

Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Volkanik Bazalt Kayacı ve Atık Camlardan Cam-Seramik Conta Malzemelerinin Geliştirilmesi

Tuğçe YAŞAR, Ediz ERCENK, Şenol YILMAZ

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya

e-posta: tugceyasar0016@gmail.com

Geliş Tarihi: 26.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve önemli miktarda ısı enerjisine dönüştüren çevre dostu elektrokimyasal cihazlardır. KOYP' de sızdırmazlığı sağlayan en iyi malzeme cam-seramik contalardır. Bu çalışmada doğal volkanik kayaç bazalt, atık pencere camı ve Na₂CO₃ ile KOYP'nde sızdırmazlık contası olarak kullanılacak bileşimler geliştirilmiştir. Hazırlanan karışımlar 1500 °C'de ergitilerek suya dökülmüştür. Elde edilen cam granüller öğütülüp -56 µm' ye getirildikten sonra daldırma yöntemi ile KOYP'de akım toplayıcı olarak kullanılan AISI 430 paslanmaz çeliğe kaplanmıştır. Kaplama sonrası cam-seramik conta-çelik altlık arasında kalıcı bir bağlanma ve sızdırmazlık olması için KOYP çalışma sıcaklıklarında ısı işlem yapılmıştır. Conta-altlık ara yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

Katı Oksit Yakıt Pili,
Sızdırmazlık, Conta,
Cam-Seramik.

Development of Glass-Ceramic Sealing Materials from Volcanic Basalt Rock and Waste Glasses for Solid Oxide Fuel Cell

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) are environmentally electrochemical devices that directly convert chemical energy to electricity and heat energy. Glass-ceramic seals are the best material for sealing in SOFC. In this study, the mixtures including natural volcanic rock basalt, waste window glass and Na₂CO₃ were development for using as sealants. The prepared mixtures were melted at 1500 °C and cast into the water. The obtained glass granules were milled and sized -56 µm and then coated on AISI 430 stainless steel by dip coating method. After the coating, heat treatment was performed at service temperature in order to ensure permanent bonding and sealing between glass-ceramic sealing and steel substrate. The interface between glass-ceramic sealing and steel substrate was examined by scanning electron microscopy (SEM) to determine its suitability for SOFC.

Keywords

Solid Oxide Fuel Cell,
Tightness, Seal, Glass-
Ceramic.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtları kullanan geleneksel enerji dönüşüm teknolojileri, asit yağmurları, küresel iklim değişikliği, ozon tabakasının azalması, taşkınlar vb. durumların başlıca kaynağıdır. Güç santrallerinin ve ulaştırma sektörünün bu yakıtları kullandığı göz önüne alındığında, yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarına yönelik eğilimin hızlandırılması gerektiği açıkça görülmektedir. Bu açıdan

bakıldığında yakıt hücreleri, yüksek verimleri ve düşük emisyonları nedeniyle son yıllarda artan bir şekilde ilgi görmektedir. Ayrıca güvenilirliği, basit yapısı ve sıfır gürültü kirliliği ile benzersiz çalışma özelliklerine sahiptir [1-4].

Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pilleri genellikle kullanılan elektrolit türüne göre; Fosforik Asit Yakıt

Pilleri (FAYP), Alkalin Yakıt Pilleri (AYP), Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP), Erimiş karbonat yakıt Pilleri (EKYP) ve Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMYP) olmak üzere beş gruba ayrılır. Her bir hücre, anot, katot, elektrolit, interkonnektör bağlantı elemanı ve sızdırmazlığı sağlayan conta bileşenlerinden oluşur [5, 6].Z

Tüm yakıt hücreleri arasında KOYP'ler, minimum sera gazı emisyonu ile temiz enerji üretimi, gürültüsüz çalışma, yüksek enerji verimliliği, ısı ve enerjisi birlikte üretme imkanı, yüksek güç yoğunluğu, farklı yakıtları kullanma esnekliği gibi avantajları nedeniyle büyük ölçüde önem kazanmıştır [6].

En büyük dezavantajı ise çalışması için gereken yüksek sıcaklıktır (~ 1000 ° C). Yüksek sıcaklıkta çalışmaya başladıkları için, çalışmaya başlama süreleri uzundur. Yüksek sıcaklık mekanik ve kimyasal uyumluluk problemlerine neden olur [7].

KOYP uygulanmasındaki zorluklardan biri de sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesidir. Sızdırmazlık malzemeleri, yakıtların ve havanın doğrudan karışmasının önlenmesinde KOYP'ler için kilit bir bileşendir. Sızdırmazlık malzemeleri yüksek elektrik direncine sahip olmalı ve diğer KOYP bileşenleriyle (anot, katot, elektrolit, metalik bağlantı elemanı) termokimyasal ve mekanik olarak uyumlu olmalıdır. Bu açıdan bakıldığında cam-seramik malzemelerin KOYP'ler için uygun bir sızdırmazlık malzemesi (conta) olduğu düşünülmektedir, çünkü bileşimin modifiye edilmesiyle beklenen gereklilikleri karşılayabilmektedirler [8, 9].

Bazalt, magmatik hareket ve magmanın ani soğuması ile oluşan, koyu renkli (griden siyaha), ince taneli volkanik bir kayadır. Dünyada yaklaşık 2,5 milyon km² kapladığı için ucuz ve kolayca temin edilebilir. Bazalt, sırasıyla yaklaşık %40–55 SiO₂ ve %10-20 Al₂O₃ olmak üzere Fe₂O₃, CaO, MgO ve K₂O ve TiO₂ gibi diğer oksitlerden oluşur. Yüksek silika içeriği sayesinde cam seramik üretiminde kullanılabilir. Bazalt bazlı cam seramikler iyi aşınma ve kimyasal dayanım sergiler [10].

Bu çalışmada doğal volkanik kayaç bazalt, atık pencere camı ve Na₂CO₃ ile KOYP'nde sızdırmazlık contası olarak kullanılmak üzere 3 farklı bileşim hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar 1500°C' de ergitilip dökümü yapılmış ve ardından öğütülüp -53 µm altına eilenmiştir. Öğütülen tozlar AISI 430 paslanmaz çelik üzerine kaplanarak KOYP çalışma sıcaklıklarında ısıl işlemi yapılmıştır. Cam seramik conta-altlık arayüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada sızdırmazlık malzemesi cam seramik conta için doğal volkanik kayaç bazalt, atık pencere camı ve Na₂CO₃ kullanılarak YB1, YB2 ve YB3 olarak kodlanan 3 bileşim hazırlanmıştır. Bileşimlerin kodları ve % hammadde oranları Tablo 1'de, bileşimlerde kullanılan bazalt ve pencere camının (soda kireç camı) kimyasal analizleri de Tablo 2 ve 3'te gösterilmiştir.

Tablo1. Hazırlanan cam bileşimlerinin kodları ve hammadde oranları (% ağırlıkça)

Bileşim Kodu	Bazalt	Na ₂ O	Pencere Camı
YB1	50	15	35
YB2	50	20	30
YB3	50	25	25

Tablo 2. Bazaltın kimyasal analizi (% Ağırlıkça)

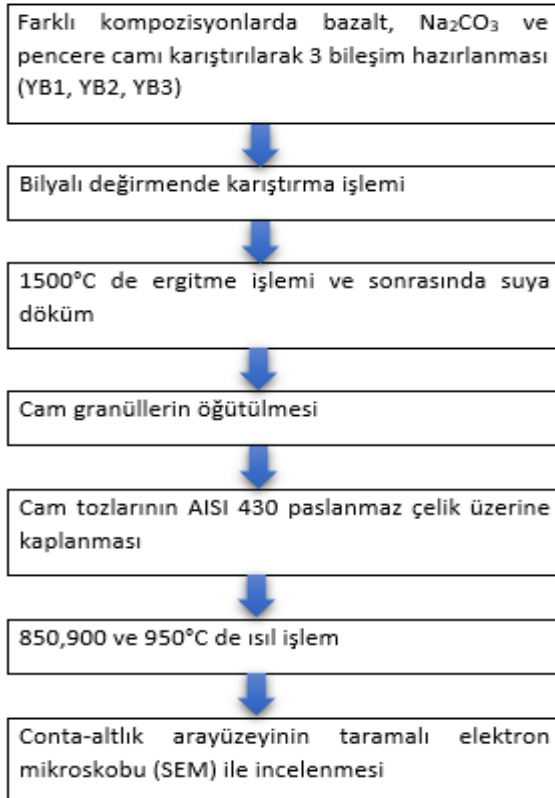
Kimyasal bileşik	Bileşim
SiO ₂	45,88
Al ₂ O ₃	18,20
Fe ₂ O ₃	9,95
CaO	9,28
MgO	6,62
Na ₂ O	4,76
K ₂ O	1,64
P ₂ O ₅	1,04

K.K	2,63
-----	------

Yapılan deneysel çalışmaların akış şeması şekil 1’de verilmiştir.

Tablo 3. Pencere Camı kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)

Kimyasal bileşik	Bileşim
SiO ₂	71,53
Al ₂ O ₃	1,60
TiO ₂	0,26
Fe ₂ O ₃	0,09
CaO	8,45
MgO	4,45
Na ₂ O	13,37
K ₂ O	0,25



Şekil1. Deneysel çalışmalar akış şeması

Tablo1’ de gösterildiği oranlarda bazalt, Na₂CO₃ ve pencere camı karıştırılarak YB1, YB2 ve YB3 adlı 3 bileşim hazırlanmıştır. Bileşimlerin homojen olarak karışması için 200 devir/dk hızında, 2 saat karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Homojen olarak karışan bileşimler, alümina potalara konularak 1500°C de 2 saat süre bekletilerek ergitilip suya dökümü yapılmıştır. Suya döküldükten sonra frit haline gelen cam tozları öğütülüp -53 µm boyutlarına getirilmiştir. İstenilen boyuta gelen cam tozları, aseton ile karıştırılarak çamur hazırlanmış (aseton ve cam tozu aynı oranlarda olacak şekilde) ve AISI 430 paslanmaz çelik üzerine daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan altlık malzemeler 850,900 ve 950°C de 2 saat bekletilerek kalıcı bir bağlanma ve sızdırmazlık için ısı işleme tabi tutulmuştur. Conta- altlık arayüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca suya dökülen cam fritlerin cam yapısında olup olmadığının belirlenmesi için de X-ışınları difraksiyon analizi (XRD), cam bileşimlerinin genleşme katsayılarının belirlenmesi için dilatometre ile termal genleşme analizi ve yumuşama sıcaklıklarının belirlenmesi için de ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır.

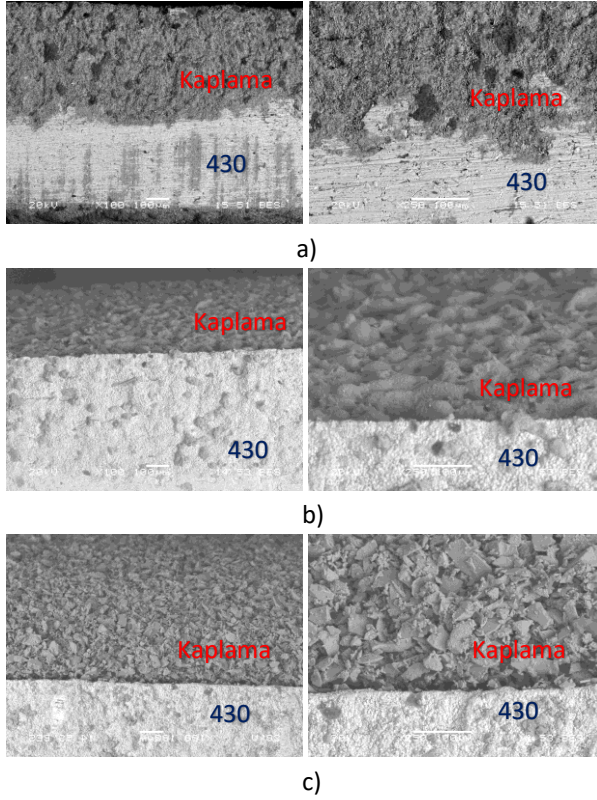
3. Deneysel Sonuçlar

AISI 430 paslanmaz çelik üzerine kaplanan ve XRD analizinde amorf yapıda olduğu belirlenen cam tozları yüksek sıcaklık etkisi ile sinterlenerek kristalin cam-seramik yapıya dönüşmüş ve altlık malzeme ile yapışması gerçekleşmiştir. Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen SEM mikroyapıları Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4’ de görülmektedir.

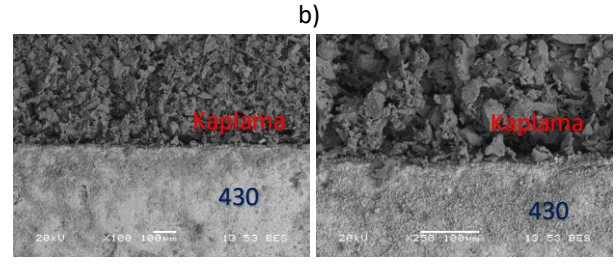
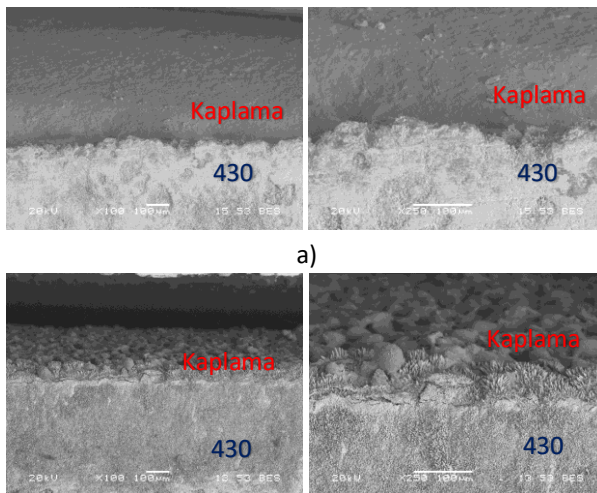
YB1, YB2 ve YB3 bileşimlerinin aynı sıcaklıktaki SEM görüntülerine bakıldığında, conta bileşimlerinin bağlanmaya büyük oranda etki ettiği anlaşılmaktadır. Alkali oranının daha az olduğu YB1 bileşiminde yapışma daha iyi olup, alkali oranının artmasıyla birlikte bağlanma zorlaşmış ve taneler erimeyerek daha iri kalmıştır. Bu durum muhtemelen yüksek sıcaklıklarda alkalilerin ergime

sıcaklığı yüksek yeni fazlar oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

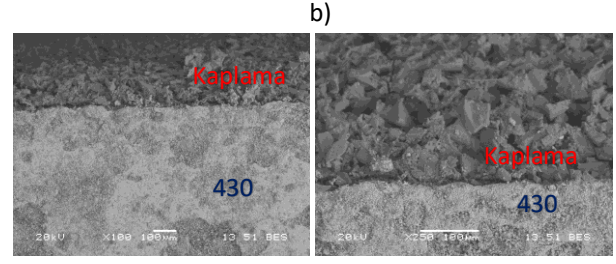
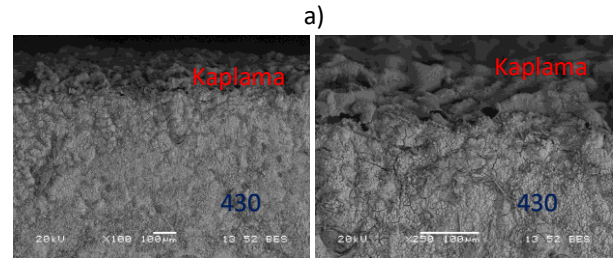
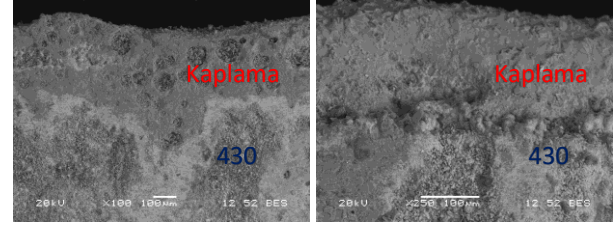
Yapılan ısı mikroskobu analizlerinde YB1,YB2 ve YB3'ün yumuşama sıcaklığı sırasıyla 739, 990 ve 1038° C olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 850° C de ısı işlem yapılmış cam-seramik conta-AISI 430 paslanmaz çelik ara yüzey görüntüleri a)YB1, b)YB2, c)YB3 (Tüm SEM incelemeleri X100 (sol) ve X250(sağ) büyütme ve geri saçılan elektron görüntüsü yöntemi ile yapılmıştır).



Şekil 3. 900° C de ısı işlem yapılmış cam-seramik conta-AISI 430 paslanmaz çelik ara yüzeyleri. a)YB1, b)YB2, c)YB3.



Şekil 4. 900° C de ısı işlem yapılmış cam-seramik conta-AISI 430 paslanmaz çelik ara yüzeyleri. a)YB1, b)YB2, c)YB3.

AISI 430 paslanmaz çelik interkonnektör (akım toplayıcı) altlık malzeme ve cam seramik conta arasında bağlanmada conta-altlık birleştirme sıcaklığı da etkilidir. En iyi bağlanma 900° C de yapılan bağlanma ısı işleminde görülmektedir. 850° C ile 900°C deki görüntüler karşılaştırıldığında tanelerin 850°C de daha belirgin olduğu ve 900° C de daha iyi yapışmanın olduğu açıktır. 950° C de ise oksitlenmeler olduğu görülmektedir. Bu durum 430 paslanmaz çeliğin kullanım sıcaklığının aşılması (yaklaşık 900°C) ile ilgili olup KOYP' nin çalışma şartlarını olumsuz yönde etkilemektedir.

Cam bileşimlerinin termal genleşme katsayısı hesaplanırken 400° C deki genleşme değerleri referans alınmıştır. Yapılan testlerde en düşük termal genleşme katsayısı YB1 bileşiminde olup $11,6359 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak belirlenmiştir ve bu sonuç altlık malzemenin termal genleşme değerine (430 : $\sim 11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) yakın olup iyi bir conta-altlık uyumu olduğunu göstermektedir.

4. Genel Sonuçlar

Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- a) Doğal volkanik kayaç olan bazaltın KOYP sızdırmazlık malzemesi cam seramik conta üretimi için uygun olduğu görülmüştür.
- b) Hem ısı mikroskobu analizlerinde en düşük yumuşama sıcaklığı YB1 bileşiminde hem de dilatometre testlerinde cam bileşimleri arasında en düşük ve altlığa yakın termal genleşme katsayısı YB1 bileşiminde gözlenmiştir. Artan alkali ilavesiyle birlikte genleşmeler de artmaktadır. Bu da artan alkali ilavesinin conta-altlık arayüzey bağlanmasını genleşme uyumsuzluğu nedeniyle olumsuz etkilediği ve SEM incelemelerinde de görüldüğü gibi en iyi yapışmanın YB1 bileşiminde olduğu tespit edilmiştir.
- c) SEM mikroyapılarından AISI 430 paslanmaz çelik interkonnektör (akım toplayıcı) altlık malzeme ile cam-seramik conta arasında en iyi yapışmanın 900° C de olduğu, 850°C de istenilen erimenin gerçekleşmediği ve 950°C de ise oksitlenmenin olduğu görülmektedir.
- d) AISI 430 paslanmaz çeliğin, KOYP'de kullanılacak akım toplayıcı altlık malzeme için 900 °C kullanım sıcaklığında uygun olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- [1] Alaswad, A., et al., *Developments in fuel cell technologies in the transport sector*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(37): p. 16499-16508.
- [2] Arshad, A., et al., *Energy and exergy analysis of fuel cells: A review*. Thermal Science and Engineering Progress, 2019. **9**: p. 308-321.
- [3] Tanç, B., et al., *Overview of the next quarter century vision of hydrogen fuel cell electric vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(20): p. 10120-10128.
- [4] Abdullah, N. and S.K. Kamarudin, *Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview*. Journal of Power Sources, 2015. **278**: p. 109-118.
- [5] Mohammed, H., et al., *Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency*. Energy, 2019. **172**: p. 207-219.
- [6] Sreedhar, I., et al., *Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019. **848**: p. 113315.
- [7] Mejía Gómez, A.E., et al., *Nanostructured La0.5Ba0.5CoO3 as cathode for solid oxide fuel cells*. Ceramics International, 2019. **45**(11): p. 14182-14187.
- [8] Ayawanna, J., N. Kingnoi, and N. Laorodphan, *Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019. **509**: p. 48-53.
- [9] Timurkutluk, B., S. Celik, and E. Ucar, *Effects of solid loading on joining and thermal cycling performance of glass-ceramic sealing pastes for solid oxide fuel cells*. Ceramics International, 2019. **45**(10): p. 12845-12850.
- [10] Ercenk, E., B. Guven, and S. Yilmaz, *Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018. **498**: p. 262-271.