

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ ELEKTROT MALZEMELERİNİN
ŞERİT DÖKÜM TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI VE
OPTİMUM ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Çağrı ERKAY

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Çağıl ERKAY tarafından hazırlanan “**Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Elektrot Malzemelerinin Şerit Döküm Tekniği ile Hazırlanması ve Optimum Üretim Koşullarının Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 11/08/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Yahya SUYADAL
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

03.09.2014

Çağıl ERKAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCREŞİ ELEKTROT MALZEMELERİNİN ŞERİT DÖKÜM TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI VE OPTİMUM ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Çağıl ERKAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Temiz ve yüksek enerji potansiyeli sebebiyle hidrojen enerjisinin, çağımızın yeni enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir. Hidrojen enerjisinin en önemli uygulama alanı yakıt hücreleridir.

Bu çalışmada; hidrojen enerjisi kullanarak yüksek verimlere ulaşabilen erimiş karbonat yakıt hücresinde (EKYH) bulunan elektrotların üretimi için ham şeritler elde edilmiştir. Karakterizasyon analizleri ile; anot ve katot malzemelerin oluşturulmasındaki en uygun koşullar belirlenmiştir.

Erimiş karbonat yakıt hücresine ait katot ve anot materyallerinin sentezinde nikel oksit ve nikel tozu kullanılmış ve hazırlanan karışımlar şerit döküm (tape casting) tekniğiyle dökülerek ham şeritler elde edilmiştir.

Anot ham şeritleri hazırlamak amacıyla karışım içerisinde ağırlıkça %20-%56 arasında değişen bir miktarda nikel tozu kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG), bağlayıcı olarak polivinilbütiral (PVB), seyreltici olarak gliserol, çözücü olarak da bütanol ile beraber etil hegzanol kullanılarak farklı bileşim oranlarında karışımlar hazırlanmıştır.

Katot ham şeritleri de anotlara benzer olarak hazırlanmış, ancak katot materyali için nikel yerine karışım içerisinde ağırlıkça %23-%37 aralığında değişen miktarda nikel oksit kullanılmıştır.

Hazırlanan karışımların viskozite, kayma gerilimi, tiksotropi gibi akış özellikleri ölçülerek, şerit dökümüne en uygun karışımın formülasyonu belirlenmiştir. Ayrıca ham şeritler kurutulduktan sonra; iletkenlik, çekme ve gözeneklilik testi gibi fiziksel analizler de gerçekleştirilmiş; her açıdan optimum özelliklere sahip anot ve katot şeritler belirlenmiştir. Karışımın akış özellikleriyle bu karışımdan dökülen ham şeridin fiziksel özellikleri arasında ilişki kurularak sonuçlar yorumlanmıştır.

Sonuç olarak optimum akış özellikleri ve fiziksel özellikleri gösteren anot ham şeridin, %35 nikel, %3,5 plastikleştirici ve %3,5 bağlayıcı ile hazırlanan karışımdan elde edildiği görülmüştür. Optimum özelliklere sahip katot şeridin ise %23 nikel oksit, %3 plastikleştirici ve %3 bağlayıcı içerdiği hesaplanmıştır.

Ağustos 2014, 145 sayfa

Anahtar Kelimeler : Erimiş karbonat yakıt hücresi, EKYH, anot, katot, optimizasyon, nikel, nikel oksit, şerit döküm

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTRODES BY TAPE CASTING METHOD AND DETERMINATION OF OPTIMUM PRODUCTION CONDITIONS

Çağrı ERKAY

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Hydrogen energy is expected to be the new energy source of our age because of its clean and high energy potential. The most important application fields of hydrogen energy are fuel cells.

In this study; green tapes were obtained for the manufacture of the electrodes situated in the molten carbonate fuel cell (MCFC) reaching very high efficiency by use of hydrogen energy. The optimum conditions were determined by characterization analyses to form anode and cathode materials.

Nickel oxide and nickel powder were used for the synthesis of anode and cathode materials; and green tapes were obtained by means of tape casting method performing on the prepared mixtures.

An amount varying between 20-56% by weight of nickel powder was used in the mixture for the purpose of preparing anode green tapes. Mixtures were prepared using polyethylene glycol (PEG) as plasticizer, polyvinyl butyral (PVB) as binder, glycerol as dispersant and butanol with hexanol as solvent, in different ratios.

Cathode green tape were prepared in a similar way to anode green tape synthesis; but instead of nickel, an amount varying between 23% - 37% by weight of nickel oxide was used in the mixture.

The optimum mixture formulation for the tape casting has been determined by measuring the flow characteristics as viscosity, shear stress and thixotropy. Moreover; after the drying process of green tapes, some physical analyzes such as conductivity, tensile strength, and porosity tests were also performed; anodes and cathodes tapes with optimum properties in every respect have been determined. The flow properties of the mixture were correlated with the physical properties of the green tape obtained from the same mixture and the results were commented.

After all, it has been found that the anode green tape with optimum flow properties and optimum physical properties was obtained from the mixture comprising 35% nickel, 3,5% and 3,5% binder and plasticizer by weight. On the other hand, it has been calculated that the formulation of cathode green tape having the optimum properties comprise 23% nickel oxide, 3% binder and 3% plasticizer.

August 2014, 145 pages

Key Words : Molten carbonate fuel cell, MCFC, anode, cathode, optimization, nickel, nickel oxide, casting tape

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince; gerek laboratuvar deneylerimde gerek tez yazımında gösterdiği ilgi, yardım ve sabırdan dolayı danışman hocam Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), laboratuvar çalışmalarında verdikleri destek ve arkadaşlıkları için Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği son sınıf öğrencileri olan Erdi BAŞARIR ve Emrah CESUR'a, deneylerimde kullandığım cihazların işleyişi konusunda yardımlarını esirgemeyen Dr. Orkun ÖZKAN'a, iş yoğunluğuma rağmen bana tez çalışmamı yürütebilmem için mesai saatleri içerisinde cömert bir şekilde izin veren yöneticim Altan ALTUN'a, katkılarından dolayı 12B4343006 numaralı bilimsel araştırma projesine ve uzun süren bu maratonda beni destekleyerek sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Çağıl ERKAY
Ankara, Ağustos 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücreleri (EKYH).....	8
2.2 Reoloji ve Malzemenin Reolojik Özelliklerinin Önemi	12
2.3 Tikotropi ve Tikotropik Davranış	15
2.4 Sıcaklığın Viskozite Üzerindeki Etkisi	16
2.5 Akışkanların Reolojik Davranışları	17
2.6 Reolojik Modeller.....	19
2.6.1 Zamana bağlı olmayan akış davranışı	21
2.6.2 Zamana bağlı akış davranışı	24
2.7 Kalıplama ve Kalıplanabilirlik	26
2.8 Materyal Karışımının Hazırlanması ve Şerit Dökümü	27
2.9 Anton-Paar RheoPlus Yazılım Programı	30
2.10 Minitab Yazılım Programı	35
2.11 Literatür Çalışmaları.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1 Anot Ham Şerit Karışımlarının Hazırlanması	47
3.2 Anot Malzeme Karışımlarının Akış Davranışlarına Bağlı Özelliklerinin Ölçülmesi.....	48
3.3 Anot Malzeme Karışımlarının Şerit Halinde Çekilmesi ve Ham Şeritlerin Üretilmesi.....	50
3.4 Anot Ham Şeritlerin Karakterizasyon Testlerinin Gerçekleştirilmesi	52
3.5 Katot Ham Şerit Karışımlarının Hazırlanması.....	55
3.6 Katot Malzeme Karışımlarının Akış Davranışlarına Bağlı Özelliklerinin Ölçülmesi.....	56
3.7 Katot Malzeme Karışımlarının Şerit Halinde Çekilmesi ve Ham Şeritlerin Üretilmesi	57
3.8 Katot Ham Şeritlerin Karakterizasyon Testlerinin Gerçekleştirilmesi.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1 Anot Malzemesine Ait Karışımlar Üzerinde Yapılan Analizler	60
4.1.1 Anot malzemelerinin zamana karşı viskozite değişimleri	60
4.1.2 Anot malzemelerinin kayma hızına karşı kaymagerilimi değişimleri ve akış davranışları.....	64
4.1.3 Anot malzemelerinin tiksotropileri	66
4.2 Anot Ham Şerit Üzerinde Yapılan Analizler.....	67
4.2.1 Anot ham şeritlerin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi	68
4.2.2 Anot ham şeritlerin çekme dayanımı analizleri	69

4.2.3 Anot ham şeritlerin gözeneklilik analizleri.....	71
4.3 Katot Malzemesine Ait Karışımlar Üzerinde Yapılan Analizler.....	73
4.3.1 Katot malzemelerinin zamana karşı ve sıcaklığa karşı viskozite değişimleri.....	73
4.3.2 Katot malzemelerinin kayma hızına karşı kayma gerilimi değişimleri ve akış davranışları	78
4.3.3 Katot malzemelerinin kalıplanabilirlik hesaplamaları	81
4.3.4 Katot malzemelerinin tiksotropileri	86
4.3.5 Katot malzemelerin döküm sonrası kurutulması.....	88
4.4 Katot Ham Şerit Üzerinde Yapılan Analizler	91
4.4.1 Katot ham şeritlerin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi.....	91
4.4.2 Katot ham şeritlerin gözeneklilik analizleri	93
4.4.3 Katot ham şeritlerin çekme dayanımı analizleri	94
4.4.4 Katot ham şeritlerin yazılım programıyla kopma mukavemeti optimizasyonu.....	96
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	103
5.1 Değerlendirme	103
5.2 Önerilerve Geleceğe İlişkin Öngörüler.....	106
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	110
EK 1 2-7 Numaralı Anot Karışımlarının 30°C'deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri	111
EK 2 Anot Ham Şeritlerin Çekme Dayanımları	117
EK 3 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri.....	118
EK 4 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 35°C'deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri	120
EK 5 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Kayma Hızına KarşıKayma Gerilimi Grafikleri.....	129
EK 6 Katot Karışımları İçin Değişen 1/T Değerlerine Karşılık ln Viskozite Grafikleri	131
EK 7 Katot Karışımlarına Ait 30°C'deki Tiksotropi Grafikleri	135
EK 8 Katot Karışımlarının Kopma Mukavemetlerinin Minitab Paket Programıyla Hesaplanması	144
ÖZGEÇMİŞ.....	145

SİMGELER DİZİNİ

α	kalıplanabilirlik
A	viskozite faktörü, Pa.s
E_a	aktivasyon enerjisi, J/mol
γ	kayma hızı, s ⁻¹
k	süreklilik indeksi
K	Kelvin (sıcaklık birimi)
M Ω	megaohm (direnç birimi)
μm	mikrometre
mm	milimetre
n	akış davranış indeksi
N	Newton
η	viskozite, Pa.s
η_0	görünür viskozite, Pa.s
Pa.s	pascal . saniye (viskozite birimi)
R	genel gaz sabitini, J/mol.K
rpm	revolutionperminute / dakikadaki devir sayısı
$\rho_{\text{görünen}}$	kuru haldeki ham şeridin yoğunluğu, g/cm ³
$\rho_{\text{yığın}}$	gözenekleri su ile dolu ham şeridin yoğunluğu, g/cm ³
ρ_{su}	suyun yoğunluğu, g/cm ³
T	sıcaklık
τ	kayma gerilimi, Pa
τ_y	kritik kayma gerilimi (akma gerilimi), Pa
W_1	kuru haldeki şeridin ağırlığı, g
W_2	suda 72 saat bekletilen ham şeridin ağırlığı, g
W_3	sudan çıkarılarak hafifçe kurulan ham şeridin ağırlığı, g
X	karışımdaki inorganik madde oranı
Y	karışımdaki bağlayıcı miktarının plastikleştirici miktarına oranı

Kısaltmalar

EKYH	Erimiş karbonat yakıt hücresi
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
PEG	Polietilen glikol
PVB	Polivinilbütiral

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Dünyadaki enerji kaynaklarının yüzde dağılımı(2005)	1
Şekil 1.2 Yakıt hücresi çalışma prensibi	4
Şekil 2.1 Erimiş karbonat yakıt hücresinin şematik görünümü	10
Şekil 2.2 Bir akışkanın reolojik açıdan deformasyonu	13
Şekil 2.3 Tiksotropik davranış sergileyen akışkanların viskozite-zaman ve viskozite-kayma hızı eğrileri.....	16
Şekil 2.4 Antitiksotropik davranış sergileyen akışkanların viskozite-zaman ve viskozite-kayma hızı eğrileri.....	16
Şekil 2.5 Akışkan tipine göre kayma hızı – kayma gerilimi grafiği	19
Şekil 2.6 Reolojik modelleme sınıflandırması	20
Şekil 2.7 Anot ve katot materyallerine ait karışımların hazırlanması.....	28
Şekil 2.8 Anton-Paar RheoPlus ile ölçümü yapılacak parametrenin seçilmesi	31
Şekil 2.9 Anton-Paar RheoPlus'ta ölçüm parametrelerinin girilmesi.....	31
Şekil 2.10 Anton-Paar RheoPlus'ta ölçümün başlatılması ve grafiğin çizdirilmesi	32
Şekil 2.11 Anton-Paar RheoPlus'ta analiz metodunun seçilmesi	33
Şekil 2.12 Anton-Paar RheoPlus'ta analiz metoduna göre değişkenlerin girilmesi	33
Şekil 2.13 Anton-Paar RheoPlus'ta tiksotropi ölçümü parametrelerinin girilmesi.....	34
Şekil 2.14 Anton-Paar RheoPlus'ta akışkanın kendini toplama oranının belirlenmesi	35
Şekil 2.15 Minitab'de faktöriyel tasarımın yaratılması	36
Şekil 2.16 Minitab'de seviye ve faktör parametrelerinin girilmesi.....	36
Şekil 2.17 Minitab'de deney tekrarı sayısının belirlenmesi.....	37
Şekil 2.18 Minitab'de faktörlerin tanımlanması ve deney sırasının belirlenmesi.....	38
Şekil 2.19 Minitab'de deney sonuçlarının girilmesi	39
Şekil 2.20 Minitab'de faktörlerin seçilmesi	39
Şekil 2.21 Minitab'de hassasiyet, taslak ve grafik seçimlerinin yapılması.....	40
Şekil 2.22 Minitab'de pareto grafiğinin çizdirilmesi	40
Şekil 3.1 Karışımlara ait reolojik özelliklerin ölçümünde kullanılan Anton-Paar RheoLab QC marka reometre cihazı.....	48
Şekil 3.2 Reometre cihazına yerleştirilen karıştırma kabının detaylı kesitgörünüşü	49

Şekil 3.3 Anton-PaarRheoLab QC cihazı ile birlikte kullanılan ve ölçüm sırasında karıştırma kabının içerisine girerek dönme hareketi gerçekleştiren karıştırıcı uçlar	49
Şekil 3.4 Doktor blade bıçağı ile şerit dökümü.....	51
Şekil 3.5 Şerit döküm (tape casting) yöntemiyle anot ham şerit sentezi	52
Şekil 3.6 Şeritlerin elektrik dirençlerinin ölçümünde kullanılan megaohmmetre	53
Şekil 3.7 Şeritlerin kopma mukavemetlerinin ölçümünde kullanılan çekme testi cihazı	54
Şekil 3.8 Şerit döküm (tape casting) yöntemiyle katot ham şerit sentezi	58
Şekil 4.1 Anot malzemelerine ait karışımların 30oC'deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi.....	60
Şekil 4.2 1 numaralı anot karışımına ait 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği	61
Şekil 4.3 Anot malzemelerine ait karışımların 30oC'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği.....	64
Şekil 4.4 Katot malzemelerine ait karışımların 35°C'deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi.....	74
Şekil 4.5 Artan sıcaklıkla (35°C'den 40°C'ye) beraber katot karışımlarının viskozite eğrileri	77
Şekil 4.6 Katot malzemelerine ait karışımların 35°C'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi	78
Şekil 4.7 1 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda 1/T'ye karşı ln(η) grafiği	82
Şekil 4.8 Tepsisi tipi kurutucu	89
Şekil 4.9 Kurutma sırasında alınan ağırlık ölçümlerinin grafiksel gösterimi	90
Şekil 4.10 Minitab paket programı tarafından çizdirilen parametre etki grafiği.....	99
Şekil 4.11 Minitab paket programı tarafından çizdirilen kopma mukavemeti ana etki grafiği	100
Şekil 4.12 Minitab paket programı tarafından çizdirilen parametre etkileşim grafiği.	101
Şekil 4.13 Minitab paket programı tarafından çizdirilen kontur grafiği	101
Şekil 4.14 Minitab paket programı tarafından çizdirilen yüzey grafiği	102

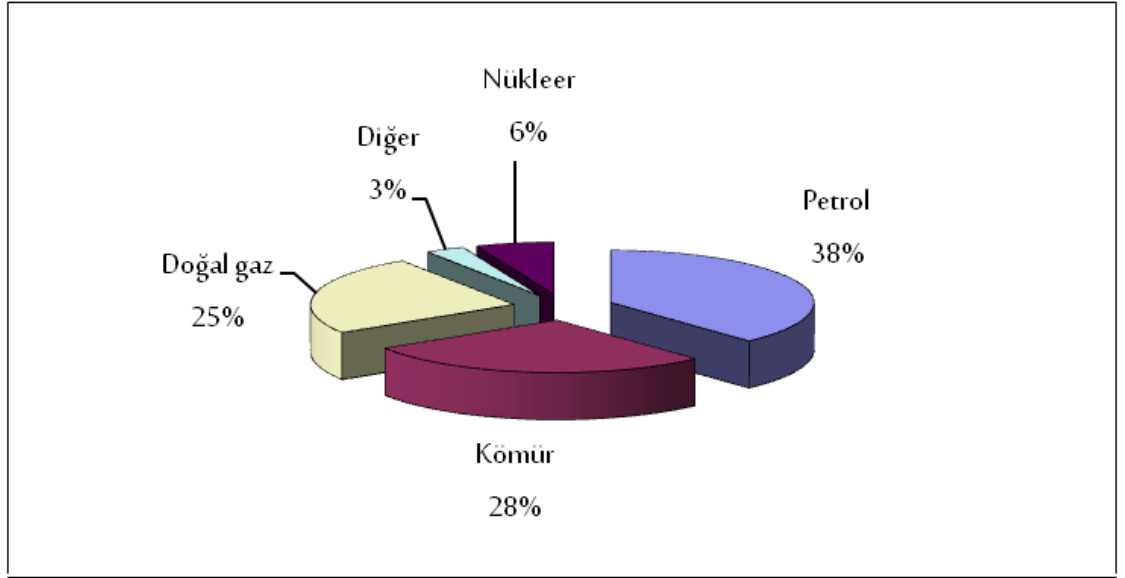
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 EKYH bileşenlerinin yıllara göre değişimi.....	12
Çizelge 2.2 Anton-Paar RheoPlus yazılım programı ile ölçüm alınabilen değişken değer aralıkları	30
Çizelge 3.1 Anot sentezinde kullanılan malzemeler ve karışımlar içerisindeki oranları	47
Çizelge 3.2 Katot sentezinde kullanılan malzemeler ve karışımlar içerisindeki oranları	56
Çizelge 4.1 Anot karışımlarının formülasyonları ve 30°C'deki ortalama viskoziteleri..	62
Çizelge 4.2 Anot karışımlarının 30°C'deki akış davranış indeksleri	65
Çizelge 4.3 Anot karışımlarının tiksotropik davranışları	66
Çizelge 4.4 Anot karışımlarının formülasyonları ve tiksotropik davranışları.....	67
Çizelge 4.5 Anot karışımlarının formülasyonları ve direnç değerleri.....	68
Çizelge 4.6 Anot karışımlarının formülasyonları ve kopma mukavemetleri.....	70
Çizelge 4.7 Anot şeritlerin farklı şartlarda ölçülen ağırlıkları	72
Çizelge 4.8 Anot şeritlere ait formülasyonlar ve yığın yoğunlukları.....	72
Çizelge 4.9 Katot karışımlarının formülasyonları ve 35°C'deki ortalama viskoziteleri	75
Çizelge 4.10 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C'lerdeki ortalama viskoziteleri	76
Çizelge 4.11 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C'lerdeki akış davranış indeksleri	79
Çizelge 4.12 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C'lerdeki akış özellikleri	80
Çizelge 4.13 Katot karışımlarının 35°C'deki k, n ve η_0 değerleri.....	83
Çizelge 4.14 Katot karışımlarının Ea/R ve 35°C'deki n, η_0 ve α değerleri.....	84
Çizelge 4.15 Katot karışımlarının formülasyonları ve 35°C'deki kalıplanabilirlik parametreleri ve viskozite değerleri	85
Çizelge 4.16 Karışımın viskozite ve tiksotropi değerlerinin döküm ve şerit özelliklerine etkisi	86
Çizelge 4.17 Katot karışımlarının 30°C'deki tiksotropik davranışları.....	87
Çizelge 4.18 Katot karışımlarının formülasyonları ve tiksotropik davranışları.....	88
Çizelge 4.19 Kurutma sonucu % madde kayıpları.....	90
Çizelge 4.20 Katot karışımlarının formülasyonları ve direnç değerleri.....	92

Çizelge 4.21 Katot şeritlere ait formülasyonlar ve yığın yoğunlukları	93
Çizelge 4.22 Katot karışımlarının formülasyonları ve çekme dayanımları	95
Çizelge 4.23 Minitab yazılımına girilen değerler ve hesaplanan kopma mukavemetleri.....	98

1. GİRİŞ

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık olarak %4-5 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılamakta olan fosil yakıt rezervi ise çok daha hızlı bir şekilde tükenmektedir. Şu anki enerji kullanım koşulları göz önüne alınarak yapılan en iyimser tahminlerde bile en geç 2030 yılında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceği ve ihtiyacı karşılayamayacağı görülmektedir. Kömür için şu anki rezervlerle yaklaşık 80-100 yıl, doğalgaz içinse yine yaklaşık 100-120 yıllık bir kullanım süresi tahmin edilmektedir. 2005 yılına göre dünyadaki enerji kaynaklarının yüzde dağılımı aşağıda şekil 1.1 ile verilmiştir (Satman 2005).



Şekil 1.1 Dünyadaki enerji kaynaklarının yüzde dağılımı (2005)

Toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin (jeotermal, güneş, rüzgar, odun gibi) payı %1-2 olarak tahmin edilmektedir. Petrol ve doğal gaz dünya enerji tüketiminin %60'dan fazlasını, petrol, doğal gaz ve kömürden oluşan fosil kaynaklar ise %85'ini karşılamaktadır. Son 30 yıldaki tüketim eğilimi incelendiğinde, tüketimi en hızlı artan enerji kaynağının doğal gaz olduğu görülmektedir. Bu eğilimin süreceği ve doğal gazın toplam enerji tüketiminde %24 olan payının 2025-2030 civarında %26'ya artacağı düşünülmektedir.

2005 yılı içinde tüketilen birincil enerji kaynaklarının %23'ü ABD, %29'u Türkiye ile birlikte Avrupa ve Avrasya, %13,6'sı Çin, %6,5'i Rusya ve %5'i Japonya tarafından kullanılmıştır. Dünya birincil enerji tüketimi 2005'te %4,3 artmıştır. Çin'in bulunduğu Asya-Pasifik bölgesinde artış %8,9 olarak gerçekleşmiştir. Özellikle petrol fiyatının yüksekliğinden dolayı kömür en yüksek artış ile %6,3'lük bir oranı yakalamıştır. Petrol tüketimi %3,4, doğal gaz %3,3, hidroelektrik %5 ve nükleer enerji %4,4 artış göstermiştir.

Tüm enerji kaynakları (petrol, doğal gaz, kömür, nükleer enerji, alternatif enerji kaynakları) göz önüne alındığında dünyada her gün 205 milyon varil (28 milyon ton) petrol enerjisi eşdeğeri enerji tüketilmektedir. Enerji; konut sektöründe, endüstride, ulaşımda ve güç sektöründe kullanılmaktadır. Teknoloji, gittikçe enerjiyi daha verimli kullanmanın yollarını araştırmaktadır. Bu nedenle kişi başına enerji tüketimi yerine enerji başına üretim verimliliği ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirlemek amacıyla tercih edilmektedir (İyidir 2007).

Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını da son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmış, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel/fırtına gibi doğal afetlerin gözle görülür biçimde artmasına sebep olmuştur. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından biri olan fosil yakıtlar içindeki karbon, havadaki oksijen ile birleşerek CO₂ veya CO gazları ortaya çıkmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikler (SO_x, PbO, NO_x...) oluşturmaktadır. Bu yanma ürünleri atmosfere bırakılmakta ve atmosfer içerisinde birikmektedir.

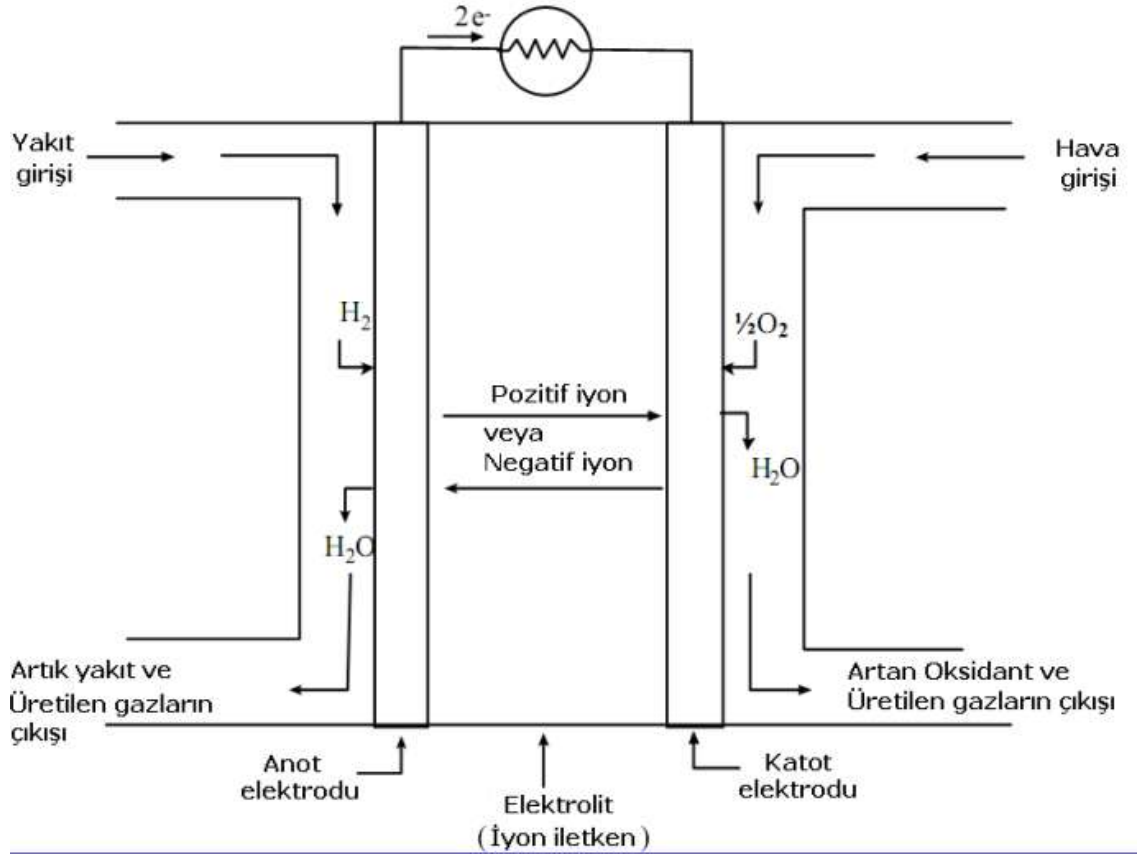
Günümüzde rüzgar, dalga, güneş, biyokütle, jeotermal gibi yenilenebilir ve alternatif enerji kaynakları önerilse de; bu tür yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, ilk yatırım maliyetleri ve rahat ulaşımın olmaması gibi nedenlerle hala fosil yakıtlarla karşılaştırılabilecek düzeyde değildir. Bu yakıtların gelecekte önemli enerji kaynakları olacağı konusunda şüphe yoktur. Genel tahminler, yenilenebilir yakıtların biri veya birkaçının 20-30 yıl içerisinde dünya enerji talebinin önemli bir kısmını karşılayacağı

yönündedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli özelliği çevreye emisyon yaymamalarıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de hidrojen enerjisidir. Elektrik enerjisi kullanılarak oldukça yüksek verimlerle üretilebilir veya elektrik üretiminde kullanılabilir.

Alternatif bir yakıttan istenen temel karakteristikler özetle; yüksek ısı değeri, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomiklik olarak ifade edilebilir. Bu bakımdan hidrojen yakıtı da önemli niteliklere sahip ve sınırsız olarak tanımlanabilecek bir alternatiftir.

Yakıt hücresi özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş yeni bir enerji üreticidir. Pek çok yakıtın kullanımına uyumlu olabilen yakıt hücresinde hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak yalnızca su oluşmaktadır. Yüksek verimlilik, yakıt hücresi tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı (100 °C'nin altında), hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik aksam temel üstünlükleri olarak sayılabilir.

Yakıt hücresi, uygun bir yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal bir reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten bir sistemdir. Yani, yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir üreteçtir. Elektrolizin ters reaksiyonu olarak da tanımlanabilecek olan yakıt hücresi reaksiyonu sonrası, doğru akım (DC) formunda elektrik üretilir. Yakıt pilleri, elektrokimyasal bir proses ile elektrik üreten olmaları bakımından piller ve aküler ile benzerlik gösterirler. Piller ve aküler, içerisinde depo edilmiş olan enerjiyi elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik enerjisine dönüştürürler ve sağladıkları enerji, içerisinde depo edilmiş olan enerji ile sınırlıdır. Yakıt hücreleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece bu dönüşümü sürekli gerçekleştirebilen enerji üretim sistemidir. Bir yakıt hücresinin nasıl işlediği ve elektrik üretimini gerçekleştirdiği aşağıda şekil 1.2 ile verilmektedir.



Şekil 1.2 Yakıt hücresi çalışma prensibi

Şekilden de görüldüğü üzere; yakıt hücresi modülü başlıca iki elektrot (anot ve katot) ve elektrotlar arasına konulan elektrolitten oluşur. Anot elektrodu aynı zamanda yakıt elektrodu, katot elektrodu ise oksijen elektrodu olarak adlandırılır. Yakıt hücresinde, yakıt ile oksijen arasında tepkimeler olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır.

Yakıt hücresinin çalışma prensibi, kataliz temeline dayanır; reaksiyona giren yakıtın elektron ve protonları ayrılır, elektrolit iletken olmadığından elektronlar bir elektronik devre üzerinden akmaya zorlanır ve böylece elektrik akımı üretilmiş olunur. Bir diğer katalitik prosesle de, geri toplanan elektronların protonlarla ve oksitleyici ile birleşerek atık ürünler (örneğin; su, karbon dioksit, ısı) açığa çıkar.

Yakıt hücresi, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk kullanımı 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde yakıt olarak kullanılmasına dayanmaktadır.

1838 – İlk yakıt hücresi çalışmaları Sir William Grove tarafından H_2O_2 hücresi üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir.

1893 - Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücresi içindeki her elemanın yakıt hücresi çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır.

1896 - William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt hücresinin temelini atmıştır. Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır.

1937 - Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır.

1939 – Belki de yakıt hücresinin günümüzdeki yere gelmesini sağlayan en önemli çalışma Thomas Bacon tarafından alkalın yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır.

1950- Uzay çalışmaları yarışı ile yakıt hücrelerine ilgi artmıştır.

1958-NASA H_2O_2 hücresini uzay araçlarında kullanmaya başlamıştır.

1980- Petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt hücreleri önem kazanmıştır.

2000'li yıllar- Kullanım seçeneklerinin artırılması, maliyetlerin düşürülmesi, yaygın kullanıma geçilmesi, teknoloji geliştirme çalışmaları yoğun olarak sürmektedir.

Yakıt hücreleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma çalışma sıcaklıklarına göre, çalışma basınçlarına göre, ayrıca yakıt ve oksitleyici türüne göre de yapılabilmektedir.

Genel olarak çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Literatürde en çok kullanılan sınıflandırma hücre bünyesinde

kullanılan elektrolit türüne göre yapılmaktadır. Elektrolit türüne göre yakıt hücreleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır.

- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Katı oksitli yakıt hücresi (KOYH)
- Proton değişim membran yakıt hücresi (PDMYH)
- Erimiş karbonatlı yakıt hücresi (EKYH)

Dünyadaki enerji kaynakları incelendiğinde günden güne fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel etkileri nedeniyle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Günümüzde yüksek enerji potansiyeli ve temiz enerji olması nedeni ile, hidrojen enerjisi çağımızın enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojen enerjisinin en önemli uygulama alanı olan yakıt hücreleri de bu sebepten dolayı her geçen gün önemini arttırmaktadır. Özellikle uzay uygulamalarında, otomobil ve yerleşik enerji uygulamalarında yakıt hücreleri çok büyük önem kazanmıştır. Yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan erimiş karbonat yakıt hücresi yüksek enerji potansiyeline sahip olması ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması nedeni ile her geçen gün önem kazanmakta ve bu yöndeki araştırmalar çoğalmaktadır. Erimiş karbonat yakıt hücresinde karşılaşılan sorunları çözmek amacı ile erimiş karbonat yakıt hücresi elektrotları ve hücre uygulamalarıyla ilgili araştırmalar da yoğunluk kazanmıştır.

Tez çalışmasına konu olan erimiş karbonat yakıt hücreleri 600-650°C arasında çalışmakta olup yüksek verimliliklerinden dolayı yakıt hücreleri arasında çok önemli bir yer teşkil etmektedir. Hidrojen enerjisi kullanan yüksek verimliliğe sahip erimiş karbonat yakıt hücresi incelendiğinde yapının anot, katot ve elektrolitten oluştuğu görülmektedir. Anot ve katot malzemelerin eldesi için; genellikle bant döküm tekniğiyle önce ham şeritlerin elde edildiği, daha sonra bu ham şeritlerden pişirme teknikleriyle gözenekli plakaların hazırlandığı bilinmektedir.

Söz konusu tez çalışmasında ele alınan yakıt hücresi erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) olup, bu tip yakıt hücrelerinde kullanılan anot ve katot elemanlarının fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Üretilecek ince anot ve katot plakaların mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde; döküm çamurlarındaki Ni yüzdesi, bağlayıcı, dağıtıcı, plastikleştirici miktar-oranları, reolojik davranışları ve karıştırma koşulları önemli parametreler arasındadır. Son malzemenin gözenekliliği, yüzey alanı ve mekanik özellikleri bu parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Çalışmada ham şeritlerin hazırlanmasında kullanılan çözücü, bağlayıcı, dağıtıcı ve plastikleştirici oranlarının döküm çamurunun reolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca çözücü kullanımı ve tipinde sınırlamaların neler olduğu ve kurutma koşulları belirlenmiştir. Elde edilen çamurun mekanik özelliklerine bakılarak optimum çamur reçetesi Minitab yazılım programı ile belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücreleri (EKYH)

Gelecekte termik santrallerin yerini alma ihtimali olan erimiş karbonatlı yakıt hücreleri elektrik üretimi amaçlı öngörülen temiz enerji üretim sistemlerinin başında gelmektedir. Daha çok kullanıldığı yakıt açısından esnekliği ve orta seviyelerdeki çalışma sıcaklığı (650-680°C), güç üretim veriminin de geleneksel sistemlere göre daha iyi olmasını sağlamaktadır.

EKYH'nin özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Anotta hidrojen ve karbonat iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.
- Elektronlar serbest bırakılırken su ve karbondioksit çıkışı olur.
- Katotta karbondioksit ve oksijen, anottan gelen elektronlar yardımıyla birleşerek elektrolite gidecek olan karbonat iyonlarını oluşturur.
- Proseste gerekli olan karbondioksiti sağlamak için anottan çıkan gazı tekrardan anoda besleyecek bir sistem gerekir.
- Yüksek oranda atık ısı çıkarır ve bu ısıyla bir türbin çalıştırılabilir.
- Birleşik bir sistemde verim % 60 seviyesini bulabilir.
- 600-650°C arasında işletilir ve bu sıcaklık elektrolit yüzey iletkenliği için yeterlidir.
- İşletme sıcaklığının sabit kalması için katottan bol miktarda hava geçirilir.
- Yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi nedeniyle doğalgazlar hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir.
- İşletim sıcaklığının yüksek olması nedeniyle katalizör kullanımına gerek yoktur.
- İşletme sıcaklığında yığılmayı önlemek için anot genellikle; nikel tozu, krom tozu veya bunların alaşımından üretilir.
- Katot genellikle lityum katkılı nikel oksit tozundan üretilir.

- İşletme sıcaklığında elektrolitte bulunan tuz karışımının sıvı olması nedeniyle iletkenlik son derece iyidir.
- Yakıt hücresindeki sıcaklık değişimleri performans üzerinde etkilidir, örneğin sıcaklığın 600°C'den 650°C'a çıkarılması durumunda verim yaklaşık %15 oranında düşer (Ergençoğlu 2008).

Erimiş karbonat yakıt hücre teknolojisinin gelişimine Energy Research Corp. (ERC) öncülük etmiştir. 20kW'a kadar olan küçük çaplı çalışmalar ERC tarafından test edilmiş olup kabul edilebilir performansa (doğalgazda %56 verimlilik ve 3 MW/ 1000 saat bozunum oranına) ulaşılmıştır.

Santa Clara Tanıtım Projesi ile, karbonatlı yakıt hücrelerinin tam boyutlu güç tesislerine uygulanabilen ilk modeli gerçekleştirilmiştir. California eyaletindeki Santa Clara kentine elektrik sağlayan karbonatlı yakıt hücresi tesisi, 2MW güce sahip olup, montaj dahil 46 milyon dolara mal olmuş ve 2 yılda tamamlanmıştır.

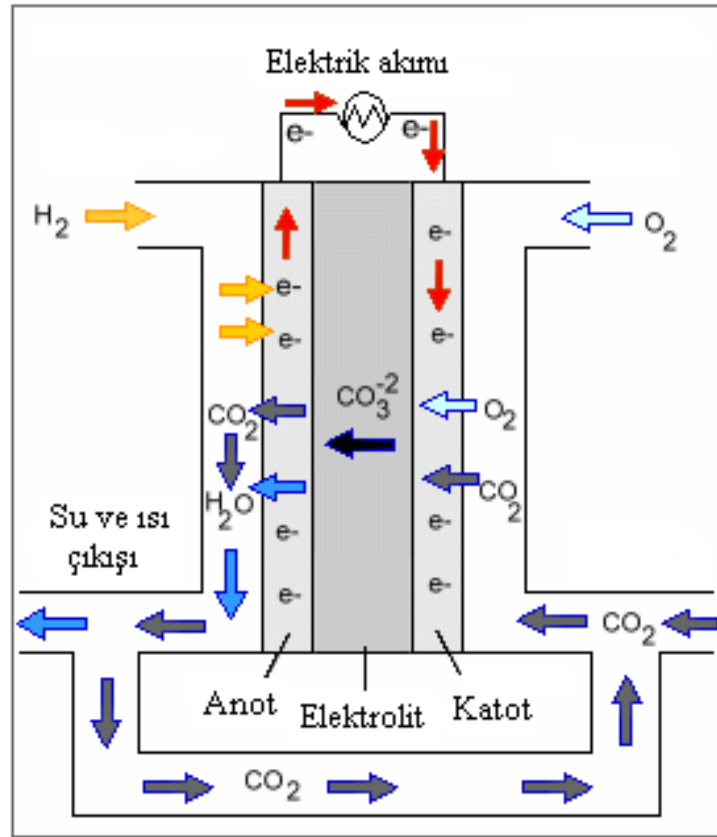
Japonya'da pek çok şirket EKYH'lerin geliştirilmesi üzerine çalışmaktadır. Merkezi Tokyo'da bulunan New Energy And Industrial Technology Development Organisation(NEDO), 1993 yılında başlattıkları bir proje ile 1000 kW'lık bir EKYH pilot tesisi kurmuşlardır.

Chicago'da Institue of Gas Technology (IGT) tarafından kurulan MC-Power Corporation, 250 kW'lık iki adet erimiş karbonatlı yakıt hücresi tesisi kurmuştur. Bunlardan bir tanesi Unocal, diğeri San Diego Gas and Electric Co. tarafından kullanılmaktadır.

Hitachi ve Mitsubishi Electric Co. başta olmak üzere, Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Toshiba Corp., Ebara Corp ve Kawasaki Heavy Industries gibi güç üretici şirketler EKYH'leri ile ilgili çalışmalar yapmaktadır.

Avrupa’da erimiş karbonatlı yakıt hücresinin gelişimi özellikle Hollanda, Almanya ve İtalya’da olmuştur. Hollanda’da 1996 yılında, ileri erimiş karbonatlı yakıt hücresi programı Netherlands Energy Research Foundation (ECN) önderliğinde Dutch Fuel Cell Corporation (BCN) tarafından başlatılmıştır. EC-JOULE III İtalya’da, 1997 yılında, 100 kW’lık bir tesisin kurulması için girişimde bulunmuştur. Almanya’da ise MBB Deutsche Aerospace önderliğindeki bir konsorsiyum, EKYH teknolojisinin Avrupa’da kullanımı ve yaygınlaşması için çalışmalar yapmaktadır (Satman 2005).

Erimiş karbonat yakıt hücresinin şematik bir görünümü **şekil 2.1** ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1 Erimiş karbonat yakıt hücresinin şematik görünümü

Bu tip yakıt hücrelerinde havanın içindeki oksijen ve karbondioksit hava elektrodu da denilen katoda beslenir. Burada karbonat (CO_3^{2-}) üretmek üzere bir dış devre ile sağlanan elektronlar oksijen ile reaksiyona girer. Oluşan CO_3^{2-} yakıt elektrodu da

denilen anoda doğru hareket eder. Anoda beslenen yakıt içindeki H_2 , CO_3^{2-} ile reaksiyona girerek su oluşturur. Elektronlar katoda bir dış devre ile taşınır ve reaksiyonun tekrarlanmasıyla sürekli elektrik oluşumu sağlanır.

Anotta, katotta ve sonuç olarak toplamda hücre içerisinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Anot reaksiyonu: $H_2(g) + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2(g) + H_2O + 2e^-$

Katot reaksiyonu: $1/2O_2(g) + CO_2(g) + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

Toplam hücre reaksiyonu: $2H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O$

Erimiş karbonat yakıt hücreleri, yüksek sıcaklıkta çalışması ve elektrolitin yapısından dolayı diğer hücrelerden farklılık gösterir. Çalışılan yüksek sıcaklık, sistemin genel veriminin yüksek olmasında önemli bir etken olmaktadır. Kullanılan yakıt çeşitlerine de büyük bir uyum göstermektedir.

EKYH; katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Katot havanın, anot ise yakıtın beslendiği elektrottur. Elektrolit ise, elektriksel olarak yalıtkan iyonik olarak iletken ara malzemedir.

Katot; EKYH'nin performansını belirlediğinden; termal ve kimyasal kararlılığı, sıcaklıklara ve kırılmalara karşı dayanımı, elektrik iletkenliğini yüksek olmalıdır. EKYH'nde katot malzemesi olarak genellikle gözenekli nikel oksit (NiO) plaka kullanılmaktadır. Bu hücrelerde kullanılan katot partikülünde sayısı çok fazla ve çok küçük olan gözenekler bulunur. Böylelikle yüzey alanı kolayca ıslanabilir. EKYH'de karşılaşılan önemli sorunlardan biri katotta bulunan nikelin çözünerek zamanla kullanılmaz hale gelmesidir. Nikel oksitin çözünmesini önlemek amacı ile çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Literatürde, katot malzemesinin içinde Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 gibi bazı alkali karbonatlar ve bunların belli oranlarda karışımlarının kullanıldığından bahsedilmektedir.

EKYH anodu; gözenekli bir yapıda olup, anot materyali olarak genellikle gözenekli saf nikel yanında Ni-Cr ve Ni-Al alaşımları da kullanılmaktadır. Anotta, metalik kısımların oksitlenmesi hücre ömrünü kısaltan en önemli faktörlerden biridir. Anottaki gözenekliliği artırmak adına çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

EKYH’nde elektrolit olarak genelde karbonat çözeltileri kullanılır. Karbonat kaynağı olarak lityum karbonat (Li_2CO_3) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda karbonat iyonları asidik bir özellik gösterip NiO’ın çözünmesine yol açmaktadır.

EKYH’inde bulunan anot, katot ve elektrolitin farklı malzemeler ile üretilmesi mümkün olup, bu malzemelerin iyileştirilmesi amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir. Bu doğrultuda kullanılan malzemeler geçmişten günümüze büyük değişim göstermiştir. Bu değişim aşağıda çizelge 2.1 ile sunulmuştur.

Çizelge 2.1 EKYH bileşenlerinin yıllara göre değişimi

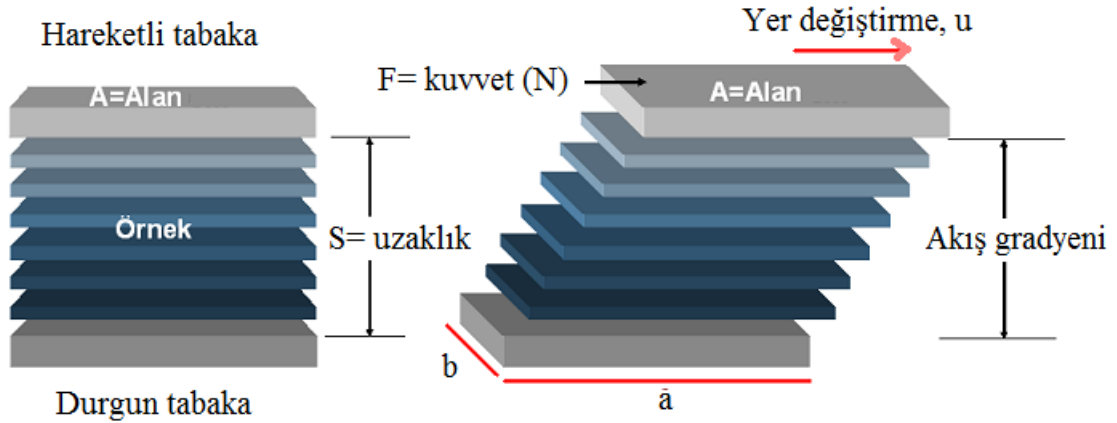
Hücre bileşeni	1960’a kadar	1975’e kadar	Günümüzde
Anot	Pt, Pd, Ni	Ni, Cr	Ni, Cr
Katot	Ag_2O , NiO	NiO	NiO
Elektrolit	Elektrolit: Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3	Elektrolit: Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3	Elektrolit: Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3

2.2 Reoloji ve Malzemenin Reolojik Özelliklerinin Önemi

Reoloji, en genel anlamıyla akış bilimi olarak açıklanmaktadır. Gazlardan katılara kadar tüm malzemelere uygulanabilmekle birlikte malzemelerin kıvam, deformasyon oranı, elastisite, viskozite gibi birçok akış özelliğinin ve akış davranışı karakterizasyonunun belirlenebilmesini mümkün kılmaktadır. Reolojik bakımdan kıvam, viskozite

veelastisite bileşenleri ile tanımlanır. Bu yüzden uygulamada reoloji viskozite ölçümlerinin, akış davranışı karakterizasyonunun ve materyal yapısının belirlenmesini sağlamaktadır.

Bir akışkan malzemenin şekil 2.2’de gösterildiği gibi çok sayıda birbirine paralel tabakalardan meydana geldiği göz önüne alınarak; malzemenin en üstünde bulunan hareketli tabakasına bir kuvvet uygulandığında akışkan malzemenin alt durgun tabakasının bu kuvvetten etkilenmediği kabul edilmektedir. Diğer tüm tabakalar da üst tabakaya olan yakınlıklarına göre bu kuvvetten az ya da çok etkilenecektir. Uygulanan kuvvetin etkisi durgun tabakadan hareketli tabakaya doğru gidildikçe daha fazla olacaktır. Bu durumda akışkanın hareketi elastik Hook deformasyon yasasına uyar ve malzeme, şekil 2.2’de de görüldüğü gibi yeni bir şekle deforme olur.



Şekil 2.2 Bir akışkanın reolojik açıdan deformasyonu

Bu tür deformasyon kayma deformasyonu olarak adlandırılmaktadır. Deformasyon miktarı ve tabakalar arası uzaklık kayma hızını tanımlamak için kullanılır. Kayma hızı (γ, s^{-1}) basitçe iki uzunluğun oranı yani yer değiştirmenin ($u, m/s$) tabakalar arası uzaklığa (S, m) oranı olarak tarif edilir, herhangi bir birime sahip değildir ve eşitlik 2.1 ile aşağıda verilmiştir.

$$\gamma = \frac{u}{S} \quad (2.1)$$

Kayma gerilimi, küpün üst kısmının alanına uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Kuvvet (F) birimi N ve alan (A) birimi m² olduğu için kayma gerilimi (τ) birimi N/m² (Pa)'dir ve aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

Kayma gerilimi, kayma hızı ile orantılı bir şekilde artarsa orantı sabiti viskozite olarak adlandırılır ve viskozite, kayma gerilimi uygulanan bir akışkanın akmaya karşı göstermiş olduğu direnç ya da eğilim olarak tanımlanmaktadır. Akış sistemine ve kayma hızı ve kayma geriliminin seçimine bağlı olarak viskoziteyi hesaplamak için birkaç eşitlik kullanılmaktadır. Viskozite (η , Pa.s) en yaygın olarak:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.3)$$

ile verilir. Belli bir kayma hızında ölçülen viskozite ise görünür viskozite olarak adlandırılmaktadır. Örneğin 50 s⁻¹'lik kayma hızındaki uygun viskozite

$$\eta_{50} = \frac{\tau_{50}}{\gamma_{50}} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada τ_{50} , 50 s⁻¹'lik kayma hızına karşılık gelen kayma gerilimidir. Çok düşük kayma hızlarında limit viskozite olarak tanımlanan sıfır kayma viskozitesi (η_0), kayma incelmesi davranışı sergileyen akışkanların davranışının incelenmesinde önemli bir parametredir (Gündüz 2010).

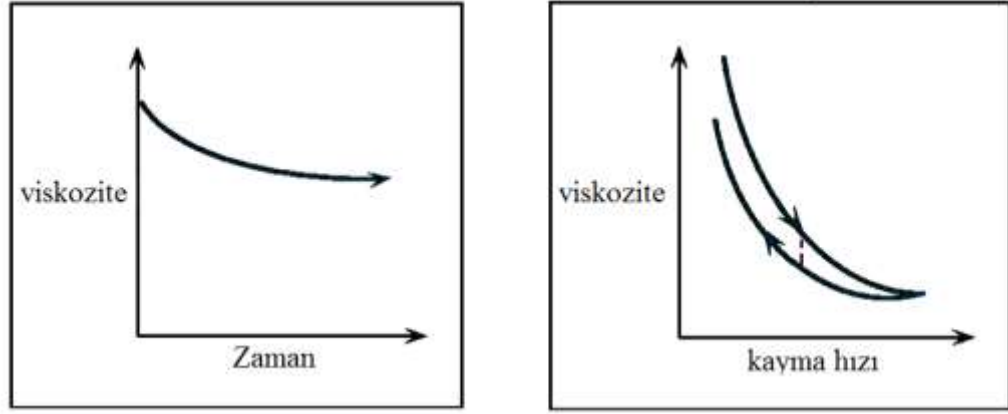
2.3 Tiksotropi ve Tiksotropik Davranış

Kayma hızının zamanla değişimi ise akışkan malzemenin tiksotropisi hakkında bize bilgi vermektedir. Kayma hızı zaman geçtikçe azalan akışkanlar kayma incelmeleri göstermektedir ve bu tür akışkanların tiksotropik davranış gösterdiği söylenebilir. Kayma hızı zamanla artan akışkanlar ise kayma kalınlaşması göstermektedir. Tiksotropi, kolloid biliminde kayıtlara geçmiş en eski reolojik olaylardan biridir. Tiksotropik davranış sergileyen akışkanların çoğu, çok küçük tanecikli disperse bir fazı içeren heterojen sistemlerdir. Mikroyapıdaki değişimlerin çok karmaşık olması nedeni ile tiksotropik davranışın özelliklerini tam anlamıyla tanımlayabilen reolojik bir model henüz geliştirilememiştir.

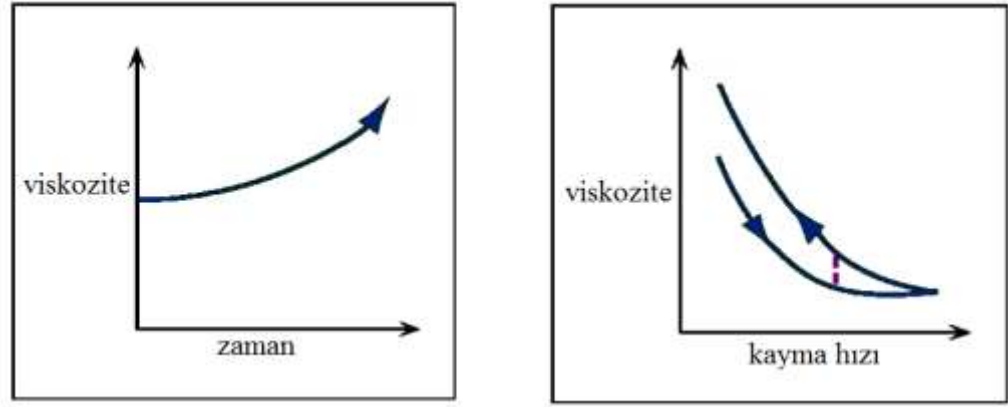
Tiksotropi en anlaşılır haliyle; bir akışkana dışarıdan bir kuvvet uygulandığında zamanla akışkan viskozitesinin ne kadar değiştiği ve kuvvet kaldırıldığında viskozitenin başlangıç değerine ne kadar süre sonunda döndüğüyle ilgili bir parametredir.

Tiksotropik materyallerin kompleks reolojik davranışları çoğunlukla tanecikler arası zayıf çekim kuvvetlerinin bir sonucu olarak açıklanır. Bu, normal olarak boşluk dolgu tanecikli bir ağa dönüşen flokların oluşumuna neden olur. Ancak tanecikler arası bağlar akış boyunca oluşan mekanik gerilimlerle kırılacak kadar zayıftır. Sonuçta akış boyunca, gerilme hızı arttıkça boyutta bir azalma ile bu ağ ayrı floklarda kırılmaya uğrar. Bu durum ise viskozitenin azalmasına ve tiksotropik davranışın ortaya çıkmasına sebep olur. Kayma hızının azalması flokların büyümesine neden olacaktır. Akışı durdurmak, parçacıklı ağın yeniden yapılanmasını sağlayacaktır (Mewis vd. 2009).

Zamana bağlı kayma kalınlaşması davranışı, antitiksotropik davranış olarak adlandırılır. Tiksotropik davranış sergileyen akışkanlara dair grafikler şekil 2.3 ile, antitiksotropik davranış sergileyen akışkanlara dair grafikler ise şekil 2.4 ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3 Tiksotropik davranış sergileyen akışkanların viskozite-zaman ve viskozite-kayma hızı eğrileri



Şekil 2.4 Antitiksotropik davranış sergileyen akışkanların viskozite-zaman ve viskozite-kayma hızı eğrileri

2.4 Sıcaklığın Viskozite Üzerindeki Etkisi

Viskozite; bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir. Viskozitesi yüksek olan sıvılar ağıdalı olarak tanımlanmaktadır. Süper akışkanlar hariç tüm gerçek akışkanlar yüzey gerilimine karşı direnç gösterirler. Öte yandan, yüzey gerilimine hiç direnç göstermeyen bir akışkan "ideal akışkan" olarak adlandırılır.

Reolojik anlamda bir diğ er önemli nokta ise sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisidir. Belli bir kayma hızındaki görünür viskozite üzerine sıcaklığın etkisi Arrhenius ilişkisi ile verilmektedir.

$$\eta = A \cdot e^{(E_a/RT)} \quad (2.5)$$

Burada η , belli bir kayma hızındaki viskozite (Pa.s); A, viskozite faktörü (Pa.s); E_a , akış aktivasyon enerjisi (J/mol); R, ideal gaz sabiti (J/molK) ve T, sıcaklık (K) şeklinde-dir. E_a 'nın değeri, akış olayı meydana gelmeden önce yenilmesi ya da aşılması gereken enerji bariyeri olarak tanımlanabilir. Arrhenius eşitliğinden de görüleceği üzere, akışkanın sıcaklığının arttırılması viskozitesinin düşmesine sebep olacaktır.

2.5 Akışkanların Reolojik Davranışları

Akışkanların reolojik davranışları kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği çizdirilerek incelenebilmektedir. Akışkanlar en genel anlamda Newtonian ve Newtonian olmayan akışkanlar olarak iki ayrı sınıfta incelenmektedir. Newtonian akışkanlar, artan kayma hızıyla beraber doğrusal olarak artan kayma gerilimi gösterirler. Newtonian olmayan akışkanlar ise kendi içinde; ps doplastikler, dilatanlar ve bingham plastikler olarak ayrılmaktadırlar.

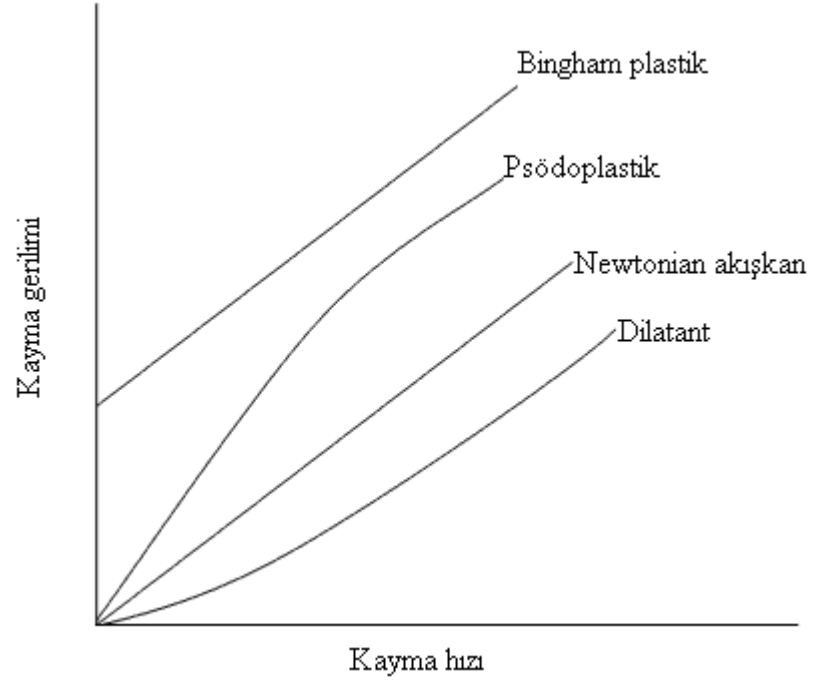
Psödoplastik akışkan, kayma incelmesi gösteren akışkanlar için kullanılan bir terimdir. Ps doplastikler, değişen kayma hızıyla beraber doğrusal olmayan bir kayma gerilimi değişimi gösterirler. Kayma incelmesi davranışı sergileyen akışkanlar için kayma hızı-kayma gerilimi eğrisi, orijinden başlar ve yukarı doğru içbükey şekilde ilerlemektedir. Kayma incelmesinin, malzemedeki yapısal birimlerin kırılmasından veya kayma süresince meydana gelen hidrodinamik kuvvetlerden dolayı meydana geldiği düşünmektedir. Kayma incelmesi davranışı gıda ürünlerinde, polimer eriyiklerinde ve kompozit malzemelerde yaygın şekilde gözlenmektedir.

Dilatant akışkanlar psödopastiklerin tam tersine kayma kalınlaşması göstermektedir. Kayma kalınlaşması davranışında kayma hızı-kayma gerilimi eğrisi orijinden başlar ve eğrinin şekli, aşağıya doğru içbükeydir. Kayma kalınlaşması, uygulanan kaydırmanın bir sonucu olarak yapısal birimlerin büyüklüklerindeki artmadan dolayı meydana gelmektedir.

Newtonian akışkanların kayma hızları ile kayma gerilimleri doğrusal olarak değiştiğinden dolayı kayma kalınlaşması ya da incilmesi gösterdikleri söylenemez.

Viskoplastik akışkan davranışı, bir kritik kayma geriliminin varlığıyla karakterize edilmektedir. Newtonian olmayan çoğu akışkan için bir kritik kayma gerilimi değeri vardır ve bu nedenle bu tür akışkanlar viskoplastik malzeme olarak adlandırılmaktadır. Malzemeye uygulanan kayma gerilimi kritik kayma geriliminden daha düşük olduğunda katı gibi davranırken, kritik kayma gerilimi aşıldığında sıvı davranışı göstermektedir. Bir malzemenin akışını sağlamak için uygulanması gereken minimum gerilim değerine kritik kayma gerilimi adı verilir. Kayma hızı-kayma gerilimi verilerinin kritik kayma gerilimli düz bir doğru vermesi, akışkanın Bingham plastik modele uyduğunu göstermektedir.

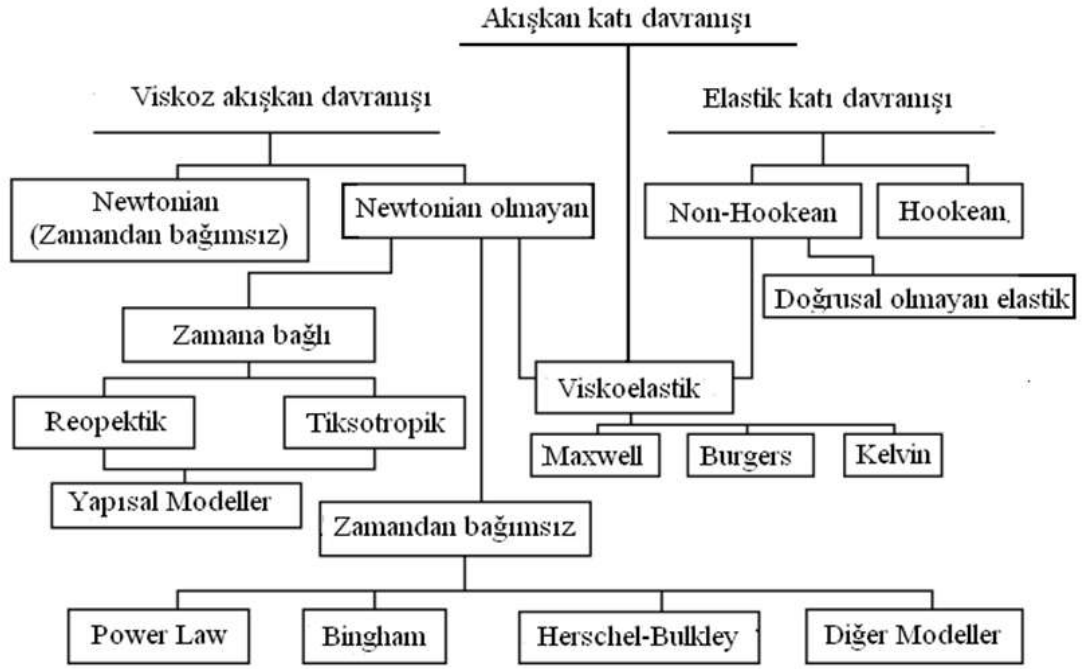
Tüm bu akışkan tiplerine ait kayma hızına karşı kayma gerilimi grafikleri şekil 2.5'teki gibi olmaktadır.



Şekil 2.5 Akışkan tipine göre kayma hızı – kayma gerilimi grafiği

2.6 Reolojik Modeller

Viskoz yapıda akışkan davranış, elastik yapıda katı davranış ve akışkan-katı davranış gösteren tüm malzemelerin reolojik analizleri yapılabilmekte ve hepsi için ayrı modeller türetilmektedir. Tüm bu akış davranışlarını ve bu davranışlara ait reolojik modeller genel bir sınıflandırma tablosu olarak aşağıda şekil 2.6 ile verilmektedir.



Şekil 2.6 Reolojik modelleme sınıflandırması

Sıvıların akış özellikleri ile ilgili bilgiler elde etmek için genelde kayma hızının kayma gerilimine karşı grafiği çizdirilmektedir. Kayma gerilimi ve kayma hızını içeren kavramlar sıvı akışının matematiksel modellenmesine olanak sağlamaktadır. Bu değerlendirmelerde sıcaklık, tane boyutu, katı-sıvı oranı, kapiler kanalın boyutları gibi değişkenlerin, model parametrelerinin büyüklükleri üzerine etkilerini ölçmek çok önemlidir.

Bir sıvıya uygulanan kuvvetin miktarı kayma hızını belirler. Uygulanan kayma hızına ya da kuvvete sıvının göstermiş olduğu direnç, kayma gerilimi olarak adlandırılır. Çoğu sıvının akış özellikleri önerilmiş modellerin herhangi birisine tam olarak uymaz, ancak reolojik modeller sayesinde sıvıların akış özellikleri açıklanabilmektedir. Literatürde yarı-katımsı akışkan malzemelerin reolojik özelliklerini tanımlamak ve akış davranışlarını karakterize etmek için kullanılan çok sayıda model bulunmaktadır. Akış modelleri, zamandan bağımsız ve zamana bağlı olmak üzere iki sınıfta incelenebilir.

2.6.1 Zamana bağılı olmayan akış davranışı

Hem Newtonian hem de Newtonian olmayan akışkanlar zamana bağılı olmayan akış davranışı gösterebilmektedir.

Newtonian akışkanlar için akış davranışı sadece kayma hızına bağlıdır ve kayma süresine bağılı değildir. Newtonian akış davranışı sergileyen bir malzeme için kayma gerilimi ve kayma hızı birbiri ile orantılıdır ve tek bir parametre (n: kayma geriliminin(τ) kayma hızına ($\dot{\gamma}$) oranı) verileri karakterize etmektedir. Newtonian akışkanlar; su, şeker şurubu, çoğu ballar, filtre edilmiş meyve suları, süt gibi düşük molekül ağırlıklı bileşikleri içeren akışkanlardır ve bu tür akışkanlara ait modelleme çok basit olup aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\tau = n \cdot \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

Newtonian olmayan akışkanların kayma hızına karşı kayma gerilimi grafikleri doğrusal ilerlemediğinden dolayı bu akışkanlara ait modeller de bu doğrultuda kompleksleşmektedir. Kayma gerilimi-kayma hızı eğrisi doğrusal olmayan ve/veya orijinden başlamayan eğriye sahip akışkanlar Newtonian olmayan akışkan olarak adlandırılır. Yüksek molekül ağırlıklı sıvılar ve içerisinde küçük taneciklerin dağıldığı süspansiyonlar genellikle bu gruba girmektedir.

Newtonian olmayan akışkanlara ilişkin reolojik modeller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Power Law modeli

Power Law modeli, kayma geriliminin kayma hızı ile üstel olarak değişimini gösteren iki parametrelili bir modeldir.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

Burada kararlılık indeksi olan k (Pa.s), 1 s^{-1} 'lik kayma hızındaki kayma gerilimi olup birimi Pa.s'dir. Akış davranışı indeksi olan n ise birimsizdir. Deneysel verilerin bu modelle uyumlu olabilmesi için $k>0$ ve $0<n<1$ olmalıdır. n 'in 1'e eşit olduğu Newtonian akışkanın özel durumu için kıvamlılık sabiti k , akışkanın viskozitesine eşittir. Akışkan; $n<1$ olduğunda kayma incelmeye ve $n>1$ olduğunda ise kayma kalınlaşması gösterir.

- Bingham Plastik modeli

Bingham plastik modeli, kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişkiyi gösteren iki parametrelili bir modeldir. Kritik kayma gerilimi (τ_0) sergileyen plastik materyaller için Bingham modeli aşağıdaki gibi verilir.

$$\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} \quad (2.8)$$

Burada (μ_∞), Bingham plastik viskozitesi olarak adlandırılmaktadır. Bingham plastik modeli için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki doğrusaldır. Kayma hızının kayma gerilimine karşı eğrisinin eğim ve ekstrapolasyon değerlerinden sırasıyla Bingham plastik viskozitesi ve kritik kayma gerilimi hesaplanabilir.

- Casson modeli

Bu model esas olarak yazıcı mürekkeplerini karakterize etmek için geliştirilmiş olmasına rağmen çok sayıda dispersiyon sistemi için de kullanılan yapı-esaslı iki parametrelili bir modeldir.

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \mu_\infty^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2.9)$$

Bir akışkan örneği için elde edilen deneysel verilerden, kayma hızının kare kökü, kayma geriliminin kare köküne karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $\mu_{\infty}^{1/2}$ ve ekstrapolasyonu $\tau_0^{1/2}$ olan düz bir doğru elde edilirse Casson modeli ile analiz edilebilmektedir.

- Herschel-Bulkley Modeli

Herschel-Bulkley modeli Newtonian, Bingham Plastik ve Power Law akışkanlarını tanımlayan üç parametrelili bir modeldir ve aşağıdaki gibidir.

$$\tau - \tau_y = k \cdot \gamma^n \quad (2.10)$$

Burada γ , kayma hızı (s^{-1}); τ , kayma gerilimi (Pa); n , akış davranışı indeksi; k , kararlılık indeksi; ve τ_y , kritik kayma gerilimi (akma gerilimi)dir. Bir örneğin kritik kayma gerilimi, bağımsız bir deneyden bilinirse k ve n 'in değerleri, $\log(\tau - \tau_y)$ 'ın $\log\gamma$ 'ya karşı eğrisinin ekstrapolasyon ve eğim değerlerinden belirlenebilir. Ayrıca doğrusal olmayan regresyon tekniği de τ_y , k ve n 'in değerlerini belirlemek için de kullanılabilir.

- Quemada Modeli

Bu model, dispersiyon sistemleri için sıfır kayma η_0 ve sonsuz kayma η_{∞} viskozite esaslı bir viskozite eşitliğini kapsamakta ve aşağıdaki bağıntı ile analiz edilen, kayma hızına bağlı yapısal bir parametre tanımlamaktadır.

$$\frac{\eta}{\eta_{\infty}} = \frac{1}{\left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} \right)^{1/2} \right] \lambda \right\}^2} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11 sadeleştirildiğinde eşitlik 2.12'ye ulaşılmaktadır.

$$\lambda = \frac{1}{[1 + (t_c \dot{\gamma})^{1/2}]}$$
(2.12)

Burada zaman sabiti (t_c), Brownian hareketinden dolayı taneciklerin toplanma hızı ile ilgilidir. Oldukça yüksek konsantre dispersiyon sistemleri için η_0 , η_∞ 'dan çok daha küçük olacaktır. Böylece (η_∞ / η_0) $\ll 1$ ve dispersiyon, bir kritik kayma gerilimine sahip olur. Bu durumda yukarıdaki eşitlik, kritik kayma gerilimi olan $\tau_0 = (\eta_\infty / t_c)$ Casson modeline indirgenmektedir. Bu şekilde elde edilen Casson-Quemada modeli, dispersiyonların reolojik davranışını incelemek için kullanılabilir.

- Ofoli Modeli

Herschel-Bulkley, Casson ve diğer modellere indirgenebilen kayma gerilimi kayma hızı verileri için genel bir model olarak ofoli modeli geliştirilmiştir.

$$\tau^{n_1} = \tau_0^{n_1} + \eta_\infty (\dot{\gamma})^{n_2}$$
(2.13)

Burada n_1 ve n_2 , sabitler ve η_∞ , sonsuz kayma viskozitesidir.

2.6.2 Zamana bağlı akış davranışı

Zamana bağlı kayma incelenmesi davranışı sergileyen akışkanların davranışı tiksotropi ile ifade edilmektedir. Minerallerin, metallerin, gıda ürünlerinin, farmasötiklerin ve seramiklerin işlenmesi de dahil olmak üzere, kaplamalar ve boyalar, mürekkepler, betonarme ve jeller gibi pek çok endüstriyel aktivitede reolojik zaman etkileri ile karşılaşılabilir. Tiksotropi, bir örneğe kayma hızı uygulandığında zamanla viskozitenin

azalması anlamına gelir ve kayma hızı kaldırıldığında viskozitenin başlangıç değerine dönüşünün aynı sürede meydana gelmesi beklenir.

Zamana bağlı reolojik davranışı karakterize etmek için literatürde yer alan reolojik modeller aşağıdaki gibidir.

- **Weltman Modeli**

Weltman modeli, bir örneğin tiksotropik ve antitiksotropik davranışını karakterize etmek için kullanılmaktadır.

$$\tau = A - B \cdot \log(t) \quad (2.14)$$

Burada τ (Pa), kayma gerilimi; t (s), zaman; A ve B ise 1. saniyedeki gerilim değeri sabitleridir. Weltman modeline göre τ 'nın $\log(t)$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-B$ ve ekstrapolasyonu A olan düz bir doğru verecektir. B değeri, tiksotropik davranışta negatif değer ve antitiksotropik davranışta ise pozitif değerler almaktadır.

- **Tiu ve Boger Modeli**

Kritik kayma gerilimi sergileyen örneklerin tiksotropik davranışını incelemek için daha ayrıntılı bir model Tiu ve Boger tarafından geliştirilmiştir. Bu model modifiye edilmiş Herschel-Bulkley modelinden yararlanarak zamana bağlı reolojik davranışları incelemek için kayma gerilimini aşağıdaki bağıntı ile vermektedir.

$$\tau = \lambda [\tau_0 + K (\dot{\gamma})^n] \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte τ , kayma gerilimi (Pa); $\dot{\gamma}$, kayma hızı (s^{-1}); λ , zamana bağlı yapısal bir parametre; τ_0 , kritik kayma gerilimi (Pa); K , kararlılık sabiti (Pa); ve n , akış davranışı indeksidir (Gündüz 2010).

2.7 Kalıplama ve Kalıplanabilirlik

Metal tozu ve bağlayıcı içeren bileşimlerin şekillendirilmesi farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri de kalıplamadır. Kalıplama, özellikle özel ve/veya karmaşık şekilli parçaları aynı standartta ve yüksek miktarlarda üretmeye yarayan bir teknolojidir.

Metal enjeksiyon kalıplama (MIM) teknolojisi, bir toz metalurjisi üretim yöntemi olup ilk zamanlarda geleneksel toz metalurjisi yöntemleriyle beraber kullanılmış, daha sonra kendi başına ayrı bir imalat yöntemi haline gelmiştir. Enjeksiyon kalıplama, genellikle, karmaşık şekilli plastik malzeme üretim yöntemi olarak bilinir. 1920’lerden bugüne yöntem geleneksel plastik uygulamalarının yanı sıra metal ve seramik tozlarına da uygulanmaktadır. Metal tozlarına uygulanan bu yeni teknoloji ‘toz metal enjeksiyon kalıplama (PMIM)’ olarak da bilinir. Mühendislik uygulamalarında kullanılan termoplastik malzemelerin kullanım alanlarını artırmak adına mekanik özelliklerini (sertlik, mukavemet, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme vs.) iyileştirmek gerekmektedir. Bu sebeple plastik malzemelere metal ya da seramik katkı maddeleri ilave edilmiştir. Fakat gerçek iyileştirme katkılı plastik yerine, yüksek oranda metal tozunun plastik içerisine karıştırılmasıyla elde edilen plastik bağlantılı metal malzemenin bulunması ile sağlanmıştır (Selte 2013).

Geleneksel metal enjeksiyon kalıplama işlemi (MIM) üzerine kurulan bir başka teknoloji de mikro metal enjeksiyon kalıplamadır. Mikro boyuttaki metal tozlarının kullanımıyla gerçekleştirilen bu yöntem; özellikle mikro yapıdaki karmaşık parçaların üretimini sağlamaktadır. Mikro metal enjeksiyon kalıplama (μ MIM) teknolojisi ile mikro parçaların ürün yelpazesini genişletilmiş, hassas yüzeylerin ve mekanik özellikleri geliştirilmiş malzemelerin eldesi mümkün olmuştur.

Bu teknoloji ile kalıplanan bileşimlerin, kabın şeklini alabilme değerleri kalıplanabilirlik indeksleri ile ölçülmektedir. Literatürde kalıplanabilirlik indeksi hesabının yapılabilmesi için gerekli formülasyon;

- metal tozu ve bağlayıcı içeren karışımların reoloji analizinde kullanılan kapiler tipi reometrenin boyutsal özellikleri (çap, uzunluk vb.),
- Power –Law modeli ve
- Arrhenius eşitliği (eşitlik 2.5) kullanılarak geliştirilmiştir (Karataş vd. 2004).

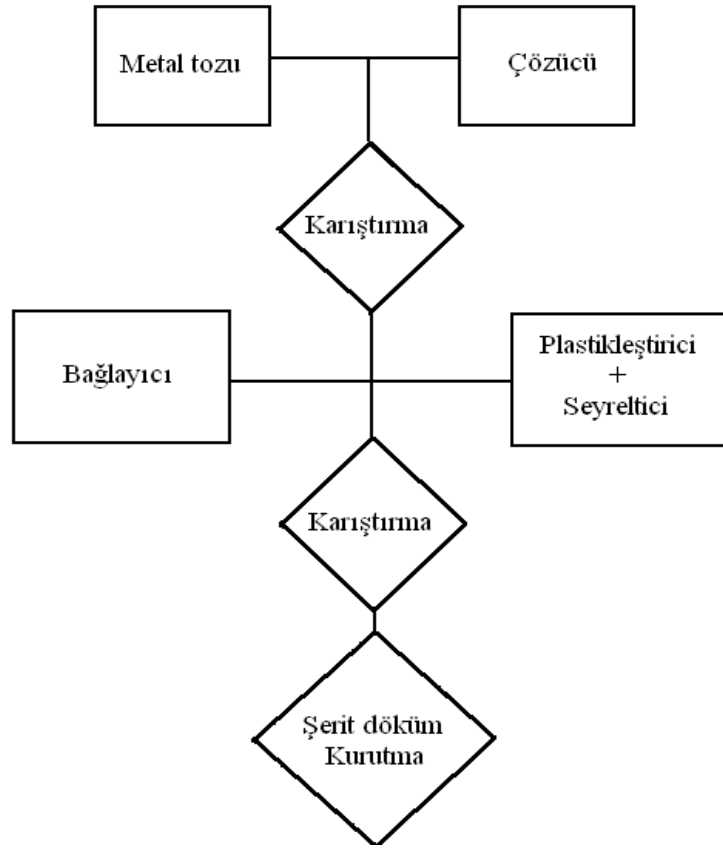
Buna göre metal tozu ve bağlayıcı içeren bileşimlerin kalıplanabilirlik indeksleri (α) aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$\alpha = \frac{10^9}{\eta_0} \frac{\partial \ln \eta / \partial \ln \gamma}{\partial \ln \eta / \partial (1/T)} \approx \frac{10^9}{\eta_0} \frac{|(n - 1)|}{E_a / R} \quad (2.16)$$

Buna göre; bir malzemenin kalıplanabilirlik indeksinin hesaplanabilmesi için malzemenin belli bir sıcaklıktaki görünür viskozitesinin ve aktivasyon enerjisinin bulunması gerekmektedir.

2.8 Materyal Karışımının Hazırlanması ve Şerit Dökümü

Tez çalışması kapsamında EKYH içerisinde yer alacak olan anot ve katot materyallerinin sentezlenmesi amacıyla öncelikle ham çamur karışımı oluşturulmakta ve sonrasında bu çamur şerit döküm yöntemiyle dökülerek kurumaya bırakılmaktadır. Karışımın oluşturulmasına dair adımlar en temel haliyle şekil 2.7’de verilen şema ile açıklanmıştır.



Şekil 2.7 Anot ve katot materyallerine ait karışımların hazırlanması

Şekilden de görüleceği üzere; döküm çamurunun hazırlanması, iki aşamada gerçekleştirilir. Önce, çamurda topaklanmış kısımlar parçalanır ve tanelerinin topaklanmayı önleyici ıslatıcılar ile üniform olarak dağılması sağlanarak, düşük viskoziteli çamur elde edilir. İkinci aşama, karıştırma ve homojenleştirme aşamasıdır ki; bu aşamada plastikleştirici, bağlayıcı ve seyreltici de çözücü çamurunda çözünerek karıştırılır. Optimum bir çözücü, tam uçucu değerde, düşük zehirlilikte ve ucuz olmalı; bağlayıcı, plastikleştirici ve diğer katkı maddelerini eriterek toz taneciklerinin homojen dağılımını sağlamada etkili olmalıdır.

Bilindiği üzere çamur viskozitesi çoğunlukla, çözücü ve bağlayıcı tarafından etkilenir. Eğer çözücü ve bağlayıcı, moleküllerinde $-OH$, $-C=O$ gibi aynı fonksiyonel gruplara sahiplerse, çamur sisteminin viskozitesini azalttıkları ve çözücüdeki bağlayıcı ayrışmasını yükselttiklerinden dolayı çözücü ve bağlayıcı seçimi bu durum göz önüne

bulundurularak yapılmalıdır. Bu amaçla bağlayıcı olarak polivinil bütiral doğru bir seçim olacaktır (Li vd. 2002).

Karışım içerisindeki bağlayıcının görevi, çözücü buharlaşarak uzaklaştıktan sonra karışım içerisindeki katı partikülleri sarmak ve üç boyutlu polimer ağını sağlamlaştırmaktır. Plastikleştirici ise geniş bağlayıcı molekül bağları arasındaki Van der Waals bağlarını indirgeyerek kurutma sonrası elde edilen şeride gerekli esnekliği sağlar.

Çamurun karıştırılması işlemi ortam sıcaklığı dikkate alınarak, ısıtılmalı olarak gerçekleştirilmektedir. Belirlenen süre sonunda karıştırma işlemi durdurularak çamurun şerit dökümü yapılmaktadır.

Şerit döküm yöntemi, seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle şerit döküm (tape casting) yöntemi uygulanmaktadır. Şerit döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir. Bu prosesle ilgili gelişmeler 1970'den beri sürmektedir.

Hazırlanan çamur, doktor blade bıçağı kullanılarak istenilen kalınlıkta polietilen kaplı cam bir plaka üzerine şerit şeklinde yayılır ve çözücünün bünnyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece, malzeme kurutulduğunda çözücü uçmakta ve son ürün inorganik maddeyi, plastikleştirici ve bağlayıcıyı içermektedir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir ve kağıt veya deri gibi ele alınabilir özellikle olmaktadır.

Anot ya da katot materyalinin elde edilmesi için gerçekleştirilen en son işlem ise ham şeridin sinterlenmesidir. Yaklaşık 600-800°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme ile şeritte bulunan çözücünün tamamı uçurulmuş olmakta ve elektrot nihai haliyle elde edilmektedir.

2.9 Anton-Paar RheoPlus Yazılım Programı

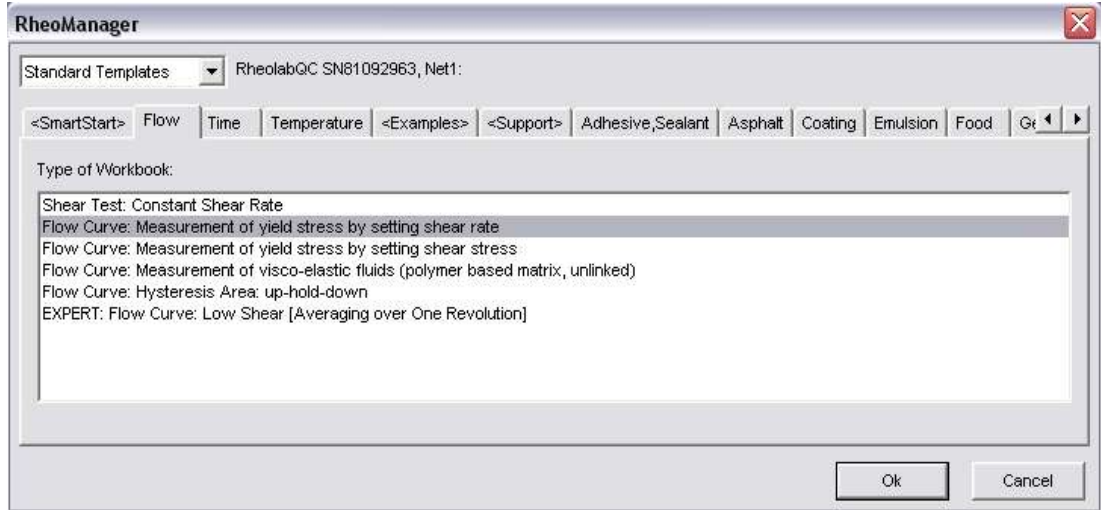
Tez çalışması kapsamında hazırlanan materyal karışımlarının tüm reolojik ölçümleri Anton-Paar RheoLab QC cihazı ile yapılmış ve cihaza bağlı olan Anton-Paar RheoPlus yazılım programı ile sonuçlar elde edilmiştir. Cihazın ve yazılım programının ölçüm alabildiği değer aralıkları aşağıda çizelge 2.2 ile verilmiştir.

Çizelge 2.2 Anton-Paar RheoPlus yazılım programı ile ölçüm alınabilen değişken değer aralıkları

Değişken	Değer aralığı
Hız	0.01 1/min – 1200 1/min
Tork	0.25 mNm – 75 mNm
Kayma Gerilimi	0.5 – 3*10 ⁴ Pa
Kayma Hızı	10 ⁻² 1/s – 4000 1/s
Viskozite	1 mPa.s – 109 mPa.s
Sıcaklık	-20°C – 180°C

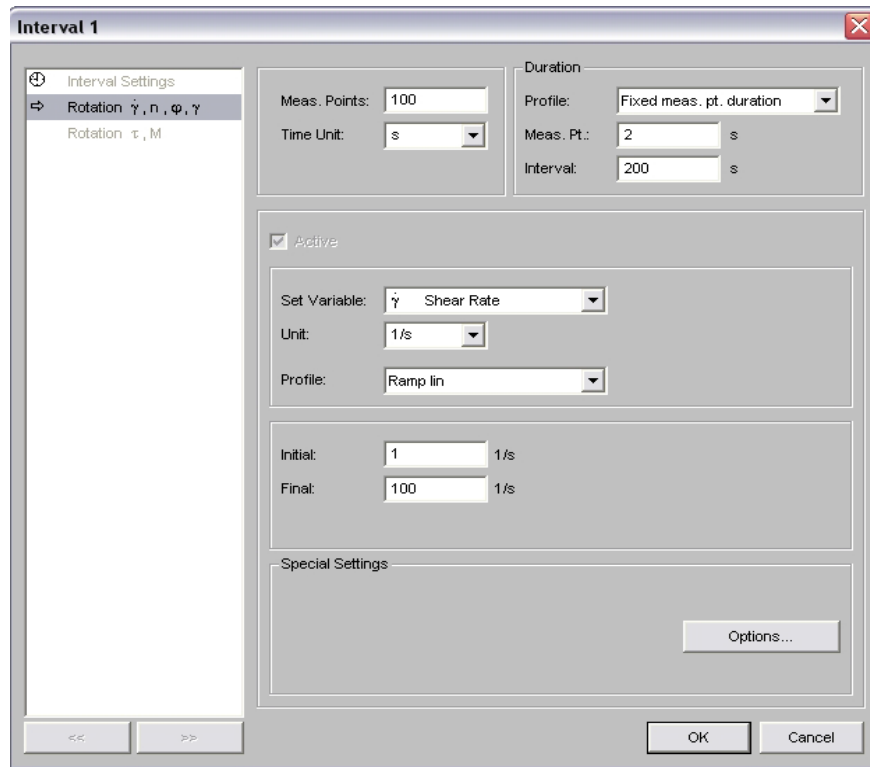
Söz konusu yazılım programı sayesinde farklı reolojilerdeki akışkanlara ait kayma hızına karşı kayma gerilimi, kayma hızına karşı viskozite, tiksotropi gibi grafikler çizdirilebilmekte ve bu akışkanların reolojik özelliklerinin tespiti mümkün olmaktadır.

Bu doğrultuda, akışkanın karıştırma kabına doldurularak cihaza yerleştirilmesinden sonra şekil 2.8’de görüldüğü üzere ölçümü yapılacak parametre ya da çizdirilecek grafik seçilmelidir.



Şekil 2.8 Anton-Paar RheoPlus ile ölçümü yapılacak parametrenin seçilmesi

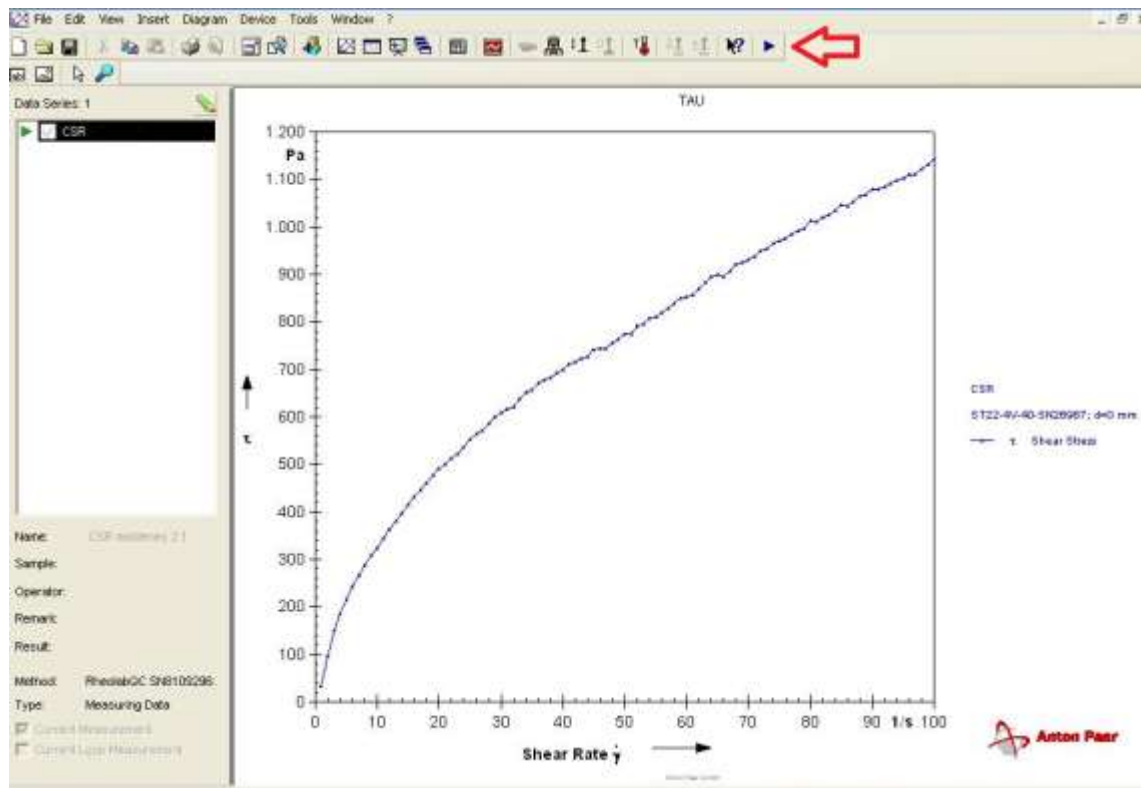
Karıştırma işleminin ve çizdirilen grafiğin özelliklerine ilişkin seçimler şekil 2.9’da verilen pencere yardımıyla girilir. Bu pencere üzerinde, grafikte yer alacak olan toplam ölçüm noktası, zaman birimi, kayma hızı birimi, başlangıç ve bitiş kayma hızı değerleri gibi değerler belirlenir.



Şekil 2.9 Anton-Paar RheoPlus’ta ölçüm parametrelerinin girilmesi

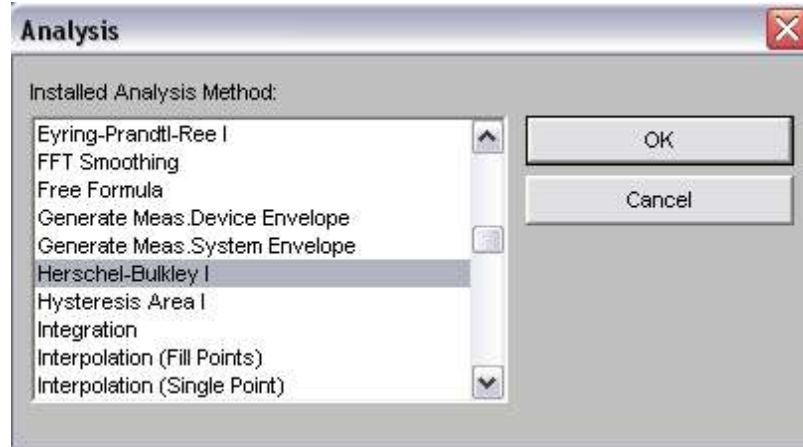
Şekil 2.8’de verilen örnekte, kayma hızı başlangıç değeri 1 s^{-1} , bitiş değeri ise 100 s^{-1} olarak alınmıştır. Bu girdilere göre analiz 200 saniye boyunca sürdürülmekte ve her 2 saniyede 1 kez olmak üzere toplam 100 adet veri alınmaktadır.

Ölçümün başlatılabilmesi için şekil 2.10’da görülen üçgen simgesine tıklanır ve böylelikle karıştırma işlemi sonuçlanana kadar grafik de çizdirilmiş olur. Şekil 2.10’da, şekil 2.9’da girilen değerlere göre, örnek bir kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği çizdirilmiştir.



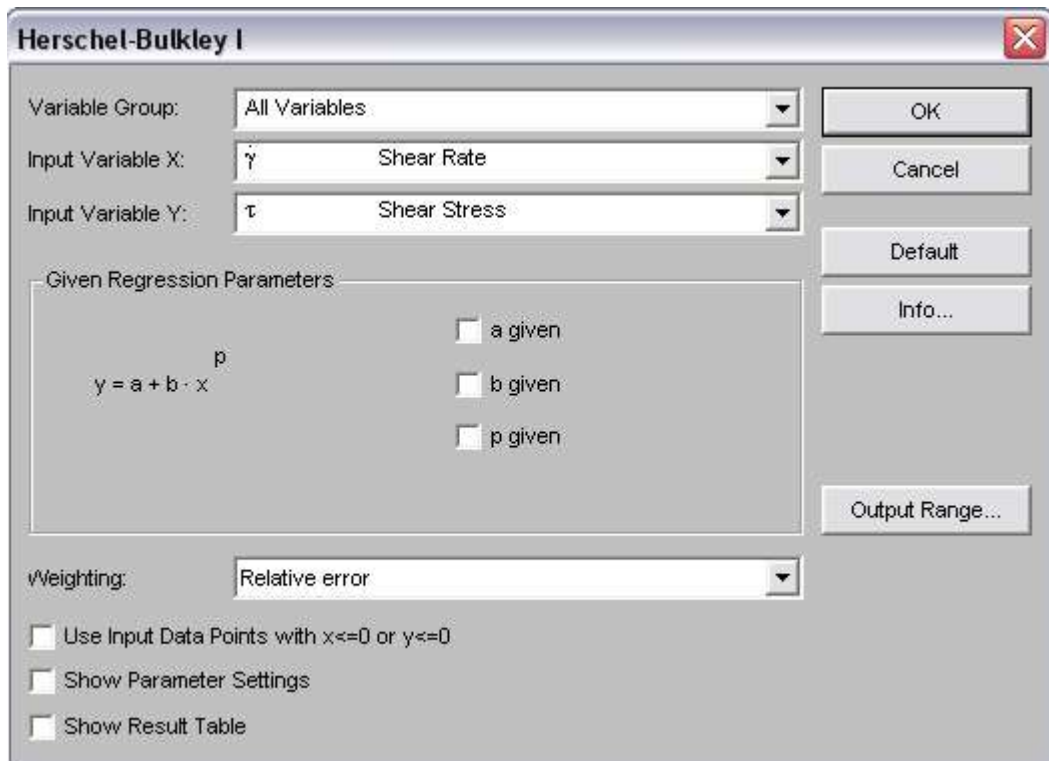
Şekil 2.10 Anton-Paar RheoPlus’ta ölçümün başlatılması ve grafiğin çizdirilmesi

Anton-Paar RheoPlus yazılım programı ile analizi yapılan karışımların hangi modele ya da modellere uyduğu da belirlenebilmektedir. Analiz penceresinden istenilen analiz metodu şekil 2.1’deki gibi seçilebilmektedir.



Şekil 2.11 Anton-Paar RheoPlus'ta analiz metodunun seçilmesi

Seçilen analiz metoduna göre değişkenler şekil 2.12'de verilen pencere yardımıyla girilmektedir.



Şekil 2.12 Anton-Paar RheoPlus'ta analiz metoduna göre değişkenlerin girilmesi

Burada görülen $y = a + b \cdot x^p$ denklemi Herschel Bulkley modelini vermektedir. Ayarlanan bu değişkenlere göre çizdirilen grafikten p (akış davranış indeksi), a (kritik kayma gerilimi) ve b (kararlılık indeksi) program yardımıyla hesaplanmaktadır.

Tiksotropi hesabının yapılması ve tiksotropi grafiğinin çizdirilmesi içinse şekil 2.13'te gösterilen pencere kullanılır. Burada girilen örnek değerlere göre, ilk 5 saniye için kayma hızı 1 s^{-1} 'de sabit tutulmakta, daha sonra sabit 5 s^{-1} 'lik kayma hızında her 5 saniyede 1 toplam 5 ölçüm alınmaktadır. Daha sonra kayma hızı daha da yükseltilerek 100 s^{-1} değerine çıkartılmakta bu değerde sabit kalacak şekilde karıştırılırken her 0,5 saniyede bir olacak şekilde toplam 100 ölçüm alınmaktadır. Son olarak kayma hızı bir önceki değerine getirilerek 5 ölçüm daha alınmaktadır.

	1	2	3	4
Rotation $\dot{\gamma}$, n, ϕ , γ	$\dot{\gamma}$ 1 1/s	$\dot{\gamma}$ 5 1/s	$\dot{\gamma}$ 100 1/s	$\dot{\gamma}$ 5 1/s
Rotation τ , M				

Şekil 2.13 Anton-Paar RheoPlus'ta tiksotropi ölçümü parametrelerinin girilmesi

Daha sonra akışkanın farklı intervallerde hangi saniyelerde kendini ne kadar toparladığı, kendini istenilen derecede toparlaması için gereken süre vb. bilgilerin elde edilmesi amacıyla gerekli ayarlamalar yapılır. Şekil 2.14'te verilen pencerede örnek akışkanın 5. ve 20. saniyelerdeki kendini toparlama oranlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

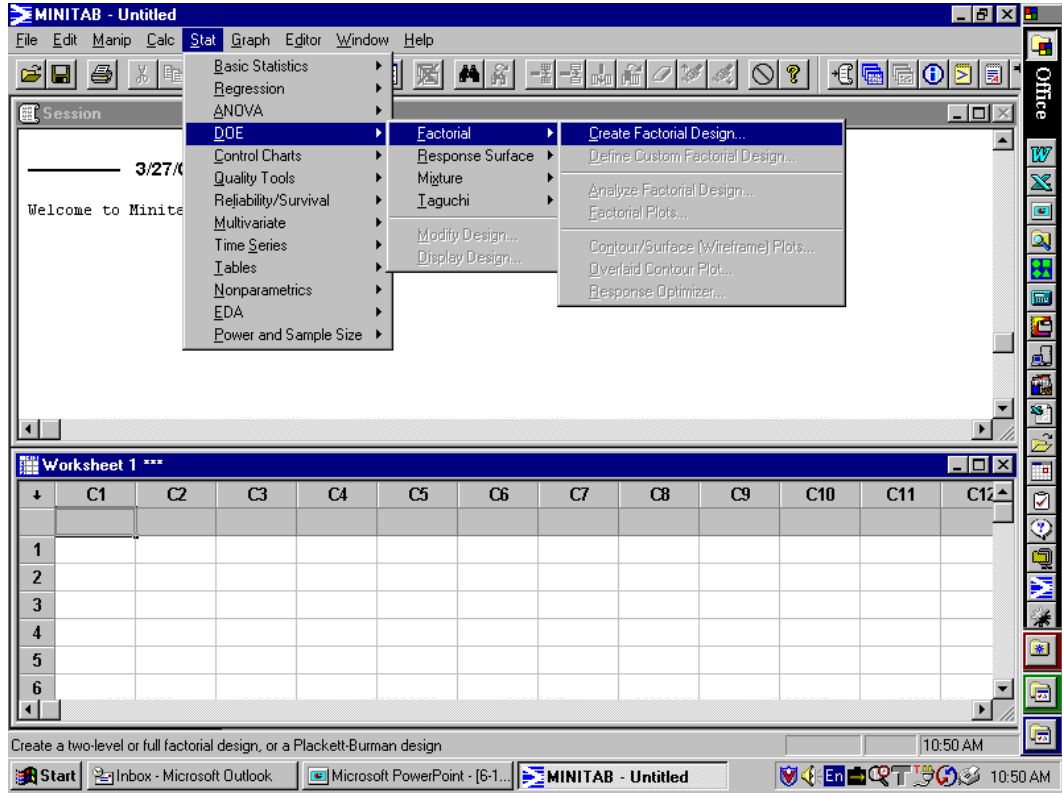
Şekil 2.14 Anton-Paar RheoPlus'ta akışkanın kendini toparlama oranının belirlenmesi

Bunun dışında farklı parametreler (kayma hızı, kayma gerilimi, viskozite vb.) için farklı ölçümlere şekil 2.8 ile verilen ana pencereden ulaşılabilir.

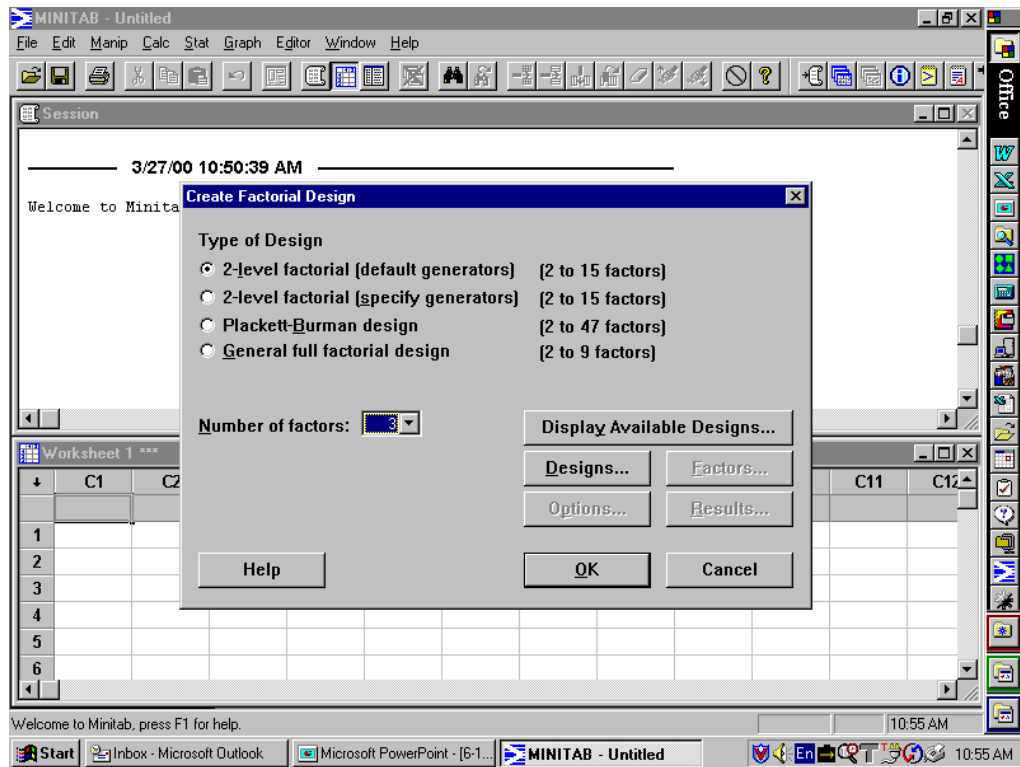
2.10 Minitab Yazılım Programı

Çalışma kapsamında materyallerin optimizasyonu gerçekleştirilirken Minitab yazılım programının deneme sürümü kullanılmıştır. Minitab yazılım programı ile izlenen adımlar ve girilen değerler ayrı pencereler halinde aşağıda gösterilmiştir.

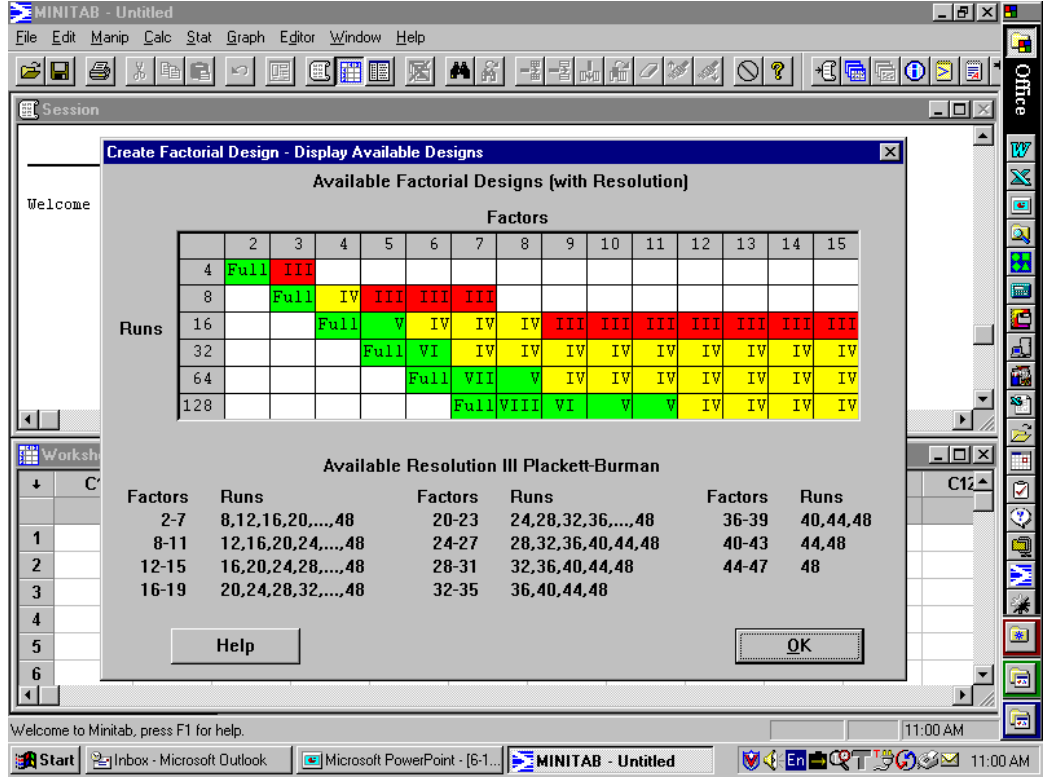
Şekil 2.15 - 2.16'da görüldüğü üzere ilk olarak deneysel tasarımın yapılması amacıyla seviye ve faktör parametreleri programa girilir. Söz konusu tez çalışmasında 2 seviyeli 2 faktöriyel tasarım seçilmiştir.



Şekil 2.15 Minitab'de faktöriyel tasarımın yaratılması

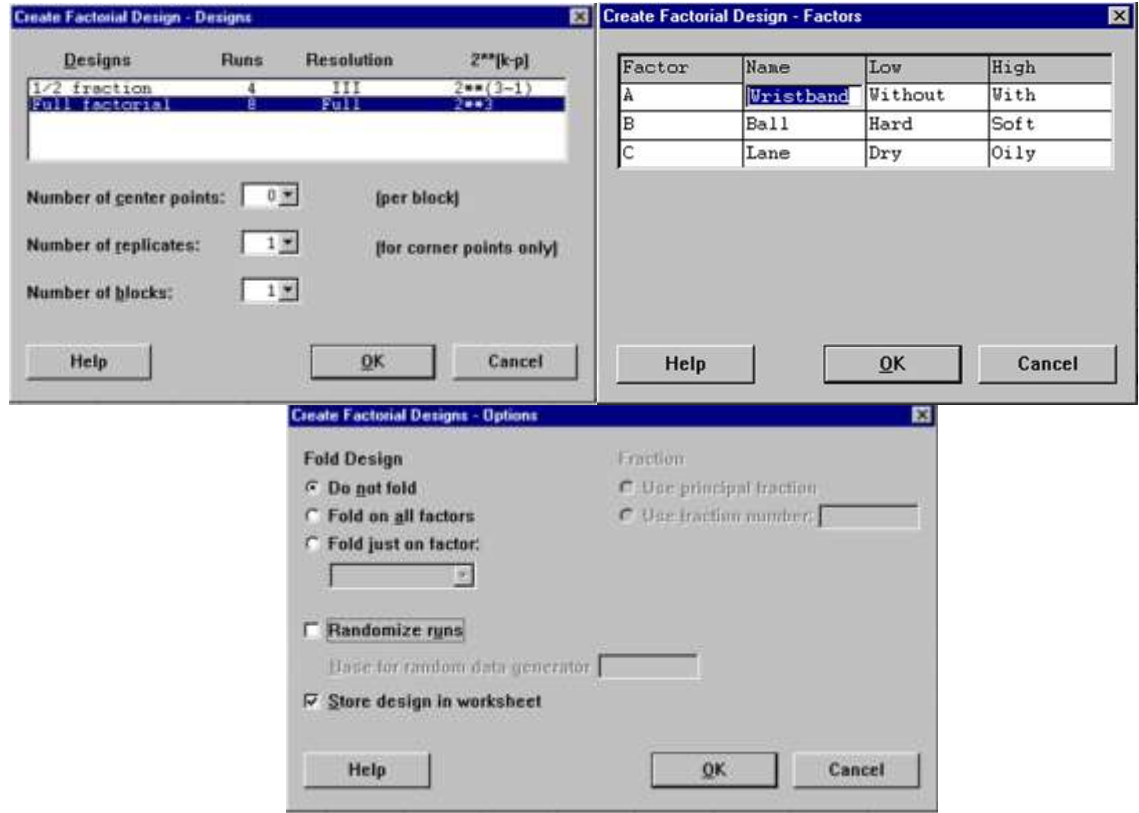


Şekil 2.16 Minitab'de seviye ve faktör parametrelerinin girilmesi



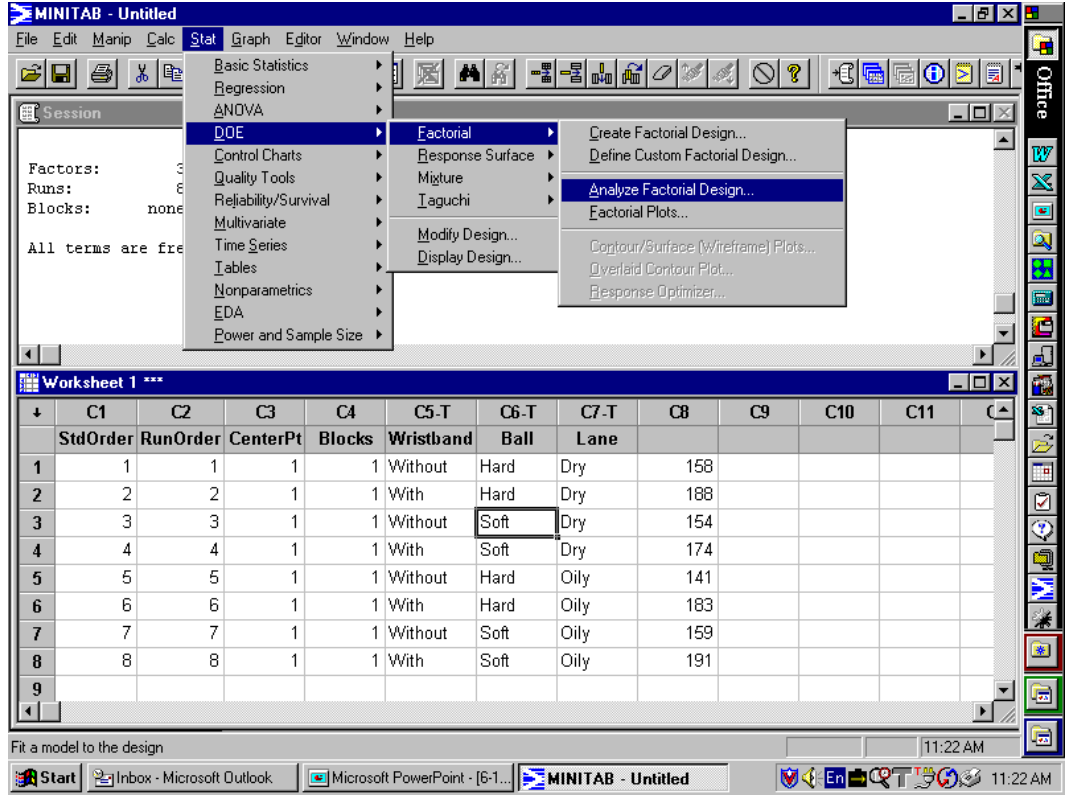
Şekil 2.17 Minitab’de deney tekrarı sayısının belirlenmesi

Girdi parametrelerinin girilmesi ardından açılan pencere (şekil 2.17), bu parametrelere göre kaç tane deney yapılması gerektiğini göstermektedir. ‘OK’ seçeneği tıklanarak ana tasarım ekranına dönülür ve burada ardı ardına açılan pencerelerde de (şekil 2.18) deneyin kaç kere tekrarlanması gerektiği tekrardan işaretlenerek, tasarımı etkileyen faktörler isimlendirilir ve bu faktörlerin en düşük ve en yüksek dereceleri tanımlanır. Şekil 2.18 ile verilen pencerede şekil 2.16’da da seçildiği üzere, 3 faktörlü bir deney örneği verilmiştir. ‘Randomize runs’ seçeneği ile tercihe göre deney tekrarlarının rastgele ya da sıralı yapılması seçilir.



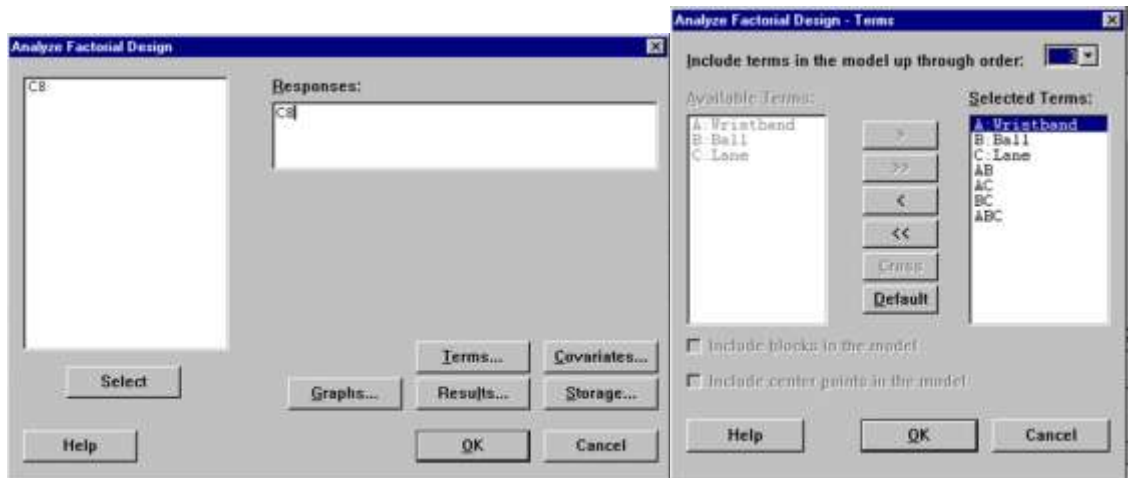
Şekil 2.18 Minitab’de faktörlerin tanımlanması ve deney sırasının belirlenmesi

Tüm parametreler ve tanımlamaların bitmesi ardından açılan pencerede artık yapılacak olan tasarımın ana hattı oluşmuştur. Şekil 2.19 ile gösterilen pencerede bulunan C8 kolonuna önceden gerçekleştirilmiş olan deneylerin sonuçları girilir. Bu aşamadan sonra deney sonuçları analiz edilmeye hazırdır.



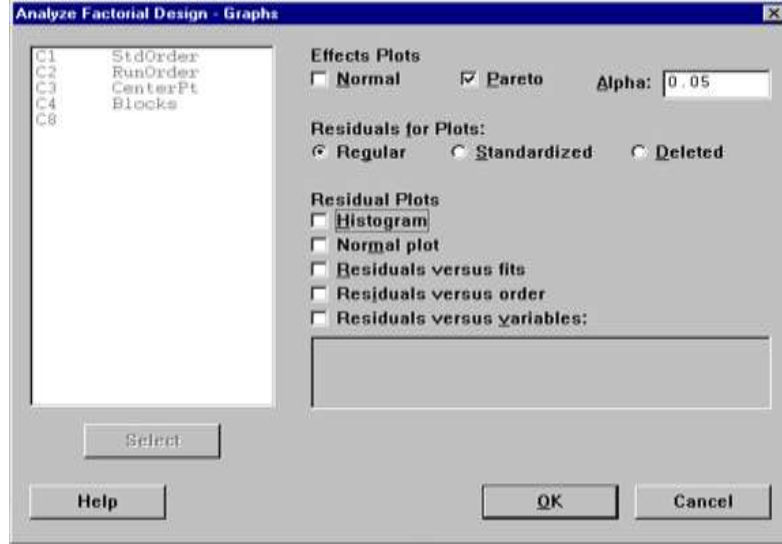
Şekil 2.19 Minitab’de deney sonuçlarının girilmesi

Faktöriyel tasarımın analiz edilmesi seçeneğini tıkladıktan sonra açılan pencerede bağımlı değişken yani veri kolonu seçilerek ‘terms’ seçeneği tıklanır. Buradan açılan pencerede faktörler seçilmiş şekilde karşımıza çıkar, bu aşamada yalnızca ‘OK’ seçeneği tıklamak yeterlidir (Şekil 2.20).

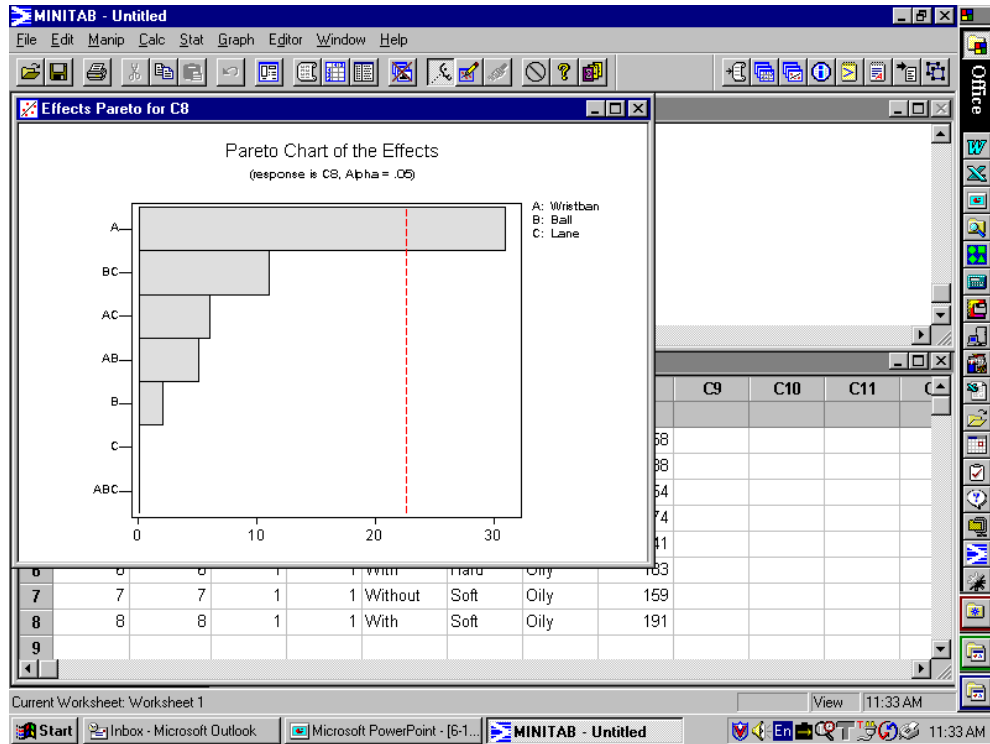


Şekil 2.20 Minitab’de faktörlerin seçilmesi

Sonrasında açılan pencerede (şekil 2.21) alpha değeri yani hassasiyet belirlenir. Buraya verilen değer ne kadar küçük olursa hassasiyet o kadar yüksek olmaktadır. Bunun yanı sıra aynı pencere üzerinden taslak (plot) seçimi ve grafik seçimi yapılır.



Şekil 2.21 Minitab’de hassasiyet, taslak ve grafik seçimlerinin yapılması



Şekil 2.22 Minitab’de pareto grafiğinin çizdirilmesi

Şekil 2.22 ile verilen pencerede seçimler doğrultusunda bir pareto grafiği elde edilir. Bu grafik hangi faktörlerin ve bu faktörlerin birbirileri arasındaki etkileşimlerin tasarıma ne kadar etki ettiğini göstermektedir. Örnek için verilen grafikte, sınır değeri geçebildiği için yalnızca A faktörünün etkin olduğu görülmektedir.

Bunun yanı sıra, Minitab programı optimizasyon için de kullanıcı etkileşimli ara yüzey sunmaktadır.

2.11 Literatür Çalışmaları

Literatürde katot, anot ve elektrolitin iyileştirilmesine yönelik birçok yöntem ve malzemeden söz edilmiştir.

Kim vd. (2005), yaptıkları çalışmada matris malzemesi olarak α -LiAlO₂, katkı maddesi olarak Al ve Li₂CO₃ parçacıkları kullanmış; matrisin mekanik direncinin yükseltildiği ve uzun süreli işlemlerde kararlılığının artırıldığı bir elektrolit üretimini amaçlamıştır. Söz konusu malzemeler ile hazırlanan elektrolit matrisi hem iyonik kondüksiyonu hem de gazın tutulmasını sağlamaktadır. Al parçacıkları, saf matris içerisine eklendiğinde, istenilenin aksine mekanik direnç düşmektedir. Ancak, Al ile güçlendirilmiş matrisin içerisine ayrıca Li₂CO₃ parçacıklarının katılmasıyla elde edilen tek bir yakıt hücresi 2000 saat boyunca çalıştırılmıştır. Yapılan SEM analizleri sonucunda ise Al parçacıklarının pürüzsüz metalik bir yüzey, LiAlO₂ parçacıklarının ise pürüzlü bir yüzeye sebep olduğu görülmüştür. Matris içerisine eklenen Al parçacıklarının çapı sadece ortalama gözenek çapına etki ederken, eklenen Al'un ağırlıkça yüzdesinin artması ise matris gözenekliliği azaltmaktadır. Sonuç olarak; 3 µm çapındaki Al parçacıklarının %30 oranında kullanımı en iyi mekanik özellikleri sağladığı söylenmiştir.

Kim vd. (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada, Co/Ce kaplı Ni tozlarının kullanıldığı, böylelikle katod (NiO) çözünürlüğünün düşürüldüğü, kararlılığı ve performansı yüksek, ticari değeri ve ömrü yüksek bir değere sahip erimiş karbonatlı yakıt hücresi

katodu üretiminden bahsedilmektedir. Söz konusu çalışma ile katotların gözeneklilik değerinde belirgin bir fark yaratılmadığı; ancak büyük ölçekli katot imalatlarının daha az zorlukla ve daha az masrafla yapılabileceği ve Co/Ce kaplı NiO katotların EKYH'nin ömrünü uzattığı sonucuna varılmıştır.

Wijayasinghe vd. (2006) tarafından yayınlanan makalede, üçlü $\text{LiFeO}_2\text{--LiCoO}_2\text{--NiO}$ ve ikili $\text{LiFeO}_2\text{--NiO}$ bileşimlerinin katodun elektrik iletkenliğine ve gözenek yapısına etkilerini incelemek ve bu anlamda optimizasyonunu sağlamak amaçlanmıştır.

Li vd. (2010) tarafından gerçekleştirilen, CN101814606 sayılı Çin patent başvurusunda, su bazlı ve nikel oksit içerikli bir katot malzemesi sentezleyerek toksik ve alevlenebilir hammadde miktarını azaltmayı amaçlamaktadır. Yöntemde karbonil nikel tozu, plastikleştirici, bağlayıcı ve diğer katkı maddeleri bilyeli değirmende karıştırılarak çamur haline getirilmiş ve şerit döküm yöntemi ile dökülmüştür. Bu şekilde üretilen katotlarda yüksek gözeneklilik gözlenmiştir.

Phuc vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen, KR1020110121970 sayılı Güney Kore patent başvurusunda; üçlü toz alaşımı içeren bir erimiş karbonat yakıt hücresi anodu sentezinden bahsedilmektedir. Bu amaçla nikel, alüminyum ve krom tozu karıştırılarak çözücü ve bağlayıcı ile birleştirilmiştir. Hazırlanan çamur şerit halinde dökülerek döküldüğü yerde sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Ryu vd. (2008) tarafından gerçekleştirilen, US2008157419 sayılı Birleşik Devletler patent başvurusunda; EKYH için içerisine elektrolit malzemesi emdirilmiş anot ve katot materyallerinin geliştirilmesinden bahsedilmiştir. Yöntemde; elektrolit malzemesinin hazırlanması için lityum karbonat ile potasyum karbonat ve sodyum karbonattan en az biri ve Rb, Cs, Cd, Ca, Sr, Ba ve Mg karbonattan en az biri harmanlanmaktadır. Daha sonra hazırlanan bu elektrolit tuz karışımı; nikel-krom tozu veya alüminyum kaplı nikel tozu veya nikel-alüminyum tozu içerikli anot malzemesine emdirilmektedir. Katot materyali ise temel olarak nikel tozu içermekte ve elektrolit karışımının emdirilmesi ile

elde edilmektedir. Bu şekilde üretilen katot materyali sinterlenmeden direkt olarak EKYH içerisinde kullanılabilir. Bu şekilde üretilen katot materyali sinterlenmeden direkt olarak EKYH içerisinde kullanılabilir.

Lee vd. (2014) tarafından gerçekleştirilen, WO2014035057 sayılı uluslararası patent başvurusunda; EKYH için poröz metal içerikli bir anot materyalinin üretimi açıklanmıştır. Söz konusu metal; nikel, krom, alüminyum, bakır veya bunların farklı alaşımlarından oluşabilmekte ve CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , PbO and Gd_2O_3 gibi farklı metal oksitlerle kaplanmaktadır. Yöntemde poröz metal veya metal alaşımına $0-40^\circ$ ’lik bir açıyla temas edecek şekilde CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , PbO and Gd_2O_3 oksitlerinden en az biri kaplanmaktadır. Çalışmanın amacı anot elektrodunun yüzey alanını genişleterek yakıt hücresinin etkinliğini arttırmaktadır.

Wee (2006) tarafından yayınlanan makalede, içerisine seryum (Ce) ilavesi yapılan Ni-Cr anotların geometrik ve kimyasal özellikleri ve EKYH içerisindeki performansları incelenmiştir. Sonuç olarak söz konusu anot elektrotlarının ıslanabilirliklerinin arttığı, buna karşılık elektrik iletkenliklerinin çok az oranda azaldığı gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonucunda ağırlıkça %3 Ce, %90 Ni ve %7 Cr içeren anodun EKYH için en uzun kullanım ömrünü verdiği görülmüştür.

Antolini vd. (2011) tarafından yayınlanan makalede, EKYH içerisindeki elektrotların kararlılığının artırılması konu edilmiştir. Bu amaçla da katot içerisinde bulunan NiO çözünümünün azaltılması gerektiği savunulmuş ve bu etkiyi sağlamak için elektrolit ya da katot içerisinde molce %3 veya daha az miktarda La_2O_3 eklenmesinin uygun olacağı belirtilmiştir. Anottaki kömür oluşumunu azaltmak ve alkali zehirlenmesinin önüne geçmek adına ise anot içerisine Ag-Ni ve Al_2O_3 tozu eklenmesi önerilmiştir.

Song vd. (2011) tarafından yayınlanan makalede, EKYH’inde bulunan katot elektrodunun performansının yükseltilmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda katot materyali gadolinyum stontiyum kobaltit (GSC) ile kaplanmıştır. GSC kaplanmamış katotun kullanıldığı hücre performansı ise 0,69V iken söz konusu yöntemle kaplanan katotun EKYH içerisinde kullanılmasıyla yapılan deneylerde, 600°C ’deki hücre

performansı 0,813V olarak ölçülmüştür. Song et al. tarafından 1 sene sonra 2012’de yayınlanan bir diğer makalede ise, katot materyalinin lantanum strontiyum kobalt ferrit (LSCF) yapısıyla kaplanması ile performansındaki artış incelenmiştir. LSCF kaplı katotun kullanıldığı EKYH’nin 650°C’deki performansı 0,837V olarak ölçülmüştür.

Nguyen vd. (2012) tarafından yayınlanan makalede, EKYH’nde kullanılan anot materyalinin kalınlığının hücre performansına etkisi araştırılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmalarının sonucunda şerit döküm ile elde edilen, Ni-Al içerikli 0,25mm kalınlıktaki anot materyalinin küçük gözeneklere sahip olmasına bağlı olarak en ideal performansı gösterdiği karar görülmüştür. Buna karşılık 0,3mm kalınlıktaki anodun düşük performans gösterdiği hatta uzun süreli kullanım sonrasında çatlamlar gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca anot karışımı içerisinde 60 mesh boyutundaki nikel tozu kullanımının ideal olduğuna kanaat getirilmiştir.

Hong vd. (2006) tarafından yayınlanan makalede, nano boyutta TiO₂ ile kaplanan nikel tozlarının kullanımıyla sentezlenen katot materyalinden ve bu katodun EKYH’nde kullanımından bahsedilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; saf nikel katot ile karşılaştırıldığında çalışma konusu yöntemle kaplanan nikel tozlarıyla üretilen katodun %50 oranında daha yavaş çözündüğü belirlenmiştir. Bu da katodun kullanıldığı EKYH’nin kullanım ömrünü uzatacaktır.

Paoletti vd. (2009) tarafından yayınlanan makalede, EKYH hücresinde kullanılmak üzere yavaş çözünen ve kararlılığı yüksek bir katot üretimi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, nikel katodun etrafı, sol jel prosesi ile hazırlanmış ince bir lityum kobaltit film ile kaplanmaktadır. Kararlılığın artırılması amacıyla da nikel içerisine ayrıca Fe₂O₃ ve MgO katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Geliştirilen bu yeni katot materyali, geleneksel katot materyali ile karşılaştırıldığında, performanslarının ve kararlılıklarının benzer olduğu, buna karşılık geliştirilen yeni katot materyalinin çözünme süresinin uzamasına bağlı olarak kullanıldığı EKYH’nin daha uzun ömürlü olacağı saptanmıştır.

Karataş vd. (2004) tarafından yayınlanan makalede, sabuntaşı tozu ve polietilen bazlı termoplastik ve diğer bazı hammaddeleri içeren ve seramik sanayisinde kullanılan malzemelerin reolojisi incelenmiştir. Çalışmada; carnuaba, balmumu ve parafin olmak üzere üç farklı vaks farklı numuneler elde etmek amacıyla kullanılmış ve elde edilen bu numuneler birbirleriyle reolojik açıdan karşılaştırılmıştır. Çift vidalı ekstrüderde hazırlanan karışımın; Robinowitsch korelasyonu kullanılarak akıcılık, sıcaklık ile viskozite değişimi, şekillendirilebilirlik gibi reolojik özellikleri analiz edilmiştir. Yapılan çalışmalar; kütlece %35 polietilen, %55 parafin ve %10 stearik asit kullanılarak hazırlanan bağlayıcının en üstün özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Amin vd. (2007) tarafından yayınlanan makalede, farklı parçacık boyutlarına sahip paslanmaz çelik tozu kullanılarak hazırlanan ve metal enjeksiyon kalıplama yöntemiyle şekillendirilen numunelerin reolojileri incelenmiştir. 16 ve 31 µm boyutlarında paslanmaz çelik, PMMA ve PEG içeren numunelerin 130°C'deki viskozite ve kayma hızı değerleri bir reometre cihazıyla ölçülmüştür. Yapılan analizler sonucunda, tüm karışımların psödoplastik davranış gösterdiği (ya da kayma incelmeleri gösterdiği) ve 31 µm boyutundaki parçacıklar ile hazırlanan numunenin en yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, psödoplastik akışkanların viskozitesinin kayma hızının artırılmasıyla beraber düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum; akışkanın hareket ettirilmesiyle beraber, akışkanda yer alan parçacık topaklaşmalarının kırılarak giderilmesine bağlanmıştır.

Salam vd. (2000) tarafından yayınlanan makalede, termoelektriksel ham şeritlerin şerit döküm yöntemiyle karakteristik özelliklerinin optimizasyonu ele alınmıştır. Çalışmada; PVB ve PMMA (bağlayıcılar) bazlı olmak üzere iki farklı çamur hazırlanmış ve özellikle çamur içerisindeki organik ve inorganik madde oranları dikkate alınarak, bu çamurdan elde edilecek ham şeridin esnekliği, çekme dayanımı, yüzey adezyon kuvveti ve gözeneklilik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çamur içerisindeki topaklaşmalar ultrasonik titreşim cihazı yardımıyla kontrol altında tutulmuştur. Sonuç olarak; bağlayıcı oranındaki yani organik madde oranındaki artışın ham şeridin çekme dayanımını iyileştirdiği, inorganik madde oranındaki artışın ham şeridin yüzey adezyon kuvvetini artırdığı, organik madde oranındaki artışın gözenekliliği düşürdüğü sonuçlarına ulaşılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, erimiş karbonat yakıt hücresinde bulunan anot ve katot malzemelerini iletkenlik, dayanıklılık, pürüzsüzlük ve gözeneklilik gibi birçok açıdan iyileştirmek amaçlanmış ve bu doğrultuda anot sentezinde nikel (Ni) tozu, katot sentezinde ise nikel oksit (NiO) tozu kullanılmıştır. Anot ve katot ham şeritlerini üretmek amacıyla karışımlar hazırlanmış ve reometre cihazı ile bu karışımların viskozite, kayma gerilimi, tiksotropi gibi akış özellikleri ölçülmüştür. Bu akış özelliklerinin, son olarak elde edilen şeritlerin fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Anot ve katot şeritlerinin çekme testi ile uzama katsayıları ölçülmüş yani esneklikleri karşılaştırılmıştır. İletkenlik testi ile her bir şeridin direnci ölçülerek buna bağlı elektrik iletkenlikleri incelenmiştir. Ayrıca ham şeritlerin sentezlenerek kurutulmasının ardından, kuru ve doymuş yoğunlukları hesaplanmış, böylelikle her bir şeridin ne kadar su emebildiği yani ne kadar gözenekli olduğu analiz edilmiştir. Ham şeridin üretimi ve üretim sonrası aşamaları aşağıdaki adımlarla yürütülmüştür.

1. Anot ham şeridinin üretimi için gerekli karışımın hazırlanması
2. Karışımın reometre cihazına yerleştirilerek akış davranışına bağlı özelliklerinin ölçülmesi ve akışkanın tipinin belirlenmesi
3. Karışımın düz bir yüzeye dökülerek doktor blade bıçağı ile şerit halinde çekilmesi ve kurutulması
4. Kuruyan şeritlerin karakterizasyon testlerinin yapılması
5. Katot ham şeridinin üretimi için gerekli karışımın hazırlanması
6. Karışımın reometre cihazına yerleştirilerek akış davranışına bağlı özelliklerinin ölçülmesi ve akışkanın tipinin belirlenmesi
7. Karışımın düz bir yüzeye dökülerek doktor blade bıçağı ile şerit halinde çekilmesi ve kurutulması
8. Kuruyan şeritlerin karakterizasyon testlerinin yapılması

3.1 Anot Ham Şerit Karışımlarının Hazırlanması

Anot malzemesini oluşturacak olan karışımın hazırlanması temel olarak iki kısma ayrılabilir. İlk kısımda nikel tozu ve çözücü (alkol) bir beher içerisine yerleştirilmekte ve 40°C'lik su banyosunda iken mekanik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca karıştırılmaktadır. İkinci kısımda ise, homojen bir kıvama gelmiş olan bu karışıma plastikleştirici, bağlayıcı ve seyreltici malzemeler eklenmekte ve aynı koşullarda 3 saat daha karıştırmaya devam edilmektedir. Yapılan bu çalışmada 2,2-3 µm parçacık boyutundaki Merck marka saf nikel tozu kullanılmıştır. Çözücü olarak bütanol ve etil hegzanol ağırlıkça 1:1 oranlarda birleştirilerek kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak kullanılan polietilen glikol (PEG) ve bağlayıcı olarak kullanılan toz halinde polivinilbütiral (PVB) ağırlıkça 1:1 oranında eklenmiştir. Kullanılan seyreltici ise gliseroldür. Bu malzemelerin seçiminde literatür çalışmalarından yararlanılmış ve malzemelerin kullanım oranlarının maksimum ve minimum değerlerine de yine literatür çalışmaları incelenerek karar verilmiştir (Li vd. 2002).

Yapılan çalışmada toplam karışımın ağırlığı 100 gram olacak şekilde oranlar ayarlanmıştır. Tüm malzemelerin karışıma ve ham şeride yaptığı etkileri gözlemlemek için farklı oranlarda 7 farklı karışım hazırlanmıştır. Karışımların oluşturulmasında kullanılan bütün malzemeler ve oranları çizelge 3.1 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1 Anot sentezinde kullanılan malzemeler ve karışımlar içerisindeki oranları

%Malzeme Oranı	Nikel tozu	Çözücü (bütanol+ etilhegzanol)	Plastikleştirici (PEG)	Bağlayıcı (PVB)	Seyreltici (gliserol)
1. karışım	20	74	2	2	2
2. karışım	50	44	2	2	2
3. karışım	20	68	5	5	2
4. karışım	50	38	5	5	2
5. karışım	56	35	3,5	3,5	2
6. karışım	35	56	3,5	3,5	2
7. karışım	35	53	5	5	2

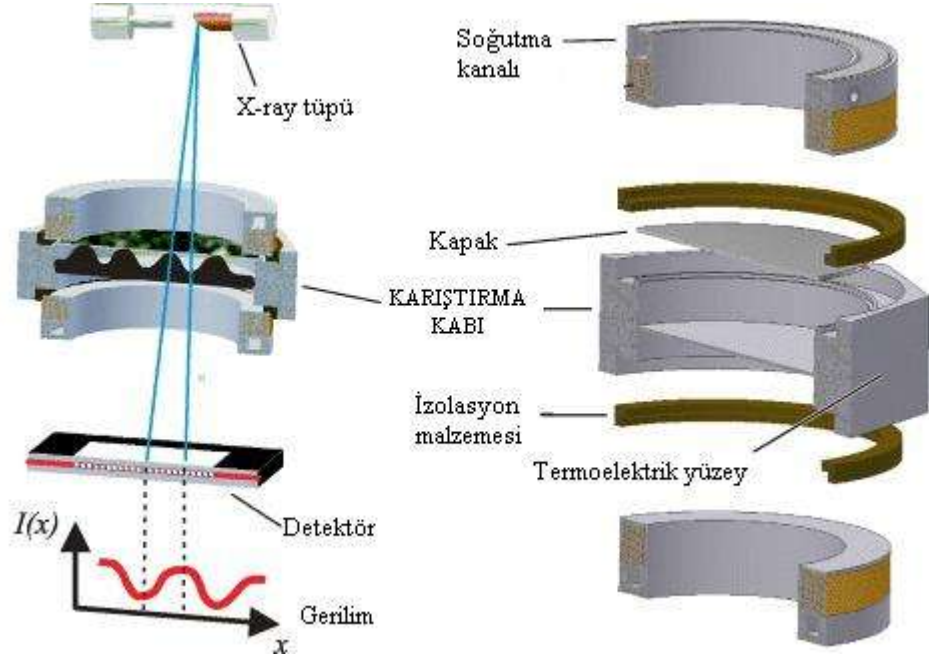
3.2 Anot Malzeme Karışımlarının Akış Davranışlarına Bağlı Özelliklerinin Ölçülmesi

Farklı oranlarda hazırlanarak toplamda 4 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılan karışımların soğumadan önce zamanla değişen viskoziteleri, tiksotropilerive kayma hızına göre değişen kayma gerilimleri gibi reolojik özellikleri Anton-PaarRheoLab QC marka reometre cihazı ile incelenmiştir. Bu aşamada, Anton-Paar RheoPlus yazılımı kullanılarak karışıma ilişkin farklı grafikler çizdirilmiştir. Söz konusu ölçümler ve grafikler 30°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Anton-Paar marka reometre cihazının genel görünüşünü gösteren bir fotoğraf şekil 3.1 ile verilmiştir.



Şekil 3.1 Karışımlara ait reolojik özelliklerin ölçümünde kullanılan Anton-Paar RheoLab QC marka reometre cihazı

Ölçüm sırasında cihaza ait bir ölçüm kabı ve ölçümleri yapılacak olan karışımın fiziksel özelliklerine uygun olarak seçilen bir karıştırıcı uç kullanılmıştır. Ölçüm kabı olarak sıcaklık kontrolü sağlayan Pt100 tipi karışım kabı, karıştırıcı uç olarak ise küçük boyutta partiküller içeren viskoz malzemeler için uygun olan CC17 seçilmiştir. Karışımın yerleştirildiği Pt100 kabı ve bu kap ile kullanılabilen farklı karıştırıcı uçlar şekil 3.2 - 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.2 Reometre cihazına yerleştirilen karıştırma kabının detaylı kesit görünüşü



Şekil 3.3 Anton-Paar RheoLab QC cihazı ile birlikte kullanılan ve karıştırma kabının içerisine girerek dönme hareketi gerçekleştiren karıştırıcı uçlar

Söz konusu cihaz bilgisayara bağlı olup, karışımın yavaş bir şekilde cihaz tarafından karıştırılmasıyla beraber reolojik özelliklerinde gerçekleşen değişimler eş zamanlı olarak yazılım tarafından grafiğe geçirilmektedir. Bu şekilde her bir karışımın, zamana karşı viskozite grafiği, kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği çizdirilmiş, elde edilen sonuçlara göre akışkan cinsi ve akışkanın uyduğu ampirik denklemler tespit edilmiştir. Şekil 2.4 ile verilen akışkan tiplerine göre kayma hızına karşı kayma gerilimi

davranışlarına ve RheoPlus ile çizdirilen karışımlara ait grafiklere bakılarak akışkanların cinsleri tespit edilmiştir. Bu tespitin yapılmasında ayrıca yazılım tarafından sağlanan ve yine kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiğine bağlı olarak çıkarılan Herschley-Bulkley denklemi ve bu denkleme ait n katsayısı da dikkate alınmıştır.

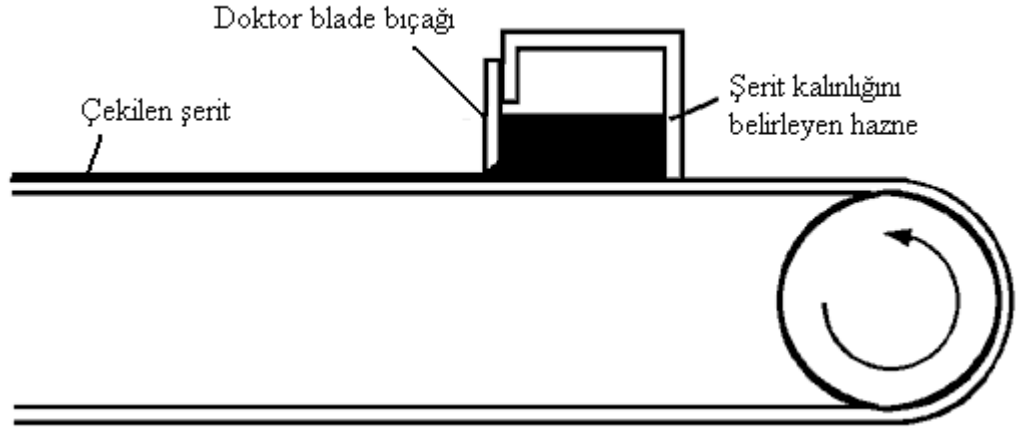
Newtonian olmayan akışkanlar için kullanılan Herschel–Bulkley eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$\tau - \tau_y = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

Buradaki n indeksi akışkanın cinsi konusunda bizi bilgilendirmektedir (Karataş vd. 2004). $n > 1$ olması durumunda akışkanın dilatant, $n < 1$ olması durumunda psödoplastik davranış gösterdiği bilinmektedir. Dilatant akışkanlar kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiğinde aşağıya doğru bir bombe verirken, psödoplastikler ise yukarıya doğru bombeli bir eğri vermektedir. Çalışma kapsamında, anot malzemesi üretmek üzere hazırlanan 7 karışıma ait sabit sıcaklıktaki (30°C) n değerleri ve bu karışımların hangi akışkan cinsine girdiğini gösteren bir tablo bölüm 4.1.2’de çizelge 4.2 ile verilmiştir.

3.3 Anot Malzeme Karışımlarının Şerit Halinde Çekilmesi ve Ham Şeritlerin Üretilmesi

RheoLab cihazında reolojik ölçümleri yapılan karışımlar daha sonra düz bir yüzeye dökülürken bir yandan da yükseklik ve kalınlık ayarı önceden yapılmış doktor blade bıçağı kullanılarak düzgün bir şekilde şerit haline getirilmektedir. Bu yöntem tape casting olarak bilinmektedir. Söz konusu yöntem şekil 3.4 ile de gösterilmiştir. Döküm sırasında doktor blade şeritlerin et kalınlığı 1,2 mm, şerit kalınlığı ise 7 cm olacak şekilde ayarlanmaktadır. Şerit döküm yapılırken, elde edilecek ham şeridin kalitesi açısından döküm yapılan yüzeyin düzgün ve kuru olması önem taşımaktadır.

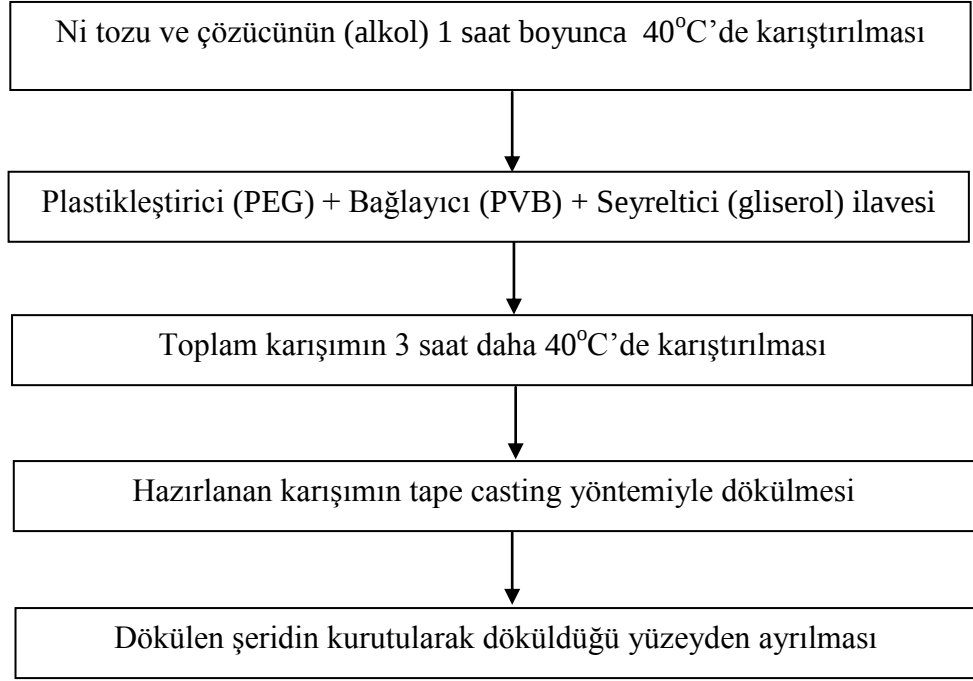


Şekil 3.4 Doktor blade bıçağı ile şerit dökümü

Dökülen şeritler kurumaya bırakılmakta ve kurutma esnasında dış ortamla temasının olabildiğince az olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü şeridin tozlanması ve yabancı maddelere maruz kalması gibi durumlar, anot olarak kullanılacak bu malzemenin veriminin düşmesine sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı kurutma işlemi tercihen etüvde gerçekleştirilmektedir.

Kurutma işleminden sonra şeridin döküldüğü yüzeyden ayrılmasında sorunlar yaşanmıştır. Özellikle viskozitesi çok düşük olan karışımlar yayılmaya eğilimli olduklarından dolayı bu karışımlardan dökülen şeritler et kalınlığında incelme göstermişlerdir. Bunun tam tersine viskozitesi yüksek olan karışımlar ise neredeyse hamur kıvamında olduklarından dolayı doktor blade ile çekimlerinde zorluklara neden olmuşlardır.

Anot ham şeritlerin eldesinde gerçekleştirilen tüm işlemler şekil 3.5 ile bir akış şeması halinde verilmiştir.



Şekil 3.5 Şerit döküm (tape casting) yöntemiyle anot ham şerit sentezi

3.4 Anot Ham Şeritlerin Karakterizasyon Testlerinin Gerçekleştirilmesi

Dökülerek kurutulan ham şeritler ilk olarak elde incelenmekte, genel olarak kırılma, çatlama gibi eğilimlerine bakılmaktadır. Bu aşamada çekme ve gözeneklilik testlerinden çıkacak karşılaştırmalı sonuçlar yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir. Nikel miktarının fazla oluşu şeridin kırılabilirliğini artırırken, plastikleştirici ve bağlayıcı malzemeler şeridin daha esnek olmasını sağlamaktadır.

Ham şeridin dayanım, gözeneklilik ve döküldüğü yüzeyden ayrılabilirlik gibi fiziksel özelliklerinin malzemenin X ve Y oranlarına bağlı olduğu bilinmektedir. X ve Y değişkenleri aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Salam vd. 2000).

$$X = \frac{\text{karışımındaki inorganik madde oranı}}{\text{karışımındaki inorganik ve organik madde oranlarının toplamı}} \cdot 100$$

(3.2)

$$Y = \frac{\text{karışımındaki bağlayıcı miktarı}}{\text{karışımındaki plastikleştirici miktarı}} \quad (3.3)$$

X değerinin büyük olması elde edilen şeridin çekme dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Çünkü inorganik maddenin karışım içerisinde gereğinden fazla olması durumunda şeritte çatlamlar ve kırılmalar meydana gelmektedir. Y oranı için en uygun değer ise 1 olduğu, yani plastikleştirici ve bağlayıcı miktarının 1:1 oranında alınmasının avantaj sağladığı literatürde açıklanmıştır (Li vd. 2002).

Şeritlerin ilk olarak elektrik iletkenlikleri incelenmiştir. Bu amaçla Megger MIT520 5kV megaohmmetre cihazı kullanılmıştır. Söz konusu cihaz şekil 3.6 ile aşağıda gösterilmiştir. Her bir şerit ayrı ayrı söz konusu cihaza yerleştirilmiş ve ekrandan görünen direnç değerleri okunmuştur. Ölçülen direnç değerinin düşük olması, elektrik iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6 Şeritlerin elektrik dirençlerinin ölçümünde kullanılan megaohmmetre

Bir sonraki aşamada ham şeritlerin kopma mukavemetlerini incelenmek üzere çekme testi uygulanmaktadır. Çekme testi, Universal marka çekme testi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu cihaz şekil 3.7 ile aşağıda verilmiştir. Şeritlerin kopma mukavemetleri birbiriyle karşılaştırılacağından dolayı, her bir şerit aynı kalınlık

ve uzunlukta kesildikten sonra cihaza yerleştirilmiştir. Cihaz bu tür testler için ortalama hız olarak kabul edilen 3mm/dk çekme hızına ayarlanmış ve birer uçlarından cihazın kollarına tutturulan şeritler kopana dek bu hızla gerilme işlemine tabi tutulmuştur. Kopmanın gerçekleşmesinin ardından cihazın yazılımı vasıtasıyla şeritlerin kopma mukavemetleri ve kopma uzamaları okunmuş ve birbiriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.7 Şeritlerin kopma mukavemetlerinin ölçümünde kullanılan çekme testi cihazı

Bunun yanı sıra anot şeritlerin gözeneklilik ölçümü de yapılmıştır. Bu doğrultuda ham şeritlerin yığın yoğunlukları ilgili formüller yardımıyla hesaplanmıştır (Salam, Matthews ve Robertson 2000).

Yığın yoğunluğu hesabı,

$$\rho_{\text{yığın}} = \frac{W_1 \cdot \rho_{\text{su}}}{W_3 - W_2} \quad (3.4)$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

Yığın yoğunlukları arasındaki fark, şeritlerin açık gözeneklerinin miktarıyla orantılı olduğundan dolayı, hangi şeridin ne kadar gözenekli olduğu hakkında karşılaştırma yapılmasını sağlamaktadır.

3.5 Katot Ham Şerit Karışımlarının Hazırlanması

Katot malzemesini oluşturacak olan karışımın hazırlanması temel olarak iki kısma ayrılabilir. İlk kısımda nikel oksit tozu ve çözücü (alkol) bir beher içerisine yerleştirilmekte ve 40°C'lik su banyosunda iken mekanik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca karıştırılmaktadır. İkinci kısımda ise, homojen bir kıvama gelmiş olan bu karışıma plastikleştirici, bağlayıcı ve seyreltici malzemeler eklenmekte ve aynı koşullarda 3 saat daha karıştırmaya devam edilmektedir. Yapılan bu çalışmada 12-18 µm parçacık boyutundaki Merck marka saf nikel oksit tozu kullanılmıştır.

Anot sentezindekine benzer olarak, çözücü olarak bütanol ve etil hegzanol ağırlıkça 1:1 oranlarda birleştirilerek kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak kullanılan polietilen glikol (PEG) ve bağlayıcı olarak kullanılan toz halinde polivinilbütiral (PVB) ağırlıkça 1:1 oranında eklenmiştir. Kullanılan seyreltici ise gliseroldür. Bu malzemelerin seçiminde literatürden yararlanılmış ve malzemelerin kullanım oranlarının maksimum ve minimum değerlerine yine literatür çalışmaları incelenerek karar verilmiştir (Salam vd. 2000, Li vd. 2002, Kosec vd. 2002).

Yapılan çalışmada toplam karışımın ağırlığı 100 gram olacak şekilde oranlar ayarlanmıştır. Tüm malzemelerin karışıma ve ham şeride yaptığı etkileri gözlemlemek için farklı oranlarda 9 farklı karışım hazırlanmıştır. Karışımların oluşturulmasında kullanılan bütün malzemeler ve oranları çizelge 3.2 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.2 Katot sentezinde kullanılan malzemeler ve karışımlar içerisindeki oranları

%Malzeme Oranı	Nikel tozu	Çözücü (bütanol+ etilhegzanol)	Plastikleştirici (PEG)	Bağlayıcı (PVB)	Seyreltici (gliserol)
1. karışım	25	67	3	3	2
2. karışım	35	57	3	3	2
3. karışım	25	59	7	7	2
4. karışım	35	49	7	7	2
5. karışım	37	55	3	3	2
6. karışım	23	69	3	3	2
7. karışım	30	52.4	7,8	7,8	2
8.karışım	30	63.6	2,2	2,2	2
9.karışım	30	62	3	3	2

3.6 Katot Malzeme Karışımlarının Akış Davranışlarına Bağlı Özelliklerinin Ölçülmesi

Farklı oranlarda hazırlanarak toplamda 4 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılan karışımların soğumadan önce zamanla değişen viskoziteleri, tiksotropileri ve kayma hızına göre değişen kayma gerilimleri gibi reolojik özellikleri Anton-Paar RheoLab QC marka reometre cihazı ile incelenmiş ve Anton-Paar RheoPlus yazılımı kullanılarak karışıma ilişkin farklı grafikler çizdirilmiştir. Söz konusu ölçümler ve grafikler 30, 35 ve 40°C sabit sıcaklıklarda ya da giderek artan/azalan sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm sırasında cihaza ait bir ölçüm kabı ve ölçümleri yapılacak olan karışımın fiziksel özelliklerine uygun olarak seçilen bir karıştırıcı uç kullanılmıştır. Ölçüm kabı olarak sıcaklık kontrolü sağlayan Pt100 tipi karışım kabı, karıştırıcı uç olarak ise küçük boyutta partiküller içeren viskoz malzemeler için uygun olan CC17 seçilmiştir.

Söz konusu cihaz bilgisayara bağlı olup, karışımın yavaş bir şekilde cihaz tarafından karıştırılmasıyla beraber reolojik özelliklerinde gerçekleşen değişimler eş zamanlı olarak yazılım tarafından grafiğe geçirilmektedir. Bu şekilde her bir karışımın;

- sabit sıcaklıklarda (30, 35, 40°C) zamana karşı viskozite,
- sabit sıcaklıklarda (30, 35, 40°C) kayma hızına karşı kayma gerilimi,
- sabit sıcaklıklarda (30, 35, 40°C) kayma hızına karşı viskozite,
- sabit sıcaklıkta (35°C) tiksotropi,
- artan sıcaklıkta (35°C'den 40°C'ye) zamana karşı viskozite grafikleri çizdirilmiş

ve elde edilen sonuçlara göre akışkan cinsi ve akışkanın uyduğu ampirik denklemler tespit edilmiştir.

Şekil 3.4 ile verilen akışkan tiplerine göre kayma hızına karşı kayma gerilimi davranışları ve RheoPlus ile çizdirilen karışımlara ait grafikler karşılaştırılmış; ayrıca bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi bu grafiklere bağlı Herschley-Bulkley denklemlerine ait n değerlerine bakılarak hazırlanan 9 farklı karışımın akış cinsleri belirlenmiştir. Çalışma kapsamında, katot malzemesi üretmek üzere hazırlanan 9 karışıma ait sabit sıcaklıklardaki (30, 35 ve 40°C) n değerleri ve bu karışımların hangi akışkan cinsine girdiğini gösteren bir tablo bölüm 4.3'te çizelge 4.11 ve çizelge 4.12 ile verilmiştir.

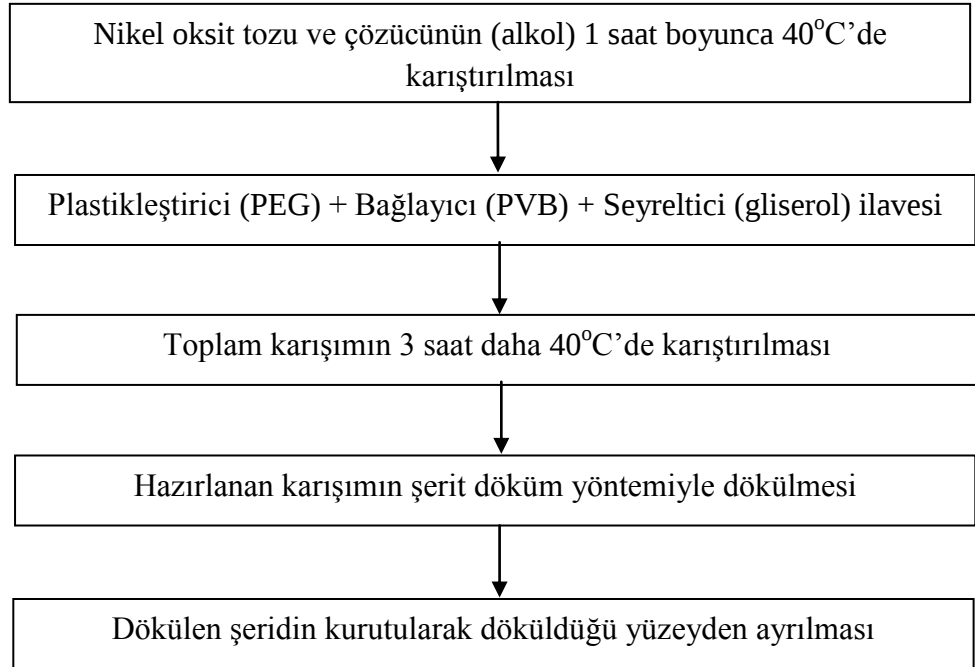
3.7 Katot Malzeme Karışımlarının Şerit Halinde Çekilmesi ve Ham Şeritlerin Üretilmesi

Katot malzeme karışımlarının da şerit dökümleri, anot malzemelerinkine benzer olarak doktor blade kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doktor blade, şeritlerin et kalınlığı 1,2 mm, şerit kalınlığı ise 7 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Dökülen şeritler kurumaya bırakılmakta ve kurutma esnasında dış ortamla temasının olabildiğince az olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü şeridin tozlanması ve yabancı maddelere maruz kalması gibi durumlar, anot olarak kullanılacak bu malzemenin veriminin düşmesine sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı kurutma işlemi tercihen etüvde ya da tepsi tipi kurutucuda gerçekleştirilmektedir. Kurutma işleminden

sonra şeridin döküldüğü yüzeyden ayrılmasında sorunlar yaşanmıştır. Özellikle viskozitesi çok düşük olan karışımlar yayılmaya eğilimli olduklarından dolayı bu karışımlardan dökülen şeritler et kalınlığında incelme göstermişlerdir. Bunun tam tersine viskozitesi yüksek olan karışımlar ise neredeyse hamur kıvamında olduklarından dolayı doktor blade ile çekimlerinde zorluklara neden olmuşlardır.

Katot ham şeritlerin eldesinde gerçekleştirilen tüm işlemler şekil 3.8 ile bir akış şeması halinde verilmiştir.



Şekil 3.8 Şerit döküm (tape casting) yöntemiyle katot ham şerit sentezi

3.8 Katot Ham Şeritlerin Karakterizasyon Testlerinin Gerçekleştirilmesi

Şerit döküm ile elde edilen ham şeritlerin genel olarak kırılma ve çatlama gibi eğilimlerine bakılmaktadır. Bu aşamada çekme ve gözeneklilik testlerinden çıkacak karşılaştırmalı sonuçlar yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir. Nikel oksit miktarının fazla oluşu şeridin kırılmasını artırırken, plastikleştirici ve bağlayıcı malzemeler şeridin daha esnek olmasını sağlamaktadır.

Ham şeridin dayanım, gözeneklilik ve döküldüğü yüzeyden ayrılabilirlik gibi fiziksel özelliklerinin malzemenin X ve Y oranlarına bağlı olduğu literatürde bilinmektedir (Salam vd. 2000). X ve Y değişkenleri bölüm 3.4'te tanımlanmıştır.

Katot şeritlerin elektrik iletkenliği ve kopma mukavemetleri, bölüm 3.4'te açıklandığı üzere, anot şeritlere uygulanan aynı tekniklerle ve cihazlarla ölçülmüştür. Çekme testi, 50 mm/dk'lık çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanı sıra katot şeritlerin gözeneklilik ölçümü de yapılmıştır. Bu doğrultuda ham şeritlerin ayrı ayrı yığın yoğunlukları ilgili formül yardımıyla hesaplanmıştır (Salam, Matthews ve Robertson 2000).

Yığın yoğunluğu anot şeritlerdeki ölçüme benzer olarak eşitlik 3.4 ile hesaplanmaktadır.

Görünen ve yığın yoğunlukları arasındaki değişimler, şeritlerin gözeneklilik değerleriyle orantılı olduğundan dolayı, hangi şeridin ne kadar gözenekli olduğu hakkında karşılaştırma yapılmasını sağlamaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

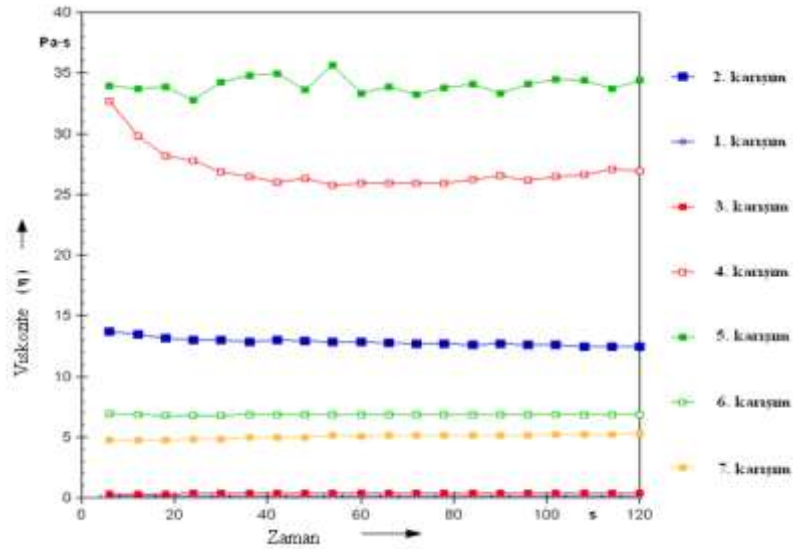
Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri için sentezlenen anot ve katot malzemelerine hem çamur halinde ve hem de ham şerit halindeyken birçok karakterizasyon testi uygulanmıştır. Uygulanan bu testler ile farklı formülasyonlarda hazırlanan bu malzemeler arasında gözeneklilik, iletkenlik, dayanıklılık, elastikiyet gibi fiziksel özellikler açısından karşılaştırma yapma imkanı bulunmuştur.

4.1 Anot Malzemesine Ait Karışımlar Üzerinde Yapılan Analizler

Anot malzemesinin sentezi ve optimum formülasyonun bulunması amacıyla 7 farklı karışım hazırlanmış ve bu karışımlar henüz çamur halindeyken Anton-PaarRheoLab reometre cihazı ile akış özelliklerine dair analizlere tabi tutulmuştur.

4.1.1 Anot malzemelerinin zamana karşı viskozite değişimleri

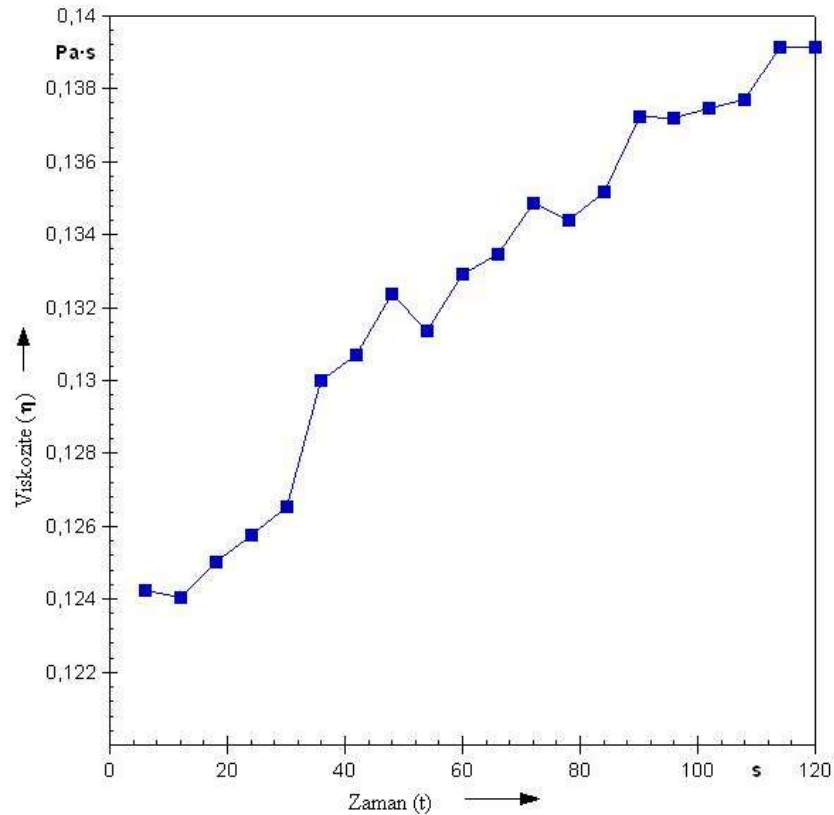
Hazırlanan tüm anot karışımlarının sabit sıcaklıktaki (30°C) zamana karşı viskozite grafikleri çizdirilmiş ve aşağıda şekil 4.1 ile tek bir grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Anot malzemelerine ait karışımların 30°C'deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

Şekil 4.1 ile verilen zamana karşı viskozite grafiğinden görüldüğü üzere; 4 ve 5 numaralı karışımlar haricindeki tüm karışımlar 120 saniye içerisinde neredeyse sabit viskozite değerleri vermiştir. 4 ve 5 numaralı karışımlara ait eğrilerin bu kadar inişli çıkışlı olmasının sebebi katı madde oranlarının yüksek olmasına bağlı olarak cihazın ölçüm sırasında gerçekleştirdiği karıştırma hareketinde yaşanan zorluk olarak görülmüştür.

Söz konusu grafik genel olarak incelendiğinde, anot malzemesini sentezlemek üzere hazırlanan karışımların viskozitelerinde kısa süreler içerisinde çok büyük değişimler olmadığı görülmüştür. Ancak söz konusu malzeme zamanla sertleşen, aynı zamanda da karıştırıldıkça yumuşayan bir malzeme olduğundan dolayı, analiz sırasında viskozitesinde küçük de olsa değişimler beklenmektedir. Bu değişimlerin açıkça görülebilmesi amacıyla her bir karışımın ayrı ayrı zamana karşı viskozite grafikleri çizdirilmiştir. 1 numaralı karışıma ait zamana karşı viskozite grafiği şekil 4.2 ile sunulmuştur. Diğer karışımlara ait benzer grafikler ise EK 1 ile verilmiştir.



Şekil 4.2 1 numaralı anot karışımına ait 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği

Çizdirilen bu grafikler ile karışım içerisindeki nikel oranlarının zamanla sertleşme ve karıştırma etkisiyle yumuşama özelliklerine de etki ettiği görülmüştür. 1, 3, 6 ve 7 numaralı karışımların analiz sırasında viskozitelerinin arttığı gözlenmiştir. Bu karışımların ortak özelliği nikel oranlarının nispeten düşük olmasıdır. 2, 4 ve 5 numaralı karışımların ise söz konusu analiz sırasında viskozitelerinde düşüş görülmüştür. Bu karışımların ortak özelliği ise nikel oranlarının yüksek olmasıdır. Buradan yola çıkarak, yüksek nikel oranı ile hazırlanan karışımların, düşük nikel oranı ile hazırlananlara göre karıştırma etkisine karşı daha hassas olduğu söylenebilir.

Ayrıca karışımlara ait viskozitelerin; nikel, plastikleştirici ve bağlayıcı oranlarıyla ilişkisini görebilmek amacıyla karışım oranları ve 30°C'deki ortalama viskoziteleri çizelge 4.1 ile verilmiştir. Karışıma ait ortalama viskoziteler RheoPlus yazılımı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Anot karışımlarının formülasyonları ve 30°C'deki ortalama viskoziteleri

	% Nikel tozu	% PVB + PEG	Ortalama Viskozite (Pa.s)
1. karışım	20	4	0,132
2. karışım	50	4	12,840
3. karışım	20	10	0,364
4. karışım	50	10	26,980
5. karışım	56	7	34,001
6. karışım	35	7	6,604
7. karışım	35	10	5,037

Çizelge 4.1 incelendiğinde, Ni miktarındaki artışın viskoziteyi de arttırdığı görülmektedir. Plastikleştirici ve bağlayıcı malzemelerdeki artış da viskoziteyi yükseltse de bu oran, nikel tozunun etkisiyle karşılaştırıldığında çok da belirgin değildir.

Nikel miktarının viskoziteyi nasıl değiştirdiği, 1 ve 2 numaralı karışımları karşılaştırarak açıkça görülebilmektedir.

1. karışım	20	4	0,132
2. karışım	50	4	12,840

Nikel oranındaki %30'luk bir artış, viskoziteyi neredeyse 100 katına çıkarmıştır. Bu durum tamamen karışım içerisindeki katı madde oranının artışıyla ilgilidir.

Plastikleştirici ve bağlayıcı miktarının viskoziteye etkisini görmek için 1 ve 3 numaralı karışımlar örnek olarak verilebilir.

1. karışım	20	4	0,132
3. karışım	20	10	0,364

PEG ve PVB toplam oranındaki %6'lık artış sonucu viskozite ancak 3 katına çıkabilmiştir.

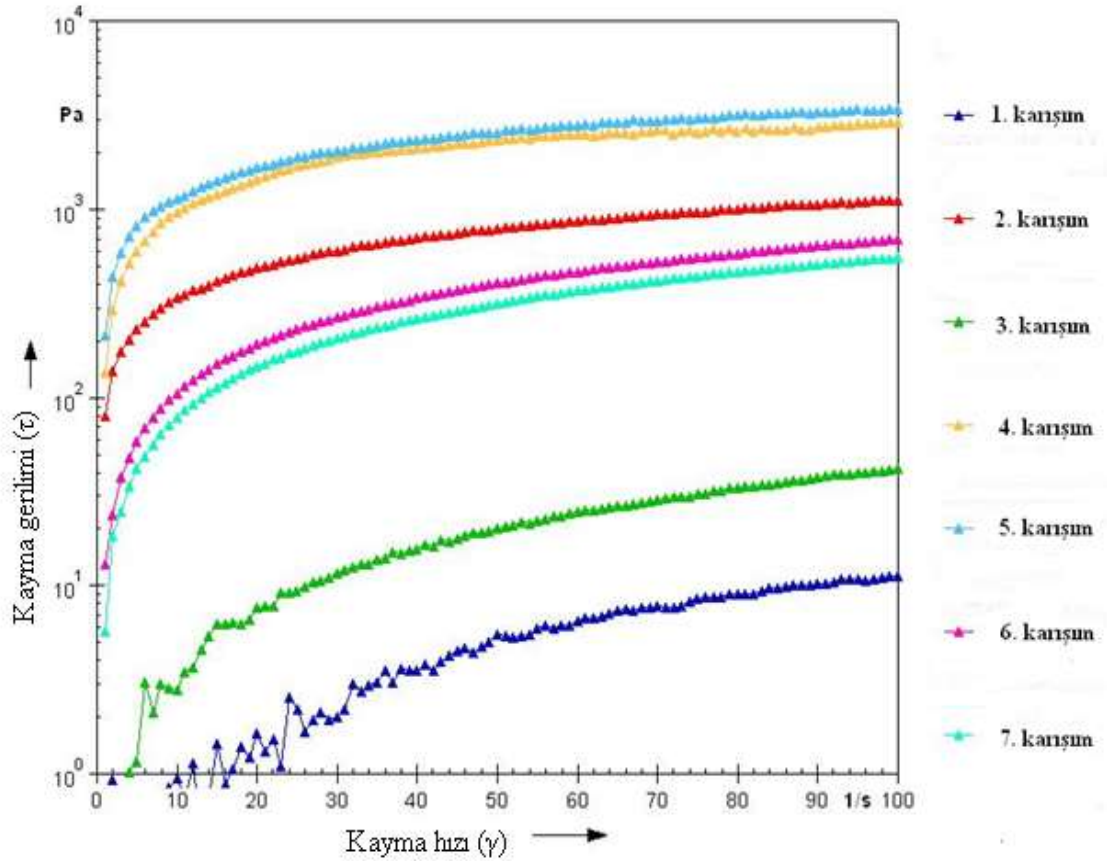
Nikel ve (PEG+PVB) malzemelerinin viskozite üzerindeki etkilerini birbiriyle karşılaştırmak amacıyla 4 ve 5 numaralı karışımlar dikkate alınmıştır.

4. karışım	50	10	26,980
5. karışım	56	7	34,001

5 numaralı karışımındaki nikelin çok küçük bir oranla 4 numaralı karışımındaki nikelden fazla olması bile viskozitede büyük bir yükselmeye sebep vermiştir. Üstelik 5. karışımındaki plastikleştirici miktarının daha az olması bile bu artışın önüne geçememiştir.

4.1.2 Anot malzemelerinin kayma hızına karşı kayma gerilimi değişimleri ve akış davranışları

Hazırlanan tüm karışımların kayma hızına karşı kayma gerilimi grafikleri çizdirilmiş ve aşağıda şekil 4.3 ile tek bir grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Anot malzemelerine ait karışımların 30°C'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği

Şekil 4.3 ile verilen kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiğinden görüldüğü üzere; 1 ve 3 numaralı karışımların kayma gerilimleri diğer karışımlarınkine oranla daha düşüktür. Bunun sebebi bu karışımlardaki nikel oranlarının düşük olmasıdır. Viskozitesi düşük olan akışkanların kayma gerilimi de doğru orantılı olarak düşmektedir. Kayma gerilmesi daha çok katıya yakın malzemelere has bir özellik olmasından dolayı, malzeme sıvıya yaklaştıkça kayma gerilimi de bu doğrultuda sifıra yaklaşmaktadır.

Ayrıca, şekil 3.4 ile verilen akışkan tipine göre kayma hızı – kayma gerilimi grafiği baz alınarak şekil 4.3 ile çizdirilen eğriler analiz edildiğinde, tüm karışımların psödoplastik özellikteki akışkanlar olduğu görülmektedir. Bir diğer deyişle bu akışkanlar kayma incelmeleri (shear thinning) göstermektedir. Bir akışkanın kayma incelmeleri gösterdiğinin bir başka göstergesi de eşitlik 3.1 ile verilen Herschel–Bulkley denkleminde göre akış davranış indeksinin (n) 1’den küçük olmasıdır.

Bu doğrultuda tüm anot karışımları için reometre cihazı tarafından tespit edilen n değerleri çizelge 4.2 ile verilmiştir.

Çizelge 4.2 Anot karışımlarının 30°C’deki akış davranış indeksleri

Akış davranış indeksi	N	Akış özelliği
1. karışım	1,34	Kayma kalınlaşması
2. karışım	0,49	Kayma incelmeleri
3. karışım	1.01	Kayma kalınlaşması
4. karışım	0,01	Kayma incelmeleri
5. karışım	0,26	Kayma incelmeleri
6. karışım	0,76	Kayma incelmeleri
7. karışım	0,78	Kayma incelmeleri

Anot karışımlarının akış davranış indekslerine bakıldığında, kayma gerilimleri de diğer karışımlara göre çok daha düşük çıkan 1 ve 3 numaralı karışımlarda n değerlerinin 1’den büyük olduğu görülmektedir. Yani bu karışımlar kayma kalınlaşması göstermektedir. Bu durum şerit dökme işlemi uygulanacak akışkanlarda istenilen bir özellik değildir. Bunun yanı sıra; 2, 4, 5, 6 ve 7 numaralı karışımlar kayma incelmeleri gösterdiğinden daha tercih edilir olmaktadır. Kayma incelmeleri karışım içerisindeki bağlayıcı moleküllerin yüksek kayma hızlarında gruplaşması sonucunda ortaya çıkan bir davranıştır. Bu tip akışkanların şerit dökümü işleminde avantaj sağladığı literatürde

belirtilmiştir. Çünkü kayma incelmesi davranışı gösteren şeridin doktor blade bıçağının altından geçerken viskozitesi düşmekte, bıçağın geçmesi sonrasında herhangi bir kayma kuvveti uygulanmadığı için viskozitesi yeniden yükselmektedir. Bu da malzemenin şekillendirilebilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Li vd. 2002).

4.1.3 Anot malzemelerinin tiksotropileri

Tiksotropi, akışkana uygulanan bir kuvvet sonucunda, akışkanın viskozitesinin azalması ve bekletildiğinde ise viskozitesinin yeniden artması durumu olarak tanımlanabilir. Bu özellik yalnızca kayma incelmesi gösteren akışkanlar için ölçülebilmektedir. Anot karışımlarının uygulanan bir kuvvet sonrasında kendilerini toparlayabilme oranlarını ölçmek amacıyla reometre cihazı yardımıyla tiksotropik ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla malzemelerin kuvvet uygulandıktan sonraki 10uncu saniyedeki ve 120inci saniyedeki kendilerini toparlama oranları okunmuş ve bu değerler doğrultusunda elde edilen tiksotropik değerler çizelge 4.3 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.3 Anot karışımlarının tiksotropik davranışları

Tiksotropik davranış	10. sn kendini toparlama oranı(%)	120. sn kendini toparlama oranı (%)	Tiksotropi (%)
1. karışım	ölçülemedi	ölçülemedi	-
2. karışım	105,75	101,98	103,7
3. karışım	ölçülemedi	ölçülemedi	-
4. karışım	93,384	101,02	92,44
5. karışım	86,242	90,576	95,22
6. karışım	64,74	106,51	60,78
7. karışım	35,037	84,44	41,49

1 ve 3 numaralı karışımlar kayma kalınlaşması gösterdikleri yani dilatant olduklarından dolayı tiksotropik davranışları cihaz tarafından ölçülememiştir. Karışımların formülasyonları ile tiksotropik davranışları arasındaki bağlantıyı görmek amacıyla çizelge 4.4 hazırlanmıştır.

Çizelge 4.4 Anot karışımlarının formülasyonları ve tiksotropik davranışları

	% Nikel tozu	% PVB + PEG	Tiksotropi (%)
1. karışım	20	4	-
2. karışım	50	4	103,7
3. karışım	20	10	-
4. karışım	50	10	92,44
5. karışım	56	7	95,22
6. karışım	35	7	60,78
7. karışım	35	10	41,49

Çizelge 4.4 incelendiğinde, nikel oranındaki artışın akışkanın tiksotropik özelliğini arttırdığı görülmektedir. Buna karşılık, plastikleştirici ve bağlayıcı malzemelerin tiksotropiye olumsuz etki yaptığı görülmüştür. Plastikleştirici ve bağlayıcı malzemelerin tiksotropiye olumlu yönde etki yapması beklenirken bunun tam tersi sonuçların çıkmış olması, analiz sırasında karışımların dinlendirme sürelerinin kısa tutulmasına bağlanmıştır. Tiksotropinin yüksek olması şerit döküm sırasında istenilmeyen bir durumdur. Bu sebepten dolayı 6 ve 7 numaralı karışımların bu açıdan daha tercih edilebilir oldukları söylenebilir.

4.2 Anot Ham Şerit Üzerinde Yapılan Analizler

Hazırlanan anot karışımlarının şerit dökümü yapıp kurutulmasının ardından ham şeritler elde edilmektedir. Bu aşamada bu ham şeritlere de bazı fiziksel testler

uygulanmış ve tüm özellikler açısından optimum değerlere sahip ham şeridin formülasyonu incelenmiştir.

4.2.1 Anot ham şeritlerin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi

Sentezlenen anot ham şeritler erimiş karbonat bir yakıt hücresi içerisinde kullanılacağından dolayı elektrik iletkenliğinin iyi olması önem taşımaktadır. Bu amaçla tüm ham şeritlerin farklı noktalarından dirençleri ölçülmüş ve tüm ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Hesaplanan ortalama direnç değerleri ve bu değerlerin analizinin yapılması açısından karışım formülasyonları çizelge 4.5 ile sunulmuştur.

Çizelge 4.5 Anot karışımlarının formülasyonları ve direnç değerleri

	% Nikel tozu	% PVB + PEG	Direnç (Ω)
1. şerit	20	4	ölçülemedi
2. şerit	50	4	2,1
3. şerit	20	10	2,6
4. şerit	50	10	2,3
5. şerit	56	7	3
6. şerit	35	7	1,9
7. şerit	35	10	2,2

İletkenlik analizi kapsamında ölçülen dirençler, ham şeridin iletkenlik değeriyle ters orantılı olmaktadır. Nikel oranının iletkenliğe etkisini incelemek üzere aynı plastikleştirici ve bağlayıcı oranlarına sahip olan 3 ve 4 numaralı şeritlere baktığımızda, nikel oranı yüksek olan 4 numaralı şeridin daha düşük dirence yani daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Aynı durum 3 ve 7 numaralı şeritler karşılaştırıldığında da görülmektedir. 4 numaralı şeritte bulunan nikel oranının en yüksek olmasına rağmen iletkenlik değerinin nispeten düşük çıkmış olmasının, şeridin

homojen olmamasına bağlı olduğu düşünölmektedir. Söz konusu şeridin dökölmesi için hazırlanan 4 numaralı karışımın hazırlanması sırasında nikel oranının çok yüksek olmasından dolayı karışırma sorunları yaşanmıştır. Dolayısıyla homojen bir karışım ve dolayısıyla homojen bir şerit oluşturulamadığı tahmin edilmektedir.

Bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarının iletkenliğe etkisini incelemek üzere aynı nikel oranına sahip olan 2 ve 4 numaralı şeritlere baktığımızda, plastikleştirici ve bağlayıcı oranı yüksek olan 4 numaralı karışımın direncinin daha yüksek dolayısıyla iletkenliğinin daha düşük olduğu görölmektedir. Aynı durum 6 ve 7 numaralı şeritler karşılaştırıldığında da görölmektedir.

1 numaralı karışımın düşük nikel, bağlayıcı ve plastikleştirici oranı dolayısıyla çok düşük viskozitede ve dağılmaya oldukça eğilimli olması sonucunda bu karışıma ait düzgün bir şerit oluşturulamamıştır ve iletkenlik ölçölememiştir.

Çizelge 4.5'te verilen tüm değerler incelendiğinde, nikelin beklenildiği üzere iletkenliği arttırdığı, plastikleştirici ve bağlayıcının ise iletkenliği düşürdüğü tespit edilmiştir. En iyi iletkenlik değerini 6. şerit, en kötü iletkenlik değerini ise 5. şerit göstermiştir.

4.2.2 Anot ham şeritlerin çekme dayanımı analizleri

Hazırlanan ham şeritlerin çekme analizleri gerçekleştirilerek gerilmeleri durumundaki davranışları ve dayanımları incelenmiştir. Bu amaçla çekme cihazına yerleştirilen ham şerit numuneleri her iki ucundan da 3 mm/dk'lık sabit bir çekme hızıyla çekilmiş ve bu çekme işlemi şeritler kopana dek devam ettirilmiştir. Bu sırada çekme cihazı tarafından şeritlere ait uzama dirençleri okunmuş ve şerit kopana kadar şeritlere uygulanan kuvvetler cihaz yazılımı ile grafiğe geçirilmiştir. Tüm ham şeritler için çizdirilen eğriler tek bir grafik ile EK 2'de sunulmuştur.

1 ve 2 numaralı ham şeritler çatlak yüzeyli ve ufalanmaya çok meyilli olduklarından dolayı bu şeritlere çekme testi uygulanamamıştır. Bunun sebebi bu şeritlere ait

karışımların formülasyonlarındaki plastikleştirici oranının düşük olmasıdır. Plastikleştirici ve bağlayıcı oranı düşük olan karışımlar yeterli elastikiyete sahip olamadıklarından dolayı kolaylıkla kırılır özellik göstermektedir. Bunun yanı sıra 1 numaralı karışım içerisindeki nikel tozu oranı (%20) çok düşük olduğundan, şerit döküm sırasında malzeme yayılmış ve düzgün bir şerit elde edilememiştir. Kuruma sonrasında, şeridin yapıştığı yüzeyden çıkartılması sırasında şerit parçalanmıştır. 2 numaralı karışım ise yüksek nikel tozu oranına rağmen çok düşük miktarda bağlayıcı ve plastikleştirici içerdiğinden, yeterli esneklikte bir şerit elde edilememiştir. 1 numaralı şeride benzer şekilde, bu şeritte de yüzeyden ayırma aşamasında çatlama meydana gelmiştir.

Ayrıca, karışım formülasyonlarının şeritlerin kopma mukavemetine etkisini görmek amacıyla çizelge 4.6 hazırlanmıştır.

Çizelge 4.6 Anot karışımlarının formülasyonları ve kopma mukavemetleri

	% Nikel tozu	% PVB + PEG	Kopma mukavemeti (N/mm ²)
1. şerit	20	4	Ölçülemedi
2. şerit	50	4	1,87
3. şerit	20	10	88,62
4. şerit	50	10	15,77
5. şerit	56	7	9,36
6. şerit	35	7	11,38
7. şerit	35	10	161,35

Çekme testinde, 2 ve 5 numaralı karışımlar en kötü performansı göstermiştir. Bunun sebebi karışım içerisindeki nikel tozu oranının çok yüksek olmasıdır. Bu durum yüksek nikel oranına karşın bu nikeli bağlamaya yetecek bağlayıcı ve plastikleştirici kullanılmadığını göstermektedir.

3, 4 ve 7 numaralı şeritler ise, içerdikleri bağlayıcı ve plastikleştirici oranının diğer şeritlere kıyasla yüksek olmasından dolayı, çekme testinde daha iyi performans göstermişlerdir.

En yüksek kopma mukavemetini 7 numaralı ham şerit göstermiştir. Bunun sebebi ortalama bir nikel oranı ve yüksek plastikleştirici ile bağlayıcı oranına sahip olmasıdır. Nikel tozu inorganik bir malzeme olduğundan dolayı, nikelin çok kullanılması eşitlik 3.2 ile açıklanan X oranını yükseltecektir. Bu da şeridin elastikiyetini azaltarak gevrek olmasına ve daha küçük kuvvetlerle kopmasına neden olacaktır.

Açıklamalara bağlı olarak yüksek nikel oranına karşılık çok az miktarda plastikleştirici ve bağlayıcı içeren 2 numaralı şerit, çok düşük bir uzama direnci göstererek diğer şeritlerden çok daha kısa bir sürede kopmuştur. En yüksek kopma mukavemetini ise 7. şerit göstermiştir.

4.2.3 Anot ham şeritlerin gözeneklilik analizleri

Gözenekliliğin değerlendirilebilmesi için öncelikle karışımlara ait yığın yoğunluklarının hesaplanması gerekmektedir. Bu yoğunluklar eşitlik 3.4 ile hesaplanmaktadır. Hesaplamalar yapılırken suyun yoğunluğu (ρ_{su}) 1 olarak alınmıştır (Salam vd. 2000).

Hesaplamalar için şeritlere ait üç farklı ağırlık ölçülmüştür. İlk olarak şeritlerden bir parça kesilerek kuru ağırlığı (W_1) ölçülmüştür. Daha sonra bu parça 72 saat boyunca bir beher içerisindeki saf suda bekletilmiş ve kap içerisindeyken ağırlığı ölçülmüştür. Parçanın beher içerisinde çıkartılmasından sonra beher ve suyun ağırlığı ölçülmüş ve bu ağırlık toplam ağırlıktan çıkartılarak W_2 değerine ulaşılmıştır. Çıkartılan parçanın yüzeyindeki su hafifçe silindikten sonraki ağırlık ise W_3 değerini oluşturmaktadır. Her bir anot şerit için ölçülen bu ağırlıklar çizelge 4.7 ile topluca verilmiştir.

Çizelge 4.7 Anot şeritlerin farklı şartlarda ölçülen ağırlıkları

	W₁ (kuru)	W₂ (su içinde)	W₃ (suya doymuş)
1. şerit	0,8583	0,7518	0,9710
2. şerit	1,1109	1,0420	1,3782
3. şerit	1,1552	1,0938	1,5380
4. şerit	3,1038	2,8685	3,4750
5. şerit	1,5127	1,3373	1,6376
6. şerit	1,3774	1,2323	1,6091
7. şerit	1,2058	0,9315	1,3751

Eşitlik 3.4 ile karışımlara ait yığın yoğunlukları bulunmuş karışım formülasyonlarıyla beraber ve çizelge 4.8 ile sunulmuştur.

Çizelge 4.8 Anot şeritlere ait formülasyonlar ve yığın yoğunlukları

	Yığın Yoğunluğu (g/cm³)	% Nikel tozu	% PVB + PEG
1. şerit	3,92	20	4
2. şerit	3,30	50	4
3. şerit	2,60	20	10
4. şerit	5,12	50	10
5. şerit	5,04	56	7
6. şerit	3,66	35	7
7. şerit	2,72	35	10

Yığın yoğunluğu bize şerit üzerinde bulunan açık gözenekler hakkında fikir vermektedir. Formülasyonun değişmesiyle beraber karışımlara ait yığın yoğunlukları arasındaki farklar karışım içerisindeki organik ve inorganik maddelerin gözenekliliğe nasıl etki ettiğini göstermektedir (Salam vd. 2000).

Yığın yoğunluğu hesaplanırken, malzemede bulunan hem açık hem de kapalı gözeneklerin hacmi göz önüne alınmaktadır. Bu sebepten dolayı fazla gözenekli bir malzemenin hacmi artacağından yığın yoğunluğu düşecektir. Aynı şekilde yüksek yığın yoğunluğu da düşük gözenekliliği işaret etmektedir.

Açık gözeneklerin fazla olması anot malzemede istenilen bir özellik değildir. Gözenekliliğin fazla olması karışımın homojen bir şekilde karışmadığını (Song vd. 2000) ve sinterlemeden sonra bu gözeneklerin daha da büyüme riski taşıdığını belirtmektedir. Bu sebepten dolayı yüksek yığın yoğunluğu tercih edilmelidir.

Çizelge 4.8 incelendiğinde en yüksek yığın yoğunluklarını 4 ve 5 numaralı karışımlar vermiştir ki bu durum, bu karışımların en düşük gözenekliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Buradan da yüksek nikel oranının gözenekliliği düşürdüğü sonucuna ulaşılabilir.

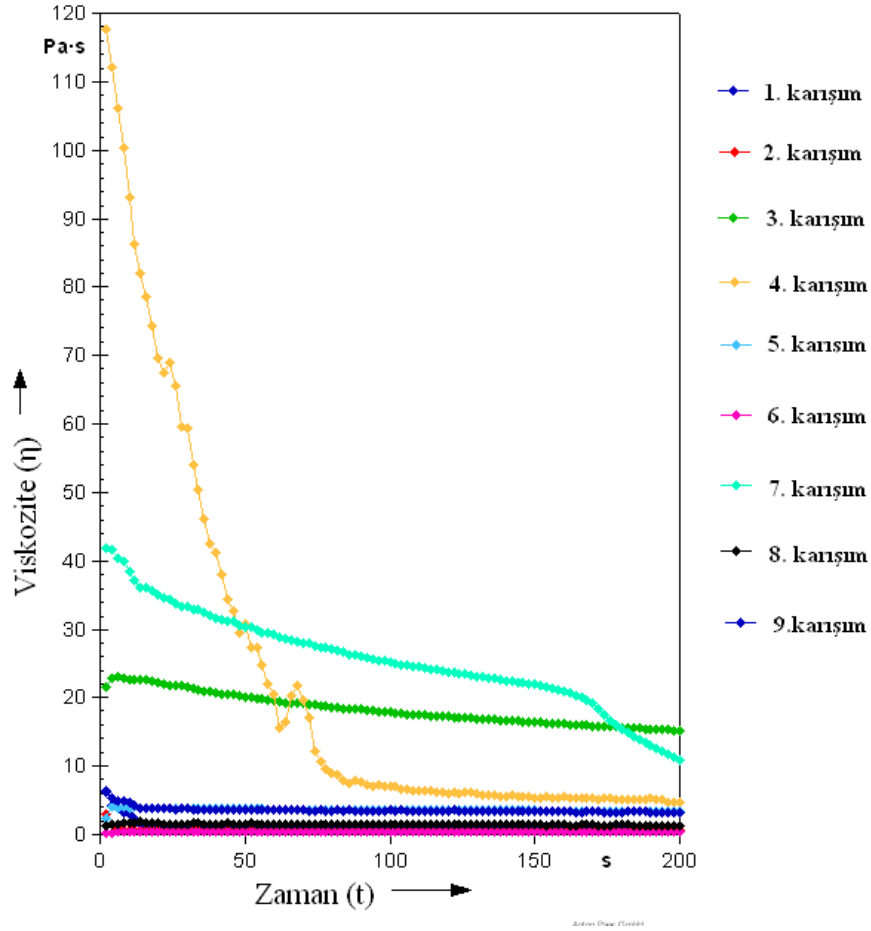
4.3 Katot Malzemesine Ait Karışımlar Üzerinde Yapılan Analizler

Katot malzemesinin sentezi ve optimum formülasyonun bulunması amacıyla 9 farklı karışım hazırlanmış ve bu karışımlar henüz çamur halindeyken Anton-Paar RheoLab reometre cihazı ile akış özelliklerine dair analizlere tabi tutulmuştur.

4.3.1 Katot malzemelerinin zamana karşı ve sıcaklığa karşı viskozite değişimleri

Hazırlanan tüm katot karışımlarının sabit sıcaklıklardaki (30, 35 ve 40°C) zamana karşı viskozite grafikleri çizdirilmiştir. 35°C'deki zaman-viskozite grafikleri tüm karışımlar

için aynı grafik üzerinde aşağıda şekil 4.4 ile 30°C ve 40°C’lerdeki zaman-viskozite grafikleri ise EK 3 ile ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.4 Katot malzemelerine ait karışımların 35°C’deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

Şekil 4.4 ile verilen zamana karşı viskozite grafiğinden görüldüğü üzere; 3, 4 ve 7 numaralı karışımlar haricindeki tüm karışımlar 200 saniye içerisinde neredeyse sabit viskozite değerleri vermiştir. Özellikle 4 ve 7 numaralı karışımlara ait eğrilerin hem yüksek hem de bu kadar inişli çıkışlı olmasının sebebi plastikleştirici ve bağlayıcı oranlarının yüksek olmasıdır. Viskozitesi yüksek olan çamurun kıvamının neredeyse katıya yakın olmasına bağlı olarak cihazın ölçüm sırasında gerçekleştirdiği karıştırma hareketinde zorluklar yaşanmaktadır.

Söz konusu grafik genel olarak incelendiğinde, katot malzemesini sentezlemek üzere hazırlanan karışımların viskozitelerinde kısa süreler içerisinde çok büyük değişimler olmadığı görülmüştür. Ancak söz konusu malzeme zamanla sertleşen, aynı zamanda da karıştırıldıkça yumuşayan bir malzeme olduğundan dolayı, analiz sırasında viskozitesinde küçük de olsa değişimler beklenmektedir. Bu değişimlerin açıkça görülebilmesi amacıyla her bir karışımın 35°C'deki zamana karşı viskozite grafikleri ayrı ayrı çizdirilmiş ve EK 4 ile verilmiştir.

Katot karışımlarına ait tüm grafikler, karıştırılma etkisiyle karışımların viskozitelerinde azalma olduğunu göstermektedir.

Ayrıca karışımlara ait ortalama viskozitelerin; nikel, plastikleştirici ve bağlayıcı oranlarıyla ilişkisini görebilmek amacıyla formülasyonları ve 35°C'deki ortalama viskoziteleri çizelge 4.9 ile verilmiştir. Karışıma ait ortalama viskoziteler RheoPlus yazılımı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9 Katot karışımlarının formülasyonları ve 35°C'deki ortalama viskoziteleri

	% Nikel oksit tozu	% PVB + PEG	Ortalama Viskozite (Pa.s)
1. karışım	25	6	1,22
2. karışım	35	6	0,614
3. karışım	25	14	17,1
4. karışım	35	14	9,85
5. karışım	37	6	3,57
6. karışım	23	6	0,392
7. karışım	30	15,6	21,7
8. karışım	30	4,4	1,42
9. karışım	30	6	3,41

Çizelge 4.9 incelendiğinde; nikel oksit miktarındaki artışın viskoziteyi de arttırdığı görülmektedir. Plastikleştirici ve bağlayıcı malzemelerdeki artış da viskoziteyi oldukça etkilemektedir.

Aynı nikel oksit oranına sahip olan 1 ve 3 numaralı karışımlar karşılaştırıldığında, plastikleştirici ve bağlayıcı oranının yaklaşık 2,5 kat arttırılmasıyla viskozite değeri tam 15 katına çıkmıştır. 2 ve 4 numaralı karışımlar ve 7, 8, 9 numaralı karışımlar da kendi aralarında karşılaştırıldığında plastikleştirici ve bağlayıcı oranının karışım viskozitesini oldukça etkilediği açıkça görülmektedir.

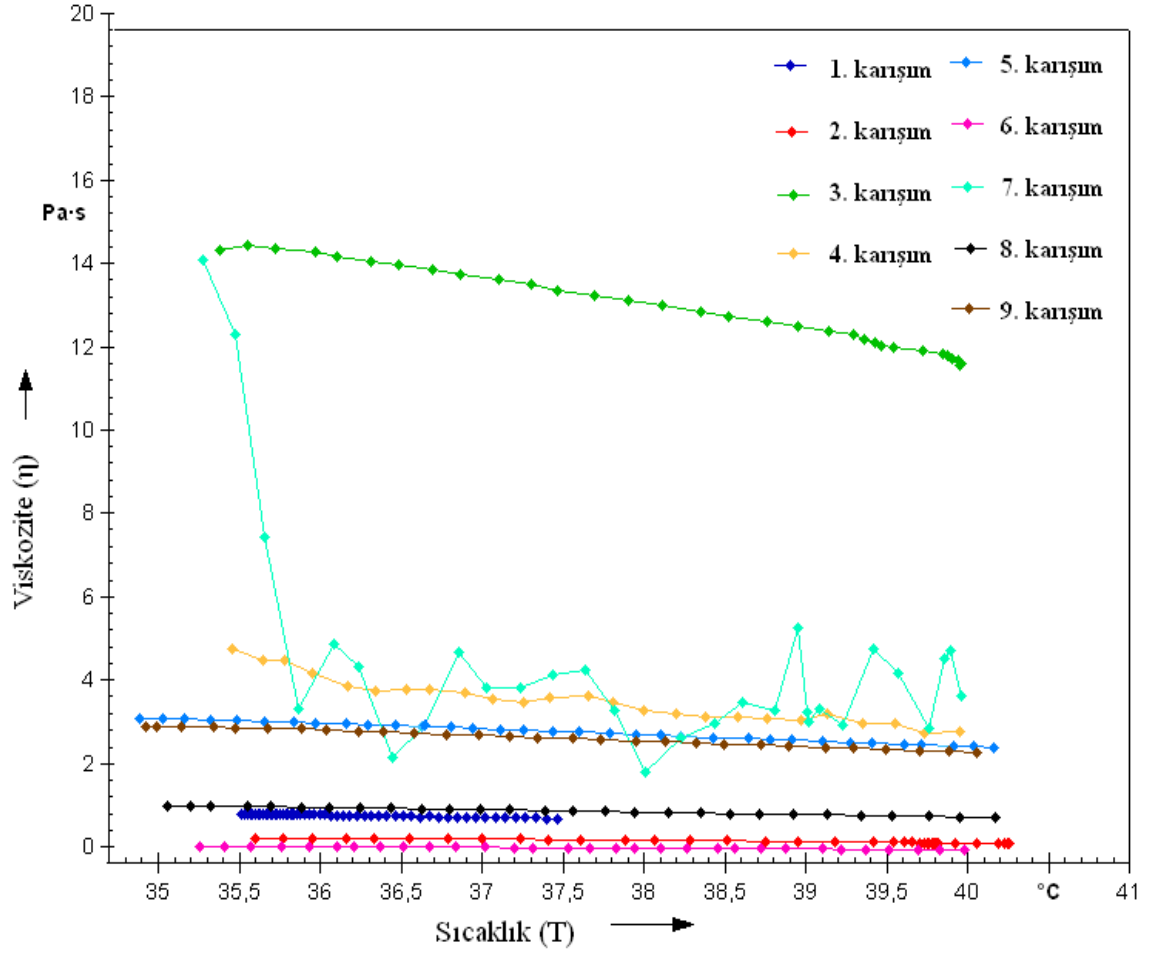
Aynı plastikleştirici ve bağlayıcı oranına sahip olan 2 ve 6 numaralı karışımlar karşılaştırıldığında, nikel oksit oranının yaklaşık 1,5 kat arttırılmasıyla viskozite değeri iki katına çıkmıştır. 3 ve 4 numaralı karışımlar ve 1 ve 2 numaralı karışımlar da kendi aralarında karşılaştırıldığında nikel oksit oranının karışım viskozitesini etkilediği, ancak bu etkinin plastikleştirici ve bağlayıcı etkisi kadar güçlü olmadığı görülmüştür.

Katot karışımlarının farklı sıcaklıklardaki ortalama viskoziteleri de ölçülmüş ve çizelge 4.10 ile verilmiştir.

Çizelge 4.10 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C’lerdeki ortalama viskoziteleri

	Ortalama viskoziteler (Pa.s)		
	30°C	35°C	40°C
1. karışım	1,59	1,22	0,917
2. karışım	0,827	0,614	0,441
3. karışım	20,6	17,1	13,1
4. karışım	18,1	9,85	4,39
5. karışım	4,5	3,57	2,78
6. karışım	0,506	0,392	0,316
7. karışım	29,9	21,7	11
8. karışım	1,87	1,42	1,07
9. karışım	4,3	3,41	2,62

Sıcaklığın değişmesiyle beraber viskozitelerdeki değişimler tüm karışımlar için tek bir grafik ile şekil 4.5'te verilmiştir.

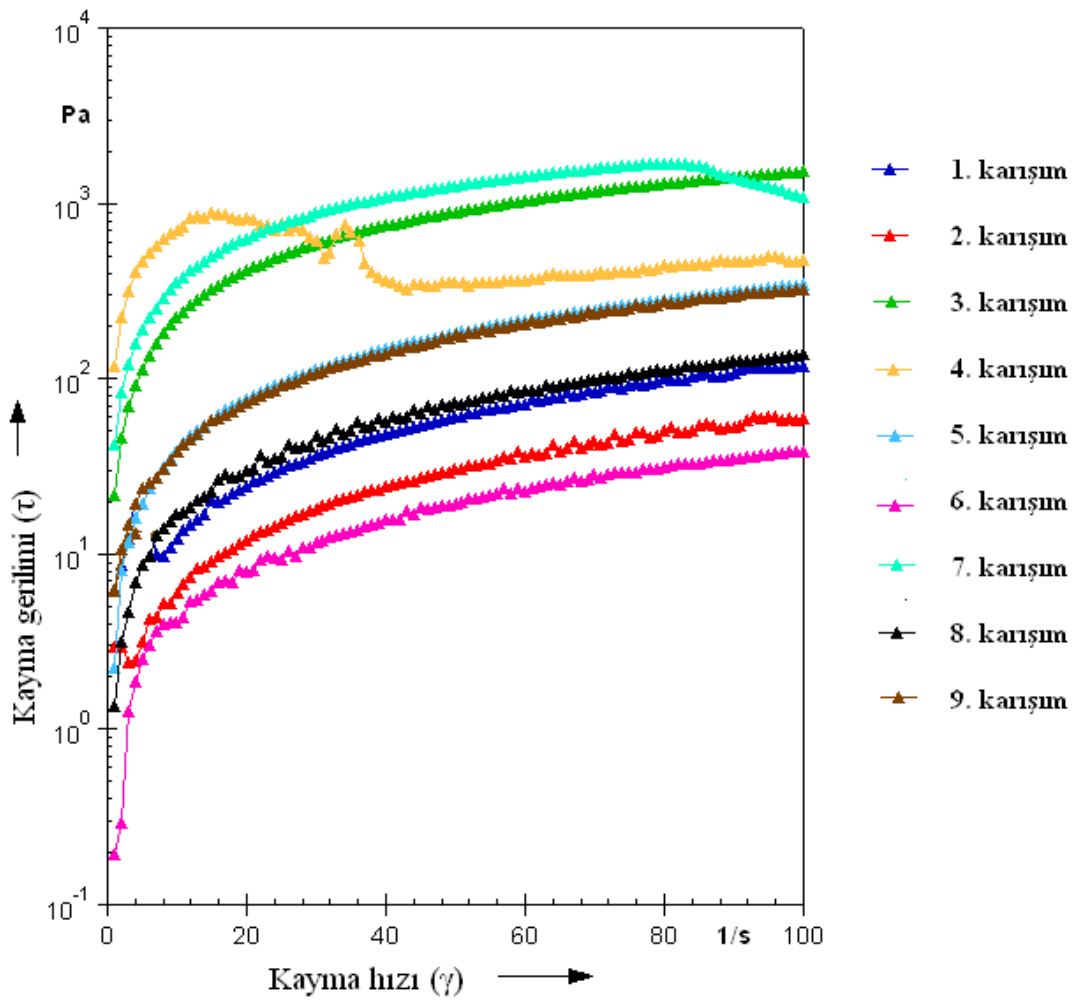


Şekil 4.5 Artan sıcaklıkla (35°C'den 40°C'ye) beraber katot karışımlarının viskozite eğrileri

Çizelge 4.10 ve şekil 4.5'ten görülmektedir ki, beklenildiği üzere sıcaklık artışı tüm karışımlar için viskoziteyi düşürmüştür. Bu düşüş, 4 ve 7 numaralı karışımlar hariç diğer karışımlar için neredeyse doğrusal olmuştur. 4 ve 7 numaralı karışımlardaki katı madde oranlarının yüksek olması, sıcaklığın arttırılmasıyla beraber bu karışımların viskozitelerinin inişli çıkış değişmesine sebep olmuştur. Bu iniş çıkışlar cihazın karıştırma zorluğu yaşadığını göstermektedir.

4.3.2 Katot malzemelerinin kayma hızına karşı kayma gerilimi değişimleri ve akış davranışları

Hazırlanan tüm katot karışımlarının sabit sıcaklıklardaki (30, 35 ve 40°C) kayma hızına karşı kayma gerilimi grafikleri reometre cihazı ile çizdirilmiştir. 35°C'deki kayma hızı-kayma gerilimi eğrileri tüm karışımlar için tek grafik üzerinde aşağıda şekil 4.6 ile 30°C ve 40°C'lerdeki kayma hızı-kayma gerilimi grafikleri ise EK 5 ile ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.6 Katot malzemelerine ait karışımların 35°C'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

Şekil 4.6 ile verilen kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiğinden görüldüğü üzere; en düşük kayma gerilimini 2 ve 6 numaralı karışımlar, en yüksek kayma gerilimini ise 4 ve

7 numaralı karışımlar vermiştir. Karışım formülasyonları ve şekil 4.6 ile verilen grafik incelendiğinde nikel oksit, plastikleştirici ve bağlayıcı oranının azalmasıyla kayma geriliminin de azaldığı görülmektedir. Diğer bir deyişle viskozitesi düşük olan akışkanların kayma geriliminde de doğru orantılı olarak düşük olmaktadır. Kayma gerilmesi daha çok katıya yakın malzemelere has bir özellik olmasından dolayı, malzeme sıvıya yaklaştıkça kayma gerilimi de bu doğrultuda sıfıra yaklaşmaktadır.

Ayrıca, şekil 3.4 ile verilen akışkan tipine göre kayma hızı – kayma gerilimi grafiği baz alınarak şekil 4.6 ile çizdirilen eğriler analiz edildiğinde, tüm karışımların psödoplastik özellikteki akışkanlar olduğu görülmektedir. Bir diğer deyişle bu akışkanlar kayma incelmeleri (shear thinning) göstermektedir. Bir akışkanın kayma incelmeleri gösterdiğinin bir başka göstergesi de eşitlik 3.1 ile verilen Herschel–Bulkley denklemine göre akış davranış indeksinin (n) 1’den küçük olmasıdır.

Bu doğrultuda tüm katot karışımları için reometre cihazı tarafından tespit edilen n değerleri ve buna bağlı akış özellikleri çizelge 4.11 - 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C’lerdeki akış davranış indeksleri

	n (akış davranış indeksi)		
	30°C	35°C	40°C
1. karışım	0,993	0,990	0,993
2. karışım	0,987	1,038	1,051
3. karışım	0,519	0,73	0,796
4. karışım	0,010	8,111	3,102
5. karışım	0,895	0,918	0,915
6. karışım	1,006	0,980	0,876
7. karışım	0,010	0,519	0,406
8. karışım	0,924	0,931	0,988
9. karışım	0,906	0,919	0,946

Çizelge 4.12 Katot karışımlarının 30, 35 ve 40°C’lerdeki akış özellikleri

	Akış özelliği		
	30°C	35°C	40°C
1. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
2. karışım	Kayma incelmesi	Kayma kalınlaşması	Kayma kalınlaşması
3. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
4. karışım	Kayma incelmesi	Kayma kalınlaşması	Kayma kalınlaşması
5. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
6. karışım	-	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
7. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
8. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi
9. karışım	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi	Kayma incelmesi

Katot karışımlarının akış davranış indekslerine bakıldığında, kayma gerilimleri de diğer karışımlara göre çok daha düşük çıkan 2 ve 6 numaralı karışımlarda n değerlerinin 1’den büyük olduğu görülmektedir. Yani bu karışımlar kayma kalınlaşması göstermektedir. Bu durum şerit dökme işlemi uygulanacak akışkanlarda istenilen bir özellik değildir. Bunun yanı sıra; 1, 3, 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı karışımlar kayma incelmesi gösterdiğinden daha tercih edilir olmaktadır. Kayma incelmesi karışım içerisindeki bağlayıcı moleküllerin yüksek kayma hızlarında gruplaşması sonucunda ortaya çıkan bir davranıştır. Bu tip akışkanların şerit dökümü işleminde avantaj sağladığı literatürde belirtilmiştir. Çünkü kayma incelmesi davranışı gösteren şeridin doktor blade bıçağının altından geçerken viskozitesi düşmekte ve bıçağın geçmesi sonrasında herhangi bir kayma kuvveti uygulanmadığı için viskozitesi yeniden yükselmektedir. Bu da malzemenin şekillendirilebilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Li vd. 2002).

4.3.3 Katot malzemelerinin kalıplanabilirlik hesaplamaları

Hazırlanan katot karışımların kalıplanabilirliklerini yüksek olması şerit dökümünde kolaylık sağlaması açısından önem taşımaktadır. Kalıplanabilirlik (α) birçok parametreye göre değişebilmektedir ve eşitlik 2.16'daki formül ile hesaplanmaktadır (Karataş vd. 2004).

Her bir karışımın kalıplanabilirliklerinin karşılaştırılması için karışımların belli bir sıcaklıktaki görünür viskozitelerinin ve aktivasyon enerjilerinin bulunması gerekmektedir.

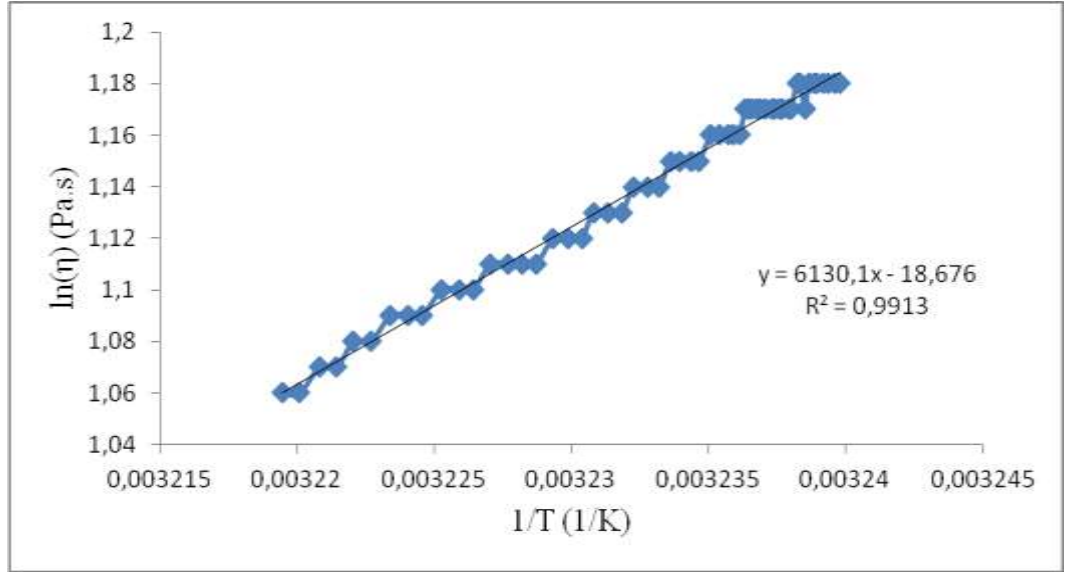
Aktivasyon enerjisinin karışım içerisindeki bağlayıcı oranıyla doğrudan ilgili olduğu bilinmektedir. Bir karışımın aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için eşitlik 2.5 ile verilen Arrhenius denkleminde faydalanılmaktadır (Karataş vd. 2004).

Arrhenius denkleminin her iki tarafının da ln'i alındığında;

$$\ln (\eta) = \ln (A) + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

elde edilmektedir. Yani $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiğini çizdirdiğimizde, bu grafiğin eğimi bize E_a/R 'yi verecektir.

Tüm katot karışımları için sabit kayma hızında (100 s^{-1}), değişen $1/T$ değerlerine karşılık ln viskozite grafikleri çizilmiş ve 1 numaralı karışıma ait grafik aşağıda şekil 4.7 ile 2-9 numaralı karışımlara ait grafikler ise eklerde EK 6 ile verilmiştir.



Şekil 4.7 1 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda 1/T'ye karşı ln(η) grafiği

1 numaralı karışıma ait Ea/R eğimi şekil 4.7'den da görüleceği üzere 6130 şeklinde çıkmıştır. Diğer karışımlara ait Ea/R değerleri de grafiklerden okunmuştur.

Karışımlara ait kalıplanabilirlik parametrelerini bulmak için gerekli olan bir diğer özellik de görünür viskozite değerleridir. Görünür viskozite ise kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiğinden yararlanılarak bulunmaktadır (El Hafiane vd. 2012).

Görünür viskozitenin Newtonian ve psödoplastik akışkanlar için;

$$\eta_0 = \frac{k}{\dot{\gamma}^{(1-n)}} \quad (4.2)$$

ile hesaplandığı literatürde açıklanmıştır (El Hafiane vd. 2012).

k ve n değerleri karışımlar için 35°C sıcaklıkta çizilen kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiklerine ait Herschel–Bulkley (eşitlik 3.1) denklemi vasıtasıyla cihaz tarafından hesaplanmıştır. Söz konusu grafikleri çizdirilirken kullanılan kayma hızı sabit 100 s⁻¹ olduğundan dolayı görünür viskoziteler hesaplanırken de kayma hızı için aynı değer alınmıştır.

Katot karışımlarının 35°C'deki k ve n değerleri ve bu değerlere göre eşitlik 4.2 ile hesaplanan görünür viskoziteleri (η_0) çizelge 4.13 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.13 Katot karışımlarının 35°C'deki k, n ve η_0 değerleri

	35°C		
	k	n	η_0
1. karışım	1,209	0,990	1,203
2. karışım	5,015	1,038	0,614
3. karışım	55,933	0,730	16,154
4. karışım	0	8,111	-
5. karışım	5,070	0,918	3,481
6. karışım	0,312	0,980	0,284
7. karışım	53,832	0,519	5,875
8. karışım	1,893	0,931	1,378
9. karışım	4,787	0,919	3,297

Tüm katot karışımlarının kalıplanabilirlik hesaplarında kullanılacak olan Ea/R değerleri, akış davranış indeksleri (n), görünür viskoziteleri (η_0) ve bu değerler kullanılarak eşitlik 4.1 ile hesaplanan 35°C'deki kalıplanabilirlik parametreleri (α) ve viskoziteler çizelge 4.14 ile aşağıda verilmiştir. Akış aktivasyon enerjisinin düşük olması akış için gerekli olan enerjinin düşük olması yani viskozitesinin düşük olması demektir.

Çizelge 4.14 Katot karışımlarının E_a/R ve 35°C'deki n , η_0 ve α değerleri

	E_a/R	n (35°C)	η_0 (35°C)	α (35°C)	Viskozite (35°C'de)
1. karışım	6130	0,990	1,203	1356,04	1,22
2. karışım	3275	1,038	0,614	18897,48	0,614
3. karışım	60229	0,730	16,154	277,51	17,1
4. karışım	36223	8,111	-	-	9,85
5. karışım	13165	0,918	3,481	1789,32	3,57
6. karışım	1530	0,980	0,284	46027,80	0,392
7. karışım	85778	0,519	5,875	954,47	21,7
8. karışım	5607	0,931	1,378	8930,37	1,42
9. karışım	12317	0,919	3,297	1994,62	3,41

Çizelge 4.14'ten de görüleceği üzere akış aktivasyon enerjileri ve viskozite değerleri paralel çıkmıştır.

Tüm karışımlar için hesaplanan kalıplanabilirlik parametreleri, karışım formülasyonlarıyla beraber çizelge 4.15'de verilmiş, böylelikle nikel oksit, PEG ve PVB oranlarının kalıplanabilirliğe nasıl etki ettiği gözlenmiş; aktivasyon enerjisi, viskozite ve kalıplanabilirlik ilişkilendirilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 4.15 Katot karışımlarının formülasyonları ve 35°C’deki kalıplanabilirlik parametreleri ve viskozite değerleri

	% NiO tozu	% PVB + PEG	Kalıplanabilirlik α (35°C’de)	Viskozite (35°C’de)	Ea/R
1. karışım	25	6	1356,04	1,22	6130
2. karışım	35	6	18897,48	0,614	3275
3. karışım	25	14	277,51	17,1	60229
4. karışım	35	14	-	9,85	36223
5. karışım	37	6	1789,32	3,57	13165
6. karışım	23	6	46027,80	0,392	1530
7. karışım	30	15,6	954,47	21,7	85778
8. karışım	30	4,4	8930,37	1,42	5607
9. karışım	30	6	1994,62	3,41	12317

Kalıplanabilirlik, bir malzemenin doldurulduğu kabın şeklini alabilmesi özelliğidir. Kalıplanabilirlik, karışımın viskozitesi ve akış aktivasyon enerjisi ile ilgili olduğu için viskozitesi ve akış aktivasyon enerjisi çok yüksek olan karışımların kalıplanabilirliğinin düşük çıkması beklenmelidir. Çizelge 4.15 incelendiğinde de görülmektedir ki, 3 ve 7 numaralı gibi yüksek viskozitedeki karışımların kalıplanabilirlik parametreleri oldukça küçük değerlere sahiptir. Bunun sebebi bu karışımların viskozitelerinin yüksek olması ve buna bağlı olarak da karışımın akmasını/yayılmasını sağlamak için gerekli enerjinin yani aktivasyon enerjisinin yüksek olmasıdır. Bunun yanı sıra; viskozitesi 1’in altında olan ve düşük aktivasyon enerjisine sahip 2 ve 6 numaralı karışımlar beklenildiği üzere en yüksek kalıplanabilirlik değerlerini vermiştir.

4 numaralı karışımın süreklilik indeksi sıfır çıktığından dolayı şekillendirilebilirliği hesaplanamamıştır. Bunun sebebi karışımın gereğinden fazla viskoz olması ve buna bağlı olarak akış özellikleri ölçülememiş olması olarak görülmektedir.

Çizelge 4.15'ten de görüleceği üzere NiO miktarı ve plastikleştirici miktarı arttıkça malzemenin viskozitesi arttığından kalıplanabilirliği de düşmüştür. Malzemedeki katı madde oranının artışıyla malzemenin kabın şeklini alması zorlaşacaktır.

4.3.4 Katot malzemelerinin tiksotropileri

Akışkan çamurların hareketsiz durdukları zaman akışkanlıklarını kaybedip pıhtılaşmasına ve karıştırıldıklarında eski haline dönmesine tiksotropi denir. Döküm çamurlarının belli miktarda tiksotropi özelliğine sahip olması istenir. Viskozite ve tiksotropi değerlerinin döküm ve döküm sonrası elde edilen şerit üzerindeki etkisi çizelge 4.16 ile verilmiştir.

Çizelge 4.16 Karışımın viskozite ve tiksotropi değerlerinin döküm ve şerit özelliklerine etkisi

Karışım viskozitesi	Karışım ve şeritte gözlenen durumlar
Çok düşük viskozite	Çatlaklar Karışımın döküm sonrası yayılması Şeridin döküm yüzeyinden ayrılmasında zorluk
Çok yüksek viskozite	İğne deliği seklinde yüzey hataları Karışımın boşaltılmasında zorluk
Çok düşük tiksotropi	Uzun döküm süresi Kırılgan yapı, zayıf bünye
Çok yüksek tiksotropi	Yumuşak döküm Çamurun boşaltılmasında zorluk Uzun kuruma süresi

Katot karışımlarının uygulanan bir kuvvet sonrasında kendilerini toparlayabilme oranlarını ölçmek amacıyla reometre cihazı yardımıyla 30°C’deki tiksotropik ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla karışımlar tiksotropi analizi kapsamında 50 saniye dinlendirme aşamasına tabii tutulmuş ve karışımlara kuvvet uygulandıktan sonraki 5inci saniyedeki ve 20inci saniyedeki kendilerini toparlama oranları okunmuştur. Bu değerler doğrultusunda elde edilen tiksotropik değerler çizelge 4.17 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.17 Katot karışımlarının 30°C’deki tiksotropik davranışları

Tiksotropik davranış	5. saniye kendini toparlama oranı (%)	20. saniye kendini toparlama oranı (%)	Tiksotropi (%)
1. karışım	79,133	80,778	97,96
2. karışım	79,904	97,098	82,29
3. karışım	102,62	100,66	101,9
4. karışım	16,014	16,076	99,62
5. karışım	93,261	97,427	95,72
6. karışım	39,026	77,507	50,35
7. karışım	48,311	77,244	62,54
8. karışım	99,388	99,643	99,74
9. karışım	84,909	87,097	97,49

Karışımların formülasyonları ile tiksotropik davranışları arasındaki bağlantıyı görmek amacıyla çizelge 4.18 hazırlanmıştır.

Çizelge 4.18 Katot karışımlarının formülasyonları ve tiksotropik davranışları

	% Nikel oksit tozu	% PVB + PEG	Tiksotropi (%)
1. karışım	25	6	97,96
2. karışım	35	6	82,29
3. karışım	25	14	101,9
4. karışım	35	14	99,62
5. karışım	37	6	95,72
6. karışım	23	6	50,35
7. karışım	30	15,6	62,54
8. karışım	30	4,4	99,74
9. karışım	30	6	97,49

Şerit dökümü sırasında tiksotropinin yüksek olması istenen bir özellik değildir. Çünkü malzemenin döküldükten sonra kendini çabuk toparlamaya çalışması istenilen genişlik ve kalınlıkta şerit elde edilmesini zorlaştıracaktır. Çizelge 4.18 incelendiğinde nikel oranındaki artışın akışkanın tiksotropik özelliğini arttırdığı görülmektedir. Buna karşılık, genelde plastikleştirici ve bağlayıcı malzemeler tiksotropiyi azaltma yönünde etki yapmıştır. Analiz sırasında karışımların 3. bölgedeki ölçüm sürelerinin kısa tutulması nedeniyle bu etkiler tam anlaşılamamıştır.

Reometre cihazı tarafından çizdirilen her bir karışıma ait tiksotropi grafikleri EK 7 ile eklerde verilmiştir.

4.3.5 Katot malzemelerin döküm sonrası kurutulması

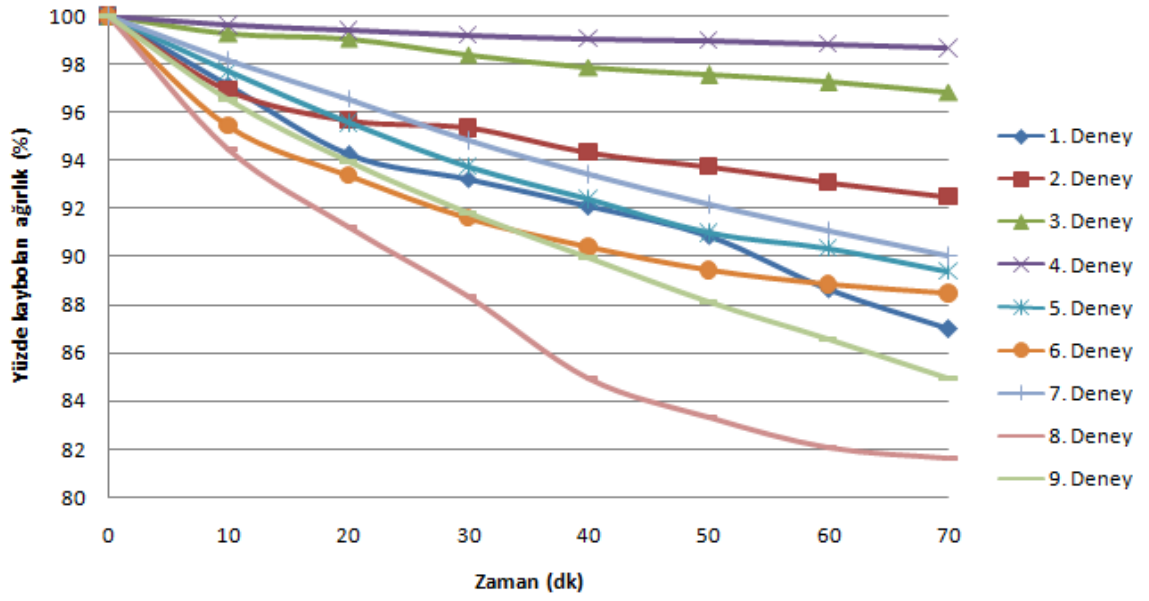
Elde edilen ham şeritler tepsi tipi kurutucuda kurutulmuştur. Kurutma sırasında döküm şeridinde oluşan çatlama kalitesinin saptanması amacıyla kurutma hızı ve çözücü

buharlaşma hızı önemlidir. Çözücü buharlaştırılırken; gaz kabarcıklarının sıkışması şeritte yüzey bozukluklarına yol açacağından dolayı kurutma havasının yavaş gönderilmesi gerekmektedir. Literatür araştırması sonucu; gönderilen havanın akış hızının optimum değerinin 0,40 rpm, sıcaklığının da 50°C olması gerektiği görölmüş (Salam, Matthews ve Robertson 2000) ve kullanılan kurutucu bu şekilde ayarlanmıştır. Ham şeritlerin kurutulmasında kullanılan tepsi tipi kurutucu şekil 4.8 ile sunulmuştur.



şekil 4.8 Tepsi tipi kurutucu

Kurutma işlemi devam ederken belli aralıklarla şeritlerin tartımları alınmış ve bu tartımlar şekil 4.9’de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.9 Kurutma sırasında alınan ağırlık ölçümlerinin grafiksel gösterimi

Kurutma işleminin sonlandırılmasından sonra son olarak her bir şeridin ağırlığı ölçülmüş ve başlangıç ağırlığına oranlanarak % madde kayıpları hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge 4.19 ile şeritlere ait karışımların bileşimleri ile beraber verilmektedir.

Çizelge 4.19 Kurutma sonucu % madde kayıpları

Şerit numarası	% madde kaybı	% NiO	% PVB + PEG
1. şerit	13,02	25	6
2. şerit	7,51	35	6
3. şerit	3,14	25	14
4. şerit	1,33	35	14
5. şerit	10,6	37	6
6. şerit	11,54	23	6
7. şerit	9,97	30	15,6
8. şerit	18,38	30	4,4
9. şerit	15,08	30	6

Madde kaybının yüksek olması şerit üzerinde deformasyonlara sebep olduğundan kurutma ile yüksek madde kaybı istenilen bir durum değildir.

Çizelgeden de görüldüğü üzere karışım içerisindeki katı madde oranının azalarak çözücü miktarının artması yüzde kayıp madde miktarını artmaktadır. En fazla kayıp çözücü miktarının en yüksek olduğu şeritlerde gözlenmiştir. En düşük madde kayıpları ise PVB ve PEG oranının en yüksek olduğu 3 ve 4 numaralı karışımlarda görülmüştür.

4.4 Katot Ham Şerit Üzerinde Yapılan Analizler

Hazırlanan katot karışımlarının şerit dökümü yapıp kurutulmasının ardından ham şeritler elde edilmektedir. Bu aşamada bu ham şeritlere de bazı fiziksel testler uygulanmış ve tüm özellikler açısından optimum değerlere sahip ham şeridin formülasyonu incelenmiştir.

4.4.1 Katot ham şeritlerin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi

Sentezlenen katot ham şeritler erimiş karbonat bir yakıt hücresi içerisinde kullanılacağından dolayı elektrik iletkenliğinin iyi olması önem taşımaktadır. Bu amaçla tüm ham şeritlerin farklı noktalarından dirençleri ölçülmüş ve tüm ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Hesaplanan ortalama direnç değerleri ve bu değerlerin analizinin yapılması açısından karışım formülasyonları çizelge 4.20 ile sunulmuştur.

Çizelge 4.20 Katot karışımlarının formülasyonları ve direnç değerleri

	% Nikel oksit tozu	% PVB + PEG	Direnç (M Ω)
1. şerit	25	6	110
2. şerit	35	6	38
3. şerit	25	14	270
4. şerit	35	14	270
5. şerit	37	6	48
6. şerit	23	6	260
7. şerit	30	15,6	390
8. şerit	30	4,4	130
9. şerit	30	6	80

İletkenlik analizi kapsamında ölçülen dirençler, ham şeridin iletkenlik değeriyle ters orantılı olmaktadır. Nikel oksit oranının iletkenliğe etkisini incelemek üzere aynı plastikleştirici ve bağlayıcı oranlarına sahip olan 1 ve 2 numaralı şeritlere baktığımızda, nikel oksit oranı yüksek olan 2 numaralı şeridin daha düşük dirence yani daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Aynı durum 5 ve 6 numaralı şeritler karşılaştırıldığında da görülmektedir. Aynı plastikleştirici ve bağlayıcı oranına sahip olan 3 ve 4 numaralı şeritler incelendiğinde ise nikel oksit oranları farklı olmasına rağmen aynı iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bunun homojenlik kaynaklı sorunlardan ileri geldiği tahmin edilmektedir.

Bağlayıcı ve plastikleştirici oranlarının iletkenliğe etkisini incelemek üzere aynı nikel oksit oranına sahip olan 1 ve 3 numaralı şeritlere baktığımızda, plastikleştirici ve bağlayıcı oranı yüksek olan 4 numaralı karışımın direncinin daha yüksek dolayısıyla iletkenliğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Aynı durum 2 ve 4 numaralı şeritler karşılaştırıldığında da görülmektedir.

Sonuç olarak en iyi iletkenliği 2 ve 5 numaralı şeritler göstermiştir. En kötü iletkenlikler ise 6 ve 7 numaralı şeritlere aittir.

4.4.2 Katot ham şeritlerin gözeneklilik analizleri

Gözenekliliğin değerlendirilebilmesi için öncelikle katot karışımlarına ait yığın yoğunluklarının hesaplanması gerekmektedir. Bu yoğunluklar eşitlik 3.4 ile verilen yığın yoğunluğu formülü kullanılarak hesaplanmaktadır. Hesaplamalar yapılırken suyun yoğunluğu (ρ_{su}) 1 olarak alınmıştır (Salam vd. 2000).

İlgili formülden bulunan yığın yoğunlukları çizelge 4.21 ile sunulmuş ve karışım formülasyonlarıyla ilişkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.21 Katot şeritlere ait formülasyonlar ve yığın yoğunlukları

	Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	% Nikel oksit tozu	% PVB + PEG
1. şerit	2,88	25	6
2. şerit	2,88	35	6
3. şerit	1,84	25	14
4. şerit	2,23	35	14
5. şerit	2,63	37	6
6. şerit	2,98	23	6
7. şerit	2,20	30	15,6
8. şerit	3,20	30	4,4
9. şerit	2,95	30	6

Yığın yoğunluğu ise şeridin içerisindeki bileşen dağılımlarının homojenliği hakkında fikir vermektedir. Yığın yoğunluğunun yüksek olması homojen bir şerit elde edildiğini göstermektedir (Song vd. 2000).

Yığın yoğunluğu hesaplanırken, malzemede bulunan hem açık hem de kapalı gözeneklerin hacmi göz önüne alınmaktadır. Bu sebepten dolayı fazla gözenekli bir malzemenin hacmi artacağından yığın yoğunluğu düşecektir. Aynı şekilde yüksek yığın yoğunluğu da düşük gözenekliliği işaret etmektedir.

Açık gözeneklerin fazla olması katot malzemede istenilen bir özellik değildir. Gözenekliliğin fazla olması karışımın homojen bir şekilde karışmadığını (Song vd. 2000) ve sinterlemeden sonra bu gözeneklerin daha da büyüme riski taşıdığını belirtmektedir. Bu sebepten dolayı yüksek yığın yoğunluğu tercih edilmelidir.

Çizelge 4.22 incelendiğinde, en yüksek yığın yoğunlukları PVB+PEG oranının en düşük olduğu karışımlarda çıkmıştır. Yani PVB+PEG oranının düşük olmasının gözenekliliği azalttığı söylenebilir. En yüksek yığın yoğunluğu ve dolayısıyla en düşük gözeneklilik %4,4 ile en düşük PEG+PVB oranına sahip olan 8 numaralı şeride aittir. Onu 6 ve 9 numaralı şeritler izlemektedir.

4.4.3 Katot ham şeritlerin çekme dayanımı analizleri

Hazırlanan ham şeritlerin çekme analizleri gerçekleştirilerek gerilmeleri durumundaki davranışları ve dayanımları incelenmiştir. Bu amaçla çekme cihazına yerleştirilen katot ham şerit numuneleri her iki ucundan da 50 mm/dk'lık sabit bir çekme hızıyla çekilmiş ve bu çekme işlemi şeritler kopana dek devam ettirilmiştir. Bu sırada çekme cihazı tarafından şeritlere ait kopma mukavemetleri ve kopma uzamaları okunmuş ve çizelge 4.22 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.22 Katot karışımlarının formülasyonları ve çekme dayanımları

	% Nikel oksit tozu	% PVB + PEG	Kopma Mukavemeti (N/mm ²)	Kopma Uzaması (%)
1. şerit	25	6	1,7	2
2. şerit	35	6	0,4	2,4
3. şerit	25	14	4,3	18,7
4. şerit	35	14	7,6	15
5. şerit	37	6	0,8	2,8
6. şerit	23	6	3	4
7. şerit	30	15,6	5,1	7
8. şerit	30	4,4	2	1,7
9. şerit	30	6	-	-

Katot şeritlere uygulanan çekme testinde, 2 ve 5 numaralı karışımlar en kötü performansı göstermiştir. Bunun sebebi karışım içerisindeki nikel oksit tozu oranının çok yüksek olması, buna karşılık plastikleştirici ve bağlayıcının az olmasıdır. Bu durum yüksek nikel oranına karşın bu nikeli bağlamaya yetecek bağlayıcı ve plastikleştirici kullanılmadığını göstermektedir.

3, 4 ve 7 numaralı şeritler ise, içerdikleri bağlayıcı ve plastikleştirici oranının diğer şeritlere kıyasla yüksek olmasından dolayı, çekme testinde daha iyi performans göstermişlerdir.

En yüksek kopma mukavemetini 4 numaralı ham şeritler göstermiştir. Bunun sebebi ortalama bir nikel oranı ve yüksek plastikleştirici ile bağlayıcı oranına sahip olmasıdır. Nikel tozu inorganik bir malzeme olduğundan dolayı, nikelin çok kullanılması eşitlik 3.2’de açıklanan X oranını yükseltecektir. Bu da şeridin elastikiyetini azaltarak gevrek

olmasına ve daha küçük kuvvetlerle kopmasına neden olacaktır. Bu sebeptendir ki, yüksek nikel oranına karşılık çok az miktarda plastikleştirici ve bağlayıcı içeren 2 numaralı şerit, çok düşük bir uzama direnci göstererek diğer şeritlerden çok daha kısa bir sürede kopmuştur.

En yüksek kopma uzamasını ise 3 numaralı şerit göstermiştir. Söz konusu şeritte nikel oksit oranının çok az olması, buna karşılık plastikleştirici ve bağlayıcı oranının hayli yüksek olması, şeridi olabildiğince elastik kılmaktadır.

4.4.4 Katot ham şeritlerin yazılım programıyla kopma mukavemeti optimizasyonu

Ham şeritlerin çekme dayanımlarına, nikel oksit tozu ve PVB+PEG oranlarının etkisini incelemek için Minitab isimli paket yazılım programı kullanılmıştır. Programda yer alan deney tasarım metodlarından 2^k tam faktöriyel tasarım seçilmiştir.

Çizelge 4.20’de yer alan ve kopma mukavemetine etki eden parametreler kodlanmış olarak programa girilmiştir. Kodlanmış veri (X_i) ile gerçek değer (U_i) arasındaki ilişki eşitlik 4.5 ile verilmiştir.

$$X_i = \frac{U_i - U_{iav}}{\Delta U_i} \quad (4.3)$$

$$U_{iav} = \frac{U_i^{\max.} + U_i^{\min.}}{2} \quad (4.4)$$

$$\Delta U_i = \frac{U_i^{\max.} - U_i^{\min.}}{2} \quad (4.5)$$

Burada;

$i = 1, 2, \dots, n$

X_i : kodlanmış değer

U_i : gerçek değer

$U_i^{\max}$: maksimum gerçek değer

$U_i^{\min}$: minimum gerçek değer

U_{iav} : ortalama gerçek değer

Eşitlik 4.5'te verilen X_i ($i=1,2,..n$), %nikel ve %PVB+PEG değerlerinin kodlanmış değerleri için kullanılmaktadır. Bu değişkenlerin kopma mukavemetine etkisini araştırmak için kullanılabilecek ampirik eşitlikler aşağıdaki verilmiştir.

$$\text{Lineer kopma mukavemeti : } Y = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad (4.6)$$

$$\text{2 faktör etkileşimli kopma mukavemeti : } Y = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3 X_1X_2 \quad (4.7)$$

İkinci dereceden kopma mukavemeti :

$$Y = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6 X_1X_2 \quad (4.8)$$

Burada;

Y : Kopma mukavemeti

X_1 : 1 numaralı parametreye ait kodlanmış değer

X_2 : 2 numaralı parametreye ait kodlanmış değer

b_i : katsayı

2^k faktöriyel deneysel tasarımda, bağımsız parametre sayısı (n) faktör olarak adlandırılır ve bu faktörlerin maksimum, minimum ve ortalama değerleri gibi farklı seviyelerinde deneyler yapılarak Y değerleri ölçülür. Bu tip tasarımda boyutsuz koordinat düzleminde çalışılmalıdır.

Ham katot şeritlerin çekme dayanımına etki eden kodlanmış ve kodlanmamış formülasyon değerleri ve bunlara göre program tarafından hesaplanan kopma mukavemetleri çizelge 4.23 ile verilmiştir. Söz konusu hesaplamalar üç tekrarlı yapılmıştır.

Çizelge 4.23 Minitab yazılımına girilen değerler ve hesaplanan kopma mukavemetleri

% NiO	X₁ %NiO oranına göre kodlanmış veri	% PVB + PEG	X₂ % PVB + PEG oranına göre kodlanmış veri	Y Kopma Mukavemeti (N/mm2)
25	- 1	6	-1	0,65327
35	1	6	-1	0,18125
25	-1	14	1	3,60398
35	1	14	1	8,04834
25	-1	6	-1	1,19217
35	1	6	-1	0,37422
25	-1	14	1	5,12277
35	1	14	1	7,76967
25	-1	6	-1	0,56442
35	1	6	-1	0,47031
25	-1	14	1	3,66815
35	1	14	1	7,03709
30	0	10	0	2,58836
30	0	10	0	1,47675

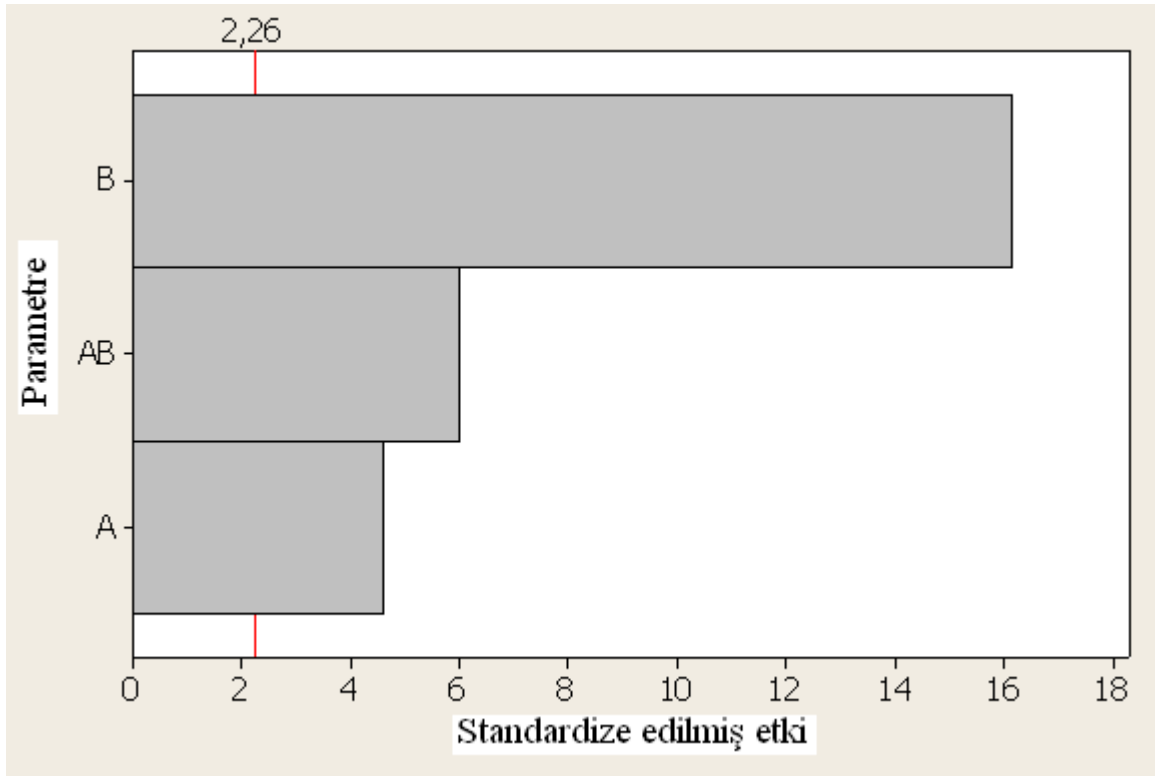
Eşitlik 4.9 ile verilen iki faktör etkileşimli doğrusal eşitlik katsayıları Minitab paket programı vasıtasıyla hesaplanmıştır. Bu ampirik eşitliğin hesaplanmasına dair program tarafından oluşturulan çizelge eklerde EK 8 ile verilmiştir.

Minitab programı, belirtilen kriterlere en iyi uyum gösteren polinom modelini EK 8’de verilen P değerin 0,05’ten küçük olması ile ölçer. Hesaplanan katsayılar göre program tarafından önerilen ampirik eşitlik;

$$Y = 3,224 + 0,756 \cdot X_1 + 2,651 \cdot X_2 + 0,987 \cdot X_1 \cdot X_2 \text{ şeklindedir.}$$

Ayrıca Minitab programının oluşturduğu ANOVA çizelgesi de yine EK 8’de verilmektedir.

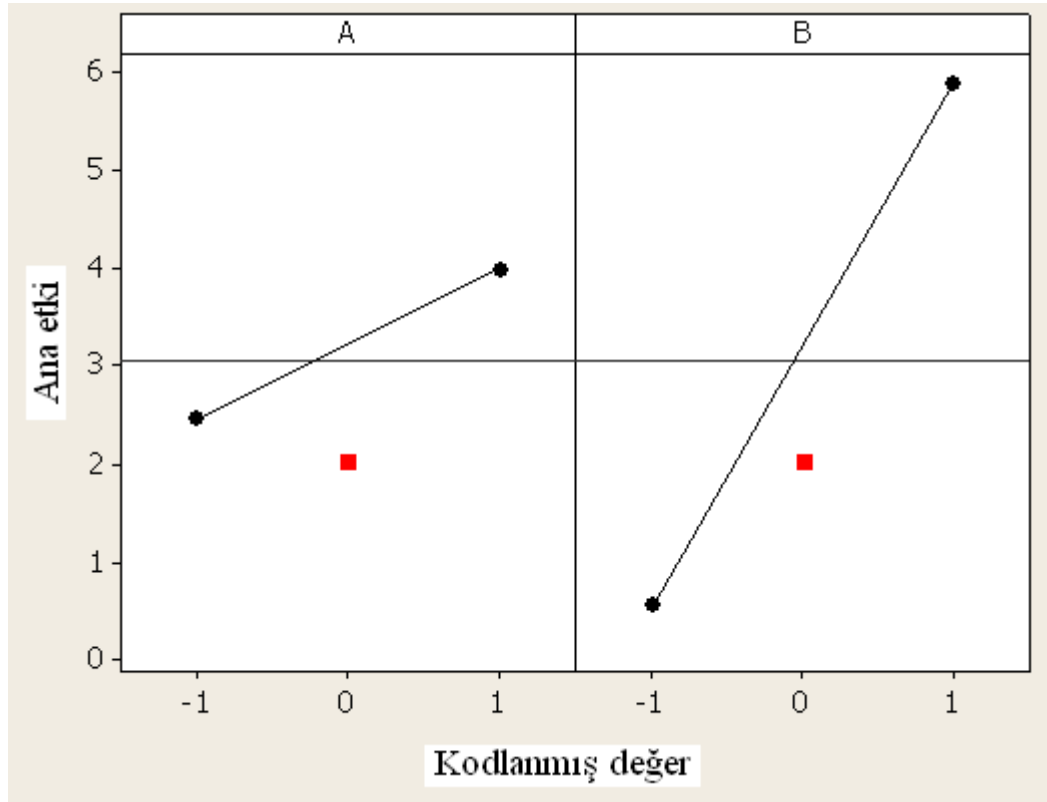
Bağımsız parametrelerin bağımlı parametreler üzerine etkisini belirlemek üzere, elde edilen model kullanılarak, yazılıma %95 önem düzeyinde şekil 4.10 ile verilen pareto dağılım grafiği çizdirilmiştir.



Şekil 4.10 Minitab paket programı tarafından çizdirilen parametre etki grafiği

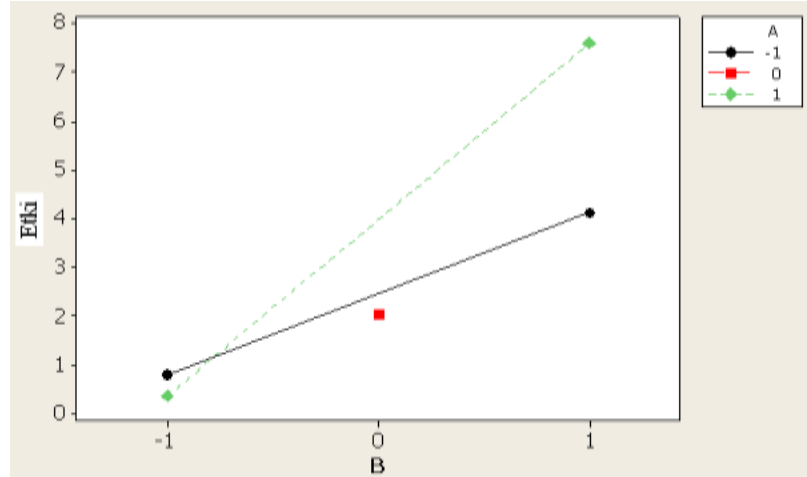
Şekilden de anlaşılacağı üzere, A ile gösterilen nikel oksit oranı ve B ile gösterilen PVB+PEG oranı ham şeridin kopma mukavemetine program tarafından belirlenen eşik değerinden (2,26) daha yüksek oranda etki etmektedir.

A ve B parametrelerinden hangisinin daha etkili olduğunu anlamak için kopma mukavemeti ana etki grafiği çizdirilmiştir. Bu grafik şekil 4.11 ile gösterilmiştir. Bu grafiğe göre daha dik olan doğru B bağımsız parametresine aittir. Bu durum, malzeme içerisindeki PVB+PEG miktarının kopma mukavemetine nikel oksit miktarına göre daha çok etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.11 Minitab paket programı tarafından çizdirilen kopma mukavemeti ana etki grafiği

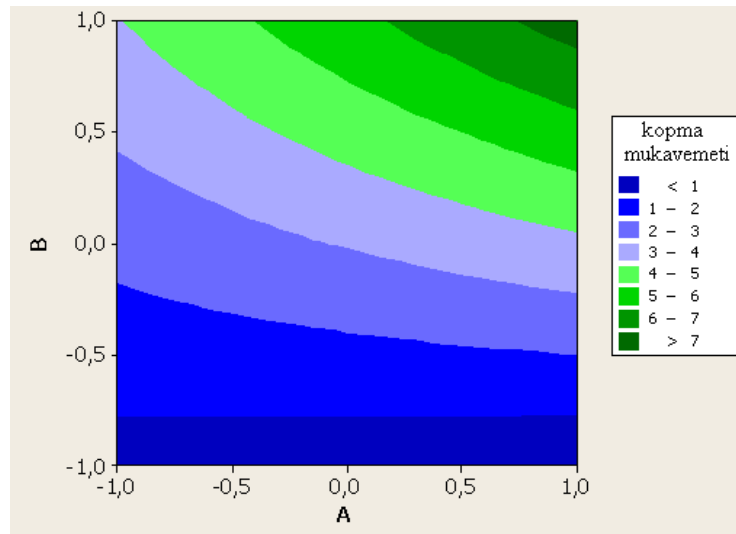
Bunun yanı sıra, A ve B parametreleri arasında nasıl bir etkileşim olduğunu anlamak amacıyla etkileşim grafiği çizdirilmiş ve şekil 4.12 ile verilmiştir.



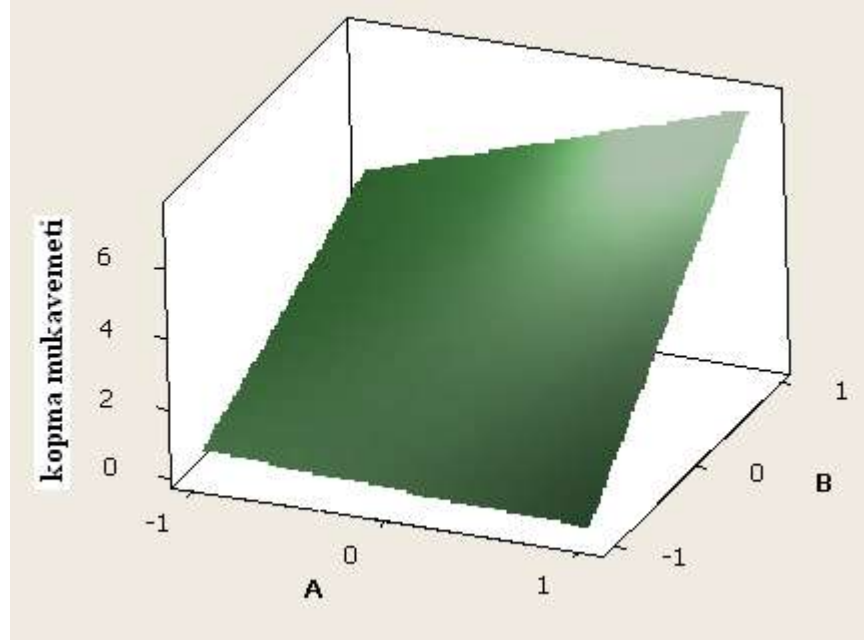
Şekil 4.12 Minitab paket programı tarafından çizdirilen parametre etkileşim grafiği

Şekil 4.12'den görüleceği üzere parametrelere ait doğrular paralel gitmemekte ve bir noktada kesişmektedir. Bu durum nikel oksit ve PVB+PEG miktarının malzemeye birbirinden bağımsız olarak etki etmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak optimum kopma mukavemetini sağlayan A ve B parametrelerinin belirlenmesi ve optimum kopma mukavemetinin değerin saptanması amacıyla Minitab yazılımına kontur grafiği ve yüzey grafiği çizdirilmiştir. Bu grafikler şekil 4.13 ve şekil 4.14 ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.13 Minitab paket programı tarafından çizdirilen kontur grafiği



Şekil 4.14 Minitab paket programı tarafından çizdirilen yüzey grafiği

Şekil 4.13 - 4.14'ten elde edilen sonuçlar doğrultusunda, optimum kopma mukavemeti 7,61837 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu optimum kopma mukavemetinin, A ve B parametrelerinin kodlanmış 1 değerlerinden elde edildiği görülmüştür. Bu da nikel oksitin %35, PVB+PEG oranının ise %14 oranında kullanılması gerektiğini göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Değerlendirme

Bu çalışmada; hidrojen enerjisinin en önemli uygulama alanlarından biri olan erimiş karbonat yakıt hücrelerinde kullanılan anot ve katot materyallerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu materyallerin formülasyonlarına göre değişen karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, öncelikle farklı formülasyonlarda hazırlanan anot ve katot materyalleri akışkan haldeyken reometre cihazına yerleştirilerek akış özellikleri ölçülmüştür. Bu akış özelliklerinin anot için nikel, plastikleştirici, bağlayıcı ve çözücü oranlarından; katot içinse nikel oksit tozu, plastikleştirici, bağlayıcı ve çözücü oranlarından nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Daha sonrasında söz konusu karışımlar şerit döküm yöntemiyle dökülmüş ve oluşturulan ham şeritler kurutulmuştur. Kurutma aşamasından sonra da karakterizasyon testlerine devam edilmiş ve oluşturulan ham şeritlerin mekanik dayanımı, elektrik iletkenliği ve gözenekliliği gibi özellikleri incelenmiştir.

Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları sonucunda karışım içerisinde nikel ve nikel oksit oranlarının fazla olmasının viskoziteyi arttırdığı, homojenliği ve elastikiyeti düşürdüğü gözlenmiştir. Bu sebeptendir ki; nikel oranı fazla olan anot şeritler ve nikel oksit oranı fazla olan katot şeritler kuruduktan sonra, iyi birer iletken olsalar da çatlama ve kırılma eğilimi gösterdiklerinden dolayı tercih edilebilir olmadıkları tespit edilmiştir.

Plastikleştirici ve bağlayıcı oranları tüm karışımlar için 1:1 şeklinde alınmıştır. Bu malzemelerin şeridin viskozitesini ve elastikiyetini arttırıcı rol oynadığı görülmüştür. Plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG), bağlayıcı olarak ise polivinil bütiral (PVB) kullanılmıştır. PEG ve PVB oranlarındaki artış sonucunda hazırlanan karışımların karıştırılmasında ve şerit dökümü sırasında zorluklar yaşanmıştır. Ayrıca fazla plastikleştirici kullanımı şeridin elektrik iletkenliğini de düşürmüştür. Az kullanılması ise karışımın viskozitesinin fazlasıyla düşmesine neden olmuş ve karışım

döküldüğü yüzeye yayılma eğilimi gösterdiğinden düzgün ve standart kalınlıkta şeritler elde edilememiştir. Dağıtıcı miktarı ise bütün karışımlarda sabit tutulmuştur.

Karışımların akış özelliklerinin incelenmesi kapsamında; anot ve katot karışımların viskozite ve tiksotropi değerleri ölçülmüştür. Tiksotropinin yüksek olması malzemenin kendini çok çabuk toparladığını göstermektedir ve bu durum şerit dökümü sırasında sorun yaratabileceğinden istenmemektedir. Ayrıca ölçülen bir diğer akış özelliği olan kalıplanabilirliği de olumsuz yönde etkilemektedir.

Karışımın ortalama bir viskoziteye sahip olması, hem homojenlik hem de düzgün bir şerit dökümü için esastır. Ne fazla viskoz ne de fazla akışkan bir karışımda aranan diğer özellik kuruduktan sonra döküldüğü yüzeyden kolay çekilebilmesi olmalıdır. Malzemenin fazla gevrek olması yüzeyden çekme sırasında kırılmalara ve malzemenin kullanılmayacak duruma gelmesine yol açmaktadır. Buna iki şey sebep olabilir. İlki inorganik madde (nikel veya nikel oksit) oranının gerekenden fazla olması, diğer ise karışım içerisinde inorganik maddeyi bağlayacak oranda bağlayıcı ve plastikleştiricinin bulunmamasıdır. Bu analizler göz önüne alındığında, hem inorganik madde oranının hem de plastikleştirici ve bağlayıcı oranının birbirini dengeleyecek bir değerde tutulması hem karışımın akış özelliklerini hem de karışımdan elde edilen şeridin fiziksel özelliklerini olumlu yönde etkileyecektir.

Şeritlerin gözeneklilik değerlerinin karşılaştırılması doğrultusunda yapılan analizlerde ise; hem anot hem de katot şeritler için düşük inorganik madde oranı ve düşük plastikleştirici+bağlayıcı oranının düşük gözeneklilik sağladığı gözlemlenmiştir.

Şeritlerin çekme dayanımlarına bakıldığında, plastikleştirici ve bağlayıcının rolünün büyük olduğu görülmektedir. Karışımdaki plastikleştirici ve bağlayıcı arttıkça şeridin mukavemeti de artmaktadır. Ancak ham şeritlerin daha sonra sinterlenmesi gerektiği de göz önüne alındığında yüksek organik madde oranı kalitesiz yanmaya sebep olacağından dolayı dezavantaj yaratacaktır. Bu sebepten dolayı hem mukavemeti etkili

bir değerde tutup, hem de organik maddenin olabildiğince az kullanıldığı bir karışım formülasyonu tercih etmek mantıklı olacaktır.

Şeritlere ilişkin analiz edilen bir diğer özellik ise elektrik iletkenliğidir. Yapılan analizler sonucunda nikel ve nikel oksidin iletkenliği arttırdığı, plastikleştirici ve bağlayıcının ise iletkenliği olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bu sebepten şeritlerin mukavemetleri de göz önüne alınarak optimum bir bileşim oranları tercih edilmelidir.

Yapılan testler sonucunda hem karışımın viskozite ve tiksotropi gibi akış özellikleri açısından hem de kurutulan şeridin fiziksel özellikleri açısından bakıldığında, anot sentezinde en iyi sonuçların %35 nikel, %7 plastikleştirici ve bağlayıcı içeren 6 numaralı karışım formülasyonu ile elde edildiği düşünülmektedir. Akış özelliği olarak kayma incelmesi gösteren ve düşük tiksotropiye sahip olan bu karışımdan elde edilen şerit diğer şeritlerle kıyaslandığında; ortalama gözeneklilik, yüksek iletkenlik ve ortalama bir çekme dayanımı göstermektedir. Ayrıca plastikleştirici ve bağlayıcı oranı ortalama bir değerde tutulduğundan dolayı kaliteli bir sinterlemeye olanak sağlayacaktır.

Katot sentezindeyse; %23 nikel oksit, %6 plastikleştirici ve bağlayıcının kullanıldığı 6 numaralı karışımın optimum özelliklere sahip bir ham şerit verdiği görülmüştür. Düşük tiksotropi ve yüksek kalıplanabilirliğe sahip olan bu karışımdan elde edilen şerit diğer katot şeritlerle karşılaştırıldığında; ortalama iletkenlik, düşük gözeneklilik, ortalama mukavemet göstermektedir. Plastikleştirici ve bağlayıcı oranının ortalama bir değerde tutulmuş olmasının da sinterleme sonrası kaliteli bir katot malzeme elde edilmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

Anot ve katot sentezi arasında bir karşılaştırma yapmak gerekirse, nikel oksit tozunun parçacık çapının, nikel tozunun parçacık çapından daha küçük olmasından dolayı daha homojen karışımlar elde edilmiş, şerit döküm ve şerit kaldırma işlemleri daha kolay gerçekleştirilmiştir.

5.2 Öneriler ve Geleceğe İlişkin Öngörüler

Son yüzyılda sanayileşmenin ve nüfus artışının bir sonucu olarak enerjiye duyulan ihtiyaç artmış, enerji kazanımı stratejik bir hale gelmiştir. Enerjinin önemi gelecekte, günümüzdekinden çok daha yüksek olacaktır. Dünya enerji ihtiyacının %80'ini petrol, kömür, doğal gaz gibi birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Bu kaynaklara sahip olan, kaynakları işleten ülkeler dünya siyaset sahnesinde söz sahibi konumundadır.

Gelişmiş ülkeler, birincil enerji kaynaklarının fiyat dalgalanmalarının sebep olduğu ekonomik etkileri azaltmak için “Milli Enerji Politikaları” ile bilimsel araştırmalara öncelik tanımışlardır. Birincil enerji kaynakları ve rezervleri bakımından ülkemiz yeterli potansiyele sahip olmadığı gibi üretim maliyeti de yüksektir. Bu sebeple; kısa vadede ülkemizde enerji tasarrufuna yönelik mevcut kaynakların en verimli şekilde kullanılması için çalışmalar yapılmalıdır. Uzun ve orta vadede ise yeni enerji kaynakları konusunda araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin yapılması gerekmektedir. Erimiş karbonatlı yakıt hücresi, hidrojen veya hidrojen zengin yakıt ile oksijen kullanarak elektrik sağlayan bir enerji dönüşüm sistemidir. Doğal gazdan başlayarak kömürden elde edilen sentetik gazlara kadar geniş bir yakıt yelpazesine uygundur. Bu tez çalışması kapsamında, hidrojen enerjisi kullanarak yüksek verimlere ulaşan ve yerleşik uygulamalarda da kullanılabilen erimiş karbonat yakıt hücresinin poroz Ni esaslı olan anot ve NiO esaslı olan katot bileşenlerin ham şeritleri hazırlanması ile EKYH prototipinin oluşturulmasına katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Antolini, E. 2011. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements, *Applied Energy*, 88, 4274-4293.
- El Hafiane, Y., Smith, A., Chartier, T., Abouliatim, Y., Nibou, L. and Bonnet, J.-P. 2012. Role of dispersant and humidity on the setting of millimetric films of aluminous cement prepared by tape casting, *Journal of European Ceramic Society*, 32, 2103-2111.
- Ergençoğlu, V. 2008. Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katı Elektrolit Yapı Maddesinin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Y. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gündüz, Z. 2010. Kaolinit/Silikon Yağı Pastalarının Reolojik Özelliklerinin Araştırılması, Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi
- Hong, M.Z., Lee, H.S., Kim, M.H., Park, E.J., Ha, H.W. and Kim, K. 2006. TiO₂-coated Ni powder as a new cathode material for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 156, 158-165.
- Horri, R.A., Dong, D., Selomulya, C. and Wang, H. 2012. Rheological behaviour of NiO/YSZ slurries for drying-free casting, *Powder Technology*, 223, 116- 122.
- İyidir, U.C. 2007. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anot Malzemesi Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Y. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karataş, C., Koçer, A., Ünal, H.I. and Sarıtaş, S. 2004. Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders, *Journal of Materials Processing Technology*, 152, 77-83.
- Kim, J., Patil K.Y., Han, J., Yoon, S., Nam, S., Lim, T., Hong, A., Kim, H. and Lim, H. 2009. Using aluminum and Li₂CO₃ particles to reinforce the α -LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cells, *Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9227-9232.
- Kim, M., Hong, M., Kim, Y., Park, E., Lee, H., Ha, H. and Kim, K. 2006. Cobalt and cerium coated Ni powder as a new candidate cathode material for MCFC, *Electrochimica Acta*, 51, 6145-6151.

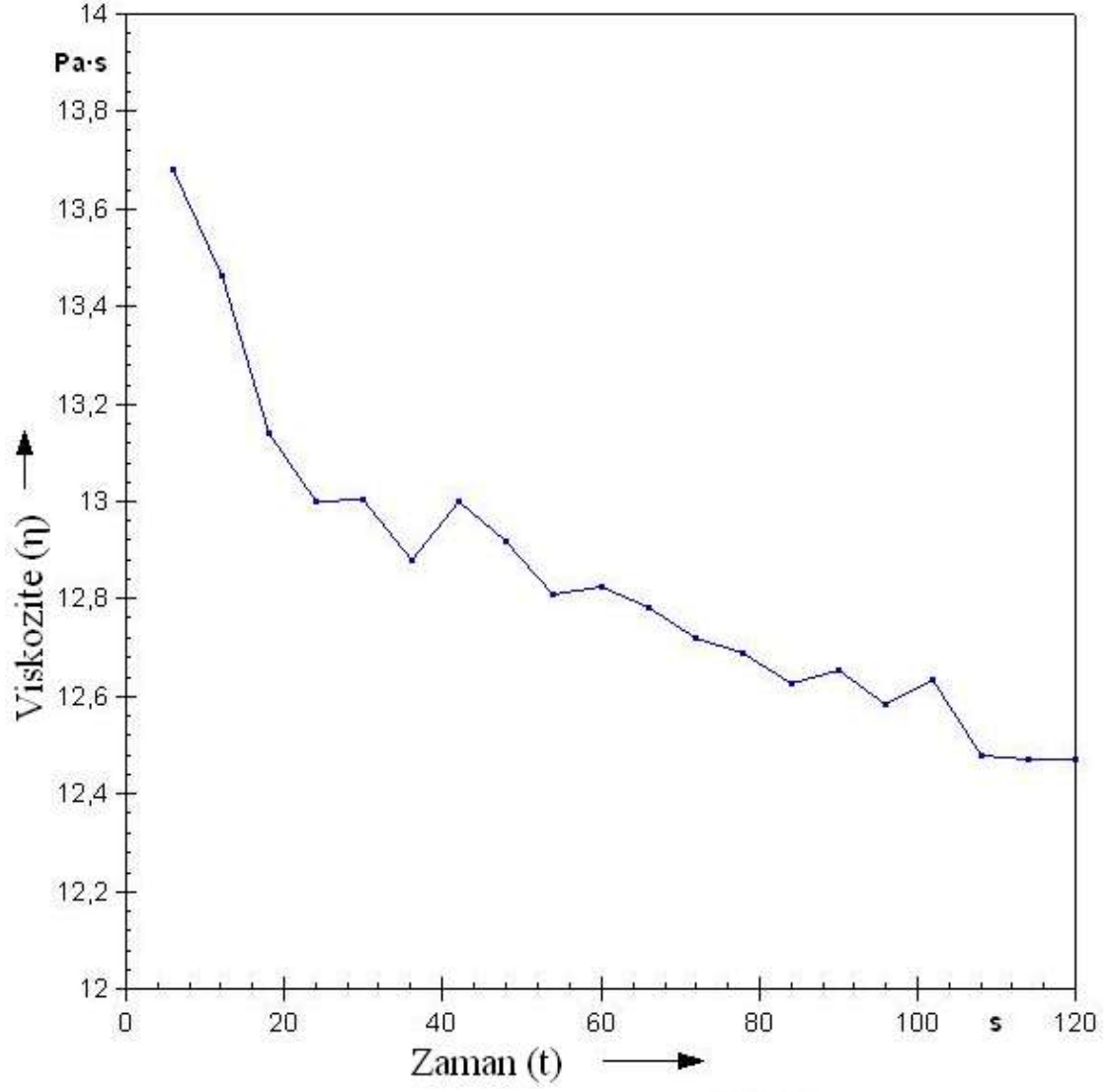
- Lee, J., Cho, H., Hyun, S. and Im, H. 2008. Characteristics of aluminum-reinforced γ -LiAlO₂ matrices for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 179, 504-510.
- Lee, D.G. and Li, C.G. 2014. Anode Electrode For Direct Carbon Fuel Cell and Direct Carbon Fuel Cell Including Same, Patent application number: WO2014035057A1
- Li, F., Wang, C. and Hu, K. 2002. Optimization of non-aqueous nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting method, *Materials Research Bulletin*, 37, 1907-1921.
- Li, G., Tang, Q., Wang, M. and Wang, Q. 2010. Method for preparing NiO cathode materials of molten carbonate fuel cell by aqueous tape casting, Patent application number: CN101814606A
- Mewis, J. and Wagner, N.,J. 2009. Thixotropy, *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, 147-148.
- Nguyen, H.V.P., Song, S.A., Park, D.N., Ham, H.C., Han, J., Yoon, S.P., Othman, M.R. and Kim, J. 2002. Improved molten carbonate fuel cell performance via reinforced thin anode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 16161-16167.
- Paoletti, C., Carewska, M., Presti, R.L., Mc Phail, S., Simonetti, E. and Zaza, F. 2009. Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 193, 292-297.
- Phuc., H.V., Han, J.H., Yoon, S.P., Nam, S.W., Lim, T.H. and Oh, I.H. 2011. Preparation Method of Ternary Alloy Anode For Molten Carbonate Fuel Cell, Patent application number: KR1020110121970A
- Ryu, B.H., Kim, Y.S., Jun, C.S. and Shin, M. 2008. Preparation Wet Method of Manufacturing Electrolyte-Impregnated Electrodes For Molten Carbonate Fuel Cell, Patent application number: US20080157419A1
- Rocak, D., Kosec, M. and Degen, A. 2002. Ceramic suspension using factorial design of experiments, *Journal of European Ceramic Society*, 22, 391-395.

- Salam, L.A., Matthews, R.D. and Robertson, H. 2000. Optimisation of thermoelectric green tape characteristics made by the tape casting method, *Materials Chemistry and Physics*, 62, 263-272.
- Satman, A. 2005. Türkiye’de 1. Enerji ve Kalkınma Sempozyumu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 5-6.
- Song, J.K., Um, W.S., Lee, H.S., Kang, M.S. Chung, K.W. and Park, J.H. 2000. Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 685-688.
- Song, S.A., Jang, S.C., Han, J., Yoon, S.P., Nam, S.W., Oh, I.H. and Lim, T.H. 2011. Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196, 9900-9905.
- Song, S.A., Jang, S.C., Han, J., Yoon, S.P., Nam, S.W. and Oh, I.H. 2012. Electrode performance of a new $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ coated cathode for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 19304-19311.
- Sri Yulis, M.A., Norhamidi, M., Khairur, R.J., Sharir, A. and Mohd, N.R. 2007. Rheological investigation of mim feedstocks prepared ith different particle sizes, *World Engineering Congress*, Penang, Malaysia.
- Selte, A. 2013. Metal Enjeksiyon Kalıplama Teknolojisi, *Metalürji Mühendisleri Odası*, 159. sayı
- Weir, F.E., Doyle, M.E. and Norton, D.G. 1963. Moldability of plastics based on melt rheology, *SPE Trans*, 3, 32-336.
- Wee, J.H. 2006. Effect of cerium addition to Ni–Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance, *Materials Chemistry and Physics*, 101, 322-328.
- Wijayasinghe, A., Bergman, B. and Lagergren, C. 2006. LiFeO_2 - LiCoO_2 -NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part II. Fabrication and characterization of porous gas diffusion cathodes, *Solid State Ionics*, 177, 175-184.

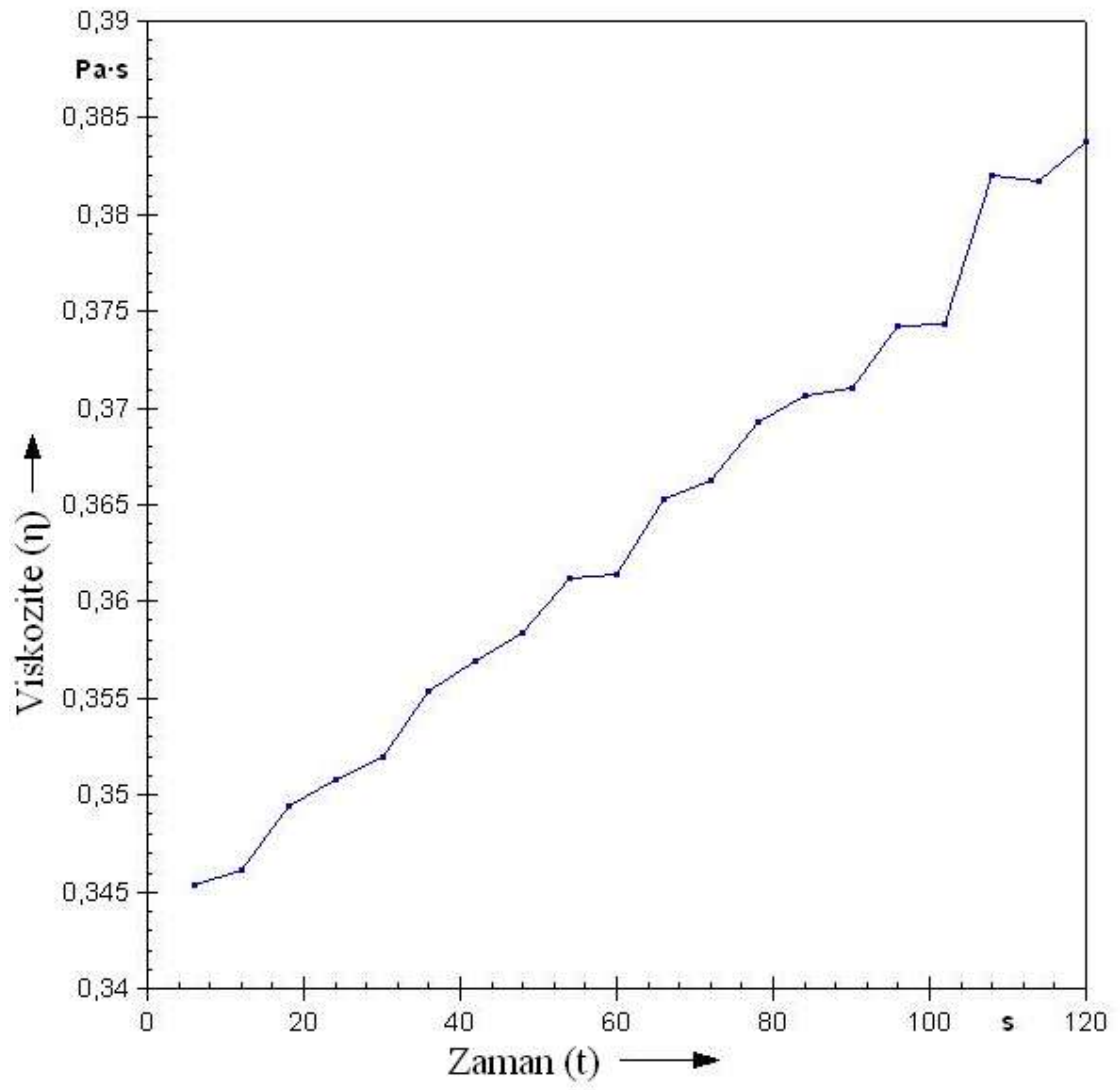
EKLER

EK 1 2-7 Numaralı Anot Karışımlarının 30°C'deki Zamana Karşı Viskozite	
Grafikleri	111
EK 2 Anot Ham Şeritlerin Çekme Dayanımları	117
EK 3 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Zamana Karşı	
Viskozite Grafikleri.....	118
EK 4 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 35°C'deki Zamana Karşı Viskozite	
Grafikleri	120
EK 5 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Kayma Hızına	
Karşı Kayma Gerilimi Grafikleri.....	129
EK 6 Katot Karışımları İçin Değişen 1/T Değerlerine Karşılık İn Viskozite	
Grafikleri	131
EK 7 Katot Karışımlarına Ait 30°C'deki Tikotropi Grafikleri	135
EK 8 Katot Karışımlarının Kopma Mukavemetlerinin Minitab Paket	
Programıyla Hesaplanması	144

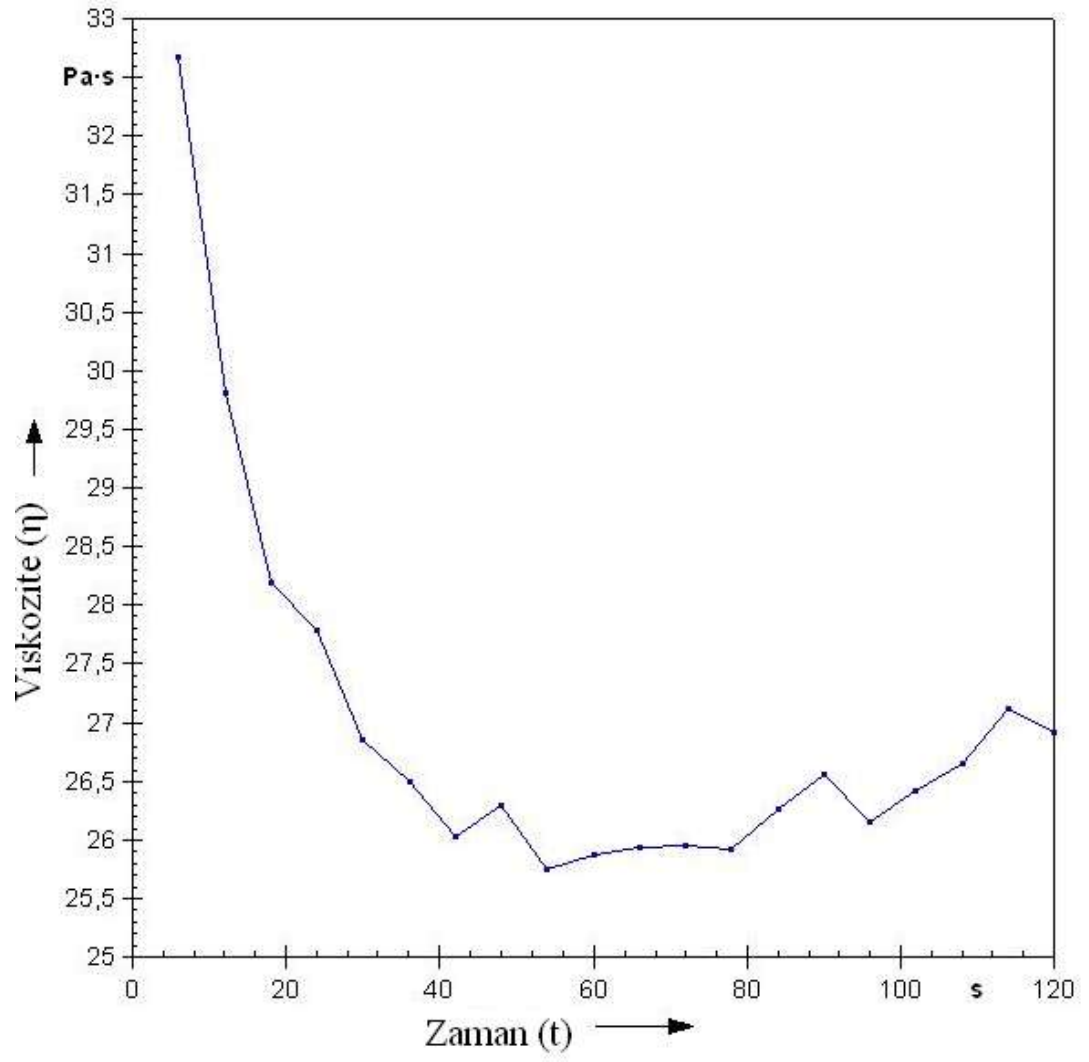
EK 1 2-7 Numaralı Anot Karışımlarının 30°C'deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri



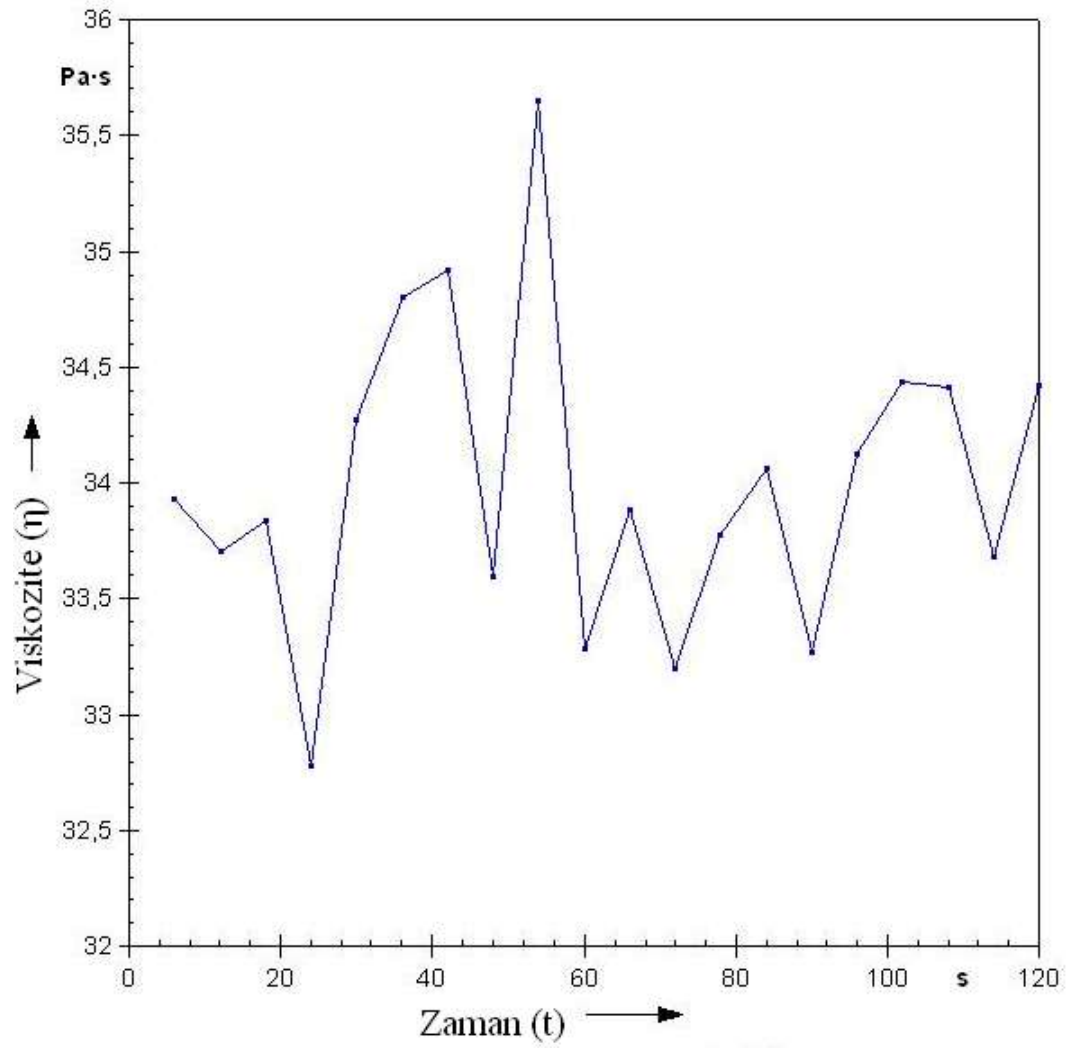
Şekil 1 2 numaralı anot karışımının 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği



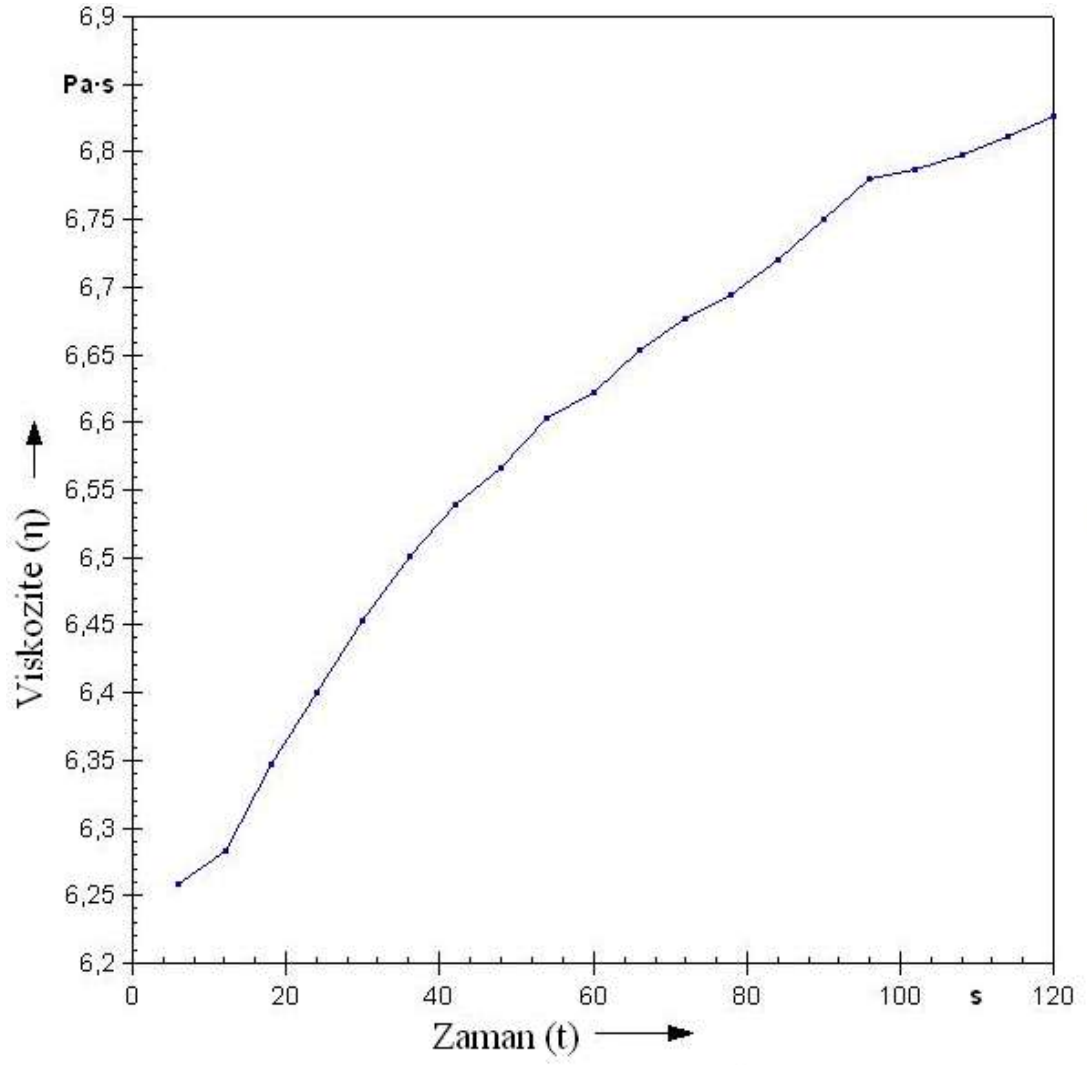
Şekil 2 3 numaralı anot karışımının 30°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



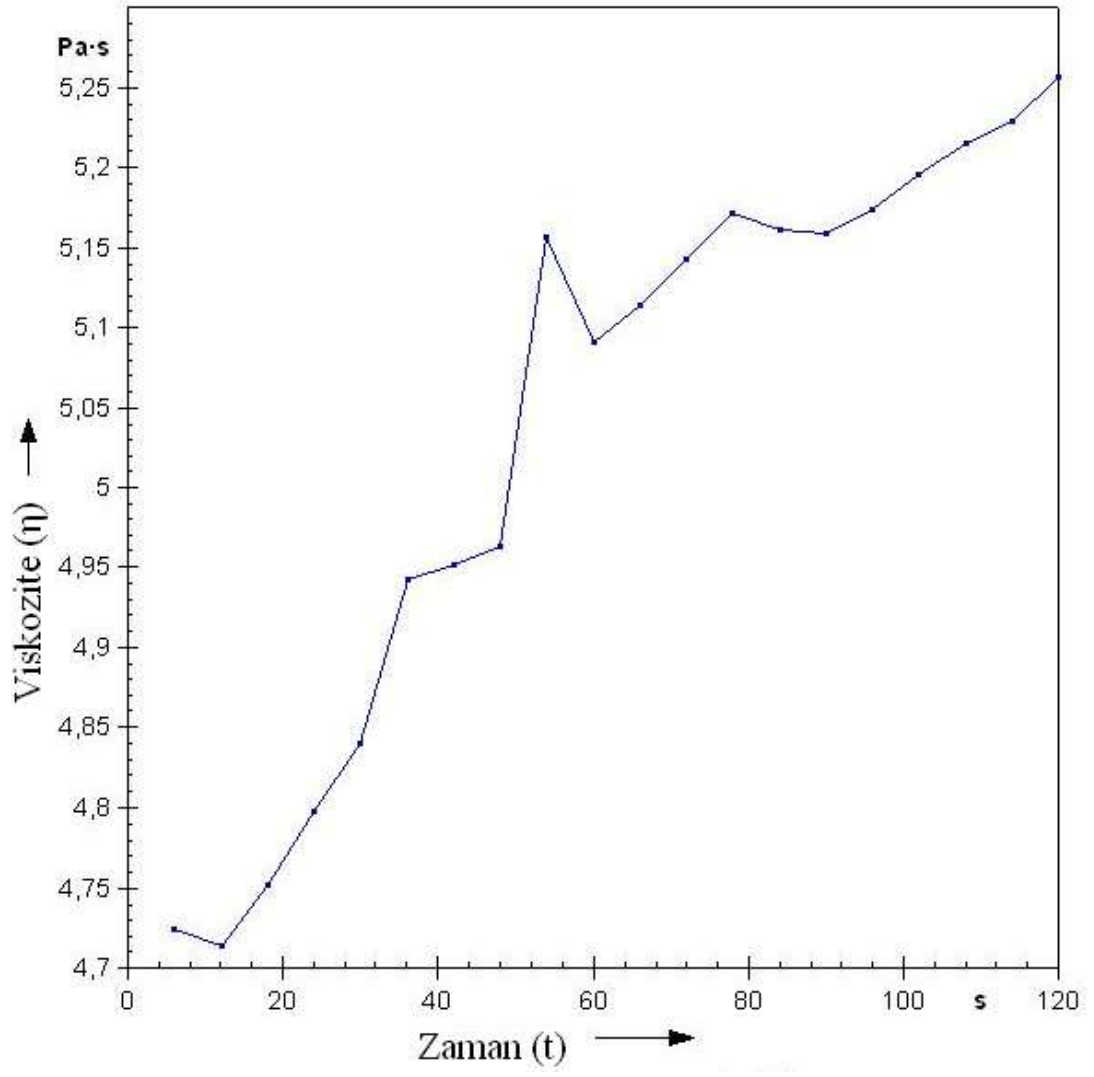
Şekil 3 4 numaralı anot karışımının 30°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



Şekil 4 5 numaralı anot karışımının 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği

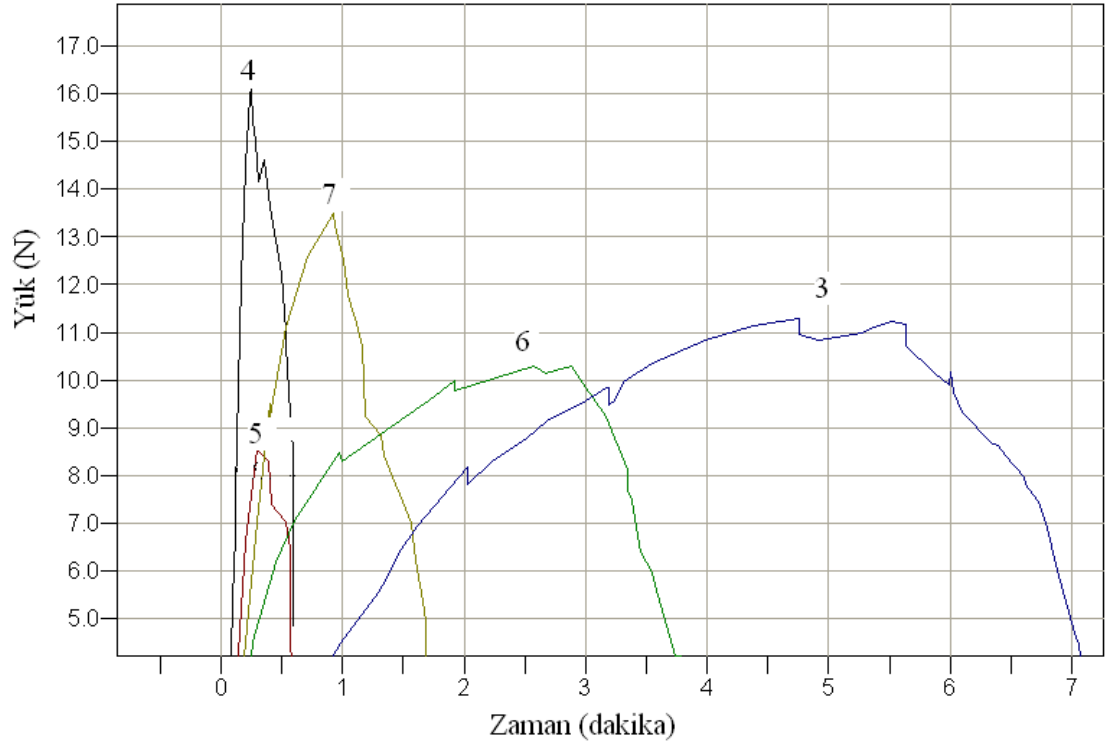


Şekil 5 6 numaralı anot karışımının 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği



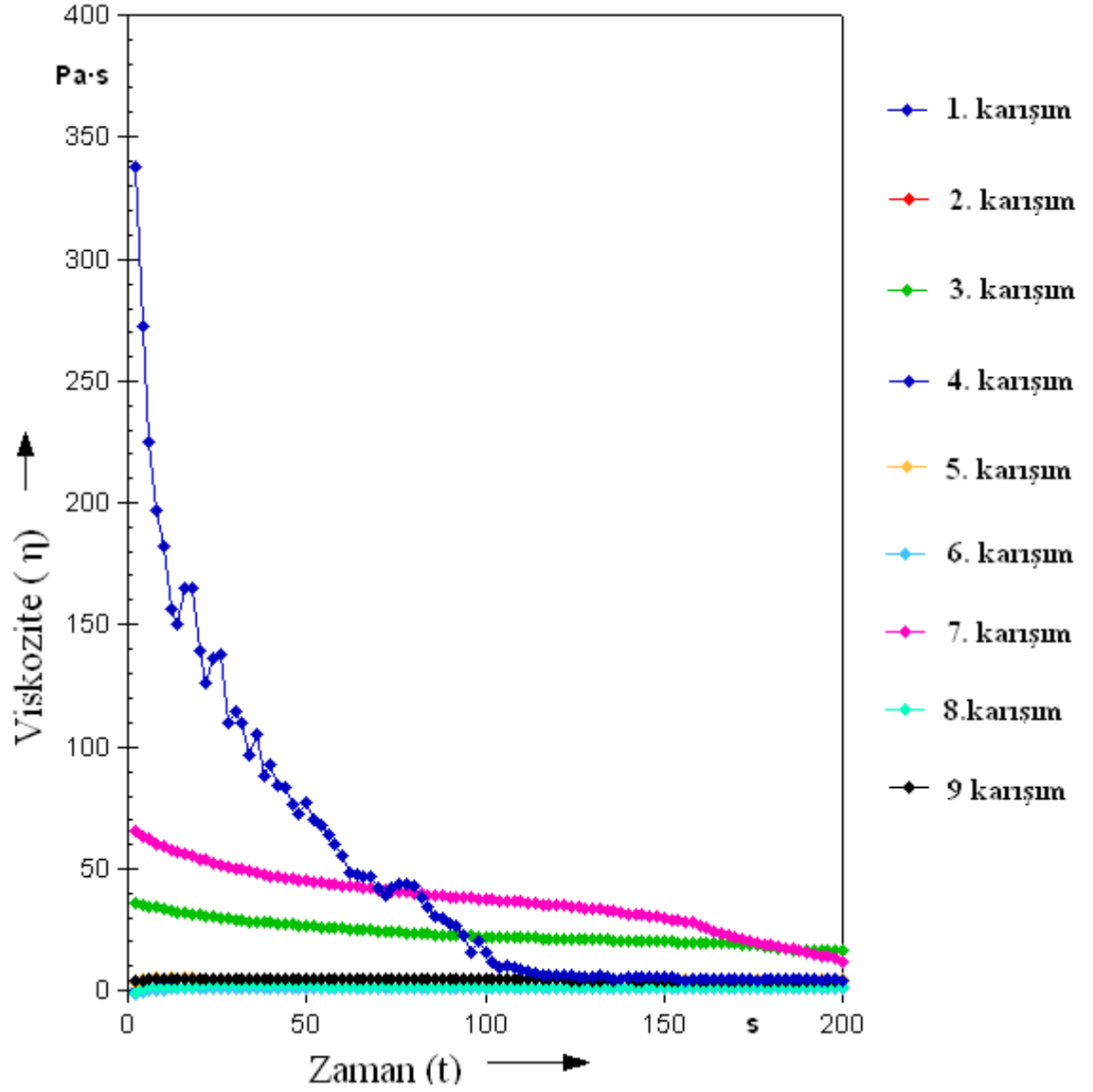
Şekil 6 7 numaralı anot karışımının 30°C'deki zamana karşı viskozite grafiği

EK 2 Anot Ham Şeritlerin Çekme Dayanımları

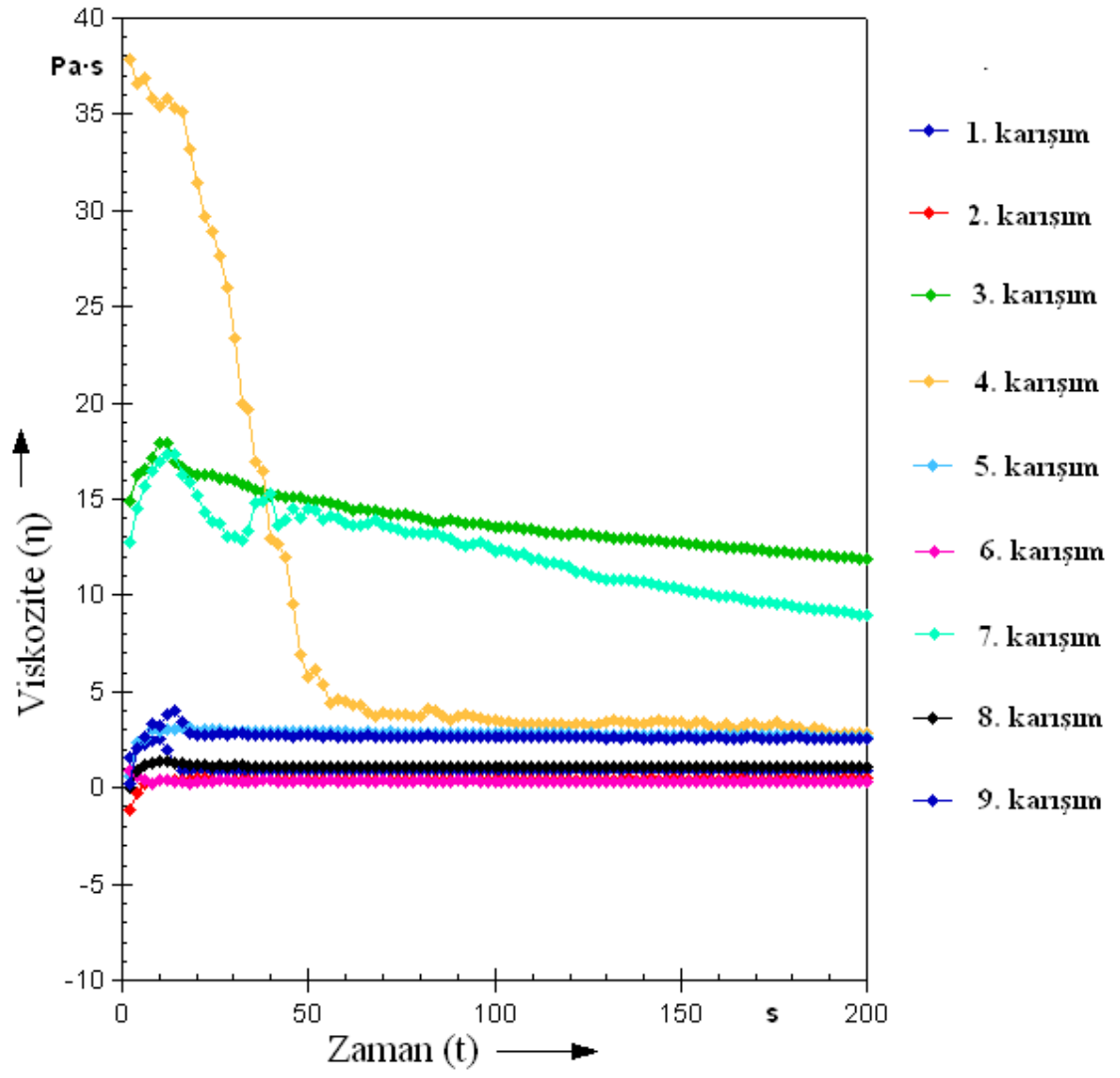


Şekil 1 Anot ham şeritlerin çekme testi grafikleri

EK 3 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri

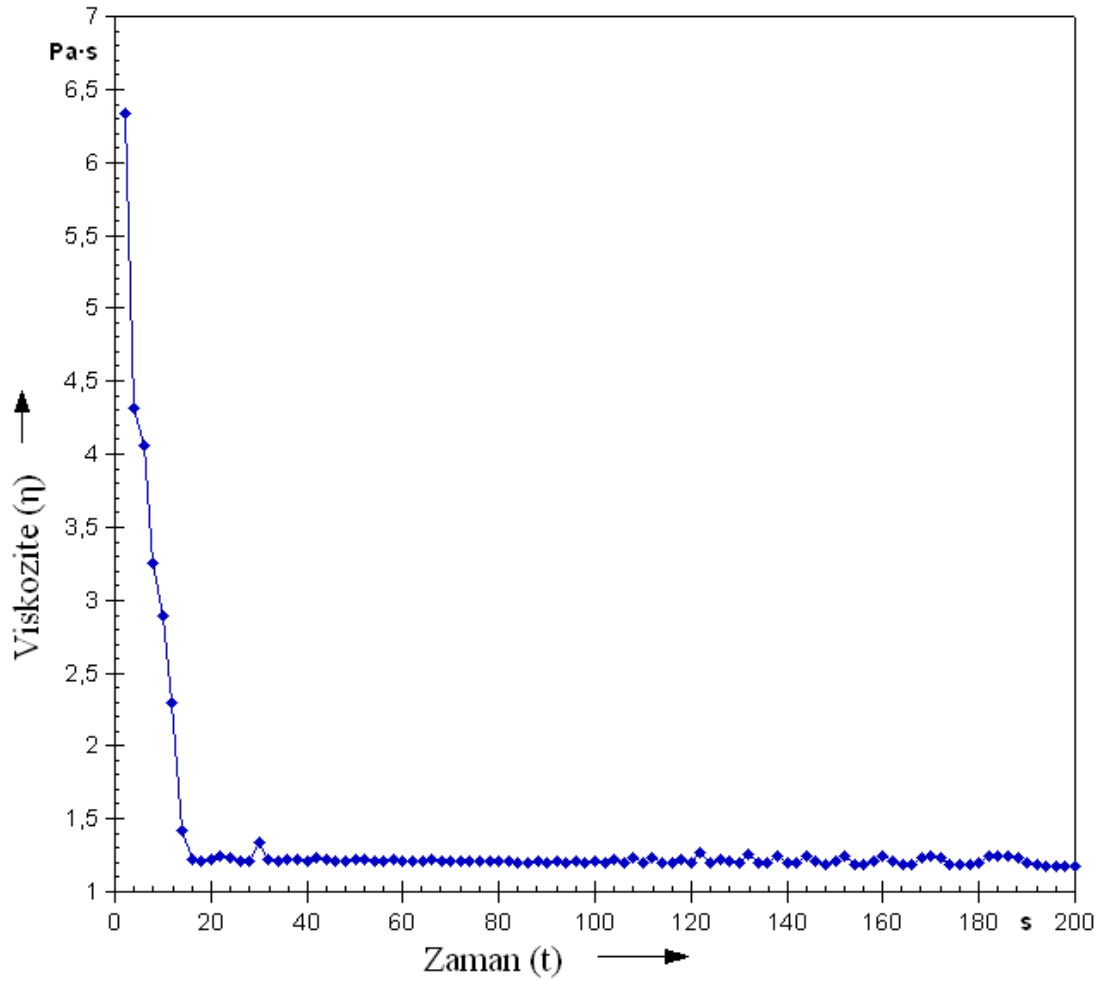


Şekil 1 Katot malzemelerine ait karışımların 30°C'deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

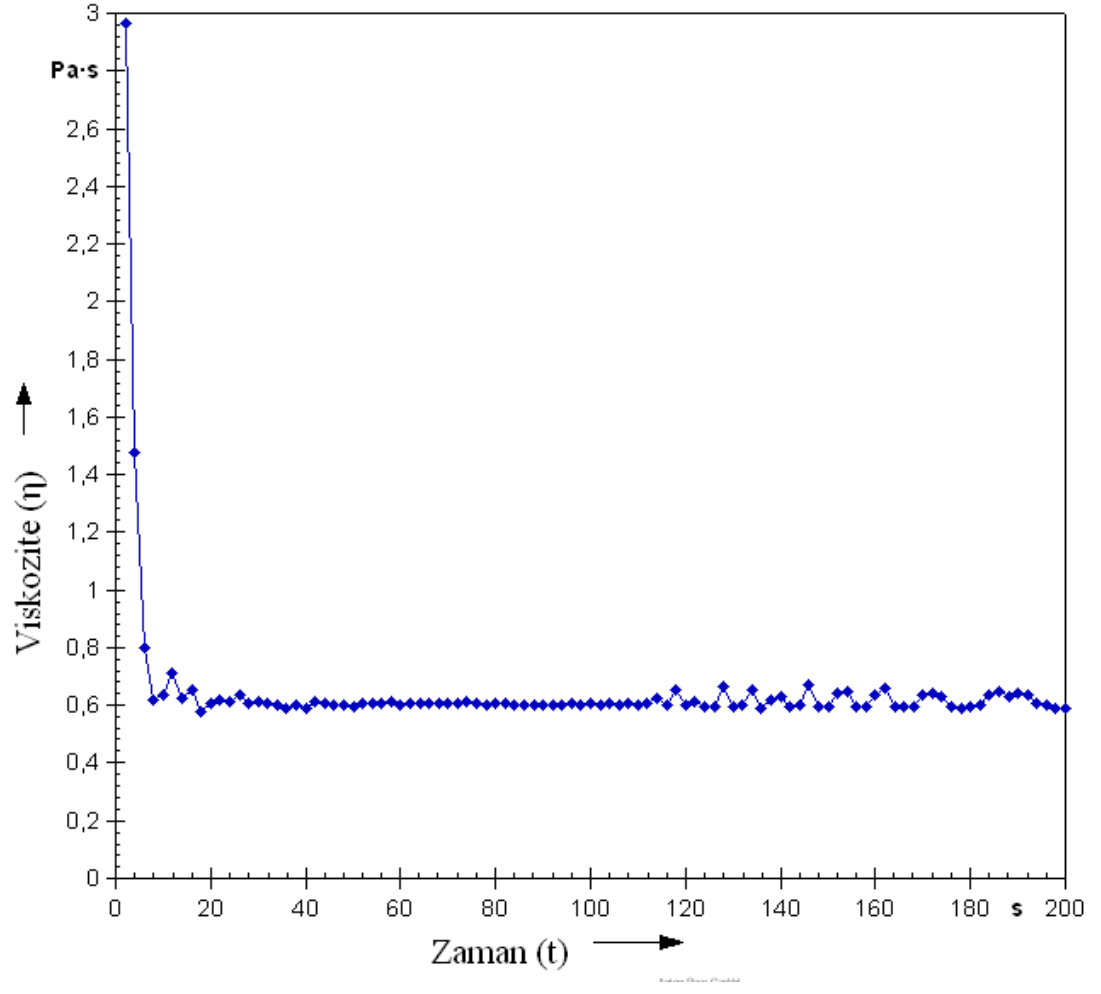


Şekil 2 Katot malzemelerine ait karışımların 40°C'deki zamana karşı viskozite eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

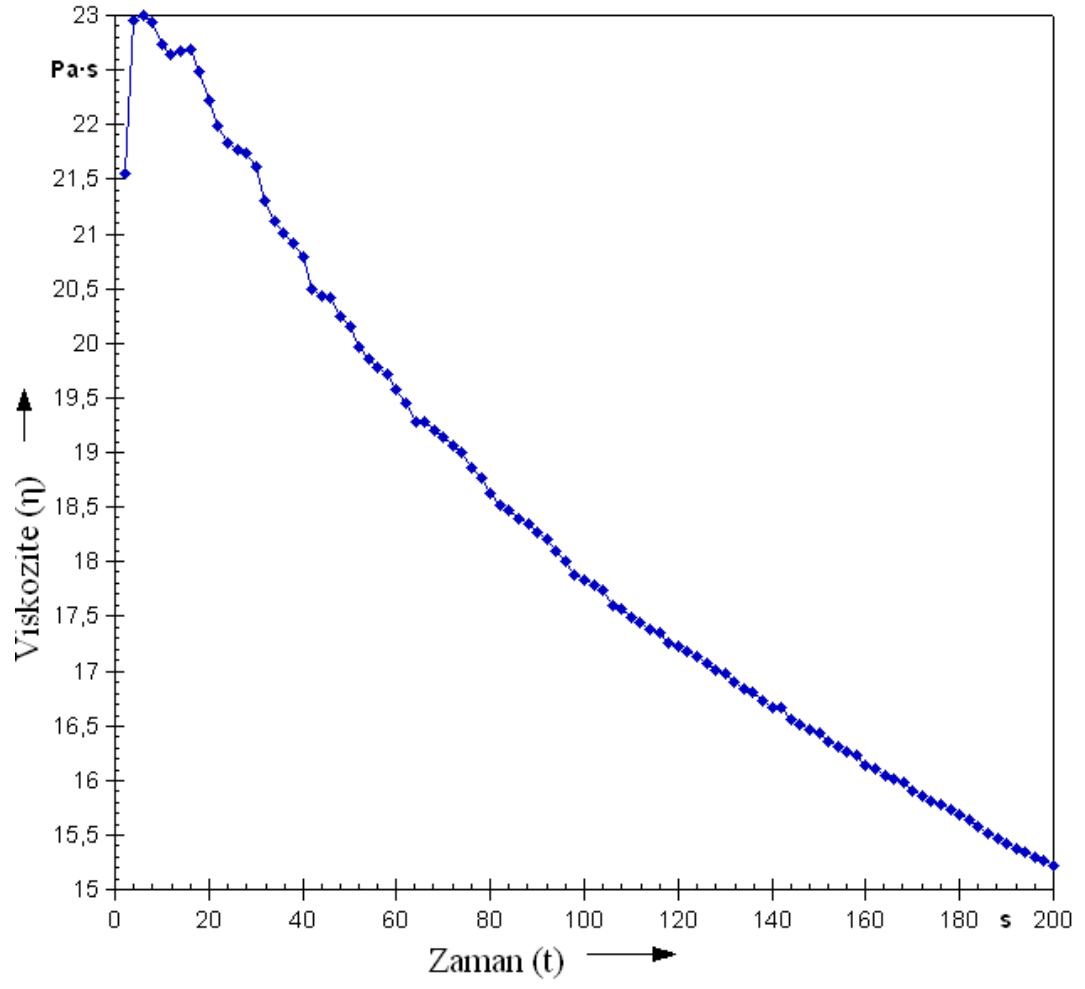
EK 4 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 35°C’deki Zamana Karşı Viskozite Grafikleri



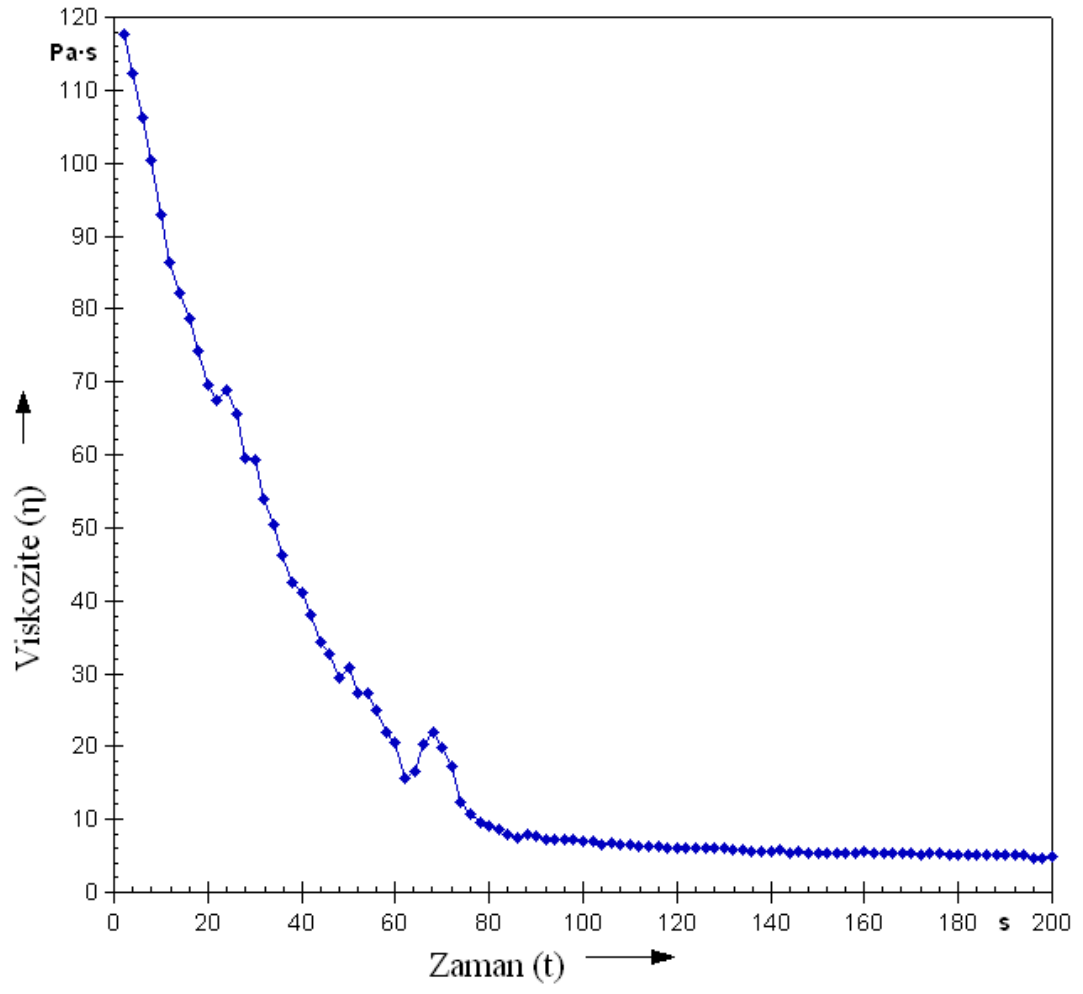
Şekil 1 1 numaralı katot karışımının 35°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



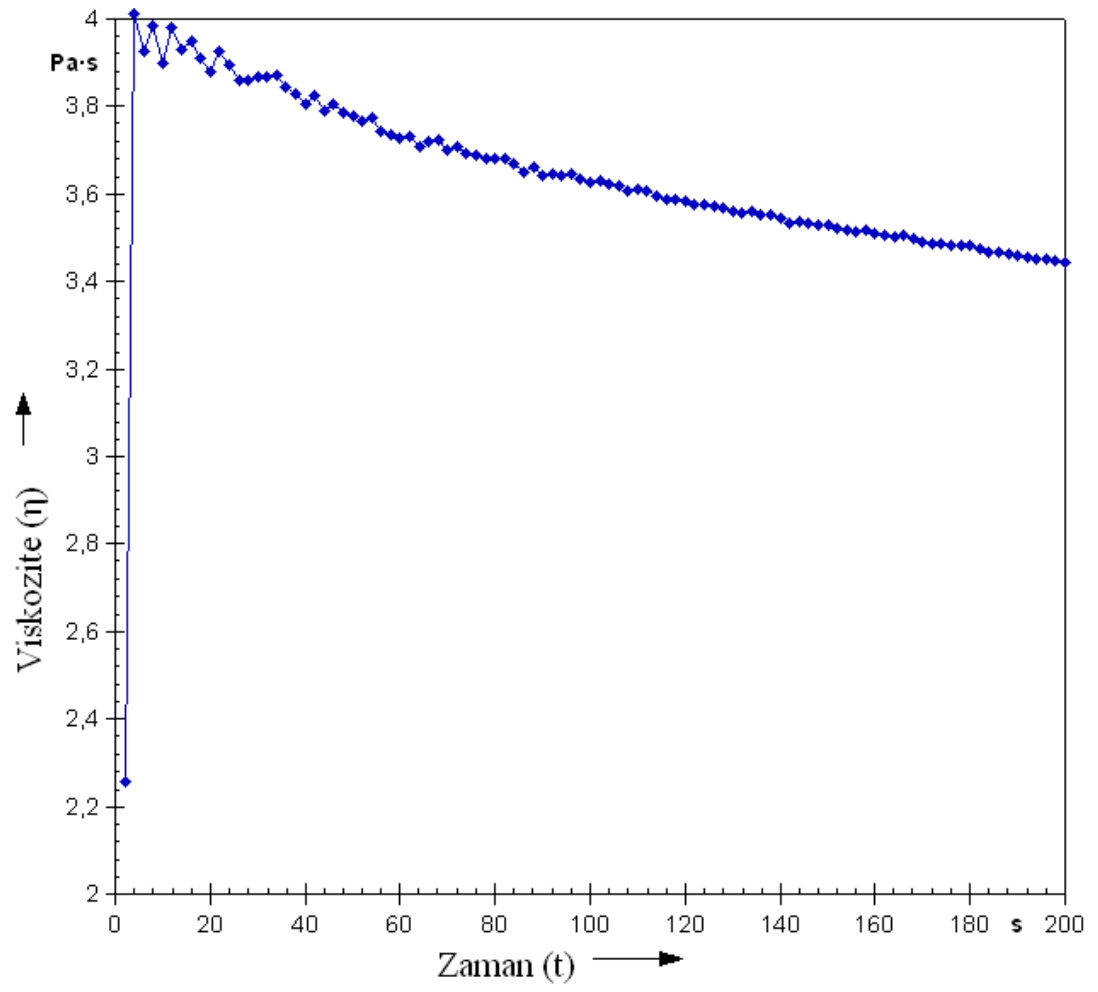
Şekil 2 2 numaralı katot karışımının 35°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



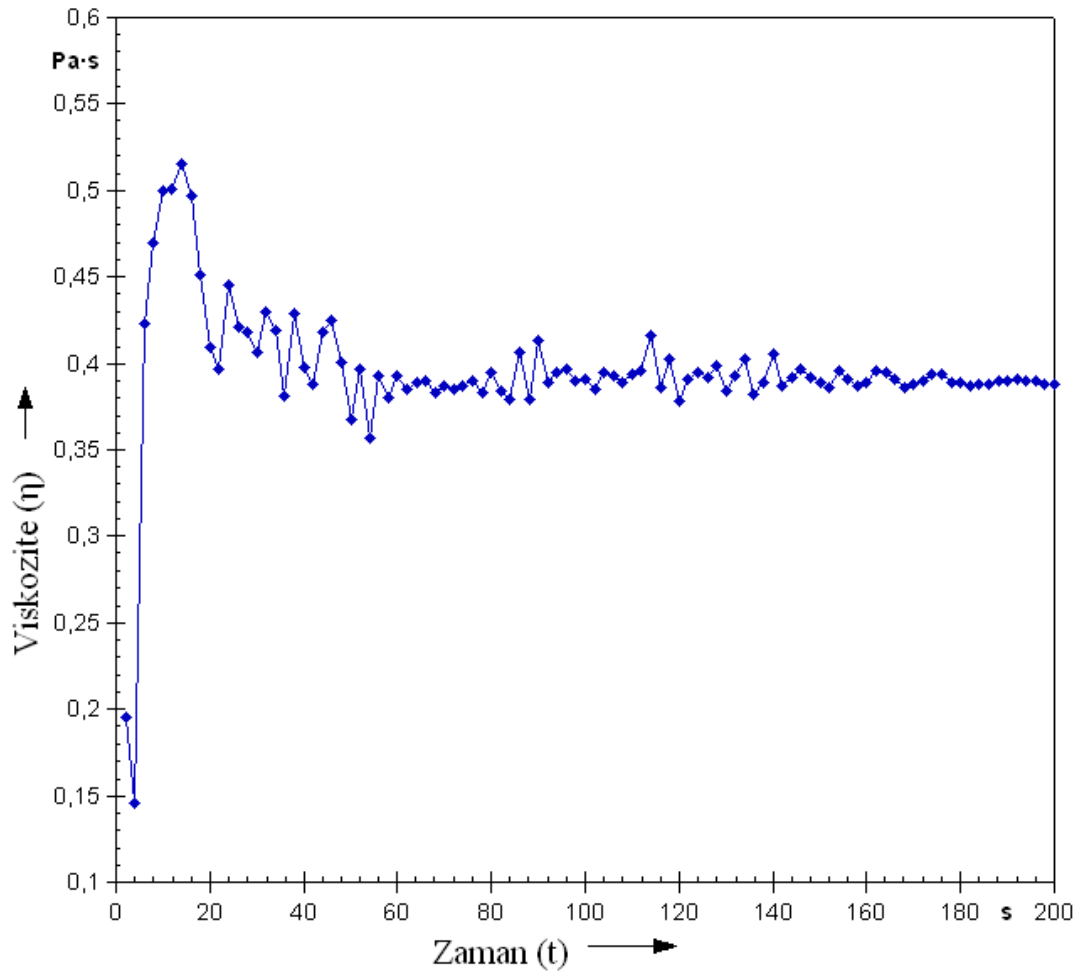
Şekil 3 3 numaralı katot karışımının 35°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



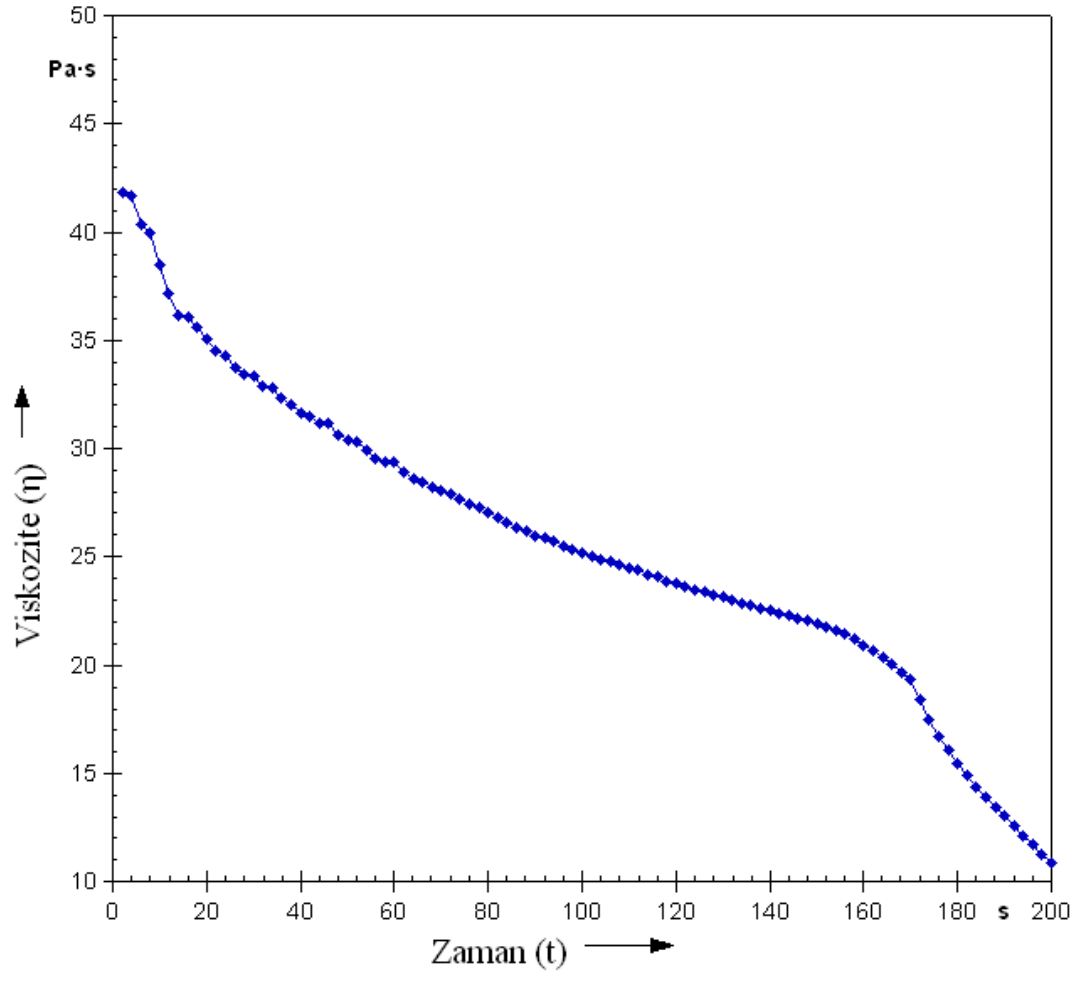
Şekil 4 4 numaralı katot karışımının 35°C’deki zamana karşı viskozite grafiği



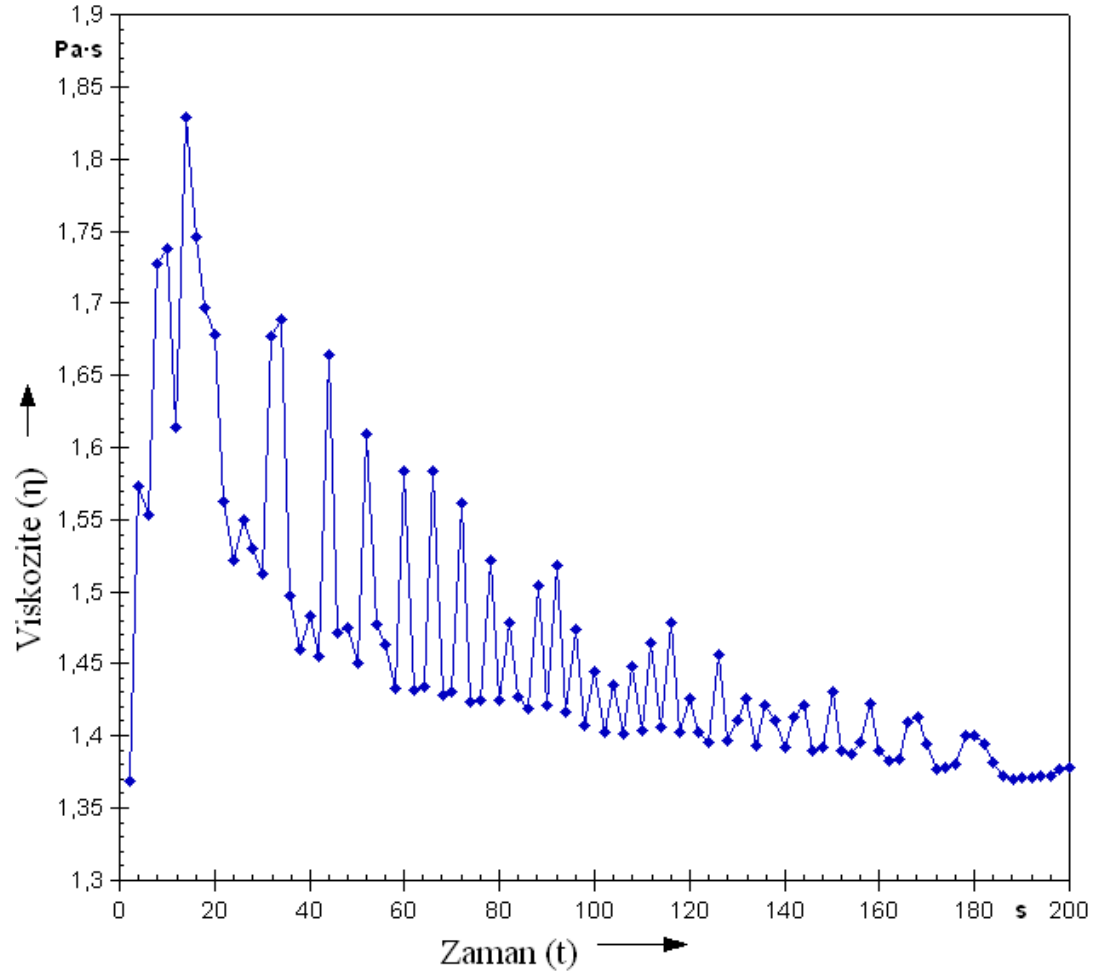
Şekil 5 5 numaralı katot karışımının 35°C'deki zamana karşı viskozite grafiği



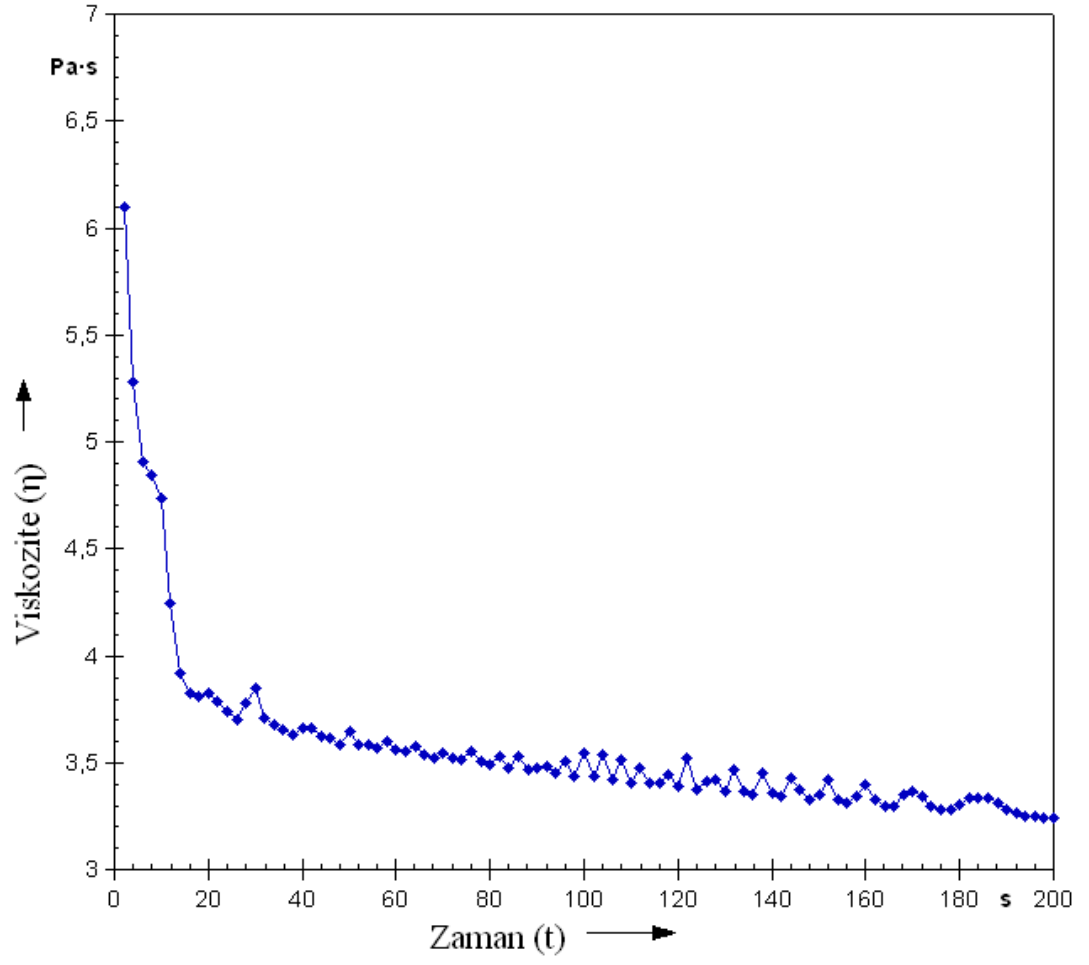
Şekil 6 6 numaralı katot karışımının 35°C'deki zamana karşı viskozite grafiği



Şekil 7 7 numaralı katot karışımının 35°C’deki zamana karşı viskozite grafiği

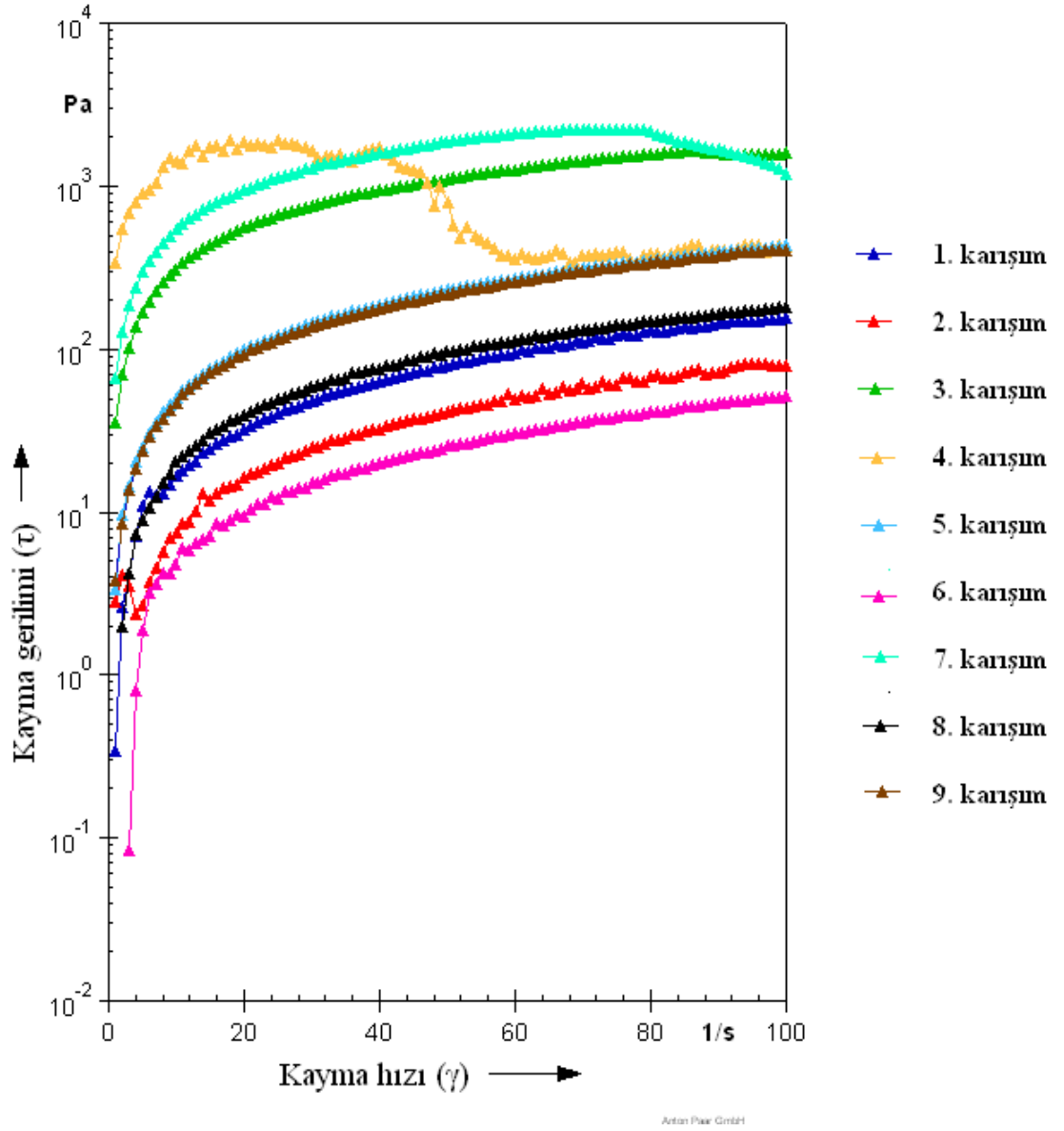


Şekil 8 8 numaralı katot karışımının 35°C'deki zamana karşı viskozite grafiği

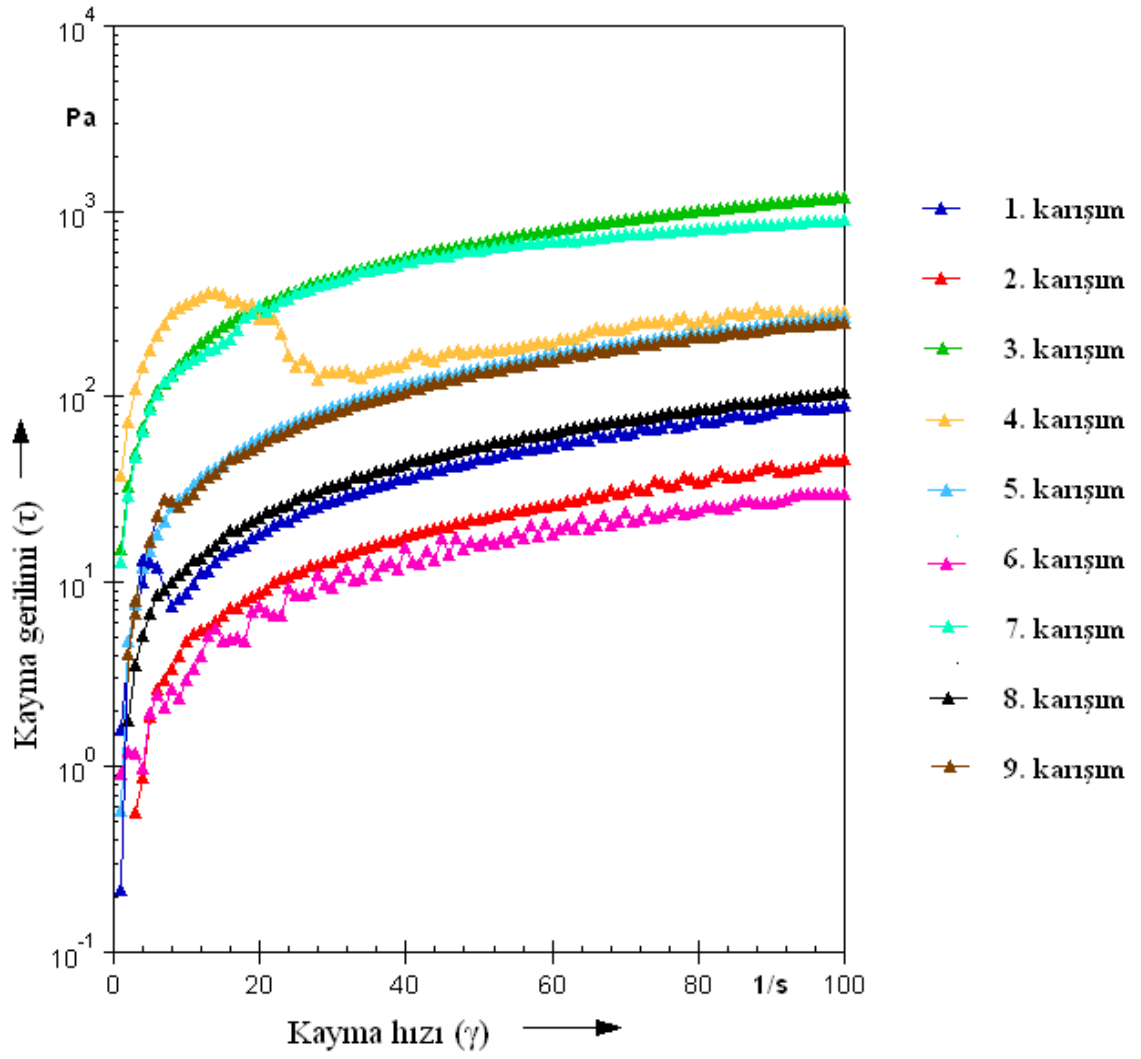


Şekil 9 9 numaralı katot karışımının 35°C'deki zamana karşı viskozite grafiği

EK 5 Katot Malzemelerine Ait Karışımların 30 ve 40°C'deki Kayma Hızına Karşı Kayma Gerilimi Grafikleri

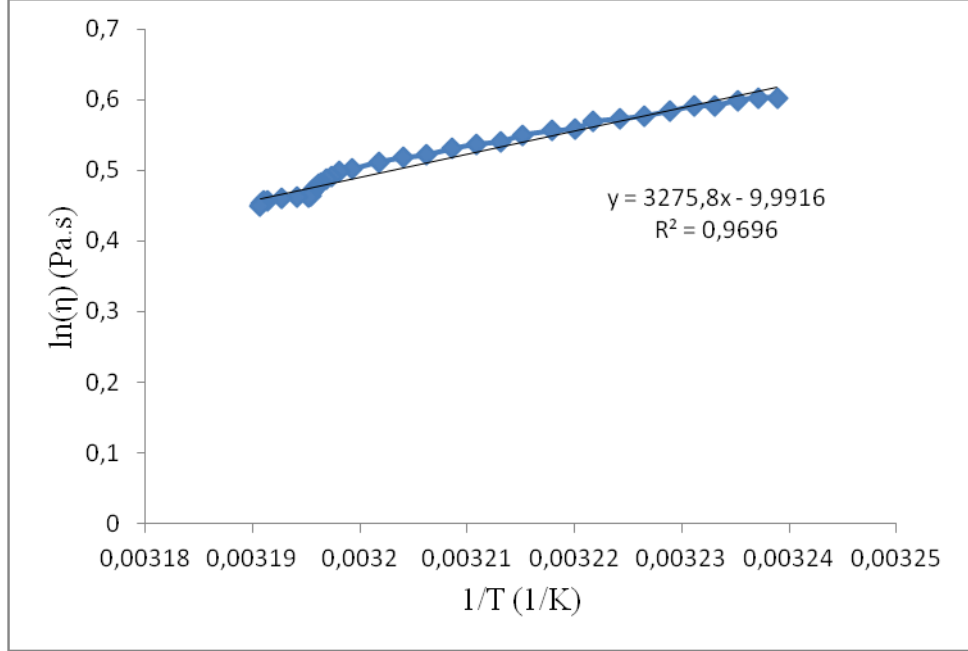


Şekil 1 Katot malzemelerine ait karışımların 30°C'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

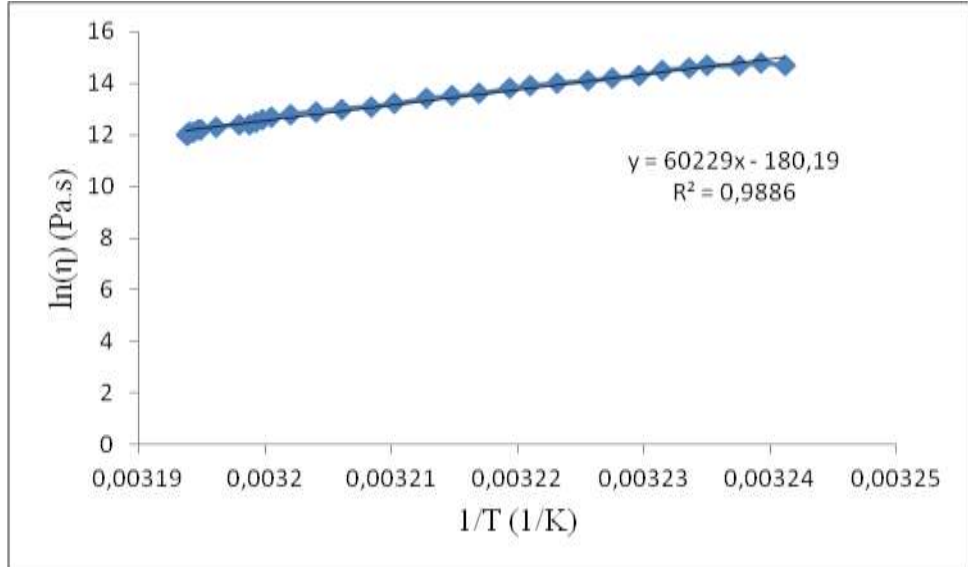


Şekil 2 Katot malzemelerine ait karışımların 40°C'deki kayma hızına karşı kayma gerilimi eğrilerinin tek grafik üzerinde gösterimi

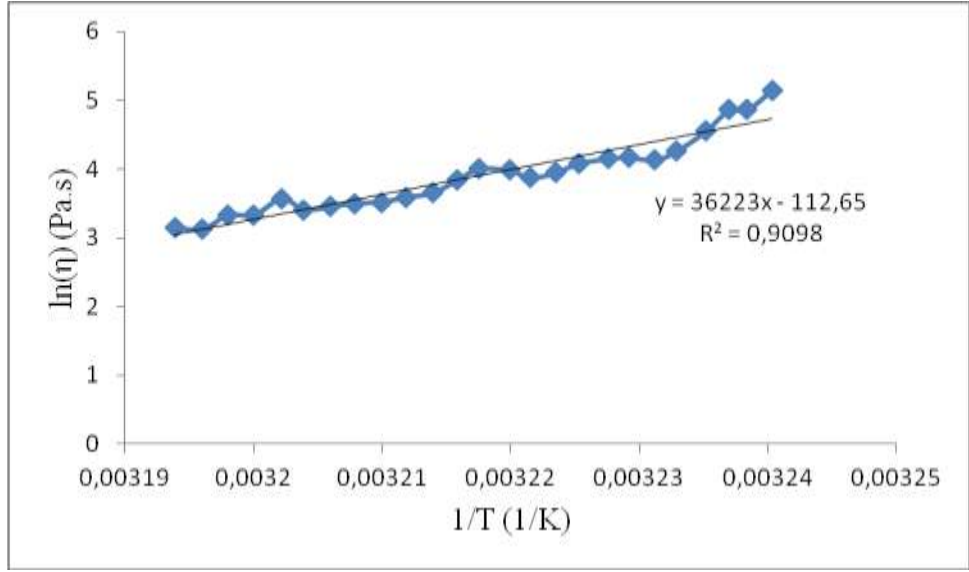
EK 6 Katot Karışımları İçin Değişen 1/T Değerlerine Karşılık ln Viskozite Grafikleri



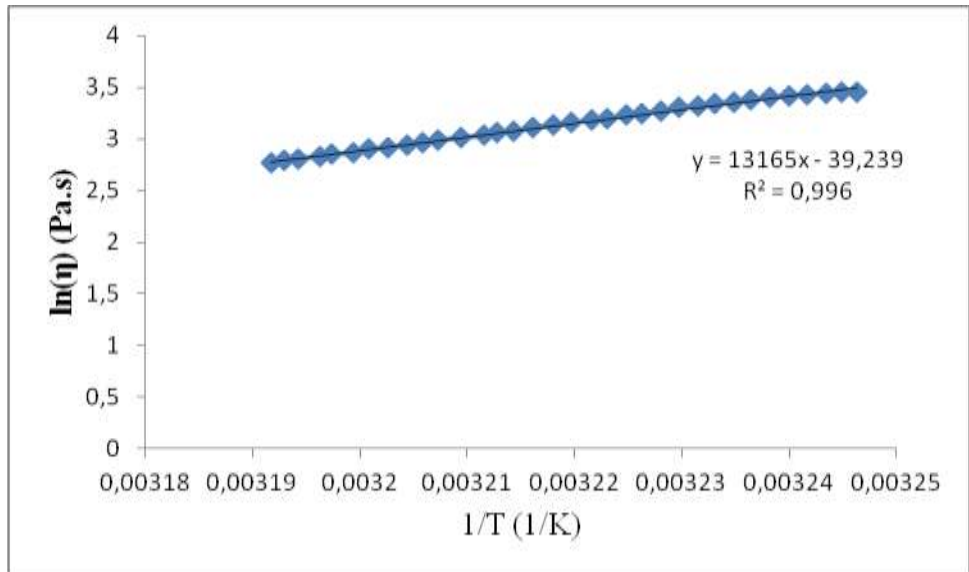
Şekil 1 2 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda 1/T'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği



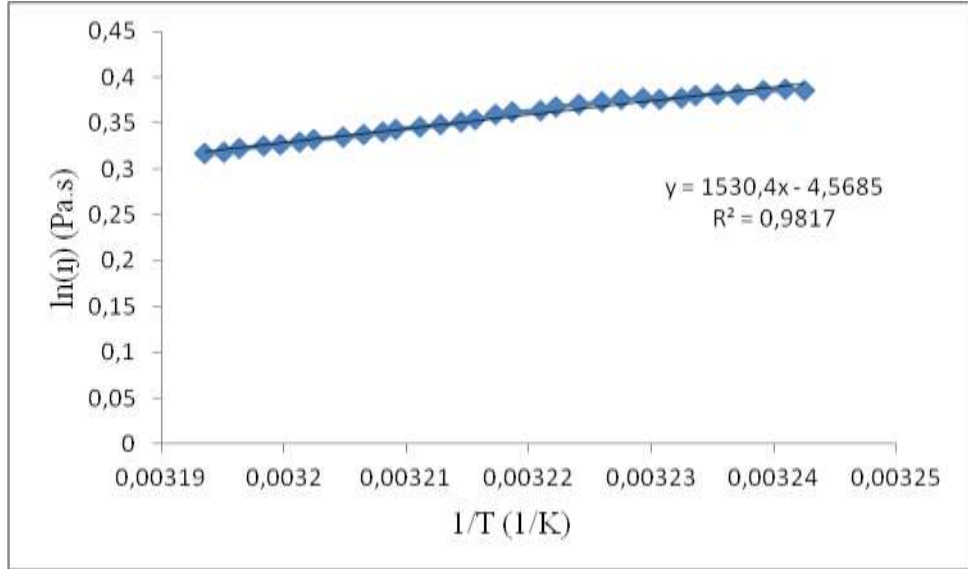
Şekil 2 3 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda 1/T'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği



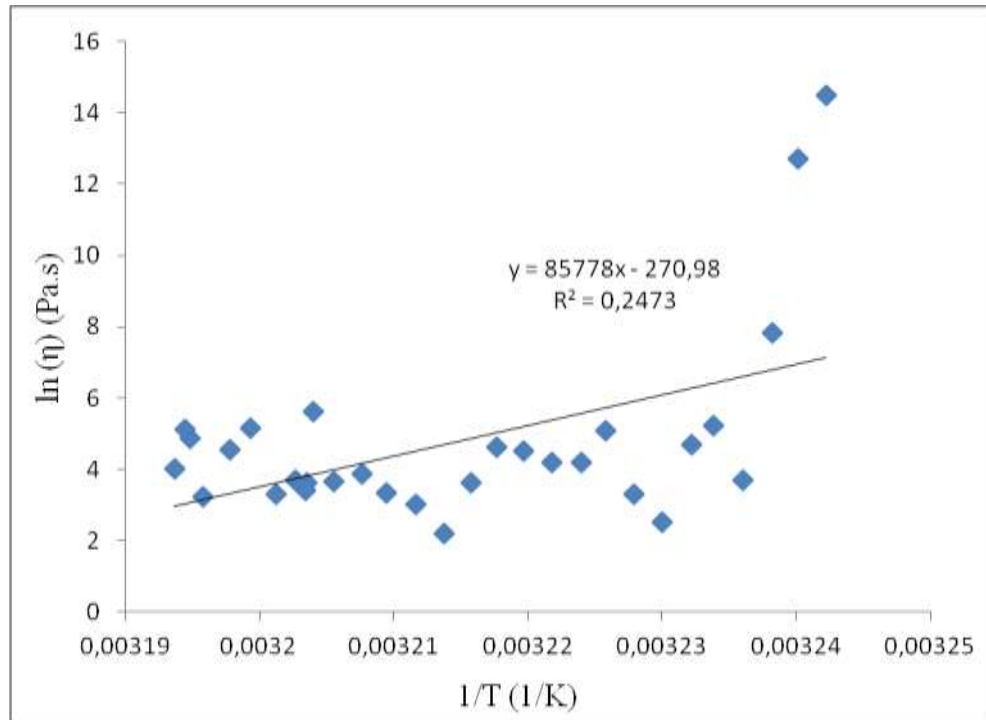
Şekil 3 4 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği



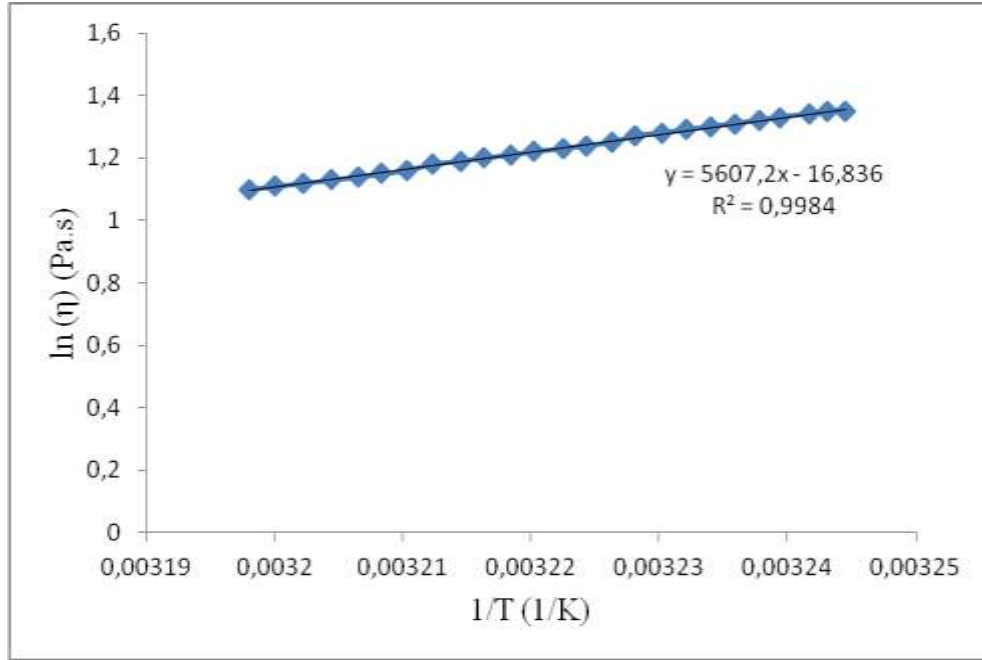
Şekil 4 5 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği



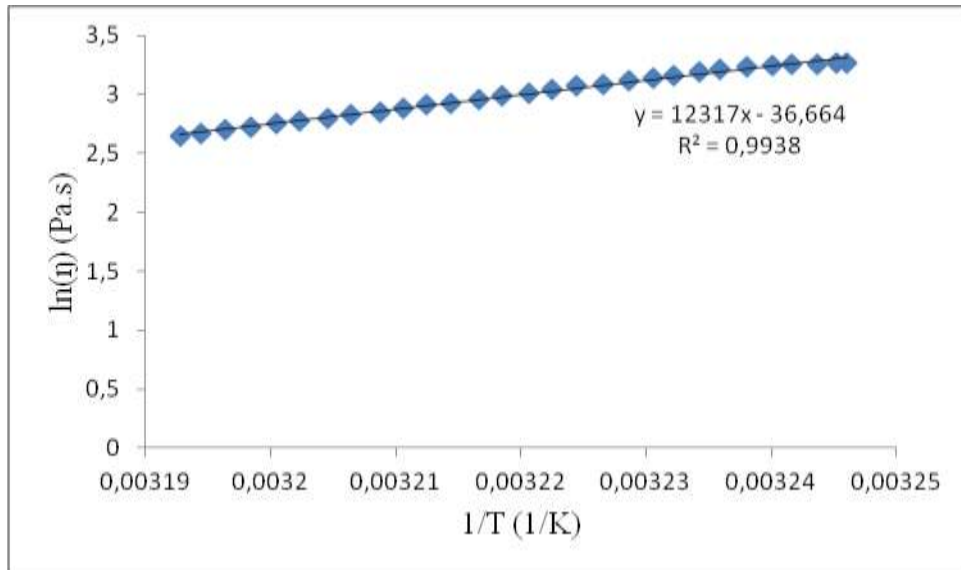
Şekil 5 6 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği



Şekil 6 7 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği

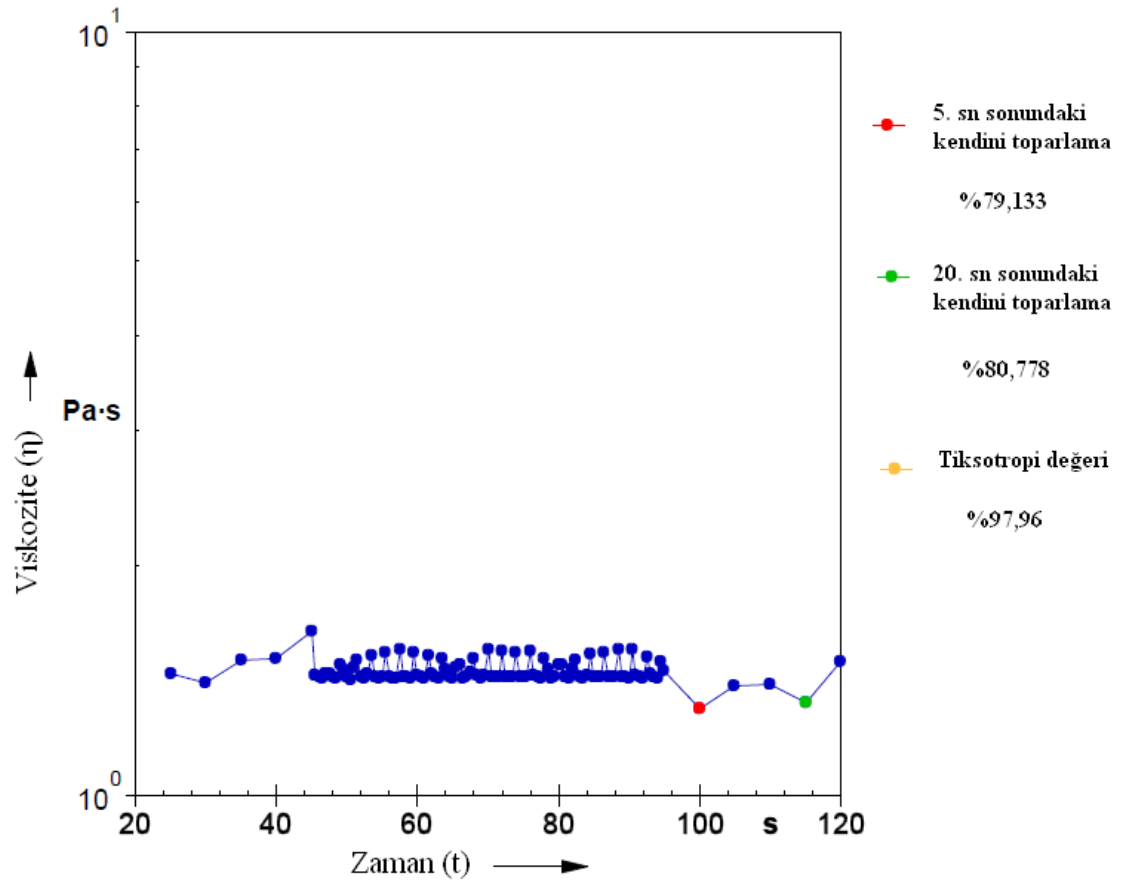


Şekil 7 8 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği

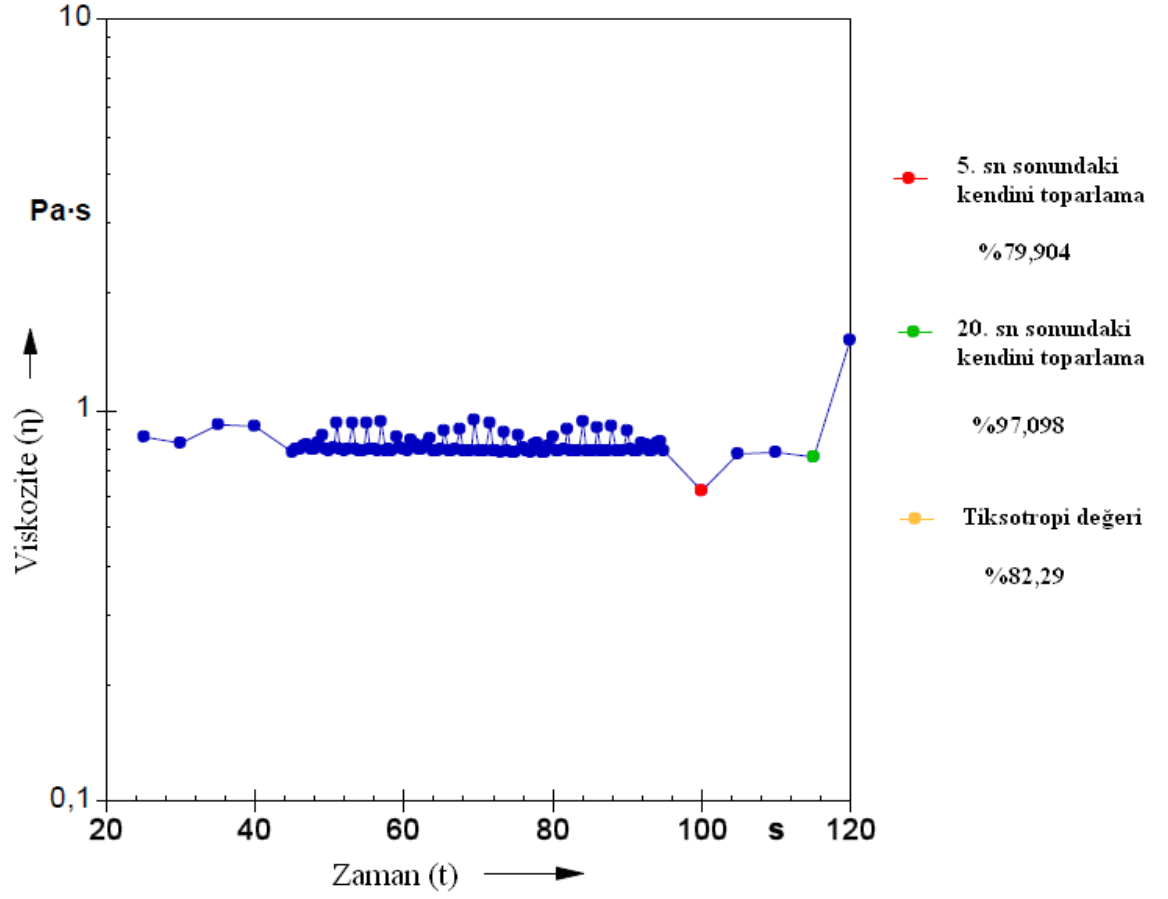


Şekil 8 9 numaralı katot karışımı için değişen sıcaklıklarda $1/T$ 'ye karşı $\ln(\eta)$ grafiği

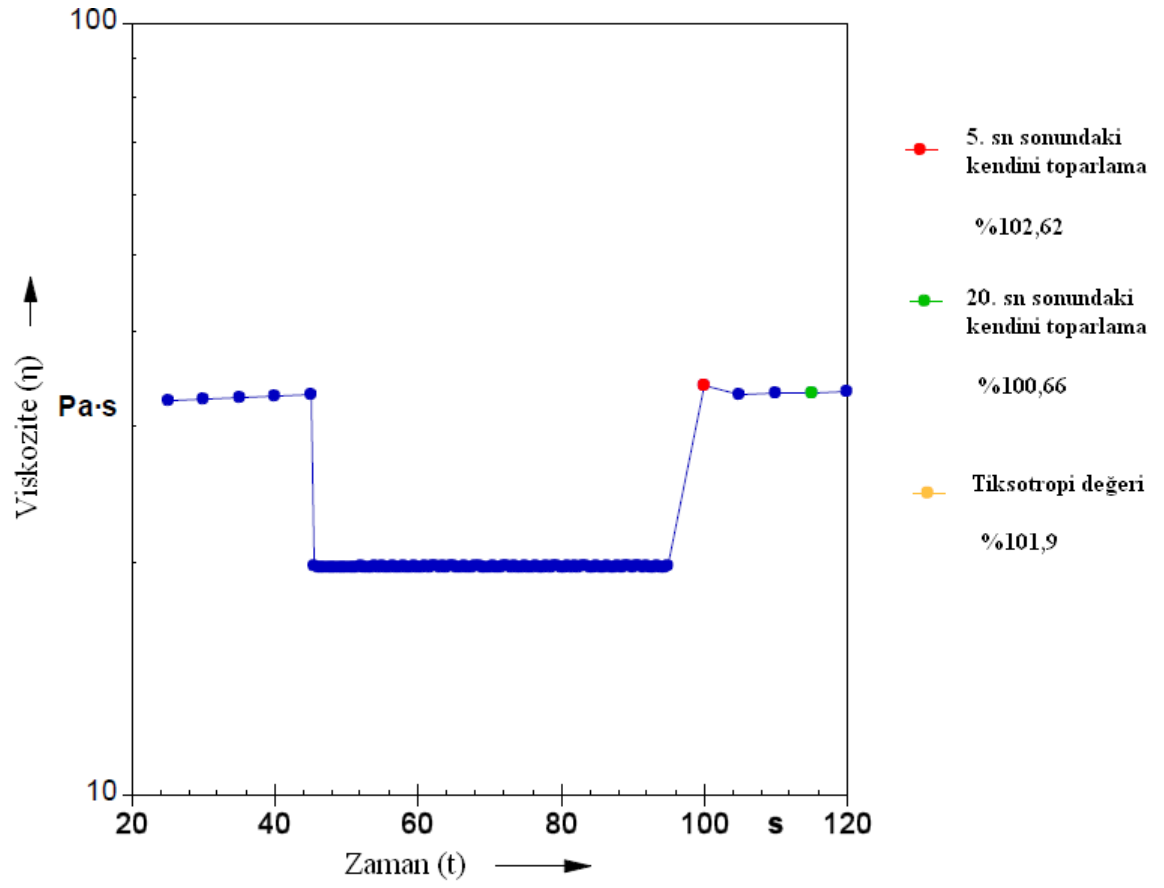
EK 7 Katot Karışımlarına Ait 30°C'deki Tiksotropi Grafikleri



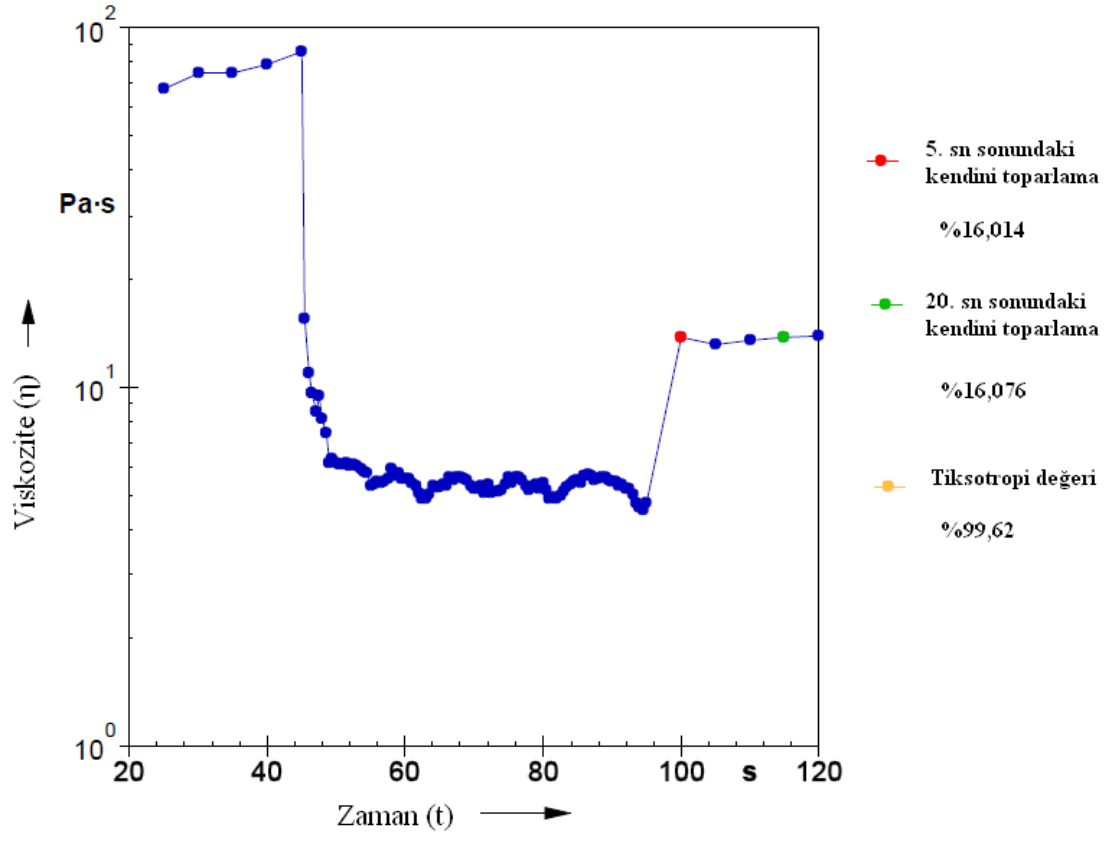
Şekil 1 1 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



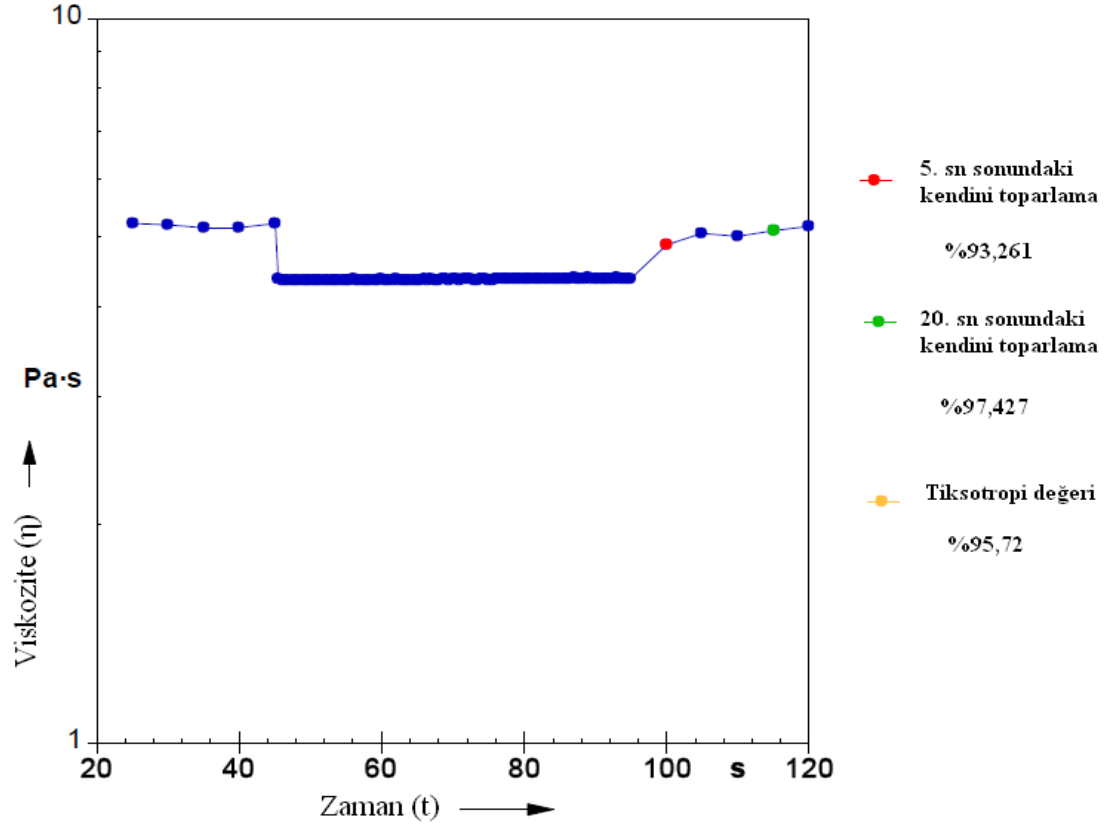
Şekil 2 2 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



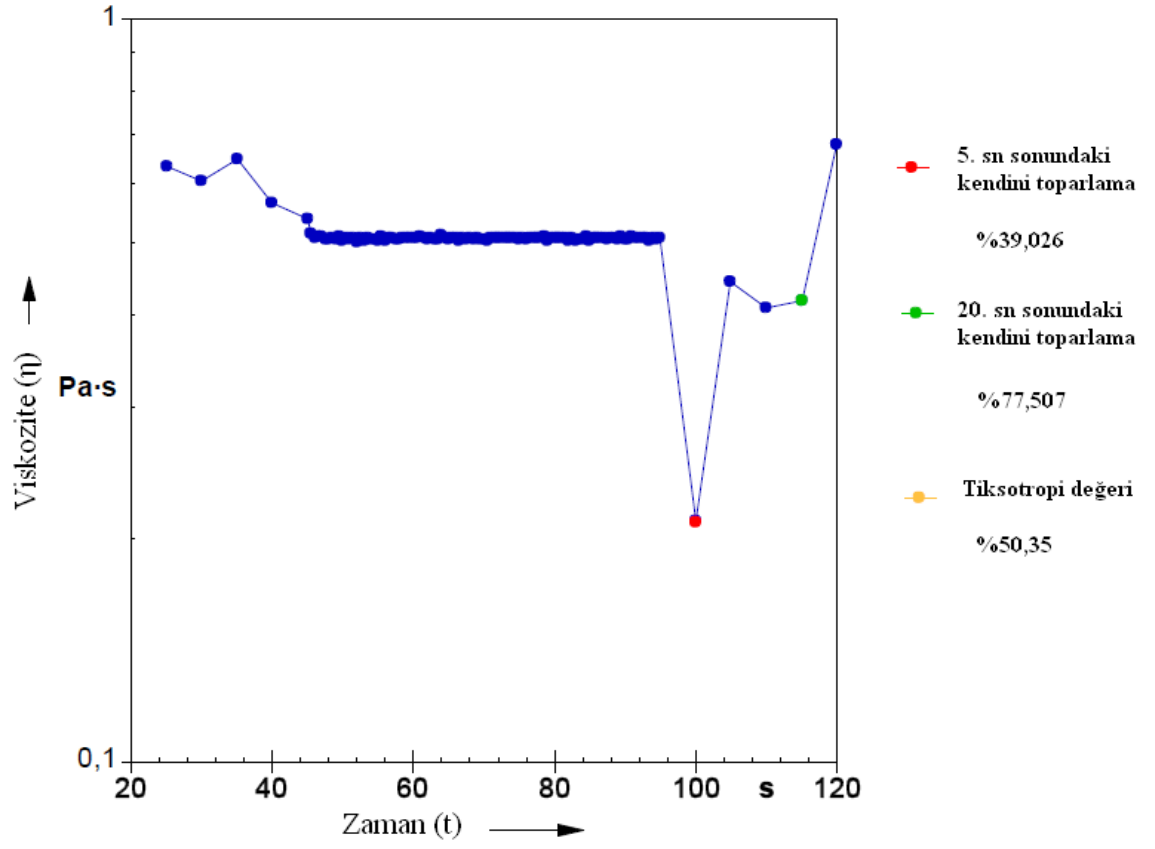
Şekil 3 3 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



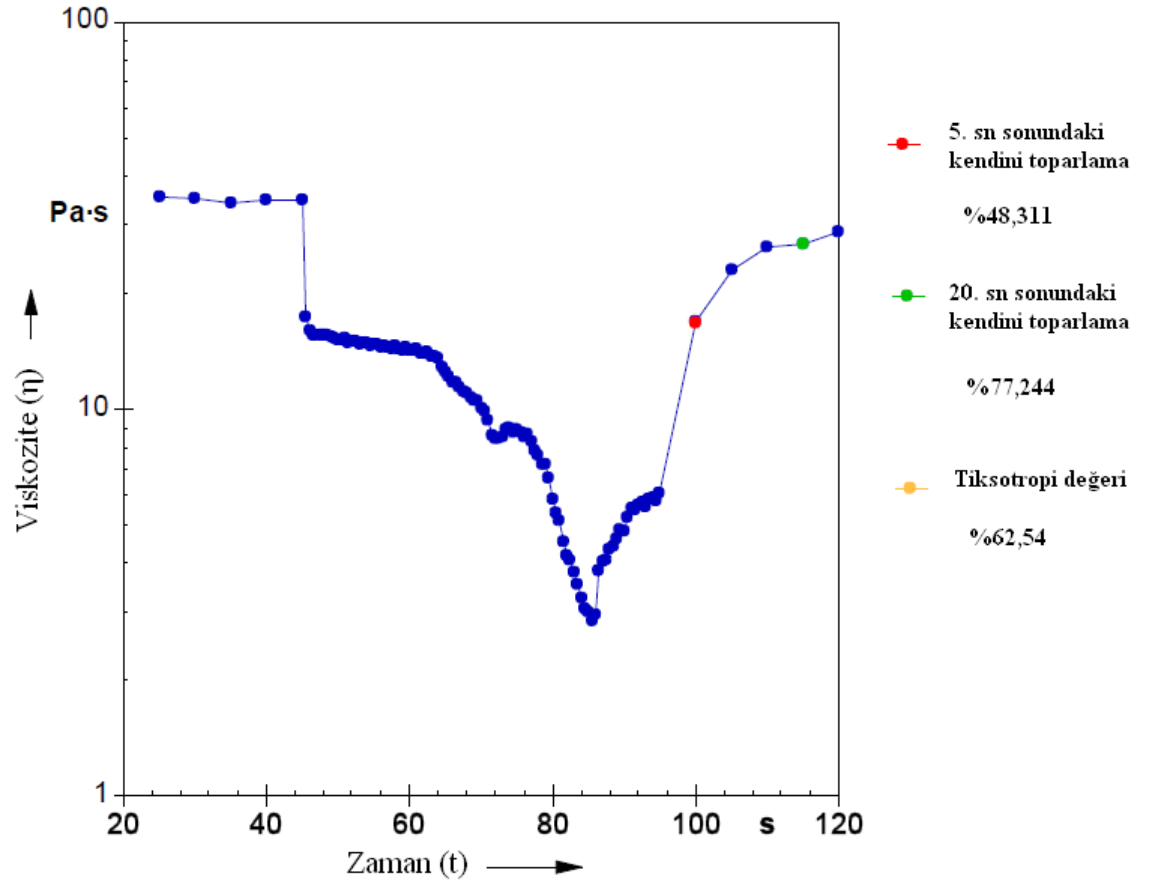
Şekil 4 4 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



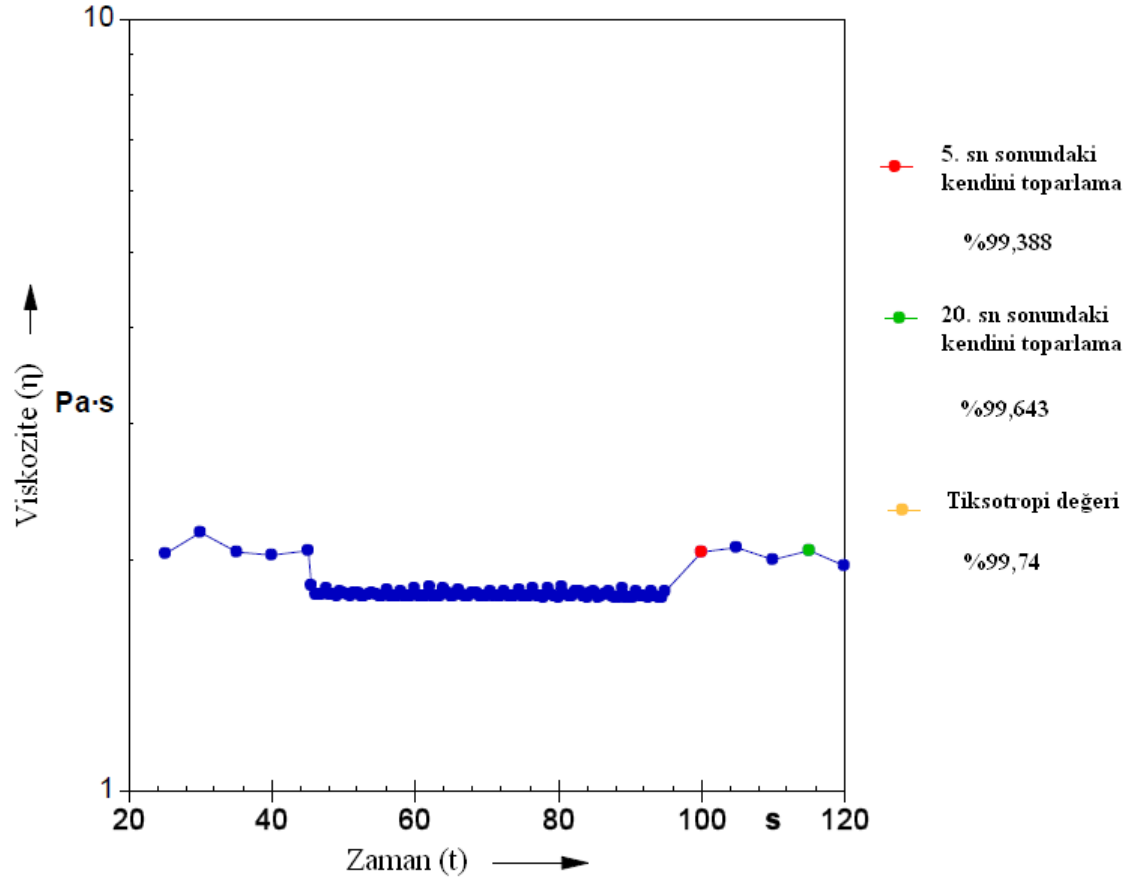
Şekil 5 5 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



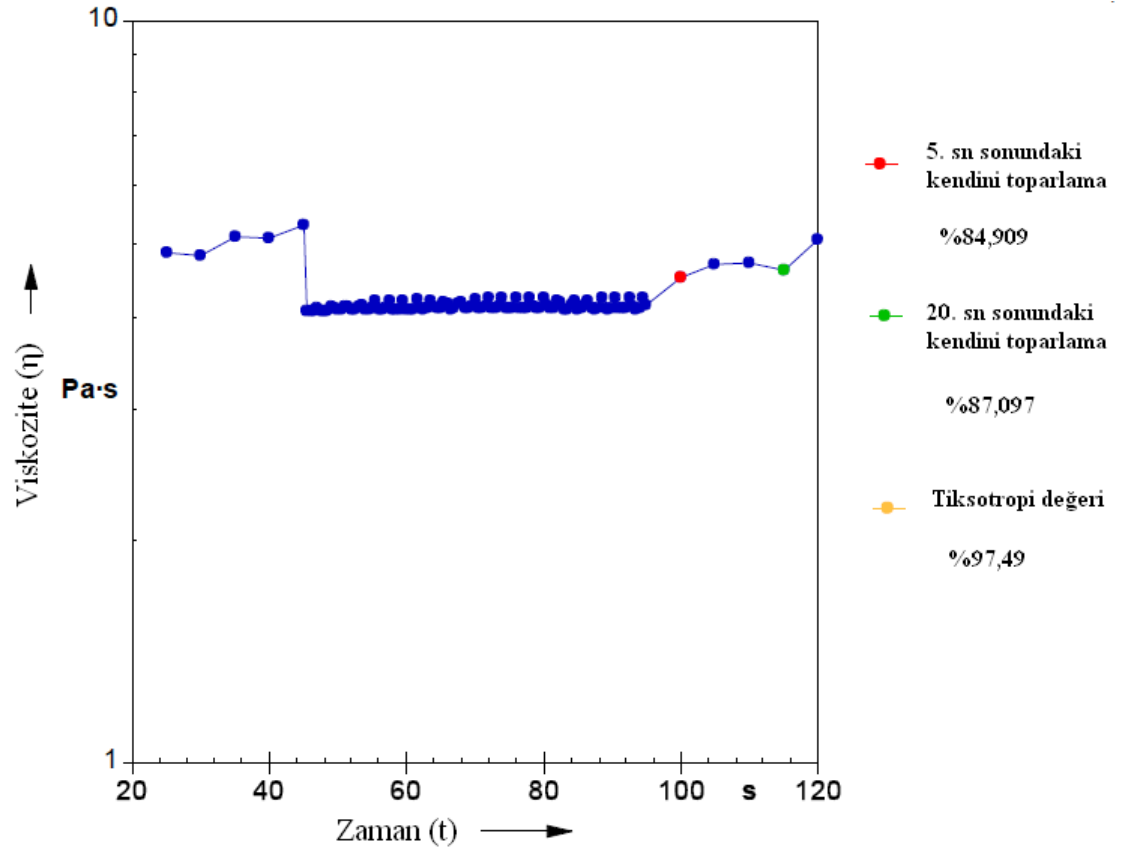
Şekil 6 6 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



Şekil 7 7 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



Şekil 8 8 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği



Şekil 9 9 numaralı karışıma ait 30°C'deki tiksotropi grafiği

EK 8 Katot Karışımlarının Kopma Mukavemetlerinin Minitab Paket Programıyla Hesaplanması

Çizelge 1 İki faktör etkileşimli doğrusal modelin çıkarılmasında kullanılan değerler

Estimated Effects and Coefficients for Y7 (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,224	0,1642	19,63	0,000
X₁	1,513	0,756	0,1642	4,61	0,001
X₂	5,302	2,651	0,1642	16,14	0,000
X₁*X₂	1,974	0,987	0,1642	6,01	0,000
Ct Pt		-1,191	0,4345	-2,74	0,023

S = 0,568938 PRESS = 7,63594

R-Sq = 97,31% R-Sq(pred) = 92,95% R-Sq(adj) = 96,11%

Çizelge 2 ANOVA grafiğinin çizdirilmesi ile elde edilen değerler

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	91,211	91,2108	45,6054	140,89	0,000
X₁	1	6,865	6,8647	6,8647	21,21	0,001
X₂	1	84,346	84,3461	84,3461	260,58	0,000
2-Way Interactions	1	11,691	11,6906	11,6906	36,12	0,000
X₁*X₂	1	11,691	11,6906	11,6906	36,12	0,000
Curvature	1	2,433	2,4327	2,4327	7,52	0,023
Residual Error	9	2,913	2,9132	0,3237		
Pure Error	9	2,913	2,9132	0,3237		
Total	13	108,247				

Unusual Observations for Y

Obs	StdOrder	Y	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
7	7	5,12277	4,13163	0,32848	0,99114	2,13R

R denotes an observation with a large standardized residual.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağıl ERKAY

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 20.09.1987

Medeni hali : Bekar

Yabancı Dili : Fransızca, İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Özel Tevfik Fikret Lisesi (2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü (2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2010 – Eylül 2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Patent Bürosu (2011 ---)