

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLİ İNTERKONNEKTÖRLERİN TOZ METALURJİSİ
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mak. Müh. Alparslan TOPCU

TEMMUZ 2017

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLİ İNTERKONNEKTÖRLERİN TOZ METALURJİSİ
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Mak. Müh. Alparslan TOPCU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“MAKİNA YÜKSEK MÜHENDİSİ”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.06.2017
Tezin Savunma Tarihi : 12.07.2017

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA

Trabzon 2017

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalında
Alparslan TOPCU Tarafından Hazırlanan**

**KATI OKSİT YAKIT PİLİ İTERKONNEKTÖRLERİNİN TOZ METALURJİSİ
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**


başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20 / 06 / 2017 gün ve 1707 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

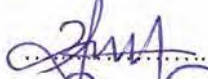
Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Bülent ÖZTÜRK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Uğur AKBULUT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA


.....



.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca fikir ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yüksek lisans eğitimime başladığım Hitit Üniversitesi'nden Karadeniz Teknik Üniversitesi'ne yatay geçişimde büyük katkısı olan ve çalışmalarımın sonuçlanması için yakından ilgilenen, değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA'ya, yürütücüsü olduğu 114M502 nolu TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldığım, bilgi ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Bülent ÖZTÜRK'e minnettarım. Deneysel çalışmalarım esnasında altyapı ve teknik destek sağlayan Yılmazlar Makine çalışanları Ahmet ve Süleyman TONBUL'a teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan KTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümünden Arş.Gör. Kürşat İCİN'e, Arş.Gör. Zafer GÖLBAŞI'ya, Arş.Gör. Raşit SEZER'e, yine aynı bölümden arkadaşlarım Deha Emre KANAR ve Abdurrahim METOĞLU'ya gönülden teşekkür ederim.

Bilgi ve desteğiyle birçok problemin aşılmasında yardımcı olan ve yol gösteren; KTÜ Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU hocama ve Metin Otomotiv Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den Sayın Metin GÖBÜLÜK'e çalışmalarımıza verdiği katkıdan dolayı teşekkür ederim. Liseden beridir arkadaşım olan ve sürekli desteğini gördüğüm Ahmet Özkan KOCAMANOĞLU'ya ve üniversiteden sınıf arkadaşım olan ve her türlü desteğini hissettiğim Alaaddin HOŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım. Karakter ve kişilik olarak yetişmemi sağlayan, verdiğim her kararda yanımda olan, maddi-manevi dayanaklarım canım annem ve canım babama şükranlarımı sunarım.

Lisans döneminde tanıştığım, sınıf arkadaşım, meslektaşım ve aynı zamanda kısa bir süre sonra da yuva kuracağım nişanlım Merve'ye manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans süresince bana neşe kaynağı olan sevgili yeğenlerim Rümeyza, Taha, Rabia ve Tuğra'nın gözlerinden öperim.

Bu yüksek lisans çalışması 114M502 nolu TÜBİTAK 1001 projesiyle desteklenmiştir. Bu sayede tezimin daha nitelikli hale gelmesinde büyük pay sahibi olan TÜBİTAK kurumuna teşekkürlerimi sunarım.

Alparslan TOPCU

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Katı Oksit Yakıt Pili İnterkonnektörlerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi ve Performanslarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 12/07/2017

Alparslan TOPCU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	IV
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	3
1.2.1. Katı Oksit Yakıt Pili	6
1.2.2. Katı Oksit Yakıt Pili Bileşenleri	9
1.3. İnterkonnektör Plaka Üretim Yöntemleri	12
1.3.1. Geleneksel Talaş Kaldırma Yöntemiyle İnterkonnektör Üretimi.....	12
1.3.2. Toz Metalurjisi Yöntemiyle İnterkonnektör Üretimi	12
1.4. Literatür Araştırması	15
1.4.1. İnterkonnektör Olarak Kullanılabilecek Malzeme Seçimine Yönelik Çalışmalar ..	15
1.4.2. İnterkonnektör Kanal Tasarımına Yönelik Çalışmalar.....	17
1.4.3. Oksidasyon Direncini Artırmaya Yönelik Çalışmalar.....	18
1.4.4. İnterkonnektörler İçin Kaplama Uygulamalarına Yönelik Çalışmalar.....	19
1.4.5. T/M Yöntemiyle Üretim ile İlgili Çalışmalar	21
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	23
2.1. İnterkonnektör Malzemesinin Belirlenmesi	23

2.1.1.	Kullanılan Tozlar ve Özellikleri	23
2.1.2.	Numune Üretimi	25
2.2.	Numune Üretim Parametreleri	26
2.3.	Üretim Parametrelerinin Etkileri	28
2.3.1.	Gözeneklilik	28
2.3.2.	Mikrosertlik	29
2.3.3.	Isıl Genleşme Katsayısı	29
2.4.	Ticari Numune ile T/M Yöntemiyle Üretilen Numunenin Karşılaştırılması	30
2.4.1.	Isıl Şok Testi	31
2.4.2.	Basma Testi	32
2.4.3.	Elektriksel İletkenlik Ölçümü	32
2.4.4.	Oksidasyon Testi	34
2.4.5.	Bağ Dayanımı (Çekme) Testi	35
2.4.6.	Sızdırmazlık Testi	40
2.5.	İnterkonnektör Kanal Tasarımı	43
2.5.1.	Sayısal Model Oluşturma	44
2.5.2.	Sayısal Çözüm Metodu	46
2.6.	Yakıt Pili Performans Testleri	46
3.	BULGULAR	54
3.1.	Üretim Parametrelerinin Etkileri	54
3.1.1.	Gözeneklilik	56
3.1.2.	Mikrosertlik	61
3.1.3.	Isıl Genleşme Katsayısı	63
3.2.	Karşılaştırma Testleri Sonuçları	66
3.2.1.	Isıl Şok Testi Sonuçları	66

3.2.2. Basma Testi Sonuçları	67
3.2.3. Elektrik İletkenliği Ölçüm Sonuçları.....	69
3.2.4. Oksidasyon Testi Sonuçları	70
3.2.5. Bağ Dayanım (Çekme) Testi Sonuçları.....	72
3.2.6. Sızdırmazlık Testi Sonuçları	74
3.3. İnterkonnektör Kanal Tasarımı.....	76
3.4. Yakıt Pili Performans Testi Sonuçları	80
4. SONUÇLAR.....	87
5. ÖNERİLER	89
6. KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

KATI OKSİT YAKIT PİLİ İNTERKONNEKTÖRLERİN TOZ METALURJİSİ
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Alparslan TOPCU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer Necati CORA
2017, 100 Sayfa

Alternatif enerji teknolojileri arasında yer alan yakıt pilleri, yüksek verimlilik, düşük (veya sıfır) emisyon salınımı ve sessiz çalışma gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pili türlerinden biri olan katı oksit yakıt pili (KOYP) ise, diğer yakıt pili türleri ile karşılaştırıldığında; yüksek sıcaklıklarda (600-1000°C) çalışmaya uygun olması ve bu sıcaklıklarda meydana gelen ısının da kojenerasyon sistemlerinde kullanılarak verimin %90 mertebelerine çıkması gibi üstünlükleri vardır. KOYP'lar temel olarak, yakıt pili olarak tabir edilen membran elektrot grubu (MEG), çalışma koşullarında oluşan akımın toplanmasını sağlayan interkonnektörler ve bu iki bileşen arasında yer alarak hava ve yakıtın birbirine karışmasını ve hücre dışına sızıntılarını engelleyen sızdırmazlık elemanlarından oluşmaktadır.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, KOYP bileşenlerinden biri olan interkonnektör plakalar, yaygın olarak kullanılan imalat yöntemlerinden farklı olarak toz metalurjisi (T/M) yöntemiyle üretilmiştir. İncelenen farklı metalik tozlar arasında Crofer®22'nin interkonnektör plaka üretimi için daha uygun olduğu görülmüştür. T/M yöntemiyle üretilen Crofer®22 ile piyasada ticari olarak mevcut olan Crofer®22 interkonnektörleri, aynı şartlar altında basma dayanımı, ısıl şok, elektriksel iletkenlik, oksidasyon, bağ dayanımı, sızdırmazlık ve yakıt pili performans testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, T/M yönteminin interkonnektör üretimi için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP), İnterkonnektör Üretimi, Toz Metalurjisi (T/M)

Master Thesis

SUMMARY

MANUFACTURING OF SOLID-OXIDE FUEL CELL (SOFC) INTERCONNECTS
THROUGH POWDER METALLURGY APPROACH AND THEIR PERFORMANCE
EVALUATION

Alparslan TOPCU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mechanical Engineering Program
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ömer Necati CORA
2017, 100 Pages

Fuel cells, among the alternative energy technologies, have several advantages including high efficiency, conversion of fuel energy into electricity without combustion. Solid oxide fuel cells (SOFCs), when compared with other fuel cell types, have superior features such as operating at high temperatures (600-1000°C) and their efficiencies can be as high as 90% with co-generation. SOFCs consist of the membrane electrode assembly (MEA), the interconnector which collects the current and the sealant which prevents the leakages and short circuit.

The interconnector, within the scope of this master thesis, has been fabricated by the powder metallurgy (P/M) method. Crofer[®]22 powder was found to be more appropriate as interconnector material among the other studied materials. Compressive strength, thermal shock, electrical conductivity, oxidation, bonding strength, fuel leakage and fuel cell performance of interconnect samples were measured and compared with the sample manufactured from commercially available Crofer[®]22 (in bulk form). Results showed that powder metallurgy can be an alternative production method for interconnects.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Interconnect Manufacturing, Powder Metallurgy (P/M)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	PEM yakıt pili ile çalışan otomobiller; a) Hyundai Tucson, b) Toyota Mirai, c) Suzuki SX4, d) Honda Clarity	5
Şekil 1.2.	KOYP çalışma prensibi	6
Şekil 1.3.	Tüp KOYP konfigürasyonu (URL-6, 2017).....	7
Şekil 1.4.	Tek hücreli düzlemsel KOYP bileşenleri	8
Şekil 1.5.	Plansee firması tarafından T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörler (URL-5, 2017).....	21
Şekil 2.1.	Tozların SEM görüntüleri; (a) SUS 445J1, (b) 1C44Mo20, (c) Crofer®22 ...	24
Şekil 2.2.	Kanalsız (düz) üretilen numuneler	25
Şekil 2.3.	Numune üretiminde kullanılan hidrolik pres ve kalıp setinin şematik görünümü	25
Şekil 2.4.	T/M yöntemiyle üretilen numune.....	26
Şekil 2.5.	Numuneleri için gözeneklilik ölçümü (orijinal mikroskop görüntüsü (solda), siyah-beyaz olarak dönüştürülmüş resim (ortada), siyah ve beyaz alanların belirlenmesi (sağda)	28
Şekil 2.6.	Numunelerin mikrosertlik ölçüm noktaları	29
Şekil 2.7.	Isıl genleşme katsayısı ölçüm düzeneği	30
Şekil 2.8.	Isıl şok testinde uygulanan sıcaklık-zaman grafiği	31
Şekil 2.9.	Basma testinin uygulanma şekli	32
Şekil 2.10.	Dört nokta prob yöntemiyle temas yüzeyi direncinin ölçülmesi.....	33
Şekil 2.11.	Numune direnç ölçüm düzeneğinin şematik görünümü.....	34
Şekil 2.12.	Cam-seramik plaka hazırlama aşamaları.....	36
Şekil 2.13.	Bağ dayanımı testi yapılan interkonnektör ve cam-seramik sızdırmazlık numunesinin (a) ön (b) yan görünüşü	37
Şekil 2.14.	Isıl işlem uygulanan çekme numunelerinin sıcaklık-zaman grafiği.....	38
Şekil 2.15.	Fırınlamadan sonraki numunelerinin görünümü	38
Şekil 2.16.	Cam-seramik ve interkonnektör numunelerin kopma (ayrılma) yüzeyleri	39

Şekil 2.17.	Çekme testlerinin yapıldığı çekme cihazı	39
Şekil 2.18.	Üretilen halka interkonnektörün teknik resmi (boyutlar mm'dir).....	40
Şekil 2.19.	Halka interkonnektör numunesi ve test aparatının kaynak edilmeden önceki görüntüsü.....	41
Şekil 2.20.	İnterkonnektör numunesinin test aparatına kaynak edilmesi	42
Şekil 2.21.	Sızdırmazlık testinin şematik gösterimi	43
Şekil 2.22.	Akış analizine tabi tutulacak kanal tasarımları.....	45
Şekil 2.23.	İnterkonnektörlerin üretildiği; (a) zımba, (b) kalıp	47
Şekil 2.24.	T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün görüntüsü	47
Şekil 2.25.	T/M yöntemiyle üretilen interkonnektöre uygulanan kaynak çeşitleri	48
Şekil 2.26.	Ticari interkonnektörlerin görüntüsü	49
Şekil 2.27.	Ticari interkonnektör üretim aşamaları	49
Şekil 2.28.	T/M yöntemiyle interkonnektör üretim aşamaları	50
Şekil 2.29.	Yakıt pili istasyonunun çalışma şeması	52
Şekil 2.30.	Katı oksit yakıt pili elektrik devresi şeması	52
Şekil 3.1.	Öğütme sonrası 1C44Mo20 tozunun SEM görüntüsü (solda x300 büyütme, sağda x1500 büyütme)	54
Şekil 3.2.	Crofer [®] 22 tozunun SEM görüntüsü (solda x250 büyütme, sağda x1000 büyütme).....	55
Şekil 3.3.	Öğütme işlemi sonrası Crofer [®] 22 tozunun SEM görüntüsü (solda x250 büyütme, sağda x1000 büyütme)	56
Şekil 3.4.	SUS 445J1 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri	56
Şekil 3.5.	SUS 445J1 tozundan üretilen numunelerin SEM görüntüleri; a-b) 101 kodlu, c-d) 109 kodlu numuneler (sol taraf x500 büyütme, sağ taraf x1000 büyütme).....	57
Şekil 3.6.	1C44Mo20 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri.....	58
Şekil 3.7.	1C44Mo20 tozundan üretilen numunelerin SEM görüntüleri; a-b) 201 kodlu, c-d) 209 kodlu numuneler (sol taraf x75 büyütme, sağ taraf x500 büyütme)	58
Şekil 3.8.	Öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri.....	59

Şekil 3.9.	Öğütülmüş 1C44Mo20 tozuyla üretilen numunelerin SEM görüntüsü; (a-b) 301 kodlu, (c-d) 309 kodlu numuneler (sol taraf x100 büyütme, sağ taraf x500 büyütme).....	60
Şekil 3.10.	Crofer [®] 22 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri	61
Şekil 3.11.	Crofer [®] 22 tozuyla üretilen 410 kodlu numunenin SEM görüntüsü; (a) x75 büyütme, (b) x250 büyütme	61
Şekil 3.12.	SUS445J1 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları.....	63
Şekil 3.13.	1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları.....	64
Şekil 3.14.	Öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları.....	64
Şekil 3.15.	Crofer [®] 22 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları	65
Şekil 3.16.	410 kodlu numunenin 5 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyütme, sağda x1000 büyütme)	66
Şekil 3.17.	410 kodlu numunenin 25 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyütme), sağda x1000 büyütme)	67
Şekil 3.18.	410 kodlu numunenin 50 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyültme), sağda x1000 büyütme)	67
Şekil 3.19.	Numunelerin basma dayanımlarının sıcaklıkla değişimi	68
Şekil 3.20.	Numunelerin temas dirençlerinin zamanla değişimi	69
Şekil 3.21.	410 kodlu numunenin farklı oksidasyon sürelerindeki XRD sonuçları	70
Şekil 3.22.	410 kodlu numunenin oksidasyon sonrası yüzeyin SEM görüntüsü (solda 100 saat, sağda 300 saat	71
Şekil 3.23.	410 kodlu numunenin yüzeyinin EDS analizi (300 saat oksidasyon sonrası) 71	
Şekil 3.24.	410 kodlu numunenin 300 saat oksidasyon sonrası dikey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları	72
Şekil 3.25.	Çekme testi sonucundaki kopan yüzeylerin görüntüsü (solda ticari Crofer [®] 22'den üretilen numune, sağda 410 kodlu numune T/M yöntemiyle üretilen numune)	72
Şekil 3.26.	Ticari Crofer [®] 22 ve 410 kodlu numunelerin Weibull dağılımı grafiği.....	73
Şekil 3.27.	Ticari Crofer [®] 22 ve 410 kodlu numunelerin Weibull güvenilirlik grafiği.....	74
Şekil 3.28.	Ticari Crofer [®] 22 ve 410 kodlu numunelerin sızdırmazlık testi sonuçları.....	75
Şekil 3.29.	Tasarlanan kanallarda elde edilen hız dağılımları	77

Şekil 3.30.	Kanal tasarımlarının Şekil 2.22’de verilen kırmızı çizgiler boyunca akış profilleri.....	79
Şekil 3.31.	700 °C’deki performans testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri	80
Şekil 3.32.	750 °C’deki performans testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri	81
Şekil 3.33.	800 °C’deki yakıt pili testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri	81
Şekil 3.34.	410 kodlu interkonnektörün test sonrası kanal yüzeylerinin görünümü (hava girişinde kullanılan (solda), hidrojen girişinde kullanılan (sağda))	84
Şekil 3.35.	Ticari Crofer®22 interkonnektörün test sonrası kanal yüzeylerinin görünümü (hava girişinde kullanılan (solda), hidrojen girişinde kullanılan (sağda))	85
Şekil 3.36.	MEG’lerin test sonrası görünümleri(solda ticari Crofer®22’nin testinde kullanılan MEG, sağda 410 kodlu numunenin testinde kullanılan MEG)	85
Şekil 3.37.	Ticari Crofer®22 interkonnektörün performans testinde kullanılan MEG ve ağların (mesh) test sonrası görüntüsü.....	86
Şekil 3.38.	410 kodlu interkonnektörün performans testinde kullanılan MEG ve ağların (mesh) test sonrası görüntüsü	86

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve genel özellikleri (Yıldırım, 2011; URL-2, 2017)	4
Tablo 2.1. Tozların fiziksel özellikleri	24
Tablo 2.2. Tozların kimyasal bileşimleri	24
Tablo 2.3. Numune üretim parametreleri	267
Tablo 2.4. Cam-seramik sızdırmazlık elemanının kimyasal bileşimi (Lin vd., 2011)	36
Tablo 3.1. Numunelerin mikrosertlik değerleri	62

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimle çalışan, çevre dostu enerji dönüşüm teknolojileridir. Günümüzde enerji ihtiyacını karşılamak için kömür, linyit vb. ile çalışan geleneksel enerji santralleri inşa etmek yerine yenilenebilir enerji teknolojilerine daha fazla önem verilmesi gerekmektedir. Rezervleri giderek hızla azalan kömür, petrol gibi fosil kaynaklar yerine, alternatif enerji teknolojilerine yönelerek, enerji dönüşümlerini daha verimli hale getirmek büyük önem arz etmektedir. Bu sayede fosil yakıtların kullanımı sona ermeden alternatif enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği sağlanabilir. Bu alternatif teknolojiler arasında yer alan yakıt pilleri, enerji ve ısı üretiminde özellikle son 20 yılda öne çıkan teknolojilerdendir (Larmine ve Dicks, 2000).

Yakıt pilleri, özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş bir enerji dönüşüm teknolojisidir. Isı makinelerinde gerçekleşen ‘yakıtın kimyasal enerjisi - ısı enerjisi - mekanik enerji’ dönüşümü, yakıt pilinde ‘yakıtın kimyasal enerjisi - elektrik enerjisi - mekanik enerji’ olarak gerçekleşmektedir. Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektrokimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretimi gerçekleşir. Doğru akım olarak üretilen bu elektrik, yakıt pili çalışmaya devam ettikçe üretilir, sistem kapatıldığında ise elektrik üretimi kesilir.

Yakıt pilleri, oda sıcaklığında montajlanarak, yakıt pili çeşidine uygun olan çalışma sıcaklıklarına getirildikten sonra, sisteme yakıt ve oksitleyici gönderilmesi şeklinde çalışır. Geleneksel elektrik üretim sistemlerinden farklı olarak yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe çevirmeleri sebebiyle, sistemde oluşan enerji kayıpları daha az indirgenir. Aynı zamanda bu elektrik dönüşümü sırasında çevre kirliliğine sebep olmaması, yakıt pilinin çevre dostu bir aygıt olmasını sağlamakta ve çevreye çok az miktarda emisyon salınımı yapılmakta veya hiç salınım olmamaktadır. Çok çeşitli yakıtlarla kullanılabilen yakıt pili türleri mevcuttur. Hidrojen yakıt olarak kullanıldığı takdirde, elektrik elde etmenin yanısıra su eldesini de sağlar. Yine yakıt pili türünün çalışma sıcaklığına bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda çalışan türlerde su yerine su buharı oluşmaktadır. Yakıt olarak karbonmonoksit (CO) kullanılması durumunda ise bu yakıtı tepkime sonucu

karbonmonoksit (CO₂) dönüştürerek, canlılar için zehirli olan bir gazı daha az tehlike arz eden bir çıktıya dönüştürmesi söz konusu olmaktadır.

Yakıt pillerinin diğer bir avantajı ise mekanik aksam içermemeleri ve montajlandıktan sonra çoğunlukla hareketsiz (stabil) çalışmaları nedeniyle sistemin aşınma probleminin olmaması ve sessiz çalışmasıdır. Bu nedenle gürültü problemini de ortadan kaldırmaktadır. Yakıt pilleri günümüzde uzay araçlarında ve diğer ulaşım araçlarında taşınabilir güç kaynağı olarak, konut, sanayi ve askeri uygulamalarda ise sabit enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Molin vd., 2008).

Yakıt hücreleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir (Yıldırım, 2011);

- Çevresel kirlilik oranının düşük olması,
- Enerji üretim verimi oldukça yüksek olması,
- Farklı yakıtlarla çalışabilmesi (Doğalgaz, LPG, Borhidrür, Metanol, Etanol),
- Egzoz ısısının (atık ısı-waste heat) yeniden kazanılabilmesi,
- Modüler yapıda olması,
- Montaj süresinin kısa olması,
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmemesi,
- Güvenilir bir sistem olması,
- İşletim özelliklerinin uygulamada kolaylıklar sağlaması,
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelinin oldukça yüksek olması,
- Katı atık ve gürültü probleminin olmaması.

Yukarıda sıralanan özelliklerden de anlaşılacağı gibi yakıt pillerinin uygulama alanlarının artırılması birçok açıdan fayda sağlayacaktır. Yakıt pillerinin uygulamasında ise aşağıdaki dezavantajlar vardır (Alkaya vd., 2008);

- Hidrojen üretim tesislerinin az olması ve depolanmasında bazı sorunların oluşması,
- Üretilen yakıt pilli araçların daha seri imalata geçilmemiş olmasından dolayı maliyetinin yüksek olması,
- Bugün için yeterli sayıda üreticinin olmaması,
- Bazı yakıtların üretilmesi ve dağıtımının pahalı olması.

Yakıt pilinde meydana gelen kimyasal reaksiyon, elektroliz olayının tersi bir durumdur. Elektroliz olayında, saf suya iki adet elektrot bırakılıp ve bu elektrotlara düşük voltajda (12V) elektrik akımı verildiğinde su kendisini oluşturan hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrılmaktadır (Alkaya vd., 2008). Yakıt pili; biri negatif (anot) ve diğeri pozitif (katot) olmak üzere, elektrolit üzerine işlenmiş iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlar genellikle katı metallere yapılır. Hidrojen yakıt pilinin anot kısmına, oksijen ise katot kısmına gönderilir. Katalizörün etkisiyle (yakıt pili türüne bağlı olarak katalizör kullanılması veya kullanılmaması değişkenlik göstermektedir) hidrojen atomları proton ve elektronlarına ayrılmaktadır (URL-3, 2016). Ayrılan elektronlar harici bir elektrik devresinin içerisinden geçerek elektrik akımı oluşturmaktadır. Protonlar ise, elektrolit arasından katoda doğru hareket etmektedirler. Devresini tamamlayan elektronlar tekrar hidrojenin protonuna bağlanır ve oksijenle birleşerek saf su buharı ve ısı meydana getirirler. Hidrojenin iyonlaşarak elektronlarını bırakması ve devreyi tamamlayan elektronların hidrojen molekülü ve oksijenle birleşerek su (yüksek sıcaklıklarda su buharı) ve atık ısıyı oluşturması, sırasıyla Denklem 1 ve Denklem 2’de gösterilmektedir (URL-3, 2016).



Elektrotlar genellikle geçirgen karbon karışımı olan malzemeden yapılmaktadır. Katalizör gereksinimi duyan yakıt pili çeşitlerinde katalizör reaksiyonunun iyi olması için katalizör parçalarının hem proton hem de elektron iletkenliği arasında iyi ilişki kurması gerekmektedir.

1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına göre düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri olarak sınıflandırılırken, genel olarak isimlerini aldıkları elektrolitlerini oluşturan malzemelerin tipine göre sınıflandırılırlar. Temel çalışma prensibi tüm yakıt pili tiplerinde aynıdır fakat uygulama alanları ve çalışma koşullarına bağlı olarak malzeme seçimi yapılmaktadır ve her yakıt pili türünün kendi içindeki malzeme farklılığı dahi performanslarının farklılaşmasına sebep olmaktadır.

Yaygın olarak bilinen yakıt pili türlerine ve genel özelliklerine ait bir sınıflandırma Tablo 1.1’de verilmiştir. Buradaki sıralama çalışma sıcaklıklarına göre artan düzende gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve genel özellikleri (Yıldırım, 2011; URL-2, 2017)

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektriksel Verim	Uygulama Alanları
PEM	Proton İletken Elektrolit Membran	Oda Sıcaklığı 80 °C	%40	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler
Direkt Metanol	Polimer İletken Membran	Oda Sıcaklığı 130 °C	%20-30	Ticari Uygulamalar
Fosforik Asit	Sıvı Fosforik Asit	160-220 °C	%55	Ticari Uygulamalar
Alkali	Potasyum Hidroksit Çözeltisi	Oda Sıcaklığı 250 °C	%60-70	Uzay Çalışmaları
Erimiş Karbonat	Alkali Karbonatlar	620-660 °C	%65	Elektrik Santralleri
Katı Oksit	İyonik İletken Seramik	600-1000 °C	%60-65	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri

Proton değişim membran (PEM) yakıt pili oda sıcaklığı ile 80-90 °C sıcaklıkları aralığında çalışmaktadır. Yüksek güç yoğunluğu ve kompakt yapıları sayesinde PEM yakıt pilleri özellikle taşıt uygulamalarında tercih edilir. PEM yakıt pili kullanılarak üretilen otomobiller, benzin ve dizel çevrimlerle çalışan otomobillere göre daha fazla verimle çalışmaktadır (URL-2, 2017). Günümüzde alanında en fazla çalışılan yakıt pili tiplerinden birisi olan PEM yakıt pili kullanılarak üretilmiş ve günümüzde ticari olarak satılan otomobillere ait bazı örnekler Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. PEM yakıt pili ile çalışan otomobiller; a) Hyundai Tucson, b) Toyota Mirai, c) Suzuki SX4, d) Honda Clarity

Direkt (doğrudan) metanol yakıt pili, çalışma prensibi olarak PEM yakıt piline benzerlik gösterir. Elektrolit olarak katı polimer membran kullanılmaktadır ve PEM yakıt piline göre daha fazla katalizör kullanma zorunluluğu vardır.

Fosforik asit yakıt pilinde, elektrolit olarak sıvı fosforik asit çözeltisi kullanılır. Katalizör olarak genellikle platinyum kullanılmakla beraber, genel çalışma sıcaklıkları 160-220 °C arasındadır.

Alkali yakıt pilleri geliştirilen ilk yakıt pili tipi olup, NASA uzay programlarında geniş kullanım olanağı bulmuştur. Elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır ve çalışma sıcaklıkları potasyum hidroksit derişimine bağılı olarak değişmektedir.

Erimiş karbonat yakıt pilinde elektrolit; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların çeşitli birleşimlerinden oluşur. Çalışma sıcaklıklarının 600-700 °C seviyelerinde olması katalizör kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır.

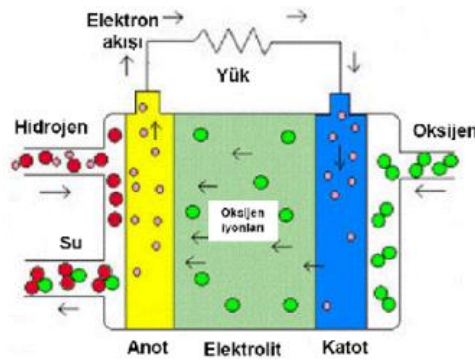
Katı oksit yakıt pilinde ise (KOYP) elektrolit olarak genellikle YSZ (itriya stabilize zirkonya) kullanılır ve çalışma sıcaklıkları diğer yakıt pili türlerine göre oldukça yüksektir (600-1000 °C). %60-70 civarında olan verimlilikleri, kojenerasyon uygulamalarıyla birlikte %90'lara kadar çıkabilmektedir.

Bu yüksek lisans tezinin ana teması olan katı oksit yakıt pilinin özellikleri bir sonraki kısımda detaylandırılmıştır.

1.2.1. Katı Oksit Yakıt Pili

Yakıt pili çeşitlerinden biri olan katı oksit yakıt pilleri (KOYP) üzerine ilk çalışmalar, 1930'ların sonuna doğru E. Baur ve H. Preis tarafından, zirkonyum, itriyum, seryum, lantanyum ve tungsten oksit gibi malzemelerin elektrolit olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 1937 yılında, Baur ve Preis, 1000 °C sıcaklığında çalışan ilk seramik yakıt pilini üretmişlerdir (Baur ve Preis, 1937). 1940'lı yıllarda O.K. Davtyan, pili oluşturan elemanların iletkenlik ve mukavemetlerini arttırmak amacıyla seramik esaslı monazite mineraline sodyum karbonat, tungsten trioksit ve soda camı karışımını ilave etmiştir. 1950'lerin sonlarına doğru Hollanda'da Central Technical Institute, Pensilvanya'da Consolidation Coal Company ve New York'da General Electric şirketleri katı oksit teknolojisi üzerine araştırmalar yürütmüşlerdir. KOYP'da kullanılan ilk elektrolitlerin yarı iletken olmaları nispeten yüksek iç direnç, erime ve kısa devre gibi problemleri ortaya çıkartmıştır. Bu ve diğer problemleri ortadan kaldırmak için KOYP üzerine çalışmalar ilerleyen yıllarda da devam etmiştir. 1962 yılında araştırmacılar, zirkonyum oksit ve kalsiyum oksit kullanarak yeni bir yakıt pili geliştirmişlerdir. 1980'de yaşanan petrol krizi sonrası yakıt pilleri konusu daha da önem kazanmıştır. 2000 yılından sonra malzeme teknolojisinde yaşanan gelişmelerin bir sonucu olarak, yakıt pillerinin maliyetlerinin düşürülmesi ve daha yaygın olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar artarak devam etmiştir (Stambouli ve Traversa, 2002).

KOYP' un çalışma prensibi Şekil 1.2'de verilmektedir (URL-4, 2017).



Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi

KOYP katodunda meydana gelen reaksiyon sonucunda oksijen katotta indirgenerek eşitlik 3'te açıklandığı gibi oksijen iyonlarına (O^{2-}) dönüşür.

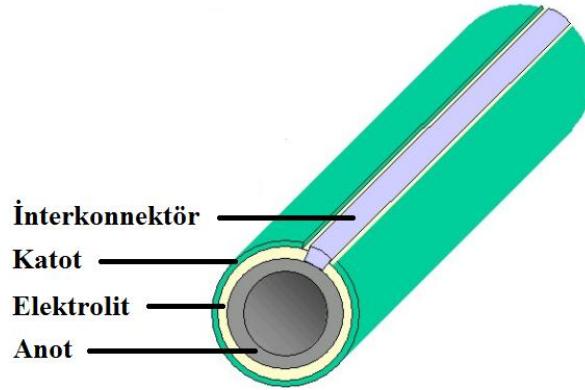


KOYP anodunda meydana gelen reaksiyonda ise oksijen iyonları hidrojen (CH_4 veya CO) ile tepkimeye girerek eşitlik 4, 5 ve 6'daki gibi su ve elektronları oluşturur.



Anot ve katottaki reaksiyonlar gerçekleşirken serbest kalan elektronlar, dış devre aracılığıyla anottan katoda geçerek devreyi tamamlar ve elektrik üretimini sağlar.

Katı oksit yakıt pilleri, düzlemsel ve tüp olmak üzere iki tipte üretilmektedir. Monolitik olarak adlandırılan üçüncü bir tip de bulunmaktadır fakat üretim problemleri nedeniyle sadece araştırma konusu olarak kalmış, ticarileşememiştir. Tüp KOYP konfigürasyonuna ait bir şema Şekil 1.3'te gösterilmektedir (URL-6, 2017).



Şekil 1.3. Tüp KOYP konfigürasyonu (URL-6, 2017)

Tüp KOYP düşük güç yoğunluğuna sahipken, düzlemsel KOYP'a göre daha kısa sürede devreye alma üstünlüğü vardır. Silindirik şekli sayesinde sızdırmazlık problemini ortadan kaldırmaktadır ve interkonnektör uygulaması açısından da avantaj sağlamaktadır.

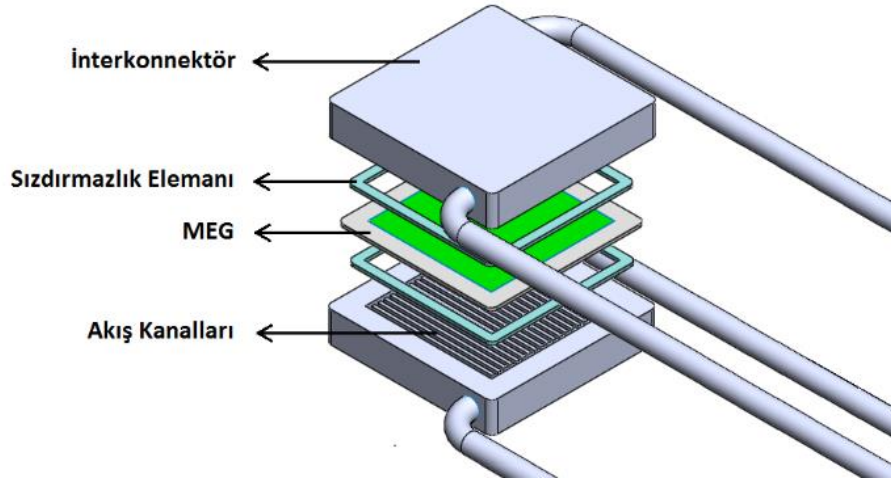
Düzlemsel KOYP, tüp tip KOYP'a göre daha kolay imal edilebilmektedir. Bunun yanında tip tipe göre sağladığı yüksek güç yoğunluğu sayesinde, yüksek güç gerektiren

ticari ve sanayi uygulamalarında ve elektrik santrali kurulumunda en çok tercih edilen ve üzerinde en çok çalışmalar gerçekleştirilen tip olmuştur.

Katı oksit yakıt pilinin diğer yakıt pili türlerine göre aşağıdaki gibi bazı üstünlükleri söz konusu olmaktadır (URL-5, 2017):

- Yüksek sıcaklıklarda çalışması (600-1000 °C) nedeniyle veriminin yüksek olması
- Biyoetanol, biyogaz ve doğalgaz gibi yakıtları da dönüştürerek elektrik enerjisine çevirmesi
- Elektriksel veriminin % 50-60 civarı olup, toplam veriminin % 90-95 seviyelerine kadar çıkması (kojenerasyon sistemiyle birlikte)
- Sessiz çalışması ve düşük emisyon (sıfır) salınımına sahip olması
- Mobil, yerel, ticari ve sanayi uygulamalarında kullanılması
- Stabil çalışması, dolayısıyla hareketli parça içermemesi

Tek bir KOYP hücresi sınırlı miktarda güç üretebilirken, çok sayıda KOYP hücrenin bir araya getirilmesiyle 'yakıt pili yığını' (fuel cell stack) denilen yapılar oluşturulur ve bu yığınların seri veya paralel bağlanmasıyla istenilen miktarda enerji üretebilecek bir sistem elde edilir. Tek hücreli KOYP'u oluşturan elemanların detaylı görünümü Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Tek hücreli düzlemsel KOYP bileşenleri

1.2.2. Katı Oksit Yakıt Pili Bileşenleri

KOYP temel olarak üç ana bileşenden meydana gelir. Bu bileşenler, membran elektrot grubunu (MEG) oluşturan anot ve katot elektrotlarla birlikte elektrolit, sızdırmazlık elemanı ve interkonnektör plakalardır.

a. Membran Elektrot Grubu (MEG)

Yakıt pilinde, anot malzemesi olarak genellikle nikel (Ni)-yttria stabilize zirkonya (YSZ), katot malzemesi olarak ise genellikle Perovskite tipi Lantan Stronsiyum Mangan filizi (LaSrMnO_3 (LSM)) kullanılır. Elektrolit malzemesi olarak, iyonik olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan özellikteki zirkonyum oksit ya da yitriyum stabilize zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Anot ve katot kısımları elektrolit üzerine lazer baskı yoluyla işlenir. Bu üçlü montajlamaya membran elektrot grubu (MEG) denir. Günümüzde geliştirilen ve ticari olarak satılmakta olan, aynı zamanda testlerde de sıklıkla kullanılan MEG tipleri elektrolit destekli MEG ve anot destekli MEG'lerdir. MEG'in anot kısmına interkonnektörlerin kanalları vasıtasıyla hidrojen, katot kısmına ise oksijen gönderilmektedir. MEG hidrojeni iyonlaştırır ve elektronlarının serbest kalmasını sağlar. Serbest kalan elektronlar harici devre ile interkonnektör üzerinden toplanır ve devreden geçirilir. Böylece elektrik akımı elde edilmiş olur. Devreyi tamamlayan elektronları üzerine alan oksijen molekülleri MEG'in katot kısmından anot kısmına geçer ve burada hidrojen molekülüyle birleşerek su buharı oluşturur. Dolayısıyla MEG, hidrojen molekülünün katot tarafına geçmesine izin vermezken, oksijen molekülünün anot kısmına geçmesine müsaade eder. Piyasada ticari olarak satılan MEG'lerin aktif alanları genellikle 16 cm^2 , 81 cm^2 ve 28 cm^2 'dir ve testler bu aktif alanlar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilir.

b. Sızdırmazlık Elemanı

KOYP hücresinde sızdırmazlık elemanı olarak cam-seramik esaslı yüksek sıcaklıkta viskoz özellikteki malzemeler tercih edilmektedir. Cam-seramik sızdırmazlık elemanları, membran elektrot grubu (MEG) ve interkonnektörlerle sıkı temas halindedir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan cam-seramik sızdırmazlık elemanı, diğer elemanlarla montajlanarak yakıt pili çalışma sıcaklığına çıkarıldıktan sonra viskoz bir hal alır ve interkonnektör ve MEG'e yapışır. Sızdırmazlık elemanının görevi, bu iki bileşenle sıkı bağ

kurup, hücredeki gaz ve yakıt kaçağını önlemek, aynı zamanda birbirlerine karışmasının da önüne geçmektir. Literatürde cam-seramik sızdırmazlık elemanları çok geniş bir araştırma konusudur. Sızdırmazlık elemanları, MEG ve interkonnektörlere çift taraflı olarak yapılır. Metaller (interkonnektör), seramikler (MEG-elektrolit kısmı) ve cam-seramiklerin ısıl genleşme katsayıları birbirinden farklı olduğu için, sistemi açma-kapama esnasında bu genleşme farklılıklarından dolayı ısıl gerilmeler meydana gelir. Ayrıca metaller cam-seramiklere göre daha çabuk ısınır-soğuduğu için yine eş çalışan bileşenler farklı ısıl gerilmelere maruz kalmaktadır. Sızdırmazlık elemanının mekanik olarak diğer bileşenlere göre daha az mukavemete sahip olması nedeniyle termal gerilmeler genellikle sızdırmazlık elemanı üzerinde meydana gelir. Dolayısıyla hücrede iyi bir sızdırmazlık sağlamak, hem yakıt-hava kaçağını önlemekte hem de hücrenin verimini artırmaktadır.

c. İnterkonnektör

İnterkonnektörler, üzerinde gaz akış kanalları bulunan plakalar olup seramik veya metalik malzemelerin mikro tel-erozyon yöntemiyle işlenmesi ile üretilirler (Alcaide vd. 2006; Kakac vd., 2007; Wu ve Liu, 2010). İnterkonnektör plakalar, KOYP’da her bir hücrenin anodu ve katodu arasındaki elektriksel iletimi sağlayarak akım toplama görevini üstlenir. KOYP çalışma sıcaklığının yüksek olması (~1000 °C) nedeniyle interkonnektör plakalar için gereksinimler oldukça yüksektir. İnterkonnektörlerden istenen temel özellikler aşağıda listelenmiştir (Zhu ve Deevi, 2003a, 2003b; Fontana vd., 2007; Wu ve Liu, 2010).

- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olma (kabul edilebilir maksimum alan-özgül direnç değeri $0,1 \Omega\text{cm}^2$), aynı zamanda düşük direnç davranışı gösterme,
- Temas ettiği parçalarla (MEG ve sızdırmazlık elemanı) uyumlu ısıl genleşme katsayısına sahip olma (yaklaşık $9-12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$),
- Hücredeki diğer elemanlarla reaksiyona girmeme,
- Yüksek oksidasyon direnci,
- Kolay, ucuz imalat ve şekillendirilebilme,
- Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle kullanım süresince temasta olduğu parçalarla ısıl ve kimyasal olarak uyumlu olma,
- Yüksek sıcaklıklarda yeterli mukavemete sahip olma.

Tüm bu özellikleri karşılamak amacıyla interkonnektör plakalar, genellikle mikrotel-erozyon yöntemiyle seramik veya metal esaslı alaşımlardan üretilmektedir.

İnterkonnektör plaka üretiminde kullanılan seramik malzemelere bakıldığında, en yaygın kullanılan seramik lantanyum kromittir (LaCrO_3). Fakat LaCrO_3 'ın maliyetli ve metallere göre düşük iletkenliğe sahip olması nedeniyle zamanla metal esaslı alaşım malzemeler ön plana çıkmıştır.

Seramik malzemelerin bu olumsuzlukları nedeniyle interkonnektör üretiminde, seramik malzemeler yerine metal veya metal esaslı alaşım malzemeler tercih edilmeye başlanmıştır. Metal veya metal esaslı alaşımlar, seramik malzemelerle kıyaslandığında şu üstün özellikleri ile öne çıkarlar (Tietz, 1999; Vielstich vd., 2003; Fergus, 2004; Yang vd., 2004):

- Metalik malzemeler daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir;
- Metalik malzemeler daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Bu iletkenlik nedeniyle, hem interkonnektör düzlemi boyunca hem de bileşenler arasında oluşacak ısıl gerimeler nispeten daha düşük olmaktadır;
- Metalik malzemeler yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir;
- Metalik esaslı plakaların üretimi seramik malzemelere göre nispeten daha kolay ve üretim maliyetleri düşüktür;
- Talaşlı imalat veya toz metalurjisi (T/M) üretim yöntemleri dikkate alındığında, interkonnektör plakaları seramik yerine metalik malzemelerden üretmek daha da avantajlı olmaktadır.

Paslanmaz çelikler mükemmel korozyon dayanımına sahip, düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanımları yaygın olan, kolay şekillendirilebilen ve estetik görünümleri olan bir malzeme grubudur. Bu sebeple paslanmaz çeliklerin interkonnektör üretiminde kullanımı son yıllarda hızla yaygınlaşmıştır. Öte yandan, paslanmaz çeliklerin ısıl genleşme katsayılarının yakıt pilinde eş çalıştığı seramik esaslı MEG ve sızdırmazlık elemanları ile uyumlu olmaması önemli bir problem oluşturur. Bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla nikel veya krom esaslı özel alaşımlar geliştirilmiştir. (Dokiya, 2002; Antepara vd., 2005; Geng vd., 2006; Yang vd., 2006; Molin vd., 2008; Hua vd., 2010; Chiu ve Lin, 2012; Seo vd., 2013).

1.3. İnterkonnektör Plaka Üretim Yöntemleri

1.3.1. Geleneksel Talaş Kaldırma Yöntemiyle İnterkonnektör Üretimi

İnterkonnektör üretimi için geleneksel yöntemlerde; ilk olarak interkonnektör malzemesi olarak kullanılacak alaşım malzemelerinin döküm yöntemiyle üretimi gerçekleştirilir. Daha sonra bu alaşımlar üzerinde çeşitli torna tezgahları kullanılarak talaşlı imalat ve farklı plastik şekil verme işlemleri gerçekleştirilir. Üretimin son aşamasında ise mikro-tel-erozyon yöntemi ile talaş kaldırma işlemi gerçekleştirilir. Böylece nihai interkonnektör üretimi gerçekleştirilmiş olur (Tietz vd., 2002; Bastidas, 2006; Alcaide vd., 2006; Kakac vd., 2007; Wu ve Liu, 2010).

1.3.2. Toz Metalurjisi Yöntemiyle İnterkonnektör Üretimi

İnterkonnektör plaka üretiminde izlenebilecek diğer bir yöntem ise toz metalurjisi yöntemidir. Bu yöntemin kullanılmasının, geleneksel yöntemlere göre net şekilli parça üretimi, makine işleme işlemlerinin azaltılması, malzeme kaybının az olması gibi avantajları bulunmaktadır (Venskutonis vd., 2005; Kaller vd., 2010; Herchen vd., 2013).

Metal tozları ve bu tozlardan kütleli malzeme ve şekillendirilmiş parça üretme yöntemi toz metalurjisi (T/M) olarak adlandırılmaktadır (Yalçın, 2015). T/M’de amaç malzemeleri toz olarak elde edip, istenilen boyut ve kalınlıklardaki kalıplar içerisinde sıkıştırdıktan sonra (presleme), sinterleyerek istenilen parçayı elde etmektir. T/M’nin uygulama alanları oldukça geniştir. Uçak fren balataları, dişli çarklar, elektrik kontakları, jet motor parçaları, otomobil parçaları, manyetik parçalar, kilit sistemleri, egzoz flanşları ve dekoratif malzemeler bu yöntem ile üretilen parçalara örneklerdir.

Toz metalurjisi yöntemiyle malzeme üretimi genel olarak dört aşamadan oluşmaktadır (Roll, 1984; ASM Handbook, 1998; Yalçın, 2015);

- Toz üretimi
- Karıştırma
- Presleme
- Sinterleme

Toz üretiminde geçmişte kullanılan en yaygın yöntemler mekanik, kimyasal ve elektrolitik yöntemler iken günümüzde endüstride kullanılan tozların % 60'dan fazlası atomizasyon yöntemi ile üretilmektedir. Tozların hangi formda olacağı (küresel, pulsu, düzensiz), atomizasyon ortamına bağlı olarak belirlenir (gaz, su, yağ ortamı) (Mediha, 2007).

Karıştırma işleminde, malzemenin içeriğine göre aynı türden tozlar veya farklı tür tozlar karıştırılabilir. Burada amaç tozun her kısmında homojen yoğunluk sağlamaktır. Aksi halde malzeme sinterlendikten sonra rijit olmayacaktır.

T/M ile numune üretiminin üçüncü aşaması olan presleme işlemi, aynı zamanda en önemli safhayı oluşturmaktadır. Sıkıştırma işleminden önce tozlar üretilecek parçanın boyutlarına uygun olarak hazırlanmış kalıp içerisine doldurulur. Sonrasında uygun presleme basıncında tozların sıkıştırılması sağlanır. Bu işlem soğuk veya sıcak olarak gerçekleştirilebilir. Soğuk presleme, basit makine parçalarının seri imalatı için uygunken, sıcak presleme ile sert alaşımlardan tel çekme ve elmas alaşımlarının imalatı gerçekleştirilebilir.

T/M yöntemiyle numune üretiminin son aşamasını oluşturan sinterleme, preslenerek şekillendirilmiş toz metal parçalara mukavemet kazandırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda pişirilip yoğunlaştırma işlemidir. Sinterleme işleminde belirli bir sıcaklık ve süre sonrasında toz tanelerinin birbirine kaynaşması sağlanır. Bu sayede sinterleme işlemi sonrası malzemelerin yoğunluğunda artış meydana gelir. Üretilen malzemenin özelliklerine bağlı olarak uygun sinterleme sıcaklığı, süresi ve ortamı belirlenir.

a. T/M Yönteminin Avantajları

T/M yöntemiyle malzeme üretiminin bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar;

- Gözenekli yapı elde etmede kullanılır;
- Net şekilli parça üretimi gerçekleştirilir, bu sayede talaşlı imalat yöntemlerinde kullanılan işlemler ortadan kaldırılır;
- Üretim sonrasında elde edilen parça istenilen tolerans ve ölçülere sahip olur,
- Kullanılmayan tozlar bir sonraki işlemde tekrardan kalıba doldurulacağı için, artık malzeme kaybı çok azdır;

- Karmaşık ve özel şekilli parçaların üretimi mümkündür;
- Seri üretilere uygundur;
- Seri üretimde düşük maliyetlidir;

şeklinde sıralanabilir.

b. T/M Yönteminin Dezavantajları

Avantajlarının yanında bu metodun sahip olduğu bazı dezavantajlar da bulunmaktadır (Yalçın, 2015):

- İlk yatırım maliyeti (takımlar, presler, ve sinterleme ekipmanı) pahalıdır.
- Büyük parçaların üretiminde kullanılacak kalıpların maliyeti yüksektir.
- Metal tozların maliyeti, döküm yoluyla üretilen malzemelerden daha pahalıdır.
- Seri üretim için uygundur. Seri üretim yapılmazsa amortisman değerleri yükselir.
- Tozların kalıp içerisinde akışkanlığı sınırlıdır. Dolayısı ile yapılacak parçanın şekli kısıtlayıcı bir faktör olabilir.

Bu yüksek lisans tezinde katı oksit yakıt pillerinde kullanılan interkonnektörlerin T/M yöntemiyle üretilerek, interkonnektör yüzeyinin gözenekli olması, dolayısıyla yüzey alanının artırılması amaçlanmıştır. Bu sayede hücredeki hidrojen ve oksijen geçişi sırasındaki transferin daha fazla olacağı, bunun da verimi (performansı) artıracığı ön görülmüştür.

Tez kapsamındaki çalışmaları başlıca dört ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar:

İnterkonnektör malzemesinin belirlenmesi: T/M yöntemi ile interkonnektör üretimi için satın alınan paslanmaz çelik SUS 445J1, 1C44Mo20 ve Crofer[®]22 tozlarının gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genleşme özellikleri karşılaştırılarak interkonnektör üretimi için en uygun toz belirlenmiştir.

İnterkonnektör kanal tasarımı: Hava ve yakıtın hücreye en yüksek performansla ulaşabilmesi ve kanallara en homojen şekilde dağılması için optimum kanal geometrileri COMSOL yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

İnterkonnektör üretimi: Uygun toz belirlendikten sonra belirlenen kanal tasarımıyla birlikte 16 cm² aktif alanlı interkonnektör üretimi T/M yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Performans testleri: Öncelikle T/M yöntemi ile üretilen interkonnektör numunesi, KOYP için sağlanması gereken ısı şok, basma dayanımı, elektrik iletkenliği, cam-seramik sızdırmazlık elemanı ile bağ dayanımı, oksidasyon direnci ve sızdırmazlık performansı açısından ticari olarak üretilen numune ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra üretilen nihai üretim parametreleri ve malzemesi belirlenen interkonnektörlerin, yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Böylece T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör ile ticari olarak piyasada mevcut olan malzemedan üretilen interkonnektörün performansları karşılaştırılmıştır.

1.4. Literatür Araştırması

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında, interkonnektör plaka üretimi için geleneksel talaş kaldırma yöntemiyle üretim yerine, T/M yöntemiyle üretim gerçekleştirilmiş ve böylece döküm, plastik şekil verme gibi son işlemler ortadan kaldırılmıştır. Literatürde katı oksit yakıt pili interkonnektörleri üzerine yapılan çalışmalar çalışma alanına göre alt başlıklara ayrılarak verilmiştir.

1.4.1. İnterkonnektör Olarak Kullanılabilecek Malzeme Seçimine Yönelik Çalışmalar

Ducrolloy (Cr₄₄Fe₅AlO₃TiO₃Y₂O₃) alaşımının yüksek sıcaklık korozyon direncinin oldukça iyi olduğu ve bu gibi alaşımların diğer paslanmaz çeliklere nazaran daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirtilmiştir. Yapılan analiz ve testler sonucunda Ducrolloy alaşımının KOYP için istenilen özellikleri taşıdığı belirtilmiştir (Martinz vd., 1993).

Linderoth vd., iki farklı Fe-Cr-Ni ve Fe-Cr-Al alaşımının yüksek sıcaklık korozyon davranışını incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlarda, bu iki alaşımın diğer metalik interkonnektör malzemelere nazaran daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu ve eş çalıştığı seramiklerle daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (Linderoth vd., 1996).

Ferritik paslanmaz çeliklerin KOYP için uygunluğunun araştırıldığı bir çalışmada, Honegger vd., KOYP verimliliğini etkileyen önemli parametrelerden birinin de temas (kontakt) direnci olduğunu belirtmişlerdir. Paslanmaz çeliklerin çeşitli türevleri ile yapılan deneylerde en uygun temas direnç değerinin $FeCr22Mo2TiY_2O_3$ alaşımıyla sağlandığı rapor edilmiştir (Honegger vd., 2001).

Hsiao vd., deneysel bir çalışma gerçekleştirerek, martenzitik paslanmaz çelik 17-4PH alaşım malzemesinin katı oksit yakıt pilinde interkonnektör malzemesi olarak kullanılabilirliğini ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirdikleri deneylerin (KOYP çalışma koşulları) sonucunda, 17-4PH paslanmaz çelik malzemenin yeterli dayanıma sahip olduğu ifade edilmiştir (Hsiao vd., 2002).

Bir başka çalışmada ise, interkonnektör malzemesi olarak nikel esaslı Haynes230 ve Haynes242 metal alaşımlarının ısı genleşme katsayıları ve elektriksel direnç değerleri ölçülmüş ve bu değerler Crofer[®]22 ve E-Brite malzemeleri ile karşılaştırılmıştır (Geng vd., 2006 ve Yang vd., 2006). Nikel esaslı metalik malzemelerin, Crofer[®]22 ve E-Brite ile aynı ısı genleşme katsayısına sahip olduğu; fakat elektriksel direnç değerlerinin diğer malzemelere göre daha düşük kaldığı belirtilmiştir. Sonuç olarak, nikel esaslı alaşımların interkonnektör malzemesi olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Crofer[®]22 metalik interkonnektör plakaların mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelendiği ve bu özelliklerin KOYP için uygun olup olmadığının belirlenmesiyle ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır (Hattendorf vd., 2010, Kuhn vd., 2011 ve Stygar vd., 2013). Genel olarak bu çalışmalarda, Crofer[®]22 interkonnektör alaşım malzemesinin eş çalışacağı seramik malzemelerle uyumlu, veriminin yüksek ve omik direnç kaybının düşük olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca Crofer[®]22 malzemesinin maliyetinin diğer bazı alternatif interkonnektör malzemelerine göre daha ucuz olduğu ve bunun sonucu olarak, KOYP'da interkonnektör malzemesi olarak Crofer[®]22 alaşım malzemesinin kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Mahato ve arkadaşları, çalışmalarında interkonnektör malzemesi olarak farklı tür metal esaslı alaşım malzemelerin kullanılabilirliğini incelemiştir. En düşük ısı genleşme katsayısının, optimum krom miktarının %20-24 ve eser miktarlarda W, Ti, Nb, Mo ve Mn içeren alaşımlarda olduğu belirtilmiştir. Ayrıca KOYP için interkonnektör

malzemesi olarak Crofer[®]22, ZMG232, Inconel ve Haynes'in alaşımlarının ön plana çıktığı görülmektedir (Mahato vd., 2015).

Jo ve diğerlerinin gerçekleştirdiği bir başka çalışmada, KOYP için 460FC adı verilen yeni bir tür ferritik paslanmaz çelik, interkonnektör malzemesi olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Jo vd., 2015). Bu malzeme, Crofer[®]22 malzemesi ile aynı şartlarda test edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elektriksel direnç ve krom buharlaşması değerleri karşılaştırılan bu iki interkonnektör malzemesinin 700°C'de 300 mA/cm² değerindeki iletkenliklerinde, 460FC'nin indirgeme oranı 0,36 mV/h iken; Crofer[®]22'nin 0,45 mV/h olduğu; dolayısıyla 460 FC'nin daha iyi bir performans gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, maliyet açısından bu alaşımın Crofer[®]22'ye göre daha ucuz olduğu ve interkonnektör üretimi için Crofer[®]22'ye alternatif olarak kullanılabilmesi ifade edilmiştir.

Gai ve diğerleri TiN-Ni sermetinin orta sıcaklıkta çalışan KOYP için uygun bir interkonnektör olup olmadığını test etmişlerdir. Çalışmalarında nikel oranını %30-50-70 oranlarında kullanarak sermetler elde etmişler ve artan nikel oranıyla birlikte interkonnektörün göreceli yoğunluğunun, elektriksel ve termal iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir (99.6%, 1.7×10^4 S.cm⁻¹ ve 45 W.m⁻¹K⁻¹) Değişik nikel miktarlarına sahip sermetlerin ısıl genleşme katsayılarının da KOYP diğer elemanlarıyla uyumlu olduğu belirtilmiştir ($(9.7-13.2) \times 10^{-6}$ K⁻¹). Ayrıca %70 nikel içeren sermetin çok iyi oksidasyon direnci ve elektriksel iletkenlik gösterdiği belirtilmiştir. Böylece TiN-Ni malzemesinin, interkonnektör olarak kullanılabilmesi ifade edilmiştir (Gai vd. 2017)

1.4.2. İnterkonnektör Kanal Tasarımına Yönelik Çalışmalar

Wei ve arkadaşları, düzlemsel (planar) KOYP için yeni bir akış kanalı tasarlayarak kanal geometrisinin hücre performansına etkisini ve sistemde oluşan ısıl gerilmeleri sayısal olarak incelemişlerdir (Wei vd., 2014). Elde edilen sonuçlardan hareketle tasarlanan katot tarafındaki akış kanalıyla güç yoğunluğunda %6,9'luk, elektriksel verimde ise %8,6'lık bir artış elde edilmiştir. Aynı zamanda tasarlanan yeni hücre yapısıyla üniform bir akış elde edilmiş ve akım yoğunluğu dağılımının da daha verimli olduğu belirtilmiştir.

KOYP için dalgalı şekle sahip metalik bir interkonnektörün tasarlandığı ve termomekanik simülasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada, tasarlanan interkonnektörün çalışma sıcaklıklarındaki homojenleştirme davranışı incelenmiştir (Molla vd., 2016).

Çalışmada iki boyutlu ve üç boyutlu sonlu eleman analizleri gerçekleştirilmiş ve hücrenin farklı yükleme koşulları altında ne kadar homojen bir sürünme davranışı gösterdiği incelenmiştir.

1.4.3. Oksidasyon Direncini Artırmaya Yönelik Çalışmalar

Zhang ve arkadaşları, interkonnektör malzemesi olarak kullanılan düşük krom içeren FeCr alaşımının oksidasyon direncini ve elektrik kontak özelliklerini KOYP anot atmosferinde ve 750 °C'de incelemiştirler (Zhang vd., 2016). Bu çalışma sonucunda, ilgili alaşımın 750 °C'de 1000 saate kadar çok iyi bir oksidasyon direnci sağladığı ortaya konulmuştur. Alaşımın korozyondan kısmen etkilenmesine rağmen ASR değerinin yine de yeterli iletkenliği sağlayacak düzeyde olduğu ifade edilmiştir.

Swaminathan ve arkadaşları KOYP interkonnektörünün performansına etkisini belirlemek amacıyla, Crofer[®]22 malzemesine çeşitli oranlarda lantanyum (%0,006-0,6) ve bakır (%1,57) ilave etmişlerdir. Elde edilen numunelerin, 800 °C'de hava ortamında 2700 saat boyunca (uzun süreli) izotermal oksidasyon davranışı incelenmiştir. Lantanyum miktarı arttıkça oksidasyon direncinin düştüğü, bakır ilavesinin ise oksit tabakası ile metal ara yüzeyini güçlü bir şekilde ayırdığı ve oksijen girişini engellediği saptanmıştır. Bu sebeple bakır ilavesinin Crofer[®]22 interkonnektörü için oksidasyon direncini artırmada faydalı olacağı ifade edilmiştir (Swaminathan vd., 2016).

Mehran ve arkadaşları CeO₂ ve LaCrO₃ nano tozlarını katı oksit yakıt pillerinde interkonnektör olarak kullanılan SUS430 ferritik paslanmaz çelik tozuyla karıştırarak 1400 °C'de saf hidrojen ortamında sinterlemiştirler ve dört nokta prob yöntemiyle 800 °C'de 1000 saatlik uzun dönem ölçümler gerçekleştirmişlerdir. LaCrO₃ ilavesinin oksidasyon direncine bir etkisi olmadığı belirtilirken, CeO₂ ilavesiyle Cr₂O₃ büyümesinin etkili bir şekilde azaltıldığı ve böylece KOYP çalışma koşullarında yüksek oksidasyon direnci sağlandığı belirtilmiştir (Mehran vd. 2017).

Geng ve bir grup araştırmacı Mehran vd. (2017)'nin gerçekleştirmiş olduğu çalışmaya benzer olarak; MnCu koruyucu kaplamayı, düzlemsel KOYP interkonnektörü olarak kullanılan SUS 430 çeliğine direkt olarak ve 100 saat ön oksitlendirilmiş olarak uygulamışlardır. Bu kaplama malzemenin dış katmanında (Mn, Cu)₃O₄ spinelleri

oluşturarak, hem krom buharlaşmasını önemli ölçüde azaltmış hem de ASR değerlerini düşürmüştür (Geng vd. 2017).

1.4.4. İnterkonnektörler İçin Kaplama Uygulamalarına Yönelik Çalışmalar

Fontana ve arkadaşları, KOYP için interkonnektör malzemesi olarak kullanılabilen Crofer[®]22, Haynes230 ve Al453 metal alaşımların temas direnci ve elektriksel direnç değerlerini belirlemişlerdir. Alaşımların korozyon davranışlarının analizinde SEM ve EDS yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmanın bir sonraki aşamasında, aynı alaşımların yüzeyleri farklı seramik malzemeler ile kaplanmış; yüzeyi kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyon davranışları arasındaki farklar incelenmiştir (Fontana vd., 2007).

Zhai ve bir grup araştırmacı, paslanmaz çelik 430L ve Crofer[®]22 interkonnektör malzemelerin yüzeylerini LSM ((La_{0,85}Sr_{0,15})_{0,9}MnO₃) ile kaplayarak ısıl genleşme katsayılarını belirlemişlerdir (Zhai vd., 2008). Bu sayede kaplanmış malzemelerin yüzeylerinde oluşan korozyonun yaklaşık % 30-40 oranında azaldığı, ısıl genleşme katsayılarının ise % 10-30 arasında iyileştiği ifade edilmiştir.

Bir başka çalışmada, KOYP interkonnektörü olarak kullanılan DIN 50049 çeliğinin katot kısmına, lazer yöntemiyle (PLD: pulsed laser deposition) tabaka şeklinde kobalt kaplanarak katot tarafının kısmi korunması sağlanmıştır (Kruk vd., 2015). Daha sonra kaplanmış ve kaplanmamış numuneler, hava ortamında 800 °C'de 500 saat süresince oksidasyona maruz bırakılarak performansları incelenmiştir. Numunelerin yüzey özellikleri ve mikroyapı analizleri XRD, AFM, EDS, SEM cihazlarıyla, elektriksel iletkenlik ölçümleri ise iki prob-dört nokta doğru akım yöntemiyle belirlenmiştir. Kobalt kaplamanın oksidasyon hızını yaklaşık olarak yarıya düşürdüğü (350 saat sonunda 800 °C'de ASR değeri $5 \times 10^{-6} \Omega m^2$), ayrıca kaplamanın krom buharlaşmasını da azalttığı görülmüştür.

Ferritik paslanmaz çelik yüzeyine stronsiyum dope edilmiş lantanyum manganez kromitin (LSCM: La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,25}Mn_{0,5}O₃) interkonnektör yüzeyi için koruyucu bir malzeme olduğu belirtilmiştir (Lenka vd., 2016). Araştırmacılar, LSCM tozlarını solüsyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Terpinol bazlı LSCM karışımı interkonnektör yüzeyine screen-print yöntemiyle işlenmiş ve interkonnektör yüzeyi kaplanmıştır. Kaplanmış interkonnektör alaşım malzemesi 800 °C'de 300 saat boyunca nemli hava ortamına maruz bırakılarak ASR (area specific resistance) ölçümleri yapılmış

ve $2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ gibi oldukça küçük bir direnç değeri elde edilmiştir. İnterkonnektör malzemesiyle kaplama arasındaki arayüzeyin durumu SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak LSCM malzemesinin KOYP'da kullanılacak ferritik paslanmaz interkonnektör malzemesi için uygun bir kaplama malzemesi olduğu belirtilmiştir.

Hosseini ve bir grup araştırmacı, orta sıcaklıklarda çalışan KOYP'da interkonnektör malzemesi olarak kullanılan Crofer[®]22'yi CuFe_2O_4 ile kaplayarak performansını artırmayı amaçlamışlardır. Numunelerin yüzey özellikleri XRD, SEM, EDS analizleri ile incelenmiş; elektriksel özellikleri (ASR) ise dört nokta prob yöntemiyle belirlenmiştir. Kaplama işlemi sadece ASR'yi düşürmekle kalmamış, ayrıca bariyer olarak da görev yaparak alt tabaka büyümesini engellemiştir. Kaplama işlemi, screen-print yöntemiyle hem oksitlenmemiş hem de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 saat boyunca ön oksitlendirilmiş numunelere uygulanmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin ASR sonuçları karşılaştırıldığında, kaplanmamış numunenin ASR değeri $48 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, buna karşılık oksitlenmemiş-kaplanmış ve ön oksitlendirilmiş-kaplanmış numuneler için bu değerler sırasıyla $13,8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ve $26,7 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca krom buharlaşması, kaplanmamış numune referans olarak alındığında, oksitlenmemiş-kaplanmış ve ön oksitlendirilmiş-kaplanmış numunelerde sırasıyla % 92 ve % 83 oranında azalmıştır (Hosseini vd., 2016).

Talic ve diğerleri $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ koruyucu kaplamasının yoğunluğunun; Crofer[®]22 interkonnektörünün oksidasyon kinetiği ve krom buharlaşması oranına etkisini incelemiştir. Kaplamanın $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında sinterlenmesiyle, Crofer[®]22'den krom buharlaşmasının % 88 oranında azaltıldığı, yoğun kaplamaya uygulanan iki adımlı indirgeme ve yeniden oksitlendirme ısıl işlemleriyle ise krom buharlaşmasında % 97'lere varan düşüşler elde edildiği belirtilmiştir (Talic vd., 2017).

Cheng ve diğerleri, Talic vd. (2017)'de gerçekleştirilen çalışmaya benzer olarak; orta sıcaklıklarda çalışan AISI 430 paslanmaz çelik KOYP interkonnektörüne Co-Ni-O koruyucu kaplaması ekleyerek, oksidasyon kinetiğini düşürmeyi amaçlamışlardır. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında gerçekleştirilen ASR testlerinde kaplamasız AISI 430 sonuçlarına göre 100 saat sonunda $1.2 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ ve 600 saatte $2.4 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ direnç değerleri ölçülürken, kaplamalı AISI 430 ile 100 saatte $0.1 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ ve 600 saatte $0.9 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ direnç değerleri

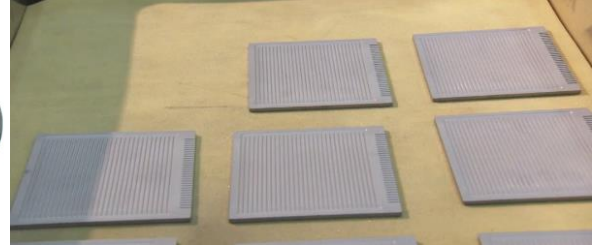
ölçülmüştür. Bunun sonucu olarak da bu kaplama malzemesinin KOYP interkonnektörü için koruyucu kaplama olarak kullanılabilceği belirtilmiştir (Cheng vd. 2017).

1.4.5. T/M Yöntemiyle Üretim ile İlgili Çalışmalar

T/M yönteminin interkonnektör plaka üretiminde Plansee (Avusturya) ve Bloom Energy (ABD) firmaları tarafından kullanıldığı anlaşılmıştır (Venskutonis vd., 2005; Kaller vd., 2010; Herchen vd., 2013). Plansee firması tarafından toz metalurjisi yöntemiyle üretilen interkonnektörlere ait örnekler Şekil 1.5.'te gösterilmektedir. Ürettikleri bir interkonnektör türünün (Şekil 1.5.a) % 95 krom, % 5 demir içerdiğini ve bu malzemenin ısı genleşme katsayısının yakıt pili elektroliti ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca T/M yöntemiyle üretim gerçekleştirerek net şekilli interkonnektörler elde ettiklerini belirtmişlerdir. Diğer bir interkonnektör üretimi ise (Şekil 1.5.b), % 26 krom içeren demir esaslı malzeme kullanarak yine T/M yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Böylece gözenekli yüzeylere sahip interkonnektörler üretilip, verimin artırılması amaçlanmıştır (URL-5, 2017).



(a)



(b)

Şekil 1.5. Plansee firması tarafından T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörler (URL-5, 2017)

Glatz vd. (1999, 2000, 2004), T/M yöntemiyle net şekilli yani istenilen son boyutlarda ve toleranslarda interkonnektör plaka üretimini gerçekleştirmişler; plakaların test ve analizlerini yaparak KOYP'lara uygunluğunu araştırmışlardır. Çalışmalarında, T/M ile üretilen interkonnektör plakaların KOYP'lar için uygun ve plaka üretiminin talaşlı imalat yöntemine göre daha kolay olduğunu ifade etmişlerdir.

Köck vd., (1995) ve Janousek vd., (1997) yaptıkları çalışmalarda KOYP'da kullanılan interkonnektör plakaları, paslanmaz çelik tozlardan T/M yöntemiyle üreterek

bazı özelliklerini incelemişlerdir. T/M yöntemiyle interkonnektör plaka üretiminin hem daha kolay hem de daha ucuz olduğunu ifade edilmiştir.

Venskutonis ve arkadaşları T/M yöntemiyle ODS (oxide dispersion strengthened) - ferritik paslanmaz çelik metal tozlarından farklı üretim parametreleriyle metalik interkonnektör plakalar üretmişlerdir. Bu araştırmacılar, demir ve krom esaslı paslanmaz çelik tozlara belirli oranlarda Y_2O_3 katarak tozları değiştirmişlerdir. Daha sonra bu tozları kullanarak ürettikleri interkonnektör numunelerinin temas dirençlerini, ısıl genleşme katsayılarını ve çekme dayanımlarını belirlemişler ve bir karşılaştırma yapmak amacıyla sonuçları KOYP'da yaygın olarak kullanılan metalik interkonnektör malzemelerin (ZMG232, Inconel, Crofer[®]22) test sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Elde edilen deneysel sonuçlardan hareketle, numunelerin temas direnç değerleri ile ısıl genleşme katsayısı değerlerinin uygun, ancak çekme dayanımlarının düşük olduğu ve iyileştirilmesi gerektiği ifade edilmiştir (Venskutonis vd., 2005).

Antepara ve bir grup araştırmacı, KOYP'larda kullanılan metalik interkonnektör plakaları T/M yöntemi ile üretmişlerdir. Çalışmalarında, anot ve katotlardan üretilen elektronların toplanmasını sağlayan interkonnektörleri gözenekli yapıda yaparak bu yapının KOYP'ların verimine olan etkisini araştırmışlardır. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan diğer çalışmalarda Crofer[®]22, ZMG232 ve FeCr (70:30) şeklinde farklı metal tozları kullanarak interkonnektör plakalar üretilmiş ve plakaların elektriksel direnç-gözeneklilik ilişkisi ortaya konmuştur (Antepara vd., 2005, 2010, 2012).

Scott ve arkadaşları interkonnektör üretiminde ergiyik infiltrasyonu (melt infiltration) ve T/M yöntemlerini kullanarak açık ve kapalı poroziteye sahip demir-nikel esaslı sandviçlerin mekanik özelliklerini incelemişleridir. Bu amaçla, J5 (Ni-Mo-Cr-Ti-Mn-Al-Y) ve E-Brite (Fe-Cr-Mo) tozları kullanılarak numuneler üretilmiş ve üretilen numuneler üç nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Akma yükü altında E-Brite numunesinin değerleri, deneysel ortalama verilerin altında kalırken, J5 ortalamanın oldukça üstünde bir performans göstermiştir. Sertlik değerlerinde de benzer bir durum ortaya çıkmıştır (Scott ve Dunand 2009, 2013, 2014).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, ilk olarak interkonnektör malzemesinin belirlenmesi amacıyla paslanmaz çelik SUS 445J, 1C44Mo20 ve Crofer[®]22 tozlarından testler için çeşitli boyutlara sahip numuneler üretilmiştir. Üretilen bu numunelerin gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genleşme katsayısı değerleri belirlenmiştir. Bu üç numuneden en uygun toz seçilerek kanal forma sahip interkonnektör numunesi üretilmiştir. T/M yöntemiyle üretilen bu interkonnektör numunenin yanısıra aynı malzemenin hacimsel (bulk) formda döküm yoluyla üretilen, talaşlı imalat yöntemleriyle işlenen ve ticari olarak satılan numuneler de temin edilmiştir. Daha sonra, bu iki interkonnektör (T/M ve ticari alışımdan üretilen interkonnektörler) literatürde belirtilen test şartlarına uygun olarak aynı şartlar altında ısıl şok, basma, elektriksel iletkenlik, oksidasyon, bağ dayanımı (çekme) ve sızdırmazlık testlerine tabi tutulmuştur. Bunun yanısıra, interkonnektör kanal tasarımı yapılmış ve en uygun kanal geometrisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu tasarımlar neticesinde belirlenen geometriye uygun olarak T/M yöntemiyle interkonnektör üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı boyutlara sahip ticari olarak satılan interkonnektör malzemesi de satın alınmıştır. Daha sonra gerçek yakıt pili çalışma koşullarında iki interkonnektör aynı şartlar altında performans testine tabi tutulmuştur. Bu deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesine ait aşamalar alt başlıklar halinde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.1. İnter-konnektör Malzemesinin Belirlenmesi

2.1.1. Kullanılan Tozlar ve Özellikleri

Bu çalışma kapsamında ilk olarak interkonnektör plaka üretimi için farklı üreticilerin interkonnektör malzemesi olarak kullanılabilen toz esaslı ürünleri incelenmiştir. Bu üreticiler arasından, Epson-Atmix Corporation (Japonya), Sandvik-Osprey (İngiltere) ve H.C. Starck GmbH (Almanya) şirketlerinden paslanmaz çelik SUS 445J1 (22CrMoTi), Sandvik 1C44Mo20 (22CrMoNb) ve Crofer[®]22 tozları temin edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan bu tozların fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri sırasıyla Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tozların fiziksel özellikleri

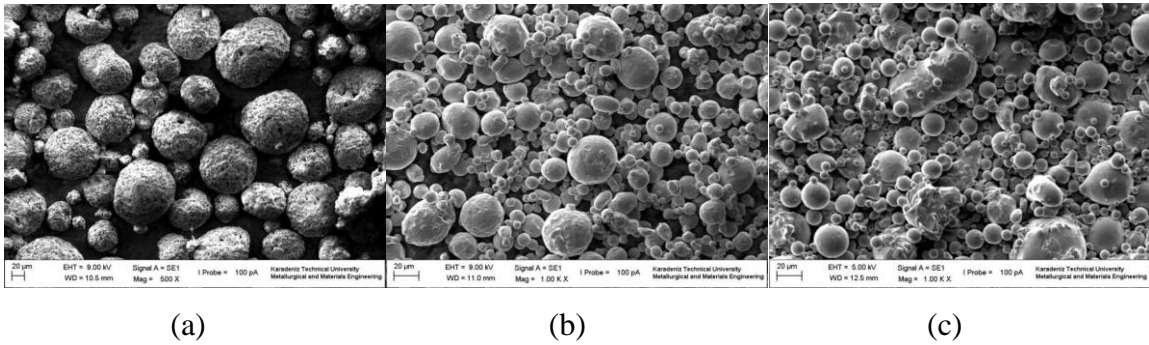
Metal Tozu	Toz Boyut Aralığı (µm)	Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Paslanmaz Çelik SUS 445J1	0-58	7,7	1500
1C44Mo20	0-38	7,9	1490
Crofer[®]22	0-63	7,7	1510

Toz boyutları, presleme sırasında tutunma yüzeylerini ve gözenekliliği doğrudan etkilemesi nedeniyle önemli bir parametredir. Ayrıca ergime sıcaklığı da sinterleme esnasında göz önünde bulundurulması en önemli parametrelerden birisidir.

Tablo 2.2. Tozların kimyasal bileşimleri

Element (%)	Ni	Fe	Cr	Mo	Mn	Si	Ti	Nb	La
Paslanmaz Çelik SUS 445J1	0,09	Bal.	22,3	1,2	0,08	0,28	0,19	0,26	-
1C44Mo20	0,02	Bal.	22,1	1,0	0,31	0,04	0,02	0,73	0,1
Crofer[®]22	0,03	Bal.	22,8	0,1	0,44	0,5	0,2	0,1	0,1

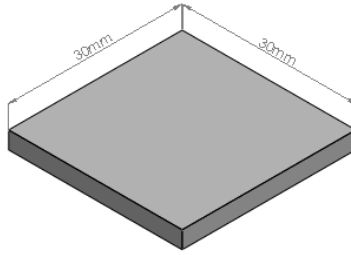
Tozlar genel olarak demir ağırlıklı iletken malzemeden oluşmaktadır. KOYP'un yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle interkonnektör malzemeler korozyona uğramaktadır. Bu tozların yüksek oranda krom içermeleri korozyona karşı kimyasal kararlılıklarını artırmaktadır. Çalışmalarda kullanılan tozların (Paslanmaz Çelik SUS 445J1, 1C44Mo20 ve Crofer[®]22) SEM görüntüleri Şekil 2.1'de verilmektedir.

Şekil 2.1. Tozların SEM görüntüleri; (a) SUS 445J1, (b) 1C44Mo20, (c) Crofer[®]22

Şekil 2.1 incelendiğinde, tüm toz taneciklerinin küresel şekle sahip olduğu görülmektedir. Toz şekli, malzemelerin mekanik, elektriksel ve ısısal özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

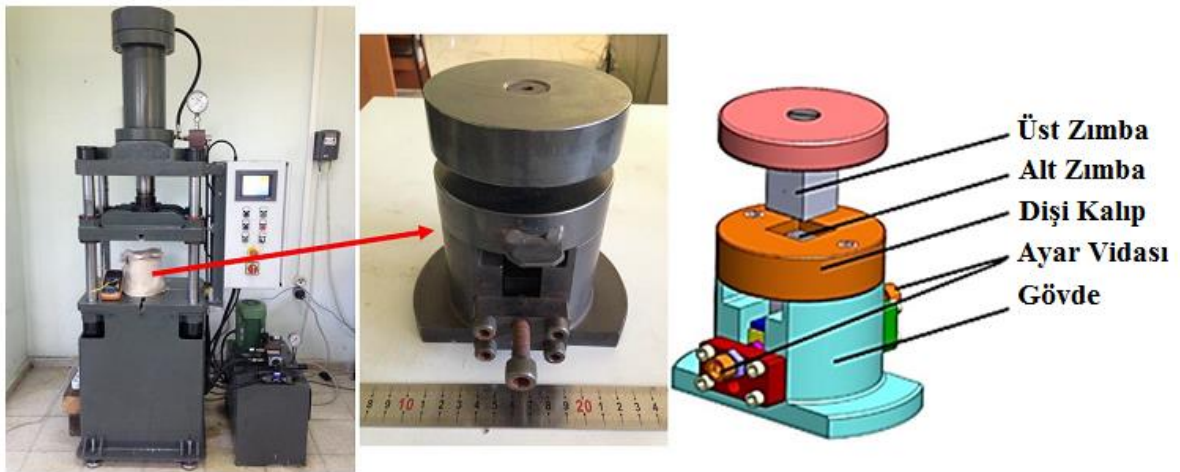
2.1.2. Numune Üretimi

İnterkonnektör plakaların toz metalurjisi (T/M) yöntemiyle üretimi için Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de özellikleri ve bileşimleri verilen SUS 445J1, 1C44Mo20 ve Crofer[®]22 metal tozlar kullanılmıştır. Numuneler Şekil 2.2’deki gibi kanalsız üretilmiştir.



Şekil 2.2. Kanalsız (düz) üretilen numuneler

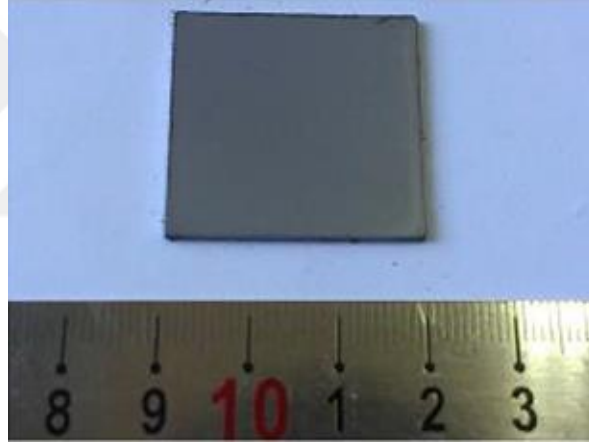
KOYP interkonnektör numunelerinin üretilmesi amacıyla Şekil 2.3’te verilen hidrolik pres ve kalıp seti kullanılmıştır. Kalıbın toz doldurulan boşluğu (dişi kalıp) 30x30 mm² boyutlarına sahiptir. Bu nedenle T/M yöntemiyle üretilen numuneler 30x30 mm² boyutlarda üretilmiş, sonrasında testler için gerekli boyutlara düşürülmüş veya aynı ölçülerde kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Numune üretiminde kullanılan hidrolik pres ve kalıp setinin şematik görünümü

Numune üretimi için düz zımba ($30 \times 30 \text{ mm}^2$ basma alanına sahip) ile tek tabakalı metal tozları kullanılmıştır. Bu aşamada tozlar, alt zımba üzerine serbest bir şekilde serildikten sonra üst zımba yerleştirilmiş ve daha sonra ısıtma ve sıkıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin üretimi gerçekleştirilirken kullanılan kalıp, üç farklı sıcaklıktaki (300, 375 ve 450°C) ve üç farklı sıkıştırma basıncındaki (200, 300 ve 400 MPa) testler için kullanılmış ve tozlar kompakt hale getirilmiştir. Tozların birbirine bağlanması ve mukavemet artışının sağlanması amacıyla numuneler kontrollü atmosfer ortamında üç farklı sinterleme sıcaklığında (900, 1050, 1200°C) sıcaklıklarında ve 1 saat süreyle sinterlenerek numune üretimi tamamlanmıştır. Bu aşamada fırın içerisi öncelikle azotla süpürülmüş, daha sonra sürekli olarak hidrojen gazı gönderilmiştir. Üretilen $30 \times 30 \text{ mm}^2$ boyuta sahip numuneye ait (sinterleme öncesi) bir fotoğraf Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. T/M yöntemiyle üretilen numune

2.2. Numune Üretim Parametreleri

Numuneler farklı üretim sıcaklıklarında, üretim basınçlarında ve sinter sıcaklıklarında üretilmişlerdir. Numune üretiminde kullanılan tozlar ve üretim parametreleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Ayrıca öğütülmüş toz ile öğütülmemiş toz arasında oluşan farklılıkları görmek amacıyla 1C44Mo20 tozuna ilave olarak öğütme işlemi uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.3. Numune üretim parametreleri

Metal Tozu	Numune Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Basıncı (MPa)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	
Paslanmaz Çelik SUS 445J1	101	300	200	900	
	102	300	300	1050	
	103	300	400	1200	
	104	375	200	900	
	105	375	300	1050	
	106	375	400	1200	
	107	450	200	900	
	108	450	300	1050	
	109	450	400	1200	
1C44Mo20	201	300	200	900	
	202	300	300	1050	
	203	300	400	1200	
	204	375	200	900	
	205	375	300	1050	
	206	375	400	1200	
	207	450	200	900	
	208	450	300	1050	
	209	450	400	1200	
Öğütülmüş 1C44Mo20	301	300	200	900	
	302	300	300	1050	
	303	300	400	1200	
	304	375	200	900	
	305	375	300	1050	
	306	375	400	1200	
	307	450	200	900	
	308	450	300	1050	
	309	450	400	1200	
Crofer® 22	401	300	200	900	
	402	375	200	1050	
	403	450	200	1200	
	404	300	300	900	
	405	375	300	1050	
	406	450	300	1200	
	407	300	400	900	
	408	375	400	1050	
	409	450	400	1200	
	410	25	600	1200	
	411	Ticari Crofer® 22			
	412	25	700	1200	

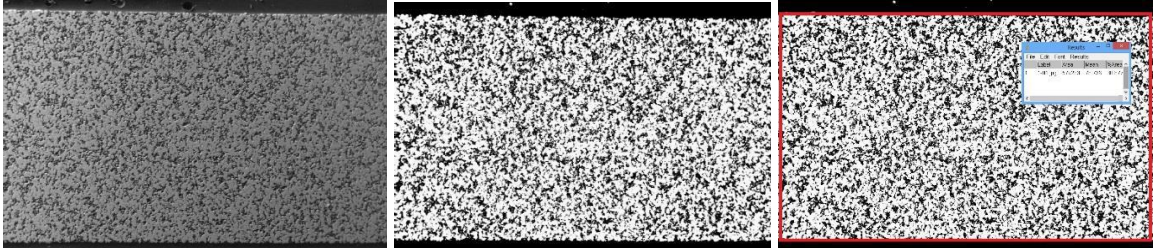
2.3. Üretim Parametrelerinin Etkileri

Bir önceki bölümde üretim parametreleri verilen numunelerin gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genleşme katsayısı değerleri ölçülmüştür. Burada amaç üretim parametresine bağlı olarak bu değerlerin nasıl değiştiğini görmek ve T/M yöntemiyle en optimum üretim parametresini belirlemektir.

2.3.1. Gözeneklilik

Üretilen numunelerdeki gözeneklilik durumu, T/M yönteminde doğal bir sonuç olup, üretim parametreleri değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Gözeneklilik, numunelerin ısıl genleşme katsayısı değerlerini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca KOYP'da, gazların interkonnektör içerisinden geçmemesi için interkonnektör malzemesinin yeterince yoğun yapıda olması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak üretim parametrelerinin numunelerin gözeneklilik değerlerine etkisi belirlenmiştir.

Gözeneklilik ölçümü için numuneler üretildikten sonra, ilk olarak soğuk kalıplama yöntemiyle bakalit içerisine alınmış daha sonra zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işlemi 240, 400, 800, 1200, 1500 ve 2000 mesh numaralı zımparalar kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, numune yüzeyleri 10 μm 'luk elmas pasta yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılmış numunelerin yüzeyleri mikroskopta incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Bu görüntüler Image J yazılımı ile işlenerek gözeneklilik değerleri tespit edilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak gözeneklilik ölçümleri için alınan resimler siyah ve beyaz alanlara (binarization) dönüştürülmüştür. Daha sonra alanı oluşturan tüm bölge seçilerek (Şekil 2.5), bu bölgelerdeki siyah veya beyaz alanların toplamının, toplam alana oranı tespit edilmiş ve bu şekilde gözeneklilik değerleri belirlenmiştir.

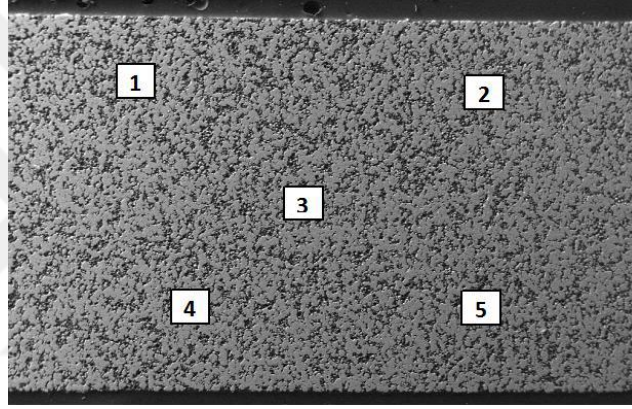


Şekil 2.5. Numuneleri için gözeneklilik ölçümü (orijinal mikroskop görüntüsü (solda), siyah-beyaz olarak dönüştürülmüş resim (ortada), siyah ve beyaz alanların belirlenmesi (sağda))

2.3.2. Mikrosertlik

İnterkonnektörler çalışma koşullarında belirli mekanik yüklere maruz kalmaktadır. Bu yüklere karşı dayanabilmesi için yeterli sertliğe ve dolayısıyla mukavemete sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla numunelerin sertlik değerleri belirlenmiştir.

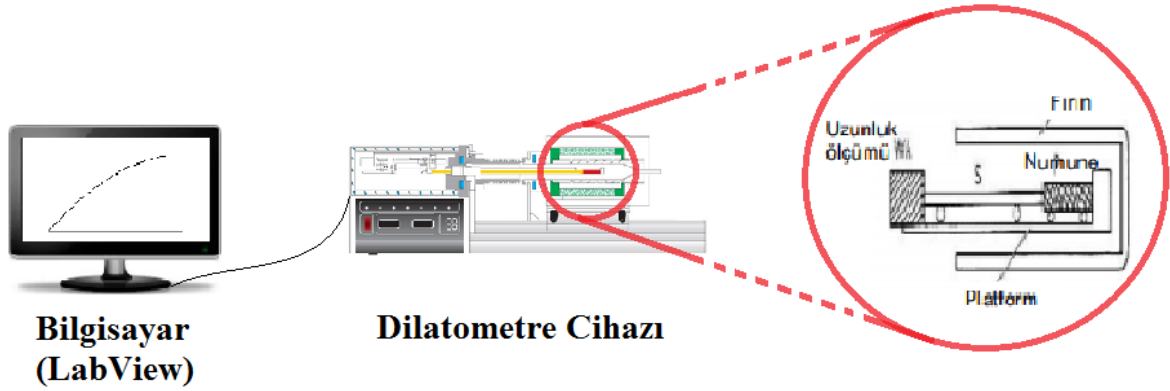
Mikrosertlik ölçümünden önce numunelerin yüzeyi parlatılmıştır. Vickers mikrosertlik ölçümleri Innova mikrosertlik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Numunelere uygulanan yük 50 g.f olup bekleme süresi 10 saniye olarak uygulanmıştır. Numunelerin yüzeyinde (Şekil 2.6) beş ölçüm noktası seçilmiş ve bulunan değerlerin ortalamaları alınarak mikrosertlik değerleri rapor edilmiştir.



Şekil 2.6. Numunelerin mikrosertlik ölçüm noktaları

2.3.3. Isıl Genleşme Katsayısı

Katı oksit yakıt pilini (KOYP) oluşturan temel bileşenlerin (MEG, interkonnektör ve sızdırmazlık elemanı) ısıl genleşme katsayıları birbirinden farklı olmaktadır. KOYP oda sıcaklığında montajlandıktan sonra yüksek sıcaklıklara çıkarılarak çalışmaktadır. Bileşenlerin ısıl genleşme katsayılarının farklı olması, bileşenler arasında termo-mekanik gerilmeler oluşmasına sebep olmaktadır. Özellikle sistemi açma-kapama esnasında bu bileşenler arasındaki ısıl genleşme farklılıkları olması sebebiyle oluşan gerilmeler, sistemde gaz sızıntısına veya kaçaklarına sebep olmakta ve bu da çatlaklar ve gözenekler meydana getirmektedir. Gaz sızıntısı ise hem yakıttan tam verim alınamamasına hem de yakıt pilinin performansının düşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle sistemi oluşturan bileşenlerin ısıl genleşme katsayılarının mümkün olduğunca birbirine yakın olması, oluşabilecek termal gerilmeleri azaltmak amacıyla büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.7. Isıl genleşme katsayısı ölçüm düzeneği

Isıl genleşme katsayısı ölçüm düzeneğine ait bir şematik resim Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Dilatometre cihazları, ihmal edilebilir yük altında ve kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir malzemenin boyutsal değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçümünde kullanılmaktadır. Ölçümler, Linseis L75 marka dilatometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Isıl genleşme katsayısının belirlenmesi amacıyla numuneler $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ boyutlarında hazırlanmıştır. Numuneler oda sıcaklığından $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar, ısıtma hızı $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde hava ortamında ısıtılmış ve $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de ölçümler alınmıştır.

T/M yöntemiyle üretilecek olan bu numuneler ile bir karşılaştırma yapmak amacıyla ticari olarak piyasada bulunan Crofer[®]22 malzemedan üretilen numunenin (411 kodlu) de ısıl genleşme katsayısı ölçülmüştür. Ayrıca, oda sıcaklığında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) ve 600 ve 700 MPa üretim basınçlarında da (sinterleme süresi 1 saat) numuneler üretilmiş ve ısıl genleşme katsayıları ölçülmüştür.

2.4. Ticari Numune ile T/M Yöntemiyle Üretilen Numunenin Karşılaştırılması

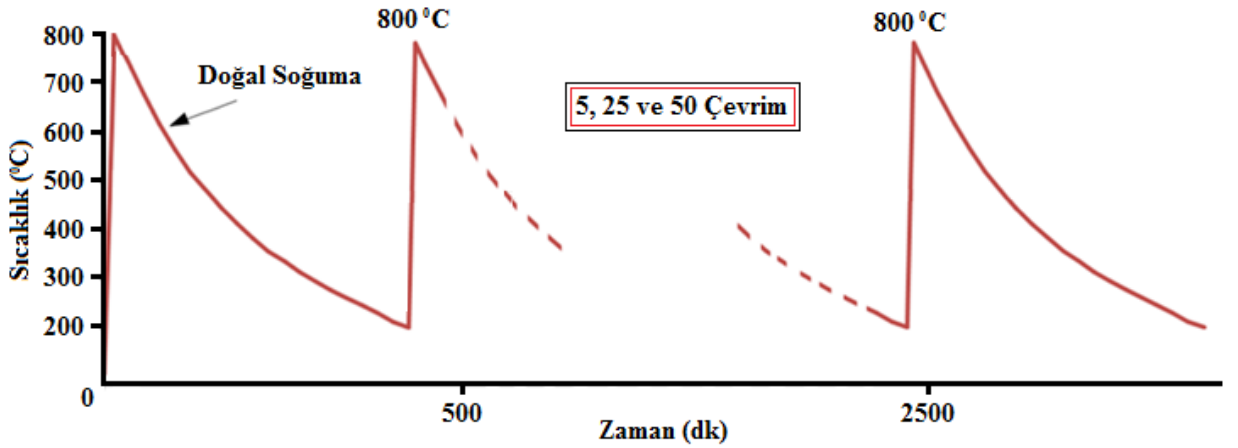
Üretim parametrelerinin etkileri incelendikten sonra, en uygun özellikleri taşıyan toz çeşidi, T/M yöntemiyle üretilecek olan interkonnektör tozu olarak seçilmiştir. Seçilen toz ile numuneler üretilmiş ve testler için istenen boyutlarda hazırlanmıştır. Aynı toz türünden elde edilen ve piyasada satılmakta olan hacimsel (bulk) formdaki ticari numuneler de, T/M yöntemiyle üretilen numunelerle aynı boyutlarda olacak şekilde satın alınmıştır. T/M yöntemiyle üretilen numuneler ve ticari olarak elde edilen numuneler, elektriksel iletkenlik, basma, ısıl şok, oksidasyon, bağ dayanımı ve sızdırmazlık testlerine tabi tutulmuştur. Buradan elde edilen sonuçlar birbirleriyle mukayese edilmiştir.

Sonrasında, T/M yöntemiyle ve ticari olarak satılan interkonnektörler yeniden üretilerek yakıt pili performans testi gerçekleştirilmiş ve iki yöntemden elde edilen performans sonuçları karşılaştırılmıştır. Aşağıdaki alt başlıklarda testlerin gerçekleştirilme şartlarına ait çalışmalar detaylı olarak verilmiştir.

2.4.1. Isıl Şok Testi

KOYP'un ısınıp-soğuması (açma-kapama) esnasında tüm bileşenler ısıl şoklara maruz kalmaktadır. Isıl şok etkisi sonucu KOYP bileşenlerinde çatlaklar oluşabilmektedir. Bu durum, interkonnektörlerin mekanik dayanımını etkilemekle birlikte KOYP'un elektriksel ve kimyasal performansında da azalmalara sebebiyet verir. Söz konusu hususlar, T/M ile üretilen interkonnektörde tane sınırlarında çatlak veya ayrılma ihtimali oluşabilmesi nedeniyle kritik önem arz etmektedir. Bu sebeple, T/M yöntemiyle üretilen numuneler için ısıl şok testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testin amacı, interkonnektör plakaların KOYP'un ısınma-soğuma çevrimi sonucunda termomekanik olarak etkilenip etkilenmediğini ortaya koymaktır.

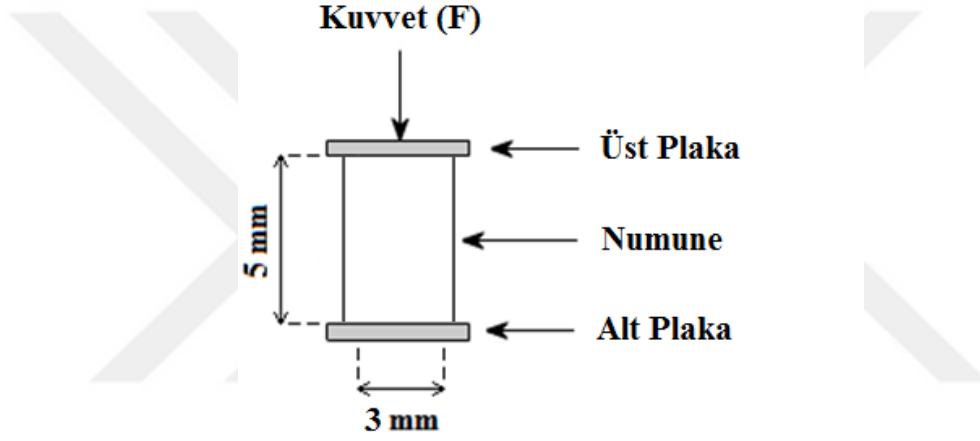
Isıl şok testleri, numune sıcaklığının bir fırın içerisinde 800 °C'ye çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar havada soğutulması şeklinde tekrarlı olarak yapılan bir işlemdir. Numunelere 5, 25 ve 50 çevrim şok testi uygulanmış ve çevrimler sonucunda numune mikroyapısında oluşan değişiklikler SEM cihazı ile incelenmiştir. Isıl şok testi gerçekleştirilirken uygulanan sıcaklık-zaman grafiği Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Isıl şok testinde uygulanan sıcaklık-zaman grafiği

2.4.2. Basma Testi

KOYP bileşenleri, sistem montajı gereği mekanik olarak basma yüklerine maruz kalmaktadırlar. İnterkonnektörler de bu basma yükünü karşılayan elemanlardan birisidir ve çalışma sıcaklıklarında basma yüklerine karşı için belirli bir dayanıma sahip olmaları gerekmektedir. Ticari numune ve T/M yöntemi ile üretilen numuneler, 5 mm uzunluğunda ve 3 mm çapında silindirik olarak üretilmiştir. Daha sonra bu numuneler farklı sıcaklıklarda (25, 400 ve 800 °C) basma testine tabi tutularak basma dayanımları belirlenmiştir. Testler, Shimadzu AG-IS cihazı ile 0,5 mm/dk basma hızında gerçekleştirilmiştir. Basma testinin uygulanmasına ait bir şema Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Basma testinin uygulanma şekli

2.4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçümü

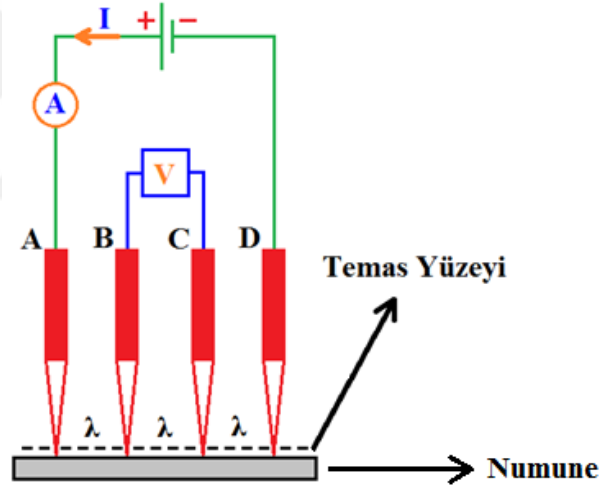
KOYP’da yakıt olarak kullanılan hidrojenin elektronları interkonnektörler vasıtasıyla devreden çekilir ve anlık olarak elde edilen elektrik akımı sonucu oksijen iyonunun katot tarafında bu elektronları alarak elektrolitten anot tarafına geçer. Burada hidrojenle tepkimesi sonucu devre tamamlanmış olur ve su buharı oluşur. Sistemdeki elektrik enerjisi interkonnektörler tarafından toplandığı için, interkonnektörlerin KOYP çalışma sıcaklıklarındaki iletkenlikleri oldukça önemlidir. Bu nedenle interkonnektörlerin düşük dirence ve yüksek iletkenliklere sahip olmaları beklenir.

İnterkonnektör plakaların yüzey elektriksel özellikleri ASR (Area Specific Resistance) ölçümleri ile incelenmektedir. Literatürde temas direnci ölçümü için farklı metotlar kullanılmakta olup, ölçümler genellikle iki nokta-dört tel prob ve dört nokta prob

yöntemleriyle yapılmaktadır (Tondo vd., 2010; Puranen vd., 2014; Safikhani ve Aminfard, 2014; Grolig vd., 2015; Jo vd., 2015; Kruk vd., 2015; Safikhani vd., 2015; Hosseini vd., 2016; Lenka vd., 2016; Zhang vd., 2016; Cheng vd., 2017; Geng vd., 2017; Mehran vd., 2017).

Tez kapsamında, üretilen numunelerin dirençlerinin ölçümü için dört nokta prob yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemde, Şekil 2.10'da verilen ölçme sistemi temel olarak alınmıştır. Şekilde gösterildiği gibi numune üzerinde yapılan dört temas noktasından dışta bulunan iki uca (A ve D) akım kaynağı bağlanmaktadır ve içteki iki uçtan da (B ve C) potansiyel fark ölçülmektedir. Elde edilen akım, gerilim (I, V) değerleri, eşitlik 5 yardımı ile elektriksel öz direnç değerine dönüştürülmektedir. Ölçüm sırasında numune üzerinde farklı noktalarda gerçekleştirilen temas aynı derecede ve eşit aralıklarda olmalıdır.

$$\rho = G \cdot (V/I) \text{ (}\Omega\text{cm)} \quad (5)$$



Şekil 2.10. Dört nokta prob yöntemiyle temas yüzeyi direncinin ölçülmesi

Numunelerin temas direncinin ölçülmesi ile ilgili prosedür şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Ölçümler sırasında prob malzemesi olarak gümüş plakalar kullanılmıştır ve kullanılan gümüş plakalar Şekil 2.11'de A-B-C-D olarak gösterilmiştir. İletim yolu olarak temas noktaları ile aynı türden malzeme olan gümüş teller kullanılmıştır. Teller plakalara bağlanarak dört nokta prob yönteminde olduğu gibi dıştaki iki plakadan sabit 100 mA şiddetinde akım geçirilip, içteki iki plaka arasında oluşan potansiyel fark

numunelerin X-ışınları difraksiyonu alınmış ve bu işlem, Rigaku D marka difraktometre ile $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak $2\theta=10-80^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin SEM görüntüleri de elde edilmiştir.

2.4.5. Bağ Dayanımı (Çekme) Testi

İnterkonnektör ve cam-seramik sızdırmazlık elemanı, yakıt sızıntılarını ve karışımlarını engellemek amacıyla birbirleriyle sıkı temas halinde çalışmaktadırlar. Yüksek sıcaklıklarda bu iki malzemenin ısıl genişleme katsayılarının farklı olması ve KOYP sisteminin çalıştırılma ve kapatılması sırasında oluşan ısıl şoklar nedeniyle çatlaklar ve boşluklar meydana gelebilmektedir. Buradaki gerilmeler ise daha çok düşük mekanik dayanımı olan sızdırmazlık elemanı üzerinde meydana gelmektedir. Gerilmelerin sebep olduğu boşluklardan sızan gaz, pilde performans kayıplarına ve yakıt ve havanın fazla kullanılmasına neden olmaktadır. Bu iki malzeme arasında kurulan mekanik bağın yüksek olması, bileşenler arasında sıkı temas sağlandığı, dolayısıyla gaz sızıntısının önleneceği anlamına gelmektedir.

Sızdırmazlık elemanı ve interkonnektör bağ dayanımının belirlenmesi için literatürde yaygın olarak kullanılan çekme test metodu kullanılmıştır (Smeacetto vd., 2008; Lin vd., 2012; Celik, 2015; Lin vd., 2015; Timurkutluk, 2015; Timurkutluk vd., 2015; Wang vd., 2016). Testler için 800°C 'de çalışabilen SiO_2 , BaO , B_2O_3 içerikli cam-seramik sızdırmazlık elemanı (Lin vd., 2011) hazırlanmıştır. Cam-seramik sızdırmazlık elemanının kimyasal bileşimi Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Cam-seramik sızdırmazlık elemanının kimyasal bileşimi (Lin vd., 2011)

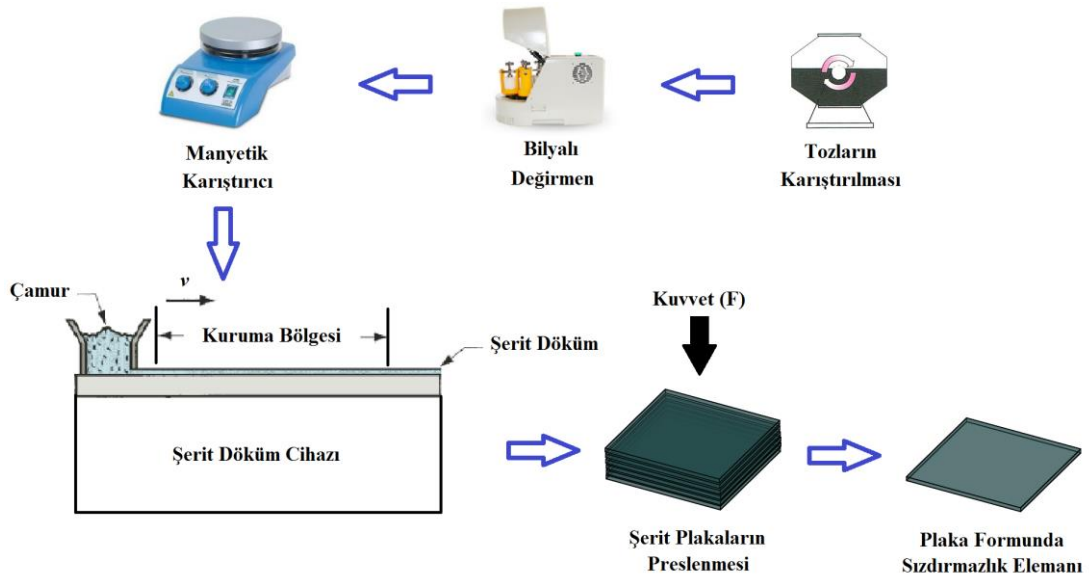
Bileşenler	SiO_2	BaO	B_2O_3
Kütleli Oranlar (% Ağırlıkça)	45,1	32,4	22,5

Cam-seramik sızdırmazlık elemanı hazırlama aşamaları şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Sızdırmazlık elemanı için seramik tozlar, belirlenen oranlarda hazırlanarak şerit döküm solüsyonu ile ağırlıkça %50 oranında karıştırılmış ve zirkonyum bilyelerle birlikte bilyeli değirmende 12 saat boyunca karıştırılmıştır.

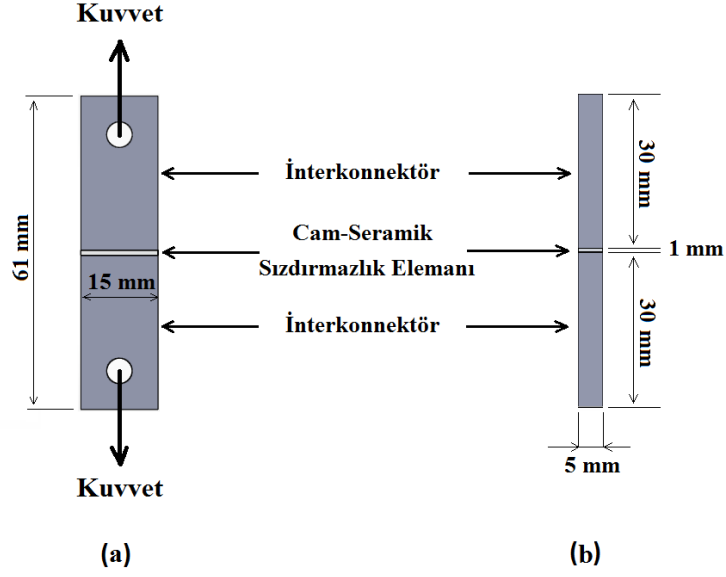
- Karışım bilyeli değirmenden alınarak manyetik karıştırıcıya aktarılmış ve burada da 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu şekilde malzeme içerisindeki artık alkol uçurulmuş ve şerit döküm için uygun kıvama gelindiğinde 100 µm bıçak ağzı ayarlanarak döküm gerçekleştirilmiştir.

Cam-seramik sızdırmazlık plaka malzemelerinin hazırlama aşamaları ise şematik olarak Şekil 2.12’de verilmiştir.



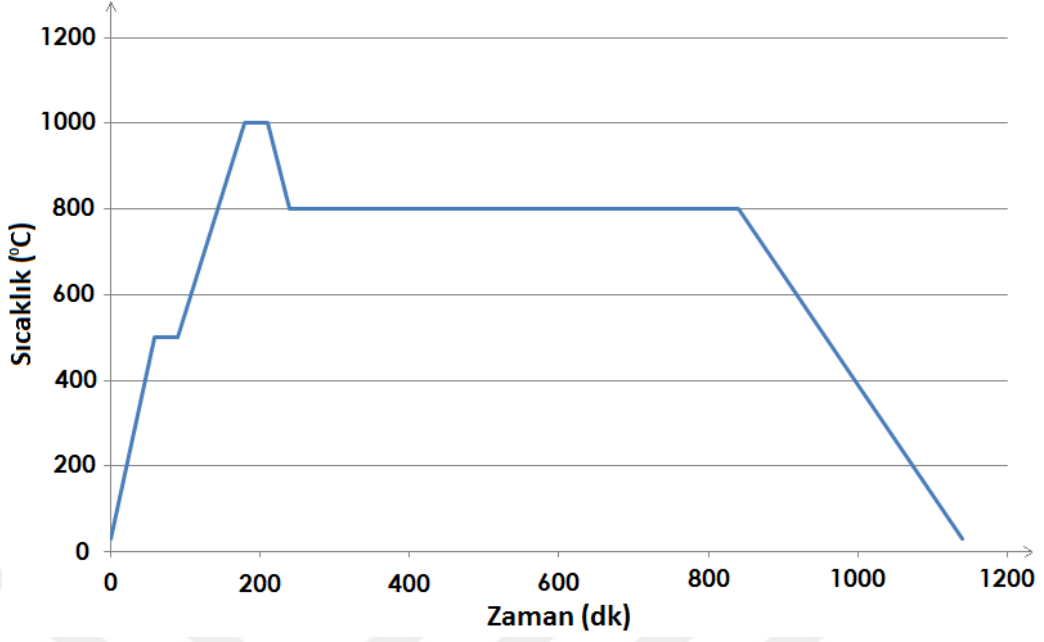
Şekil 2.12. Cam-seramik plaka hazırlama aşamaları

Cam-seramik sızdırmazlık malzemesi plaka haline getirildikten sonra, ısıl işlem öncesinde $15 \times 5 \text{ mm}^2$ boyutlarında kesilmiştir (interkonnektör numunesi boyutları). Sonrasında üst üste koyularak 1 mm kalınlığa ulaştırılan cam-seramik plakalar test için hazır hale getirilmiştir. Bağ dayanımı testi yapılan interkonnektör ve cam-seramik sızdırmazlık numunesinin şematik olarak ön ve yan görünüşleri Şekil 2.13 (a-b)' de verilmiştir.



Şekil 2.13. Bağ dayanımı testi yapılan interkonnektör ve cam-seramik sızdırmazlık numunesinin (a) ön (b) yan görünüşü

Cam-seramik sızdırmazlık elemanları, gerçek KOYP çalışma koşullarında olduğu gibi 1 mm kalınlığında interkonnektörler arasına yerleştirilirken, kağıt bantla tutturularak hareketsiz kalması (sağa-sola kaymaması) sağlanmıştır. Aynı şekilde hazırlanan 10 farklı numune fırın içerisine dikey yerleştirilip, tuğla yardımıyla desteklenerek oluşabilecek çarpıklıklar önlenmiştir. Oda sıcaklığından 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 500 °C'ye çıkarılan numuneler 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilerek kimyasal bağlayıcılardan arındırılmıştır. Ardından numuneler cam-seramiğinin ısıtma sıcaklığı olan 1000 °C'ye çıkarılıp, 30 dakika bekletilmiştir. Böylece, cam-seramik ve interkonnektör numunelerin bağlanması sağlanmıştır. Daha sonra fırın sıcaklığı 800 °C'ye düşürülmüş ve numuneler 10 saat bekletilmiştir ve ardından oda sıcaklığına kadar doğal soğumaya bırakılmıştır. Cam-seramik malzemelerin interkonnektörlerle birlikte fırınlanması işleminde uygulanan ısıtma işlemine ait sıcaklık-zaman grafiği Şekil 2.14'te verilmiştir.



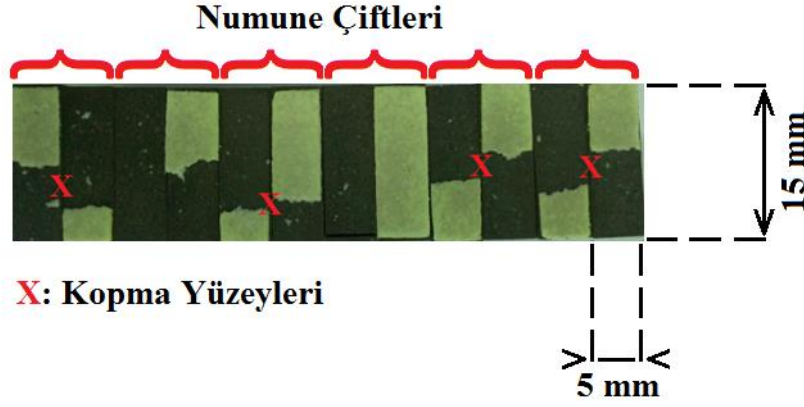
Şekil 2.14. Isıl işlem uygulanan çekme numunelerinin sıcaklık-zaman grafiği

Fırınlama sonrası bağlanmış numunelerde herhangi bir eğrilik ve kayma oluşmadığı, ayrıca kağıt bantların belirli sıcaklığın üzerine çıkıldığında (500 °C) yanarak yok olduğu Şekil 2.15'te görülmektedir.



Şekil 2.15. Fırınlamadan sonraki numunelerinin görünümü

Çekme testi sonrasında numunelerin kırılma yüzeylerinin (cam-seramik ve interkonnektör numunelerin ayrılma yüzeyleri) görüntüsü ise Şekil 2.16'da verilmiştir. Şekil 2.15'te aralarında cam-seramik bağlı bir şekilde bulunan interkonnektör numunelerinin, Şekil 2.16'da kırılma arayüzeyleri numune çifti olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Cam-seramik ve interkonnektör numunelerin kopma (ayırılma) yüzeyleri

Çekme testlerinde, cam-seramik malzemesinin gevrek yapısından dolayı ani kırılmaları (gerilmeleri) ortadan kaldırmak amacıyla numuneler, doğrudan cihazın çenelerine bağlanmak yerine tutucu çenelere bağlı çengellere takılmıştır (Şekil 2.17). Shimadzu Autograph AG-IS marka çekme test cihazı ile gerçekleştirilen bu testlerde çekme hızı 0,1 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Testler, her numune için 10'ar kez tekrarlanmıştır.



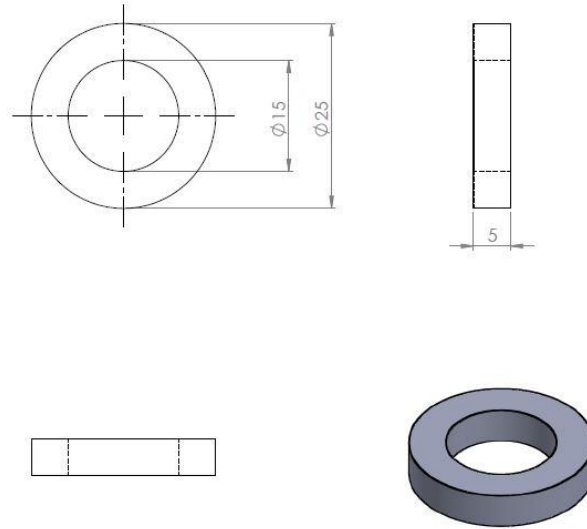
Şekil 2.17. Çekme testlerinin yapıldığı çekme cihazı

T/M yöntemiyle üretilen numunenin özellikleri ile karşılaştırma amacıyla, ticari numunenin de bağ dayanımı aynı şartlar altında tespit edilmiştir.

2.4.6. Sızdırmazlık Testi

Sızdırmazlık, yakıt pili çalışmasını etkileyen en önemli performans parametrelerinden biridir. Sızdırmazlık ölçümünün tek bir yöntemi olmamakla birlikte en yaygın metot, gaz giriş ve çıkışı arasındaki basınç kaybının belirlenmesidir (Le vd., 2007; Wang vd., 2009; Zhang vd., 2009, 2011, 2012, 2013, 2015; Tiwari vd., 2011). İnterkonnektör, MEG ve sızdırmazlık elemanının ısıl genişleme katsayılarının farklı olması nedeniyle bu birimler arasında KOYP'un açma-kapama sırasında ısıl gerilmelere veya termal şoklara maruz kalması sonucu çatlamlar genellikle düşük mekanik dayanımları nedeniyle çoğu kez sızdırmazlık elemanı üzerinde meydana gelmektedir. Bu nedenle bu yapıların iyi temas kurmaları oldukça önemlidir. Cam-seramik sızdırmazlık elemanı ile interkonnektörün sıkı bağ kurması, gaz kaçağlarının en aza indirgenebileceği, dolayısıyla yakıt pili performansının ve verim artışının sağlanacağı anlamına gelmektedir.

Sızdırmazlık testini gerçekleştirmek amacıyla kullanılan ticari numune ve T/M yöntemiyle üretilen numuneler halka şeklinde olup halka dış ve iç çapları sırasıyla 25 ve 15 mm; halka kalınlığı ise 5 mm'dir. Üretilen halka interkonnektörlere ait teknik resim çizimi Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



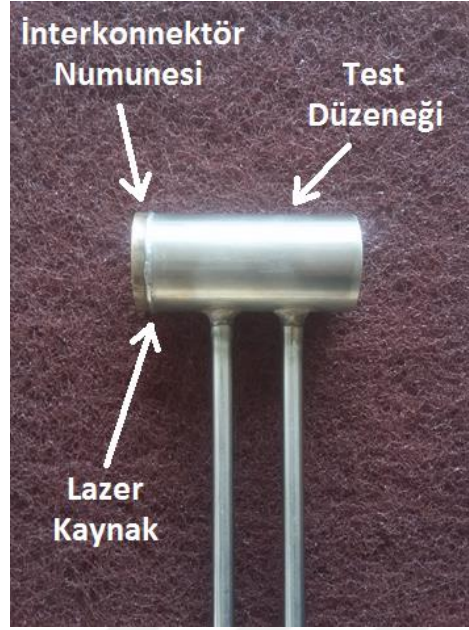
Şekil 2.18. Üretilen halka interkonnektörün teknik resmi (boyutlar mm'dir)

Üretilen numuneler, SS316 paslanmaz çelik sızdırmazlık aparatına lazer kaynakla, ticari numune ise TIG kaynağı ile kaynatılmıştır. Sızdırmazlık aparatı, sızdırmazlık testini gerçekleştirmek amacıyla özel olarak üretilmiş bir parçadır. Aparat üzerindeki borulardan birisine sabit gaz girişi verilmekte ve giriş basıncı bilinen bu gazın çıkıştaki basıncı ölçülmektedir. Giriş ve çıkış arasındaki fark ise basınç düşüşü olarak ifade edilmekte ve sızdırmazlık performansını belirlemektedir. Şekil 2.19'da sızdırmazlık aparatı (test düzeneği) ve kaynak edilmek üzere üretilen halka interkonnektör görülmektedir.



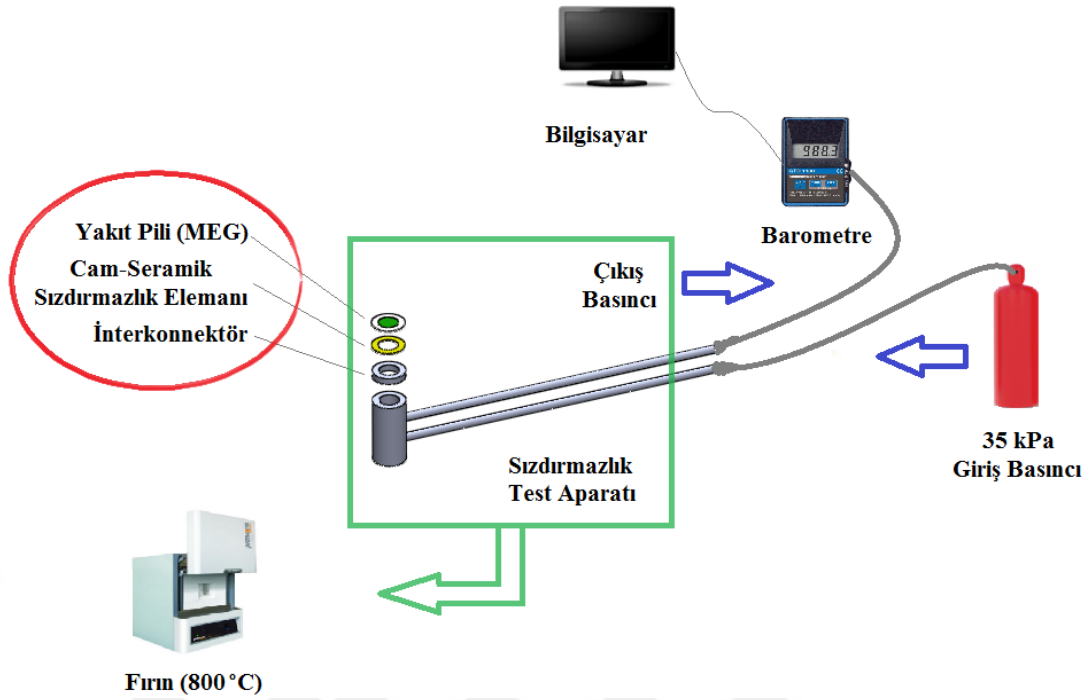
Şekil 2.19. Halka interkonnektör numunesi ve test aparatının kaynak edilmeden önceki görüntüsü

T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör numunesinin kaynatılması TIG ve MIG kaynakları ile gerçekleştirilememiş, daha sonrasında gerçekleştirilen lazer kaynak uygulamasıyla başarılı sonuç alınmıştır. Bu işlemin gerçekleştirilmesinde Alpha Laser ALM 200 marka lazer kaynak makinesi kullanılmıştır. İnterkonnektör numunesinin sızdırmazlık aparatına lazer kaynak ile birleştirilmiş görüntüsü Şekil 2.20'de verilmiştir.



Şekil 2.20. İnterkonnektör numunesinin test aparatına kaynak edilmesi

Sızdırmazlık testi gerçekleştirilirken, interkonnektör ile MEG arasına yerleştirilen sızdırmazlık elemanı 1000 °C'ye (ıslatma sıcaklığı) çıkarılarak bu üçlü grubun birbirine yapışması sağlandıktan sonra sıcaklık 800 °C'ye düşürülmüş ve bu sıcaklıkta 10 çevrim gerçekleştirilmiştir. Her bir çevrim, oda sıcaklığından 800 °C'ye çıkarma ve tekrar oda sıcaklığına düşürme şeklindedir. Sızdırmazlık testi verileri 800 °C'de alınmış olup, başlangıçta sistemde 35 kPa basınç sağlanmış ve çıkış basıncı değerlerinin artan çevrim sayısı ile değişimi gözlemlenmiştir. Sızdırmazlık testinin şematik gösterimi Şekil 2.21'de verilmiştir.



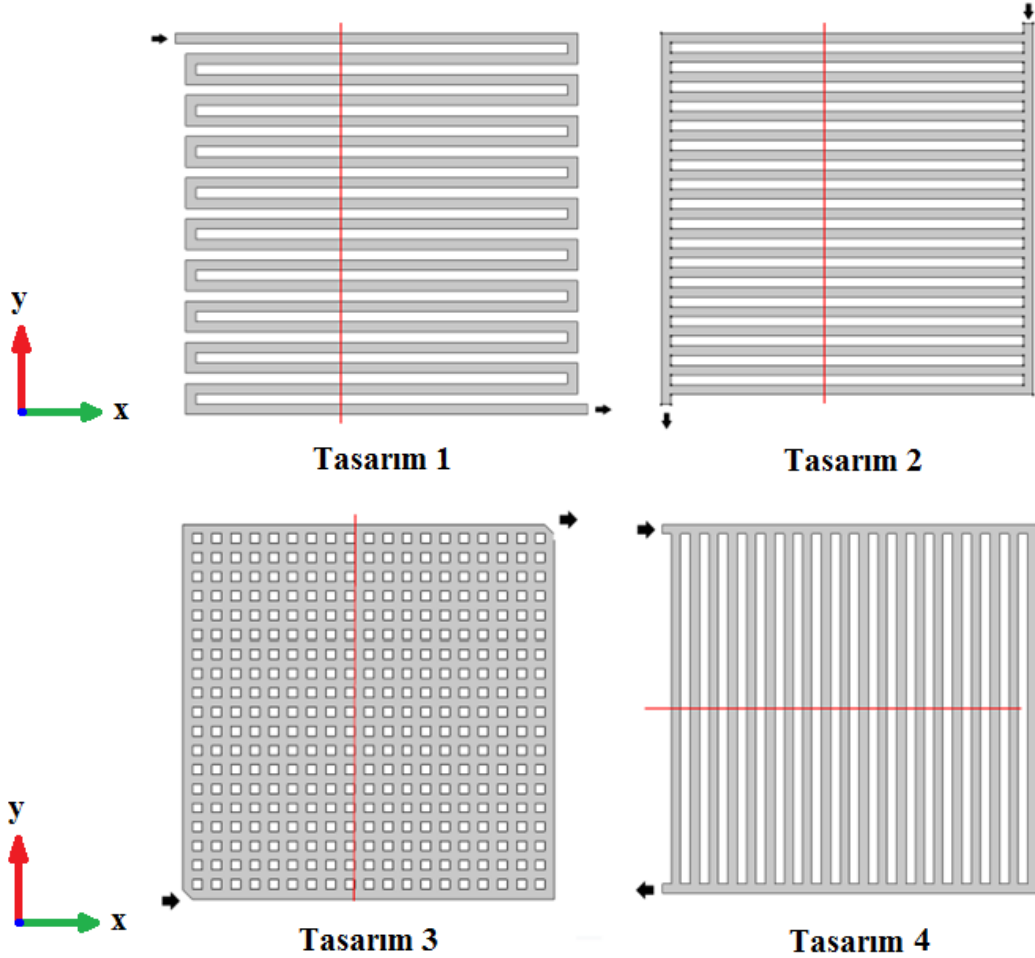
Şekil 2.21. Sızdırmazlık testinin şematik gösterimi

2.5. İnterkonnektör Kanal Tasarımı

Yakıt pili hücrelerinde yakıt ve oksitleyici (hidrojen ve oksijen) interkonnektör kanalları vasıtasıyla hücre içine taşınır. Bu noktada interkonnektör kanal tipi büyük önem arz etmektedir. Zira yakıt pillerinde, yakıtın en verimli şekilde kullanılabilmesi için hava ve gazların hücre üzerinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği anot/katot aktif yüzeylerine homojen bir şekilde ulaşması ve dağılması gerekmektedir. KOYP’da elektrokimyasal reaksiyon, oksijenin yüksek sıcaklıklarda iyonlaşarak elektrottan anot bölgesine geçerek hidrojenle reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmektedir. Oksijen kaynağı olarak hava kullanılması nedeniyle hava debisi gerekli görüldüğü kadar artırılarak bol oksijen sağlanabilmektedir. Fakat yakıt olarak hidrojenin etkin ve tasarruflu kullanılması için kanal geometrileri oldukça önemlidir. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bu safhasında hidrojen gazının 800 °C’de anot aktif yüzeyine en homojen biçimde ulaşmasını sağlamak için sekiz farklı kanal geometrisi tasarlanmış ve COMSOL paket programı ile CFD (Computational Fluid Dynamics) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz neticesinde kanal içerisinde oluşan akışın homojenliği incelenmiş ve hız profilleri oluşturulmuştur.

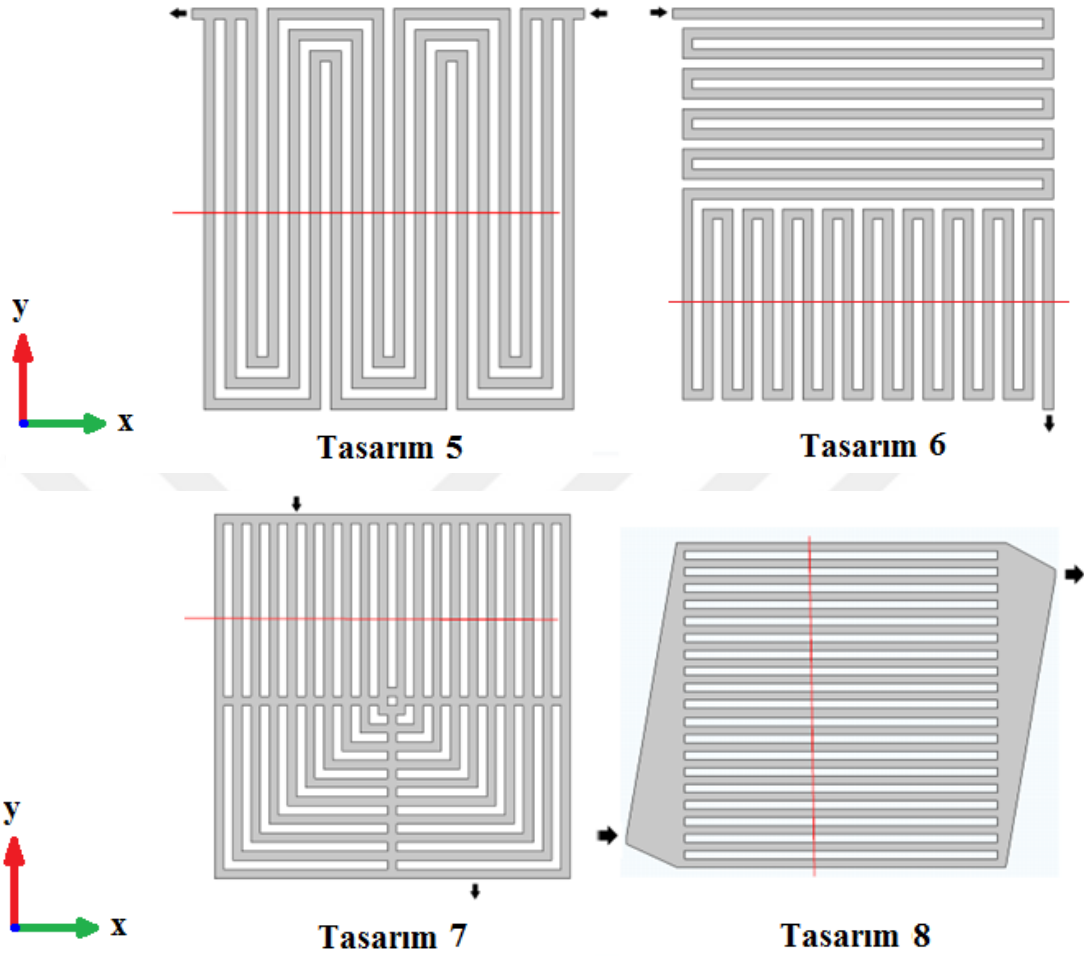
2.5.1. Sayısal Model Oluşturma

KOYP’da gerçekleşen oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda elektrik, ısı ve su buharı oluşmaktadır. KOYP’ların yüksek sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle oluşan su, ideal gaz davranışı göstermektedir. Açığa çıkan ısının ise bir kısmı egzoz gazı olarak transfer edilmekte, kalan kısmı ise sistemin çalışma sıcaklığını korumasını sağlamaktadır. Reaksiyon sonucu elde edilen elektriğin sistemden çekilebilmesi için interkonnektörler üzerinde gaz akışına izin veren kanallar kadar hücreye temas eden ve elektrik akımını sağlayan kısımların (kaburga) tasarımının da dikkate alınması gerekmektedir. Bu nedenle kanal tasarımlarının hepsinde kanal genişliği, derinliği ve kaburga kalınlığı 1 mm olarak ayarlanmıştır. Ayrıca testlerde kullanılacak olan MEG boyutları $40 \times 40 \text{ mm}^2$ aktif alana sahip olduğu için, tasarlanan tüm kanal geometrileri $40 \times 40 \text{ mm}^2$ alana göre hesaplanmıştır. Tasarlanan kanal geometrilerinin üstten görünüşü (x-y eksen) Şekil 2.22’de gösterilmektedir.



Şekil 2.22. Akış analizine tabi tutulacak kanal tasarımları

“Şekil 2.22’nin devamı”



Şekil 2.22’de verilen kanal geometrilerinde karşılaştırma yapmak amacıyla giriş ve çıkış alanları, gaz giriş debisi ve kanal genişlikleri sabit tutularak farklı tasarımlar hazırlanmıştır. Bu tasarımların yüzeysel hız dağılımları belirlenerek kanal geometrilerinin hız dağılımına etkileri incelenmiştir. Hidrojen girişinin düşük hızda (2 m/sn) olması ve hız dağılımının hücre boyunca değişken olması nedeniyle hücrede yüzey boyunca ortalama hız değişimini belirleyebilmek için kırmızı çizgiler boyunca hız dağılımları elde edilmiştir. Tasarım 6 ile Tasarım 1 benzerlik gösterdiği için, ortalama hız dağılımında sadece Tasarım 1 göz önünde bulundurulmuştur.

2.5.2. Sayısal Çözüm Metodu

Kanal hız profilleri Navier-Stokes (6) ve süreklilik (7) denklemlerinin sayısal çözümü ile elde edilmiştir.

$$\rho(\partial u/\partial t) - \nabla \cdot \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) + \rho u \cdot \nabla u + \nabla p = 0 \quad (6)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (7)$$

Burada ρ ; gaz yoğunluğu ($\rho=0,0899 \text{ kg/m}^3$), μ ; dinamik viskozite ($\mu=1,88 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$), u ; hız (m/sn) ve p ; basıncı (Pa) temsil etmektedir.

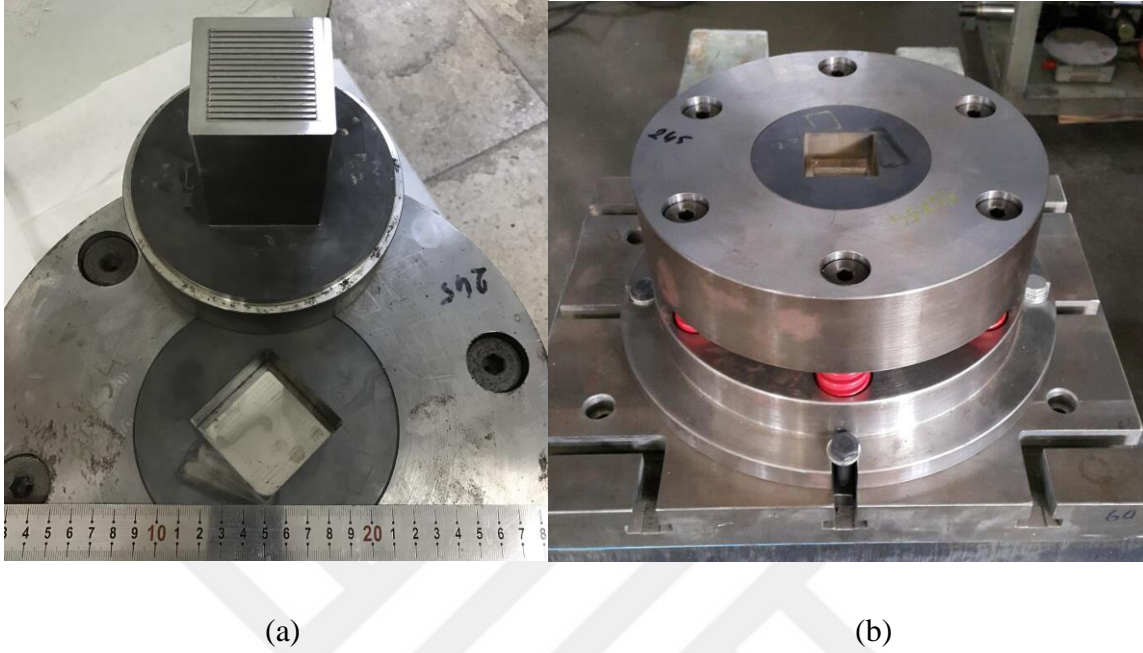
2.6. Yakıt Pili Performans Testleri

Yakıt pili performans testlerinde, ticari interkonnektör ve T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün gerçek yakıt pili test koşullarındaki performansları incelenmiştir. Yakıt pili için kullanılan MEG'lerin $40 \times 40 \text{ mm}^2$ aktif alana sahip olmaları nedeniyle, interkonnektörlerin MEG ile uygun çalışabilmesi için kare şeklinde $54 \times 54 \text{ mm}^2$ boyutlarında üretilmiştir. Düz kanal geometrisi, literatürde uygun görülse de akışın kanal girişlerine mümkün olduğunca eşit hızlarda girmesi, anot ve katot yüzeylerinde homojen elektrokimyasal reaksiyon oluşturması açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle interkonnektöre boru ile tek noktadan giriş yapan gazın kanallara dağılmadan önce bütün kanal girişlerine ulaşması için kanal önlerinde çizgisel boşluk oluşturulmuştur.

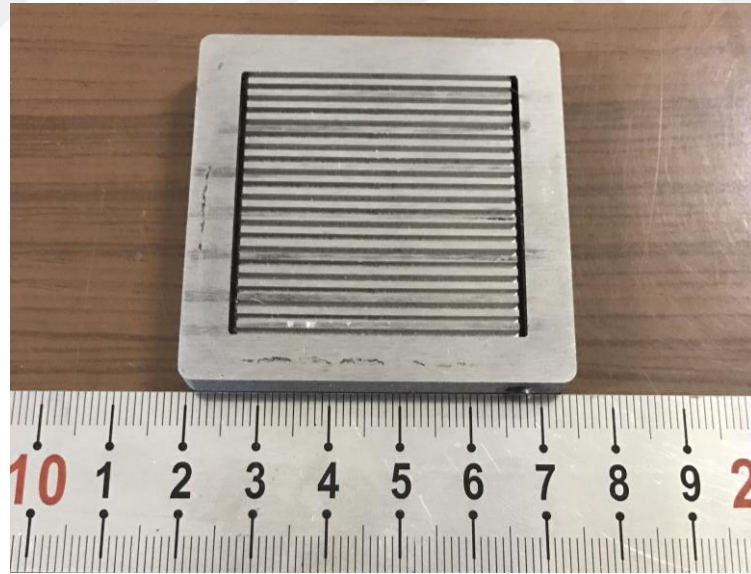
Bir önceki bölümde yer alan testleri gerçekleştirmek amacıyla, numune üretimi için $30 \times 30 \text{ mm}^2$ alana sahip kalıp kullanılmıştı. T/M yöntemiyle interkonnektör üretimi için ise, ayrı olarak daha büyük bir kalıp tasarlanmıştır. Kalıp geometrisi, COMSOL yazılımıyla gerçekleştirilen akış analizi sonuçlarına göre tasarlanmış olup, zımba alanı $54 \times 54 \text{ mm}^2$ (üretilecek interkonnektör alanı) şeklindedir. Performans testlerinde kullanılacak olan MEG'lerin aktif alanı $40 \times 40 \text{ mm}^2$ iken, tüm MEG alanı $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 'dir. Bu nedenle interkonnektörün, çalışma koşullarında MEG'i kapsamaması gerektiğinden, aktif alanının $40 \times 40 \text{ mm}^2$, tüm alanının ise $54 \times 54 \text{ mm}^2$ boyutlarında olması kararlaştırılmıştır.

Performans testi için, interkonnektör numunesi $54 \times 54 \text{ mm}^2$ boyutunda 10 mm kalınlığında olacak şekilde üretilmiştir. Bu üretimi gerçekleştirmek için Şekil 2.23 (a-b)'de

fotoğrafi verilen zımba ve kalıp kullanılmıştır. T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör numunesinin görüntüsü ise Şekil 2.24’de verilmiştir.



Şekil 2.23. İnterkonnektörlerin üretildiği; (a) zımba, (b) kalıp

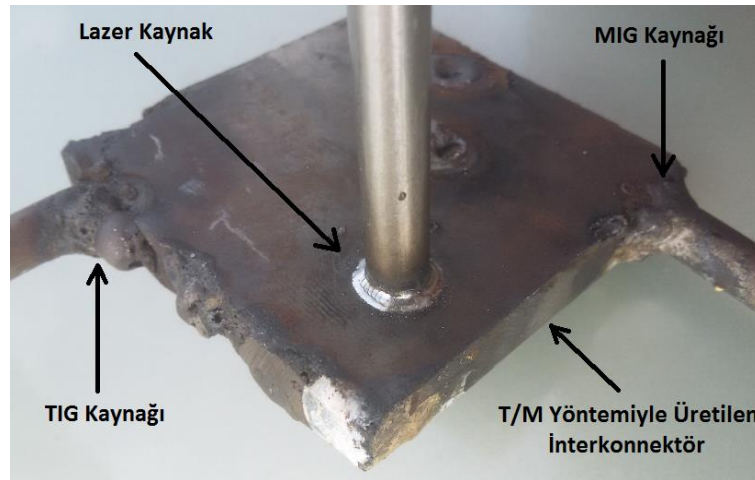


Şekil 2.24. T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün görüntüsü

İnterkonnektörler zımbadan çıktığı zaman yan kanallara sahip değildirler. Buradaki boşluklar daha sonra talaşlı imalat ile elde edilmiştir. Ardından hava ve yakıtın hücre kanallarına dışarıdan taşınmasını sağlayan paslanmaz çelik borular, bu boşluklara denk gelecek şekilde kaynatılmıştır. Bu boşluklar ve borular sayesinde kanallara hava ve yakıt

aktarılması sağlanmıştır. Paslanmaz çelikten üretilen boruların, T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör numunesine hangi kaynak yöntemi ile kaynak edilebileceği, yapılan literatür araştırması sonucu TIG kaynağı olarak belirlenmiştir. Ancak, uygulamada TIG kaynağı ile bu iki malzemenin birbirine kaynak edilemediği görülmüştür. T/M malzemesinin gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle, TIG kaynağının ani sıcaklık artışı neticesinde T/M malzemesine nüfuz etmiş ve boşlukları doldurarak düzensiz bir yapı oluşması söz konusu olmuştur. Alternatif olarak denenen diğer bir kaynak çeşidi MIG kaynağı olmuştur. Bu yöntemde de başarılı sonuç alınamamıştır ve neticede bu iki kaynak türünün de T/M yöntemiyle üretilen malzemenin kaynağında kullanılmayacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle borular ve interkonnektör, TIG ve MIG kaynağına göre daha hassas olan ve malzemeyi hasara uğratmayan lazer kaynak yöntemi ile birleştirilmiştir. Bu işlem daha önce sızdırmazlık aparatına halka interkonnektörün kaynatılmasında olduğu gibi Alpha Laser ALM 200 marka lazer kaynak makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece, interkonnektör numunesi, yakıt pili performans testi için hazır hale gelmiştir.

Şekil 2.25'te T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör üzerinde denenen TIG, MIG ve lazer kaynağın etkileri gösterilmiştir. TIG ve MIG kaynağı kullanılmasıyla malzemede taşmalar ve yapısında bozulmalar olduğu görülmektedir. Lazer kaynak yönteminde ise; borunun T/M yöntemiyle üretilen interkonnektöre kaynak edilmesi sırasında; cihaz kaynak bölgesine anlık enerji aktarımı (pulse: süreksiz, anlık enerji gönderimi) gerçekleştirmiştir. Bu işlemde olumlu sonuç alındığı ve malzemelerin başarılı bir şekilde kaynak edildiği Şekil 2.25'ten anlaşılmaktadır.



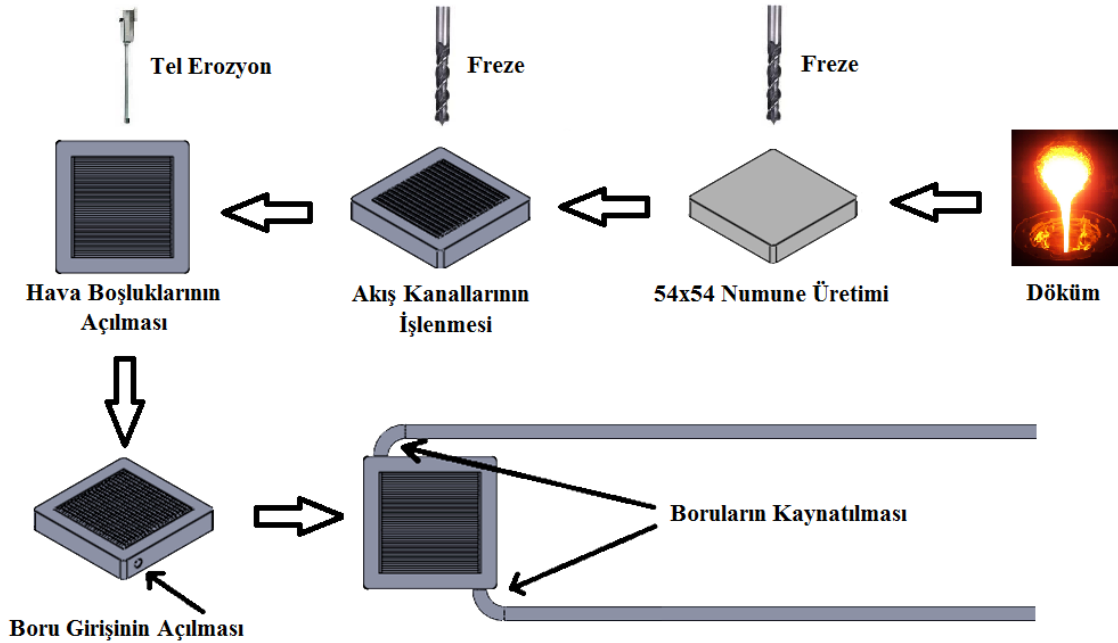
Şekil 2.25. T/M yöntemiyle üretilen interkonnektöre uygulanan kaynak çeşitleri

T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün üretim aşamaları bu şekilde gerçekleştirilirken, performans testlerinde bir karşılaştırma yapmak amacıyla bir çift interkonnektör de aynı malzemenin ticari interkonnektör alışımından özel bir firmaya (Hidroenerji Hidrojen ve Enerji Sistemleri, Ankara) yaptırılmıştır. Ticari interkonnektörlere ait görüntüler ise Şekil 2.26'da verilmiştir.



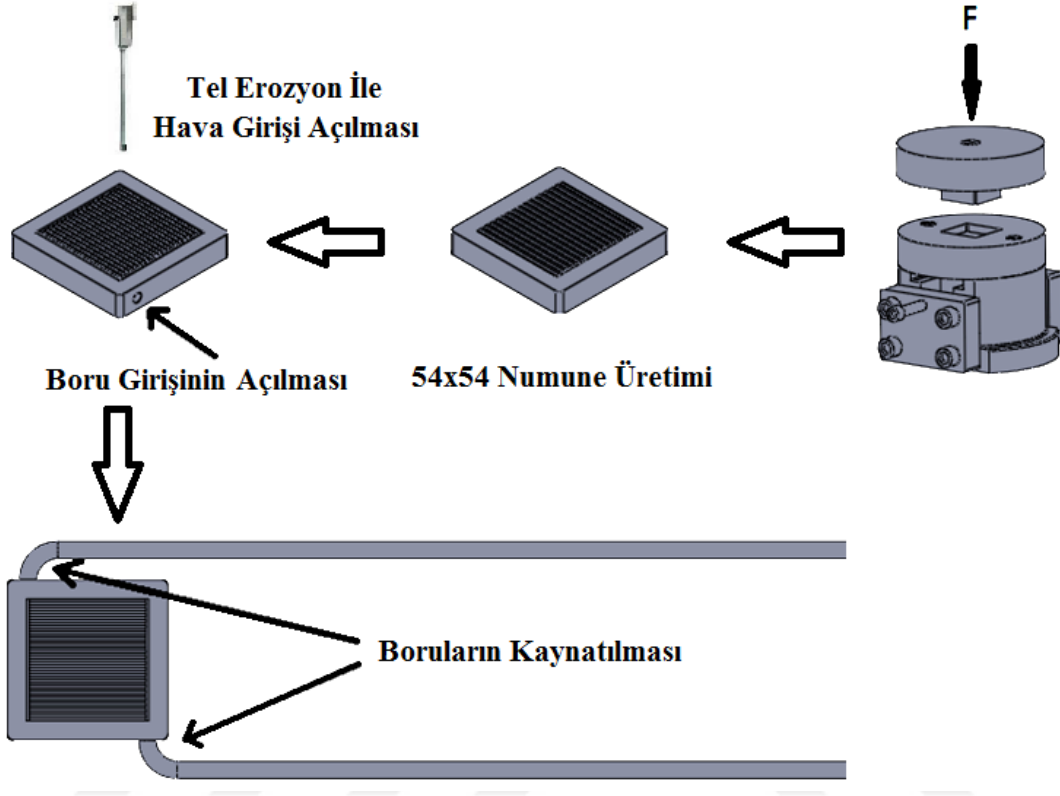
Şekil 2.26. Ticari interkonnektörlerin görüntüsü

Ticari malzemedan üretimi için önce numuneler $54 \times 54 \text{ mm}^2$ boyutlarında hazırlanmış, ardından tel erozyon ile kanal boşlukları ve gaz giriş-çıkış boşlukları açılmıştır. Daha sonrasında gaz giriş-çıkışlarına borular kaynatılarak, interkonnektörler performans testi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 2.27'de ticari interkonnektörün üretim aşamaları verilmektedir.



Şekil 2.27. Ticari interkonnektör üretim aşamaları

Yakıt pili performans testi için T/M yöntemiyle interkonnektör numune üretimi şematik olarak Şekil 2.28’de gösterilmektedir.



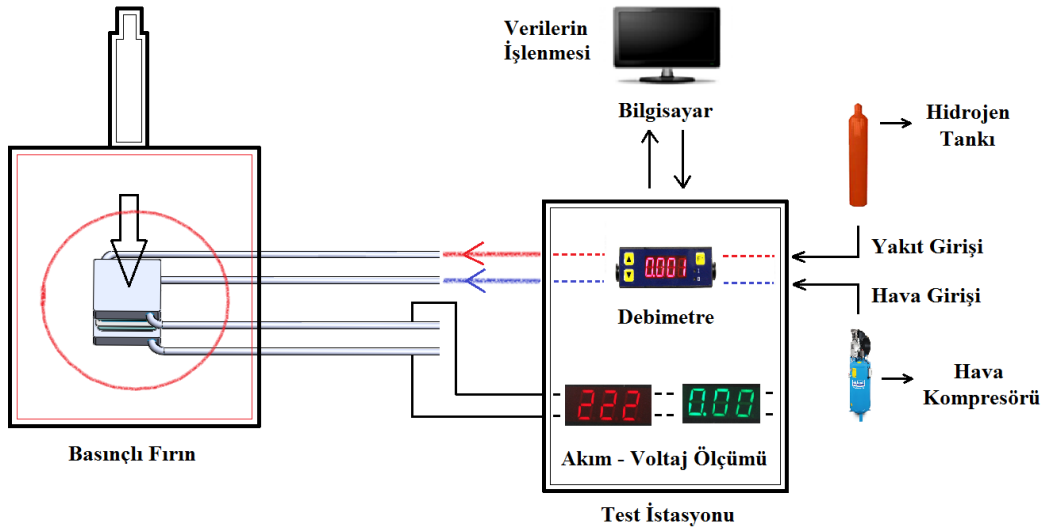
Şekil 2.28. T/M yöntemiyle interkonnektör üretim aşamaları

Ticari interkonnektör üretim aşamalarında döküm yöntemi ile malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ve sonrasında taşlama ve freze tezgahlarında interkonnektör istenilen boyutlara getirilmiştir. Yine freze ve tel erozyon yardımıyla kanallar, hava boşluğu ve boruların kaynatılacağı boru giriş kanalları açılmıştır. Sonrasında borular kaynatılarak, interkonnektörler test için hazır hale getirilmiştir.

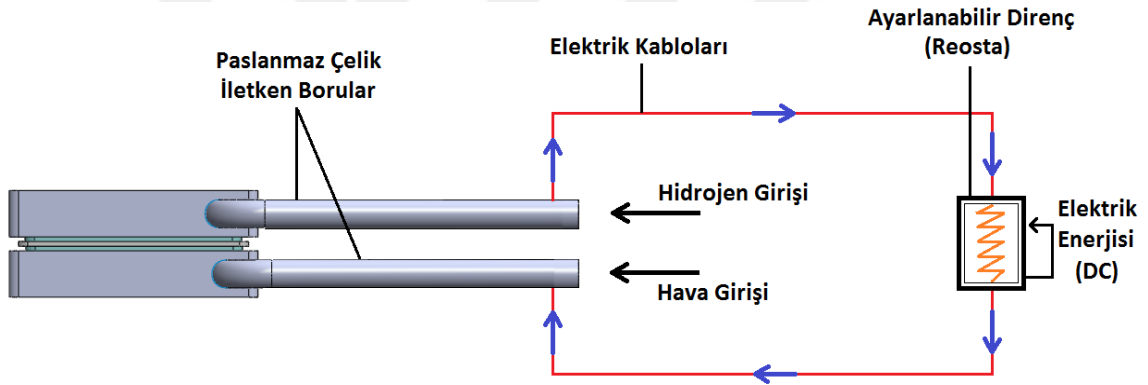
T/M yöntemiyle interkonnektör üretiminde ise öncelikle kalıp kullanılarak tozların sıkıştırılması ve sinterlenmesiyle akış kanallarına sahip interkonnektör elde edilmiş olur. Sonrasında tel erozyon ile hava boşluğu ve boruların kaynatılacağı boru giriş kanalları açılmıştır. En son lazer kaynakla borular kaynatılmıştır ve T/M yöntemiyle interkonnektör üretimi gerçekleştirilmiştir.

T/M yöntemiyle ve ticari malzemedен üretilen interkonnektörler, performans testlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla, biri hidrojen girişinde, diğeri ise hava girişinde

kullanılmak üzere ikişer adet üretilmiştir. Sonrasında yakıt pili test istasyonunda 700, 750 ve 800 °C sıcaklıklarda performans testleri gerçekleştirilmiştir. Test düzeneğinin şematik görünümü Şekil 2.29'da verilmiştir. Performans testi gerçekleştirilirken; ilk olarak interkonnektörlerin aktif alanları (MEG ile etkileşeceği kanallar) akım toplama pastasıyla boyanmıştır. Daha önce üretim detayları verilmiş olan cam-seramik sızdırmazlık elemanları çerçeve halinde hazırlanarak, interkonnektörlerin kanallarının dışında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. MEG, anot ve katot kısımları akım toplama pastası ile boyanarak interkonnektör üzerine yerleştirilmiştir. Hücrede oluşan akımın interkonnektörler tarafından çekilmesinde kolaylık sağlayan nikel ağlar (mesh) interkonnektörler ve MEG'ler arasına yerleştirilmiştir. Herhangi bir kayma yaşanmaması adına kağıt bant ile tüm KOYP sistemi sarılmıştır. Bu şekilde kurulumu gerçekleştirilen hücre fırına yerleştirildikten sonra, hidrojen ve hava tüpleri sırasıyla anot ve katot gaz girişlerine bağlanmıştır. Fırın sıcaklık programı Şekil 2.13'teki gibi ayarlanarak cam-seramik sızdırmazlık elemanının viskoz hale gelerek interkonnektör ve MEG'e yapışması sağlanmıştır. Sonrasında sistem, çalışma sıcaklığı olan 800 °C'ye getirilmiş ve bu esnada ölçümler gerçekleştirilmiştir. Hidrojen ve hava debileri sırasıyla 0,9 litre/dk ve 2 litre/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Akım-voltaj ve akım-güç eğrilerini elde etmek için sisteme 0,1'den 5 ohm'a kadar farklı dirençler bağlanmış; elde edilen akım ve voltaj verileri kaydedilmiştir. Böylece belirli şartlar altında sistemin ürettiği güçler hesaplanmıştır. Aynı ölçümler 750 °C ve 700 °C sıcaklıklar için de gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıklarda kararlı hale gelmesi beklendikten sonra ölçümler alınmıştır. T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör ve ticari malzemedan elde edilen interkonnektör aynı şartlar altında, aynı sıcaklıklarda test edilmiş ve elde edilen güç değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2.29'da gösterildiği üzere yakıt pili test istasyonunda, kırmızı daire ile gösterilen basınçlı fırın kısmında MEG, sızdırmazlık elemanı ve interkonnektörden oluşan tek hücre bulunmaktadır.



Şekil 2.29. Yakıt pili istasyonunun çalışma şeması



Şekil 2.30. Katı oksit yakıt pili elektrik devresi şeması

KOYP’da hidrojen ve oksijenin (hava) anot ve katotta meydana getirdiği tepkimeler göz önüne alındığında; 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 (su buharı) oluşturmaktadır. Şekil 2.30’da görüldüğü üzere paslanmaz çelik iletken borular interkonnektörlere bağlıdır (kaynak edilmiştir) ve elektronlar bu borular üzerinden geçerek devreyi tamamlamaktadır. Bu esnada hidrojen ve hava girişleri arasına kurulan bir reosta sistemi (ayarlanabilir direnç) üzerinden akımın

geçmesine izin verilir. Direnç değerleri değiştirilerek elde edilen akımın değeri bulunmaktadır ve daha sonra sistemin gücü hesaplanmaktadır.

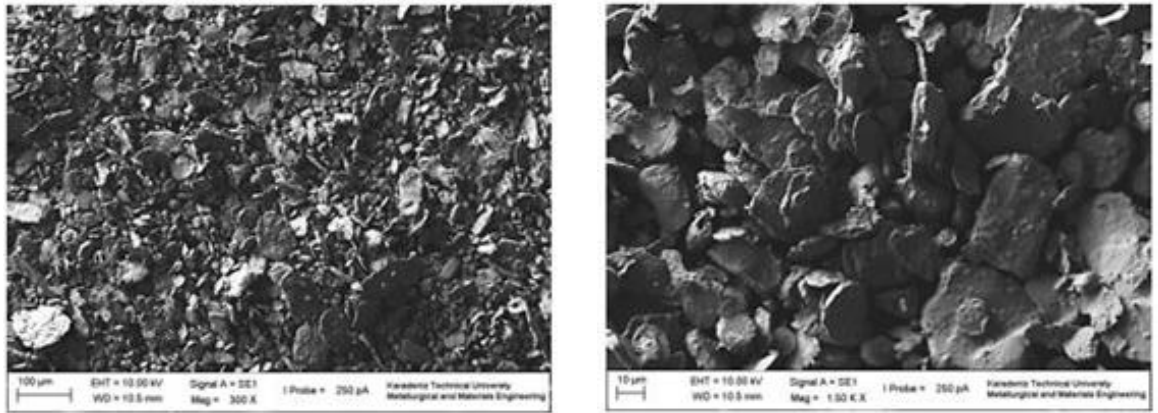


3. BULGULAR

3.1. Üretim Parametrelerinin Etkileri

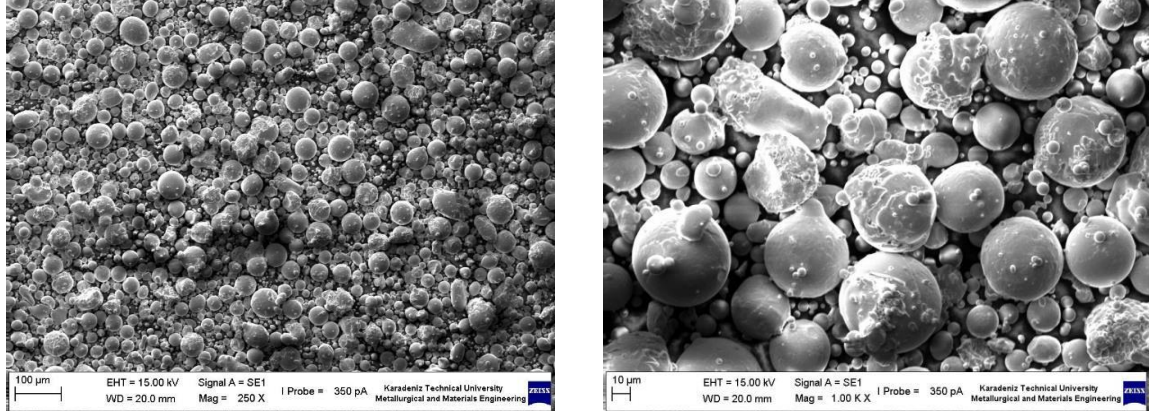
114M502 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilen bu tezde paslanmaz çelik SUS 445J1, 1C44Mo20 ve Crofer[®]22 tozları interkonnektör malzemeleri olarak değerlendirilmiş; gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genleşme katsayıları belirlenmiştir. 114M502 nolu proje kapsamında gerçekleştirilen başka bir yüksek lisans tezinde ise Nikel, paslanmaz çelik 316L, ve Inconel 600 tozları interkonnektör malzemesi olarak denenmiş, ısıl genleşme katsayılarının (Nikel için; $22-35 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, paslanmaz çelik 316L için; $24-31 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, Inconel 600 için; $18-22 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ aralığında) yakıt pili diğer bileşenleriyle uygun olmadığı ortaya konmuştur (Yalçın, 2015).

Bu yüksek lisans tezinde ise, paslanmaz çelik SUS 445J1 ve 1C44Mo20 ve Crofer[®]22 metal tozları kullanılarak numuneler üretilmiş ve üretim parametrelerinin numune özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, bir karşılaştırma yapmak amacıyla kullanılan toz malzemelerden 1C44Mo20 metal tozuna ilave bir öğütme işlemi yapılmış ve bunun test sonuçlarına etkileri tespit edilmiştir. Öğütme işlemi, 30 dakika öğütme ve 3 dakika bekleme şeklinde 4 kez tekrarlanmıştır. Numunelerin üretiminde üretim basınçları 200, 300, 400 MPa, üretim sıcaklıkları 300, 375, 450 °C ve sinterleme sıcaklıkları da 900, 1050, 1200 °C olarak tatbik edilmiştir. Numune üretim şartları önceki bölümde, Tablo 2.3'te verilmişti. Öğütülmüş tozların SEM görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



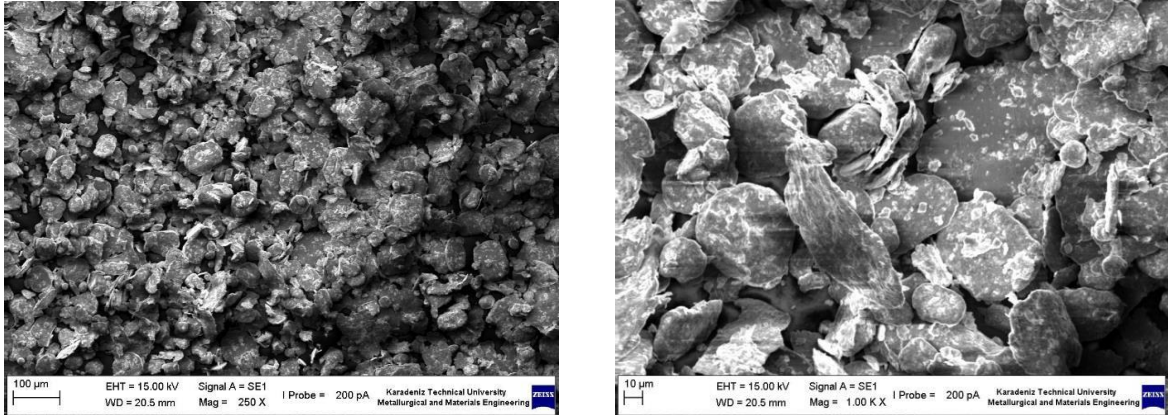
Şekil 3.1. Öğütme sonrası 1C44Mo20 tozunun SEM görüntüsü (solda x300 büyütme, sağda x1500 büyütme)

Numune üretiminde kullanılan Crofer[®]22 ferritik paslanmaz çelik tozunun SEM görüntüsü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Crofer[®]22 tozunun SEM görüntüsü (solda x250 büyütme, sağda x1000 büyütme)

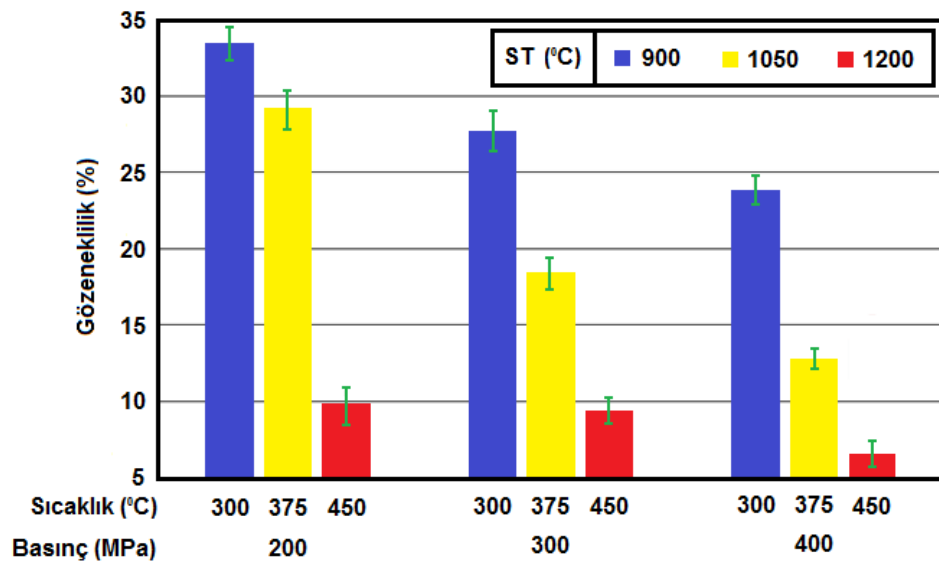
Şekil 3.2’de görüleceği üzere Crofer[®]22 tozu küresel şekle sahiptir. Crofer[®]22 tozundan numune üretilirken presleme işleminde toz şekillerin küresel olması nedeniyle mekanik kilitleme olarak bilinen, tozların birbirini bağlaması olayı gerçekleşmemiştir. Diğer bir ifadeyle kalıpta sıkıştırılan tozlar numune olarak kalıptan çıkartılmak istendiğinde numune yüzeyinde yerel çatlaklar oluştuğu ve kompakt üretiminin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu problemin aşılması amacıyla tozların küresel şekilden düzensiz hale getirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu amaçla küresel tozlara biliyeli yüksek enerjili öğütme işlemi uygulanmıştır. Özel olarak tasarlanıp üretilen ve iç yüzeyi bor karbür malzeme ile sertleştirilen vakumlu öğütme kavanozu içerisine, küresel tozlar ve 5 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler şarj edildikten sonra kavanoz 10^{-2} mbar mertebesine kadar vakumlanıp (oksidasyonun engellenmesi için) tozların öğütülmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan öğütme işleminde işlem parametreleri; toz/bilye oranı 1:10, hız 300 d/dk, 5 dk öğütme + 2 dk bekleme olmak üzere 48 çevrim şeklindedir. Öğütülmüş tozun SEM görüntüsü Şekil 3.3’te verilmiştir. Yapılan morfoloji incelemelerinde, öğütme öncesi küresel şekilde olan tozların öğütme sonrası pulsu şekle dönüştüğü görülmüştür.



Şekil 3.3. Öğütme işlemi sonrası Crofer[®]22 tozunun SEM görüntüsü (solda x250 büyütme, sağda x1000 büyütme)

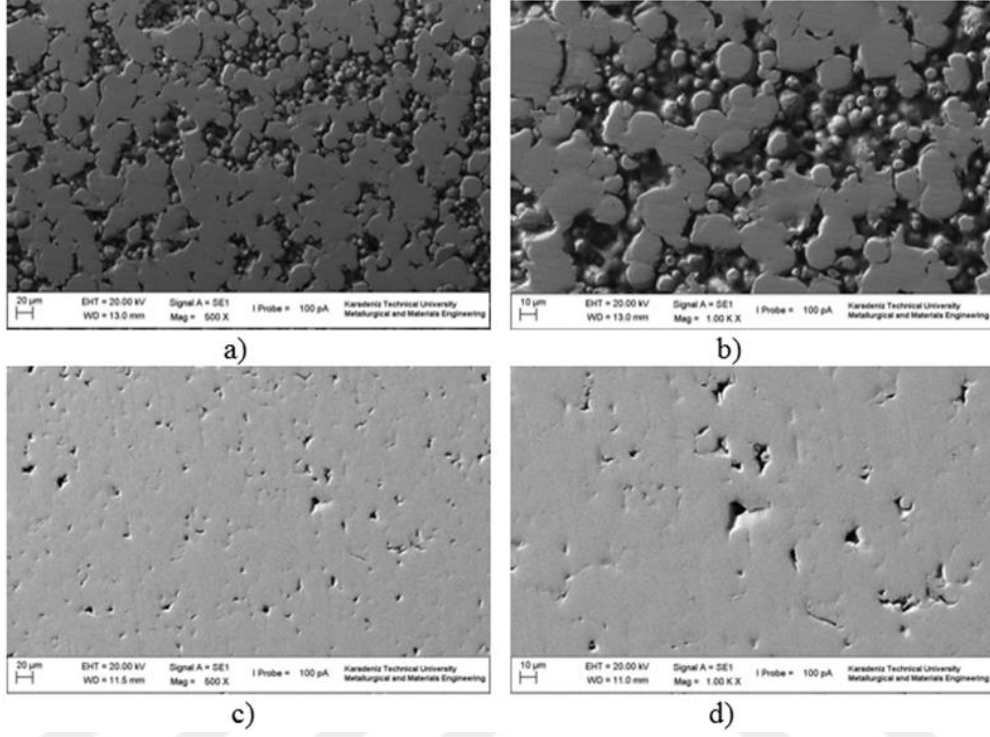
3.1.1. Gözeneklilik

Üretim parametrelerine bağlı olarak numunelerin gözeneklilik değişimi paslanmaz çelik SUS 445J1 tozu için Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.5'te de numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Numunelerin gözeneklilik değerleri; artan üretim basıncı, sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığı ile düşmüştür. Bu düşüşte üretim basıncının etkisi daha fazla olmuştur. Basıncın artmasıyla toz parçacıklarındaki deformasyon artmış ve bunun sonucunda da tozlar arasındaki mevcut boşluklar azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte ise tozlar yumuşayarak sünek hale geçmiş, basınçla birlikte tozların temas alanları artmış ve parçacıklar arasındaki boşlukların azalmıştır.



Şekil 3.4. SUS 445J1 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri

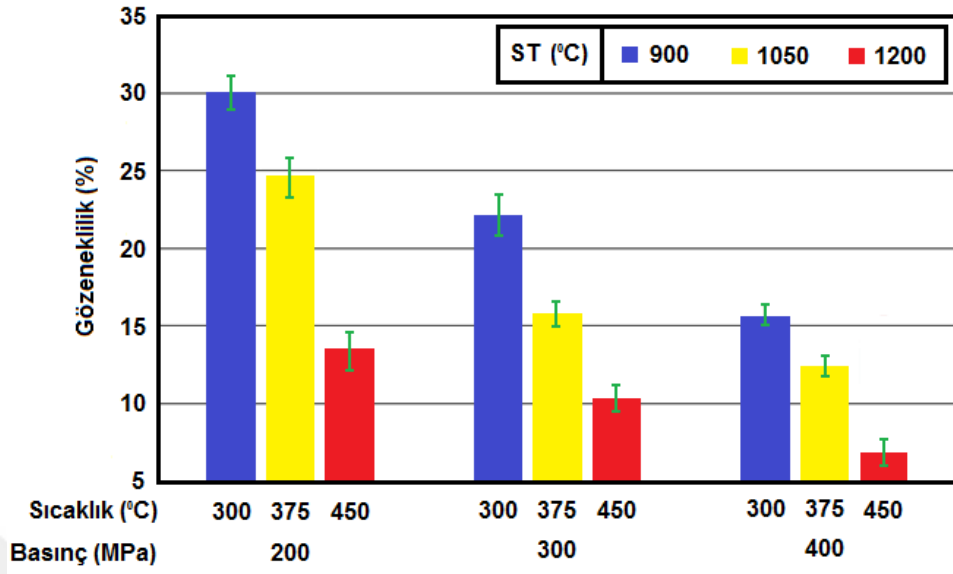
Şekil 3.4'ten anlaşılacağı gibi en yüksek ve en düşük gözeneklilik değerleri 101 ve 109 kodlu numunelerde elde edilmiş olup bu değerler sırasıyla %33,1 ve %6,8 şeklindedir. Bu numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.5 (a-b) ve (c-d)'de verilmiştir.



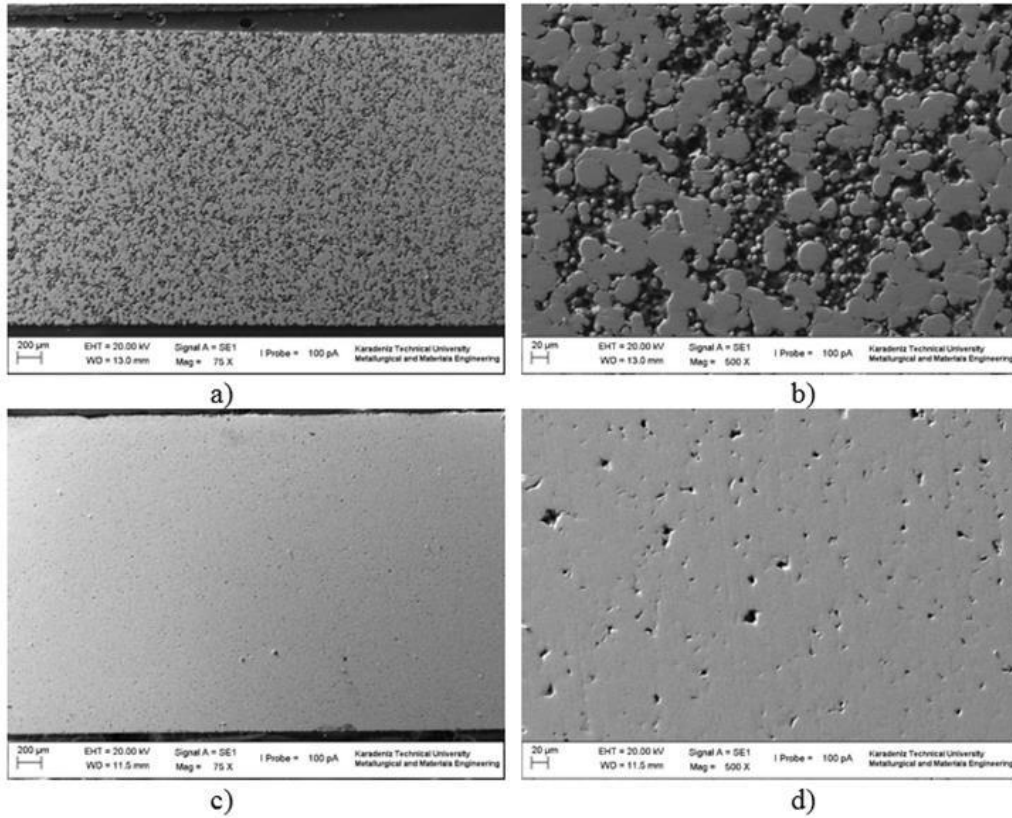
Şekil 3.5. SUS 445J1 tozundan üretilen numunelerin SEM görüntüleri; a-b) 101 kodlu, c-d) 109 kodlu numuneler (sol taraf x500 büyütme, sağ taraf x1000 büyütme)

109 kodlu numunenin gözeneklilik değerinin, 101 kodlu numuneye göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

İnterkonnektör üretimi için seçilen malzemelerden biri olan 1C44Mo20 tozundan üretilen numunelerin üretim parametrelerine bağlı olarak gözeneklilik değişimi ise Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu şekilden görülebileceği üzere numunelerin gözeneklilik değerleri %7-30 arasında değişmektedir. En düşük ve en yüksek gözenekliliğe sahip numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.7'de mevcuttur.

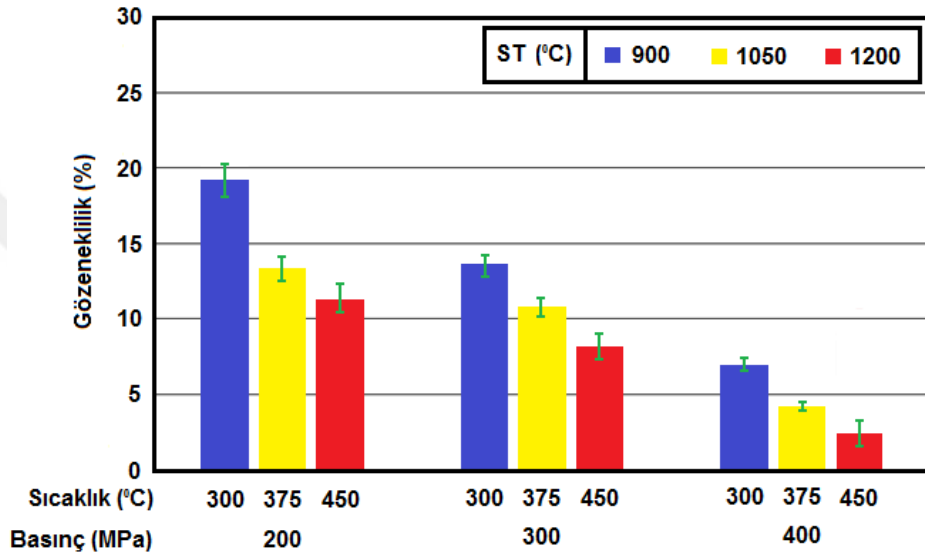


Şekil 3.6. 1C44Mo20 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri



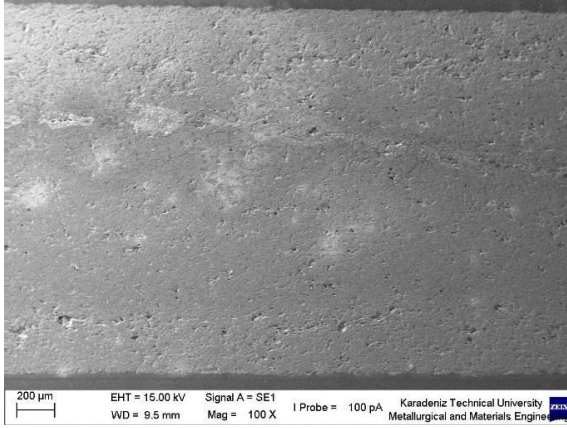
Şekil 3.7. 1C44Mo20 tozundan üretilen numunelerin SEM görüntüleri; a-b) 201 kodlu, c-d) 209 kodlu numuneler (sol taraf x75 büyütme, sağ taraf x500 büyütme)

Üretim parametrelerindeki artışa bağlı olarak numunelerin gözenekliliklerinde bir miktar düşme meydana gelmekte; ancak bu sonuç; interkonektörlerden beklenen ısıl genişleme katsayısını sağlamamaktadır. Bu nedenle gözeneklilik değerlerini, aynı üretim parametreleri dikkate alındığında daha da azaltmak için metal tozuna ilave bir öğütme işlemi yapılmış ve etkisi incelenmiştir. Öğütülmüş 1C44Mo20 tozuyla üretilen numunelerin gözenekliliklerindeki değişim Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

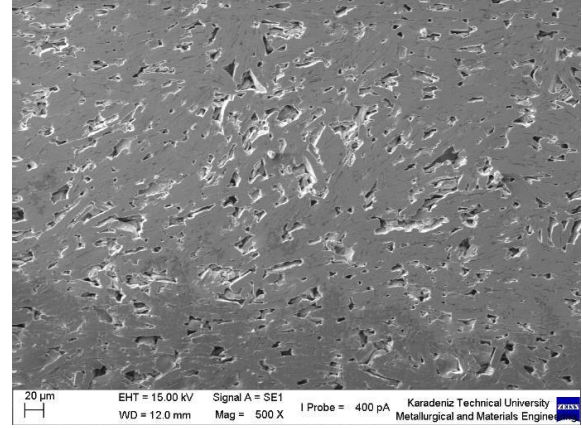


Şekil 3.8. Öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri

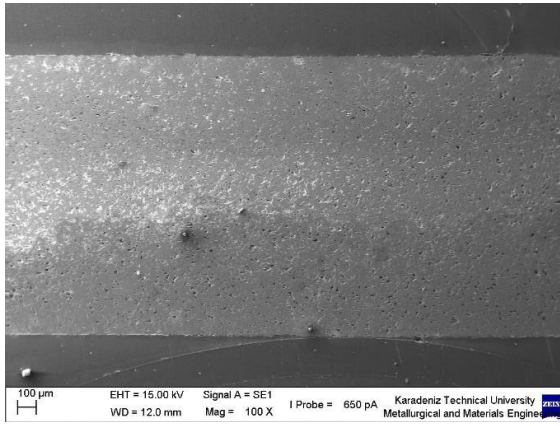
Öğütme işlemiyle birlikte numunelerin gözeneklilikleri azalmış olup bu değerler üretim şartlarına bağlı olarak %3-19 aralığında bulunmuştur. Öğütülmemiş aynı metal tozu kullanılarak üretilen numunelerde bu değer %7-30’ dir. Bu grupta bulunan 301 ve 309 kodlu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.9 (a-b) ve (c-d)’de verilmiştir. Üretilen numunelere ait proses parametreleri Tablo 2.3’te verilmiştir.



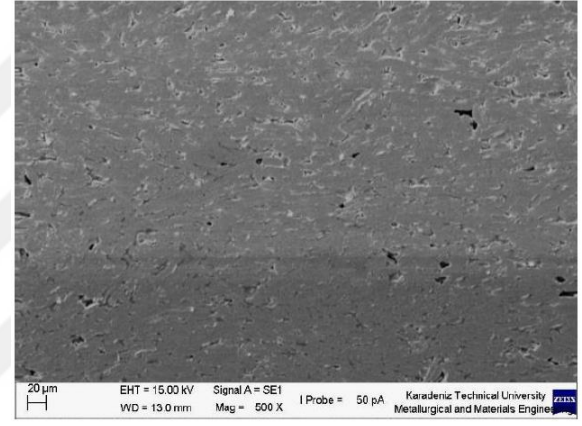
(a)



(b)



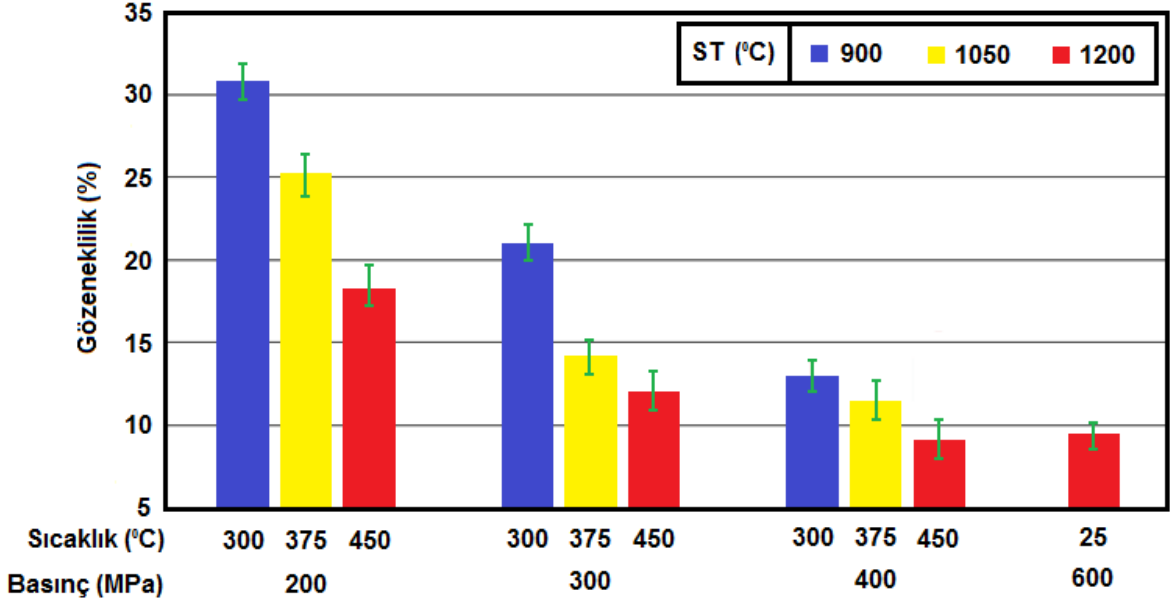
(c)



(d)

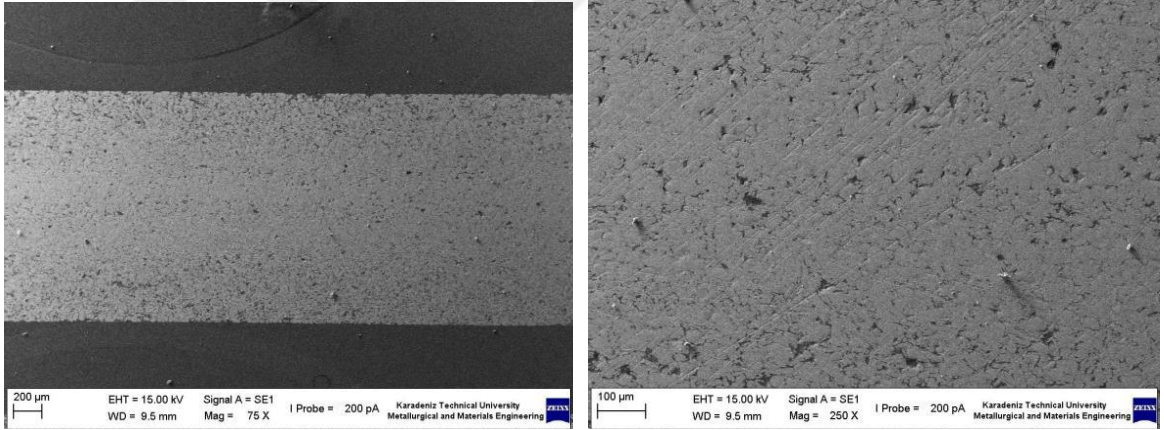
Şekil 3.9. Öğütülmüş 1C44Mo20 tozuyla üretilen numunelerin SEM görüntüsü; (a-b) 301 kodlu, (c-d) 309 kodlu numuneler (sol taraf x100 büyütme, sağ taraf x500 büyütme)

Crofer[®]22 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Önceki numunelerde olduğu gibi; gözeneklilik değerleri, artan üretim basıncı, sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığı ile azalma göstermiştir.



Şekil 3.10. Crofer®22 tozundan üretilen numunelerin gözeneklilik değerleri

Bu grupta bulunan 410 kodlu numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. Crofer®22 tozuyla üretilen 410 kodlu numunenin SEM görüntüsü; (a) x75 büyütme, (b) x250 büyütme

3.1.2. Mikrosertlik

Numunelere ait mikrosertlik değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere numunelerin mikrosertlik değerleri, artan üretim basıncı, üretim sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığıyla artmıştır. Bunun nedeni olarak, artan üretim basınç ve sıcaklığın

gözeneklilikte azalma ile sonuçlanması, bunun da bir sonucu olarak kompakt malzemenin batıcı ucun girinimine ve parça üzerindeki yerel deformasyona karşı daha dirençli hale gelmesi gösterilebilir (Gupta vd., 2007). Diğer bir ifade ile, göreceli olarak daha yüksek gözenekli bir yapıya girinim yapan ucun, temas ettiği tozu deformasyondan ziyade ötelemesi söz konusu iken (düşük deformasyon direnci ve buna bağlı olarak düşük mikrosertlik), düşük gözenekli yapıda ise etkin mekanizma toz deformasyonudur. Bu da mikrosertlikte artışa neden olur (Pan vd., 2006).

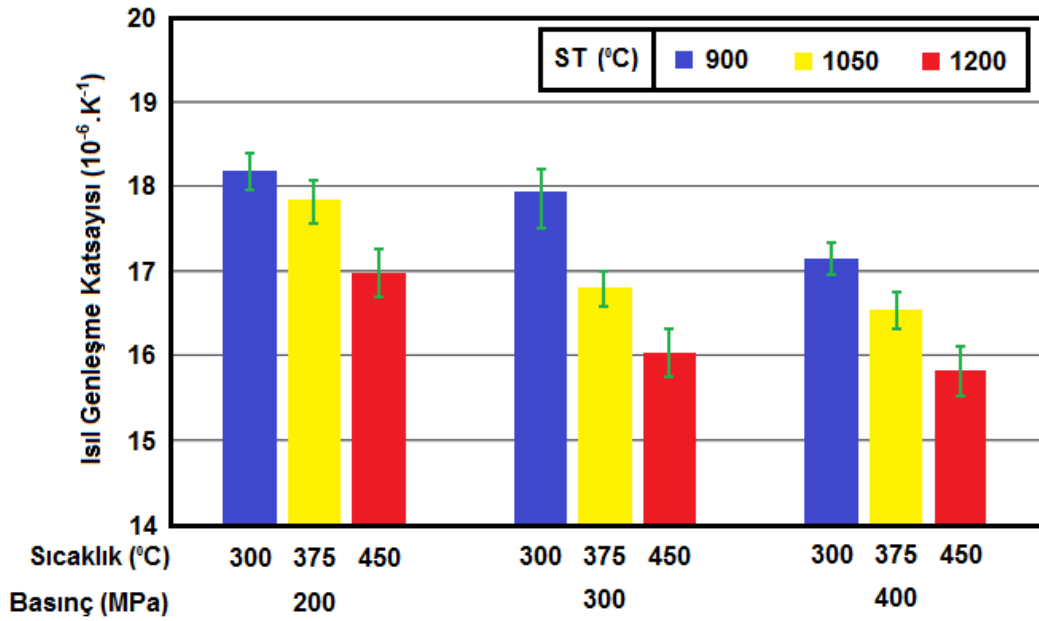
Tablo 3.1. Numunelerin mikrosertlik değerleri

Metal Tozu	Numune Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Basıncı (MPa)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mikrosertlik (HV _{0.05})
Paslanmaz Çelik SUS 445J1	101	300	200	900	111
	102	375	200	1050	117
	103	450	200	1200	121
	104	300	300	900	127
	105	375	300	1050	135
	106	450	300	1200	144
	107	300	400	900	147
	108	375	400	1050	149
	109	450	400	1200	151
1C44Mo20	201	300	200	900	129
	202	375	200	1050	147
	203	450	200	1200	154
	204	300	300	900	136
	205	375	300	1050	168
	206	450	300	1200	174
	207	300	400	900	220
	208	375	400	1050	234
	209	450	400	1200	241
Öğütülmüş 1C44Mo20	301	300	200	900	171
	302	375	200	1050	181
	303	450	200	1200	209
	304	300	300	900	212
	305	375	300	1050	239
	306	450	300	1200	251
	307	300	400	900	234
	308	375	400	1050	254
	309	450	400	1200	261

3.1.3. Isıl Genleşme Katsayısı

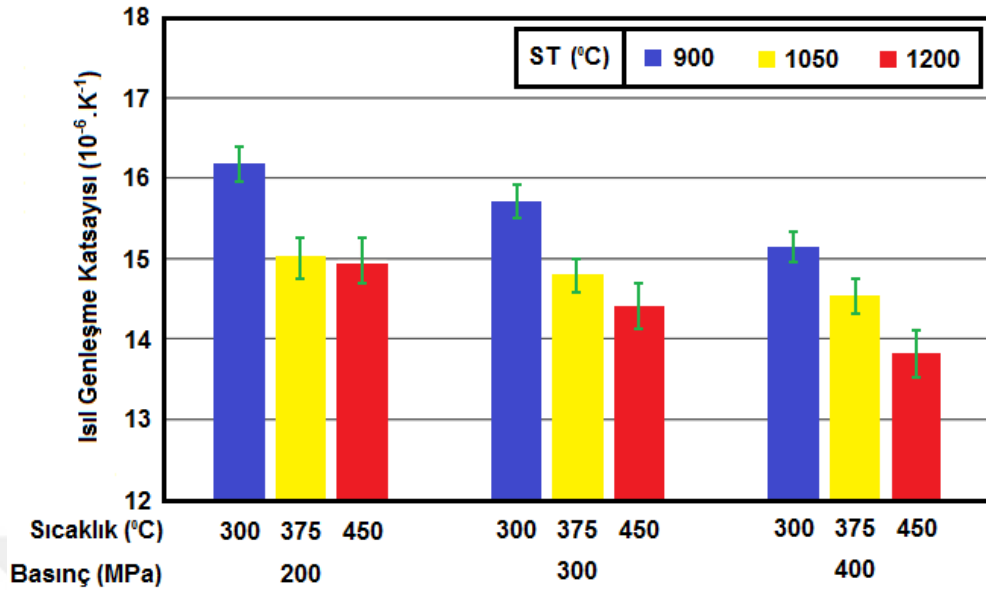
KOYP’da kullanılacak olan metalik interkonnektör plakalar, seramik parçalarla eş çalışacağı için bu plakaların ısıl genleşme katsayılarının (IGK) mümkün olduğunca seramik malzemelerin ısıl genleşme katsayılarına yakın olması (yaklaşık $9-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gerekir.

Paslanmaz çelik SUS 445J1 tozu kullanılarak üretilen numunelerin üretim parametrelerine bağlı olarak 800 °C’de ölçülen IGK’ları Şekil 3.12’de verilmiştir. En düşük ısıl genleşme katsayısı, 109 kodlu numunede ortalama $15,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer, yakıt pilinde kullanılacak interkonnektörlerden beklenen maksimum ısıl genleşme katsayısı değerinden daha yüksektir.

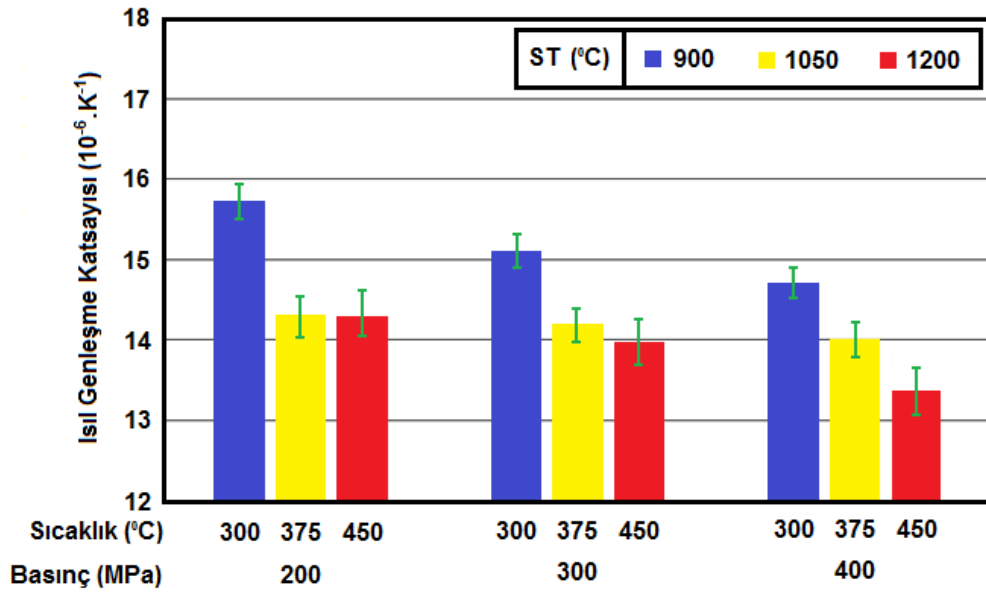


Şekil 3.12. SUS445J1 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK’ları

Öğütülmemiş ve öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin ısıl genleşme katsayıları sırasıyla Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’te gösterilmiştir. Öğütülmemiş ve öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numuneler için bulunan en düşük ısıl genleşme katsayısı 209 ve 309 kodlu numunelerde elde edilmiş olup bu değerler sırasıyla $13,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve $13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ şeklindedir.

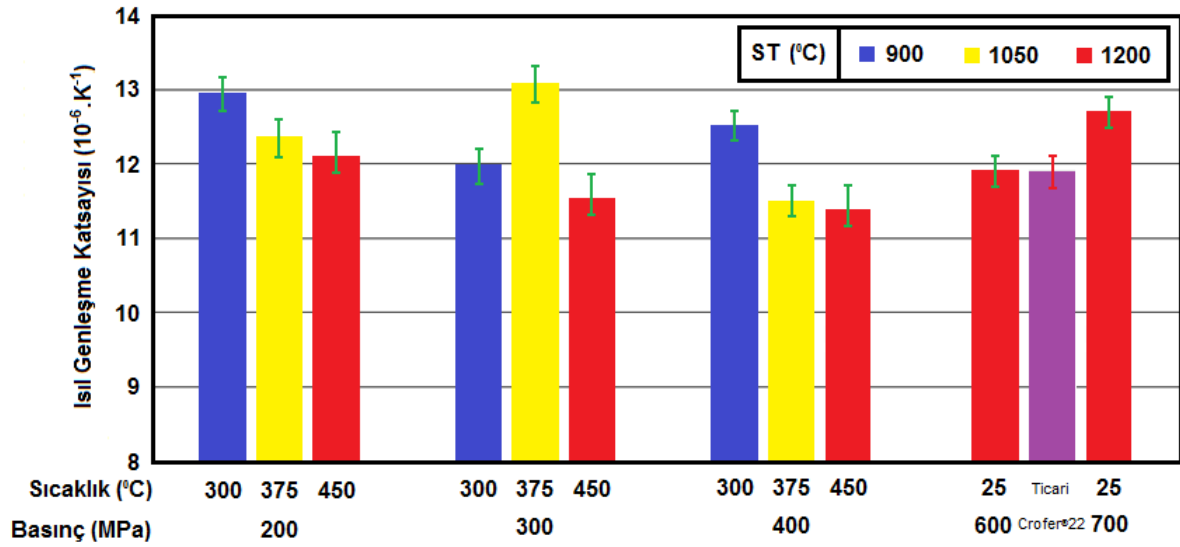


Şekil 3.13. 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları



Şekil 3.14. Öğütülmüş 1C44Mo20 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları

Crofer[®]22 tozundan üretilen numunelerin ısı genleşme katsayıları daha önceki numunelerde olduğu gibi 800 °C'de ölçülmüştür. Numunelerin ölçülen IGK değerleri Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. Crofer®22 tozu kullanılarak üretilen numunelerin IGK'ları

Şekil 3.15'ten görüleceği üzere Crofer®22 numunelerinin ısı genleşme katsayıları $11,4-13,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ değerleri arasında elde edilmiştir. İnterkonnektör elemanının ısı genleşme katsayısının, yakıt pilinde eş çalışacağı seramik elektrolitler ile uyumlu olması oldukça önemlidir. Metal malzemenin seramik malzeme ile uyumlu olması aralarında oluşacak genleşme farkını azaltacak ve dolayısıyla ısı gerilmelere karşı dayanımını artıracaktır. En düşük ısı genleşme katsayısı 409 kodlu numunede $11,42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ilık presleme ($450 \text{ °C} / 400 \text{ MPa}$) işlemiyle bu kalınlıkta ve düşük ısı genleşmeye sahip numunenin (409 kodlu) üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan mikroskobik incelemelerde numune yüzeyinde kılcal çatlakların ve çatlamların meydana geldiği görülmüştür. Bu nedenle numune üretimi, 25 °C sıcaklık (oda sıcaklığı) ve farklı üretim basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Tekrarlı olarak yapılan bu işlemlerde istenen kalınlıkta ve farklı kalınlıklarda çatlak içermeyen hasarsız numunelerin üretilebildiği görülmüştür.

Literatürde, ticari Crofer®22 malzemesinin (411 kodlu) 800 °C 'deki ısı genleşme katsayısı değeri üretici firma tarafından (ThyssenKrupp VDM GmbH, URL-1, 2016) $11,90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak verilmektedir. Bu değer 410 kodlu numunenin üretiminde elde edilmiştir. 411 kodu ile verilen ticari Crofer®22 numunesinin ısı genleşme katsayısı da, yapılan ölçümlerde firma tarafından verilen değere uygun olarak ($11,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) elde edilmiştir. Bunun dışında, daha yüksek üretim basıncında da numune (412 kodlu) üretilmiş ve ısı genleşme katsayısı $12,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar dikkate

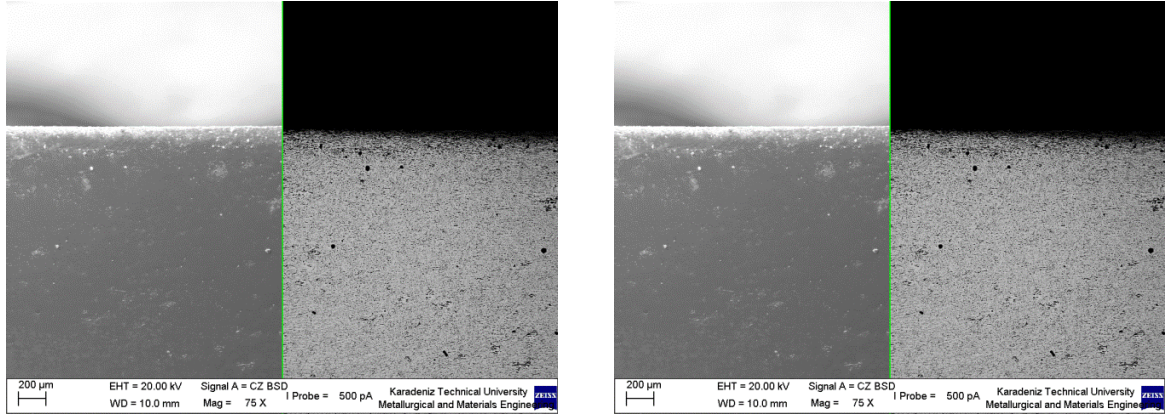
alındığında T/M yöntemiyle üretilen *410 kodlu numune* istenen ısı genleşme değerini sağlamış olduğundan, çalışmanın geri kalan kısmındaki testler, bu numune için uygulanmış, performans testi gerçekleştirilmiş ve hacimsel formda piyasada bulunan *ticari Crofer®22* malzemesinden üretilen numune ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.2. Karşılaştırma Testleri Sonuçları

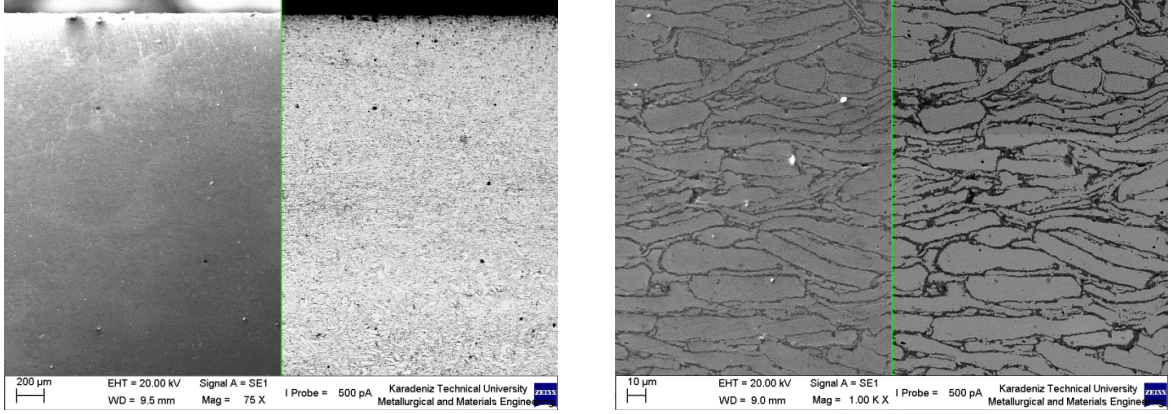
KOYP'da interkonnektör malzemesi olarak kullanılabilen numune Bölüm 3.1'de verilen sonuçlar ışığında Crofer®22 tozu kullanılarak üretilen 410 kodlu numunedir. Bu bölümde, T/M yöntemi ile üretilen 410 kodlu Crofer®22 numunesi ile ticari Crofer®22'den üretilen numunelere ısı şok, basma, elektrik iletkenliği, oksidasyon, bağ dayanımı ve sızdırmazlık testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.2.1. Isıl Şok Testi Sonuçları

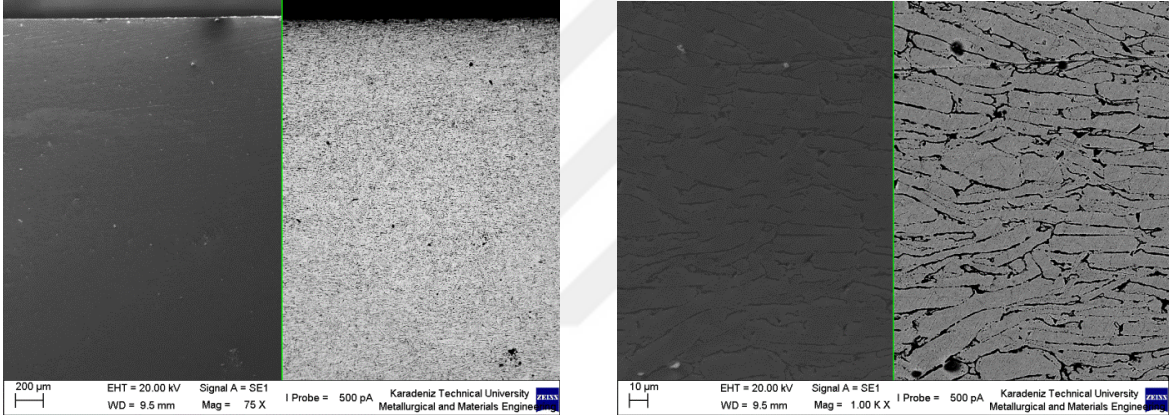
T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunenin, 25-800°C sıcaklık aralığında 5, 25 ve 50 ısı çevrimlere maruz kalması sonucunda elde edilen SEM kesit görüntüleri Şekil 3.16-3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.16. 410 kodlu numunenin 5 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyütme, sağda x1000 büyütme)



Şekil 3.17. 410 kodlu numunenin 25 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyütme), sağda x1000 büyütme)



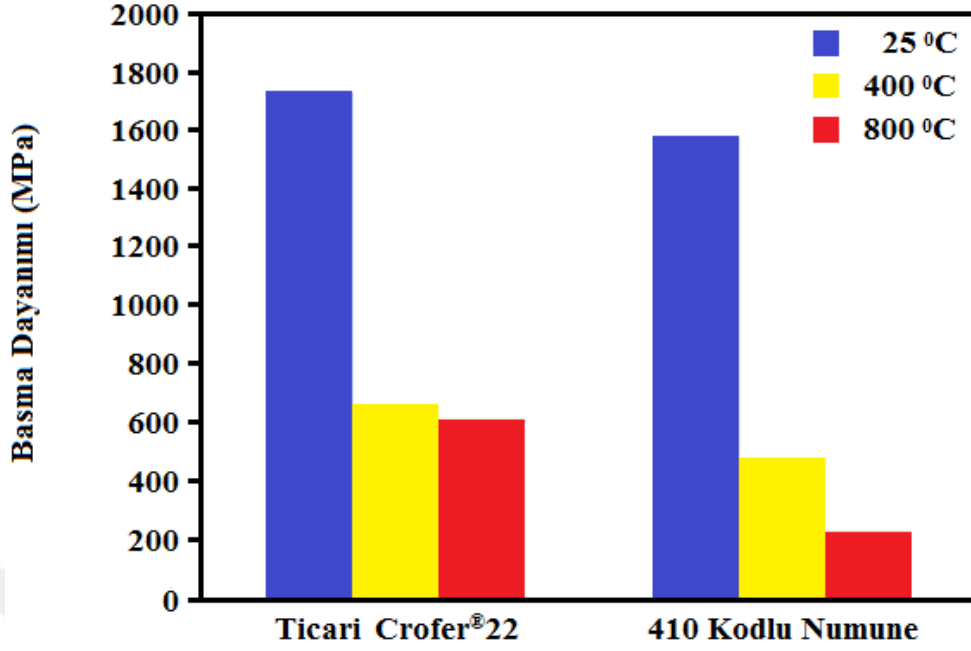
Şekil 3.18. 410 kodlu numunenin 50 çevrim sonundaki SE ve BSD kesit görüntüleri (solda x75 büyütme), sağda x1000 büyütme)

Şekil 3.16-3.18'den anlaşılacağı gibi çevrim sayısının artmasıyla numunelerde mikro/makro çatlak ve tane sınırlarında herhangi bir ayrılmanın oluşmadığı; dolayısıyla 410 kodlu numune ısı şok ve çevrimlerden olumsuz etkilenmediği anlaşılmıştır.

3.2.2. Basma Testi Sonuçları

Daha önce de ifade edildiği üzere, interkonnektörler ve diğer bileşenler KOYP'da montajlı halde basma yüküne maruz kaldıklarından, numunelerin basma dayanımlarının belirlenmesi de önem arz etmektedir.

Ticari Crofer[®]22 ve T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunelerin basma dayanımlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Numunelerin basma dayanımlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 3.19'un incelenmesinden test sıcaklıklarının artmasıyla her iki numunenin de basma dayanımı değerlerinin düştüğü görülmüştür. İlgili literatür incelendiğinde bunun nedeni olarak sıcaklık artışı ile birlikte malzemenin deformasyon sertleşmesi kabiliyetinin azalması gösterilmektedir (Allison vd., 2011). Sıcaklık artışı ile numunelerin basma dayanımlarının azalmasının diğer bir nedeni ise, tanelerin tane sınırları boyunca birbirini üzerinde kaymasının daha kolay gerçekleşmesi olarak ifade edilmiştir (Aly vd., 2005; Bekoz vd., 2014).

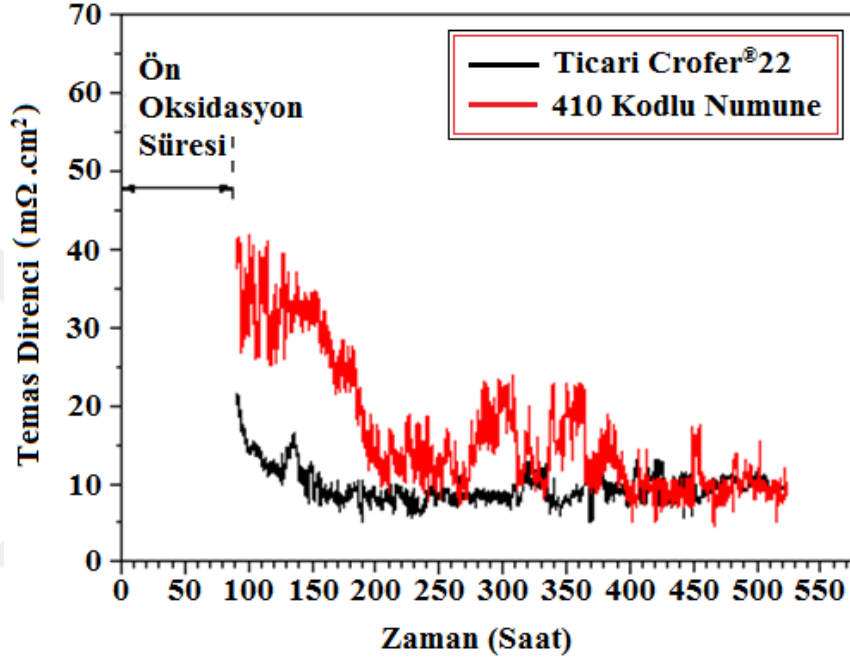
Aynı şekilde, 410 kodlu numunenin basma dayanım değerlerinin, bütün test sıcaklıklarında ticari Crofer®22 numunesinden daha düşük olduğu görülür. T/M yöntemi ile üretilen numunede mevcut bulunan gözenekler, çekme işleminde olduğu gibi basma işleminde de yük taşıyan gerçek kesit alanını azaltır. Ayrıca, gözenekler gerilmenin lokal olarak artmasına (gerilme yığılması etkisi) sebep olmakta; bu da numunenin daha düşük gerilme değerlerinde deformasyon ve hasara uğramasına neden olmaktadır (Chawla vd., 2005; Deng vd., 2005).

Basma yükünün, yakıt pili performansını azaltıcı etkileri, diğer azaltıcı etkiler (elektriksel, termal ve kimyasal) ile kıyaslandığında ihmal edilebilir düzeydedir. Bu

nedenle malzemenin basma dayanımının yüksek veya düşük olması yakıt pili performansını etkileyen kritik bir husus değildir.

3.2.3. Elektrik İletkenliği Ölçüm Sonuçları

Ticari Crofer[®]22 ve 410 kodlu numunelerin 800°C sıcaklıktaki temas dirençlerinin zamanla değişimi Şekil 3.20’de verilmiştir.

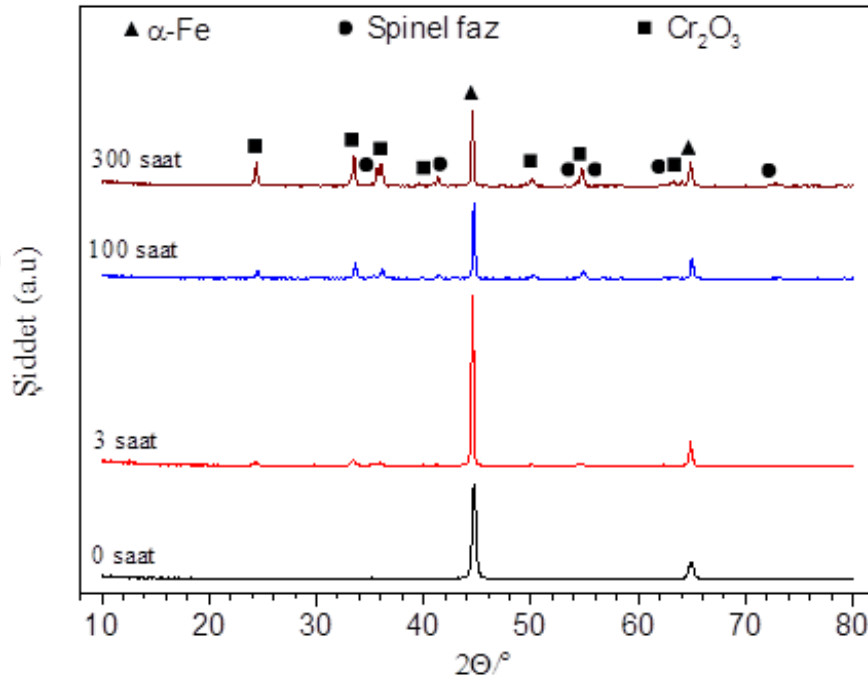


Şekil 3.20. Numunelerin temas dirençlerinin zamanla değişimi

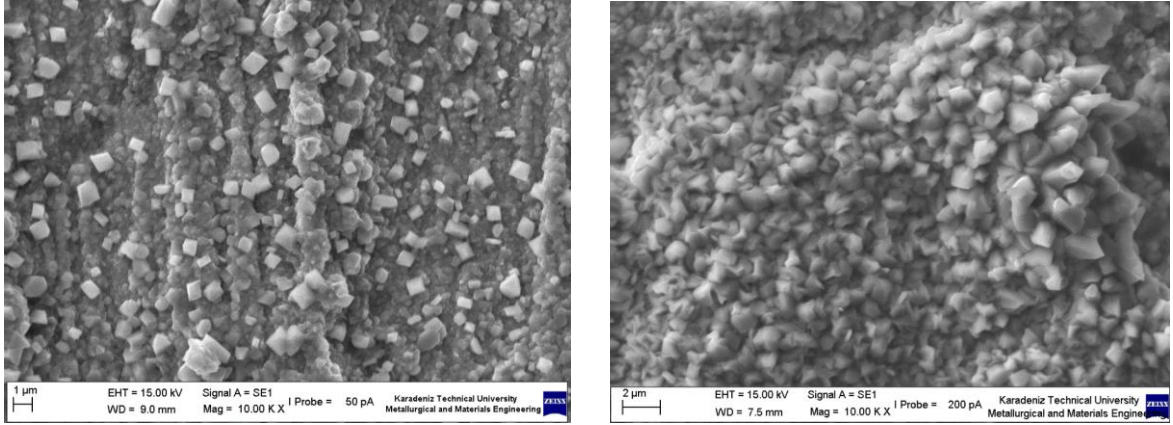
Şekil 3.20’den görülebileceği üzere, ticari Crofer[®]22 numunesinin temas direnci ortalama 10 mΩcm² olarak elde edilmiştir. Bu değer literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Huaa vd., 2010; Fontana vd., 2007; URL-1, 2016; Megel vd., 2011). T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunenin temas direnç değerleri, başlangıçta ticari Crofer[®]22 numunesinden daha yüksek çıkmasına rağmen 400 saat sonra aynı değerlere yaklaştığı görülmüştür. Yakıt pili çalışma süresinin 15000-40000 saat arasında (Blum vd., 2013; Stambouli ve Traversa, 2002, IEA 2007) olduğu göz önüne alındığında başlangıçtaki 400 saatin kabul edilebilir olduğu düşünülmektedir. Ön oksidasyon süresinde direnç değerlerindeki dalgalanmanın çok ve düzensiz olması nedeniyle, 100 saat geçtikten sonra ölçümler alınmaya başlamıştır. İki numune arasında oluşan direnç farkının nedeni, 410 kodlu T/M numunesinin tane sınırlarının başlangıçta oksidasyona uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2.4. Oksidasyon Testi Sonuçları

410 kodlu numune, $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlarında hazırlanarak $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta ve hava ortamında 0 saat (oksidasyonsuz), 3, 100 ve 300 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra numunelerin X-ışınları difraksiyonu alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.21’de verilmiştir. Numunelerin X-ışınları difraksiyon ölçümleri, Rigaku D marka difraktometre ile $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak $2\theta=10\text{-}80^\circ$ aralığında yapılmıştır. Numune yüzeyinde başlıca Cr_2O_3 , $(\text{Mn,Fe,Cr})_3\text{O}_4$ spinel ve $\alpha\text{-Fe}$ ana fazları olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlar, literatürde ticari Crofer[®]22 malzemesi kullanılarak yapılan oksidasyon çalışmaları sonuçlarıyla uyumludur (Miguel-Perez vd., 2012; Przybylski vd., 2014; Hosseini vd., 2016). 100 ve 300 saat oksidasyona maruz kalmış 410 kodlu numunenin oksidasyon sonrası yüzey SEM görüntüsü Şekil 3.22’de verilmiştir.

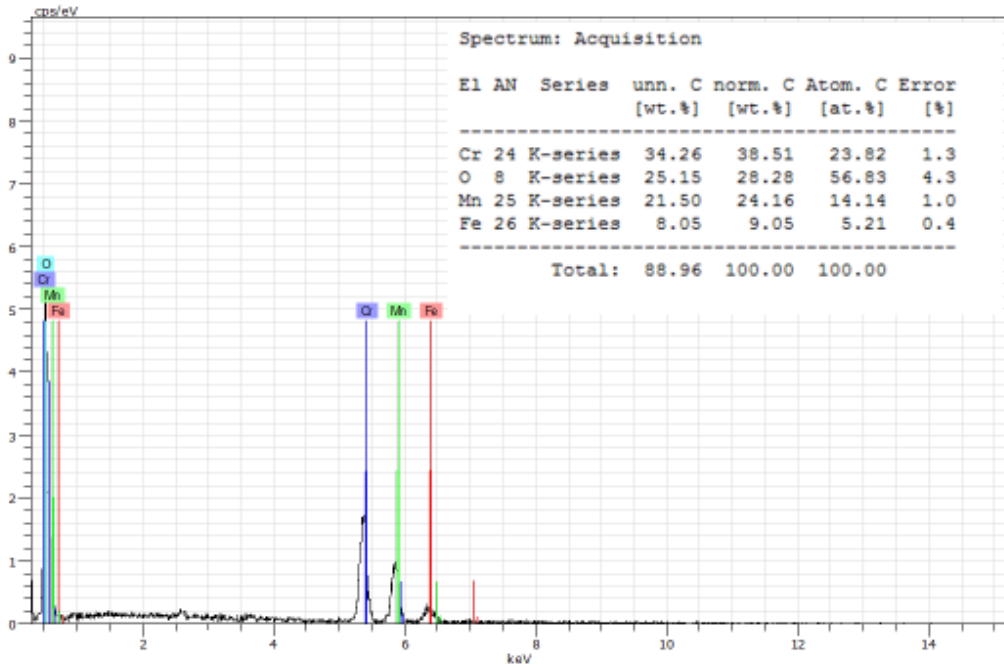


Şekil 3.21. 410 kodlu numunenin farklı oksidasyon sürelerindeki XRD sonuçları



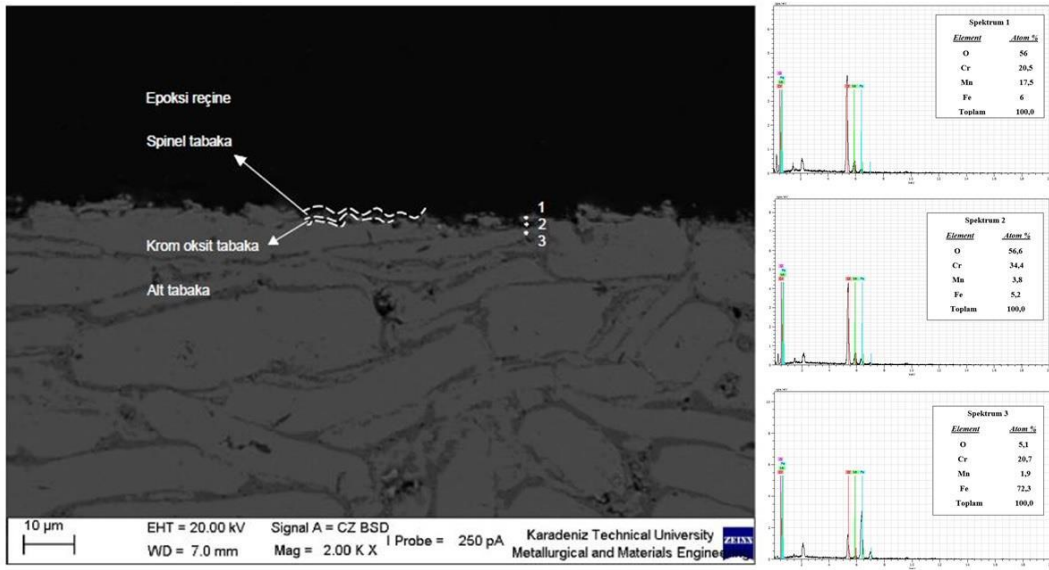
Şekil 3.22. 410 kodlu numunenin oksidasyon sonrası yüzeyin SEM görüntüsü (solda 100 saat, sağda 300 saat)

800 °C sıcaklıkta 300 saat süreyle oksidasyona maruz bırakılan numune yüzeyinin daha yoğun bir şekilde oktahedral kristal parçacıklarıyla kaplı olduğu tespit edilmiştir. Başlıca Mn ve Cr içeren oktahedral kristaller ise $(Fe, Cr, Mn)_3O_4$ spinelleridir. Bu durum Şekil 3.23'te EDS analizi sonuçlarıyla gösterilmektedir.



Şekil 3.23. 410 kodlu numunenin yüzeyinin EDS analizi (300 saat oksidasyon sonrası)

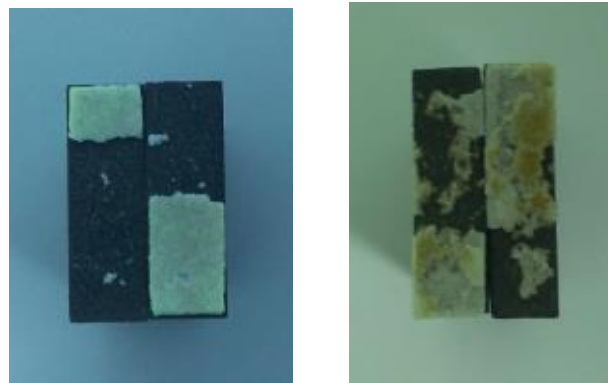
300 saat oksidasyon sonrasında numune yüzeyinde oluşan spinel ve krom oksit tabakaların ortaya çıkarılması için numune dikey kesitinin SEM görüntüsü alınmıştır.



Şekil 3.24. 410 kodlu numunenin 300 saat oksidasyon sonrası dikey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları

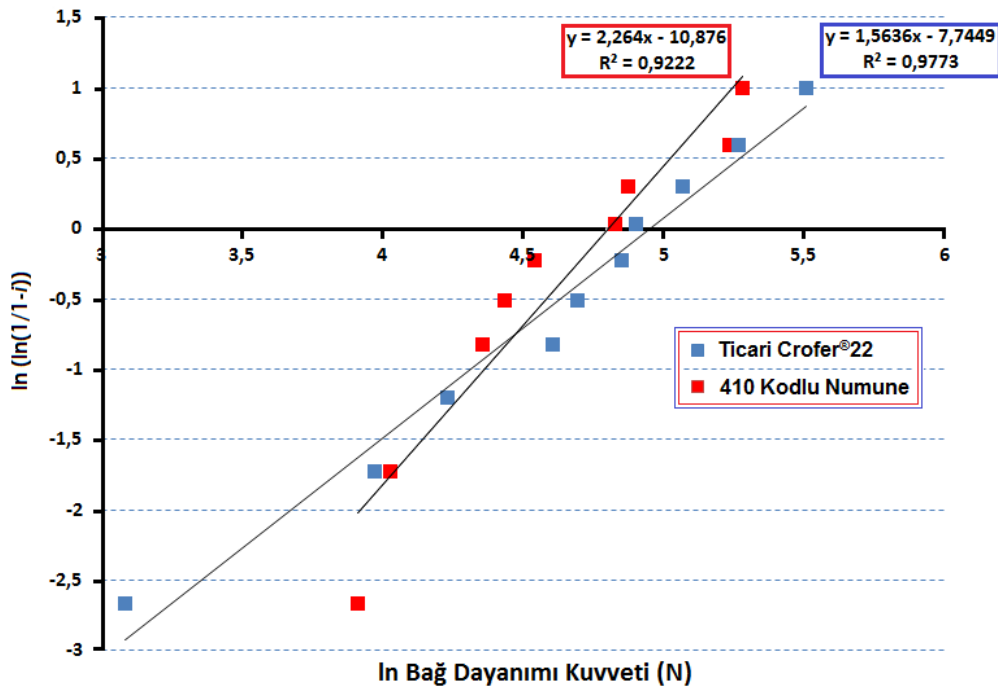
3.2.5. Bağ Dayanım (Çekme) Testi Sonuçları

Şekil 3.25 (a-b)'de ticari Crofer[®]22 ve 410 kodlu numunelerin çekme testi sonrası kopma yüzeylerinin görüntüsü verilmiştir. Ticari Crofer[®]22 numunede kopmanın, tamamen numune ile cam-seramik arayüzeyinde gerçekleştiği; 410 kodlu numunede ise arayüzeyin yanı sıra cam-seramik tabakalar arasında da ayrılmalar meydana geldiği görülmektedir. Bu durum 410 kodlu numunede çekme kuvvetinin, cam seramiğin kopma dayanım limitlerine ulaştığını göstermektedir.

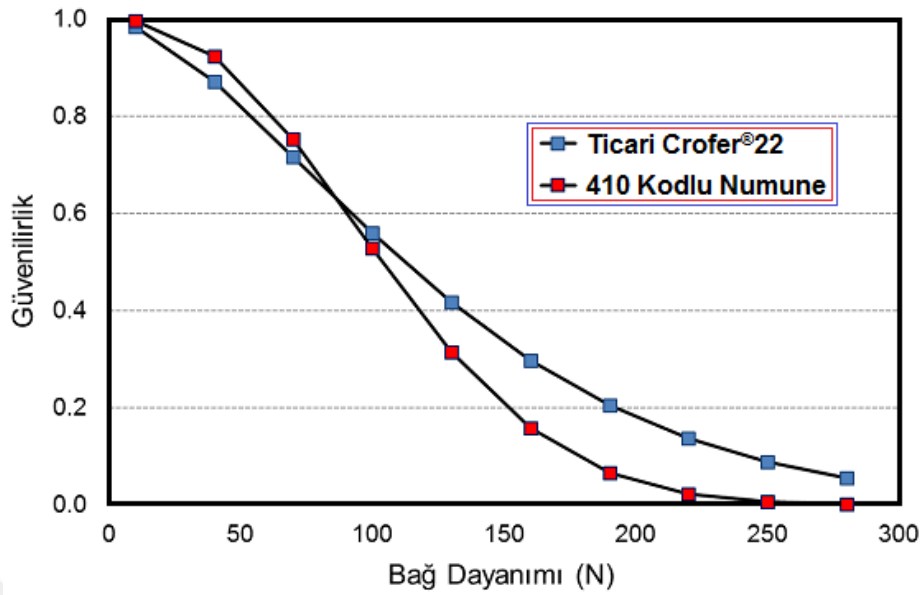


Şekil 3.25. Çekme testi sonucundaki kopan yüzeylerin görüntüsü (solda ticari Crofer[®]22'den üretilen numune, sağda 410 kodlu numune T/M yöntemiyle üretilen numune)

Çekme testleri sonuçlarının Weibull dağılımı grafiği ve güvenilirlik grafiği Şekil 3.26-3.27’de verilmiştir. Weibull dağılımı, deneysel verilerin tekrarlanabilirliğinin az olduğu durumlarda veri dağılımı ile anlamlı sonuçlar elde etme amacıyla kullanılmaktadır (Weibull, 1939). Bu metotla sonuçların tutarlılık derecesi ve farklı güvenilirlik yüzdeleri için kullanılması gereken değerler belirlenebilmektedir. Weibull analizi, çekme testi sonuçlarının düzenlenip, güvenilirlik eğrisinin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Chang vd., 2009, 2010; Lin vd., 2013; Abdoli vd., 2014; Fleischhauer vd., 2015; Timurkutluk vd., 2015). Çekme testlerinde elde edilen sonuçlar, Weibull analizine tabi tutulmuş ve güvenilirlik grafikleri elde edilmiştir. Şekil 3.26’da numune sonuçlarının birbirine oldukça yakın olmasına karşın, ticari Crofer[®]22 ve 410 kodlu numuneler için eğim değerlerinin sırasıyla 1,56 ve 2,26 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, 410 kodlu numune kopma değerinin daha tutarlı olduğunu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.26. Ticari Crofer[®]22 ve 410 kodlu numunelerin Weibull dağılımı grafiği



Şekil 3.27. Ticari Crofer®22 ve 410 kodlu numunelerin Weibull güvenilirlik grafiği

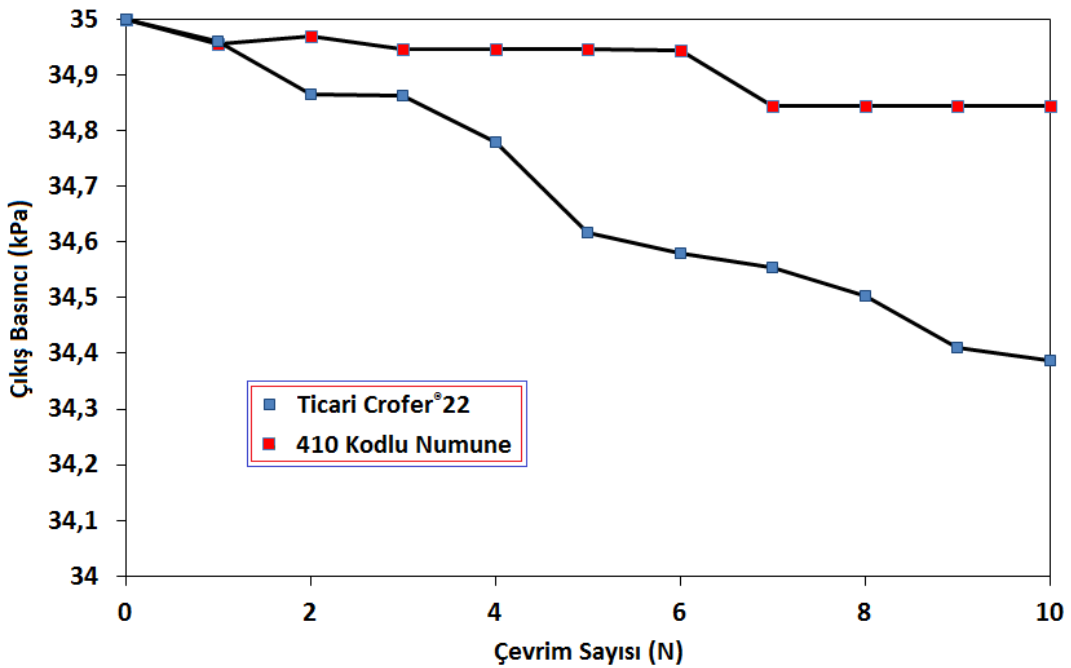
Şekil 3.27’de ise, sabit çekme kuvvet değer döngüleri için numunelerin güvenilirlik dağılımları verilmiştir. Şekilden, yüksek kuvvet değerleri için ticari Crofer®22 numunesinin daha güvenilir, düşük kuvvet değerlerinde ise 410 kodlu numunenin daha güvenilir olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar dikkate alındığında 410 kodlu numunenin bağ dayanımı açısından ticari Crofer®22 numunesine alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

Her iki numune için kullanılan cam-seramik malzemenin aynı kimyasal bileşim içermesine ve Şekil 3.27’deki sonuçlar birbirine oldukça yakın olmasına rağmen numunelerin kırılma (cam-seramik malzemedan ayrılma) davranışlarının farklı olduğu Şekil 3.25 (a-b)’de görülmektedir. Bu durum, cam-seramik malzemenin her iki numuneyle farklı etkileşim gösterdiği anlamına gelmektedir.

3.2.6. Sızdırmazlık Testi Sonuçları

Ticari Crofer®22 ve 410 kodlu numunelerinin sızdırmazlık test sonuçları Şekil 3.28’de verilmiştir. Her iki numunede de çıkış basınç değerinin 35 kPa’da başlamasına karşın birinci çevrimden sonra ticari numunede basıncın uygulanan çevrime bağlı olarak sürekli olarak azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunede altı çevrim boyunca çıkış basıncının başlangıçtaki basınç değerini koruduğu, daha sonra ise bir miktar düşmesine rağmen sabit bir şekilde devam ettiği tespit edilmiştir.

Bunun nedeni olarak, T/M yöntemiyle üretilen numunenin alaşım numunesine göre daha fazla yüzey alanına sahip olması ve bunun sonucunda da sistemi oluşturan diğer elemanlarla daha iyi birleşmesi gösterilebilir. Ticari Crofer[®]22 numunesinin 10. çevrim sonundaki basınç değeri 34,4 kPa olarak ölçülmüştür. Buna karşın T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunenin 10. çevrim sonundaki basınç değeri 34,9 kPa olarak ölçülmüştür. 10 çevrim sonunda oluşan bu farkın çok önemli olmamayabileceği yorumu çıkarılabilirse de, çevrim sayısı arttıkça ticari numunenin sızdırma oranının daha fazla artabileceği düşünülmektedir.



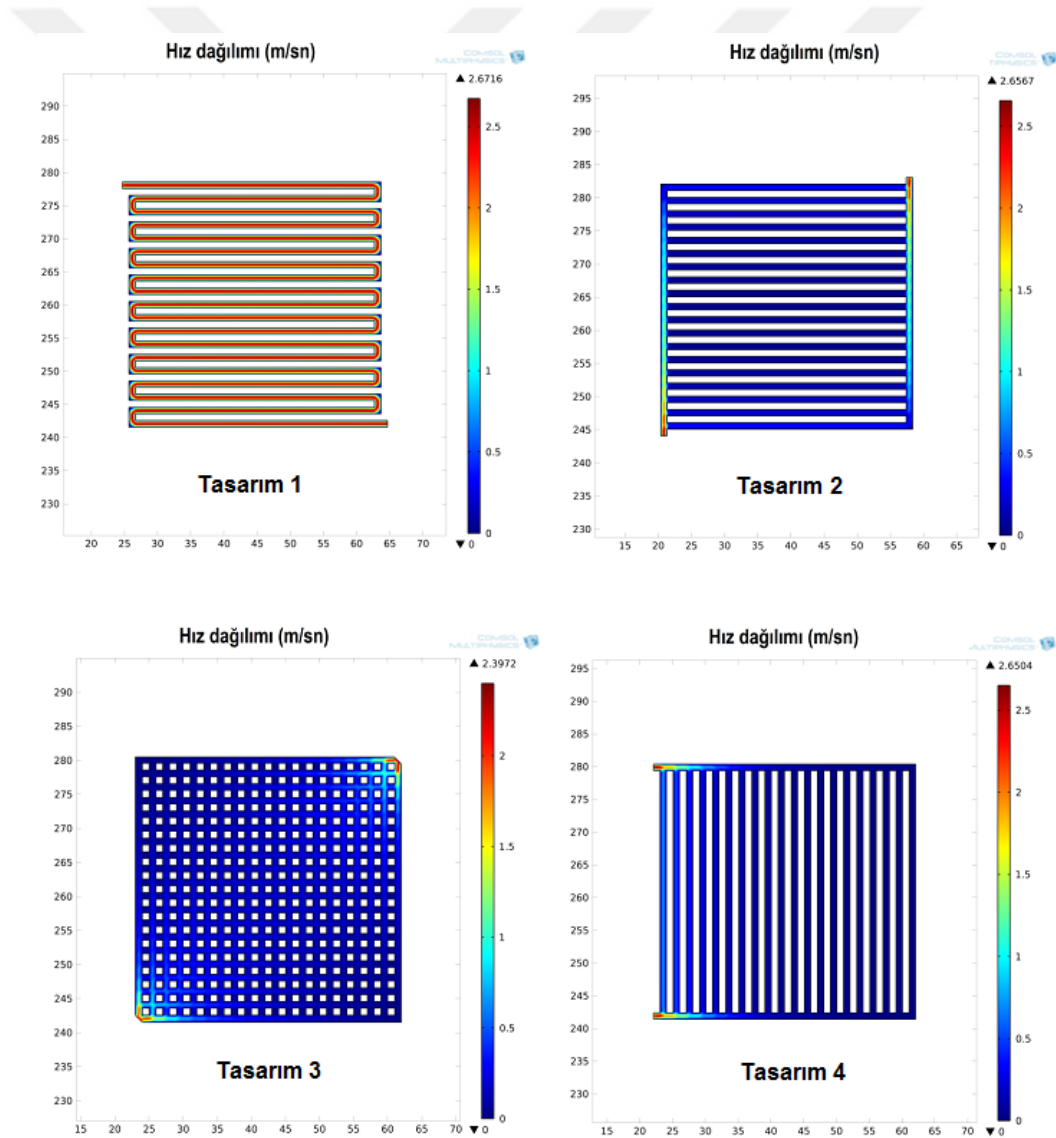
Şekil 3.28. Ticari Crofer[®]22 ve 410 kodlu numunelerin sızdırmazlık testi sonuçları

Elde edilen sızdırmazlık testi sonuçları literatürdeki verilerle birebir olarak karşılaştırılamamıştır. Sızdırmazlık testinde kullanılan yöntem her ne kadar literatürde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olsa da; her çalışmada kullanılan sızdırmazlık elemanı, test koşulları (basınç ve sıcaklık) ve kullanılan gaz türü vb. parametreler farklı olduğundan elde edilen sonuçlar da birbirinden farklı olmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, sızdırmazlık testi daha çok düşük sıcaklık ve basınç değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Zhang vd., sızdırmazlık testini 10 kPa basınçtan başlatıp basıncın 0,5 kPa değerine düşüncüye kadar 100-600°C aralığında gerçekleştirmişlerdir (Zhang vd., 2009). Diğer bir çalışmada ise Le vd., mika esaslı sızdırmazlık elemanını 800°C’de, 15 kPa

basıncıta azot gazı altında test etmiş, basınç 2 kPa değerine düşünceye kadar sızdırmazlık değerlerini kaydetmişlerdir (Le vd., 2007). Bunun yanısıra literatürde az da olsa yüksek basınçlarda gerçekleştirilmiş sızdırmazlık testleri de mevcuttur. Lin vd., M-G6 sızdırmazlık elemanını 650°C’de 260 kPa hava basıncı altında test etmişlerdir (Lin vd., 2011).

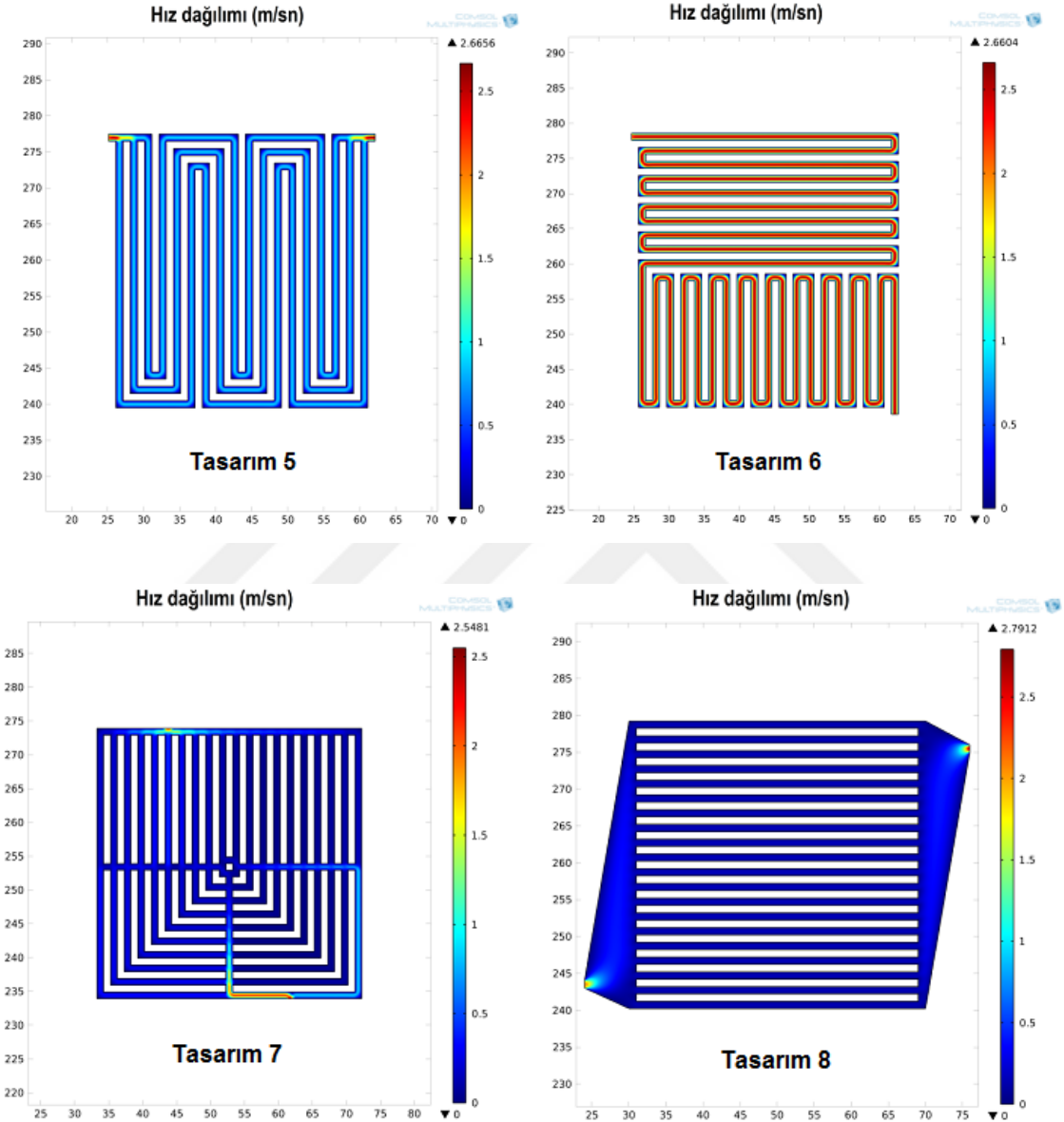
3.3. İnterkonnektör Kanal Tasarımı

Tasarlanan 8 farklı kanal ve çözüm metoduyla birlikte elde edilen akış hızlarının yüzeysel dağılımları Şekil 3.29’da verilmiştir. Bu tasarımlarda akış giriş hızları sabit ve 2 m/s olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.29. Tasarlanan kanallarda elde edilen hız dağılımları

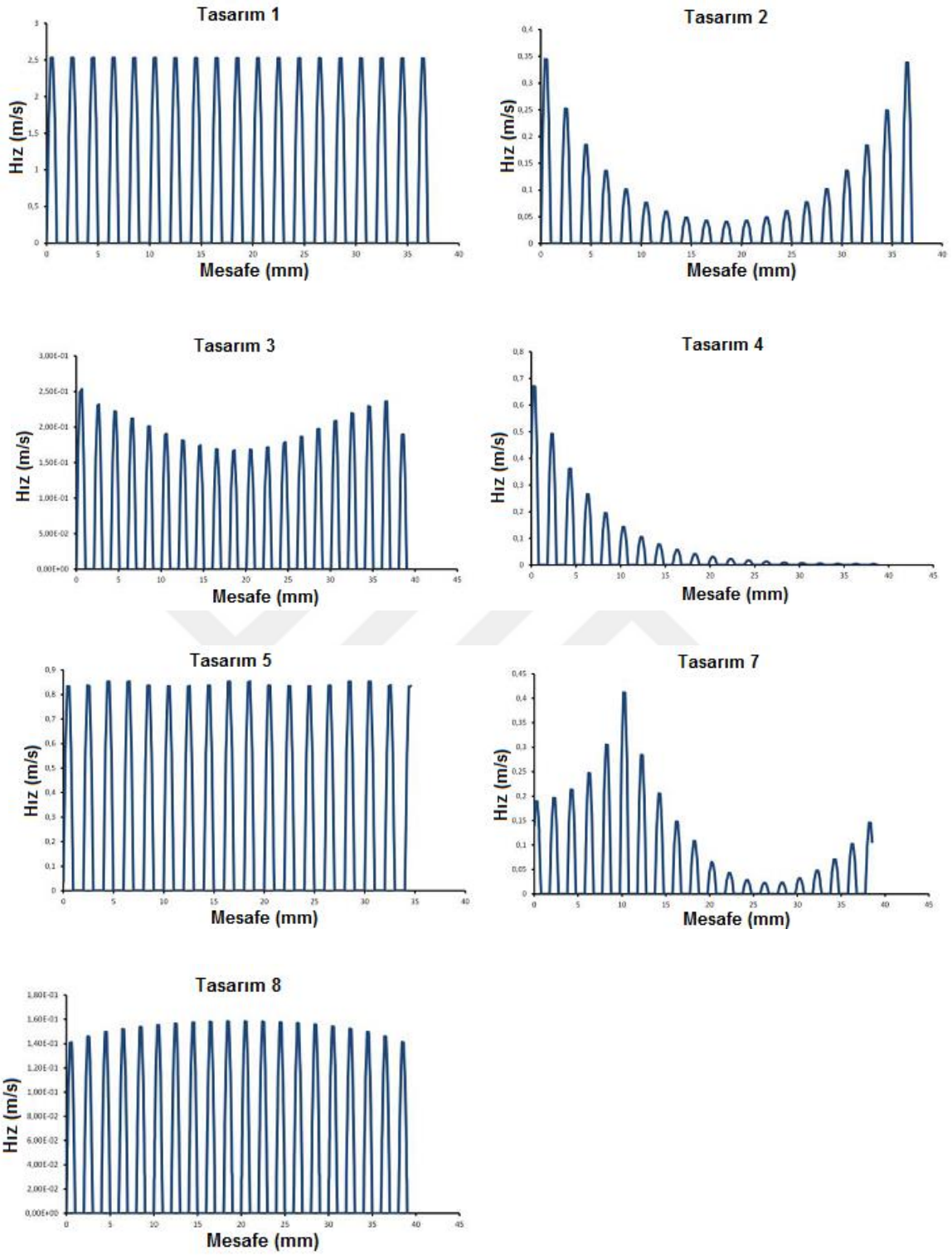
“Şekil 3.29’un devamı”



Tasarım 1, 5 ve 6’daki hız dağılımlarının diğerlerine göre oldukça homojen olduğu görülmektedir. Her ne kadar giriş hızları 2 m/s olarak ayarlansa da Tasarım 1 ve 6’da hız profillerinin birbirlerine oldukça yakın, homojen ve birçok noktada 3 m/s’nin üstüne çıktığı tespit edilmiştir. Tasarım 5’te ise akış hızının çoğu yerde korunduğu ve 2 m/s civarında olduğu anlaşılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda açığa çıkan su buharı, hidrojenle aynı akış hacmini paylaşmakta ve soy gaz gibi davranarak hidrojenin reaksiyon

oluşturduğu yüzeylerin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle reaksiyon bölgelerine taze hidrojenin daha bol gönderilmesi ve oluşan suyun mümkün olduğu kadar homojenleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle daha çok hidrojen girişine sahip ve daha kısa dolaşma mesafesinin elde edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

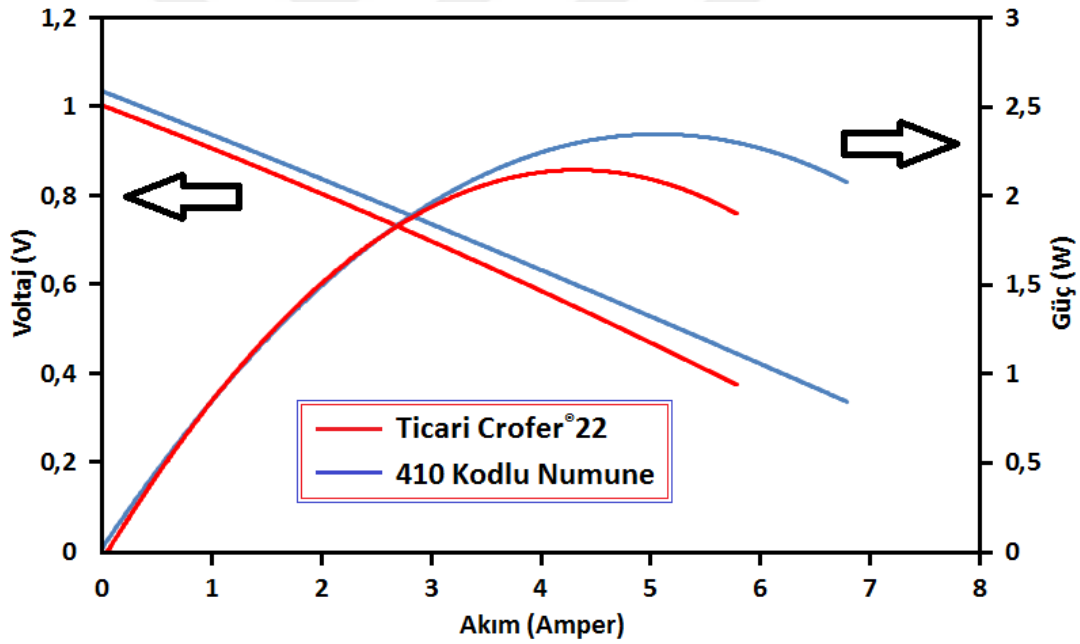
Şekil 3.30'da kanal geometrisi tasarımlarının Şekil 2.22'de belirtilen kırmızı çizgiler boyunca oluşturduğu akış profilleri verilmektedir. Tasarım 2, 4 ve 7'de akışın oldukça düzensiz olduğu görülmektedir. Tasarım 1, 3, 5 ve 8'de ise daha düzgün bir hız dağılımı olduğu görülmektedir. Akışın düzgün olarak tüm kanallara dağıtılması, yakıt pili üzerindeki elektrokimyasal aktif bölgelere hidrojenin daha düzenli ulaşması ve homojen bir reaksiyonun gerçekleşmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle Tasarım 1'in daha uygun olduğu düşünülebilir. Fakat hidrojenin geçtiği bölgelerde reaksiyon sonucu su buharı oluşmaktadır. Oluşan su buharının soy gaz davranışı göstermesi nedeniyle, hidrojenin reaksiyon performansı azalmaktadır. Dolayısıyla, hidrojenin reaksiyon verimini artırmak için en az su buharı basınçlı ortamın oluşturulması gerekmektedir. Bu işlemin, çoklu kanallar aracılığıyla taze hidrojeni birçok reaksiyon bölgesine aynı anda ulaştırarak sağlanabileceği düşünülmektedir. Tasarım 1'in tek yollu olması nedeniyle, oluşan su buharının hidrojenin reaksiyon performansını çok fazla düşürebileceği tahmin edilmektedir. Tasarım 5'te ise, üç yollu olması nedeniyle her kanaldaki buhar basıncının daha düşük olması beklenmektedir. Tasarım 8'de ise tek girişten çoklu kanallar sayesinde, taze hidrojenin tüm hücreye kenar boyunca girmesi nedeniyle elektrokimyasal verimin diğerlerinden yüksek olması beklenmektedir. Dolayısıyla tez kapsamında üretimi gerçekleştirilecek olan interkonnektörün akış kanalı Tasarım 8 olarak seçilmiştir.



Şekil 3.30. Kanal tasarımlarının Şekil 2.22’de verilen kırmızı çizgiler boyunca akış profilleri

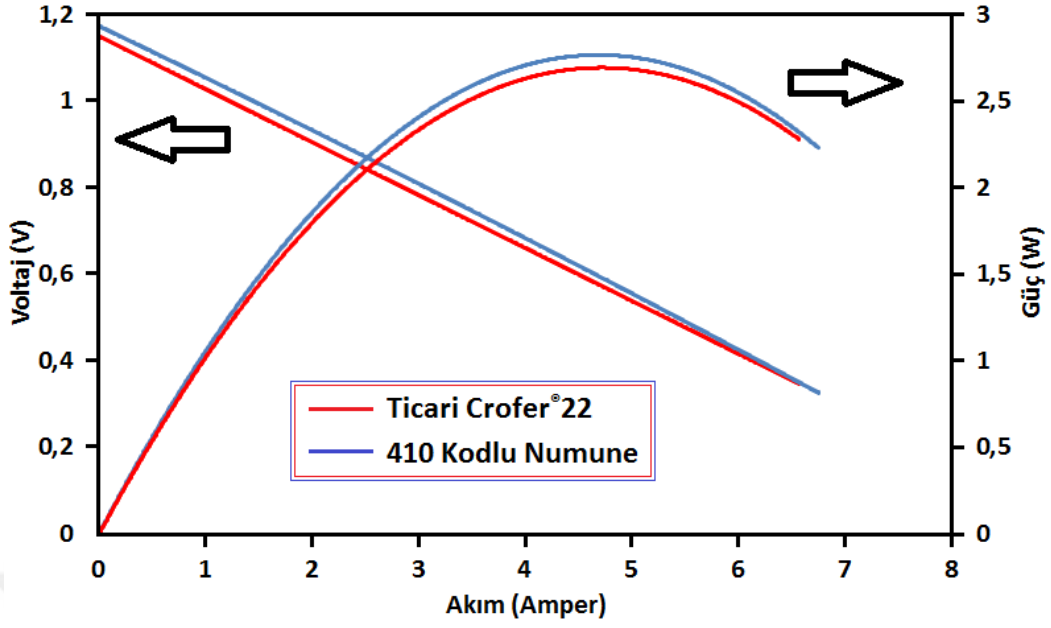
3.4. Yakıt Pili Performans Testi Sonuçları

Ticari Crofer[®]22 ve T/M ile üretilen 410 kodlu interkonnektör numunelerin (16 cm² aktif alanlı) 700°C’de gerçekleştirilen performans test sonuçları Şekil 3.31’de verilmiştir. Şekil, tek hücreli KOYP’un akım-voltaj ve akım-güç eğrilerini göstermektedir. Akım-voltaj eğrisi, devreden akım çekilmediği durumdaki açık devre voltajı (Open Circuit Voltage: OCV) ile başlayarak, devreden çekilen akıma göre potansiyel değişimini diğer taraftan, akım-güç eğrisi ise akıma karşılık üretilen güç değerlerini göstermektedir. Her iki numunede de OCV değerinin 1,0 volt civarında olduğu ve oluşan polarizasyonlar sonucu numunelerde benzer düşüşün olduğu görülmüştür. Ticari Crofer[®]22’den üretilen numune ile yapılan testlerden elde edilen performansın T/M ile üretilen 410 kodlu numuneden bir miktar yüksek çıktığı görülmektedir. Maksimum güç ticari numunede 2,29 Watt, 410 kodlu numunede 2,23 Watt olarak elde edilmiştir.



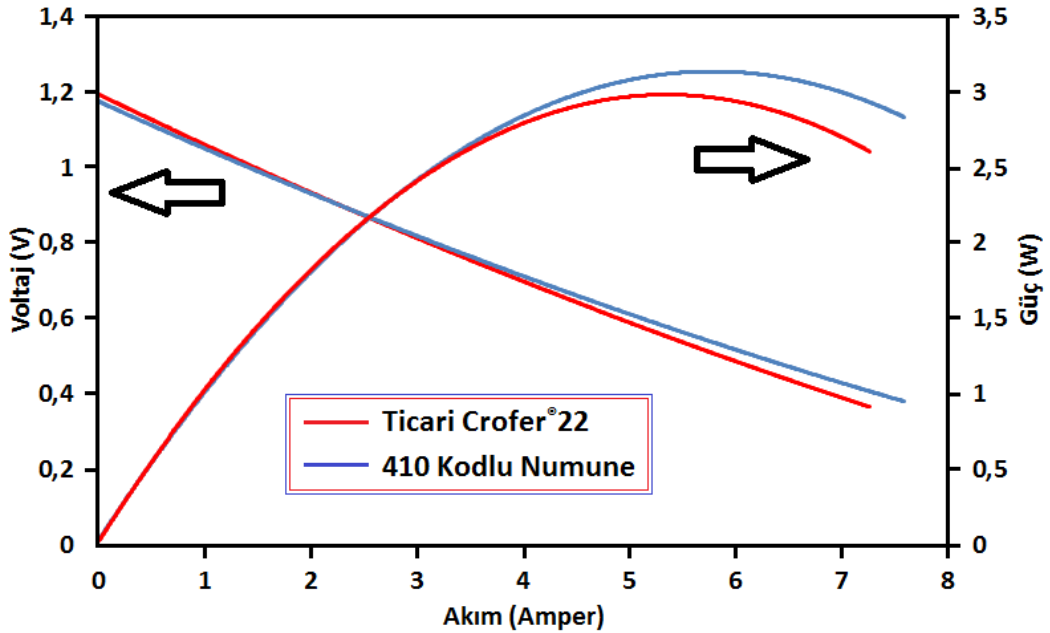
Şekil 3.31. 700 °C’deki performans testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri

Şekil 3.32’de ise 750°C’de gerçekleştirilen performans testi sonuçları gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen performans testlerinde maksimum güç değerleri ticari numunede 2,75 Watt, 410 kodlu numunede ise 2,68 Watt olarak bulunmuştur.



Şekil 3.32. 750 °C'deki performans testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri

800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen performans testlerinde maksimum güç değerleri ticari numunede 3,12 Watt, 410 kodlu numunede ise 2,97 Watt olarak bulunmuştur. Bu sonuçların elde edildiği grafik ise Şekil 3.33'te gösterilmiştir.



Şekil 3.33. 800 °C'deki yakıt pili testi sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç eğrileri

700, 750 ve 800 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen yakıt pili performans test sonuçları dikkate alındığında; yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenliği artan YSZ (Yttrium-Stabilized Zirconia)'nin elektrolit olarak kullanılması nedeniyle sıcaklık artışı ile performansın arttığı sonucuna varılmıştır. Ancak, kullanılan anot elektrodun NiO-GDC (gadolinium doped ceria) olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması, anot elektrodun performansını kısmi olarak düşüreceği için testler en fazla 800 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Açık devre voltajının (OCV), test edilen üç sıcaklıkta da 1,0 V'tan büyük olması sistemin doğru bir şekilde çalıştığını ve hücrenin elektrik üretimi için gerekli potansiyele ulaştığını göstermektedir. Çalışma sıcaklığı arttıkça OCV değerinin de 1,0'den 1,2 seviyelerine geldiği görülmektedir. Bununla beraber T/M yöntemiyle üretilen interkonnektör numunesi ile yapılan testlerde OCV değerinin ticari numuneye göre daha düşük olduğu görülmüştür. Yakıt pillerinde düşük akımlarda oluşan aktivasyon kayıpları, I-V (akım-gerilim) eğrisinin sol bölgesini temsil etmektedir. Eğrinin orta bölgesi ohmik kayıpları ve sağ bölgesi ise konsantrasyon kayıplarını gösterir. Aktivasyon kayıpları, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sistemin aşması gereken eşik olarak tanımlanmaktadır. Omik kayıplar ise çoğunlukla elektrolit üzerinde olmasına karşın anot, katot elektrotları ve interkonnektörde oluşan iletkenliklere gösterilen direnç nedeniyle oluşmaktadır. Konsantrasyon kayıpları ise yüksek akımlarda sistemin çalışabilmesi için gerekli hava-yakıt oranının yetersiz gelmesi nedeniyle oluşabilmektedir. Bu nedenle T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörde tane sınırlarında oluşan dirençlerin (kayıpların) OCV değerini düşürdüğü anlaşılmaktadır.

Benzer bir durum, akım ve voltaj değerlerinin çarpılmasıyla elde edilen akım-güç eğrilerinde de ortaya çıkmıştır. Oluşan kayıplar nedeniyle, aynı akım değerlerinde T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörlerde nispeten daha düşük güç elde edilmiştir. Şekil 3.20'de verilen ASR ölçümlerinde, T/M yöntemiyle üretilen 410 kodlu numunenin direncinin başlangıçta ticari Crofer[®]22'ye göre daha yüksek olduğu, fakat 400 saat sonra yaklaşık olarak aynı değere ulaştıkları görülmüştür. Dolayısıyla, testin daha uzun süreli yapılması durumunda her iki numunenin yakıt pili performans değerlerinin birbirine daha yakın olarak gerçekleşeceği öngörülmektedir.

Numunelerin performans değerlendirmelerinin yakıt pili test şartlarına göre yapılmasına karşın, deneyde kullanılan sarf malzemelerin özellikleri (MEG, sızdırmazlık

elemanları vb.) ve işletme koşulları (çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, gaz giriş debileri, gaz türü vb.) doğrudan yakıt pili performansını etkilemektedir. Bununla birlikte, literatürde çok farklı koşullarda gerçekleştirilmiş performans testleri mevcuttur. Örneğin; Shen ve bir grup araştırmacı, NiO-Yttria stabilize zirkonya (YSZ) anot destekli YSZ KOYP ince elektrolit filmi 100x100 mm² boyutlarında üretip, hücreyi performans testine tabi tutmuşlardır. 0,7 V gerilim altında, H₂+%3 H₂O yakıt karışımıyla, 1 l/dk hava ve 2 l/dk yakıt debisinde ve 750 °C'de 0,27 W/cm² güç yoğunluğu değeri rapor etmişlerdir (Shen vd., 2012).

Jung vd., anot destekli 81 cm² aktif alana sahip 3 hücreli KOYP üretmiş ve 650-800°C sıcaklık aralığında performans testlerini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık arttırıldığında yakıt pili performansının arttığı gözlemlenmiştir. 3 yığınli (stack) hücreden, 750°C'de ve 2,1 V gerilim altında (hücre başına 0,7 V) ve 380 l/saat hava, 140 l/saat yakıt (H₂+%3 H₂O) debileri altında toplam 100 W güç elde edilmiştir. Bu güç değerinin 0,43 W/cm² güç yoğunluğu (power density) değerine denk geldiği ifade edilmiştir (Jung vd., 2006).

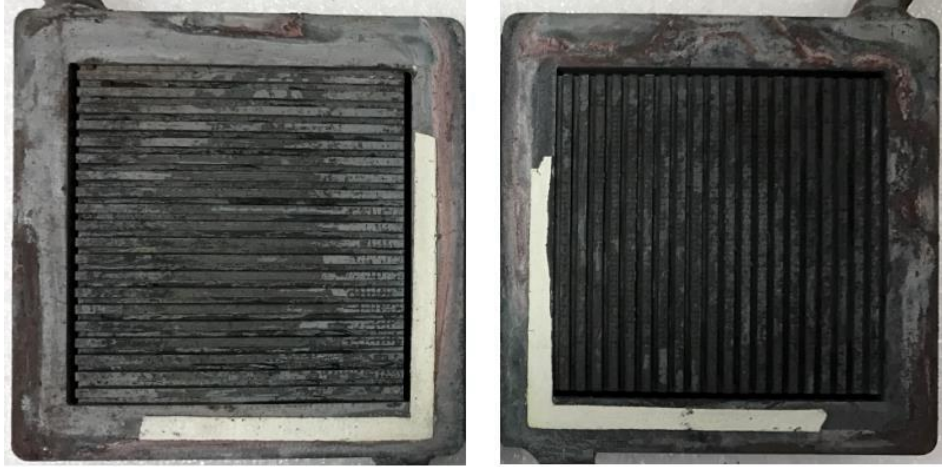
Chiang ve arkadaşları, çalışmalarında yakıt/oksijen gaz debilerinin ve ısı gerilmelerin anot-destekli KOYP test hücresinde değişik çalışma koşulları altındaki etkilerini incelemişlerdir. %10 H₂ + %90 N₂ yakıt karışımı ile 805-825 °C çalışma sıcaklığında, 300 ve 500 ml/dk yakıt debileri için yakıt pili testlerini gerçekleştirmişlerdir. 500 ml/dk yakıt debisi ile 0,61 W/cm² güç yoğunluğu değeri elde edilmiş ve bu sonucun 300 ml/dk yakıt debisi ile yapılan test sonuçlarından %15 daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Chiang vd., 2008).

De Marco vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise bakır bazlı anot destekli KOYP hücresi, 950°C'de sinterlenerek üretilmiştir. Anotlar ve Li₂O içeren GDC (Gadolinia Doped Ceria) bazlı elektroliti, şerit döküm metoduyla üretilmiştir. 550, 600 ve 650°C'de yapılan elektrokimyasal performans testlerinde sıcaklık arttıkça performansın arttığı görülmüştür. 650°C'de 0,8 V değerinde ve 200 ml/dk H₂, 471 ml/dk hava debisi altında 0,26 W/cm² güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir (De Marco vd., 2016).

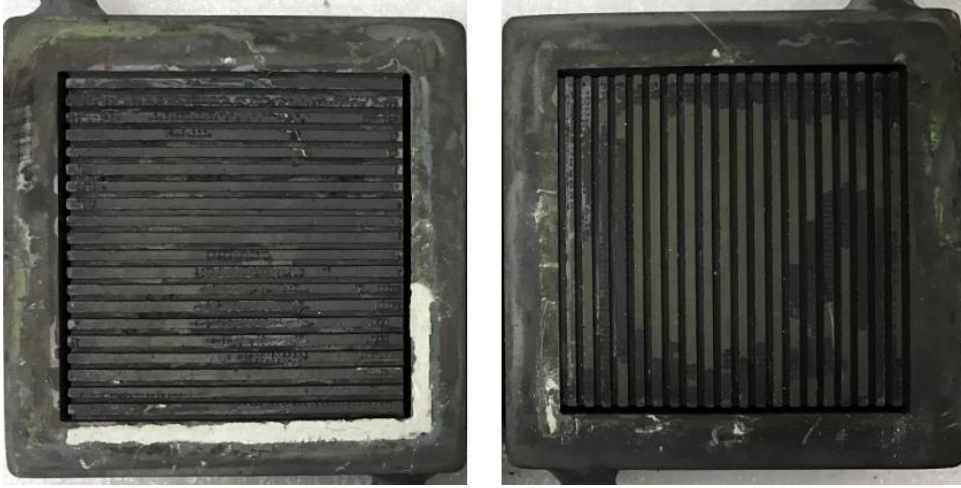
Yukarıdaki çalışmalardan da görülebileceği gibi, literatürde tez kapsamında yapılan testlerin birebir aynı koşullarda gerçekleştirildiği bir çalışma bulunamamıştır. Testlerde kullanılan cam-seramik, interkonnektör ve MEG'lerin tümüyle farklı özelliklere sahip

olması, bu malzemelerin üretim şartlarının farklı olması, gerçekleştirilen yakıt pili test şartlarının farklı olması, kullanılan yakıt ve oksitleyici debilerinin farklı olması gibi parametreler, yakıt pili performansını etkileyen hususlardandır. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda ilgili parametrelerden bir veya bir kaçının seçilerek, farklı çalışmaların karşılaştırılması yapılmaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında gerçekleştirilen performans testlerinden elde edilen sonuçları, literatürdeki verilerle direkt olarak karşılaştırmak mümkün olmamıştır.

Sadece T/M yöntemiyle 410 kodlu numuneden üretilen interkonnektör ile aynı bileşime sahip ticari Crofer[®]22 interkonnektörler kullanılarak gerçekleştirilen yakıt pili performans sonuçları karşılaştırılmıştır. Performans testi sonrası elde edilen 410 kodlu ve ticari Crofer[®]22 interkonnektörlerin kanal yüzeylerinin görüntüleri sırasıyla Şekil 3.34 ve Şekil 3.35'te verilmiştir.



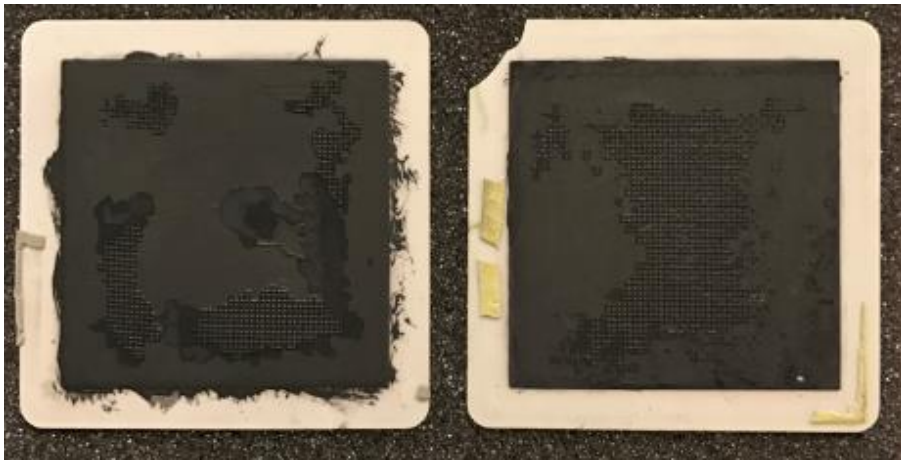
Şekil 3.34. 410 kodlu interkonnektörün test sonrası kanal yüzeylerinin görünümü hava girişinde kullanılan (solda), hidrojen girişinde kullanılan (sağda)



Şekil 3.35. Ticari Crofer[®]22 interkonnektörün test sonrası kanal yüzeylerinin görünümü (hava girişinde kullanılan (solda), hidrojen girişinde kullanılan (sağda))

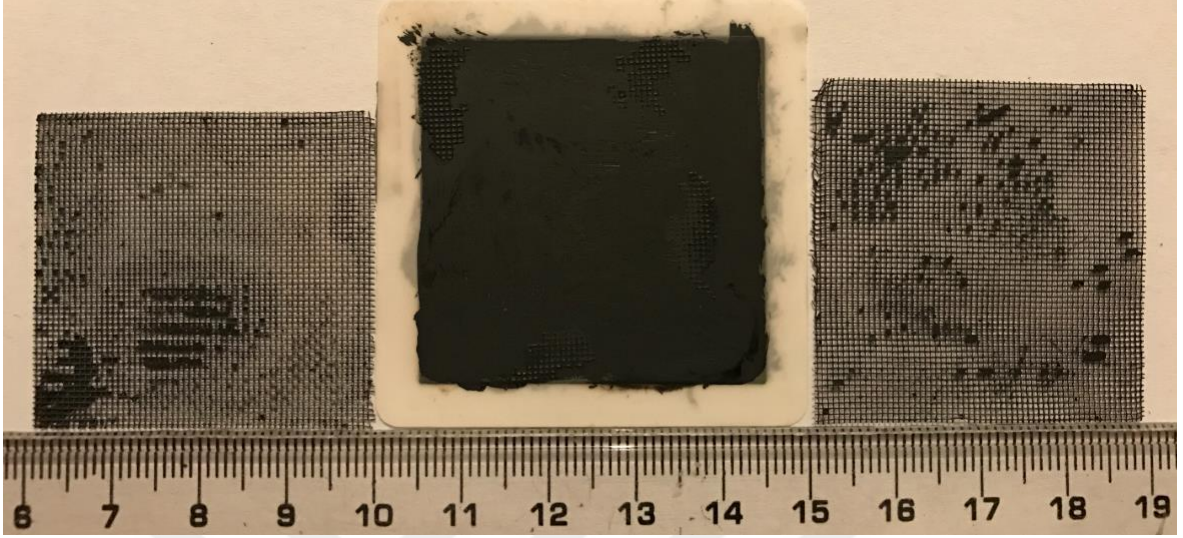
Şekillerden, test sonrası 410 kodlu numunenin elde edilen interkonnektörün yüzeyinde korozyon meydana geldiği; fakat ticari Crofer[®]22 interkonnektör numunesinde ise herhangi bir korozyonun oluşmadığı görülmektedir. Her iki numune aynı kimyasal bileşime sahip olmasına karşın, T/M yöntemiyle üretilen numune, mikroyapısı gereği muhtemelen tane sınırı korozyonuna maruz kalmış; bu da yakıt pili çalışma şartlarında performansının düşmesine neden olmuştur.

Testlerde kullanılan yakıt pillerinin test sonrası görüntülerin verildiği Şekil 3.36'da, solda ticari Crofer[®]22'nin testinde kullanılan, sağda ise 410 kodlu numunenin testinde kullanılan yakıt pillerinin bir yüzü verilmiştir.

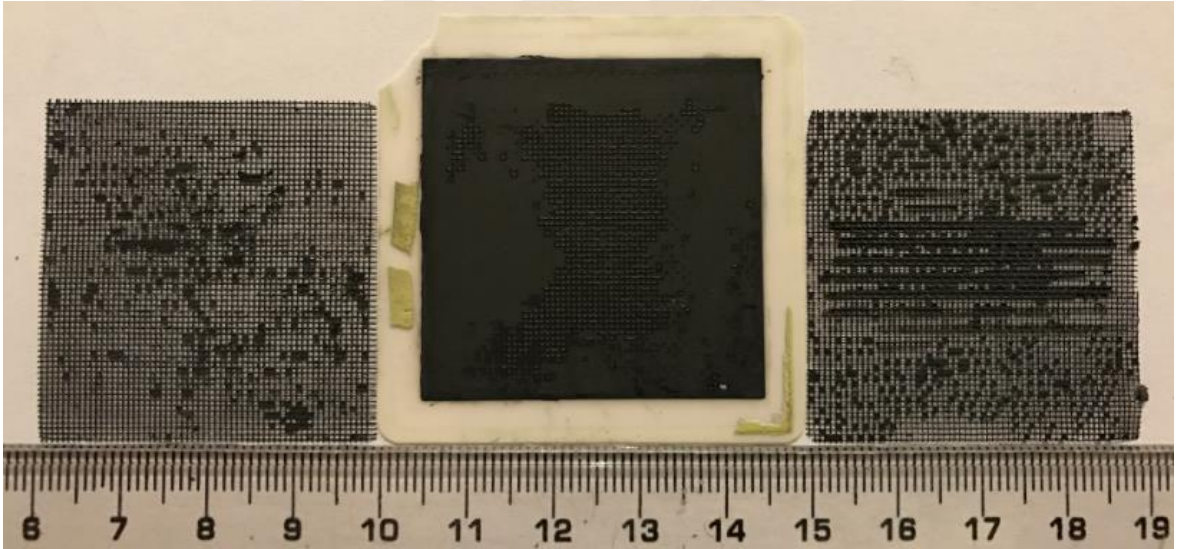


Şekil 3.36. MEG'lerin test sonrası görüntüleri (solda ticari Crofer[®]22'nin testinde kullanılan MEG, sağda 410 kodlu numunenin testinde kullanılan MEG)

Yakıt pili performans testlerinde kullanılan MEG ve akım toplamak için kullanılan ağların (mesh) test sonrası görüntüleri Şekil 3.37 ve 3.38’de verilmiştir.



Şekil 3.37. Ticari Crofer® 22 interkonnektörün performans testinde kullanılan MEG ve ağların (mesh) test sonrası görüntüsü



Şekil 3.38. 410 kodlu interkonnektörün performans testinde kullanılan MEG ve ağların (mesh) test sonrası görüntüsü

Aktif alan boyunca oluşan elektrik akımının tamamının sistemden çekilebilmesi yani maksimum performansın sağlanması için MEG, ağ ve interkonnektör yüzeylerinin tam temas sağlaması gerekmektedir. Şekil 3.37 ve 3.38’de gösterilen MEG’lere bakıldığında, yüzeylerin tam kontak sağlamadığı, MEG aktif alanının testlerde tümüyle kullanılmadığı anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans çalışmasında, yakıt pillerinde akım toplayıcı olarak görev yapan interkonnektörlerin; talaşlı imalat yöntemiyle üretim ve işleme prosesi ortadan kaldırılmış, bunun yerine toz metalurjisi (T/M) yöntemiyle üretilebileceği ortaya konmuştur. Bu amaç doğrultusunda öncelikle interkonnektör malzemesi olarak kullanılabilir paslanmaz çelik SUS445J1, 1C44Mo20 ve Crofer®22 metal alaşım tozları temin edilmiş ve üretim parametrelerinin bu tozlar kullanılarak üretilen numune özelliklerine (gözeneklilik, mikrosertlik, ısıl genleşme katsayısı vb.) etkisi incelenmiştir. İncelenen tozlar arasında Crofer®22 alaşım tozunun ısıl genleşme katsayısının yakıt pili diğer bileşenleriyle uygun olduğu belirlenmiştir. Bu toz kullanılarak üretilen interkonnektör ile piyasada ticari olarak mevcut hacimsel (bulk) formdaki Crofer®22 alaşımından talaş kaldırmayla üretilen interkonnektör, ısıl şok, basma, elektriksel iletkenlik, oksidasyon, bağ dayanımı ve sızdırmazlık testlerine tabi tutulmuştur. Bu testlerden elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Daha sonra bu iki numuneden interkonnektör üretimi gerçekleştirilmiş ve yakıt pili performans testlerine tabi tutularak, elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu yüksek lisans tezinde elde edilen sonuçlar şu şekilde verilebilir:

Toz metalurjisi (T/M) yöntemi ile KOYP'un en önemli bileşenlerinden interkonnektörlerin başarılı ve tekrarlanabilir bir şekilde imal edilebilirliği gösterilmiştir. Bu sayede, mevcut duruma göre birçok bitirme işlemi bertaraf edilerek nihai ürün formu tek seferde elde edilmiştir. T/M yöntemi kullanılarak interkonnektörlerin seri olarak üretiminde malzeme, zaman ve işçilik tasarrufu potansiyeli mevcuttur.

Artan üretim basıncı, üretim sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığı ile numunelerin gözeneklilik ve ısıl genleşme katsayısı değerleri azalırken, mikrosertlik değerleri artmıştır.

Paslanmaz çelik SUS445J1 tozu ve 1C44Mo20 tozları kullanılarak farklı üretim parametreleriyle üretilen numunelerin, ısıl genleşme katsayılarının yakıt pili diğer bileşenleriyle uyumlu olmadığı anlaşılmıştır. 1C44Mo20 alaşım tozuna ilave bir öğütme işlemi uygulanarak numuneler üretilmiş ve bu numunelerin, aynı tozun öğütülmemiş hali kullanılarak üretilen numunelere göre daha düşük gözeneklilik ve ısıl genleşme katsayılarına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna karşın mikrosertlik değerlerinin de arttığı

görülmüştür. Öğütülmüş 1C44Mo20 numunelerinin de ısıl genleşme katsayısının uygun olmadığı anlaşılmıştır.

Crofer[®]22 tozu küresel şekle sahip olduğu için, ilk önce numune üretimi gerçekleştirilememiş, bu sebeple öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütülerek üretilen ve pulsü görünümüne sahip olan Crofer[®]22 tozu, ısıl genleşme açısından en uygun alaşım tozu olarak belirlenmiştir.

Ticari Crofer[®]22 ve T/M yöntemiyle üretilen Crofer[®]22 numuneleri ısıl şok, basma, elektrik iletkenliği, oksidasyon, bağ dayanımı ve sızdırmazlık testleri açısından karşılaştırılmıştır. Bu testlerden elde edilen sonuçlar ise şu şekildedir:

T/M yöntemiyle üretilen numunenin ısıl şok testi sonuçlarına göre ısıl şoklardan ve çevrimlerden olumsuz etkilenmediği ortaya konmuştur. T/M yöntemiyle üretilen numunenin basma testi sonucunda ticari numuneye göre bir miktar daha az basma dayanımına sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ticari interkonnektör numunesinin elektriksel iletkenlik değerinin ve korozyon direncinin, T/M yöntemiyle üretilen numuneden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün yüksek yüklerdeki bağ dayanımının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın düşük yüklerde daha güvenilir olduğu Weibull analizi sonucunda elde edilmiştir. T/M yöntemiyle üretilen numunenin sızdırmazlık performansının, ticari interkonnektör numunesinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

T/M yöntemiyle üretilen numune ile ticari Crofer[®]22 numunelerinin yukarıda belirtilen karşılaştırma testleri gerçekleştirildikten sonra, iki numuneden interkonnektörler üretilmiştir. Üretilen bu interkonnektörlerle pakit pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testi sonucunda elde edilen güç değerleri karşılaştırıldığında;

Ticari Crofer[®]22 interkonnektörünün güç değerlerinin, T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörden bir miktar yüksek olduğu görülmüştür. 700, 750 ve 800 °C'de gerçekleştirilen yakıt pili performans testlerinde; sıcaklığın artmasıyla birlikte güç değerlerinin de arttığı görülmüştür.

5. ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi boyunca gerçekleştirilen çalışmalara ilaveten T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörün ticarileşmesi ve ticari interkonnektörle aynı veya daha fazla verim elde etmesi için aşağıdaki çalışmalar önerilmektedir:

T/M yöntemiyle üretilen numunelerin yoğun bir şekilde korozyona uğradığı görülmektedir. Korozyon direncini artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir. Korozyon, T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörlerde performans düşüklüğüne neden olan en büyük etken olarak görülmektedir. Bu nedenle, interkonnektörlerin çeşitli kaplama malzemeleri ile performanslarının iyileştirilmesi üzerine araştırmalar yürütülebilir.

T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörler, ticari interkonnektörlere göre cam-seramikle olan sızdırmazlık performansı açısından daha olumlu sonuçlar vermiştir. Ancak, elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci açısından daha zayıf kalmaktadır. Bu nedenle, T/M yöntemiyle üretilen interkonnektörlerin elektriksel iletkenliği ve korozyona karşı direncini artırmak için yüzeyleri farklı kaplama yöntemleriyle kaplanabilir ve böylece kaplama yönteminin performansa ve korozyon direncini artırmaya etkisi incelenebilir.

Tez çalışmalarında yakıt pili testleri için birer çift interkonnektör kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu şekilde, tekli hücreyi test etmek yerine, birçok hücreden oluşan yığın (stack) form elde edilip, bütün bir sistemin performans testleri gerçekleştirilebilir. Günümüzde bazı interkonnektör üretici firmaların da bu şekilde üretim gerçekleştirdiği, aktif alanlar olan akış kanallarında T/M yöntemi kullanılarak malzeme üretildiği, pasif alanlarda ise hacimsel (bulk) formdaki malzemelerin kullanıldığı belirlenmiştir. Bu yaklaşımla gerçekleştirilecek KOYP yığınının performansı araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdoli, H., Alizadeh, P., Boccaccini, D. ve Agersted, K. 2014. Effects of thermal aging on thermo-mechanical behavior of a glass sealant for solid oxide cell applications, Journal of European Ceramic Society, 34, 2525-2534.
- Ahmed, Y.M.Z., Riad, M.I., Sayed, A.S., Ahlam, M.K. ve Shalabi, M.E.H. 2007. Correlation between factors controlling preparation of porous copper via sintering technique using experimental design, Powder Technology, 175, 48-54.
- Alcaide, F., Cabot, P. ve Brillas, E. 2006. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration, Journal of Power Sources, 153, 47-60.
- Alkaya, L., Behçet ve R., İlkılıç, C. 2008. Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.
- Allison, P.G., Horstemeyer, M.F., Hammi, Y., Brown, H.R., Tucker, M.T. ve Hwang, Y.-K. 2011. Microstructure–property relations of a steel powder metal under varying temperatures, strain rates, and stress states, Materials Science and Engineering: A, 529, 335-344.
- Aly, M.S., Bleck, W., Scholz, P.F. 2005. How metal foams behave if the temperature rises, Metal Powder Report, 60, 38-45.
- Antepara, I., Rivas, M., Otaegi, L., Gomez, N., Villarreal, I. ve Laresgoiti, A.L. 2012. Electrochemical Behavior of Metal-Supported SOFCs Under High Fuel Utilization and Their Durability, Journal of Fuel Cell and Technology, 9, 4-13.
- Antepara, I., Rivas, M., Villarreal, I., Burgos, N. ve Castro, F. 2010. Influence of Different Aspects of The SOFC Anode Environment on The Oxidation Behavior of Porous Samples Made of Crofer, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 7, 1-5.
- Antepara, I., Villarreal, I., Rodriguez-Martinez, L.M., Lecanda, N., Castro, U. ve Laresgoiti, A. 2005. Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs, Journal of Power Sources, 151, 103–107.
- ASM Handbook. 1998. Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 7, USA.
- Bastidas, D.M. 2006. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells. Revista de Metalurgia, 42, 6, 425-443.
- Baur, E., Preis, H. 1937. Uber Brennstoff-Ketten mit Festleitern, Z. Electrochem, 43, 727–732.

- Bekoz, N. ve Oktay, E. 2014. High temperature mechanical properties of low alloy steel foams produced by powder metallurgy, Materials and Design, 53, 482-489.
- Blum, L., Packbier, U., Vinke, I. C. ve de Haart, L. G. J. 2013. Long-Term Testing of SOFC Stacks at Forschungszentrum Julich, Fuel Cells, 13, 646-653.
- Celik, S. 2015. Influential parameters and performance of a glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells. Ceramics International, 41, 2744-2751.
- Chang, F., Cui, J., Wang, L., Li, S. ve Sun, J. 2017. Performance of CoNiO spinel oxide coating on AISI 430 stainless steel as interconnect for intermediate temperature solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 12477-12484.
- Chang, H-T., Lin, C-K. ve Liu, C-K. 2009. High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 189, 1093-1099.
- Chang, H-T., Lin, C-K. ve Liu, C-K. 2010. Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 195, 3159-3165.
- Cheng, F., Cui, J., Wang, L., Li, S., Sun, J. 2017. Performance of Co-Ni-O spinel oxide coating on AISI 430 stainless steel as interconnect for intermediate temperature solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 12477-12484.
- Chiang, L.K., Liu, H.C., Shiu, Y.H., Lee, C.H. ve Lee, R.Y. 2008. Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell, Renewable Energy, 33, 2580-2588.
- Chiu, Y.T. ve Lin, C.K. 2012. Thermo-mechanical fatigue properties of a ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect, Journal of Power Sources, 219, 112-119.
- Chawla, N. ve Deng, X. 2005. Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels, Materials Science and Engineering A, 390, 98-112.
- De Marco, V., Grazioli, A. ve Sglavo, V.M. 2016, Production of planar copper-based anode supported intermediate temperature solid oxide fuel cells cosintered at 950°C, Journal of Power Sources, 328, 235-240.
- Deng, X., Piotrowski, G.B., Williams, J.J. ve Chawla, N. 2005, Effect of porosity and tension-compression asymmetry on the Bauschinger effect in porous sintered steels, International Journal of Fatigue, 27, 1233-1243.
- Dokiya, M. 2002. SOFC system and technology, Solid State Ionics, 152, 383-392.
- Fergus, J. 2004. Lanthanum chromite based materials for solid oxide fuel cell interconnects, Solid State Ionics, 171, 1-15.

- Fleischhauer, F., Bermejo, R., Danzer, R., Mai, A., Graule, T. ve Kuebler, J. 2015. Strength of an electrolyte supported solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 297, 158-167.
- Fontana, S., Amendola, R., Chevalier, S., Piccardo, P., Caboche, G., Viviani, M., Molins R. ve Sennour, M. 2007. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, Journal of Power Sources, 171, 652-662.
- Gai, L., Liu, Y., Xin, X., Zeng, Z., Qi, Q. ve Huang, J. 2017. Promising cermets of TiN-Ni for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnects application, Journal of Power Sources, 359, 166-172.
- Geng, S.J., Zhu, J.H. ve Lu, Z.G. 2006. Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material, Solid State Ionics, 177, 559-568.
- Geng, S., Zhao, Q., Li, Y., Mu, J., Chen, G., Wang, F. ve Zhu, S. 2017. Sputtered MnCu metallic coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects application, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 10298-10307.
- Glatz, W., Batawi, E., Janousek, M., Kraussler, W., Zach, R. ve Zobl, G. 1999. A New Low Cost Mass Production Route for Metallic SOFC-Interconnectors, Solid Oxide Fuel Cells VI, The Electrochem. Society Proceedings Series PV, 99-19 (S.C.Singhal, M.Dokiya, Editors), Pennington, NJ.
- Glatz, W., Janousek, M., Batawi, E. ve Honegger, K. 2000. Cost efficient industrial manufacturing routes for intermediate and high temperature SOFC interconnects, Proceedings of 4th European SOFC Forum, 2, (A.J.McEvoy, Ed.), Lucerne/Switzerland.
- Glatz, W., Kunschert, G. ve Janousek, M. 2004. Powder metallurgical processing and properties of high-performance metallic SOFC interconnect materials, Proceedings of 6th European SOFC Forum, 3, (M. Mogensen, Ed.), Lucerne/Switzerland.
- Grolig, J.G., Froitzheim, J. ve Svensson, J-E. 2015. Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Evolution of electrical properties, Journal of Power Sources, 284, 321-327.
- Gupta, M., Tay, A.A.O., Vaidyanathan, K. ve Srivatsan, T.S. 2007. An investigation of the synthesis and characterization of copper samples for use in interconnect applications, Materials Science and Engineering: A, 454-455, 690-694.
- Hattendorf, H., Niewolak, L., Kuhn, B., Ibas, O. ve Quadackers, W.J. 2010. Crofer[®] 22 H – A New High Strength Ferritic Steel for Interconnectors in SOFCs, Proceedings of the 9th European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 12, 12-1–12-13.

- Herchen, H., Karuppaiah, C. ve Armstrong, T. 2013. Method of Making Fuel Cell Interconnect Using Powder Metallurgy, United States Patent Applicaton Publication, US 2013/0129557 A1.
- Honegger, K., Plas, A., Glatz, W. 2001. Evaluation of Ferritic Steel Interconnects for SOFC Stacks, Solid Oxide Fuel Cells VII, The Electrochem. Society Proceedings, 16.
- Hosseini, S.N., Karimzadeh, F., Enayati, M.H. ve Sammes, N.M. 2016. Oxidation and electrical behavior of CuFe_2O_4 spinel coated Crofer 22 APU stainless steel for SOFC interconnect application, Journal of Solid State Ionics, 289, 95-105.
- Hsiao, C.N., Chiou, C.S. ve Yang, J.R. 2002. Aging Reactions In A 17-4 PH Stainless Steel, Materials Chemistry And Physics, 74, 134-142.
- Huaa, B., Pu, J., Lu, F., Zhang, J., Chi, B. ve Jian, L. 2010. Development of a Fe–Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 195, 2782-2788.
- IEA, 2007. Energy Technology Essentials - Fuel Cells.
- Janousek, M., Köck, W., Baumgärtner, M. ve Greiner, H. 1997. Development and Processing of Chromium based Alloys for Structural Parts in Solid Oxide Fuel Cells, Solid Oxide Fuel Cells V, The Electrochemical Society Proceedings Series, 97-18.
- Jo, H.K., Kim, J.H., Kim, K.M., Lee., I.S. ve Kim, S.J. 2015. Development of a new cost effective Fe-Cr ferritic stainless steel for SOFC interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 9523-9529.
- Jung, H.Y., Choi, S.-H., Kim, H., Son, J-W., Kim, J., Lee, H-W. ve Lee, J-H. 2006. Fabrication and performance evaluation of 3-cell SOFC stack based on planar 10 cm x 10 cm anode-supported cells, Journal of Power Sources, 159, 478-483.
- Kakac, S., Pramuanjaroenki, A. ve Zhou, X. 2007. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 761-786.
- Kaller, K., Kunschert, G., Schlichtherle, S. ve Strauss, G. 2010. Process for Depositing and Electrically Conductive Layer and Assembly of the Layer on a Porous Support Substrate, United States Patent Applicaton Publication, US 2010/0047565 A1.
- Köck, W., Martinz, H.P., Greiner, H. ve Janousek, M. 1995. Development and Processing of Metallic Cr based Materials for SOFC Parts, Solid Oxide Fuel Cells IV, The Electrochemical Society Proceedings Series, 95-1.
- Kruk, A., Adamczyk, A., Gil, A., Kac, S., Dabek, J., Ziabka, M. ve Brylewski, T. 2015. Effect of Co deposition on oxidation behavior and electrical properties of ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects, Thin Solid Films, 590, 184-192.

- Kuhn, B., Beck, T., Singheiser, L. ve Quadackers, W.J. 2011. Effect of Laves Phase Strengthening on the Mechanical Properties of high Cr Ferritic Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application, Materials Science And Engineering A.
- Larmine, J. ve Dicks A. 2000. Fuel cell systems explained. Chichester, England, xv.
- Le, S., Sun, K., Zhang, N., Shao, Y., An, M., Fu, Q. ve Zhu, X. 2007. Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 168, 447-452.
- Lenka, R.K., Patro, P.K., Sharma, J., Mahata, T. ve Sinha, P.K. 2016. Evaluation of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ protective coating on ferritic stainless steel interconnect for SOFC application, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 20365-20372.
- Lin, S-E., Cheng Y-R. ve Wei, W.C.J. 2011. Synthesis and long-term test of borosilicate-based sealing glass for solid oxide fuel cells, Journal of European Ceramic Society, 31, 1975-1985.
- Lin, C-K., Chen, J-Y., Tian, J-W., Chiang, L-K. ve Wu, S-H. 2012. Joint strength of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant with metallic interconnect, Journal of Power Sources, 205, 307-317.
- Lin, C-K., Lin, K-L., Yeh, J-H., Shiu, W-H., Liu, C-K. ve Lee, R-Y. 2013. Aging effects on high-temperature creep properties of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant, Journal of Power Sources, 241, 12-19.
- Lin, C-K., Liu, Y.A., Wu, S.H., Liu, C.K. ve Lee, R.Y. 2015. Joint strength of a solid oxide fuel cell glass ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment. Journal of Power Sources, 280, 272-288.
- Linderoth, S., Hendriksen, P.V., Mogensen, M. ve Langvad, N. 1996. Investigations of metallic alloys for use as interconnects in solid oxide fuel cell stacks, Journal of Material Science, 31, 5077-5082.
- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S. ve Balani, K. 2015. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, Progress in Materials Science, 72, 141-337.
- Martinz, H.P., Köck W., Sakaki, T. 1993. New chromium materials, Journal of Physics, Proceedings of the 3rd International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, 3, 205-213.
- Mediha, S. 2007. Toz Metalurjisi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- Megel, S., Girdauskaite, E., Sauchuk, V., Kusnezoff, M. ve Michaelis A. 2011. Area specific resistance of oxide scales grown on ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnects, Journal of Power Sources, 196, 7136-7143.
- Mehran, M.T., Khan, M.S., Lee, J-W., Song, R-H., Lee, S-B., Lee, J-W. ve Lim, T-H. 2017. Nano-CeO₂ and -LaCrO₃ dispersed ferritic stainless steels as potential interconnect materials for solid oxide fuel cells, Journal of Alloys and Compounds, 709, 453-463.
- Miguel-Pérez, V., Martínez-Amesti, A., Nó, M.L., Larrañaga, A. ve Arriortua M. I. 2012. Oxide scale formation on different metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Corrosion Science, 60, 38-49.
- Molin, S., Kusz, B., Gazda M. ve Jasinski, P. 2008. Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures, Journal of Power Sources, 181, 31-37.
- Molla, T.T., Kwok, K. ve Frandsen, H.L. 2016. Efficient modeling of metallic interconnects for thermo-mechanical simulation of SOFC stacks: Homogenized behaviors and effect of contact, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 6433-6444.
- Pan, M.Y., Gupta, M., Tay, A.A.O. ve Vaidyanathan, K. 2006. Development of bulk nanostructured copper with superior hardness for use as an interconnect material in electronic packaging, Microelectronics Reliability, 46, 763-767.
- Przybylski, K., Brylewski, T., Durda, E., Gawel R. ve Kruk, A. 2014. Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ for IT-SOFC interconnect applications, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 116, 825-834.
- Puranen, J., Pihlatie, M., Lagerbom, J., Salmien, T., Laakso, J., Hyvärinen, L., Kylmälahti, M., Himanen, O., Kiviaho, J. ve Vuoristo, P. 2014. Influence of powder composition and manufacturing method on electrical and chromium barrier properties of atmospheric plasma sprayed spinel coatings prepared from MnCo₂O₄ and Mn₂CoO₄ + Co powders on Crofer 22 APU interconnectors, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 17246-17257.
- Rabiei, A. ve Garcia-Avila, M. 2013. Effect of various parameters on properties of composite steel foams under variety of loading rates, Materials Science and Engineering: A, 564, 539-547.
- Roll, K.H. 1984. History of Powder Metallurgy, Metals Handbook 9th Edition, ASM Metals Park, 7, 671-678.
- Safikhani, A. ve Aminfard, M. 2014. Effect of W and Ti addition on oxidation behavior and area-specific resistance of Fe-22Cr0.5Mn ferritic stainless steel for SOFCs interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2286-2296.

- Safikhani, A., Esmailian, M., Salmani, M.R., ve Aminfard, M. 2015. Effect of Ni-Mo addition on cyclic and isothermal oxidation resistance and electrical behavior of ferritic stainless steel for SOFCs interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 11210-11223.
- Scott, J.A. ve Dunand, D. 2009. Oxidation and Creep Studies of Porous E-Brite for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, 12, 1594-1594.
- Scott, J.A. ve Dunand, D.C. 2013. Metallic sandwiches with open porosity facings and closed porosity cores for SOFC interconnects, Journal of Materials Science & Engineering A, 585, 32-38.
- Scott, J.A. ve Dunand, D.C. 2014. Effect of Oxidation on Creep Strength and Resistivity of Porous Fe-26Cr-1Mo, Metallurgical and Materials Transactions E, 4, 303-310.
- Seo, H.S., Yun, D.W. ve Kim, K.Y. 2013. Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 2432-2442.
- Shen, Z., Zhu, X., Le, S., Sun, W. ve Sun, K. 2012. Co-sintering anode and Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 10337-10345.
- Smeacetto, F., Salvo, M., Ferraris, M., Casalegno, V., Asinari, P. ve Chrysanthou, A. 2008. Characterization and performance of glass-ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs. Journal of European Ceramic Society, 28, 2521-2527.
- Stambouli, B. ve Traversa, E. 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 433-455.
- Stygar, M., Kurtyka, P., Brylewski, T., Tejchman, W. ve Stasko, R. 2013. Physicochemical and Mechanical Properties of Crofer[®]22APU Ferritic Steel Applied in SOFC Interconnects, Metallurgy and Foundry Engineering, 39, 47-58.
- Swaminathan, S., Lee Y-S., Kim, D-I. 2016. Long term high temperature oxidation characteristics of La and Cu alloyed ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects, Journal of Power Sources, 327, 104-118.
- Talic, B., Falk-Windisch, H., Venkatachalam, V., Hendriksen, P.V., Wiik, K. ve Lein, H.L. 2017. Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects, Journal of Power Sources, 354, 57-67.
- Tietz, F. 1999. Thermal expansion of SOFC materials, Solid State Ionics, 5, 129-139.

- Tietz, F., Buchkremer, H.P. ve Stöver, D. 2002. Components manufacturing for solid oxide fuel cells: Review article, Solid State Ionics, 152-153, 373-381.
- Timurkutluk, B. 2015. The role of lamination conditions on electrochemical and mechanical performance of ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells, Ceramics International, 41, 2057-2068.
- Timurkutluk, B., Ciflik, Y. ve Korkmaz, H. 2015. Strength evaluation of glass–ceramic composites containing yttria stabilized zirconia after thermal cycling, Ceramics International, 41, 6985-6990.
- Tiwari, B., Dixit, A. ve Kothiyal, G.P. 2011. Study of glasses/glass-ceramics in the SrO-ZnO-SiO₂ system as high temperature sealant for SOFC applications, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 15002-15008.
- Tondo, E., Boniardi, M., Cannoletta, D., De Riccardis, M.F. ve Bozzini, B. 2010. Electrodeposition of yttria/cobalt oxide and yttria/gold coatings onto ferritic stainless steel for SOFC interconnects, Journal of Power Sources, 195, 4772-4778.
- URL-1, http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU.pdf/, VDM®-Crofer 22 APU, 23.05.2016.
- URL-2, <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/>, Yakıt Pili Çeşitleri, 10.07.2017.
- URL-3, <http://www.psa-peugeot-citroen.com/>, Fuel Cell:Energy For The Future, PSA Peugeot Citroen, 23.07.2016.
- URL-4, http://deneysan.com/Content/images/documents/yakit-pilleri_8708591.pdf/, Hüseyin Bulgurcu, Yakıt Pilleri, 07.05.2017.
- URL-5, <https://www.plansee.com/en/products/components/sofc-interconnects.html/>, PLANSEE, SOFC Interconnects, 19.05.2017.
- URL-6, <http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/~koyama/html/research/SOFC.html>, Solid Oxide Fuel Cell, 10.05.2017.
- Venskutonis, A., Glatz, W. ve Kunschert, G. 2005. P/M Processing of ODS Cr-and FeCr-Based Alloys for Solid Oxide Fuel Cell Applications, Plansee AG, Reutte, Austria, 56, 534-544.
- Vielstich, W., Hubert, A., Gasteiger M. ve Lamm, A. 2003. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications, Chapter 74. Wiley, New York.

- Wang, S-F., Wang, Y.R., Hsu, Y.F. ve Chuang, C.C. 2009. Effect of additives on the thermal properties and sealing characteristic of BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic for solid oxide fuel cell application, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 8235-8244.
- Wang, S.F., Lu, C.M., Wu, Y.C., Yang, Y.C. ve Chiu, T.W. 2011. La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses for solid oxide fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 3666-3672.
- Wang, S.F., Hsu, Y.F., Lu, H.C., Lo, S.C. ve Cheng, C.S. 2012. B₂O₃-free SiO₂-Al₂O₃-SrO-La₂O₃-ZnO-TiO₂ glass sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 5901-5913.
- Wang, S.F., Hsu, Y.F., Cheng, C.S. ve Hsieh, Y.C. 2013. SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃-ZnO glass sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 14779-14790.
- Wang, S.F., Hsu, Y.F. ve Hsieh, Y.C. 2015. Effects of La₂O₃, Nd₂O₃, NiO and CoO additions on the characteristics of SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃-ZnO glass seals for intermediate temperature solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 40, 3338-3347.
- Wang, X.D., Guan, W.B., Yu, R., Liu, W., Pei, W.L. ve Zhou, X.D. 2016. Correlation of ohmic resistance and interfacial adhesion strength between cathode and electrolyte for solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 22337-22343.
- Wei, S.S., Wang, T.H. ve Wu, J.S. 2014. Numerical modeling of interconnect flow channel design and thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell stack, Journal of Energy, 69, 553-561.
- Weibull, W. 1939. Statistical Theory of Strength of Materials, 151. In: Ingeniors Vetenskaps Akademien – Handlingar, 45.
- Wu, J. ve Liu, X. 2010. Recent development of SOFC metallic interconnect, Journal of Materials Science Technology, 26, 293-305.
- Yalçın, Ö., F. 2015. Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin Gözeneklilik, Mikrosertlik ve Isıl Genleşme Katsayısına Etkileri, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yang, Z., Weil, K., Paxton D. ve Stevenson J. 2003. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications, Journal of the Electrochemical Society, 150, A1188-A1201.
- Yang, Z., Xia, G.G. ve Stevenson, J.W. 2006. Evaluation of Ni-Cr base alloys for SOFC interconnect applications, Journal of Power Sources, 160, 1104-1110.

- Yıldırım, Y. 2011. ÇEV 346 Yakıt Pilleri Ders Notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Zhai, H., Guan, W., Lie, Z., Xu, C. ve Wang, W. 2008. Research on Performance of LSM Coating on Interconnect Materials for SOFCs, Journal of the Korean Ceramic Society, 45, 12, 777-781.
- Zhang, T., Zhu, Q. ve Xie, Z. 2009. Modeling of cracking of the glass-based seals for solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 188, 177-183.
- Zhang, W., Li, J., Yang, J., Zhou, B., Chi, B., Pu, J. ve Jian, L. 2016. Characterization of a new Fe-based alloy as metallic interconnect in SOFC anode environment, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 22246-22253.
- Zhu, W.Z. ve Deevi, S.C. 2003-a. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering, 348, 227-243.
- Zhu, W.Z. ve Deevi, S.C. 2003-b. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance, Material Research Bulletin, 38, 957-972.

ÖZGEÇMİŞ

Alparslan Topcu, 1991 yılı aralık ayında Çorum'da doğmuştur. 2010 yılında Çorum Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun olmuştur aynı yıl Hitit Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitimine başlamıştır. 2014 yılında bu bölümden mezun olup aynı yıl Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2016 yılı kasım ayından itibaren yüksek lisans eğitimine (yatay geçişle) Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü'nde devam etmiş ve eğitimini burada tamamlamıştır. 2017 yılı ocak ayında Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümüne araştırma görevlisi olarak atanmış olup, halen bu kurumda çalışmaktadır.

Tez Çalışmasından Üretilen Eserler

Bildiriler:

Bülent ÖZTÜRK, Ömer Necati CORA, Sultan ÖZTÜRK, Ahmet BAKAL, Alparslan TOPCU, 2016, *Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin İnterkonnektör Plakaların Fiziksel Özelliklerine Etkisi*, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC2016)

Bülent ÖZTÜRK, Alparslan TOPCU, Sultan ÖZTÜRK, Ömer Necati CORA, 2017, *Bonding Strength and Fuel Leakage Tests for Crofer®22 APU Solid Oxide Fuel Cell Interconnects*, International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC2017)

Makaleler:

Bülent ÖZTÜRK, Alparslan TOPCU, Sultan ÖZTÜRK, Ömer Necati CORA, 2017, *Influence of processing parameters on the porosity, thermal expansion and oxidation behavior of consolidated Fe22Cr stainless steel powder*, Corrosion Science (Yayına hazırlanıyor)

Bülent ÖZTÜRK, Alparslan TOPCU, Sultan ÖZTÜRK, Ömer Necati CORA, 2017, *Bonding Strength and Fuel Leakage Tests for Crofer®22 APU Solid Oxide Fuel Cell Interconnects*, International Journal of Hydrogen Energy (Yayına hazırlanıyor)