

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE AKIM TOPLAYICIYA  
YAPILAN ÖN İŞLEMLERİN CAM-SERAMİK CONTALARIN  
ARAYÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hasan Anıl ATEŞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ**

**Nisan 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE AKIM TOPLAYICIYA  
YAPILAN ÖN İŞLEMLERİN CAM-SERAMİK CONTACTLARIN  
ARAYÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Hasan Anıl ATEŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 30/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
Uğur ŞEN  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr.  
Şenol YILMAZ  
Üye

  
Dr. Öğr. Üyesi  
Günhan BAYRAK  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hasan Anıl ATEŞ  
04/04/2019

## TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Aynı şekilde bilgi ve tecrübeleri ile yolumu aydınlatan ve bu tezin oluşturulmasında her türlü desteği esirgemeyen değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Uğur ŞEN, Doç. Dr. Ediz ERCENK ve Dr. Öğretim Üyesi Günhan BAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü imkânlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, başta Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL olmak üzere tüm Bölüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürü bir borç biliyorum.

Ayrıca, çalışmalarına katkılarından dolayı Yüksek Müh. Bilgehan GÜVEN, Araş. Gör. Bahadır AYDIN, Araş. Gör. Umut ÖNEN teknikerler Ersan DEMİR, Metin GÜNAY ve uzman Fuat KAYIŞ ile Gizem Seramik Frit ve Glazür San. Tic. A.Ş. teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu günlere gelmemde büyük emekleri geçen, benden bir an olsun maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan çok sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Hasan Anıl ATEŞ

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
BÖLÜM 2.	
YAKIT PİLLERİ.....	4
2.1. Giriş .....	4
2.2. Yakıt Pillerinin Tarihsel Süreçleri.....	7
2.3. Yakıt Pili Tanımı.....	10
2.4. Yakıt Pili Çeşitleri.....	11
2.5. Yakıt Pili Çalışma Prensipleri.....	14
2.6. Katı Oksit Yakıt Pilleri .....	17
2.6.1. KOYP bileşenlerinin yapısı .....	18
2.6.2. KOYP’de kullanılan malzemeler.....	19
2.6.3. KYOP’de sızdırmazlık.....	20
BÖLÜM 3.	
CAM -SERAMİKLER.....	23
3.1. Cam-Seramikler Giriş.....	23

3.2. Cam-Seramik Üretim Yöntemleri.....	24
3.2.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi.....	24
3.2.1.1. Cam üretim aşaması .....	24
3.2.1.2. Camın şekillendirilmesi.....	25
3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyonu .....	25
3.2.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi.....	28
3.2.3. Sol -Jel tekniği ile cam-seramik üretimi.....	28
3.3. Cam-Seramik Sistemleri.....	29

#### BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	30
4.1. Giriş ve Amaç .....	30
4.2. Deney Akışı ve İzlenecek Yol.....	32
4.3. Cam-Seramik Sızdırmazlık Contaları.....	34
4.3.1. Conta bileşimlerin hazırlanması .....	34
4.3.2. Contaların ergitilmesi ve dökümü.....	36
4.3.3. Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	36
4.3.4. X-Ray difraksiyon analizi (XRD).....	37
4.3.5. Termal genleşme analizi .....	39
4.3.6. Isı mikroskop analizleri .....	39
4.4. KOYP Akım Toplayıcı 430 Paslanmaz Çelik Altlıklara Yapılan.....	40
4.4.1. Kaplama altlıklarının hazırlanması.....	40
4.4.2. Altlık malzemeye borlama işlemi uygulaması .....	41
4.4.3. Raman spektrometre analizi .....	44
4.5. Altlıklar ile Conta Malzemelerinin Birleştirilmesi.....	45
4.5.1. Kaplama için cam tozu hazırlanması.....	45
4.5.2. Kaplama öncesi altlıkların hazırlanması.....	45
4.5.3. Kaplama metodu ve kullanılan teknikler .....	45
4.5.4. Kaplama sonrası kurutma işlemi .....	47
4.5.5. Kurutma sonrası ısıl işlem (kristalizasyon aşaması).....	47
4.5.6. Üretilen numuneler ve kodları .....	49
4.6. Altlık Malzemenin Oksidasyon Davranışının İncelenmesi.....	50

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	54
5.1. Conta Malzemelerinin Karakterizasyonu .....	54
5.1.1. DTA analizi .....	54
5.1.2. XRD analizi .....	55
5.1.3. Termal genişleme analizi .....	58
5.1.4. Isı mikroskop analizi.....	59
5.2. Altlık -Conta Arayüzey Karakterizasyonu .....	60
5.2.1. Altlık malzemenin yüzey pürüzlüğü ölçümü.....	60
5.2.2. SEM’de conta-altlık arayüzey incelemesi .....	61
5.2.2.1. Farklı kaplama tekniklerinin altlık-counta arayüzeyine .....	61
5.2.2.2. Altlık-counta arayüzeyinde contanın yapışma davranışının incelenmesi .....	63
5.2.2.3. Altlıklara yapılan kumlama işleminin arayüzeye etkisi ....	65
5.2.3. SEM’de conta-borlanmış altlık arayüzey incelemesi .....	67
5.2.3.1. Borlanmış altlıklarda ön oksitlemenin arayüzeye etkisi....	67
5.2.3.2. Borlanmış altlıklarda kumlama işleminin arayüzeye .....	68
5.2.3.3. Altlıklara yapılan borlama işleminin etkisi .....	69
5.2.3.4. Arayüzeyde raman incelemesi .....	74
5.2.4. SEM’de altlık malzemenin oksidasyon davranışının incelenmesi	76
5.2.4.1. Crofer APU 22 ve AISI 430 oksitlenme davranışı .....	76
5.2.4.2. Altlıklara yapılan kumlama işleminin oksitlenmeye etkisi	77
5.2.5. Altlık- conta bağ mukavemeti ölçüm sonuçları.....	83

## BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	86
6.1. Sonuçlar .....	86
6.2. Öneriler .....	89

KAYNAKLAR.....	91
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ .....	99
----------------	----

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\lambda$	: Dalga Boyu
$2\theta$	: Tarama Açısı
$\text{Å}$	: Angstrom
ASTM	: Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
AYP	: Alkali Yakıt Pilleri
B	: Borlama İşlemi Uygulanmış
CAS	: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
CB	: $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
D	: Daldırma Yöntemiyle Kaplanmış
DC	: Doğru Akım
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
EKYP	: Erişmiş Karbonat Yakıt Pilleri
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pilleri
K	: Pürüzlü Yüzeyle Kumlanmış
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
MEG	: Mebran Elektrot Grubu
Mpa	: Mega Pascal
nm	: Nanometre
P	: Parlak Yüzeyle Kumlanmamış
PEYP	: Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri
Ra	: Yüzeyle Pürüzlülük Değeri
RPM	: Dakikadaki Devir Sayısı
S	: Spin Yöntemiyle Kaplanmış



SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
T <sub>c</sub>	: Kristallenme Sıcaklığı
T <sub>e</sub>	: Ergime Noktası
T <sub>g</sub>	: Cam Geçiş Sıcaklığı
T <sub>p</sub>	: Kristallenme Pik Sıcaklığı
T <sub>s</sub>	: Yumuşama sıcaklığı
V	: Volt
XRD	: X-Işınları Difraksiyon
μl	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Yakıt pili, pil ve içten yanmalı motor mekanik yapıları . . . . .	6
Şekil 2.2. Yakıt pili ile çalışan otomobil Honda firmasına ait model . . . . .	10
Şekil 2.3. Yakıt pilinin temel bileşenleri ve yapısı . . . . .	11
Şekil 2.4. Yakıt hücrelerindeki kimyasal olayların şematik gösterimi . . . . .	15
Şekil 2.5. Düzlemsel ve tüp şekilli yakıt hücresi şematik gösterimi. . . . .	16
Şekil 2.6. Stak ve tek hücreli yakıt pili şematik gösterimi. . . . .	17
Şekil 2.7. KYOP'nin a) Şematik gösterimi, b) Oksijen iyonlarının taşınma . . . . .	18
Şekil 3.1. Cam-seramiklerin sıcaklık ve zamana bağlı ısıl işlem grafiği. . . . .	26
Şekil 3.2. Çekirdek oluşum ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği. . . . .	27
Şekil 4.1. Deneysel Akış Şeması . . . . .	33
Şekil 4.2. Öğütme ve karıştırma işlemi için kullanılan bilyeli değirmen. . . . .	35
Şekil 4.3. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü . . . . .	36
Şekil 4.4. Termal analizlerde kullanılan DTA cihazı. . . . .	37
Şekil 4.5. A1, A2 ve A3 bileşimlerinden XRD incelemesi için 1000°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanan sinter numuneler . . . . .	38
Şekil 4.6. X- ışını difraksiyon analiz cihazı . . . . .	39
Şekil 4.7. Sıvı borlama işleminin şematik gösterimi. . . . .	43
Şekil 4.8. Spin kaplamada kullanılan basit düzenek . . . . .	46
Şekil 4.9. Spin kaplamada kullanılan basit düzenek RPM devir ölçümü . . . . .	47
Şekil 4.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) . . . . .	48
Şekil 4.11 A Grubu kurutma işlemi sonrası kaplanmış numuneler . . . . .	49
Şekil 4.12. Borlama öncesi 900°C'de 2 saat ön oksidasyon yapılan altlıklar . . . . .	50
Şekil 4.13. B Grubu kurutma işlemi sonrası kaplanmış numuneler. . . . .	50
Şekil 4.14. Isıl işleme hazır kaplanmış sandviç panel. . . . .	51
Şekil 4.15. Isıl işlem sonrası sandviç panel. . . . .	52

Şekil 4.16. Pürüzlü ve pürüzsüz (parlak) numunelerin ısıtılma işlemi öncesi görüntü....	52
Şekil 4.17. Aparatla birleştirilmiş çekme numuneleri.....	53
Şekil 4.18. Çekme testi için hazırlanan aparatların yapısı .....	53
Şekil 5.1. A1, A2 ve A3 cam bileşimi DTA grafiği.....	54
Şekil 5.2. A1, A2 ve A3 camların döküm işlemi sonrası XRD grafikleri .....	56
Şekil 5.3. A1 ve A2 cam- seramik numunelerin 1000 °C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonucu oluşan fazlar .....	57
Şekil 5.4. Cam bileşimlerinin termal genişleme grafikleri.....	58
Şekil 5.5. A1 bileşimli cam-seramik conta ve AISI 430 akım toplayıcı ara yüzeyi a) DP1, b) SP1, c) DK1, d) SK1 .....	62
Şekil 5.6. A1 bileşimli cam-seramik conta ve AISI 430 akım toplayıcı ara yüzeyi a) DP2, b) SP2, c) DK2, d) SK2.....	63
Şekil 5.7. DP1 Kumlamasız akım toplayıcı üzerine daldırma tekniği kullanılarak birleştirilen A1 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı .....	64
Şekil 5.8. SP2 Kumlamasız akım toplayıcı üzerine spin tekniği kullanılarak birleştirilen A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı .....	64
Şekil 5.9. A1 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) DP1, b) SK1 .....	65
Şekil 5.10. A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) SP2, b) SK2 .....	66
Şekil 5.11. A2 bileşiminin pürüzsüz (parlak) ve pürüzlü (kumlanmış) altlıklarının bağlanma çizgisi incelemesi .....	67
Şekil 5.12. Ön oksitleme yapılmış borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) OBP1, b) OBK1, c) OBP2, d) OBK2 .....	68
Şekil 5.13. Borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) BP1, b) BK1, c) BP2, d) BK2 .....	69

Şekil 5.14. Borlanmamış ve Borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı a) DP1, b) BP1, c) DP2, d) BP2.....	70
Şekil 5.15. DP1 Akım toplayıcı üzerine A1 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi .....	71
Şekil 5.16. BP1 Borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi analizi.....	71
Şekil 5.17. DP2 Akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi analizi .....	72
Şekil 5.18. BP2 Borlanmış akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi analizi.....	72
Şekil 5.19. OBP2 Borlanmış akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı, çizgi ve X-ray map analizi .....	73
Şekil 5.20. DP2 numunesine ait raman kayması grafiği .....	74
Şekil 5.21. BP2 numunesine ait raman kayması grafiği .....	75
Şekil 5.22. Ön işlem uygulanmamış (parlak yüzeyli) akım toplayıcılarım 900 °C’de 2 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü a) AISI 430, b) Crofer APU 22 .....	76
Şekil 5.23. AISI 430 ön işlemsiz ve kumlama işlemi uygulanmış akım toplayıcılara uygulanan ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü a) 430 Parlak 900+1000 °C, b) 430 Kumlanmış 900+1000 °C.....	78
Şekil 5.24. Kumlama işlemi uygulanmış AISI 430 akım toplayıcının 900 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü.....	78
Şekil 5.25. Kumlama işlemi uygulanmış AISI 430 akım toplayıcının 900 °C işlem sonrası 1, 2, 3 ve 4 nolu işaretli bölgelerine yapılan EDS analizi.....	79
Şekil 5.26. Ön işlem uygulanmamış AISI 430 akım toplayıcının 900+1000 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü.....	80

Şekil 5.27 Ön işlem uygulanmamış AISI 430 akım toplayıcının 900+1000 °C işlem sonrası 1 ve 2 nolu işaretli bölgelerine yapılan EDS analizi .....	81
Şekil 5.28. Isıl işlem sonrası akım toplayıcı numunelerin görüntüleri .....	82
Şekil 5.29. A3 conta bileşimi ile kaplanmış AISI 430 sandviç panellerin 1000 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası görüntüsü a) Ön işlemsiz 430 (parlak), b) Kumlama yapılmış 430 .....	84
Şekil 5.30. A3 conta bileşimi ile kaplanmış ön işlem yapılmamış AISI 430 sandviç panellerin 1000 °C'de 1 saat ısıl işlem sonrası görüntüsü.....	84



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Yakıt pili, pil ve içten yanmalı motorun kıyaslanması .....	6
Tablo 2.2. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları .....	7
Tablo 2.3. Yakıt pili alanındaki çalışmaların tarihsel gelişimi .....	9
Tablo 2.4. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri .....	12
Tablo 2.5. Grove yakıt hücresi reaksiyonları .....	15
Tablo 2.6. Methanol yakıt hücresi kimyasal reaksiyonları .....	15
Tablo 2.7. Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) kimyasal reaksiyonları .....	16
Tablo 2.8. KYOP kullanılan alternatif malzemeler .....	20
Tablo 3.1. Cam-seramik sistemleri .....	29
Tablo 4.1. Bazaltın kimyasal bileşimi.....	35
Tablo 4.2. A1, A2 ve A3 Bazalt camları için hesaplanan kimyasal kompozisyon ..	35
Tablo 4.3. AISI 430 paslanmaz çelik kimyasal bileşimi.....	41
Tablo 4.4. A grubu numune kodları .....	49
Tablo 4.5. B grubu numune kodları .....	50
Tablo 4.6. C grubu numune kodları .....	51
Tablo 4.7. D grubu numune kodları .....	51
Tablo 5.1. A1, A2 ve A3 cam bileşimlerinin DTA eğrilerinden hesaplanan cam geçiş (Tg) ve kristalizasyon (Tc) sıcaklıkları .....	55
Tablo 5.2. Isı mikroskop test sonuçları .....	59
Tablo 5.3. Pürüzlü ve pürüzsüz altlıkların Ra değeri ölçüm tablosu .....	61
Tablo 5.4. AISI 430 ve Crofer APU22'nin Kimyasal kompozisyonları.....	77
Tablo 5.5. D grubu numunelerin test sonuçları.....	83

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Cam-seramik, KYOP, Bazalt, AISI 430, Sızdırmazlık

Bu tez çalışmasında, katı oksit yakıt pilleri (KYOP)'de kullanılan akım toplayıcıya yapılan ön işlemlerin sızdırmazlığa olan etkileri araştırılmıştır. Akım toplayıcı olarak kullanılan AISI 430 ferritik paslanmaz çelik malzemede kumlama, oksidasyon ve borlama gibi işlemler yapılarak cam-seramik conta ile olan uyumu ve sızdırmazlığı incelenmiştir. Akım toplayıcı-counta birleşmelerinde kullanılmak üzere A1, A2 ve A3 olarak isimlendirilen ana bileşen bazalt olacak şekilde üç farklı bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler elektrikli fırında 1500 °C'de 1 saat bekletilerek ergitilmiştir. Ergitilen camlar toz hale getirildikten sonra farklı ön işlemler uygulanarak hazırlanan AISI 430 paslanmaz çelik altlıklara (interkonnektör) uygulanmış ve sonrasında bağlanarak sızdırmazlık sağlaması için ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sırasında camsı yapıdan cam-seramik yapıya dönüşüm gerçekleşmiştir. Cam-seramik conta ve AISI 430 bağlantı elemanı arasındaki bağlanma, sızdırmazlık ve arayüzey özellikleri X-ışını kırınım analizi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

# **THE EFFECT OF PRE-TREATMENT FOR CURRENT COLLECTOR ON THE INTERFACE CHARACTERISTICS OF GLASS-CERAMIC SEALANTS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS**

## **SUMMARY**

Keywords: Glass-ceramic, SOFC, Basalt, AISI 430, Sealing

In this thesis study, the effects of pretreatment for interconnect material used for SOFC on sealing performance were investigated. Interconnect material; some pretreatments such as sand blasting oxidation boronizing were carried out for AISI 430 stainless steel, bonding and sealing between glass-ceramic sealing material and this were studied. Three different composition called A1, A2 and A3 were prepared, basalt as a main component, for forming bond layer between interconnect and glass-ceramic sealing material. Prepared mixtures were melted in electrical furnace at 1500°C for 1 h. These were milled as glass powder and AISI 430 stainless steel substrates subjected to pretreatments were coated with these powders, and then heat treatment was performed for bonding. Thanks to this heat treatment, transformation glass structure to glass-ceramic structure occurred. X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy were used for sealing performance and interface characteristics between interconnect and glass-ceramic sealing material.



## **BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ**

İnsanoğlunun enerji ihtiyacı büyük bir hızla artmakta ve ülkelerin alternatif enerji üretimi konusunda arayışları uzun bir süreden beri devam etmektedir. Birçok teknik kullanarak günümüzde elektrik üretilmesine rağmen, sürdürülebilir, portatif, fazla yer kaplamayan küçük boyutlu ve yüksek enerji verimliliği olan sistemlerin geliştirilmesi her geçen gün çok büyük önem arz etmektedir. Bu açıdan yakıt pilleri büyük potansiyele sahiptir ve üzerinde önemli çalışmalar geliştirilmektedir. Bununla birlikte, bir yakıt kullanılarak üretilen enerji kaynaklarında alternatif bir yakıttan beklentiler yüksek kalorifik güç, zehirli olmama, çevre ve atmosfere uygunluk, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilirlik ve düşük maliyetli elde edilebilirliktir. Bu açıdan bakıldığında hidrojen enerjisi taşıdığı özellikler ve potansiyel kullanım alanları itibarıyla son yıllarda önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak kabul edilmiştir [1, 2].

Yakıt pilleri kendi içlerinde; yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın doğrudan veya dolaylı sarjına, pil hücresindeki elektrot ve elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre farklılık gösterebilir. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP), hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt pili çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlamasıdır. Ayrıca yapısının diğer yakıt pil çeşitlerine göre daha basit oluşu, safsızlıklara karşı daha tolere olabilmesi ve modüler oluşu gibi özellikleri de üstünlükleri arasında sıralanabilir. KOYP'nin ana bileşenleri anot, katot, elektrolit ve interkonnektör bağlantı elemanıdır. Contalar bu elemanların arasında kalarak sızdırmazlık sağlarlar. KOYP'nin çalışma parametrelerinin başında sıcaklık gelmektedir. KOYP'nin çalışmasında görülen en önemli sorunlar, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak elektrokimyasal reaksiyona giren gazların hem reaksiyon başlamadan önce karışması hem de pil hücresinin dışına sızması şeklinde görülmektedir [1, 3-5].

Bu sorunlar KOYP'nin verimini düşürmekle kalmayıp, ayrıca emniyet sorununu da gözler önüne sermektedir. Genel olarak 600-1000°C sıcaklıklar arasında çalışmakta olan KOYP'lerin bu sıcaklıklarda emniyetli ve performanslı bir şekilde çalışabilmesi için son derece iyi sızdırmazlığa sahip olması gerekmektedir [6].

KOYP'nin gelişimi ile beraber farklı conta malzemeleri kullanılmış fakat sızdırmazlık performansı açısından henüz yeterli verimlere ulaşamamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sızdırmazlık malzemesi olarak cam-seramik contalarda yaşanan gelişmeler dikkat çekicidir. Cam-seramik malzemeler; KOYP malzemeleri ile hem ıslanabilirlik ile iyi bir bağ oluşturması hem de yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak iyi bir sızdırmazlık sağlamasından dolayı tercih edilmektedir [1, 5, 7, 8].

Bu tez çalışmasının amacı, KYOP'nde kullanılan akım toplayıcıya yapılan ön işlemlerin sızdırmazlığa olan etkilerinin araştırılmasıdır. KOYP'de genellikle CROFER APU 22 akım toplayıcılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise düşük maliyetli ve ulaşılması kolay olan AISI 430 ferritik paslanmaz çelik tercih edilerek KYOP'de kullanılabilir alternatif interkonnektör malzeme de araştırılmıştır. Akım toplayıcı olarak kullanılan AISI 430 ferritik paslanmaz çelik malzemede kumlama, oksidasyon ve borlama gibi ön işlemler yapılarak cam-seramik conta ile olan uyumu ve sızdırmazlığı incelenmiştir. Ana bileşeni doğal bazalt kayacı olacak şekilde çeşitli katkıları ilave edilerek 3 farklı bileşim hazırlanmış ve ergitilmiştir. Hazırlanan bu cam contalarla KOYP'nde hem sızdırmazlığın sağlanması hem de KOYP performansının ve dayanıklılığının artırılması hedeflenmiştir. Ergitilip suya dökülen camlar öğütülüp toz hale getirilmiştir. Daha sonra farklı ön işlemler uygulanarak hazırlanan AISI 430 paslanmaz çelik altlıklara (interkonnektör) bu tozlar daldırma ve spin kaplama yöntemleri yardımıyla kaplanmış olup, sızdırmazlık sağlaması için hemen akabinde ısıl işlem yapılmıştır. Bağlanma sırasında yapılan ısıl işlemle camsı yapıdan cam-seramik yapıya dönüşüm gerçekleşmiştir. Cam-seramik conta ve AISI 430 akım toplayıcı metal arasındaki bağ kurma, sızdırmazlık ve arayüzey karakteristikleri X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmanın sonucunda kumlama yapılan altlıklarda daha iyi bağlanmanın görüldüğü, daldırma yönteminin daha pratik ve uygulanabilir olduğu, altlıklara uygulanan borlama sonucunda yüzeyde oluşan borürlerin Cr ve Fe difüzyonuna etki ettiği, conta-altlık genişleme farklılığının yapışmayı etkilediği gözlenmiştir.



## **BÖLÜM 2. YAKIT PİLLERİ**

### **2.1. Giriş**

Enerji kaynakları kullanılışlarına göre; yenilenemez (fosil kaynaklı, çekirdek kaynaklı) ve yenilenebilir (rüzgâr, güneş, jeotermal ve hidrojen) kaynaklar şeklinde başlıklandırılabilir [9, 10].

Günümüz zamanında nüfus artışı, kırsal alanlardan kentlere göçün artması ve sanayileşme başta olmak üzere; ilerleyen teknolojiye bağlı olarak insanoğlunun enerji gereksinimi günden güne artış göstermektedir [11]. Bu nedenle elimizde var olan enerji kaynaklarını verimli ve planlı bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Enerji ihtiyacının büyük bir oranını karşılayan fosil kaynaklı (yenilenemez) enerji kaynakları kullandıkça tükenmekle beraber çevreye ve doğaya verdikleri zararın giderek artması insanoğlunu yenilenebilir enerji kaynakları kullanımına yönlendirmektedir [9, 11].

Yenilenebilir Enerji tanımı gereği, süreklilik gösteren ve doğal süreçler sonucu var olan enerji akışından elde edilen bir enerji türüdür. Bu kaynaklar güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerjisi, biyokütle enerjisi ve hidrojen enerjisi olarak sıralanabilir [12].

Elektrik enerjisi dünyada en çok kullanılan enerji türüdür. Ülkelerin birincil hava kirliliği kaynağı, fosil yakıtların yakılarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü geleneksel yöntemdir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak çevreye zarar verilmeden elektrik üretilebilmektedir. Geleneksel yöntemin aksine yakıt pilleri fosil yakıtları yakmazlar, yakıt gaz hidrojen ile havadaki oksijeni kimyasal süreçte bileştirip doğrudan elektrik üretirler [13].

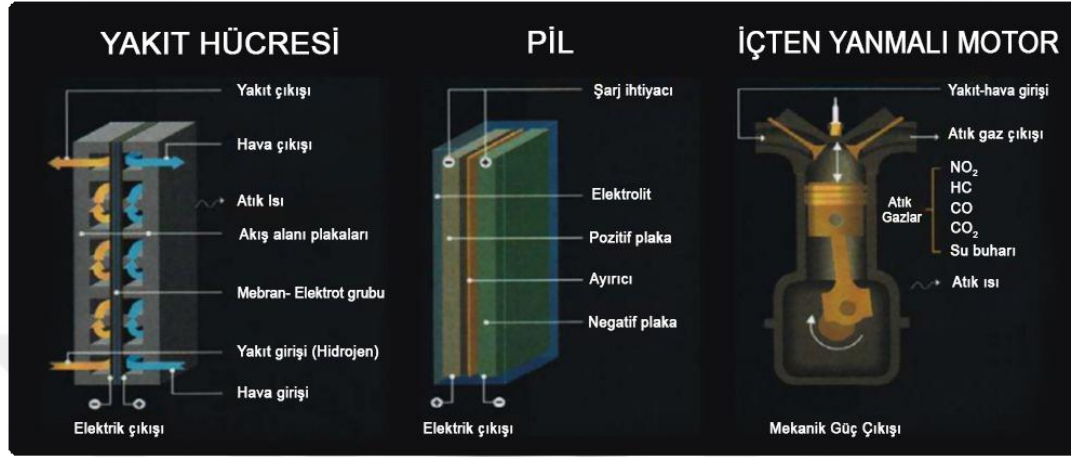
Yakıt pili teknolojisi; günümüzde enerji ihtiyacını karşılamada egemen olan sınırlı fosil yakıtlara (petrol, doğalgaz, kömür) oranla daha temiz, güvenilir, yüksek verimli ve çevre dostu olması sebebiyle, 150 yılı aşkın bir süredir bilim insanlarının üzerinde çeşitli araştırmalar yaptığı bir konudur [13, 14]. İnsanoğlu gündelik hayatta enerjiyi verimli kullanmanın haricinde sürdürülebilir olması gerekliliğini benimseyerek; çevreye duyarlı enerji teknolojilerini pratik hayatta uygulanabilir hale gelmesi için çaba harcamalıdır. Yakıt pili teknolojisi de bu açıdan değerlendirildiğinde önemli bir enerji teknolojisi olarak tanımlanabilir.

Yakıt pillerinde, kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretilmesi esnasında hareketli bir parça kullanılmaması avantaj olup; diğer mekanik sistemlere kıyasla verimi yüksek ve güvenlidir. Ticari yakıt pillerinin operasyon esnasındaki gürültü değerinin oldukça düşük olması şehir merkezi yakınlarında konumlandırılmasını mümkün kılar. Bu da tercih edilebilir diğer enerji kaynaklarına kıyasla üstün bir sağlar [15].

Yakıt pili sistemleri diğer enerji ve güç sistemleriyle kıyaslandığında; boyutlarının küçük, verimlerinin yüksek ve atık ısılarının faydalanılabilir olmasına ek olarak; sessiz çalışmaları, katı atıklarının olmaması, yakıt olarak alternatif seçenekler sunmaları, düşük seviyede azot ve kükürt gazı salınımı, kullanıcının ulaşabildiği yakınlıkta konumlandırılabilmesi ve taşınabilir oluşları avantajları arasındadır [5, 16].

Yakıt pilli teknolojilerinin yatırım maliyetinin yüksek olması uygulama ve gelişimine en büyük engeldir. Yüksek maliyet sebebiyle, günümüzdeki rekabetçi piyasada sadece birkaç özel uygulamayla (uzay mekikleri vb.) kullanım alanı sınırlanmıştır. Güç yoğunluğuda önemli bir sınırlayıcıdır. Bununla beraber kullanılacak yakıtta ulaşılabilirlik bir önemli sınırlamadır. Yakıt pillerinde çoğunlukla hidrojen gazı tercih edilmektedir. Ancak saf hidrojenin enerji yoğunluğunun düşük olması sebebiyle depolaması zordur. Bunun nedeni hidrid metal ve metal alaşımlarıyla kimyasal birleşik oluşturma zorunluluğudur. Depolamadaki kimyasal birleşimde, metal hidridlerin ağırlıkça düşük olanları seçilir. Hafif kütleli olan metal hidridler tercih

edilmektedir. Buna bağlı olarak enerji yoğunluğu değişmektedir. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığında önemli bir sınırlayıcıdır. Çalışma sıcaklığı, çevresel etmenlere bağlı olarak çevrim süresince kararlılığını etkilemektedir [5].



Şekil 2.1. Yakıt pili, pil ve içten yanmalı motor mekanik yapıları [17].

Aşağıda Tablo 2.1.'de yakıt hücresinin, pil ve içten yanmalı motorlar ile benzer ve farklı özellikleri ele alınmıştır.

Tablo 2.1. Yakıt pili, pil ve içten yanmalı motorun kıyaslanması [17].

Kıyas Kriteri	Yakıt Hücresi	Pil	İçten Yanmalı Motor
Fonksiyon	Enerji dönüştürme	Enerji depo ve dönüştürme	Enerji dönüştürme
Teknoloji	Elektrokimyasal reaksiyon	Elektrokimyasal reaksiyon	Yanma reaksiyonu
Yakıt tipi	Genellikle saf hidrojen	Depolanmış kimyasal	Benzin, mazot
Faydalı çıktı	DC elektrik	DC elektrik	Mekanik güç
Avantajları	- Yüksek verim - Düşük emisyon	- Yüksek verim - Yüksek vade	- Yüksek vade - Düşük maliyet
Dezavantajları	- Düşük dayanıklılık - Yüksek maliyet	- Düşük dayanıklılık - Düşük çalışma çevrimi	- Yüksek emisyon - Düşük verim

Yakıt hücresi ve pil elektrokimyasal reaksiyon yardımıyla dorudan elektrik enerjisi üretilirken; içten yanmalı motorlarda yanma reaksiyonu sonucu mekanik güç elde edilir. Elde edilen bu mekanik hareketle, elektrik enerjisine çevrimi sağlanır. İçten yanmalı motorlarda fosil (petrol) gibi yenilenemez enerji kaynakları yakıt olarak kullanılırken; yakıt hücrelerinde ve pillerde kimyasal bileşikler kullanılır. Yakıt hücresinde yanma reaksiyonu gerçekleşmemesi bir avantaj olup daha fazla elektrik üretimine imkân sağlayabilir. Ayrıca; güç üretimi için (elektrik) şarj ihtiyacının olmaması nedeniyle yakıt varoldukça güç üretimi devam eder. Pilden en büyük farkıda budur. Aşağıda Tablo 2.2.'de yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajlarını özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Çevre dostu	Yaygınlaşmamış hidrojen altyapısı
Yüksek termodinamik verim	Kirletici maddelere duyarlılık
Yüksek kısmi yük verimi	Pahalı platin katalizör ihtiyacı
İhtiyaca göre boyutlandırılabilir	Hassas ısı ve atık su yönetimi
Daha az enerji dönüşümü	Hidrokarbon dönüşümüne bağlı oluşu
Sessiz ve statik oluşu	Karmaşık ve yüksek maliyetli bileşenlerden oluşması
Yakıt seçeneklerinin fazla oluşu	Uzun termal çevrimlere dayanıksız oluşu
Kojenerasyon uygulamalarında yer bulması	Nispeten yüksek ağırlık ve büyük boyut
Geniş uygulama alanı	Hidrojenin güvenlik endişeleri

## 2.2. Yakıt Pillerinin Tarihsel Süreçleri

Yakıt pili teknolojisinin temel prensipleri İngiliz kimyacı William R. Grove tarafından 1839 yılında ileri sürmüştür. Yakıt pili fikrini, suyun elektrolizi deneylerini yaparken keşfetmiştir. Elektrolizin tersi yani oksijen ve hidrojen reaksiyona girerek elektrik enerjisi elde edilmesi fikrini ortaya atmıştır. Grove, voltaik pili sisteminde; elektrolit olarak seyreltik sülfürik asit, oksitleyici etken olarak oksijen ve yakıt olarak da hidrojenden oluşmaktadır. Yakıt pili (fuel cell) terimi, ilk olarak 1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Lander tarafından ortaya atılmıştır. İki bilim insanı, hava ve kömür

gazı (coal gas) kullanarak ilk denemelerini gerçekleştirmiştir. Yakıt pilleri üzerine yapılan bilimsel araştırmalar, sanayinin başlangıcı olan 1900'lı yıllarda hız kazanmasına karşılık 2. Dünya savaşı ve içten yanmalı motorlarda ki teknolojik ilerlemeler nedeniyle sekteye uğramıştır. 1932 yılında mühendis Francis Bacon tarafından ilk çalışan pil icat edilmiştir. Bacon, saf hidrojen ve oksijen kullanarak; metal (nikel) elektrotlu alkali yakıt pili sistemini geliştirmiş ve araştırmalarını savaştan sonra yayınlamıştır [4, 18].

Ancak yakıt pillerine olan ilgi, havacılık ve uzay araştırmalarını artan ilgiyle beraber ilk olarak NASA tarafından enerji sağlayıcı olarak kullanılabilirliği üzerine yapılan araştırmalar sonuç vermiş olup; 1960'lı yıllardaki Apollo ve Gemini uzay programlarında kullanılmıştır [17].

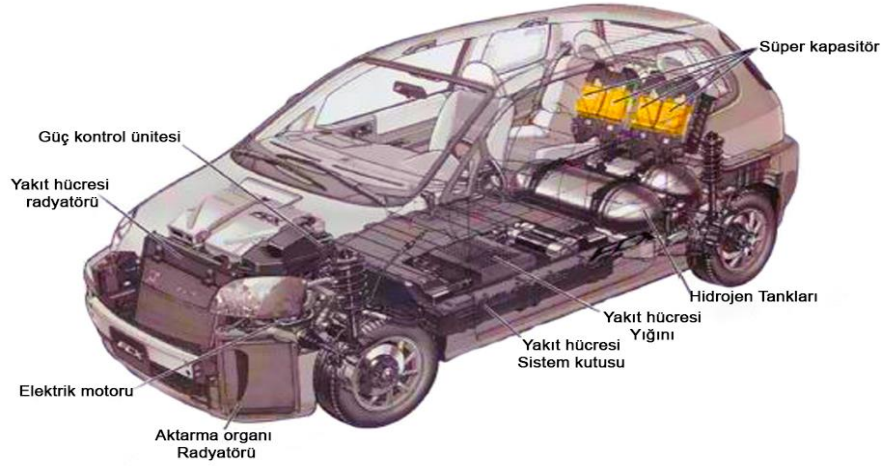
Fosil yakıt kaynaklı sera gazlarının atmosferi kirletmesi nedeniyle alternatif enerji teknolojileri üzerine çalışmalar yapıldı. Yapılan alışmalar sonucunda 1960'lı yıllarda yakıt hücresi ile çalışan ilk traktör ile başlayan yenilikler 1980'li yıllara gelindiğinde yakıt hücreli trenin icadıyla devam etmiştir. 1990'lı yıllarda ise savunma sanayi üzerine yapılan yatırımlarla beraber denizaltı ve uçaklarda yakıt hücresi teknolojisi kullanılmıştır. 2000'li yıllarda gelindiğinde ise bu teknolojinin ticarileştirmeye yönelik adım atılmıştır. İlerleyen teknolojiyle beraber güç santrallerinde kullanımı söz konusu olmuştur. Bu yaklaşımla değerlendirildiğinde yakıt pilli teknolojiyi geleceğin lider enerji teknolojisi olmaya adaydır [14-16].



Tablo 2.3. Yakıt pili alanındaki çalışmaların tarihsel gelişimi [19].

Araştırmacılar	Yıl	Gelişmeler
W. Nicolas ve A. Carlisle	1800	Suyun elektrolizinin tanımladı
Sir W. Grove	1838	İlk gaz yakıt hücresini keşfetti
L. Monde ve C. Langer	1889	Hidrojen yakıt hücresi üzerine çalışmalar yürüttü
F. W. Ostwald	1893	Yakıt hücrelerinin teorik performanslarının tanımladı
W. Jacquse	1896	İlk yakıt hücresini geliştirdi
E. Buar ve H. Preis	1921	Yüksek sıcaklık katı oksit elektrot dendi
F. T. Bacon	1939	Alkali yakıt hücresi araştırdı
DuPont, Parkersburg	1950	Telfon Mebran kullandı
T. Grubb	1955	Polimer elektrot yakıt hücresi geliştirdi
J. Brores and A. Ketelar	1958	Erimiş karbonat yakıt hücresini üretti
Central Techical İnstitute	1959	Katı oksit yakıt hücrelerini araştırdı
IFC, Windsor Connecticut	1960	Apollo Uzay aracında kullanılan yakıt hücresi teknolojisini geliştirdi
G. V. Elmore ve H. A. Tanner	1961	Fosforit asitli yakıt hücresi
IFC, Windsor Connecticut	1970	NASA'nın uzay araçları için alkali yakıt hücresi geliştirdi
NASA jet propulsion	1990	İlk methanol yakıtlı pil hücresi
Bauch up power	2007	Yakıt hücrelerine yönelik ticarileşme girişimleri
Honda Fabrikası	2008	Yakıt hücresi teknolojiyle çalışan otomobil tasarladığını duyurdu
Taşınabilir yakıt hücreleri	2009	Küçük boyutta taşınabilir yakıt hücreleri japonyada ticari ürün olarak pazarlandı
Feng Han ve ark, Alman enerji araştırma enstitüsü	2010	KOYP uygulamaları için YSZ elektrotları geliştirdi
Masaru Tsuchiya ve ark, ABD	2011	KYOP için nano boyutta membran grubu çalışmaları
NİST Araştırma Merkezi, ABD	2012	Yakıt hücresi katalizörü için nanoteknoloji araştırmaları
AIST Araştırma Merkezi, japonya	2013	Taşınabilir Yakıt hücre sistemleri ve nanoyapılı elektrotlar
Tatsumi İshihara, Japonya	2016	Düşük sıcaklık KYOP için nanoyapılı elektrot geliştirdi
Norveç Araştırma Merkezi, Oslo Üniversitesi	2017	Yakıt hücresi ve gaz ayırıcı membran elektrot uygulamalarında nano malzemelerin kullanımı

Yukarıda Tablo 2.3.'de geçmişten günümüze yakıt pilleri hakkında elde edilmiş önemli başarılar kronolojik olarak sıralanmıştır. Tarihsel gelişim süreçleri incelendiğinde 2000'li yıllardan sonra üzerinde yoğun çalışmalar yapılmış olup, günümüzde adından sıkça söz edilmektedir.

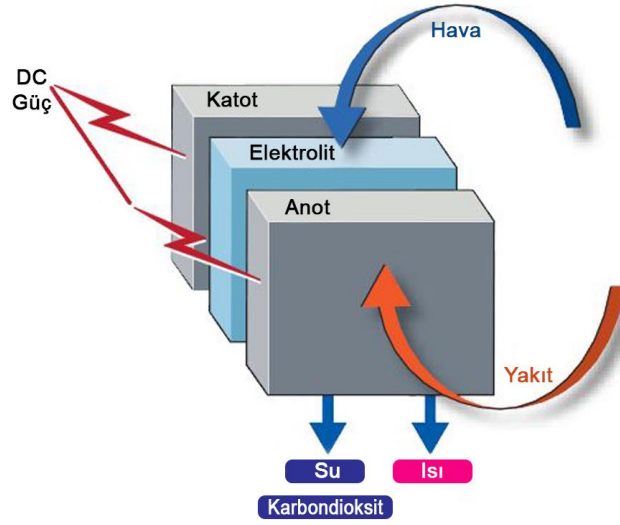


Şekil 2.2. Yakıt pili ile çalışan otomobil Honda firmasına ait model [17].

### 2.3. Yakıt Pili Tanımı

En basit tanımıyla yakıt pilleri; kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjine dönüşümünü sağlayan çevrim düzeneklerdir [4, 20, 21]. Hidrojen ( $H_2$ ) ve oksijen ( $O_2$ ) gazlarının elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda elektrik enerjisi üretebilen yakıt pilleri, sürekli güç üretebilen elektrokimyasal cihazlar olarak tanımlanabilir. Performans yönünden değerlendirildiklerinde enerji verimlilikleri % 80'lere ulaşabilmektedir [16].

Yakıt pillerinde saf hidrojen ve hidrokarbonların yanısıra doğal gaz, metanol, etanol veya kömür gazlarında yakıt olarak kullanılabilir. Fakat bu yakıtlar arasında hidrojen, enerji verimi yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir. Ayrıca hidrojen nihai ürün olarak su meydana getirirken, diğer yakıt türleri az da olsa çevreye zararlı ve sera etkisine neden olan atık gaz ( $CO$ ,  $CO_2$ ) yaymaktadır [13, 16]. Aşağıda Şekil 2.3.'de yakıt pilinin temel bileşenleri ve yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Yakıt pilinin temel bileşenleri ve yapısı [13].

Temel prensip tüm yakıt pilleri için geçerli olup; sadece reaksiyon ürünleri değişkenlik gösterebilmektedir. Özetle; oksitleyici olarak saf oksijen kullanılıyorsa su oluşurken; oksitleyici gaz olarak hava tercih edildiğinde azot ve su oluşmaktadır. Yakıtın bileşimde karbon var ise ürün olarak karbondioksit meydana gelir.

#### 2.4. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pillerinin sınıflandırılması hücre içinde kullanılan elektrolitin türü baz alınarak yapılmaktadır. Bunlar sırasıyla;

- Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri (PEYP)
- Alkali Yakıt Pilleri (AYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)
- Erişmiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Yakıt pillerinin birçok çeşidi bulunmasına karşın, fosforik asitli yakıt pilleri ticarileşmiştir. Erimiş karbonat yakıt pilleri ve katı oksitli yakıt pillerinin ticari uygulamalara yönelik çalışmaları mevcut olup kullanım alanları ve yatırım maliyetleri dikkate alındığında ticari kullanımları yaygın değildir. Tablo 2.4.'de yakıt pili çeşitleri ve özellikleri özetlenmiştir [5].

Tablo 2.4. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri [21, 22]

	FAYP	EKYP	AYP	PEYP	KOYP
Elektrolit	Fosforik asit	Karbonat	Potasyum hidroksit	Polimer iyon değişim filmi	Çinko üzerine tutturulmuş yittria (YSZ)
Elektrolitteki taşıyıcı	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>
Hücre malzemesi	Karbon	Ni, Paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon	Seramik vb.
Güç yoğunluğu (W/kg)	120-180	30-40	35-105	350-1500	15-20
Yakıt çeşidi	H <sub>2</sub> Hidrokarbonlar Fosil yakıt	H <sub>2</sub> Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> Hidrokarbonlar
Sıcaklık	200°C	600-700°C	80°C	80°C	1000°C
Güç üretim verimi	%37-42	%45-60	%42-73	%60	%60-70
Uygulama alanları	Ticari uyg. (Hotel, hastane.vb)	Elektrik santralleri	Uzay çalışmaları	Ulaşım araçları Askeri sistemler	Ticari uyg. Sanayi uyg. Elektrik santralleri

#### a) Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEYP)

PEYP yakıt pillerinde elektrolit olarak katı polimer kullanılır. Elektrolit olarak Polimer elektrot kullanılması korozyon riskini ve oluşumunu engellemektedir. Çalışma sıcaklıklarının düşük olması sebebiyle yakıt reformunu zorunlu olması dezavantajken, yalıtım ihtiyaçlarının olmaması bir avantajdır. İlk devreye alma aşaması diğer yakıt pillerine kıyasla daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Verimleri %60 civarında olup askeri sistemler ve askeri sistemlerde kullanımlarına imkân sağlamaktadır [14, 15, 21].

#### b) Alkali yakıt pilleri (AYP)

AYP yapısının basit oluşu sebebiyle üretim maliyeti ucuz bir yakıt pili çeşididir. Elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanımında alkali ismini almıştır. AYP’de oksitleyici gaz olarak hava tercih edildiğinde, karbondioksitin yakıt pilinde kullanımı öncesi havadan ayrıştırılması ve yakıt olarak saf hidrojene ihtiyaç duyması bu yakıt pillerinin uygulamalarını sınırlamaktadır. Uzay çalışmalarında yer bulan AYP’leri ilk olarak Apollo uzay programı için tasarlanıp geliştirilmiştir. AYP’nin anot kısmında nikel ve katot kısmında da gümüş katalizörler kullanılmaktadır. Dezavantaj olarak güç üretimi düşüktür. Güç üretim verimleri %42-70 aralığında olup, çalışma sıcaklıkları düşüktür [11, 14, 15].

#### c) Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)

FAYP’leri elektrolit olarak yoğunlaştırılmış fosforik asit, katalizör olarak da platin tercih edilmektedir. Güç üretim verimleri %37-42 aralığında olup, çalışma sıcaklıkları 200 °C’den düşüktür. FAYP’lerin karbondioksit kontaminasyonuna duyarlılıkları az fakat karbonmonoksit karşı duyarlılıkları yüksek oluşunun artışı yakıt reformasyonu maliyetinin düşmesi ve arıtma tesislerinden elde edilen yüksek kontaminasyon riski bulunan çeşitli gazlar (arıtma tesislerinde anaerobik çürütme prosesinde elde edilen gaz) ile çalışabilmesine imkân sağlamaktadır. FAYP’lerde kullanılabilen yakıt çeşitliğinin fazla oluşu avantaj olarak gösterilebilir. Genellikle ticari uygulamalarda (okul, otel, hastane vb.) kullanılmaktadır [11, 14, 15].

#### d) Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)

EKYP’de eriyik halde karbonat tuzu elektrolit olarak kullanılır. Güç üretim verimleri %45-60 oranında değişkenlik göstermektedir. EKYP’ler 600-700 °C gibi yüksek çalışma sıcaklığına sahiptirler. Yüksek sıcaklık kojenerasyon uygulamaları için uygunluk sağlarken; ortamda sıvı elektrot kullanımı sorun teşkil etmektedir. Bunun sebebi sıvı karbonat tuzunun korozif yapıda olmasıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık

beraberinde dayanıklı malzeme kullanımı gerektirir. Ticari uygulamalarına elektrik santrallerinde rastlamak mümkündür [14, 15].

#### e) Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)

KOYP'de genellikle elektrolit olarak Çinko üzerine tutturulmuş yittria (YSZ) seramik kullanılır. Güç üretim verimleri %60-70 oranında değişkenlik göstermesi diğer yakıt pillerine oranla daha verimli oldukları anlamına gelmektedir. Ancak çalışma esnasında 1000°C'ler gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmaları, KOYP'lerin devreye alma sürelerinin uzamasına sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklığın beraberinde yüksek atık ısıyı meydana getirmesi, KOYP'lerin kojenerasyon uygulamalarında kullanımına olanak sağlamaktadır. Sanayi uygulamaları, ticari uygulamalar ve elektrik santrallerinde kullanılmaktadır [14, 15].

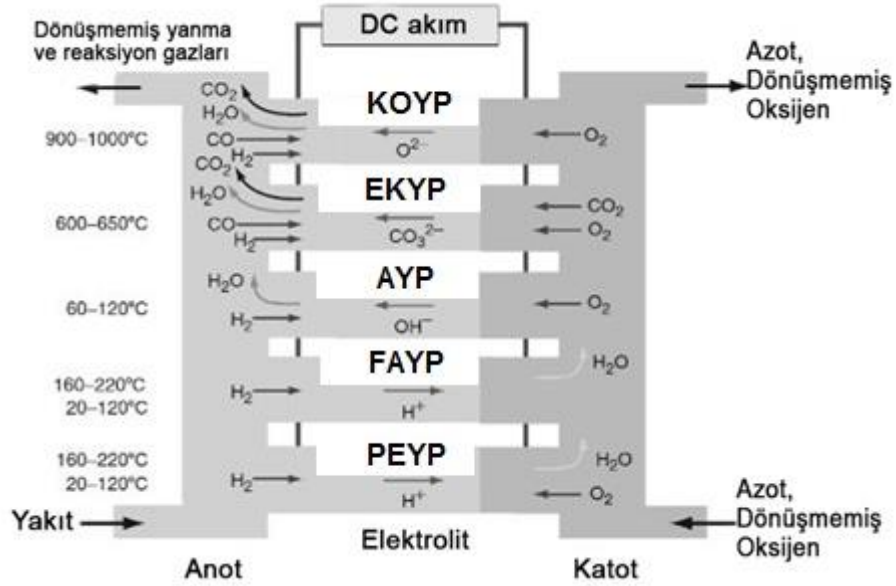
### 2.5. Yakıt Pili Çalışma Prensipleri

Geleneksel olarak yakıttan elektrik üretiminin ilk adımı yanmadır ve yanmanın verimli gerçekleşmesi gerekir. Yanma sonrası elektrik üretimine kadar geçen ara işlemlerin her biri belirli miktarlarda enerji kaybına yol açar ki buda verimi düşürmektedir. Geleneksel sistemler ile modern yakıt pilleri arasındaki temel fark geleneksel sistemlerde havanın oksijeni ile yakıt karışması modern yakıt pillerinde ise oksijen ile yakıt ayrı bölmelerde yer alması yani karışmamasıdır. Karışmaları bölmeler arasındaki iyon ve elektron taşınımı sayesinde gerçekleşir.

Her yakıt hücresi temel olarak iki elektrotta sahiptir. Bunlardan biri pozitif (anot) diğeri de negatif (katot) olarak isimlendirilir. Hücrenin çalışabilmesi için elektrotların arasında yalıtım sağlayan elektrolite (asit, polimer veya seramik) ihtiyaç vardır [13, 19].

Yakıt pilinde anot tarafından yakıt gaz (hidrojen), katot tarafından ise oksitleyici gaz (oksijen veya hava) yüklemesi yapılır. Yükleme sonucu meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonla beraber hücredeki elektrolit üzerinden iyon taşınımı

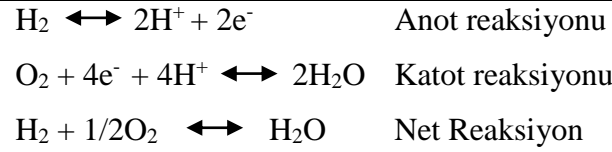
meydana gelirken; anot yönünden katot yönüne ise elektron akışı sağlanır. Bu sayede kimyasal enerji; hücrede elektrolit varlığında, ekzotermik reaksiyon etkisiyle elektrik enerjisine ve ısıya dönüşmüş olur. Eğer yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarakta oksijen gazları kullanılırsa nihai ürün olarak saf su oluşur [5, 15].



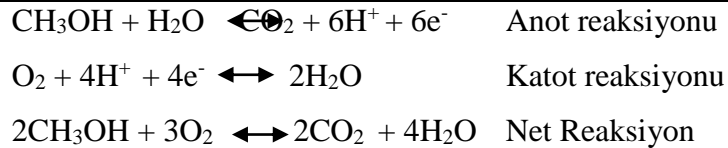
Şekil 2.4. Yakıt hücrelerindeki kimyasal olayların şematik gösterimi [4]

Yukarıdaki Şekil 2.4.'te elektrolit tiplerine göre yakıt hücrelerinin kategorize edilmiş halidir. Elektrolit dayanımlarına bağlı olarak çalışma sıcaklıkları farklılık göstermektedir.

Tablo 2.5. Grove yakıt hücresi reaksiyonları



Tablo 2.6. Methanol yakıt hücresi kimyasal reaksiyonları

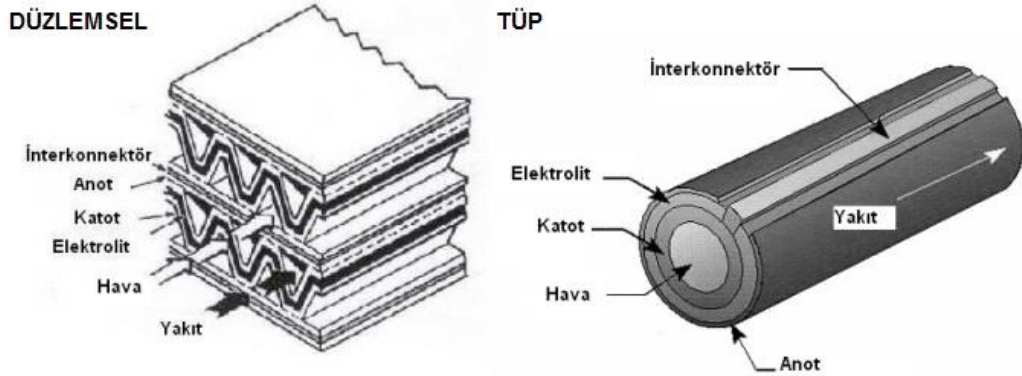


Tablo 2.7. Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) kimyasal reaksiyonları

$H_2 + O^{2-} \leftrightarrow H_2O + 2e^-$	Anot reaksiyonu
$O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}$	Katot reaksiyonu
$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$	Net Reaksiyon

Tablo 2.5., 2.6. ve 2.7.'de sırasıyla Grove yakıt hücresi, metanol yakıt hücresi ve katı oksit yakıt hücresinin elektrotlarında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar verilmiştir [4].

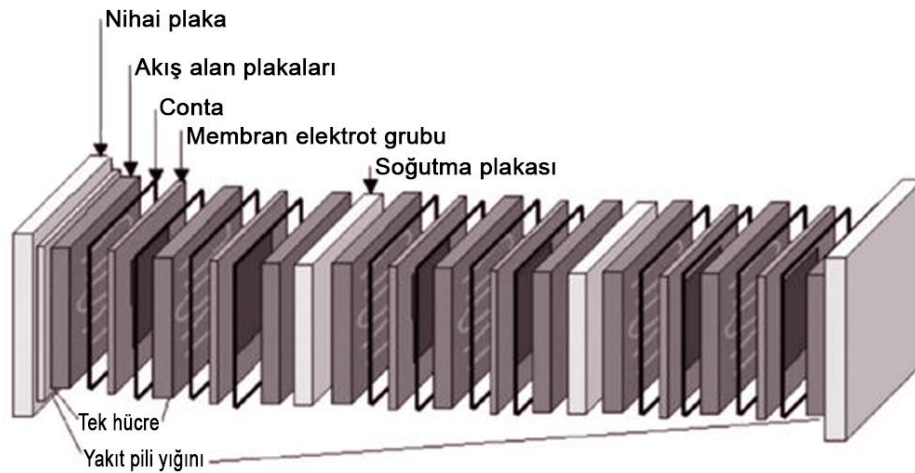
Yakıt hücreleri, tüp şeklinde veya düzlemsel şekilde tasarlanmaktadır. Tüp şekilli hücrelerin üretimi zor olup üretim maliyetlerinin yüksek olması negatif özellik olmasına karşın akım toplayıcı ve sızdırmazlık temel alındığında düzlemsel tiplere göre performansları daha iyi olduğu söylenebilir [23]. Düzlemsel yakıt hücreleri ise tüp hücrelere göre daha düşük maliyet, daha iyi sağlamlık ve daha yüksek güç değerleri sergilemektedir [16, 3]. Ancak düzlemsel tip hücrelerde düzeneğin çalışmaya başlama ve durma (çevrim) sürelerinin uzun olması eksi yönleridir [16].



Şekil 2.5. Düzlemsel ve tüp şekilli yakıt hücresi şematik gösterimi [24].

Yakıt pilleri tek bir hücreden oluşabildiği gibi yüksek güç elde etmek amacıyla yakıt hücreleri birleştirilerek çok hücreli yapılar halinde kullanımı mümkündür. Birden fazla yakıt hücresinin birleştirilmesiyle oluşan bu yapılara hücre pili yığını (stak) adı verilir.





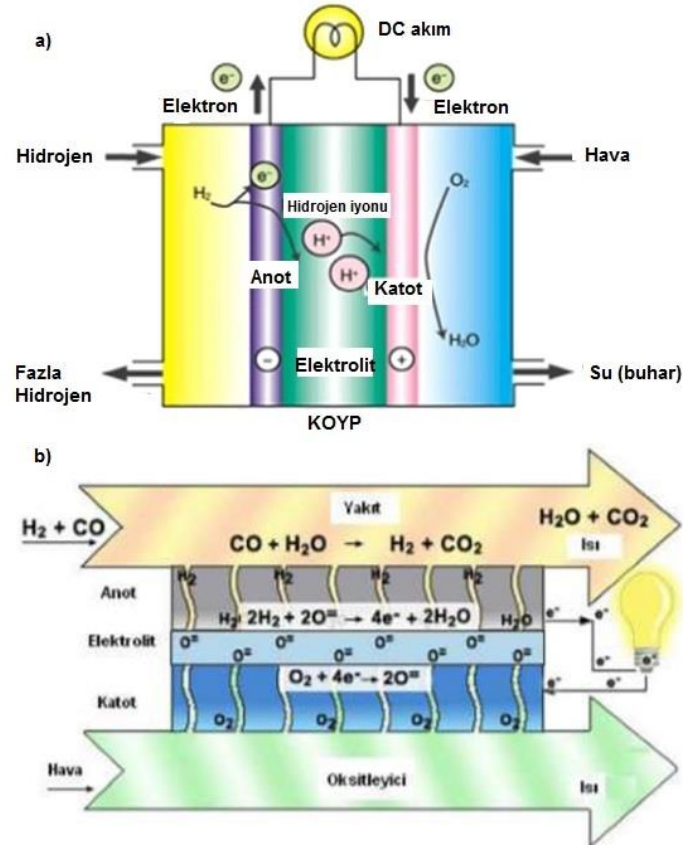
Şekil 2.6. Stak ve tek hücreli yakıt pili şematik gösterimi [17, 18].

## 2.6. Katı Oksit Yakıt Pilleri

KOYP'de hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt pili çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlamasıdır. Ayrıca yapısının diğer yakıt pil çeşitlerine göre daha basit oluşu, safsızlıklara karşı daha tolere olabilmesi ve modüler oluşu gibi özellikleri de üstünlükleri arasında sıralanabilir [1, 3, 5].

KOYP'lerde elektrolit olarak oksit-iyon iletkenlikli bir seramik yapı kullanılmaktadır. Yakıt pillerinde pilin çeşidine göre kullanılan elektrolit farklı olabilmekte olup buna bağlı olarak hareketli iyonda değişiklik göstermektedir. KOYP'nde hareketli iyon  $O^{2-}$  dir [23].

Diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi KYOP'de de yakıt anot tarafından verilirken oksijen katot tarafından verilir. Katot reaksiyonu oksijen gazının indirgenmesi şeklinde devam ederken meydana gelen oksijen iyonu anot tarafına geçer ve yakıt ile reaksiyona girerek anodik reaksiyonu oluşturur. Toplam reaksiyon oksijen gazının yakıtı yakması şeklindedir.



Şekil 2.7. KOYP'nin a) Şematik gösterimi, b) Oksijen iyonlarının taşınma prosesi [19]

### 2.6.1. KOYP bileşenlerinin yapısı

KOYP'de bulunan anot, elektrolit ve katot elemanından oluşan gruba Membran Elektrot Grubu (MEG) adı verilmektedir. KOYP 'nin bir hücresinde anot ve katot şeklinde iki elektrot ile bunları ayıran katı bir elektrolit vardır. İnterkonnektör elektrotlardan akım toplamak, yakıt ve oksijenin elektrot yüzeylerine etkin olarak dağıtımını sağlamaktadır. Sızdırmazlık elamanı (conta), MEG ve iki adet akım toplayıcının (interkonnektör) birleşmesiyle oluşan yapı tek hücre olarak isimlendirilmektedir. Hücresinin anot bölümüne gaz yakıt (H<sub>2</sub> ve CO ile zengin olan gaz karışımı), katot bölümüne oksitleyici (hava ya da oksijen) gönderilir. Oksitleyici gazın elektrokimyasal reaksiyonu neticesinde elektrotlar arasında meydana gelen potansiyel fark elektron akışı ve elektriksel gerilme oluşturur. Pratik olarak tek hücre 0,55-0,70 V arasında DC voltaj üretmekte olup istenilen voltajı sağlayacak şekilde yeterli bir enerji üretememektedir. İhtiyaca göre hücreler seri veya paralel bağlanarak KOYP çoklu hücreleri (stak) oluşturulmaktadır. İki ya da daha fazla hücre

birleştirildiğinde interkonnektörler ve sızdırmazlık contaları gerekmektedir [1, 25-28].

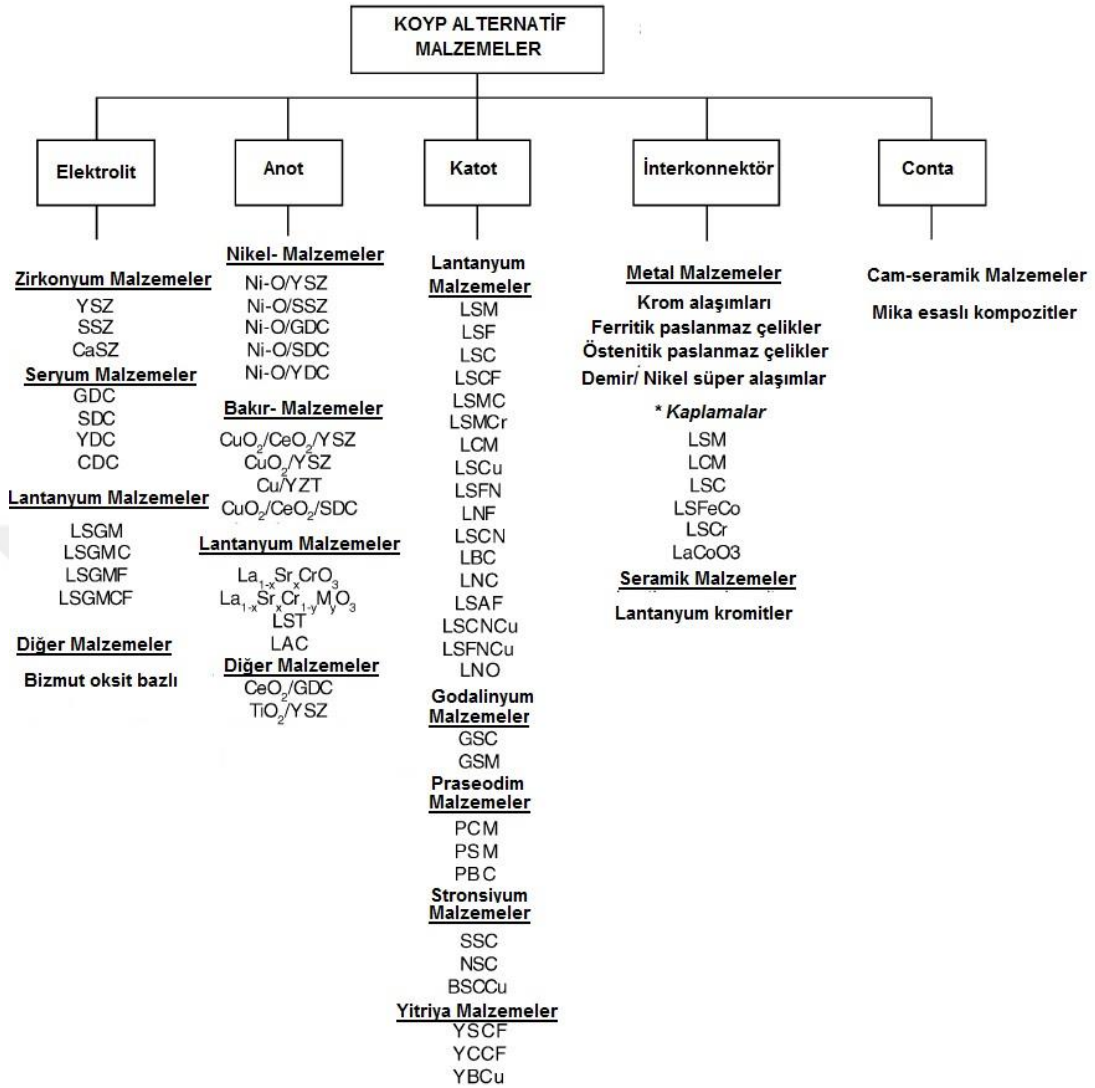
### 2.6.2. KOYP’de kullanılan malzemeler

KOYP malzemeleri, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmalarının yanı sıra çalışma şartlarında sızdırmazlık da sağlamalıdır. Ayrıca, termal genleşmelerden dolayı meydana gelebilecek çatlamların önlenmesi için, KOYP malzemelerinin genleşme katsayıları birbirine yakın olmalıdır. Elektrolitin yoğun olması hücre içinde gazların birbirlerine karışmamasını sağlamaktadır. Elektrotların ise gözenekli yapıda olması beklenmektedir bunun nedeni gazların taşınımı kolaylaştırmasıdır. Diğer önemli özellikler, üretim kolaylığı ve düşük maliyettir. Bunların yanında KOYP malzemelerinin; çalışma ortamında yüksek kimyasal kararlılık beklenirken, elektrot ve interkonnektör elamanların ise elektronik iletkenliklerinin yüksek olması beklenmektedir. Pil hücresinin bir diğer önemli elmanı olan elektrolitin ise iyon iletkenliği gelişmiş olmalıdır [1, 3, 4, 23, 29, 30].

Tipik bir KOYP’de genellikle anot olarak NiO-YSZ (yitrium stabilize zirkonyum oksit, YSZ) ve Ni-metal cermet, katot olarak LSM-YSZ (lantan-stronsiyum manganit / yitrium stabilize zirkonyum oksit, LSM-YSZ), elektrolit olarak ta YSZ kullanılırken İnterkonnektör olarak ise lantan-kromit veya yüksek sıcaklığa dayanıklı metaller (SS430, crofer22 APU ve E-brite v.b.) kullanılmaktadır [2, 19, 23, 31].

KOYP’nde elektrolit malzemesi olarak en çok kullanılan YSZ’nin uygulama zorlukları nedeniyle son yıllarda bazı perovskitler ve hegzagonal yapı oksitleri çalışılmasına rağmen YSZ halen en çok kullanılan elektrolit malzemesidir. Bununla birlikte daha düşük KOYP çalışma sıcaklıklarında (700- 800°C) daha ekonomik olması nedeniyle son zamanlarda skandiya stabilize zirkonya (ScSZ)’da kullanılmaya başlanmıştır [19, 30, 32].

Tablo 2.8. KYOP kullanılan alternatif malzemeler [23].



### 2.6.3. KYOP’de sızdırmazlık

KOYP’de sızdırmazlık elemanı olarak kullanılacak conta malzemesinde aranan özellikleri sıralayacak olursak; elektriksel yalıtım, düşük maliyet, diğer hücre bileşenleriyle termal genleşme uyumluluğu, yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve fiziksel olarak kararlık, gaz geçirmezlik, diğer bileşenlerle kimyasal uyum ve yüksek mekanik yapıştırma gücü beklenmektedir [23]. KOYP için lehimleme-kaynak, sıkıştırma (basınç contaları), cam-kompozit ve cam-seramik contalar olmak üzere 4 temel sızdırmazlık elemanı söz konusudur [1, 3, 33]. Lehimleme-kaynak ile

sızdırmazlığın sağlanması durumunda, kaynak alaşımlarının yüzeyi iyi ıslatma özelliklerinin yanı sıra, malzemeye adezyonunun da yüksek olması gereklidir [34].

Metalik conta sıkıştırması ile sızdırmazlığın sağlanmasında oksijen ortamında çok dayanıklı olan oksit oluşturmeyen yumuşak, genellikle altın veya gümüş levhalardan yapılmış contalar kullanılmaktadır [35]. Conta malzemesi olarak kullanılan mika, silikat mineralleri grubuna dâhildir. Bazı çalışmalarda ise onun ticari ürünü olan Thermiculite 815TM kullanılmaktadır [36]. Elektrolit ve interkonnektör malzemeye yapışmaması en büyük dezavantajlarıdır. Mika contalarda sızdırmazlık uygulanan baskı kuvveti ile sağlanmaktadır. Bu contaların basit yapıda olmaları uygulamada pratiklik sağlarken, yüksek sıcaklıkta altında kırılma ve çatlama davranışı göstererek deformasyona uğramaları nedeniyle termal çevrim dayanımları düşüktür [33].

Cam-seramik malzemeler KOYP için en iyi conta malzemesidir [1, 3, 8]. Cam-seramik, ilk hali amorf yapıda olan camlara uygulanan ısı işlem sonrasında bileşim içindeki çekirdeklendirici yardımıyla kristalize olması sonucu elde edilmiş kristalin yapıya sahip malzemelerdir. Camın kristallenmesini sağlayan çekirdeklendiriciler cam bileşimin içinde hali hazırda olabileceği gibi yapıya dışarıdan ilave edilebilirler. Camların kristallenme aşamasında uygulanan ısı işlem özen ve dikkat gerektirmektedir. Ayrıca cam-seramiklerin metal ve metal alaşımları ile kıyaslandığında aşınma ve korozyon dirençlerinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Cam-seramiklerin temeli cam olmasına karşın camlara göre tokluk ve darbe dirençleri oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı cam-seramikler, sayısız ileri teknoloji alanlarında uygulamaya sahip malzemelerdir [8, 37, 38].

Ayrıca günümüzde KOYP için sızdırmaz conta olarak ta kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık çalışma şartlarında malzeme bağlantıları için en uygun malzemeler cam-seramiklerdir. KOYP’de hem elektrolit ve interkonnektör malzeme ile ıslanabilirlik özelliği sayesinde bağ oluşturması hem de yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak iyi bir sızdırmazlık sağlamasından dolayı tercih edilmektedir [1, 5, 32, 33].

KOYP uygulamalarında kullanılacak cam-seramik contalar için uygun cam bileşimlerinin seçiminde ana kriter cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve termal genleşme

katsayısı (CTE)'dir. Cam uygulamalarında camın belli bir akışkanlığa ulaşması gerekmektedir, yani viskozitesi belli değere ulaşmalıdır. Bu ise belli bir yumuşama sıcaklığından ( $T_s$ ) başlayarak mümkün olmaktadır.  $T_g$  ve  $T_s$  bir camın akış özelliklerini belirlemek için önemli parametrelerdir [37].

KOYP çalışma sıcaklıklarında termal gerilme ve çatlakların oluşmaması için  $T_g$  değerinin yüksek ve  $T_s$  değerinin düşük olması gereklidir [33]. Bir cam-seramik contanın sızdırmazlık sağlayabilmesi için;  $T_g$  sıcaklığı KOYP çalışma sıcaklığının biraz altında,  $T_s$  sıcaklığı ise aşırı cam akışının olmaması için KOYP çalışma sıcaklığından biraz daha yüksek olmalıdır [3]. Ayrıca cam-seramik contanın CTE değerinin diğer KOYP bileşenleri ile gerilim oluşturmaması için bileşenler ile arasındaki fark  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  den büyük olmaması gereklidir [39].

Cam-seramik contaların çok büyük bir kısmı KOYP metal bileşenleri ile iyi termal uyum gösterdiği için BaO, SrO ve  $\text{Na}_2\text{O}$  içeren alümina silikat esaslıdır [6, 10]. Fakat KOYP'nin çalışma şartlarında contalar metalik akım toplayıcı interkonnektör malzemelerle reaksiyona girerek cam yüzeyinde farklı genişmeye sahip fazlar oluşturabilmektedir. Bu fazların termal genişleme uyumsuzluğu göstermelerinden dolayı contaların birçoğu gerekli sızdırmazlığı sağlayamadığından uygulamada sıkıntılar olmaktadır [40, 41]. Cam-seramik contaların bileşiminde bulunan BaO, SrO yapıları akım toplayıcı (interkonnektör) metal malzeme ile beraber kullanılması sonucunda yüksek çevrim ve sıcaklık etkisi altında  $\text{CrO}_3$  veya  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  cam-seramik conta ile reaksiyona girerek cam yüzeyinde  $\text{BaCrO}_4$  ve/veya  $\text{SrCrO}_4$  oluşturabilmektedir. Oluşan kromat fazı ( $\sim 18 - 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), cam-seramik conta ( $10 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ile interkonnektör malzeme ( $\sim 11 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) arasındaki CTE farklılıkları KOYP bileşenleri arasında bağlanma mukavemetinde azalmalar sonucunda fiziksel hasara neden olmaktadır [1, 42]. Son zamanlarda özellikle CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (CAS), ve CaO- $\text{B}_2\text{O}_3$  (CB) sistemleri gibi Ba ve Sr içermeyen sistemler üzerinde durulmaktadır [8, 10, 42, 43].

## BÖLÜM 3. CAM -SERAMİKLER

### 3.1. Cam-Seramikler Giriş

Cam-seramik, en basit tanımıyla kristallenmeye uygun amorf yapılı camın kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzeme olarak tanımlanabilir. Amorf yapılı camın kristalin yapılı cam-seramiğe dönüşümü kristalizasyon işlemi sayesinde gerçekleşmektedir. Kristalizasyon, camın yapısında bulunan kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi malzemeye uygulanan kontrollü ısı işlemi sayesinde meydana gelmektedir. Cam-seramikler de kontrollü kristalizasyonla meydana gelen bir veya birden fazla kristalin faz ile başlangıç bileşimine ve işlem sıcaklığına bağlı olarak değişebilen kalıntı cam içerir. Kristalizasyon sırasında malzemenin moleküler yapısı yeni fazlarla yeniden düzenlenir. Bu fazlar bazı durumlarda daha çok ısı altında yarı kararlı fazdan termodinamik olarak daha kararlı olan, kristalin faza dönüşebilecek şekildedirler [37, 44, 45].

Tokluk, darbe ve aşınma direnci başta olmak üzere mekanik özelliklerinin iyi olması yapıdaki kristal boyutunun küçük olmasına bağlı olduğu bilinmektedir.  $1\text{cm}^3$  hacimde yaklaşık  $10^{12}$ – $10^{15}$  çekirdek olması kristal oluşumu için yeterli kabul edilip bu yoğunluğu sağlamak içinde cam bileşimine çekirdeklendirici olarak adlandırılan katkı maddeleri eklenmesi gerekmektedir.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  oksitlerin çekirdeklendirici etkisi oldukça yüksektir. Oksitlerin yanı sıra bileşime katkı edilen platin grubu metalleri, asil metaller ve floritlerinde çekirdeklendirici etkisi olduğu bilinmektedir. Cama katılan bu maddeler, çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek kristalizasyon aşamasında bir veya birden fazla kristal fazın çökmesini sağlamaktadır [37, 38, 44].

## 3.2. Cam-Seramik Üretim Yöntemleri

Cam üretiminde klasik hale gelen yöntemlerden faydalanılarak cam-seramik malzemeler üretilbileceği gibi alternatif yöntemlerle de cam-seramik malzeme üretilmektedir. Bunların başında termik santral uçucu külleri, çelik üretimi atıkları olan curuflardan, metallerin hidrometalurjik üretimden çıkan atıklar olan çamurlar gibi yüksek silika içeren endüstriyel atıklardan cam-seramik malzeme üretilmektedir. Bunun yanı sıra sol-jel sentezi ve plazma sprey kaplama yöntemi kullanılarak üretilen amorf kaplamalara ısı işlem uygulanarak cam-seramik malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir [46].

### 3.2.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Cam-seramiklerin klasik metodla üretimi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar sırasıyla; cam bileşiminin homojen olarak hazırlanması, şekillendirme ve sonrasında uygulanan ısı işlem aşamasıdır. Cam-seramiğe dönüşüm ısı işlem prosesin de meydana gelen kristalizasyon mekanizmasıyla sağlanır.

#### 3.2.1.1. Cam üretim aşaması

Cam-seramik üretiminde ilk adım uygun özelliklere sahip camların üretimidir. Cam bileşiminde çeşitli hammaddeler kullanılabilir. Önemli olan kullanılan hammaddenin elde edilebilirliği, maliyeti ve saflık oranıdır. Bunlara ek olarak hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime derecesi diğer faktörlerdir [46, 47].

Cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile doğrudan ilişkili olup kontrol edilebilir. Bileşimin içerdiği az miktardaki empürilerin camların ve cam-seramiklerin özelliklerine etkisi olduğu söylenebilir. Bu nedenle camın üretimindeki ham maddelerin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekmektedir [37, 45].

Camı oluşturacak hammaddelerin ağırlıkları tartılıp harmanlandıktan sonra cam fırınlarında ergitilirler. Ergitme işlemi küçük üretimlerde potalarda, büyük miktardaki



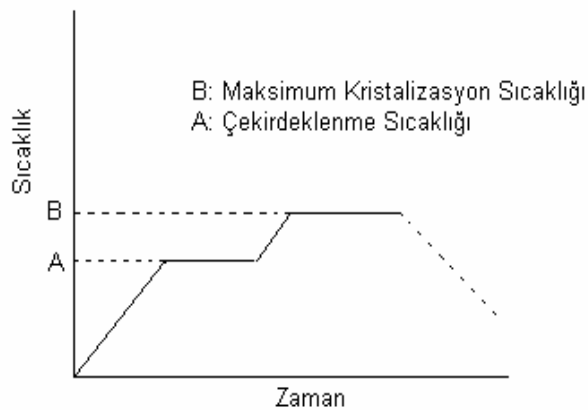
üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır. Reftakter olarak yüksek kaliteli mullit esaslı, reftakterler, mullit-zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [44].

### **3.2.1.2. Camın şekillendirilmesi**

Cam şekillendirme tekniklerinin hepsi cam-seramik üretiminde kullanılacak olan camlarla ile aynıdır. Döküm yöntemi diğer yöntemlere kıyasla en basit yöntem olup çokça tercih edilmektedir. Döküm yöntemine alternatif olarak haddeleme işlemi çekme ve presleme işlemi gibi teknikler kullanılmaktadır. Üfleme tekniği ise daha çok dekoratif amaçlı kullanılan bir teknik olup ustaların tecrübesiyle sınırlı olan ve işçiliği fazla bir tekniktir. Camlar levha, lama, tüp veya çubuk gibi farklı geometrik yapılara şekillendirilebilirler. Camlar şekillendirme işlemi sonrasında yapılarında şekil değişimine ve soğumaya bağlı gerilmeler meydana gelmektedir. Bu gerilmeler kristalizasyon işleminde çatlama, deforme olma, şekil bozukluğu gibi üretimsel hatalara sebebiyet vermektedir. Bu nedenle camlara ısıl işlem öncesi gerilim giderme tavı uygulanmalıdır [37].

### **3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyonu**

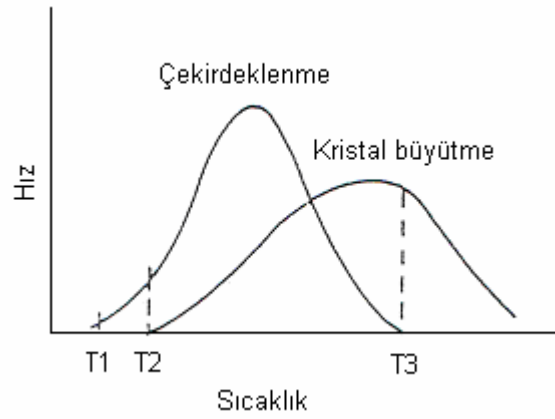
Cam-seramikler camlara göre yüksek mukavemet ve aşınma direncine sahiptirler. Camın bu denli fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, cam bileşiminin mikro boyuta kristalin yapıya seramik olmasıyla gerçekleşmektedir. Camların mukavemet dayanımlarının yüksek olması doğrudan mikroyapısında ki kristallerin tane boyutuyla ilgilidir. Yapıdaki ince ve sık tanelerin cam-seramiğe mukavemet kazandırdığı bilinmektedir [37, 44].



Şekil 3.1. Cam-seramiklerin sıcaklık ve zamana bağlı ısıtım grafiği [37].

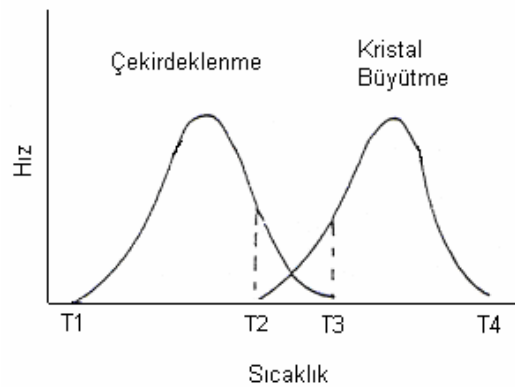
Isıl işlemden en önemli kademe çekirdeklenme kademesidir. Bunun nedeni, çekirdek oluşumunun cam-seramiğin mikro yapısı ve mekanik özelliklerine doğrudan etkilemesidir. Isıl işlem uygulamasında camın ısıtma ve soğutma hızları doğru ayarlanmış olmalı ve kontrol altında tutulmalıdır. Bunun nedeni bazı kristal fazların yoğunluğunun ana cam fazın yoğunluğuna göre ısıl işlem sırasında aşırı değişkenlik göstermesidir. Cam-seramiklerde ana cam fazı ile kristalin fazlar arasında meydana gelen gerilmeler çatlama sebebinin olmaması açısından hızlı ve kontrolsüz ısıtılmamalıdır. Bu gerilmeler yavaş ısıtma sayesinde oluşan cam fazın viskoz akışkanlığından faydalanılarak engellenebilmektedir [44-46].

Kristalizasyon iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, camların çekirdeklenme sıcaklığına kadar yaklaşık 2-10 °C/dk'lık hızla kontrollü olarak ısıtılmasıyla meydana gelen çekirdeklenmedir. Optimum çekirdeklenmenin meydana geldiği sıcakta viskozite yaklaşık  $10^{11}$ - $10^{12}$  poise olup, bu sıcaklıkta bekleme süresi yaklaşık 0,5-2 saat aralığındadır. Camın kimyasal içeriğine göre bekleme süresinde farklılıklar olabilmektedir [48]. İkinci basamak ise yapıda oluşan çekirdeklenmiş kristallerin büyüme evresidir. Kristal büyümesi camın daha yüksek bir sıcaklığa kontrollü olarak ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Yapıda ki kristallerin varlığı kristal büyüme hızı haricinde, oluşmuş çekirdek sayısına ve camın viskozite değerine bağlı olarak değişmektedir. Uygulanan ısıl işlem aşamasında çekirdek oluşum sıcaklığı ile oluşan çekirdek kristallerin büyüme sıcaklıkları arasındaki farkın olabildiğince uzak olması kristalizasyonun kontrolünü kolaylaştırmaktadır [37, 48].



Şekil 3.2. Çekirdek oluşum ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği [37].

Şekil 3.2.'deki birbirine yakın olarak verilen  $T_2$  ve  $T_3$  sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluştuğu gibi büyümekte ve kristalizasyon tamamlanana kadar geçen sürede yeni çekirdek oluşmakta olup bir yandan ise oluşmuş çekirdekler kristalleri büyümektedir. Bu da cam- seramik yapıdaki kristallerin iri taneli olmasına yol açmaktadır. Şekil 3.3.'te de gösterildiği gibi  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa ve kristalizasyon aşamasını kontrol altına almak kolaylaşır. Böylece yeterli ve istenilen sayıda çekirdek oluşumuyla kontrol altına alınabilir. Hemen akabinde sıcaklığın  $T_3$  ve  $T_4$  artırılması oluşan kristallerin kontrollü bir şekilde büyümesi sağlanabilir [37].



Şekil 3.3. Çekirdek oluşum ve kristal büyüme sıcaklıklarının uzak olduğu sıcaklık-hız grafiği [37].

### 3.2.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Toz yönetiminin temelinde önceden döküm işlemiyle elde edilmiş camların toz haline getirilene kadar öğütülüp hemen akabinde kalıpta istenilen şekilde preslenip sinterlenmesi olarak açıklamak mümkündür. Geleneksel seramik üretim yöntemleriyle kıyaslandığında tek fark üretimde hammadde olarak kullanılan tozların amorf yapıya sahip dökülmüş camlara ait olmasıdır [44, 47].

Toz yönteminde en önemli aşama sinterleme mekanizmasıdır. Sinterleme mekanizmasında farklı şekillerde yapılabilir. En ilkel ve basit yöntem preslenerek şekil verilmiş tozların camsı bir yapı oluşturacak formda sinterlendikten sonra kontrollü kristalizasyon uygulanarak cam- seramiğe dönüştürülmesidir. Yani cam fazı oluşturma ve ısı işlem adımları birbirinden ayrıdır. Alternatif diğer yöntemde ise, sinterlenme aşamasında camsı faz geçişi ve hemen akabinde kontrollü çekirdeklenme ve kristallenmeyle cam-seramiğe dönüştürülmesidir. Bir farklı yöntem ise cam tozlarının direkt olarak sıcak preslenmesiyle cam-seramik üretimdir. Bu yöntemin dezavantajı, sıcak preslenme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun beraber meydana gelmesi olup kontrol edilmesi oldukça zordur [37, 46].

### 3.2.3. Sol -Jel tekniği ile cam-seramik üretimi

Soğuk metod olarak adlandırılan sol-jel tekniği ile cam-seramik üretimi mümkündür. Soğuk metod denilmesinin nedeni oda sıcaklığında alkolik asitler veya metal tuzlarının su, alkol veya asit içerisinde çözerek hazırlanmış çözeltilerden elde edilmesidir. Elde edilen çözeltilerde meydana gelen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline halinde yapılar elde edilir. Elde edilen bu yapılar ısı işlem uygulanarak amorf yapı camlar elde edilir. Bu yöntem kontrol edilmesi oldukça zor ve sınırlayıcı bir cam-seramik üretim yöntemi olduğunda pek tercih edilmemektedir [47, 49].

### 3.3. Cam-Seramik Sistemleri

Cam- seramik sistemleri başlı başına bi konu olup Tablo 3.1.'de kısaca özetlenmeye çalışılmıştır. Cam- seramik sistemlerinin arasında temel farklar ana kristal fazlar olup bu fazların beraberinde getirdiği özelliklerdir. Özellikleri dikkate alınarakta kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir.

Tablo 3.1. Cam-seramik sistemleri [37].

Sistem (Katalist)	Ana kristal faz	Özellikleri	Kullanım alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ )	B-Kuvars $\beta$ -spodümen $\beta$ -ökriptit	Düşük ısıl genleşme Yüksek sıcaklık direnci	Mutfak ürünleri Teleskop aynaları Fırın, ocak
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Transparanlık Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım, Optik kodlama, Manyetik kayıt kafası, Elektrik kovani
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Kordierit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )	Selsian $\text{BaTiO}_3$	Yüksek mukavemet Termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilirlik Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji İzalatör Hermetik eklemler Dış uygulamaları
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Apatit	Biouyumluluk Mukavemet Kimyasal direnç	Dış ve Vücut protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ( $\text{TiO}_2$ )	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ( $\text{ZnO}$ )	Volastonit	Sert, mukavemetli, Kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ (Sülfür, florit, oksit)	Volastonit, anortit Piroksen, diopsit	Sert, mukavemetli Aşınma ve kimyasal direnç	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

## BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Giriş ve Amaç

KOYP'lerin çalışma sıcaklığının 600-1000°C'ler arasında olması beraberinde birtakım sorunlar getirmiştir. Bunlarından biriside yüksek sıcaklıklarda pil hücrelerinin sızdırmazlığıdır. Çoklu hüclerden oluşan kompleks sistemlerde hücreler arasında sızdırmazlığın sağlanabilmesi amacıyla conta malzemesi kullanımı gerekmektedir. Conta malzemesi (sızdırmazlık malzemesi) olarak tercih edilen ve üzerine yoğun araştırmalar yapılan en uygun malzeme cam-seramiklerdir [50].

Cam-seramikler en basit tanımıyla kristallenmeye elverişli amorf yapıli camlara uygulanan ısıli işlem etkisiyle elde edilen kristalin yapıli seramikler olarak tanımlanabilir. Farklı kimyasal bileşimde elde edilebilen Cam-seramiklerin genleşme katsayılarının KOYP hücre elemanlarıyla uyumlu olması ve KOYP'lerin çalışma sıcaklıklarında gösterdiği yüksek kimyasal kararlılık sayesinde sızdırmazlık elemanı olarak dikkatleri üzerine çekmiştir [42]. Bu tez çalışmasında geliştirilecek cam-seramik sistemi doğal kayalardan yapılmıştır ve ana sistem  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS)'dır. Doğal kayaç kaynağı olarak çalışmada bazalt kullanılmıştır.

KOYP'de sızdırmazlık önemli bir kriter olup; gazların karışmasının iki temel nedeni vardır: MEG'in kırılması ve/veya MEG ile akım toplayıcı interkonnektör arasından gazların sızmasıdır. İkinci durumda gazların karışmasını önlemek amacıyla conta kullanılmaktadır [42, 51, 52].

Contalar yüksek sıcaklığa maruz kaldığı sürece oksijenin ve hidrojenin kısmi basıncı karşısında sabit kalmalı, kimyasal olarak diğer hücre elemanları ile uyum içinde olmalı ve termal gerilmeleri en aza indirecek şekilde hareket etmelidir [6, 51, 53]. Çalışmanın temelinde BaO ve SrO olmayan bileşimlerden cam-seramik contaların

oluşturulması bulunmaktadır. Bunların akım toplayıcı paslanmaz çelikteki  $Cr_2O_3$  ile yaptığı bileşikler KOYP çalışma şartlarında ara yüzeyi bozarak sızdırmazlığın bozulmasına neden olmaktadır. Toprak alkali oksitlerden MgO'de benzer davranış gösterebilmektedir. CaO–BaO–MgO– $Al_2O_3$ – $SiO_2$  sistemi eğer ZnO ve PbO içeriyorsa bunlar KOYP çalışma sıcaklıklarında metalik duruma redüklenmekte ( $Zn^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$ ) ve MgCrO<sub>4</sub> ile Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> fazlarının oluşumuna yol açabilmektedir [53]. Bu durumda oluşan MgCrO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub> ve/veya SrCrO<sub>4</sub> ile aynı etkiyi göstermektedir. Bununla birlikte, çalışmanın temelini teşkil eden bazaltların içerisinde BaO, ZnO ve PbO bulunmamaktadır. Ayrıca, çalışmada kullanılacak Konya bazaltlarında MgO oranı da % 6,62'dir [49]. Bu oran ticari cam-seramiklerde olan % 25-45 oranlarındaki BaO/SrO 'e göre oldukça düşüktür [6]. Bu da BaO/SrO içeren ticari cam-seramiklere göre MgCrO<sub>4</sub> fazının KOYP özelliklerini olumsuz derecede etkileyecek oranda olamayacağını bir göstergesidir [43]. Ayrıca bazalt cam-seramiklerinde görülen ana fazların hepsinde Mg bulunmaktadır, öncelikli olarak kristallenme sırasında bazalt bileşiminde bulunan Mg bu fazların oluşunda katkı yapacaktır. Kalan Mg'un da KOYP özelliklerini olumsuz etkileyecek oranda MgCrO<sub>4</sub> oluşturmayacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmanın temel amacı, doğal kayalardan KOYP bileşenleri ile uyumlu ve pilin çalışma sıcaklıklarında kararlı olan cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının geliştirilmesidir. Ayrıca, cam-seramik contaların sinterlenme, arayüzey ve çeşitli mekanik özellikleri incelenerek KOYP pilleri için uygun özellikleri taşıyan, bağlantı elemanları ile reaksiyona girerek bileşik oluşturmayan, yeterli ıslatabilirlik ve sinterlenme özelliklerine sahip olan yüksek performanslı cam-seramik contalar geliştirilmesi de hedeflenmiştir.

Ferritik paslanmaz çelik düşük maliyetli, MEG grubu ile uyumlu termal genleşme değerlerine sahip ve oksidasyon direnci yüksek interkonnektör malzemelerdir. AISI 430 ferritik paslanmaz çelik sınıfındadır [54]. KOYP'de akım toplayıcı olarak bilinen interkonnektör malzeme seçiminde yaygın kullanılan Crofer APU 22 yerine; AISI 430 paslanmaz çelik tercih edilerek KOYP'ye göre kullanılabilirliği araştırılmıştır [10, 50, 55]. Böylece doğal kayalardan, KOYP'nda iyi bir sızdırmazlık göstererek

performans ve dayanıklılık artışı sağlayan ekonomik cam-seramik contaların elde edilebilirliği ve alışla gelmişin dışında düşük maliyetli interkonnektör malzeme kullanılabilirliği araştırılmıştır.

#### 4.2. Deney Akışı ve İzlenecek Yol

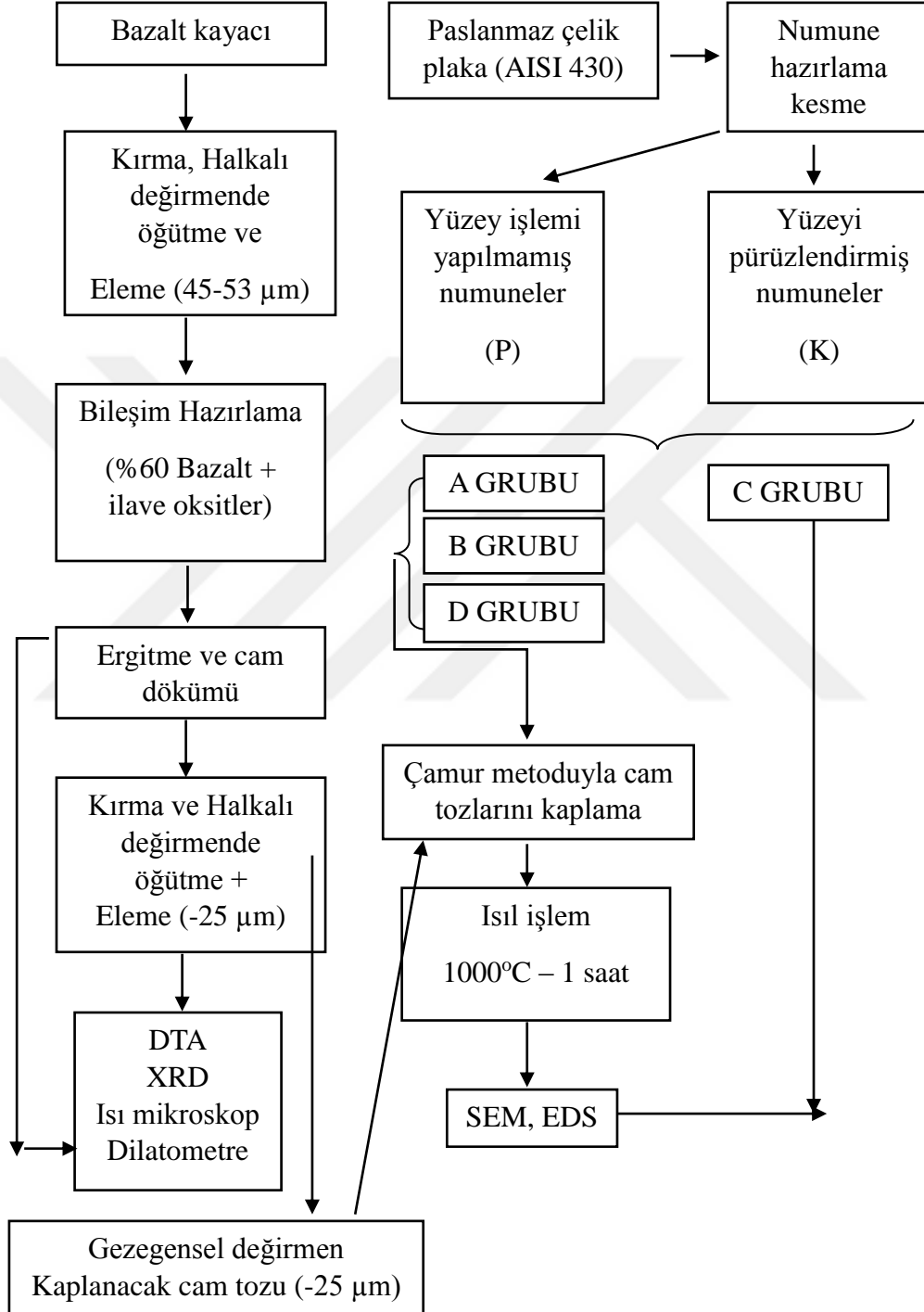
Çalışmanın başlangıcında, bazaltlar çeşitli katkılarla modifiye edilerek KOYP için en uygun özelliklerde cam bileşimlerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. KOYP’de AISI 430 paslanmaz çelik akım toplayıcı interkonnektör malzeme temel KOYP bileşeni olarak seçilmiştir. Contaların AISI 430 paslanmaz çelik ile olan davranışları ve etkileşimleri incelenmiştir.

Bu amaçla hazırlanan uygun cam bileşimleri alümina potalarda asansörlü özel cam ergitme fırınında 1500 °C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek ergitildikten sonra paslanmaz çelik ve/veya grafit kalıplara dökülerek şekillendirilmiştir. Dökümle şekillendirilen cam malzemelerin Differensiyel termal analiz (DTA) cihazında analizleri yapılarak, camsı geçiş (T<sub>g</sub>) ve kristallenme pik sıcaklıkları (T<sub>p</sub>) tespit edilmiştir. Döküm sırasında oluşan iç gerilmeleri gidermek için kalıba dökülen camlar elektrik ısıtmalı fırında tavlama işlemi yapılmıştır. Kalıba dökülen bu numunelerden termal genleşme katsayısı (CTE) ölçümlerinin yapılacağı dilatometre cihazı için numuneler hazırlanmıştır. Cam dilatometre numuneleri, DTA/DSC cihazından elde edilecek T<sub>g</sub> ve T<sub>p</sub> sıcaklıkları kullanılarak yapılacak kontrollü kristalizasyon ısıl işlemleri ile cam-seramik malzemelere dönüştürülmüştür. Hem döküm sonrası camların hem de ısıl işlem sonrası oluşan cam-seramik contaların XRD ile faz analizleri yapılmıştır. Elde edilen CTE verileri incelenerek, KOYP sistemine uygunluğu araştırılmıştır. AISI 430 paslanmaz çelik altlık-bazalt cam seramik conta birleşmelerinde SEM’de arayüzey incelemeleri de gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca; altlık malzeme olarak tercih edilen AISI 430 paslanmaz çeliklerin bir kısmına kumlama işlemi uygulanarak yüzeyleri pürüzlendirilmiştir. Böylece conta ile daha iyi bir bağlanma oluşması amaçlanmıştır. Çalışmada yüzey pürüzlülüğünün yapışmaya



etkileri araştırılıp ve kumlama işlemi yapılmayan (parlak yüzeyli) numuneler ile arasındaki farklar ele alınmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel akış şeması

A grubu numuneler de çamur metodu kullanılarak yapılan hazırlanan conta birleşimleri altlık yüzeylere uygulanırken farklı kaplama teknikleri denenmiştir. Bunlar; daldırma tekniği ve spin kaplama tekniğidir. Spin kaplama için özel bir cihaz tasarlanmış ve her iki teknikle kaplanan numuneler arayüzey referans alınarak karşılaştırma yapılmıştır.

B grubu numuneler de AISI 430 paslanmaz çelik altlara sıvı borlama yapılarak borlanmış altlıklara cam-seramik conta kaplanarak yapışmaya etkisi araştırılmıştır. D grubu numunelerde ise her bir conta bileşimi için sandviç paneller oluşturulmuş ve conta bileşiminin AISI 430 paslanmaz çelik altlık yüzeylere yapışma mukavemeti ölçümü yapılmıştır. Mukavemet ölçümü için çekme cihazı kullanılmıştır. Çekme cihazına sandviç panellerin bağlanabilmesi için ise özel bir aparat imal edilmiştir.

KOYP en çok kullanılan Crofer APU 22 gibi akım toplayıcı interkonnektör malzemeye alternatif olarak AISI 430 paslanmaz çelik malzeme tercih edilmiştir. Her iki malzemenin yüksek sıcaklık altında oksitlenme davranışı gözlenmeye ve elde edilen SEM ve EDS verilerinden faydalanılarak kıyaslanma yapılmıştır. Crofer ve AISI 430 paslanmaz çelik arasındaki yüksek sıcaklık davranışı ve oksitlenme davranışı için hazırlanan numuneler C grubu olarak isimlendirilmiştir. C grubu numunelere conta malzemesi kaplanmadan sadece yüksek sıcaklık davranışları incelenmiştir.

### **4.3. Cam-Seramik Sızdırmazlık Contaları**

#### **4.3.1. Conta bileşimlerin hazırlanması**

Tez çalışmamızda ham madde olarak volkanik bir kayaç olan Konya yöresi bazaltı kullanılmış olup bileşimi Tablo 4.1.'de verilmiştir. Ham bazalt kayacı kırılıp Retch marka halkalı değirmende 700 devir/ dk – 30sn boyunca öğütülmüştür. Halkalı değirmende öğütülen ham bazalt tozları; Octagon 200 Test Sieve Shaker elek setinde 25 µm elekte elenmiştir. Bu işlem, öğütülmüş tüm tozlar -25 µm altı elekten geçene kadar tekrarlanmıştır.

Tablo 4.1. Bazaltın kimyasal bileşimi

Oksitler	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K.K.
% Ağırlık	45,88	18,20	9,95	9,28	6,62	1,64	4,76	1,04	2,63

-25µm altı bazalt tozlarına gerekli saf oksitler (SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ilave edilerek, Tablo verilen cam bileşimleri hazırlanmıştır. Hazırlanan cam bileşimlerinin ağırlıkça %60'nı bazalt geri kalan kısmını ilave saf oksitler oluşturmaktadır. A1 ve A2 olarak kodlanan cam bileşimlerindeki tek fark A2'ye ilave edilen %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tür. A3 bileşimi ile A2 bileşiminde aynı miktarda %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilmiş olup; A3 bileşiminin A2 bileşimine oranla cam yapıcı olarak bilinen SiO<sub>2</sub> oranı yüksek ve alkali olarak bilinen Na<sub>2</sub>O oranı daha düşüktür.



Şekil 4.2. Öğütme ve karıştırma işlemi için kullanılan bilyeli değirmen

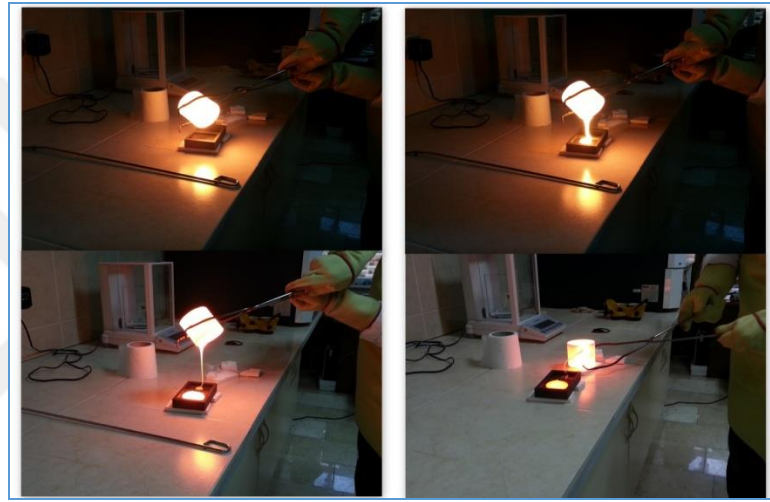
Her biri 100 gr. Olarak hazırlanmış cam bileşimlerine bilyeli değirmende 250 devir/dk – 1saat karıştırma ve öğütme işlemi yapılmıştır. Sulu ortamda ve alümina bilye kullanılarak yapılan öğütme ve karıştırma işlemi sonrası etüvde kurutulan bileşimler ergitme işlemine hazır hale getirilmiştir.

Tablo 4.2. A1, A2 ve A3 Bazalt camları için hesaplanan kimyasal kompozisyon

Oksitler (Ağ. %)	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>A1</b>	46.25	-	11.10	6.07	8.71	7.08	5.06	15.09	0.63
<b>A2</b>	41.18	5.08	11.10	6.07	8.71	7.08	5.06	15.09	0.63
<b>A3</b>	54.39	5.08	11.10	6.07	9.72	9.12	2.90	1	0.63

### 4.3.2. Contaların ergitilmesi ve dökümü

A1, A2 ve A3 bileşimleri alümina potalara yerleştirilmiş ve  $7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında elektrikli fırında  $1500^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat bekletildikten sonra grafit kalıba ve suya dökülmüştür. Hemen akabinde dökülmüş camların çatlamasının önlenmesi ve iç gerilmelerinin giderilmesi için  $600^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama fırınında 1 saat bekletilerek tavlama işlemi uygulanmıştır. Grafit kalıba dökümü yapılan camlar termal genişleme ve X-Ray difraksiyon analizlerinde (XRD) kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü

Suya dökümü yapılan cam granüller bilyeli değirmende öğütülerek cam tozu haline getirilmiştir. Bu işlem, öğütülmüş tüm tozlar  $-25\ \mu\text{m}$  altı elekten geçene kadar tekrarlanmıştır. Conta malzemesi üretiminde kırma ve öğütme işlemi kolay olması açısından suya döküm yapılan camlar tercih edilmiştir. İhtiyaç halinde grafit kalıba dökümü yapılan camlardan da kırma ve öğütme yapılarak kullanılmıştır.

### 4.3.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Cihazın temel çalışma prensibi incelenmesi amaçlanan numune ile termal kararlılığı yüksek referans referans numunenin aynı sıcaklık programında ısıtılarak kıyaslanmasına dayanmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak, incelenmek istenen numunede meydana gelen endotermik (ısı alan) ve egzotermik (ısı veren) reaksiyonla

gerçekleşmiş fiziksel ve kimyasal olaylar hakkında bilgiler elde etmemize imkân sağlamaktadır. Fiziksel olarak gerçekleşen absorpsiyon ve kristalizasyon olayları ısı veren reaksiyon ile meydana gelirken; desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olaylar ise ısı alan reaksiyonla meydana gelmektedir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ısı verenler; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise ısı alanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Yine faz dönüşümleri sırasında karşılaşılan çekirdek oluşumu ısı alarak, oluşan kristal çekirdeklerin büyümesi ise ısı vererek gerçekleşmektedir. DTA'dan elde edilen grafikler incelendiğinde endotermik ve egzotermik reaksiyonla meydana gelen olaylar hakkında fikir yürütmemize imkân sağlamaktadır [47, 56].

Amorf yapıdaki camların cam-seramiğe dönüşümünü için gerekli olan çekirdeklenme ve kristallenme sıcaklıklarını belirlemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan TA instrument SDT Q-600 marka cihaz kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde oda sıcaklığından 1200 °C sıcaklığa 10°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Böylece, cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve kristalizasyon (T<sub>c</sub>) sıcaklıkları tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Termal analizlerde kullanılan DTA cihazı

#### 4.3.4. X-Ray difraksiyon analizi (XRD)

Hazırlanan A1, A2 ve A3 conta bileşimlerinin ergitilip dökülmesi ile elde edilen dökümlerin amorf yapıda (kristallenme olmadan) olup; cam özelliği taşıyıp taşımadığını tespit etmek amacıyla X-Ray difraksiyon analizi (XRD) uygulanmıştır.

Ayrıca; 1000 °C’de conta malzemesi olarak kullanımı amaçlanan her üç bileşim içinde toz metalurjisi yöntemiyle sinter cam-seramikler numuneler üretilmiştir. Üretilen bu numunelere 1000 °C’de 1saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası oluşan fazları tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.5. A1, A2 ve A3 bileşimlerinden XRD incelemesi için 1000°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanan sinter numuneler

XRD çalışmalarında, dalga boyu  $\lambda=1.54056$  olan  $\text{CuK}\alpha$  ışın demeti kullanılarak tarama açısı ( $2\theta$ ) 0-90 ° arasında olacak şekilde 2 %/dk tarama hızında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

Kırınım diyagramları üzerinde bilgisayar ortamında yapılan ölçme ve hesaplama teknikleriyle düzlemler arası mesafelerden (d) faydalanılarak, cam-seramik yapısında ki mevcut fazlar tespit edilmiştir. Faz analizleri, x-ışınları difraksiyonlarının ASTM kartları ile karşılaştırılması sonucu ve MDI JADE7.0 bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 4.6.’da Sakarya Üniversitesinde bulunan ve deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.6. X-ışını difraksiyon analiz cihazı

#### 4.3.5. Termal genleşme analizi

Sızdırmazlık elemanı (conta), elektrolit ve interkonnektör ile sürekli temas halinde olduğu için yüksek sıcaklıkta gerekli kararlılığı göstermesi son derece önemlidir. KOYP malzemeleri, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmalarının yanı sıra çalışma şartlarında sızdırmazlık da sağlamalıdır. Ayrıca, termal genleşmelerden dolayı meydana gelebilecek çatlamların önlenmesi için, KOYP malzemelerinin genleşme katsayıları birbirine yakın olmalıdır [7, 18]. Isınma ve soğuma olaylarının meydana geldiği uzun süreli termal çevrimlerde, conta ve akım toplayıcının termal genleşme katsayıları (CTE) birbirine yakın olmaması durumunda gaz kaçaqları meydana gelerek sistemin çalışmasına engel teşkil edecektir [54].

Bu amaçla; grafit kalıba dökülen camlardan 25x5x5 mm boyutunda parçalar kesilerek; dilatometre cihazına uygun numuneler hazırlanmıştır. Ölçümde; NETZSCH DIL402 marka cihaz kullanılarak, A1, A2 ve A3 bileşimlerine ait camların termal genleşme değerleri ölçülmüştür. Ölçümler Gizem Seramik Frit ve Glazür San. Tic. A.Ş firması tarafından yapılmıştır.

#### 4.3.6. Isı mikroskop analizleri

Isı mikroskobu toz numuneye yük ve kuvvet uygulamadan sadece ısıtma yoluyla, sıcaklığa bağlı olarak numunede meydana gelen boyutsal değişimleri görsel açıdan gözlemlemeye olanak sağlamaktadır. Bir veya aynı anda iki numunenin aynı anda

birbirlerine kıyasla; sırasıyla sinterlenme, yumuşama, küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Ayrıca ısı mikroskop analizinde frit, sır veya cam-seramik gibi seramik bünyelerin termal davranışlarını incelenebilir [57].

Isı mikroskop yardımıyla, ergime davranışı tayini sayesinde KOYP’de kullanılacak conta bileşimlerinin sıcaklığa bağlı hacimsel/boyutsal değişimleri gözlenerek sırasıyla; sinterlenme, yumuşama, küre, yarım küre ve ergime sıcaklıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

KOYP’nde kullanılacak conta malzemesinden hem elektrolit hem de interkonnektör malzemesi ile hem ıslanabilirlik ile iyi bir bağ oluşturması hem de yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak iyi bir sızdırmazlık sağlaması beklenmektedir. Islatılabilirlik, camsı yapıdaki conta bileşiminin sıcaklık artışıyla beraber akışkanlık davranışındır. Akışkanlık için conta bileşiminin viskozitesinin belli değere ulaşması gerekmektedir. Buda belli bir yumuşama sıcaklığından ( $T_s$ ) başlayarak mümkün olmaktadır [7, 33]. Yumuşama sıcaklığının tayini açısından ısı mikroskop önemli bir analiz cihazıdır.

Isı mikroskop olarak Misura HSM-ODHT marka cihaz ile  $1200^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar ölçüm yapılarak sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre ve ergime sıcaklıkları tespit edilmiştir. Isı mikroskop için numune olarak gerekli miktarda  $-25\ \mu\text{m}$  altı cam tozlarından faydalanılmıştır. Ölçümler Gizem Seramik Frit ve Glazür San. Tic. A.Ş. firması tarafından yapılmıştır.

#### **4.4. KOYP Akım Toplayıcı 430 Paslanmaz Çelik Altlıklara Yapılan İşlemler**

##### **4.4.1. Kaplama altlıklarının hazırlanması**

DeneySEL çalışmalarda altlık malzeme olarak 1mm kalınlığında AISI 430 paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. AISI 430 paslanmaz çeliğe ait kimyasal bileşim oranları Tablo 4.3.’te yer almaktadır.



Tablo 4.3. AISI 430 paslanmaz çelik kimyasal bileşimi

Çelik	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
<b>AISI 430</b>	0,047	0,37	0,32	0,027	0,0011	17,12	0,21

Çelik plakadan 10x10x1mm ve 20x20x1mm boyutlarında numunelere kesilmiştir. Kesilen numunelerin bir kısmına yüzey pürüzlüğünün yapışmaya olan etkisini görmek amacıyla kumlama işlemi yapılarak yüzeyleri pürüzlendirilmiştir. Kumlama işleminde silika kullanılmış ve numunenin 10 cm üstünden dik olarak 30 sn boyunca uygulanmıştır.

#### 4.4.2. Kaplama Altlıklarının Yüzey Pürüzlüğü Ölçümü

Kumlama işlemi sonrasında yüzey pürüzlüğü ölçülmüştür. Yüzey pürüzlüğü ölçümünde Time- TR200 model el cihazı kullanılmıştır. 5 farklı bölgelerden tekrarlanan ölçümlerde elde edilen değerlerin ortalaması alınarak yüzey pürüzlülük değeri (Ra) hesaplanmıştır. Kumlama işlemi yapılmayan pürüzsüz (parlak yüzeyli) numunelerinde yüzey pürüzlülüğü yine aynı marka model cihaz kullanılarak, aynı teknikle ölçülmüştür. İşlemler sonucu; pürüzlü ve pürüzsüz (parlak yüzey) olmak üzere iki grup altlık elde edilmiştir.

#### 4.4.3. Altlık malzemeye borlama işlemi uygulaması

Conta ve interkonnektör arasında meydana gelen etkileşim, KYOP'lerin dayanıklılığını etkileyen önemli bir faktördür. Özellikle hava tarafına yakın bölgelerde yüksek sıcaklık altında ve uzun termal çevrimler etkisiyle, termal genişmesi yüksek kromat fazı oluşumu ve mikroyapı bozulmaları meydana gelmektedir. Uzun süreli termal çevrimlerde, cam-seramik conta Tg sıcaklığı altında yumuşama göstermediğinden ferritik paslanmaz çelik ile conta arasında istenmeyen kimyasal etkileşimler meydana gelmektedir. Bunu engellemek için cam bileşimini modifiye etmek ya da interkonnekt malzeme yüzeyini modifiye etmek gerekmektedir. İnterkonnekt malzemesinin yüzeyine ön oksitleme veya çeşitli yüzey koruyucu kaplamalar (Ni, Mn-Co, Al vb.) yapılarak dayanımı arttırılmaya çalışılmıştır [50, 58-60].

Borlama işlemi genellikle demir esaslı malzemelere uygulanan bir termokimyasal yüzey sertleştirme işlemidir. Demir esaslı malzemelere, yüksek sıcaklıklarda bor elementinin yüzeyden difüzyonu şeklinde gerçekleşir.

Demir esaslı malzemelerin yüzeyinde oluşan borür tabakası sayesinde yüksek sertlik elde edilebilmektedir. Ayrıca borür tabakası aşınma direncini arttırdığı gibi yüksek sıcaklıklarda metale oksidasyon ve korozyon direncide sağlamaktadır [61-63]. KYOP'de kullanılacak AISI 430 paslanmaz çelik malzemenin yüksek sıcaklıklar oksidasyon ve korozyon direncinin yüksek olması beklenmektedir [31].

Çeliklerde Borür tabakasının oluşumunda ilk aşama Çekirdeklenme adımıdır. İlk olarak metal yüzeyinde  $Fe_2B$  fazı çekirdeklenir.  $Fe_2B$  fazının ardından borca daha zengin diğer fazlar çekirdeklenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda ilk oluşan  $Fe_2B$  bölgelerin dış yüzeylerinde  $FeB$  ve  $FeB_n$  ( $n > 1$ ) fazlarının oluştuğu görülmüştür [64].

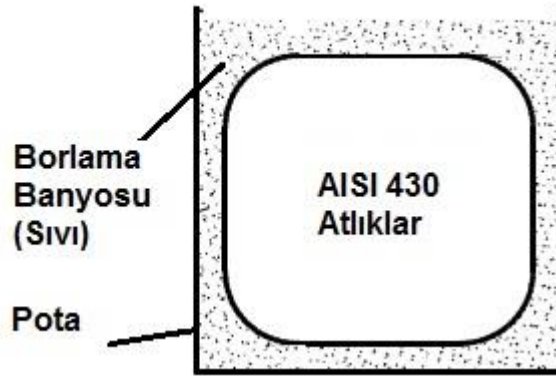
Borlama işlemi sonucunda oluşması muhtemel  $FeB$  ve  $Fe_2B$  fazları termal genişleme katsayıları conta bileşimi ile yakındır. Örnek bir çalışmada;  $1000^\circ C$ 'de termal genişleme katsayısı  $Fe_2B$  için  $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $FeB$  için ise  $10-16 \times 10^{-6} K^{-1}$  olarak tespit edilmiştir [61]. Ayrıca  $(Cr, Ni)B$  ve  $(Cr, Ni)_2B$  fazlarının oluşması da muhtemeldir. Paslanmaz çelikte  $Cr_2O_3$  tabakası koruyucu tabakadır. Bu tabakayı oluşturmak için numunelerin bir kısmına  $900^\circ C$ 'de 2 saat ön oksitleme işlemi uygulanmıştır. Ön oksitleme sonrasında borlama işlemi yapılmıştır. Bu sayede; altlık yüzeyine ön oksitleme etkisiyle birikecek Cr elementinin Bor ile birleşerek  $CrB$  ve  $Cr_2B$  fazlarının oluşumu araştırılmıştır. Borlama işleminde çelik içindeki Fe ve Cr elementleri yüzeye çıkma eğiliminde olup; Ni ise merkeze doğru yönelmektedir [63]. Bileşimdeki Cr elementinin yüzeye doğru hareket ederek faz oluşturması olasılığı mevcuttur.

Yüzey pürüzlülükleri ve çizikler gibi metal yüzeyindeki makro hatalı bölgeler  $FeB_n$  ( $n > 1$ ) fazlarının çekirdeklenmesi için uygun alanlar olup; bu alanlarda çekirdeklenme kolayca başlayabilir [64]. Yüzey pürüzlüğünün etkisinin araştırılması

amacıyla bir kısım numuneye kumlama işlemi yapıldıktan sonra borlanmıştır. Oluşan bor bileşikleri oluşum mekanizması çözümlenmeye çalışılarak kumlama işlemi etkisi incelenmiştir.

Conta bileşiminde %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunması, borlanmış altlık yüzeyi ile cam-seramik conta malzemesi arasındaki bağlanmayı kuvvetlendireceği ve daha iyi yapışma sağlayacağı düşünülmüştür. Tüm bu etmenler göz önüne alınarak; altlıkların bir kısmına borlama işlemi uygulanmıştır.

Sıvı borlama tekniği diğer yöntemlere kıyasla; uygulanabilirliği açısından bazı dezavantajları olsada karmaşık yapıda olmaması ve güvenli olması sebebiyle kullanımı yaygın bir tekniktir. Bu teknik bor verici ortam olan sıvı içerisinde borlanacak olan malzemenin önceden belirlenmiş sıcaklık belirli bir süreyle bekletilerek uygulanır [63].



Şekil 4.7. Sıvı borlama işleminin şematik gösterimi [63].

Sıvı borlama için; %60 boraks, %20 ferrosilis, %20 bor oksit oluşan bir karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan bu borlama tozu karışımı pota içerisine, borlanacak numunelerin etrafını tamamen kaplayacak ve potanın kenarıyla iş parçası arasında az bir mesafe kalacak şekilde (10-20mm boşluk) yerleştirilmiştir. Pota olarak alaşımsız çelik pota kullanılmıştır. Sıvı borlama işlemi 1000°C sıcaklıkta 1 saat süreyle bekletilerek uygulanmıştır. Pota soğuduktan sonra katılaştıran sıvı faz kırılıp içerisindeki altlık numunler çıkartılmıştır. Borlama işlemi sonrasında tahmini 40

mikron bor tabakası oluşumu muhtemeldir. A grubu (AISI 430) ve B (Borlama işlemi uygulanan AISI 430) grubu numuneler kıyaslanarak, 430 paslanmaz çelik altlığa yapılan borlama işleminin etkisi araştırılmıştır.

#### **4.4.4. Raman spektrometre analizi**

Moleküle yönlendirilen yüksek güçteki monokromatik ışınla etkileşime girmesiyle absorbe edilmeyen ışık saçılır. Temelde meydana gelen saçılma olaylarını inceleyecek olursak; numuneden saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisine eşit ise Rayleigh (elastik) saçılma, molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır ise Raman saçılması (elastik olmayan) olarak tanımlanmıştır. Bir başka tanımla ramanda saçılan ışığın enerjisi molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisine oranla oluşan fazlalık veya azlık; ışık ile etkileşime giren molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadırdır. Bu sayade Raman saçılmalarından moleküllerin titreşim enerji düzeyleri tespit edilebilmektedir. Bu metod Raman spektroskopisi olarak isimlendirilmiştir. Başka bir ifadeyle molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna oranla saçılan ışığın dalga boyu arasında oluşan farklar yani raman kaymaları ölçülerek inorganik ve organik malzemelerin moleküler içerikleri tespit edilebilmektedir [65, 66].

İnterkonnektör altlık malzeme AISI 430 paslanmaz çelik plakada Raman analizi yapılarak oluşması muhtemel fazlar tespit edilmiştir. Raman analizi, borlama işlemi yapılmış altlığa sahip B grubu numuneler ile borlama işlemi yapılmamış altlıklar kullanılan A grubu numunelerine yapılmıştır. Buradaki amaç hem yapılan borlama işlemi sonucunda oluşan fazları tespit etmek hemde borlama işlemi yapılmayan altlıkta yüksek sıcaklık etkisiyle meydana gelen fazları belirleyerek; yapılan borlama işleminin etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan analizler Sakarya Üniversitesi KARMER-Karakterizasyon Merkezi'nde bulunan Kaiser Raman RXN1 marka Raman Spektroskopisi'nde yapılmıştır.

#### **4.5. Altlıklar ile Conta Malzemelerinin Birleştirilmesi**

##### **4.5.1. Kaplama için cam tozu hazırlanması**

Kaplanacak cam tozlarının hazırlanması için; her bir bileşim için hazır olan -25µm cam tozları kullanılmıştır. Gezegenel değirmen kullanılarak cam tozları nano boyuta düşürülmeye çalışılmıştır. 10 gr toz için 30+30 dk boyunca 700 devirde uygun sayıda çelik bilyeler yardımıyla boyut küçülme işlemi yapılmıştır. Boyut küçültme işlemleri sonrasında tozlar; -10µm elekten geçirilmiştir. İşlem sonrası elde edilen neredeyse nano boyuttaki cam tozları çamur metoduyla kaplamaya uygun hale getirilmiştir.

##### **4.5.2. Kaplama öncesi altlıkların hazırlanması**

Hazırlanan altlıklar kaplama işlemi öncesinde (etil alkol ortamında) ultrasonik temizleyicide temizlenmiştir. Bu sayede numuneler yüzeyinde var olan kir, yağ, pislik vb. kaplamayı olumsuz etkileyecek etmenler yok edilerek yüzey kalitesi artırılmıştır.

##### **4.5.3. Kaplama metodu ve kullanılan teknikler**

Numunelerin kaplamasında çamur metodu (slurry method) seçilmiştir. Bu metotta sıvı çözücü (iyonize edilmiş su, aseton, etilalkol vb.) içerisine çözülmek istenen katı toz parçacıklar ilave edip karıştırılmasıyla kaplama çamuru elde edilebilir [50, 58]. Çamur metodu için 50 mg cam tozunu yaklaşık 50 µl aseton içerisinde çözeltiye alarak 430 paslanmaz çelik plakaları kaplanmıştır.

Deneyde kullanılan kaplama çamurunda çözücü olarak %99 saflıkta aseton kullanılmıştır. Aseton içerisine belirli oranda ilave edilen kaplama tozları (10 ml = 1

gr) manyetik karıştırıcıda; aseton içinde çözünüp homojen bir yapı oluşturana dek karıştırılmıştır. Aseton içerisinde fiziksel olarak çözüldürülmeye çalışılan cam tozları -10 µm elekten geçirilmiş nano boyuttaki tozlardır.

Kaplama çamuru, daldırma tekniği ve spin kaplama tekniği olmak üzere 2 farklı teknikte pürüzlü (kuşlama işlemi uygulanmış) ve pürüzsüz (herhangi bir işlem uygulanmamış yani parlak yüzeyle) haldeki 430 paslanmaz çelik altlıklara kaplanmıştır.

Daldırma tekniği (Dip coating) ile kaplama; altlık numuneler cımbızla köşelerinden tutulup, beher içindeki çamur banyosuna dik bir şekilde daldırılıp çıkartılma prensibiyle uygulanmıştır.

Spin kaplama tekniği (Spin coating) ile kaplama; Bunun için basit bir düzenek tasarlanmıştır. Düzenekte döndürme hareketini DC akımla çalışan küçük bir motor sağlamaktadır. Numunenin yerleştirildiği kapağın tabanı mıknatıslı magnetle desteklenmiştir. AISI 430 paslanmaz çeliğin mıknatısla özelliği kullanılarak numuneler magnetli kapak içinde kolayca sabitlenmiştir. Güç kaynağı olarak 1.5V'luk pil kullanılmıştır. Devir ölçümleri DT-2234C marka cihazla yapılmıştır. Spin kaplama tekniğinde; altlık numunelerin tam orta noktasına şırınga yardımıyla alınan 5ml kaplama çamuru damlatılarak, 30sn boyunca döndürme işlemi uygulanmıştır. Kaplama devri her bir numune için 230 RPM referans alınmıştır.



Şekil 4.8. Spin kaplamada kullanılan basit düzenek



1,5V pil ile serbest dönüş devri RPM



AISI 430 altlık ile dönüş devri RPM

Şekil 4.9. Spin kaplamada kullanılan basit düzenek RPM devir ölçümü

#### 4.5.4. Kaplama sonrası kurutma işlemi

Kaplama sonrası tüm numunelere aynı şartlar altında kurutma ve ısıl işlem uygulanmıştır. Kurutma aşamasında numuneler, etüvde 75 °C- 15 dk bekletilerek asetonun tamamen buharlaşması sağlanmıştır. Bu sayede ısıl işlem öncesinde conta tozları altlık yüzeyine mekanik bağla bağlanmış hale getirilmiştir.

#### 4.5.5. Kurutma sonrası ısıl işlem (kristalizasyon aşaması)

430 paslanmaz çelik altlıklara daldırma ile cam conta tozları kaplanmış ve kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından kaplanmış altlıklara elektrikli fırında 7°C/dk ısıtma hızıyla 1000 °C 1saat bekletilerek ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının belirlenmesinde ısı mikroskop verilerinden edilen yumuşama (softening) sıcaklığı ve DTA eğrilerinden faydalanarak tespit edilen kristalizasyon (Tc) sıcaklıkları göz önünde bulundurulmuştur. Bu sayede, 430 paslanmaz çelik altlık üzerindeki cam tozlarının yumuşayarak yüzeye yapışması ve cam-seramik dönüşümünün gerçekleşmesi amaçlanmıştır.

#### 4.5.6. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) conta-altlık arayüzey incelemesi

Katı numune yüzeyine yüksek enerjye sahip elektron demeti yönlendirilerek tarama işlemi yapılır. Elektron demeti ile numune arasında meydana gelen etkileşim

sonucunda oluşan geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, x-ışınlarını verileri dedektörler tarafından algılanarak bilgisayar sisteminde işlenir. Bunun sonucunda numunenin üzey topografyası ve numune bileşimi hakkında veriler elde edilebilir [67]. SEM cihazı sayesinde malzemelere uygulanan katkıların malzemede meydana getirdiği faz değişiklikleri ile metal-metal, iletken-yarı iletken, yarı iletken-yarı iletken tabakaların temas özelliklerini incelemek mümkündür. Ayrıca malzemenin kristal yapısını ve malzemede ki kristallerin tane boyutunuda görsel olarak incelemeye olanak sağlar. Malzemelerden toz ya da bulk halde yüzey veya kesitten 5-500.000 arasında yüksek büyütmelede görüntü alınabilir [38, 68].



Şekil 4.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobuna bütünleşmiş çalışan bir enerji dağılım spektrometre (EDS) dedektörü sayesinde incelenecek numune üzerindeki elementlerin kompozisyonunu tanımlanabilir. Temel prensip olarak numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilir ve açığa çıkan x ışınları elektronik alıcılar tarafından algılanarak analiz işlemi gerçekleştirilir. EDS analizinin çeşitli teknikleri vardır. EDS nokta veya çizgi analizi numune yüzeyindeki element dağılımı seçilen çizgi boyunca veya noktaya göre % olarak verir. EDS haritalama analizinde ise seçilen alandaki elementlerin dağılımını % olarak verir. Ayrıca seçilen alana için, alandaki elementlere renk ataması yapılarak alınan görüntü renklendirilebilmektedir [69].

İnterkonnektör malzeme üzerine kaplanan conta bileşimlerinde, AISI 430 çelik altlık ve cam-seramik conta malzemesinin arayüzey görüntülerinin elde edilmesi ve birleşme arayüzeyinde meydana gelen kimyasal olayların elementler bazında



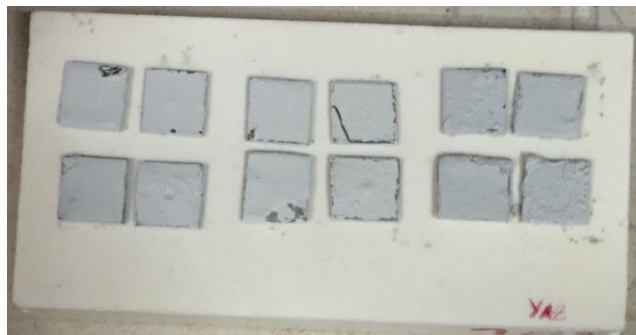
dağılımını incelememize olanak sağlamaktadır. Bu amaçla deneyde SEM ve EDS çizgi analizi tekniğinden sıkça faydalanılmıştır. Fırından alınan 1mm'lik numunelerin; bir kesitleri çelik yüzeyindeki oksit tabakası kalkana kadar zımparalanarak SEM incelemesi için uygun hale getirilmiştir. Numune ara yüzeyleri (Cam-seramik-AISI 430) SEM 'de incelenerek elde edilen veriler kaydedilmiştir.

#### 4.5.7. Üretilen numuneler ve kodları

Deneysel çalışma boyunca A ve B grubu olmak üzere 2 ana grupta numune üretilmiştir. Her iki grupta A1, A2 ve A3 cam bileşimleriyle kaplanmıştır. A gurubu numuneler pürüzlü (kumlama işlemi uygulanmış) ve pürüzsüz (yüzey işlemi uygulanmamış yani parlak yüzeye sahip) 430 paslanmaz çelik altlıklara daldırma tekniği ve spin kaplama tekniği uygulanarak kaplanmıştır. Bu numuneler kendi arasında kumlama etkisi ve kaplama tekniği etkisiyle ilgili kıyaslamalar yapılmıştır.

Tablo 4.4. A grubu numune kodları

A GRUBU											
Yüzeyi Pürüzlendirilmiş (K)						Yüzeyi Pürüzlendirilmemiş (P)					
Daldırma			Spin			Daldırma			Spin		
A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3
DK1	DK2	DK3	SK1	SK2	SK3	DP1	DP2	DP3	SP1	SP2	SP3



Şekil 4.11 A Grubu kurutma işlemi sonrası kaplanmış numuneler

B grubu numune altlıklarının hepsine sıvı borlama işlemi yapılmıştır. Altlıkların bir kısmına kaplamadan önce, 900 °C 2 saat ön oksidasyon işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4.12. Borlama öncesi 900°C'de 2 saat ön oksidasyon yapılan altlıklar

B grubu altlıklarının tümü daldırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Çünkü bazı numunelerde ön oksidasyon ve borlama işlemleri sonrasında yüzey ve şekil bozuklukları görülmüştür. Bu numunelerin spin kaplanmasında yaşanan güçlüklerden dolayı daldırma tekniği tercih edilmiştir. B grubu numunelerde kendi içerisinde, ön oksidasyon etkisi ve kumlama etkisiyle ilgili kıyaslamalar yapılmıştır. Ayrıca, A grubu numunelerin bir kısmıyla kıyaslanarak sıvı borlamanın etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.5. B grubu numune kodları

B GRUBU (B)											
Yüzeyi Pürüzlendirilmiş (K)						Yüzeyi Pürüzlendirilmemiş (P)					
Ön oksitleme			-			Ön oksitleme			-		
A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3
OBK1	OBK2	OBK3	BK1	BK2	BK3	OBP1	OBP2	OBP3	BP1	BP2	BP3



Şekil 4.13. B Grubu kurutma işlemi sonrası kaplanmış numuneler

#### 4.6. Altlık Malzemenin Oksidasyon Davranışının İncelenmesi

KOYP interkonnektör malzeme olarak en çok tercih edilen crofer APU22 ve ona alternatif olarak deneysel çalışmalarda bulunduğumuz AISI 430 paslanmaz çeliğin

ıslıl işlem sıcaklıklarında oksitlenme davranışları incelenmiştir. 900 °C 2saat ön oksitlenme davranışı ve 1000 °C sıcaklıkta 1saat ıslıl işlem davranışı son olarak 900 °C 2 saat ön oksitleme işlemi uygulanmış numuneye 1000 °C sıcaklıkta 1saat’de ıslıl işlem yapılmıştır. Aşağıda ürünlerin üretim tablosu verilmiştir. Buna göre toplamda 9 adet numunenin SEM’de ara yüzeyleri incelenmiştir.

Tablo 4.6. C grubu numune kodları

C GRUBU								
Crofer APU22			AISI 430					
Yüzeyi Pürüzlendirilmemiş			Yüzeyi Pürüzlendirilmiş			Yüzeyi Pürüzlendirilmiş		
900°C	1000°C	900°C	900°C	1000°C	900°C	900°C	1000°C	900°C
		+			+			+
		1000°C			1000°C			1000°C

#### 4.7. Altık-Conta Bağ Mukavemetinin Ölçülmesi

İnterkonnektör akım toplayıcı ile sızdırmazlık contaları arasındaki bağ mukavemetinin ölçülmesi için deneyler yapılmaktadır [50]. Deneysel çalışmada 20x20x1 mm boyutlarında kesilen AISI 430 paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. İki çelik plaka arasına spin kaplama tekniği yardımıyla 0,5 mm kalınlığında kaplama çamuru kaplanarak sandviç paneller üretilmiştir.

Tablo 4.7. D grubu numune kodları

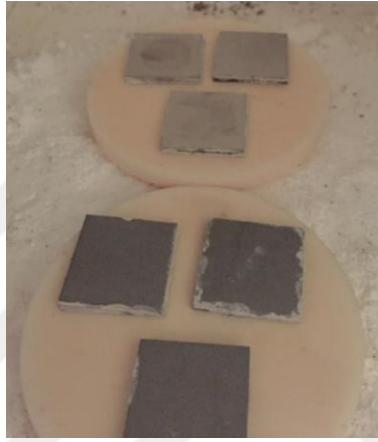
D GRUBU					
AISI 430 Sandviç Paneller					
A1 conta malzemesi		A2 conta malzemesi		A3 conta malzemesi	
Pürüzlü	Pürüzsüz	Pürüzlü	Pürüzsüz	Pürüzlü	Pürüzsüz



Şekil 4.14. ıslıl işleme hazır kaplanmış sandviç panel



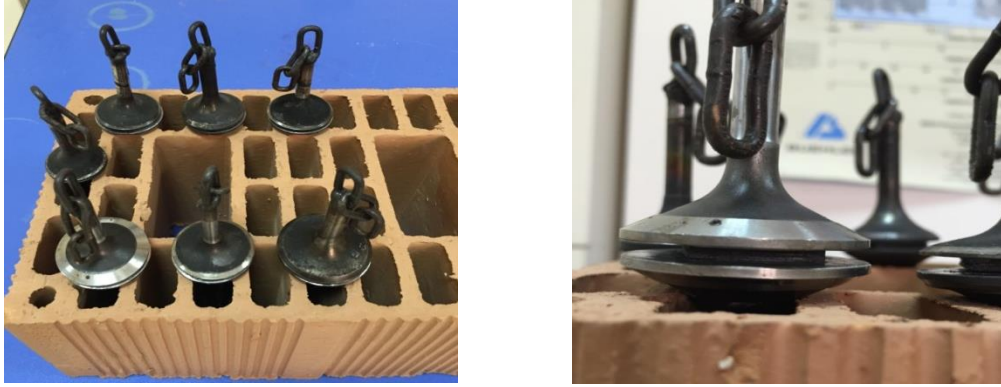
Şekil 4.15. Isıl işlem sonrası sandviç panel



Şekil 4.16. Pürüzlü ve pürüzsüz (parlak) numunelerin ısıl işlem öncesi görüntüleri

Üretilen bu panellere 1000 °C de 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemlili sandviç paneller yüzeyleri asetonla temizlenmiş çekme aparatlarına epoksi yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılmıştır. Epoksi yapıştırıcının kürleşmesi için 150 °C 2 saat etüvde bekletilmiştir. Epoksi yapıştırıcının 20x20mm<sup>2</sup> alandaki yapıştırma kuvvetinin ölçmek amacıyla bir adet referans numune hazırlanmıştır.

Çekme cihazı bağlantı aparatı olarak uygun boyuta motor sibobu kullanılmıştır. Siboplar çekme cihazı ağız açıklığına uygun olarak kesilmiş ve kesilen uçlarına yanıl kuvvetleri engellenmek amacıyla bakla zincir kaynatılarak özel aparatlar yapılmıştır.

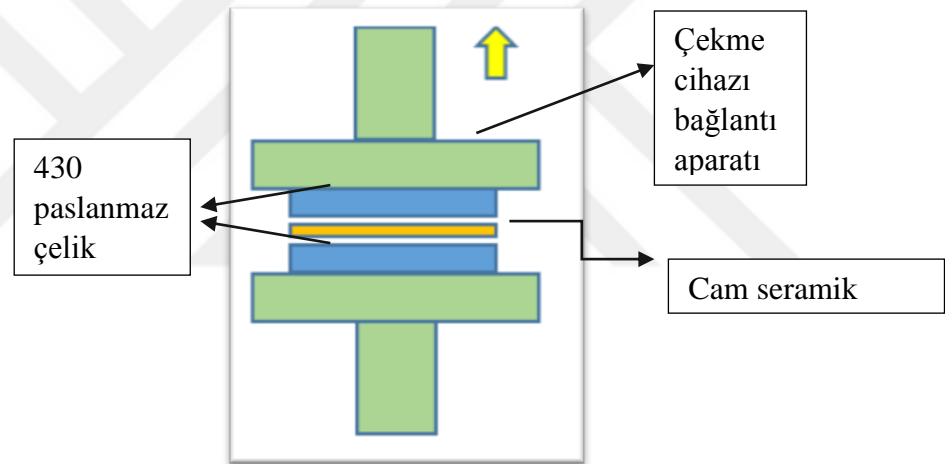


a-) Evüvde 150°C'de 2 saat sonrası numuneler

b-) Çekme testi için hazır sandviç paneller

Şekil 4.17. Aparatla birleştirilmiş çekme numuneleri

Dartek marka çekme cihazında ön yüklemesi yapılmadan çekme testi uygulanarak sonuçları kaydedilmiştir.



Şekil 4.18. Çekme testi için hazırlanan aparatların yapısı

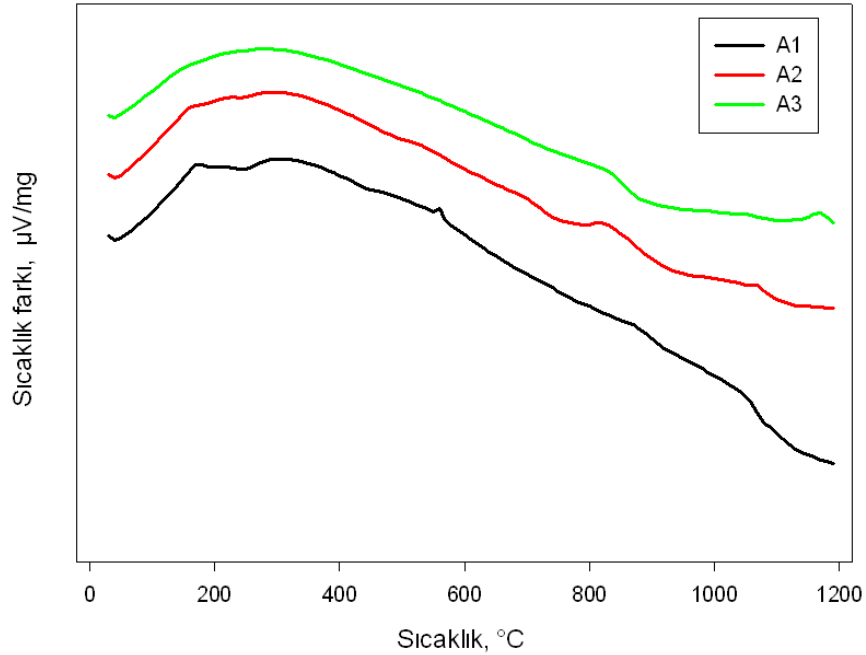
Test verilerinde her bir numuneden 3 adet üretilerek ortalamaları alınmıştır. Her bir bileşim kendi arasında yüzeyi pürüzlü- pürüzsüz olarak kıyaslanarak kumlamanın yapışmaya etkisi incelenmiştir. Bu sayede elde ettiğimiz veriler tam güvenilir olmasada, kumlamanın sayısal değerlerle farkını ortaya koyacak niteliktedir. Çekme testinden elde edilecek sayısal değerler sadece bu çalışmada, aynı şartlar ve koşullar altında hazırlanmış numunelerin arasında farkı anlamada yardımcı olabilir.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

### 5.1. Conta Malzemelerinin Karakterizasyonu

#### 5.1.1. DTA analizi

A1 ve A2 camlarının DTA analizleri aşağıda Şekil 5.1.'de verilmiştir. DTA eğrilerinde cam geçişi endotermik (ısı alan), kristalizasyon olayı exotermik (ısı veren) reaksiyonlarla meydana gelmektedir. Eğrilerin yukarı pikleri (exo up) her zaman exotermik reaksiyonları ifade etmektedir. Buna göre A1, A2 ve A3 camlarının cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve kristalizasyon sıcaklığı (T<sub>c</sub>) hesaplanmıştır.



Şekil 5.1. A1, A2 ve A3 cam bileşimi DTA grafiği

Her üç bileşimde 1000°C üstü sıcaklıklarda bile kristallenme olduğu görülmesine karşın; deneysel çalışmamızda 1000 °C'ye kadar meydana gelen kristallenme mekanizması önem arz etmektedir. KOYP kullanılması amaçlanan conta

malzemesinin cam-seramik yapıya dönüşüm işlemi, 430 paslanmaz çelik plakalar üzerine kaplanmış haldeyken yapılmış olması ve conta malzemesinin plaka üzerine yumuşayarak yapışması için yumuşama sıcaklığı (softening) göz önünde bulundurularak 1000 °C seçilmiştir.

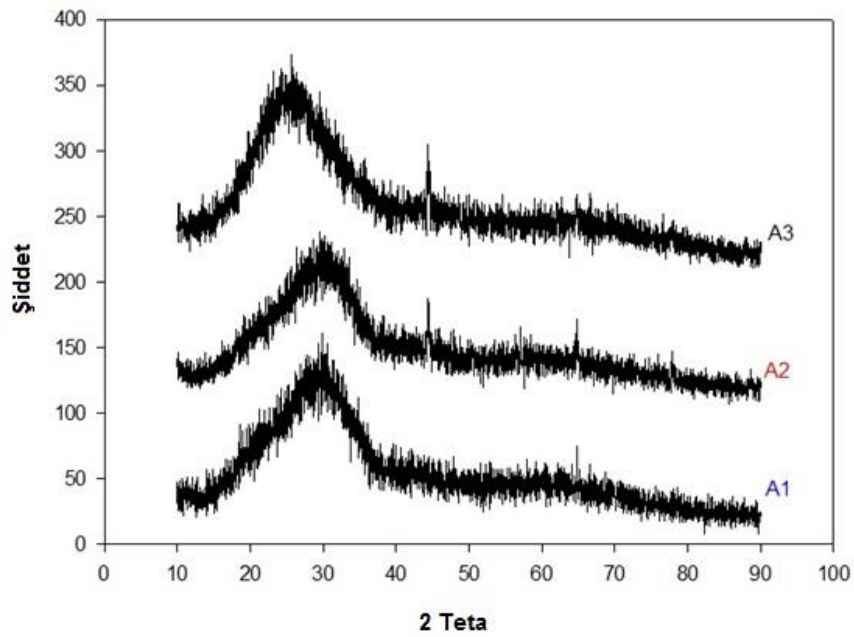
Tablo 5.1. A1, A2 ve A3 cam bileşimlerinin DTA eğrilerinden hesaplanan cam geçiş (Tg) ve kristalizasyon (Tc) sıcaklıkları

Cam	Tg (°C)	Tc (°C)
A1	770	870
A2	710	820
A3	860	960

Bileşimlerin DTA eğrileri kıyaslandığında; A2 bileşiminin A1 bileşimine göre cam geçiş sıcaklığının (Tg) daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 770°C’lerde olan Tg sıcaklığının 710°C’lere düşmesinde, A2 bileşimindeki katkısından kaynaklandığı görülmüştür. Ayrıca; amorf yapılı camdan, kristalin yapılı cam- seramik yapıya geçişi ifade eden kristallenme sıcaklığı da 870°C’den 820°C’ye düşmüştür. A3 bileşimin ana cam yapıcı oksit olan SiO<sub>2</sub> oranının yüksek, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O alkali oranının diğer bileşimlere göre düşük olması sebebiyle Tg ve Tc sıcaklıklarının diğer camlara oranla yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

### 5.1.2. XRD analizi

A1, A2 ve A3 camlarının XRD analizleri aşağıda Şekil 5.2.’de grafiksel olarak verilmiştir.

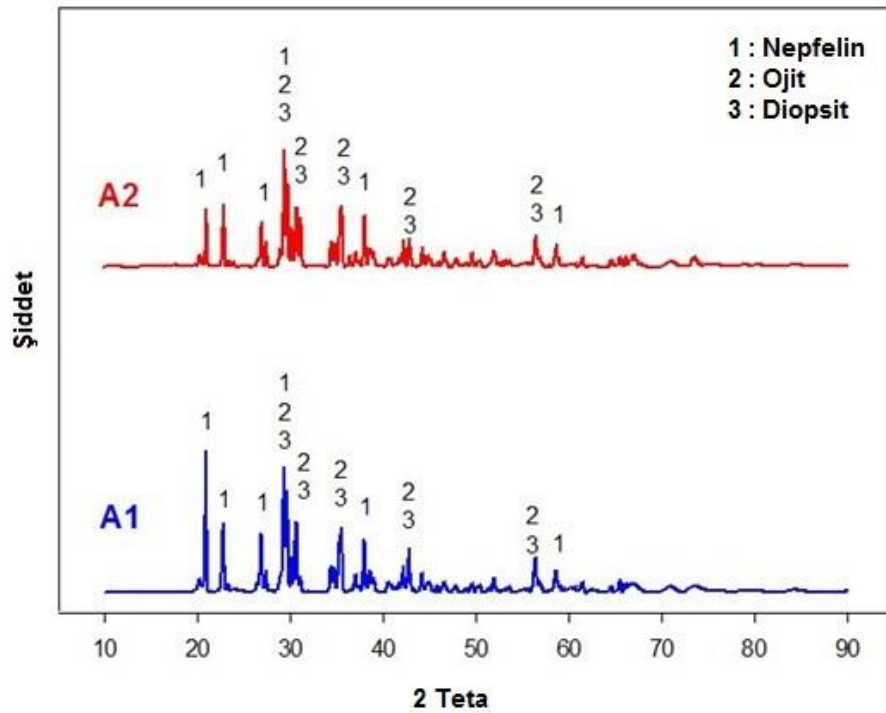


Şekil 5.2. A1, A2 ve A3 camların döküm işlemi sonrası XRD grafikleri

Şekilde görüldüğü üzere amorf yapıda olmaları tüm bileşimlerin tamamen camlaştığını göstermektedir. A1 ve A2 bileşimlerinin DTA eğrilerinden tespit edilen kristalizasyon sıcaklıkları ve ısı mikroskop verilerinden tespit edilen yumuşama (softening) sıcaklıkları göz önüne alınarak her iki bileşime 1000 °C 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır.

-25 µm altındaki cam tozlarının preslenmesi ile elde edilen contalarda uygulanan ısıl işlem sonucu camsı yapıdan kristalin yapıya geçiş olmuş ve cam- seramik oluşumu gerçekleşmiştir. Oluşan cam seramik yapıdaki fazların tespit edilmesi amacıyla tekrar XRD analizi yapılarak 1000 °C 1 saat ısıl işlem sonucu kristallenen fazlar tespit edilmiştir.





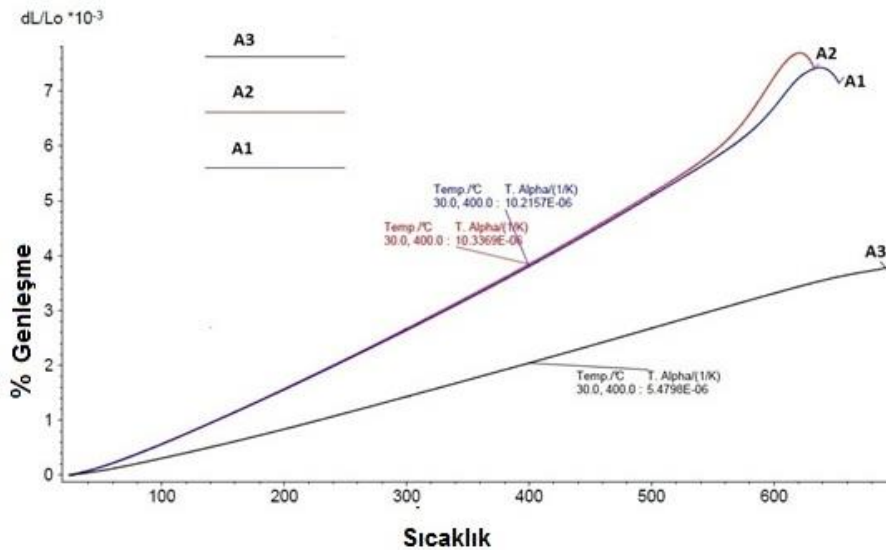
Şekil 5.3. A1 ve A2 cam- seramik numunelerin 1000 °C'de 1 saat ısıl işlem sonucu oluşan fazlar

A1 ve A2 conta bileşimlerine uygulanan ısıl işlem sonrası oluşan cam-seramik yapıda Nefelin  $[\text{Na}_{6.8}(\text{Al}_{6.3}\text{Si}_{9.7}\text{O}_{32})]$ , Ojit  $[\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)]$ , Diopsit  $[\text{Mg}_{0.964}\text{Fe}_{0.036}(\text{Ca}_{0.94}\text{Na}_{0.06})(\text{Si}_2\text{O}_6)]$  fazlarının olduğu tespit edilmiştir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  cam-seramik dönüşüm aşamasında yüksek demir içeriğine sahip bazaltlardan elde edilen camdaki ilk kristalin yapıdır, diğer fazlar da kristalize olur ve literatürde bu kristalin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) üzerinde büyüme olduğu belirtilmektedir [8, 70]. 600-650 °C'de manyetit çekirdeğinin başlangıç safhasında, cam yapıdaki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarından manyetit kristalleri oluşur. 700 ° C'den sonra, manyetit yapıya  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi diğer kasyonlarda katılır ve Ojit ile Diopsit gibi diğer kristal fazlar oluşur [71]. Ojit ve Diopsit bazalt esaslı cam seramikler için karakteristik fazlardır [72, 73]. Bazalttaki Mg ve Ca oksitlerin büyük bir kısmı Ojit ve Diopsit kristallerine katılmıştır. Genel olarak, bu fazlar 800 ° C'nin üzerinde etkili bir şekilde kristallenir [74, 75]. Bu kristaller, CAS ve CMAS cam-seramik sistemlerinde yoğun olarak görülen kristal yapılarıdır [76].

### 5.1.3. Termal genleşme analizi

A1, A2 ve A3 camlarının termal genleşme analizleri aşağıda Şekil 5.4.'de verilmiştir. Cam bileşimlerinin termal genleşme katsayısı hesaplanırken; 400°C'deki genleşme değeri referans alınmıştır. Buna göre; A1 bileşimi için ( $10,2157 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ve A2 bileşimi içinse ( $10,3369 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler conta malzemesi olarak kullanılmaya uygun değerlerdir. Cam-seramik conta ( $10 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ile interkonnektör malzeme ( $\sim 11 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) arasındaki termal genleşme katsayısında (CTE) farklılık olması durumunda bağlanma mukavemetinde azalmayla birlikte fiziksel hasar oluşabilmektedir [42]. Ayrıca cam-seramik contanın CTE değerinin diğer KOYP bileşenleri ile gerilim oluşturmaması için bileşenler ile arasındaki fark  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  den büyük olmaması gereklidir [39, 54].



Şekil 5.4. Cam bileşimlerinin termal genleşme grafikleri

A3 bileşiminin termal genleşme katsayısı 400 °C'de  $5,4798 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değer conta malzemesi olarak kullanılmaya uygun bir değer olmadığı için deneysel çalışmanın sonraki aşamalarında üzerinde durulmayacaktır.

A1 ve A2 bileşimlerinin termal genleşmeleri birbirine yakındır. Her ikisinin kimyasal bileşimleri göz önünde bulundurulduğunda aralarındaki tek fark A2 bileşiminin

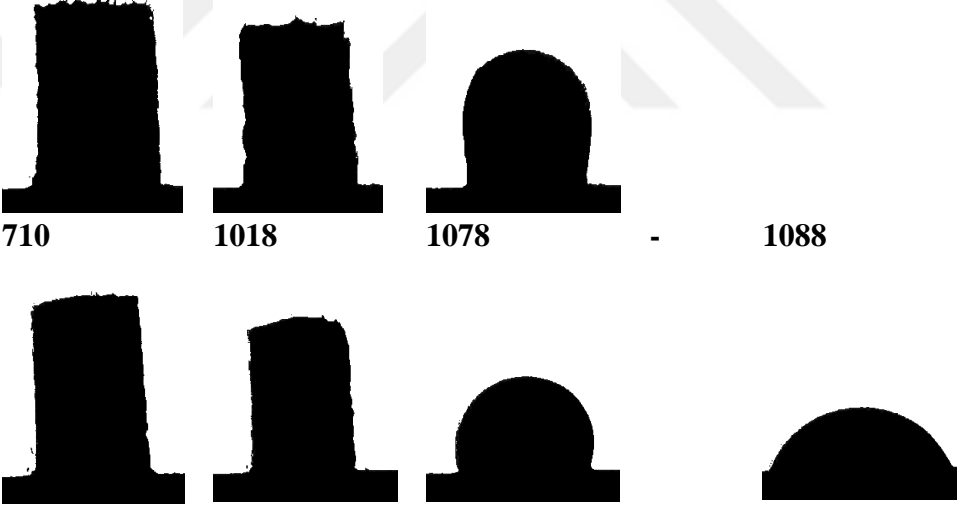
içindeki %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısıdır. Literatürde bor katısının termal genişmeyi arttırıcı etki yaptığına benzer çalışmalarda yer verilmektedir [39, 77].

#### 5.1.4. Isı mikroskop analizi

A1 ve A2 camlarının DTA analizleri aşağıda Şekil 5.1.'de verilmiştir. Isı mikroskop yardımıyla cam bileşimlerinin sinterlenme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, küre sıcaklığı, yarım küre sıcaklığı ve erime sıcaklığı tespit edilebilmektedir. Toz halde cihaza konan numunelerin 2 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar hacimsel ve boyutsal değişimleri görüntülenebilmektedir.

Tablo 5.2. Isı mikroskop test sonuçları

Bileşim Kodu	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Yumuşama sıcaklığı (°C)	Küre sıcaklığı (°C)	Yarım küre sıcaklığı (°C)	Erime sıcaklığı (°C)
A1	744	1090	1114	-	-
A2	710	1018	1078	-	1088



Cihazda çift numune (A1 ve A2) aynı anda test edildiğinden A2 numunesinin erime sıcaklığına ulaştığında cihaz kendini otomatik olarak kapatmıştır. Bu nedenle A1 cam bileşiminin erime sıcaklığı tespit edilememiştir. Her iki numunenin küre formundan eriyik forma geçişi hızlı olduğundan yarım küre sıcaklıkları tespit edilememiştir.

Deneysel çalışmamızda, KOYP conta malzemesi üretimi amaçlandığından ve conta malzemesinin KOYP pili çalışma sıcaklıklarında yumuşayarak interkonnektör arası

sızdırmazlığın sağlanması beklenmektedir. Buna göre conta malzemesi olacak bileşimin yumuşama (softening) sıcaklığı önemli bir kıstas olarak değerlendirilmiştir. Conta malzemesi yumuşama sıcaklığında interkonnektör malzeme (AISI 430) yayılarak iyi bir yapışma göstermesi amaçlanmıştır [8, 59].

Cam bileşimlerimizde ana bileşen olarak %60 oranında bazalt kullanılmıştır. Bazalt belirli oranlarda  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  içermektedir. Her ne kadar ilave oksitler kullanılarak conta bileşimi modifiye edilebilme imkânı sağlansa da modifiye kısıtlı ölçüde yapılmıştır.

A1 ve A2 bileşimleri kıyaslandığında; A2 bileşimindeki %5  $\text{B}_2\text{O}_3$  katkısının ısı mikroskop verilerine göre tüm sıcaklık değerlerinde düşüşler meydana getirdiği görülmüştür. Her ne kadar bor ilavesiyle 1090 °C olan yumuşama sıcaklığı 1018 °C'ye düşürülmüş olsa da bu değer conta malzemesi için yüksek bir değerdir. 1000 °C altına düşülmesi amaçlanmış olsa da başarılı olunamamıştır.

DTA verilerinden elde edilen kristalizasyon sıcaklıkları 800 °C üstünde ve yumuşama sıcaklıklarının 1000 °C ye yakın değerler olmasına bağlı olarak deneysel çalışmalarda ısı işlem sıcaklığı olarak 1000 °C uygun görülmüştür. Ayrıca interkonnektör malzeme olarak tercih edilen AISI 430 paslanmaz çeliğin 1000 °C sıcaklıkta kullanılabilirliği araştırılması amaçlanmıştır.

## **5.2. Altlık -Conta Arayüzey Karakterizasyonu**

### **5.2.1. Altlık malzemenin yüzey pürüzlüğü ölçümü**

AISI 430 paslanmaz çelik altlıkların beş farklı noktadan alınan alınan değerlerin ortalaması alınarak yüzey pürüzlülük katsayısı  $R_a$  değeri hesaplanmıştır. Buna göre; Kumlama işlemi yapılan yüzeyi pürüzlendirilmiş altlıklar (K), yüzeyi pürüzlendirilmemiş pürüzsüz (P) kodlarıyla tanımlanmıştır. Buna göre  $R_a$  ortalama değeri pürüzlü altlıklar için 4.397  $\mu\text{m}$ , Pürüzsüz altlıklar için ise 0.100  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Pürüzlü altlık  $R_a$ / Pürüzsüz altlık  $R_a$  oranlarsak 43.97 değeri elde edilir.

Buda yaklaşık kumlama işlemi yapılan altlıkların yüzey pürüzlülüğün; kumlama işlemi yapılmayanlara oranla 44 kat fazla olduğu tespit edilmiştir.

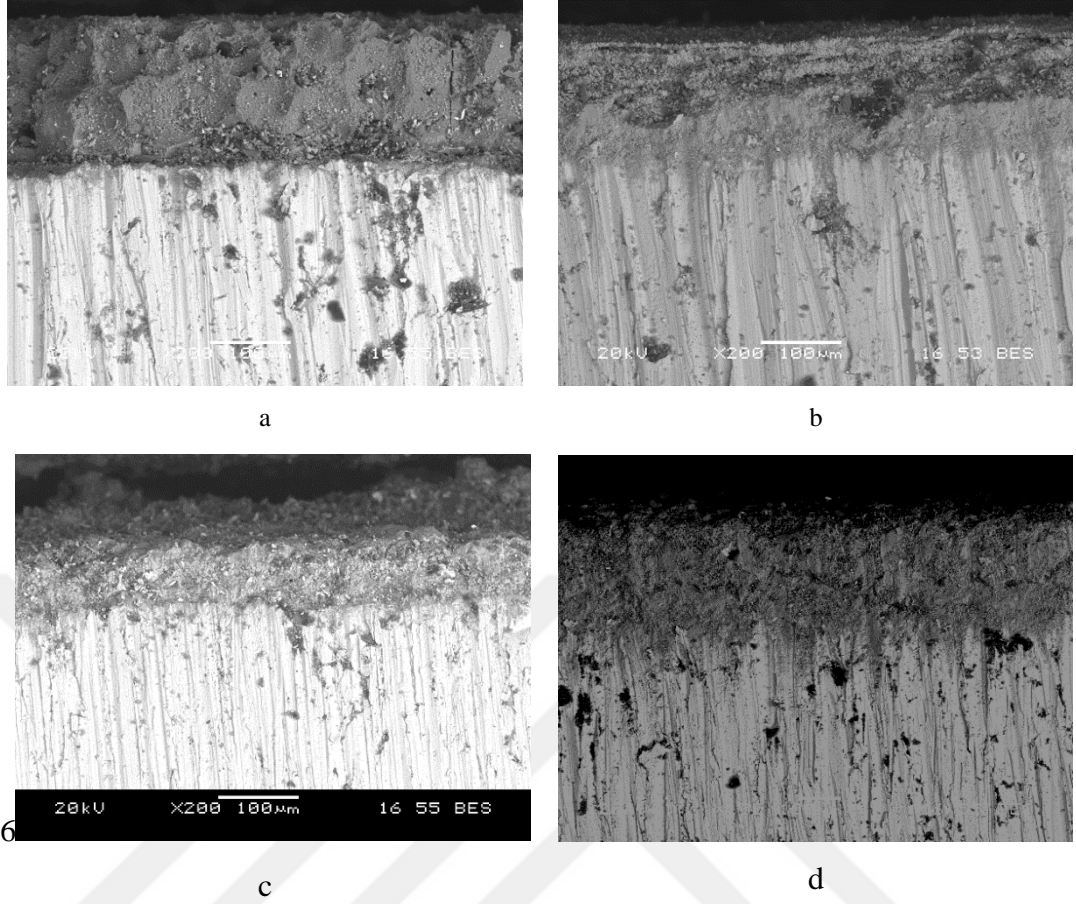
Tablo 5.3. Pürüzlü ve pürüzsüz altlıkların Ra değeri ölçüm tablosu

Ra K1	Ra K2	Ra K3	Ra K4	Ra K5
4.522 $\mu\text{m}$	4.200 $\mu\text{m}$	4.156 $\mu\text{m}$	4.587 $\mu\text{m}$	4.522 $\mu\text{m}$
<b>Ra K ort. = 4.397 <math>\mu\text{m}</math></b>				
Ra P1	Ra P2	Ra P3	Ra P4	Ra P5
0.113 $\mu\text{m}$	0.090 $\mu\text{m}$	0.116 $\mu\text{m}$	0.091 $\mu\text{m}$	0.093 $\mu\text{m}$
<b>Ra P ort. = 0.100 <math>\mu\text{m}</math></b>				

## 5.2.2. SEM’de conta-altlık arayüzey incelemesi

### 5.2.2.1. Farklı kaplama tekniklerinin altlık-counta arayüzeyine etkisi

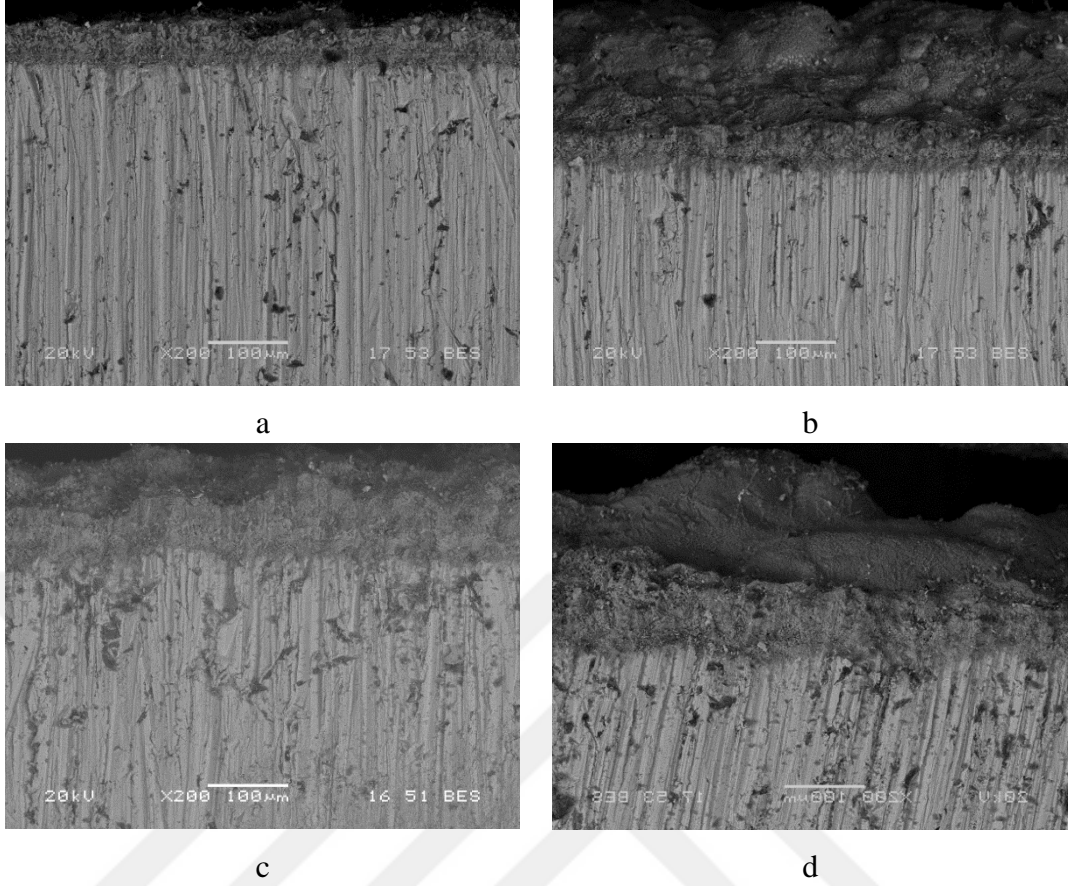
A gurubu numuneler arasında kaplama tekniğine göre; daldırma tekniği ve spin kaplama tekniği farkı incelenmiştir. Metal yüzeyine yapışmayı kuvvetlendirmek amacıyla metal atlıkların bir kısmına kumlama işlemi yapılarak kaplanacak yüzeyleri pürüzlendirilmiştir. Kumlama işlemi yapılmayan numune yüzeyleri parlak yüzeylerdir. Parlak yüzeyde ve pürüzlü yüzeyde kaplama yapılarak kumlama işleminin yapışmaya etkisi incelenmiştir.



Şekil 5.5. A1 bileşimli cam-seramik conta ve AISI 430 akım toplayıcı ara yüzeyi a) DP1, b) SP1, c) DK1, d) SK1

Kaplama tekniği olarak kıyaslama yapıldığında aralarında bariz fark tespit edilememiştir. Her iki teknik ile başarı bir şekilde kaplama işlemi yapılabilmektedir. Numunelerdeki kaplama kalınlıkları incelendiğinde daldırma tekniği kullanılarak yapılan kaplamalarda farklı kaplama kalınların göze çarparken; spin kaplama tekniği ile yapılan kaplama kalınlıkları birbirine yakındır.

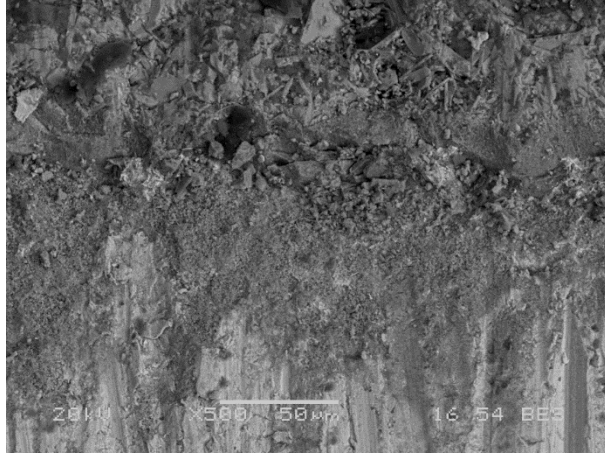
A1 ve A2 birleşimleri kullanılan yapılan kaplama numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerde 100 µm üzeri kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Bunun sebebi kaplanacak numune yüzeylerine eşit oranda damlatılan kaplama çamuru ve döndürme etkisidir. Uygulama kolaylığı açısından daldırma tekniği ile kaplama işlemi daha kolay bir işlemdir. Deneysel çalışmamızda kaplama kalınlığı farkı önemli bir kıstas olmaması sebebiyle kolaylıkla uygulanabilmektedir.



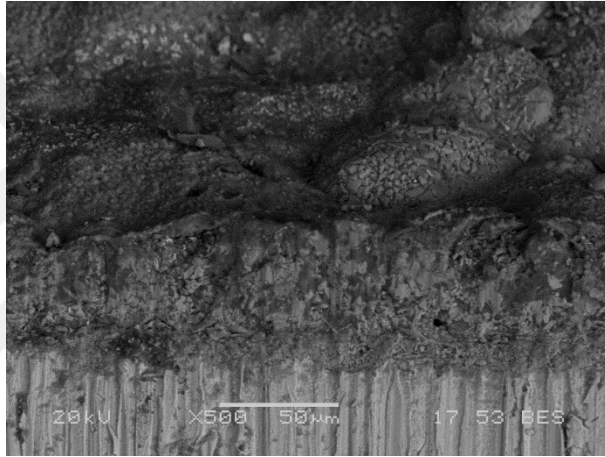
Şekil 5.6. Al bileşimli cam-seramik conta ve AISI 430 akım toplayıcı ara yüzeyi a) DP2, b) SP2, c) DK2, d) SK2

#### 5.2.2.2. Altlık-conta arayüzeyinde contanın yapışma davranışının incelenmesi

SEM görüntülerinde dikkat edilen asıl konu cam tozlarının 1000 °C sıcaklıkta sinterlenerek metal yüzeye bağ oluşturma davranışdır. Kaplama işlemi sayesinde mekanik bağla metal altlığa bağlanmış amorf yapıdaki cam tozları yüksek sıcaklık etkisiyle sinterlenip kristalize olarak cam- seramik yapıya dönüşmüştür. Hem cam-seramik dönüşümünün gerçekleşmesi hem de cam tozlarının yumuşayarak metal altlık yüzeyine yayılıp yapışması sağlanmıştır.



Şekil 5.7. DP1 Kumlamasız akım toplayıcı üzerine daldırma tekniği kullanılarak birleştirilen A1 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı

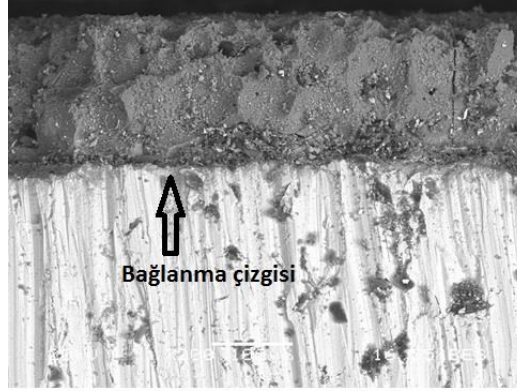


Şekil 5.8.SP2 Kumlamasız akım toplayıcı üzerine spin tekniği kullanılarak birleştirilen A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı

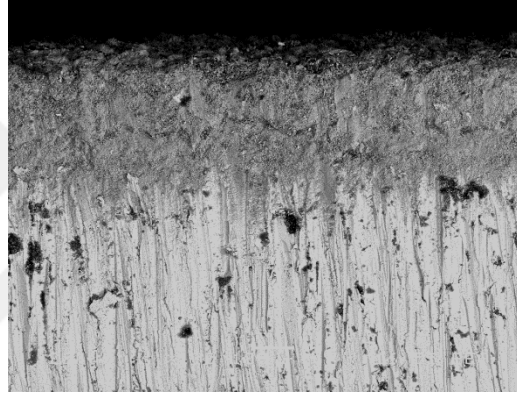
A1 ve A2 bileşimlerinin sinterlenme sıcaklıkları sırasıyla 770, 710°C; yumuşama sıcaklıkları ise 1090, 1018°C olarak tespit edilmiştir. Buna göre her iki bileşimde 1000 °C 1 saat yapılan ısıl işlem sonucunda; A2 bileşimin sinterlenme ve yumuşama sıcaklıklarının daha düşük olmasına bağlı olarak A1 bileşimine kıyasla daha iyi sinterlenme davranışı gösterdiği ve küçük taneli mikro yapı oluşturduğu görülmüştür. A1 bileşimin yumuşama sıcaklığının yüksek olmasına bağlı olarak iyi bir sinterlenme davranışı gösterememiş ve taneler arasında küçük mikro boşluklara rastlanmıştır. Mikro yapıda meydana gelen bu boşluklar conta malzemesinden beklenmeyecek bir oluşumdur. Metal altlıkla termal genişleme farklılıkları ve termal çevrimler sonucunda deformasyona uğrayıp bağlanmanın zayıf olduğu bölgelerden çatlama muhtemeldir.



### 5.2.2.3. Altlıklara yapılan kumlama işleminin arayüzeye etkisi

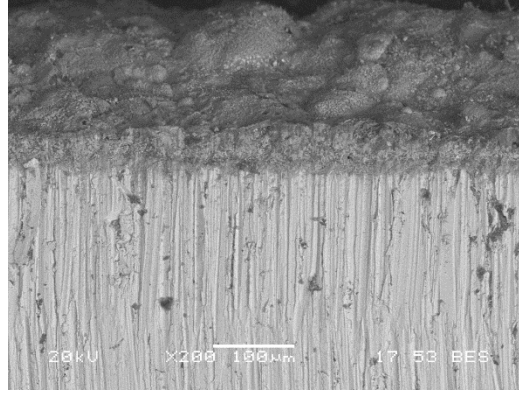


a

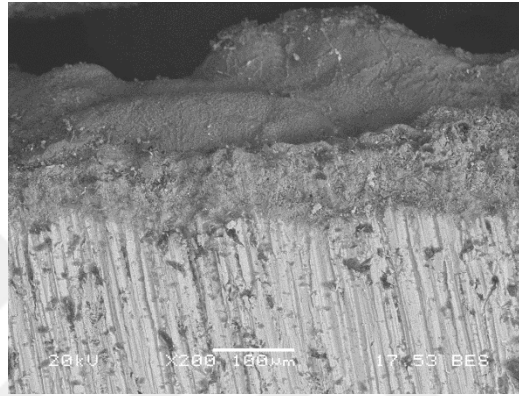


b

Şekil 5.9. Al conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) DP1, b) SK1



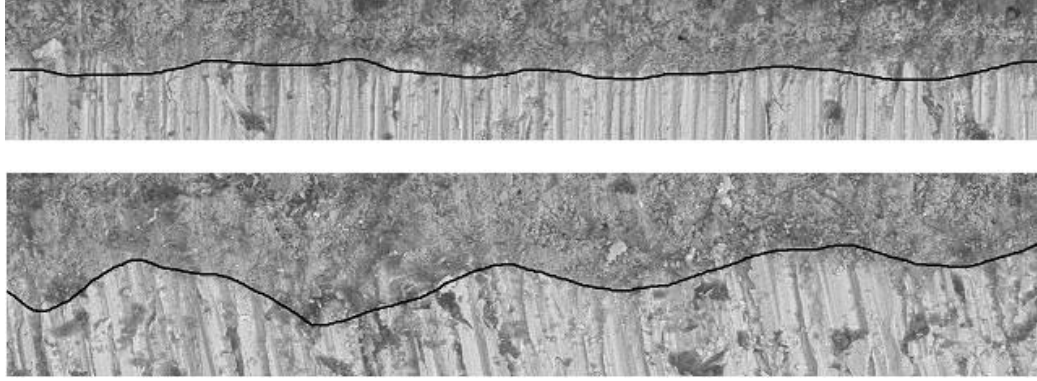
a



b

Şekil 5.10. A2 conta bileşiminin 1000 °C’de 1 saat bekletilerek yapılan ısıt işlemler sonrası SEM mikroyapısı a) SP2, b) SK2

Metal yüzeyine yapışmayı kuvvetlendirmek amacıyla metal atıkların bir kısmına kumlama işlemi yapılarak kaplanacak yüzeyler pürüzlendirilmiştir. Parlak yüzeyde ve kumlanmış yüzeyde kaplama tekniği farkı gözetmeksizin yapılan kaplamalar karşılaştırıldığında bağlanma çizgisinde farklılıklar görülmüştür. Her iki bileşimin pürüzsüz yüzeylere kaplanması sonucu bağlanma çizgisinin düz bir çizgi halinde olduğu, pürüzlü yüzeylerde ise dalgalı bir hal aldığı görülmüştür. Bu durum kumlama işleminde metal yüzeyine püskürtülen farklı boyuttaki kum tanelerinin yüzeyi aşındırarak oluşturduğu girinti- çıkıntılar sebebiyle meydana gelen pürüzlü yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.11. A2 bileşiminin pürüzsüz (parlak) ve pürüzlü (kumlanmış) altlıklarının bağlanma çizgisi incelemesi

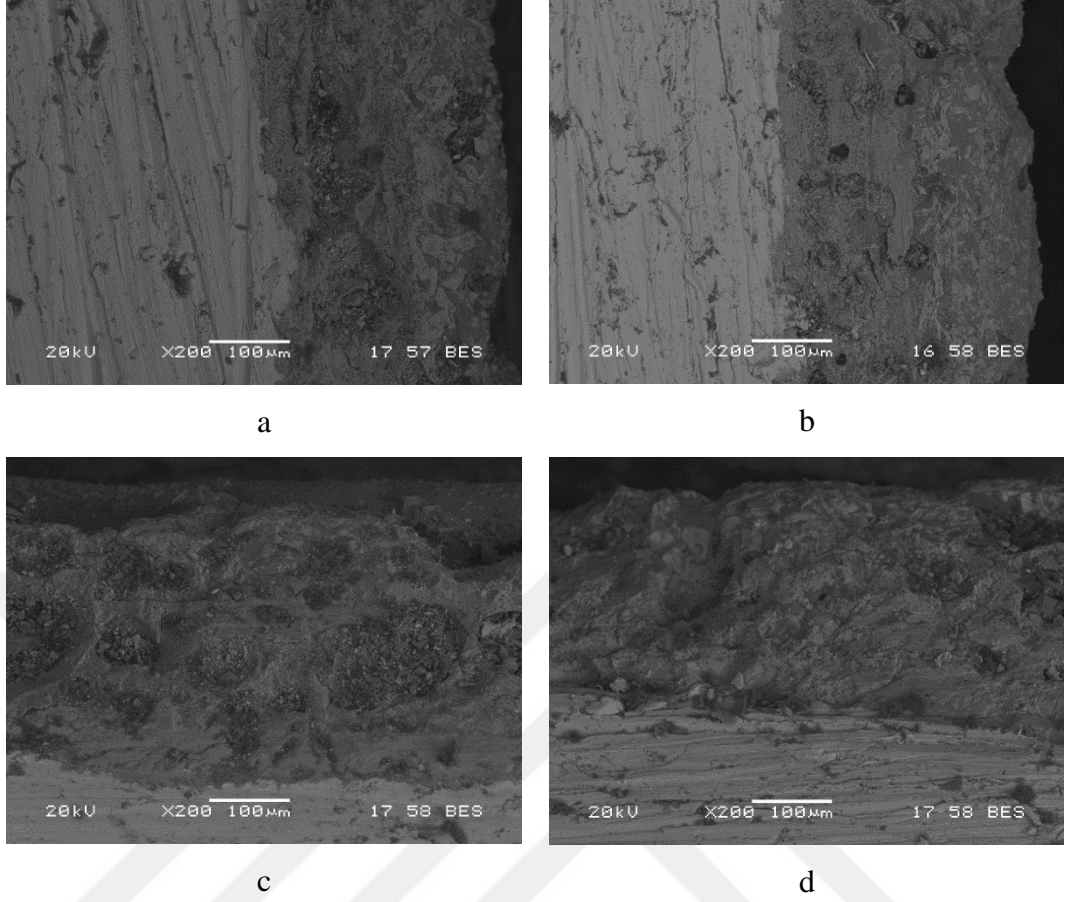
Bağlanma çizgisinde meydana gelen bu değişimler sonucu kumlamanın yapışmaya etkili bir parametre olduğu kanıtlanmıştır. SEM görüntüleri yapışma hakkında sadece görsel veriler sunmaktadır. Teoride elde edilen verilerin mekanik testler yapılarak sayısal verilere dönüştürmesi gerekmektedir. Bu amaçla iki pürüzlü yüzey arasına ya da iki parlak yüzey arasına conta bileşimi kaplanarak sandviç paneller üretilmiş ve bu panellere çekme testi uygulanarak her iki durumda yapışma mukavemeti ölçülmüştür.

### 5.2.3. SEM’de conta-borlanmış altlık arayüzey incelemesi

B grubu numuneler kumlama işlemi yapılmış (pürüzlü), kumlama işlemi yapılmamış (pürüzsüz), ön oksitleme yapılmış pürüzlü ve ön oksitleme yapılmamış pürüzsüz olmak üzere 4 ayrı grup halinde sıvı borlama işlemi yapılmıştır. Borlanmış yüzeylere A1 ve A2 conta bileşimleri kaplanarak SEM analizi yapılmıştır. Kendi aralarında ön oksitleme etkisi ve kumlama etkileri kıyaslanmıştır. A grubu numuneler kıyaslanarak borlama etkisi incelenmiştir.

#### 5.2.3.1. Borlanmış altlıklarda ön oksitlemenin arayüze etkisi

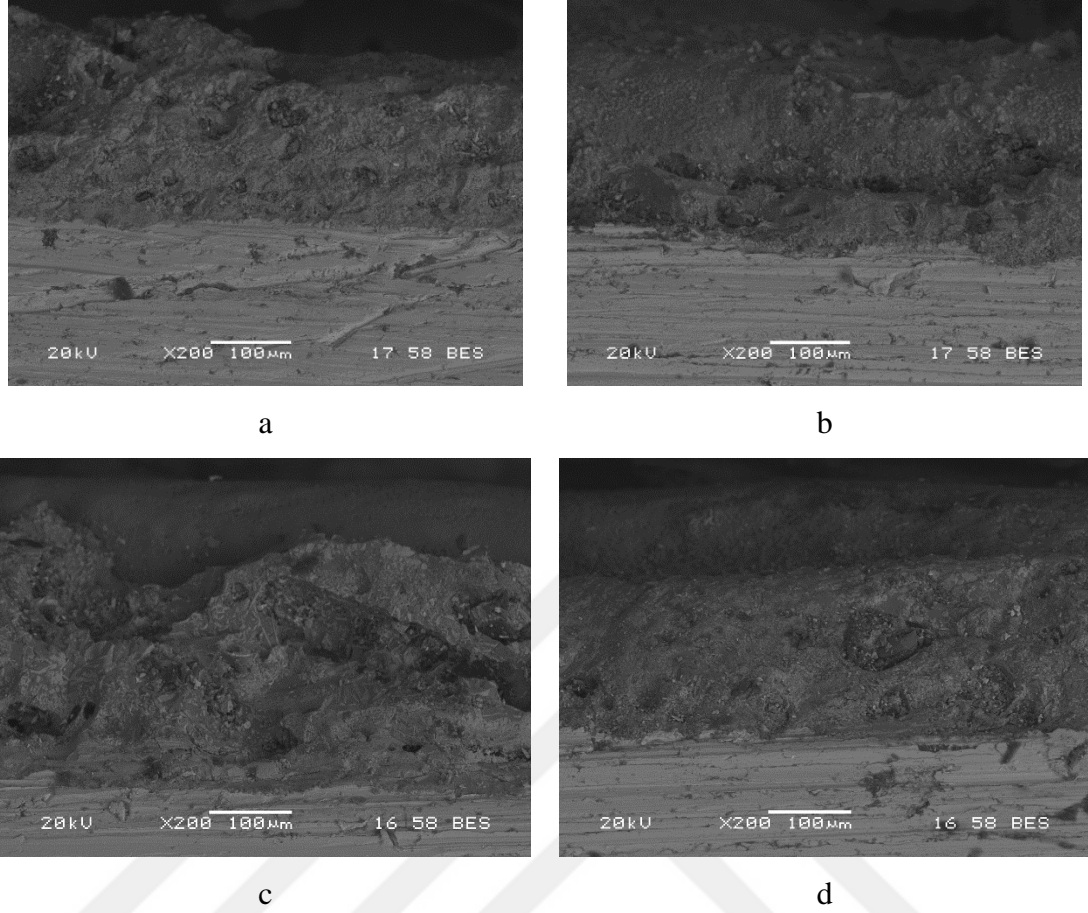
SEM görüntülerinin bu etkiyi açıklamada yetersiz kaldığı kanısına varılmıştır. Sadece SEM görüntülerinden hareketle her iki bileşimde ön oksitli borlanmış altlıkla başarıyla kapladığı görülmüştür. Aşağıda Şekil 5.12.’de numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.12. Ön oksitleme yapılmış borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı a) OBP1, b) OBK1, c) OBP2, d) OBK2

### 5.2.3.2. Borlanmış altlıklarda kumlama işleminin arayüze etkisi

Aşağıda Şekil 5.13.'de borlama işlemi uygulanan kumlanmış altlık numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



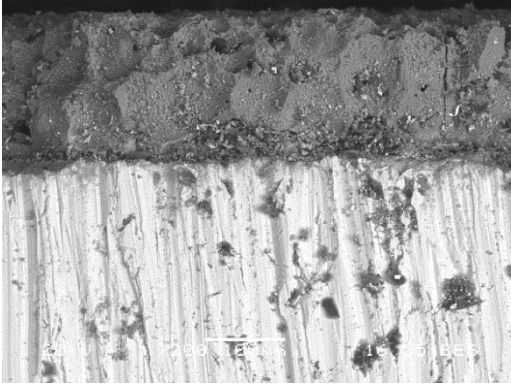
Şekil 5.13. Borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtma işlemi sonrası SEM mikroyapısı a) BP1, b) BK1, c) BP2, d) BK2

Altlıklara kumlama işlemi borlama işleminden önce yapıldığı için; borlama sonrası yapılan kaplamaya etkisi net olarak tespit edilememiştir. Ancak altlıkların borlama işlemi esnasında faydasının olduğu düşünülmektedir. Çünkü literatür de yüzey pürüzlülüğünün olduğu oyuklarda  $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazlarının daha kolay çekirdeklendiği ve borür tabakasının ilk oluşmaya başladığı yerler olduğu bilgisi mevcuttur [64].

### 5.2.3.3. Altlıklara yapılan borlama işleminin etkisi

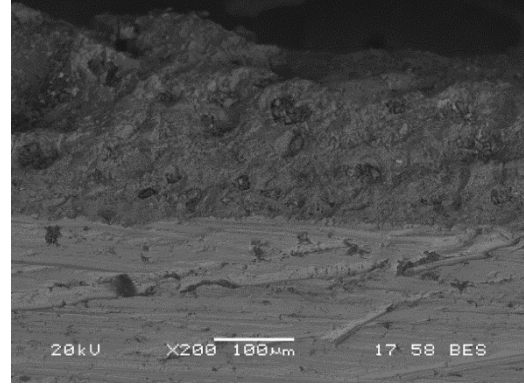
A grubu ve B grubu numuneler kıyaslanarak, 430 paslanmaz çelik altlığa yapılan borlama işleminin etkisi araştırılmıştır.

A grubu

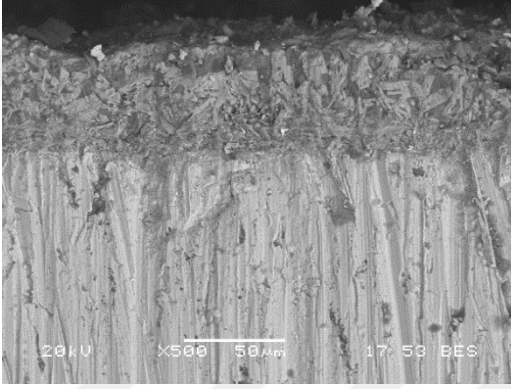


a

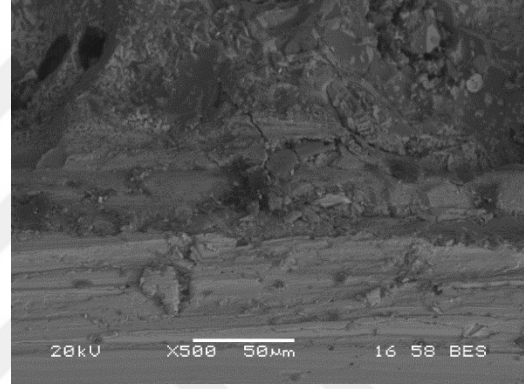
B grubu



b

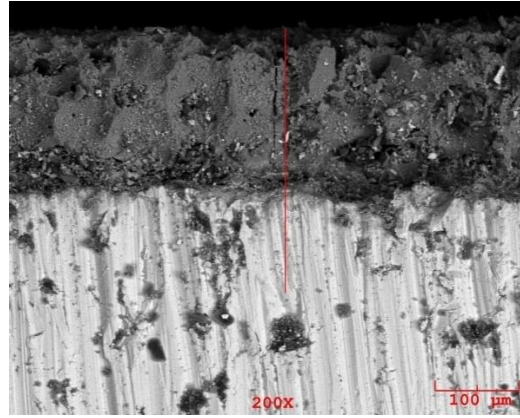


c

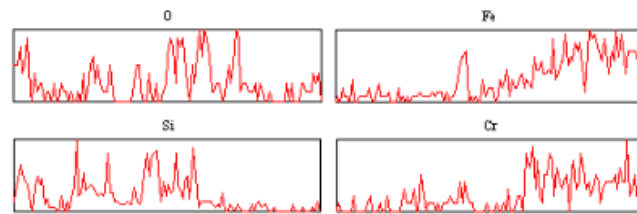


d

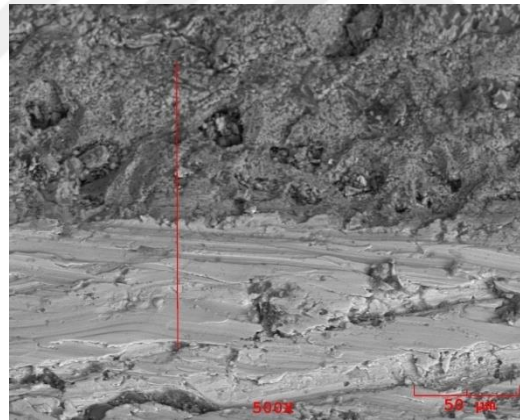
Şekil 5.14. Borlanmamış ve Borlanmış akım toplayıcı üzerine A1 ve A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısı işlem sonrası SEM mikroyapısı a) DP1, b) BP1, c) DP2, d) BP2



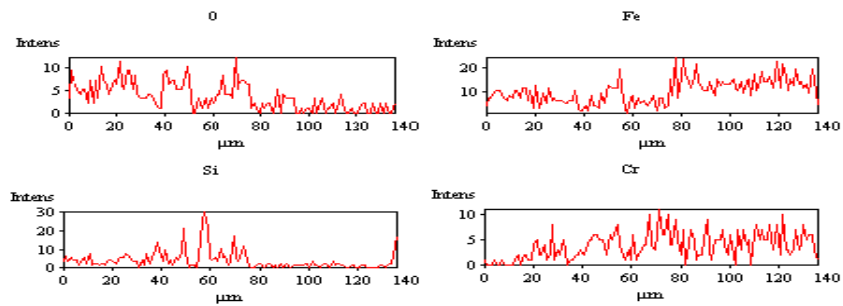
DP1



Şekil 5.15. DP1 Akım toplayıcı üzerine Al conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi analizi

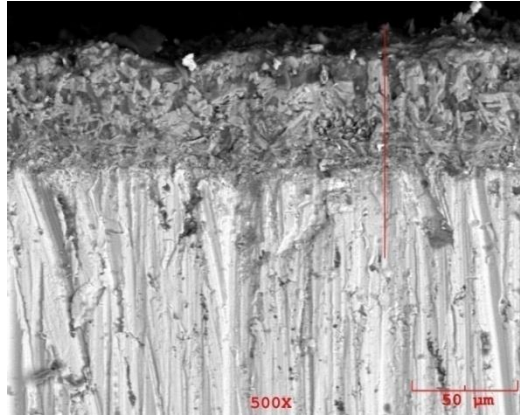


BP1

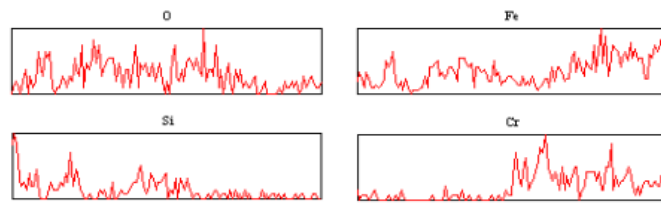


Şekil 5.16. BP1 Borlanmış akım toplayıcı üzerine Al conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve çizgi analizi

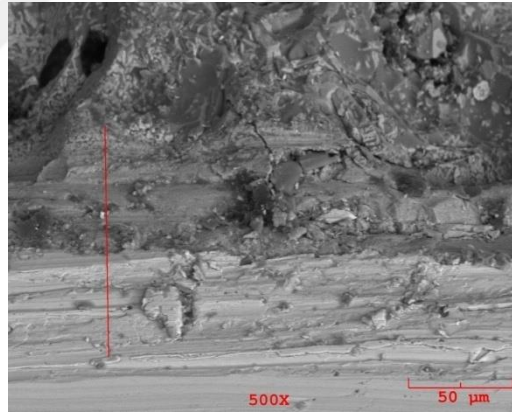




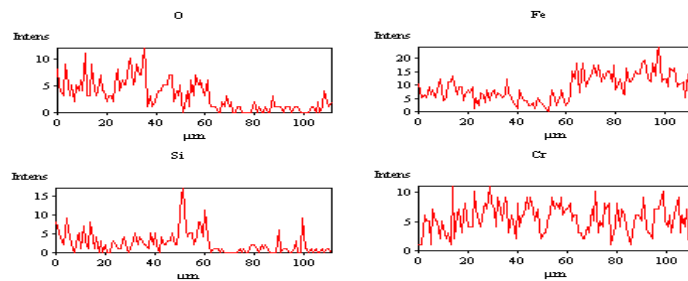
DP2



Şekil 5.17. DP2 Akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve Çizgi analizi

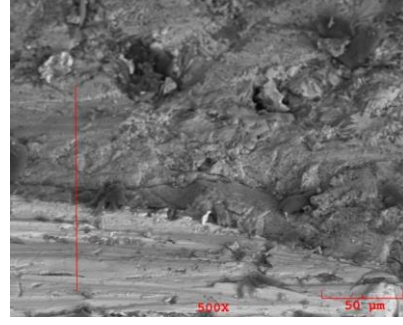


BP2

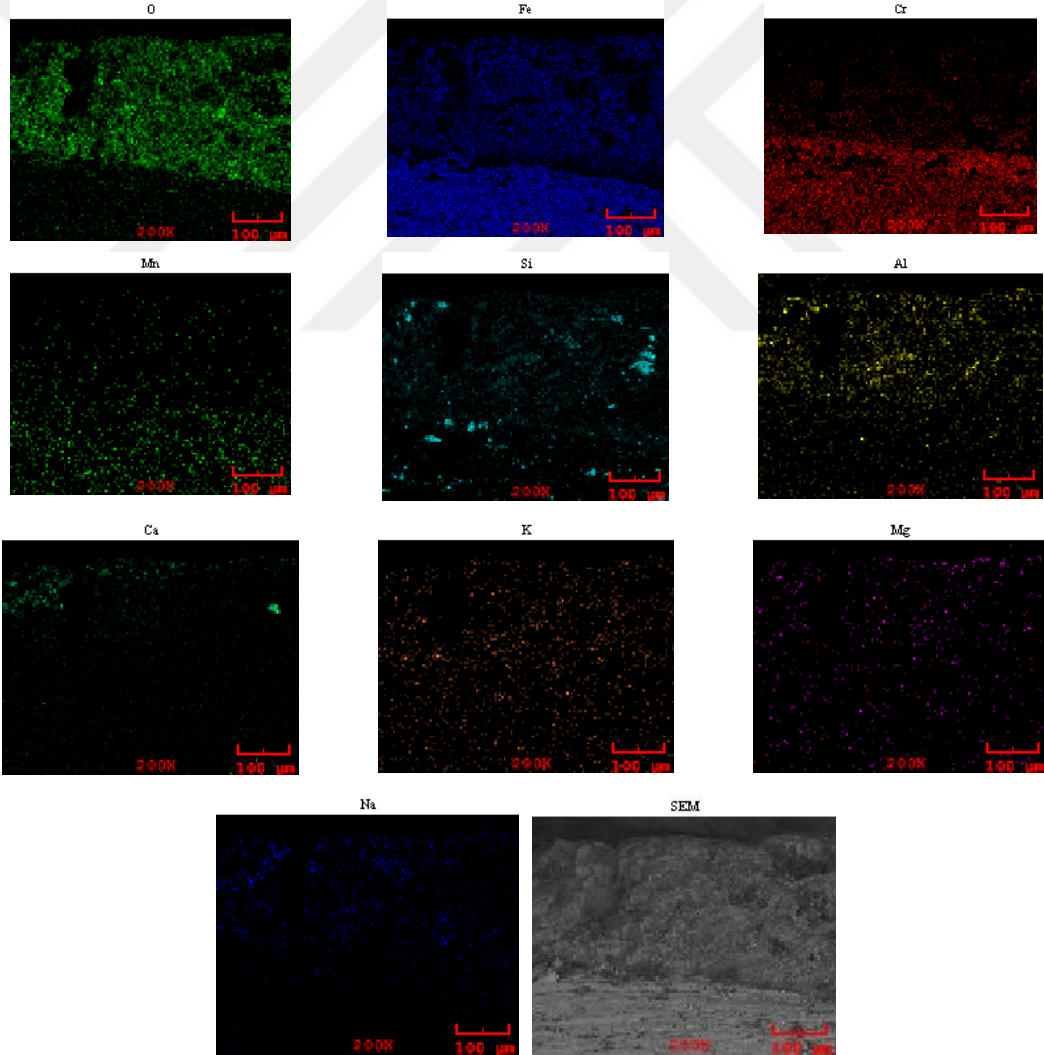
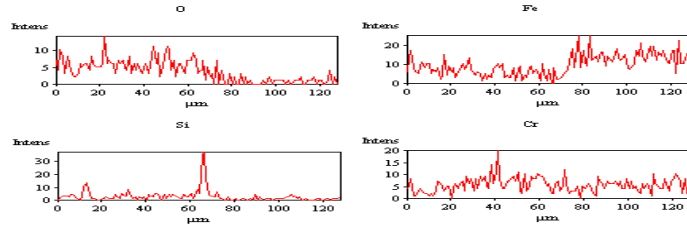


Şekil 5.18. BP2 Borlanmış akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ve Çizgi analizi





OBK2

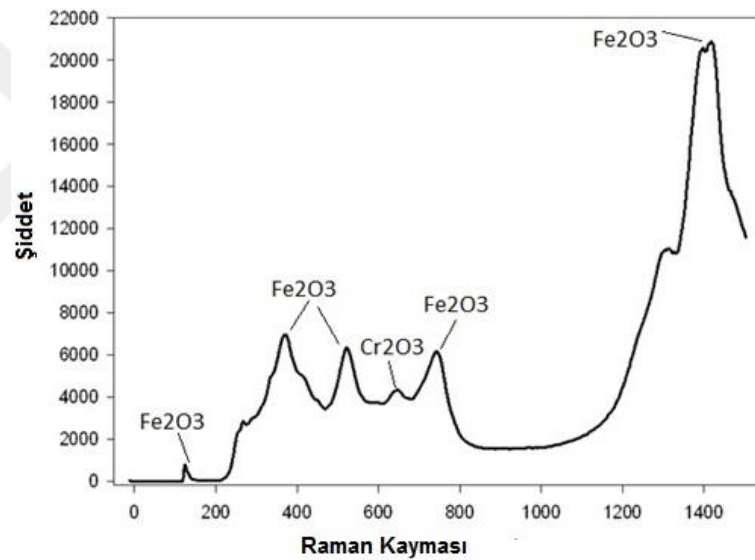


Şekil 5.19. OBK2 Borlanmış akım toplayıcı üzerine A2 conta bileşiminin 1000 °C'de 1 saat bekletilerek yapılan ısıtma işlemi sonrası SEM mikroyapısı, çizgi ve X-ray map analizi

Altlık-conta bileşim yüzeyinde x-ray map analizinde, metal plakasının üst yüzeyinde Cr elementinden oluşan yoğun bir oksit tabakası varlığı tespit edilmiştir. Aynı numuneye uygulanan x-ray map ve çizgi analizinde birbirini desteklemektedir. SEM cihazı “B” elementini tespit edemediği için ortamda bor varlığı görülemediği.

#### 5.2.3.4. Arayüzeyde raman incelemesi

A2 bileşimiyle kaplanmış iki adet numuneye altlık yüzeyinden Raman analizi yapılmıştır. Borlama işlemi yapılmamış atlığın 1000°C’de sıcaklıkta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.20. ve 5.21.’de numunelere ait raman kayması grafikleri verilmiştir.

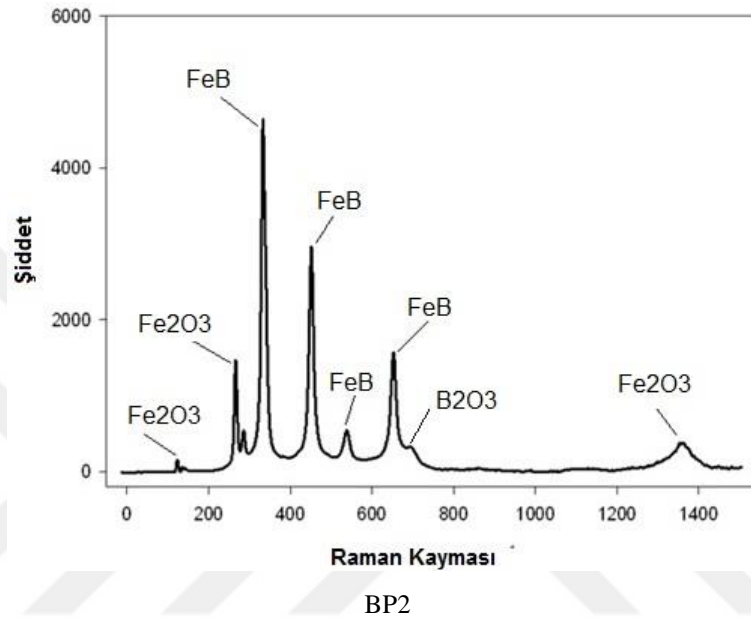


DP2

Şekil 5.20. DP2 numunesine ait raman kayması grafiği

Demir elementinin oksitlenmesini engelleyerek yüksek sıcaklık dayanamını sağlamak amacıyla borlama işlemi yapılmıştır. Borlanmış altlık yüzeyinde FeB fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu fazın oluşması yapılan borlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Ancak yüzeyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının az miktarda da olsa bulunduğu görülmüştür. Borlama işleminin demirin oksitlenmesine tamamıyla engelleyememesinden kaynaklı olarak az miktarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı oluşmuştur. Bor tabakası oksitlenmeye karşı bariyer görevi görmektedir.

AISI 430 paslanmaz çelik atlıklara borlama işlemi 1000°C’de 1 saat yapılmıştır. Yine conta bileşiminin kaplama sonrası ısıl işlemi de 1000°C’de 1 saatir. 1000°C’de sıcaklıkta atlık merkezinden borlama mekanizmasının tersi olabilmektedir. Paslanmaz çelik kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak Cr yüzeye doğru hareket etme eğilimindedir. Oluşması muhtemel CrB bileşikleri tespit edilememiştir.



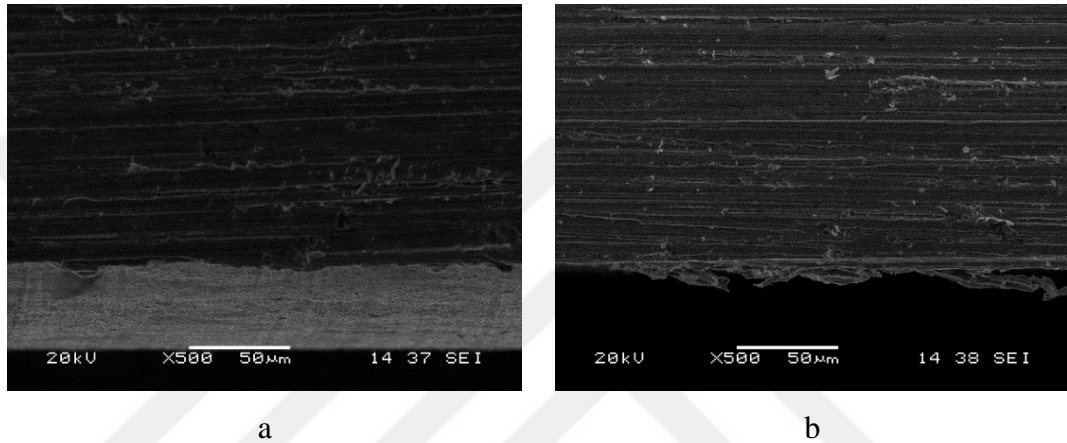
Şekil 5.21. BP2 numunesine ait raman kayması grafiği

Borlanmış çeliklerin 850°C’ye kadar oksidasyona dayanıklılığı olduğu bilinmektedir [61, 63]. Ancak, conta bileşimleri için uygulanan ısıl işlem sıcaklığı 1000 °C’dir. 1000°C’de ısıl işlem yapılması ısı mikroskop verilerinden elde edilen Ts sıcaklığıdır. Yumuşama sıcaklığı (Ts) altında conta bileşimi metal atlığa iyi bir yapışma davranışı göstermemektedir. Ts sıcaklığı 800 -850°C olan farklı bir conta bileşimiyle borlanmış atlıkların başarılı olacağı düşünülmektedir.

## 5.2.4. SEM’de altlık malzemenin oksidasyon davranışının incelenmesi

### 5.2.4.1. Crofer APU 22 ve AISI 430 oksitlenme davranışı

900 °C’de 2 saat ısıl işlem sonucunda yüzeyde oksit tabakası oluşumu gözlemlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 5.22. numunelerin SEM görüntüleri kıyaslanmıştır.



Şekil 5.22. Ön işlem uygulanmamış (parlak yüzeyli) akım toplayıcıların 900 °C’de 2 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü a) AISI 430, b) Crofer APU 22

Her iki malzemede ferritik paslanmaz çelik sınıfında ait olmasına rağmen kimyasal bileşimlerine bağlı olarak oksitlenme karakteristikleri farklıdır. AISI 430 yaklaşık 40µm kalınlığında oluşan oksit tabakası Crofer APU22’de 10µm civarında sınırlanmıştır. Literatürde AISI 430’un 900°C’de oksitlenme davranışında benzer sonuçlar elde edilmiştir [59].

Ferritik paslanmaz çelikler yüksek sıcaklıklara dayanıklı çelikler olarak bilinmektedir. İçerdikleri Cr miktarlarında artış yüksek sıcaklıklara karşı dayanımını artırmaktadır. Cr yüksek sıcaklıkta açık atmosferde çelik yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturarak, Fe atomlarının çelik yüzeyinde oksitlenmesini engellemektedir. Crofer’in yüksek Cr içeriği sayesinde yüksek sıcaklıkta AISI 430’a göre daha iyi performans gösterdiği söylenebilir.

Crofer APU 22’de ilk  $Cr_2O_3$  fazı 800 °C’de oluşmaya başlamaktadır. Ayrıca içeriğindeki Mn sayesinde 900 °C üstü sıcaklıklarda Mn-Cr oksit koruyucu tabakası oluşturarak yüksek sıcaklık KYOP’de kullanılmak üzere özel olarak geliştirilmiştir [78]. Bu nedenle yüksek sıcaklık dayanımı AISI430’a göre daha yüksektir.

Aşağıda Tablo 5.4.’de AISI 430 ve Crofer APU 22’nin kimyasal bileşimi verilmiştir.

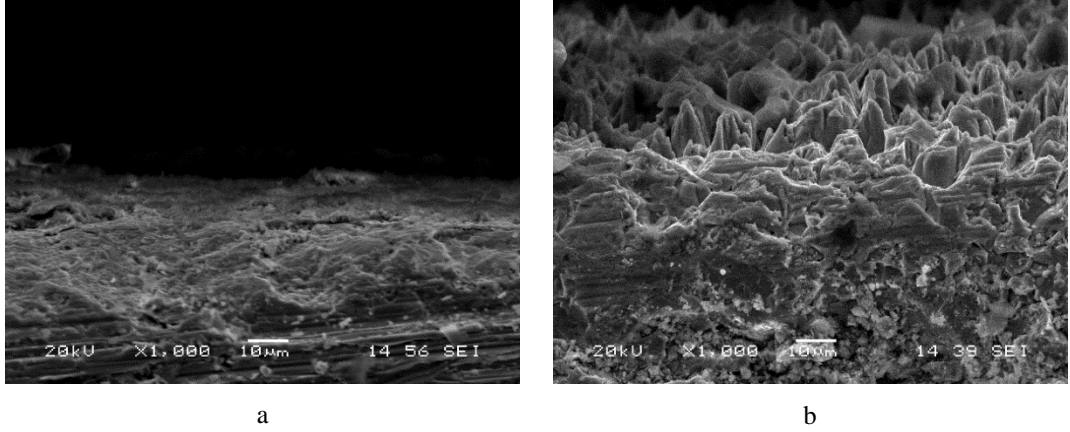
Tablo 5.4. AISI 430 ve Crofer APU22’nin Kimyasal kompozisyonları

%	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	La
<b>Ağırlıkça</b>											
AISI 430	0.12 max.	1.0	0.045 max.	0.03 max.	1.00 max.	16- 18	0.75 max.				
Crofer APU 22	0.03 max.	0.3- 0.8 arası	0.05 max.	0.02 max.	0.5 max.	20- 24 arası	-	0.5 max.	0.5 max.	0.03- 0.2 arası	0.04- 0.2 arası

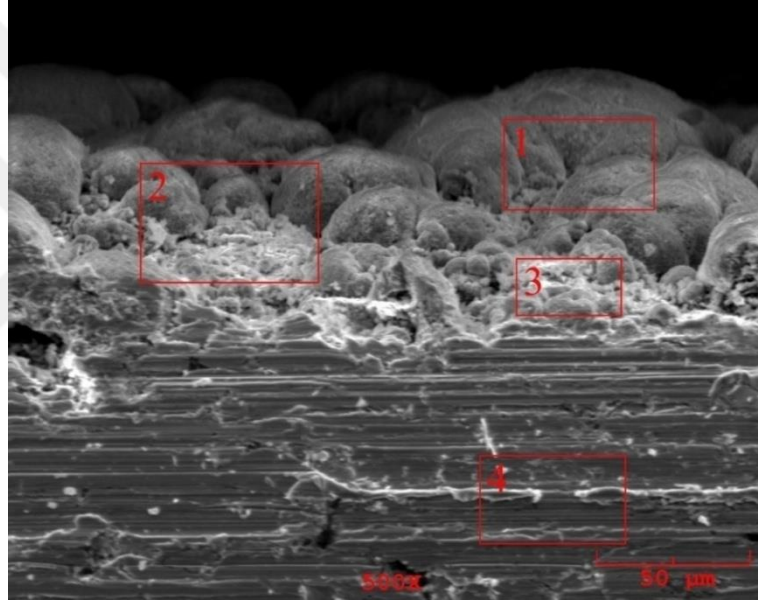
Fakat AISI 430’a 900 °C de 2 saat yapılan ısıtma işlem sonuçlarına göre demir oksitlenmesine engel olunamamıştır. AISI 430 ve Crofer ile yapılan çalışmalar incelendiğinde yüksek sıcaklıkta Crofer APU22’nin oksitlenme direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

#### 5.2.4.2. Altıklara yapılan kumlama işleminin oksitlenmeye etkisi

Kumlama işlemi yapılan numunelerin yüzey alanında meydana gelen artış ve geometrik yapı değişikliği sebebiyle yüzeyi parlak olan numunelerle kıyaslandığında oluşan oksit tabakasının yapısal olarak farklılıklar görülmüştür. Aşağıda pürüzlü yüzeye sahip AISI 430’da ilk oksitlenen taneciklerin oluşumunu oyuklarda gerçekleştiği artan sıcaklıkla birbirleri üzerinde oksitlenerek düzgün olmayan bir oksit tabakası oluşturduğu düşünülmektedir. Pürüzsüz yüzeyi parlak kumlanmamış numunede (P) düzlemsel büyüme, yüzeyi pürüzlü kumlanmış numunede (K) ise kolonsal tane büyümesi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

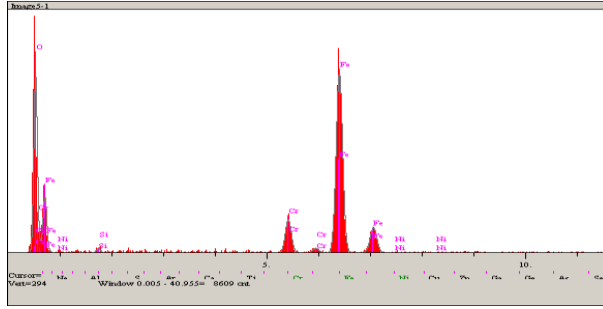


Şekil 5.23. AISI 430 ön işlemsiz ve kumlama işlemi uygulanmış akım toplayıcılara uygulanan ısı işlem sonrası SEM görüntüsü a) 430 Parlak 900+1000 °C, b) 430 Kumlanmış 900+1000 °C



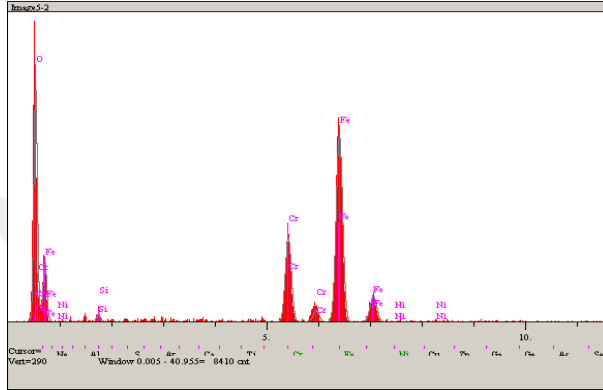
Şekil 5.24. Kumlama işlemi uygulanmış AISI 430 akım toplayıcının 900 °C ısı işlem sonrası SEM görüntüsü

Şekil 5.24.'de SEM görüntüsü bulunan numuneye sırasıyla 1, 2, 3, 4 nolu bölgelerden EDS analizi yapılmıştır. Sonuçları Şekil 5.25.'te verilmiştir.



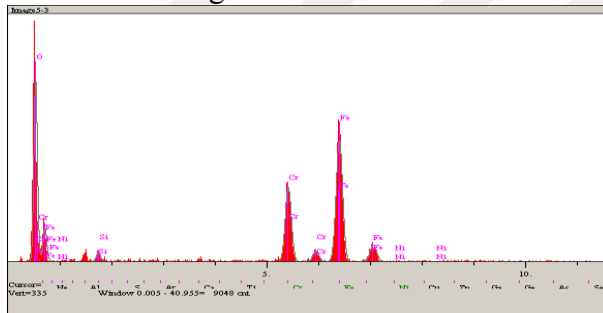
1. Numaralı bölgenin EDS analizi

Element	% Miktar
O	33.475
Si	0.558
Cr	5.947
Fe	59.746
Ni	0.273
	100.000



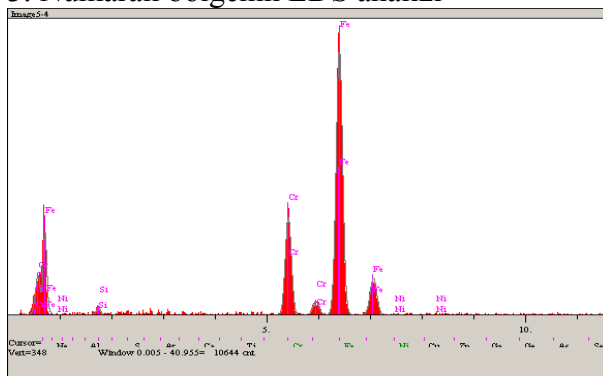
2. Numaralı bölgenin EDS analizi

Element	% Miktar
O	34.764
Si	0.888
Cr	13.522
Fe	50.789
Ni	0.037
	100.000



3. Numaralı bölgenin EDS analizi

Element	% Miktar
O	36.237
Si	1.392
Cr	16.812
Fe	45.294
Ni	0.266
	100.000

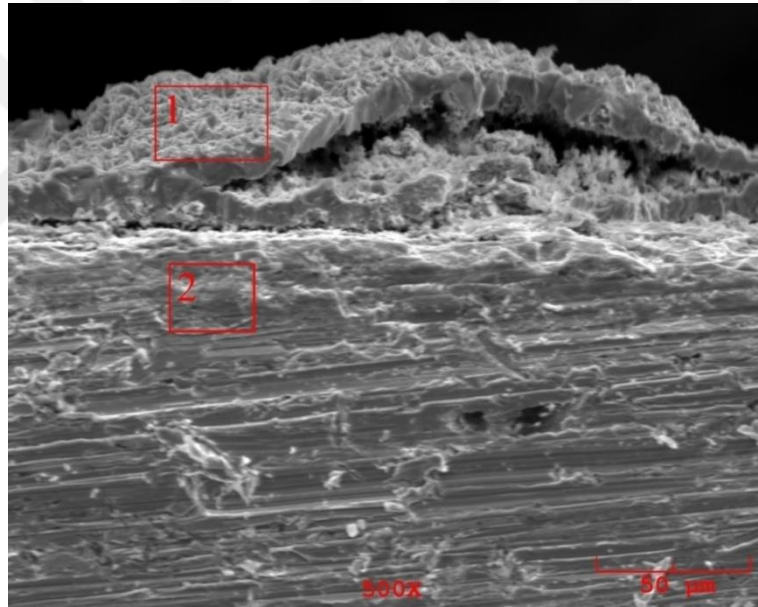


4. Numaralı bölgenin EDS analizi

Element	% Miktar
O	1.719
Si	1.140
Cr	16.533
Fe	80.221
Ni	0.387
	100.000

Şekil 5.25. Kuşlama işlemi uygulanmış AISI 430 akım toplayıcının 900 °C işlem sonrası 1, 2, 3 ve 4 nolu işaretli bölgelerine yapılan EDS analizi

Bölgesel olarak alınan EDS verilerine göre 4. bölge 430 paslanmaz çelik yüzeyinden; 1, 2 ve 3. bölge oksit yüzeyinden elde edilen verileri içermektedir. Buna göre oksit tabakası Fe ve Cr içeren oksitli bileşiklerinden oluşmaktadır. 3. Bölge'den 1. Bölgeye ilerken element bazında incelendiğinde "O" yüzdesi fazla bir değişim görülmezken "Cr" yüzdesinde azalma tespit edilmiştir. Buna göre 3. Bölgede %16 olan Cr miktarı, 2. Bölgede %13, 1 bölgede ise %5 oranlarına düşmüştür. Paslanmaz çelik yüzeyinde (3. bölge) daha çok kromun oksitli fazları yoğun iken; artan oksit tabakasıyla çelik yüzeyinden uzak bölgelerde (1. ve 2. bölge) demirin oksitli fazları artmaktadır. Yapılan Raman analizi sonuçlarını hatırlayacak olursak; yüksek oranda  $Fe_2O_3$  ve az miktarda  $Cr_2O_3$  fazları tespit edilmiştir. Bu durum SEM ve EDS verileri ile desteklenmektedir.

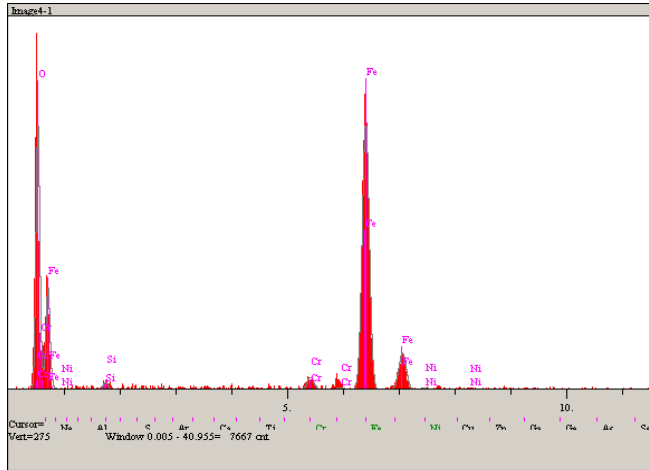


900+ 1000 °C oksitlenmiş (parlak)- AISI 430

Şekil 5.26. Ön işlem uygulanmamış AISI 430 akım toplayıcının 900+1000 °C ısıtılma sonrası SEM görüntüsü

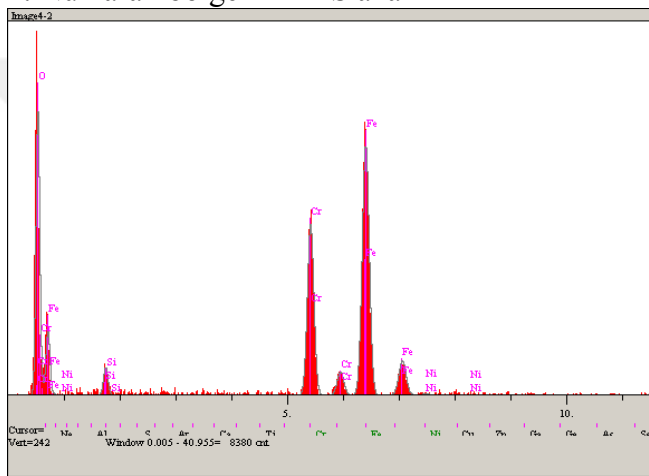
Şekil 5.26.'da SEM görüntüsü bulunan numuneye sırasıyla 1 ve 2 nolu bölgelerden EDS analizi yapılmıştır. Sonuçları Şekil 5.27.'de verilmiştir.





Element	% Miktar
O	35.448
Si	0.717
Cr	1.348
Fe	61.958
Ni	0.529
	100.000

### 1. Numaralı bölgenin EDS analizi

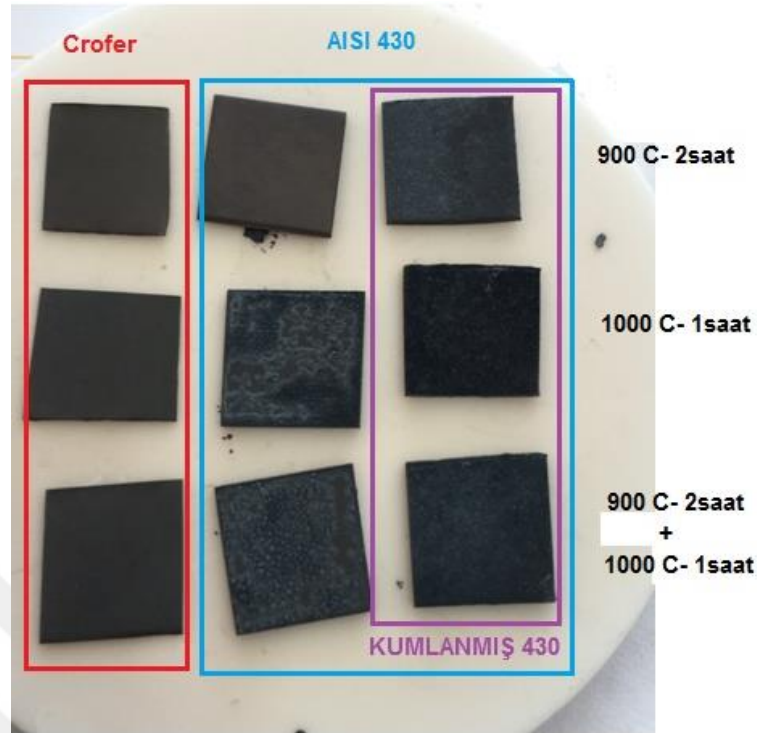


Element	% Miktar
O	30.261
Si	2.108
Cr	19.641
Fe	47.456
Ni	0.534
	100.000

### 2. Numaralı bölgenin EDS analizi

Şekil 5.27. Ön işlem uygulanmamış AISI 430 akım toplayıcının 900+1000 °C işlem sonrası 1 ve 2 nolu işaretli bölgelerine yapılan EDS analizi

AISI 430'da 900°C sıcaklığa kadar tufal oluşumu görülmemektedir. Artan sıcaklıkta oksit tabakasının kalınlığı artmakla beraber yüzeyde pullanma (tufal) oluşumunu meydana getirmektedir. Oluşan bu tufal tabakası dökülmelere sebebiyet vererek AISI 430'un çalışma şartlarını bozmaktadır. Aşağıda oksitleme yapılan numunlerin görselleri mevcuttur. Dikkatle inceleyecek olursak 1000°C ve 900+ 1000°C AISI 430 paslanmaz çelik yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildir.



Şekil 5.28. Isıl işlem sonrası akım toplayıcı numunelerin görüntüleri

İnterkonnektör (akım toplayıcı) olarak kullanılacak atlık malzemenin yüksek sıcaklıklara karşı oksidasyon direnci olmalıdır. Çelik bileşimindeki Cr miktarı oksidasyon direnciyle bağlantılıdır. Cr miktarı kritik bir sınırın altındaysa; koruyucu bir tabaka oluşturamaz ve mevcut koruyucu kromat tabakasının üstünde Fe oksidasyonu meydana gelir buda malzemenin ömrünü kısaltır [31].

AISI 430 paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan  $Cr_2O_3$  tabakası yüksek sıcaklıklara ve uzun termal çevrimde yeterli değildir. Fe difüzyonunu engellemek ve çalışma süresini arttırmak amacıyla yüzeye sol-jel yöntemiyle  $La_2O_3$  ve  $Y_2O_3$  kaplamaların oksidasyon direncini arttırdığı belirtilmektedir [79].

Ferritik paslanmaz çeliklere (Crofer APU 22, AISI 430 vb.) oksidasyon direncini arttırmak amacıyla koruyucu bariyer olarak  $(Mn/Co)_3O_4$ ,  $(Cu/Mn)_3O_4$  kaplamalar yapılmaktadır.  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$  fazının 800 °C'de ki CTE değeri  $11.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  olup KYOP'de kullanılan interkonnektör malzemelerin CTE değerlerine çok yakındır. Bu nedenle literatür de çok sayıda çalışma mevcuttur [31, 59, 80, 81]. Yine ucuz maliyetli ferritik paslanmaz çeliklerin KYOP'de kullanımını yaygınlaştırmak

amacıyla Ni, Al, Cu kaplamalar yapılarak oksidasyon performansları arttırılmaya çalışılmaktadır [50, 58].

### 5.2.5. Altlık- conta bağ mukavemeti ölçüm sonuçları

Sandviç panellerin çekme aparatına yapıştırılmasında kullanılan Epoksi yapıştırıcının çekme dayanımı 3,9 MPa olarak hesaplanmıştır. Sandviç panellere uygulanan çekme testinde conta malzemesinin AISI 430 altlıklara yapışma mukavemeti ölçülmesi amaçlandığından, altlıkların çekme aparatından kopmaması gerekmektedir. Deneyde kullanılan epoksinin çekme dayanımının yeterli seviyede olduğu görülmüştür.

Aşağıda Tablo 5.5.'de çekme testi sonunda elde edilen kuvvet değerleri (N) yapışan alan'a ( $\text{mm}^2$ ) bölünerek gerilemeler MPa cinsinden hesaplanmıştır. Deneysel verilerin düzgünlüğü açısından her birinden üçer adet numunenin ortalama değeri alınarak kıyaslama yapılmıştır.

Tablo 5.5. D grubu numunelerin test sonuçları

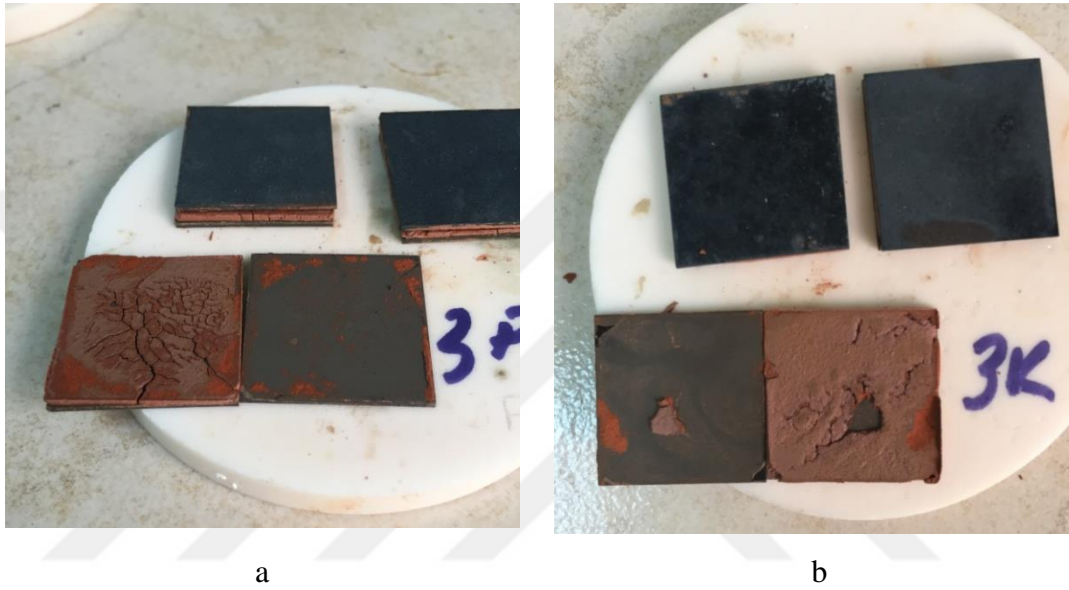
D GRUBU AISI 430 Sandviç Paneller					
A1 conta malzemesi		A2 conta malzemesi		A3 conta malzemesi	
Pürüzlü	Pürüzsüz	Pürüzlü	Pürüzsüz	Pürüzlü	Pürüzsüz
0,575 MPa	0,333 MPa	0,582 MPa	0,364MPa	-	-

A1 conta bileşimi için yapışma mukavemeti ortlaması kumlama işlemi yapılmayan numuneler de 0,333MPa, kumlama yapılan numunelerde 0,575 MPa olarak hesaplanmıştır. Pürüzlü yüzey/ pürüzsüz yüzey oranlanırsa 1,726 değeri elde edilir. A2 conta bileşimi içinse Pürüzlü yüzey/ pürüzsüz yüzey oranı 1,598 değeri elde edilmiştir. Kumlama işlemi yapılan pürüzlü yüzeyli numunelerin bağ mukavemeti, kumlama işlemi yapılmayan pürüzsüz yüzeyli numunelere oranla yaklaşık olarak A1 conta bileşiminde 1,7 kat, A2 conta bileşiminde 1,6 kat daha fazla bağ mukavemeti gösterdiği görülmüştür. A2 conta bileşiminin ise A1 bileşimine göre daha bağ mukavemeti gösterdiğide sayısal verilerle kanıtlanmıştır.

A3 conta bileşimi kullanılarak yapılan sandviç paneller üretilmiştir. Ancak 1000°C'de ısıl işlem sonrasında conta bileşimi altlık plakalarla bağ oluşturamamıştır. Bir kısmı çekme testi aparatına yapıştırma sırasında bir kısımda numunelerin fırından

çıkartılması esnasında koparak dağılmıştır. Bu nedenle A3 conta bileşimine numunelerine çekme testi uygulanamamıştır.

Aşağıda 1000°C de ısıtıl işlem sonrasında fırından çıkartılan sandviç panellerin görüntüsü verilmiştir. Dikkatle incelenecek olursa yüzey pürüzlüğü önemi olmadan A3 conta bileşimiyle kaplanan tüm numunelerde bağ oluşumu yoktur.



Şekil 5.29. A3 conta bileşimi ile kaplanmış AISI 430 sandviç panellerin 1000 °C'de 1 saat ısıtıl işlem sonrası görüntüsü a) Ön işlemsiz 430 (parlak), b) Kumlama yapılmış 430



Şekil 5.30. A3 conta bileşimi ile kaplanmış ön işlem yapılmamış AISI 430 sandviç panellerin 1000°C'de 1 saat ısıtıl işlem sonrası görüntüsü

Conta bileşiminde meydana gelen makro boyuttaki çatlaklar ve altlık üzerinde belli noktalarda meydana gelen birleşme kalıntıları göz önüne alındığında bu durumun

termal genleşme katsayısı farkından meydana geldiği düşünülmektedir. A3 bileşimine yapılan dilatometre analizini hatırlayacak olursak analizde tespit edilen termal genleşme katsayısının düşük olduğu ( $5,4798 \times 10^{-6}$ ) ve KOYP’de kullanımının uygun olmayacağı belirtilmişti.



## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmanın 2 amacı vardır. Birincisi doğal kayalardan KOYP bileşenleri ile uyumlu ve pilin çalışma sıcaklıklarında kararlı olan cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının geliştirilmesidir. İkincisi ise KOYP’de akım toplayıcı olarak AISI 430 paslanmaz çeliğin kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Ayrıca akım toplayıcıya yapılan bazı ön işlemlerin sızdırmazlığa ve performans arttırmaya etkileri de incelenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- a) Bu çalışmada volkanik kayaç bazaltdan KOYP için sızdırmazlık contalarının üretilebilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan 3 farklı bileşim (A1, A2 ve A3) 1500°C’de ergitilip başarıyla dökülmüştür.
- b) DTA analizlerinden en düşük T<sub>g</sub> ve T<sub>c</sub> sıcaklıklarına A2 conta bileşiminin sahip olduğu görülmüştür. Bu durum muhtemelen A2 bileşiminde bulunan %5 oranındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ten kaynaklanmaktadır.
- c) Üç cam conta bileşimlerine döküm sonrası yapılan XRD analizlerinde tamamının amorf yapıda olup cam özelliği gösterdiği belirlenmiştir.
- d) DTA analiz sonuçları ve KOYP çalışma şartları esas alınarak 1000°C’de yapılan ısıtma işlemi sonrası contaların XRD verilerinden A1 ve A2’de cam-seramik dönüşümünün gerçekleştiği görülmüştür. Her iki bileşimde de Ojit, Diopsit ve Nephelin fazları tespit edilmiştir.

- e) A1 ve A2 conta bileşimlerinin CTE katsayılarının KYOP’de sızdırmazlık elemanı olarak kullanıma uygun olduğu, A3 bileşiminin ise düşük CTE değeri nedeniyle uygun olmadığı görülmüştür.
- f) Isı mikroskop analizinden A2 bileşiminde daha düşük Tg ve Ts sıcaklıklarının olduğu görülmüştür. Ts sıcaklığındaki düşüşle beraber conta altlık yüzeyine daha düşük sıcaklıkta yumuşayarak akım toplayıcı birleşmelerinde ıslatılabilirliğinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- g) KOYP akım toplayıcı conta birleşmelerinde çamur metodu esas alınarak bu metodun iki farklı teknikle uygulaması yapılmıştır. Bu teknikler daldırma ve spin kaplama tekniğidir. Her iki teknikle de akım toplayıcı numuneler başarılı bir şekilde conta malzemesiyle kaplanmıştır. Ancak, daldırma tekniği kolay uygulanabilirliği ve pratikliği yönüyle; spin kaplama tekniğinin ise kaplama yüzeyinin üniform ve homojen yapıda kaplamaya imkân sağlaması yönüyle üstün taraflarının olduğu belirlenmiştir.
- h) A1 ve A2 contalarına akım toplayıcı ile birleştirilmesinden sonra 1000 °C’de 1 saat süreyle ısıl işlem yapılarak bağlanma gerçekleştirilmiştir. SEM ara yüzey ve ısı mikroskop sonuçlarından A2 bileşimin sinterlenme ve yumuşama sıcaklıklarının daha düşük olmasına bağlı olarak A1 bileşimine kıyasla daha iyi sinterlenme davranışı gösterdiği ve küçük taneli mikro yapı oluşturduğu görülmüştür.
- i) Kumlama ile yüzeyi pürüzlendirilmiş akım toplayıcı numuneler ile işlem yapılmamış numunelerin SEM arayüzey mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; conta bileşimlerinin işlem yapılmamış pürüzsüz yüzeylere kaplanması sonucunda conta/altlık arayüzeyinde düz çizgi halinde bağlanma çizgisinin olduğu görülmüştür. Kumlama ile yüzeyi pürüzlendirilmiş akım toplayıcı yüzeylerinde ise dalgalı bir arayüzey gözlenmiştir. Kumlama ile oluşan pürüzlülük yüzey alınına arttırarak contaların altlık yüzeyine daha iyi tutunmasına yol açmaktadır.

- j) Borlanmış AISI 430 altlıklarda yapılan ön oksitleme davranışının arayüze etkisi incelenmiş ve SEM görüntüleri ile EDS analizlerinden kesin bir yargıya varılamamıştır. Sadece SEM görüntülerinden hareketle her iki bileşiminde ön oksitli borlanmış altlıklara başarıyla kapladığı görülmüştür.
- k) AISI 430 altlıklara kumlama işlemi borlama aşamasından önce yapıldığından borlama sonrası yapılan kaplamaya etkisi net olarak tespit edilememiştir. Ancak borlama aşamasında yüzey pürüzlülüğünün olduğu bölgelerden borür tabakası oluşumunun başlamasından kumlamanın borlama işlemini kolaylaştırdığı düşünülebilir.
- l) AISI 430 altlıklara borlama yapılmasındaki temel amaç, yüzeyde oluşturulacak  $Fe_2B$  ve  $FeB$  fazlarıyla çeliği koruyucu bir borür tabakası oluşturarak bu ferritik paslanmaz çeliliğin yüksek sıcaklıklarda yüksek oksidasyon direncine sahip hale getirip KYOP’de aktif olarak kullanılmasını sağlamaktır. Ayrıca, borlama ile altlıkta oluşturulacak borlu bileşiklerin Cr difüzyonunu engellemesi amaçlanmıştır. Bu sayede arayüzeyde ve contada kromat karakterli fazların oluşumu da önlenmiş olacaktır.
- m) Raman inlemelerinde borlama işlemi yapılmayan altlıklarda yüksek oranda  $Fe_2O_3$  ve az miktarda  $Cr_2O_3$  fazları tespit edilmiştir. Borlama işlemi yapılan altlıklarda ise; yüksek oranda  $FeB$  ve az miktarda  $Fe_2O_3$  fazı olduğu görülmüştür. Contaların cam-seramiğe dönüşümü ve altlıkla bağ yapması için  $1000^{\circ}C$  de yapılan ısıl işlemde, borlamanın büyük oranda oksitlenmeyi engellediği görülmüştür.
- n) SEM mikroyapılarından Crofer APU 22’nin AISI 430’a oranla daha yüksek oksitlenme direncine sahip olduğu görülmüştür. Aynı şartlar altında, AISI 430 yüzeyinde dört kat daha fazla oksit tabakası olduğu tespit edilmiştir.
- o) Kumlama işlemi yapılmış altlıkların oksitlenme davranışı incelediğinde, pürüzlü yüzeylerin yüzey alanı artışı nedeniyle daha kolay oksitlendiği buna



bağlı olarak da oluşan oksit tabakası morfolojisinin farklı olduğu görülmüştür.

- p) 1000 °C ve üstü sıcaklıklarda AISI 430 içindeki Cr, yeterince tüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturamamaktadır. Bundan dolayı da Fe yüzeye difüze olarak oksitlenmektedir. Artan sıcaklıkla yüzeyde oksit tabakasında artış ve buna bağlı tufal oluşumu gözlenmiştir.
- q) Conta bileşimlerinin AISI 430 altlık ile oluşturduğu bağ mukavemeti incendiğinde A2 conta bileşiminin daha iyi mukavemete sahip olduğu görülmüştür. Kumlama etkisinin sayısal verilere dayandırıldığı çekme testi sonuçlarına göre; contaların pürüzlü yüzeylerde daha iyi bağlanma gösterdiği gözlenmiştir.
- r) A3 bileşimi kaplanarak oluşturulan sandviç panellerin ısı işlem sonrasında bir kısmı fırından çıkartıldığında, bir kısmı da çekme testine hazırlık aşamasında kuvvet uygulanmadan dağılmıştır. Bu durum A3 bileşiminin CTE değerinin düşük olmasıyla açıklanabilir. Conta malzemesinin KYOP'de kullanılması için; CTE katsayısı önemli bir kıstas olduğu ve interkonnektör malzeme arasındaki termal genleşme farkının minimum seviyede olması gerektiği kanıtlanmıştır.

## 6.2. Öneriler

- a) Borlanmış AISI 430 paslanmaz çeliliğin 1000 °C altındaki sıcaklıklarda kullanılabilirliği incelenmelidir. Borlanmış malzemeler 850°C ye kadar oksidasyona dayanıklıdır. 600-800°C arası sıcaklık aralığında çalışacak bir KYOP için borlanmış AISI 430'un akım toplayıcı olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
- b) Deneilerde ham madde olarak %60 bazalt kullanıldığı için; Tg ve Ts sıcaklıklarını düşürmek güçtür. Saf oksitler kullanılarak oluşturulacak cam

kompozisyonlarıyla Tg ve Ts deęerleri kontrol altına alınabilir. Ts ve Tg deęerleri dūřürmeye yönelik yeni cam kompozisyonları denenebilir.

- c) AISI 430 yerine alternatif olarak yine ferritik paslanmaz elik olan AISI 441'in KOYP'de kullanımı araştırılabilir.
- d) AISI 430 veya AISI 441 eliklerden CNC tezgâhta işlenerek mini bir yakıt hücresi imal edilip, bu yakıt hücresinin yük ve basınç altında yüksek sıcaklık çevriminde sızdırmazlık araştırması yapılabilir.
- e) Kromat oluşumuna karşı ferritik paslanmaz çeliklere Mn, Co, Ni, Cu, Al ve silisitlerle koruyucu bariyer tabakalar kaplanarak KYOP'de kullanılabilirliği araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kaur, G., Solid Oxide Fuel Cell Components : Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. 2016.
- [2] Döner, A., Nikel-Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotta Methanol Oksidasyonunun Araştırılması, Fen Edebiyat Fakültesi. 2012, Çukurova Üniversitesi.
- [3] Lu, K., Materials In Energy Conversion, Harvesting, and Storage. 2014: Wiley.
- [4] Fuel Cell Electronics Packaging, K.K.K. Easler, Editor. 2007.
- [5] O'Hayre, R.P., ve ark., Fuel Cell Fundamentals. Vol. Third Edition. 2016, Hoboken, New Jersey: Wiley.
- [6] Fergus, J.W., Sealants for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power Sources, 2005. 147(1): S. 46-57.
- [7] Lu, K. ve W. Li, Study of an Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Sealing Glass System. Journal of Power Sources, 2014. 245: S. 752-757.
- [8] Ercenk, E., A. Elif Cicekli, ve S. Yilmaz, The Glass-Ceramic Sealant Materials Obtained from Basalt for SOFC. Journal Of Ceramic Processing Research, 2016. 17: S. 1260-1264.
- [9] Koç, E. ve K. Kaya, Enerji Kaynakları Yenilenebilir Enerji Durumu, Energy Resources State Of Renewable Energy, 2015. 56(668): S. 36-47.
- [10] Lawita, P., A. Theerapapvisetpong, ve S. Jiemsirilars, Effect Of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> On Thermal Properties of Barium-Free Glass-Ceramic Sealants In The Cao-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System, 2015. 659: S. 180-184.
- [11] Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M. Aydın, S., Fuel Cell Technology. Technological Applied Sciences, 2017. 12(4): S. 185-192.

- [12] [Http://www.yegm.gov.tr/genc\\_cocuk/yenilenebilir\\_enerji\\_nedir.aspx](http://www.yegm.gov.tr/genc_cocuk/yenilenebilir_enerji_nedir.aspx). Erişim Tarihi: 27.11.2017.
- [13] Spadafora, R.R., Green Energy: Fuel-Cell Technology. Fire Engineering, 2017. 170(5): S. 77.
- [14] Bıyıkoğlu, A., Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2003. 16(3): S. 523.
- [15] Başyazıcı, İ., Yakıt Pili Teknolojisinin Ticari Binalarda Kullanılabilirliğinin Sürdürülebilirlik Perspektifiyle Değerlendirilmesi. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 2009: S. 173-191.
- [16] [Http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h\\_yakit\\_pilleri.aspx](http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_yakit_pilleri.aspx). Erişim Tarihi: 25.11.2017.
- [17] Sharaf, O.Z. ve M.F. Orhan, An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 32(Supplement C): S. 810-853.
- [18] Kalra, P., R. Garg, ve A. Kumar, Solid Oxide Fuel Cell - A Future Source of Power and Heat Generation. Materials Science Forum, 2013. 757: S. 217-241.
- [19] Abdalla, A.M., ve ark., Nanomaterials for Solid Oxide Fuel Cells: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 82(Part 1): S. 353-368.
- [20] Larminie, J., Fuel Cell Systems Explained. 2000: Chichester [England] ; New York : Wiley, 2000.
- [21] Şenol, R.Ü., İbrahim; Acar, Mustafa, Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. Mühendis ve Makina, 2006. 47(563): S. 37.
- [22] Fuel Cell Technology Handbook [Electronic Resource]. 2003, Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2003.
- [23] Wincewicz, K.C. ve J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives. Journal Of Power Sources, 2005. 140(2): S. 280-296.

- [24] Fettah, S., Katı Oksit Yakıt Pili Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi, Fen Bilimleri Enstitüsü 2010, Başkent Üniversitesi.
- [25] Mat, A., Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi, Mühendislik Fakültesi. 2011, Niğde Üniversitesi.
- [26] Holtappels, P., U. Vogt, ve T. Graule, Ceramic Materials For Advanced Solid Oxide Fuel Cells. *Advanced Engineering Materials*, 2005. 7(5): S. 292-302.
- [27] Front Matter, In *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. 2003, Elsevier Science: Amsterdam.
- [28] Kendall, K., N.Q. Minh, ve S.C. Singhal, Chapter 8-Cell and Stack Designs, In *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. 2003, Elsevier Science: Amsterdam. S. 197-228.
- [29] Aslanbay, H., Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere  $K_2NiF_4$  Yapısında Elektrot Madde Sentezleri ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Fen-Edebiyat Fakültesi. 2010, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [30] Aydın, F., Ticari Ve Geri Dönüşümden Elde Edilen Elektrolit Malzemeleri İle Katı Oksit Yakıt Pili Geliştirilmesi, Fen-Edebiyat Fakültesi. 2010, Niğde Üniversitesi.
- [31] Wu, J. ve X. Liu, Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010. 26(4): S. 293-305.
- [32] Tarôco, H., ve ark., Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Advances In Ceramics-Synthesis and Characterization*. 2011. S. 423-446.
- [33] Mahapatra, M.K. ve K. Lu, Glass-Based Seals for Solid Oxide Fuel and Electrolyzer Cells—A Review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010. 67(5): S. 65-85.
- [34] M., S., S.T. P., ve A. R., Brazing of Stainless Steel to Yttria Stabilized Zirconia Using Gold Based Brazes For Solid Oxide Fuel Cell Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007. 4(2): S. 119-133.

- [35] Chou, Y.-S. ve J.W. Stevenson, Novel Silver/Mica Multilayer Compressive Seals for Solid-Oxide Fuel Cells: The Effect of Thermal Cycling and Material Degradation on Leak Behavior. *Journal of Materials Research*, 2011. 18(9): S. 2243-2250.
- [36] Bram, M., ve ark., Deformation Behavior and Leakage Tests of Alternate Sealing Materials for SOFC Stacks. *Journal of Power Sources*, 2004. 138(1): S. 111-119.
- [37] V., Günay. ve Yılmaz. Ş., Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi. 2010: TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü.
- [38] Ediz, E., Bazalt Esaslı Sic Takviyeli Cam ve Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri, Metalurji Malzeme Mühendisliği. 2011: Sakarya Üniversitesi.
- [39] Wang, S.-F., ve ark., Effect of Additives on The Thermal Properties and Sealing Characteristic Of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramic for Solid Oxide Fuel Cell Application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(19): S. 8235-8244.
- [40] Goel, A., M.J. Pascual, ve J.M.F. Ferreira, Stable Glass-Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells: Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(13): S. 6911-6923.
- [41] Yang, Z., J.W. Stevenson, ve K.D. Meinhardt, Chemical Interactions of Barium-Calcium-Aluminosilicate-Based Sealing Glasses with Oxidation Resistant Alloys. *Solid State Ionics*, 2003. 160(3): S. 213-225.
- [42] Reddy, A.A.,ve ark., Study of Calcium-Magnesium-Aluminum-Silicate (CMAS) Glass and Glass-Ceramic Sealant for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal Of Power Sources*, 2013. 231: S. 203-212.
- [43] Theerapapvisetpong, A., ve ark., Barium-Free Glass-Ceramic Sealants from The System CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> for Application in The SOFC. 2011. 695: S. 1-4.
- [44] Yılmaz, S., Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi. 1997, İstanbul Teknik Üniversitesi: Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [45] Bengisu, M., Seramik Bilimi ve Mühendisliği. 2006: Nobel Yayın Dağıtım.

- [46] Bayrak, G., Yerli Bazaltlardan Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2009: Sakarya Üniversitesi.
- [47] Yılmaz, Ş., Cam ve Cam-Seramik Malzemeler Ders Notları, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. 2013: Sakarya Üniversitesi.
- [48] Shelby, J.E., Introduction to Glass Science and Technology. 2005, Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [49] Bayrak, G. ve S. Yılmaz, Crystallization Kinetics of Plasma Sprayed Basalt Coatings. *Ceramics International*, 2006. 32(4): S. 441-446.
- [50] Fakouri Hasanabadi, M., A. Nemati, ve A.H. Kokabi, Effect of Intermediate Nickel Layer on Seal Strength and Chemical Compatibility of Glass And Ferritic Stainless Steel in Oxidizing Environment for Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(46): S. 16434-16442.
- [51] Yokokawa, H., Et Al., Recent Developments In Solid Oxide Fuel Cell Materials. *Fuel Cells*, 2001. 1(2): S. 117-131.
- [52] Singh, R.N., Sealing Technology For Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007. 4(2): S. 134-144.
- [53] Donald, I.W.,ve ark., Recent Developments In The Preparation, Characterization and Applications of Glass and Glass-Ceramic to Metal Seals and Coatings. *Journal of Materials Science*, 2011. 46(7): S. 1975-2000.
- [54] Kaur, G., Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. 2015. S: 1-408.
- [55] Punbusayakul, N.,ve ark., Behaviour of Various Glass Seal for Planar Solid Oxide Fuel Cell. *Cilt:55-57*. 2008. S: 817-820.
- [56] [Http://www.an-ka.com/termal-analiz-cihazlari-ve-yontemleri](http://www.an-ka.com/termal-analiz-cihazlari-ve-yontemleri). Erişim Tarihi:16.02.2018.
- [57] [Http://www.seramikarastirma.com.tr/home/contentdetail/analiz/termal-analizler?type=hizmet](http://www.seramikarastirma.com.tr/home/contentdetail/analiz/termal-analizler?type=hizmet). Erişim Tarihi: 24.02.2018.

- [58] Fakouri Hasanabadi, M., ve ark., Interactions Near The Triple-Phase Boundaries Metal/Glass/Air in Planar Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(8): S. 5306-5314.
- [59] Ebrahimifar, H. ve M. Zandrahimi, Mn Coating on AISI 430 Ferritic Stainless Steel by Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications. *Solid State Ionics*, 2011. 183(1): S. 71-79.
- [60] Chou, Y.-S., J.W. Stevenson, ve P. Singh, Effect Of Pre-Oxidation and Environmental Aging on The Seal Strength of a Novel High-Temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Sealing Glass with Metallic Interconnect. *Journal of Power Sources*, 2008. 184(1): S. 238-244.
- [61] Ünlü, B.S. ve S.S. Yılmaz, Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları. *Mühendis ve Makina*, 2006. 47(552): S. 48.
- [62] Ozbek, I.ve ark., A Mechanical Aspect of Borides Formed on The AISI 440C Stainless-Steel. *Vacuum*, 2004. 73(3): S. 643-648.
- [63] Uluköy, A. ve Can, A.Ç., Çeliklerin Borlanması, 2006. 12(2): S. 189-198.
- [64] Bindal, C., Az Alaşımli ve Karbon Çeliklerinde Borlama İle Yüzeve Kaplanan Borürlerin Bazı Özelliklerinin Tespiti, 1991, İTÜ, Doktora Tezi.
- [65] [Http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman\\_spektroskopisi.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopisi.pdf) Erişim Tarihi: 16.02.2018.
- [66] [Http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/uploads/48475/39292/10.\\_bölüm\\_raman-nmr.ppt](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/uploads/48475/39292/10._bölüm_raman-nmr.ppt). Erişim Tarihi: 25.02.2018.
- [67] Güven, B., Doğal ve Atık Malzemelerden İşlenebilir Cam-Seramik Malzeme Üretim İmkanlarının Araştırılması, *Metalurji ve Malzeme Mühendisliği*. 2017, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- [68] De Assumpção Pereira-Da-Silva, M. ve F.A. Ferri, 1-Scanning Electron Microscopy A2- Róz, Alessandra L. Da, In *Nanocharacterization Techniques*, M. Ferreira, F.D.L. Leite, ve O.N. Oliveira, Editors. 2017, William Andrew Publishing. S. 1-35.
- [69] [Https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf](https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf). Erişim Tarihi:26.02.2018.



- [70] Beall, G.H. ve H.L. Rittler, Basalt Glass Ceramics, American Ceramic Society Bulletin, 1976. 55(6): S. 579-582.
- [71] Burkhard, D.J.M. ve T. Scherer, The Effect of Initial Oxidation State on Crystallization of Basaltic Glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. 352(38): S. 3961-3969.
- [72] Adylov, G.T., ve ark., Glass Ceramic Materials Based on Basalt Rocks from The Koitashskoe Ore Field. Glass and Ceramics, 2002, Sayı: 59(9), S: 302-304.
- [73] Bayrak, G., Ercenk, E., Şen, U., Yılmaz, Ş., Gabro Esaslı Cam ve Cam-Seramik Malzemeler. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2014. 14: S. 11-16.
- [74] Goel, A., ve ark., Diopside–Ca-Tschermak Clinopyroxene Based Glass–Ceramics Processed Via Sintering and Crystallization of Glass Powder Compacts. Journal of The European Ceramic Society, 2007. 27(5): S. 2325-2331.
- [75] Francis, A.A., ve ark., Crystallization Kinetic of Glass Particles Prepared From a Mixture of Coal Ash and Soda-Lime Cullet Glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. 333(2): S. 187-193.
- [76] Zhao, L.-H., ve ark., Synthesis of Steel Slag Ceramics: Chemical Composition and Crystalline Phases of Raw Materials. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015. 22(3): S. 325-333.
- [77] Theerapavisetpong, A., ve ark., Barium-Free Glass-Ceramic Sealants from The System  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  for Application in The SOFC. Materials Science Forum, 2011. 695: S. 1-4.
- [78] [https://www.vdmmetals.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/data\\_sheets/data\\_sheet\\_vdm\\_crofer\\_22\\_apu.pdf](https://www.vdmmetals.com/fileadmin/user_upload/downloads/data_sheets/data_sheet_vdm_crofer_22_apu.pdf), Erişim Tarihi: 24.02.2018.
- [79] Yan, Y., ve ark., Fabrication of Reactive Element Oxide Coatings on Porous Ferritic Stainless Steel for Use in Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. Surface and Coatings Technology, 2015. 272: S. 415-427.
- [80] Magdefrau, N.J., ve ark., Effects Of Alloy Heat Treatment on Oxidation Kinetics and Scale Morphology for Crofer 22 APU, Journal of Power Sources, 2013. 241: S. 756-767.

- [81] Hosseini, N., ve ark., Development of  $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  Spinel Coating on Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, Journal of Power Sources, 2015. 273: S.1073-1083.



## ÖZGEÇMİŞ

Hasan Anıl ATEŞ, 02.01.1992'de Edirne'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Uzunköprü/Edirne'deki Yunus Emre İlköğretim Okulun'da tamamladı. 2010 yılında Uzunköprü Muzaffer Atasay Anadolu Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazanarak 2014 yılında mezun oldu. Hemen akabinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2017 Nisan itibariyle Irmak Çağdaş Makina Ltd. Şti.'de Üretim ve Planlama Sorumlusu olarak olarak çalışmaktadır.