

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNDE
MEMBRANIN MEKANİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ VE
MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alperen ACAR

Anabilim Dalı : Makine Mühendisliği

Programı : Konstrüksiyon

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNDE
MEMBRANIN MEKANİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ VE
MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alperen ACAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ata MUGAN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Alaeddin ARPACI (İTÜ)

Prof. Dr. Özgen Ümit ÇOLAK (YTÜ)

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmaya başlamamı sağlayan ve çalışma boyunca bilgisini ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Özgen Ümit ÇOLAK' a teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışma boyunca desteğini esirgemeyen ve her zaman yol gösterici olan değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Ata MUĞAN' a teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen ve test imkanlarından faydalanmamı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar çalışanlarına, laboratuvar sorumlusu Sayın Prof. Dr. Ahmet KOYUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1001 destek programı kapsamında desteklenen “HİDRO-TERMAL ÇEVİRİME MARUZ KALAN PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNDE MEMBRANIN MODELLENMESİ” başlıklı proje (Proje No:108M521) kapsamında yapılmıştır. Katkıları ve desteği için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Aralık 2010

Alperen ACAR

Makine Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	i
KISALTMALAR	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri	1
1.2 Polimer Elektrolit Membran	2
1.2.1 Membranlardan beklenen özellikler.....	2
1.2.2 Nafion ® membranlar	3
1.3 Literatür Araştırması	4
1.3.1 Literatürdeki deneysel çalışmalar	4
1.3.2 Literatürdeki modelleme çalışmaları.....	8
1.3.2.1 Zaman-Sıcaklık süper pozisyonu prensibi	9
1.3.2.2 Sıcaklığa parametrik bağımlılık	12
1.3.3 Membranın çalışma esnasında maruz kaldığı zorlanmaların araştırılması 16	
1.3.3.1 Hata sebepleri.....	17
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
2.1 Membran, Katalizör Özellikleri ve Yakıt Hücresi Test Prosedürü	19
2.1.1 Malzeme	19
2.1.2 MEA Yükleme Miktarı	20
2.1.3 Test prosedürü.....	20
2.1.4 Çalışma Süresi.....	21
2.2 Birleşik Membran-Elektrot (MEA) Yüzeyi Üzerinde Görülen Kusurlar (SEM Görüntüleme)	21
2.2.1 Deney	21
2.2.2 Çatlak Oluşumu.....	22

2.2.3 Yerleşim (Oryantasyon) ve Pürüzlülük.....	23
2.2.4 Delaminasyon.....	24
2.2.5 Elektrolit demetleri (Bulutları).....	25
2.2.6 Numune hazırlama esnasında oluşan kusurlar	26
2.3 Çekme Deneyleri.....	27
2.4 Sıcaklığın Nafion® ve MEA'nın Dinamik Parametrelerine Etkisinin Araştırılması.....	32
2.4.1 DMA İle İlgili Temel İlkeler	32
2.4.2 Sıcaklık Taraması Testleri ile Dinamik Modüllerin Belirlenmesi	37
2.4.2.1 Deney	37
2.4.2.2 Sonuçlar.....	37
2.4.2.3 Sonuçların Karşılaştırılması ve Yorumlanması.....	42
3. MODELLEME ÇALIŞMALARI	44
3.1 Overstress Kavramına Dayanan Viskoplastisite Teorisi (VBO).....	44
3.2 Model Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar	47
3.3 Modifiye Edilmiş Model Cevapları ile Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	52
4. SONUÇ	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

CCM	: Catalyst Coated Membrane (Katalist kaplı membran)
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
FMEA	: Failure Modes and Effects Analysis (Hata Türü ve Etkileri Analizi)
GDL	: Gas Diffusion Layer (Gaz difüzyon Tabakası)
MEA	: Membrane Electrode Assembly (Membran Elektrod Birleşik Yapısı)
OYPE	: Orta Yoğunluklu Polietilen
PEMFC	: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi)
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
VBO	: Viscoplasticity Theory Based on Overstress (‘Overstress’ Kavramına Dayalı Viskoplastisite Teorisi)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Farklı sıcaklık değerleri için young modülü değerleri ve akma sınırı değerleri	30
Çizelge 3.1: Simülasyonlarda kullanılan model parametreleri.....	51
Çizelge 3.2: Sıcaklık değeri ile değişen δ parametresi.....	52
Çizelge 3.3: % nem değeri ile değişen ξ parametresi.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Yakıt hücre şeması [2].....	1
Şekil 1.2: Nafion ® un kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.3: Öteleme faktörlerinin, $T_1 < T_{ref} < T_2$ sıcaklık değerleri için Eyring plotları ile temsili gösterimi [13]	10
Şekil 1.4: Gerilme-gerinim eğrilerinde görülen sıcaklık-çekme hızı ilişkisinin (a)değişken çekme hızlarında gerilme-sıcaklık eğrileri (b) değişken gerilme değerlerinde logaritmik çekme hızı-sıcaklık eğrileri ile gösterimi [14].	11
Şekil 1.5: DNF Modelin reolojik gösterimi [15]	13
Şekil 1.6: Membran hatalarının şematik gösterimi [20]	17
Şekil 2.1: Yakıt Hücresi Akımının zamana göre değişimi	
Şekil 2.2: Katalist tabaka üzerinde meydana gelen çatlaklar.	22
Şekil 2.3: Katalist tabaka üzerinde meydana gelen çatlaklar	23
Şekil 2.4: Katalist üzerindeki yerleşim ve pürüzlülük hataları.....	24
Şekil 2.5: Katalist ile elektrot tabakalar arasında meydana gelen delaminasyon.....	25
Şekil 2.6: Elektrolit Bulutları.....	26
Şekil 2.7: Gaz difüzyon tabakasının ayrılması sırasında oluşan deformasyonlar	27
Şekil 2.8: Gaz difüzyon tabakasının ayrılması sırasında oluşan deformasyonlar	27
Şekil 2.9: DMA 8000 Perkin Elmer Cihazı	28
Şekil 2.10: Farklı sıcaklıklarda çekme deneyi sonuçları	29
Şekil 2.11 : Farklı sıcaklıklarda çekme deneyi sonuçları [5].....	30
Şekil 2.12: Farklı sıcaklıklarda tespit edilen Young modülü değerleri	31
Şekil 2.13: Farklı sıcaklıklarda tespit edilen Young modülü değerleri	31
Şekil 2.14: Gerilme - gerinim eğrisi [23].....	33
Şekil 2.15: DMA cihazı Şematik gösterimi [23]	34
Şekil 2.16: DMA ilişkileri	34
Şekil 2.17: Dinamik yük altındaki numune [23]	36
Şekil 2.18: Depolama ve kayıp modülünün şematik anlatımı [23]	36
Şekil 2.19: Çeşitli TBAOH çözeltileri ile hazırlanmış numuneler için DMA testi sonuçları [25]	38
Şekil 2.20: Katalizörsüz saf nafion film için E' sonuçları ortalaması	39
Şekil 2.21: Katalizörsüz nafion için Tan d sonuçları ortalaması	39
Şekil 2.22: Kullanılmamış katalizörlü Nafion için E' sonuçları ortalaması.....	40
Şekil 2.23: Kullanılmamış katalizörlü Nafion için Tan d sonuçları ortalaması	40
Şekil 2.24: Kullanılmış katalizörlü Nafion için E' sonuçları ortalaması.....	41
Şekil 2.25: Kullanılmış katalizörlü Nafion için Tan d sonuçları ortalaması	41
Şekil 2.26: Katalizörsüz membran, kullanılmış MEA ve kullanılmamış MEA Tand karşılaştırması	42

Şekil 2.27: Katalizörsüz membran, kullanılmış MEA ve kullanılmamış MEA E' modülü karşılaştırması	42
Şekil 3.1: VBO modelinin reolojik gösterimi	45
Şekil 3.2: VBO Modeli içinde durum değişkenlerinin gelişimi	47
Şekil 3.3: Young Modülünün Sıcaklıkla Değişimi (deneysel sonuç, [11])	48
Şekil 3.4: Tanjant Modülünün Sıcaklıkla Değişimi (deneysel sonuç, [11])	48
Şekil 3.5: Yeni akış fonksiyonu kullanılarak değişen sıcaklık değerleri ile model cevabı.....	49
Şekil 3.6: Yeni akış fonksiyonu kullanılarak değişen nem oranları ile model cevabı	51
Şekil 3.7: Değişen sıcaklık değerleri ile model cevapları – deney sonuçları	54
Şekil 3.8: Değişen % nem değerleri ile model cevapları – deney sonuçları.....	55
Şekil 3.9: Değişen çekme hızları ile model cevapları – deney sonuçları	56

SEMBOL LİSTESİ

A	: İzotropik Gerilme
a	: Malzeme Parametresi
al	: Malzeme Parametresi
B	: Üniversal Sabit
C₁	: Malzeme Parametresi
C₂	: Malzeme Parametresi
C₃	: Malzeme Parametresi
C₄	: Malzeme Parametresi
D	: Drag Gerilme
E	: Young Modülü
E_t	:Tanjant Modülü
F	:Akış Fonksiyonu
g	: Denge Gerilmesi
K	:Kinematik Gerilme
m	: Üstel Parametre
n	: Üstel Parametre
s	: Cauchy Gerilmesi
t	: Sıcaklık
ε	: Gerinim
ε̇	: Gerinim Hızı
εⁱⁿ	: Elastik Olmayan Gerinim
δ	: Sıcaklık Bağımlı Parametre
Γ	: Overstress İnvariantı
ξ	: Nem Bağımlı Parametre
λ	: Malzeme Parametresi
α	: Malzeme Parametresi
v	: Poisson oranı

PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNDE MEMBRANIN MEKANİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ

ÖZET

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 destek programı kapsamında desteklenen “HİDRO-TERMAL ÇEVİRİME MARUZ KALAN PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNDE MEMBRANIN MODELLENMESİ” başlıklı proje (Proje No:108M521) kapsamında yapılmıştır.

Artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların tükeniyor olması, araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmektedir. Hidrojen enerjisi , alternatif enerji kaynakları içinde en ümit vaat eden enerjilerdendir. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri de hidrojen den enerji üretmenin en verimli yollarından biridir. Fakat bu tip yakıt hücrelerinde kullanılan membranın dayanımı, günümüzde yakıt hücrelerinin endüstriyel kullanımını engelleyen en büyük kısıttır. Dolayısıyla membranın dayanım süresinin doğru tahmin edilebilmesi ve membranın deformasyon mekanizmalarının tespiti önem arz etmektedir.

Çalışma, deneysel çalışma ve modelleme çalışması olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda öncelikle membran üzerinde, yakıt hücresi içinde gerçekleşen hidro-termal çevrim kaynaklı oluşan hasarların tespiti amacıyla, kullanılmış membran-elektrod yapısı (MEA) SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleme tekniği ile incelenmiştir. Oluşan hasar tipleri belirlenmiştir.

Membran yakıt hücresi içinde ortalama 90 °C sıcaklıkta ve tam nemli durumda çalışır. Sıcaklığın membran malzemesinin çekme davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacı ile membran malzemesi, DMA cihazı kullanılarak 30 °C ve 80 °C arasında 10 °C artımlı olarak çekme testine tabii tutulmuştur. Sonuçlar göstermiştir ki membran malzemesinin çekme davranışı sıcaklığa bir hayli bağlıdır.

Membran malzemesi, dinamik mekanik davranışının belirlenmesi amacı ile DMA cihazı kullanılarak, sıcaklık taraması modunda dinamik uygulanan zorlanma altında test edilmiştir. Testler kullanılmamış MEA ve kullanılmış MEA yapısı ile tekrarlanmış, katalist kaplamanın ve hidro-termal çevrimin membran malzemesinin dinamik mekanik davranışı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Ayrıca malzemenin sönüm oranının sıcaklıkla değişimini gösteren grafikte 110 °C civarında görülen tepe noktası, malzemenin camsı geçiş sıcaklığı olarak yorumlanmıştır. Bu sonuç literatürdeki diğer sonuçlar ile uyumludur.

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür araştırması göstermiştir ki, membran malzemesinin mekanik davranışı sıcaklık, nem ve şekil değiştirme hızına bir hayli bağlıdır. Bu sebeple membran malzemesinin mekanik davranışını verebilecek bir model, hız, nem ve sıcaklık bağımlı olmalıdır. Çalışmanın ikinci kısmında bu amaçla Krempf tarafından geliştirilen VBO (“Overstres” Kavramına Dayanan Viskoplastisite Teorisi) modeli yapılan modifikasyonlar ile sıcaklık ve nem bağımlı hale getirilmiştir. Modifiye edilmiş model cevabı literatürdeki deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmış, oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

MODELING OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE in PEM FUEL CELLS

SUMMARY

This work is done within the scope of the Project “MODELING OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE in PEM FUEL CELLS” (Project No:108M521), supported by TUBİTAK within TUBİTAK 1001 support programme.

Increasing need in energy and limitation of fossil fuels leads us to the search of alternative systems to produce energy. Systems producing energy using hydrogen is a promising candidate in this field of research. Although there is a variety of methods to transform the hydrogen chemical energy to electrical energy, Proton Exchange Membrane Fuel Cells is one of the conspicuous methods. Though one of the most significant constraint of PEM fuel cells is the strength and stability of the electrolyte membrane. A lack of knowledge on the mechanical and thermal behaviour of those polymeric electrolyte membranes -or Membrane Electrode assemblies (MEA) which consists of an electrolyte membrane and coated catalyst layers on both sides- hinders the life expectation or true understanding of degradation mechanisms.

The study consists of two parts, experimental work and modelling study. On the first part, the failures, caused by the hygro-thermal cycle, is investigated using SEM (Scanning Electron Microscope) imaging technique. Types of failures are determined.

The membrane is working at temperature 90 °C and at fully hydrated condition. In order to determine the effect of temperature on tensile behaviour of the material, tensile tests are performed on a temperature range of 30 °C to 80 °C with an increment of 10 °C. The results have shown that the tensile behavior of the membrane material is highly temperature dependent.

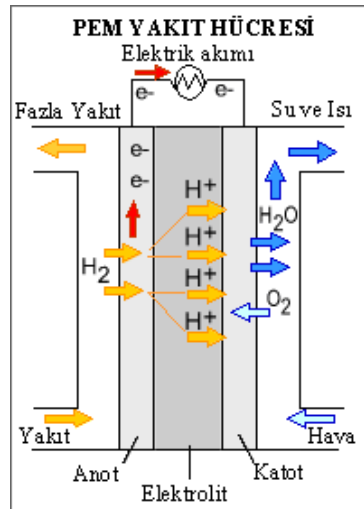
In order to determine the dynamic mechanical behaviour of the membran material, the material is subjected to dynamic mechanical test using DMA device in temperature scan mode. Tests are also performed also for the used and new MEAs in order to determine the effect of catalyst coating and hygro-thermal cycle. On the graph of damping ratio, a peak is shown at 110 °C. This peak is interpreted as the glass transition temperature of the material. This result is compatible with the other results reported in literature.

Experimental work and the literature review is shown that the mechanical response of the material is highly temperature, hydration and rate dependent. This result leads us to a need of a material model which is also temperature, hydration and rate dependent. To fulfil such a material response, VBO model (Viscoplasticity Based on Overstress) developed by Krempl is modified and made temperature and hydration dependent. Responses of the modified model is compared with the results from the literature, good match with the experimental data is observed.

1. GİRİŞ

1.1 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri

Bir yakıt pili, Şekil 1.1 de görüldüğü gibi anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen (negatif) elektroda göç ederler. Katotda oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik akımını, başka bir deyişle yakıt hücresindeki faydalı işi üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik akımı üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde atık ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur [1] .



Şekil 1.1: Yakıt hücre şeması [2]

1.2 Polimer Elektrolit Membran

Proton değişim membranlı yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu katalizör ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin, ki genelde sülfon ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun (proton) anottan katoda ilerlemesi ile sorumludur [1].

1.2.1 Membranlardan beklenen özellikler

Membranın yüksek proton iletkenliğine, düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Ayrıca sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin maliyeti göz önünde bulundurulursa, membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay bulunabilir olmalıdır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranlardan beklenen özellikler;

1. Proton geçirgenliğine sahip olmak.
 2. Su, hidrojen, oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
 3. Mekanik dayanımının yüksek olması,
 4. Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direncin yüksek olması,
 5. Yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması,
- dır.

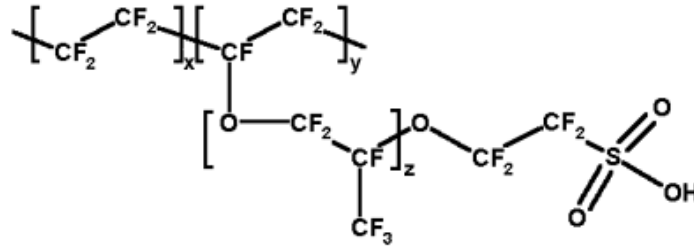
Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar; organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere 3'e ayrılır. Organik membranlar ucuz olması, kolay işlenebilir ve şekil verilebilir olması gibi avantajları arasında sayılır. Bunun yanı sıra,

termal ve mekanik dayanımının az olması nedeniyle bu membranlara alternatif olabilecek membranlar geliştirilmiştir.

İnorganik membranlarda ise uzun ömürlü olması, yüksek basınç altında mekanik kararlılığının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığının iyi olması, gözenek boyutlarının ve dağılımının iyi kontrolü gibi avantajlarının yanında; maliyetinin yüksek ve yapısının gevrek olması nedeniyle tercih edilmezler.

1.2.2 Nafion ® membranlar

Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan membran malzemesi, DuPont firması tarafından üretilen, Nafion® ticari adıyla satılan, sülfonlanmış politetrafluoroetilene membranlardır [3].



Şekil 1.2: Nafion ® un kimyasal yapısı

Şekil 1.2 de kimyasal yapısı görülen Nafion, bir tetrafluoroetilen esaslı floropolimer, bir kopolimerdir. 1960'ların sonlarında DuPont 'dan Walther Grot tarafından geliştirilmiştir. İyonik özellikleri olan ve sonraları iyonomer olarak anılacak sınıfın ilk üyesidir [3].

Nafionun iyonik özellikleri, tetrafluoroethylene (teflon) bir sırt zinciri üzerine, sonu sulfonat gruplarıyla biten perfluorovinyl ether gruplarının sonucudur. Nafion üzerinden iyon iletimi, protonların sülfonik asit grupları üzerinde (birinden bir sonrakine atlayarak) iletimi şeklinde olmaktadır. Poroz yapı da katyonların (pozitif yüklü iyon, proton) geçişine izin verirken anyonların ya da elektronların geçişine izin vermez [3].

DuPont, Nafion'u ticari ürün olarak üç ana şekilde satmaktadır. Kesilmiş film olarak, rulo film olarak ve dispersiyon (çözelti) halinde [4].

1.3 Literatür Araştırması

Konu ile ilgili literatür araştırması, üç ayrı başlık altında değerlendirilmiştir. Öncelikle membran malzemesi Nafion a uygulanan test metodları araştırılmış, literatürdeki test sonuçları incelenmiş, sonrasında malzemenin viskoelastik-viskoplastik davranışını modellemek üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Son olarak da çalışma (in situ) durumunda membrana gelen zorlanmalar ve oluşan hasarlar ile ilgili çalışmalar araştırılmıştır.

1.3.1 Literatürdeki deneysel çalışmalar

Tang ve arkadaşları, çalışmalarında [5] Nafion 112 membranlara kendi tasarladıkları bir çevrimsel odacık içinde, çeşitli sıcaklıklarda (25,45, 65, 85 °C) ve nem oranlarında (30%, 50%, 70%, 90%) çekme testi uygulamışlardır. Ayrıca membranlar üzerinde imalat kaynaklı anizotropi araştırılmış, bu amaçla çekme doğrultusunda ve buna dik doğrultuda numuneler alınarak çekme testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda mekanik özelliklerin, değişen sıcaklık değeri ve nem oranı ile gözle görülür bir değişim gösterdikleri raporlanmıştır. Young modülü, akma sınırı ve plastik bölgenin tanjant modülü artan sıcaklık ile beraber beklendiği üzere azalmıştır. Malzeme bünyesindeki nemin, malzeme üzerinde plastikleştirici bir etki yaptığı gözlenmiştir. Başka bir deyişle artan nem oranı ile birlikte young modülü ve akma sınırı düşmüştür. Değişik yönlerde yapılan çekme deneyleri sonucu young modülünde ve akma sınırında malzeme anizotropiktir denebilecek kadar büyük farklara rastlanmamıştır [5].

Kundu ve arkadaşları [6], çalışmalarında saf Nafion filmler ile, yakıt hücrelerinde kullanıldığı gibi üzeri 3 mg/cm² kalınlığında Pt/C dan oluşan katalist tabaka kaplı membranlara (MEA) DMA cihazı ile çekme ve sıcaklık taraması testi uygulamışlardır. Testler nemin etkisini gözlemek amacıyla kuru ve nemli durumlar için tekrarlanmıştır. E' ve E'' değerleri kuru örneklerde su emmiş örneklere göre daha yüksek ölçülmüştür. Çalışmada ayrıca iyon değişimi ve membranın yakıt hücresi içinde kullanımının mekanik özellikler üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile MEA ' lar hem kullanılmış hem de kullanılmamış olarak test edilmiştir. Membranlar ayrıca iyonik radyüsün membran yıpranmasındaki ve performansındaki etkisinin araştırılması amacı ile farklı tipte tuzlar kullanılarak (NaCl, KCl,MgSO₄, NiCl₂, ve

CuSO₄) iyonik çözeltiler kullanılarak test edilmiştir. Atık iyonların etkisinin de E' ve E'' değerlerini artırmıştır. (Na⁺ iyonu modüllerin değerini 50° ve 80° C için % 50 artırmıştır. KCl eklenmesiyle bu artış %100 civarına ulaşmıştır.)

Tang ve arkadaşlarının çalışmalarına benzer şekilde Kundu da malzeme bünyesindeki nemin Nafion üzerinde plastikleştirici bir etki yaptığını söylemiştir. Young modülü ve akma sınırının artan iyonik radyüs ile birlikte arttığı gösterilmiştir.

Katalist kaplanmış membranların saf Nafion membranlardan daha rijid (stiff) yapıda olması beklenmektedir[6]. Çünkü katalist tabaka Nafion kadar esnek değildir. Ölçülen Young modülü değerleri de bu öngörüü desteklemektedir. Fakat akma sınırı değerleri katalist kaplı membranlarda daha düşük ölçülmüştür. Bunun sebebi olarak kaplama işleminin Nafion – katalist ara yüzeyindeki hataları artırdığı yorumu yapılmıştır [6].

Young modülü ortalama olarak 3.47 den 0.73 % Mpa değerine kadar düşmüştür. Ve benzer şekilde akma sınırı da 1.82 Mpa dan 0.86 Mpa a kadar düşmüştür. Young modülü ve akma sınırının düşmesi, çevrim boyunca etkiyen basınç gradyanları ve basınç titreşimleri, membranın çalışması esnasında karşımıza , devamlı bir deformasyon, kademeli bir zayıflama ve sonunda nihai hata olarak çıkmaktadır. [6].

Barclay ve arkadaşlarının çalışmasında [7], Nafion ve Nafion-titanyum kompozitinin zorlanmış, sınırlandırılmış ortamlarda mekanik ve elektriksel özellikleri ölçülmüştür. Yapılan deneyler arasında su emme olayından sonra ağırlığın artışı, boyutsal değişimler ve çekme testleri gibi standart ölçümler olduğu gibi, uzun dönem sürünme davranışı, yük altında proton geçirgenliği gibi daha az rastlanan deneyler de vardır. Literatürdeki diğer çalışmalara uygun şekilde artan sıcaklıkla birlikte young modülü düşmektedir. Oda sıcaklığında (25°C) young modülü yaklaşık 300 MPa iken, 80° C da 100 Mpa a kadar düşmektedir. 100 ° C üzerinde sıcaklıklarda ise young modülü daha hızlı bir düşüş göstererek 10 Mpa dan daha düşük değerlere düşmektedir. Bu hızlı düşüşün sebebi olarak malzemenin sıcaklığının camı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerine çıkması gösterilmektedir. (T_g ~ 110 °C). Absorbe edilmiş su miktarı da young modülü düşüren bir diğer etkidir. 25°C da membran içindeki su miktarının artmasıyla young modülü 300 den 50 Mpa a kadar düşmüştür. Kompozit etkisi ise

yüksek oranda su içeren membranda çok daha belirgin young modülü düşüşü şeklinde gözlenmiştir.

Tanjant modülü[7], sıcaklığa ve membranın içerdiği su miktarına young modülünden daha az bağımlılık göstermiştir. T_g altındaki sıcaklıklarda tanjant modülü neredeyse sıcaklıktan bağımsızdır. (8-10 Mpa). T_g üzerindeki sıcaklıklarda ise 2 Mpa a kadar düşmüştür. Oda sıcaklığında , su oranının tanjant modülü üzerinde çok az ölçülebilir etkisi vardır.

Sürünme modülü artan sıcaklık ile artmış ve artan su miktarı ile azalmaktadır [7]. Daha fazla su içeren örneklerle yapılan deneylerde sürünme hızı artmış fakat sürünme modülü daha düşük ölçülmüştür.

Majsztrik ve arkadaşları çalışmalarında [8], Su absorpsiyonu, desorpsiyonu ve Nafion 112,115,1110 a nüfuz etmesi ve 112 membranları 30 ile 90 °C derece arasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Suyun nüfuziyetinin sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Sıvı sudan suyun yayılması, farklı membranlara karşı suyun aktivitesi ile birlikte artmıştır. Kuru nitrojenle nemlendirilmiş gazın içinden suyun yayılması; farklı membranlara karşı suyun yayılma aktivitesine göre daha fazladır. Bu sonuçlar göstermiştir ki; membran orada bulunan su buharından daha az şişmiştir ve membranın azalan nüfuz etme tarafında yani kuru tarafında ince bir yüzey şekillenmiştir. Nüfuziyet, yalnızca membran kalınlığına bağlı olarak azalır; sonuçlar, membranda ara yüzey kütle geçişi/gaz ara yüzeyi gelişmeyi engelleyici bir direnç oluşturur. Nafion da kuru nafion tabakasına su absorpsiyonu neticesinde ortaya çıkan suyun yayılma gücü, neredeyse yayılma deneyleri sonucunda elde edilen yayılma gücünden iki kat daha yavaştır. Suyun absorpsiyon oranı Fickianın yayılma gücü(difüzyon) analiz yöntemiyle öngördüğü gibi membran kalınlığı ile ölçülemez. Sonuçlar, suyun absorpsiyonun Nafionun şişme oranınca sınırlandırıldığını gösterir. Suyun doymuş su tabakasından desorpsiyonu, suyun absorpsiyonundan oldukça hızlıdır. Suyun desorpsiyonun membran-gaz ara yüzeyi boyunca ara yüzey transfer oranına göre sınırlandırıldığı görülür. Suyun yayılma ve absorpsiyon analiz verileri; farklı su taşınım verilerine ve nafion membranının membran boyunca difüzyonu ile ilgili, membran ve gaz ara yüzeyinde oluşan ara yüzey transferi ile ilgili ve suya yerleşmiş olan polimerlerin şişmesiyle değişir[8].

Nafionun elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinin karşılaştırıldığı çalışmalar ve sülfonamid polyetheretherketone tipi membranlar, endüstriler tarafından, katı yakıt hücre koşulları gereksinimi ile birlikte sabit ve hareketli elektrik yükü profilleri için yerine getirilmişlerdir. Marrony ve arkadaşları[9] bu membranların, 70 °C de PEM de florla birlikte kullanılması ya da 90 °C derecede florsuz temel membran malzemesi olarak kullanılması önerilmiştir. Böylece, her iki membranın uygun artıklarının performansı boyunca, nafionun omurgası, sülfonamid polyetheretherketone omurgasına göre daha iyi mekanik özellikler ve daha yüksek elektrokimyasal tutarlılık gösterir. Performanstaki tutarlılık ve membran elektrod çiftinin mekanik gerilmesi, membrana özgü birkaç özelliğin örneğin; termal ön işlem , kalınlık ve bir kaç harici özellik olan; yakıt hücre özelliğinin sıcaklığı ve bağıl nem gibi özelliklerin etkisinin göstergesidir. Sonuç olarak; sabit koşullar altındaki membranlar için ömür tahminin işlem sıcaklığına bağlı olduğu belirtilir. Eşdeğer kalınlığı(50 mm) olan nafion membranların işlem sıcaklığının 80-90 derece aralığında, sulfonated polyetheretherketonenin ise işlem sıcaklığının 70-80 derece aralığında sınırlandırabildiği hesaplanmıştır. Bu yaklaşım, böyle elektrolit esaslı polimer membran tiplerinin yakıt hücresi kritik işlevler altındaki kapasitelerini belirlemede temel bilgiler verir. Bu ardarda yapılan araştırma aşamalarında en ümit vaat eden polimer seçiminde potansiyel bir araç olarak kullanılabileceğini açığa çıkartmıştır [9].

Tang ve arkadaşlarının çalışmalarına benzer bir deneysel çalışma, Solasi ve arkadaşları tarafından yürütülmüştür [10]. Çalışmada malzeme olarak DuPont tarafından üretilen ticari Nafion® 111 kullanılmıştır. Çalışmada değişen nem ve sıcaklık değerleri için tek eksenli çekme testleri yapılmıştır. Sonuçlar Tang ve arkadaşlarının çalışmalarıyla örtüşmektedir. Çalışmada ayrıca Sonlu Elemanlar Metodu kullanılarak bir modelleme çalışması yapılmıştır. Kurulan model ABAQUS® ticari yazılımı kullanılarak çözdürülmüş ve membran üzerindeki hidro-termal genleşme kaynaklı gerilme ve gerinimler hesaplanmıştır. Modelleme çalışmaları ikinci kısımda daha detaylı anlatılacaktır.

Boyce ve Silberstein da çalışmalarında [11], Tang ve Solasi' nin çalışmalarına benzer şekilde sıcaklık ve nem kontrollü çekme deneyleri yapmışlardır. Fakat bu çalışmada malzemenin boşaltma davranışı da test edilmiş, gerilme-gerinim eğrileri boşaltma cevabını da içerecek şekilde sunulmuştur. Çalışmada ayrıca sabit sıcaklık

ve nem için, farklı çekme hızlarında testler yapılmıştır. Çalışmanın devamında Boyce modeli, sıcaklık ve nem bağımlı hale getirilmiş, malzeme cevabı bu model ile modellenmiştir [11].

Özetle literatürde, proton geçirgenliği ve performans testlerinin dışında, sıcaklık ve nem bağımlı çekme testleri, creep testleri ve DMA testleri görülmüştür. Bu testlerin sonuçlarından da anlaşılmaktadır ki Nafion un mekanik özelliklerini (çekme davranışı, sürünme ve gevşeme gibi zamana bağlı cevapları) modellemek için sıcaklık ve nem bağımlı bir viskoelastik modele ihtiyaç vardır. Bu nedenle modelleme ile ilgili literatür taraması yapılırken sadece Nafion u modelleyen çalışmalar araştırılmamış, diğer polimerik malzemeleri modellemekte kullanılan viskoelastik modellerin nasıl nem ve sıcaklık bağımlı hale getirildiği araştırılmıştır.

1.3.2 Literatürdeki modelleme çalışmaları

İlk kısımda Solasi ve arkadaşlarının çalışmasının deneysel kısmından bahsedilmişti [10]. Çalışmada ayrıca Sonlu Elemanlar Metodu kullanılarak bir modelleme çalışması yapılmıştır. Kurulan model ABAQUS® ticari yazılımı kullanılarak çözdürülmüş ve membran üzerindeki hidro-termal genişleme kaynaklı gerilme ve gerinimler hesaplanmıştır. Çalışmada aşağıdaki sonlu elemanlar formülasyonu kullanılmıştır.

$$\{\sigma\} = [S]^{-1}(\{\varepsilon\} - \{\alpha\}\Delta T - \{\beta\}\Delta\lambda) \quad (1.1)$$

Eğer malzemenin genişmesi hidro-termal etki boyunca sınırlandırılmazsa bir gerilme oluşumu beklenmemektedir. Gerinimler ise;

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_{hg}\} = \{\alpha\}\Delta T + \{\beta\}\Delta\lambda \quad (1.2)$$

şeklinde hesaplanır. Denklemlerde α ve β termal ve hidral genişleme katsayılarıdır. Eğer malzemenin genişmesi hidro-termal etki boyunca sınırlandırılırsa, bu kez gerinimlerin sıfır olması beklenir. Oluşan gerilmeler ise ;

$$\{\varepsilon\} = 0 = [S]\{\sigma\} + \{\alpha\}\Delta\lambda \quad (1.3)$$

$$\{\sigma\} = [S]^{-1}(-\{\alpha\}\Delta T - \{\beta\}\Delta\lambda) \quad (1.4)$$

Yukarıdaki denklemlerden de anlaşılacağı üzere sonlu elemanlar formülasyonunda lineer elastoplastik bir malzeme modeline basitçe termal ve hidral genleşme sabitleri eklenerek kullanılmıştır. Bu çözüm gerilme ve gerinimlerin oluşum noktaları, yerleri hakkında önemli bir fikir verse de gerilme ve gerinim büyüklüklerinin daha hassas tespit edilmeleri için nonlinear viskoelastik, zaman bağımlı bir modele ihtiyaç vardır [10]. Fakat kullanılacak model, malzemenin sıcaklık ve nem ile değişen viskoelastik davranışını da modelleyebilmelidir.

Bu amaçla modeller araştırmacılar tarafından bu ihtiyacı karşılayacak şekilde modifiye edilmektedir.

1.3.2.1 Zaman-Sıcaklık süper pozisyonu prensibi

Model modifikasyonlarında kullanılan yöntemlerden biri, Zaman-Sıcaklık Süperpozisyonu yöntemidir. Yöntemin temeli, malzemenin zamana bağlı cevabının, (sürünme ve gevşeme davranışları, çoğunlukla gevşeme) tanımlayan kompliyansların bir referans sıcaklık değeri için tanımlanması halinde, bir öteleme faktörü (shift factor) kullanılarak değişen sıcaklığa bağlı cevabı da karşılayabileceği fikrine dayanır [12].

$$G(t, T_1) = G(\phi(T_1, T_0)t, T_0) \quad (1.5)$$

$$\phi(T_1, T_0) = \frac{1}{a(T_1, T_0)} \quad (1.6)$$

$$G(t, T_1) = G\left(\frac{t}{a(T_1, T_0)}, T_0\right) \quad (1.7)$$

(1.5) nolu denklem herhangi bir t anı ve herhangi bir sıcaklık değeri T_1 için gevşeme kompliyansı değeri “ G ” yi tanımlamaktadır. Eşitlikte $a(T_1, T_0)$ yukarıda bahsedilen öteleme faktörüdür ve referans sıcaklık değeri T_0 ile keyfi sıcaklık değeri T_1 e bağlıdır [12].

Richeton ve arkadaşları da yukarıda bahsedilen deneysel çalışmalarının devamında [13], Fotheringham ve Cherry (1976, 1978) nin çalışmalarına dayanan Cooperative Model’i sıcaklığa bağımlı hale getirmişlerdir. Modelin modifikasyonu Zaman-sıcaklık süperpozisyonu fikrine dayanarak, çekme hızı terimine iki öteleme faktörü (dikey ve yatay) eklenerek yapılmıştır.

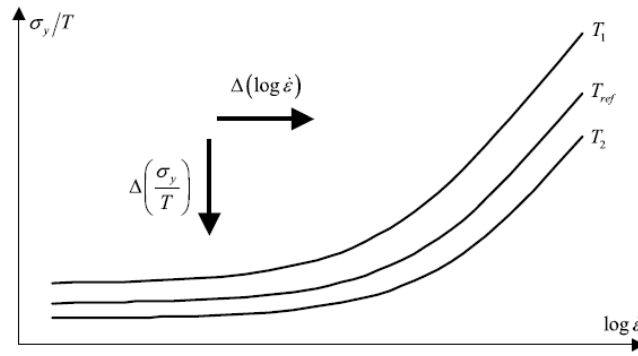
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^* \sinh^n \left(\frac{(\sigma_y - \sigma_i)V}{2kT} \right) \quad (1.8)$$

Denklem (1.8), modeldeki sıcaklığa bağlı çekme hızı ifadesini göstermektedir. Denklemin içindeki $\dot{\epsilon}^*$ ve σ_i ifadeleri sıcaklıkla değişmektedir.

$$\Delta(\log \dot{\epsilon}) = \log \dot{\epsilon}(T_{ref}) - \log \dot{\epsilon}(T) \quad (1.9)$$

$$\Delta \left(\frac{\sigma_y}{T} \right) = \frac{\sigma_y(T_{ref})}{T_{ref}} - \frac{\sigma_y(T)}{T} \quad (1.10)$$

Denklem (1.9) da bahsedilen yatay öteleme faktörü ve (1.10) dikey öteleme faktörüdür. Şekil 1.3 çekme hızı-sıcaklık süperpozisyonu prensibini ve öteleme faktörlerini $T_1 < T_{ref} < T_2$ sıcaklık değerleri için Eyring plotları ile temsili olarak göstermektedir.



Şekil 1.3: Öteleme faktörlerinin, $T_1 < T_{ref} < T_2$ sıcaklık değerleri için Eyring plotları ile temsili gösterimi [13]

Çalışmanın devamında (9) ve (10) da geometrik olarak tanımlanmış öteleme faktörlerinin β geçişindeki aktivasyon enerjisine ΔH_β bağlı ifade edilebileceği söylenmiş ve bu kabul ile parametreler;

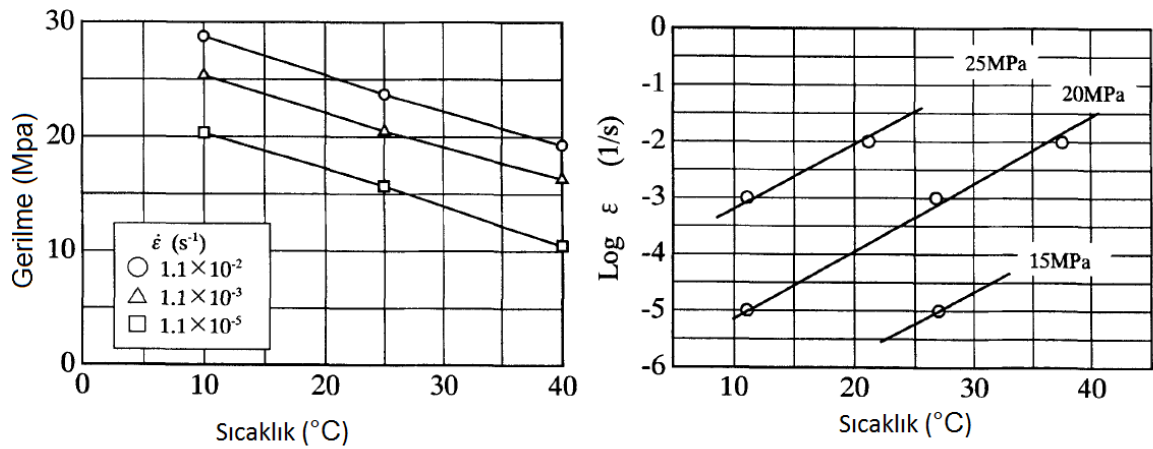
$$\dot{\epsilon}^*(T) = \dot{\epsilon}_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_\beta}{kT} \right) \quad (1.11)$$

$$\sigma_i(T) = \sigma_i(0) - mT \quad (1.12)$$

Şeklinde ifade edilmiştir. Denklemlerde $\dot{\epsilon}_0$ ve $\sigma_i(0)$ referans sıcaklık için ölçülen sabit değerler, m ise sabit bir malzeme parametresi, k Boltzman sabiti ve T Celcius derece cinsinden sıcaklıktır. Çalışmanın devamında sıcaklığa bağlı hale getirilen

model camsı geçiş bölgesi için de geliştirilmiş ve deney sonuçları ile tutarlı model cevapları elde edilmiştir [13].

OHASHI ve arkadaşları da Richeton ve arkadaşlarının [13] metoduna benzer bir metod ile Polipropilenin viskoelastik davranışını sıcaklığa bağımlı olarak tanımlamışlardır [14]. Çalışmada Krempf (1982) tarafından geliştirilen VBO modeli, çekme hızı ifadesi ve model içinde diferansiyel operatörü olarak kullanılan zaman (t) değişkeni sıcaklık bağımlı hale getirilerek genişletilmiştir. Kullanılan temel fikir yine çekme hızı-sıcaklık süperpozisyonu prensibidir. Şekil 1.4 te bu ilişki net olarak görülebilmektedir.



Şekil 1.4: Gerilme-gerinim eğrilerinde görülen sıcaklık-çekme hızı ilişkisinin (a)değişken çekme hızlarında gerilme-sıcaklık eğrileri (b) değişken gerilme değerlerinde logaritmik çekme hızı-sıcaklık eğrileri ile gösterimi [14].

ϵ_i çekme hızı için bu ilişki;

$$\log \dot{\epsilon} = A T + f[\sigma, \epsilon_i] \quad (1.13)$$

Denklemini ile (1.13) tanımlanmıştır. Denkleminde A bir malzeme parametresi, T Celcius cinsinden sıcaklıktır. 10 üzeri f[], $\dot{\epsilon}'[\sigma, \epsilon_i]$ ile gösterilirse;

$$\dot{\epsilon}' = \frac{d\epsilon}{dt'} = \frac{\dot{\epsilon}}{10^{AT}} \quad (1.14)$$

İfadesi elde edilir [7]. Benzer şekilde zaman t yerine birleştirilmiş parametre (unified) olarak eşlenik zaman t' (equivalent time) ifadesi de ;

$$t' = t 10^{A T} \quad (1.15)$$

Şeklinde elde edilir. Böylece bir sıcaklık değerindeki deformasyon değeri başka bir sıcaklık değeri için sıcaklık skalasındaki bir değişimle bulunmuş olur [14].

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E[T]} + \frac{X}{E[T] K[X, \beta[\varepsilon, T], T]}, X = \sigma - g[\varepsilon, T] \quad (1.16)$$

Önceki çalışmalarda sıcaklık bağımlı olarak yukarıdaki şekilde (16) ifade edilmiş olan çekme hızı ifadesi zaman değişkeninde yapılan bu modifikasyon ile,

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{X}{E K[X, \beta'[\varepsilon]]}, X = \sigma - g[\varepsilon] \quad (1.17)$$

şeklinde ifade edilmiş olur. Denklem (1.17) deki malzeme fonksiyonları ve malzeme sabitleri her sıcaklık değeri için sabit çekme hızı test sonuçlarından elde edildiğinden, sıcaklıktan bağımsızdırlar. E; gerilme-gerinim eğrilerindeki (değişen sıcaklık değerleri için) elastik bölgelerdeki en büyük eğimdir. g; test edilen üç sıcaklık değerindeki en küçük denge gerilmesidir ve 40°C daki gevşeme test sonucundan ekstrapole edilmiştir. Viskozite fonksiyonu K ise denklem (17) den aşağıdaki gibi türetilmiştir.

$$K = \frac{X}{\left\{ \dot{\varepsilon} \left(E - \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right) \right\}} \quad (1.18)$$

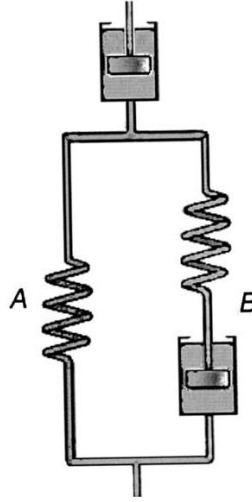
Çalışmanın devamında model Euler-Bernoulli kirişi için çözdürülmüş, ayrıca dört nokta eğme testleri yapılmış ve model cevapları eğme testi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Monotonik basma ve eğilme halleri için değişen sıcaklıkla beraber model cevabı test sonuçları ile örtüşmektedir [14].

1.3.2.2 Sıcaklığa parametrik bağımlılık

Malzeme modelini sıcaklığa bağlı hale getirmenin bir diğer yolu, model içinde gerekli görülen parametreleri, ayrı ayrı sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlamaktır.

Bergström ve Hilbert [15] tarafından, Fluoropolimerlerin (PTFE, PFA ve FEP) zaman ve sıcaklık bağımlı mekanik davranışını modellemek üzere yeni bir model geliştirilmiştir. Model, araştırmacılar tarafından Dual Network Fluoropolymer (DNF) modeli olarak adlandırılmıştır. DNF modeli, malzemenin viskoelastik cevabını paralel çalışan iki moleküler ağa bölerek tanımlamaktadır. Şekil 1.5 de görülen A

network ü malzemenin denge (uzun süreli) cevabını karşılamakta, ikinci network ise denge durumundan zamana bağımlı (kısa süreli) sapmayı modellemektedir.



Şekil 1.5: DNF Modelin reolojik gösterimi [15]

Deformasyon gradyanı F viskoelastik ve viskoplastik bileşenlere ayrılmıştır (1.19).

$$F = F^{ve} F^p \quad (1.19)$$

Ve A networküne etki eden Cauchy gerilmesi T^{ve} Bergström ve Boyce un önceki çalışmalarındaki şekilde (Bergström ve Boyce, 2000) ;

$$T^{ve} = f_{8ch}(F^{ve}) = \frac{\mu_a^0(\theta)}{J^{ve} \lambda^*} \frac{\mathcal{L}^{-1}(\bar{\lambda}^{ve*}/\lambda^{lock})}{\mathcal{L}^{-1}(1/\lambda^{lock})} dev[B^{ve*}] + \frac{K^0 \ln[J^{ve}]}{J^{ve}} 1 \quad (1.20)$$

Şeklinde gösterilmiştir. Denklem (20) de $J^{ve} = \det [F^{ve}]$, $\mu_a^0(\theta)$ sıcaklığın fonksiyonu olarak kayma modülü, λ^{lock} zincir kilitlenme uzaması (chain locking stretch), $B_{ve}^* = (J^{ve})^{-2/3} F^{ve}(F^{ve})^T$ Cauchy-Green deformasyon tensörü, $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ olarak tanımlanan Langevin fonksiyonu ve K^0 bulk modülüdür.

Eşitlikteki sıcaklığa bağımlı kayma modülü, aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (1.21);

$$\mu_A(\theta) = \mu_A^0 \exp\left[\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_{base}}\right] \quad (1.21)$$

Denklemden $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$ referans sıcaklık, θ kullanılan sıcaklık değeri, μ_A^0 ve θ_{base} belirlenen malzeme parametreleridir[15].

Chaboche'un viskoplastik malzeme modelleri konusunda yaptığı derleme tarzı çalışmasında [16] model içindeki parametrelerin sıcaklığa bağlı hale nasıl getirilebileceği ve bu tarz bir çalışmada karşılaşılabilecek problemler anlatılmıştır;

Sabit koşullarda, mikroyapısal değişimlerin olmadığı durumlarda, ve mekanik özelliklerin sıcaklık geçmişiinden etkilenmediği durumlarda, bünye denklemleri içindeki parametreler eğri uydurma (enterpolasyon) teknikleri ile , lineer, parabolik ya da benzer eğri fonksiyonları kullanılarak sıcaklığa bağımlı hale getirilebilirler.

Örneğin herhangi bir C parametresi parabolik olarak;

$$C(T) = a_i(T - T_i)^2 + b_i(T - T_i) + c_i \quad T_i < T < T_{i+1} \quad (1.22)$$

Şeklinde ifade edilebilir.

Uydurulan eğrinin seçimi, elbette deneysel olarak tespit edilen muhtelif sıcaklıklardaki parametre değerlerinin değişimine uygun yapılmalıdır [16].

Bu noktada uydurulan eğrinin doğruluğu 0.2% orantı sınırı, 100 saatte %1 sürünme uzaması gerilmesi gibi normalleştirme parametreleri kullanılarak kontrol edilip, deneysel bilginin elde edilmediği ara sıcaklık değerleri için de doğrulanmalıdır.

Bahsedilen normalleştirme işlemine örnek olarak viskozite fonksiyonu için kullanılan power law verilebilir. Power law basitçe;

$$p = \left\langle \frac{\sigma_v}{D(T)} \right\rangle^{n(T)} \quad (1.23)$$

veya

$$\dot{p} = \dot{\varepsilon}^* \left\langle \frac{\sigma_v}{D^*(T)} \right\rangle^{n(T)} \quad (1.24)$$

Şeklinde gösterilebilir.

(1.23) nolu denklemde drag stres $D(T)$ deki ani değişimlerin sebebi üstel “n” in sıcaklığa bağımlı olmasıdır. Bünye denklemlerinde sıklıkla kullanılan $10^{-3} s^{-1}$ ve altındaki çekme oranlarında (24) nolu denklemin kullanılması daha uygun olacaktır. Örneğin keyfi normalizasyon parametresi olarak $\dot{\varepsilon}^* = 10^{-4} s^{-1}$ seçilirse elde edilen drag stress normalize edilmiş karakterde olacaktır. Üstel ifadeyi verildiği gibi farz edersek;

$$D^*(T) = D(T)(\dot{\epsilon}^*)^{1/n(T)} \quad (1.25)$$

Denklemleri elde edilir.

Viskozite fonksiyonunu ifade etmenin başka bir yolu da Zener-Hollomon tipi formülasyondur. Bu ifadede sıcaklık ve çekme hızı etkisini beraber modelleyebilen bir master curve kullanılmıştır;

$$\dot{p} = \theta(T)Z\left(\frac{\sigma_v}{D\sigma_o(T)}\right) \quad (1.26)$$

Eşitlikte Z bir unique monotonic function , $\theta(T)$ ve $\sigma_o(T)$ sıcaklığa bağlı tanımlanacak iki fonksiyondur.

Denklemin avantajı sıcaklığa bağımlılığı üstel kısımdan kurtarması dolayısıyla power law da olan güçlü nonlineariteyi engellemesidir.

Kinematik pekleşme denkleminde de bir sıcaklık terimi eklenmesi Prager tarafından (1944) önerilmiştir. Stabil koşulları sağlamak için böyle bir terim kinematik pekleşme ifadesine eklenmelidir;

$$\dot{X} = \frac{2}{3}C(T)\dot{\epsilon}^p - \gamma X\dot{p} + \frac{1}{C(T)}\frac{\partial C}{\partial T}X\dot{T} \quad (1.27)$$

$$\dot{X} = \frac{2}{3}C\dot{\epsilon}^p - X\dot{p} \quad (1.28)$$

(1.27) nolu denklemdeki sıcaklıktan bağımsız hal ile karşılaştırıldığında sıcaklığa bağlı terimin direkt olarak “C parametresinin” artıp azalması ile değiştiği görülecektir. Eklenen terim için birkaç değişik öneri vardır. Burada tartışılan kinematik pekleşme olsa da benzer bir terim diğer pekleşme kuralları için de geçerlidir.

Diğer pekleşme durumlarına örnek olarak Miller in modelindeki Back Stress in Young modülü ile normalize edilmesi verilebilir. Fiziksel açıdan gerçek durum dislokasyon dizilişleri ve plastik uzamadaki (taneden taneye) uyumsuzluk ile tanımlanmaktadır. Bu büyüklükler plastik uzama ile doğrudan ilişkilidir. Aynı mikroplastisite durumu için, sıcaklığın ani değişimi ile Young modülü de değişmekte dolayısıyla malzeme içindeki çeşitli uzama düzensizlikleri ile bağlantılı içsel (internal stress field) gerilme alanları da değişmektedir. Bu yüzden Miller in modelinde backstress Young modülü ile normalize edilmiştir [16].

$$X = E\alpha \quad (1.29)$$

Denkleimde α back strain dir.

1.3.3 Membranın çalışma esnasında maruz kaldığı zorlanmaların araştırılması

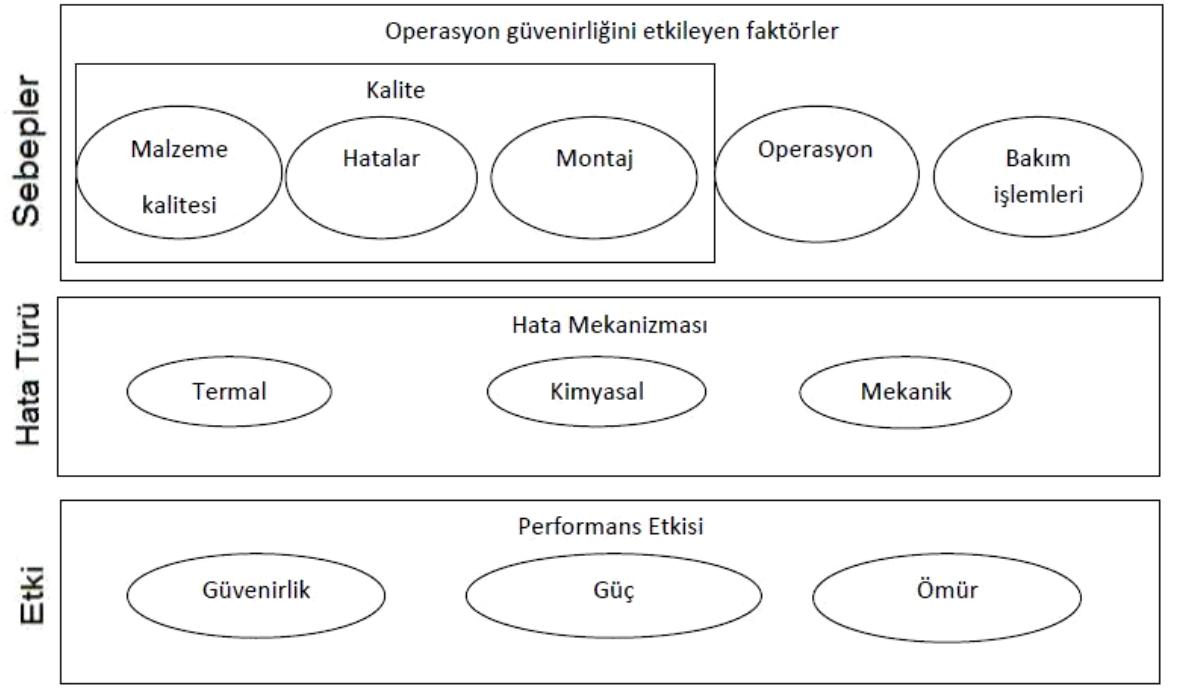
Polimer değişim membranlı yakıt hücresi teknolojisinde, yakıt hücresinin ömrünü belirleyen etken halen, kullanılan polimerik membranın dayanımıdır. Bu bakımdan membranın çalışma esnasında maruz kaldığı zorlanmalar ve deformasyon mekanizmalarının tespit edilmesi önemlidir [17].

Membran elektrot çiftinin (MEA) ömrünü sınırlayan etkenler kimyasal veya termomekanik zorlanmalardır. MEA üzerinde en çok rastlanan hasarlar, iğne deliği oluşumları (pinhole) ve membran ile üzerine kaplanmış elektrotun ayrılması (delaminasyon) şeklindedir [18]. Bu hasarlar yakıt hücresinin iletkenliğini düşürmekte, düşük voltaj ve çıkış gücü değerlerine sebep olmaktadır [19].

Kundu ve arkadaşları ilgili çalışmalarında membrana gelen bu zorlanmalara ve oluşan hatalara bir FMEA (failure modes and effect analysis, hata türü ve etkileri analizi) uygulamışlardır. Böylece membranda oluşan hata türlerini, sebepleri ve etkileri ile beraber etraflıca ortaya koymuşlardır [20].

FEMA sistematik bir hata analizi yöntemidir. Yöntem ile bir sistem ya da tasarımdaki muhtemel hatalar, sebepleri ve etkileri ile ortaya konur.

Yöntem PEMFC membranlarına uygulanacak olursa, hata mekanizmasını üç safhada incelemek uygun olacaktır [20]. İlk adım hataların sebeplerinin sınıflandırılarak ortaya konmasıdır. Bundan sonra hata mekanizmalarının türleri (termal – kimyasal - mekanik) belirlenir. Son olarak ortaya konulan sebeplerden kaynaklı hataların yakıt hücresinin performansına olan etkileri araştırılır. Şekil 1.6 yöntemi ve çalışmayı özetlemektedir.



Şekil 1.6: Membran hatalarının şematik gösterimi [20]

1.3.3.1 Hata sebepleri

MEA dayanımını kısıtlayan mekanik gerilmelerin iki ana kaynağı vardır. Bunların ilki, yakıt hücresinin civata-somun çifti ile montajı esnasında ortaya çıkan gerilmelerdir. Civatalı montaj yakıt hücresinin sıkılığını sağlar ve temas halindeki elemanlar arasında elektrik iletkenliği de bu yolla sağlanır[18].

Bundan başka, yakıt hücresinin çalışması esnasında yakıt hücresi elemanlarının farklı termal genleşme sabitleri ve su emme (swelling) sabitleri membran üzerinde ek gerilmeler yaratmaktadır. Membran üzerindeki termal ve su emme (swelling) kaynaklı genleşmeler sıkı civata bağlantıları tarafından engellenir. Bu hidro termal çevrim etkisi ile oluşan gerilmeler malzemenin akma sınırını aşabilir ve böylece plastik deformasyonlar başlar. Nafionun mekanik özellikleri sıcaklık ve nem durumuna oldukça bağlıdır. Bu yüzden membranın maruz kaldığı hidrasyon-dehidrasyon olayları ve termal çevrimler hasar mekanizmalarını hızlandırmaktadır [17], [18].

Deneysel çalışmanın ilk kısmı, kullanılmış MEA yapısının SEM metodu ile görüntülenmesi ve hasarların tespit edilmesinden oluşmaktadır. Dolayısı ile

literatürde rastlanan çalışmaların bir kısmı, özellikle Kundu'nun çalışması [20] o bölümde de sıklıkla anılacağından, bu bölümde yalnızca özetleri verilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür taraması sonucu, membranlara uygulanan standart deney tipleri ortaya konmuştur. Yapılacak deneysel çalışma, öncelikle membranın deformasyon şekillerini belirlemek üzere kullanılmış MEA ların yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesidir. Bu çalışma için Kundu' nun yüzeylerde görülen deformasyonları sistematik bir şekilde ortaya koyduğu çalışması [20] oldukça yol gösterici olmuştur.

Daha sonra malzemenin mekanik özelliklerinin tespiti için DMA cihazından faydalanılmıştır. DMA cihazı kullanılarak malzemeye çekme testine tabi tutulmuş, modüllerin sıcaklıkla değişiminin belirlenmesi için dinamik yük altında sıcaklık taraması yapılmıştır. Anılan testler katalist kaplamanın mekanik cevap üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla MEA ve saf Nafion filmler için tekrarlanmıştır. Ayrıca kullanımdan doğan etkilerin gözlenebilmesi amacıyla kullanılmış MEA lar da teste tabi tutulmuş ve sonuçlar kullanılmamış MEA ların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

2.1 Membran, Katalizör Özellikleri ve Yakıt Hücresi Test Prosedürü

2.1.1 Malzeme

Membran : Nafion 212 Eşdeğer Ağırlık: 1100 g/mol, Kalınlık: 50 mikron

Katalizör: 36wt% Pt/C Tanaka C: Yüksek yüzey alanlı karbon yüzey alanı: 800 m²/g

BET - Gerçek Yüzey Alanı: 417.4 m²/gkat

CO Adsorpsiyon Aktif Yüzey Alanı: 157.7 m²/gPt

Platin Boyutu: 2.6 nm (XRD)

Kaçık Elekten geçen taneler: 0.5 mm'lik elek

GDL: Freudenberg H23TA1 Mikrogözenekli tabakalı ve teflonla modifiye edilmiş

2.1.2 MEA Yükleme Miktarı

Y1 Anot: 0.3 mgPt/cm²

Katot: 0.3 mgPt/cm²

Y2 Anot: 0.3 mgPt/cm²

Katot: 0.3 mgPt/cm²

Y3 Anot: 0.3 mgPt/cm²

Katot: 0.3 mgPt/cm²

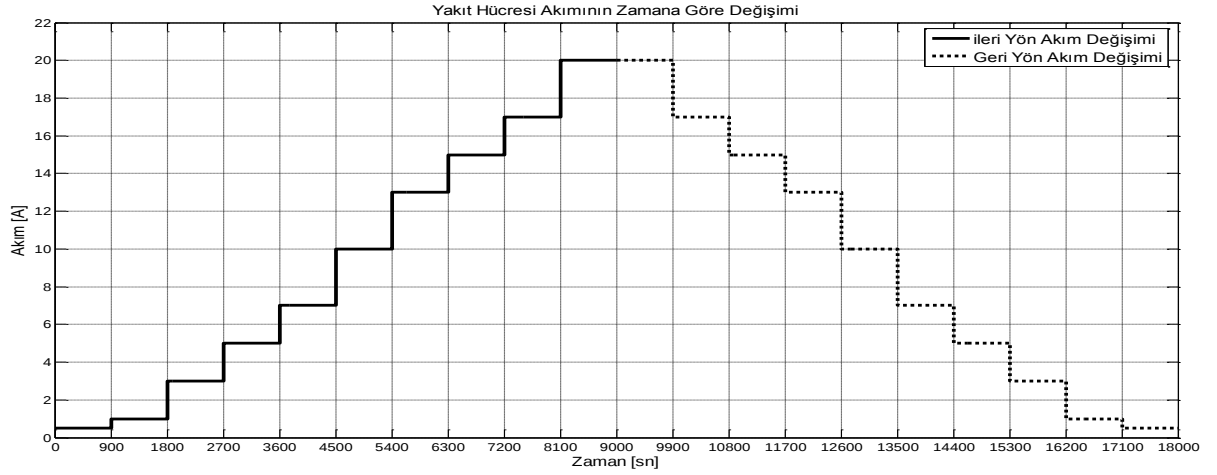
Y4 Anot: 0.3 mgPt/cm²

Katot: 0.3 mgPt/cm²

Katalizör Tabakası: 75wt% katalizör, 25wt% Nafion iyonomeri

2.1.3 Test prosedürü

Yakıt hücresinin elektriksel karakteristiğini çıkarmak için yapılan test de yakıt hücresi 15 dakikalık süreler için sırasıyla şekilde görüldüğü gibi akım değerleri ile yüklenmiştir.



Şekil 2.1: Yakıt Hücresi Akımının zamana göre değişimi

Şekil 2.1 de görüldüğü gibi test süresince, 0-9000 saniyeleri arasında ileri yön; 9001-18000 saniyeleri arasında ise geri yön olmak üzere iki yönde yakıt hücresi karakteristiği elde edilmiştir.

Test süresince anot ve katot sıcaklığı 60 °C, yakıt hücresi sıcaklığı ise 70 °C’de sabit tutulmuştur. Yakıt hücresi aktif alanı 14,4 cm² olarak ölçülmüştür. Akış miktarları ise stokimetrik oran 2 olacak şekilde anot için 1 (l/min), katot için ise 2 (l/min) olarak belirlenmiştir.

2.1.4 Çalışma Süresi

Test başına 18000 sn (5 saat) olmak üzere üç test gerçekleştirilmiştir. Toplamda 15 saat süresince çalıştırılmıştır.

2.2 Birleşik Membran-Elektrot (MEA) Yüzeyi Üzerinde Görülen Kusurlar (SEM Görüntüleme)

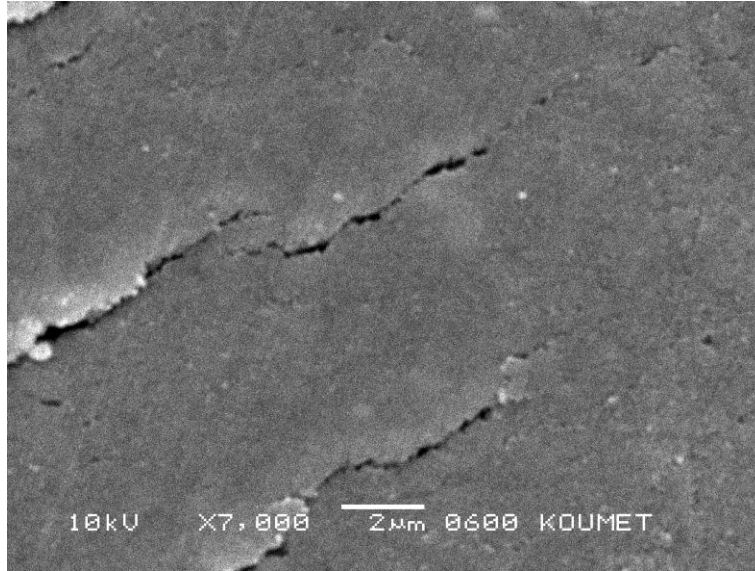
2.2.1 Deney

Birleşik membran-elektrot yapısı (MEA) ve gaz difüzyon tabakası (GDL) 0.5cm x 0.5cm boyutlarında kareler halinde kesilerek çift taraflı bant kullanılarak alüminyum tutuculara sabitlendi. Her yüzük üzerine bir adet numune olmak üzere 4 numune aynı anda görüntülendi. İletkenliklerini artırabilmek için numuneler plazma tekniği kullanılarak saf bakır elementiyle kaplandı.

Yapılan incelemede MEA yapısı yüzeyi üzerinde çatlak oluşumu, yönlenme, baloncuk oluşumu, kalınlık farklılaşması gibi deformasyon ve kusurlar tespit edildi.

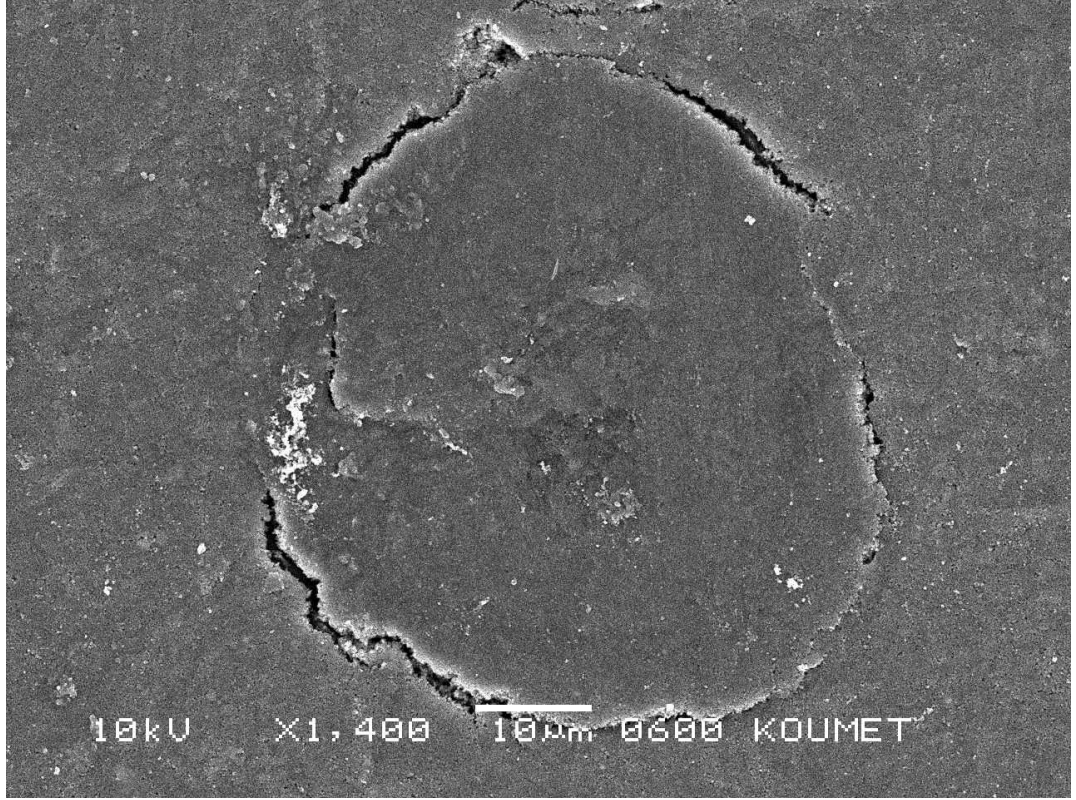
2.2.2 Çatlak Oluşumu

Analizi gerçekleştirilen tüm numunelerde en sık rastlanan deformasyon şekli katalizör tabaka üzerinde meydana gelen çatlak oluşumudur (Şekil 2.2 – 2.3). Katalist tabakada meydana gelen açılma, çatlama elektrolit membranda gözlenmemektedir. Elektrolit tabakada görülmediği için yakıt hücresinin çatlak oluşumuna rağmen çalışmayı sürdüreceği söylenebilir, fakat performans ve dayanıklılık açısından olumsuz etkileri olması mümkündür.



Şekil 2.2: Katalist tabaka üzerinde meydana gelen çatlaklar.

Çatlak oluşumu için birçok muhtemel sebep vardır. Bunların başında imalat hataları gelmektedir. Katalist tabakası elde etmek için, katalist pudrası iyonomer ile uygun bir çözelti içinde karıştırılır. Sonra bu karışım elektrolit yüzeyinde ya da sonradan uygulanmak üzere başka düz bir yüzeyde, çözücü uçurularak (buharlaştırılarak) katılaştırılır. Bu katılaşma esnasında tabakanın üst tarafı daha çabuk kurur ve altta kalan çözücü buharı tabakayı terk etmek isterken yüzeyde kırılmalara yol açar [20].



Şekil 2.3: Katalist tabaka üzerinde meydana gelen çatlaklar

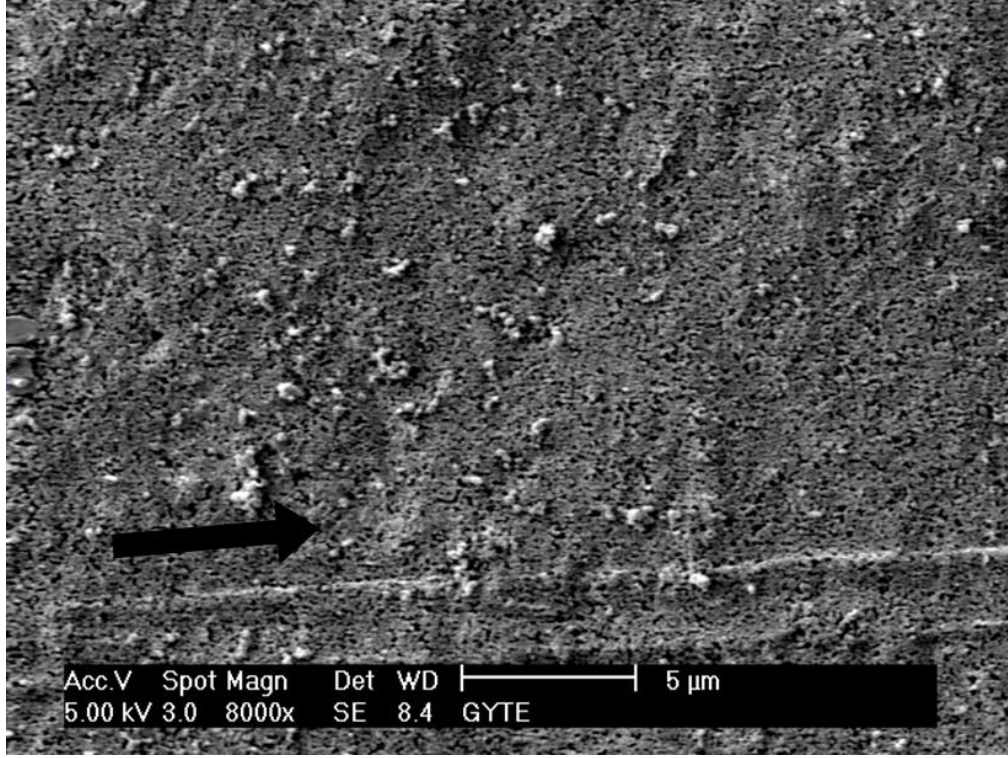
Katalist tabakasındaki çatlaklar yüzünden bu bölgelerde elektron ve proton geçirgenliği direnci artmaktadır. Artan direnç ile birlikte bu bölgeler daha fazla ısınmaktadır. Bu ısı ile artan bölgesel sıcaklıklar pinhole (iğne deliği) oluşumlarına sebep olabilir. İğne deliği oluşumları da membranlarda görülen en temel hata türlerinden biridir [20].

2.2.3 Yerleşim (Oryantasyon) ve Pürüzlülük

Malzeme moleküllerinin 10 ile 100 mikrometre mertebelerinde, belli bir yönde ya da açıda dizilimi katalist katmana belirli özellikler verir. Bir MEA içerisindeki dizilim Şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Katalist katman içerisindeki yönlenmenin en temel sebebi katmanın işlenmesi sırasında kullanılan ekipmandan kaynaklanmaktadır. Katalist eriyiğinin elektrolite uygulanması sırasında, “tape casting” gibi bir yöntem uygulanabilir. Bu yöntem ile eriyikler yayılırken, dağılmamış katalist tozunun oluşturduğu büyük topaklar yüzeyde çekme izleri oluşturabilir. Bıçak ağzındaki bozukluklar, eriyik karışımının

heterojen olması ve eriyiğin bıçak arkasında oluşumu yüzey karakteristiklerini etkileyecektir.

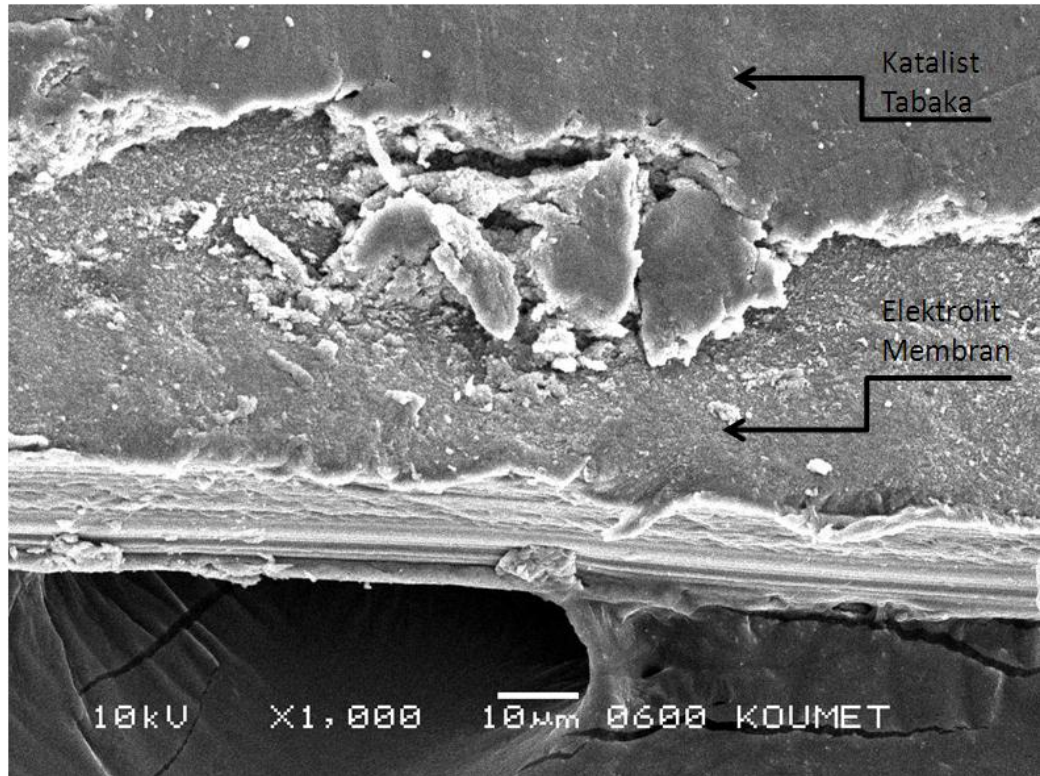


Şekil 2.4: Katalist üzerindeki yerleşim ve pürüzlülük hataları

2.2.4 Delaminasyon

Delaminasyon, katalist tabakanın polimer membran elektrolitten ayrılması anlamına gelmektedir. Bu tür hatalar katalist döküm hızı, basınç, sıcaklık yada eriyik içerisinde katılan çözelti miktarı gibi üretim prosesinden kaynaklanabilir [20]. Örneğin, katalistin kuruması sırasındaki yüksek sıcaklıklar katalist katmanı ve iyonomer malzeme arayüzeyinde buhar oluşumuna sebep olabilir. Katalist yüzeyinin üst kısmı çok hızlı kurursa, bu buhar hapsolabilir ve iki katmana arasındaki adhezyon kuvvetinin az olduğu bir bölge oluşturabilir. Bu da hücrenin çalışması sırasında daha ileri delaminasyona sebep olabilir. Farklı malzemeler arasındaki termal ve nemlendirilmiş genleşme özellikleri de zaman içerisinde delaminasyondan sorumlu olabilir.

Katalist eriyiği elektrolit içerdiğinden, katalist katmanı ile elektrolit arasında mükemmel bir yapışma olduğu genel olarak varsayılır ve elektrolit de polimerler gibi laminasyon prosesinde birbirlerine yapışması beklenmektedir. Ancak sıcaklık cam geçiş sıcaklığının üzerinde olduğunda durum böyle olmayabilir. Katalistin uygulanmasında “decaling” metodu kullanıldığında kırışıklıklar olması durumu da katmanlar arasında boşluk oluşmasına sebep olabilir. Şekil 2.5 de bu şekilde oluşmuş bir ayrışma durumu görülmektedir.

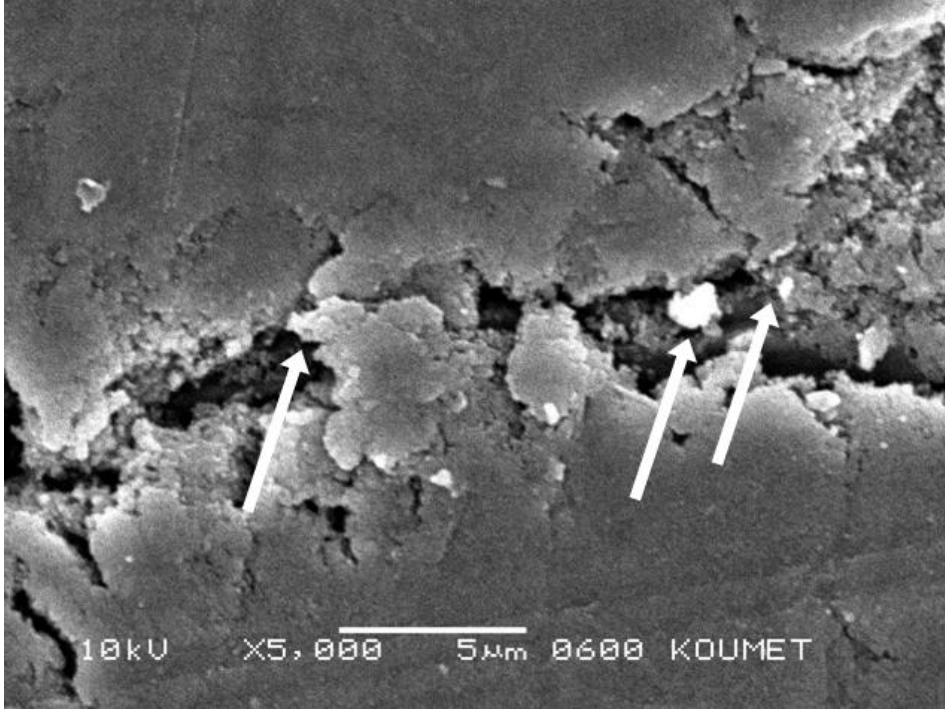


Şekil 2.5: Katalist ile elektrot tabakalar arasında meydana gelen delaminasyon

2.2.5 Elektrolit demetleri (Bulutları)

Katalist sıvısının üretimi sırasındaki karışma işlemi katalist tozunun elektrolite dağılması için çok önemlidir. Karışma işlemindeki bir diğer unsur ise katalist katmanda elektrolit demetlerinin bulunmasıdır. Bir elektrolit demeti temelde etrafına göre üzerinde daha fazla elektrolit olan alana denir. Elektrolit demeteri genellikle karbon bileşenlerinin toplandığı bölgelerde oluşurlar. Bu karbon bileşenlerinin

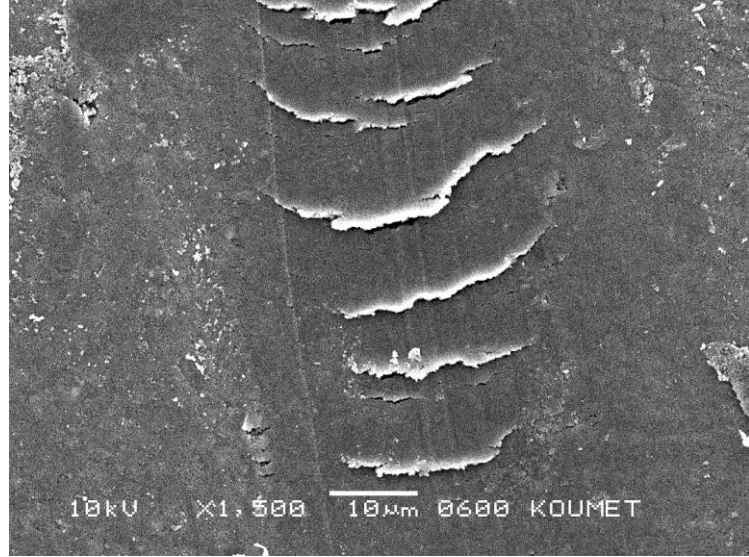
karişması sırasında yeterince dağılmamadan ya da fazla katalist sıvısı kullanımından kaynaklanır[20]. şekil 2.6 da görülen beyaz bölgeler bu elektrolit bulutlarıdır.



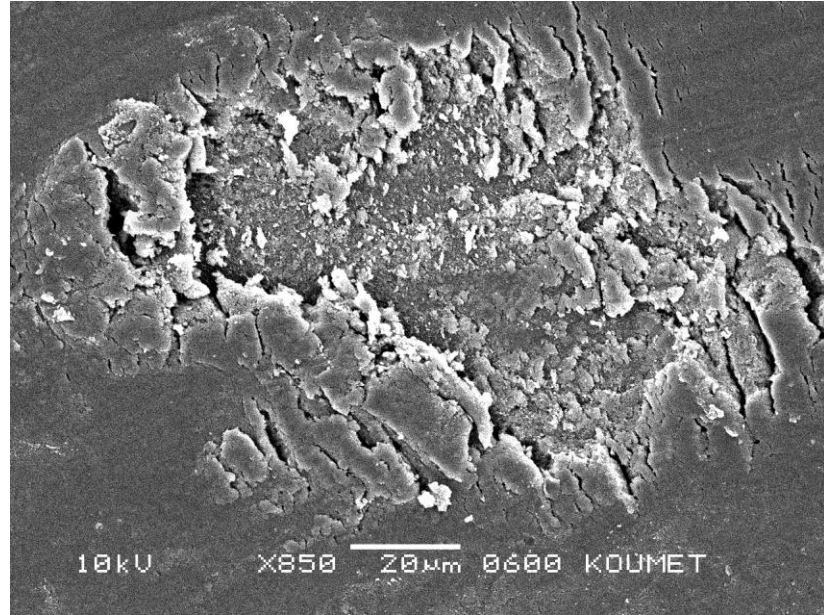
şekil 2.6: Elektrolit Bulutları

2.2.6 Numune hazırlama esnasında oluşan kusurlar

SEM cihazında incelemek amacıyla numune hazırlama aşamasında, Gaz Difüzyon Tabakası (GDL) membrandan ayrılırken, katalist tabakada tek yöne eğilimli paralel çatlamalar ve belli kısımlarda kopmalara neden olduğu düşünülmektedir. Bu kusurlar elbette MEA nın yakıt h cretisi içinde çalışması esnasında oluşmuş kusurlar değildir.



Şekil 2.7: Gaz difüzyon tabakasının ayrılması sırasında oluşan deformasyonlar



Şekil 2.8: Gaz difüzyon tabakasının ayrılması sırasında oluşan deformasyonlar

2.3 Çekme Deneyleri

Numune standart boyutları 11x8x0,05 mm olarak belirlendi ve tüm deneylerde bu ölçülere göre hazırlanmış numuneler kullanıldı. Her deney için ayrı bir numune kullanıldı. Deneylerde PerkinElmer firmasına ait olan DMA 8000 Mekanik Analiz Cihazı kullanıldı. DMA 8000, 2009 yılında piyasaya sürülen firmaya ait en güncel DMA sürümü olup malzeme üzerinde küçük deformasyonlar meydana getirerek

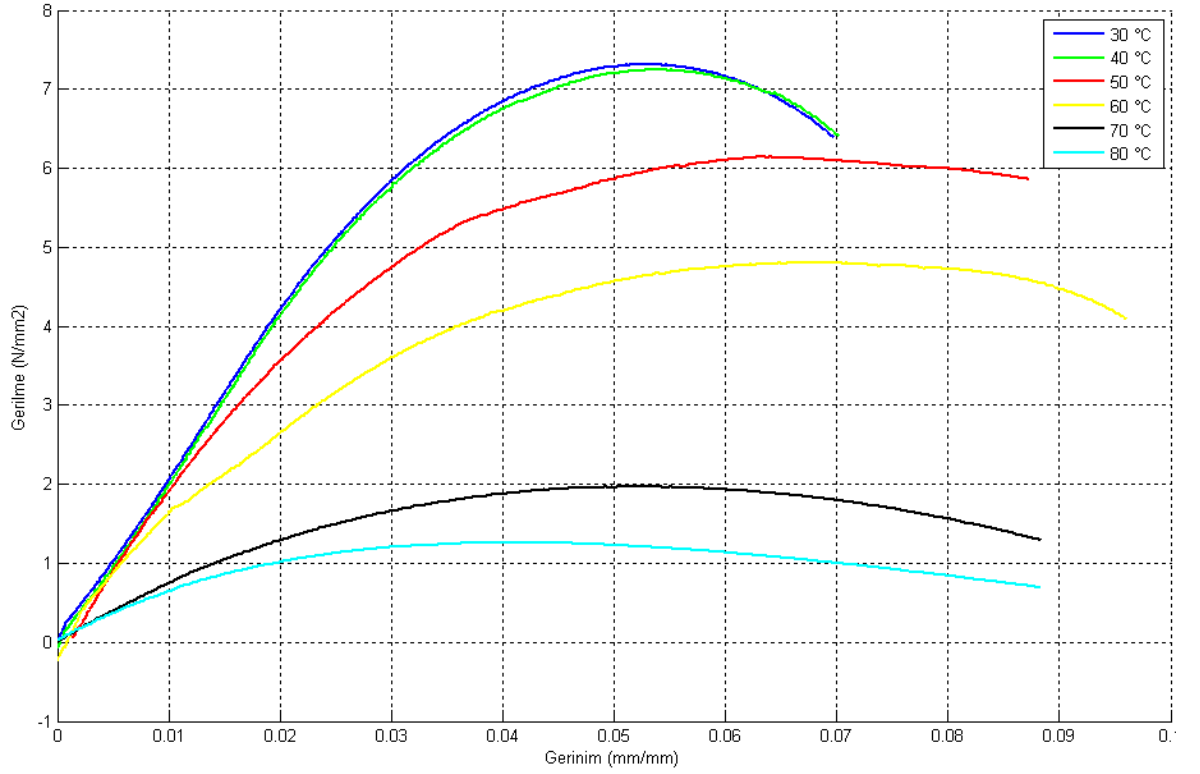
malzemeden gerilme sıcaklık titreşim gibi koşullarda sağlıklı ve hassas biçimde cevap almaya olanak sağlayan bir cihazdır. (Şekil 2.9)



Şekil 2.9: DMA 8000 Perkin Elmer Cihazı

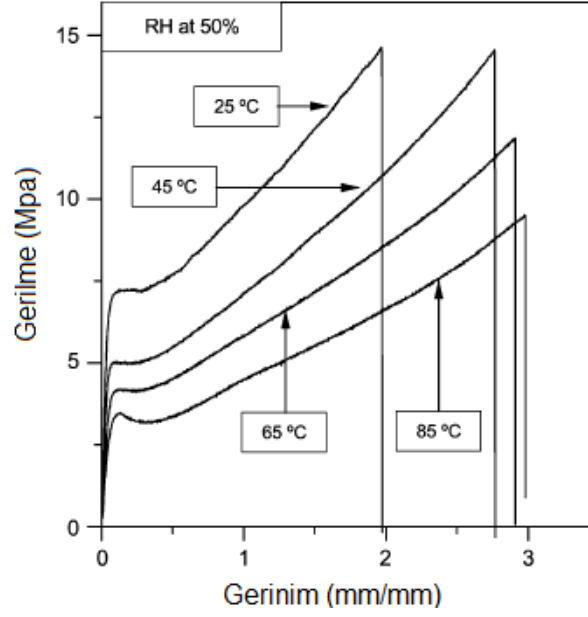
Nafion 212 membranın çekme deneyleri, DMA cihazında (Şekil 2.9) 30 °C ve 80 °C sıcaklıkları arasında 10 °C artımlı olarak ve her sıcaklık basamağında üçer tane olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında sıcaklık sabit tutularak ve yük sabit bir değerde (0,1 N/dak) artırılarak uygulandı. Deney sonucu elde edilen statik yük ve statik uzama değerleri ile numune boyutları kullanılarak gerilme ve gerinim değerleri hesaplandı. Cihazda nem kontrol ünitesi olmadığından testlerdeki bağıl nem değeri tam bilinmemekle birlikte İstanbul daki bağıl nem göz önüne alınırsa ortalama % 76 [22] civarında bağıl nem değerlerinde çalışıldığı söylenebilir.

Aşağıdaki grafikte her bir sıcaklık değerindeki ortalama değerler gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Farklı sıcaklıklarda çekme deneyi sonuçları

Tang ve arkadaşlarının çalışmalarından, [5], malzemenin akma sınırının 3-7 Mpa seviyelerinde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 2.11). Yaptığımız deneylerin sonuçları incelenirse (Şekil 2.10) sıcaklıkla değişmekle beraber, eğrilerde 3-7 Mpa seviyelerinde akma bölgesi benzeri eğilimler görülebilir. Dolayısıyla bu bölgelerde malzemenin akmaya başladığı anlaşılmıştır.



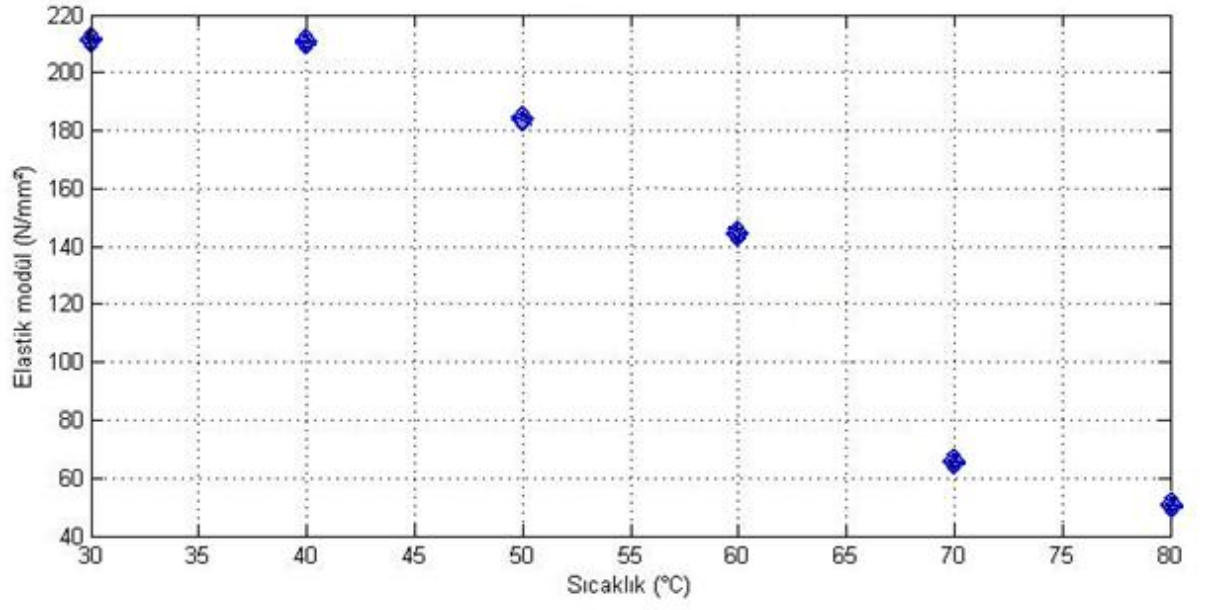
Şekil 2.11 : Farklı sıcaklıklarda çekme deneyi sonuçları [5]

Test edilen farklı sıcaklık değerleri için young modülü değerleri ve akma sınırı değerleri tespit edilmiştir;

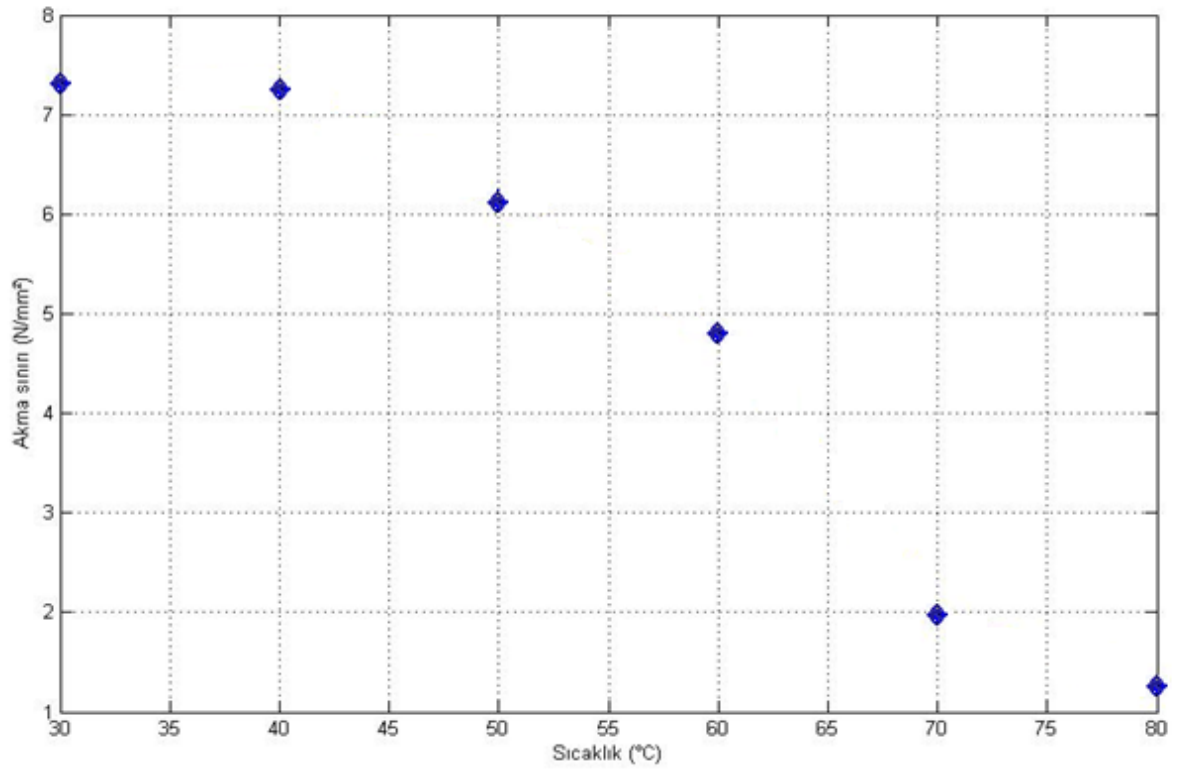
Çizelge 2.1: Farklı sıcaklık değerleri için young modülü değerleri ve akma sınırı değerleri

Sıcaklık (°C)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Young modülü (Mpa)	211,521	210,784	183,928	144,787	65,697	51,244
Akma Sınırı (Mpa)	7,318	7,250	6,145	4,811	1,970	1,263

Şekil 2.10, Şekil 2.11 ve Çizelge 2.1 den rahatlıkla görüleceği gibi, beklendiği üzere artan sıcaklıkla beraber young modülü ve akma sınırı azalmıştır. Elde edilen değerler literatürdeki çalışmalarla da karşılaştırılmış ve Tang ve arkadaşlarının çalışmalarında [5] de benzer değerler elde edildiği görülmüştür. Şekil 2.12 ve 2.13 Young modülü ve akma bölgesinin tanjant modülünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir.



Şekil 2.12: Farklı sıcaklıklarda tespit edilen Young modülü değerleri



Şekil 2.13: Farklı sıcaklıklarda tespit edilen Akma Sınırı değerleri

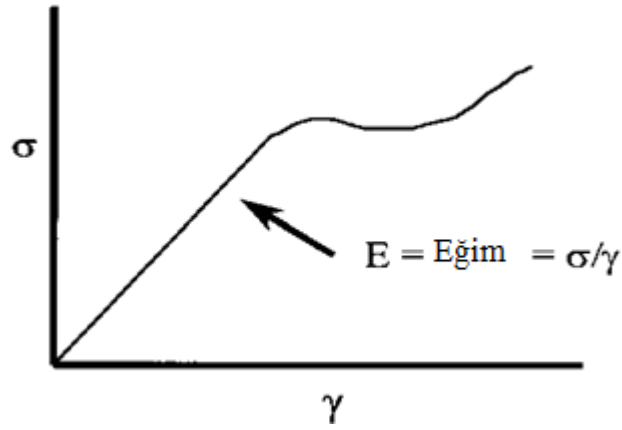
2.4 Sıcaklığın Nafion® ve MEA'nın Dinamik Parametrelerine Etkisinin Araştırılması

2.4.1 DMA İle İlgili Temel İlkeler

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) laboratuvarlarda gün geçtikçe daha sık görülmekte olan bir araçtır. Menard'ın 1997 yılında yayımlanmış olan kitabı [23], DMA cihazı ve yönteminin temel ilkelerini, yöntem ile ilgili fiziksel prensipleri oldukça açık ve doyurucu bir şekilde açıklamaktadır. Aşağıda çalışmadan derlenmiş bir özet sunularak yöntemin temel prensipleri açıklanmıştır.

DMA basit olarak numune üzerine titreşimli bir yükün uygulanması ve materyalin bu yüke verdiği cevabın incelenmesi olarak tarif edilebilir. DMA deneyleri ışığında evre gecikmesi değerinden akma direnci (viskozite), malzemenin telafi değerinden elastiklik modülü gibi özellikler elde edilebilmektedir. Bu özellikler genel anlamda sönüm ve elastiklik yeteneği olarak tanımlanır [23].

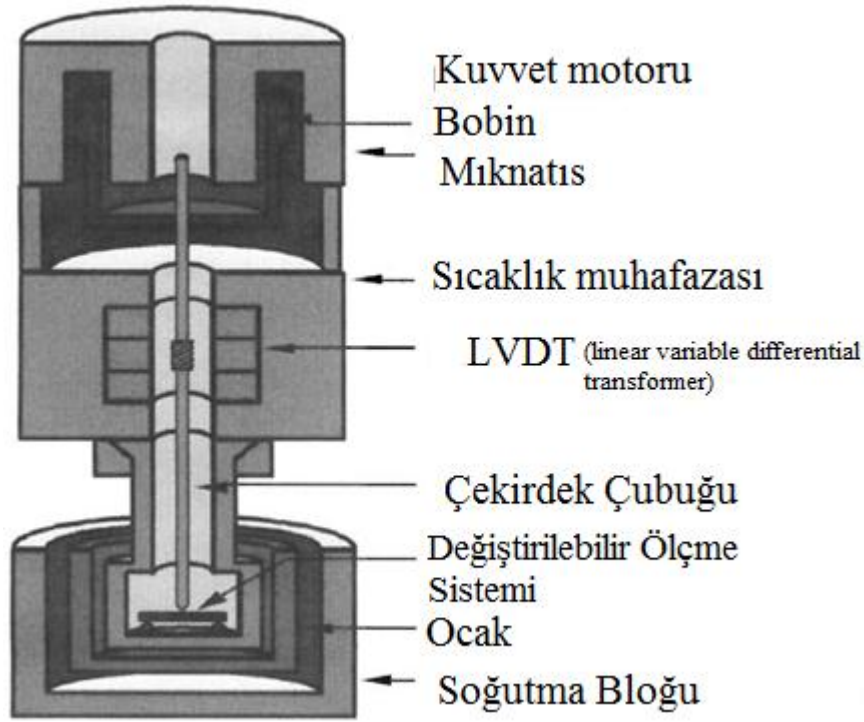
Uygulanan yük gerilme olarak ifade edilir ve σ ile gösterilir. Gerilmeye maruz kaldığında malzeme, bir deformasyon ya da gerinim sergiler. Malzemeler ile çalışan pek çok araştırmacı için gerilme – gerinim eğrileri görmeye alışık oldukları kavramlardır. Bu datalar geleneksel olarak sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen mekanik gerilme testlerinden elde edilmektedir. Eğrinin karakteristiği bize gerilme ile gerinim arasındaki ilişkiyi ve malzemenin sertlik ile elastiklik modülü değerlerini verir. Elastiklik modülü uygulanan gerilmeye ve uygulama sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterir ve malzemenin laboratuvar şartları dışında özel uygulamalarında ne kadar uygun bir davranış sergileyeceği hakkında bilgi verir.



Şekil 2.14: Gerilme - gerinim eğrisi [23]

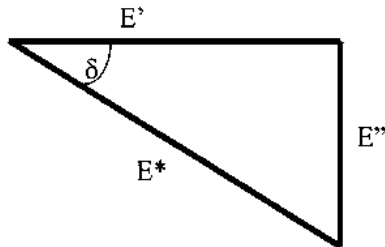
Örneğin, bir polimer camsı geçiş noktasını aşıncaya kadar ısıtılsa, elastiklik modülü büyük oranda azalır. Sertlikteki düşüş eğer beklenenden farklı bir sıcaklıkta gerçekleşirse bu olay pek çok ciddi probleme neden olabilir.

DMA'nın bir avantajı, belirli frekans ya da sıcaklık aralığında, bir sinüs dalgası yüklemesi boyunca her andaki modül değerini hesaplayabilmesidir. Dolayısıyla 1 Hz ya da 1 çevrim/saniye frekansında bir deney gerçekleştirdiğimizde her saniye için bir modül değeri hesaplamış oluruz. Benzer deney, örneğin 10 °C/dak gibi sıcaklık değişimi altında da gerçekleştirilebilir. Böylece DMA yardımıyla 20 dakika içerisinde 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar dahil olmak üzere, sıcaklığın bir fonksiyonu olan elastisite modülü hesaplanabilir. Benzer şekilde 2 saatten kısa sürede 0.01 - 100 Hz arası frekansta tarama yapmak da mümkündür.



Şekil 2.15: DMA cihazı Şematik gösterimi [23]

DMA'nın elastisite modülü hesabı, klasik yöntemle gerilme gerinim eğrilerinden yola çıkılarak bulunan young modülü hesabından farklılık göstermektedir. DMA da kompleks modül E^* , elastiklik modülü E' (elastik modul) ve depolama modülü E'' (kayıp modulus) malzemenin sinüs dalgasına verdiği cevaplardan yola çıkılarak hesaplanır. Bu farklı modüller malzemenin daha iyi karakterizasyonuna olanak sağlar, çünkü malzemenin enerji depolama (E') ve kaybetme yeteneği (E'') ve bu değerlerin oranı ($\tan \delta$) parametrelerini ayrı olarak inceleme imkanı mümkün olmaktadır [23].



$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = E''/E'$$

$$\eta^* = E''/\omega$$

Şekil 2.16: DMA ilişkileri

Sabit bir yük altındaki numuneye bir sinüs dalgalı gerilme uygulandığında numunedeki deformasyon da sinüs dalgası şeklinde gerçekleşir [23]. Bu proses

malzemenin lineer viskoelastik alanında kaldığı sürece tekrarlanabilir. Eğri üzerindeki her nokta için uygulanan gerilme;

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2.1)$$

σ , t anındaki gerilme, σ_0 maksimum gerilme, ω titreşimin frekansı ve t zamanı göstermektedir. Gerinim eğrisinin karakteristiği numunenin viskoz ve elastik davranışlarına bağlı olarak değişir. Ek olarak, denklemin zamana göre türevini alarak gerilme oranı için bir eşitlik yazabiliriz (2.2).

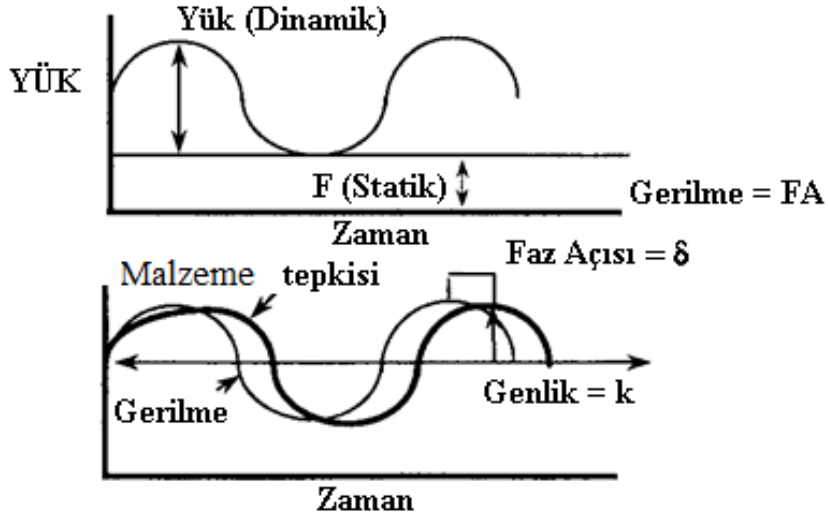
$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \cos \omega t \quad (2.2)$$

Gerinim dalgasını elde etmek için gerekli olan limit noktaları tespit etmek için, malzemenin uç noktalardaki iki davranışı elastiklik ve vizkozitesi incelenir. Yay benzeri malzemeler dinamik gerilmeye elastik olarak cevap verirler. Herhangi bir andaki gerinim şöyle yazılabilir,

$$\varepsilon(t) = E \sigma_0 \sin \omega t \quad (2.3)$$

$\varepsilon(t)$ herhangi bir andaki gerinim, E elastiklik modülü, σ_0 sinüs dalgası üzerindeki maksimum gerilme ve ω frekanstır. σ_0 ve ε lineer olarak birbirlerine bağlı olduklarından eşitlik, 2.4 deki gibi yazılabilir,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2.4)$$

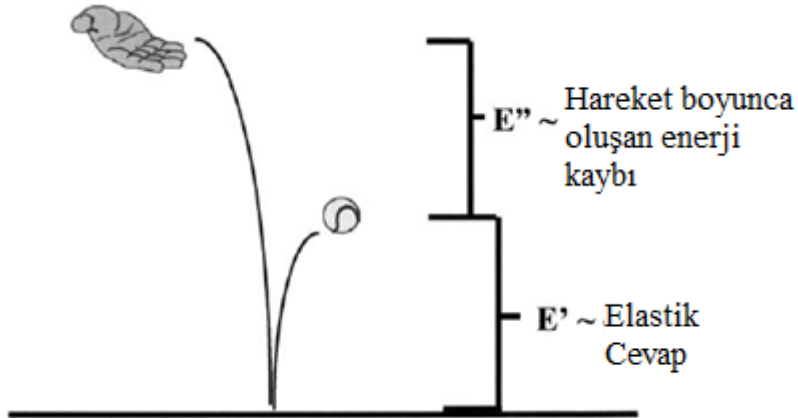


Şekil 2.17: Dinamik yük altındaki numune [23]

Uygulanan gerilme ile gerinim eğrisi arasındaki açı farkı δ eşitliğe eklenmelidir. Böylece herhangi bir andaki elastik cevap şu şekilde yazılabilir,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.5)$$

Şekil 2.18 de şematik olarak gösterilen depolama ve kayıp modülleri denklem 2.6 ve 2.7 de verildiği şekilde hesaplanabilir.



Şekil 2.18: Depolama ve Kayıp modülünün şematik anlatımı [23]

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin(\delta) \quad (2.6)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \cos(\delta) \quad (2.7)$$

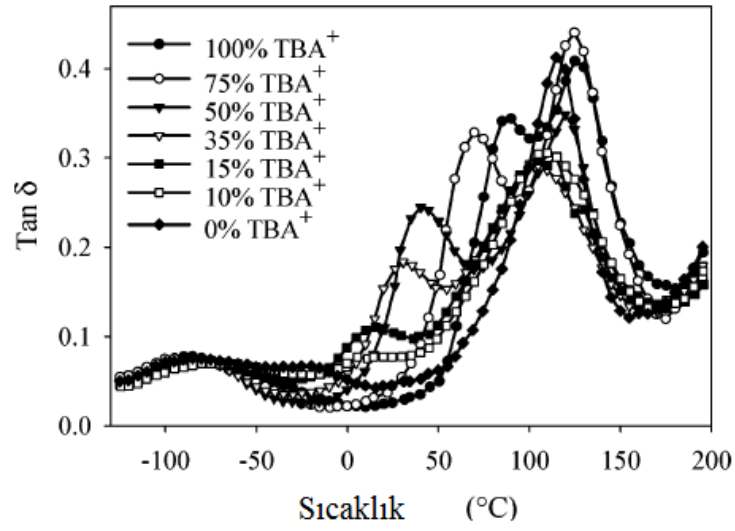
2.4.2 Sıcaklık Taraması Testleri ile Dinamik Modüllerin Belirlenmesi

2.4.2.1 Deney

Nafion 212 malzemesinin sıcaklığa bağlı olarak depolama ve tanjant modülünde meydana gelen değişimin ve bu değişimin katalizörlü Nafionda gösterdiği farklılığın tespiti amacıyla, DMA 8000 PerkinElmer markalı cihaz yardımıyla Temperature Scan modunda, 30 – 140 °C arasında değişen sıcaklıklarda dinamik çekme işlemi uygulanmıştır. Saf Nafion film, Bölüm 2.1 de detaylıca açıklanmış şekilde hazırlanan birleşik membran-elektrot (katalizör) yapısı (MEA) ve yakıt hücresi içinde kullanılmış MEA malzeme için deneyler tekrarlanmıştır. Her bir membran için deneyler 3'er adet tekrarlanmış, ortalama sonuçlar aşağıda verilmiştir.

2.4.2.2 Sonuçlar

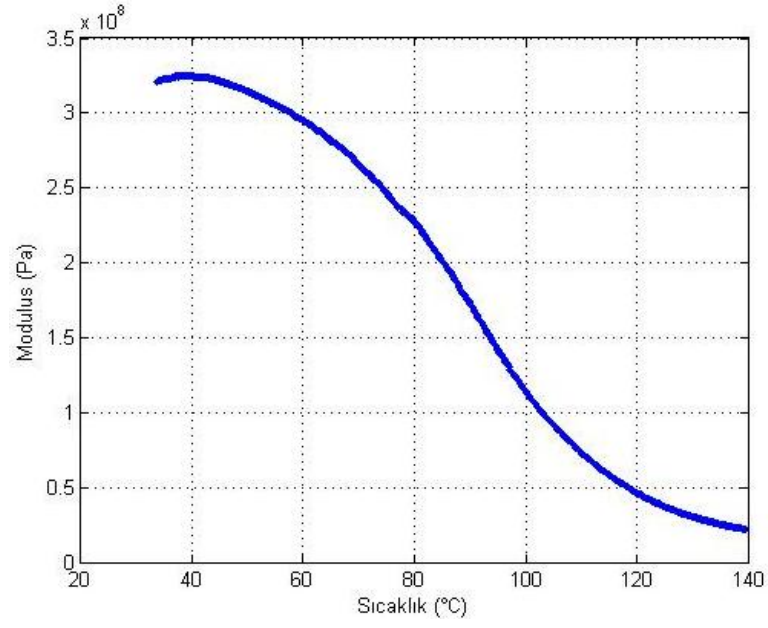
Horacio R. Corti , Federico Nores-Pondal, ve M. Pilar Buera nın çalışmalarında da DSC testi yaparak belirledikleri üzere, beklenildiği gibi T_g ° C (110 ° C) bölgesinde $\tan\delta$ (sönüm oranı) bir maksimum yapmıştır [24]. Osborn ve arkadaşları da Nafionun termal özelliklerini araştırdıkları çalışmada nafion filmi çeşitli oranlarda Tetrabutylammonium hidroksid (TBAOH) çözeltisine içinde bekleterek asit forma getirmişler ve numuneleri DMA testine tabi tutmuşlardır [25]. Bu çalışmada da daha belirgin olan alfa geçişi camsı geçiş bölgesi olarak yorumlanmış ve bu geçişin emdirilen çözelti derişimine bağlı olarak 100° C - 115° C arasında olduğu anlaşılmıştır. Değişen sıcaklıklarla birlikte E' ise azalmaktadır.



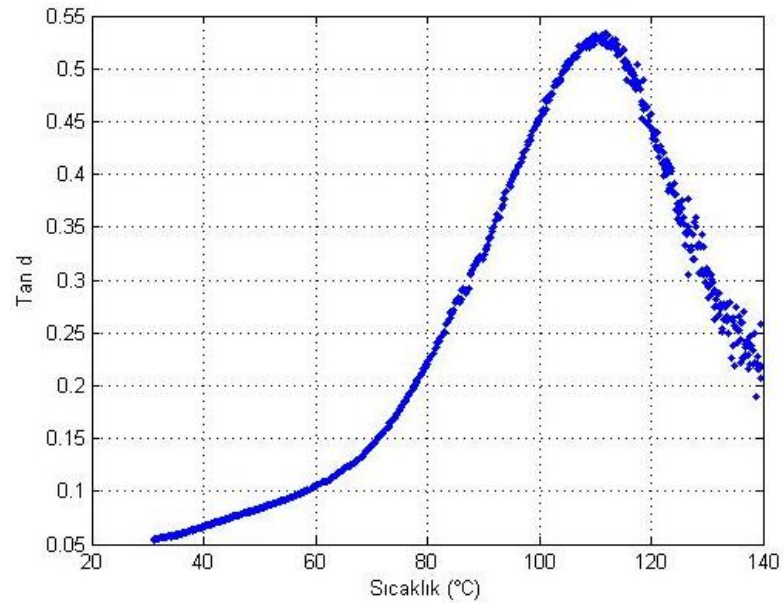
Şekil 2.19: Çeşitli TBAOH çözeltileri ile hazırlanmış numuneler için DMA testi sonuçları [25]

Deneylerde yukarıda anılan literatürdeki çalışmalar ile [24,25] uyumlu sonuçlar elde edilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Katalizörsüz Membran

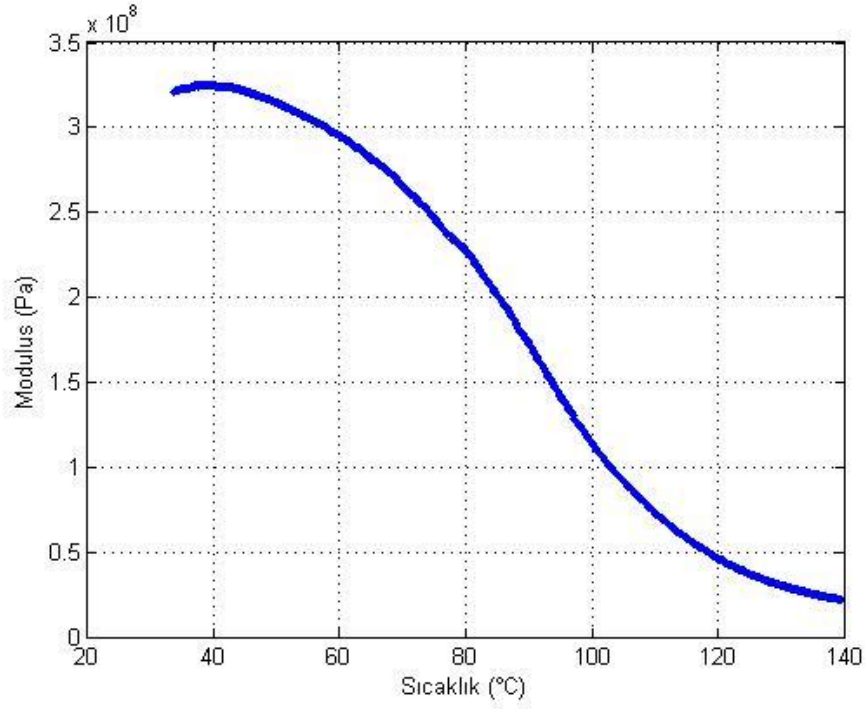


Şekil 2.20: Katalizörsüz saf nafion film için E' sonuçları ortalaması

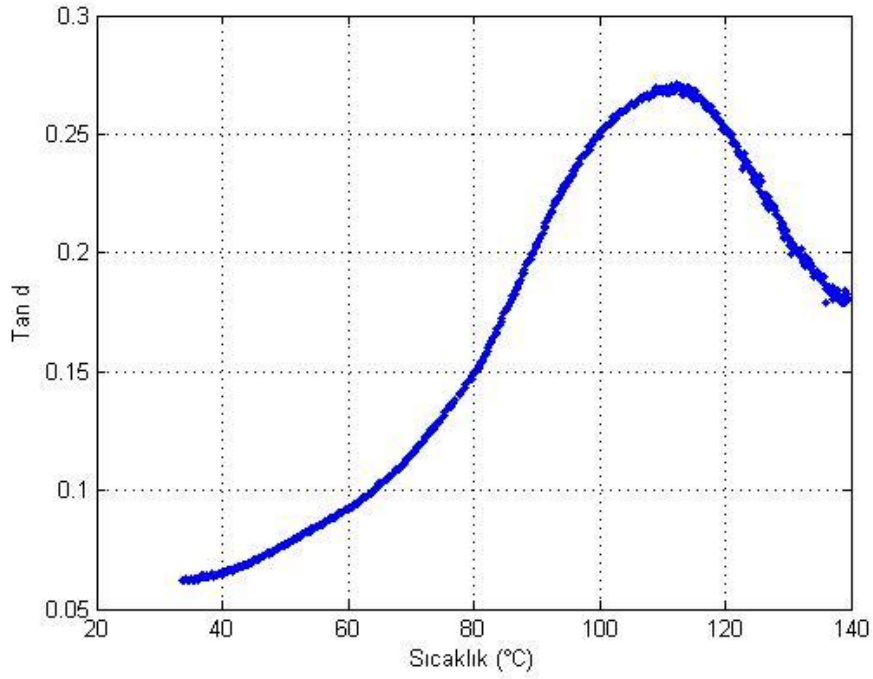


Şekil 2.21: Katalizörsüz nafion için Tan delta sonuçları ortalaması

Kullanılmamış Katalizörlü Membran

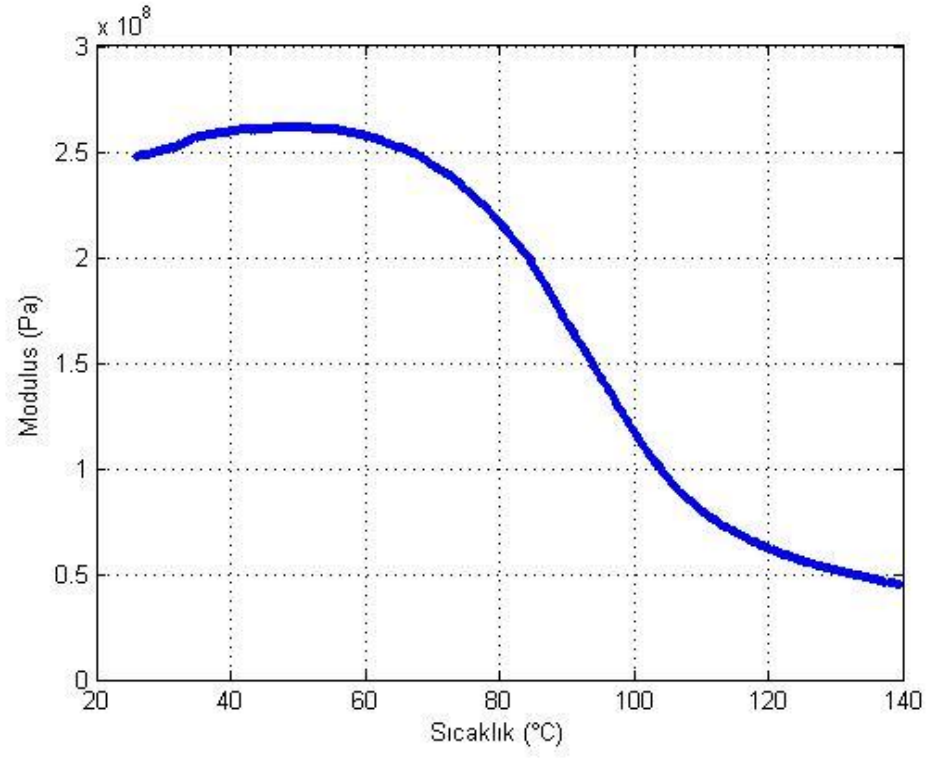


Şekil 2.22: Kullanılmamış katalizörlü Nafion için E' sonuçları ortalaması

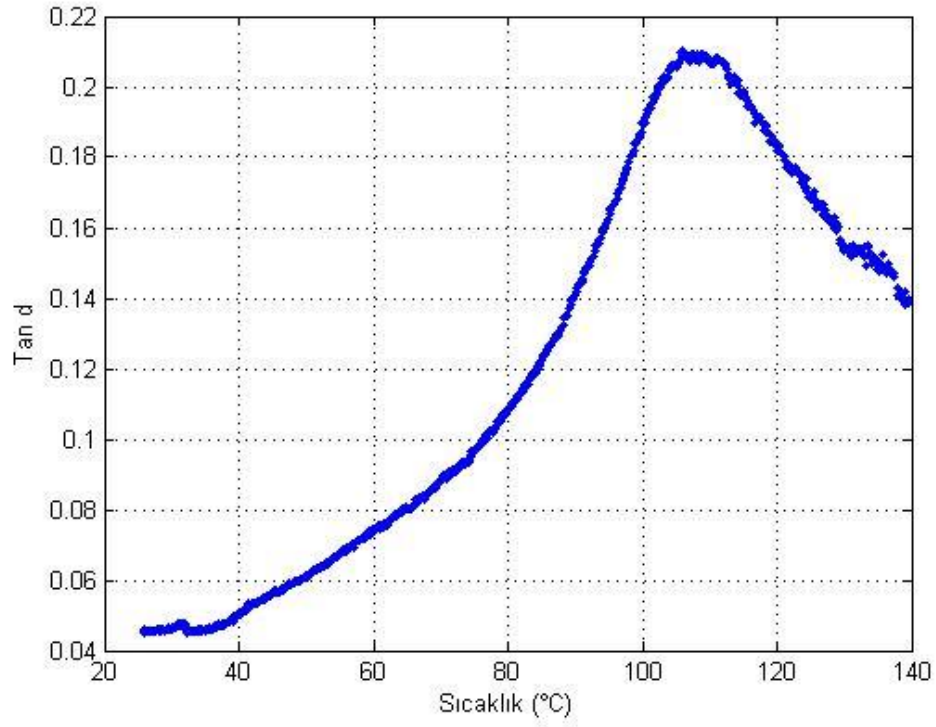


Şekil 2.23: Kullanılmamış katalizörlü Nafion için Tan delta sonuçları ortalaması

Kullanılmış Katalizörlü Membran

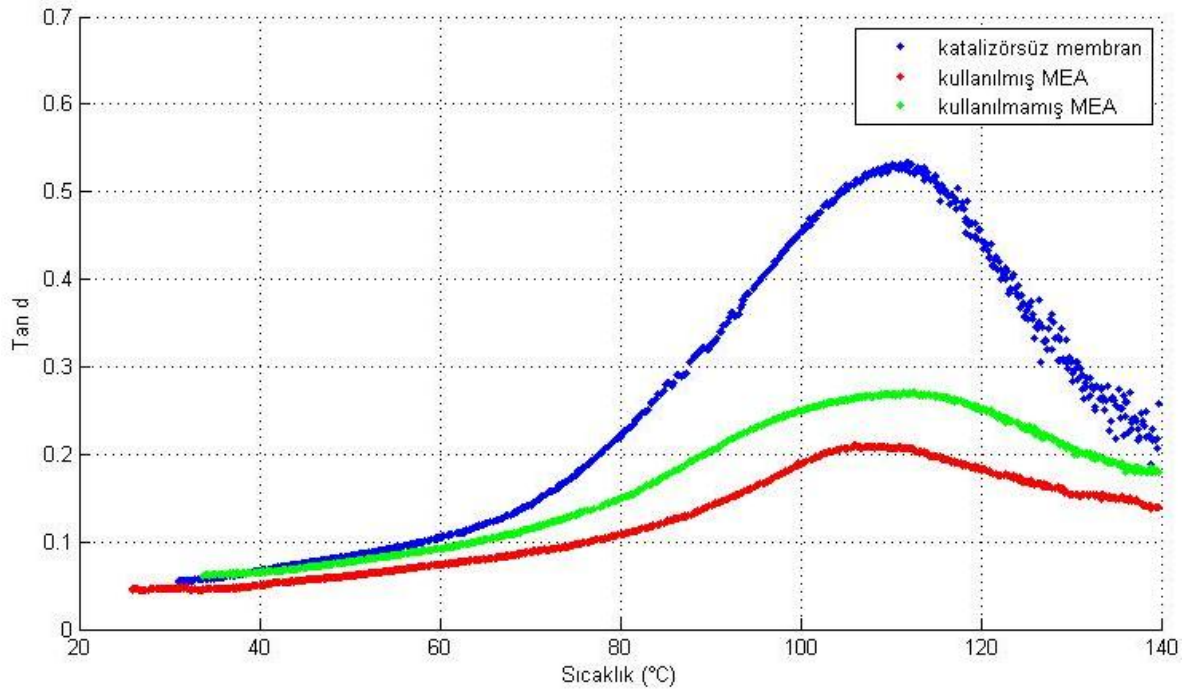


Şekil 2.24: Kullanılmış katalizörlü Nafion için E' sonuçları ortalaması

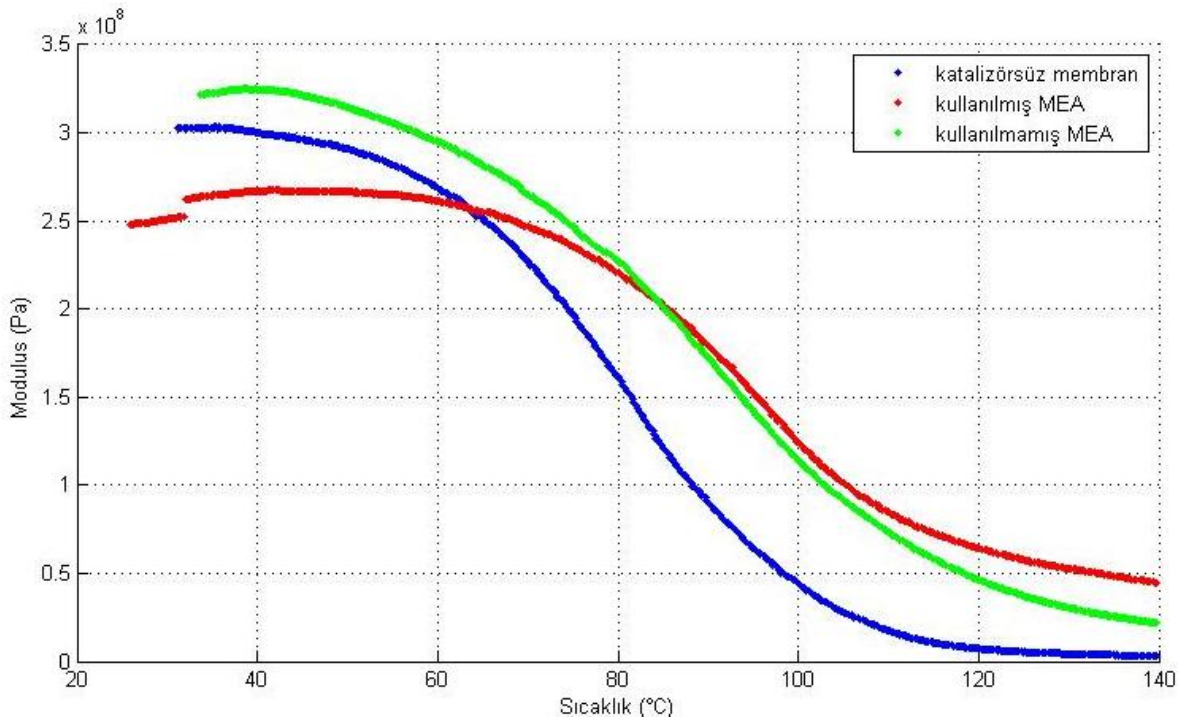


Şekil 2.25: Kullanılmış katalizörlü Nafion için Tan δ sonuçları ortalaması

2.4.2.3 Sonuçların Karşılaştırılması ve Yorumlanması



Şekil 2.26: Katalizörsüz membran, kullanılmış MEA ve kullanılmamış MEA Tan δ karşılaştırması



Şekil 2.27: Katalizörsüz membran, kullanılmış MEA ve kullanılmamış MEA E' modülü karşılaştırması

Şekil 2.19 – 2.27 incelendiğinde, literatürdeki çalışmalara [24,25] benzer şekilde camsı geçiş sıcaklığının 110 ° C civarında olduğu görülecektir. Yine grafiklerden anlaşılmaktadır ki bu geçiş bölgesi malzemenin katalizör tabaka kaplanmış olmasından ya da yakıt hücresi içinde gerçekleşen hidrotermal çevrimden etkilenmemektedir. Her üç deney setinde de geçiş bölgesinin 110 ° C civarında olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör tabaka kaplanmış MEA ve saf Nafion filmin deney sonuçları karşılaştırıldığında, (Şekil 2.19-2.20 ve Şekil 2.21-2.22) katalizör tabakanın malzemeyi daha kırılgan ve sert hale getirdiği, düşen sönüm oranı (Tand) ve E' modülü değerlerinden anlaşılmaktadır. Katalizör malzemesinin Pt/C karışımı olduğu göz önüne alınırsa, bu beklenen bir sonuçtur. Zira platin ve karbon elementleri, PTFE bazlı bir iyonomer malzeme olan Nafion dan daha yüksek dayanımlı ve sert malzemelerdir.

Yakıt hücresi içinde kullanım esnasında gerçekleşen hidro-termal çevrim de malzeme üzerinde sertleştirici-kırılganlaştırıcı bir etki yapmaktadır. Şekil 2.26 ve 2.27 de görüldüğü üzere kullanılmış MEA yapısının sönüm oranı, kullanılmamış MEA ya göre daha düşüktür.

Collette ve arkadaşlarının, yakıt hücresi içindeki hidrotermal çevrimin membranın proton iletimi ve bozulmasına etkisini araştırdıkları çalışmalarında [26], çevrimin nafion içindeki sülfonik asit gruplarını sülfonikanhidrat a dönüştürdüğü ve bu durumun Nafion yapısındaki yan zincirler arasında çapraz bağlar (termoset polimerlerde olduğu gibi, crosslinking) oluşturduğu tespit edilmiştir.

Bu durum, deney sonuçlarında hidrotermal çevrim sonucu görülen modüldeki artış ve sönüm oranındaki düşüşü açıklamaktadır.

3. MODELLEME ÇALIŞMALARI

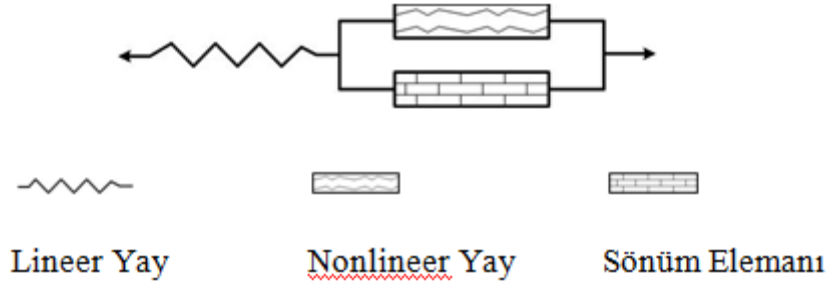
Yapılan geniş literatür taraması ve deneysel çalışmalar göstermiştir ki, Nafion'un mekanik cevabını verebilecek model; hız bağımlı olmalı, değişen sıcaklık ve nem ile beraber değişen malzeme cevabını modelleyebilmeli, başka bir deyişle sıcaklık ve nem bağımlı olmalıdır.

Bu amaçla Krempl (1998) tarafından geliştirilen bir viskoplastik model olan VBO (Viscoplastic Theory Based on Overstress) modeli sıcaklık ve nem bağımlı hale getirilmiştir. Bu bölümde önce VBO modeli tanıtılacak, sonra yapılan modifikasyonlar anlatılacak ve modifiye edilmiş model cevabı deney sonuçları ile karşılaştırılacaktır.

3.1 Overstress Kavramına Dayanan Viskoplastisite Teorisi (VBO)

VBO, hız (şekil değiştirme hızı) bağımlı bir durum değişkeni teorisidir. Krempl tarafından metallerin mekanik davranışını modellemek üzere geliştirilmiştir [28]. Fakat sonraki yıllarda katı polimerik malzemenin mekanik davranışının da VBO kullanılarak modellenebileceği görülmüş [29], model bu amaçla da kullanılmaya başlanmış ve deney sonuçlarıyla oldukça uyumlu cevaplar alınmıştır.

Teori, reolojik yaklaşıma dayalı SLS (Standart Linear Solid) modelini temel alır (Şekil 3.1). İki tensörel ve iki skaler durum değişkeni kullanır. Denge gerilmesi ve kinematik gerilme tensörel, izotropik gerilme ve drag gerilme ise skaler durum değişkenleridir[29].



Şekil 3.1: VBO modelinin reolojik gösterimi

Denge gerilmesi (g) , malzeme içindeki hatalarla ilişkilendirilir. Kinematik gerilme ise, “Bauschinger” etkisini modeller ve maksimum gerilme artışıdaki tanjant modülünü ayarlar. İzotropik gerilme pekleşme ve yumuşamayı modeller ve gerilmenin hızdan bağımsız bileşenidir. Toplam şekil değiştirme hızı elastik ve plastik şekil değiştirme hızlarının toplamı şeklindedir.

Sıkıştırılmaz malzeme ve izotropik durumda küçük deformasyon seviyeleri için VBO modelinin akış kanunu denklem (3.1)’deki gibidir [29].

$$\dot{\mathbf{e}} = \dot{\mathbf{e}}^{\text{el}} + \dot{\mathbf{e}}^{\text{in}} = \frac{1+\nu}{CE} \dot{\mathbf{s}} + \frac{3}{2} F \left[\frac{\Gamma}{D} \right] \left(\frac{\mathbf{s} - \mathbf{g}}{\Gamma} \right) \quad (3.1)$$

$\mathbf{s}$ ve $\mathbf{g}$ sırasıyla Cauchy gerilme tensörünün ve denge gerilmesinin deviatorik kısmıdır. E , Young modülü ve ν , Poisson oranıdır. Değişkenler üzerindeki nokta işareti zamana göre türevini işaret eder. Kare parantezler fonksiyonu göstermektedir. Plastik şekil değiştirme hızı “overstress” ’in fonksiyonudur ve “overstress” Cauchy gerilmesi ile denge gerilmesi arasındaki fark olarak tanımlanır.

$$\mathbf{o} = \mathbf{s} - \mathbf{g} \quad (3.2)$$

Γ , “oversterss” invaryantını simgeler ve gerilme boyutundadır.

$$\Gamma^2 = \frac{3}{2} ((\mathbf{s} - \mathbf{g}) : (\mathbf{s} - \mathbf{g})) \quad (3.3)$$

$F[\]$ akış fonksiyonudur, 1/zaman boyutundadır. Akış fonksiyonu nonlinear hız bağımlılığını belirler ve matematiksel ifadesi denklem (3.4) de verilmiştir;

$$F[\] = B \left(\frac{\Gamma}{D} \right)^m \quad (3.4)$$

B üniversal sabit ve D “drag stress” dir. Denge gerilmesi nonlinear, hızdan bağımsız ve histeriktir. Denge gerilmesi ifadesi içinde (denklem 3.5) elastik ve plastik olmak üzere iki adet pekleşme terimi, bunları takip eden toparlanma terimini içerir. Matematiksel olarak;

$$\dot{\mathbf{g}} = \psi \frac{\dot{\mathbf{s}}}{E} + \psi F \left[\frac{\Gamma}{D} \right] \left(\frac{\mathbf{s} - \mathbf{g}}{\Gamma} - \frac{\mathbf{g} - \mathbf{k}}{\mathbf{A}} \right) + \left(1 - \frac{\psi}{E} \right) \dot{\mathbf{k}} \quad (3.5)$$

Şekil fonksiyonu olan ψ elastik bölgeden plastik bölgeye geçişte ki bölgeyi modellemeye yarar. Matematiksel ifadesi denklem (3.6) da verilmiştir;

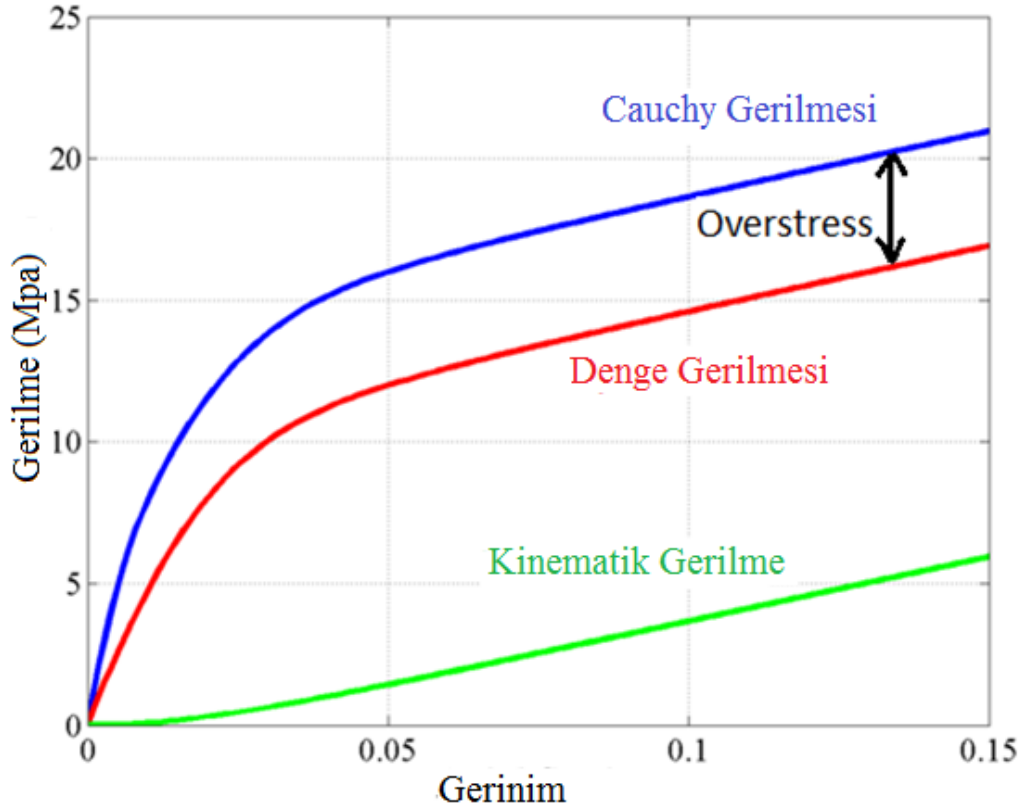
$$\psi = \psi_1 + \left(\frac{C_2 - \psi_1}{\exp(C_3 |\boldsymbol{\varepsilon}^{in}|)} \right) \quad \psi_1 = C_1 \left(1 + C_4 \left(\frac{|\mathbf{G}|}{\mathbf{A} + |\mathbf{K}| + \xi \Gamma} \right) \right) \quad (3.6)$$

C_1, C_2, C_3, C_4, ξ ve ζ malzeme parametreleridir. Kinematik gerilmenin gelişimi denklemi ise denklem (3.7) deki gibidir;

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{|\boldsymbol{\sigma}|}{\Gamma + |\mathbf{G}|} \bar{E}_t \dot{\mathbf{e}}^{in} \quad (3.7)$$

$\bar{E}_t = E_t / (1 - (E_t / E))$ ’dir ve burada E_t , tanjant modülüdür.

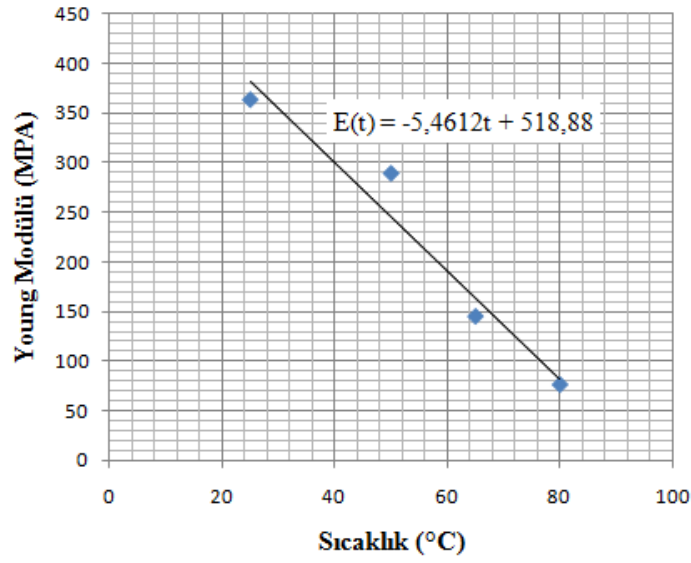
Model içinde durum değişkenlerinin gelişimi Şekil 3.2 de görülmektedir.



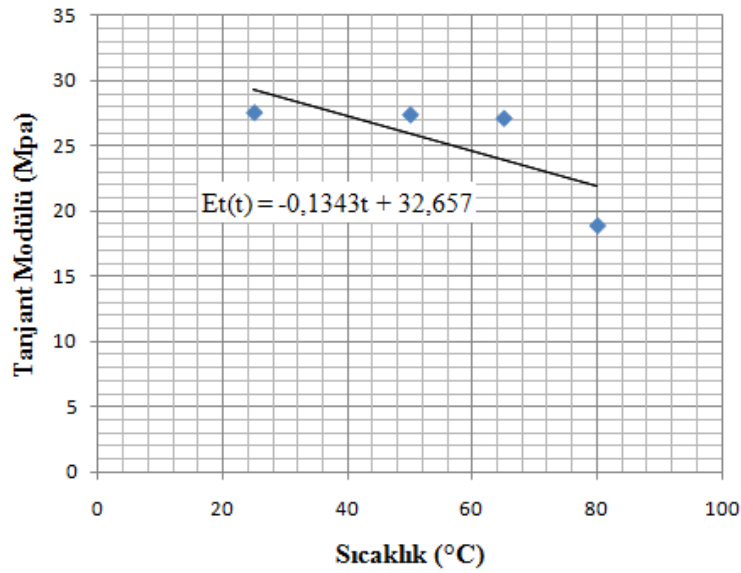
Şekil 3.2: VBO Modeli içinde durum değişkenlerinin gelişimi

3.2 Model Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar

Önceki bölümde söylendiği gibi, modifikasyonlardaki amaç, modeli sıcaklık ve nem bağımlı hale getirmektir. Bu amaçla ön çalışma olarak, Boyce un çalışmasındaki [11] deneysel sonuçlardan, değişen sıcaklık değerleri tanımlanmış, değerler basit bir doğrusal fonksiyon olarak ifade edilmiştir. Ve model içinde modüller birer sabit olarak değil, sıcaklık bağımlı birer fonksiyon olarak ifade edilmiştir. Şekil 3.3 ve 3.4 de değişen sıcaklık değerleri ile değişen modül değerleri görülmektedir. Denklem 3.8 ve 3.9 sıcaklığa bağımlı lineer modül değerlerini vermektedir.



Şekil 3.3: Young Modülünün Sıcaklıkla Değişimi (deneysel sonuç, [11])

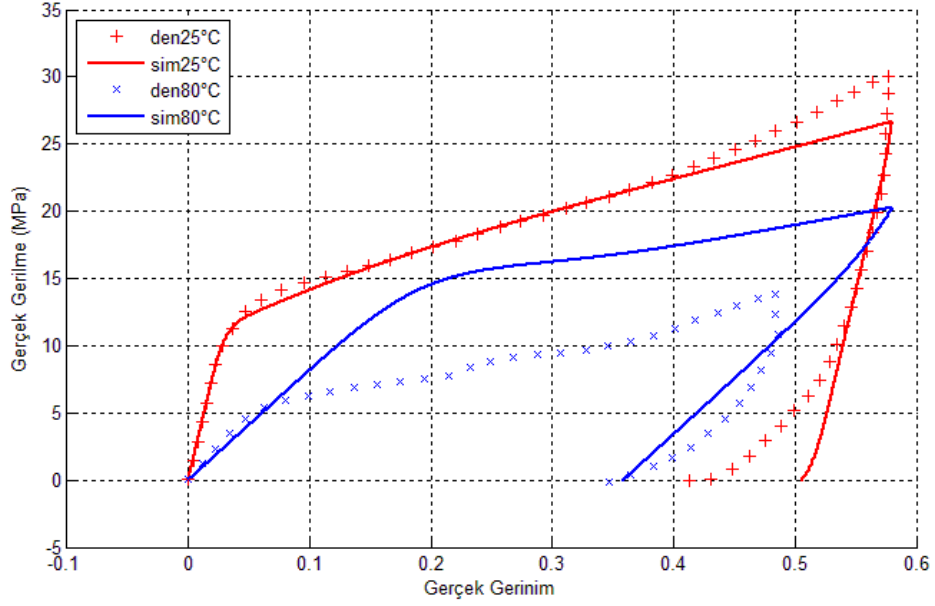


Şekil 3.4: Tanjant Modülünün Sıcaklıkla Değişimi (deneysel sonuç, [11])

$$E(t) = -5,4612t + 518,88 \quad (3.8)$$

$$Et(t) = -0,1343t + 32,657 \quad (3.9)$$

Şekil 3.4 de, modüller sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlandıktan sonraki model cevabı görülmektedir. Beklendiği üzere, yapılan değişiklik elastik ve plastik bölgelerin eğimlerini modellemekte yeterli olmuş fakat sıcaklığın artması ile düşen akma sınırını modelleyememiştir.



Şekil 3.5: Young modülü ve tanjant modülü sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlandıktan sonra model cevabı

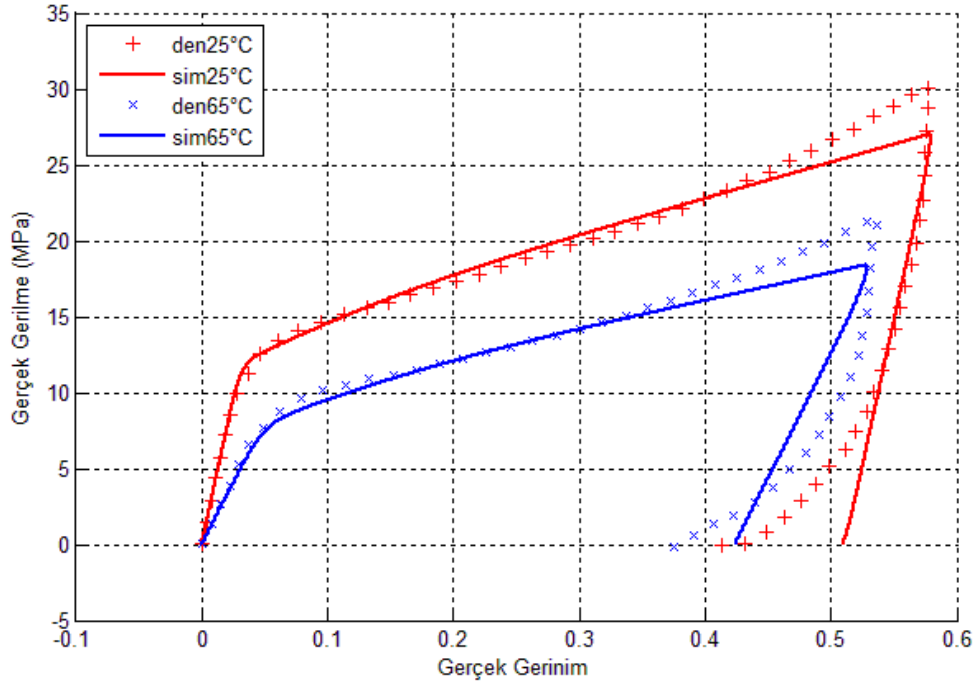
Bundan sonra, model içinde nonlinear hız bağımlılığından sorumlu olan, akış fonksiyonunun modifiye edilmesine karar verilmiştir. Akış fonksiyonu modifiye edilmemiş VBO da denklem 3.4 deki gibidir. Yeni akış fonksiyonu olarak Chaboche'un viskoplastik modelleri derlediği çalışmasında [16], durum değişkenlerini parametrik olarak sıcaklık bağımlı hale getirmek için önerdiği fonksiyona benzer bir fonksiyon kullanılmıştır. Yalnız çalışmada önerildiği gibi üstel parametreler değil, fonksiyona çarpan olarak eklenen iki parametre, biri sıcaklık ve biri nem ile değişecek şekilde kullanılmıştır. Kullanılan yeni akış fonksiyonu denklem (3.10) da verilmiştir.

$$F[\] = B \left[\frac{\delta D}{m} \left(\frac{\Gamma}{\delta D} \right)^m + \frac{\xi D}{n} \left(\frac{\Gamma}{\xi D} \right)^n \right] \quad (3.10)$$

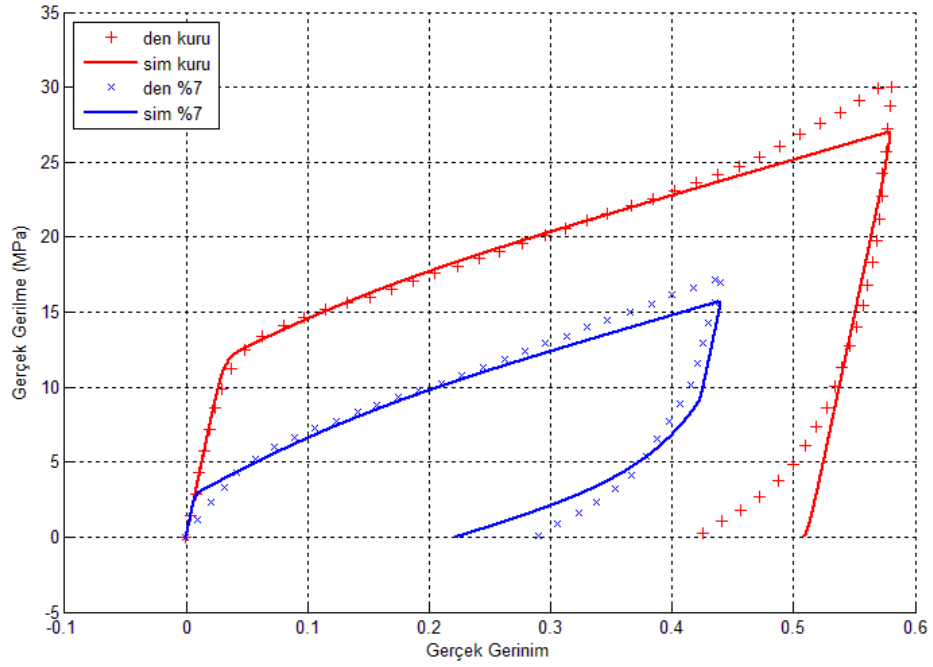
Yeni akış fonksiyonunda δ sıcaklık bağımlı parametre ve ξ nem bağımlı parametredir. m ve n bahsedilen üstel parametrelerdir. Diğer parametreler bölüm 3.1 de anlatılan akış fonksiyonundaki parametreler ile aynıdır.

Şekil 3.5 ve 3.6 akış fonksiyonu modifiye edildikten sonra model cevabını göstermektedir. Model cevabı alınırken yalnızca young modülü ve tanjant modülünde kullanılan t sıcaklık parametresi ve üstte anlatılan δ ve ξ parametreleri

değiştirilmiştir. Şekilden de rahatlıkla görüleceği gibi model, değişen sıcaklık değeri ve nem oranı ile değişen malzeme cevabını, bu kez akma sınırı ile birlikte modelleyebilmektedir.



Şekil 3.5: Yeni akış fonksiyonu kullanılarak değişen sıcaklık değerleri ile model cevabı



Şekil 3.6: Yeni akış fonksiyonu kullanılarak değişen nem oranları ile model cevabı

Şekil 3.5 ve 3.6 dan da görüleceği gibi model, yüzde uzamanın maksimum olduğu noktaya doğru deneysel sonuçtan farklı cevap vermektedir. Bu deneysel sonucu modelleyebilmek üzere tanjant modülünün nonlinear bir fonksiyon şeklinde tanımlanmasına karar verilmiştir. Bu halde tanjant modülü hem sıcaklık bağımlı hem de nonlinear olmalıdır. Bu amaçla Düşünceli'nin çalışmasında [30] önerdiği tanjant modülü ifadesine benzer bir ifade kullanılmıştır. Tanjant modülü denklem (3.12a ve 3.12b) deki şekilde sıcaklık bağımlı ve plastik uzama bağımlı olarak tanımlanmıştır.

$$E_{t0}(t) = -0,1343t + 32,657 \quad (3.11a)$$

$$E_t = E_{t0} \left(1 + e^{a\varepsilon^{in}} \right) al/2 \quad (3.11b)$$

Yapılan son değişiklik ile model cevabı deneysel sonuca oldukça yaklaşmıştır. Sonraki bölümde modifiye edilmiş model cevapları verilecektir. Bu bölümde anılan tüm deneysel sonuçlar Boyce'un çalışmasından [11] alınmıştır.

3.3 Modifiye Edilmiş Model Cevapları ile Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Yukarıda anlatıldığı şekilde modifiye edilmiş model ve Çizelge 3.1 – 3.3 deki parametreler kullanılarak model çalıştırılmış ve Şekil 3.7 3.8 ve 3.9 da görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3.1: Simülasyonlarda kullanılan model parametreleri

Elastiklik Modülü	Değişken	
Tanjant Modülü	E_{t0}	Değişken
	a_l	0.96
	a	1.5
Şekil fonksiyonu	c_1	124 MPa
	c_2	25 MPa
	c_3	1.
	c_4	0.5
Akış Fonksiyonu	B	1 1 /s
	D	30
	m	6
	nn	10
	δ	Değişken
	nk	Değişken
İzotropik gerilme, A	3 MPa	
λ, α	0.2 ve 1.2	

Çizelge 3.2 ve 3.3, değişen sıcaklık ve nem değerleri için akış fonksiyonu içinde değişken olan δ ve ξ parametrelerini göstermektedir.

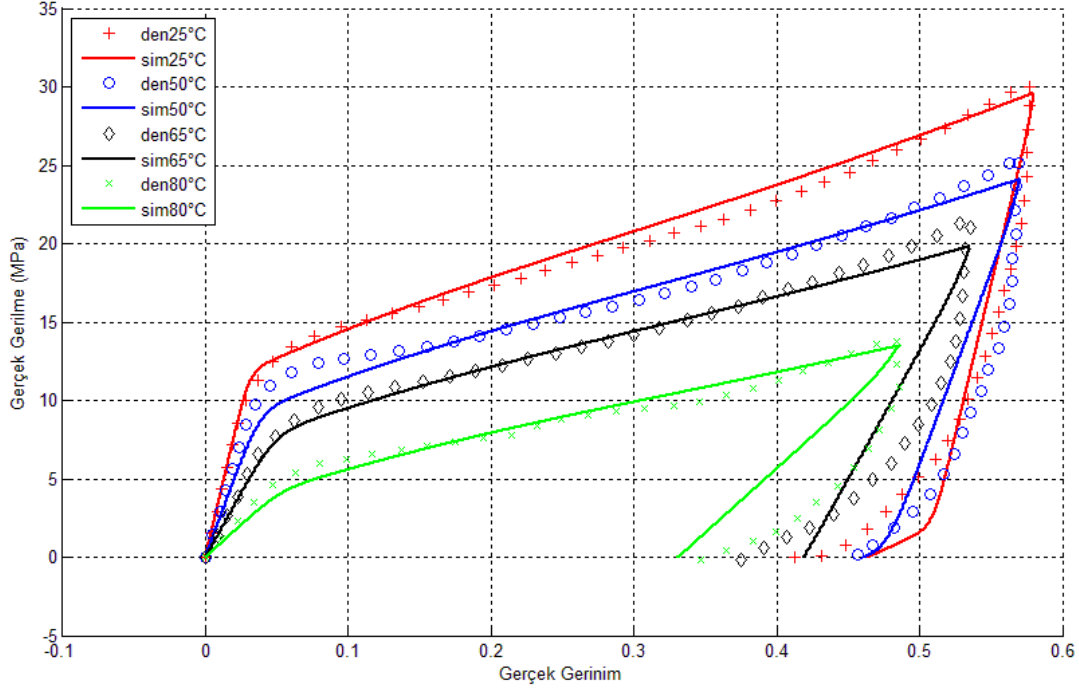
Çizelge 3.2 Sıcaklık değeri ile değişen δ parametresi

T (°C)	25	50	65	80
δ	1	0.5	0.38	0.15

Çizelge 3.3: % nem değeri ile değişen ξ parametresi

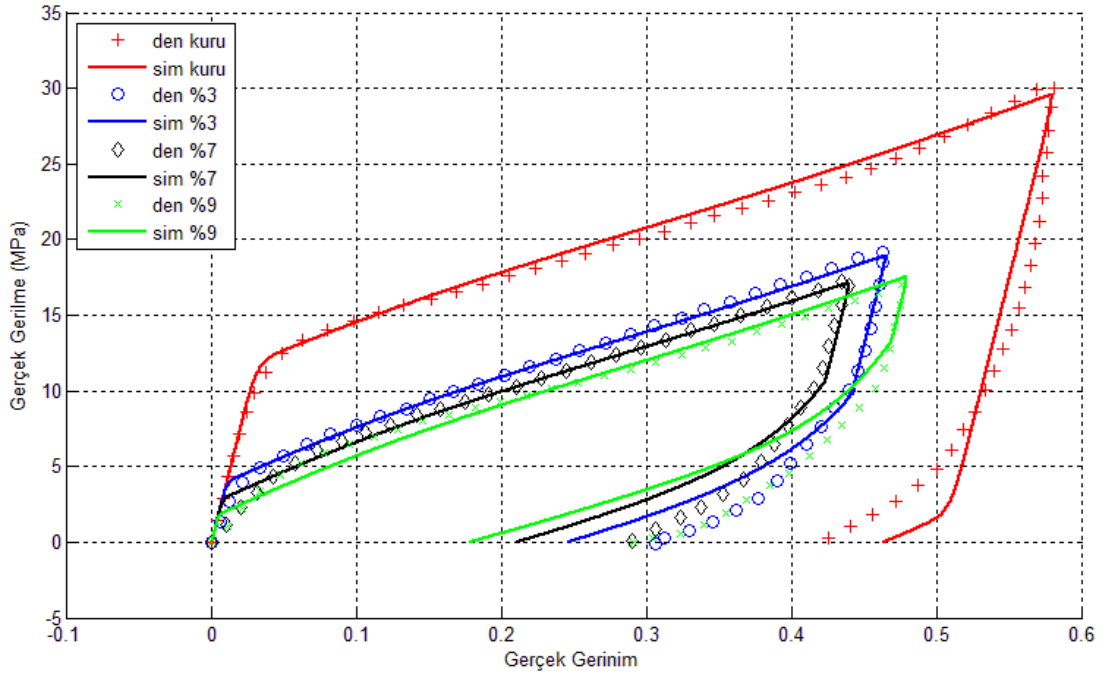
% nem	kuru	%3	%7	%9
ξ	0.5	0.145	0.1	0.06

Şekil 3.7 ve 3.8, Çizelge 3.1 ve 3.2 de verilen parametreler kullanılarak yapılan simülasyon sonucunu göstermektedir. Simülasyonlarda deneydekine uygun olarak çekme hızı 0.1 s^{-1} olarak kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere model değişen sıcaklıkla beraber değişen malzeme cevabını modelleyebilmektedir.



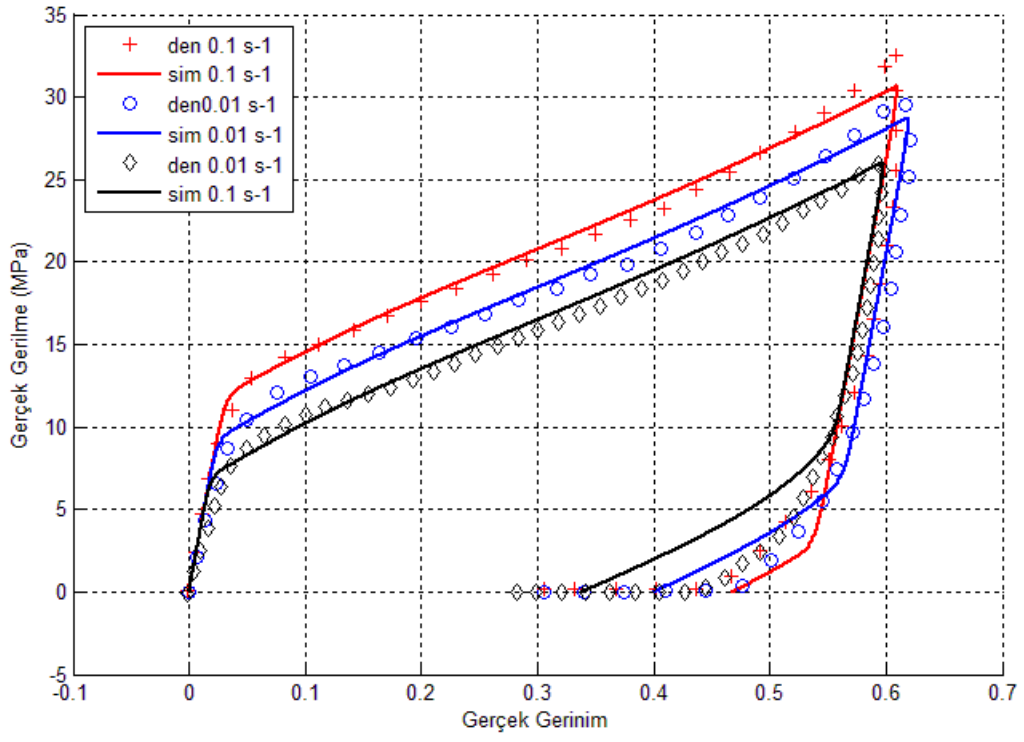
Şekil 3.7: Değişen sıcaklık değerleri ile model cevapları – deney sonuçları

Şekil 3.9, Çizelge 3.1 ve 3.3 deki parametreler kullanılarak, değişen % nem oranı ile model cevabını göstermektedir. Simülasyonlarda deneydekine uygun olarak çekme hızı 0.1 s^{-1} olarak kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere modifiye edilmiş model, değişen % nem oranı ile birlikte değişen malzeme cevabını modelleyebilmektedir.



Şekil 3.8: Değişen % nem değerleri ile model cevapları – deney sonuçları

Model üzerinde yapılan modifikasyonların, modelin var olan hız bağımlılığını etkileyip etkilemediği de araştırılmıştır. Bu amaçla yine Boyce'un [11] çalışmasında farklı çekme hızları için yaptığı test sonucu ile modelin farklı çekme hızlarındaki cevapları karşılaştırılmış, sonuçlar Şekil 3.9 da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, model yapılan modifikasyonlar sonunda da hıza bağımlı haldedir ve deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu cevaplar vermiştir.



Şekil 3.9: Değişen çekme hızları ile model cevapları – deney sonuçları

4. SONUÇ

Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde, yakıt hücresi içinde kullanım esnasında oluşan hidro-termal çevrim kaynaklı deformasyonlar, SEM görüntüleme tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. En çok rastlanan kusur, katalist kaplama üzerinde görülen çatlaklardır.

Membran malzemesi altı farklı sıcaklık değerinde çekme testine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonunda membranın young modülünün 211 MPa seviyelerinden 51 MPa a ve akma sınırının ise 7.3 MPa seviyelerinden 1.2 MPa seviyelerine kadar düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar, membran malzemesinin çekme davranışının sıcaklığa göz ardı edilemeyecek derecede bağımlı olduğunu gösterir.

Sıcaklık bağımlılığının malzemenin dinamik mekanik davranışı üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla DMA cihazı kullanılarak malzeme, sıcaklık taraması modunda teste tabii tutulmuştur. Testler kullanılmış ve kullanılmamış MEA yapısı için tekrarlanmıştır. Testler sonucunda katalist kaplanmış membranın sönüm oranının saf Nafion mebrandan daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılmış MEA nın sönüm oranı da kullanılmamış MEA yapısına göre daha düşüktür. Bunun sebebi ise yakıt hücresi içindeki hidro-termal çevrimin malzemenin moleküler yapısını değiştirmesi, malzeme içinde çapraz bağlar oluşturmastır.

Yapılan deneyler ve literatür taraması sonucunda malzemenin mekanik davranışının hız, sıcaklık ve nem bağımlı olduğu görülmüştür. Dolayısı ile hız, sıcaklık ve nem bağımlı bir modele ihtiyacı vardır. Bu amaçla Krempf tarafından geliştirilen VBO modeli sıcaklık ve nem bağımlı hale getirilmiştir. Modifiye edilmiş modelin cevabı literatürdeki deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Modifiye edilmiş model, mekanik cevabı sıcaklık ve nem ile değişen tüm polimerik malzemeler için kullanılabilir. Ayrıca model, membran ömrünün ve membran üzerindeki gerilmelerin doğru tespiti için sonlu elemanlar analizlerinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F.** 2003 “Hidrojen ve Yakıt Pilleri” MMO İstanbul Şube Ölçü Dergisi
- [2] <http://alternativefuels.about.com/od/researchdevelopment/ig/Fuel-Cell-Diagrams/PEM-Fuel-Cell.htm> (U.S. Dept. of Energy – EERE)
- [3] **Heitner-Wirguin, C.** 1996 "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications". Journal of Membrane Science **120**: 1–33.
- [4] DuPont® Nafion katalogları
- [5] **Tang Y., Karlsson M.A., Santare H.M., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson B.W.** 2006 An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane” Materials Science and Engineering A 425 297–304
- [6] **Sumit Kundu a, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot** 2005 Mechanical properties of Nafion electrolyte membranes under hydrated conditions Polymer 46 11707–11715
- [7] **M. Barclay Satterfield, Paul W. Majsztrik, Hitoshi Ota, Jay B. Benziger, Andrew Bocarsly** 2006 Mechanical Properties of Nafion and Titania/Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Volume 44, Issue 16, 2327–2345,
- [8] **Majsztrik P.W., Satterfield M.B., Bocarsly A.B., Benziger J.B.** 2007 Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes Journal of Membrane Science 301 93–106
- [9] **Marrony M., Barrera R., Quenet S., Ginocchio S., Montelatici L., Aslanides A.** 2008 Durability study and lifetime prediction of baseline proton Exchange membrane fuel cell under severe operating condition Journal of Power Sources 182 469–475
- [10] **Roham Solasi, Yue Zoua, Xinyu Huanga, Kenneth Reifsnider, David Condit.** 2007 On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles Journal of Power Sources 167 366–377
- [11] **Meredith N. Silberstein, Mary C. Boyce** 2010 Constitutive modeling of the rate, temperature, and hydration dependent deformation response of Nafion to monotonic and cyclic loading Journal of Power Sources 195 5692–5706

- [12] **Alan S. Wineman, K. R. Rajagopal** 2000 Mechanical Response Of Polymers - an introduction Cambridge University Press,
- [13] **J. Richeton, S. Ahzi, K.S. Vecchio, F.C. Jiang, R.R. Adharapurapu** 2006 Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress” International Journal of Solids and Structures 43 2318–2335
- [14] **F. Ohashi, T. Hiroe, K. Fujivara, H. Matsuo** 2002, Strain-Rate and Temperature Effects on the Deformation of Polypropylene and Its Simulation Under Monotonic Compression and Bending POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 42, No. 5
- [15] **J.S. Bergström, L.B. Hilbert Jr.** 2005 A constitutive model for predicting the large deformation thermomechanical behavior of fluoropolymers Mechanics of Materials 37 899–913
- [16] **J.L. Chaboche** 2008 A review of some plasticity and viscoplasticity constitutive theories International Journal of Plasticity 24 1642–1693
- [17] **Bogachev D. , Gueguen M. , Grandidier J.C. , Martemianov S.** 2008 Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell’ International Journal of Hydrogen Energy 33 5703 - 5717
- [18] **Bogachev D. , Gueguen M. , Grandidier J.C. , Martemianov S.** 2008 , Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells - Stresses generated during cell assembly Journal of Power Sources 180 393–401.
- [19] **Marrony M. , Barrera R., Quenet S., Ginocchio S., Monteleatici L., Aslanides A.** 2008 Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions Journal of Power Sources 182 469–475.
- [20] **Kundu S. , Fowler M. W. , Simon L.C. , Grot S.** 2006 , ‘Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies ‘Journal of Power Sources 157 650–656.
- [21] **Kadjo J.-J. A., Garnier J.-P., Maye J.-P. , Relot F.** 2006 , Martemianov S. , ‘ Performance and Instabilities of Proton Exchange Membrane Fuel Cells’ Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 42, No. 5, pp. 467–475.
- [22] www.meteor.gov.tr (Meteoroloji Genel Müdürlüğü)
- [23] **Kevin P. Menard** 1997 DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction CRC Press Boca Raton London New York Washington, D.C.
- [24] **Horacio R. Corti, Federico Nores-Pondal, M. Pilar Buera,** 2006 Low temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures Journal of Power Sources 161 799–805
- [25] **Shawn J. Osborn, Mohammad K. Hassan, Gilles M. Divoux, David W. Rhoades, Kenneth A. Mauritz, and Robert B. Moore** 2007 Glass Transition

- Temperature of Perfluorosulfonic Acid Ionomers *Macromolecules* 40, 3886-3890
- [26] **Floraine M. Collettea, Chantal Lorentzb, Gérard Gebel, Francette Thominet** 2009 “Hygrothermal aging of Nafion®” *Journal of Membrane Science* 330 21–29
- [27] **Paul W. Majsztik, Andrew B. Bocarsly, and Jay B. Benziger** 2008 “Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep” *Macromolecules* 41, 9849-9862
- [28] **Krempel E., McMahan J.J, Yao D.** 1986 Viscoplasticity based on overstress with a differential growth law for the equilibrium stress *Mechanics of materials*, 5, 35-48
- [29] **Çolak, Ö. Ü.** 2005 Modeling Deformation Behavior Of Polymers With Viscoplasticity Theory Based On Overstress *International Journal of Plasticity*, 21, 145-160,
- [30] **Düşünceli, N. ,** 2010 Modeling Finite Deformation Behavior of Semicrystalline Polymers under Uniaxial Loading–Unloading *JOURNAL OF ELASTOMERS AND PLASTICS* Vol. 42–July 2010

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Alperen ACAR

Doğum Yeri ve Tarihi : Balıkesir / 1986

Adres : Gümüşsuyu / İstanbul

Lisans Üniversite : Yıldız Teknik Üniversitesi / Makine Mühendisliği