



Katı oksit yakıt pili cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının çalışma sonrası metalik ara bağlantılardan bertarafı

Removal of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants from metallic interconnectors after operation

Tolga Altan^{1,*} 

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 51240, Niğde, Türkiye

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 51240, Niğde, Türkiye

Öz

Katı oksit yakıt pili (KOYP) sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan cam/cam-seramik malzemelerin diğer alternatif yaklaşımlara göre çok daha etkin bir sızdırmazlık sağladığı bilinmektedir. Öte yandan, KOYP sistemlerinde çalışma sonrası yüzey ile etkili bir yapışma sağlayan cam-seramiklerin metalik akım toplayıcılardan sökülmesi ve ilgili metalik elemanların tekrar kullanılması oldukça zordur. Bu çalışmada cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının farklı konsantrasyonlardaki (hacimce %5, %10, %15, %20 ve %25) nitrik asit çözeltilerinde farklı bekleme süreleri (30-240 dakika) için çözünme davranışı incelenmiştir. Testlerde kullanılan cam-seramiklerin üretiminde şerit döküm yöntemi kullanılmış ve kimyasal işlem öncesi/sonrası yapışma mukavemetleri Crofer malzemeden imal edilen ara bağlantılar kullanarak çekme testi ile belirlenmiştir. Testler sonrasında ara yüzey özellikleri stereoskopik mikroskop ve profilometre analizleri ile incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında cam-seramiklerin metal yüzeylerinden tamamen uzaklaştırılabildiği ve çözünme sonrası numune yüzeylerinde kalan oksit tabakaların etkisiyle %70 oranında yapışma mukavemetinde iyileşme sağlayıp sızdırmazlık performansı üzerinde olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Katı oksit yakıt pili, Cam-seramik, Nitrik asit, Yapışma mukavemeti, Geri dönüşüm

1 Giriş

KOYP'ler yüksek çalışma sıcaklıkları (600-1000 °C) gerektiren sistemlerdir. Sistem temel olarak elektrokimyasal reaksiyonların ve elektrik üretiminin gerçekleştiği seramik malzemelerden yapılmış bir anot-elektrolit-katot bileşeni ile gaz dağıtımı ve akım toplama görevi gören metalik ara bağlantılardan oluşmaktadır. Ayrıca, seramik ve metal bileşenleri birleştirmek ve gaz sızdırmaz hale getirmek için ek bir sistem elemanının kullanımı gerekmektedir. Diğer taraftan, uygun olmayan bir sızdırmazlık elemanı kullanımı ise sızıntı nedeniyle yetersiz yakıt beslemesi ve ilgili gazların karışımı sonucu içten yanma gibi sorunlara sebep olup sistem güvenliğini tehlikeye atacaktır. Bu bakımdan

Abstract

Glass/glass-ceramic materials used as solid oxide fuel cell (SOFC) sealing elements are known to provide a much more effective seal than other alternative approaches. On the other hand, it is very difficult to remove glass-ceramics, which provide an effective adhesion with the surfaces after operation in SOFC systems, from metallic current collectors and to reuse the related metallic elements. In this study, the dissolution behavior of glass-ceramic sealing elements in nitric acid solutions of different concentrations (5%, 10%, 15%, 20% and 25% by volume) for different holding times (30-240 minutes) is investigated. Tape casting method is used in the production of glass-ceramics and bonding strengths before/after chemical treatment are determined by tensile tests using Crofer interconnectors. After the tests, the interface properties are examined by stereoscopic microscope and profilometer analyses. It is found that, under the optimum conditions identified, the glass-ceramic can be completely removed from the metal surfaces and that the oxide layers remaining on the sample surfaces after dissolution provide a 70% improvement in bonding strength and have a positive effect on sealing performance.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Glass-ceramic, Nitric acid, Bonding strength, Recycling

sızdırmazlık elemanı, anot ve katot taraflarına beslenen gazların karışmasını önlemede ve hücre performansının sürdürülebilmesinde kritik öneme sahiptir. İdeal bir KOYP sızdırmazlık elemanının istenen özellikleri ise kimyasal ve mekanik kararlılık, elektriksel yalıtıcılık, diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk, maliyet etkinliği ve tasarım esnekliğidir [1-4]. Öte yandan, yüksek çalışma sıcaklığı, kullanılacak uygun sızdırmazlık malzemelerinin seçimini kısıtlamaktadır.

Literatürde KOYP sızdırmazlığı için metalik (lehim alaşımları, gümüş vb.), sıkıştırılabilir (mika/mika kompozitler) ve rijit contalar (cam, cam-seramik, cam-kompozitler) dâhil olmak üzere çeşitli yaklaşımlar önerilmiş olup çalışmalar ağırlıklı olarak mika bazlı kompozitler ve cam/cam-seramik

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: tolgaaltan@ohu.edu.tr (T. Altan)

Geliş / Received: 11.12.2024 Kabul / Accepted: 05.01.2025 Yayınlanma / Published: 15.01.2025

doi: 10.28948/ngumuh.1599444

malzemeler üzerine odaklanmıştır. Mika ve türevleri, kendine özgü gözenekli yapısı ile yüksek gaz sızıntı oranları sergileme eğilimi ve hücre çalışması sırasında sürekli harici sıkıştırma gerekliliği gibi bir dizi sorunlu özelliğe sahiptir [1,2]. Diğer taraftan camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı ve yumuşama noktası gibi özellikleri ayarlanmış ve hücre çalışma sıcaklığı ile uyum içerisinde olan cam/cam-seramik malzemeler KOYP bileşenleri ile kolayca mekanik/kimyasal yapışma/bağlanma sağlayıp harici bir yük uygulanmasını gerektirmemektedir. Cam esaslı contalar, prensip olarak ideal bir sızdırmazlık gereksinimlerinin çoğunu karşıladığı için KOYP sızdırmazlığı için en etkili yaklaşım olarak kabul edilmektedir [4,5]. Cam/cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının yapısal özellikleri, farklı içeriklere sahip türleri, diğer yaklaşımlarla karşılaştırılması da dâhil birçok farklı açıdan incelendiği derleme makaleler literatürde bulunmaktadır [2,5,6].

Sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan cam/cam-seramik malzemelerin içeriği temel olarak cam ağ yapıcı (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 vb.), ağ düzenleyici (Na_2O , CaO , MgO , BaO , vb.) ve ara oksit (Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 vb.) malzemelerden oluşmakta olup istenilen nihai özelliklere göre ilgili bileşenler farklı oranlarda kullanılabilir [5]. Ayrıca literatürde cam-seramiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla içeriğine farklı katkı maddelerinin eklenmesine dayanan çalışmalar yaygın olarak yapılmaktadır. Bu amaçla cam-seramik içeriğine gümüş ve altın nanopartikül [7,8], itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) [9], nikel oksit (NiO) [10], mika [11] ve alüminyum nitür (AlN) [12] gibi katkı maddeleri eklenmesinin etkileri incelenmiştir. Cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının yapışma/kırılma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesinde ise üç/dört nokta eğme [13,14], burulma [14,15] ve çekme testi [16,17] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Dahası iki metalik çekme plakası arasına yerleştirilen cam-seramik elemanların yüksek sıcaklıklarda fırınlanması sonrası gerçekleştirilen çekme testleri ile birlikte tekli yığın sızıntı testleri sonucunda cam-seramik sızdırmazlık performansının doğrudan yapışma mukavemeti ile ilişkili olduğu deneysel olarak ortaya konmuştur [18]. KOYP sistemi için kullanıma hazır cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının üretiminde ise genellikle basit, ekonomik ve seramik malzemelerin üretiminde yaygın kullanıma sahip şerit döküm yöntemi kullanılmaktadır [19].

Uzun çalışma süreleri dikkate alınarak tasarlanan ticari KOYP sistemlerinde mika ve benzeri sızdırmazlık elemanlarına kıyasla cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının tercih edildiği bilinmektedir [20]. Laboratuvar ölçekli tekli KOYP yığın testlerinde ise metalik ara plakalara yapışma göstermeyen ve test sonrası kolaylıkla test düzeneğinden ayrılabilmesi ile kullanım kolaylığı sunan mika sızdırmazlık elemanlarının olumsuz özellikleri pahasına kullanılması daha olasıdır. Aksine cam-seramik sızdırmazlık elemanı tercih edilmesi ve her seferinde aynı test düzeneğinin yeniden kullanıldığı bir durumda işlem sonrası metalik ara plakalar ile yapışma gösteren cam-seramiklerin yüzeylerden temizlenmesi zorluğu söz konusu olacaktır. Test sonrası cam-seramik malzemelerin

metalik yüzeylerden kaldırılması için akla gelen ilk seçenek taşlama yöntemlerinin kullanılması olsa da bu işlemler sonrası metalik yüzeyler deforme olmakta ve temasın sağlandığı düz yüzeylerin bozulması sonrası ara bağlantıların kullanım dışı kalması gibi sorunlar ile karşılaşmaktadır. Cam-seramiklerin metal ara bağlantı yüzeylerine zarar vermeden uzaklaştırılması malzeme kaybının ve mika kullanımının getirmiş olduğu test sorunlarının önüne geçecektir. Diğer taraftan cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının metalik ara bağlantılardan bertarafı üzerine literatürde bir çalışma tespit edilememiştir.

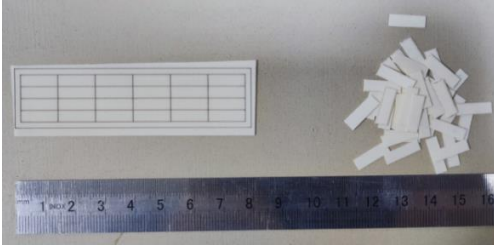
Literatürde silisyum nitür (Si_3N_4) [21] ve alümina (Al_2O_3) [22] gibi seramik malzemelerin nitrik asit içerisindeki çözünme davranışının ve korozyon direncinin belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca nitrik asit kullanımının cam yüzeyler üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmaya [23] ek olarak %96 SiO_2 , %3 B_2O_3 , %0.4 R_2O_3 bileşiminden oluşan gözenekli alkali borosilikat camın farklı oran ve sıcaklıklardaki nitrik asitte çözünme davranışı da incelenmiştir [24]. Fakat KOYP cam-seramik sızdırmazlık elemanlarında nitrik asit kullanımı üzerine bir çalışma henüz gerçekleştirilmemiştir. Bu amaçla, bu çalışmada cam-seramik malzemelerin metalik yüzeylerden tahribatsız olarak uzaklaştırılması amacıyla farklı nitrik asit oranlarına sahip çözeltiler için optimum bekletme süreleri ve ilgili kimyasal işlemin metalik yüzeylere ve yapışma dayanımına etkisi deneysel olarak incelenmiştir. İlgili yöntemde nitrik asit kullanımının paslanmaz çelik malzemelerden üretilen metalik ara bağlantılar üzerinde olası olumsuz etkilerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Nitrik asit çoğu metali çözebilen düşük molaritelerde zayıf, konsantre formda ise güçlü bir oksitleyici asittir [25]. Paslanmaz çelikler, kalitelerine ve krom içeriğine göre değişmekle birlikte genel olarak ağırlıkça %20-60 konsantrasyonlardaki nitrik asitte ve düşük sıcaklıklarda korozyona karşı dirençlidir [26]. Dahası nitrik asitler paslanmaz çelik üretiminde kullanılan asitler olup yüzeylerin korozyon direncini arttırmak amacıyla temizlik ve pasivasyon işlemlerinde rol almaktadır [26]. Ancak sıcaklığı artırılmış nitrik asit çözeltilerinin oksitleyici gücü artarak paslanmaz çeliklerde taneler arası korozyon riski oluşturabilmektedir [26]. Öte yandan krom içeriği arttıkça korozyon oranı düşme eğilimi göstermekte olup yüksek kromlu türler hariç çoğu paslanmaz çelik kaynama sıcaklığında ve %65 nitrik asit çözeltilerinde dahi yılda ortalama 0.13 mm'lik bir korozyon oranı sergilemektedir [27]. Özetle bu çalışmada oda sıcaklığında maksimum %25 konsantrasyonda uygulanan kimyasal işlemin ~%22 krom içeriğine sahip paslanmaz çelik temelli metalik ara bağlantılar üzerinde olumsuz bir etkisinin olması beklenmemektedir.

2 Materyal ve metot

2.1 Cam-seramik sızdırmazlık elemanı üretimi

Cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının üretiminde şerit döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle döküm çamur içeriği hazırlanmış ve polietilen bir şişe içerisine ticari olarak temin edilen cam-seramik tozu (G018-354, Schott, Mainz, Almanya), uygun miktarlarda çözücü (metil etil

keton-etanol karışımı, Sigma-Aldrich, Münih, Almanya), bağlayıcı (butvar, Sigma-Aldrich), dağıtıcı (balık yağı, Sigma-Aldrich) ve plastikleştirici (polietilen glikol, Sigma-Aldrich) eklenmiştir. Karışmayı desteklemek amacıyla içerisinde 5 mm çapında zirkonya bilyelerin de eklendiği şişeler daha sonra 200 rpm dönme hızında bir değirmende 24 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Ardından, içerisinde politetrafloroetilen kaplamaya sahip karıştırıcı miktatsız bulunan bir cam behere aktarılan içerik, bir miktar çözücüyle uzaklaştırmak ve istenilen viskozite değerine ulaşmak amacıyla üç saatlik bir süre boyunca manyetik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Gerekli özelliklere ulaşan döküm çamuru daha sonra bıçak aralığı 300 mikron olarak ayarlanmış bir şerit döküm cihazında mylar film üzerine dökülmüştür. Döküm sonrası 30 dakika atmosfere açık bir şekilde kuruyan şeritler uygun uzunluklarda kesilip bir spatula yardımı ile mylar filminden ayrılmıştır. Ayırma sonrası elde edilen tek bir şerit filmin kalınlığı bir mikrometre yardımıyla ~80 µm olarak ölçülmüştür. Daha sonra 8 adet film üst üste yerleştirilmiş ve izostatik pres cihazında 50 MPa basınç altında 3 dakika boyunca lamine edilmiştir. Laminasyon sonrası yapının kalınlığı ~500 µm olarak ölçülmüştür. Son olarak, lamine yapı bir lazer cihazı yardımı ile çekme test numunesi boyutlarında (4.00 * 12.50 mm) kesilmiştir. Şekil 1’de lamine yapının 1 tur uygulanan lazer sonrası görüntüsü ve elde edilen nihai test numunelerine ait görüntü verilmiştir. Ayrıca döküm çamurunun hazırlanmasında kullanılan ve MO(M=Mg,Ca)-Al₂O₃-BaO-SiO₂-B₂O₃ içeriğinden oluşan ticari cam-seramik tozunun üreticisi tarafından bildirilen özellikleri Tablo 1’de verilmiştir [28].



Şekil 1. Cam-seramik sızdırmazlık elemanının lazer kesim esnasında (solda) ve test numunesi boyutlarında (sağda) görünümü

Tablo 1. G018-354 cam-seramik malzeme özellikleri

Özellikler	Değerler
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) [°C]	637
Yumuşama noktası [°C]	711
Önerilen sızdırmazlık sıcaklığı [°C]	850
Termal genleşme katsayısı (20-300 °C) [ppm/K]	9.2
Yoğunluk [g/cm ³]	3.9

2.2 Kimyasal işlem süreci

Hücre çalışma sıcaklıklarında pişirilerek sinterlenmiş ve metalik ara bağlantı yüzeylerine yapışmış cam-seramik malzemelerin yüzeylerden çıkarılması sürecinde kullanılacak nitrik asit saflığının ve bekletme süresinin belirlenmesi için öncelikle sinterlenmiş cam-seramiklerin kimyasal çözünme davranışının tespit edilmesi

gerekmektedir. Bu amaçla sinterlenmiş cam-seramik numunelerin çözünme davranışı hacimce %5, %10, %15, %20 ve %25 konsantrasyon değerlerine sahip nitrik asit çözeltileri içerisinde maruz kalma süresine (30, 60, 120, 180 ve 240 dakika) bağlı olarak incelenmiştir. Tablo 2’de detayları verildiği üzere (100 ml çözelti için), ilgili çözeltiler ticari olarak temin edilen hacimce %56 saflığa ve 1.39 g/cm³ yoğunluğa sahip nitrik asit (KimyaLab, İstanbul, Türkiye) çözeltisinin uygun miktarlarda saf su (18.2 MΩ·cm) ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Kişisel koruyucu donanım eşliğinde saf su üzerine asit eklenmesi yoluyla hazırlanan çözeltiler için gerekli miktarların ayarlanmasında ise hassas pipet kullanılmıştır.

Tablo 2. Hazırlanan nitrik asit çözeltileri

Hacimce %	Ağırlıkça %	%56 Nitrik asit (ml)	Saf su (ml)
5	6.8	8.9	91.1
10	13.4	17.9	82.1
15	19.7	26.8	73.2
20	25.8	35.7	64.3
25	31.6	44.6	55.4

Çözünme davranışı incelenecek olan sinterlenmiş cam-seramik numunelerin elde edilmesinde ise harici bir numune hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Eşit ölçülere sahip numunelerin elde edilebilmesi için Şekil 2(a)’da görüldüğü üzere lazer yardımı ile aynı boyutlarda kesilmiş mika plakalar arasına lamine cam-seramik yapılar yerleştirilmiştir. Sinterleme aşamasında yapışma davranışı sergileyen cam-seramiklerin diğer malzemelere kıyasla mika plakalardan daha kolay ayrılabilirdiği tecrübe edildiğinden bu aşamada mika kullanılmıştır. Hazırlanan 8 kat lamine cam-seramik yapının sinterleme sonrası kimyasal çözünme testi için uygun ölçülerde olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebepten nihai numunelerin kalınlığını arttırmak amacıyla 24 kat filminden oluşan lamine cam-seramik malzeme kullanılmıştır. Şekil 2(b)’de fırınlama işlemi sonrası sandviç yapının görüntüsü verilmiştir. Mika plakalar sinterlenmiş cam-seramiklerden kolayca ayrılmış ve yüzeyde kalan mika tozları bir zımpara kâğıdı yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Nihai sinterlenmiş cam-seramik numunelerin kalınlığı ~600 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2. Mika plakalar arasına yerleştirilen cam-seramiklerin fırınlama öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri, kimyasal süreç (c)

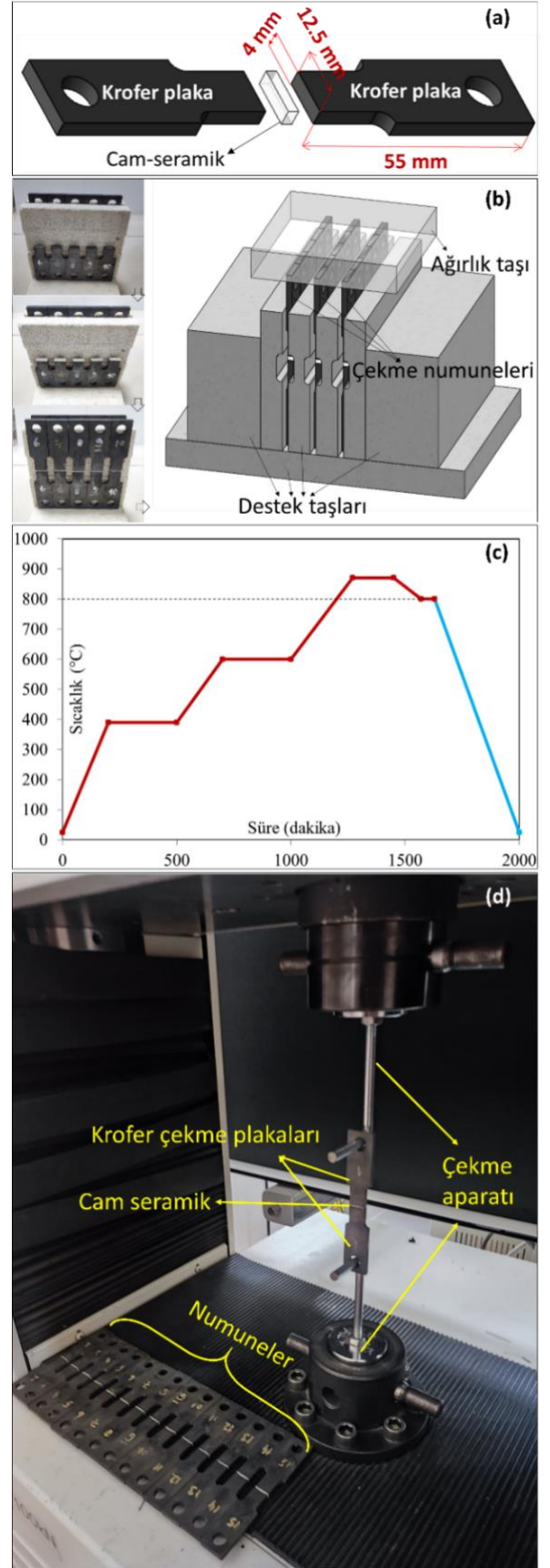
Çözünme deneyi, kütle kaybının hesaplanması yoluyla gerçekleştirilmiş olup numuneler kimyasal işlem öncesi ve sonrasında 0.0001 gram hassasiyete sahip elektronik bir terazi (Isolab Laborgerate GmbH, Eschau, Almanya) ile tartılmıştır. Tartım öncesi tüm numuneler etil alkol ile temizlenmiş ve toz bırakmayan bir fiber temizleme peçetesi ile kurulanmıştır. Belirlenen süreler boyunca çeker ocak içerisine konumlandırılan beherlere ilgilenilen konsantrasyonlarda 10 ml nitrik asit çözeltileri eklenmiştir. Kimyasal süreç sonrası numune yüzeylerindeki çözünmüş/ayrışmış cam-seramik kalıntılarının saf su ile uzaklaştırılması sonrasında geriye kalan yoğun numuneler kurutularak tartılmıştır. Çözünme oranının hesaplanmasında **Denklem (1)** kullanılmış olup ilgili denklemde verilen m_0 ve m_s sırasıyla kimyasal işlem öncesi ve sonrası numune kütlesini ifade etmektedir. Bu haliyle toplamda 25 durum içeren çözünme deneyine ait bir görüntü **Şekil 2(c)**'de verilmiştir.

$$\text{Çözünme oranı (\%)} = \frac{m_0 - m_s}{m_0} * 100 \quad (1)$$

Çözünme deneyi sonrasında belirlenen uygun konsantrasyon ve süre, daha sonra metalik ara bağlantılar arasında fırınlama işlemine tabi tutulan cam-seramiklerin metal yüzeylerden uzaklaştırılması için uygulanmıştır.

2.3 Test ve karakterizasyon

Hücre çalışma koşulları sonrasında metalik yüzeylere bağlanmış olan cam-seramiklerin kimyasal işlem ile uzaklaştırılmasının öncesinde ve sonrasında yüzeylerin yapıları bir stereoskopik mikroskop (Leica EZ4 W, Leica Microsystems, Almanya) ile analiz edilmiştir. Ek olarak cam-seramik malzemelerin metal yüzeylerden uzaklaştırılması sürecinin ilgili yüzeyler üzerindeki etkisi 12.5 µm yarıçaplı iğneye sahip bir profilometre (Bruker Dektak XT stylus profilometer, Kaliforniya, ABD) yardımı ile incelenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri ve iki/üç boyutlu yüzey haritaları 1000 µm*1000 µm ölçülere sahip bir alan için elde edilmiştir. Ayrıca kimyasal süreç sonrası metalik ara bağlantıların yeniden kullanılmak istendiği bir senaryo için kimyasal süreç geçirmiş yüzeylerdeki cam-seramik sızdırmazlık performansının tespit edilmesi de gerekmektedir. Cam-seramik elemanların sızdırmazlık performansının yapışma mukavemetlerinin ölçülmesi yoluyla tespit edilmesi literatürde kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada da iki metalik ara bağlantı arasında yerleştirilen cam-seramiklerin fırınlama sonrası yapışma mukavemetleri çekme testi ile belirlenmiştir. Bu amaçla, çekme testi plakalarının üretiminde KOYP metalik ara bağlantı elemanı olarak yaygın kullanıma sahip olan ve KOYP uygulamaları için özel olarak üretilen bir paslanmaz çelik türü olan Crofer (Crofer® 22 APU, ThyssenKrupp VDM GmbH, Werdohl, Almanya) tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan Crofer çekme test plakalarının ölçüleri **Şekil 3(a)**'da verildiği gibidir. **Şekil 3 (b)**'de iki Crofer plaka arasında cam-seramik numunelerin yerleştirilmesi ile çekme test numunelerinin hazırlanma aşamaları verilmiştir.



Şekil 3. Crofer çekme test plakalarının teknik detayları (a), çekme test numunelerinin hazırlanması (b), fırınlama reçetesi (c) ve çekme testi (d)

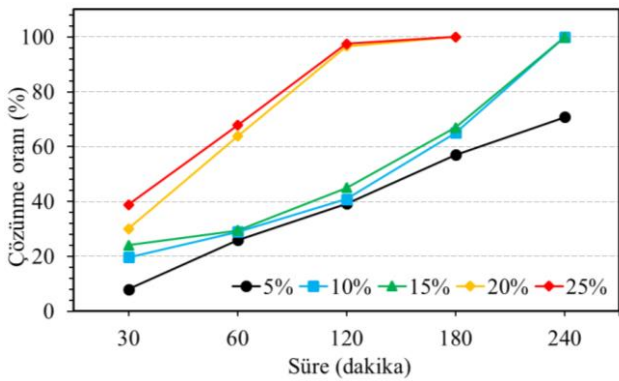
Yüzey pürüzlülüğünün çekme sonuçları üzerindeki etkisini bertaraf etmek amacıyla Crofer yapışma yüzeyleri ince bir zımpara yardımı ile homojen hale getirilmiştir. Fırınlama öncesi çekme test numunelerinin destek taşları ile konumları sabitlenmiş ve yapışmayı desteklemek amacıyla bir ağırlık taşı kullanılmıştır. Ardından ilgili düzenek **Şekil 3(c)**'de detayları verilen ısıtma reçetesinin kullanıldığı bir yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiştir. Fırınlama işlemi sonrası çekme test numuneleri elde edilmiş ve yapışma dayanımları oda sıcaklığında 1 mm/dakika çekme hızı altında bir çekme test cihazı (Shimadzu Autograph AG-IS, Kyoto, Japonya) ile ölçülmüştür (**Şekil 3d**). Her bir numune için, kırılma anında ölçülen yük değeri kullanılarak **Denklem (2)**'de verilen eşitlik yardımı ile yapışma mukavemetleri hesaplanmıştır. Denklemde verilen σ_F yapışma mukavemeti (MPa), F kırılma anındaki kuvvet değeri (N) ve A yapışma yüzey alanını ($4.0 * 12.5 = 50.0 \text{ mm}^2$) temsil etmektedir.

$$\sigma_F = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Kırılgan cam-seramik benzeri malzemelerde yapıda bulunan doğal bir kusur sebebiyle çatlak yayılması kusurun boyutuna göre değiştiğinden [29] her bir numuneden farklı ölçüm sonuçları elde edilmesi beklenen bir durumdur. Bu açıdan bu tarz malzemeler için tek bir numuneden elde edilen sonuç güvenli olmayacağından bu çalışmada 15 adet çekme test numunesi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar, kırılma malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan iki parametrelili Weibull dağılımı yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir [30].

3 Bulgular ve tartışma

Sinterlenmiş cam-seramik numunelerden nitrik asit çözelti saflığına ve bekletme süresine bağlı olarak elde edilen çözünme oranları **Şekil 4**'te sunulmuştur.



Şekil 4. Çözünme deneyi sonuçları

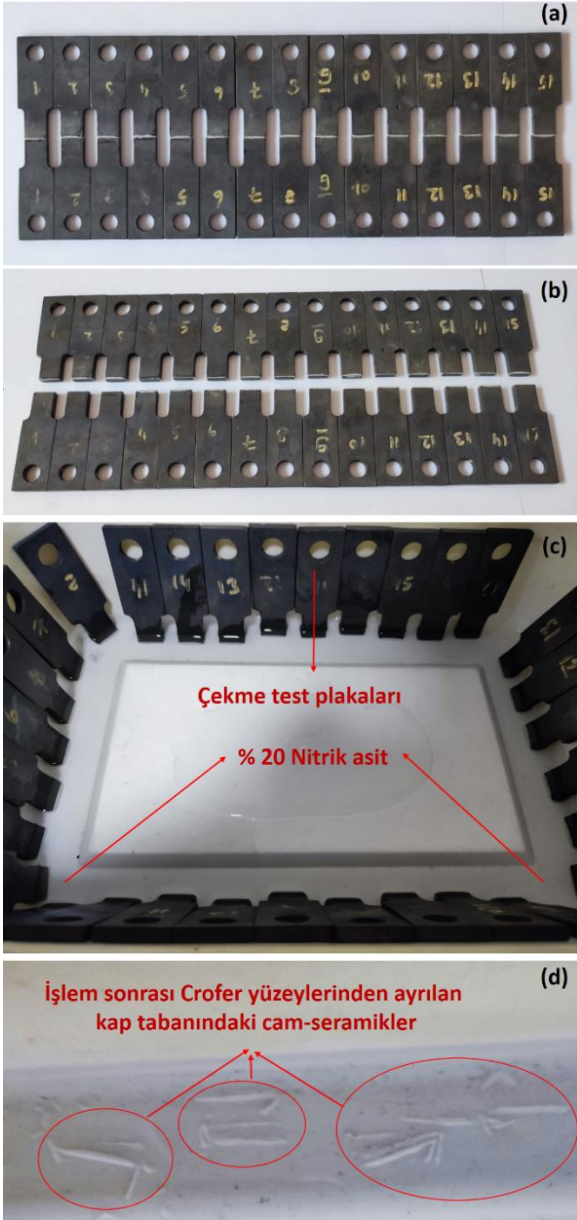
Şekilde görüldüğü üzere %5 nitrik asit çözeltisi haricinde diğer durumlar için çalışmada ilgilenilen bekletme süreleri için %100 oranında çözünme/ayırışma gerçekleşmiştir. Cam-seramiklerin %10 ve %15 saflıktaki çözeltiler içerisinde benzer çözünme davranışı sergilediği görülmüştür. Benzer durum %20 ve %25 saflığa sahip çözeltiler için de geçerlidir. %20 ve %25 saflığa sahip çözeltiler için %100 oranında çözünme 180 dakika sürede;

%10 ve %15 saflığa sahip çözeltiler için ise 240 dakikada gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, %5 oranına sahip çözeltelerde 180 dakika ve 240 dakika bekletme süresi için sırası ile %57 ve %71 çözünme oranı elde edilmiştir. Dahası %5 için 300 dakikalık ek bir durum incelenmiş ve %85 oranında bir çözünme tespit edilmiştir. Bu haliyle %5 saflığa sahip nitrik asit çözeltisinde tamamen çözünme işleminin çok daha uzun bir süre gerektirdiği görülmektedir. İşlem süresi ve artan nitrik asit saflığının çevre/insan sağlığı üzerinde etkisi düşünülerek bu çalışma için optimum durum %20 nitrik asit ve 180 dakika bekletme süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullar daha sonra çalışma sıcaklığı sonrasında metalik ara bağlantı yüzeyine yapışmış olan cam-seramiklerin çözdürülmesi sürecinde uygulanmıştır.

Metalik yüzeylerin kimyasal işlem sonrası tekrar kullanımı durumunun incelenbilmesi ve sızdırmazlık performansının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen çekme testleri öncesi ve sonrası numunelerin görünümü sırasıyla **Şekil 5(a)** ve **Şekil 5(b)**'de verilmiştir. Çekme testi sonrasında Crofer plaka yüzeylerine yapışmış olan cam-seramikleri çözdürmek amacıyla **Şekil 5(c)**'de gösterildiği üzere içerisine %20 saflıkta 100 ml nitrik asit çözeltisi eklenmiş plastik bir kaba çekme plakaları yerleştirilmiş ve 180 dakika boyunca kimyasal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında Crofer yüzeylerinden ayrılan cam-seramik malzemelerin kap tabanındaki kalıntıları **Şekil 5(d)**'de görülebilmektedir. İlgili kalıntılar kimyasal işlemin başarılı bir şekilde gerçekleştiğine dair ilk kanıtlar olarak değerlendirilebilir.

Yapışma yüzeylerinin çekme testinden hemen sonra (solda) ve kimyasal işlem sonrasında (ortada) elde edilen mikroskop görüntüleri ise **Şekil 6**'da verildiği gibidir. Şekilde ayrıca kimyasal işlem sonrası yüzeylerde kalan kalıntıların plastik bir fırça yardımıyla uzaklaştırılması ve kurulanması sonrası elde edilen nihai yüzey görüntüleri (sağda) sunulmuştur. Bu aşamada çekme test sonuçlarından elde edilen en düşük (**Şekil 6a**), ortalama (**Şekil 6b**) ve en yüksek (**Şekil 6c**) yapışma mukavemeti sergileyen numune yüzeyleri incelenmiştir. Şekilde verilen nihai yüzey görüntülerinden anlaşılacağı üzere kimyasal işlem başarılı bir şekilde gerçekleşmiş ve yüzeylere yapışan cam-seramik malzemeler tamamen yüzeylerden ayrılmıştır. **Şekil 6**'dan ayrıca çekme testi esnasında en düşük ve ortalama değere sahip numunelerde kırılmanın cam-seramik malzemenin ortalarından; en yüksek yapışma dayanımı gösteren numunede ise kırılmanın kısmen Crofer yüzeylerinden gerçekleştiği görülmüştür. **Şekil 6(c)**'de cam-seramik malzemelerin Crofer yüzeylerinden uzaklaştırılması sonrası bağlandığı yüzeyde oksit benzeri bir tabaka olduğu fakat açık Crofer yüzeylerinde kimyasal işlem sonrasında herhangi bir tabaka oluşumunun olmadığı da görülmektedir. İlgili tabaka bir tel fırça yardımı ile yüzeyden uzaklaştırılabilecek olsa da herhangi bir müdahale yapılmayıp bu tabakanın yapışma mukavemeti üzerine etkisini incelemek amacıyla doğrudan bir sonraki çekme test numuneleri hazırlanmıştır. Yüzeylerinde oksit tabakanın bulunduğu Crofer plakalar ile gerçekleştirilen çekme testi sonrası yeniden kimyasal işleme tabi tutulan numune

yüzeylerine ait mikroskop görüntüleri ise Şekil 6'ya benzer olarak Şekil 7(a-c)'de verilmiştir. Nihai yüzey görünümlerinden (sağda) ilgili numunelere tekrar uygulanan kimyasal işlemin de başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve cam-seramik malzemeleri yüzeyden uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Ek olarak Şekil 7(d)'de tüm numunelere ait ayrılma yüzeylerinden görülebileceği gibi bir önceki çekme testi numunelerinden farklı olarak kırılmanın ağırlıklı olarak Crofer yüzeylerinden gerçekleştiği de tespit edilmiştir.

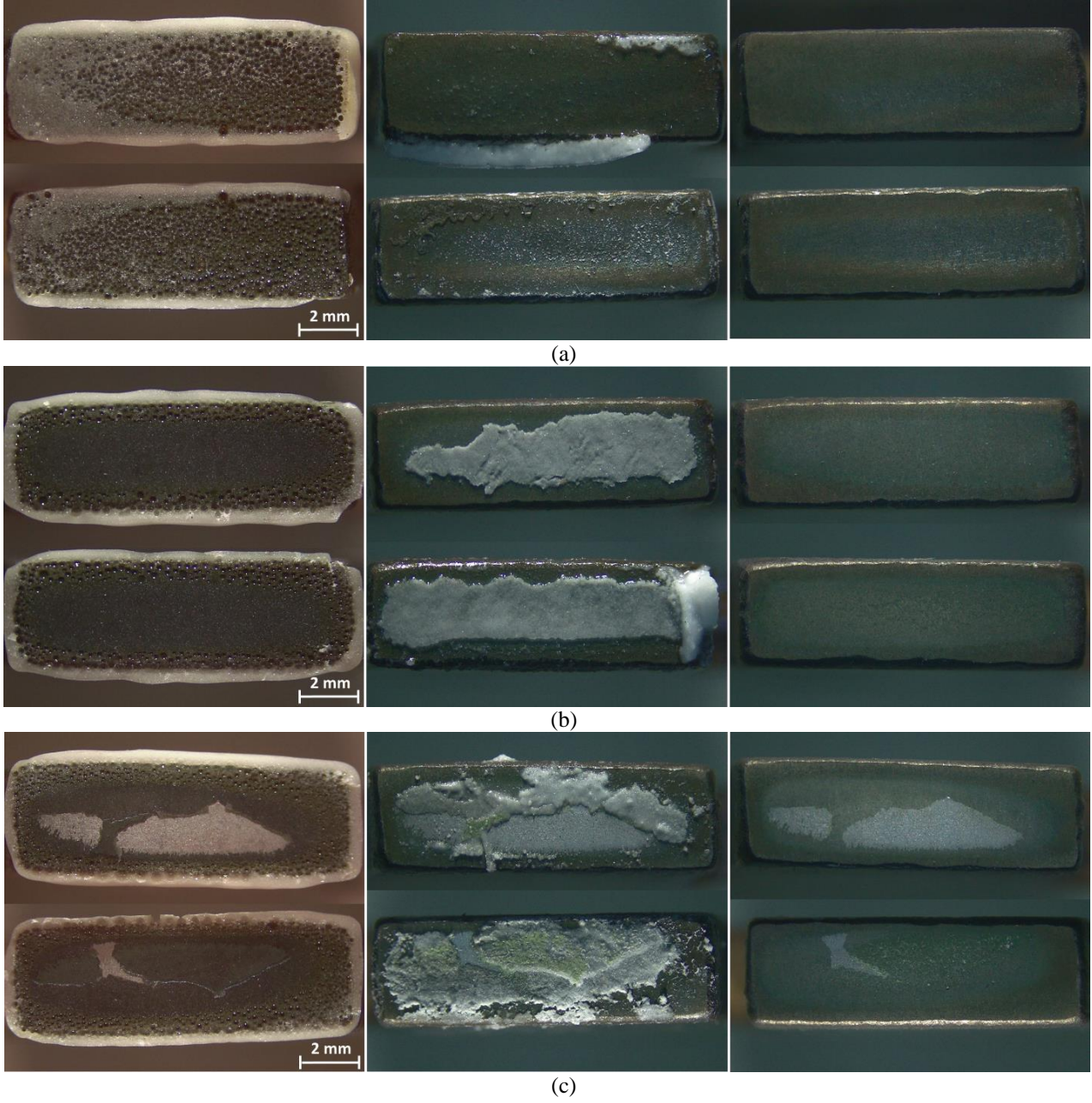


Şekil 5. Çekme testi öncesi (a) ve sonrası (b) numune görünümleri, Crofer plakaların kimyasal işlem süreci (c) ve işlem sonrası kalıntılar (d)

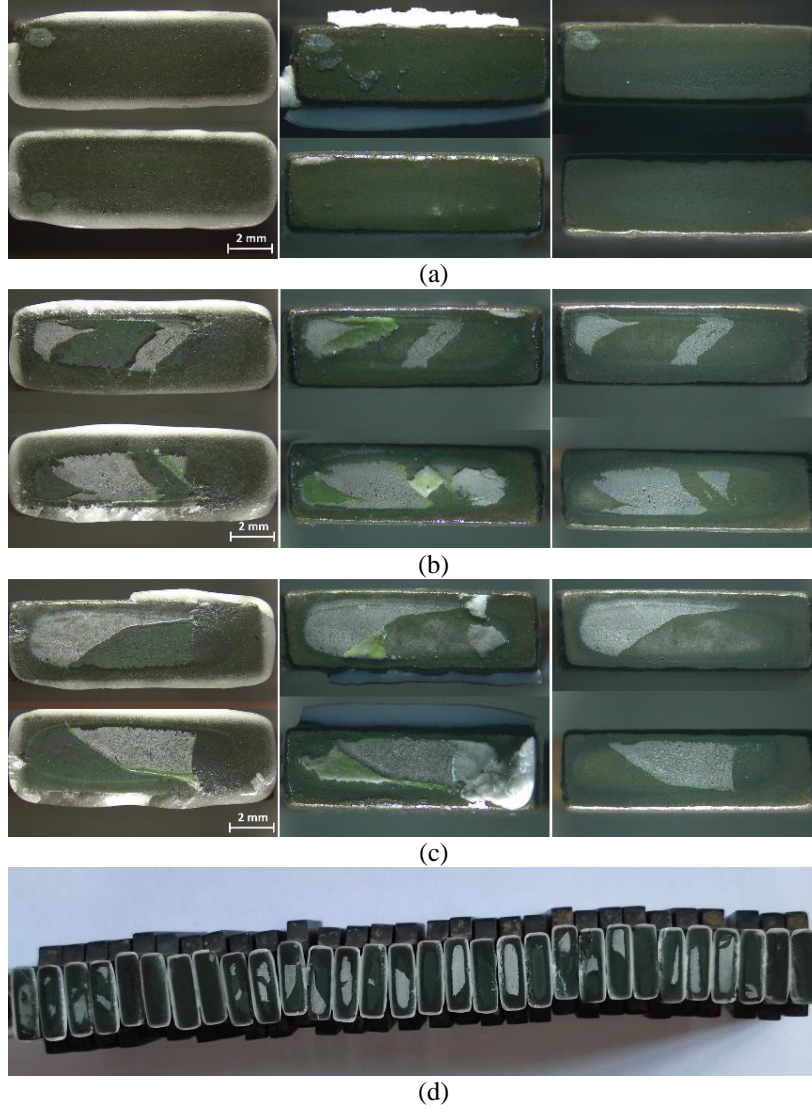
Kimyasal işlem öncesi (KİÖ) yüzeylere sahip ve kimyasal işlem sonrası (KİS) oksit tabakalı yüzeylere sahip numuneler ile gerçekleştirilen çekme testi sonuçları ise Şekil 8'de sunulmuştur. Şekil 8(a) Weibull analizi sonucunda ortaya çıkan güvenilirlik eğrilerini; Şekil 8(b) %63.2

(Weibull) güvenilirlik değerine karşılık gelen yapışma mukavemeti değerlerini göstermektedir. 15 adet numuneden elde edilen sonuçların dağılımı ile ortaya çıkan güvenilirlik eğrilerinden istenilen güvenilirlik oranlarına tekabül eden değerler kullanılabilirlikle birlikte kabul gören yaklaşım %63.2 güvenilirlik oranına denk gelen değer kullanılmasıdır. Şekilden görülebileceği üzere KİÖ durumunda 13.04 MPa (en düşük 9.40 MPa; en yüksek 28.84 MPa) elde edilen yapışma mukavemeti KİS durumunda 22.16 MPa (en düşük 11.76 MPa; en yüksek 43.08 MPa) değerine yükselmiştir. Bu haliyle uygulanan kimyasal işlemin, sadece yüzeyde yapışan cam-seramikleri başarılı bir şekilde uzaklaştırmakla kalmayıp yapışma mukavemetini %70 oranında iyileştirebileceği de tespit edilmiştir. Bu iyileşmeye sebep olacak faktörlerden biri yüzeydeki oksit tabaka varlığıdır. Bu bulguyu destekleyen sonuçların rapor edildiği çalışmalar literatürde mevcut olup bunlar arasında Çelik [31] tarafından cam-seramik malzemelerin yapışma mukavemeti, yüzeyleri oksitlenmemiş ve 870 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca fırınlanarak oksitlendirilmiş Crofer plakalar kullanılarak incelenmiş ve çekme testi sonuçlarına göre oksit tabakaya sahip numunelerden %40 daha fazla yapışma mukavemeti elde edildiği bildirilmiştir. Benzer şekilde bir başka çalışmada Li vd. [32] tarafından iki farklı içeriğe sahip cam-seramikler ile test plakası olarak oksitlenmemiş ve hava ortamında 750 °C sıcaklıkta 50 saat boyunca oksitlenmiş Fe-16Cr alaşım malzeme kullanılarak gerçekleştirilen mekanik testler sonucunda oksitlenmiş olanlardan cam-seramik içeriğine bağlı olarak %92.4 ve %99.5 oranında iyileşme tespit edilmiştir. İlgili çalışmalardan da görülebileceği gibi oksit tabakanın yapışma mukavemeti üzerinde ciddi bir etkisinin olduğu ortadadır.

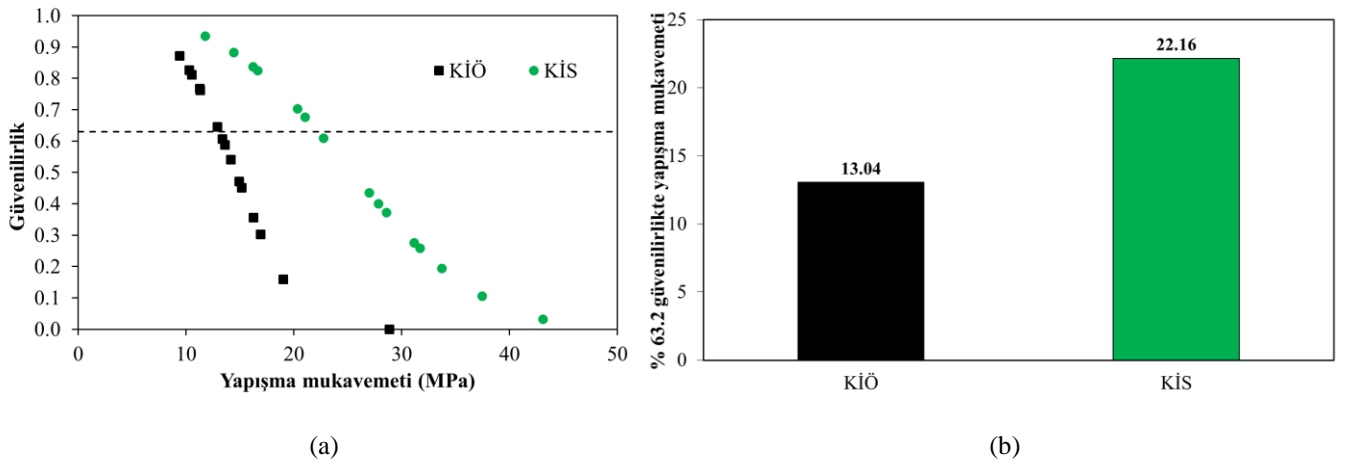
Oksit tabaka varlığının yanında elde edilen %70 oranındaki iyileşmeye sebep olabilecek bir diğer etkinin yüzey pürüzlülüğü olması ihtimali üzerinde durulmuştur. Pürüzlü yüzeylerde temas alanının artması sonucunda yapışmanın iyileşmesi beklenebilir. Bu kapsamda Şekil 9'da kimyasal işlem aşamalarına ait yüzey mikroskop görüntüleri (a-d) ile iki ve üç boyutlu yüzey haritaları (e-h) sunulmuştur. Kimyasal işlem öncesine (Şekil 9a) ait yüzey için elde edilen iki ve üç boyutlu yüzey haritaları sırasıyla Şekil 9(e) ve Şekil 9(f)'de verilmişken; işlem sonrası (Şekil 9d) yüzey için benzer şekilde Şekil 9(g) ve Şekil 9(h)'de verilmiştir. Şekilde yüzey topografyaları ile birlikte verilen ve mor-kırmızı aralığında ölçeklendirilen renk skalasından çukur ve tepelere ait yükseklik değerleri okunabilmektedir. Cihaz kullanıcı arayüzünden ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (R_a), kimyasal işlem öncesi ve sonrası yüzeyler için sırasıyla 86.7 nm ve 396.2 nm olarak elde edilmiştir. Bu haliyle R_a değerinde kimyasal işlem sonrası ~3.6 katlık bir artış söz konusudur. Diğer taraftan literatürde yüzey pürüzlülüğünün yapışma mukavemeti üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada R_a değerinde ~60 katlık bir artışa karşılık yapışma mukavemeti değerinde %30 oranında bir iyileşme tespit edildiği bildirilmiştir [33]. Buradan yüzey pürüzlülüğündeki artışın sızdırmazlık performansındaki %70'lik iyileşme üzerinde bir etkisi olduğu fakat baskın sebebin oksit tabaka kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir.



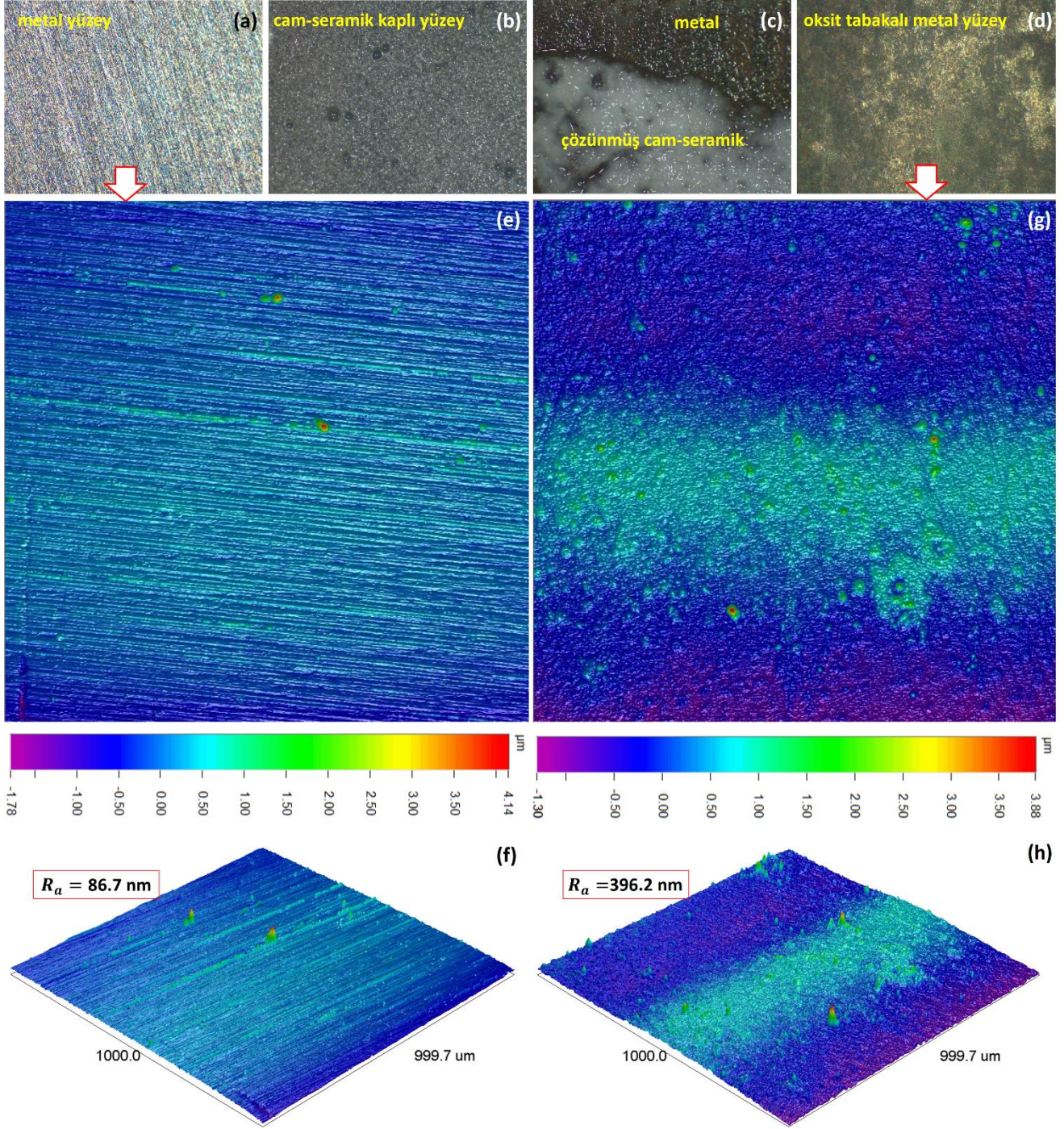
Şekil 6. En düşük (a), ortalama (b) ve en yüksek (c) yapışma mukavemeti sergileyen numunelere ait yapışma yüzeylerinin çekme testi (solda), kimyasal işlem (ortada) ve temizleme/kurulama sonrası (sağda) görünüşleri



Şekil 7. En düşük (a), ortalama (b) ve en yüksek (c) yapışma mukavemeti sergileyen numunelere ait yapışma yüzeylerinin çekme testi (solda), kimyasal işlem (ortada) ve temizleme/kurulama sonrası (sağda) görünüşleri, tüm numunelere ait ayrılma yüzeyleri (d)



Şekil 8. Çekme testleri sonuçlarından elde edilen Weibull güvenilirlik eğrileri (a) ve % 63.2 güvenilirliğe karşılık gelen yapışma mukavemeti değerleri (b)



Şekil 9. Kimyasal işlem öncesi (a), fırınlama sonrası cam-seramik kaplı (b), kimyasal işlem sonrası (c) ve nihai yüzeye ait mikroskop görüntüleri, kimyasal işlem öncesi ve sonrası yüzeylere ait iki (e ve g) ve üç (f ve h) boyutlu yüzey haritaları

Yüksek sıcaklıklar altında çalışan bir metalin yüzeylerinde oksit tabakaların oluşması oksijenin metal malzemeler içerisine daha fazla difüzyonunu önleme noktasında doğal bir koruyucu refleks olarak değerlendirilebilir. Diğer taraftan KOYP için uygun metal malzemelerin belirlenmesinde, krom içeriği yüksek olan alaşımların yaygın olarak tercih edilmesi esasen Cr_2O_3 'ten oluşan oksit tabakanın elektriksel olarak iletken özelliklere sahip olmasıdır [34,35]. Yüksek çalışma sıcaklıklarında cam sızdırmazlık elemanı ve ara bağlantılar arasında krom içeren

ilgili oksit tabakanın oluştuğu iyi bilinmektedir. Fakat oksit tabaka oluşumu esnasında gerçekleşen zararlı kromat formunda krom salınımı cam-seramik sızdırmazlık malzeme performansını etkileyebilmektedir [36]. Bu etkilerin en aza indirilmesi ve krom göçünün önlenmesi için koruma bariyeri görevi görececek bir tabaka kullanımının etkili bir yöntem olduğu literatürde rapor edilmiştir [37,38]. Diğer taraftan KOYP uygulamalarına özel geliştirilen Crofer malzemedeki kromca zengin Cr_2O_3 alt katmana ek olarak koruyucu $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ üst katmanı doğal olarak oluşmakta [39] ve bu

konuda diğer paslanmaz çeliklere kıyasla 3 kat daha düşük krom uçuculuğu sağlanmaktadır [38]. Yine de tam olarak ilgili mekanizmanın önüne geçilemediği de görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürdeki bulgular birlikte değerlendirildiğinde, çıplak Crofer yüzeyinde ilk oksit tabanın oluşumu esnasında bir miktar kromatın cam-seramik içlerine nüfuz ettiği ve mekanik performansı etkilediği sonucuna varılmıştır. Artan yapışma mukavemeti ise hali hazırda cam-seramik içerikleri ile reaksiyona girerek oluşan oksit tabakanın bir bariyer görevi görerek kromatların cam-seramik içlerine erişimini engellediği ve cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının performansını koruduğu ile açıklanabilir. Bu durum kimyasal işlem öncesi cam-seramik numunelerin ortasından; kimyasal işlem sonrası ise cam-Crofer ara yüzeylerinden gerçekleşen kırılma davranışını da açıklamaktadır. İleriki çalışmalarda ise ilgili oksit tabakaların kimyasal içeriklerinin belirlenmesine ek olarak, nitrik asit kullanımının cam-seramik kimyasal bağları üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenecek olup çalışma sonrası cam-seramik malzemelerin sadece metalik yüzeyler ile sınırlı olmayıp hücre destek katmanından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar gerçekleştirilecektir.

4 Sonuçlar

KOYP'lerde sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan cam-seramiklerin etkin yapışma gösterdikleri metalik ara bağlantılardan tahribatsız bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada nitrik asit kullanımı önerilmiştir. Bu kapsamda farklı nitrik asit çözeltilerinin saflıklarına ve uygulama sürelerine göre sinterlenmiş cam-seramik malzemelerin çözünme davranışı incelenmiştir. İlgilenilen durumlar için %20 nitrik asit çözeltilerinde 3 saat süre ile bekletmenin optimum koşullar olduğu belirlenmiş ve ilgili şartlar fırınlama sonrası metal/cam-seramik numunelere uygulanmıştır. Önerilen kimyasal işlemin metal yüzeylerinden sinterlenmiş cam-seramik malzemeleri başarılı bir şekilde uzaklaştırmada etkili bir yöntem olduğu tespit edilmiştir. Dahası kimyasal işlem görmüş ve görmemiş Crofer numuneler ile gerçekleştirilen çekme testlerinden elde edilen yapışma mukavemeti sonuçlarına göre kimyasal işlem gören numunelerde %70 performans artışı tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen mikroskop ve profilometre analizleri ışığında, yapışma mukavemetindeki iyileşmeye artan yüzey pürüzlülüğü yanında esas olarak işlem sonrası yüzeylerde kalan ve cam-seramik sızdırmazlık elemanlarının mikroyapısını koruma görevi gören oksit tabakanın neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi imkânları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %7

Kaynaklar

- [1] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147(1-2), 46-57, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.002>.
- [2] M. Mahapatra and K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells—a review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(5-6), 65-85, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.12.002>.
- [3] X.-V. Nguyen, C.-T. Chang, G.-B. Jung, S.-H. Chan, W.-T. Lee, S.-W. Chang and I.-C. Kao, Study of sealants for SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21812-21819, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.156>.
- [4] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Santarelli, P. Leone, G.A. Ortigoza-Villalba, A. Lanzini, L.C. Ajitdoss and M. Ferraris, Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1), 588-596, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.025>.
- [5] K. Singh and T. Walia, Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(15), 20559-20582, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.7161>.
- [6] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V.V. Kharton and J.M.F. Ferreira, Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review. *Journal of Power Sources*, 242, 486-502, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.099>.
- [7] M. Garai, A.R. Molla, A.A. Reka and B. Karmakar, Wide thermal expansion in Ag₀/Au₀ nanoparticle doped SiO₂-MgO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O-MgF₂ glass-ceramics. *Materials Today: Proceedings*, 50, 134-138, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.549>.
- [8] M. Garai and S. Roy, Performance evaluation for Ag and Au nanoparticle containing K₂O-MgO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-F glass sealants for SOFC application. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 5(2), e10172, 2023. <https://doi.org/10.1002/ces2.10172>.
- [9] B. Timurkutluk, Y. Ciflik and H. Korkmaz, Strength evaluation of glass-ceramic composites containing yttria stabilized zirconia after thermal cycling. *Ceramics International*, 41(5), 6985-6990, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.153>.
- [10] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson and R.N. Gow, Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC: Part II. Sealing and interfacial microstructure. *Journal of Power Sources*, 170(2), 395-400, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.060>.
- [11] M. Garai, S.P. Singh and B. Karmakar, Mica (KMg₃AlSi₃O₁₀F₂) based glass-ceramic composite sealant with thermal stability for SOFC application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23480-23488, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.252>.

- [12] Z. Li, B. Peng, T. Zhang, H. Li, L. Li, C. Wen and K. Chen, Improving sealing performance of borosilicate glass-ceramics for solid oxide fuel cell applications: Effect of AlN. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(14), 4194-4201, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.048>.
- [13] M.F. Hasanabadi, M. Faghihi-Sani, A. Kokabi, S. Groß-Barsnick and J. Malzbender, Room-and high-temperature flexural strength of a stable solid oxide fuel/electrolysis cell sealing material. *Ceramics International*, 45(1), 733-739, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.236>.
- [14] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koepfel, Y. Chou, X. Sun and M.A. Khaleel, Experimental characterization of glass-ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models. *Journal of Power Sources*, 193(2), 625-631, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.080>.
- [15] M. Ferraris, S. De la Pierre, A. Sabato, F. Smeacetto, H. Javed, C. Walter and J. Malzbender, Torsional shear strength behavior of advanced glass-ceramic sealants for SOFC/SOEC applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(12), 4067-4075, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.034>.
- [16] C.-K. Lin, T.-W. Lin, S.-H. Wu, W.-H. Shiu, C.-K. Liu and R.-Y. Lee, Creep rupture of the joint between a glass-ceramic sealant and lanthanum strontium manganite-coated ferritic stainless steel interconnect for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(5), 2417-2429, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.016>.
- [17] C.-K. Lin, Y.-A. Liu, S.-H. Wu, C.-K. Liu and R.-Y. Lee, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment. *Journal of Power Sources*, 280, 272-288, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.126>.
- [18] B. Timurkutluk, T. Altan, S. Celik, C. Timurkutluk and Y. Palaci, Glass fiber reinforced sealants for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18308-18318, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.116>.
- [19] M. Jabbari, R. Bulatova, A. Tok, C. Bahl, E. Mitsoulis and J.H. Hattel, Ceramic tape casting: a review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering: B*, 212, 39-61, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011>.
- [20] A.O. Zhigachev, E.A. Agarkova, D.V. Matveev and S.I. Bredikhin, CaO-SiO₂-B₂O₃ Glass as a Sealant for Solid Oxide Fuel Cells. *Ceramics*, 5(4), 642-654, 2022. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040047>.
- [21] K. Kanbara, N. Uchida, K. Uematsu, T. Kurita, K. Yoshimoto and Y. Suzuki, Corrosion of silicon nitride ceramics by nitric acid. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 287, 533, 1992. <https://doi.org/10.1557/PROC-287-533>.
- [22] I. Ropuš, L. Čurković, H. Cajner and S. Rončević, Optimization of alumina ceramics corrosion resistance in nitric acid. *Materials*, 15(7), 2579, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15072579>.
- [23] H. Jang, Y. Chung, S. Whangbo, T. Kim, C. Whang, S. Lee and S. Lee, Effects of chemical etching with nitric acid on glass surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(1), 267-274, 2001. <https://doi.org/10.1116/1.13>.
- [24] T.H. Elmer and M.E. Nordberg, Solubility of silica in nitric acid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(12), 517-520, 1958. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12907.x>.
- [25] M.D.L. de Castro and J.L.L. García, Chapter 5 - Microwave-assisted solid sample treatment. in: M.D.L. de Castro, J.L.L. García (Eds.), *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, pp. 179-232, 2002.
- [26] A. Iversen and B. Leffler, 3.04 - Aqueous Corrosion of Stainless Steels. in: B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott (Eds.), *Shreir's Corrosion*, Elsevier, pp. 1802-1878, Oxford, 2010.
- [27] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra and B. Raj, Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 51(2), 322-329, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.038>.
- [28] SCHOTT UK Ltd., Technical Details of Sealing and Solder Glass Frits. <https://www.schott.com/en-gb/products/sealing-and-solder-glass-p1000291/technical-details>, Accessed 1 January 2025.
- [29] D. Munz, Fracture Mechanics: Linear Elastic. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 3300-3306, 2001. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00589-1>.
- [30] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of applied mechanics*, 18(3), 293-297, 1951. <https://doi.org/10.1115/1.4010337>.
- [31] S. Celik, Influential parameters and performance of a glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 41(2, Part B), 2744-2751, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.089>.
- [32] R. Li, M. Tao, P. Wang, J. Yang, B. Ma, B. Chi and J. Pu, Effect of interconnect pre-oxidation on high-temperature wettability and mechanical properties of glass seals in SOFC. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(12), 6172-6182, 2021. <https://doi.org/10.1111/jace.18024>.
- [33] T. Altan and S. Celik, Effect of surface roughness of the metallic interconnects on the bonding strength in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35118-35129, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.136>.
- [34] T. Zhang, R.K. Brow, W.G. Fahrenholtz and S.T. Reis, Chromate formation at the interface between a solid oxide fuel cell sealing glass and interconnect alloy. *Journal of Power Sources*, 205, 301-306, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.043>.
- [35] W.N. Liu, X. Sun, E. Stephens and M.A. Khaleel, Life prediction of coated and uncoated metallic interconnect

- for solid oxide fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 189(2), 044-1050, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.143>.
- [36] M.A. Laguna-Bercero, *High temperature electrolysis*. Springer Nature, Switzerland, 2023.
- [37] B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu and L. Jian, Cyclic oxidation of Mn-Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(1), 419-422, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.055>.
- [38] Z. Yang, G.-G. Xia, X.-H. Li and J.W. Stevenson, (Mn,Co)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16), 3648-3654, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.048>.
- [39] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson and P. Singh, Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect. *Journal of Power Sources*, 184(1), 238-244, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.020>.

