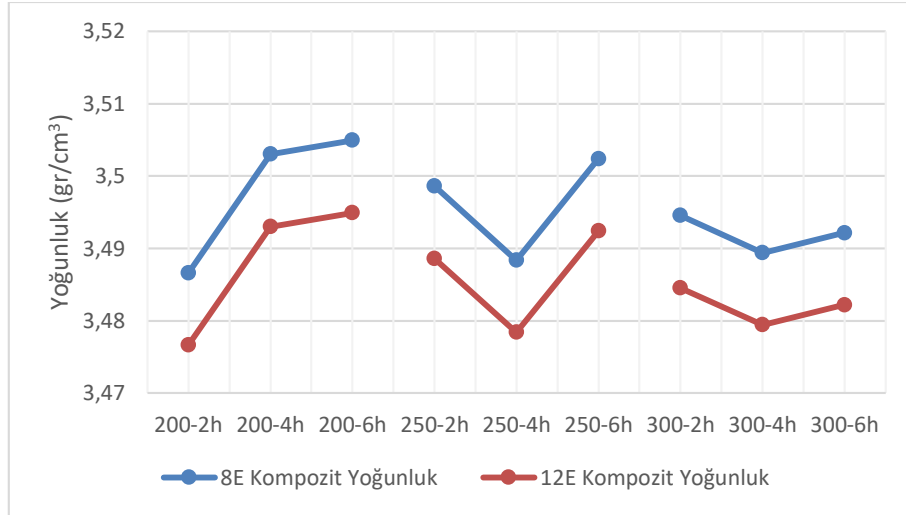
Tablo 4.6. Kompozit numunelerin Arşimet deneyiyle ölçülen yoğunluk değerleri.

Numune	Kuru Tartım	Yaş Tartım	Yoğunluk
8E0h	0,9873	0,6993	3,418355
8E200-2h	0,9874	0,7042	3,476624859
8E250-2h	0,9915	0,7081	3,488593084
8E300-2h	0,99	0,7067	3,484546276
8E200-4h	0,9875	0,7056	3,493005605
8E250-4h	0,99	0,7062	3,478409302
8E300-4h	0,9868	0,704	3,479425743
8E200-6h	0,9579	0,6846	3,49492382
8E250-6h	0,9425	0,6734	3,492407729
8E300-6h	0,9813	0,7003	3,482195872
12E0h	0,9906	0,705	3,458588235
12E200-2h	0,9856	0,7034	3,482582282
12E250-2h	0,9853	0,7027	3,476596461
12E300-2h	0,9849	0,7046	3,503691331
12E200-4h	0,988	0,704	3,468940845
12E250-4h	0,9878	0,703	3,4585
12E300-4h	0,9864	0,7032	3,473105085
12E200-6h	0,9657	0,6898	3,490180645
12E250-6h	0,9675	0,68842	3,456854293
12E300-6h	0,9834	0,6998	3,457663752

Tablo 4.7. Literatürde deneysel olarak ölçülen yoğunluk değerleri [165].

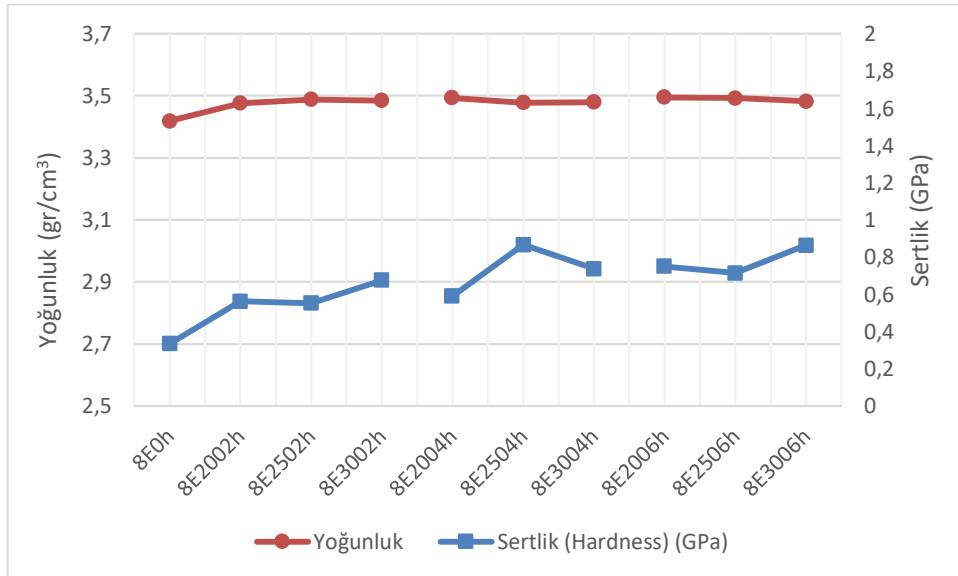
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk	Ağırlıkça % Yoğunluk	Kristalit büyüklük (nm)
500	3,16	54,57	17
600	3,26	56,59	20
700	3,45	60,52	27
800	3,76	65,96	31
900	4,42	77,54	44
1000	4,66	81,75	57
1100	5,50	96,49	73

Şekil 4.14'te 8E200-2h-4h-6h numunelerinin öğütme süresi artırıldığında yoğunluğun artış gösterdiği görülmektedir. Ancak öğütme süreleri sabitken öğütme hızları artırıldığında yoğunluklarda düzenli olarak artış gözlenmemiştir. Bununla birlikte öğütme hızı ne olursa olsun 6 sa süreyle öğütülen numunelerin yoğunluklarında artış olduğu görülmektedir. Aynı grafikte 8E ile 12E Grubu kompozitlerde eşit öğütme hız ve sürelerinde benzer yüksek ve düşük yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Ayrıca 8E Grubu kompozit numune yoğunluklarının 12E Grubu kompozit numune yoğunluklarından büyük olduğu görülmektedir. Matrislerdeki madde miktarları gözönde bulundurulduğunda bu durum beklenen bir sonuçtur.

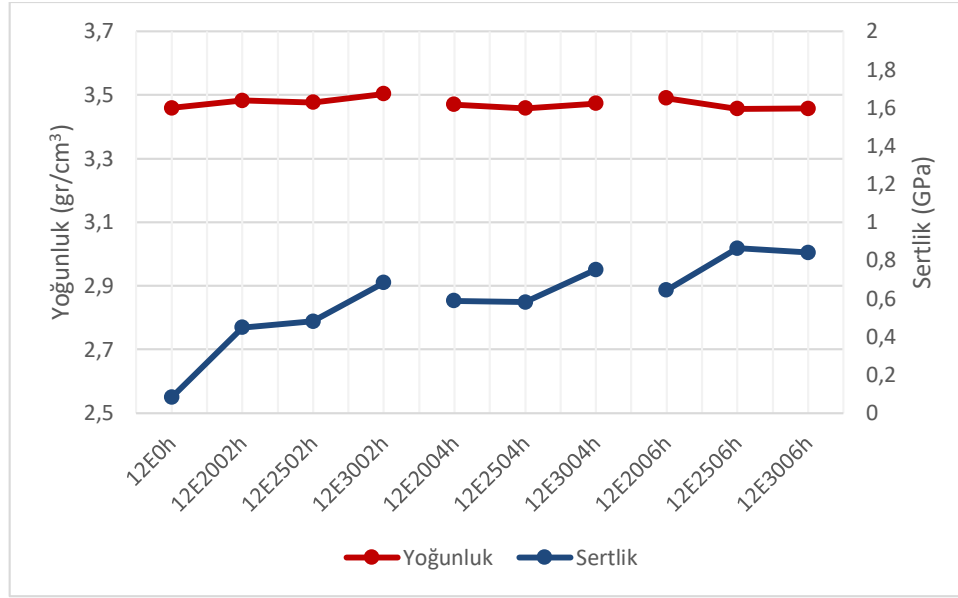


Şekil 4.14. 8E ve 12E Grubu kompozitlerin Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunlukları ve karşılaştırılması.

Şekil 4.15'te ise, 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme süreleri sabitken öğütme hızlarının artışına göre sertlik-yoğunluk ilişkisi verilmiştir. Bu grafikte, öğütme hızının artması ile birlikte (200-250-300 rpm), sertlik ve yoğunluğun uyumlu bir şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Yoğunluk yaklaşık aynı değerleri alırken sertlik değerleri öğütme hızının artması ile birlikte yaklaşık olarak hepsinde artış göstermiştir. Şekil 4.16'da ise, 12E Grubu kompozit numuneleri için öğütme süreleri sabitken öğütme hızları arttığında, yine yoğunluk yaklaşık aynı değerleri alırken tüm numunelerde sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir.

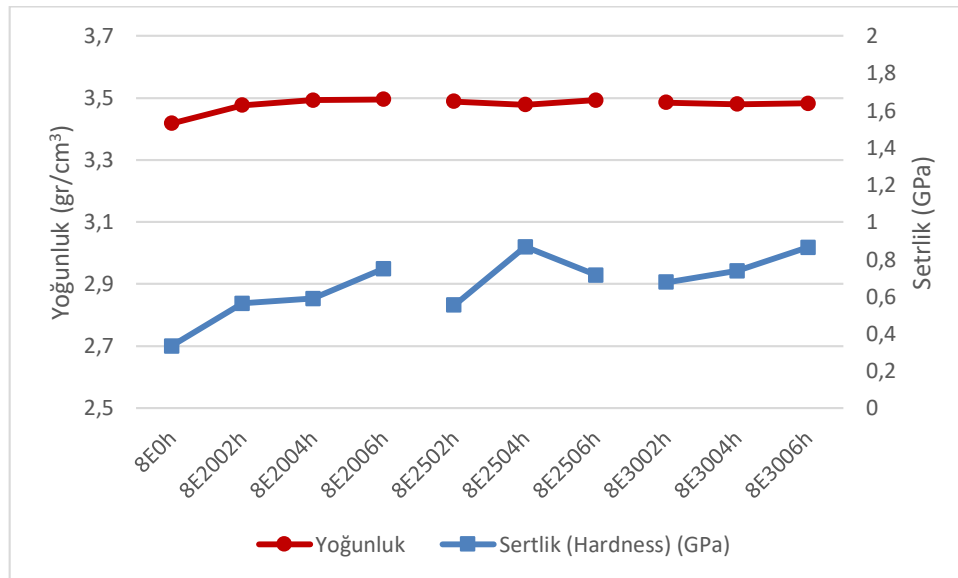


Şekil 4.15. 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme hız artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.

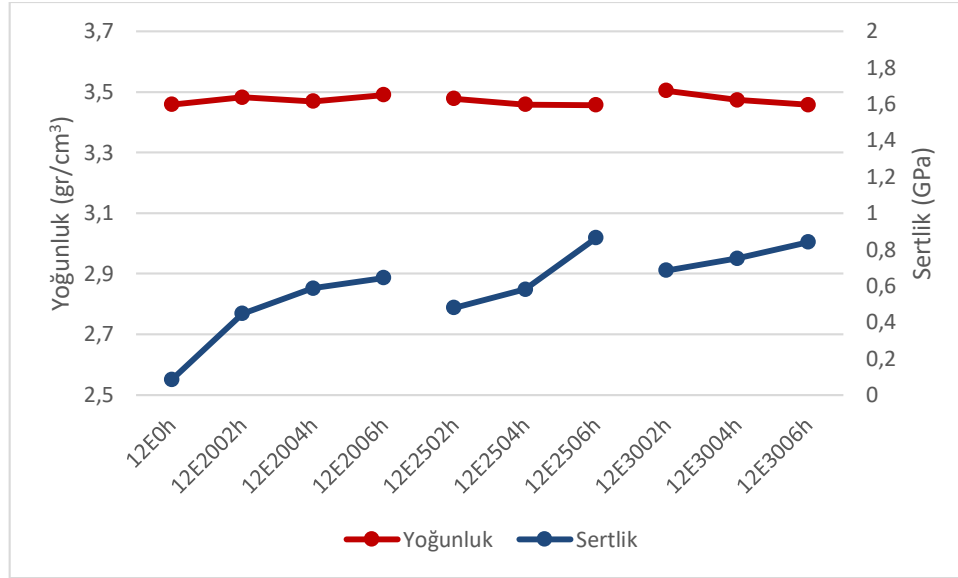


Şekil 4.16. 12E Grubu kompozit numunelerin öğütme hız artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.

Şekil 4.17’de, 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme hızları sabit iken öğütme sürelerinin arttığı durumdaki sertlik yoğunluk ilişkisini vermektedir. Burada da yoğunluk yaklaşık aynı değerleri alırken neredeyse tüm numunelerde sertlik değerleri artmaktadır. Şekil 4.18’de ise 12E Grubu kompozit numuneleri için öğütme hızları sabitken öğütme süreleri arttığında yoğunluklar yaklaşık aynı iken yine tüm numunelerde sertlikler artmaktadır.



Şekil 4.17. 8E Grubu kompozit numunelerin öğütme süresi artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.



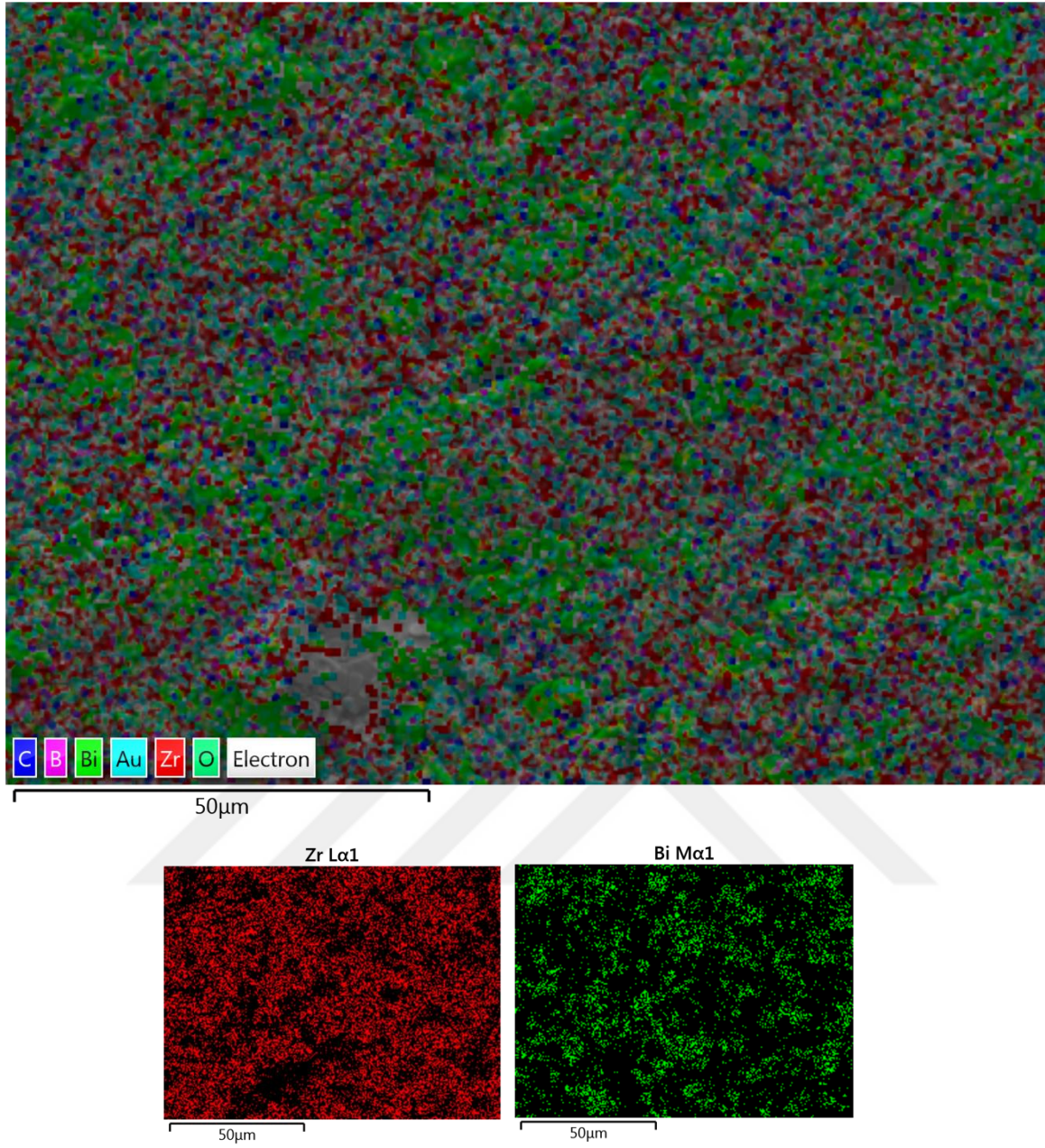
Şekil 4.18. 12E Grubu kompozit numunelerin öğütme süresi artışına göre sertlik yoğunluk ilişkisi.

Sonuç olarak, hem 8E Grubu hem de 12E Grubu kompozitlerde, öğütme hızı sabitken öğütme süresi arttığında yoğunluk fazla değişkenlik göstermezken sertlik artmakta ve öğütme süresi sabitken öğütme hızının artmasından yoğunluk etkilenmezken sertlik değerleri artmaktadır. Literatürde nano boyutlu topaklanmaların yoğunluğu değiştirmeden sertliği artırdığı belirtilmiştir [170]. SEM görüntülerinde de nano boyutta topaklanmaların (aglomer) olduğu gözlenmektedir.

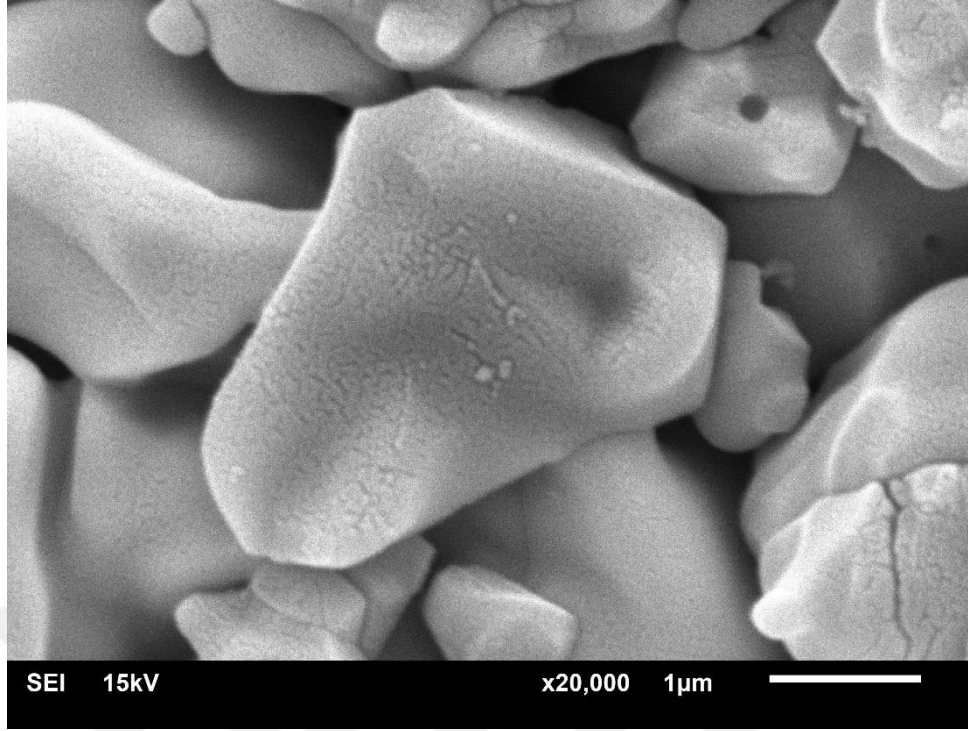
4.7. Yüzey Analizi

4.7.1. SEM Görüntüleri

Kompozit oluşumunu daha iyi anlayabilmek için öncelikle hiç öğütme işlemi görmemiş matris ve takviye elemanı toz karışımları incelenmiştir. Bunun için bilyeli öğütücü kullanılmadan sadece homojen bir karışım elde edebilmek için agat havanda 2 da'lık süreyle elle öğütülen 8E-0h ve 12E-0h toz numuneleri 120 MPa basınçta tablet haline getirilerek 800 °C'de 2 sa sinterlenip SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.19'da 12E-0h numunesinin ve numune içeriklerinin EDX görüntüleri verilmiştir. Burada küçük noktalarla verilen parçacıkların (kırmızı) takviye elemanı YSZ'ye, daha büyük parçacıklara (yeşil) sahip yapıların ise matris elemanı olan bizmut tabanlı yapıya ait olduğu görülmektedir. Takviye elemanının yapı içine homojen olarak dağılmasına karşın matris yapının homojen dağılmadığı ve belirli bölgelerde toplandığı gözlenmiştir.

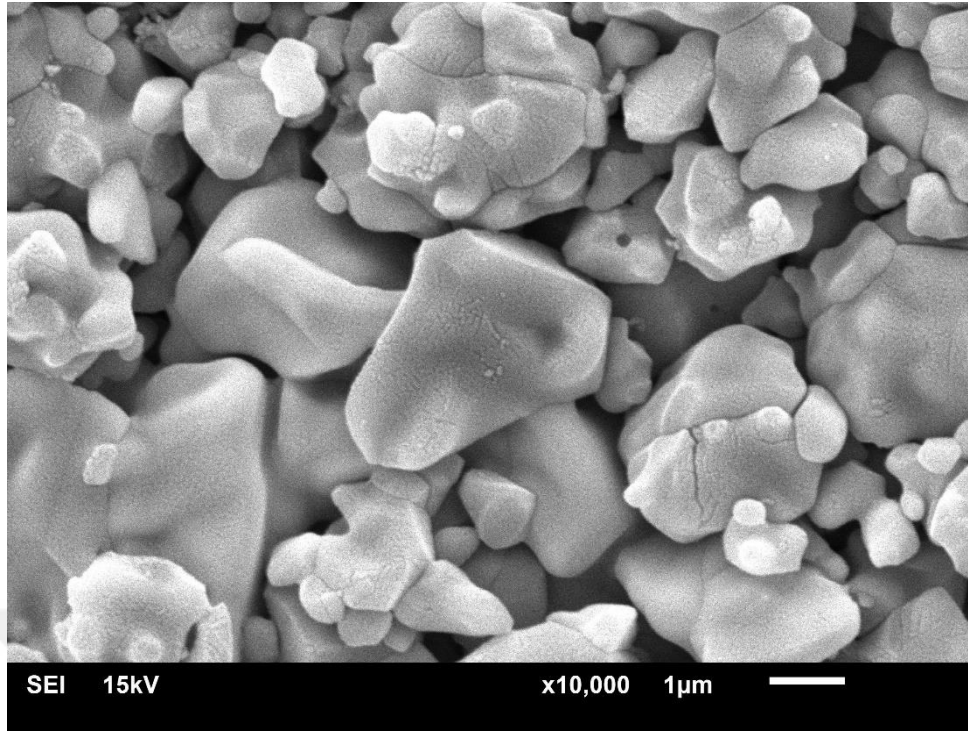


Şekil 4.19. 12E-0h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüsü.

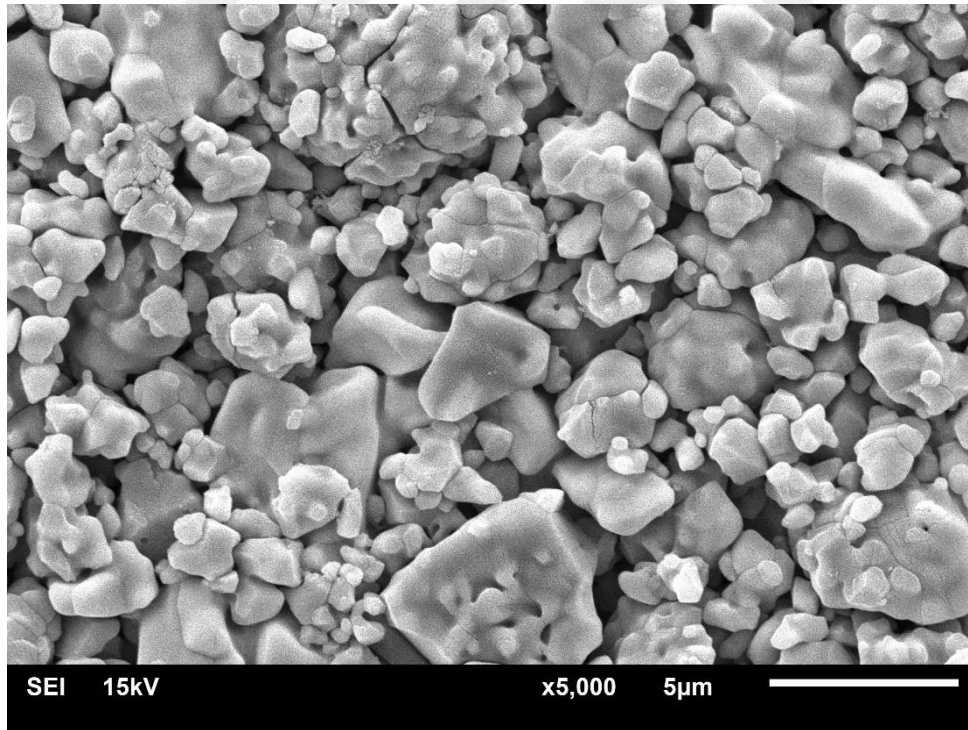


Şekil 4.20. 12E-0h numunesinin 20000 büyütmeli SEM görüntüsü.

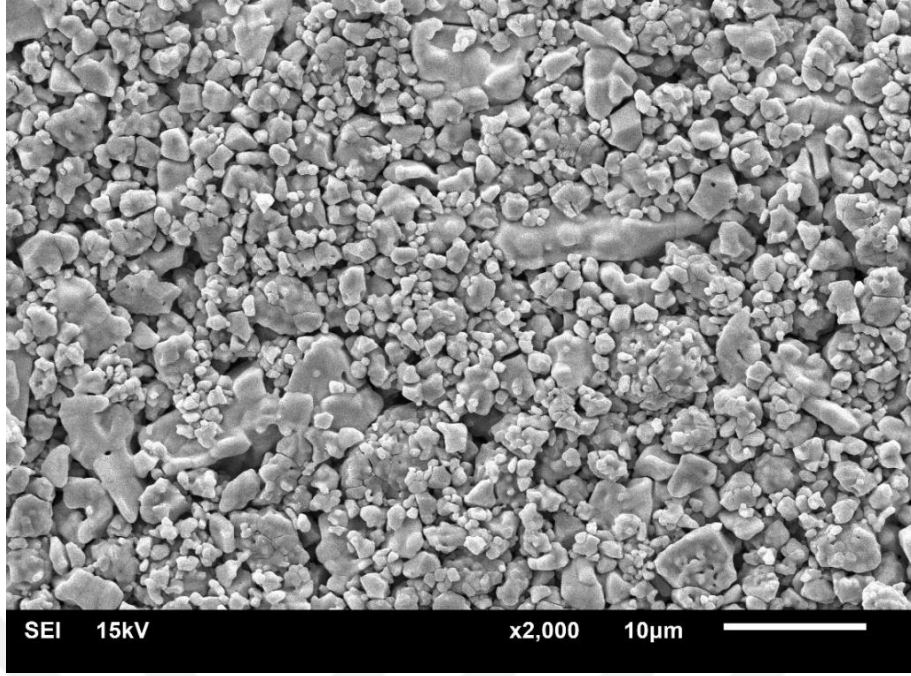
Şekil 4.20’de 12E-0h numunesinin 20000 kat büyütmeli SEM görüntüsünde, sinterlemenin tam oluşmadığı görülmüştür. Aynı numunenin 10000, 5000 ve 2000 kat büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.21-4.23 arasında verilmiştir. Şekil 4.22’de daha belirgin görünmek üzere takviye elemanlarının matris yapı içine az da olsa gömüldüğü ve kompozit oluşumunun gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. Agat havanda kısa süreli öğütmenin bu duruma sebep olması düşünülmüştür.



Şekil 4.21. 12E-0h numunesinin 10000 büyütmede SEM görüntüsü.

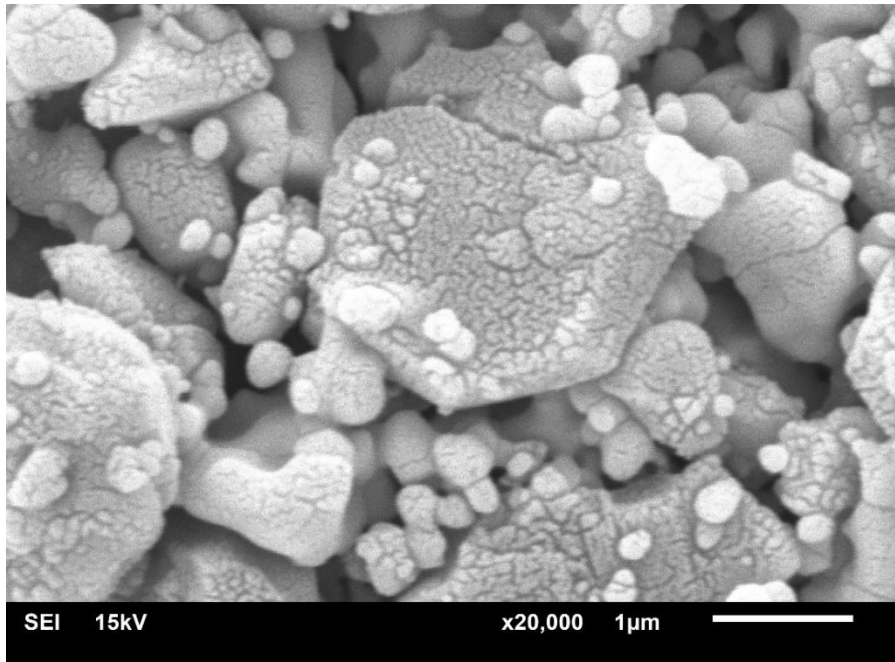


Şekil 4.22. 12E-0h numunesinin 5000 büyütmede SEM görüntüsü.



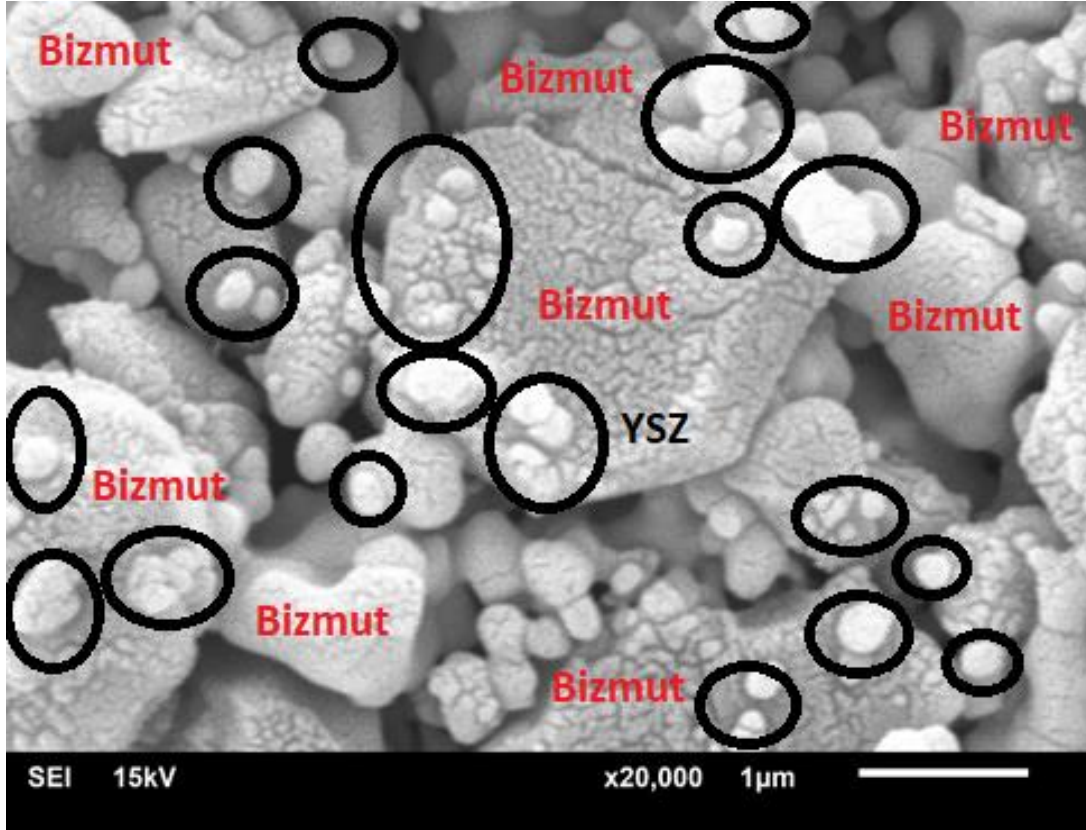
Şekil 4.23. 12E-0h numunesinin 2000 büyütmede SEM görüntüsü.

8E Grubu kompozit numunelerden dönme hızı 200 rpm olan, 2 sa süreyle öğütülen ve 120 MPa basınçta tablet haline getirilerek 800 °C de sinterlenen tabletlerden 8E200-2h numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. 15 kV'lık ve 20000 kat büyütme bu görüntülerde, sinterlemenin oluşmaya başladığı ve kompozit oluşumu görülmektedir. Hiç öğütülmemiş 8E-0h ve 12E-0h numunelerine göre takviye elemanı matris yapı içerisine daha fazla gömülmüş durumdadır.



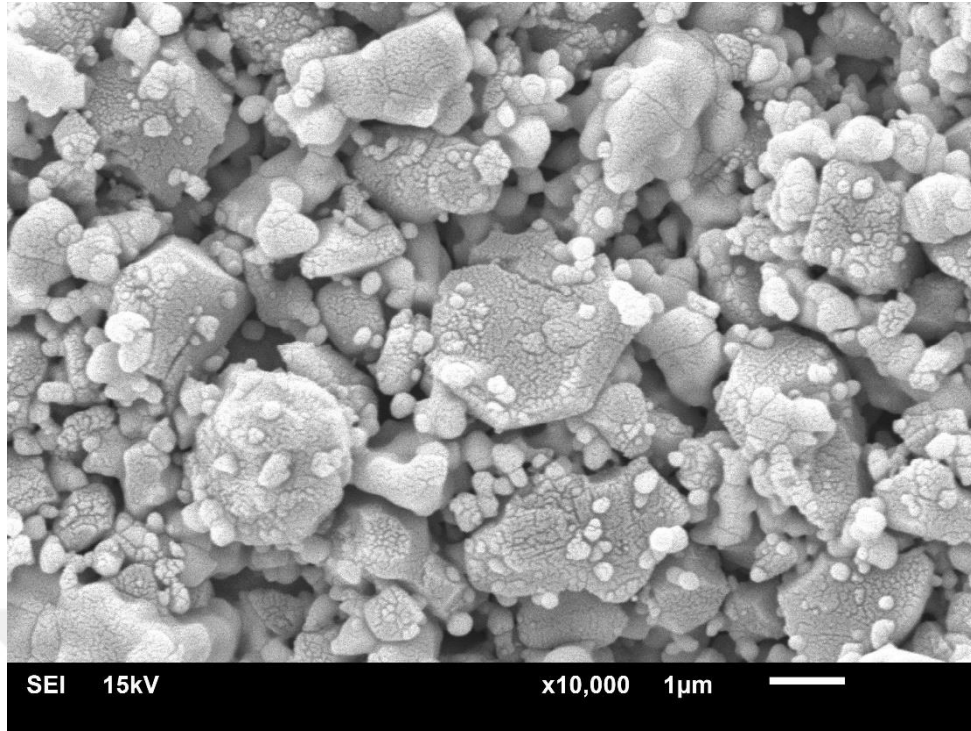
Şekil 4.24. 8E200-2h kompozit numunesi.

Şekil 4.29’da numune ve içeriklerinin EDX görüntüleri verilmiştir. EDX görüntülerine göre, Şekil 4.25’deki yuvarlak çizgi içindeki açık renkli küçük parçacıklar takviye yapısı olan YSZ’yi, koyu renkli daha büyük parçalar ise bizmut tabanlı matris yapıyı göstermektedir. Sinterleme etkisiyle takviye yapısı YSZ’nin, bizmut tabanlı matris yapı ile kaynaşmaya başladığı görülmüştür. Ancak tanecikler arası boşluklar fazladır.

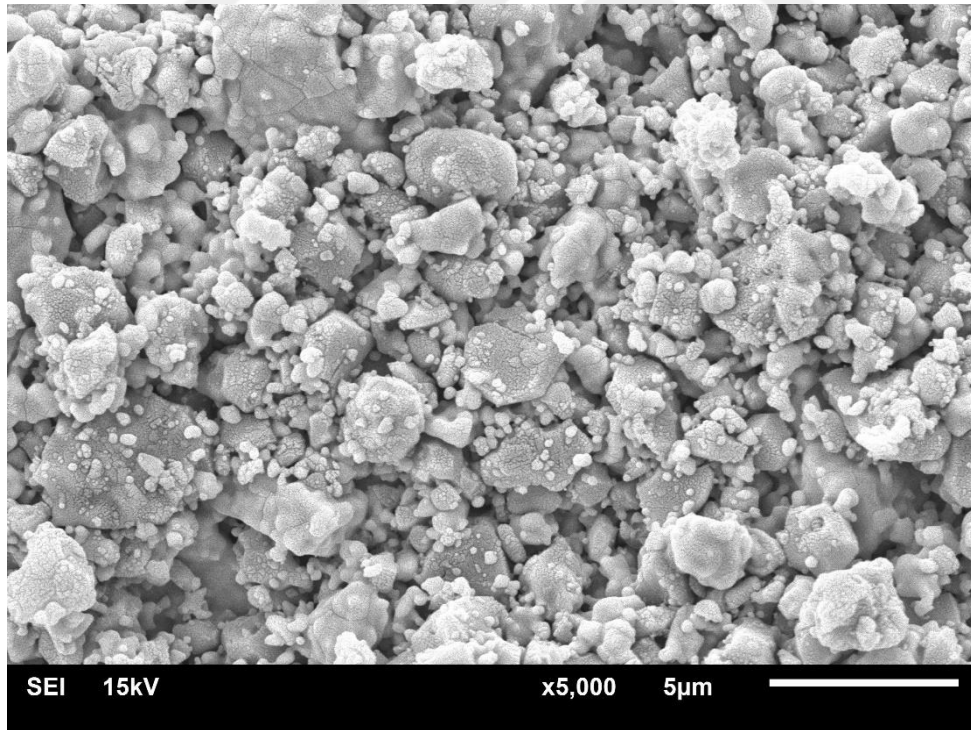


Şekil 4.25. 8E200-2h kompozit numune içeriği.

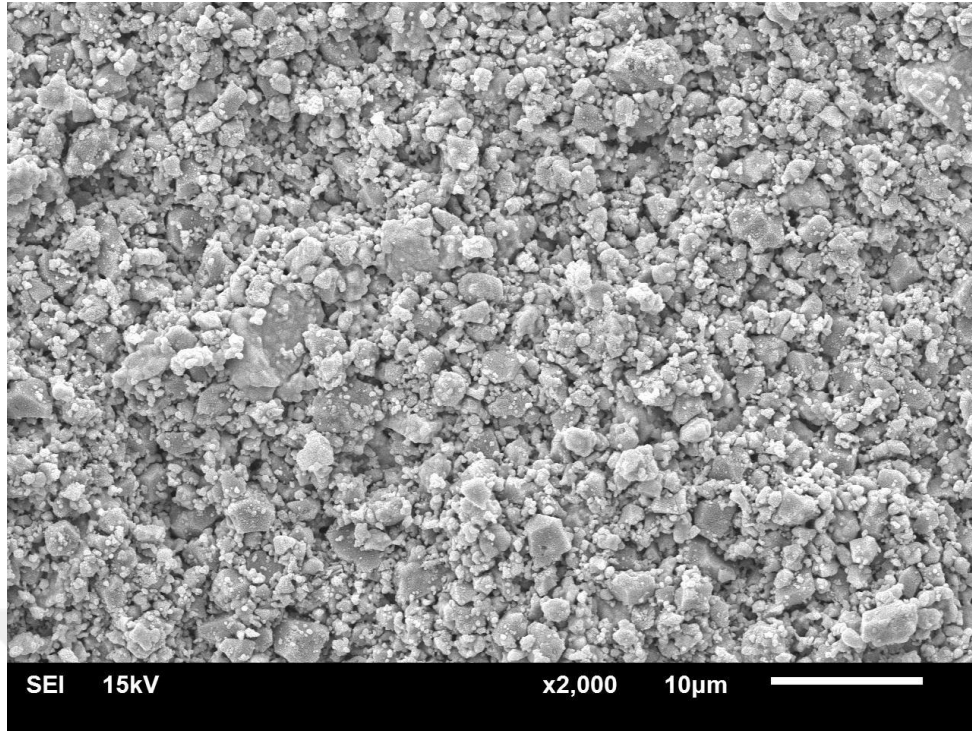
8E200-2h numunesinin 20000, 10000, 5000 ve 2000 kat büyütme görüntüleri sırasıyla Şekil 4.24, 4.26, 4.27 ve 4.28’de verilmiştir.



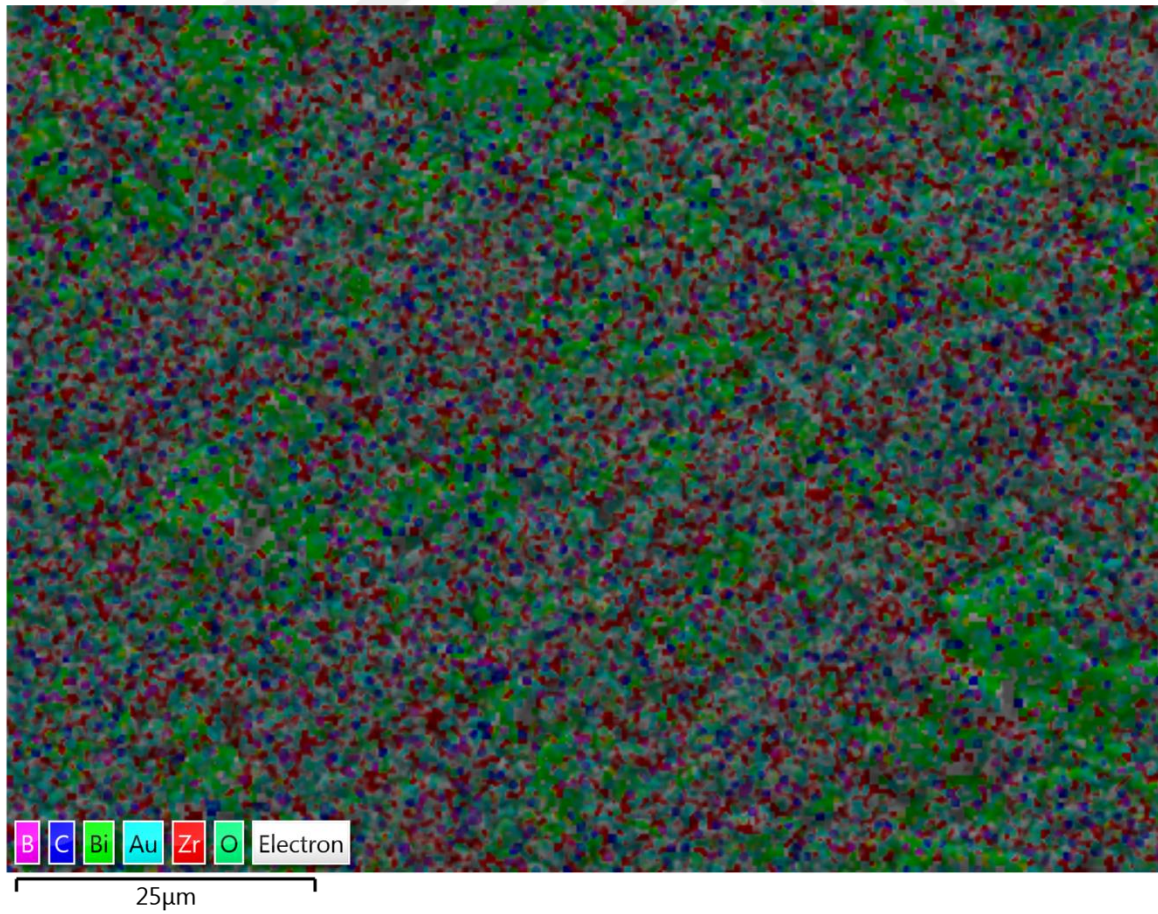
Şekil 4.26. 8E200-2h numunesinin 10000 büyütmeli SEM görüntüsü.

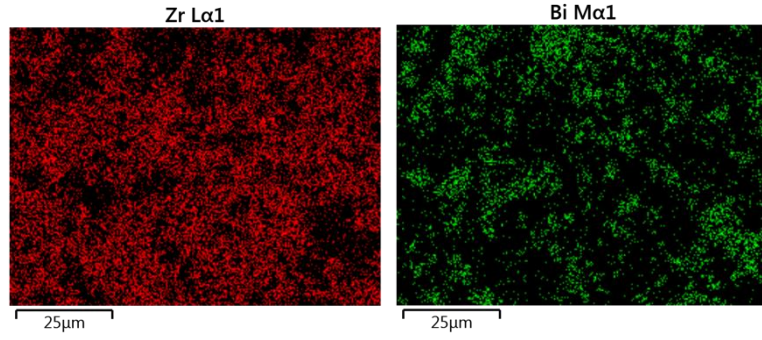


Şekil 4.27. 8E200-2h numunesinin 5000 büyütmeli SEM görüntüsü.



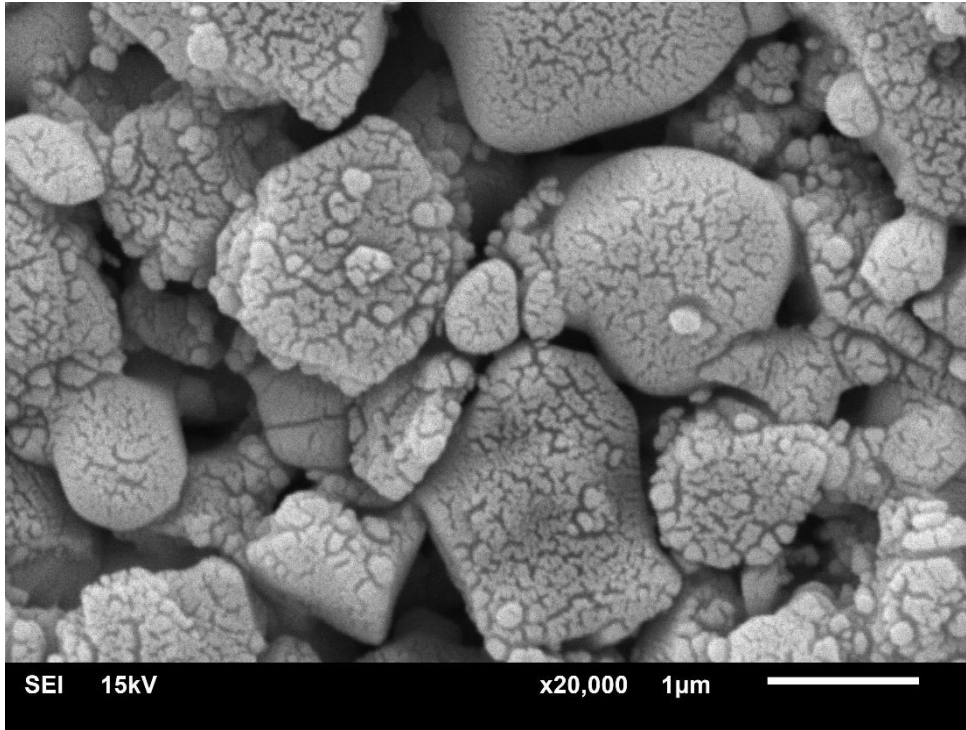
Şekil 4.28. 8E200-2h numunesinin 2000 büyütmeli SEM görüntüsü.





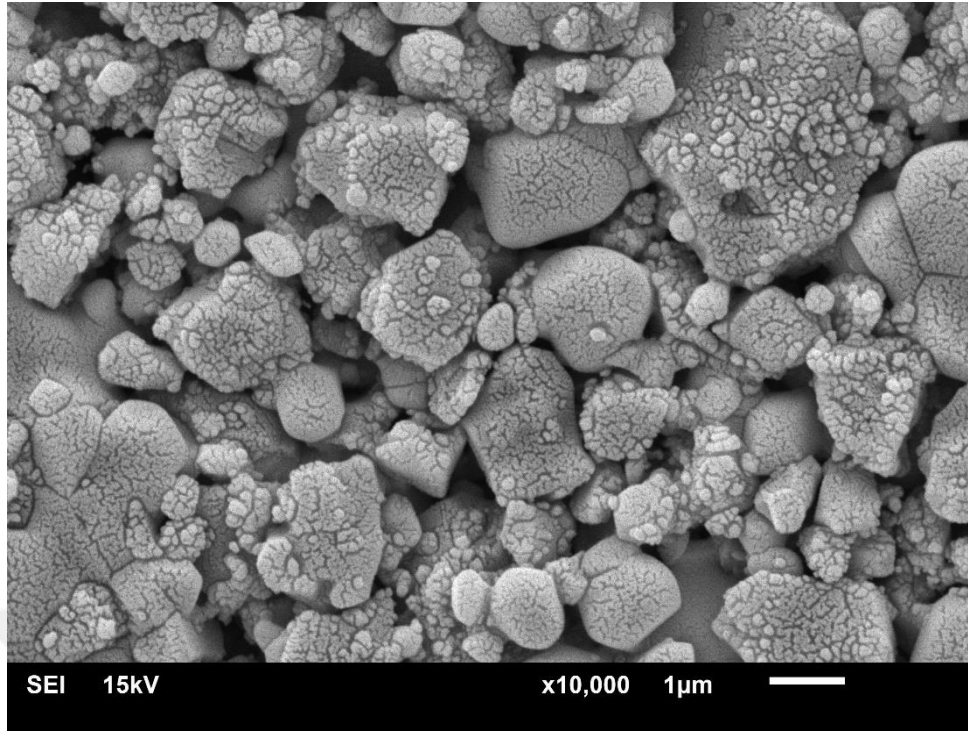
Şekil 4.29. 8E200-2h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüleri.

12E200-4h numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Öğütme süresinin 2sa'den 4sa'e çıkmasının sinterlenmeyi kolaylaştırarak artırdığı görülmüştür. Hem matris yapının hem de takviye yapının sinterlenmeye devam ettiğini söyleyebiliriz. Takviye yapının daha fazla miktarda matris yapı içine gömülmeye devam ettiği tespit edilmiştir.

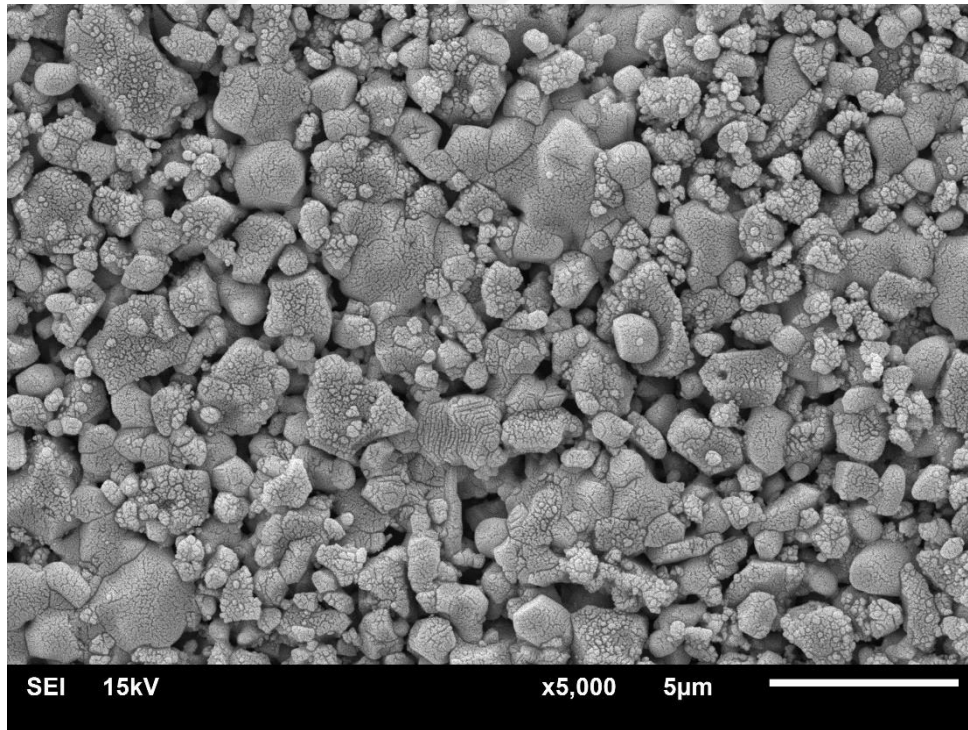


Şekil 4.30. 12E200-4h numunesinin 20000 büyütmeli SEM görüntüsü.

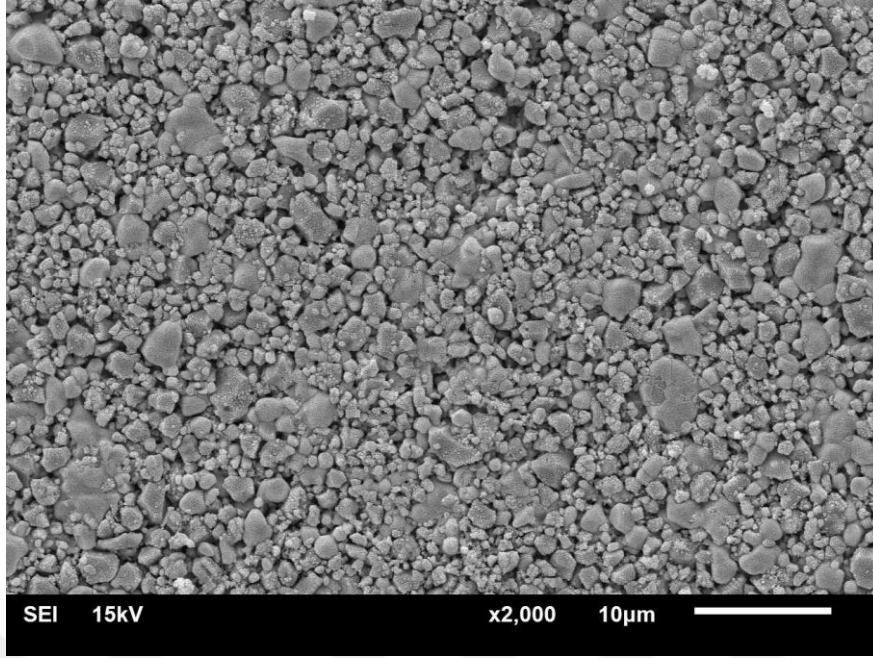
Aynı numunenin 10000, 5000 ve 2000 kat büyütmeli görüntüleri sırasıyla şekil 4.31, 4.32, 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.31. 12E200-4h numunesinin 10000 büyütmeli SEM görüntüsü.

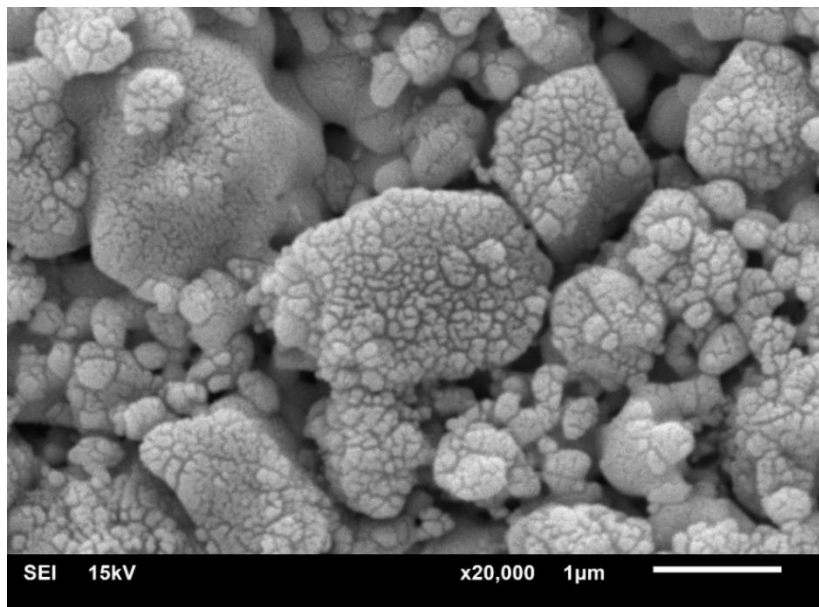


Şekil 4.32. 12E200-4h numunesinin 5000 büyütmeli SEM görüntüsü.



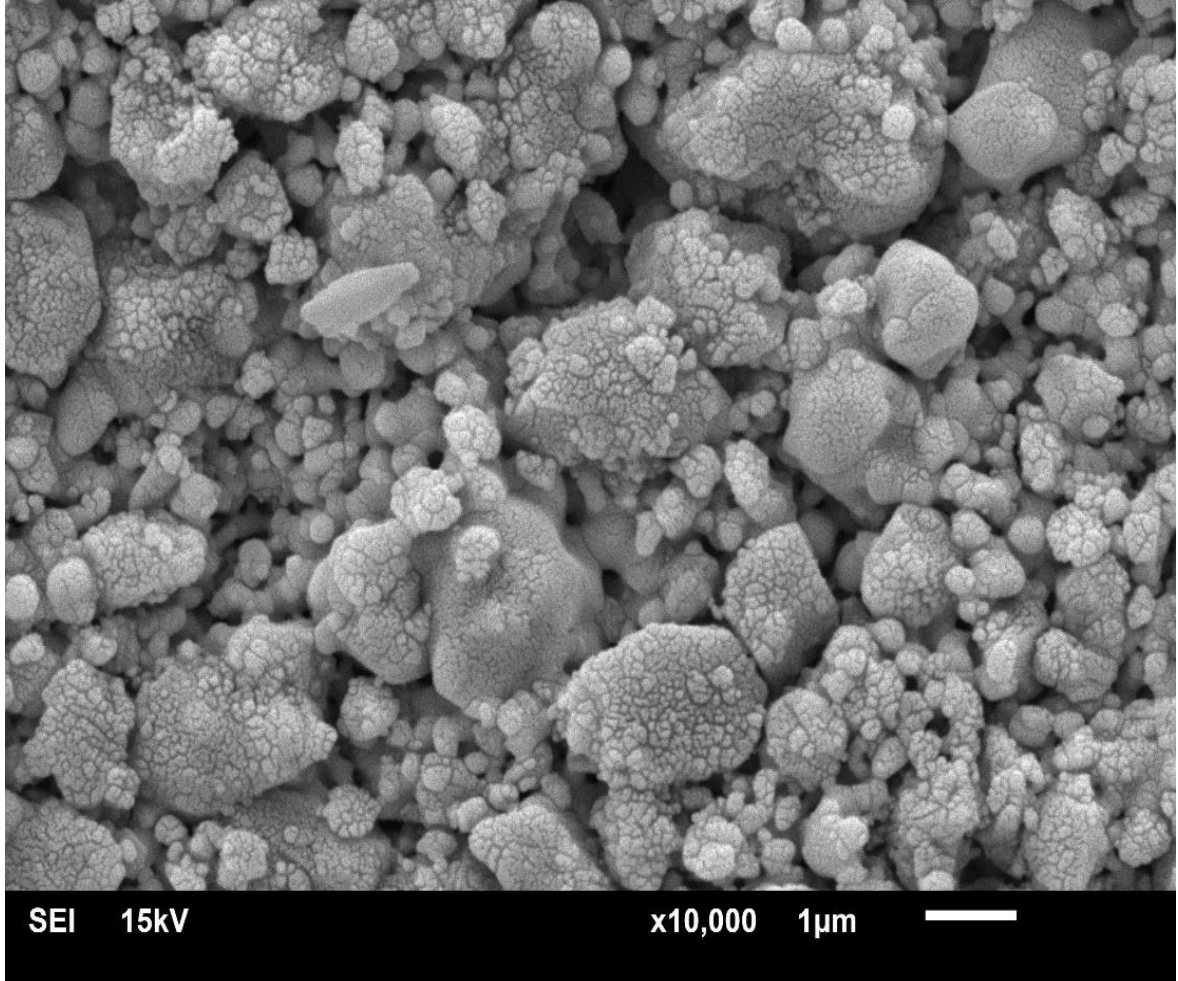
Şekil 4.33. 12E200-4h numunesinin 2000 büyütmeli SEM görüntüsü.

8E Grubu kompozitlerinden, 250 dönme hızında 6 sa süreyle öğütülen ve 120 MPa basınçta tablet haline getirilerek 800 °C de sinterlenen tabletlerin SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir (8E250-6h). 20000 kat büyütmeli bu görüntülerde, hem matris yapının hem de takviye yapının sinterlenerek grain yapılarının oluştuğu görülmektedir. Takviye elemanı YSZ'nin bizmut tabanlı matris yapı içine kaynaşarak yerleştiği ve kompozit oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Tanecikler arası boşluklar önceki durumlara göre azalmış olmakla birlikte boşluklar tamamen kapanmış değildir.

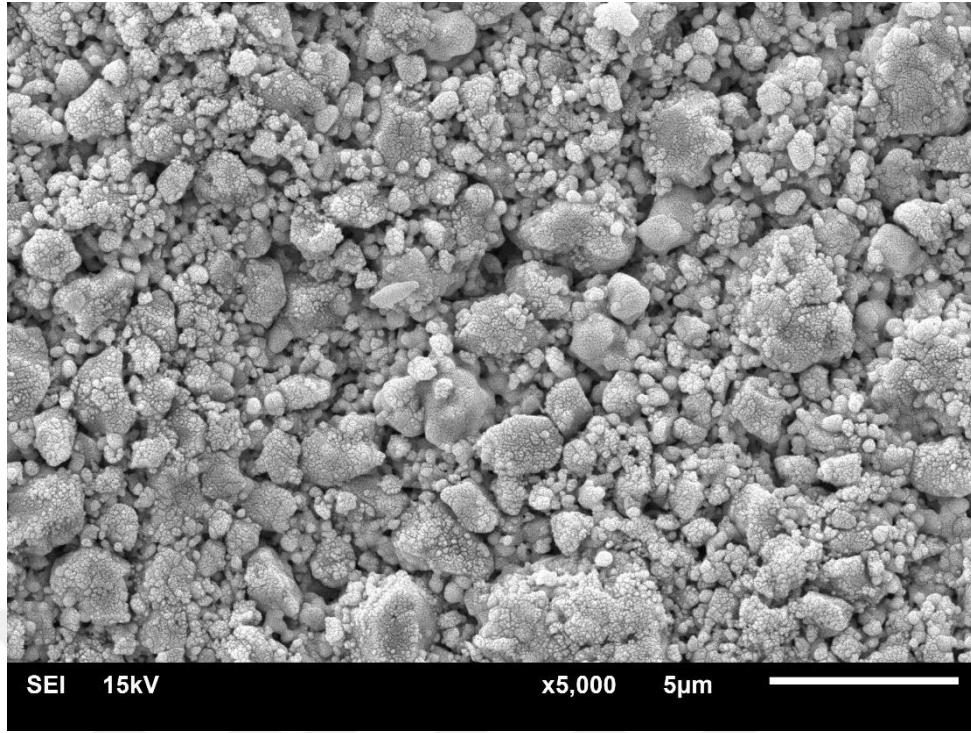


Şekil 4.34. 8E250-6h numunesinin *20 000 büyütmeli SEM görüntüsü.

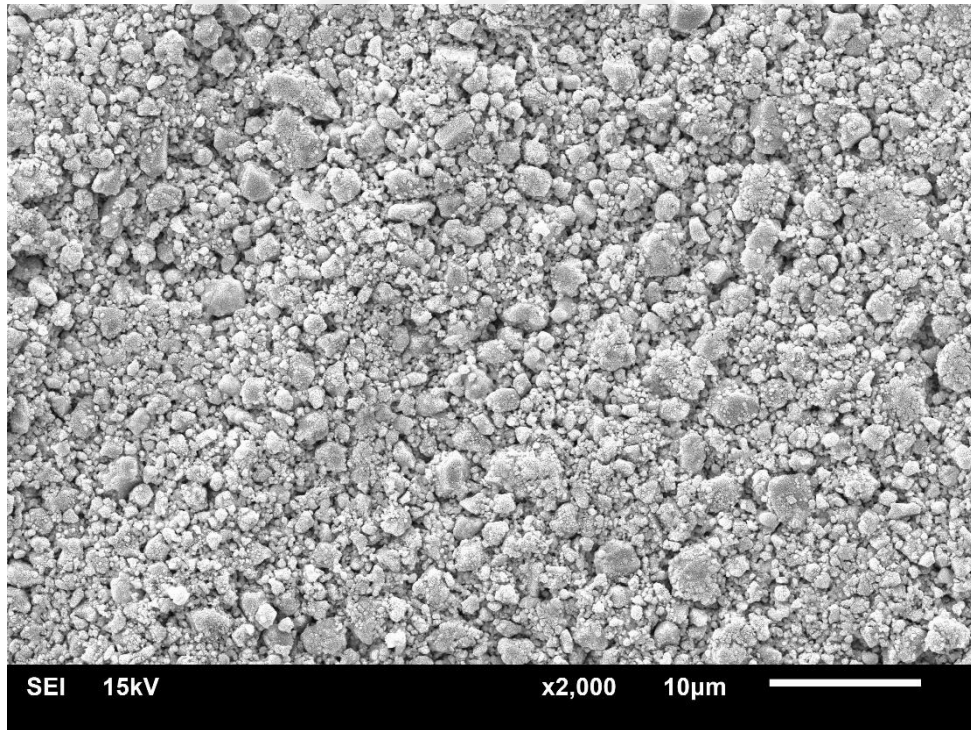
8E250-6h numunesinin 10000, 5000 ve 2000 kat büyütme görüntüleri sırasıyla Şekil 4.35, 4.36, 4.37’de verilmiştir.Şekil 4.35’te YSZ’yi oluşturan nano boyutlu yapılar bir araya gelerek toplanma oluşturduğu görülmektedir. Bu durum sertliği olumsuz etkilemektedir.



Şekil 4.35. 8E250-6h numunesinin 10000 büyütme SEM görüntüsü.



Şekil 4.36. 8E250-6h numunesinin 5000 büyütmeli SEM görüntüsü.

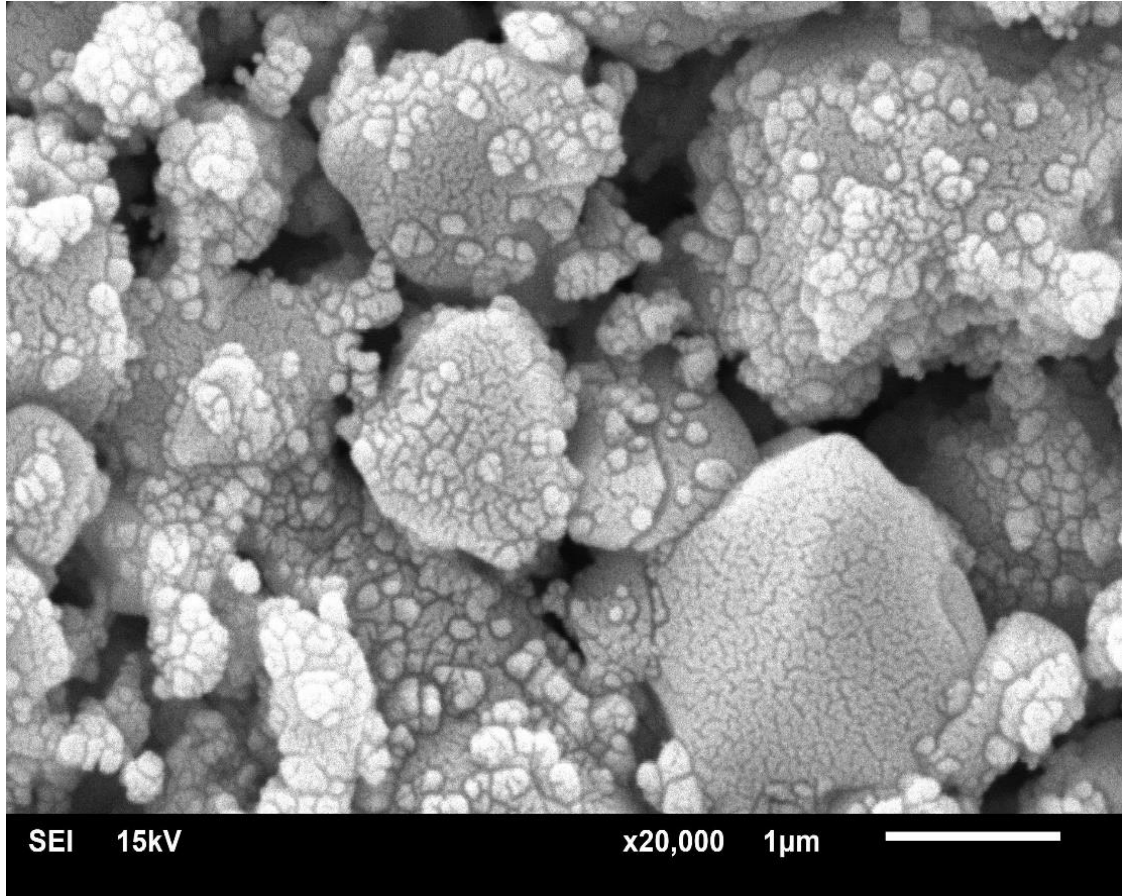


Şekil 4.37. 8E250-6h numunesinin 2000 büyütmeli SEM görüntüsü.

12E Grubu kompozitlerden, 250 dönme hızında 6 sa süreyle öğütülen ve 120 MPa basınçta tablet haline getirilerek 800 °C de sinterlenen tabletlerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.38’de verilmiştir (12E250-6h). 20000 kat büyütmeli bu görüntülerde, 8E250-6h numunesine

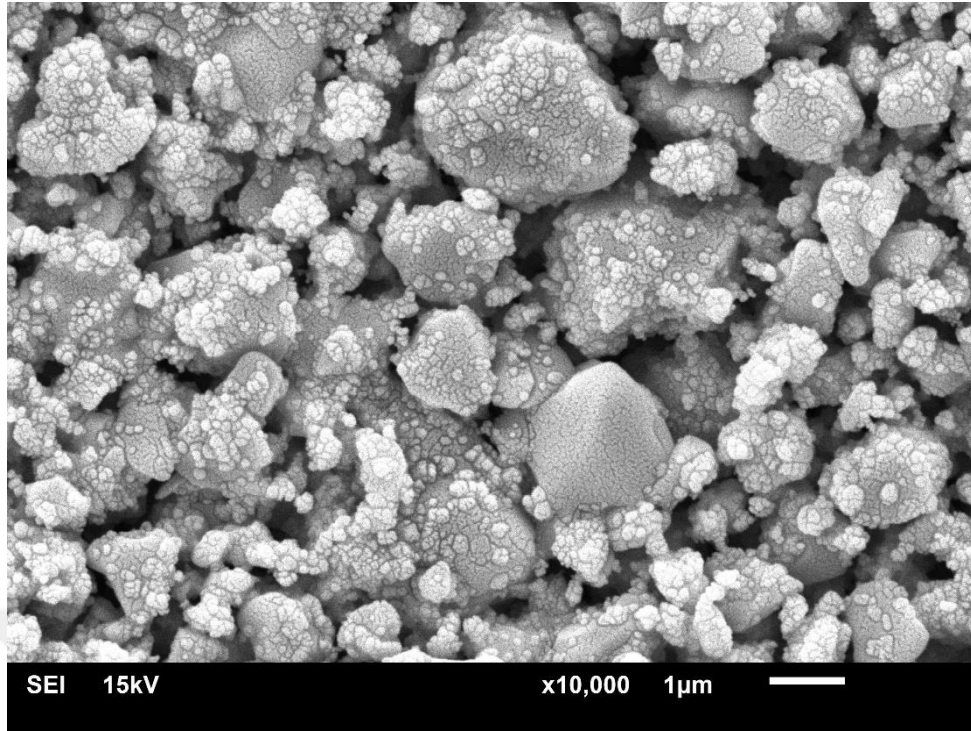
benzer şekilde, hem matris yapının hem de takviye yapısının sinterlenerek grain yapılarının oluştuğu görülmektedir. YSZ'nin neredeyse tamamının bizmut yapı içine kaynaşarak yerleştiği ve kompozit oluşumunun tamamıyla gerçekleştiği görülmektedir. Yine matrisler arasındaki boşluklar tam olarak kapanmamış durumdadır.

Şekil 4.39'da takviye elemanı YSZ'ler arasında, topaklanmalar oluşmaya başladığı görülmüştür.

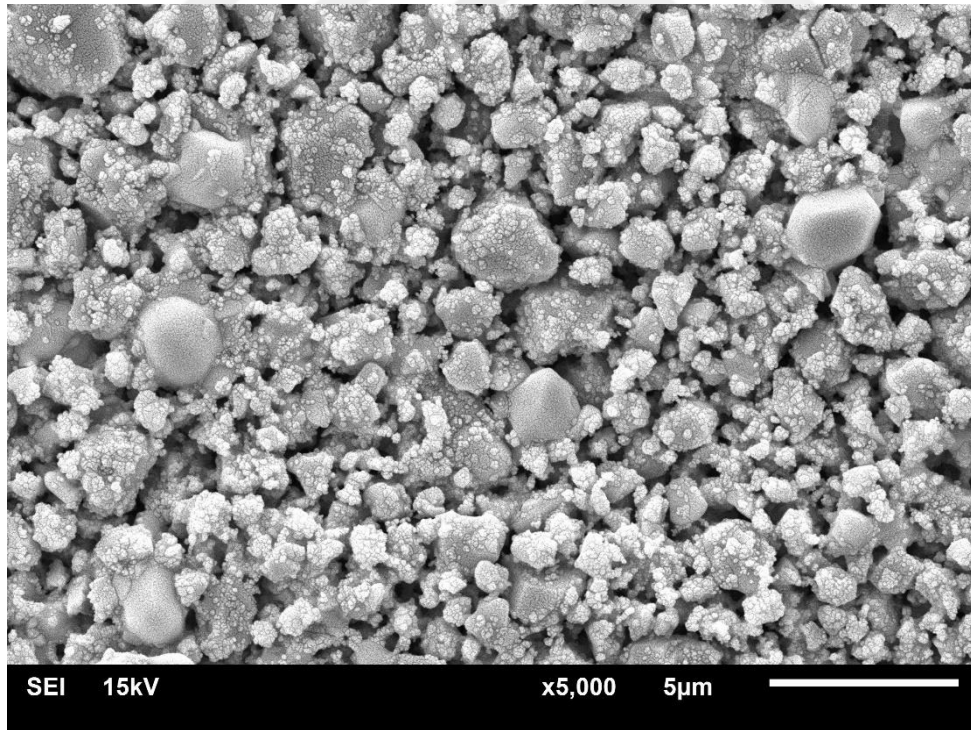


Şekil 4.38. 12E250-6h numunesinin 20000 büyütmeli SEM görüntüsü.

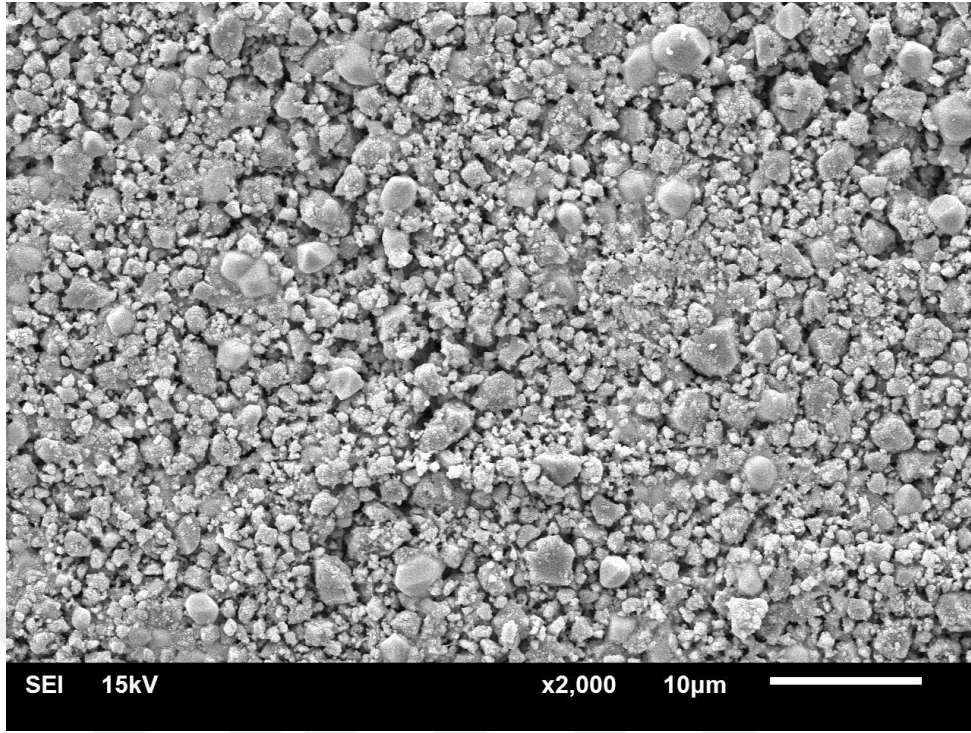
Aynı numunenin 10000, 5000 ve 2000 lik büyütmeli görüntüleri sırasıyla Şekil 4.39, 4.40, 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.39. 12E250-6h numunesinin 10000 büyütmeli SEM görüntüsü.

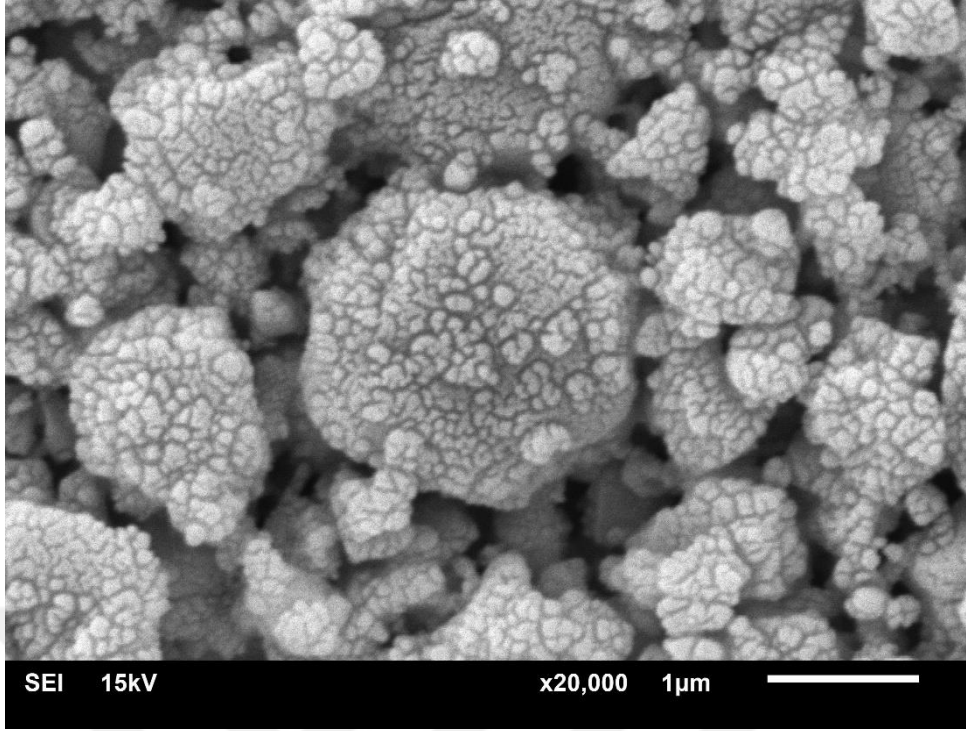


Şekil 4.40. 12E250-6h numunesinin 5000 büyütmeli SEM görüntüsü.



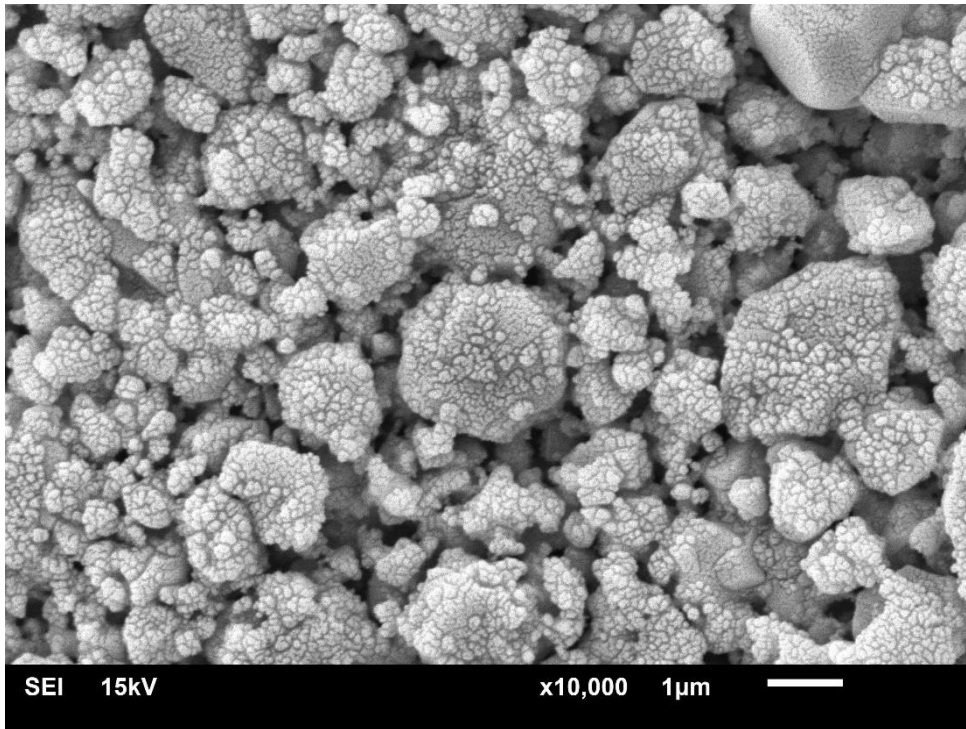
Şekil 4.41. 12E250-6h numunesinin 2000 büyötmeli SEM göröüntüsü.

12E300-6h kompozitinin 120 MPa basınçta tablet haline getirilerek 800 °C de 2 sa sinterlenen tabletlerin SEM göröüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir. 20000 büyötmeli bu göröüntülerde, hem bizmut tabanlı matris yapının hem de takviye yapısı YSZ’nin sinterlenerek grain yapılarının oluştuğu görölmektedir. YSZ’nin tamamının bizmut yapı içine kaynaşarak gömüldüğu ve kompozit oluşumunun gerçekleştiği görölmektedir. Yine bizmutlar arasındaki boşluklar kapanmamış durumdadır ve YSZ’ler arasındaki topaklanmalar büyümüş durumdadır. Bu topaklanmaların büyük ölçekli kümeler halinde değil de nano ölçekli partiküllerin bir araya gelerek oluşturduğu topaklanma şeklinde olduğu görölmüştür. 12E300-6h numunesinin EDX göröüntüleri Şekil 4.46’da verilmiştir. Takviye elemanının homojen dağıldığı ancak matris yapısının yine homojen olarak dağılmadığı görölmektedir.

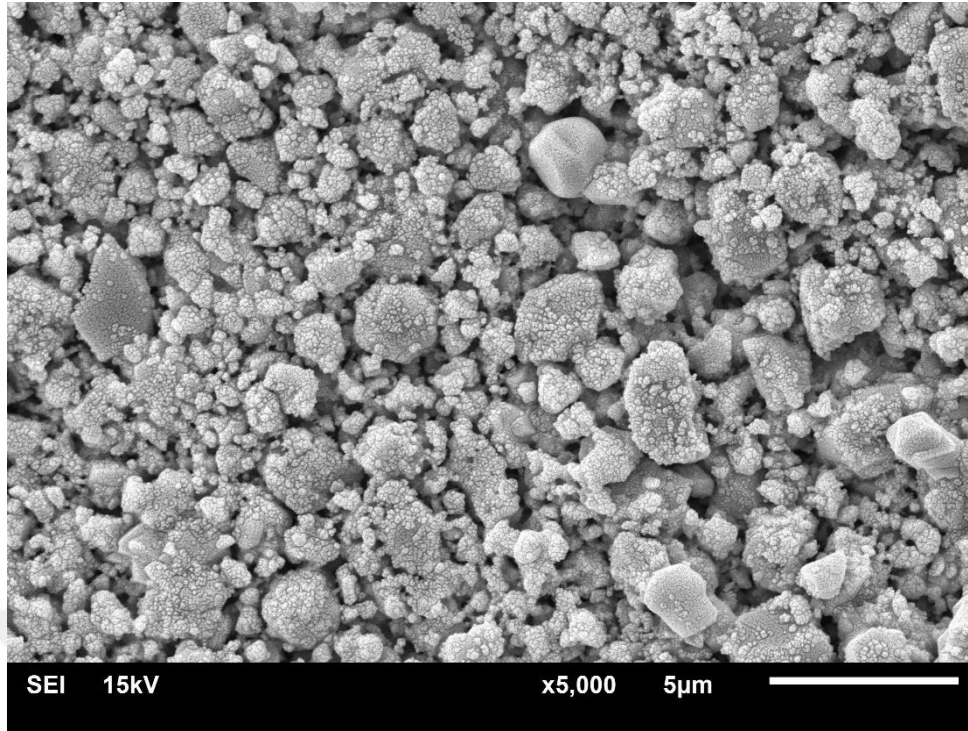


Şekil 4.42. 12E300-6h numunesinin 20000 büyütmeli SEM görüntüsü.

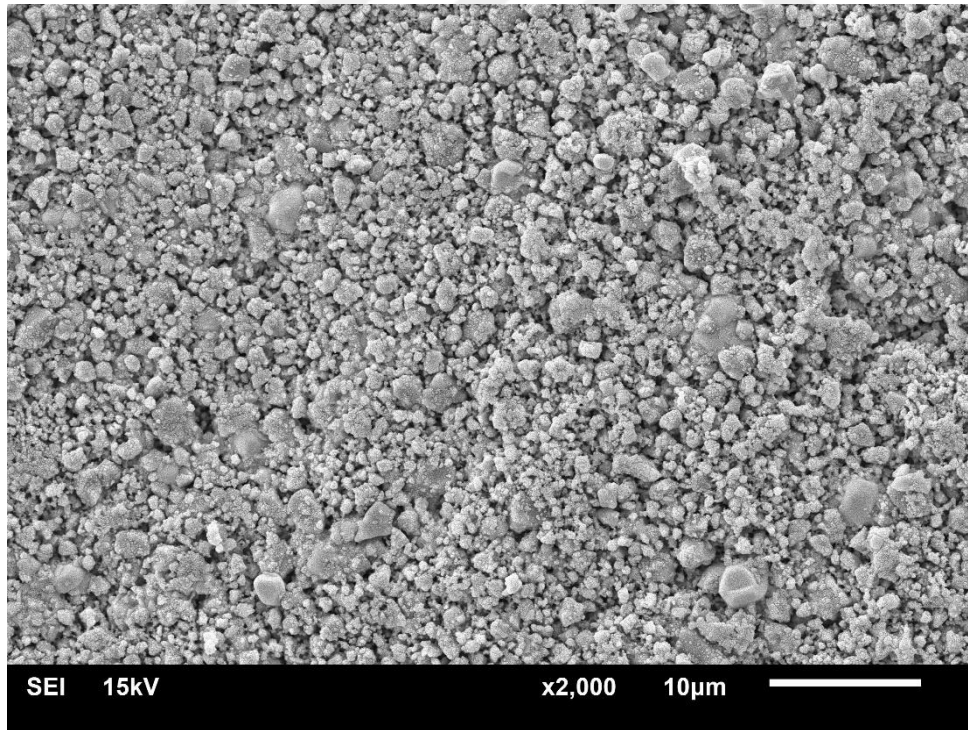
12E300-6h numunesinin 10000, 5000 ve 2000 lik büyütmeli görüntüleri sırasıyla şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'te verilmiştir.



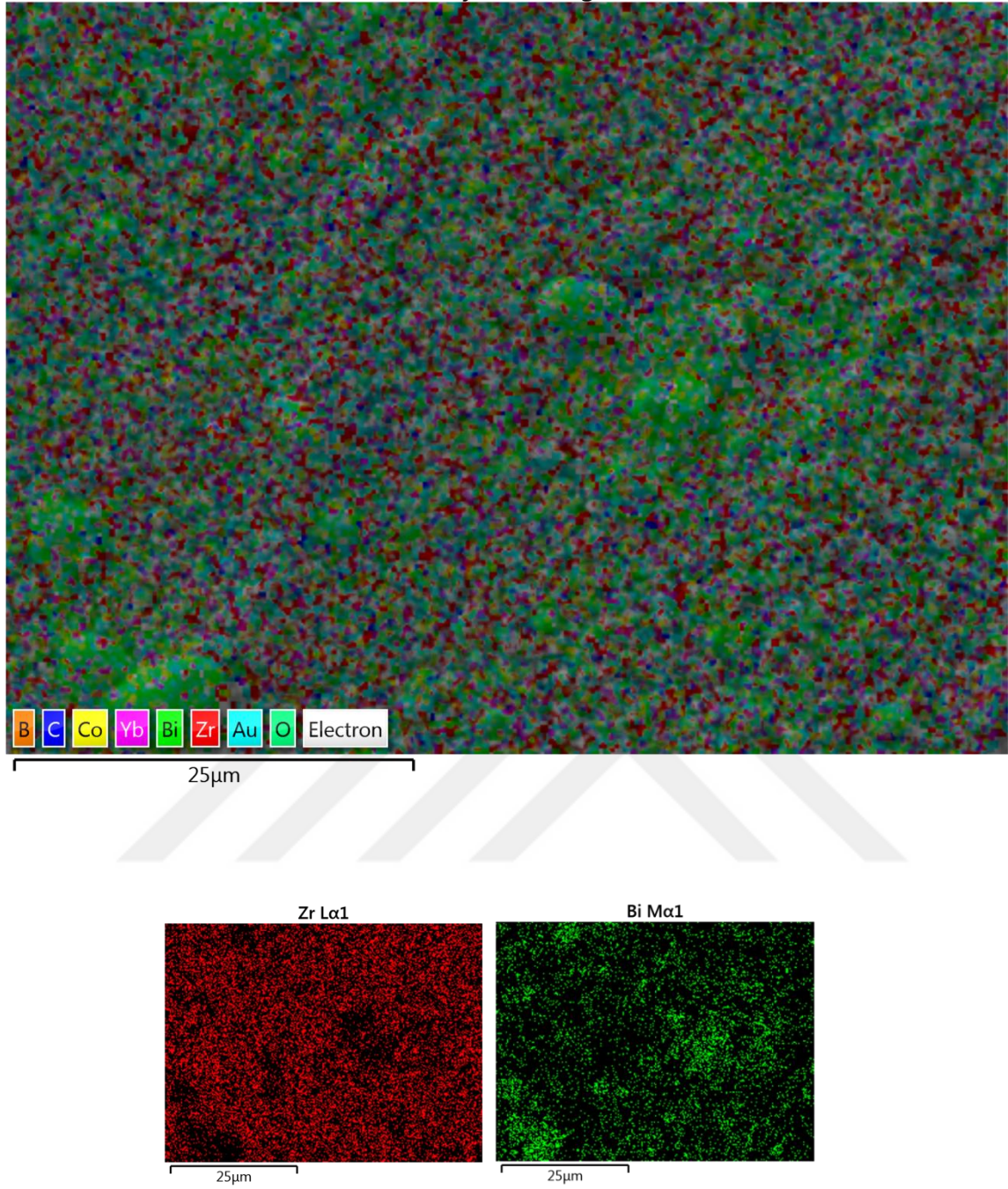
Şekil 4.43. 12E300-6h numunesinin 10000 büyütmeli SEM görüntüsü.



Şekil 4.44. 12E300-6h numunesinin 5000 büyütmeli SEM görüntüsü.

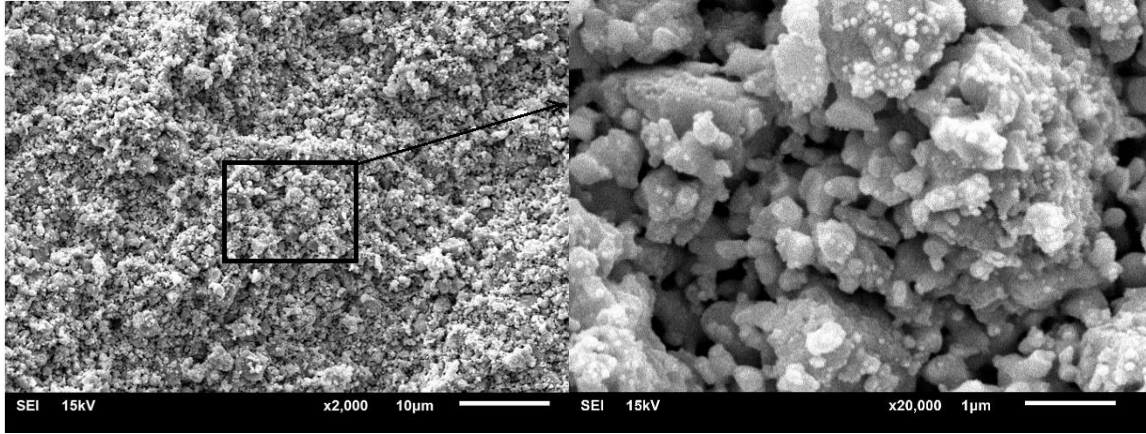


Şekil 4.45. 12E300-6h numunesinin 2000 büyütmeli SEM görüntüsü.



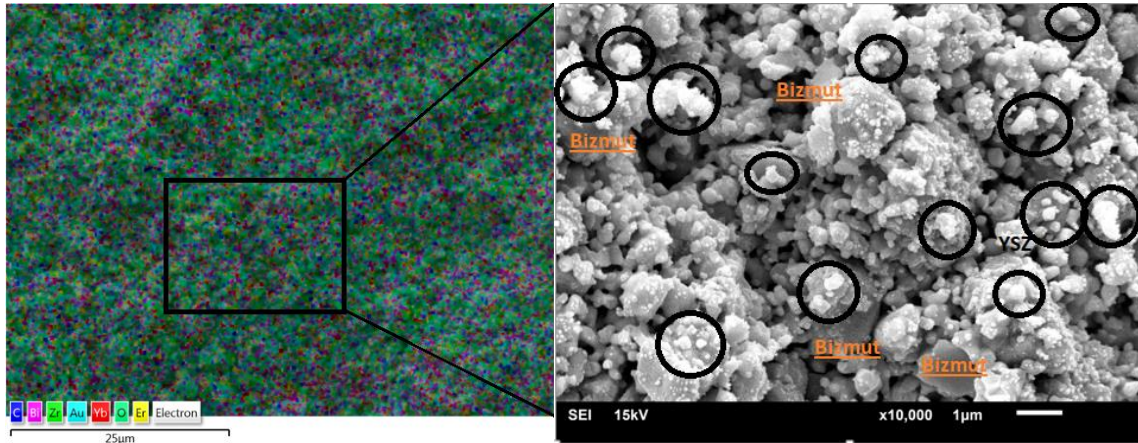
Şekil 4.46. 12E300-6h numunesi ve numune içeriklerinin EDX görüntüsü.

Kompozitlerin oluşumunu daha iyi görebilmek için, 8E250-6h numunesinin arayüzey görüntüsü numune kırılarak alınmıştır. Şekil 4.47a'da numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Burada kare içine alınan kısım Şekil 4.47b'de büyütülerek verilmiştir. Bu şekilde takviye elemanının matris yapısı içinde bol miktarda gömülü olarak bulunduğu görülmektedir.



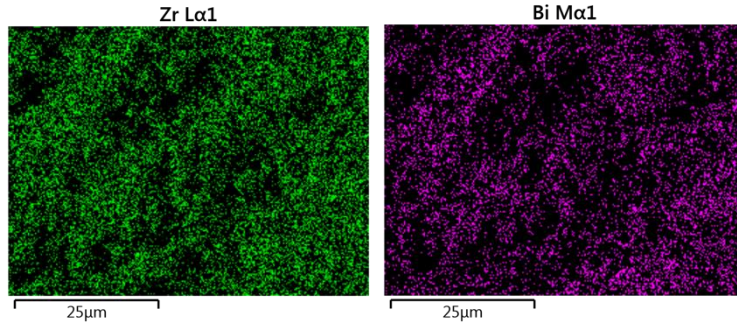
Şekil 4.47. a) 8E250-6h numunesinin arayüzey SEM görüntüsü. b) Arayüzeyin büyütülmüş görüntüsü.

Şekil 4.48a ve 4.48b’de ise, arayüzey görüntüsü alınan numunenin sırasıyla EDX ve büyütülmüş SEM görüntüsü yer almaktadır. EDX görüntülerine göre; numunenin homojen olarak dağıldığı ve yüzey görüntülerinde YSZ dağılımı Bizmut tabanlı yapıdan daha az iken, ara kesit görüntülerinde YSZ dağılımı ile bizmut tabanlı matris yapının birbirine yakın miktarda homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Yine burada da takviye yapının matris yapı içine gömüldüğü ve kompozit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.48. a) 8E250-6h numunesinin arayüzeyine ait EDX görüntüsü. b) Aynı numunenin büyütülmüş SEM görüntüsü.

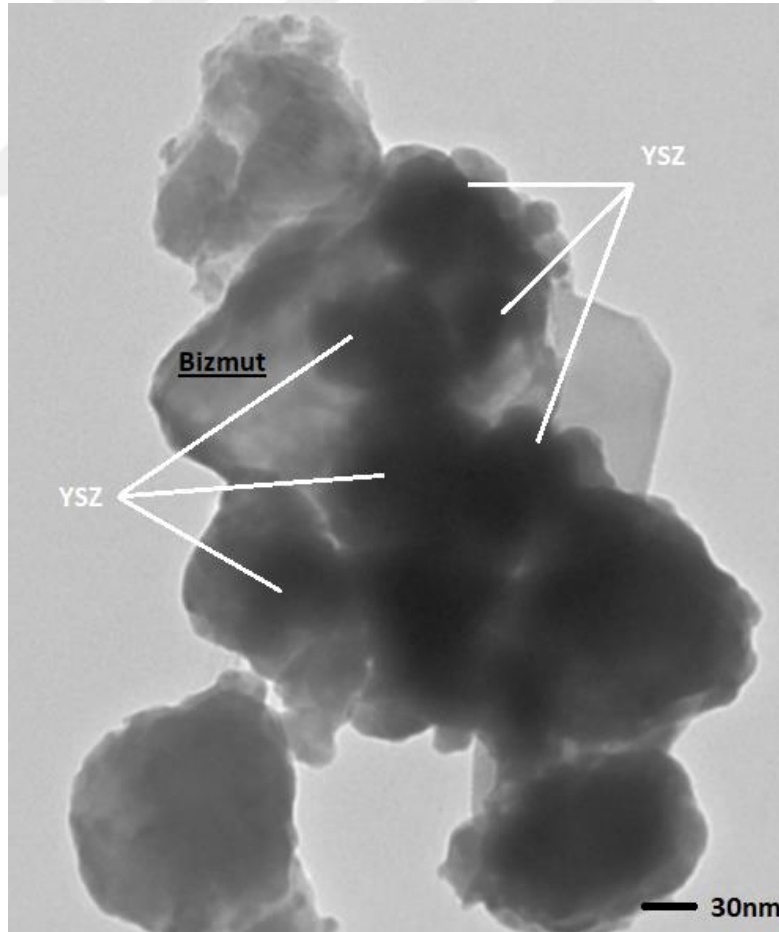
Ara kesit görüntülerinden elde edilen numune dağılımı Şekil 4.49’da görülmektedir.



Şekil 4.49. Ara kesit alınan 8E250-6h numune içeriği. (Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut).

4.7.2. TEM Analizi

Şekil 4.50’de 8E300-6h numunesinin TEM görüntüsü bulunmaktadır. Bizmut tabanlı yapının tanecik boyutunun yaklaşık 1µm. olduğu bilinmektedir. Ticari olarak alınan YSZ’lerin boyutu ise yaklaşık 30nm. dir. Bu veriler ışığında görüntü ölçeği üzerindeki 30nm. boyutuna yakın boyuttaki numunelerin YSZ olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.50. 8E300-6h numunesinin TEM görüntüsü.

4.8. İletkenlik Analizi

Matris malzemelerin sertliklerini geliştirirken iletkenliklerin matris malzemeye oranla ne durumda olduğunu araştırmak amacıyla kompozitlerin empedans analizi yöntemiyle iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin 400-800 °C arasındaki farklı ortam sıcaklıkları altındaki empedans değerleri ve Denklem 4.1'e göre hesaplanan toplam iletkenlikleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Bu tabloda bazı düşük sıcaklıklarda iletkenliğin çok düşük olmasından dolayı değerler ölçülememiştir. Bu çalışmada 800 °C'deki iyonik iletkenliği en yüksek olan 8E300-6h kompozit numunesinin iletkenlik değeri $\sigma=1,69$ (Scm^{-1}) olarak hesaplanmıştır. 12E250-6h numunesinin ise 550 °C'deki iletkenlik değeri ise; $\sigma=1,23$ (Scm^{-1}) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.8. Empedans ölçüm sonuçları ve hesaplanan iletkenlik değerleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Empedans (ohm)	İletkenlik 10^{-1} (Scm^{-1})
8E30YbSB	400	44723	1,03E-4
	500	66,8888	0,07
	550	20,7601	0,2
	600	9,2806	0,49
	650	271,1951	0,02
	700	2,215	2,08
	750	0,38282	12,02
	800	0,27745	16,59
	Kalınlık t (cm): 0,36		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm^2): 0,78226		
12E10YbSB	400	275,42031	0,02
	500	38,42259	0,13
	550	30,28412	0,17
	600	37,41034	0,13
	650	23,50693	0,21
	700	10,5337	0,48
	750	12,3314	0,41
	800	15,7632	0,32
	Kalınlık t (cm): 0,379		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm^2): 0,75122		
8E200-2h	400	1680000	1,42E-6
	500	33914,896	7,04E-05
	550	100138,809	2,38E-05
	600	3974,375	6E-5
	650	198,7342	0,01
	700	139,7896	0,02
	750	28,9081	0,08
	800	10,81231	0,22
	Kalınlık t (cm): 0,195		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm^2): 0,81713		

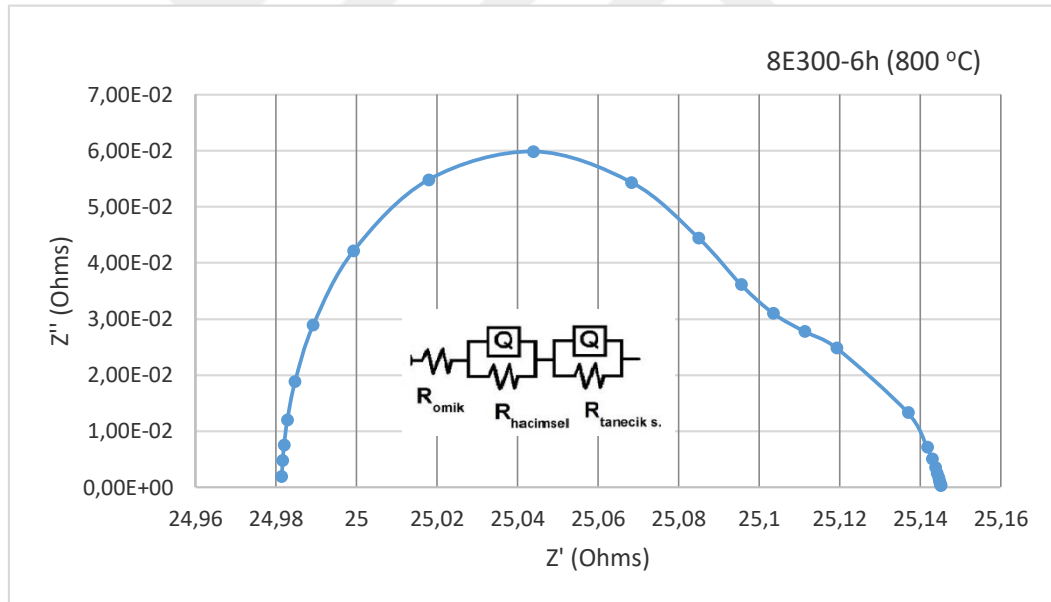
8E200-4h	400	52149,484	4,98E-05
	500	29865,874	8,69E-05
	600	639,009	4E-3
	650	24,2074	0,1
	700	364,52656	0,01
	750	221,89788	0,01
	800	1,15863	2,2
	Kalınlık t (cm): 0,208 Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80118		
8E200-6h	400	29879,6453	9,19E-05
	500	2920,089	9,40E-04
	550	1083,543	2,50E-03
	600	43,1384	6,37E-02
	650	18,881	0,15
	700	3,00056	0,92
	750	0,99846	2,75
	800	0,49645	5,53
	Kalınlık t (cm): 0,22 Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80119		
8E250-2h	400	88923,584	3,4E-5
	500	2712,561	1,12E-3
	550	1121,892	2,7E-3
	600	4442,6015	0,68E-3
	650	1064,6504	2,84E-3
	700	367,28168	8,24E-3
	750	7,6462	0,4
	800	3,7964	0,8
	Kalınlık t (cm): 0,245 Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
8E250-4h	400	28184,297	9,67E-5
	500	3923,215	6,95E-4
	550	1455,394	1,9E-3
	600	1250,179	2,2E-3
	650	114,942	0,02
	700	58,8898	0,05
	750	51,69191	0,05
	800	0,96773	2,8
	Kalınlık t (cm): 0,215 Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,78854		
8E250-6h	400	3457726,993	8,76E-7
	500	6896,963	4,39E-4
	600	22,266	0,14
	650	3,3022	0,92
	700	1,1777	0,26
	750	0,74965	4
	800	0,3821	7,9
	Kalınlık t (cm): 0,245 Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
8E300-2h	400	65888,138	4,31E-5
	500	5066,676	5,61E-4

	550	537,173	5,29E-3
	600	196,058	0,0145
	650	52,9626	0,05
	700	3,4646	0,82
	750	1,73108	1,64
	800	0,90441	3,14
	Kalınlık t (cm): 0,23		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
8E300-4h	400	394930,879	6,7E-6
	500	180354,664	8,11E-4
	550	3262,45	5,8E-3
	600	460,1523	0,59
	650	4,52149	0,7
	700	3,7182	0,71
	750	1,47308	1,8
	800	0,35804	7,4
	Kalınlık t (cm): 0,21		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,79327		
8E300-6h	400	392918,812	0,01
	500	57771,317	0,01
	550	36,145	2,05
	600	214,63129	0,01
	650	271,34417	0,01
	700	1,35457	2,05
	750	0,62498	4,44
	800	0,16375	16,97
	Kalınlık t (cm): 0,22		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,79327		
12E200-2h	400	292509,04	9,94E-6
	500	16008,12	4,82E-4
	600	1,02425	2,84
	650	44,4121	0,07
	700	5,2968	0,55
	750	1,61361	1,8
	800	1,75626	1,66
	Kalınlık t (cm): 0,24		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,8252		
12E200-4h	400	81564,749	3,26E-5
	500	20477,173	1,3E-4
	550	413,308	6,44E-3
	600	149,597	0,02
	650	34,2197	0,08
	700	8,997	0,3
	750	3,88765	0,68
	800	1,90135	1,4
	Kalınlık t (cm): 0,22		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,82677		
12E200-6h	400	92091,094	3,29E-5
	550	34,73638	1
	600	49,749	0,06

	650	21,3701	0,14
	700	7,31262	0,41
	750	0,90283	3,36
	800	0,48627	6,23
	Kalınlık t (cm): 0,25		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,82516		
12E250-2h	400	88923,584	3,41E-5
	500	2712,561	1,12E-3
	550	1121,892	2,7E-3
	600	4442,6015	6,82E-4
	650	1064,6504	2,84E-3
	700	367,28168	8,24E-3
	750	7,6462	0,4
	800	3,7964	0,79
	Kalınlık t (cm): 0,245		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
12E250-4h	400	28184,297	1,09E-4
	500	10560,802	2,9E-4
	550	530,466	5,78E-3
	600	243,875	0,01
	650	49,8642	0,07
	700	7,5942	0,4
	750	0,91838	3,34
	800	1,10732	2,77
	Kalınlık t (cm): 0,248		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
12E250-6h	400	1051180,478	2,89E-6
	500	23677,176	1,28E-4
	550	0,24686	12,31
	600	3,00824	1,01
	650	51,4744	0,06
	700	26,0325	0,12
	750	4,73879	0,64
	800	0,64766	4,7
	Kalınlık t (cm): 0,246		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
12E300-2h	400	3496955,11	7,49E-07
	500	2582,613	1,02E-3
	550	829,9809	3,16E-3
	600	139,6899	1,88E-2
	650	480,0566	5,46E-3
	700	24,2872	0,01
	750	4,56587	0,06
	800	2,56597	0,10
	Kalınlık t (cm): 0,251		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80118		
12E300-4h	400	60065,504	5,16E-5
	500	26426,473	1,17E-4
	550	11,5817	0,27
	600	24,98473	0,12

	650	27,3684	0,11
	700	8,63428	0,36
	750	3,92001	0,79
	800	2,91163	1,07
	Kalınlık t (cm): 0,228		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		
12E300-6h	400	392918,812	7,17E-6
	500	57771,317	4,88E-5
	550	12313,145	2,29E-4
	600	2592,883	1E-3
	650	1069,9621	2,6E-3
	700	246,77821	0,01
	750	35,15673	0,08
	800	2187,527	1,3E-3
	Kalınlık t (cm): 0,228		
	Aktif Yüzey Alanı S (cm ²): 0,80914		

Bu grafikler içinde iletkenliği en yüksek olan 8E300-6h kompozitinin Nyquistic grafiği ve eşdeğer devresi Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4. 51. 8E300-6h kompozitinin 800 °C sıcaklıktaki empedansına ait Nyquistic eğrisi ve eşdeğer devresi.

Şekil 4.51’deki Nyquistic eğrisi incelendiğinde, tek bir yarı-daire yerine, iç içe geçmiş iki yarı-daire görülmektedir. Bunun sonucu olarak eşdeğer devrede de numunenin iki farklı empedans değerine sahip olduğu görülür. İlk yarı-daire; hacimsel (bulk) empedans değerini temsil ederken, ikinci yarı-daire; tanecik sınırı (grain boundary) empedans değerini temsil eder. Bu iki empedans değerinin toplam değeri bize numunenin toplam empedans değerini verir.

8E300-6h kompozitinin eşdeğer devresi, omik direnç, hacimsel direnç, tanecik sınırı direnci ve sabit faz elemanını içermektedir. Omik direnç değeri, numuneye dışarıdan bağlanan elektrotların direncini temsil etmektedir. Omik direnç değeri Nyquistic eğrisinde yüksek frekans bölgesinde, eğrinin sıfırı kestiği noktanın değeridir [154]. Tüm numunelerin empedans ölçüm sonuçlarına göre oluşturulan Nyquist eğrileri ekler kısmında verilmiştir.

Tablo 4.9'da, Bizmut tabanlı katkılı elektrolitlere ve 8YSZ'ye ait literatürde bildirilen iletkenlik sonuçları yer almaktadır.

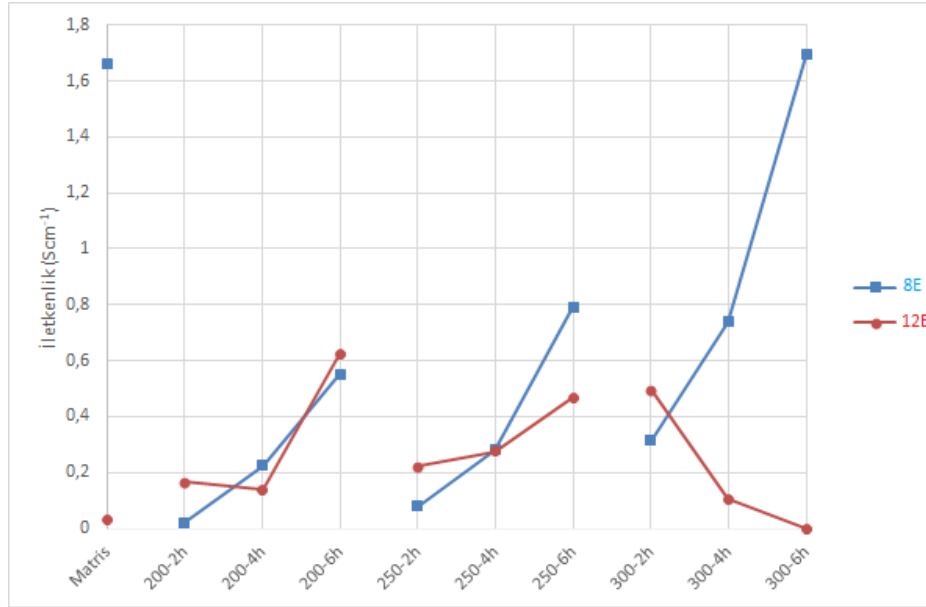
Tablo 4.9. Bazı bizmut tabanlı yapıların ve 8YSZ'nin bildirilen iletkenlikleri [171].

Bileşik Madde	T (°C)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
Bi ₂ O ₃ – δ	800	2,3
Bi ₂ O ₃ – β	600	1x10 ⁻³
Bi ₂ O ₃ – β	650	2x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0,84} (Ba ₂ O ₃) _{0,16}	600	8,8x10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{0,43} (Te ₂ O ₃) _{0,57}	600	1,1x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0,33} (Ti ₂ O ₃) _{0,67}	600	4x10 ⁻⁵
(Bi ₂ O ₃) _{0,33} (Sn ₂ O ₃) _{0,67}	600	1,7x10 ⁻⁴
(Bi ₂ O ₃) _{0,33} (Zr ₂ O ₃) _{0,67}	600	3x10 ⁻⁴
Bi ₂₃ P ₄ O _{44,5}	600	1x10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Nb ₂ O ₅) _x	700	1,9x10 ⁻¹
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Sb ₂ O ₃) _x – β	500	2,5x10 ⁻⁴
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (MoO ₃) _x – β	600	9,0x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) ₅₀ (MoO ₃) ₅₀	750	1,0x10 ⁻⁴
(Bi ₂ O ₃) _{0,875} (MoO ₃) _{0,125} – δ	700	1,0x10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (MoO ₃) _x – δ (x=0,125)	500	1,0x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (V ₂ O ₅) _x – γ	700	8,3x10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Sb ₂ O ₃) _x – γ	500	1,8x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (SrO) _x	700	2,2x10 ⁻¹
(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (SrO) _x	500	6,0x10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃)-(Tb ₂ O ₃)-(V ₂ O ₃) – δ	700	5,0x10 ⁻¹
Bi _{0,775} La _{0,225} O _{1,5}	400	1,0x10 ⁻³
Sm ₁₀ Si ₆ O ₂₇	700	3,90x10 ⁻⁴
Dy ₁₀ Si ₆ O ₂₇	700	1,86x10 ⁻⁶
Bi ₂ VO ₅ – β	700	5x10 ⁻²
Bi ₂ VO ₅ – γ	700	2,5x10 ⁻¹
Bi ₃ W ₂ O _{10,5}	600	2,91x10 ⁻⁵
Bi _{0,75} Dy _{0,25} O _{1,5} – δ	500	1,35x10 ⁻²
Bi _{0,75} Dy _{0,25} O _{1,5} – δ	650	1,2x10 ⁻¹
Bi _{0,75} Dy _{0,25} O _{1,5} – δ	880	4,6x10 ⁻¹

$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	500	$2,3 \times 10^{-3}$	
$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	650	2×10^{-2}	
$\text{Bi}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,5} - \delta$	880	$1,5 \times 10^{-1}$	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,715}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,285} - \delta$	500	$7,1 \times 10^{-3}$	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,715}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,285} - \delta$	700	$1,4 \times 10^{-1}$	
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$	750	$2,2 \times 10^{-1}$	
8YSZ	800	$1,5 \cdot 10^{-2}$	[172].
8YSZ	800	$1,3 \cdot 10^{-2}$	[21].

Tablo 4.8’de verilen kompozit malzemelerin iletkenlikleri incelendiğinde matris malzemelerin iletkenliklerini düşürmeden kompozit yapı elde edilebildiği görülmektedir. Dahası, bu değerler literatürdeki iletkenlik değerleri içinde $\text{Bi}_2\text{O}_3(\delta)$ değerinden sonraki en yüksek değerdir. Dolayısıyla bu kompozit numuneler iyonik iletkenlik yönünden alternatif bir katı elektrolit potansiyeline sahiptir.

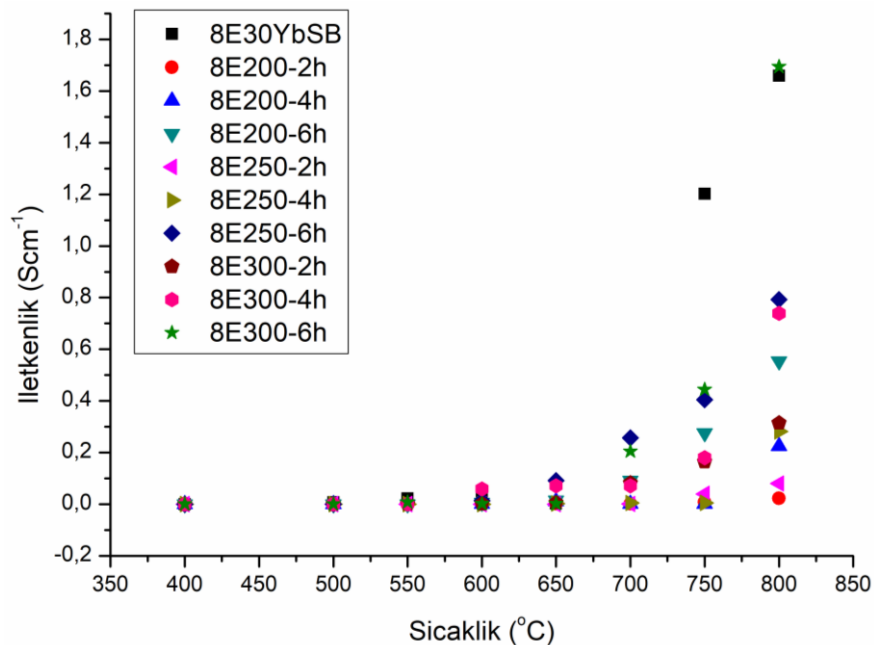
Şekil 4.52’de kompoziti oluşturan matris fazındaki malzemelerin de bulunduğu 8E ve 12E Grubu kompozitlerin 800°C ’deki iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. 8E Grubu kompozitler incelendiğinde, öğütme süre ve hızının artması ile birlikte iyonik iletkenliğinin 8E matris numunesinin iletkenliğini geçecek şekilde arttığı görülmektedir. 12E Grubu kompozit numunelerde ise öğütme hız ve süresinin artırılmasının belirli bir değere kadar (12E300-2h) iyonik iletkenliği artırdığı, bu değerden sonra öğütme hız ve süresinin artmasının iyonik iletkenliği azalttığı görülmüştür. 8E300-6h kompozit numunesinin iletkenliği kendi matrisi olan 8E30YbSB’den; 12E200-2h, 12E200-6h, 12E250-6h ve 12E300-2h kompozit numunelerinin iletkenlikleri kendi matrisleri olan 12E10YbSB’den daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, sadece bu kompozitlerle sınırlı kalmak üzere üretilen kompozitlerin iletkenlik özellikleri olumsuz şekilde etkilenmemiştir.



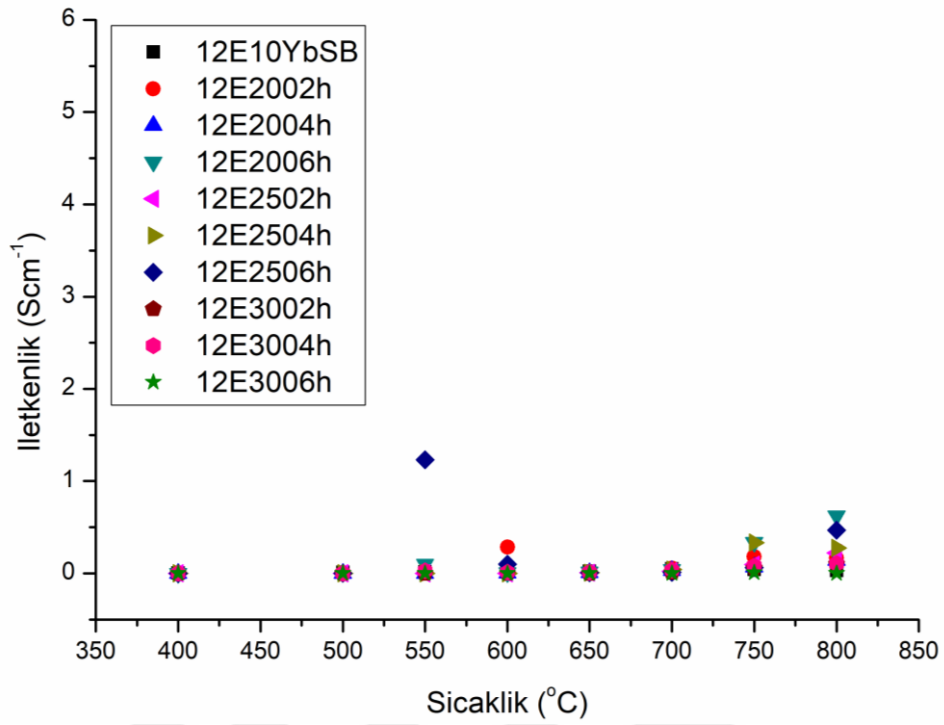
Şekil 4.52. Numunelerin 800 °C'deki iletkenlik ölçüm sonuçları

12E Grubu kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütme hızının 300 rpm'e ulaştığındaki SEM görüntülerinde topaklaşmaların oluşmaya başladığı ve öğütme süresinin artması ile birlikte topaklaşmaların daha da arttığı görülmüştür. Bu topaklaşmaların grain oluşumlarını engellediği için iyonik iletkenliği azalttığı düşünülmektedir.

Şekil 4.53'te, 8E Grubu kompozitlerin sıcaklığa göre iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Kompozit matris bileşenlerinden 8E30YbSB numunesinin iletkenliği, sıcaklıkla birlikte artarken bu matrise takviye elemanı olarak YSZ ilavesiyle oluşturulan kompozitlerin, hem sıcaklığının artırılması hem de öğütme hız ve süresinin artırılması ile iyonik iletkenliği artırılmıştır.



Şekil 4.53. 8E Grubu kompozitlerin sıcaklığa göre iletkenlik değişimi.

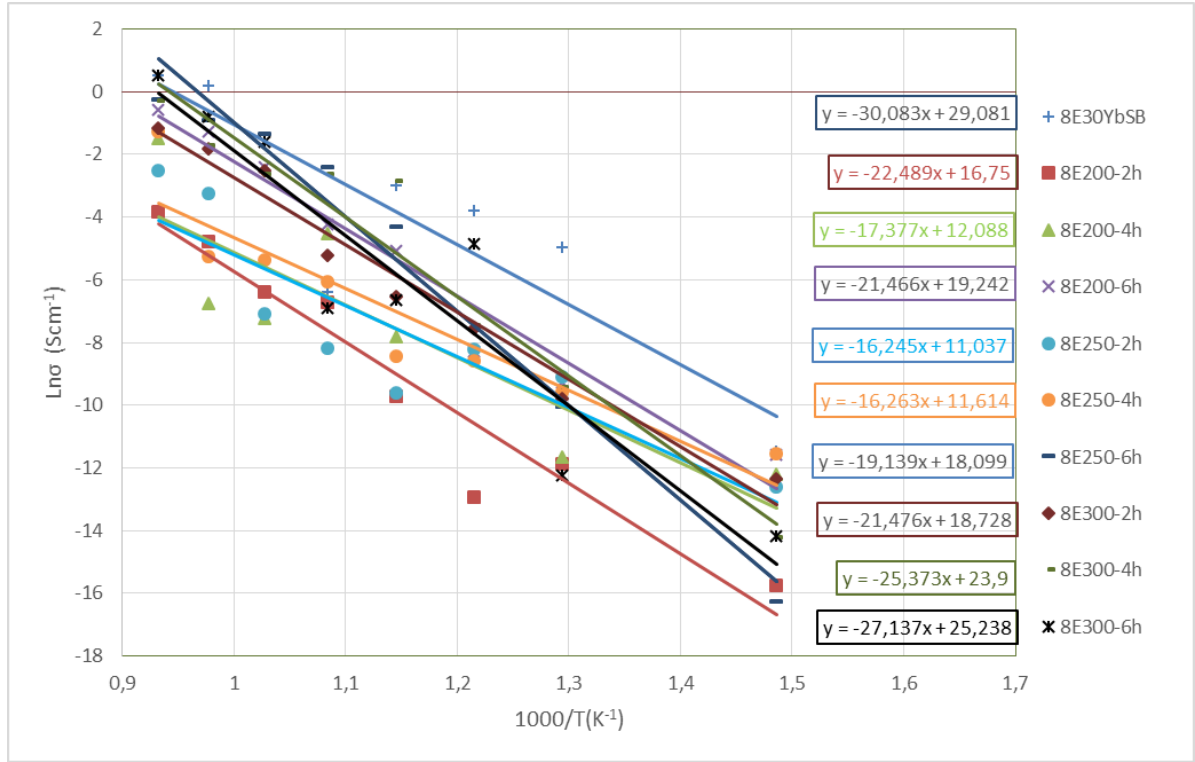


Şekil 4.54. 12E Grubu kompozitlerin sıcaklığa göre iletkenlik değişimi.

Şekil 4.54'te ise, 12E Grubu kompozitlerin sıcaklıkla birlikte iletkenliklerinin arttığı ancak düşük sıcaklıklarda iletkenliklerin artışlar gösterdiği tespit edilmiştir. Önceki çalışmamızda da 12E10YbSB matrisi diğer numuneler arasından seçilirken düşük sıcaklıkta (550-600 °C) en yüksek iletkenlik değerlerine ulaştıkları için seçilmişti.

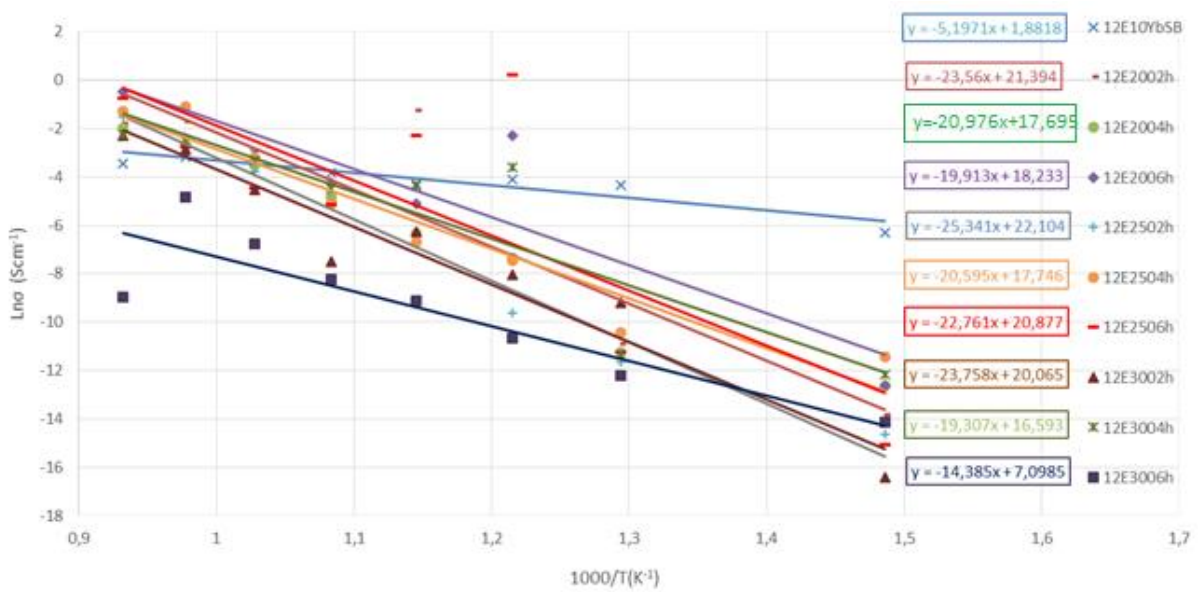
4.8.1. Arrhenius Eğrileri ve Aktivasyon Enerjisi

Şekil 4.55'te 8E Grubu kompozitlerin Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Grafikte her numune ismi yanında numune eğrisinin denklemi görülmektedir. Öğütme süresi artırıldığında eğri eğimlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.55. 8E Grubu matris ve kompozit elektrolitlerin sıcaklığa Arrhenius eğrileri.

Benzer şekilde 12E Grubu kompozitlerin Arrhenius eğrileri Şekil 4.56'da verilmiştir. Bu grafiğe göre, öğütme hız ve süresi arttıkça 12E200-6h kompozitine kadar eğimler artmakta ancak bu değerden sonraki hız ve sürenin artması eğimi azaltmaktadır.



Şekil 4.56. 12E Grubu matris ve kompozit elektrolitlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri.

Denklem 3.6'e göre E_a değeri ve Denklem 3.7'ye göre de σ_0 değeri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi denkleminde, k Boltzmann sabiti $k=8,614 \times 10^{-5}$ eV/K olarak alınmıştır. Şekil 4.74 ve Şekil 4.75' teki grafiklerde $y=-mx+b$ denkleminde eğim değeri olan m değerlerinin karşılıkları doğru denklemlerinde görülmektedir. Buna göre hesaplanan E_a ve σ_0 değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Numunelerin hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.

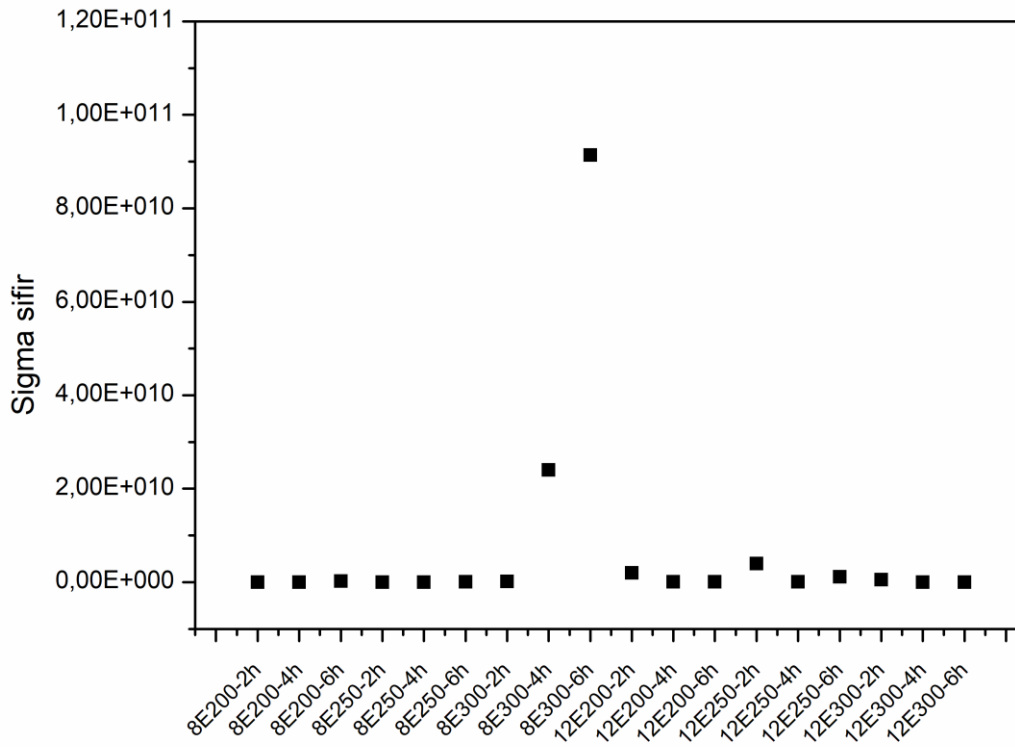
Numune	E_a (eV)	σ_0
8E30YbSB	2,59	4,26E+12
12E10YbSB	0,45	6,56E+00
8E200-2h	1,94	1,88E+07
8E200-4h	1,50	1,78E+05
8E200-6h	1,85	2,27E+08
8E250-2h	1,40	6,21E+04
8E250-4h	1,40	1,11E+05
8E250-6h	1,65	7,25E+07
8E300-2h	1,85	1,36E+08
8E300-4h	2,19	2,40E+10
8E300-6h	2,34	9,14E+10
12E2002h	2,03	1,96E+09
12E2004h	1,81	4,84E+07
12E2006h	1,72	8,29E+07
12E2502h	2,19	3,98E+09
12E2504h	1,77	5,09E+07
12E2506h	1,96	1,17E+09
12E3002h	2,05	5,2E+8
12E3004h	1,66	1,61E+07
12E3006h	1,24	1,21E+03

Tablo 4.10 incelendiğinde aktivasyon enerjisi değerleri $0,45 \leq E_a \leq 2,34$ eV aralığında değişmektedir. En yüksek aktivasyon enerjisi değerinin kompozitler içinde iletkenliği en yüksek olan 8E300-6h numunesinde olduğu bulunmuştur. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla bazı Bi_2O_3 tabanlı yapıların aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. B_2O_3 ve erbium içeren yapılarda aktivasyon enerjisi değeri 1 eV'dan yüksek olduğu göz önüne alınırsa bu çalışmada bulunan E_a değerlerinin literature yakın değerler olduğu söylenebilir.

Tablo 4.11. Bizmut oksit temelli sistemlere ait bildirilen bazı aktivasyon enerjisi değerleri [171].

Numuneler	E_a (eV)	T (°C)
$\text{Bi}_{0,775}\text{La}_{0,225}\text{O}_{1,5}$	0,3	-
$\text{Bi}_{0,775}\text{Pr}_{0,225}\text{O}_{1,5}$	0,4	-
β -(Bi_2O_3)	1,37	-
β -(Bi_2O_3)	0,99-1,09	-
(Bi_2O_3) _{0,99} (V_2O_5) _{0,01}	-	10
(Bi_2O_3) _{0,97} (V_2O_5) _{0,03}	0,64	-
(Bi_2O_3) _{0,94} (V_2O_5) _{0,06}	0,65	-

(Bi ₂ O ₃) _{0,80} (Er ₂ O ₃) _{0,20}	1,19	27
(Bi ₂ O ₃) _{0,80} (Er ₂ O ₃) _{0,20}	0,64	827
(Bi _{01,5}) _{0,40} (MoO ₃) _{0,60}	0,96	725
(Bi _{01,5}) _{0,94} (MoO ₃) _{0,06}	0,72	860
(Bi _{01,5}) _{0,97} (MoO ₃) _{0,03}	0,59	890
(Bi ₂ O ₃) _{0,998} (Pr ₂ O ₁₁ /3) _{0,002}	0,78	200-650
(Bi ₂ O ₃) _{0,997} (Pr ₂ O ₁₁ /3) _{0,003}	0,79	200-650
(Bi ₂ O ₃) _{0,996} (Pr ₂ O ₁₁ /3) _{0,004}	0,7	200-650
(Bi ₂ O ₃) _{0,995} (Pr ₂ O ₁₁ /3) _{0,005}	0,49	200-650
Bi ₂ VO ₅	0,73	100-340
Bi ₂ VO ₅	0,74	550-700
(Bi ₂ O ₃) _{0,60} (MoO ₃) _{0,40}	5,55	-

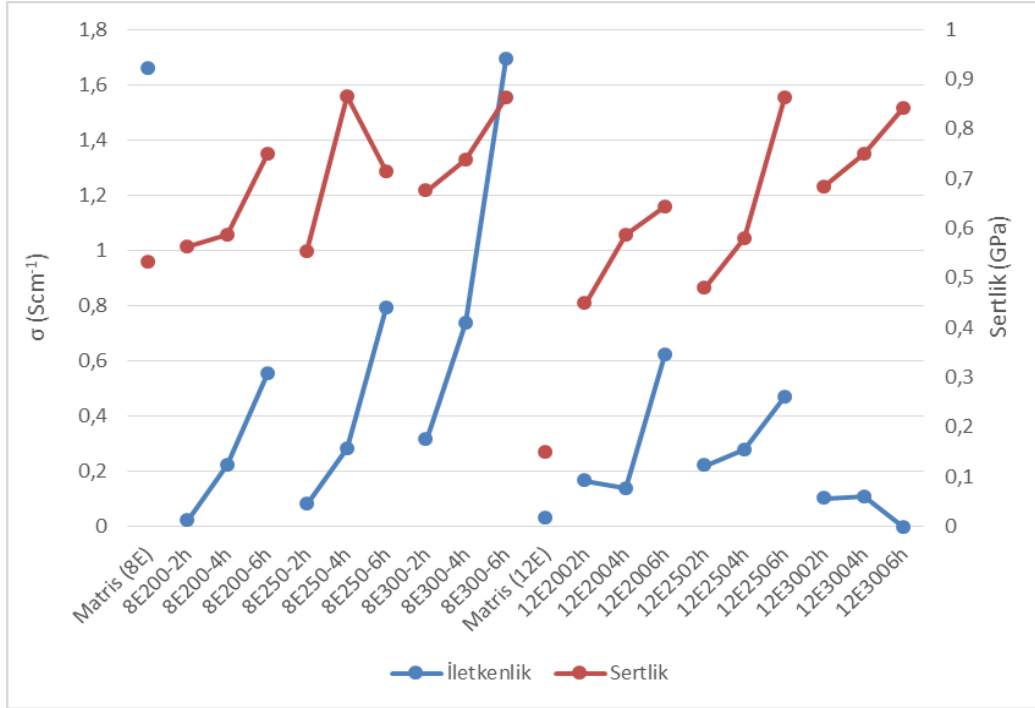


Şekil 4.57. Kompozit numunelerin σ_c değerleri.

Şekil 4.57’de taşıyıcı yük miktarları grafiği verilmiştir. Diğer iletkenlik sonuçlarıyla uyumlu olan bu grafikte 8E Grubu kompozitlerden yüksek hız (300 rpm) ve sürelerde (4-6 sa) öğütülen iki numuneden yüksek oranda yük geçişi sağlanırken diğer 8E Grubu kompozitlerden düşük miktarda yük geçişi olmaktadır. 12E Grubu kompozitlerde ise, 12E300-2h kompozitinde yük geçişi maksimum düzeye ulaşırken öğütme hız ve süresinin artırılması topaklanmayı artırdığı için taşıyıcı yük miktarını azalttığı düşünülmüştür.

4.8.2. İletkenlik - Sertlik İlişkisi

Şekil 4.58’de kompozit ve matris yapıya ait numunelerin 800 °C de ölçülen iyonik iletkenlikleri ile sertlikleri arasındaki ilişkiyi vermektedir. 8E Grubu kompozitlerde öğütme hızı ve süresi arttığında hem iletkenliğin hem de sertliğin arttığı görülmektedir. Ancak 12E Grubu kompozitlerde belirli bir değere kadar iletkenlik artarken öğütme süre ve hızının artması sonucu topaklanma oluşumu etkisiyle iletkenlik azalmaktadır.



Şekil 4.58. Kompozitlerin iletkenlik sertlik ilişkisi.

Sonuç olarak, iletkenliğin sertlikle uyumlu olduğu, bununla birlikte kompoziti oluşturan matris malzemeye göre malzemenin sertliğinin hem 8E Grubu hem de 12E Grubu kompozitlerde arttığı tespit edilmiştir. İletkenliğin ise; 8E Grubunda bozulmaya uğrayarak matris elemanın iletkenliğine kıyasla daha düşük değer aldığı ve çalışmadaki öğütmenin en yüksek hız-süre değerlerine ulaştığında (8E300-6h) iletkenliğin matris iletkenliğini ancak geçebildiği tespit edilmiştir. 12E Grubu kompozitlerde ise iletkenlik değerleri matris elemanına göre artmıştır. Ancak öğütme hız ve süresinin en yüksek olduğu değerlerde (12E300-6h) topaklanmadan kaynaklı olduğu düşündüğümüz etkiyle iletkenlik azalmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tezin ilk aşamasında elektrolit tozlarının üretimi için kullanılacak olan Pechini metodu optimizasyonu yapılmıştır. 8E30YbSB ile 12E10YbSB numuneleri Pechini metoduna göre üretilmiş ve bizmut tabanlı yapıların kristal yapısı kübik olarak elde edilmiştir. Tezin ikinci aşamasında ticari olarak satın alınan monoklinik YSZ ile pechini yöntemiyle üretilen bizmut tabanlı yapı kompozit oluşturmak amacıyla gezegensel bilyeli değirmende 200-250-300 rpm dönme hızlarında ve 2-4-6 saatlik sürelerde öğütülmüştür. Tezin üçüncü aşamasında 120 MPa basınçta preslenen ve yaklaşık 1cm. çapında 2-3 mm yüksekliğinde oluşturulan peletler, 800 °C'de 2 sa sinterlenmiştir. Tezin son aşamasında hazırlanan bu kompozit numunelerin XRD, SEM, TEM, Empedans, Yoğunluk, Sertlik ölçümleri gerçekleştirilerek sonuçlar tartışılmıştır. Bu sonuçlara göre;

Başlangıçta bizmut tabanlı matris kristal yapısının kübik, takviye elemanı YSZ'nin kristal yapısının monoklinik olduğu XRD desenlerinde tespit edildi. Kompozit oluşturulduğundaki XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıların matris yapıya, monoklinik yapıların da takviye elemanına ait olduğu tespit edildi. Dolayısıyla öğütme işleminde kimyasal bir birleşim olmadığı fiziksel bir karışım olduğu doğrulanmış oldu. Zaten kompozit yapılarda da kimyasal birleşim değil fiziksel birleşim sözkonusudur. Öğütme ile kompozit oluşumunda bu çalışmada en az öğütme hızı 200 rpm ve süresi 2 sa'in yeterli olduğu görülmüştür. Hatta sadece agat havanda 2 da'lık elle öğütmede dahi (8E-0h ve 12E-0h) kompozit oluşmaya başladığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Gezegensel bilyeli öğütücüde öğütme süre ve hızının artması kompozit yapıda birçok değişikliklere yol açmıştır. Bunlardan birisi örgü parametreleridir. Kompozit numunelerin öğütme süre ve hızının artmasının örgü parametrelerini artırdığı bunun da sebebinin öğütücünün tozlar üzerinde oluşturduğu stres ve gerilim (strain) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuca gerilim-örgü parametresi grafiğine bakılarak karar verilmiştir. Ayrıca bu çalışma ile kompozitin örgü parametresinin, kompoziti oluşturan matris ve takviye elemanı örgü parametreleri arasında bir değer aldığı seramikler için de doğrulanmıştır.

Öğütme süre ve hızının etki ettiği bir diğer unsur pik şiddetleridir. XRD desenleri incelendiğinde, hem öğütme süresi sabitken öğütme hızının artması, hem de öğütme hızı sabitken öğütme süresinin artmasının pik şiddetlerini azalttığı görülmüştür. Pik şiddetlerinin azalmasındaki bu durum atom yoğunluğu ile orantılı olduğu için kompozit oluşumunun etkisiyle kristal yapı düzeninin bozulduğu ve pik şiddetlerinin azalmasına yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca XRD indisleme sonuçlarından kompozit oluşumunun grainleri oluşturan kristalit büyüklüklerini azalttığı belirlenmiştir. Bu durum yine kristal düzlemlerinin bozulduğunun bir göstergesidir. Bunlara ilaveten 8E200-250-300 numunesi gibi

kompozitlerde Öğütme hızının kristalit büyüklüğüne etkisinin öğütme süresinden daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Öğütme hız ve süresinin artmasının bir diğer etkisi tozların yüzey alanının azalmasıdır. BET yüzey alanı analizlerine göre, öğütme işlemi tanecikleri küçülttüğü için BET yüzey alanını artırmıştır. Yüzey alanları karşılaştırıldığında, 8E Grubu kompozitlerin BET yüzey alanının 12E Grubu kompozitlerin yüzey alanından büyük olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla 8E Grubu kompozitlerin daha fazla küçüldüğü sonucuna varılmıştır.

Öğütme hız ve süresinin artırılması kompozitlerin yoğunluk ve sertliklerini de etkilemiştir. Hem 8E Grubu hem de 12E Grubu kompozitlerin öğütme hız ve süreleri ayrı ayrı artırıldığında yoğunlukları yaklaşık aynı değerleri alırken sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca kompoziti oluşturan matris numunelerden 8E30YbSB ile 12E10YbSB'nin kompozit oluşumu sonrasında sertliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Tezin amaçlarından olan kompozit yapı ile matris yapının sertliklerinin artırılması amacına ulaşılmıştır. Bunlara ilaveten kompozit numunelerin SEM görüntülerine göre, öğütme hız ve süresinin artması ile birlikte sinterlemenin kolaylaştığı ve grainlerin küçülerek yoğunluğun azalmasına izin vermediği tespit edilmiştir.

Öğütme hız ve sürelerinin etkilediği en önemli unsurlardan birisi iletkenliktir. Empedans ölçümlerine göre; 8E Grubu kompozitlerde, öğütme hız ve süresinin artırılmasının iletkenliği artırdığı, 12E Grubu kompozitlerde ise belirli bir öğütme hız ve süresine kadar iletkenliğin arttığı, belirli değerden (12E300-2h) sonra ise öğütme süresinin artması ile iletkenliğin giderek azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği üzere YSZ tozlarının topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira literatür incelendiğinde nano boyutta olan topaklanmalar yoğunluğu etkilemezken sertliği artırmaktadır. Ayrıca 8E Grubu kompozitlerin iletkenlik değerlerinin yüksek sıcaklıkta arttığı, 12E Grubu kompozitlerde ise düşük sıcaklıklarda iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun daha iyi anlaşılması için kompozitlerde taşıyıcı yük miktarları (σ_c) incelendiğinde, bu değerlerin iletkenlikle orantılı olduğu ve 8E Grubu kompozitlerde yüksek sıcaklıkta (800 °C), 12E Grubu kompozitlerde ise daha düşük sıcaklıklarda (550 °C) taşıyıcı yük miktarlarının diğer kompozitlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Matrislerin iletkenliklerine göre kompozitlerin iletkenliği karşılaştırıldığında 8E Grubu kompozitlerde iletkenliğin bozulduğu yüksek öğütme süre ve hızında ancak matrisin iletkenliğini geçebildiği görülmüştür. Başka bir çalışmada öğütme süre ve hızının daha da artırılması ile iletkenliklerin iyileştirilmesi tekrar araştırılabilir. 12E Grubu kompozitlerin iletkenliği ise balangıç matrisinin iletkenliğinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerin aktivasyon enerjileri incelendiğinde $0,45 \leq E_a \leq 2,34$ eV aralığında yüksek değerler aldığı görülmüştür. Bu durum matrislerin yüksek iletkenliğe sahip olduğunu ve

aktivasyon enerjilerinin yüksek olmasına rağmen yüksek iletkenliğe devam ettiği şeklinde yorumlanmıştır. Yük taşıyıcı miktarlarının da yüksek olması bu yorumu doğrulamaktadır. Başka bir çalışmada aktivasyon enerjileri düşürülebilirse kompozitlerin iyonik iletkenliklerinin çok daha yüksek olacağı anlamına gelmektedir.

Empedans ölçüm sonuçları literatürdeki iletkenlik değerleri ile karşılaştırıldığında, tezde kullanılan kompozit malzemenin yakıt hücrelerinde katı elektrolit olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Özellikle 8E300-6h kompozitinin 800 °C'deki iyonik iletkenliği, $\sigma=1,69$ (Scm^{-1}) olarak hesaplanmıştır. Bu değer yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan 8YSZ'nin iyonik iletkenliğinin 100 katından daha fazladır. Ayrıca 550 °C gibi düşük bir sıcaklıktaki 12E250-6h kompozitinin iletkenliği de, $\sigma=1,23$ (Scm^{-1}) olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın devamı olarak numuneleri üretmede, kompozit sertliklerini artırmak için daha yüksek basınçlarda çalışılabilir. Bizmut tabanlı yapıların erime sıcaklığı 830 °C civarında olduğu için YSZ daha iyi sinterlenemediği ısı işlem bitirilmek zorunda kalmıştır. Farklı oranlarda Bizmut kullanılarak veya sıvı faz sinterlemesi denenerek malzemelerin mekanik ve iletkenlik özellikleri daha da geliştirilebilir. Bunlara ilaveten YSZ yi elde etmede Bizmut tabanlı yapı gibi Pechini yöntemi ya da farklı yöntemler kullanılarak malzeme özellikleri geliştirilebilir. Ayrıca tek hücre üretiminde denemeler yapılarak yakıt hücresi güç değerleri bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Siddiqui O, Dincer I. A novel hybrid ammonia fuel cell and thermal energy storage system. *Int J Energ Res.* (2019);43(7): 3006-3010.
- [2]. Zakaria Z, Kamarudin SK. Performance of quaternized poly (vinyl alcohol)-based electrolyte membrane in passive alkaline DEFCs application: RSM optimization approach. *J Appl Polym Sci.* 2019;136(19):1-18.
- [3]. Huang PH, Kuo JK, Huang CY. A new application of the UltraBattery to hybrid fuel cell vehicles. *Int J Energ Res.* (2016);40(2):146-159.
- [4]. Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy.* (2010);35(17):9349-9384.
- [5]. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature. Zulfirdaus Zakaria, Zuraida Awang Mat, Saiful Hasmady Abu Hassan, Yap Boon Kar. (2019). DOI: 10.1002/er.4907
- [6]. Zakaria Z, Kamarudin SK, Timmiati S. Membranes for direct ethanol fuel cells: an overview. *Appl Energy.* (2016);163:334-342.
- [7]. Dodds PE, Staffell I, Hawkes AD, et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *Int J Hydrogen Energy.* (2015);40(5):2065-2083.
- [8]. Badwal S, Giddey S, Kulkarni A, Goel J, Basu S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications—A comprehensive review. *Appl Energy.* (2015);145:80-103.
- [9]. Zakaria Z, Shaari N, Kamarudin SK. Preliminary Study of Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell by Using Crosslinked Quaternized Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Membrane. *Jurnal Kejuruteraan.* (2018);30(2):219-227.
- [10]. Zakaria Z, Kamarudin SK, Timmiati S. Influence of Graphene Oxide on the Ethanol Permeability and Ionic Conductivity of QPVA-Based Membrane in Passive Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells. *Nanoscale Res Lett.* (2019);14(1):1-18.
- [11]. Fuel Cell Industry Review 2020 - www.FuelCellIndustryReview.com (12/02/2021 tarihinde erişildi).
- [12]. Fuel Cell Industry Review 2019 - www.FuelCellIndustryReview.com (12/02/2021 tarihinde erişildi).
- [13]. Fuel Cell Industry Review 2018 - www.FuelCellIndustryReview.com (12/02/2021 tarihinde erişildi).
- [14]. Fuel Cell Industry Review 2017 - www.FuelCellIndustryReview.com (12/02/2021 tarihinde erişildi).
- [15]. <https://www.aa.com.tr/tr/bilim-teknoloji/yuksek-verimli-yerli-hidrojen-yakit-pilleri-gelistirildi/1294817> (12/02/2021 tarihinde erişildi).
- [16]. F.M.L. Figueiredo ve F.M.B. Marques. *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, (2013).
- [17]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 : 164 – 169.. DOI:10.1016/j.rser.2013.09.025. (2014).
- [18]. Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi, Durmuş KAYA, H.Hüseyin ÖZTÜRK, Muhammet KAYFECİ. *Umuttepe Yayınları* (2017).
- [19]. Over view on fuel cells Umberto Lucia (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.025>
- [20]. *Fuel Cell Systems Explained* Second Edition James Larminie Andrew Dicks.
- [21]. Aynur GÜRBÜZ. $(Yb_2O_3)_x(Y_2O_3)_y(ZrO_2)_{1-x-y}$ Katı Elektrolit Bileşiğın Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katı Oksit Yakıt Pili Uygulaması Doktora Tezi. (2020).
- [22]. Hidrojen Yakıt Pili Çeşitleri Nelerdir. 27.03.2021 tarihinde, <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/> adresinden erişilmiştir.
- [23]. Fuelcellsworks. 02.04.2021 tarihinde, <https://fuelcellsworks.com> adresinden erişildi.
- [24]. Kaya D., Öztürk H. H., Kayfeci M. Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi, (2017).s.95.
- [25]. Ültanır, M.Ö. Temiz Enerji olarak hidrojen yakıtı ve Teknolojisi, (1997), Türkiye 7.Enerji Kongresi Teknik oturum tebliğleri,cilt3, Ankara.
- [26]. Yakıt Hücreleri.12.04.2021 tarihinde, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> adresinden erişilmiştir.

- [27]. James Larminie - Andrew Dicks. Full Cell System Explained - /s. 211. (2003).
- [28]. Investigation of a hybrid fuel cell - gas turbine system Muhammet Camcı YL. Tezi.
- [29]. Yakıt hücresi teknolojilerinde gelişmeler. Nurettin ÇEK, Ahmet ERENŞOY Nobel Yayınları (2020).
- [30]. Material science, Advances in ceramics Synthesis Characterization Processing and Specific Application Book. editör Costas Sikalidis. 9 Ağustos 2011.
- [31]. KOYP'da Arayüzey Dinamiğinin İncelenmesi, Selahattin Çelik- Gazi Üniv. Doktora Tezi, (2013).
- [32]. Esen H. YbSZ İkili Sisteminde Isıl İşlem Sürecinin Tanecik Oluşumuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi. (2015).
- [33]. Torun Ö. H. Yb₂O₃ Katkılanmış δ -Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit sisteminin sentezi, karakterizasyonu ve katı oksit yakıt hücresi (sofc) uygulaması. Doktora tezi. (2011).
- [34]. Shaari N, Kamarudin SK, Zakaria Z. Enhanced alkaline stability and performance of alkali-doped quaternized poly (vinyl alcohol) membranes for passive direct ethanol fuel cell. Int J Energ Res. 2019;43(10):5252-5265.
- [35]. Shaari N, Kamarudin SK. Performance of crosslinked sodium alginate/sulfonated graphene oxide as polymer electrolyte membrane in DMFC application: RSM optimization approach. Int J Hydrogen Energy. 2018;43(51):22986-23003.
- [36]. Mat ZBA, Kar YB, Hassan SH, Talik NA. Proton Exchange membrane (PEM) and solid oxide (SOFC) fuel cell based vehicles-a review. in 2017 2nd IEEE International Conference on Intelligent Transportation Engineering (ICITE). (2017). IEEE.
- [37]. Figueiredo F, Marques F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. Wiley Interdiscipl Rev: Energy Environ. (2013) ;2(1):52-72.
- [38]. T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li, A review of zirconia-based solid electrolytes, Ionics (2016) 2249 2262.
- [39]. Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells. Engineering solid oxide fuel cell materials chapter 4. (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815253-9.00004-5>
- [40]. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte Sudhanshu Dwivedi. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>
- [41]. 10.01.2020 tarihinde, <https://en.wikipedia.org/wiki/Diagram> adresinden erişildi.
- [42]. Yılmaz S., "Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 187 s., (2008).
- [43]. Şenel ÇOBANER, Yüksek Lisans Tezi, Katkılama İle Bizmut Tabanlı Tekli Faza Sahip Yeni Tip Katı Elektrolitlerin Pechini Yöntemiyle Üretilmesi Ve Yapılarının Analizi. (2017).
- [44]. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, Solid State Ionics 174 (1-4) (2004) 135-149.
- [45]. J.W. Fergus, Electrolytes for solid oxide fuel cells, J. Power Sources 162 (1) (2006) 30-40.
- [46]. F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics 152-153 (2002) 373-381.
- [47]. J.M. Dixon, L.D. LaGrange, U. Merten, C.F. Miller, J.T. Porter II, Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures, J. Electrochem. Soc. 110 (4) (1963) 276-280.
- [48]. R.E.W. Casselton, Low field DC conduction in yttria-stabilized zirconia, Phys. Status Solidi 2 (3) (1970) 571-585.
- [49]. J. Molenda, K. Świerczek, W. Zajac, Functional materials for the IT-SOFC, J. Power Sources 173 (2) (2007) 657-670 (special issue).
- [50]. H. Inaba, Ceria-based solid electrolytes, Solid State Ionics 83 (1-2) (1996) 1-16.
- [51]. B. Dalslet, P. Blennow, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, Assessment of doped ceria as electrolyte, J. Solid State Electrochem. 10 (8) (2006) 547-561.
- [52]. Sümer G.. "Endüstriyel Seramikler", C.2, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir. (1992).

- [53]. Wen-Cheng J., Yuh-Pring L. Processing Character of MgO-Partially Stabilized Zirconia (PSZ) in Size Grading Prepared by Injection Molding, Tjing Ling Industrial Research Institute, National Taiwan University, Taiwan. (1998).
- [54]. Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları Yüksek Lisans Tezi Vedat Köroğlu (2013).
- [55]. A. Medevielle, F. Thévenot, D. Tréheux, Wear resistance of stabilized zirconias, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 1193-1199.
- [56]. T. Arima, S. Yamasaki, K. Yamahira, K. Idemitsu, Y. Inagaki, C. Degueldre, Evaluation of thermal conductivity of zirconia-based inert matrix fuel by molecular dynamics simulation, J. Nucl. Mater. 352 (2006) 309-317.
- [57]. J.D. McCullough, K.N. Trueblood, The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂), Acta Cryst. 12 (1959) 507-511.
- [58]. G. Teufer, The crystal structure of tetragonal ZrO₂, Acta Cryst. 15 (1962) 1187.
- [59]. O. Ruff, F. Ebert, Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds, Z. Anorg. Allg. Chem. 180 (1929) 19-41.
- [60]. E.H. Kisi, C.J. Howard, R.J. Hill, Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1757-1760.
- [61]. G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parrinello, Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia, Phys. Rev. B 59 (1999). 797-810. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.797>
- [62]. A comparison study of the structural and mechanical properties of cubic, tetragonal, monoclinic and three orthorhombic phases of ZrO₂ Yan Zhang, Hua-Xin Chen, Li Duan, Ji-Bin Fan, Lei Ni, Vincent Ji.
- [63]. W.M. Ahmed, T. Troczynski, A.P. McCullagh, C.C.L. Wyatt, R.M. Carvalho, The influence of altering sintering protocols on the optical and mechanical properties of zirconia: a review, J. Esthetic Restor. Dent. 31 (2019) 423-430, <https://doi.org/10.1111/jerd.12492>
- [64]. Fabrication of stable monoclinic zirconia-based ceramics Justin Jetter, Jascha Rohmer, Maike Wegner, Eckhard Quandt. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.093>
- [65]. Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO₂) Oh Hyun Kwon^{a,b}, Changheui Jang^b, Junho Leeb, Hu Young Jeong^c, Young-il Kwond, Jong Hoon Jood, Hongjin Kima. (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.152>
- [66]. J.R. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramics: an overview, Dent. Mater. 24 (2008) 289-298.
- [67]. C.E. Curtis, Development of zirconia resistant to thermal Shock, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 180-196.
- [68]. I. Nettleship, R. Stevens, Tetragonal zirconia polycrystals (TZP)-a review, Int. J. High Technol. Ceram. 3 (1987) 1-32.
- [69]. G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy, W.R. Cannon, Ultrafine-grained dense monoclinic and tetragonal zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 77 (7) (1994) 1706-1710.
- [70]. V.G. Zavodinsky, The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia, Phys. Solid State 46 (3) (2004) 453-457.
- [71]. R.A. Cutler, J.R. Reynolds, A. Jones, Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 75 (8) (1992) 2173-2183.
- [72]. Ceramic Industry- Materials Handbook, (1997) V. 147, 1:46- 176, January
- [73]. University of Cambridge. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php
- [74]. Porter D.L., Heuer A.H. Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ), Journal of American Ceram. Soc Vol 60, 543. (1977).
- [75]. Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns Grégoire Witz, Valery Shklover, and Walter Steurer. J. Am. Ceram. Soc. 1-6 (2007). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x
- [76]. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview J. Robert Kelly^{a,*}, Isabelle Denry. (2007).

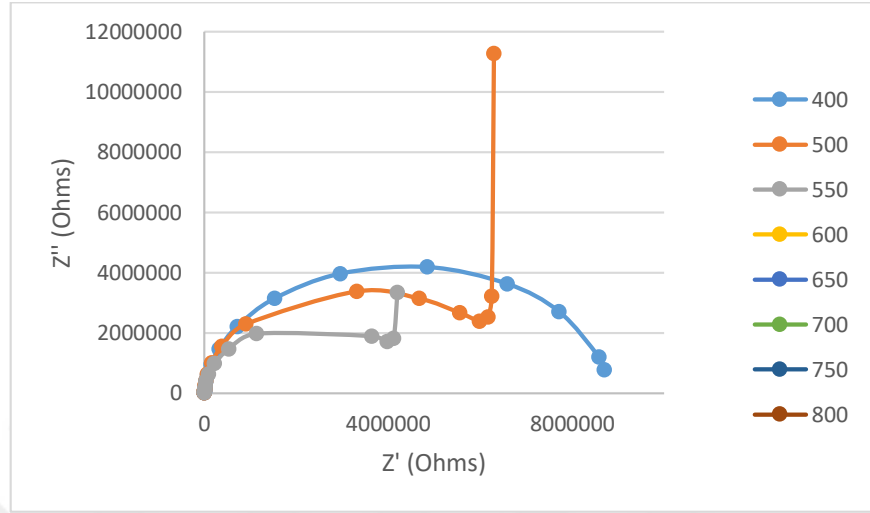
- [77]. C. E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to ThermF1 Shock," J. Amer. Ceram. SOC., 30- 180-96 (1947).
- [78]. Ronald C. Garvie And Patrick S. Nicholson March Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System (1972).
- [79]. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications by S.C. Singhal and K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science (2004).
- [80]. Wachsman E. D., Lee K. T., "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells", Science, 334: 935-939, (2011).
- [81]. Yılmaz S., "Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları Ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 187 s., (2008).
- [82]. Zhong G. H., Wang J. L., Zeng Z., "Ionic Transport Properties in Doped δ -Bi₂O₃", Journal of Physics: Conference Series 29: 106-109, (2006).
- [83]. Harwig, H. A., "On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 444: 151-166, (1978).
- [84]. Harwig, H. A., Weenk, J. W., "Phase relations in Bismuthsesquioxide", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie., 444: 167-177 (1978).
- [85]. Harwig, H. A., Gerards, A. G., "The polymorphism of Bismuth sesquioxide", Thermochemica Acta, 28: 121-131 (1979).
- [86]. Medernach, J. W., Snyder, R. L., "Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth Oxides", Journal of The American Ceramic Society, 61: 494-497 (1978).
- [87]. Oniyama, E., Wahlbeck, P. G., "Phase equilibria in the Bismuth-Oxygen system", Journal of Physical Chemistry, 102: 4418-4425, (1998).
- [88]. Sammes N. M., Tompsett G. A., Nafe H., Aldinger F., " Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity", Journal of the European ceramic Society, 19: 1801-1826, (1999).
- [89]. Shuk P., Wiemhöfer H. D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M., "Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes based on Bi₂O₃", Solid State Ionics, 89: 179-196, (1996).
- [90]. Cahen, H. T., Van Den Belt, T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., "The electrical conductivity of δ -Bi₂O₃ stabilized by isovalent rare-earth oxides R₂O₃", Solid State Ionics, 1: 411-423 (1980).
- [91]. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., "Stability of δ -Bi₂O₃-based solid electrolytes", Material Research Bulletin, 35: 515-520 (2000).
- [92]. Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., "Synthesis, structure and properties of doped Bi₂O₃", Journal of European Ceramic Society, 26: 3011-3016 (2006).
- [93]. Nakayama S., "Electrical properties of (Bi₂O₃)_{0.75}(RE₂O₃)_{0.25} ceramics (RE= Dy, Y, Ho, Er and Yb)", Ceramcis International, 28: 907-910 (2002).
- [94]. Yashima, M., Ishimura, D., "Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi₂O₃", Chemical Physics Letter, 378: 395-399 (2003).
- [95]. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., "Neutron Diffraction Study of Occupancy, Positional Order of Oxygen Ions in Phase Stabilized Cubic Bismuth Oxide", Solid State Ionics, 138: 293-304, (2001).
- [96]. Miyayama, M., Yanagida, H., "Oxygen Ion Conduction in γ - Bi₂O₃ Doped with Sb₂O₃", Journal of Materials Science, 21: 1233-1236, (1986).
- [97]. Azad A. M., Larose S., Akbar S. A., "Review Bismuth Oxide-Based Solid Electrolyte for Fuel Cells", Journal of Materials Science, 29: 4135-4151, (1994).
- [98]. Jacobson A. J., "Materials for Solid Oxide Fuel Cells", Chemistry of Materials, 22: 660-674, (2010).
- [99]. Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A., "Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A Brief Review", Solid State Ionics, 174: 135-149, (2004).
- [100]. Minh N. Q., Solid Oxide Fuel Cell Technology – Features and Applications", Solid State Ionics, 174: 271-277, (2004).
- [101]. Ralph J. M., Schoeler A. C., Krumpelt M., "Materials for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Materials Science, 36: 1161-1172, (2001).

- [102]. Marcus Weber, Maik Schlesinger, Markus Walther, Dirk Zahn, Christoph A. Schalley and Michael Mehring* Investigations on the growth of bismuth oxido clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications (2016). DOI 10.1515/zkri-2016-1970
- [103]. Hampshire S. Ceramic processing and sintering. International Materials Reviews. (2003);41(1):36-37
- [104]. Sol-Gel Process and Engineering Nanostructure Habibollah Aminirastabi, Hao Xue, Dongliang Peng and Gouli Ji. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79857>
- [105]. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. Daniel D.Athayde, Douglas vd. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>
- [106]. Synthesis and microstructure of boron-doped alumina membranes prepared by the sol-gel method. Tian-Dan Chen vd. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00255-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00255-5)
- [107]. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis A. E. Danks,a S. R. Hallb and Z. Schnep. (2016). DOI: 10.1039/c5mh00260e
- [108]. Fuelcellworks. 12.05.2021 tarihinde, <https://fuelcellworks.com> adresinden erişildi.
- [109]. Steil, M.C., F. Thevenot, M. Kleitm,. Densification of yttria-stabilized zirconia. impedance spectroscopy analysis, Journal of the Electrochemical Society, (1997). 144(1): 390-398.
- [110]. A. E. Danks,a S. R. Hallb and Z. Schnep, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. (2016).
- [111]. Yıldız E., Sol-Jel Yöntemiyle ZrO₂ Tabanlı Katı Elektrolit Sistemlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katı Oksit Yakıt Hücresi Uygulaması .Doktora Tezi. 2015.
- [112]. Yang, W.D., Changb, Y.H., Huangb, S.H., Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ materials via polymerizable complex process, Journal of the European Ceramic Society, (2005) 25(16): 3611-3618.).
- [113]. <https://cdn3.beun.edu.tr/insaat/297a396322b1bf9bc53575e6ee2cf870/ins211malzeme-bilimi-bolum-6.pdf> Zekeriya Doğan Ders Notları 15.10.2020 tarihinde erişilmiştir.
- [114]. Introduction To Composite Materials George H.Staab. (1999). <https://doi.org/10.1016/B978-075067124-8/50001-1>
- [115]. Ashby, M. F. "Technology in the 1990s: Advanced Materials and Predictive Design," Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A322 (1987): 393-407.
- [116]. Fundamentals of Materials, Methods, and Applications Second Edition A. Brent Strong. 2008. International Standard Book Number (ISBN): 0-87263-854-5
- [117]. A.K. Kaw, Mechanics of Composite Materials, Florida: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [118]. K. K. Chawla Ceramic Matrix Composites Second Edition by University of Alabama at Birmingham. ISBN 978-1-4615-1029-1 (eBook) (2003).
- [119]. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması. Yrd. Doç.Dr. Salih AKPINAR. <https://slideplayer.biz.tr/slide/11641716/>
- [120]. Y. Şahin, Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayıncılık, Ankara, p.424, (2006).
- [121]. Kompozit Malzemelerin Mekanik Bağlantılarında Hıgrotermal Etkiler Fatma Ebru Altınsoy Yüksek Lisans Tezi (2020).
- [122]. M. Balasubramanian Composite materials and processing CRC Press Taylor & Francis Group. p.1-6. (2014).
- [123]. . Ovid'ko, I.A.; Sheinerman, A.G. Micromechanisms for improved fracture toughness in nanoceramics. Rev. Adv. Mater. Sci. (2011), 29, 105-115.
- [124]. Thostenson, E.T.; Li, C.; Chou, T.W. Nanocomposites in context. Compos. Sci. Technol. (2005), 65, 491-516. 3
- [125]. Nanocomposites: a brief review Enisa Omanović-Miklićanin¹ & Almir Badnjević & Anera Kazlagić & Muhamed Hajlovac. 2019. <https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- [126]. Kiesler E. Miniature device could unlock the promise of some kidney cancer drugs. Retrieved from <https://www.mskcc.org/blog/miniature-device-could-unlock-promise-some-kidney-drugs>. (2015).
- [127]. Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? Adv Mater. (2004);16(14):1151-70.
- [128]. Halloysite Nano Clay (Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O+SiO₂). <http://www.reade.com/products/halloysite-nano-clay-al2si2o5-oh-42h2o-sio2>. (2018).

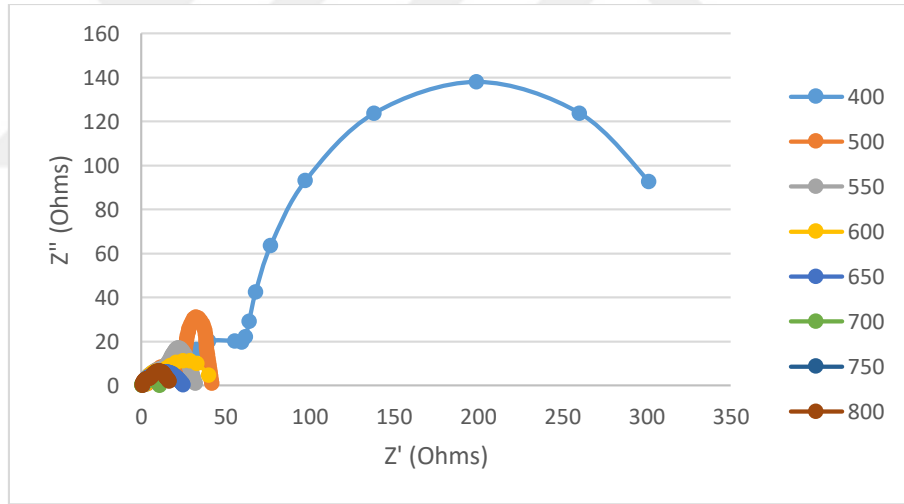
- [129]. Nanocomposites: a brief review Enisa Omanović-Miklićanin¹ & Almir Badnjević & Anera Kazlagić & Muhamed Hajlovac. (2019).
- [130]. Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods Paola Palmero. (2015). doi:10.3390/nano5020656
- [131]. Randall M. German Particulate Composites Fundamentals and Applications.(2016). p.23. DOI 10.1007/978-3-319-29917-4_2
- [132]. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, W. Callister, D.G. Rethwisch. Nobel Yayın. (2015).
- [133]. Mechanochemical synthesis of nanoparticle Takuya Tsuzuki*, Paul G. McCormick. Journal Of Materials Science 39 (2004) 5143 – 5146 DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039199.56155.f9
- [134]. M. Ojeda vd. "Ni-YSZ Nanocomposite Synthesis: Mechanochemical vs Novel Sol-Jel Method for Solid Oxide Electrolysers" (2017).
- [135]. M. Barış, Ş. Tuncay, A. Akkurt. "Mechanochemical Synthesis and Caracterization of Pure Co₂B Nanocrystals" (2016).
- [136]. M. Sherif El-Eskandarany. Mechanical Alloying Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy Second Edition.s.32. (2015).
- [137]. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Progress in Material Science, 46(1-2) : 1-184 (2001)
- [138]. Tuncay Şimşek. Paslanmaz Ve Takım Çeliklerine Lazer Yöntemiyle Nanotitanyum Karbür Kaplanması Ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. (2010).
- [139]. Kis-Varga, M., Beke, D.L., " Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling ", Materials Science Forum, 225-227, 465-70 (1996).
- [140]. Watanabe, R., Hashimoto, H., Park, Y-H., Pease III LF, Sansoucy, R.J., " Advances in powder metalurgy ", Metal Powder Industries Fedaration, 6 : 119-30 (1991)
- [141]. Avar, B., "Cu-Fe Kuazikristal Alaşımların Mekaniksel Öğütme (Mechanical Alloying), Normal Katılaştırma (Conventional solidification) ve Hızlı Katılaştırma (Rapid Solidification) İle Üretilmesi Ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 25-47 (2007).
- [142]. High-Strength Hybrid Textile Composites with Carbon, Kevlar, and E-Glass Fibers for Impact-Resistant Structures. A Review. DOI: 10.1007/s11029-017-9696-2
- [143]. Process engineering with planetary ball mills, Christine Friederike Burmeister and Arno Kwade. (2012). DOI: 10.1039/c3cs35455e
- [144]. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh, A.A. Nepapushev, T.A. Sviridova, S.G. Vadchenko, S.A. Rogachev, A.S. Mukasyan.v.274, p.44-52 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.009>
- [145]. S.Yılmaz, M.Bozoklu, O.Türkoglu, M.Arı and I. Belenli. Oxide ionic coductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi₂O₃-based solid electrolyte doped with Ho₂O₃. (2009).
- [146]. Uluslararası Vickers mikro sertlik standardı. ASTM C1327 – 15.
- [147]. Erciyes Üniversitesi Mekanik Deney Föyü, Savaşkan, T. "Malzeme Bilgisi ve Muayenesi" (2007).
- [148]. Vickers sertlik ölçümlerinde uygulanan yükler. EN ISO 6507, ASTM E 92.
- [149]. Metin BULUT BMS Bulut Makina Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.
- [150].<http://w3.bilecik.edu.tr/metalurjivemalzeme/wpcontent/uploads/sites/30/2020/02/Malzeme-Lab-II-Deney-F%C3%B6y%C3%BC-G%C3%BCncelvol1.pdf> web adresinden 12.02.2021 tarihinde erişildi. (Deney: Seramik Sinterleme ve Yoğunluk Ölçümü bölümü).
- [151].<https://www.eurolab.com.tr/sektorel-test-ve-analizler/spesifik-testler/yogunluk-olcumu-test-laboratuvari> web adresinden 12.02.2021 tarihinde erişildi.
- [152].https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/Laboratory_weighing/densitymeasuremen.html 30.03.2021 tarihinde ulaşıldı.
- [153]. Şenel ÇOBANER, Serdar YILMAZ, "Electrical and structural properties of new type Er and Yb doped bismuth oxide solid electrolytes synthesized by Pechini method." Journal of Electroceramics (2021). DOI:10.1007/s10832-021-00248-5

- [154]. Bekir Kavici Yüksek Lisans Tezi, Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan $(Yb_2O_3)X(Dy_2O_3)Y(Bi_2O_3)1-X-Y$ Üçlü Bileşiğinin Sentezlenmesi Ve Mikroyapılarının İncelenmesi. (2015).
- [155]. Mustafa Barış, Tuncay Simsek and Adnan Akkurt. Mechanochemical synthesis and characterization of pure Co_2B nanocrystals. (2016). DOI 10.1007/s12034-016-1231-x
- [156]. Li-Der Liu, Yu-Hung Cheng Wen-Chen J. Wei "Processing of conductive $Bi_2O_3/8YSZ$ Composites as SOFC electrolyte, (2019).
- [157]. L. Takacs "Metal –Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by Reaction Milling", (1993)
- [158]. Vladimir Spelak vd. "Transformations in Oxides Induced by High Energy Ball-Milling." (2012).
- [159]. C. Suryanarayana. "Synthesis of Nanocomposites by Mechanical Alloying". (2011).
- [160]. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling" Marcel Dekker, New York, 26-94, 361-383. (2004)
- [161]. Audasso Emilio, Bosio Bárbara, Accardo Grazia. Low Sintering Temperature of Bismuth-Doped 8YSZ for IT-SOFC Applications.
- [162]. Andrew J. Flegler, Theodore E. Burye, Qing Yang, Jason D. Nicholas. "Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study." <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.071>
- [163]. Sinterleme Teorisi ve Uygulamaları. Randall M. German. Wiley Publication-Nobel Yayıncılık. (2014).
- [164]. <https://www.youtube.com/watch?v=hjUp2pkONRM> (Difference b/w Crystallite, Grain and Particle?)
- [165]. Wójtowicz B., Pyda W., Łabuz A. Monoclinic Zirconia Sintered Bodies Prepared Via Two-step Sintering And Characterisation Of Selected Mechanical Properties. *Ceramics – Silikáty* 57 (3) 185-189 (2013).
- [166]. Heuer, A.H., Hobbs, L.W., Subbarao, E.C., Zirconia, *Advanced in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*. The American socieity Inc.Columbus Ohio.12:1-24. (1984).
- [167]. Venkataramana, K., Madhuri, C., Reddy, Y.S., Bhikshamaiah, G., Reddy, C.V. Structural, electrical and thermal expansion studies of tri-doped ceria electrolyte materials for IT-SOFCs. *Journa of Alloys and Compounds*, 719, 97-107. (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.022>
- [168].Serdar YILMAZ "Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması." Doktora Tezi (2008).
- [169]. B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*.p. 99-101. (1978).
- [170]. A. Balakrishnan, P. Pizette C.L. Martin, S.V. Joshi, B.P. Saha. "Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders." (2010). doi:10.1016/j.actamat.2009.09.058
- [171]. Farklı Oksit Katkılı Bi₂O₃ Tabanlı Üçlü Sistemlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi BAP Araştırma Projesi sonuç raporu. Proje No FBA-11-3525. Proje yürütücüsü Doç.Dr. Mehmet ARI. (2012).
- [172]. Rahmawati, F., Zuhri, N., Nugrahaningtyas, K.D., Arifah, S.K. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) film produced from an aqueous nano-YSZ slurry: Preparation and characterization. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 4425–4434. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.054>. (2019).

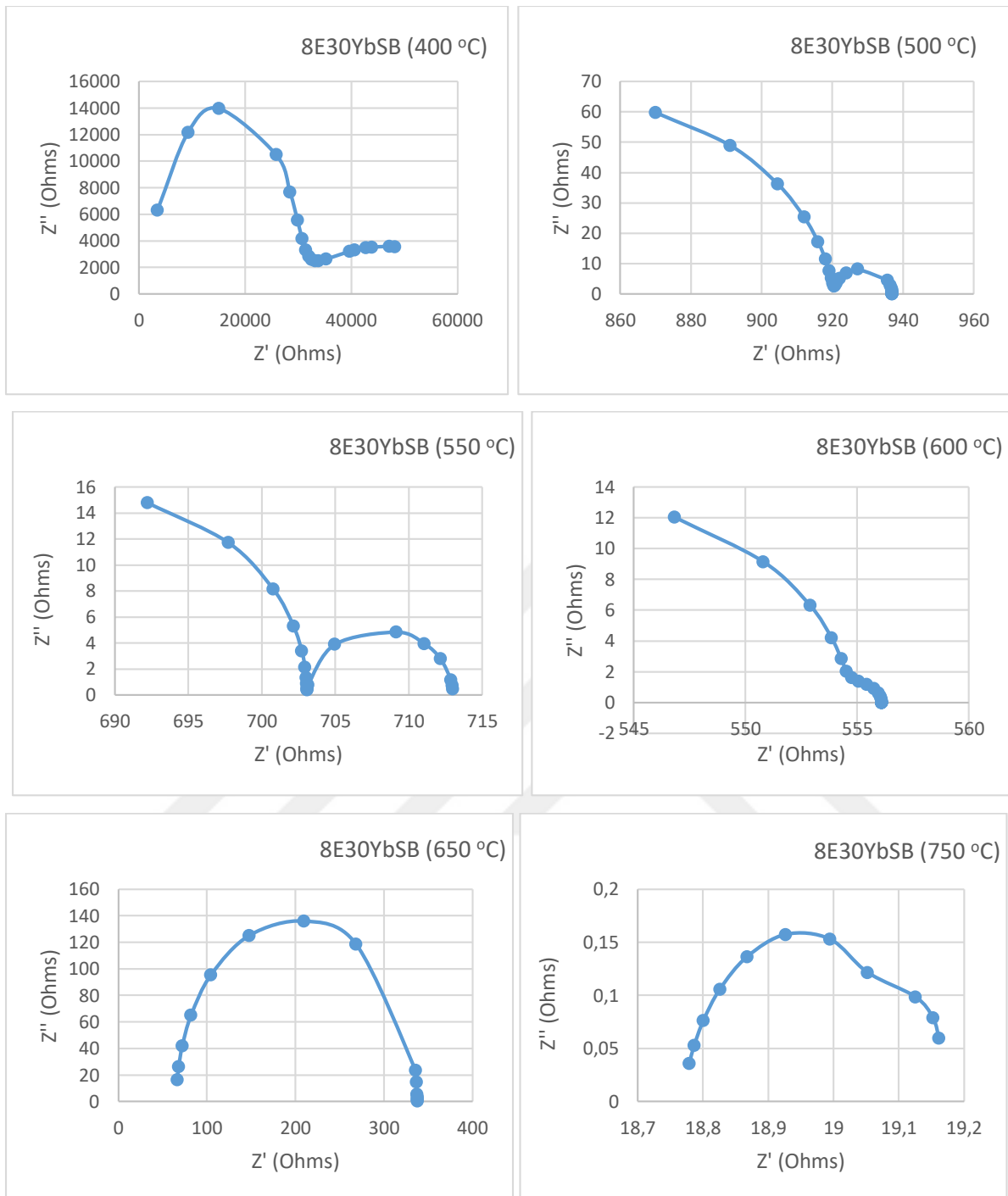
EKLER

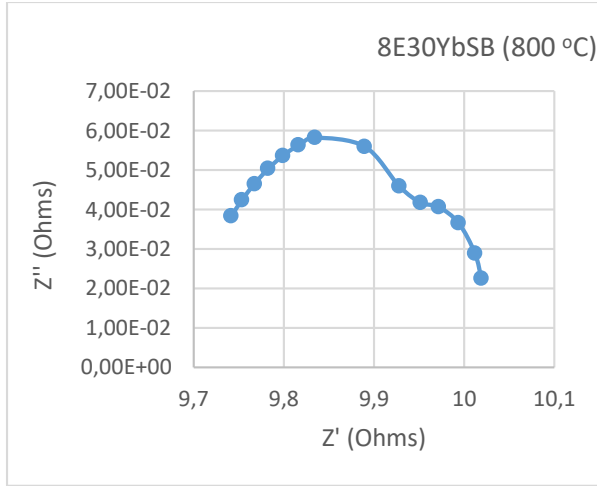


Şekil 4.58. 8E-0h numunesinin farklı sıcaklıklardaki empedans grafiği.

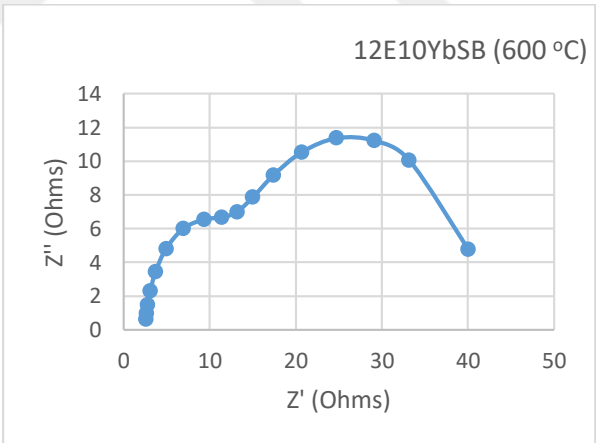
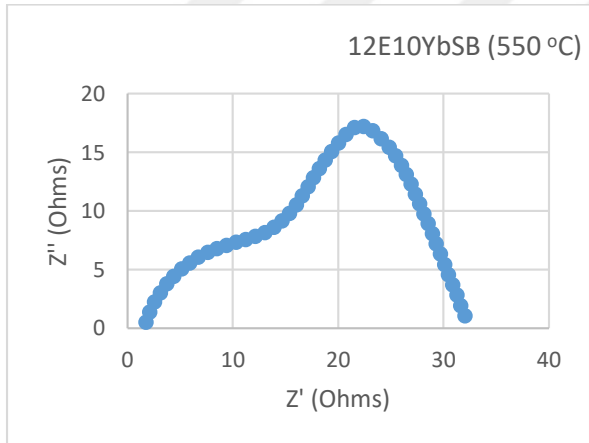
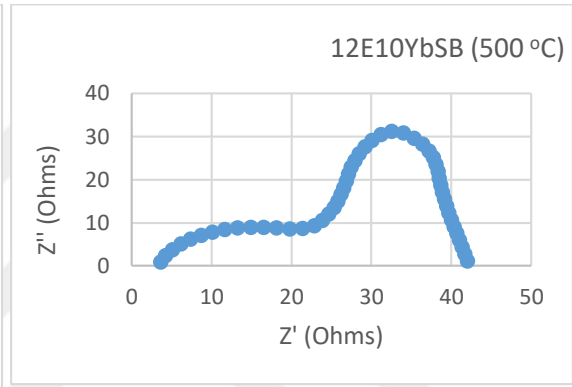
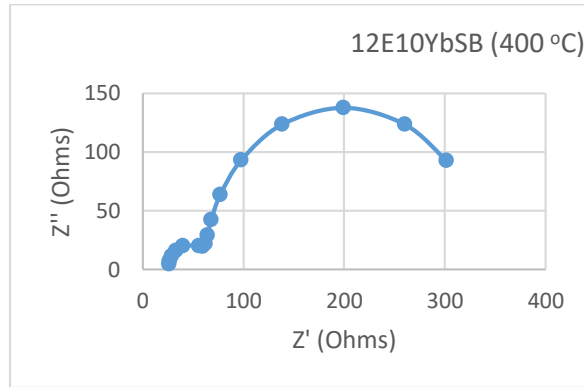


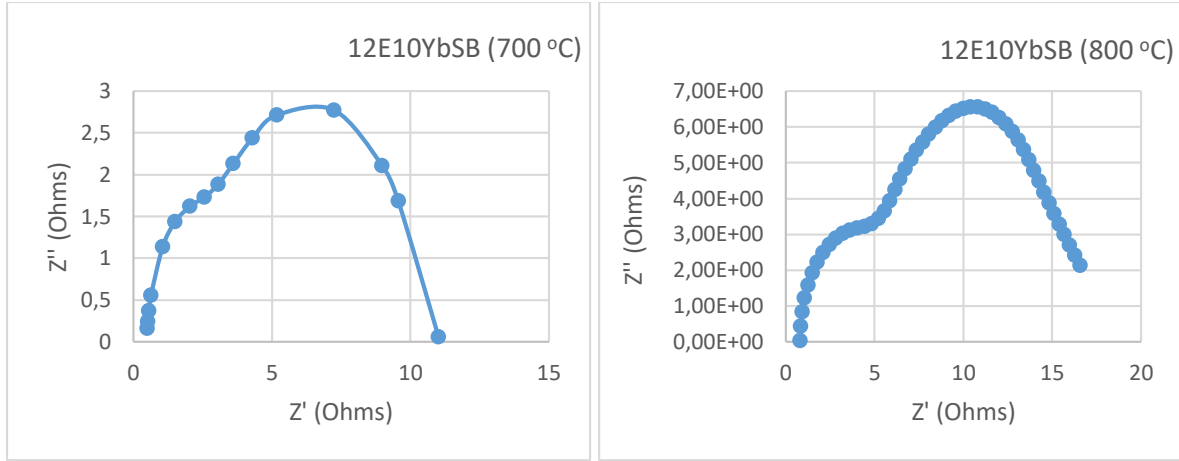
Şekil 4.59. 12E-0h numunesinin farklı sıcaklıklardaki empedans grafiği.



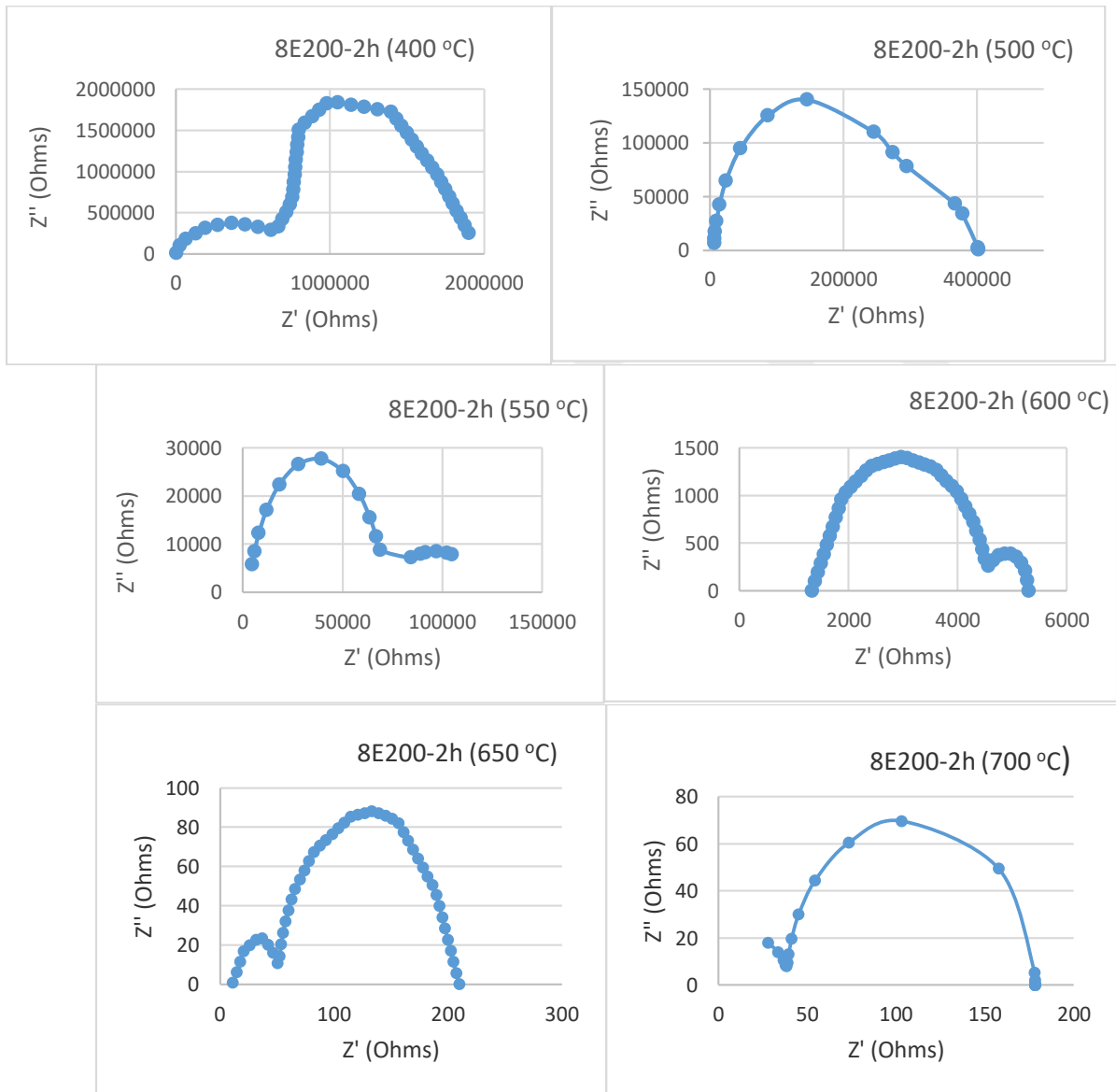


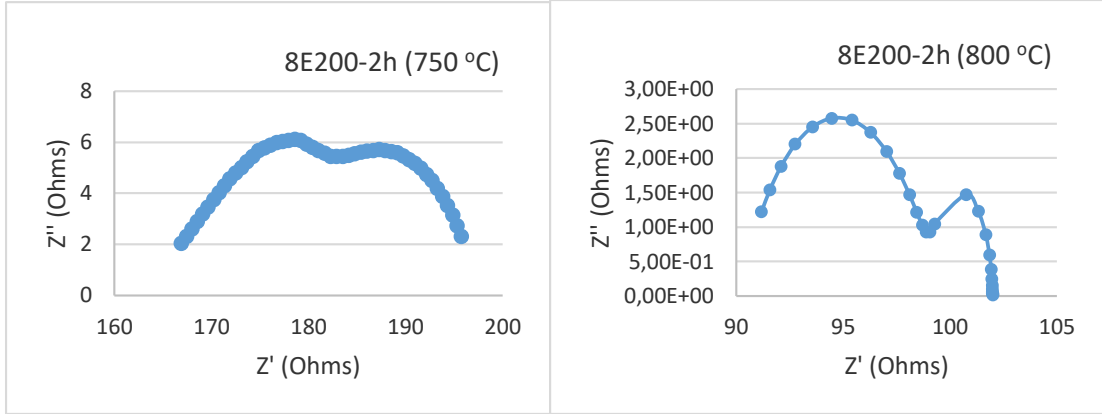
Şekil 4.60. 8E30YbSB matris elemanının farklı sıcaklıklardaki Nyquist eğrileri.



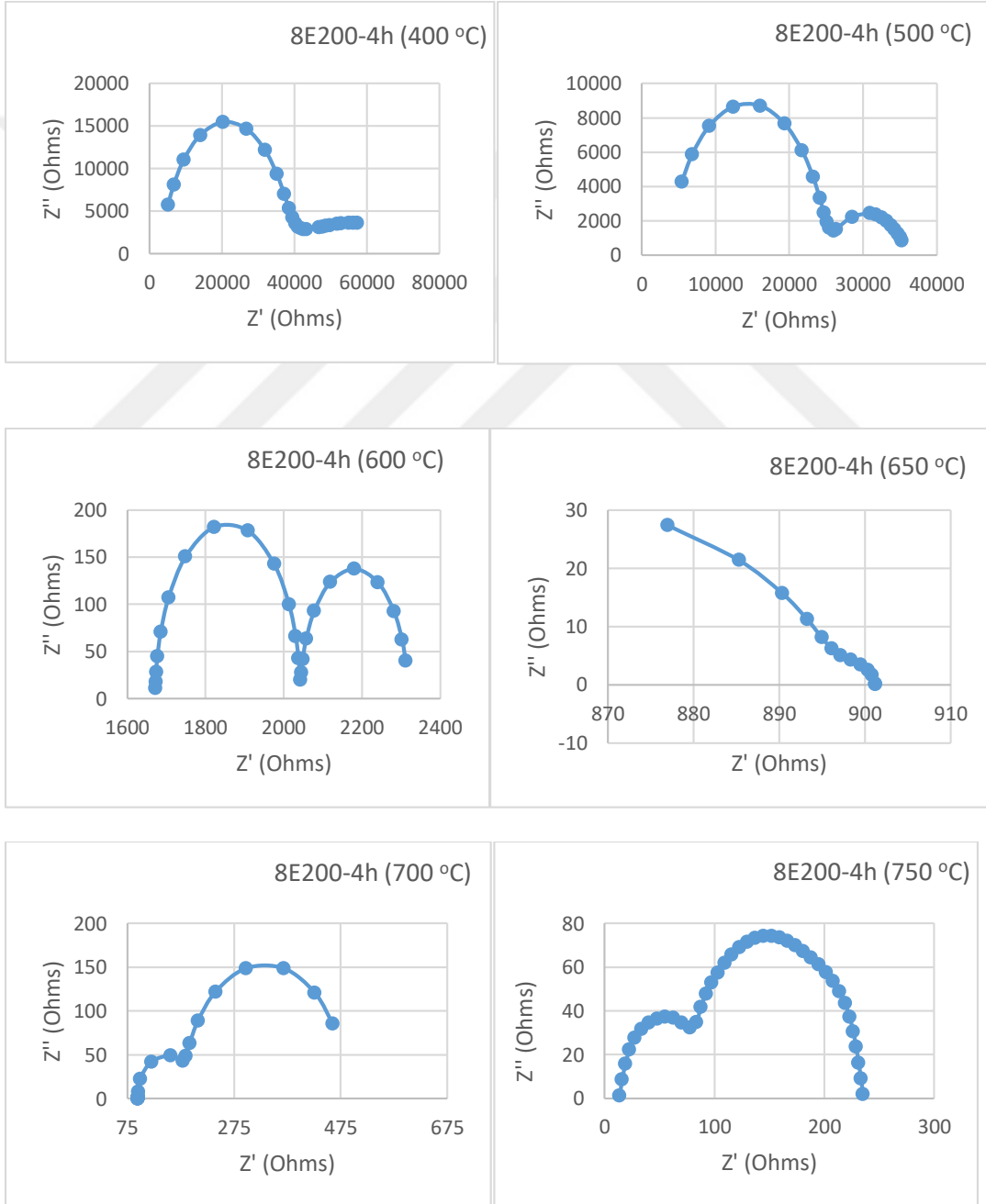


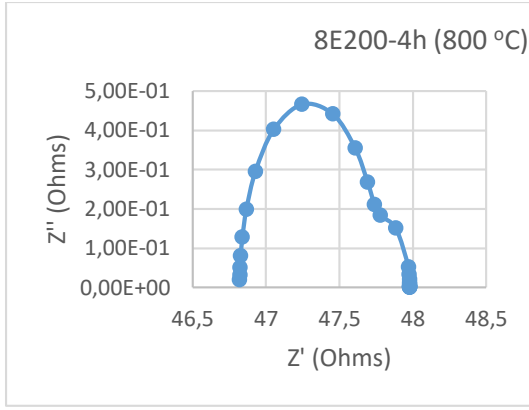
Şekil 4.61. Matris 12E10YbSB numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquist eğrileri.



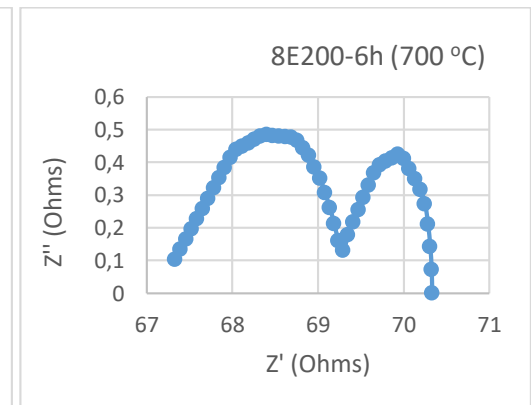
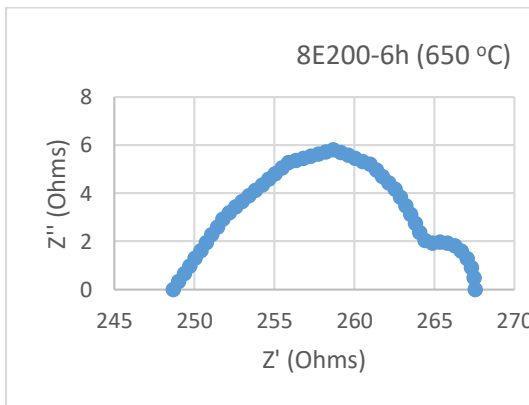
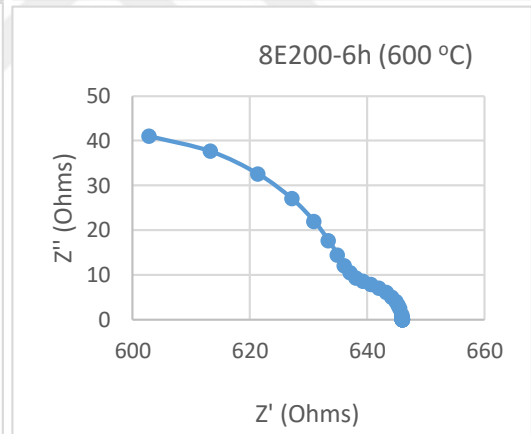
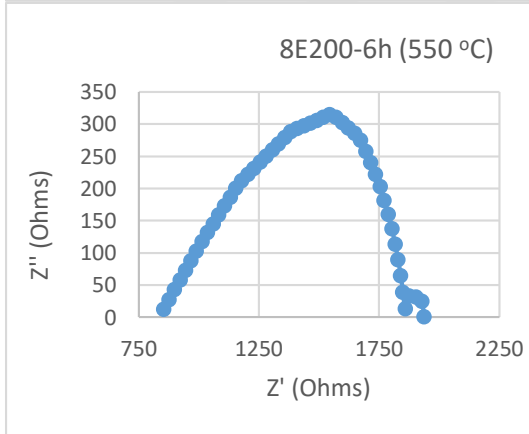
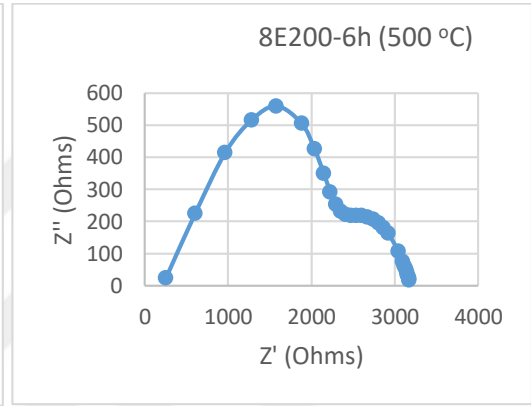
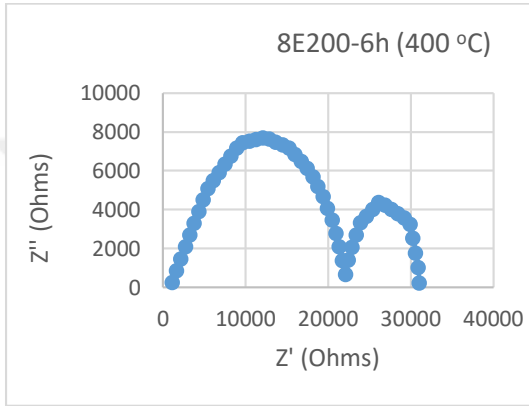


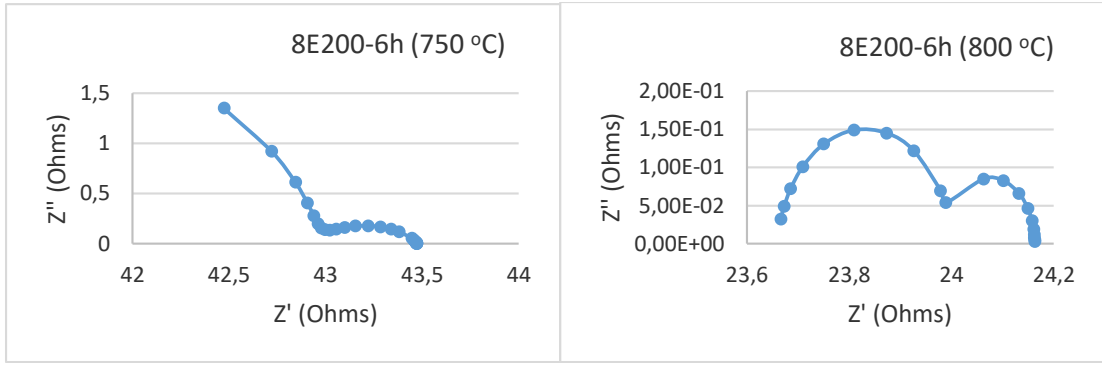
Şekil 4.62.8E200-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquist eğrileri.



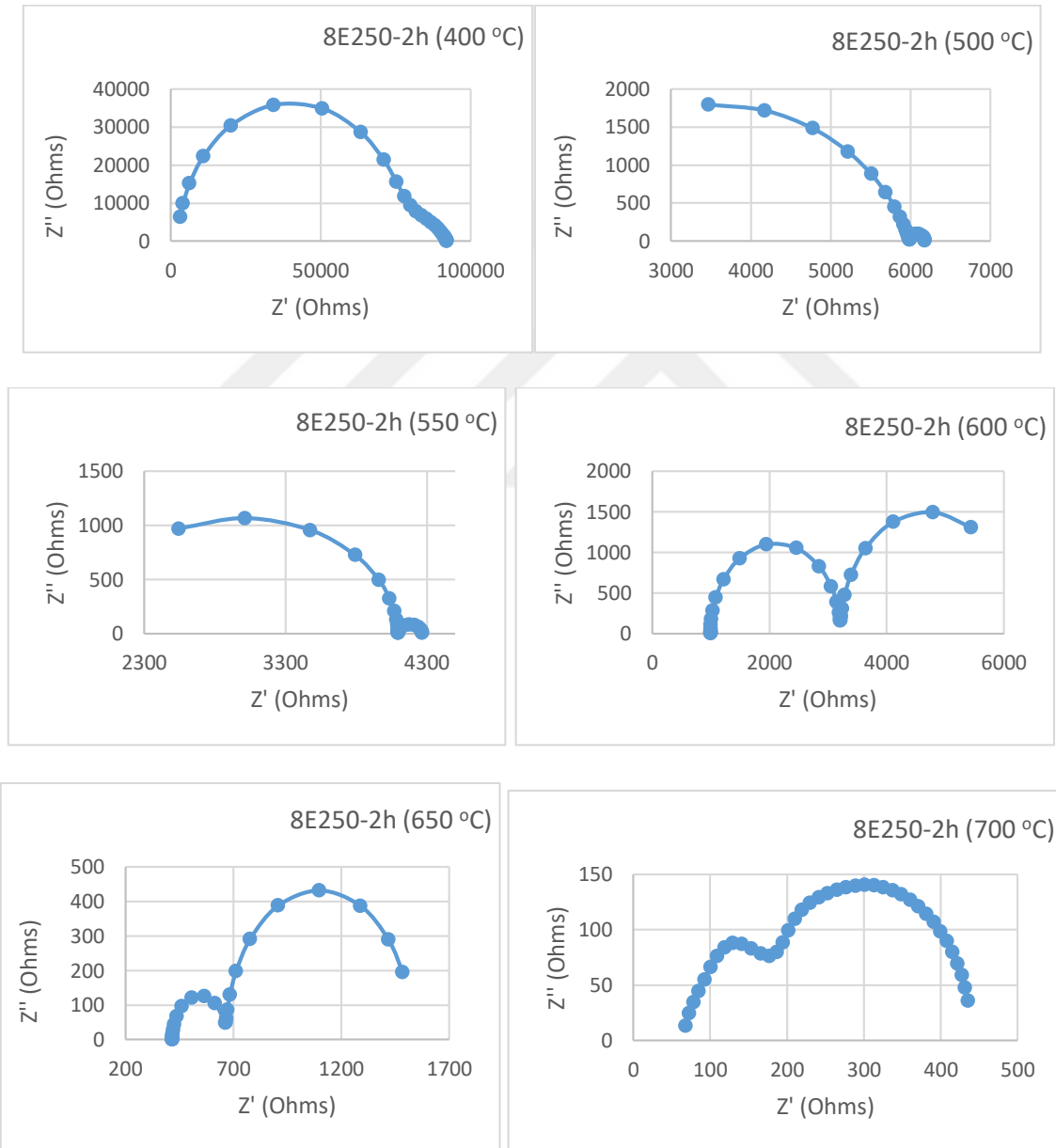


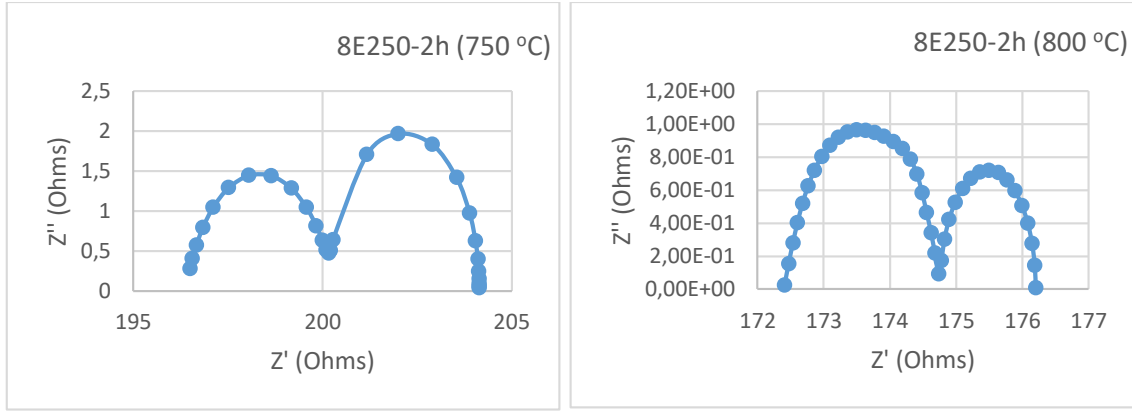
Şekil 4.63. 8E200-4h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquist eğrileri.



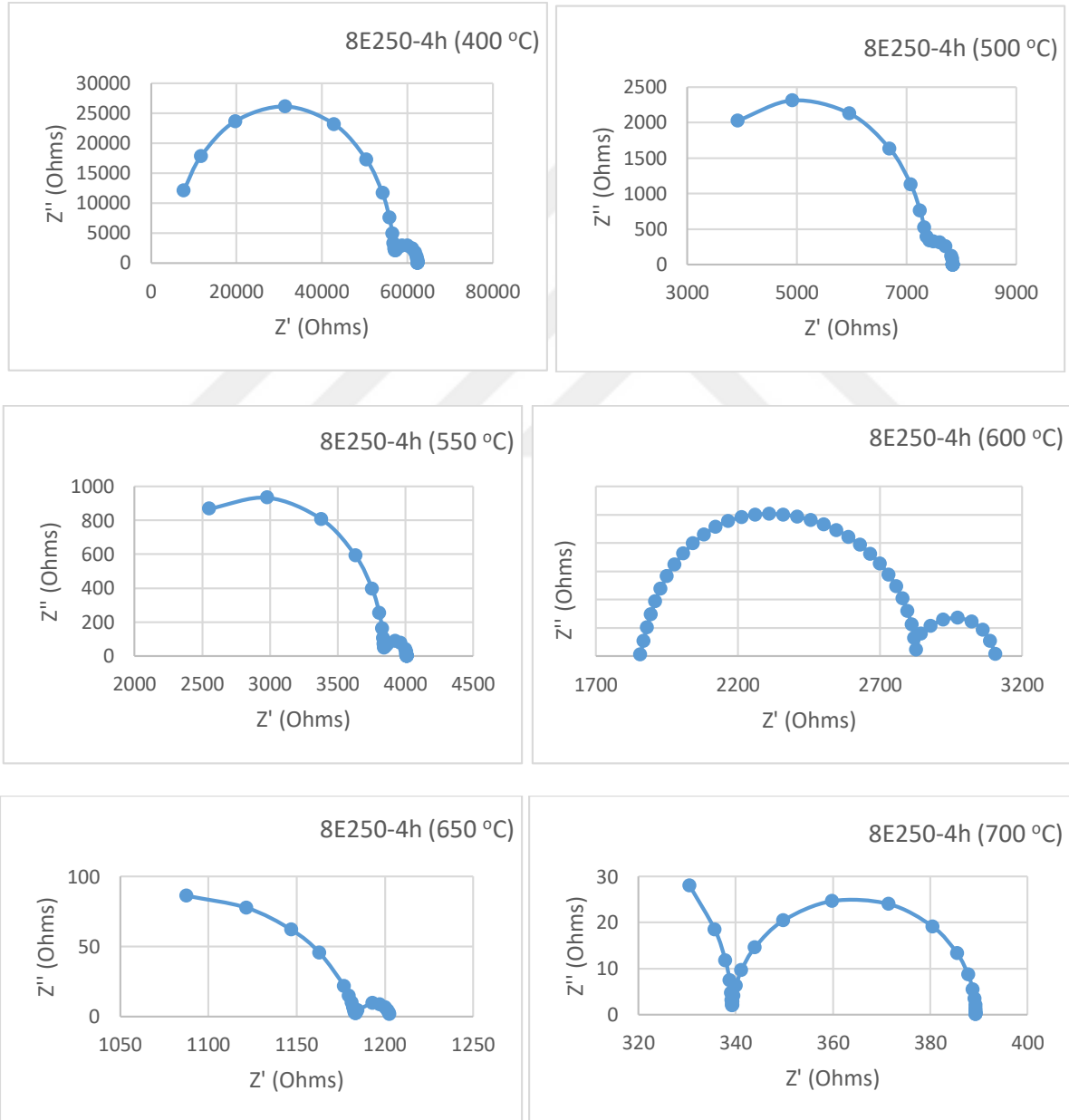


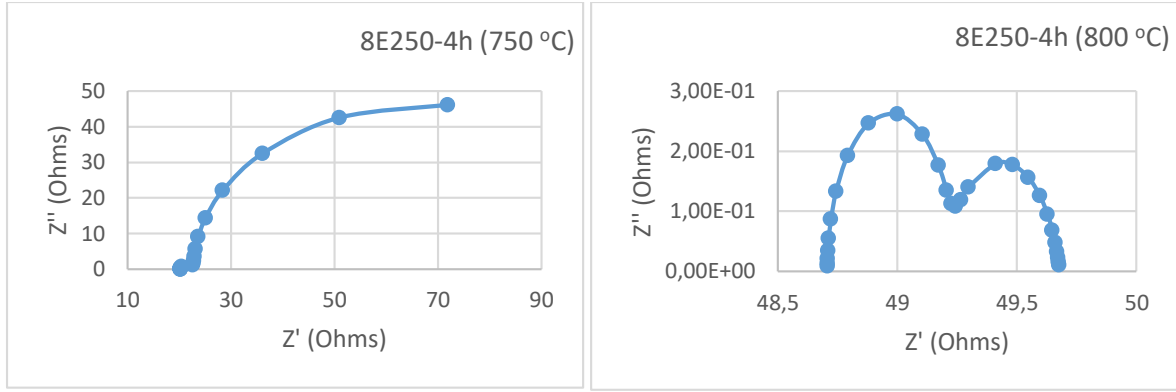
Şekil 4.64. 8E200-6h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



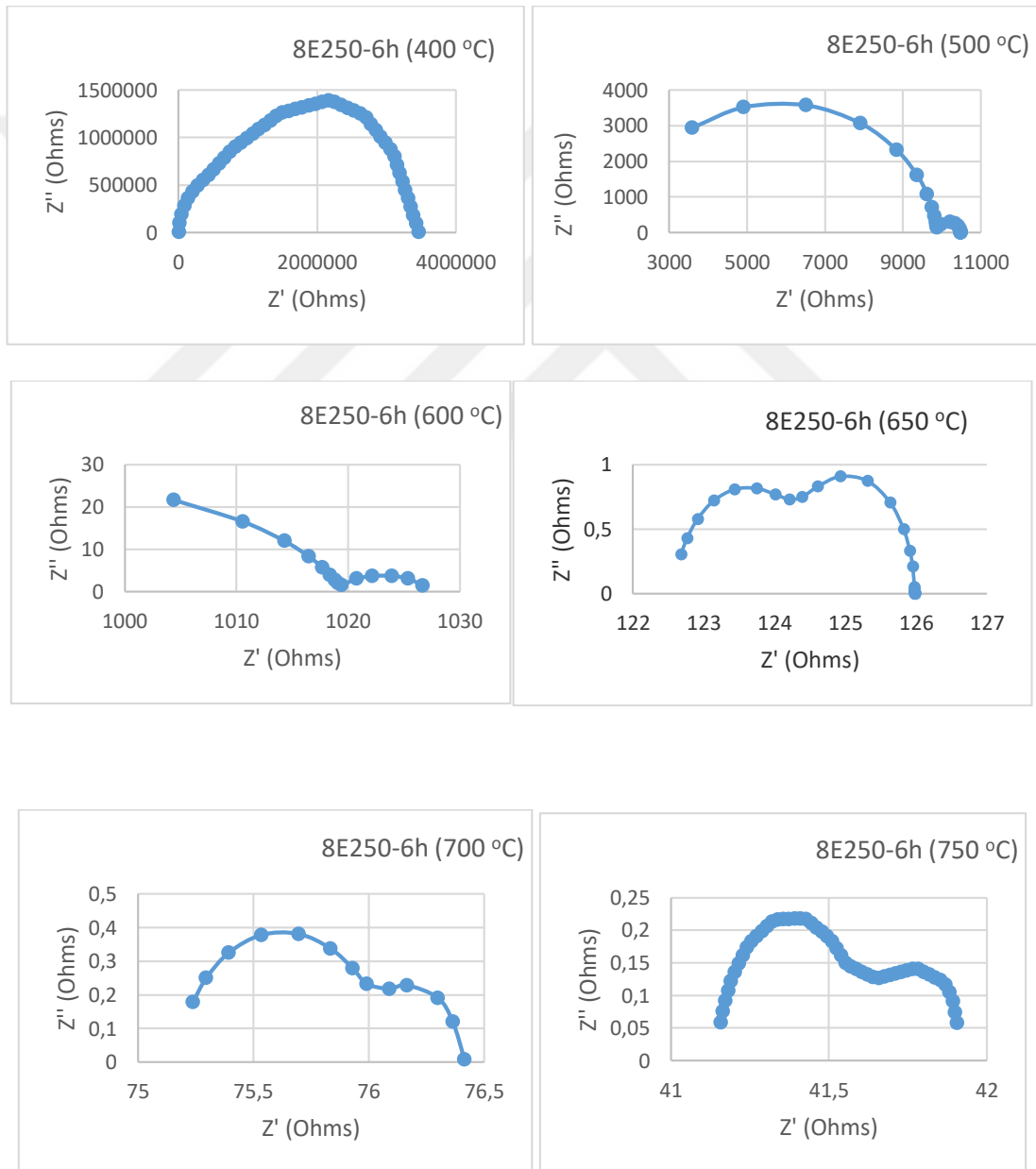


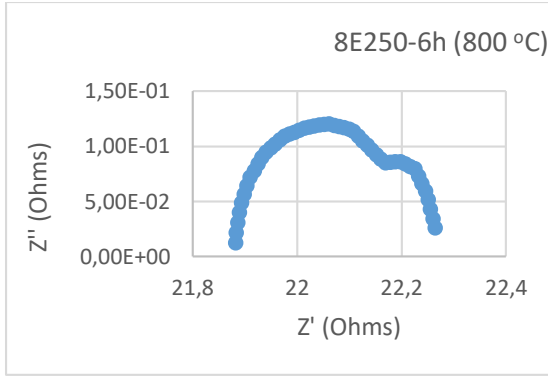
Şekil 4.65. 8E200-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



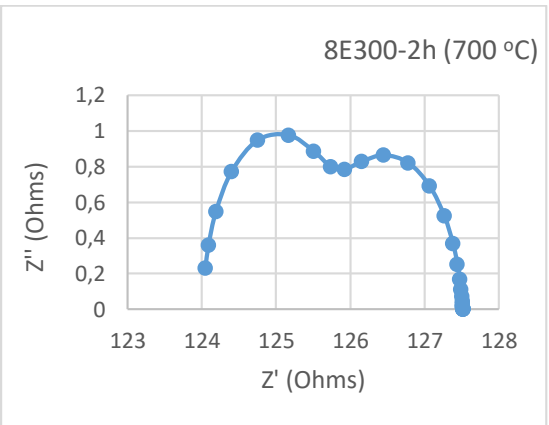
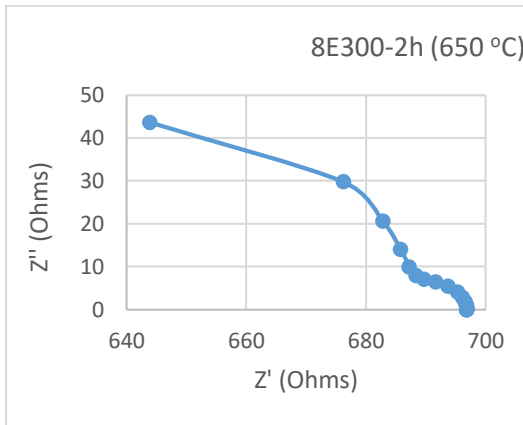
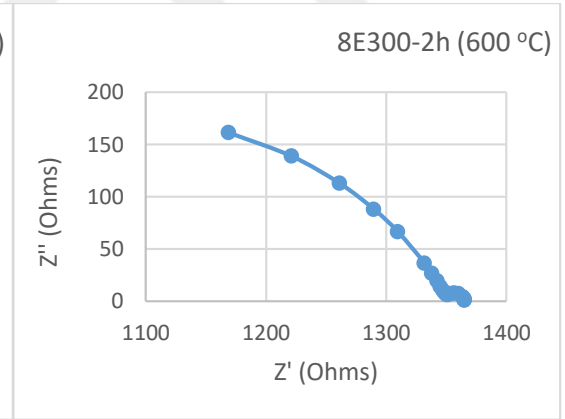
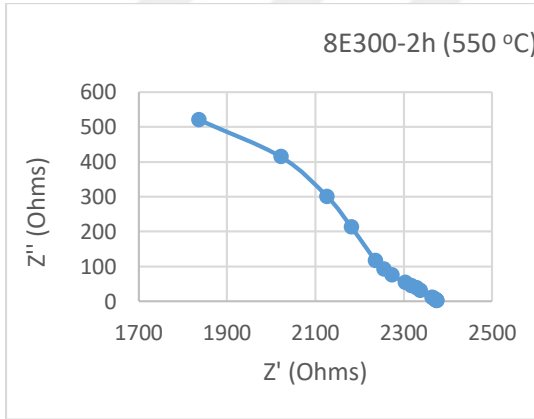
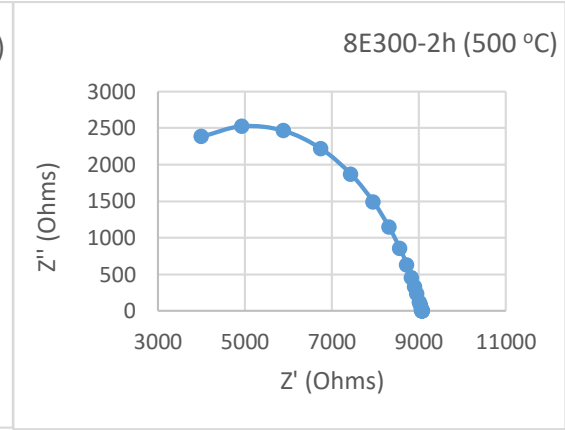
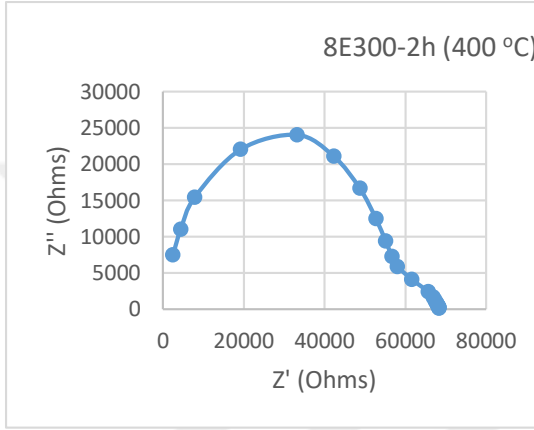


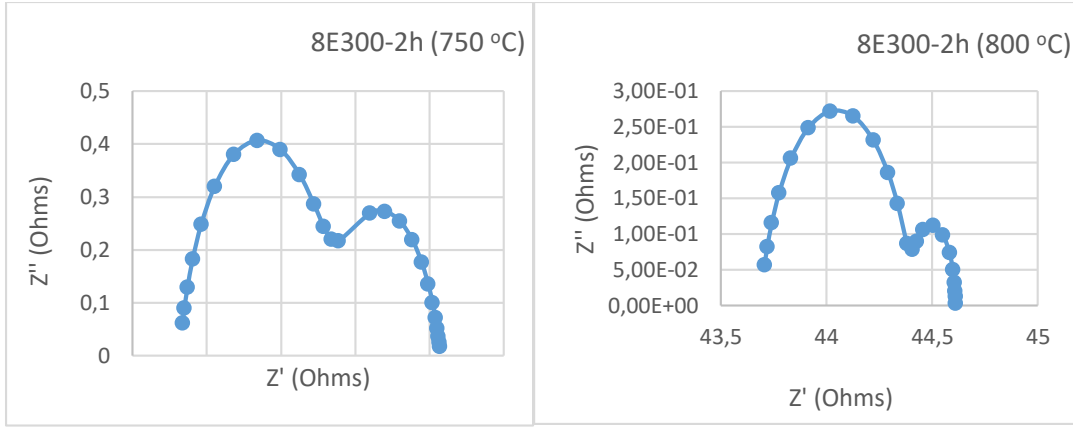
Şekil 4.66. 8E250-4h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



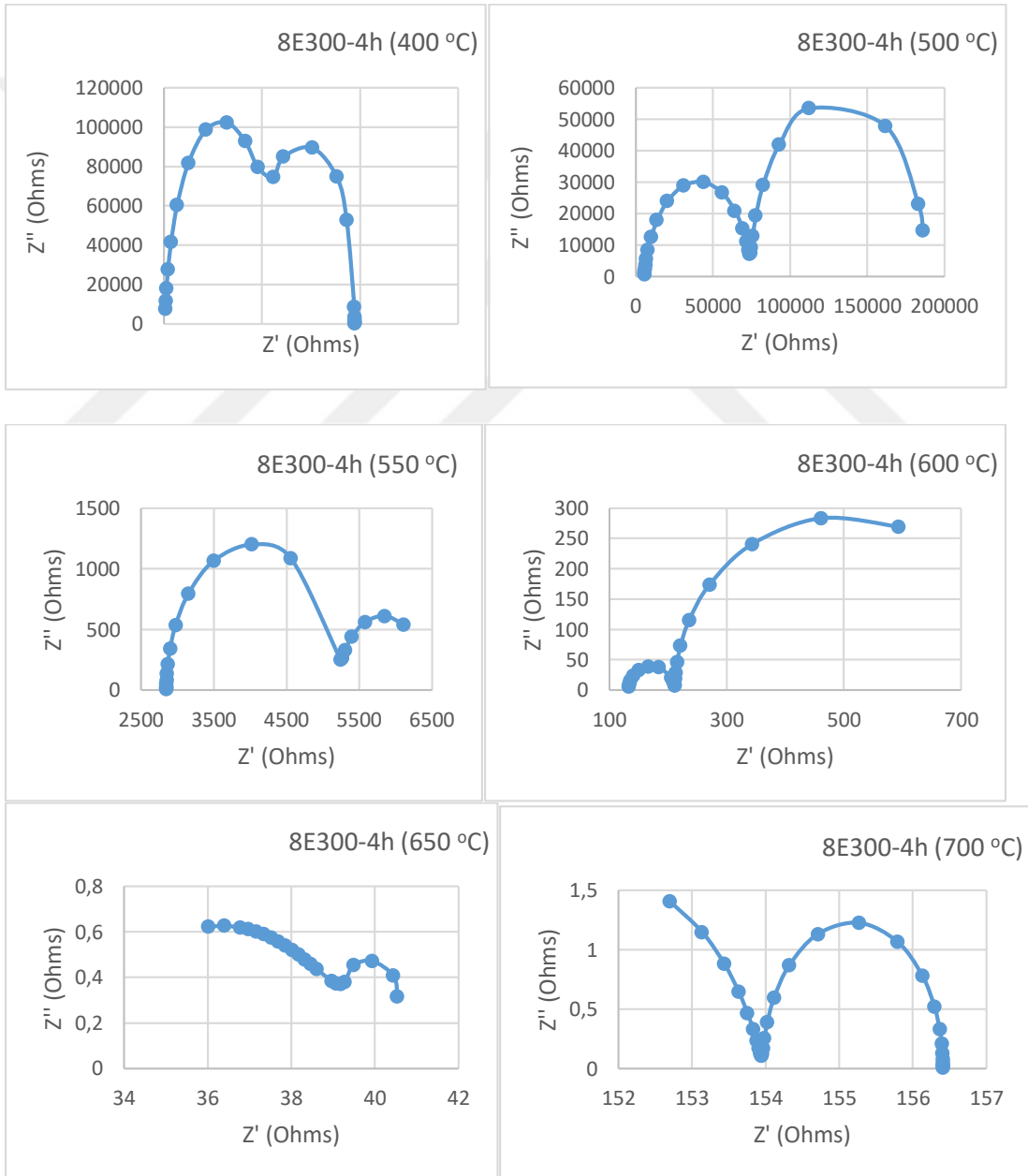


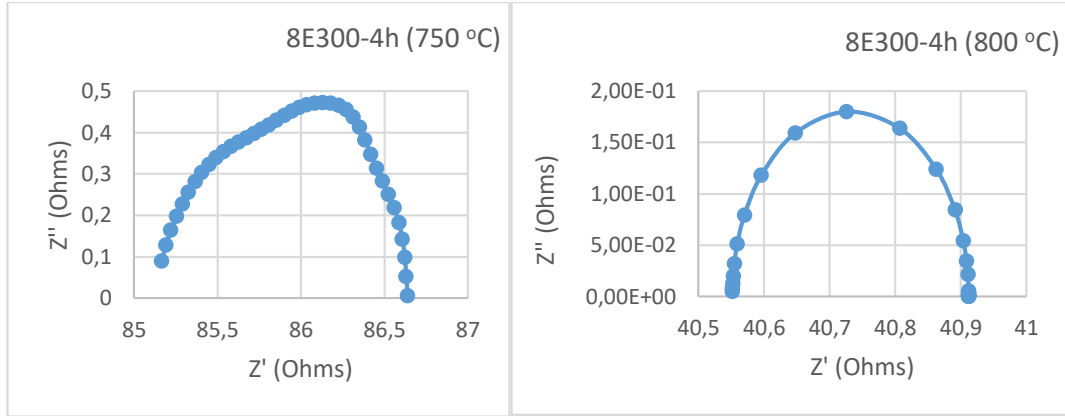
Şekil 4.67. 8E250-6h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



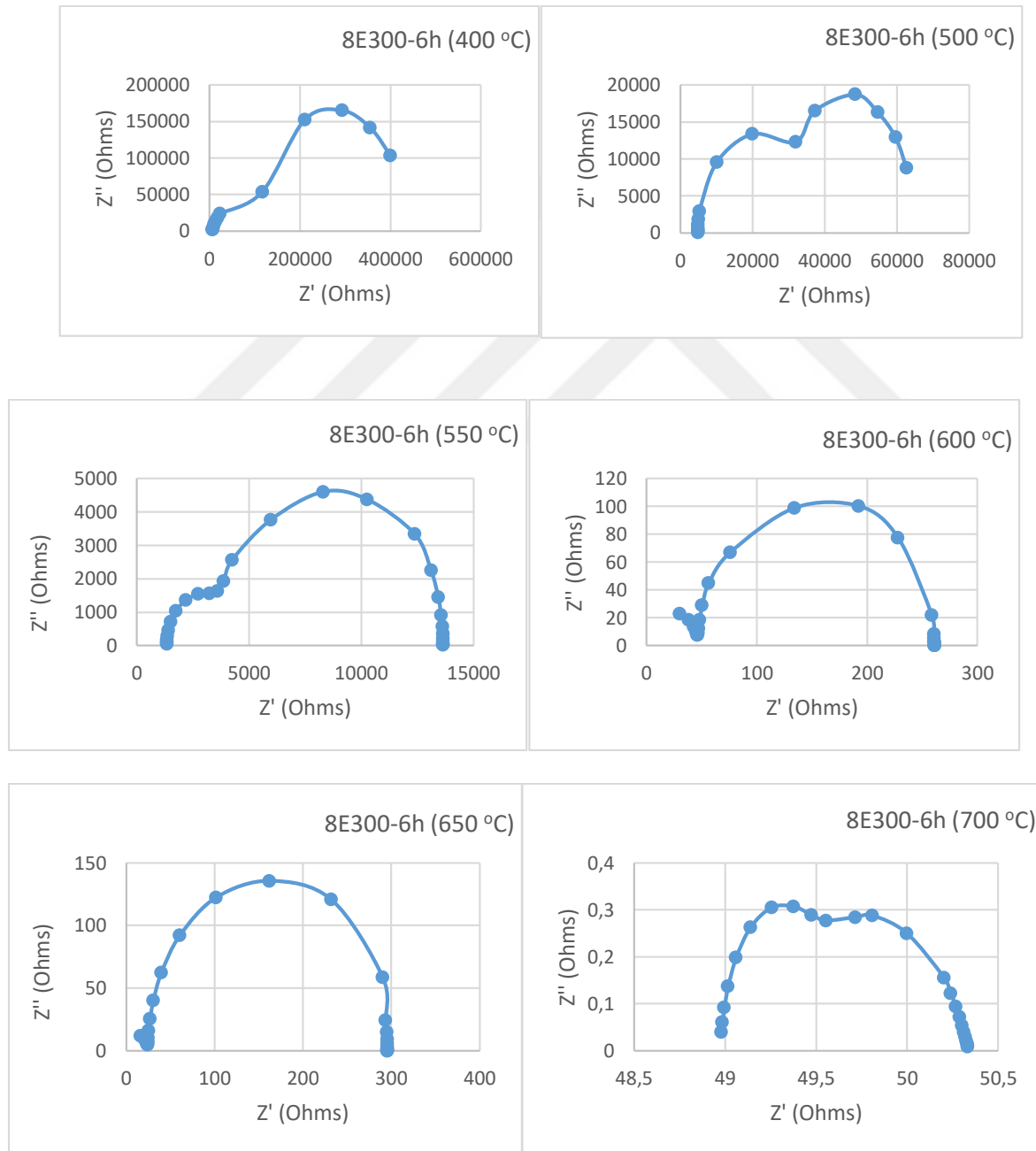


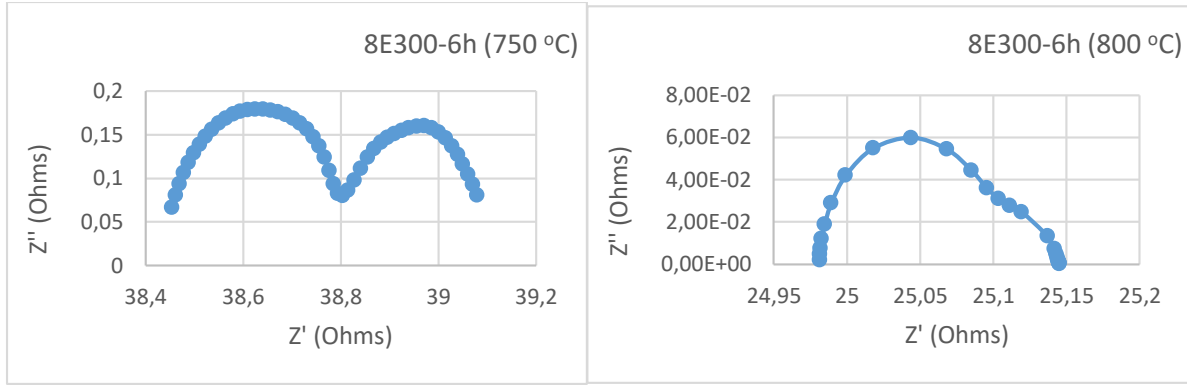
Şekil 4.68. 8E300-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



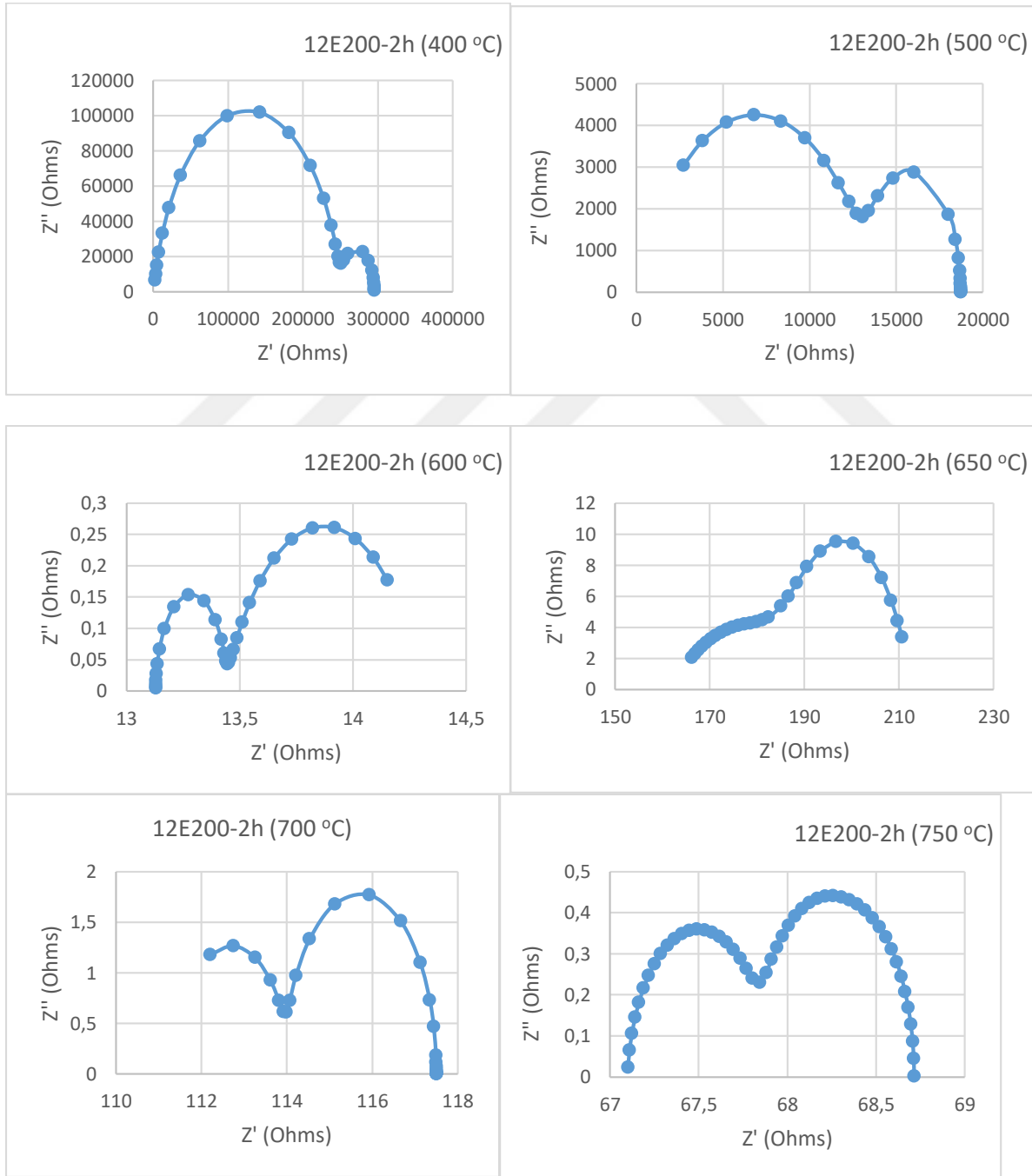


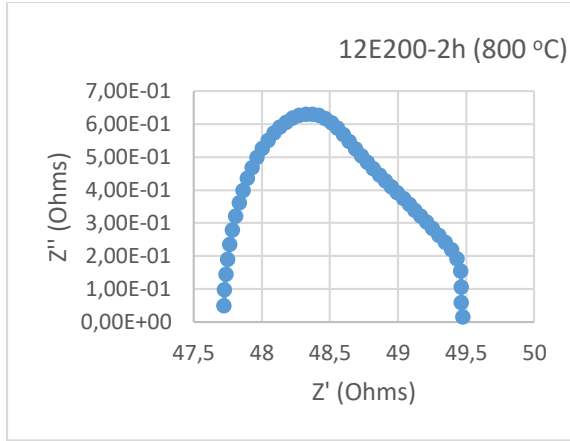
Şekil 4.69. 8E300-4h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquist eğrileri.



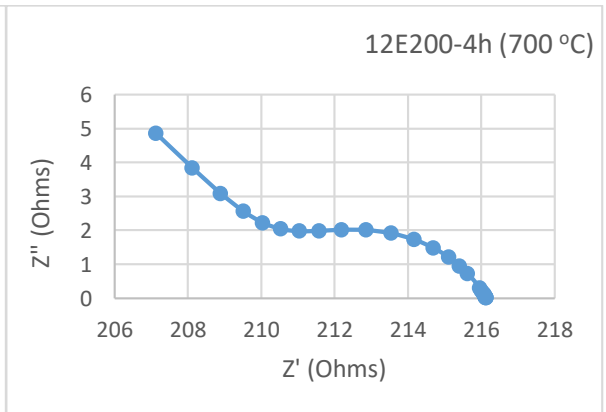
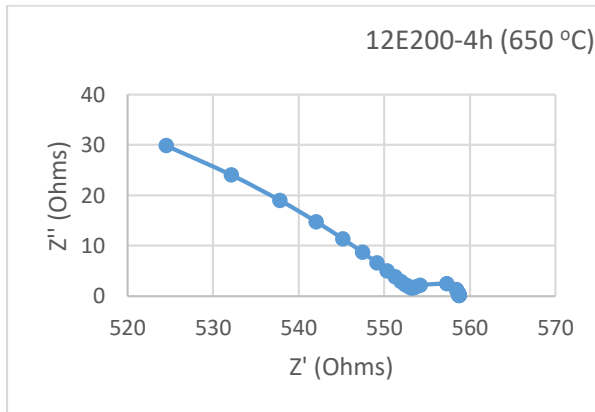
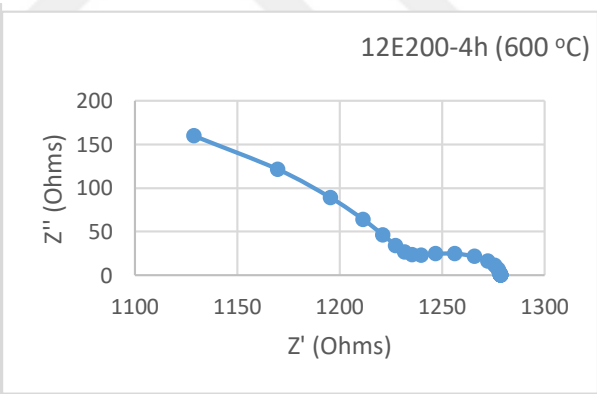
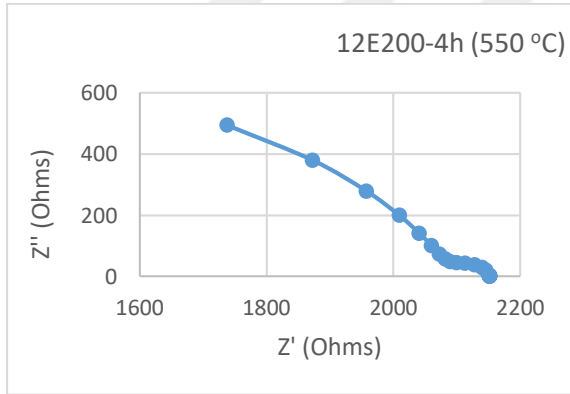
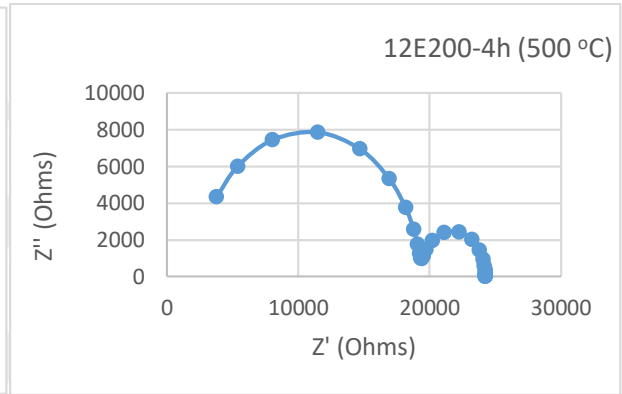
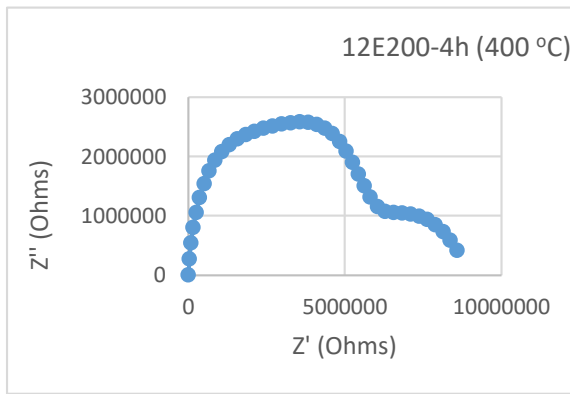


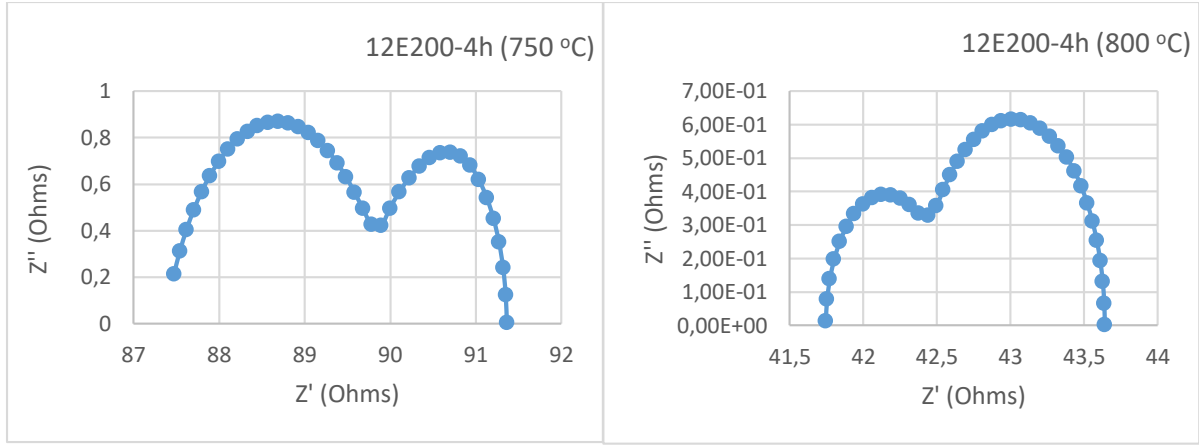
Şekil 4.70. 8E300-6h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



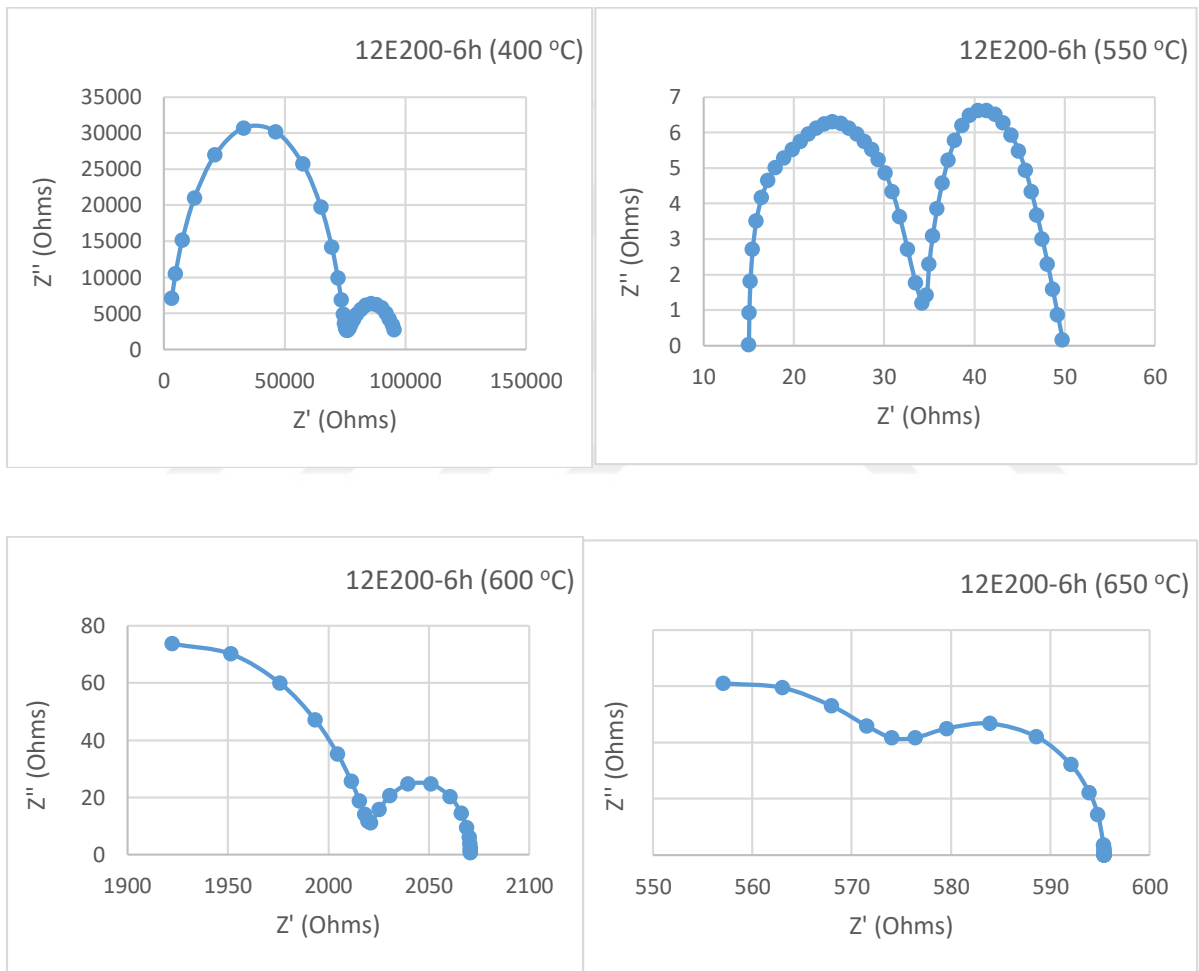


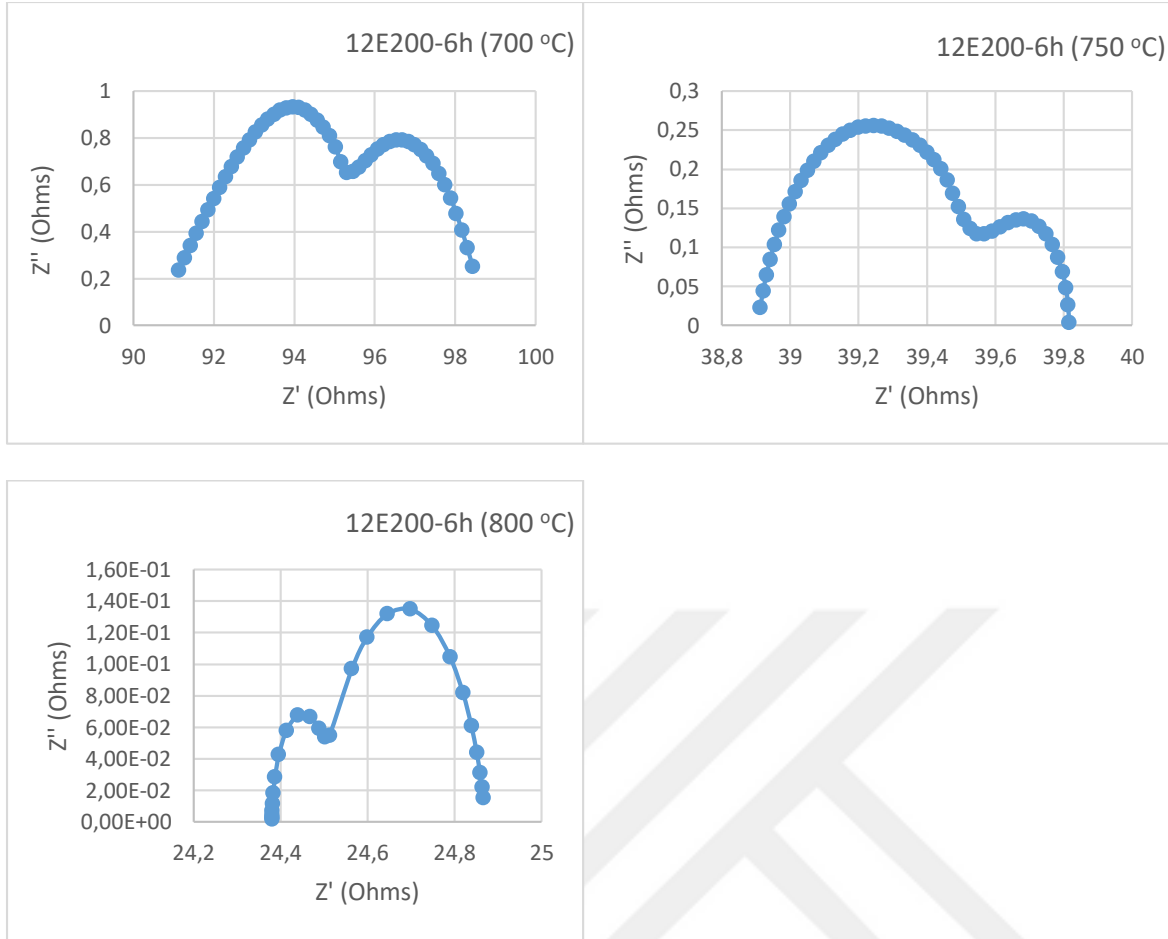
Şekil 4.71. 12E200-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



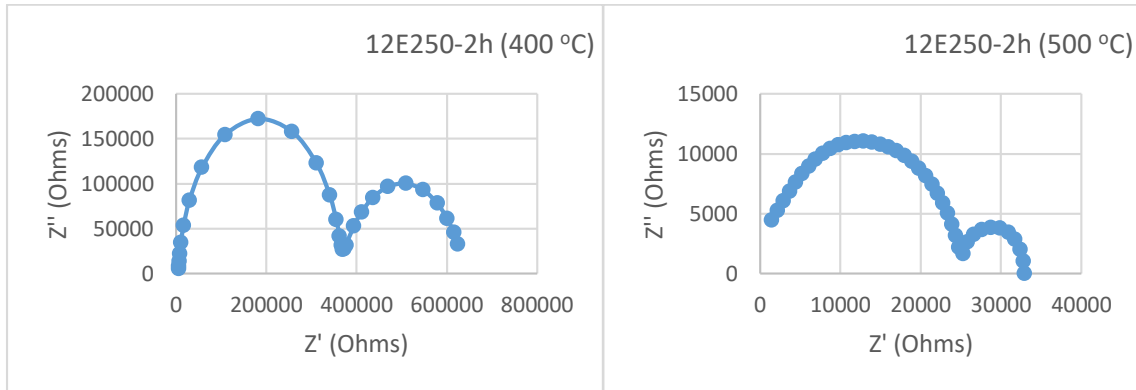


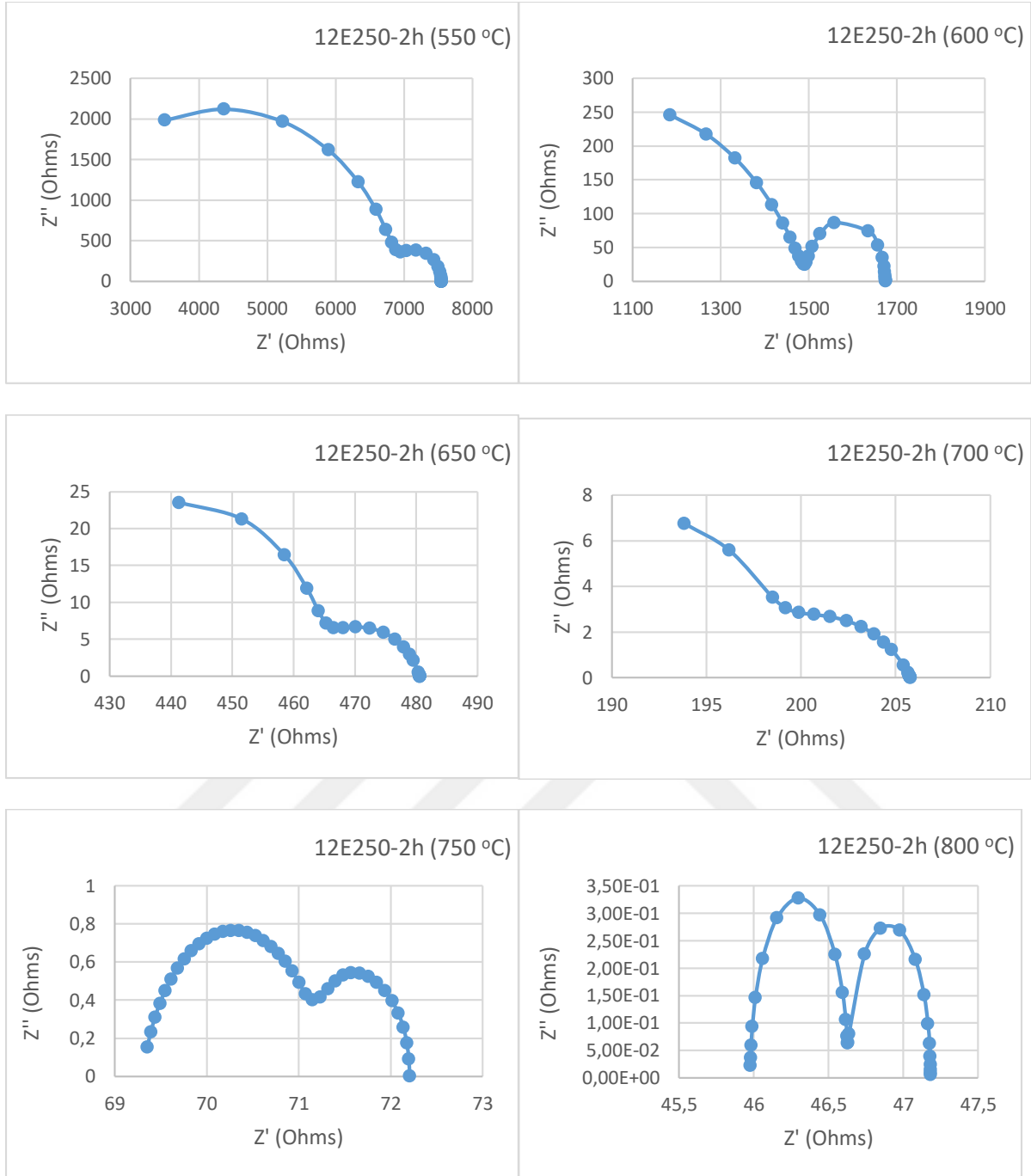
Şekil 4.72. 12E200-4h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.



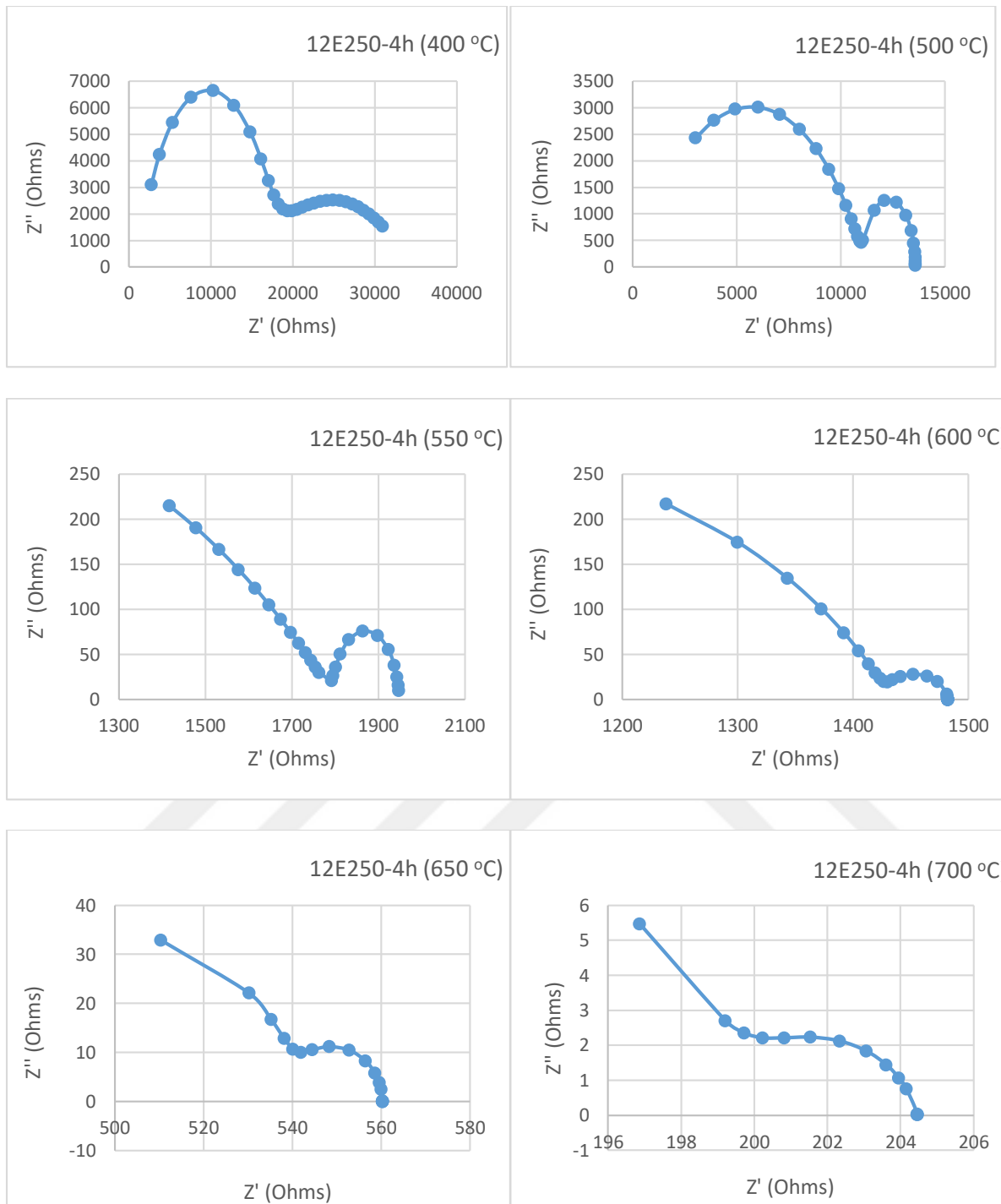


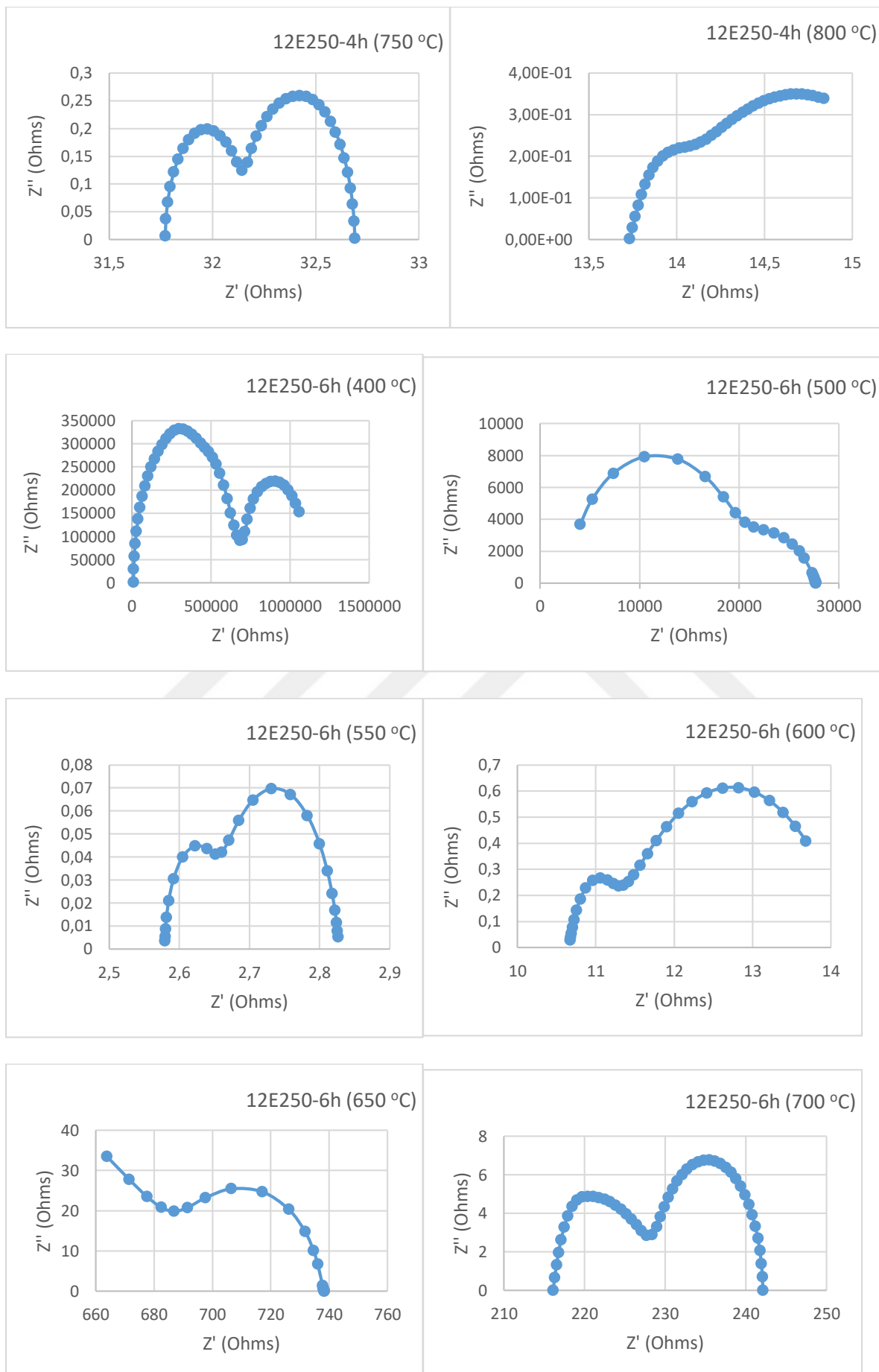
Şekil 4.73. 12E200-6h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.

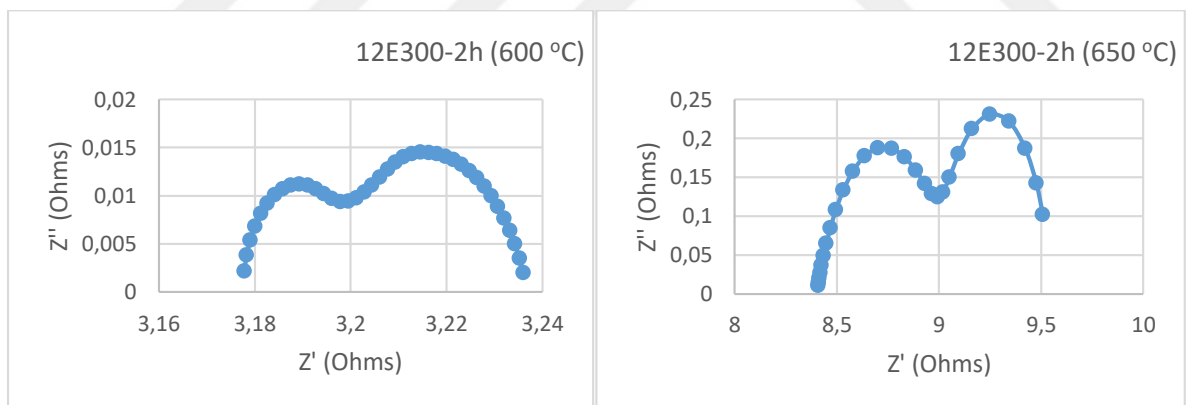
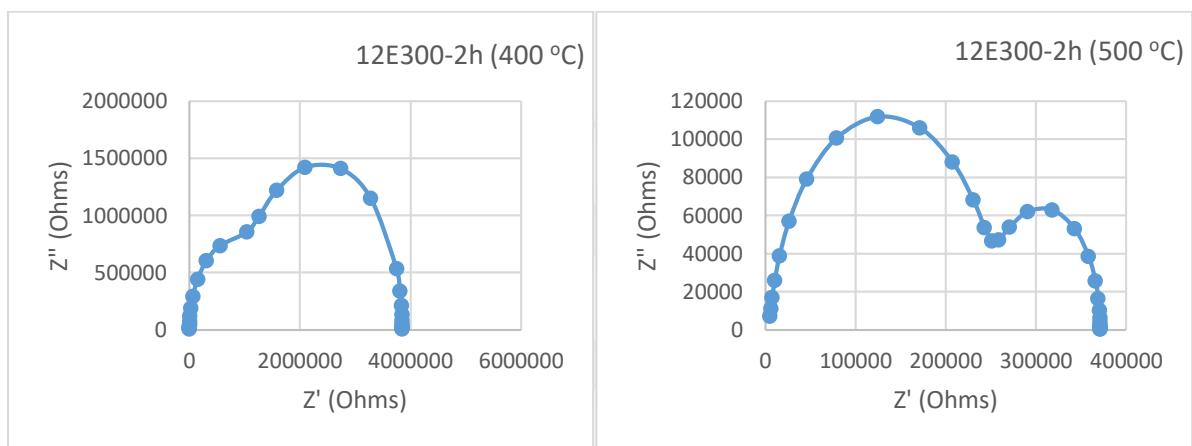
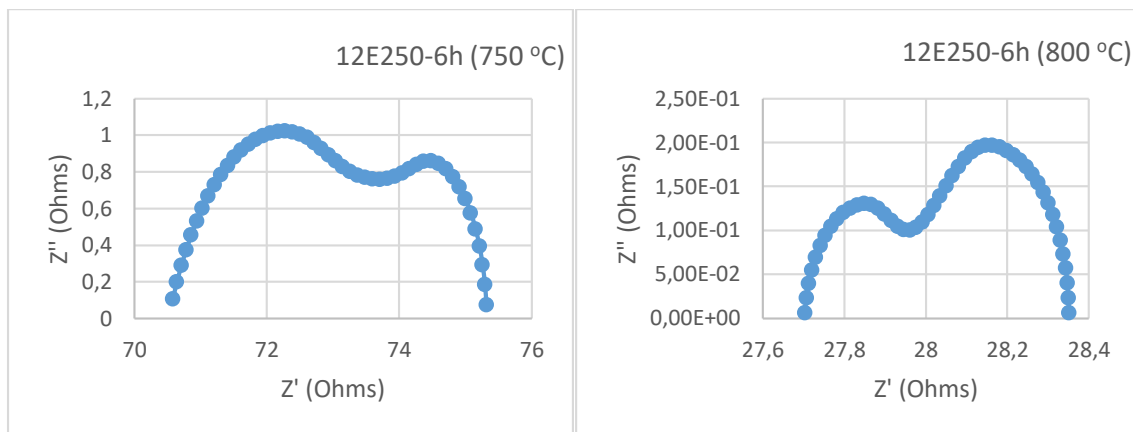


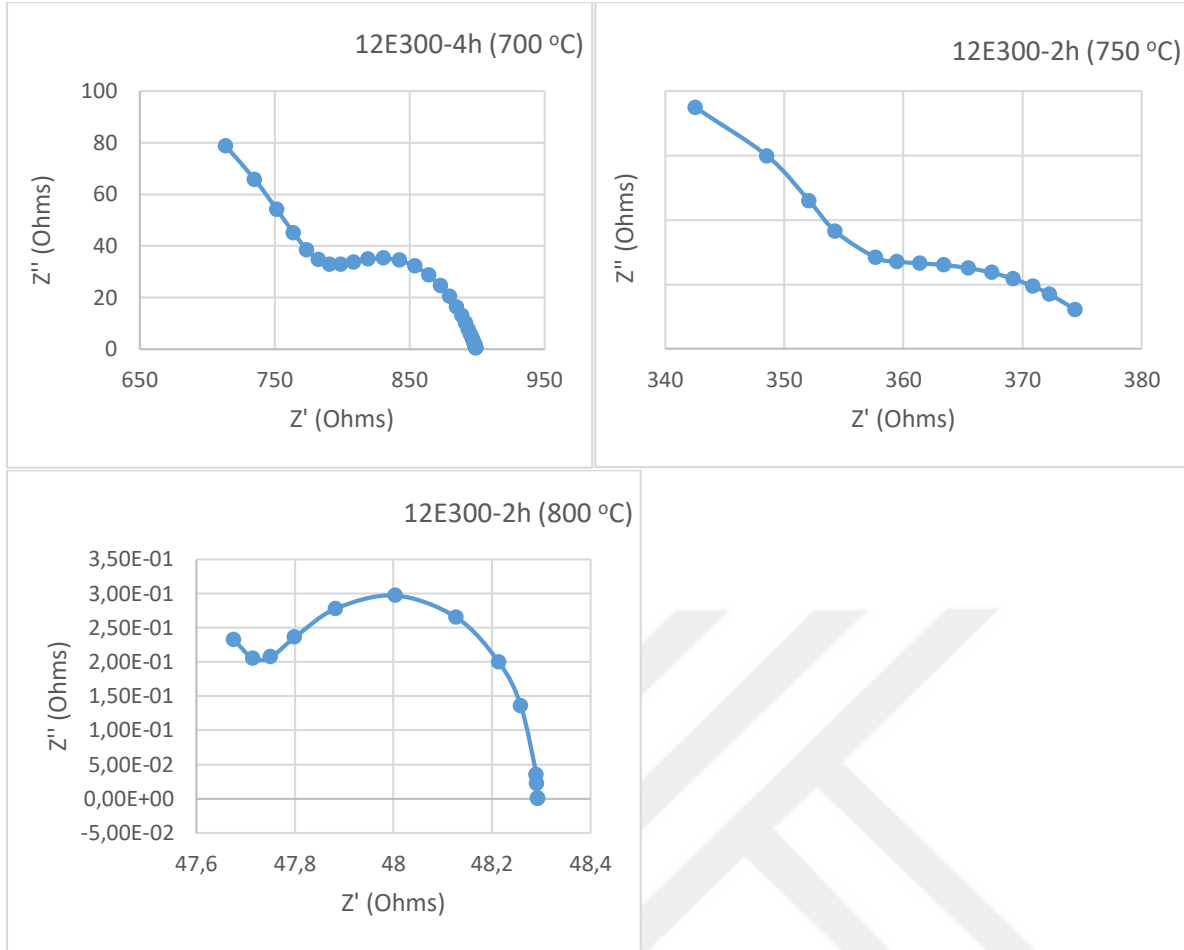


Şekil 4.74. 12E250-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.

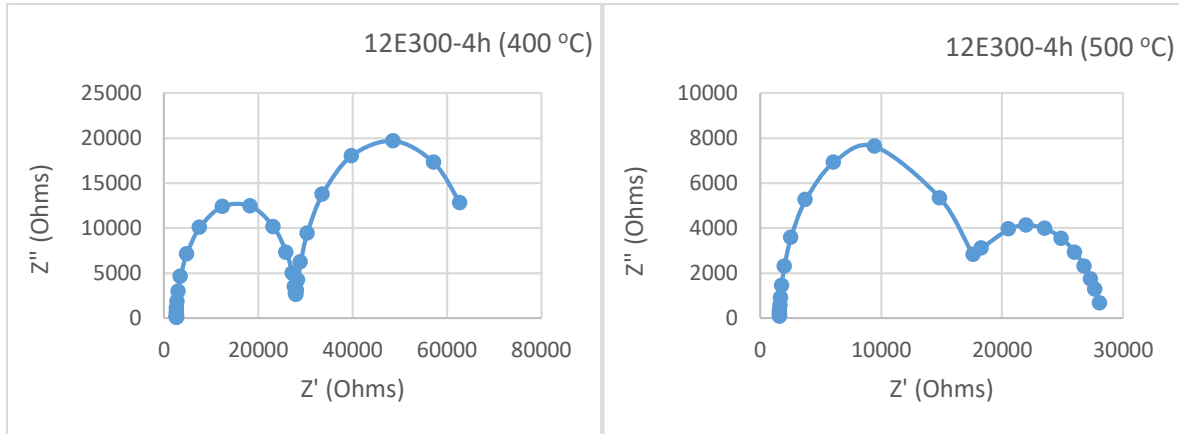


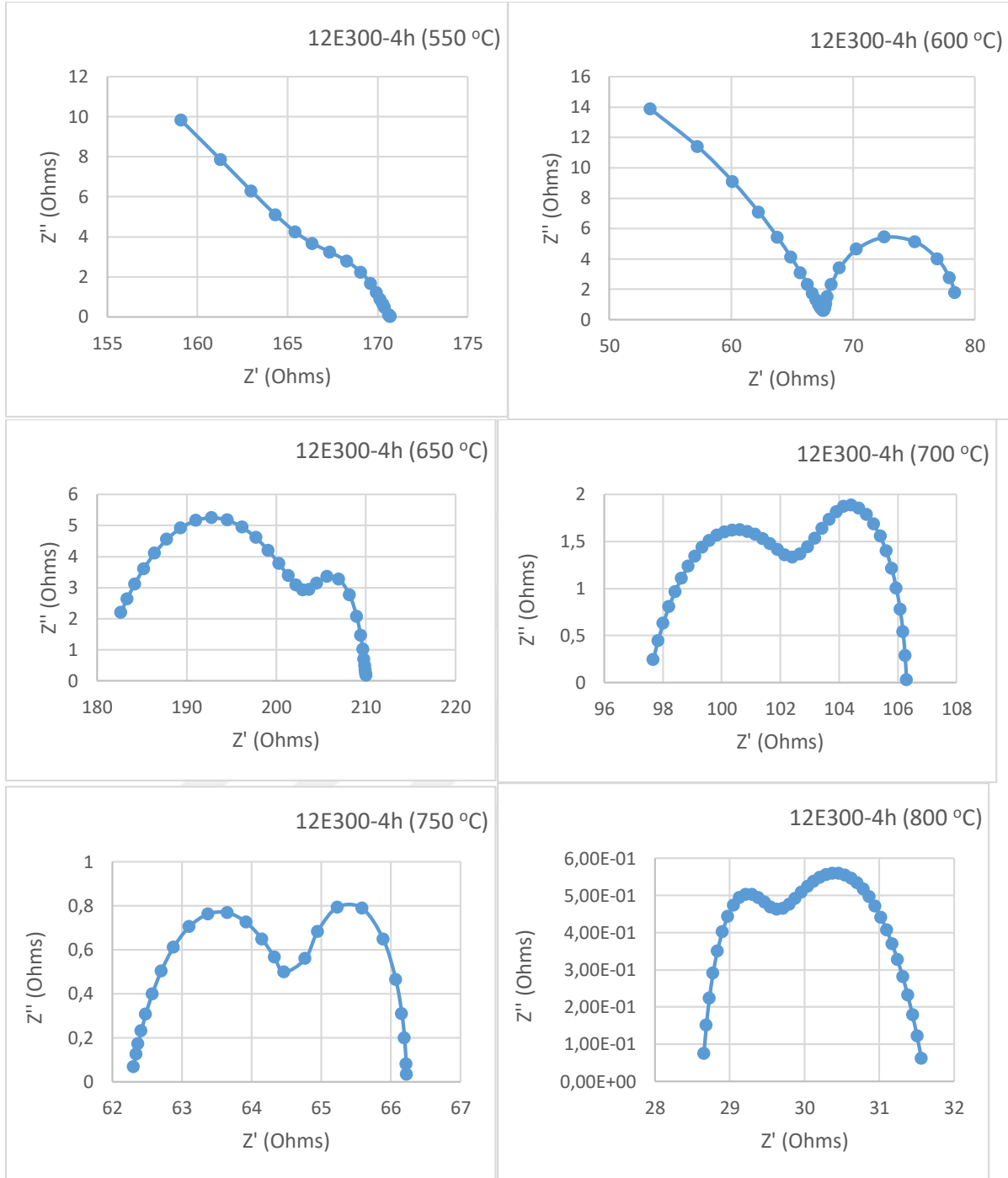




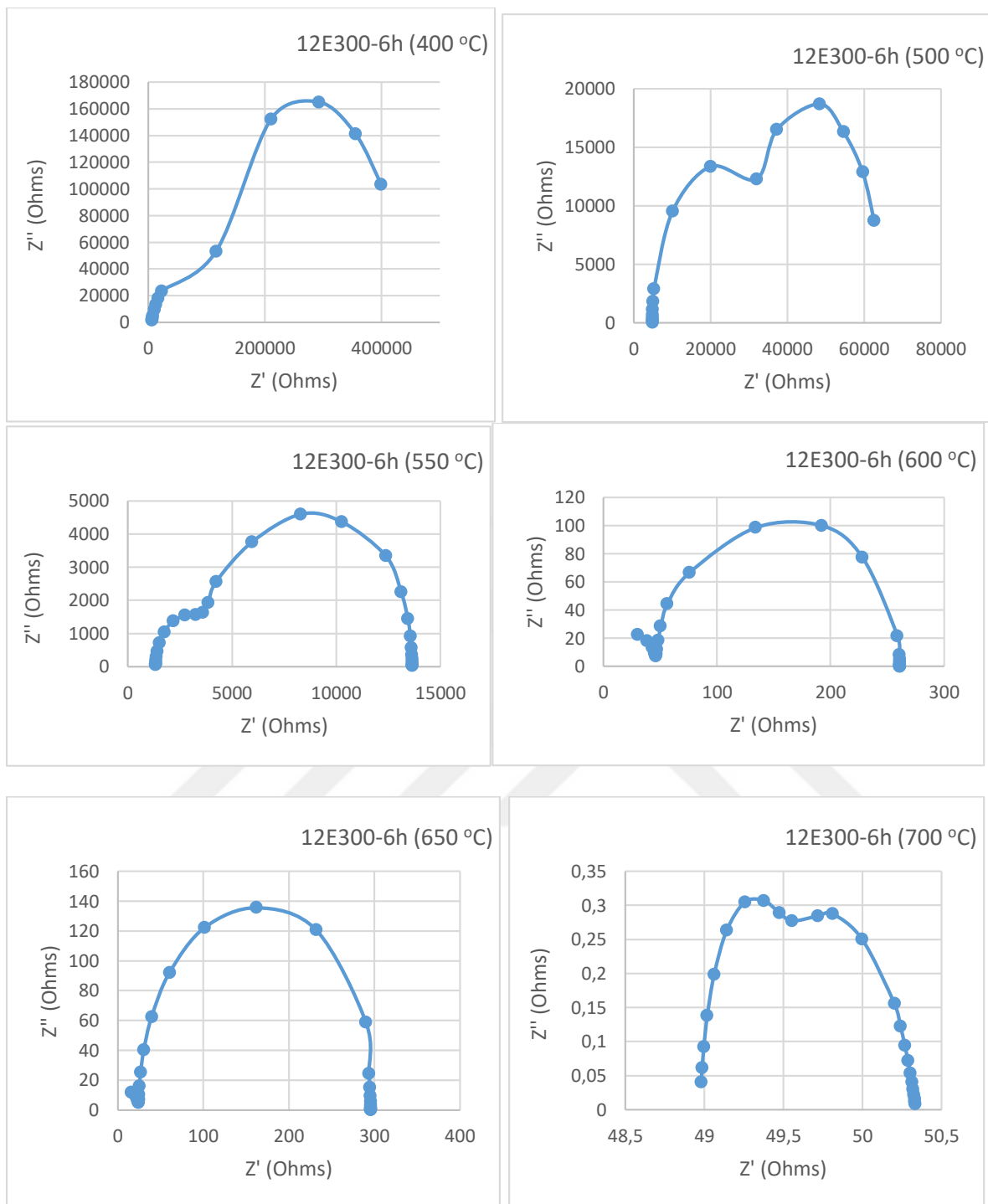


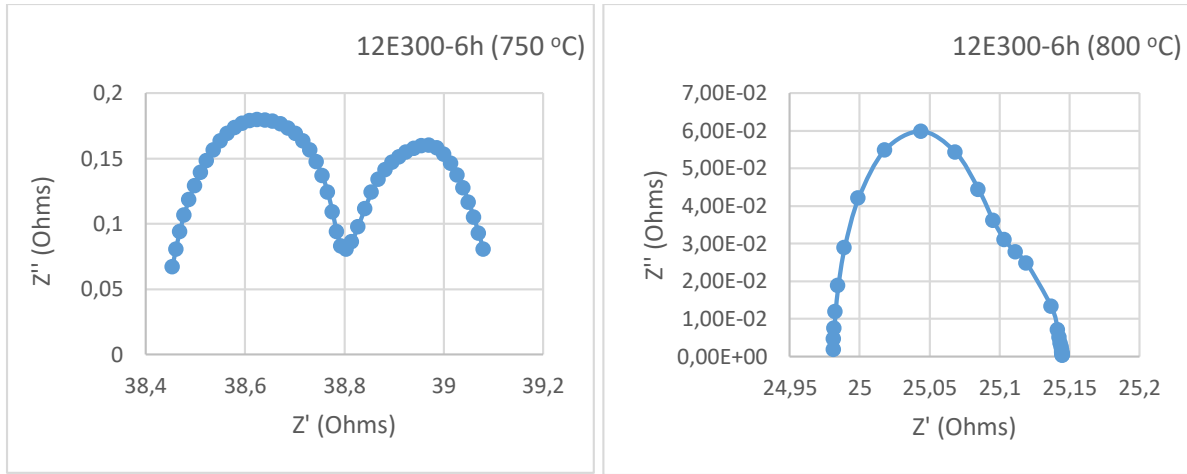
Şekil 4.75. 12E300-2h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.





Şekil 4.76. 12E300-4h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.





Şekil 4.77. 12E300-6h kompozit numunesinin farklı sıcaklıklardaki Nyquistic eğrileri.