

ÖZET

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

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

Danışman : Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat

Eylül 2014, 138 sayfa

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

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

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

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

belirlemek için örneklerin sinterlenme, yumuşama ve erime sıcaklıkları ısı mikroskobu ile belirlenmiştir.

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

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

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

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

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

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

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

SUMMARY

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

BAKAL, Ahmet
Nigde University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mahmut Dursun Mat

September 2014, 138 pages

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

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

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

Five different sealant material cases were prepared by varying ratio of the ceramic contents and the case having highest bond strength with metallic interkonector was determined. The bond strength evolution was examined via life time and thermal cycle experiments. Following, to obtain strict bond strength in the interlayers and to define if the sealant

mechanical properties are suitable for SOFC operating temperatures, sintering, softening and melting temperatures of the cases were determined by thermal microscope.

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

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

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

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

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

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

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