



**T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KOMPOZİT CAM-SERAMİK
SIZDIRMAZLIK MALZEMESİNİN DİNAMİK DAVRANIŞLARININ
DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET BAKAL

Eylül 2014

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KOMPOZİT CAM-SERAMİK
SIZDIRMAZLIK MALZEMESİNİN DİNAMİK DAVRANIŞLARININ
DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

AHMET BAKAL

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat

Eylül 2014

Ahmet Bakal tarafından **Prof. Dr. Mahmut D. Mat** danışmanlığında hazırlanan “Kati Oksit Yakıt Pillerinde Kompozit Cam-Seramik Sızdırmazlık Malzemesinin Dinamik Davranışlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat, Melikşah Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Kadri Aydınol, Orta Doğu Teknik Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Halil Aykul, Hitit Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Yüksel Kaplan, Niğde Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk, Selamet, Niğde Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Ahmet Bakal

ÖZET

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KOMPOZİT CAM-SERAMİK SIZDIRMAZLIK MALZEMESİNİN DİNAMİK DAVRANIŞLARININ DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

BAKAL, Ahmet
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat

Eylül 2014, 138 sayfa

Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) sızdırmazlık elemanı metalik interkonnektör ile seramik elektrolit arasında bulunmaktadır. Sızdırmazlık malzemesi ile interkonnektör ve elektrolit malzemesinin ısıl genişleme katsayılarının farklı olması katı oksit yakıt pilinin ısınma, çalışma ve soğuması sırasında ısıl gerilmeler oluşturmakta ve sızdırmazlık malzemesinin çatlamasına veya kırılmasına neden olabilmektedir. Ayrıca katı oksit yakıt pilinin çalışma sırasında elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı yakıt pilinde önemli ısıl gerilmelere yol açmakta ve sızdırmazlık malzemesinin deformasyonuna neden olabilmektedir.

Bu çalışmada interkonnektör-sızdırmazlık elemanı-elektrolit arasındaki gerilmeleri azaltmak ve sızdırmazlık performansını artırmak için interkonnektöre temas eden yüzeyde daha yüksek elektrolit ile temas eden yüzeyde daha düşük ısıl genişleme katsayısına sahip iki kademeli bir sızdırmazlık malzemesi geliştirilmiş ve yeni sızdırmazlık malzemesinin performansı katı oksit yakıt pili çalışma koşullarında araştırılmıştır.

Uygun sızdırmazlık malzemelerini belirlemek için Sciglass yazılımı ile cam ve seramiklerin termo-mekanik özelliklere etkisi incelenmiş ve termo-mekanik özellikleri interkonnektör ve elektrolit malzemesine en yakın cam-seramik karışımı belirlenmiştir.

Belirlenen seramiğin oranı değiştirilerek beş farklı örnek hazırlanmış ve metalik interkonnektör ile bağ kuvveti en yüksek olan içerik belirlenmiştir. Belirlenen cam-seramik kompozit malzemeye ömür ve ısıl çevrim testleri uygulanarak bağ kuvvetinin değişimi incelenmiştir. Ardından CSSE'nin, interkonnektör/elektrolit yüzeyleri ile çok sıkı temasını sağlamak ve KOYP çalışma sıcaklıklarında mekanik özelliklerin uygun olup-olmadığını belirlemek için örneklerin sinterlenme, yumuşama ve erime sıcaklıkları ısı mikroskobu ile belirlenmiştir.

KOYP termo-mekanik modellemede kullanılmak üzere interkonnektör, elektrolit ve sızdırmazlık elemanı adaylarının termal ve mekanik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiştir.

Kademeli cam-seramiğin sızdırmazlık performansını ölçmek amacıyla interkonnektör ve elektrolit için uygun termo-mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olarak üretilen cam-seramik tabakalar kullanılarak deney düzeneği kurulmuş ve hidrojen ile, üç farklı baskı kuvvetinde uzun dönem ısıl çevrim testleri gerçekleştirilmiş ve 500 saat boyunca 35kPa basıncın korunduğu görülmüştür.

KOYP çalışma koşullarında oluşan elektrik akımının kısa devre olmaması için sızdırmazlık elemanının elektrik direncinin yüksek olması gerekmektedir. Elektriksel direnci ölçmek için bir deney düzeneği kurulmuş, iki kademeli cam-seramik üç farklı kalınlıkta üretilmiş ve 800°C'de 300 saat test edilmiştir. Sonuç olarak ilk 50 saatte cam-seramiğin faz dönüşümü (devitrifikasyon) nedeniyle direncin hızla azaldığı daha sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. Elektrik direnç değişimi referans alınarak sızdırmazlık elemanının faz dönüşüm hızı için bir bağıntı geliştirilmiştir.

Membran elektrot grubunda (MEG) çalışma koşullarında ısı üretiminin neden olduğu sıcaklık farklarının cam-seramik sızdırmazlık malzemesi üzerinde ki gerilme etkisi sayısal olarak incelenmiştir. MEG üzerinde 0,7 çalışma voltajında en yüksek 6°C sıcaklık farkı olduğu ve bu farkın cam-seramik üzerinde oluşturduğu gerilmelerin ihmal edilebileceği ortaya konmuştur.

Stak ısıtma hızlarının ısı gerilmeye etkisi sayısal olarak incelenmiştir. 700°C'de stak ve sızdırmazlık elemanı üzerinde oluşan sıcaklık/gerilme dağılımları karşılaştırılmış ve ısıtma hızı arttıkça stak ve sızdırmazlık elemanı üzerinde oluşan sıcaklık farklarının/gerilmelerin arttığı görülmüştür. Yakıt sızıntılarının büyük oranda meydana geldiği interkonnektör-sızdırmazlık elemanı ve elektrolit-sızdırmazlık elemanı ara yüzeylerinde ısınma esnasında oluşan sıcaklık farkları ve gerilme oluşumları ısıtma hızlarına göre belirlenmiş ve düşük sıcaklıklarda dahi sıcaklık farklarını yüksek olduğu bölgelerde yüksek gerilmeler oluştuğu görülmüştür.

Sızdırmazlık elemanındaki kademe sayısının gerilme üzerinde etkisi araştırılmış, kademe sayısının artması ile ara yüzeylerde oluşan gerilmelerin azaldığı ve kademeler arasına kaydığı tesbit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Katı oksit yakıt pili, sızdırmazlık malzemesi, termo-mekanik gerilme, sıcaklık dağılımı, gerilme dağılımı, cam-seramik.

SUMMARY

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF DYNAMIC BEHAVIOUR A COMPOSITE GLASS-CERAMIC SEALANT IN SOFCs

BAKAL, Ahmet

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat

September 2014, 138 pages

In the solid oxide fuel cells (SOFCs), sealants take place in between metallic interconnector and ceramic electrolyte. Since thermal expansion coefficients of interconnector, sealant and electrolyte are different, thermal stresses in SOFC stack form during heating/cooling and operating and then it can cause crack and fracture in the sealant. Furthermore during solid oxide fuel cell operating, the heat released as a result of electrochemical reactions leads to serious stresses and can cause deformation of the sealant.

In this study, in order to minimising of the stresses in the interconnector-sealant-electrolyte interlayers and increasing of the sealing performance, suitable material content was defined and two steps sealant was fabricated and then investigated at operating conditions, experimentally and numerically.

In order to suitable sealant material content, effects of the glass and ceramic components on thermo-mechanical properties were also investigated via Sciglass software and ceramic having the most distinctive effect was defined.

Five different sealant material cases were prepared by varying ratio of the ceramic contents and the case having highest bond strength with metallic interkonector was

determined. The bond strength evolution was examined via life time and thermal cycle experiments. Following, to obtain strict bond strength in the interlayers and to define if the sealant mechanical properties are suitable for SOFC operating temperatures, sintering, softening and melting temperatures of the cases were determined by thermal microscope.

To use in SOFC thermo-mechanic model, thermal and mechanical properties of interconnector, electrolyte and sealant candidates have been determined depending on temperature.

In order to measure the performance of the two stages sealant experimental setup was established and life and thermal cyclic experiments were carried out under three different compressing loads. As a result, it kept 35 kPa hydrogen pressure during 500 hours and 100 cycles.

To avoid short circuit at SOFC operating temperatures, sealant material is required to have high electrical resistance. To measure electrical resistance of the sealant, two stage sealant was fabricated as three different thicknesses, then experimental setup was established and experiments were carried out at 800°C during 300 hours and 10 cycle. It was found that the resistance decreased rapidly for 50 hours due to devitrification (phase transformation) of the sealant with metallic interconnector and then the resistance remained near to constant for three thicknesses. Thus an equation was developed for devitrification rate using electrical resistance lines.

To investigate stress development on the glass-ceramic sealant caused from temperature gradient at SOFC operating temperature (700°C) and voltage (0.7V), heat sources and temperature distribution were numerically determined for electrolyte supported cell having 81 cm² active area. Maximum temperature difference on the cell was found less than 6°C and thus it is revealed that this difference can be ignored due to stress formation is very low than the sealant deformation strength.

Effect of stack heating rates have been investigated numerically. Temperature/stress distributions on the SOFC stack and sealant were compared during the thermal cycle. It is seen that when the heating rate is increased, temperature difference and stress increase. During the cycle, temperature differences and stress formation in the interconnector-sealant-electrolyte interfaces, fuel leaks largely occurred, were

determined depending on the heating rates. It is seen that high stress forms in the regions having high temperature difference even at low temperatures.

Effect of number of sealant layers on the stress has been investigated. It is seen that stress is reduced by increasing the number of stages and shifts to stage interfaces.

Keywords: Solid oxide fuel cell, sealant material, thermo-mechanic stress, temperature distribution, stress distribution, glass-ceramic.

ÖN SÖZ

Çalışmalarımın başından sonuna kadar yol gösterici değerli katkılarını esirgemediği için danışman hocam Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat'a, bu süreçte başvurduğum zaman maddi-manevi desteğini aldığım Prof. Dr. Kadri Aydınol ve Doç Dr. Yüksek Kaplan'a teşekkür ederim. Tez çalışmam sürecinde maddi-manevi olarak çalışmalarımı destekleyen Prof. Dr. Halil Aykul'a ve tez sürecinde ortak çalışmalar gerçekleştirdiğimiz Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümündeki değerli arkadaşlarım ve Hitit Üniversitesi Makine Mühendisliği son sınıf öğrencilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Tez sürecinde hayat boyu desteğini gördüğüm sevgili eşim Neslihan'a ve manevi desteklerini sürekli hissettiğim anne-babama şükranlarımı sunarım. Bu süreçte bana neşe kaynağı olan oğlum Ahmet Esat'ın gelecekteki hayatı için mutluluklar dilerim.

Tezimin daha nitelikli hale gelmesi ve ülkemizin teknolojik düzeyinin artırılmasına katkı sağlaması için maddi olarak desteğini gördüğüm Tübitak ve Sanayi-Teknoloji Bakanlığına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	vii
ÖN SÖZ	x
İÇİNDEKİLER	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ	xix
SİMGE VE KISALTMALAR	xx
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Katı Oksit Yakıt Pilleri.....	1
1.2 Katı Oksit Yakıt Pili Çalışma Prensibi.....	2
1.3 Katı Oksit Yakıt Pili Elemanları	3
1.4 Problemin Tanımı.....	4
1.5 Tezin Amacı	7
BÖLÜM II KOYP SIZDIRMAZLIK ELEMANI	9
2.1 Bileşenlerin Camsı Geçiş (T_g) ve Yumuşama (T_s) Sıcaklıklarına Etkileri	9
2.1.1 Ağ biçimlendiriciler (Network formers)	9
2.1.2 Ağ düzenleyiciler (Network modifiers).....	10
2.1.3 Arabulucular (Intermediates).....	11
2.1.4 Eklentiler (Additives)	11
2.2 Isıl Genleşme Katsayısı (TEC).....	12
2.2.1 Ağ biçimlendiriciler (Network formers)	12
2.2.2 Ağ düzenleyiciler (Network modifiers).....	13
2.2.3 Arabulucular (Intermediates).....	13
2.2.4 Eklentiler (Additives)	14
2.3 Kimyasal Uyum.....	14
2.3.1 Crofer ile etkileşim	15

2.3.2	ZrO elektrolit ile etkileşim	16
2.3.3	Elektrotlar ile etkileşim	17
2.4	Islatma Sıcaklığı	17
2.5	Termo-mekanik Kararlılık	18
BÖLÜM III LİTERATÜR TARAMASI		22
3.1	Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Sızdırmazlık Elemanları	22
3.2	Sızdırmazlık Deneyi	25
3.3	Elektrik direnci	26
3.4	Membran Elektrot Grubu Sıcaklık Dağılımı Modeli	27
3.5	Termo-mekanik Modelleme	28
BÖLÜM IV DENEYSEL ÇALIŞMALAR		31
4.1	İçerik Oranlarının Belirlenmesi	31
4.2	Cam-seramik Üretimi	32
4.3	Karakterizasyon Testleri	34
4.3.1	İnterkonnektör-SE bağ dayanımının belirlenmesi	34
4.3.2	Kritik sıcaklıkların belirlenmesi	38
4.3.3	Isıl genleşme tayini	38
4.3.4	Elastisite modülü ve kırılma dayanımlarının belirlenmesi	38
4.3.5	Isıl kapasite tayini	39
4.3.6	Isıl iletkenlik tayini	39
4.3.7	Yoğunlukların belirlenmesi	40
4.4	Performans Testleri	40
4.4.1	MEG testleri	40
4.4.2	Sızdırmazlık testleri	41
4.4.3	Elektrik direnç testleri	43
BÖLÜM V MATEMATİKSEL MODELLEME VE SAYISAL ÇÖZÜM		45
5.1	Membran Elektrot Grubu (MEG) Sıcaklık Dağılımı Modeli	45
5.1.1	MEG ısı üretimi	45

5.1.1.1	Aktivasyon polarizasyonu.....	47
5.1.1.2	Ohmik polarizasyonu	47
5.1.1.3	Konsantrasyon polarizasyonu	48
5.1.1.4	Elektrokimyasal reaksiyon.....	49
5.1.1.5	Üçlü faz bölgesi (TPB) etkisi.....	50
5.1.2	Model Oluşturma.....	51
5.1.3	Çözüm Metodu	51
5.1.3.1	Momentum transferi.....	51
5.1.3.2	Kütle transferi	52
5.1.3.3	Isı transferi	52
5.1.4	Sınır şartları	54
5.1.4.1	Momentum transferi.....	55
5.1.4.2	Kütle transferi	56
5.1.4.3	Isı transferi	56
5.2	Termo-mekanik Isıl Çevrim Modeli.....	58
5.2.1	Model oluşturma.....	58
5.2.2	Çözüm metodu.....	61
5.2.3	Sınır şartları	61
5.2.3.1	Isıl sınır şartlar	62
5.2.3.2	Mekanik sınır şartlar	62
BÖLÜM VI DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....		64
6.1	İçerik Oranlarının Etkisi.....	64
6.2	Karakterizasyon Testleri.....	66
6.2.1	İnterkonnektör-SE bağ dayanımının bulunması.....	66
6.2.2	Kritik sıcaklıkların belirlenmesi	69
6.2.3	Isıl genleşmelerin belirlenmesi.....	72
6.2.4	Elastisite modülü ve kırılma dayanımının belirlenmesi	72

6.2.5	Isıl kapasitelerin belirlenmesi.....	73
6.2.6	Isıl iletkenliklerin belirlenmesi.....	74
6.2.7	Yoğunlukların belirlenmesi.....	74
6.3	Performans Test Sonuçları.....	76
6.3.1	MEG test sonuçları.....	76
6.3.2	Sızdırmazlık test sonuçları.....	76
6.3.3	Direnç test sonuçları.....	77
BÖLÜM VII SAYISAL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....		81
7.1	MEG Modelleme.....	81
7.2	Isıl çevrim modelleme.....	88
7.3	Kademeli Sızdırmazlık Elemanının Arayüzey Gerilmelere Etkisi.....	95
7.3.1	İnterkonnektör-SE-elektrolit kesitindeki gerilmeler.....	95
7.3.2	Isınma esnasında ara yüzeylerdeki gerilmeler.....	98
BÖLÜM VIII SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....		101
KAYNAKLAR.....		105
ÖZ GEÇMİŞ.....		116
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER.....		117

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3. 1. KOYP için kullanılan cam esaslı SE malzemelerinin sahip olmaları gereken özellikler.....	22
Çizelge 3. 2. Cam-seramik SE üretiminde kullanılan bileşikler ve gösterdikleri etkiler	23
Çizelge 4. 1. Cam-seramik içerik oranlarının termo-mekanik özelliklere etkisini belirlemek için içeriklerin kullanım aralığı ve aralıkların numaralandırılmış gösterimi	32
Çizelge 4. 2. Değişen Al ₂ O ₃ miktarlarına göre hazırlanan SCAN temelli içerikler(gram olarak)	35
Çizelge 5. 1. Modelde kullanılan parametre ve özelliklerin sayısal değerleri	57
Çizelge 5. 2. Model için kullanılan sınır şartları.....	63
Çizelge 6. 1. Crofer 22 APU ile SCAN 4'ün kullanıldığı 5 numune ile 10 termal çevrim sonucu çekme gerilmesi sonuçları	69
Çizelge 6. 2. Eğilme testleri ile belirlenen SCAN 1-5 etiketli numunelerin deformasyon dirençleri	73
Çizelge 6. 3. Karakteristik testler sonucu bulunan interkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli sızdırmazlık malzemelerinin termal ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Katı Oksitli Yakıt Pili'nin Temel Elemanları ve Fonksiyonları	2
Şekil 1. 2. 16 cm ² aktif alanlı elektrolit destekli KOYP tekli stağın şematik görünümü. 3	
Şekil 1. 3. Yabancı fazın mikroyapıda gerilme oluşumu bölgeleri solda, sıcaklığa bağlı gerilme oluşma prensibi sağda gösterilmektedir(a-sürekli rejimde, b-zamana bağlı)	6
Şekil 1. 4. Kademeli sızdırmazlık elemanı, interkonnektör ve elektrolit dizaynının şematik görünümü.....	8
Şekil 2. 1. Cam esaslı SE'de B ₂ O ₃ /SiO ₂ oranının T _g , T _s ve TEC değerlerine etkileri .	10
Şekil 2. 2. BaO içerikli SE'lerde BaO içeriğinin TEC'e etkisi (Bakal ve Mat, 2005).....	13
Şekil 2. 3. Cam-seramik ıslatma açısı ve yüzey geriliminin şematik görünümü.....	18
Şekil 3. 1. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin moleküler yapılarının şematik görünümü.....	24
Şekil 4. 1. Cam-seramik tozu üretim aşamalarının şematik görünümü	32
Şekil 4. 2. Plaka cam-seramik SE'nin şerit döküm metodu ile üretim aşamalarının şematik görünümü.....	34
Şekil 4. 3. Metalik interkonnektör ile en yüksek yapışma dayanımına sahip SCAN 4 cam seramik için uygulanan termal çevrim sıcaklık programı	38
Şekil 4. 4. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için gerçekleştirilen basma(solda) ve üç nokta eğilme(sağda) testlerinin şematik görünümü	39
Şekil 4. 5. Sızdırmazlık testleri için kurulan test düzeneğinin görünümü ve test düzeneğine cam-seramik SE'nin (1) ve elektrolitin (2) yerleştirilme fotoğrafları (sol üst köşe).....	42
Şekil 4. 6. KOYP çalışma sıcaklıklarında SE'nin elektrik direncinin ölçümü için kurulmuş deney düzeneği, crofer plaka ile cam-seramik SE'nin fotoğrafı (sol üst köşe) ve direnç ölçüm devresi (sağ alt köşe).....	44
Şekil 5. 1. Yakıt pili akım-voltaj eğrisi ve oluşan kayıpların şematik görünümü (Mench 2008)	46
Şekil 5. 2. MEG ısı üretim mekanizmalarının bileşenlere göre dağılım kesitinin şematik görünümü	51

Şekil 5. 3. Sayısal olarak çözülecek 81 cm ² aktif alanlı MEG ve onu çevreleyen interkonnektörün çapraz akış dizaynı	53
Şekil 5. 4. Isı kaynaklarının bulunduğu elektrot aktif alan bölgesinin çözümü için ağ geometrisi.....	54
Şekil 5. 5. Pil üzerinde sıcaklık dağılımının bulunması için oluşturulan membran yüzeyi boyunca ağ geometrisi	55
Şekil 5. 6. Stağın ısıtılması süresince ortam sıcaklığının 973 K'e ulaştığı ana kadar farklı ısıtma hızlarında sıcaklık-zaman sınır şartları	58
Şekil 5. 7. Tekli KOYP stağın anot bölümünün termo-mekanik modellenmesi için oluşturulan 2 kademeli SE dizaynının görünümü.....	59
Şekil 5. 8. Modeli oluşturulan KOYP stağın ağ örgüsünün 2 kez büyütülmüş görünümleri (SE üzerindeki ağ boyutları sağ altta gösterilmektedir).....	60
Şekil 6. 1. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin termo-mekanik özelliklere etki büyüklüklerinin orantısal gösterimi	65
Şekil 6. 2. Her bir numunenin çekme gerilmesi değerleri ortalamaları	67
Şekil 6. 3. SCAN 1,3,4 ve 5. numunelerin optik dilatometre ile sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi ve kritik geçiş sıcaklıklarının tespiti	70
Şekil 6. 4. İnterkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli içeriklerdeki sızdırmazlık elemanlarının elassite modülü-sıcaklık ilişkilerinin deneysel ve polinomal gösterimi (noktalar polinomal gösterimi temsil etmektedir)	73
Şekil 6. 5. İnterkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli içeriklerdeki sızdırmazlık elemanlarının ısı kapasite sıcaklık ilişkilerinin deneysel ve polinomal gösterimi (noktalar polinomal gösterimi temsil etmektedir)	74
Şekil 6. 6. Deneysel olarak 700C'de gerçekleştirilen MEG performans testler sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç grafikleri.....	76
Şekil 6. 7. İki kademeli cam-seramik sızdırmazlık elemanının kullanıldığı sızdırmazlık performans testlerinin uzun dönem çalışma ve termal çevrim test sonuçları	77
Şekil 6. 8. Farklı kalınlıklardaki kademeli cam seramik ile gerçekleştirilen uzun dönem elektrik direnci test sonuçları	78
Şekil 6. 9. Farklı kalınlıklardaki kademeli cam seramik ile gerçekleştirilen uzun dönem elektrik direnci test sonuçları (75-300 saat arası genişletilmiş görünüm)	79
Şekil 6. 10. Malzeme yapısı-direnç ilişkisi göz önünde bulundurularak direnç testi deneysel verilerine göre eğri uydurma ile elde edilen faz dönüşüm hızı grafiği	80

Şekil 7. 1. Akım-voltaj eğrilerinin deneysel ve teorik karşılaştırılması	82
Şekil 7. 2. Üretilen elektrik ve ısı enerjilerinin deneysel ve teorik karşılaştırılması	83
Şekil 7. 3. Pil içerisinde üretilen ısıların kaynaklarına göre büyüklüklerinin gaz girişinden çıkışına değişimi	84
Şekil 7. 4. Isı kaynaklarının pil yüzeyinde oluşturduğu toplam ısının yüzeydeki dağılımı	85
Şekil 7. 5. Isı transfer mekanizmalarının pilden çektikleri ısının yüzeydeki dağılımı ...	86
Şekil 7. 6. Isı transferleri sonucunda pildeki kalan ısıların yüzeydeki dağılımı	87
Şekil 7. 7. Isı transferinden önce (sol) ve sonra (sağ) hücre üzerindeki sıcaklık dağılımı	87
Şekil 7. 8. Farklı ısıtma hızlarında ortamın ilk 973 K'e ulaştığı anda stak üzerindeki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları	89
Şekil 7. 9. Farklı ısıtma hızlarında ortamın ilk 973 K'e ulaştığı anda SE üzerindeki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları	91
Şekil 7. 10. Farklı ısıtma hızlarında ara yüzeylerdeki sıcaklıkların zamana bağlı değişimleri	93
Şekil 7. 11. Farklı ısıtma hızlarında ara yüzeylerde oluşan gerilmelerin zamana bağlı değişimleri	94
Şekil 7. 12. Yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanları için çözülen termo mekanik modellemede elektrolit-SE-interkonnektör kesitinde ortam sıcaklığı 973K'e ulaştığındaki sıcaklıklarının karşılaştırılması	96
Şekil 7. 13. Yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanları için çözülen termo mekanik modellemede elektrolit-SE-interkonnektör kesitinde ortam sıcaklığı 973K'e ulaştığındaki gerilmelerin karşılaştırılması	97
Şekil 7. 14. Farklı kademelerdeki cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüzey sıcaklıklarının zamanla değişimleri	98
Şekil 7. 15. Farklı kademelerdeki cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüzey gerilmelerinin zamanla değişimleri	99

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 1. 1. Cam-seramik SE'nin metalik interkonnektör ile kimyasal etkileşimi sonucu mikroyapıdaki değişim (sol-etkileşme öncesi, sağ-etkileştikten sonra ve alt-büyütülmüş fotoğrafları)	5
Fotoğraf 1. 2. SE'nin KOYP metalik interkonnektör ile kimyasal etkileşimi sonucu meydana gelen ısıl gerilmelerin neden olduğu çatlakların görünümü (Bakal vd., 2014).	7
Fotoğraf 4. 1. Cam-seramik üretiminin gerçekleştirildiği laboratuardan bir kesit	31
Fotoğraf 4. 2. Cam-seramik karışımından numune üretim aşamalarının fotoğrafları a)1500 ⁰ C'de pişirilmesi sonucu eriyiğin görünümü, b)Numunelerin 1500 ⁰ C'de pişirildikten sonra 1300 ⁰ C'de dökümünün yapılışı, c) soğuyan kalıp d) kalıptan çıkarılan numuneler ve e) eğilme tes	33
Fotoğraf 4. 3. SE-interkonnektör çekme testleri için hazırlanan numuneler	35
Fotoğraf 4. 4. Isıl işlem sonucu numunelerin görünümü	36
Fotoğraf 4. 5. Çekme testlerinin yapıldığı deney düzeneği ve uygulaması.....	37
Fotoğraf 4. 6. 81 cm ² hücreler ile yakıt pili testlerinin gerçekleştirildiği test istasyonu ve fırını	41
Fotoğraf 6. 1. Çekme testleri gerçekleştirilen numunelerin cam-seramik/metal bağlantı noktalarının test sonrası görünümü (her numune için 2 çift örnek gösterilmektedir)	68
Fotoğraf 6. 2. Sinterleme, yumuşama ve erime sıcaklıklarının belirlenmesi için çekilen ısı mikroskobu fotoğrafları (SCAN 1,3,4 ve 5)	71

SİMGE VE KISALTMALAR

Simge	Açıklama
C_p	MEG özgül ısısı (anot, katot ve elektrolitin ortalaması)
$D_{eff,a}$	Hidrojenin difüzyon katsayısı
$D_{eff,k}$	Havanın difüzyon katsayısı
E_a	Anot aktivasyon enerjisi
E_k	Katot aktivasyon enerjisi
e_a	Anot kalınlığı
e_k	Katot kalınlığı
e_e	Elektrolit kalınlığı
$h_{çevre}$	Çevrenin ısı taşınım katsayısı
i	Sistemden çekilen akım
k	MEG ısı iletkenlik katsayısı
k_{hava}	Havanın ısı iletkenlik katsayısı
$k_{hidrojen}$	Hidrojenin ısı iletkenlik katsayısı
L	Kare membran elektrot grubu kenar uzunluğu
n_a	Elektron sayısı (anot)
n_k	Elektron sayısı (katot)
P_a	Anot giriş basıncı
P_k	Katot giriş basıncı
Pr_{hava}	Havanın Prandl sayısı
$Pr_{hidrojen}$	Hidrojenin Prandl sayısı
T	Sıcaklık
V_{teorik}	Teorik voltaj
X_{h_2o}	Su buharı mol kesri
X_{h_2}	Hidrojen mol kesri
X_{o_2}	Oksijen mol kesri
α	Şarj transfer katsayısı
ε	İnterkonnektör yansıtma oranı
ε_{tpb}	Üçlü faz bölgesi yoğunluğu
ρ	MEG yoğunluk
ρ_{hava}	Havanın yoğunluğu
ρ_{H_2}	Hidrojenin yoğunluğu
v_{hava}	Havanın kinematik vizkositesi
$v_{hidrojen}$	Hidrojenin kinematik vizkositesi
γ_a	Elektrot yüzey alan direnci

σ_{elek}	Elektrolit iletkenlik katsayısı
σ_{anot}	Anot iletkenlik katsayısı
σ_{katot}	Katot iletkenlik katsayısı

Kısaltmalar

CSSE

KOYP

MEG

SE

YE

Açıklama

Cam-seramik sızdırmazlık elemanı

Katı oksit yakıt pili

Membran elektrot grubu

Sızdırmazlık elemanı

Yakıt pili

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Katı Oksit Yakıt Pilleri

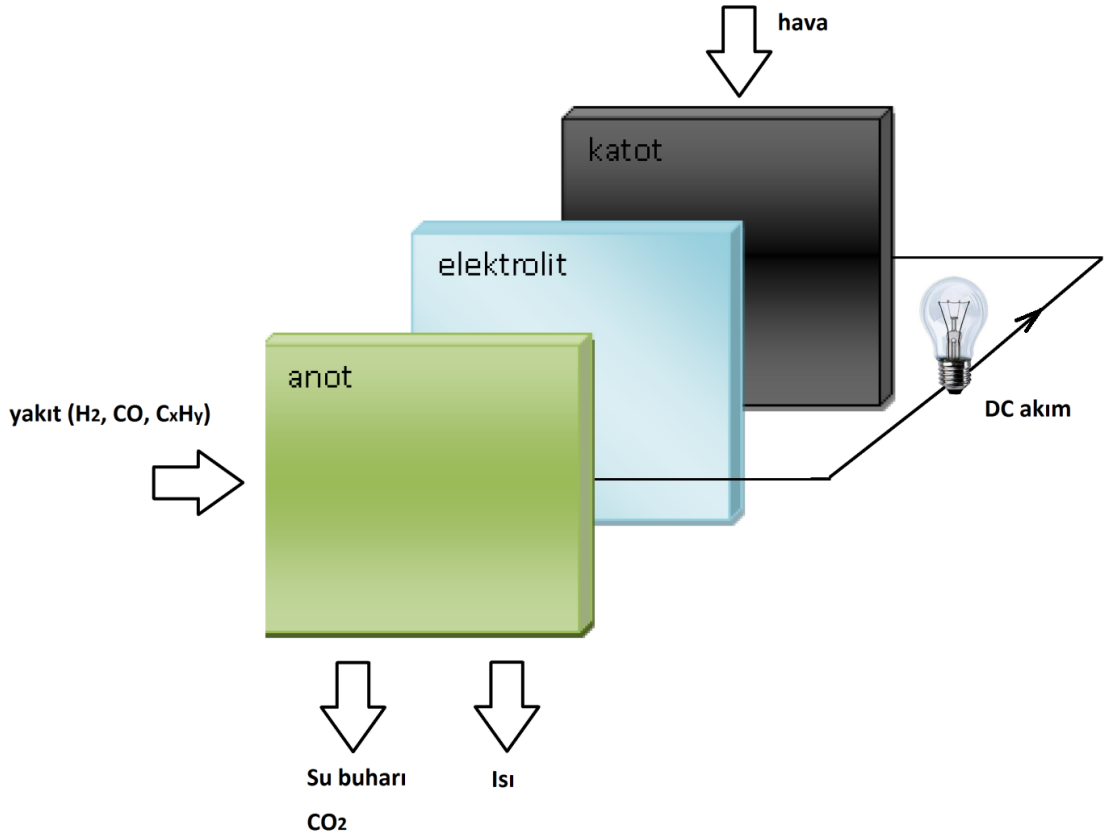
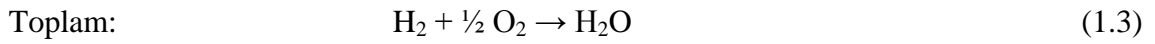
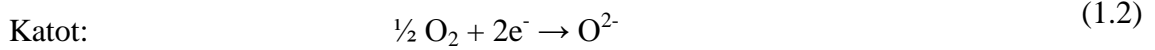
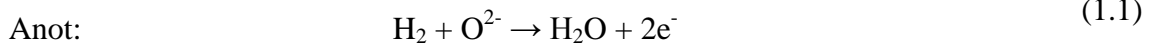
Yakıt pilleri gaz yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren enerji dönüşüm sistemleridir. Yakıt pilleri elektrokimyasal sistemler olması nedeniyle NO_x veya CO_2 üreten düşük emisyonu sahip Carnot çevriminden ayrılmaktadır. Yüksek enerji dönüşüm verimi ve çevreye duyarlı olmaları nedeniyle yakıt pilleri kimyasal bileşenlerden elektrik üretmede en önemli metotlardandır. Dünyanın gelecekteki en önemli iki problemi enerji ihtiyacı ve çevre kirliliği olması nedeniyle yakıt pillerinin gelecek yıllarda daha da önemli konumda olacağı düşünülmektedir (Samuelsen, 2010).

Yakıt pilleri arasında katı oksit yakıt pilleri (KOYP) yüksek enerji dönüşüm verimleriyle öne çıkmaktadır. KOYP'leri elektrik üretiminde yakıt olarak hidrojenin yanı sıra doğal gaz, diğer fosil yakıtları ve karbonmonoksiti de kullanabilmektedir. Halihazırda büyük boyutlu KOYP santralleri pilot çalışma olarak ABD, Avrupa ve Japonya da uygulanmaktadır. Küçük ölçekli KOYP sistemler ise askeri, ulaşım, endüstriyel ve konutsal alanda geliştirilmektedir (Laosiripojana vd., 2009). KOYP sistemleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirmesi nedeniyle oldukça yüksek elektrik enerji verimine sahiptirler. KOYP'lerinde oksijen iyonu iletimi için katı-seramik malzemeler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle üretim diğer yakıt pillerine göre basittir. Bunun ötesinde KOYP'leri yüksek sıcaklıklarda ($600-1000^{\circ}C$) çalışmaları nedeniyle doğal gazı hızlı bir şekilde bileşenlerine ayırarak katalizörlere gönderebilmektedir. Ayrıca basınçlandırılmış KOYP sistemlerinde egzoz gazları buhar ve gaz türbinlerinde kullanılabilir ve böylece verim bu tip sistemler ile %70'e ulaşabilmektedir. KOYP'lerinde motor, türbin gibi titreşim oluşturan hareketli parçaların olmaması gürültü ve sürtünme kayıplarını da azaltmaktadır.

KOYP sistemlerinin gelecekteki durumu ve ticarileşmesi ile ilgili yapılan çalışmalar diğer sistemlerle karşılaştırma, çevre ve verimlilik, endüstriyel çalışmalar ve araştırma olanakları üzerinedir (Singhal, 2000; Stamboli ve Traversa, 2002; Wachsman ve Singhal, 2009; Traversa, 2009; Massardo ve Lubelli, 2000; Larminie ve Dicks, 2003).

1.2 Katı Oksit Yakıt Pili Çalışma Prensibi

Hidrojen ve oksijen arasındaki reaksiyonun nasıl elektrik akımı oluşturduğu ve elektronların nerden geldiğinin anlaşılması için anot ve katot bölgesinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir. Hidrojen yakıt ve oksijen (hava) ile çalışan bir KOYP için anot, katot ve toplam reaksiyonlar denklem 1.1-1.3'te verilmiştir.

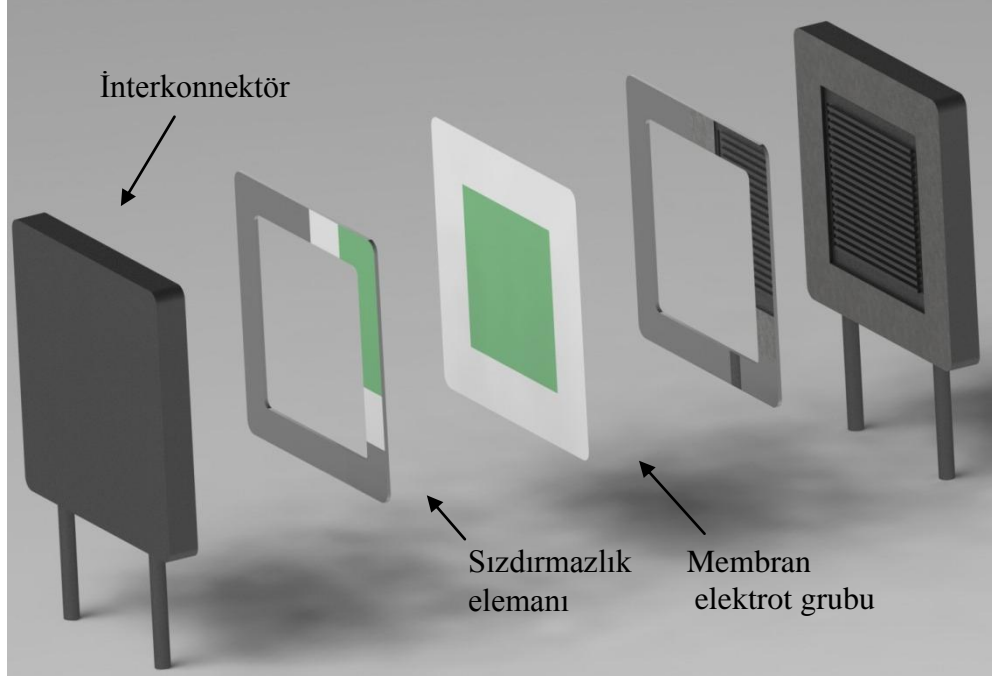


Şekil 1. 1. Katı oksit yakıt pilinin temel elemanları ve fonksiyonları

Şekil 1.1'de bir katı oksit yakıt pilinin çalışma prensibi verilmiştir. Reaksiyonlar incelendiğinde, anotta üretilen elektronların katot bölgesine ve katotta üretilen oksijen iyonlarının ise anot bölgesine taşınmasının gerektiği görülmektedir. Anottan katoda elektron transferi bir dış devre yardımı ile sağlanmakta olup bu sayede elektrik akımı elde edilmekte iken, katotta üretilen oksijen iyonları elektrolitten geçerek anot bölgesine ulaşmakta ve burada suyu oluşturmaktadır.

1.3 Katı Oksit Yakıt Pili Elemanları

Katı oksit yakıt hücresi temel olarak Membran Elektrot Grubu (MEG), interkonnektör ve sızdırmazlık elemanından oluşmaktadır. MEG'ler yoğun oksijen iyonunu ileten katı elektrolit, gözenekli iyonik/elektriksel iletken anot ve katot elektrotlarından meydana gelmektedir. Tek KOYP hücresini oluşturan interkonnektör, sızdırmazlık elemanı ve anot-katot-elektrolit(MEG)'in şematik görünümü Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



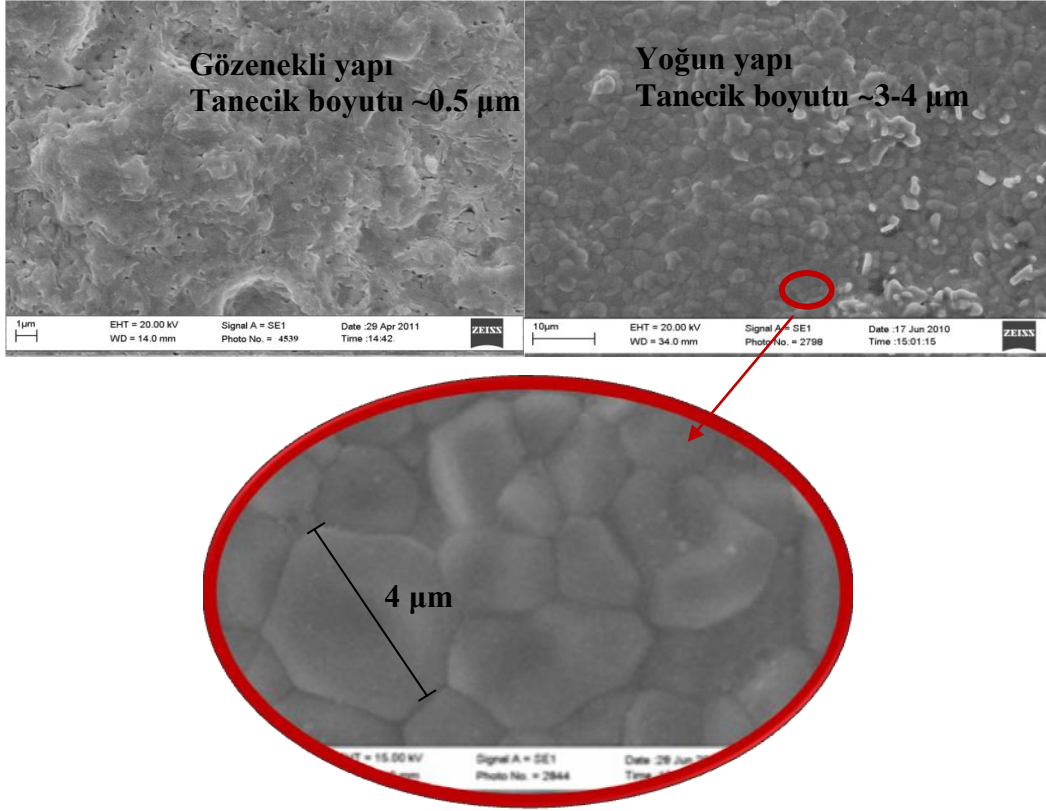
Şekil 1. 2. 16 cm² aktif alanlı elektrolit destekli KOYP tekli hücresinin şematik görünümü

Katı oksit yakıt pilleri elektrik enerjisi üretiminde yeni bir sistem olarak günümüzde geniş bir alanda inceleme altındadır. Katı oksit yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarının yüksek (600-1000°C) olması nedeniyle çalışmaya başlaması için stak büyüklüğüne bağlı olarak belirli bir ısınma süresi geçmektedir. Isınma süresince, stak dizaynı ve stak elemanlarının termo-fiziksel özelliklerine bağlı olarak sıcaklık dağılımı oluşmakta ve malzemeler ısıl şoka maruz kalmaktadırlar. Stak çalışmaya başlama süresinin kısaltılması için elemanların, oluşan sıcaklık farklarına karşı dirençli olmaları gerekmektedir. İnterkonnektör ve membranın elastik özelliklerinin SE'den yüksek olması ve çalışma sıcaklıklarında SE'nin viskoz davranışı nedeniyle, SE ısıl gerilmelerden en çok etkilenen ve performans düşüşlerine neden olan stak elemanı durumundadır.

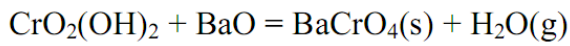
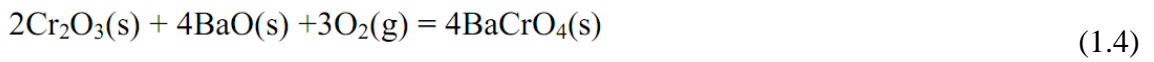
1.4 Problemin Tanımı

KOYP yüksek sıcaklıklarda (750-850°C) çalıştığı için kullanılabilir sınırlı sayıda sızdırmazlık malzemesi bulunmaktadır. Sızdırmazlık halen katı oksit yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki en önemli engellerden biridir. Sızdırmazlık malzemesinin uzun ömürlü olması, ısıtma soğutma çevrimlerine, sıcaklık gradyanına ve ani ısıl şoklara dayanıklı ve uzun ömürlü olması beklenmektedir. Bu özelliklerin tümünü sağlayan bir sızdırmazlık malzemesi henüz ticari olarak bulunmamaktadır. Dünyada cam-seramik malzemeleri geliştiren birçok firma olmasına rağmen KOYP çalışma şartlarına uygun cam-seramik malzeme geliştiren sadece birkaç firma bulursa da geliştirdikleri ürünleri pazara sunmamaktadırlar. Bu nedenle KOYP sızdırmazlık malzemelerinde yapılacak iyileştirme sıcaklık gradyenti altındaki davranışlarının incelenmesi KOYP'lerinin ticarileşmesi açısından büyük önem arz etmektedir.

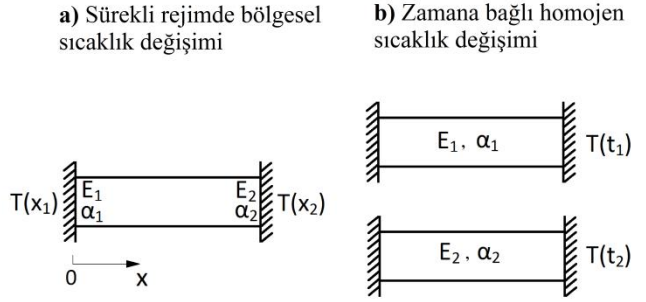
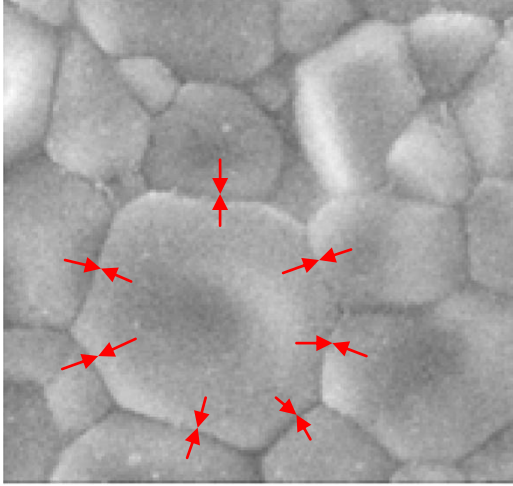
Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) kullanılan sızdırmazlık elemanı, metalik interkonnektör ile seramik elektrolit arasında bulunmaktadır. Sızdırmazlık malzemesi ile interkonnektör ve elektrolit malzemesinin ısıl genişleme katsayılarının farklı olması katı oksit yakıt pilinin ısınma, çalışma ve soğuması sırasında ısıl gerilmeler oluşturmakta ve sızdırmazlık malzemesinin çatlamasına veya kırılmasına neden olabilmektedir. KOYP sisteminde bozucu etki yaparak performans kayıplarına neden olan ısıl gerilmeler, çalışma esnasında ısı üretiminin neden olduğu sıcaklık gradyenti ve ısınma hızına bağlı oluşan termal şok nedeniyle meydana gelmektedir. Bu gerilmelerin yanı sıra stak bileşenlerinin kimyasal reaksiyon nedeniyle oluşan yüksek ısıl genişlemeye sahip yabancı fazların neden olduğu çatlaklar nedeniyle gaz sızıntıları meydana gelerek sistem kısa devre olabilmektedir. Fotoğraf 1.1'de metalik interkonnektörün CSSE ile kimyasal etkileşme öncesi ve sonrası mikroyapı fotoğrafları gösterilmektedir. Etkileşme öncesi cam-seramiğin gözenekli ve ortalama 0.5 µm tanecik boyutuna sahip olmasına karşın etkileşme sonrası gözeneklerin dolduğu ve taneciklerin 3-4 µm civarında olduğu görülmektedir. Bu durumun metalik interkonnektörden gelen Cr iyonlarının cam-seramik içerisindeki toprak alkali oksit olan BaO ile denklem 1.4'e (Paulsen, 2009) göre etkileşimi sonucu oluşan baryum kromatın sebep olduğu bilinmektedir (Chou vd., 2007; Bakal vd., 2014).



Fotoğraf 1. 1. CSSE'nin metalik interkonnektör ile kimyasal etkileşimi sonucu mikroyapıdaki değişim (sol-etkileşme öncesi, sağ-etkileştikten sonra ve alt-büyütülmüş fotoğrafları)



Yeni yoğun ve iri taneli mikroyapıya sahip SE stakta oluşan termal şok ve sıcaklık gradyentlerine karşı daha hassas davranmaktadır. Böylece SE interkonnektör ve membran elektrot grubu ile ısıl genleşme uyumunu kaybederek çok farklı ısıl davranış gösterebilmektedir.

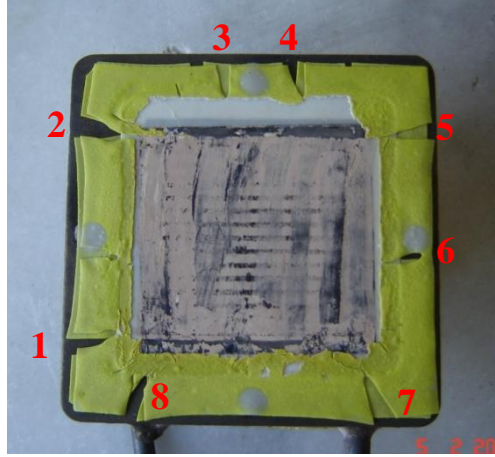


Şekil 1. 3. Yabancı fazın mikroyapıda gerilme oluşumu bölgeleri solda, sıcaklığa bağlı gerilme oluşma prensibi sağda gösterilmektedir(a-sürekli rejimde, b-zamana bağlı)

Şekil 1.3'te yoğun mikroyapıdaki gerilme oluşumu sağ şekilde kırmızı oklarla gösterilmiştir. Solda ise gerilme oluşum prensibi sürekli rejimde yerel sıcaklık farklarına bağlı ve homojen sıcaklıkta zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Cam-seramik yapıda meydana gelen sıcaklık farkları hacimsel değişimin engellendiği bölgelerde denklem 1.5'e göre gibi ısıl genleşme ve elastisite farklarına bağlı olarak gerilmeler oluşturmakta ve gerilmelerin malzeme dayanımını geçtiği bölgelerde çatlak oluşumuna sebep olmaktadır.

$$\sigma = \Delta\alpha \Delta E \Delta T \quad (1.5)$$

Isıl gerilmeler aynı malzemede sıcaklık farklarının sebep olduğu mekanik özellik değişimleri nedeniyle oluşmaktadır. Bu temel prensibe göre sıcaklığın artmasıyla aynı sıcaklığa sahip olmalarına rağmen farklı termo-mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle interkonnektör, SE ve elektrolit arasında gerilmeler oluşabilmektedir.

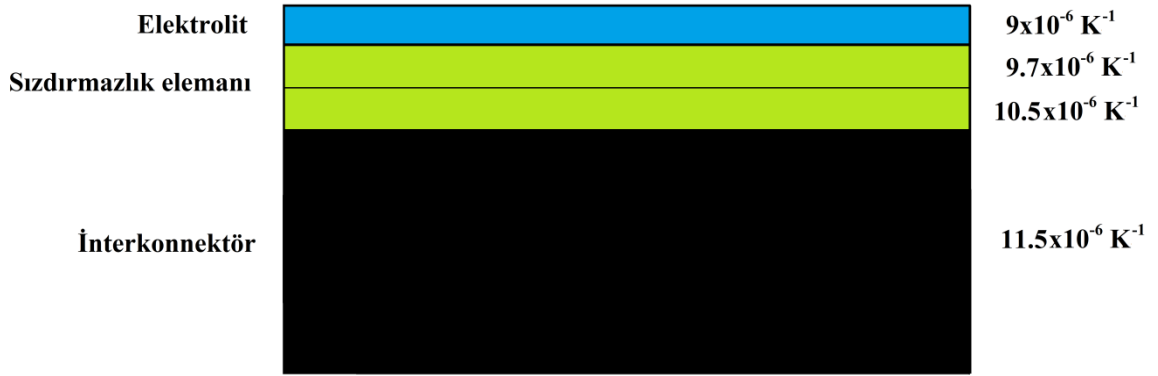


Fotoğraf 1. 2. SE'nin KOYP metalik interkonnektör ile kimyasal etkileşimi sonucu meydana gelen ısıl gerilmelerin neden olduğu çatlakların görünümü (Bakal vd., 2014).

Fotoğraf 1.2'de CSSE ile metalik interkonnektörün etkileşimi sonucu yüksek ısıl genişleme katsayısına sahip yabancı fazın neden olduğu gerilmeler sonucu SE üzerinde sekiz belirgin bölgede oluşan çatlaklar görülmektedir. Bu bölgeler anot/katot odasındaki yakıt/havanın sızarak performansın azalmasına neden olmaktadır.

1.5 Tezin Amacı

KOYP elemanları arasında termo-mekanik gerilmelerin giderilmesi için seçilebilecek interkonnektör ve membran elektrot grubu malzemesi oldukça azdır. Bu nedenle ara yüzeylerde oluşan gerilmelerin azaltılması için yapılan çalışmalar çoğunlukla SE üzerine olmaktadır. Sızdırmazlık elemanı geliştirme için cam ve seramik malzemeler, KOYP çalışma sıcaklıklarında kısmen rijit/viskoz davranış göstererek sıkı kontak sağlayabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Fakat elektrolitin ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve interkonnektör ($11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) halihazırda ısıl genişleme katsayıları arasındaki $2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'lik fark nedeniyle seçilecek en uygun ısıl genişlemeye sahip SE ile aralarındaki fark $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'den büyük olmaktadır. Ayrıca kurulum esnasında bu fark sızdırmazlık elemanını metalik interkonnektördeki kromun buharlaşarak SE ile reaksiyon oluşturması nedeniyle daha da artmaktadır.



Şekil 1. 4. Kademeli sızdırmazlık elemanı, interkonnektör ve elektrolit dizaynının şematik görünümü

Bu çalışmada KOYP stak elemanları arasında gerilmelerin giderilmesi için cam-seramik sızdırmazlık malzemeleri üretilerek şekil 1.4'te gösterilen dizayna göre ısıl genleşmeleri elektrolitten interkonnektöre tedrici olarak artırılmıştır. Böylece elemanlar arasındaki genleşme farkları $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'nin altına düşürülerek arayüzey gerilmelerin azaltılması sağlanmış ve gerilmelerin cam-seramiğin mekanik dayanımının altına çekilmiştir. Ayrıca kademeli dizaynda stak ısıtma hızının elemanlar üzerinde oluşturduğu gerilmelerin incelenmesi için farklı ısıtma hızlarında stak ve SE üzerinde sıcaklık ve gerilme dağılımları ortaya konarak cam-seramiğin deformasyon limitlerini geçtiği bölgeler ve sıcaklıklar belirlenmiştir. Kademeli SE'nin yekpareye göre avantajlarının ortaya konması için yekpare, iki kademeli ve beş kademeli SE'nin kullanıldığı termo-mekanik modeller çözülerek interkonnektör-SE-elektrolit ara yüzey gerilmeleri karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM II

KOYP SIZDIRMAZLIK ELEMANI

KOYP sızdırmazlık elemanı olarak cam-seramiklerin mika ve metal temelli SE'lerden avantajlı olduğundan daha önce bahsedilmiştir. Dolayısıyla sızdırmazlık elemanı olarak burada cam seramikler anlatılmaktadır. Cam-seramik malzemeler KOYP sızdırmazlık elemanı olarak kullanılabilmesi için temasta bulunduğu interkonnektör ve membran elektrot grubu ile uyumlu ısıl özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle camların karakteristik özellikleri olan camsı geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve erime sıcaklığının çalışma sıcaklıklarında sızdırmazlık sağlayabilmesi için belirli değerlerde olması gerekmektedir. Cam-seramik malzemesini oluşturan cam ve seramik bileşikleri ısıl özelliklere etkisi aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

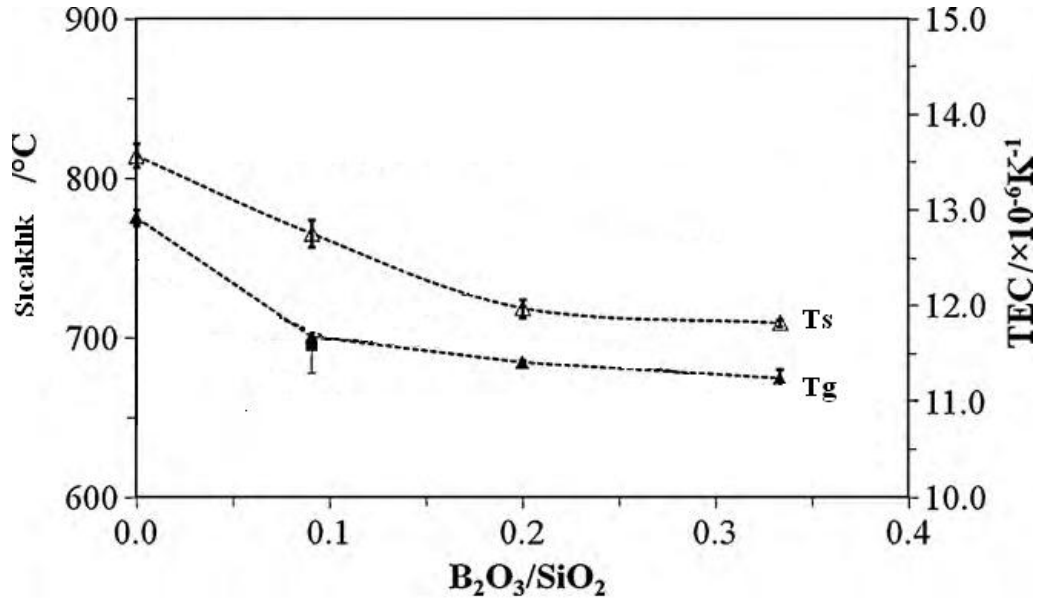
2.1 Bileşenlerin Camsı Geçiş (T_g) ve Yumuşama (T_s) Sıcaklıklarına Etkileri

Cam malzemelerin mekanik özelliklerinin değiştiği en kritik sıcaklıklar camsı geçiş (T_g) ve yumuşama (T_s) sıcaklıklarıdır. Cam esaslı SE'lerin termofiziksel etkilerinin içerikle değiştirilmesi kullanıldıkları cam esaslı SE sistemine, katkı oranına, toz tanecik boyutuna göre farklılık göstermesiyle birlikte literatürde bu parametreleri inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır.

2.1.1 Ağ biçimlendiriciler (Network formers)

Cam esaslı SE'lerde kullanılan bileşikler miktarları ve kullanıldıkları cam sistemlerine göre farklı etkiler göstermektedir. Ağ biçimlendiriciler cam bileşenlerinde oksijen köprüleri oluşturarak T_g ve T_s değerini artırmaktadır. Bir cam esaslı SE genelde %40-70 oranında ağ biçimlendirici içerir. Yapılan çalışmalarda silikat cam esaslı SE'ler kullanılarak T_g için 675-775°C ve T_s için 725-875°C aralığında sıcaklık değerleri elde edilmiştir (Kohli ve Morena, 2000; Pascual vd., 2006; Bansal ve Hyatt, 1989; Mahapatra vd., 2009; Pascual vd., 2007; Lara vd., 2004; Smeacetto vd., 2008). Genel olarak SiO_2 içeriğinin artması T_g ve T_s sıcaklıklarını artırmaktadır. Diğer çalışmalarda ise borat cam esaslı SE'ler kullanılarak 500-580°C T_g değeri elde edilmiştir (Kohli ve Morena, 2000; Lara vd., 2004; Smeacetto vd., 2008). Çok düşük T_g değerleri elde edilebilmesi için SiO_2 siz yani borat yapıda cam esaslı SE'ler kullanılmaktadır. Örneğin

borat yapılar ve saf B_2O_3 yapılar da $275^\circ C$ T_g değeri elde edilmiştir (Chou vd., 2007; Mahapatra ve Lu, 2008). Boronsilikat cam esaslı SE'ler ile yapılan çalışmalar sonucu ise $480-740^\circ C$ T_g ve $600-750^\circ C$ T_s değerleri elde edilmiştir (Smeacetto vd., 2008; Chou vd., 2007; Reis ve Brow, 2006; Radovic vd., 2006; Yang 2008; Brochu vd., 2006). Ayrıca boronsilikat cam esaslı SE'lerde B_2O_3/SiO_2 oranının değiştirilmesi ile T_g , T_s değerleri $50-100^\circ C$ düşürülebilmektedir (Ley 1996; Pascual vd., 2007; Mahapatra vd., 2009). Bunun sebebi B_2O_3 eklenmesi ile cam fiberlerinin oluşmasını sağlayan oksijen köprülerinin azalmasıdır (şekil 2.1).



Şekil 2. 1. Cam esaslı SE'de B_2O_3/SiO_2 oranının T_g , T_s ve TEC değerlerine etkileri (Mahapatra ve Lu, 2010)

2.1.2 Ağ düzenleyiciler (Network modifiers)

Cam esaslı SE'lerde T_g , T_s değerlerini düşürmek için ağ düzenleyiciler kullanılmaktadır. Cam esaslı SE'ler genellikle %20-45 mol ağ düzenleyici içermektedir. Geniş sıcaklık aralığında T_g , T_s değerlerine sahip cam esaslı SE'ler elde etmek için toprak alkali oksitler kullanılabilir. BaO içerikli boronsilikatlar kullanılarak $500-675^\circ C$ T_g ve $650-750^\circ C$ T_s değerleri elde edilmiştir (Ghosh vd., 2008; Pascual 2006; Pascual 2007). $SrO-Al_2O_3-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ içerikli cam esaslı SE sistemlerinde ise $625-775^\circ C$ T_g ve $700-825^\circ C$ T_s değerleri bulunmuştur (Chou vd., 2007; Ley vd., 1996; Mahapatra ve Lu, 2008; Mahapatra vd., 2009). Başka çalışmalarda ise $610-720^\circ C$ T_g değeri CaO veya

MgO içerikli boronsilikatlarda elde edilmiştir (Pascual 2007; Loehman vd., 2002). CaO veya MgO %5-10 mol alkali oksitlerin $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ve $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam esaslı SE sistemlerine eklenmesi ile T_g 30-270°C ve T_s 60-300°C kadar düşürülebilmektedir (Smeacetto vd., 2008; Larsen vd., 2000). Ayrıca Na_2O miktarı silikat cam esaslı SE'lerde %5 mol artırıldığı zaman T_g değeri 270°C(768 den 515 e) T_s değeri ise 300°C(910 dan 607) düşürülebilmektedir (Larsen vd., 2000).

2.1.3 Arabulucular (Intermediates)

Cam esaslı SE sistemlerinde T_g , T_s değerlerini düzenlemede düşük mol oranlarında arabulucu bileşikler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan arabulucu oksit Al_2O_3 , genelde %5-10 mol oranında eklenmektedir. Ayrıca eğer Al_2O_3 içerisindeki Al^{+3} 'ün koordinat sayısı 4 ise ağ biçimlendirici olarak kullanılarak T_g , T_s değerlerini artırır. Koordinat sayısı 5 veya 6 olursa ağ düzenleyici olarak kullanılır ve T_g , T_s değerleri düşmektedir (Mahapatra ve Lu, 2008; Bansal ve Hyatt, 1989). Bu duruma koordinat sayısı 4 olduğunda cam esaslı SE'deki oksijen köprü sayısı artarken 5 ve 6 da azalmasına sebep olmaktadır. Yapılan bir çalışmada $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam esaslı SE sisteminde Al_2O_3 içeriği %9.5'den %17 mole artınca T_g değeri 20°C(625'ten 645'e) artmıştır (Mori vd., 2000). Diğer bir çalışmada ise $\text{CaO}-\text{MgO}$ -boronsilikatlarda Al_2O_3 içeriği %6.9'dan %17'ye artınca T_g 30°C (638'den 608'e) azaldığı bulunmuştur (Loehman vd., 2002).

2.1.4 Eklentiler (Additives)

Uygun T_g , T_s değerlerine sahip cam esaslı SE oluşturabilmek için nadir toprak metal oksitleri ve geçiş metal oksitleri eklenti maddesi olarak kullanılmaktadır. La_2O_3 en yaygın kullanılan eklenti maddesidir. Literatürde cam esaslı SE'lerde La_2O_3 %20 oranında kullanılmasına karşın (Mahapatra vd., 2009) %10 moldan az kullanılması T_g değerini 30-50°C artırmaktadır. Eklenti maddesi olarak kullanılan diğer bileşikler ZrO_2 , TiO_2 , NiO , ZnO ve Y_2O_3 geçiş metal oksitleridir. Bu metal oksitlerin etkileri cam esaslı SE içeriğine göre farklılık göstermektedir (Meinhardt vd., 2003). Örneğin, %2mol ZrO_2 'nin MgO -boronsilikatlara eklenmesi T_g değerini etkilemezken (Radovic vd., 2006) %3 mol eklenmesi BaO -boronsilikat sisteminde T_g değerini 15-20°C değiştirir (Sohn vd., 2004). Ayrıca ZrO_2 alkali ve toprak alkali metal oksit silikatlarında T_s değerini

50-70°C artırmaktadır (Kohli ve Morena, 2000). Benzer durum TiO₂, Ni ve ZnO silikat veya boronsilikatlarda da görülmektedir (Pascual vd., 2007; Budd 2007).

Bu çalışmada ise ağ biçimlendirici olarak SiO₂, ağ düzenleyici olarak CaO ve Na₂O, arabulucu olarak ise Al₂O₃ kullanılmıştır. Eklentilerin etkisi çeşitli ve oranlara göre farklılık göstermesi nedeniyle kullanılmamıştır.

2.2 Isıl Genleşme Katsayısı (TEC)

T_g ve T_s sıcaklıklarında olduğu gibi TEC değerleri de bileşik miktarı ve kullanıldıkları cam esaslı SE sistemine göre farklı etkiler gösterebilmektedir. Cam esaslı SE'lerin TEC değerleri diğer KOYP hücre elemanları ile yakın olması gerekmektedir. Eğer cam esaslı SE TEC değeri KOYP hücre elemanlarından küçük ise çalışma esnasında ısıl çekme gerilmeleri, büyük ise basma gerilmeleri oluşabilmektedir. Düşük TEC değerinden dolayı çatlak ve gözenekler, yüksek TEC değerlerinde ise basma ve sürtünme gerilmeleri oluşarak hücrede gaz kaçaklarına neden olmaktadır (Donald 1993). KOYP bileşenlerin TEC değerleri elektrolit için 10,5x10⁻⁶K⁻¹, katot için 12,4x10⁻⁶K⁻¹, anot için 10-14x10⁻⁶K⁻¹ ve interkonnektör için 11-15x10⁻⁶K⁻¹ arasındadır (Radovic vd., 2006; Yang 2008). Bu nedenle TEC değeri bu bileşenlere uygun aralıkta olması gerekmektedir. Kullanılan KOYP hücre sistemine göre farklı TEC değerlerine sahip cam esaslı SE'ler üretmek mümkündür. Literatürde silikat içerikli cam esaslı SE'lerde 9-13x10⁻⁶K⁻¹, boratlarda 9,5-10,5x10⁻⁶K⁻¹ ve boronsilikatlarda 9-13x10⁻⁶K⁻¹ aralığında değerler bulunmuştur (Sohn vd., 2004; Meinhardt vd., 2003; Broch vd., 2006).

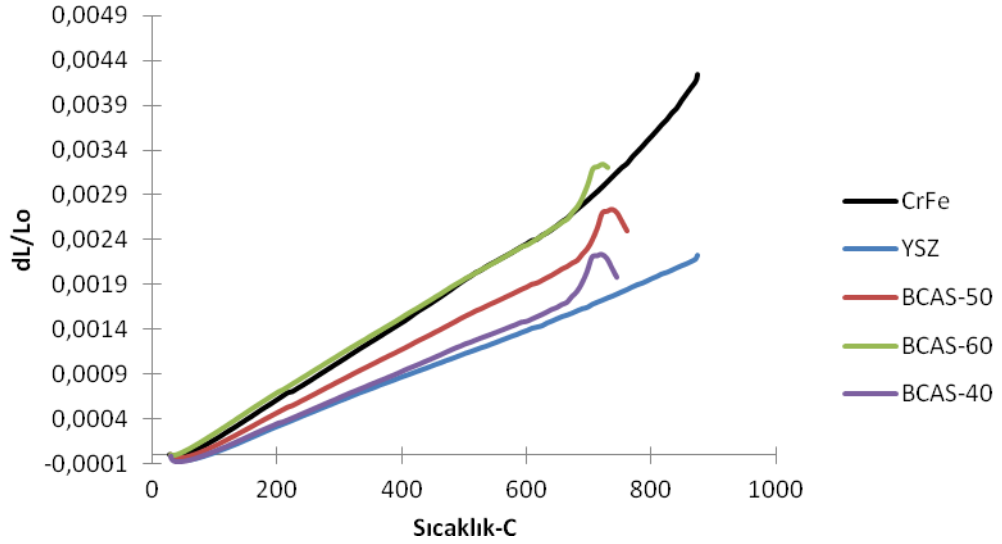
2.2.1 Ağ biçimlendiriciler (Network formers)

Literatürde SrO-Al₂O₃-La₂O₃-B₂O₃-SiO₂ içeriklerinde B₂O₃/SiO₂ oranının artmasıyla boronsilikatlarda TEC değerinin 1-2x10⁻⁶K⁻¹ kadar arttığı, buna yüksek TEC (14,4x10⁻⁶K⁻¹) değerine sahip saf B₂O₃'ün ağ köprülerini bozmasının sebep olduğu ifade edilmiştir (Chou vd., 2007; Bakal vd., 2014; Mahapatra ve Lu, 2010).

2.2.2 Ağ düzenleyiciler (Network modifiers)

TEC değeri ağ düzenleyicilerin kullanılması ile artmaktadır. Bu durum ağ düzenleyicilerin oksijen köprülerini bozması ile cam esaslı SE'lerin aldıkları ısının etkisi

ile daha serbest hareket sağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin literatürde yapılan çalışmalarda silikat cam esaslı SE'lerde BaO/MgO oranı %0.67'den %0.4'e düşürüldüğünde TEC değeri 8.5'den 12'ye artmaktadır (Lara vd., 2004). BaO-boronsilikatlarda BaO %20'den %40 mole artırıldığında TEC değeri 8'den 11.5'e artmıştır (Lara vd., 2006). SrO-boronsilikatlarda ise SrO içeriği %35.31'den %41.76'ya artırıldığında TEC değeri 8.09 dan 9.2'ye artmıştır (Ley vd., 1996).



Şekil 2. 2. BaO içerikli SE'lerde BaO içeriğinin TEC'e etkisi (Bakal ve Mat, 2011)

Şekil 2.2'de BaO, CaO, Al₂O₃ ve SrO içerikli SE'lerde BaO içeriği ağırlıkça %40-60 aralığında değiştirilmiş ve TEC değerinin BaO içeriği ile artmıştır. SE'nin diğer KOYP bileşenleri ile uyumlu çalışabilmesi için %50'nin uygun olduğu görülmektedir.

2.2.3 Arabulucular (Intermediates)

Arabulucu oksitler TEC de ikili rol oynamaktadırlar. Yüksek mol oranlarında katıldıklarında TEC değerini düşürürken, düşük miktarları TEC'i artırmaktadır. Literatürde silikat ve boronsilikat cam esaslı SE sistemlerinde %1-2 mol Al₂O₃ katıldığında TEC değeri $1.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ oranında düştüğü görülmüştür (Budd 2007). Na₂O-CaO-SiO₂ cam esaslı SE sisteminde ise Al₂O₃ miktarı %0.5-1.5 eklendiğinde TEC $0.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ kadar düşmüş, aynı sisteme %0.5'den az eklendiğinde ise TEC değeri $0.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ kadar artmıştır (Yoldas 1971).

2.2.4 Eklentiler (Additives)

Eklentilerin TEC'e etkisi tutarlı bir eğilim göstermemektedir. Literatürde %2-3 mol La_2O_3 BaO-boronsilikatlarda ve SrO-boronsilikatlarda oksijen köprülerini azaltarak TEC değerini $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ kadar artırmaktadır (Ley vd., 1996; Sohn vd., 2004). Geçiş metal oksitleri ağ düzenleyici olarak az miktarlarda (%2-10) kullanılırsa TEC değerini artırırken, ağ biçimlendirici olarak kullanıldıklarında azaltmaktadır. %3 mol NiO BaO-boronsilikat cam esaslı SE'lerde TEC değerini $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ kadar artırmaktadır (Yang 2008). %2mol ZrO_2 silikatlarda (Budd 2007) ve BaO-boronsilikatlarda kullanıldığında ise TEC'i 0.5-0.7 oranında düşürmektedir. Buna karşın MgO-boronsilikatlarda hiçbir etki göstermemektedir (Radovic vd., 2006). Ayrıca literatürde benzer ilişkinin boronsilikat sistemlerinde NiO eklenmesi ile de görüldüğü öne sürülmüştür (Sohn vd., 2004; Chou vd., 2007).

Her ne kadar cam esaslı SE'lerin TEC değeri eklentiler ile KOYP bileşenlerine yaklaştırılsa da sızdırmazlık elemanı KOYP çalışma koşullarında crofer interkonnektör, elektrotlar ve elektrolit ile kimyasal reaksiyonu sonucu TEC değeri değişebilmektedir. Bu durum da ayrıca temas yüzeyleri arasında çatlak ve gözenekler oluşturarak yakıt sızıntılarına neden olmaktadır. Dolayısıyla SE malzemelerini sadece termo-mekanik olarak değil kimyasal açıdan da ele alınması gerekmektedir. Aşağıda cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının diğer KOYP elemanları ile kimyasal etkileşimleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.3 Kimyasal Uyum

Cam esaslı SE'ler sızdırmazlığın sağlanabilmesi için elektrolit, elektrot ve metalik interkonnektör ile çok iyi kontak sağlayarak gözeneksiz ve çatlaksız homojen bir yapı oluşturması gerekmektedir. Literatürde cam esaslı SE'lerin diğer KOYP bileşenleri ile etkileşimlerinin ara yüzey madde difüzyonu ve kimyasal reaksiyon şeklinde olduğu belirtilmiştir (Rocherulle vd., 2004; Howe 1993). Bu etkileşimler sonucu cam esaslı SE ile kontakta olduğu yüzey arasında istenmeyen arayüzey tabakası oluşmaktadır. Bu ara tabakalardan dolayı ara yüzeyde gözeneklilik, çatlamlar ve yüzeyden ayrılmalar meydana gelmektedir (Donald 1993; Howe 1993).

2.3.1 Crofer ile etkileşim

Literatürde cam esaslı SE ile KOYP bileşenleri arasında en bozucu etkileşim metalik interkonnektörler ile gerçekleştiği belirtilmektedir (Rocherulle vd., 2004). Cam esaslı SE-interkonnektör etkileşimi ile ilgili yapılan çalışmalarda ara yüzey reaksiyonlarından krom dönüşümlerinin yakıt pili performansı için çok önemli olduğu ifade edilmiştir (Donald 1993). Crofer 22APU, AISI 446, AISI 430 ve AL29-4C interkonnektör malzemelerinin %17-33 aralığında krom içerdikleri ifade edilmektedir (Howe 1993). Bu sebeple cam esaslı SE içeriğinin crofere göre belirlenmesi oldukça önemlidir. Örneğin BaO-CaO- boronsilikat cam esaslı SE'lerin crofer ile etkileşimi sonucu ara yüzeyde çatlaklar ve gözeneklerin meydana geldiği görülmüştür. Buna karşın literatürde çatlak ve gözeneksiz yapılar farklı içerikli interkonnektörler kullanılarak giderildiği ifade edilmiştir (Howe 1993; Yang vd., 2003). Yapılan çalışmalarda cam esaslı SE-interkonnektör ara yüzeyinde çok iyi kontak sağlamak için B₂O₃ cam esaslı SE'lerin oldukça iyi olduğu fakat madde difüzyonu ve kimyasal reaksiyonlardan dolayı tercih edilmediği ifade edilmiştir (Pascual vd., 2007; Smeacetto vd., 2008). Başka bir çalışmada %15 mol B₂O₃ içeren BaO-MgO-silikat ve BaO-ZnO-silikat cam esaslı SE'lerin crofer ile çok iyi kontak sağladığı ifade edilmiştir (Pascual vd., 2007). Buna karşın başka çalışmalarda (Smeacetto vd., 2008; Yang vd., 2004) Na₂O-CaO-silikat cam esaslı SE'lere %10 mol B₂O₃ eklendiğinde 20 µm kalınlığında ara yüzey tabakası oluştuğu ifade edilmiştir. Literatürde diğer bir cam esaslı SE çeşidi olan alkali camların crofer interkonnektör için uygun aday olmadığı ileri sürülmektedir. Yapılan çalışmalarda (Smeacetto vd., 2008; Ogasawara vd., 2007) alkali camların crofer ile tepkimeye girmesi sonucu alkali kromat bileşikleri oluştuğunu (Na₂CrO₄, K₂CrO₄) ve oluşan bu bileşiklerin buharlaşarak cam ağ yapılarını bozduğu ifade edilmiştir. Başka bir cam esaslı SE türü de toprak alkali camlardır. Bu camlar içeriklerine göre crofer ile çok iyi kontak sağlayabilmektedir. Literatürde SrO-La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ve BaO-CaO silikat cam esaslı SE'ler crofer ile çok iyi kontak sağladığı ve sadece 1-3 µm kalınlığında bir ara tabaka oluşturduğu (Mahapatra ve Lu, 2010; Nielsen vd., 2007), boronsilikat cam esaslı SE'lerde 1-3 µm ara tabaka oluşturduğu ancak bu yapıda çok fazla gözenek ve çatlak olduğu (Chou vd., 2007; Yang vd., 2003) ifade edilmiştir. Bu çatlak ve gözeneklerin iki sebebi olduğu ifade edilmektedir; ilk olarak saf olmayan(devitrifikasyon) cam esaslı SE'de cürufun camdan ayrılması sonucu hacim küçülmesi ve devitrifikasyon fazı ile cam fazı arasında TEC uyumsuzluğu ile çatlaklar

ve gözeneklilik meydana gelmektedir. İkinci olarak cam esaslı SE krom ile reaksiyona girerek CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, BaCrO_4 ve SrCrO_4 yapıları oluşmaktadır (Chou vd., 2007; Yang vd., 2003). Oluşan bu kromatların TEC'i ($21-23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) cam esaslı SE'lerden ($10-12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) çok yüksektir. Bu sebeple ara yüzey termo-mekanik olarak oldukça kararsız bir yapıya sahip olmaktadır. Yapılan bir çalışmada (Menzler vd., 2005) crofer ve BaO-CaO-boronsilikat cam esaslı SE'ler ile 750°C 'de 200 saat çalışması sonucu ara yüzey kalınlığı 10^3 'dan $76 \mu\text{m}$ 'ye kadar arttığı görülmüştür. Literatürde cam esaslı SE-metalik interkonnektör etkileşimi tam olarak anlaşılmış değildir. Örneğin BaO-CaO boronsilikat cam esaslı SE'ler az miktarda La_2O_3 ve ZnO kullanıldığında crofer ile kontak sağlanamamasına karşın (Ghosh vd., 2008), diğer cam esaslı SE'lerde La_2O_3 olsa bile çok iyi kontak oluşabilmektedir (Nielsen vd., 2007; Mahapatra vd., 2010). Ayrıca geçiş metal oksitleri (NiO, ZnO) toprak alkali, cam esaslı SE'lerde ağ yapılarını bozarak ara yüzeyde çatlak ve gözenek oluşturmaktadırlar (Pascual vd., 2007; Chou vd., 2007).

Ortam gazları cam esaslı SE-metalik interkonnektör etkileşiminde önemli rol oynamaktadır. Literatürde BaO-MgO-silikat cam esaslı SE'lerde oksijen atmosferinde kontak oluşturmazken, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ atmosferinde çok iyi kontak oluşturabilmektedir (Weil vd., 2004). Yapılan çalışmalarda croferden gelen krom hava ortamında SrO- La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 cam esaslı SE'lerde $10 \mu\text{m}$ derinliğine kadar nüfuz etmesine karşın, %50 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ atmosferinde $6 \mu\text{m}$ nüfuz etmektedir. Ayrıca redoks atmosferinde kromatların ve oksidasyon atmosferlerinde ise demirce zengin bileşiklerin oluştuğu ifade edilmiştir (Lara vd., 2007; Haanappel vd., 2005). Böylece oluşan bu iletken oksit tabakalar 800°C 'de 400-500 saat çalışması sonucu $300-500 \mu\text{m}$ yalıtkan tabaka oluşarak elektriksel kısa devreye sebep olmaktadır (Lara vd., 2007; Haanappel vd., 2005).

2.3.2 ZrO elektrolit ile etkileşim

Cam esaslı SE'ler interkonnektör malzemelerinin yanı sıra zirkonya temelli elektrolitler ile de etkileşmektedirler. Fakat interkonnektörlere nazaran bu etki oldukça azdır. Literatürde cam esaslı SE'lerin çalışma atmosferinde ZrO_2 elektrolitleri ile etkileşimlerinin problem oluşturmadığı ifade edilmiştir (Smeacetto vd., 2008; Weil vd., 2004). Ayrıca elektrolit-cam esaslı SE etkileşimi ile ilgili birkaç durum söz konusudur. Örneğin yapılan bir çalışmada (Brochu vd., 2006) BaO-CaO-boronsilikatlar 750°C 'de 1200 saat çalışması sonucu YSZ elektrolit ile BaZrO_3 bileşiği oluşturduğu ifade

edilmiştir. Başka bir çalışmada (Chou vd., 2006) hacimce %15 NiO içeren SrO-CaO-boronsilikat cam esaslı SE'ler 800°C'de H₂O/H₂ atmosferinde NiO'ten Ni'e indirgendiği söylenmiştir.

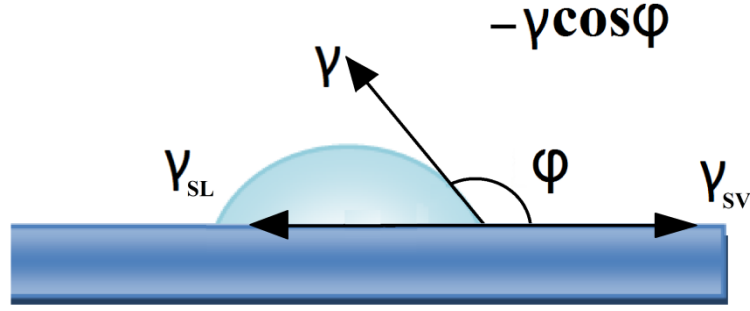
2.3.3 Elektrotlar ile etkileşim

Cam esaslı SE'lerin etkileşim gösterdiği bir başka KOYP bileşeni elektrotlardır. Literatürde bu etkileşim sonucu elektrot mikroyapısında yapısal değişimler olduğu vurgulanmıştır. Bir çalışmada (Batfalsky vd., 2006) Na₂O-silikat cam esaslı SE'lerde oluşan 0,4-0,6 µm ara tabaka NiO taneciklerini örterek gözeneklilik ve etkin NiO miktarlarını etkileyerek performans düşüşüne sebep olduğu vurgulanmıştır. Diğer bir çalışmada (Hauch vd., 2008) Na₂O-boronsilikatlar katot ile reaksiyona girerek katot tanelerinin 0,69'dan 1,13 µm'ye kadar büyümesine sebep olduğu, oluşan büyük taneciklerinde üçlü faz bölgelerini azaltarak performansı düşürdüğü belirtilmiştir. Ayrıca cam esaslı SE'ler elektrotla reaksiyona girdiklerinde elektriksel yalıtkan tabaka oluşturarak kalıcı performans kayıplarına sebep olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmalar göstermektedir ki cam-seramiklerin en önemli bozucu etkileşimi metalik interkonnektörler ile gerçekleşmektedir. Bu etkileşimlerin sızdırmazlık performansına etkisini doğrudan görebilmek için sızdırmazlık testlerinin uzun dönem yapılması gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca cam-seramiğin anot/katot elektrotlarla etkileşimini önlemek için elektrolit destekli yakıt pili kullanılmış ve SE'nin elektrotlarla teması engellenmiştir.

2.4 Islatma Sıcaklığı

CSSE, metalik interkonnektör ara yüzeyinde meydana gelen gaz sızıntılarının engellenmesi için çok iyi kontak sağlamaları gerekmektedir. Kontak sağlama performansı ise ıslatma açısına bağlı olarak ifade edilebilmektedir. Cam-seramiğin metalik interkonnektör ve seramik membran yüzeylerine çok iyi temas sağlayabilmesi için ıslatma açısının >90° olması gerekmektedir (şekil 2.3). >90° açısını sağlamak için cam-seramiğin camsı geçiş ve yumuşama sıcaklıklarını geçmesi gerekmektedir (Singh 2007). Bu açının elde edilebilmesi için ise stak çalışma sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklara ısıtılarak belirli bir süre beklendikten sonra sıcaklık düşürülüp sistemin çalıştırılması gerekmektedir.



Şekil 2.3. Cam-seramik ıslatma açısı ve yüzey geriliminin şematik görünümü

Şekil 2.3'te cam-seramik ıslatma açısı ve yüzey geriliminin şematik görünümü gösterilmektedir. Kontak açısı ile ilgili ilk tanımlama Thomas Young (1805) tarafından katı yüzeydeki sıvı damlasının katı, sıvı ve gaz yüzeylerindeki gerilmeler arasındaki ilişkilere bağlı olarak denklem 2.1'deki gibi ifade edilmiştir.

$$\gamma \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Burada γ , γ_{sv} ve γ_{sl} sırasıyla sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzey gerilmelerini θ ise kontak açısını ifade etmektedir. Bu metot teorik olarak geçerli olsa da pratikte kontak açısı sıvının hacimsel kuvvet altında yayılma eğilimi ve katı yüzey pürüzlülüğü (Israelachvili 1991; de Gennes 1985; de Gennes vd., 2003; Adamson ve Gast, 1997) ve kimyasal etkileşimler (Tadmor 2004) nedeniyle çok farklı değerler alabilmektedir. Dolayısıyla doğru sonuçların alınabilmesi için katı yüzeyin yakıt pili testlerinde gerçek koşullarda kullanılan metalik interkonnektör olarak seçilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada cam-seramiğin ıslatma açısının doğru bir şekilde belirlenmesi için ıslatma testleri metalik interkonnektör parçası üzerinde gerçekleştirilmiştir.

2.5 Termo-mekanik Kararlılık

Termal kararlılık KOYP çalışma koşullarında cam-seramiğin devitrifikasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Devitrifikasyon faz ayrışması, çekirdek oluşumu ve Kristal büyümesi şeklinde farklı etkilerden oluşabilmektedir. Devitrifikasyon başlama sıcaklığı(T_x), en yüksek olduğu sıcaklık T_c , cam erime sıcaklığı(T_m) ve devitrifikasyon için gereken aktivasyon enerjisi devitrifikasyonu etkileyen parametrelerdendir (Nascimento vd., 2005). Bu parametreler DTA ve DSC analizleri ile bulunabilmektedir. T_c - T_x aralığının büyük olması daha termal kararlı

olduğunu göstermektedir (Shelby 2005). Ayrıca yüksek aktivasyon enerjisi termal kararlığın da yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Boronsilikat cam esaslı SE'lerde devitrifikasyon aktivasyon enerjisi toprak alkali iyon çapının artması ile düşmektedir (Ba<Ca<Mg). BaO, SrO, CaO ve MgO içeren silika ve boronsilikat cam esaslı SE'lerde ise sırasıyla 553-558, 534, 413 ve 420-868 kJ/mol olarak bulunmuştur (Hyatt ve Bansal, 1996; Shao vd., 2004). Karışık toprak alkali içeren cam esaslı SE'ler tekli toprak alkalilerden daha düşük (BaO ve CaO için 259 MgO ve BaO için 274-455 kJ/mol) devitrifikasyon aktivasyon enerjisine sahiptir (Bansal ve Gamble, 2005). Bu durum BaO ve SrO içerikli cam esaslı SE'lerin diğer tekli ve karışık toprak alkali içerikli cam esaslı SE'lerden daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

T_c - T_x temel alan cam esaslı SE kararlılığı Avrami denklemini (denklem 2.2) temel alan devitrifikasyon kinetik analiz formülünü içermemektedir. Buna karşın KOYP çalışması esnasında sabit sıcaklıkta faz dönüşümü Avrami denklemi ile ifade edilebilmektedir.

$$\frac{d\delta}{dt} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.2)$$

Burada $\frac{d\delta}{dt}$ devitrifikasyon fazının büyüme miktarı, k çekirdek hacimsel büyüme hızı (sabit alınmaktadır), t geçen süre ve n (deneysel olarak belirlenmektedir) 1-4 arasında değişen Avrami parametresini ifade etmektedir. Johnson-Mehl-Avrami farklı varsayımları temel almaktadır; a) devitrifikasyon izotermaldir, b) çekirdeklenme konumu rastgele ve c) devitrifikasyon sıcaklığa bağlı zamandan bağımsızdır (Avrami 1941). Bu nedenle Johnson-Mehl-Avrami denklemi kullanıldığında iki kısıtlayıcı durum meydana gelmektedir. Birincisi, T_c ve T_x termal analiz esnasındaki ısıtma oranına bağlıdır; yani Johnson-Mehl-Avrami ile belirlenen devitrifikasyon kinetiği deneysel verilere dayanmaktadır. İkinci olarak, çekirdeklenme konumu cam esaslı SE içeriğine bağlı olarak mikro heterojen dağılmaktadır. Çekirdeklenmenin rastgele dağılması her zaman geçerli değildir. Bu durum görülen devitrifikasyon düzensizliği meydana geldiği zaman açıklanmaktadır. Örneğin, CaO-SrO-ZnO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ cam esaslı SE'lerde T_x ve T_c cam esaslı SE tanecik boyutu 10'dan 90-105 µm'ye arttığında artmaktadır (Zhang vd., 2008). Buna karşın BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ cam esaslı SE'lerde T_x ve T_c tanecik boyutunun 10-30 µm'den <10 a düşmesi ile düşmektedir. Genel olarak tanecik boyutunun artması T_x ve T_c sıcaklıklarını heterojen çekirdek oluşum yüzey alanını azaltması nedeniyle düşmesi gerekmektedir.

Genellikle yüzey ve bulk olmak üzere iki tip devitrifikasyon görülmektedir. Yüzey devitrifikasyonun kökenleri kusurlar, mikro heterojenlikler, toz taneleri ve stresir (Avramov 2007; Yinnon ve Uhlmann, 1981). Bu nedenle yüzey devitrifikasyonunun kontrolü oldukça zordur. Bulk devitrifikasyonu ise cam esaslı SE üretimi esnasında cam esaslı SE içerisindeki mikro heterojenliklerden dolayı oluşmaktadır. Bulk devitrifikasyonu belirli amaçlara yönelik olarak kontrol edilebilmektedir. Örneğin, SrO-La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ cam esaslı SE'lerde yüzey devitrifikasyonu anlaşılmasına karşın bulk devitrifikasyonu anlaşılammamaktadır. Devitrifikasyon özellikle faz dönüşüm bölgelerinde görülmektedir (Jin ve Lu, 2009).

Eğer cam esaslı SE ve devitrifika olmuş fazı aynı yakın TEC değerine sahiplerse ve yeni faz yeterince akışkan ise devitrifikasyon tolere edilebilir. Örneğin, SrO-CaO-boronsilikat cam esaslı SE'nin TEC'ı devitrifikasyondan sonrada değişmemektedir (Chou vd., 2007). Ayrıca toprak alkali boronsilikat cam esaslı SE'lerin devitrifikasyon fazları(Ca₂ZnSi₂O₃ ve CaSrAl₂SiO₇) geri kalan cam esaslı SE ile yakın TEC'e sahip (Reis ve Brow, 2006; Zhang vd., 2008) olmasına karşın bu cam esaslı SE'ler oldukça nadirdir. Kontrol edilemeyen devitrifikasyon fazı oluşan TEC farkı nedeniyle termal stresse neden olmaktadır. Bu durum ise gözenek ve çatlak oluşturması nedeniyle gaz sızıntılarına yol açmaktadır. Örneğin, CaO-SrO-ZnO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ cam esaslı SE'lerde 750°C'de 28 gün sonar devitrifika olduktan sonar zirkonya elektrolit ile cam esaslı SE arasında 650°C < TEC farkı %4-12 olup yüksek termal stres oluşturmuştur (Reis ve Brow, 2006).

Son zamanlarda interkonnektör ile tepkime sonucu yüksek TEC'e sahip ara tabaka oluşturmadığı ileri sürülen SiO₂, Al₂O₃, CaO ve Na₂O içerikli SE'ler kullanılmaktadır (Smeacetto vd., 2009). Tepkime oluşturmaması cam-seramiğin içeriğinde BaO, SrO ve B₂O₃ bulundurmamasından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Ayrıca bu içerik 800°C'den oda sıcaklığına ani soğutulmasına rağmen crofer 22 APU ve YSZ ile bağlanmasının devam ettiği belirtilmiştir (Smeacetto vd., 2009). SiO₂, CaO, Al₂O₃ ve Na₂O (SCAN) sistemlerinin sızdırmazlık sağlamak için iyi bir aday olduğu ile ilgili farklı çalışmalarda mevcuttur (Mentzler vd., 2005; Wiener vd., 2007).

Bu çalışmada cam-seramik ile interkonnektör arasında meydana gelen devitrifikasyonların sızdırmazlık ve direnç performansına etkisini incelemek için kısa ve uzun dönem cam-seramik-interkonnektör bağlanma ve ısıl çevrim testleri

gerçekleştirilmiştir. Direncin malzeme yapısı ile doğrudan ilişkili olduğu göz önünde bulundurulduğunda cam-seramiğin faz dönüşümü uzun dönem direnç testi ve avrami denklemi ile bulunacaktır.

BÖLÜM III

LİTERATÜR TARAMASI

3.1 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Sızdırmazlık Elemanları

Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan hava ve yakıtın verimli bir şekilde kullanılabilmesi, çalışma esnasında gaz sızıntılarının engellenebilmesi için SE kullanılmaktadır. KOYP çalışma sıcaklıklarının yüksek olması(600-1000°C) kullanılan SE malzeme çeşitliliğini oldukça azaltmaktadır. En yaygın olarak kullanılan KOYP SE malzemeleri mika, metal ve cam temelli malzemelerdir (Mahapatra ve Lu, 2010). Mika temelli SE'lerin ısıtma esnasında öz suyunu kaybetmesi sonucu gözenekli ve kırılğan yapıya dönüşmektedir. Baskılı metalik SE'lerde ise sıkı kontak sağlanamamakta ve gaz sızıntıları belirli bir oranın altına indirgenememektedir.

Çizelge 3. 1. KOYP için kullanılan cam esaslı SE malzemelerinin sahip olmaları gereken özellikler

Özellik	Kullanıldığı aralık değerleri
Isıl genleşme katsayısı(TEC)	$9-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Yumuşama Sıcaklığı(Ts)	550-750 °C
Elektrik direnci	$2000-10^4 \text{ } \Omega\text{-cm}$ (800°C'de)
Vizkosite	10^6-10^4 Pa s (çalışma sıcaklıklarında)
Islatma açısı	$< 90^\circ$ (çalışma sıcaklıklarında)
Elektrolit ve interkonnektörle kimyasal etkileşimi	İhmal edilebilir
Kristalleşme eğilimi	İlk kristalleşmeden sonra ihmal edilebilir
Buharlaşma kayıpları	İhmal edilebilir
Sızdırma miktarı	10^{-7} Pa/s.cm (basınç farkı başına) veya 10^{-7} sccm/cm (basınç farkı başına)

Cam esaslı SE malzemelerinin KOYP sistemlerinde kullanılabilmesi için sahip olmaları gereken özellikler çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Oda sıcaklıklarında bu özellikleri sağlayan birçok malzeme bulunmasına karşın KOYP çalışma sıcaklıklarında bu özelliklerin hepsini sağlayabilecek malzeme yok denecek kadar azdır.

Camsı SE malzemesi olarak kullanılan en yaygın bileşikler B_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , MgO , CaO ve BaO dur. Burada genel olarak B_2O_3 viskoziteyi ve ısıl genleşme katsayısını düşürmede, Al_2O_3 mekanik dayanımı artırıp, kristalleşme eğilimini

düşürmede, Li_2O , Na_2O viskoziteyi düşürüp, kimyasal kararlılığı azaltmada, MgO , CaO kimyasal direnci artırmada, BaO ise ısı genleşme miktarını artırıp çalışma sıcaklığını düşürmek için kullanılmaktadır (Mahapatra ve Lu, 2010). Bu bileşenlerin özellikleri genel olarak bu şekilde olmasına karşın eklenme miktarları sonucu oldukça farklı etkilere de sahip olabilmektedirler (Kohli ve Morena, 2000). Çizelge 3.2’de bileşikler KOYP çalışma sıcaklıklarında gösterdikleri bu etkiler her bileşik için ayrı ayrı verilmiştir.

Çizelge 3. 2. CSSE üretiminde kullanılan bileşikler ve gösterdikleri etkiler

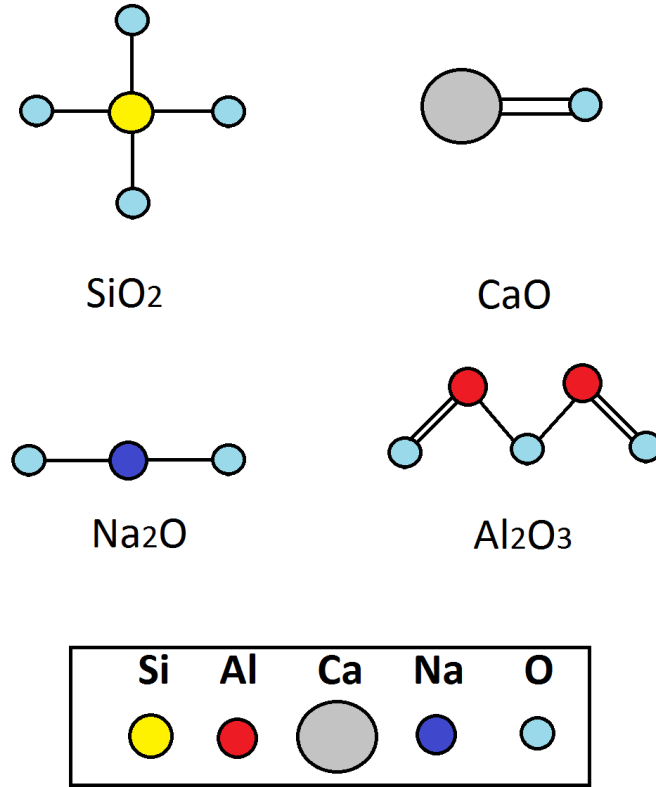
Bileşikler	Etkileri
SiO_2	Camsı yapıyı oluşturan temel bileşik
B_2O_3	Vizkositeyi ve camın kimyasal ömrünü azaltır, ısı genleşmeyi artırır
Al_2O_3	Kristalleşmeyi geciktirir, ısı genleşmeyi azaltır
La_2O_3	Vizkositenin kontrolünü sağlar
CaO	Isıl genleşmeyi artırır, çalışma sıcaklık aralığını kısaltır
ZnO	İndirgen madde, akmayı geliştirir
TiO_2 , ZrO_2 , Ni	Kristal çekirdek oluşturucu madde
CuO , MnO , NiO	Yapışmayı artırır
Cr_2O_3 , V_2O_5	Yüzey gerilimini azaltır
BaO , SrO	Akmayı ve ısı genleşmeyi artırır
MgO	Kimyasal direnci artırır
Na_2O , Li_2O , K_2O	Oksijen köprülerini parçalar, Elektriksel iletkenliği azaltır

Camsı SE'ler KOYP sistemlerde yüksek sıcaklıklarda sızdırmazlık sağlayabilmeleri için termo-mekanik davranışları oldukça önemlidir. Termo-mekanik olarak camsı malzemelerde 3 temel özellik vardır. Soğuma esnasında camın yoğun viskoz halinden katı hale geçmeye başladığı sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak bilinmektedir. İkinci olarak camın 0.7mm çap ve 24 cm uzunluğuna 1 mm/dk da ulaştığı viskoziteye ulaştığı sıcaklık yumuşama sıcaklığıdır(T_s). Bu durum Littentan noktası olarak bilinmektedir. Üçüncü ısı özellik ise ısı genleşme katsayısıdır(TEC). T_g sıcaklığında cam esaslı SE viskozitesi ortalama $10^{11.3}$ Pas civarında iken T_s sıcaklığında $10^{6.6}$ Pas'dır (Kohli ve Morena, 2000).

KOYP çalışma sıcaklığı ısı gerilme ve çatlakların oluşmaması ve katı yüzeylerle tam kontak sağlayarak sızdırmazlık sağlayabilmesi için T_g değerinde yüksek ve T_s değerinden düşük olması gerekmektedir (Ley vd., 1996; Mahapatra ve Lu, 2008).

Yüksek(850-1000°C), orta(750-850°C) ve düşük(650-750°C) sıcaklıklarda çalışan KOYP için T_g değeri sırasıyla 750-850, 650-750 ve 450-650 aralığında olmalıdır. T_s değeri ise sırasıyla 900-1000°C, 700-900°C ve 500-700°C olması gerekmektedir (Kohli ve Morena, 2000). Ayrıca cam esaslı SE TEC değerinin diğer KOYP bileşenleri ile gerilme oluşturmaması için interkonnektör ve elektrolit ile arasındaki fark $1 \times 10^{-6} K^{-1}$ den küçük olması gerekmektedir (Ghosh vd., 2008).

KOYP'lerinde en yaygın kullanılan camsı malzemeler içerdikleri bileşen türüne göre silikatlar, boronlar ve boronsilikatlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Kohli ve Morena, 2000). KOYP sistemleri için gerekli T_g , T_s ve TEC değerleri bu üç içeriklede elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklık KOYP'nde silikat ve boronsilikat cam esaslı SE'ler de buharlaşıp gözenek oluşturmaları nedeniyle en fazla %1-3 mol, orta ve düşük sıcaklıklarda ise %5 mol B_2O_3 kullanılmaktadır (Kohli ve Morena, 2000).



Şekil 3. 1. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin moleküler yapılarının şematik görünümü

Cam esaslı SE'leri oluşturan bileşikler T_g , T_s ve TEC'e etkilerine göre ağ yapıcılar(network formers), ağ düzenleyiciler(network modifiers), arabulucu oksitler (intermediate oxide) ve katkılar(additives) olarak farklı etki sınıflarında

değerlendirilmektedir. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin moleküler yapıları şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmektedir. Cam esaslı SE'nin temel yapısını SiO_2 bileşikleri kendi arasında ortak oksijen kullanarak cam yapısını oluşturmaktadır. Oksijenle iki bağ yapan CaO camsı yapıdaki oksijenleri kullanarak camın mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Cam ağ yapılarındaki oksijen köprülerine katılarak bağlantıları koparıp elektriksel iletkenliği düşürmek için Na_2O ağ bozucu olarak kullanılabilir. Al_2O_3 ise camsı yapıya katıldığında katılma miktarına göre farklı etkilere sahip olmaktadır.

3.2 Sızdırmazlık Deneyi

KOYP sızdırmazlık performansı gaz sızıntılarını ve anot/katot odasındaki gazların karışımını engelleme düzeyinin bir ölçüsüdür. Stak odasına veya dışına gaz sızıntısının olup olmadığı gaz giriş ve çıkış debileri arasındaki farkın ölçülmesi ile belirlenebilmektedir (Lessing vd., 2009). Fakat literatürde sızdırmazlık performansı ile ilgili temel alınan tek bir metot bulunmamaktadır. Sızdırmazlık testleri için kullanılan bazı birimler sccm/cm, PaLs^{-1} ve Lmin^{-1} olarak belirtilmektedir (Ghosh vd., 2008; Nielsen vd., 2007; Chou vd., 2002; Caron 2008). Standart bir test metodu olmaması ve sınırlı literatür çalışması nedeniyle sızdırmazlık elemanlarının performansı karşılaştırılamamaktadır. Sızdırmazlık performansı için basınç düşüş testi yaygın olarak kullanılmaktadır (Lessing vd., 2009). Bu metotta SE interkonnektör ve membran arasına yerleştirilir ve KOYP çalışma koşullarındaki gaz akışı olan 14-35 kPa sabit basınç uygulanır (Menzler vd., 2005).

Termal gerilme ve faz dönüşümleri nedeniyle oluşan gözenek ve çatlaklardan sızan gazlar basınç düşüşüne sebep olmaktadır. Cam-seramiğin interkonnektörle etkileşimi sonucu faz dönüşümü (devitrifikasyon) ve ısıl genleşme farkları nedeniyle oluşan termal gerilmelerin sebep olduğu çatlak oluşumları gaz sızıntılarının artmasına neden olmaktadır. Örneğin SrO–CaO–boronsilikat cam-seramiklerde KOYP çalışma sıcaklıklarında temasta olduğu elektrolit ve interkonnektörün TEC farkları nedeniyle oluşan çatlaklar nedeniyle gaz sızıntısı 10^{-4} sccmcm⁻¹'dan 12×10^{-2} sccmcm⁻¹'a artmıştır (Chou vd., 2007). Bazı çalışmalarda (Chou vd., 2007; Singh 2007) sızdırmazlık performansını artırmak için 3-5°Cdk⁻¹ yavaş ısıtma/soğutma uygulansa da gerçek uygulamalarda sistemin arızalanmaması için açılıp kapanma esnasında gerçek ısınma ve

soğuma hızlarındaki ($15-30^{\circ}\text{Cdk}^{-1}$) gerilme oluşumlarına dayanabilmesi gerekmektedir. Örneğin BaO-boronsilika camlarda 700°C 'den 100°C 'ye ani soğuma esnasında yoğun çatlak oluşumu nedeniyle sızıntı 10^{-3} sccmcm $^{-1}$ 'den 3×10^{-2} sccmcm $^{-1}$ 'e artmaktadır (Zhang vd., 2009). Başka bir çalışmada SrO–La₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ 800°C 'de ve $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında termal çevrim sayısına göre sızdırmazlık performansı çalışılmış ve 34.5kPa basıncı 100 termal çevrime kadar koruduğu görülmüştür (Mahapatra ve Lu, 2010).

3.3 Elektrik direnci

Katı oksit yakıt pillerinde anot ve katot arasında oluşan elektrik potansiyeli ile üretilen elektrik akımı bir dış devre ile çekilmektedir. Dolayısıyla akımın kısa devre olmaması veya voltaj düşüşlerine meydan vermemek için dış devre haricinde elektrik akımı oluşmaması gerekmektedir. Çalışma sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle CSSE'leri oda sıcaklıklarında yüksek elektrik direncine sahipken sıcaklığın artmasıyla direnç azalmaktadır. Ayrıca amorf yapıdaki cam-seramiğin yüksek sıcaklıklarda kristalleşmesi nedeniyle direncin azaldığı bilinmektedir. Böylece oluşan akımın bir kısmı SE üzerinden kaybolmaktadır. Bu nedenle CSSE'lerin yakıt pili çalışma esnasında kısa devre meydana gelmemesi için elektriksel direncinin $>10^4$ Ωcm olması gerekmektedir (Lara vd., 2006). Elektrik direnci malzeme içeriğine göre değişmektedir. Cam yapıyı oluşturan ağ yapıcı SiO₂ ve Na₂O etkileri tahmin edilebilmesine karşın aradaki diğer eklentiler olan Al₂O₃ ve CaO'nun etkisi camsı yapıdaki rollerinin etkilerinin farklı olabilmesi nedeniyle belirsizdir. Boron camlarda elektrik direnci silika camlardan yüksektir (Scholze 1991). Na₂O silikalarda Na₂O'nun yapıdaki oranına göre direnç artmasına karşın termo-mekanik özellikleri sağlamak için kullanılan diğer eklentilere bağlı olarak oluşan iyon transferlerinden dolayı direnç azalmaktadır (Shelby 2005). Toprak alkali camların direnci genelde $>10^4$ Ωcm civarındadır ve eklenen diğer bileşenlerdeki iyonik çap ve valans iyon boşluklarına bağlı olarak değişmektedir (Shelby 2005; Kingery vd., 1976). Örneğin, BaO-ZnO-silika camların direnci (1.3×10^9 Ωcm), BaO-MgO-silikalardan (5.8×10^8 Ωcm) Zn⁺² iyon çapından dolayı yaklaşık 10 kat daha büyüktür (Lara vd., 2006). Cam-seramiğin başlangıç kompozisyonuna göre metalik interkonnektör ile kimyasal etkileşimi sonucu oluşan yeni faz nedeniyle ilk direnci uzun süreli çalışmalarda değişebilmektedir. Örneğin, Na₂O–B₂O₃–SiO₂ camlarda Na₂O- ve B₂O₃-zengin ve iletken bölgeler(~ 50 nm) SiO₂ tarafından

yalıtılmaktadır. Böylece cam içerisindeki farklı fazlar nedeniyle direnç ($10^{13} \Omega\text{cm}$), tek fazlı yapıdaki camlardan ($10^6 \Omega\text{cm}$) daha yüksektir (Ravagnani vd., 2003). Diğer bir ifade ile devitrifikasyon nedeniyle BaO-ZnO-SiO_2 camların direnci 1.3×10^9 'den $1.0 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 'e BaO-MgO-SiO_2 camlarda ise 5.8×10^8 'den $10^6 \Omega\text{cm}$ ya düşmektedir. Bu çalışmada kullanılan SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ve NaO_2 içeriğinde SiO_2 cam yapıyı oluşturan temel bileşik olmasının yanı sıra elektriksel izolasyonu da artırdığı (Ravagnani vd., 2003), Na_2O ise oksijen köprülerini kırarak elektrik iletkenliğini azalttığı (Shelby 2005) ifade edilmektedir. CaO ve Al_2O_3 'ün etkileri ise belirsizdir.

3.4 Membran Elektrot Grubu Sıcaklık Dağılımı Modeli

KOYP hücresi ısı ve termo-mekanik özellikleri birbirinden farklı seramik tabanlı membran, metal interkonnektör ve CSSE'den oluşması nedeniyle çalışma sıcaklıklarında ($600-1000^\circ\text{C}$) hücrede bileşenler arasında gözenek ve çatlaklar oluşmasına neden olan termo-mekanik gerilmeler meydana gelmektedir. Dolayısıyla bileşenlerin çalışma sıcaklıklarında benzer termo-mekanik özellikler göstermeleri oldukça büyük önem arz etmektedir. Ayrıca KOYP her ne kadar belirli bir sıcaklıkta çalıştırılsa da hücre içerisindeki reaksiyonlar ve polarizasyonlar nedeniyle ısı üretilmekte homojen olmayan elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle hücre içinde sıcaklık farkı (gradyenti) oluşmaktadır. Sıcaklık farkları hücre elemanlarında çekme veya basma kuvvetleri meydana getirmekte ve aynı zamanda SE üzerinde değişik bölgelerde farklı gerilmelerin oluşmasına sebep olmaktadır.

Katı oksit yakıt pillerinde sıcaklık artışına neden olan ısı üretimleri gaz akış geometrisi, pil malzemesinin termal özellikleri, çalışma voltajı gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir. Yakıt pilinde sıcaklık artışına neden olan ısı kaynakları ile ilgili birçok teorik çalışma mevcuttur. Lu ve vd. (2005) ısı kaynağı olarak yakıtın kimyasal ayrışması, entropi artışı ve joule etkisini içeren tüp geometri KOYP sitemleri üzerinde sıcaklık dağılımını hesaplamıştır. Wang ve vd. (2009) anot destekli hücreler için akışkanlar mekaniği, kütle ve ısı transferleri ile birlikte elektrokimyasal kinetiği gözönünde bulundurmuştur. Literatürde ısı kaynağı olarak elektrolit, anot ve katottaki ohmik dirençler üzerine çalışmışlardır. Ferguson ve vd. (1996) hücrenin katı parçalarında (anot, katot, elektrolit ve interkonnektör) oluşan ısı iletimi için üç boyutlu model geliştirmişlerdir. Akış kanalları ve akışın katı kısımlar ile etkileşimde olan

bölgeler için taşınım ile ısı transferini göz önünde bulundurmışlardır. Isı kaynağı ohmik polarizasyon ve yakıtın kimyasal ayrışması olarak düşünülmüştür. Diaz-Goano ve vd. (2008) hücrede sadece iletim ile ısı transferini kullanmış ve hücrede ısı üretimi kaynağı olarak ohmik polarizasyonlar, elektrot/elektrolit ara yüzeyde aktivasyon kayıpları ve anot/elektrolit arasındaki elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan entropi kayıplarını gözönünde bulundurmışlardır. Pramuanjaroenkij ve vd. (2008) ısı kaynağı olarak joule etkisi(ohmik kayıplar) ve kimyasal reaksiyonları göz önüne alındığı bir modeli düzlemsel KOYP için geliştirmişlerdir. Zhang ve vd. (2009) ısı kaynağı olarak ohmik kayıplar, kimyasal reaksiyon ve radyasyonu içeren bir çalışma yapmışlardır. Daun ve vd. (2006) ısı kaynağı olarak elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katottaki kayıplar ve elektrolitten oksijen iyon geçişinde kaynaklanan ohmik kayıpları içeren bir model geliştirmişlerdir. Chnani (2008) aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarının ihmal ederek oluşan suyun entropi değişimini ve ohmik polarizasyonları içeren bir çalışma yapmıştır. Chnani anot, katot interkonnektörlerde oluşan ısının ihmal edilebileceğini ısı kaynağının büyük bir bölümü için elektrolit ve elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların göz önünde bulundurulması gerektiğini savunmuştur. Suzuki ve vd. (2008) yaptığı çalışmada elektrolit, elektrot ve interkonnektörler için sadece ohmik ısı kaynağını içeren bir çalışma yapmışlardır.

Yukarıdaki çalışmalarda ısı kaynakları kısmi olarak ele alınmış ve bütün hücre boyunca her bir ısı kaynağının ayrı ayrı dağılımları incelenmemiştir. Bu çalışmada ise ohmik, aktivasyon, konsantrasyon kayıplarının ve elektrokimyasal reaksiyondan kaynaklanan ısı üretimi ve büyüklükleri ayrıntılı bir şekilde ortaya konmuş ve ardından hücredeki sıcaklık dağılımının ve ısı kaynaklarının toplam sıcaklık artışı etkisini görmek için de tüm hücrede çözülmüştür. Ayrıca akım/voltaj/güç değerleri deneyi gerçekleştirilen 81 cm² aktif alanlı elektrolit destekli MEG ile karşılaştırılmış ve böylece teorik sonuçlar doğrulanmıştır.

3.5 Termo-mekanik Modelleme

Katı oksit yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarının yüksek (600-1000°C) olması nedeniyle çalışmaya başlaması için stak büyüklüğüne bağlı olarak belirli bir ısınma süresi geçmektedir. Isınma süresince, stak dizaynı ve stak elemanlarının termo-fiziksel özelliklerine bağlı olarak sıcaklık dağılımı oluşmakta ve stak elemanları ısıl şoka maruz

kalmaktadırlar. KOYP çalışmaya başlama sıcaklık zamanının azaltılmasının önemli geliştirme çalışmalarından olduğundan daha önce bahsedilmiştir. Stak çalışmaya başlama süresinin kısaltılması için elemanların, oluşan sıcaklık farklarına karşı dirençli olmaları gerekmektedir. İnterkonnektör ve membranın elastik özelliklerinin SE'den yüksek olması ve çalışma sıcaklıklarında SE'nin viskoz davranışı nedeniyle, cam seramik SE, ısıl gerilmelerden en çok etkilenen stak elemanı durumundadır (Choua vd., 2011).

Chou ve vd. (2011) alkali seallerde YSZ ve SS441 arasında 700-850°C de farklı basınçlarda 20 ısıl çevrimde hermetik sızdırmazlık sağladığını görmüşlerdir. Choua ve vd., (2005) mika-cam karışımı seal kullanmış ve çatlak oluşumları sonucu gaz sızıntılarının cam-seramik-metal ara yüzeyinde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Dai ve vd. (2011) %30 Al₂O₃ içeren baskılı cam seramik SE'nin 200-750°C arasında 50 ısıl çevrim sonucu gaz sızıntılarına neden olan deformasyon oluşumunu göstermişlerdir. Peng ve Zhu (2009) cam-seramiğin SS410 ile 150-700°C de ısıl çevrimini incelemişlerdir. çevrim sırasında deformasyon oluşmasına karşın cam seramik SE'nin 700°C'de viskoz davranışı nedeniyle çatlakların kapatılabileceğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmalarda çatlak oluşumları deneysel olarak gösterilmiş fakat çatlaklara sebep olan deformasyon gerilmeleri incelenmemiştir.

KOYP termal çevrim esnasında oluşan termo-mekanik gerilmelerin ve cam seramik SE üzerinde oluşturdukları deformasyonların belirlenmesi için bazı modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gurbinder ve vd. (2013) crofer 22 APU interkonnektör ile boron, silisyum oksit ve lantanyum oksit içeren Mg, Ca, Sr, Ba oksitli cam-seramikler arasındaki ısıl gerilmeleri modellemiştir. Maksimum gerilmenin $7.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ile ısıl genişmesi interkonnektöre en uzak olan numunede olduğunu, en düşük gerilmenin ise $10.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ısıl genişmeli numunede olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca interkonnektör ile SE arasındaki farkın $0.41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olduğunu ve bunun hatasız bir yapı için kabul edilebilir olduğunu ifade etmiştir. Peksen (2013), SE, metal örgü, interkonnektör, metal destek, metal çerçeveden oluşan KOYP ısıl gerilme modeli geliştirmiştir. Çalışmada gerilmelerin metal manifoldlarda yoğun olduğu fakat sistemin malzeme kusurları olmadan uzun süre çalışabilmesi için SE üzerindeki gerilmelerin ön planda tutulması gerektiğini ifade etmiştir. Lin ve vd. (2009) mika ve CSSE'lerin gerilme dağılımlarına etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak stak baskı basıncının 0.6 MPa olması gerektiğini

ifade etmişlerdir. Ayrıca çalışma koşullarında mika yerine CSSE kullanıldığında kritik gerilme 171'den 70 MPa'a düştüğünü bulmuşlardır.

Yukarıdaki çalışmalarda KOYP sistemi bütün olarak ele alınması nedeniyle CSSE malzemelerin termo-mekanik davranışları ile ilgili tatmin edici sonuçlar bulunmamaktadır. Dolayısıyla cam-seramiklerin termo-mekanik davranışlarının KOYP sisteminden bağımsız olarak araştırılması gerekmektedir. KOYP sistemlerinden bağımsız olarak cam-seramik malzemelerin ısı gerilmeleri ile ilgili bazı modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Dube vd., 2010; Cho ve Kardomateas, 2001; Jeong vd., 2005; Wang vd., 2013). Dube ve vd. (2010) nükleer atık camlaştırma için kullanılan boronsilikat camların ısı şok dayanımlarını belirlemek için disk şeklinde cam numuneler kullanarak ısı gerilme modeli geliştirmiş ve çatlak başlamasını deneysel olarak analiz etmişlerdir. Sonuç olarak boron silikatlarda çatlaksız bir yapı için maksimum dayanabileceği sıcaklık farkını 77°C bulmuşlardır. Cho ve Kardomateas (2001), sadece taşınım ile ısı transferine bağlı olarak ısı gerilme modeli geliştirerek camların kalınlığının gerilmeye etkisini incelemiş ve kırılmada en önemli parametrenin ısı genleşme katsayısı olduğunu ifade etmişlerdir. Jeong ve vd. (2005) kırılma malzemeler için termal şok direnç modeli geliştirmiş ve modeli 20 mm çapında ve 6 mm kalınlığında cam disk kullanarak incelemiştir. Sonuç olarak 20000 W/m²K ısı taşınımında kritik gerilmeyi 48 MPa ve termal şok süresini 0.03 saniye olarak bulmuştur. Wang ve vd. (2013) pencere camının 150 K/s'den 0.75 K/s'ye 12 farklı ısıtma/soğutma hızlarında termal şok davranışını incelemişlerdir. Çatlak başlangıcının sürekli kenarlarda ve hızlı sıcaklık değişiminin olduğu bölgelerde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmalarda termo-mekanik gerilme ve deformasyon arasındaki ilişkiler ortaya konulmuş ve cam malzemelerin termo-mekanik gerilmelerde deformasyona uğramaması için gerilmelerin camın kırılma dayanımından düşük olması gerektiği belirtilmiştir (Dube vd., 2010; Cho ve Kardomateas, 2001; Jeong vd., 2005; Wang vd., 2013).

Bu çalışmada ise cam-seramik cötanın termal ve mekanik yükler altındaki davranışı KOYP çalışma koşulları ve ısınma esnasında teorik ve deneysel olarak incelenmiştir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

DeneySEL çalışmalar cam-seramiği oluşturan bileşenlerin termal-mekanik özelliklere etkilerinin belirlendiği deney tasarımı, cam-seramik tozu ve şerit SE'nin üretimi, termo-mekanik ve termo-fiziksel özelliklerin belirlendiği karakterizasyon testleri ve SE'nin performansının uzun dönem ölçüldüğü performans testlerini kapsamaktadır.



Fotoğraf 4. 1. Cam-seramik üretiminin gerçekleştirildiği laboratuardan bir kesit

Ayrıca fotoğraf 4.1'de CSSE üretiminde kullanılan Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan laboratuvarın bir bölümünün görünümü verilmektedir.

4.1 İçerik Oranlarının Belirlenmesi

Çizelge 4.1'de cam-seramik içerik oranlarının termo-mekanik özelliklere etkisini belirlemek için içeriklerin kullanım aralığı ve aralıkların numaralandırılmış gösterimi verilmektedir. Çizelgede verilen aralıklar kullanılarak Taguchi deney tasarımı metodu ile 25 adet farklı içerik hazırlanmış ve her bir içeriğin termo-mekanik özelliklere etkisi sciglass yazılımı ile tahmin edilmiştir.

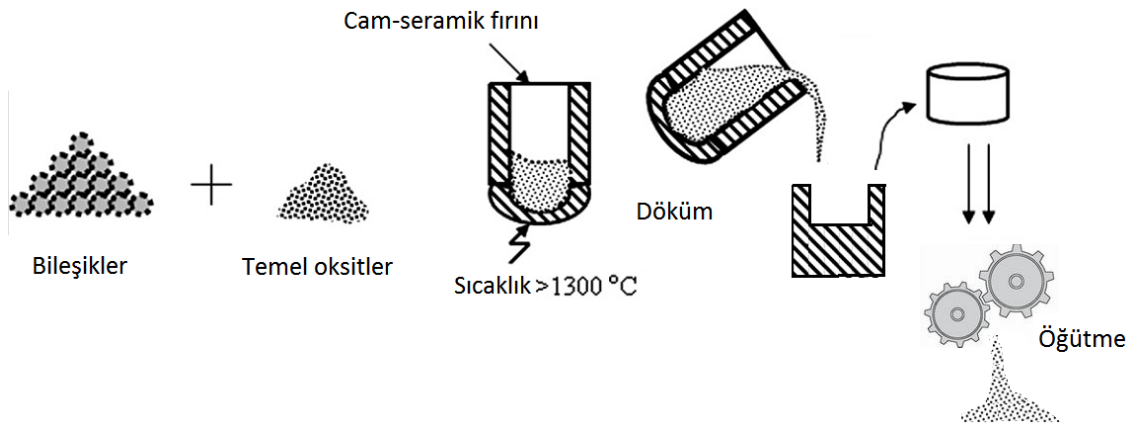
Çizelge 4. 1. Cam-seramik içerik oranlarının termomekanik özelliklere etkisini belirlemek için içeriklerin kullanım aralığı ve aralıkların numaralandırılmış gösterimi

Bileşen	Ağırlık aralığı (gr)	Aralık numaraları
SiO ₂	44-56	1-5
CaO	19-25	1-5
Al ₂ O ₃	8-12	1-5
Na ₂ O	10-18	1-5

Kullanılan aralık literatürdeki (Smeacetto vd., 2008) aralığın biraz genişletilmiş halidir. Kütlece oranların direk özelliklere etkisinin yazılımın sağladığı bilgilerdeki deney koşulları belirsiz olması nedeniyle artış/azalışların etkisinin daha doğru bilgi vereceği düşünülmektedir. Bu nedenle kütle oranlar 1'den 5'e numaralandırılmıştır.

4.2 Cam-seramik Üretimi

Cam ve seramik bileşikler çizelge 4.1'de belirlenen oranlarda ağırlıkça %50 oranında alkol ile karıştırıldıktan sonra platin kroze içerisinde bileşenlerin eriyik haline gelebilmesi için 1300°C üzerine ısıtılır ve 2 saat bekletildikten sonra sıcaklık azaltılarak kalıplara dökülür. Kalıptan çıkarılan eriyikler öğütülerek toz haline getirilmektedir. Cam-seramik tozu üretim aşamaları şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1. Cam-seramik tozu üretim aşamalarının şematik görünümü

Cam-seramik üretimi amacıyla dökümün yapılışı, kalıp içerisindeki eriyik numuneler ve kalıptan çıkarılan numunelerin görünümü fotoğraf 4.2'de gösterilmektedir. Numunelerdeki mikro çatlakların giderilmesi ve kalıptan sağlam çıkarılması için

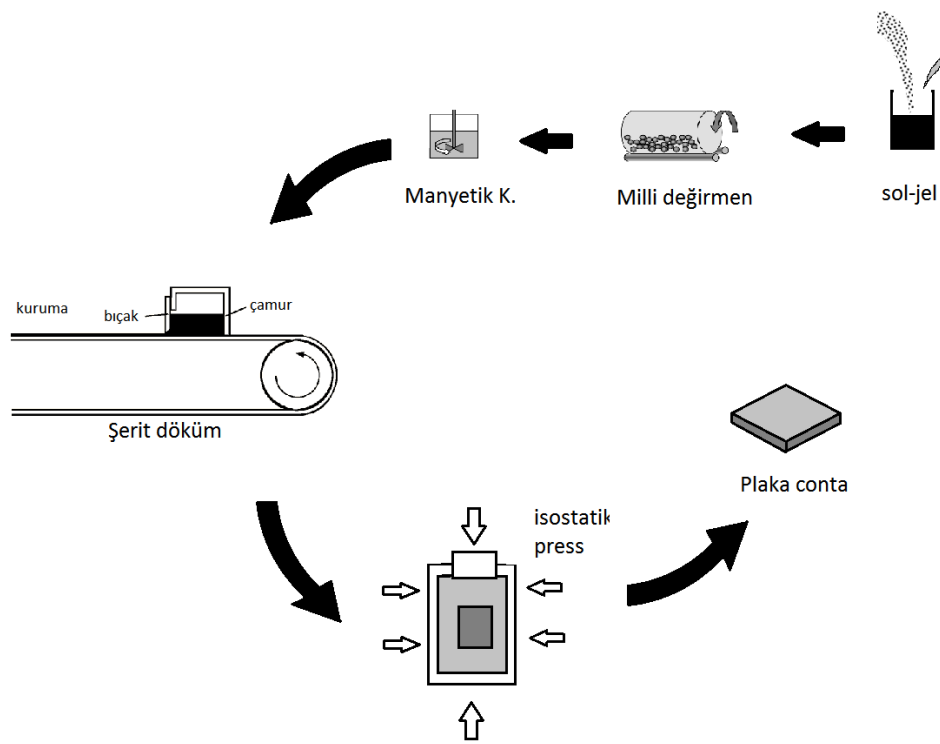
550°C'de yaşlandırılmış ve kalıplar kırılarak numuneler çıkarılmıştır. Numunelerin üzerinde kalan sıva kalıntıları ve şekil bozuklukları zımparalanarak giderilmiştir. Eğilme testlerinde kullanmak için cam-seramikler tozlaştırılmış ve şerit döküm metodu ile 100µm kalınlığındaki yaş şeritler elde edilmiştir. Şeritler 1x5x50mm³ boyutlarında hazırlanarak 750°C'de 0.5 700°C'de 10 saat fırında bekletilmiştir (fotoğraf 4.2e).



Fotoğraf 4. 2. Cam-seramik karışımından numune üretim aşamalarının fotoğrafları
a)1500°C'de pişirilmesi sonucu eriyiğin görünümü, b)Numunelerin 1500°C'de pişirildikten sonra 1300°C'de dökümünün yapılışı, c) soğuyan kalıp d) kalıptan çıkarılan numuneler ve e) eğilme test numuneleri

Şekil 4.2'de plaka CSSE'nin şerit döküm metodu ile üretim aşamalarının şematik görünümü verilmektedir. Tozlaştırılan cam-seramik şerit döküm solüsyonu ile ağırlıkça %50 oranında karıştırılarak milli değirmende zirkon topraklarla birlikte 12 saat döndürülmektedir. Ardından çamur manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak fazla alkol uçurulmakta ve çamur şerit döküm için uygun kıvama geldikten sonra şerit döküm cihazında 100µm bıçak ağız aralığında dökülmektedir. Döküm 30 dk kurumaya

birakıldıktan sonra spatül ile çıkarılarak istenen kalınlıklarda şerit elde etmek için üst üste konarak preslenmektedir.



Şekil 4. 2. Plaka CSSE'nin şerit döküm metodu ile üretim aşamalarının şematik görünümü

Karakterizasyon testleri ve sızdırmazlık deneylerinde kullanılan YSZ ve cam-seramik numuneler şekil 4.2'de gösterilen metot ile üretilmektedir.

4.3 Karakterizasyon Testleri

4.3.1 İnterkonnektör-SE bağ dayanımının belirlenmesi

Çekme deneylerini gerçekleştirmek için SCAN 1-5 cam-seramik numuneler (çizelge 4.2) tozlaştırılmış ve şerit döküm metodu ile 100 µm kalınlıklarında şeritler elde edilmiştir. Bu şeritler üst üste konularak 1 mm kalınlıklarında yaş plaka oluşturulmuştur. Plakalar 4x12 mm boyutlarında crofer yüzeylere göre kesilmiş ve krofer metallere arasına yerleştirilmiştir. Metallerin kaymaması için kağıt bantla sıkıca bantlanmış ve oda sıcaklıklarında hareketsiz kalmaları sağlanmıştır (fotoğraf 4.3). Ardından numuneler fırına dikey pozisyonda yerleştirilmiş ve eğilmemeleri için

tuğlalarla desteklenmiştir. Fırın sıcaklık programı 20 dakikada 850°C çıkarılıp 30 dakika ve 750°C 10 saat bekledikten sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır.

Çizelge 4. 2. Değişen Al₂O₃ miktarlarına göre hazırlanan SCAN temelli içerikler(gram olarak)

Deneyler	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
1	54,52	19,47	8	18,08
2	54,52	19,47	12	18,08
3	54,52	19,47	16	18,08
4	54,52	19,47	20	18,08
5	54,52	19,47	24	18,08



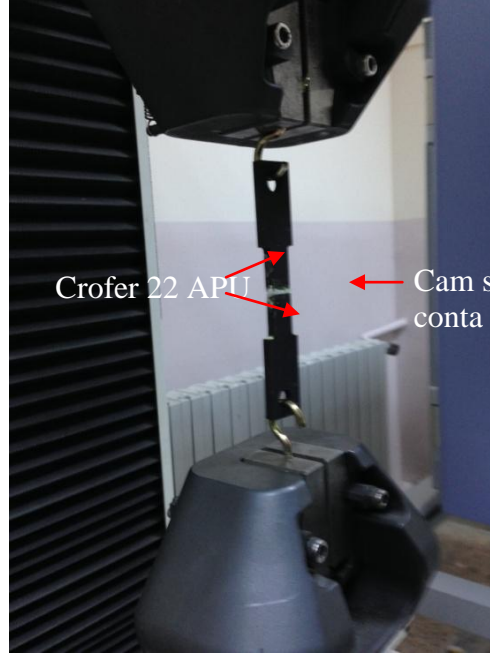
Fotoğraf 4. 3. SE-interkonnektör çekme testleri için hazırlanan numuneler

Testlerin güvenilirliği için her bir numuneden 10'ar tane hazırlanmıştır. Fotoğraf 4.4'te ısıtma işlemi sonucu numunelerin görünümü verilmiştir. Bütün numuneler de metal-cam-seramiğin birbirine ağırlığı ve eğrilik oluşmadığı görülmüştür. Yapışkan kâğıdın tamamen numunelerden arındığı görülmektedir. gerçek KOYP çalışma koşullarındaki bağlanma kuvvetini belirlemek için kalınlık 1 mm olarak ayarlanmıştır.



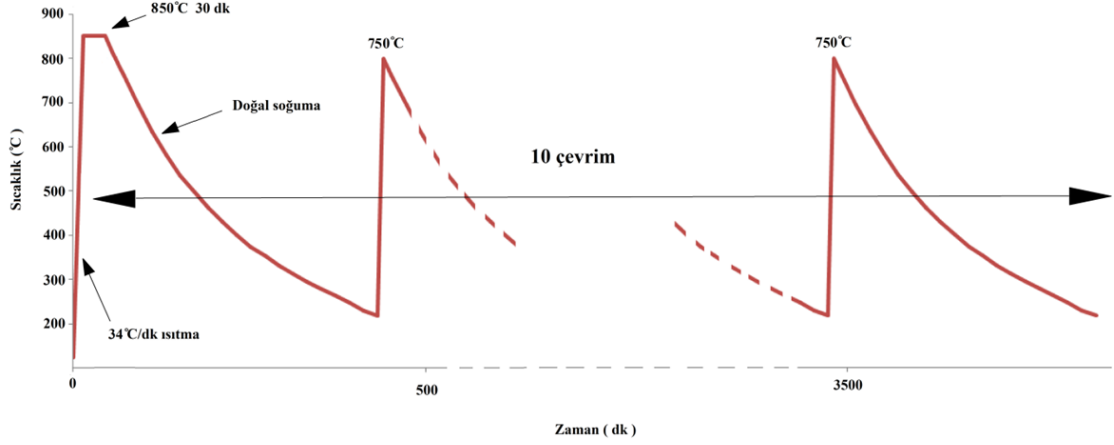
Fotoğraf 4. 4. Isıl işlem sonucu numunelerin görünümü

Testler Shimadzu Autograph AG-IS marka mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler çekme esnasında gevrek malzeme olarak davranacağı için bağlanma noktalarında çenelerin tutması esnasında oluşabilecek ön gerilmeleri minimize etmek amacıyla numuneler çenelere metal çengeller ile tutturulmuştur. Deney düzeneğinin çekme hızı 0,5 mm/dk olarak ayarlanmıştır (fotoğraf 4.5).



Fotoğraf 4. 5. Çekme testlerinin yapıldığı deney düzeneği ve uygulanişı

Termal Çevrim Testleri: Çekme testlerinde en yüksek bağlanma kuvveti oluşturan SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ve Na_2O içerikli ve ağırlıkça oranları 54.52, 19.47, 20 ve 18.08 gr SCAN 4 etiketli numune ile va atmosferinde fırın içerisinde 10 termal çevrim gerçekleştirilmiştir. İlk çevrimde SCAN temelli cam-seramiğin metal yüzeyi ıslatması için önerilen (Smeacetto vd., 2011) 850°C 'de 30 dk bekletme metodu uygulanmış daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Diğer çevrimler ise yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 750°C olarak ayarlanmış ve bekletilmeksizin soğumaya bırakılmıştır. Çevrimde ısınma hızı stağın ortalama çalışmaya başlarken geçen ısıtma süresi olarak düşünülmüş ve $34^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak ayarlanmış ve bekletilmeksizin doğal soğumaya bırakılmıştır (şekl 4.3).



Şekil 4. 3. Metalik interkonnektör ile en yüksek yapışma dayanımına sahip SCAN 4 cam seramik için uygulanan termal çevrim sıcaklık programı

4.3.2 Kritik sıcaklıkların belirlenmesi

Cam-seramiklerin KOYP çalışma koşullarında sızdırmazlık sağlamak için kritik geçiş sıcaklıkları olan sinterlenme, yumuşama ve erime sıcaklıklarının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla SCAN 1-5 etiketli numuneler tozlaştırılmış ve 10x20 mm boyutlarında pres ile silindir haline getirilerek MISURA 3.32 marka ısı mikroskobu cihazına yerleştirilmiş ve sıcaklık artışı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

4.3.3 Isıl genleşme tayini

İnterkonnektör, elektrolit ve SE izotropik malzemeler olmaları nedeniyle 3 boyutta da ısıl genleşmeler aynı kabul edilmekte ve denklem 4.1 ile bulunmaktadır.

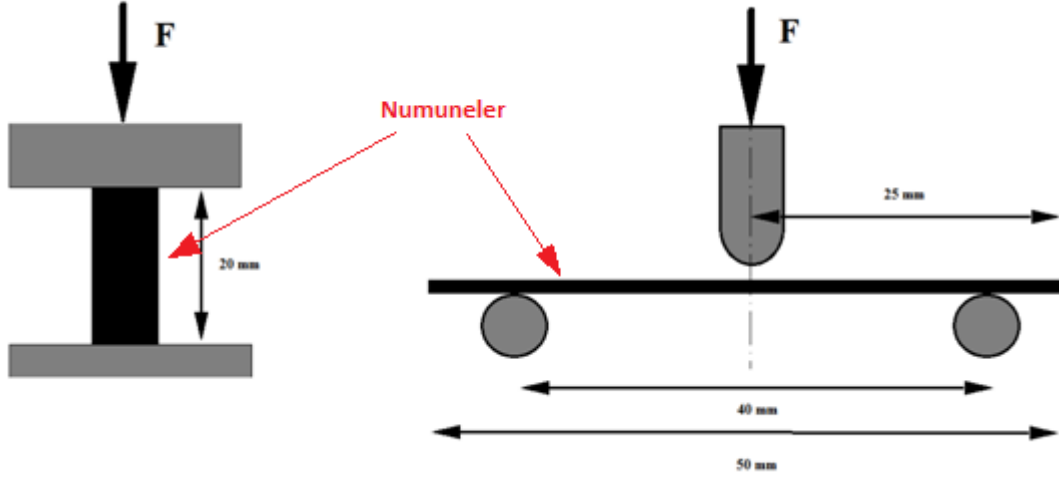
$$\alpha = \frac{dl}{L} \frac{1}{\Delta T} \quad (4.1)$$

Isıl genleşmelerin tayini için 20x7x7 mm³ boyutlarında hazırlanan numuneler NETZSCH DIL 402 dilatometre cihazında 3°C/dk ile 800°C'ye çıkarılmıştır.

4.3.4 Elastisite modülü ve kırılma dayanımlarının belirlenmesi

Malzemelerin mekanik davranışlarının belirlenmesinde en önemli özelliklerden biri de elastisite modülüdür. Elastisite modülü malzemelerin mekanik veya termal yük altında dayanabilecekleri en yüksek gerilmelerin belirlenmesinde kullanılabilir. Oda sıcaklıklarında elastisite modülleri sabit olabilmesine karşın sıcaklığa bağlı olarak

azalabilmektedir. Elastisite modülü, poisson oranını ve kırılma dayanımını bulmak için 750°C 0.5 ve 700°C'de 10 saat yaşlandırılmış sonra 20x7x7 mm³ boyutlarındaki numunelere basma, 1x5x50mm³ boyutlarındaki numunelere ise üç notka eğilme testleri Shimadzu Autograph AG-IS cihazı ile uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için gerçekleştirilen basma(solda) ve üç nokta eğilme(sağda) testlerinin şematik görünümü

Eğilme ve basma testlerinin şematik görünümü şekil 4.4'te gösterilmektedir. Her iki testte de basma hızı 0.5mm/dk olarak ayarlanmıştır.

4.3.5 Isıl kapasite tayini

Katıların enerji absorpsiyonu genellikle atomların titreşim enerjilerindeki artış ile artmaktadır. Sıcaklığın artması ile elektronlar enerji absorbe ederek atomların kinetik enerjisini artırmakta ve böylece ısıl kapasitenin artmasına katkı sağlamaktadır. Isıl kapasitelerin ölçümü Perkin Elmer Diamond DSC cihazında 3°C/dk ile 800°C'ye ısıtma ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.6 Isıl iletkenlik tayini

Katılarda ısı iletimi fonon denen kafes titreşimleri ve serbest elektronların toplamı ile gerçekleşmektedir. Yüksek elektrik iletkenliğinin yanında yüksek ısıl iletkenliğe sahip malzemelerde ısı iletkenliğinde serbest elektronların etkisinin baskın olduğu söylenebilir (Callister ve Rethwisch, 2013). Seramik ve camlarda ise kristal yapının düzgün olması iletkenliği artırmaktadır. Stak elemanlarının iletkenlikleri

interkonnektörde en yüksek, cam-seramiğin amorf yapısından dolayısıyla en düşük olması beklenmektedir. Sıcaklığın artması serbest elektron titreşimi ve kafes titreşimlerini artıracığı için iletkenliğin artması beklenebilmektedir. Isıl iletkenliklerin ölçülmesi amacıyla 1.45 mm kalınlığında ve 8 mm çapında diskler oluşturulmuş ve NETZSCH LFA Analysis cihazında 22-700°C aralığında sekiz farklı sıcaklıkta ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.3.7 Yoğunlukların belirlenmesi

Sıcaklığa bağlı faz değişimi ile madde kaybı olmayan katıların yoğunlukları ısıl genişleme ile hacim artışına bağlı olarak düşmektedir. Dolayısıyla yoğunluklar sabit kütle için sıcaklığa bağlı hacimsel değişimiyle kolayca bulunabilmektedir. Hacimsel genişleme denklem 4.2 ile ifade edilebilmektedir.

$$V(T) = 3L_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (4.2)$$

Burada V hacim, L_0 ilk boy, α ısıl genişleme katsayısı ve ΔT sıcaklık farkını ifade etmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki yoğunluklar ise denklem 4.3 ile bulunmaktadır.

$$\rho = \frac{m}{V(T)} \quad (4.3)$$

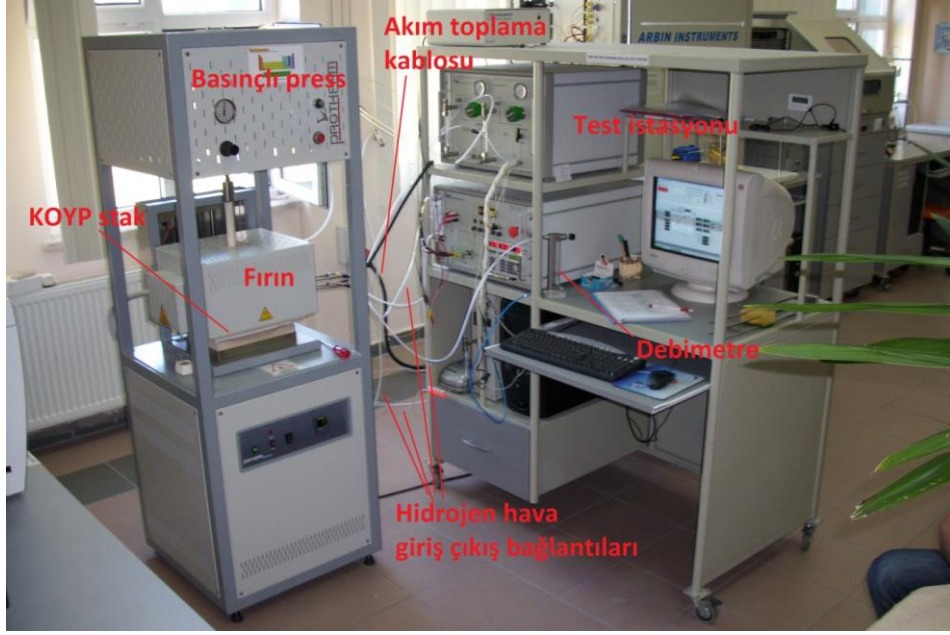
Burada m kütle $V(T)$ sıcaklığa bağlı hacmi ifade etmektedir.

4.4 Performans Testleri

Performans testleri sayısal modelde verilerini kullanmak ve karşılaştırmak amacıyla gerçekleştirilen kısa dönem MEG testleri, KOYP çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen uzun dönem sızdırmazlık ve direnç ölçüm testlerini kapsamaktadır.

4.4.1 MEG testleri

Teorik olarak bulunan akım-voltaj değerlerinin doğruluğunun ispatlanabilmesi için yakıt pili performans testi gerçekleştirilmiştir. MEG geometrisi modeldeki ile aynı ve testler 700°C 'de 2 m/sn hidrojen ve 5 m/sn hava hızlarında ve 0.7 V çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

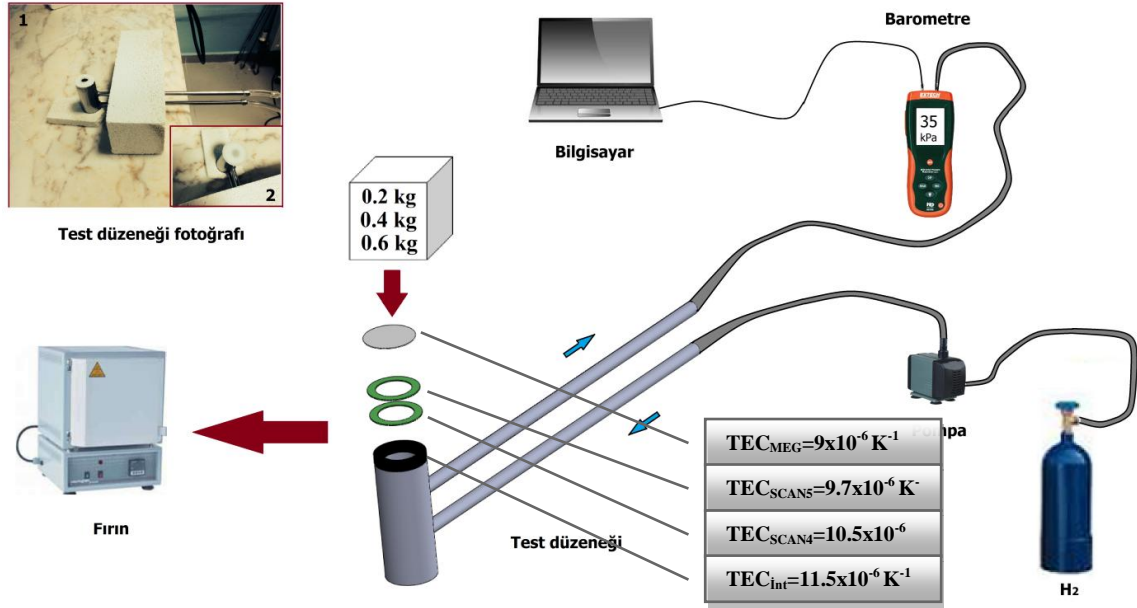


Fotoğraf 4. 6. 81 cm² hücreler ile yakıt pili testlerinin gerçekleştirildiği test istasyonu ve fırını

Fotoğraf 4.6'da 81 cm² hücreler ile yakıt pili testlerinin gerçekleştirildiği test istasyonu ve fırını görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen güç değerleri, denklem 11 ve deneysel akım-voltaj dataları kullanılarak elde edilen ısı üretim miktarları model sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

4.4.2 Sızdırmazlık testleri

Sızdırmazlık ölçümü için paslanmaz çelikten bir ucu kapalı 23 mm çapında 60 mm boyunda boruya ayrıca gaz giriş çıkış boruları kaynatılmıştır. Borunun açık ucuna Crofer 22 APU halka kaynatılmış ve SE ile membran yerleştirilmiştir. SE olarak interkonnektör yüzeyi için 4 elektrolit yüzeyi için ise 5. numuneler seçilmiştir. Numuneler şerit döküm yöntemi ile 100µm kalınlığında 23 mm çapında 5mm kalınlığında halka şekline getirilmiş ve interkonnektör, elektrolit yüzeylerine sırasıyla SCAN 4 ve SCAN 5 olacak şekilde yerleştirilmiştir. Böylece ısıl genleşme değerleri interkonnektör, SCAN 4, SCAN 5 ve elektrolit için sırasıyla 9, 9.7, 10,5 ve 11.5x10⁻⁶ K⁻¹ olarak ayarlanmıştır (şekil 4.5). Böylece elemanlar arası ısıl genleşme katsayıları tedrici olarak değiştirilerek gerilmelerin minimumda tutulması planlanmıştır.



Şekil 4. 5. Sızdırmazlık testleri için kurulan test düzeneğinin görünümü ve test düzeneğine CSSE'nin (1) ve elektrolitin (2) yerleştirilme fotoğrafları (sol üst köşe)

Şekil 4.5'te sızdırmazlık testlerinin gerçekleştirilmesi için kurulan test düzeneği gösterilmektedir. YSZ elektrolit üzerine cam-seramiğe baskı yapması için 0.2, 0.4 ve 0.6 kg ağırlıklar(tuğla) konulmuştur. Bu şekilde fırın içerisine yerleştirilen düzeneğinin gaz giriş ucuna hidrojen pompası çıkış ucuna ise 0.01 kPa hassasiyetli dijital barometre bağlanmıştır. Barometre bilgisayara bağlanmış ve verilerin bilgisayardan takibi sağlanmıştır.

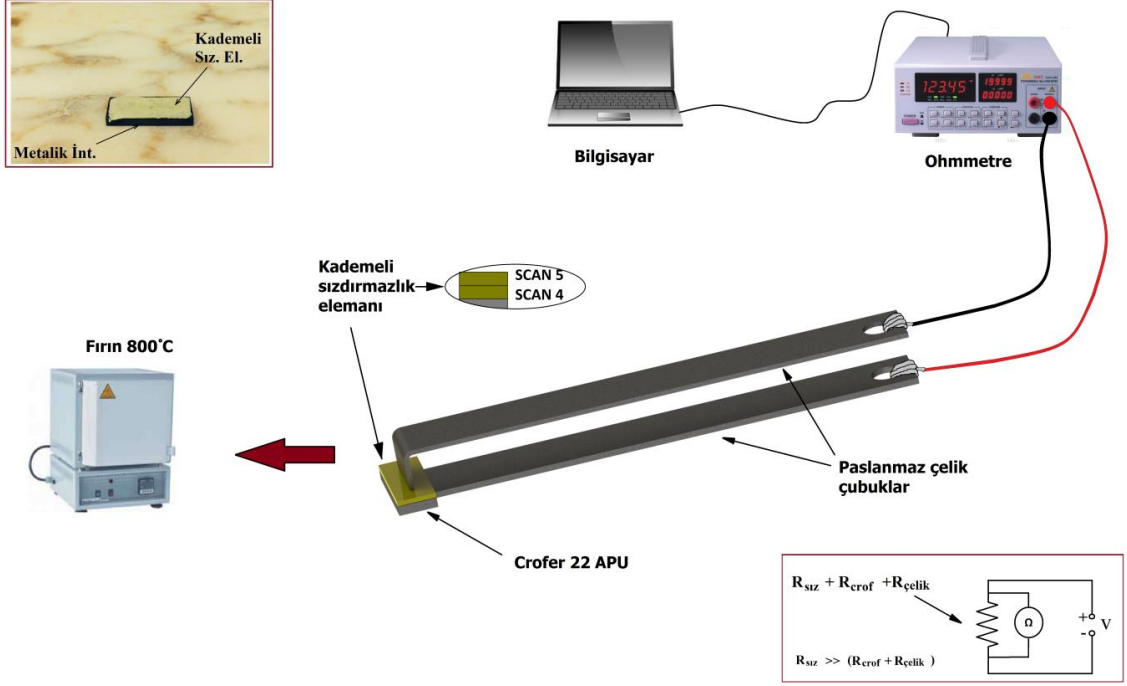
KOYP çalışma koşullarında testlerin yapılması büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla testler, hidrojen basıncı literatürde (Menzler vd., 2005; Mahapatra ve Lu, 2010) yaygın olarak kullanılan metotla 35 kPa sabit basınçta gerçekleştirilmiştir.

Şerit döküm metodu ile üretilen CSSE ısıl işlem öncesi yapısı toz ve bağlayıcılardan oluşması nedeniyle uzun dönem çalışmalara göre çok farklı termo-mekanik özelliklere sahip olabilmektedir. Ayrıca uzun dönemde malzeme yapısını bozmadan yüksek sızdırmazlık performansı sağlayabilmek için başlangıçtaki toz-bağlayıcı yapısına çok hassas bir ısıl işlem uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle bağlayıcıların ve farklı özelliklere sahip cam-seramik tabakaların ısıl özelliklerinin gözönünde bulundurulmuştur. Fırın önce bağlayıcıların ortalama buharlaşma sıcaklığı olan 500°C'ye 48°C/dk hızla ısıtılmış ve 10 dk bekletildikten sonra 27.5°C/dk hızla sıcaklık SCAN 4 ve 5 için interkonnektör ve elektroliti ıslatabileceği sıcaklık olan 1050°C'ye

çıkarılarak 10 dk bekletilmiştir. Ardından sıcaklık 6.25 °C/dk hızla 800°C'ye düşürülmüş ve bir müddet bekletildikten sonra 500 saat boyunca 200-800°C arası 100 çevrim gerçekleştirilmiştir.

4.4.3 Elektrik direnç testleri

Şekil 4.6'da çalışma sıcaklıklarında SE'nin elektrik direncinin ölçümü için kurulmuş deney düzeneği gösterilmektedir. SE kalınlıklarının dirence etkisinin belirlenebilmesi için SCAN 4 ve 5 numuneleri ile 0.8, 1.2 ve 1.5 mm kalınlıklarında kademeli CSSE numuneleri üretilmiştir. 2x8x20 mm³ boyutlarında crofer 22 APU üzerine kademeli cam-seramik numune yerleştirilmiş ve iki paslanmaz çelik çubuk arasına tutturularak deney için fırına yerleştirilmiştir. Yalnızca cam-seramiğin direncinin ölçülmesi ve literatürle karşılaştırılabilmesi için elektrolit kullanılmamıştır. Başlangıçta sızdırmazlık testindeki ilk sıcaklık programı uygulanmış ve daha sonra 800°C'de 9V gerilim uygulanarak 1 Ω hassasiyete sahip ohmmetre ile direnç değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4. 6. KOYP çalışma sıcaklıklarında SE'nin elektrik direncinin ölçümü için kurulmuş deney düzeneği, crofer plaka ile CSSE'nin fotoğrafı (sol üst köşe) ve direnç ölçüm devresi (sağ alt köşe)

BÖLÜM V

MATEMATİKSEL MODELLEME VE SAYISAL ÇÖZÜM

Modelleme çalışmaları, KOYP stak üzerinde sıcaklık dağılımına bağlı gerilmelerin belirlenmesi ve bu gerilmelerin CSSE deformasyon limitlerini geçtiği bölgelerin tespiti ve gerilmelerin azaltılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla iki farklı model geliştirilmiştir. İlk model çalışma koşullarında elektrokimyasal reaksiyon ve voltaj kayıplarından kaynaklanan ısı üretiminin sebep olduğu sıcaklık dağılımının bulunması ve gerilme oluşturma etkisinin incelenmesi üzerinedir. İkinci model ise stağın çalışma sıcaklığına ısıtma hızlarının oluşturduğu sıcaklık dağılımlarının meydana getirdiği gerilmelerin CSSE deformasyon limitini geçtiği bölgelerin tespiti ve gerilmelerin azaltılması üzerinedir.

5.1 Membran Elektrot Grubu (MEG) Sıcaklık Dağılımı Modeli

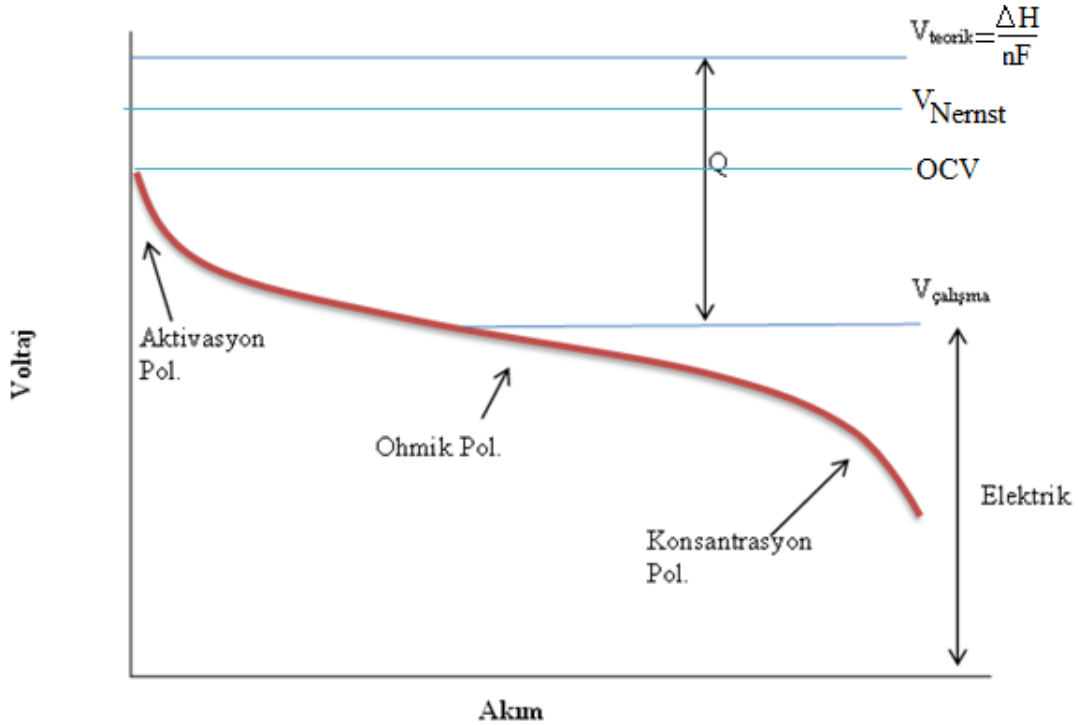
Modelde 81 cm² aktif alana sahip elektrolit destekli membran elektrot grubu (MEG) kullanılmış ve model 700°C çalışma sıcaklığı için sayısal olarak çözülmüştür.

5.1.1 MEG ısı üretimi

KOYP sistemlerindeki polarizasyonlar ve elektrokimyasal reaksiyondan kaynaklanan ısı üretiminin büyüklüklerini deneysel olarak ayırt etmek oldukça zordur. Dolayısıyla teorik çalışmaları farklı ısı kaynaklarının etkisinin anlaşılabilmesi için büyük önem arz etmektedir. KOYP'ta aktivasyon, ohmik, konsantrasyon polarizasyonları ve elektrokimyasal reaksiyon olmak üzere dört farklı ısı kaynağı bulunmaktadır (Navasa 2012). Temel olarak yakıt pilinin teorik voltajda çalışması gerekmektedir. Fakat yakıt pili çalışırken oluşan kayıplar teorik voltajdan uzaklaşmaya neden olmaktadır. Teorik voltaj ile çalışma voltajı arasındaki fark ısı enerjisi ve tersinmez kayıplara gitmektedir. Şekil 5.1'de yakıt pili çalışması sırasında çekilen akıma göre teorik voltajdan uzaklaşma (veya polarizasyonlar) şematik olarak gösterilmektedir. Düşük akımlarda aktivasyon polarizasyonlarının etkili olduğu, orta ve yüksek akımlarda ise sırasıyla ohmik ve konsantrasyon polarizasyonlarının etkin olduğu bilinmektedir. Pilin çalışma voltajına bağlı olarak polarizasyon ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı (Mench 2008);

$$P=IxAx(V_{\text{teorik}}-V_{\text{çalışma}}) \quad (5.1)$$

olarak ifade edilebilmektedir. Burada A aktif alan, V_{teorik} teorik, $V_{\text{çalışma}}$ ise çalışma voltajını temsil etmektedir. $V_{\text{çalışma}}$ ile OCV (açık devre voltajı) arasındaki polarizasyon kayıplarını ifade ederken OCV ile V_{teorik} arası maksimum termal voltajı temsil etmektedir (Mench 2008). Burada akım ile $V_{\text{çalışma}}$ çarpımı (Ohm kanunu) elektrik gücünü ifade ederken denklem 5.1 polarizasyon ve ekzotermik reaksiyondan doğan ısıyı ifade etmektedir. Sabit çalışma voltajında üretilen akım I-V eğrisinde noktasal olarak belli olmasına karşın pil üzerinde yerel akım dağılımı gözlenmektedir. Dolayısıyla sistemden çekilen akım sabit çalışma voltajında hücredeki akım dağılımına bağlı olarak değişebilmektedir.



Şekil 5. 1. Yakıt pili akım-voltaj eğrisi ve oluşan kayıpların şematik görünümü (Mench 2008)

COMSOL KOYP model kullanılarak 0.7 voltta tüketilen yakıt/oksijene bağlı olarak hücrede dağılan akımın doğrusal olarak değiştiği ve sistemden çekilen akımın hücrede oluşan akımın ortalamasına yakın bir değerde olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla polarizasyonlar ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen ısıların bulunmasında hava/yakıt kısmi basınçlarının çalışma voltajı ve çekilen akım ile değişimi referans olarak kullanılmıştır. Aşağıda KOYP anot, katot ve elektrolitte üretilen ısılar ve

kaynakları ayrıntılı bir şekilde açıklanmış ve 81 cm² aktif alanlı MEG için sayısal çözüm gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.1 Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon enerjisi anotta hidrojenin yükseltgenmesi ve katotta ise oksijenin indirgenmesi için gereken ekstra potansiyelden kaynaklanan enerji olarak bilinmektedir. Aktivasyon polarizasyonların sebep olduğu yerel enerji denklem 5.2 ile ifade edilebilmektedir (Hafsia vd., 2011).

$$Q_{act,i} = \frac{\eta_{act,i}}{\delta} \cdot i \quad (5.2)$$

burada $\eta_{act,i}$ aktivasyondan kaynaklanan voltaj düşüşü ve i indisi anot ve katot elektrotlarını temsil etmektedir. i yerel akım ve δ aktivasyonun gerçekleştiği hücrenin kalınlığını temsil etmektedir. i 'nin hücre boyunca değişimi COMSOL çalışma voltajı kullanılan yakıt ilişkisinden bulunmuştur. Extra potansiyel ;

$$\eta_{act,i} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,i}} \right) \quad (5.3)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. Burada R evrensel gaz sabiti, α şarj transfer katsayısı, n geçen elektron sayısı, F faraday sabiti ve $i_{0,i}$ değişken akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Değişken akım yoğunluğu anot ve katot elektrotlarda farklı olmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$i_{i0,i} = \gamma \left(\frac{R.T}{2.F} \right) \cdot \exp \left(\frac{-E_i}{R.T} \right) \quad (5.4)$$

burada γ iletkenlik ve E_i anot ve katot için farklı olmak üzere aktivasyon enerjilerini ifade etmektedir.

5.1.1.2 Ohmik polarizasyonu

KOYP içerisinde oksijen iyonlarının elektrolit ve elektrotlardan geçişi ve oluşan elektrik akımının elektrotlardan geçerek interkonnektöre ulaşması esnasında malzemenin direncinden kaynaklanan (joule ısısı olarak bilinen) ısı üretimi gerçekleşmektedir. Bu ısı yakıt pilinde ohmik ısı olarak göz önünde bulundurulmaktadır ve yerel olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Hafsia vd., 2011);

$$Q_{ohm} = \frac{\eta_{ohm}}{\delta} \cdot i \quad (5.5)$$

burada η_{ohm} ohmik polarizasyonlardan kaynaklanan kayıpları ifade etmektedir ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\eta_{ohm} = \frac{e_j}{\sigma_j} \cdot i \quad (5.6)$$

burada e_j bileşen kalınlığı (anot, katot veya elektrolit) σ ise bileşenlerin iletkenliklerini temsil etmektedir.

5.1.1.3 Konsantrasyon polarizasyonu

Yüksek akım yoğunluklarında elektrotların gözenekli yapısı nedeniyle elektrokimyasal reaksiyon bölgelerine yeterli yakıt/hava gidememektedir. Bu durum çalışma voltajında hızlı bir düşüşe neden olmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle yerel olarak üretilen ısı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Hafsia vd., 2011);

$$Q_{con,i} = \frac{\eta_{con,i}}{\delta} \cdot i \quad (5.7)$$

burada $\eta_{con,i}$ anot ve katot için konsantrasyon kayıplarını ifade etmektedir. Konsantrasyon kayıpları anot ve katot için ayrı ayrı;

$$\eta_{con,an} = -\frac{R.T}{2.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,an}} \right) + \left(\frac{R.T}{2.F} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{P_{H_2,car}}{P_{H_2O,car}} \cdot \frac{i}{i_{l,an}} \right) \quad (5.8)$$

$$\eta_{con,cat} = -\frac{R.T}{4.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,cat}} \right) \quad (5.9)$$

Bağıntıları ile ifade edilebilmektedir. Burada P kısmi basınçları, i_l ise anot ve katottaki yerel akımı temsil etmektedir. i_l değerleri anot ve katot için aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$i_{l,an} = \frac{2.F.P_{H_2,car} \cdot D_{eff,an}}{R.T \cdot e_{an}}, \quad i_{l,cat} = \frac{4F \cdot P_{O_2,a} \cdot D_{eff,cat}}{\left(\frac{P-P_{O_2,a}}{P} \right) R.T \cdot e_{cat}} \quad (5.10)$$

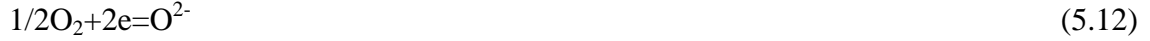
burada D_{eff} anot ve katot elektrotlardaki madde difüzyon katsayıları ve e geçen elektron sayılarını temsil etmektedir.

5.1.1.4 Elektrokimyasal reaksiyon

Hücresinin temel işlevi olan elektrokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Bu elektrokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi iki alt reaksiyonun toplamından oluşmaktadır.



Ekzotermik reaksiyonu sonucu $\Delta H(1273\text{K}) = -250$ kJ/mol enerji açığa çıkmaktadır fakat bu enerjinin bir kısmı elektriğe dönüşebilmektedir. Bu reaksiyondan elde edilebilecek maksimum iş (Hafsia vd., 2011);

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5.14)$$

ile ifade edilebilmektedir. Burada T çalışma sıcaklığı ve ΔS entropideki değişimini ifade etmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyon sonucu polarizasyonlardan ısı üretimlerinden farklı olarak ısı üretimi gerçekleşmektedir (Navasa 2012). Elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen ısı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Hafsia vd., 2011);

$$Q_{kim} = \frac{Q_{chem}}{2F} \cdot \frac{i}{\delta} \quad (5.15)$$

burada Q_{chem} ekzotermik reaksiyon sonucu üretilen ısıyı temsil etmektedir. Bu ısı Gibbs formülünden;

$$Q_{chem} = -\Delta H_{F,H_2O} - 2FV \quad (5.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada V gerçek voltaj, $\Delta H_{F,H_2O}$ entalpi değişimini ifade eder ve sıcaklığa bağlı olarak;

$$\Delta H_{F,H_2O} = -(240506 + 7.3835T) \quad (5.17)$$

şeklinde ifade edilebilir. Gerçek voltaj değeri ideal voltajdan aktivasyon, konsantrasyon ve ohmik voltaj düşüşlerinin çıkarılması ile bulunabilmektedir;

$$V = E_{ideal} - (\eta_{ohm} + \eta_{con} + \eta_{act}) \quad (5.18)$$

Burada ideal voltaj;

$$E_{ideal}(T) = E^0(T) - \left(\frac{R.T}{n_e.F}\right) \cdot \ln\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2} x_{O_2}^{0.5}}\right) \quad (5.19)$$

şeklinde yazılabilir. E^0 sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir;

$$E^0(T) = 1.2723 - 2.7645 \cdot 10^{-4} T \quad (5.20)$$

5.1.1.5 Üçlü faz bölgesi (TPB) etkisi

Yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği gaz difüzyon, elektriksel iletken ve iyonik iletken fazlarının bulunduğu bölgeler üçlü faz bölgeleri (TPB) olarak bilinmektedir. Pil dizaynında yüksek elektriksel verim elde etmek için bu bölgelerin artırılması oldukça önemlidir. KOYP dizaynında oksijen iyonlarını ileten elektrolit ile yüzeylerine kaplanan elektriksel iletken anot ve katot tabakalarının temas bölgeleri TPB oluşturmaktadır. TPB bölgelerini artırmak için elektrolit tozları anot ve katot içerisine katılarak gözenekli ve belirli bir kalınlıkta anot/katod tabakalar oluşturulmaktadır. Böylece TPB bölgeleri sadece elektrolit ile elektrotların (anot/katod) temas ettikleri iki boyutlu yüzeyde değil elektrotlar içerisinde de üç boyutlu olarak var olabilmektedir. TPB sabit hacim içerisinde teorik olarak toz tanecik boyutunun küçültülmesi ile lineer olarak artmaktadır. Teorik olarak görülen bu artış, deneysel çalışmalarda iyonik/elektriksel iletken ve gaz faz oranlarının değişmesi ve çok küçük tanecikler ile homojen mikroyapı oluşturulamaması nedeniyle azalmaktadır. Literatürde TPB'lerin artırılması ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur (Wilson vd., 2006; Gastovic vd., 2007; Smith vd., 2009). TPB'lerde üretilen toplam ısı denklem 5.21 ile ifade edilmektedir.

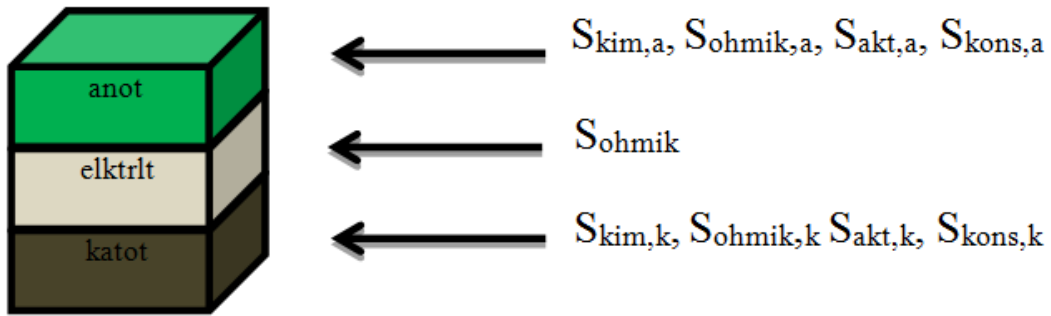
$$S = \varepsilon_{tpb} \times q \quad (5.21)$$

olarak ifade edilebilir. Burada S üretilen ısı, q noktasal ısı kaynağı (elektrotlarda gerçekleşen aktivasyon, konsantrasyon ve elektrokimyasal reaksiyon ısılarının temsil etmektedir), birimi W/m^3 ve ε_{tpb} ise üçlü faz bölgesi yoğunluğunu, birimi m dir. Bu

denklem anot ve katot elektrotlarında aktivasyon, konsantrasyon ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bölgelerde geçerlidir.

5.1.2 Model Oluşturma

Reaksiyonun gerçekleştiği aktif alanda reaksiyon oranına bağlı olarak anot, katot ve elektrolitte ayrı ayrı ısı üretimi gerçekleşmektedir (şekil 5.2). Elektrolitte iyon geçişi ve anot/katotta ise iyonik/elektriksel iletkenliğe karşı malzemenin gösterdiği dirençten kaynaklanan ohmik ısı üretimi gerçekleşmektedir. Anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği üçlü faz bölgelerinin aktifleşmesi için aktivasyon ısı kaynağı ve yine bu bölgelerde gaz difüzyonu esnasında oluşan ısı (konsantrasyon ısı kaynağı) yer almaktadır. MEA kesiti diğer iki boyuta göre çok ince olduğu için ısı kaynakları ayrı ayrı hesaplanmasına karşın pil üzerindeki ısı ve sıcaklık dağılımlarının belirlenmesi için tek kaynak olarak göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 5. 2. MEG ısı üretim mekanizmalarının bileşenlere göre dağılım kesitinin şematik görünümü

5.1.3 Çözüm Metodu

Çözüm metodu momentum, kütle ve ısı transferi denklemlerini içermektedir. Aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

5.1.3.1 Momentum transferi

Hidrojen ve hava akışları Navier-Stokes denklemi ile çözülmesine karşın hücrede akış tam gelişmiş ve çözüm sınır tabaka dışında olduğu için Navier-Stokes denklemi denklem 5.22'ye dönüşmektedir.

$$\frac{\mu}{\rho} \nabla^2 u - \frac{\nabla P}{\rho} = g \quad (5.22)$$

5.1.3.2 Kütle transferi

Hidrojen ve oksijenin aktif alan yüzeyi boyunca kısmi basınç değişimi COMSOL KOYP modeli referans alınarak belirlenmiştir. Elektrot yüzeylerinde gaz kısmi basınçlarının büyüklükleri çalışma voltajına bağlı olarak doğrusal azalmaktadır. Hidrojen ve oksijen elektrot aktif yüzey alanı boyunca anot ve katoda difüz etmektedir. Dolayısıyla yola bağlı olarak madde konsantrasyonu sürekli azalmaktadır. Bu azalma denklem 5.23 ile ifade edilebilmektedir.

$$(-D_i \cdot \nabla C_i) + u \nabla C_i = R_i \quad (5.23)$$

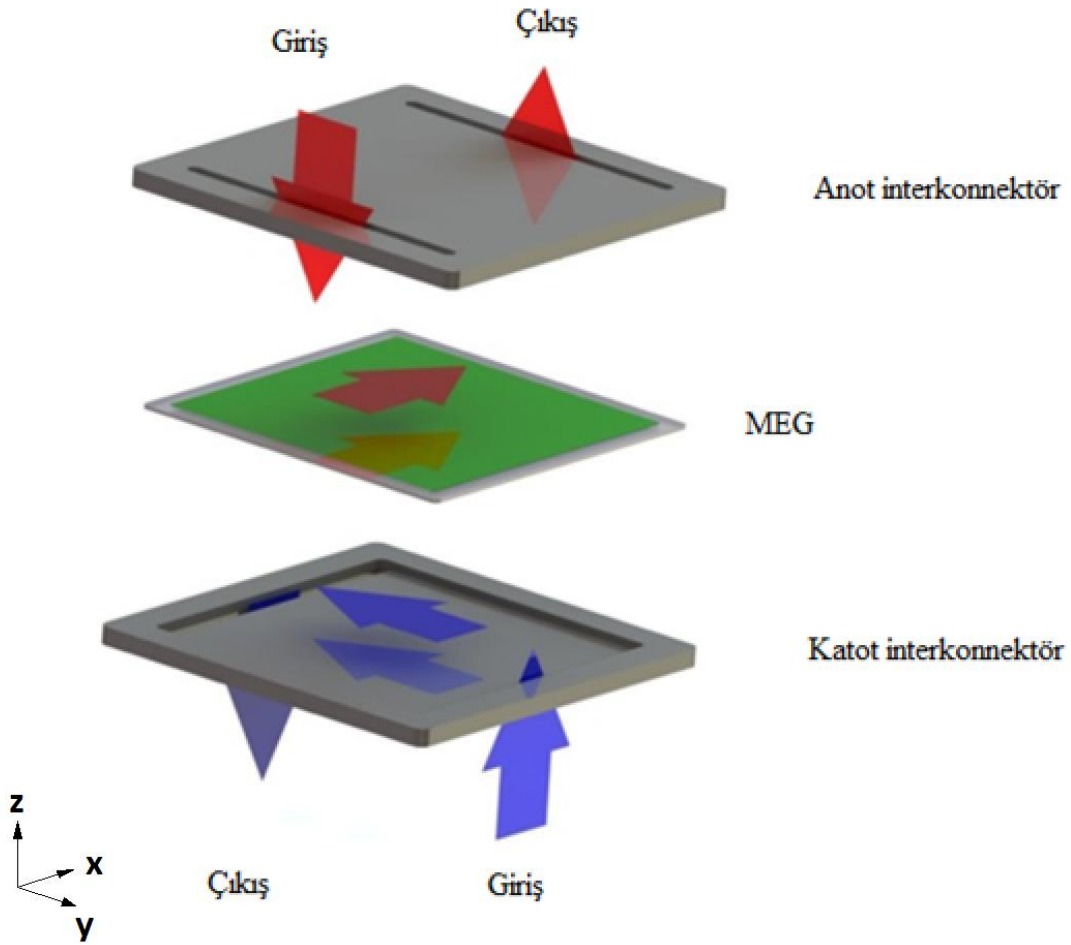
D_i ve C_i sırasıyla hidrojen/oksijen için difüzyon katsayılarını ve konsantrasyon mol sayısını ifade etmektedir. R_i ise elektrokimyasal reaksiyon ile i maddesinin üretimi veya tüketimini ifade etmektedir. Soldaki ilk terim madde difüzyon oranını temsil ederken ikinci terim madde taşınımını temsil etmektedir.

5.1.3.3 Isı transferi

Reaksiyon ve polarizasyonlardan doğan ısılar egsoz gazları ile sistemden taşınmaktadır. Denklem 5.24 enerji geçişini ifade etmektedir.

$$(\nabla T)u = \alpha_i (\nabla^2 T) + S \quad (5.24)$$

Soldaki ve sağdaki terimler sırasıyla taşınım ve iletim ısı transferlerini ifade etmektedir. S ise üretilen ısıları temsil eden kaynak terimidir.



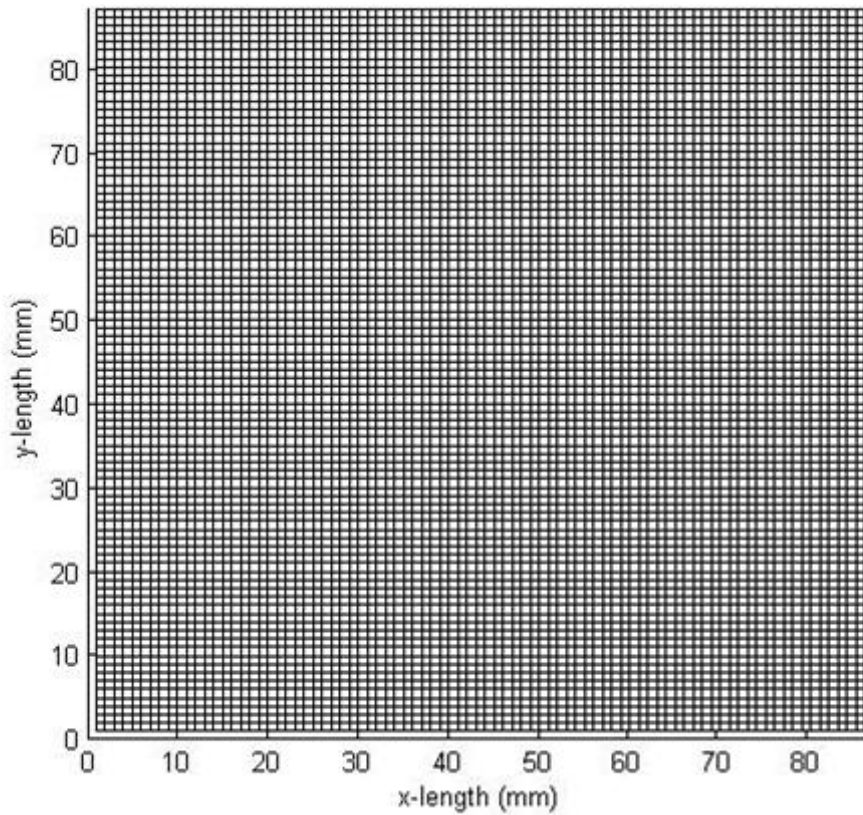
Şekil 5. 3. Sayısal olarak çözülecek 81 cm² aktif alanlı MEG ve onu çevreleyen interkonnektörün çapraz akış dizaynı

Model geometrisi için şekil 5.3'te şematik olarak verilen Niğde üniversitesi makine mühendisliği laboratuvarlarında deneysel çalışmaları devam eden 81 cm² aktif alanlı elektrolit destekli membran elektrot grubu (MEG) kullanılmıştır. MEG'e destek ve oluşan elektrik akımının sistemden çekilmesi amacıyla kullanılan interkonnektör plakalarında kanalsız geometri düşünülmüştür. Aktif alanda oluşan akım %80-90 gözeneğe sahip nikel ağ tabakaları ile toplanmaktadır. Anot ve katot bölgelerinde literatürde (Li vd., 2008) yaygın olarak kullanılan akış çapraz akış olarak düşünülmüştür. Gazlar ve oluşan su buharı yüksek sıcaklıktan dolayı ideal gaz olduğu varsayılmaktadır. Oda sıcaklığında sisteme gönderilen hidrojen ve havanın fırın sıcaklığında anot ve katot bölgelerinde tepkimelerin gerçekleştiği üçlü faz bölgelerine ulaşması için interkonnektörlerin dış yüzeylerine monte edilen iç kanallarda

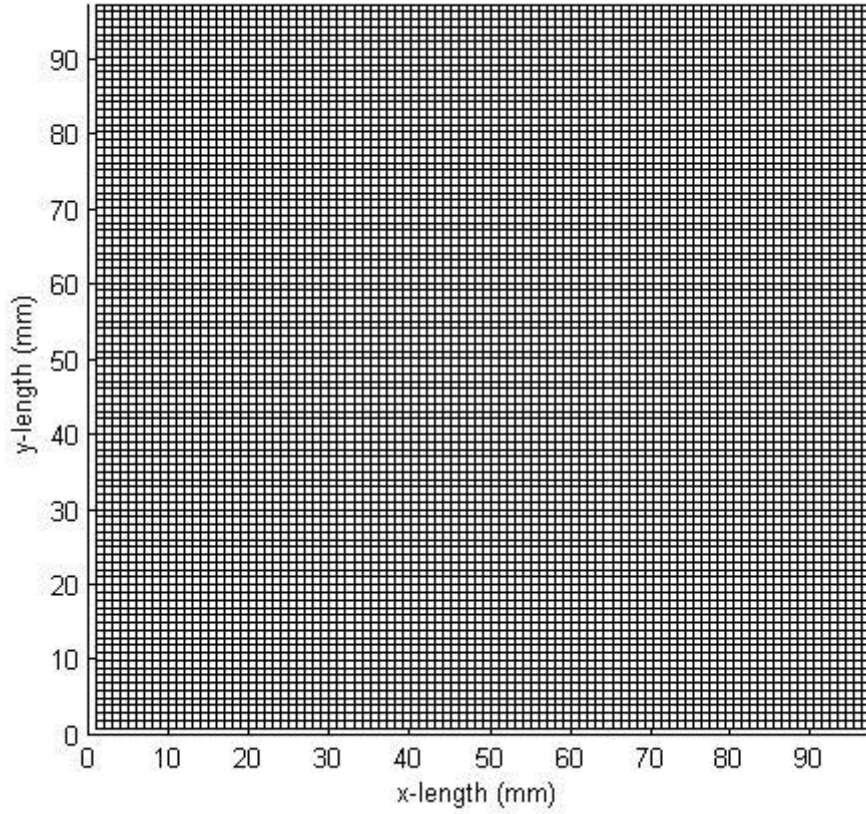
dolaştırılmıştır. Bu nedenle gaz giriş sıcaklıkları fırın sıcaklığıyla aynı 700°C olduğu varsayılmaktadır.

5.1.4 Sınır şartları

KOYP sistemlerinde ohmik, aktivasyon, konsantrasyon polarizasyonları ve elektrokimyasal reaksiyondan kaynaklanan ısı üretimi pil kesitinde farklı noktalarda gerçekleşmektedir. Ohmik polarizasyonlar hücre aktif alan yüzeyinde kesit kalınlığına bağlı olarak gerçekleşmesine karşın aktivasyon, konsantrasyon ve elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katot bölgelerindeki üçlü faz bölgelerinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla anot/katod hacimlerinde ısı üretimi TPB yoğunluğu (ϵ_{tpb}) ile artmaktadır. Isı üretiminin büyüklüğü, hidrojen ve hava akış hızları, kısmi basınçlar ve madde (hidrojen, hava) konsantrasyonuna bağlı olarak aktif alan boyunca değişmektedir. Laminar akış ve kütle transfer denklemlerinin sayısal çözümü için 7569 ağ kullanılmıştır (şekil 5.4). Alt ve üst yüzeyler (anot ve katot yüzeyleri) ise hidrojen/su buharı ve havanın ısı taşınımı sınır şartına maruzdur.



Şekil 5. 4. Isı kaynaklarının bulunduğu elektrot aktif alan bölgesinin çözümü için ağ geometrisi



Şekil 5. 5. Pil üzerinde sıcaklık dağılımının bulunması için oluşturulan membran yüzeyi boyunca ağ geometrisi

Şekil 5.5'te MEG yüzeyi boyunca sıcaklık dağılımının bulunması için hazırlanan ağ geometrisi gösterilmektedir. Isı kaynakları aktif alanda 7569 ağ için çözülürken sıcaklık dağılımı bütün hücrede 9409 ağ ile çözülmektedir. Sıcaklık dağılımının çözümü için önce ısı üretimi dağılımı belirlenerek daha sonra pil boyunca sıcaklık dağılımı denklem 5.25'in sayısal çözümü ile gerçekleştirilmiştir. Denklemdaki S kaynak terimi 87x87 boyutlarında matris formunda yüzeydeki ısı üretimi dağılımını temsil etmektedir. Geri kalan çerçevedeki 1840 hücrede ısı üretimi olmadığı için S=0 kabul edilmiştir.

$$(\nabla T)u = \alpha_i(\nabla^2 T) \quad (5.25)$$

denklemine dönüştürülerek çözülmüştür.

5.1.4.1 Momentum transferi

Hydrojenin yakıt piline giriş hızı 2 m/sn kabul edilmiştir. Reynold (Re) sayısı denklem 5.26 ile ifade edilmektedir.

$$Re= D xU/ v \quad (5.26)$$

Burada v hidrojenin kinematik viskozitesi 9.08×10^{-4} , U akış hızı, D ise kanal yüksekliği 0.001 alındığında Re, 2.2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer iç akış laminardan türbülansa geçiş sınır değeri olan 2300'den oldukça düşük olduğu için akış laminar kabul edilmektedir.

5.1.4.2 Kütle transferi

Kütle transferinde anot ve katot elektrotlara akış boyunca madde difüzyonu olması nedeniyle girişten çıkışa doğru madde miktarında azalma meydana gelmektedir. Bu azalma Faraday kanunu ile denklem 5.27'deki gibi ifade edilmektedir.

$$n= \frac{iA}{nF} \quad (5.27)$$

Burada F faraday sabiti mol başına geçen elektroni ifade etmektedir. n elektron sayısı ve n ise ilgili maddeden alınan elektron sayısını, A elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği alanı ve i geçen akımı temsil etmektedir.

5.1.4.3 Isı transferi

MEA katı hücresi üzerinde ısı transferi iletim, taşınım ve ışınım olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşmektedir. MEA bileşenleri (elektrolit ve anot-katot elektrotlar) arasında iletim, MEA ile gaz ortam arasında taşınım ve MEA interconnectör iç yüzeyi arasında ışınım olarak gerçekleşmektedir. Bu üç ısı transfer mekanizması denklem 5.28a-c'de verilmektedir.

$$\text{İletim: } q_i = -k \frac{T_1 - T_2}{L} \quad (5.28a)$$

$$\text{Taşınım: } q_t = h(T_{\text{yüzey}} - T_{\infty}) \quad (5.28b)$$

$$\text{Işınım: } q_i = \epsilon \sigma (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (5.28c)$$

2 m/sn hızında 700°C 'de hidrojen için Nusselt sayısı;

$$Nu=0,332 \times Pr^{1/3} \times Re^{1/2} \quad (5.29)$$

formülünden 0.44 olarak bulunmaktadır. Isı taşınım katsayısı, değerler yerine konulduğunda denklem 5.30 ile;

$$h = \frac{kxNu}{D} \quad (5.30)$$

177 W/m²K elde edilmiştir. Elektrokimyasal tepkime sonucu oluşan su buharının taşınım katsayısı ise 109 W/m²K olarak hesaplanmıştır. Çıkışta hidrojenin tamamen tükenmemesi ve su buharı mol kesrinin hidrojenden düşük olması nedeniyle anot bölgesi için ortalama ısı taşınımı 150 W/m²K olarak alınabilmektedir. Aynı şekilde hidrojenle stokiometrik oranlarda reaksiyon gerçekleştirebilmesi için oksijen kısmında havanın hızı en az 5 m/sn civarında olması gerekmektedir. Benzer şekilde hesaplamalar sonucunda hava için Re, 42 ve laminar akış olduğu için Nusselt sayısı 1.9 olarak hesaplanmış ve ısı taşınım katsayısı 130 W/m²K olarak bulunmuştur. Anot ve katot bölgelerinden toplam yerel ısı taşınım katsayıları $h_T = h_a + h_k = 150 + 130 = 280$ W/m²K olarak bulunmuştur. Bu değer anot ve katot yüzeylerinden taşınım ile çekilen toplam ısıyı ifade etmektedir.

Çizelge 5. 1. Modelde kullanılan parametre ve özelliklerin sayısal değerleri

Simge	Değer	Birim	Simge	Değer	Birim
C _p	606	kJ/kgK	Pr _{hidrojen}	0.73	-
D _{eff,a}	3.5x10 ⁻⁵	m ² /sn	T	1000	K
D _{eff,k}	7.3x10 ⁻⁶	m ² /sn	V _{teorik}	1,23	V
E _a	140103	j/mol	X _{h2o}	0.1	-
E _k	137103	j/mol	X _{h2}	0.9	-
e _a	0.0005	m	X _{o2}	0.8	-
e _k	0.0005	m	α	0.5	-
e _e	0.0002	m	ε	0.9	-
h _{çevre}	10	W/m ² K	ε _{tpb}	10	μm ⁻¹
i	8000	A/m ²	ρ	5160	kg/m ³
k	4	W/mK	ρ _{hava}	0.399	kg/m ³
k _{hava}	0.068	W/mK	ρ _{H2}	0.255	kg/m ³
k _{hidrojen}	0.4	W/mK	v _{hava}	9.08x10 ⁻⁴	m ² /sn
L	0.1	m	v _{hidrojen}	1.2x10 ⁻⁴	m ² /sn
n _a	2	-	γ _a	6,54*10 ¹¹	ohm/m ²
n _k	4	-	σ _{elek}	3.34x10 ⁻⁴ exp(-	Ω ⁻¹ cm ⁻¹
P _a	2	Bar	σ _{anot}	4.2x10 ⁷ exp(-	Ω ⁻¹ cm ⁻¹
P _k	2	Bar	σ _{katot}	9.5x10 ⁷ exp(-	Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Pr _{hava}	0.71	-			

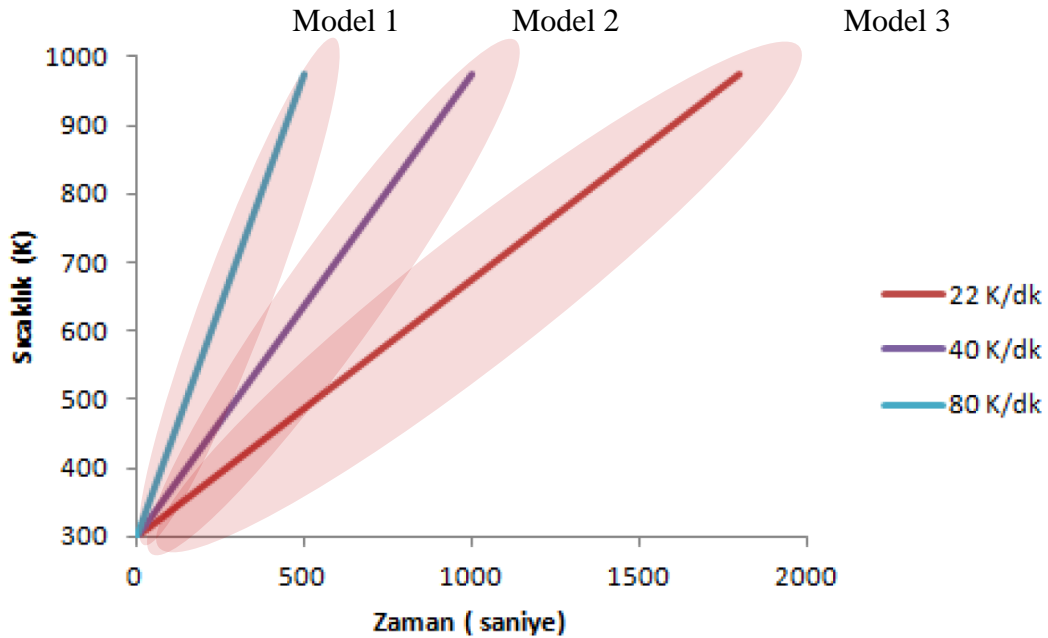
Çizelge 5.1'de MEG modeli oluşturulurken kullanılan parametre ve özelliklerin sayısal değerleri verilmiştir.

5.2 Termo-mekanik Isıl Çevrim Modeli

Model 16 cm² aktif alanlı elektrolit destekli tekli stağın anot bölümü için geliştirilmiştir.

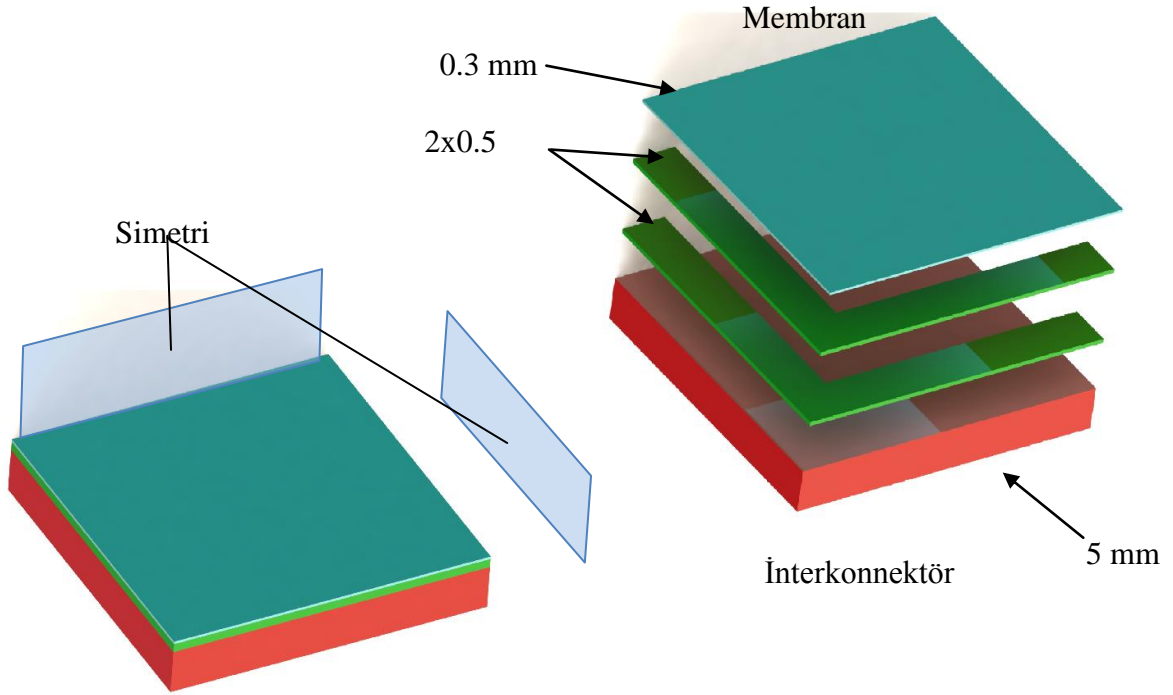
5.2.1 Model oluşturma

Stak oda sıcaklığında kurulmasına karşın yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmaktadır. Bu nedenle sıcaklık artışı esnasında birbirleri ile rijit montajı yapılmış stak elemanlarının genişlemesiyle sıcaklık artış hızına da bağlı olarak ısıl gerilmeler meydana gelmekte ve bu gerilmelerde stak elemanlarının yapısını bozarak çatlak ve kırılmalar meydana getirmektedir. Bu bozulmalar mukavemet özellikleri diğer stak elemanlarına göre düşük olması nedeniyle CSSE üzerinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla oluşan bu bozuklukların belirlenebilmesi için gerilmelerin cam-seramiğin mekanik dayanımını geçip geçmediğinin anlaşılması gerekmektedir. Bu nedenle stağın ısınmasının termo-mekanik olarak modellenmesi büyük önem arz etmektedir.



Şekil 5. 6. Stağın ısıtılması süresince ortam sıcaklığının 973 K'e ulaştığı ana kadar farklı ısıtma hızlarında sıcaklık-zaman sınır şartları

Modelde KOYP çalışma sıcaklığına (700°C) ulaşmak için ısıtma hızlarının termal gerilme oluşumlarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla stak ısınma hızları 80, 40 ve 22 K/dk olarak belirlenmiş ve oluşturulan termo-mekanik model her ısıtma hızı için ayrı ayrı çözülmüştür (şekil 5.6).



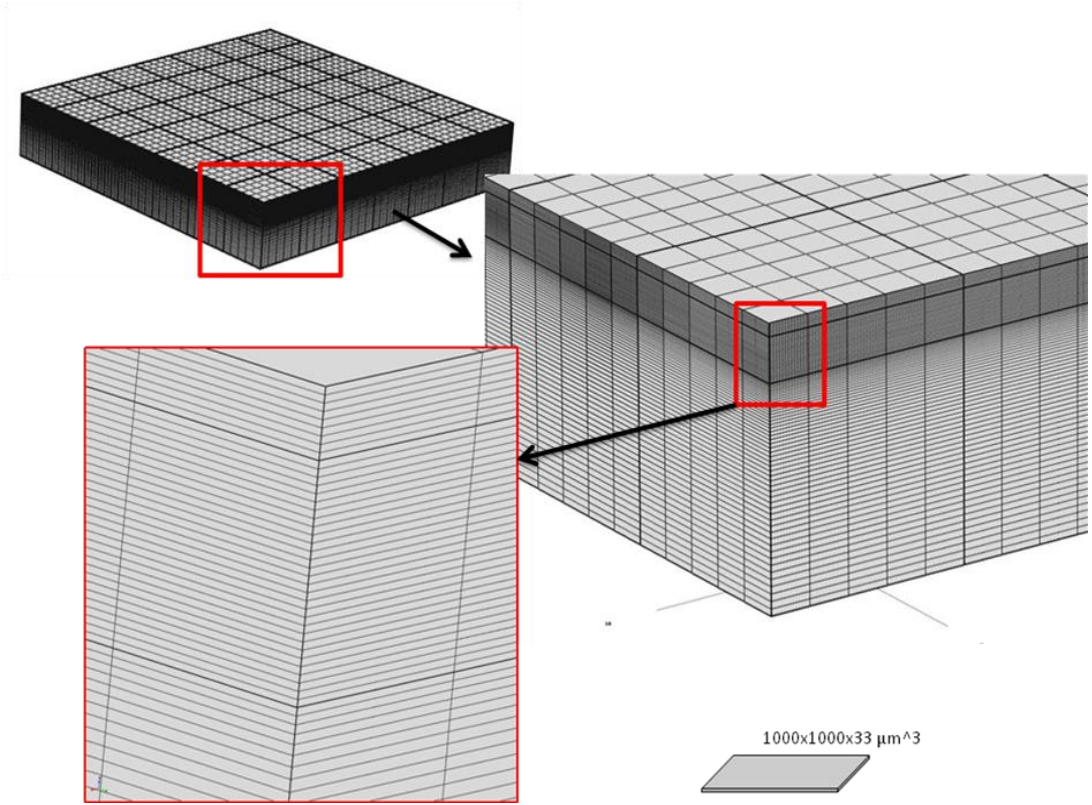
Şekil 5. 7. Tekli KOYP stağın anot bölümünün termo-mekanik modellenmesi için oluşturulan 2 kademeli SE dizaynının görünümü

Şekil 5.7'de stağın anot bölümü geometrisi gösterilmektedir. Modelin çözüm süresini kısaltmak için 16 cm² aktif alanlı hücrenin çeyrek parçası için model oluşturulmuş ve diğer parçaları ile simetrik olduğu varsayılmıştır. Ağ örgüsü için interkonnektör, SE ve membran sırasıyla 5x5x5, 5x5x0.5 ve 5x5x0.3 mm³ boyutlarında ve 49, 13 ve 49 adet bloktan oluşturulmuştur.

Modelin çözülmesinde aşağıdaki varsayımlar göz önünde bulundurulmuştur;

- Stak elemanları arasında kimyasal etkileşim olmadığı (model birinci çevrim için geçerli olduğu düşünülmüştür),
- İnterkonnektör-SE ve SE-membran arasında yüzey temasının %100 olduğu,
- SE'nin çözüm süresince faz dönüşümünün olmadığı,

- SE, interkonnektör ve membranın ısıl ve mekanik özelliklerinin çözüm süresince sadece sıcaklığa bağlı olarak değiştiği,
- Stağın belirtilen ısıl ve mekanik sınır şartları dışında test düzeneğindeki çevre elemanlarının oluşturabileceği, elektriksel ve manyetik etkilerin ihmal edildiği,
- Elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan ısıların ihmal edildiği,
- İnterkonnektör, SE'nin ve membranın TEC değerleri lineer arttığı varsayılmaktadır.



Şekil 5. 8. Modeli oluşturulan KOYP stağın ağ örgüsünün 2 kez büyütülmüş görünümleri (SE üzerindeki ağ boyutları sağ altta gösterilmektedir)

Şekil 5.8'de modelin ağ örgüsü farklı büyütme oranlarında gösterilmektedir. SE ve membranın yatay uzunlukları kalınlıklarından çok büyük olması nedeniyle dikey kesitteki ağ kalınlığı 33 ve yatay 1000 μm alınmıştır. İnterkonnektörün SE'ye yakın kısımlarındaki gerilme/sıcaklık değişimleri önemli olduğu için SE'ye yakın kısımlar 33 μm iken uzaklaştıkça ağ kalınlığı artırılmıştır. Yataydaki ağ genişliği ise interkonnektör, SE ve membran için 1mm olarak sabit alınmıştır.

5.2.2 Çözüm metodu

Model ısı transferi ve termal gerilme modelini kapsamaktadır. Dolayısıyla sıcaklık dağılımının bulunması için zamana bağlı sıcaklık değişimi denklem 5.31'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt} \quad (5.31)$$

Burada α ısı difüzyon katsayısıdır ve denklem 5.32'deki gibi stak malzemelerinin iletkenlik, özgül ısı ve yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir.

$$\alpha = \frac{k(T)}{\rho(T)c_p(T)} \quad (5.32)$$

Sıcaklık değişimleri nedeniyle stak bileşenleri üzerinde gerilme oluşmaktadır. Fakat gerilmelerin önemli bir kısmı ısı genleşmelerin stak bileşenleri tarafından engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık ve mekanik yüke bağlı olarak malzemelerdeki termal gerilmeler denklem 5.33a-c'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} (\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy} - \nu\sigma_{zz}) + \alpha\Delta T \quad (5.33a)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} (\sigma_{yy} - \nu\sigma_{xx} - \nu\sigma_{zz}) + \alpha\Delta T \quad (5.33b)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} (\sigma_{zz} - \nu\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy}) + \alpha\Delta T \quad (5.33c)$$

burada ε sıcaklık ve gerilme altındaki uzamaları, E elastisite modülünü, σ gerilmeleri, ν poisson oranını, α ve ΔT ise sırasıyla ısı genleşme katsayısı ve sıcaklık farkını ifade etmektedir. Malzemeler izotrop olmaları nedeniyle üç yönde de eşit α 'lara sahip oldukları varsayılmaktadır.

5.2.3 Sınır şartları

KOYP stağın çalışma sıcaklığı 700°C olması nedeniyle ısıtılması ve soğutulması belirli bir sürede gerçekleşmektedir. Isıtma esnasında MEG anodun hava ile teması sonucu oluşabilecek reaksiyonları engellemek için azot atmosferi oluşturulmaktadır. Dolayısıyla stak dışı ısınma esnasında hava atmosferine maruz iken stak içi ısınma esnasında azot atmosferine maruzdur.

5.2.3.1 Isıl sınır şartlar

İnterkonnektörün alt yüzeyi ve MEG'in üst yüzeyleri ile stağın temastaki diğer 2 dilimi ile ayrı ayrı simetrik olmaları nedeniyle sınır ve başlangıç şartları sırasıyla denklem 5.34a,b ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dT}{dn} = 0 \quad (5.34a)$$

$$T(x,y,z, 0) = 300 K \quad (5.34b)$$

SE, MEG ve interkonnektörün fırın atmosferine bakan dış yüzeyleri hava, anot odasına bakan yüzeylerin ise azot tarafından taşınım ve ışınlama maruz kalması nedeniyle katı-gaz ortam sınır şartı denklem 5.35 ile ifade edilebilmektedir.

$$-k\nabla T(x,y,z,t) = h(T_{\text{yüzey}} - T_{\text{gaz}}) + \sigma_b \varepsilon (T_{\text{yüzey}}^4 - T_{\text{dış}}^4) \quad (5.35)$$

Burada k ısı iletkenlik (W/mK), h ısı taşınım katsayısını (W/m²K) ve T_{gaz} ile T_{yüzey} sırasıyla gaz ortamı ve stak yüzey sıcaklıklarını ifade etmektedir. h değeri akışkanın türü ve hızına göre değiştiği için sıcaklık dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Başlangıçta dış ortamda durgun hava ve azot karışımı olduğu kabul edilmiş ve h doğal taşınım için geliştirilen sıcaklığa bağlı ampirik bağıntı ile hesaplanmıştır (Incropera 2011). Anot odasında dolaşan azotun termo-fiziksel özellikleri havaya oldukça yakın (Cengel ve Ghajar, 2010) olması nedeniyle taşınım oranları hava ile aynı kabul edilmiştir.

5.2.3.2 Mekanik sınır şartlar

Çeyrek stağın ısıl olarak simetrik olduğu bölgeler (MEG üst yüzeyi hariç) mekanik olarak ta simetriktir ve denklem 5.36'daki gibi ifade edilebilmektedir.

$$\frac{d\sigma}{dn} = 0 \quad (5.36a)$$

$$\sigma(x,y,z, 0) = (F_{\text{sabit yük}} + F_{\text{hacimsel yük}})/A \quad (5.36b)$$

Akışkan ortamına maruz kalan yüzeyler serbest kabul edilmektedir. MEG üst yüzeyi sabit yük ve stak elemanlarının kütesinden dolayı hacim yüküne maruzdur ve bu yükler

başlangıç şartı olarak denklem 5.36b'deki gibi ifade edilmektedir. Burada A stağın oturduğu yüzey alanıdır. Sınır şart değerleri çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5. 2. Model için kullanılan sınır şartları

Sınır Şartları	Açıklama	Değer
h (W/m ² K)	Ortam taşınım ısı transfer katsayısı	$-0.011*(0.3739*t+300)+13.763$
T_{ext} (K)	Ortam sıcaklığı	$0.3739*t+300$
ε	Yansımaya oranı	0.5
F_v (N/m ³)	Hacimsel yük	-0.056595
F (kg)	Dışardan etkiyen toplam ağırlık	-0.5

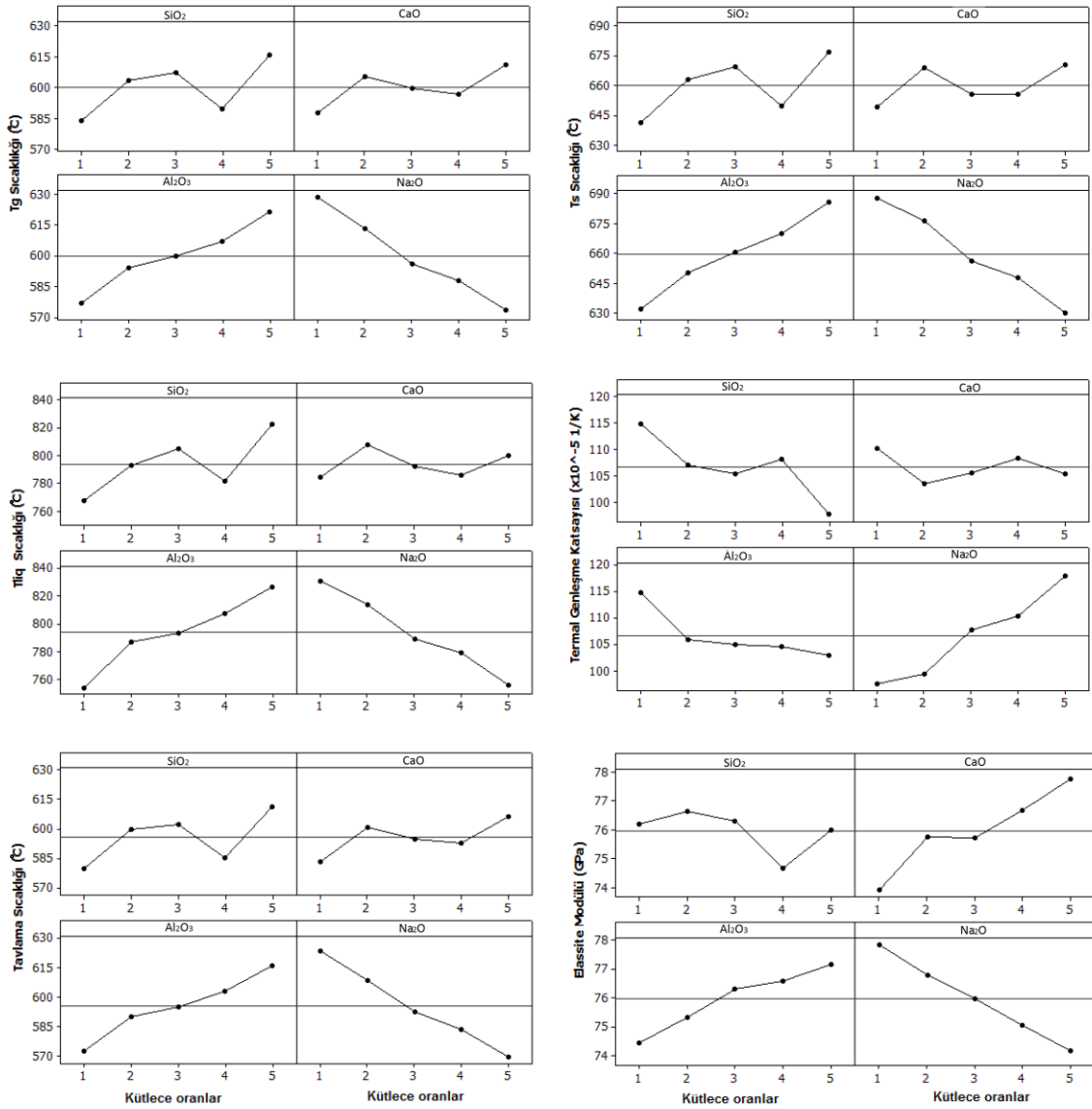
BÖLÜM VI

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 İçerik Oranlarının Etkisi

Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin termo-mekanik özelliklere etki büyüklüklerinin orantısal gösterimi şekil 6.1'de gösterilmektedir. KOYP çalışma sıcaklıkları, SE'nin interkonnektör ve membran ile sıkı kontak sağlaması için T_g değerinden yüksek olması gerekmektedir. SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 oranlarının artması T_g sıcaklığını artırmaya karşın bu artışta SiO_2 ve CaO oranlarının etkinliği açık değildir. Şekilde Na_2O 'nun T_g sıcaklığını doğrusal olarak düşürdüğü ve Al_2O_3 'ün ise doğrusal olarak artırdığı açıkça görülmektedir.

KOYP çalışma sıcaklıkları SE'nin sıkı kontak sağlaması için T_s değerinden düşük olması gerekmektedir. SiO_2 ve CaO oranlarındaki artış T_s sıcaklığını artırmaya karşın bu artış doğrusal değildir. Na_2O 'nun T_s sıcaklığını doğrusal olarak düşürdüğü ve Al_2O_3 'ün ise artırdığı açık bir şekilde görülmektedir. T_g ve T_s sıcaklıklarındaki değişimlerin paralel olduğu görülmektedir. Bu durum Na_2O 'nun sebep olduğu amorf ve Al_2O_3 'ün sebep olduğu kristal yapıdaki oranların değişmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Şekilde T_g ve T_s sıcaklıklarındakine benzer bir ilişki gözükmemektedir. Bu sıcaklığın değiştirilmesi için uygun bileşiklerin T_g 'de olduğu gibi Al_2O_3 ve Na_2O olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6. 1. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin termo-mekanik özelliklere etki büyüklüklerinin orantısal gösterimi

Bu sıcaklık SE'nin viskozitesinin 10^3 Pa s'den daha küçük olduğu sıcaklıktır. Diğer bir ifadeyle, bu sıcaklıkta cam-seramik temas ettiği yüzeyleri ıslatma eğilimindedir. T_s sıcaklığının üstüne çıkılması SE'nin hacminin akarak temas noktalarında sızıntılara neden olan boşluk oluşturmasına sebep olmaktadır. Şekilde T_{liq} sıcaklığına Al_2O_3 ve Na_2O 'nun etkilerinin T_g ve T_s değerlerine paralel olarak değiştiği görülmektedir.

SE'nin KOYP bileşenleri ile termo-mekanik uyum sağlaması için TEC değeri membran ve interkonnektör aralığında olması gerekmektedir. SiO_2 ve Al_2O_3 'in TEC'i düşürdüğü, CaO 'nun belirgin bir etki yapmadığı ve Na_2O 'nun ise artırdığı şekilden anlaşılmaktadır.

Bileşiklerin etkinlikleri karşılaştırıldığında SiO_2 , Al_2O_3 'in TEC değerini değiştirmesine karşın Na_2O 'nun daha doğrusal bir değişim sağladığı görülmektedir.

Malzeme içerisinde mikro çatlakların ve gerilmelerin giderildiği sıcaklık olarak bilinmektedir. Diğer kritik sıcaklık değerlerinde olduğu gibi tavlama sıcaklığında da Al_2O_3 ve Na_2O ile değişimde paralellik olduğu şekilden anlaşılmaktadır.

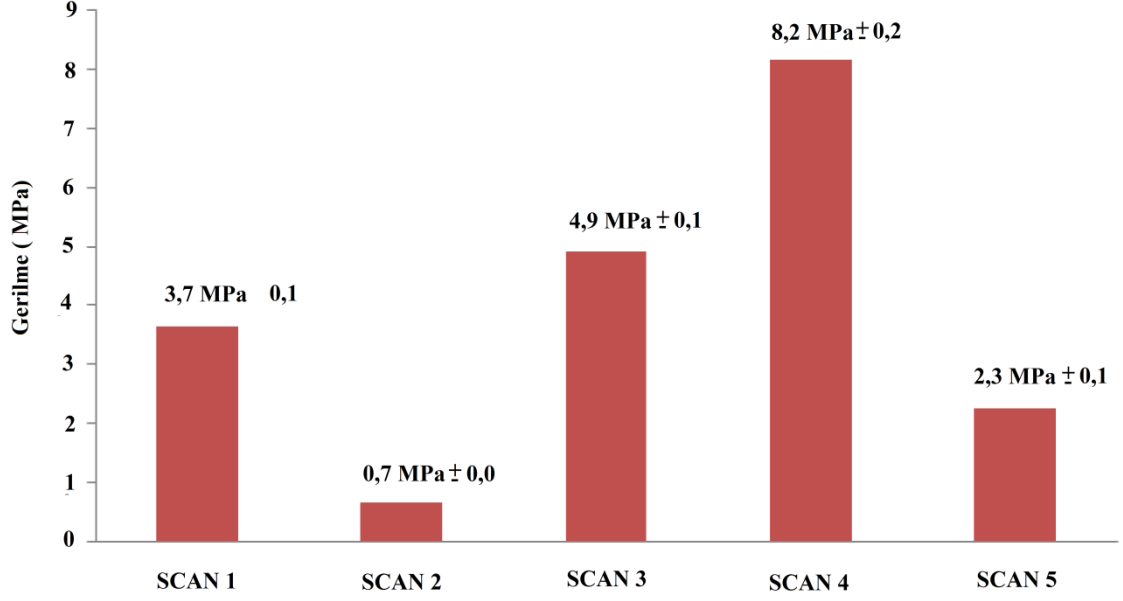
Elassite modülü sızdırmazlık malzemesinin termal gerilmeler esnasında mikroyapıda çatlak ve gözenek oluşumlarına karşı malzemenin dirençli olması açısından oldukça önemlidir. Şekilde Al_2O_3 ile CaO 'nun elassite değerini doğrusala yakın bir şekilde artırdığı ve Na_2O 'nun ise azalttığı anlaşılmaktadır.

CSSE'nin termo-mekanik özelliklerinin değiştirilmesi için en belirgin etkiye sahip bileşenlerin Al_2O_3 ve Na_2O olduğu yukarıdaki grafiklerden anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen gerilme modeli çalışmalarında SE ve diğer bileşenler arasındaki iç/dış gerilmelerin tahmin edilebilmesi için yüksek sıcaklıklardaki kimyasal kararlı yapısından dolayı Al_2O_3 miktarının değiştirilmesinin daha doğru sonuçlar vereceği anlaşılmaktadır. Bu bilgiler termo-mekanik özelliklere etki yönleri hakkında bir fikir verse de gerçek değerlerin belirlenebilmesi için deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu amaçla karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

6.2 Karakterizasyon Testleri

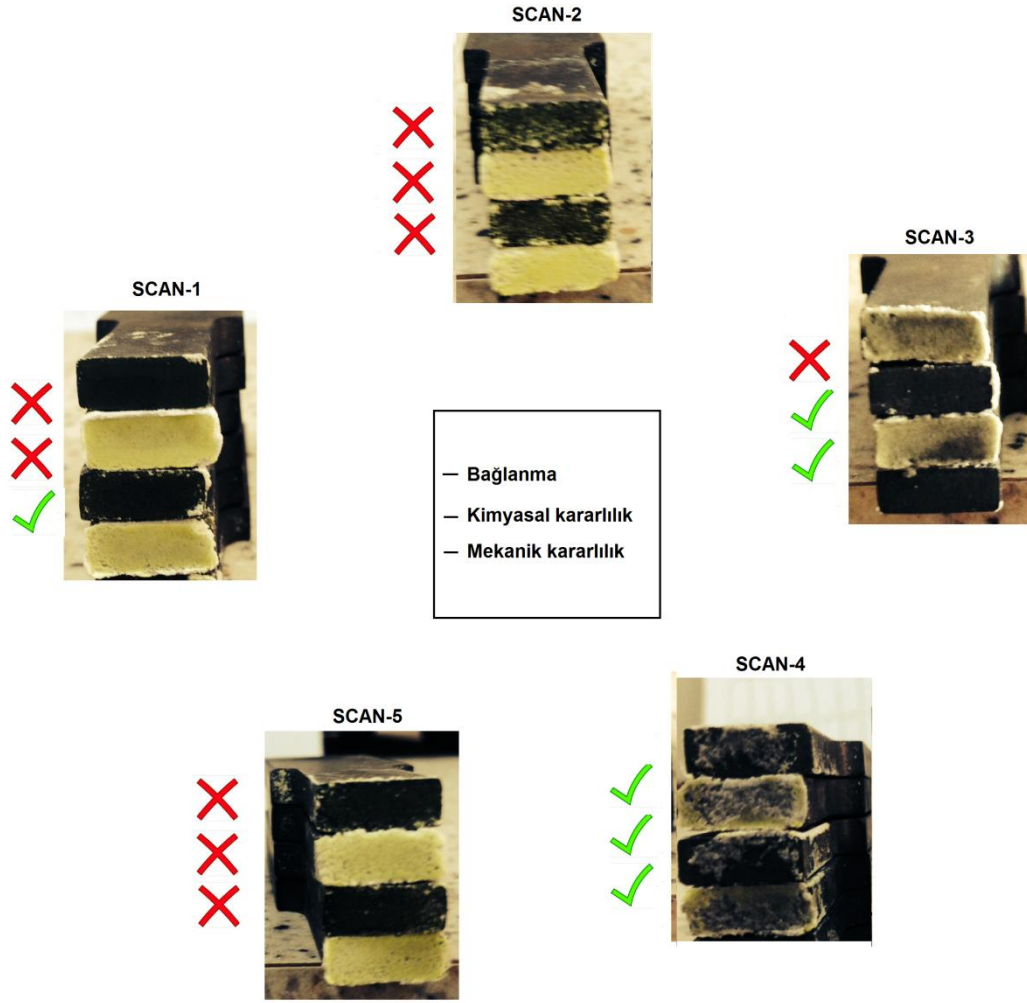
6.2.1 İnterkonnektör-SE bağ dayanımının bulunması

Çekme testleri sonuçlarının ortalama değerleri şekil 6.2'de verilmektedir. En yüksek bağ kuvvetinin SCAN 4'te 8.2 MPa olduğu ve en düşük kuvvetin SCAN 2'de 0.7 MPa olduğu görülmektedir. Genel olarak Al_2O_3 oranındaki değişimin bağlanma kuvvetlerini belirgin bir biçimde değiştirdiği görülmesine rağmen bu etki ile içerik arasında doğrusal bir ilişki olmadığı görülmektedir. Bu durum cam seramik SE'nin moleküler düzeydeki bağlanma düzenleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. 2. Her bir numunenin çekme gerilmesi değerleri ortalamaları

Bu değerlerin farklı sonuçlarının anlaşılabilmesi için kopma bölgelerinin incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kopma bölgelerinin fotoğrafları fotoğraf 6.1'de gösterilmektedir. Bağlanma kabiliyeti cam-seramiğin metal yüzeye yapışma, kimyasal etkileşim sonucu yabancı faz oluşumu (sarı reklı bölgeler) ve cam-seramiğin tozlaşması olmak üzere üç farklı etki ile ölçülmüştür. Bu ölçüler sırasıyla bağlanma, kimyasal ve mekanik kararlılık olarak ifade edilmiştir.



Fotoğraf 6. 1. Çekme testleri gerçekleştirilen numunelerin cam-seramik/metal bağlantı noktalarının test sonrası görünümü (her numune için 2 çift örnek gösterilmektedir)

Sarı bölgelerin $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (Paulsen 2009) olduğu ve bu yeni fazın yüksek TEC'ye sahip olması nedeniyle bağlanma enerjisini düşürdüğü bilinmektedir. SCAN 1'de sarı fazın oluşmasına karşın tozlaşmanın olmadığı görülmektedir. SCAN 2 ve 5'te oluşan sarı fazın cam seramik SE'nin tozlaşmasına neden olarak mekanik dayanımını azalttığı anlaşılmaktadır. SCAN 3'te sarı fazın ve tozlaşmanın olmadığı görülmektedir. SCAN 4'te ise sarı faz ve tozlaşmanın olmamasının yanı sıra cam seramik SE'nin her iki metalik yüzeye de bağlandığı ve kopmaların metal-cam seramik SE ara yüzeyi kadar cam seramik SE'nin kendi içerisinde de olduğu görülmektedir. Bu durum cam seramik SE-interkonnektör arasındaki bağlanma kuvvetinin cam-seramik malzeme çekme dayanımına ulaştığını göstermektedir.

Bu üç karakteristik şekil 6.2'deki bağlanma kuvvetleri ile örtüşmektedir. En yüksek bağlanma kuvvetine sahip SCAN 5'te mekanik, kimyasal kararlılık ve iki yüzeydeki bağlanan parçaların da diğerlerinden daha kararlı olduğu görülmektedir. Benzer bir şekilde SCAN 2 ve 5 en düşük bağlanma kuvvetlerine sahipken 3 özellikte de kararsız oldukları görülmektedir.

Uzun dönem çalışmalarda bağ kuvvetindeki değişimi görmek için SCAN 4 kullanılarak 5 numune ile 10 çevrim gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar çizelge 6.1'de verilmiştir. Termal çevrimler sonucu bağ kuvvetlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum termal çevrim esnasında cam-seramik ve croferin farklı TEC'lere sahip olması ile açıklanabilmektedir. Bu değer cam-seramiğin çevrimler sonucunda da hala bağlanma sağladığını dolayısıyla da sızdırmazlık sağlamak için uygun olabileceğini göstermektedir. Literatürde 3'ten 75⁰C/dk ısıtma hızında ve 300 çevrime kadar farklı çalışmalar yapılmış fakat çevrimlerin arayüzey bağlanma kuvveti üzerinde durulmamıştır. Genellikle çevrimin doğrudan sızdırma performansına etkisi incelenmiştir. Dolayısıyla sonraki bölümde sızdırmazlık testleri gerçekleştirilmiştir.

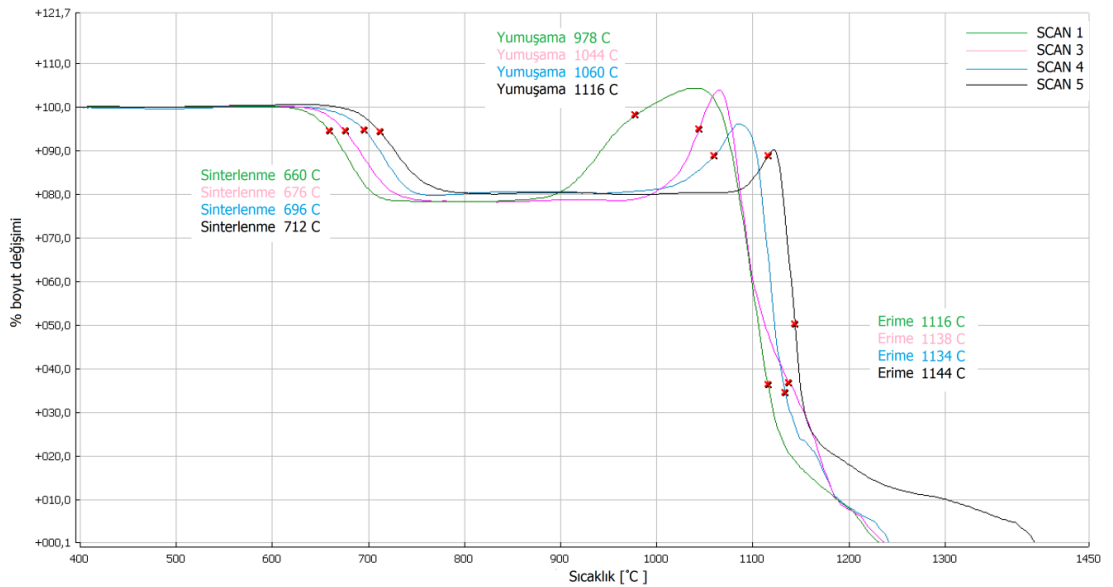
Çizelge 6. 1. Crofer 22 APU ile SCAN 4'ün kullanıldığı 5 numune ile 10 termal çevrim sonucu çekme gerilmesi sonuçları

Numune	1	2	3	4	5
Değer (MPa)	3.05	2.31	3.00	2.38	3.1

6.2.2 Kritik sıcaklıkların belirlenmesi

Şekil 6.3'te SCAN 1,3,4 ve 5. numunelerin optik dilatometre ile sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi ve kritik geçiş sıcaklıkları gösterilmektedir. Sıcaklık artışı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Kritik geçiş sıcaklıkları olan sinterlenme, yumuşama ve erime sıcaklıkları numunenin sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi ile bulunmaktadır. Sıcaklığa bağlı tanecik büyümeleri nedeniyle numunelerin boyutsal değişimlerinin en hızlı olduğu sıcaklıklar sinterlenme sıcaklığı olarak ifade edilmektedir. Sinterlenme sıcaklıklarının Al₂O₃ oranının artmasıyla arttığı ve sırasıyla 660, 676, 696 ve 712°C olduğu görülmektedir. Sinterlenmenin tamamlanmasıyla birlikte artan sıcaklık nedeniyle moleküller arası bağlar zayıflamakta ve cam-seramik rijitliğini kaybetmeye başlamaktadır. Yumuşama sıcaklığı olarak bilinen bu sıcaklıklarda cam-seramik moleküller arası boşlukların

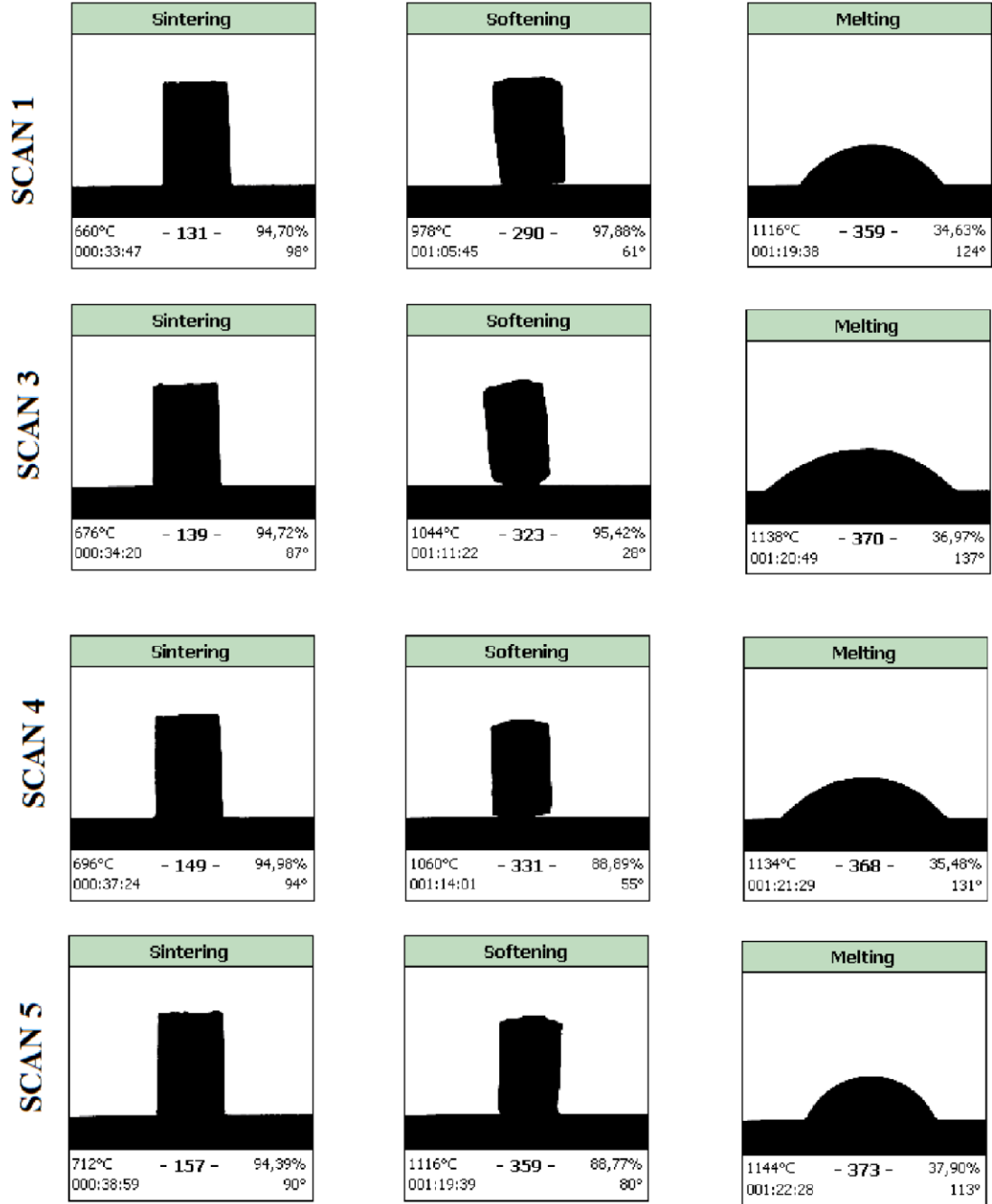
dolması nedeniyle sıcaklık artışı olmasına rağmen büzüşmekte ve boyutu azalmaktadır. SCAN 1,3,4 ve 5. numunelerin yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 978, 1044, 1060 ve 1116°C olduğu görülmektedir. Al₂O₃ oranındaki artış sinterleme, yumuşama ve erime sıcaklıklarını düzenli bir şekilde artırdığı görülmektedir. CSSE hem yük altında yüzey kantağını sağlaması ve hem de mekanik etkilere karşı rijitliğini koruyabilmesi için yakıt pili çalışma sıcaklıklarında (700-800°C) sinterlenme ve yumuşama sıcaklıkları arasında olması gerekmektedir. Bütün numunelerin bu şartı sağlayabildiği görülmektedir. Her ne kadar çalışma sıcaklıkları sinterlenme ve yumuşama sıcaklık aralıklarında olsa da cam-seramiğin KOYP stakta ilk kurulumda metalik interkonnektör ve seramik elektrolit katı yüzeylerini ıslatıp tam kontak sağlayarak gaz sızıntılarını engelleyebilmesi için ıslatma (erime) sıcaklıklarına kadar ısıtılması gerekmektedir. Numunelerin ıslatma sıcaklıkları sırasıyla 1116, 1138, 1134 ve 1144°C olarak bulunmuştur. ıslatma sıcaklıkları erimenin en hızlı olduğu sıcaklıklar olarak belirlenmektedir.



Şekil 6. 3. SCAN 1,3,4 ve 5. numunelerin optik dilatometre ile sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi ve kritik geçiş sıcaklıklarının tespiti

Fotoğraf 6.2'de SCAN 1, 3, 4 ve 5 numunelerin şekil 6.3'te verilen sinterlenme, yumuşama ve erime sıcaklıklarındaki ısı mikroskobu fotoğrafları gösterilmektedir. Erime hızının en yüksek olduğu sıcaklıklar (erime başlama sıcaklıkları daha düşük olmasına rağmen) ıslatma sıcaklıkları, açılar ise ıslatma açısı olarak

düşünülebilmektedir. Numunelerin ısıtma açıları sırasıyla 124, 137, 131 ve 113⁰ olarak bulunmuştur.



Fotoğraf 6. 2. Sinterleme, yumuşama ve erime sıcaklıklarının belirlenmesi için çekilen ısı mikroskobu fotoğrafları (SCAN 1,3,4 ve 5)

Cam-seramiğin KOYP sızdırmazlık elemanı olarak kullanılabilmesi için ısıl genleşme uyumu, yüksek bağ kuvveti ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda interkonnektör ile bağ kuvveti en yüksek olan SCAN 4 olarak

belirlenmiştir. Elektrolit ile yakın TEC değerine sahip olan numune ise SCAN 5 nolu numune olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla sızdırmazlık için kullanılması uygun olan numunelerin interkonnektör yüzeyi için 4, elektrolit yüzeyi için ise 5. numuneler olması gerektiği düşünülmektedir.

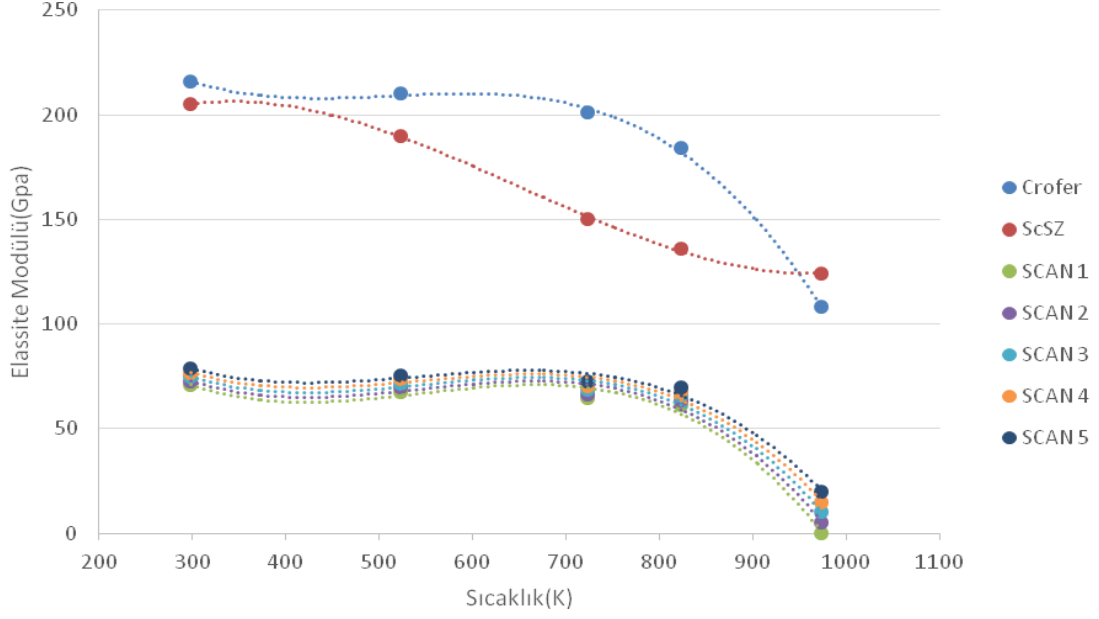
6.2.3 Isıl genleşmelerin belirlenmesi

Dilatometrik testler sonucunda ısıl genleşmeler çizelge 6.3'deki gibi bulunmuştur. Cam-seramiklerin ısıl genleşmeleri camsı geçiş sıcaklığına kadar doğrusal değişmektedir. Numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları 700⁰C civarında olması nedeniyle SCAN etiketli numunelerin ısıl genleşmelerinin 700⁰C'ye kadar doğrusal değiştiği varsayılmıştır.

6.2.4 Elastisite modülü ve kırılma dayanımının belirlenmesi

Şekil 6.4'te stak elemanlarının elastisite modüllerinin sıcaklıkla değişimleri gösterilmektedir.

SCAN 1-5 etiketli cam-seramiklerin ise birbirine oldukça yakın olduğu ve bütün içeriklerin 700K'den sonra azaldığı görülmektedir. Cam-seramiklerin elastisite modüllerinin interkonnektör ve elektrolitten oldukça farklı olduğu görülmektedir. Cam-seramiğin mekanik dayanımın diğer stak elemanlarından düşük olması interkonnektör-cam-seramik-elektrolit ara yüzey gerilmelerinde deformasyonun cam-seramik üzerinde oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca 973 K KOYP çalışma sıcaklığında SCAN 5'ten 1'e doğru elastisite modülünün azaldığı görülmektedir.



Şekil 6. 4. İnterkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli içeriklerdeki sızdırmazlık elemanlarının elassite modülü-sıcaklık ilişkilerinin deneysel ve polinomal gösterimi (noktalar polinomal gösterimi temsil etmektedir)

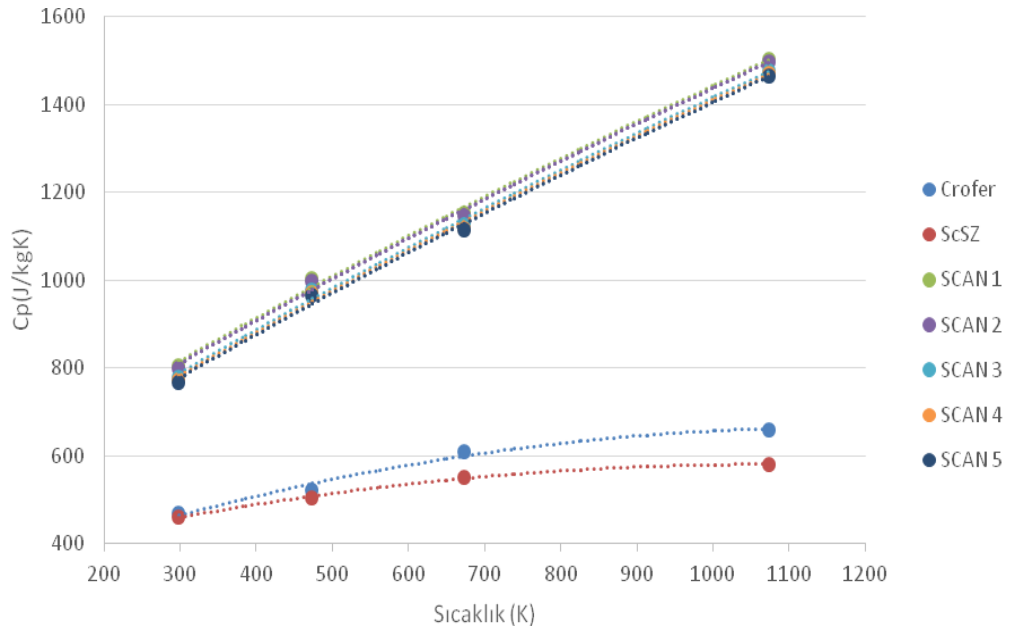
SE'nin deformasyon dayanımını belirlemek için SCAN 1-5 için 5*10 eğilme testi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar çizelge 6.2'de verilmiştir. Testler sonucunda Al₂O₃ oranındaki artışın kırılma dayanımını artırdığı görülmektedir.

Çizelge 6. 2. Eğilme testleri ile belirlenen SCAN 1-5 etiketli numunelerin deformasyon dirençleri

Deney no	SCAN 1	SCAN 2	SCAN 3	SCAN 4	SCAN 5
Kırılma dayanımı (MPa)	199(+/- 28MPa)	201(+/- 30MPa)	230(+/- 25MPa)	250(+/- 27MPa)	273(+/- 31MPa)

6.2.5 Isıl kapasitelerin belirlenmesi

Şekil 6.5'te İnterkonnektör, elektrolit ve farklı içeriklerdeki sızdırmazlık elemanlarının ısı kapasite sıcaklık ilişkilerinin deneysel ve polinomal gösterimi verilmiştir. Bütün elemanların ısı kapasitelerinin sıcaklıkla artarken elektrolit ve interkonnektörün cam-seramiklerden belirgin bir şekilde farklı olduğu görülmektedir. Modelin çözümünde güvenilir veri elde etmek için kullanılacak olan polinomal eğrilerin (noktalı eğriler) deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 5. İnterkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli içeriklerdeki sızdırmazlık elemanlarının ısı kapasite sıcaklık ilişkilerinin deneysel ve polinomal gösterimi (noktalar polinomal gösterimi temsil etmektedir)

Ayrıca SCAN 1-5'in birbirine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Al_2O_3 oranındaki değişimin ısı kapasiteyi çok az etkilediği anlaşılmaktadır.

6.2.6 Isıl iletkenliklerin belirlenmesi

İnterkonnektör, elektrolit ve cam-seramiklerin 973K'e kadar ısı iletkenliklerinin çok fazla değişmediği görülmüş sonuçlar doğrudan çizelge 6.3'te amprik olarak verilmiştir.

6.2.7 Yoğunlukların belirlenmesi

Sıcaklıkla yoğunlukların değişimleri çizelge 6.3'teki gibi elde edilmiştir.

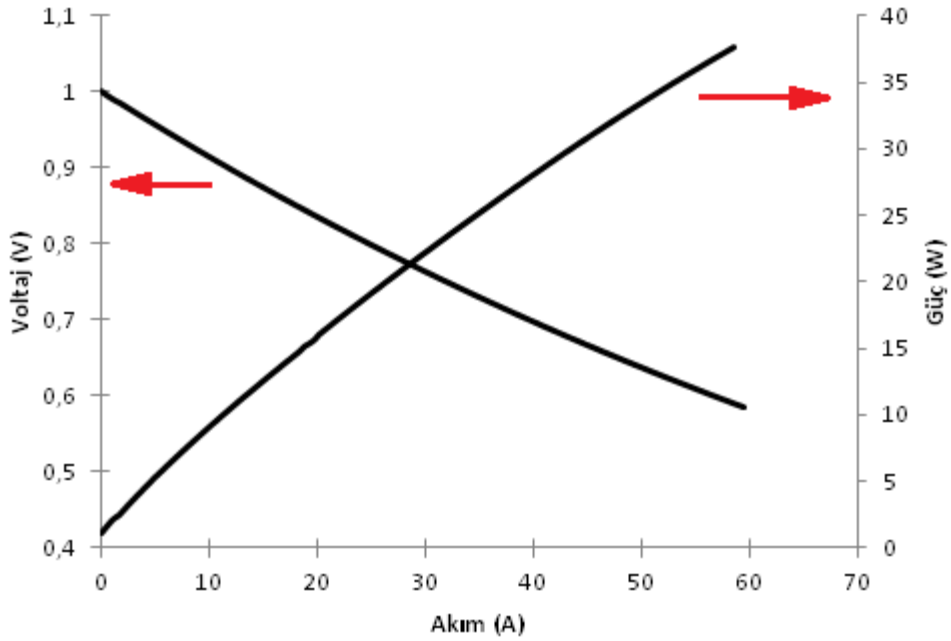
Çizelge 6. 3. Karakteristik testler sonucu bulunan interkonnektör, elektrolit ve SCAN 1-5 etiketli sızdırmazlık malzemelerinin termal ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri

ÖZELLİKLER	Isıl iletkenlik (W/mK)	Isıl kapasite (J/kgK)	Yoğunluk (kg/m ³)	TEC (1/K)	Elastisite M. (GPa)	Poisson O.
Crofer 22 APU (Graud ve Canel, 2008)	25	$0.0004*T^2-0.0521*T+446.61$	$-0.2712*T+7780$	$(0.0172*T-5.17)/10^6$	$-9E-07*T^3+0.0013*T^2-0.6562*T+318.16$	0.3
YSZ	2	$-0.0002*T^2+0.4354*T+347.22$	$-0.1491*T+5944$	$(0.0134*T-4)/10^6$	$-0.0585*T+232.37$	0.32
SCAN 1	0.9899	$-0.0005*T^2+1.5825*T+438$	$-0.1718*T+2695$	$(0.016/10^6)*T-4.929/10^6$	$-2E-07*T^3+0.0003*T^2-0.1624*T+98.28$	0.19
SCAN 2	0.9916	$-0.0005*T^2+1.5825*T+432$	$-0.1718*T+2691$	$(0.016/10^6)*T-4.714/10^6$	$-2E-07*T^3+0.0003*T^2-0.1624*T+100.28$	0.19
SCAN 3	1.0000	$-0.0005*T^2+1.5825*T+411$	$-0.1718*T+2691$	$(0.015/10^6)*T-4.5/10^6$	$-2E-07*T^3+0.0003*T^2-0.1624*T+102.28$	0.19
SCAN 4	1.0252	$-0.0005*T^2+1.5825*T+414$	$-0.1718*T+2695$	$(0.014/10^6)*T-4.071/10^6$	$-2E-07*T^3+0.0003*T^2-0.1624*T+104.28$	0.19
SCAN 5	1.0420	$-0.0005*T^2+1.5825*T+400$	$-0.1718*T+2696$	$(0.014/10^6)*T-4.286/10^6$	$-2E-07*T^3+0.0003*T^2-0.1624*T+106.28$	0.19

6.3 Performans Test Sonuçları

6.3.1 MEG test sonuçları

Şekil 6.6'da 700°C'de gerçekleştirilen MEG performans testler sonucu deneysel olarak elde edilen akım -voltaj ve akım-güç grafikleri gösterilmektedir. Açık devre voltajının 1 V'tan başladığı ve akımla voltaj düşüşününün lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir. Düşük akımlarda aktivasyon, orta ve yüksek akımlarda ise ohmik ve konsantrasyon kayıplarının voltaj düşüşlerinde daha etkin olduğundan daha önce bahsedilmiştir. 60 amperdeki güç değerinin ise 37 W civarında olduğu görülmektedir. Deneyde elde edilen akım, voltaj ve güç değerleri denklem 11 kullanılarak sayısal sonuçlarla karşılaştırılmada kullanılmıştır.

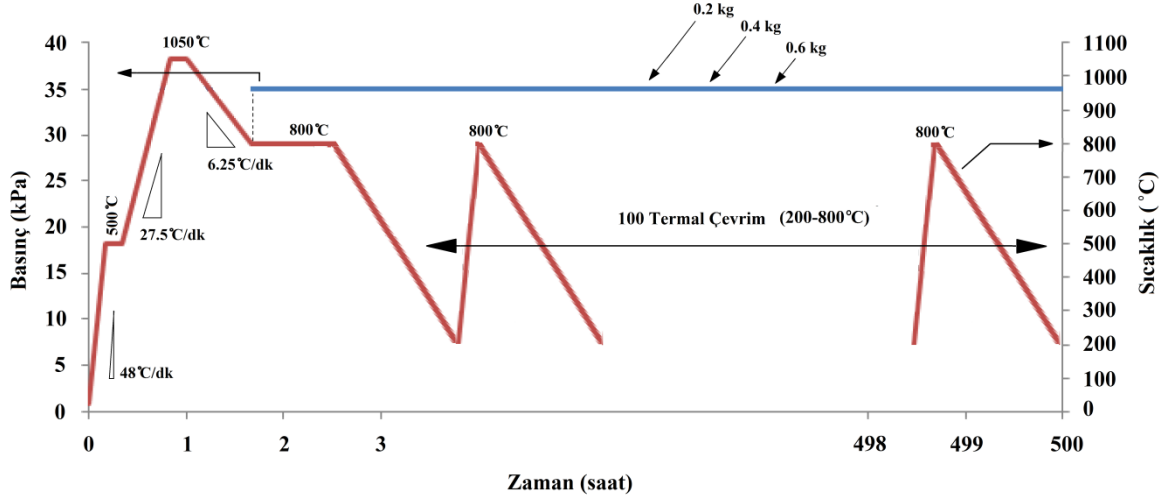


Şekil 6. 6. Deneysel olarak 700C'de gerçekleştirilen MEG performans testler sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç grafikleri

6.3.2 Sızdırmazlık test sonuçları

İki kademeli CSSE'nin kullanıldığı sızdırmazlık performans testleri önce kısa dönem için gerçekleştirilmiş ve 35 kPa basıncın korunduğu görülmüştür. Fakat cam-seramiğin zamanla kristalleşme ve diğer elemanlarla kimyasal etkileşimi sonucu uzun dönem ve

termal çevrim koşullarındaki performansının test edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen uzun dönem termal çevrim test sonuçları şekil 6.7'de verilmektedir.



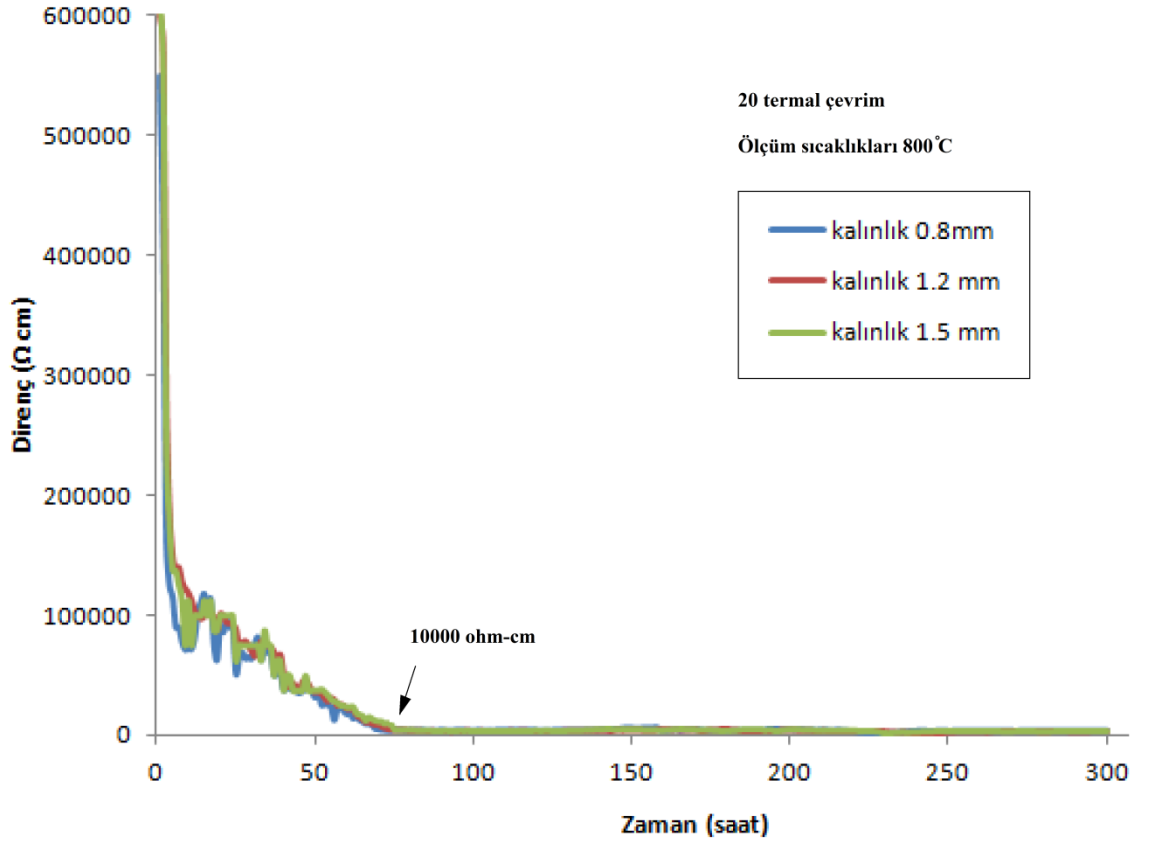
Şekil 6. 7. İki kademeli cam-seramik sızdırmazlık elemanının kullanıldığı sızdırmazlık performans testlerinin uzun dönem çalışma ve termal çevrim test sonuçları

500 saat süresince gerçekleştirilen 100 termal çevrim sonucu her üç ağırlıkta da gaz basınç düşüşü olmadığı ve 35 kPa gaz basıncının korunduğu görülmüştür. Bu sonucun elde edilmesinde başlangıç koşullarındaki ergime sıcaklığında bekletilmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Ergime sıcaklığında interkonnektör ve elektrolitin çok iyi kontak sağladığı ve kademeli cam-seramik sayesinde ise çevrimler esnasında TEC uyumunun çatlak oluşumuna izin vermediği düşünülmektedir. Ayrıca uzun dönemde cam-seramiğin termo-mekanik özelliklerinde basınç düşüşüne neden olacak kadar önemli bir değişikliğin olmadığı anlaşılmaktadır.

6.3.3 Direnç test sonuçları

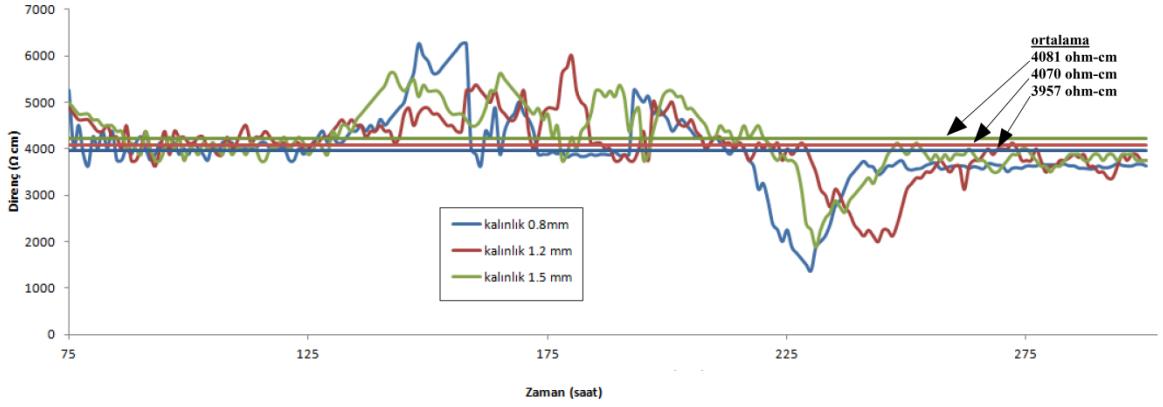
Şekil 6.8'de 0.8, 1.2 ve 1.5 mm kalınlıklarındaki kademeli CSSE'ler ile yapılan uzun dönem elektrik direnci ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Her üç kalınlıkta da ilk birkaç saatte çok yüksek olan direncin aniden düştüğü görülmektedir. Bu durum cam-seramiğin kristalleşmesinin başlangıçta hızlı daha sonra oldukça yavaş olması ile açıklanabilmektedir. Daha sonraki 50. saate kadar grafikte kararsızlıklar görülmesine karşın düşüş hızının yavaşladığı görülmektedir. 75. saatten sonra ise cam-seramiğin

yapısının kararlı duruma ulaşması nedeniyle düzgün bir çizgiye dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 6. 8. Farklı kalınlıklardaki kademeli cam seramik ile gerçekleştirilen uzun dönem elektrik direnci test sonuçları

Direnç değerinin her üç kalınlıkta da literatürde bahsedilen 10000 Ω cm değerinin altına 75. saat civarında düştükleri görülmektedir. Yüksek direncin korunabilmesi için cam-seramiğin kristalleşme eğiliminin azaltılmasının iyi bir sonuç vereceği düşünülmektedir.



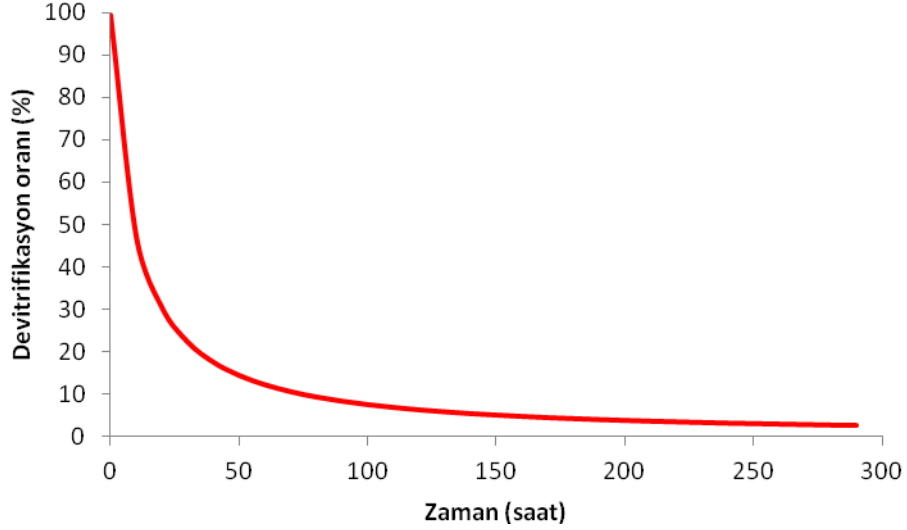
Şekil 6. 9. Farklı kalınlıklardaki kademeli cam seramik ile gerçekleştirilen uzun dönem elektrik direnci test sonuçları (75-300 saat arası genişletilmiş görünüm)

Şekil 6.9'da farklı kalınlıklar için uzun dönem çalışmaların 75. saatten sonraki (kararlı rejime ulaşıktan sonraki) direnç ölçüm sonuçları gösterilmektedir. KOYP sistemlerinde kullanılacak her üç kalınlıkta da dirençlerin ortalama 470 ohm-cm salınım yapmasına karşın birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Kalınlığın direnci artırmasına karşın bu artış oldukça düşüktür ve kalından inceye doğru ortalama sırasıyla 4081, 4070 ve 3957 ohm-cm olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kalınlığın dirence etkisi, kalınlığın diğer (termo-mekanik) özelliklere etkisi daha önemli olması nedeniyle ihmal edilebilir olduğu anlaşılmaktadır. Üç durumda da 225-240 saatler arasında direnç düşüşü görülmesine karşın bu etkinin kaynağı bilinmemektedir. Ayrıca cam-seramik moleküler yapısında uzun dönemde elektriksel direnci etkileyen önemli bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Bu durum kristalleşmenin bittiğini göstermektedir.

Faz dönüşümü: Malzemenin elektriksel direnci moleküler düzeydeki değişimlerden doğrudan etkilenmektedir. Şekil 6.8'de verilen uzun dönem direnç değişiminde direnci etkileyen parametrenin (kalınlıkların etkisi önemsiz) sadece cam-seramiğin 800°C'deki faz dönüşümü olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla cam-seramiğin KOYP çalışma sıcaklığında uzun dönemde faz dönüşüm hızını bulmak için direnç değişim verileri kullanılmıştır.

$$\frac{d\delta}{dt} = 12t^{-1.082} \quad (6.1)$$

Faz dönüşüm hızını bulmak için şekil 6.8'e eğri uydurulmuş ve denklem 6.1'deki diğer bilinmeyenler olan k ve n değerleri deneme-yanılma ile sırasıyla 12 ve -1.082 olarak bulunmuş ve yeni devitrifikasyon hızı denklem 47 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6. 10. Malzeme yapısı-direnç ilişkisi göz önünde bulundurularak direnç testi deneysel verilerine göre eğri uydurma ile elde edilen faz dönüşüm hızı grafiği

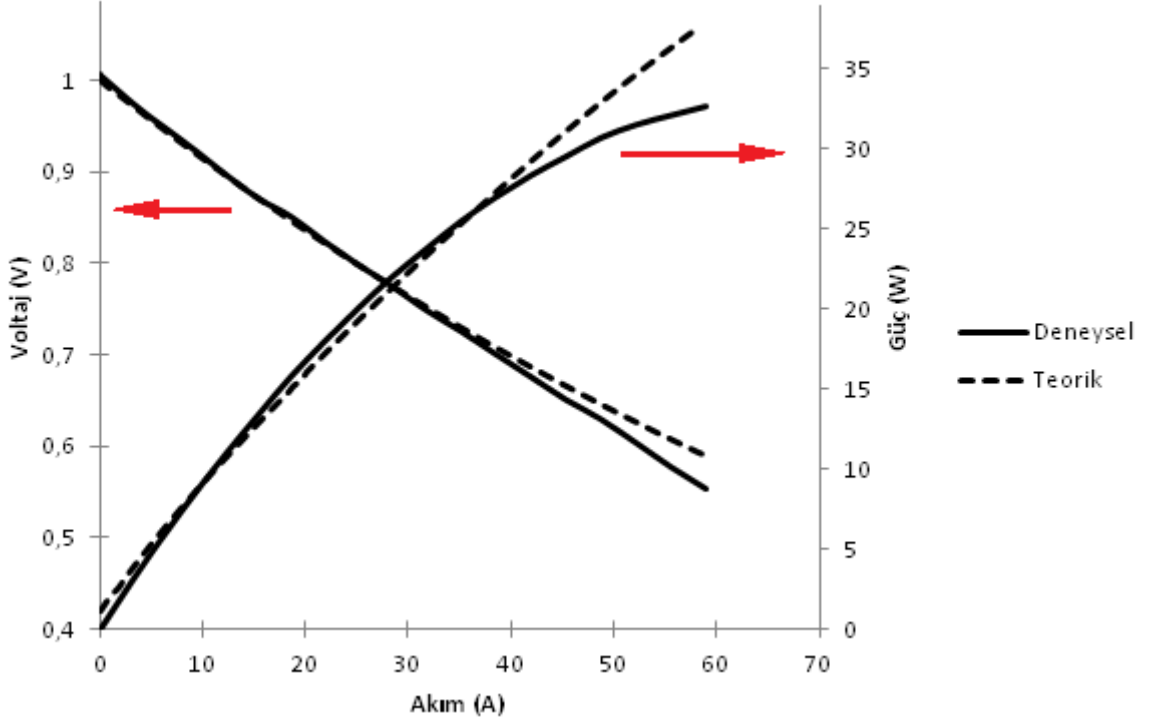
Şekil 6.10'da elektrik direnci referans alınarak bulunan denklem 47 kullanılarak elde edilen faz dönüşüm hızı grafiği gösterilmektedir. Burada 800⁰C'de çalışan CSSE faz dönüşümünün ilk 50 saatte hızlı 75. saate kadar yavaşlayarak devam ettiği ve daha sonra durduğu görülmektedir. KOYP stak ömrünün uzun olması ve bu süre içinde tam sızdırmazlık sağlanabilmesi için cam-seramiğin faz dönüşümünün bittiği andaki termomekanik özelliklerinin önemli olduğu anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan şekil 6.7'de verilen sızdırmazlık testlerinde 500 saat boyunca 100 ısı çevrim sonucunda basınç düşüşü olmadığı ve sızdırmazlığın sağlandığı ifade edilmiştir.

BÖLÜM VII

SAYISAL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

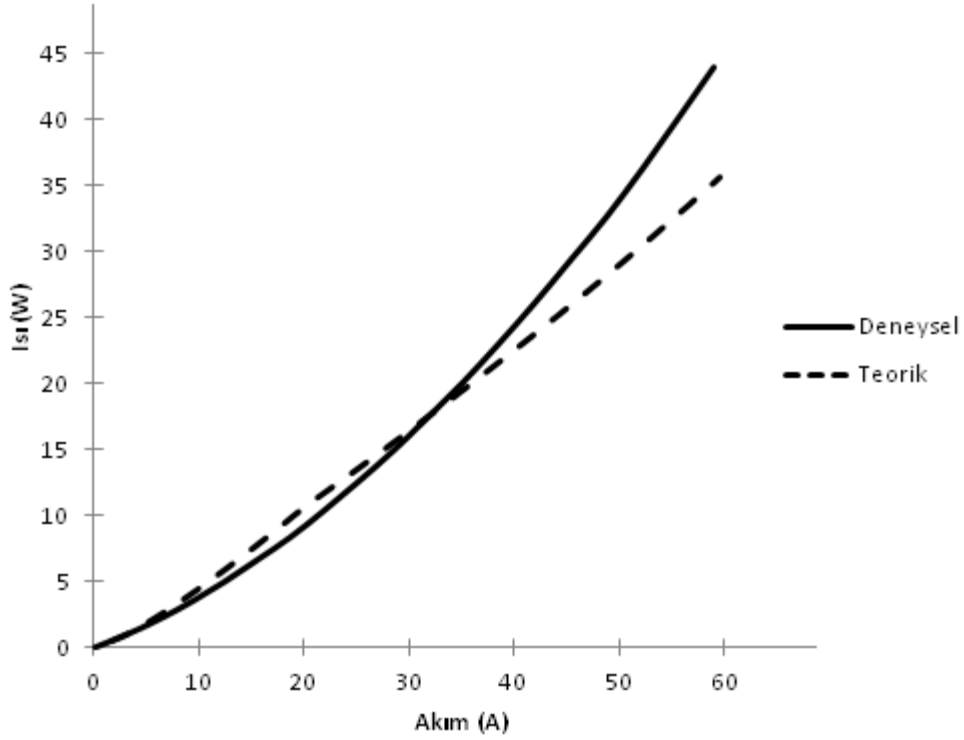
7.1 MEG Modelleme

Şekil 7.1’de deneysel olarak elde edilen voltaj-güç değerleri, deneysel akım değerleri atanarak çözülen modelden elde edilen voltaj-güç eğrileri ile karşılaştırılmıştır. Teorik voltaj değerinin düşük akımlarda deneyselden farklı olduğu görülmektedir. Bu voltaj düşüşü hesaplamalarda sabit değerleri kullanılan sıcaklık, kısmi basınç, malzeme yapısı ve akım yoğunlukları... gibi parametrelerin, gerçekte birbirine bağlı olarak değişmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Bu parametreler artan akım ile değiştiği için deneysel voltaj eğrisi daha düzgündür. Akım ile artan polarizasyonların etkinliklerinin deneysel I-V eğrisinde teoriğe göre daha düzgün değiştiği görülmektedir. Ayrıca yüksek akımlarda deneysel ve teorik sonuçların birbirinden uzaklaştığı görülmektedir. Bu durum yüksek akımlarda konsantrasyon polarizasyonları gibi sınırlayıcı faktörlerin teorikte basınç, difüzyon katsayısı ve gözenekliliğe bağlı olduğu düşünülürken, deneyselde bunların yanı sıra safsızlık, madde difüzyon derinliği, inert gaz etkisi (Hafsia vd., 2011) gibi etkilerin de söz konusu olması nedeniyledir. Deneysel sonuçlarda yüksek akımlarda sınırlayıcı konsantrasyon polarizasyonları nedeniyle daha düşük güç değerleri görülürken orta ve düşük akımlarda teorik çalışmalara yakın güç değerleri elde edilmiştir. Dolayısıyla geliştirilen çözüm yönteminin orta ve düşük akımlarda daha doğru sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. 0.7 voltta 700°C’de çalıştırıldığında deneysel ve teorik olarak sırasıyla 0.31, 0.34 polarizasyon kayıpları ve 26.9, 25.41 W güç değerleri bulunmuştur.



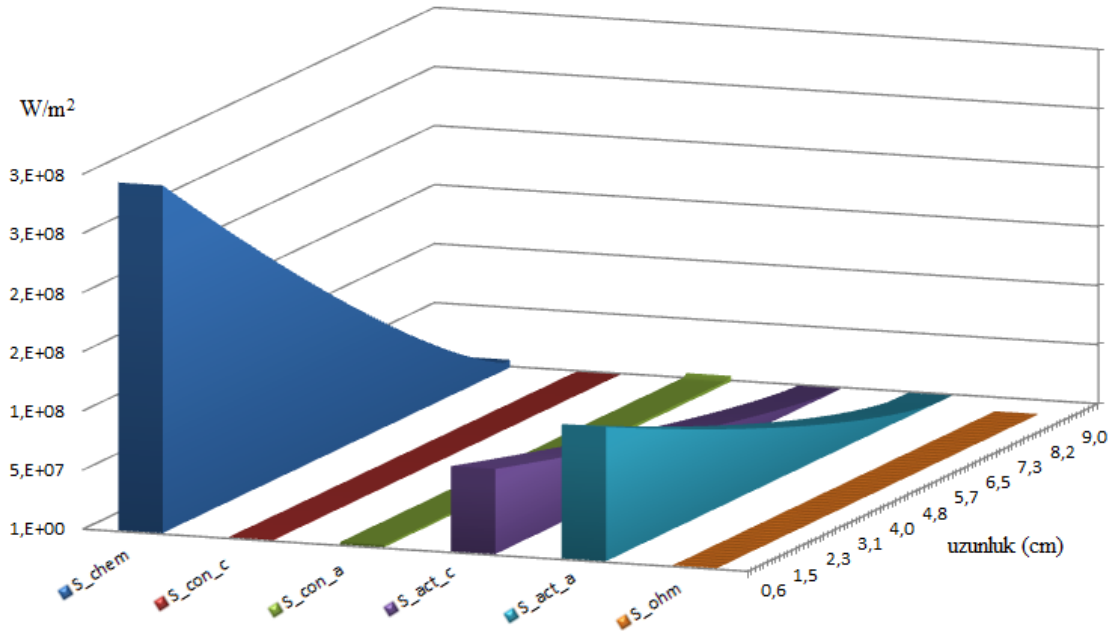
Şekil 7. 1. Akım-voltaj eğrilerinin deneysel ve teorik karşılaştırılması

Deneysel akım-voltaj dataları kullanılarak atık ısı teorik olarak denklem 5.1 ile bulunabilmektedir (Hafsia vd., 2011). Şekil 7.2’de deneysel ve teorik I-V sonuçları kullanılarak elde edilen toplam ısı üretimleri gösterilmektedir. Yakıt pilinde üretilen ısılar voltaj kayıplarının fonksiyonu olması nedeniyle üretilen elektrik enerjisiyle ters orantılı olarak artmaktadır. Şekilde düşük akımlarda teorik ısı üretiminin daha yüksek olmasına karşın yüksek akımlarda deneysel ısı üretiminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 7.1’de elektrik güç üretimi akımla azalarak artarken, şekil 7.2’de ısı üretimi exponansiyel olarak artmaktadır. Bu durum şekil 7.1’de çalışma voltajına bağlı olarak değişen güç değeri ile denklem 5.1’de elde edilen ısıların aynı çalışma voltaj değerlerinde kayıp olarak ortaya çıkmalarından kaynaklanmaktadır. Atık ısının kullanılması dolaylı olarak genel verimi artırabilmektedir.



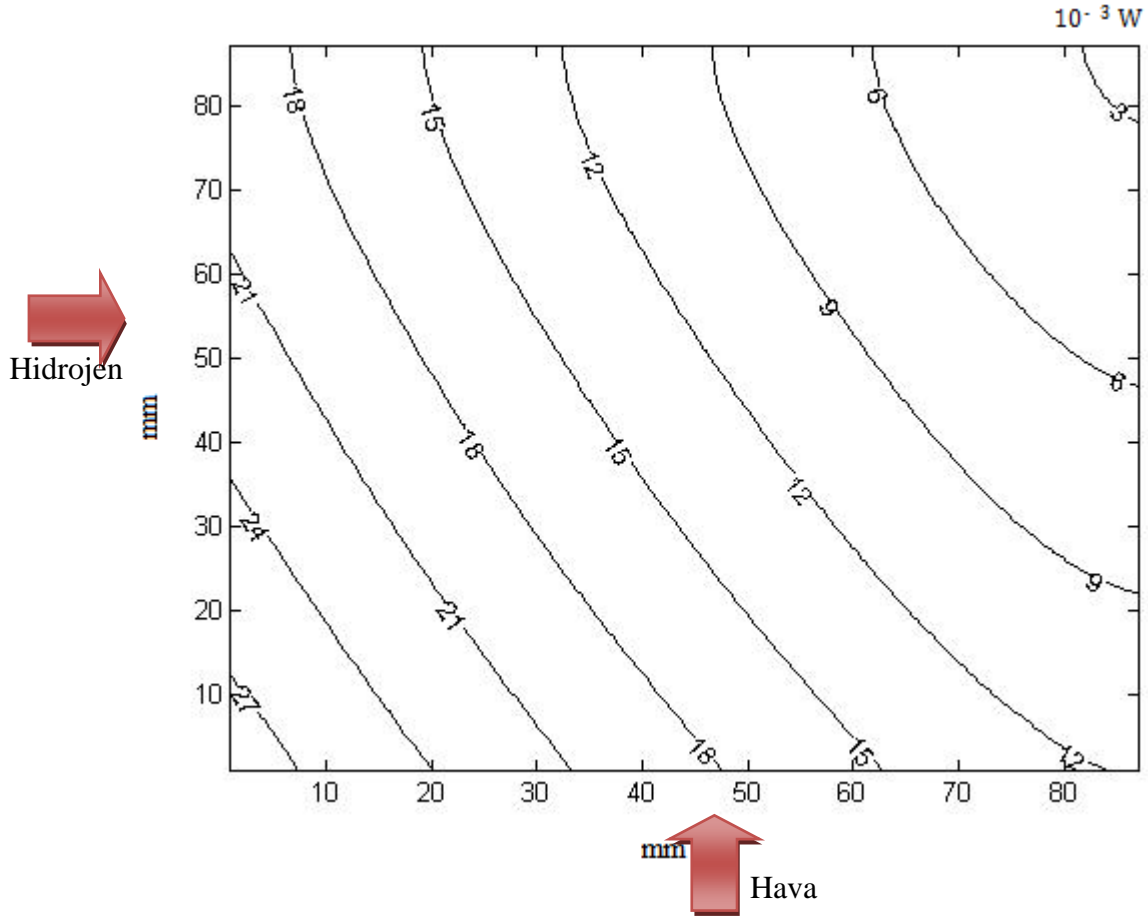
Şekil 7. 2. Üretilen elektrik ve ısı enerjilerinin deneysel ve teorik karşılaştırılması

Yakıt pili 0.7 voltta çalıştırıldığında, sıcaklık artışına neden olan ısı üretim mekanizmalarının gaz girişinden çıkışına göre değişimi şekil 7.3'te gösterilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon ve polarizasyonlara bağlı ısı üretimi reaksiyona giren madde miktarının azalmasıyla gaz girişinden çıkışına doğru azalmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen ısının en yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum 0.7 voltta yakıttan elde edilen ısının toplam polarizasyon değeri olan 0.34'e göre yüksek olması ile açıklanabilir. Ayrıca toplam polarizasyon değeri (0.34 V) içerisindeki en yüksek değerler aktivasyon polarizasyonları olduğu şekil 7.3'teki polarizasyona bağlı ısı üretimlerinden anlaşılabilir. Diğer polarizasyonların etkisi dolayısıyla ürettikleri ısılar 0.7 V çalışma voltajında oldukça az olduğu görülmektedir. 0.7 V > voltaj değerleri diğer bir değişle yüksek akımlarda çalışma voltajına bağlı elektrokimyasal reaksiyon azalacağından dolayı kimyasal ısı üretimi düşmektedir. Dolayısıyla artan polarizasyon kayıpları nedeniyle polarizasyon ısılarında artış meydana gelmektedir. Elde edilecek güç değerlerine bağlı olarak hücre içerisinde ısı üretim kaynaklarının büyüklükleri değişmektedir.

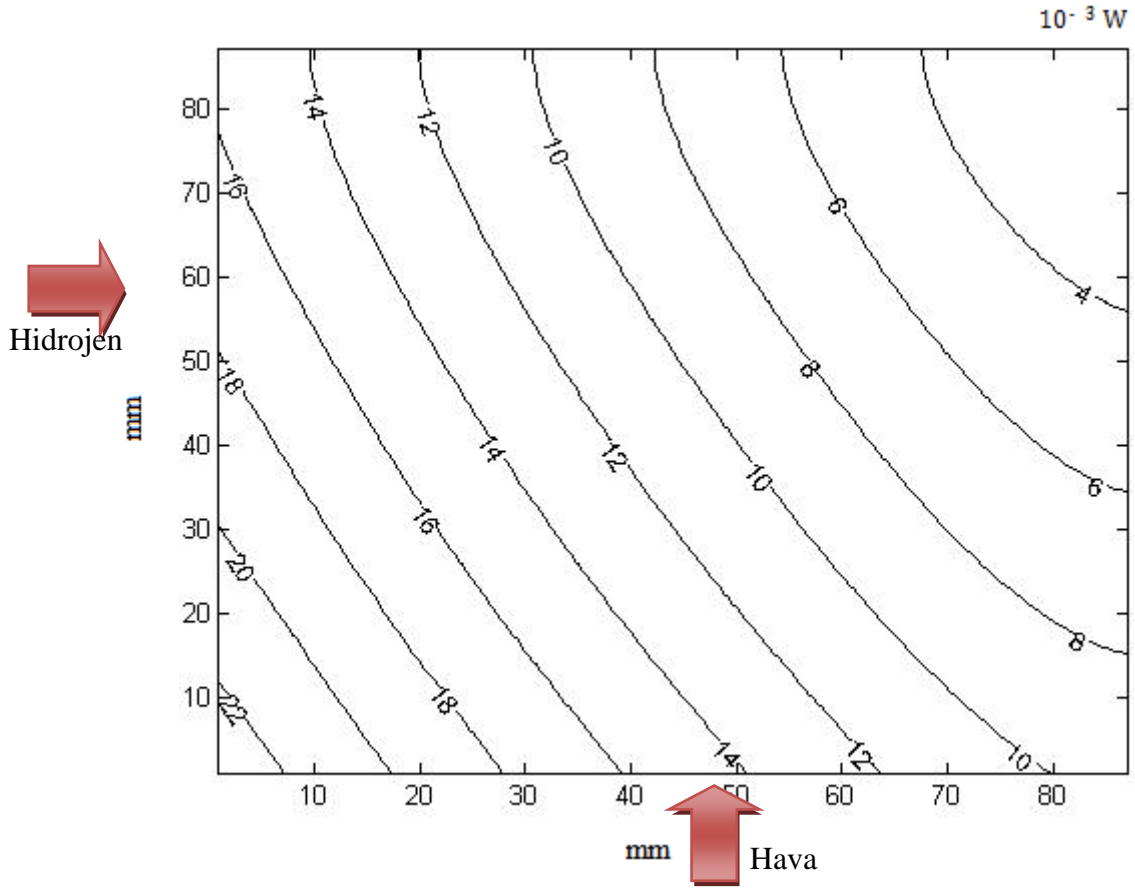


Şekil 7. 3. Pil içerisinde üretilen ısıların kaynaklarına göre büyüklüklerinin gaz girişinden çıkışına değişimi

0.7 V ve 700 °C çalışma koşullarında, elektrokimyasal reaksiyon sonucu esnasında üretilen ısı hücrede sıcaklık dağılımında en aktif role sahiptir. Bu ısı üretimi yakıt türü, hava/yakıt oranı ve diğer (ohmik, aktivasyon, konsantrasyon) polarizasyonlarından doğrudan etkilenmektedir. Madde konsantrasyonunun azalması ile aktivasyon polarizasyonları için gerekli enerji azaldığı için üretilen aktivasyon ısıları azalmaktadır. Anot/katot konsantrasyon polarizasyonlarından doğan ısılar, TPB'lerde gaz difüzyonu esnasında oluşmaktadır. Yüksek hava/yakıt konsantrasyonlarında TPB'lerde difüz eden madde miktarının azalmasıyla difüzyona karşı oluşan direnç azaldığı için konsantrasyon ısı üretimi azalmaktadır. Ohmik ısılar sistemde oluşan iyonik ve elektrik akımlarına karşı malzemelerdeki atomik yapıların göstermiş olduğu dirençten kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla yüksek akımlarda artan dirençle daha etkili olurken düşük akımlarda ihmal edilebilmektedir. Elektrokimyasal (ekzotermik) reaksiyon ve aktivasyon polarizasyonları sonucu oluşan ısıların büyüklüklerinde elektrotlardaki TPB'nin sabit hacimdeki reaksiyon bölgelerini yaklaşık 10 kat artırmasının (Golbert vd., 2008) etkili olduğu anlaşılmaktadır. İhmal edilebilir seviyede görülen konsantrasyon ısı kaynaklarının TPB bölgelerinde gerçekleşmesine karşın difüz eden madde miktarının belirgin bir ısı üretimi gerçekleştirmek için yetersiz olduğu anlaşılmaktadır.

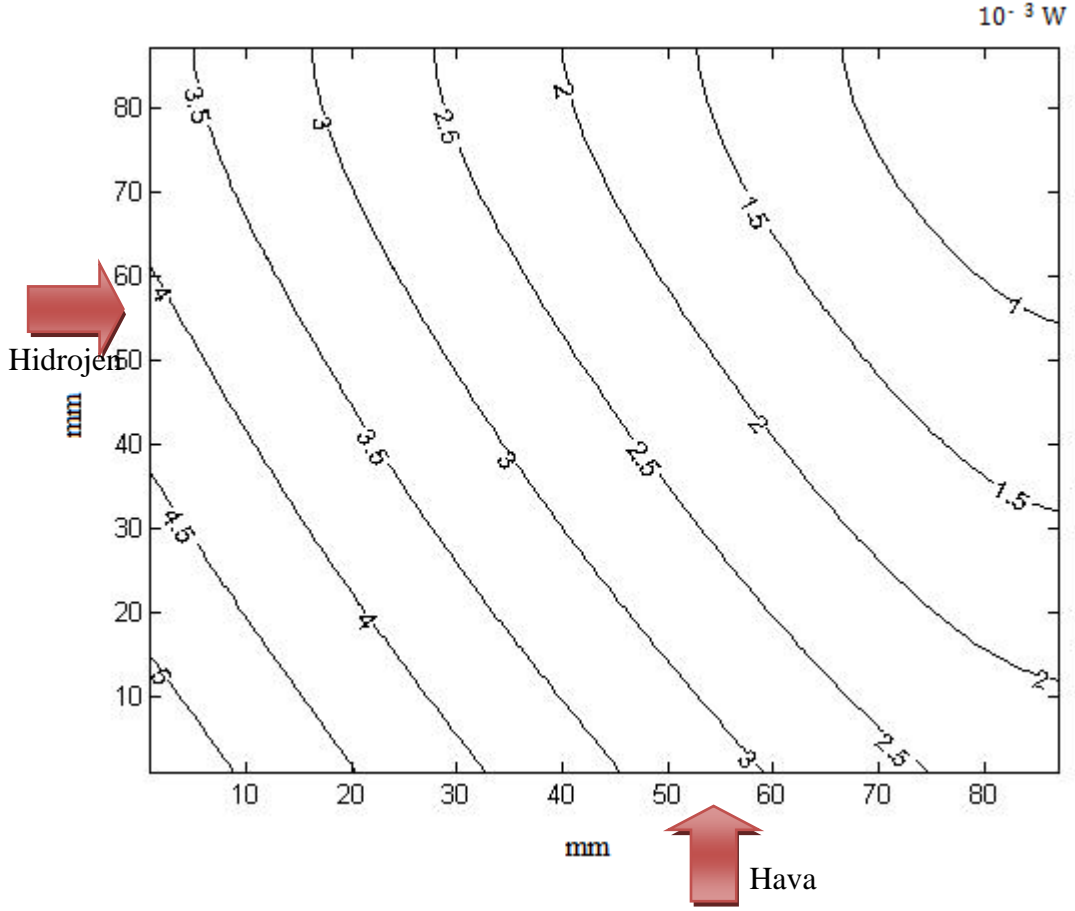


çekilmesi, sıcaklık farkının yüksek olduğu yerlerde ısı akışının hızlanması ile açıklanabilir.



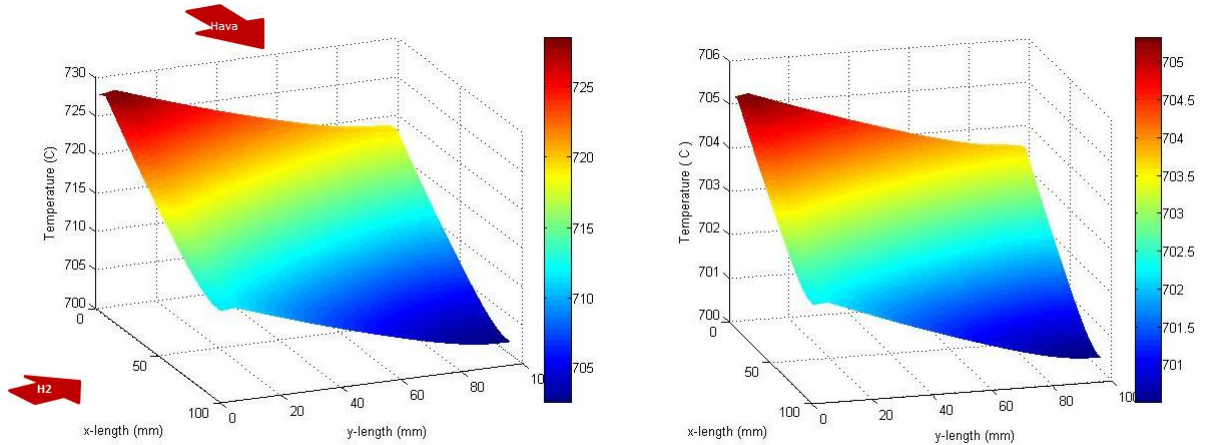
Şekil 7. 5. Isı transfer mekanizmalarının pilden çektikleri ısının yüzeydeki dağılımı

Anot-katot elektrotları ile interkonnektörün iç yüzeyleri arasındaki ısıtım ve anot-katot elektrotlar ile hava-yakıt arasındaki taşınım ısı transferleri sonucu pil üzerindeki kalan ısının hücre üzerindeki dağılımı şekil 7.6'da gösterilmektedir. Şekil 7.4 ve 7.5'teki gibi burada da ısıların sol-alttan sağ-üste doğru azaldığı görülmektedir. Çekilen ısılar egzoz gazları ile sistemden taşınırken ko-jenarasyon sistemiyle sistem dışında kullanılarak toplam pil veriminde artış sağlayabilmektedir (Weber ve Tiffée, 2004). Şekil 7.4, 7.5 ve 7.6 değerlendirildiğinde atık ısının %80'inin sistemden egzoz gazları ile taşınırken %20'sinin pil üzerinde kaldığı bulunmuştur. Çekilen ısının ko-jenarasyon ile kullanılması KOYP genel veriminin diğer yakıt pillerine göre daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra sistemden çekilen ısının yüksek olması pil üzerinde oluşacak sıcaklık gradyeni adımı azalttığı için önemlidir.



Şekil 7. 6. Isı transferleri sonucunda pildeki kalan ısıların yüzeydeki dağılımı

Pil üzerindeki ısı kaynağı dağılımını sadece aktif alanlar için hesaplanmışken sıcaklık dağılımını aktif alan ısı kaynağı kabul edilerek bütün MEG için hesaplanmıştır.

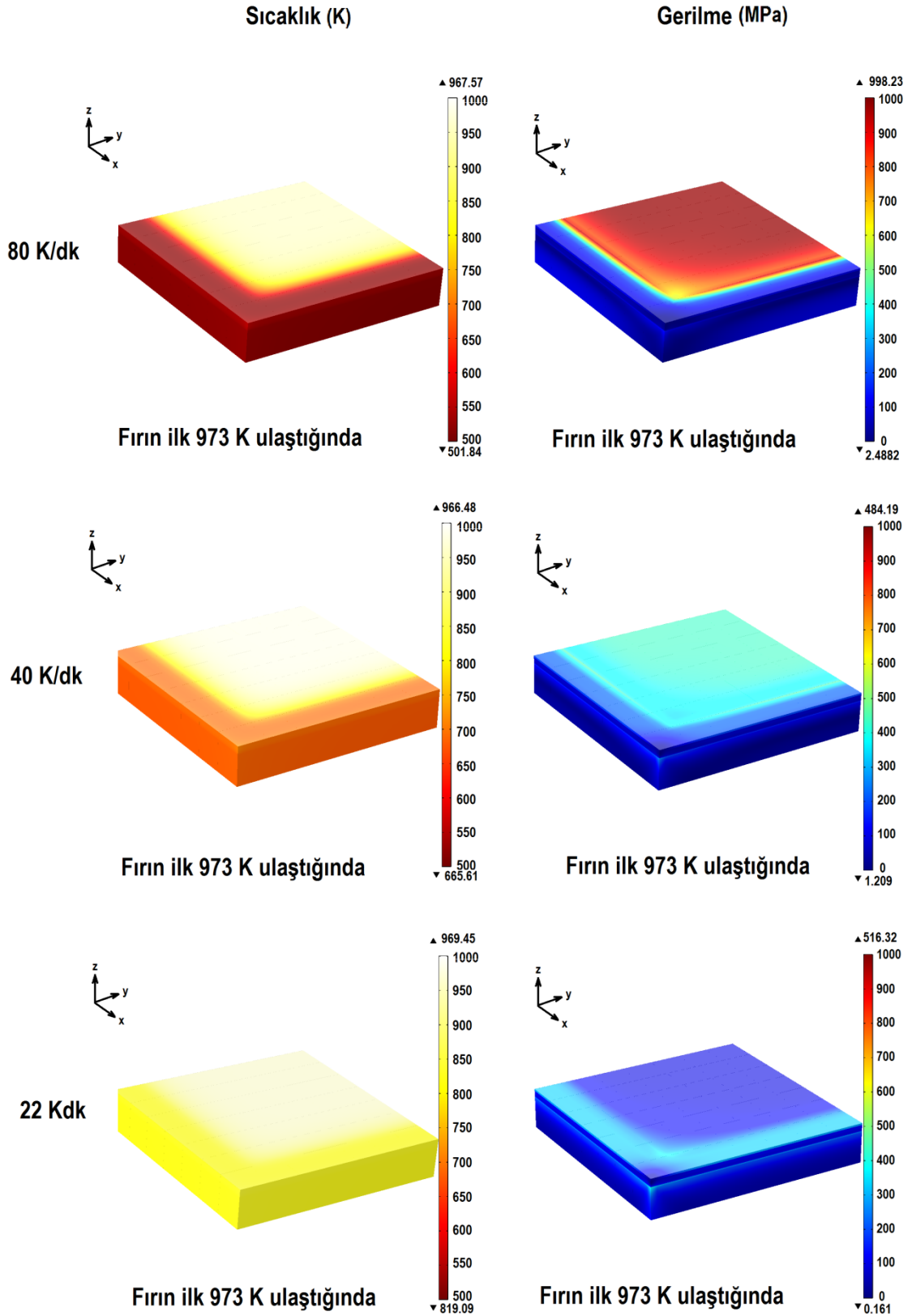


Şekil 7. 7. Isı transferinden önce (sol) ve sonra (sağ) hücre üzerindeki sıcaklık dağılımı

Şekil 7.7’de çapraz akış nedeniyle sıcaklığın madde konsantrasyonuna bağlı ısı üretimine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Isı transfer mekanizmaları göz ardı edildiğinde $<30^{\circ}\text{C}$ olan (şekil 7.7-sol) maksimum sıcaklık farkı ısı transferleri nedeniyle $<6^{\circ}\text{C}$ ’ye (şekil 7.7-sağ) gerilediği görülmektedir. Pil üzerinde oluşan sıcaklık farkları bitişik malzemelerde veya bir malzemenin farklı bölgelerinde ısı gerilmeler oluşturarak uzun dönem performans düşüşlerine neden olmaktadır. Isı transferleri sonucu 700°C sabit sıcaklıktaki stak üzerinde sıcaklık farkı tüm yüzey boyunca maksimum 6°C olması nedeniyle bu sıcaklık farkında SE üzerinde oluşabilecek maksimum gerilme denklem 43.1-3 ile 8 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu değer sızdırmazlık elemanlarının çizelge 6.2’deki cam-seramik deformasyon limitlerinden oldukça düşüktür. Dolayısıyla KOYP çalışma koşullarında elektrokimyasal reaksiyonların neden olduğu sıcaklık dağılımından kaynaklanan gerilmeler SE için ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca sıcaklık dağılımının yanı sıra sabit çalışma sıcaklığında (700°C) stak elemanlarının ısı genleşme farkları nedeniyle de gerilmeler oluşabilmektedir. Bu gerilmeler sonraki bölümdeki ısınma modelinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

7.2 Isıl çevrim modelleme

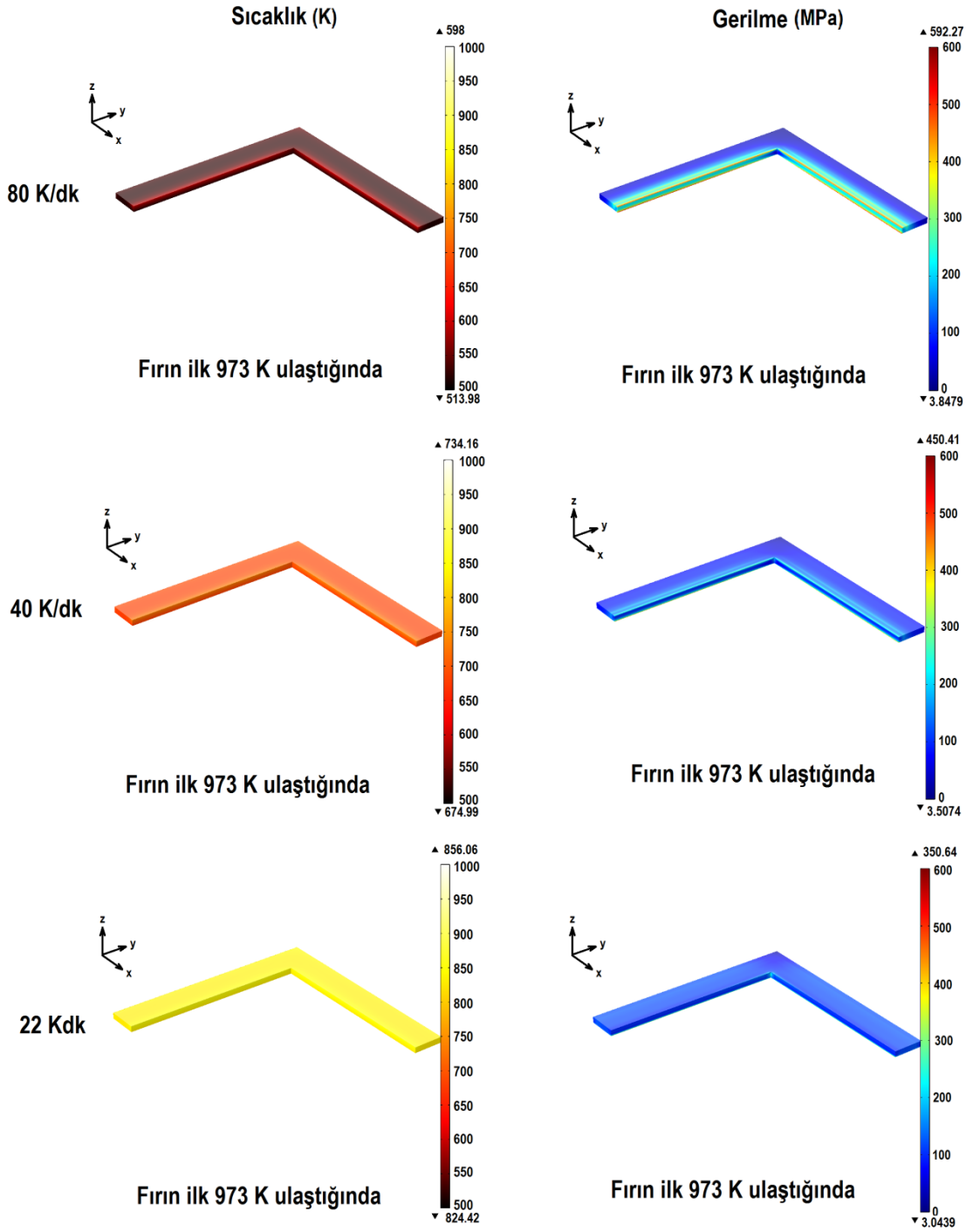
Yapılan modelleme çalışmalarında 22, 40 ve 80 K/dk hızlarda aynı ortam koşullarında stağın 973 K’e ulaşana kadar geçen sürede sıcaklık ve gerilme değişimleri/dağılımları elde edilmiştir. Sıcaklık-gerilme ilişkisinin stak, SE ve gaz/yakıt sızıntılarının büyük oranda gerçekleştiği elektrolit-SE ve interkonnektör-SE ara yüzeyleri için ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 7. 8. Farklı ısıtma hızlarında ortamın ilk 973 K'e ulaştığı anda stak üzerindeki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları

Şekil 7.8'de ısıtma hızlarına göre ortamın ilk 973 K'e ulaştığı andaki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları gösterilmektedir. Genel olarak ısıtma hızı yavaşladıkça stak üzerindeki sıcaklık farklarının azaldığı görülmektedir. İnterkonnektör üzerindeki sıcaklık dağılımı yüksek ısıl iletkenliği nedeniyle neredeyse homojen olduğu görülmektedir. Cam-seramik ve elektrolitin düşük iletkenliğe sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklık farklarına sahip oldukları anlaşılmaktadır. Her üç ısıtma hızında da stak odasının dış yüzeyine göre daha yüksek sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. Bu durumun ışınlama ile transfer edilen ısının stak odasında iç duvarlar tarafından emilerek odada tutulması, stak yüzeyinde ise ısının stak dışına transfer edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

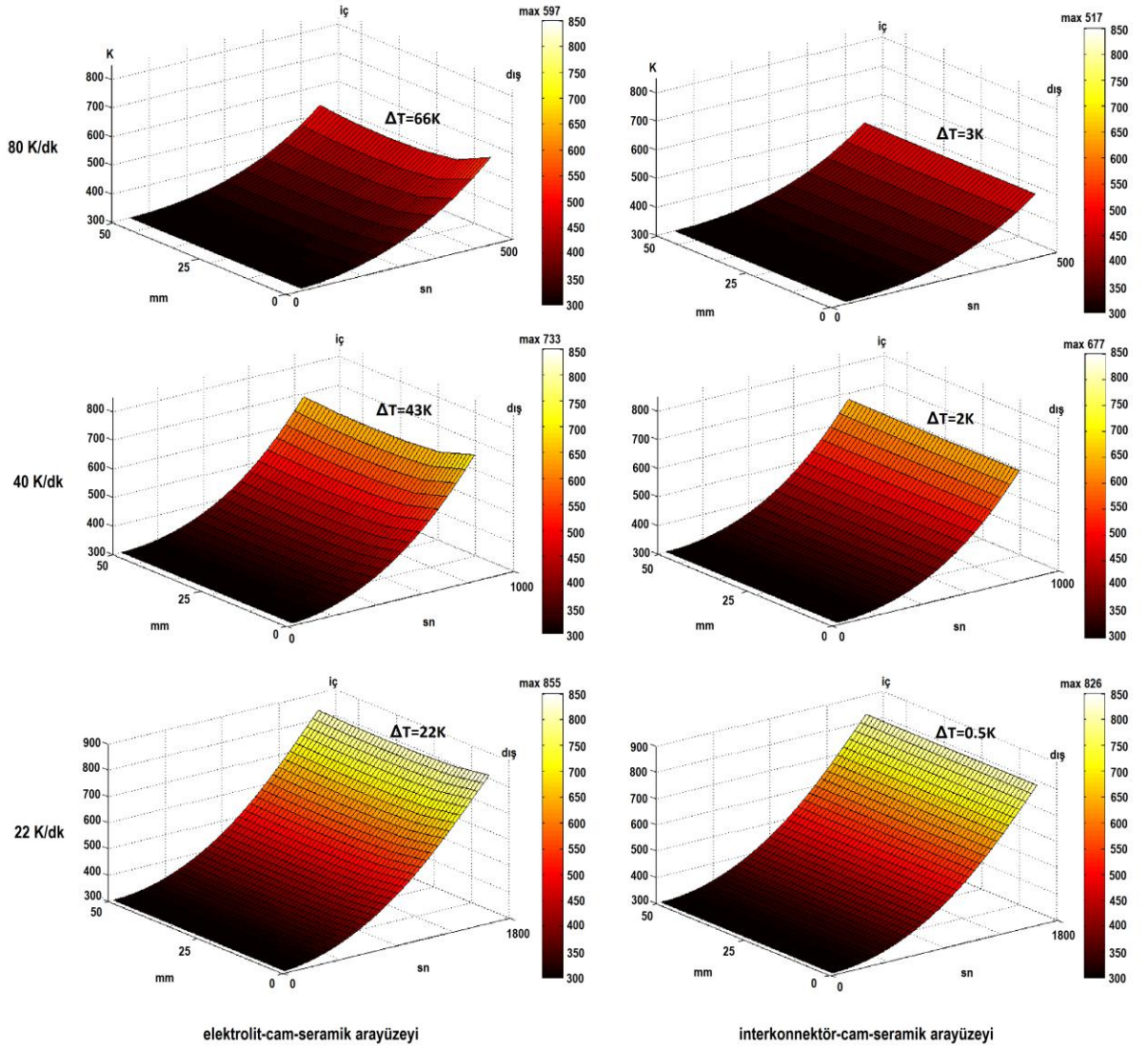
Yüksek ısıtma hızlarında ısıl iletkenlikleri düşük olan SE ve elektrolitin neden olduğu yüksek sıcaklık farklarının oluşmasıyla ısıl gerilmelerde yüksek olabilmektedir. Şekil 7.8'de 80 K/dk ısıtma hızında oluşan 467K sıcaklık farkı nedeniyle stak üzerinde 998.23 MPa gerilme olduğu görülmektedir. 40 K/dk'da en yüksek sıcaklık farkı 300K'e düşmüş sonuç olarak en yüksek gerilme de 484.19 MPa'a gerilemiştir. 22K/dk ise sıcaklık farkı 150 K ve en yüksek gerilme ise 516.32 MPa olduğu görülmektedir. 22K/dk ısıtma hızı daha yavaş ve oluşan sıcaklık farkı daha az olmasına rağmen gerilmenin 40K/dk'dan yüksek olması genel olarak stak üzerindeki sıcaklıkların 22K/dk'da daha yüksek olması nedeniyle elemanların TEC farklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ısıtma hızının yavaşlamasıyla gerilmelerin stak merkezinden çevresine doğru değiştiği görülmektedir.



Şekil 7. 9. Farklı ısıtma hızlarında ortamın ilk 973 K'e ulaştığı anda SE üzerindeki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları

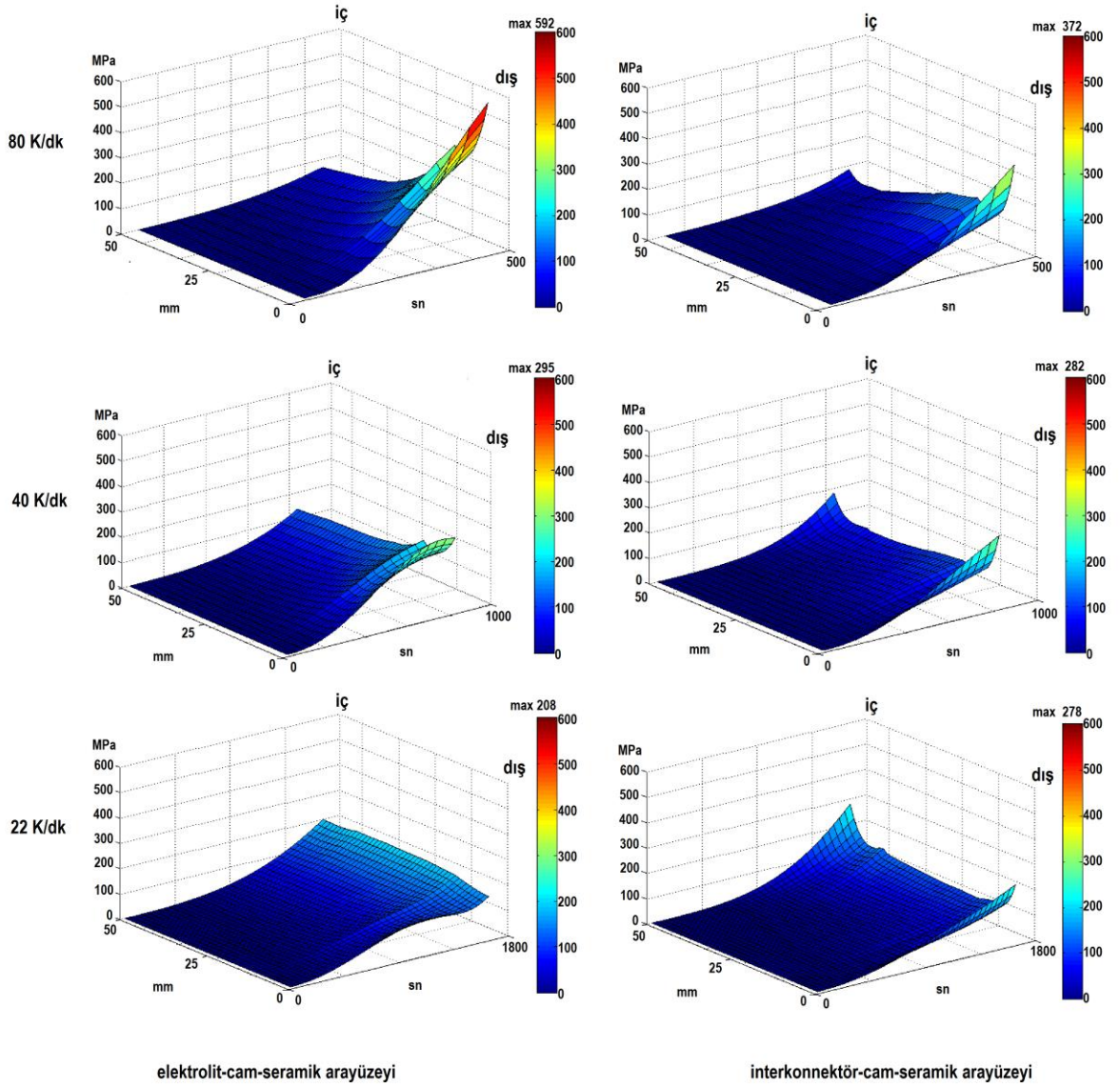
Şekil 7.9'da ısıtma hızlarında ortamın ilk 973 K'e ulaştığı anda SE üzerindeki sıcaklık ve gerilme dağılımlarının sayısal sonuçları gösterilmektedir. 80K/dk ısıtma hızında 74K sıcaklık farkı oluştuğu ve cam-seramik üzerinde en yüksek 592.27 MPa gerilme meydana geldiği görülmektedir. 40 K/dk'da ise 60K sıcaklık farkı ve 450.41 MPa

gerilme oluştuğu görülmektedir. Son olarak 22 K/dk ısıtma hızında 32 K sıcaklık farkı ve 350.64 MPa gerilme oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık farklarının azaltılmasının gerilmeleri azalttığı görülmektedir. Ayrıca cam-seramiğin düşük ısıl iletkenliği nedeniyle 80K/dk yüksek ısıtma hızında bile ortam 973 K 'e ulaşmasına rağmen halen en fazla 598K'e ulaşabildiği görülmektedir. Bu durum 22K/dk da ise 856 K civarındadır. Dolayısıyla düşük sıcaklık farkları ve düşük gerilme sağlayabilmek için stak ısıtma süresinin uzun tutulması gerekmektedir. Bu srenin kısaltılabilmesi için göz önünde bulundurulması gereken en önemli özellik stak elemanlarının gerilme dayanımları olmaktadır. Stak elemanları arasında en düşük gerilme dayanımına sahip olması nedeniyle SE'nin gerilme dayanımı referans alınabilmektedir. SCAN 4 ve 5'in gerilme dayanımları yapılan 3 nokta eğilme testleri sonucunda sırasıyla 230 ve 260 MPa civarında bulunmuştur. 22K/dk ısıtma hızında en yüksek 350MPa civarı gerilme oluştuğu görülmesine karşın bu gerilmeler SE'nin keskin köşelerinde olması ve i bölgelerde gerilmelerin çok daha düşük olması nedeniyle uygun ısıtma hızı olabileceği düşünülmektedir. Gerilmelerin cam-seramiğin dayanımından düşük olması ve gaz/yakıt sızıntılarının engellenebilmesi için SE zerindeki gerilmelerin daha ayrıntılı analiz edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla şekil 7.10 ve 7.11'de elektrolit-SE ve interkonnektör-SE ara yüzeylerindeki sıcaklık ve gerilmelerin ısıtma süresince değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 7. 10. Farklı ısıtma hızlarında ara yüzeylerdeki sıcaklıkların zamana bağlı değişimleri

Şekil 7.10'da SE'nin 1 mm ince yapıda olmasına rağmen 80, 40 ve 22 K/dk ısıtma hızlarının da elektrolit-cam-seramik ve interkonnektör-cam-seramik arasında maksimum sıcaklık farkı sırasıyla 80, 57 ve 29 K olduğu görülmektedir. Bu durum cam-seramiğin temasta olduğu elektrolit ve interkonnektörün çok farklı ısıl iletkenlik değerlerine sahip olması ile açıklanabilmektedir. 80, 40 ve 22K/dk ısıtma hızlarında elektrolit-cam-seramik ara yüzey uçlarında sırasıyla 66, 43 ve 22 K sıcaklık farkı oluşurken interkonnektör-cam-seramik ara yüzey uçlarında bu farklar 3, 2 ve 0.5 K civarındadır. Bu durum elektrolit ve interkonnektörün farklı ısıl iletkenliğe sahip olmalarının ayrı bir sonucudur. Şekilde ayrıca elektrolit-cam-seramik ara yüzeylerinde her üç ısıtma hızında da dış yüzeyin iç yüzeyden daha yüksek sıcaklıklara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7. 11. Farklı ısıtma hızlarında ara yüzeylerde oluşan gerilmelerin zamana bağlı değişimleri

Farklı ısıtma hızlarında ara yüzeylerde oluşan gerilmelerin zamana bağlı değişimleri Şekil 7.11'de gösterilmektedir. Gerilmelerin 80K/dk ısıtma hızında elektrolit-cam-seramik ara yüzeyinin dış noktasında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu duruma iç ve dış arasında oluşan 66K sıcaklık farkının sebep olabileceği düşünülmektedir. Ortam 973 K'e ulaştığında 80K/dk da elektrolit-cam-seramik ve interkonnektör-cam-seramik ara yüzeylerindeki en yüksek gerilmeler sırasıyla 592 ve 372 MPa olmasına rağmen 22 K/dk ısıtma hızında sırasıyla 208 ve 278 MPa'a gerilediği görülmektedir. Şekil 7.10'daki sıcaklıklar düşünüldüğünde, ortam 973K'de iken 22 K/dk ısıtma hızında 80K/dk'dan daha yüksek sıcaklıklara sahip olmasına rağmen gerilmelerin daha düşük

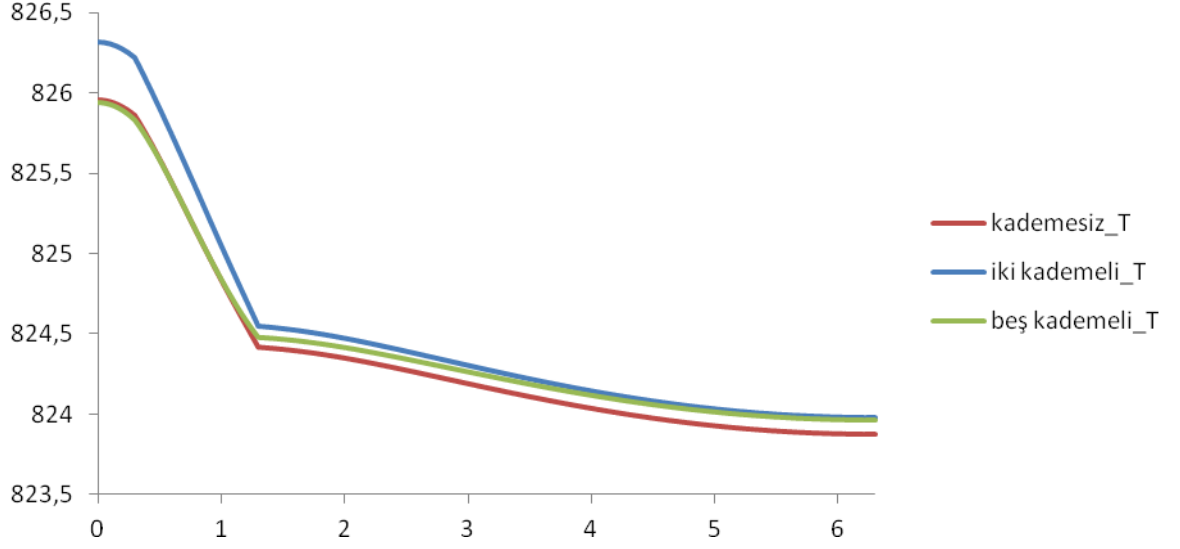
olduğu görülmektedir. Bu durum iki Şekilde açıklanabilmektedir. İlk olarak 22 K/dk ısıtma hızında gerilmeleri artırabilecek yüksek sıcaklıklar olmasına karşın kademeli SE kullanılmasıyla stak elemanları arasındaki ısı genleşme katsayı uyumu sağlanması nedeniyle gerilmelerin daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. İkinci olarak 80K/dk ısıtma hızında düşük iletkenlik nedeniyle SE üzerinde düşük sıcaklıklar görülmesine rağmen yüksek sıcaklık farkları oluşması nedeniyle gerilmelerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Isıtma hızı yavaşladıkça ara yüzey uçları arasındaki gerilme farklarının da azaldığı görülmektedir (Şekil 7.11). İnterkonnektör-cam-seramik arasında gerilmelerin  ısıtma hızında da ani yükseliŐ gösterdiği görülmektedir. Bu durum yüksek iletkenlikli interkonnektörün ortam sıcaklığına cam-seramikten çok daha çabuk ulaŐmasına karşın cam-seramiğin yüksek ısı direnci nedeniyle düşük sıcaklığını koruma eğiliminde olması ile açıklanabilmektedir.

7.3 Kademeli Sızdırmazlık Elemanının Arayüzey Gerilmelere Etkisi

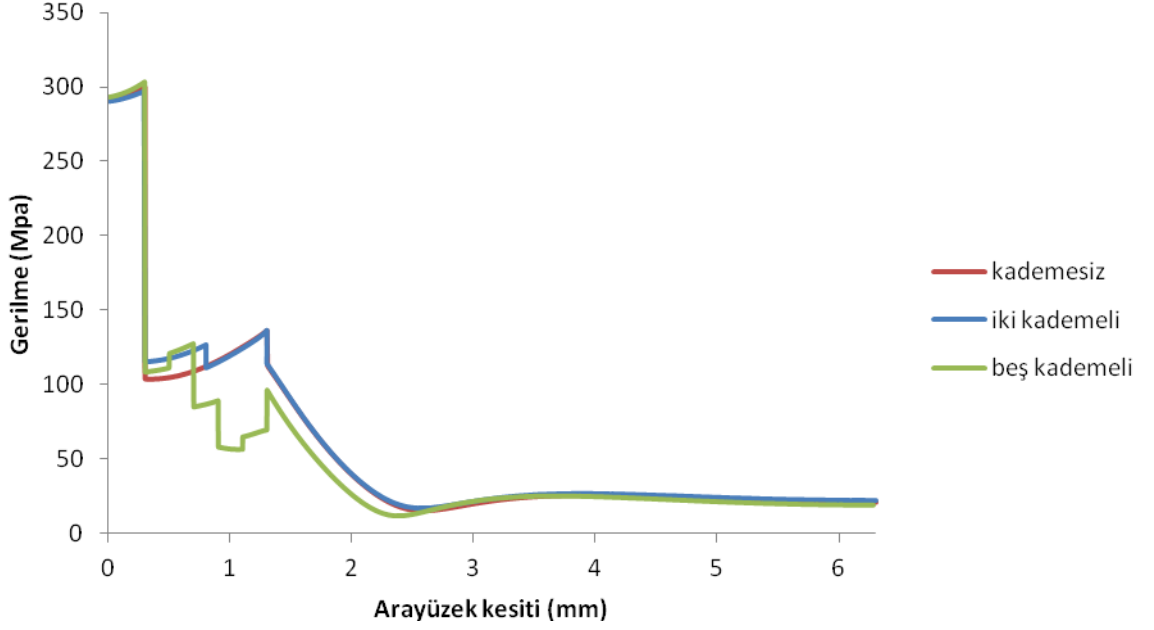
7.3.1 İnterkonnektör-SE-elektrolit kesitindeki gerilmeler

Yukarıda iki kademeli SE ile gerçekleştirilen modelleme çalışması yekpare ve beş kademeli olarak aynı koşullarda tekrarlanmıŐtır. İki kademeli modelde SE kalınlığı 1 mm olması nedeniyle (her tabaka 0.5mm) kademesiz ve beş kademelide de bu durumun sağlanması için her tabaka sırasıyla 1mm ve 0.2 mm olarak kullanılmıştır. Yekpare ve beş kademeli SE'lerinin termal ve mekanik özellikleri izelge 6.3'te verilmektedir.



Şekil 7. 12. Yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanları için çözülen termo mekanik modellemelerde elektrolit-SE-interkonnektör kesitinde ortam sıcaklığı 973K'e ulaştığındaki sıcaklıklarının karşılaştırılması

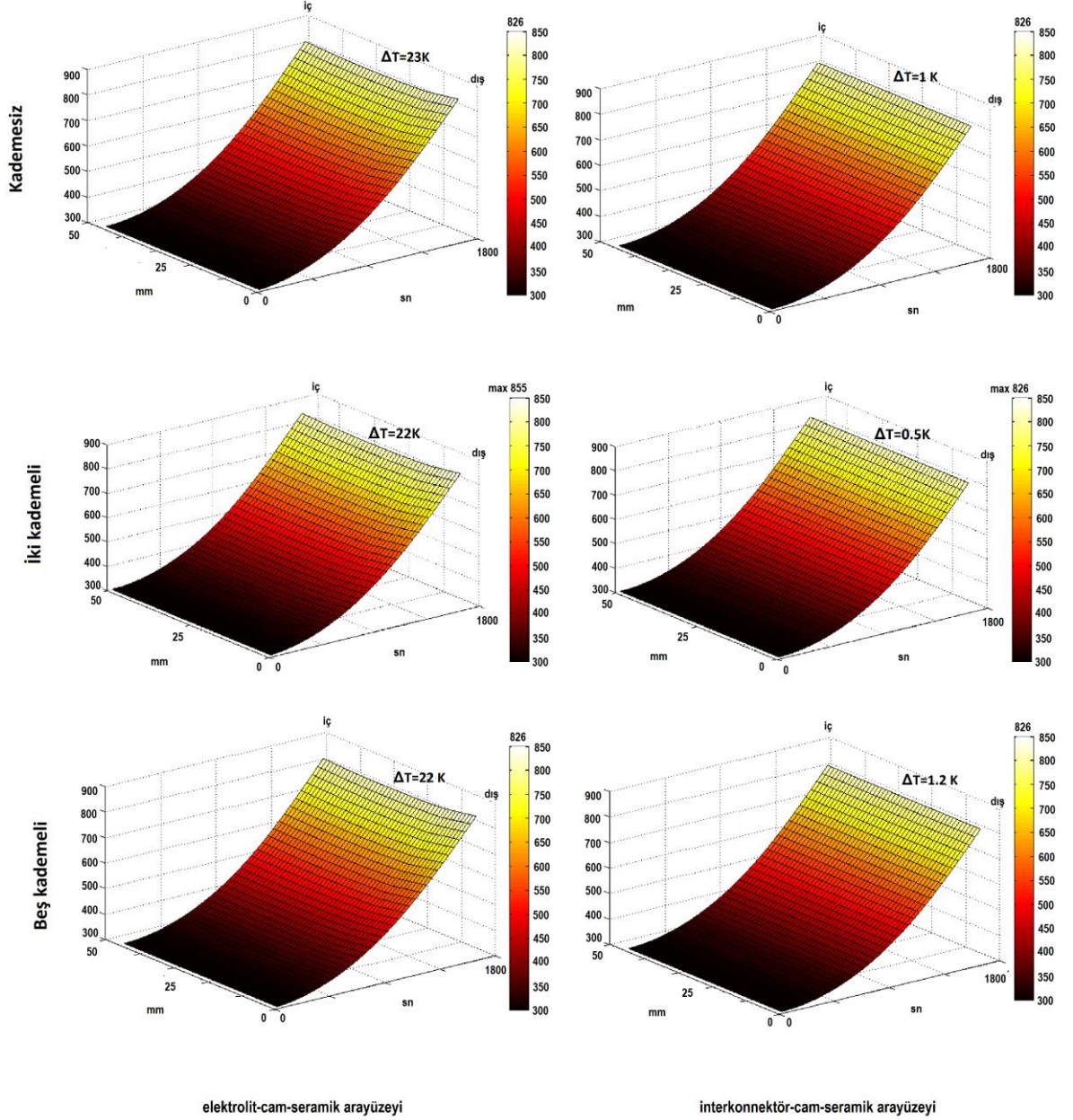
Şekil 7.12'de kademeli ve kademesiz SE sıcaklık farkını oldukça az etkilediği ayrıca kademe sayısının artması sıcaklık farkını kapattığı görülmüştür. Elektrolitin iletkenliği düşük olması nedeniyle elektrolite doğru sıcaklık farkı açılırken yüksek iletkenliği nedeniyle interkonnektöre doğru fark azalmaktadır. Sıcaklık farkının sealant üzerindeki gerilme dağılımına etkisi önemsiz olduğu görülmektedir.



Şekil 7. 13. Yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanları için çözülen termomekanik modellemelerde elektrolit-SE-interkonnektör kesitinde ortam sıcaklığı 973K'e ulaştığındaki gerilmelerin karşılaştırılması

SE üzerindeki gerilmelerin ise kademe sayısının artmasıyla azaldığı şekil 7.13'te görülmektedir. Kademe sayısının artmasının elektrolit ara yüzeylerindeki gerilmeleri çok fazla etkilemediği interkonnektör ara yüzeyinde ise belirgin bir şekilde azalttığı görülmektedir. Bu durum elemanlar arasındaki elastisite modüllerinin farklı olması ile açıklanabilir. Kademeler sayesinde interkonnektör ara yüzeyinde oluşan süreksizlikler azaltılarak kademeler arasına aktarılabilir. Dolayısıyla kademe sayısının artırılması ile maksimum gerilme kademeler arasına paylaştırılarak tedricen azaltılabilmektedir. Böylece SE üzerinde daha az ve daha homojen gerilmelerin oluşacağı beklenebilmektedir.

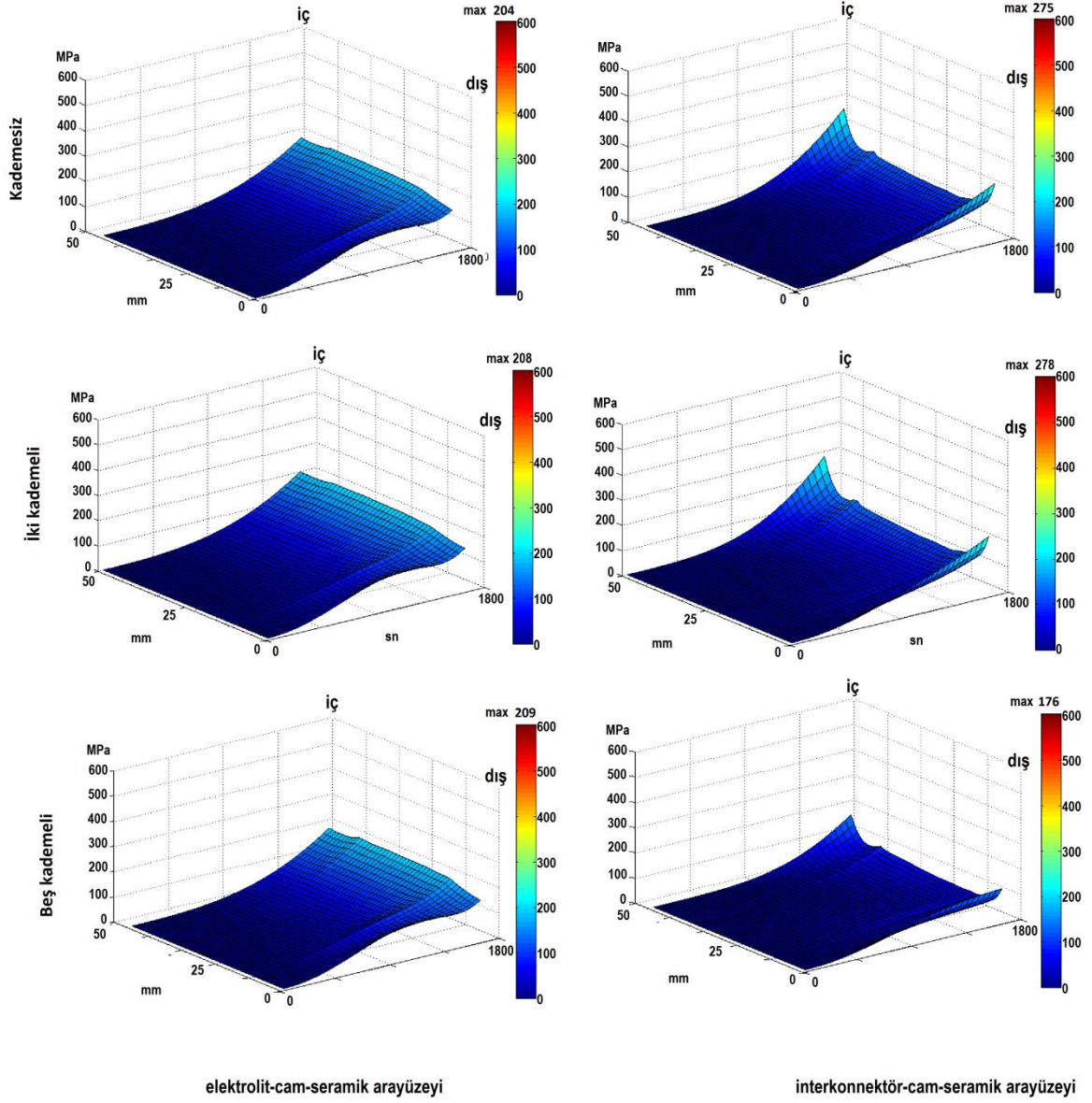
7.3.2 Isınma esnasında ara yüzlerdeki gerilmeler



Şekil 7. 14. Farklı kademelerdeki cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüz sıcaklıklarının zamanla değişimleri

Şekil 7.14'te yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüzlerdeki sıcaklık dağılımlarının zamanla değişimi gösterilmektedir. Bütün sonuçlarda ısıtma hızı 22 K/dk kullanılmıştır. Kademe sayısının artmasının ara yüzlerin iç ve dış noktalarındaki sıcaklık farklarını önemli ölçüde etkilemediği

görülmektedir. Ayrıca 1800. saniyede ulaşılan sıcaklıklar üç durumda da 826 K civarında olduğu görülmektedir. Her iki durumda değişen kademe sayılarının ısı özelliklerinin birbirine oldukça yakın olması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 7. 15. Farklı kademelerdeki cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüzey gerilmelerinin zamanla değişimleri

Şekil 7.15'te yekpare, iki ve beş kademeli sızdırmazlık elemanlarının kullanıldığı ara yüzeylerdeki gerilme dağılımlarının zamanla değişimleri gösterilmektedir. İnter-konnektör ara yüzeyinde beş kademelide maksimum gerilmelerin belirgin bir

şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum kademeler arttıkça, yine şekil 6.4'te verilen 973K'deki interkonnektör ile kademeler arasındaki elastisite farklarının azalması ile açıklanabilir. Kademe sayısı değişiminin elektrolit ara yüzeyinde maksimum gerilmeleri etkilemediği görülmektedir. Bu durum her ne kadar kademe sayısının artması ısı genleşme farklarını azaltmış olsa da SE kademe sayısının artmasıyla şekil 6.4'te verilen 973K'deki elektrolit ile kademeli SE arasındaki elastisite farklarının açılmış olmasıyla açıklanabilmektedir.

BÖLÜM VIII

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada KOYP stak çalışma koşullarında ve ısınma esnasında oluşan sıcaklık dağılımlarının SE üzerinde oluşturduğu termo-mekanik gerilmelerin sızdırmazlık performansına etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

Bu amaçla CSSE içeriğini belirlemek için kapsamlı bir araştırma yapılarak kullanılması gereken içerik SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ve Na_2O olarak belirlenmiştir. Cam ve seramiklerin içerikteki oranlarının termo-mekanik özelliklere etkisini belirlemek için sciglass yazılımı kullanılmıştır. Böylece üretilcek kademeli sızdırmazlık elemanında farklı termo-mekanik özellikler elde etmek için yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlı olan Al_2O_3 oranının değiştirilmesinin uygun olduğu anlaşılmış ve Al_2O_3 içeriği değiştirilerek beş farklı numune hazırlanmıştır.

Sızdırmazlık sağlamak için cam-seramiğin interkonnektör ve elektrolit ile yaptığı bağ kuvvetinin büyüklüğü sızdırmazlık performansının bir ölçüsüdür. Numuneler ile interkonnektörün çalışma sıcaklıklarında bağ kuvveti en yüksek 8.2 MPa olarak bulunmuş ve bu değer literatüre göre (6.9 Mpa (Yang vd., 2004)) oldukça iyi olduğu görülmüştür. Bu değer ısı çevrim esnasındaki değişimi ve bağ kuvvetindeki azalmalar incelenmiştir. Sonuç olarak iki kademeli sızdırmazlık elemanında interkonnektör ile temas edecek cam-seramik tabakanın SCAN 4 etiketli numune olması gerektiği belirlenmiştir. Elektrolit yüzeyine temas edecek cam-seramik kademesi içeriğini belirlemek için, elektrolitin cam-seramikle kimyasal kararlı olması nedeniyle sadece mekanik açıdan ele alınmış ve dilatometrik testler gerçekleştirilmiş ve elektrolit ile temas edecek numune SCAN 5 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak KOYP sızdırmazlık elemanı termo-mekanik ve kimyasal uyuma göre, interkonnektörden elektrolite iki kademeli olacak şekilde değiştirilmiştir.

Cam-seramiğin interkonnektör ve elektrolitin çalışma sıcaklıkları için uygun olup-olmadığını ve sızdırmazlık sağlayabilmesi için cam-seramiğin yüzeyleri ıslatma sıcaklıklarını belirlemek için optik dilatometre testleri gerçekleştirilmiştir. SE olarak kullanılması planlanan SCAN 4 ve 5'in sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 700 ve 1000°C civarında olması nedeniyle KOYP çalışma sıcaklıkları için uygun

olduğu görülmüştür. Ayrıca ıslatma sağlayabilmesi için SCAN 4 ve 5'in sızdırmazlık testleri esnasında en az 1050⁰C'ye çıkarılması gerektiği, metalik interkonnektör ve elektrolitin kararlılığı için ise daha fazla artırılmaması gerektiği anlaşılmıştır.

Belirlenen cam-seramik tabakalarını üretmek için cam ve seramik tozları kullanılarak cam-seramik eriyik elde edilmiş ve tozlaştırılmıştır. Tozlar şerit döküm metodu ile cam-seramik şeritler haline getirilmiştir. Sızdırmazlık testlerini gerçekleştirmek için test düzeneği kurulmuş ve 0.2, 0.4, 0.6 gr ağırlıklar kullanılarak 500 saat süresince 200-800⁰C arası 100 ısı çevrim uygulanmıştır. Her üç ağırlıkta da 35 kPa basıncın 500 saat boyunca korunduğu görülmüştür.

SCAN 4 ve 5'in KOYP çalışma koşullarında (800⁰C) elektrik direncini ölçmek için deney düzeneği kurulmuş ve 300 saat boyunca 0,8, 1,2 ve 1,5 mm'ye farklı kalınlıktaki cam-seramikler için test edilmiştir. Direncin başlangıçta $6 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ olmasına karşın bu değer 75. saate kadar hızla $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 'ye kadar düştüğü görülmüştür. 75-300 saatler arasında ise düşüşün yavaşlayarak durduğu ve bütün kalınlıklarda sırasıyla 4081, 4070 ve 3957 Ωcm ortalama değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Dirençteki bu değişimin cam-seramik yapısındaki faz dönüşümleri nedeniyle olduğu anlaşılmış ve faz dönüşüm hızını belirlemek için direnç değişim eğrisi referans alınarak faz dönüşüm hızını ifade eden denklem geliştirilmiştir.

Modelleme çalışmalarında kullanılmak üzere interkonnektör, elektrolit ve cam-seramik numunelerinin termo-mekanik ve termo-fiziksel özellikleri deneysel olarak belirlenmiş ve sıcaklığa bağlı fonksiyon haline getirilmiştir. Ayrıca SE üzerinde oluşacak gerilmelerin deformasyona neden olup-olmayacağını anlamak için SE deformasyon testleri yürütülmüş ve SCAN 4, 5 için sırasıyla 250, 273 MPa bulunmuştur.

700⁰C ve 0.7 V çalışma koşullarındaki sıcaklık dağılımının gerilme oluşumuna etkisi ve 23-700⁰C arası farklı ısınma hızlarında oluşan gerilmelerin SE deformasyonuna etkisi olmak üzere iki farklı model çözülmüştür.

İlk modelde 81 cm² aktif alanlı MEG üzerinde oluşan ısı ve sıcaklıklar, ısı transferi olup-olmaması durumları için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Sonuç olarak üretilen ısıların %80'inin taşınmasıyla kalan %20'lik ısının oluşturduğu en yüksek sıcaklık farkı 6⁰C olarak bulunmuş ve bu farkın SE üzerinde oluşturacağı en yüksek gerilme ise 8 MPa

olarak bulunmuştur. Bu değerin SE'nin deformasyon dayanımından oldukça düşük olduğu görülmüştür.

İkinci model 22, 40 ve 80 °C/dk ısıtma hızları için ayrı ayrı çözülmüş ve ısıtma hızlandıkça gerilmelerin arttığı görülmüştür. İnterkonnektör üzerindeki sıcaklıklar, yüksek ısıl iletkenliği nedeniyle homojenken elektrolit ve SE üzerindeki sıcaklıkların düşük iletkenlikleri nedeniyle yüksek olduğu görülmüştür. Her üç ısıtma hızında da (aynı ısı transferi sınır şartlarına sahip olmalarına rağmen) anot odasındaki sıcaklıkların, stak yüzeyinden yüksek olduğu görülmüş ve bu durumun ısınımın anot odasında duvarlar tarafından tutulurken stak yüzeyinde çevreye aktarılması nedeniyle olduğu anlaşılmıştır. SE üzerinde ki sıcaklık farkları 80°C/dk da 74°C ve en yüksek gerilme 592.27 MPa civarında iken bu değerler 22°C/dk da 32°C ve 350.64 MPa civarına düşmektedir. Ayrıca ortam 973 K ilk ulaştığında bile cam-seramiğin düşük iletkenliği nedeniyle hala düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Örneğin 80°C/dk ısıtma hızında bu değer 598K iken 22°C/dk daha yavaş ısıtma nedeniyle 856K civarındadır. Dolayısıyla düşük sıcaklık farkları ve düşük gerilme sağlayabilmek için stak ısıtma süresinin uzun tutulması gerekmektedir.

İkinci modelde sızıntıların interkonnektör-SE ve elektrolit-SE ara yüzeylerinde meydana gelmesi nedeniyle bu bölgelerdeki gerilmeler incelenmiştir. Düşük iletkenlik nedeniyle elektrolit-SE ara yüzeyinde, ısıtma hızları ile orantılı, yüksek sıcaklık farkları (66-22°C) ve gerilmeler oluşmasına karşın interkonnektör-SE ara yüzeyinde düşük sıcaklık farkları (3-0.5°C) ve genel olarak düşük gerilmeler olduğu görülmüştür. Ayrıca iç ve dış yüzeylerde gerilmelerin ani sıcaklık değişimleri nedeniyle orta bölgelerden daha kararsız olduğu anlaşılmaktadır. Isıtma hızı yavaşladıkça ara yüzey uçları arasındaki gerilme farklarının da azaldığı görülmüştür.

İkinci modelde kademe sayısının termo-mekanik gerilmelere etkisini görmek için yekpare, iki ve beş kademeli SE kullanılarak ayrı ayrı çözülmüştür. 700°C ortam sıcaklığında interkonnektör-SE-elektrolit kesitindeki sıcaklık ve gerilme dağılımı incelenmiştir. Kademelerin sıcaklık dağılımını çok fazla etkilememesine rağmen interkonnektör-SE arasındaki gerilmeleri belirgin bir şekilde düşürdüğü görülmüştür.

İkinci modelde ayrıca ısınma esnasında ara yüzeylerdeki sıcaklık ve gerilmeler kademe sayısına göre karşılaştırılmıştır. Kademe sayısının artmasının ara yüzeylerin iç ve dış noktalarındaki sıcaklık farklarını önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir. Gerilmeler ise interkonnektör-SE ara yüzeyinde beş kademeli de belirgin bir şekilde azaldığı

görülmüştür. Elektrolit-SE ara yüzeyinde ise çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu farklı iki durum her ne kadar kademe sayısı ile ısı genleşme farkları azaltılsa da malzemelerin sıcaklığa bağlı elastisite değerlerinin farklı davranarak gerilmeleri etkilediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Adamson, A. W. and Gast, A. P., Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed., *John Wiley & Sons*, New York, 1997.

Avrami, M., "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *J. Chem. Phys.* 8, 212, 1941.

Avramov, I., "Kinetics of distribution of infections in networks", *J. Non-Cryst. Solids* 353, 2889, 2007.

Bakal, A. ve Mat, M. D., "Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Sızdırmazlık Malzemesi Geliştirilmesi", *İleri teknoloji çalıştay*, İstanbul, Türkiye, 239-245, 2011.

Bakal, A., Aydın F., Mat, M.D., Ibrahimoğlu B. and Pamuk, İ., "A novel two-part interconnector for solid oxide fuel cells", *International Journal Of Energy Research* DOI: 10.1002/er.3192, 2014.

Bansal, N.P. and Gamble, E.A., "Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis" , *J. Power Sources* 147, 107, 2005.

Bansal, N.P. and Hyatt, M.J., "Crystallization kinetics of BaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses", *J. Mater. Res.* 4, 1257–1265, 1989.

Batfalsky, P., Haanappel, V.A.C., Malzbender, J., Menzler, N.H., Shemet, V., Vinke, I.C. and Steinbrech, R.W., "Chemical interaction between glass-ceramic and interconnect steels in SOFC stacks", *J. Power Sources* 155, 128–137, 2006.

Brochu, M., Gauntt, B.D., Shah, R., Miyake, G. and Loehman, "Comparison between barium and strontium-glass composites for sealing SOFCs", R.E., *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 3307–3313, 2006.

Budd, M., Barium lanthanum silicate glass–ceramics, US Patent No:7189668B2, 2007.

Callister, W.D. and Rethwisch, D.G., Materials Science and Engineering, Edition: 8, Hoboken, 2013.

Caron, N., Blanchi, L. and Methout, S., " Development of a Functional Sealing Layer for SOFC Applications", *J. Therm. SprayTech.* **17, 598–602, 2008.**

Cengel, Y. and Ghajar, A., Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications, Edition: 4, **McGraw Hill**, Boston, 2010.

Chnani, M., Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage, PhD Thesis, *Institut FEMTO-ST- Département ENISYS UMR CNRS 6174 – UFC – ENSMM – UTBM*, 57-112, Besançon, 2008.

Cho, H. and Kardomateas, G.A., "Thermal shock stresses due to heat convection at a bounding surface in a thick orthotropic cylindrical shell", *International journal of solid structures* 38, 2769-2788, 2001.

Chou, Y.S., Stevenson, J.W. and Chick, L.A., "Ultra-low Leak Rate of Hybrid Compressive Mica Seals for Solid Oxide Fuel Cells", *J. PowerSources* 112, 130–136, 2002.

Chou, Y.S., Stevenson, J.W. and Gow, R.N., "Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC, Part I: the effect of nickel oxide on the thermal and mechanical properties", *J. PowerSources* 168, 426–433, 2007.

Chou, Y.S., Stevenson, J.W. and Singh, P., "Novel refractory alkaline earth silicate sealing glasses for planar solid oxide fuel cells", *J.Electrochem.Soc.* 154, B644–B651, 2007.

Choua, Y.S., Stevenson, J.W. and Singh, P., "Thermal cycle stability of a novel glass–mica composite seal for solid oxide fuel cells: Effect of glass volume fraction and stresses", *Journal of Power Sources* 152, 168–174, 2005.

Choua, Y.S., Thomsena, E.C., Williamsa, R.T., Choia, J.P., Canfielda, N.L., Bonnetta, J.F., Stevensona, J.W., Shyamb, A. and Lara-Curziob, E., "Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications: Thermal cycle stability and chemical compatibility", *Journal of Power Sources* 196, 2709–2716, 2011.

- Dai, Z., Pu, J., Yan, D., Chi, B. and Jian, L., "Thermal cycle stability of Al₂O₃-based compressive seals for planar intermediate temperature solid oxide fuel cells" *International Journal Of Hydrogen Energy* 36, 3131-3137, 2011.
- Daun, K.J., Beale, S.B., Liu, F. and Smallwood, G.J., "Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes", *J. Power Sources* 157, 302–10, 2006.
- De Gennes, P. G. "Wettings Statics and Dynamics", *Rev. Mod. Phys.* 57 (3), 827-863, 1985.
- De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F. and Quere, D., *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer, New York, 2003.
- Diaz-Goano, C. and Meadows, E.S., "Dynamic modeling and control of planar anode-supported solid oxide fuel cell", *Comput. Chem. Eng.* 32, 2365–81, 2008.
- Donald, W., " Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings", *J. Mater. Sci.* 28, 2841–2886, 1993.
- Dube, M., Doquet, V., Constantinescu, A., George, D., Remond, Y. and Ahzi, S., "Modeling of thermal shock-induced damage in a borosilicate glass", *Mechanics of Materials* 42, 863–872, 2010.
- Ferguson, J., Fiard, J. and Herbin, R., "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells", *J. Power Sources* 58, 109-22, 1996.
- Ghosh, S., Sharma, A.D., Kundu, P. and Basu, R.N., " Glass-Ceramic Sealants for Planar IT-SOFC: A Bilayered Approach for Joining Electrolyte and Metallic Interconnect", *J. Electrochem. Soc.* 155, B473–B478, 2008.
- Golbert, J., Adjiman, C.S. and Brandon, N.P., " Microstructural Modeling of Solid Oxide Fuel Cell Anodes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7693–7699, 2008.
- Gurbinder, K., Homa, D., Singh, K., Pandey, O.P., Scott, B. and Pickrell, G., "Simulation of thermal stress within diffusion couple of composite seals with Crofer 22APU for solid oxide fuel cells applications", *Journal of Power Sources* 242, 305-313, 2013.

Haanappel, V.A.C., Shemet, V., Vinke, I.C., Gross, S.M., Koppitz, T.H., Menzler, N.H., Zahid, M. and Quadackers, W.J., "Characterization and performance of glass-ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs", *J. Mater. Sci.* 40, 1583–1592, 2005.

Hafsia, A., Bariza, Z., Djamel, H., Hocine, B.M., Andreadis, G.M. and Soumia, A., "SOFC fuel cell heat production: Analysis", *Energy Procedia* 6, 643–650, 2011.

Hauch, A., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H. and Mogensen, M., "Solid Oxide Electrolysis Cells: Microstructure and Degradation of the Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Electrode", *J. Electrochem. Soc.* 155, B1184–B1193, 2008.

Howe, J.M., "Bonding, Structure and Properties of Metal/Ceramic Interfaces, Part I: Chemical Bonding, Chemical Reaction and Interfacial Structure", *Int. Mater. Rev.* 38, 233–256, 1993.

Hyatt, M.J. and Bansal, N.P., "Crystal Growth Kinetics in $\text{BaOAl}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$ and $\text{SrOAl}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$ Glasses", *J. Mater. Sci.* 31, 172-184, 1996.

Incropera, F. P., Fundamentals of heat and mass transfer, Edition: 17, *John Wiley&Sons*, Hoboken, 2011.

Israelachvili, J. N., Intermolecular & surface forces, 2nd ed., *Academic Press Limited*, London, 1991.

Jeong, J., Adib, H. and Pluvinae, G., "Proposal of new damage model for thermal shock based on dynamic fracture on the brittle materials", *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 2065–2075, 2005.

Jiang, S.P., Christiansen, L., Hughan, B. and Foger, K., " Effect of glass sealant materials on microstructure and performance of Sr-doped LaMnO_3 cathodes", *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 695–697, 2001.

Jin, T. and Lu, K., "Thermal stability of a new solid oxide fuel/electrolyzer cell seal glass", *J. Power Sources* 195, 195, 2009.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., Introduction to Ceramics, second ed., *John Wiley and Sons*, New York, 1976.

Kohli, T.J. and Morena, R., Sealing frits, Euro. Patent, No:0982274A2, 2000.

Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Soottitantawat, A. and Assabumrungrat, S., "Reviews on solid oxide fuel cell technology", *Engineering Journal* 13(1), 1–19, 2009.

Lara, C., Pascual, M.J. and Durán, A., " Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn)", *J. Non-Cryst. Solids* 348, 149–155, 2004.

Lara, C., Pascual, M.J. and Durán, A., " Chemical compatibility of RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) glass-ceramics sealings with SOFC components", *Eur. J. Glass Sci. Tech. B* 48, 218–224, 2007.

Lara, C., Pascual, M.J., Keding, R. and Duran, A., " Electrical behaviour of glass-ceramics in the systems RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) for sealing SOFC", *J. Power Sources* 157, 377–384, 2006.

Larminie, J. and Dicks, A., Fuel cell explained, 2nd. ed. *Wiley Inc.*, Chichester, 2003.

Larsen, J.G., Larsen, P.H. and Bagger, C., High temperature sealing material, Euro.Patent, No: 1010675A1, 2000.

Lessing, P.A., Hartvigsen, J., Elangovanin, S., Fergus, J.W., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D.P. and Zhang, J., Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance, *CRC Press, Taylor & Francis Group*, Florida, 2009.

Ley, K.L., Krumpelt, M., Kumar, R., Meiser, J.H. and Bloom., I., "Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties", *J. Mater. Res.* 11, 1489–1493, 1996.

Li, J., Kang, Y., Cao, G., Zhu, X., Tu, H. and Li, J., "Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method", *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 9(7),961-969, 2008.

Lin, C.K., Huang, L.H., Chiang, L.K. and Chyou, Y.P., "Thermal stress analysis of planar solid oxide fuel cell stacks: Effects of sealing design", *Journal of Power Sources* 192, 515–524, 2009.

Loehman, R.E., Dumm, H.P. and Hofer, H., "Evaluation of sealing glasses for solid oxide fuel cells", *Ceram.Eng.Sci.Proc.* 23, 699–705, 2002.

Lu, Y., Schaefer, L. and Li, P., "Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part I. Heat/mass transfer and fluid flow", *J Power Sources* 140, 331-9 2005.

Mahapatra, M.K, Lu, K. and Bodnar, R.J., " Network Structure and Thermal Property Relation of a Novel High Temperature Seal Glass", *Appl. Phys.* A 95, 493–500, 2009.

Mahapatra, M.K. and Lu, K., "Seal glass for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* 195, 7129–7139, 2010.

Mahapatra, M.K. and Lu, K., " Effects of Nickel on Network Structure and Thermal Properties of a New Solid Oxide Cell Seal Glass", *J. Power Sources* 185, 993–1000, 2008.

Massardo, A.F. and Lubelli, F., "Internal reforming solid oxide fuel cell–gas turbine combined cycles (IRSOFC–GT):part A—cell model and cycle thermodynamic analysis", transactions of the ASME, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 122(1), 27–35, 2000.

Meinhardt, K.D., Vienna, J.D., Armstrong, T.R. and Pederson, L.R., Glass–ceramic joint and method of joining, US Patent, No: 6532769 B1, 2003.

Mench, M. M., Fuel Cell Engines, **WILEY**, Hoboken, 2008.

- Mentzler, N.H., Sebold, D., Zahid M., Gross, S.M. and Coppitz, T., "Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmospheres", *J. of Power Sources* 152, 156-167, 2005.
- Mori, M., Hiei, Y., Sammes, N.M. and Tompsett, G.A., Thermal-Expansion Behaviors and Mechanisms for Ca- or Sr-Doped Lanthanum Manganite Perovskites under Oxidizing Atmospheres", *J. Electrochem. Soc.* 147, 1295–1302, 2000.
- Nascimento, M.L.F., Souza, L.A., Ferreira, E.B. and Zanotto, E.D., "Can glass stability infer glass forming ability", *J. Non-Cryst. Solids* 351, 3296, 2005.
- Navasa, M., 2012 MVK160 Heat and Mass Transport, Project Report, *Lund*, Sweden May 7, 2012.
- Nielsen, K.A., Solvang, M., Nielsen, S.B.L., Dinesen, A.R., Beeaff, D. and Larsen, P.H., " Glass composite seals for SOFC application" *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 1817–1822, 2007.
- Ogasawara, K., Kameda, H., Matsuzaki, Y., Sakurai, T., Uehara, T., Toji, A., Sakai, N., Yamaji, K., Horita, T. and Yokokawa, H., "Chemical Stability of Ferritic Alloy Interconnect for SOFCs", *J. Electrochem. Soc.* 154, B657–B663, 2007.
- Pascual, M.J., Guillet, A. and Durán, A., " Optimization of glass–ceramic sealant compositions in the system MgO–BaO–SiO₂ for solid oxide fuel cells (SOFC)", *J. Power Sources* 169, 40–46, 2007.
- Pascual, M.J., Lara, C. and Durán, A., "Non-isothermal crystallization kinetics of devitrifying RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) glasses", *Eur. J. Glass Sci. Tech. B* 47, 572–581, 2006.
- Paulsen, O., "Rigid bonded glass ceramic seals for high temperature membrane reactors and solid oxide fuel cells", Phd thesis, *Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering*, Trondheim, May 2009.

- Peksen, M., "3D thermomechanical behaviour of solid oxide fuel cells operating in different environments, *International Journal Of Hydrogen Energy* 38, 13408-13418, 2013.
- Peng, L. and Zhu, Q.S., "Thermal cycle stability of BaO–B₂O₃–SiO₂ sealing glass", *Journal of Power Sources* 194, 880–885, 2009.
- Pramuanjaroenkij, A., Kakac, S. and Zhou, X., "Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 2547-65, 2008.
- Radovic, M., Lara-Curzio, E., Trejo, R.M., Wang, H. and Porter, W.D., "Thermophysical Properties of Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity", *Ceram. Eng. Sci.Proc.* 27, 79–85, 2006.
- Ravagnani, C., Keding, R. and Russel, C., "High temperature impedance spectroscopy of homogeneous and phase separated melts and glasses of the composition 48.5 SiO₂ - 48.5 B₂O₃ - 3Na₂O", *J. Non-Cryst. Solids* 328, 164–173, 2003.
- Reis, S.T. and Brow, R.K., "Designing sealing glasses for solid oxide fuel cells", *J. Mater. Eng. Perform.* 15, 410–413, 2006.
- Rocherullé, J., Bourdin, F., Marchand, R., Munoz, F. and Durán, A., " The influence of nitrogen on the devitrification of a LAS glass studies by differential thermal analysis", *Silicate Ind.* 69, 113–118, 2004.
- Samuelson, S., "Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Systems", Professor Director National Fuel Cell Research Center, University of California Irvine, [/http://www.nfrcr.uci.edu](http://www.nfrcr.uci.edu), 2010.
- Scholze, H., Glass Nature, Structure, and Properties, *Springer-Verlag*, New York, 1991.
- Shao, H., Liang, K. and Peng, F., "Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics", *Ceram. Int.* 30, 927, 2004.
- Shelby, J.E., "Introduction to Glass Science and Technology", second ed., *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 2005.

Singh, R.N., "Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)", *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 4, 134–144, 2007.

Singhal, S.C., "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionics* 135, 305–313, 2000.

Smeacetto, F., Chrysanthou, A., Salvo, M., Moskalewicz, T., D'Herin Bytner, F., Ajitdos, L.C. and Ferraris, M., "Thermal cycling and ageing of a glass-ceramic sealant for planar SOFCs", *International journal of hydrogen energy* 36, 11895-11903, 2011.

Smeacetto, F., Chrysanthou, A., Salvo, M., Zhang, Z. and Ferraris, M., "Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer 22 APU in planar solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* 190, 402–407, 2009.

Smeacetto, F., Salvo, M., Ferraris, M., Cho, J. and Boccaccini, A.R., " Glass–ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 61–68, 2008.

Smith, J.R., Chen, A., Gostovic, D., Hickey, D., Kundinger, D.P., Duncan, K.L., DeHoff, R.T., Jones, K.S. and Wachsman, E.D., "Evaluation of the relationship between cathode microstructure and electrochemical behavior for SOFCs", *Solid State Ionics* 180, 90–98, 2009.

Sohn, S.B., Choi, S.Y., Kim, G.H., Song, H.S. and Kim, G.D., " Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 254–260, 2004.

Tadmor, R., "Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles", *Langmuir*, 20, 7659-7664, 2004.

Traversa, E., "Toward the Miniaturization of Solid Oxide Fuel Cells", *the Electrochemical Society Interface*, Fall 2009.

Wachsman, E.D. and Singhal, S.C., "Solid Oxide Fuel Cell Commercialization, Research and Challenges", *the Electrochemical Society Interface*, Fall 2009.

Wang, Q., Chen, H., Wang, Y. and Sun, J., "Thermal shock effect on the glass thermal stress response and crack propagation", *Procedia Engineering* 62, 717–724, 2013.

- Wang, Q., Li, L. and Wang, C., "Numerical Study of Thermoelectric Characteristics of a Planar Solid Oxide Fuel Cell with Direct Internal Reforming of Methane", *J. Power Sources* 186, 399-07, 2009.
- Weber, A. and Tiffée, E.I., "Materials and concept for solid oxide fuel cells(SOFCs) in stationary and mobile applications", *Journal of Power Sources* 127, 273-283, 2004.
- Weil, K.S., Deibler, J.E., Hardy, J.S., Kim, D.S., Xia, G.G., Chick, L.A. and Coyle, C.A., "Rupture Testing as a Tool for Developing Planar Solid Oxide Fuel Cell Seals", *J.Mater. Eng. Perform.* 13, 316–326, 2004.
- Wiener, F., Brown, M. and Buchkremer H.P., "Chemical interaction between Crofer 22 APU and mica-based gaskets under simulated SOFC conditions", *J. Mat. Sci.* 42, 2643-2651, 2007.
- Wilson, J.R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.Y., Hiller, J.M., Miller, D.J., Thornton, K., Voorhees, P.W., Adler, S.B. and Barnett, S., "Three-dimensional reconstruction of solid oxide fuel cell anode", *Nat. Mater.* 5, 541–544, 2006.
- Yang, Z., "Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells", *Int. Mater. Rev.* 53, 39–54, 2008.
- Yang, Z., Weil, K.S., Paxton, D.M. and Stevenson, J.W., "Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications", *J.Electrochem.Soc.* 150, A1188–A1201, 2003.
- Yang, Z., Xia, G., Meinhardt, K.D., Weil, K.S. and Stevenson, J.W., "Chemical Stability of Glass Seal Interfaces in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Eng. Perform.* 13, 327–334, 2004.
- Yinnon, H. and Uhlmann, D.R., "A kinetic treatment of glass formation V: Surface and bulk heterogeneous nucleation", *J. Non-Cryst. Solids* 44, 37, 1981.
- Yoldas, B.E., "The nature of the coexistence of four- and six-coordinated Al^{3+} in glass", *Phys. Chem. Glasses* 12, 28–32, 1971.
- Young, T., "An essay on the cohesion of fluids", *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95, 65, 1805.

Zhang, T., Brow, R.K., Reis, S.T. and Ray, C.S., "Isothermal crystallization of a solid oxide fuel cell sealing glass by differential thermal analysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 3235, 2008.

Zhang, T., Zhu, Q. and Xie, Z., " Modeling of cracking of the glass-based seals for solid oxide fuel cell", *J. PowerSources* 188, 177–183, 2009.

Zhang, X., Li, J., Li, G. and Feng, Z., "Numerical study on the thermal characteristics in a tubular solid oxide fuel cell with indirect internal reformer", *Int. J. Thermal Sciences* 48, 805-14, 2009.

ÖZ GEÇMİŞ

Ahmet Bakal 20.12.1981 tarihinde Kayseri'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kayseri'de tamamladı. 2000 yılında Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2006-2007 yılında bir doğalgaz firmasında makine mühendisi olarak çalıştıktan sonra 2007 yılında Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği alanında yüksek lisans eğitimine başladı. Bu süreçte 2 yıl Tübitak destekli projelerde proje asistanı olarak görev yaptı. 2009 yılında doktora eğitimine aynı bölümde başladı ve bu süreçte özel bir firmada ar-ge mühendisi olarak 3 yıl çalıştı. 2012-2014 yılları arasında doktora çalışmaları ile ilgili bir firma işletti. 2012 yılında Hitit Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde göreve başladı ve şuan aynı kurumda görevine devam etmektedir.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bakal, A. ve Mat, M.D., "Kati Oksit Yakıt Pilleri İçin Sızdırmazlık Malzemesi Geliştirilmesi", *İleri Teknoloji Çalıştayı*, İstanbul, 2011.

Bakal, A., Timurkutluk, Ç., Mat, M.D. and Kaplan, Y., "EFFECTS OF CATHODE MICROSTRUCTURE ON THE PERFORMANCE OF ELECTROLYTE SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELLS", *The Second International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources*, 4-7 July Ankara, TURKEY, 2010.

Bakal, A., Aydın, F. ve Mat, M.D., "KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN YÜKSEK KİMYASAL ve TERMAL KARARLI İNTERKONNEKTÖR GELİŞTİRİLMESİ", *İleri Teknoloji Çalıştayı*, İstanbul, 2012.

Bakal, A., Mat, M.D., Kaplan, Y., İbrahimoglu, B. ve Pamuk, İ., "Anot Yapısının Kati Oksit Yakıt Pili Performansına Etkisi", *IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli-TURKİYE, 2009.

Bakal, B., Kaya M. and Mat, M.D., "Numerical Investigation of Amounts of Heat, Power and Temperature Distribution in IT-SOFC", *ECS Trans.* 58(3), 115-129, 2013.

Ertugrul, T.Y., Bakal, A., Çelik, S. ve Mat, M.D., "KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE (KOYP) SIZDIRMAZLIĞIN PERFORMANSA ETKİSİNİN İNCELENMESİ", *İleri Teknoloji Çalıştayı*, İstanbul, 2011.