



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

CAM SERAMİK İŞLEM KOŞULLARININ
KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE (KOYP)
SIZDIRMAZLIĞA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

TUĞRUL YAVUZ ERTUĞRUL

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

CAM SERAMİK İŞLEM KOŞULLARININ
KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE (KOYP)
SIZDIRMAZLIĞA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

TUĞRUL YAVUZ ERTUĞRUL

Yüksek Lisans Tezi


Danışman

Prof. Dr. Mahmut D.MAT

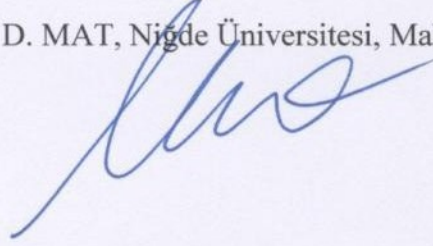
Haziran 2013

Tuğrul Yavuz ERTUĞRUL tarafından **Prof.Dr.Mahmut MAT** danışmanlığında hazırlanan “**Cam Seramik İşlem Koşullarının Katı Oksit Yakıt Pillerinde (KOYP) Sızdırmazlığa Etkilerinin Araştırılması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

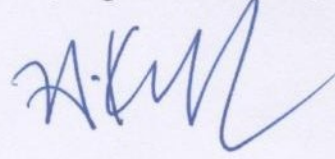
Başkan : Prof. Dr. Refik KAYALI, Niğde Üniversitesi, Fizik Bölümü



Üye : Prof. Dr.Mahmut D. MAT, Niğde Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü



Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü



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...

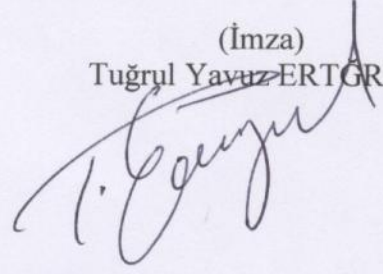
Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
MÜDÜR

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.

(İmza)

Tuğrul Yavuz ERTÖRUL



ÖZET

CAM SERAMİK İŞLEM KOŞULLARININ KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE (KOYP) SIZDIRMAZLIĞA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ERTUĞRUL, Tuğrul Yavuz

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman

:Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Haziran 2013, 45 sayfa

Bu çalışmada Katı Oksit Yakıt Pillerinde (KOYP) sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan Cam seramik malzemelerin iyi bir sızdırmazlık sağlayabilmesi için gerekli proses koşulları deneysel olarak incelenmiştir. İyi bir sızdırmazlık sağlayabilmek için, cam seramik kullanılan KOYP yığınları iki aşamadan oluşan bir ısıl işleme tabi tutulmuştur. Birinci ısıl işlem aşamasında, cam seramik malzeme içerisinde bulunan organik katkı maddelerinin cam seramik yapıya zarar vermeden güvenli bir şekilde uzaklaşması sağlanmıştır. Bunun için gerekli parametreler (ısıtma hızları, taşıyıcı gaz türü ve debileri, toz yükleme oranı, sıkıştırma basıncı) belirlenerek optimize edilmiştir. İkinci ısıl işlem aşamasında ise cam seramik malzemenin sinterleme süresince hücre elemanları ile (elektrolit, interkonnektör) sıkı bir bağ yaparak sızdırmaz bir yapıya sahip olması için gerekli parametreler (cam seramik kalınlığı, sızdırmazlık sıcaklığı, sıkıştırma basıncı) belirlenmiş ve optimize edilmiştir. Ayrıca bu parametrelerin sızdırmazlık performansına etki dereceleri belirlenerek cam seramik malzeme için sızdırmaz güvenli bölgeler tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Katı Oksit Yakıt Pilleri, Cam seramik sızdırmazlık, Bağlayıcı uzaklaştırma, Cam seramik sinterleme

SUMMARY

INVESTIGATION OF PROCESSING CONDITION OF GLASS CERAMICS ON SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC) SEALING

ERTUĞRUL, Tuğrul Yavuz

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Mahmut D. MAT

June 2013, 45 pages

In this study, process conditions of glass ceramics powder are optimized for a leak free sealing in a solid oxide fuel cells. A two stage heat treatment is applied to glass ceramic laminates to obtain a good sealing. The first stage involves binder burnout and safe removal of burned gas from glass ceramic network. Heating rate, sweep gas type and flow rates, solid loading and contact pressure are optimized at this stage for a better sealing. The sintering and bonding of glass ceramic powders to metallic interconnect and electrolyte materials and conditions (glass ceramic thickness, sealing temperature, contact pressure) for improved sealing are optimized in the second stage. The effects of operating parameters on the sealing quality are investigated, safe regions for a better sealing are determined.

Keywords: Solid Oxide Fuel cell, Glass ceramic sealant, Binder burnout, Glass ceramic sintering

ÖNSÖZ

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) yüksek enerji dönüşüm verimleri ve fosil yakıtlar yanında yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen sentetik yakıtları da kullanabilmesi nedeniyle son yıllarda büyük dikkat çekmektedir. Fakat, KOYP sistemlerinin yaygınlaşabilmesi ve ticari ürünlerin ortaya çıkabilmesi için bazı teknolojik problemlerin aşılması gerekmektedir. Bu problemlerin en başında KOYP'nin yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle (650-850°C) sızdırmazlık gelmektedir.

Bu çalışmada, KOYP'de sızdırmazlığın tam olarak sağlanması amaçlanmıştır. Bunu sağlayabilmek için de sızdırmazlık elmanı olarak kullanılan cam seramik malzemelerin ısı işlemleri sırasında gerekli olan işlem koşulları belirlenmiş ve bu işlem koşullarının sızdırmazlığa etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, bilimsel bilgi ve birikimlerini bizlerle paylaşmış, tecrübeleri ile bizlere yol gösteren değerli danışman hocam Prof.Dr.Mahmut D. MAT'a, değerli hocam Doç.Dr.Yüksel Kaplan'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, deney numunelerini büyük bir dikkat ve özenle hazırlayan Çiğdem Timurkutluk ve Bora Timurkutluk'a, deneysel sonuçların değerlendirilip yorumlanmasında yardımcı olan Selahattin Çelik'e, HYTEM (Hydrogen Technologies and Advanced Manufacturing Research Center) araştırma grubu arkadaşlarıma, maddi desteklerinden dolayı Vestel Savunma Sanayi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xii
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi	1
1.2 Literatür Taraması.....	4
1.2.1 Bağlayıcı uzaklaştırma aşaması (I. Bölge).....	4
1.2.2 Cam seramik sinterleme aşaması (II.Bölge).....	6
BÖLÜM II DENEYSEL ÇALIŞMA	9
2.1 Cam Seramik Numune Hazırlama	9
2.2 Deneysel Düzenek ve Test Yöntemi.....	10
2.3 Isıtma Programı	11
2.4 Sızdırmazlık Test Düzeneği	13
BÖLÜM III DENEYSEL SONUÇLAR	14
3.1 Bağlayıcı Uzaklaştırma Aşamasının Sızdırmazlık Üzerine Etkileri (I. Bölge).....	14
3.1.1 Isıtma hızlarının etkisi	14
3.1.2 Toz yükleme oranı etkisi	18
3.1.3 Taşıyıcı gaz etkisi	20
3.1.4 Sıkıştırma basıncının etkisi.....	23
3.2 Cam Seramik Malzemesi Sinterleme Aşamasının Sızdırmazlık Üzerinde Etkileri (II. Bölge).....	26

3.2.1 Sıcaklık ve sıkıştırma yükünün etkisi	26
3.2.2 Cam seramik kalınlığının etkisi	32
BÖLÜM IV SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	44
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Isıtma hızı sızma oranlarına etkisi ve deneysel gözlemler (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve 80 (%ağırlık) toz yükleme)	16
Çizelge 3.2. Toz yüklemenin sızdırmazlığa etkisi ve deneysel gözlemler (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısıtma oranı)	19
Çizelge 3.3. Taşıyıcı gazın sızdırmazlık kalitesine ve sızma oranlarına etkisi (yük yok, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma oranı)	20
Çizelge 3.4. Sıkıştırma basıncının sızdırmazlığa etkisi ve deneysel gözlemler (500 $\text{ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ hava, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma oranı)	24

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili (KOYP) hücre elemanları.....	4
Şekil 2.1. Cam seramik numunesi.....	9
Şekil 2.2. KOYP test elemanı ve test düzeneği	11
Şekil 2.3. Bağlayıcı uzaklaştırma aşaması için (I. Bölge) ısıtma programı.....	12
Şekil 2.4. Cam seramik sinterleme aşaması için (II. Bölge) ısıtma programı	12
Şekil 2.5. Sızdırmazlık test düzeneği	13
Şekil 3.1. Sızdırmazlık bölgelerinin deney sonrası makro yapısı (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve 80 (%ağırlık) toz yükleme) (a) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (d) $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (e) ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	17
Şekil 3.2. Toz yüklemenin sızdırmazlığa etkisi (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma oranı) (a) 80 (%ağırlık) toz yükleme (b) 86.25 (%ağırlık) toz yükleme...	19
Şekil 3.3. Taşıyıcı gaz debisinin (N_2) sızdırmazlığa etkisi (yük yok, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme), (a) $200\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1} - 300\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $500\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $700\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ (d) $1000\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$	22
Şekil 3.4. Taşıyıcı gaz debisinin (hava) sızdırmazlığa etkisi (yük yok, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme), (a) $300\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $500\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $700\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ (d) $1000\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$	23
Şekil 3.5. Sıkıştırma basıncının sızdırmazlığa etkisi ($500\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ hava, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma oranı) (a) yük yok, (b) 200 n, (c) 300 n, (d) 400 n	25
Şekil 3.6. Sıcaklık ve sıkıştırma yükünün cam seramik sızdırmazlık performansına etkisi	27
Şekil 3.7. 850°C sıcaklık ve 800N yük altında deney sonu görünümü	27
Şekil 3.8. 890°C sıcaklık ve 400N yük altında deney sonu görünümü	30
Şekil 3.9. 920°C sıcaklık ve 50N yük altında deney sonu görünümü	30
Şekil 3.10. 940°C sıcaklık ve 1000N yük altında deney sonu görünümü	31
Şekil 3.11. 980°C sıcaklık ve 300N yük altında deney sonu görünümü	31
Şekil 3.12. 920°C sıcaklık ve 900N yük altında deney sonu görünümü	34
Şekil 3.13. Sızdırmazlığın sağlanabildiği minimum kalınlık (0.25mm)	35

Şekil 3.14. Başarısız sızdırmazlık sonucu (920°C sıcaklık, 500N basma kuvveti, 0.20mm kalınlık).....	35
Şekil 3.15. İyi bir sızdırmazlık için optimum sıcaklık, basınç ve kalınlık değerleri.....	36

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbon monoksit
H ₂	Hidrojen gazı
N ₂	Azot gazı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _s	Cam yumuşama sıcaklığı
T _{KOYP}	Katı oksit yakıt pili çalışma sıcaklığı
<i>E</i>	Elastisite modülü
μ _{cam}	Cam viskozitesi
Al ₂ O ₃	Alümina
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum

Açıklama

Kısaltmalar

KOYP	Katı oksit yakıt pilleri
PEMYP	Proton geçirgen yakıt pilleri
DMYP	Doğrudan metanol yakıt pilleri
EKYP	Erimiş karbon yakıt pilleri
AYP	Alkalin yakıt pilleri
FAYP	Fosforik asit yakıt pilleri
IGK	Isıl genleşme katsayısı
YSZ	Yttria-stabilized zirconia
LSM	Lanthanum strontium manganite
ScSZ	Scandia doped zirconia
NiO	Nikel oksit
TGA	Termogravimetrik analiz

Açıklama

BÖLÜM I

GİRİŞ

Günümüzde enerjiye olan ihtiyaç, dünya nüfusundaki artış, ekonomik gelişmeler ve yaşam standartlarının yükselmesi ile birlikte her geçen gün artmaktadır. Sınırlı fosil kaynaklar ve bu fosil kaynakların neden olduğu sera gazları (CO_x , NO_x , SO_x) gelecek nesilleri, enerji krizleri, çevre kirliliği, küresel ısınma ve insan sağlığına zararları gibi faktörlerle tehdit etmektedir. Bu nedenlerden dolayı günümüzde yüksek verimli enerji dönüşüm teknolojilerine, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına büyük ihtiyaç duyulmaktadır.

Yakıt pilleri, hidrojen ve hidrokarbonları herhangi bir hareketli parça kullanmadan, yüksek verimle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmesi nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda ise reaksiyon ürünü sadece saf su olması, yakıt pillerinin çevreci yönünü ortaya koymaktadır. En çok bilinen yakıt pili çeşitleri; fosforik asit yakıt pilleri (FAYP), proton geçirgen yakıt pilleri (PEMYP), erimiş karbon yakıt pilleri (EKYP), alkalın yakıt pilleri (AYP) doğrudan metanol kullanan yakıt pilleri (DMFC), katı oksit yakıt pilleri (KOYP) olarak sıralanabilir.

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında; yüksek sıcaklık nedeniyle daha iyi bir reaksiyon kinetiği ve yüksek performans, farklı yakıt çeşitlerini kullanabilmesi (CO , doğal gaz, saf hidrojen), platin gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duymaması gibi nedenlerden dolayı en çok tercih edilen yakıt pili çeşididir. Bununla birlikte KOYP'nin yüksek sıcaklıklarda çalışması ($650-800^{\circ}C$) söz konusu sıcaklıklarda sorunsuz çalışabilecek sızdırmazlık malzemeleri ve hücre elemanlarını kısıtlamaktadır.

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

KOYP hücre elemanları; elektrokimyasal reaksiyonlarla yakıtın yükseltgendiği ve havanın oksijeninin indirgendiği hücre, akım toplama ve üzerindeki kanallarla anot tarafında yakıtın katot tarafında havanın elektrokimyasal reaksiyon bölgelerine taşındığı interkonnektör, akımın toplanmasına ve homojen gaz dağılımına katkıda bulunan

metalik ızgaralarda (mesh) ve sızdırmazlık elemanlarından oluşmaktadır. Katı oksit yakıt pili hücre elemanları Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Her bir hücrenin ürettiği akım ve voltaj sınırlı olması nedeniyle istenilen güç için gerekli sayıda hücreler seri bağlanarak KOYP yığını oluşturulmaktadır. Katı Oksit Yakıt Pillerinde sızdırmazlık, özellikle yakıt pili yığınlarında (stak), gazların stak dışına sızmamaması, birbirine karışmaması, yakıt kullanım miktarının artması, dolayısı ile verimin artması için, büyük önem taşımaktadır. Sızdırmazlığın iyi olmadığı KOYP yığınlarında hava ve yakıt birbirlerine karışmaktadır. Böyle bir sistemde karışan yakıt ve hava yanmakta ve lokal sıcaklık artışına ve dolayısıyla stak elemanlarının zarar görmesine neden olmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyon dışında gerçekleşen bir yanmadan akım toplanamadığı için KOYP yığınının elektriksel performansı düşmektedir. Sızıntı yakıt ve havanın stak dışında yanması ve sıkışması, güvenlik açısından büyük tehdit oluşturmaktadır. Verimli, güvenli ve sorunsuz çalışan bir KOYP sistemi çok iyi bir sızdırmazlık özelliğine sahip olmalıdır.

Katı oksit yakıt pillerinin (KOYP) yüksek sıcaklıklarda (650-850°C) çalışması aynı zamanda sızdırmazlık elemanlarının elektriksel yalıtkan olma zorunluluğu, kullanılabilir sızdırmazlık malzemelerini oldukça sınırlamaktadır. Bu yüzden KOYP de iyi bir sızdırmazlık elemanı seçimi, büyük önem arz etmektedir. Seçimi yapılacak sızdırmazlık elemanının aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gerekmektedir.

—Yakıt ve oksijenin birbirine karışmaması için, iyi bir sızdırmazlık özelliğine sahip olmalı.

—Isıl genleşme katsayıları, interconnector ve elektrolit malzemelerinin ısıl genleşme katsayılarına eşit ya da yakın olmalı.

—Yüksek çalışma sıcaklıkları (650–850°C) göz önünde bulundurulacak olursa, bu sıcaklıklarda hem mekanik olarak hem kimyasal olarak kararlı olmalı.

—Diğer hücre bileşenleri ile istenmeyen bir reaksiyona girmemeli.

—Hem interconnector hem de elektrolit malzemesi ile temas ettiği için, kısa devre ihtimaline karşı, elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır.

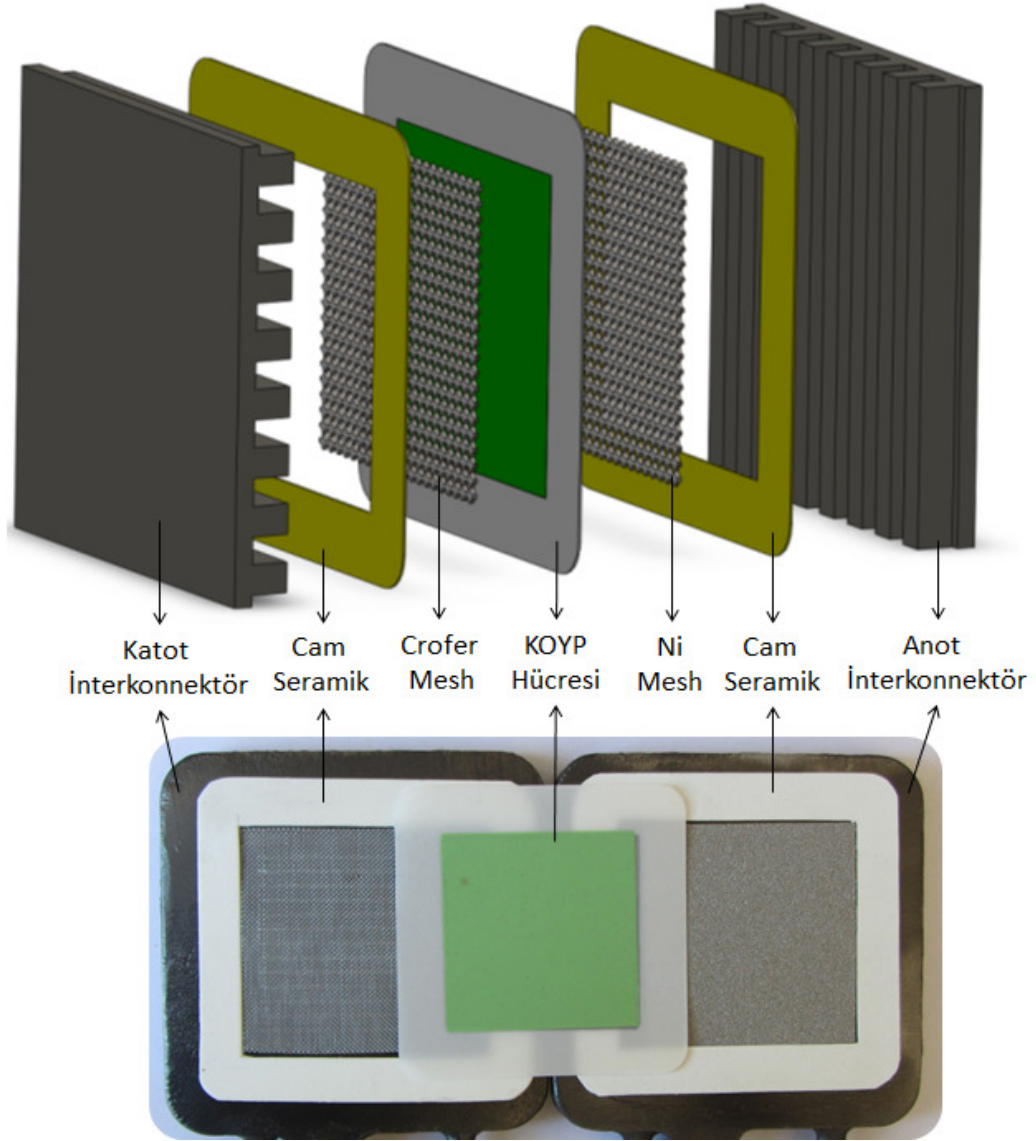
Yukarıdaki özellikleri sağlamak için literatürde mika, termiculite, cam seramik, seramik kaynak gibi birçok malzeme denenmiştir. Mika ve termiculite malzemeler elektrolit ve elektrot malzemeleriyle kimyasal reaksiyona girmesi ve klasik sızdırmazlık malzemelerine çok benzemeleri nedeniyle tercih edilmiş fakat kullanım sırasında kristal yapıdaki suyu kaybetmesi nedeniyle çok kısa süreler haricinde sızdırmazlık

sağlayamaması nedeniyle sadece hücre testlerinde kullanılmakta uzun süre görev yapmaya göre imal edilmiş staklarda kullanılamamaktadır. Seramik kaynak üretim zorluğu, elektrolit ve interkonnektör arasında ısıl genleşme katsayısı olarak uyum sağlayacak kaynak malzemesi nedeniyle popüler olamamıştır. Cam seramik malzemeler günümüzde katı oksit yakıt pillerinde sızdırmazlık ve kullanım koşullarını sağlayan tek alternatif olarak durmaktadır.

Cam seramik sızdırmazlık malzemesi başlangıçta toz halinde olduğu ve sızdırmazlığı metalik interconnector ve seramik elektrolit ile reaksiyona girerek sağladığı için iki aşamalı ısıl işleminden geçmesi gerekmektedir. Uygulandıkları sızdırmazlık bölgesinde iken ısıl işleme tabi tutulan cam seramik malzemeler uygun şartlar sağlanmadığı takdirde yüzeyler arasında iyi bir bağ yapamamakta buna bağlı olarak sızdırmazlık performansı olumsuz yönde etkilenmektedir. Başlangıçta toz halinde olan cam seramik malzemelere uygulanan ısıl işlemler

- a) Bağlayıcı giderme aşaması
- b) Sinterleme aşaması

olarak iki temel gruba ayrılabilir. Bağlayıcı giderme aşamasında cam seramik tozlarından şekil verilebilir şeritler elde etmek için ilave edilen organik maddeler ısıl işlemlerle giderilmekte, sinterleme aşamasında ise hem cam seramik tozları birbiriyle bağlanarak tamamen gözeneksiz katı hale gelmekte hem de interkonnektör ve elektrolit malzemesine bağlanarak gaz geçirmez bir yapı oluşturmaktadır. Bu çalışmada her iki aşamada da önemli ve sızdırmazlık kalitesinde etkin olan ısıtma hızları, toz yükleme miktarı, sıkıştırma basıncı, süpürücü gaz cinsi ve debisi, başlangıç cam seramik kalınlığı sızdırmaz bir bağlantı için optimize edilmiştir.



Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili (KOYP) hücre elemanları

1.2 Literatür Taraması

1.2.1 Bağlayıcı uzaklaştırma aşaması (I. Bölge)

Geçen yıllarda, KOYP çalışma şartlarına uygun, sızdırmazlığı tam olarak sağlayabilen, dayanıklı cam seramik malzemesi üretebilmek için birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda üretilen cam seramik sızdırmazlık malzemeleri; termal ve kimyasal kararlılık (her iki indirgeyici ve oksitleyici ortamlarda), yüksek sıcaklıklarda (600-850°C) çok iyi sızdırmazlık sağlayabilme, elektrolit ve interkonnektör malzemeleri

ile uygun ısıl genleşme katsayısı (IGK) ve yeterli seviyede elektriksel yalıtkanlık gibi bazı önemli özellikleri karşılayabilmektedirler (Gödege vd., 2009; Gödege ve Dahlmann, 2011; Chou vd., 2012; Chou vd., 2011; Meinhardt vd., 2008; Gross vd., 2011; Smeacetto vd., 2013; Blum vd., 2011).

Bununla birlikte cam seramik malzemeler büyük oranda seramik özellik taşımakta ve seramik üretim teknikleri kullanılarak üretilmektedirler (karıştırma, döküm, bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme). Toz yüklemesi olarak adlandırılan karıştırma aşamasında, cam seramik tozları organik katkı maddeleri (bağlayıcılar, plastikleştiriciler, çözücüler ve ayrıştırıcılar) ile karıştırılmaktadırlar. Bu organik bileşikler cam seramik ham malzemenin işlenebilirliğini ve şekillenebilirliğini sağlamaktadırlar. Döküm aşamasında, üretimi yapılacak numunenin geometrisine göre çok çeşitli döküm yöntemleri (extrüzyon, şerit döküm, slip döküm, enjeksiyon kalıplama) bulunmaktadır. Şerit döküm cam seramik malzemeler için en uygun döküm yöntemlerinden biridir. Şerit döküm yönteminde istenilen geometride ve oldukça hassas boyutlarda (kalınlıklarda) cam seramik şeritleri üretilebilmektedir (Carter ve Norton, 2007; Singh ve Bansal, 2008; Singhal ve Kendall, 2003; Reed, 1995; Ring, 1996). Son olarak bağlayıcı uzaklaştırma ve sinterleme, ısıl işlem aşamaları olup son ürün kalitesini doğrudan etkileyen çok kritik işlemlerdir.

Bağlayıcı uzaklaştırma aşaması seramik üretim yöntemlerinde kilit rol oynamaktadır. Çünkü seramik malzemelerde görülen şekilsel hatalar ve kusurlar (çatlaklar, çarpıklıklar, kabarcık oluşumu) genel olarak bu aşamada ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık artışı ile yanarak ayrılmaya başlayan organik katkı maddeleri gaz fazına geçmektedir. Açığa çıkan gazlar (genel olarak CO₂ ve su buharı) cam seramik malzemenin sinterleme öncesi gözenekli yapısı ve iki interkonnektör arasında uygulanan basınç, çıkan gaz debisine ve ısıtma hızına bağlı olarak seramik numune içerisinde istenmeyen basınç oluşumuna neden olabilmektedir. Bu süreç eğer kontrollü bir şekilde gerçekleştirilemez ise içerdeki basınç yüksek değerlere ulaşabilmekte ve nihai üründe çatlamlara ve şekilsel bozukluklara neden olabilmektedir. Literatürde bağlayıcı uzaklaştırma ısıl işlemi, yüksek boyutsal hassasiyete sahip, seramik malzemelerden yapılan elektronik parça uygulamalarında (Mauczok ve Zaspalis 2000), yüksek yüzey kalitesi gerektiren seramik (zirconia 3Y-TZP) mikro yapılarda (Cetinel vd., 2011), mekanik dayanım gerektiren (Titanium alloy–hydroxyapatite, Ti-6Al-4V/HA) biyomedikal uygulamalarda

(Thian vd., 2001) gibi çok farklı alanlarda incelenmiştir. Bu çalışmalar yüksek kalitede nihai ürün elde edebilmek için organik bileşiklerin ısı işlem sırasında güvenli bir şekilde seramik yapıdan uzaklaştırılmaları gerektirdiğini ortaya koymuştur.

Organik bileşiklerin seramik yapıdan ayrılması aslında oldukça kompleks aşamaları içermektedir (polimer bozunum ve ayrışma, bozulan bileşiklerin taşınımı ve difüzyonu ve bunların uzaklaştırılması). Seramik yapının kompakt yapısı, çekme miktarı, ısıtma hızı, süpürücü gaz türü ve debisi, organik polimer tipi ve hacimsel oranı gibi birçok parametre de söz konusu prosesleri önemli ölçüde etkileyen ve sızdırmazlık için optimize edilmesi gereken parametrelerdir (Salehi vd., 2012; Lian vd. 2008; Cho vd., 2009; Saito vd.,2002; Shi ve Guo, 2004; Shengjie vd., 2004). Burada gerçekleşen olayların mekanizmasını açıklayabilmek için çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda seramik yapıdaki sıcaklık ve gerilim dağılımları tahmin edilmeye, organiklerin yanma kinetiği hesaplanmaya çalışılmıştır (Krauss vd., 2007; Enneti vd., 2012; Liu vd., 2012; Onbattavelli vd., 2013;). Fakat bu çalışmaların büyük bir bölümü enjeksiyon kalıplama yöntemi için geliştirilmiş olup, çok az sayıda çalışma şerit döküm (seramik yapraklar) yöntemi ile ilgilidir (Salehi vd., 2012; Lian vd. 2008; Cho vd., 2009). Literatürde, organik bileşiklerin uzaklaşma prosesinin cam seramik malzemelerin sızdırmazlığına etkisi ile ilgili hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca, cam seramik şeritler ısı işlem sırasında metalik interkonnektörler ve elektrolit arasında sandviç şeklinde bir arada oldukları için burada gerçekleşen mekanizma biraz daha karmaşık ve özel bir durum ortaya çıkarmaktadır.

1.2.2 Cam seramik sinterleme aşaması (II.Bölge)

Sinterleme, ısı işlemlerin ikinci ve son aşamasını oluşturmaktadır. Bu aşamada cam seramik tozları yüksek sıcaklıklarda (850°C-1000°C) hücre bileşenleri (elektrolit, interkonnektör) ile etkileşime girerek sıkı bir bağ yapmakta, böylece iyi bir sızdırmazlık sağlanmaktadır. Cam seramiklerin iyi bir sızdırmazlık sağlaması, sinterleme bölgesinde sahip oldukları mekanik ve ısı özelliklere bağlıdır. Cam seramikler için önemli ısı özellikler; camsı geçiş sıcaklığı (T_g), cam yumuşama sıcaklığı (T_s), ısı genleşme katsayısı (IGK), ve ısı kararlılık olarak tanımlanırken, önemli mekanik özellikleri ise; elastisite modülü (E), viskozite ve yapışma mukavemeti olarak tanımlanmaktadır.

Cam seramik malzemelerde T_g ve T_s en önemli sıcaklık noktalarıdır ve aralarında $T_g < T_s$ gibi bir ilişki bulunmaktadır. Cam seramik malzemeler camsı geçiş sıcaklığı T_g altında kırılğan, üzerinde ise viskoz bir özellik göstermektedir. Cam seramik malzemeler ile hücre bileşenleri arasında bazı durumlarda (ısı genleşme katsayı uyumsuzluğu ve ısı döngüleri sırasında) ısı gerilmeleri meydana gelmektedir. Bu ısı gerilmeleri cam seramik malzemelerde çatlak oluşumuna dolayısıyla hücrelerde sızıntıların meydana gelmesine neden olmaktadır. Cam seramiklerde çatlaklar viskoz davranışın görüldüğü T_g sıcaklığının üzerinde kendi kendine kapanabilmektedirler (Ackler, 1998; Hirma vd., 1988; Singh, 2007). Bir cam seramik sızdırmazlık malzemesinin iyi bir sızdırmazlık sağlayabilmesi için (kırılmalar meydana gelmeden) KOYP çalışma sıcaklığında (650°C - 850°C) $\mu_{\text{cam}} > 10^9$ Pa·s gibi bir viskozite değerine sahip olmalıdır. Genel olarak viskozite değerleri T_g için 10^{11} Pa·s, T_s için 10^9 Pa·s olmaktadır (Shelby, 2005). Bunun anlamı bir cam seramik malzemesi için T_g sıcaklığı KOYP çalışma sıcaklığına yakın ya da çok az altında olması gerekmektedir. Bununla birlikte cam seramik malzemenin T_s sıcaklığı, KOYP çalışma sıcaklıklarında aşırı akışkan hale geçmemesi için söz konusu sıcaklıklardan büyük, hücre elemanlarının (interkonnektörler) korozyona uğrama olasılığı düşünülürse 1000°C den küçük olmalıdır. Bu ilişki $T_g < T_{\text{KOYP}} < T_s < 1000^{\circ}\text{C}$ şeklinde özetlenebilir. Literatürde KOYP çalışma sıcaklığına uygun T_g ve T_s sıcaklıklarına sahip birçok cam seramik geliştirme çalışmaları bulunmaktadır (Meinhardt vd., 2008; Reddy vd., 2013).

KOYP’de iyi bir sızdırmazlık sağlanabilmesi için bilinmesi gerek bir diğer önemli özellik cam seramiklerin mekanik davranışlarıdır. Cam seramik malzemeler sızdırmazlığı, hücre elemanları (elektrolit ve interkonnektör) ile oluşturdukları sıkı bağ kuvvetleri ile sağlamaktadırlar. İyi bir sızdırmazlık için, cam seramik-interkonnektör, cam seramik-elektrolit ara yüzeylerinde yüksek bağ kuvvetleri oluşması gerekmektedir. Literatürde cam seramik/interkonnektör ara yüzeylerinde oluşan bağ kuvvetleri üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. (Chou vd., 2007; Chou vd., 2008; Hauch vd., 2008; Jiang vd., 2001; Hauch vd., 2007; Lee vd., 2000; Jensen vd., 2003; Nielsen vd., 2007). Cam seramik malzemelerin yüzeylere yapışma mukavemeti; cam seramik kompozisyonu, uygulanan ısı işlemler, sızdırmazlık koşulları ve ara yüzey morfolojisi gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalarda farklı cam seramik kompozisyonları oluşturularak ve farklı katkı maddeleri kullanılarak (YSZ

semik tozlar ve lifler, Al_2O_3 ,ve Ag tozları) ile cam seramik malzemenin mekanik dayanımları artırılmaya çalışılmıştır (Gross vd., 2011; Smeacetto vd., 2008). Uzun çalışma durumunda ve ısıl döngü sonucunda cam seramik malzemelerin mekanik dayanımlarındaki düşüşler tespit edilmiştir (Chou vd., 2008). Farklı sızdırmazlık koşullarının (cam seramik kalınlığı, sızdırmazlık sıcaklığı, sızdırmazlık basıncı) yapışma mukavemetine etkisi incelenmiştir (Nielsen vd., 2007). Metalik yüzeyler üzerine ön kaplama işlemlerinin (oksit tabaka oluşumu, Al kaplama) cam seramiklerin sızdırmazlık yüzeylerini ıslatabilme kabiliyetini artırırken, daha güçlü kimyasal bağlar oluşturmasını sağladığı görülmüştür (Chou vd., 2008; Smeacetto vd., 2008)

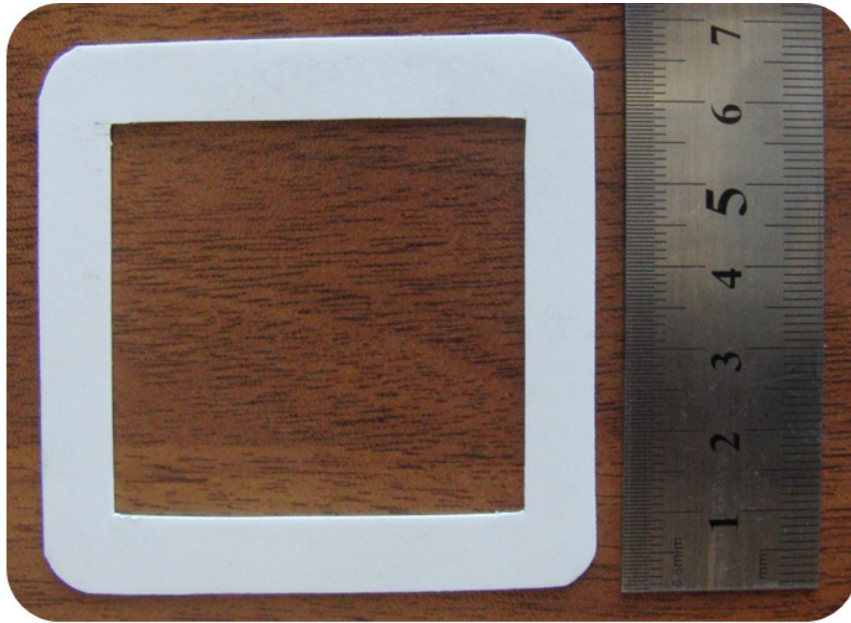
Sonuç olarak, literatürde cam seramik sızdırmazlık malzemelerin sinterleme bölgesinde sızdırmazlık performansına etki eden parametreler (ısıl ve mekanik parametreler) çok geniş olması ile birlikte bütün parametreleri bir arada optimize ederek sızdırmazlığın deneysel olarak incelendiği çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca, yapılan çalışmalar genel olarak düğme boyutlarında (buton size) KOYP hücreleri ile yapılmıştır. Hücre ve dolayısıyla stak boyutları büyüyünce özellikle kontak problemleri artmakta, sızdırmazlık sağlamak zorlaşmaktadır. Bu çalışmada sızdırmazlık testleri $81cm^2$ aktif alana sahip $10cm \times 10cm$ boyutlarında (kenarlarda sızdırmazlık için $0.5cm$ boşluk olan) endüstriyel boyutta hücreleri kullanan staklarda yapılmıştır.

BÖLÜM II

DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Cam Seramik Numune Hazırlama

Ticari olarak satılan cam seramik tozları öncelikle partiküllerin topaklaşmasını ve birbirine yapışmasını engellemek için ayrıştırıcı (balık yağı) ve çözücüler ile (etil alkol), 12 saat kadar karıştırılmakta daha sonra uygun miktarda plastikleştirici (polietilen glikol) ve bağlayıcı (butvar) ile tekrar bir 12 saat kadar karıştırılmaktadır. Elde edilen karışım şerit döküm cihazında 200 µm kalınlığında şeritler halinde dökümü yapılmaktadır. İstenilen kalınlıkta cam seramik numune kalınlığı elde edebilmek için yeterli miktarda şerit bir araya getirilerek izostatik preste (40MPa) 4 dakika preslenmektedir. Şerit halindeki cam seramik malzeme uygulanacak sızdırmazlık bölgesinin geometrisine göre lazer kesici ile istenilen şekillerde kesimi yapılmaktadır. Şekil 2.1 de kullanıma hazır cam seramik numunesi görülmektedir.

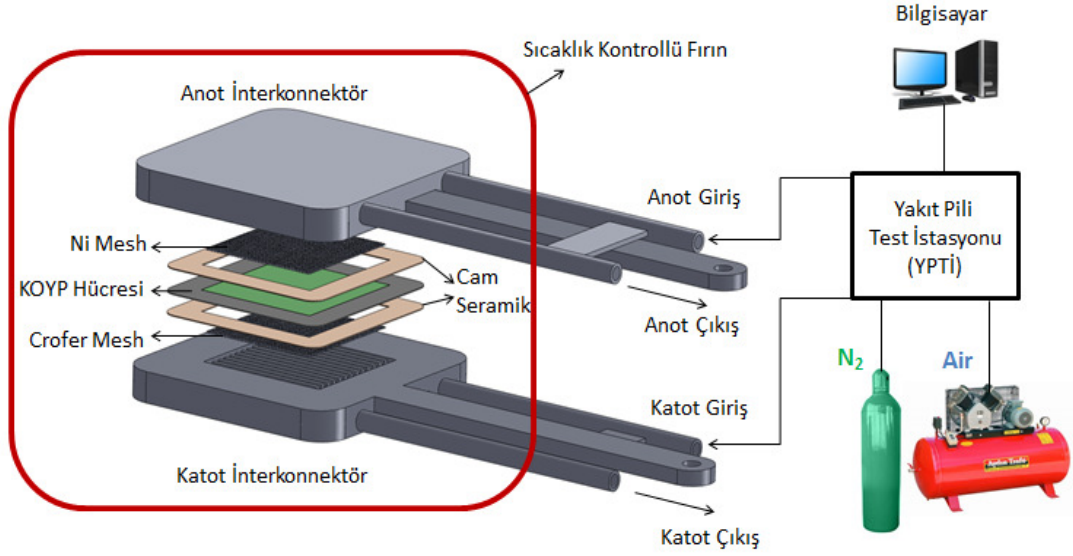


Şekil 2.1. Cam seramik numunesi

2.2 Deneysel Düzenek ve Test Yöntemi

KOYP için kullanılan test düzeneği Şekil 2.2 de görülmektedir. Test düzeneği test elemanı, sıcaklık kontrollü fırın, bilgisayar, KOYP test istasyonu, azot tüpü ve hava kompresöründen oluşmaktadır. Buradaki fırın ayrıca test elemanına sıkıştırma basıncı uygulayacak Şekilde pnömatik basınc sistemine sahiptir. Deney baŐlamadan önce test elemanı sisteminin kaymaması ve bir arada durması sağlamak için bir kuvvet uygulanmaktadır. Isıl işlem sırasında geniş bir aralıktaki kuvvet (0-1400N) uygulanabilmektedir. Test elemanı ise iki adet yüksek korozyon direncine sahip (Crofer22APU) metalik interkonnektör, anot ve katot tarafı için iki adet cam seramik sızdırmazlık numunesi ve 16cm² (4 cm x 4 cm) aktif alana sahip elektrolit destekli (Scandia doped zirconia (ScSZ), Nickel Oxide (NiO) and lanthanum strontium manganite (LSM)) KOYP hücresinden oluşmaktadır. Bütün bileŐenler Şekil 2.2 de görüldüğü gibi bir araya getirilmiŐtir.

İki farklı gaz türü (azot ve hava) birinci bölgede yanan organik bileşenleri uzaklaŐtırmak için kullanılmaktadır. Sisteme N₂ gazı ticari olarak satılan azot tankından sağlanırken, hava 250lt hacme sahip hava kompresöründen sağlanmaktadır. Hava kompresöründen gelen hava ayrıca yağ ve nem filtresinden geçerek sisteme girmektedir. İnterkonnektör gaz boruları taşıyıcı gazların giriŐi, yanan atık gazların çıkıŐı için kullanılmaktadır. Birinci bölge süresince farklı debiler (100 ml·dk⁻¹ - 1000 ml·dk⁻¹) test edilmiştir. Hiçbir organik bileŐenin kalmadığı 600  C den sonra gaz akıŐı kapatılmıŐtır.

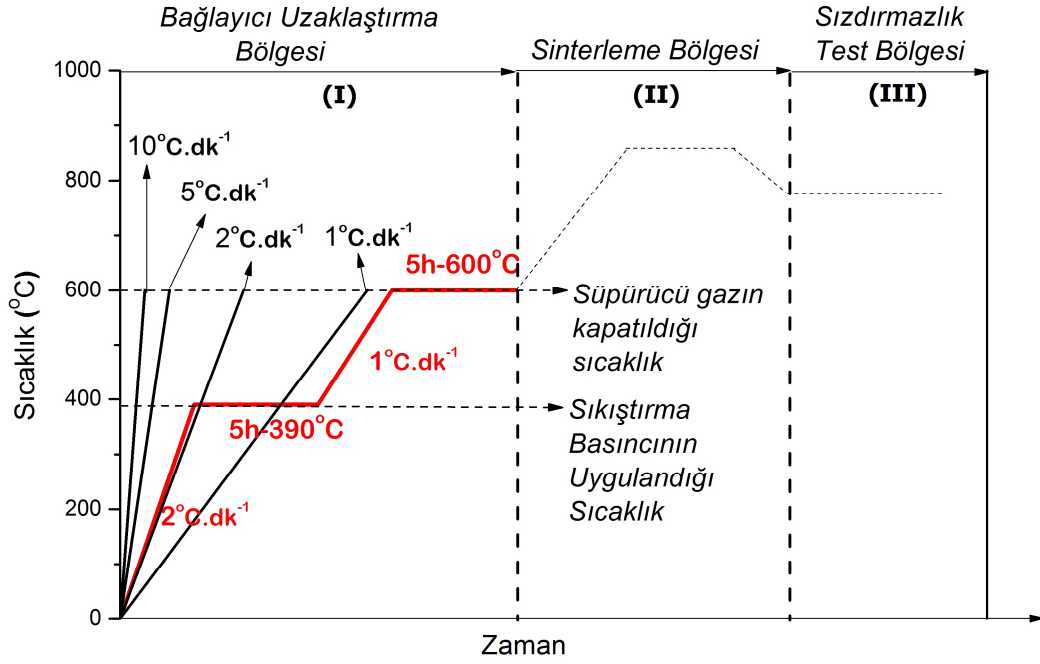


Şekil 2.2. KOYP test elemanı ve test düzeneği

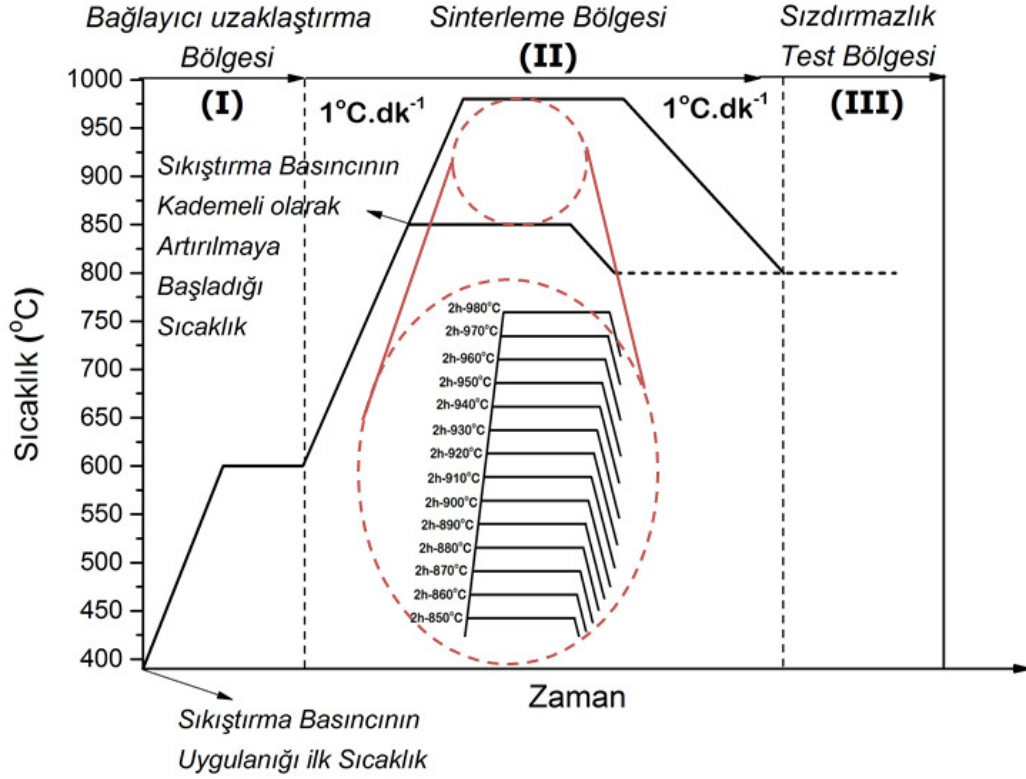
2.3 Isıtma Programı

Cam seramik malzemelerde sızdırmazlık üç aşamalı bir ısıl işlem den geçerek sağlanmıştır. Birinci aşama (oda sıcaklığı - 600 °C) katkı maddelerini uzaklaştırma aşaması, ikinci aşama (600 °C - 860 °C - 800 °C) sinterleme aşaması ve üçüncü aşama (800 °C) sızdırmazlık performans test aşamasıdır. Sızdırmazlık işlemi sırasında uygulanan ısıtma programları Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 de görülmektedir. Cam seramik numuneler (aynı boyutlarda ve aynı yöntemlerle üretilen) birinci aşamada (Şekil 2.3) farklı ısıtma hızlarında (1 °C·min⁻¹, 2 °C·min⁻¹, 5 °C·min⁻¹, 10 °C·min⁻¹) test edilmiştir. Ayrıca organik katkı maddelerinin üretici firması tarafından verilen termogravimetrik (TGA) analizi dikkate alınarak bazı önemli sıcaklıklarda (390 °C ve 600 °C) bekleme süreleri belirlenmiştir.

İkinci ısıl işlem aşamasında ise (Şekil 2.4) cam seramik numuneler oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (850 °C-980 °C) test edilmiştir. Birinci aşamadan ikinci aşamaya ısıtma oranı ve ikinci aşamada üçüncü aşamaya soğuma oranı 1 °C·min⁻¹ olarak belirlenmiştir.



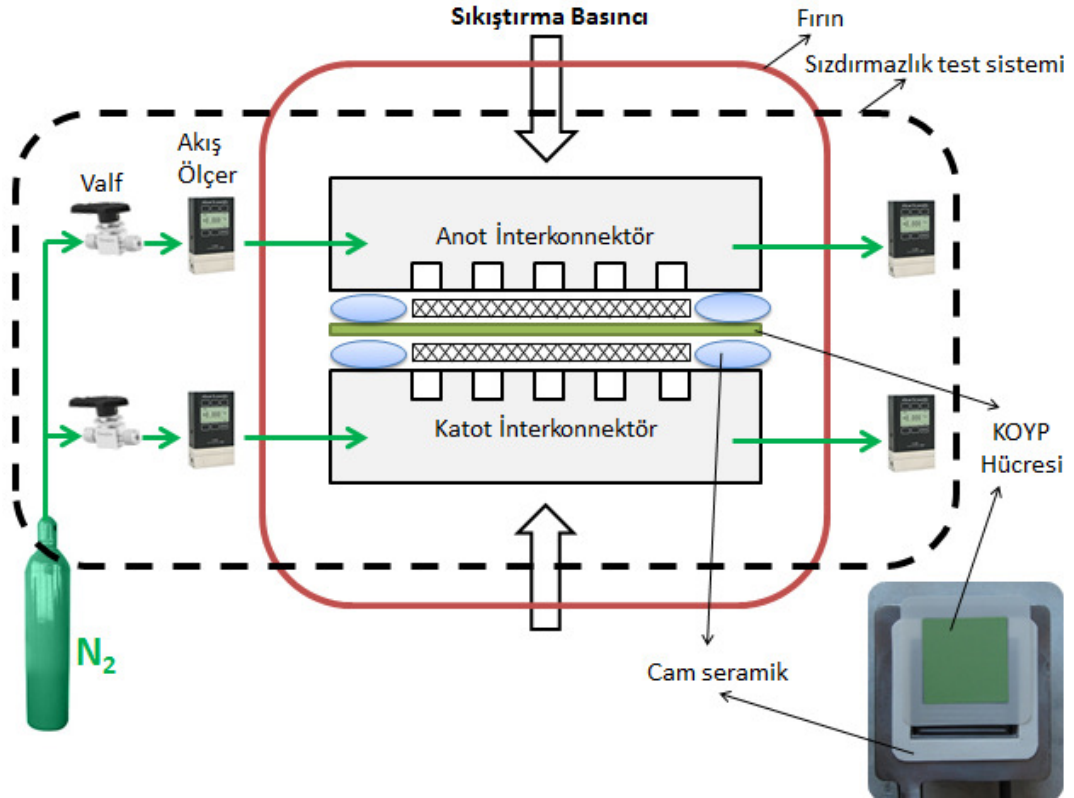
Şekil 2.3. Bağlayıcı uzaklaştırma aşaması için (I. Bölge) ısıtma programı



Şekil 2.4. Cam seramik sinterleme aşaması için (II. Bölge) ısıtma programı

2.4 Sızdırmazlık Test Düzenği

İlk iki aşama sonunda sızdırmazlık işlemlerinde geçen cam seramik numuneler üçüncü aşamada (800 °C) sızdırmazlık testinden geçirilmiştir. Sızdırmazlık ölçümlerinde yüksek hassasiyete ($0.1 \text{ ml} \cdot \text{dk}^{-1}$) sahip iki adet debimetre (kütleli madde geçiş debisi) kullanılmıştır. Debimetreler $0.1 \text{ ml} \cdot \text{dk}^{-1}$ seviyesinde bir debiyi ölçebilecek kabiliyettedirler. Sızdırmazlık test sisteminin mantığı hücreye giren ve çıkan gaz debileri arasındaki farkın ölçülmesine dayanmaktadır. Bütün sızdırmazlık testlerinde $100 \text{ ml} \cdot \text{dk}^{-1}$ debisinde inert N_2 gazı kullanılmıştır. KOYP hücresinin girişine uygulanan gaz debisi ile KOYP hücresinin çıkışındaki gaz debisi aynı anda ölçülerek giren ve çıkan debileri arasında fark olup olmadığına bakılmıştır. Giriş ve çıkış debileri arasındaki fark KOYP hücresinde meydana gelen sızıntı miktarını göstermektedir. Sızdırmazlık testleri anot ve katot tarafları için ayrı ayrı yapılmıştır. Sızdırmazlık test düzeni Şekil 2.5 de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Sızdırmazlık test düzeni

BÖLÜM III

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Bağlayıcı Uzaklaştırma Aşamasının Sızdırmazlık Üzerine Etkileri (I. Bölge)

Cam seramik sızdırmazlık elemanları şerit döküm yöntemiyle seramik yapraklar şeklinde üretilmektedir. Üretim sırasında seramik yaprakların düzgün ve kaliteli olabilmesi için seramik tozlar uzun zincirli kimyasal yapıya sahip olan polimerler ile karıştırılmaktadır. Pişirme aşamasında polimer malzemeler yanarak karbon dioksit ve türevleri şeklinde atık gazlara dönüşmektedirler. Açığa çıkan bu gazlar iyi bir sızdırmazlık için güvenli bir şekilde sızdırmazlık bölgesinden uzaklaştırılmalıdır. Sızdırmazlık bölgesinde uzaklaştırılmayan atık gazlar bu bölgede birikerek bölgesel basınç oluşumlarına neden olmaktadır. Söz konusu bölgelerde oluşan basınç seramik tozlarının bütünlüğüne zarar vermektedir. Oluşan bölgesel basınçlanmalar en nihayetinde gözenekli ağ yapısını bozarak geniş boşluklar meydana getirmektedir. Bu durum cam seramik tozlarının sinterlenmesini engellemektedir. Yanma sonucu açığa çıkan atık gazlar sadece cam seramik malzemenin gözenekli ağ yapısından uzaklaşabilir. Buradaki gözenekli ağ yapısı ise toz yüklemesi, toz morfolojisi ve organik bileşiklerin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Oluşan atık gazların gözenekli ağ yapısından güvenli ve kontrollü bir şekilde uzaklaşması birçok parametreye bağlıdır. Bu çalışmada söz konusu parametreler; ısıtma oranı, toz yükleme oranı, süpürücü gaz cinsi, sıkıştırma basıncının etkileri incelenmiştir.

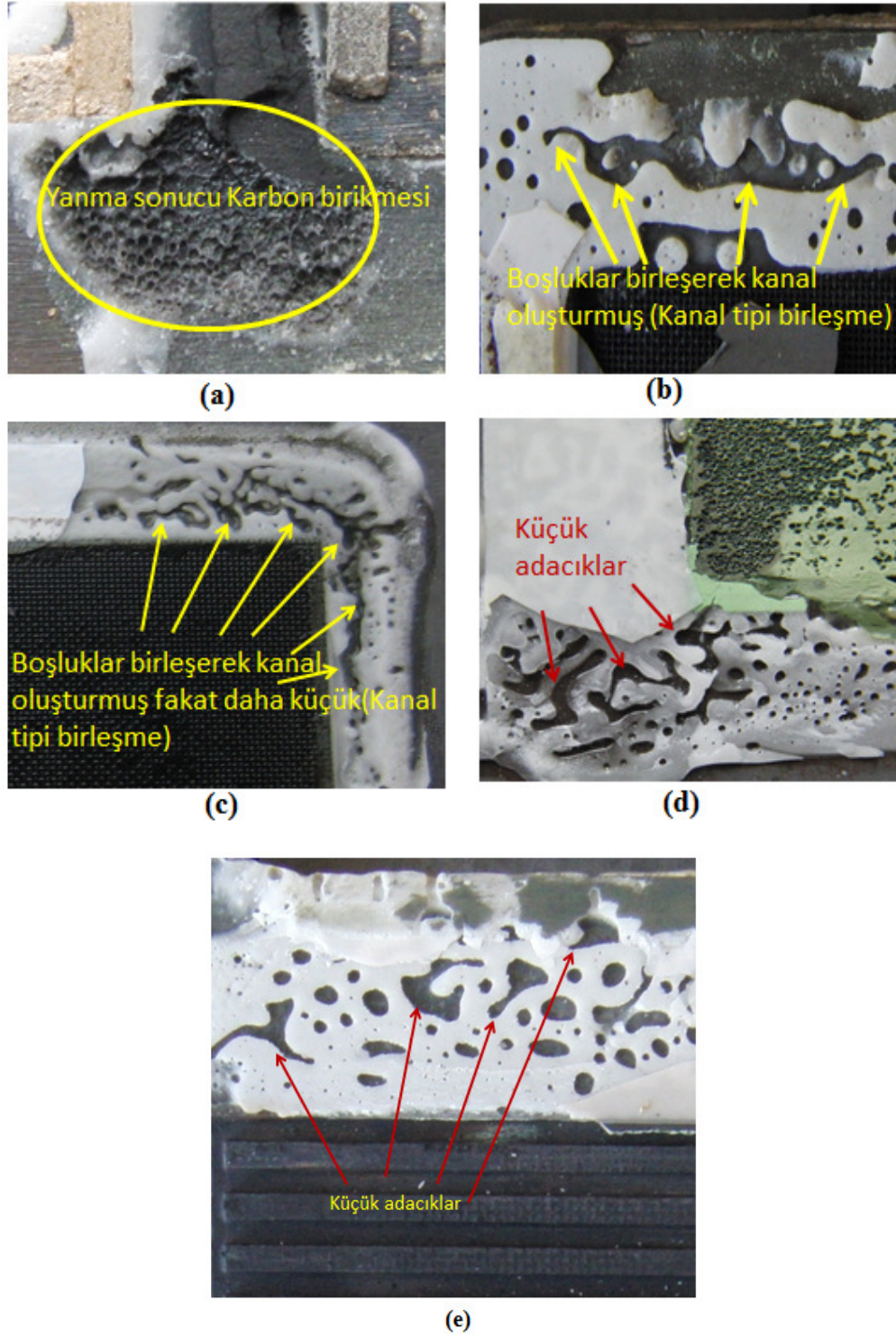
3.1.1 Isıtma hızlarının etkisi

Cam seramik işlemleri esnasında şekil verme ve çalışabilirlik için eklenen maddelerin uzaklaştırılmasında en önemli parametre ısıtma hızıdır. Isıtma hızı değiştirilerek organik bileşik yanma hızı ile atık gaz oluşumunun hızı kontrol altına almak mümkün olabilmektedir. Böylece güvenli bir uzaklaşma sağlanabilmektedir. Bu çalışmada farklı ısıtma hızlarının ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sızdırmazlığa etkisi incelenmiştir. Isıtma hızlarının cam seramik malzemenin bağlantı yapısına etkisi Şekil 3.1’ de gösterilmektedir. $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısıtma oranının (Şekil 3.1(a)) hızlı bir ısıtma olduğu bazı sızdırmazlık bölgelerinde görülen bölgesel yanmalardan (karbon birikimi)

açıkça anlaşılmaktadır. Söz konusu bölgelerde cam seramik tozlar birbirleri ile bağlantıyı sağlayamadıkları için bu bölgelerde sızıntılar meydana gelmiştir. Dolayısıyla bu durum kabul edilemez bir sızdırmazlık performansına neden olmuştur. Sızdırmazlık bölgelerindeki karbon birikimine (yanmalara) bu bölgelerdeki bağların kopması ve yanan gazları uzaklaştırabilecek seviyede yeterli hava beslenememesinin neden olduğu düşünülmektedir. Isıtma oranlarına bağlı olarak ölçülen kaçak oranları Tablo 3.1’de özetlenmiştir. Tabloya göre yüksek ısıtma oranlarında yüksek kaçak oranları elde edilirken düşük ısıtma oranlarında daha düşük kaçak oranları elde edildiği görülmektedir. $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Şekil 3.1(b)) ısıtma oranında cam seramik tozları daha geniş bir bölgede iyi bir yapışma sağladığı buna bağlı olarak bir sızdırmazlığın daha iyi sağlandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte yanmış atık gazlar sistemden ayrılırken geniş boşluklar bırakmakta buna bağlı olarak da düşük sızdırmazlık performansları elde edilmektedir. Cam seramik partikülleri arasındaki geniş boşluklar cam seramik partiküllerin sinterlenmesini engellemekte ve birbirlerine yapışma oranını düşürmektedir. Bu durum Şekil 3.1c-d’ de açıkça görülmektedir. Isıtma oranı düştükçe boşluk oluşumunda belirgin düşüş gözlemlenmektedir. Boşluk oluşumunun düşmesi sistemde meydana gelen sızma oranlarını da düşürmektedir. Sızma oranı, ısıtma oranını $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ’den $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ’e düşürüldüğünde $46.3\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ’den $15.8\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ gibi bir değere düşmüştür. Elde edilen sonuçlara göre bir sonraki aşamada daha iyi sonuç elde edebilmek için ısıtma programı iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada oda sıcaklığından $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısıtma oranı ile (çok fazla organik bileşik yanmadığı için) ikinci aşamada ise $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye (kritik sıcaklıklarda) $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısıtma oranı kullanılmıştır. $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de ayrıca 2 saat kadar beklenerek bu sıcaklıkta yanan katkı maddelerinin hepsinin uzaklaşması sağlanmıştır. Bu iki aşamalı ısıtma programı hem prosesi hızlandırmış hem de sızdırmazlığın iyileşmesine ($11.4\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ sızma oranı) katkı sağlamış olduğu tespit edilmiştir. Fakat uygulanan iki aşamalı ısıtma programında bile kabul edilebilir bir sızdırmazlık sağlanamamıştır. Buradan sızdırmazlığı etkileyen parametre sadece ısıtma oranı olmadığı anlaşılmaktadır. Bu yüzden diğer parametrelerin optimizasyonu için çalışmalar devam ettirilmiştir.

Çizelge 3.1. Isıtma hızı sızma oranlarına etkisi ve deneysel gözlemler (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve 80 (%ağırlık) toz yükleme)

<i>Deney No:</i>	<i>Isıtma hızı</i>	<i>Sızdırmazlık Kalitesi</i>	<i>Sızdırma Oranı (ml·dk⁻¹)</i>
1	10°C·dk ⁻¹	Karbon Birikmesi	46.3
2	5 °C·dk ⁻¹	Katkı maddeleri uzaklaşırken meydana gelen boşluklar birleşerek kanal oluşturmuş (Kanal tipi birleşme)	42.1
3	2 °C·dk ⁻¹	Katkı maddeleri uzaklaşırken meydana gelen boşluklar birleşerek kanal oluşturmuş fakat daha küçük (Kanal tipi birleşme)	19.3
4	1 °C·dk ⁻¹	Katkı maddeleri uzaklaşırken meydana gelen boşluklar birleşerek adacıklar oluşturmuş	15.8
5	2 °C·dk ⁻¹ +1 °C·dk ⁻¹	Daha küçük adacık oluşumu	11.4



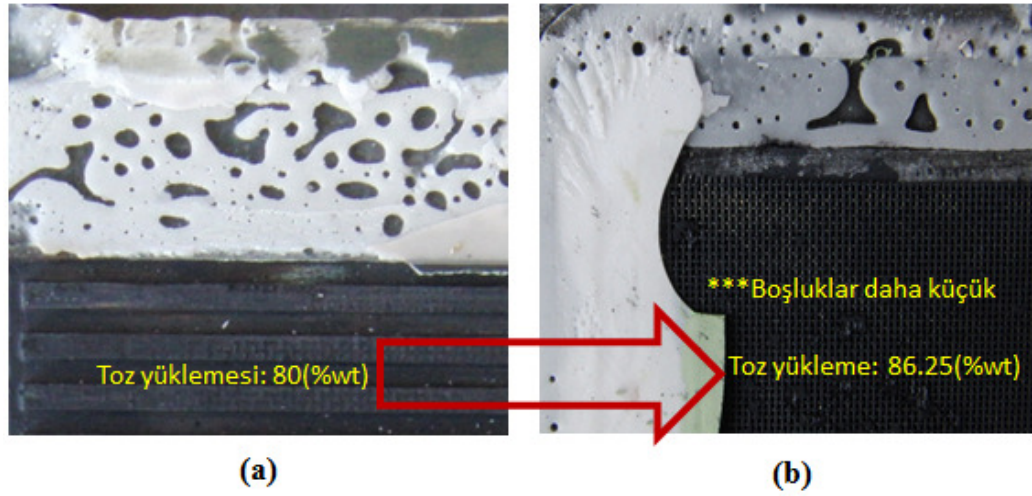
Şekil 3.1 Sızdırmazlık bölgelerinin deney sonrası makro yapısı (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve 80 (%ağırlık) toz yükleme) (a) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (d) $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, (e) ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

3.1.2 Toz yükleme oranı etkisi

Düzlemsel KOYP'de kullanılan cam seramik sızdırmazlık elemanları çeşitli seramik yöntemlerle üretilebilmektedir. Şerit döküm yöntemi ile istenilen geometrilere ve oldukça hassas kalınlıklarda cam seramik şeritler üretilebilmek mümkündür. Fakat Şerit döküm yöntemiyle üretim yapılırken kaliteli cam seramik şeritler elde edebilmek için, başlangıç cam seramik tozları bağlayıcı, plastikleştirici, çözücü ve ayrıştırıcı gibi katkı maddeleri karıştırılmalıdır. Bu karıştırma işlemi genel olarak toz yüklemesi olarak adlandırılmaktadır. Toz yüklemesi üretilen şerit içerisindeki toplam organik katkı maddesi ile seramik tozlarının oranını temsil etmektedir. Bu bölümde optimize edilen ısıtma hızı ($2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) kullanılarak toz yüklemesinin etkisi karışım içerisindeki bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarını değiştirilerek incelenmiştir. Tablo 3.2 farklı toz yüklemeleri ve buna bağlı olarak değişen şerit döküm kalitesi ve KOYP hücresinde meydana gelen sızıntıları özetlemektedir. Organik katkı maddelerinin kütle oranı %20 seviyesinden %13 seviyesine kadar düşürülmüştür. Ancak %13 ve daha aşağıda bir değerde şerit döküm yöntemi ile kaliteli (işlenebilir) cam seramik şeritler üretilememiştir. Bununla birlikte organik katkı maddelerinin kütle oranlarının düşürülmesi KOYP hücresindeki kaçakları engelleyerek sızdırmazlık kalitesini artırdığı tespit edilmiştir. Ancak minimum organik oranda (%13.75) ölçülen $10.4 \text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ sızma oranı hala kabul edilebilir bir sızdırmazlık değeri değildir. Şekil 3.2'de toz yüklemesindeki değişimin cam seramik sızdırmazlık yapısındaki etkisi açıkça görülmektedir. Sızdırmazlık yapısında oluşan boşlukların boyutları oldukça küçülmüş (Şekil 3.2(b)) fakat tamamen engellenememiştir. Bu da hücrede meydana gelen sızıntıları açıklamaktadır.

Çizelge 3.2 Toz yüklemenin sızdırmazlığa etkisi ve deneysel gözlemler (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısıtma hızı)

<i>Deney</i>	<i>Toz Yükleme (%Ağırlık)</i>	<i>Şerit Döküm Kalitesi</i>	<i>Sızdırmazlık Kalitesi</i>	<i>Sızdırma Oranı($\text{ml}\cdot\text{dk}^{-1}$)</i>
1	80	✓	x	15.4
2	81.25	✓	x	14.3
3	82	✓	x	12.7
4	82.5	✓	x	12.2
5	85	✓	✓	11.9
6	86.25	✓	✓	10.4
7	87	x	-	-



Şekil 3.2. Toz yüklemenin sızdırmazlığa etkisi (yük yok, taşıyıcı gaz yok ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı) (a) 80 (%ağırlık) toz yükleme (b) 86.25 (%ağırlık) toz yükleme

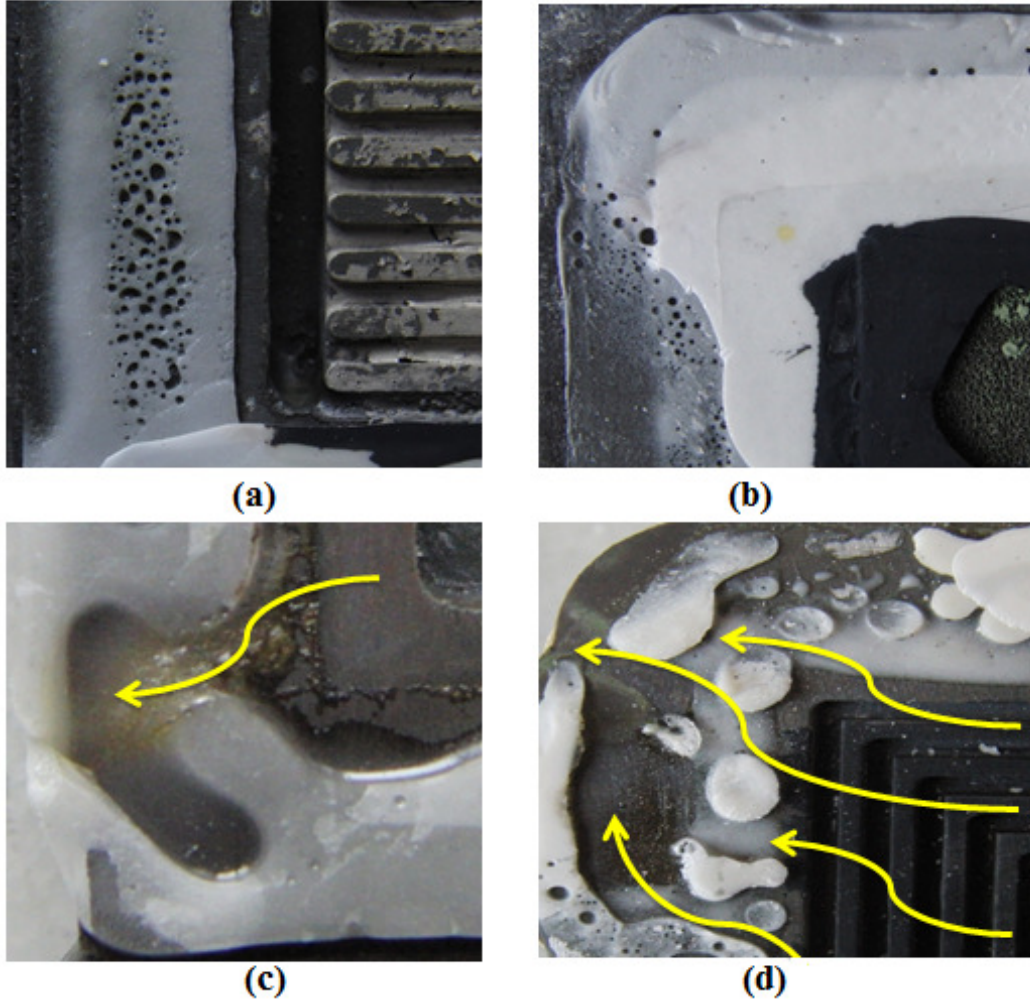
Çizelge 3.3. Taşıyıcı gazın sızdırmazlık kalitesine ve sızma oranlarına etkisi (yük yok, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı)

<i>Deney No</i>	<i>N₂</i>		<i>Hava</i>		
	<i>Akış Oranı (ml·dk⁻¹)</i>	<i>Sızdırmazlık Kalitesi</i>	<i>Sızma Oranı (ml·dk⁻¹)</i>	<i>Sızdırmazlık Kalitesi</i>	<i>Sızma Oranı (ml·dk⁻¹)</i>
1	<100	Belirleyici bir etki yok	10.5	Belirleyici bir etki yok	9.4
2	200	(1)'den daha iyi fakat yeterli değil	5.2	(1)'den daha iyi fakat yeterli değil	2.5
3	300	(2) ile benzer sonuç	3.9	Çok küçük boşluk oluşumu	<0.1
4	500	Boşluklar (3)'den daha küçük	<0.1	Boşluk oluşumu yok	<0.1
5	700	Cam tozları taşınmış	18.2	Cam tozları taşınmış	21.1
6	1000<	Ciddi cam tozu taşınımı	43.1	Ciddi cam tozu taşınımı	45.8

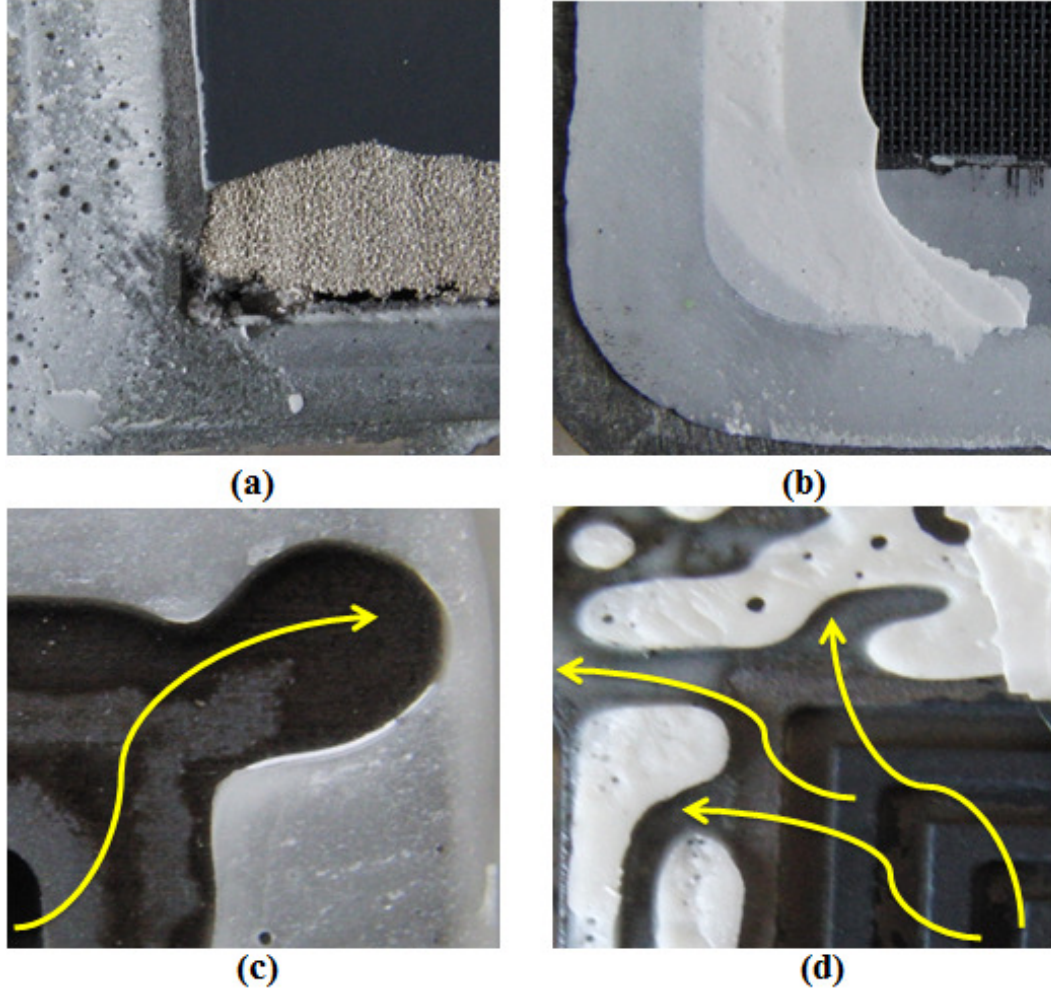
3.1.3 Taşıyıcı gaz etkisi

Cam seramik yapısındaki bütünlüğünün bozulmaması ve bölgesel basınç oluşumunun engellenmesi için reaksiyon sonucu yanan atık gazların hızlı bir şekilde sızdırmazlık bölgesinde uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bunun için de taşıyıcı bir gaza ihtiyaç duyulmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan N₂, hava ve bu gazların farklı debileri (100 ml·dk⁻¹-1000 ml·dk⁻¹ aralığında değişen) test edilmiştir. Azot gazı katot tarafında korozyon oluşumunun engellemesi için seçilmiştir. Fakat organik bileşikler hava ortamında iken doğrudan bir yanma reaksiyonu gerçekleşmekte iken azot ortamında ısı ayrışma-bozulma gerçekleşmektedir. Şekil 3.3'de azot taşıyıcı gazının debilerindeki değişimin (100 ml·dk⁻¹ – 1000 ml·dk⁻¹) sızdırmazlık yüzeyindeki etkisi görülmektedir. Buradan sızdırmazlık yüzeylerinin orta kısımlarında yanan gazların uzaklaştırılmamasından kaynaklanan küçük boşlukların oluşumu gözlemlenmiştir. Boşlukların şeklinden yanan gazların bu bölgelerde biriktiği ve cam seramik partikülleri iterek boşluk oluşturduğu anlaşılmaktadır. Taşıyıcı gaz debisi artırıldığında boşluk oluşumu ve kaçak oranı azalmakta ve sızdırmazlık performansı başarılı sonuçlar vermektedir. 500 ml·dk⁻¹ taşıyıcı gaz debisinde neredeyse hiç boşluk oluşumu

gözlemlenmezken sızdırmazlık performansının ise kaçak belirleme limitinin altında ($0.1 \text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$) olduğu tespit edilmiştir. Bu değer KOYP için yağınları için kabul edilebilir bir sızdırmazlık değeridir. Gaz debisi daha da artırıldığında ($700 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} - 1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) yüksek gaz debisi cam seramik partiküllerini sürükleyerek ciddi kaçakların olduğu yollar oluşturduğu görülmektedir (şekil 3.3(c-d)). Aynı deneyler taşıyıcı gaz hava seçilerek tekrarlanmıştır. Deneylerden elde edilen görüntüler şekil 3.4'de temsil edilmektedir. Azot deneylerinde elde edilen sonuçlara benzer sızdırmazlık yapıları hava ile yapılan deneylerde de görülmektedir. Fakat daha düşük gaz debilerinde hava taşıyıcı gazının azot taşıyıcı gazına göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Kabul edilebilir sızdırmazlığın (kaçak belirleme limitinin altında) $500 \text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ den daha düşük bir değerde $200 \text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ gaz debisinde elde edilebildiği görülmüştür. Ayrıca sızdırmazlık bölgelerinde neredeyse hiç boşluk oluşmaması bir diğer dikkat çeken sonuçtur. Bütün durumlar göz önüne alınarak sızdırmazlık sonuçları ve deneylerden elde edilen başlıca gözlemler Tablo 3.3'de özetlenmektedir.



Şekil 3.3. Taşıyıcı gaz debisinin (n_2) sızdırmazlığa etkisi (yük yok, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}+1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme), (a) $200\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1} - 300\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $500\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $700\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ (d) $1000\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$



Şekil 3.4. Taşıyıcı gaz debisinin (hava) sızdırmazlığa etkisi (yük yok, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme), (a) $300\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (b) $500\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$, (c) $700\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ (d) $1000\text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$

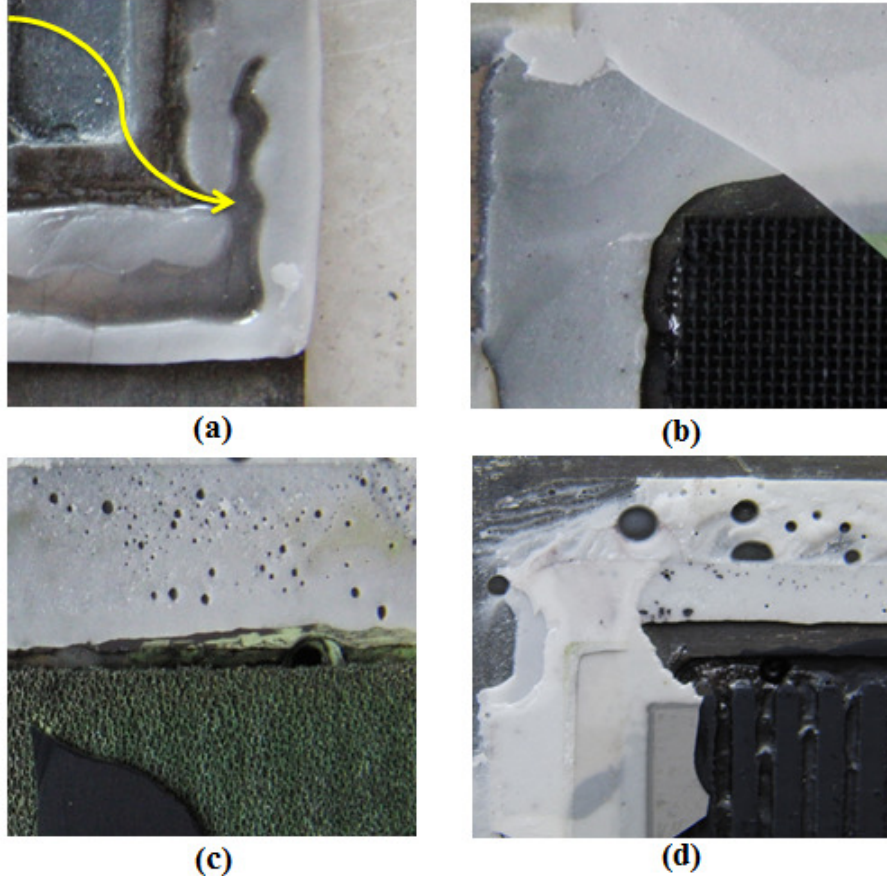
3.1.4 Sıkıştırma basıncının etkisi

İyi bir sızdırmazlık için optimize edilmesi gereken bir diğer parametre sıkıştırma basıncıdır. Isıl işlem sırasında seramik yapının içerisinde bulunan organik bağlayıcılar sistemden uzaklaşırken (I. Bölge) ve uzaklaştıktan sonra (II. Bölge) cam seramik partikülleri bir arada tutacak, sızdırmazlık sisteminin bütünlüğünü sağlayacak bir kuvvete ihtiyaç duyulmaktadır. Isıtma programının I. Bölgesinde cam seramik partiküller yanan ve uzaklaşan gazların itme kuvveti etkisi altında olmaktadır. Uygulanan sıkıştırma kuvveti cam seramik partiküllerin sürüklenerek sızdırmazlık

bölgesinden uzaklaşmasını engellemektedir. Isıtma programının II. Bölgesi sinterleme bölgesi olup bu bölgede cam seramik seramik tozları büzülerek hacimce küçülmektedir. Sıkıştırma kuvveti bu bölgede partiküller arasında boşluk kalmadan iyi bir sinterlemeye yardımcı olmaktadır. Bu nedenle hücrenin üzerine uygulanan bir dizi sıkıştırma basıncının sızdırmazlığa etkisi incelenmiştir. Yapılan denemeler ve bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.4'te özetlenmiştir. Hücre üzerine uygulanan kuvvet 0-400N aralığında değişmektedir. Üzerine basınç uygulanmayan veya çok az basınç uygulanan hücrelerde yanan gazların ve taşıyıcı gazların sızdırmazlık bölgesinde cam seramik tozları iterek kanallar oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.4a). Sistemde ölçülen sızma oranı bu durumu açıklar niteliktedir. 200N sıkıştırma basıncından itibaren ise sızma oranları sızdırmazlık test sistemi ile ölçülemeyecek değerin altına ($0.1 \text{ ml}\cdot\text{dk}^{-1}$) düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 3.4'tede görüldüğü gibi uygulanan sıkıştırma basıncı cam seramik tozlarının yer değiştirmesine izin vermeyerek iyi bir sızdırmazlık sağlamalarına katkı sağlamıştır. Fakat uygulanan kuvvetin çok fazla olması yanan gazların kolay uzaklaşmasını engellediği tespit edilmiştir. Şekil 3.4c-d görüldüğü gibi sızdırmazlık bölgesinde sıkışan gaz bulunduğu yerde boşluklar meydana getirmektedir. Sıkıştırma basıncı arttıkça meydana gelen boşluklarının boyutu da büyümektedir. Bu nedenle 200N sıkıştırma kuvvetinin iyi bir sızdırmazlık için ideal bir basınç olduğu öngörülmüştür.

Çizelge 3.4. Sıkıştırma basıncının sızdırmazlığa etkisi ve deneysel gözlemler (500 $\text{ml}\cdot\text{dk}^{-1}$ hava, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1} + 1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı)

Deney	Yük(N)	Sızma Oranı ($\text{ml}\cdot\text{dk}^{-1}$)	Sızdırmazlık Kalitesi
1	Yük yok	17.4	Tozları bir arada tutmak için yeterli değil
2	150	3.6	Tozları bir arada tutmak için yeterli değil
3	200	<0.1	En iyi sonuç (optimum yük)
4	300	<0.1	Yanan gazlar güvenli bir uzaklaşma için bir yol bulamıyor küçük boşluk oluşumu
5	400	<0.1	Yanan gazlar güvenli bir uzaklaşma için bir yol bulamıyor-daha büyük boşluk oluşumu



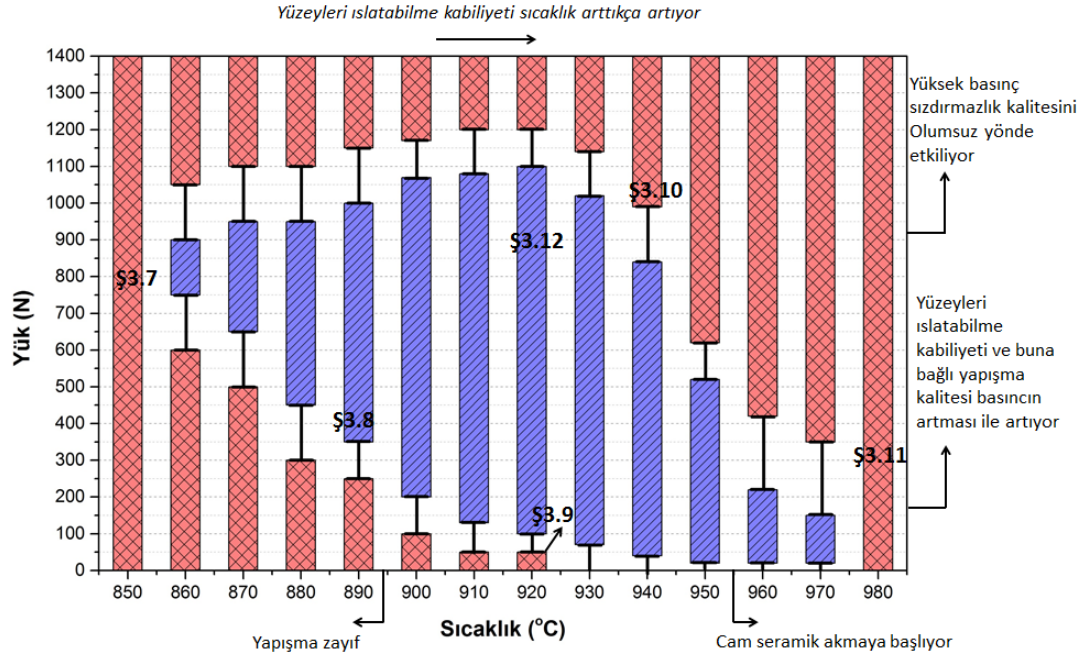
Şekil 3.5. Sıkıştırma basıncının sızdırmazlığa etkisi (500 ml·dk⁻¹ hava, 86.25 (%ağırlık) toz yükleme ve 2 °c·dk⁻¹ + 1 °c·dk⁻¹ ısıtma hızı) (a) yük yok, (b) 200 n, (c) 300 n, (d) 400 n

3.2 Cam Seramik Malzemesi Sinterleme Aşamasının Sızdırmazlık Üzerinde Etkileri (II. Bölge)

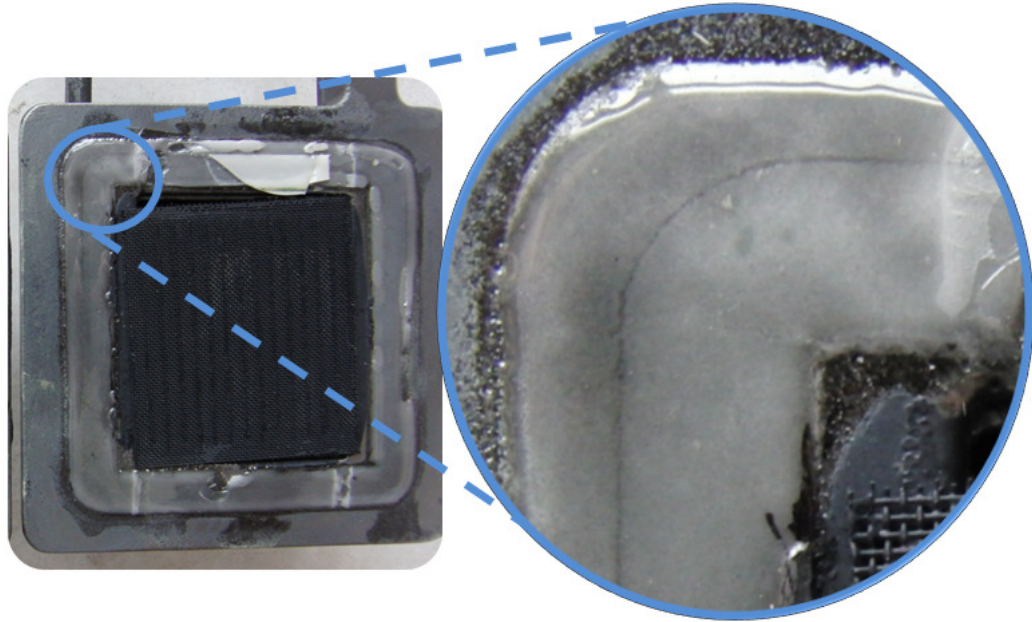
3.2.1 Sıcaklık ve sıkıştırma yükünün etkisi

Cam seramik sızdırmazlık malzemelerinin kullanıldığı KOYP yığınlarında iyi bir sızdırmazlık sağlanabilmesi için uygun ısıl işlemlerin seçilmesi gerekmektedir. Isıl işlemler iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama katkı maddelerinin uzaklaştırıldığı bölge (I.Bölge), ikinci aşama ise Sinterleme bölgesidir (II.Bölge). Bu bölümde sinterleme bölgesindeki işlem koşulları araştırılmış sızdırmazlığa etki eden parametreler belirlenmiştir. Sinterleme bölgesinde cam seramik malzemelerin sızdırmazlığına etki eden en önemli iki parametre basınç ve sıcaklıktır. Basınç ve sıcaklıktaki değişimler cam seramik malzemenin farklı fiziksel davranışlar sergilemesine neden olmakta ve sızdırmazlık sonuçlarına doğrudan etki etmektedir. Bu nedenle cam seramik sızdırmazlık numuneleri sinterleme bölgesinde geniş bir sıcaklık (850°C - 980°C) ve sıkıştırma yükü (0-1400N) altında incelenmiş uygun değerler optimize edilmiştir. Şekil 4.1'de 1mm kalınlığındaki cam seramik sızdırmazlık numunelerinin sızdırmazlık sonuçları özetlenmiştir. Sızdırmazlık performansları sızdırmazlık test düzeneğinin ölçebileceği değer (0.1ml·dk⁻¹) altında ise başarılı, bu değer üzerinde ise başarısız olarak tayin edilmiştir. Kırmızı çapraz taranmış sütunlar başarısız sızdırmazlığı temsil ederken mavi düz taranmış sütunlar kabul edilebilir sızdırmazlığı temsil etmektedir. Bu sütunlar arasındaki boşluk ise hatayı göstermektedir. Hata bölgelerinde elde edilen sızdırmazlık sonuçlarında tekrarlanabilirlik bulunmamaktadır.

Elde edilen sızdırmazlık sonuçlarına göre düşük sıcaklıklarda ve düşük sıkıştırma kuvvetleri altında test edilen cam seramik numuneler yüzeylere (elektrolit ve interkonnektör) tutunamadıkları dolayısıyla iyi bir sızdırmazlık sağlayamadıkları görülmüştür. 850°C sıcaklıkta bütün sıkıştırma kuvvetlerinde sızdırmazlık başarısız olmuştur. Söz konusu sıcaklıkta sızdırmazlık sıkıştırma yükünden bağımsız olup tamamen sıcaklık ile ilişkilidir. 850°C sıcaklık, cam seramik malzemenin yüzeylere tutunup yapışması için yeterli gelmemektedir. 850°C sıcaklık ve 800N kuvvet altında test edilen cam seramik numunesin deney sonu görünümü (Şekil



Şekil 3.6. Sıcaklık ve sıkıştırma yükünün cam seramik sızdırmazlık performansına etkisi

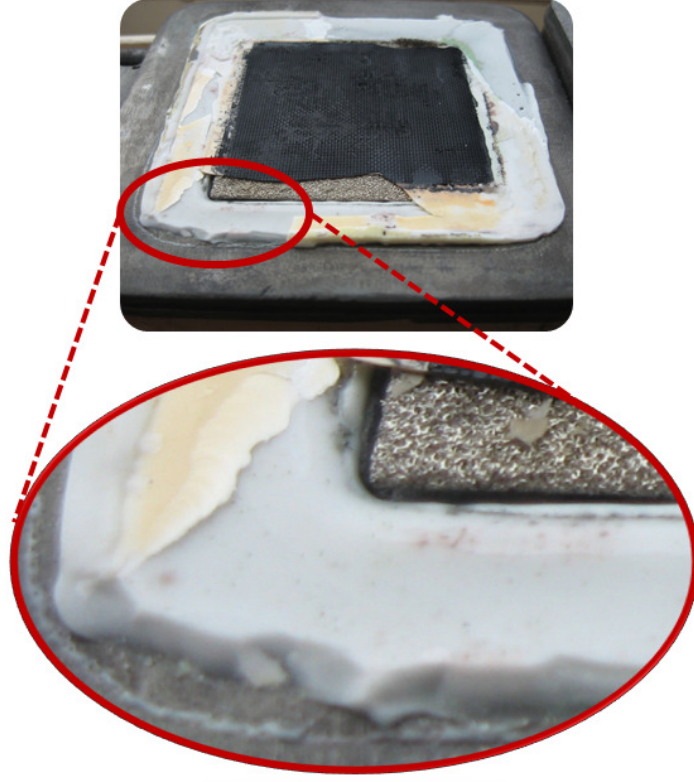


Şekil 3.7. 850°C sıcaklık ve 800N yük altında deney sonu görünümü

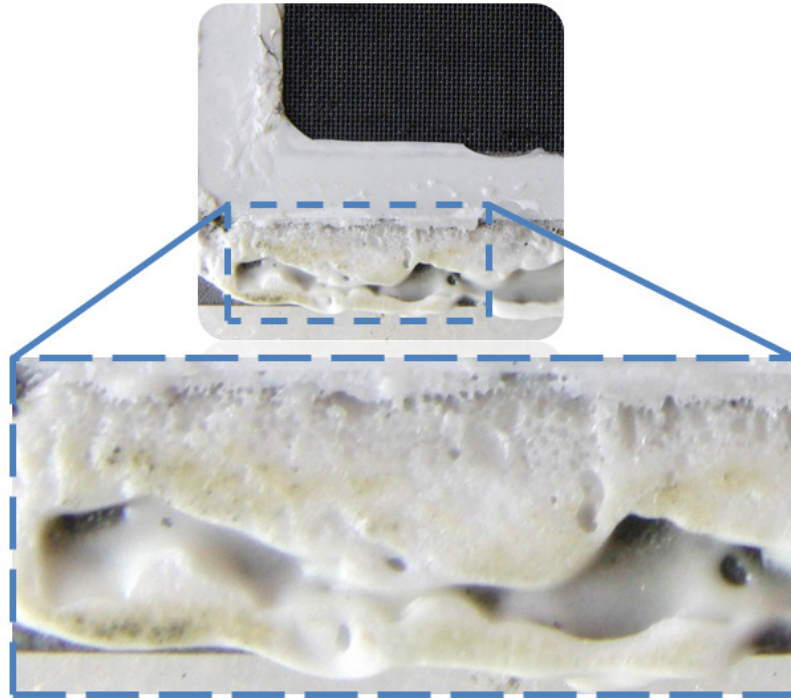
4.2) bu durumu çok iyi açıklamaktadır. Şekilde cam seramik numunesinin kristalleşmeden saydam camsı fazda kaldığı görülmektedir. Cam seramik numunelerin 860 °C'den itibaren sızdırmazlık sağlayabildiği görülmektedir. Bu durum cam seramik malzemenin belirli bir sıcaklıktan sonra sızdırmazlık yüzeylerine tutunabilme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Fakat dikkat edilmesi gereken önemli nokta basıncın etkisidir. 860 °C sıcaklıkta yeterli bir sıkıştırma yükü sağlanmadığı zaman, sızdırmazlık yine sağlanamamaktadır. 860 °C de sızdırmazlık 750N sıkıştırma basıncına kadar başarısız yada tekrarlanabilir sonuçlar vermemektedir. 750N'dan itibaren sızdırmazlık sağlanabilmiştir. Bu durum cam malzemenin yüzeyleri ıslatması ve kuvvetli bir bağ yapmasında basıncın önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte uygulanan sıkıştırma kuvvetinin her zaman sızdırmazlıkta olumlu bir etkisi olmamaktadır. Şekilde 1050N itibaren sızdırmazlığın yine başarısız olduğunu görülmektedir. Fakat buradaki kaçaklar dışarıya doğru değil içerde gazların birbirine karışması şeklinde görülmektedir. Uygulanan aşırı basınç KOYP hücresinde kırılmalara yol açmaktadır. Bu da reaktant gazların kontrolsüz bir şekilde birbirlerine karışmalarına neden olmaktadır. Gazların karışması katı oksit yakıt pillerinde de sistem verimini ve performansını düşüreceğinden istenmeyen bir durumdur. Benzer sonuçları 860c, 870 °C 880 °C ve 890 °C de görmek mümkün olmaktadır. Söz konusu sıcaklıklarda, sıcaklığın artması cam seramik malzemenin yüzeylere daha iyi tutunmasını sağlamaktadır. Artan sıcaklıkla daha düşük sıkıştırma kuvvetlerinde sızdırmazlık sağlanabilmektedir. Sızdırmazlığın sağlandığı 890 °C'de ve 400N sıkıştırma kuvveti etkisi altındaki numunenin deney sonu görünümü Şekil 3.8'de verilmiştir. Buradan cam seramik malzemenin Kristal bir yapıya sahip olduğu yani sıcaklık artışının cam seramik üzerindeki etkisi kolayca anlaşılmaktadır. Fakat buna rağmen Cam seramiğin şeklinde çok fazla bir değişim olmaması (rijitliğini korumuş olması) sıcaklığın hala cam seramiğin yüzeylere yayılıp yüzeyleri iyi bir şekilde ıslatacak seviyede olmadığını göstermektedir. 900 °C den itibaren 910 °C, 920 °C sıcaklıklarda ise sızdırmazlığın oldukça geniş bir sıkıştırma kuvveti aralığında başarılı olduğu görülmektedir. Söz konusu sıcaklıklarda cam seramik yüzeyleri iyi bir şekilde ıslatmakta ve iyi bir yapılaşma özelliği göstermektedir. Oldukça düşük sıkıştırma kuvvetlerinde (100N) sızdırmazlığın başarılı olması bunun en büyük göstergesidir. Her ne kadar 920 °C'de sızdırmazlığın sağlanabilmesi için uygulanan sıkıştırma basıncı 100N kadar düşmüş olsa da bu basınç değerinin altındaki basınçlarda sızdırmazlık hala başarısız olmaktadır. Şekil 3.9 920 °C sıcaklık ve 50N kuvvet uygulanan deney sonrası cam seramik numunesini

göstermektedir. Buradan basıncın sızdırmazlık üzerindeki etkisi anlaşılmaktadır. Şekilde cam seramik malzeme yeterli ıslatabilirlik özelliğine sahip olduğu halde üzerine etki eden kuvvet yeterli olmadığı için bütün yüzeylere yayılamamış. Dolayısıyla yeterli sızdırmazlık başarısını gösteremediği anlaşılmaktadır.

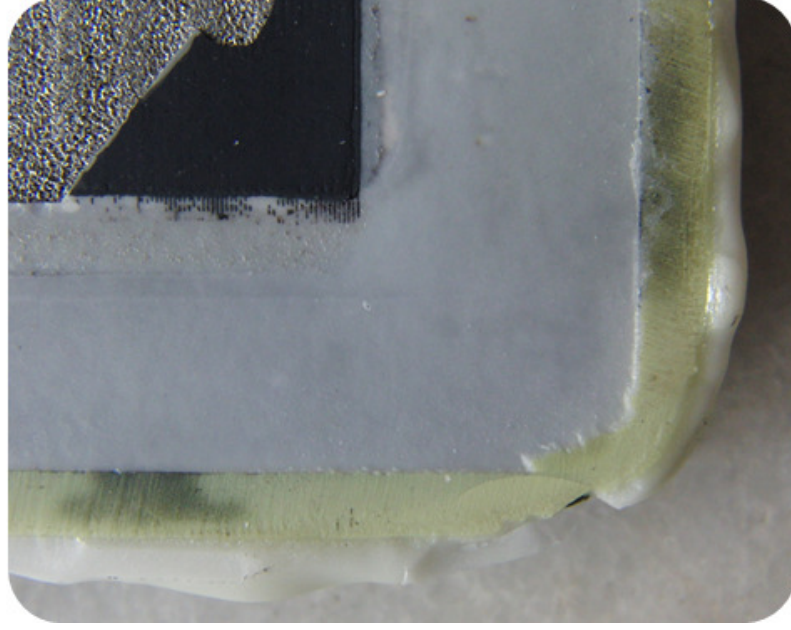
930 °C den itibaren 950 °C, 960 °C, 970 °C, ve 980 °C, sıcaklıklarında cam seramik malzeme küçük bir kuvvet etkisinde dahi deforme edilebilir bir özellikte olduğu görülmüştür. Bu nedenle sisteme bir kuvvet uygulanmadan sızdırmazlık sağlanabilmektedir. Cam seramik söz konusu sıcaklıklarda yüzeyleri çok iyi bir şekilde ıslatabildiği anlaşılmaktadır. Fakat diğer yandan yüksek sıcaklıklarda viskozite azaldığı akışkanlık arttığı için baskı kuvvetinin artması ile cam seramik çok daha kolay bir şekilde deforme olmasına yol açmakta ve sızdırmazlık performansının düşmesine neden olmaktadır. 940 °C sıcaklık ve 1000N baskı kuvveti altındaki sızdırmazlığın sağlanamadığı deney sonucu Şekil 3.10'da görülmektedir. Sıcaklığın etkisi ile iyice yumuşayan cam seramik, basıncın etkisiyle de deformasyona uğrayarak sızdırmazlık yüzeylerinden dışarı doğru aktığı görülmektedir. Dolayısıyla yüzeylerde sızdırmazlığı sağlayan yeterli malzeme kalmadığı için bu bölgelerde sızdırmazlık sağlanamamıştır. Benzer sonuçlar sıcaklığın yüksek olduğu bütün deneylerde görülmüştür. 980 °C yapılan deneylerde ise cam seramik artık tam anlamıyla akışkan hale geldiği için olduğu için tekrarlanabilir sızdırmazlık sonuçları alınamamıştır. Dolayısıyla bu sıcaklıkta sızdırmazlık başarısız olarak gösterilmiştir. Şekil 3.11 980 °C de 300N da deneysel sonucu göstermektedir. Burada cam da meydana gelen değişiklik açık bir şekilde görülmektedir. Bütün cam seramik malzemesi sistemin dışına taşmış, sızdırmazlık yüzeylerinde sadece film tabakası kalınlığında bir malzeme kaldığı görülmektedir. Bu da sızdırmazlığın tesadüfi bir şekilde sağlanmasına ve tekrarlanabilirliği yitirmesine neden olmaktadır.



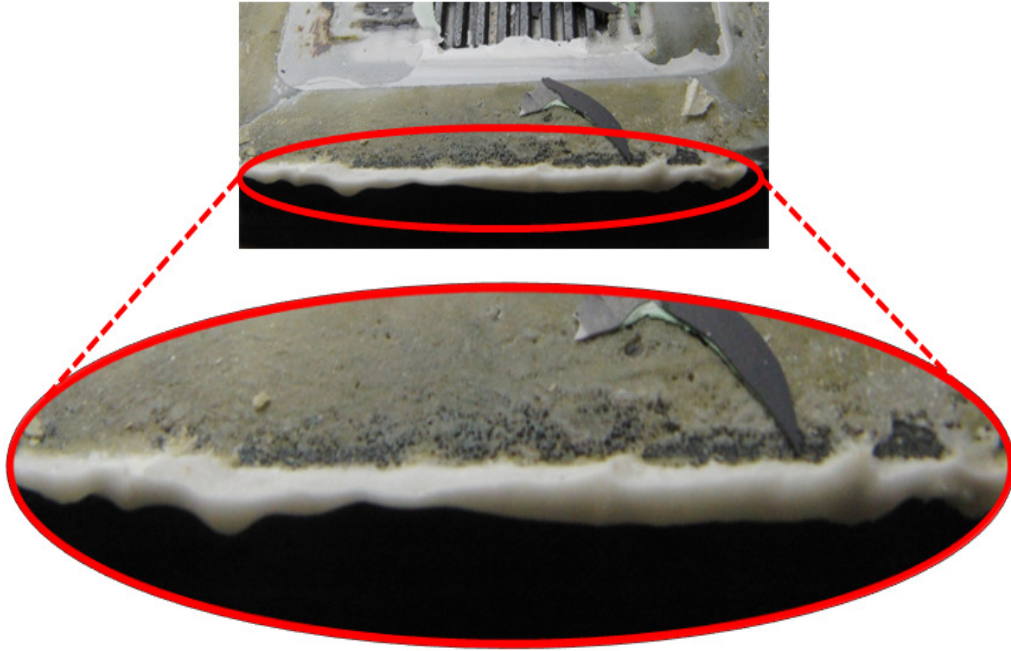
Şekil 3.8. 890°C sıcaklık ve 400N yük altında deney sonu görünümü



Şekil 3.9. 920°C sıcaklık ve 50N yük altında deney sonu görünümü



Şekil 3.10. 940°C sıcaklık ve 1000N yük altında deney sonu görünümü



Şekil 3.11. 980°C sıcaklık ve 300N yük altında deney sonu görünümü

3.2.2 Cam seramik kalınlığının etkisi

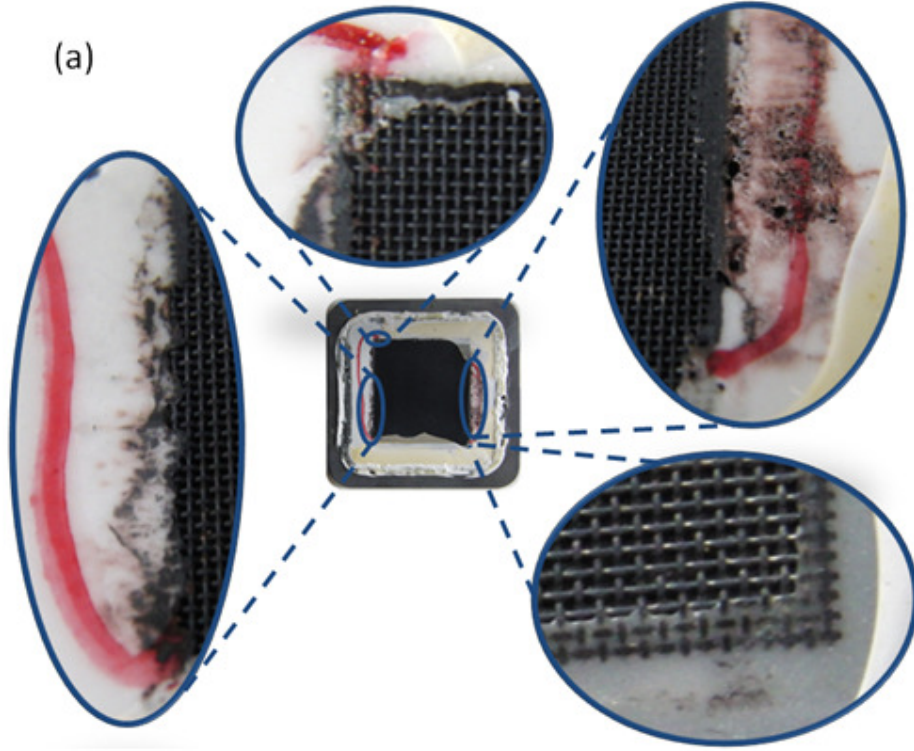
Cam seramik malzemelerin sızdırmazlık kalitesini etkileyen bir diğer parametre başlangıç kalınlığıdır. Başarılı bir sızdırmazlık için sızdırmazlık sağlayan yüzeylerde yeterli miktarda malzeme bulunması gerekmektedir. Fakat ihtiyaç duyulandan fazla miktarlarda malzeme ise gereksiz malzeme kullanımına ve SOFC yığın içerisinde kontak problemlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 3.12 1mm kalınlığındaki cam seramik numunesinin 920°C ve 900N baskı kuvveti altındaki deneysel sonucunu göstermektedir. Buradaki numunenin sızdırmazlık sonucu başarılı olmuştur. Fakat cam seramik malzeme mevcut koşullarda (920°C ve 900N) deformasyona uğrayarak hücrenin içerisine ve dışına doğru akmıştır. Şekilde eleklerin (mesh) kenarlardan itibaren ve bu eleklerin altında bulunan gaz kanallarının cam seramik malzeme ile dolduğu görülmektedir. Bu nedenle akım toplamak veya dağıtmak için kullanılan metalik eleklerin SOFC hücresi ile kontak sağlayamadığı Şekil 3.12’de açıkça görülmektedir. Benzer şekilde gaz kanallarının cam seramik ile dolması homojen bir gaz dağıtımını engelleyici etki göstermektedir. Sonuç olarak SOFC hücresinin aktif alanını verimli bir şekilde kullanılamamakta, performans düşüşleri ve verim kayıpları ortaya çıkmaktadır. Buradaki problem malzeme kalınlığı yanında sıcaklık ve basma kuvveti ile doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden sızdırmazlığın başarılı olduğu minimum kalınlık tespit edilerek sıcaklık ve basma kuvveti ile birlikte optimize edilmelidir.

Yukarıdaki problemler göz önünde bulundurularak farklı kalınlıklarda (1mm 0.75 mm, 0.50 mm ve 0.25mm 0,20mm) cam numuneler test edilerek karşılaştırılmıştır. Başlangıç olarak 1mm kalınlığındaki numuneler sızdırmazlık testlerine tabi tutulmuştur. Bu kalınlıkta oldukça geniş bir aralıkta (farklı sıkıştırma kuvvetleri ve farklı sıcaklıklar) sızdırmazlığın sağlanabildiği Şekil 3.15’de görülmektedir. Benzer sonuçları 0.75mm, 0.50 mm ve 0.25mm kalınlıkta cam numuneler için elde etmek mümkün olmaktadır. Sızdırmazlık testlerinde başarılı olan ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilebildiği minimum kalınlık 0.25 mm olarak bulunmuştur (Şekil 3.13). Fakat 0.20 mm kalınlıkta sızdırmazlık testlerinde bir tekrarlanabilirlik sağlanamamış ve bu kalınlığın iyi bir sızdırmazlık için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 3.14 0.20mm kalınlığındaki cam seramik numunenin 920°C sıcaklıkta ve 500N basma kuvveti altındaki deney sonrası görüntüsü verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi sızdırmazlık

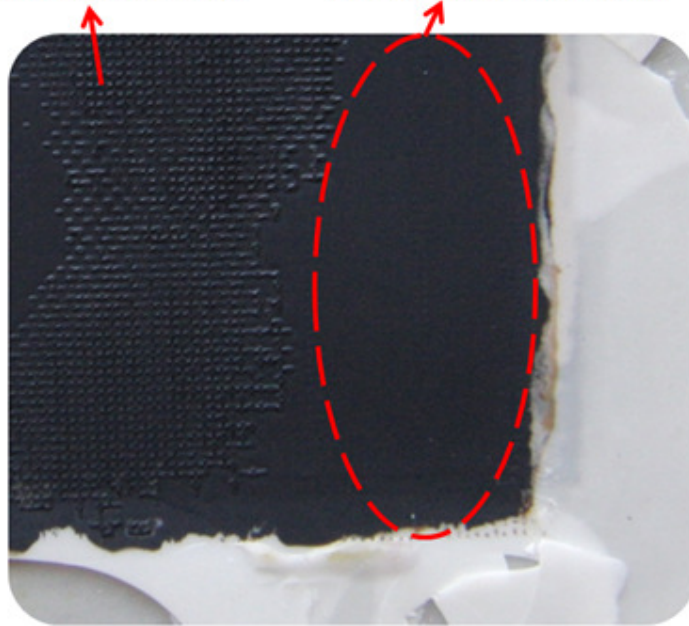
bölgesinde ince bir film tabakası şeklinde malzeme bulunmaktadır. Bu durum rastgele sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bazı deneylerde kabul edilebilir sızdırmazlık elde edilmesine rağmen aynı koşullarda başka deneylerde aynı sonuçlar elde edilememiştir.

Dört farklı kalınlıktaki (1mm 0.75mm, 0.50 mm ve 0.25mm) cam numunesinin hangi şartlar altında (sıcaklık ve basma kuvveti) sızdırmazlık performanslarının başarılı olduğu Şekil 3.15’de karşılaştırılarak gösterilmiştir. Siyah kare semboller ile gösterilen bölge, Şekil 3.6’daki mavi düz çizgili sütun verileri kullanılarak (sızdırmazlığın başarılı olduğu veriler) oluşturulmuştur. Bu bölgenin kapladığı alan 1mm kalınlıktaki cam seramik için sızdırmazlığın başarılı olduğu güvenli bölgeyi temsil etmektedir. 0.75 mm, 0.50 mm ve 0.25mm için güvenli bölgeler benzer şekilde oluşturulmuştur. 1mm kalınlıkta sızdırmazlığın başarılı olduğu bölge en büyük alanı kaplamaktadır. Kalınlığın azalması bu alanın giderek daralmasına neden olmaktadır.

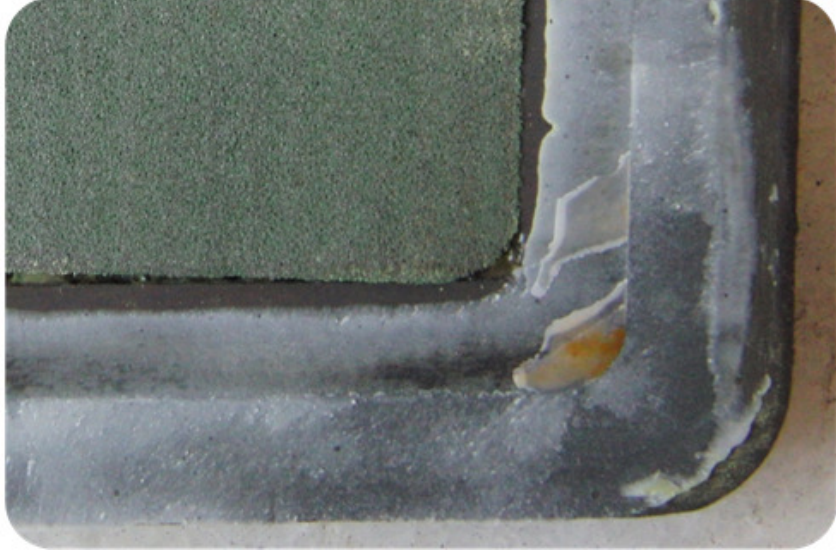
Cam seramik malzemenin sızdırmazlığı sağlama mantığı belirli bir deformasyona uğrayarak sızdırmazlık yüzeylerini ıslatması ve bu yüzeylere sıkı bir bağ yaparak tutunması şeklinde olmaktadır. Fakat cam malzemenin de her malzemede olduğu gibi kimyasal ve fiziksel bir dayanımı bulunmaktadır. Bunun için maruz kaldığı deformasyonun iyi hesaplanması gerekmektedir. Burada cam seramik malzemeyi deforme eden aynı zamanda sızdırmazlıkta başarılı olmasını sağlayan iki parametre sıcaklık ve sıkıştırma kuvvetidir. Bu iki parametre birbiri ile doğru orantılı bir şekilde malzemeyi deforme etmeye çalışırken malzeme kalınlığı bunlarla ters orantılı bir şekilde davranış göstermektedir. Kalınlık azaldıkça cam seramik malzemenin deformasyona karşı olan direnci ve toleransı azalmaktadır. Bu yüzden kalınlığın azalması sızdırmazlığın başarılı olduğu bölgenin alanının daralmasına neden olmaktadır. Güvenli sızdırmazlık bölgesi dışında çalışan bir sistem için basınç- sıcaklık ilişkisine dikkat edilmeli ve yeni şartlara uygun bir malzeme kalınlığı seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır



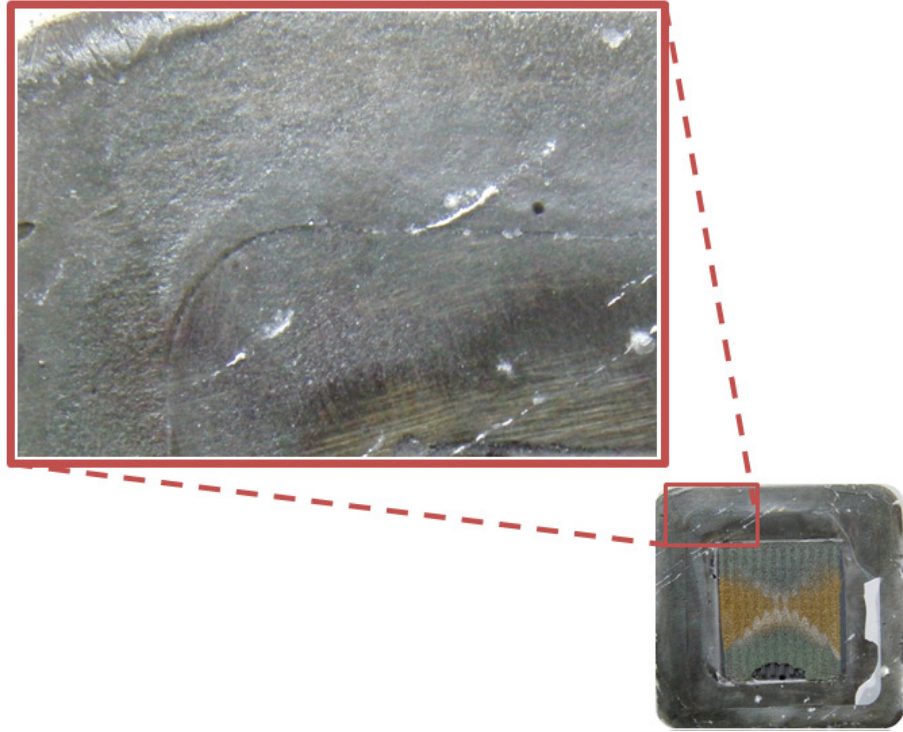
(b) Temas sağlanan b3lge Temas sağlanmayan b3lge



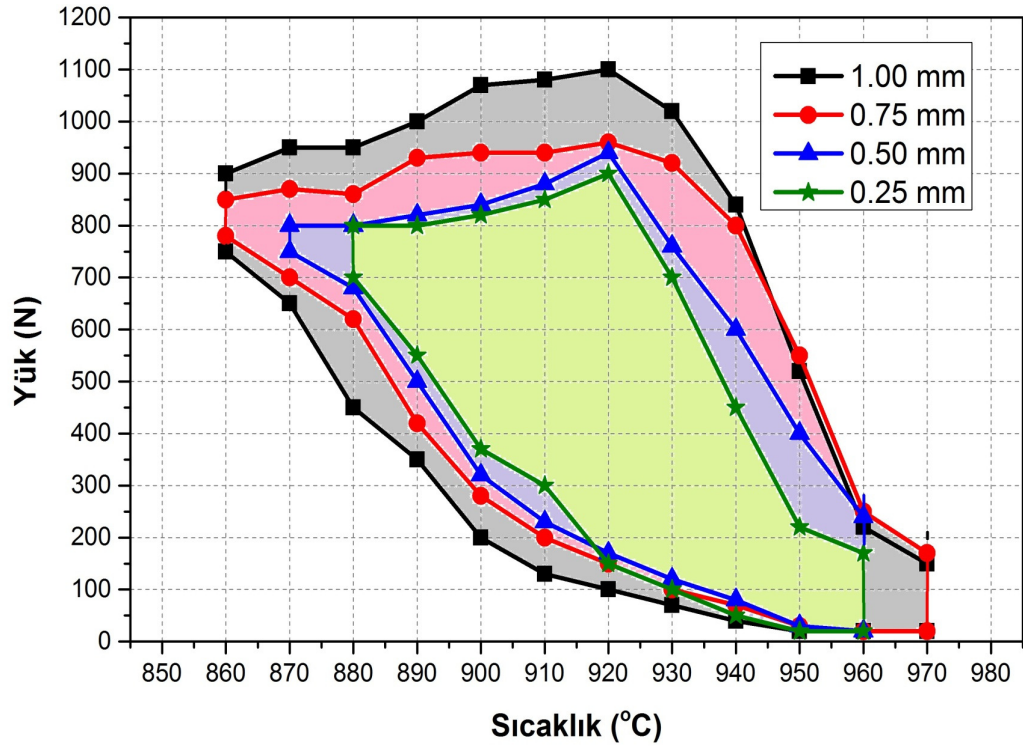
Şekil 3.12. 920°C sıcaklık ve 900N y3k altında deney sonu g3r3n3m3



Şekil 3.13. Sızdırmazlığın sağlanabildiği minimum kalınlık (0.25mm)



Şekil 3.14. Başarısız sızdırmazlık sonucu (920°C sıcaklık, 500N basma kuvveti, 0.20mm kalınlık)



Şekil 3.15 İyi bir sızdırmazlık için optimum sıcaklık, basınç ve kalınlık değerleri

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında Katı Oksit Yakıt Pillerinde (KOYP) sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan Cam seramik malzemelerin iyi bir sızdırmazlık sağlayabilmesi için gerekli proses koşulları deneysel olarak incelenmiştir. Sızdırmazlık iki aşamalı bir ısıtma işlemi (bağlayıcı uzaklaştırma ve cam seramik sinterleme) farklı parametrelerin optimize edilmesi ile sağlanmıştır.

Birinci aşamada organik katkı maddelerinin cam seramik yapıya zarar vermeden güvenli bir şekilde uzaklaşması sağlanmıştır. Bu aşamada (ısıtma hızları, taşıyıcı gaz türü ve debileri, toz yükleme oranı, sıkıştırma basıncının sızdırmazlık üzerinde etkileri araştırılmıştır. Sızdırmazlığa etki eden en önemli parametrelerden birinin ısıtma hızı olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ısıtma hızlarında ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) bazı bölgelerde yanmaların (karbon birikimi) meydana geldiği ve söz konusu bölgelerde cam seramik tozlar birbirleri ile güçlü bağlar yapamadıkları için bu bölgelerde sızıntılar meydana geldiği görülmüştür. Orta ısıtma hızlarında ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) cam seramik tozları daha geniş bir bölgede iyi bir yapışma sağladığı buna bağlı olarak, sızdırmazlığın daha iyi sağlandığı tespit edilmiştir. Fakat söz konusu ısıtma hızlarında yanan organik bileşikler çok hızlı bir şekilde gaz fazına geçmekte dolayısıyla yanmış atık gazlar sistemden ayrılırken geniş boşluklar bıraktığı ve bu boşluklardan büyük oranda sızıntıların meydana geldiği tespit edilmiştir. Isıtma hızı düşüldükçe ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 'den $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 'e) sızıntı miktarı $46.3\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 'den $15.8\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ gibi bir değere düştüğü tespit edilmiş fakat tamamen sızdırmazlık elde edilememiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde iki aşamadan oluşan bir ısıtma programının ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) prosesi hızlandırmak için ve daha iyi bir sızdırmazlık için ($11.4\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ sızma oranı) gerekli olduğu belirlenmiştir. Toz yükleme oranları değiştirilerek yapılan deneylerde, organik katkı maddelerinin cam seramik tozları içindeki kütle oranlarının sızdırmazlığa etki ettiği, kütle olarak daha düşük oranda organik bileşik kullanıldığında daha iyi bir sızdırmazlık elde edildiği görülmüştür. Süpürücü gaz ve debisinin sızdırmazlıkta önemli olduğu görülmüştür. N_2 gazı katot tarafında korozyonu

engellemek için hava ise organik bileşiklerin hava ortamında daha aktif bir yanma gerçekleştirdiği için seçilmiştir. Her iki gaz türünde de düşük gaz debilerinde sızdırmazlık tam olarak başarılı olmazken, gaz debisi arttıkça sızdırmazlığın iyileştiği görülmüştür. Süpürücü gaz olarak Azot kullanılması durumunda sızdırmazlık için havaya göre daha yüksek debilere ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir. Gaz debileri daha da artırıldığında ($700 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ - $1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) yüksek gaz debisi cam seramik partiküllerini sürükleyerek ciddi kaçakların gerçekleştiği yollar oluşturduğu tespit edilmiştir. Hücrenin üzerine uygulanan sıkıştırma kuvvetlerinin (0-400N) test edildiği deneylerde üzerine kuvvet uygulanmayan veya çok az kuvvet uygulanan hücrelerde yanan gazların ve süpürücü gazların sızdırmazlık bölgesinde cam seramik tozları iterek kanallar oluşturduğu tespit edilmiştir. 200N sıkıştırma basıncından itibaren ise sızıntı önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Uygulanan basıncın çok fazla olması durumunda yanan gazların kolay uzaklaşmadığı tespit edilmiştir. Sızdırmazlık bölgesinde sıkışan gaz bulunduğu yerde boşluklar meydana getirmektedir. Sıkıştırma basıncı arttıkça meydana gelen boşluklarının boyutu da büyümektedir.

İkinci ısı işlem aşamasında ise cam seramik malzemenin sinterleme süresince sızdırmazlığa etki eden parametreler (cam seramik kalınlığı, sızdırmazlık sıcaklığı, sıkıştırma basıncı) belirlenerek ve optimize edilmiştir. Sinterleme bölgesinde geniş bir sıcaklık (850°C - 980°C) ve sıkıştırma yükü (0-1400N) incelenmiş uygun değerler tespit edilmiştir. Yapılan deneyler düşük sıcaklıklar (850°C - 890°C) ve düşük sıkıştırma kuvvetlerinin (0-300N) cam seramik malzemenin yüzeylere tutunup yapışması için yeterli olmadığını göstermiştir. 900°C den itibaren 910°C , 920°C sıcaklıklarda ise sızdırmazlığın oldukça geniş bir sıkıştırma kuvveti aralığında (250-900N) başarılı olduğu görülmüştür. Söz konusu sıcaklıklarda cam seramik yüzeyleri iyi bir şekilde ıslatmakta ve iyi bir yapışma özelliği göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda (940°C - 980°C) viskozite azaldığı akışkanlık arttığı için baskı kuvvetinin artması ile cam seramik çok daha kolay bir şekilde deforme olmasına yol açmakta ve sızdırmazlık performansının düşmesine neden olmaktadır. Sıkıştırma kuvvetlerinin ise genel olarak düşük sıcaklıklarda (860°C - 890°C) yüksek (600N-100N), yüksek sıcaklıklarda (940°C - 970°C) düşük (50N-400N) seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte çok yüksek sıkıştırma kuvvetleri ($1000\text{N}<$) KOYP hücresinde çatlaklara yol açmaktadır. Bu durum reaktant gazların kontrolsüz bir şekilde birbirlerine karışmalarına neden olmaktadır. Cam seramik malzemelerin sızdırmazlık performansını etkileyen bir diğer

parametre başlangıç kalınlığı olduğu görülmüş ve farklı kalınlıklarda cam numuneler test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kalın (1mm, 0,75mm) cam seramik numunelerin oldukça geniş bir sıcaklık (860°C-970°C) ve sıkıştırma yükü (50N-1000N) altında başarılı sızdırmazlık gösterdiği fakat bu ortam koşullarında cam seramik numuneler deformasyona uğrayarak hücrenin içerisine ve dışına doğru aktığı tespit edilmiştir. Bu nedenle KOYP hücrelerinde kontak problemi meydana geldiği tespit edilmiştir. Cam seramik numunelerin kalınlıkları azaldıkça sızdırmazlık sağladıkları güvenli bölgelerin daraldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada endüstriyel boyutta bir KOYP tekli yığnında (Stak) cam seramik malzemelerinin sızdırmazlık elemanı olarak başarı ile kullanılabilceği gösterilmiştir. Çalışma cam seramik malzemelerin kullanımı durumunda hangi parametrelerini etkin olduğunu göstermiştir. Hücre boyutları büyüdükçe kullanılan malzeme aynı kalmak koşulu ile sadece kontak basıncını optimize etmenin yeterli olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada cam seramik malzemelerde en önemli etkenlerden birinin cam seramik malzemenin interkonnektör ve elektrolit malzemesini ıslatması olduğu tespit edilmiştir. Malzemenin ıslatma kabiliyetinin iyileştirilmesi durumunda daha düşük sıcaklıklarda sızdırmazlık sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Ackler H.D., Am J., *Ceram. Soc.*, 81, 3093., 1998.

Allu Amarnath Reddy, Dilshat U. Tulyaganov a,b, Maria J. Pascual, Vladislav V. Kharton, Ekaterina V. Tsipis, Vladislav A. Kolotygin, Jose´ M.F. Ferreira, DiopsideeBa disilicate glasseceramic sealants for SOFCs: Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution, *J. Hydrogen Energy* 38, 3073-3086., 2013.

Blum L., Groß S.M., Malzbender J., Pabst U., Peksen M., Peters R., Vinke I.C., Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich, *J. Power Sources* 196, 7175– 7181., 2011.

Carter C.B., Norton M.G., Ceramic materials science and engineering, *Springer*, 2007.

Cetinel F.A., Bauer W., Knitter R., Haußelt J., Factors affecting strength and shape retention of zirconia micro bending bars during thermal debinding, *Ceram. Int.* 37, 2809–2820., 2011.

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

Cho B.J., Park E.T., Lee J.M., Novel structure of ceramic tape for multilayer devices, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 451–456., 2009.

Chou Y.S., Thomsen E.C., Williams R.T., Choi J.P., Canfield N.L., Bonnett J.F., Stevenson J.W., Shyam A., Curzio E.L., Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications: Thermal cycle stability and chemical compatibility, *J. Power Sources*, 196, 2709–2716., 2011

Chou Y.S., Thomsen E.C., Choi J.P., Stevenson J.W., Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications: Combined stability in isothermal ageing and thermal

cycling with YSZ coated ferritic stainless steels, *J. Power Sources*, 197, 154– 160., 2012

Enneti R.K., Shivashankar T.S., Park S.J., German R.M., Atre S.V., Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding, *Powder Technol.* 228, 14–17., 2012.

Gödeke D., Besinger J., Pflügler Y., Reuedinger B., New Glass Ceramic Sealants for SOFCs, *ECS Trans.* 25, 1483-1490., 2009.

Gödeke D. ve Dahlmann U., Study on the crystallization behaviour and thermal stability of glass-ceramics used as solid oxide fuel cell-sealing materials, *J. Power Sources* 196, 9046– 9050., 2011.

Gross S.M., Federmann D., Rimmel J., Pap M., Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources* 196, 7338– 7342., 2011.

Hauch A., Ebbesen S.D., Jensen S.H., Mogensen M., *J. Electrochem. Soc.* 155 B1184., 2008.

Hrma P., Han W.T., Cooper A.R., *J. Non-Cryst. Solids* 102, 88., 1988.

Jensen K.V., R Wallenberg., I Chorkendorff., Mogensen M., *Solid State Ionics*, 160 27., 2003.

Krauss V.A., Oliveira A.A.M., Klein A.N., Al-Qureshi H.A., Fredel M.C., A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding, *J. Mater. Process. Tech.* 182, 268–273., 2007.

Lee J.H., Mori T., L.J.G. i, Ikegami T., Komatsu M., Haneda H., *J. Electrochem. Soc.* 147 2822., 2000.

Liau L.C.K., Chen C.C., Optimal heating trajectories of controlling green tapes of YSZ electrolyte deformation using TMA during thermal processing, *J. Power Sources* 177, 1–8.,

2008.

Liu W., Yang X., Xie Z., Jia C., Wang L., Novel fabrication of injection-moulded ceramic parts with large section via partially water-debinding method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 2187–2191., 2012.

Meinhardt K.D., Kim D.S., Chou Y.S., Weil K.S., Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass ceramic sealant, *J. Power Sources* 182, 188–196., 2008.

Nielsen K.A., Solvang M., Nielsen S.B.L., Beeaff D., *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 27, 315., 2007.

Mauczok R., Zaspalis V.T., Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2121-2127., 2000.

Onbattuvelli V.P., Enneti R.K., Park S.J., Atre S.V., The effects of nanoparticle addition on binder removal from injection molded aluminum nitride, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 36, 77–84., 2013.

Reed J.S., Principles of Ceramic Processing, *John Wiley and Sons, Inc.*, 1995.

Ring T.A., Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, *Academic press*, 1996.

S Jiang.P., Christiansen L., Hughhan B., Foger K., *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 695., 2001.

Saito Y., Nyumura J., Zhang Y., Tanaka S., Uchida N., Uematsu K., Kinetics of property change associated with atmospheric humidity changes in alumina powder granules with PVA binder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2835-2840., 2002.

Salehi M., Clemens F., Graule T., Grob ty B., Kinetic analysis of the polymer burnout in ceramic thermoplastic processing of the YSZ thin electrolyte structures using model free method, *Appl. Energy* 95, 147–155., 2012.

Shelby J.E., Introduction to Glass Science and Technology, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 2005.

Shengjie Y., Lam, Y.C. Chai J.C., Tam K.C., Simulation of thermal debinding: effects of mass transport on equivalent stress, *Comput. Mater. Sci.* 30, 496–503., 2004.

Singh R.N., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 134, 134., 2007.

Singh P., Bansal N.P., Advances in Solid Oxide Fuel cells IV, *Wiley*, Florida, 2008.

Singhal S.C., Kendall K., High temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Application, *Elsevier*, 2003.

Smeacetto F., Salvo M., Ferraris M., Casalegno V., P Asinari., A Chrysanthou., Characterization and performance of glass–ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs, *Journal of the European Ceramic Society.*, 28, 2521–2527., 2008

Smeacetto F., Salvo M., Santarelli M., Leone P., Ortigoza-Villalba G.A., Lanzini A., Ajitdoss L.C., Ferraris M., Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 588- 596., 2013.

Thian E.S., Loh N.H., Khor K.A., Tor S.B., Effects of debinding parameters on powder injection molded Ti-6Al-4V/HA composite parts, *Advanced Powder Technol.* 12, 361–370., 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğrul Yavuz Ertuğrul 18.11.1986 tarihinde Akşehir’de doğdu. İlk orta ve lise eğitimini Akşehir’de tamamladı. 2005 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden Haziran 2010’da mezun oldu. Eylül 2010 tarihinde Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitime başlamış olup yine aynı tarihten itibaren Bayburt Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Termodinamik Anabilim Dalında ÖYP araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası makale ile 1 (bir) adet ulusal ve 1 (bir) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Ertugrul T.Y., Bakal A., Celik S., Mat M.D., Katı oksit yakıt pillerinde sızdırmazlığın performansa etkisinin incelenmesi, *İleri Teknolojiler Çalıştayı (İTÇ)*, Bahçeşehir Ü., İstanbul, s.164-170, 09 Aralık 2011.

Ertugrul T.Y., Celik S., Mat M.D., The electrical stability of glass ceramic sealant in SOFC stack environment, *10th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland 26-29 June 2012

Ertugrul T.Y., Celik S., Mat M.D., Effect of binder burnout on the sealing performance of glass ceramics for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources*, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.05.106, 2013

